

■原 著■

PHASE を用いた二次元 Si のバンド計算と実験比較

青木 孝^{1,2}

The comparison between PHASE band calculation and PL (photo luminescence) Measurements in two-eimensional Si layers

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: ul7aok@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Measurements of PL (photo luminescence) in two-dimensional Si layers were simulated by first-principles calculation : PHASE. It was noted that the results of PHASE calculations was consistent with measurements of PL.

Keywords: two-dimensional Si PHASE band structure calculation Photo Luminescence

序論

励起光の 532nm レーザー (2.3eV) による二次元 Si(2D-Si) の PL(photo luminescence) 発光実験では、(100)Si、(110)Si とともに Bulk-Si 構造では PL 発光しないが、(100)Si のみ 1nm 程度以下に薄膜化すると PL 発光することが検証されている¹⁾。このとき 2D-Si は、SOI 基板を熱酸化することにより薄膜化して実現する。ここで、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、Si 層の数: N_L を次式で定義して、 $N_L=4$ は、NL4 等と表記する。

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

この N_L を使い、Table 1 に、(100)Si 薄膜における PL 発光実験で測定した、ピークフォトンエネルギー: E_P を示す¹⁾。

Table 1. (100)Si peak photon energy: E_P for T_{Si}

T_{Si} (nm)	0.3	0.5	0.8	1.0
E_P (eV)	1.775	1.73	1.65	1.60
N_L	2.8	4.7	6.9	8.4

Table 1 の発光ピークフォトンエネルギー: E_P は、バンドギャップを表わし、発光したことにより、

(100)Si においてのみ、薄膜化によって 3D-Si の間接遷移型から直接遷移型のバンド構造に変調したと考えられる。さらに、PL 発光実験から、膜厚 T_{Si} が 0.5nm の (100)Si 薄膜の表面に付いた、120nm 程度の熱酸化による SiO_2 を除去した後の PL 発光ピークフォトンエネルギー: E_P は、1.73eV から 1.9eV に増加することが分かった。その後、自然酸化膜の 10nm 程度が付いた後には、PL 発光ピークフォトンエネルギーが 1.8eV となり 5% 下がることも分かった。この結果は、表面酸化膜によって、Si 薄膜に熱応力が生じバンド構造が変調し、バンドギャップが 8% 程度小さくなったためと考えられる。Table 2 には、表面酸化膜の膜厚を T_{SiO_2} として、PL 発光実験結果をまとめた。

Table 2. (100)Si E_P for T_{SiO_2} at $T_{Si}=0.5$ nm

T_{SiO_2} (nm)	120	10	0
E_P (eV)	1.73	1.8	1.9

文献²⁾によれば、 $N_L=5$ (NL5)、 $T_{Si}=0.54$ nm の (100)Si 薄膜を、真空層を介した周期スラブモデルにより実現し、その際の終端方法について、H 終端、 β -cristobalite SiO_2 +H 終端、 α -quartz SiO_2 +H 終端の 3 種類に変えた場合の、第一原理バンド構造計

算結果の違いを論じており、H 終端よりも、現実の SOI 基板に近い SiO_2 を介した H 終端の方がバンドギャップ： E_P が下がることを示す。

本報告は、面方位 (100),(110)2D-Si 薄膜の、膜厚によるバンド構造の変調において、PHASE による第一原理バンド構造計算結果と PL 発光実験の測定結果が、定性的に一致することを確認したので報告する。その PHASE 計算の際、真空層を作るための表面 Si と単純な H 終端との間に、酸素原子 O を 1 つ介す、簡易な OH 終端モデルでも、その効果でバンドギャップ： E_P が下がり、定量的にも PL 発光実験と近づく結果になることを確認した。

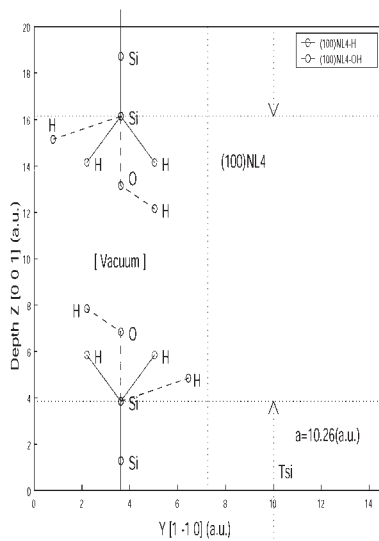


Fig.1. Primitive unit of (100)NL4 Slab model.

実際の Si 薄膜は、 SiO_2 酸化膜 (BOX) の上に、Si 薄膜層を形成し、その上に熱酸化による表面酸化膜が付く構造になる。PHASE において作成した、O 原子を介す薄膜 Si の (100)NL4(:Si 原子は 4 層) の簡易なモデルを、Fig.1 に示す。通常の 2 つの H 終端に対して、破線のように、片側は H, もう片側は OH 終端として初期配置する。Fig.1 では、縦軸の薄膜方向 Z 軸は $[0\ 0\ 1]$ 方向、横軸は $[1\ -1\ 0]$ 方向としてある。座標軸の単位は、(a.u.) で示し、Si 原子の格子定数 a は $10.26a.u.$ とした。Fig.1 のように薄膜を模した、真空層を介した周期スラブモデルでは、膜厚 Z 方向の基本格子長を、格子定数 a (例えば $10.26a.u.$) より大きく $20a.u.$ 等に設定し、終端を H 等で切り、真空層を作る。膜厚 Z 方向の原点から正負に伸びた Si 層の幅が膜厚 T_{Si} となる。この真空層に対面した両側の終端の仕方が、2D-Si 薄膜のバンド構造計算結果に影響を与える。このとき真空層の両対面を H 終端 (2H) したものを H 終端モデル、同じく両対面を OH 終端 (H と OH) したものを 2OH

終端モデル、また片側を H 終端、もう片側を OH 終端したものを 1OH 終端モデルと呼ぶことにする。

一方、真空層に面する終端に O 原子を介す薄膜 Si の (110)NL2(:Si 原子は 2 層) は、Fig.2 の破線のように、通常の H 終端に対して、OH 終端として初期配置する。Fig.2 では、縦軸の薄膜方向 Z 軸は $[1\ 1\ 0]$ 方向、横軸の Y 軸は $[1\ -1\ 0]$ 方向としてあり、Z 軸の両端に真空層がくるように表示した。Fig.1 の (100)Si の薄膜方向 Z 軸 $[0\ 0\ 1]$ は、(110)Si の X 軸 $[0\ 0\ 1]$ と対応する。

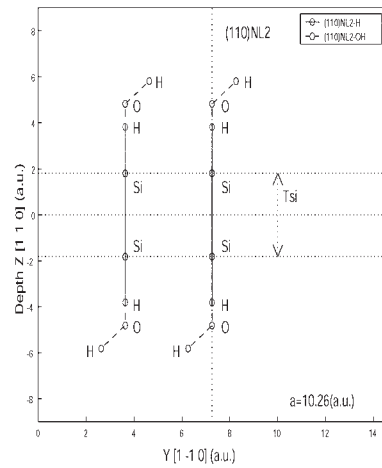


Fig.2. Primitive unit of (110)NL2 Slab model.

方法

(100) 基本格子の折り返しの解析

ブラベ格子として、Bulk-Si を PHASE 等でバンド計算すれば、理論と同一のバンド構造を得る。しかし、その後の薄膜計算のために、unit cell を基本格子として、例えば (100)NL4-Bulk-Si モデル ((100)NL4 の周期モデル) でバンド計算すると、Si 原子の重なりが冗長性を生み、基本逆格子上的点に、ブラベ逆格子上的複数の点が縮退して、折り返しという、バンド構造に見かけ上の余計な (物理的に無意味な) バンドが現れる。この折り返しは、第一原理バンド計算の一般的な問題点である。そして、この見かけのバンドは、薄膜化しても残った上で、さらにバンド構造に薄膜化の影響が加わる。したがって、薄膜のバンド構造を調べる場合には、その所望の膜厚に対応する、多層の冗長性を持った Bulk-Si における、折り返しによる見かけのバンド構造の出方を予め解析しておき、その知見により、実際の薄膜時において、真のバンド構造を見極める必要がある。

Fig.3 は、横軸に波数 k を取り、(100)NL4-Bulk-Si の Γ 点から X 点へのバンド図が示してある。価電子帯の一番高いエネルギーを 0 とし、伝導帯だけ

示す。縦軸のエネルギー値 (eV) は、バンドギャップを表わすことになる。(100)NL4-Bulk-Si は、Fig.1 の H(あるいは OH) 終端を取り除き、PHASE で周期解として計算したものである。Fig.3 には、Z 方向 (その後の薄膜方向) の Si 原子の冗長性から起こる折り返しのための見かけのバンド (破線) が現れ、正しい Γ 点バンド下に、見かけの無意味な Γ 点バンドギャップが現れてしまう。正しい Γ 点バンドギャップが隠れるので、これを見極める必要がある。

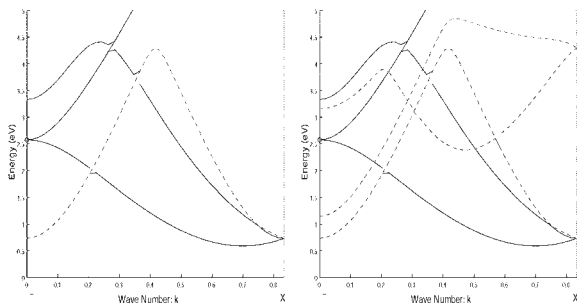


Fig.3. (100)NL4-Bulk-Si. Fig.4. (100)NL8-Bulk-Si.

また、その後の薄膜 (100)NL8 の解析のために、あえて多層化して冗長な (100)NL8-Bulk-Si を作り、PHASE で計算したバンド図を Fig.4 に示す。(100)NL8-Bulk-Si は、(100)NL4-Bulk-Si を膜厚 Z 方向に 2 つ重ね、基本格子を Si:8 層にした周期モデルとして作る。 Γ 点に、Fig.3 にもある本来の X 点 が薄膜 Z 方向に折り返った見かけのバンドに加え、その見かけのバンドと正しい Γ 点との間に、Z 方向のさらなる多層化による冗長な見かけのバンドが、さらに 1 本加わることが分かる (Fig.4 の破線)。

同様に、あえて (100)Bulk-Si モデルを、Si 原子 4 層ずつ多層化していくと、1 層を多層化するごとに、正しい Γ 点の下に、1 本ずつ見かけのバンドが増え、正しい Γ 点を隠すという知見を得る。この (100)Bulk-Si における、薄膜 Z 方向の折り返しによる見かけのバンドは、薄膜化しても対応する膜厚で同様に現れる。

Table 3. Comparison of band gap (Γ , X) for experiments and PHASE

	3D-Si	PHASE (100)NL4-Bulk
Γ (eV)	3.4	2.6
X (eV)	1.1	0.7

これら見かけのバンドを考慮した、(100)NL4-Bulk-Si における Γ 点および X 点のバンドギャップの PHASE 計算結果は、3D-Si の実験結果と Table 3 のように異なり、計算値が 3 割程度小さくなる。これ

は第一原理計算の一般的な問題点である。したがって、薄膜化した 2D-Si の PL 発光実験 (ピークフォトンエネルギー) と、PHASE バンド計算結果 (バンドギャップ) を比較する場合には、次式のように、各 Γ 点からの変化量を使う。

$$(0.2) \text{ [PL 発光ピークフォトンエネルギー]} - 1.1(\text{eV})$$

$$(0.3) \text{ [PHASE バンドギャップ計算値]} - 0.7(\text{eV})$$

(110)NL2-Bulk-Si における、 Γ 点および X 点バンドギャップの PHASE 計算値も、(100)NL4-Bulk-Si と同値である。

(110) 基本格子の折り返しの解析

一方、(110)Si では、 $\Gamma - X$ 間のバンド図は、(110)NL2-Bulk-Si においては Fig.5 となり、多層化した (110)NL4-Bulk-Si においては Fig.6 となる。

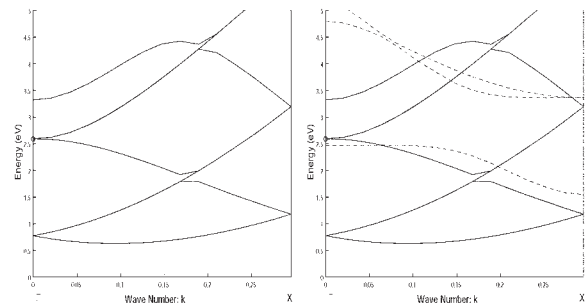


Fig.5. (110)NL2-Bulk-Si. Fig.6. (110)NL4-Bulk-Si.

(110)Si では、膜厚方向 $[1\ 1\ 0]$ を Z 軸として、X 方向 $[0\ 0\ 1]$ に Si 原子が重なるので、X 方向に冗長性による折り返しがでる。(100)Si の Fig.3 を横軸: $\Gamma - X$ 間の半分の所で折り返した図となる。薄膜 Z 方向には、Si 原子の冗長性はないので、Z 方向の折り返し (Fig.3 の破線) はない。正しい Γ 点の下に、X 方向に折り返された X 点に由来する見かけのバンドギャップが現れる。その後の薄膜 Z 方向にさらに多層化した、(110)NL4-Bulk-Si (Fig.6) には、薄膜 Z 方向の折り返しも出るが (Fig.6 の破線)、 Γ 点上の正しい Γ 点と折り返しによる見かけの X 点の間に、正しい Γ 点を見誤る、(100)Si の場合のような問題となる見かけのバンドは現れない。このような Bulk-Si での折り返し (見かけのバンド) の知見を参考に、薄膜化した 2D-Si の正しい Γ 点および X 点のバンドギャップを見極める。

結果と討論

(100) 薄膜 2D-Si

(100)NL4 薄膜の PHASE による、 Γ 点 - X 点のバンド計算結果を Fig.7 に示す。このバンド図には、薄膜 Z 方向の折り返しは現れないことが、分かっている。したがって、 Γ 点 2.07(eV)、X 点 2.53(eV) となり、直接遷移型のバンド図となる。

Fig.8 は、(100)NL20 の Fig.7 同様のバンド図である。この図に、Fig.3 : (100)NL4-Bulk-Si のバンド図を赤 o 点で重ねて示してある。(100)NL20 とともに、Bulk バンドに近づくが、(100)NL8-Bulk-Si の Fig.4 のように、正しい Γ 点の下に、薄膜 Z 方向に折り返された X 点に由来する見かけのバンドが現れ、NL20 の場合には 7 本に増える。

Fig.9 は、これらの知見を使い、NL2 から NL20 (膜厚 $T_{Si} = 2.58\text{nm}$) までの、PHASE による H 終端モデルにおけるバンド計算の結果から、 Γ 点と X 点のバンドギャップを見極め、その膜厚依存をグラフ化したものである。H 終端モデルの PHASE の計算では、NL7 以上では間接遷移だったバンド構造が、NL7 より薄膜では直接遷移のバンド構造に変化することが判明した。これは、膜厚 1nm 以下で PL 発光する実験結果と合致している。

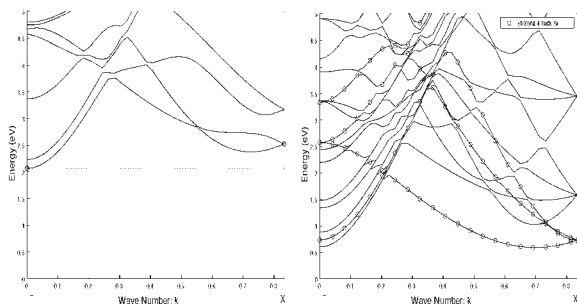


Fig.7. (100)NL4-Si.

Fig.8. (100)NL20-Si.

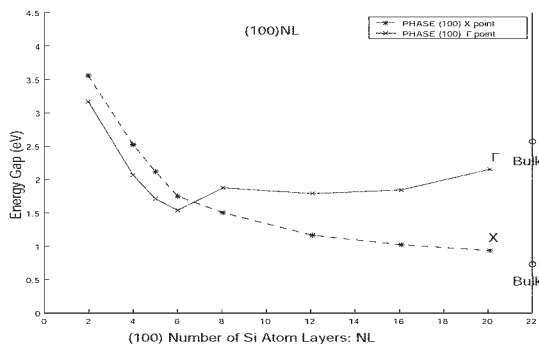


Fig.9. Dependence of band gap for (100)NL.

(110) 薄膜 2D-Si

Fig.10 は、(110)2D-Si においても、NL2 から NL20 (膜厚 $T_{Si} = 3.65\text{nm}$) までの、PHASE による H 終端モデルにおけるバンド計算の結果から、 Γ 点と X 点のバンドギャップを見極め、その膜厚依存をグラフ化したものである。(110)2D-Si では、(100)2D-Si と異なり、膜厚が変化しても間接遷移のバンド構造のままであることが判明した。また、両端を OH 終端した 2OH 終端モデルでバンド計算すると、NL4 より薄膜においてバンドギャップは変化するが、間接遷移のバンド構造は変わらない。

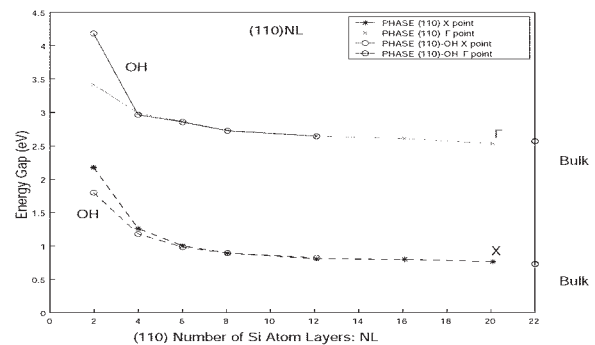


Fig.10. Dependence of band gap for (110)NL.

計算と実験値の比較および OH 終端の効果

PHASE 計算値と実験値にバンド値の差があるために、前述の式 (0.2)(0.3) のように、それぞれの X 点のバンドギャップからの変動で比較する。(100)2D-Si において、PHASE 計算値は、Fig.9 の X 点と Γ 点の小さい方のバンドギャップを使う。

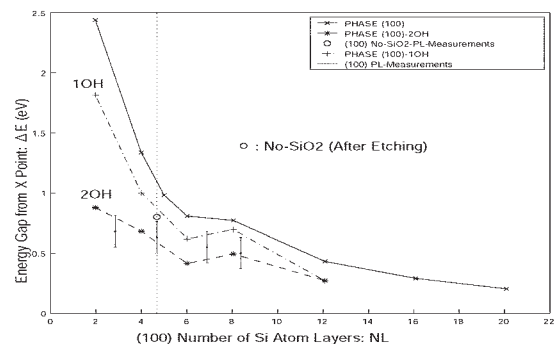


Fig.11. Depend of delta band gap for (100)NL.

Fig.11 において、実線は PHASE の H 終端モデルの結果である。赤点の誤差棒は、表面に 100(nm) 程度の SiO_2 酸化膜をもつ、PL 発光実験値を示す。H 終端モデルは、NL < 4 で実験値と差が広がるが、両端を OH 終端にした 2OH モデル (破線) にすると、バンドギャップが下がり、 SiO_2 表面をもつ実験値と合致してくる。

また、Fig.11 において、膜厚 0.5nm の 2D-Si をエッチングして表面の SiO₂ を除いた試料の PL 発光エネルギーを、○印で示してある。この実験値(○印)は、片側だけを OH 終端にした 1OH モデルの計算値に近づく。これらのことは、表面酸化膜によって、Si 薄膜にストレスが生じバンド変調が起こり、バンドギャップが小さくなることを示すと同時に、PHASE による簡易的な OH 終端モデルが、定性的に実験値と良く合致する計算値を出力することを示す。

(100)NL4 において、Fig.7 の Γ 点 - X 点間のバンド構造が、1OH と 2OH 終端モデルにおいてどう変化するかを、それぞれ Fig.12(1OH), Fig.13(2OH) に示す。PHASE の周期スラブモデルにおいて、2OH と 1OH モデルでは、終端の違いによって、真空層の両端 (Si 層の界面) の相互作用が変わる。OH 終端では、Fig.12, Fig.13 のように、Si 原子 (H 終端) のバンドの下に、O 原子によるバンド (赤の破線) が、追加される。2OH モデルの方が、1OH モデルよりバンドギャップは小さくなる。

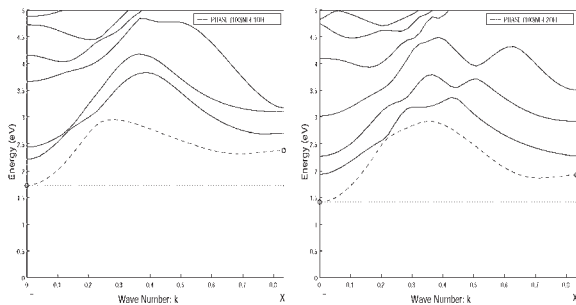


Fig.12. (100)NL4-1OH. Fig.13. (100)NL4-2OH.

まとめ

(100)2D-Si において、膜厚 1nm 以下で PL 発光する実験結果と、H 終端モデルの PHASE バンド計算結果は、定性的に合致していることが判明した。(110)2D-Si では、膜厚 1nm 以下に薄膜にしても、発光しないバンド構造のままであることも計算で合致した。

さらに、膜厚 T_{Si} 0.5nm の試料において、表面酸化膜 SiO₂ を取り除いた 2D-Si の PL 発光エネルギーが、熱応力ストレスが除去されるために 8% 程度大きくなることが分かった。この実験結果は、H 終端の片側を OH 終端にした、すなわち周期スラブモデルの真空層を H 終端と OH 終端で構成する、簡易な 1OH モデルでも、良く合う計算結果を再現することができた。

もとの表面酸化膜 SiO₂ を有する薄膜における PL 発光実験の結果においては、両側を OH 終端にした簡易な 2OH モデルにより、良く合う計算結果を再現できた。

また、(110)2D-Si では、H 終端や OH 終端のモデルの違いによるバンド計算値の差は小さいことも分かった。(100)2D-Si においても、NL12 程度の膜厚になれば、終端の影響は少なくなり、H 終端や OH 終端のモデルの違いによるバンド計算値の差は小さくなる。

謝辞

本研究は、水野智久教授 (神奈川大学) のご指導の元で行っています。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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (04CC13) : 1-8.
- 2) Tsuchiya H, Ando H, Sawamoto S, Maegawa T, Hara T, Yao H and Ogawa M (2010) Comparisons of performance potentials of silicon nanowire and graphene nanoribbon MOSFETs considering first-principles band structure effects. *IEEE Trans. on Electron Devices.* **57** : 406-414.
- 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*. アドバンスソフト, 東京.