

原 著

PHASEによる二次元Siのフォノン計算と実験比較

青木 孝^{1,2}

The comparison between PHASE phonon calculation and Measurements of laser Raman peak

Takashi Aoki^{1,2}

¹ Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa, 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: u17aok@kanagawa-u.ac.jp

Abstract : Measurements of laser Raman peak shift in two-dimensional Si layers were simulated by first-principles calculation: PHASE. It was noted that the results of PHASE calculations by phonon model was consistent with measurements of laser Raman peak shift qualitatively.

Keywords : two-dimensional Si PHASE phonon mode Raman spectroscopy peak shift

序論

励起光 325nm の UV レーザー (3.8eV) による、二次元 Si(2D-Si) のラマン分光実験からは、面方位 (100) も (110) も、Si を薄膜化すると、フォノンの量子閉じ込め効果により、バルク Si のフォノンモード : 520(/cm) のピーク位置が、膜厚が薄くなるに連れてダウンシフトし、さらに、ピークの波数分布の幅も膜厚が薄くなるに連れて、低波長側に大きく広がり、すそ野をひくことが分かっている¹⁾。これらの量の N_L (膜厚を Si 層の数で換算して表す) 依存性には、面方位 (100)(110) 依存性がないことも分かっている。ここで、Si 層の数 : N_L は、Si 膜厚を T_{Si} (nm) として、(100)Si では a_0 を 0.543nm、(110)Si では a_0 を $0.543 \times \sqrt{2}$ nm として、次式で定義して、 $N_L=4$ は、NL4 等と表記する。

$$(0.1) \quad N_L = \frac{T_{Si}}{\frac{a_0}{4}} + 1$$

(100)Si の膜厚 0.5nm ($N_L=3.7$) では、フォノンモードのピークダウンシフトが、20(1/cm) 程度、ピークの広がりも 25(1/cm) 程度になる。

本報告は、この水野智久研究室 (神奈川大学) の実験結果で与えられる、膜厚、面方位依存性が、第一

原理計算 : PHASE の 点フォノン振動解析計算により再現できるのかどうか調べたものである。

しかし、PHASE において、フォノン振動モードの解析は、バンド計算よりも、Si 格子モデルのチューニングが微妙であることが分かった。まず、格子にストレスを生じないために、格子定数に対し計算上のチューニングをする必要がある。さらに、薄膜モデルの周期スラブモデルにおいて、真空層を作るために終端する定番の H 原子の振動が、Si 格子の振動に影響しないように最外側 Si 原子に重みを付ける処方が、必要であることが分かった。この重み付けは、水野智久教授の発案である。それらを施した上で、実験結果との比較を行った。その結果、薄膜化により、Si バルクのフォノン 3 重縮退モードが解け、その解けた振動モードのバルクからのスプリット幅が、実験のラマン分光ピークのダウンシフト量と定量的に合うことが分かった。薄膜化による、フォノンモードの変化は、各面方位 (100)、(110) の PHASE モデルにおける、点フォノンモード、点から X 点へのフォノンバンド、点のフォノン振動ベクトルの解析に基づいて比較検討した。Si バルクの 3 重

縮退フォノンモードが、薄膜化により解け、3モードにダウンシフトし、その幅と、実験のラマン分光ピークのダウンシフト量とを関係づけた。

方法

3D-Siバルクのフォノンモード

後に設定する薄膜方向をZ軸に、Fig.1の横軸をX軸、縦軸をY軸としたものが、3Dバルク(100)Siである。は、Si原子配列を示す。Fig.1において、3Dバルク(110)Siは、後に設定する薄膜方向がZ'軸(b軸):(110)Z'となり、その直交軸がY'(a軸):(110)Y'となる。(100)Z方向は、(110)ではX'軸(c軸):(110)X'となる。このb軸=[X,Y,0]、a軸=[X,-Y,0]、c軸=[0,0,Z]は、4つのSi原子による、最少限の(100)Si4バルクモデルの、基本格子となってい

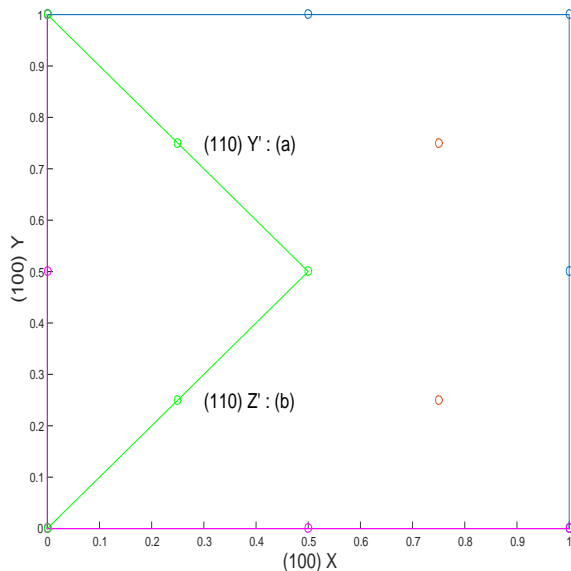


Fig.1 Face Orientation (100) (110)

Table 1 Axes Orientation of (100)(110)Si

model	X	Y	Z	vol
(100)Si8	X	Y	Z(c)	a^3
(100)Si4	[X,Y,0](b)	[X,-Y,0](a)	[0,0,Z](c)	$\frac{1}{2}a^3$
(110)Si4	X'(c)	Y'(a)	Z'(b)	$\frac{1}{2}a^3$

それぞれの基本格子の体積 vol は、Table 1 のようになる。Si原子4つの(100)Si4モデルは、(110)Si4と同じ基本格子を持ち、それぞれ4つのSi原子で構造を規定する。(100)Si4は、(100)Si8と比べ、X軸方向にSi原子の重なりである冗長性がない。(110)Si4は、(110)X'軸方向に、冗長性がある。このモデル上の冗長性は、Si原子の重なりから起こる折り返しのための、見かけの無意味なバンドを計算してしまう。

格子定数 $a = 10.26 \text{ a.u.}$ として、点のフォノンモードを PHASE で、4バルクモデル: Si2, (100)Si8,

(100)Si4, (110)Si4 で計算すると、Table 2 となる。どのモデルも、3重縮退モード $T2gR = 511 (/cm)$ に準じて計算できるが、現実のモード値: $520 (/cm)$ とは、2%程度違う。このとき、Si2モデルの計算では、Fig.2のように、理論上のフォノンバンド図(横軸の左端が点、右端がX点)と同じになる。

Table 2 Bulk phonon mode for PHASE

mod	(100)Si8	(100)Si4	(110)Si4
LO _x	511(T2gR)	510(EgR)	511(B1gR)
TO _y	511(T2gR)	510(EgR)	511(B2gR)
TO _z	511(T2gR)	511(B2gR)	511(EgR)

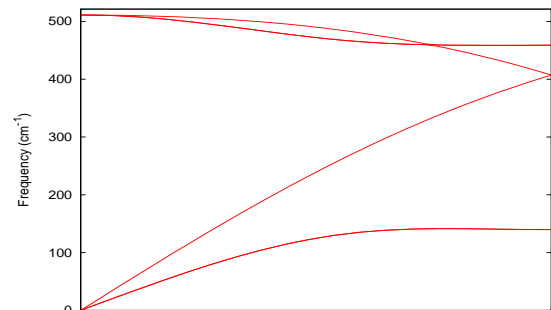


Fig.2 Si2 -X phonon band

Fig.2の横軸右端: X点の波数の大きい方から、順に、TO(1,2): $459 (/cm)$ 、LO: $407 (/cm)$ 、LA: $407 (/cm)$ 、TA: $140 (/cm)$ のモードとなる。添え字Oは光学フォノンで、Aは音響フォノンであり、ラマン分光では、光学フォノンOを観測する。Lは、波数k進行方向に対して水平方向、Tは、垂直方向を示す。点からX点に向かう途中までは、TOより、LOが大きい。横軸左端の点では、LO_x, TO_y, TO_zは、3重縮退(T2gR)している。

(100)Si4モデルの点-X点フォノンバンド図 Fig.3には、Z方向の基本格子原子配列の冗長性による折り返しとして、X点上にあるモード点が見かけ上のモード点として現れる。したがって、点のフォノンモードには、X点が見かけ上の点に折り返った、3つの、見かけ上のモード点: $457 (/cm)$ (EuIR)、 407 (B1uNON)、 142 (EuIR)が、計算される。

(110)Si4モデルの点-X点フォノンバンド図 Fig.4は、X方向の基本格子原子配列の冗長性により、横軸をX/2で折り返したバンド図となる。後に述べる薄膜深さ方向Z'における薄膜と見れば、NL2となる。したがって、点に、X点のモードが重なり、重なった3つの見かけ上のモード点として、 $458 (/cm)$ 、 407 、 143 (すべて EuIR)が、現れる。

Fig.5 に示す、(110)Si8 には、同様に、Z 方向の冗長性による折り返しとしての見かけのモードと、さらにその見かけのモードも加えて、X 点に現れるべきモードが、横軸 X/2 で折り返されて 点に出る。X 方向の冗長性による見かけのモードが混在して、 点上に、見かけ上の 8 モード点が現れる。以上、バンド図における折り返しの状況が、フォノンバンド図にも同様に現れる。後に述べる薄膜深さ方向 Z' における膜厚と見れば、NL4 となる。

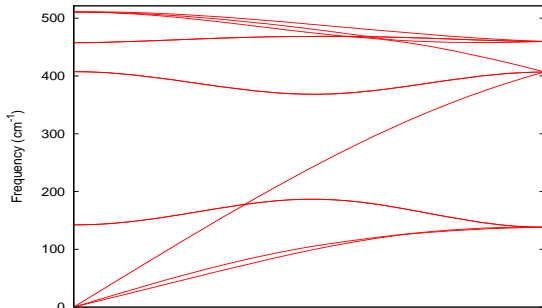


Fig.3 (100)Si4 -X phonon band

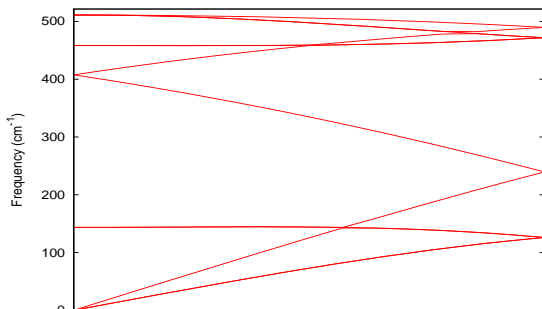


Fig.4 (110)Si4 -X phonon band(NL2)

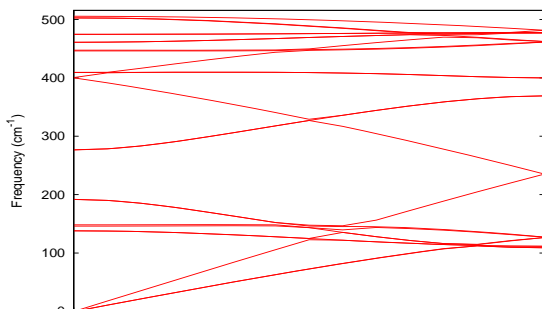


Fig.5 (110)Si8 -X phonon band(NL4)

(100)Si4bulk における格子定数の最適化 PHASE によるフォノンモードの解析には、格子定数がないように、計算上の格子定数 a の最適化をする必要がある。格子定数 a を、10.26a.u. から、10.35a.u. まで変えて、結晶の全エネルギー：etotal(Hartree) と、Z 方向の Z 回りのストレス：Szz(a.u.) を見れば、Table 3 となる。

ストレス：Szz の有効数字は、etotal より精度が悪く、計算上の厳密解を与える Si2 の Szz 値

(=Sxx=Syy) : 0.0000516134 から見て、1 ケタである。全エネルギー etotal の最小値は、ストレス Szz の最小値と一致しないが、ストレス 0 を目指すために、Szz を重視する。この Szz により、格子定数の最適化を行ない、フォノンモード計算の場合には、最適格子定数：a = 10.32(= 0.54611nm) とする。この格子定数 a の最適値の傾向は、Si2 でも、(110)Si4 でも同じであることは確認済みである。ストレスの + 符号は、引っ張り応力を示す。

Table 3 (100)Si4bulk etotal, Stress Vector for Si lattice const. :a

a	etotal	Szz(a.u.)
10.26	-15.755339	0.0000566014
10.30	-15.755610	0.0000198467
10.31	-15.755644	0.0000122855
10.32*	-15.755662	0.0000032569
10.33	-15.755669	-0.0000067608
10.34	-15.755658	-0.0000147475
10.35	-15.755637	-0.0000236400

Table 4 Comparison of a=10.32, 10.26 for (100)Si4

model	pt(eV)	TOz	TOy	TOx
10.26	2.5696	511(B2gR)	510(EgR)	510(EgR)
10.32	2.5611	502(B2gR)	502(EgR)	502(EgR)

この格子定数 a の、10.26 と 10.32(a.u.) の違いによって、バンド計算 (点 pt、X 点 Xpt) への影響は、Table 4 のように小さく、1 % 程度の違いである。X 点の 10.26 は 0.7303(eV)、10.32 は 0.7631(eV) となる。また、 点フォノンモードは、a=10.26 の 511 から、a=10.32 では、502(/cm) へ変わる。実際の 520(/cm) からは、3 % ずれる。このストレスによる、格子定数 a の最適化によって、Z 方向に薄膜化した Si の膜厚 T_{Si} を増やした時に、最外側 Si の、バルク Si 位置からの変位 が、 = 0 に近づくはずであるという推測が、正しく PHASE で計算できるようになる。格子定数 a = 10.32a.u. の時に、横軸を Si 層の数：N_L、縦軸をバルク位置からの変位量 (nm) として、N_L の最外側 Si について計算すれば、Fig.6 となる。Si 原子のバルクからの変位 は、Z 方向しかなく、N_L が増えるにしたがって、 = 0 に近づく。格子定数 a が最適でなく、ストレスが格子にかかってしまう a = 10.26 では、この変位 は、N_L が大きくなるにつれ、逆に大きくなってしまふ。

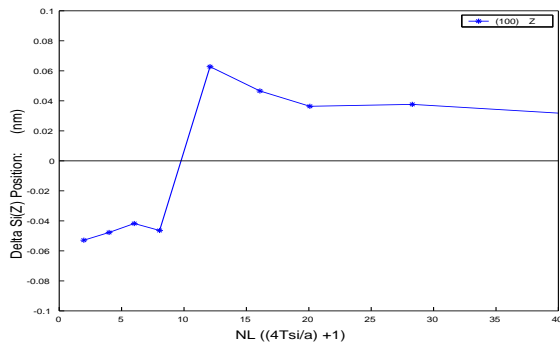


Fig.6 Position of Outer 10.32Si(a.u.) for NL

現在の収束判定値は、原子位置の精度に対し、相対誤差で 0.002 % の精度があり、十分であることを確認している。この原子位置の計算における、計算収束判定値と精度については、付録 1 を参照のこと。

結果と討論

(100)2D-Si 最外側原子の重み付け

まず、(100)Si について述べる。第一原理計算において、薄膜をモデル化するための周期スラブモデルでは、真空層を作るために導入する終端 H 原子の重さを、現実の 200 倍程度にして表面をモデル化する。しかし、この H 原子の振動が、内側の最外側 Si の振動に、大きな影響を及ぼすことが分かった。その結果、薄膜 Si の振動フォノンモードは、バルク Si の振動フォノンモードより大きくなってしまふ。これを、うまく避けるために、最外側の Si の重さを 1.5 倍程度にすると、H 原子の振動の影響を受けずに、薄膜による Si 振動フォノンモードの変化を評価

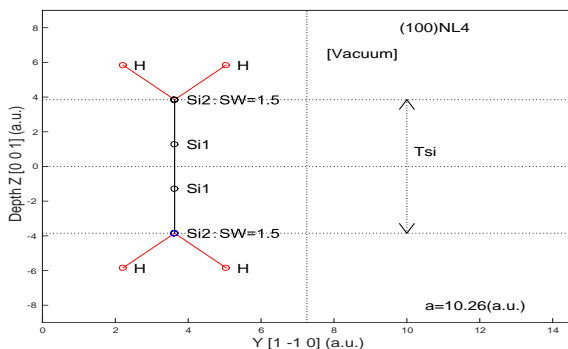


Fig.7 Primitive unit of (100)NL4 Slab model

Fig.7 の (100)NL4 の薄膜モデルにおいては、真空層に面した Si2 が、最外側となり、終端 H が、その Si 原子に 2 個付く。H の振動は、より薄膜の方が Si の振動に大きな影響を与える。バルクに近い、NL12 では、H の振動の影響は小さくなる。また、H の振動の影響は、(100)Si 配位の方が、(110)Si に比べ、影響が大きい。検討の結果、NL12 で、H の振動の影響がなくなる重み: W を選ぶことにした。(100)Si

では、 $W = 1.5$ 、(110)Si では、 $W = 1.4$ とした。(100)Si について、この根拠にした、H の影響のするフォノンモードの W 依存性の結果を、Fig.8(NL4 の場合)、Fig.9(NL12 の場合) に示す。

(100)NL4($a = 10.26$ a.u.) について、横軸に質量 W をとり、バルクの 3 重縮退モード: T2gR が 3 分岐した、フォノンモード: AgR, B2gR, B1gR の W 依存を Fig.8 に見る。

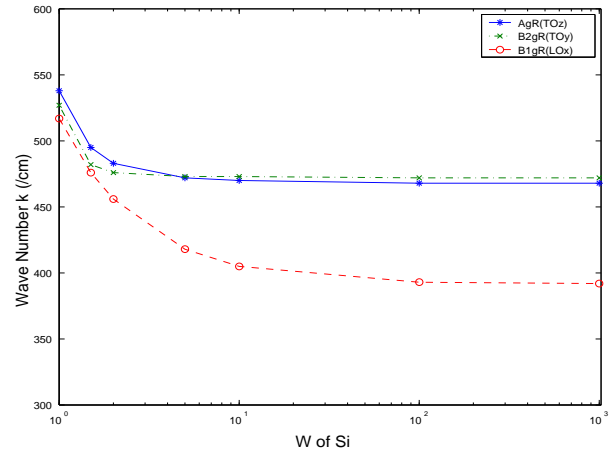


Fig.8 W Dependency of (100)NL4-SiW Model

次に、(100)NL12($a = 10.26$ a.u.) において、W 依存を見ると、Fig.9 となる。膜厚の厚い NL12 の方が、W 依存が小さい。これは、理屈にあう。

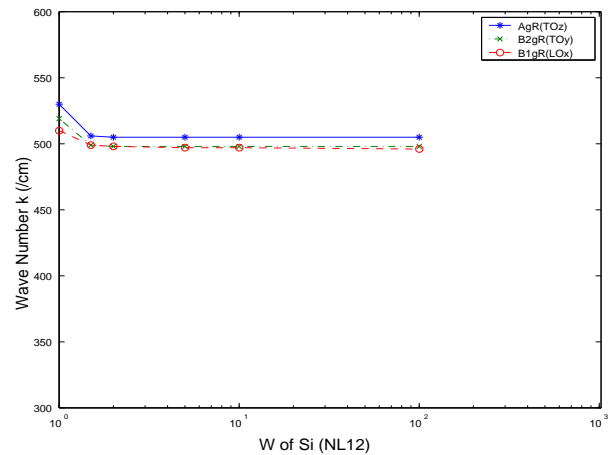


Fig.9 W Dependency of (100)NL12-SiW Model

厚い薄膜 NL12 では、W が大きくなると、AgR はバルクの 511 に近づく。NL4 も NL12 も 3 モードが分岐を始めるのが $W=1.5$ のところである。この $W=1.5$ の数値は、振動原子としての Si の機能も持たせ、H の振動は、Si の振動モードに影響させない、ちょうどよい値になっていることが分かる。このため、振動モードは、薄膜時にバルク Si の振動モードを越えることなく、ダウンシフトになる。

また、W を大きくすると ($W > 10$)、最外側 Si を重

くした新しい振動モードが現れる。このとき、B1gR: LOxは、点の振動モードではあるが、TOz, TOyとは、1段下がった波数 (Fig.8 の (100)NL4) になる。

このような検討の結果、終端のための H 原子の振動の影響が現れなくなる、重み付け W 値は、(100)Si 薄膜においては、 $W = 1.5$ 程度であることが分かった。膜厚が薄い方が、H 原子を抑える W の効果は大きくなる。W = 0.0 の時、薄膜 Si では、バルクの振動モード $502(\text{/cm})(a=10.32)$ より、3モードとも大きくなってしまう。バンド計算 (点、X点) では、W = 0.0 と W = 1.5 で、0.1% 程度の差しかない。

ここで、薄膜 Si のフォノンモードを検討するための準備として、格子定数 $a = 10.32\text{a.u.}$ として、多層 (2層) バルク Si の見かけ上のバンドの折り返し状況を見ておく。まず、 $a = 10.32\text{a.u.}$ で、Si4bulk のフォノンバンド図 (横軸左点から右 X点) は、Fig.10 となり、Fig.3 と同形で、点の3重縮退モードは $502(\text{/cm})$ となり、Z 方向の折り返しがある。

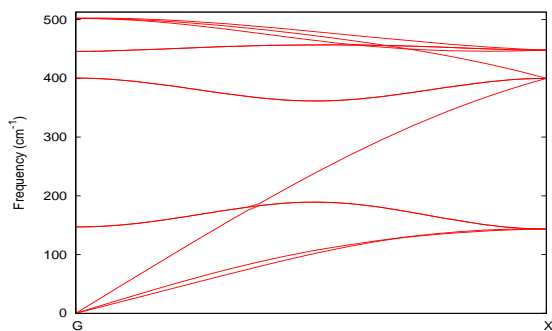


Fig.10 10.32(100)Si4bulk -X phonon band

さらにバルクの折り返しの出方を見るために、Z 方向 (薄膜方向) に、 $a = 10.32\text{a.u.}$ の2層のスーパーセルを基本格子とする $\text{Si}_4 \times 2$ 層バルクでフォノンバンドを計算すると、Z 方向 (薄膜方向) の折り返しが2重に入り、Fig.11 となる。点の3重縮退モードの $502(\text{/cm})$ は変わらない。X 点軸上の見かけの X 点が、2層のために2倍に増える。増えた見かけの X 点に対応する、点軸上の対称点は、現れない。点軸上に、Z 方向の冗長性による、折り返しの見かけの点は、増える。

Table 5 のように、(100)NL4 Si4bulk、NL4 \times 2bulk では、3重縮退モード 502 であるが、これが薄膜の、NL4 になると、3重縮退モードは分岐する。最外側 Si 原子の重み $W=0$ (通常の Si の質量) では、Table 5 のように、振動モードがバルク値 $502(\text{/cm})$ を越えてしまうが、重み $W=1.5$ にすると、H 終端の H 原子の振動の影響が減り、振動モード 502 が、 $492(\text{TO}_z)$ 、 $478(\text{TO}_{y+-})$ 、 $474(\text{LO}_{x-})$ に分岐するこ

とが分かる。したがって、Si 薄膜の PHASE 振動解析をする工夫として、「ストレスなし格子定数 $a=10.32$ かつ最外側 Si 重み $W=1.5$ 」が必要であることが分かった。

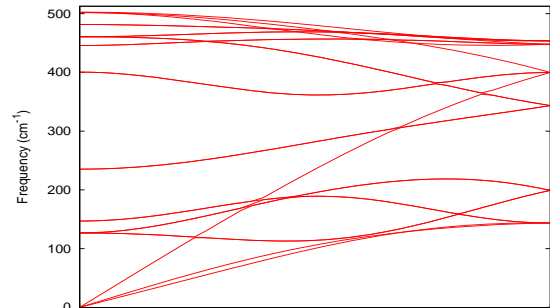


Fig.11 10.32(100)Si4bulk-2sou -X phonon band

Table 5 pt mode of $a=10.32$ (100)Si

model	TOz	TOy	LOx
NL4 W=0	534(AgR)	526(B2gR)	514(B1gR)
NL4 W=1.5	492(AgR)	478(B2gR)	474(B1gR)
NL4 Si4bulk	502(B2gR)	502(EgR)	502(EgR)
NL4 \times 2 bulk	502(B2gR)	502(EgR)	502(EgR)

実際に、「ストレスなし格子定数 $a=10.32$ かつ最外側 Si 重み $W=1.5$ 」として計算した、薄膜 NL4 におけるフォノンバンド図は、Fig.12 となる。Fig.12 は、折り返しのある、NL4 Si4bulk の Fig.10 のようなバンド図となっており、見かけのバンドを除けば、点でのバルクの3重縮退モードは、3つのモード ($492(\text{TO}_z)$ 、 $478(\text{TO}_y)$ 、 $474(\text{LO}_x)$) に分岐したことが分かる。

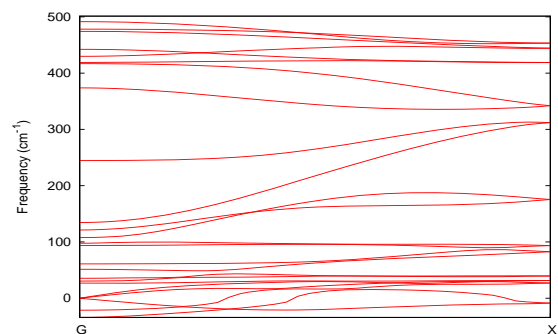


Fig.12 10.32(100)W=1.5 NL4 -X phonon band

さらに、薄膜にした、(100)NL2 では、「格子定数 $a=10.32$ かつ最外側 Si 重み $W=1.5$ 」において、3固有振動モードは、Table 6 となる。このとき、フォノンバンド図は、Fig.13 となる。Si の振動モードに近いが、格子定数以下の薄膜のため、振動モードは、低い方に広がる。見かけのバンドを除けば、点でのバルクの3重縮退モードは、3つのモード ($461(\text{TO}_z)$ 、 $430(\text{TO}_y)[X,-Y,0]$ 、 $446(\text{LO}_x)[X,Y,0]$) に分岐する。

Table 6 pt mode of a=10.32 (100)Si NL2

model	TOz	TOy	LOx
NL4 W=1.5	461(AgR)	430(B2gR)	446(B1gR)

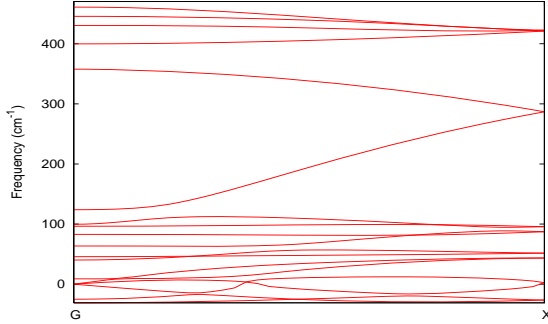


Fig.13 10.32(100)W=1.5 NL2 -X phonon band

Table 7 Phonon Mode(/cm) for (100)10.32Si-W1.5

Mode	NL2	NL4	NL6	NL8	NL12	NL20
TOz	461	492	498	500	498	501
TOy	430	478	488	491	492	497
LOx	446	474	485	492	492	497
TOz	-40	-9	-3	-1	-3	0
TOy	-67	-19	-9	-6	-5	0
LOx	-51	-23	-12	-5	-5	0

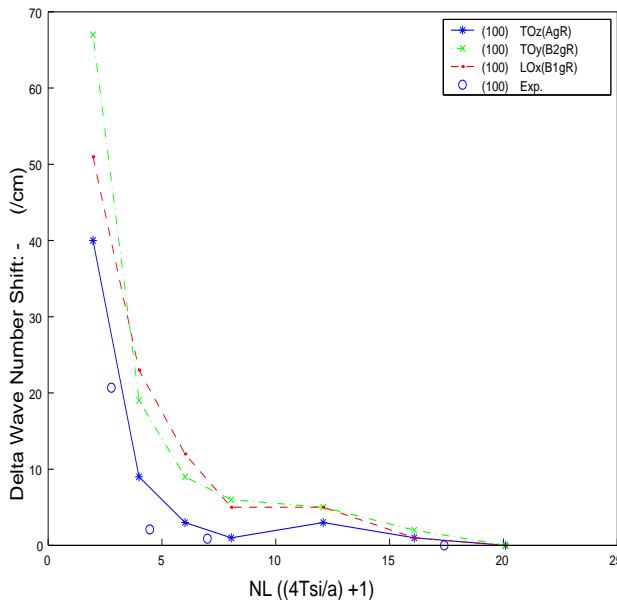


Fig.14 NL Dependency of 10.32(100)SiW1.5 Model's k Downshift

(100)Si10.32-W=1.5における、点フォノンモード：TOz(AgR), TOy(B2gR), LOx(B1gR)の膜厚NL依存性の結果は、Table 7となる。膜厚NLが増えれば、膜厚NL20=2.715nmで、バルクの502(/cm)に近づくことが分かる。この振動モードのNL依存

をグラフにすると、Fig.14となる。フォノンの量子的閉じ込め効果による、ラマン分光ピークのダウンシフトの広がりの実験結果(印)と、特に、薄膜方向TOz(AgR)のモードが定量的にもよく合うことが分かる。

(110)2D-Si 最外側原子の重み付け

(100)薄膜と同様に、(110)についても点フォノンモード：LOx'(AgR), TOz'(B2gR), TOy'(B1gR)の膜厚NL依存を調べた。最外側Siの重みWを適切に選び、W=1.4として、PHASEで計算するとTable 8となる。

Table 8 Phonon Mode(/cm) for 10.32(110)Si-Sw1.4

Mode	NL2	NL4	NL6	NL8	NL12	NL20
LOx'	448	489	496	499	501	502
TOz'	450	486	497	500	502	503
TOy'	435	487	495	498	501	502
LOx'	-54	-13	-6	-3	-1	0
TOz'	-53	-17	-6	-3	-1	0
TOy'	-67	-15	-7	-4	-1	0

膜厚(110)NL20=3.84nm(=20· $\frac{a}{4}$ · $\sqrt{2}$)となると、バルクの502(/cm)に近づくことが分かる。(100)と(110)の座標軸と振動モードの対応は、Table 9となる。

Table 9 Axes Orientation and mode of (100)(110)Si

(100)	X	Y	Z
Si2	T2gR(LOx)	T2gR(TOy)	T2gR(TOz)
(100)Si4	[X,Y,0](b)	[X,-Y,0](a)	[0,0,Z](c)
(100)Si4	B1gR(LOx)	B2gR(TOy)	AgR(TOz)
(110)	Z'(-b)	Y'(-a)	X'(c)
(110)Si4	[-X,-Y,0](c')	[-X,Y,0](b')	[0,0,Z](a')
(110)Si4	B2gR(TOz')	B1gR(TOy')	AgR(LOx')

また、最外側Si原子の重みWの効果を見ると、Table 10となる。Table 8の(110)NL20が、薄膜NL4(NL2×2)から膜厚が厚くなるにつれ、(110)バルクに近づいていることが分かる。

Table 10 pt mode of a=10.32 (110)Si

model	TOz	TOy	LOx
NL4 W=0	519(B2gR)	509(B1gR)	522(AgR)
NL4 W=1.4	486(B2gR)	487(B1gR)	489(AgR)
NL2 Si4bulk	502(EgR)	502(B2gR)	502(B1gR)
NL2×2 bulk	503(B2gR)	503(B1gR)	502(AgR)

(110) について、Table 8 を、NL20 を基準に、各モードの波数のダウンシフト量をみると、Fig.15 になる。青 は、実験値である。Fig.15 によれば、この実験値は、10.32(110)SiW1.4 の、ほぼ同じ推移をたどる 2 値 : B2gR(TOz'), AgR(=LOx') (正しい) のダウンシフト量と傾向が良く合うことが分かる。

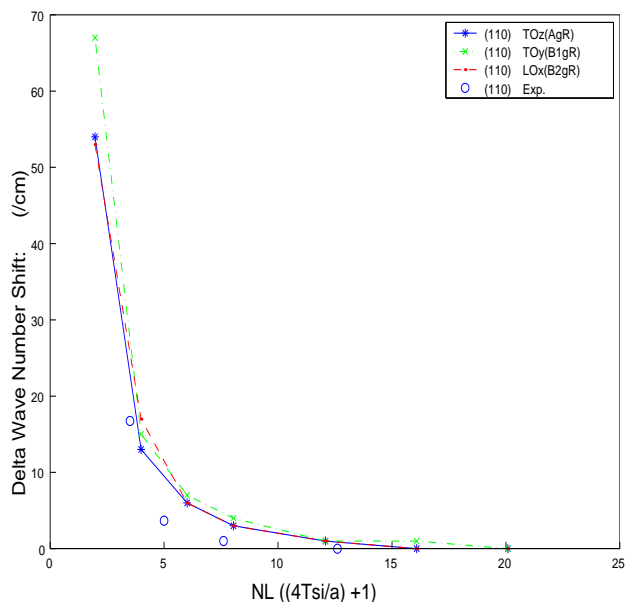


Fig.15 NL Dependency of 10.32(110)SiW1.4 Model's k Downshift

(100)(110) とも、膜厚 Z、Z' 方向の TOz、TOz' モードのダウンシフト量の膜厚 NL 依存性が、実験値と良く合うことが分かった。また、測定実験からの知見である、ラマンダウンシフト量の膜厚 NL 依存性は、面方位依存がないことが分かっているが、3重縮退が解けたモードのダウンシフト量と、量子閉じ込め効果によるラマンシフトの広がりによるダウンシフトとを関連付ければ、PHASEの結果もそれに近い。PHASEの計算には、量子効果は入っていないが、薄膜による、バルクの3重縮退のモードの分岐は、フォノン振動の閉じ込め(薄膜化)によって起こり、その変化を計算している。

(100) 点振動ベクトルの解析 (10.32)
まず、10.32(100)Si4bulk について解析する。(100)Si4bulk の縮退した、直交する B2gR(TOz)、EgR(TOy)、EgR(LOx) の、Z >=0 の内側 Si1、最外側 Si2 の固有ベクトル成分を示すと、Table 11 となる。直交する軸は、TOz, TOy, LOx それぞれ、[0,0,Z], [X,-Y,0], [X,Y,0] である。光学フォノンなので、正負が交互になる。振動方向に垂直に隣り合う Si 原子、振動に平行に対向する隣り合う Si1, Si2 (Fig.7) は、光学モードを特徴付ける振動方向が逆のベクトルとなる

Table 11 Eigen Vector Components of each Si for 10.32(100)Si4bulk

mode		Si1	Si2(out)
B2gR(TOz)[0,0,Z]	502	-1.0	1.0
EgR(TOy)[X,-Y,0]	502	-1.0	1.0
EgR(LOx)[X,Y,0]	502	1.0	-1.0

TOz(B2gR) の振動モードを、ベクトルの大きさ 1.0 として表記すると、Fig.16 のように、すべてのベクトルが同じ大きさになる。Fig.16 は、asms PHASE の出力図を利用した。Si4bulk における、3重縮退光学モード : B2gR(Si2 では T2gR) の Z 軸方向に振動した固有ベクトル TOz は、Fig.16 となる。

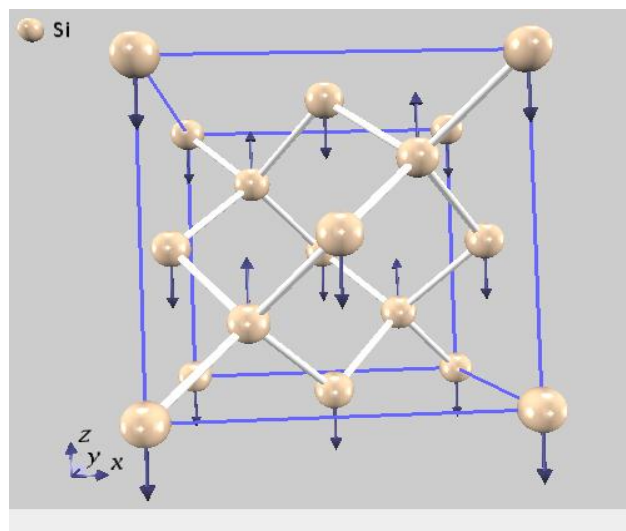


Fig.16 (100)NL4bulk Γ Phonon Vibration Vector (Z)

次に、10.32(100)NL4 薄膜で最外側原子の重み W = 1.5 について解析する。NL4 薄膜において、AgR, B2gR, B1gR の固有振動ベクトルの、各成分 : Si1(最内側:最外側 Si から $\frac{NL}{2}$ 番目), Si2(最外側) は、Table 12 となる。

Table 12 Eigen Vector Components of each Si for 10.32(100)NL4-SW1.5

mode		Si1	Si2(out)
AgR(TOz)[0,0,Z]	492	1.0	-0.57
B2gR(TOy)[X,-Y,0]	478	1.0	-0.44
B1gR(LOx)[X,Y,0]	474	1.0	-0.72

この内 AgR(TOz) について、格子上で表示すると、Fig.17 となる。膜厚方向 Z に対して、隣り合う原子の互いに対向する振動ベクトルが、バルクでは大きさが同一であったものが、外側原子のベクトルの大きさ (-0.57) が、内側 (1.0) に比べ小さくなる。最外側の Si には、重み W=1.5 が掛かっている。

TOz[0,0,Z] 軸、TOy[X,-Y,0] 軸、LOx[X,Y,0] 軸に沿う、TOz、TOy、TOx ベクトルは、完全に 3 軸と直交する。後述するが、(110)の振動ベクトルは、直交するが、3 軸と少し向きがずれる。Si4 モデルは、[X,Y,0]、[X,-Y,0]、[0,0,Z]の3軸が、それぞれ格子軸：b、a、c 軸となっている。

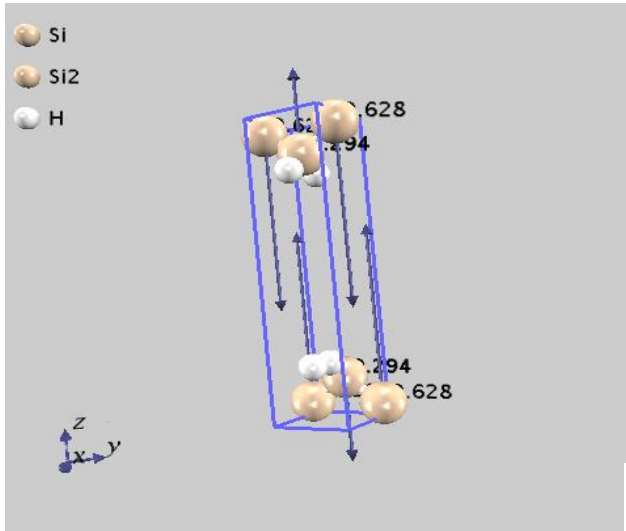


Fig.17 10.32(100)NL4 AgR(TOz) phonon mode

Fig.17 および Table 12 の振動ベクトルの大きさを、横軸に最内側からの原子番号を取りプロットすると、Fig.18 となる。NL4 の場合には、横軸左が最内側で、Si1 番、横軸右が最外側： $\frac{NL}{2}$ 番で、Si2 番となる。薄膜化により、振動ベクトルの大きさが、最外側で大きく影響を受ける。

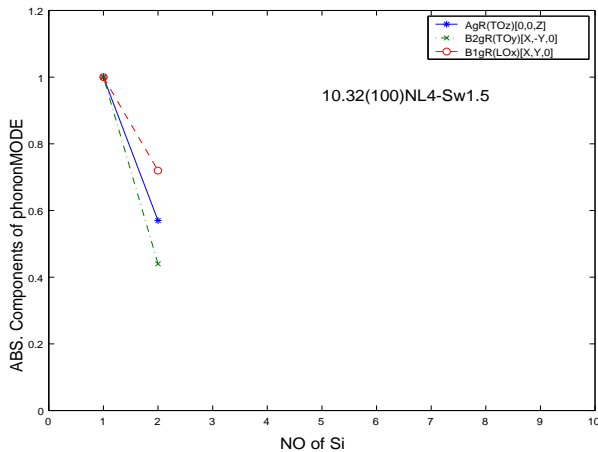


Fig.18 Eigen Vector Components of each Si for 10.32(100)NL4 phonon MODE

Fig.18 の同様のプロットを、膜厚が厚く、バルクに近い NL20 において行くと、Fig.19 となる。横軸左が最内側：Si1、横軸右が最外側：Si10($\frac{NL}{2}$)となる。Fig.19 によれば、内側の $\frac{1}{2}$ 層：Si5 程度までは、バルクのような振動ベクトルを保持するが、薄膜化

した最外側に行くにつれ、3 モードとも強度は小さくなる。

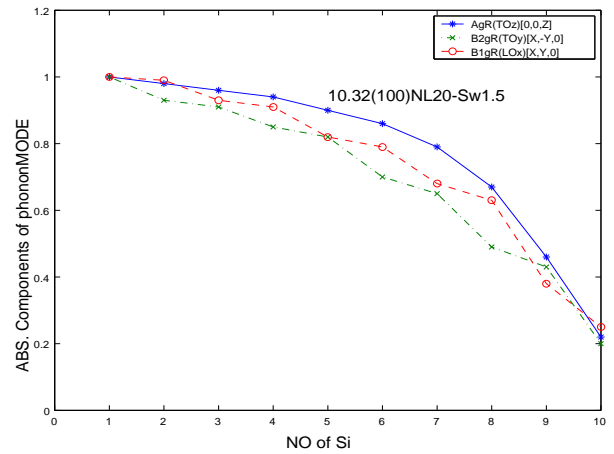


Fig.19 Eigen Vector Components of each Si for 10.32(100)NL20 phonon MODE

(110) 点振動ベクトルの解析 (10.32)

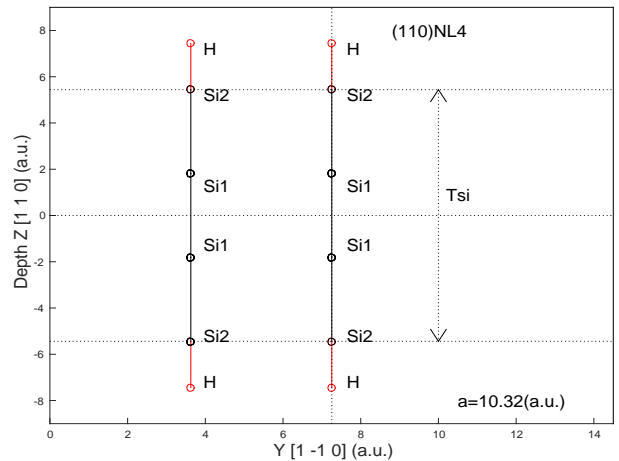


Fig.20 Primitive unit of (110)NL4 Slab model.

Fig.20 は、横軸を Y' 軸、薄膜方向の縦軸を Z' にとった (110)NL2 の原子配置図である。H 終端すれば、周期スラブモデルとなり、終端しないで、周期境界で解けばバルクモデルとなる。Si1 は内側、Si2 は外側原子である。

Table 13 (110)Si4-bulk Multi Layer model's Phonon Mode(/cm)

(110)NL4	(110)NL2	Si1	Si2(out)
AgR(LOx'):502	B1gR(LOx'):502	1.0	-1.0
B2gR(TOz'):503	EgR(TOz'):502	1.0	-1.0
B1gR(TOy'):503	B2gR(TOy'):502	-1.0	1.0

a=10.32a.u. でバルクの縮退した 3 モードを見ると、Si1,Si2 とも、固有ベクトル成分の大きさは同じ 1.0(基準) で、TOz',LOy',LOx' それぞれ

[0,0,Z'],[0,Y',0],[X',0,0] 軸に対して光学フォノンになるので、ベクトルの方向は交互になる。Table 13 は、(110)NL2bulk と (110)NL4bulk の後の薄膜 Z' 方向の最内側 Si1 と最外側 Si2 のフォノンベクトルの大きさを示す。Table 13 の LOx' と TOz' を実格子で見ると、それぞれ Fig.21, Fig.22 のようになる。各図は、asmsPHASE の出力による。(110) において X' 軸は、(100) においては Z 軸に相当する。

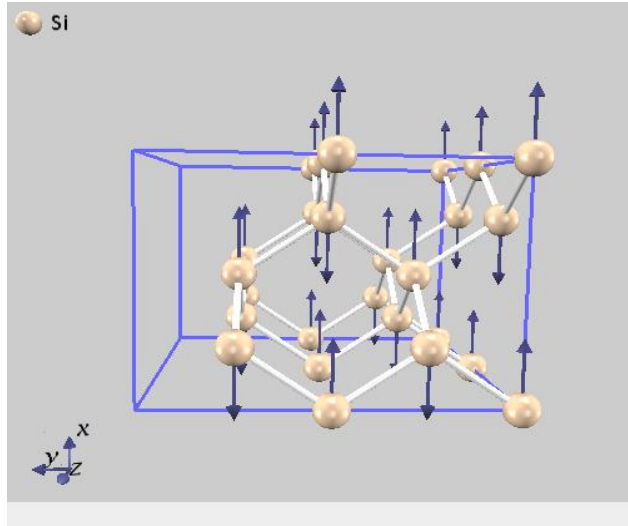


Fig.21 (110)NL2bulk Γ Phonon Vibration Vector(X:LOx' : AgR)

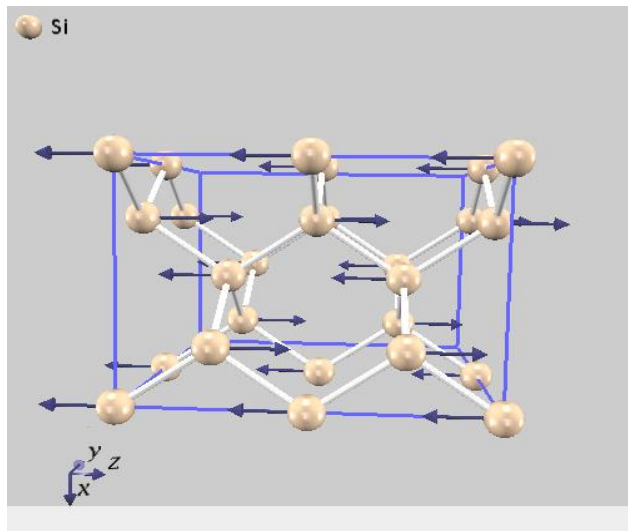


Fig.22 (110)NL2bulk Γ Phonon Vibration Vector(Z:TOz' : B2gR)

次に、10.32(110)NL4 薄膜の膜厚 0.5(nm) 相当で最外側原子の重み $W = 1.4$ について解析する。NL4 薄膜において、AgR,B2gR,B1gR の固有振動ベクトルの、各成分 : Si1(内側),Si2(最外側) は、Table 14 となる。下段は、主軸から振動ベクトルが傾く角度 ($^{\circ}$) を示す。薄膜化すると、(100) では、薄膜方向しか構造が変化しないが、(110) では、薄膜化方向

と、(110) の X 軸方向両方に、構造が変化する。そのため、振動ベクトルも、主軸方向から、少し傾く。内側の Si の傾きは小さいが、最外側に近いと、傾きは大きい。AgR(LOx')[X,0,z] の Si1(内側) の -12.5° は、LOx' 主軸の (110)X 軸から、(110)Z 軸の方へ、 -12.5° 振動ベクトルが傾いていることを示す。Si2(最外側) の傾きの方が大きい。内側の傾きは、薄膜の厚さが増えれば、 0° に近づく。TOy' の Y 軸の振動ベクトルは傾かない。

Table 14 Eigen Vector Components of each Si for 10.32(110)NL4-SW1.4

mode		Si1	Si2(out)
AgR(LOx')[X,0,z]	489	-1.0	0.25
AgR(LOx')[X,0,z]		-12.5°	-16.2°
B2gR(TOz')[x,0,Z]	486	-1.0	0.57
B2gR(TOz')[x,0,Z]		-4.0°	-2.3°
B1gR(TOy')[0,Y,0]	487	1.0	-0.26
B1gR(TOy')[0,Y,0]		0.0°	0.0°

実際には、Si 原子 8、外側の終端 H 原子が 4 つ、すなわち $12 \times 3(x,y,z) = 36$ の 36 元ベクトルの AgR,B2gR,B1gR が直交している。PHASE の H 終端モデルの影響が、フォノンモードの計算には、大きくここででてしまう。

薄膜 (110)NL4 の TOz'(B2gR) の振動ベクトルは、Fig.23 になる。振動方向に対向する Si1,Si2 のベクトルの大きさが変わり (bulk では同じ)、振動方向も $[-0.0124X,0,Z]$ となり、Y 軸に垂直に Z 軸方向から X 軸側に 4° 傾く。

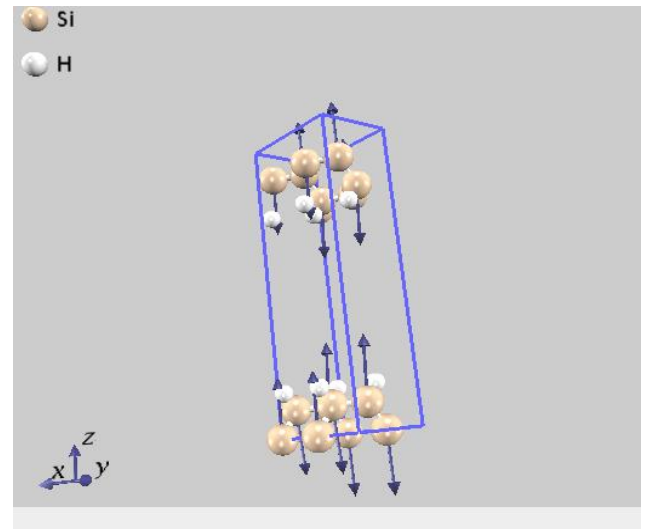


Fig.23 (110)NL4 TOz'(B2gR) Γ Phonon Vibration Vector($[-0.0124X,0,Z]$)

Table 14 の振動ベクトルの大きさを、グラフ表示すると、Fig.24 となる。

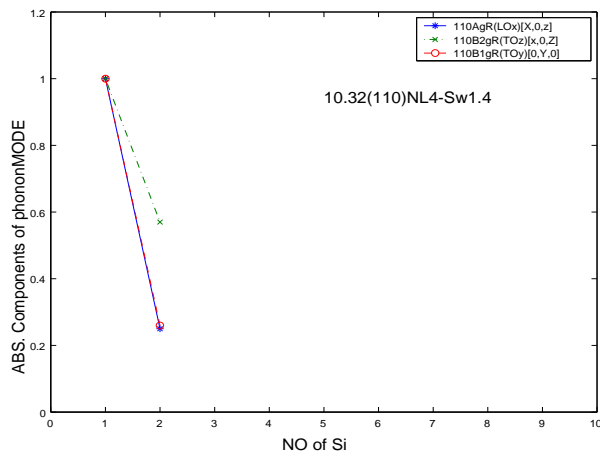


Fig.24 Eigen Vector Components of each Si for 10.32(110)NL4-SW1.4 phonon MODE

膜厚を増やして NL20 薄膜において、 $AgR(LOx)[X,0,z]$, $B2gR(TOz)[x,0,Z]$, $B1gR(TOy)[0,Y,0]$ の固有振動ベクトルの、各成分: Si1(内側), Si10(最外側) は、Table 15 となる。

Table 15 Eigen Vector Components of each Si for 10.32(110)NL20-SW1.4

mode		Si1	Si6	Si8	Si10(out)
AgR(LOx)	502	-1.0	0.66	0.46	0.09
AgR(LOx)		-0.1 °	-0.4	-1.8	-6.8
B2gR(TOz)	503	-1.0	0.72	0.49	0.16
B2gR(TOz)		0.0 °	-0.8	-2.6	-3.0
B1gR(TOy)	502	1.0	-0.62	0.38	0.06
B1gR(TOy)		0.0 °	0.0	0.0	0.0

Table 15 の振動ベクトルの大きさを、グラフ表示すると、Fig.25 となる。Table 15 の下段の、振動ベクトルの主軸からの傾き (X 軸と Z 軸間で傾く) を、グラフ表示すると、Fig.26 となる。

まとめ

膜厚を Si 層の数 NL で表したとき、NL4 程度では、フォノンの量子的閉じ込め効果により、325nm 波長のラマン波数分布のピーク波長が、低波数側にずれ、広がりを持つ。膜厚を NL として表したとき、この波数のピークのずれの、NL 依存は、面方位 (100)(110) に依らないことが実験から分かっている。PHASE フォノンモード計算において、この実験の現象であるピーク波数のずれが、バルク縮退 3 モードの縮退が解けたための広がりともみれば、定量的にも同様の結果が得られることが分かった。薄膜

化 (Z 方向) より、光学フォノンの 3 モードが、どのように解けるかも振動解析により明らかにした。

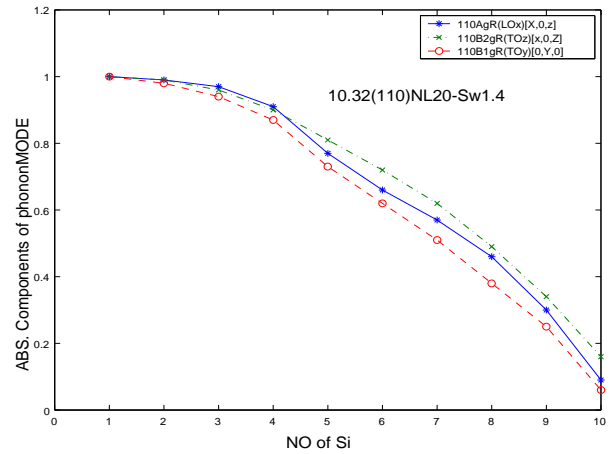


Fig.25 Eigen Vector Components of each Si for 10.32(110)NL20-Sw1.4 phonon MODE

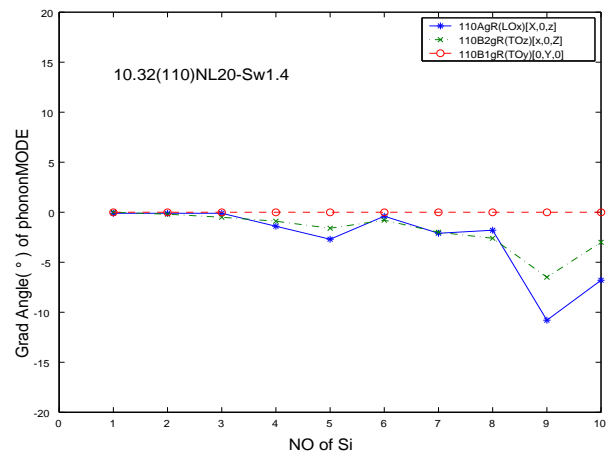


Fig.26 Eigen Vector Grad Angle(°) of each Si for 10.32(110)NL20-Sw1.4 phonon MODE

謝辞

星野靖特別助教 (神奈川大学) には、第一原理計算等について貴重なご意見をいただきました。ここに感謝いたします。

文献

- 1) Mizuno T, Aoki T, Nagata Y, Nakahara Y and Sameshima T(2013) Experimental study on surface-orientation/ Strain dependence of phonon confinement effects and band structure modulation in two-dimensional Si layers. In: Jpn. J. Appl. Phys.52(2013) 04CC13pp.1-8
- 2) Hideki Tsuchiya, Haruki Ando, Shun Sawamoto, Tadashi Maegawa, Takeshi Hara, Hironobu Yao, MAtsuto Ogawa(2010)

Comparisons of Performance Potentials of Silicon Nanowire and Graphen Nanoribbon MOSFETs Considering First-Principles Band structure Effects. IEEE Trans. on Electron Devices. Vol 57, No2 pp406-414

3) 山本武範, 濱田智之, 山崎隆弘, 岡本政邦, 大野隆央, 宇田毅 (2004) 第一原理シミュレータ入門. アドバンストソフト, 東京.

付録1 PHASE における収束判定値と計算精度

現在、収束判定値として、全エネルギー変化量 と max force を次のように与えている。

```
scf_convergence{
    delta_total_energy = 1.0e-9
    succession = 2
}
force_convergence{
    max_force = 0.5e-3 Hartree/Bohr
}
```

この $0.5e-3$ の $1/10$ を基準として、基準収束判定値の倍数を横軸として、NL4 の最外側の Si 原子位置を計算すると、Fig.A1 となる。横軸左が基準収束判定値 (X1) で、右が X128 と粗い収束判定値となる。

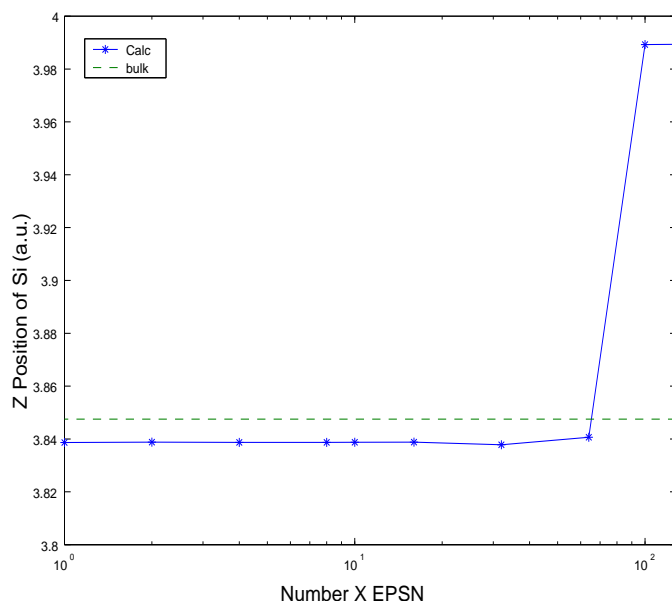


Fig.A1 EPSN Dependency of Simulated Si Position (NL4)

このとき、基準の収束判定値では、Si 原子位置が、 3.83865 (a.u.)

となる。その 10 倍の現在の収束判定値 (X10) では、

3.83874 (a.u.)

である。この相対誤差は、 0.002% なので、現在の判定値は、 0.002% 程度の精度をもつ。

現在の収束判定値で、バルク位置： 3.84750 (Fig.1 で破線) からの薄膜化によるズレは、

3.83874 に対し、 -0.00876 (0.2%)

0.2% である。この差は有意とみてよい。