

ミュオンで探る酸化物材料中の水素の両極性



平石 雅俊

高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
hiramasa@post.kek.jp



岡部 博孝

高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
hirotaka.okabe@kek.jp



門野 良典

高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
ryosuke.kadono@kek.jp

水素 (H) はあらゆる物質に入り込む普遍的な不純物であり、鉄における水素脆性の例に見られるように、時として材料の性質を大きく左右する。半導体の分野においても、シリコン中でHがホストの導電性に大きな影響を及ぼすことが知られて以来、Hの挙動は大きな関心の対象である。これまでの研究からは、取り込まれたHの大部分は他の欠陥中心 (p型・n型を問わず) と複合体を作り、それらの電気活性を奪う不動態化が起きることが知られている。このようなHを含む複合欠陥については既に様々な実験手法で解析が行われ、その局所構造が解明されつつある。

一方で、もうひとつの重要な問題であるH自身の**両極性不純物**としての活性については、依然として未解明な部分が多い。製造プロセスなどで取り込まれるような微量のHは、多くの場合孤立した欠陥中心として存在すると考えられる。そのような孤立Hの挙動を理解することは、実用上だけでなくHが関与する電気活性全体を理解するための基礎的な学理という意味でも重要である。しかしながら、実際の材料中では孤立したHの相対的な存在量は少なく、それを直接的に観測する手法も限られている。

このような背景の下、孤立Hの局所電子状態について実験的に情報を得られる数少ない手段として応用されてきたのが、素粒子ミュオン (μ^+) を使う方法である。ミュオンは陽子の1/9、電子の206倍の質量を持ち、電子との相互作用では断熱近似がよく成り立つため、物質との相互作用 (化学的性質) という意味ではミュオンは水素の軽い放射性同位体、つまり**擬水素** (Mu) とみなすことができる。

特に近年、酸化亜鉛 (ZnO) の意図しないn型伝導の起源として格子間Hの可能性が第一原理計算によって指摘されて以降、酸化物を中心にn型不純物 (ドナー) としてのHの電子状態をMuで調べる研究が盛んに行われてきた。しかしながら、観測されるMuの荷電状態が、Hについての第一原理計算で得られる熱力学的な電子準位 ($E^{+/-}$) からの予測と必ずしも一致しない、という基本的な問題が残っていた。

そこで我々は、これまでにHについての第一原理計算が行われた酸化物を中心に、Hの両極性という観点からMuの実験結果について再検討を行った。その結果、Muの電子状態は $E^{+/-}$ で記述される熱平衡状態ではなく、 μ^+ 注入に伴う電子励起に付随した**緩和励起状態**であり、それらが第一原理計算で準安定状態として予測されるアクセプター準位 (E^{-0})、およびドナー準位 (E^{+0}) を伴った電子状態に対応する、というモデルに到達した。そこで、この「両極性モデル」に従って、アクセプター/ドナー準位とバンド構造との関係からMuの荷電状態が決まると仮定すると、実験結果を統一的に記述できることを見出した。

このモデルは、第一原理計算からは予想されないZnO、TiO₂などの「浅いドナーMu」の起源についても、「ドナー束縛励起子」という新たな可能性を提示するなど、擬水素Muからの情報を的確に解釈するための強力な手段となりつつある。また、Hについての第一原理計算の解釈をこのモデルによって深化させることで、励起状態を含むHの電子状態の全体像の理解へとつながることが期待される。

用語解説

両極性不純物:

半導体中の不純物原子や原子空孔といった欠陥中心がバンドギャップ内に電子準位を形成する場合、それが電荷中性点より高エネルギー側にあればn型、逆であればp型としての電気活性を持つ。水素ではその熱力学的な電子準位 $E^{+/-}$ が電荷中性点にほぼ等しく、これを境界としてp型 (H^+)、n型 (H^-) いずれにもなり得ることから、両極性不純物と呼ばれている。

擬水素:

ミュオンは素粒子の名称で、正電荷を持つ μ^+ と電子が束縛状態を形成した中性水素原子様の状態をミュオニウムと呼ぶ。しかしながら、ミュオニウムは原子が取る特定の構造を表すもので、元素としての性質を表す適当な用語・表記がない。そこで本稿ではこの擬水素としてのミュオンを元素記号Muで表記し、原子としての構造 (荷電状態) を Mu^+ 、 Mu^0 、 Mu^- と表すことにする。

緩和励起状態:

電離放射線が物質に照射された場合、放射線のエネルギーは構成原子のはじき出し、電子励起、および弾性散乱で失われる。特に、はじき出しの閾値以下のエネルギーでは、陰イオン副格子の電子励起による電子・正孔対 (励起子)、化学結合の切断による原子移動、さらには励起子が他の欠陥に捕獲された複合欠陥などの永続的な準安定状態が形成される。これらは緩和励起状態と総称される。