

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASEの半導体材料への適用

横井 真人*

Advance/PHASE Calculation of Semiconductor Properties

Masato Yokoi*

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE を用いて、代表的な半導体の物理量を計算する。それぞれの材料について、格子定数、状態密度、バンドギャップ、弾性スティフネス定数、電子誘電関数を計算する。

Key word: 第一原理、半導体

1. はじめに

Advance/PHASEは密度汎関数理論に基づきコーン・シャム方程式を解くことで、物質の電子状態を計算する第一原理計算ソフトウェアである。本稿では Advance/PHASE を用いた半導体物理量の計算事例を紹介し、半導体ロードマップに示されるような半導体デバイス開発で重要とされる課題に第一原理計算がどのように適用できるかを示す。第一原理計算によって必要な物性値を求めることができれば、新規材料探索の指針とすることも可能である。

以下、いくつかの代表的な半導体について、格子定数、状態密度、バンドギャップ、弾性スティフネス定数、電子誘電関数を計算する。

2. 格子定数の最適化

本稿ではダイヤモンド構造もしくは閃亜鉛鉱構造を持つ半導体材料を扱う。ダイヤモンド構造を持つ代表的な半導体 Si の原子配置図を図 1 に、閃亜鉛鉱構造を持つ代表的な半導体 AlAs の原子配置図を図 2 に示す。各材料の格子定数は、ストレステンソルの全成分がゼロとなるようにして求める。

求められた格子定数を表 1 に示す。実験値を非常によく再現していることが分かるが、実験値よりも大きな値を見積もる傾向が見られる。これは

*アドバンスソフト株式会社 技術第 2 部

2nd Technical Division, AdvanceSoft Corporation

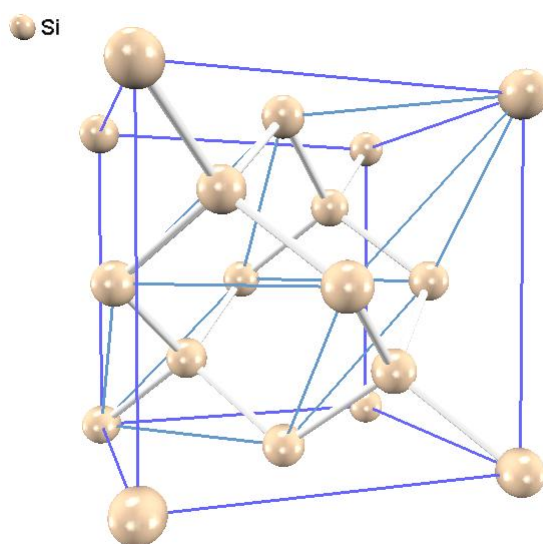


図 1 Si の基本格子

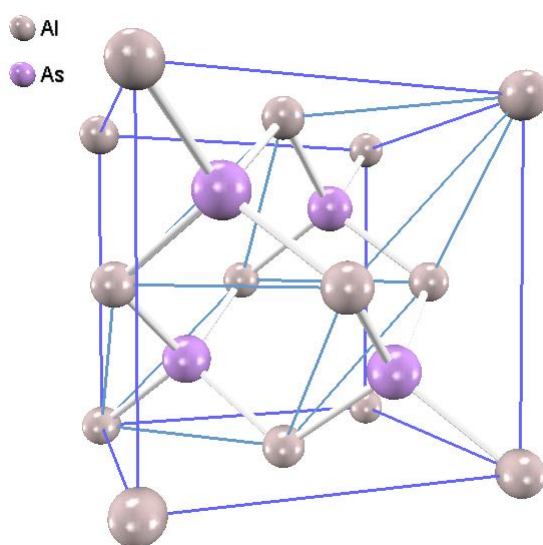


図 2 AlAs の基本格子

表 1 格子定数 括弧内は実験値との差

	格子定数 [Å]
Si	5.457 (0.5%)
C	3.597 (0.9%)
Ge	5.560 (-1.5%)
AlP	5.515 (1.2%)
AlAs	5.727 (1.2%)
InP	5.950 (1.4%)
3C-SiC	4.386 (0.6%)
GaP	5.470 (0.3%)
Si _{0.5} Ge _{0.5}	5.597 (1.1%)

一般化密度勾配近似 (GGA) [3]を用いているため、局所密度近似 (LDA) [1] を用いた場合には反対に格子定数は小さく見積もられる。よい収束性を得るため Ge の計算のみが LDA を用いており、そのため実験値より小さな格子定数が求められている。

3. バンド構造

ここでは、半導体中のキャリア濃度を決定する基本的な材料特性であるバンドギャップを計算する。上で求めた格子定数を用いて自己無撞着 (SCF) 計算で電荷密度を求め、それを入力として Advance/PHASE 付属の ekcal で計算を行う。

SCF 計算ではブリルアンゾーン内全体にわたって k 点をサンプリングしたが、バンド図作成に必要なのはブリルアンゾーンの対称性の高い点を結ぶ直線に沿って計算されたエネルギー固有値である。Advance/PHASE では GUI を用いて簡便に対称性の高い k 点を指定しサンプリングを行うことができる。

面心立方格子 (fcc) のブリルアンゾーンを図 6 に示す。 Γ 点、 X 点、 L 点、 U 点を図のように定義し、これらの点を結ぶ直線にそってバンド図を求める。

図 4 から図 6 に Si、AlAs、3C-SiC について得られたバンド図を示す。この結果からバンドギャップおよびその種類 (直接・間接ギャップ) を読み取ることができる。得られたバンドギャップを

表 2 に示す。Si および AlAs の場合、 $[100]$ 方向に伝導帯の極小値が存在し、 Γ 点にある価電子帯極大値とは波数ベクトルが異なるため、間接ギャップを持つことが分かる。一方、3C-SiC の伝導帯は Γ 点で極小値を持ち、直接ギャップを持つ。LDA や GGA を適用した密度汎関数理論に基づく計算ではバンドギャップが小さく見積もられることが知られているが、ここで得られた結果もそれを示している。

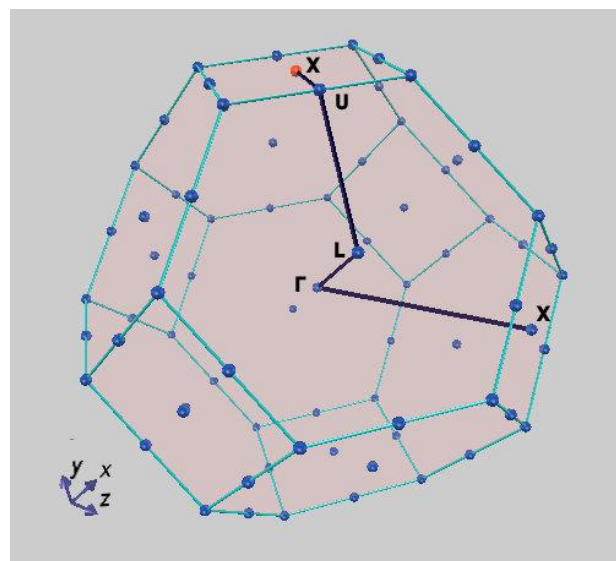


図 3 ダイアモンド構造および閃亜鉛鉱構造のブリルアンゾーン： Γ 点、 X 点、 L 点、 U 点を示す。

表 2 バンドギャップ (単位: eV) 括弧内は実験値との差

	バンドギャップ [eV]	
Si	0.560 (-46.1%)	間接
C	3.918 (-28.8%)	間接
Ge	0.327 (-51.3%)	間接
AlP	1.714 (-30.0%)	間接
AlAs	1.442 (-33.2%)	間接
InP	0.408 (-69.8%)	直接
3C-SiC	0.408 (-85.7%)	直接
GaP	1.769 (-21.7%)	間接
Si _{0.5} Ge _{0.5}	0.599 (-34.7%)	間接

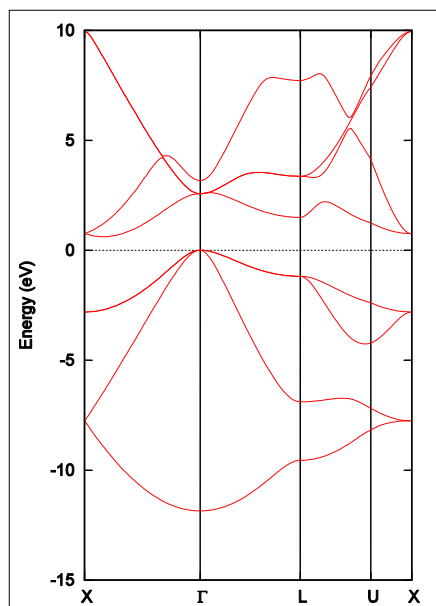


図 4 Si のバンド構造

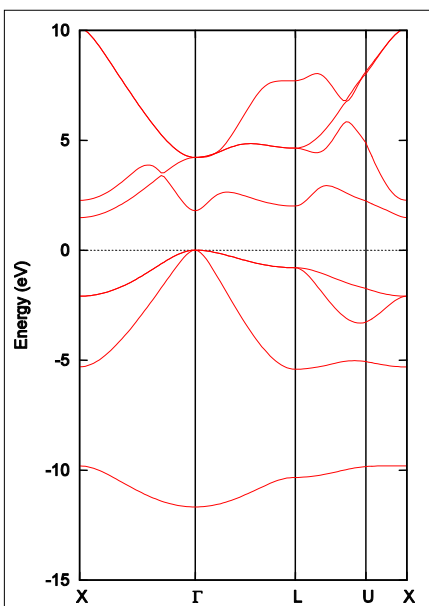


図 5 AlAs のバンド構造

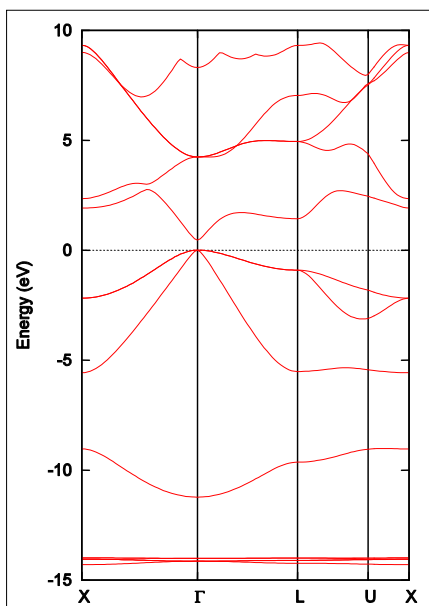


図 6 3C-SiC のバンド構造

4. 状態密度

次に状態密度を求める。上記バンド構造計算と同様、SCF 計算によって求められた電荷密度をもとに **ekcal** を用いて計算を行う。状態密度が求められれば、それを用いてキャリア密度などのマクロの物理量を求めることができる。

電荷密度の更新を行わないことで、**ekcal** ではより多くの **k** 点分割数を用いてより詳細な状態密度図を得ることが可能である。また、バンド数を増やすことで、高いエネルギー領域までの状態密度を計算することができる。

間接ギャップを持つ Si、AlAs、および、直接ギャップを持つ 3C-SiC について得られた状態密度図を図 7 から図 9 に示す。これらのグラフでは価電子帯上端のエネルギーをゼロとしている。価電子帯と伝導帯との間にバンドギャップが存在することが分かるが、その値は実験値よりも小さなものとなっている。これは、バンド構造計算の項で述べたように、LDA や GGA を適用した密度汎関数理論に基づく計算に見られる傾向である。このバンドギャップの過小評価により、価電子帯上端および伝導帯上端の状態密度に大きく依存するキャリア密度は、過大評価されることが予想される。

5. 弾性スティフネス定数

高密度化・高集積化が進む半導体デバイスにおいて、安定性・生産性にかかわる強度特性評価は重要な課題である。ここでは第一原理計算を用いて材料の弾性スティフネス定数を求め、実験値の再現性を検証する。弾性スティフネス定数は、界面の歪みを扱う際に強度特性評価として用いることが可能である。

格子定数の最適化と同様に **Advance/PHASE** のストレス計算機能を使用し、弾性スティフネス定数を計算する。

ストレステンソル成分を σ 、ひずみ成分を e としたとき、弾性スティフネス定数 C は以下のフックの法則によって記述される（立方結晶の場合）。

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{12}e_{zz} \\
 \sigma_{yy} &= C_{12}e_{xx} + C_{11}e_{yy} + C_{12}e_{zz} \\
 \sigma_{zz} &= C_{12}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{11}e_{zz} \\
 \sigma_{xy} (= \sigma_{yx}) &= C_{44}e_{xy} \\
 \sigma_{yz} (= \sigma_{zy}) &= C_{44}e_{yz} \\
 \sigma_{zx} (= \sigma_{xz}) &= C_{44}e_{zx}
 \end{aligned} \tag{1}$$

従って、構造最適化によって求められた最安定の立方格子に、例えば x 軸方向にひずみ e_{xx} を加えたとき、弾性スティフネス定数 C_{11} 、 C_{12} は式(2)(3)から求められる。

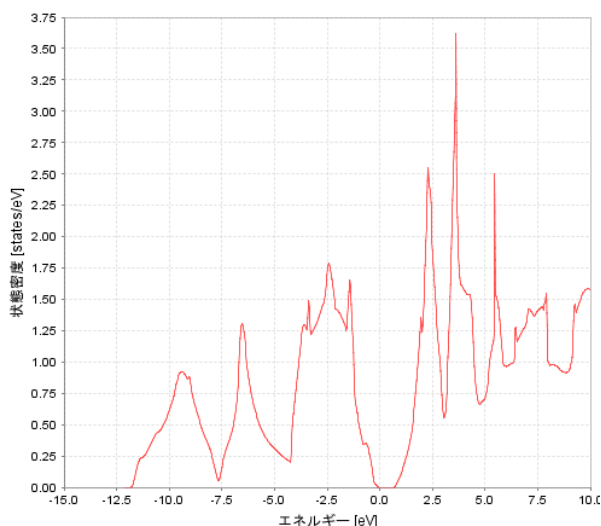


図 7 Si の状態密度

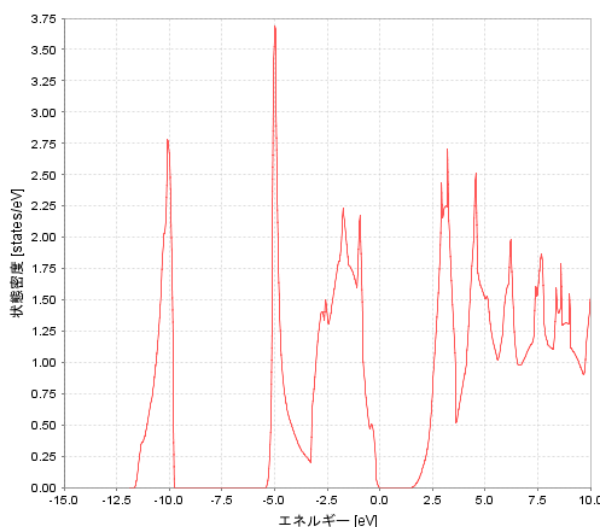


図 8 AlAs の状態密度

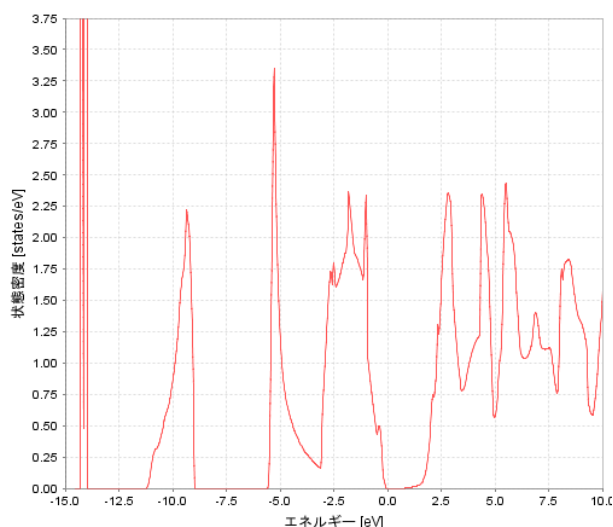


図 9: 3C-SiC の状態密度

$$C_{11} = \sigma_{xx}/\epsilon_{xx} \quad (2)$$

$$C_{12} = \sigma_{yy}/\epsilon_{xx} \quad (3)$$

Advance/PHASE では、stress tensor オプションをオンにすることで簡単にストレステンソルを計算することができ、ストレステンソルは以下の形式で出力される。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (4)$$

それぞれの材料についての計算の結果を表 3 に示す。過小評価される傾向が見られるが、実験値を再現した結果となっている。弾性スティフネス定数からは以下の式を用いてヤング率 Y 、ポアソン比 P 、体積弾性率 V を求めることができる。

$$Y = \frac{C_{11}^2 + C_{11}C_{12} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12}} \quad (5)$$

$$P = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (6)$$

$$V = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (7)$$

6. 電子誘電関数

誘電関数は物質の電氣的・光学的（屈折率、反射率など）性質を決定する重要な物質量であるが、その測定は必ずしも容易ではない。だが、Advance/PHASE を用いれば、電子工学・光学の分野で必要なほぼ全ての波長域における誘電関数を計算することが可能である。

ここでは Advance/PHASE に付属する epsmain を用いて電子誘電関数を求める。ekcal を用いた計算と同様、まず phase にて電荷密度を求め、次にその電荷密度を用いて epsmain で電子誘電関数を計算する。誘電関数計算では電子のバンド間遷移を取り扱うため、遷移の終状態である高いエネルギーの波動関数まで求める必要があり、また乱雑位相近似（Random Phase Approximation）[4][5][6]によって誘電関数の虚部を求め、さらにその虚部をクラマース・クロニッヒ変換[7][8]し実部を計算するため、虚部が広

い範囲で求められている必要がある。従って多くのバンド数が必要となる。

表 3 弾性スティフネス定数 (単位: N/m^2)
括弧内は実験値との差

	C_{11} [N/m^2]	C_{12} [N/m^2]
Si	1.53E+11 (-7.7%)	5.67E+10 (-11.5%)
C	1.01E+11 (-6.3%)	1.16E+11 (-6.4%)
Ge	1.38E+11 (-9.3%)	5.27E+10 (-19.7%)
AlP	1.23E+11 (-7.2%)	5.90E+10 (-12.6%)
AlAs	1.04E+11 (-13.3%)	4.92E+10 (-13.8%)
InP	8.35E+10 (-17.4%)	4.55E+10 (-18.9%)
3C-SiC	3.78E+12 (7.2%)	1.22E+12 (-12.8%)
GaP	1.33E+11 (-5.1%)	5.79E+10 (-6.6%)
$\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$	1.32E+11 (-10.3%)	4.69E+10 (-16.4%)

epsmain では擬ポテンシャルが遷移モーメントに及ぼす効果を補正することによって、全電子計算と同じ誘電関数を得ることができる。ここでは、遷移モーメント補正法に Kageshima-Shiraishi 型補正[9]を用いる。

Si、AlAs、3C-SiC についての計算の結果を図 10 から図 12 に示す。今回の計算ではバンドギャップが小さく見積もられており、価電子帯から伝導帯への遷移に起因する誘電関数に、静的誘電率の計算値が実験値と大きく異なる場合があるなど、影響を及ぼす結果となっている。

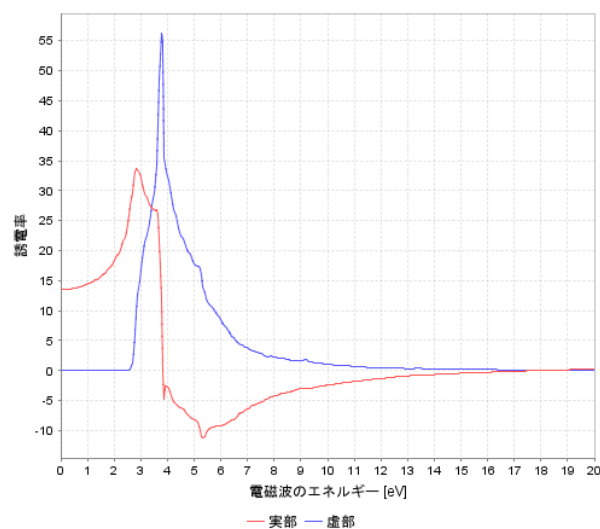


図 10 Si の電子誘電関数

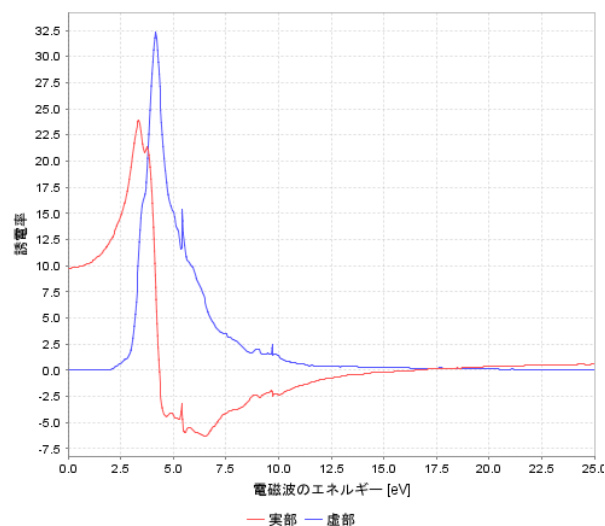


図 11 AlAs の電子誘電関数

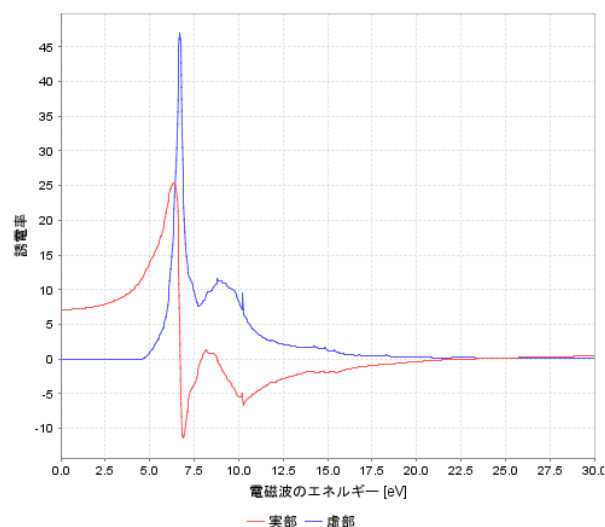


図 12 3C-SiC の電子誘電関数

7. まとめ

本稿では、第一原理計算の半導体材料への適用可能性を調べるために、比較的単純な結晶構造を持つ既存の半導体について計算を行った。その結果、バンドギャップは過小評価され、それに依存する誘電率も実験値と異なる。しかし、バンドギャップはハイブリッド汎関数の適用による改善が報告されており、今後、精度のよい計算が可能になる。

これらのことから、第一原理計算は、新規半導体材料の開発に対して、有用なツールとなりえるだろう。

参考文献

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 140 A1133 (1965).
- [2] International Technology Road Map for Semiconductors,
<http://www.itrs.net/Links/Links/2011ITRS/Home2011.htm>, ITRS, accessed 2012-10-23.
- [3] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett., 55 1665 (1985).
- [4] D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev., 82 625 (1951).
- [5] D. Pines and D. Bohm, Phys. Rev., 85 338 (1952).
- [6] D. Bohm and D. Pines, Phys. Rev., 92 609 (1953).
- [7] H.A. Kramers, Atti Cong. Intern. Fisica, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como 2 545 (1927).
- [8] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am., 12 547 (1926).
- [9] H. Kageshima and K. Shiraishi, Phys. Rev. B, 56 14985 (1997).