

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ワイドギャップ酸化物及びオキシカルコゲナイド中の点欠陥に関する理論的研究
Title(English)	Theoretical study of point defects in wide-gap oxides and oxychalcogenides
著者(和文)	我毛智哉
Author(English)	Tomoya Gake
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12405号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大場 史康,神谷 利夫,平松 秀典,片瀬 貴義,松石 聡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12405号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第 号			学位申請者氏名		我毛 智哉	
論文審査 審 査 員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	大場 史康	教授	審査員	松石 聡	准教授	
	審査員	神谷 利夫	教授				
		平松 秀典	教授				
		片瀬 貴義	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、“Theoretical study of point defects in wide-gap oxides and oxychalcogenides（ワイドギャップ酸化物及びオキシカルコゲナイド中の点欠陥に関する理論的研究）”と題して Chapter 1 から Chapter 7 の全 7 章から構成され、英文で執筆されている。

Chapter 1. "Introduction"では、ワイドギャップ p 型半導体の開拓の方向性として、 s^2 や d^{10} の電子配置を有したカチオンを含む酸化物やオキシカルコゲナイドに焦点が当てられていることを説明している。欠陥形成の観点から、高い p 型伝導性を得るためには、自己束縛ホールが不安定、ドナー型固有点欠陥によるキャリア補償が十分に抑制できる、形成エネルギーの低い浅いアクセプターが存在するという 3 つの条件を満たす必要があることを提案している。

Chapter 2. "Prototypical non-Cu-based binary oxides"では、9 種類の典型的な二元系酸化物に対して、自己束縛ホールと O 空孔の網羅的計算を行い、これらの安定性に関する傾向を調査している。その結果、価電子帯上部でのカチオン軌道の混成が著しい物質は、自己束縛ホールと O 空孔の形成挙動の観点でも p 型ドーピングに有利なことを示唆している。

Chapter 3. "Cu-based p -type oxides CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$)"では、Cu 系 p 型酸化物半導体として知られる CuGaO_2 と CuInO_2 における p 型伝導の起源を洞察するとともに、 CuMO_2 における欠陥形成挙動を CuAlO_2 も含めて包括的に理解することを目指している。 CuMO_2 では、自己束縛ホールは安定化せず、O 空孔が形成され難いことを示している。 CuAlO_2 と CuGaO_2 中の Cu 空孔や CuInO_2 中の In サイト置換 Ca ドーパントは、形成エネルギーが低く、適度に浅いアクセプター準位を形成するという結果により、無添加の CuAlO_2 と CuGaO_2 及び Ca をドーピングした CuInO_2 が p 型伝導性を示すという実験報告を説明している。これらの一連の結果から、価電子帯における軌道混成に基づく設計指針の有効性を点欠陥の挙動の観点で再確認している。

Chapter 4. "Non-Cu-based oxychalcogenide $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ "では、非 Cu 系オキシカルコゲナイド $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ における点欠陥のエネルギー論的考察を行い、キャリア生成と補償の観点から p 型ドーピング可能性を評価している。 $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ の価電子帯上部は主に Se $4p$ 軌道から構成され、自己束縛ホールは安定化せず、O 空孔の形成エネルギーは比較的高いことを明らかにしている。また、浅いアクセプター準位を形成するドーパントとして La サイト置換 Sr が存在することを予測している。しかし、格子間 Cd によるキャリア補償が問題となり、結果的に $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ の p 型ドーピングが困難であることを結論している。

Chapter 5. "Newly discovered non-Cu-based oxychalcogenides"では、実験系研究者と協力して、新しいワイドギャップ非 Cu 系オキシカルコゲナイドの探索を行った結果、新たな 4 元系オキシサルファイドとオキシセレンアイドを見出している。とくにオキシセレンアイドは、自己束縛ホールの形成、ドナー型欠陥によるキャリア補償、アクセプタードーピングの観点から、ワイドギャップ p 型半導体の有望な候補であることを提案している。

Chapter 6. "Discussion"では、以上の結果を俯瞰することにより、(i) 価電子帯上部が主に O $2p$ 以外の軌道から形成される系では自己束縛ホールが不安定になりやすい、(ii) 軌道の混成は必ずしも O 空孔の形成を抑制せず、他のドナー型欠陥によるキャリア補償も問題になる、(iii) 軌道の混成を利用した設計指針は、浅いアクセプター準位の形成という点でも有効である、という傾向をまとめている。また、オキシカルコゲナイドと 2 元系カルコゲナイドについて、キャリア補償による p 型ドーピング限界の位置を真空準位に対してアライメントした結果、 p 型ドーピング可能性を推測するためには、バンド端の位置に加えて、ドナー型固有点欠陥によるキャリア補償を考慮することが重要であることを示している。

Chapter 7. "Conclusions"では、本研究における結果及び考察を総括している。

以上を要するに、本論文ではワイドギャップ酸化物及びオキシカルコゲナイドの電子構造・化学結合状態並びに点欠陥特性に関する系統的な理論的研究を行い、ワイドギャップ半導体材料の設計・探索の指針構築に関する重要な知見を得ている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。