

シリコン結晶中の 10 原子空孔 V_{10} の、意外な電子構造

[1] 要旨

シリコン結晶中の V_{10} と呼ばれる原子空孔が作り出す電子構造が、第一原理計算で調べられた。空孔に隣接するシリコン原子が持っているダングリング・ボンド（余っている結合の手）の再混成によってバンド・ギャップ内に 4 つの電子状態が生じるが、これらギャップ状態について、「波動関数が節を持つものが節を持たないものよりエネルギーが低い」という意外な結果が得られた。これは、教科書によくある「波動関数の節が多いほど、運動エネルギーの分だけエネルギーが高い」という記述と、全く逆である。この特異な電子構造は、価電子帯および伝導帯に埋もれて存在している再結合状態がバンド・ギャップ内の電子状態と相互作用することによって生じるということが、詳しい解析により示される。原子構造のヤン・テラー不安定性が、一見奇妙なこの電子構造を反映すること、また今回の発見にはシリコン原子 2000 個程度に対する大規模な第一原理計算が不可欠であったことが、論じられる。

[2] 本文

結晶を作成した時に、本来は原子（1 つあるいは複数個）が存在すべき箇所から原子が抜け落ちてしまう場合がある。この時に残された「穴」を、専門用語では、原子空孔と呼ぶ。原子空孔は、結晶の電気伝導性や光学特性に大きな影響を与えることから、工学的に重要な存在である。また近年は、原子空孔を量子ビット（量子コンピュータの基本要素）として動作させる研究も進展しており、サイエンスの観点からも注目されている。

着目する原子空孔の電子状態を第一原理計算で調べようとする時には、結晶の基本単位となる構造（ユニットセル）を縦横奥行き方向に $N \times N \times N$ 個並べた大きな塊を考え、塊の中の必要な箇所から必要な数だけ原子を抜き去ったものを新たなユニットセル（スーパーセルと呼ばれる）として、周期境界条件を課して計算するのが一般的である。この時に N が大きな数でなければ、隣り合うスーパーセル間で空孔の波動関数同士が重なり合ってしまうから、孤立した空孔の性質を正しく調べることができない。しかしながら N が大きければ大きいほど必要な計算の量は爆発的に増大するため、 N が十分に大きい（＝スーパーセルが十分に大きい）計算を実行して孤立原子空孔の電子状態を調べることは、歴史的には必ずしも容易でなかった。

最近、京都産業大学の研究グループは、シリコン結晶中の V_{10} と呼ばれる原子空孔（図 1）に関して、旧来の報告ではスーパーセルのサイズ不足が顕著であることに気づき、改めてシリコン原子 2000 個程度からなる十分に大きなセルでの第一原理計算を行った。その結果、セルが十分に大きい場合には（孤立原子空孔の場合には）、空孔に隣接するシリコン原子が持っているダングリング・ボンドの再混成によってバンド・ギャップ内に生じる 4 つの電子状態の内、「波動関数が節を持つものが節を持たないものよりエネルギーが低い」という、予想外の発見をした。この結果は、量子力学の教科書によくある「波動関数の節が多いほど、運動エネルギーの分だけエネルギーが高い」という記述と、全く対照的である。JPSJ の 2022 年 6 月号に掲載された論文では、有効模型を用いた考察が行われ、この特異な電子構造の起源が、価電子帯および伝導帯に埋もれて共鳴準位として存在している再結合状態とバンド・ギャップ内の電子状態の間の相互作用にあることが示されている。

セルサイズが小さい場合には、旧来の報告と同様に、この特異な電子状態は現れなかった。つまり旧来のセルサイズ不足の計算は、孤立原子空孔の性質を調べようとする試みとしては定量的な問

題があるのみならず、実は根本的に失敗であったということになる。セルが十分に大きい計算の実行によって初めて、孤立原子空孔 V_{10} に対する定性的に正しい結論が得られたのである。

今回、長年に渡って難しかった、十分に大きなスーパーセルを用いた多原子空孔の第一原理計算が、すんなりと可能であったのは、過去 10 年ほどの間に超並列計算機が広く普及し、またそれに適合したアルゴリズムと計算プログラムの開発が大きく進展したおかげである。たとえば、岩田潤一博士らにより開発されて来た RSDFT など実空間法で実装された第一原理計算プログラム・パッケージは、超並列計算機の性能を最大限に使い切ることができるという特徴があることから、超大規模な電子構造計算に対して極めて有効である。ごく最近には、クラウド・コンピューティングでの利用も可能になった (<https://www.quemix.com/quloud-rsdft>)。

まとめると、この研究の面白みは 2 つある。1 つは教科書的な常識に反する意外な発見があったということである。もう 1 つは、現代的な計算環境であれば今や気軽にシリコン原子 2000 個規模の第一原理計算を行えるという事実を体現しているということである。大規模第一原理計算を用いて“既によく調べられている（と思われる）系”の再検討を実行することが、量の精密さだけでなく理解の質に進歩をもたらす可能性があることを、この研究は例示している。

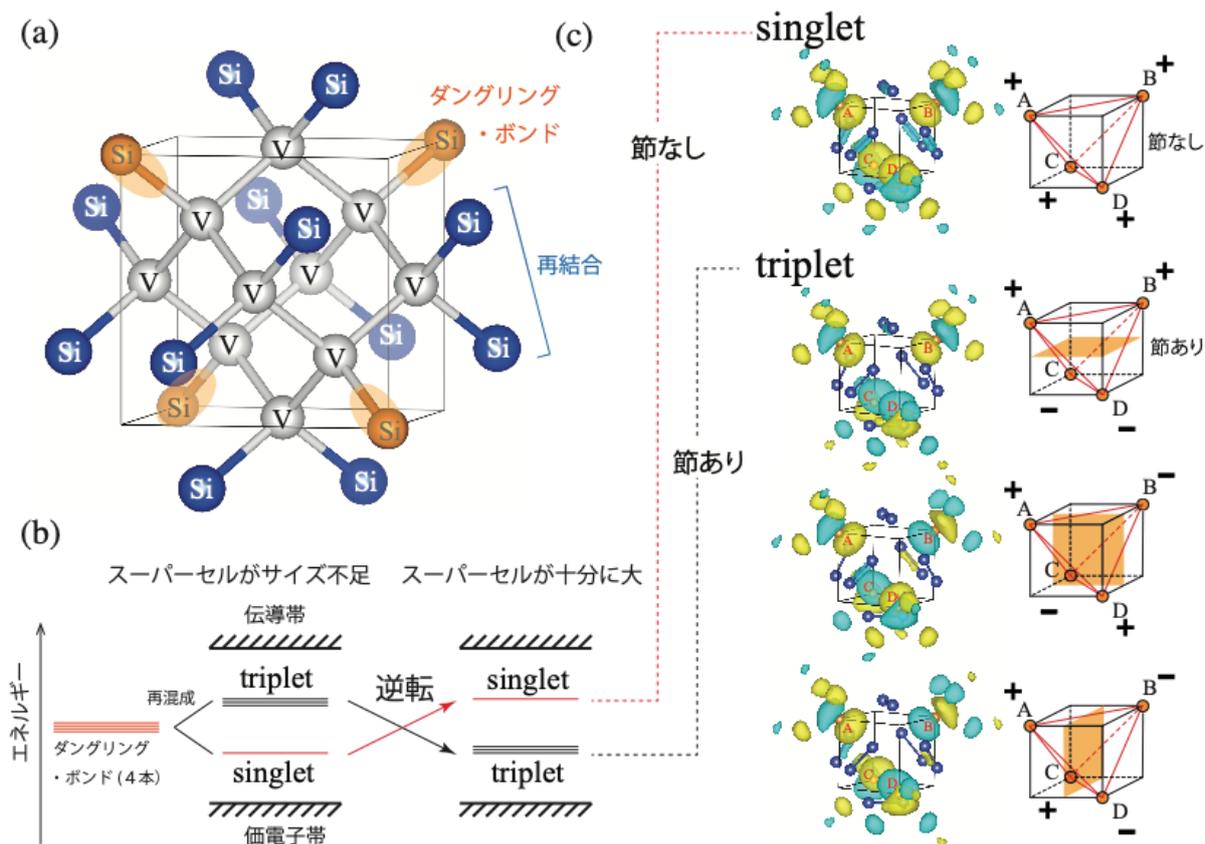


図 1. (a)シリコン結晶中の 10 原子空孔 V_{10} の原子構造。計算に用いられたスーパーセル（2000 個程度のシリコン原子で構成）の中から、原子が抜け落ちている箇所（白丸 V）の近傍のみ取り出して図示。立方体は構造を把握するためのガイド。(b) V_{10} が作るバンドギャップ中のエネルギー準位と、(c)波動関数。スーパーセルのサイズが十分大きい時、波動関数に節の有る状態(triplet)の方が節の無い状態(singlet)よりエネルギーが低い。

原論文（2022 年 5 月 25 日公開済）

Discovery of Peculiar Electronic Structures of Decavacancy V_{10} in Silicon Crystal

Daiki Kamihara, Taito Shimizu, and Kazuyuki Uchida, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 064709 (2022).

<情報提供：内田和之（京都産業大学理学部物理科学科）>