

## GaPN 混晶でのリン空孔を介した窒素起因点欠陥の消滅に関する理論的解析

Theoretical Investigation on Phosphorus-Vacancy-Mediated Annihilation of Nitrogen Related Point Defects in GaPN Alloy

牧 唯人、山根 啓輔、若原 昭浩 (豊橋技科大)  
 Y. Maki, K. Yamane, A. Wakahara (Toyohashi Tech.)  
 E-mail: maki.yuito.uv@tut.jp, wakahara@ee.tut.ac.jp

III-V族希薄窒化物混晶は、バンドギャップおよび格子整合の観点からSi基板上多接合型太陽電池材料として期待されている。一方で、窒素起因の点欠陥がデバイスの光学的・電気的特性の悪化を引き起こすことも知られている。中でも、V族サイトに $N_2$ が置換された窒素対 (NN) は、バンドギャップ中に深い不純物準位を形成し、光学特性に多大な影響を及ぼすとされる[1,2]。我々はこの問題の解決に向け、NNがGaPNの格子定数およびPLスペクトルに与える影響[2]やリン空孔を介したNN消滅過程[3]を対象とした理論的解析に加え、陽子線照射によるNN低減効果の検証[4]などの実験的調査を試みてきた。これらの結果から、窒素起因点欠陥の消滅にリン空孔が大きな役割を果たす可能性が見出されつつあるものの、未だ詳細な説明はなされていない。そこで本研究では、点欠陥消滅時にリン空孔が果たす役割の解明に向け、様々な窒素起因点欠陥を対象とした第一原理計算による解析を行った。

プログラムコードにはCASTEPを使用し、交換相関汎関数はGGA-PBEを、擬ポテンシャルはOTFG ultrasoftを用いた。平面波基底のカットオフエネルギーは435.4 eV、k点メッシュはMonkhorst-Pack法より $2 \times 2 \times 2$ とした。計算モデルは64原子のGaPを基本構造とし、V族サイト置換の窒素原子 ( $N_V$ )、窒素対 (NN)、窒素リン対 (NP)、ガリウム空孔 $V_{Ga}$ 、リン空孔 $V_P$ およびこれらの複合欠陥を導入した。作成した全ての構造に対し構造最適化を行い、安定構造と全エネルギーを得た。その後、各種点欠陥の安定性を評価するため形成エネルギー $E_{Form}$ を次式より算出した[5]。

$$E_{Form} = E_{GaP:X} - E_{GaP} + n_{Ga}\mu_{Ga}(n_P\mu_P) - n_X\mu_X$$

ここで、式中の $E_X$ は構造Xの全エネルギーである。また、 $n$ 及び $\mu$ は、各元素の個数と化学ポテンシャルを表す。

図1に、構造最適化により得られた安定構造の一例としてNN- $V_P$ およびNP- $V_P$ 複合欠陥を示す。これらを含む各種点欠陥の形成エネルギー $E_{Form}$ を比較した結果を、図2に示す。比較の基準値は、GaPバルクの形成エネルギー $E_{Form} = 0$  eVである。まず、原子空孔 $V_{Ga}$ 、 $V_P$ は $E_{Form}$ が大きくエネルギー的に不安定である。次に、代表的な窒素起因点欠陥とされる $N_V$ やNNおよびNPは、 $E_{Form}$ が小さく安定である。中でもデバイス特性への影響が大きいとされるNNやNPは $E_{Form}$ が最も小さく、より安定な構造に遷移させて消滅させることは通常不可能である。しかし、NNおよびNPは、リン空孔 $V_P$ と複合欠陥を形成することで $E_{Form}$ が増加することが結果から分かる。このように $V_P$ 導入により不安定化したNN- $V_P$ やNP- $V_P$ 複合欠陥は、より安定な $N_V$ に遷移させることが可能である。以上より、NNやNPといった代表的な窒素起因点欠陥を $V_P$ の導入により消滅させられるという可能性が示された。当日の発表では、 $V_P$ を介した構造変化のエネルギー障壁や格子間窒素 $N_i$ に関する解析結果を合わせて示す。

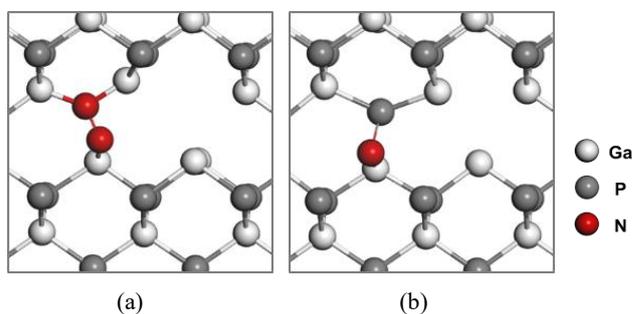


図1 窒素起因点欠陥の例 (a) NN- $V_P$ および(b) NP- $V_P$

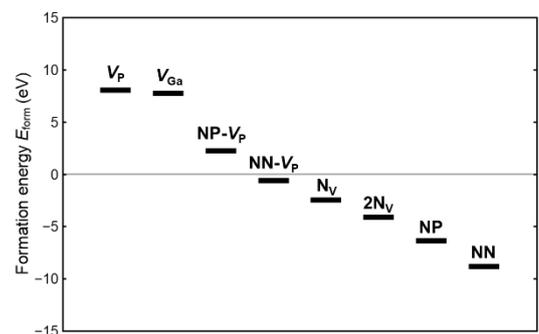


図2 各種欠陥の形成エネルギー $E_{Form}$ 。NP- $V_P$ 、NN- $V_P$ 、 $2N_V$ は最近接時の $E_{Form}$ であり、最近接～第5近接で $E_{Form}$ は大きく変化しなかった。

謝辞: 本研究は、中部電気利用基礎研究振興財団および科研費 (基盤C:19K04488) の援助を得て行われた。

[1] X. Z. Chen et al., J. Cryst. Growth **362**, 197-201 (2013).

[2] K. Yamane et al, ICMOVPE-XIX, P1-30 (2018).

[3] Y. Maki et al., JSAP Spring 66th, 11p-PA4-1 (2019).

[4] S. Genjo et al., JSAP Autumn 80th, 19a-PB5-3 (2019).

[5] X. Y. Cui et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 256404 (2005).