

GaPN 混晶中の空孔型欠陥と窒素起因点欠陥の反応・消滅メカニズムの理論的解析

Theoretical Analysis on Reaction and Annihilation Mechanisms of Vacancy and Nitrogen Related Point Defect in GaPN Alloy

大根 駿, 山根 啓輔, 牧 唯人, 若原 昭浩 (豊橋技科大)

Shun One, Keisuke Yamane, Yuito Maki, Akihiro Wakahara (Toyohashi Tech.)

E-mail: one.shun.gn@tut.jp, wakahara@tut.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 基板上多接合太陽電池材料として期待されている。一方で、V 族サイト置換の窒素対(NN)_v, V 族サイト置換の窒素リン対(NP)_v のような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。我々はこの問題の解決に向けて陽子線および電子線照射による点欠陥低減効果を実験的に検証した[1]。これまでに、結晶成長時に形成された窒素起因点欠陥と陽子線照射時に形成されるリン空孔の反応・消滅過程が第一原理計算を通して明らかにされた[2]。しかし、この解析では(NN)_v と V_P の反応・消滅過程しか検証されていない。そこで本研究では、陽子線および電子線照射時の結晶内のふるまいの解明に向け、(NN)_v, (NP)_v, 格子間リン P_i, 格子間ガリウム Ga_i, リン空孔 V_P, ガリウム空孔 V_{Ga} を対象に、その安定性および消滅プロセスを第一原理計算により解析した。

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 517.0eV、k 点メッシュは Monkhorst-Pack 法より 2×2×2 とした。計算モデルは 64 原子の GaP を基本構造とし、(NN)_v, (NP)_v と第 n 近接(n = 1~5)のリン空孔 V_P からなる複合欠陥を導入した。図 1 に(NN)_v, (NP)_v と V_P の間隔が第 2 近接の複合欠陥の例を示す。作成した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、欠陥の安定性を評価するために形成エネルギー E_{form}[3]を算出した。最後に LST/QST 法により、(NN)_v-V_P から 2N_v および(NP)_v-V_P から N_v への遷移状態解析を行った。なお N_v は V 族サイト置換の窒素原子を表し、GaPN 混晶において、特性悪化を招かない理想的な配置である。

図 2 に(NN)_v が第 2 近接の V_P を介し N_v へ遷移する際の解析結果を黒線で示す。同様に(NP)_v の場合も赤線で示す。いずれの場合も乖離のための活性化エネルギーが約 2 eV を超えて、V 族空孔に N 原子が遷移することが示された。図 3 に第 n 近接(n=1~5)の時の遷移時の活性化エネルギーを示す。いずれも第 3 近接以上については V_P との距離が離れるほど活性化エネルギーは大きくなり、第 5 近接では収束傾向がみられる。したがって、第 5 近接以上の距離にあった場合にも同様の活性化エネルギーを介して反応が進むことが推察される。ここでは示していないが、V_P がいない場合(NN)_v が乖離するために必要な活性化エネルギーは 2.7 eV であることから、V_P の導入によってより低いエネルギーで消滅を行えることも確認された。以上より V_P 導入により窒素起因点欠陥を効率的に消滅させることが確認できた。当日の発表では、陽子線および電子線照射時に生じるとされる V_{Ga} と Ga_i の反応過程や V_P と P_i の反応過程の解析結果を合わせて示す。

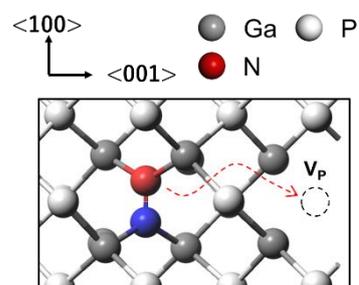


図 1 第 2 近接における(NN)_v-V_P および(NP)_v-V_P 複合欠陥. 青い原子モデルを N および P として反応経路上のエネルギー変化を調べた。

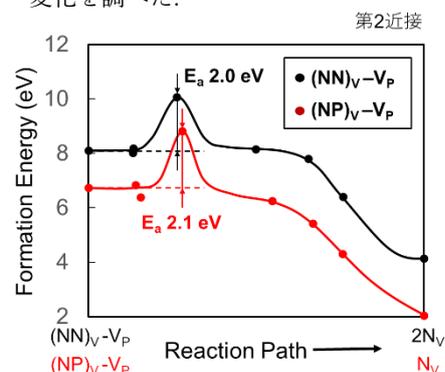


図 2 V_P を介した(NN)_v および(NP)_v 消滅反応の遷移状態解析(NN)_v の E_a は 2.0 eV, (NP)_v の E_a は 2.1 eV であった。

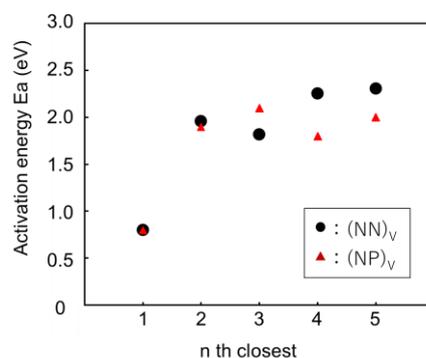


図 3 第 n 近接(n=1~5)の V_P を介した(NN)_v および(NP)_v 消滅の活性化エネルギー。(NN)_v は第 5 近接で E_a は 2.4 eV で収束傾向がみられ、(NP)_v は第 2 近接以降で E_a は 2 eV 程度であった。

謝辞 本研究は岩谷直治記念財団, 日本板硝子材料工学助成会および科研費基盤研究(C) #19K04488 の助成を受けて行われた

[1] R. Futamura et al, JSAP Autumn 81th, 9p-Z01-4 (2020).

[2] S.One et al, JSAP Autumn 82th, 23p-P06-3 (2021)

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