# GaAsPN 太陽電池材料中における窒素起因点欠陥の形成に関する第一原理計算

First-principles calculations on the formation of nitrogen-induced point defects in GaAsPN solar cell materials

中川 竜希, 山根 啓輔, 大根 駿, 若原 昭浩（豊橋技科大）
T. Nakagawa, K. Yamane, S. One, A. Wakahara (Toyohashi Tech.)
E-mail: nakagawa.tatsuki.iq@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、GaPN や GaAsN 三元混晶中で一つの V 族サイトに窒素対が置換された$(N\text{-}N)_V$は、バンドギャップ中に深いエネルギー準位を形成し、光学特性に多大な影響を及ぼすとされている[1,2]。しかし四元混晶である GaAsPN に対しては、N 起因点欠陥の形成機構に関する先行研究例がほとんどない。以上より、本研究では、GaAsPN 混晶中における N 起因点欠陥の形成機構について理論的に解明することを目的とし、第一原理計算を用いて異なる As 組成の GaAsPN 混晶中の N 起因点欠陥の形成エネルギーの算出を行った。

第一原理計算の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　517eV、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 GaAsP を基本構造とし、構造最適化を行ったのちに各種 N 起因点欠陥を導入した。図 1 に GaAsPN の計算モデルを示す。ここに示す V 族原子が N 原子に置換した $N_V$ は特性の悪化につながらない理想的な結晶構造である。作成した全てのモデルに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に形成エネルギー$E_{Form}$を次式より算出した [3]。

$$E_{\mathrm{Form}} = E_{\mathrm{GaAsP:X}} - E_{\mathrm{GaAsP}} + n_{\mathrm{P}}\mu_{\mathrm{P}} - n_{\mathrm{X}}\mu_{\mathrm{X}}$$

ここでの形成エネルギーとは母材(GaAsP)を基準として窒素起因点欠陥を含むGaAsP(GaAsP:X)が生成されるのに必要とされるエネルギーであり、安定性評価の指標として用いる。ここで、式中の$E_{GaAsP:X}$は構造X($N_V$, $(N\text{-}N)_V$, $(N\text{-}P)_V$等)を含むGaAsP混晶の全エネルギーである。また、$n$および$\mu$は、それぞれ各元素の個数および化学ポテンシャルを表す。

図 2 に各種点欠陥を含む GaAsPN の形成エネルギーの As 組成依存性を示す。$N_V$× 2 とは V 族原子 2 つが N に置換された構造である。ここで、$(N\text{-}N)_V$ および $N_V$× 2 は、N 組成に換算すると約 6 %であり、GaAsPN 太陽電池作製時の目標組成である。これらの形成エネルギーは、構造中に N が 1 つである $N_V$（N 組成約 3 %）に比べて値が大きい。この結果から GaAsPN では高 N 組成での結晶値成長が難しいことが推測される。次に構造中に N 組成が同等である、$(N\text{-}N)_V$ と $N_V$× 2 の構造で比較を行う。As 組成の増加につれて$(N\text{-}N)_V$ の構造を持つ GaAsPN は形成エネルギーが一定であるのに対し、$N_V$× 2 の構造を持つ GaAsPN では値が増加する。この結果から、同等の N 組成で GaAsPN の作製を試みた場合、As 組成が増えるほど点欠陥である$(N\text{-}N)_V$が生成されやすいことが推測される。これは、N-N が P と置換した場合には、格子定数がほとんど変わらないことから、ひずみエネルギーの影響が現れていると考えられる。

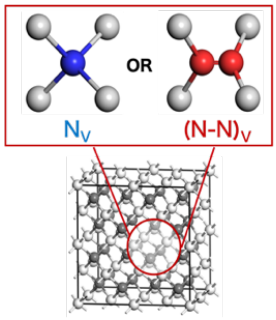


**図 1**　N 起因点欠陥を含む GaAsPN の構造モデル $N_V$・$(N\text{-}N)_V$

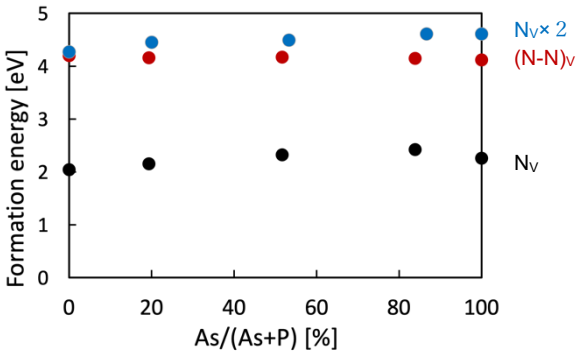


**図 2**　$N_V$, $(N\text{-}N)_V$ の形成エネルギー$E_{\mathrm{Form}}$の As 組成依存性・As 組成の増加に伴い $N_V$× 2 が不安定化し,$(N\text{-}N)_V$ とエネルギー差が広がっている.

謝辞：本研究の一部は日東学術振興財団、科研費基盤 C( # 19K04488)の助成を受けて行われた。

[1] X. Z. Chen et al., J. Cryst. Growth **362**, 197-201 (2013).
[2] K. Yamane et al, ICMOVPE-XIX, P1-30 (2018).
[3] S.B. Zhang, Su-Huai. Wei, Phys. Rev. Lett. 86 (2001)1789.

© 2022年 応用物理学会