

III-V 族化合物半導体混晶の欠陥準位に関する第一原理電子状態計算

プロジェクト責任者

澤村 明賢 住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

著者

澤村 明賢^{*1}、香山 正憲^{*2}、数納 広哉^{*3}

*1 住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

*2 独立行政法人産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

*3 独立行政法人海洋研究開発機構 計算システム計画・運用部

利用施設： 独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間： 平成 19 年 7 月 11 日～平成 20 年 3 月 31 日

アブストラクト

Si の限界を破る為、化合物半導体、特に III-V 族系混晶がデバイスの不可欠な構成要素として注目されて久しい。だがもし欠陥があれば、その準位の出方によっては動作上の問題が起こる可能性もある。而るに欠陥の一種、例えば V 族空孔は構成元素の蒸気圧の差からどうしても生じ易く、その完全除去は容易ではない。こうした問題に対処するため、80 年代ごろから混晶の組成が如何であれば、V 族空孔の準位がデバイス動作上の問題となり得る深い準位となるか否かに関し、近似的な理論に基づく研究が行われてきた。但し、V 族空孔の準位は周囲にどのような III 族原子が来るかなど、諸条件に左右される可能性もある。このような詳細の追究には、第一原理電子状態計算が有力な手法になるが、そのためには豊富な計算資源が前提となる。今回、地球シミュレータという強力な計算資源を得て、III-V 族化合物半導体混晶の V 族空孔の準位に関する基礎的な検討を開始した。その結果現在まで、日常的に可能な 64 原子モデルでは V 族空孔の存在により伝導バンドが大きな変調を受けてしまうが、512 原子モデルの計算ではこの影響が軽減され、信頼性の観点では 512 原子モデルが大幅に有利であることを確認している。

キーワード： 空孔、欠陥準位、Advance/PHASE

1. 目的

高周波デバイスやレーザーダイオードなどには、III-V 族化合物半導体が実用化されている。だが III-V 族化合物半導体では、構成元素である III 族と V 族の蒸気圧の差から後者の不足を特徴とする欠陥が生じ易い傾向がある。そしてもし欠陥に起因する準位がバンドギャップ内に現れるいわゆる深い準位であったならば、そこでキャリアの非発光再結合が誘発され、デバイス動作上の問題が起こる可能性がある。

V族の不足で起こる欠陥の1つがV族空孔である。空孔の検出には電子スピン共鳴や陽電子消滅のような実験的方法が存在するのに対し、デバイスとしての問題を引き起こし得るか否かという観点からは、80年代において近似的な理論^[1]に基づくV族空孔の電子状態計算が、混晶の場合も視野に含めつつ行われてきた^[2]。だが混晶の場合、V族空孔を囲むIII族原子の種類は一定しない。また混晶はバンドラインナップ制御の点から必ずしも基板と整合する組成ではなく、応力の残る組成で形成される場合もある。こうした諸条件がその準位にどう影響するか、詳細を追究するには、近似の度合の少ない第一原理電子状態計算が有効になり得る。

とはいえ、前述の近似理論では成分元素が一樣に並んだ混晶や、無限大の結晶の中にたった1つ生じた空孔を扱う事ができる。これに対し殆どの第一原理電子状態計算では、その個別原子の性質を忠実に反映できる能力が仇となり、なるべくランダムになるよう有限個の原子を並べたモデル、即ちスーパーセル(図1)を用いる必要が出て来る。こうした場合、ランダムさの向上の為、また特にV族空孔など欠陥も考慮する場合にはその不要な相互作用の影響を回避する為、可能な限り大きいスーパーセルを用いる事が望ましいが、波動関数相互の規格直交化などを伴う通常的第一原理電子状態計算では計算の負担が原子数の3乗に比例する点を考えると、それには群を抜いて大容量・高速の計算機資源が必要になる。

今回の対象は、In・Asなどから成るIII-V族混晶である。そして日常的に可能な規模(空孔なしで64原子)を拡大し、V族空孔の周囲に原子半径の大きいInが多い場合とそうでない場合の準位の出方に差が生ずるか否か、確認する所迄を目的とした。

2. 方法・モデルなど

使用したソフトは地球シミュレータに備え付けのAdvance/PHASE^[3]である。Advance/PHASEは密度汎関数理論の枠組みの許^[4]、電子間の相互作用に関しては一般化勾配近似^[5]を採用し、また、価電子のみをあらわに扱う擬ポテンシャル法^[6, 7]の導入で計算量の負担を削減するという、極めてオーソドックスな第一原理電子状態計算ソフトである。しかし、Advance/

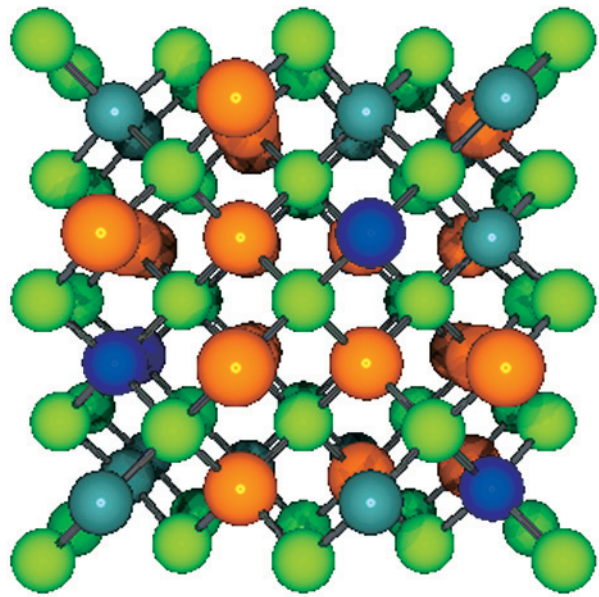


図1 64原子からなるIII-V族半導体混晶のスーパーセルの例。

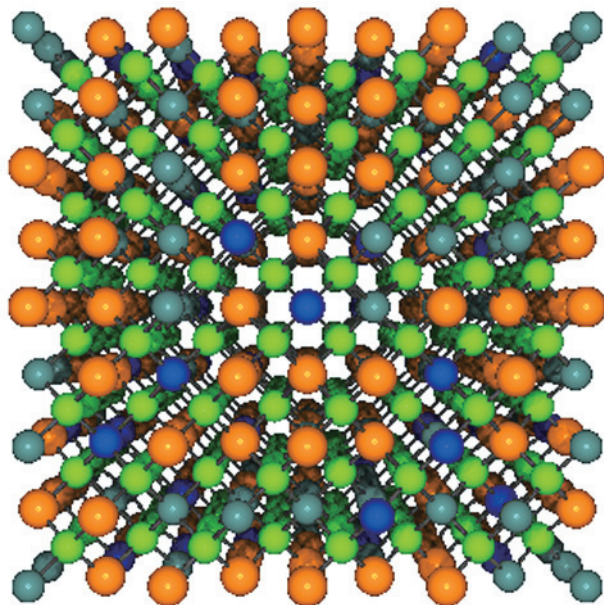


図2 512原子からなるIII-V族半導体混晶のスーパーセルの例。

PHASE は並列化への適性では際立っており、約 10000 原子の電子状態計算に際して地球シミュレータのピークパフォーマンスの半分を叩き出した実績を有する^[8]。

半導体の場合、8 原子から成る立方体の単位格子を $x \cdot y \cdot z$ 各方向に積み重ねる事でスーパーセルを構成するケースが多い。今回もこの方針でスーパーセルを組み立て、出力データ容量の制約から図 2 のような 512 原子のスーパーセルを基準として進むことに先ず決めた。次に、24 ノードと 48 ノードの場合の試計算の結果から暫定的に 94 ノードの使用許可を得た。そして最終的に 94 ノードでの試計算も行い、69 ノードの使用許可を得た。各試計算に於ける MPI 性能情報の出力の一部を表 1 に、使用可能なノード数の計算結果を表 2 に示す。なお、Brillouin ゾーン内の積分点は Γ 点 1 点のみとした。

3. 結果

図 3 に、空孔のない場合、及びそこに V 族空孔 1 つを導入した場合のエネルギー準位を示す。(a) は 64 原子モデルでの事前計算、(b) は今回の計算の結果である。「In 多数」とは、(a) では 2 つ以上 (3 つの場合が多い) ある事を、(b) では空孔の周囲に In が 4 つある事を意味する。「In 少数」とは In 数が 0 ~ 1 である事を意味する。また両者ともエネルギーの原点は価電子バンド頂点としている。価電子バンド頂点は空孔がない場合最高被占有準位に一致する。空孔がある場合、最高被占有準位近傍でほぼ 3 重に縮退している準位を価電子バンド頂点と見做した。

空孔を加えた場合の In の多い・少ないによる相違は、(a) 64 原子モデルでも (b) 512 原子モデルでも定性的には似ており、少ない場合、0.7 ~ 1eV の領域に新たに準位が現れたように見える。

だが原子数の差に起因して、もっと根本的な違いが現れている。(a) 64 原子モデルでは空孔がない場合、バンドギャップは 0.18eV であり、これは (b) 512 原子モデルでも同じである。しかし空孔がある場合、価電子バンドの直上の準位は 0.5 ~ 0.6eV の位置に移っている。即ち、空孔によって伝導バンド下端が大きな変調を受け、もはや空孔に起因する準位を特定する事が意味を成さなくなっている。(b) 512 原子モデルの場合変調の度合は軽減され、価電子バンドの直上の準位は 0.25eV 前後の位置にあり、空孔に起因する準位の変化がよりはっきりと浮き彫りになっている。

4. まとめ

III-V 族半導体混晶の V 族空孔の第一原理電子状態計算を行った。V 族空孔周囲に In が多い場合と少ない場合の定性的傾向は 64 原子モデルでも 512 原子モデルでも同じである。しかし 64 原子モデルの計算では V 族空孔の存在により伝導バンドが大きな変調を受けていた。512 原子モデルの計算ではこの影響が軽減された。信頼性の観点では 512 原子モデルが明らかに有利である。

冒頭でも述べたように、本研究の動機は欠陥準位が深い準位となるか否かの判定であり、今回の結果はその第一歩でしかない。今後、原子位置の緩和による精度向上や、準位毎に成分の分析を行って欠陥準位を本来のバンドから明確に識別する手順の確立が必要である。また、単に原子数を増やして欠陥どうしの相互作用を軽減するだけでなく、理論面の向上、即ちスピン軌道相互作用の考慮や、通常の局所密度近似・一般化勾配近似を超えた手法の検討も、次のステップとして必要である。そうしたレベルの第一原理電子状態計算に関する実績が蓄積すれば、素材からデバイスへ、一歩進んだ材料設計が可能になる。

表 1 MPI 性能情報の出力結果の一部。

・ 試計算 1:24 ノード

Global Data of 24 processes :		Min [U,R]	Max [U,R]	Average
Real Time (sec)	:	18428.647 [0,22]	18428.807 [0,7]	18428.753
User Time (sec)	:	139582.672 [0,6]	145259.350 [0,1]	141026.186
System Time (sec)	:	93.421 [0,20]	97.531 [0,4]	94.985
Vector Time (sec)	:	16328.226 [0,10]	6739.383 [0,1]	16452.539
Instruction Count	:	1721574460016 [0,7]	1788382522345 [0,5]	1740389766631
Vector Instruction Count	:	757854445991 [0,6]	799702811151 [0,5]	768927050638
Vector Element Count	:	190811089689614 [0,6]	202337474092443 [0,5]	193906259291465
FLOP Count	:	92279049371352 [0,6]	97778334277554 [0,5]	93748988750611
MOPS	:	1373.781 [0,7]	1399.863 [0,5]	1381.688
MFLOPS	:	661.051 [0,7]	673.186 [0,5]	664.684
Average Vector Length	:	251.778 [0,6]	253.026 [0,4]	252.167
Vector Operation Ratio (%)	:	99.497 [0,8]	99.514 [0,5]	99.501

[以下性能測定には本質的でないので略]

・ 試計算 2:48 ノード

Global Data of 48 processes :		Min [U,R]	Max [U,R]	Average
Real Time (sec)	:	11083.858 [0,12]	11084.721 [0,33]	11084.548
User Time (sec)	:	80724.953 [0,6]	86172.097 [0,3]	81453.809
System Time (sec)	:	70.957 [0,40]	74.453 [0,0]	72.273
Vector Time (sec)	:	8879.186 [0,28]	9294.783 [0,3]	8962.697
Instruction Count	:	955190150353 [0,13]	1022197993663 [0,3]	965682654642
Vector Instruction Count	:	375926047110 [0,28]	417269936167 [0,2]	381640950449
Vector Element Count	:	94782012660530 [0,28]	105586502083741 [0,2]	96254447865145
FLOP Count	:	44582907041697 [0,11]	49885741193817 [0,2]	45299995132054
MOPS	:	1180.438 [0,16]	1232.630 [0,2]	1188.519
MFLOPS	:	551.827 [0,11]	579.058 [0,0]	555.955
Average Vector Length	:	251.933 [0,9]	253.084 [0,0]	252.201
Vector Operation Ratio (%)	:	99.390 [0,19]	99.431 [0,0]	99.396

[以下性能測定には本質的でないので略]

・ 試計算 3:94 ノード

Global Data of 94 processes :		Min [U,R]	Max [U,R]	Average
Real Time (sec)	:	8220.304 [0,0]	8221.265 [0,10]	8221.100
User Time (sec)	:	58253.637 [0,0]	63380.276 [0,87]	60778.481
System Time (sec)	:	62.075 [0,47]	64.611 [0,93]	63.288
Vector Time (sec)	:	6459.344 [0,35]	6632.487 [0,93]	6558.297
Instruction Count	:	685888778014 [0,4]	751010744980 [0,93]	723845554635
Vector Instruction Count	:	248977134772 [0,17]	281700290513 [0,93]	265116478929
Vector Element Count	:	61616113704653 [0,17]	70371990883689 [0,84]	65937440779156
FLOP Count	:	27983302456138 [0,18]	32443133125242 [0,48]	30169798409224
MOPS	:	1064.390 [0,16]	1118.086 [0,84]	1091.382
MFLOPS	:	479.818 [0,16]	512.041 [0,48]	495.746
Average Vector Length	:	247.405 [0,1]	249.882 [0,52]	248.641
Vector Operation Ratio (%)	:	99.270 [0,17]	99.340 [0,48]	99.307

[以下性能測定には本質的でないので略]

表2 仮申請・本申請で行ったテスト計算で推定した並列化率とCPU数・ノード数。試計算1・2はそれぞれ24・48ノードでの計算、試計算3はその結果暫定的に許された94ノードでの計算である。

使用可能なノード数 (仮申請)		
	CPU数	Real Time
試計算1	192	18428.81
試計算2	384	11084.72
並列化率 =		0.998675
CPU数 =		755.9172
ノード数 =		94.48965

使用可能なノード数 (本申請)		
	CPU数	Real Time
試計算1	192	18428.81
試計算3	752	8221.265
並列化率 =		0.998209
CPU数 =		559.4025
ノード数 =		69.92531

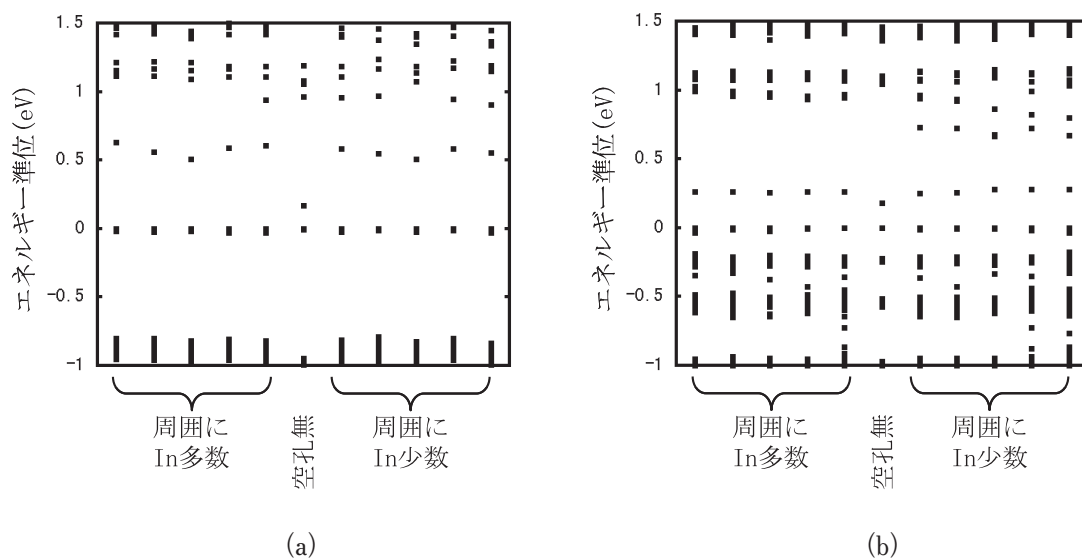


図3 空孔のない場合、及びそこにV族空孔1つを導入した場合のエネルギー準位。(a) 64原子モデルでの事前計算の、(b) 512原子モデルでの計算の結果。「In多数」とは、Inが(a)では2つ以上ある事を、(b)では4つある事を意味する。「In少数」とはIn数が0~1である事を意味する。エネルギーの原点は価電子バンド頂点。

参考文献

- [1] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford, and J. D. Dow, "Theory of Substitutional Deep Trap in Covalent Semiconductors," Phys. Rev. Lett. 44 (12), 810-813 (March 1980).
- [2] J. D. Dow and R. E. Allen, "Role of Dangling Bonds and Antisite Defects in Rapid and Gradual III-V Laser Degradation," Appl. Phys. Lett. 41 (7), 672-674 (October 1982).
- [3] See http://www.advancesoft.jp/product/advance_phase/ (in Japanese).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects," Phys. Rev. 140 (4A), A1133-A1138 (November 1965).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Phys. Rev. Lett., 77 (18), 3865-3868 (October 1996).
- [6] D. Vanderbilt, "Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism," Phys. Rev. B 41 (11), 7892-7895 (April 1990).

- [7] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, "Implementation of Ultra-Soft Pseudopotentials in Ab-Initio Molecular Dynamics," *Phys. Rev. B* 43 (8), 6796-6799 (March 1991) ; K. Laasonen, A. Pasquarello, C. Lee, R. Car, and D. Vanderbilt, "Car-Parrinello Molecular Dynamics with Vanderbilt's Ultrasoft Pseudopotentials," *Phys. Rev. B* 47 (16), 10142-10153 (April 1993).
- [8] T. Yamamoto, J. Koga, M. Usami, T. Uda, H. Momida, T. Yamasaki, and T. Ohno, "Very Large-Scale First-Principles Simulation on Earth Simulator: Application to the Multi-Valley Splitting of the 1s Ground State of As Donor in Si," *AIP Conference Proceedings* 893, 215-216 (April 2007) ; T. Ohno, T. Yamamoto, T. Yamasaki, T. Kokubo, Y. Sakaguchi, D. Fukata, A. Azami, T. Uda, and J. Koga, "First-Principles Calculations of Large-Scale Semiconductor System on the Earth Simulator," presented in SC07, November 10-16, 2007, Reno, Nevada, USA. See also http://sc07.supercomputing.org/schedule/event_detail.php?evid=11132.