

# GaN 中の点欠陥および複合欠陥が 光学特性に与える影響の解明

指導教員 小竹 茂夫 教授  
河村 貴宏 助教

令和3年度

三重大学大学院 工学研究科  
博士前期課程 機械工学専攻  
先進物質・先進材料領域  
量子応用工学研究室

大畑 智嗣



# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>緒言</b> .....	<b>1</b>
1.1	研究背景 .....	1
1.2	GaN 結晶成長技術.....	2
1.2.1	HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法 [3] .....	2
1.2.2	アモノサーマル法 [5].....	2
1.2.3	Na フラックス法 [6].....	3
1.2.4	OVPE (Oxide Vapor Phase Epitaxy) 法 [7].....	3
1.3	結晶成長中の不純物混入による結晶の着色.....	4
1.4	本研究の目的.....	4
<b>第 2 章</b>	<b>理論</b> .....	<b>6</b>
2.1	ブロッホの定理 [20] [21].....	6
2.2	波数ベクトルの連続性 [21].....	6
2.3	エネルギーの不連続性とブリルアンゾーン [21].....	7
2.4	バンド計算の系譜 [22].....	12
2.5	第一原理計算 [22].....	13
2.6	密度汎関数法 [23].....	13
2.6.1	Hohenberg-Kohn の定理.....	14
2.6.2	Kohn-Sham 方程式.....	14
2.7	局所密度近似.....	15
2.8	擬ポテンシャル.....	16
2.9	Pseudopotential self-interaction correction(pSIC)法による補正.....	17
2.10	平面波基底とカットオフエネルギー [31].....	17
2.11	サンプル $k$ 点.....	18
<b>第 3 章</b>	<b>計算モデルおよび計算方法</b> .....	<b>20</b>
3.1	計算方法 .....	20
3.2	計算モデル .....	21
3.3	計算手順 .....	23
3.4	評価方法 .....	23
3.5	電荷密度分布.....	24
<b>第 4 章</b>	<b>計算結果および考察</b> .....	<b>26</b>
4.1	代表的な欠陥.....	26

4.1.1	空孔欠陥 ( $V_{Ga}$ , $V_N$ )	27
4.1.2	アンチサイト欠陥 ( $Ga_N$ , $N_{Ga}$ )	30
4.1.3	自己格子間欠陥 ( $Ga_{int}$ , $N_{int}$ )	32
4.1.4	O 原子関連欠陥 ( $O_N$ , $O_{Ga}$ , $O_{int}$ , $O_{Ga-O_N}$ , $O_N-O_{int}$ )	34
4.1.5	$V_{Ga-O_N}$ 関連欠陥 ( $V_{Ga-O_N}$ , $V_{Ga-2O_N}$ , $V_{Ga-3O_N}$ )	40
4.1.6	C 原子欠陥 ( $C_N$ )	44
4.1.7	H 原子格子間欠陥 ( $H_{int}$ )	45
4.2	悪影響を低減する添加物	47
4.2.1	$V_{Ga-nH}$ 構造 ( $V_{Ga-nH}$ , $V_{Ga-O_N-nH}$ , $V_{Ga-O_N-H}$ )	48
4.2.2	$V_{Ga}$ への Mg 原子添加 ( $Mg_{Ga}$ , $Mg_{Ga-O_N}$ , $Mg_{Ga-H_{int}}$ )	51
4.2.3	$V_{Ga}$ への Zn 原子添加 ( $Zn_{Ga}$ , $Zn_{Ga-O_N}$ , $Zn_{Ga-H_{int}}$ )	54
4.2.4	$V_{Ga}$ への Ni 原子添加 ( $Ni_{Ga}$ , $Ni_{Ga-O_N}$ , $Ni_{Ga-H_{int}}$ )	57
4.2.5	$V_{Ga}$ への C 原子添加 ( $C_{Ga}$ , $C_{Ga-O_N}$ , $C_{Ga-O_{int}}$ )	60
4.2.6	$V_{Ga}$ への Si 原子添加 ( $Si_{Ga}$ , $Si_{Ga-O_N}$ , $Si_{Ga-O_{int}}$ )	63
4.2.7	$V_{Ga}$ への Ge 原子添加 ( $Ge_{Ga}$ , $Ge_{Ga-O_N}$ , $Ge_{Ga-O_{int}}$ )	66
4.2.8	$V_{Ga}$ への Sn 原子添加 ( $Sn_{Ga}$ , $Sn_{Ga-O_N}$ , $Sn_{Ga-O_{int}}$ )	69
<b>第 5 章 結論</b>		<b>73</b>
引用文献		74
謝辞		78
<b>Appendix</b>		<b>79</b>
A.1	Quantum ESPRESSO の注意事項	79
A.2	DOS 描画時の注意事項	80
A.3	VESTA の使用方法	80
A.4	欠陥形成エネルギーの計算	81





# 第1章 緒言

## 1.1 研究背景

窒化ガリウム (GaN) は化合物半導体の一種であり, Table 1.1 に示すように Si と比べて優れた物性を持っているため, 発光デバイスや高周波デバイス, パワーデバイスへの応用が期待されている. GaN を発光デバイスとして用いる際のメリットとしてバンドギャップの大きさが挙げられる. GaN のバンドギャップは 3.4eV であり, そこからの発光は紫外光となる. GaN の結晶格子の一部を In と置換した InGaN はその組成比に応じてバンドギャップが 3.4 eV から 0.8 eV まで変化する. この特徴を利用すると非常に広いエネルギー範囲で発光波長が制御可能となるため, 多種多様な波長を持つ発光ダイオードやレーザーダイオードに用いられている. また, GaN は飽和電子速度が Si の 2 倍の  $2.7 \times 10^7$  cm/s であり, 動作周波数も 500 GHz を超える値が実証されている [1]. この特性を活かし, 5G 通信向けの高周波通信デバイスとして期待されている. 半導体のドーピング濃度が低いと空乏層が広がりオフ状態を維持できる最大電圧 (臨界電界強度以下) が高くなるが, ドーピング濃度を下げすぎるとオン状態での通電抵抗 (オン抵抗) が大きくなる. そのため, 耐圧性能とオン抵抗はトレードオフの関係にあり, これが半導体の限界性能を決める. パワーデバイスの性能は Baliga 性能指数で表され, 誘電率, 電子移動度および臨界電界強度の Si に対する比で算出できる. GaN の Baliga 指数は 957 と非常に高く, 高いポテンシャルを持っている.

Table 1.1 各種半導体の物性値 [2]

	Si	GaAs	4H-SiC	GaN
<b>Band gap [eV]</b>	1.1	1.4	3.3	3.4
<b>Relative permittivity: <math>\epsilon</math></b>	11.8	12.8	10.0	9.5
<b>Critical field strength: <math>E_C</math> [MV/cm]</b>	0.3	0.4	3.0	3.3
<b>Saturated electron velocity: <math>V_{Sat}</math> [<math>10^7</math>cm/s]</b>	1.0	2.0	2.0	2.5
<b>Electron mobility: <math>\mu_e</math> [<math>\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})</math>]</b>	1500	8500	1000	1200
<b>Hole mobility: <math>\mu_h</math> [<math>\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})</math>]</b>	600	400	115	-10
<b>Thermal conductivity: <math>\lambda</math> [W/(cm · K)]</b>	1.5	0.5	4.9	2.1
<b>Baliga FOM: <math>\epsilon\mu_e E_C^3</math> (Si ratio)</b>	1	15	565	957

GaN のデバイス開発は異種基板 (サファイア, GaAs, SiC, Si など) 上での GaN 気相成長 (ヘテロエピタキシャル成長) 技術の成功によって大幅に進んだ. しかし, GaN と異種基板の界面において格子定数差や熱膨張係数差に由来する欠陥が発生し, 結晶品質が著しく劣化する. 特に, 高耐圧用途のパワーデバイスにおいて, 結晶品質がキャリア輸送に悪影響を与えるだけでなく, 欠陥を介したオフ動作時におけるリーク電流の発生も問題視されている. このため, GaN 基板上への GaN 気相成長 (ホモエピタキシャル成長) 技術の開発

が求められているが、GaN 基板は異種基板より高コストのため積極的な利用は進んでいない。

## 1.2 GaN 結晶成長技術

GaN 基板のコスト低減には、高品質なバルク GaN 結晶が必要である。GaN は常圧では融点を持たずに分解するため、大気圧下で融液成長させることはできない。GaN の代表的な結晶成長手法として HVPE 法、アモノサーマル法、Na フラックス法および OVPE 法が挙げられる。本節では上記の 4 つを簡単に解説する。

### 1.2.1 HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法 [3]

HVPE 法は H<sub>2</sub> をキャリアガスとして Ga と HCl を高温で反応させて GaCl(g) を発生させ、これと NH<sub>3</sub> を石英製の反応器内にある基板上で反応させて GaN を成長させる方法である。原料部と反応部の化学反応式をそれぞれ式 (1.1) および式 (1.2) に示す。また、反応炉の概略図を Fig. 1.1 に示す。

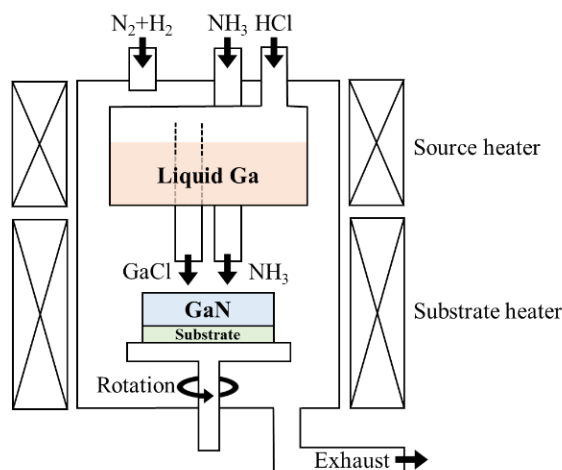
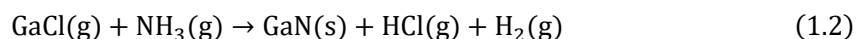
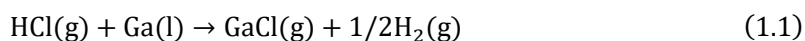


Fig. 1.1 HVPE 法で用いられる反応炉の模式図

長所として、反応速度が速く、常圧で成長できる点が挙げられる。しかし、短所として高温 (1000°C) が必要である点、ガスの利用効率が低い点、固体副生成物である NH<sub>4</sub>Cl が排気系に堆積するため長時間生成が難しい [4] 点が挙げられる。また、長時間生成が難しいことから結晶の長尺化が難しく、基板は一枚ずつ作製されているため、製造コストが高い。

### 1.2.2 アモノサーマル法 [5]

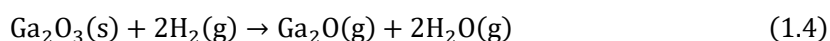
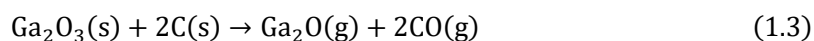
高温・高圧下にて超臨界状態とした NH<sub>3</sub> 溶媒中に、Ga 金属を融解し、NH<sub>4</sub>Cl 等を硬化剤にして GaN 結晶を成長させる方法である。長所として、原料利用効率が高く製造コストが低い点、成長速度が遅いので欠陥密度は低い点が挙げられる。短所として、超臨界状態を達成するため高温高圧状態（600℃、200MPa）の維持が必要である点、臨界状態の NH<sub>3</sub> は浸食性が高い点、2inch 以上の高品質な結晶が得られていない点が挙げられる。

### 1.2.3 Na フラックス法 [6]

高温の Ga-Na 融液へ N<sub>2</sub> を溶かし込むことで過飽和状態を生じさせて GaN を成長させる方法である。長所として、低欠陥の結晶がアモノサーマル法の 4 倍の成長速度で得られる点が挙げられる。短所として、アモノサーマルより低圧だが高温高圧（900℃、3MPa）が必要である点、融液 Na を用いるため発火の危険性がある点が挙げられる。

### 1.2.4 OVPE (Oxide Vapor Phase Epitaxy) 法 [7]

OVPE 法は Ga<sub>2</sub>O と NH<sub>3</sub> を高温で反応させ GaN 結晶を成長させる方法である。Fig. 1.2 に OVPE 法の反応炉の概略図を示す。Ga<sub>2</sub>O ガスの発生法は式 (1.3) で示した炭素鉄還元法が用いられていた [8]。しかし、現在では結晶中の酸素濃度を低減するため式 (1.4) で示した還元剤として H<sub>2</sub> を用いる方法が用いられている [9]。



生成した Ga<sub>2</sub>O と NH<sub>3</sub> の反応式を式 (1.5) に示す。

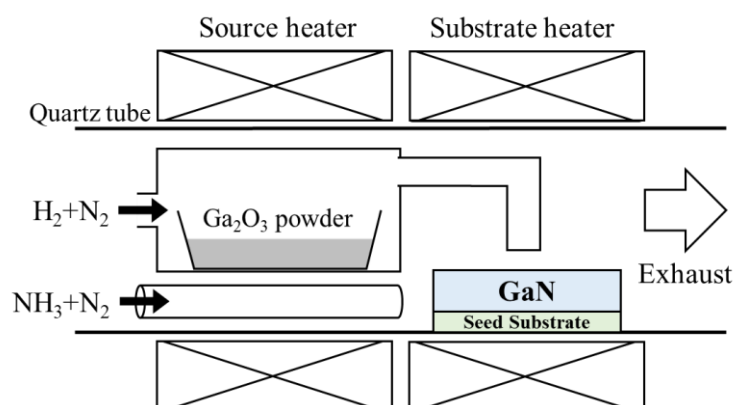
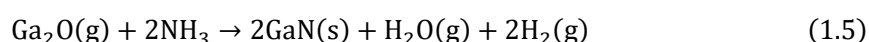


Fig. 1.2 還元剤として H<sub>2</sub> を用いる OVPE 法の反応炉の模式図

この方法は副生成物が水蒸気や  $H_2$  しか生成せず、 $NH_4Cl$  のような固形物を生成しないため長時間の結晶成長が可能である。しかし、結晶中に多量の酸素不純物は  $10^{20} \text{ atoms/cm}^3$  程度と非常に高いことが欠点として挙げられる。

### 1.3 結晶成長中の不純物混入による結晶の着色

本来、GaN は無色透明であるが、結晶成長時に不純物などの結晶欠陥が混入することで結晶は黒色や黄色に着色する。本節では各種成長法で作製した GaN 結晶における着色と不純物の関係を論じた先行研究を紹介する。HVPE 法で作製した GaN 結晶の品質は高いことが知られている。Fig. 1.3 (a)に示すように M. Bockowski らが作製した HVPE-GaN 結晶の吸収係数は  $1 \text{ cm}^{-1}$  以下と高品質であった [10]。しかし、HVPE 法は  $NH_4Cl$  の固体副生成物が排気ラインやフィルターに堆積し、長時間成長を阻害することから OVPE 法が有望視されている [11]。しかしながら Fig. 1.3 (b)に示すように J. Takino らが作製した OVPE-GaN 結晶は黒く着色しており、結晶中の酸素濃度は  $4.3 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$  と高かった [12]。酸素濃度が高くなった原因は、成長過程で  $\{10\text{-}11\}$  ファセットが露出したためと考えられている [13]。そして、黒色化の原因には Ga 空孔欠陥や O 欠陥およびそれらの複合欠陥であると考えられている [14]。M. A. Alreesh らは Na-Flux 法では、結晶の黒化は酸素だけでなく、炭素、ナトリウム、モリブデンの濃度にも強く関係すると報告している [15]。また、Fig. 1.3 (c)に示すように R. Kucharski らはアモノサーマル法において、酸素やマグネシウムをドーピングすると結晶が黒くなることを報告している [16]。これらの先行研究から高濃度の酸素は GaN 結晶の着色に関係していると考えられる。

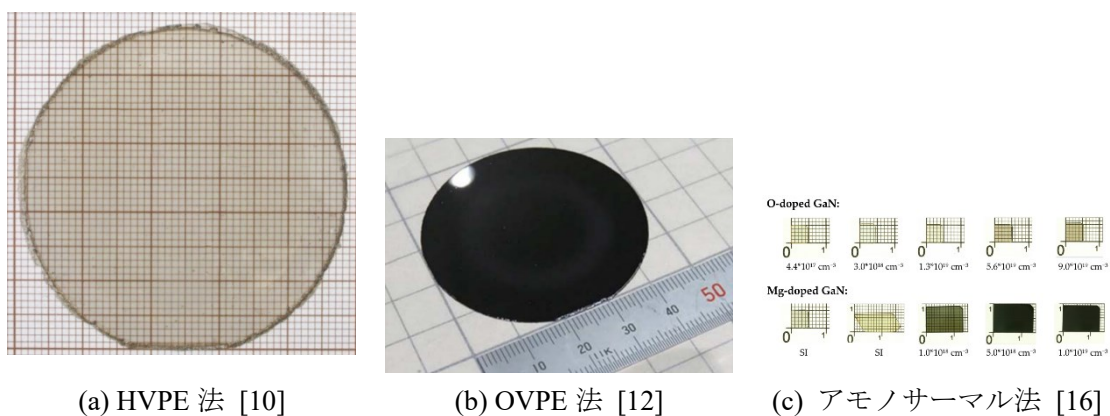


Fig. 1.3 各種結晶成長法で得られた GaN 結晶

### 1.4 本研究の目的

本研究では、欠陥による結晶の着色に注目し、点欠陥および複合欠陥が GaN の光学特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。GaN 結晶は Na フラックス法、アモノサーマル法、OVPE 法などで成長させると、空孔、転位、不純物など多くの欠陥が形成され

る。欠陥が結晶に与える影響としては、材料特性の劣化（光学 [17], 電気 [18], 熱 [19]), 結晶の着色 [12, 15, 16], 格子歪み [20], デバイスの信頼性の低下などが挙げられる。そこで欠陥が材料特性に及ぼす影響を解明することによって、欠陥制御技術の向上, 悪影響の抑制や所望の効果の発現を可能にする添加元素に関する知見が得られることが期待される, 本研究では欠陥を含む GaN の電子構造を解析することで, 物性に大きな影響を与える欠陥や不純物を特定し, さらにその影響を低減する添加元素を検討する。

## 第2章 理論

ここでは、固体内部の電子がつくるエネルギーバンドに関する理論と、本研究に用いたバンド構造解析手法である第一原理計算について説明する。

### 2.1 ブロッホの定理 [21, 22]

電子が金属結晶内をほとんど自由に動き回る自由電子モデルに対して、固体結晶内では原子が周期的に規則正しく配列している（並進対称性をもつ）ことを考慮することが不可欠である。

簡単のために1次元結晶の原子の周期性について考える。まず、1次元結晶内のポテンシャル $V(x)$ が原子と同じ周期性を持つと考えて、これをシュレディンガー方程式に代入し、この場合の波動関数 $\varphi$ と固有エネルギー $E$ を明らかにする。1次元のシュレディンガー方程式を(2.1)式に示す。ただし、 $m_0$ は自由電子の質量、 $k$ は波数である。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \varphi_k}{dx^2} + V(x) \varphi_k = E_k \varphi_k \quad (2.1)$$

いま、1次元結晶の格子定数を  $a$  とするとポテンシャル $V(x)$ の周期もまた  $a$  となり、(2.2)式の関係が成立する。

$$V(x) = V(x + a) \quad (2.2)$$

ポテンシャル $V(x)=0$ とすれば、指数関数を基底とした解である(2.3)(2.4)式が得られる。

$$\varphi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (2.3)$$

$$u_k(x) = u_k(x + a) \quad (2.4)$$

従って、 $0 \leq x \leq a$ の範囲での関数 $u_k(x+a)$ を求めることができれば(2.3)(2.4)式によってすべての $x$ に対して波動関数 $\varphi$ が求められる。これらの式をブロッホの定理という。ブロッホの定理は波動関数に対して周期的な境界条件を与えている。また、本節では1次元に限ったが、3次元の場合 $k$ はベクトルとなり、これを波数ベクトルという。

### 2.2 波数ベクトルの連続性 [22]

本節では波数ベクトル  $k$  が結晶の伝導電子においても実質的に連続とみなせることを証明する。結晶の単位胞の長さが格子定数  $a$  に対して  $L = Ma$  ( $M$  は大きな整数) とすると

$$\varphi_k(r) = \varphi_k(r + L) \quad (2.5)$$

を満足すべき  $k$  が存在することは明らかである。ブロッホの定理によって、

$$\varphi_k(r + L) = e^{ik(r+L)} u_k(r + L) \quad (2.6)$$

$$\varphi_k(r) = e^{ikr} u_k(r) \quad (2.7)$$

が成立する。また  $L = Ma$  であるから

$$u_k(r) = u_k(r + a) = u_k(r + 2a) = \dots = u_k(r + L) \quad (2.8)$$

(2.5) 式- (2.8) 式より

$$e^{ik(r+L)} = e^{ik(r+Ma)} = e^{ikr} \quad (2.9)$$

が得られる。すなわち

$$e^{ikMa} = 1 (= e^{2n\pi i}) \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.10)$$

となる。これから

$$k = \frac{2\pi}{Ma} n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.11)$$

となる。M は十分大きな整数であるので、 $k$  は実質的に連続とみなしてよい。さらに運動量は  $\hbar k$  であるため、固体結晶内においては伝導電子の運動量は連続とみなすことができる。

### 2.3 エネルギーの不連続性とブリルアンゾーン [22]

前節までは、ブロッホの定理により波動関数  $\varphi_k$  と波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の関係を述べたが、次にエネルギー  $E_k$  について考える。次のシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\varphi}{(dx)^2} + V(x)\varphi = E\varphi \quad (2.12)$$

において、ポテンシャル  $V(x)$  が存在するために厳密な解を求めることができないため、何らかの近似が必要となる。ポテンシャル  $V(x)$  は周期  $a$  を持つ関数であるから、フーリエ級数展



開を行うと,

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{\frac{i2\pi nx}{a}} \quad (2.13)$$

となる. もし $V(x)$ が無視できるほど小さければ, 波動関数は近似的に自由電子の波動関数

$$\varphi_q(r) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iqx} \quad (2.14)$$

となる. ここで添え字 $k$ の代わりに $q$ を用いたのは,  $k$ は後に使用した方が便利だからである. この波動関数 $\varphi_q$ を (2.10) 式に代入すると, エネルギーは近似的に,

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_0} + V \quad (2.15)$$

となる. しかし, 結晶内ではポテンシャルが存在するので, 正しい波動関数 $\varphi$ は自由電子の場合とは異なる. そこで,  $\varphi$ をフーリエ級数で展開すると,

$$\begin{aligned} \sqrt{L}\varphi &= a_0 + a_1 e^{ikx} + a_{-1} e^{-ikx} + a_2 e^{i2kx} + a_{-2} e^{-i2kx} + \dots \\ &= \sum_{q'=-\infty}^{\infty} a_{q'} e^{iq'kx} \quad (k = 2\pi/L) \end{aligned} \quad (2.16)$$

となる. この波動関数 (2.14) 式は, 以下に述べる理由のためこのままでは使えない. (2.14) 式とポテンシャル (2.11) 式をシュレディンガー方程式 (2.10) 式に代入して

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{q'=-\infty}^{\infty} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 a_{q'} e^{\frac{iq'2\pi x}{L}} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{\frac{i2\pi nx}{L}} \sum_{q'=-\infty}^{\infty} a_{q'} e^{\frac{iq'2\pi x}{L}} \\ = E \sum_{q'=-\infty}^{\infty} a_{q'} e^{\frac{iq'2\pi x}{L}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる. 両辺に  $e^{-iq'2\pi x/L}$  を掛けて,  $x$  について 0 から  $L$  まで積分し  $L$  で割ることで,

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi q}{L}\right)^2 a_q + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{q'=-\infty}^{\infty} V_n a_{q'} \left(\frac{1}{L}\right) \int_0^L e^{\frac{i2\pi(Mn-q+q')x}{L}} dx = E a_q \quad (2.18)$$

が得られる。左辺第 2 項の積分は  $q' = q - Mn$  のときだけ値を持ち、それ以外では 0 となるから (2.18) 式は

$$E_q a_q + \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n a_{q-Mn} = E a_q \quad (2.19)$$

となる。ただし、(2.19)式の右辺は自由電子のエネルギーである。

$$E_q = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{2\pi q}{L} \right)^2 \quad (2.20)$$

(2.16) 式の波動関数は、 $a_q = 0$  ( $q \neq s$ )かつ $a_s = 1$ であれば、エネルギーが $\hbar^2(2\pi s)^2/2m_0L^2$ となり自由電子の平面波を表す。この波動関数は、シュレディンガー方程式 (2.12) 式を満足しないが、(2.12) 式の解が自由電子に極めて近いように出発する場合には、(2.16) 式において $a_s = 1$ 、他の $a_q \approx 0$ とすればよい。この場合 (2.19) 式で重要なのは

$$E_s + \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n a_{s-Mn} = E \quad (2.21)$$

のみである。左辺第 2 項の  $n$  に対する和を、場所によって変動しない成分 ( $n = 0$ ) と場所によって変動する成分 ( $n \neq 0$ ) の二つの部分に分けて表すと、結晶中では、普通は $V_0 = 0$ と考えてよいので

$$E = E_s + \sum_{n \neq 0} V_n a_{s-Mn} \quad (2.22)$$

となる。この式で伝導電子のエネルギーが求まる。ここで、 $E_s$ は自由電子のエネルギーである。 $a_{s-Mn}$ は

$$a_{s-Mn} = \frac{V_n}{E_s - E_{s-Mn}} \quad (2.23)$$

で表わされる。これを (2.22) 式に代入して

$$E = E_s + \sum_{n \neq 0} \frac{V_n^2}{E_s - E_{s-Mn}} \quad (2.24)$$

となる。もし、 $E_s = E_{s-Mn}$  の場合には、(2.24) 式の分母が 0 になるからエネルギー  $E$  は無限大になってしまう。したがって、この場合には周期ポテンシャルがどんなに小さくても、それが 0 でない限り摂動計算は無意味になる。ここで、上の条件がどんな時に満足されるかを考える。

改めて、 $k = 2\pi s/L, N = 2\pi n/a$  ( $2\pi Mn/L$ ) とおくと、

$$E_s = E_k = \hbar^2 k^2 / 2m_0$$

$$E_{s-Mn} = E_{k-N} = \hbar^2 (k - N)^2 / 2m_0$$

だから、 $E_s = E_{s-Mn}$  は  $k^2 = (k - N)^2$  と同等である。

ゆえに  $k = N/2$  なら、 $E_s = E_{s-Mn}$  ( $E_k = E_{k-N}$ )

である。この関係を Fig. 2.1 に示した。2つの放物線の交点の  $k$  軸の座標が  $N/2$  であるから、

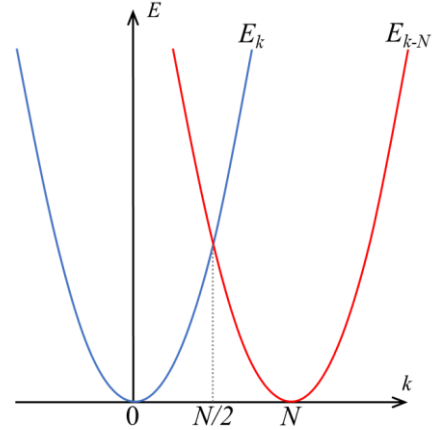


Fig. 2.1 結晶内の電子波の波数とエネルギーの関係

$$k = \frac{\pi n}{a} \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.25)$$

のとき  $E_k = E_{k-N}$  となり、(2.13) 式以下の計算は適用できない。このとき、エネルギーは縮退しており、このエネルギーを正確に求めるには縮退した場合の摂動計算を行わなければならない。そこで、波動関数として、

$$\sqrt{L}\varphi(x) = a_k e^{ikx} + a_{k-N} e^{i(k-N)x} \quad (2.26)$$

を基底として考える。(2.26) 式は (2.16) 式において  $a_k$  と  $a_{k-N}$  だけが他の  $a_q$  に比べて大きいと仮定したことになる。(2.26) 式の波動関数を (2.12) 式のシュレディンガー方程式に代入して、縮退のない場合と同様に計算すると、以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} E_k a_k + V_{-N} a_{k-N} &= E a_k \\ E_{k-N} a_{k-N} + V_N a_k &= E a_{k-N} \end{aligned}$$

この式を整理すると以下の式となる。

$$\begin{aligned} (E_k - E) a_k + V_{-N} a_{k-N} &= 0 \\ V_N a_k + (E_{k-N} - E) a_{k-N} &= 0 \end{aligned}$$

この時  $a_k$  と  $a_{k-N}$  が同時に 0 の場合の解は物理的に無意味であるため、有意義な解を持つためには係数の作る行列式が 0 となる必要がある。この行列式を解いて計算すると

$$E = \frac{E_k + E_{k-N} \pm \sqrt{(E_k - E_{k-N})^2 + 4|V_N|^2}}{2} \quad (2.27)$$

となる。  $k = \pi/a$  においては、  $E_k = E_{k-N}$  であるから、

$$E = E_k \pm |V_N|$$

である。  $k$  の値が  $\pi/a$  から離れた場合には、逆に  $(E_k - E_{k-N})^2 \gg 4|V_N|^2$  として展開すると、

$$E \approx \frac{1}{2} \left[ E_k + E_{k-N} \pm \left\{ |E_k - E_{k-N}| + \frac{2|V_N|^2}{|E_k - E_{k-N}|} \right\} \right] \quad (2.28)$$

と近似できる。ポテンシャル  $V_N$  が 0 であれば、  $E$  は自由電子のエネルギー  $E_k$  であり、  $k = 0$  の近傍 ( $-N/2 \leq k \leq N/2$ ) では  $E_{k-N} > E_k$  であるから、  $k = 0$  で (2.28) 式が  $E_k$  に等しくなるためには、  $\pm$  の符号のうち  $-$  の符号を選択する必要がある。同様に、  $k > N/2$  では  $+$  の符号を選択すればよい。このように考えると、(2.27) 式から

$$k \rightarrow \frac{N}{2} - \delta \text{ の時 } E \rightarrow E_{N/2} - |V_N| \quad (2.29)$$

$$k \rightarrow \frac{N}{2} + \delta \text{ の時 } E \rightarrow E_{N/2} + |V_N| \quad (2.30)$$

が得られる。この結果を Fig. 2.2 に示した。この図から明らかなように  $k = \pm n\pi/a$  においてエネルギー固有値は不連続な値をとる。この点におけるエネルギーの不連続をエネルギーギャップ (バンドギャップ) といい、その大きさ  $\Delta E$  は、(2.29)、(2.30) 式から

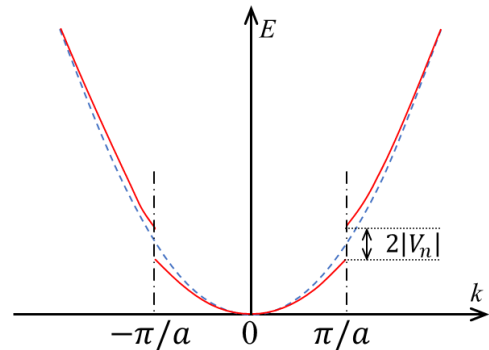


Fig. 2.2 自由電子に近い電子近似によるエネルギーと波数の関係

$$\Delta E = 2|V_N| \quad (2.31)$$

と表される. このようにして, エネルギーギャップは固体内のポテンシャルに周期性があれば一般的に存在することが示された. ここで,  $-\pi/a < |k| < \pi/a$ の範囲を第 1 ブリルアンゾーン (Brillouin Zone),  $-n\pi/a < k < -(n-1)\pi/a$ と  $(n-1)\pi/a < k < n\pi/a$ の範囲を第  $n$  ブリルアンゾーンという. ブリルアンゾーンは結晶の逆格子ベクトルのなす逆格子空間の単位胞でもある. ブリルアンゾーンの境界 (Brillouin Zone Boundary) において二つの電子についての進行波  $e^{ikx}$ ,  $e^{i(k-N)x}$  の縮退が解けて, エネルギー準位が  $2|V_N|$  だけ分裂したといえる. また,  $k^2 = (k-N)^2$  が成り立つことは, 物理的には電子を波として扱った場合にブラッグの反射条件  $2d \sin\theta = n\lambda$  ( $d$  は格子定数) が成り立つことに相当し, 電子波が周期ポテンシャルによって全反射を受けることを意味している.

このように, エネルギーバンドはブリルアンゾーンの境界にて不連続となり, 放物線から少しずれた  $E-k$  関係を示す. これの表記の方法として, そのまま  $E-k$  関係を表記する拡張ゾーン形式, ブロッチ関数の性質を用いて適当な  $N$  だけずらして第 1 ブリルアンゾーン内に表記する還元ブリルアンゾーン形式, 還元ブリルアンゾーン形式を波数空間内で繰り返す周期的ゾーン形式がある. 3 次元の場合はブリルアンゾーンの代表的な対称性の良い点 ( $\Gamma$  点 (逆格子空間の原点), A 点, H 点, L 点) などを横軸にとり, その間のエネルギー状態を表記する. 例として, 六方格子の代表的な  $k$  点と第一原理計算により求めた GaN のエネルギーバンド図を Fig. 2.3 に示す.

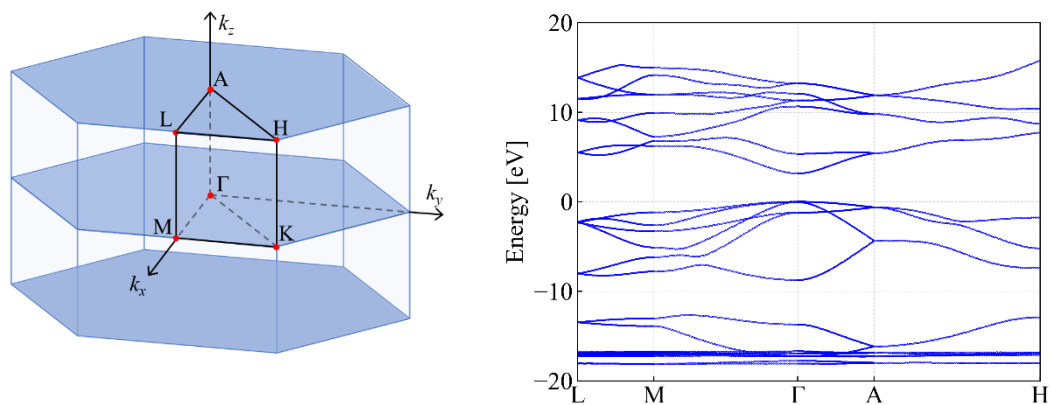


Fig. 2.3 六方晶構造の  $k$  点 (左) と GaN のエネルギーバンド図 (右)

## 2.4 バンド計算の系譜 [23]

バンド計算に用いられる計算手法をいくつか紹介する. まずひとつ目は, 結晶全体をマフィンティン球と呼ばれる各原子を中心とした球とそれ以外の領域に分割し, マフィンティン球内ではポテンシャルは球対称, それ以外では一定 (マフィンティン模型) とする APW (Augmented Plane Wave) 法がある. 線形化した LAPW 法やフルポテンシャル (FLAPW) 法への拡張も容易であり, 最も広く用いられている.

別の計算方法として, グリーン関数を求めることにより電子状態を計算する KKR

(Korringa-Kohn-Rostoker) 法がある。APW 法と同様にマンフティン模型を基に計算を行うが、いったんグリーン関数が計算されると、あらゆる基底状態の物理量はグリーン関数により表現されるため定式化が単純で電子状態計算の最も美しい形を与えている。その一方、用いる値が複素数であることなどから安定に動く計算コードは少ない。しかし、原理的には種々の方法の中でも最も精度の高い方法であるため、今後の発展が期待されている。

最後に、変分のための基底関数として原子の芯状態 (core states) と直交化させた平面波 (OPW) を用いる OPW (Orthogonalized Plane Wave) 法の紹介をする。単純な平面波では非常に絶対値の大きな波数ベクトル  $\mathbf{g}$  を用いてしか表せない原子内の激しい振動が直交化によって取り入れられているために、比較的少数の平面波で波動関数を表現することができる。現在では、OPW 法から派生して、そのエッセンスをうまく取り入れた擬ポテンシャル (pseudo potential) 法が OPW 法の代わりにもっぱら使われている。擬ポテンシャル法の元々の定式化は、直交化によって生じる項をポテンシャルの中に繰り込むことによって本来のポテンシャルの特異性のない浅いポテンシャルに置き換えるものである。しかし、現在広く用いられているノルム保存型擬ポテンシャル法ないしその変形は、化学結合が生じる原子核から離れた領域では波動関数が正しく再現されるような特異性を消した人工ポテンシャルを導入して、平面波展開の形で波動関数を定めるものである。

これらのいずれかにより決定した波動関数を用いて物質内部の電子状態を求める第一原理計算について次節以降に述べる。

## 2.5 第一原理計算 [23]

物質中の電子の量子力学的な記述は、電子のハミルトニアンを用いて行われる。このようなハミルトニアンとして、考えている現象やある特定のエネルギー領域だけのことを議論するためのパラメータを含む模型 (有効理論) を表すハミルトニアンを扱うことが多い。しかし、未知の物質を予測するために未知なパラメータを用いることはできないため、より現実的な物質とその定量的な物性を調整可能なパラメータを用いずに記述する必要がある。このような立場から電子の状態を計算する手法を第一原理計算という。第一原理計算により、計算モデルの全エネルギー、電子のエネルギーバンド構造、原子に働く力などが計算できる。これにより最安定構造、表面エネルギーや界面エネルギー、表面における不純物の吸着サイトや安定性、フォノン分散、バンドギャップ、状態密度など様々な値を計算することができる。

## 2.6 密度汎関数法 [24]

密度汎関数法は、厳密に解くことができない多電子系のシュレディンガー方程式に対して一電子近似 (局所密度近似) を用いて解く方法の一つである。その基礎には 1964 年にホーエンバーグとコーンによって提唱された Hohenberg-Kohn の定理があり [25, 26], 1965 年にコーンとシャムによって実用的な形に定式化された [27, 28].

### 2.6.1 Hohenberg-Kohn の定理

Hohenberg-Kohn の定理の内容は、「多電子系の基底状態が縮退していないとき、外場 $V(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ は電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ に対して一意的に決まる」ことと、「系の基底状態の全エネルギー $E$ は正しい電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ に対して最小になる」ことの 2 点である。この 2 点から、系の基底状態を求めるためには、全エネルギー $E$  を最小にするような電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を求めればよいことになる。

このようにして、 $\rho(\mathbf{r})$ から全ての基底状態の電子的性質、すなわち運動エネルギー $T[\rho]$ 、ポテンシャルエネルギー $U[\rho]$ 、電子間相互作用のエネルギー $E_{\text{coulomb}}[\rho]$ を $\rho$ から決定することができ、全エネルギー $E[\rho]$ は以下のように表すことができる。

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.32)$$

あるいは、原子核から電子に対して作用するポテンシャルを $V(\mathbf{r})$ として (2.33) 式が得られる。

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.33)$$

### 2.6.2 Kohn-Sham 方程式

多電子系の基底状態のエネルギーが電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として $E[\rho]$ で与えられることは、有効方程式を導出する上で非常に便利である。すなわち、(2.34) 式に示す電子数保存の制約条件の下、 $E[\rho]$ を最小化するように $\rho(\mathbf{r})$ を求める。

$$\int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.34)$$

ここで、 $N$  は系の全電子数である。電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は  $N$  個の軌道 $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$ により

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.35)$$

と表されるものと仮定する。ここで、 $\rho$ に関して全エネルギーを

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.36)$$

を変分することで対応する。ここで、各項は以下のように表される。

$$T[\rho] = \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

$$E_{\text{coulomb}}[\rho] = E_H[\rho] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.38)$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.39)$$

(2.38) 式では電子間相互作用項  $E_{\text{coulomb}}[\rho]$  をハートリー項  $E_H[\rho(\mathbf{r})]$  と交換相関項  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  に分離している。交換相関項  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  は、電子の多体効果に起因する交換エネルギーと相関エネルギーの寄与をまとめて表したものである。交換相関項  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  を含む全エネルギー  $E[\rho]$  に対する電子的寄与を最小化するように電子密度について変分をとると、各電子波動関数  $\Psi(\mathbf{r}_i)$  に対して、以下のようなシュレディンガー方程式と似た方程式を導出することができる。

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.42)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.43)$$

(2.40) – (2.42) 式の方程式は Kohn-Sham 方程式と呼ばれ、 $\rho(\mathbf{r})$  と  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  の 2 つの未知数関数を決定する連立方程式の問題となる。また、(2.42) 式中の  $v_{xc}(\mathbf{r})$  は (2.40) 式により決定され、交換相関ポテンシャルと呼ばれる。

## 2.7 局所密度近似

前節で示した Kohn-Sham 方程式の中には、 $v_{xc}$  もしくは  $E_{xc}$  といった電子同士の相互作用に起因する項があり、これらについては汎関数としての厳密な表式は実際に計算できる形では与えられていない。ここで、局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) を導入することにより実際に計算できるよう解決が試みられた。局所密度汎関数法は本来複雑な



関係であるはずの汎関数 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ を単純な関数へ近似するものである。この近似は電荷密度 $\rho_0$ の一様な電子ガスに対して得られる交換相関エネルギーの表式 $E_{xc0}[\rho_0]$ を、一様ではない一般の電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ を持つ系に対しても適用して、

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \approx E_{xc0}[\rho_0] \quad (2.44)$$

として近似することに等しい。このように、交換相関項を単純化すると Kohn-Sham 方程式は以下ようになる。

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{dE_{xc0}[\rho]}{d\rho} \quad (2.47)$$

また $v_{xc}(\mathbf{r})$ は次の表式をみたす交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{xc}[\rho]$ を用いて、

$$E_{xc0}(\rho) \approx \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}[\rho]}{d\rho} \quad (2.49)$$

のように与えられる。このように局所密度近似(LDA)を導入することによって、Kohn-Sham 方程式中に出てくる交換相関ポテンシャル項 $v_{xc}(\mathbf{r})$ を単純な微分系 $\varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) d\varepsilon_{xc}(\rho)/d\rho$ で置き換えることができる。したがって、最終的には $\varepsilon_{xc}(\rho)$ の関数形を決定してから (2.41),

(2.43) 式を解き、 $\rho(\mathbf{r})$ を求めればよい。実際には、(2.43) 式の $\Psi_i(\mathbf{r})$ に作用するハミルトニアン部分が求めるべき $\Psi_i(\mathbf{r})$ に依存するため、Kohn-Sham 方程式を解くためには反復計算が必要である。はじめに適当な $\rho(\mathbf{r})$ を仮定し、 $\rho(\mathbf{r})$ が収束するまで (2.43), (2.45) 式を順次解くことを繰り返す。この手続きは自己無頓着 (Self-Consistent Field, SCF) 計算と呼ばれる。

## 2.8 擬ポテンシャル

擬ポテンシャル法とは、第一原理計算において原子核と内殻電子をひとつのイオンとみなし、価電子のみを計算対象とする方法である。この方法は内殻電子が物性に重要な寄与を及ぼさない半導体に対して有効な解析手段である。原子を構成する電子をエネルギー的に

深く原子核の側に局在して他の原子との相互作用にほとんど寄与しないコア電子と、浅く広がり他の原子との結合に寄与する価電子に分けて考える。他原子との結合配置によって価電子は様々な状態を取るが、コア電子は原子核の回りをほとんど動かずに同じ状態にいる。そこでコア電子は常に同じ状態にあるとして、価電子だけが変化するとして近似する。さらに節があると平面波での記述が難しいため、各角運動量に対してエネルギーが最低の(原子の)固有状態は節がなく、元の全電子で計算した価電子の固有値と全く同じ固有値を与えるようなポテンシャルを考える。このような条件を満たすように作られたポテンシャルを擬ポテンシャルと呼ぶ [29].

## 2.9 Pseudopotential self-interaction correction(pSIC)法による補正

通常、第一原理計算には電子の多体問題を基底状態における密度汎関数理論により一電子問題に置き換え、さらに交換相関相互作用を LDA により取り扱う近似が用いられている。LDA は電子相関効果が平均的にしか取り入れられていないため、電子間クーロン相互作用が強い場合には、励起状態と基底状態とのエネルギー差であるバンドギャップを小さく見積もってしまう問題がある。そのような問題を解決するために用いられる方法の一つに pSIC 法 [30, 31]がある。

pSIC 法は固体を形成する各原子位置に仮想的に配置した孤立原子波動関数への固体の全波動関数のプロジェクションによって電子占有数を計算し、それぞれの軌道に対して非整数の占有数に応じた SIC 演算子を作用させる方法である。その結果、電子に占有されている軌道の固有エネルギーは低下し、電子に占有されていない軌道の固有エネルギーは LDA とほぼ同じ値を保つため、LDA を用いて求めたバンドギャップ値が改善される。

## 2.10 平面波基底とカットオフエネルギー [32]

平面波基底とは具体的には、

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.50)$$

という関数(平面波)の集まりで表される基底のことである。ここで、 $\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{G}$ および $\Omega$ はそれぞれサンプル $k$ 点(波数ベクトル)、逆格子ベクトルおよびユニットセルの体積である。逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ は基本逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ および $\mathbf{b}_3$ と整数 $n_1$ 、 $n_2$ および $n_3$ を用いて

$$\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3 \quad (2.51)$$

と表すことができる。このような逆格子は無限に取ることができるが、計算機で扱う為には有限の数に制限しなければならない。通常、波動関数を平面波基底で展開する場合には、波

数ベクトル  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  が大きくなるに連れて展開係数が減少していくので,

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq q_{\max} \quad (2.52)$$

となるように波数ベクトルの小さい方から  $\mathbf{G}$  を集めて平面波基底とする。したがって、波数  $q_{\max}$  が平面波基底の精度を表す指標となる。波数  $q_{\max}$  の平面波の運動エネルギー

$$\frac{\hbar^2 q_{\max}^2}{2m} \quad (2.53)$$

カットオフエネルギーという。原子単位系 (atomic unit, a.u.) では  $q_{\max}$  を用いることでカットオフエネルギーは  $q_{\max}^2$  [Rydberg(Ry)] または  $\frac{1}{2} q_{\max}^2$  [Hartree] と簡単に表せるので、この原子単位系がよく使用される。

$$q_{\max} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} \quad (2.54)$$

と書き換えると、 $\lambda_{\min}$  はその平面波基底で表現できる最小の構造の実空間での大きさの目安である。原子単位系での長さの単位は  $0.529177210903 \text{ \AA}$  (=1 Bohr) であるから、カットオフエネルギー 1 Ry の平面波基底では

$$0.529 \times 2\pi/\sqrt{1} = 3.3 \text{ \AA} \quad (2.55)$$

の構造が表現できることになる。

## 2.11 サンプル $k$ 点

サンプル  $k$  点とは、Brillouin zone (BZ) 内積分に使う  $k$  点の事である。例として、電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を計算するためには

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int dk W_{ik} |\psi_{ik}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.56)$$

のように BZ 内の積分を実行する必要がある。ここで、 $\Omega$  と  $\psi_{ik}(\mathbf{r})$  はそれぞれユニットセルの体積および BZ 内の  $k$  点における  $i$  番目のエネルギー準位の波動関数である。また、 $W_{ik}$  は重みであり、この状態の電子が詰まっている場合はスピン自由度も含めて 2 となる。計算機上で積分を実行させるためには、上式の積分を離散的な和に直さなければならないため、

$$\frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (2.57)$$

とする. ここで  $N_k$  は離散的にサンプリングした  $k$  点の数であり, この和に使われる  $k$  点をサンプル  $k$  点と呼ぶ. 1次元で考えた場合, BZ 全体で  $N_k$  点の計算は, ユニットセルを実空間で  $N_k$  倍に周期的に並べた系の ( $1k$  点) 計算に等しい. つまり,  $N_k$  点の計算は, 実空間で  $N_k$  倍の系に周期的境界条件を課したクラスターモデル計算と等しい. これより, ある方向に実空間で  $N$  倍にした系の計算精度が元の系と同等であるためには, 同じ方向に対するサンプル  $k$  点を  $1/N$  すれば良い. 表面系なら 2次元, バルクなら 3次元として適応することが可能である.

### 第3章 計算モデルおよび計算方法

#### 3.1 計算方法

本研究では、密度汎関数理論 (Density functional theory, DFT), 平面波基底, ウルトラスフト擬ポテンシャルに基づく第一原理計算プログラムパッケージ Quantum ESPRESSO (QE) [33, 34]を使用した. 波動関数と電荷密度のカットオフエネルギーはそれぞれ 60 と 240 Ry とする. 計算は電子スピンを考慮して行った. 構造最適化計算には, 交換相関関数 [35]の LDA と projector augmented wave (PAW) データセット [36]を使用した. これで得られた GaN の格子定数は  $a=3.16 \text{ \AA}$ ,  $c=5.15 \text{ \AA}$  であった. また, マグネシウム関連欠陥の構造最適化には, 交換相関関数に対する Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [37]と PAW データセットを使用した. バンド構造計算および状態密度 (Density of states, DOS) 計算には一般化勾配近似 (generalized gradient approximation, GGA) [37]および Troullier-Martins ポテンシャル [38]を使用した. LDA で構造緩和計算した GaN の total force は  $1.281 \times 10^{-3} [\text{Ry/bohr}]$ , CGA-pSIC で構造緩和計算した GaN の total force は  $2.178 \times 10^{-3} [\text{Ry/bohr}]$ であった. 構造緩和計算と電子構造計算に用いた擬ポテンシャルを Table 3.1 に示す.

Table 3.1 計算に使用した擬ポテンシャル

原子	構造緩和計算	Mg 関連欠陥の 構造緩和計算	バンド構造計算 状態密度計算
<b>H</b>	H.pz-kjpaw_psl.0.1.UPF	H.pbe-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	H.pbe-mt_fhi.UPF
<b>C</b>	C.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	N/A	C.pbe-mt_fhi.UPF
<b>N</b>	N.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	N.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	N.pbe-mt_fhi.UPF
<b>O</b>	O.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	O.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	O.pbe-mt_fhi.UPF
<b>Mg</b>	N/A	Mg.pbe-n-kjpaw_psl.0.3.0.UPF	Mg.pbe-mt_fhi.UPF
<b>Si</b>	Si.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	N/A	Si.pbe-mt_fhi.UPF
<b>Ni</b>	Ni.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	N/A	Ni.pbe-mt_fhi.UPF
<b>Zn</b>	Zn.pz-dnl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	N/A	Zn.pbe-mt_fhi.UPF
<b>Ga</b>	Ga.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF	Ga.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	Ga.pbe-d-mt_fhi.UPF
<b>Ge</b>	Ge.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF	N/A	Ge.pbe-mt_fhi.UPF
<b>Sn</b>	Sn.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.UPF	N/A	Sn.pbe-mt_fhi.UPF

第一原理計算で算出される半導体のバンドギャップは過小評価されることが多く, その補正が必要である. そこで, QE コード [31]に実装されている pSIC [30]法を用いた. 最適化された格子定数と原子位置およびpSIC法を用いて計算した GaN のバンドギャップは  $3.15 \text{ eV}$  である. この値は光学特性への影響を評価するのに十分な値である.

### 3.2 計算モデル

計算モデルとして Fig. 3.1 (a)に示す 72 原子 GaN モデル (3 × 3 × 3 wurtzite cell) を使用した. 計算モデルの表示には結晶構造の可視化ソフト VESTA [39]を用いる. Fig. 3.1 (b)に VESTA 上で表示される原子球の色とサイズの一覧を示す.

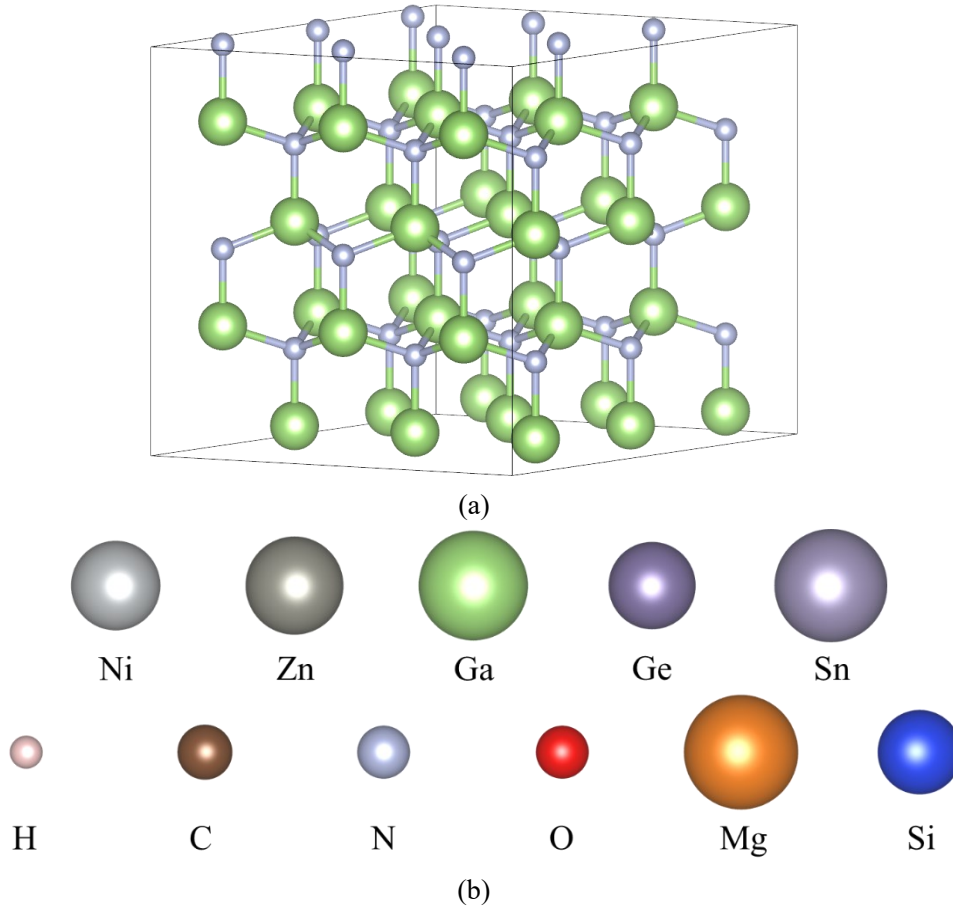


Fig. 3.1 (a)72 原子 GaN モデルおよび(b)原子球のサイズと色の一覧

(3.1) 式より, このモデルで得られる不純物濃度 $C$ [atoms/cm<sup>3</sup>]を計算する.

$$C = \frac{\chi \times N_A \times \rho_{\text{GaN}}}{M_{\text{GaN}}} \quad (3.1)$$

ここで, モデルに含まれる不純物の割合 $\rho = 1/72$ [-], GaN の質量密度 $\rho_{\text{GaN}} = 6.15$ [g/cm<sup>3</sup>] [40], GaN の分子量 $M_{\text{GaN}} = 83.73$ [g/mol] [41]とし, アボガドロ定数 $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$ [mol<sup>-1</sup>] [42]とすると

$$\begin{aligned}
c &= \frac{1}{72} \times 6.02214076 \times 10^{23} \times 6.15 \\
&= 6.14 \times 10^{20} [\text{atoms/cm}^3]
\end{aligned}$$

が得られる。このモデルに対応する不純物濃度は現実のものよりもはるかに高い。このモデルは周期的境界条件が課せられて計算されるため、エネルギーバンド内の不純物準位が非常に大きくなる。しかし、このモデルと同サイズのモデルを用いた先行研究 [43]もあるため、欠陥の影響を理解する上でこの計算結果は有意義である。

続いて、欠陥の種類を示す記号を説明する。本研究で計算する欠陥は原子空孔、置換欠陥、格子間欠陥の3種類がある。空孔欠陥は $V_X^q$ で示され、Vは空孔 (Vacancy)、下付き文字Xは空孔に置き換えられた原子サイト、上付き文字 $q$ は欠陥の電荷を表す。Ga空孔およびN空孔の原子構造を Fig. 3.2 (a)および Fig. 3.2 (b)に示す。置換欠陥は $Y_X^q$ で示され、Yは置換した原子、下付き文字Xは置換された原子サイトを表す。GaサイトにSi原子を置換した点欠陥 ( $Si_{Ga}$ ) およびNサイトにO原子を置換した点欠陥 ( $O_N$ ) の原子構造を Fig. 3.2 (c)および Fig. 3.2 (d)に示す。格子間欠陥は $Y_{int}^q$ で示され、Yは格子間に侵入した原子、下付き文字intは格子間サイト (Interstitial site) を表す。

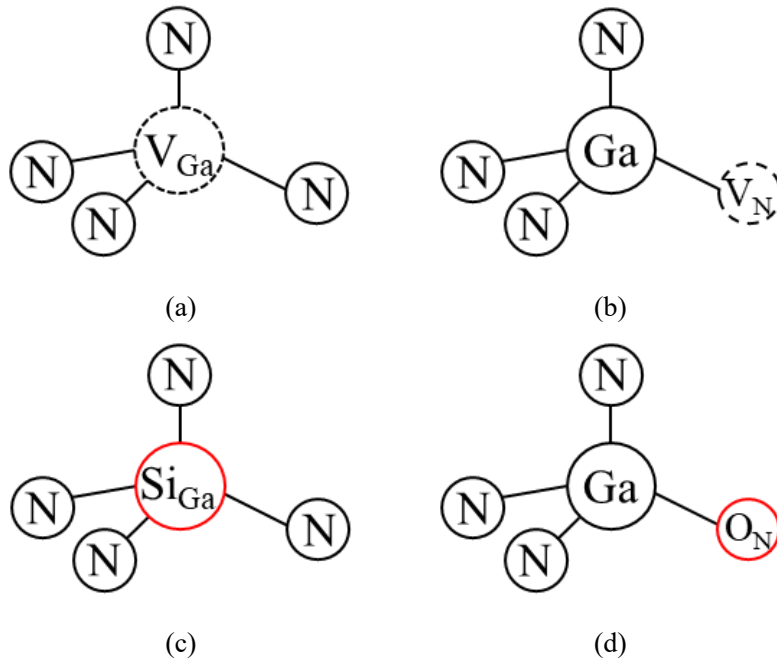


Fig. 3.2 (a) $V_{Ga}$ , (b) $V_N$ , (c) $Si_{Ga}$ および(d) $O_N$ の原子構造

Fig. 3.3 に示すように、Ga サイトと N サイトの両方に欠陥がある複合体は、Ga サイト欠陥に対して N サイト欠陥が  $c$  面内方向にある inplane モデルと、N サイト欠陥が  $c$  軸方向にある vertical モデルの 2 種類について検討する。

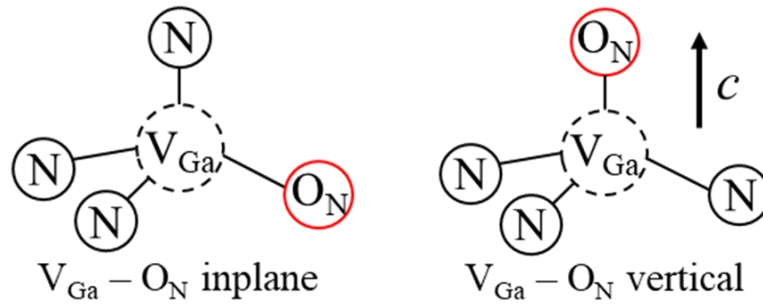


Fig. 3.3  $V_{Ga}-O_N$  inplaneと $V_{Ga}-O_N$  verticalの原子構造

### 3.3 計算手順

本研究の計算手順を下記に示す.

1. GaN 完全結晶の構造最適化 (格子ベクトル, 原子配置を最適化)
2. GaN 完全結晶の格子ベクトルを用いて, 欠陥を含む GaN の原子配置のみ最適化
3. GaN 完全結晶と欠陥を含む GaN の電子構造 (バンド構造・状態密度) を計算
4. 完全結晶と欠陥モデルの計算結果を比較

### 3.4 評価方法

光学特性劣化のメカニズムを Fig. 3.4 に示す. 真性半導体は、バンドギャップ以下のエネルギーを吸収することなく透過させる. しかし、不純物半導体は欠陥準位が形成されるため、バンド-欠陥準位間、および欠陥準位間で意図しないエネルギー遷移が起こる. このエネルギー遷移により光学特性が劣化する.

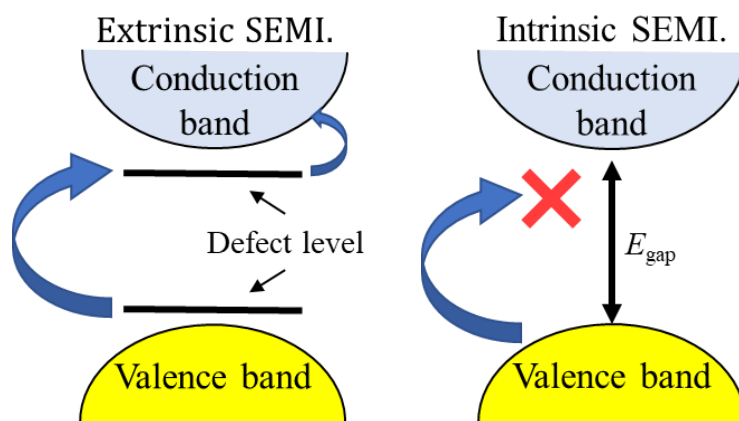


Fig. 3.4 真性半導体と不純物半導体のエネルギー遷移の変化の模式図

本本研究では GaN 完全結晶と欠陥を含む GaN の状態密度 (DOS) を比較し、光学特性への影響を評価する. ここでは、Fig. 3.5 の赤枠で示したバンドギャップとバンドエッジの変



化に注目する。DOS 内のバンドギャップは灰色の部分で示す。DOS の上部は spin up, 下部は spin down を示す。すべての DOS のエネルギー軸は価電子帯上端がゼロになるように調整している。

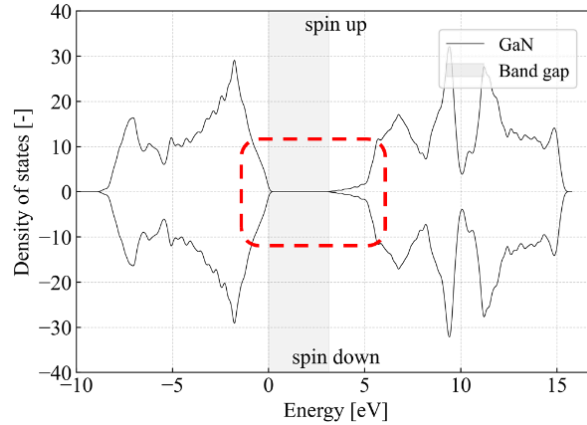


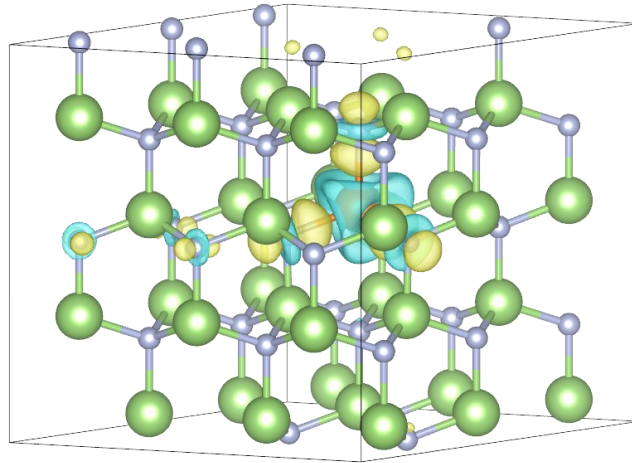
Fig. 3.5 GaN 完全結晶の total DOS

### 3.5 電荷密度分布

本研究では欠陥の形成による原子間結合状態の変化を評価するため、電荷密度分布の計算を行う。欠陥（不純物）と GaN 間の電荷密度の変化を明確にするため、(3.2) 式で定義される電荷密度差  $\delta\rho(\mathbf{r})$  を計算する。

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{tot}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{BG}}(\mathbf{r}) - \rho^{\text{imp}}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

ここで  $\rho^{\text{tot}}(\mathbf{r})$  は不純物を含む全電荷密度、 $\rho^{\text{BG}}(\mathbf{r})$  は計算モデルから不純物を取り除いた GaN のみの電荷密度、 $\rho^{\text{imp}}(\mathbf{r})$  は不純物のみの電荷密度を示す。電荷密度差分布図 (Charge Density Difference, CDD) は VESTA を用い、計算モデル上に電荷密度の Volumetric Data を重ね合わせて描画する。Fig. 3.6 に Ga サイトに Mg を置換した  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$  の CDD を示す。正（黄色）と負（水色）の等値面值は最大値の 6.2% でプロットされている。



**Fig. 3.6**  $\text{Mg}_{\text{Ga}}$  の CDD

## 第4章 計算結果および考察

### 4.1 代表的な欠陥

1.3 節で述べたように、黒色の GaN 結晶は多量の酸素不純物を含んでいる。A. F. Wright ら [44]は O 原子が N サイト ( $O_N$ ) に侵入しやすいことを報告している。また、空孔やアンチサイト欠陥、自己格子間欠陥などのネイティブ欠陥も光学特性に影響を与える可能性がある。G. Miceli ら [45]は、ネイティブ欠陥のうち、Ga 空孔 ( $V_{Ga}$ ) が *n* 型 GaN で形成されやすいことを報告している。また、C. E. Dreyer ら [46]は、 $V_{Ga}$ は単独よりも O 原子や H 原子と一緒に複合欠陥を形成しやすいことを報告している。点欠陥が GaN の光学特性に与える影響として 2.2 eV にピークを持つ yellow luminescence (YL) が報告されている [17]。YL の原因としては、 $V_{Ga}$ 関連欠陥 [47, 48],  $C_N$  (C 原子が N サイトに侵入) 関連欠陥 [35, 49],  $N_{Ga}$  [50] (N 原子が Ga サイトに侵入) などが広く議論されている。 $V_{Ga}-O_N$ は $V_{Ga}$ よりも欠陥生成エネルギーが低く、結合エネルギー (inplane: 1.4 eV, vertical: 1.2 eV [44]) が高いため、より安定的である [47, 51]。結合エネルギーは (4.1) 式で得られる。ここで $E_B$ は結合エネルギー、 $E^f$ は欠陥生成エネルギーを示す。

$$E_B[(V_{Ga}-O_N)^{-2}] = E^f[V_{Ga}^{-3}] + E^f[O_N^{+1}] - E^f[(V_{Ga}-O_N)^{-2}] \quad (4.1)$$

そして、 $V_{Ga}$ と $V_{Ga}-O_N$ の電子構造は類似している [52]。したがって、 $V_{Ga}$ と $V_{Ga}-O_N$ は YL の原因として最も可能性が高いと言われている。これらの先行研究から $O_N$ 、 $V_{Ga}$ および $V_{Ga}-O_N$ は光学特性に悪影響を及ぼすと考えられる。本節では空孔、アンチサイト欠陥、自己格子間欠陥に加えて O 原子関連欠陥、C 原子欠陥、H 原子格子間欠陥の計算結果を報告する。計算した欠陥の種類や名称を Table 4.1 に示す。

Table 4.1 計算した代表的な欠陥の一覧

欠陥	名称	種類	ページ
$V_{Ga}$	Ga 空孔	空孔欠陥	27
$V_N$	N 空孔	空孔欠陥	29
$Ga_N$	N サイトに Ga を置換したアンチサイト欠陥	アンチサイト欠陥	30
$N_{Ga}$	Ga サイトに N を置換したアンチサイト欠陥	アンチサイト欠陥	31
$Ga_{int}$	Ga 自己格子間欠陥	自己格子間欠陥	32
$N_{int}$	N 自己格子間欠陥	自己格子間欠陥	33
$O_N$	N サイトに O を置換した点欠陥	O 原子関連欠陥	34
$O_{Ga}$	Ga サイトに O を置換した点欠陥	O 原子関連欠陥	35
$O_{int}$	O 侵入型欠陥	O 原子関連欠陥	37
$O_{Ga}-O_N$	$O_{Ga}$ と $O_N$ の複合欠陥	O 原子関連欠陥	38
$O_N-O_{int}$	$O_N$ と $O_{int}$ の複合欠陥	O 原子関連欠陥	39
$V_{Ga}-O_N$	$V_{Ga}$ と $O_N$ の複合欠陥	$V_{Ga}-O_N$ 関連欠陥	40
$V_{Ga}-2O_N$	$V_{Ga}$ と $2O_N$ の複合欠陥	$V_{Ga}-O_N$ 関連欠陥	42
$V_{Ga}-3O_N$	$V_{Ga}$ と $3O_N$ の複合欠陥	$V_{Ga}-O_N$ 関連欠陥	43
$C_N$	N サイトに C を置換した点欠陥	C 原子欠陥	44
$H_{int}$	H 侵入型欠陥	H 原子格子間欠陥	45

#### 4.1.1 空孔欠陥 ( $V_{Ga}$ , $V_N$ )

##### ● Ga 空孔 ( $V_{Ga}$ )

Fig. 4.1 の DOS に示すように $V_{Ga}$ はバンドギャップ中の 1-3 eV に深いアクセプター準位を形成する。この準位には $V_{Ga}$ 周辺の第一近接 N 原子の $2p$ 軌道が作用している。これは第一近接 N 原子のタンダリングボンドが活性化している事を示している。原子配置から $V_{Ga}$ と第一近接 N 原子の結合距離を調べると 2.1 Å であり、第一近接 N 原子は $V_{Ga}$ から離れていることがわかる。この値は先行研究とも一致している [47]。次に、深いアクセプター準位の要因を分析する。ここで、 $V_{Ga}$ に対して  $c$  軸方向の第一近接 N 原子を $N_{vertical}$ 、 $c$  面内方向の 3 つの第一近接 N 原子を $N_{inplane}$ とする。Fig. 4.2 (a)において赤丸で示した N 原子を $N_{inplane,1}$ 、青丸で示した N 原子を $N_{inplane,2}$ とする。Fig. 4.2 (b)に示すように、 $N_{vertical}$ の $2p$ 軌道は  $z$  方向にのみ現れている。そして、Fig. 4.2 (c)に示すように $N_{inplane,2}$ の $2p$ 軌道は  $x$  および  $y$  方向に現れている。しかし、Fig. 4.2 (d)に示すように $N_{inplane,1}$ の $2p$ 軌道は  $y$  方向のみ現れている。したがって、 $V_{Ga}$ 周りの第一近接 N 原子に関連するタンダリングボンドは $V_{Ga}$ に向けられていることがわかる。Fig. 4.3 に示すように $V_{Ga}$ は+1 から -3電荷状態においても第一近接 N 原子の $2p$ 軌道が作用して深いアクセプター準位を形成する。これらの結果から、 $V_{Ga}$ は電荷状態によらず光学特性に影響を及ぼし、格子歪みも引き起こすことが分かった。

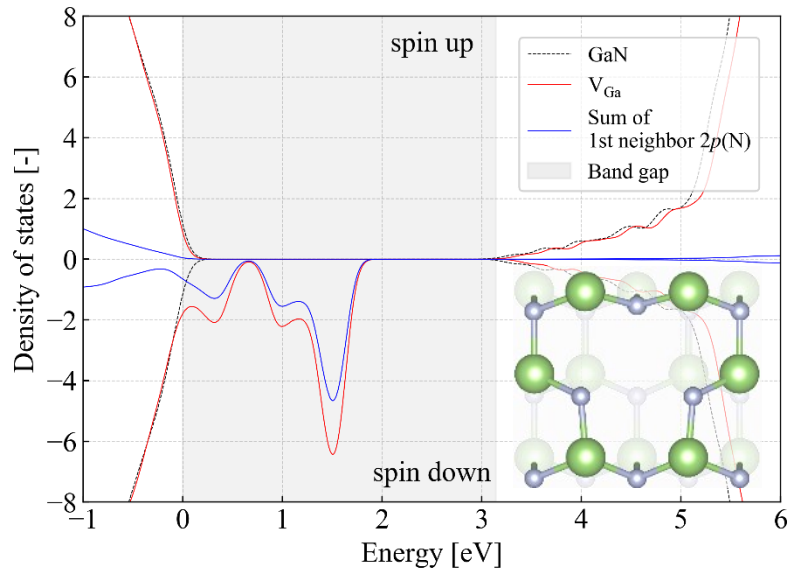


Fig. 4.1  $V_{Ga}$  の total DOS および  $(10\bar{1}0)$  面の原子配置

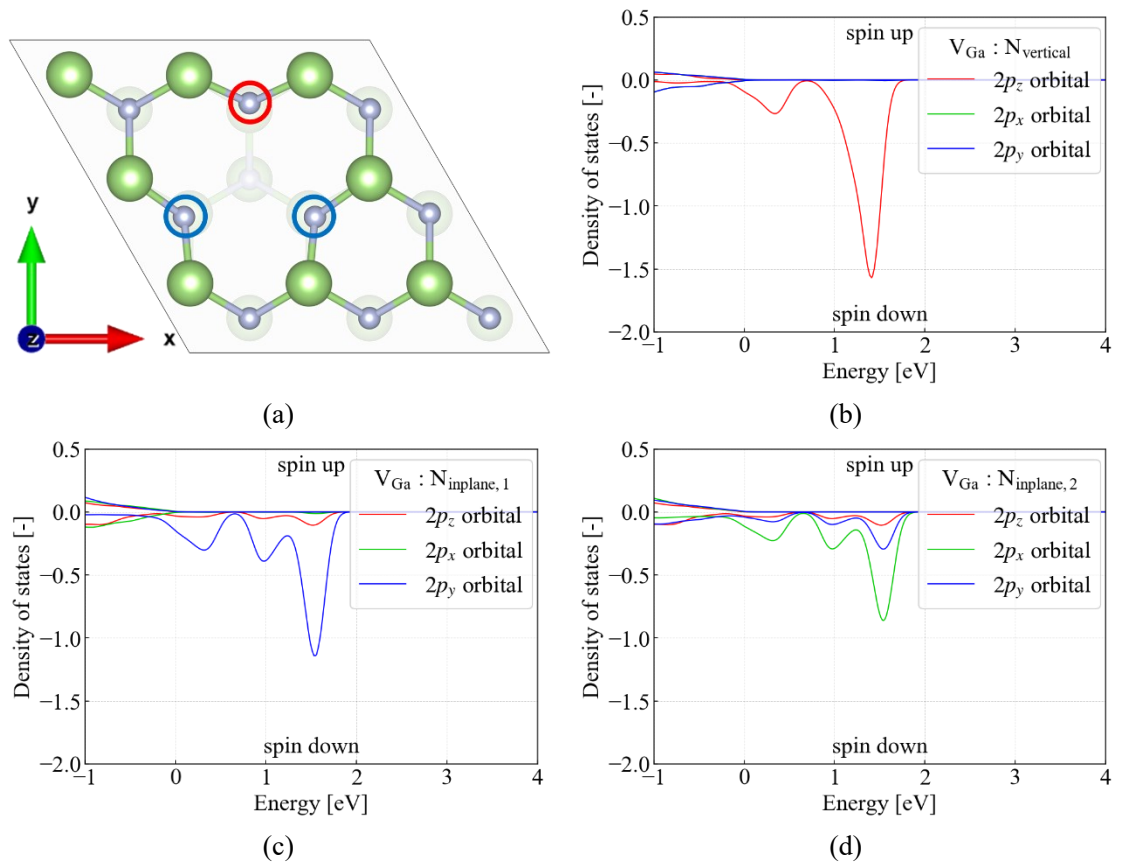


Fig. 4.2 (a)  $V_{Ga}(0001)$  面の原子配置および  $V_{Ga}$  中の (b)  $N_{vertical}$ , (c)  $N_{inplane,1}$ , (d)  $N_{inplane,2}$  の partial DOS

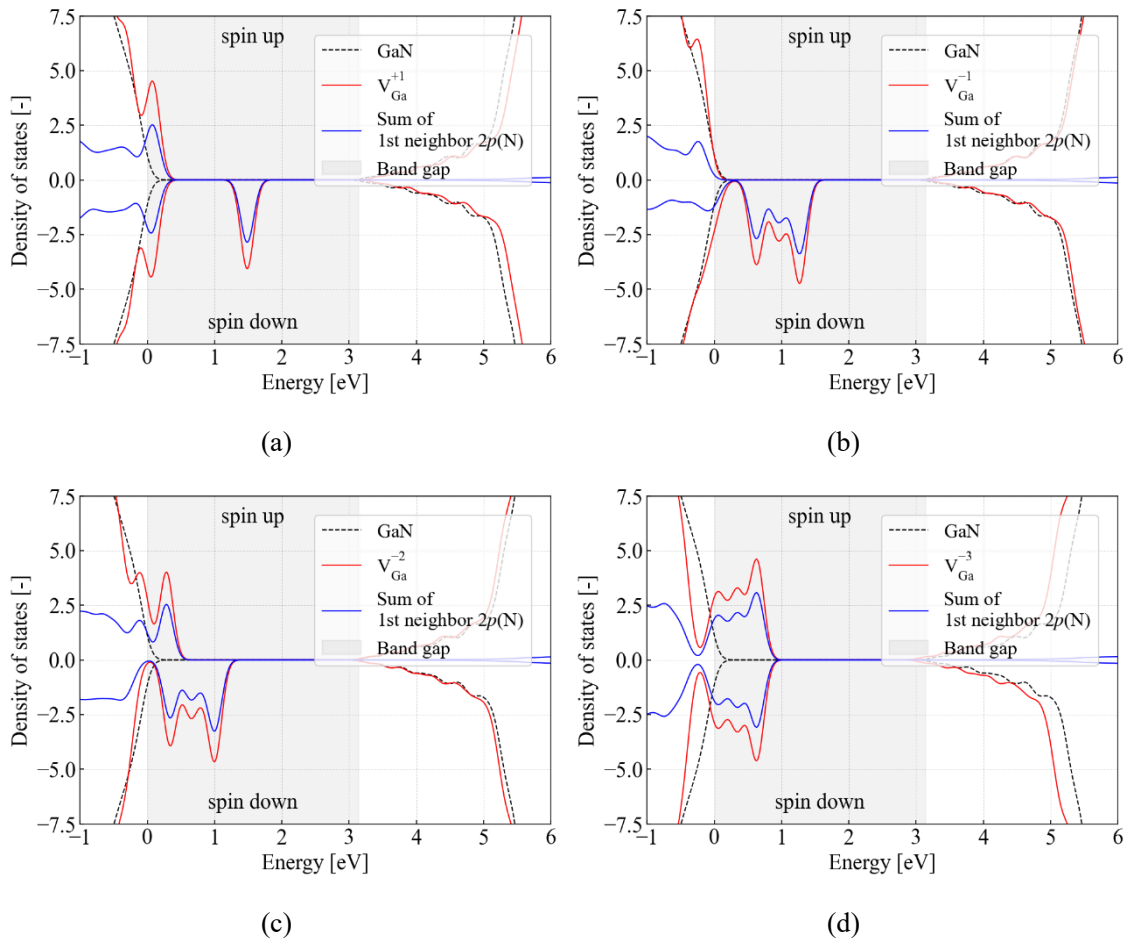


Fig. 4.3 (a) $V_{\text{Ga}}^{+1}$ , (b) $V_{\text{Ga}}^{-1}$ , (c) $V_{\text{Ga}}^{-2}$ および(d) $V_{\text{Ga}}^{-3}$ の total DOS

### ● N 空孔 ( $V_{\text{N}}$ )

Fig. 4.4 の DOS が示すように $V_{\text{N}}$ は伝導帯下端近くにドナー準位を形成する．この準位には $V_{\text{N}}$ 周辺の第一近接 Ga 原子の4sおよび4p軌道が作用している．原子配置から $V_{\text{N}}$ と第一近接 Ga 原子の結合距離を調べると 1.9 Å であり，第一近接 N 原子は $V_{\text{N}}$ から離れていることが分かる．原子配置から，完全結晶の場合と比べて第一近接 Ga 原子は $V_{\text{N}}$ に対して近づいていることが分かる．これらの結果から， $V_{\text{N}}$ は光学特性に影響を及ぼし，格子歪みも引き起こすことが分かった．

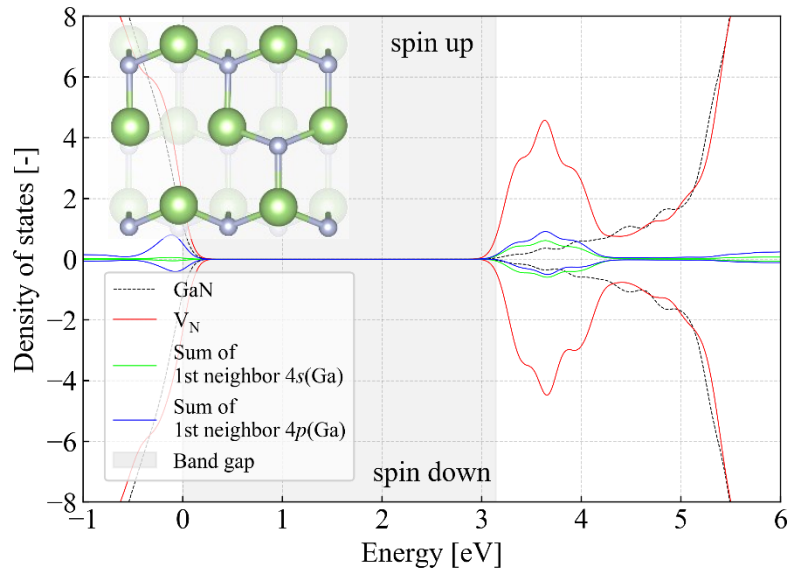


Fig. 4.4  $V_N$  の total DOS および  $(10\bar{1}0)$  面の原子配置

#### 4.1.2 アンチサイト欠陥 ( $Ga_N$ , $N_{Ga}$ )

以下にアンチサイト欠陥 ( $Ga_N$  と  $N_{Ga}$ ) の結果を示す. ただし,  $Ga_N$  および  $N_{Ga}$  はいずれも欠陥形成エネルギーが高いため, 高い濃度で形成する事はないと考えられる [45].

##### ● N サイトに Ga を置換したアンチサイト欠陥 ( $Ga_N$ )

Fig. 4.5 (a) の DOS に示すように  $Ga_N$  はバンドギャップ中の 1.5-2.5 eV に深い準位を形成する. この準位には  $Ga_N$  の 4p 軌道と  $Ga_N$  周辺の第二近接 N 原子の 2p 軌道, 第一近接 Ga 原子の 4p 軌道が作用している. 原子配置から結合距離を調べると, Ga-Ga 結合距離 (2.2 Å) は Ga-N 結合距離 (1.9 Å) より伸長しているため, 格子歪みが発生していることが分かる. Fig. 4.5 (b) の CDD に示すように Ga-Ga 結合は電荷密度が高いため結合性は良い. また,  $Ga_N$  は第二近接 N 原子の電荷密度にも影響を及ぼしている. これらの結果から,  $Ga_N$  は光学特性に影響を及ぼし, 格子歪みも引き起こすことが分かった.

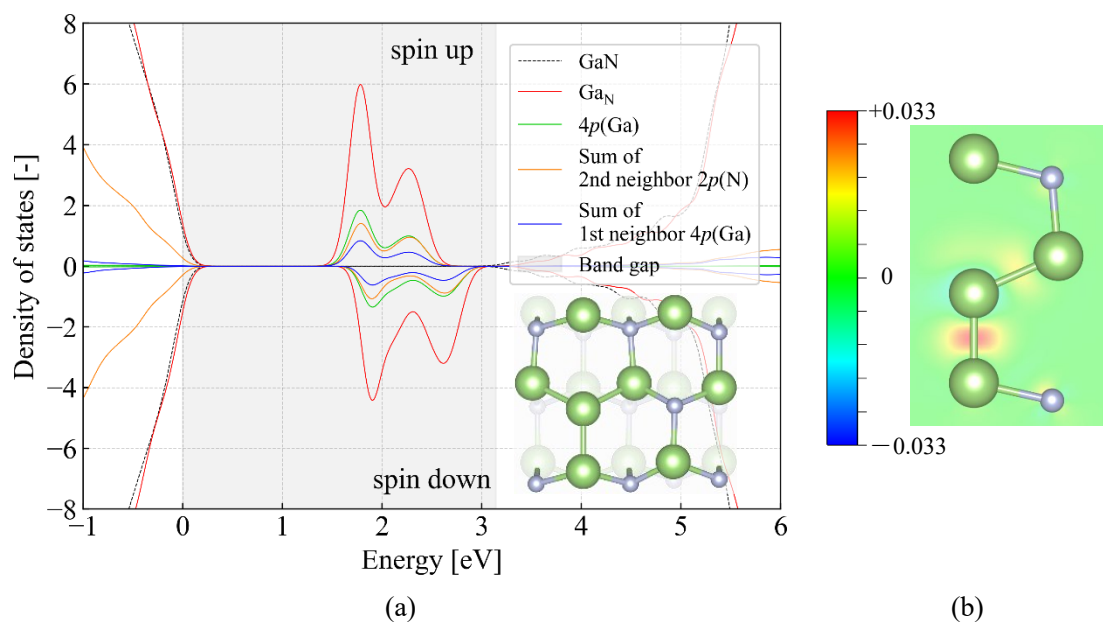


Fig. 4.5 (a) $\text{Ga}_N$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

● Ga サイトに N を置換したアンチサイト欠陥 ( $\text{N}_{\text{Ga}}$ )

Fig. 4.6 (a)の DOS に示すように $\text{N}_{\text{Ga}}$ はバンドギャップ中の 0-1.5 eV と 2-3 eV に深い準位を形成する. この準位には $\text{N}_{\text{Ga}}$ の $2p$ 軌道と $\text{N}_{\text{Ga}}$ 周辺の第一近接 N 原子の $2p$ 軌道が作用している. 原子配置から結合距離を調べると, 完全結晶の場合と比べて  $c$  軸平行のN-N結合距離 (1.3 Å) は収縮し,  $c$  面内方向のN-N結合距離 (2.2 Å) は伸長しており, 格子ひずみが発生していることが分かる. Fig. 4.6 (b)の CDD に示すようにN-N結合の電荷密度は高いため結合性は良い. これらの結果から,  $\text{N}_{\text{Ga}}$ は光学特性に影響を及ぼし, 格子歪みも引き起こすことが分かった.



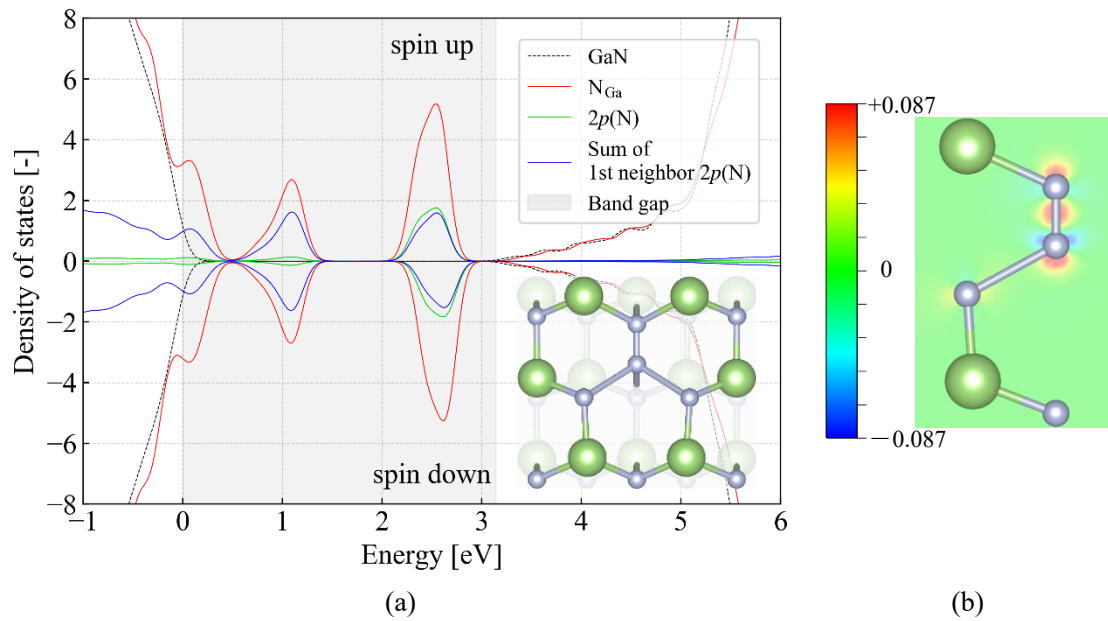


Fig. 4.6 (a) $N_{Ga}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

#### 4.1.3 自己格子間欠陥 ( $Ga_{int}$ , $N_{int}$ )

以下に自己格子間欠陥 ( $Ga_{int}$  と  $N_{int}$ ) の結果を示す. ただし,  $Ga_{int}$  および  $N_{int}$  はいずれも欠陥形成エネルギーが高いため, 高い濃度で形成する事はないと考えられる [45].

##### ● Ga 自己格子間欠陥 ( $Ga_{int}$ )

Fig. 4.7 (a)の DOS に示すように $Ga_{int}$ はバンドギャップ中の 2-3 eV に深い準位を形成する. この準位には $Ga_{int}$ の4s軌道と $Ga_{int}$ 周辺の第一近接 N 原子の2p軌道が作用している. 原子配置から結合距離を調べるとGa-N結合距離は2.0 Å と 2.8 Å であり, Ga-Ga結合距離は2.3 Å である. これより格子ひずみが発生していることが分かる. Fig. 4.7 (b)の CDD に示すようにGa-N結合およびGa-Ga結合の電荷密度は高いため結合性は良い. これらの結果から,  $Ga_{int}$ は光学特性に影響を及ぼし, 格子歪みも引き起こすことが分かった.

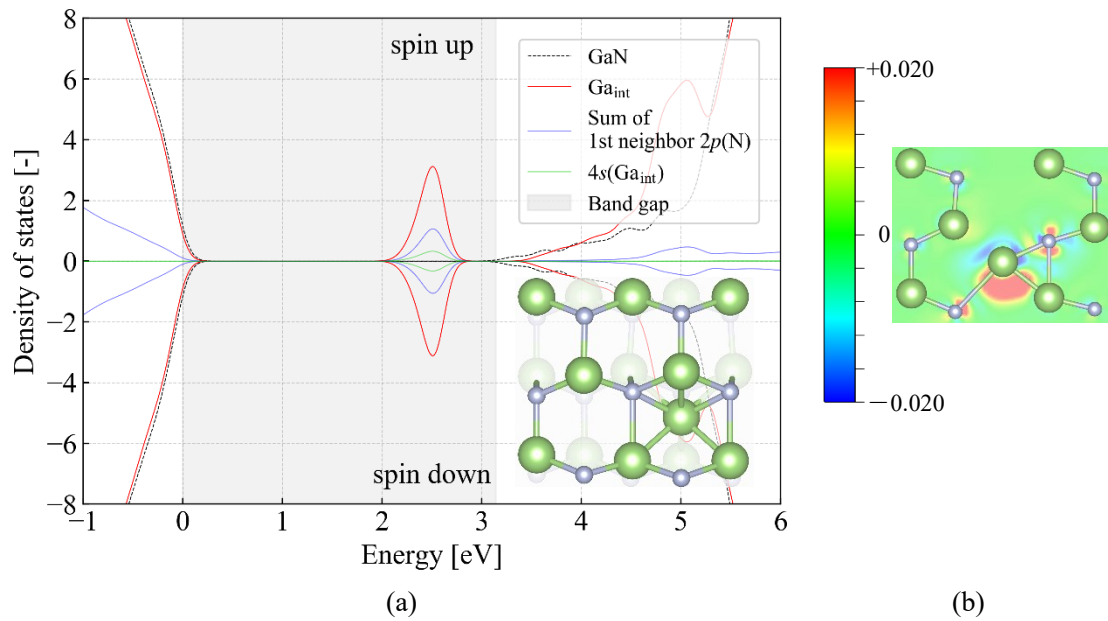


Fig. 4.7 (a)  $\text{Ga}_{\text{int}}$  の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b)  $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

● N 自己格子間欠陥 ( $\text{N}_{\text{int}}$ )

Fig. 4.8 (a)の DOS に示すように  $\text{N}_{\text{int}}$  はバンドギャップ中の 0.5-2.5 eV に深い準位を形成する. この準位には  $\text{N}_{\text{int}}$  の  $2p$  軌道や  $\text{N}_{\text{int}}$  周辺の第一近接および第二近接 N 原子の  $2p$  軌道が作用している. 原子配置から結合距離を調べると N-N 結合距離は 1.3 Å, Ga-N 結合距離は 1.9 Å である. これより格子ひずみが発生していることが分かる. Fig. 4.8 (b)の CDD に示すように N-N 結合の電荷密度は高いため結合性は良い. そして,  $\text{N}_{\text{int}}$  は第二近接 N 原子の電荷密度にも影響を及ぼしている. これらの結果から,  $\text{N}_{\text{int}}$  は光学特性に影響を及ぼし, 格子歪みも引き起こすことが分かった.

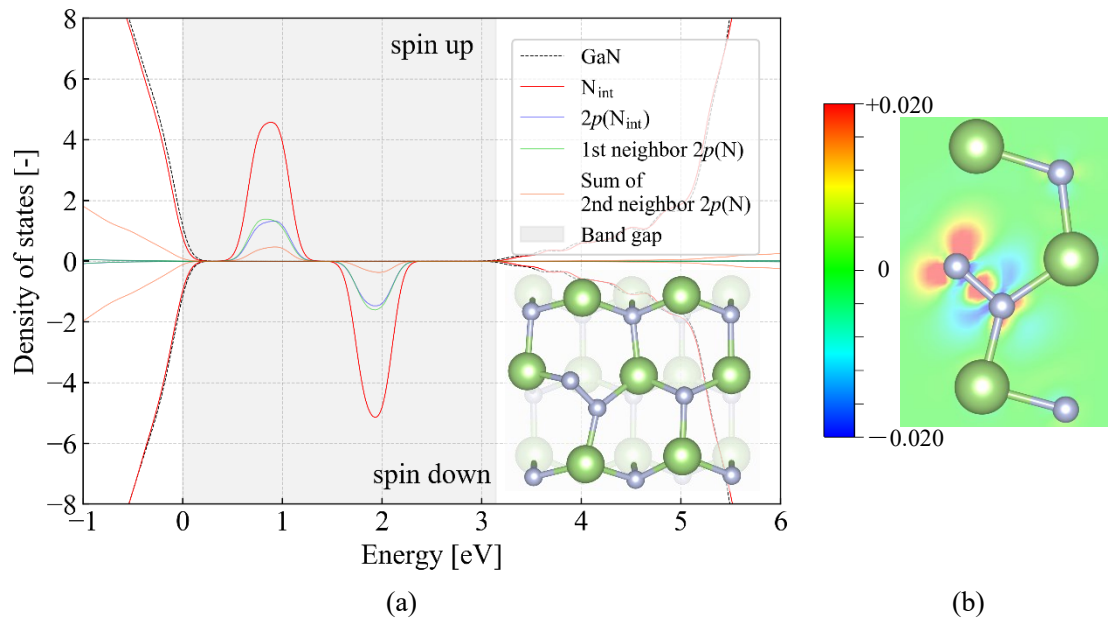


Fig. 4.8 (a) $N_{int}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

#### 4.1.4 O 原子関連欠陥 ( $O_N$ , $O_{Ga}$ , $O_{int}$ , $O_{Ga-O_N}$ , $O_N-O_{int}$ )

##### ● N サイトに O を置換した点欠陥 ( $O_N$ )

Fig. 4.9 (a)の DOS に示すように,  $O_N$ と $O_N^{+1}$ は浅いドナーとして作用し, 影響は小さい. これは $O_N$ のイオン化エネルギーが 20 meV [53, 54]と小さいためだと考えられる. 原子配置から結合距離を調べるとO-Ga結合距離 (2.0 Å) はGa-N結合距離 (1.9 Å) と同程度であり, 格子歪みは小さい. Fig. 4.9 (b)の CDD に示すようにO-Ga結合の電荷密度は高いため結合性は良い. これらの結果はN原子とO原子が化学的性質や大きさが似ていることに起因している [55, 56]. したがって,  $O_N^q$ が光学特性に与える影響は小さく, 格子歪みも小さいことが分かった.

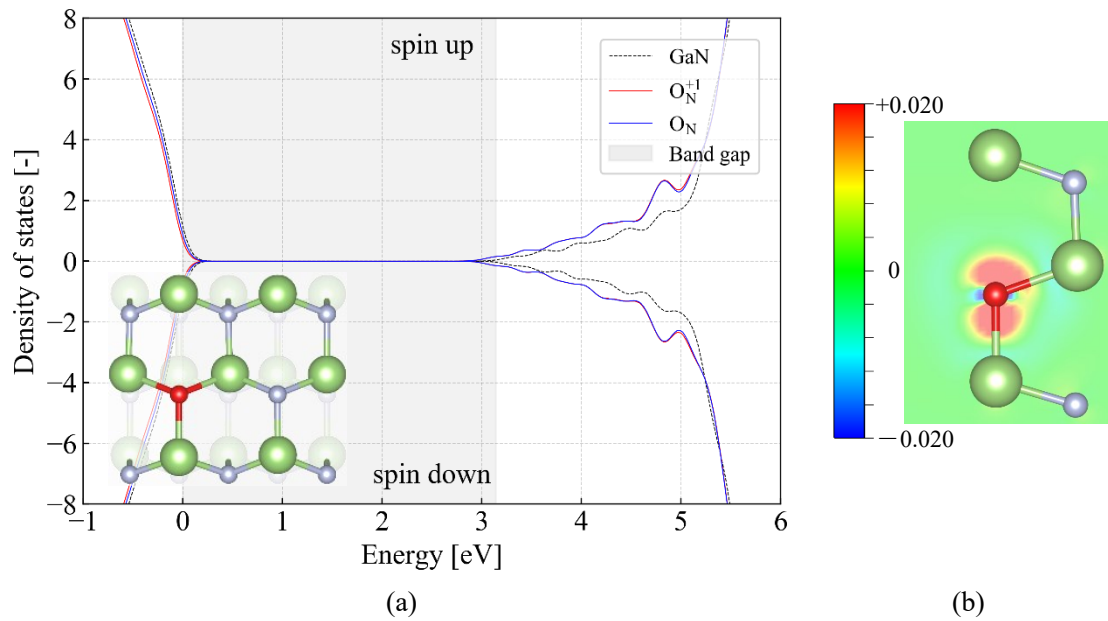


Fig. 4.9 (a) $O_N^q$ の total DOS,  $O_N(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b)( $11\bar{2}0$ )面の CDD

● Ga サイトに O を置換した点欠陥 ( $O_{Ga}$ )

$O_{Ga}$  は  $c$  軸方向にある N 原子と結合する場合は欠陥形成エネルギーが低いことが報告されている [44]. Fig. 4.10 (a)の DOS に示すように,  $O_{Ga}$  はバンドギャップ中の 0-1.5 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位には  $O_{Ga}$  の  $2p$  軌道や  $O_{Ga}$  周辺の第一近接 N 原子の  $2p$  軌道が作用している. 原子配置から結合距離を調べると,  $O-N$  結合距離は  $c$  軸方向と  $c$  面内方向で大きく異なり, O 原子周辺に格子歪みが発生していることが分かる. Fig. 4.10 (b)の CDD に示すように,  $O-N$  結合の電荷密度は低いため結合性は悪い. Fig. 4.11 に示すように +1 から -3 電荷状態においても深いアクセプター準位を形成する. したがって,  $O_{Ga}^q$  は光学特性に影響を及ぼし, 格子歪みも引き起こすことが分かった.

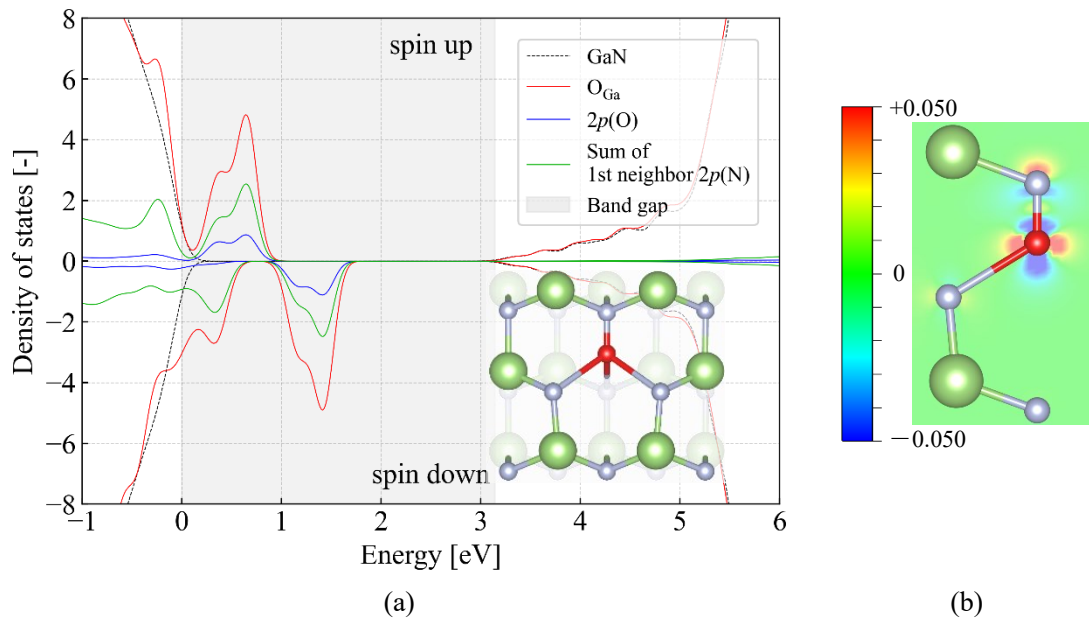


Fig. 4.10 (a) $O_{Ga}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

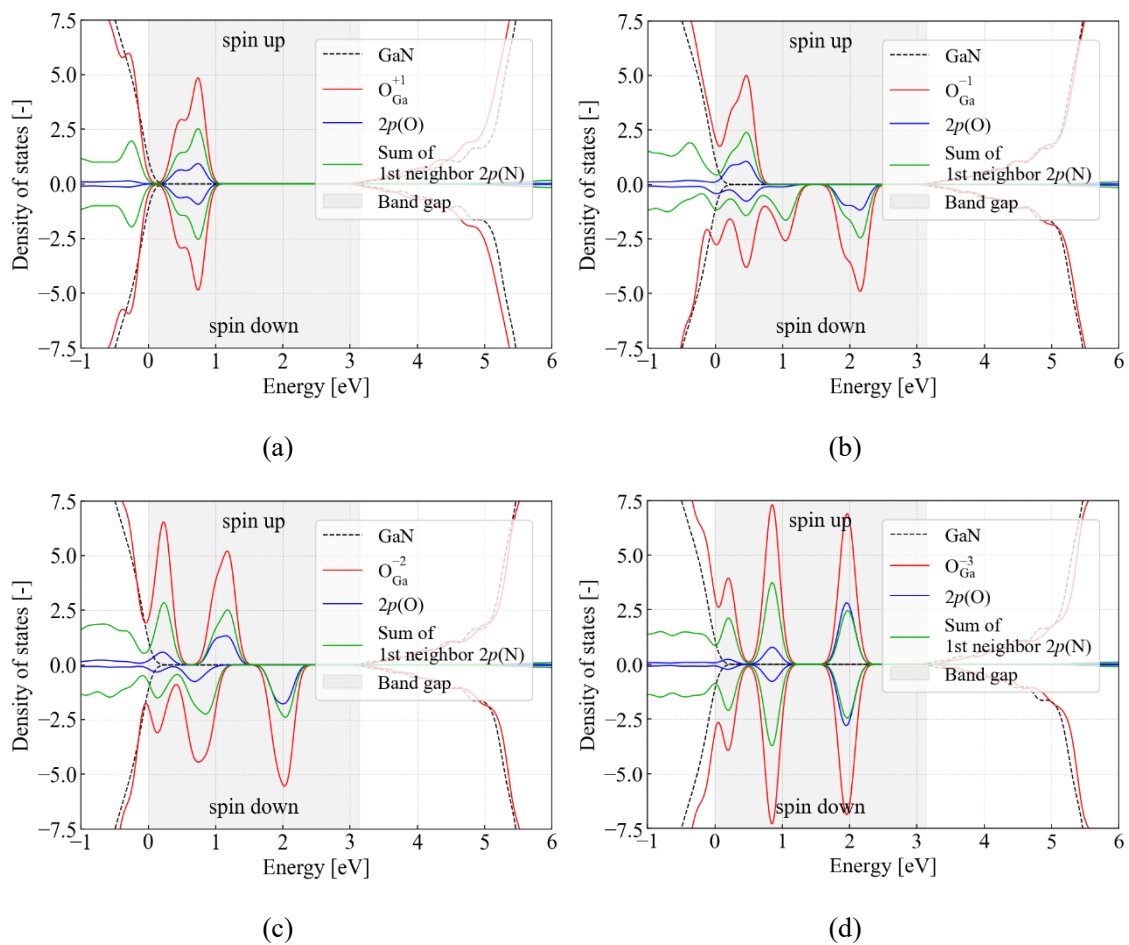


Fig. 4.11 (a) $O_{Ga}^{+1}$ , (b) $O_{Ga}^{-1}$ , (c) $O_{Ga}^{-2}$ および(d) $O_{Ga}^{-3}$ の total DOS

● O 侵入型欠陥 ( $O_{\text{int}}$ )

$O_{\text{int}}$ は+1, 0電荷状態において Fig. 4.12 (a)の原子配置となり, -1, -2電荷状態において Fig. 4.13 (a)の原子配置となる [44]. Fig. 4.12 (a)の DOS に示すように,  $O_{\text{int}}$ はバンドギャップ中の 0-0.5 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位は $O_{\text{int}}$ の2p軌道と $O_{\text{int}}$ 周辺の第一近接 N 原子の2p軌道が作用している. 原子配置から結合距離を調べると, O-Ga結合距離とO-N結合距離はそれぞれ 1.8 Å と 1.4 Å であり, O 原子周辺に格子歪みが発生していることが分かる. Fig. 4.12 (b)の CDD に示すようにO-Ga結合の電荷密度は高いがO-N結合の電荷密度は低い. O-Ga結合の方がO-N結合より結合性が良い. Fig. 4.13 (a)の DOS に示すようにバンドギャップ中の 0-1 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位は $O_{\text{int}}$ の2p軌道と $O_{\text{int}}$ 周辺の第二近接 N 原子の2p軌道が作用している. 原子配置から結合距離を調べると, O-Ga結合距離は 1.9 Å であり, O 原子周辺に格子歪みが発生していることが分かる. Fig. 4.13 (a)の CDD に示すように, O-Ga結合の電荷密度は高く, 結合性は良い. また,  $O_{\text{int}}^{-2}$ は第二近接 N 原子の電荷密度にも影響を及ぼしている. Fig. 4.14 (a), Fig. 4.14 (b)に示す +1, -1の電荷状態においても深いアクセプター準位を形成している. したがって,  $O_{\text{int}}^q$ は光学特性に影響を及ぼし, 格子歪みも引き起こすことが分かった.

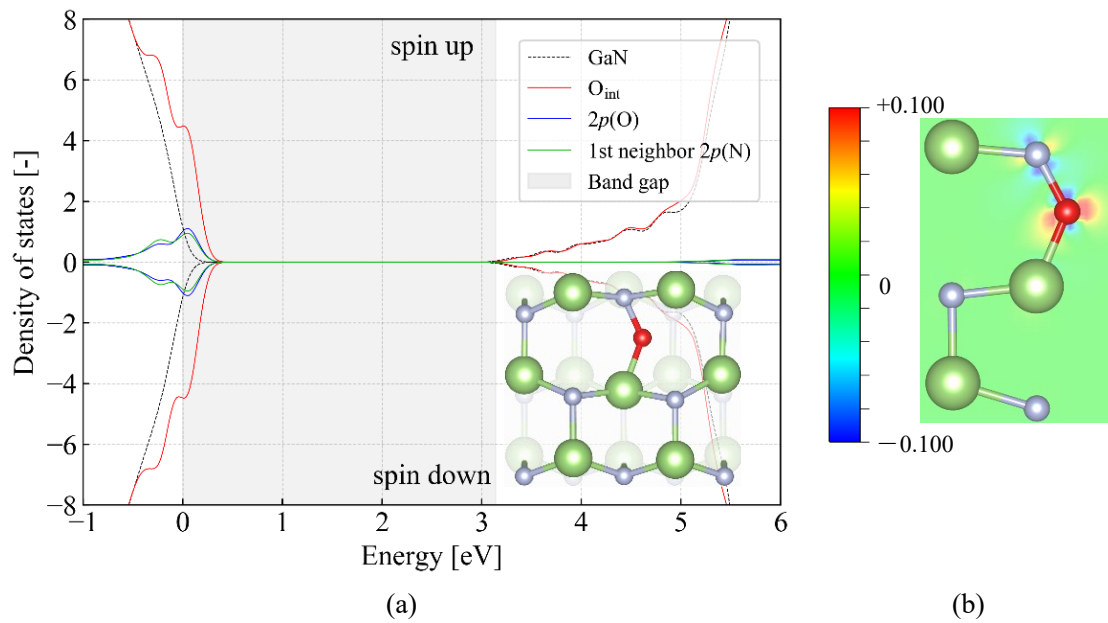


Fig. 4.12 (a) $O_{\text{int}}$ の total DOS, (10 $\bar{1}0$ )面の原子配置および(b)(11 $\bar{2}0$ )面の CDD

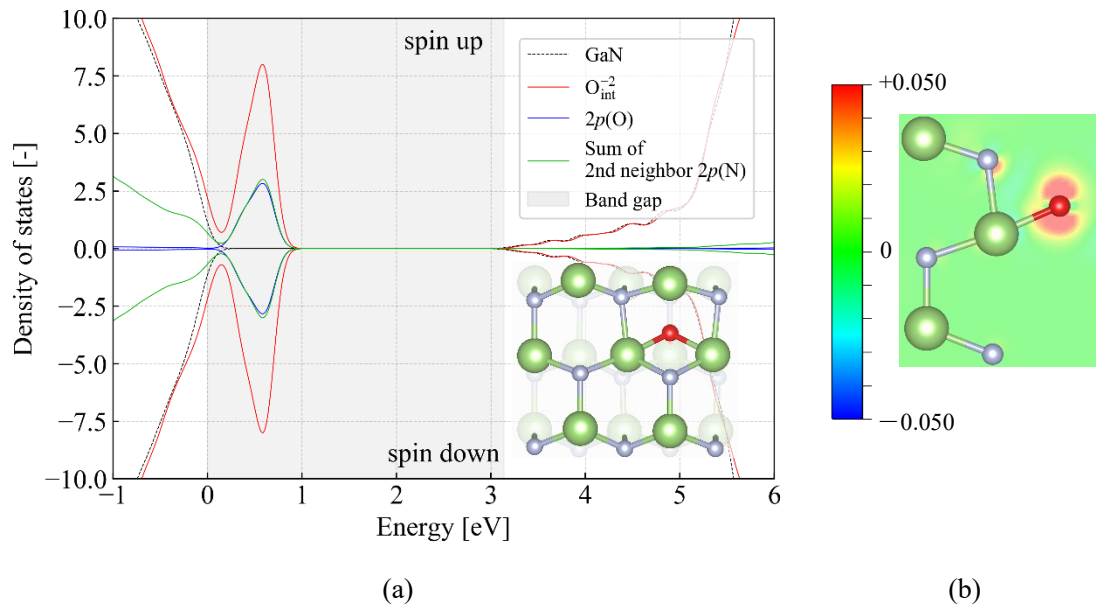


Fig. 4.13 (a)  $O_{int}^{2-}$  の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b)  $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

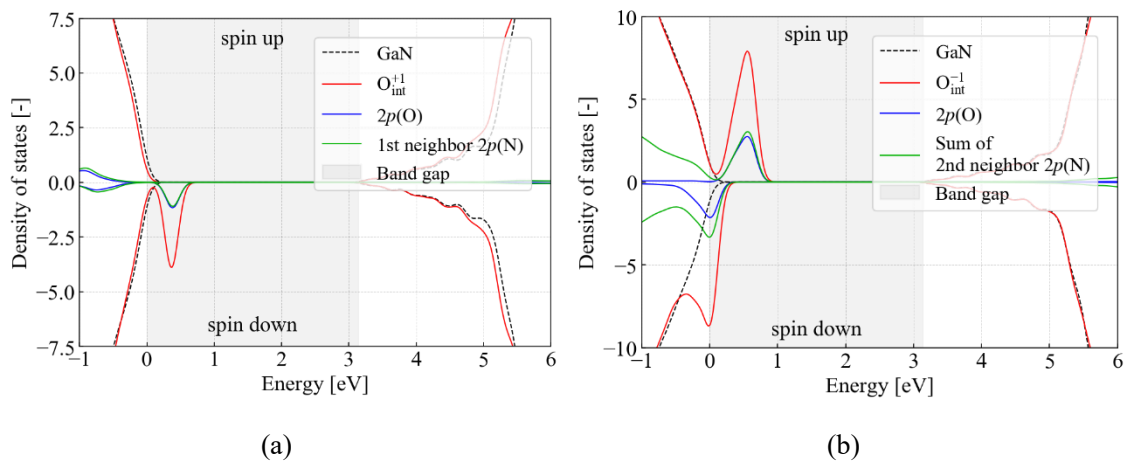


Fig. 4.14 (a)  $O_{int}^{+1}$  および(b)  $O_{int}^{-1}$  の total DOS

●  $O_{Ga}$  と  $O_N$  の複合欠陥 ( $O_{Ga}-O_N$ )

Fig. 4.15, Fig. 4.16 の DOS に示すように,  $O_{Ga}-O_N$  inplane および  $O_{Ga}-O_N$  vertical はそれぞれバンドギャップ中の 0-2 eV と 0-1 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位には  $O_{Ga}$  の 2p 軌道と  $O_{Ga}$  周辺の第一近接 N 原子の 2p 軌道が作用している. 原子配置から O 原子周辺には格子歪みが発生していることが分かる. したがって,  $O_{Ga}-O_N$  は光学特性に影響を及ぼし, 格子歪みも引き起こすことが分かった.



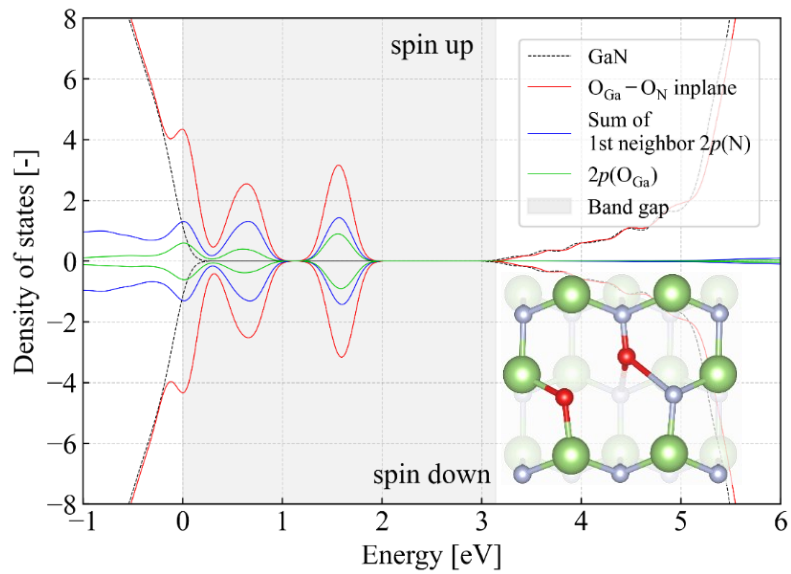


Fig. 4.15  $O_{Ga}-O_N$  inplaneの total DOS および $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置

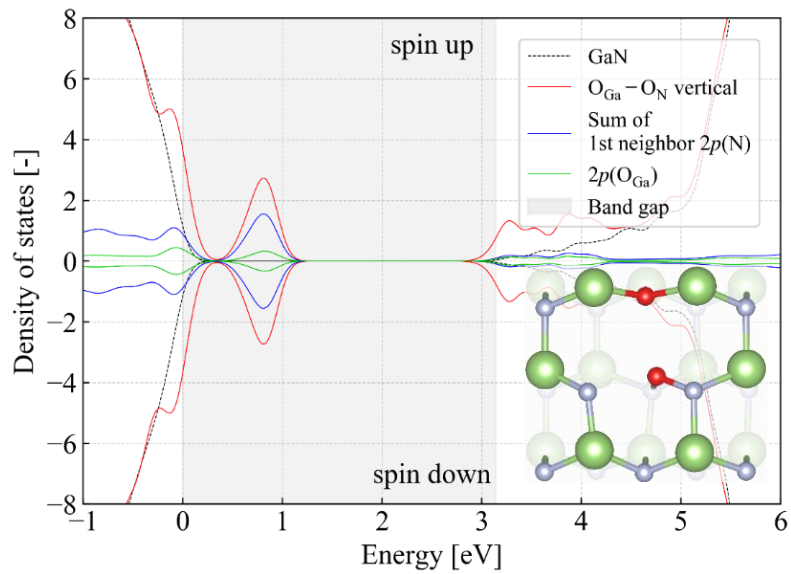


Fig. 4.16  $O_{Ga}-O_N$  verticalの total DOS および $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置

●  $O_N$ と $O_{int}$ の複合欠陥 ( $O_N-O_{int}$ )

Fig. 4.17 の DOS に示すように $O_N-O_{int}$ はそれぞれバンドギャップ中の 0-1 eV に深いアクセプター準位を形成する。この準位は $O_{int}$ の $2p$ 軌道と $O_{int}$ 周辺の第二近接 N 原子の $2p$ 軌道が作用している。原子配置から $O_{int}$ 周辺には格子歪みが発生していることが分かる。Fig. 4.18 に示すように $(O_N-O_{int})^{-1}$ も深いアクセプター準位を形成する。したがって、 $(O_N-O_{int})^q$ は光学特性に影響を及ぼし、格子歪みも引き起こすことが分かった。



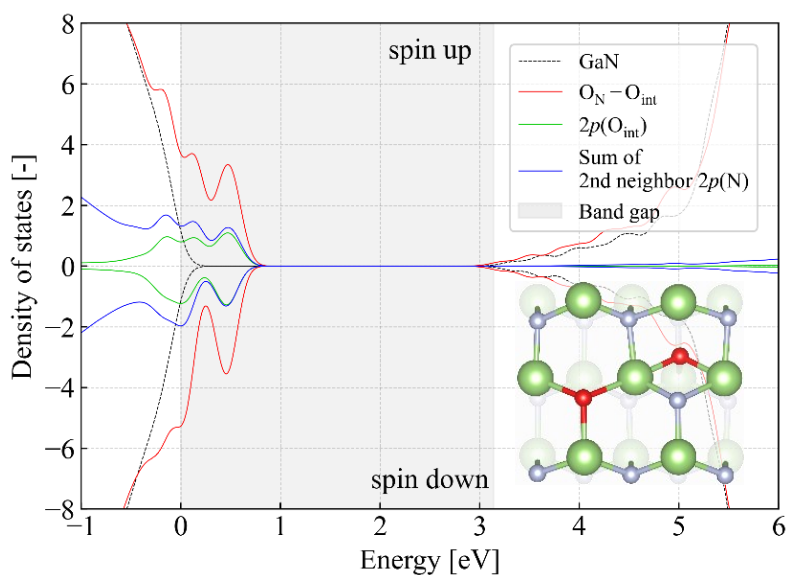


Fig. 4.17  $O_N-O_{int}$ の total DOS および $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置

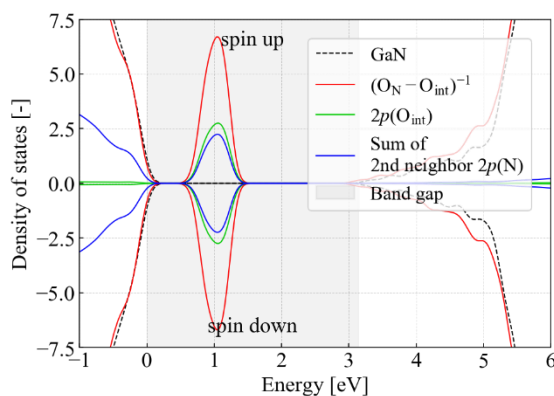


Fig. 4.18  $(O_N-O_{int})^{-1}$ の total DOS

#### 4.1.5 $V_{Ga}-O_N$ 関連欠陥 ( $V_{Ga}-O_N$ , $V_{Ga}-2O_N$ , $V_{Ga}-3O_N$ )

##### ● $V_{Ga}-O_N$

Fig. 4.19 および Fig. 4.20 の DOS に示すように、 $V_{Ga}-O_N$ はそれぞれバンドギャップ中の 1-3 eV に深いアクセプター準位を形成する。この準位には $V_{Ga}$ 周辺の第一近接 N 原子の $2p$ 軌道が作用している。 $V_{Ga}-O_N$ は O 原子の対電子が $V_{Ga}$ の電子の不足を補うため、 $V_{Ga}$ と比べると $V_{Ga}-O_N$ の DOS のピークは低くなっていると考えられる。原子配置から $V_{Ga}$ と第一近接 N 原子の結合距離および $V_{Ga}$ と O 原子の結合距離を調べると 2.1 Å および 2.2 Å であり、第一近接 N 原子と O 原子は $V_{Ga}$ から離れていることがわかる。この値は先行研究とも一致している [47]。Fig. 4.21 に示すように+1 から -2 電荷状態においても深いアクセプター準位を形成する。したがって、 $(V_{Ga}-O_N)^q$ は光学特性に影響を及ぼし、さらに格子歪みを引き起こ

すことが分かった。

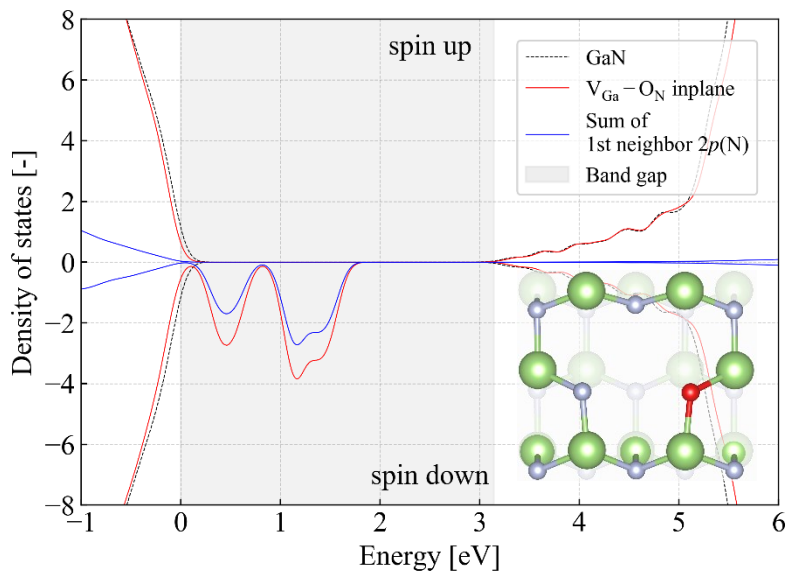


Fig. 4.19  $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}$  inplaneの total DOS および $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置

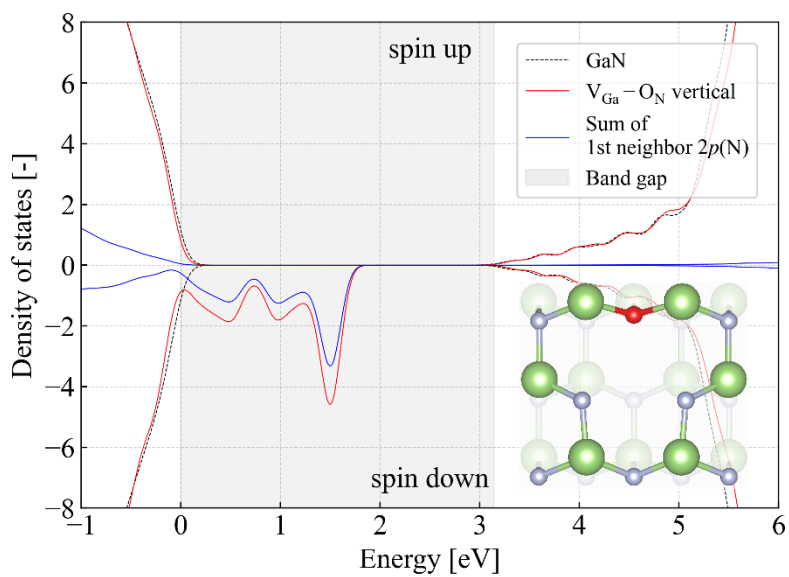
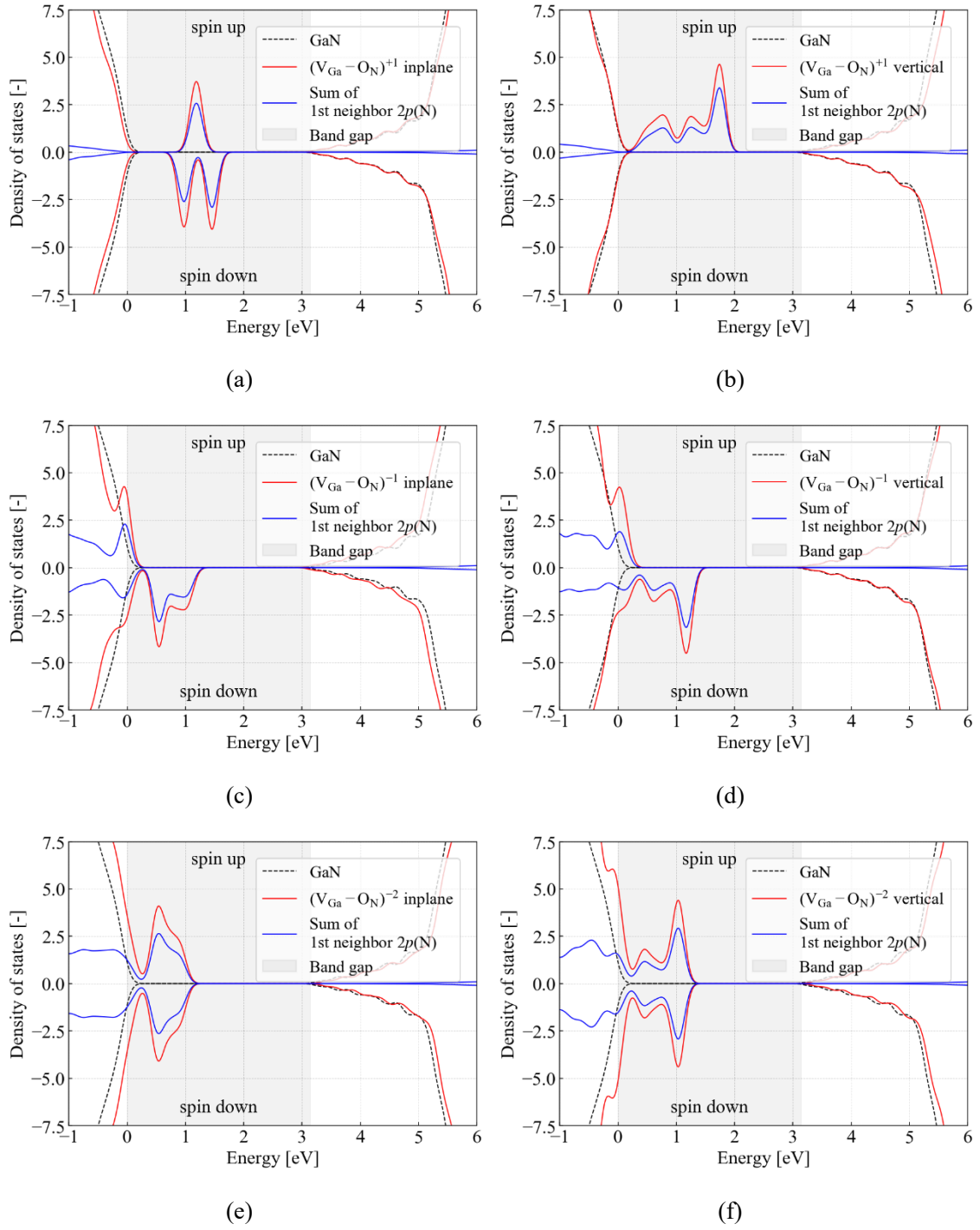


Fig. 4.20  $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}$  verticalの total DOS および $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置



**Fig. 4.21 (a)( $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ )<sup>+1</sup> inplane, (b)( $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ )<sup>+1</sup> vertical,  
(c)( $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ )<sup>-1</sup> inplane, (d)( $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ )<sup>-1</sup> vertical,  
(e)( $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ )<sup>-2</sup> inplaneおよび(f)( $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ )<sup>-2</sup> verticalの total DOS**

●  $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$

Fig. 4.22 (a)の DOS に示すように、 $V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ はバンドギャップ中の 0-1.5 eV に深いアクセ

プター準位を形成する。この準位には $V_{Ga}$ 周辺の第一近接 N 原子の $2p$ 軌道が作用している。 $V_{Ga}-2O_N$ は O 原子の対電子が $V_{Ga}$ の電子の不足を補うため、 $V_{Ga}$ や $V_{Ga}-O_N$ と比べると $V_{Ga}-2O_N$ の DOS のピークは低くなっていると考えられる。原子配置に示すように $V_{Ga}$ 周辺の N 原子と O 原子は $V_{Ga}$ から離れている。Fig. 4.22 (b)の CDD に示すように、O-Ga結合の電荷密度は低く、結合性は悪い。Fig. 4.23 に示すように $-1$ 電荷状態においても深いアクセプター準位を形成する。したがって、 $(V_{Ga}-2O_N)^q$ は光学特性に影響を及ぼし、さらに格子歪みを引き起こすことが分かった。

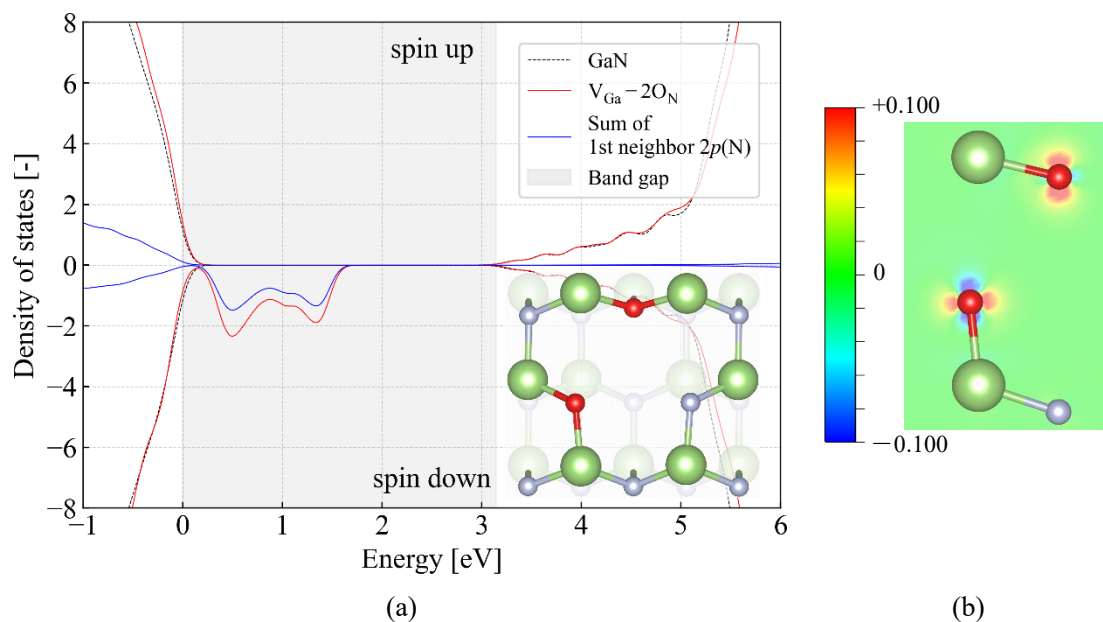


Fig. 4.22 (a) $V_{Ga}-2O_N$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

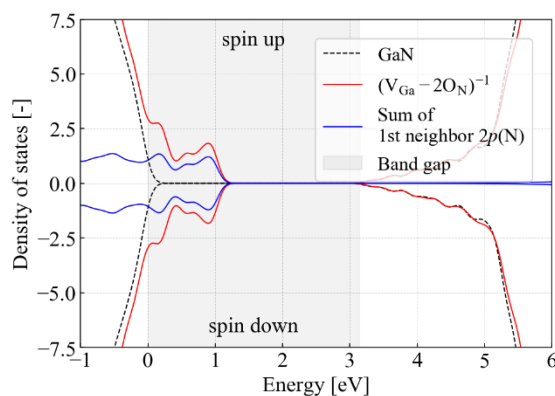


Fig. 4.23  $(V_{Ga}-2O_N)^{-1}$ の total DOS

●  $V_{Ga}-3O_N$

Fig. 4.24 (a)の DOS に示すように、 $V_{Ga}-3O_N$ はバンドギャップ中の $0-0.5$  eV に深いアクセプター準位を形成する。この準位には $V_{Ga}$ 周辺の第一近接 N 原子の $2p$ 軌道が作用している。

原子配置に示すように $V_{Ga}$ 周辺のN原子とO原子は $V_{Ga}$ から離れている. Fig. 4.24 (b)のCDDに示すように, O-Ga結合の電荷密度は低く, 結合性は悪い. したがって,  $V_{Ga}-3O_N$ は光学特性に影響を及ぼし, さらに格子歪みを引き起こすことが分かった.

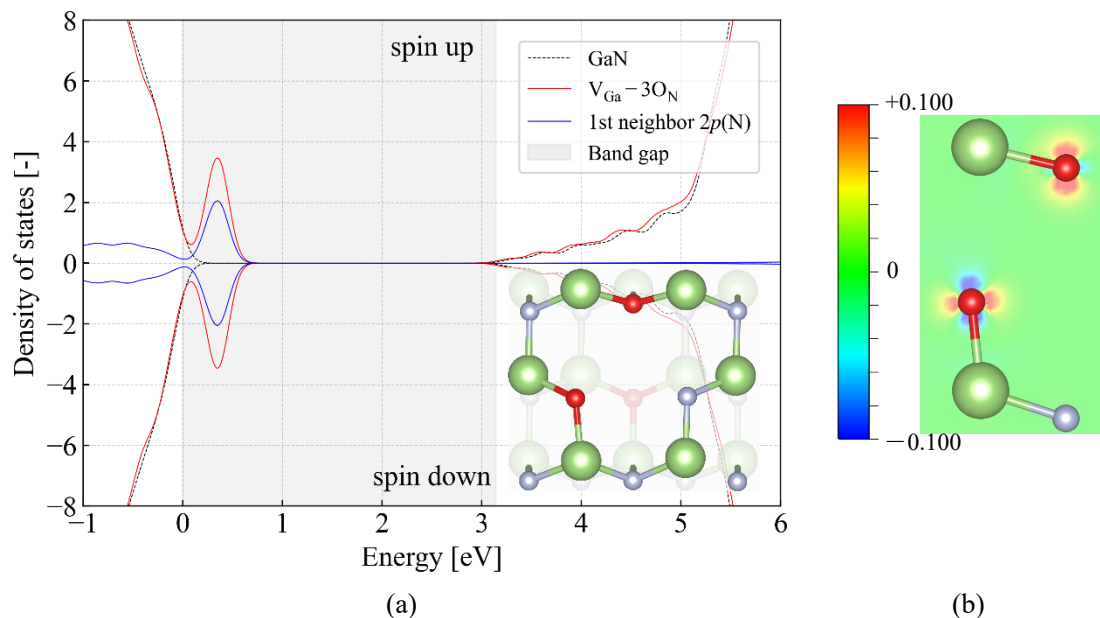


Fig. 4.24 (a) $V_{Ga}-3O_N$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

#### 4.1.6 C 原子欠陥 ( $C_N$ )

Fig. 4.25 (a)の DOS に示すように,  $C_N$ はバンドギャップ中の 0-0.5 eV に深いアクセプター準位を形成する. これは $C_N$ のイオン化エネルギーが 0.90 eV [57]と大きいためだと考えられる. この準位には $C_N$ の $2p$ 軌道や $C_N$ 周辺の第二近接 N 原子の $2p$ 軌道が作用している. 原子配置から結合距離を調べると, C-Ga結合距離 (1.9 Å) とGa-N結合距離 (1.9 Å) は同程度であり, 格子歪みは小さい. Fig. 4.25 (b)の CDD に示すようにC-Ga結合の電荷密度は高いため, 結合性は良い. そして, イオン化エネルギーが高いため, 正孔が $2p(C)$ 軌道周辺に局在化している [58]. また,  $C_N$ の影響は第二近接 N 原子の電荷密度にも及ぼしている. 加えて, Fig. 4.26 に示すように $C_N^{-1}$ においても深いアクセプター準位を形成する. したがって,  $C_N^0$ は光学特性に悪影響を及ぼし, 格子歪みも小さいことを示している.

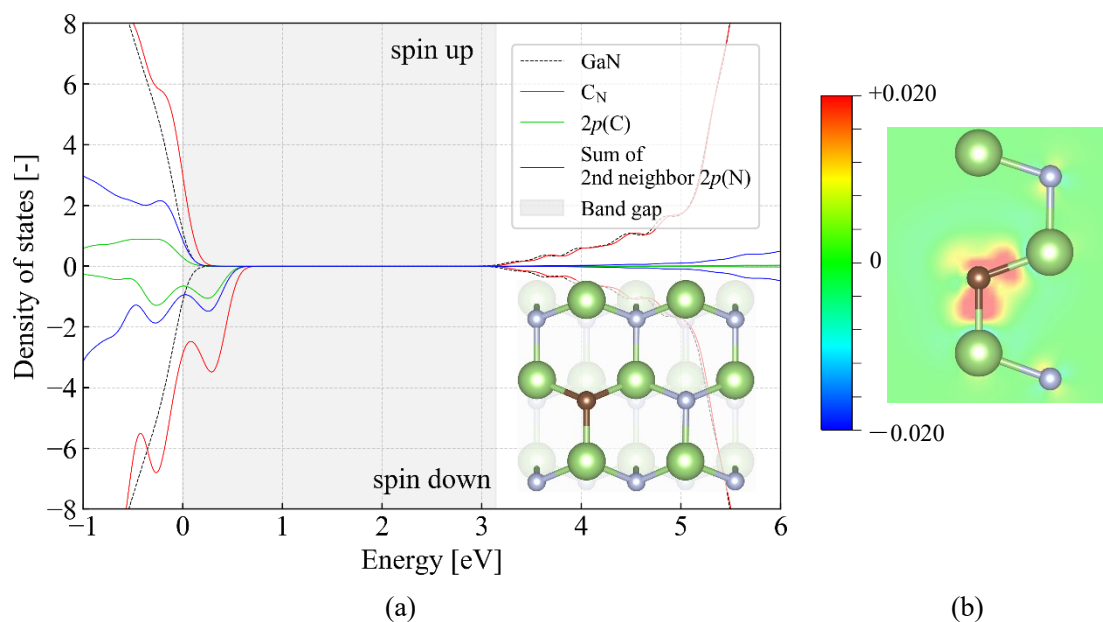


Fig. 4.25 (a) $C_N$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

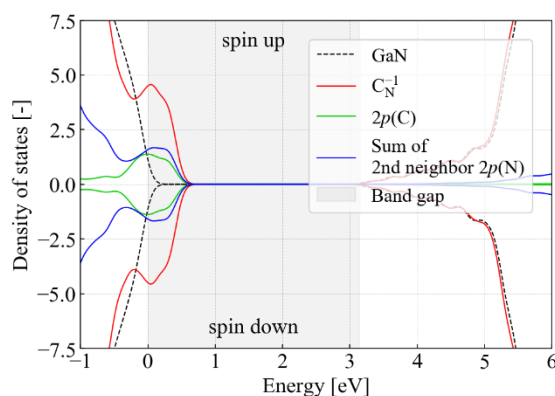


Fig. 4.26  $C_N^{-1}$ の total DOS

#### 4.1.7 H 原子格子間欠陥 ( $H_{\text{int}}$ )

$H_{\text{int}}$ は0と-1の電荷状態において Fig. 4.27 (a)の原子配置となり, +1電荷状態においては Fig. 4.28 (a)の原子配置になる [59]. Fig. 4.27 (a)の DOS に示すように,  $H_{\text{int}}$ はバンドギャップ中の 0-0.5 eV と 2-2.5 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位は $H_{\text{int}}$ の1s軌道や $H_{\text{int}}$ 周辺の第一近接 N 原子の2p軌道が作用している. この原子配置において, H 原子は八面体の格子間サイトに取り込まれ Ga 原子に囲まれているため,  $H_{\text{int}}$ 周辺に格子歪みが発生している. Fig. 4.27 (b)の CDD に示すように H 原子は周辺の原子と結合していないが, 第一近接 N 原子の電荷密度に影響を及ぼしている. Fig. 4.29 に示すように,  $H_{\text{int}}$ と同様の原子配置になる $H_{\text{int}}^{-1}$ においても深いアクセプター準位を形成する.

Fig. 4.28 (a)の DOS に示すように $H_{\text{int}}^{+1}$ は浅いドナーとして作用しているが, 光学特性への

影響は小さい。この原子配置において、H-N結合は  $1.0 \text{ \AA}$  であり、 $H_{\text{int}}$  周辺に格子歪みが発生している。Fig. 4.28 (b)の CDD に示すようにH-N結合の電荷密度は高く、結合性は良い。また、 $H_{\text{int}}^{+1}$ の影響は第二近接 N 原子の電荷密度にも及んでいる。したがって、 $H_{\text{int}}$ 、 $H_{\text{int}}^{-1}$ は光学特性に影響を及ぼすが、 $H_{\text{int}}^{+1}$ の光学特性への影響は小さいと考えられる。一方で、いずれも格子歪みも引き起こすことが分かった。

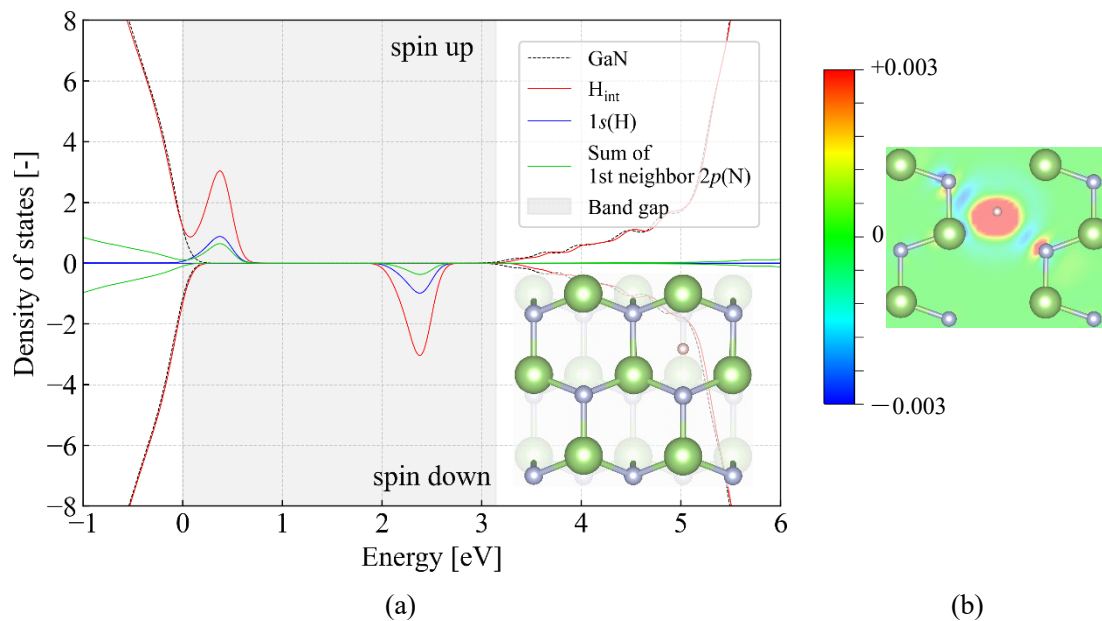


Fig. 4.27 (a) $H_{\text{int}}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(11\bar{2}0)$ 面の CDD

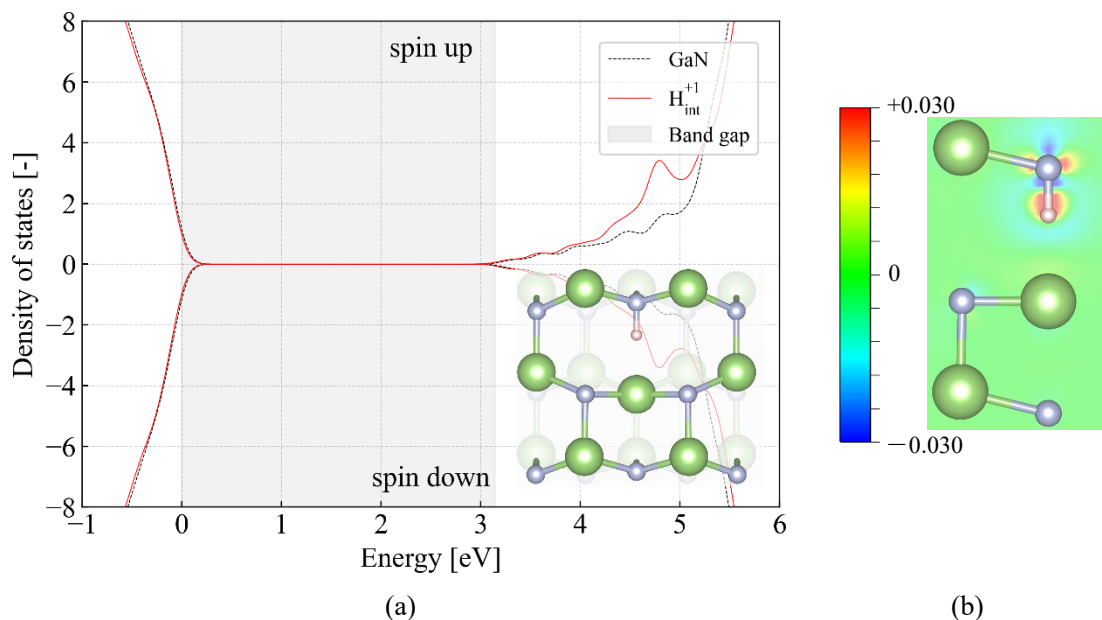


Fig. 4.28 (a) $H_{\text{int}}^{+1}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(11\bar{2}0)$ 面の CDD



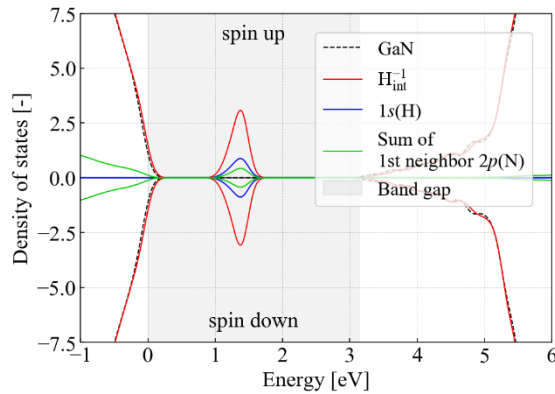


Fig. 4.29  $H_{\text{int}}^{-1}$ の total DOS

#### 4.2 悪影響を低減する添加物

前節から、 $V_{\text{Ga}}$ と $V_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ は光学特性に影響を与えることがわかった。そこで、 $V_{\text{Ga}}$ の影響を低減する方法や添加物の探索が行われている。例えば  $V_{\text{Ga}}-n\text{H}$ 複合欠陥 [60, 61]と金属元素の添加 [62, 63]が挙げられる。 $V_{\text{Ga}}-n\text{H}$ 複合欠陥は Fig. 4.30 (a)に示すように $V_{\text{Ga}}$ 周囲の N 原子に H 原子が結合（終端）している。この H 原子は $V_{\text{Ga}}$ 周辺の N 原子に付随するダングリングボンドを不動態化するため、 $V_{\text{Ga}}$ の欠陥準位を低減することができると考えられている。 $V_{\text{Ga}}-n\text{H}$ および $V_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}-n\text{H}$ については欠陥形成エネルギーや除去エネルギーが評価されており、 $V_{\text{Ga}}$ よりも安定に存在することが報告されている [46, 60, 64]。また、これらの構造は実験的にも報告されている [64, 65, 66]。金属元素添加は $V_{\text{Ga}}$ に Ga 原子と同程度の大きさの金属元素を添加する方法である。2 価元素はアクセプター、4 価元素はドナーとして作用する。本研究では Fig. 4.30 (b)の右図内の赤枠に示す 2 価元素の Mg 原子、Zn 原子および Ni 原子と、4 価元素の C 原子、Si 原子、Ge 原子および Sn 原子について検討する。C 原子は Ga 原子とサイズが異なるが 4 価元素であり、 $C_{\text{Ga}}$ もドナーとして多く報告されている [57, 67]ため本節で取り扱う。 $\text{Mg}_{\text{Ga}}$ と  $\text{Zn}_{\text{Ga}}$  [68],  $\text{Ni}_{\text{Ga}}$  [69],  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ と  $\text{Ge}_{\text{Ga}}$  [62],  $\text{C}_{\text{Ga}}$  [57, 67]の欠陥形成エネルギーは報告されている。本節では Table 4.2 に示す条件の計算結果を報告する。

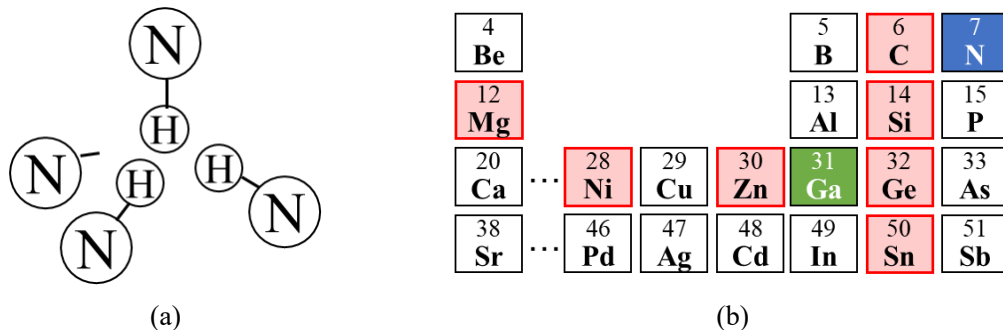


Fig. 4.30 (a) $V_{\text{Ga}}-3\text{H}$ の原子構造と(b) $V_{\text{Ga}}$ に添加する原子を示した元素周期表



Table 4.2 計算した悪影響を低減する添加物の一覧

欠陥	種類	ページ
$V_{Ga-nH}$	$V_{Ga-nH}$ 構造	48
$V_{Ga-O_N-nH}$	$V_{Ga-nH}$ 構造	49
$V_{Ga-2O_N-H}$	$V_{Ga-nH}$ 構造	50
$Mg_{Ga}$	$V_{Ga}$ への Mg 原子添加	51
$Mg_{Ga-O_N}$	$V_{Ga}$ への Mg 原子添加	52
$Mg_{Ga-H_{int}}$	$V_{Ga}$ への Mg 原子添加	53
$Zn_{Ga}$	$V_{Ga}$ への Zn 原子添加	54
$Zn_{Ga-O_N}$	$V_{Ga}$ への Zn 原子添加	55
$Zn_{Ga-H_{int}}$	$V_{Ga}$ への Zn 原子添加	56
$Ni_{Ga}$	$V_{Ga}$ への Ni 原子添加	57
$Ni_{Ga-O_N}$	$V_{Ga}$ への Ni 原子添加	58
$Ni_{Ga-H_{int}}$	$V_{Ga}$ への Ni 原子添加	59
$C_{Ga}$	$V_{Ga}$ への C 原子添加	60
$C_{Ga-O_N}$	$V_{Ga}$ への C 原子添加	61
$C_{Ga-O_{int}}$	$V_{Ga}$ への C 原子添加	62
$Si_{Ga}$	$V_{Ga}$ への Si 原子添加	63
$Si_{Ga-O_N}$	$V_{Ga}$ への Si 原子添加	64
$Si_{Ga-O_{int}}$	$V_{Ga}$ への Si 原子添加	65
$Ge_{Ga}$	$V_{Ga}$ への Ge 原子添加	66
$Ge_{Ga-O_N}$	$V_{Ga}$ への Ge 原子添加	67
$Ge_{Ga-O_{int}}$	$V_{Ga}$ への Ge 原子添加	68
$Sn_{Ga}$	$V_{Ga}$ への Sn 原子添加	69
$Sn_{Ga-O_N}$	$V_{Ga}$ への Sn 原子添加	70
$Sn_{Ga-O_{int}}$	$V_{Ga}$ への Sn 原子添加	71

#### 4.2.1 $V_{Ga-nH}$ 複合欠陥 ( $V_{Ga-nH}$ , $V_{Ga-O_N-nH}$ , $V_{Ga-O_N-H}$ )

##### ● $V_{Ga-nH}$

$V_{Ga-nH}$ は除去エネルギー ( $(V_{Ga-H})^{-2}$ : 4.78 eV,  $(V_{Ga-2H})^{-1}$ : 4.02 eV,  $(V_{Ga-3H})^0$ : 3.04 eV [64]) が高く安定している。Fig. 4.31 (a)の DOS に示すように $V_{Ga-nH}$ は3つ以上のH原子でN原子のダングリングボンドを終端することで、 $V_{Ga}$ 由来の不純物準位を抑制することができる。これはH原子が第一近接N原子のタンダリングボンドを不活性化して、電氣的に中性にしている事を示している。また、 $V_{Ga-3H}$ のイオン化エネルギーは730 meV [70]と高い。原子配置から結合距離を調べるとN-H結合距離は1.0 Åであり、格子歪みは小さい。Fig. 4.31

(b)のCDDに示すようにN-H結合の電荷密度は高く、結合性は良い。したがって、 $V_{\text{Ga}}-3\text{H}$ ,  $V_{\text{Ga}}-4\text{H}$ の光学特性への影響は小さく、格子歪みも小さいことが分かった。

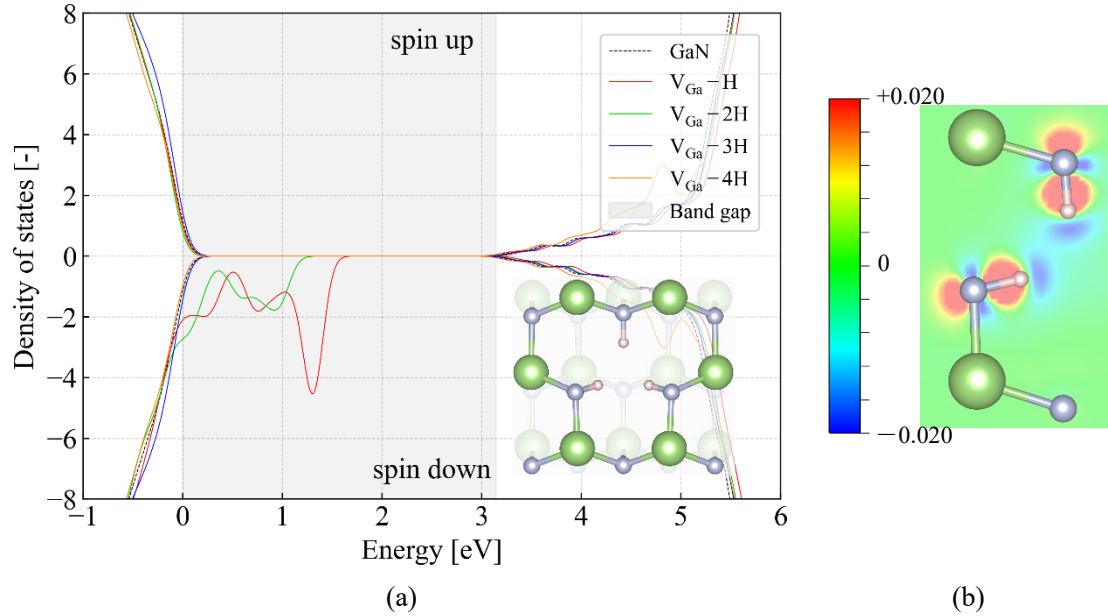


Fig. 4.31 (a) $V_{\text{Ga}}-n\text{H}$ の total DOS および  $V_{\text{Ga}}-3\text{H}$ の(10 $\bar{1}0$ )面の原子配置, (b)(11 $\bar{2}0$ )面の CDD

●  $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-n\text{H}$

$V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-n\text{H}$ は除去エネルギー ( $(V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-\text{H})^{-1}$ : 4.22 eV,  $(V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-2\text{H})^0$ : 3.39 eV [64]) が高く安定している。Fig. 4.32 (a)および Fig. 4.33 (a)の DOS に示すように $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-n\text{H}$ は2つ以上の H 原子で N 原子のダングリングボンドを終端することで、 $V_{\text{Ga}}$ 由来の不純物準位を抑制することができる。しかし、 $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-2\text{H}$ は浅いアクセプターとして作用し、価電子帯上端近くにアクセプター準位を形成するが、 $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-3\text{H}$ ではそのアクセプター準位も小さくなる。また、 $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-3\text{H}$ のイオン化エネルギーは 920 meV [70]と高い。原子配置に示すように格子歪みは小さい。Fig. 4.32 (b)および Fig. 4.33 (b)の CDD に示すようにN-H結合およびO-Ga結合の電荷密度は高いため、結合性は良い。したがって、 $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-2\text{H}$  inplane,  $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-3\text{H}$  inplane および $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-2\text{H}$  vertical,  $V_{\text{Ga}}-\text{O}_\text{N}-3\text{H}$  verticalは光学特性への影響は小さく、格子歪みも小さいことが分かった。

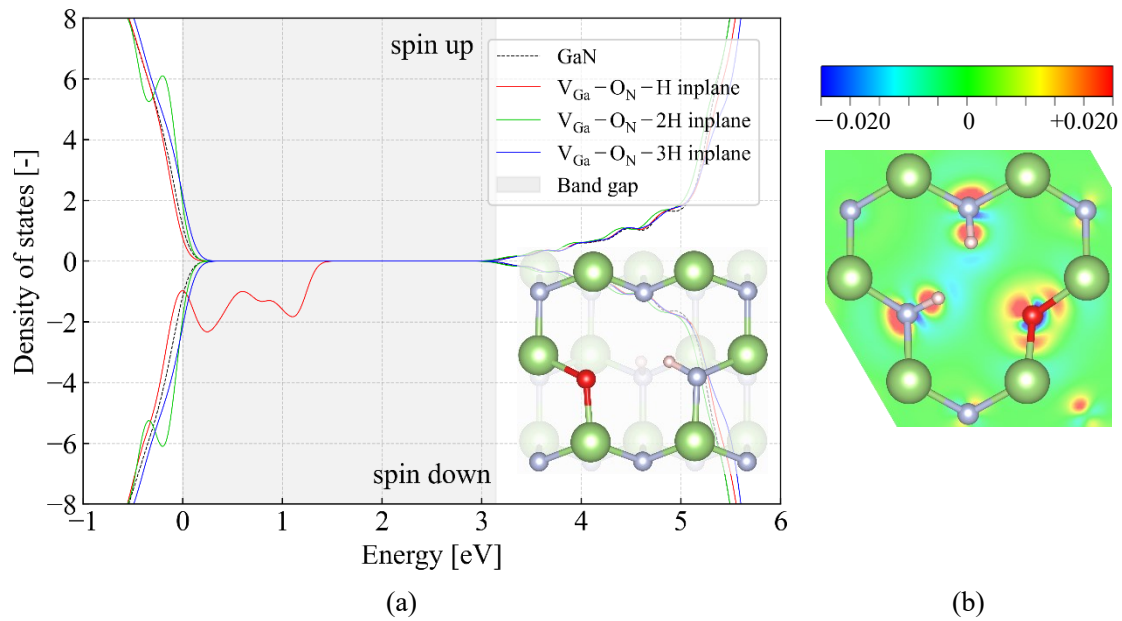


Fig. 4.32 (a)  $V_{Ga}-O_N-nH$  inplaneの total DOS および  $V_{Ga}-O_N-2H$  inplaneの  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置,  $(0001)$ 面の CDD

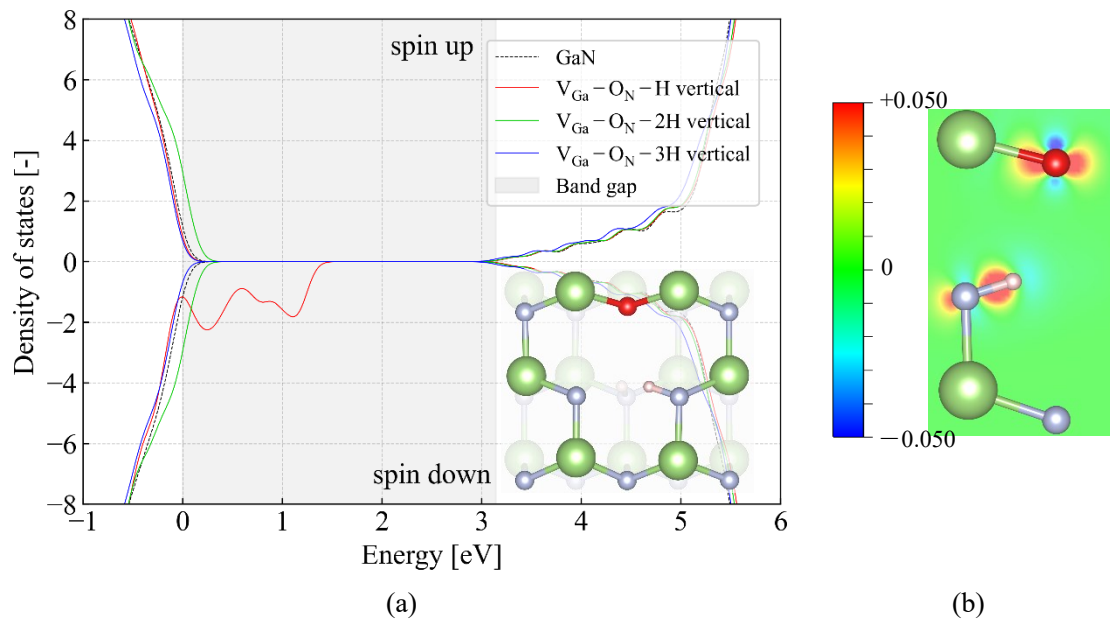


Fig. 4.33 (a)  $V_{Ga}-O_N-nH$  verticalの total DOS および  $V_{Ga}-O_N-2H$  verticalの  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置, (b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $V_{Ga}-2O_N-nH$

Fig. 4.34 (a)の DOS に示すように  $V_{Ga}-2O_N-H$  はバンドギャップ中の 0-0.5 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位には  $V_{Ga}$  周辺の第一近接 N 原子の  $2p$  軌道が作用している. 原子配置に示すように格子歪みは小さい. Fig. 4.34 (b)の CDD に示すように H-N 結合の電荷

密度は大きく、O-Ga結合の電荷密度は小さいので、H-N結合の結合性は良く、O-Ga結合の結合性は悪い。したがって、 $V_{Ga}-2O_N-H$ の光学特性への影響は大きく、格子歪みは小さいことが分かった。

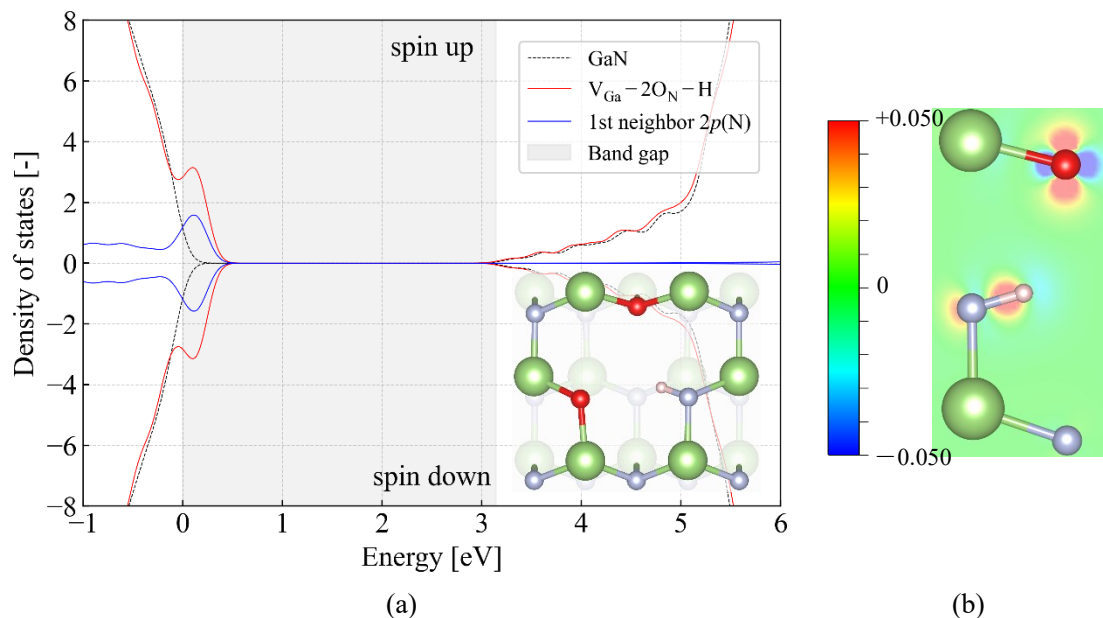


Fig. 4.34 (a) $V_{Ga}-2O_N-H$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

#### 4.2.2 $V_{Ga}$ への Mg 原子添加 ( $Mg_{Ga}$ , $Mg_{Ga}-O_N$ , $Mg_{Ga}-H_{int}$ )

##### ● $Mg_{Ga}$

Fig. 4.35 (a)の DOS に示すように $Mg_{Ga}$ によって $V_{Ga}$ に由来する不純物準位が抑えられた。また、浅いアクセプターとして作用していることが分かる。これは Mg 原子 (原子半径 1.45 Å) と Ga 原子 (原子半径 1.36 Å) の原子半径が近く [71],  $d$  軌道を持たないことからイオン化エネルギー (200 meV [72]) が小さいためだと考えられる [58]. 原子配置から結合距離を調べると Mg-N結合距離は 2.0 Å であり、格子歪みは小さい。Fig. 4.35 (b)の CDD に示すように Mg-N結合の電荷密度は大きく、結合性は良い。したがって、 $Mg_{Ga}^q$ の光学特性への影響は小さく、格子歪みは小さいことが分かった。

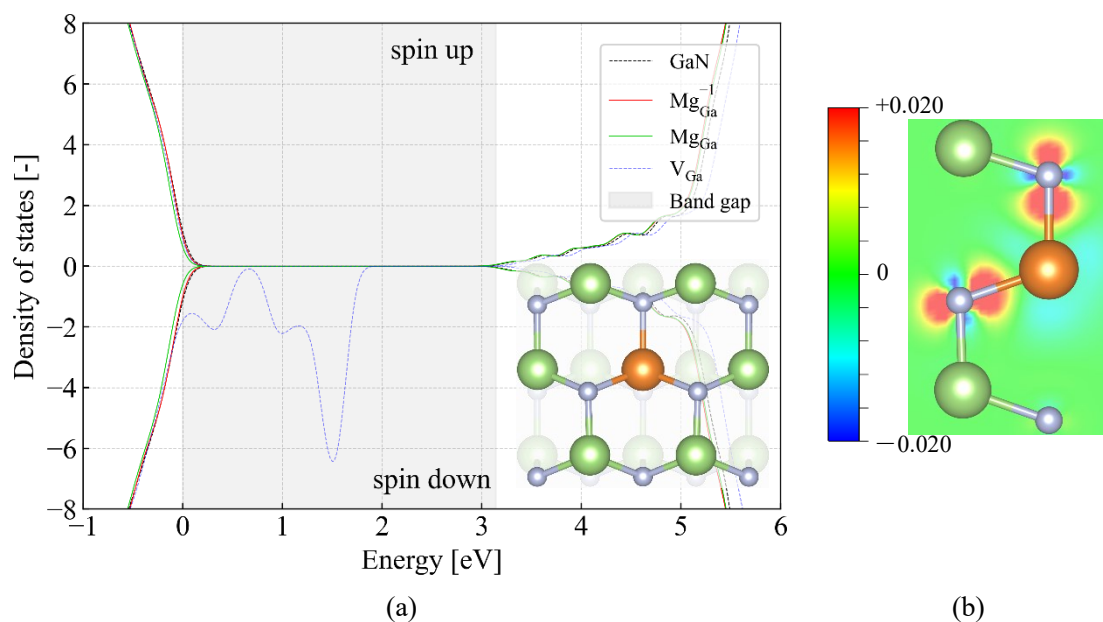


Fig. 4.35 (a)  $\text{Mg}_{\text{Ga}}^q$  の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$

$\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ は欠陥形成エネルギー [73]が低く, 結合エネルギー (inplane: 0.58 eV, vertical: 0.50 eV [44]) が高いことが報告されている. Fig. 4.36 (a)および Fig. 4.37 (b)の DOS に示すように  $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ によって  $\text{V}_{\text{Ga}}$ に由来する不純物準位が抑えられる. これは,  $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ は電気的中性を満たしているからだと考えられる. 原子配置から結合距離を調べると  $\text{Mg}-\text{N}$ 結合距離,  $\text{Mg}-\text{O}$ 結合距離および  $\text{O}-\text{Ga}$ 結合距離はすべて 2.0 Å であり, 格子歪みは小さい.  $\text{Mg}$ 原子と  $\text{O}$ 原子の原子半径の和 (1.93 Å) は  $\text{Ga}$ 原子と  $\text{N}$ 原子の原子半径の和 (1.92 Å) と近いので, この構造は安定している [71]. Fig. 4.36 (a)および Fig. 4.37 (b)の CDD に示すように  $\text{Mg}-\text{N}$ 結合,  $\text{Mg}-\text{O}$ 結合および  $\text{O}-\text{Ga}$ 結合の電荷密度は大きく, 結合性は良い. したがって,  $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ の光学特性への影響は小さく, 格子歪みは小さいことが分かった.

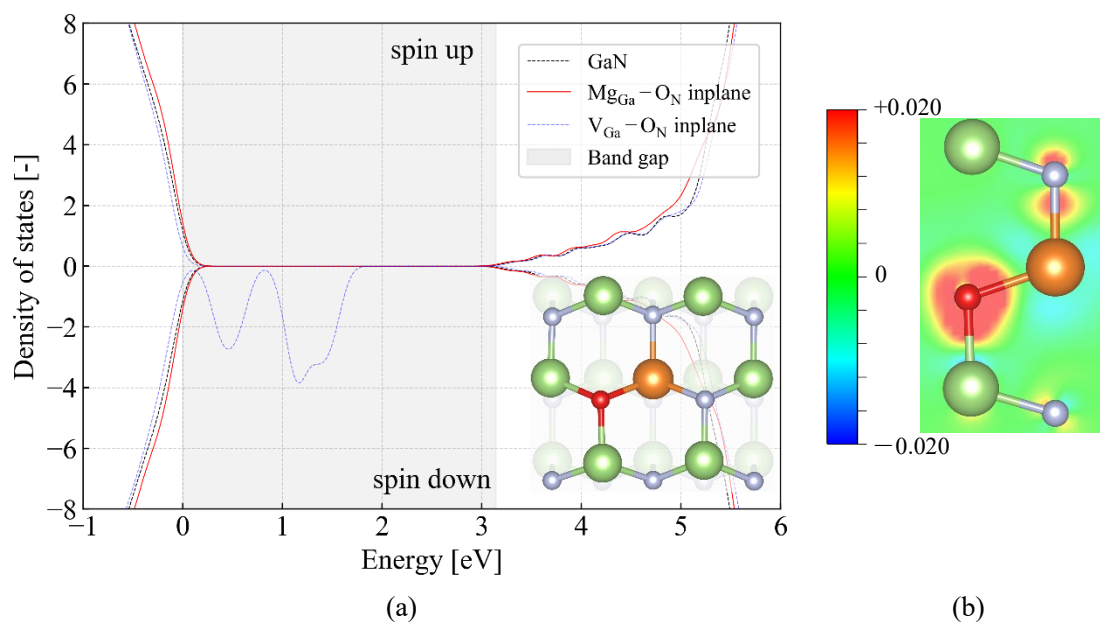


Fig. 4.36 (a) $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  inplaneの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

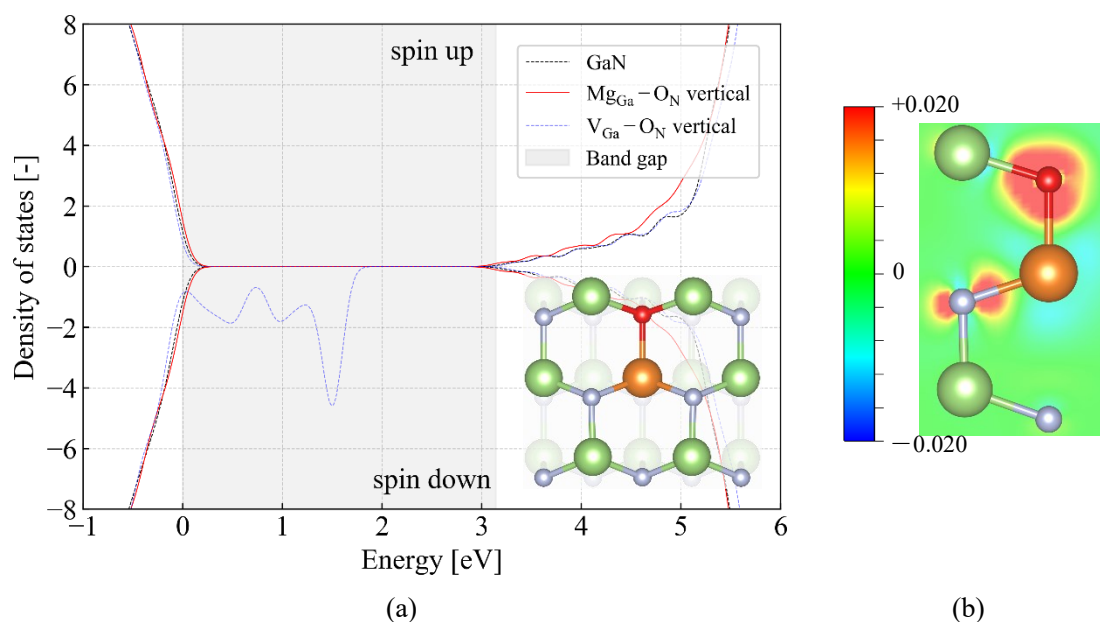


Fig. 4.37 (a) $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  verticalの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{H}_{\text{int}}$

$\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{H}_{\text{int}}$ は図中の原子配置で示す構造は欠陥形成エネルギー [74]が低く, 結合エネルギーが高い (0.62 eV [75]) ため安定している. Fig. 4.38 (a)の DOS に示すように,  $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{H}_{\text{int}}$ によって $\text{V}_{\text{Ga}}$ 由来の不純物準位を抑えることができる. これは,  $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{H}_{\text{int}}$ は電気的中性を満た

しており、イオン化エネルギー（130 meV [74]）が低いのも原因として考えられる。原子配置から結合距離を調べるとMg-N結合距離およびH-N結合距離はそれぞれ 2.1 Å と 1.0 Å であり、格子歪みは小さい。Fig. 4.38 (b)の CDD に示すようにMg-N結合およびH-N結合の電荷密度は大きく、結合性は良い。したがって、 $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$ の光学特性への影響は小さく、格子歪みは小さいことが分かった。

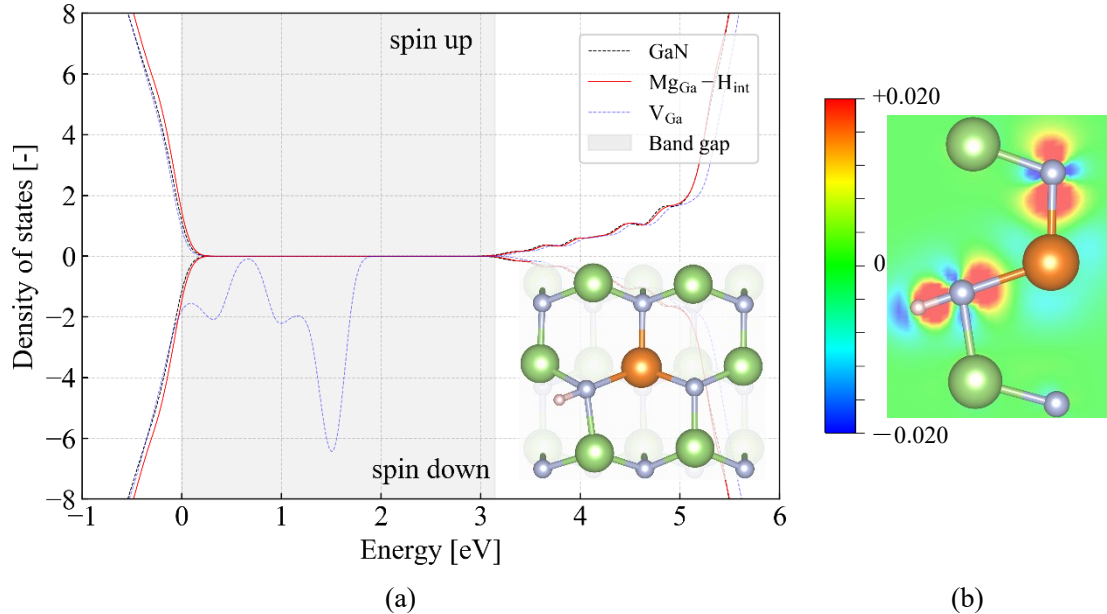


Fig. 4.38 (a) $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

#### 4.2.3 $\text{V}_{\text{Ga}}$ への Zn 原子添加 ( $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ , $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ , $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$ )

##### ● $\text{Zn}_{\text{Ga}}$

Fig. 4.39 (a)の DOS に示すように $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ によって $\text{V}_{\text{Ga}}$ に由来する不純物準位が抑えられた。また、浅いアクセプターとして作用していることが分かる。これは Zn 原子 (原子半径 1.42 Å) は Mg 原子 (原子半径 1.45 Å) と原子半径がほぼ一致しており [71],  $2p(\text{N})$ 軌道と $3d(\text{Zn})$ 軌道間の相互作用により $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ の電荷状態がさらに安定することから $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ よりも高いイオン化エネルギー (450 meV) が与えられるだと考えられる [76, 77]。原子配置から結合距離を調べるとZn-N結合距離は2.0 Å であり、格子歪みは小さい。Fig. 4.39 (b)の CDD に示すように Zn-N結合の電荷密度は大きく、結合性は良い。したがって、 $\text{Zn}_{\text{Ga}}^q$ の光学特性への影響は小さく、格子歪みは小さいことが分かった。



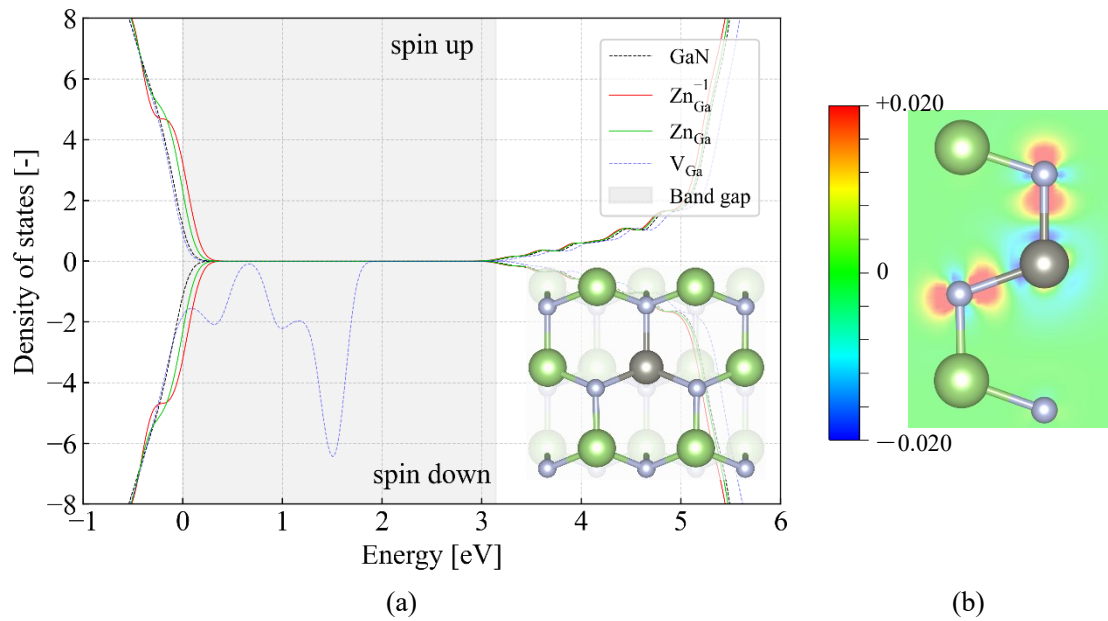


Fig. 4.39 (a)  $\text{Zn}_{\text{Ga}}^q$  の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$

Fig. 4.40 (a)および Fig. 4.41 (a)の DOS に示すように  $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  によって  $V_{\text{Ga}}$  に由来する不純物準位が抑えられる。これは、 $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  は電気的中性を満たしているからだと考えられる。しかし、浅いアクセプターとして作用し、価電子帯上部にアクセプター準位を形成する。原子配置から結合距離を調べると  $\text{Zn}-\text{N}$  結合距離,  $\text{Zn}-\text{O}$  結合距離および  $\text{O}-\text{Ga}$  結合距離はそれぞれ  $2.0 \text{ \AA}$ ,  $2.0 \text{ \AA}$  および  $2.1 \text{ \AA}$  であり、格子歪みは小さい。Fig. 4.40 (b)および Fig. 4.41 (b)の CDD に示すように、 $\text{Zn}-\text{N}$  結合の電荷密度は低く、 $\text{O}-\text{Ga}$  結合,  $\text{Zn}-\text{O}$  結合の電荷密度は高い。これより、 $\text{Zn}-\text{N}$  結合の結合性は悪く、 $\text{O}-\text{Ga}$  結合,  $\text{Zn}-\text{O}$  結合の結合性は良い。したがって、 $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  の光学特性への影響は小さく、格子歪みは小さいことがわかる。



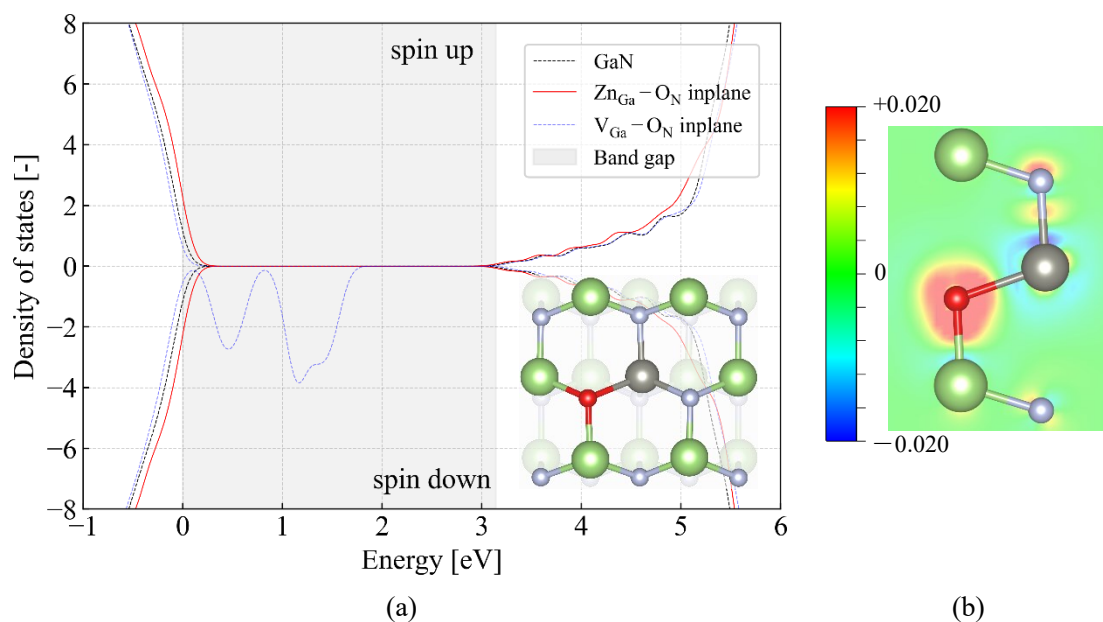


Fig. 4.40 (a)  $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  inplaneの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

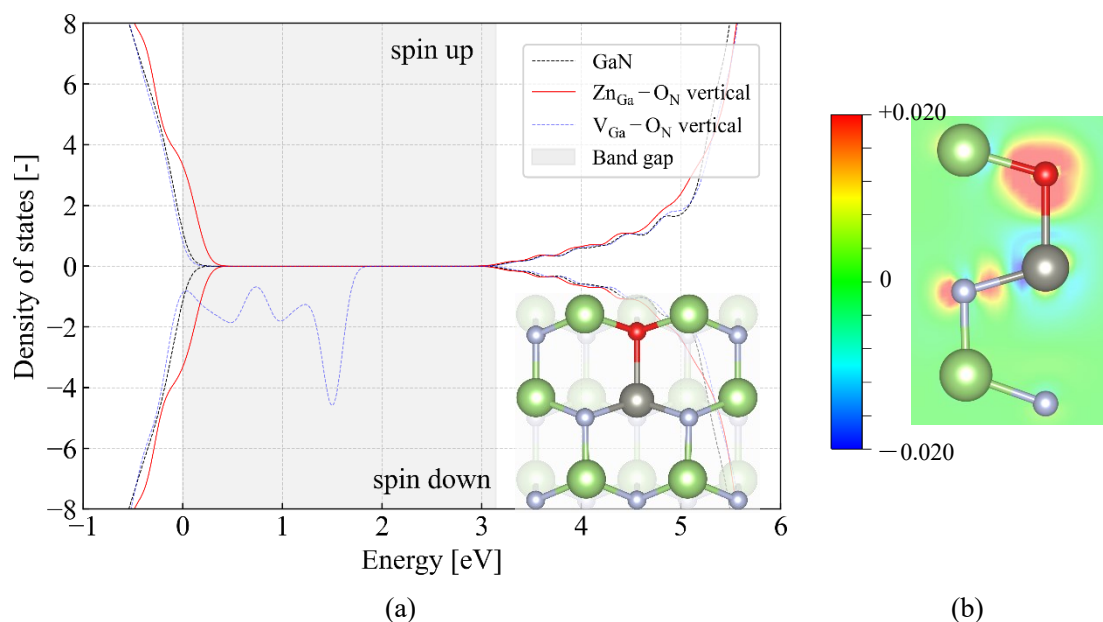


Fig. 4.41 (a)  $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  verticalの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{H}_{\text{int}}$

Fig. 4.42 (a)の DOS に示すように  $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{H}_{\text{int}}$  によって  $\text{V}_{\text{Ga}}$  由来の不純物準位を抑えることができる。これは、 $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{H}_{\text{int}}$  は電気的中性を満たしているからだと考えられる。しかし、浅いアクセプターとして作用し、価電子帯上端部にアクセプター準位を形成する。原子配置から

結合距離を調べるとZn-N結合, H-N結合はそれぞれ 2.3 Å, 1.0 Å であり, 格子歪みは小さい. Fig. 4.42 の CDD に示すようにZn-N結合, H-N結合の電荷密度は高く, 結合性は良い. したがって,  $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$ の光学特性への影響は小さく, 格子歪みは小さいことが分かった.

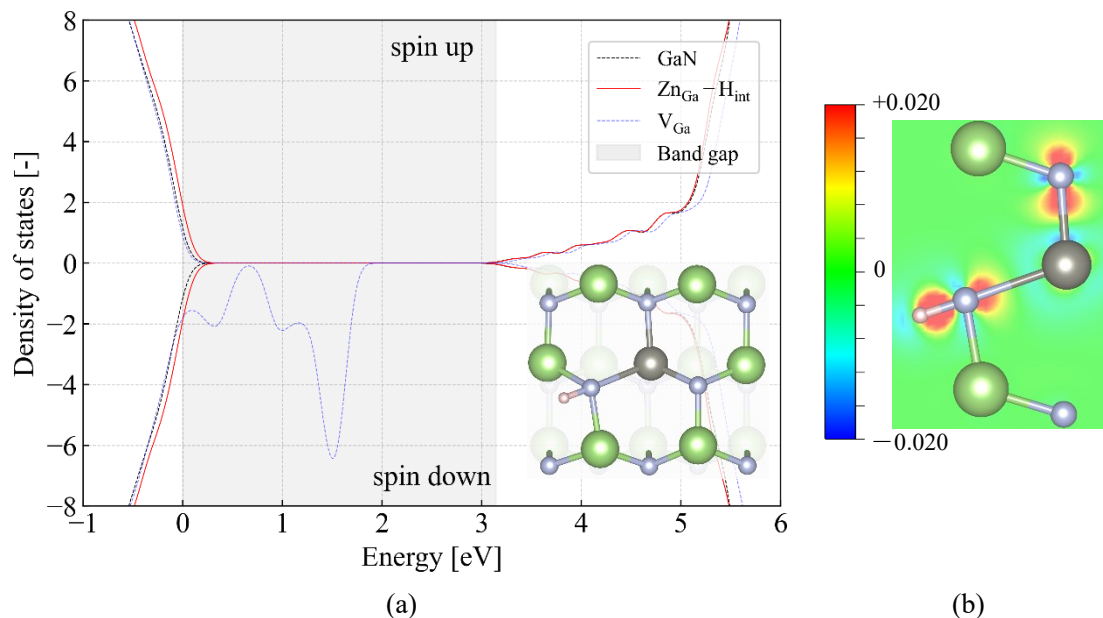


Fig. 4.42 (a) $\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

#### 4.2.4 $\text{V}_{\text{Ga}}$ への Ni 原子添加 ( $\text{Ni}_{\text{Ga}}$ , $\text{Ni}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ , $\text{Ni}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$ )

##### ● $\text{Ni}_{\text{Ga}}$

Fig. 4.43 (a)の DOS に示すように $\text{Ni}_{\text{Ga}}$ はバンドギャップ中の 1.5-2.5 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位には $\text{Ni}_{\text{Ga}}$ の3d軌道や $\text{Ni}_{\text{Ga}}$ 周辺の N 原子の2p軌道が作用している. Fig. 4.44 の DOS に示すように $\text{Ni}_{\text{Ga}}^1$ も深いアクセプター準位を形成する. 原子配置から結合距離を調べるとNi-N結合距離は 1.9 Å であり, 格子歪みは小さい. Fig. 4.43 (b)の CDD に示すように Ni 原子周辺の電荷密度は低く, 第一近接 N 原子周辺の電荷密度は大きいことから, Ni-N結合の結合性は悪い. したがって,  $\text{Ni}_{\text{Ga}}^q$ の光学特性に影響を及ぼし, さらに格子歪みを引き起こすことが分かった.

$\text{Ni}_{\text{Ga}}$ は光学特性に大きな影響を与えていたので, GaN に Ni 以外の遷移金属 (Mn, Fe, Co) を添加した先行研究を紹介する. F. Virot ら [78], O. Mounkachi ら [79], N. Mamouni ら [80]はそれぞれ Mn 原子, Fe 原子, Co 原子を添加した GaN の DOS 計算を行っている. これらの結果は遷移金属の3d軌道と第一近接 N 原子の2p軌道が作用してバンドギャップに不純物準位を形成していることを示している. これは結晶場分裂と呼ばれ, 遷移金属の3d軌道と近接原子の2p軌道によるp-d混成が主な原因である [81]. このように, GaN への遷移金属の添加は光学特性に悪影響を及ぼす.

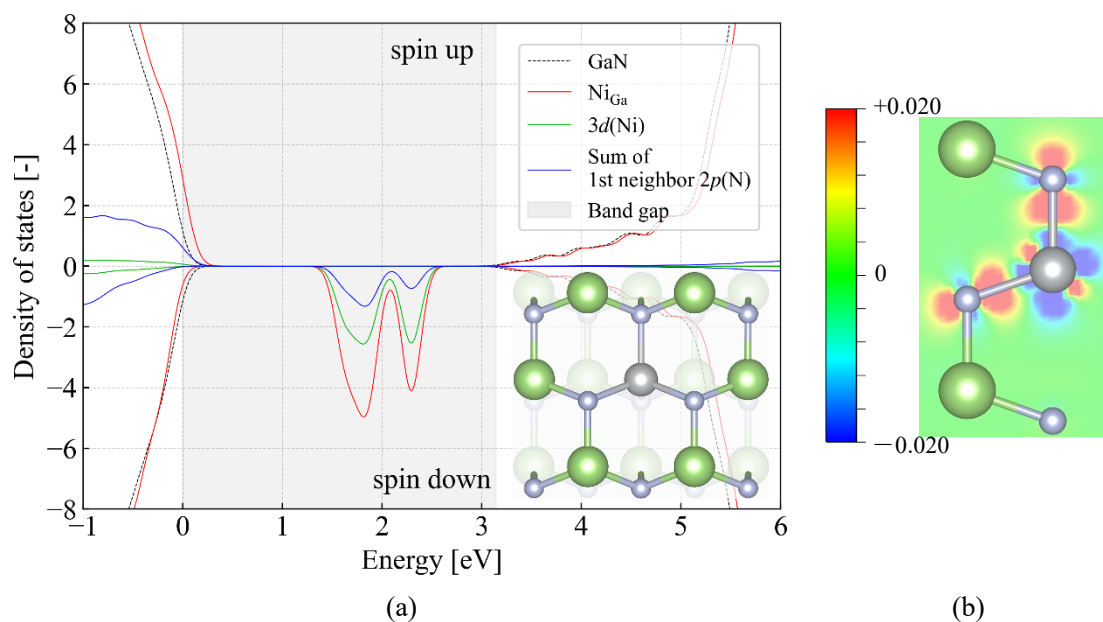


Fig. 4.43 (a)  $\text{Ni}_{\text{Ga}}$  の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

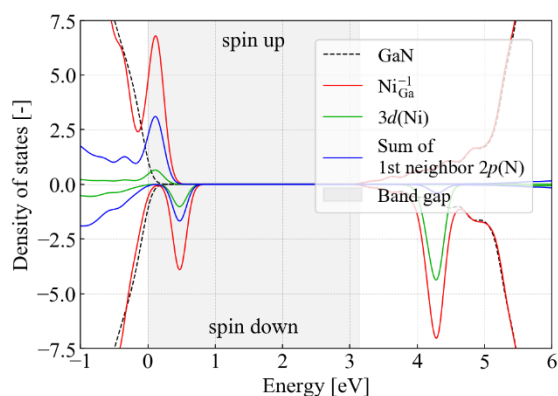


Fig. 4.44  $\text{Ni}_{\text{Ga}}^{-1}$  の total DOS

●  $\text{Ni}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$

Fig. 4.45 (a)および Fig. 4.46 (a)の DOS に示すように  $\text{Ni}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  はバンドギャップ中の 0-0.5 eV に深いアクセプター準位を形成する. これらの準位には  $\text{Ni}_{\text{Ga}}$  の 3d 軌道や  $\text{Ni}_{\text{Ga}}$  周辺の N 原子の 2p 軌道が作用している. 原子配置に示すように Ni 原子と O 原子は離れている. Fig. 4.45 (b)および Fig. 4.46 (b)の CDD に示すように O-Ga 結合の電荷密度は高いが Ni-O 結合や Ni-N 結合の電荷密度は低い. これより, O-Ga 結合の結合性は良いが Ni-O 結合や Ni-N 結合の結合性は悪い. したがって,  $\text{Ni}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  の光学特性に影響を及ぼし, さらに格子歪みを引き起こすことが分かった.

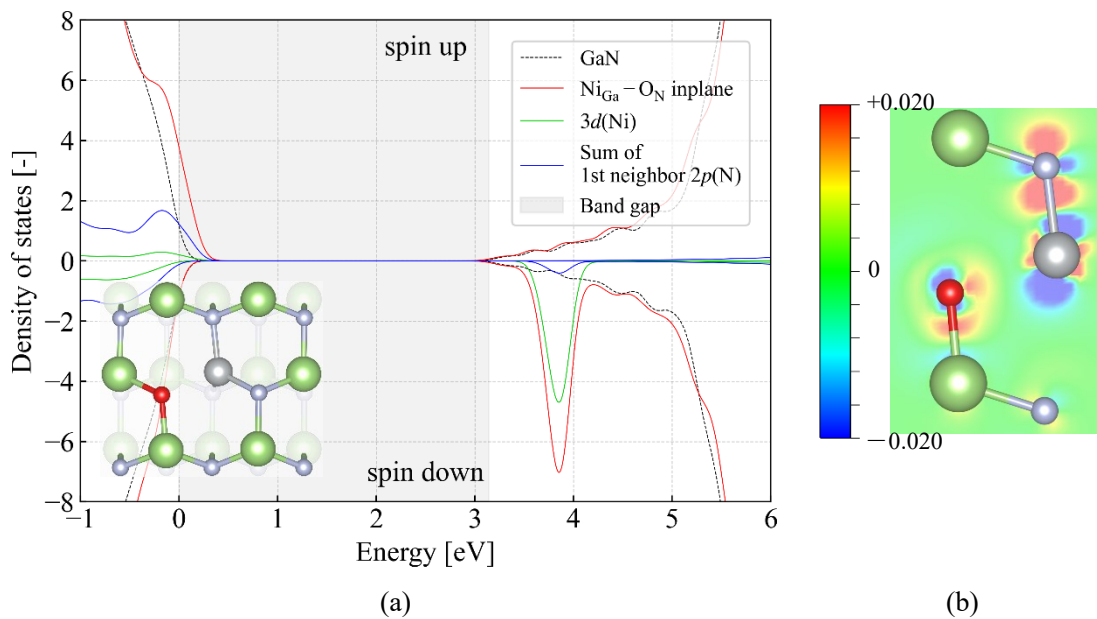


Fig. 4.45 (a)  $\text{Ni}_{\text{Ga}} - \text{O}_{\text{N}}$  inplaneの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

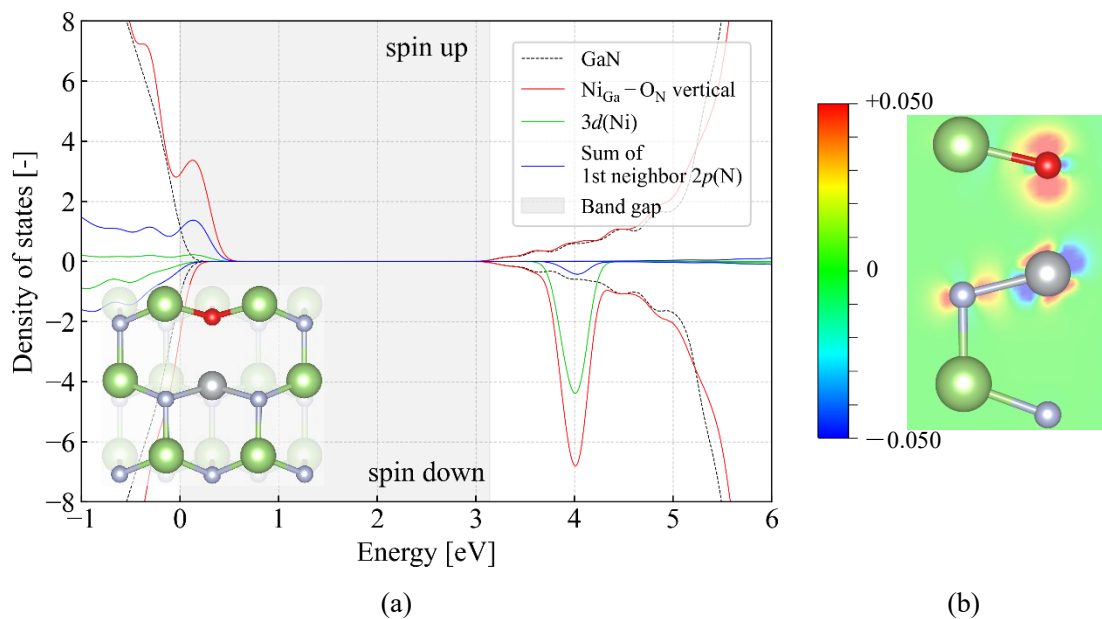


Fig. 4.46 (a)  $\text{Ni}_{\text{Ga}} - \text{O}_{\text{N}}$  verticalの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

#### ● $\text{Ni}_{\text{Ga}} - \text{H}_{\text{int}}$

Fig. 4.47 (a)の DOS に示すように  $\text{Ni}_{\text{Ga}} - \text{H}_{\text{int}}$  はバンドギャップ中の 0-2 eV に深いアクセプター準位を形成する。これらの準位には  $\text{Ni}_{\text{Ga}}$  の 3d 軌道や  $\text{Ni}_{\text{Ga}}$  周辺の N 原子の 2p 軌道が作用している。原子配置に示すように Ni 原子と H 原子が結合している N 原子は離れている。

Fig. 4.47 (b)の CDD に示すようにH-N結合の電荷密度は大きいがNi-N結合の電荷密度は小さい。これより、H-N結合の結合性は良いがNi-N結合の結合性は悪い。したがって、 $\text{Ni}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$ の光学特性に影響を及ぼし、さらに格子歪みを引き起こすことが分かった。

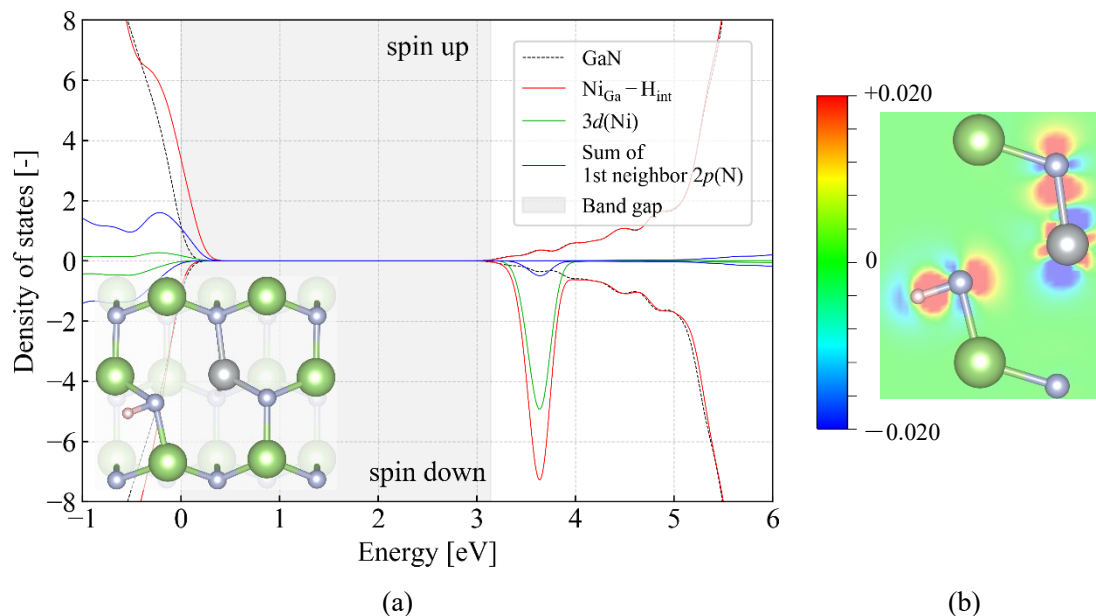


Fig. 4.47 (a) $\text{Ni}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

#### 4.2.5 $V_{\text{Ga}}$ への C 原子添加 ( $C_{\text{Ga}}$ , $C_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ , $C_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{int}}$ )

##### ● $C_{\text{Ga}}$

$C_{\text{Ga}}$ は N-rich 条件の  $p$  型 GaN において形成しやすい [67]. Fig. 4.48 (a)の DOS に示すように  $C_{\text{Ga}}$ によって  $V_{\text{Ga}}$ に由来する不純物準位が抑えられた。また、浅いドナーとして作用していることが分かる。これは  $C_{\text{Ga}}$ のイオン化エネルギーが 200 meV [67]と低いからだと考えられる。原子配置から結合距離を調べるとC-N結合距離は 1.5 Å である。Fig. 4.35 (b)の CDD に示すようにC-N結合の電荷密度は大きく、結合性は良い。したがって、 $C_{\text{Ga}}^q$ の光学特性への影響は小さく、格子歪みは大きいことが分かった。

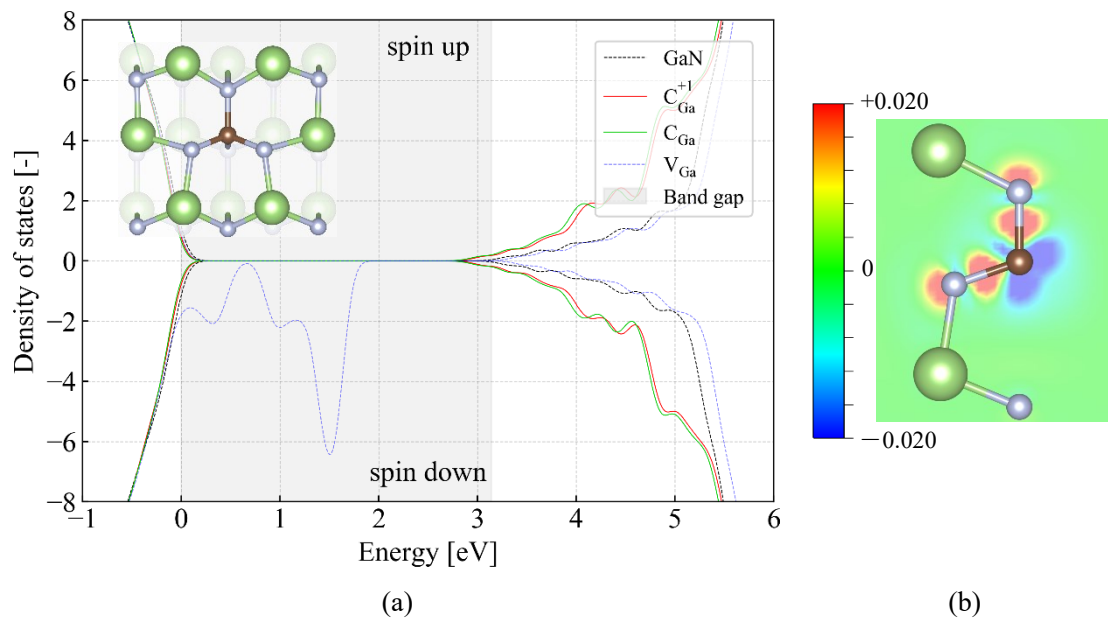


Fig. 4.48 (a) $C_{\text{Ga}}^q$  の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $C_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$

Fig. 4.49 (a)および Fig. 4.50 (a)の DOS に示すように $C_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ はバンドギャップ中の 1.5-2 eV に深いドナー準位を形成する。この準位には O 原子の 1s 軌道, O 原子周辺の第一近接 Ga 原子の 4p 軌道および第二近接 N 原子の 2p 軌道が作用している。 $C_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ の余剰電子が O 原子の周りに集まり、ドナー準位が形成されると考えられている。原子配置に示すように C 原子と O 原子は近づいている。Fig. 4.49 (b)の CDD に示すように、 $C_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$  inplaneはC-O結合の電荷密度は小さいがC-N結合, O-Ga結合の電荷密度は大きいいため、C-O結合の結合性は悪くC-N結合, O-Ga結合の結合性は良い。また、Fig. 4.50 (b)の CDD に示すように、 $C_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$  verticalはC-O結合, C-N結合, O-Ga結合の電荷密度は大きいいため、C-O結合, C-N結合, O-Ga結合の結合性は良い。したがって、 $C_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ の光学特性への影響は大きく、格子歪みも大きいことが分かった。



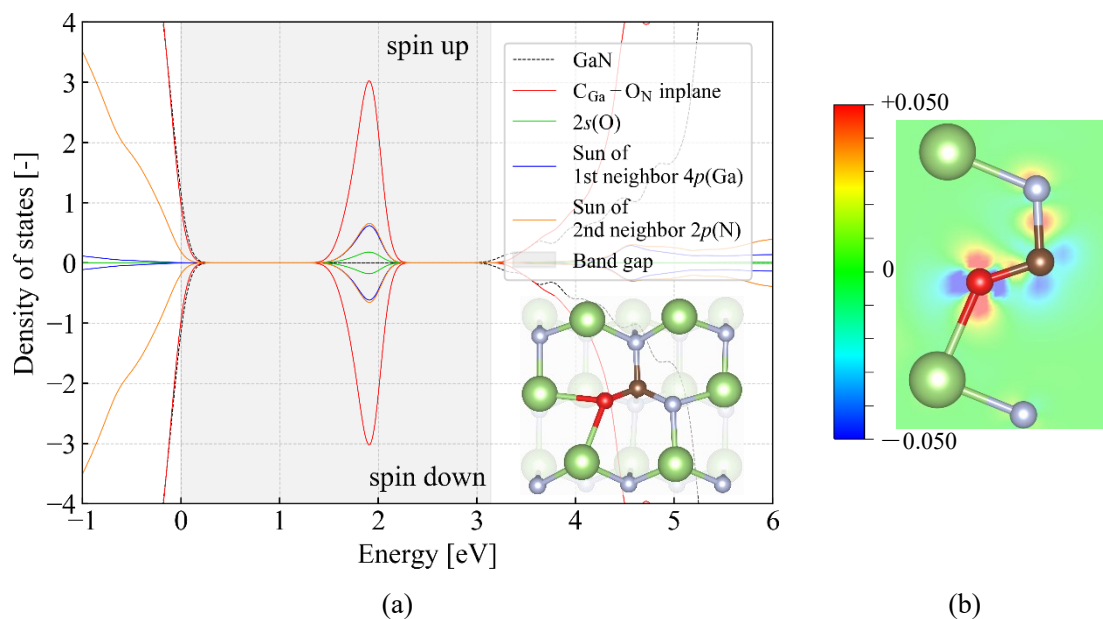


Fig. 4.49 (a) $C_{Ga}-O_N$  inplaneの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

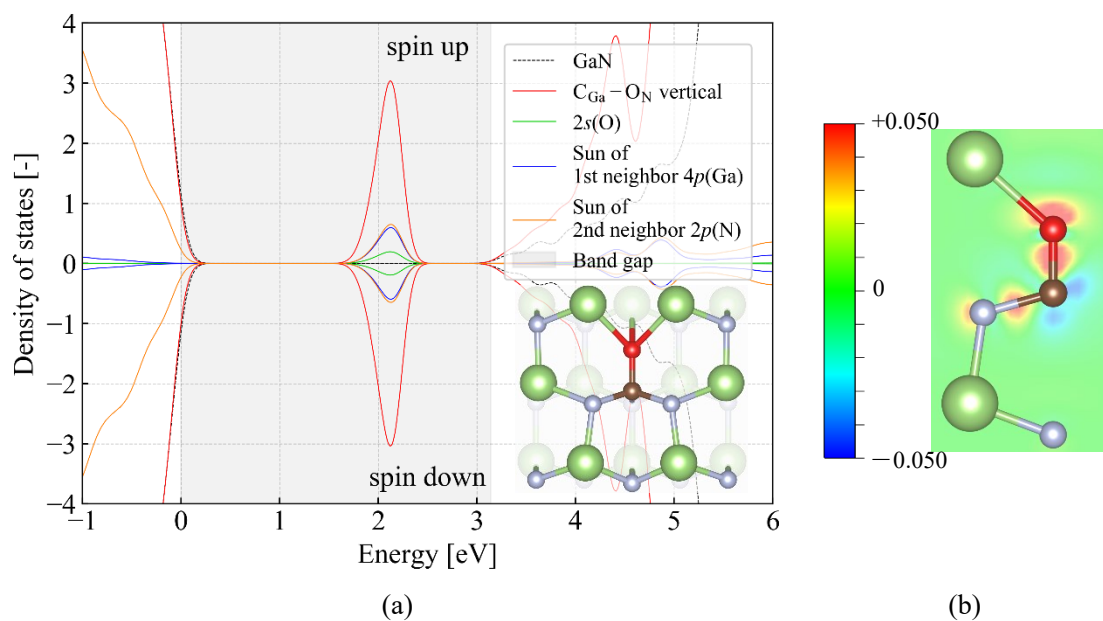


Fig. 4.50 (a) $C_{Ga}-O_N$  verticalの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $C_{Ga}-O_{int}$

Fig. 4.51 (a)の DOS に示すように $C_{Ga}-O_{int}$ はバンドギャップ中の 0-2 eV に深いアクセプター準位を形成する．この準位には O 原子の  $2p$  軌道，C 原子周辺の第一近接 N 原子の  $2p$  軌道および O 原子周辺の第二近接 N 原子の  $2p$  軌道が作用している．この DOS の概形は  $O_{int}^{-1}$  の概

形と近いこと、 $O_{\text{int}}^{-1}$ の影響は大きいといえる。原子配置に示すようにO原子周辺に格子歪みが発生していることが分かる。Fig. 4.51 (b)のCDDに示すようにC-N結合の電荷密度は大きい、C-O結合の電荷密度は小さいため、C-N結合の結合性は良いがC-O結合の結合性は悪い。したがって、 $C_{\text{Ga}}-O_{\text{int}}$ の光学特性への影響は大きく、格子歪みも大きいことが分かった。

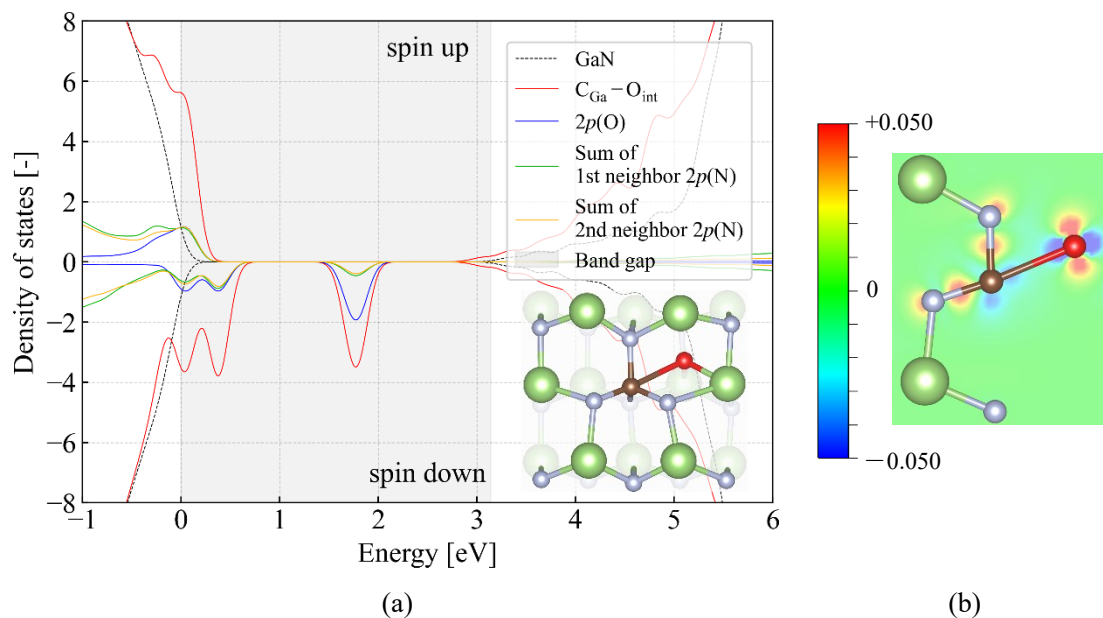


Fig. 4.51 (a) $C_{\text{Ga}}-O_{\text{int}}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

#### 4.2.6 $V_{\text{Ga}}$ への Si 原子添加 ( $\text{Si}_{\text{Ga}}$ , $\text{Si}_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ , $\text{Si}_{\text{Ga}}-O_{\text{int}}$ )

##### ● $\text{Si}_{\text{Ga}}$

Fig. 4.52 (a)の DOS に示すように $\text{Si}_{\text{Ga}}$ によって $V_{\text{Ga}}$ に由来する不純物準位が抑えられた。また、浅いドナーとして作用していることが分かる。これは $\text{Si}_{\text{Ga}}$ のイオン化エネルギーが 29 meV [82] と低いからだと考えられる。原子配置から結合距離を調べるとSi-N結合距離は 1.8 Å であり、格子歪みは小さい。Fig. 4.52 (b)の CDD に示すようにSi-N結合の電荷密度は大きく、結合性は良い。したがって、 $\text{Si}_{\text{Ga}}^q$ の光学特性への影響は小さく、格子歪みは小さいことが分かった。



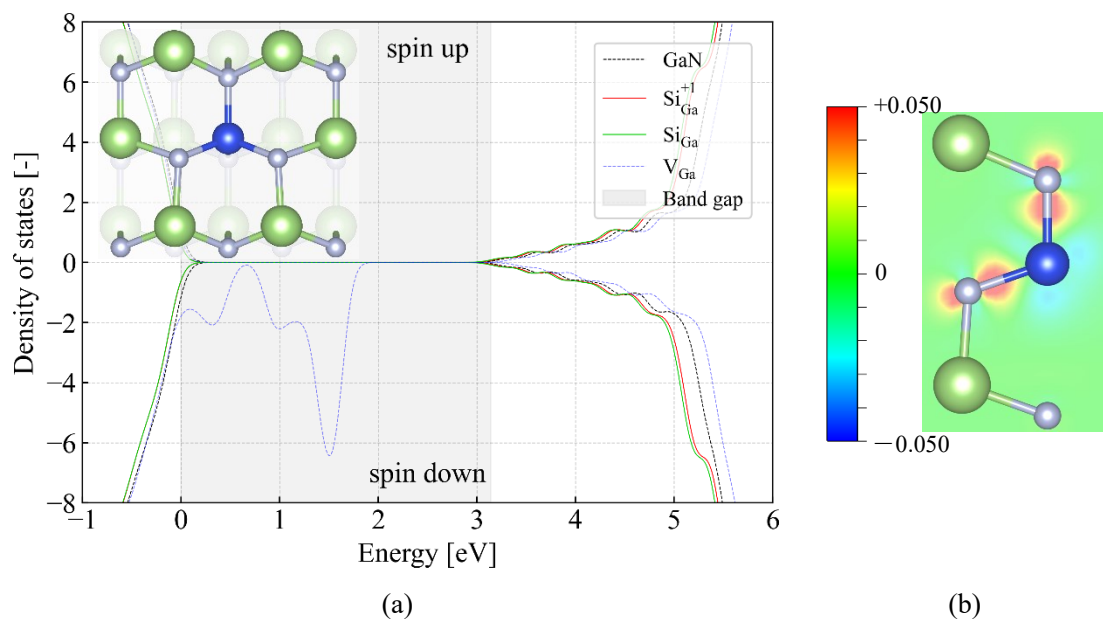


Fig. 4.52 (a)  $\text{Si}_{\text{Ga}}^q$  の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$

Fig. 4.53 (a)および Fig. 4.54 (a)の DOS に示すように  $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  はバンドギャップ中の 2-3 eV に深いドナー準位を形成する. この準位には O 原子の  $2p$  軌道, O 原子周辺の第一近接 Ga 原子の  $4p$  軌道, 第二近接 N 原子の  $2p$  軌道および第二近接 N 原子の  $3d$  軌道が作用している.  $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  の余剰電子が O 原子の周りに集まり、ドナー準位が形成されると考えられている. 原子配置に示すように Si 原子と O 原子は近づいている. Fig. 4.53 (b)の CDD に示すように,  $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  inplane は O-Ga 結合の電荷密度は小さいが Si-O 結合, Si-N 結合の電荷密度は大きい. ため, O-Ga 結合の結合性は悪く Si-O 結合, Si-N 結合の結合性は良い. また, Fig. 4.54 (b)の CDD に示すように,  $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  vertical は Si-O 結合の電荷密度は小さいが Si-N 結合, O-Ga 結合の電荷密度は大きい. ため, Si-O 結合の結合性は悪く Si-N 結合, O-Ga 結合の結合性は良い. したがって,  $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  の光学特性への影響は大きく, 格子歪みも大きいことが分かった.

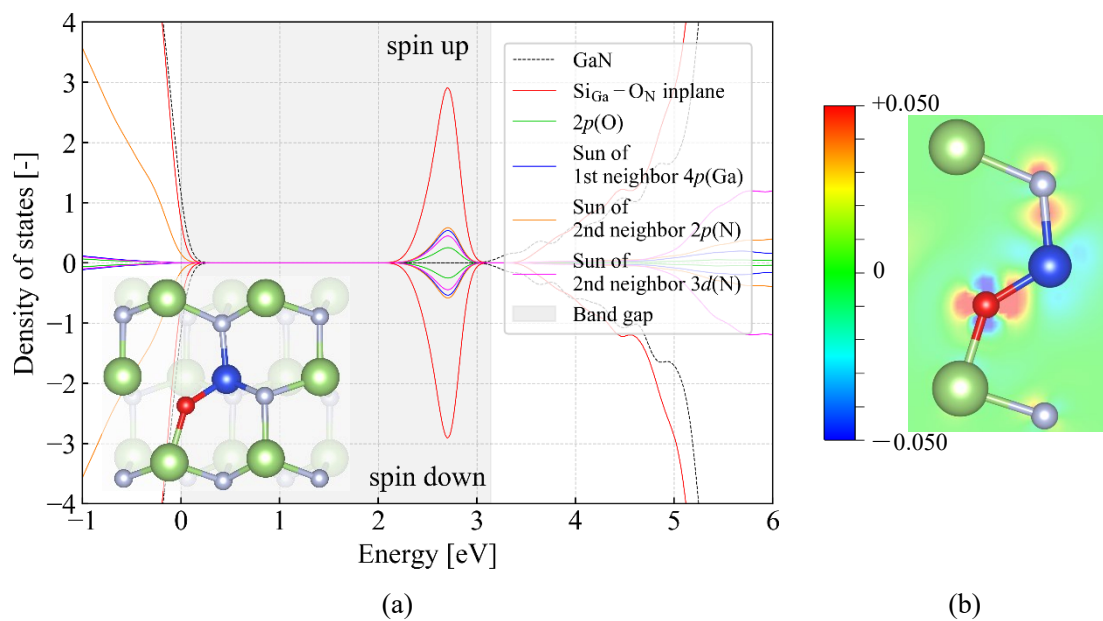


Fig. 4.53 (a)  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$  inplaneの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

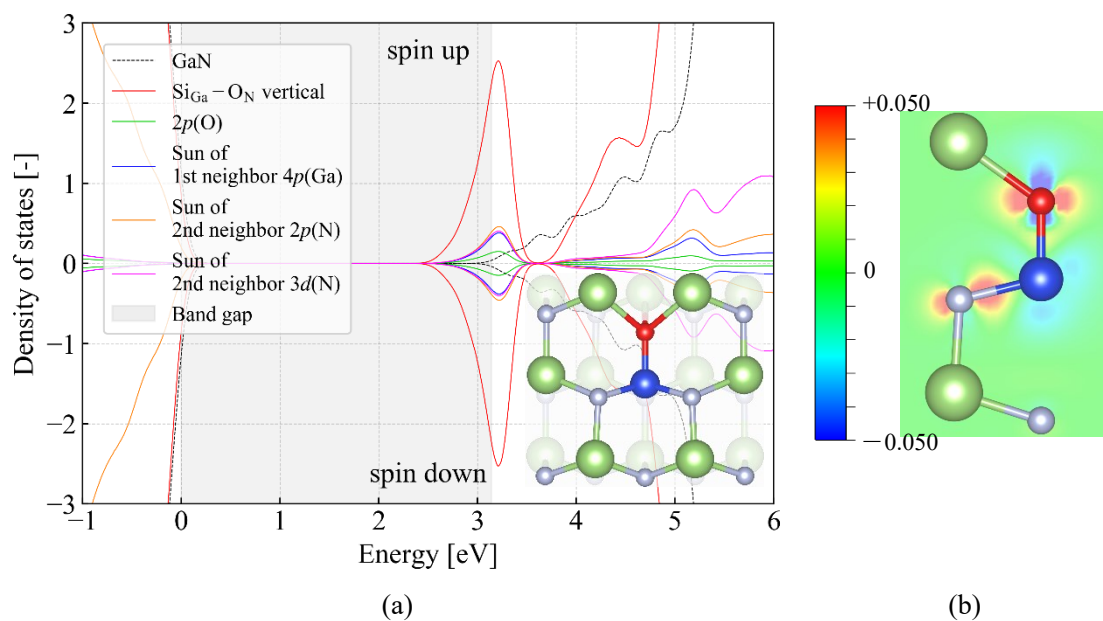


Fig. 4.54 (a)  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$  verticalの total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{int}}$

$(\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{int}})^{-1}$ は結合エネルギーが 0.51 eV であり安定している [44]. Fig. 4.55 (a)の DOS に示すように  $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{int}}$ はバンドギャップ中の 0-1 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位には O 原子の 2p 軌道, Si 原子周辺の第一近接 N 原子の 2p 軌道および O 原子周辺の

第二近接 N 原子の  $2p$  軌道が作用している。この DOS の概形は  $O_{\text{int}}^{-1}$  の概形と近いので、 $O_{\text{int}}^{-1}$  の影響は大きいといえる。原子配置に示すように O 原子周辺に格子歪みが発生していることが分かる。Fig. 4.55 (b) の CDD に示すように Si-N 結合、Si-O 結合の電荷密度は大きく、Si-N 結合、Si-O 結合の結合性は良い。したがって、 $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$  の光学特性への影響は大きく、格子歪みも大きいことが分かった。

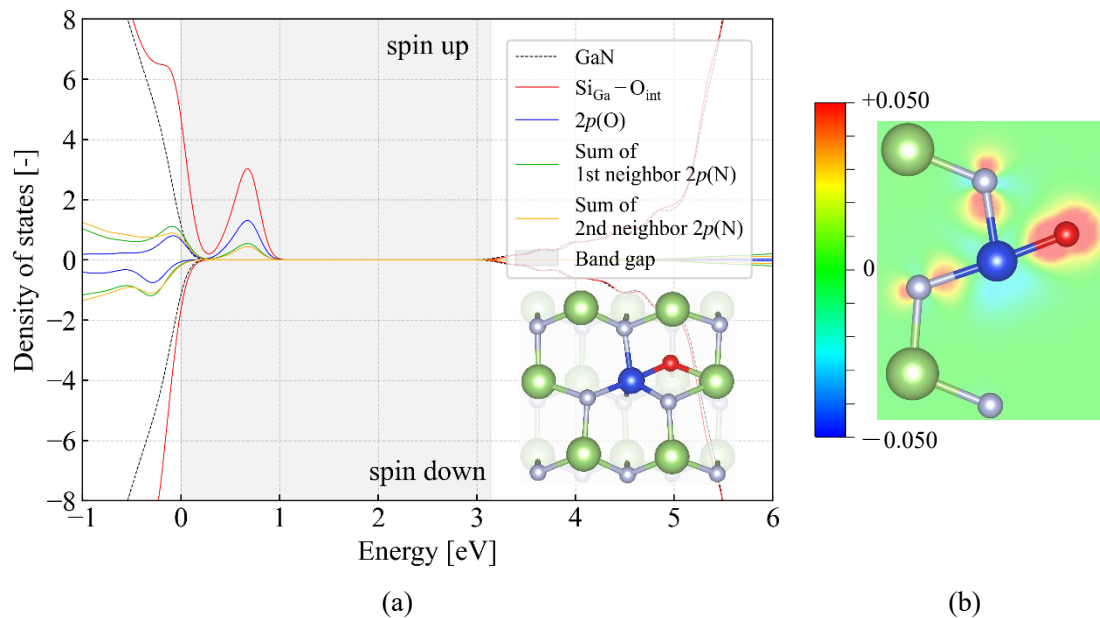


Fig. 4.55  $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$  の total DOS,  $(10\bar{1}0)$  面の原子配置および  $(\bar{2}110)$  面の CDD

#### 4.2.7 $V_{\text{Ga}}$ への Ge 原子添加 ( $\text{Ge}_{\text{Ga}}$ , $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ , $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$ )

##### ● $\text{Ge}_{\text{Ga}}$

Fig. 4.56 (a) の DOS に示すように  $\text{Ge}_{\text{Ga}}$  によって  $V_{\text{Ga}}$  に由来する不純物準位が抑えられた。また、浅いドナーとして作用していることが分かる。これは  $\text{Ge}_{\text{Ga}}$  のイオン化エネルギーが 30 meV [82] と低いからだと考えられる。原子配置から結合距離を調べると Ge-N 結合距離は 1.9 Å であり、格子歪みは小さい。Fig. 4.56 (b) の CDD に示すように Ge-N 結合の電荷密度は大きく、結合性は良い。したがって、 $\text{Ge}_{\text{Ga}}^q$  の光学特性への影響は小さく、格子歪みは小さいことが分かった。

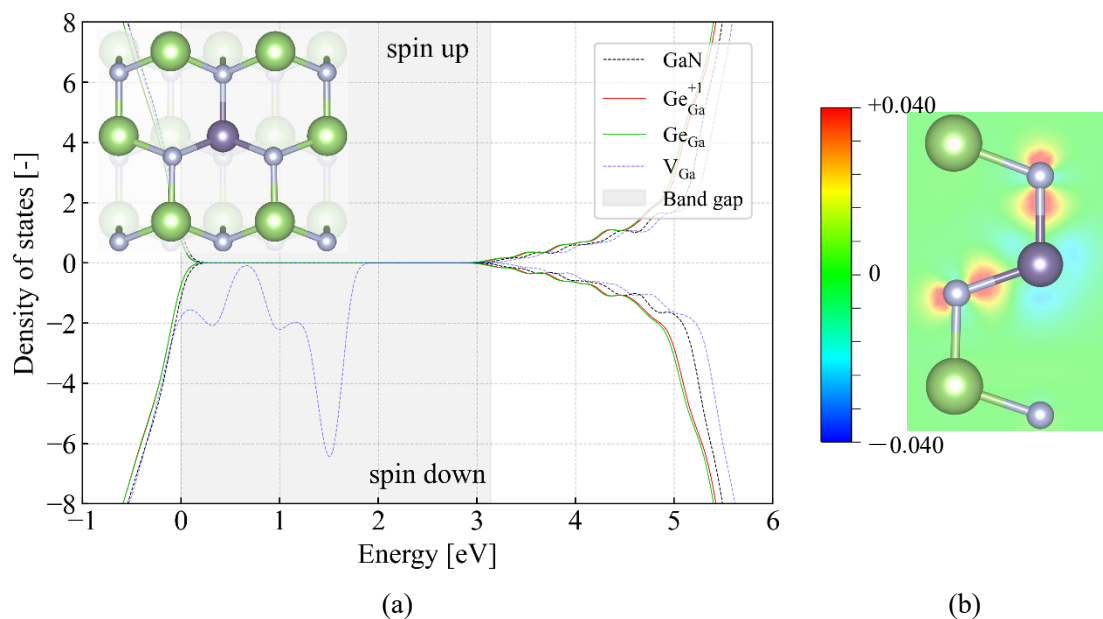


Fig. 4.56 (a)  $\text{Ge}_{\text{Ga}}^q$  の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$

Fig. 4.57 (a)および Fig. 4.58 (a)の DOS に示すように  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  はバンドギャップ中の 1.5-2 eV に深いドナー準位を形成する。この準位には Ge 原子周辺の第一近接 N 原子の  $2p$  軌道, Ge 原子の  $4p$  軌道, Ge 原子の  $4s$  軌道および O 原子の  $2p$  軌道が作用している。  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  の余剰電子が Ge 原子の周りや O 原子に集まり、ドナー準位が形成されると考えられている。原子配置に示すように Ge 原子と O 原子は離れている。 Fig. 4.57 (b)の CDD に示すように,  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  inplaneはO-Ga結合の電荷密度は小さいがGe-N結合, Ge-O結合の電荷密度は大きいため, O-Ga結合の結合性は悪くGe-N結合, Ge-O結合の結合性は良い。また, Fig. 4.58 (b)の CDD に示すように,  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  verticalはO-Ga結合, Ge-N結合, Ge-N結合の電荷密度は大きいため, O-Ga結合, Ge-N結合, Ge-N結合の結合性は良い。したがって,  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  の光学特性への影響は大きく, 格子歪みも大きいことが分かった。

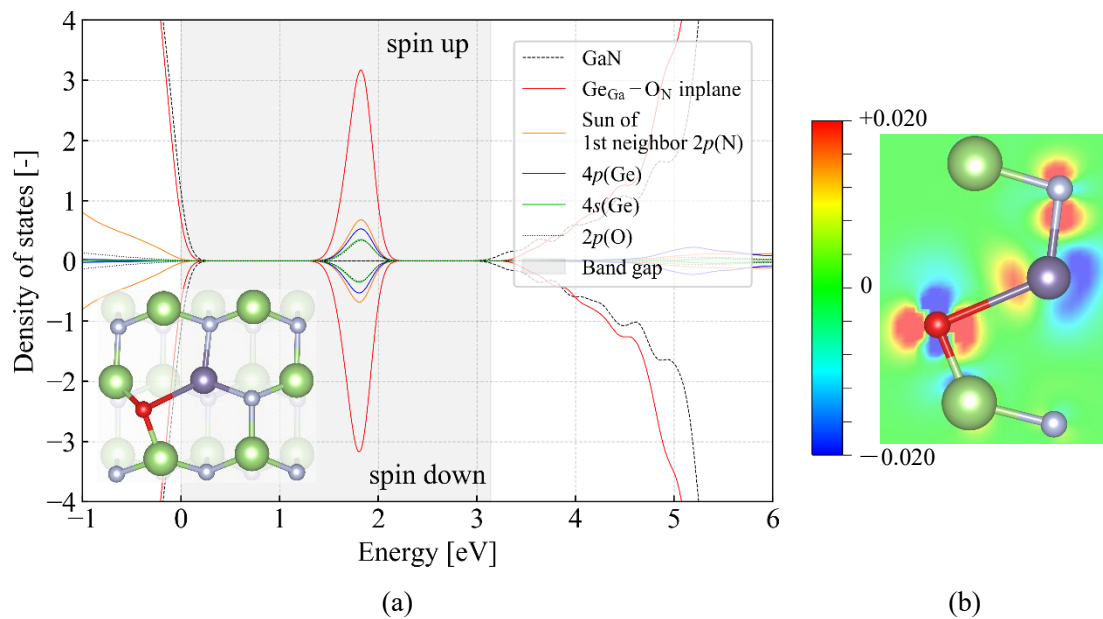


Fig. 4.57 (a)  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  inplane の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

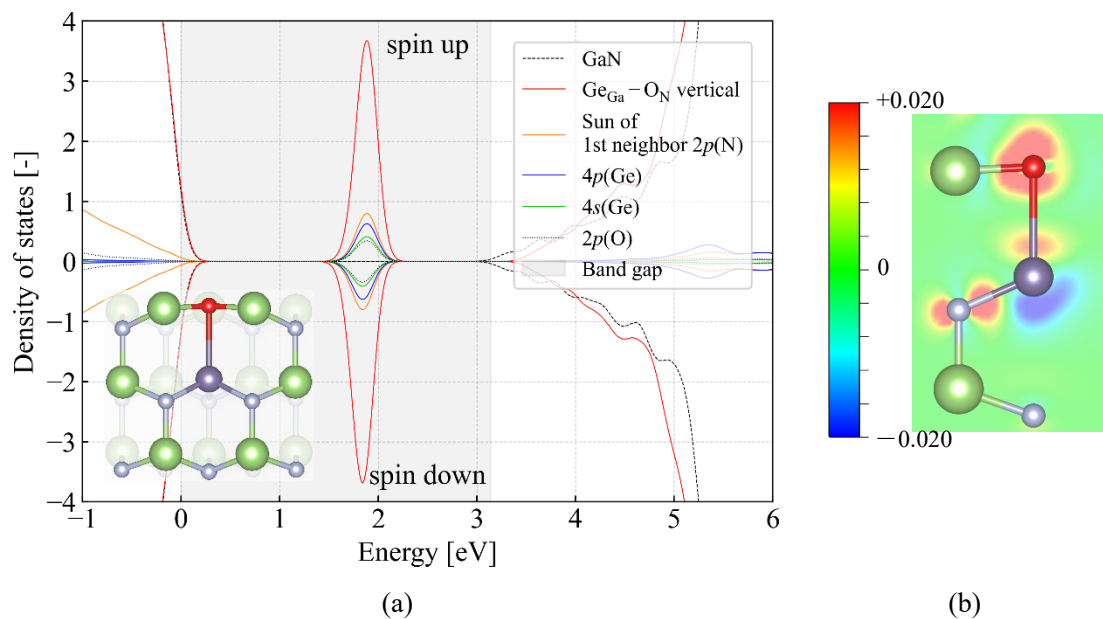


Fig. 4.58 (a)  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  vertical の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$

Fig. 4.59 (a)の DOS に示すように  $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$  はバンドギャップ中の 0-1 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位には O 原子の  $2p$  軌道, Ge 原子周辺の第一近接 N 原子の  $2p$  軌道および O 原子周辺の第二近接 N 原子の  $2p$  軌道が作用している. この DOS の概形は  $0_{\text{int}}^{-1}$

の概形と近いため、 $O_{\text{int}}^{-1}$ の影響は大きいといえる。原子配置に示すようにO原子周辺に格子歪みが発生していることが分かる。Fig. 4.59 (b)のCDDに示すようにGe-N結合、Ge-O結合の電荷密度は大きく、Ge-N結合、Ge-O結合の結合性は良い。したがって、 $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$ の光学特性への影響は大きく、格子歪みも大きいことが分かった。

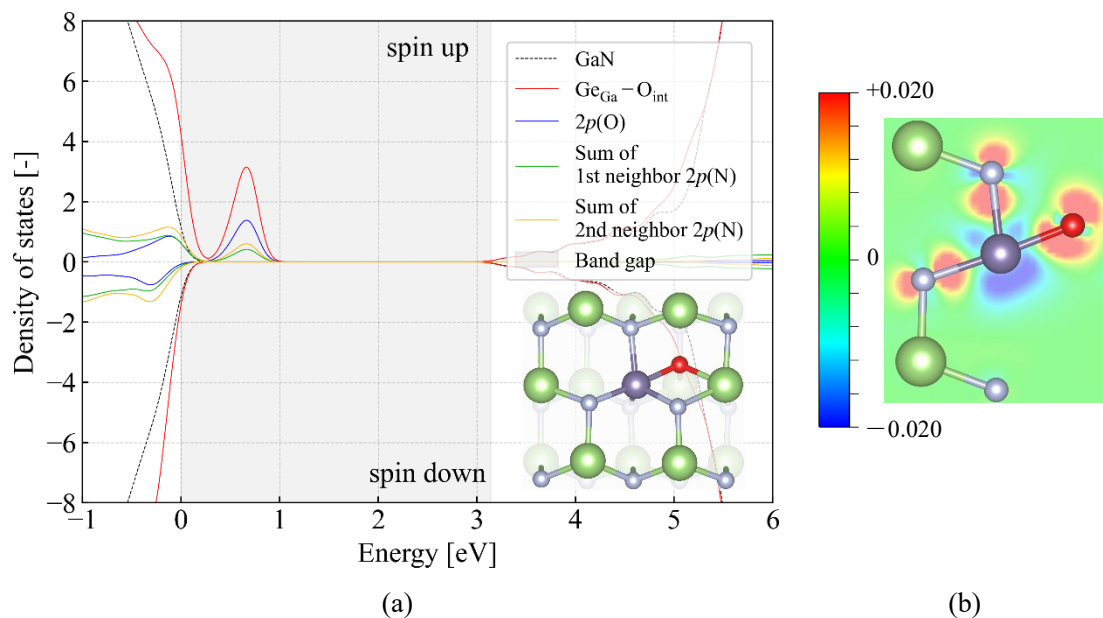


Fig. 4.59 (a) $\text{Ge}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

#### 4.2.8 $V_{\text{Ga}}$ への Sn 原子添加 ( $\text{Sn}_{\text{Ga}}$ , $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ , $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$ )

##### ● $\text{Sn}_{\text{Ga}}$

Fig. 4.60 (a)の DOS に示すように $\text{Sn}_{\text{Ga}}$ によって $V_{\text{Ga}}$ に由来する不純物準位が抑えられた。また、浅いドナーとして作用していることが分かる。これは $\text{Sn}_{\text{Ga}}$ のイオン化エネルギーが 33 meV [82] と低いからだと考えられる。原子配置から結合距離を調べるとSn-N結合距離は2.1 Åであり、格子歪みは小さい。Fig. 4.60 (b)の CDD に示すようにSn-N結合の電荷密度は大きく、結合性は良い。したがって、 $\text{Sn}_{\text{Ga}}^q$ の光学特性への影響は小さく、格子歪みは小さいことが分かった。

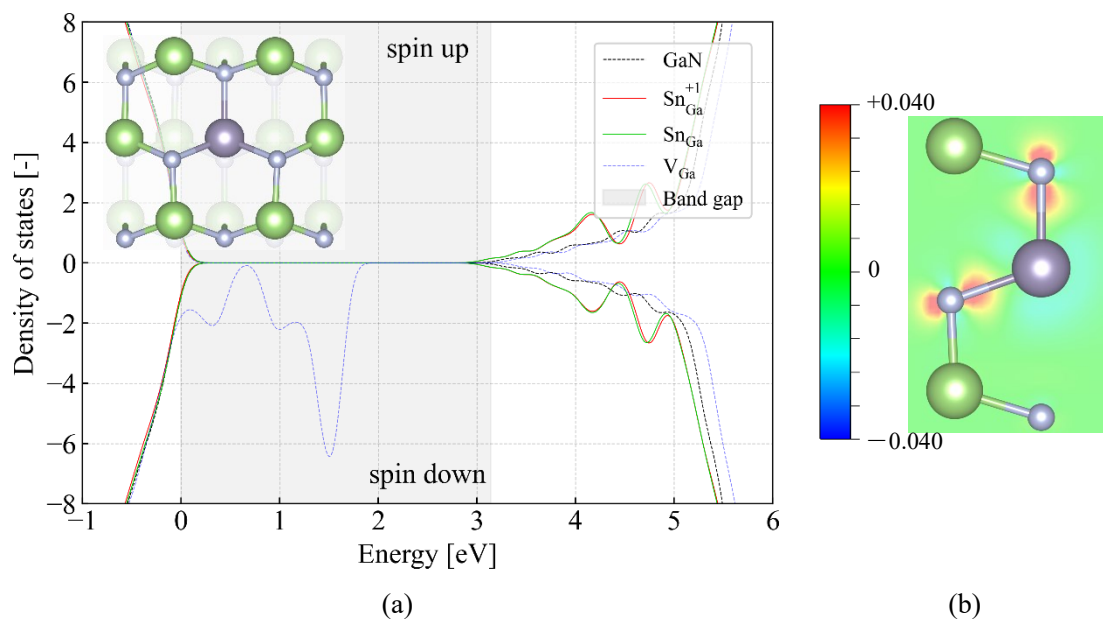


Fig. 4.60 (a)  $\text{Sn}_{\text{Ga}}^q$  の total DOS,  $(10\bar{1})$ 面の原子配置および(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

#### ● $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$

Fig. 4.61 (a)および Fig. 4.62 (a)の DOS に示すように  $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  はバンドギャップ中の 1.5–2 eV に深いドナー準位を形成する。この準位には Sn 原子周辺の第一近接 N 原子の  $2p$  軌道, Sn 原子の  $5p$  軌道, Ge 原子の  $5s$  軌道および O 原子の  $2p$  軌道が作用している。  $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  の余剰電子が Sn 原子の周りや O 原子に集まり、ドナー準位が形成されると考えられている。原子配置に示すように Sn 原子と O 原子は離れている。 Fig. 4.61 (b)の CDD に示すように,  $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  inplane は Sn–O 結合の電荷密度は小さいが O–Ga 結合, Sn–N 結合の電荷密度は大きいため, Sn–O 結合の結合性は悪く O–Ga 結合, Sn–N 結合の結合性は良い。また, Fig. 4.62 (b)の CDD に示すように,  $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  vertical は O–Ga 結合, Sn–N 結合, Sn–O 結合の電荷密度は大きいため, O–Ga 結合, Sn–N 結合, Sn–O 結合の結合性は良い。したがって,  $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  の光学特性への影響は大きく, 格子歪みも大きいことが分かった。



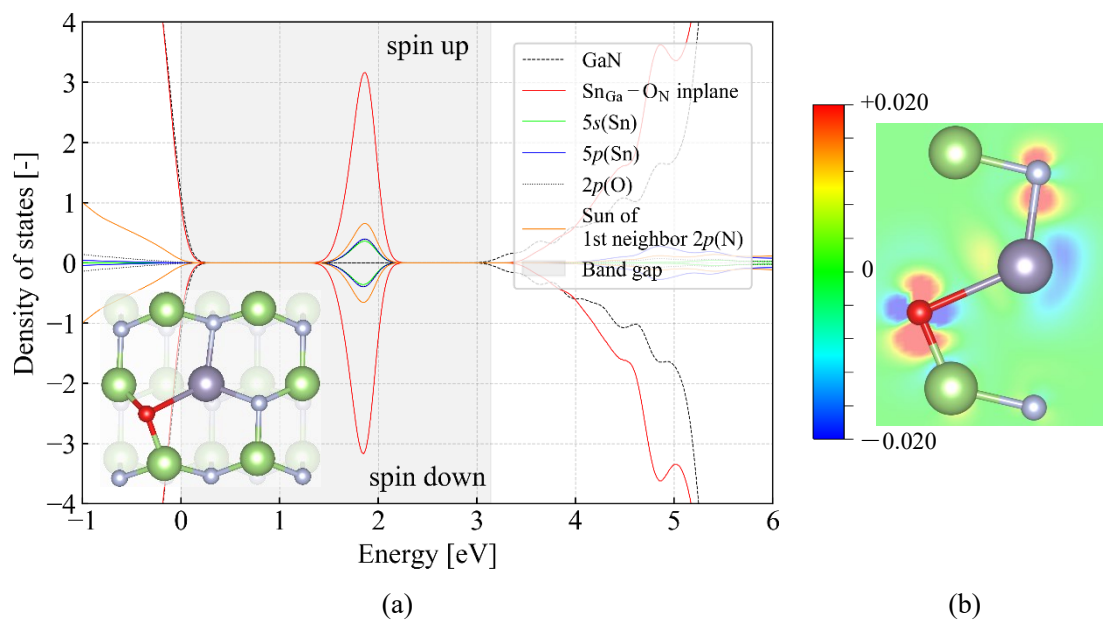


Fig. 4.61 (a)  $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  inplane の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

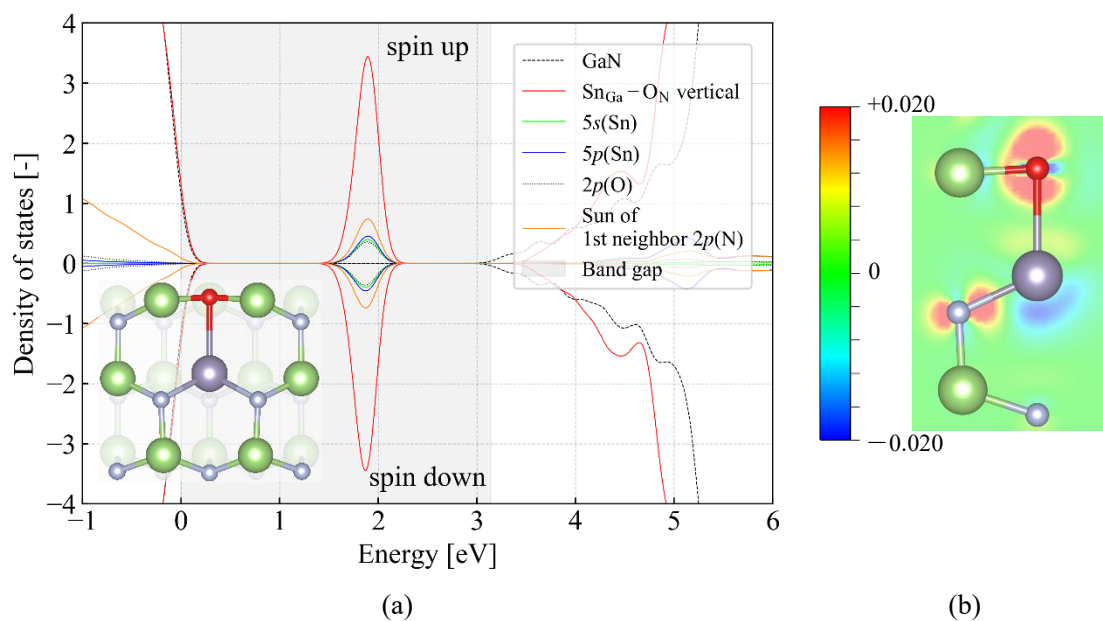


Fig. 4.62 (a)  $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$  vertical の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および  
(b)  $(\bar{2}110)$ 面の CDD

●  $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$

Fig. 4.63 (a)の DOS に示すように  $\text{Sn}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{int}}$  はバンドギャップ中の 0-1 eV に深いアクセプター準位を形成する. この準位には O 原子の  $2p$  軌道, Sn 原子周辺の第一近接 N 原子の  $2p$  軌道および O 原子周辺の第二近接 N 原子の  $2p$  軌道が作用している. この DOS の概形は  $0_{\text{int}}^{-1}$



の概形と近いため、 $O_{int}^{-1}$ の影響は大きいといえる。原子配置に示すようにO原子周辺に格子歪みが発生していることが分かる。Fig. 4.63 (b)のCDDに示すようにSn-N結合、Ge-O結合の電荷密度は大きく、Sn-N結合、Sn-O結合の結合性は良い。したがって、 $Sn_{Ga}-O_{int}$ の光学特性への影響は大きく、格子歪みも大きいことが分かった。

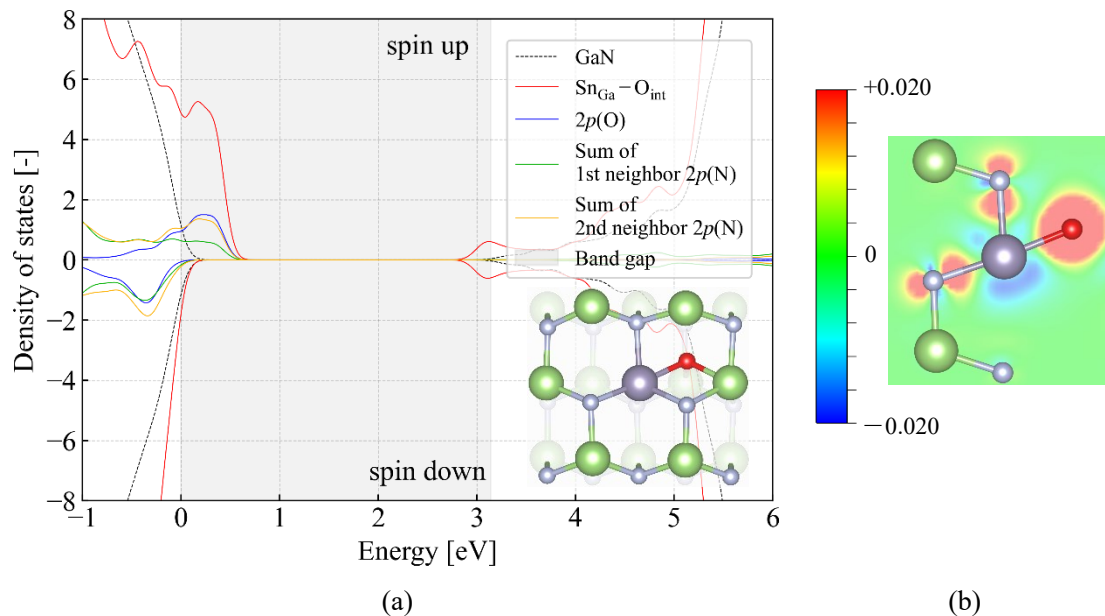


Fig. 4.63 (a) $Sn_{Ga}-O_{int}$ の total DOS,  $(10\bar{1}0)$ 面の原子配置および(b) $(\bar{2}110)$ 面の CDD

## 第5章 結論

本研究では、GaN 中の点欠陥および複合欠陥が光学特性に影響を与える影響を解明するため、第一原理計算を用いて影響を与える欠陥を特定し、その影響を低減できる不純物を検討した。

### ● 代表的な欠陥

空孔欠陥やアンチサイト欠陥、自己格子間欠陥、O 原子関連欠陥、 $V_{Ga}-O_N$  関連欠陥、C 原子欠陥、H 格子間欠陥を解析した。空孔欠陥やアンチサイト欠陥、自己格子間欠陥といったネイティブ欠陥は影響が大きかった。O 原子関連欠陥において  $O_N^0$  は O 原子と N 原子の化学的性質が似ており、イオン化エネルギーが小さいため影響は小さかったが、それ以外の欠陥は影響が大きかった。 $V_{Ga}-O_N$  関連欠陥は  $V_{Ga}$  と比べてピークを抑えられるが影響が大きかった。C 原子欠陥はイオン化エネルギーが大きいため、影響が大きかった。H 格子間欠陥において  $H_{int}^{+1}$  は結合性が良く、影響は小さかったが、 $H_{int}$  や  $H_{int}^{-1}$  は結合性が悪く、影響が大きかった。これらの結果から、 $V_{Ga}$  および  $V_{Ga}-O_N$  は GaN の光学特性に影響を及ぼしていることが分かった。

### ● 悪影響を低減する添加物

$V_{Ga}$  および  $V_{Ga}-O_N$  に対して適切な元素 ( $V_{Ga}-nH$  複合欠陥: H, 2 価元素: Mg, Zn, Ni, 4 価元素: C, Si, Ge, Sn) を添加することで、影響の低減を目指した。H 原子, Mg 原子, Zn 原子は  $V_{Ga}$  および  $V_{Ga}-O_N$  の影響を低減する。また、 $Mg_{Ga}-H_{int}$  および  $Zn_{Ga}-H_{int}$  も  $V_{Ga}$  の影響を低減する。Ni 原子は  $V_{Ga}$  に添加すると結晶場分裂が発生するため影響が大きかった。C 原子, Si 原子, Ge 原子, Sn 原子といった 4 価元素は  $V_{Ga}$  の影響を低減するが、 $O_N$  や  $O_{int}$  と複合欠陥を形成すると格子歪みが発生し、影響が大きかった。 $V_{Ga}$  および  $V_{Ga}-O_N$  に添加して有効な原子を Table 5.1 に示す。 $V_{Ga}$  および  $V_{Ga}-O_N$  はそれぞれ 3 価や 2 価のアクセプターとして作用するため、それらの濃度やイオン価数を減少させる原子を添加することが光学特性の劣化に有効である。

Table 5.1  $V_{Ga}$  および  $V_{Ga}-O_N$  に添加して有効な原子一覧

$V_{Ga}$ および $V_{Ga}-O_N$ に有効	$V_{Ga}$ にのみ有効
<ul style="list-style-type: none"><li>• H原子</li><li>• Mg原子</li><li>• Zn原子</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• C原子</li><li>• Si原子</li><li>• Ge原子</li><li>• Sn原子</li></ul>

## 引用文献

- [1] I. C. Kizilyalli, A. P. Edwards, H. Nie, D. Disney, and D. Bour, *IEEE Trans. Electron Devices* **60**(10), 3067-3070 (2013).
- [2] M. Hikita, M. Yanagihara, Y. Uemoto, T. Ueda, T. Tanaka, and D. Ueda, *Panasonic technical Journal* **55**(2), 21-25 (2009).
- [3] K. Fujito, S. Kubo, H. Nagaoka, T. Mochizuki, H. Namita, and S. Nagao, *J. Cryst. Growth* **311**, 3011-3014 (2009).
- [4] E. Richter, U. Zeimer, S. Hagedorn, M. Wagner, F. Brunner, M. Weyers, and G. Trankle, *J. Cryst. Growth* **312**, 2537-2541 (2010).
- [5] T. Hashimoto, F. Wu, J. S. Speck, and S. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **310**, 3907-3910 (2008).
- [6] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, and F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **9**, 413 (1997).
- [7] M. Imade, H. Kishimoto, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* **312**, 676-679 (2010).
- [8] P. Konkakapa, B. Raghothamachar, M. Dudley, Y. Makarov, and M. G. Spencer, *J. Cryst. Growth* **289**, 140-144 (2006).
- [9] M. Imade, H. Kishimoto, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* **312**, 676 (2010).
- [10] M. Bockowski, M. Iwinska, M. Amilusik, M. Fijalkowski, B. Lucznik, and T. Sochacki, *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 093002 (2016).
- [11] J. Takino, T. Sumi, Y. Okayama, A. Kitamoto, S. Usami, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 095501 (2021).
- [12] J. Takino, T. Sumi, Y. Okayama, M. Nobuoka, A. Kitamoto, M. Imanishi, M. Yoshimura, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC1043 (2019).
- [13] Y. Bu, M. Imade, H. Kishimoto, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, M. Isemura, and Y. Mori, *J. Cryst. Growth* **327**, 89 (2011).
- [14] 隅智亮, 滝野淳一, 岡山芳央, 北本啓, 宇佐美茂佳, 今西正幸, 森勇介, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-Z27-5 (2021).
- [15] M. A. Alreesh, P. V. Dollen, T. F. Malkowski, T. Mates, H. Albrithen, S. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck, *J. Cryst. Growth* **508**, 50-57 (2019).
- [16] R. Kucharski, Ł. Janicki, M. Zajac, M. Welna, M. Motyka, C. Skierbiszewski, and R. Kudrawiec, *Crystals* **7**, 187 (2017).
- [17] M. A. Reshchikov, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **97**, 061301 (2005).

- [18] Y. Arakawa, K. Ueno, H. Imabeppu, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 042103 (2017).
- [19] R. Rounds, B. Sarkar, T. Sochacki, M. Bockowski, M. Imanishi, Y. Mori, R. Kirste, R. Collazo, and Z. Sitar, *J. Appl. Phys.* **124**, 105106 (2018).
- [20] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev B* **68**, 165209 (2003).
- [21] 小口多美夫, バンド理論物質科学の基礎として, 内田老鶴圃, (1999).
- [22] 笹倉博, 固体物性論, 朝倉書店, (1984).
- [23] 笠井秀明・赤井久純・吉田博, 計算機マテリアルデザイン入門, 大阪大学出版 (2005).
- [24] 伊藤智徳, コンピュータ上の結晶成長, 共立出版, (2002).
- [25] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, B864 (1964).
- [26] A. Yamashiki, and T. Nishinaga, *Cryst. Res. Technol.* **32**, 1049-1055 (1997).
- [27] W. Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [28] T. Ito, K. Shiraishi, H. Kageshima, and Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L488-L491 (1998).
- [29] J. Yamauchi, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.* **28**(3), 135-143 (2007).
- [30] A. Filippetti, and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **67**, 125109 (2003).
- [31] M. Wierzbowska, and J. A. Majewski, *Phys. Rev. B* **84**, 245129 (2011).
- [32] 山内淳, 表面科学 **28**(3), 135-143 (2007).
- [33] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, and A. Dal Corso, *J. Phys.:Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [34] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, and N. Colonna, *J. Phys.:Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [35] J. P. Perdew, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [36] G. Kresse, and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [38] N. Troullier, and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [39] K. Momma, and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).
- [40] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (Wiley, New York, 2001).
- [41] 今西誠之・金子聡・小塩明・湊元幹太・八谷巖, わかる 理工系のための化学, 共立出版 (2012).

- [42] 国際度量衡局(BIPM) 産業技術総合研究所計量標準総合センター翻訳, 国際単位系(SI) 第9版 日本語版, (2019).
- [43] L. Li, J. Yu, Z. Hao, L. Wang, J. Wang, Y. Han, H. Li, B. Xiong, C. Sun, and Y. Luo, *Comp. Mater. Sci.* **129**, 49-54 (2017).
- [44] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* **98**, 103531 (2005).
- [45] G. Miceli, and A. Pasquarello, *Microelectron. Eng.* **147**, 51-54 (2015).
- [46] C. E. Dreyer, A. Alkauskas, J. L. Lyons, J. S. Speck, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 141101 (2016).
- [47] J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 503 (1996).
- [48] X. Zhang, P. Kung, A. Saxler, D. Walker, T. Wang, and M. Razeghi, *Acta Phys. Pol. A* **88**, 601 (1995).
- [49] T. Ogino, and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 2395 (1980).
- [50] T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, M. Leszczynski, I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2188 (1995).
- [51] T. Mattila, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **55**, 9571 (1997).
- [52] C. G. Van de Walle, and J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- [53] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Imler, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3144 (1996).
- [54] J. C. Zolper, and R. G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1945 (1996).
- [55] Z. Xie, Y. Sui, J. Buckeridge, A. A. Sokol, T. W. Keal, and A. Walsh, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 262104 (2018).
- [56] T. Mattila, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **54**, 16676 (1996).
- [57] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 152108 (2010).
- [58] J. L. Lyons, D. Wickramaratne, and C. G. Van de Walle, *J. Appl. Phys.* **129**, 111101 (2021).
- [59] S. M. Myers, A. F. Wright, G. A. Petersen, C. H. Seager, W. R. Wampler, M. H. Crawford, and J. Han, *J. Appl. Phys.* **88**, 4676 (2000).
- [60] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* **90**, 1164 (2001).
- [61] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **56**, R10020 (1997).
- [62] L. Gordon, J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **89**, 085204 (2014).
- [63] P. Bogusławski, *Phys. Rev. B* **56**, 9496 (1997).
- [64] J. L. Lyons, A. Alkauskas, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Status Solidi B* **252**(5), 900-908 (2015).

- [65] M. Toth, K. Fleischer, and M. R. Phillips, *Phys. Rev. B* **59**, 1575 (1999).
- [66] S. Suihkonen, S. Pimputkar, S. Sintonen, and F. Tuomisto, *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600496 (2017).
- [67] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* **92**, 2575 (2002).
- [68] J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, *J. Appl. Phys.* **85**, 3003 (1999).
- [69] J. A. Chisholm, and P. D. Bristowe, *Comp. Mater. Sci.* **22**, 73-77 (2001).
- [70] J. L. Lyons, and C. G. Van de Walle, *npj Comp. Mater.* **3**, 12 (2017).
- [71] E. Clementi, D. L. Raimondi, W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **38**, 2686 (1963).
- [72] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, and R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 667 (1996).
- [73] I. Gorczyca, A. Svane, and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **61**, 7494 (2000).
- [74] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 156403 (2012).
- [75] A. F. Wright and S. M. Myers, *J. Appl. Phys.* **94**, 4918 (2003).
- [76] S. Strite, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L699 (1994).
- [77] J. L. Lyons, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JJ04 (2013).
- [78] F. Viot, R. Hayn, and A. Boukourt, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 025503 (2010).
- [79] O. Mounkachi, A. Benyoussef, A. El Kenz, E.H. Saidi, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 2402-2406 (2009).
- [80] N. Mamouni, A. Benyoussef, A. El Kenz, H. Ez-Zahraouy, and M. Bououdina, *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 663-667 (2013).
- [81] R. O. Kuzian, A. M. Dare, P. Sati, and R. Hayn, *Phys. Rev. B* **74**, 155201 (2006).
- [82] A. Shikanai, H. Fukahori, Y. Kawakami, K. Hazu, T. Sota, T. Mitani, T. Mukai, and S. Fujita, *Phys. Status Solidi B* **235**, 26 (2003).

## 謝辞

本研究を進めるにあたり，終始懇切丁寧な御指導，御鞭撻を賜りました小竹茂夫 教授，河村貴宏 助教授に深く感謝致します。

また，この研究室において生活するにあたり，研究だけでなくあらゆる面で私を支えてくださいました量子応用工学研究室の皆様には深い感謝と御礼を申し上げます。

そして最後に，私の三重大大学での学生生活を支えてくださいました両親，親族の皆様，ならびに全ての友人に心より感謝の意を表します。

## Appendix

本研究で使った Quantum ESPRESSO のプログラムや VESTA の用法などを付録に示す。

### A.1 Quantum ESPRESSO の注意事項

本研究では Band 計算と DOS 計算, pp 計算を行った。計算のワークフローを Fig. A.1 に示す。Band 計算や DOS 計算, pp 計算には scf 計算で得られたデータが必要になるため, すべての計算が終わるまで消してはいけない。また, Band 計算を終えてから DOS 計算を始めると projwfc 計算中にエラーが発生するため, DOS 計算を終えてから Band 計算を始めなければいけない。

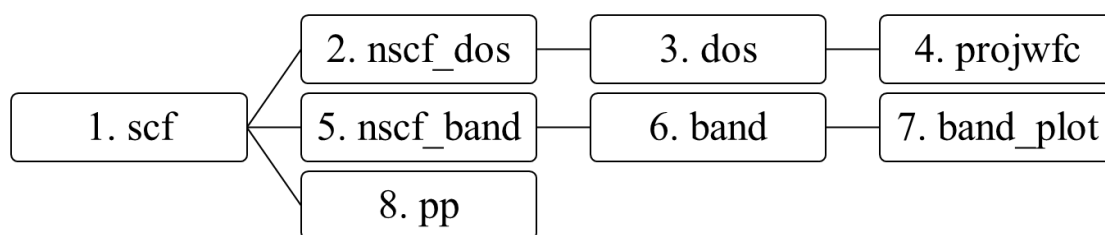


Fig. A.1 本研究での計算のワークフロー

強磁性体 (Fe, Co, Ni) を QE で扱う場合は磁化の値を注意しなければならない。強磁性体が追加された計算モデルを Relax 計算した時, out ファイルに記載されている total magnetization は 0 以外になる必要がある。0 になった場合, in ファイルにて tot\_magnetization を指定して relax 計算し, そこで得られた原子座標を scf 計算以降で使用する。また, scf 計算の out ファイルに記載されている total magnetization が 0 になった場合も in ファイルで tot\_magnetization を relax 計算で得られた値を指定する。この時, QE4 は band 計算での tot\_magnetization に対応していないため注意する。Ni<sub>Ga</sub> 関連欠陥の磁化を Table A.1 に示す。ここで  $M_{\text{tot}}$  は total magnetization (全磁化),  $M_{\text{abs}}$  は absolute magnetization (絶対磁化) である。総磁化はセル内の磁化の積分 (A.1) 式で示され, 絶対磁化はセル内の磁化の絶対値の積分 (A.2) 式で示される。すべての単位は [Bohr mag/cell] である。

$$M_{\text{tot}} = \int_{\text{cell}} (n_{\text{up}} - n_{\text{down}}) d^3r \quad (\text{A.1})$$

$$M_{\text{abs}} = \int_{\text{cell}} |n_{\text{up}} - n_{\text{down}}| d^3r \quad (\text{A.2})$$



Table A.1 Ni<sub>Ga</sub> 関連欠陥の磁化

欠陥	Relax 計算		Scf 計算	
	$M_{\text{tot}}$	$M_{\text{abs}}$	$M_{\text{tot}}$	$M_{\text{abs}}$
Ni <sub>Ga</sub>	3.00	3.03	3.00	3.08
Ni <sub>Ga</sub> -O <sub>N</sub> inplane	2.00	2.08	2.00	2.09
Ni <sub>Ga</sub> -O <sub>N</sub> vertical	2.00	2.07	-2.00	2.08
Ni <sub>Ga</sub> -H <sub>int</sub>	2.00	2.07	2.00	2.09

## A.2 DOS 描画時の注意事項

欠陥を含む GaN の DOS は GaN 完全結晶の DOS と比べてエネルギー軸がずれる．そのため，欠陥を含む GaN 内の欠陥の影響が小さい Ga 原子の 3d 軌道にあるピークと GaN 完全結晶内の Ga 原子の 3d 軌道にあるピークを合わせることでずれを補正する．Fig. A.2 に GaN 完全結晶内の Ga 原子の partial DOS を示す．

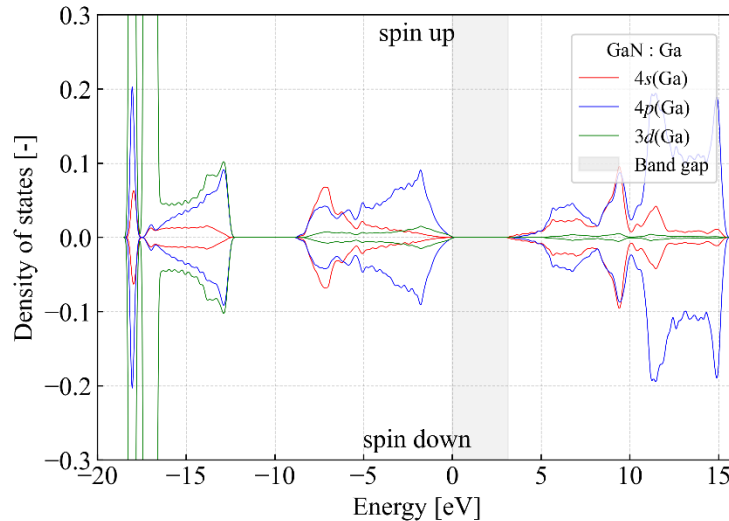


Fig. A.2 GaN 完全結晶内の Ga 原子の partial DOS

## A.3 VESTA の使用方法

本節では VESTA 上に CDD を描画する具体的な手順を説明する．

1. A.1 節に示す pp 計算で欠陥を含む GaN の全電荷密度  $\rho^{\text{tot}}(\mathbf{r})$  を得る．
2. scf.in ファイルからセルサイズをそのままにして，原子座標内の GaN 以外の不純物原子を削除する．また，系全体で電氣的に中性とする ( $\text{tot\_charge} = 0$ )．これを計算して GaN のみの電荷密度  $\rho^{\text{BG}}(\mathbf{r})$  を得る．
3. scf.in ファイルからセルサイズをそのままにして，原子座標内の不純物原子を 1 つのみ残してそれ以外を削除する．また，系全体で電氣的に中性とする ( $\text{tot\_charge} = 0$ )．これを計算して不純物の電荷密度  $\rho^{\text{imp}}(\mathbf{r})$  を得る．ここで  $\rho^{\text{imp}}(\mathbf{r})$  は不純物原子の数だけ作成する．

4.  $\rho^{\text{tot}}(r)$ を VESTA で表示させる。「Edit」→「Edit Data」→「Volumetric Data」→「Import..」を選択する。ここで $\rho^{\text{BG}}(r)$ や $\rho^{\text{imp}}(r)$ を選択し、「Operation: Subtract from current data」, 「Convert the unit: Raw Data」に設定する。
5. これで CDD が得られるので vesta ファイルで保存する。

不純物原子が GaN 内に侵入することで格子歪みが発生し VESTA 上で結合が消えている場合がある。ここで、「Edit」→「Bonds」を選択し、「Phase: 2」として結合の設定値を表示する。ここで各原子の結合長の最大値を変更して結合を表示させる。

続いて(10 $\bar{1}$ 0)面の原子配置表示の具体的な手順を説明する。

1. 「Edit」→「Lattice Planes」→「New」を選択し、ミラー指数を(100), 原点からの距離を 2.3 Å 前後に設定する。
2. 「Objects」→「Properties」→「Sections」を選択し、プルダウンリストを「Gray scale」, 「Saturation levels: 0%-0%」に設定する。
3. お好みで「Objects」→「Properties」→「Sections」→「General」を選択し、「Line:  Do not show」, 「Axes:  Show compass」に設定する。
4. 余分な原子を削除し、計算モデルを見やすい方向に回転拡大する。
5. 「File」→「Export Raster Image」を選択し、画像を出力する。

( $\bar{2}$ 110)面の CDD の表示の具体的な手順を説明する。

1. 「Edit」→「Lattice Planes」→「New」を選択し、ミラー指数を(110), 原点からの距離を「interplanar spacing: 1 × d」に設定する。
2. 「Objects」→「Properties」→「Sections」を選択し、プルダウンリストを「B-G-R」, 「Saturation levels: Min -0.05-Max 0.05」に設定する。電荷密度分布が見づらい場合は最大値と最小値を任意で変更する。
3. お好みで「Objects」→「Properties」→「Sections」→「General」を選択し、「Line:  Do not show」, 「Axes:  Show compass」に設定する。
4. 余分な原子を削除し、計算モデルを見やすい方向に回転拡大する。
5. 「File」→「Export Raster Image」を選択し、画像を出力する。

#### A.4 欠陥形成エネルギーの計算

本研究では欠陥形成エネルギーも計算したが考察には用いなかった。電荷状態  $q$  の欠陥  $X$  の生成エネルギー  $E^f[X^q]$  は (A.3) 式のように定義される。

$$E^f[X^q] = E_{\text{tot}}[X^q] - E_{\text{tot}}[\text{GaN, bulk}] - \sum_i n_i \mu_i + q[E_F + E_V + \Delta V] \quad (\text{A.3})$$

$E_{\text{tot}}[X^q]$ は、セル内に欠陥  $X$  を含むスーパーセルの計算から得られた全エネルギーで、 $E_{\text{tot}}[\text{GaN, bulk}]$ は $E_{\text{tot}}[X^q]$ と同じサイズのバルク GaN スーパーセルの全エネルギーである。 $n_i$ は欠陥や不純物が生成されたときにスーパーセルに加わった ( $n_i > 0$ ) あるいは取り除かれた ( $n_i < 0$ )  $i$ 種の原子 (ホスト原子または不純物原子) の数を示し、 $\mu_i$ はこれらの種に対応する化学ポテンシャルである。 $E_F$ はフェルミ準位であり、価電子帯上端部 (VBM) でゼロと定義され、伝導帯下端部 (CBM) で 3.5 eV になる。 $E_v$ はバルク GaN の VBM のエネルギーである。 $\Delta V$ は欠陥電荷を含むスーパーセルの基準電位をバルク GaN の基準電位に合わせるための補正項である。 $\Delta V$ の計算には `sxdefectalign`<sup>1</sup>や `CoFFEE`<sup>2</sup>, `PyCDT`<sup>3</sup>を用いる。本研究ではこれらのソフトを使用しなかったため、欠陥電荷を含む GaN の欠陥形成エネルギーの計算は行っていない。

化学ポテンシャルは実験的な成長条件に依存し、Ga-rich, N-rich の場合がある。Ga の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Ga}}$ は、Ga-rich では (A.4) 式という上限がある。それ以上高くしようとするとバルク Ga の析出が起こってしまうため、熱力学的平衡状態で $\mu_{\text{Ga}}$ は $E_{\text{tot}}[\text{Ga, bulk}]$ より高くない。同様に N の化学ポテンシャル $\mu_{\text{N}}$ は、N-rich では (A.5) 式、すなわち  $\text{N}_2$  分子中の N のエネルギーで $\mu_{\text{N}}$ の上限が設定される。続いて化学ポテンシャルの下限値を設定する。 $\mu_{\text{Ga}}$ と $\mu_{\text{N}}$ の下限値はそれぞれ (A.6) 式および (A.7) 式で設定される。また、GaN の全エネルギーは (A.8) 式で設定され、 $\Delta H_f[\text{GaN}]$ は GaN の生成エンタルピーを示す。安定的な化合物は負の生成エンタルピーになる。 $\Delta H_f[\text{GaN}]$ の計算値は -1.24 eV である。ホスト化学ポテンシャルは GaN の生成エンタルピーの大きさに相当する範囲で変化することがわかる。

$$\mu_{\text{Ga}}^{\text{Ga-rich}} = E_{\text{tot}}[\text{Ga, bulk}] \quad (\text{A.4})$$

$$\mu_{\text{N}}^{\text{N-rich}} = \frac{1}{2} E_{\text{tot}}[\text{N}_2] \quad (\text{A.5})$$

$$\mu_{\text{Ga}}^{\text{N-rich}} = E_{\text{tot}}[\text{GaN}] - \mu_{\text{Ga}}^{\text{Ga-rich}} \quad (\text{A.6})$$

$$\mu_{\text{N}}^{\text{Ga-rich}} = E_{\text{tot}}[\text{GaN}] - \mu_{\text{N}}^{\text{N-rich}} \quad (\text{A.7})$$

$$E_{\text{tot}}[\text{GaN}] = \mu_{\text{Ga}}^{\text{Ga-rich}} + \mu_{\text{N}}^{\text{N-rich}} + \Delta H_f[\text{GaN}] \quad (\text{A.8})$$

不純物については、対応する元素の化学ポテンシャル $\mu_X$ も考慮する必要がある。 $\mu_X$ の下限はマイナス無限大であり、これは成長環境から不純物が完全に取り除かれた場合に対応する。不純物の化学ポテンシャルの上限は元素のバルク相のエネルギーで与えられる。しかし、他の溶解度制限相の形成により、より強い境界が生じるのが普通である。例えば、GaN に Mg を導入する場合、Mg は N と相互作用して  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  を形成することがある。 $\text{Mg}_3\text{N}_2$  との平

<sup>1</sup> <https://sxrepo.mpie.de>

<sup>2</sup> <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465518300158>

<sup>3</sup> <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465518300079>

衡は (A.9) 式で設定され,  $\Delta H_f[\text{Mg}_3\text{N}_2]$  は  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  の生成エンタルピーを示す.

$$3\mu_{\text{Mg}} + 2\mu_{\text{N}} = 3E_{\text{tot}}[\text{Mg, bulk}] + 2\mu_{\text{N}}^{\text{N-rich}} + \Delta H_f[\text{Mg}_3\text{N}_2] \quad (\text{A.9})$$

本研究で用いた化学ポテンシャルの計算式を Table A.2 に示す. また, 代表的な欠陥の欠陥形成エネルギーと悪影響を低減する不純物の欠陥形成エネルギーを Table A.3 および Table A.4 に示す. これらの欠陥形成エネルギーはすべて中性状態である.

Table A.2 化学ポテンシャルの計算式

化学ポテンシャル	Ga-rich	N-rich
$\mu_{\text{Ga}}$	$E_{\text{tot}}[\text{Ga, bulk}]$	$E_{\text{tot}}[\text{GaN}] - \mu_{\text{N}}^{\text{N-rich}}$
$\mu_{\text{N}}$	$E_{\text{tot}}[\text{GaN}] - \mu_{\text{Ga}}^{\text{Ga-rich}}$	$\frac{1}{2}E_{\text{tot}}[\text{N}_2]$
$\mu_{\text{H}}$	$\frac{1}{2}E_{\text{tot}}[\text{H}_2]$	$\frac{1}{2}E_{\text{tot}}[\text{H}_2]$
$\mu_{\text{C}}$	$E_{\text{tot}}[\text{C}]$	$E_{\text{tot}}[\text{C}]$
$\mu_{\text{O}}$	$\frac{1}{3}(\Delta H_f[\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3] - 2\mu_{\text{Ga}}^{\text{Ga-rich}})$	$\frac{1}{3}(\Delta H_f[\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3] - 2\mu_{\text{Ga}}^{\text{N-rich}})$
$\mu_{\text{Mg}}$	$E_{\text{tot}}[\text{Mg, bulk}]$	$E_{\text{tot}}[\text{Mg, bulk}] + \frac{1}{3}\Delta H_f[\text{Mg}_3\text{N}_2]$
$\mu_{\text{Si}}$	$E_{\text{tot}}[\text{Si, bulk}]$	$E_{\text{tot}}[\text{Si, bulk}] + \frac{1}{3}\Delta H_f[\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4]$
$\mu_{\text{Ni}}$	$E_{\text{tot}}[\text{Ni, bulk}]$	$E_{\text{tot}}[\text{Ni, bulk}] + \frac{1}{4}\Delta H_f[\text{Ni}_4\text{N}]$
$\mu_{\text{Zn}}$	$E_{\text{tot}}[\text{Zn, bulk}]$	$E_{\text{tot}}[\text{Zn, bulk}] + \frac{1}{3}\Delta H_f[\text{Zn}_3\text{N}_2]$
$\mu_{\text{Ge}}$	$E_{\text{tot}}[\text{Ge, bulk}]$	$E_{\text{tot}}[\text{Ge, bulk}] + \frac{1}{3}\Delta H_f[\text{Ge}_3\text{N}_4]$
$\mu_{\text{Sn}}$	$E_{\text{tot}}[\text{Sn, bulk}]$	$E_{\text{tot}}[\text{Sn, bulk}] + \frac{1}{3}\Delta H_f[\text{Sn}_3\text{N}_4]$

Table A.3 代表的な欠陥の欠陥形成エネルギー

欠陥	$E_{\text{Ga-rich}}^f$	$E_{\text{N-rich}}^f$
$V_{\text{Ga}}$	8.02	6.47
$V_{\text{N}}$	2.86	4.41
$\text{Ga}_{\text{N}}$	5.75	8.84
$\text{N}_{\text{Ga}}$	9.15	6.06
$\text{Ga}_{\text{int}}$	8.54	10.09
$\text{N}_{\text{int}}$	5.93	4.38
$\text{O}_{\text{N}}$	1.34	1.85
$\text{O}_{\text{Ga}}$	10.16	7.58
$\text{O}_{\text{int}}$	5.20	4.17
$\text{O}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ inplane	8.29	6.22
$\text{O}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ vertical	8.46	6.40
$\text{O}_{\text{N}}-\text{O}_{\text{int}}$	6.21	5.69
$V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ inplane	5.77	4.74
$V_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{N}}$ vertical	5.74	4.71
$V_{\text{Ga}}-2\text{O}_{\text{N}}$	3.53	3.01
$V_{\text{Ga}}-3\text{O}_{\text{N}}$	1.42	1.42
$\text{C}_{\text{N}}$	2.55	4.10
$\text{H}_{\text{int}}$	2.63	2.63

Table A.4 悪影響を低減する不純物の欠陥形成エネルギー

欠陥	$E_{\text{Ga-rich}}^f$	$E_{\text{N-rich}}^f$
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-H}$	5.09	3.54
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-2H}$	2.47	0.92
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-3H}$	0.01	-1.54
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-4H}$	0.79	-0.75
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{-H inplane}$	2.88	1.84
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{-H vertical}$	2.89	1.85
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{-2H inplane}$	0.27	-0.76
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{-2H vertical}$	0.29	-0.74
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{-3H inplane}$	0.60	-0.44
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{-3H vertical}$	0.62	-0.41
$\text{V}_{\text{Ga}}\text{-2O}_{\text{N}}\text{-H}$	0.73	0.22
$\text{Mg}_{\text{Ga}}$	1.23	1.53
$\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ inplane}$	-0.77	-0.13
$\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ vertical}$	-0.70	-0.05
$\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$	0.53	0.83
$\text{Zn}_{\text{Ga}}$	0.56	-0.99
$\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ inplane}$	-1.22	-2.26
$\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ vertical}$	-1.18	-2.21
$\text{Zn}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$	-0.21	-1.75
$\text{Ni}_{\text{Ga}}$	4.13	2.68
$\text{Ni}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ inplane}$	2.94	2.00
$\text{Ni}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ vertical}$	3.02	2.09
$\text{Ni}_{\text{Ga}}\text{-H}_{\text{int}}$	3.72	2.27
$\text{C}_{\text{Ga}}$	5.60	4.05
$\text{C}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ inplane}$	5.99	4.96
$\text{C}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ vertical}$	6.34	5.31
$\text{C}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{int}}$	11.62	9.05
$\text{Si}_{\text{Ga}}$	-0.22	1.83
$\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ inplane}$	1.30	3.86
$\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ vertical}$	1.39	3.95
$\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{int}}$	4.04	5.05
$\text{Ge}_{\text{Ga}}$	-2.47	-3.10
$\text{Ge}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ inplane}$	-1.92	-2.04
$\text{Ge}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}\text{ vertical}$	-1.81	-1.93

<b>Ge<sub>Ga</sub>-O<sub>int</sub></b>	2.09	0.42
<b>Sn<sub>Ga</sub></b>	-0.67	-2.14
<b>Sn<sub>Ga</sub>-O<sub>N</sub> inplane</b>	-0.51	-1.47
<b>Sn<sub>Ga</sub>-O<sub>N</sub> vertical</b>	-0.49	-1.44
<b>Sn<sub>Ga</sub>-O<sub>int</sub></b>	3.83	1.33

