



材料設計支援システム MedeA

ハイブリッド汎関数による 高精度なバンド構造評価

を図2に示しました。

MedeA VASPで実装されているHSE06ハイブリッド汎関数を用いてInAsのエネルギーバンド構造 を評価します。結果は0.35 eVのバンドギャップを与え実験値と一致します。また最も低い伝導帯中の Γ 点とL点とのエネルギー間隔(Γ-L separation)は、1.11 eVになると算出されています。以前のハンド ブックでは0.74 eVという値でしたが、最近の実験では、1.1±0.05 eVと報告されており、この測定値 は事例の結果とよく一致します。

■ 結晶構造

InAs の単位格子を、MedeAで利用可能なデー タベースで検索します。このIII-V族化合物半導体の 構造は、格子長が報告値で6.0584~6.060 Åと なる立方晶の閃亜鉛鉱型構造の結晶です。本事例の シミュレーションでは、過去の計算と直接比較するこ とが可能となるよう¹⁾、Thompsonらの報告にある 6.0588 Åを使用します²⁾。交換相関汎関数 PBEsol³⁾を用いた構造最適化では、実験結果より わずか0.6%だけ大きい格子定数となります。



図1. 左図:InAsの結晶構造。 右図:対応する第1ブリル アンゾーン。高対称点および線は標準表記に従ってラベル 付け。

バンド構造計算

エネルギーバンド構造は、MedeA VASPで計算 しました。Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)のハイブリッド汎関数⁴⁾を使用して、平面 波カットオフ値およびk-メッシュはMedeAのデフォ ルトパラメーターが適用されています。また、非局所 項については汎関数PBEsol³⁾を用い、バンド分散 全体のプロット数は160に設定しました。その結果

10 8 6 4 2 0 -2 Energy (eV -4 -6 -8 InAs -10 -12 -14 -16 -18 x Г

図2. InAs のエネルギーバンド構造(ハイブリッド汎関数 HSE06とスピン-軌道相互作用相対論的ハミルトニアン を用いて算出。

エネルギー準位 -17 eVと-16 eVのあいだにあ るフラットなバンド構造は、局在化されたIn 4d^{3/2}お よび4d^{5/2}の準内殻軌道によって形成され、より高 い準位のすべてのバンド構造は、両元素のs軌道とp 軌道の重なりから生じています。図2のバンドギャッ プ近傍の詳細と実験データとの比較を図3に示しま した。実験的な測定によるバンドギャップの値 E_g = 0.35 eVと比較すると、計算による値は見事に一致 しています。また、計算と測定から得られたスピン- 軌道相互作用による分裂Esoは、Γ 点でかなり良好 な一致を示しています。



図3. エネルギーギャップ近傍のエネルギーバンド構造の 詳細。Ioffe Institute のウェブサイト⁶⁾で公表されたデ ータと計算されたデータおよび最近の測定値⁷⁾との比較。 X点およびL点における谷底の位置の著しい違いに注意。

それとは対照的に、参考文献6)で報告されている X点とL点の谷底の位置では、計算されたデータと著 しい不一致があります。事実、以前のハンドブックの 値ではΓ-L separation、すなわち伝導帯の底とL 点最小ELとのエネルギー差は、0.74 eVと報告され ており⁵⁾、Ioffe Institute⁶⁾によって与えられたも のと非常に近い値、つまり、

E_L - E_g = 1.08 eV - 0.35 eV = 0.73 eV (図3の上部参照)

ですが、本稿の計算では、

E_L - E_g = 1.46 eV - 0.35 eV = 1.11 eV を与えます。 これまでのScreened Exchange法による FLAPWを用いた計算では、 Γ -L separationとし て1.21 eV という値が得られていますが、こちらは 本稿の結果に近い値です。興味深いことに、 Characheらによる実験から、測定値1.1±0.05 eV⁷⁾が得られており、これは本稿の結果とよく一致 します。

結論として、異なる計算手法と異なる交換相関汎 関数を用いた2つの独立した計算と、より近年の実 験データでは、 Γ -L separationの値として1.1~ 1.2 eVの値が得られており、以前ハンドブックによ って報告されていた値0.74 eVの妥当性について 疑問を投げかけています。おそらく Γ -X separationの値についても、Ioffe Institute の図3に示されたデータより本稿の計算結果の方が、 より信頼性が高いと推察されます。

■ まとめ

本稿ではInAsのエネルギーバンド、特にその微細 構造を例として、精度の高い第一原理電子状態計算 を用いることで、実験に匹敵する精度と信頼性を持 つ材料特性のデータが得られることを示しました。 今回示したような計算は、系統的に広範な系に適用 することができます。また、経験的なパラメーターに 依存しないため、計算結果は高い予測能力を持つと 期待されます。第一原理計算の適用範囲はエネルギ ー状態の評価に限定されません。振動や応力などの 機械特性の評価に用いることもできますし、計算対 象とする材料も合金をはじめ表面・界面のモデルな ど、幅広く対応可能です。実験では評価が困難で測 定に時間のかかるものやコストの高いものを代替す るポテンシャルを秘めています。

- C.B. Geller, W. Wolf, S. Picozzi, A. Continenza, R. Asahi, W. Mannstadt, A.J. Freeman, and E. Wimmer, *Appl. Phys. Lett*. 2001, 79, 368.
- A.G. Thompson, J.E. Rowe, and M. Rubenstein, *J. Appl. Phys.* **1969**, 40, 3280-3288; Pauling file #530616
- 3) J.P. Perdew, A. Ruzsinsky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, *Phys. Rev. Lett* . **2008**, 100, 136406.
- 4) J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **2006**, 124, 219906.
- 5) Handbook Series on Semiconductor Parameters, edited by M. Levenshtein, S. Rumyantsev, and M.

Shur, Vol. 1, *World Scientific*, 1996, New York.
http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/ InAs/Figs/721.gif G.W. Charache, D.M. DePoy, J.E. Raynolds, P.F. Baldasaro, K.E. Miyano, T. Holden, F.H. Pollak, P.R. Sharps, M.L. Timmons, C.B. Geller, W. Mannstadt, R. Asahi, A.J. Freeman, and W. Wolf, *J. Appl. Phys.* 1999, 86, 452.