

卒業論文

密度汎関数法を用いた不純物塩素 を含む GaN デバイスの欠陥解析

2018 年度卒業論文

指導教員 ミケレット・ルジェロ

横浜市立大学 国際総合科学部 国際総合科学科

物質科学コース

150588

藤井 祐輔

目次

第 1 章 序論

- 1.1 研究背景
- 1.2 デバイス加工による不純物塩素の混入
- 1.3 半導体の種類とバンド構造
- 1.4 研究目的
- 1.5 SIESTA を用いた DFT 計算について

第 2 章 実験内容

- 2.1 実験で用いた GaN モデルの設定
- 2.2 欠陥生成エネルギーについて
- 2.3 化学ポテンシャルの設定

第 3 章 実験結果

- 3.1 不純物塩素が格子間導入されたモデル A の結果
- 3.2 窒素空孔が発生したモデル B の結果
- 3.3 不純物塩素が置換型導入したモデル C の結果
- 3.4 不純物塩素が 2 個置換型導入したモデル D の結果

第 4 章 まとめと考察

第 5 章 謝辞

第 6 章 参考文献

第 1 章

序論

1.1 研究背景

今からおよそ 5 年前の 2014 年に赤崎勇氏、天野浩氏、中村修二氏がノーベル物理学賞を受賞された。これは、高輝度、低消費電力白色光源を可能とした高輝度青色 LED の発明を成し遂げたことによるものである。以前までに赤色光源、緑色光源を作り出すことには成功していたものの青色光源を作り出すことには苦勞していた。青色光源の主要な材料である窒化ガリウムは非常に繊細であり、扱いにくかったためである。しかしながら 3 人の努力の末、開発に成功した。青色光源が開発されたことによって光の三原色から白色光源の開発も可能となり、今やスマートフォンのバックライト、自動車の照明などといった様々なものに利用されている。このように青色光源のなしでは開発できなかったわけである。また青色光源は可視光の中では比較的波長が短いところに位置しているため、細かいデータの記憶が可能となり記憶容量が大幅に増大したブルーレイディスクの普及。そして信号機、クリスマスのイルミネーションなどに活用されており、私たちの生活にとっても大きく貢献している。

このように青色光源の材料として活躍した窒化ガリウム(GaN)半導体、であるが、この光物性についていまだに未解明な部分が存在する。主に窒化物半導体の結晶は、秩序が全く乱れていない完全結晶は存在せず、私たちが住んでいる有限温度の世界では必ず秩序を乱すものが存在する。この秩序を乱すものが窒化物半導体の結晶の中では構造欠陥であり、数多く含まれている。主に構造欠陥というのは電気エネルギーを熱エネルギーに変えてしまうため、電気エネルギーを全て光エネルギーにすることを目的とした半導体材料には悪影響を与えてしまう。しかしながら構造欠陥の数が多いにも関わらず、青色発光などといった高輝度を実現できてしまっているのが現状である。これが未解明な事象である。この構造欠陥は不純物の混入によるものがほとんどであり、半導体の結晶成長や、デバイス加工の過程において混入される。この不純物が混入されたことによる結晶の物性は深く知られていない。

1.2 デバイス加工による不純物塩素の混入

結晶成長の過程にて炭素、酸素などといった不純物も混入されてしまうことが分かっており、物性もそれぞれに異なることが多い。この過程では有機金属を前駆体として用いる成長方法があり、この方法では不純物の混入を避けることが非常に難しいとされている。この結晶成長の過程で炭素、酸素などが混入されてしまう。今回は結晶成長ではなくデバイス加工の過程にて不純物が混入されてしまうケースを考えている。そのデバイス加工の 1 つに反応性イオンエッチング(RIE)と呼ばれる過程がある。端的に述べると、GaN のような結晶はレジストという保護膜で一部が保護される工程があり、そのレジストで保護されていない余った試料を削り取る過程である

仕組みはガスを注入させた後に電磁波を当てることでプラズマを発生させる。プラズマとは正の電荷を持つ粒子(イオン)と負の電荷を持つ電子が同じ割合で存在し、全体的に見ると、電気的中性を保つ粒子集団のことを示す。これがカソード上にある状態となっている。更にウェハーが乗っているアノード上に高周波の電圧が加わることによってカソードとアノードの間に電位差が生じる。この電位差を利用することで、プラズマが試料を攻撃して、加工していくという仕組みになっている。注入されるガスは主にハロゲンが用いられ、ハロゲン系エッチングが今や主流である。ハロゲンの中でも塩素ベースのエッチングがよく使われることが多い。

この塩素ベースのエッチングであるがエッチング完了後に試料を機械から取り出す際、表面に残っている塩素が大気中の水蒸気と反応し、塩酸などといった酸が生成されることで、試料と酸が化学反応を起こしてしまい不均一に腐食されてしまうデメリットがある。これをアフターコロージョンと呼ぶが、これにより、試料中に不純物塩素を含んだ状態になってしまう。



図1. 反応性イオンエッチング (RIE) においてレジストによって保護されていない試料がプラズマによって削られていく様子を簡単に示したものである。下からウェハー、試料、レジストの順番になっている。

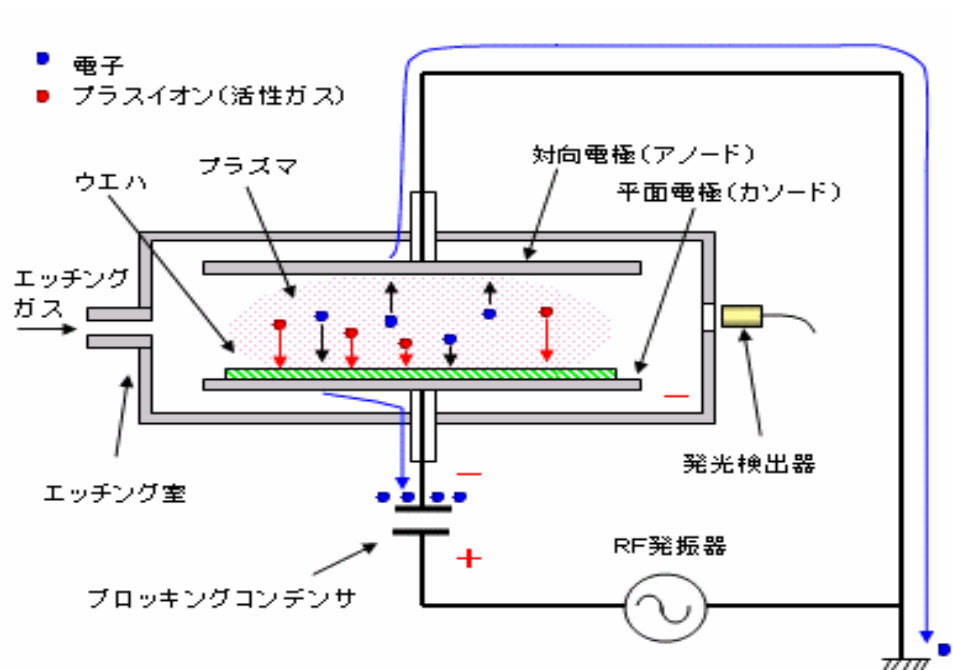


図2. 反応性イオンエッチング装置

(半導体製造工程の部屋 www.inte.sakura.ne.jp/test/dry/dry.html より引用)

(2019年 1月15日アクセス)

1.3 半導体の種類とその特徴

世の半導体は一般的に真性半導体と不純物半導体の 2 種類に分けられる。前者は不純物が入っていない純粋な半導体を指し、キャリアは価電子帯から伝導体へと電子が熱励起されて生じる自由電子と正孔である。これに対して後者は真性半導体に不純物を添加した半導体のことを指し、キャリアが電子である N 型半導体、そしてキャリアが正孔である P 型半導体が存在する。本研究では不純物半導体について実験を行っており、後にも出てくる内容の 1 つであるので以下では N 型半導体と P 型半導体のみ説明をする。

N 型半導体はキャリアが電子である半導体であり、これを作成するためにドーピングされた不純物をドナーという。ドナーは電子を放出する役割を担い、伝導体最下端(CBM)のすぐ下にドナー準位を作成する。電子はすぐには放出されずドナー準位にて束縛されているため、CBM とドナー準位のエネルギーの差分を超える熱エネルギーを加えることで CBM に励起され動き回ることができる。しかしながらこの熱エネルギーはかなり小さい値であるがために、室温程度では簡単に励起される。

P 型半導体とはキャリアが正孔である半導体を指し、これを作成するためにドーピングされた不純物をアクセプターという。アクセプターは価電子帯最上端(VBM)のすぐ上にアクセプター準位を作り、この場所のホールは熱エネルギーによって価電子帯に励起される。これも N 型半導体の場合と同様に室温程度では簡単に励起することができる。

この P 型半導体と N 型半導体を接合させた PN 接合を構成することによって発光が生じる。N 型半導体の電子と P 型半導体の正孔が再結合する。この時に電子が、エネルギーが高い状態から低い状態へと変わるためこの差分が光エネルギーとして発光する仕組みとなっている。N 型半導体と P 型半導体については後にも出てくるので次のページにも図として示しておく。



図3. N型半導体のバンド構造を示したものである。N型半導体はキャリアが電子であり、ドナー準位に束縛された電子(赤丸)が少量の熱エネルギーにより伝導帯へ励起されている様子を示した。

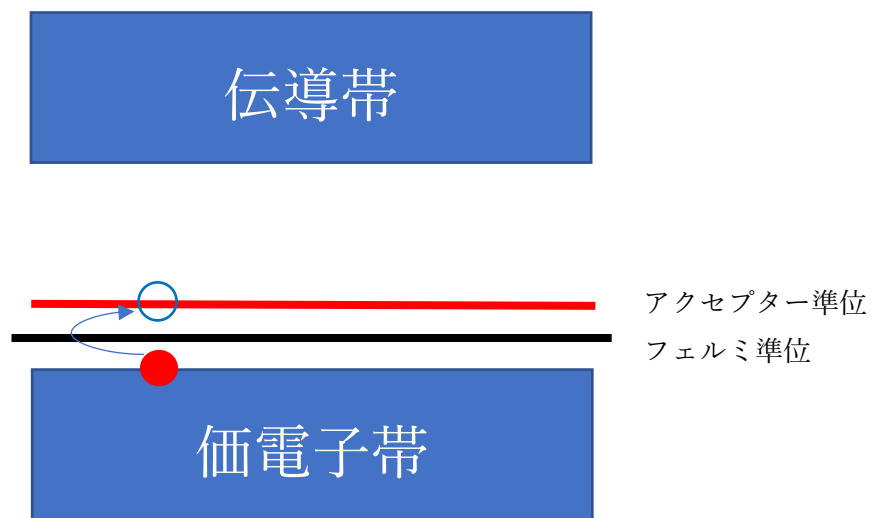


図4. P型半導体のバンド構造を示したものである価電子帯にある電子が少量のエネルギーによってアクセプター準位に励起され正孔を埋める様子を示している。

1.4 研究目的

ミケレット研究室での先行研究は、InGaN/GaN 試料を用いて、結晶に存在する多数の欠陥が原因とされている不安定点滅現象をフォトルミネッセンス測定(PL 測定)を行うことで観察し InGaN/GaN 試料に対して新たな光学物性を解明、そしてプログラミングを用いることによって、半導体デバイスにおける発光再結合を表すレート方程式をもとにオリジナルのシミュレーションを開発することで発光メカニズムを考察し、試料の光物性の解明を図っているものがある。

以上の研究は主に半導体材料の表面においての現象を観察し光物性を追究することを主とした研究である。本研究は先ほど述べた背景より第一原理計算ソフト「SIESTA」を用いた密度汎関数法を実行することで不純物が混入された GaN 結晶の電子物性を算出する。先ほどの背景でも述べた通り、GaN 結晶のデバイス加工の 1 つである反応性イオンエッチングにおいて塩素が主に利用され、表面に残った塩素が空気中の水分と反応することで塩酸が生成し試料を腐食してしまうことで GaN 結晶中に塩素が混入されてしまう背景から、今回は不純物を塩素と考え、不純物塩素がバンドギャップ内でどのような振る舞いをするのかを考える。先行研究では本研究室の先輩である堤俊彰さんが InGaN を試料として用いており、酸素、炭素、水素が不純物として混入された場合を密度汎関数法により研究している [1]。しかしながら、不純物塩素について密度汎関数法を用いて研究した例はないので意義は大きい。

1.5 SIESTA を用いた密度汎関数法(DFT)について

量子力学の世界において分子の性質、物性を知るためにはその物質の電子状態を知ることが必要となる。さらにその電子状態を知るためには電子同士の相互作用、さらに電子と原子核との相互作用を導出する必要がある。この相互作用を厳密に求めるための一番の近道はシュレディンガー方程式を解くことである。シュレディンガー方程式を解くことによって厳密な電子状態を波として表すことができる。しかしながら半導体の結晶構造のように内部に多数の原子を含む場合、必然的に電子の数も多くなってしまう。したがって、より多くの電子同士の相互作用かつ電子と原子核の相互作用を考えなければならないため。シュレディンガー方程式を解くことは不可能であり、正確な相互作用を出すことができない。この多体問題を解決するためには既存である近似解法を用いるか、もしくは自分でモデルを組み立てることが必要になってくる。このようにして結果を出す手法を第一原理計算と呼ぶが、第一原理計算は大別してハートリーフォック法と密度汎関数法 (DFT 法) に分けられる。まずは前者について述べていきたい。

先ほど述べたように多体問題から、より多くの電子、原子核を取り扱わなければならないようになった。ここで、電子のみに着眼し、多電子系においても、各電子はそれぞれ独立に運動しており、それぞれ決まった軌道を持つと考え、電子と別の電子との相互作用を「平均させたものとの相互作用」として近似する考えがある。これが一電子近似である。まずはこの一電子近似を利用することによって分子軌道を求める。しかしながら得られた分子軌道はあくまでも近似によって得られた値であるがために、分子軌道を変化させていくことによってエネルギーを小さくしていく。これ以上小さくならないところまで収束したらその値が相互作用である。このようにして相互作用を導き出す方法がハートリーフォック法である。

DFT 法とは、電子同士の相互作用をシュレディンガー方程式を解くことによって得られる波動関数から導くのではなく、電子密度から導き出す方法である。電子密度は様々なものがあるがエネルギー $E[\rho]$ に代入すればこの値が最小になる (基底状態) 電子密度 ρ が存在するというホーエンベルク・コーンの定理が 1964 年にできたが、この定理を実際の電子構造計算へと発展させたものが DFT 計算である。3 次元空間で N 個の電子から成立する系の場合、1 つの電子に対して x 座標、 y 座標、 z 座標の 3 つの空間座標とスピンを考えるため計 $4N$ 個の要素を考えなければならない。しかしながら、全体の電子密度を考えることにより x 座標、 y 座標、 z 座標の計 3 つの要素を考えるだけで済むため、扱う要素が $4N$ から 3 へ軽減され、非常に取り扱いやすくなり計算が早く収束する。また波動関数からバンド計算を行う方法は周期的な、規則正しい結晶構造の計算を行うには適しているが、不純物の導入や構造欠陥などがもたらす電子構造の局所的な変化には対応していない。このような理由から多電子系の計算には多く利用されている。しかしながら $E[\rho]$ の完璧な値は交換相関ポテンシャルにより求めることができない。これは今でも改善できていない問題であり、近似

が用いられている。特に 9 割以上使われているのが局所密度近似 (LDA) である。

これがハートリーフォック法と DFT 法であり、今回は DFT 法を用いた電子構造計算をしていく。DFT 法をメインとしたソフトウェアには様々なものが存在するが今回、自分が利用したのは SIESTA を用いた電子構造計算である。

SIESTA(Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)はスペインの研究者らによって開発され、大規模な電子状態を高速に計算するソフトウェアの 1 つである。密度汎関数法(DFT)による電子構造計算と分子・結晶の第一原理分子動力学シミュレーションを目的として作られた。SIESTA が他のソフトウェアと異なる点として挙げられるのが擬ポテンシャルベース (pseudo-potential) のソフトウェアであることである。固体の波動関数は平面波によって記述されるが、価電子の波動関数と内核電子の波動関数は直交性の制約を満たさなければならない。この直交性の制約を満たすために内核電子は急速な振動を示す。したがって電子がどのような大きさや形でどの軌道に存在しているのかを示した基底関数を指定するときに非常に大きく、正確な精度を求められることになるので実用的ではない。一般的に物質の物理的、化学的な性質は価電子状態に影響されやすく、局在している内核電子には鈍感である。この性質を利用して内核電子と強いクーロンポテンシャルを 1 つの弱いポテンシャルに置き換え、価電子に作用させることで価電子状態のみで計算を行うことができる方法ができた。これが擬ポテンシャル法である。この方法により平面波基底を考える場合に基底関数系を抑えることができる。したがって Gaussian, などといった他の全電子を考える DFT ソフトウェアと比較すると圧倒的に高速で計算を収束させることができる。[2]

第 2 章

実験内容

2.1 GaN の設定と実験パターン

今回の実験は GaN の不純物塩素がもたらす影響を調べる実験である。まずは不純物を含まない基準となる GaN スーパーセルを考え、Ga 原子 48 個、N 原子 48 個のウルツ鉱型構造をしたスーパーセルを考えた。(図 2) このスーパーセルを基準として不純物塩素がもたらす影響について考えてみる。主に不純物塩素を格子間導入させた場合と置換させた場合について考え、以下、A,B,C,D の 4 つのモデルのように混入されたと今回は考えてみた。

A: GaN の格子間に不純物を混入させた状態 (Ga : 48 個 N : 48 個 Cl : 1 個)

B: 基準となる GaN 結晶から N 原子を抜いた状態 (Ga : 48 個 N : 47 個)

C: GaN の N 原子 1 個を不純物塩素と置換させた状態 (Ga : 48 個 N : 47 個 Cl : 1 個)

D: GaN の N 原子 2 個を不純物塩素 2 個と置換させた状態
(Ga : 48 個 N : 46 個 Cl : 2 個)

以上の 5 つを用いることによってバンドギャップ内で不純物塩素がどのようにふるまうのかを主とした研究を行うことにした。これを定量的に調べるために不純物塩素が混入されたことによってできた欠陥生成エネルギーを算出し、バンドギャップ内において、どの荷電状態が一番安定かつ存在しやすいかを考える。窒化ガリウムの点欠陥における熱力学的検討はかなりなされており、窒化ガリウムは Ga 原子が過剰の不定比をとることが報告されている。実際に生成エネルギーを比較しても N 原子のほうが生成されやすいという結果が本研究で明らかになった。したがって今回は Ga 原子ではなく N 原子が置換された場合のみを考えた。

使用した SIESTA のコードは密度汎関数理論と LDA 近似を利用することで Troullier-martins norm-conserving 擬ポテンシャルを計算結果として得た。また double-Zplus 偏光を原子の基底系として利用し、メッシュカットオフ値を 375Ry とすることで計算の収束を可

能にすることができた。また計算には3D境界条件を用いている。

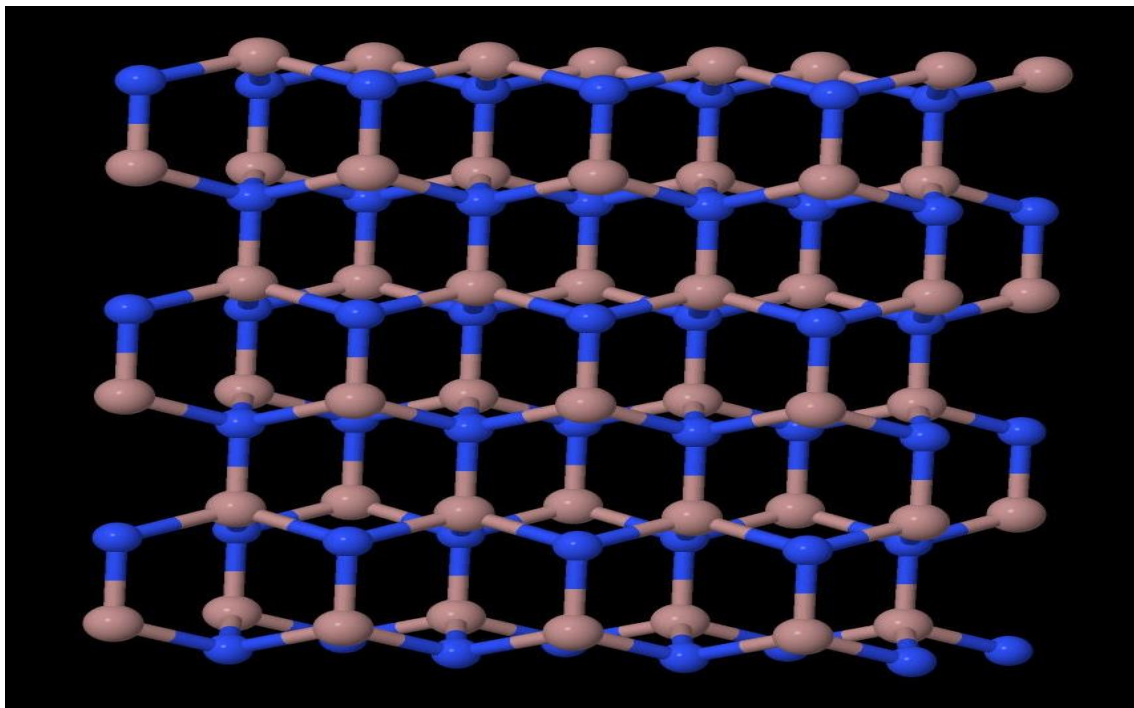


図 5. 不純物塩素を含まない基準となる GaN 結晶

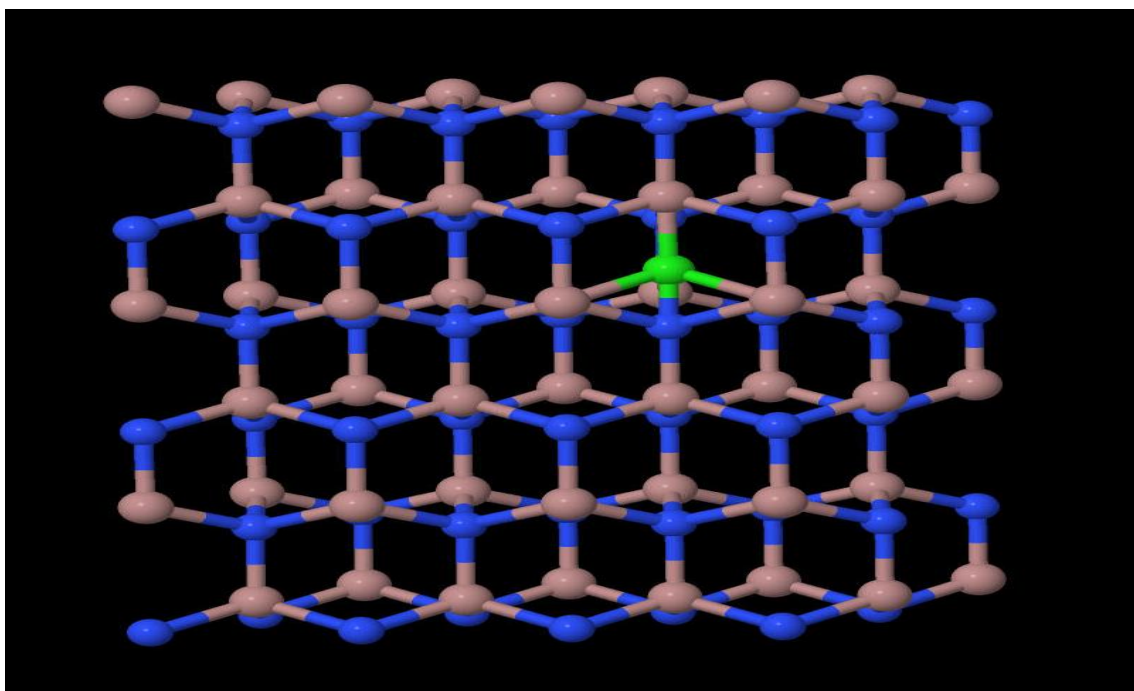


図 6. モデル A の構造

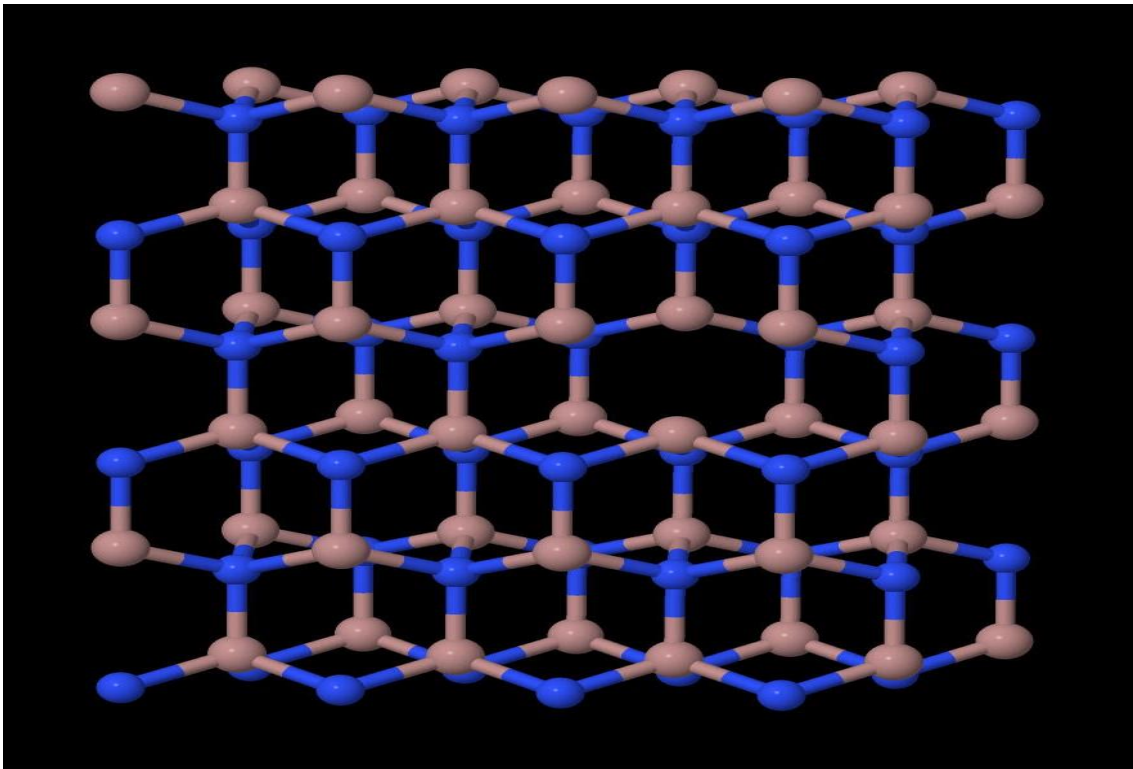


図7 .モデル B の構造

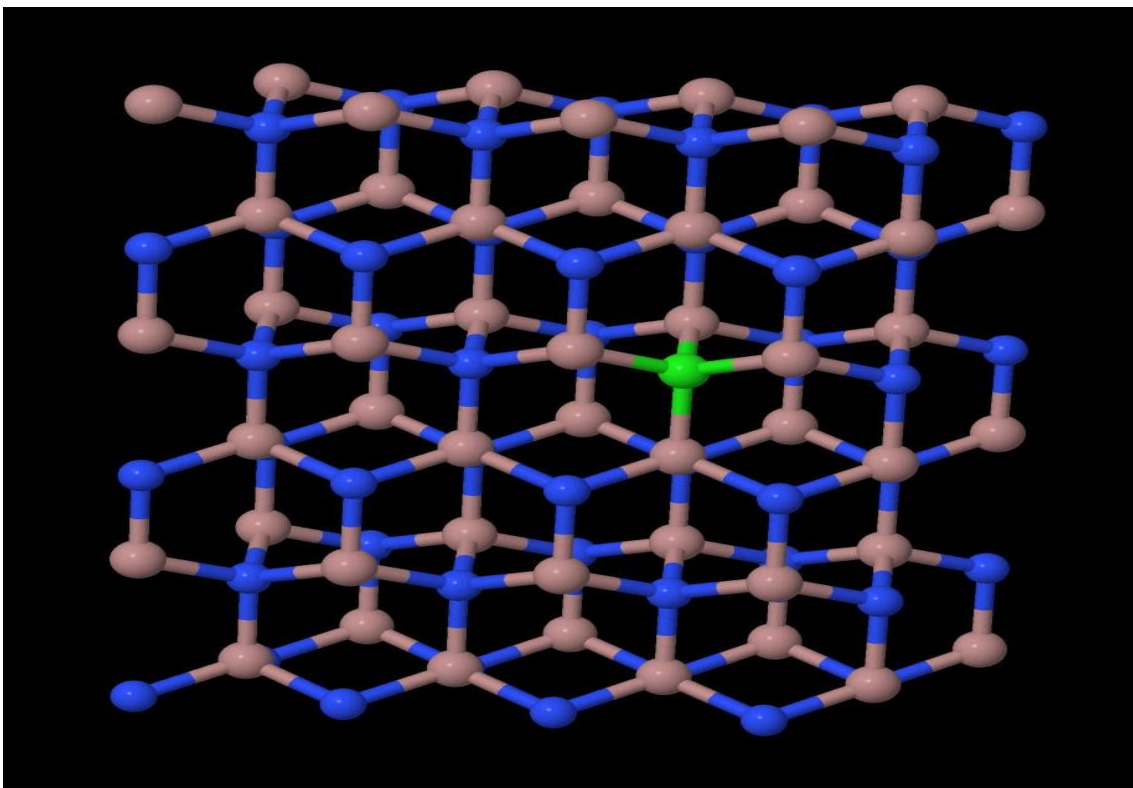


図8. モデル C の構造

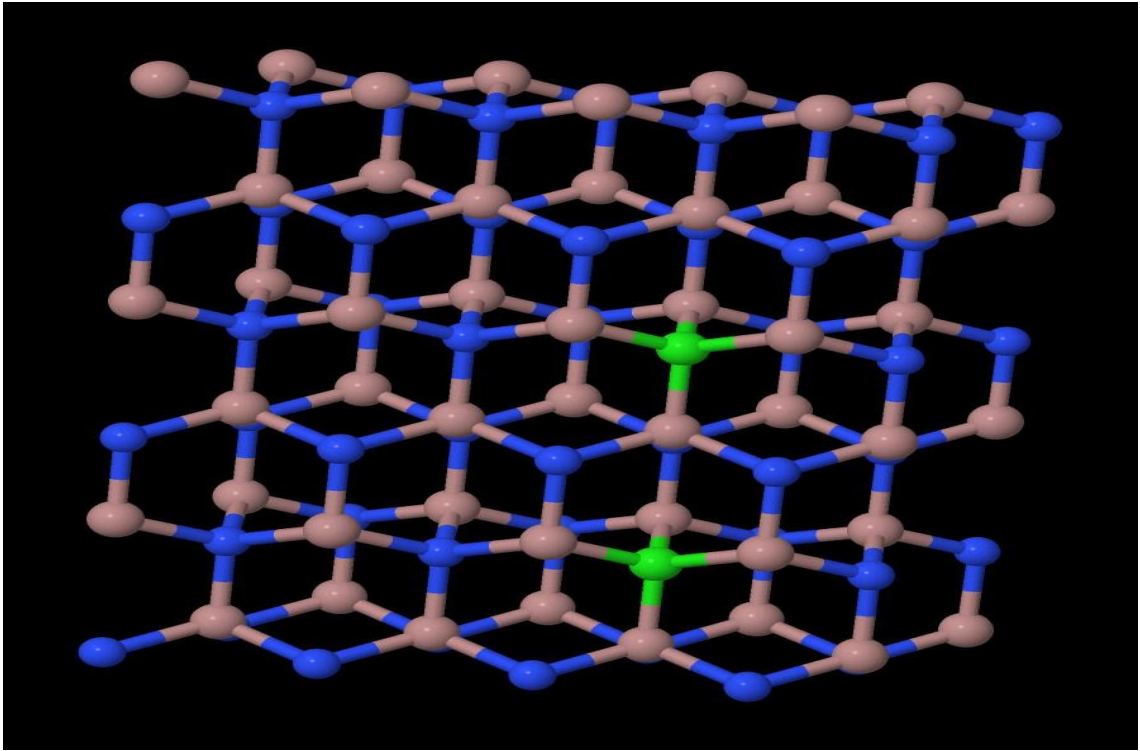


図 9. モデル D の構造

2.2 欠陥生成エネルギー

欠陥生成エネルギーを算出することによって熱力学的遷移レベル(欠陥準位)、混入された不純物がドナーなのか、アクセプターなのかを知ることができる。算出するにあたって以下の the formalism of Zhang-Northrup を適用することにした。[1],[3]

$$E_{form}(X^q) = E_{tot}(X^q) - E_{tot}(\text{GaN}) - \mu X + \mu N + q(E_V + E_F) \quad (1)$$

(1) 式は 1 個の窒素原子が 1 個の不純物に置換された状態を示している。 $E_{tot}(X^q)$ は荷電状態 q の不純物 X を含んだ場合の GaN の全エネルギーであり、 $E_{tot}(\text{GaN})$ は不純物を含まない結晶の全エネルギーである。 μN は N 原子の化学ポテンシャル、そして μX は不純物 X の化学ポテンシャルである。 E_V は不純物を含まない GaN 結晶の価電子帯頂上におけるエネルギー(VBM)である。 E_F はフェルミ準位を示すが価電子帯最上端を 0 とした相対値であることに注意してほしい。この式は 1 個置換させた場合なのでモデル C に対応している。モデル A を考える場合は不純物塩素を導入するだけなので N 原子の化学ポテンシャルを示す μN は無視する。モデル B の生成エネルギーを算出するときはモデル A の場合とは対照的に不純物の化学ポテンシャル μX は無視し、N 原子の化学ポテンシャル μN を考える。モデル D のように 2 個置換された場合は 2 つの化学ポテンシャルを 2 倍にして計算を行う。

欠陥生成エネルギーを算出することで、どの荷電状態 q がバンドギャップ内で安定に存在するかを考えることができる。具体的には価電子帯と伝導帯の間のバンドギャップを横軸として設定し、縦軸を生成エネルギーとした単純なグラフを作成する。荷電状態 q を傾きとして考え、一番下の直線を考えることで生成しやすい状態を判別できる。

2.3 化学ポテンシャルの設定とバンドギャップ

一般的に GaN のような化合物半導体は純金属と異なり、生成エネルギーが構成元素の化学ポテンシャルに依存する。

GaN の場合、化学ポテンシャルは先行研究より以下の関係式で表される。[4]

$$\mu_{\text{Ga}}(\text{GaN}) + \mu_{\text{N}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{GaN}}(\text{bulk}) = \mu_{\text{Ga}}(\text{bulk}) + \mu_{\text{N}}(\text{bulk}) + \Delta H_f(\text{GaN}) \quad (3)$$

$\Delta H_f(\text{GaN})$ は GaN の生成エンタルピーを示す。 $\mu_{\text{Ga}}(\text{bulk})$ は 48 個の Ga スーパーセルから算出し、 $\mu_{\text{Ga}}(\text{bulk}) = -1807.3946 \text{ eV/atom}$ を得た。また $\mu_{\text{N}}(\text{bulk})$ は 2 個の N 分子を考えることで算出し $\mu_{\text{N}}(\text{bulk}) = -269.768 \text{ eV/atom}$ を得ることができた。

$\mu_{\text{GaN}}(\text{bulk}) = -2079.032 \text{ eV/atom}$ と算出できたため生成エンタルピーは(3)式より

$\Delta H_f(\text{GaN}) = -1.8697 \text{ eV/atom}$ となった。

化学ポテンシャルは成長条件に依存し、GaN 中の N の化学ポテンシャルが N_2 ガスと等しい場合を N-rich と呼び、Ga の化学ポテンシャルが Ga 金属と等しい場合を Ga-rich と呼ぶ。

Ga-rich な条件では Ga の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Ga}}(\text{GaN})$ は最大値 $\mu_{\text{Ga}}^{\text{max}}(\text{GaN})$ となり N の化学ポテンシャルは最小値 $\mu_{\text{N}}^{\text{min}}(\text{GaN})$ となる。 $\mu_{\text{N}}^{\text{min}}(\text{GaN})$ はバルクの N の化学ポテンシャルに GaN の生成エンタルピーを足した値に等しい。

$$\mu_{\text{N}}^{\text{min}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{N}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{N}}(\text{bulk}) + \Delta H_f(\text{GaN}) \quad (4)$$

これより $\mu_{\text{N}}^{\text{min}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{N}}(\text{GaN}) = -271.6377 \text{ eV/atom}$ を得た。

したがって式(3)より Ga の化学ポテンシャルは $\mu_{\text{Ga}}^{\text{max}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{Ga}}(\text{GaN}) = -1807.3946 \text{ eV/atom}$ となった

対照的に N-rich な条件では Ga の化学ポテンシャルは最小値 $\mu_{\text{Ga}}^{\text{min}}(\text{GaN})$ をとり、これはバルクの Ga の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Ga}}(\text{bulk})$ に GaN の生成エンタルピーを足した値に等しい。

$$\mu_{\text{Ga}}^{\text{min}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{Ga}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{Ga}}(\text{bulk}) + \Delta H_f(\text{GaN}) \quad (5)$$

これより $\mu_{\text{Ga}}^{\text{min}}(\text{GaN}) = -1809.3946 \text{ eV/atom}$ を得ることができた。式(3)より

$\mu_{\text{N}}^{\text{max}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{N}}(\text{GaN}) = -269.768 \text{ eV/atom}$ となった。

以上の結果から Ga-rich な条件における N の化学ポテンシャルは

$\mu_{\text{N}}^{\text{min}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{N}}(\text{GaN}) = -271.6377 \text{ eV/atom}$ となり N-rich な条件における N の化学ポテンシャルは $\mu_{\text{N}}^{\text{max}}(\text{GaN}) = \mu_{\text{N}}(\text{GaN}) = -269.768 \text{ eV/atom}$ となり N-rich な条件のほうが Ga-rich な条件

よりも 1.8697eV/atom ほど高い値となった。したがって先ほどの生成エネルギーの観点から見てみると Ga-rich な状態の生成エネルギーは N-rich な状態の生成エネルギーよりも 1.8697eV/atom ほど小さいことが分かる。したがって不純物塩素が置換された場合 Ga-rich 条件のほうが生成されやすいことが分かる。したがって今回は Ga-rich な条件のみを考えることにし、前に記した the formalism Zhang-Northrup 中の μN の値は -271.6377eV/atom を利用することにする。

また本研究で得られた GaN のバンドギャップは 2.2eV となり、価電子帯最上値は -6.08eV となった。したがって $E_v = -6.08\text{eV}$ 、 $E_v = 2.2\text{eV}$ として計算を行い、この 2.2eV のバンドギャップにおける不純物塩素の振る舞いを考えている。

第 3 章

実験結果

3.1 不純物塩素が格子間導入したモデル A の結果 (Cl_i)

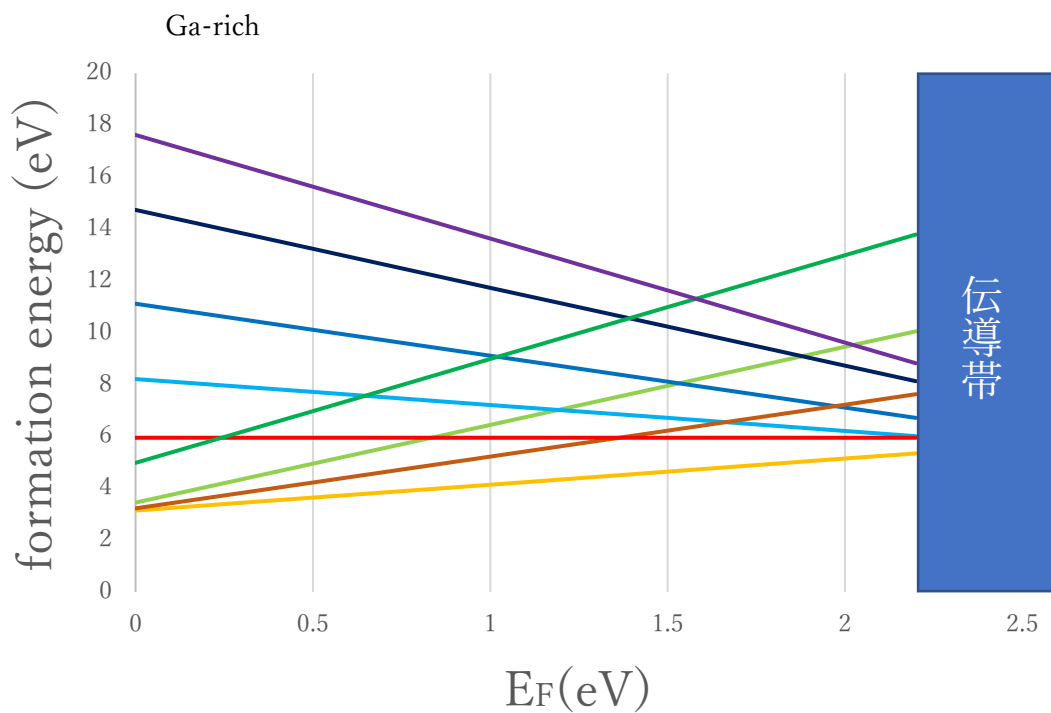


図 10. モデル A の実験結果

以上はモデル A の実験結果である。

グラフの傾きは荷電状態に対応している。エネルギーが低いものから安定かつ生成しやすいことから、荷電状態 $q = 1$ が安定な状態だと分かる。 $q = 1$ の状態、すなわち不純物塩素は電子を 1 個放出した状態としてバンドギャップ内で存在していることが分かるのでモデル A の場合、不純物塩素はシングルドナーとして振る舞うことが考えられる。

3.2 窒素空孔が発生したモデル B の結果 (V_n)

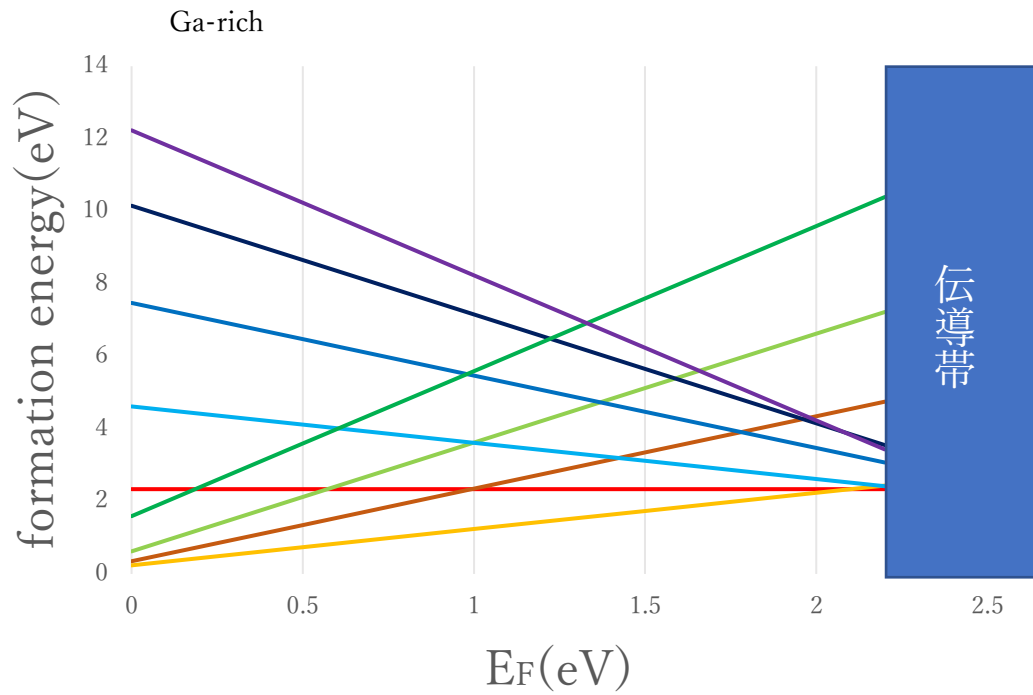


図 11. モデル B の実験結果

以上はモデル B の結果である

エネルギーが一番低いところに注目するとフェルミレベルが 2.1eV 付近で荷電状態 $q=1$ から荷電状態 $q=0$ へ安定な状態が変わることが分かる。次のページで掘り下げて考えることにする。

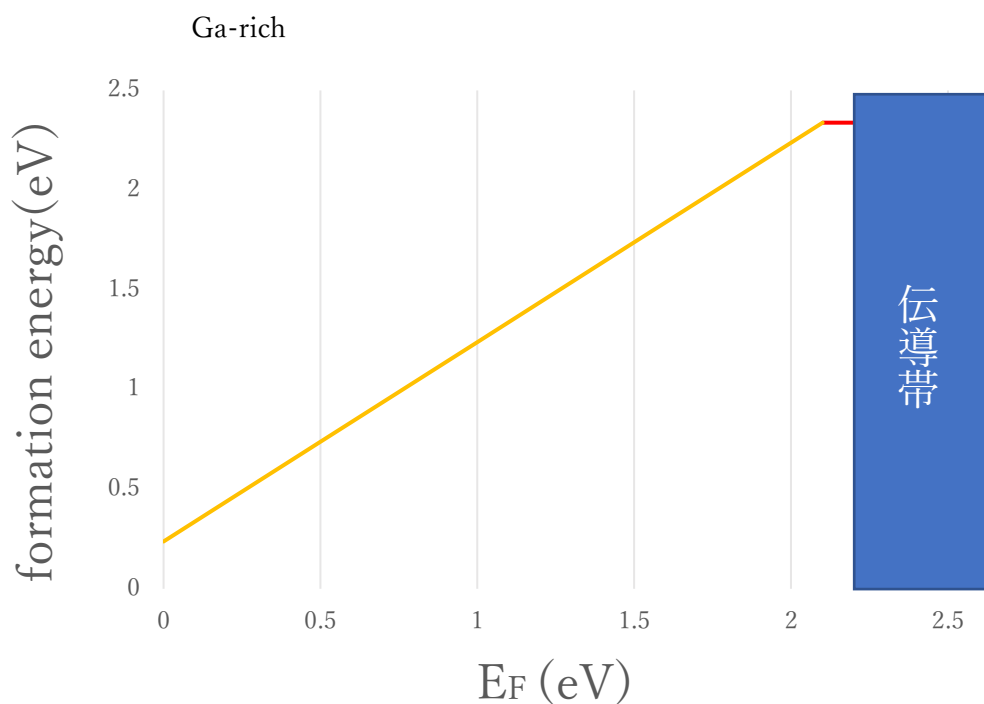


図 12. モデル B の結果(生成エネルギーが低い部分)

このようにモデル B の結果を分かりやすく図に示した。

このようにモデル B のバンドギャップ内では荷電状態 $q=1$ から荷電状態 $q=0$ へ安定な構造が変わることが分かる。この交点は熱力学的遷移レベルすなわち欠陥準位を示し、不純物塩素がドナーとして電子を伝導帯へ放出する前に電子が束縛されているエネルギー値を示している。電子は熱エネルギーを加えることによって束縛から解放される。したがって伝導帯最小値(CBM)と近いほど電子が励起しやすく浅い準位であると判断することができる。今回の結果を見ると交点の位置は CBM から 0.098959eV と近いところに位置している。

しかしながら室温(28°C)での熱励起は 0.025eV のエネルギーを必要とするとされている。今回はそのおよそ 4 倍である 112°C を熱励起のために必要とする。したがって実用的なものであるとは言い難いため、キャリアの生成には関与しないと考える。したがってこの欠陥準位は深い準位であると判断する。

3.3 不純物塩素が置換型導入したモデル C の結果 (Cl_n)

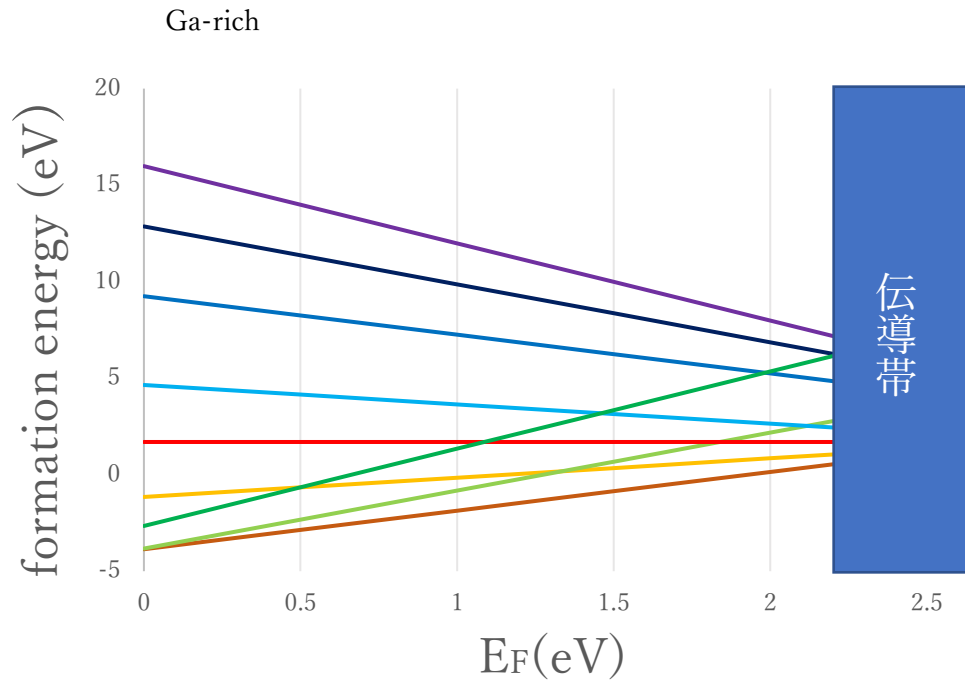


図 13. モデル C の実験結果

以上がモデル C の実験結果である。

グラフから分かるように両者とも、荷電状態 $q=2$ の状態が一番安定で生成しやすいことが分かる。すなわち不純物塩素が格子間導入ではなく窒素原子と置換された場合、不純物塩素は結晶内でダブルドナーとして振る舞うことが考えられ、モデル A とは異なる結果を得た。

3.4 不純物塩素 2 個が置換型導入したモデル D の結果

(Cl₂n₂)

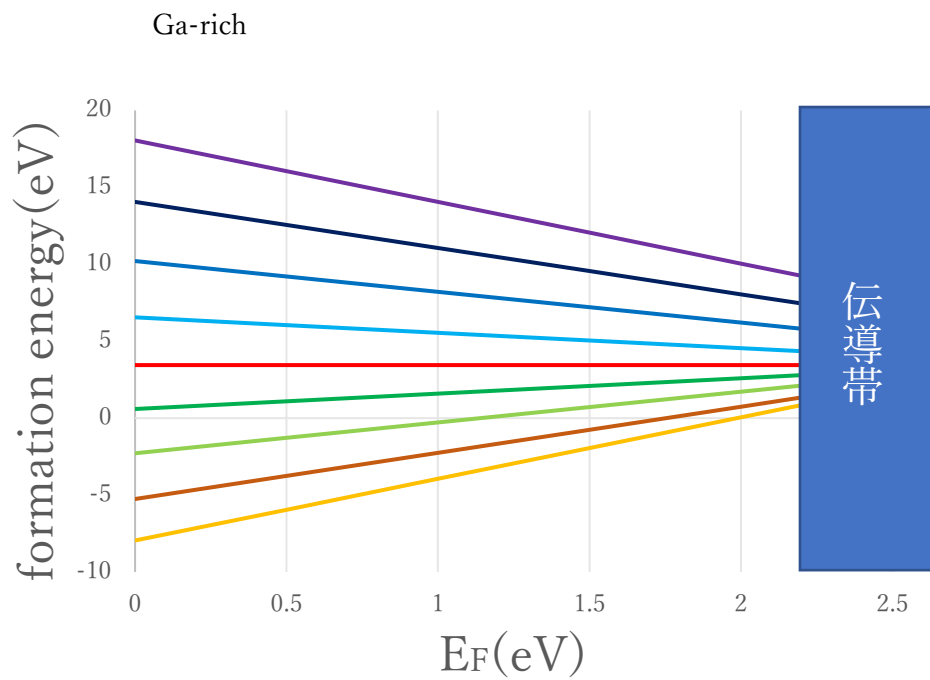


図 14. モデル D の実験結果

以上がモデル D の結果である。

グラフから一番エネルギーが低い状態は荷電状態 $q=4$ の状態であることが分かったため、2 個の窒素原子が 2 個の不純物塩素に置換された場合は計 4 個の電子を放出することで安定な状態をとるドナーとして振る舞うことが分かる。したがって 2 個置換された場合はモデル C の 2 倍の電子を放出することも分かる。

第4章 まとめと考察

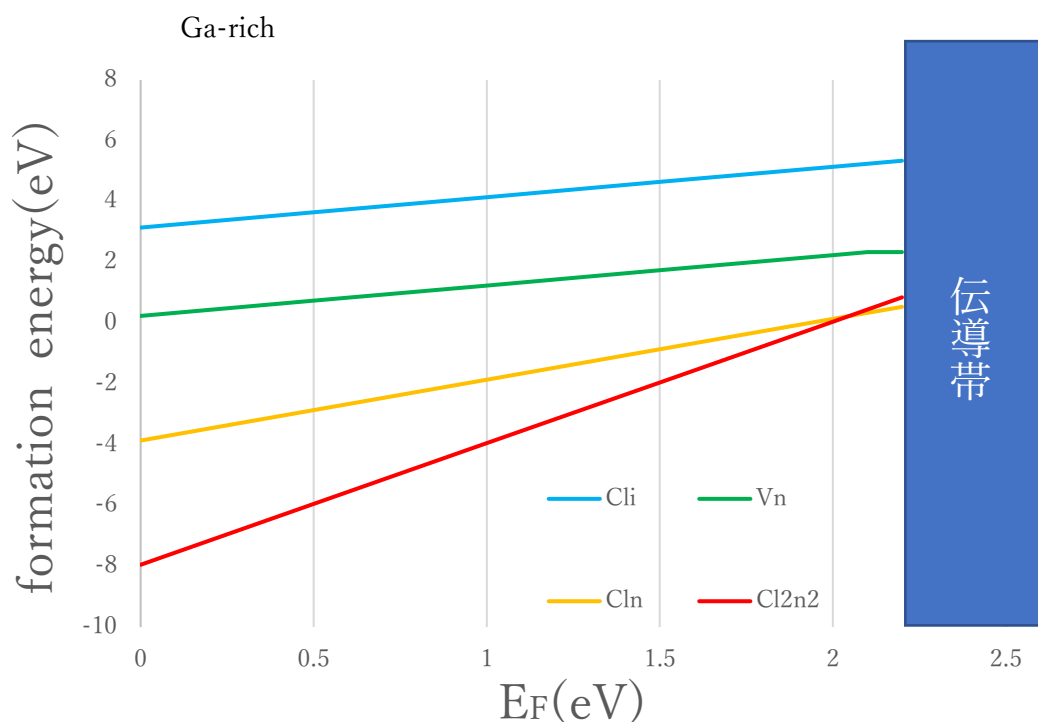


図 15. モデル A.B.C.D の実験結果のまとめ

以上のようにモデル A.B.C.D を分かりやすく 1 つのグラフにまとめた。生成エネルギーの観点から格子間不純物塩素よりも置換型不純物塩素のほうが安定に存在することが考えられる。グラフより V_n の生成エネルギーはどのバンドギャップ内においても Cl_n と $2Cl_{2n}$ の生成エネルギーよりも高い結果になったので、窒素空孔が生じた場合その空孔に不純物塩素が混入することが理論的に可能であることが示された。もし V_n の生成エネルギーが 2 つよりも低い結果となってしまうと、物理の世界ではエネルギーが低いほうが安定であるがために、窒素空孔が生成されたままの状態になってしまい、不純物塩素は混入できないことになってしまう。

前のページでも述べたが Cl_n は電子を 2 つ放出することで安定なダブルドナー、また $2Cl_{2n}$ は全体で電子を 4 つ放出することで安定な構造となるドナーとして振る舞うことが判明した。またグラフによると Cl_n と $2Cl_{2n}$ の生成エネルギーはちょうどフェルミレベルの値が約 2.10eV にて一致することが分かる。したがってフェルミレベルが約 2.10eV よりも低い場合 $2Cl_{2n}$ のほうがエネルギー的に安定なので、2 個の不純物塩素が混入されたトリプルドナーとして振る舞い、約 2.10eV よりも高い場合は Cl_n のほうが安定なので 1 個の不純物塩素に置換されたダブルドナーとして振る舞うも判明した。

また P 型 GaN であると想定した場合、フェルミレベルが価電子帯の近傍にあるためそこに注目すると、生成エネルギーの値が約-8.0eV とかなり低い値であることが分かる。欠陥に負の値が存在するとそれだけキャリアの濃度が高いことになる。P 型 GaN は P 型なのでキャリアがアクセプターの半導体である。しかしながらドナーの濃度が非常に高い結果となったので不純物塩素の混入は P 型半導体のキャリア密度減少の要因となることが理論計算からも示されたことになる。したがって不純物塩素は P 型 GaN において悪影響を及ぼすことが分かったので、今後は不純物塩素の混入が防がれることを期待したい。

- GaN 中の不純物塩素は格子間導入よりも置換型導入のほうが安定に存在する。なおかつフェルミレベルが広い範囲で 2 個置換された状態として存在する。
- 放出される電子は異なるが、不純物塩素はドナーとして振る舞う。
- P 型半導体を想定した場合、不純物塩素はキャリア密度の減少の要因となる。
- 今後は 3 個置換された場合、格子間導入かつ置換された両方の状態が組み込まれた結晶の電子構造計算、他の不純物についても検討していきたい。

第 6 章 謝辞

本研究をするにあたり指導教員の Ruggero Micheletto 先生には一から指導していただきました。大変感謝しています。また本研究はスイスにある ABB Corporate Research Center に勤めていらっしゃる Giovanni Alfieri 先生による指導の下、行われました。Alfieri 先生には第一原理計算の基本、論文などを紹介していただき、一から丁寧に教えていただきました。大変感謝しています。また日ごろのゼミ活動においても、研究室の先輩、同期の方々にアドバイスをいただきました。本当にありがとうございました。

第 7 章 参考文献

- [1] 堤 俊章 2015 年度 ミケレット研究室 修士論文
- [2] 常田 貴夫(2012) 密度汎関数法の基礎 講談社
- [3] John L.Lyons, Anderson Janotti, PHYSICAL REVIEW B 89,035204 (2014)
- [4] Daniel Fernandez Hevia and Catherine Stampfl,PHYSICAL REVIEW B 88, 085202 (2013)