



Title	Control of Valence States in Ternary Semiconductor CuIn S2 and Binary Semiconductors ZnSe and GaN by a Codoping Method
Author(s)	山本, 哲也
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40245">https://hdl.handle.net/11094/40245</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	山 本 哲 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 2 4 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 9 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学 研究科 物理系 専攻
学 位 論 文 名	Control of Valence States in Ternary Semiconductor CuIn S <sub>2</sub> and Binary Semiconductors ZnSe and GaN by a Codoping Method (三元化合物半導体CuInS <sub>2</sub> と二元化合物半導体GaN およびZnSeにおける同時ドーピング法による価電子制御)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 吉田 博
	(副査) 教 授 中島 尚男 教 授 冷水 佐壽 教 授 鈴木 直

### 論 文 内 容 の 要 旨

カルコパライト型三元半導体化合物CuInS<sub>2</sub>は高効率薄膜太陽電池材料への応用を目指して現在盛んに研究されているが応用上の重要課題として(1)真性欠陥制御、(2)異種元素ドーピングによる伝導性制御、が挙げられる。

本論文は上記背景の下に陽元素Cu, Inの真性欠陥と不純物(=B,C,N,O,Si,P,As,SbそしてBi)が電子構造に与える影響を第1原理バンド構造計算法(補強された球面波法)を用いて理論的に考察した。浅い不純物準位を形成するp-typeドーパントが低濃度のとき系の全エネルギーの変化量は良い近似として電子系の化学ポテンシャルと格子派のマーデルングエネルギー( E<sub>M</sub> )の各々の変化量の和で表されることに注目しエネルギーの安定化という立場から上記ドーパントの安定性の機構を解明した。

N,Pによるp-typeドーピングはE<sub>M</sub>を増大させイオン性の強いCuInS<sub>2</sub>系では陰イオンの電子分布が不安定となり結果としてその空孔を誘発させる傾向が強いことを明らかにした。これは実験とも良く符合する。更に従来得られていない低抵抗率かつp-typeのCuInS<sub>2</sub>を得る価電子制御法の1つとしてp-typeドーパント(P,Sb)と共に少量のn-typeドーパント(In)を同時ドーピングする方法を提案、そしてこの方法がE<sub>M</sub>のより大きな減少をもたらし陰イオンの電子分布を安定化することを第1原理計算により示した。また青色レーザーとして注目されているワイドバンドギャップ半導体GaN およびZnSe系に於てもp-typeドーパント(ZnSeではN, GaNではMg,Be)と共に少量のn-type ドーパント(ZnSe ではIn,GaNではSi,O)による同時ドーピング法が伝導性制御に有効であることを第1原理計算により確認、提案した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

カルコパライト型三元半導体化合物CuInS<sub>2</sub>は高効率薄膜太陽電池材料への応用を目指して現在盛んに研究されているが応用上の重要課題として真性欠陥制御、そして異種元素ドーピングによる伝導性制御が挙げられる。また、青色半導体レーザーの材料として注目されている二元系ワイドギャップ半導体であるZnSeやGaNはn型低抵抗化は容易であるが、P型低抵抗化は自己補償が生じて難しく、P型低抵抗化のための価電子制御に大きな課題が残されている。

本論文では上記背景のもとにCuInS<sub>2</sub>の陽元素Cu,Inの真性欠陥と不純物(B,C,N,O,Si,P,As,Sb,Bi)が電子構造に与

える影響を第1原理バンド構造計算法（補強された球面波法，ASW法）を用いて理論的に考察している。浅い不純物準位を形成するP型ドーパントが低濃度のとき、系の全エネルギーの変化量は良い近似として電子系の化学ポテンシャルと格子系のマーデルングエネルギー( $E_M$ )の各々の変化量の和で表されることに着目し、エネルギーの安定化という立場から上記ドーパントの安定性の機構を解明している。

N,PによるP型ドーピングは $E_M$ を大きく増大させイオン性の強いCuInS<sub>2</sub>系では陰イオンの電子分布が不安定となり結果としてその空孔生成を誘導させる傾向が強いことを明らかにした。これらの計算結果は実験結果とも良く符合している。更に従来得られていないP型低抵抗のCuInS<sub>2</sub>を得るための価電子制御法の1つとしてP型ドーパント(P,Sb)と共に少量のn型ドーパント(In)を同時ドーピングする方法(codoping法)を提案している。そしてこのドーピング方法が $E_M$ のより大きな減少をもたらし、陰イオンの電子分布を安定化することを第1原理計算により示している。また青色レーザーとして注目されているワイドバンドギャップ半導体GaNおよびZnSe系に於いてもP型ドーパント(ZnSeではN,GaNではMg,Be)と共に少量のn型ドーパント(ZnSeではIn,GaNではSi,O)による同時ドーピング法が伝導性制御に有効であることを第1原理計算により示し、結晶成長グループに提案している。最近、ドイツのMBE結晶成長グループによってGaNにBeとOを同時ドーピングすることにより従来より一桁低いP型低抵抗化が可能であることが実証されている。

このように本論文は経験的パラメータを一切用いない第一原理計算に基づいて、高効率薄膜太陽電池材料であるCuInS<sub>2</sub>や青色半導体レーザーの材料として注目されているGaNおよびZnSeのP型ドーパントの不安定性の機構を解明し、さらにこれらを安定化するための方策として、P型ドーパントとn型ドーパントを同時ドーピングすることによる新しい価電子制御法を提案しており、学位(理学)論文として価値あるものと認められる。