

卒業論文

Ge積層欠陥中のドーパントの第一原理計算

関西学院大学理工学部
情報科学科 西谷研究室

0508 中村 仁美

2015年3月

概要

Si 結晶中においては、ドーパントが積層欠陥部に濃化することが知られている。これまでドーパントの偏析は、そのドーパントタイプによって区分され、そのメカニズムは不純物準位の変化によるとされてきた。しかし直近の実験結果では n 型、p 型によらず、ドーパントは偏析するとされている。山本は今まで一般に信じられてきた電子構造モデルと違うモデルを提案した。

- ・ p 型ドーパントの Al, Ga, In を積層欠陥部に置換した時、完全結晶部へ置換した時に比べて価電子帯のエネルギーレベルが低下する。

- ・ n 型ドーパントの P, As, Sb を置換した場合、溶解エネルギーに対応するように不純物準位が上下し、積層欠陥部に置換した場合、完全結晶部に置換時に比べて不純物が低下する。

本研究では、同じ結晶構造を示す半導体である Ge でそのモデルが成り立つか第一原理計算によって積層欠陥とドーパントとの相互作用を Ge 中の積層欠陥部、完全結晶部に Ga 及び As を置換し、エネルギーを計算した。結果は山本が行った Si の結果と一致しており、p 型ドーパントの Ga、及び n 型ドーパントの As の両ドーパントにおいて積層欠陥部に置換したとき、エネルギーが低下していた。

目次

第1章	背景と目的	2
1.1	従来のモデルと山本のモデルの比較	2
第2章	物理学的背景	5
2.1	バンド理論	5
2.2	不純物半導体と不純物準位	7
2.3	完全結晶と積層欠陥	8
第3章	計算原理と手法	11
3.1	第一原理計算 (First Principles Calculations)	11
3.2	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	11
3.3	KPOINTS	12
3.4	INCAR	12
3.5	POTCAR	15
3.6	POSCAR	16
3.7	ドーパントの溶解エネルギーの計算でのエラー	18
3.8	ドーパントの溶解エネルギーの算出法	19
第4章	結果及び考察	22
4.1	Ge 結晶中におけるドーパントの溶解エネルギー	22
4.2	Si 結晶との比較	24
第5章	総括	28

第1章 背景と目的

半導体材料において欠陥と溶質原子の相互作用は、デバイスの性能に大きな影響を与えるため、長年の研究が積み重ねられてきた。

これまで Si 結晶中でのドーパントの偏析は、n 型は積層欠陥部に偏析するが、p 型は積層欠陥部に偏析しないとされてきた。東北大の大野らが Si 多結晶で結晶粒界の大部分を占める積層欠陥を対象として、様々なドーパント原子を添加した Si 結晶中に意図的に導入し、構造・組成を定量評価することで、ドーパント原子と欠陥の相互作用を調べた [1][2]。その結果、n 型、p 型によらずにドーパントは偏析するとした。山本は、Si 結晶中におけるドーパントの偏析挙動メカニズムを第一原理計算によって明らかにした [3]。そして、今まで一般的に信じられてきた電子モデル [4][5][6] とは違うモデルを提案した。それをまとめると、

- ・ p 型ドーパントの Al, Ga, In を積層欠陥部に置換した時、完全結晶部へ置換した時に比べて価電子帯のエネルギーレベルが低下する。

- ・ n 型ドーパントの P, As, Sb を置換した場合、溶解エネルギーに対応するように不純物準位が上下し、積層欠陥部に置換した場合、完全結晶部に置換時に比べて不純物が低下する。となる [3]。

本研究では、同じ結晶構造を示す半導体である Ge で、山本が提案したモデルが成り立つかを第一原理計算により調べた。偏析挙動を明らかにするために、積層欠陥の入った結晶でのエネルギー計算が必要である。またそれに不純物を入れたエネルギー変化を求め、完全結晶部、積層欠陥部のエネルギーを比較する。

1.1 従来のモデルと山本のモデルの比較

従来の電子モデルを図 1.1 に、山本の電子モデルを図 1.2 に示した。PC は Perfect Crystal (完全結晶)、SF は Stacking Fault (積層欠陥) を意味している。従来の電子モデルの場合、n 型は、完全結晶部から積層欠陥部に変わるときにドナー準位が低下し、さらに系のエネルギーも低下していることがわかる。p 型は完全結晶部から積層欠陥部に変わるとき

に，アクセプター準位が上昇し，フェルミ面が下にあるので，系のエネルギーに変化しないことがわかる．これにより n 型の場合，積層欠陥部に偏析することがわかる．

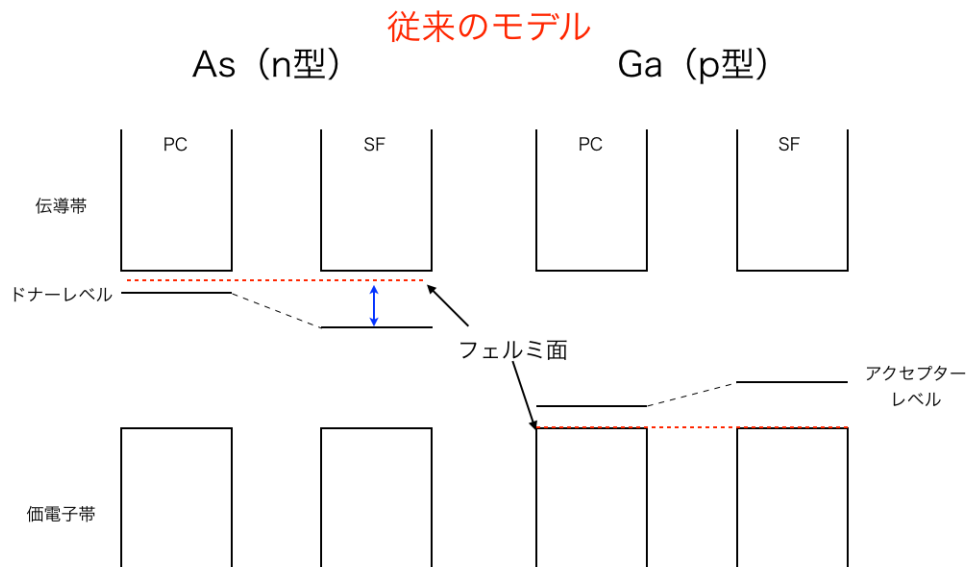


図 1.1: Si 結晶中の完全結晶部と積層欠陥部に置換した As,Ga の従来のエネルギー準位モデル.

一方，山本の提案したモデルの場合，n 型は従来のモデルと同じで完全結晶部から積層欠陥部になるときにドナー準位が低下し，さらに系のエネルギーも低下している．しかし，p 型は，完全結晶部から積層欠陥部になるときに，アクセプターレベルが上昇するだけでなく，価電子帯が下がることで，系のエネルギーが低下することがわかる．これらより，n 型も p 型も，積層欠陥部に偏析することがわかる．

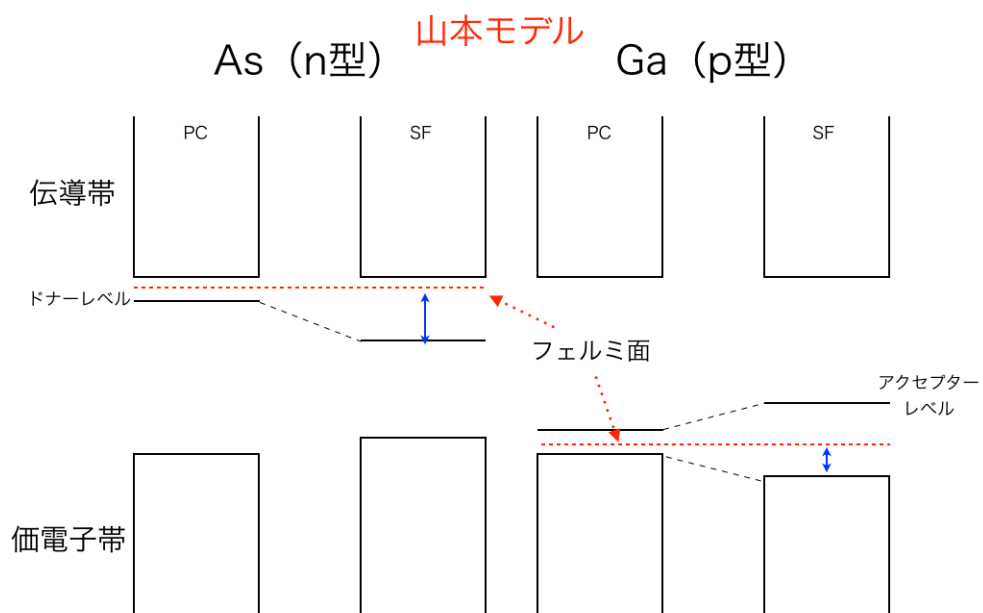


図 1.2: 山本が提案した Si 結晶中の完全結晶部と積層欠陥部に置換した As, Ga のエネルギー準位モデル.

第2章 物理学背景

山本の提案したモデルは、半導体の電子構造の変化に基づいたモデルである。これを理解するために半導体のバンド理論及び、不純物準位、ならびに積層欠陥についてまずは簡単にまとめておく。

2.1 バンド理論

電子の周りにはいくつかの軌道があり、それぞれの軌道についてはエネルギーが決まっている。1つの電子はいずれかの軌道に属するため、電子がとれるエネルギーはとびとびの値になる。これをエネルギー準位と呼ぶ。エネルギー準位は、電子が座ることのできる座席とイメージする。電子は座席があるところには座れるが、ないところには座ることができない。多数(n 個)集まった場合は、原子が1個の場合と違う構造になる。2個の原子を近づけていくと、それらの原子間の相互作用により、準位が2つにわかれる。同様に n 個の原子を集めて個体を作ると、1本だったエネルギー準位は n 本にわかれることになる。これを図2.1に示す。ここで n は、とても大きな数である。 n はとても大きいので、見た目ではほとんどエネルギー準位が連続的に分布し、バンド(帯)状の準位を作る。これをエネルギー帯(エネルギーバンド)という。エネルギー帯は伝導帯、価電子帯、バンドギャップから成り立つ。

電気伝導について考えると、エネルギーは低い状態で安定となるので、物質中の電子はエネルギーが低い帯から順に埋まっていくことになる。このときのエネルギー帯の埋まり方は、2種類にわけることができる。実際はたくさんのエネルギー帯があるが、例としてエネルギー帯を3つとし、図2.2に示した。

図2.2の(a)の図では、電子はあるエネルギー帯の半分まで詰まっており、残りの半分は空の状態である。これは導体のエネルギー帯を示している。この図において、上の図は電子が居らず、下の図は電子がたくさん詰まっているため、電子が動けないので、電気伝導に関する電子は真ん中のエネルギー帯であることがわかる。(a)は導体の場合のエネルギー帯である。図2.2の(b)の図では、あるエネルギー帯まで電子がたくさん詰まっ

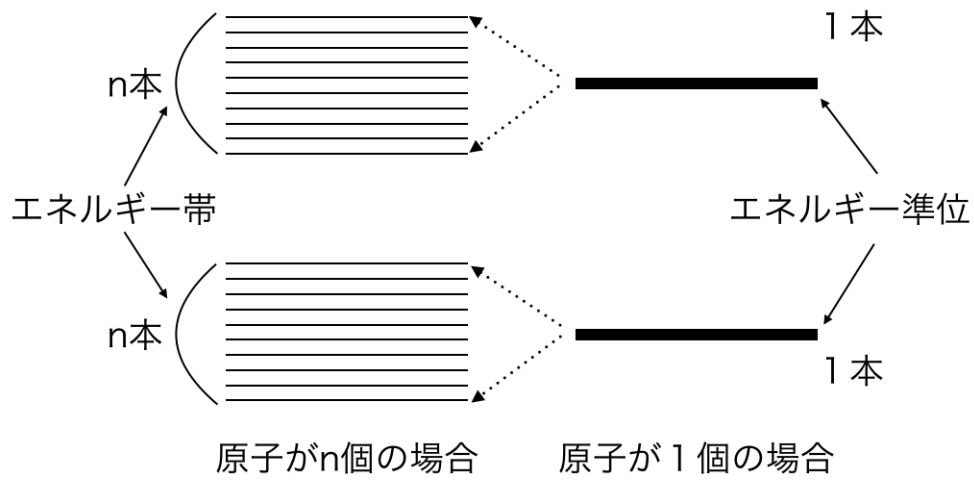


図 2.1: エネルギー帯の仕組み .

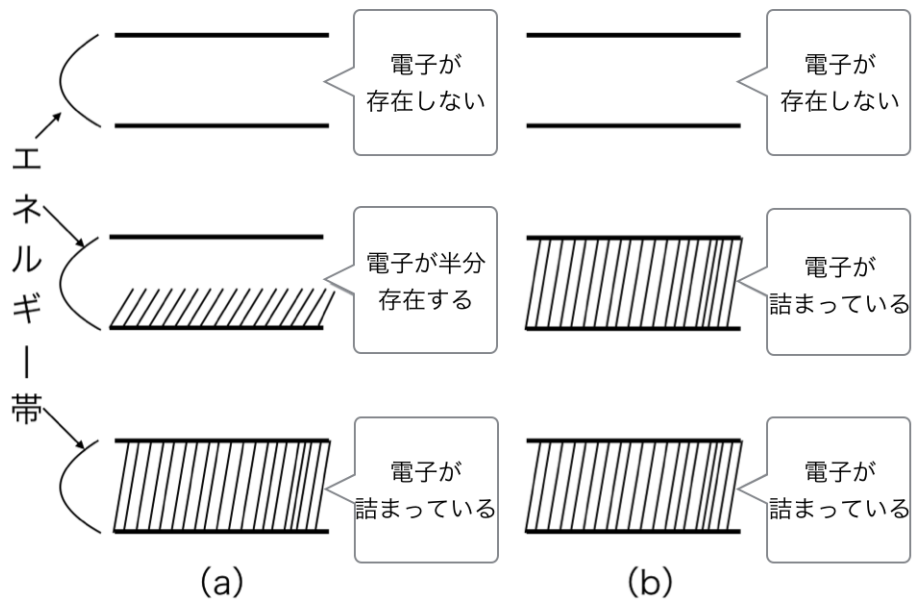


図 2.2: 電気伝導の仕組み .

ているが、それより上のエネルギー帯では空になった状態であるため、電気が動きづらいことがわかる (b) は半導体の場合を示している。また導体と半導体で電気伝導に関する詳しい図を図 2.3 に示した。

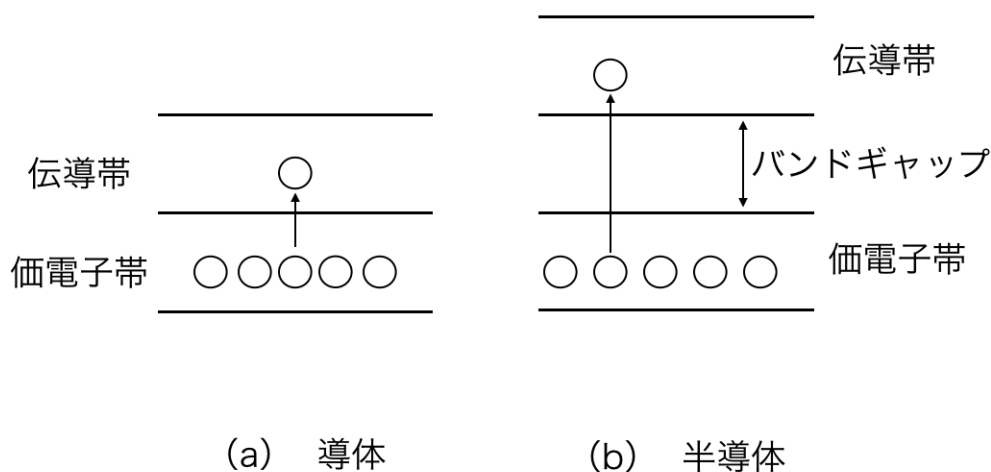


図 2.3: 導体と半導体における電子の動き。

図 2.3 の (a) において伝導帯と価電子帯が隣接しているため、電圧をかけると価電子帯から電子が伝導帯に移り、自由電子が多くなるため、電流が流れる [7]。図 2.3 の (b) において、電子が動くためには、電子が詰まっているエネルギー帯では身動きが取れないために、1つ上のエネルギー帯に飛び移らなければならない、この飛び移らなければならないエネルギーの差を、禁制帯幅 (バンドギャップ) という。導体のように簡単に伝導帯に移ることはない。しかし、不純物を加えることによりバンドギャップを飛び越えて伝導帯に移ることが、次々と可能になり、電流をながすことができる。

2.2 不純物半導体と不純物準位

Si, Ge は 4 族に属しており、4 個の価電子を持っている。Si を例にして半導体について解説する。半導体にドーピングされる不純物のことをドーパントといい、本研究の場合は As, Ga を指す。Si だけの場合、1 つの Si 原子は周りにある 4 つの Si 原子と共有結

合をしている．そして安定な状態となる．すべての電子が Si 同士の結合に使われるので，自由に使える電子は存在しない．これを真性半導体という．これに 5 族元素をドーパントとして置換したのが n 型半導体である．5 族元素は 5 個の価電子を持っている．周りの原子との結合（以下．共有結合）に使われる電子は 4 つなので，1 つの電子が余ることになる．この電子は共有結合に関与しないので，比較的小さなエネルギーを得て自由電子となる，この電子は電界を加えることで，電界と逆方向に移動し，電流が流れることになり，真性半導体に比べ，電気抵抗が下がる．一方で電子を 1 つ失った 5 族の原子はイオン化し，イオン化した電子は動くことができない．このドーパントをドナー（donor）という．また 3 族元素をドーパントとして置換しているのが p 型半導体である．3 族元素は 3 個の価電子を持っている．共有結合に使われる電子は 3 つなので，電子が 1 つ不足することになる．すなわち電子が 1 つ不足し，他から電子を奪いやすい状態となる．この電子が不足した状態は正孔として振る舞い，他から電子を奪った 3 族の原子は負のイオンとなる．このような 3 族元素をアクセプター（acceptor）という．n 型半導体と同じく，正孔が自由に移動できるため，真性半導体に比べ．低い電気抵抗を示すこととなる．つまり，不純物はドナーとアクセプタの 2 種類あり，ドナーは電子を放出し，アクセプタは正孔を放出する．

不純物準位は，物質中の不純物を作る準位のことである．この準位がバンドギャップ中に出る不純物準位の位置により，n 型半導体，p 型半導体を形成できる可能性がある．p 型半導体になる場合がアクセプタ準位，n 型半導体になる場合がドナー準位という，ドナー準位は伝導帯から少し低い位置にあり，アクセプタ準位は価電子帯から少し高い位置にある [8]．

フェルミ準位は，電子がどこまでつまっているかを示すエネルギー準位である，図 1.1 と図 1.2 の赤線がフェルミ準位である．すなわちフェルミ準位は，電子が詰まっている最高の準位と電子が詰まっていない最低の準位の間を意味している．これを見ると，フェルミ準位がバンドギャップの中心より上側に存在することがわかる．また，このため伝導帯に多数の電子が存在する．

2.3 完全結晶と積層欠陥

単結晶とは，結晶のどこの部分を切り出しても同じ結晶方位をもっており，単一の結晶で構成されている純物質である．完全結晶とは，格子欠陥や不純物のない結晶のことである．次に，積層欠陥とは，幾何学的に原子配列が乱れた格子欠陥が結晶中に存在すること

						helium 2 He 4.0026
	p型		n型			
	boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180
	aluminium 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948
zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80
cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29
mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]

图 2.4: 原子表 .

である．これは結晶の物理的性質を大きく左右することとなる．この積層欠陥をダイヤモンド構造における積層欠陥の様子を表した模式図を図 2.5 に示した．ダイヤモンド構造では図 2.5 で示すように，通常，完全結晶部は AaBbCc と積層するのに対し，積層欠陥部は AaBbCc と積層し，その bA の間に積層欠陥が生じる．図 2.5 の赤枠で示した部分が積層欠陥面となる．

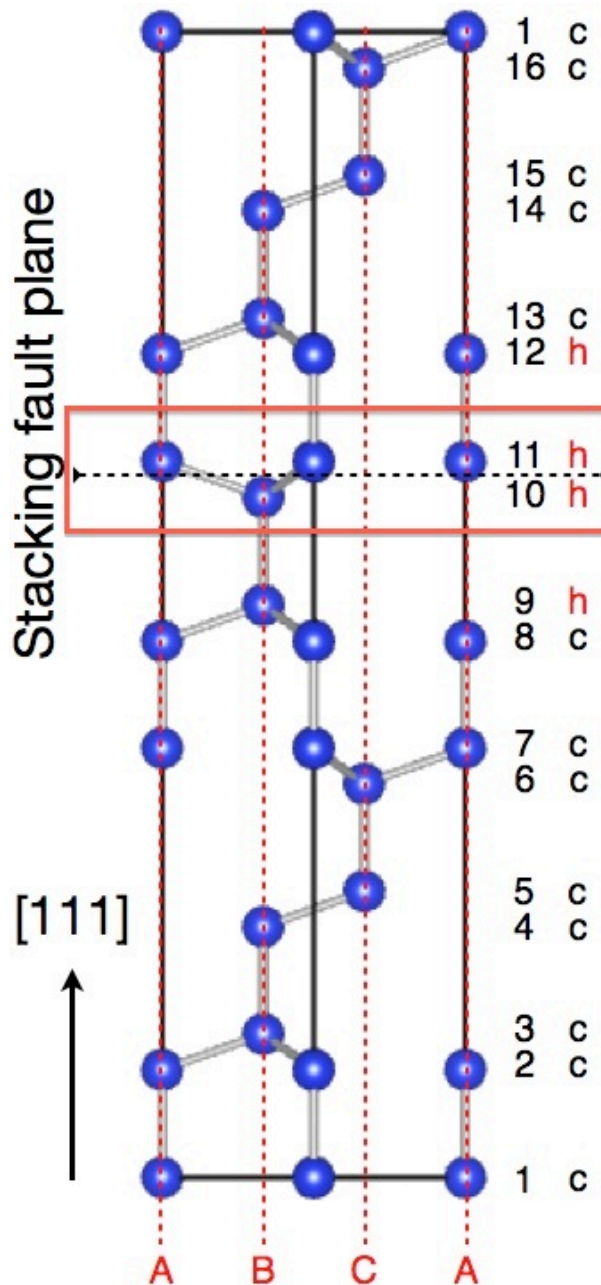


図 2.5: 積層欠陥の様子を示した模式図．

第3章 計算原理と手法

本章では研究で用いた計算原理と手法について記述する。

3.1 第一原理計算 (First Principles Calculations)

第一原理計算とは、量子力学を支配するシュレディンガー方程式を正確に解いて、原子の種類だけから電子構造を求め、いろいろな物性を予測する計算である。しかし、第一原理計算は非常に高い精度が要求される複雑なものである [9]。

3.2 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

本研究では第一原理計算のVASPという計算プログラムを用いて溶解エネルギーを求めた。この手法は平面波・擬ポテンシャル法により、電子構造を求めるパッケージソフトである。平面波の基底関数の重ね合わせで波動関数を表現し、密度汎関数理論に基づいて電子構造を計算する。平面波を使用する利点として、計算対象である系の原子にかかる力を正確かつ高速に計算できる。したがってVASPは、構造最適化や第一原理分子動力学計算のツールとして幅広く用いられている。VASPは擬ポテンシャル法に従い、内殻電子を擬ポテンシャルに置き換えて取り扱うので、波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らし、計算コストを軽減する。VASPの計算にはINCAR,POSCAR,KPOINTS,POTCARの4つのファイルが欠かすことはできない。これらを1つのディレクトリの中に保持しておく。また操作性の向上の為に、1つの計算ごとにディレクトリを作成する。例として、SF_Ge63Ga1のsite01を例に挙げて説明する。第一原理計算を行うにあたって、まずは計算者は結晶構造あるいは原子配置を与える必要がある。しかし、平衡状態あるいは基底状態の計算でも、与えられた結晶構造が最適な構造とは限らない。最適な構造とは各原子にまったく力のかからない状態である。完全結晶であっても、特に体積は文献値や実験値からずれているので、注意が必要である。そこで一度、第一原理計算を行い原子に働く力を計算する。後は得られた力の向きにそって原子を移動させ、その構造に対して再度第一原理計算を行

う。この過程を繰り返し、エネルギー的に一番安定な構造を見つける。このように原子、または原子の集団を移動させて、最安定構造を見つけることを構造緩和という。構造緩和は、各原子一つ一つを移動させる内部緩和と、格子定数を変化させ格子の構造自体を緩和させる外部緩和に大別される [10]。また、以下で4つの入力ファイル、VASPでの計算について説明する。

3.3 KPOINTS

KPOINTSでは k 点のメッシュの切り方が指定できる。以下は自動でメッシュを切る方法である。また、一般的に k 点の数は格子定数に反比例する。

```
Automatic mesh
0
Monkhorst Pack
13 13 3
0. 0. 0.
```

3.4 INCAR

INCARは、計算条件の管理をおこなう設定がまとめられている。relax(構造緩和)計算を行う場合、IBRION 2とISIF 3のコメントアウト(#)を外す。コメントアウトを外すことにより計算条件に追加される。これらの設定はそれぞれ

```
IBRION = 2 #共益勾配法 (CG法) による原子位置の最適化 .
ISIF = 3 #セルも原子位置もすべて最適化 .
NSW = 40 #構造最適化のMAXの回数を40回に指定 .
```

を意味している。以下にrelaxに使ったINCARファイルを示す。

```
# SCF input for VASP# Note that VASP uses the FIRST occurrence of a keyword

SYSTEM = Gd unit fixed hcp k-0.5 cut-300 yosuke
PREC = Accurate
ENCUT = 350
#IBRION = -1 #Fix ions
#IBRION = 0 #Relax ions with molecular dynamics
#IBRION = 1 #Relax ions with quasi-Newton
IBRION = 2 #Relax ions with conjugate-gradient
#IBRION = 3 #Relax ions with Steepest descent method
NSW = 40 #The maximum number of ionic steps
#ISIF = 0 #Relax ions
```

```

#ISIF = 1          #Relax ions, calc stress(trace only)
#ISIF = 2          #Relax ions, calc stress
  ISIF = 3          #Relax ions,shape,volume
#ISIF = 4          #Relax ions,shape
#ISIF = 5          #Relax shape
#ISIF = 6          #Relax shape,volume
#ISIF = 7          #Relax volume
#ALGO = Normal (blocked Davidson)  #Specify the electronic minimisation algorithm
#ALGO = F          #Specify the electronic minimisation algorithm and set IALGO=48
#ALGO = VeryFast
IALGO = 48
  NELM = 100        #The maximum number of electronic SC (selfconsistency) steps
NELMIN = 12        #The minimum number of electronic SC (selfconsistency) steps
NELMDL = -10       #number of non-selfconsistent steps at the beginning
  EDIFF = 1.0e-05  #Specifies the global break condition for the electronic SC-loop
  EDIFFG = -0.02   #Defines the break condition for the ionic relaxation loop
VOSKOWN = 1        #This usually enhances the magnetic moments and the magnetic energies.
#NBLOCK = 1
  ISPIN = 1
#MAGMON = 1*35 7   #Number of atoms x magnetic momet
#NUPDOWN = 7       #set this for the first runs(s) only, for the finals run(s) comment this out!!
  INIWAV = 1       #Fill wavefunction arrays with random numbers. Use whenever possible.
  ISTART = 0       #Don't read WAVCAR file, and set default
#ISTART = 1        #Read WAVECAR file
#ICHARG = 0        #Don't read CHGCAR file, and set charge density from default wave function
#ICHARG = 1        #Read CHGCAR file
  ICHARG = 2       #Don't read CHGCAR file, and set charge density from super position
#ICHARG = 11       #read CHGCAR file, all k-points can be treated independently to write accurate
DOS
#ICHARG = 12       #No charge update
  LWAVE = .FALSE.  #Whether wave function written in WAVECAR file or not. TRUE or FALSE
  LCHARG = .TRUE.  #Whether charge density written in CHGCAR file or not TRUE or FALSE
ADDGRID = .TRUE.
  ISMEAR = 1       #For relaxations in metals always use ISMEAR=1 or ISMEAR=2
#ISMEAR = -5      #For the calculations of the DOS and very accurate total energy calculations
(no relaxation in metals)
  SIGMA = 0.01     #Determines the width of the smearing in eV
  LREAL = Auto     #Projection done in reciprocal space
#LREAL = .FALSE.
#RWIGS = 1.524 1.482 #The Wigner Seitz radius is optional. Default value is written by POTCAR
#NBANDS = 72
  #EMIN = -10      #Minimum energy for evaluation of DOS
  #EMAX = 10       #Maximum energy for evaluation of DOS
#NEDOS = 901
#NPAR = 1          #sqrt(number of nodes)
#AMIX = 0.1
#AMIX_MAG = 0.5
  #AMIN = 0.1
#LMAXMIX = 6
#AMIX_MAG = 0.2
#BMIX = 0.01

```

次に fix (relax させていない状態) 計算を行う場合, IBRION 2 と ISIF 2 にコメントアウトする. コメントアウトすることにより計算条件から除外される. IBRION -1 のコメントアウトを外す. また NSW1 に設定する. これらの設定はそれぞれ

IBRION = -1 #イオンをリラックスさせない.

NSW = 1 #構造最適化の MAX の回数を 1 回に指定.

を意味している. 以下に fix で使った INCAR ファイルを添付する.

```
# SCF input for VASP# Note that VASP uses the FIRST occurrence of a keyword

SYSTEM = Gd unit fixed hcp k-0.5 cut-300 yosuke
PREC = Accurate
ENCUT = 350
IBRION = -1          #Fix ions
#IBRION = 0         #Relax ions with molecular dynamics
#IBRION = 1         #Relax ions with quasi-Newton
#IBRION = 2         #Relax ions with conjugate-gradient
#IBRION = 3         #Relax ions with Steepest descent method
NSW = 1             #The maximum number of ionic steps
#ISIF = 0           #Relax ions
#ISIF = 1           #Relax ions, calc stress(trace only)
#ISIF = 2           #Relax ions, calc stress
#ISIF = 3           #Relax ions,shape,volume
#ISIF = 4           #Relax ions,shape
#ISIF = 5           #Relax shape
#ISIF = 6           #Relax shape,volume
#ISIF = 7           #Relax volume
#ALGO = Normal (blocked Davidson) #Specify the electronic minimisation algorithm
#ALGO = F           #Specify the electronic minimisation algorithm and set IALGO=48
#ALGO = VeryFast
IALGO = 48
NELM = 100         #The maximum number of electronic SC (selfconsistency) steps
NELMIN = 12        #The minimum number of electronic SC (selfconsistency) steps
NELMDL = -10       #number of non-selfconsistent steps at the beginning
EDIFF = 1.0e-05    #Specifies the global break condition for the electronic SC-loop
EDIFFG = -0.02     #Defines the break condition for the ionic relaxation loop
VOSKOWN = 1        #This usually enhances the magnetic moments and the magnetic energies.
#NBLOCK = 1
ISPIN = 1
#MAGMON = 1*35 7   #Number of atoms x magnetic momet
#NUPDOWN = 7       #set this for the first runs(s) only, for the finals run(s) comment this out!!
INIWAV = 1         #Fill wavefunction arrays with random numbers. Use whenever possible.
ISTART = 0         #Don't read WAVCAR file, and set default
#ISTART = 1        #Read WAVECAR file
#ICHARG = 0        #Don't read CHGCAR file, and set charge density from default wave function
#ICHARG = 1        #Read CHGCAR file
ICHARG = 2         #Don't read CHGCAR file, and set charge density from super position
#ICHARG = 11       #read CHGCAR file, all k-points can be treated independently to write accurate
DOS
#ICHARG = 12       #No charge update
LWAVE = .FALSE.    #Whether wave function written in WAVECAR file or not. TRUE or FALSE
```



```

LCHARG = .TRUE.           #Whether charge density written in CHGCAR file or not  TRUE or FALSE
ADDGRID = .TRUE.
ISMEAR = 1               #For relaxations in metals always use ISMEAR=1 or ISMEAR=2
#ISMEAR = -5             #For the calculations of the DOS and very accurate total energy calculations
(no relaxation in metals)
SIGMA = 0.01            #Determines the width of the smearing in eV
LREAL = Auto             #Projection done in reciprocal space
#LREAL = .FALSE.
#RWIGS = 1.524 1.482     #The Wigner Seitz radius is optional. Default value is written by POTCAR
#NBANDS = 72
#EMIN = -10              #Minimum energy for evaluation of DOS
#EMAX = 10               #Maximum energy for evaluation of DOS
#NEDOS = 901
#NPAR = 1                #sqrt(number of nodes)
#AMIX = 0.1
#AMIX_MAG = 0.5
#AMIN = 0.1
#LMAXMIX = 6
#AMIX_MAG = 0.2
#BMIX = 0.01

```

3.5 POTCAR

POTCAR(POTENTIAL CARD) POTCARはVASPからダウンロードが可能で、使用したい計算レベル(PBEやPW91)を選択し、原子のポテンシャルをコピーする、このファイル名をPOTCARとする。

```

PAW_PBE Ge 05Jan2001
4.000000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =Ge: s2p2
LEXCH = PE
EATOM = 104.9960 eV, 7.7170 Ry

TITEL = PAW_PBE Ge 05Jan2001
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPACOR = 2.170 partial core radius
POMASS = 72.610; ZVAL = 4.000 mass and valenz
RCORE = 2.300 outmost cutoff radius
RWIGS = 2.300; RWIGS = 1.217 wigner-seitz radius (au A)
ENMAX = 173.807; ENMIN = 130.355 eV
ICORE = 3 local potential
LCOR = T correct aug charges
LPAW = T paw PP
EAUG = 385.843
DEXC = -.138
RMAX = 3.497 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere

```

```
RDEP = 2.318 radius for radial grids
QCUT = -3.574; QGAM = 7.148 optimization parameters
```

3.6 POSCAR

POSCAR(PPOSITION CARD) POSCAR では、計算に使うセルの大きさと原子の種類、個数、位置を指定する。セルは3次元ベクトルで表し、原子の位置はセルのベクトルに対する相対位置 (direct) で指定する。

```
SF-Ge+Ga\_1-site タイトル
1.0 格子定数
7.7243677960000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
( x 辺の格子長は 格子定数 × ベクトル x のノルム )
-3.8621838980000000 6.6894987395104144 0.0000000000000000
( y 辺の格子長は 格子定数 × ベクトル y のノルム )
0.0000000000000000 0.0000000000000000 25.3031347450000000
( z 辺の格子長は 格子定数 × ベクトル z のノルム )
63 1 63 は Ge の原子数, 1 は Ga の原子数
Direct 相対位置で原子の位置を指定
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 から
0.8333333333333333 0.6666666666666667 0.9686704926883952 までの座標が Ge63 原子の座標で, 1 番下の
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.0000000000000000 座標が Ga1 原子の座標を示している .
```

```
SF-Ge+Ga\_1-site
1.0
7.7243677960000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-3.8621838980000000 6.6894987395104144 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 25.3031347450000000
63 1
Direct
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0936678409171551
0.1666666666666667 0.3333333333333333 0.1250102025649233
0.1666666666666667 0.3333333333333333 0.2186776482741289
0.3333333333333333 0.1666666666666667 0.2500069680595617
0.3333333333333333 0.1666666666666667 0.3435882584357632
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.3747508004664819
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.4681913968126403
0.1666666666666667 0.3333333333333333 0.4994780341395206
0.1666666666666667 0.3333333333333333 0.5935853462965859
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.6250921144513709
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.7191998218163858
0.1666666666666667 0.3333333333333333 0.7504864591432661
0.1666666666666667 0.3333333333333333 0.8439270554894245
0.3333333333333333 0.1666666666666667 0.8750895975201432
0.3333333333333333 0.1666666666666667 0.9686704926883952
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.0936678409171551
```

0.6666666666666667	0.3333333333333333	0.1250102025649233
0.6666666666666667	0.3333333333333333	0.2186776482741289
0.8333333333333333	0.1666666666666667	0.2500069680595617
0.8333333333333333	0.1666666666666667	0.3435882584357632
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.3747508004664819
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.4681913968126403
0.6666666666666667	0.3333333333333333	0.4994780341395206
0.6666666666666667	0.3333333333333333	0.5935853462965859
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.6250921144513709
0.5000000000000000	0.0000000000000000	0.7191998218163858
0.6666666666666667	0.3333333333333333	0.7504864591432661
0.6666666666666667	0.3333333333333333	0.8439270554894245
0.8333333333333333	0.1666666666666667	0.8750895975201432
0.8333333333333333	0.1666666666666667	0.9686704926883952
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.0936678409171551
0.1666666666666667	0.8333333333333333	0.1250102025649233
0.1666666666666667	0.8333333333333333	0.2186776482741289
0.3333333333333333	0.6666666666666667	0.2500069680595617
0.3333333333333333	0.6666666666666667	0.3435882584357632
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.3747508004664819
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.4681913968126403
0.1666666666666667	0.8333333333333333	0.4994780341395206
0.1666666666666667	0.8333333333333333	0.5935853462965859
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.6250921144513709
0.0000000000000000	0.5000000000000000	0.7191998218163858
0.1666666666666667	0.8333333333333333	0.7504864591432661
0.1666666666666667	0.8333333333333333	0.8439270554894245
0.3333333333333333	0.6666666666666667	0.8750895975201432
0.3333333333333333	0.6666666666666667	0.9686704926883952
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.0936678409171551
0.6666666666666667	0.8333333333333333	0.1250102025649233
0.6666666666666667	0.8333333333333333	0.2186776482741289
0.8333333333333333	0.6666666666666667	0.2500069680595617
0.8333333333333333	0.6666666666666667	0.3435882584357632
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.3747508004664819
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.4681913968126403
0.6666666666666667	0.8333333333333333	0.4994780341395206
0.6666666666666667	0.8333333333333333	0.5935853462965859
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.6250921144513709
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.7191998218163858
0.6666666666666667	0.8333333333333333	0.7504864591432661
0.6666666666666667	0.8333333333333333	0.8439270554894245
0.8333333333333333	0.6666666666666667	0.8750895975201432
0.8333333333333333	0.6666666666666667	0.9686704926883952
0.5000000000000000	0.5000000000000000	0.0000000000000000

以上が入力ファイルの説明である．この4つのファイルを揃えて初めて計算が行える．構造緩和をして計算を行うと，1回目の計算では，エネルギーの値が十分に収束していないことが多い．エネルギーの値が収束するまで計算を行い，次に計算を行うときに POSCAR の値を，計算後に出力されるファイル CONTCAR の値と置き換える．CONTCAR は，構

造最適化されたモデルのデータを POSCAR と同様の形式で出力したものである。今回頻出したエラーは、VERY BADNEWS increase SYMPREC というものである。この対処法として、INCAR において SYMPREC = 1.0e-04 を加える [11]。これは POSCAR の対称性を示している。これを加えて計算をしても、まだエラーが出る場合は、POSCAR で格子定数や不純物の座標をずらす必要がある。こうすることで、エラーがなくなる。

3.7 ドーパントの溶解エネルギーの計算でのエラー

実際に計算を行った際に発生したエラーの対処法を説明する。積層欠陥入りの Ge に Ga と As を 1 層から 16 層に順に置換し、Ga と As の溶解エネルギーを求めた。その際に、VERY BADNEWS increase SYMPREC というエラーが頻繁に出現した。まず、INCAR において SYMPREC = 1.0e-04 を加えた。しかしこれを加えて計算をしてもなおエラーが出現した場合が 3 回あった。その時の実際の解決策を以下にまとめる。

エラーが出現した 1 つ目は、relax で Ga を 3 層目に置換した場合である。1 回計算をするだけでは、エネルギーの値が収束しなかったので、3 回計算をした。その際に VERY BADNEWS のエラーが出現し、SYMPREC=1.0e-04 を加えたがなおエラーが出現した。このときに POSCAR で Ga の座標をずらした。

```
0.33333333445566624 0.6666666854433401 0.2501315067916843
```

これを a 軸方向に 5%ずらし、

```
0.3500000117845000 0.6666666854433401 0.2501315067916843
```

とすると、計算が上手く行った。

エラーが出現した 2 つ目は、relax で Ga を 11 層目に置換した場合である。1 回計算を行ったが、このときもエネルギーの値が収束しなかったので、2 回計算を行った。その際に VERY BADNEWS のエラーが出現し、SYMPREC=1.0e-04 を入れてもエラーが出現した。このときも POSCAR で Ga の座標をずらした。

```
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.625608010723819
```

これを a 軸方向に 5%ずらし、

```
0.5250000000000000 0.5000000000000000 0.6256080107238190
```

とすると、計算が上手く行った。

エラーが出現した 3 つ目は、relax で As を 6 層目に置換した場合である。1 回計算を行ったが、この場合もエネルギーの値が収束しなかったので、2 回計算を行った。その際

に VERY BADNEWS のエラーが出現し，SYMPREC=1.0e-04 を入れてもエラーが出現した．上2つと同様に，POSCAR で As の座標をずらした．

0.3333333429999996 0.6666666870000029 0.3435872245725260

これを a 軸方向に 5%ずらし，

0.3500000101500000 0.6666666870000029 0.3435872245725260

とすると，計算が上手くいった．

3.8 ドーパントの溶解エネルギーの算出法

Ge 結晶中におけるドーパントの偏析挙動を明らかにするために，Ge 結晶中における完全結晶部と積層欠陥部に置換した各ドーパント（p 型：Ga，n 型：As）の溶解エネルギーを求めた．まず，下記の構成の系のエネルギーを求めた．

- ・純粋な Ge の完全結晶（PC） $E_{\text{Ge}_64}^{\text{PC}}$
- ・Ge の完全結晶に Ga あるいは As をドーブした系 $E_{\text{Ge}_{63}\text{X}_1}^{\text{PC}}$
- ・純粋な Ge に積層欠陥をいれた結晶（SF） $E_{\text{Ge}_{64}}^{\text{SF}}$
- ・積層欠陥をいれた結晶に Ga あるいは As をドーブした系 $E_{\text{Ge}_{63}\text{X}_1}^{\text{SF}}$

山本の溶解エネルギー（E_{solution}）は，

$$E_{\text{solution}} = (E_{\text{Si}_{63}\text{X}_1}^{\text{SF}} - E_{\text{Si}_{63}\text{X}_1}^{\text{PC}}) - (E_{\text{Si}_{64}}^{\text{SF}} - E_{\text{Si}_{64}}^{\text{PC}}) \quad (3.1)$$

と求めており，積層欠陥のエネルギーを含んでいないが，本研究では，溶解エネルギー（E_{solution}）の式を

$$E_{\text{solution}} = (E_{\text{Ge}_{63}\text{X}_1}^{\text{SF}} - E_{\text{Ge}_{63}\text{X}_1}^{\text{PC}}) \quad (3.2)$$

とし，積層欠陥のエネルギーを含んだ溶解エネルギーを算出する．

図 3.1 に Ge の完全結晶にドーパントを置換したモデルを示した．これはダイヤモンド Ge₈ ユニットセルを 2x2x2 に拡張したモデルであり，そのうちの Ge₁ 原子をドーパントに置換したモデルである．次に積層欠陥を含んだ Ge 結晶の格子モデルを図 3.2 に示した．

周期的境界条件を考慮した際に積層欠陥同士の相互作用がはたらかないよう，[111] 方向に 16 層とり，10 層と 11 層の間に積層欠陥を導入した．また実際の計算には，2x2 に拡張したモデルを用いた．各層にドーパントを 1 原子置換したモデルで各ドーパントの溶解エネルギーを比較した．そうして積層欠陥を持つ Ge 結晶中に置換したドーパントの溶解

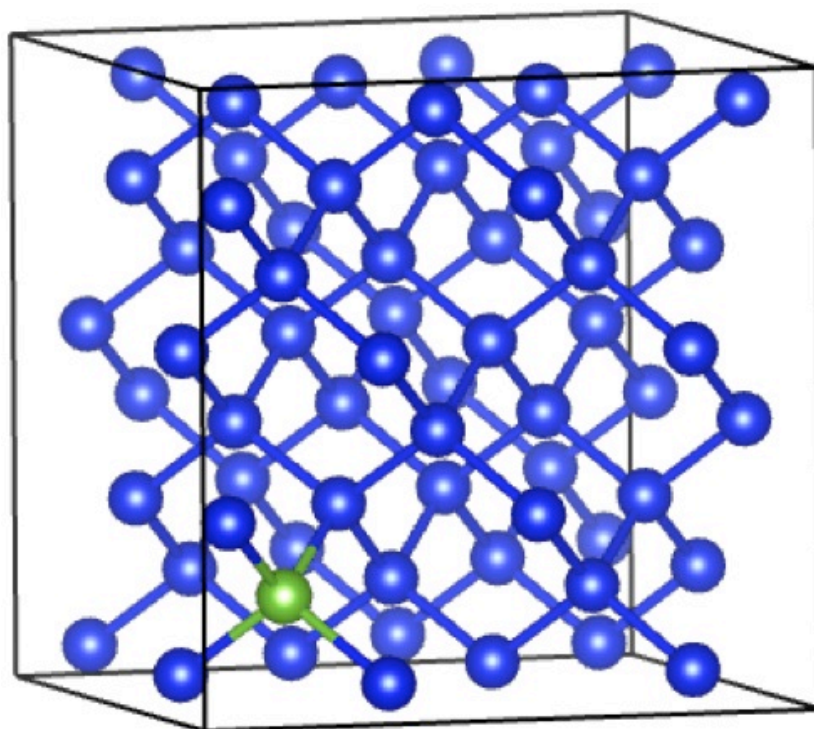


図 3.1: ドーパントを1原子置換した Ge の完全結晶の格子モデル .

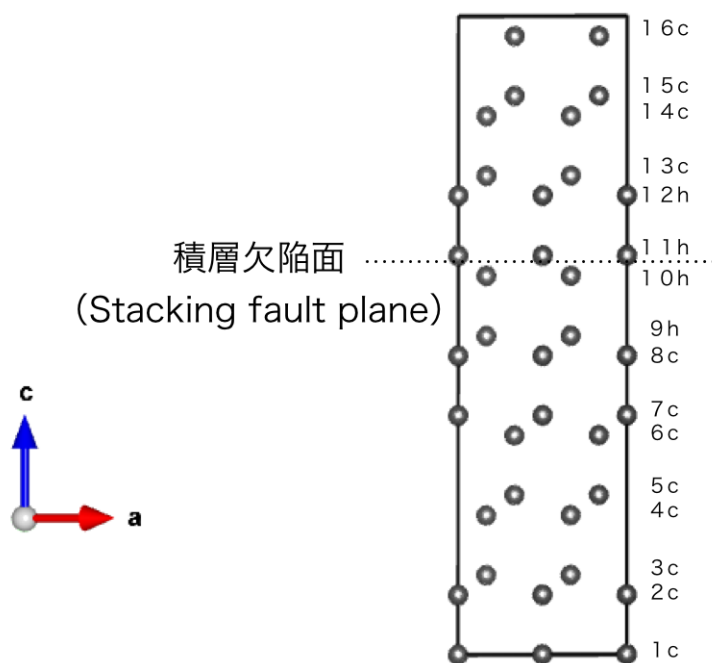


図 3.2: 積層欠陥が存在する Ge 結晶モデル .

エネルギー E_{solution} を求めた．このモデルにおけるドーパントを置換した層の不純物の濃度は 25 % である．原子座標，そして格子の体積変化は六方対称性を維持した上で，緩和した．

第4章 結果及び考察

4.1 Ge 結晶中におけるドーパントの溶解エネルギー

As および Ga を Ge に置換した完全結晶のエネルギーを表 4.1 に示した .

表 4.1: As, Ga が完全結晶 Ge に入ったときのエネルギー変化 .

系の構成	エネルギー [eV]
$E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}}$	-287.573597
$E_{\text{Ge63As1}}^{\text{PC}}$	-287.358188
$E_{\text{Ge63Ga1}}^{\text{PC}}$	-285.920335

表 4.1 のエネルギーを用いて , $E_{\text{Ga}}^{\text{PC}}$, $E_{\text{As}}^{\text{PC}}$ のエネルギーを求めると ,

$$E_{\text{Ga}}^{\text{PC}} = E_{\text{Ge63Ga1}}^{\text{PC}} - E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}} = 1.653262 \quad (4.1)$$

$$E_{\text{As}}^{\text{PC}} = E_{\text{Ge63As1}}^{\text{PC}} - E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}} = 0.215409 \quad (4.2)$$

となる .

以上より , 完全結晶の Ga は 0.215409eV , 完全結晶の As は 1.653262eV のエネルギーを得られていることがわかる .

次に , 積層欠陥入りの Ge ($E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}}$) のエネルギーを求めた .

積層欠陥入りの Ge のエネルギーを求めるために , 積層欠陥入りの系のエネルギーから完全結晶の Ge のエネルギーを引くと ,

$$E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}} = -287.295481\text{eV} - (-287.573597\text{eV}) = 0.278116\text{eV} \quad (4.3)$$

となる .

よって積層欠陥入りの Ge のエネルギーは 0.278116eV となる .

$$E_{\text{solution}} = (E_{\text{Ge63X1}}^{\text{SF}} - E_{\text{Ge63X1}}^{\text{PC}}) \quad (4.4)$$

この式に基づき，1層の積層欠陥入りのGe結晶中のGa ($E_{\text{Ga}}^{\text{SF}}$)の溶解エネルギーを求めると，

$$1 \text{ 層} \quad E_{\text{Ga}}^{\text{SF}} = -285.607190\text{eV} - (-285.920335\text{eV}) = 0.313145\text{eV} \quad (4.5)$$

よって，1層の積層欠陥入りのGe結晶中のGa 0.313145eVとなる．同様に16層まで求める．また1層の積層欠陥入りのGe結晶中のAs ($E_{\text{As}}^{\text{SF}}$)の溶解エネルギーを求めると，

$$1 \text{ 層} \quad E_{\text{As}}^{\text{SF}} = -287.057144\text{eV} - (-287.358188\text{eV}) = 0.301044\text{eV} \quad (4.6)$$

よって，1層の積層欠陥入りのGe結晶中のAs 0.301044eVとなる．これも同様に16層まで求める．これらのGa,Asの溶解エネルギーの値をまとめて表4.2に示す．

表 4.2: 積層欠陥入りのGe結晶中のGaとAsの1層から16層までの溶解エネルギー．

層	Gaの溶解エネルギー [eV]	Asの溶解エネルギー [eV]
1	0.313145	0.301044
2	0.314736	0.299058
3	0.314665	0.298547
4	0.313444	0.301486
5	0.312693	0.299957
6	0.307759	0.299124
7	0.307146	0.304718
8	0.296940	0.278194
9	0.285968	0.278714
10	0.280570	0.250422
11	0.280737	0.250507
12	0.285845	0.278463
13	0.296754	0.279205
14	0.307602	0.305079
15	0.309159	0.300123
16	0.313110	0.299773

次に，積層欠陥入りのGe結晶でのGaの溶解エネルギーの変化を図4.1に，積層欠陥入

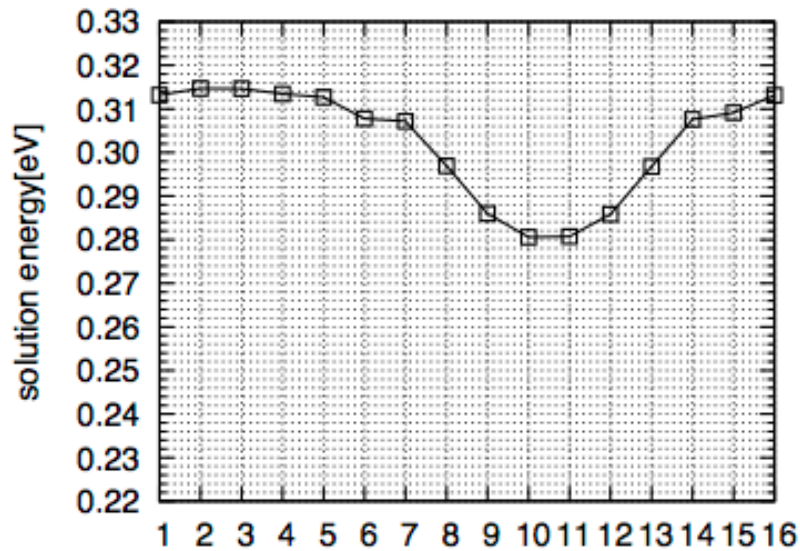


図 4.1: 積層欠陥入りの Ge 結晶での Ga の溶解エネルギーの変化 .

りの Ge 結晶での As の溶解エネルギーの変化を図 4.2 を示した . 図 4.1 , 図 4.2 の縦軸は溶解エネルギーを , 横軸は図 3.2 に示した積層欠陥入りの Ge に不純物を置換した層を示している . 積層欠陥は 10 層と 11 層の間に存在している . Ga を積層欠陥部に置換したとき , 溶解エネルギーは完全結晶部に置換したときよりも溶解エネルギーが 0.03eV 下がっていることがわかる . これは , p 型ドーパント原子 (Ga) は積層欠陥部に偏析することを示している . また As を積層欠陥部に置換することにより , Ga と同じく完全結晶部に置換したときよりも , 0.05eV 下がっていることがわかる . これは , n 型ドーパント原子 (As) は積層欠陥部に偏析することを示している . 積層欠陥部に置換することにより , p 型 , n 型ドーパントとも完全結晶部に置換したときよりも安定化することがわかる .

4.2 Si 結晶との比較

山本が積層欠陥入りの Si 原子に Ga をドーピングしたときの溶解エネルギーの変化を図 4.3 に示す . 次に積層欠陥入りの Si 原子に As をドーピングしたときの溶解エネルギーの変化を図 4.4 に示す . Ge 原子と同様 , 10 層と 11 層の間に積層欠陥は存在している . 図 4.3 と図 4.4 , 図 4.1 と図 4.2 を比較する . まず初めに図 4.1 は最も完全結晶部と積層欠陥部のエネルギー差が緩やかになっていることがわかる . それに反して , 図 4.3 が最も積層欠陥部に濃化していることがわかる . 次に図 4.2 は図 4.1 の次にエネルギー差が緩やかになっており , 積層欠陥部に濃化し , また積層欠陥部近い 8,9 層と 12,13 層も他の層に比べ

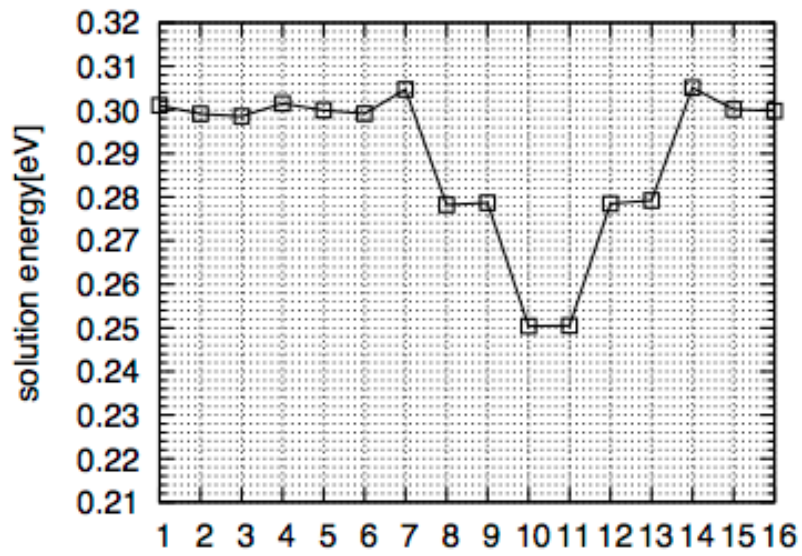


図 4.2: 積層欠陥入りの Ge 結晶での As の溶解エネルギーの変化 .

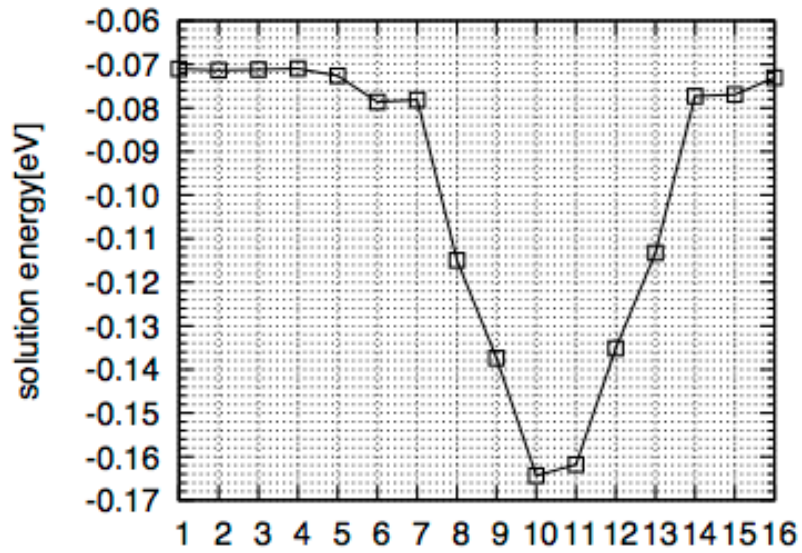


図 4.3: 積層欠陥の入った Si 結晶中の Ga の溶解エネルギーの変化 .

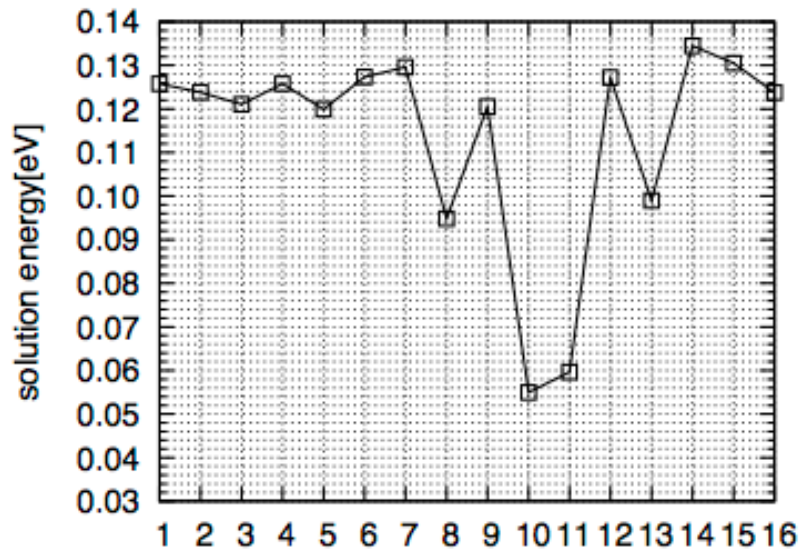


図 4.4: 積層欠陥の入った Si 結晶中の As の溶解エネルギーの変化 .

てエネルギーが低下している . 図 4.4 も積層欠陥部に濃化している . しかし , 積層欠陥部に近い 9 層と 12 層目のエネルギーが上がり , また 8 層 , 13 層でエネルギーが大幅に低下している . 積層欠陥の入った Ge 結晶中の As も Ga も積層欠陥部のある 10 層と 11 層が同じエネルギーの大きさで , 左右対称になっているが , 積層欠陥の入った Si 結晶中の As と Ga は積層欠陥部のある 10 層と 11 層で , エネルギーが少し上がっていて左右対称になっていない .

Ge に Ga を入れた場合を詳細に見ると , 第 7 層から第 14 層にかけて溶解エネルギーが減少している . また , 最も低いのは第 10 層 , 第 11 層である . そこで , 第 7 層 0.307146eV と第 10 層 0.280570eV の差 0.026576eV が溶解エネルギーの完全結晶部と積層欠陥部の差とすることができる . 他の母相とドーパントの組み合わせにおいては少し挙動が違っているが , おなじ層 , すなわち第 7 層と第 10 層の値を用いてその差とした . これを比較しやすくするために , 表 4.3 に示す .

表 4.3: Ge 結晶と Si 結晶における完全結晶部と積層欠陥部の溶解エネルギーの差 .

	Si	Ge
As	$0.07[\text{eV}]$	$0.05[\text{eV}]$
Ga	$0.09[\text{eV}]$	$0.03[\text{eV}]$

SiにおいてAsの完全結晶部と積層欠陥部の差は0.07eVで、GeにおいてAsは完全結晶部と積層欠陥部の差が0.05eVである。これより、SiもGeも積層欠陥部に十分に偏析していることがわかる。しかし、SiにおいてのGaの完全結晶部と積層欠陥部の差は0.09eVであるのに対して、GeにおいてGaは完全結晶部と積層欠陥部の差が0.03eVである。これより、GeにおいてGaは積層欠陥部に偏析しているが、Si原子よりも完全結晶部と積層欠陥部に偏析しているとはいえない。

これまで、Ge結晶中においてもドーパントの偏析の研究は行われてきた。しかしn型ドーパントは積層欠陥部に偏析するが、p型ドーパントは積層欠陥部に偏析しないとされてきた[6]。しかし本研究により、Ge結晶中ではSi結晶中よりも、小さいながらも積層欠陥部のエネルギー変化は有意であることがわかった。したがって、Ge結晶においても、Gaが積層欠陥部に偏析することが期待できる。これまでp型ドーパントは偏析しないとされてきた原因として、Ge結晶中でのp型ドーパントの偏析はSi結晶中よりも小さいためであると推測される。n型ドーパント、p型ドーパントともが偏析するという結果は、山本、大野らの実験結果に一致する。すなわち、山本が提案した電子モデルが、Geにおいても成り立つことが確認できた。

第5章 総括

本研究では、Ge 積層欠陥において、As (n 型) や Ga (p 型) のドーパントの偏析挙動を明らかにするために第一原理計算を用いて溶解エネルギーを調べた。Ga を積層欠陥部に置換したとき、溶解エネルギーは完全結晶部に置換したときよりも溶解エネルギーが 0.03eV 下がっていることがわかる。Si での Ga の偏析よりは小さいが、これは p 型ドーパント原子 (Ga) は積層欠陥部に偏析することを示している。また As を積層欠陥部に置換することにより、完全結晶部に置換したときよりも、0.05eV 下がっていることがわかる。これは、Si での As と同じく、n 型ドーパント原子 (As) は積層欠陥部に偏析することを示している。これらの結果により、As, Ga をドーピングした場合はいずれも積層欠陥部に濃化し、p 型、n 型ドーパントとも完全結晶部に置換したときよりも安定化することがわかる。これは Si 積層欠陥において As や Ga をドーパントとして置換したときの結果と整合する。すなわち、山本が提案した電子モデルが、Ge においても成り立つことが確認できた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、西谷滋人教授には、丁寧なご指導、ご助言、手厚いサポートを頂戴しましたことに深く感謝するとともに心より御礼申し上げます。また日々の研究に対し、丁寧なご助言、ご指導を頂戴しました山本洋佑氏にも深く感謝の意を表します。心より御礼申し上げます。また私の大学に進学する機会、語学研修に2ヶ月間参加する機会を与えて下さり、あらゆる面で私を支えてくれた家族にも深く御礼申し上げます。5年間という道のりになりましたが、なんとか学士過程を修了する運びとなりました。心から深く感謝します。最後になりましたが、関西学院大学理工学部情報科学科に在籍するにあたり、関わった全ての方々に深く御礼申しあげます。今後の西谷研究室の益々のご発展、ご多幸を心よりお祈り申し上げます。ありがとうございました。

参考文献

- [1] Y. Ohno, T. Shirakawa, T. Taishi, and I. Yonenaga, Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 091915.
- [2] Y. Ohno, T. Taishi, Y. Tokumoto, and I. Yonenaga, J. Appl. Phys. **108** (2010) 073514.
- [3] 山本洋佑, 「固体材料の積層欠陥と溶質原子の第一原理計算」, (関西学院大学 理工学研究科 情報科学専攻 博士論文 2014).
- [4] T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 3330.
- [5] T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **49** (1994) 4525.
- [6] J. F. Justo, T. M. Schmidt, A. Fazzio, A. and Antonelli, Physica B **302** (2001) 403.
- [7] 太陽光発電の原理, エネルギーバンド構造について, <http://www.angiomatose-lesamisdetheo.com/energy-band.html> (アクセス 2015 年 2 月 15 日).
- [8] 物理のかぎプロジェクト, 固体物理学の知識, <http://hooktail.sub.jp/index.html> (アクセス 2015 年 2 月 15 日).
- [9] 西谷滋人著, 「固体物理の基礎」, (森北出版, 2006) .
- [10] 西谷滋人, VASP MANUAL, http://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~iishitani/?c=plugin;plugin=attach_download;p=RecentPublications;file_name=11VASPManual.pdf (アクセス 2015 年 2 月 15 日) .
- [11] Martijn Marsman, SYMPREC-tag, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/>. (アクセス 2015 年 2 月 15 日).