

共同利用(産業利用トライアルユース:先端研究施設共用促進事業『みんなのスパコン』TSUBAME によるペタスケールへの飛翔) 成果報告書 平成 21年度 課題種別 ID i0856

利用課題名 ナノ炭素、ナノ窒化ホウ素の制御された加工方法を探るシミュレーション
英文: Simulating controlled fabrication of nano-scaled carbon and boron nitride

利用課題責任者 宮本良之
First name Surname Yoshiyuki Miyamoto

所属 NEC ナノエレクトロニクス研究所
Affiliation Nano Electronics Res. Labs. NEC
URL: www.nec.com

H21 年度の成果として、2 層よりなる hBN の機械的圧力印加による光吸収エネルギー変調の調査と、極性結晶方位による内部電界による光起電効果の実証、及び光起電の第一原理計算手法の開発を挙げる。hBN はグラファイトに似た蜂の巣状格子を B(ホウ素)と N(窒素)原子が交互に並んでつくっている層状物質で、2 層の hBN に圧力印加した場合の光学遷移エネルギーの変調を計算した。計算によると残念ながら著しいバンドギャップ変化は見られず、k-空間中での遷移する位置が変わるのみであった。また、pn 接合を有しない極性結晶 SiC のナノ薄膜において光起電効果が期待できることがシミュレーションよりわかった。このようなシミュレーション手法と極性結晶の性質は他に例を見ないユニークな研究成果である。

We have used the TSUBAME Supercomputer system at Tokyo Institute of Technology under a Program for Innovative Usage of Public Advanced Research Facility. We examined possible change of electronic structure of mechanically compressed hBN double-layers and photovoltaic nature of polar SiC crystal. hBN has similar structure as graphite in which boron (B) and nitrogen (N) atoms alternatively sit on honeycomb lattice. When we compressed double-layer hBN, the band gap does not change while optical transition point in k-space is moved according to our computational study. Meanwhile the polar crystal SiC was found to be possible photovoltaic material, according to our simulation. Such photovoltaic nature without the pn-junction, and computational methods to prove this are unique products of this year.

Keywords: TDDFT、hBN、k-空間での光学遷移、光起電効果、極性結晶方向

背景と目的

機械的応力印加や圧力印加によるバンドギャップ変調を利用したデバイスが提案されている。2 層グラフェン構造では数 meV 程度のバンドギャップ変調を達成したことが実験的に報告されており、更に高効率のバンドギャップ変調素子の開発が望まれる。また、昨今のグリーンテクノロジーへの期待から、高効率太陽電池実現が望まれており、そのためのシミュレーション技術が必要になっている。

2 層グラフェンのバンドギャップ変調はあまりにも小さすぎ、電子デバイスとしての実用性は期待できない。一方 hBN はバンドギャップが大きい、光学素子としての応用に可能性があり、今回の研究で、機械応力によるバンドギャップ変調の可能性を検証した。

また、クリーン創エネ事業の鍵となる半導体材料を

基盤とする太陽電池構造は、基本的に pn 接合を利用することが前提なので、p 型、n 型の不純物の探索、デバイス作成時における安定な pn-接合の必要性などから、高効率電池達成のための製造コストがかさみ、実用化への課題となっている。本プロジェクトでは、第一原理計算にて、極性を持った結晶方位を積極的に利用したデバイス構造でも光起電が実現できることを示し、

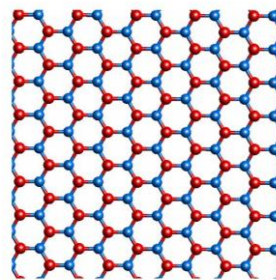
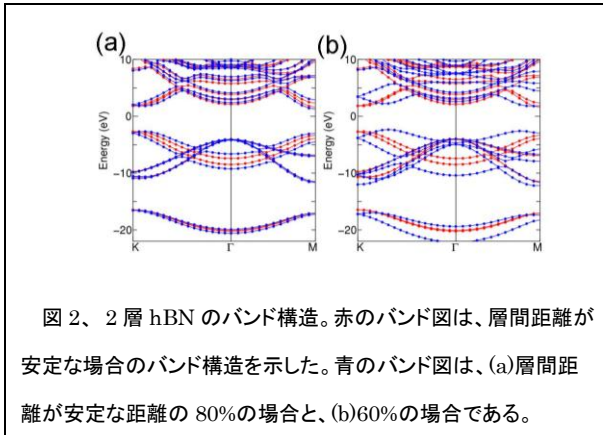


図 1 hBN の構造。B 原子は赤い玉、N 原子は青い玉で表現されている。

pn 接合無しの光起電デバイスの可能性を実証した。

概要 1 hBN 材料による光波長変調素子の探索

図 1 に示した構造が 1 層の hBN を示す。この下に
もう 1 層の hBN をおいた場合、1 層目の B 原子の
真下に 2 層目の N 原子が配置するように安定な構
造は決まっている。



結果および考察

この 2 層グラフェンの安定な相関距離の 80% にまで縮めた場合での電子のエネルギーバンド構造が図 2 の (a) で、60% にまで縮めた場合のバンド構造が図 2 の (b) である。

図 2 より、機械的圧縮のないバンド図(赤線)と、圧縮のあるバンド図(青線)を比較しても、バンドギャップの著しい変化は無いことがわかる。したがって、hBN の 2 層からなるデバイスを作成しても、層間を圧縮する方向に圧力をかけることによる光波長の変調は大きくないことがわかる。図 2(b) のように、層間をさらに 60% にまで縮めても、バンドギャップが変わるのではなく、ギャップの k-空間内での位置がシフトしているだけであり、波長変調は望めず、光遷移強度がわずかに変わるだけであることが類推される。

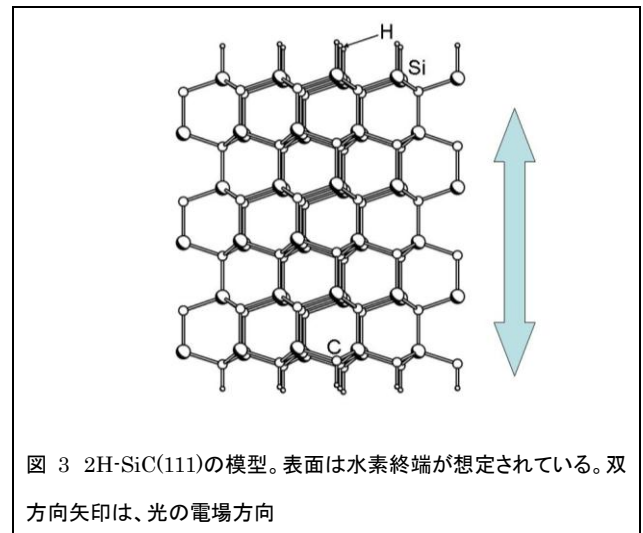
概要 2 極性軸を持つ結晶における光起電

図 3 に示した構造は、2H-SiC 構造の(111)表面構造であり、表面は水素原子で終端されている。図の上の側は Si-H 終端面で、下側は C-H 終端面である。この薄膜の暑さは約 1nm である。図 3 の右に示した双方向矢印は与える光電場の偏光方向で、表面に垂直な成分が大きい。このような光の偏光により、表面に垂直方向

の電子の分極

$$P_z(t) = \int (z - Z_0) \rho(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

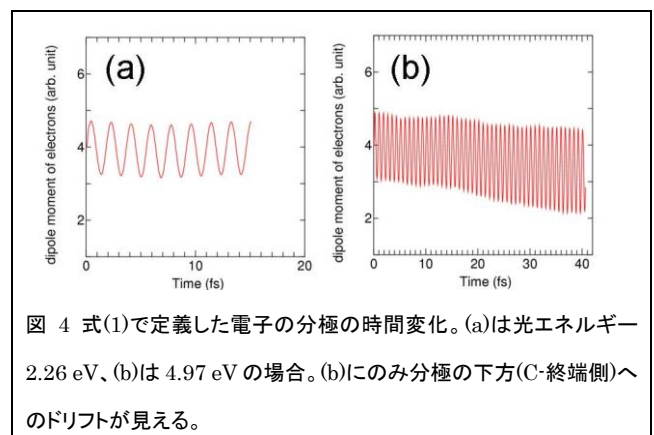
が光の振動とともに変調しながらも、やがて C-H 終端面側に徐々にドリフトすることが、ある特定光周波数にて生じることがわかった。ここで式中の Z_0 は任意の原点であり、この点の選び方により、分極の時間変化に影響を及ぼすことはない。



結果および考察

この式で与えられる電子の分極の時間変化を、励起光のエネルギーごとにプロットしたのが図 4 である。

図 4 の (a) の場合には、分極のドリフトは見られないので、光照射により電子雲が揺さぶられている様を示しただけである。同図の (b) の場合には著しいドリフトが観察でき、実際の SiC(111) 薄膜内で電子は C-H 終端面へ、正孔は Si-H 終端面へ移動しようとしていると解釈できる。このようなドリフトは、励起エネルギー 5.64 eV でも



みることができた。これらのエネルギー 4.97 eV と 5.64 eV は SiC(111) 薄膜の吸収エネルギースペクトルの計算を行っても確認できているので、この SiC 薄膜の共鳴吸収エネルギーを与えていると解釈できる。このドリフトは、電子と正孔の分離による電子分極の増大であり、光照射無しには見ることはできない。これこそが、光起電を示す計算結果で、pn 接合を持たない結晶においても、極性方向の内部電界を利用すれば、光起電現象を引き起こす可能性があることを述べておきたい。

まとめ、今後の課題

フェムト秒レーザー照射による hBN の構造変化の研究は、hBN のバンドギャップの大きさのせいで静電蓄積に伴う制御不可能な Coulomb 爆発を引き起こすことがわかってきた。電子顕微鏡での観察中に hBN のナノ構造が破壊され消失することは実験的にもすでに報告があり、パルスレーザーによる破壊も、研究計画の段階で容易に類推できなくてはいけなかったという反省点がある。

その代わりに、同様の計算資源を必要とする光起電シミュレーションを行い、昨今重要度が増している創エネ材料の設計を行った。ナノ薄膜上の炭素系材料の極性を持つ表面により発生した結晶内部電界が効率よく、光励起キャリアーを電子と正孔に分離することを確認し、pn 接合構造を持たない新たな光起電素子として提案した。

最後に、本年度の hBN の研究において果たせなかった、光変調素子構造の第一原理計算による設計を他の物質で検討することも今後の研究の視野に入りたい。これは、機械的圧力による波長変調素子材料の探索という、光通信技術にとって重要な基盤技術となる。