

卒業論文
Ge積層欠陥中の
ドーパント (Al,In,P,Sb) 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

2565 藤岡 智也

2016年3月

概要

これまでドーパントの偏析は、 n 型、 p 型などのドーパントのタイプによって区分されてきた。しかし、最近の大野らの実験によって、Si結晶中で n 型、 p 型ドーパントの区分によらず偏析することが示された。山本は今まで一般に信じられてきた電子構造モデルとは違うモデルを提案した。

- Si結晶の積層欠陥部に n 型ドーパントのP,As,Sbを置換した時、不純物準位が低下することによって、溶解エネルギーが低下する。
- Si結晶の積層欠陥部に p 型ドーパントのAl,Ga,Inを置換した時、価電子帯のエネルギーレベルが下がることによって、溶解エネルギーが低下する。

すなわち、 n 型、 p 型ドーパントの区分によらず溶解エネルギーが低下し偏析することを示した。さらに、中村はSiと同じ結晶構造を示すGeに、 n 型ドーパントのAs、 p 型ドーパントのGaを置換することで溶解エネルギーが低下し、山本モデルが成り立つ事を示した。

本研究では、第一原理計算によって、Ge中の完全結晶部と積層欠陥部に n 型ドーパントのP,Sb、 p 型ドーパントのAl,Inを置換した時の溶解エネルギーを計算し、山本が示した通り、溶解エネルギーが低下するかを調べた。結果は山本が行ったSiの結果と一致しており、 n 型ドーパントのP,Sb及び p 型ドーパントのAl,Inの両ドーパントにおいて積層欠陥部に置換したとき、溶解エネルギーが低下していた。

目次

第1章	序論	2
1.1	従来のモデルと山本モデルの比較	3
第2章	計算原理と手法	5
2.1	第一原理計算 (First Principles Calculations)	5
2.2	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	5
2.3	溶解エネルギー計算中でのエラー	6
2.4	ドーパントの溶解エネルギーの算出方法	9
第3章	結果及び考察	12
3.1	Ge 結晶中におけるドーパントの溶解エネルギー	12
3.2	Si 結晶とのエネルギー変化の比較	18
第4章	総括	23

第1章 序論

これまで Si 結晶中でのドーパントの偏析は，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．近年，東北大の大野らは，太陽電池用 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て構造・組成を定量評価することで，ドーパント原子と積層欠陥の相互作用を調べた [1]．その結果，n 型,p 型ドーパントの区分によらず，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 [2]．そして，今まで一般的に信じられてきた電子モデル [3][4][5] とは違うモデルを提案した．それをまとめると，

- Si 結晶の積層欠陥部に n 型ドーパントの P,As,Sb を置換した時，不純物準位が低下することによって，完全結晶部に置換した時よりも溶解エネルギーが低下する．
- Si 結晶の積層欠陥部に p 型ドーパントの Al,Ga,In を置換した時，価電子帯のエネルギーレベルが下がることによって，完全結晶部に置換した時よりも溶解エネルギーが低下する．

となる [2] ．

さらに，中村は Si と同じ結晶構造を示す Ge に，n 型ドーパントの As,p 型ドーパントの Ga を置換することで溶解エネルギーが低下し，山本モデルが成り立つ事を示した [6] ．本研究では，第一原理計算によって，Ge 中の完全結晶部と積層欠陥部に n 型ドーパントの P,Sb ，p 型ドーパントの Al,In を置換した時の溶解エネルギーを計算し，山本が示した通り，溶解エネルギーが低下するかを調べた ．

1.1 従来のモデルと山本モデルの比較

従来の電子モデルを図 1.1 に，山本のモデルを図 1.2 に示した．従来の電子モデルにおいて， n 型ドーパントは，置換する層が完全結晶部から積層欠陥部にかわる時に，ドナー準位が低下し，さらに系のエネルギーが低下していることが分かる． p 型ドーパントは，置換する層が完全結晶部から積層欠陥部にかわる時に，アクセプター準位が上昇するが，フェルミ面が下にあるので，系のエネルギーが変化しないことが分かる．これにより n 型ドーパントのみ，積層欠陥部に偏析することがわかる．

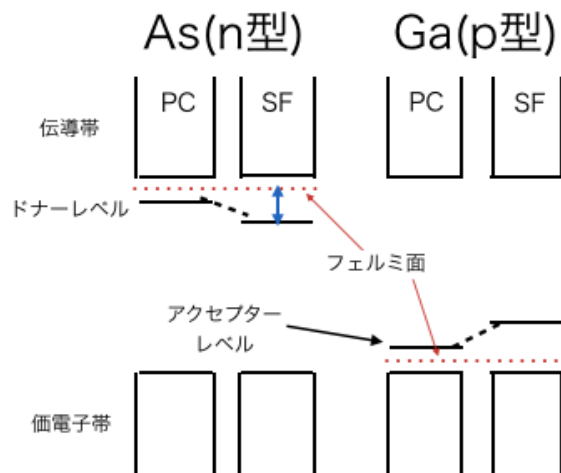


図 1.1: ドーパントによる電子構造変化の従来モデル．

一方，山本の提案した電子モデルでは， n 型ドーパントは従来の電子モデルと同様に，置換する層が完全結晶部から積層欠陥部にかわる時に，ドナー準位が低下し，さらに系のエネルギーが低下していることが分かる．そして， p 型ドーパントは，置換する層が完全結晶部から積層欠陥部にかわる時に，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によって，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, p 型ドーパントともに積層欠陥部に偏析することがわかる．

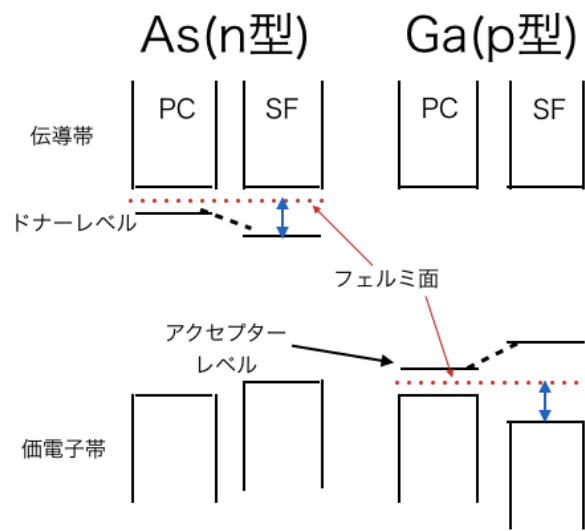


図 1.2: ドーパントによる電子構造変化の山本モデル .

第2章 計算原理と手法

2.1 第一原理計算 (First Principles Calculations)

第一原理計算は、量子力学を支配するシュレイ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、色々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 [7]。

2.2 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、計算コストを大幅に削減する。

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地からずれているので、注意が必要である。そこで一度、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、エネルギー的に最も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。構造緩和には、各原子を一つ一つ移動させる内部

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。

2.3 溶解エネルギー計算中でのエラー

実際に計算を行った最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 結晶中にドーパントの Al, In, P, Sb を 1 層から 16 層まで順に置換し、置換時の溶解エネルギーを求めた。

その際に、

```
VERY BAD NEWS! internal error in subroutine INVGRP:  
inverse of rotation matrix was not found (increase SYMPREC) 2
```

というエラーが頻繁に出現した。inverse of rotation matrix was not found がエラーの原因であり (increase SYMPREC) はエラーに対する対処法を示している。SYMPREC (Symmetry Precision) は POSCAR の対称性の精度を示している [8]。

まず初めに対称性について説明する。対称性とは、ある図形に一定の操作を施して得られる新しい図形が元の図形と合わさるとき、図形は対称性をもつといい、その操作を対称操作という [9]。そして、結晶においてもある点や面を軸に対称操作を施し結晶を構成する全ての原子を移動させると、移動前と移動後の原子が重なり、結晶の形が完全に同じに見える。対称操作には、鏡映操作、反転操作、回転操作などがあり、鏡映操作を図 2.1 に、反転操作を図 2.2 に、回転操作を図 2.3 に示す。鏡映操作では、ある点 A を鏡映面に対して面对称な点 A' に移動させる。図 2.1 に示した通り z 軸を鏡映面として鏡映操作を行うときの行列表現は、

$$A' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} A \quad (2.1)$$

となる。

反転操作では、ある点を反転中心に対して点对称な点に移動させる。仮にある点 $A = (x, y, z)$ を、原点 $(0,0,0)$ を反転中心として反転操作を行った場合、 $A' = (-x, -y, -z)$ に

移動される．またこの反転操作の行列表現は，

$$A' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} A \quad (2.2)$$

となる．

回転操作では，ある軸を中心に $\theta = 360^\circ/n = 2\pi/n$ だけ回転させる．結晶においては， $n=2,3,4,6$ のみで回転させることができる．ある点 $A = (x, y, z)$ を z 軸に θ だけ回転させ， $A' = (x', y', z')$ へ移動させたときの行列表現は，

$$A' = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} A \quad (2.3)$$

となり，移動前の点に回転行列が掛けられて移動させられる．

VASP においては，構造緩和させて得られた結晶の構成する原子一つ一つに上記で示した対称操作が行われ，移動前の原子と重なるか確認される．ここで，原子配置が重ならないとき SYMPREC のエラーが発生する．エラーの対処法としては，INCAR において， $\text{SYMPREC} = 1.0e - 04(10^{-4})$ を書き加える [8]．SYMPREC は POSCAR ファイルの中の原子配置がどれだけ正確かを定めている．そして，INCAR の中には書かれていないが， $\text{SYMPREC} = 1.0e - 05(10^{-5})$ に設定されている．つまり， $\text{SYMPREC} = 1.0e - 04(10^{-4})$ を書き加えることによって，SYMPREC を 10^{-5} から 10^{-4} 増加させ，対称性精度を下げている．対称性精度を下げることは，対称操作によって，移動された原子が移動前の原子と完全に重なっていないなくても考慮することを意味する．

次に，エラーの原因として表示された *inverse of rotation matrix was not found* について，説明する．この英文は直訳すれば「回転行列の逆行列が見つけれなかった」となる．VASP は対称操作によって原子が重なっているかを確認した後，操作に用いた行列の逆行列を掛けることによって移動前の原子配置に戻す．回転行列の逆行列は，回転操作によって移動させた原子を元に戻すときに用いられる．ここで，結晶の対称性が破れていないとき，移動させた原子は回転行列の逆行列を掛け合わせるによって，移動前の原子

配置に戻ることができる。しかし、結晶の対称性が破れているとき、回転行列からその逆行列を算出する時に必要となる行列式の値が0になり逆行列が求められなくなる。ゆえに inverse of rotation matrix was not found というエラーが出力されるのである。

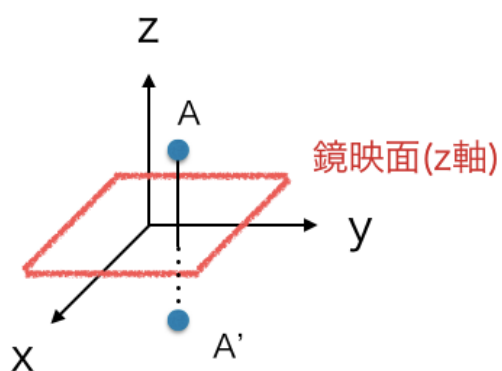


図 2.1: 鏡映操作 .

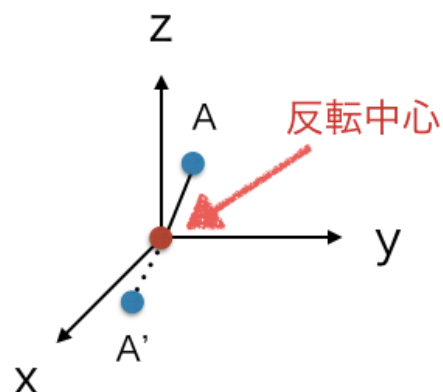


図 2.2: 反転操作 .

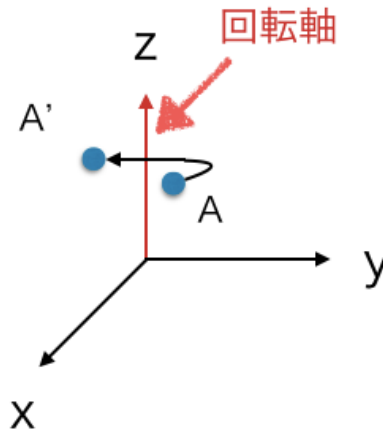


図 2.3: 回転操作 .

2.4 ドーパントの溶解エネルギーの算出方法

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，Ge 結晶の完全結晶部と積層欠陥部に各ドーパント（n 型:P,Sb，p 型:Al,In）を置換したとき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 (Perfect Crystal) $E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}}$
- Ge の完全結晶に P,Sb あるいは Al,In をドーブした系 $E_{\text{Ge63X1}}^{\text{PC}}$
- 純粋な Ge に積層欠陥を入れた結晶 (Stacking Fault) $E_{\text{Ge64}}^{\text{SF}}$
- 積層欠陥をいれた結晶に P,Sb あるいは Al,In をドーブした系 $E_{\text{Ge63X1}}^{\text{SF}}$

をそれぞれ求める．

溶解エネルギー（ E_{solution} ）は，

$$E_{\text{solution}} = (E_{\text{Ge63X1}}^{\text{SF}} - E_{\text{Ge63X1}}^{\text{PC}}) - (E_{\text{Ge64}}^{\text{SF}} - E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}}) \quad (2.4)$$

とし，山本と同様に積層欠陥エネルギーを含めずに算出する．

図 2.4 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 $2 \times 2 \times 2$ 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 2.5 に示した． $[111]$ 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， 2×2 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法対称性を維持した上で，緩和した．

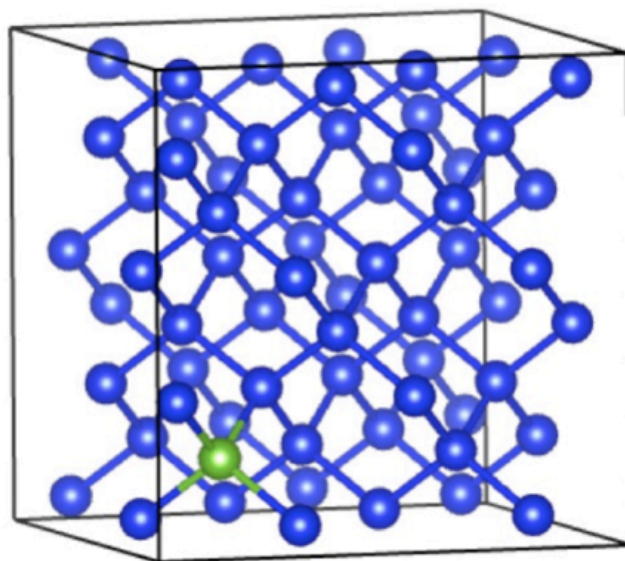


図 2.4: ドーパント 1 原子を置換した Ge 完全結晶の格子モデル．

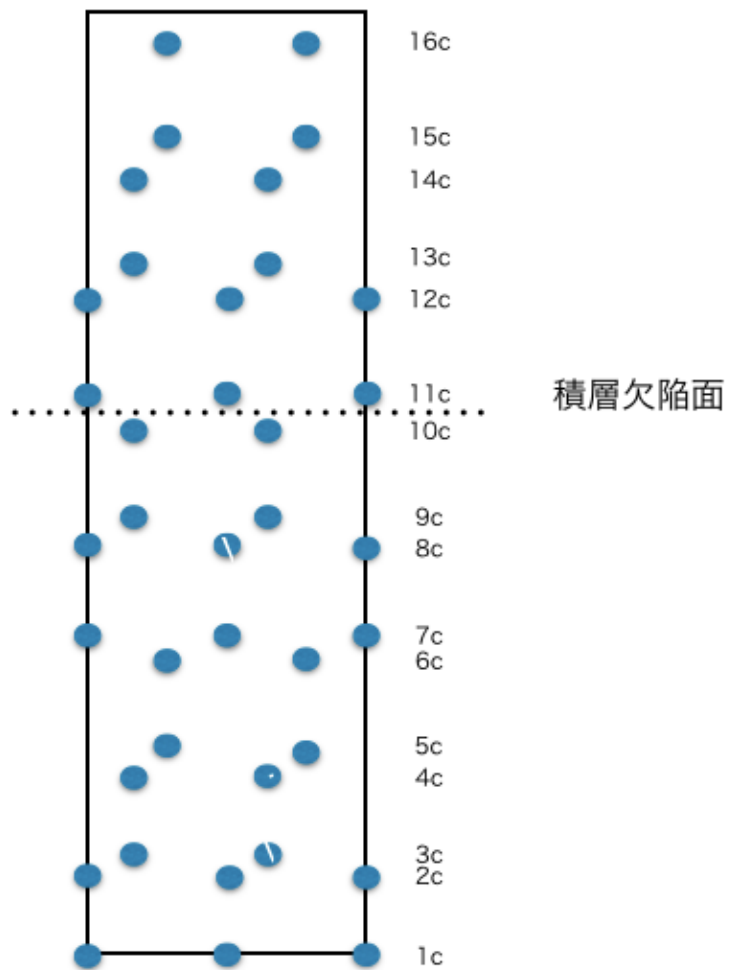


図 2.5: 積層欠陥が存在する Ge 結晶の格子モデル .

第3章 結果及び考察

3.1 Ge結晶中におけるドーパントの溶解エネルギー

n型ドーパント P,Sb および p型ドーパント Al,In を置換した完全結晶のエネルギーを表に示した.

表 3.1: 各ドーパント置換時の完全結晶のエネルギー.

系の構成	エネルギー [eV]
$E_{\text{Ge}_{64}}^{\text{PC}}$	-287.573597
$E_{\text{Ge}_{63}\text{P}_1}^{\text{PC}}$	-288.023087
$E_{\text{Ge}_{63}\text{Sb}_1}^{\text{PC}}$	-286.575196
$E_{\text{Ge}_{63}\text{Al}_1}^{\text{PC}}$	-286.618789
$E_{\text{Ge}_{63}\text{In}_1}^{\text{PC}}$	-284.965339

表 3.1 のエネルギーを用いて, E_{P}^{PC} , $E_{\text{Sb}}^{\text{PC}}$, $E_{\text{Al}}^{\text{PC}}$, $E_{\text{In}}^{\text{PC}}$ のエネルギーを求めると,

$$E_{\text{P}}^{\text{PC}} = E_{\text{Ge}_{63}\text{P}_1}^{\text{PC}} - E_{\text{Ge}_{64}}^{\text{PC}} = -0.449490 \quad (3.1)$$

$$E_{\text{Sb}}^{\text{PC}} = E_{\text{Ge}_{63}\text{Sb}_1}^{\text{PC}} - E_{\text{Ge}_{64}}^{\text{PC}} = 0.998401 \quad (3.2)$$

$$E_{\text{Al}}^{\text{PC}} = E_{\text{Ge}_{63}\text{Al}_1}^{\text{PC}} - E_{\text{Ge}_{64}}^{\text{PC}} = 0.954808 \quad (3.3)$$

$$E_{\text{In}}^{\text{PC}} = E_{\text{Ge}_{63}\text{In}_1}^{\text{PC}} - E_{\text{Ge}_{64}}^{\text{PC}} = 2.608258 \quad (3.4)$$

となる．

以上より，完全結晶の P は -0.449490eV ，完全結晶の Sb は 0.998401eV ，完全結晶の Al は 0.954808eV ，完全結晶の In は 2.608258eV 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，

$$E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}} = E_{\text{Ge64}}^{\text{SF}} - E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}} = 0.278116 \quad (3.5)$$

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．

$$E_{\text{solution}} = (E_{\text{Ge63X1}}^{\text{SF}} - E_{\text{Ge63X1}}^{\text{PC}}) - (E_{\text{Ge64}}^{\text{SF}} - E_{\text{Ge64}}^{\text{PC}}) \quad (3.6)$$

この式に基づき，1層の積層欠陥エネルギーを含めない Ge 結晶中の $Ge(E_{\text{P}}^{\text{SF}})$ の溶解エネルギーを求めると，

$$1 \text{ 層 } E_{\text{P}}^{\text{SF}} = -287.708266\text{eV} - (-288.023087\text{eV}) - 0.278116\text{eV} = 0.036685\text{eV} \quad (3.7)$$

よって，1層の溶解エネルギーは 0.036685eV となる．同様に16層まで求める．また1層の溶解エネルギーを含めない他のドーパント (Sb,Al,In) を置換した時の溶解エネルギーを求めると，

$$1 \text{ 層 } E_{\text{Sb}}^{\text{SF}} = -286.575196\text{eV} - (-286.575196\text{eV}) - 0.278116\text{eV} = 0.060612\text{eV} \quad (3.8)$$

$$1 \text{ 層 } E_{\text{Al}}^{\text{SF}} = -286.294782\text{eV} - (-286.618789\text{eV}) - 0.278116\text{eV} = 0.045891\text{eV} \quad (3.9)$$

$$1 \text{ 層 } E_{\text{In}}^{\text{SF}} = -284.621265\text{eV} - (-284.965339\text{eV}) - 0.278116\text{eV} = 0.065958\text{eV} \quad (3.10)$$

となる．これらのドーパントもまた，Alと同様に16層まで求める．これらの P,Sb,Al,In

の溶解エネルギーの値を n 型ドーパントと p 型ドーパントに区分して表 3.1,3.1 に示す .

表 3.2: 積層欠陥入りの Ge 結晶中の P と Sb の 1 層から 16 層までの溶解エネルギー .

層	P の溶解エネルギー [eV]	Sb の溶解エネルギー [eV]
1	0.036685	0.060612
2	0.033673	0.059840
3	0.034253	0.059511
4	0.035997	0.060461
5	0.034746	0.061139
6	0.037338	0.063150
7	0.038932	0.065168
8	0.018448	0.038988
9	0.013505	0.032743
10	-0.007347	-0.000421
11	-0.008534	-0.001019
12	0.012940	0.032730
13	0.018642	0.039129
14	0.038694	0.065707
15	0.037724	0.062582
16	0.034752	0.061834

表 3.3: 積層欠陥入りの Ge 結晶中の Al と In の 1 層から 16 層までの溶解エネルギー.

層	Al の溶解エネルギー [eV]	In の溶解エネルギー [eV]
1	0.045891	0.065958
2	0.046983	0.066287
3	0.047436	0.065692
4	0.046079	0.064812
5	0.045880	0.066017
6	0.039983	0.060911
7	0.038221	0.067505
8	0.022547	0.035187
9	0.012457	0.016830
10	0.000189	-0.011082
11	0.000652	-0.010954
12	0.012112	0.016878
13	0.022992	0.035166
14	0.038798	0.066450
15	0.041033	0.061025
16	0.044928	0.065463

次に積層欠陥入りの Ge 結晶に P を置換した時の溶解エネルギーの変化を図 3.1 に, Sb を置換した時の溶解エネルギーの変化を図 3.2 に, Al を置換した時の溶解エネルギーの変化を図 3.3 に, In を置換した時の溶解エネルギーの変化を図 3.4 に示した. 図の縦軸は溶解エネルギーを, 横軸は図に示した積層欠陥入りの Ge 結晶に各ドーパントを置換した層を示している. 積層欠陥部は 10 層と 11 層の間に存在している. n 型ドーパントの P, Sb 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 P で 0.05eV, Sb で 0.07eV 下がっていることが分かる. これは, n 型ドーパント原子 (P, Sb) は偏析することを示している. また, p 型ドーパントの Al, In 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 Al で 0.05eV, In で 0.08eV 下がっていることが分かる. これは, p 型ドーパント原子 (Al, In) は偏析することを示している. よって, p 型, n 型ドーパントともに完全結晶部に置換したときよりも積層欠陥部に置換したときの方が安定化することがわかる.

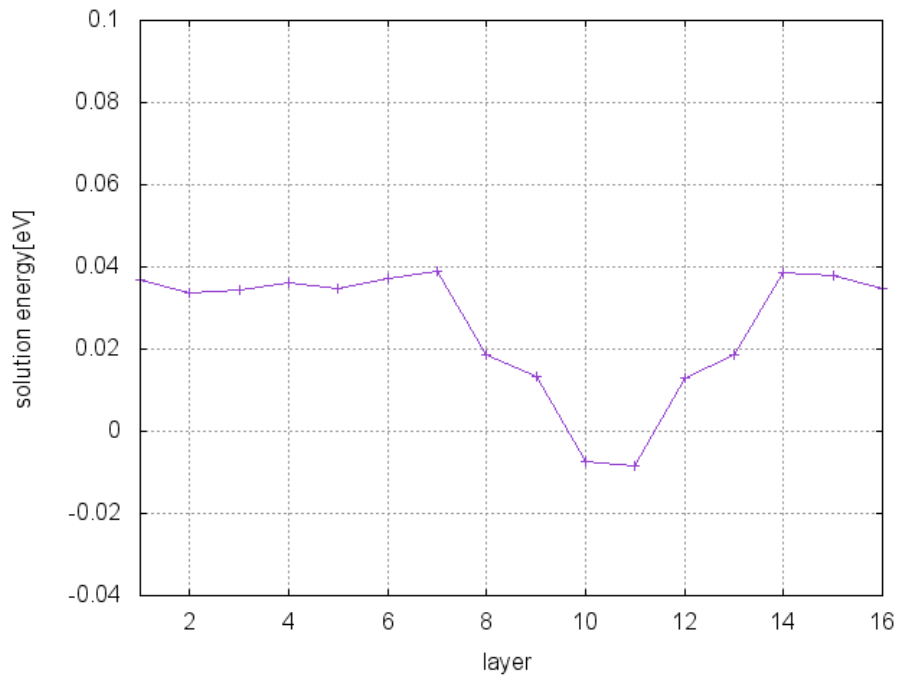


図 3.1: 積層欠陥入りの Ge 結晶に P を置換した時の溶解エネルギーの変化 .

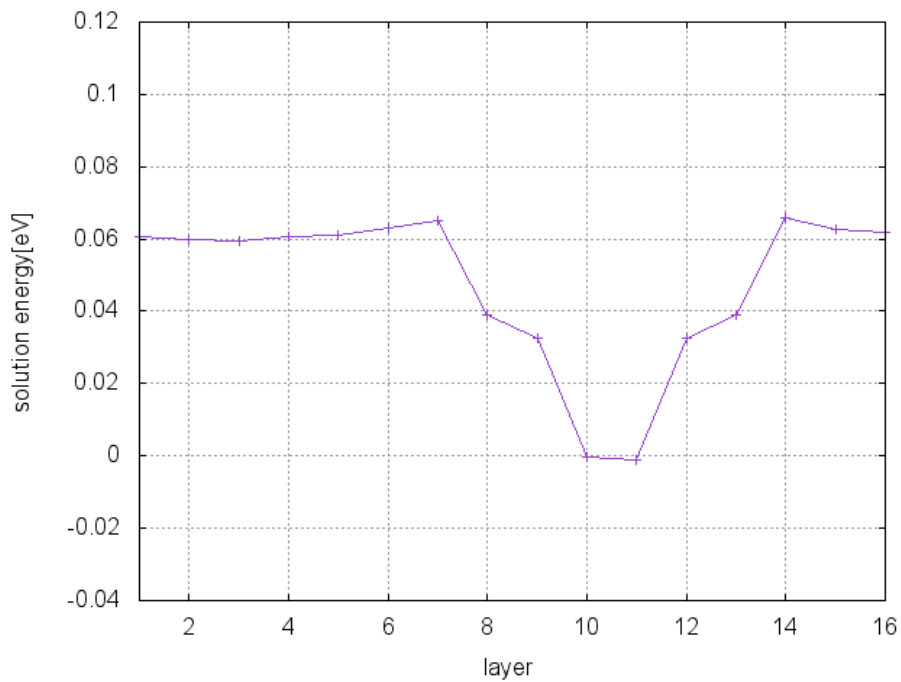


図 3.2: 積層欠陥入りの Ge 結晶に Sb を置換した時の溶解エネルギーの変化 .

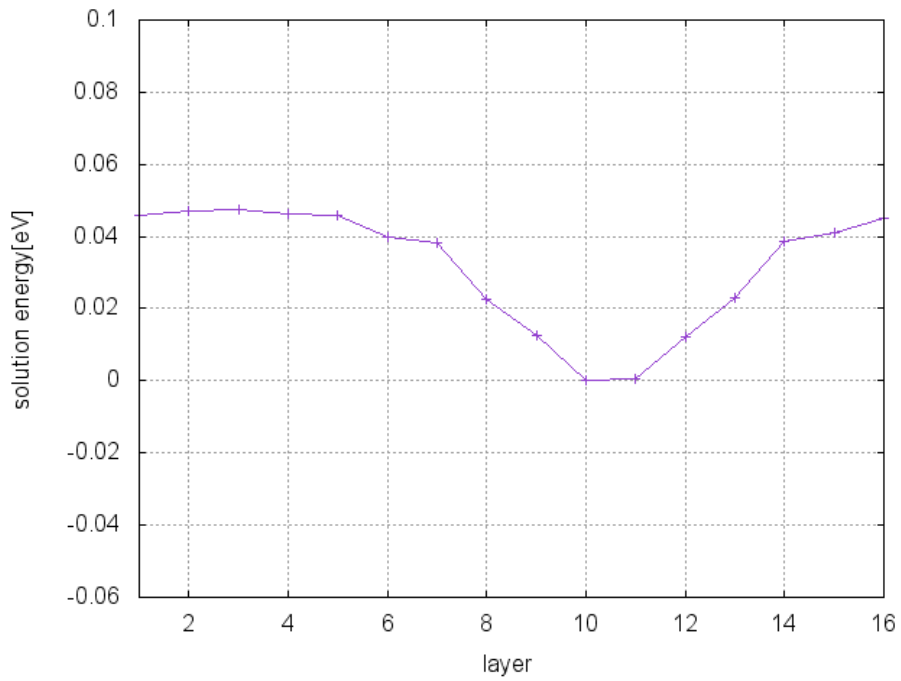


図 3.3: 積層欠陥入りの Ge 結晶に Al を置換した時の溶解エネルギーの変化 .

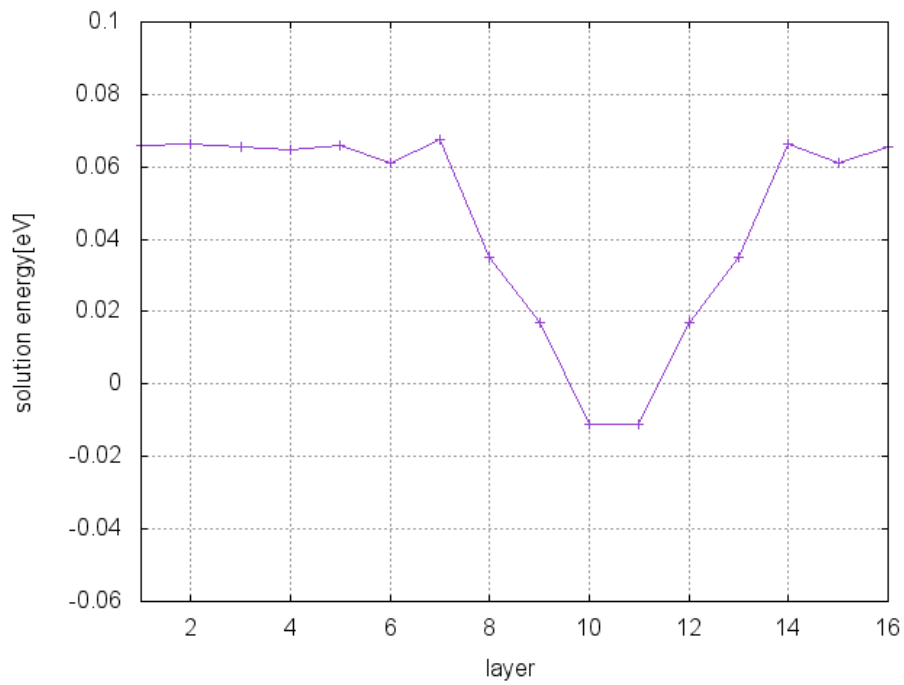


図 3.4: 積層欠陥入りの Ge 結晶に In を置換した時の溶解エネルギーの変化 .

3.2 Si 結晶とのエネルギー変化の比較

積層欠陥入り Ge に各ドーパント (P,Sb,Al,In) を置換した時の溶解エネルギーの変化と、山本が調べた積層欠陥入りの Si 結晶に各ドーパント (P,Sb,Al,In) を置換したときの溶解エネルギーの変化 [2] を各ドーパントごとにまとめて図に示す。P を置換した時の溶解エネルギーの変化を図 3.5 に、Sb を置換した時の溶解エネルギーの変化を図 3.6 に、Al を置換した時の溶解エネルギーの変化を図 3.7、In を置換した時の溶解エネルギーの変化を図 3.8 に示す。10 層と 11 層の間に積層欠陥は存在している。

Ge 結晶と Si 結晶に P を置換したときの溶解エネルギーを図 3.5 を見て比較する。まず溶解エネルギーの変化だが、Ge に P を置換した場合、7 層から 14 層にかけて溶解エネルギーが低下しているが、Si に P を置換した場合には積層欠陥部に近い 9 層と 13 層で一度エネルギーが上がっていることがわかる。ゆえに溶解エネルギーは似たような遷移を示していないことがわかる。

Ge 結晶と Si 結晶に Sb を置換したときの溶解エネルギーを図 3.6 を見て比較する。まず溶解エネルギーの変化だが、Ge に Sb を置換した場合、7 層から 14 層にかけて溶解エネルギーが低下しているが、Si に Sb を置換した場合には積層欠陥部に近い 9 層と 13 層で一度エネルギーが上がっていることがわかる。ゆえに溶解エネルギーは似たような遷移を示していないことがわかる。しかし、グラフが重なっていることから、他のドーパントを置換した時と比べて、各層における溶解エネルギーの値に差が少ないことがわかる。

Ge 結晶と Si 結晶に Al を置換したときの溶解エネルギーを図 3.7 を見て比較する。まず溶解エネルギーの変化だが、Ge に Al を置換した場合と Si に Al を置換した場合、ともに 7 層から 14 層にかけて溶解エネルギーが低下している。しかし、積層欠陥部に近づくにつれて Ge に置換した時の方が Si よりも緩やかにエネルギーが低下している。

Ge 結晶と Si 結晶に In を置換したときの溶解エネルギーを図 3.8 を見て比較する。まず溶解エネルギーの変化だが、Ge に In を置換した場合と Si に In を置換した場合、ともに 7 層から 14 層にかけて溶解エネルギーが低下している。またグラフの遷移も似たような傾向を示していることがわかる。

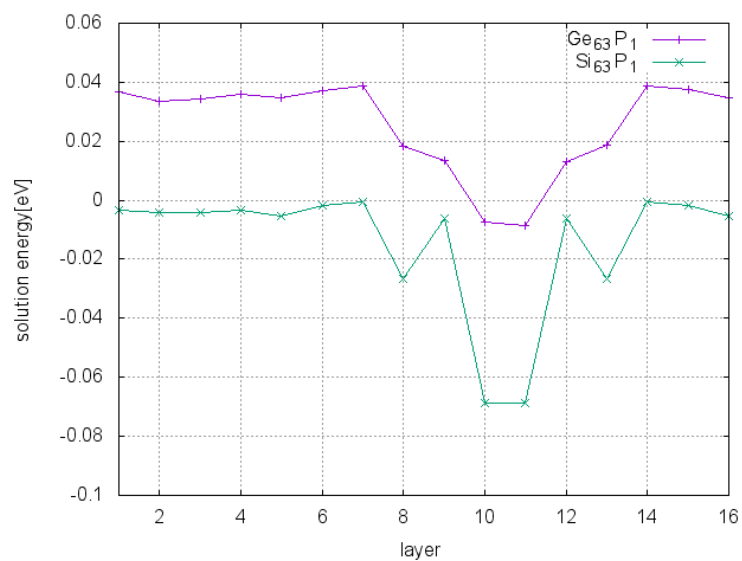


図 3.5: 積層欠陥入りの Si 結晶と Ge 結晶に P を置換した時の溶解エネルギーの変化 .

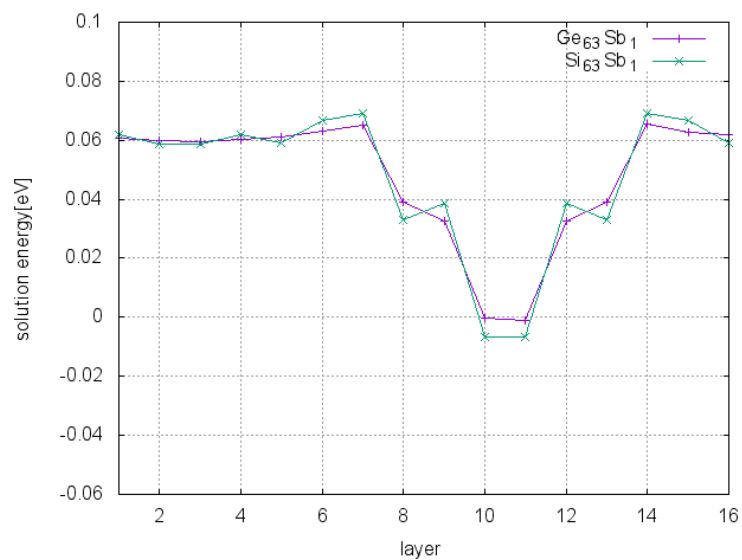


図 3.6: 積層欠陥入りの Si 結晶と Ge 結晶に Sb を置換した時の溶解エネルギーの変化 .

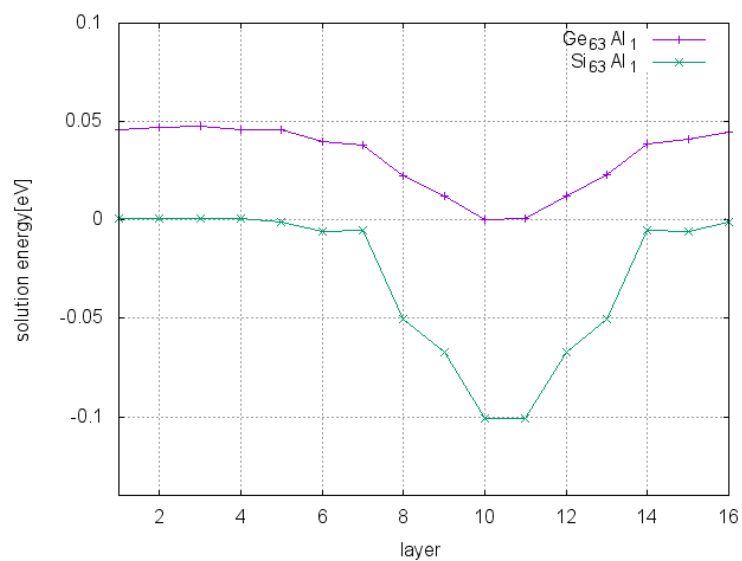


図 3.7: 積層欠陥入りの Si 結晶と Ge 結晶に Al を置換した時の溶解エネルギーの変化 .

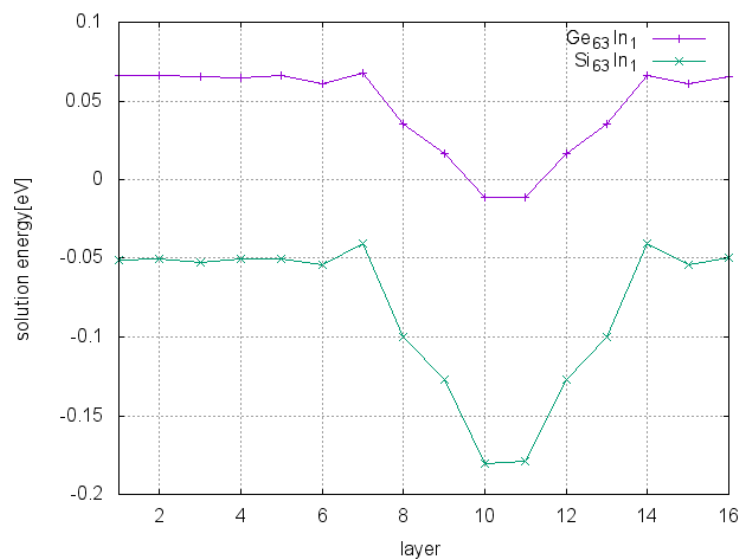


図 3.8: 積層欠陥入りの Si 結晶と Ge 結晶に In を置換した時の溶解エネルギーの変化 .

次に 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を比べるため表 3.4 に示した .

表 3.4: 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
P	0.07	0.05
Sb	0.08	0.07
Al	0.10	0.05
In	0.13	0.08

Si 結晶において P の完全結晶と積層欠陥部の差は 0.07eV で , Ge 結晶において P 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 .

Si 結晶において Sb の完全結晶と積層欠陥部の差は 0.08eV で , Ge 結晶において Sb は完全結晶部と積層欠陥部の差が 0.07eV 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 .

Si 結晶において Al の完全結晶と積層欠陥部の差は 0.10eV で , Ge 結晶において Al は完全結晶部と積層欠陥部の差が 0.05eV である . これにより , Ge において Al は積層欠陥部に偏析するが , Si よりも積層欠陥部に偏析しているとはいえない .

Si 結晶において In の完全結晶と積層欠陥部の差は 0.13eV で , Ge 結晶において In は完全結晶部と積層欠陥部の差が 0.08eV である . これにより , Ge において In は積層欠陥部に偏析するが , Si よりも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 . 従来 , 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 . しかし本研究により , Ge 結晶中では , Si 結晶中より小さいながらも積層欠陥部に偏析することがわかった . したがって , Ge 結晶中においても , n 型ドーパントの Al, In が積層欠陥部に偏析することが期待できる . これまで p 型ドーパントが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が 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 型ドーパントが偏析するという結果は , 大野 , 山

本らの実験結果に一致する．すなわち，山本が提案したモデルが，Geにおいても成り立つことが確認できた．

第4章 総括

本研究では、第一原理計算によって Ge 中の完全結晶部と積層欠陥部に n 型ドーパントの P,Sb , p 型ドーパントの Al,In を置換した時の溶解エネルギーを計算し、山本が示した通り、溶解エネルギーが低下するかを調べた。n 型ドーパントの P と Sb を置換したとき、溶解エネルギーは完全結晶部に置換したときよりも、P で 0.05eV , Sb で 0.07eV 下がっていることがわかる。これは n 型ドーパント原子 (P,Sb) が積層欠陥部に偏析することを示している。また、p 型ドーパントの Al,In を置換したとき、溶解エネルギーは完全結晶部に置換したときよりも、Al で 0.05eV , In で 0.08eV 下がっていることがわかる。これは p 型ドーパント (Al,In) が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、n 型ドーパント (P,Sb) , p 型ドーパント (Al,In) はともに積層欠陥部に偏析することがわかる。これは、山本が積層欠陥入り Si に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 結晶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榊原健氏にも深く感謝の意を表します．また私の大学に進学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．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上げます．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, *Apple. Phys. Lett.*, **95** (2009) 091915.
- [2] 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」, (関西学院大学大学院 理工学研究科 情報科学科専攻 博士論文 2014).
- [3] T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 3330.
- [4] T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **69** (1994) 4525.
- [5] J. F. Justo, T. M. Schmidt, A. Fazzio, and A. Antonelli, *Physica B*, **302** (2001) 403.
- [6] 中村仁美, 「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 卒論論文 2015).
- [7] 西谷滋人著, 「固体物理の基礎」, (森北出版 2006).
- [8] Martijin Marsman, SYMPREC-tag, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/>.(2016年2月10日 閲覧).
- [9] 中里和郎, 「結晶構造と対称性」, http://ocw.nagoya-u.jp/files/109/lecnote_05.pdf/. (2016年2月10日 閲覧).