$BaSi_2$における不純物原子拡散と固溶度の理論検討

Theoretical study of diffusion and solid solubility of impurity atoms in $BaSi_2$

千葉大理　○大須賀祐喜、中山隆史

Chiba Univ. , ○Yuki Osuga, Takashi Nakayama

E-mail: desz502vvv@chiba-u.jp

斜方晶 $BaSi_2$ は、禁制帯幅が 1.3.eV の間接遷移半導体であり、1.5eV での光吸収係数は 3×10^4 cm^{-1} と結晶 Si の約 30 倍の値を持つため、高効率薄膜太陽電池への応用が期待されている。この $BaSi_2$ にⅢ族（B, Al）やⅤ族（Sb, As）原子をドープすると、Boron(B)原子は他のドーパントより活性化エネルギーが異常に大きいために(約 4.6eV。他のドーパントは 1.0eV 以下)、拡散係数が小さいことが知られている[1, 2]。我々は前回、B 原子の大きな活性化エネルギーの原因は、B 原子同士が $BaSi_2$ 内で結合して pair 構造を形成することと関係することを指摘した[3]。一方、B ドーピングに関しては、正孔の活性化率が小さいことも報告されている[4]。そこで今回は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、B 原子同士の結合に関してさらに検討すると共に、小さなキャリア活性化率の原因についても検討した。

計算によると B 原子は Si サイトと置換するよりも、格子間サイトにいた方が安定である[3]。そこで今回は、B 原子が格子間に留まりながら複数結合する時のエネルギー変化を考えた。$Ba_8Si_{16}B + Ba_8Si_{16}B \rightarrow Ba_8Si_{16}B_2 + Ba_8Si_{16}$ のエネルギー変化から B 原子の pair(図 1)の形成エネルギーは約-0.8 eV となり、$Ba_8Si_{16}B_2 + Ba_8Si_{16}B \rightarrow Ba_8Si_{16}B_3 + Ba_8Si_{16}$ のエネルギー変化から 3 個の B 原子クラスター(図 2)の形成エネルギーは約-0.7eV であった。これらの結果は、B 原子は格子間を拡散しながら出会うと、次々と結合して安定化することを意味する。これはバルク B の 1 原子あたりの結合エネルギーが約 6.7eV と大きいことにも関係している。B 原子クラスターが形成されると、拡散には最低でも約 3.0eV 必要となる。拡散を調べた実験においては B 原子の密度はとても大きいので[2]、B 原子同士が多数結合している可能性が高く、活性化エネルギーが大きくなっていると考えている。次に、B 原子から発生するキャリアについて考えた。B 原子が Si サイトを置換すると正孔が発生するが、格子間の B 原子や結合した B 原子はバンドギャップ中に deep level を作りキャリアを捕獲する。B 原子が格子間で安定なこと、格子間で結合しやすいことが、キャリア活性化率を低くする一因と考えられる。

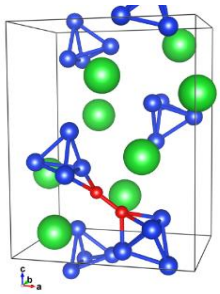

図 1.格子間 B 原子 pair 構造($Ba_8Si_{16}B_2$)。赤: B、青: Si、緑: Ba。

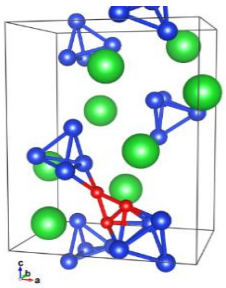

図 2.格子間 B 原子 3 つクラスター構造($Ba_8Si_{16}B_3$)

講演では、これら詳細を説明すると共に、他のドーパント(Al, As, Sb)やドーパントの固溶度に関しても議論する。

[1] N.Zhang, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 04ER02 (2014)
[2]K.Nakamura, *et al.*, Journal of Crystal Growth 378, 189(2013)
[3]大須賀 他, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A27-9
[4] M. Ajmal Khan, *et al.*, Appl.Phys.Lett. 104, 252104 (2014)

© 2015年 応用物理学会