



Title	GaAs/InAs (001) 超格子半導体のバンド構造
Author(s)	大野, 英男; Ohno, Hideo
Citation	北海道大學工学部研究報告, 126, 47-57
Issue Date	1985-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41939
Type	departmental bulletin paper
File Information	126_47-58.pdf



GaAs/InAs (001) 超格子半導体のバンド構造

大野英男
(昭和59年12月27日受理)

Band Structure of GaAs/InAs (001) Superlattice Semiconductor

Hideo OHNO
(Received December 27, 1984)

Abstract

The band structure of GaAs/InAs (001) superlattice semiconductor is calculated using the tight binding approximation. The calculation is done assuming a virtual crystal with and without lattice relaxation of As atoms. The band gap is calculated to be 0.935 eV without lattice relaxation. Inclusion of lattice relaxation of -0.018 \AA in terms of Ga-As bond length increases the band gap about 0.001 eV, which is negligible.

1. 緒 言

半導体超格子は1970年にEsakiらによって提案¹⁾されて以来、半導体結晶成長技術の進歩と相まって驚異的な進歩を遂げ、現在では超格子研究を基礎にした高移動度トランジスタ²⁾、あるいは量子井戸レーザ³⁾など実用化を間近に控えたデバイスが出現している。これまでの超格子応用の研究では専ら組みあわせる半導体の各層の厚さが比較的厚いもの、つまりそれぞれの層をなす半導体に対して有効質量近似を用いることができる程度の厚さのものを対象としてきており、高移動度トランジスタ・量子井戸レーザもまた例外ではない。一方、分子線エピタキシ(Molecular Beam Epitaxy; MBE)、有機金属気相成長(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy; MOVPE)のような新しい結晶成長技術の進歩により、現在では一原子層ずつ交互に異なる半導体を成長させた単原子層超格子を実現することが可能となっている⁴⁾。あわせて、従来良質なヘテロ接合・超格子では不可欠と考えられていた、各層の格子定数が一致しなければならないという格子整合条件が、周期の短い超格子構造においては緩和されることが明らかとなってきた⁵⁾。この結果、従来知られてきた元素半導体、化合物半導体、混晶半導体の範疇に入らない、格子定数にとらわれずに異なる半導体を単原子層～数原子層ずつ交互に組みあわせた半導体が得られるようになった。これはもはや異種の半導体を組みあわせた超格子構造と考えるより、異種の半導体をもとに合成された新しい半導体：超格子半導体(Superlattice Semiconductor; SLS)と考えるべきものである。この超格子半導体により材料設計の自由度に新しい次元が付加されたと言える。

超格子半導体では原子配列が規則的なため、同じ組成の混晶半導体と比較して原子配列の乱雑

さから生じる電子散乱現象(合金散乱)⁶⁾を抑制できる可能性が指摘されており,例えば高移動度半導体材料として注目されているGaAsとInAsの混晶であるGaInAsに対しGaAsとInAsを単原子層ずつ交互に組みあわせたGaAs/InAs SLSではより一層の高移動度が実現できるとの予測がなされている⁷⁾。この予測を受けてGaAs/InAs SLSをMBE法あるいはMOVPE法により実際に成長することも行われている⁸⁾⁹⁾。このような超格子半導体では周期が短く有効質量近似を適用することができないため,もっとも基本的な半導体の物性である禁制帯幅を従来のクローニッヒ・ペニのモデルで計算することができない。このため上記のように有望な半導体材料であるにもかかわらず,GaAs/InAs SLSの禁制帯幅をはじめとするバンド構造の理論的計算は未だ行われていないのが現状である。

本報告では以上を背景に,半経験的な強結合近似¹⁰⁾(Tight Binding Approximation; TBA)を用いたGaAs/InAs SLSのバンド構造の理論計算について述べる。強結合近似によるIII-V族化合物半導体のバンド構造の計算は,少ないパラメータより良くバンド構造を再現することが知られており¹¹⁾,超格子構造に用いられた例も多い¹²⁾。以下,2.で半経験的TBAによるバンド構造の計算について,3.で仮想格子近似(Virtual Crystal Approximation; VCA)を用いたバンド計算,4.では格子緩和をとり入れたバンド構造について述べる。5.は結言である。

2. 半経験的強結合近似によるバンド構造の計算

半経験的な強結合近似(TBA)は少数のパラメータによりバンド構造を計算することが可能であり,対称性の良い点で既知のバンド・エネルギー値を与えることにより,ブリルワン領域全域にわたるバンド構造を再現することができる¹¹⁾。既知の値としては実験で得られたもの,あるいは擬ポテンシャル法により計算されたものを用いることが多い。特にHarrisonらはTBAにおける半経験的に求めた行列要素がバンド長 d の二乗の逆数に比例すること(d^{-2} スケール則)を見出し,種々の固体の物性が,原子状態の価電子の束縛エネルギー($\epsilon_s, \epsilon_p, \dots$)と僅か4つの最近接原子間の行列要素を与える普遍的パラメータにより再現できることを示した¹³⁾。この結果を用いることにより,格子歪が存在しボンズ長が変化した際の行列要素が得られ,ボンズ長の変化・格子歪の影響をとり入れたバンド構造を計算することが可能となる。ここで取り扱うGaAs/InAs SLSは7%もの格子定数の不整合が歪として内包されボンズ長がもともとの結合のときと異なる可能性が大きいため,このような取り扱いのできる方法を用いなければならない。

TBAの波動関数は,次の基底関数系を用いてあらわす¹⁴⁾。

$$|\mathbf{kbl}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l) |b\mathbf{R}_j\rangle \quad (1)$$

ここで N は原子の総数, \mathbf{k} は波数ベクトル, \mathbf{R} は単位胞の位置をあらわすベクトル, \mathbf{r}_l は単位胞内の原子 l の位置をあらわすベクトル, b は擬原子軌道(s, p, \dots)を指定する。

このような正規直交系をなす擬原子軌道は,そもそもの出発点となった原子軌道(s, p, \dots)の対称性をこわさないように構成することができる¹⁵⁾。結晶内における波動関数が(1)の基底関数で展開できるという近似のもとでは,バンド構造を計算するには次のSchrödinger方程式を解けば良い。

$$\{H - \varepsilon(\mathbf{kn})\} |\mathbf{kn}\rangle = 0 \quad (2)$$

ただし、 $|\mathbf{kn}\rangle = \sum_{\mathbf{b}} |\mathbf{kbl}\rangle \langle \mathbf{kbl} | \mathbf{kn}\rangle$ である。

残る問題は行列要素を定めることである。本研究では主として超格子の禁制帯幅とその構造に注目しているため、伝導帯もよく再現する近似を採用することとする。Chadi と Cohen の半経験的 TBA¹¹⁾ では行列要素は最近接相互作用のみが考慮され基底関数としてアニオンとカチオンそれぞれに対し s, p_x, p_y, p_z の 4 種類が用いられており、ハミルトニアン行列は 8×8 の行列で与えられる。この場合、価電子帯の再現性は極めて良いが、伝導帯の再現性は必ずしも良いものではない。伝導帯の再現性を向上させるには 2 つの方法がある。一つは第二近接の相互作用を考慮する方法であり¹¹⁾、もう一つは励起された s 状態 s^* を考慮して基底関数を 5 種類とする方法である¹⁴⁾。第二近接の相互作用を考慮する方法は物理的意味が明確であるが超格子の場合には界面を介した相互作用となるため値を定めるのが困難である。一方 s^* 軌道は物理的存在よりはフィッティング・パラメータの性格が強いが、 s^* 軌道を考慮した理論が欠陥の準位の計算などで成功を取めていること、最近接相互作用のみで系が記述できることから超格子の計算に適している。そこでここでは s^* 軌道を入れた 5 種類の基底関数を用い、最近接相互作用のみを考慮するモデルを採用した。この場合の独立な行列要素は 13 あり、それらの値は基本的には文献 13 の値を用いた。ただし格子変形時の行列要素を求めるため、非対角要素である最近接相互作用をあらわす行列要素はすべて σ 結合、 π 結合に分解して与えた。完全な閃亜鉛鉱型の結晶構造では、非対角要素は次のようにあらわされる。

$$\left. \begin{aligned} E_{ss} &\equiv \langle sa\mathbf{R} | H | sc\mathbf{R} \rangle = V_{ss\sigma} \\ E_{xx} &\equiv \langle p_x a\mathbf{R} | H | p_x c\mathbf{R} \rangle = (V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi})/3 \\ E_{xy} &\equiv \langle p_x a\mathbf{R} | H | p_y c\mathbf{R} \rangle = (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})/3 \\ E_{sp} &\equiv \begin{cases} \langle sa\mathbf{R} | H | p_x c\mathbf{R} \rangle = V_{sap\sigma}/\sqrt{3} \\ \langle p_x a\mathbf{R} | H | sc\mathbf{R} \rangle = V_{pasc\sigma}/\sqrt{3} \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ただしここで a はアニオン、 b はカチオンを示し、 V は σ, π 結合の行列要素を示す。

表 1 ハミルトニアン行列

	sc	$p_x c$	$p_y c$	$p_z c$	$s^* c$	sa	$p_x a$	$p_y a$	$p_z a$	$s^* a$
sc	ϵ_s^c	0	0	0	0	E_{ssg_0}	$E_{s_p g_1}$	$E_{s_p g_2}$	$E_{s_p g_3}$	0
$p_x c$	0	ϵ_p^c	0	0	0	$-E_{s_p g_1}$	$E_{x_x g_0}$	$E_{x_y g_3}$	$E_{x_y g_2}$	$-E_{s^* p g_1}$
$p_y c$	0	0	ϵ_p^c	0	0	$-E_{s_p g_2}$	$E_{x_y g_3}$	$E_{x_x g_0}$	$E_{x_y g_1}$	$-E_{s^* p g_2}$
$p_z c$	0	0	0	ϵ_p^c	0	$-E_{s_p g_3}$	$E_{x_y g_2}$	$E_{x_y g_1}$	$E_{x_x g_0}$	$-E_{s^* p g_3}$
$s^* c$	0	0	0	0	$\epsilon_{s^* c}$	0	$E_{s^* p g_1}$	$E_{s^* p g_2}$	$E_{s^* p g_3}$	0
sa	$E_{ssg_0}^*$	$-E_{s_p g_1}^*$	$-E_{s_p g_2}^*$	$-E_{s_p g_3}^*$	0	ϵ_s^a	0	0	0	0
$p_x a$	$E_{s_p g_1}^*$	$E_{x_x g_0}^*$	$E_{x_y g_3}^*$	$E_{x_y g_2}^*$	$E_{s^* p g_1}^*$	0	ϵ_p^a	0	0	0
$p_y a$	$E_{s_p g_2}^*$	$E_{x_y g_3}^*$	$E_{x_x g_0}^*$	$E_{x_y g_1}^*$	$E_{s^* p g_2}^*$	0	0	ϵ_p^a	0	0
$p_z a$	$E_{s_p g_3}^*$	$E_{x_y g_2}^*$	$E_{x_y g_1}^*$	$E_{x_x g_0}^*$	$E_{s^* p g_3}^*$	0	0	0	ϵ_p^a	0
$s^* a$	0	$-E_{s^* p g_1}^*$	$-E_{s^* p g_2}^*$	$-E_{s^* p g_3}^*$	0	0	0	0	0	$\epsilon_{s^* a}$

表 1 に用いるハミルトニアン行列を示す。表 1 における g は閃亜鉛鉱型結晶構造の場合は次のようにあらわされる。

$$\left. \begin{aligned} g_0(\mathbf{k}) &= e^{ik \cdot \mathbf{d}_1} + e^{ik \cdot \mathbf{d}_2} + e^{ik \cdot \mathbf{d}_3} + e^{ik \cdot \mathbf{d}_4} \\ g_1(\mathbf{k}) &= e^{ik \cdot \mathbf{d}_1} + e^{ik \cdot \mathbf{d}_2} - e^{ik \cdot \mathbf{d}_3} - e^{ik \cdot \mathbf{d}_4} \\ g_2(\mathbf{k}) &= e^{ik \cdot \mathbf{d}_1} - e^{ik \cdot \mathbf{d}_2} + e^{ik \cdot \mathbf{d}_3} - e^{ik \cdot \mathbf{d}_4} \\ g_3(\mathbf{k}) &= e^{ik \cdot \mathbf{d}_1} - e^{ik \cdot \mathbf{d}_2} - e^{ik \cdot \mathbf{d}_3} + e^{ik \cdot \mathbf{d}_4} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$\text{ここで } \mathbf{d}_1 = (111)\frac{a}{4}, \quad \mathbf{d}_2 = (\bar{1}\bar{1}1)\frac{a}{4},$$

$$\mathbf{d}_3 = (1\bar{1}\bar{1})\frac{a}{4}, \quad \mathbf{d}_4 = (\bar{1}1\bar{1})\frac{a}{4},$$

a; 格子定数

表2 GaAs, InAsのバンド構造を与える行列要素

matrix element(ev)	GaAs	InAs
ϵ_{sc}	-0.6642	-0.6805
ϵ_{pc}	0.9172	0.9300
ϵ_{s^*c}	1.6847	1.6850
ϵ_{sa}	-2.0858	-2.3845
ϵ_{pa}	0.2604	0.2275
ϵ_{s^*a}	2.1479	1.8525
E_{ss}	-1.6128	-1.4013
E_{xx}	0.4887	0.3505
E_{xy}	1.2695	0.9690
E_{scpa}	1.4460	1.1475
E_{sapc}	1.1200	0.9470
E_{s^*cpa}	1.2019	0.8512
E_{s^*apc}	1.2106	0.8917
ボンド長 (\AA)	2.45	2.62

また表2にGaAsおよびInAsのバンド構造を再現する行列要素の値を列挙する。価電子帯の上端を0とし、 Γ 点とX点における既値のバンド・エネルギーにフィッティングした値であり、文献13より採用した。ボンド長dが変化する場合は各々の行列要素の値は d^{-2} でスケールリングされた値で与えられるとして以下の計算を行っている。

3. GaAs/InAs 超格子半導体のバンド構造(1)：仮想格子近似

3.1 仮想格子近似

GaAsとInAsの格子定数はそれぞれ $a_{\text{GaAs}} = 5.65 \text{\AA}$, $a_{\text{InAs}} = 6.06 \text{\AA}$ であり約7%の格子不整合が存在する。従ってGaAsとInAsを一層ずつ積み重ねた構造では格子定数とそのどちらとも異なるであろうことは容易に想像される。仮想格子近似 (Virtual Crystal Approximatuin; VCA) は格子定数が組成xに関する重みづけ平均で与えられる仮想的結晶格子を考える最も簡単な近似である。つまり格子定数に関してVegardの法則が成り立ち次式が成立すると考える。

$$a_{\text{VCA}} = (1-x)a_{\text{GaAs}} + xa_{\text{InAs}} \quad (5)$$

この章ではVCAを仮定し、GaAs/InAs SLSが完全な閃亜鉛鉱型結晶構造を組んだ場合のバン

ド構造を計算する。

3.2 相対的エネルギー位置の決定

Table 2 に与えた GaAs および InAs のバンド構造を再現する行列要素は、価電子帯の上端をエネルギーの原点としているため、GaAs と InAs の価電子帯のエネルギー差を知ることができない。GaAs/InAs SLS のバンド構造を計算するにはこの相対的エネルギー差が必要であるため、別な方法でこの差を決定しなければならない。ここでは Harrison, Vogl らによる統一モデルを用いてエネルギー差を求めた。Harrison は 2 章でも述べたように原子状態の軌道のエネルギー ϵ_s , ϵ_p と 4 つの普遍的パラメータ、および d^{-2} スケール則を用いることにより、種々の固体結晶のバンド構造が再現できることを示した。この場合には、出発点として原子状態における軌道のエネルギーを用いているため、真空準位を基準としたバンド・エネルギーを知ることができる。Vogl らも Harrison の考え方を基本に統一モデルを提唱している。Harrison の方法との違いは、原子状態のエネルギー ϵ_s , ϵ_p をそのままは用いずに結合する相手の影響を考慮したことと、(3)式における 2 つの E_{sp} を区別した点である。Vogl らの統一モデルには、彼らがより良く伝導帯を再現するために導入した励起 s 状態 s^* は考慮されていない。Harrison, Vogl らのいずれのモデルでも、TBA はその近似の性質上強く束縛された状態を良く再現するので価電子帯の構造の再現性は良い。Vogl らの統一モデルにより計算された真空準位を基準とした価電子帯上端のエネルギー位置をボンド長を横軸に図 1 に示す。この図 1 に掲げた固体を組みあわせた際に大きな電荷移動がなければ、図 1 における価電子帯のエネルギー差がそのまま固体中の価電子帯のエネルギー差を与えると考えて良いため、ここからバンド構造の相対的エネルギー位置を決定することができる。Vogl らの結果によると InAs の価電子帯の上端は GaAs のそれよりもエネルギー的に高く、その差 ΔE_v は 0.36 eV である。Harrison の結果でも ΔE_v は 0.32 eV で大差はない。ここでは基本となる行列要素を Vogl らの結果に依っ

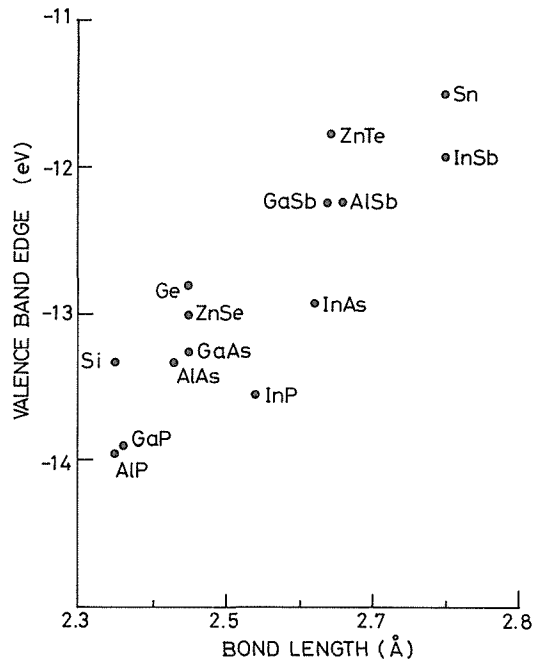


図 1 価電子帯上端のエネルギー位置。真空準位を基準にしている。

ているため、0.36 eV を採用することとする。

GaAs/InAs SLS における自己エネルギー ϵ_s , ϵ_p を決定するにあたっては次のように行った。最近接原子間の相互作用のみを考慮しているため、GaAs を基準として Ga の ϵ_s , ϵ_p は、

$$\epsilon_i^{\text{VCA}} = \epsilon_i^{\text{Ga (GaAs)}}, \quad (6. a)$$

In の ϵ_s , ϵ_p は、

$$\epsilon_i^{\text{VCA}} = \epsilon_i^{\text{In (InAs)}} + \Delta E_v, \quad (6. b)$$

As の ϵ_s , ϵ_p は二つの Ga と二つの In に結合しているため平均をとって、

$$\epsilon_i^{\text{VCA}} = (\epsilon_i^{\text{As(GaAs)}} + \epsilon_i^{\text{As(InAs)}} + \Delta E_v) / 2 \quad (6. c)$$

で与えられるものとする。ここで ΔE_v にはボンド長依存性はないものとした。

3. 3 ハミルトニアン行列

GaAs/InAs SLS では単位胞が基本となる GaAs, InAs の閃亜鉛鉱型結晶の倍になり、一つの単

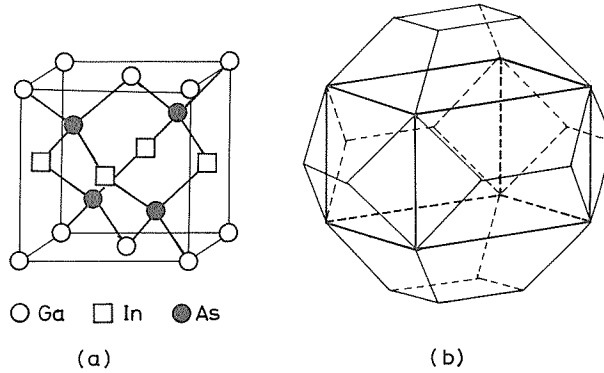


図 2 (a) 実空間における単原子層超格子の原子配列。
(b) 逆格子空間における第 1 ブリルワンの領域。細線は通常の閃亜鉛鉱型の場合を示す。

位胞は Ga, In と 2 つの As で構成される。実空間では図 2(a) に示すように超格子の周期方向に単位胞が倍になり、その結果逆空間では図 2(b) に示すように第一ブリルワンの領域の体積が半分になる。励起された s^* 軌道を含む sp^3s^* の 5 種類の擬似原子軌道を基底とすると、一つの単位胞に 4 つ原子がある閃亜鉛鉱型結晶構造を基本とした SLS のハミルトニアン行列 H は次の 20×20 の行列であらわされる。

$$H = \begin{pmatrix} A_{\text{Ga}} & B_1 & 0 & B_2 \\ B_1^\dagger & A_{\text{As}} & B_2^\dagger & 0 \\ 0 & B_2 & A_{\text{In}} & B_1 \\ B_2^\dagger & 0 & B_1^\dagger & A_{\text{As}} \end{pmatrix} \quad (7. a)$$

ここで A , B は 5×5 の行列をあらわし B^\dagger は B の随伴行列である。 A は対角要素のみをもち、

$$A = \begin{pmatrix} \epsilon_s & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_s^* \end{pmatrix} \quad (7. b)$$

とあらわされ、また B は最近接相互作用をあらわし次式で与えられる。

$$B_1 = \begin{pmatrix} E_{ssg_+} & E_{spg_-} & E_{spg_-} & E_{spg_+} & 0 \\ -E_{spg_-} & E_{xxg_+} & E_{xyg_+} & E_{xyg_-} & -E_{spg_-}^* \\ -E_{spg_-} & E_{xyg_+} & E_{xxg_+} & E_{xyg_-} & -E_{spg_-}^* \\ -E_{spg_+} & E_{xyg_-} & E_{xyg_-} & E_{xxg_+} & -E_{spg_+}^* \\ 0 & E_{spg_-}^* & E_{spg_-}^* & E_{spg_+}^* & 0 \end{pmatrix} \quad (7. c)$$

$$B_2 = \begin{pmatrix} E_{ssG_+} & E_{spG_-} & -E_{spG_-} & -E_{spG_+} & 0 \\ -E_{spG_-} & E_{xxG_+} & -E_{xyG_+} & -E_{xyG_-} & -E_{spG_-}^* \\ E_{spG_-} & -E_{xyG_+} & E_{xxG_+} & E_{xyG_-} & E_{spG_-}^* \\ E_{spG_+} & -E_{xyG_-} & E_{xyG_-} & E_{xxG_+} & E_{spG_+}^* \\ 0 & E_{spG_-}^* & -E_{spG_-}^* & -E_{spG_+}^* & 0 \end{pmatrix} \quad (7. d)$$

ここで g_{\pm} , G_{\pm} は (4) 式の g を用いて、

$$\left. \begin{aligned} g_+ &= (g_0 + g_3)/2 \\ g_- &= (g_1 + g_2)/2 \\ G_+ &= (g_0 - g_3)/2 \\ G_- &= (g_1 - g_2)/2 \end{aligned} \right\} \quad (7. e)$$

で与えられる。

3. 4 バンド構造

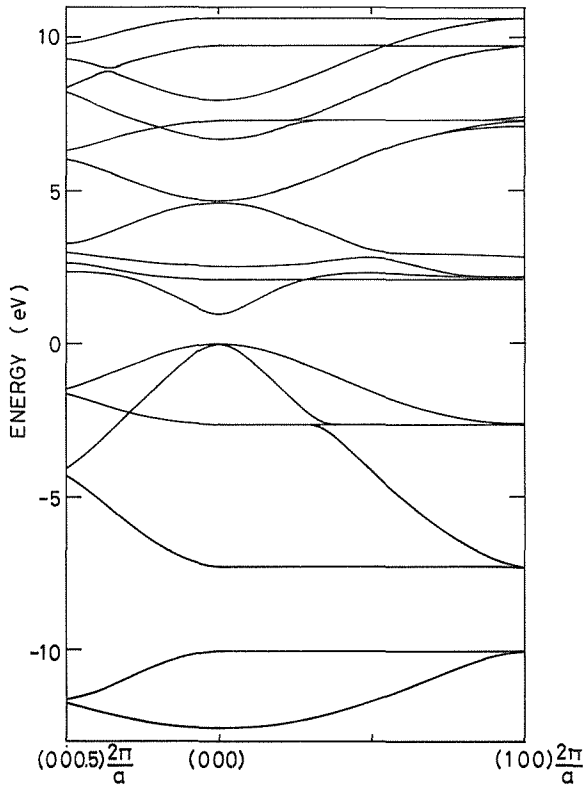


図 3 InAs/GaAs 超格子半導体のバンド構造

ハミルトニアン行列(7. a)の固有値を求めて計算した GaAs/InAs SLS のバンド構造を図 3 に示す。禁制帯幅は 0.935 eV である。比較のために各行列要素に d^{-2} スケール則を適用し、その後 Ga-As ボンドと In-As ボンドの平均をとった行列要素を用いた VCA による $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{As}$ 混晶の禁制帯幅を計算したところ 0.954 eV であった。実際の混晶は原子配列の乱雑さのため禁制帯幅が組成に対し直線的に変化せず、いわゆるボーイングを生じる。実験的に定められた $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 混晶の禁制帯幅の組成依存性は 4 K において、

$$E_g(x) = 0.37 + 0.79x + 0.37x^2 \quad (8)$$

である¹⁶⁾。ここで $x=0.5$ とすると $E_g=0.86$ eV を得る。この結果から、規則的に原子を配列した MSL は混晶と比較して禁制帯幅が大きくなること、また混晶の場合には平均化した VCA は乱雑さの効果を入れていないため実験結果より大きい禁制帯幅を与えることが知られる。

4. GaAs/InAs 超格子半導体のバンド構造 (2)：格子緩和を考慮した場合

4.1 GaInAs 系における格子緩和

仮想格子近似を用いたバンド計算を 3 章で行ったが、厳密には仮想格子近似は GaInAs 混晶では成立しないことが実験的に確認されている¹⁷⁾。EXAFS(extended X-ray absorption fine structure)により求められた GaInAs 中の Ga-As, In-As のボンド長は GaInAs 混晶においても Ga-As のボンド長は GaAs のそれに、また In-As のボンド長は InAs のそれに近い値となっている。Fukui は EXAFS で得られたボンド長の組成依存性を、III 族原子の副格子は VCA に従うが As 原子は格子緩和を起していると仮定し、ボンドエネルギーを最小とする As 原子の変化を求めることにより説明した¹⁸⁾。Fukui が計算した格子緩和は GaAs/InAs SLS においても有効であるから、ここでは As 原子の VCA からのずれを Fukui の計算に基きバンド計算にとり入れ、格子緩和の大きさがバンド構造、特に禁制帯幅に与える影響をみることにする。

4.2 格子緩和と行列要素

本論文では直交する擬似原子軌道を用いているため、格子緩和が存在するときの行列要素は σ 結合 $\cdot\pi$ 結合に分解した後 d^{-2} スケール則を適用することで容易に計算することができる。図 4 に示すように As 原子のみが VCA 格子より変位するものとし、III 族原子は VCA 格子上に位置するものとする。図 4 における As の位置を Ga 原子を原点にとり $\frac{a}{4}(11z)$ とすると以下のように行列要素が求められる。

$$\left. \begin{aligned} E_{ss} &= V_{ss\sigma} \\ E_{sp_x} &= \frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{2+z^2}} \\ E_{sp_z} &= \frac{V_{sp\sigma} \cdot z}{\sqrt{2+z^2}} \\ E_{xx} &= \frac{1+z^2}{2+z^2} V_{pp\pi} + \frac{1}{2+z^2} V_{pp\sigma} \\ E_{zz} &= \frac{2}{2+z^2} V_{pp\pi} + \frac{z^2}{2+z^2} V_{pp\sigma} \\ E_{xy} &= -\frac{1}{2+z^2} V_{pp\pi} + \frac{1}{2+z^2} V_{pp\sigma} \\ E_{xz} &= -\frac{z}{2+z^2} V_{pp\pi} + \frac{z}{2+z^2} V_{pp\sigma} \end{aligned} \right\}$$

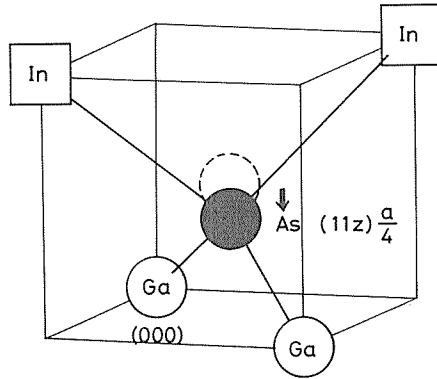


図 4 As 原子の変位による格子緩和

また格子緩和の影響で (7. a) のハミルトニアン行列 H は

$$H = \begin{pmatrix} A_{Gf} & B_1 & 0 & B_2 \\ B_1^+ & A_{As} & B_2^+ & 0 \\ 0 & B_2' & A_{In} & B_1' \\ B_2^+ & 0 & B_1'^+ & A_{As} \end{pmatrix} \quad (10. a)$$

であらわされる。ただし'は As 原子の変位を In 原点にとって $\frac{a}{4}(11z)$ とした行列要素である。ここで位相因子は

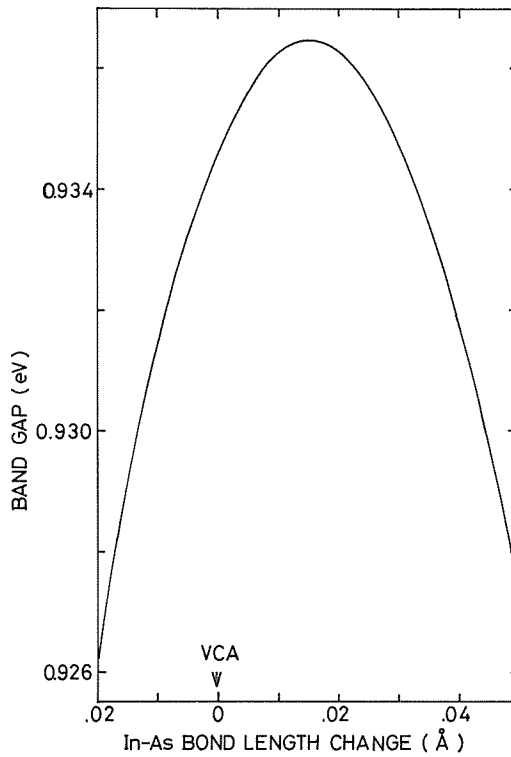


図 5 格子緩和と禁制帯幅の関係

$$\begin{aligned}
 g_{\pm}^{(1)} &= e^{ik(11z^{(1)})\frac{a}{4}} \pm e^{ik(\bar{1}\bar{1}z^{(1)})\frac{a}{4}} \\
 G_{\pm}^{(1)} &= \pm e^{ik(1\bar{1}z^{(1)})\frac{a}{4}} \pm e^{ik(\bar{1}1z^{(1)})\frac{a}{4}}
 \end{aligned}
 \tag{10. b}$$

と与えられる。

4.3 計算結果と考察

Fukui は $x=0.5$ の場合の格子緩和の大きさをボンド長の変化 Δd で 0.018 \AA と与えている。この値を用いると禁制帯幅は 0.936 eV であった。格子緩和のない場合と比較してやや大きくなってはいるが、計算のために選んだパラメータの有効桁数から考えて意味があるとは考えにくく、また実験的にも問題となる量ではない。参考のため Δd を変化させたときの禁制帯幅を図5に示す。変位を大きくとっても禁制帯幅に意味のある変化は生じないため格子緩和の影響は大きくないと言える。

GaAs/InAs SLS の実験例はこれまで二件ある⁸⁾⁹⁾。このうち Fukui と Saito⁸⁾ は GaAs/InAs SLS からのフォトルミネッセンスから禁制帯幅を 77 K で 0.765 eV としている。これは混晶の禁制帯幅は混晶のそれよりも小さく、またここで計算した値・傾向とも異なっている。ただしフォトルミネッセンスの強度から判断して実験結果は直接遷移型を示唆しており、この点においては計算と一致している。

現在のところ計算と実験との不一致の理由は明らかではない。GaAs/InAs SLS の禁制帯幅を与えた実験例は一例だけであるし、またここで行った計算も自己無撞着に解かれていない難点があり、これからの実験結果および理論計算の積み重ねに期待したい。

5. 結 言

GaAs/InAs(001)超格子半導体のバンド構造を強結合近似を用いて計算した。計算は仮想格子近似によるものと、それに加えて格子緩和を考慮したものの二種類行った。その結果、格子緩和の影響は小さく、GaAs/InAs 超格子半導体の禁制帯幅は $0.935 \sim 0.936 \text{ eV}$ であることが計算された。実験結果との一致は良好ではなく、計算の検討と共に実験結果の蓄積が望まれる。

謝 辞

有益な御討論をいただいた本学部電気工学科長谷川英機教授に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) Esaki, L. and Tsu, R.: IBM J. Res. Develop. **14** (1970) 61.
- 2) Mimura, T., Hiyamizu, S., Fujii, T. and Nambu, K.: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L225.
- 3) Van der Ziel, J. P., Dingle, R., Miller, R. C., Wiegmann, W. and Nordland, J., W. A.: Appl. Phys. Lett. **26** (1975) 463.
- 4) Petroff, P. M., Gossard, A. C., Wiegmann, W. and Savage, A.: J. Crystal Growth **44** (1978) 5.
- 5) Osbourn, G. C.: J. Appl. Phys. **53** (1982) 1586.
- 6) Takeda, Y.: GaInAsP Alloy Semiconductors (ed. T. Pearsall, 1982), 213, John Wiley & Sons.
- 7) Yao, T.: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) L680.
- 8) Fukui, T. and Saito, H.: Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L521.

- 9) 勝見隆一, 大野英男, 高間俊彦, 長谷川英機: 第 45 回応用物理学会学術講演会(1984, 岡山), 126-P-16.
- 10) Slater, J. C. and Koster, G. F.: Phys. Rev. **94** (1954) 1498.
- 11) Chadi, D. J. and Cohen M. L.: Phys. Stat. Sol. (b) **68** (1975) 405.
- 12) Shulman, J. N. and McGill, T. C.: Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 1680.
- 13) Harrison, W. A.: Electronic Structure and the Properties of Solids (1980), Freeman.
- 14) Vogl, P., Hjalmarson, H. P. and Dow, J. D.: J. Phys. Chem. Solids **44** (1983) 365.
- 15) Löwdin, P. O.: J. Chem. Phys. **18** (1950) 365.
- 16) Pearsall T. P., Bisaro, R., Merenda, P., Laurencin, G., Ansel, R., Portal, J. C., Houlbert, C. and Quillec, M.: Institute of Physics Conference Ser. No. 45 (1979) 94, Inst. of Phys.
- 17) Mikkelsen, Jr., J. C. and Boyce, J. B.: Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1412 and Bellessa, J., Gors, C., Launois, M., Ouillec, M. and Launois, H.: Institute of Physics Conference Ser. No. 65 (1983) 529, Inst. of Phys.
- 18) Fukui, T.: Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L208.