

原 著

PHASE による二次元 SiC,SiGe のバンド 計算と実験比較

青木 孝^{1,2}

The comparison between PHASE band calculation and PL Measurements in 2D-SiC,SiGe

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 PL(photo luminescence) in two-dimensional SiC,SiGe layers were simulated by first-principles calculation:PHASE. It was noted that the results of PHASE calculations was not consistent with measurements of PL. The difference of both results shows the difference of mechanism caused by structure.

Keywords : two-dimensional SiC SiGe PHASE photo luminescence band structure

序論

2次元 SiC,SiGe のバンドギャップ観測結果と、第一原理計算 PHASE によるバンド構造計算結果を比較した。励起光 442nm のレーザー (2.3eV) による PL 発光から、水野研 (神奈川大学理学部) において、2次元 SiC の NL4 膜厚 (Si 層が 4 層の厚さ) のバンドギャップが、C 濃度が上がるにつれて大きくなるという観測がある。Si 原子に対する C 原子数の比で濃度を表わすと Table 1 となる。

Table 1 Cy Dependence of band gap(BG) at Si_{1-y}Cy

Cy	BG(eV)	PHASE(eV)
0	1.70	2.07
$\frac{1}{180}$	1.80	
$\frac{1}{60}$	1.90	
$\frac{1}{8}$		1.927
$\frac{1}{4}$		1.429
$\frac{1}{2}$		0.813

この観測のバンドギャップの増加の原因は、2次元 SiC の Cy 濃度の増加とともに歪が緩和されるとして説明できることが判明している。この時、SOI

の BOX 側の Si 界面に、SiC が析出しており、それが光っていると考えられることも TEM 分析等から分かってきた。Table 1 より、PHASE のモデルでは、Cy の濃度が $\frac{1}{2}$ まで上がるにつれ、バンドギャップは下がるので観測した実際の SiC の分布と計算モデルでは構造上の違いがあることがわかった。

また、薄膜化 NL4 した SiGe については、水野研の観測によれば、PL 発光する場所が局在化しており、Ge ドットあるいは SiGe ドットができていて可能性があると考えている。PHASE において、Ge バルクのバンド構造計算をすると、現実には L 点 < G 点であるが、DFT(GGA) の近似計算の精度により、逆の L 点 > G 点となり現実と合わない。これは、PHASE 特有の問題となっている。したがって、PHASE による Ge、SiGe のバンド構造計算はそれ自体に信頼度が少ないが、参考にはなるので、Ge 薄膜化によるバンド構造変化、薄膜 SiGe の Ge 濃度依存について計算してみた。その結果では、Ge のバンド構造は、膜厚を薄くしても (100)Si のようにバンド構造の直接遷移への変化は起きなかった。

方法

3D-Si バルクのフォノンモード

まず、バルクの Si、Ge、C(ダイヤモンド) におけるバンドギャップ値 (L 点、G 点、X 点) の実験値と PHASE 計算値を Table 2 に示す。a は格子定数である。その時の、PHASE で計算した L,G,X バンド図は、Si が Fig.1、Ge が Fig.2、C が Fig.3、CSi が Fig.4 となる。

Table 2 Bulk band gap of Si,Ge,C,CSi(L,G,X)

	a(nm)	Exp.(eV)	PHASE(eV)
Si	0.543	1.1(X)	0.71(X)
Ge	0.565	0.67(L)	0.09(G) < 0.22(L)
C	0.357	5.47(X)	4.6(X)
CSi	0.4344	3.20	1.29(X)

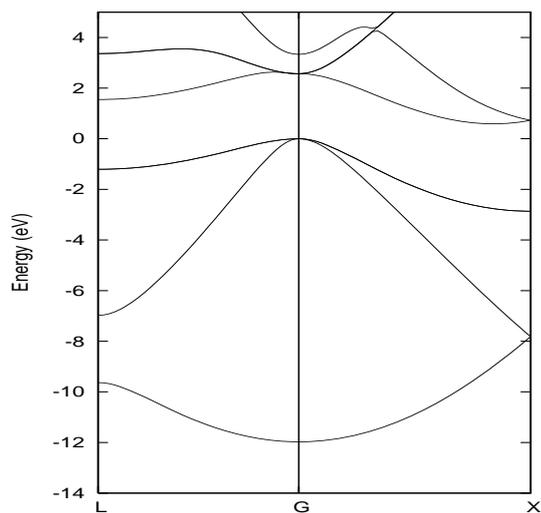


Fig.1 Si2bulk LGX band structure

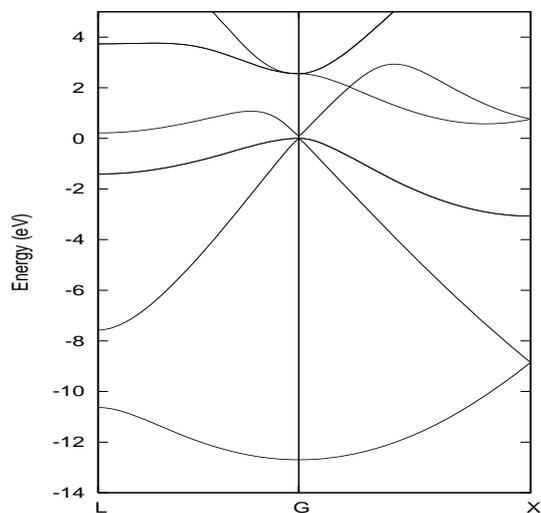


Fig.2 Ge2bulk LGX band

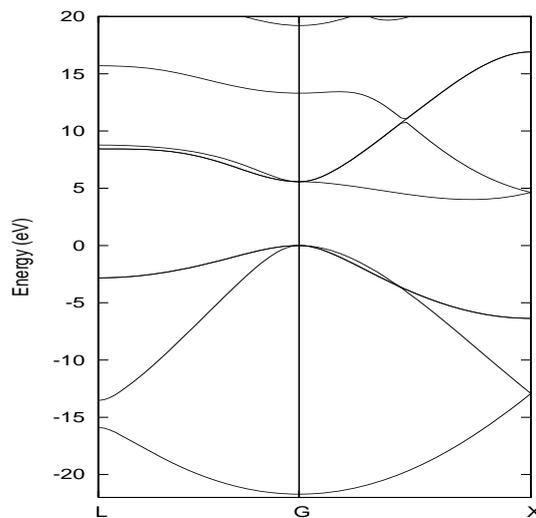


Fig.3 C2bulk LGX band structure

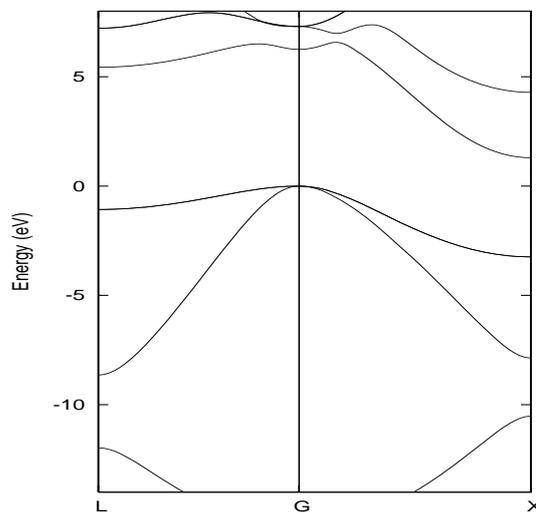


Fig.4 SiC2bulk LGX band

NL4 の SiC 薄膜

NL4 の SiC 薄膜を考え、PHASE による C 濃度に依存したバンドギャップの変化を見る。この時、C 濃度は、Si 原子に対する C 原子数の比で表す。NL4 の PHASE モデルは、Fig.5 となる。深さ Z 方向 + から、Si 原子番号を 4,1,2,3 とする。Si 原子 4 と Si 原子 3 との厚さが膜厚である。(100)Si の NL4 薄膜のバンド図 (LGX 点) は、Fig.6 となる。

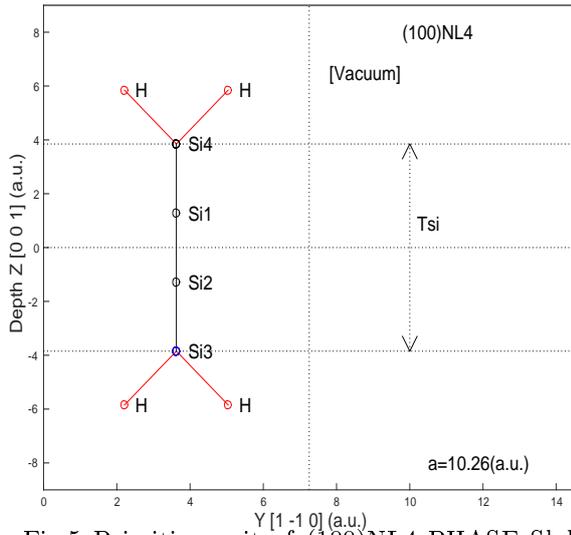


Fig.5 Primitive unit of (100)NL4 PHASE Slab model

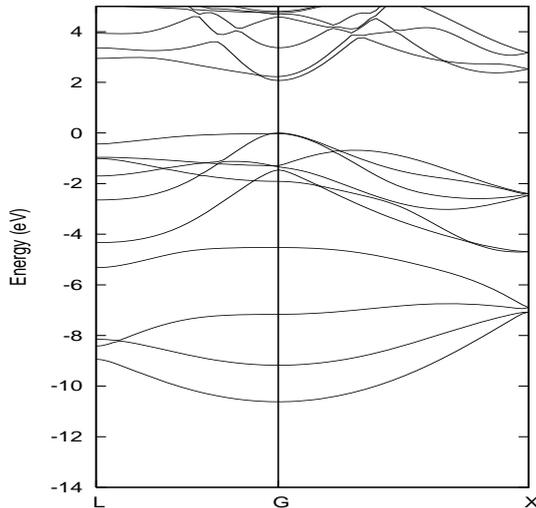


Fig.6 (100)Si4NL4 band

Fig.5のSi4モデルSi原子に対して、4番Si原子をC原子に代えれば、C濃度 $\frac{1}{4}$ (25%)になり、4番と2番、あるいは4番と3番をC原子に代えれば、 $\frac{1}{2}$ SiCとしての計算モデルとなる。 $\frac{1}{8}$ SiCの計算モデルは、基本格子8原子モデルから、4番Si原子をC原子に代える。C-Si原子間は、Si-Si原子間の $2.565(\text{a.u.}) = 0.13575(\text{nm})$ に比べ狭くなる。C濃度が濃くなるにしたがって、PHASE計算ではG点のバンドギャップが小さくなっていく。 $\frac{1}{4}$ SiCのバンド図(4番SiをCに代える)を、Fig.7に示す。

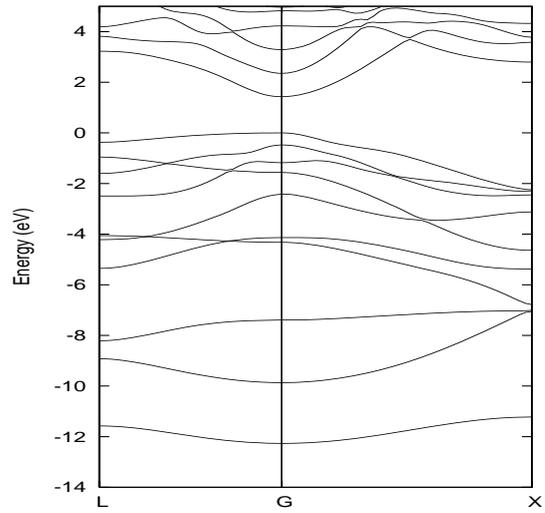


Fig.7 NL4 $\frac{1}{4}$ SiC band structure

結果と討論

(100)NL4 SiCのC濃度依存

Fig.8には、膜厚NL4における、横軸を $-\log_2 X$, $X = \frac{C}{Si}$ のC原子比率とした、PHASE計算によるバンドギャップのC濃度依存を表わした。横軸の1は、 $X = \frac{C}{Si} = \frac{1}{2}$ 、横軸の2は、 $X = \frac{1}{4}$ 、横軸の3は、 $X = \frac{1}{8}$ となる。横軸左端ほどC濃度が高く、右端はバルクに近い。PHASE計算によるNL4の直接遷移型のバンドギャップは、 $2.06(\text{eV})$

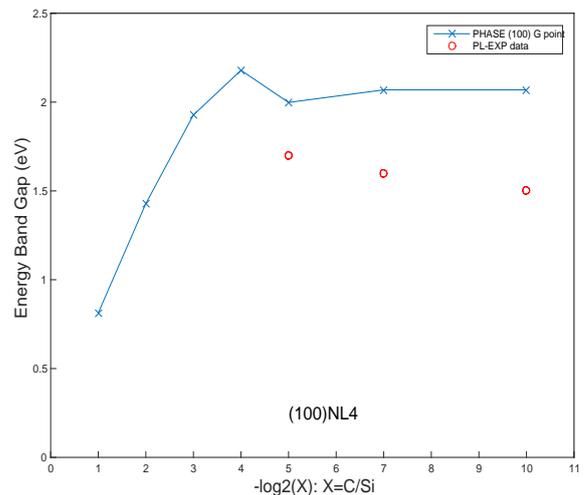


Fig.8 C dependence of NL4 SiC G-bandgap by PHASE,EXP

一方、水野研における 2.3eV レーザーのPL発光によるバンドギャップ測定値は、印で示してある。NL4薄膜で、Cを課しても、直接遷移であることには変わらないが、両方でC濃度依存が逆になる。このFig.8で、実験値を、PHASE計算値と同じ基準(X点エネルギー値をPHASEに合せる)で比較する

ために次式で補正する。

$$\text{補正実験値} () = (\text{実験値} - 1.1 + 0.73) \times 1.1$$

ここで、1.1は現実の X 点値、0.73は PHASE 計算上の X 点値、 $\times 1.1$ は表面酸化膜なしに換算すると表面酸化膜あり実験値は 10 % 上がるために補正する。これは、実験値を PHASE 計算上の X 点値に補正し、実験値を 1.1 倍して表面酸化膜なしの値に直す式である。PHASE 計算は表面酸化膜なしであり、実験値の酸化膜ありの値は酸化膜なしよりも 10 % バンドギャップが下がることが分かっている。Table 3 には、NL4 薄膜における C 濃度 (C 原子) による G 点バンドギャップ (G) の変化を PHASE 計算した結果を示す。NL4 薄膜の理論上の膜厚 T_{Si} は、7.695(a.u.) であるが、各原子間 (4-1,1-2,2-3) の間隔は、構造解析後に C-Si 間では狭まる。その計算値も示した。

Table 3 C dependence of NL4 SiC G-bandgap

	C	G(eV)	4-1	1-2	T_{Si} (a.u.)
Si		2.06	2.54	2.59	7.67
SiC	$\frac{1}{2}$ (4,2)	1.53	1.60	1.65	5.08
SiC	$\frac{1}{2}$ (4,3)	0.81	1.74	2.50	5.99
SiC	$\frac{1}{4}$ (4)	1.42	1.77	2.54	6.84
SiC	$\frac{1}{8}$ (4)	1.92	1.78	2.57	6.88

Fig.8 の PHASE 計算結果によれば、C 原子比率が上がれば、バンドギャップは下がることになるが、レーザー 2.3eV の PL 発光実験値では、C 濃度の増加とともにバンドギャップが逆に上がる。TEM 等の解析から、ホットイオン注入した C は、SOI の、表面 SiO₂ と BOX の両界面に、SiC、C として析出していることが分かっており、実際の C 濃度によるバンドギャップの増加は、2D-SiC の C による歪緩和によるためと判明している。したがって、PHASE 計算のモデルと、実際の実験構造とはメカニズムが明らかに違うことが分かる。また、NL4 における格子歪による 4 番原子と 1 番原子間の距離 (Table 3 の 4-1) は、Si-Si 間距離の基本を 2.565(a.u.) として、横軸を同じく、 $-\log_2 X$ として、C 濃度依存は Fig.9 となる。C が濃くなるにしたがって、PHASE 計算において Si-C 間距離は、小さくなる。C 原子比率が $X = \frac{1}{32}$ からは、ほぼバルクと同等の原子間距離となる。Fig.8 によれば、バンドギャップ値も、バルクと同等になる。Si の格子定数は 0.543(nm)、C の格子定数は 0.356(nm) である。

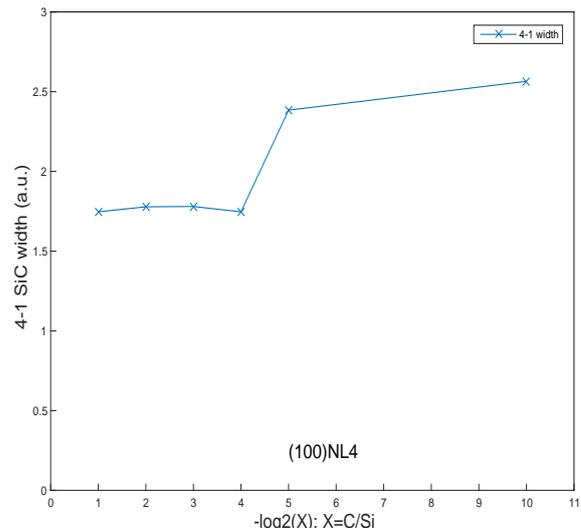


Fig.9 C dependence of NL4 SiC 4-1 width(a.u.) by PHASE

(100)Ge の膜厚依存

Fig.10 に、PHASE による (100)Ge の NL4 薄膜バンド図を示す。

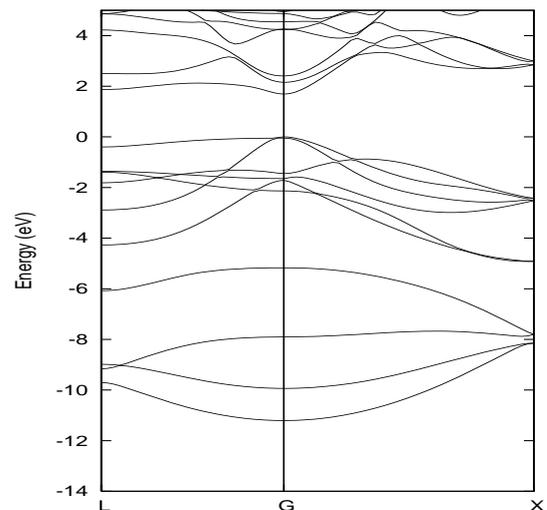


Fig.10 (100)Ge NL4 band structure(LGX)

PHASE 計算では、Ge バルクにおいて、DFT(GGA) 近似計算において近似が悪く、現実のバンド図を再現できない。L 点 > G 点となってしまふ。したがって、NL4-Ge の PHASE 計算結果には信用がない。Fig.10 の計算が正しければ、NL4-Ge は直接遷移バンドとなり、光るはずであるが、水野研の PL 測定では Si のように光っていない。PHASE において、G 点と L 点について膜厚依存を計算すると、Fig.11 となる。(100)Si では、薄膜 NL4 付近では間接遷移から薄くなるにつれ直接遷移になり光るが、(100)Ge では、G 点と L 点との関係は膜厚によらず変化しない計算結果となる。Ge のバンド構造計算は現実を反映しないことが分

かっているが、実際の測定結果も考えると、Ge バルクは膜厚に依存して光らないのではないかと考える。

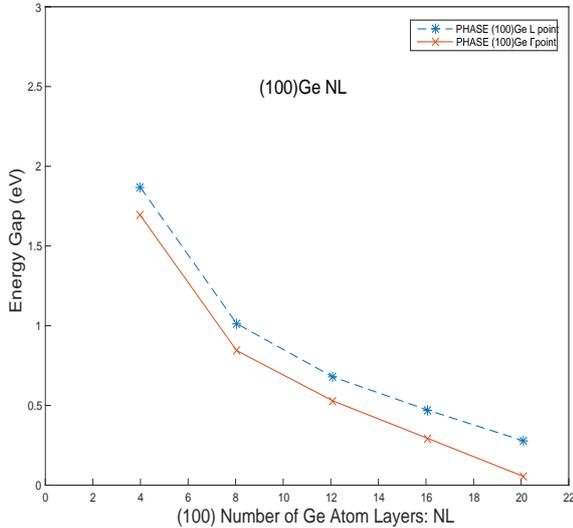


Fig.11 Dependence of band gap for (100)Ge NL

(100)SiGe NL4 の Ge 濃度依存

Fig.12 に $\frac{G_e}{S_i} = \frac{1}{4}$ の SiGe(4 番 Si を Ge に変えた)NL4 薄膜のバンド図を示す。直接遷移型のバンド (L 点 > G 点) になっている。Ge バルクにおいて、DFT(GGA) 近似計算において現実のバンドと合わない (L 点 > G 点になってしまう) ので信頼度は低いですが、PHASE の計算結果では、 $\frac{1}{4}$ SiGe の NL4 膜厚では、直接遷移を表わす。しかし、水野研の PL 発光実験によれば、局所的に光っているように見えるだけである。これは、Ge ドットあるいは SiGe ドットができていて局所的に光ると考えているが、NL4 SiGe は光らない。PHASE の計算結果とは違う測定結果を示す。

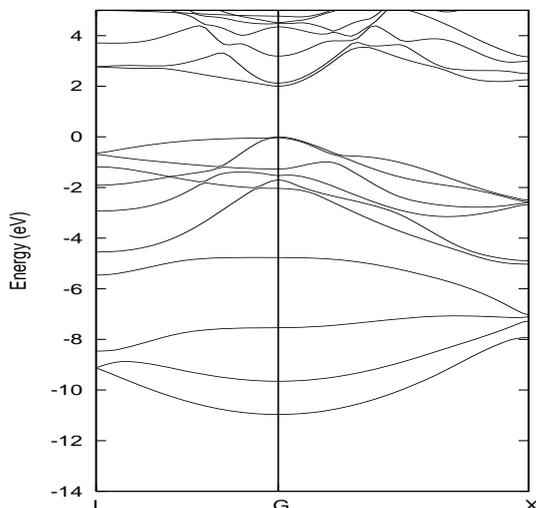


Fig.12 SiGe NL4 $\frac{1}{4}$ Ge band structure

Table 4 Ge dependence of NL4 SiC G,L-bandgap

	Ge	G(eV)	L(eV)	4-1	1-2	T_{Si}
Si		2.07	2.94	2.54	2.59	7.67
Ge		1.69	1.87	2.69	2.76	8.16
SiGe	$\frac{1}{2}(4,2)$	2.13	2.41	2.66	2.71	8.94
SiGe	$\frac{1}{2}(4,3)$	1.90	2.26	2.66	2.56	7.90
SiGe	$\frac{1}{4}(4)$	2.00	2.76	2.66	2.57	7.78

SiGe の濃度依存 $\frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ を見ると Table 3 となる。ここで、Si の格子定数 $a=0.543(\text{nm})$ 、Ge の格子定数 $a=0.565(\text{nm})$ 、SiGe の格子定数 $a=0.532(\text{nm})$ である。Table 3 によれば、Si-Ge 間の距離は広がるが、G 点バンド値はほぼ変わらず、直接遷移バンド型を保つ。PHASE によるその計算結果は、実際の実験結果と違うので、Ge のバンド計算の精度は悪く、PHASE 計算を評価に使えないと考える。

まとめ

1 . NL4 薄膜において、PHASE の SiC 計算モデルでは、C の濃度を濃くすると SiC $\frac{1}{2}$ まで 点バンドギャップは下がるが、水野研の実際の SiC の 2.33nm レーザーによる PL 発光バンドギャップ値は、濃くすると逆に上がる。この原因は、2D-SiC の歪緩和で説明できることが判明した。また、この実際の SiC は、C 原子のホットイオン注入のために、表面酸化膜界面と BOX 界面に析出していることも分かっており、SiC の構造が PHASE モデルと異なっていることが明らかになった。

2 . Ge バルクの PHASE バンド計算では、GGA 近似の精度のために正確に L 点 < G 点のバンド構造が再現できないことが分かった。そのことを認識した上で、Ge の薄膜化によるバンド構造 (L 点、G 点) の変化を見たところ、(100)Si では、NL4 より薄膜では直接遷移に変わるが、Ge では Si のように膜厚によって構造変化は起こらないという計算結果になった。もともとのバルクで計算が正確でないので、不信ではあるが、(100)Ge は、薄膜にしても光らない可能性がある。実際の測定でも光らない。

3 . SiGe の薄膜 NL4 による Ge 濃度によるバンドギャップ変調をみた。薄膜化により、G 点バンドギャップはほぼ変わらないという PHASE の計算結果であった。Ge が入った Si の PHASE 計算が正しければ、したがって、NL4 SiGe も、光らないと予想できる。水野研の NL4 SiGe の PL 発光では、Ge ドット、SiGe ドットがかなり局所的にできていると考えられ光ることが観測されているが、2次元 SiGe は光っていない。

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 Effrcts. 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.