

回帰連分教法の格子振動への応用

阪大理, Max-Planck-Institut-Festkörper

鈴木勝久

§1. 非晶質の半導体, 特にアモーフス・シリコン (a-Si) は太陽電池, 電界トランジスタ, 撮像管の光電変換素子をはじめ様々な電気素子を安価に製造する可能性をもつ材料として近年広く研究されている. なかでも水素や弗素または両方を添加した a-Si は応用上顕著な電気的性質と化学結合論上の興味から詳細なデータが蓄積されつつある. 結晶シリコン (c-Si) から a-Si への変態は多数のパラメータに依存する複雑な現象であり通常理解されている相転移の範疇に入るものであるかは疑問であるが, この変態に際して格子振動が重要な役割を演じていることは疑ない.

非晶質半導体の格子振動に関する実験データは近年飛躍的に増加したが, これを系統的に理解する理論はあまり試みられていない¹⁾. これは非晶質半導体の電子状態が数々のモデルや計算法を駆使してこの十年未だ広く研究されてきたことと対照的である. Heine 等 ケンブリッジ大学のグループが多様な系の電子状態に適用して成功をおさめた回帰連分教法²⁾ (recursion/continued fraction method) は原理的にはどんな系にでも適用可能であり, 直観的モデルから出発して計算機による簡単な数値計算を行うことによつて実験と比較可能な定量的結果が得られるという点において注目すべきものである. 格子振動にこの方法を適用すれば, 系の周期性を前提とする通常の k 空間の方法では扱えない非晶質固体をはじめ, 表面・界面, 格子欠陥などの関与する系について極めて有効な議論が可能と思われるが, 現在までのところ, そのような応用例はほとんどない²⁾. ここでは a-Si に限つて, その格子振動に関する最近の興味ある実験を紹介し, 回帰連分教法の適用の可能性を検討する.

§2. a-Si の格子振動について最近報告された以下の実験結果は興味深い.

[1] 純粋な a-Si の格子振動³⁾ 図1において, (a) は2つの温度で得られた a-Si のラマン散乱強度を温度に依存する因子 $\omega^x [n(\omega, T) + 1]$ (n はフォンの数) で割つて得たもので曲線はフォンの状態密度 (DOS) に比例すると思われる量を示し, (b) は結晶のフォンスペクトル (点線) を適當な幅でガウス型にひろげたものである. 両者の主な特徴が一致することから, a-Si の格子振動では近接原子間の力が重要であることが推定される.

[2] 水素添加 a-Si の局在振動^{4,5)} 高濃度の水素を添加した a-Si は母体の振動スペクトル ($0 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$) よりはるかに高周波領域

域に図2(a)のようなスペクトルをもち、吸収帯は水素Hを重水素Dでおきかえると点線のように変る。両同位元素とちろつの際立つた吸収帯をもち、HとDの最も周波数の高い吸収帯は図2(b)のように質量比の平方根に近い周波数のスケーリング $\omega' = 1.39\omega$ を行うとほぼ一致する。他の吸収帯についても類似のスケーリング関係があり、これらつちの吸収帯は図2(c)に示す四面体型の $\text{Si}_n\text{H}_{5-n}$ ($n=1,2,3,4$) 孤立分子の振動とほぼ対応がつく。

[3] 共鳴モード⁶ H, DまたはFを添加した $\alpha\text{-Si}$ は、上記に加えて、母体スペクトル領域内の状態密度の変化も引起す。特に顕著な効果は TA モードの上端付近に振動を誘起し、その振動数は図3に見られるように添加原子の質量にほとんど依存しない。

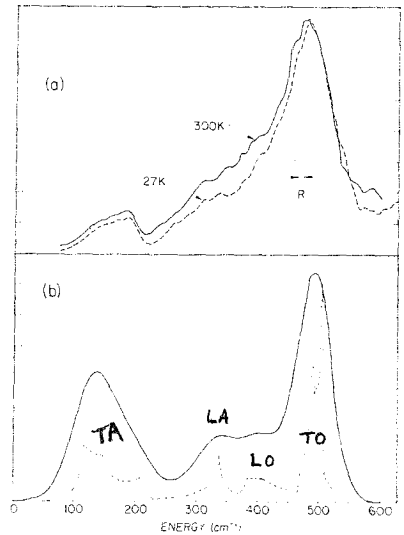


図1. ラマン散光から導かれた $\alpha\text{-Si}$ のフォノンDOS (a) と c-Si の DOS にもとづく解析 (b)³

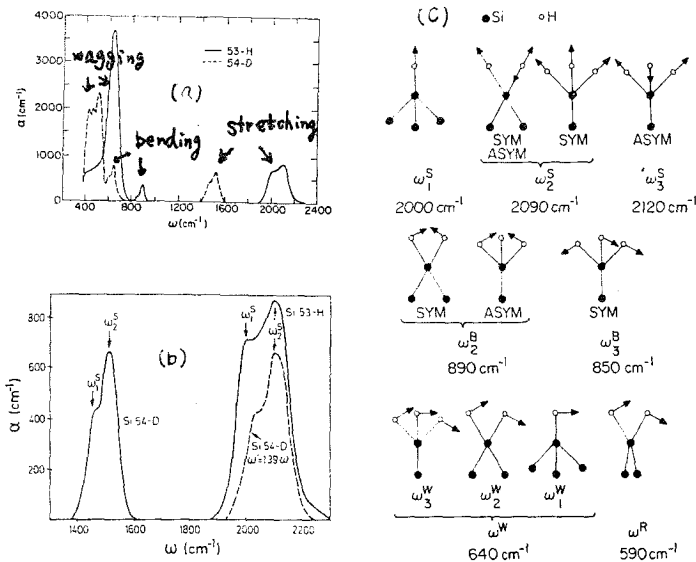


図2. H及Dを添加した $\alpha\text{-Si}$ の高周波振動 (a) 赤外吸収スペクトル (b) Stretching mode の $\text{H} \rightarrow \text{D}$ スケーリング (c) Hを含むSiの局在モードの模式図⁴

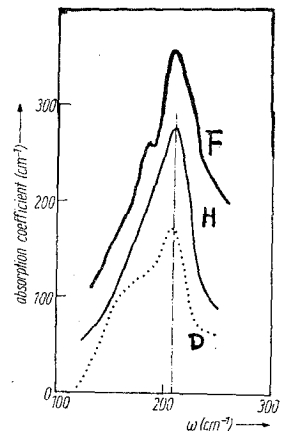


図3. H, D, F 添加 $\alpha\text{-Si}$ の低周波振動⁶

§3. 格子振動における回帰連分教法 電子状態を計算するほとんどの公式はそのまゝ格子振動にも転用できるので、この方法の要点だけを記す。

周期性があってもなくてもよいが、原子 l の α 方向の変位と原子 l' の β 方向の複元力を結ぶ力の定数の行列 $\Phi_{\alpha\beta}(l, l')$ から dynamical matrix

$$D_{\alpha\beta}(l, l') = (M_l M_{l'})^{-1/2} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') \quad (1)$$

を定義すると (M_l は質量) 振動の性質はグリーン関数の行列

$$\vec{U}(\omega) = (\omega^2 - \vec{D})^{-1} \quad (2)$$

で決定される。特に赤外吸収やラマン散乱を決定するものは、この行列の対角成分

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha\alpha}(l, l; \omega) &= (2\omega/\pi) \text{Im} U_{\alpha\alpha}(l, l; \omega - i0) \\ &= \sum_s [e_{\alpha}^{(s)}(l)]^2 \delta(\omega - \omega_s) \end{aligned} \quad (3)$$

であり ($e_{\alpha}^{(s)}(l)$ は s 番目の固有振動ベクトルの原子 l における値の α 成分), この量は l における α 方向に偏ったフォノンの局所状態密度 LDOS を与える。

系にある原子数を N とすれば \vec{D} は $3N \times 3N$ の大きな対称行列であるが、回帰連分教法ではユニタリー変換を繰返しほどこして D をヤコービ行列 (tridiagonal; 主及び側対角要素以外は 0 の行列) に変換する。このとき (3) は

$$U_{\alpha\alpha}(l, l; \omega) = \frac{1}{\omega^2 - a_0 - \frac{b_0^2}{\omega^2 - a_1 - \dots}} \quad (4)$$

のような無限連分数の形に表わされる。ここに a_n, b_n はヤコービ行列の主及び側対角要素であり、それらは条件に応じて適当に選ばれた単位ベクトル \vec{v}_0 から出発して次の代数演算を繰返すことにより求められる。

$$\begin{aligned} a_0 &= (\vec{v}_0 \vec{D} \vec{v}_0) \\ b_0 &= \|(\vec{D} - a_0) \vec{v}_0\| \\ \vec{v}_1 &= b_0^{-1} (\vec{D} - a_0) \vec{v}_0 \end{aligned}$$

⋮
⋮
⋮

$$a_{n+1} = (\vec{v}_{n+1} \vec{D} \vec{v}_{n+1})$$

$$b_{n+1} = \| (\vec{D} - a_{n+1}) \vec{v}_{n+1} - b_n \vec{v}_n \|$$

$$\vec{v}_{n+1} = b_{n+1}^{-1} [(\vec{D} - a_{n+1}) \vec{v}_{n+1} - b_n \vec{v}_n]$$

⋮
⋮
⋮

(5)

実際に計算を行う際には次のような技術的問題がある。

(i) 収束性 上記の計算を無限回くり返すことはできないので、ある回帰回数 n から先は $a_{n+1} = a_{n+2} = \dots = a_\infty$, $b_{n+1} = b_{n+2} = \dots = b_\infty$ という漸近形を仮定し、 a_∞ , b_∞ の値はすでに計算された係数の振舞いから推定するか、物理的考察から決定する。そうすると $(n+1)$ 番目からあとの連分数は

$$\frac{1}{\omega^2 - a_{n+1} - \frac{b_{n+1}^2}{\omega^2 - \dots}} = \frac{1}{2b_\infty^2} \{ \omega^2 - a_\infty - [(\omega^2 - a_\infty)^2 - 4b_\infty^2]^{1/2} \} \quad (6)$$

となり計算が実行可能となる。経験によると $n \sim 20$ とすれば満足すべき収束性が得られた。

(ii) クラスターの大きさ 固体を simulate するために原子数 N を大きくすると計算は莫大な記憶容量を必要とするので、18000個程度の原子を含むクラスターまで考えた。ダイヤモンド格子においてこれは中心原子から最近接原子間隔の13倍まで離れた原子をすべて含む。

(iii) 境界条件 クラスターの表面で種々な境界条件を設定することが考えられるが、上記の回帰数とクラスター・サイズで境界条件の影響はないので、表面ですべてのボンドが切れるとした。

§4. Siの格子振動 まず上の方法が既知の量をうまく再現することを確かめるためにダイヤモンド構造のシリコン・クラスターのDOSを計算してみた⁷。簡単のためにオ2近接相互作用までも考えると対称性から6個の力の定数 $\alpha, \beta, \lambda, \mu, \nu, \delta$ が許される⁸。このうち、最初の5つは、 Γ, L, X 点の8つのフォノンのデータ⁹ から最小自乗法で決められる。最後の定数 δ は Δ, Λ のフォノンに影響を与えず、二体力の範囲では消えてしまい、その値を確定することは難しいが試みに価電子カ場模型¹⁰ による評価を採用した。

図4は回帰連分數法と通常の k 空間の方法で求めたフォノン状態密度を示す。2つの曲線は全スロクトル範囲にわたってよ

一致を示し、差異は後者に見られる鋭いエッジとピークが前者においては やや丸められる程度である。SiのTAフォノンBZの境界近傍で平らになるために3~5THz (100~170 cm⁻¹)のDOSは平らでなくピークをもつことが知られているが¹¹、 α -Si近接力定数モデルは簡単すぎてそれを再現しない。

α -Siに関する興味ある実験[2],[3]を考察する一歩として母体としては今考えた結晶の原子配列をとり、H,D,Fなどを入れた構造のDOSを計算することができる。最も簡単なのは空格子点を一つ作って、そのまわりの振動を求めることである。 α -Siには結晶の空格子点に相当する配位が多数存在し、HやFがそのまわりのダングリング・ボンドにかたまわって結合すること示す実験事実¹²を考えると、この構造は現実性を持ち、特に添加元素の質量に依存しない振動数をもつ共鳴モードは、このような空格子のモードが関与していることも想像される。これをテストするために上に用いたクラスタの中心原子を除去し、空となった格子点の最近接点での局所DOSを求めて結晶のDOSと比較したのが図5である。(このときはD行列の並進不変性を満たすために $\delta=0$ とした)。最近接原子が失われたために、当然光学モードに鋭いDOSの減少が起るが、空格子点だけでは音響領域の際立った増加は認められない。

同様な方法で1~4個のH,FをSiの格子点に入れて高周波の振動[2]を再現することが出来る。

α -Si近接相互作用まで考える範囲では、実験[1]や原子の動径分布のデータからc-Siと α -Siの振動特性の本質に差はないように思われるが、 α -Siの構造を取

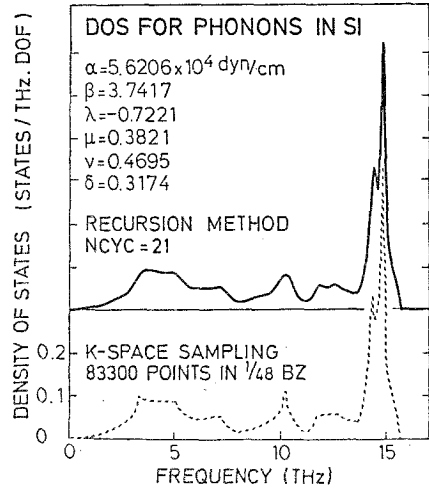


図4. 帰帰積分法及びk空間の方法で求めたc-SiのフォノンDOS.

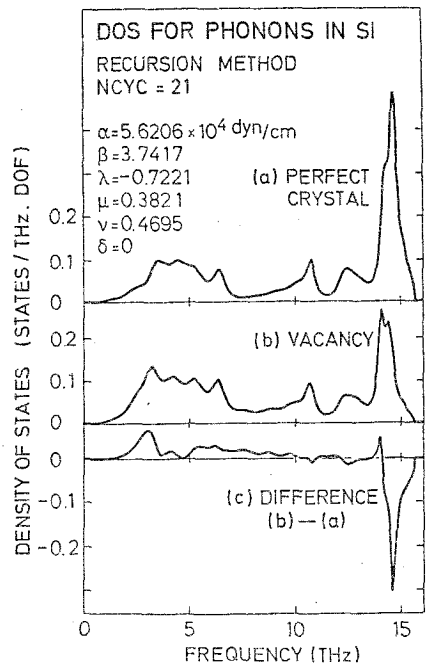


図5. Siの空格子点の近傍における振動スペクトルの変化.

入れたより現実的模型について振動の様子を調べることは興味深いことである。

以上の予備的計算から、電子状態の計算に広く応用されて成功してきた回帰連分教法は格子振動についても実行可能で、手頃な計算量の範囲内で、周知性をもたなり系の格子振動の現実的議論に役立つ結果を提供することが期待される。

§5. この研究の一部は M. Cardona, A.A. Maradudin, D. Schmelzer との共同研究である。また H. Bilz, M.J. Kelly, W. Kress, L. Ley 及び H.J. Stärke の教示によるところが多いことを記して謝意を表す。

文 献

1. V. Heine, D. W. Bullett, R. Haydock, and M. J. Kelly: Solid State Physics, Vol. 35 (1980).
2. P. E. Meek: Phil. Mag. 33 (1976) 897.
C. Herscovici and M. Fišich: J. Phys. C 13 (1980) 1635.
M. Mostoller and U. Landman: Phys. Rev. B 20 (1979) 1755.
J. E. Black, B. Laks, and D. L. Mills: Phys. Rev. B 22 (1980) 1818.
D. G. Castner, G. A. Somorjai, J. E. Black, D. Castiel, and R. F. Wallis: Phys. Rev. B 24 (1981) 1616.
3. J. E. Smith, Jr., M. H. Brodsky, B. L. Crowder, M. I. Nathan, and A. Pinczuk: Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 642.
4. M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo: Phys. Rev. B 16 (1977) 3556.
5. T. Shimada, Y. Katayama, and S. Horigome: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L. 265.
6. S. C. Shen and M. Cardona: Solid State Commun. 36 (1980) 327.
S. C. Shen, C. J. Fang, and M. Cardona: Phys. Stat. Sol. (b) 101 (1980) 451.
7. K. Suzuki, D. Schmelzer, and A. A. Maradudin: Proc. Internat'l Conf. Phonon Physics, Bloomington, Ind., Sept. 1981.
8. F. Herman: J. Phys. Chem. Solids 8 (1959) 405.
9. H. Bilz and W. Kress: Phonon Dispersion Relations in Insulators, Springer, 1979.
10. K. Kunc, M. Balkanski, and M. Nusimovici: Phys. Rev. B 12 (1975) 4346.
11. W. Weber: Phys. Rev. B 15 (1977) 4789.
12. S. C. Shen, C. J. Fang, M. Cardona, and L. Genzel: Phys. Rev. B 22 (1980) 2913.
13. J. Hafner, to appear in "Ab-initio Calculations of Phonon Spectra" (ed. J. T. Devreese, Plenum, New York) は非晶質金属の格子振動の総合報告として重要な文献である。この論文の存在は長谷川正之氏にお教えいただいた。