

中赤外センサ開発に向けたタイトバインディング法による高精度電子状態計算法

Tight-Binding Electronic Structure Calculations for Designing Mid-infrared Sensors

澤村 明賢*
Akitaka Sawamura

大塚 順
Jun Otsuka

加藤 隆志
Takashi Kato

小谷 岳生
Takao Kotani

タイトバインディング法とは、原子軌道のエネルギーとその間の相互作用の強さ等を入力データとして物性を求める電子状態計算法である。我々は、赤外センサ開発に向け、ハイブリッド準粒子自己無撞着GW (hybrid QSGW) 法に基づいた電子状態計算をInAs/GaSb超格子に対して行い、信頼性の高いバンド構造を得ていた。しかしながら、その膨大な計算量がデバイススケールの超格子への応用を阻んでいた。本研究ではこのような対象へ適用できる電子状態計算法としてタイトバインディング法を選び、これに必要な入力データをhybrid QSGW法から求めた。そしてInAs/GaSb超格子のバンドギャップを求め、フォトルミネッセンス測定やhybrid QSGW法、経験的擬ポテンシャル法による計算と符合する結果を得たのでここに報告する。

A tight-binding (TB) method is an approach to calculate electronic structure using approximate orbitals and their interaction for atoms contained in solids to be studied. We report on the determination of input parameters for the TB method for binary semiconductors of which a type-II InAs/GaSb superlattice consists based on the hybrid quasi-particle self-consistent GW (hybrid QSGW) calculation for the binary semiconductors, and their application to the type-II InAs/GaSb superlattice. We have calculated band gap of the type-II InAs/GaSb superlattice employing the TB method. The results agree well with those obtained by photoluminescence measurement, hybrid QSGW, and empirical pseudopotential calculations.

キーワード：Type-II 超格子、第一原理計算、hybrid QSGW法、半経験的手法、バンドギャップ

1. 緒言

波長3-5 μm の中赤外帯には分子の基準振動や熱を持つ物質から放出される光の波長が存在する。このため、当該の波長帯を検出できる高感度・高速応答の中赤外センサは有害ガスの検出や暗視カメラ、サーモグラフィ、地球観測衛星などへの応用が期待されている。従来、中赤外センサ材料として混晶HgCdTeが用いられてきたが、暗電流が少ない、カットオフ波長^{*1}の調整が容易といった可能性を有し、しかもRoHS指令の対象となる有害元素を含まないことからInAs/GaSb超格子が注目を集めている^{(1),(2)}。

さて、InAs/GaSb超格子とは、m層のInAsの(001)面とn層のGaSbの(001)面が交互に積層してできた物質である。n・mは周期と呼ばれる。これが中赤外センサに好適である理由は図1に示すように、構成要素たるInAsの伝導バンド(E_c)がGaSbの価電子バンド(E_v)よりも低エネルギー側に位置することから、電子・正孔のミニバンドが形成され、全体として狭いバンドギャップ^{**2}を実現できる点にある。このような超格子はType-II超格子と称される。従って、どちらの物質をどの周期だけ積むかが設計上重要になることから、我々は第一原理計算^{**3}による物性予測を試みた⁽³⁾。

第一原理計算の方法として代表的なのは、電子間の相互作

用はその存在の確率密度で決まる⁽⁴⁾という考え方が、これだけではバンドギャップが過小評価されることから、我々はハイブリッド準粒子自己無撞着GW (hybrid QSGW) 法⁽⁵⁾と称される、電子は個々に異なる相互作用を感じているという発想を発展させた方法の1つを採用した。具体的なソフト名はecalj^{(5),(6)}である。しかし、精度を追求した方法の多くがそうであるように、hybrid QSGW法も多大な計算機資源を要求することから、デバイススケールの超格子等への適用はまだまだ難しい。そこで我々はタイトバインディング (TB) 法⁽⁷⁾と称される、原子軌道のエネルギー

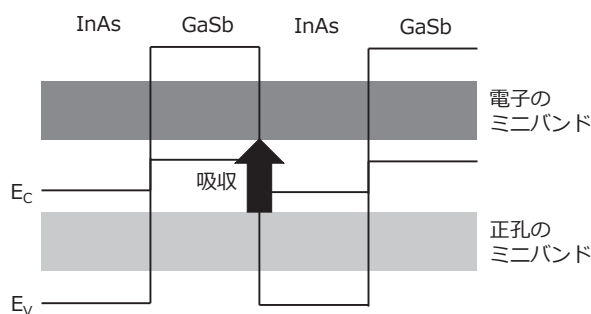


図1 InAs/GaSb Type-II超格子のバンド概要

とその相互作用の強さ等から物性予測を行える、より軽量な設計方法の開発も並行して進めている。また狭いバンドギャップを扱うことから、温度の考慮も必要とも考えている。詳細は既報⁽⁸⁾に譲るとして、本稿ではその一部を紹介したい。

なおTB法にも様々な精度のレベルがあるが、デバイススケールへの適用を念頭に置き、中でも最も簡単な第一近接sps*モデルを採用することとした。これは、原子軌道としてs軌道、p軌道及び励起したs軌道であるs*軌道を採用するとともに、相互作用の範囲を第一近接原子に限る方法である。

また、既にInAs/GaSb超格子という表記を用いたが、本稿ではこのような場合、他の物質、具体的には格子定数の差の補償のためのInSb⁽²⁾を意図的に挿入した超格子も含むこととする。これに対し、(InAs)/(GaSb)のような()付の表記は、構成物質が厳密にInAsとGaSbのみであることを意味する。但し構造上、界面に必然的にGaAsやInSbに相当する原子面が現れる場合がある。

2. 方法

TB法では上述のように、原子軌道のエネルギーとその相互作用の強さが入力データとして必要で、汎用的な数値⁽⁹⁾や、或いは精度の観点から同じ元素でも物質毎に異なる値⁽¹⁰⁾が提案されている。しかし後者であっても、InAs/GaSb超格子の狭いバンドギャップを、温度の影響も含めて予測するには万全ではなかった。

そこで我々はhybrid QSGW法に基づいてTB法の入力データを定めることとした。hybrid QSGW法のhybridの由来だが、揺籃期のQSGW法⁽¹¹⁾は通常の第一原理的方法とは逆に、バンドギャップを過大評価するという課題を抱えていた。この対策として電子が感ずるポテンシャルを

$$V_{\text{hybrid}} = \alpha V_{\text{QSGW}} + (1 - \alpha) V$$

のように、通常の第一原理的なポテンシャルVで希釈することとし、 $\alpha = 0.8$ と設定すれば、多くの半導体・絶縁体のバンドギャップを正確に予測できることが最近示された⁽⁵⁾。本研究では温度の影響も考慮の対象とすることから、我々はこの発想を一歩進め、温度毎(0・77・300 K)のバンドギャップ⁽¹²⁾が得られるように α を設定し、更に得られたhybrid QSGW法のバンド構造全体と、TB法のバンド構造がなるべく一致することを目指し、後者の入力データを調整した。ここで「なるべく一致」の意味であるが、デバイス特性に最も影響する半導体のバンドは価電子バンド上端と伝導バンド下端である。そこでこの2つにエネルギー的に近いバンドは一致させるが、遠いバンドの乖離は容認する、といった価値づけを行っている。また、この種の調整は非線形性の強い最適化問題となることから、遺伝的アルゴリズムPIKAIA⁽¹³⁾を用いた。

例として77 Kの場合のみではあるが、表1にGaAs・GaSb・InAs・InSbの入力データを示す。また図2にはTB法とhybrid QSGW法のバンド構造の比較を示す。意図通り、波動ベクトル Γ に於ける価電子バンド上端と伝導バンド下端付近では両者は良く一致しているが、そこから離れた場所では乖離が大きくなっている。既報⁽⁶⁾ではGaPとInPも加え、また0・300 Kの入力データも掲載しているので必要であればご覧いただきたい。

表1 タイトバインディング法の入力データ。単位はeV。Esa等記号の意味は文献(10)に準拠、値は文献(8)より抜粋。

	GaAs	GaSb	InAs	InSb
E_{sa}	-16.1429	-5.6624	-10.0553	-9.1290
E_{pa}	0.4486	-0.1391	0.0376	-0.1336
E_{s^*a}	137.5373	10.5019	8.4255	18.3246
E_{sc}	-2.4663	-2.8333	0.3757	-2.0740
E_{pc}	3.9315	2.7298	4.4845	2.9403
E_{s^*c}	9.2930	9.5900	7.6663	9.2061
V_{ss}	-8.3748	-4.8463	-0.5747	-4.6401
V_{sapc}	6.1033	2.5647	2.3886	3.0685
V_{s^*apc}	23.5382	5.0206	4.4755	6.4529
V_{pasc}	6.7783	7.1193	5.5778	5.9396
V_{pas^*c}	7.4136	9.4785	5.7102	8.1988
V_{xx}	1.5066	0.5001	0.8375	0.5906
V_{xy}	5.0745	4.3823	4.6765	4.0431
Δ_a	0.3638	0.6858	0.3416	0.7418
Δ_c	0.1561	0.1939	4.4235	0.3861

3. 超格子への応用

本研究は超格子の設計を目的としたものであるため、最も基本的な物性であるバンドギャップのテスト計算を行い、実験や他の計算と比較した。

図3は様々な周期を有するInAs/GaSb超格子のTB計算とフォトルミネッセンス(PL)測定^{(14),(15)}の比較である。温度は、(InAs)/(GaSb)では液体窒素温度77 Kを、(InAs)/(InSb)/(GaSb)では極低温0 Kを想定している。PL測定の値はこれらの温度に外挿した。TB計算はPL測定と平均的な相対誤差約5%で一致しており、精度の高さが窺える。

図4は(InAs)/(GaSb)超格子に関する、他の計算、具体的にはhybrid QSGW法⁽³⁾と経験的擬ポテンシャル(EP)法⁽¹⁶⁾との比較である。InAsとGaSbの周期は等しいとしている。温度は図3の0 K・77 Kに、常温を代表する300 Kを加えている。

hybrid QSGW法では周期が3までではバンドギャップが増加しているが、それ以降は減少に転じている。計算量が膨大であることから周期4を超えた超格子はhybrid QSGW法では扱えないため、EP法に目を転ずるとバンドギャップ

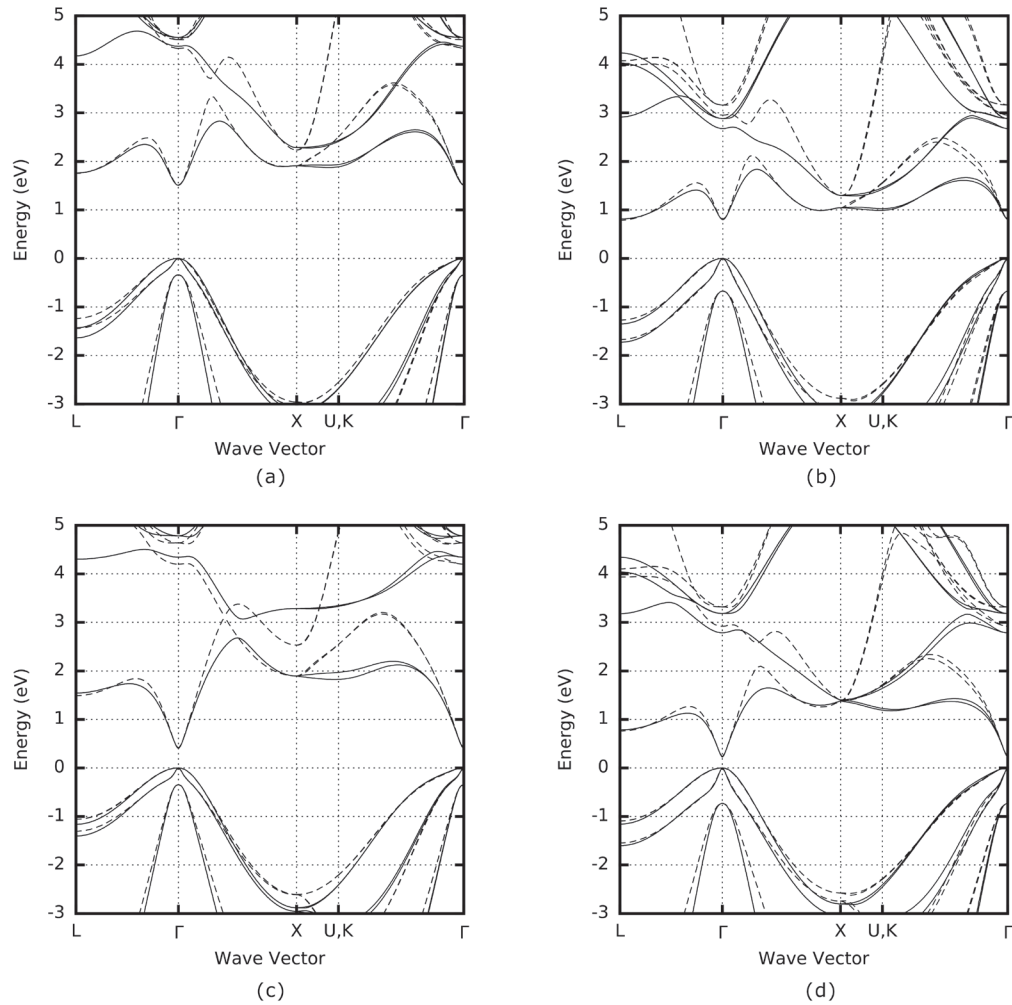


図2 (a)GaAs (b)GaSb (c)InAs (d)InSbのバンド構造。実線はタイトバインディング法、点線は hybrid QSGW 法⁽⁸⁾。

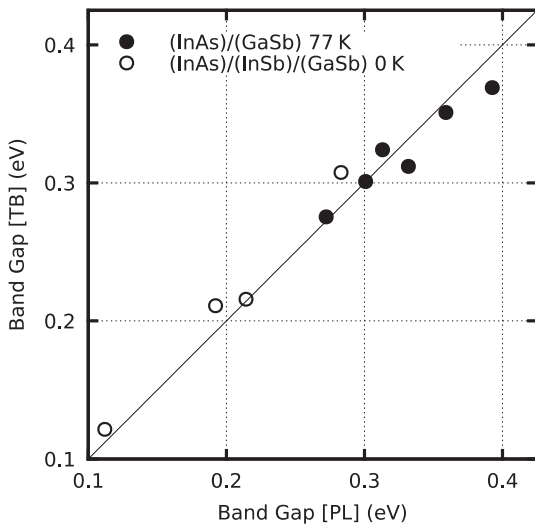


図3 様々な周期を有するInAs/GaSb超格子に於けるフォトルミネッセンス(PL)測定とタイトバインディング(TB)計算との比較⁽⁸⁾。PL測定の温度は外挿値。周期とは各層に含まれる原子面(III族・V族ペアで1枚)の数である。

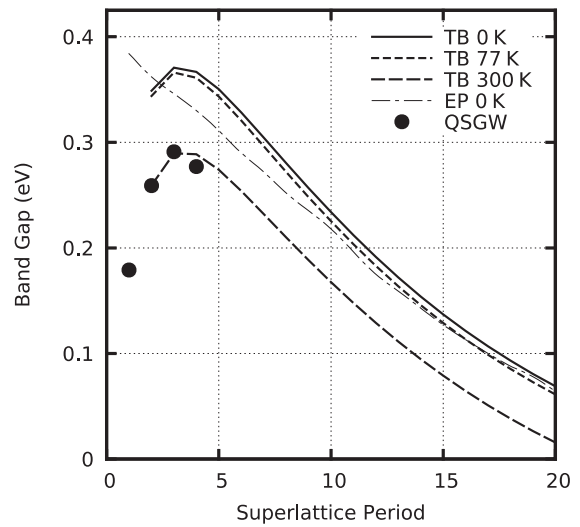


図4 InAs/GaSb超格子に於けるタイトバインディング(TB)計算と hybrid QSGW 計算、経験的擬ポテンシャル(EP)計算との比較⁽⁸⁾。周期はInAs層とGaSb層で等しいとした。

は周期4以降も一貫して減少していることがわかる。TB法では双方の傾向を再現しており、精度の高さが窺える。

また図4と同じ超格子で電子の有効質量^{*5}の異方性は少ないがホールでは顕著という傾向もhybrid QSGW法とTB法で一致していた。こちらは既報⁽⁶⁾を参照されたい。

なお、TB法では温度300 Kの結果がhybrid QSGW法と最も近いが、これは偶然であることに留意して頂きたい。hybrid QSGW法による超格子の計算では $\alpha = 0.8$ としているが、もし温度を反映するならInAs領域とGaSb領域で異なる α を設定する必要があるためである。

4. 結 言

バンドギャップを正確に予測できる第一原理的方法hybrid QSGW法から出発して、TB法の開発と超格子でのテスト計算を行った。テスト計算では実測や他の計算と整合する結果を得た。発展の方向性としては精度改善の方策として現在、d軌道を追加したTB法に取り組んでいる⁽¹⁷⁾。さらにはセンサ設計に有用な各種物性を計算できるよう、今後とも発展させていきたい。

用語集

※1 カットオフ波長

センサが感度を失う長波長側の限界。

※2 バンドギャップ

電子が存在できないエネルギー帯域。カットオフ波長はこれに反比例する。

※3 第一原理計算

対象の原子配列以外の実験データを入力として使用せずに行う電子状態計算。

※4 有効質量

固体中の電子やホールは他の電子やホール、原子核と相互作用しているため、加速された場合の挙動が自由電子とは異なる。この違いを質量で表現した値が有効質量である。

参 考 文 献

- (1) 三浦 公平 他、SEIテクニカルレビュー第184号、55 (2014年1月)
- (2) 有方 卓 他、SEIテクニカルレビュー第189号、84 (2016年7月)
- (3) J. Otsuka, T. Kato, H. Sakakibara, and T. Kotani, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 021201 (2007); 大塚 順 他、SEIテクニカルレビュー第191号、69 (2017年7月)
- (4) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- (5) D. Deguchi, K. Sato, H. Kino, and T. Kotani, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 51201 (2016)

- (6) T. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 094711 (2014); Visit <https://github.com/tkotani/ecalj> to retrieve relevant materials
- (7) J. Slater and G. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954)
- (8) A. Sawamura, J. Otsuka, T. Kato, and T. Kotani, J. Appl. Phys. 121, 235704 (2017); Visit http://ftp.aip.org/epaps/journal_app/phys/E-JAPIAU-121-028724 to retrieve supplementary material
- (9) W. A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids (Dover, New York, 1989)
- (10) P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow, J. Phys. Chem. Sol. 44, 365 (1983); G. Klimeck, R. C. Bowen, T. B. Boykin, and T. A. Cwik, Superlatt. Microst. 27, 529 (2000)
- (11) A. N. Chantis, M. van Schilfgaarde, and T. Kotani, Phys. Rev. Lett. 96, 086405 (2006); T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. V. Faleev, Phys. Rev. B. 76, 165106 (2007)
- (12) I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001)
- (13) P. Charbonneau, Astrophys. J. Suppl. Ser. 101, 309 (1995); P. Charbonneau and B. Knapp, NCAR Technical Note 418+IA, 1995; P. Charbonneau, NCAR Technical Note 451+STR, 2002; NCAR Technical Note 450+IA, 2002; Visit <http://www.hao.ucar.edu/modeling/pikaia/pikaia.php> to retrieve relevant materials.
- (14) 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)
- (15) K. Miura (unpublished)
- (16) P. Piquini, A. Zunger, and R. Margi, Phys. Rev. B 77, 115314 (2008)
- (17) A. Sawamura, J. Otsuka, T. Kato, T. Kotani, and S. Souma, Opt. Mater. Express, accepted

執 筆 者

澤村 明賢* : 解析技術研究センター 主席
博士 (工学)



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
博士 (工学)



小谷 岳生 : 鳥取大学 教授
博士 (理学)



*主執筆者