

高精度な第一原理計算手法による InAs/GaSb 超格子のバンド構造の解析

Analysis of InAs/GaSb Superlattice Band Structures by High-Accuracy First-Principle Calculation



加藤 隆志 Takashi Kato



本研究では、赤外線センサ開発に向けて、第一原理手法のひとつであるハイブリッド準粒子セルフ-コンシステントGW(QSGW) 法をタイプ-II超格子(InAs)n(GaSb)n (n=1,2,3,および4)に適用し、超格子のエネルギーバンドとして信頼性の高い結果を得るこ とに初めて成功した。算出されたバンドギャップは層数nの関数として得られ、光ルミネセンス(PL)法による実験値のnに対する傾 向をよく再現できていることを確認した。また、バンド端アラインメントの実空間分析により、n=4に対するInAs/GaSbのバンドオ フセット(0.5 eV)はX線光電子分光法による実験値と一致した。

We applied a hybrid quasiparticle self-consistent GW (QSGW) method to a type-II superlattice (InAs)_n(GaSb)_n (n = 1, 2, 3, and 4) for infrared sensors and succeeded in the calculation of reliable energy bands. The band gap changes depending on n, showing the same tendency seen in a photoluminescence experiment. The real-space analysis of core-level band-edge alignment shows that, when n = 4, the band offset of InAs/GaSb is ~0.5 eV, which is also consistent with the value obtained in an X-ray photoelectron spectroscopy experiment.

キーワード:中赤外、受光素子、センサ、超格子、第一原理計算

1. 緒 言

3~14 μm 波長帯には多数の分子が振動エネルギーを 持っており、有害ガス検知器、暗視カメラ、サーモグラフィ などへの応用を目指して、この波長帯を検出できる中赤外 センサの開発が進められている^{(1)~60}。従来、HgCdTe製の センサが用いられてきたが、有害重金属(水銀、カドミウ ム)⁽⁷⁾の含有や、大型の極低温冷却装置が必要となるなど のマイナス面がある。

これを打開するため、次のような長所を有する InAs/GaSb タイプ-II 超格子が広く注目されるようになった^{(8)~(11)}。タ イプ-II 超格子は HgCdTe よりキャリアの有効質量が大き く、これによりオージェ再結合が抑制されて理論上暗電流 がより小さくなるため、大型の冷却装置が不要になる⁽¹²⁾。 さらに、カットオフ波長は合金組成ではなく InAs および GaSb 層の厚さによって決まるため⁽¹³⁾、エピタキシャル成 長条件を制御することで比較的容易に所望のカットオフ波 長を実現することができる。

センサ用InAs/GaSb超格子の理論的設計には、信頼性の 高い第一原理計算を実行し、当該超格子のバンドギャップ や有効質量をはじめとするエネルギーバンド構造を決定す ることが必須である。第一原理計算を活用することで試作 回数の低減、物理現象の把握、センサ素子構造の最適化な どが期待される。バンドギャップ制御ならびに暗電流低減 などの課題を解決して、感度や温度安定性の改善を実現す るためには、バンド構造の理解は必要不可欠である。

しかしながら、局所密度近似(LDA)のような標準的な 第一原理手法では超格子の合理的なバンド構造は得られな い。実際、我々の知る限りにおいては、InAs/GaSb タイプ -II 超格子のエネルギーバンド構造に関する論文は発表され ていない。これはLDAのような標準的手法では、この超格 子のバンドギャップの計算値がゼロになってしまうからで ある。

故に、k・p法⁽¹⁴⁾、経験的擬ポテンシャル法(EPP)⁽¹⁵⁾、経 験的強結合近似(ETB)法⁽¹⁶⁾のような経験法がこれまで超 格子に対して適用されてきた。しかし、実験値からすべて の経験的パラメータを決定することはできないため、たと えバンドギャップの実験値を再現するようにパラメータを 選択したとしても、ブリルアンゾーン(BZ)全体としての エネルギーバンドは不確かである。

以上を踏まえ、本研究は準粒子セルフコンシステントGW (QSGW) 法、すなわちQSGW80+SO⁽¹⁷⁾を適用する。こ こで、+SOはスピン軌道カップリング (SO) が含まれる ことを指す。これは、経験的パラメータを用いない、最も 正確な第一原理手法のひとつである。QSGW80+SOは計 算が大規模となり計算時間が非常に長くなるため、本研究 では16個の原子から成る(InAs)₄(GaSb)₄までの小さい超格 子のみを扱うものとする。赤外線センサへの実応用を目的 として、直接QSGW80+SOを超格子(InAs)₂₀(GaSb)₂₀の 実質サイズに適用することはできない。しかしながら、未 だエネルギーバンドに関する論文発表がないという現状か ら、たとえ層数が4以下の小さい超格子を対象とする研究 結果でも、今後の研究基盤として有用であることは間違い なく、たとえば光吸収のような物理量を計算する際にもBZ 全体のエネルギーバンドは必須となるであろう。今後、本 研究成果⁽¹⁸⁾を層数の大きな超格子へと発展させる必要があ る。強結合近似(TB)法の開発が課題となっており、検討 を進める上で本成果は有用と考える。

本論文には、GW近似の手法を超格子構造に初めて適用 したシミュレーション解析結果を示す。バンドギャップお よびバンドオフセットが実験値とよく一致することから計 算方法の妥当性が確認され、さらにInAs/GaSb超格子のバ ンド特性について新たな知見が得られたので報告する。

2. 実験手法

本研究では、QSGW80+SOを実装したecaljパッケー ジ^{(17)、(19)、(20)}を用いてエネルギーバンドを計算した。

従来のQSGW+SO法は体系的にバンドギャップを過大 算出することが課題である⁽¹⁷⁾。過大算出は、クーロン相互 作用の遮蔽効果が過小評価されていることによるもので、 これはフォノンと電子-正孔の相互作用による寄与がラン ダム位相近似^{(21)~(23)}において考慮されていないことが理由 である。

この問題への解決手段として、ハイブリッドQSGW法 (QSGW80)を活用した。この手法では、80%のQSGW 自己エネルギーが20%のLDA交換-相関項と共に用いら れる。小谷らによる先行研究⁽¹⁷⁾でQSGW80+SOがInAs およびGaSbを含む広範囲の材料に対して、~0.1 eVの精 度でバンドギャップの実験値を再現することが確認されてい る。本研究はQSGW80+SOですべての計算を実行した。表 現簡素化のため、以降はQSGW80+SOをQSGWと記す。

QSGWの実行には、(InAs)_n(GaSb)_n (n = 1, 2, 3, およ び4)に対する正方晶スーパーセルモデルが必要である。こ こで、(InAs)_nはInAs層がn回繰り返された積層構造を意味 する。(001)GaSb基板の上部で超格子が成長するという実 験条件を想定し、超格子の面内緩和⁽²⁴⁾は許容しない。つま り、基板の面内格子定数を4.30 Åに保持するものとする。 一方で、積層方向(平面に直交方向)の格子定数は Van De Walleによる連続体近似^{(25)、(26)}を用いて決定し、応力と歪 みはフックの法則に従うと仮定、バルク結晶の弾性スティ フネス係数を用いた。本研究では零温度の場合を想定し、 用いる格子定数は実験結果(27)から外挿により求めた。超格 子の点群対称性はC2vであり、界面のうちの一つはAs-Ga 結合を、他はSb-In結合⁽¹⁵⁾を持つ。例として**表1**にn=3の 超格子に対する規格化座標系を示す。スーパーセルモデル に対する連続体近似の有効性を確認するため、密度汎関数 法による平面波擬ポテンシャル基底を用いた第一原理電子

状態計算プログラムパッケージVASP^{(28)~(30)}を用い、一般 化勾配近似(GGA)により緩和構造を計算した。積層方向 の格子定数および原子配置はGGA計算で緩和した。n=3 での積層方向の格子定数を比較すると、連続体近似とGGA の結果としてそれぞれ18.15および19.06 Åが得られた。 この差はGGAが通常、格子定数を過大算出することに由 来する⁽³¹⁾。一方で、積層方向の規格化座標は驚くほど一致 した(**表1**のとおり)。このように連続体近似は、本研究に 適した格子定数および内部座標を合理的に決定する。

表1 連続体近似とGGA計算により求めた (InAs)₃(GaSb)₃の 格子定数と規格化座標

(x, y, z) は参考文献24と同じように定義

(InAs) ₃ (GaSb) ₃	連続体近似	GGA				
面内の格子定数(Å)	4.30	4.30				
平面に直交方向の 格子定数(Å)	18.15	19.06				
In (x, y, z)	(0.0, 0.0, 0.0000)	(0.0, 0.0, 0.0000)				
As (x, y, z)	(0.5, 0.0, 0.0828)	(0.5, 0.0, 0.0826)				
In (x, y, z)	(0.5, 0.5, 0.1656)	(0.5, 0.5, 0.1658)				
As (x, y, z)	(0.0, 0.5, 0.2485)	(0.0, 0.5, 0.2484)				
In (x, y, z)	(0.0, 0.0, 0.3313)	(0.0, 0.0, 0.3310)				
As (x, y, z)	(0.5, 0.0, 0.4141)	(0.5, 0.0, 0.4147)				
Ga (x, y, z)	(0.5, 0.5, 0.4862)	(0.5, 0.5, 0.4864)				
Sb (x, y, z)	(0.0, 0.5, 0.5699)	(0.0, 0.5, 0.5700)				
Ga (x, y, z)	(0.0, 0.0, 0.6536)	(0.0, 0.0, 0.6536)				
Sb (x, y, z)	(0.5, 0.0, 0.7374)	(0.5, 0.0, 0.7373)				
Ga (x, y, z)	(0.5, 0.5, 0.8211)	(0.5, 0.5, 0.8215)				
Sb (x, y, z)	(0.0, 0.5, 0.9049)	(0.0, 0.5, 0.9041)				

結果および考察

バンド構造はセクション3-1に、実空間解析はセクショ ン3-2にてそれぞれ説明し、バンド端アラインメント、価 電子帯上端(VBM)および伝導帯下端(CBM)における波 動関数を示す。この解析は本QSGW計算の検証に有用であ るばかりでなく、QSGWに基づき大規模な系⁽³²⁾に応用可 能な信頼性の高いTB法を開発するための知見を与える。

3-1 バンド構造、バンドギャップ、有効質量

(1) バンド構造

QSGW を用い、 $n = 1, 2, および4における (InAs)_n$ (GaSb)_nのバンド構造の計算結果を図1に示す。第一BZ は、n値の増大に伴い、z-方向に沿ったバンドが折り畳ま れている。n = 1の場合を除き、「点でVBMとCBMが発 生しており直接ギャップが確認された。n = 1の場合は、 R点にCBMがあり、そこではエネルギーが「点よりも30 meV低い。n = 4では、CBM/VBM近辺に複数のバンドが あり、それらは「-Z線に沿って他のバンドとは明らかに分 離していることを確認した。これは、他の方向では分離して いない、ミニバンド構造と呼ばれるものである。バンド構 造が電子/正孔の再結合を決定づけるが、オージェ過程⁽³³⁾ により生成されるキャリアと関係する可能性がある。暗電 流を低減するにはミニバンドを他のバンドから完全に分離 する方策が考えられる。我々が知る限りではInAs/GaSb超 格子のフルバンド構造はこれまでに報告がなく、QSGWに より精緻に予測できることを示した。



Copyright (2017) The Japan Society of Applied Physics

図1 QSGW80+SO法で計算された(InAs)n(GaSb)nのバンド構造

(2) バンドギャップ

nの関数としての「点におけるバンドギャップの計算 結果を、他の3つの参考文献から入手したデータとともに 図2に表示する。これら参考文献のうちの二点はEPP法⁽¹⁵⁾ およびsp3s* ETB法⁽¹⁶⁾を用いた理論的研究である。もう一 点の参考文献は光ルミネセンス(PL)法⁽³⁴⁾を用いた実験的 研究である。EPP法およびETB法ではnが大きな領域で、 nの増大とともにバンドギャップが単調的に低下している が、本研究のQSGW法はn=4までであり、nの大きな領 域については議論できないため、ここではQSGWとETB について比較する。これら二つの手法にはよい一致が確認 されており、ともにn=3でバンドギャップが最大となる。 したがって、ETB法を大きいn値に対するQSGWの外挿に 用いることが可能であり、図2の結果からPL実験値とよく 一致することがわかる。さらに、QSGW値をより正確に再 現するために、ETB法の強結合近似パラメータをわずかに 修正することもできる。本検討により、QSGW法⁽¹⁷⁾は限 界があるものの、センサの吸収波長に直接対応するバンド ギャップをnに対する傾向も含めて精度よく予測できる可 能性があることが確認された。



Copyright (2017) The Japan Society of Applied Physics



(3) 有効質量

有効質量はバンドの曲率の逆数に比例する。**表2**に、 Γ -Z 線およびR-X線に沿ったCBMでの電子の有効質量 m_e を示 す。QSGW+80とETB法の計算値および実験値である。 n = 1の場合、得られた値はVegard則に従って得られたも のと近い;

 $m_{\rm e} = [m_{\rm e} ({\rm InAs}) + m_{\rm e} ({\rm InSb}) + m_{\rm e} ({\rm GaSb}) + m_{\rm e}$ (GaAs)]/4 = 0.036 $m_{\rm 0}$.

ここで、 m_0 は電子の静止質量を表す。n = 2, 3, および4の場合の質量 m_e はETB法で得られた値とほぼ等しく、よ

表2 (InAs)_n(GaSb)_nおよびバルクの有効質量

王汁	(InAs),(GaSb),超格子				バルク	
于広	n = 1	n = 2	n=3	n = 4	InAs	GaSb
QSGW(Г)	0.037	0.029	0.028	0.029	0.024	0.043
QSGW(R)	0.140	-	-	-	—	-
ETB(Г)	-	0.027	0.025	0.024	-	-
Expt.(Г)	(0.036)	—	-	-	0.026	0.039

単位:*m*。

く一致していることがわかる。本手法ではBZ全体のバンド構造の計算によりバンドの曲率を解析できるようになった。その結果、有効質量も高精度に予測できることを確認した。有効質量はTB理論を発展させるのに重要な情報となる。有効質量も計算できる本手法は極めて有用である。

3-2 バンド端アライメント及びVBM/CBMでの波動関数 (1) バンド端アライメント

光電子分光法による測定と同様に各原子のコアレベルの エネルギーシフトを評価することができる^{(35)、(36)}。各原子 サイトでのバンド端アラインメントを図3に示す。バンド端 プロットではInAsのCBMはGaSbのVBMよりも低くなっ ており、タイプⅡ超格子の特徴が明確に示されている。バ ンド端プロットに示されているバンドオフセット算出値は n = 4の場合に0.51 eVである。n = 2および3の場合は、 それぞれ0.58および0.53 eVであり、バンドオフセットが nの関数として急峻に収束していることを示している。こ れはバンドギャップの場合と対照的である。n=4のとき に0.51 eVという値はX線光電子分光法(XPS)の実験値 0.51 ± 0.1 eV⁽³⁷⁾と一致する。また、界面におけるバンド の曲がりに着目すると、Sb-In 界面でのスパイク波形および As-Ga界面でのV字型ディップを確認した。界面でバンド 端の曲りが最大0.15 eV である。n = 2-4の範囲ではエネル ギー差の変化はわずかなため、この曲りは1原子層内にお いてのみ見られ、積層方向に広がっていないとわかる。こ れらのバンド端アライメントの解析からもQSGW80+SO 法を用いることでInAs/GaSb ヘテロ結合の電子状態を正し



Copyright (2017) The Japan Society of Applied Physics



く予測できていると考えられ、本手法が別のヘテロ接合を もつ構造を設計するときにも有用なアプローチになりうる ことを示した。

(2) 波動関数

図4 (a) と4 (b) は、(lnAs),(GaSb),超格子のVBMおよびCBMの波動関数の絶対値の2乗を示す。考察は以下のとおりである。

(i) VBM 波動関数はアニオン-カチオン結合上に局在して おり、結合状態が示されている。VBM 波動関数の重み のほとんどは、n値が大きい場合GaSb層内にあり、 近接するInAs層に僅かに溢れ出ている。実空間で見た 場合、InAs バリアをトンネルして、正孔が主にGaSb 層に局在するという描像になると考えられる。



原子:In→青、As→紫、Ga→黄、Sb→黒 Copyright (2017) The Japan Society of Applied Physics

図4 (InAs)n(GaSb)n超格子 (n=1, 2, 4)のVBMおよびCBM の波動関数の絶対値の2乗の等数値面 (ii)CBM波動関数は原子サイト近隣に分散しており、InAs およびGaSbの両層に対しCBMで反結合状態が示され ている。この分散はn値にほとんど依存しない。実空 間では、電子の自由運動があると考えられる。

4. 結 言

QSGW80+SO法を適用することにより、初めて (InAs)_n(GaSb)_n ($n \le 4$) 超格子のエネルギーバンド構造 (バンドギャップと有効質量)を得ることができた。 $n \le 4$ ではバンドギャップの計算値がETB法による結果と一致し たこと、バンドオフセットの計算値はXPS実験値0.51 eV とよく一致したことから計算の信頼性を確認した。その計 算の結果、伝導バンド端の電子の有効質量はn値にほとん ど依存しないことに加えて、VBMおよびCBMの波動関数 の局在特性の違いについて新たな知見を得た。QSGW法で は小さな超格子しか扱えず、赤外線センサ構造設計のため の実用的な計算機マテリアルデザインには、TBモデルのよ うな簡便な計算手法を用いて、大きな超格子構造モデルに ついて数多くの計算実験を繰り返し実施していく必要があ る。今回得られた解析結果は、TBモデルの作成に非常に有 用と考える。

5. 謝辞

本研究は九州大学情報基盤研究開発センターのスーパー コンピュータを利用して実施しました。感謝いたします。

用語集一

※1 第一原理計算手法

実験データや経験パラメータを使用せずに電子状態を理論 計算する手法。

※2 バンド構造

結晶内で電子が取りうるエネルギー準位を表す帯 (バンド) 状の構造。

※3 バンドギャップ

バンド構造において電子が存在できない領域。その材料の 光吸収波長に対応する。

- K. Miura、Y. Iguchi、T. Katsuyama、Y. Kawamura、SEIテクニカル レビュー第184号、55 (2014)
- (2) H. Mohseni, M. Razeghi, G. J. Brown, and Y. S. Park, Appl. Phys. Lett., 78, 2107 (2001)
- (3) H. J. Haugan, F. Szmulowicz, G. J. Brown, and K. Mahalingam, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5410 (2004)
- (4) P. Delaunay, B.-M. Nguyen, D. Hoffmann, and M. Razeghi, IEEE J. Quantum Electron., 44, 462 (2008)
- (5) H. J. H. Ä, G. J. Brown, F. Szmulowicz, L. Grazulis, W. C. Mitchel, S. Elhamri, and W. D. Mitchell, *J. Cryst. Growth*, **278**, 198 (2005)
- (6) G. J. Sullivan, A. Ikhlassi, J. Bergman, R. E. DeWames, J. R. Waldrop, C. Grein, M. Flatté, K. Mahalingam, H. Yang, M. Zhong, and M. Weimer, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23, 1144 (2005)
- (7) Council of the European Union, Off. J. Eur. Union, L 37, 19(2003)
- (8) S. Arikata, T. Kyono, K. Akita, K. Machinaga, H. Inada, Y. Iguchi, SEI TECHNICAL REVIEW No.83, 84 (2016)
- (9) H. Katayama, J. Murooka, M. Naitoh, R. Sato, S. Kawasaki, Y. Itoh, S. Sugano, T. Takekawa, M. Kimata, M. Patrashin, I. Hosako, and Y. Iguchi, *Proc. SPIE*, **8704**, 870416 (2013)
- (10) Y. M. Niquet and C. Delerue, Phys. Rev. B, 84, 075478 (2011)
- (11) J. Wang and Y. Zhang, J. Appl. Phys., 116, 104101 (2014)
- (12) H. Mohseni, E. Michel, J. Sandoen, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1403 (1997)
- (13) S. Das, S. L. Tan, S. Zhang, Y. L. Goh, C. H. Tan, and J. David, 6th EMRS DTC Tech. Conf., 2009, B7
- (14) M. Lestrade, Z. Q. Li, and Z. S. Li, *Opt. Quantum Electron.*, **46**, 1345 (2014)
- (15) P. Piquini, A. Zunger, and R. Magri, *Phys. Rev. B*, **77**, 115314 (2008)
- (16) Y. Wei and M. Razeghi, Phys. Rev. B, 69, 085316 (2004)
- (17) D. Deguchi, K. Sato, H. Kino, and T. Kotani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 051201 (2016)
- (18) J. Otsuka, T. Kato, H. Sakakibara, and T. Kotani, Jpn. J. Appl. Phys., 56, 021201 (2017)
- (19) T. Kotani, J. Phys. Soc. Japan, 83, 094711 (2014)
- (20) https://github.com/tkotani/ecalj http://www.lmsuite.org/
- (21) M. Van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. Faleev, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 226402 (2006)
- (22) M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 246403 (2007)
- (23) S. Botti and M. A. L. Marques, *Phys. Rev. Lett.*, 110, 226404 (2013)
- (24) W. F. Sun, M. C. Li, and L. C. Zhao, *Superlattices Microstruct.*, **49**, 81 (2011)
- (25) C. G. Van De Walle, Phys. Rev. B, 39, 1871 (1989)
- (26) Y. Wei, 2005 Dr. Thesis Northwestern University
- (27) I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys., 89, 5815 (2001)
- (28) G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **48**, 13115 (1993)
- (29) G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B, 54, 11169 (1996)
- (30) G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, 59, 1758 (1999)
- (31) P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B*, **79**, 085104 (2009)
- (32) A. Sawamura, J. Otsuka, T. Kato, and T. Kotani, in print.
- (33) Y. Kamakura, T. Kotani, K. Konaga, N. Minamitani, G. Wakimura, and N. Mori, *IEDM Tech Dig.*, 2015, 5.2.1
- (34) A. P. Ongstad, R. Kaspi, C. E. Moeller, M. L. Tilton, D. M. Gianardi, J. R. Chavez, and G. C. Dente, *J. Appl. Phys.*, **89**, 2185 (2001)
- (35) S. P. Kowalczyk, J. T. Cheung, E. A. Kraut, and R. W. Grant, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1605 (1986)
- (36) T. M. Duc, C. Hsu, and J. P. Faurie, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1127 (1987)
- (37) G. J. Gualtieri, G. P. Schwartz, R. G. Nuzzo, R. J. Malik, and J. F. Walker, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5337 (1987)

2017 年 7 月・SEI テクニカルレビュー・第 191 号 73

執筆者		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
大塚 順	* :解析技術研究センター 主査	
加藤 隆志	: 伝送デバイス研究所 主幹 工学博士	
榊原 寛史	:鳥取大学大学院工学研究科 助教 理学博士	
小谷 岳生	:鳥取大学大学院工学研究科 教授 理学博士	

*主執筆者