

氏名(本籍)	おぎ 荻	つ 津	ただし 格	(千葉県)
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博乙第1,012号			
学位授与年月日	平成6年7月31日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
審査研究科	工学研究科			
学位論文題目	ダイヤモンド薄膜の成長素過程の第一原理的研究			
主査	筑波大学教授	理学博士	岡崎	誠
副査	筑波大学教授	工学博士	川辺	光央
副査	筑波大学教授	理学博士	中尾	憲司
副査	東京大学物性研究所教授	理学博士	寺倉	清之
副査	無機材質研究所総合研究官		佐藤	洋一郎

論文の要旨

近年、気相成長法により常圧下でダイヤモンド薄膜の合成が可能となった。本来グラファイトが安定に存在するはずの環境に、原子水素を導入することによって、何故ダイヤモンドの成長が可能となるのかは、興味深い問題である。本論文ではダイヤモンド表面に、炭素原子を吸着させたときの構造と結合状態の変化をみることにより、成長素過程での水素原子の役割を第一原理計算より調べている。さらに、シリコン表面での同様な計算によって、ダイヤモンド表面の特徴が明らかにされた。

第1章序論では、まずダイヤモンド結晶成長での水素原子の重要性と、第一原理的計算手法による吸着シミュレーションを概観している。次に、炭素の電気陰性度が水素の値より大きいことが水素終端されたダイヤモンド表面での成長の可能性の鍵であろうとして、本論文の問題を設定している。

第2章ではCVD法に関する実験的研究を概観してから、ダイヤモンドとシリコンの(100)面でのホモエピタキシーの決定的な違いとして、ダイヤモンドのエピタキシャル成長には水素原子の介在が欠かせないことを注意している。逆にシリコン上では原子状水素は、表面に対してエッチングの効果をもっている。

第3章では用いた第一原理計算手法を説明している。著者は電子状態を局所近似した密度汎関数理論に Troullier-Martins の最適化された非局所擬ポテンシャルを用いて計算し、電子系の最適化には共役勾配法を、原子配置の最適化には最急降下法を適用した。擬ポテンシャルは Kleinmann-Bylander による分離型にしている。

表面のモデルとしては、面に垂直な方向に原子層10層と同じ厚さの真空層をもつスラブモデルを用

い、表面に平行な方向には 4×1 あるいは 2×1 の単位胞を採用している。

第4章は最適化計算によるダイヤモンド(100)の洗浄及び水素化表面の再現である。 2×1 洗浄ダイマー、 2×1 モノヒドライド、 1×1 ダイヒドライドの3つの構造と特徴を調べ、エネルギー的にモノヒドライド構造が最も安定なことを示した。洗浄表面でのダイマーは強い π 結合を起こしていることが、電荷密度の計算からわかった。この事実は、炭素がシリコンと比べ多重結合を好む傾向が大きいことを示している。水素化表面を、シリコンの場合と比べると、電気陰性度が炭素、水素、シリコンの順に小さくなっていることがダイマー近くの電子密度分布の偏りに反映していることがわかった。

第5章は結晶成長素過程としての単原子吸着シミュレーションの結果を与える。吸着原子をダイマー中心上方から準静的に近づけながらそれぞれの吸着原子の高さで構造を最適化し、表面構造とエネルギーを求めた。その結果、吸着が起ると同時に、終端水素原子が表面から自発的に離れ吸着炭素上に移動することをみつけた。この過程は、表面を終端水素原子を、エネルギーバリアなしに炭素原子に置換することが可能なことを示しており、薄膜成長素過程につながる現象といえる。この現象はシリコン表面ではみられなかった。

第6章では単原子吸着表面の特徴をシリコンと比較しながら調べ、水素脱離が起るのは炭素原子の結合状態がグラファイト的な sp^2 電子状態になろうとするからと理由づけている。第7章ではまとめと今後の課題が述べられている。

審 査 の 要 旨

ダイヤモンド表面での炭素原子吸着により、終端水素原子が脱離することをみつけ、その理由を電子の結合状態によって説明したことは、結晶成長素過程での水素の効果について重要な知見を与えたものとして評価できる。吸着位置をダイマー中心と限定していること、吸着過程が準静的であることは、現実の成長過程のための今後の課題である。

よって、著者は博士(工学)の学位をうけるに十分な資格を有するものと認める。