

# 論文の内容の要旨

## *Ab initio* quantum Monte Carlo study on hydrogen impurities in silica

(第一原理量子モンテカルロ法による  
シリカ中の水素不純物に関する研究)

氏名 山本 良幸

### 1. 序

水素原子は全ての半導体に共通する普遍的な不純物である。水素不純物は半導体試料の様々な製造プロセスにおいて混入し、試料の電氣的・光学的性質を変える。水素原子は固体中で様々な荷電状態を取り、他原子との結合様式は荷電状態によって異なる。このことが水素不純物の振る舞いを複雑にしている。水素不純物の実験的な測定は他原子と比較して困難であるため、理論的な研究が水素不純物の理解のためには欠かせない。

水素不純物の理論研究では密度汎関数法(DFT)がよく用いられてきた。DFTは低い計算コストにも関わらず電子相関をある程度取り込むことが出来ることから、比較的大きな系を扱う必要がある不純物系の計算に適している。一方でDFTはバンドギャップを大幅に過小評価するなどその定量性は必ずしも信頼できない。そのため信頼のおける手法による水素不純物の研究は肝要である。また水素不純物の熱力学的な安定性に関してはよく研究されているが、準安定状態については理論的に調べられてこなかった。準安定状態は、例えば試料に放射線を当てたときに一時的に生成されることがあるし、また不純物の拡散プロセスに影響を与えうる。

本研究では水素不純物の信頼のおける解析を行うために、第一原理拡散量子モンテカルロ法(DMC)を用いて電子状態を取り扱った。また準安定状態の解析を行うために、Nudged Elastic Band(NEB)法を拡張して、異なる荷電状態間の遷移障壁を計算する手法を開発した。我々はこれらの手法を用いてシリカ中の水素不純物の熱力学的な安定性、準安定状態の性質、荷電状態間の遷移障壁を調べた。

### 2. 方法

本研究では信頼のおける電子状態計算手法としてDMCを用いた。DMCは固体の電子状

態計算で最も信頼のおける手法の一つであり、さらに計算コストが電子数の三乗でスケールするため、不純物系の計算に適している。荷電状態の全エネルギー計算ではMakov-Payne補正を用いることで有限サイズ効果を取り除き、正確なエネルギーを計算した。

異なる荷電状態間の活性化障壁を計算するために NEB 法を拡張した手法を開発した。NEB 法は与えられた二つの構造間の反応経路を求める手法であり、化学反応や原子の拡散の研究などに用いられている。NEB 法では反応経路を複数の原子構造を用いて表現し、各々の原子構造を、(1)ポテンシャルエネルギー曲面から感じる真の力のうち反応経路に垂直な成分、(2)原子構造間に働く仮想的なバネの力のうち反応経路に沿った成分、の合力によって緩和させる。各々の原子構造は(1)の力によって正しい反応経路上に乗り、(2)の力でその経路上に等間隔に並ぶため、(1)と(2)の合力で十分に緩和させれば反応経路を表現することができる。ところで、不純物は各荷電状態に応じた独自のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を持っているため、異なる荷電状態間の活性化障壁を求めるためには、複数の PES にまたがる反応経路を考える必要がある。そのため、単一の PES 上の反応経路を求める手法である NEB 法は、そのままでは異なる荷電状態間の反応経路の計算に用いることは出来ない。そこで我々は NEB 法を複数の PES にまたがる反応経路を取り扱えるように拡張した(図 1)。我々の方法では、反応経路を表現するそれぞれの原子構造について、複数の荷電状態を仮定してエネルギーを計算し(図 1 左上)、低いエネルギーを持ったものを選ぶことで新しい PES を作成する(図 1 右上)。この新しい PES について NEB 法を適用することで、複数の PES にまたがった反応経路を求めることができる(図 1 右下、図 1 左下)。

本研究ではこの拡張 NEB 法のコードを開発し、第一原理計算コード xTAPP と組み合わせることで、シリカ中水素不純物の各荷電状態間の遷移障壁を計算した。荷電状態が異なると電子数が異なるため、全エネルギーを直接比較することは出来ない。そこで形成エネルギーの場合と同様に、電子の化学エネルギー(慣習的にフェルミエネルギーと呼ばれる)を用いて、電子数が異なる場合にはフェルミエネルギーの分だけ全エネルギーに補正を行った。

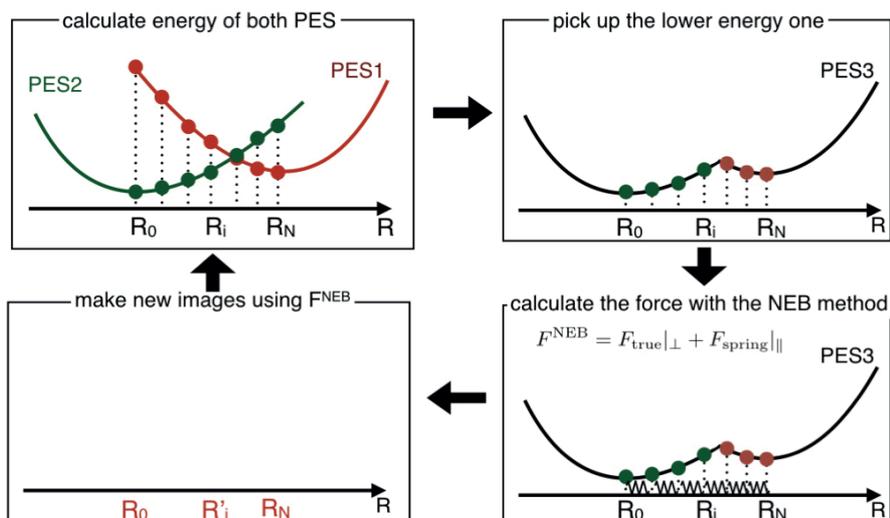


図 1 拡張 NEB 法の概念図。

### 3. 結果

クォーツ型構造の  $\text{SiO}_2(q\text{-SiO}_2)$  とルチル型構造の  $\text{SiO}_2(r\text{-SiO}_2)$ 、スティショバイト) 中の水素不純物の 3 つの荷電状態 ( $\text{H}^\cdot, \text{H}^0, \text{H}^+$ ) の形成エネルギーを DFT と DMC を用いて計算した。原子構造は DFT の一般化勾配近似 (GGA) で最適化したものを用いた。その結果、DFT と比較して、DMC で計算された形成エネルギーは  $q\text{-SiO}_2$  中の  $\text{H}^+$  は低くなり、 $r\text{-SiO}_2$  中の  $\text{H}^\cdot$  は大きくなるという定量的な違いを見出した。一方で、全てのフェルミエネルギーの領域において  $\text{H}^0$  は  $\text{H}^\cdot$  もしくは  $\text{H}^+$  よりも常に大きな形成エネルギーを持つという定性的な結果は、DFT と DMC で変わらなかった。このことはゼロ点振動エネルギーを考慮しても変わらない。この結果は、 $\text{H}^0$  は熱力学的に安定ではないことを示唆する ESR 実験と一致する。

次に水素不純物の異なる荷電状態間の遷移障壁を計算した。反応経路として最安定構造間の線形内挿を用いた場合の  $q\text{-SiO}_2$  中水素不純物の計算結果を図 2 に示す。図中の灰色の領域では  $\text{H}^0$  が準安定に存在できるが、その他の領域では準安定にすらならない。 $\text{H}^0$  は熱力学的には安定ではないが、フェルミエネルギーの広い領域で準安定に存在できることが分かる。 $\mu\text{SR}$  実験では、入射した正ミューオンの大多数がミューオニウム (正ミューオンによる  $\text{H}^0$  の対応物) として観測されているが、観測されたミューオニウムはこの準安定な状態として説明できる。

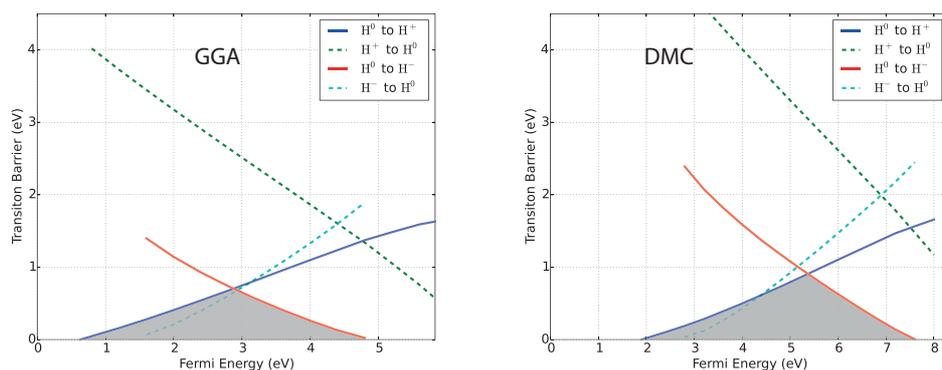


図 2  $q\text{-SiO}_2$  中水素不純物の異なる荷電状態間の遷移障壁のフェルミエネルギー依存性 (左: GGA、右: DMC)。フェルミエネルギーは価電子帯上端 (原点) から伝導帯下端 (各手法での計算値) までの範囲として描いた。反応経路は各荷電状態の最安定構造間の線形内挿を用いた。

さらに我々が拡張した NEB 法を用いて反応経路を最適化して遷移障壁を見積もった。図 3 に  $q\text{-SiO}_2$  における  $\text{H}^0$  と  $\text{H}^\cdot$  との間の遷移障壁の計算結果を示す。図から分かるように最適化された経路を用いることで、活性化障壁の予測値が数  $0.1\text{eV}$  小さくなる事がわかる。この変化は準安定状態の安定性や荷電状態の変わるような拡散を考える際に十分に影響を与える。そのため、本研究で開発した拡張 NEB 法は異なる荷電状態間の遷移障壁を見積もる際に必須であると言える。

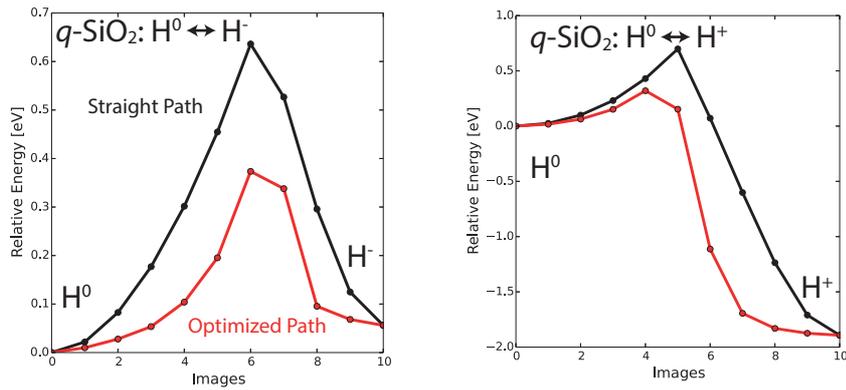


図 3 拡張 NEB 法による  $q\text{-SiO}_2$  中水素不純物の異なる荷電状態間の遷移障壁(GGA 計算)。黒線：線形内挿による反応経路。赤線：最適化された反応経路。

最後に、シリカ中における二つの水素原子から成る不純物複合体についても計算を行った。GGA で構造最適化を行った結果、 $q\text{-SiO}_2$  中では安定な不純物として  $\text{H}_2$  分子と、最近接サイトに  $\text{H}^+$  と  $\text{H}^-$  が並んだ複合体( $\text{H}_2^*$ )を見出した。計算された形成エネルギーから、両者のうち熱力学的に安定なものは  $\text{H}_2$  分子のみであることが分かった。また、 $r\text{-SiO}_2$  についても同様の解析を行ったところ、 $\text{H}_2$  分子と  $\text{H}_2^+$  分子が安定であることがわかった。 $\text{H}_2^+$  分子は  $q\text{-SiO}_2$  では存在しない、 $r\text{-SiO}_2$  に固有の状態である。 $r\text{-SiO}_2$  では格子間の空隙が狭いため、 $\text{H}_2$  分子とホスト  $\text{SiO}_2$  との相互作用が大きく、そのため  $\text{H}_2$  由来の in-gap 状態ができる。この in-gap 状態から電子が抜けることで  $\text{H}_2^+$  分子が生成される。一方で  $q\text{-SiO}_2$  では空隙が大きいため in-gap 状態が生じず、 $\text{H}_2^+$  は存在しない。形成エネルギーを計算すると、 $\text{H}_2$  分子のみが熱力学的に安定であることが分かった。 $\text{H}_2^+$  は準安定であるが、 $\text{H}^0$  の場合と同様に、ESR 実験で観測できる可能性がある。

#### 4. まとめと展望

本研究では拡散量子モンテカルロ法と、我々が開発した拡張 NEB 法を用いて、シリカ中水素不純物の信頼のおける理論的な解析を行った。その結果、孤立水素( $\text{H}^0$ )は熱力学的には不安定であることが分かった。このことは ESR 実験と一致する。その一方で  $\text{H}^0$  には準安定な状態として存在できる広いフェルミエネルギーの領域があることが分かった。 $\mu\text{SR}$  実験で観測されるミュオオニウムはこの準安定状態に対応していると考えられる。異なる荷電状態間の遷移障壁を定量的に評価するときには拡張 NEB 法を用いる必要があることを示した。またシリカ中の水素分子の安定な存在形態についても調べた。

我々の開発した拡張 NEB 法の有望な応用として、水素不純物の異なる荷電状態を経由するような拡散の研究が挙げられる。従来の研究では水素不純物の拡散を考えるときに、単一の荷電状態を取るものとして研究が進められてきた。しかしながら水素不純物は他の欠陥と電子をやり取りできるため、拡散の途中でその荷電状態を変えることもありうる。そのような拡散過程を調べるためには、異なる荷電状態間の遷移障壁が基礎的な情報として重要であり、また我々の開発した拡張 NEB 法は有用であると考えられる。