



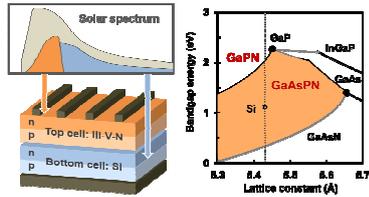
希薄窒化物混晶のn型ドーパント開拓に向けた窒素-IV族ドーパント結合に関する理論的検討

Theoretical Investigation on Bonding States between Nitrogen and Group IV Dopant for n-type Doping of Dilute Nitride Alloy

山根 啓輔, 牧唯人, 高地俊貴

豊橋技術科学大学
TOYOHASHI

多接合型太陽電池の実現



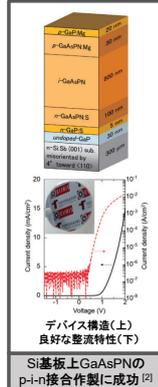
Si基板上多接合型太陽電池

- ▶ ボトムセル材料: **結晶Si**
製造技術が確立されており、低コスト
- ▶ トップセル材料: **III-V-N混晶**
N組成により格子定数・バンドギャップ制御

低コストかつ高効率な太陽電池の実現 (理論効率 37%^[1])

[1] J. F. Geisz et al., Semicond. Sci. Technol. 17, 769 (2002)

[2] K. Yamane et al., Appl. Phys. Express 10, 095504 (2017)



デバイス構造(上)
良好な整流特性(下)

Si基板上GaAsPNの
p-n接合作製に成功^[2]

III-V-N混晶へのGe添加

GaP系III-V-N混晶のn型ドーパント

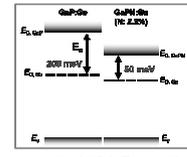
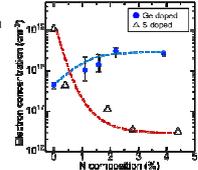
- ▶ 従来: **Si・S**では、**N添加によるドナー濃度の急激な減少**
窒素-ドーパント(N-D)結合起因と推察^[1]
- ▶ 新規: **Ge**では、**N組成増加に伴うドナー濃度の増加**^[2]
有望な新規n型ドーパントとして期待

N添加によるドナーの活性化

- ▶ N添加により伝導帯下端 E_C が大きく下がる
- ▶ 活性化エネルギー E_a が減少し、ドナーが活性化される

従来ドーパントではN-D結合によりドナーが不活性化、伝導帯下端 E_C だけでなくドナー準位 E_D も大きく下がり、 E_a の減少が抑制
⇒N-D結合によるドナー不活性化は推察の段階、実験的調査も困難

本研究の目的:
デバイス化に必須となるn型III-V-N混晶の電気伝導性メカニズムの解明に向け、Geドーパント近傍の結合状態を第一原理計算から検討する



BACモデルと実験結果^[2]に基づくバンド構造の変化

[1] J. Wu et al., Phys. Rev. B 61, 19, 195202 (2003)

[2] S. Tanaka et al., JAPAP Autumn 79, 18p-2348-5 (2018)

第一原理計算によるN-D結合の解析

計算条件の設定

密度汎関数理論に基づく第一原理計算

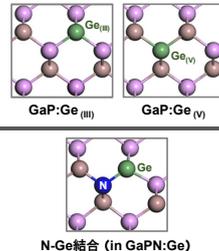
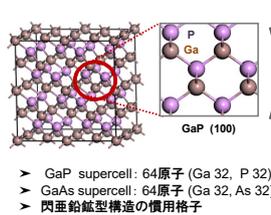
- ▶ 量子力学ベースの非経験的・理論的解析手法
- ▶ Kohn-Sham方程式を用いて電子密度を計算
- ▶ 波動関数でなく、電子密度から諸特性を算出

第一原理計算の諸条件

- ▶ プログラムコード: CASTEP
- ▶ 交換相関関数: GGA-PBE
- ▶ 擬ポテンシャル: OTFG UltraSoft
- ▶ k点サンプリング: Monkhorst-Pack 2×2×2
- ▶ カットオフエネルギー: 517.0 eV (max.)

モデルの作成

モデルの作成手順



構造最適化

- ▶ III族サイトにドーパントDを置換: GaP:D_(III)
- ▶ V族サイトにドーパントDを置換: GaP:D_(V)
- ▶ D_(III)とD_(V)の形成エネルギー E_{Form} を比較
 $E_{Form} = E_{GaP:D} - E_{GaP} + n_{Ga}\mu_{Ga} (n_{P}\mu_{P}) - n_{D}\mu_{D}$ ^[1]

N-D結合の結合状態を評価 (p型・n型)

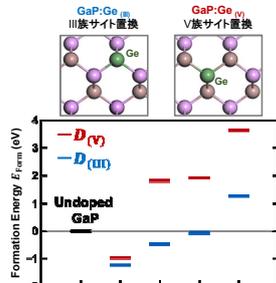
- ▶ III族サイトにドーパントD、V族サイトに窒素N
- ▶ N-D結合の結合エネルギー E_{Bind} を比較
- ▶ N-D結合間の窒素電子密度分布を比較
 $E_{Bind} = (E_{GaPN} + E_{GaP:D}) - (E_{GaPN:D} + E_{GaP})$ ^[2]

[1] X. Lu et al., Physics Letters A 381, pp2986-2992 (2017)

[2] 岩崎剛士他, 日本機械学会論文集A編, 79巻799号 (2013)

Geの伝導型・安定性の評価

II族	III族	IV族	V族	VI族
Be	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Ca	Ga	Ge	As	Se
Sr	In	Sn	Sb	Te
p型		p/n		n型



IV族ドーパントの伝導型

- ▶ いずれの元素も形成エネルギー E_{Form} は $D_{(V)} > D_{(III)}$
- ▶ ただし炭素Cでは、 $C_{(III)}$ と $C_{(V)}$ で大きな差はない

Si, Ge, Sn : III族サイトでより安定、n型化しやすい
C : 成長条件次第でn型化(一般的にp型ドーパント^[1])

IV族n型ドーパントの安定性

- ▶ $Si_{(III)}$, $Ge_{(III)}$, $Sn_{(III)}$ の形成エネルギー E_{Form} を比較すると、 $Si_{(III)}$, $Ge_{(III)}$ の E_{Form} は無添加GaPと同等あるいはそれよりも小さい
- ▶ Snは高濃度域での偏析が実験的に知られている^{[2][3]}

$Si_{(III)}$, $Ge_{(III)}$: 形成エネルギー E_{Form} が小さく、安定なn型ドーパント
 $Sn_{(III)}$: 解析と実験的事実の双方から、ドーパントとして不安定

安定なn型ドーパントとしては、Si, Geが候補

[1] Zhengxin Liu, et al., Appl. Phys. Lett. 96, 032106 (2010)

[2] Y. Zhang et al., J. Chem. Eng. Data 56, 328 (2011)

[3] H. Ito et al., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1760 (1987)

N-Ge結合状態の評価

N-D結合エネルギーの比較

N-D	Binding Energy E_{Bind} (eV)
N-C	-
N-Si	0.31
N-Ge	0.24
N-Sn	0.58

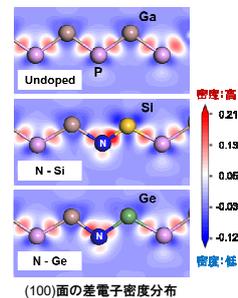
N-D結合エネルギー E_{Bind} を比較すると

- ▶ N-Ge結合が最も弱い
- ▶ N-Ge結合は形成されにくい

* 安定なN-C結合は形成されなかったため、結合エネルギーの算出は行っていない

Nによるドナー電子の束縛

- ▶ N-Siでは、N近傍に電子が集中
: Nの高い電気陰性度起因
: ドナー電子がNに束縛されている
: ドナー不活性化の一因と推察
- ▶ N-Geでは、比較的電子の集中が弱い
: ドナー電子の束縛が弱い
: ドナー不活性化が起きにくい可能性



(100)面の差電子密度分布

Bond	Bond Length (Å)
Ga-P	2.40
N-Si	1.85
N-Ge	2.12

Geでは、N-Ge結合によるドナー不活性化が生じにくい

総括

GaP系III-V-N混晶は、N組成制御によるSi基板への格子整合やバンドエンジニアリングが可能であり、低コストかつ高効率な太陽電池材料として期待されている。我々はIII-V-N混晶の新規n型ドーパントとしてGeに注目し、N起因のキャリア濃度減少が生じない有望なn型ドーパントであることを実験的に確認した。しかしながら、Geの特異性に関与するとされるN-D結合に関しては未解明な部分が多く、混晶中のドーパントの結合状態を実験的に調査することも困難であった。本研究では、第一原理計算によりGe添加の有効性を理論的に検証することを目的として、IV族元素を対象としたN-D結合とドナー不活性化に関する評価を行った。

- ▶ Geは安定なn型ドーパント
- ▶ N-Ge間の結合は比較的弱く、形成されにくい
- ▶ N-Ge間では、Nによるドナー電子の束縛がSi等と比較して弱い

結論: GeはN-D結合によるドナー不活性化が生じにくいことを確認、実験的・理論的側面の双方から有効なn型ドーパントである

謝辞: 本研究の解析対象のサンプルの作製にはEIIIRIS-VBL共同利用施設を用いた。