

原 著

Pドープ二次元Siバンドナローイング計算と実験比較

青木 孝^{1,2}

Comparison between PHASE DOS calculation and measurements of band gap narrowing effects in P doped two-dimensional Si layers (N⁺)

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 band gap narrowing effects in P doped two-dimensional Si layers(N⁺) were simulated by first-principles calculation: PHASE. It was noted that the results of PHASE DOS calculation by OH-Terminated model was consistent with measurements of band gap narrowing effects qualitatively.

Keywords : two-dimensional Si PHASE DOS calculation Band gap narrowing P doped

序論

Si 膜厚を固定して、リン:P (N⁺) をドープしていくと、その濃度にしたがって、バンドギャップが狭くなる (バンドギャップナローイング) 効果が知られている。バルクの三次元 Si における、ドーピング濃度に依存したバンドギャップナローイング値は、2007 年に Sze が計算している (Table 1)。また、Si 膜厚 $T_{Si} = 0.5\text{nm}$ の薄膜において、P(N⁺) 濃度を、 10^{20} , $4 \cdot 10^{20}$, 10^{21} , $2 \cdot 10^{21}(\text{cm}^{-3})$ と変えた時に、水野智久研究室 (神奈川大学理学部) でバンドナローイング値を測定した結果も、Table 1 にある。この測定によれば、P 濃度が濃くなるほど、バンドギャップナローイングの幅は大きくなり、測定値は、3D-Si における Sze 計算値と定性的に合う。さらに、薄膜 2D-Si では、バルク 3D-Si よりナローイングの幅が小さいことが、測定から分かってきた。ここでの薄膜 $T_{Si} = 0.5\text{nm}$ には、熱酸化による 120nm の SiO₂ 酸化膜が付いた試料を測定している。したがって、本報告では、酸化膜が付いた薄膜を簡便にモデル化した、基本格子を OH 終端して真空層を介した周期スラブモデルにおいて、これらの測定結果が第一原理計算: PHASE でも、同様な結果が裏付けられるのかを調べた。その結果、ほぼ測定結果に近い、PHASE 計算結果が得られたことを報告する。この

とき、薄膜における Pドープによるバンドギャップナローイングが、測定値のように、バルク 3D-Si のドーピングによるナローイング幅よりも小さくなるのかも含めて検証するため、PHASE で 3D-Si のバンドギャップナローイングも計算し、検討した。まず、バルク 3D-Si における Pドープのバンドギャップナローイング効果を、Sze'07 の計算値と PHASE 計算値とで比較する。次に、それを元に、薄膜 2D-Si のバンドギャップナローイングを PHASE で計算し、測定値と比較した。

Table 1. Band gap narrowing(meV) of N⁺(P)

N ⁺ (cm ⁻³)	10 ²⁰	4 · 10 ²⁰	10 ²¹	2 · 10 ²¹
0.5nm Exp.	18.4	32.5	57.5	63.5
Bulk Sze'07	91	119	137	150

方法

バルクのバンドギャップナローイング

バルク 3D-Si における Pドープのバンドギャップナローイング効果を、Sze'07 の計算値と PHASE 計算値とで比較する。PHASE のバンドギャップは、基本格子の体積当たりの DOS (状態密度) 計算の結果より求める。

まず、ドーピングなしの、(100)3DバルクのSi₄(Si原子数が4)基本格子モデルにおけるPHASEバンド図は、Fig.1となる。

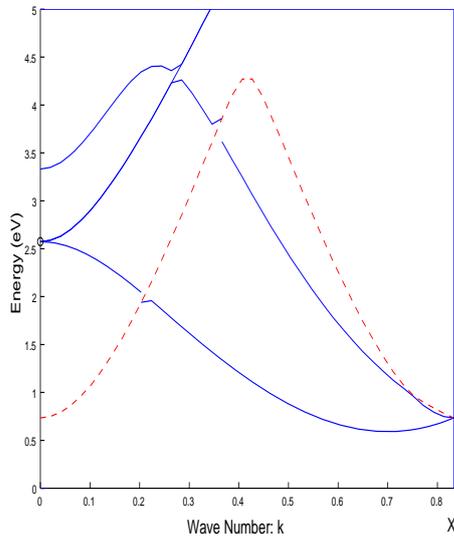


Fig.1. PHASE band of (100)Si₄ bulk.

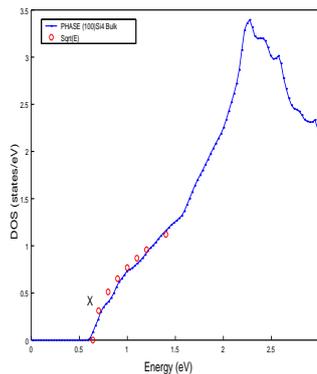


Fig.2. PHASE DOS of (100)Si₄ bulk.

Fig.1において、横軸は波数で左端は Γ 点、右端は X 点となる。縦軸は、価電子帯の最大エネルギーを 0(eV) とし、0 以上を表示した。Si₄ には、基本格子の Si 原子設定の冗長性から起こる、Z 点方向(膜厚方向)の折り返しがあるために、X 点のバンドが Γ 点に折り返ったような破線 (Fig.1a) の見かけ上のバンドが現れてしまう。 Γ 点バンドエネルギーは、あくまで、 Γ 印のバンドギャップである。3Dバルクのバンドギャップは、Fig.1 の X 点近くの極小値で、0.5903(eV) となる。この 3Dバルクの Si₄ の PHASE DOS 図を見ると、Fig.2 となる。Fig.2 の横軸はエネルギーで、Fig.1 の縦軸に対応する。エネルギー:0 は両図で一致する。Fig.2 の横軸 2.5(eV) 付近の状態密度の山は、 Γ 点に相当する。Fig.2 の横軸左端は、Fig.1 の縦軸の価電子帯の最大エネルギー:0 を示し、DOS が 0 より大きくなる、0.5862(eV) 付近は、

バンドギャップの極小点を表す (Table 2)。PHASE バンド図と、PHASE DOS 図で、バルク Si₄ バンドギャップは、0.59(eV) となり、一致する。

Table 2. Band gap(eV) for (100)Si₄ bulk

	pt.	Band Gap	X pt.	DOS BG
E	2.5696	0.5903	0.7303	0.5862

また、DOS 図において、状態密度の立ち上がりが、理論的にエネルギー:E に対し \sqrt{E} に比例することが知られており、実際に、Fig.2 において赤 のように、合致する。これ以後、PHASE においてバンドギャップ値は、DOS 図横軸上から得た値を使う。

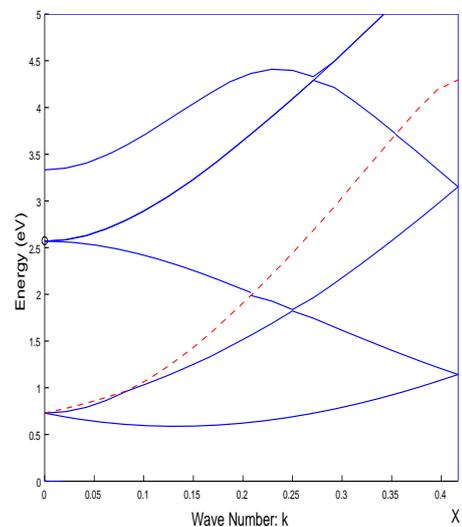


Fig.3. PHASE Band of (100)Si₈ bulk.

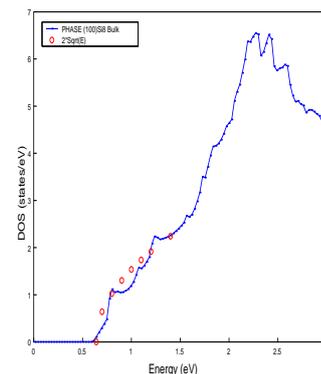


Fig.4. PHASE DOS of (100)Si₈ bulk.

同様に、3Dバルク Si₈ において、PHASE 計算したバンド図、DOS 図を見ると、Fig.3, Fig.4 となる。Fig.3 の Si₈ の基本格子は、Si₄ に比べ構成 Si 原子数が 2 倍で、X 方向に冗長性が 2 倍となるので、Fig.3 には、Fig.1a の横軸 (X 方向) の半分のところで折り返った、折り返しによる見かけ上のバンドが現れる。一方、Si₄ と Si₈ の DOS については、そ

それぞれの基本格子の単位体積が、格子定数を a として、 $\frac{1}{2}a^3$ 、 a^3 となるので、Fig.4 の Si8 の DOS 図の単位体積当たりの状態密度 (縦軸) は、単位体積に比例して、Fig.1 の Si4 の 2 倍になる。Fig.4 には、折り返しの見かけ上のバンドも計数されている。また、Fig.4 の Si8 の DOS 図においても、状態密度の立ち上がりが、理論と合致して、エネルギー: E に対し \sqrt{E} に比例する (Fig.2 の Si4 に比べ波数 k のサンプリングが少し粗い)。

次に、P(N⁺) を、Si 原子 ($5 \cdot 10^{22}(\text{cm}^{-3})$) の $\frac{1}{128}$ 、 $\frac{1}{64}$ 、 $\frac{1}{32}$ だけドーピングした場合の PHASE による DOS 図は、それぞれ Fig.3a, Fig3b, Fig3c となる。3D バルク Si8 をベースにして、1 か所の Si 原子を P 原子に置き替えて計算した。

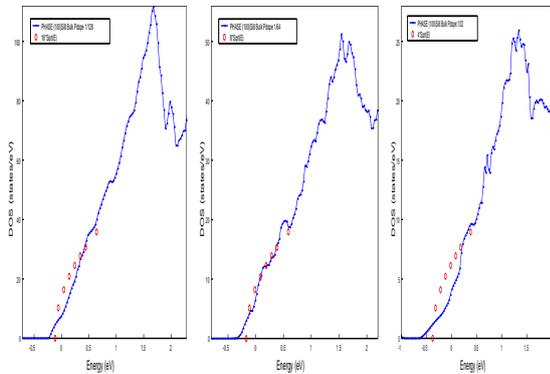


Fig.5. DOS of $\frac{1}{128}$. Fig.6. $\frac{1}{64}$. Fig.7. $\frac{1}{32}$ P doped.

Fig.5, 6, 7 の横軸左端が、価電子帯最大のエネルギー:0 を表す。各図において、DOS(縦軸): 状態密度が現れるまでの、DOS=0 の区間のエネルギー幅が、バンドギャップとなる。これらの図に、ドーピングなしの Fig.4 の (100)Si8 Bulk の所で示した、 \sqrt{E} の計算点が赤点で書き添えてある。したがって、Fig.5, 6, 7 の横軸上で、この赤点と、それぞれのバンドギャップエネルギーを表す点とのエネルギー差: E_g が、バンドギャップナローイングとなる。PHASE 計算からの、ドーピング濃度に寄るバンドギャップナローイングと、Sze'07 の計算値を整理すると、Table 3 となる。

Table 3. Band gap narrowing: E_g for doping

	Bulk	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$
PHASE: $E_g(\text{meV})$	0.0	100	128	186
Sze'07: $E_g(\text{meV})$	0.0	117	130	144

どちらの数値も、ドーピング濃度が濃くなるにつれて、ドーピング原子による状態密度が、バンドギャップをより狭める方向に現れ、バンドギャップナローイングが

大きくなるのが分かる。定性的には、PHASE の計算は、Sze'07 の計算に沿って再現する結果となる。

(100)NL4 のバンドギャップナローイング表題において、Si 膜厚を $T_{Si}(\text{nm})$ として、(100)Si では a_0 を 0.543nm、(110)Si では a_0 を $0.543 \times \sqrt{2}\text{nm}$ として、Si 層の数: N_L を次式で定義して、 $N_L=4$ は、NL4 等と表記することとする。

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

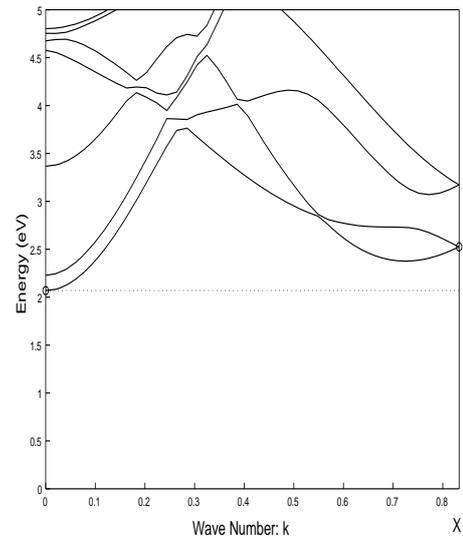


Fig.8. PHASE band of (100)Si4-NL4.

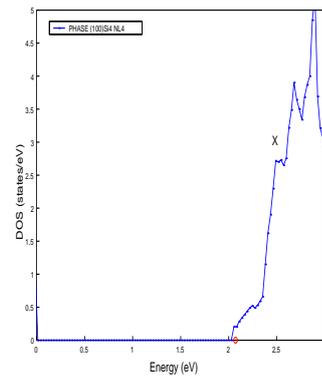


Fig.9. PHASE DOS of (100)Si4-NL4.

まず、PHASE の H 終端周期スラブモデルで計算した、(100)Si4-NL4: Si 原子数が 4、Si 層が 4 層で膜厚 $T_{Si}=0.407\text{nm}$ のバンド図 (点と X 点間) と DOS 図を、Fig.8, Fig.9 に示す。

(100)NL4 は、薄膜化により、点のバンドギャップが、X 点バンドギャップより小さくなり直接遷移型に変化し PL 発光する (水野研究室で確認済み)。そのバンド変化に伴ない、DOS もステップ状の状態密度に変化する。

しかし、同じ計算を、基本格子を X 方向に 2 倍にして、構成原子が 2 倍の Si8 モデルを作ると、原子配置に冗長性が増すので X 方向に折り返しが起き、第一原理計算では避けられない、X 点のバンドが 点上に折り返った、見かけ上のバンドが現れる (Fig.10)。この (100)Si8-NL4: 膜厚 0.407nm のバンド図 (点と X 点間) と DOS 図は、Fig.10, Fig.11 となる。

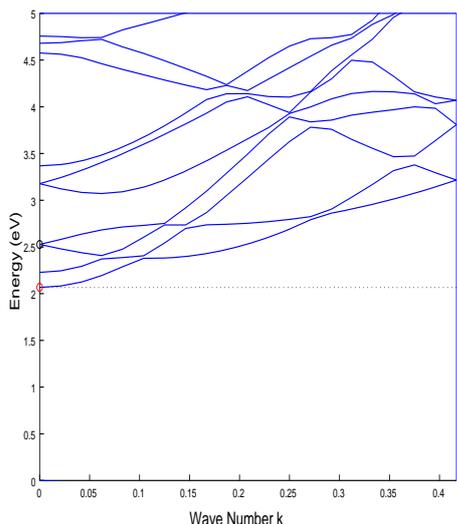


Fig.10. PHASE band of (100)Si8-NL4.

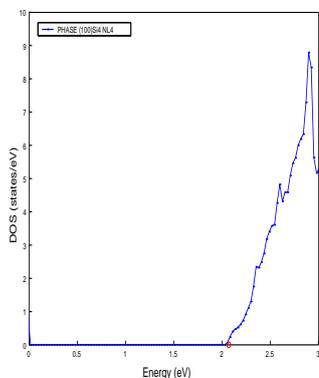


Fig.11. PHASE DOS of (100)Si8-NL4.

(100)Si8-NL4 の DOS は、折り返しの影響で、(100)Si4-NL4 (Fig.9) のステップ状の状態密度は消え、単調な DOS になってしまう。P ドープのシミュレーションでは、この Si8 基本格子を元に、P の濃度設定をし、濃度依存シミュレーションをするので、Fig.11 の DOS がドープなしの基準になる。Fig.11 において、横軸の左端が価電子帯の最大エネルギーなので、DOS=0 のエネルギー区間が、ナローイングを測る時の基準となる 点のバンドギャップとなり、 $BG = 2.027\text{eV}$ である。

薄膜化した (100)Si8-NL4: 膜厚 0.407nm の P ドープ濃度による、バンドギャップナローイングを

PHASE で計算し、測定値と比較する。P ドープを Si の $\frac{1}{64}$ 、 $\frac{1}{32}$ とした場合の DOS 図は、Fig.13, Fig.14 に示す。Fig.12 は、Fig.11 と同じ、ドープなしの場合である。

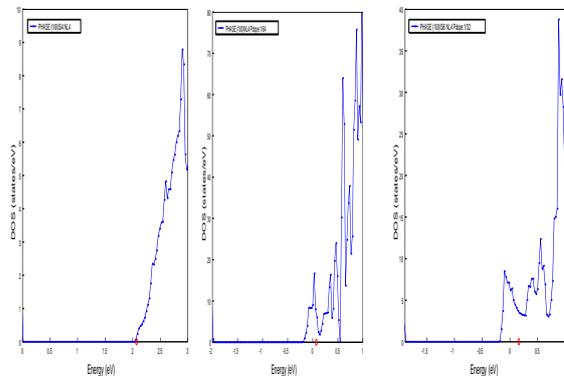


Fig.12. DOS of NL4. Fig.13. $\frac{1}{64}$. Fig.14. $\frac{1}{32}$ P doped.

Fig.12, 13, 14 において、横軸左端が、バンドエネルギーの価電子帯最大のエネルギーを示す。横軸上の赤は、ドープなしのバンドギャップを表すので、P ドープした場合に DOS が現れるエネルギーとの差が、バンドギャップナローイングとなる。このとき、(100)NL4 にほぼ相当する膜厚 0.5nm の 2D-Si 測定値 (Table 1) と、Fig.13, 14 の PHASE 計算値から整理すると、Table 4 となる。

Table 4. NL4 band gap narrowing: E (meV)

	NL4	$\frac{1}{64}$	$10^{21}(\text{cm}^{-3})$	$\frac{1}{32}$
PHASE: E	0.0	258		312
0.5nm 2D-Si	0.0		57.5	

Table 4 において、ドーピング濃度: $\frac{1}{64}$ は $7.8 \cdot 10^{20}(\text{cm}^{-3})$ 、 $\frac{1}{32}$ は $1.56 \cdot 10^{21}(\text{cm}^{-3})$ に相当する。Table 4 に見るように、H 終端モデルの PHASE の NL4 薄膜計算では、ドープ濃度を濃くすると、バンドギャップナローイングが大きくなることは、再現できているが、測定値よりかなり大きい。しかも、3D-Bulk のバンドギャップナローイングより薄膜の方が小さくなる測定値に反して大きくなる。

そこで、本報告では、H 終端ではなく、酸化膜が付いた薄膜を簡便にモデル化した、基本格子を OH 終端したモデルにおいて、これらの SiO₂ 酸化膜が付いた試料における測定結果が、第一原理計算: PHASE においても、同様な再現結果が裏付けられるのかを調べた。

結果と討論

(100)NL4のドーブ濃度依存とOH終端

(100)Si₄-NL4薄膜をモデル化するためのPHASE周期スラブモデルにおける、定石のH終端と、薄膜方向両側をOH終端、薄膜方向片側だけをOH終端にしたとき、それぞれ、PHASEのH, 2OH, 1OH終端モデルのバンド図(横軸左端 点と右端 X点間)は Fig.15, Fig.16, Fig.17となる。Fig.15のNL4-Hは、Fig.8のNL4と同じである。

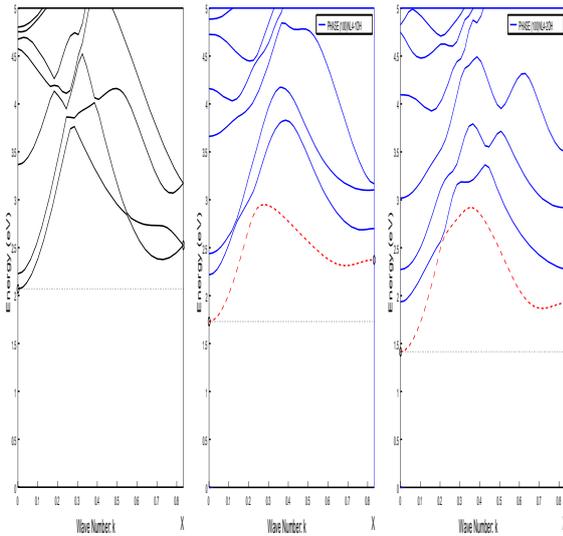


Fig.15. Band of NL4(H). Fig.16.1OH. Fig.17.2OH.

Fig.15, 16, 17のバンド図によれば、Si-Hの終端に、Si-O-Hと、間にOを入れ、簡易的に、SiO₂界面をモデル化し、真空層の両端 (PHASE 周期スラブモデルによる薄膜モデルのSi層薄膜の界面)の相互作用が変わり、O原子の影響で、Siバンドの下に、O由来のバンドが加わることが分かる。このとき、各モデルにおいて、点とX点のバンドギャップは、Table 5となる。

Table 5. NL4 band gap for H,1OH,2OH model

Band Gap(eV)	H	1OH	2OH
pt.	2.027	1.7299	1.4141
X pt.	2.5252	2.3731	1.9240

PドーブをSi原子の $\frac{1}{32}$ したときに起こる、NL4-1OH, 2OH終端モデルにおける、DOS図の、ドーブ前後(a,b)の変化は、PHASE計算により、それぞれ Fig.18,19, Fig20,21となる。

Fig.14, Fig.19, Fig.21の右図は、PをSi原子の $\frac{1}{32}$ だけドーブした時のDOS図である。横軸上の赤は、それぞれのドーブなしの場合のバンドギャップエネルギーを示す。順に、H、1OH、2OHモデル

で、左図のドーブなしDOS図とバンドギャップ幅を比較すると、ドーブによるバンドギャップナローイングおよび終端モデルによる違いが分かる。DOS図から、Pドーブすると、3モデルともDOSの形を大きく変えずに、価電子帯の上端の方に、伝導帯の下端が近づく、バンドギャップナローイング効果を見ることが分かる。そのPHASE計算によるナローイング幅と、測定値を、Table 6にまとめる。

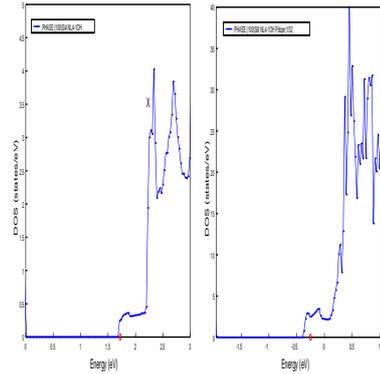


Fig.18. DOS of NL4-1OH. Fig.19. $\frac{1}{32}$ P doped.

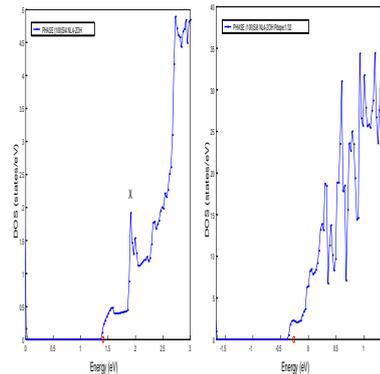


Fig.20. DOS of NL4-2OH. Fig.21. $\frac{1}{32}$ P doped.

Table 6. NL4 narrowing: E(meV) for OH model

	$10^{21}(\text{cm}^{-3})$	$\frac{1}{32} : 1.56 \cdot 10^{21}$
PHASE H: ΔE		312
PHASE 1OH: ΔE		81
PHASE 2OH: ΔE		54
0.5nm 2D-Si	57.5	

Table 6によれば、SiO₂酸化膜を簡易的にモデル化した、2OHモデルでは、実際の酸化膜厚120nmありの試料における測定結果とかなり良く合うことが分かる。

まとめ

Bulkも含め、(100)Siにおける以上の結果をグラフにすると、Fig.22となる。縦軸はバンドギャップナローイング幅(meV)で、横軸はPドーピング量($/\text{cm}^3$)のLog値である。

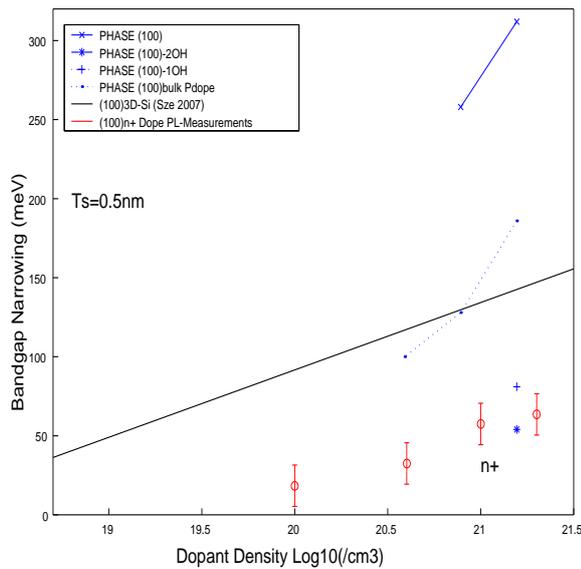


Fig.22. Band gap narrowing for dopant density.

Fig.22において、実線はSze'07のBulkのドーピング濃度依存性を示し、点線はPHASEによる同条件下での計算を示す (Table 3)。ほぼ、両者の結果は沿ったものとなっている。誤差棒を伴う赤は、(100)Si膜厚 0.5nmの薄膜 (SiO₂酸化膜あり)のドーピング濃度依存性を調べた測定値を示す。測定値によれば、Bulkに比べ、0.5nm薄膜では、バンドギャップナローイング幅が小さくなる (Table 1)。この薄膜 0.5nmとほぼ同じ膜厚の(100)NL4において、Pドーピング濃度 $\frac{1}{32} : 1.56 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$ の場合についてPHASEで計算すると、H終端 (x)では、ナローイング幅が逆にBulkよりかなり大きくなるが (Table 4)、酸化膜の簡易モデルと考えるOH終端 (1OHは+、2OHは*)では、

Bulkの場合よりも、薄膜の方がバンドギャップナローイング幅が小さくなることも、計算で再現でき、定量的にも合致した結果となる (Table 6)。PHASEの(100)NL4薄膜のH終端モデルに限っては、ドーピング濃度を薄くすると ($\frac{1}{32}$ から $\frac{1}{64}$)、バンドギャップナローイング幅が小さくなることも、Bulk同様再現できている。

なお、ボロン:BをドーピングしたP⁻についても、水野研究室におけるSi膜厚 $T_{Si} = 0.5\text{nm}$ の場合のバンドギャップナローイング測定値と、PHASE計算値を比較した。その結果は、付録1に示す。

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 graphen 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.

付録1

Bドーピング二次元SiのPHASE計算

本報告同様に、Bドーピングした時に、水野研究室における膜厚の場合の、バンドギャップナローイング測定値 (P⁻) と、バルクSiにおけるSzeの計算値、およびPHASE計算値を比較した。水野研究室における薄膜ナローイング測定値と、同等ドーピング濃度のSzeのバルクSi値は、Table A1である。

Table A1. Band gap narrowing(meV) of P⁻ (B)

P ⁻ (cm ⁻³)	$1.2 \cdot 10^{19}$	$4 \cdot 10^{19}$
0.5nm Exp.	28.8	46.9
Bulk Sze'07	53	75

ここで、P⁻のPHASE計算は、CPU時間とメモリの負荷から現実的でない。例えば、前述のN⁺の濃いドーピング量: $\frac{1}{32}, \frac{1}{64}, \frac{1}{128}$ は、バルクSiに対して、順に $1.56 \cdot 10^{21}, 0.78 \cdot 10^{21}, 0.39 \cdot 10^{21}$ に対応するが、その濃度でPHASE構造解析 (SCF) を行うと、Table A2のように、薄いほどCPUが必要で、127時間もかかる。したがって、N⁺と同等なドーピング量で、P⁺のPHASE計算を行なった。

Table A2. PHASE CPU time for SCF(N⁺)

	Bulk	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$
PHASE	0.004h	127h	86h	3h

Table 3に、BドーピングのPHASEバルク計算結果を、加えれば、Table A3となる。この結果からは、PHASEのP⁺: Bドーピングバルクのバンドギャップナ

ローイングの結果は、 N^+ に比べ 80meV も小さくなり、定量的に合わない。ここで、 B 原子を Si 原子の $\frac{1}{32}$ だけドーブした場合の PHASE による DOS 図は、Fig.A1 となる。P ドープの場合の Fig.7 と比べれば、価電子帯の DOS エネルギー順位が上がる事が分かる。

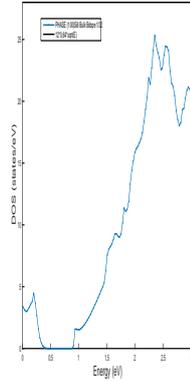


Fig.A1. DOS of $\frac{1}{32}$ B doped bulk.

Table A3. Band gap narrowing: E for B-Doping.

	Bulk	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$
PHASE:P $E(\text{meV})$	0.0	100	128	186
Sze'07: $E(\text{meV})$	0.0	117	130	144
PHASE:B $E(\text{meV})$	0.0	19	46	101

薄膜 0.5nm に B ドープした場合の P^+ の PHASE 計算結果は、Fig.A2 となる。バルク Si の結果と P^- 測定値も同図に示す。

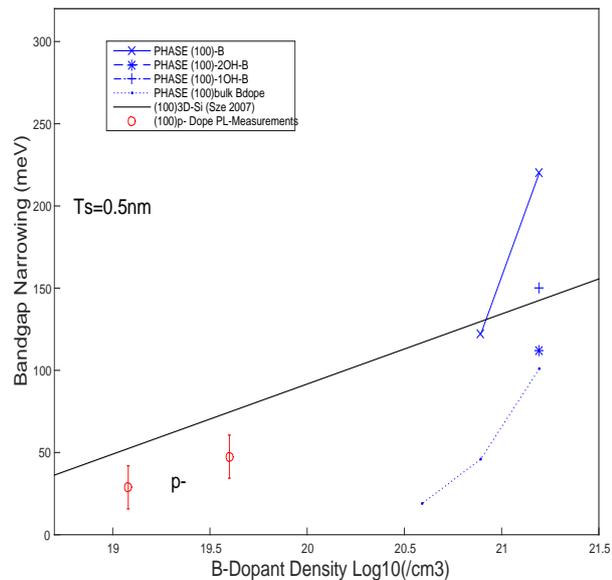


Fig.A2. Band gap narrowing for dopant density.

Fig.A2 から、薄膜 $2OH$ モデルは、測定値を P^+ に外挿するならば、 N^+ の場合同様に、かなり良く合うことが分かる。 P^- のバンドギャップナローイ

ングは、バルク Si のナローイング幅に近く、 N^+ ほど大きくないことが、測定から分かっている。理由は、検討中である。