

SnS 結晶の電子状態とラマン活性モードの構造依存性

Theoretical Study on Raman Active Modes of SnS Thin Films

関学大理工¹, インド科学教育研究大², 東大工³○(M2)米盛 樹生¹, DUTTA Sudipta², 長汐 晃輔³, 若林 克法¹Kwansei Gakuin Univ.¹, IISER Tirupati², Tokyo Univ.³○Itsuki Yonemori¹, Sudipta Dutta², Kosuke Nagashio³, Katsunori Wakabayashi¹

BaTiO₃やPbTiO₃を除く三次元強誘電体は、膜厚を薄くすると脱分極場や界面効果によって強誘電性が失われる。しかし、面内の結晶構造が非対称な層状物質である硫化スズ(SnS)では、数ナノメートルの極薄構造でも面内の強誘電性を保持できる。SnSは、結晶成長の過程で、積層構造の異なる二つのバルク相が存在することや^[1], 層数に依存して強誘電性を持つことも報告されており^[2], 強誘電性を持つ極薄デバイスの作成には結晶内部構造や積層構造の解析が求められている。とりわけ、ラマン分光法は結晶内部の層数解析に有用な手段である。本研究では、バルク、単層および複数層のSnSについて、振動モードの結晶構造依存性を第一原理計算によって求めた。ラマン活性になる振動モードの層数依存性に注目することで結晶構造の同定を行う。

図(a)に示すように、バルク構造のSnSは積層構造の異なる α 相と β' 相が存在する。本研究では、一般化勾配近似(GGA-PBE)^[3]の下で、構造最適化と電子状態計算及びフォノンモードの計算を行った。数値計算には、VASPを使用した^[4]。バルク α 相は約1.33 eVのエネルギーギャップを、 β' 相は約1.09 eVのエネルギーギャップを有する間接遷移型半導体である。バルクの各相について、150 cm⁻¹から250 cm⁻¹の範囲で Γ 点におけるフォノン振動モード計算した結果が図(b)である。相変化に伴って出現する振動モードに変化が現れる。面内振動に注目すると、 β' 相では α 相よりも低い振動数で出現することがわかる。一方で、面外振動のラマン活性モードは、 β' 相のラマン活性モードの出現位置は α 相よりも高い振動数であることがわかる。このラマン活性モードの出現位置の変化は、図(c)に示すような、 α 相と β' 相の電荷密度の違いによって生まれる。このように、ラマン活性モードの出現位置と電荷密度に注目することでSnS結晶構造の同定を行うことができる。

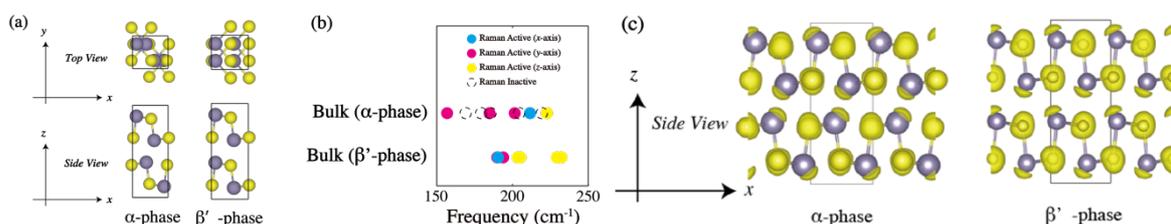


Figure (a) Crystal structure of α and β' -phase bulk SnS. (b) The phonon vibrational mode for α and β' phase of bulk. Colored (white) circles indicate Raman active (inactive) modes. (c) Charge density for α and β' phase of bulk.

Reference

- [1] A. N. Mehta *et. al.*, *J. Microsc.*, 268, 276, (2017)
 [2] N. Higashitarumizu *et. al.*, *Nat. Commun.*, 11, 2428 (2020)
 [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
 [4] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54, 11169 (1996)