

■原 著■

PHASE を用いた (111) 二次元 Si のバンド計算の方法

青木 孝^{1,2}

PHASE Band Calculation for Two-Dimensional (111) Silayers

Takashi Aoki^{1,2}

¹ Department of Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Yokohama City, Kanagawa 221-8686, Japan

² To whom correspondence should be addressed, E-mail: ul7aok@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Band structures in two-dimensional (111) Si layers were simulated by first principles calculation: PHASE. The results of PHASE calculations can be predicted following measurement of photo luminescence.

Keywords: two-dimensional Si PHASE band structure calculation, photo luminescence

序論

2015年に、PHASE バンド計算を使って、(100)Si で、1 nm 程度の薄膜化によって、3D-Si の間接遷移型から直接遷移型へ、バンド構造が変調することを示した¹⁾。この結果は、励起光 532 nm レーザー (2.3 eV) による二次元 Si の PL (Photo Luminescence) 発光実験で確認されている。(110) Si では、薄膜化しても発光せず、バンド構造も直接型には変調しないことも示した。また、 $T_s = 0.5$ (nm) 薄膜において、表面に 120 nm ついた酸化膜を取り除くと、10 % 程度、PL 発光ピークフォトンエネルギーからみたバンドギャップが大きくなることが分かっている。この差は、Si 薄膜の熱応力からの変調による。

酸化膜なしの実際のバンドギャップは、PHASE 計算とよく合う。そこで、PHASE 薄膜計算で使うスラブモデルの水素 H 終端を、酸素 O を入れた OH 終端で模擬的に酸化膜を作ってやると、酸化膜がある実験値とほぼ合い、バンドギャップは下がることも示した。本論文では、薄膜化による (111) Si に対するバンド構造の変調を、PHASE により調べる。まず、(111) bulk の計算を行い、次に、薄膜化し、OH 終端による変化も見る。

方法

(111)Si の bulk のバンド計算

PHASE を用いた (111) Si の bulk のバンド計算をする。[111] 方向から見た xy 面の原子配列は、図 1 となる。右半分の 12 原子で結晶を表現できる。これを yz 面から見ると、図 2 となる。座標で表わすと、次

になる。

格子定数 $a = 10.26$ (a.u.)

$\Delta x = 14.5098$ (a.u.)

$\Delta y = 12.5658$ (a.u.)

$\Delta z = 18.7708$ (a.u.)

No. (x,y,z) =

1. (7.2549, 6.2829, 2.2213)
2. (7.2549, 6.2829, -2.2213)
3. (7.2549, 2.0943, -8.1449)
4. (7.2549, -2.0943, 8.1449)
5. (3.6274, 4.1886, 8.1449)
6. (3.6274, -4.1886, -8.1449)
7. (7.2549, -2.0943, 3.7022)
8. (3.6274, 4.1886, 3.7022)
9. (3.6274, 0.0(12.5658), 2.2213)
10. (7.2549, 2.0943, -3.7022)
11. (3.6274, -4.1886, -3.7022)
12. (3.6294, 0.0(12.5658), -2.2213)

この格子モデルを使い、PHASE により、(111) bulk-Si のバンド構造計算 (G-X) をすると、図 3 となる。同じ方向に原子が重なるために、バンド構造の冗長が起り、バンドの折り返しが起る。(100) bulk-Si の場合も同じであった¹⁾。本来の X 点が、G 点軸側に折り返して出てしまう。(111) bulk-Si を計算した G (ガンマ Γ) 点は、2.57 (eV) で、X 点は、折り返った一番下のバンドの 0.73 (eV) である(図 3)。同様の問題が、(111) bulk-Si でも起る。(110) の場

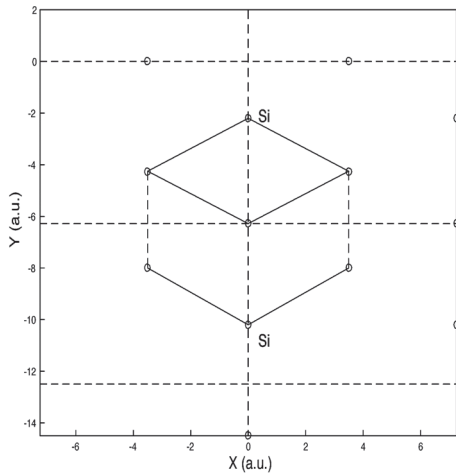


図 1. Atom arrangement of [111]xy axes.

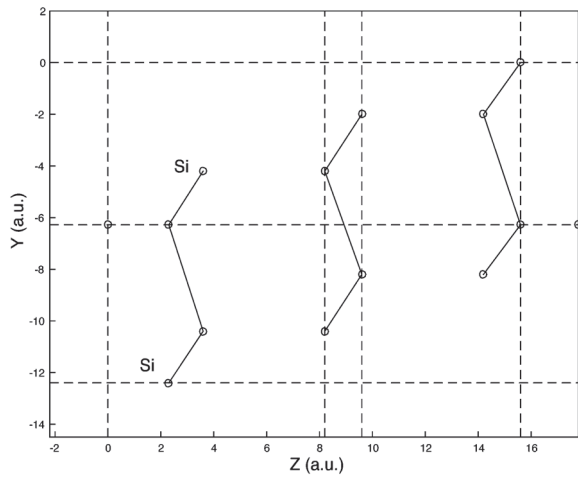


図 2. Atom arrangement of [111]zy axes.

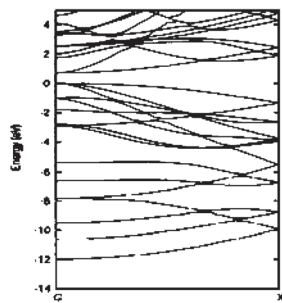


図 3. (111)NL12-bulkSi.

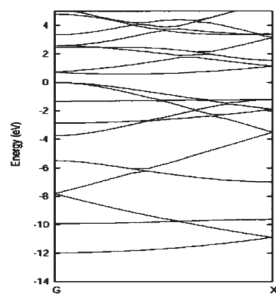


図 4. (110)NL8-bulkSi.

合は、図 4 となる。

(110)Si8: G 点 = 2.59(eV), X 点 = 0.77(eV)

(111)Si12: G 点 = 2.57(eV), X 点 = 0.73(eV)

結果と討論

(111) 薄膜 2D-Si:1 層

Si(111) の基本格子は、NL6 ((100) の NL4 に相当) となり、これをスラブモデルで薄膜化すると、図 5 のようになる。膜厚は、 $8.1449 \times 2 = 1.5877a.u. =$

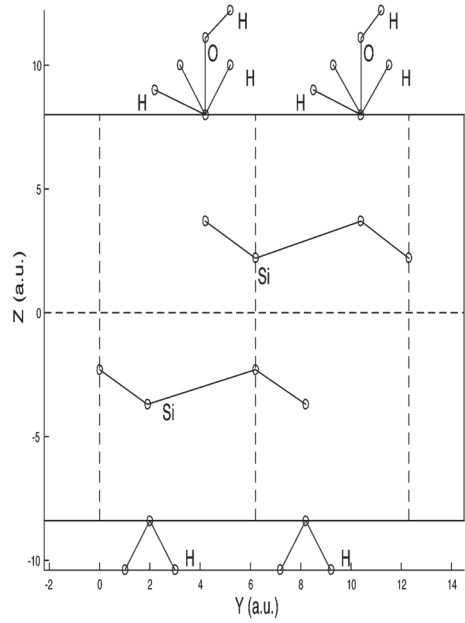


図 5. Unit of (111)NL6 Slab model.

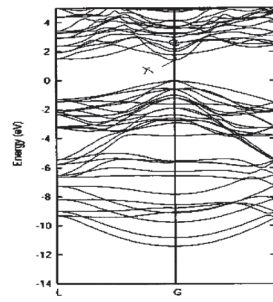


図 6. (111)NL4-Si12.

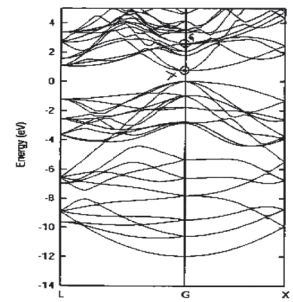


図 7. (111)-bulkSi12

0.862 nm である。外側の Si に対し、それぞれ 3 つの H を付け、終端する。

(111) Si2 の膜厚 NL4 に対して、PHASE で計算したバンド図は、図 6 となる。同じ、(111) bulk-Si におけるバンド図は、図 7 となる (LGX 点軸)。両者を比較すると、折り返された bulk の G、X 点が表 1 となり、薄膜 0.8 nm でも、バンドは間接遷移のままであることがわかる。

(111) 2 層 NL8 のバンド構造計算は、図 8 となり、1 層を 2 層のスーパーセルにして、Bulk 計算して折

表 1. Band gap (Γ , X) for (111) Si NL

	G (Γ)	X
(111)bulk	2.46	0.729
(111)NL4	2.57	1.408
(111)NL8	2.6057	0.8881
(111)NL8-bulk	2.5696	0.729
(111)NL4-2HOH	2.5289	1.3875

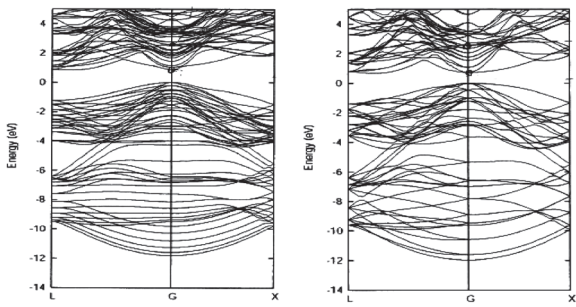


図 8. (111)NL8-Si12.

図 9. (111)-NL8bulkSi12.

り返しの出方を見て (図 9)、G 点をさがし選ぶ。
次に、1 層において、H 終端の片側の 3H のうち (図 6 再掲)、1 つの H を OH にして、2H1OH 終端を作りバンド計算を行う (図 10)。HOH 終端が、(111) NL4-HOH:G 点 = 2.53 (eV), X 点 = 1.39 (eV) となる。H 終端が、(111) NL4-H:G 点 = 2.57 (eV), X 点 = 1.408 (eV) であったものが、G 点、X 点とも下がる。(100) では、OH 終端が、酸化膜を模擬的に表したものに近く、OH 終端が H 終端より、バンドが下がるが、(111) でも、同様に下がる事が分かる。(100) 片側 1OH (自然酸化膜に相当) で、5% 程度バンドが下がるが、(111) 片側 1OH では、2% 下がる。

図 11 に、これまでの結果をまとめる。(100) 薄膜の G、X データの上に (111) 薄膜のデータを重ねる。(100) 薄膜で、繊維の構造変化が起きたが、(111) 薄

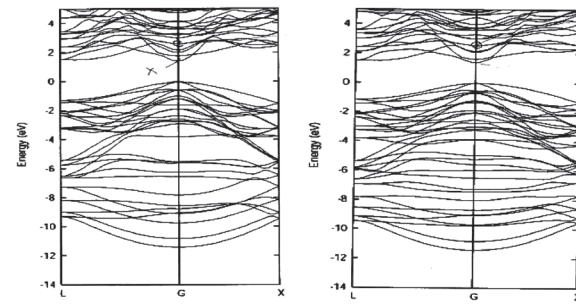


図 6. (111)NL4-H.

図 10. (111)-NL4Si12-2HOH.

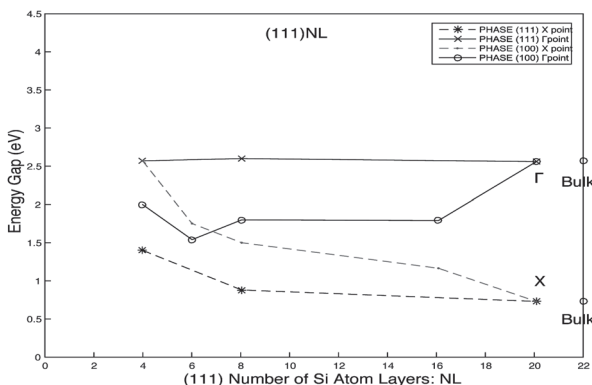


図 11. Dependence of band gap for (111)NL.

膜では、(100) 薄膜同様に、構造変化は起きないことが分かった。また、2H1OH 終端の、酸化膜を模擬的に表したモデルの値も、ほぼ変わらない (2%)。(110) も、1OH 終端は、Si 層間隔が疎になるために、OH 終端の効果は小さかったが、(111) では、もっと疎であるので、同様に OH 終端の効果は小さい。

まとめ

- (1) (111)bulk バンド計算は、Si12 基本格子で計算できることが分かった。
- (2) (111) 薄膜 NL4、NL8 のバンド計算により、(110) 同様に、(111) 薄膜は、間接遷移の構造のまま、PL 発光はしないだろうと考える。
- (3) (111) のスラブモデルの H 終端を、片側 OH 終端として、酸化膜のひずみの効果を模擬的に入れて計算したところ、構造の層間が疎のため、(100) のようには下がる、2% 程度に留まることがわかった。

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。星野靖准教授 (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) 青木 孝 (2015) PHASE を用いた二次元 Si のバンド計算と実験比較. *神奈川大学理学誌* 26: 17-21.