

[共同研究成果]

窒化物半導体におけるキャリアのドーパント準位への無輻射緩和過程の 解明

— TDDFT による自発緩和シミュレーション —

屋山 巴¹、宮本 良之²

1 工学院大学、2 産業技術総合研究所

半導体中における不純物（微量な異種元素）はドーパントとして機能したり、キャリア散乱体としてデバイスの効率を低下させたりするなど、デバイスにとって有益にも不利益にもなる様々な影響を及ぼす。本研究では、光デバイスやパワーデバイス材料として期待される窒化ガリウム (GaN) に着目し、GaN におけるありふれた不純物である炭素による置換型欠陥によって生じるホールの状態が時間に依存して変化する様子を、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) に基づく第一原理計算の下で解析した。炭素置換によって生じたホールの励起状態を初期状態とし、TDDFT および第一原理分子動力学を連成させて時間発展的に電子状態を計算したところ、約 360fs というごく短時間で基底状態に遷移した。このことは、炭素置換によって生じたホールが励起状態を維持することができないことを示しており、炭素ドーブでは GaN を p 型化できない実験結果とも整合する。

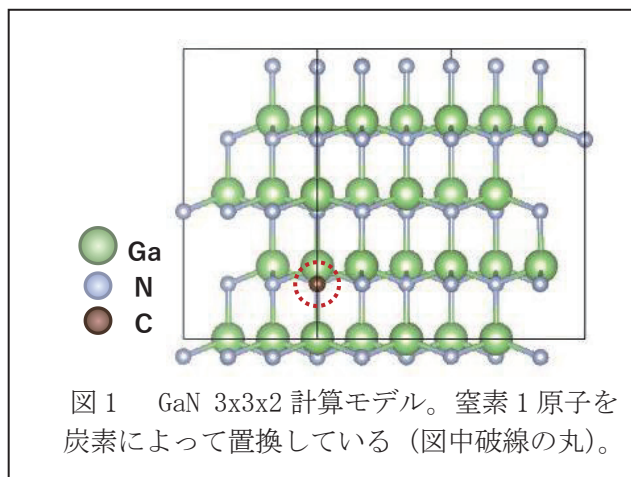
1. 背景

窒化ガリウム (GaN) はワイドバンドギャップ半導体であることから、短波長域の光源や、太陽光発電素子材料として有力であるだけでなく、パワーデバイス材料としても広く期待されている。しかし、p 型化技術が十分に確立されていないことが GaN の実用化拡大の課題となっている。理論的には V 族元素である窒素を IV 族元素である炭素 (C) によって置換することで GaN にホールを導入することが可能であるはずであり、例えば、GaN と同じ III-V 族半導体であるガリウムヒ素では炭素ドーブによる p 型化が実際に行われている。しかし、GaN においては C を導入することによる p 型化は実現されていない。現時点で GaN を p 型化できるドーパントはマグネシウムのみである。ここで、ドーパントは少数キャリアを生じるために人為的に導入されるものである一方で、置換型、あるいは格子間欠陥となり、キャリアの散乱体として量子効率を低下させる要因ともなる。このような半導体中の微量な異種元素が単なる不純物欠陥となるか、ドーパントとして機能するかは、これらの異種元素によって生じる電子状態と、そこでのキャリアダイナミクスの理解によって明らかとなる。本研究グループでは、このように時間に依存する電子状態変化をあらわに考慮するために、時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) を用いて電子状態の解析を行っている。本報告では、窒素原子を炭素置換した GaN についての結果を報告する。炭素は有機金属気相成長法による GaN 成長の原料に含まれることから GaN におけるありふれた不純物であり、かつ先述のように p 型化に寄与しないことから、その要因を明らかにすることにより、GaN の p 型化の要件解明の一端となると考えられる。

2. 計算手法とモデル

GaN ユニットセルはウルツ鉱構造をもつ結晶であり、Ga, N 原子をそれぞれ 2 原子ずつ含む。ユニットセルをあらかじめ通常の DFT 計算の下で構造最適化し、格子定数は $a=b=3.249\text{\AA}$,

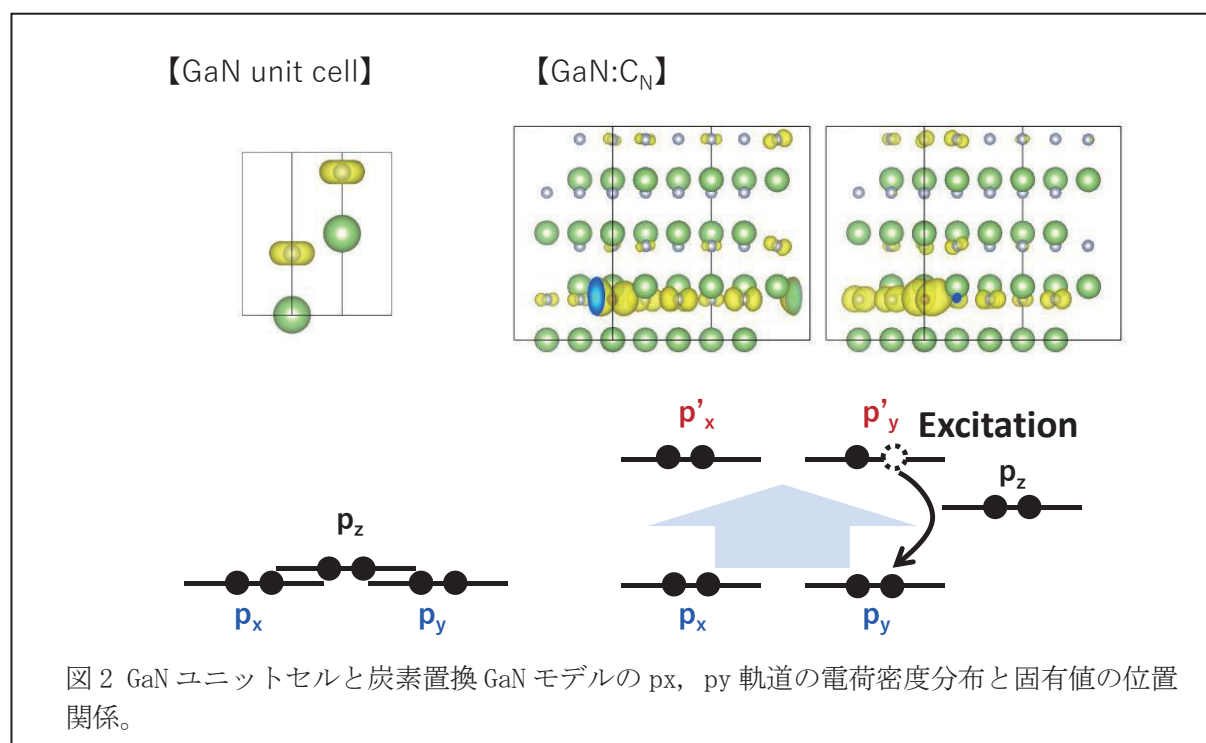
$c=5.283\text{\AA}$ と求められた。図 1 に示す GaN ユニットセルを $3\times 3\times 2$ 倍したスーパーセルについて、窒素原子 1 つを炭素原子に置き換えた 72 原子置換モデルを用いて、TDDFT により約 580 フェムト秒のダイナミクスを計算した。格子の初期温度を 750K として乱数により各原子に初速度を与え、実時間の TDDFT 計算と分子動力学計算を同時に実行した。TDDFT の計算には、FPSEID²¹ を用いた [1, 2]。カットオフエネルギーは 62Ry とし、 Γ 点 1 点計算を行った。ノルム保存型擬ポテンシャルを用いて、Ga の 3d 軌道の電子はコアとして扱った。



TDDFT により、電子の波動関数の時間発展を格子振動と連成して数値計算する際に、電子の波動関数に対して時間依存 Kohn-Sham 方程式を数値的に解く必要がある。このことにより電子格子相互作用を低次の摂動近似で扱う従来法よりも高い精度で取り扱うことができ、軽元素を含み極性のある化合物半導体にて有意にシミュレーションを行えると期待している。この際に、各波動関数の時間発展を並列計算するが、Suzuki-Trotter 分解法の採用により波動関数の規格直交関係は自動的に維持されるので、並列計算の際にプロセッサ間の波動関数のデータ通信は必要なくなる。一方で、計算結果の高精度を維持するために時間依存 Kohn-Sham 方程式に含まれる空間微分の項(電子の運動エネルギー演算子)を Fourier 変換にて計算する箇所と、Suzuki-Trotter 分解された Hamiltonian のうち非局所擬ポテンシャルを波動関数に演算する箇所は、メモリの非局所的なアクセスが頻繁に発生するのであるが、AOBA-S のベクトルコアによる演算により大幅に加速することができた。

3. 結果と考察

図 2 に、完全な GaN 結晶(左)および、今回考察した窒素原子を炭素置換した GaN モデル(右)に



おける価電子帯端近傍の固有値の位置関係と、注目する電子状態の電荷密度分布を示した。まず、完全結晶の GaN では、 Γ 点上に価電子帯端があり、その近傍の状態は窒素の p 軌道に由来している。GaN は z 軸周りに 3 重回転対称性を有するため、px, py 軌道は縮退しており、pz 軌道に由来する準位のエネルギーはそれらよりわずかに高く、単独で VBM (valence band maximum) となっている。これに対し、炭素置換 GaN では、価電子帯端近傍のバンドギャップ中に、px, py 軌道に似た状態が生じることがわかった。これは、炭素置換によりバンド端近傍の px, py 軌道由来の準位の縮退が解けて生じたアクセプタ準位にほかならない。この準位は置換した炭素近傍の電荷密度が高いものの、全体に広がった結晶的な状態であることがわかる。今回の TDDFT 計算では、基底状態ではアクセプタ準位に存在するホール 1 つを、縮退が解ける前の px, py 状態に励起した状態を始状態に定めた。

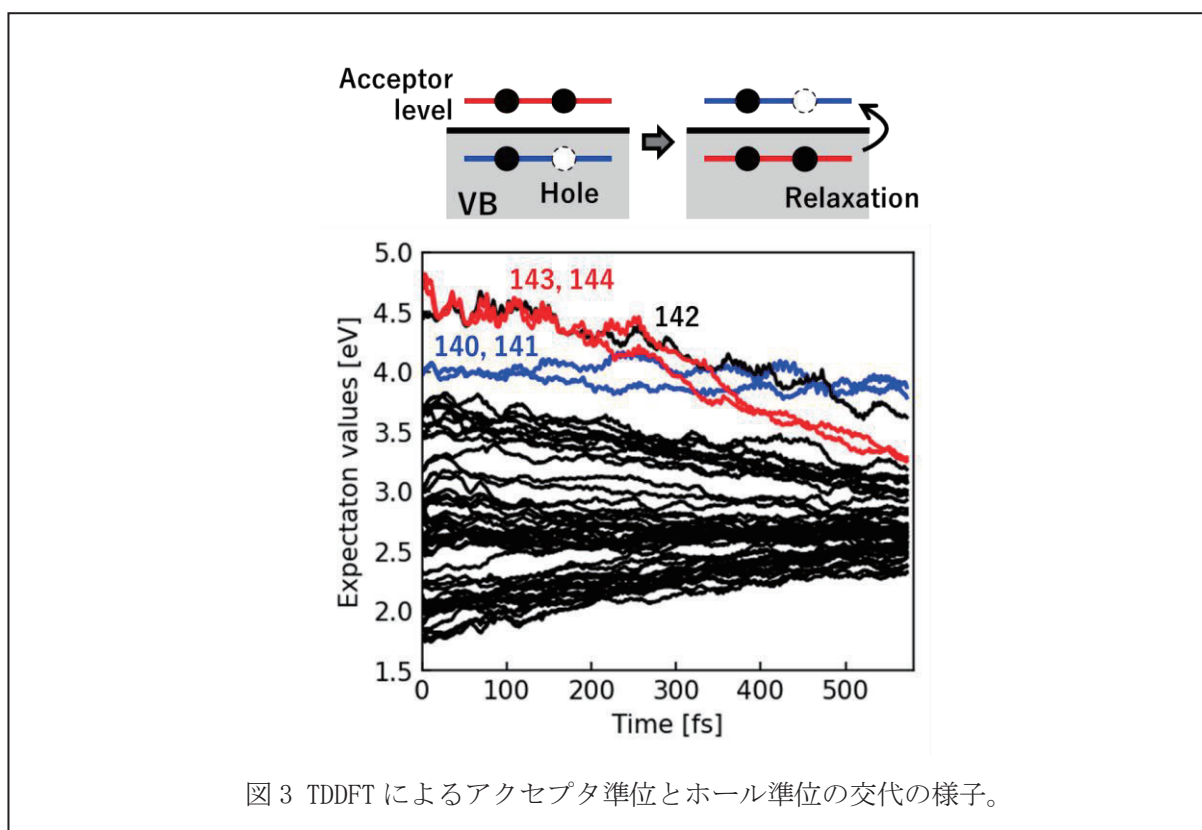


図 3 TDDFT によるアクセプタ準位とホール準位の交代の様子。

図 3 に、TDDFT による固有値の時間変化を示す。数字はバンドインデックスを表している。142 番は完全な GaN における VBM である pz 軌道に対応している。その直下の 140, 141 番の準位はそれぞれ縮退した px, py 軌道に対応している。一方、143, 144 番の準位は、炭素置換によって生じたアクセプタ準位であり、先述の px, py 軌道に似た形状の電荷密度分布をもつ状態である。これらの状態は基底状態では縮退しており、1 つのホールを有している。計算の初期状態として、143, 144 番の準位にあったホールを縮退した 140 番、141 番に均等に割り当て、励起状態を生じさせた。ホールが存在するバンドを青で示し、完全に電子が占有している状態を赤で示している。固有値の時間発展をみると、200fs を過ぎたところから状態間の重なりが見られはじめ、360fs を過ぎると完全に状態の入れ替わりが生じていることがわかる。このことは、ドーパント自身によるキャリア捕獲の状況がシミュレーションにより再現されたことを示す。数百 fs で基底状態に遷移したことから、炭素置換によるアクセプタ準位がホールを保持することができないことを示しており、窒素原子の炭素置換は GaN の p 型化に寄与しない実験結果とも整合する。

今回の計算サイズではドーパント濃度が高い極限ではあるが、本研究における計算テクニックにより原子レベルのキャリアダイナミクスを追えることを実証できた。今後は、より大きな結晶モデルへの展開や、種々の欠陥種の下でのキャリアダイナミクスを検証していく予定である。

謝辞

本研究は、東北大学サイバーサイエンスセンターのスーパーコンピュータ AOBA-S を利用することで実現することができた。また、研究にあたっては同センター関係各位に有益なご指導とご協力をいただいた。

参考文献

- [1] O. Sugino and Y. Miyamoto, Phys. Rev. B, **59** (1999) 2579; Phys. Rev.B 66, 089901(E) (2002).
- [2] FPSEID²¹ official site (<https://staff.aist.go.jp/yoshi-miyamoto/>)