

1. ねらい (目的)

半導体にレーザー光や放射光などの強力な光をあてると、不純物や母体の原子が大きく移動する現象が見いだされている。1電子ボルト (1 eV) は温度に換算すると約一万度にも相当するので、結合状態にある価電子を反結合状態にある伝導帯へ励起し、これらの電子励起が特定の原子に局在すると局所的な高温状態が実現され、大きな原子移動が誘起される。これを電子励起原子移動 (図1) と呼ぶ。このような現象はイオン結晶や半導体 (不純物系や表面系) などの様々な系で観測されており、凝縮物質一般で起こる普遍的かつ必然的な振舞いであるように思われるが、その微視的機構や制御方法は良くわかっていない。

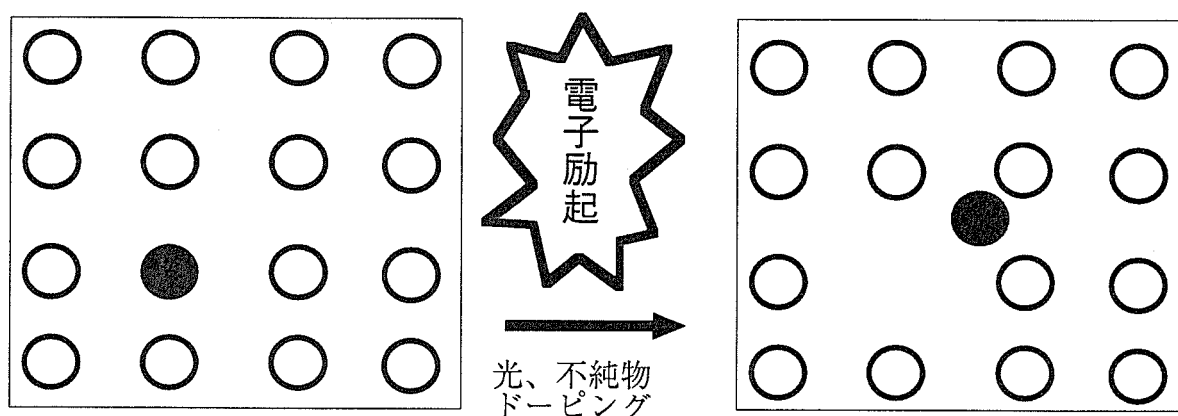


図1：電子励起原子移動

電子励起原子移動は、光による電子励起の場合だけに起きるのではない。バンドギャップ (E_g) の大きい半導体にアクセプターやドナーをドーピングすることにより電子の占有準位を大きく変化させるような電子励起の場合にも電子励起原子移動は起きる。

本研究のねらいは、半導体の光励起や不純物ドーピングによって生じた電子系の励起により誘発される原子移動の機構を経験的パラメータ (実験データ) を一切用いない第一原理 (量子力学) 計算に基づいて解明し、解明された機構に立脚して電子励起原子移動を促進したり、抑制したりすることのできる新しい制御法を発見することである。この様な研究により、電子励起で半導体の原子移動を制御する方法を第一原理計算によりデザインし、新しい機能を持つ新物質の物質設計を可能にする。

2. 研究方法と成果

第一原理計算では、32~64個の原子を含む単位胞を並べたスーパーセル法と局所密度汎関数を用いた。実際の系における具体的な計算手法では、アモルファス半導体やダイヤモンドでは第一原理分子動力学法、またCuInS₂, ZnSeやGaNでは3d軌道を陽に取り扱うためにASW (Augmented Spherical Wave Method) を用いた。

2.1 アモルファス半導体の電子励起結晶化促進反応

第一原理分子動力学法を用いて、水素を含む結晶シリコンを高温で融解し、液体状態から急冷することによって水素化アモルファスシリコンをコンピュータシミュレーションにより作製した。その結果、通常(normal)の sp^3 構造を持つダングリングボンド(n-DB、図2 a) とフリップ(flipped)したp構造を持つ準安定(*)なダングリングボンド(f-*DB、図2 c)が存在することを発見した。2種類のダングリングボンドには双安定性があり、+、0、-の3つの荷電状態の全エネルギー $\{E(N); N=+, 0, -\}$ の計算から、n-DBはヤンテラー効果による負の電子相関系 ($U = E(-) + E(+) - 2E(0) = -0.10\text{eV}$) となる。一方、f-*DBはフリップし、歪んだ構造のため、十分な格子緩和エネルギーが得られず正の電子相関系 ($U = +0.04\text{eV}$) となる。負の電子相関系ではバンドギャップ中に不純物準位はなく、常温では $2n\text{-DB}^0 \rightarrow n\text{-DB}^+ + n\text{-DB}^-$ の反応により+と-の電荷状態しか安定には存在しないので常磁性中心は観測されない。双安定性をもつダングリングボンドに属するシリコンの内殻電子を放射光照射により励起すると、オージェ崩壊により多価イオン状態が生成し、大きな電子励起原子移動により原子空孔と格子間原子対が生成される(図3)。原子空孔の生成エネルギー(E_f)は5eVであり、原子空孔の移動エネルギー(E_m)は0.5eVである。アモルファスシリコンから結晶シリコンへの固相反応の結晶成長速度は原子空孔の生成と移動によるので $\exp\{-(E_f + E_m)/k_B T\}$ に比例する。電子励起原子移動により低温でアモルファスシリコン中に原子空孔を高密度に導入しておけば、固相反応における結晶成長速度は、 $\exp\{-E_m/k_B T\}$ のみに比例し、 \exp の中身は一桁小さくなるので、低温で結晶化が促進される。このような現象が実際アモルファスシリコンの放射光照射結晶化促進反応として観測されている。電子励起による結晶化促進反応を水素化アモルファスカーボンからダイヤモンドへの結晶化に適用することにより、ダイヤモンド単結晶薄膜の製造方法のデザインも行った。

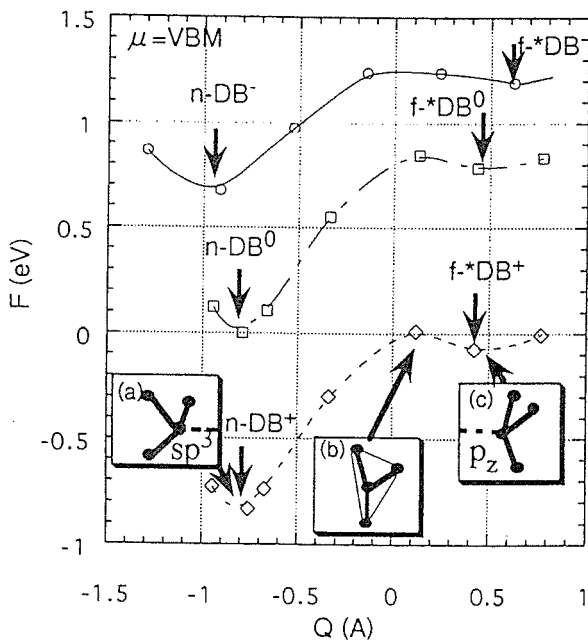


図2 水素化アモルファスシリコン中の双安定性を持つ2種類のダングリングボンド (n-DBとf-*DB) における形成エネルギー(F)のシリコン原子変位(Q)依存性。電子の化学ポテンシャル μ は価電子帯のトップVBMにある ($\mu = \text{VBM}$)。

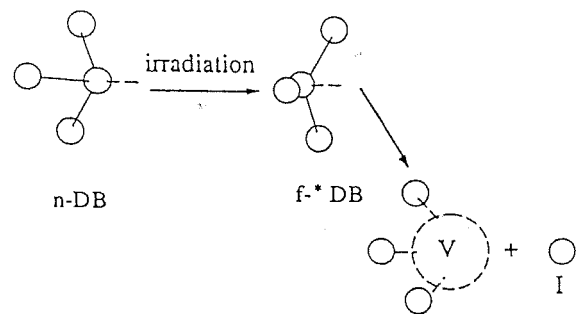


図3 電子励起原子移動による原子空孔(V)と格子間原子(I)の生成過程

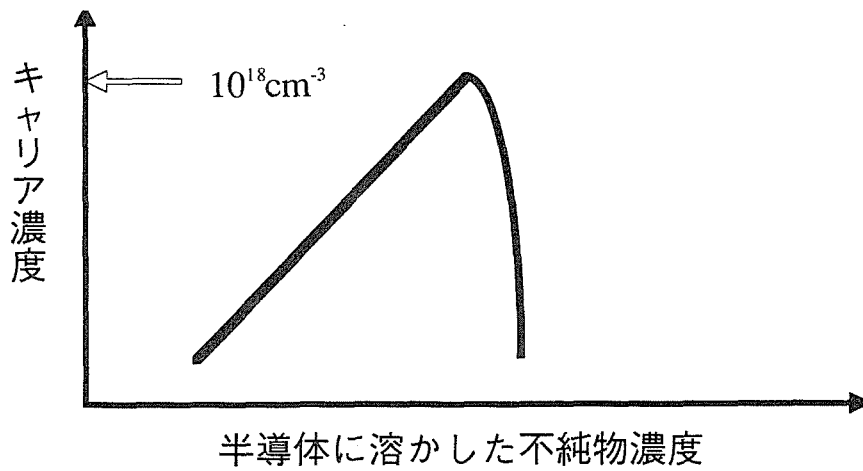


図4：補償効果の結果生じるキャリア濃度の不純物濃度依存性

2.2 ワイドギャップ半導体の価電子制御

バンドギャップの大きい半導体は、アクセプターやドナー不純物のドーピング量が 10^{18}cm^{-3} を越えると不純物原子が格子間位置に移動し、ドナー・アクセプター対形成による補償が生じて急激に電気抵抗が増大する（図4）。これを単極性、もしくは補償効果という。ワイドギャップ半導体の高濃度ドーピングは、電子系を励起させたことに対応し、補償効果も広い意味でのドナーやアクセプターの電子励起原子移動と捉えることができる。補償効果を抑制するためのアクセプターやドナーを安定化させる価電子制御法としてアクセプターとドナーを2対1もしくは1対2の割合で結晶成長中に同時ドーピング(co-doping)する方法を第一原理計算により発見した。同時ドーピング法により、移動度の増大、不純物溶解度の増大、不純物準位の低下が生じ、この方法がワイドギャップ半導体の一般的な補償効果制御法であることを多くの事例（ CuInS_2 , ZnSe , GaN やダイヤモンド）研究に基づいて明らかにした。

アクセプターの安定化の価電子制御法としてp型ドーパントとn型ドーパントを2対1の割合でMBE成長中に同時ドーピングする。これにより1対のドナー・アクセプターが形成され静電エネルギーの大きな利得が得られ結晶は安定化する。これによって、さらに付け加えられたもう一つのp型ドーパントがより高濃度まで安定化する。 CuInS_2 の場合、CuにたいしてInの蒸気圧を増やすことによりアクセプターであるCu原子空孔とドナーであるCu位置におけるIn、そしてアクセプターであるPやNを同時ドーピングすることにより安定なp型の CuInS_2 を作ることができることを明らかにした（図5）。 ZnSe の場合、Se位置をp型ドーパントとなるNで2箇所置換し、近接のZn位置をn型ドーパントとなるInで置換する構造配置により、Nをより安定化することができる。 GaN の場合であるがGa位置をp型ドーパントとなるMgで2箇所置換し、近接のGa位置をn型ドーパントとなるSiで置換する構造配置により、Mgをより安定化することができる。また、Ga位置をp型ドーパントとなるBeで2箇所置換し、近接のN位置をn型ドーパントとなるOで置換する構造配置もBeの安定化に大きく寄与する（図5）。ダイヤモンド($E_g = 5.6\text{ eV}$)においても、アクセプターであるBとドナーであるNを1：2で同時ドーピングすることにより、Nの大きな格子緩和によるC-Nのボンドの切断を抑制し、低抵抗n型のダイヤモンドが作製できる（図6）。

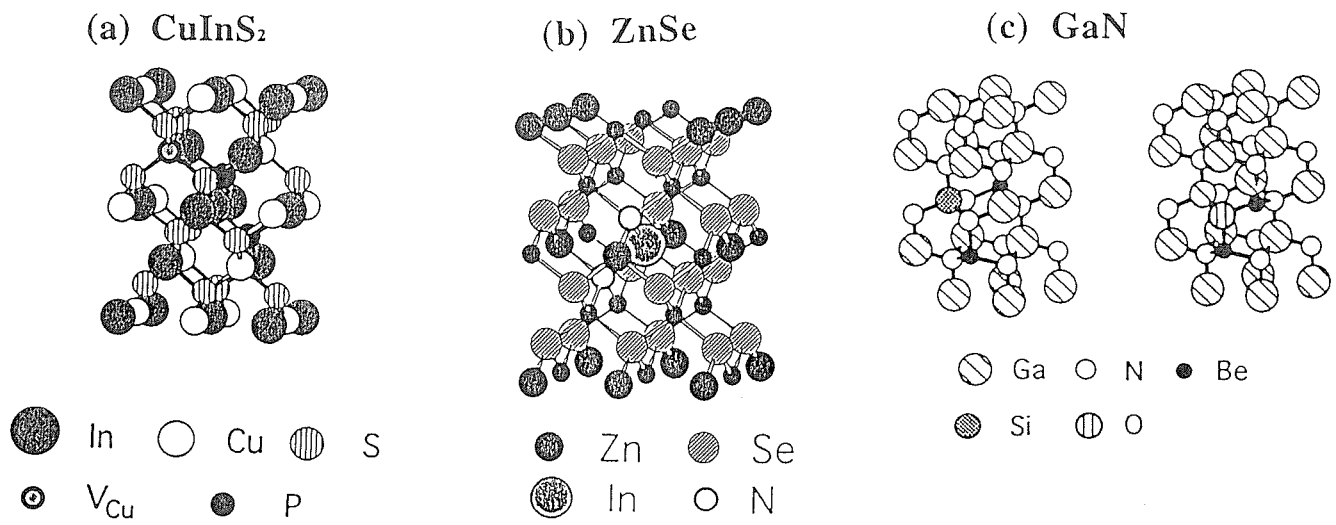


図5 同時ドーピングした(a) CuInS_2 , (b) ZnSe , (c) GaN の原子構造配置。

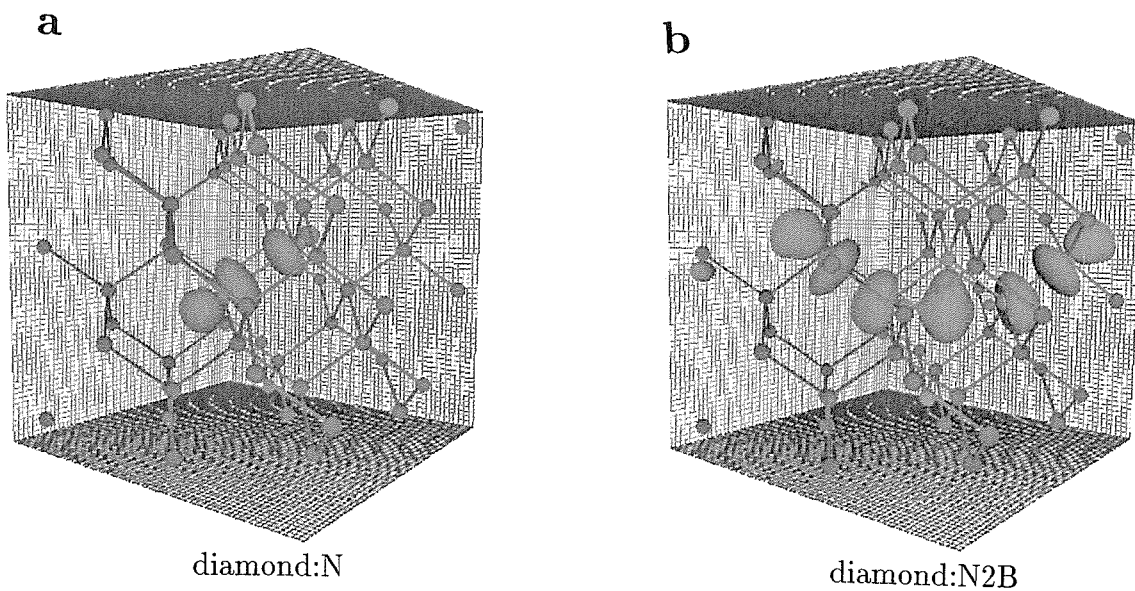


図6 : (a)Nドナー単独のドーピングはC-Nボンドが切れて深い局在準位を作るが、(b)BアクセプターとNドナーの1:2同時ドーピングによりC-Nボンドは切れず、広がった準位を形成しダイヤモンドの低抵抗n型化が可能になる

同時ドーピング法は、次の理由により、一般的で有効な価電子制御法であることがわかった。

- (1) 同時ドーピングによりアクセプタとドナが複合体を形成することにより、単独ドーピングと比べて化学結合（イオン結合と共有結合）により形成エネルギーが低下し、溶解度が上昇する。
- (2) 同時ドーピングによりアクセプタとドナが複合体を形成し、両者の波動関数が混成することにより、アクセプタやドナ準位は単独ドーピングと比べてより浅くなる。
- (3) 単独ドーピングの場合はキャリアの散乱機構は長距離相互作用のクーロン力であるが、高濃度の同時ドーピングによりキャリアの散乱機構が短距離相互作用の双極子散乱や多重極子散乱に変わるため、同時ドーピングするとキャリアの移動度が大きく増大する。

3.今後の展望

電子励起によって誘起される半導体の原子移動を抑制したり、逆にこれらを利用して、熱平衡状態や従来の結晶成長方法では実現できない新物質の新しい創製方法を第一原理計算によりデザインし、新物質創製に結びつけることが可能であることを明らかにした。将来、半導体の電子励起原子移動を利用して、熱平衡状態や従来の結晶成長方法では実現できない新物質の新しい創製方法を第一原理計算によりデザインし、新物質創製に結びつけることが可能である。近い将来、SPring-8などの強力な放射光が電子励起新物質創製に利用できると、内殻励起による特定原子種の選択励起、強く局在した高エネルギー励起状態の直接生成、オージェ崩壊による多価イオン状態の生成などが結晶成長中に可能となり、第一原理計算に基礎をおいたマテリアルデザインと併用することによりこの分野の大きな発展が期待される。このような研究を進めることによって、将来、第一原理計算に基礎を置いたマテリアルデザインという新しい産業の創成が可能となる。

発表論文

- (1) Influence of Intrinsic Defects on the Electronic Structure of Non-stoichiometric CuInS_2 Chalcopyrite Structure, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Materials Science Forum, Switzerland 196-201 (1996), pp. 1667-1672. (edited by M. Suezawa and H. Katayama-Yoshida, TRANS TECH PUBLICATIONS)
- (2) The Electronic Structure of Non-Stoichiometric CuInS_2 and the Study of Defects Levels of CuInS_2 with Chalcopyrite Structure, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Crystal Research and Technology., Berlin 31 (1996) Spec. Issue., pp. 97-100. (edited by H. W. Schock and T. C. Walter, Akademie Verlag).
- (3) Physics and Control of Conduction Type in CuInS_2 with Defect Chalcopyrite Structure, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 34, pp. L1584-L1587, (1995).
- (4) Electronic structures and Effects of S Substitutions in of $\text{CuIn}(\text{S}_{0.875}\text{X}_{0.125})_2$ ($\text{X}=\text{O}, \text{N}, \text{P}, \text{C}, \text{Si}$ or B), T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 35, pp. L370-L373, (1996).
- (5) Electronic structure of p-type CuInS_2 , T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, (1996), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 426, Thin Films for Photovoltaic and Related Device

- Applications (edited by David Ginley, Anthony Catalano, Hans. W. Shock, Chris Eberspacher, Terry M. Peterson and Takahiro Wada, pp. 201-206, (1996).
- (6) Influence of Intrinsic DEfects ans S Substitutions on Electrical Properties of Chalcopyrite CuInS₂ Compounds, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Proceedings of the International Conference on Shallow-Level Centers in Semiconductors (edited by C. A. J. Ammerlaan and B. Pajot, World Scientific, Singapore, 1997) pp. 477-482.
 - (7) P-Type Doping of group V elements in CuInS₂, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida Jpn. J. Appl. Phys. 36 , pp. L1562-L1565 (1996).
 - (8) Materials Design for the Fabrication of Low-resistivity p-type GaN using a Codoping Method, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 36, pp. L180-L183, (1997).
 - (9) Control of Valence States by a Codoping Method in Wide-Bnad-Gap Semiconductors, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida , Solid State Physics in Japanese, Vol. 32, No. 375, 59 (409)-66 (416), (1997).
 - (10) Materials Design of the Codoping for the Fabrication of Low-resistivity p-type ZnSe and GaN by ab-initio Electronic Structure Calculations, H. Katayama-Yoshida and T. Yamamoto, Phys. State. Sol. (b) 202, pp. 763-773, (1997).
 - (11) Control of Valence States of CuInS₂ by a Codoping Method, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Proceedings of PVSEC-9 (Photovoltaic Science Engineering Conference), Miyazaki, 1996. To be Published.
 - (12) Control of Valence States by a Codoping Method in p-type GaN Materials, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 468, pp. 105-110, (1997).
 - (13) A Codoping Method in GaN Proposed by ab initio Electronic Structure Calculations, T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Materials Science Forum, To be Published.
 - (14) N. Orita, T. Matsumura, and H. Katayama-Yoshida, Mechanism of Staebler-Wronskii Effect: Negative-U and Positive-U Effective-U Nature of the Bistable Dangling-bonds in a-Si, a-Si:H and c-Si by ab initio Molecular-Dynamics Simulation, J. Non-Crystalline Solids 198-200 (1996) 347-350.
 - (15) Physics and Control of Atomic Displacements of Defects in Semiconductors Induced by Electronic Excitation, H. Katayama-Yoshida and N. Orita, Modelling and Simulation for Materials Design (Edited by S. Nishijima and H. Onodera pp. 67-72, 1996).

特許出願

- (1) 特許出願：水素化アモルファスカーボンを用いた単結晶ダイヤモンドの合成法（日本1995, 特願平7-188030、米国1996, USP 08/671,946. 欧州共同体1996, EPC 96110397.5）
- (2). 特許出願：高濃度にドーピングした ZnSe の結晶の製造方法（日本1996, 特願平8-225818, 欧州共同体1997, EPC 97113248.5-1270）
- (3) 特許出願：低抵抗 p 型 GaN の結晶の製造方法（日本1996, 特願平 8-258054）
- (4) 特許出願：抵抗が低い n 型又は p 型 金属シリコンの製造方法（日本1996, 特願平 9-223304）