

[共同研究成果]

窒化ガリウムにおけるホール励起状態を始状態とする

ドーパント準位への無輻射緩和過程の解明

— マグネシウムおよび炭素置換 GaN モデルの TDDFT 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

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。特にマグネシウム (Mg) ドープおよび炭素 (C) ドープ GaN モデルにおけるホールキャリアの寿命を比較した。Mg ドープモデルではホール寿命が 500fs 以上である一方で、C ドープでは約 300fs でのホールキャリアの緩和がみられ、Mg ドープにおいて有意に寿命が長い結果となった。これは C より Mg の方が p 型ドープに適しているという実験結果を説明できている。さらに、C ドープモデルでは、緩和時間がモデルサイズに依存することが明らかとなり、大きなモデルでの計算実行環境が重要であることがわかった。

1. 背景

窒化ガリウム (GaN) は物質的に安定なワイドギャップ半導体であり、光デバイス、電子デバイス用途はもちろん、太陽電池などとして宇宙用機器への活用も期待される有力な半導体である。GaN の実用化において、高濃度のホールドープ手法が重要である。価電子の数に基づく、ガリウムヒ素 (GaAs) で行われているように、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 においてもホールを導入しようと考えられる。しかしながら、GaN では C ドープによる p 型化は実現されておらず、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。[1, 2] ここで、ドーパントは半導体の少数キャリアを生じるために導入されるものである一方で、不純物欠陥としてキャリアの散乱体となり、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のふるまいは、系の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、キャリアの励起状態という時間依存的な現象を扱うために時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) を用いることにより、励起状態における電子緩和のダイナミクスをあらわに求め、ドーパントおよび欠陥によるキャリア散乱過程の解明に取り組んできた。これまでに、 $3 \times 3 \times 2$ スーパーセル (72 原子) モデルを用いて、C ドープ GaN の緩和について報告を行っている。[3] 本稿では、さらにモデルの規模を拡大し、 $4 \times 4 \times 3$ スーパーセル (192 原子) モデルを用いて、C ドープに加え、Mg ドープ GaN の TDDFT を実施し、p 型ドープされた GaN 中の正孔が価電子帯頂上へ緩和される過程を比較した結果について報告する。

2. モデルと計算条件

本研究では、電子と格子の連成によるホールキャリアの緩和は電子の運動に対しては時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) を適用し、エーレンフェスト近似による分子動力学計算 (MD) を行うことで電子状態と構造の時間発展を調べた。モデルには、GaN において III 族元素である Ga を Mg に置き換えたモデルと、V 族元素である窒素を IV 族元素である炭素で置き換えたモデルを用いて、それぞれによりホールキャリアを導入するケースを検証した。MD 計算については、物質量と体積一定、エネルギーを保存する条件 (NVE) のもとで、平衡温度 750K の下で計算を行った。計算対象のモデルサイズは、GaN 単位胞 $4 \times 4 \times 3$ のサイズ (192 原子) のスーパーセルを採用した。図 1 に 4

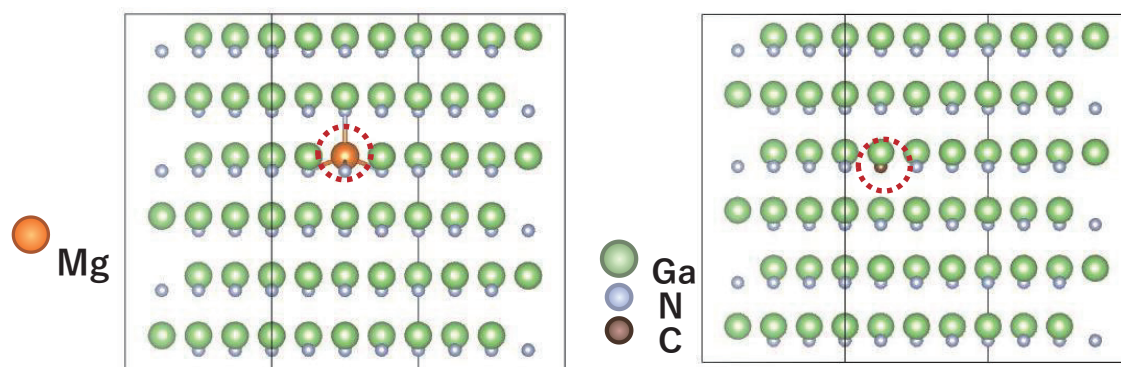


図 1: 計算に用いた $4 \times 4 \times 3$ GaN スーパーセル。(左) Mg ドープモデル、(右) C ドープモデル。

$4 \times 4 \times 3$ サイズモデルにおいて Ga を Mg に置換した Mg ドープモデル (左)、N を C に置換した C ドープモデル (右) を示す。ノルム保存擬ポテンシャルを用い、平面波基底をカットオフエネルギー 62Ry になるまで取った。局所密度近似 (LDA) による交換相関汎関数を用いた。周期境界条件のもとでは電子の波動関数は格子の周期と同じ周期で変調する関数とその周期に関係の無い波数 k で変調する関数の積になることが知られている (ブロッホの定理)。一般に第一原理計算では波数空間を網羅するように、異なる多数の k の波動関数を用いて電荷密度を計算するが、格子の周期が大きな系では、この波数のうち波数空間の原点 1 点 (Γ 点) のみを採用して計算する近似が得られる。本研究では、十分に大きなモデルサイズを採用していることから、 k 点として Γ 点を用いて計算を行った。計算コードは産業技術総合研究所のオープンソースコード First-principles simulation tool for electron-ion dynamics (FPSEID21) [4-6] を用いた。

3. 計算結果

まず、それぞれのエネルギー固有値と、電荷密度の実空間分布を確認したところ、いずれのモデルについても、不純物のドープにより、価電子帯端の縮退が解けたアクセプタ準位を生じることが確認できた。図 2 に Γ 点におけるエネルギー固有値を示す。左は Mg ドープ、右は C ドープの結果である。横に並んでいる 2 つの準位は縮退していることを示している。いずれのモデルにおいても、価電子帯端 (VBM)、伝導帯端 (CBM) はそれぞれ 382、385 番の状態である。VBM 直下の 2 つ

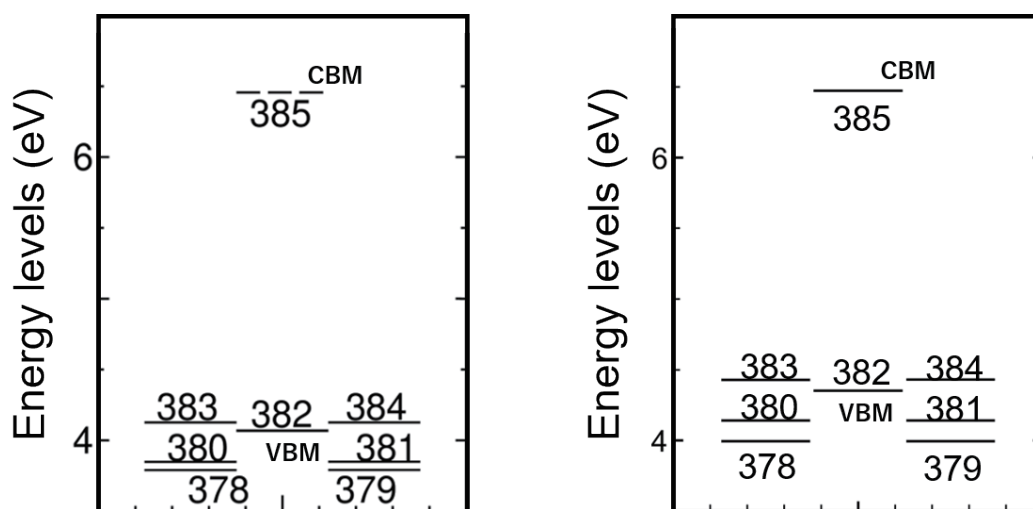


図 2: Γ 点におけるエネルギー固有値。(左) Mg ドープモデル、(右) C ドープモデル。

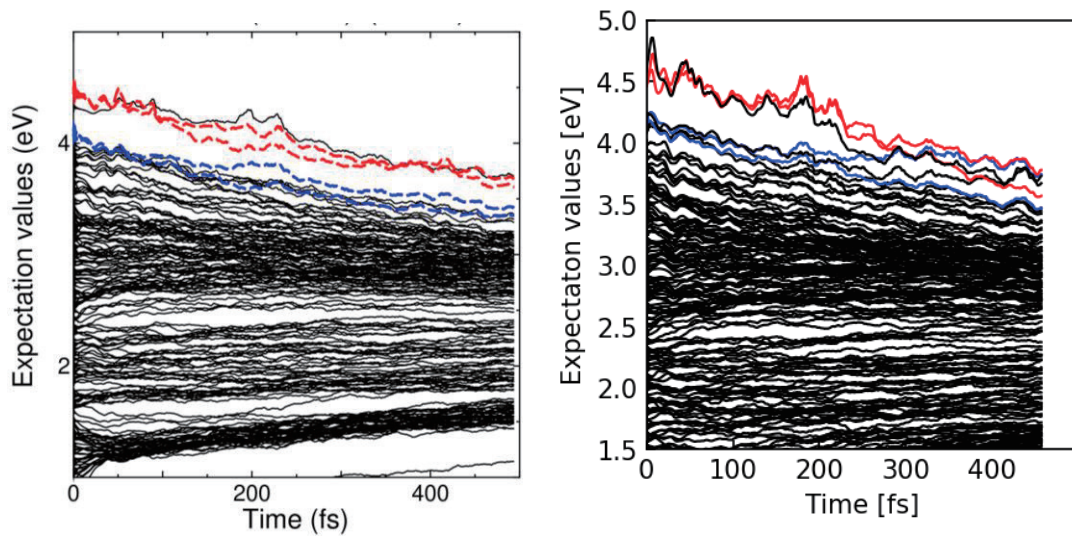


図 3: ホール励起状態を始状態とした TDDFT-MD 計算の時間発展の様子。(左)Mg ドープモデル、(右)C ドープモデル。

の準位 380、381 は窒素の px, py 軌道に由来する縮退した状態である。383、384 はこれらの状態が不純物ドーパにより分裂して生じたアクセプタ準位である。この時、Mg ドープと C ドープによるエネルギーの分裂の度合いは、Md ドープ 0.28 eV, C ドープ 0.29 eV と両モデルで同程度であり、C ドープ GaN のホール活性が低い要因として C ドープによって生じるアクセプタ準位が Mg ドープの場合に比べて深いためではないかとしばしば推察されているが、ここでの計算結果では、ホール活性に大きく差がつくほどのエネルギー差はないといえる。分裂したアクセプタ準位のうち低い準位にホールが励起した状態を初期状態として、TDDFT-MD 計算を実行した。Mg ドープ GaN モデルでは、750K で熱平衡化した TDDFT-MD を行い、この初期条件として格子の初速度分布を 3 通り設定し計算を行った。図 3 左図に、そのうちの 1 つの結果を示す。青、赤で示した状態はそれぞれ部分占有、占有状態であることを示し、エネルギーが低い位置に青い線があり、エネルギーが高い位置に赤い線があるときは、ホールが励起されていることを示している。ホールが緩和した場合、青と赤の線が交差し、部分占有状態が高いエネルギーレベルに変化する。Mg ドープモデルでは、500fs の計算時間全体にわたって青、赤の線は交差することなく保たれていることから、ホールキャリアの寿命が 500fs 以上であることを確認した。図 3 右図に C ドープ GaN $4 \times 4 \times 3$ モデルの結果を示す。 $4 \times 4 \times 3$ モデルにおいても約 300fs で青と赤の線に重なりがみられ、これは緩和の始まりを示している。両モデルの結果を解釈すると、Mg ドープ GaN ではホール活性が長時間維持できるのに対し、C ドープ GaN では活性化したホールが早く緩和するといえる。これは GaN の p 型化が実験的に Mg ドープによってのみ達成されており、C ドープでは p 型化が実現されていないことと矛盾しない。

続いて、セルサイズに関する検討についても述べる。C ドープモデルでは、Mg モデルより早く緩和したものの、本報告での 460fs までの計算では完全な緩和には至らなかった。これについて、以前報告した C ドープ GaN セルサイズ $3 \times 3 \times 2$ モデルにおける計算では、 $4 \times 4 \times 3$ モデルと同様に 300fs 以降状態の重なりと緩和が開始したが、400fs の未満の時点で完全に状態が緩和することが確認されている。これは、 $4 \times 4 \times 3$ モデルの不純物濃度は実験的な値と同程度の $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であるのに対し、 $3 \times 3 \times 2$ モデルでは約 1 桁高いために、不純物に束縛される緩和過程が早く生じたためであると考えられる。このように、結果はモデルサイズに依存するため、大きなモデルでの計算実行環境が重要であることがわかった。 $4 \times 4 \times 3$ モデルは 192 原子と、TDDFT としては大きなモデルであることから、大きな計算資源を必要とする。具体的には、同サイズのモデルにおい

て AOBA-S を 3VH 用いて、約 7fs (10000 ステップ) 相当の計算を実施するのに、実時間 22.5 時間を要する。本研究で実施した約 500fs の TDDFT 計算では、準備計算と計算の継続手順に要する時間を含めると、1 つのモデルに 3 か月ほどの時間を要している。本研究課題における、大規模モデルかつ複数のモデル間の比較は、AOBA-S の使用について助成を受けたことにより初めて実現したことを申し添えたい。

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] Hiroshi Amano, Masahiro Kito, Kazumasa Hiramatsu and Isamu Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28 L2112 (1989).
- [2] Tetsuo Narita, Kazuyoshi Tomita, Yutaka Tokuda, Tatsuya Kogiso, Masahiro Horita, Tetsu Kachi, J. Appl. Phys. 124, 215701 (2018).
- [3] Tomoe Yayama and Yoshiyuki Miyamoto, SENAC Vol. 58, No. 3 (2025. 7) .
- [4] Osamu Sugino, and Yoshiyuki Miyamoto, Phys. Rev. B 59, 2579 (1999).
- [5] Yoshiyuki Miyamoto, Scientific Reports, 11, 14626 (2021).
- [6] FPSEID21 official site (<https://staff.aist.go.jp/yoshi-miyamoto/>)