

2001年(平成13年)秋季 第62回応用物理学会学術講演会

13 結晶工学、13.2II—VI族エピタキシャル結晶

$p$  型ドーピングされた  
ZnO:Li, N, or As の電子構造

Electronic structures of  $p$ -type ZnO:Li, N, or As

○ 浜小路欣大、山本哲也  
高知工科大工

# 要旨

ZnO による、高効率な青色、および紫外光領域の発光デバイスを実現するためには  $p$  型層が必要である。我々は、これまで第一原理バンド構造計算により、 $n$  型、 $p$  型ドーピングによる電子系、格子系への影響を議論し、 $p$  型化実現のための同時ドーピング法を提案、実験によって実証された。

今回は、 $p$  型化実現の報告があった As ドーピングについても検討し、アクセプター候補の選択に関する議論を系統的に行うことを目的にした。

As はその不純物状態が局在し、かつ格子系をも不安定にする。Li は不純物状態は非局在であるが、As 同様、格子系を不安定にする。N は Li に比べてその不純物状態は局在するが格子系の不安定度は低い。同時ドーピング法は N、Li に関しては有効である。

## 参考文献

---

山本哲也:「同時ドーピング法によるワイドバンドギャップ半導体の価電子制御」  
NEW DIAMOND, 第60号(2001)pp.18-23.

T. Yamamoto and H. K.-Yoshida, "Physics and Control of Valence States in ZnO by Codoping Method“, Physica B, 302/303 (2001) 155-162.

T. Yamamoto and H. K.-Yoshida, "Materials design for the fabrication of *p*-type ZnO by codoping method": Proc. 25th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (ICPS25), Osaka, 2000(Springer, Berlin, 2001)p.1409-1410.

T. Yamamoto and Hiroshi Katayama-Yoshida, "Control of Valence States in ZnO by Co-doping Method“, Mater. Res. Soc. Proc. 623 (2000) 223-234.

T. Yamamoto and H. K.Yoshida: "Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method", Journal of Crystal Growth 214/215 (2000) 552-555.

T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, " Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of *p*-Type ZnO", Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L166-L169.

■ the binding energy of the acceptor impurity

$$E_a \downarrow = \frac{q^4 m_h^* \downarrow}{2\varepsilon^2 \hbar^2}$$

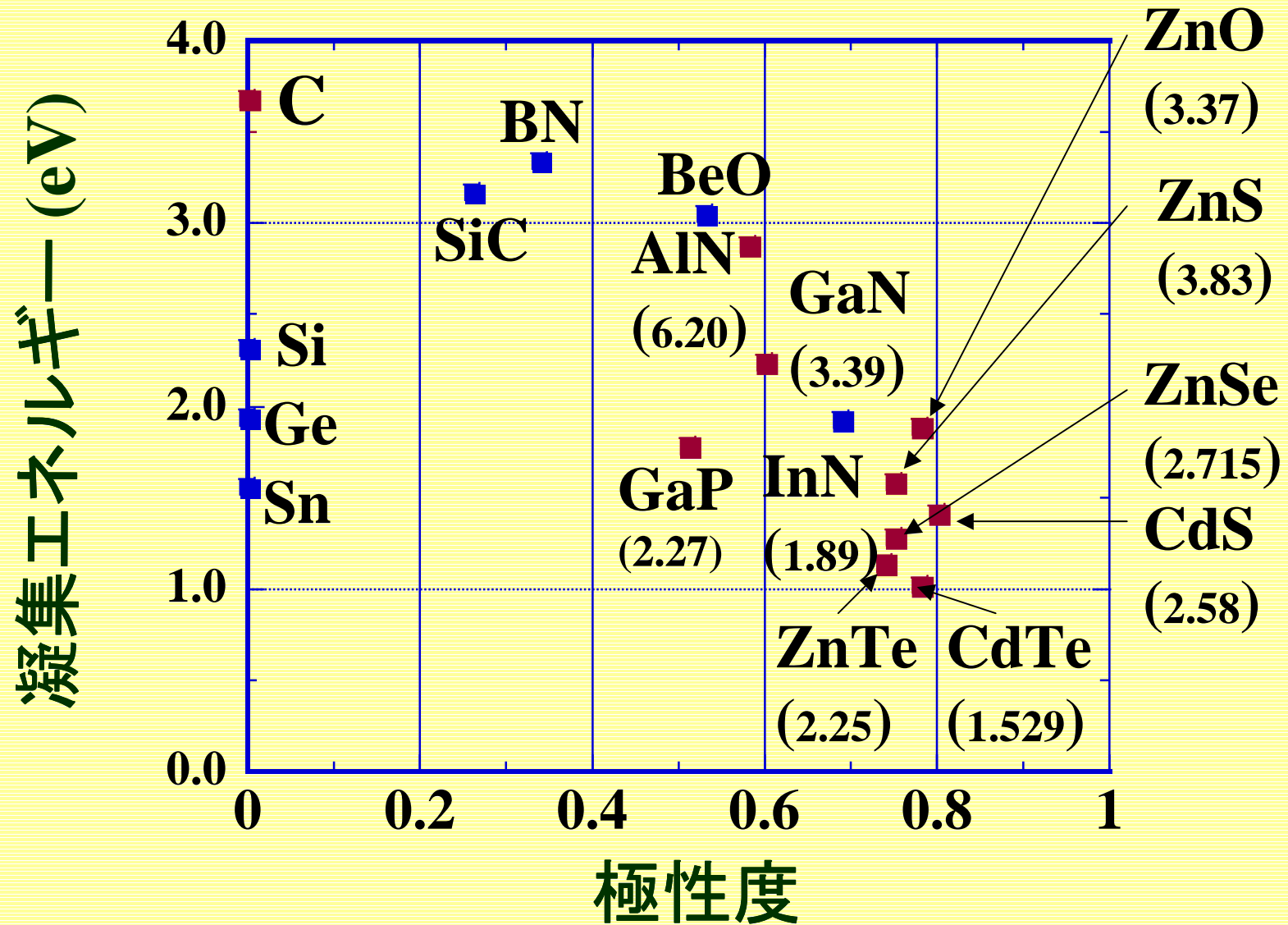
$q$ : charge,  $m^*$ : the *effective* mass,  
 $\varepsilon$ : the static dielectric constant

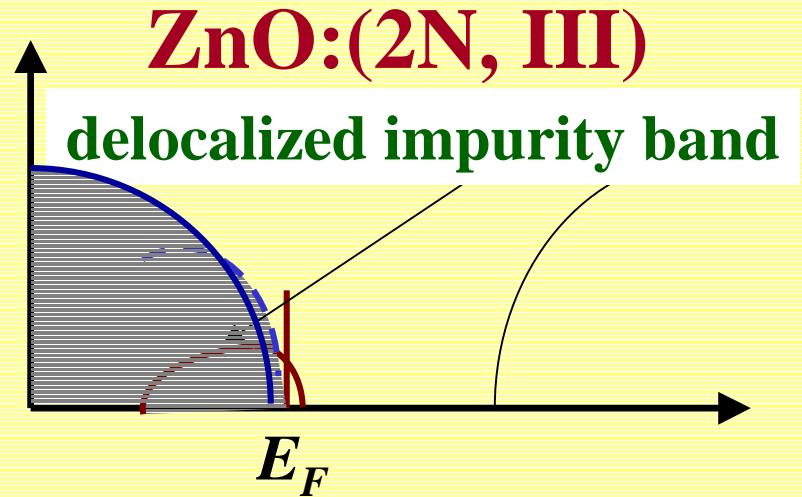
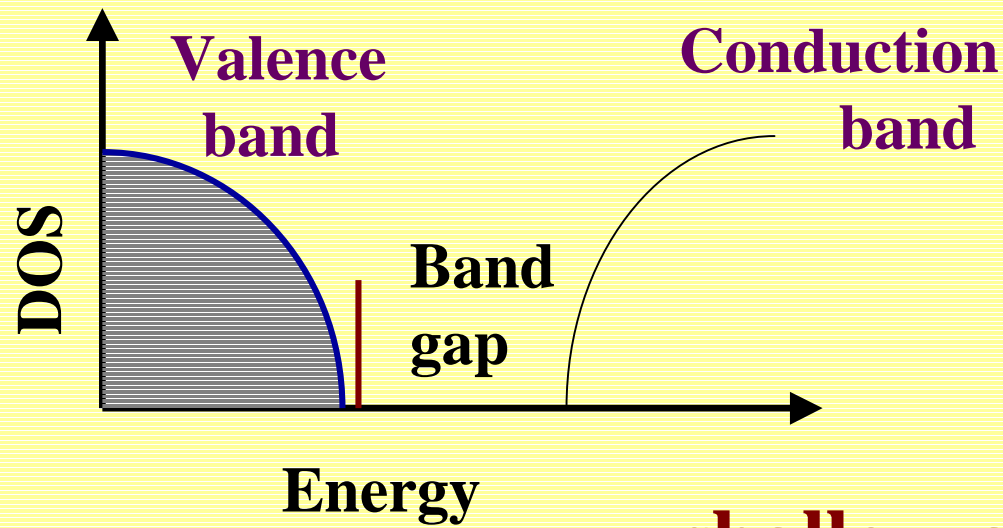
■ the Bohr radius of the acceptor

$$a_h \uparrow = \frac{\varepsilon \hbar^2}{m_h^* \downarrow q^2}$$

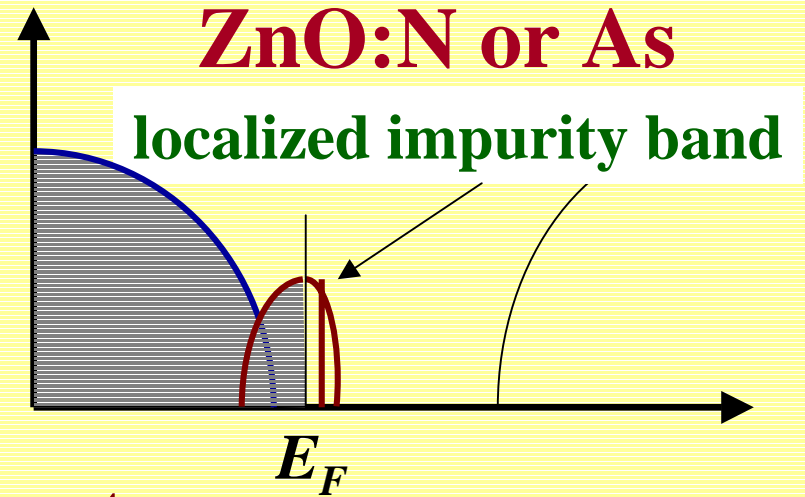
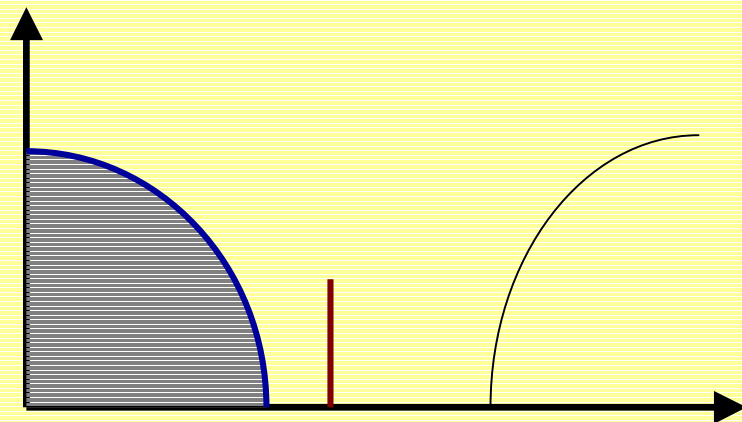
the lower effective mass  $m_h^*$ , which is a consequence of the broader bands for *p*-type codoped ZnO

# 極性度と凝集エネルギー





**shallow acceptor**



**deep acceptor**

# 同時ドーピング法とその効果：従来の課題を克服

## 同時ドーピング法

ドーパント  
溶解度向上

格子系の安定化

キャリア密度  
向上

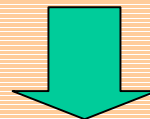
キャリア移動度  
向上

両立

低抵抗  $n$ 、 $p$  型ワイドバンドギャップ半導体

**Calculated differences in Madelung energy between undoped and *n*- or *p*-type doped ZnO. units: eV.**

<i>n</i> -type doping		<i>p</i> -type doping	
<b>Al</b>	<b>-6.44</b>	<b>N</b>	<b>+ 0.79</b>
<b>Ga</b>	<b>-13.72</b>	<b>Li</b>	<b>+ 12.61</b>
<b>In</b>	<b>-9.73</b>	<b>As</b>	<b>+ 13.56</b>
<b>F</b>	<b>-1.86</b>		



**difficult(easy) to fabricate *p*(*n*)-type ZnO**



# Methodology

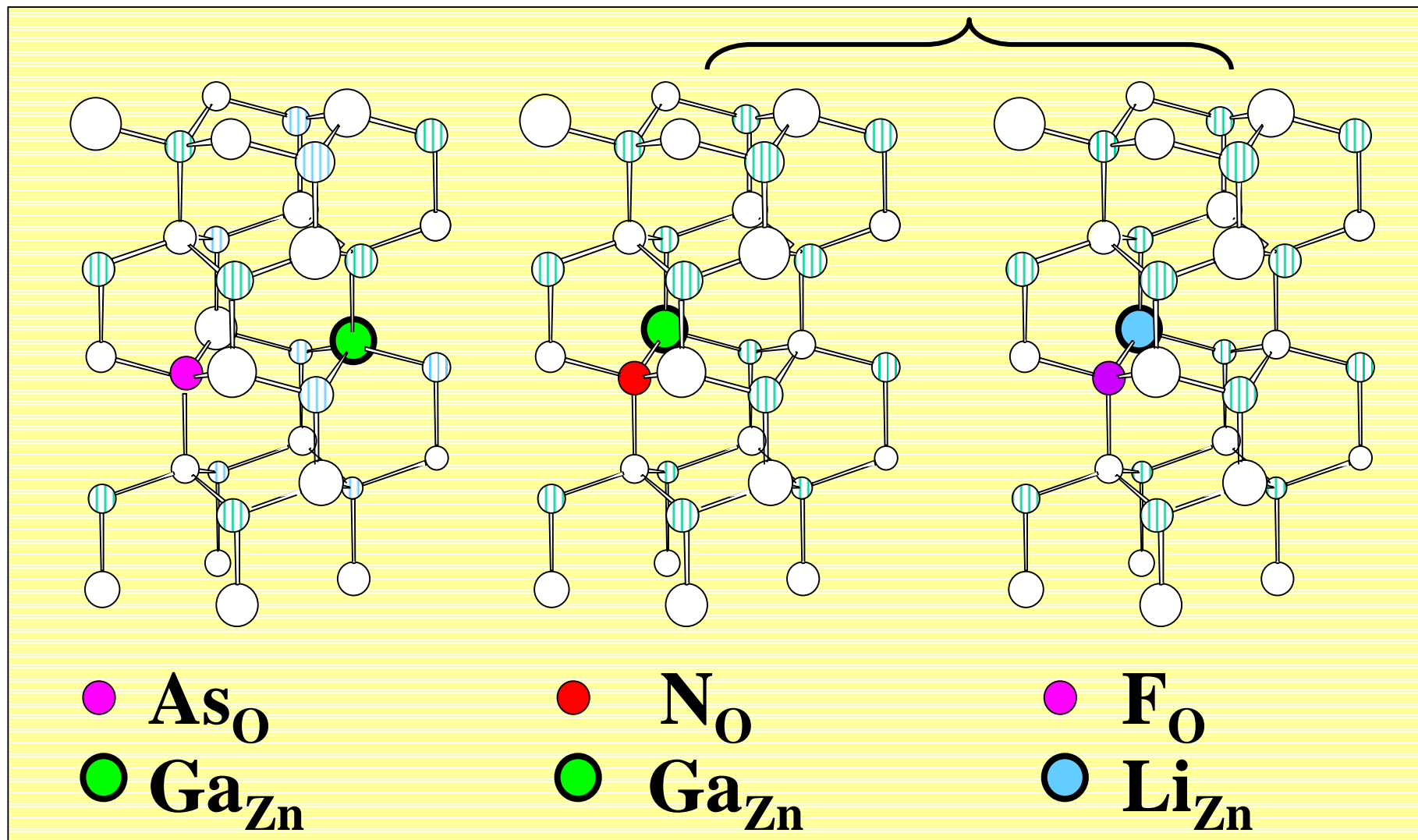
---

- **Local Density Approximation**
- **Augmented Spherical Wave Formalism**
- **Valence Electron:**  
*3d, 4s, and 4p for Zn*  
*outermost s, p, and d for Al, Ga, In and As*  
*outermost s and p for Li, N and F*
- **72-*k* points**
- **Supercell Method: 32(64) atoms in the super-cell**

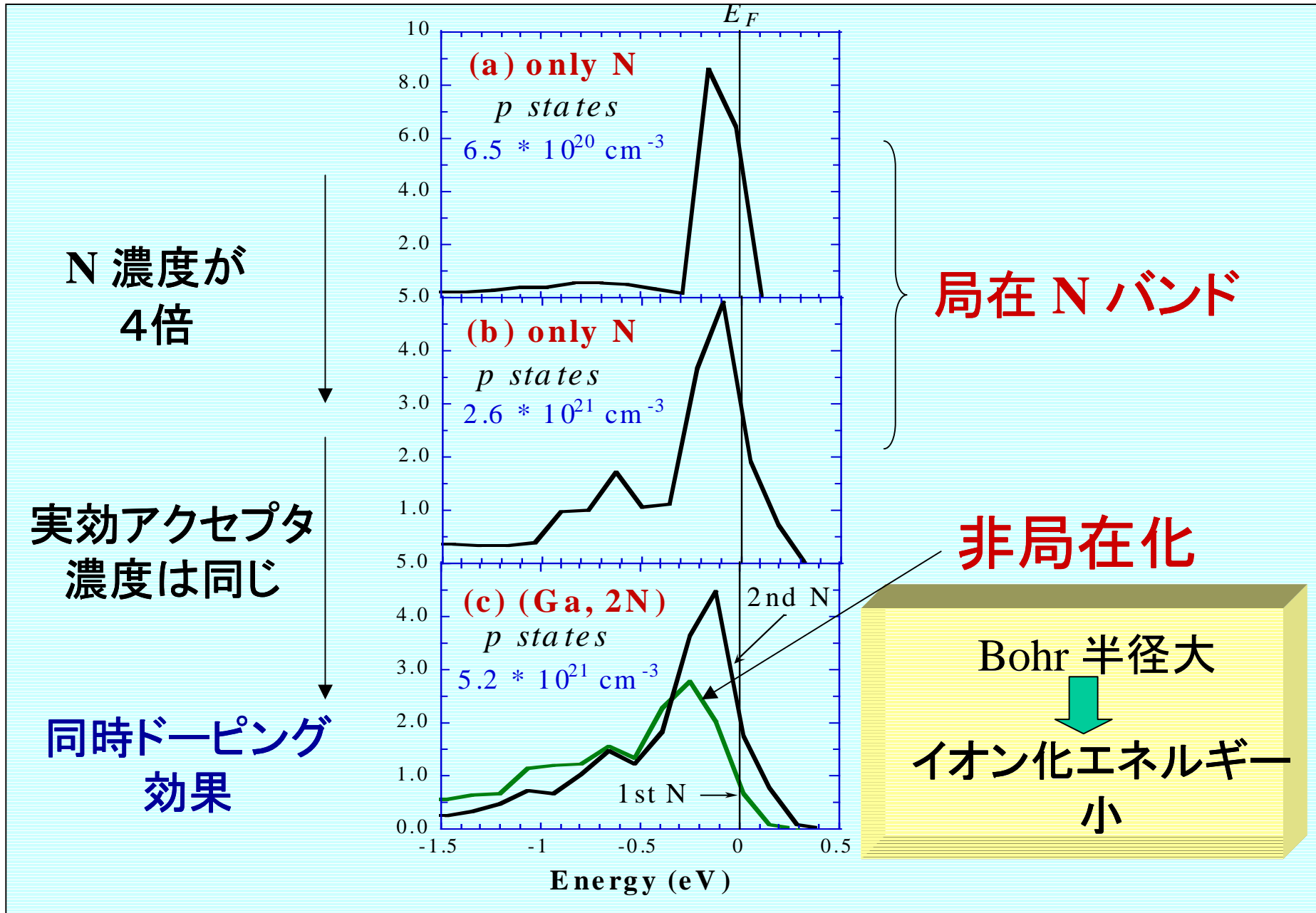
# Crystal structure of ZnO:(As, Ga), (N, Ga) or (F, Li)



## 第 1 近接対



# N-site DOS of (a),(b) ZnO:N and (c) ZnO(Ga, 2N)



# $p$ 型アクセプター候補とその ZnO への影響

ドーパント	N	As	Li
置換サイト	O	O	Zn
不純物状態	局在	局在	非局在
格子系	$\Delta$	$\times$	$\times$

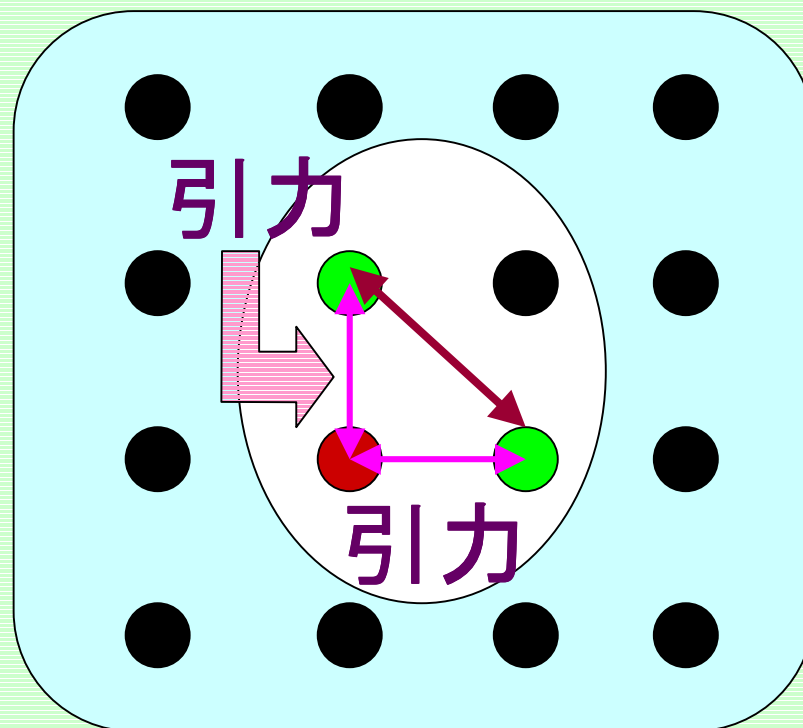
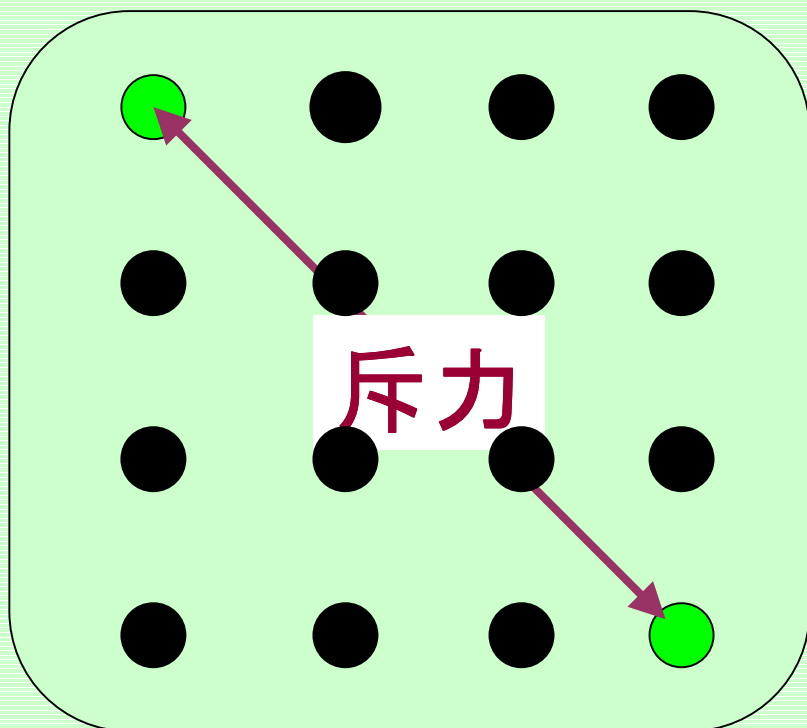
アクセプター候補: N, Li  
+  
同時ドーピング法

$p$  型化実現

# 同時ドーピング法の効果:アクセプターの安定化

● アクセプタ

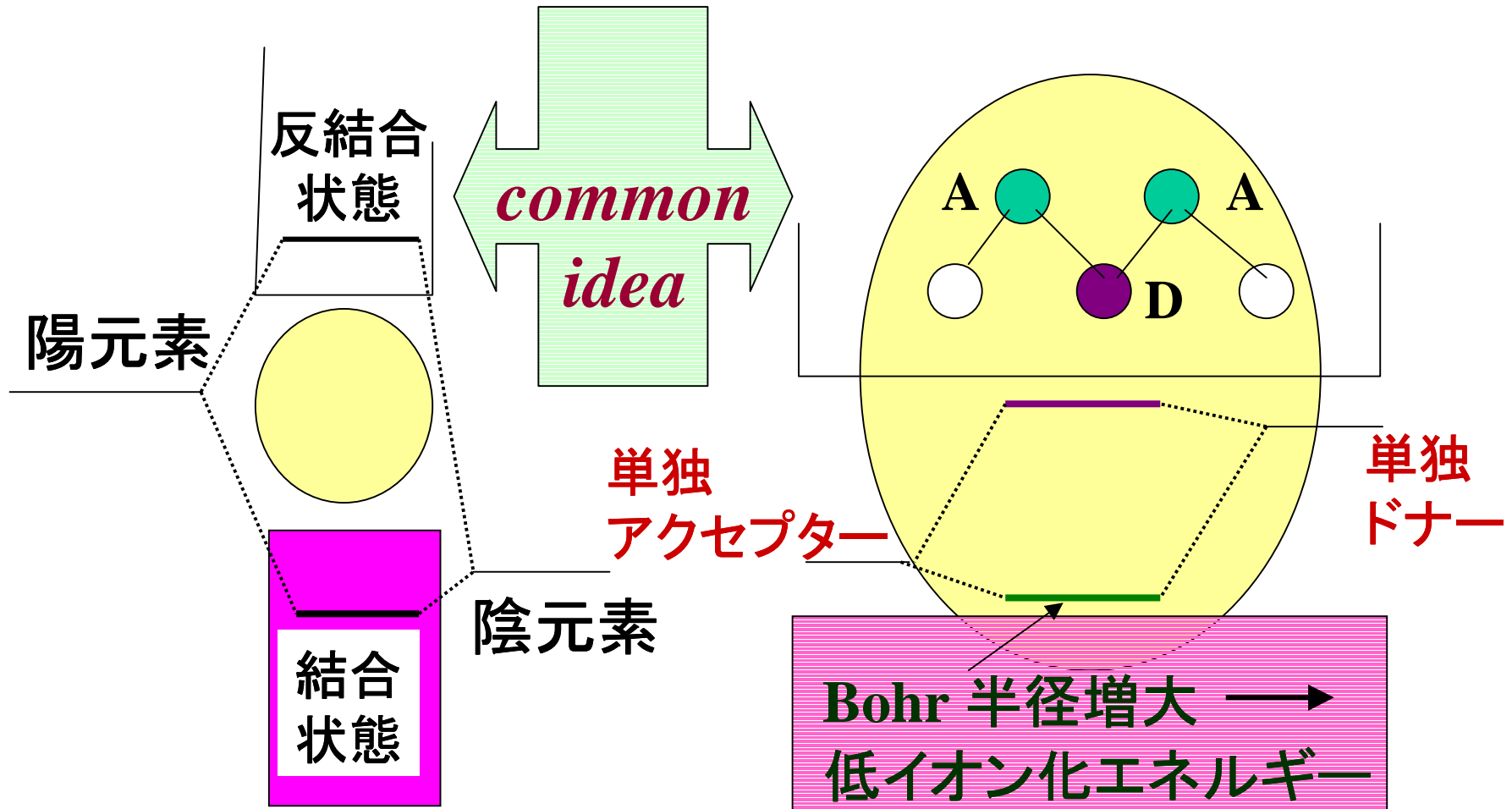
● 同時ドーパント



ex. ZnO:N, ZnSe:Li,  
GaN:Be

短距離相互作用  
散乱 → 移動度大

# 同時ドーピング法の効果：不純物状態の非局在化



半導体の基本構造

不純物状態の非局在化

# Site-decomposed DOS of ZnO:N, As or Li

