

第一原理計算の活用

加藤 信彦*

First-Principles Calculation for TCAD

Nobuhiko Kato*

第一原理計算を用いて、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、弾性スティフネス定数、状態密度、バンドギャップ、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

情報機器の進歩を支えている半導体素子は、高集積化・微細化がかなりの速度で進んできている。高集積化・微細化が進んだ半導体の性能を理解したり、新たな半導体素子に用いる材料を開発したりするためには、材料の特性を電子・原子レベルから調べる必要がある。また、パワーデバイスによく用いられている化合物半導体でも性能を理解し、品質や機能を効率よく制御するためには、電子・原子レベルでの精密な特性の理解が必要となってきた。第一原理計算は、密度汎関数理論に基づき、物質の特性を電子・原子レベルで調べることができるツールである。近年の計算機技術や計算手法の発展により、第一原理計算が材料研究・開発の多くの場面で用いられるようになってきており、半導体分野もその1つである。本稿では第一原理計算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、弾性スティフネス定数、状態密度、バンドギャップ、バンド構造、電子誘電関数を計算する。

*アドバンスソフト株式会社 第1事業部

1st Computational Science and Engineering Group,
AdvanceSoft Corporation

2. 第一原理計算ソフトウェア「Advance/PHASE」の計算機能

本稿の全ての計算は、弊社で開発を進めている第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE を使用している。Advance/PHASE は、密度汎関数理論(DFT)に基づいた Kohn-Sham 方程式を解くことによって、物質の電子状態を求める。交換・相関エネルギー汎関数には LDA や GGA、その補正である DFT+U や Hybrid 汎関数を用いることができる。原子のポテンシャルにはノルム保存擬ポテンシャルとウルトラソフト擬ポテンシャルを適用している。また、一部の機能に PAW 法を用いることができる。基底関数には平面波を用いている。

Advance/PHASE が有する機能には、以下のようなものがある。

- 電子状態解析
 - ・全電子密度分布
 - ・部分電子密度分布
- 状態密度解析
 - ・全状態密度
 - ・原子分割部分状態密度
 - ・層分割部分状態密度
 - ・射影状態密度
- 構造最適化
 - ・原子位置の緩和
 - ・計算に用いるユニットセル（計算セル）の形状の最適化
- その他の物性値計算

- ・誘電関数
- ・格子振動(フォノン)解析
- ・仕事関数
- 化学反応経路探索
 - ・Nudged Elastic Band (NEB) 法
 - ・Blue moon サンプリング法
 - ・拘束条件付き動力学法
 - ・第一原理分子動力学
- 雰囲気制御
 - ・Effective Screening Medium (ESM) 法

3. 格子定数の最適化

固体の構造（結晶構造や原子配置）は固体の電子状態を決定する重要な要因の 1 つとなるため、さまざまな物性値を評価するためには固体の構造を決定することが必要となる。また、格子定数が未知である新規材料や複数の材料を組み合わせた材料における物性値等を評価する際には格子定数を計算より予測することは有用な手法であると考えられる。この節では Advance/ PHASE を用いて各種半導体材料の格子定数を最適化した結果を示す。格子構造内での原子位置は、各原子に働く力（ヘルマン-フラインマン力）を計算し、それらの力が 0 になるように最適化することにより決定することができる。Advance/PHASE では、計算に用いたセルの働くストレステンソルを用いることによって、格子構造を最適化している。

今回計算を行った半導体材料は表 1 に示す通りである。これらの半導体材料はダイヤモンド型(Si, C, Ge)、閃亜鉛鉱型(3C-SiC, GeSi, AlP, AlAs, GaP, InP)、ウルツ鉱型(AlN, GaN)、および六方晶系(4H-SiC, 6H-SiC)などさまざまな結晶構造を有している。Advance/PHASE では、結晶構造の対称性から拘束条件を用いることによって、最適化する変数を減らすことができる。立方晶系では、 $a=b=c$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ である。このような場合は角度は固定し、各辺の長さを同じ大きさ

のスケーリング因子を掛けることによって拡大・縮小して最適なスケーリング因子を決定する。この方法では、最適化すべき変数は 1 つとなる。六方晶系では、各軸のなす角は決まっているので角度を固定し、各軸の長さを最適化する方法を用いることができる。この方法では、最適化する変数は 3 つとなる。

求められた格子定数を表 1 に示す。計算値と実験値との誤差はほとんどの物質で 1%以下と小さい。Ge や GaN は誤差が大きくなったものの、代表的な半導体材料に対しては十分な精度で格子定数の最適化が行えているものと考えられる。

表 1 格子定数の計算結果

材料	空間群 (Pearson symbol)	格子定数(単位: Å)		
		実験値	計算値	誤差(%)
Si	Fd-3m (cF8)	a 5.431	5.456	0.458
C	Fd-3m (cF8)	a 3.567	3.568	0.039
Ge	Fd-3m (cF8)	a 5.651	5.780	2.275
3C-SiC	F43m (cF8)	a 4.358	4.368	0.216
4H-SiC	P63mc (hP8)	a 3.076 c 10.040	3.088 10.090	0.399 0.496
6H-SiC	P63mc (hp12)	a 3.087 c 15.031	3.090 15.120	0.094 0.594
GeSi	F43m (cF8)	a 5.538	5.605	1.205
AlP	F43m (cF8)	a 5.463	5.519	1.019
AlAs	F43m (cF8)	a 5.661	5.730	1.223
AlN	P63mc (hP4)	a 3.112 c 4.979	3.126 5.011	0.456 0.644
GaP	F43m (cF8)	a 5.446	5.472	0.479
GaN	P63mc (hP4)	a 3.189 c 5.186	3.149 5.081	-1.266 -2.023
InP	F43m (cF8)	a 5.870	5.943	1.235

4. 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。

表 2 弾性定数の計算結果

材料	弾性定数(Gpa)				材料	弾性定数(Gpa)			
	実験値		計算値	誤差(%)		実験値		計算値	誤差(%)
Si	C11	166	150.9	9.1	AlP	C11	132	103.6	21.5
	C12	64	45.7	28.5		C12	63	41.2	34.5
C	C11	1079	980.4	9.1	AlAs	C11	120	116.0	3.3
	C12	124	87.2	29.6		C12	56	55.8	0.4
Ge	C11	126	70.1	44.4	AlN	C11	410	436.9	6.6
	C12	44	7.5	83.0		C12	149	97.6	34.5
3C-SiC	C11	290	384.6	32.6		C13	99	56.0	43.4
	C12	235	134.2	42.9		C33	389	421.5	8.4
4H-SiC	C11	501	520.7	3.9	GaP	C11	141	124.5	11.7
	C12	111	75.5	32.0		C12	62	53.6	13.5
	C13	52	17.4	66.5	GaN	C11	390	442.8	13.5
	C33	553	540.6	2.2		C12	145	97.3	32.9
6H-SiC	C11	501	530.1	5.8		C13	106	71.1	33.0
	C12	111	79.4	28.5		C33	398	457.4	14.9
	C13	52	44.4	14.7	InP	C11	101	109.80	8.7
	C33	553	524.4	5.2		C12	56	62.24	11.1
GeSi	C11	147	109.8	25.3					
	C12	56	21.4	61.7					

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。

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{12}e_{zz} \\
 \sigma_{yy} &= C_{12}e_{xx} + C_{11}e_{yy} + C_{12}e_{zz} \\
 \sigma_{zz} &= C_{12}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{33}e_{zz} \\
 \sigma_{xy} (= \sigma_{yx}) &= C_{44}e_{xy} \\
 \sigma_{yz} (= \sigma_{zy}) &= C_{44}e_{yz} \\
 \sigma_{zx} (= \sigma_{xz}) &= (C_{11} - C_{12})e_{zx}
 \end{aligned} \tag{1}$$

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。また z 方向に歪み e_{zz} を加えたときの C_{33} は式(4)で与えられる。

$$C_{11} = \sigma_{xx}/e_{xx} \tag{2}$$

$$C_{12} = \sigma_{yy}/e_{xx} \tag{3}$$

$$C_{33} = \sigma_{yy}/e_{zz} \tag{4}$$

Advance/PHASE では、ストレステンソルは(5)の形式で出力される。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \tag{5}$$

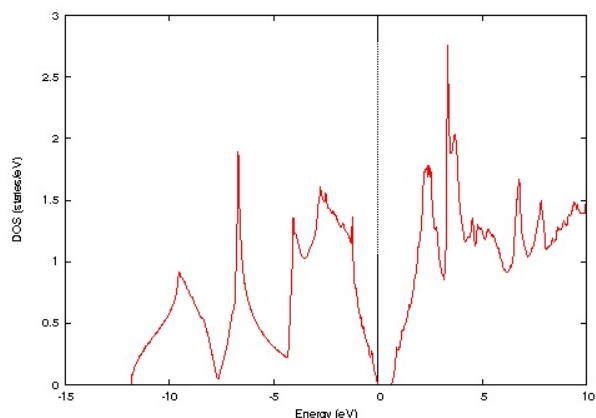
それぞれの材料についての計算の結果を表 2 に示す。過小評価される傾向が見られるが、実験値を再現した結果となっている。

5. 状態密度

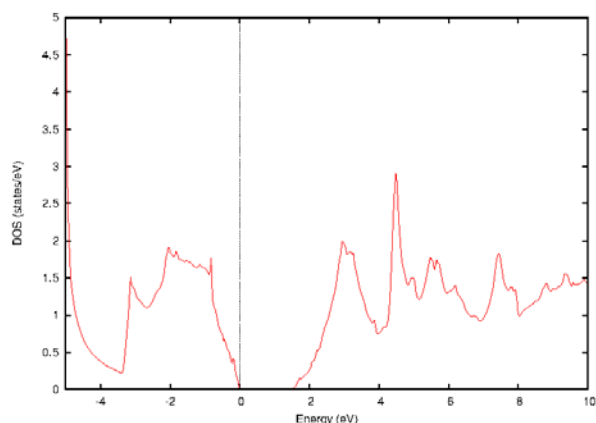
状態密度は半導体材料のキャリア濃度に対応している。キャリア濃度は半導体の伝導率を決定するため、第一原理計算により状態密度を計算することで、材料の電気伝導性を評価するための有用な知見を得ることができると考えられる。また、計算より得られた状態密度を解析することにより、半導体のバンドギャップや界面におけるショットキーバリアやバンドオフセットなどを評価することも可能となる。Advance/PHASE では、あらかじめ計算された SCF を有効ポテンシャルとして任意の k 点において固有値計算を行うことにより状態密度を計算する。このような計算を固定電荷の計算と呼び、Advance/PHASE では "ekcal" というプログラムにより実行される。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ため、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。

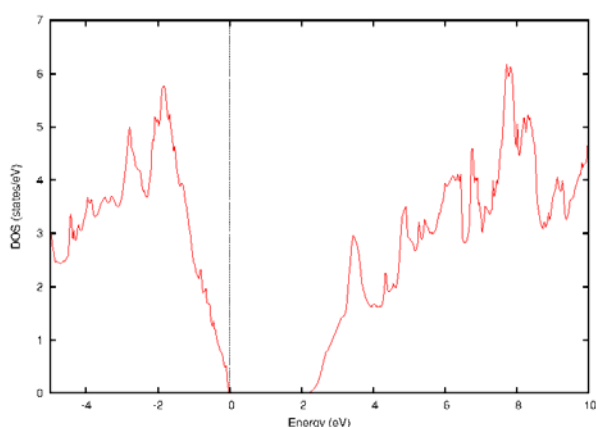
図 1 に Si、AlAs、4H-SiC について得られた状態密度を示す。これらのグラフでは価電子帯上端のエネルギーをゼロとしている。価電子帯と伝導帯との間にバンドギャップが存在することが分かる。



(a) Si の状態密度



(b) AlAs の状態密度



(c) 4H-SiC の状態密度

図 1 状態密度の計算結果

この状態密度をより、各種半導体材料に対して得られたバンドギャップを表 3 に示す。GGA (PBE

汎関数) 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。このバンドギャップの過小評価を改善する方法の一つに、Hybrid 汎関数法がある。Hybrid 汎関数法では、交換エネルギー汎関数に厳密な Hartree- Fock (HF) 交換積分を一定の割合で混合する方法であり、実験値を再現するように混合パラメータを調節している。表 3 には Hybrid 汎関数法を用いて計算した各種半導体材料のバンドギャップも示されている。Hybrid 汎関数法は GGA におけるバンドギャップの過小評価が改善され、様々な半導体に対して精度よくバンドギャップを計算することが可能となっていることが分かる。

6. バンド構造

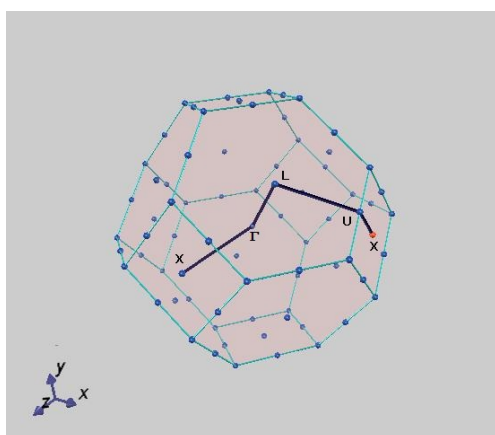
半導体におけるバンドギャップは、半導体素子の性能を決定づける重要な物理量の 1 つである。実際の半導体素子はドーピングや基板材料との格子不整合などにより、純粋な結晶と比べて格子歪みが生じ、キャリア濃度分布が変化するため、バンド構造と共にバンドギャップが変化することが多く、作成プロセスにおいてバンドギャップを制御することが重要な課題となっている。従って、第一原理計算を用いて半導体材料のバンド構造およびバンドギャップを予測することにより、バンドギャップ制御に対して有用な知見を与えることができると考えらる。

通常の SCF 計算ではブリルアンゾーン内全体にわたって k 点をサンプリングするが、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 では前節の状態密度計算のときに使用した `ekcal` を用いて、そのエネルギー固有値を計算することができる。

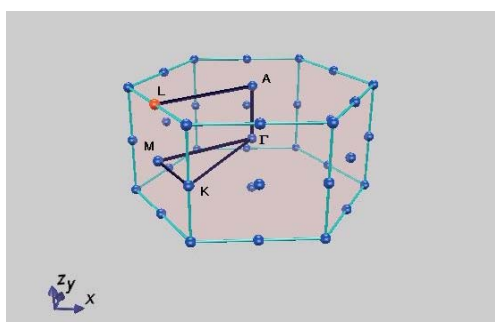
表 3 バンドギャップの計算結果

材料	実験値(eV)	PBE(eV)	誤差(%)	HSE06(eV)	誤差(%)
Si	1.12	0.571	-48.98	1.252	11.76
C	5.46	3.946	-27.74	5.197	-4.81
Ge	0.661	-	-	0.136	-79.42
3C-SiC	2.36	1.252	-46.96	2.204	-6.60
4H-SiC	3.23	2.122	-34.29	3.048	-5.64
6H-SiC	3	1.905	-36.51	2.912	2.95
GeSi	0.917	0.571	-37.68	1.197	30.57
AlP	2.45	1.687	-31.14	2.395	-2.26
AlAs	2.168	1.442	-33.48	2.041	-5.86
AlN	6.2	4.000	-35.48	5.361	-13.54
GaP	2.26	1.742	-22.94	2.395	5.96
GaN	3.39	2.558	-24.55	3.837	13.18
InP	1.9	0.435	-77.09	1.252	-34.12

面心立方格子(fcc)のブリルアンゾーンを図 2 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。同様に六方晶のブリルアンゾーンも図 2 に示す



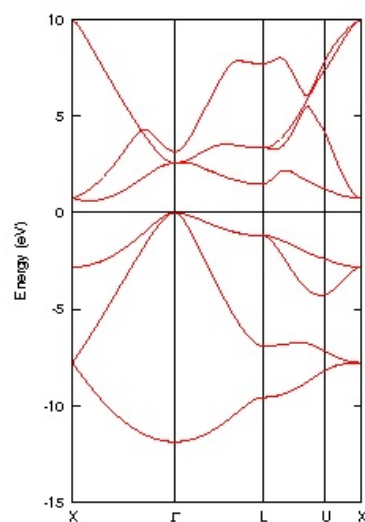
(a) FCC 構造のブリルアンゾーン



(b)六方晶のブリルアンゾーン

図 2 ブリルアンゾーン

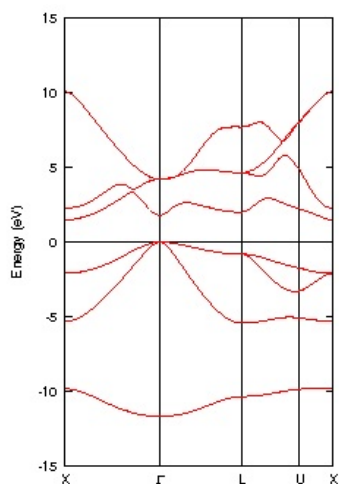
図 3 に Si、AlAs、4H-SiC のバンド構造を示す。この結果からバンドギャップおよびその種類（直接・間接ギャップ）を読み取ることができる。Si および AlAs の場合、[100]方向に伝導帯の極小値が存在し、Γ点にある価電子帯極大値とは波数ベクトルが異なるため、間接ギャップを持つことが分かる。一方、4H-SiC の伝導帯はΓ点で極小値を持ち、直接ギャップを持つ。



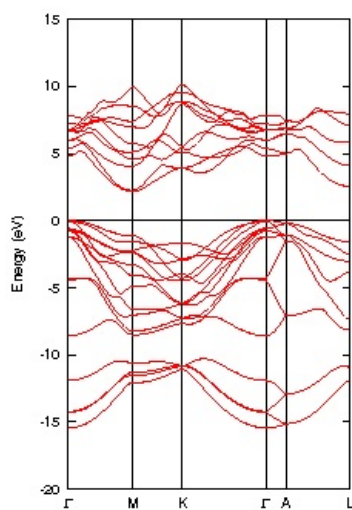
(a) Si のバンド構造

図 3 バンド構造の計算結果

(図 3 続き)



(b) AlAs のバンド構造



(c) 4H-SiC のバンド構造

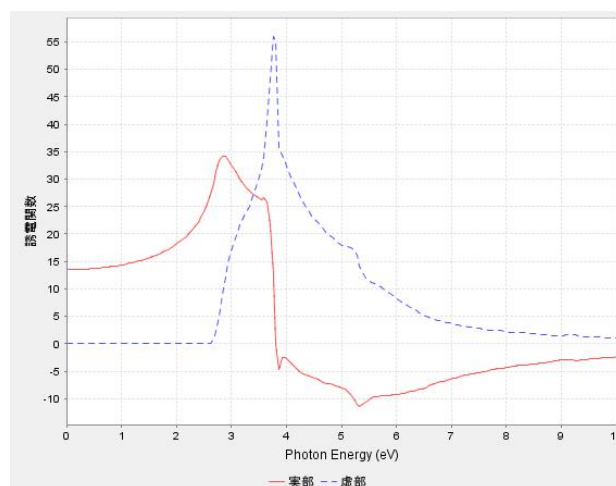
図3 バンド構造の計算結果

7. 電子誘電関数

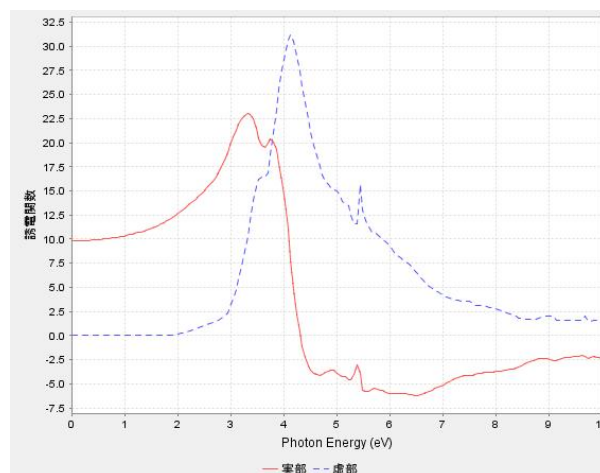
電子誘電率は物質の電氣的・光学的性質を決定する重要な物理量である。特に半導体材料の電荷輸送現象や強誘電体材料の材料特性などを解析するためには、誘電率を正確に評価することが重要となる。Advance/PHASE では、エレクトロニクス・光学の分野で必要な、ほぼすべての波長領域における誘電関数を計算することが可能である。また得られた誘電関数より誘電率を求めることができる。ここでは Advance/PHASE に付属する `epsmain` を用いて電子誘電関数を求める。`ekcal` を用いた計算と同様、まず `phase` にて電荷密度を求め、次にその電荷密度を用いて `epsmain` で電子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。

Si、AlAs、4H-SiC についての計算の結果を図4に示す。また、得られた誘電関数えられた誘電率の計算結果を表4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。



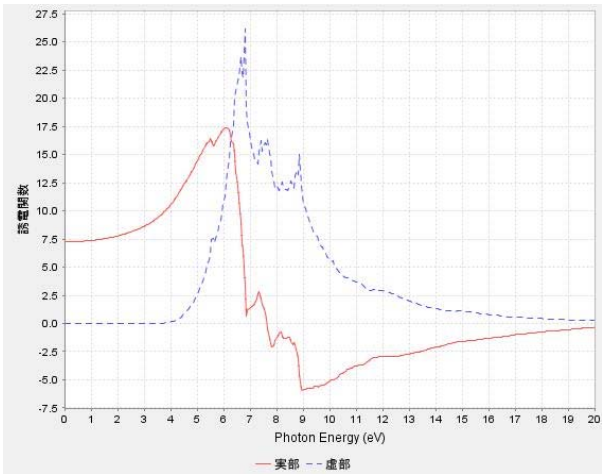
(a) Si の誘電関数



(b) AlAs の誘電関数

図4 誘電関数の計算結果

(図4 続き)



(c) 4H-SiC の誘電関数

図 4 誘電関数の計算結果

8. 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、格子定数はいずれの半導体においても精度よく評価可能となってお降り、新規材料の構造探索を行うことが可能となると考えられる。一方で、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なされており、精度のよい計算が可能になっている。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。

表 4 誘電率の計算結果

材料	実験値	計算値 (シザー近似無し)	誤差(%)	計算値 (シザー近似有り)	誤差(%)
Si	11.7	13.233	13.10	11.907	1.77
C	5.7	5.913	3.73	5.353	6.08
Ge	16.2	22.198	37.02	-	-
3C-SiC	6.52	7.185	10.21	6.442	1.20
4H-SiC	6.7	7.246	8.15	6.440	3.88
6H-SiC	6.7	7.263	8.40	6.489	-3.15
GeSi	12.645	15.164	19.92	12.845	1.58
AlP		7.723		6.907	
AlAs	9.525	9.781	2.69	8.592	9.79
AlN	4.84	4.549	6.01	3.891	19.61
GaP	9.11	9.299	2.08	8.526	6.42
GaN	5.35	5.220	2.43	4.837	9.60
InP	9.61	10.498	9.24	7.477	22.20

(シザー近似はバンドギャップ補正を行ったもの)

参考文献

[1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 140 A1133 (1965).

[2] International Technology Road Map for Semiconductors, 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).

※ 技術情報誌アドバンスシミュレーションは、アドバンスソフト株式会社 ホームページのシミュレーション図書館から、PDF ファイル（カラー版）がダウンロードできます。ダウンロードしていただくには、アドバンス/シミュレーションフォーラム会員登録が必要です。