



Title	Theoretical Study of Hydrogen-Related Complexes in Diamond
Author(s)	西松, 毅
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42179
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	にし まつ たけし 西 松 毅
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 5 4 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年3月24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	Theoretical Study of Hydrogen-Related Complexes in Diamond (ダイヤモンド中の水素を含む複合体の第一原理計算による研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 吉 田 博 (副査) 教 授 鈴 木 直 教 授 張 紀久夫 助教授 小 林 融弘 助教授 播 磨 尚 朝

論 文 内 容 の 要 旨

ダイヤモンド中の孤立置換型不純物であるホウ素 (B)、リン (P)、硫黄 (S)、原子空孔、窒素 (N)、孤立水素不純物 (H)、そして水素を含む複合体 (BH-、PH-、SH-不純物複合体) の3種類の欠陥について、局所密度近似にもとづいた第一原理計算を行ない、その電子状態と安定な原子配置を決定した。

第一原理計算の手法として電子の波動関数を平面波で展開するために非経験的ノルム保存擬ポテンシャルおよびスーパーセル法を用いた。電子状態は前処理付き共役勾配法によって自己無撞着に決定し、第一原理分子動力学シミュレーションにより最安定な原子配置を求めた。

その結果、次の成果を得た。

・孤立置換型不純物

ダイヤモンド中のBはそのまわりの4つの炭素が T_d の対称性を保つ外向きの等方的な格子緩和を起こす。P、S、原子空孔については Jahn-Teller 効果により対称性を落す格子緩和が生じることがわかった。N は2次の Jahn-Teller効果によって1つのボンドを切るほどの大きな格子緩和が起きる。

P、S、N のドナーの準位は深く、室温でn 型伝導が活性化されることはなく、それらを単独でドーピングするだけでは低抵抗のn型ダイヤモンド半導体を実現することは極めて難しいことがわかった。

・ダイヤモンド中の孤立水素は結合中心位置が最安定位置であり、また、四面体格子間位置、六員環中央の格子間位置そして反結合位置は準安定位置であることがわかった。

・水素を含む複合体

—BH—不純物複合体ではHがBの〈001〉方向に結合しBアクセプタを不活性化することがわかった。

—PH—およびSH—不純物複合体はHがドナー不純物の反結合位置で結合するのが最安定構造であり、結合エネルギーは大きな負の値になることがわかった。

—それぞれの複合体についての水素の赤外活性振動数を予測した。

以上で得られた知見にもとづいて、低抵抗のn型ダイヤモンド半導体を実現するための、3つの新しいドーピング方法を提案した。

・NドナーとBアクセプタとを2：1の割合で同時にダイヤモンド中にドーピングする方法。負の結合エネルギーの助けにより、N-B-Nの複合体を大量にダイヤモンド中につくり、不純物バンドを形成させn型伝導を実現する。

- ・P ドナーとH とを同時にダイヤモンド中にドーピングする方法。第一原理計算によりわかったその大きな負の結合エネルギーにより、P ドナーはH と同時ドーピングすると高濃度にドーピングすることができる。P 不純物により形成されるドナー準位（電子源）と PH-不純物複合体等の作る常に空いている準位とがホッピング伝導に寄与するので、不純物バンドが形成され n 型伝導が実現する。
- ・S ダブル・ドナーとH とを同時にダイヤモンド中にドーピングする方法。同時ドーピングによりダイヤモンド中に高濃度にドーピングされた SH-不純物複合体（シングル・ドナー）と SH₂-不純物複合体等が伝導が寄与する不純物バンドを形成させて n 型伝導を実現する。

論文審査の結果の要旨

ワイドギャップ ($E_g=5.5\text{eV}$) 半導体であるダイヤモンドは、高出力、高温動作、そして高速動作が可能となる次世代の半導体素子への応用が期待されている。半導体素子としての応用を実現するためには、ダイヤモンドに不純物ドーピングして低抵抗 p 型および低抵抗 n 型の p-n 接合を作るための価電子制御法の開発が不可欠である。現在まで、ホウ素 (B) ドーピングにより p 型ダイヤモンドは比較的容易につくることができるが、ダイヤモンドの低抵抗 n 型化は単極性のため極めて難しく、半導体素子としての応用には価電子制御の点で大きな課題が残されているのが現状である。

本論文では、これらを解決するために、ダイヤモンド中の孤立置換型不純物であるホウ素 (B)、リン (P)、硫黄 (S)、原子空孔、窒素 (N)、孤立水素 (H)、そしてこれらの不純物と水素から構成される不純物複合体 (BH-, PH-, SH-不純物複合体) について、局所密度近似にもとづいた第一原理分子動力学シミュレーションにより最安定な原子配置と電子状態を決定した。その結果、B は Td の対称性を保つ外向きの等方的な格子緩和を起こし、P、S、原子空孔については Jahn-Teller 効果により対称性を落す格子緩和が生じ、N は 4 つの最近接の C との結合のうち 1 つのボンドを切る 2 次の Jahn-Teller 効果による大きな格子緩和が起きることを明らかにした。P、S、N からなるドナーの準位は深く、室温で n 型伝導が活性化されることはなく、それらを単独でドーピングするだけでは低抵抗の n 型ダイヤモンド半導体を実現することは極めて困難であることを明らかにした。また、孤立水素不純物についても最安定な構造配置を予言し、ダイヤモンド中の μSR の実験ともその結晶学的位置について正常ミューオニウムと異常ミューオニウムについてよい一致を示すことを明らかにした。さらに、BH-不純物複合体、PH-不純物複合体、および SH-不純物複合体では、水素と不純物の結合エネルギーは 2~3 eV と大きな値をとり、水素との不純物複合体を形成することにより結晶内で安定化することにより高濃度にドーピングできることを明らかにしている。さらに、それぞれの複合体についての水素の赤外活性振動数を予言した。

ダイヤモンド中の孤立不純物およびその水素との不純物複合体についての知見に基づいて、低抵抗の n 型ダイヤモンド半導体を実現するために、(1)N ドナーと B アクセプタとを 2 : 1 の割合で同時にダイヤモンド中にドーピングする方法、(2)P ドナーと H とを同時にダイヤモンド中にドーピングする方法、また、(3)S ダブル・ドナーと H とを同時にダイヤモンド中にドーピングする同時ドーピング法とよばれる新しい価電子制御法に関するマテリアルデザインを提案している。

以上のように、本研究は、ダイヤモンド中の不純物、欠陥、そして結晶成長中導入される水素との不純物複合体に関する原子構造配置と電子状態に関する理論的に重要な知見を得ており、さらにこれらの結果に基づいて、実現の難しかった低抵抗 n 型ダイヤモンド創製のためのマテリアルデザインを行っており、物性物理学の発展に寄与するところが大きい。従って、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。