

伸長歪みによるゲルマニウムの間接-直接バンドギャップ転移

琉球大理 稲岡 毅、古川 琢朗、當間 涼、柳澤 将

微細化による電子デバイスの高性能化も限界に近づき、歪み印加により高性能化を目指す歪みエンジニアリングが脚光を浴びている。また、電子デバイスの主役を演じてきたシリコンを他の有利な材料で代替する試みも進んでおり、ゲルマニウム(Ge)は高いキャリア移動度が期待できる有力な材料である。Ge は Γ 点に価電子帯頂上が、L 点に伝導帯底がある間接バンドギャップ(BG)半導体である。Ge に伸長歪みを加えると、BG が縮小し、さらに伝導帯底が L 点から Γ 点に移動する間接-直接 BG 転移が起こることが期待されている([1-5]とその中の引用文献)。直接 BG になると低エネルギー側での光吸収が増大し、太陽電池などの光素子の高性能化に結びつく。また、 Γ 点近傍で伝導帯が極めて小さい有効質量を持つため、直接 BG の n 型半導体になると、高い電子移動度が期待できる。例えば、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ や $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ などのバッファ層の上に Ge 層を成長させることにより、Ge 層に2軸伸長歪みを加えることができる。

本研究では、混成汎関数法を用いて、Ge での種々の伸長歪みについて、間接-直接 BG 転移の可能性と転移が起こる歪み量を定量的に評価する。擬ポテンシャル[6]を使用し、スピン軌道相互作用を考慮する。混成汎関数法では、局所密度近似により得られる交換項に Hartree-Fock の交換項を混合することにより計算精度が上がり、BG も高精度で求められる。計算には Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [7,8]を使用した。

Ge 伸長ナノワイヤーや上述のバッファ層上の Ge 層のような系を想定し、垂直応力ゼロの条件を課すと、印加した1軸あるいは2軸伸長歪みは、垂直圧縮、内部歪みを伴う。印加した伸長の歪み係数を ε 、垂直圧縮の歪み係数を ε_{\perp} とすると、ポアソン比 D は $\varepsilon_{\perp} = -D\varepsilon$ により定義される。Ge の fcc の基本単位胞には2個の原子が含まれ、内部歪みはこれらの原子の相対変位を指す。図1は、四面体単位胞の中心原子 c と頂点原子 0-3 を示す。印加された伸長歪みとともに一様な垂直圧縮が起こったときの原子 c の位置を $r_c^{(u)}$ とし、次に原子 c を移動させ、4個の原子 0-3 から等距離にある位置を $r_c^{(e)}$ とする。原子 c の安定な位置は、 $r_c^{(u)}$ と $r_c^{(e)}$ を結ぶ線分上にあり、線分上の位置 r_c を $r_c = (1-\xi)r_c^{(u)} + \xi r_c^{(e)}$ で表す。ここで導入された ξ が内部歪みパラメータである。垂直応力ゼロの条件を課し、印加された伸長歪み ε に対し、全エネルギーが最小になるように D と ξ を決める。なお、[001]方向1軸伸長、(001)面内2軸伸長では $r_c^{(u)}$ と $r_c^{(e)}$ が一致するので、内部歪みを考える必要はなく、全エネルギーが最小になるように D を決める。図2は、ブリルアン帯にある8個の L 点の近傍での等エネルギー一面と(111)面方位を示す。立方体の中心に Γ 点があり、頂点に L 点がある。等エネルギー一面は対角線方向に著しく伸びた回転楕円体面(以下、楕円体面)となる。短軸方向では分散は強く、有効質量比は 0.08、長軸方向では分散

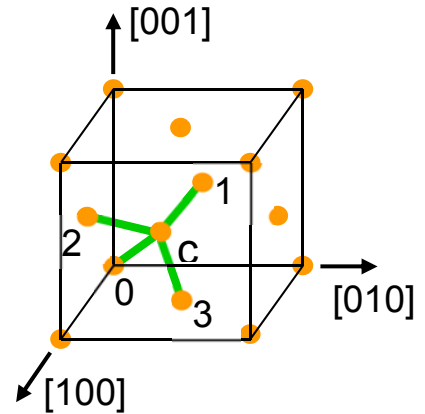


図1 四面体単位胞にある中心原子 c と頂点原子 0-3

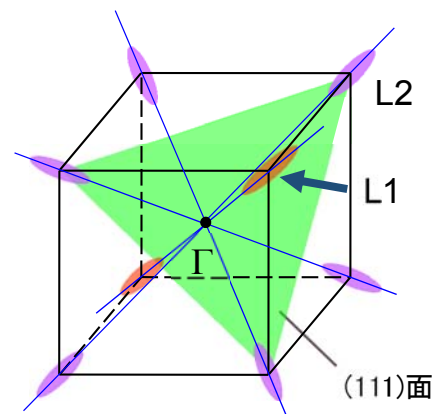


図2 ブリルアン帯内の8個の L 点近傍の等エネルギー一面と(111)面方位

は弱く、有効質量比は 1.6 である。[111]方向1軸歪み、(111)面内2軸歪みの一方、あるいは両方により、8個のL点が L1、L2 の2群に分かれ、各群のL点は縮退する。[111]、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向にあるL点が L1、その他のL点が L2 である。[001]方向1軸歪み、(001)面内2軸歪みの一方、あるいは両方がある場合は、8個のL点が同等であり、これらは単一群となる。

垂直圧縮、内部歪みを考慮せず伸長歪みのみを印加した場合を解析すると、1軸伸長の歪み方向、2軸伸長の歪み面方位とバンドの異方性が協力関係にあるとき、歪みの効果が顕著に表れることが分かる。ここではとくに(111)、(001)面内2軸伸長の場合を示す。図3の黒丸、四角はそれぞれ、(001)、(111)面内2軸伸長(歪み係数 ε)を印加したときの Γ 点と L 点のエネルギー E_{Γ} 、 E_L の低下を示す。無歪みの E_{Γ} をエネルギーの原点としている。(111)面内2軸伸長を加えると E_L は L1 と L2 に縮退が解ける。2種の歪みに対する E_{Γ} の直線が重なっている。 E_{Γ} の ε 依存性は歪み面方位に依存せず、歪みを印加していくと E_{Γ} が顕著に下がる。これは、 Γ 点近傍において伝導帯が等方的で強い分散を持つことに由来する。 E_L の ε 依存性は、バンドの異方性と密接に関連する。(111)歪み面は、L1 の楕円体面の短軸方向に平行であり、また L2 の楕円体面の長軸方向にほとんど平行である。従って、伸長歪みを印加していくと、L1 のエネルギーは L2 よりも速く低下する。(111)面内2軸伸長では、 Γ と L1 のエネルギー線の交点が、(001)面内2軸伸長では、 Γ と L のエネルギー線の交点が間接-直接 BG 転移に対応する。(001)、(111)面内2軸伸長歪みを印加すると、それぞれ $\varepsilon = 0.010, 0.022$ (室温)で転移が起こる。

次に、垂直圧縮歪みと内部歪みの効果を考える。1軸あるいは2軸伸長のみを印加した場合を第1段階とし、まず一様に垂直圧縮を印加するのを第2段階($\xi = 0$ として D を変化)、次に内部歪みを印加するのを第3段階(D を固定して ξ を変化)とする。第3段階で、垂直応力ゼロの条件下での全エネルギー最小の平衡状態を通る。図4(b)にある縦方向の破線が平衡状態の位置を示す。この垂直圧縮と内部歪みの効果は、どちらも転移を抑制する方向に効き、転移が起こる臨界歪み係数 ε_c を大きくしたり、転移そのものを妨げたりする。2%の(111)面内2軸伸長を例にとり、垂直圧縮と内部歪みの効果を説明する。図4(a)は、第2段階の一様な垂直圧縮を印加したときの Γ 、L1、L2 エネルギーの変化を示す。垂直圧縮の[111]方向は、L2 楕円体面の短軸方向に近いため、垂直圧縮による L2 エネルギーの増加は著しい。また、 Γ 点近傍での伝導帯の強い分散

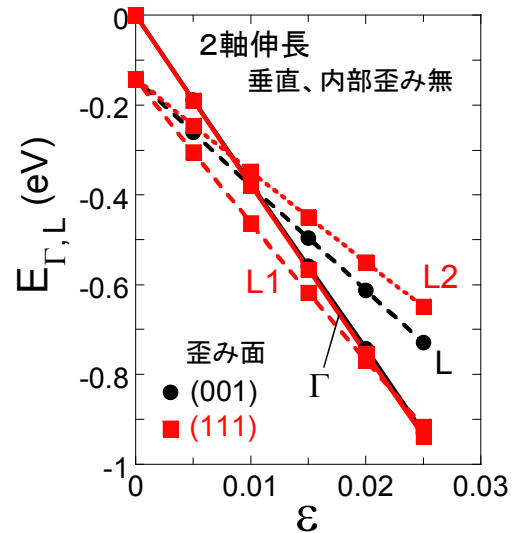


図3 (001)、(111)面内2軸伸長歪みを印加したときの伝導帯の Γ 点、L 点エネルギーの低下。垂直圧縮、内部歪みは考慮していない。

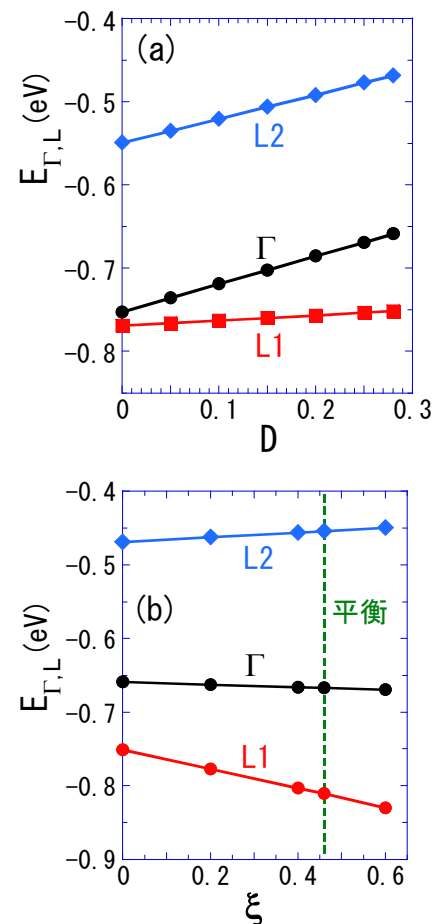


図4 (111)面内 2%2軸伸長歪みに対し、(a)垂直圧縮歪み、(b)内部歪みを加えたときの Γ 点、L 点エネルギーの変化

を反映して、 Γ エネルギーも顕著に増加する。対照的に、 $[111]$ 方向は $L1$ 楕円体面の長軸方向に完全に平行なため、 $L1$ エネルギーの増加は極めて小さい。垂直圧縮を印加する前は、 $L1$ エネルギーが Γ エネルギーよりもわずかに低い間接 BG であるが、垂直圧縮を印加するとこのエネルギー差が広がり、 $L1$ エネルギーの方がより低くなる。第3段階の内部歪みを印加すると、図1にある原子 c と 0 の結合長 l_{c0} が大きくなり、原子 c と 1 の結合長 $l_{c1}(=l_{c2}=l_{c3})$ が小さくなる。この結合長の変化は、 $[111]$ 方向の結合を緩め、 (111) 面内に近い結合を強めると考えられるので、図4(b)にあるように、 $L1$ エネルギーは下がり、 $L2$ エネルギーは上がる。内部歪みにより、 $L1$ エネルギーは Γ エネルギーよりも、さらに低くなる。このように、垂直圧縮と内部歪みは転移が起こりにくくする方向に効く。図5は、全エネルギーが最小になるように垂直圧縮と内部歪みを決めたときの Γ 点、 L 点エネルギーの ε 依存性を示す。(a)、(b)はそれぞれ、 (111) 、 (001) 面内2軸伸長の場合である。(a)では、垂直圧縮と内部歪みを考えない場合と異なり、 Γ と $L1$ のエネルギー線は平行で交わらず、転移は起きないことが分かる。 (001) 面内2軸伸長の場合は、垂直圧縮を考慮すると各 ε での Γ と L のエネルギーが上がるが、 Γ のエネルギー増加の方が大きい。そのため、垂直圧縮により Γ と L のエネルギー線の交点が右側にずれる。図3にあるように、垂直圧縮を考慮しない場合は $\varepsilon_c=0.010$ であるが、考慮すると $\varepsilon_c=0.015$ に増加する(どちらの ε_c も室温)。

ここでは (111) 、 (001) 面内2軸伸長について述べたが、 $[001]$ 、 $[111]$ 、 $[110]$ 方向1軸伸長、 (110) 面内2軸伸長を含む系統的な解析の結果が[5]に記載されている。伸長歪みが E_L に及ぼす効果は、 L 点近傍でのバンドの異方性と密接に関連する。垂直圧縮と内部歪みは転移を抑制する方向に効き、転移を妨げることもある。1、2%程度の2軸伸長歪みで、中波長赤外線領域(0.15–0.40 eV)に対応する BG が実現できると考えられる。

参考文献

- [1] R. A. Soref and L. Friedman, *Superlattices Microst.* **14**, 189 (1993).
- [2] M. V. Fischetti and S. E. Laux, *J. Appl. Phys.* **80**, 2234 (1996).
- [3] F. Zhang, V. H. Crespi, and P. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 156401 (2009).
- [4] Y. Hoshina, K. Iwasaki, A. Yamada, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 04C125 (2009).
- [5] T. Inaoka, T. Furukawa, R. Toma, and S. Yanagisawa, *J. Appl. Phys.* **118**, 105704 (2015).
- [6] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [8] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).

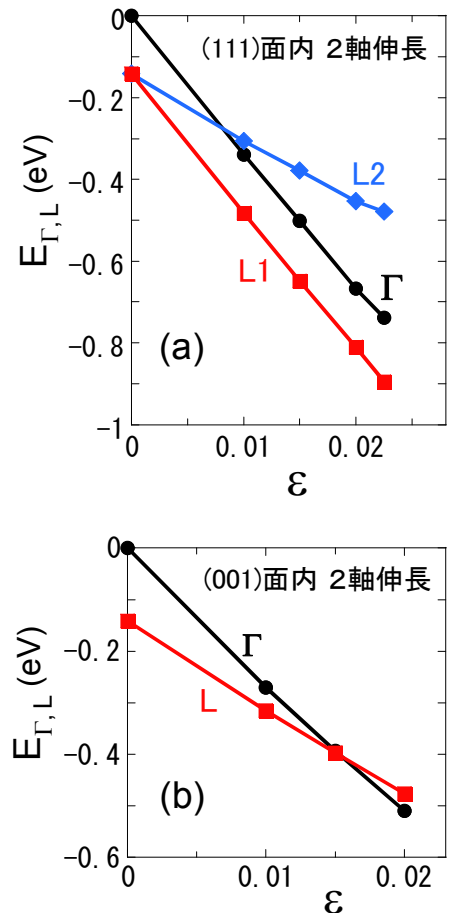


図5 (a) (111) 、(b) (001) 面内で2軸伸長歪みを印加したときの伝導帯の Γ 点、 L 点エネルギーの低下。垂直圧縮、内部歪みを考慮。