

修士論文

窒化物混晶半導体における貫通転位近傍の  
原子配列および電子状態に  
関する理論的研究

平成 27 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

ナノサイエンス・ナノテクノロジー領域

坂口涼平

# 目次

第1章 序論.....	1
第2章 理論および計算手法.....	5
2.1 経験的原子間ポテンシャル.....	5
2.2 Khor and Das Sarma ポテンシャル.....	8
2.3 ポテンシャルパラメータの決定.....	11
2.4 メトロポリスモンテカルロ法.....	17
2.5 第一原理計算.....	18
2.5.1 密度汎関数法.....	18
2.5.2 擬ポテンシャル法.....	21
2.6 刃状およびらせん転位の計算モデル.....	22
第3章 GaN および AlN における貫通転位近傍の原子配列と電子状態.....	25
3.1 貫通転位芯構造.....	25
3.1.1 刃状転位.....	25
3.1.2 らせん転位.....	27
3.2 転位芯エネルギー.....	30
3.2.1 刃状転位.....	30
3.2.2 らせん転位.....	31
3.3 転位芯の電子状態.....	34
3.3.1 刃状転位.....	34
3.3.2 らせん転位.....	37
第4章 Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> N および In <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> N における貫通転位近傍の原子配列.....	41
4.1 刃状転位近傍の原子配列.....	42
4.2 らせん転位近傍の原子配列.....	42
4.3 転位芯構造の原子配列に対する影響.....	49
第5章 Al <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> N および In <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> N における転位芯の電子状態.....	54
5.1 刃状転位芯の電子状態.....	54
5.2 らせん転位芯の電子状態.....	57
5.3 転位芯近傍における原子配列の電子状態に対する影響.....	61
第6章 総括.....	63
参考文献.....	65
謝辞.....	67

## 第1章 序論

III 族窒化物混晶半導体( $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ )は, III 族原子の組成比を変化させることによりバンドギャップを 0.7~6.2 eV の領域において変化させることができ, 赤外から可視光および深紫外領域をカバーできるため, 発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED)やレーザーダイオード(Laser Diode: LD)などの光デバイスへの応用が期待されている. 特に GaN 系窒化物半導体は量子井戸構造として用いられ, 青色および紫外領域の発光デバイスに应用されている[1-3]. 二元系窒化物半導体は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や SiC 上に有機金属気相成長(Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy: MOVPE)法と呼ばれるエピタキシャル成長による手法が一般的であるが, その結晶中には基板と成長層との格子不整合度( $\approx 16\%$ )および熱膨張係数の差に起因する貫通転位が高密度で存在しており, その密度は  $10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$  程度まで達している. 窒化物半導体の中でも, 特に GaN における貫通転位に関する研究が多数行われている. この貫通転位は GaN 系の電子デバイスにおいて有害な影響を与え, デバイスの発光効率の低下を引き起こす電子やホール非発光再結合中心として働くことが報告されている[4-6]. これらの貫通転位がデバイスに与える影響に関する研究が多数行われている中, 近年では貫通転位の構造安定性や物性に関する研究も行われている. 貫通転位は図 1.1(a)に示す刃状転位, 図 1.1(b)に示すらせん転位およびこれら二つの転位が混在した混合転位に分類され, 各転位における転位芯構造の安定性が理論的な観点から明らかにされている[7-8]. 密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)や強束縛近似を用いた解析により, GaN における各転位芯構造の電子状態についても明らかにされている[9-11]. さらに, 混晶系においても貫通転位はデバイスに影響を与えることが示唆されている[12].

GaN 系混晶半導体( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ )は, 理論上組成比を変化させることで可視光領域をカバーできるとされているが, 現状では高 In および Al 組成では結晶中において組成の不均一性が生じるため, 組成均一な結晶の作製は困難とされている. この組成不均一性は透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)やエネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX)によって多数観測されている[13-19]. 図 1.2 は GaN 基板上的  $\text{In}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$  における TEM 像とその模式図[16]を示したものである. この TEM 像から, In 組成の低い InGa<sub>0.90</sub>N においては組成の均一な結晶を得ることができるが, In 組成を増加させることに伴い, In 原子が成長層の表面, GaN 基板との界面, および貫通転位近傍に偏析することが示唆されている. また, Horton らは混合転位近傍における In 偏析を EDX により観測している[17]. 図 1.3 は GaN 基板上的  $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$  における混合転位からの距離と In 組成の関係を示したものである. この図から, 混合転位近傍においては周囲の In 組成と比較して 3~4% 程度増加しており, In 組成比が小さい場合においても In 偏析が生じることが報告されている. さらに, AlGa<sub>0.94</sub>N においても貫通転位近傍での Al 原子の偏析が報告されている[18-19]. 図 1.3 は 6H-SiC 基板上的  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における TEM 像および EDX により算出された貫通刃状転位からの距離と Al 組成の関係を示したものである. この結果から,  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  において転位近傍において Al 原子の偏析が示唆されており, 刃状転

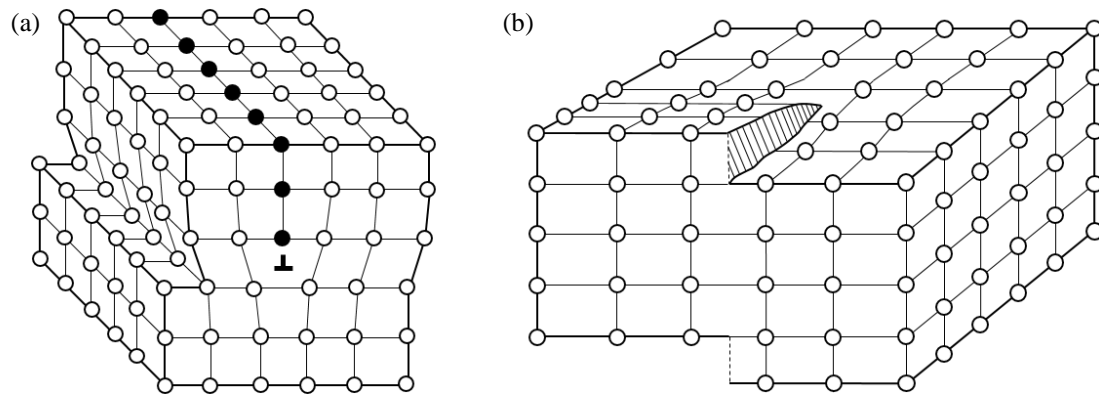


図 1.1 (a)刃状転位および(b)らせん転位の模式図.

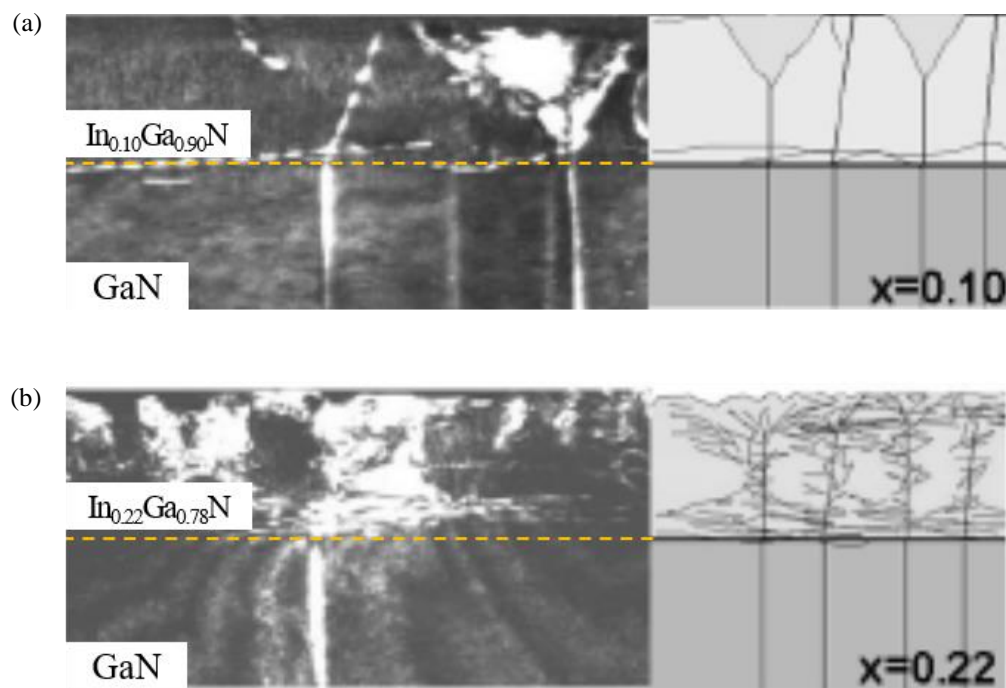


図 1.2 GaN 基板上に MOVPE 成長させた(a)In<sub>0.10</sub>Ga<sub>0.90</sub>N および(b)In<sub>0.22</sub>Ga<sub>0.78</sub>N における TEM 像および模式図[16]. TEM 像における成長方向の白い線は貫通転位, 白い領域は In 原子の偏析を示す.



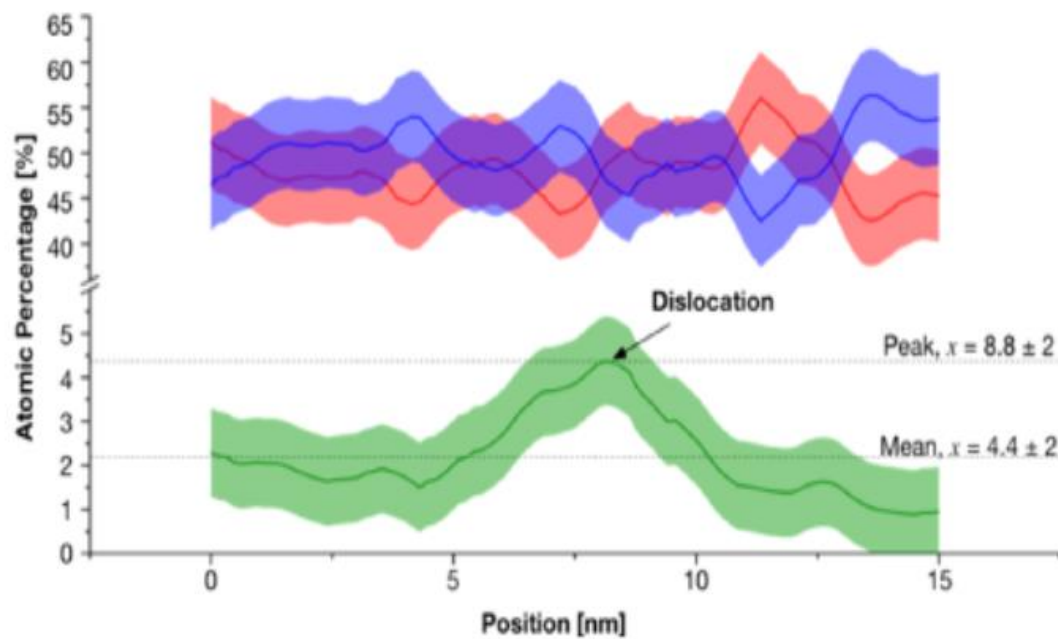


図 1.3 GaN 基板上に MOVPE 成長させた  $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$  における距離を関数とした In, Ga および N 組成[17]. In, Ga および N 組成は EDX により算出した値である. 緑, 赤 および青色の実線はそれぞれ In, Ga および N 原子の組成を示している.

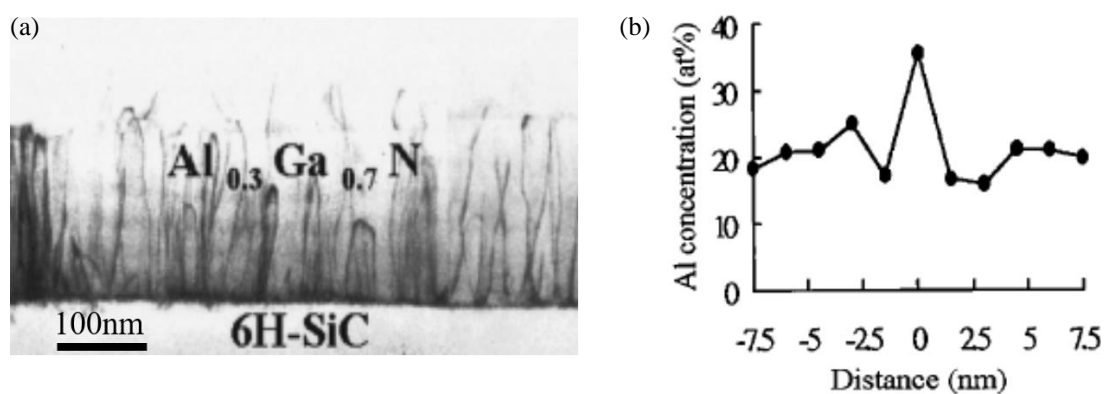


図 1.4 6H-SiC 基板上に MOVPE 成長させた  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における(a)TEM 像および(b)刃状転位からの距離を関数とした Al 組成[18]. Al 組成は EDX により算出した値である.

位において Al 原子の偏析がより顕著に現れることが報告されている。

理論的には,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  を対象として, 結晶表面や基板界面における In 原子の組成不均一性に関する検討がなされている[20-21]. Inahama らによる原子間ポテンシャルおよびモンテカルロ法による理論的研究では, InGaN 薄膜の表面に In 原子が偏析することを明らかにしている[20]. また, Ito らの理論研究では表面を考慮した InGaN/GaN におけるミスフィット転位に対して計算を行い, 表面と比較して顕著ではないものの基板界面に存在するミスフィット転位近傍に In 原子が偏析することを明らかにしており, 表面および界面に生じているひずみが重要な要因であることが示唆されている[21]. このように図 1.2(b)に示したように, TEM による観測において不均一性が顕著にみられた表面およびミスフィット転位を含む界面での不均一性の検討はなされているが, EDX による観測で示唆されている貫通転位近傍の不均一性についての理論的な研究はほとんどなされていないのが現状である. さらに, 貫通転位芯はバルク状態とは異なる特異的な電子状態となることが報告されている[9-11]が, 混晶系においては転位芯近傍の原子配列についても不明であり, 不均一性がデバイスに与える影響についても議論されていない。

本研究では, AlGaIn および InGaIn における貫通転位近傍の原子配列を解析し, 混晶系における転位芯近傍の電子状態を理論的に検討することを目的とする. 具体的には, 経験的原子間ポテンシャルおよびメトロポリスモンテカルロ法を用いて, 貫通転位を考慮した  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  結晶を対象として, 有限温度における貫通転位近傍の原子配列を解析し, 転位芯構造と組成不均一性の関係性についての検討を行う. さらに, 前述の検討から得られた貫通転位芯に対して第一原理計算を行うことにより, 混晶系における刃状およびらせん転位芯の電子状態を解明し, 転位芯近傍の原子配列が電子状態に与える影響を明らかにする。

本論文は 6 章からなる. 第 1 章「序論」では, 本研究で取り扱う InGaIn および AlGaIn における組成不均一性および貫通転位に関する研究動向について述べ, 二元系における貫通転位の電子状態と混晶系の原子配列に関する理論研究を概観し, 本研究の目的について言及した. 第 2 章「理論および計算手法」では, 本研究で用いる経験的原子間ポテンシャル, メトロポリスモンテカルロ法および第一原理計算について説明する. さらに, 各手法において用いた転位系の計算モデルについて説明する. 第 3 章「GaN および AlN における貫通転位近傍の原子配列と電子状態」では, GaN および AlN における刃状およびらせん転位芯構造の安定性を明らかにし, 各転位芯の電子状態を解析する. 第 4 章「 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における貫通転位近傍の原子配列」では, AlGaIn および InGaIn における刃状およびらせん転位近傍の原子配列を解析し, 転位芯構造が原子配列に与える影響について検討する. 第 5 章「 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における転位芯の電子状態」では, 第 4 章において得られた混晶系の転位芯における電子状態を明らかにし, 転位芯近傍の原子配列が電子状態に与える影響を明らかにする. 第 6 章「総括」では, 本研究で得られた結果の総括を行う。

## 第2章 理論および計算手法

計算科学的手法は、大きく分けて「原子レベルの計算手法」と「電子レベルの計算手法」の二つに分類される。「原子レベルの計算手法」において代表的なものは経験的原子間ポテンシャルである。経験的原子間ポテンシャルは第一原理計算あるいは実験結果を再現するように二つの原子間に働く力のパラメータを決定する方法である。「原子」を「原子核+電子」という微細構造ではなく単一の粒子として扱い、共有結合ボンドは「ボンドの強さ」を与えるように隣接する二つの原子間に働く力を外部パラメータとしていれている。したがって、計算としてはシュレディンガー方程式ではなく古典力学を解くことになるため、計算量が少なくなり大規模系(多数原子)の計算が可能となる。しかしながら、電子の挙動を考慮していないため、電子構造を求めることができないという欠点がある。

一方、「電子レベルの計算手法」の代表である第一原理計算は、量子論のシュレディンガー方程式を解くことにより、物質を構成する多数の原子核がつくるポテンシャル中の電子を取り扱う手法である。「原子」は原子核と電子といった二種類の粒子からなる集合体として扱われ、原子核の周りに電子がシュレディンガー方程式によって決まる電子密度をもって分布している複合粒子として表現される。そのため、バンド構造や電子密度分布などの電子構造を求めることが可能となる。しかしながら、シュレディンガー方程式を解くため計算量が多くなり、小規模系(少数原子)しか扱うことができないという欠点がある。

本研究では、混晶半導体における貫通転位近傍の原子配列の検討には多数原子の計算が可能な経験的原子間ポテンシャル、転位芯の電子状態の検討においては第一原理計算を採用する。本章では、2.1 および 2.2 節において原子間ポテンシャルの概念と、本研究で用いる Khor and Das Sarma 型の経験的原子間ポテンシャルについて説明し、2.3 節では本研究において新たに必要となるポテンシャルパラメータを算出する。2.5 節において第一原理計算手法として用いた、密度汎関数法と擬ポテンシャル法について説明する。さらに 2.6 節では経験的原子間ポテンシャルおよび第一原理計算に用いた計算モデルについて説明する。

### 2.1 経験的原子間ポテンシャル

原子間ポテンシャルは原子間の相互作用を表したものであり、イオン間に働く斥力とイオン間に存在する価電子とイオンによる引力の重ね合わせとして与えられる。図 2.1 に原子間ポテンシャルの概念を模式的に示す。図 2.1 の破線はイオン間の斥力とイオンによる引力を示しており、実線で示す原子間ポテンシャルはこれらの重ね合わせとして考えられる。原点に位置する  $i$  原子に対して  $j$  原子を無限遠から近づけていく場合を想定し、無限遠にある原子との相互作用によるポテンシャルを 0 とする。 $i$  原子と  $j$  原子の原子間距離を  $r_{ij}$ 、2 原子間のポテンシャルエネルギーを  $V_{ij}$  とすると、 $j$  原子を  $i$  原子に近づけることで  $V_{ij}$  が減少し、平衡原子間距離  $r_e$  において  $V_{ij}$  が極小値となる。さらに 2 原子間の距離を近づけると斥力が生じ、 $V_{ij}$  は正の値をとる。多数原子が凝集した固体状態の場合、各原子間のポテンシャルエ

エネルギーの総和が無窮遠に離れた自由電子となっている場合における各原子のエネルギーの総和より低ければこの固体は安定であり，両エネルギー差をこの固体の凝集エネルギーと定義する．

一般に，経験的原子間ポテンシャルは，2 体力項を中心としたペアポテンシャルと 3 体力以上の多体力項からなるクラスターポテンシャルに分類される．共有結合固体で正四面体配位の構造となる半導体においては 2 体力だけでは不十分で，3 体力以上の多体力項の導入が必要となる．そのため多体力項を含むクラスターポテンシャルが有用であると考えられるが，このポテンシャル関数は特定の構造について 2 体力および多体力項を合わせこむため，それ以外の構造に遷移する場合においては適用することができない．この欠点を解決するものとして，クラスター汎関数ポテンシャルがある．これは 2 体力項と多体関数の汎関数からなるもので，化学反応を含む系にも適用可能なポテンシャル関数である．

ペアポテンシャルの例として代表的な Lennard-Jones ポテンシャルを式(2.1)に示す．

$$V_{ij} = \frac{A_{ij}}{r^{12}} - \frac{B_{ij}}{r^6}. \quad (2.1)$$

ここで定数  $A$  と  $B$  は気体の第 2 ビリアル係数と粘性についての実験値から決められる経験的パラメータである．第 1 項が原子間の斥力，第 2 項がイオン間に存在する価電子による引力を表している．ペアポテンシャルは 2 原子間の座標のみの関数として与えられるため広く用いられており，多くの無機化合物に有効である．しかしながら，遷移金属に見られる Cauchy 関係(弾性定数  $C_{12}=C_{44}$ )の破綻，空孔形成エネルギー，表面再構成を扱うには不十分である．これらの欠点を補うためにペア汎関数ポテンシャルが提案された．ペア汎関数ポテンシャルに基づく凝集エネルギーを式(2.2)に示す．

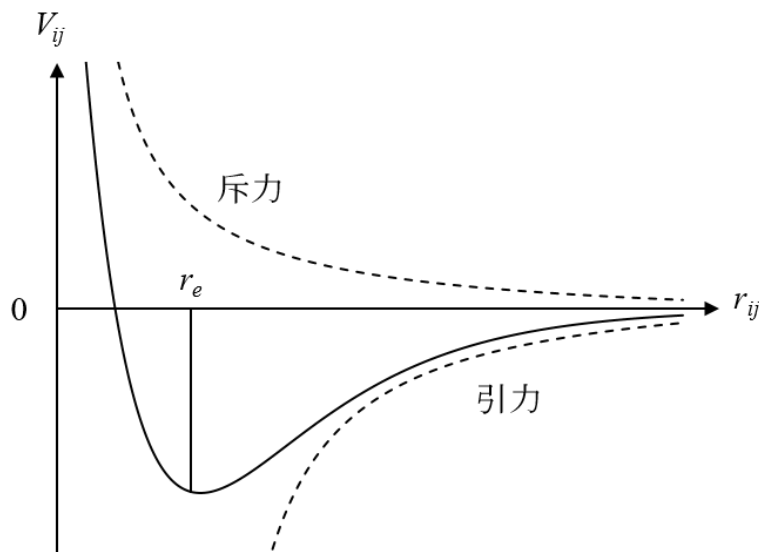


図 2.1 原子間ポテンシャルの模式図．

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N V_{ij} + \sum_{i=1}^N F(n_i). \quad (2.2)$$

ここで  $V_{ij}$  はペアポテンシャル,  $n_i$  は原子サイト  $i$  における局所電子密度であり,  $F$  は局所電子密度関数としてのエネルギーに対応する. 格子欠陥や表面においては, 完全結晶における電子の均等分布に乱れが生ずる. その寄与が局所電子密度を通して式(2.2)の第2項が補正される.

次に, クラスターポテンシャルの例として3体力相互作用を考慮した Stillinger-Weber(SW)ポテンシャルを示す. このポテンシャルは, Si の融解を再現する2体力  $V_2$  と3体力  $V_3$  の寄与から成り立っており, 次式で与えられる.

$$V_2(r_{ij}) = \varepsilon_2 \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right), \quad (2.3)$$

$$V_3(r_i, r_j, r_k) = \varepsilon_3 \left( \frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma} \right). \quad (2.4)$$

ここで  $\varepsilon$  は力の強さ,  $\sigma$  は原子の大きさを表すパラメータである.  $f_2$  と  $f_3$  を式(2.5), (2.6)に示す.

$$f_2(x) = \begin{cases} A(Bx^{-p} - 1) \exp(x-a)^{-1} & (x < a), \\ 0 & (x > a), \end{cases} \quad (2.5)$$

$$f_3(x_{ij}, x_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \exp \left\{ (x_{ij} - a)^{-1} + (x_{ik} - a)^{-1} \right\} \\ \quad \times \left( \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 & (x < a \text{ か } x_{ik} < a), \\ 0 & (x > a \text{ か } x_{ik} > a). \end{cases} \quad (2.6)$$

ここで  $\theta_{jik}$  は  $ij$  結合と  $ik$  結合の結合角である. この SW ポテンシャルは, 半導体において一つの典型的な形としてよく用いられてきたが, 正四面体配位をもつダイヤモンド構造以外の結晶構造を正しく記述することには成功していない.

そこで, クラスターポテンシャルの欠点を改善するために提案されたのが本研究で用いるクラスター汎関数ポテンシャルである. これは2体力項と多体関数の汎関数からなるもので化学反応のように結合の形成, 分離にも適用可能なポテンシャルである. Abell は様々な物質における凝集的性質を普遍的に説明するために, 凝集エネルギーを基本的には2体力で記述し, 局所的な環境に依存する修正項を加えるという表式を提案した[22]. 凝集エネルギー  $E_c$  は式(2.7)で与えられる.

$$E_c = ZA \left\{ \exp(-\theta r_{ij}) - B p^\varepsilon \exp(-\lambda r_{ij}) \right\}. \quad (2.7)$$

ここで  $Z$  は配位数,  $p$  は結合次数,  $A, B, \theta, \varepsilon$ , および  $\lambda$  はパラメータである. 第1項が斥力, 第2項が引力を表しており,  $\theta = 2\lambda$  のときに Morse ポテンシャルとなることから分かります. 基本的にはペアポテンシャルの形で記述することができる. この考えに基づき Tersoff は,

共有結合物質における経験的原子間ポテンシャル  $V_{ij}$  を式(2.8)~(2.12)のように定義した[23].

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) \{ a_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) - b_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \}, \quad (2.8)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \cong 1, \quad (2.9)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}, \quad (2.10)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq ij}^N f_c(r_{ik}) g(\theta_{jik}) \exp\{\lambda^3 (r_{ij} - r_{ik})^3\}, \quad (2.11)$$

$$g(\theta_{jik}) = 1 + \left(\frac{c}{d}\right)^2 - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta_{jik})^2}. \quad (2.12)$$

ここで  $f_c(r_{ij})$  は相互作用の打ち切り関数であり, バルクの弾性的性質のみならず, 低配位数の欠陥構造エネルギー, 表面再構成において妥当な結果を与えることが知られている.

## 2.2 Kohr and Das Sarma ポテンシャル

本研究では, 化合物半導体への適用が可能なクラスター汎関数ポテンシャルである Kohr and Das Sarma が提案したポテンシャル関数[24]を採用する. Kohr and Das Sarma のポテンシャルは Abell の考えに基づいて考案されたポテンシャル関数で, 2 原子間の距離のみの関数である 2 体力の Morse ポテンシャルを基本とし, 引力項に配位数  $Z_i$  の依存性, ボンド角  $\theta_{jik}$  の依存性を加えることで, 原子間に局在する電子の相互作用を考慮し, 隙間の多い構造により強い異方性をもつ半導体にも適用可能な式となっている. また, このポテンシャル関数の化合物半導体に対する信頼性は Ito らによって確認されている[25-26]. Abell が提案した凝集エネルギーは式(2.7)において, 平衡原子間距離  $r_e$  は  $\partial E_c / \partial r_{ij} = 0$  より次式で表される.

$$r_e = \frac{1}{\theta - \lambda} \ln \left( \frac{S}{B p^\varepsilon} \right). \quad (2.13)$$

ここで,  $S = \theta / \lambda$  である. また, 式(2.13)から次式となる.

$$\exp(-\theta r_e) = \frac{B p^\varepsilon}{S} \exp(-\lambda r_e). \quad (2.14)$$

したがって, 平衡原子間距離  $r_e$  における凝集エネルギー  $D_e = -E_c(r_e)$  は次式で表すことができる.

$$D_e = Z A (S - 1) \exp(-\theta r_e) = Z A B p^\varepsilon \frac{S - 1}{S} \exp(-\lambda r_e). \quad (2.15)$$

また, 結合次数  $p$  が配位数  $Z$  と  $p = C/Z^3$  という関係をもつと仮定すると, 平衡原子間距離  $r_e$  は次式で表される.



$$r_e = \frac{1}{\theta - \lambda} \ln \left( \frac{SZ^\alpha}{BC^\varepsilon} \right). \quad (2.16)$$

ここで、 $\alpha = \delta\varepsilon$  である。式(2.15)および(2.16)から平衡原子間距離  $r_e$  は、 $\ln(D_e/Z)$  および  $\ln(Z)$  と比例関係をもつことがわかる。この比例関係は C, Si, Ge を対象とした様々な構造について得られたデータから満たされることが確認されている。

本研究で用いる Kohr and Das Sarma 型の原子間ポテンシャル  $V_{ij}$  および凝集エネルギー  $E$  は次式で与えられる。

$$V_{ij} = A \exp \left\{ -\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma \right\} \left\{ \exp(-\theta r_{ij}) - \frac{B_0}{Z_i^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) G(\eta) \right\}, \quad (2.17)$$

$$Z_i = \sum_j \exp \left\{ -\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma \right\}, \quad (2.18)$$

$$G(\eta) = 1 + \sum_{k \neq i, j} \{ \cos(\eta \Delta \theta_{jik}) - 1 \}, \quad (2.19)$$

$$\Delta \theta_{jik} = |\theta_{jik} - \theta_i|, \quad (2.20)$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij}. \quad (2.21)$$

式(2.17)の第1項は斥力、第2項は引力を表している。 $A, B_0, \theta, \lambda, \alpha, \beta, \gamma$ , および  $\eta$  はポテンシャルパラメータであり、実験および第一原理計算から得られる様々な結晶構造における平衡格子定数、凝集エネルギー、および弾性定数などの各結晶構造間の相対的安定性を再現するように決定される。 $r_{ij}$  は  $i$  原子と  $j$  原子の原子間距離、 $R_i$  は  $i$  原子の最近接原子間距離、 $Z_i$  は  $i$  原子の有効配位数、 $G(\eta)$  は角度依存項、 $\theta_i$  は平衡ボンド角である。 $G(\eta)$  は角度  $\theta_{jik}$  に依存す

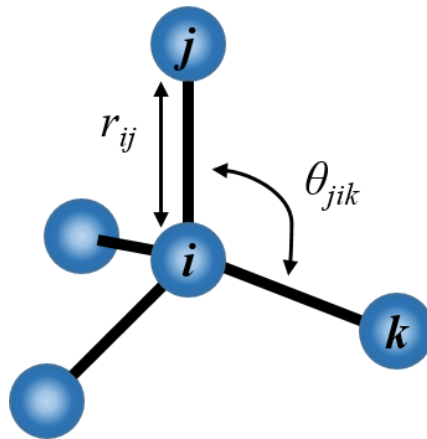


図 2.2 正四面体構造における  $r_{ij}$  と  $\theta_{jik}$



る項で,  $\eta$  はせん断変形に対する弾性定数を再現するように求められたボンド変角力の係数である. ボンド角  $\theta_{ijk}$  と原子間距離  $r_{ij}$  の模式図を図 2.2 に示す. また平衡ボンド角  $\theta_i$  は次のように表される.

$$\theta_i = \frac{2}{3}\pi + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4 + A_5x^5, \quad (2.22)$$

$$x = \ln(Z_i) - \ln(3). \quad (2.23)$$

ここで  $A_2, A_3, A_4, A_5$  はパラメータであり, 次のとおりである.

$$A_2 = -4.137495128948,$$

$$A_3 = 8.5530372320793,$$

$$A_4 = -7.1599649270085,$$

$$A_5 = 2.0627878449403.$$

これらは, グラファイト, ダイヤモンド, 体心立方, 面心立方, および六方最密構造における, 平衡ボンド角  $\theta_i$  (ダイヤモンド構造, 閃亜鉛鉱構造, ウルツ鉱構造では  $109.47^\circ$ , 岩塩構造では  $90^\circ$  である) と配位数  $Z_i$  との経験的な関係から求められている.

また経験的原子間ポテンシャル  $V_{ij}$  から, 原子  $i$  に働く力  $F_i$  は式(2.24)~(2.29)で与えられる.

$$F_i = \sum_j \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}}, \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = & -A\beta\gamma(r_{ij} - R_i)^{\gamma-1} \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)\} \left\{ \exp(-\theta_{ij}) - \frac{B_0}{Z_i^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) G(\eta) \right\} \\ & + A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\} \{-\theta \exp(-\theta_{ij})\} \\ & + A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\} \left\{ \frac{B_0\alpha}{Z_i^{\alpha+1}} \exp(-\lambda r_{ij}) G(\eta) \right\} \frac{\partial Z_i}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \\ & + A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\} \left\{ \frac{B_0\lambda}{Z_i^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) G(\eta) \right\} \\ & - A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\} \left\{ \frac{B_0}{Z_i^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) \right\} \frac{\partial G(\eta)}{\partial \mathbf{r}_{ij}}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial Z_i}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \sum_j \left[ -\beta\gamma(r_{ij} - R_i)^{\gamma-1} \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)\} \right], \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial G(\eta)}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \sum_{k \neq i, j} \left[ \frac{\eta \sin(\theta_{ijk} - \theta_i)}{\sin \theta_{ijk}} \cdot \frac{\partial \cos \theta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} - \eta \sin\{\eta(\theta_{ijk} - \theta_i)\} \frac{\partial \theta_i}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right], \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial \cos \theta_{jik}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \left\{ \frac{1}{r_{ik}} - \frac{\cos \theta_{jik}}{r_{ij}} \right\} \mathbf{e}_{ij} + \left\{ \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\cos \theta_{jik}}{r_{ik}} \right\} \mathbf{e}_{ik} , \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \frac{1}{Z_i} (2A_2x + 3A_3x^2 + 4A_4x^3 + 5A_5x^4) \frac{\partial Z_i}{\partial \mathbf{r}_{ij}} . \quad (2.29)$$

ここで、 $\mathbf{e}_{ij}$  および  $\mathbf{e}_{ik}$  はそれぞれ  $\mathbf{r}_{ij}$  および  $\mathbf{r}_{ik}$  の単位ベクトルであり、以下の式で与えられる。

$$\mathbf{e}_{ij} = \frac{\partial r_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \left( \frac{x_j - x_i}{r_{ij}}, \frac{y_j - y_i}{r_{ij}}, \frac{z_j - z_i}{r_{ij}} \right) , \quad (2.30)$$

$$\mathbf{e}_{ik} = \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \left( \frac{x_k - x_i}{r_{ij}}, \frac{y_k - y_i}{r_{ij}}, \frac{z_k - z_i}{r_{ij}} \right) . \quad (2.31)$$

この力の方向に原子を変化させ、力が最小となる点での凝集エネルギーを注目している系のエネルギーとして採用する。

## 2.3 ポテンシャルパラメータの決定

Ito および Kangawa らによって算出された Ga-N, In-N, Ga-Ga, In-In, Ga-In, および N-N のポテンシャルパラメータ[27-28]を表 2.1 に示す。また本研究では AlGaN についての検討を行うため、Al-N, Al-Al, および Ga-Al のポテンシャルパラメータを、実験および第一原理計算から得られた様々な構造の格子定数、凝集エネルギー、および体積弾性率を再現するように決定した。

式(2.15)と(2.16)から、

$$\ln \frac{D_e}{Z} = -\theta_e + \ln \{A(S-1)\} , \quad (2.32)$$

$$\ln Z = \frac{\theta - \lambda}{\alpha} r_e - \frac{1}{\alpha} \ln \left( \frac{S}{B_0} \right) , \quad (2.33)$$

の関係が得られ、平衡原子間距離  $r_e$  は  $\ln(D_e/Z)$  および  $\ln(Z)$  と比例関係を持つことがわかる。表 2.2 に実験[29]および第一原理計算から得られた Al-N, Al-Al, および Ga-Al の各結晶構造における平衡原子間距離、凝集エネルギーおよび体積弾性率を示し、図 2.3~2.5 に式(2.32)および(2.33)の比例関係を示す。本研究では、実効配位数 4 付近の原子を扱うため、閃亜鉛鉱構造(Zincblende structure: ZB)および岩塩構造(Rock salt structure: RS)の比例関係に注目し、ポテンシャルパラメータを決定した。

表 2.1 本研究で用いた Ga-N, In-N, Ga-Ga, In-In, Ga-In, および N-N のポテンシャルパラメータ. [27-28]

	Ga-N	In-N	Ga-Ga
$A$ (eV)	3605.56942	18035.15453	7005.5649
$B_0$	0.172392	0.869852	0.0044236
$\theta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	3.64049	2.76532	3.833929
$\lambda$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	2.05429	2.65485	0.81707
$\alpha$	0.558569	0.041847	0.6788446
$\beta$	39.61701	29.263044	21.87022
$\gamma$	3.29293	2.65485	3.43356
$\eta$	0.721109	0.29252	0.00000

	In-In	Ga-In	N-N
$A$ (eV)	-722.281	-811.52950	10349.7859
$B_0$	11.560933	6.522109	0.01128151
$\theta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	2.052298	2.135383	5.4736906
$\lambda$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	3.39992	3.264590	0.869096
$\alpha$	-0.555713	-0.482887	1.45757672
$\beta$	14.20514	16.349808	25.169777
$\gamma$	3.33581	3.320481	2.967154
$\eta$	0.00000	0.00000	0.00000

式(2.32), (2.33)をそれぞれ以下のように表す.

$$\ln \frac{D_e}{Z} = m_1 r_e + m_2, \quad (2.34)$$

$$\ln Z = n_1 r_e + n_2. \quad (2.35)$$

ここで, 各パラメータは式(2.36)~(2.39)のように表すことができる.

$$\theta = -m_1, \quad (2.36)$$

$$A = \frac{\lambda}{\theta - \lambda} \exp(m_2), \quad (2.37)$$

$$\alpha = \frac{\theta - \lambda}{n_1}, \quad (2.38)$$

$$B_0 = \frac{\theta}{\lambda \exp(-\alpha n_2)}. \quad (2.39)$$

さらに,  $\lambda$  の値は体積弾性率によって決定され, 体積弾性率は次式で与えられる.

$$B = \Omega \frac{d^2 E_c}{d\Omega^2} \Big|_{\Omega=\Omega_0}. \quad (2.40)$$

ここで,  $\Omega$  は原子容積,  $E_c$  は凝集エネルギーである. 閃亜鉛鉱構造における  $\Omega$  および  $E_c$  は次式で与えられる.

$$\Omega = \frac{8\sqrt{3}}{9} r_{ij}^3, \quad (2.41)$$

$$E_c = 2A \left\{ \exp(-\theta r_{ij}) - \frac{B_0}{4^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) \right\}. \quad (2.42)$$

また, 式(2.40)~(2.42)から次式を得る.

$$B = \frac{\sqrt{3}A}{12r^2} \left\{ (2\theta + \theta^2 r) \exp(-\theta r) - \frac{B_0 \lambda}{4^\alpha} (2 + \lambda r) \exp(-\lambda r) \right\}. \quad (2.43)$$

したがって, 表 2.2 および式(2.36)~(2.39), (2.43)からポテンシャルパラメータ  $A$ ,  $B_0$ ,  $\theta$ ,  $\lambda$ , および  $\alpha$  を求めることができる.

表 2.2 実験および第一原理計算によって得られた各結晶構造における平衡原子間距離, 凝集エネルギーおよび体積弾性率.

	平衡原子間距離	凝集エネルギー	体積弾性率
ZB (AlN) [29]	1.904478275	-5.8345	185
RS (AlN)	2.032902501	-5.716298556	235.03951390
CsCl (AlN)	4.281534074		
$\beta$ -tin (AlN)	4.149407595		
	平衡原子間距離	凝集エネルギー	体積弾性率
ZB (AlAl)	2.620048154	-3.009652532	35.93076050
RS (AlAl)	2.721466474	-3.385620066	54.99132034
CsCl (AlAl)	2.713395577		
$\beta$ -tin (AlAl)	2.794946760		
	平衡原子間距離	凝集エネルギー	体積弾性率
ZB (GaAl)	2.582804194	-2.862641672	35.84469062
RS (GaAl)	2.709396257	-3.159081048	52.01653030
CsCl (GaAl)	2.880146582		
$\beta$ -tin (GaAl)	2.699941791		

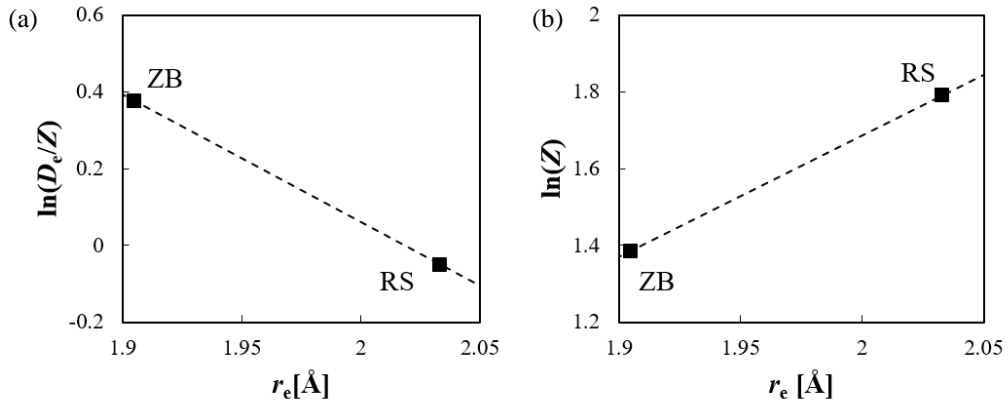


図 2.3. Al-N の閃亜鉛鉱構造と岩塩構造における平衡原子間距離と(a) $\ln(D_e/Z)$ および(b) $\ln(Z)$ の関係.  $D_e$ は凝集エネルギー,  $Z$ は配位数を示す.

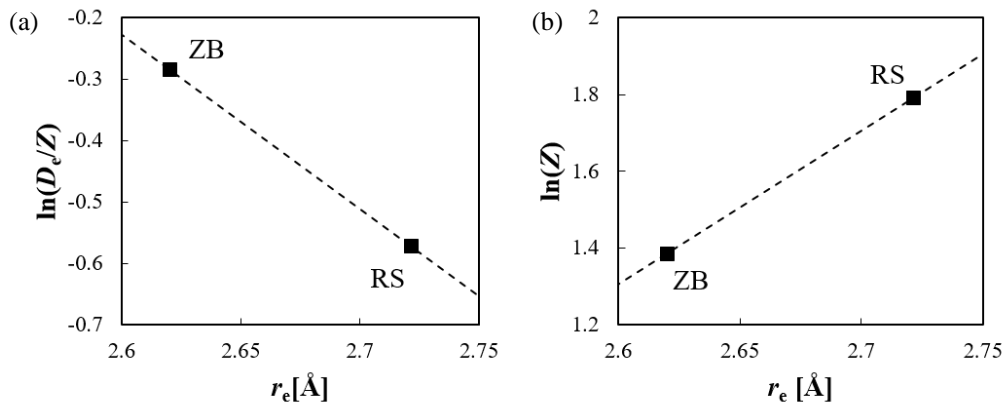


図 2.4. Al-Al の閃亜鉛鉱構造と岩塩構造における平衡原子間距離と(a) $\ln(D_e/Z)$ および(b) $\ln(Z)$ の関係.  $D_e$ は凝集エネルギー,  $Z$ は配位数を示す.

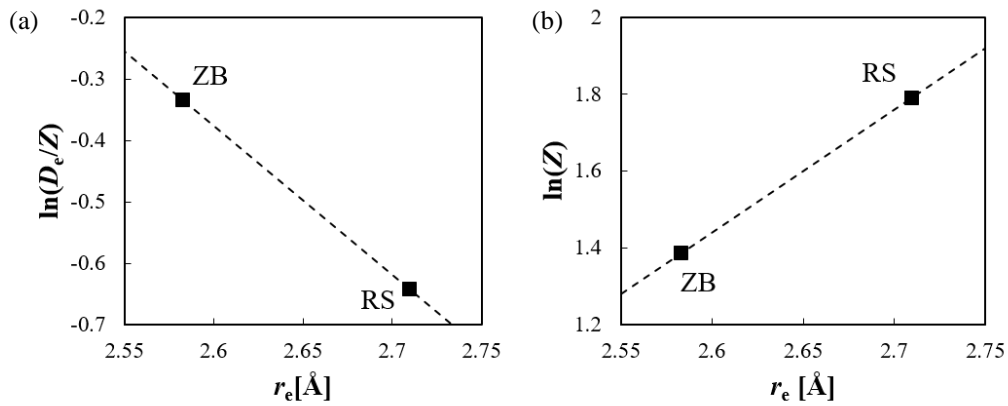


図 2.5. Ga-Al の閃亜鉛鉱構造と岩塩構造における平衡原子間距離と(a) $\ln(D_e/Z)$ および(b) $\ln(Z)$ の関係.  $D_e$ は凝集エネルギー,  $Z$ は配位数を示す.

ポテンシャルパラメータ  $\beta$ , および  $\gamma$  は実効配位数  $Z_i$  によって決定される.  $Z_i$  は式(2.44)で与えられる.

$$Z_i = \sum_j \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\}. \quad (2.44)$$

ここで, 塩化セシウム構造(Cesium chloride structure: CsCl)および  $\beta$  スズ構造(beta-tin structure:  $\beta$ -tin)の  $Z_i$  をそれぞれ 9.7 および 5.9 と仮定すると次式となる.

$$9.7 = 8 + 6 \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\}, \quad (2.45)$$

$$5.9 = 4 + 2 \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\}. \quad (2.46)$$

式(2.45)および(2.46)からポテンシャルパラメータ  $\beta, \gamma$  を得ることができる.

最後にポテンシャルパラメータ  $\eta$  を求める.  $\eta$  はボンド角を適切な角度に保つためのパラメータである. したがって, 電子同士の斥力を考慮しない金属結合においては  $\eta=0$  となる. 共有結合を有する結晶において, ボンド角力に関する定数  $C_1$  について,

$$C_1 = \frac{2\lambda V_2^h \alpha_c^{h3}}{3}, \quad (2.47)$$

と表すことができる[30]. また, 近接原子間のボンドの混成共有エネルギーの行列要素  $V_2^h$  について,

$$V_2^h = \frac{4.37\hbar^2}{md^2}, \quad (2.48)$$

と表すことができる[30].  $m$  は電子質量,  $d$  は原子間距離である. ここで原子間距離  $d$  が Å で与えられるとき,

$$\frac{\hbar^2}{m} = 7.62, \quad (2.49)$$

で表すことができるので,

$$V_2^h = \frac{4.37 \times 7.62}{d^2}, \quad (2.50)$$

となる. また, 原子間の行列要素から与えられる無次元パラメータ  $\lambda$ , 共有結合性  $a_c$ , 共有エネルギー  $V_2$ , および極性エネルギー  $V_3$  について,

$$\lambda = \frac{-\sqrt{3}V_{sp\sigma} - 3V_{pp\sigma} + 3V_{pp\pi}}{V_{ss\sigma} - 2\sqrt{3}V_{sp\sigma} - 3V_{pp\sigma}} = 0.88, \quad (2.51)$$

$$a_c = \frac{V_2}{\sqrt{V_2^2 + V_3^2}}, \quad (2.52)$$

$$V_2 = \frac{2.16\hbar^2}{md^2} = \frac{2.16 \times 7.62}{d^2}, \quad (2.53)$$

$$V_3 = \frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a}{2}, \quad (2.54)$$

と表すことができる. ここで  $\varepsilon_p^c$  は陽イオンの  $p$  バンド,  $\varepsilon_p^a$  は陰イオンの  $p$  バンドを示している. これらの値を式(2.47)に代入することにより,  $C_1$  が決定される.

さらにボンド角の変化  $\Delta\theta$  にもなう原子間ポテンシャルの変化を考える. 式(2.17) ~ (2.20)より,  $\Delta\theta=0$  および  $\Delta\theta \neq 0$  における原子間ポテンシャルはそれぞれ,

$$\Delta\theta = 0: V_{ij}' = A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\} \left\{ \exp(-\theta r_{ij}) - \frac{B_0}{Z_i^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) \right\}, \quad (2.55)$$

$$\Delta\theta \neq 0: V_{ij}'' = A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\} \left\{ \exp(-\theta r_{ij}) - \frac{B_0}{Z_i^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) \cos(\eta \cdot \Delta\theta_{ijk}) \right\}, \quad (2.56)$$

と表される. よってボンド角の変化による原子間ポテンシャルの変化量は,

$$\Delta V_{ij} = A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\} \frac{B_0}{Z_i^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) \{\cos(\eta \Delta\theta_{ijk}) - 1\}, \quad (2.57)$$

となる. ここで  $f(\Delta\theta) = \cos(\eta \Delta\theta)$  とおき,  $\Delta\theta \ll 1$  として  $f(\Delta\theta)$  についてテイラー展開すると,

$$\begin{aligned} f(\Delta\theta) &= f(0) + \frac{f^{(1)}(0)}{1!} \cdot \Delta\theta + \frac{f^{(2)}(0)}{2!} \cdot (\Delta\theta)^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!} \cdot (\Delta\theta)^3 + \frac{f^{(4)}(0)}{4!} \cdot (\Delta\theta)^4 + \dots \\ &\approx 1 - \frac{\eta^2}{2} \cdot (\Delta\theta)^2, \end{aligned} \quad (2.58)$$

となり, これを式(2.57)に代入すると,

$$\Delta V_{ij} = A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\} \frac{B_0}{Z_i^\alpha} \exp(-\lambda r_{ij}) \cdot \frac{\eta^2}{2} (\Delta\theta)^2, \quad (2.59)$$

となる. また, ボンド角の変化にもなうエネルギーの増加量は,

$$\delta E_1 = \frac{1}{2} C_1 (\delta\theta_{ij}), \quad (2.60)$$

で表される. 式(2.59)および(2.60)より,

$$\eta = \sqrt{\frac{C_1 Z_i^\alpha}{A \exp\{-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma\} B_0 \exp(-\lambda r_{ij})}}, \quad (2.61)$$

となり, 式(2.61)に式(2.47)より決定された  $C_1$  を代入することにより, ポテンシャルパラメータ  $\eta$  が決定される. 表 2.3 に算出した Al-N, Al-Al, および Ga-Al のポテンシャルパラメータを示す. これらのパラメータは, 第一原理計算および実験結果における平衡格子定数および凝集エネルギーを再現している.



表 2.3 本研究で新たに算出した Al-N, Al-Al, および Ga-Al のポテンシャルパラメータ.

	Al-N	Al-Al	Ga-Al
$A$ (eV)	1459.8609	1288.8666	681.2114
$B_0$	0.164028	0.041089	0.136729
$\theta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	3.3166	2.83728	2.42455
$\lambda$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	1.57468	0.95345	1.15361
$\alpha$	0.551726	0.471201	0.396806
$\beta$	5.26163015	23.21449792	18.87287519
$\gamma$	3.46745802	3.473987076	3.346907623
$\eta$	0.71624936	0.00000	0.00000

## 2.4 メトロポリスモンテカルロ法

モンテカルロ法は, 乱数を用いた数値的計算法の総称で, 乱数を用いて系の配列を決定する確率論的な方法である. 本研究では有限温度における系の平衡状態としての原子配列を調べるために有効な手法であるメトロポリスモンテカルロ法を用いる. 図 2.6 にメトロポリスモンテカルロ法におけるエネルギー関係の模式図を示す. 系のある状態  $i$  のエネルギーを  $E_i$  とし, 変更後の状態  $j$  のエネルギーを  $E_j$  とする. 状態  $i$  と状態  $j$  の系のエネルギー差  $\Delta E$  に注目し,  $\Delta E$  が負の場合には状態  $j$  を新たな状態として選択し,  $\Delta E$  が正の場合には系の配列を確率  $\exp(\Delta E/k_B T)$  で状態  $j$  を新たな状態として選択する. この手続きをモンテカルロステップと呼び, モンテカルロステップを適当な数まで増加させることで系は平衡状態に十分に近づくことが数学的に証明されている.

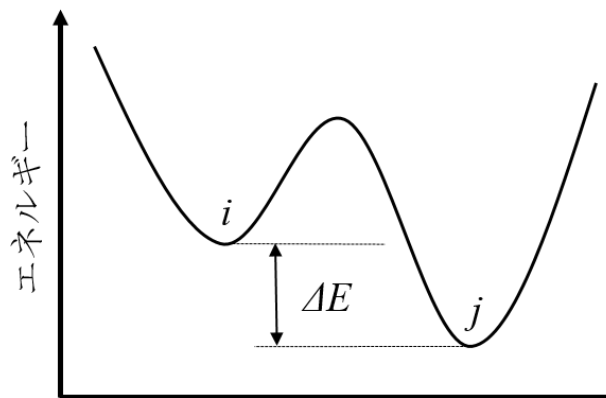


図 2.6 モンテカルロ法におけるエネルギー関係の模式図.

## 2.5 第一原理計算

第一原理計算の目的は粒子性と波動性の両方をもつ結晶中での電子の振る舞いをできる限り正確に調べることである。電子は式(2.48)に示すシュレディンガー方程式に従うことが知られている。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (2.48)$$

また、式(2.48)は原子単位を用いて式(2.49)のように書き直すことができる。

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (2.49)$$

ここで、原子単位とは  $m=1$ ,  $e=1$ ,  $\hbar=1$  となるように長さ、電荷などの単位を規格化する単位である。原子単位では長さの基準  $1(\text{a.u.})$  は  $1(\text{a.u.})=0.529177(\text{\AA})$ 、エネルギーの基準  $1(\text{Ht})$  は  $1(\text{Ht})=27.2116(\text{eV})$  である。しかしながら、結晶のような多電子系の方程式では、電子の反対称性性質によりシュレディンガー方程式が非常に複雑になる。そこで、多電子系の方程式を解くことはせずに、ある近似のもと、数値的に解く手法がとられている。多電子系における近似法は主に二つある。一つはハートリー・フォック(Hartree-Fock)法と呼ばれており、電子の多体波動関数を一つのスレーター行列式で近似する方法である。ハートリー・フォック法は主に量子科学の分野で用いられている。もう一つの近似法は、電子系のエネルギーが全電子密度に依存すると考え、エネルギーが最小となる電子密度を求めることによってシュレディンガー方程式を解く密度汎関数法である。密度汎関数法は Hohenberg と Kohn によって提唱され[31], Kohn と Sham によって定式化された[32]。この手法は金属、半導体などの物質に対し用いられている。以下に本研究で用いた密度汎関数法および擬ポテンシャル法について説明する。

### 2.5.1 密度汎関数法

密度汎関数法の基礎となる「Hohenberg-Kohn の定理」は次の二つの定理からなる。

1. 縮退のない基底状態の全エネルギーは電子密度  $\rho$  の汎関数として一意的に決定される。
2. 基底状態のエネルギー  $E[\rho]$  は電子密度  $\rho$  で最小化することによって得られる。

以下の定理を基に基底状態にある多電子系の全エネルギーは、電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数として式(2.50), (2.51)で表される。

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.50)$$

$$U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.51)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$  は全電子密度で、式(2.50)の各項は第 1 項から順に電子間相互作用のない系での運動エネルギー、外場ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  によるエネルギー、電子間クーロン相互作用エネ

ルギーであり、最後の項が電子の反対称性による交換相互作用および他の全ての寄与を含む交換相関エネルギーである。基底状態の電子密度は式(2.50)が最小となる条件から求められる。

次に、 $\rho(\mathbf{r})$ について  $E[\rho]$ の変分をとることで、1 電子方程式の導出を行う。すなわち、N 電子系における制約条件

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2.52)$$

のもとで、

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 , \quad (2.53)$$

である。変分を行った結果は、有効 1 電子ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  のもとでの 1 電子問題の形で書ける。

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) , \quad (2.54)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.55)$$

式(2.55)における  $i$  についての和は、スピンの自由度も考慮して  $\varepsilon_i$  の小さい順に電子を  $N$  個まで詰めることによって得られる。式(2.54)での  $\psi_i(\mathbf{r})$  は 1 電子方程式の固有関数を表し、 $\varepsilon_i$  は固有値を表す。有効 1 電子ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  は、

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} , \\ &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) , \end{aligned} \quad (2.56)$$

と書ける。ここで  $v_{\text{H}}(\mathbf{r})$  は電子のハートリーポテンシャルを表し、 $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  は  $E[\rho]$  の  $\rho(\mathbf{r})$  についての汎関数微分

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} , \quad (2.57)$$

であり、交換相関ポテンシャルと呼ばれる。以上のように、Kohn と Sham によって有効 1 電子ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  のもとで電子間相互作用のない 1 電子問題を解けば良いことが示された。この一連の式(2.54)~(2.57)は Kohn-Sham 方程式と呼ばれる。

Kohn-Sham 方程式により多電子問題を有効 1 電子問題に書き換えることができたが、交換相関エネルギー  $E_{\text{xc}}[\rho]$  およびその  $\rho(\mathbf{r})$  についての汎関数微分  $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  は定まらないままである。しかしながら、これらの正式な表式を得ることは多電子問題を正確に解くことになるため、一般的には不可能である。そこで、空間的に電子密度が変動している場合にもその変動がゆるやかであって、局所的に位置  $\mathbf{r}$  の近傍ではその点の電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  と同じ電子密度をもつ一様な電子ガスとみなすことができるものと近似する。この近似は局所密度近似(LDA)と呼ばれる。局所密度近似を行うと交換相関エネルギー  $E_{\text{xc}}[\rho]$  は電子密度  $\rho$  の一様な電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギー  $\varepsilon_{\text{xc}}[\rho]$  を用い、 $\rho$  に  $\rho(\mathbf{r})$  を代入して、

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.58)$$

で評価できる。したがって、式(2.57)で与えられる交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\mathbf{r})$  は

$$\begin{aligned} v_{xc}(\mathbf{r}) &= \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \\ &= \left( 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (2.59)$$

で与えられる。このようにして、 $\rho(\mathbf{r})$  についての変分操作は単に  $\rho$  についての微分操作に置き換えることができる。このように実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\varepsilon_{xc}(\rho)$  が分かればよいということになる。交換相関エネルギー  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  の具体的な表式を与えるために、交換相関エネルギーを交換部分  $\varepsilon_x(\rho)$  と相関部分  $\varepsilon_c(\rho)$  に分けると次式が得られる。

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (2.60)$$

この分割に従って、交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\mathbf{r})$  も

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}), \quad (2.61)$$

のように分割する。交換部分  $\varepsilon_x(\rho)$  は

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.62)$$

で与えられる。ただし、ここではスピン分極をしていない場合を仮定している。したがって、交換ポテンシャル  $v_x(\mathbf{r})$  は、式(2.58)に式(2.60), (2.61)を用いて

$$v_x = -2 \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.63)$$

となる。

一方、相関部分  $\varepsilon_c(\rho)$  について、多くの局所密度関数に対する計算は、Ceperley と Alder による量子モンテカルロ法に基づく計算結果[33]を解析的にフィットしたものが用いられている[34]。本研究においてもこれを用いる。Perdew と Zunger によると、低い電子密度における極限( $r_s \gg 1$ )においては

$$\varepsilon_c(\rho) = \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}, \quad (2.64)$$

と表すことができる。ここ  $r_s$  は 1 個の電子の占める球の半径であり、

$$\frac{4\pi}{3} r_s = \frac{1}{\rho}, \quad (2.65)$$

で定義される。パラメータ  $\gamma, \beta_1, \beta_2$  の値を表 2.4 に示す。さらに、式(2.59)~(2.61)を用いることにより、相関ポテンシャル  $v_c(\mathbf{r})$  は次式で表される。

$$v_c(\mathbf{r}) = \left[ \left( 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_c(\rho) \right]_{\rho=\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.66)$$

高い電子密度の極限( $r_s > 0$ ,  $r_s \approx 0$ )において  $\varepsilon_c(\rho)$  は

$$\varepsilon_c(\rho) = A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, \quad (2.67)$$

であり, このときの相関ポテンシャル  $v_c(\mathbf{r})$  は

$$v_c(\mathbf{r}) = A \ln r_s + \left( B - \frac{1}{3} A \right) + \frac{2}{3} C r_s \ln r_s + \frac{1}{3} (2D - C) r_s, \quad (2.68)$$

である. パラメータ A, B, C, D を表 2.4 に示す.

近年では, さらに交換相関エネルギーに対して電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  とともに密度勾配  $d\rho/d\mathbf{r}$  に対する依存性の効果を考慮する近似法が開発されてきた. この近似法を一般化密度勾配近似法(GGA 法)と呼ぶ. GGA 法では交換相関エネルギーは

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), d\rho/d\mathbf{r}), \quad (2.69)$$

のように電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  とその密度勾配  $d\rho/d\mathbf{r}$  の汎関数として表される. この近似では, 一様電子ガスでない場合の交換相関項も扱うことができるので, 局所密度近似法よりも近似の信頼性は高くなっている. 本研究では, Perdew, Burke, Ernzerhof が提案し, 研究者らの頭文字と発表年から PBE96[35, 36]と呼ばれる GGA 法を用いた.

### 2.5.2 擬ポテンシャル法

密度汎関数法によって多電子問題を有効 1 電子問題に書き換えることができること, そして, そのときのポテンシャルが有効 1 電子ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  として与えられることを前節で示した. ここでは, 波動関数を展開する基底関数および外場ポテンシャル  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  について説明する.

基底関数としては様々なものが使われており, その違いにより平面波基底法, OPW(orthogonal plane wave)法, APW(augmented plane wave)法, グリーン関数法などがある. 外場ポテンシャルとしては, 全電子ポテンシャルと擬ポテンシャルの二種類に分けられる. 本研究においては, 平面波基底法と擬ポテンシャルの組み合わせを用いる. 平面波展開された基底はブロッホの定理を満たす. 基底を平面波で展開すると波動関数  $\psi_j(\mathbf{r})$  は

表 2.4 一様な電子ガスに対しての Ceperley-Alder による量子モンテカルロ計算結果から得られたフィッティングパラメータ.

Parameters	Value
$\gamma$	-0.1423
$\beta_1$	1.0529
$\beta_2$	0.3334
A	0.0311
B	-0.0480
C	0.0020
D	-0.0116

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}], \quad (2.70)$$

である。ここで、 $c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  は展開係数、 $\mathbf{k}$  は波数ベクトル、 $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトルである。

次に、擬ポテンシャルについて説明する。擬ポテンシャルとは、原子核とイオン芯をまとめた擬原子と価電子の相互作用ポテンシャルである。擬ポテンシャルを用いる動機は、激しく振動する内殻状態の波動関数を平面波展開する場合、非常に多くの平面波が必要になるためである。内殻にある電子状態は、結晶であっても孤立原子であってもほとんど変わらない。実際に固体の性質を決めているのは電子全体ではなく価電子である。初期の擬ポテンシャルは実験データを利用するなど半経験的なものであったが、Hamann らによって提案された擬ポテンシャルは実験データを使わない非経験的な Ge の擬ポテンシャルであった [37]。この擬ポテンシャルはノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれる。ノルム保存擬ポテンシャルは内殻の外の領域  $r > r_c$  ( $r_c$  は内殻領域の半径) では価電子状態の真の波動関数に一致し、 $r < r_c$  では節(node)をもたない波動関数を与える。また、有効 1 電子ポテンシャルを求めたとき、 $r > r_c$  の領域では真のポテンシャルに一致しなければならない。そのためには、 $r < r_c$  での擬波動関数  $\psi_{ps}(\mathbf{r})$  のノルムが真の波動関数  $\psi_t(\mathbf{r})$  のノルムと一致していることが静電ポテンシャルを正しく与えるには必要である。したがって、ノルム保存擬ポテンシャルは次の条件を満足しなければならない。

1. 価電子状態の波動関数が  $r < r_c$  で節をもたない。
2.  $r \geq r_c$  では  $\psi_{ps}(\mathbf{r}) = \psi_t(\mathbf{r})$ 。
3. ノルム保存の条件。

しかしながら、B, C, N, および O といった第二周期の元素では 2s, 2p 軌道が、また遷移金属元素などでは d や f 軌道が価電子軌道として現れるが、これらの価電子軌道における電子は原子核周辺に強く局在しているために平面波基底では非常に高い周波数成分まで必要となり、計算量が莫大となる。そこで、ノルム保存の条件を厳格に適用しないことによって、高い周波数成分を必要としない擬ポテンシャルが利用されている。この擬ポテンシャルは超ソフト擬ポテンシャルと呼ばれている。

本研究では、Ga, Al, In, および H のポテンシャルについては Troullier-Martin 形のノルム保存擬ポテンシャル [38] を使用し、N のポテンシャルには Vanderbilt 形の超ソフト擬ポテンシャル [39] を用いる。

## 2.6 刃状およびらせん転位の計算モデル

本研究では、貫通刃状およびらせん転位を考慮した AlGaIn および InGaIn 結晶において、経験的原子間ポテンシャルにより平衡状態における原子配列を解析し、第一原理計算により電子状態の計算を行う。経験的原子間ポテンシャルと第一原理計算では扱える原子数の制限が大幅に異なるため、各手法に適した計算モデルを用いている。本節では、各計算手法における計算モデルについて説明する。

経験的原子間ポテンシャルにおいては、原子 20,000 個を含む図 2.7 に示した計算モデル

を用いている．本計算モデルにおいては，[0001]方向に周期境界条件を課し， $[\bar{1}100]$ および[1120]方向は3つの領域に分割している．図2.7に示す領域Ⅰにおいては，原子緩和を行う原子間ポテンシャルおよびⅢ族原子の入れ替えを行うモンテカルロ法を適用する．領域Ⅱでは原子間ポテンシャルのみ適用し，領域Ⅲでは非緩和(初期座標)で計算を行うことにより，平衡状態における貫通転位芯近傍の原子配列を決定する．

貫通転位の初期構造は，完全結晶に等方的な線形弾性論[40]による変位を課すことによって再現される．刃状転位における $i$ 原子の変位  $\mathbf{u}^i = (u_x^i, u_y^i, 0)$  は以下の式で与えられる．

$$u_x^i(x_i, y_i) = \frac{b_x}{2\pi} \left[ \arctan\left(\frac{y_i}{x_i}\right) + \frac{\pi}{2} \text{sign}(y_i) \{1 - \text{sign}(x_i)\} + \frac{x_i y_i}{2(1-\nu)r_i^2} \right], \quad (2.71)$$

$$u_y^i(x_i, y_i) = \frac{b_x}{4\pi(1-\nu)} \left[ -(1-2\nu) \ln r_i - \frac{x_i^2}{r_i^2} \right]. \quad (2.72)$$

ここで  $b_x$  は[11 $\bar{2}$ 0]方向のバーガースベクトル( $\mathbf{b} = b_x \mathbf{e}_x$ )の大きさ， $\nu$  はポアソン比， $x_i$  と  $y_i$  はバルクにおいて転位線位置を原点としたときの $i$ 原子の直交座標， $r_i$  は転位線からの距離であり  $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2$  で与えられる． $u_y^i(x_i, y_i)$ の項に含まれるポアソン比 $\nu$ の値を表2.5に示す．二元系であるGaN, AlN, およびInNにおいては実験値を用いており，混晶系である $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においては，Ⅲ族原子の組成比から算出している．

らせん転位における変位は[0001]方向のみで表すことができ， $i$ 原子の変位  $\mathbf{u}^i = (0, 0, u_z^i)$  は以下の式で与えられる．

$$u_z^i(x_i, y_i) = \frac{b_z}{2\pi} \left[ \arctan\left(\frac{y_i}{x_i}\right) + \frac{\pi}{2} \text{sign}(y_i) \{1 - \text{sign}(x_i)\} \right]. \quad (2.73)$$

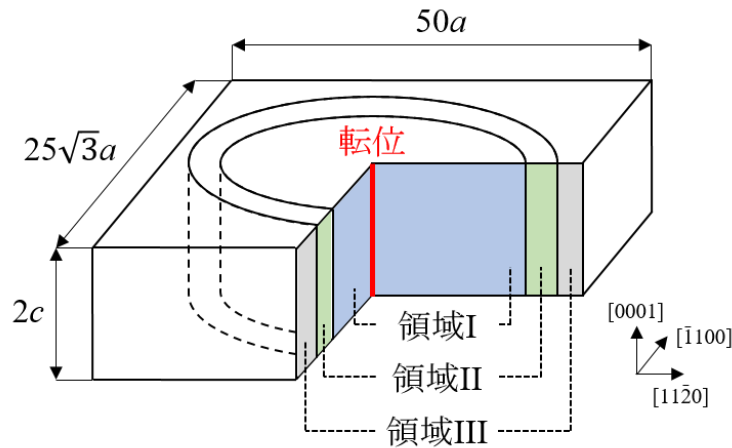


図2.7 経験的原子間ポテンシャルにおいて用いるユニットセルの模式図．領域Ⅰは原子緩和を行う原子間ポテンシャルおよびⅢ族原子の入れ替えを行うモンテカルロ法の適用範囲，領域Ⅱは原子間ポテンシャルのみの適用範囲，領域Ⅲは非緩和(初期座標)での計算範囲を示す．



ここで  $b_z$  は[0001]方向のバーガースベクトル( $\mathbf{b}=b_z\mathbf{e}_z$ )の大きさ,  $x_i$  と  $y_i$  はバルクにおいて転位線位置を原点としたときの  $i$  原子の直交座標,  $r_i$  は転位線からの距離であり  $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2$  で与えられる.

第一原理計算による電子状態の計算における転位芯を扱う計算モデルとして, 本研究では Supercell-cluster hybrid approach[44]を用いる. このアプローチにおける計算モデルの模式図を図 2.8 に示す. 転位線に沿った[0001]方向には周期境界条件を課し,  $[\bar{1}100]$ および[1120]方向は擬水素を用いて終端させている. 全方向に周期境界条件を課した場合では, 転位間の距離が近いと転位同士の相互作用が大きくなるが, このモデルでは転位間の相互作用を受けないため最適な転位芯構造を再現することが可能となる. このアプローチの妥当性は Blumenau らによって確認されている[44].

表 2.5 本研究で用いたポアソン比  $\nu$ . GaN, AlN および InN の値は実験値[41-43]であり,  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  は III 族原子の組成比から算出した値.

	ポアソン比 $\nu$
GaN	0.271 [41]
AlN	0.266 [42]
InN	0.354 [43]
$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$	0.270
$\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$	0.288

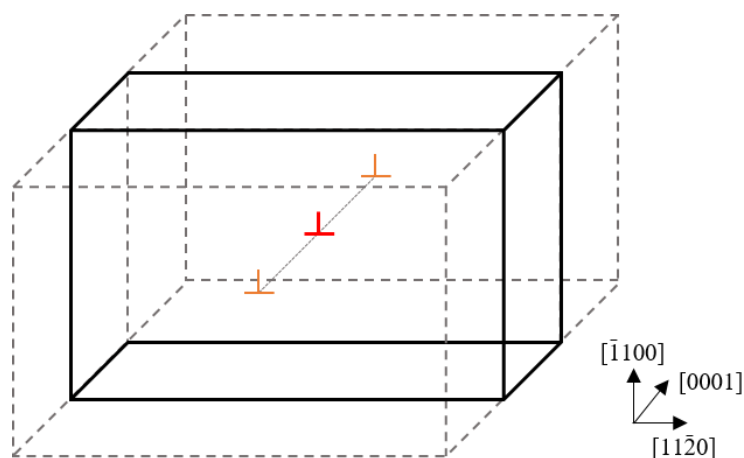


図 2.8 第一原理計算において用いるユニットセルの模式図.  $\perp$  は転位の中心であり, 破線は[0001]方向に周期境界条件を課した際のユニットセルを示す.  $[\bar{1}100]$ および[1120]方向は擬水素により終端する.

## 第3章 GaN および AlN における貫通転位芯構造と電子状態

本章では二元系化合物である GaN および AlN における転位系に対して、転位芯の構造安定性について議論し、本研究で用いる Khor and Das Sarma ポテンシャルの適用性を検討する。さらに、経験的原子間ポテンシャルにより得られた最安定転位芯構造に対して第一原理計算を行い、貫通転位芯の電子状態を解析する。具体的には、刃状およびらせん転位芯の構造および転位芯のボンド長の観点から Kohr and Das Sarma ポテンシャルの適用性について検討し、転位芯エネルギーを算出することで各転位芯における最安定構造を決定する。次に、各転位芯の最安定構造に対して電子状態計算を行い、転位芯に起因して形成された状態を波動関数の分布から解析する。

### 3.1 貫通転位芯構造

これまでの貫通転位に関する理論研究では、Stillinger-Weber(SW)ポテンシャルによる検討が主に行われており[7-8]、本研究で用いる Kohr and Das Sarma ポテンシャルを用いた検討は非常に少ない。本節では、これまでの実験および理論研究において報告されている刃状およびらせん転位芯構造を Khor and Das Sarma ポテンシャルにより計算し、各転位芯構造に対する本研究で用いる原子間ポテンシャルの妥当性をボンド長の観点から検討する。

#### 3.1.1 刃状転位

GaN における刃状転位の転位芯構造は、高分解電子顕微鏡(HRTEM)[45]および Z-contrast[46]によって観測されている。これらの観測から、5/7-atom ring structure(5/7-core), 8-atom ring structure(8-core), および 4-atom ring structure(4-core)と呼ばれる 3 種類の転位芯構造が確認されている。5/7-core は 5 員環と 7 員環をもつ転位芯構造であり、III 族および V 族同士の同族ボンドをもつ構造である。また、8-core は 8 員環を形成し、転位芯にダングリングボンドをもっており、4-core は 4 員環を形成し、転位芯に 5 配位となる原子をもつ特徴を有している。本研究においては、最安定構造として提案されている 5/7-core と、8-core の転位芯構造について検討を行う。各転位芯構造は前章で示した式(2.71)~(2.72)において、適切な転位線位置を決定することで再現される。図 3.1 は各刃状転位芯構造における転位線位置を示したものである。この初期構造に対して構造最適化を行い、得られた刃状転位芯構造を図 3.2 に示す。表 3.1 には、経験的原子間ポテンシャルから得られた転位芯構造における、図 3.2 に示した各原子位置でのボンド長の最小値、最大値、および平均値を示した。5/7-core においては、図 3.2(a)の原子位置(1)における N-N ボンドが最も短く、Ga-Ga および Al-Al の同族ボンドが最も長いボンドを形成している。さらに図 3.2(a)の原子位置(3)および(4)において、GaN においては平衡ボンド長(1.96 Å)より 3.1%程度長い Ga-N ボンドを形成しており、

AlN では平衡ボンド長(1.91 Å)に比べて 4.7%程度長い Al-N ボンドが形成されていることがわかる. また 8-core では, 図 3.2(b)に示した原子位置(4)および(5)において平衡ボンド長より長い Ga-N および Al-N ボンドが形成されている. 各転位芯構造の原子位置におけるボンド長の傾向は GaN および AlN において同傾向を示していることがわかる. さらに, 本計算で得られた GaN におけるボンド長は SW ポテンシャルの計算結果[7]と同様の傾向を示しており, 本計算により得られた刃状転位芯構造の妥当性および Khor and Das Sarma ポテンシャルの刃状転位に対する適用性が確認できる.

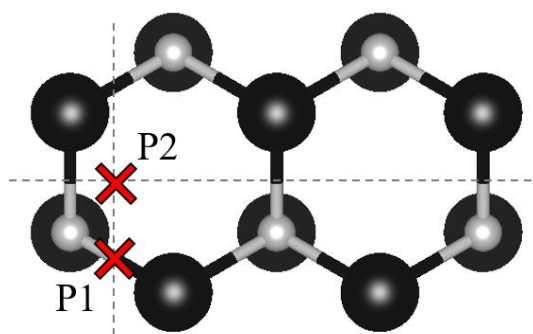


図 3.1 刃状転位芯構造に対応する転位線位置. P1 は 5/7-core, P2 は 8-core における転位線位置を示す.

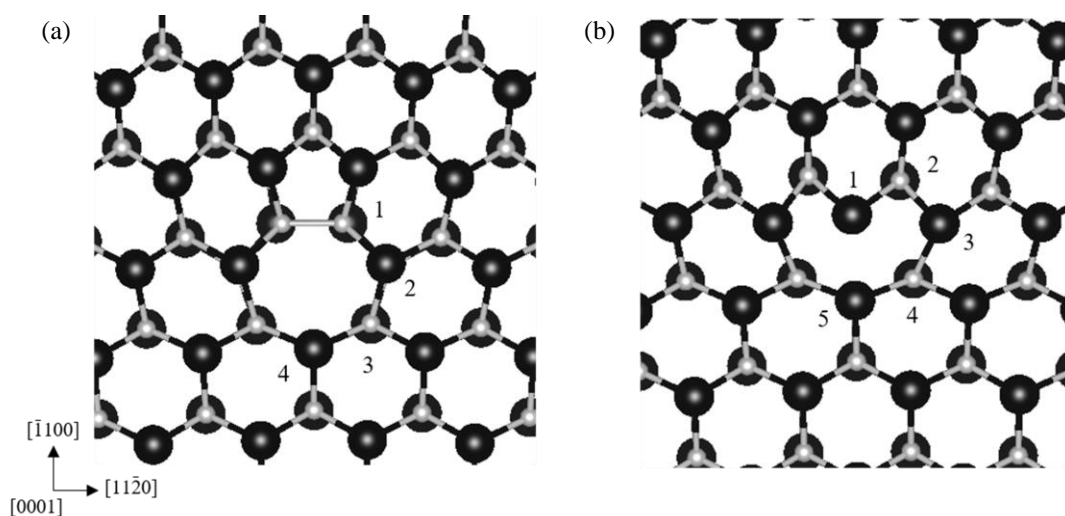


図 3.2 計算によって得られた刃状転位芯構造である(a)5/7-core および(b)8-core の原子配列. (a)の 1-4 および(b)の 1-5 は転位芯を構成している原子位置を示す. 黒色が Ga および Al 原子, 灰色が N 原子を表す.

表 3.1 原子間ポテンシャルによって得られた各転位芯構造における各原子位置におけるボンド長の最小値と最大値[Å]であり, かつこ内は平均値を示す. 1-5 は図 3.2 において示した転位芯を構成している原子位置を示す.

転位芯		1	2	3	4	5
This work (GaN)	5/7 (Ga)	1.92-2.21 (2.00)	1.96-1.99 (1.97)	1.97-2.02 (1.99)	1.98-2.02 (2.01)	
	5/7 (N)	1.87-1.96 (1.93)	1.94-1.99 (1.97)	1.97-2.02 (1.99)	1.98-2.02 (2.00)	
	SW[7] 5/7 (Ga)	1.92-2.26	1.96-2.02	1.98-2.08	1.99-2.08	
	SW[7] 5/7 (N)	1.66-1.97	1.92-2.00	1.98-2.08	1.99-2.08	
This work (AlN)	5/7 (Al)	1.85-2.17 (1.94)	1.91-1.94 (1.92)	1.93-2.00 (1.96)	1.94-2.01 (1.97)	
	5/7 (N)	1.81-1.91 (1.87)	1.87-1.95 (1.91)	1.93-2.01 (1.96)	1.94-2.00 (1.97)	
	SW[7] 8 (Ga)	1.93-1.95 (1.94)	1.92-1.94 (1.93)	1.93-1.99 (1.96)	1.96-2.02 (1.99)	1.97-2.02 (2.00)
	SW[7] 8 (N)	1.93-1.95 (1.94)	1.92-1.94 (1.93)	1.93-1.99 (1.96)	1.96-2.02 (1.99)	1.97-2.02 (2.00)
This work (AlN)	8 (Ga)	1.95-1.97	1.91-1.97	1.91-2.09	1.99-2.11	2.00-2.14
	8 (N)	1.95-1.97	1.91-1.95	1.91-2.07	1.99-2.14	2.00-2.11
	SW[7] 8 (Al)	1.87-1.90 (1.88)	1.86-1.88 (1.87)	1.86-1.94 (1.90)	1.91-2.01 (1.95)	1.93-2.01 (1.98)
	SW[7] 8 (N)	1.87-1.90 (1.88)	1.86-1.88 (1.87)	1.86-1.94 (1.90)	1.91-2.01 (1.95)	1.93-2.01 (1.98)

### 3.1.2 らせん転位

GaNにおけるらせん転位は[0001]方向への変位によって生じるため, 実験的に転位芯構造の詳細を観測することが難しい. そのため, 理論的なアプローチにより転位線位置の異なる二つの転位芯構造が提案されている[8]. 一つの 6 員環の中心に転位線が位置した構造を single 6-atom ring core(single-core), 二つの 6 員環の中心に転位線が位置した構造を double 6-atom ring core(double-core)と呼ぶ. double-core は III 族および V 族同士の同族ボンドをもつ転位芯構造であり, single-core は転位芯において III-V 族のボンドが 4 配位となる構造である. 図 3.3 には式(2.73)において用いる各らせん転位芯構造に対応する転位線位置, 図 3.4 には本計算によって得られた転位芯構造を示す. 表 3.2 には, 本計算により得られた転位芯構造に

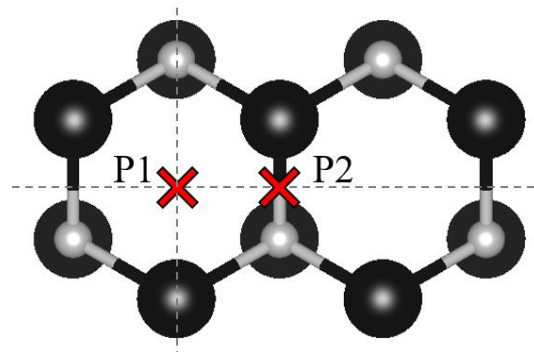


図 3.3 らせん転位芯構造に対応する転位線位置. P1 は single-core, P2 は double-core における転位線位置を示す.

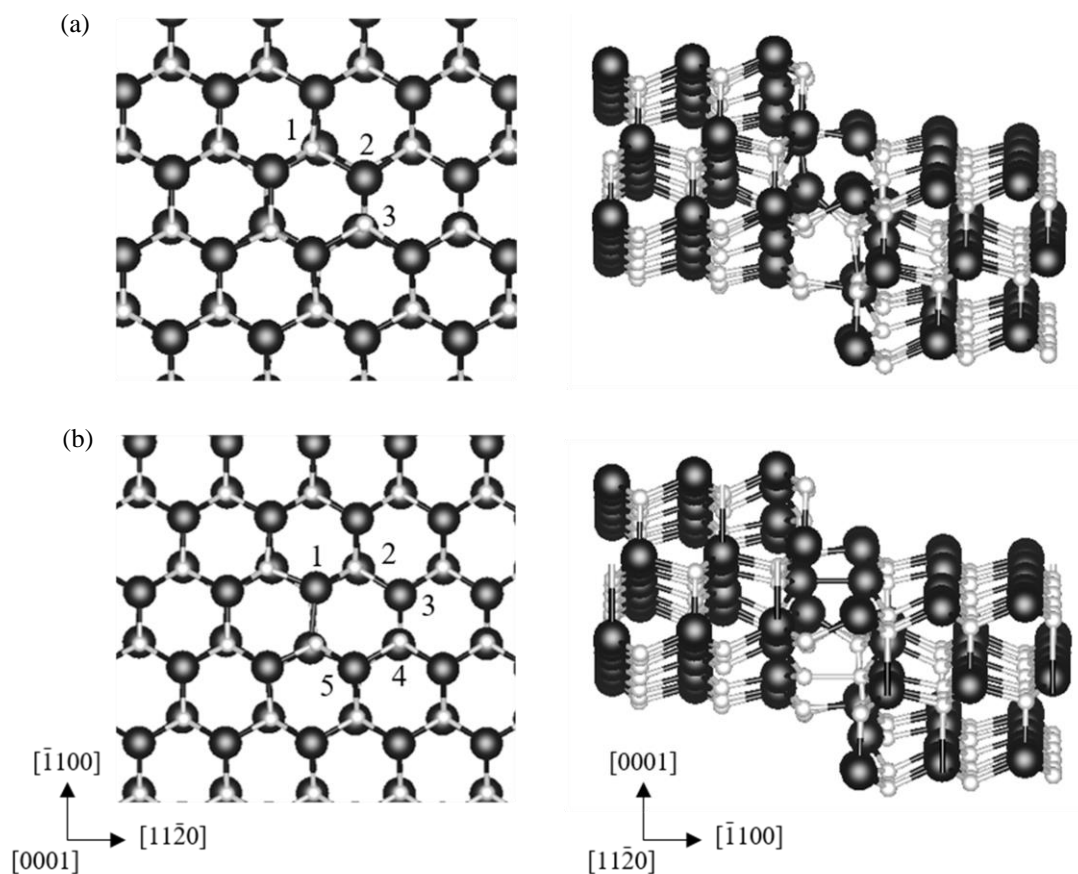


図 3.4 計算によって得られたらせん転位芯構造である(a)single-core および(b)double-core の原子配列. (a)の 1-3 および(b)の 1-5 は転位芯を構成している原子位置を示す. 黒色が Ga および Al 原子, 灰色が N 原子を表す.

おける, 図 3.4 に示した各原子位置でのボンド長の最小値, 最大値および平均値を示した. **single-core** は等方的な転位芯構造であり, 転位芯を構成している原子位置においてボンド長は変化せず, 原子種によらず同様の傾向を示すことがわかる. 一方で **double-core** は異方的な構造であり, 転位線位置を中心として線対象となる転位芯構造である. そのため各原子位置におけるボンド長は異なる値をとり, 図 3.4(b)に示した原子位置(1)の N-N ボンドが最短, Ga-Ga および Al-Al ボンドが最長となっている. また, **single-core** と比較すると, 各原子位置におけるボンド長が Ga-N (Al-N)の平衡ボンド長である 1.96 Å (1.91 Å)に近い値をとっており, 同族ボンドを形成することにより転位芯のひずみを緩和していると考えられる. **singe-core** および **double-core** におけるボンド長の傾向は SW ポテンシャルの結果[8]と定性的に一致しており, らせん転位芯構造の妥当性および Khor and Das Sarma のらせん転位に対する適用性が確認できる.

表 3.2 原子間ポテンシャルによって得られた各転位芯構造における各原子位置におけるボンド長の最小値と最大値[Å]であり, かつこ内は平均値を示す. 1-5 は図 3.4 において示した転位芯を構成している原子位置を示す.

転位芯		1	2	3	4	5
This work	SN (Ga)	1.99-2.10 (2.06)	1.99-2.10 (2.06)	1.99-2.10 (2.06)		
	(GaN)					
SW[8]	SN (N)	1.99-2.10 (2.06)	1.99-2.10 (2.06)	1.99-2.10 (2.06)		
SW[8]	SN (Ga)	1.94-2.17	1.94-2.17	1.94-2.17		
	SN (N)	1.95-2.17	1.95-2.17	1.95-2.17		
This work	SN (Al)	1.91-2.12 (2.00)	1.91-2.12 (2.00)	1.91-2.12 (2.00)		
	(AlN)					
This work	SN( N)	1.91-2.12 (2.00)	1.91-2.12 (2.00)	1.91-2.12 (2.00)		
This work	DB(Ga)	1.94-2.22 (2.05)	1.95-2.02 (1.99)	1.96-2.02 (1.99)	1.97-2.02 (1.99)	1.97-2.03 (2.00)
	(GaN)					
SW[8]	DB (N)	1.92-2.03 (1.99)	1.97-2.01 (1.99)	1.97-2.02 (1.99)	1.96-2.02 (1.99)	1.94-2.02 (1.98)
SW[8]	DB (Ga)	1.92-2.19	1.94-2.07	1.94-2.09	1.95-2.09	1.99-2.05
	DB (N)	1.59-2.05	1.96-2.02	1.96-2.07	1.95-2.09	1.92-2.09
This work	DB (Al)	1.86-2.14 (1.99)	1.88-2.00 (1.93)	1.89-2.00 (1.93)	1.89-1.99 (1.94)	1.90-2.02 (1.96)
	(AlN)					
This work	DB (N)	1.83-2.02 (1.93)	1.89-1.98 (1.94)	1.89-2.00 (1.94)	1.90-2.00 (1.93)	1.86-1.99 (1.92)



## 3.2 転位芯エネルギー

前節では、本研究で用いた Khor and Das Sarma ポテンシャルの転位系に対する適用性について検討し、SW ポテンシャルにより得られた結果[7-8]と同傾向の転位芯を得られることを確認した。本節では、3.1 節において得られた GaN および AlN における刃状およびらせん転位芯の構造安定性について、転位芯エネルギーを算出することにより議論する。

本節において算出する転位芯エネルギーは、転位のひずみエネルギーと線形弾性論の関係性から算出される。等方性結晶における転位のひずみエネルギーは、線形弾性論の適用範囲内においては以下の式で与えられる[40]。

$$E = A_{th} \ln \left( \frac{R}{r_c} \right). \quad (3.1)$$

ここで  $R$  は転位線を中心とした考察円筒半径、 $r_c$  は転位芯半径である。また  $A_{th}$  は転位の種類によって異なる値をとり、刃状およびらせん転位(それぞれ  $A_{th}^{\text{edge}}$  および  $A_{th}^{\text{screw}}$  とする)においては

$$A_{th}^{\text{edge}} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)}, \quad (3.2)$$

$$A_{th}^{\text{screw}} = \frac{\mu b^2}{4\pi}, \quad (3.3)$$

となる。 $b$  はバーガースベクトル( $\mathbf{b}_{x,z} = b\mathbf{e}_{x,z}$ )、 $\mu$  はせん断弾性定数、 $\nu$  はポアソン比である。式(3.1)は線形弾性論の適用範囲内において用いられる式であるため、線形弾性論が適用できない転位芯エネルギーは含まれていない。転位芯を考慮した転位のエネルギーは以下の式で与えられる。

$$E_s(R) = A_0 \ln \left( \frac{R}{r_c} \right) + E_c. \quad (3.4)$$

ここで  $E_c$  は転位芯のエネルギー、 $A_0$  は異方性弾性理論[47]から算出される定数である。また、転位芯の半径  $r_c$  およびエネルギー  $E_c$  は、転位のエネルギー  $E_s(R)$  と考察円筒半径  $R$  の線形関係から見積もることができる。

### 3.2.1 刃状転位

刃状転位芯のエネルギー計算には以下の式を用いた[21]。

$$E_s = \sum_{i=1}^{N(r_i < R)} \frac{E_{\text{dislocation}} - E_{\text{perfect}}}{r_i}. \quad (3.5)$$

ここで、 $N$  は転位線を中心とした考察円筒半径  $R$  の領域内の原子数、 $r_i$  は転位線から  $i$  原子までの距離、 $E_{\text{dislocation}}$  は転位を含む系における  $i$  原子のエネルギー、 $E_{\text{perfect}}$  はバルク状態における  $i$  原子のエネルギーである。図 3.5 に GaN および AlN における各刃状転位芯構造の転位



のエネルギー $E_s$ と円筒半径 $R$ の関係を示す。転位芯の半径 $r_c$ およびエネルギー $E_c$ は、図 3.5 において線形関係が成り立つ領域、すなわち線形弾性論が適用可能な領域を見積もることによって決定され、非線形となる領域が転位芯領域に対応している。この図から見積もられた転位芯の半径 $r_c$ およびエネルギー $E_c$ を表 3.3 に示す。図 3.5 および表 3.3 から、GaN および AlN における刃状転位芯構造では 5/7-core が最安定な構造であることがわかる。これは 5/7-core が III 族および V 族同士の同族ボンドを形成することにより、すべての原子で 4 配位構造をとっている一方で、8-core は転位芯の一部の原子が 3 配位となっていることに起因しているためであると考えられる。以上の結果は、刃状転位芯構造として 5/7-core が最も形成されやすいことを示唆しており、GaN における HREM の観測から 5/7-core が最も多く観測されるという実験結果[45]と定性的に一致している。さらに、表 3.3 に示したように理論的にも SW ポテンシャルによって算出された転位芯半径および転位芯エネルギー[7]ともよく一致していることがわかる。GaN と AlN の値を比較すると、5/7-core および 8-core の AlN における転位芯エネルギーは 0.4 eV/Å 程度高くなっている。これは転位芯近傍のボンド長に起因していると考えられる。Ga-N の平衡ボンド長(1.96 Å)に比べて最大 3.1% 増大しているのに対して、Al-N においては平衡ボンド長(1.91 Å)に比べて最大 4.8% と増大値が大きくなっている。したがって転位芯近傍におけるボンド長の増大値が小さい GaN において転位芯エネルギーが低くなる傾向にあると考えられる。

### 3.2.2 らせん転位

らせん転位芯のエネルギーにおいては、バーガースベクトルが刃状転位の場合と異なるため、過去の理論研究において提案されている以下の式[8]を用いて算出した。

$$E_s = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{N(r_i < R)} (E_{dislocation} - E_{perfect}). \quad (3.6)$$

ここで、 $L$  は[0001]方向におけるモデルの長さを示している。図 3.6 は GaN および AlN における各らせん転位芯構造の転位のエネルギー $E_s$ と円筒半径 $R$ の関係を示したものである。らせん転位においても同様に、線形関係が成り立つ領域を見積もることによって転位芯半径および転位芯エネルギーを算出する。この図から見積もられた転位芯半径および転位芯エネルギーを表 3.4 に示す。図 3.6 および表 3.4 から、GaN および AlN におけるらせん転位芯構造としては double-core が最安定構造となることがわかる。また、GaN における各転位芯半径およびエネルギーは Belabbas らの SW ポテンシャルを用いた結果[8]と定性的に一致しており、らせん転位芯としては double-core が形成されやすいことを示唆している。GaN と AlN の転位芯エネルギーを比較すると、刃状転位の場合と同様に GaN の転位芯エネルギーの方が低くなっている。らせん転位の場合についてもボンド長の変化から考えることができる。double-core において、Ga-N の平衡ボンド長(1.96 Å)に比べて最大 3.6% 増大しているのに対して、Al-N では平衡ボンド長(1.91 Å)に比べて最大 6.1% 増大している。したがって、AlN において GaN の場合と比較して平衡ボンド長と比較したときの増大値が大きいため、Al-N ボンドが不安定となり、GaN において転位芯エネルギーが低くなっていると考えられる。

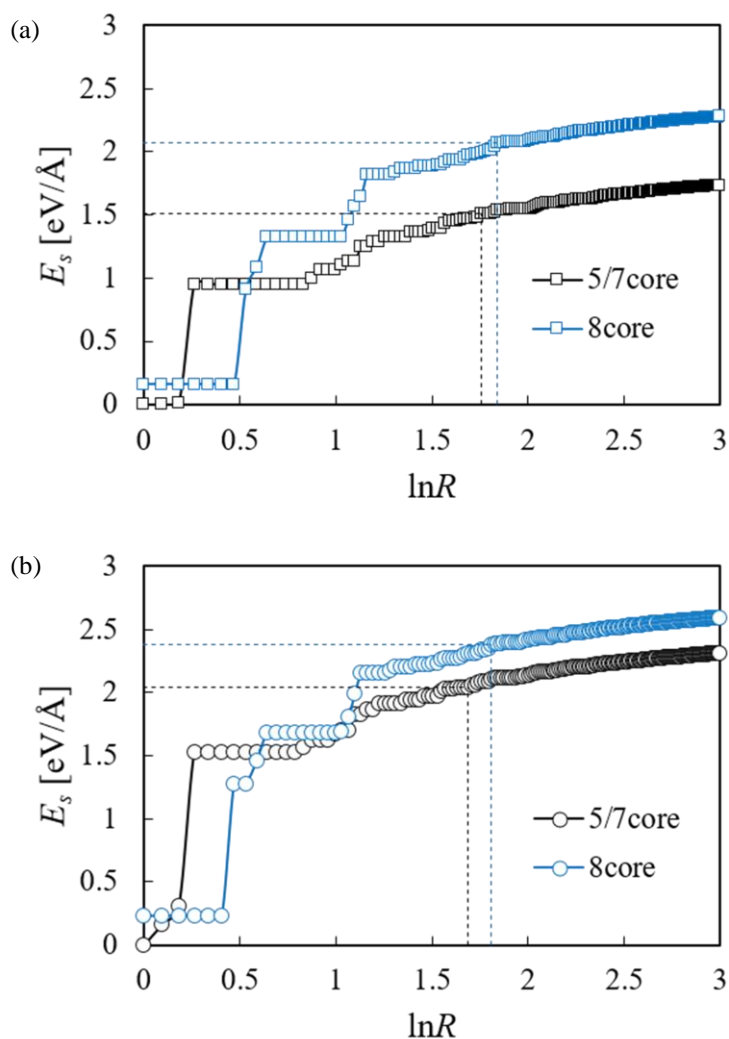


図 3.5 (a) GaN および (b) AlN における各刃状転位芯構造の転位のエネルギーと  $E_s$  と考察円筒半径  $R$  の関係. 破線は各転位芯構造における転位芯半径と転位芯エネルギーを示す.

表 3.3 GaN および AlN における刃状転位芯の転位芯半径  $r_c$  および転位芯エネルギー  $E_c$ .

	Core type	$r_c$ [Å]	$E_c$ [eV/Å]
GaN	5/7-core	5.8	1.507
	8-core	6.3	2.067
GaN[7]	5/7-core	6.7	1.46
	8core	6.7	1.72
AlN	5/7-core	5.4	2.046
	8-core	6.1	2.384

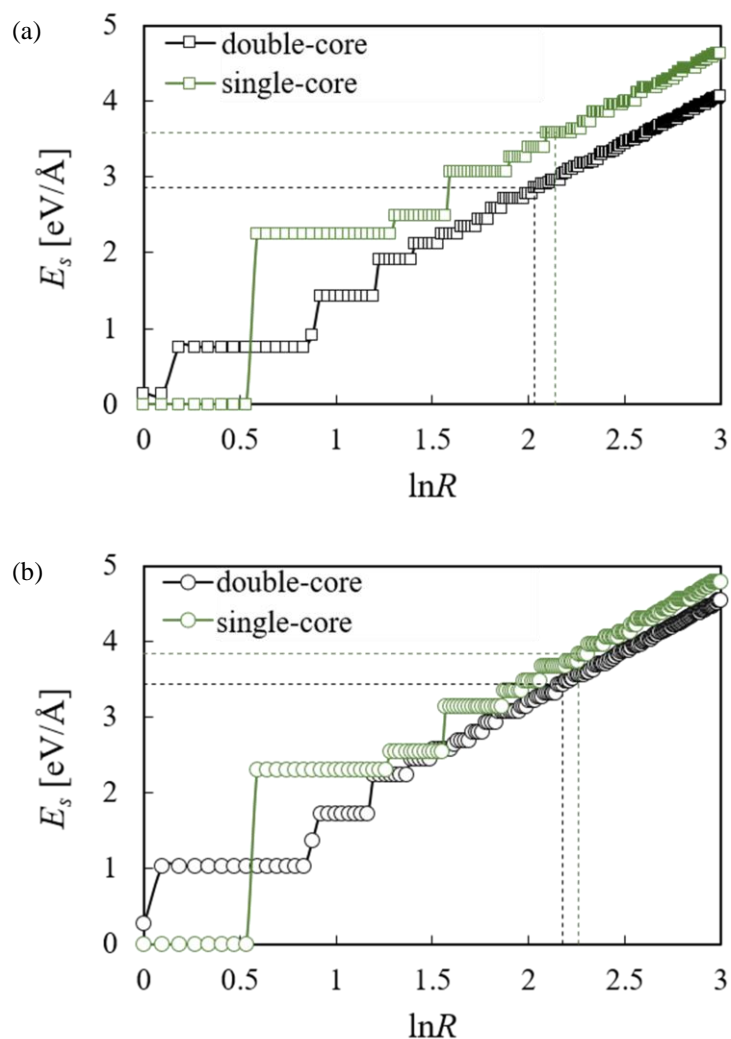


図 3.6 (a)GaN および(b)AlN における各らせん転位芯構造の転位のエネルギーと  $E_s$  と考察円筒半径  $R$  の関係. 破線は各転位芯構造における転位芯半径と転位芯エネルギーを示す.

表 3.4 GaN および AlN におけるらせん転位芯の転位芯半径  $r_c$  および転位芯エネルギー  $E_c$ .

	転位芯	$r_c$ [Å]	$E_c$ [eV/Å]
GaN	double	7.6	2.860
	single	8.5	3.583
GaN[8]	double	6.49	2.78
	single	8.09	3.23
AlN	double	8.8	3.439
	single	9.6	3.846

### 3.3 転位芯の電子状態

前節では、経験的原子間ポテンシャルにより得られた転位芯のエネルギーを算出し、各転位芯構造の安定性について議論し、刃状転位においては 5/7-core, らせん転位においては double core が最安定構造となることを明らかにした。本節では, GaN および AlN において 3.1 および 3.2 節において得られた刃状およびらせん転位芯の最安定構造におけるバンド構造および波動関数を解析し、転位芯によって形成された電子状態について議論する。

#### 3.3.1 刃状転位

図 3.7 に 5/7-core における電子状態の計算に用いたモデル, 図 3.8 には GaN における 5/7-core の電子状態密度(Density of States: DOS)と各準位における  $\Gamma$  点での波動関数分布を示している。E<sub>v</sub> および E<sub>c</sub> はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位であり、この準位は波動関数の分布から見積もられている。図 3.8(a)から、バルク状態の禁制帯領域に複数の状態が存在していることがわかる。図 3.8(b)および(c)に示した波動関数の分布から、価電子帯近傍に存在するエネルギーが低い準位は N-N の同族バンドをもつ N 原子のバックバンドに起因した状態であり、価電子帯側に存在するエネルギーが高い準位は 5 員環と 7 員環を構成している N 原子、および Ga-Ga の同族バンドに起因して形成されていることがわかる。一方で伝導帯近傍に存在する準位は、図 3.8(c)から 7 員環を構成する N 原子によるものであることがわかる。したがって、バルク状態の禁制帯領域に存在している複数の状態は転位芯に起因して形成された状態であることがわかり、これらの DOS および波動関数の分布は Belabbas らが報告した電子状態と同様の傾向を示している[11]。

図 3.9 には AlN における 5/7-core の DOS および各準位における  $\Gamma$  点での波動関数分布を示している。図 3.9(a)から AlN においても禁制帯の領域に複数の状態が存在していることがわかる。さらに図 3.9(b)および(c)に示した価電子帯近傍における波動関数の分布は GaN と同様の傾向を示しており、N-N バンドをもつ N 原子のバックバンドおよび Al-Al の同族バンドにより形成された状態である。しかしながら、図 3.9(d)に示した伝導帯近傍の状態においては波動関数の分布が異なる傾向を示している。AlN における伝導帯近傍の準位は、N-N の同族バンドにおける  $\sigma$  結合の反結合状態に起因して形成されている。N-N の反結合状態に起因した状態は、GaN では図 3.8(d)に示した状態よりエネルギーが低い準位に存在している。伝導帯側における準位の波動関数の分布が GaN と AlN で異なる要因として、転位芯の N 原子により形成される状態が起因していると考えられる。GaN と AlN におけるバルク状態の伝導帯下端のエネルギー準位は 1.5 eV 程度異なるため、GaN においては 7 員環を構成している原子のひずみによる状態が N-N の反結合状態に起因した状態よりエネルギーが高い準位となるが、AlN においては転位芯の N 原子に起因した状態が N-N の反結合状態に起因した状態よりエネルギーが低い準位をとるため、波動関数の分布が異なると考えられる。さらに、図 3.10 に 5/7-core のバンド構造を示す。この図から、転位芯に起因して形成された状態間では、遷移に寄与する波動関数分布が異なるものの、どちらも間接遷移となると考えられる。以上の結果は、結晶中において転位が非発光中心として働くという実験結果[4]と定性的に一致している。

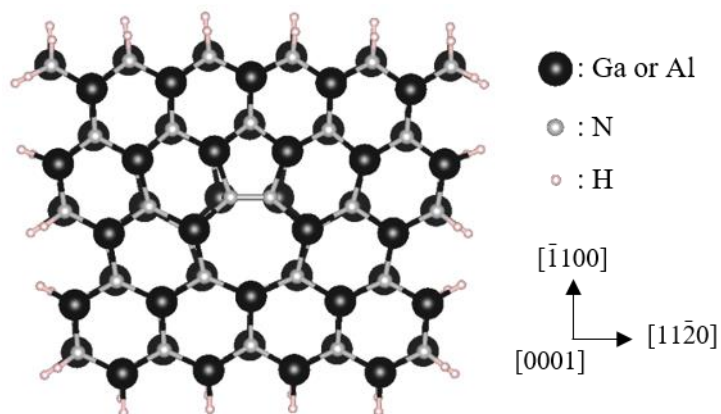


図 3.7 GaN および AlN における 5/7-core の計算モデル.

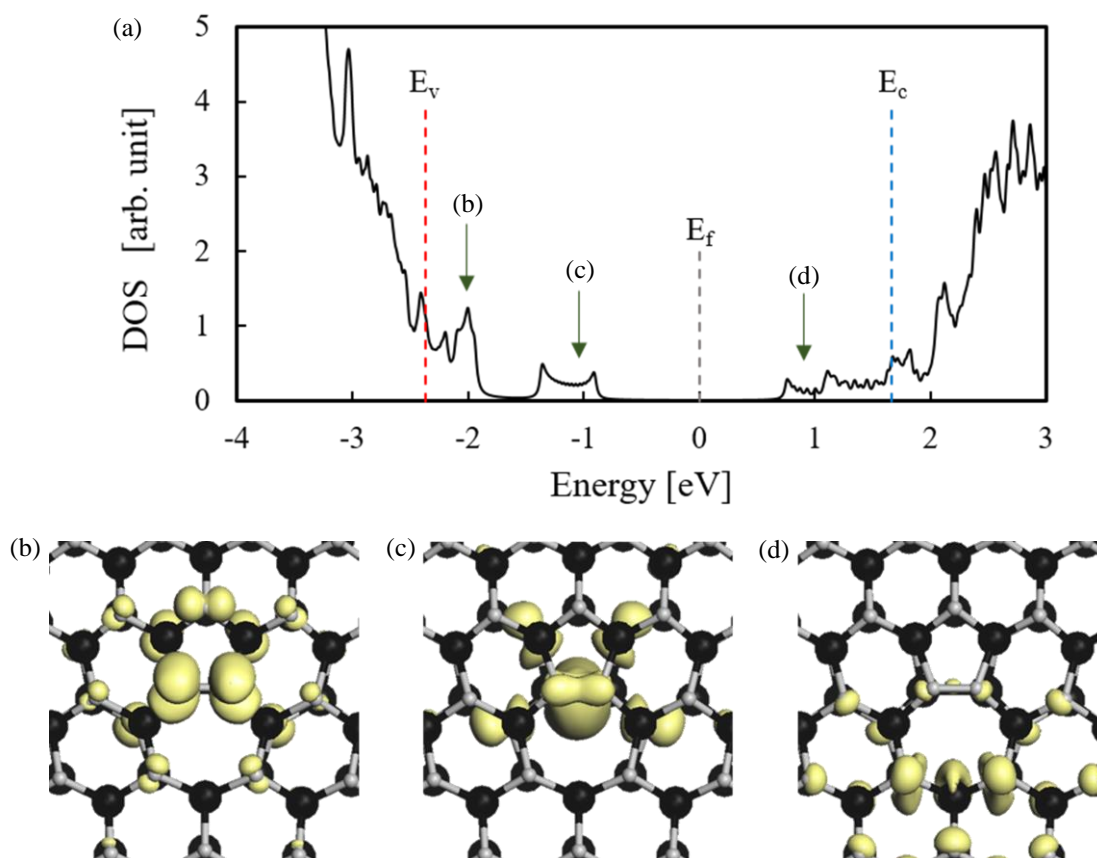


図 3.8 GaN における 5/7-core の(a)電子状態密度. (b)および(c)は価電子帯近傍, (d)は伝導帯近傍における転位芯に起因する波動関数分布. 波動関数分布は isosurface が 0.001 electron/Å<sup>3</sup>での分布を示している.  $E_f$ はフェルミ準位,  $E_v$ および  $E_c$ はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位を示しており, 黒および灰色の原子はそれぞれ Ga および N 原子を示している.



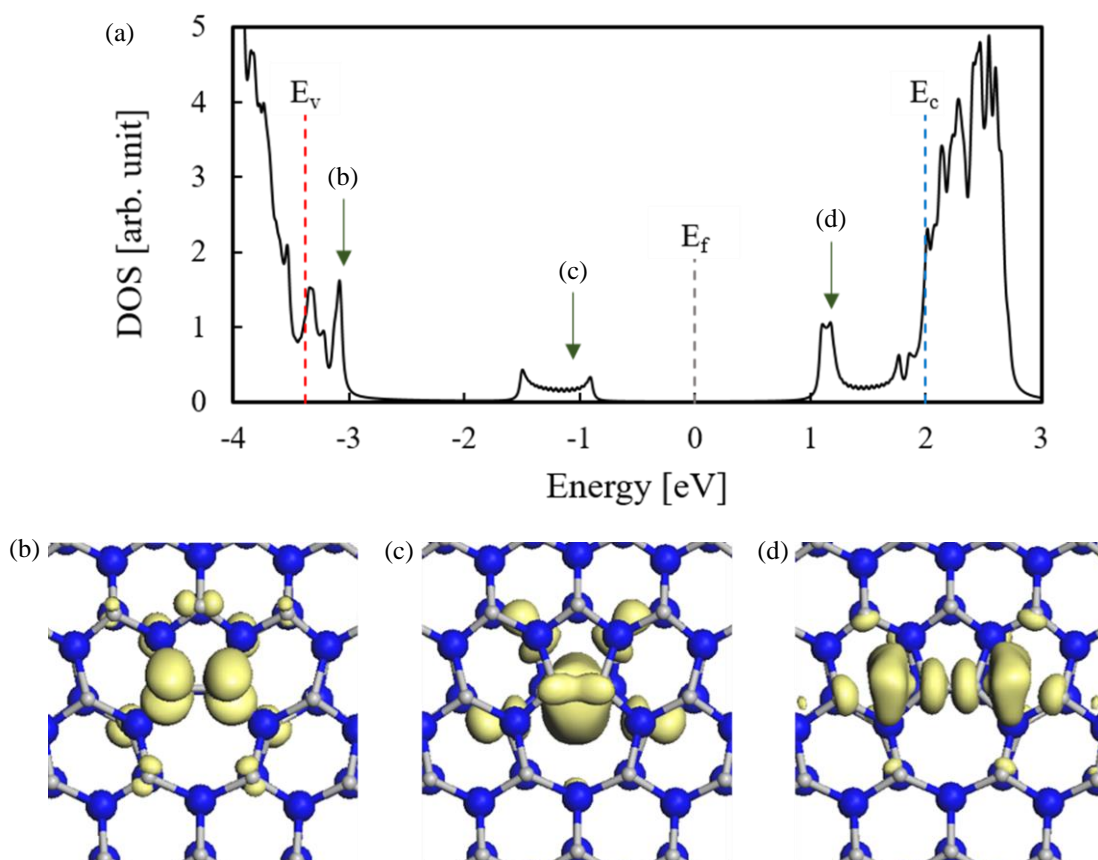


図 3.9 AlN における 5/7-core の(a)電子状態密度. (b)および(c)は価電子帯近傍, (d)は伝導帯近傍における転位芯に起因する波動関数分布. 波動関数分布は isosurface が  $0.001 \text{ electron/\AA}^3$  での分布を示している.  $E_f$  はフェルミ準位,  $E_v$  および  $E_c$  はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位を示しており, 青および灰色の原子はそれぞれ Al および N 原子を示している.

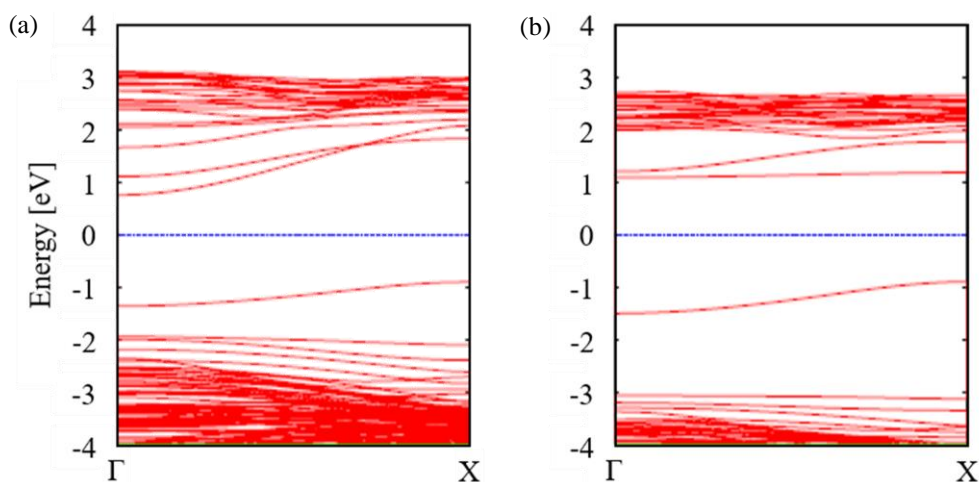


図 3.10 (a)GaN および(b)AlN における 5/7-core のエネルギーバンド図. 青色の点線はエネルギーの原点を表しており, フェルミ準位  $E_f$  に対応している.

### 3.3.2 らせん転位

図 3.11 に double-core における電子状態の計算に用いたモデル, 図 3.12 には GaN における double-core の DOS と各準位における  $\Gamma$  点での波動関数分布を示している.  $E_v$  および  $E_c$  はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位であり, この準位は波動関数の分布から見積もられている. 図 3.12(a) から, らせん転位においてもバルク状態の禁制帯領域に複数の状態が存在していることがわかる. 図 3.12(b) および (c) に示した波動関数の分布から, 価電子帯近傍のエネルギーが低い準位は Ga-Ga の同族ボンドにおける  $\sigma$  結合およびその周囲の N 原子に起因した状態であり, 価電子帯側のエネルギーが高い準位は N-N の同族ボンドにおける  $\pi$  結合の反結合状態に起因して形成された状態となっている. 一方で伝導帯側の準位は, 図 3.12(c) から転位芯を構成している N 原子に起因した状態となっている. 以上の結果から, らせん転位においてもバルク状態の禁制帯領域に転位芯に起因した状態が形成されることがわかる. GaN におけるらせん転位の DOS および波動関数の分布についても, Belabbas らの結果と同傾向を示している[11].

図 3.13 には AlN における double-core の DOS および各準位における  $\Gamma$  点での波動関数分布を示している. 図 3.13(a) から AlN においてもバルクの禁制帯領域に複数の状態が存在していることが確認できる. 図 3.13(b) および (c) は価電子帯側のエネルギーが低い準位および高い準位の波動関数分布を示しており, エネルギーの低い準位は N-N の同族ボンドにおける  $\pi$  結合の反結合状態, エネルギーの高い準位は Al-Al の同族ボンドにおける  $\sigma$  結合およびその周囲の N 原子に起因して形成されている. 一方で, 伝導帯側の状態は, 図 3.13(d) から転位芯を構成している N 原子に起因した状態となっている. 前述の GaN と AlN の結果を比較すると, 価電子帯側のエネルギーが低い準位と高い準位における波動関数の分布が入れ替わっていることがわかる. これは, AlN において N-N における  $\pi$  結合の反結合状態が Al-Al の  $\sigma$  結合よりも安定なエネルギー準位をとっており, GaN においては Ga-Ga の  $\sigma$  結合が N-N の反結合状態よりも安定なエネルギー準位をとるためだと考えられる. また, 図 3.8 およ

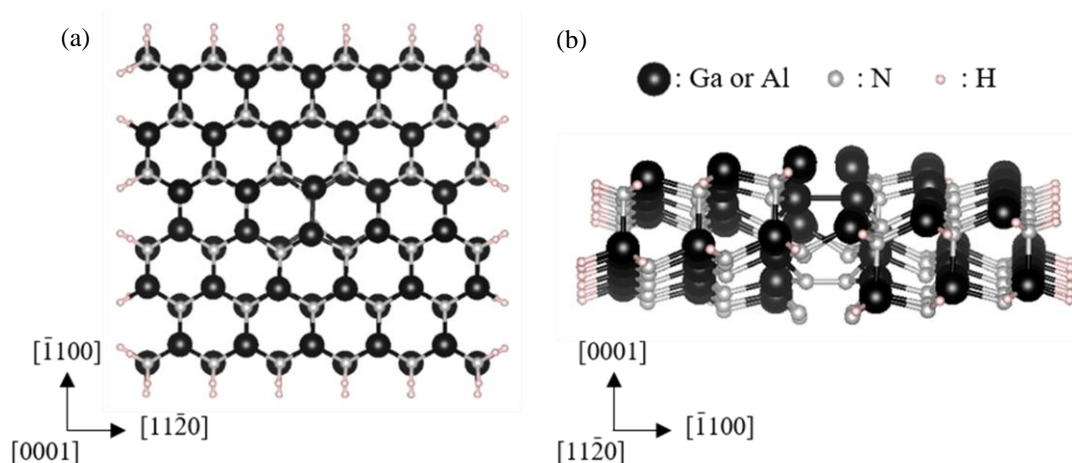


図 3.11 GaN および AlN における double-core の計算モデルの(a)top view および(b)side view.



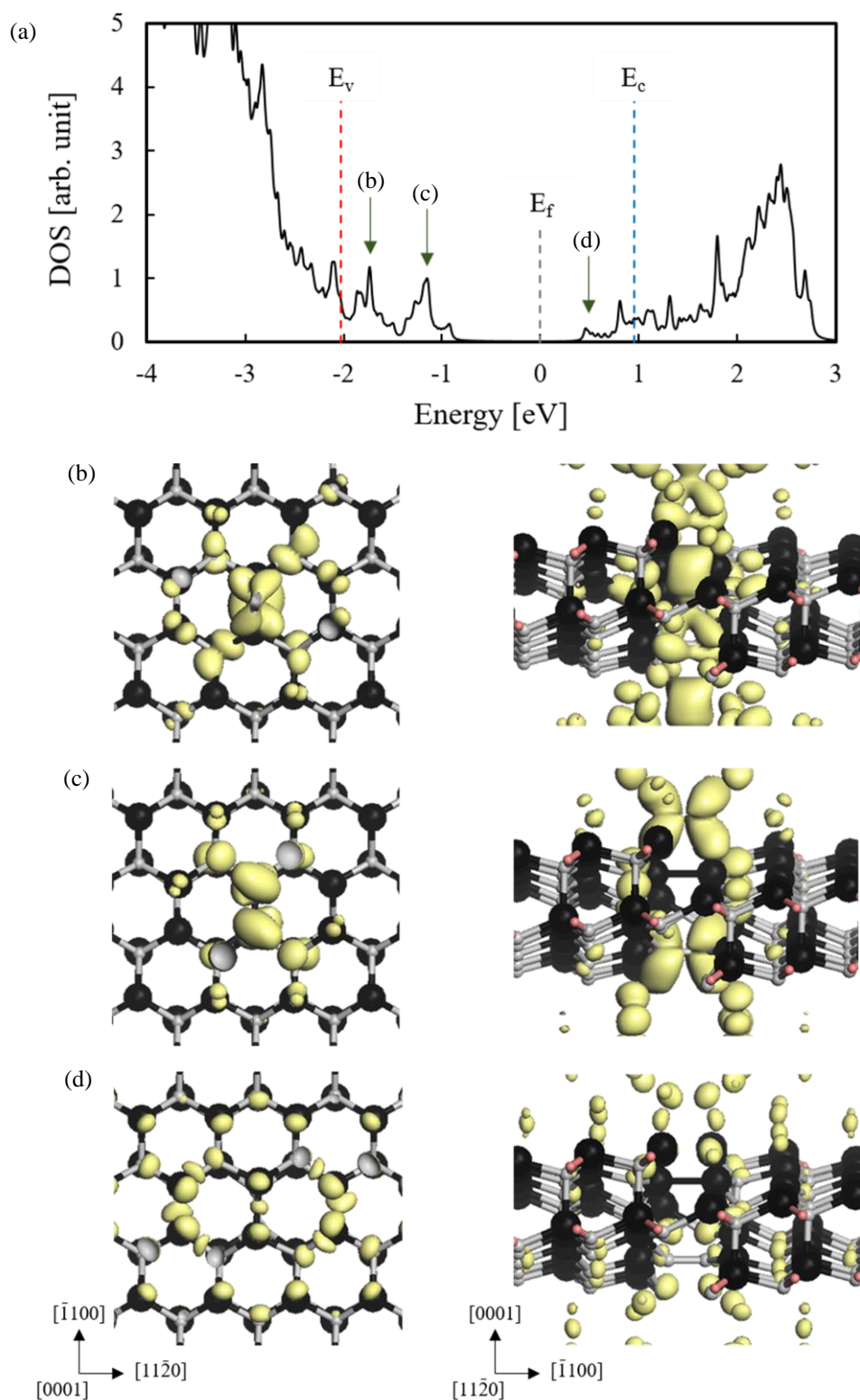


図 3.12 GaN における double-core の(a)電子状態密度. (b)および(c)は価電子帯近傍, (d)は伝導帯近傍における転位芯に起因する波動関数分布. 波動関数分布は isosurface が  $0.0015 \text{ electron/\AA}^3$  での分布を示している.  $E_f$  はフェルミ準位,  $E_v$  および  $E_c$  はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位を示しており, 黒および灰色の原子はそれぞれ Ga および N 原子を示している.

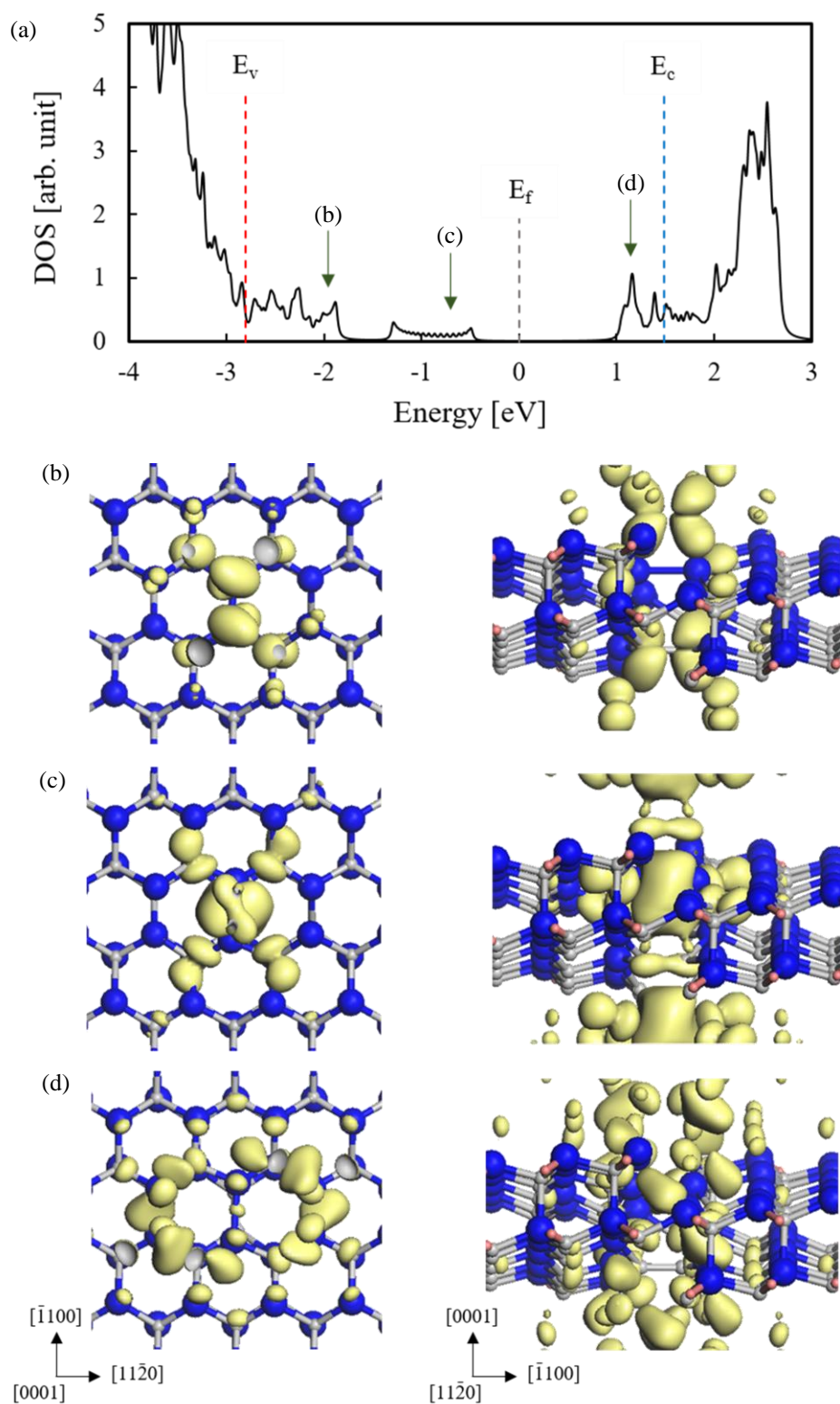


図 3.13 AlN における double-core の(a)電子状態密度. (b)および(c)は価電子帯近傍, (d)は伝導帯近傍における転位芯に起因する波動関数分布. 波動関数分布は isosurface が 0.0015 electron/Å<sup>3</sup>での分布を示している.  $E_f$ はフェルミ準位,  $E_v$ および  $E_c$ はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位を示しており, 青および灰色の原子はそれぞれ Al および N 原子を示している.

び 3.9 に示した刃状転位芯における DOS と比較すると、特に価電子帯側の転位芯に起因した状態密度が高くなっていることがわかる。これは、表 3.1 および 3.2 において示したように、らせん転位の方が転位芯を構成している原子に生じている局所的なひずみが大きいことに起因していると考えられる。さらに、図 3.14 に double-core のバンド構造を示す。double-core では価電子帯側の  $\Gamma$  点において異なる波動関数分布を示しているが、転位芯に起因して形成された状態間の遷移に寄与する状態は III 族同士の同族ボンドにおける  $\sigma$  結合と N-N の同族ボンドにおける  $\pi$  結合の反結合状態となっており、状態間の遷移は同様の結合に起因している。さらに、GaN および AlN のどちらにおいても間接遷移になると考えられ、非発光中心として働くとする実験結果[4]と定性的に一致している。

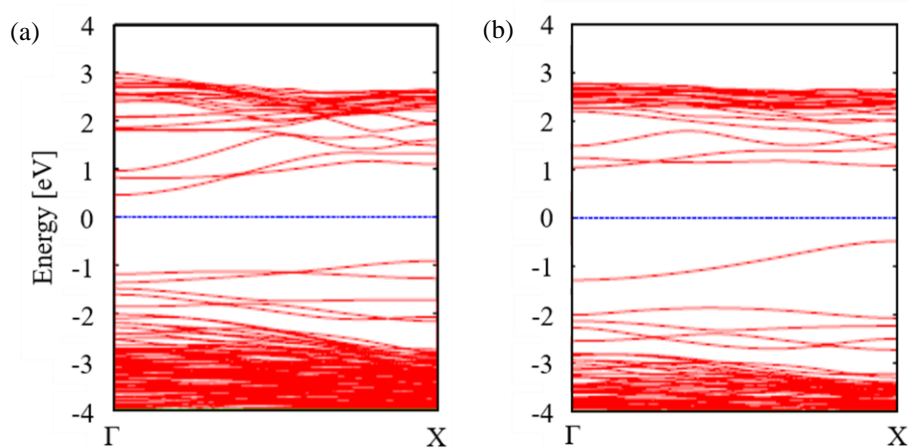


図 3.14 (a)GaN および(b)AlN における double-core のエネルギーバンド図. 青色の点線はエネルギーの原点を表しており、フェルミ準位  $E_F$  に対応している。

## 第4章 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ および $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ における貫通 転位近傍の原子配列

前章では二元系化合物の  $\text{GaN}$  および  $\text{AlN}$  を対象として、転位系における Kohr and Das Sarma ポテンシャルの適用性についての検討を行い、転位系の計算によく用いられる SW ポテンシャルの結果と定性的に一致した結果が得られることを確認した。本章では、実験において貫通転位近傍に III 族原子の組成不均一性が確認されている  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ [18] および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ [16] に対してモンテカルロシミュレーションを行い、各材料における貫通転位近傍の原子配列および不均一性の要因について検討する。なお、モンテカルロシミュレーションで用いる系の温度は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  においては 1373 K[16]、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においては 1073 K[18] としており、MOVPE 法において用いられる成長温度と対応している。図 4.1 に刃状転位(5/7-core)を含む  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  におけるモンテカルロステップにおける凝集エネルギーの変化を示す。この図から、ステップ数が 10,000 回から系の凝集エネルギーの変化が  $2.0 \times 10^{-4}$  eV/atom となっており、系の凝集エネルギーが十分に収束して平衡状態に近づいていることが確認できる。本研究においては、各貫通転位に対して複数のモンテカルロシミュレーションを行っている。それらの結果の平均をとることで原子配列を決定し、Al および In 原子の組成を等高線として表すことで貫通転位近傍の原子配列および組成不均一性について議論する。

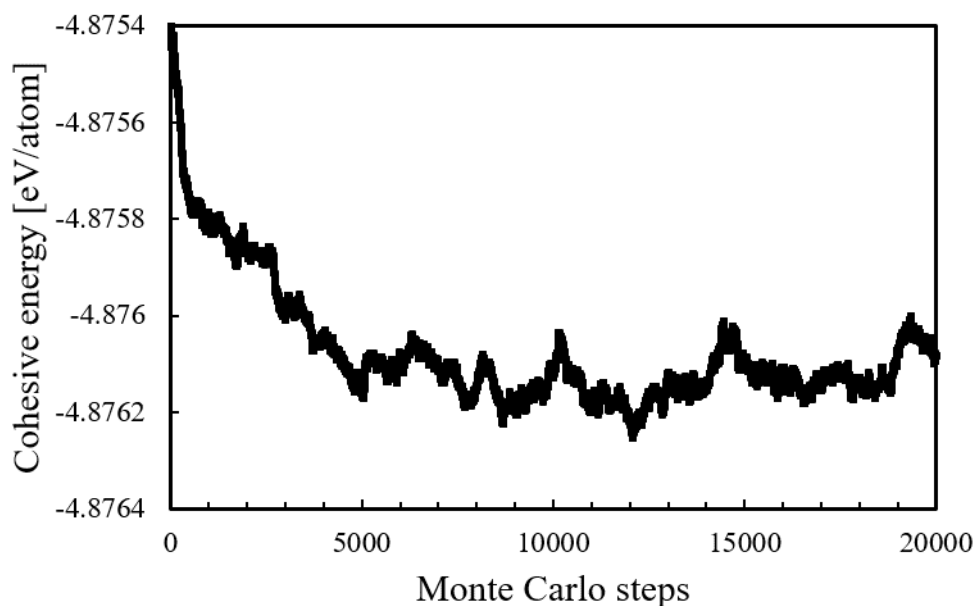


図 4.1  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における刃状転位(5/7-core)を含む系での各モンテカルロステップに対する凝集エネルギー変化. 系の温度は 1373 K としている。

## 4.1 刃状転位近傍の原子配列

$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  において、刃状転位芯である 5/7-core および 8-core 近傍の平均 Al および In 組成を転位芯からの距離の関数として示したものを図 4.2 に示す。転位芯からの距離が正の値に対応しているのは転位芯構造の $[\bar{1}100]$ 方向に対して上の領域、負の値は下の領域に対応しており、距離が 0 の部分が転位の中心に対応している。この図から、刃状転位芯構造によらずバルク状態での Al および In 組成に比べて組成が大きく変化していることがわかる。特に 10 Å 内においては組成の不均一性が顕著に表れている。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  においてはバルク状態の Al 組成(0.3)に比べて、転位芯より上の領域で 70%程度増加しており、下の領域においては 50%程度減少している。一方で  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  では、バルク状態の In 組成(0.2)に比べて上の領域では In 原子がほとんど存在しておらず、下の領域では In 組成が 200%程度増加していることがわかる。また、転位芯からの距離が 30 Å 以上離れると III 族原子の組成がバルク状態の組成比に漸近していく傾向が現れていることが確認できる。

図 4.3 および 4.4 は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  において、各刃状転位芯を中心として 40 Å × 40 Å の範囲における原子配列を Al および In 組成の等高線として示したものである。赤色は Al および In 組成が高い領域、青色はこれらの組成が低い領域を示しており、原子配列を赤線で囲んだ領域は転位芯構造に対応している。図 4.3 および 4.4 から、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における 5/7-core[図 4.3(a)および 4.4(a)]および 8-core[図 4.3(b)および 4.4(b)]近傍では、各転位芯構造を境に $[\bar{1}100]$ 方向に対して Al 組成の不均一性が生じており、転位芯構造によらず同様の傾向となっていることが確認できる。さらに、前述したように転位芯からの距離が 10 Å 内における Al および In 組成の変化が顕著に現れていることもわかる。転位芯近傍における組成の不均一性の傾向は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  のどちらにおいても現れるが、Al および In 原子が偏析している領域については、Al-N、Ga-N および In-N においてバルク状態での平衡ボンド長が長くなる原子が、転位芯構造の $[\bar{1}100]$ 方向に対して下の領域に多く分布した原子配列となっている。このような転位芯近傍の組成不均一性および偏析する領域の差異は、転位芯近傍のひずみと各ボンド種におけるボンド長の関係から説明することができる。これに関する詳細な議論については 4.3 節にて行う。

## 4.2 らせん転位近傍の原子配列

$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  において、らせん転位芯である double-core および single-core 近傍の平均 Al および組成 In 組成を転位芯からの距離の関数として示したものを図 4.5 に示す。転位芯からの距離が正の値に対応しているのは $[\bar{1}100]$ 方向に対して転位芯から上の領域、負の値は転位芯から下の領域に対応しており、距離が 0 の部分が転位の中心に対応している。図 4.5(a)から、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  においては転位芯近傍、特に 10 Å 内において Al 組成が 7~8%程度減少しており、double-core および single-core において同様の傾向が現れていることがわかる。また、転位芯から 10 Å 以上離れるとバルク状態の Al 組成である 0.3 に非常に近い値となっていることから、らせん転位芯に近傍においてのみ Al 組成が減少すると考えられる。



一方で図 4.5(b)に示した  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においては、どちらの転位芯構造においても転位芯近傍の領域においても In 組成が 2~3% 程度の変化しか生じておらず、転位芯から離れた領域においてもバルク状態の In 組成である 0.2 に非常に近い値となっていることがわかる。

図 4.6 および 4.7 は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  において、各らせん転位芯を中心として  $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$  の範囲における原子配列を Al および In 組成の等高線として示したものである。赤色は Al および In 組成が高い領域、青色はこれらの組成が低い領域を示しており、原子配列を赤線で囲んだ領域は転位芯構造に対応している。図 4.6 から、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  においては各転位芯構造を形成している原子位置における Al 組成が低くなっており、それ以外の領域では

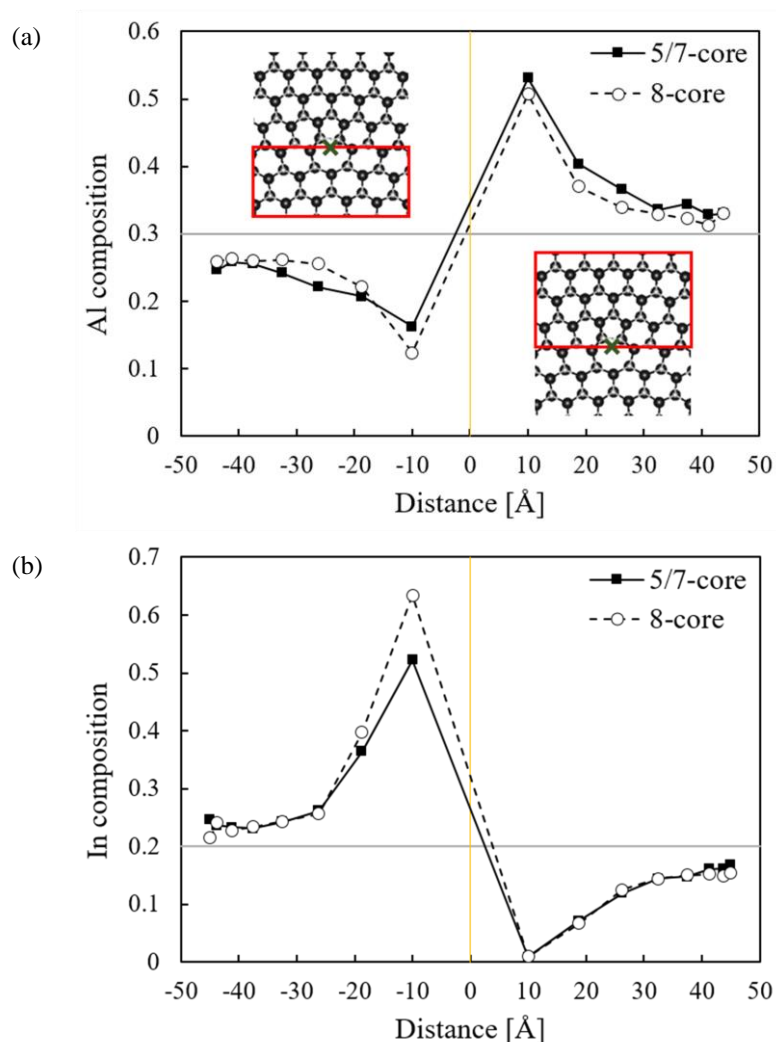


図 4.2 (a) $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および(b) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における各刃状転位芯近傍の平均 Al および In 組成と転位芯からの距離の関係およびその計算領域。黒色の実線および破線は 5/7-core および 8-core における平均組成、灰色の実線はバルク状態の組成を示している。

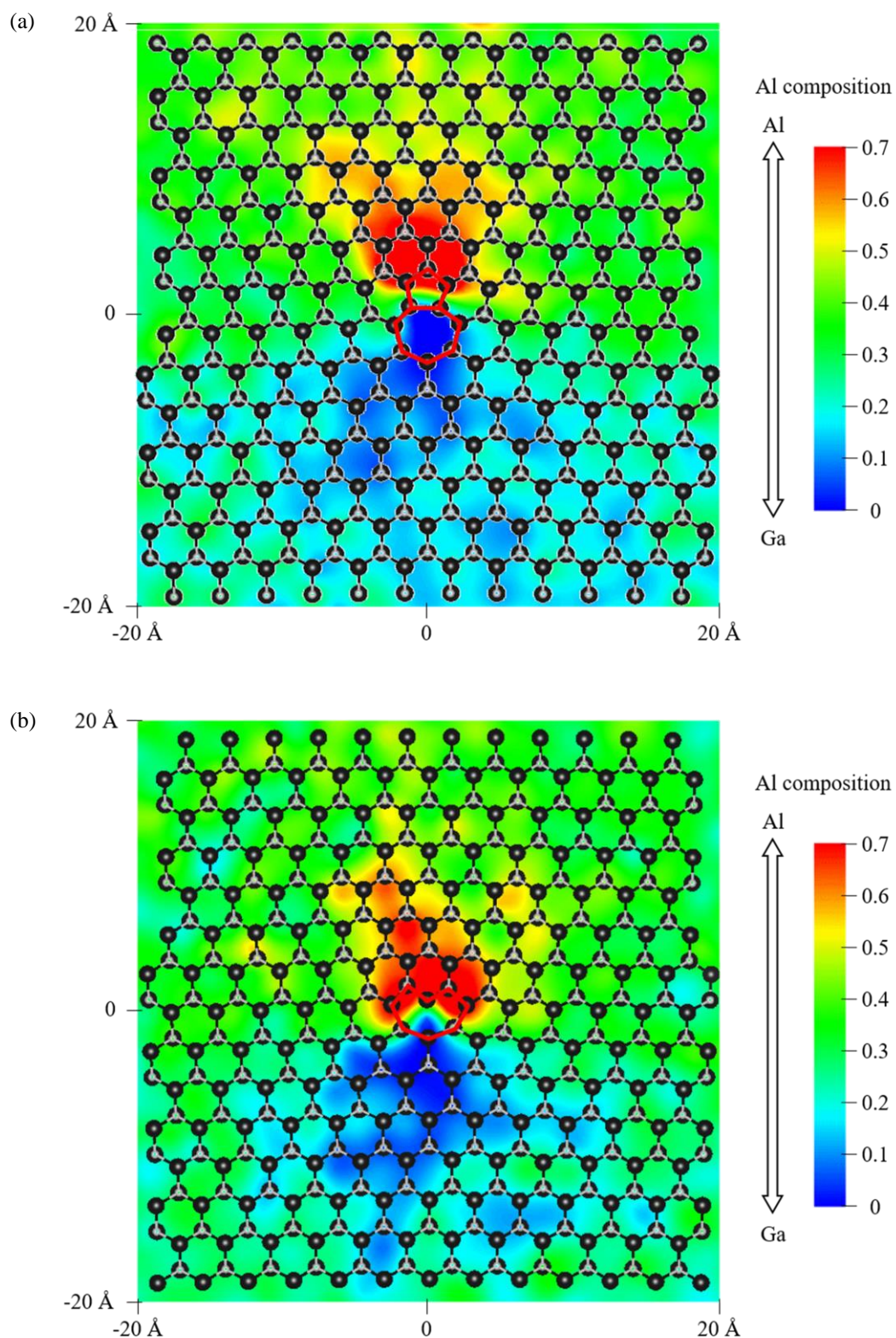


図 4.3  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における各刃状転位芯, (a)5/7-core および(b)8-core 近傍の原子配列および Al 組成に対応した等高線図. 赤色は Al 組成が高い領域, 青色は組成が低い領域を示している. 赤線で囲んだ領域は転位芯構造に対応しており, 黒および灰色はそれぞれ III 族原子および N 原子を示している.



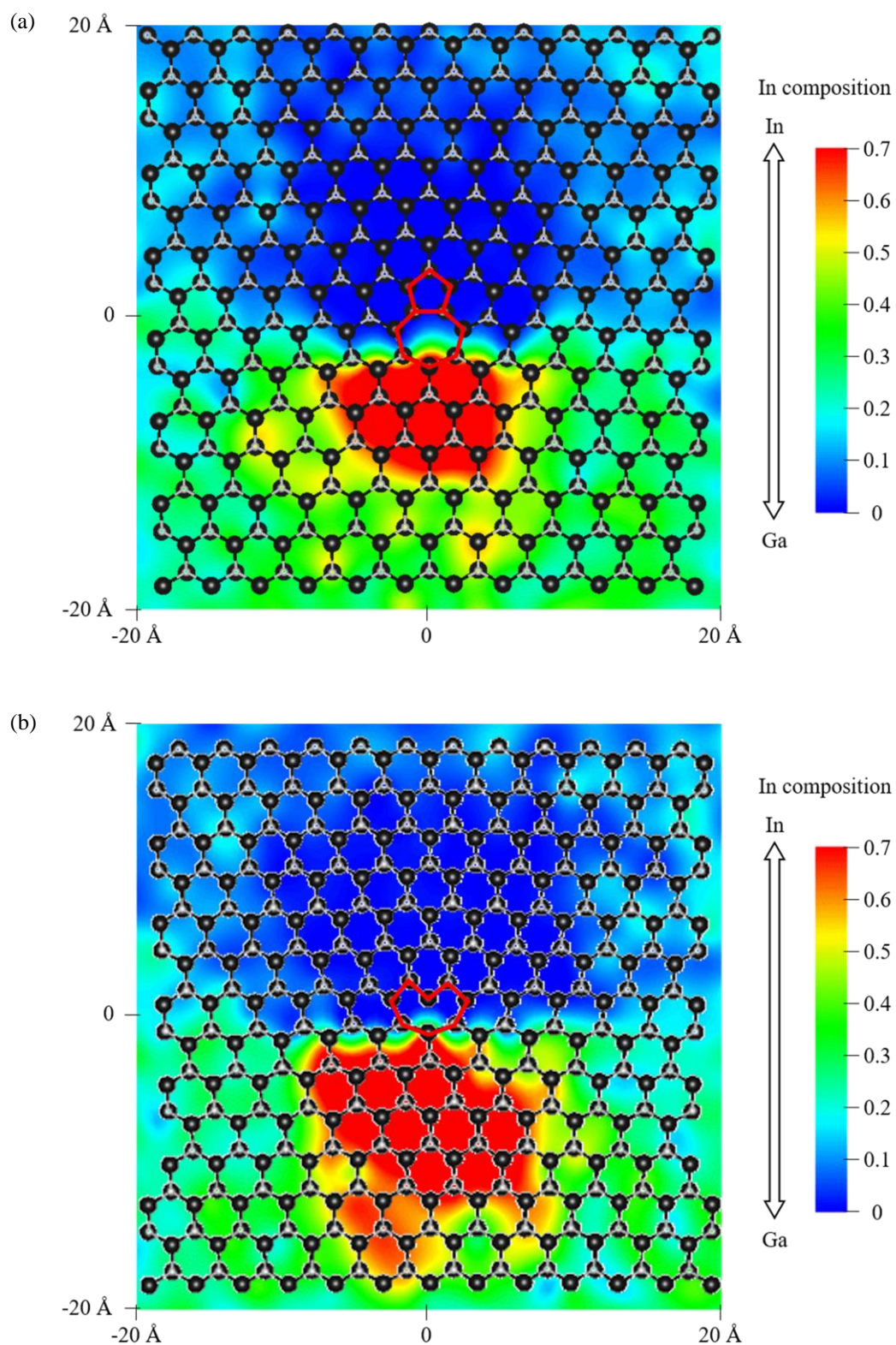


図 4.4  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における各刃状転位芯, (a)5/7-core および(b)8-core 近傍の原子配列および In 組成に対応した等高線図. 赤色は In 組成が高い領域, 青色は組成が低い領域を示している. 赤線で囲んだ領域は転位芯構造に対応しており黒および灰色はそれぞれ III 族原子および N 原子を示している.

Al 組成が均一になっていることがわかる. 以上のことから, 図 4.5(a)において述べた転位芯から 10 Å 内における Al 組成は, 転位芯を構成している原子位置における Al 組成の減少に起因しているものであり, 転位芯以外の領域では Al 組成は均一になると考えられる. 一方で図 4.7 に示した  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においては, どちらの転位芯構造近傍では Al および In 組成が比較的均一な原子配列となっていることがわかる. **double-core** においては転位芯構造に対して[1120]方向に In 組成が高い領域が存在しているが, この不均一性は非常に局所的であり値としても大きく現れていない. 以上の結果は, 前節において述べた刃状転位近傍の原子配列と比較して, 刃状転位において組成不均一性が顕著に現れており,  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  において Al 原子の偏析が刃状転位において顕著にみられる実験結果[18]と定性的に一致している. らせん転位における原子配列の傾向についても, 転位芯近傍のひずみと各ボンド種のボンド長の関係から議論でき, 詳細については 4.3 節において説明する.

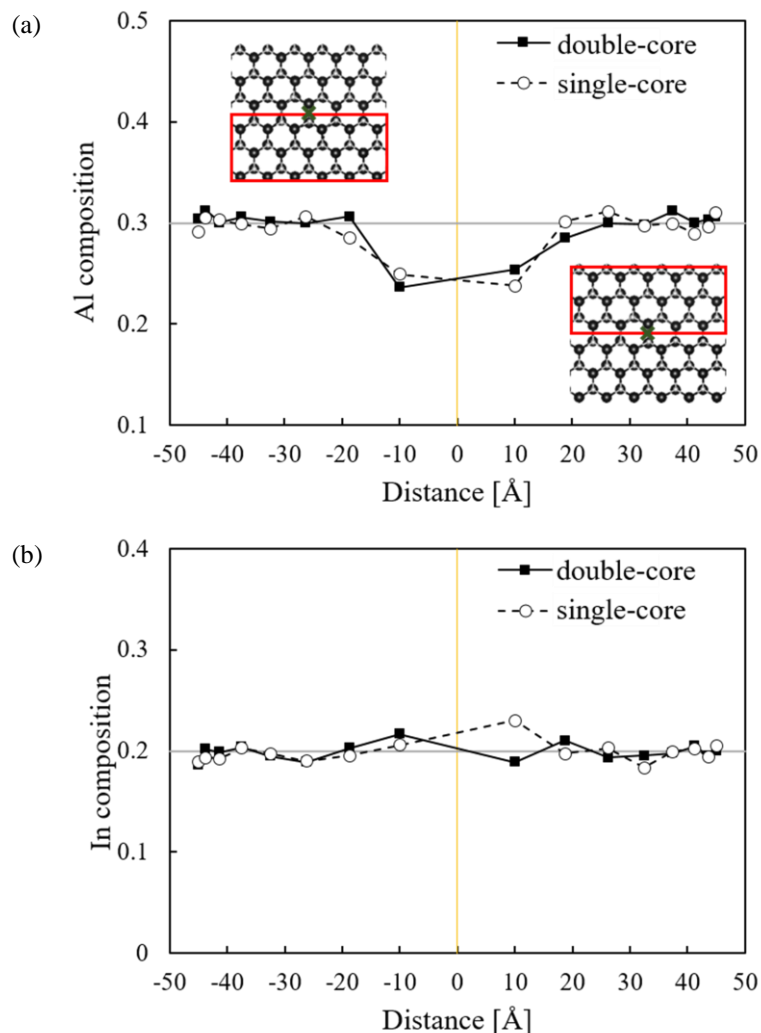


図 4.5 (a) $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および(b) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における各らせん転位芯近傍の平均 Al および In 組成と転位芯からの距離の関係およびその計算領域. 黒色の実線および破線は **double-core** および **single-core** における平均組成, 灰色の実線はバルク状態の組成を示している.



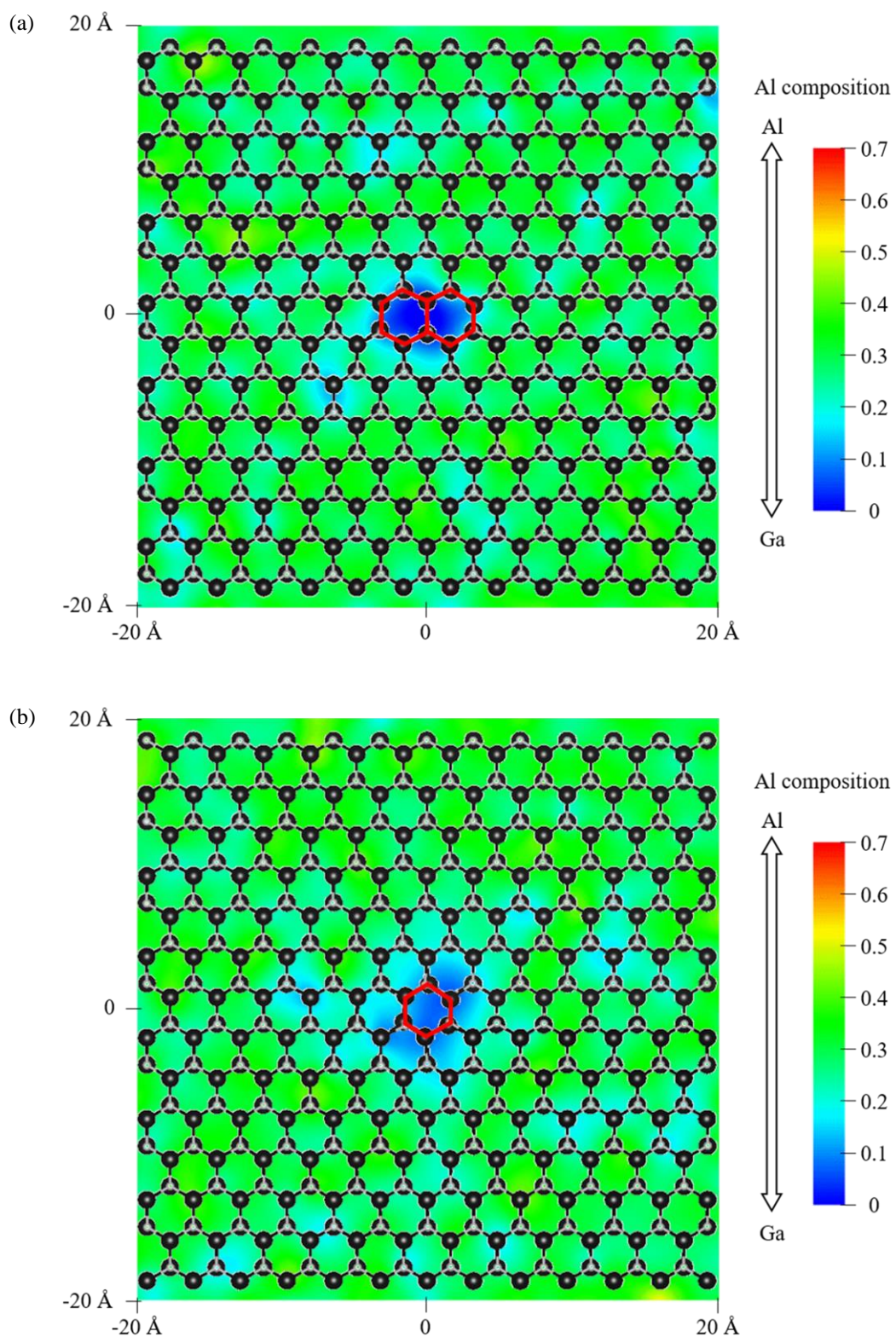


図 4.6  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における各らせん転位芯, (a)double-core および(b)single-core 近傍の原子配列および Al 組成に対応した等高線図. 赤色は Al 組成が高い領域, 青色は組成が低い領域を示している. 赤線で囲んだ領域は転位芯構造に対応しており, 黒および灰色はそれぞれ III 族原子および N 原子を示している.

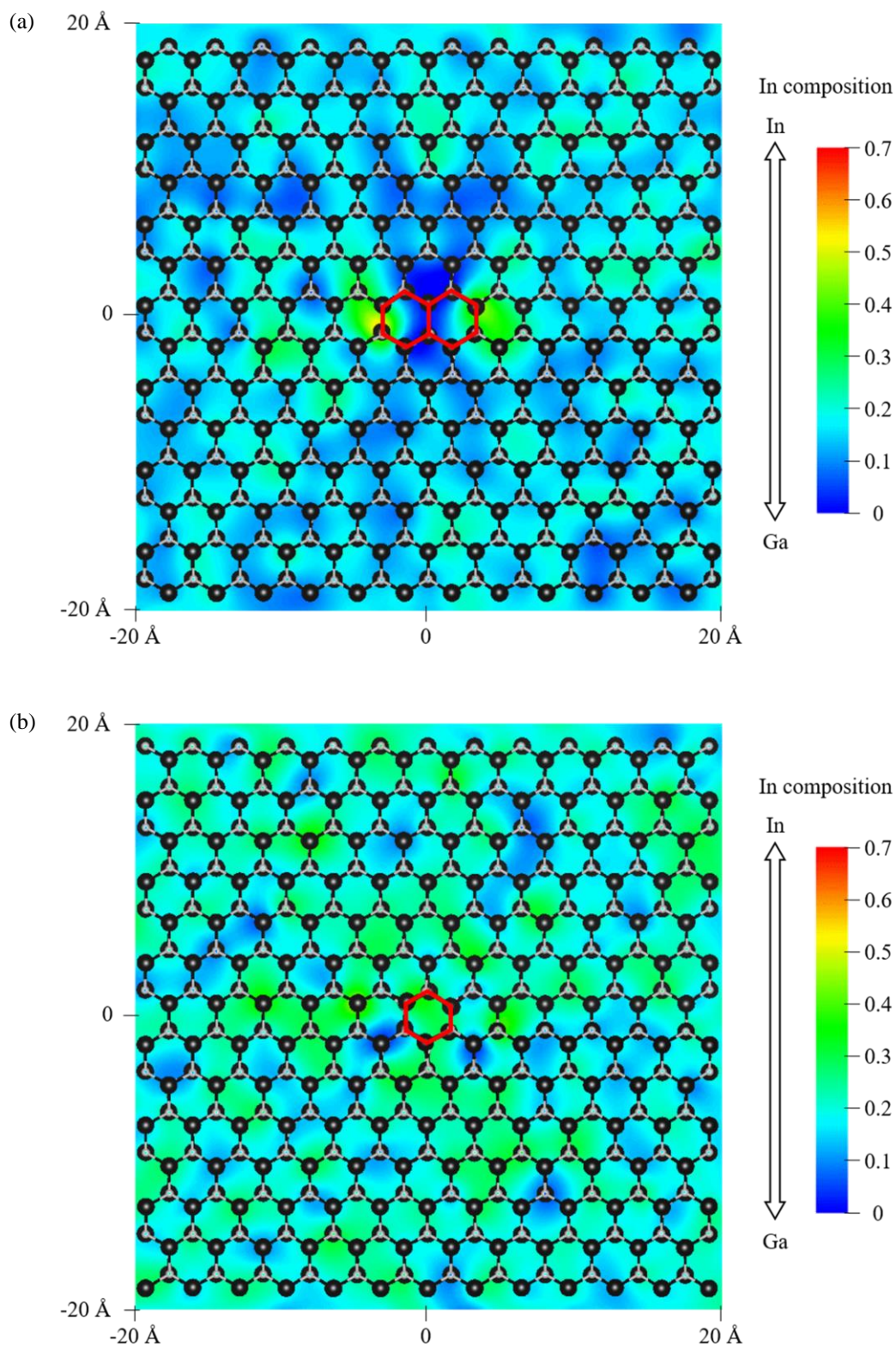


図 4.7  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における各らせん転位芯, (a)double-core および(b)single-core 近傍の原子配列および In 組成に対応した等高線図. 赤色は In 組成が高い領域, 青色は組成が低い領域を示している. 赤線で囲んだ領域は転位芯構造に対応しており, 黒および灰色はそれぞれ III 族原子および N 原子を示している.



### 4.3 転位芯構造の原子配列に対する影響

4.1 および 4.2 節において得られた結果から  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における刃状転位芯近傍では、転位芯から上の領域と下の領域で Al および In の組成が不均一になっていることを示した。これは、転位芯近傍のひずみ緩和に起因した原子配列となっているためだと考えられる。図 4.8 に  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における刃状転位芯, 5/7-core からの距離を関数とした Al-N および Ga-N の平均ボンド長およびボンドエネルギーを示す。図 4.8(a)に示した III 族原子をランダムに配列した始状態のボンド長から、転位芯構造の $[\bar{1}100]$ 方向に対して上の領域(距離の値が正)と下の領域(距離の値が負)における Ga-N および Al-N のボンド長が大きく異なることがわかる。特に、転位芯からの距離が 10 Å でのボンド長の差が最も顕著に現れている。これは、刃状転位近傍に存在する圧縮および引張ひずみに起因したボンド長となっているためである。刃状転位近傍では、転位芯の上の領域には圧縮ひずみが生じているためにボンド長が短くなり、下の領域では引張ひずみによりボンド長が長くなる傾向がある。また、平衡ボンド長が Ga-N(1.96 Å)に比べて Al-N(1.91 Å)の方が短いため、転位芯から上の領域における Al 組成を増加させることで系が安定化していると考えられる。さらに、生じているひずみは転位芯に近いほど大きくなっていることもわかる。これは前述した転位芯から 10 Å の領域における Al 組成の不均一性の要因であり、図 4.8(b)において転位芯から 10 Å の領域における Al-N のボンドエネルギーが 5.0 meV/bond と最も減少していることから、この領域におけるエネルギーの安定化が Al 組成の顕著な不均一性に寄与していると考えられる。図 4.9 は  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における 5/7-core からの距離を関数とした In-N および Ga-N の平均ボンド長とボンドエネルギーを示したものである。図 4.9(a)から、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においても転位芯から上の領域と下の領域で Ga-N および In-N のボンド長が大きく異なっていることがわかる。これについても転位芯近傍の圧縮および引張ひずみに起因しており、In-N の平衡ボンド長(2.16 Å)が Ga-N と比較して長いため、転位芯から下の領域の In 組成を増加させることで系が安定化していると考えられる。さらに図 4.9(b)から、このような転位近傍の組成を不均一にすることで In-N のボンドエネルギーが 60 meV/bond と大きく減少していることがわかる。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における 5/7-core 近傍のボンド長およびボンドエネルギーの傾向は 8core においても同様の結果が得られている。以上の結果は、転位近傍の原子配列に対する転位芯構造の寄与は非常に小さく、刃状転位近傍に生じているひずみが転位芯近傍の原子配列を決定する重要な要因であることを示唆している。

図 4.10 は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  におけるらせん転位芯, double-core からの距離を関数とした Al-N, Ga-N および In-N の平均ボンド長およびボンドエネルギーを示したものである。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  においては前述したように、転位芯構造を構成している原子位置において Al 原子が減少し、転位近傍においては組成が均一な原子配列となっている。図 4.10(a)から、転位芯から 10 Å の領域において、III 族原子をランダムに配列させた始状態では Ga-N に比べて Al-N の方が  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  のバルク状態での平均ボンド長との差が大きくなっていることがわかる。そのため、転位芯に平衡ボンド長の長い Ga 原子を多く配列させることにより転位芯周囲の原子間距離が狭くなり、Al-N がバルク状態のボンド長に近づくことによって系が安定化していると考えられる。一方で  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においては、転位芯近傍において In 原子が均一な原子配列となる。図 4.10(b)から、転位芯から 10 Å 内において、III 族原子をランダム

に配列させた始状態では In-N に比べて Ga-N の方が  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  のバルク状態での平均ボンド長との差が大きくなっていることがわかる. しかしながら, In-N と Ga-N の平衡ボンド長の差が大きいため, らせん転位近傍ではどちらのボンドも著しく安定化できるような領域が存在せず, III 族原子組成が均一な原子配列になると考えられる.  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における double-core 近傍のボンド長の傾向は single-core においても同様の結果が得られている. 以上の結果は, らせん転位においても転位芯近傍のひずみが原子配列を決定する要因であることを示唆している. さらに, らせん転位近傍に生じているひずみは刃状転位と比べて局所的なものであるため, 組成の不均一性は顕著には現れないと考えられる.

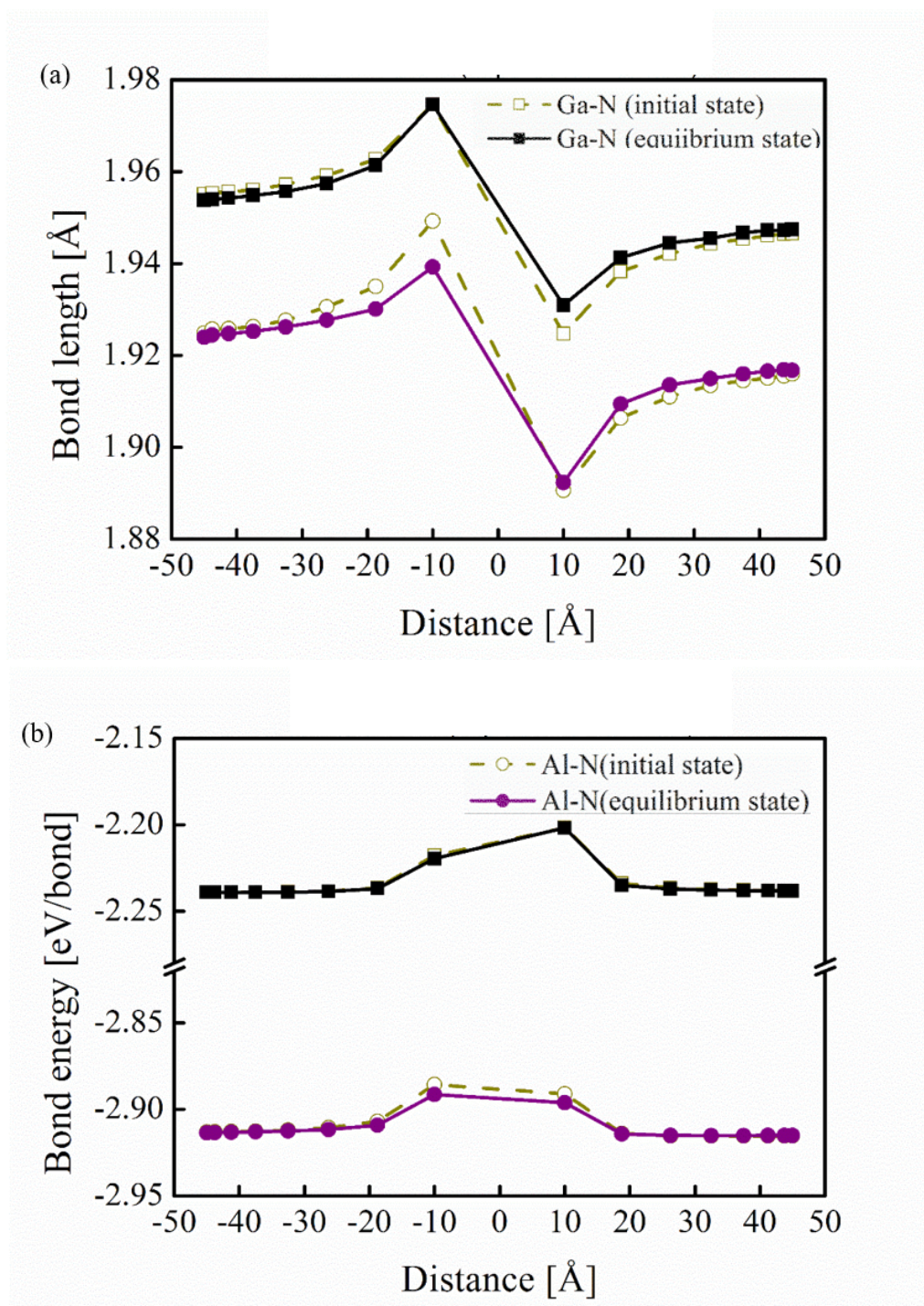


図 4.8  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における 5/7-core からの距離を関数とした Al-N および Ga-N の(a)平均ボンド長および(b)ボンドエネルギー. 黒および紫色の実線は平衡状態における Ga-N および Al-N の値を示しており, 黄色の破線は III 族原子をランダムに配列させた始状態での各ボンド長を示している.



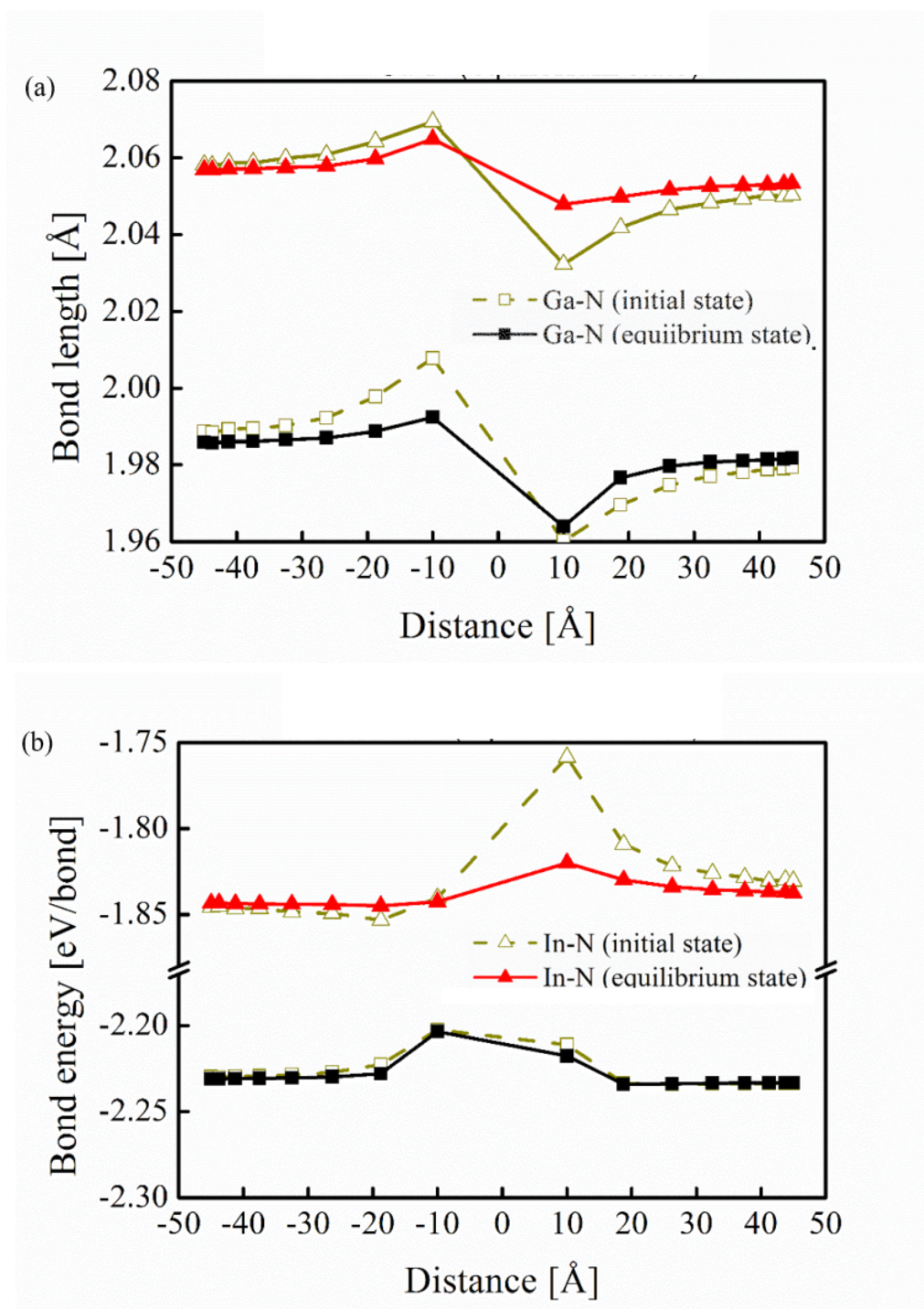


図 4.8  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における 5/7-core からの距離を関数とした Ga-N および In-N の (a) 平均ボンド長および (b) ボンドエネルギー. 黒および赤色の実線は平衡状態における Ga-N および In-N の値を示しており, 黄色の破線は III 族原子をランダムに配列させた始状態での各ボンド長を示している.

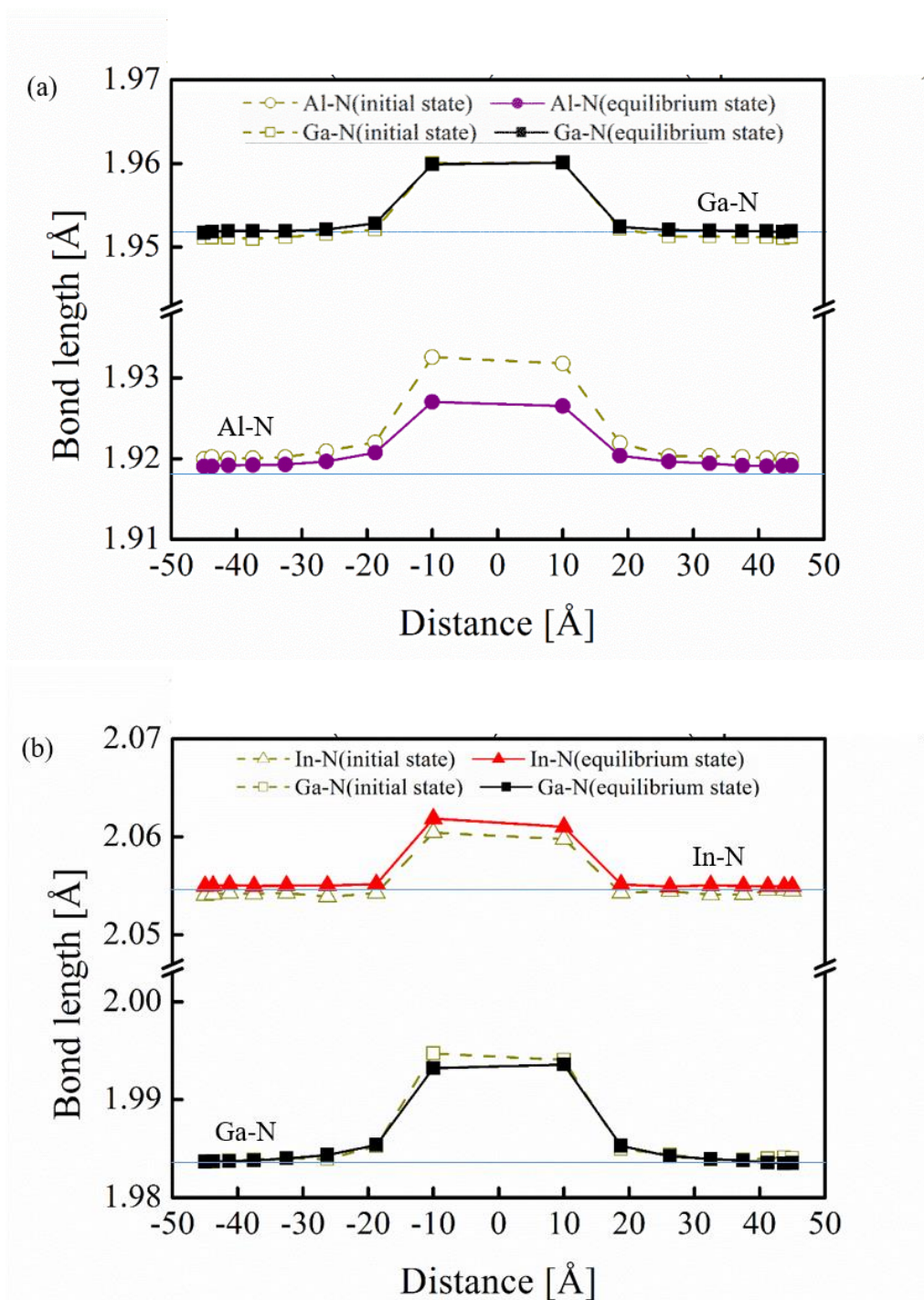


図 4.10 (a)  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および (b)  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における double-core からの距離を関数とした Al-N, Ga-N および In-N における平均ボンド長. 紫, 黒および赤色の実線はそれぞれ Al-N, Ga-N および In-N の値を示しており, 黄色の破線は III 族原子をランダムに配列させた始状態での各ボンド長を示している. 青色の実線は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  におけるバルク状態での各ボンド長に対応している.

## 第5章 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ および $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ における 転位芯の電子状態

貫通転位はバルク状態の禁制帯中に欠陥準位を形成し、デバイスの特性に影響を与えることが知られている。したがって貫通転位芯における電子状態の解析することで、転位芯に起因した状態を明らかにすることは重要であると考えられる。前章では、経験的原子間ポテンシャルおよびメトロポリスモンテカルロシミュレーションによって、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における貫通転位近傍の原子配列の解析し、転位芯構造が原子配列に与える影響について議論した。本章では、モンテカルロシミュレーションによって得られた原子配列を用いて第一原理計算を実行し、各貫通転位芯の電子状態を解析する。具体的には、転位芯のバンド構造、電子状態密度(DOS)および波動関数の分布から転位芯に起因した状態を解析し、転位芯近傍の原子配列が電子状態に与える影響について議論する。

### 5.1 刃状転位芯の電子状態

図 5.1 は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における 5/7-core の電子状態計算に用いたモデルを示したものである。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  においては前節で述べているように、転位芯の  $[\bar{1}100]$  方向に対して 5 員環から上の領域には Al 原子が多く、7 員環から下の領域には Ga 原子が多く配列した計算モデルとなっている。このモデルに対して第一原理計算を行い、それによって得られた DOS および各準位における  $\Gamma$  点での波動関数分布を図 5.2 に示す。 $E_v$  および  $E_c$  はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位であり、この準位は波動関数の分布から見積もられている。図 5.2(a) から、バルク状態の禁制帯領域に複数の状態が存在していることがわかる。図 5.2(b) および (c) に示した波動関数の分布から、価電子帯近傍に存在するエネルギーが低い準位は N-N の同族ボンドをもつ N 原子のバックボンドに起因した状態であり、価電子帯側に存在するエネルギーが高い準位は 5 員環と 7 員環を構成している N 原子、および Ga-Ga の同族ボンドにおける  $\sigma$  結合に起因して形成されていることがわかる。一方で伝導帯側に存在する準位は、転位芯である 7 員環を構成している N 原子によるものであることがわかる。

図 5.3 は  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における 5/7-core の計算モデルを示したものである。 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  では、転位芯の  $[\bar{1}100]$  方向に対して 5 員環から上の領域には Ga 原子が多く、7 員環から下の領域には In 原子が多く配列した計算モデルとなっている。図 5.4 は第一原理計算によって得られた DOS および各準位における  $\Gamma$  点での波動関数分布を示したものである。図 5.4(a) から、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においてもバルク状態の禁制帯領域中に複数の状態が形成されていることがわかる。さらに、図 5.4(b) および (c) に示した価電子帯側の波動関数分布は前述した  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  と同様の傾向を示している。図 5.4(d) の伝導帯側の波動関数の分布は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  と比較して波動関数の分布が減少しているものの、伝導帯側の状態は 7 員環を構成している N 原子により形成されたものであり、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  と同様の傾向を示していることがわかる。



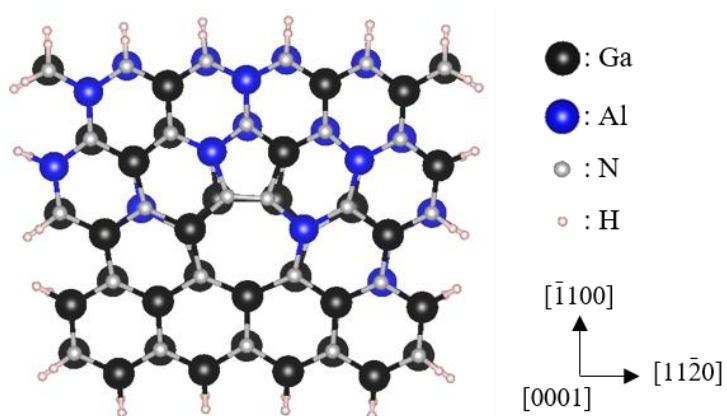


図 5.1  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における 5/7-core の計算モデル.

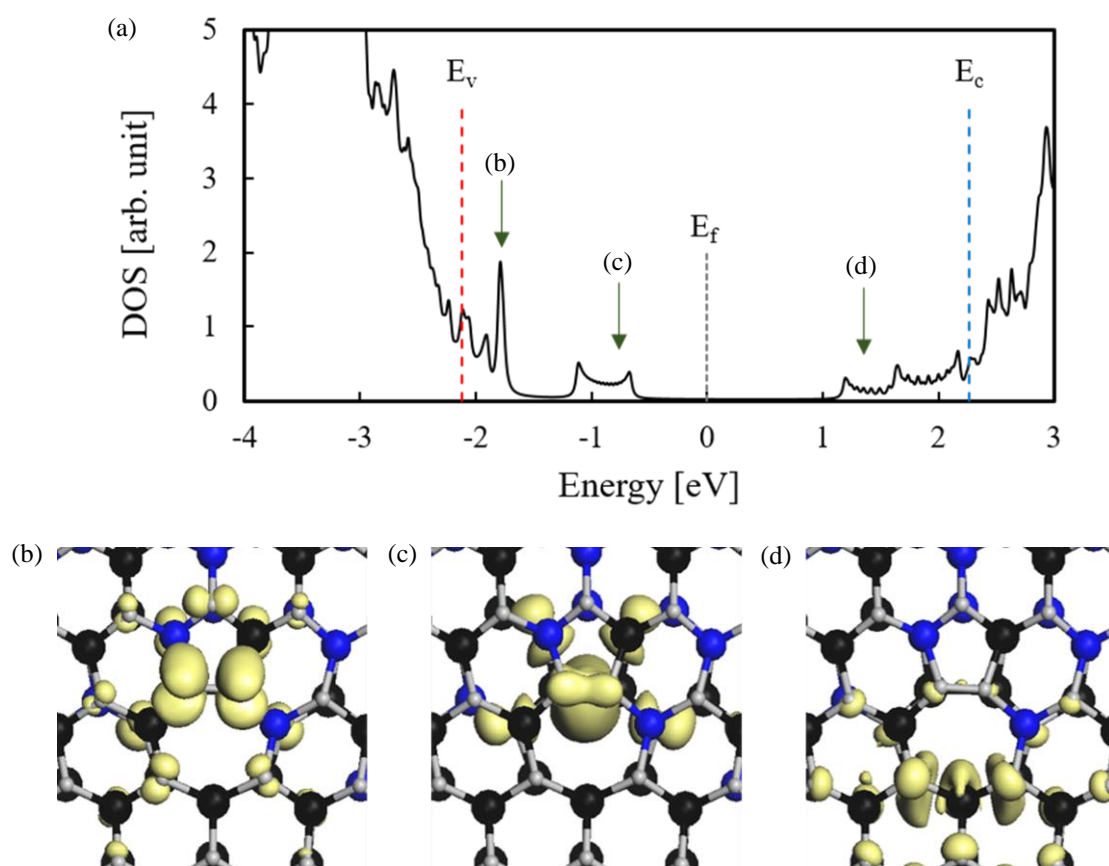


図 5.2  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における 5/7-core の(a)電子状態密度. (b)および(c)は価電子帯近傍, (d)は伝導帯近傍における転位芯に起因する波動関数分布. 波動関数分布は isosurface が  $0.001 \text{ electron}/\text{\AA}^3$  での分布を示している.  $E_f$ はフェルミ準位,  $E_v$ および  $E_c$  はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位を示しており, 黒, 青および灰色の原子はそれぞれ Ga, Al および N 原子を示している.

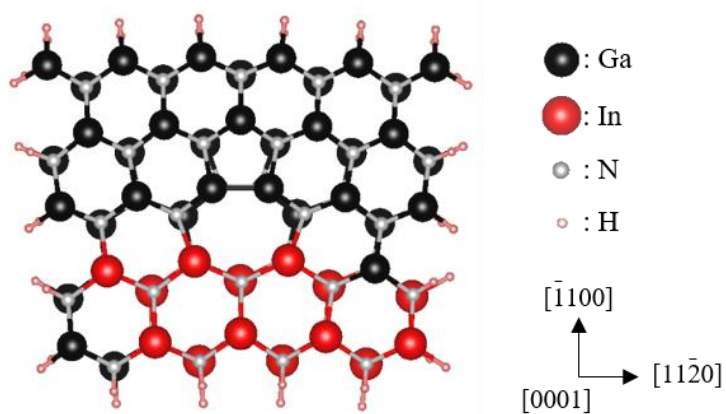


図 5.3  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における 5/7-core の計算モデル.

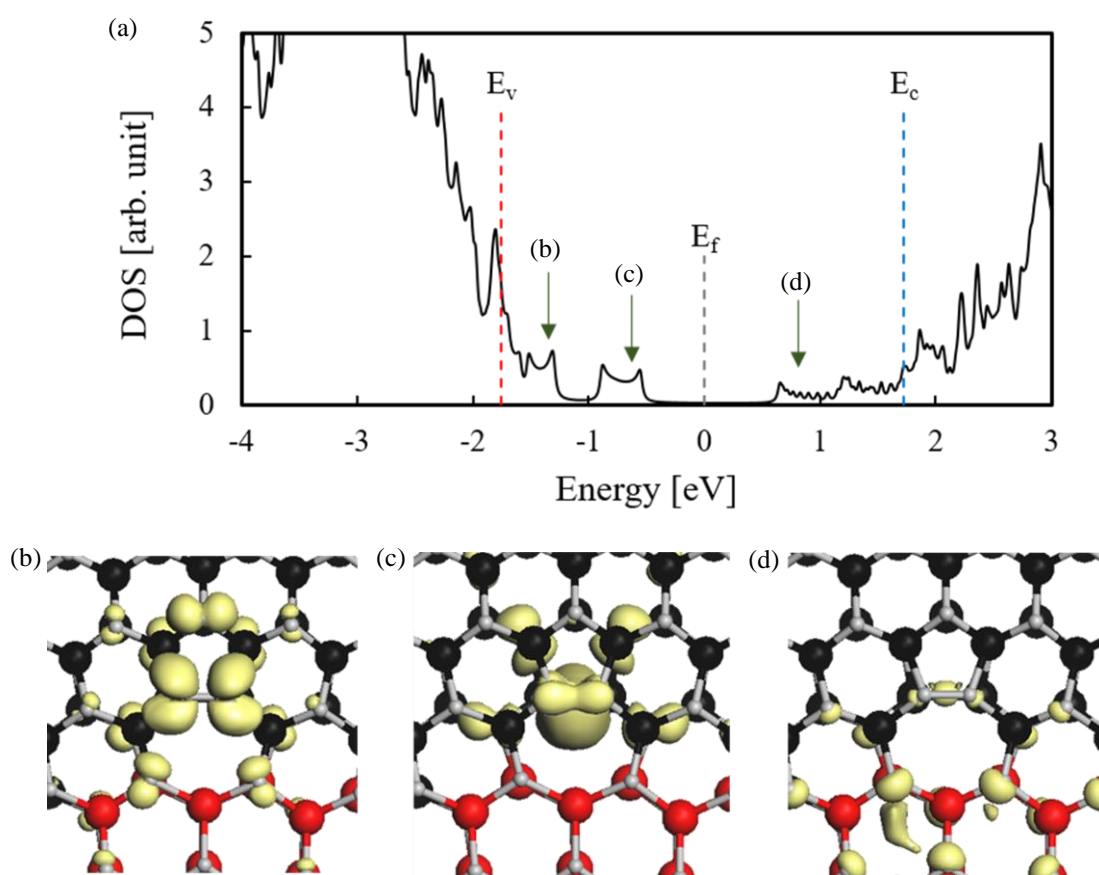


図 5.4  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における 5/7-core の(a)電子状態密度. (b)および(c)は価電子帯近傍, (d)は伝導帯近傍における転位芯に起因する波動関数分布. 波動関数分布は isosurface が  $0.001 \text{ electron}/\text{\AA}^3$  での分布を示している.  $E_f$ はフェルミ準位,  $E_v$ および  $E_c$  はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位を示しており, 黒, 赤および灰色の原子はそれぞれ Ga, In および N 原子を示している.

## 5.2 らせん転位芯の電子状態

図 5.5 は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における double-core の電子状態計算に用いたモデルを示したものである。前章において述べたように、転位芯構造を形成している原子位置においては Ga 原子が多く、転位近傍においては Al 原子が均一に配列した計算モデルとなっている。このモデルに対して第一原理計算を行い、それによって得られた DOS および各準位における  $\Gamma$  点での波動関数分布を図 5.6 に示す。 $E_v$  および  $E_c$  はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位であり、この準位は波動関数の分布から見積もられている。図 5.5(a) から、混晶系におけるらせん転位においてもバルク状態の禁制帯領域に複数の状態が存在していることがわかる。図 5.5(b) および (c) に示した波動関数の分布から、価電子帯近傍のエネルギーが低い準位は Ga-Ga の同族ボンドにおける  $\sigma$  結合およびその周囲の N 原子に起因した状態であり、価電子帯側のエネルギーが高い準位は N-N の同族ボンドにおける  $\pi$  結合の反結合状態に起因して形成された状態となっている。一方で伝導帯側の準位は、図 5.5(d) から転位芯を構成している N 原子に起因した状態となっている。以上の結果から、バルクの禁制帯領域中に存在している状態は転位芯に起因して形成されていることがわかる。

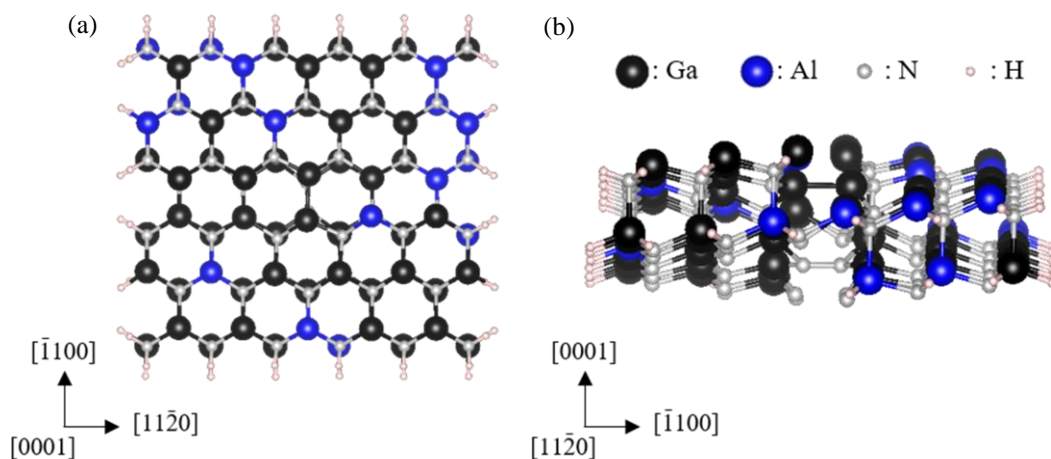


図 5.5  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  におけるらせん転位芯計算モデル. double-core の(a)top view および (b)side view.



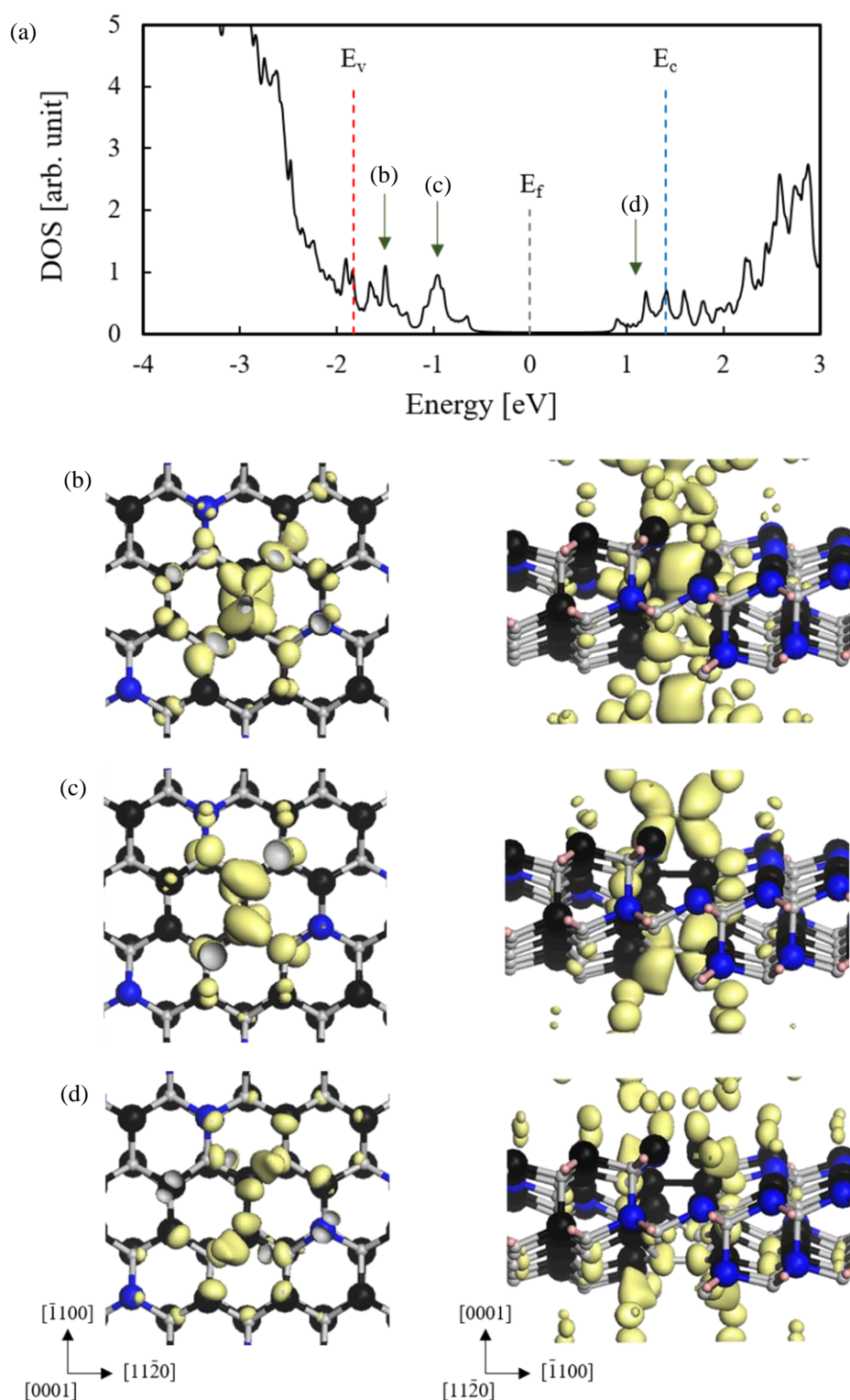


図 5.6  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  における double-core の(a)電子状態密度. (b)および(c)は価電子帯近傍, (d)は伝導帯近傍における転位芯に起因する波動関数分布. 波動関数分布は isosurface が  $0.0015 \text{ electron}/\text{\AA}^3$  での分布を示している.  $E_f$  はフェルミ準位,  $E_v$  および  $E_c$  はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位を示しており, 黒, 青および灰色の原子はそれぞれ Ga, Al および N 原子を示している.

図 5.7 は  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における double-core の計算モデルを示したものである。 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  では、転位芯近傍において III 原子が均一に配列したような計算モデルとなっている。図 5.8 は第一原理計算によって得られた DOS および各準位における  $\Gamma$  点での波動関数分布を示したものである。図 5.8(a) から、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においてもバルク状態の禁制帯領域中に複数の状態が形成されていることがわかる。図 5.8(b) および (c) は価電子帯側のエネルギーが低い準位高い準位の波動関数分布を示しており、エネルギーが低い準位は N-N の同族ボンドにおける  $\pi$  結合の反結合状態、エネルギーが高い準位は Ga-Ga の同族ボンドにおける  $\sigma$  結合およびその周囲の N 原子に起因して形成された状態となっている。この波動関数分布の傾向は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  の結果と比較すると、状態形成に寄与する結合におけるエネルギー準位の大小関係が変化していることがわかる。一方で伝導帯側の状態は、図 5.8(d) から転位芯を構成している N 原子に起因した形成された状態となっており、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  と同傾向の波動関数に起因した状態であることがわかる。以上の結果から、らせん転位においては原子配列によらず伝導帯側の状態は変化せず、価電子帯側の状態形成に起因する波動関数は原子配列により異なることがわかる。

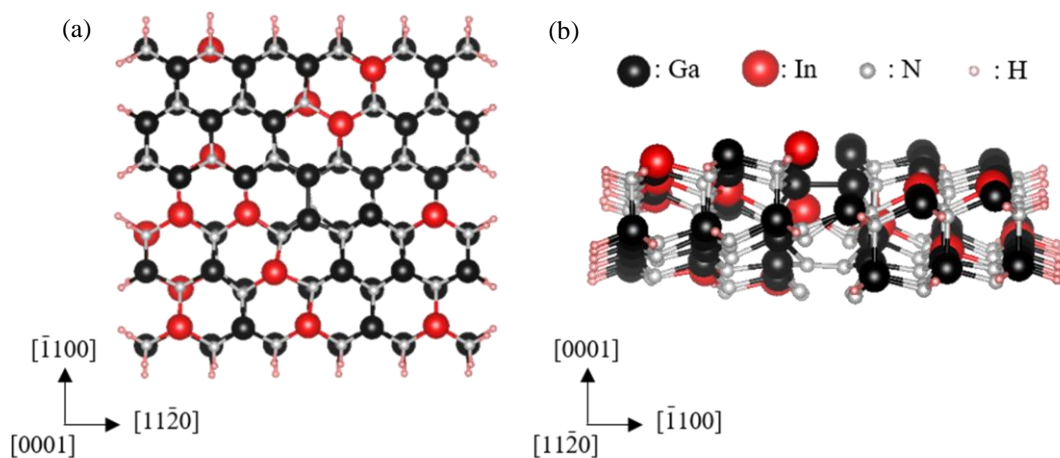


図 5.7  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  におけるらせん転位芯計算モデル. double-core の(a)top view および (b)side view.

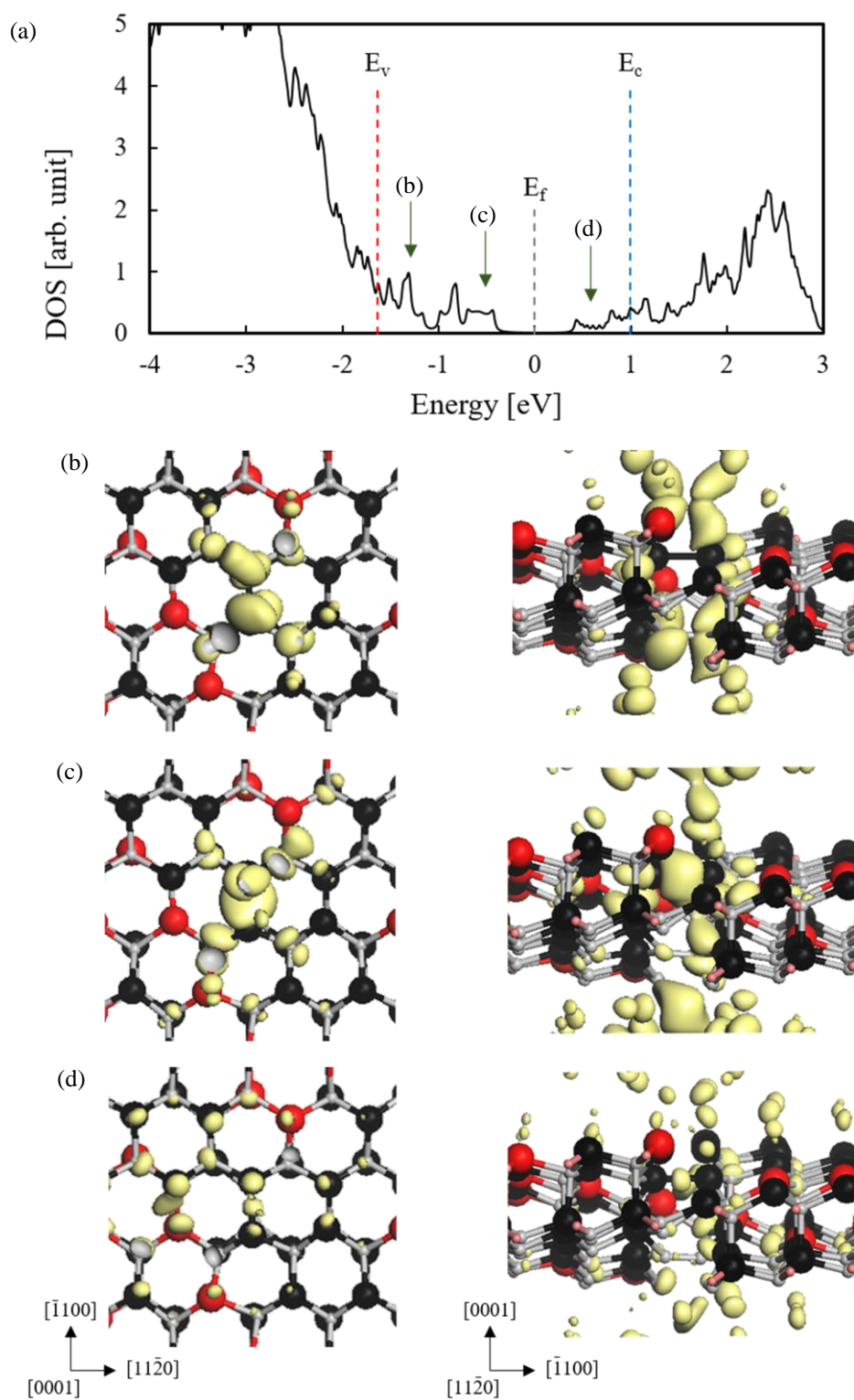


図 5.8  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における double-core の(a)電子状態密度. (b)および(c)は価電子帯近傍, (d)は伝導帯近傍における転位芯に起因する波動関数分布. 波動関数分布は isosurface が  $0.0015 \text{ electron}/\text{\AA}^3$  での分布を示している.  $E_f$  はフェルミ準位,  $E_v$  および  $E_c$  はバルク状態における価電子帯上端と伝導帯下端に対応する準位を示しており, 黒, 赤および灰色の原子はそれぞれ Ga, In および N 原子を示している.

### 5.3 転位芯近傍における原子配列の電子状態に対する影響

5.1 節において述べたように,  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における刃状転位芯に起因して形成された電子状態は転位芯の周囲の III 族原子の原子配列に依存せず同様の傾向を示している. これは, 転位芯に起因して形成された状態が転位芯周囲の原子配列に依存せず, 5/7-core 特有の III 族および V 族同士の同族ボンドと転位芯のひずみに依存しているためだと考えられる. 図 5.2 および 5.4 に示したように, 価電子帯側に存在している状態は N-N の同族ボンドをもつ N 原子のバックボンドおよび Ga-Ga の同族ボンドにおける  $\sigma$  結合に起因して形成されている. 一方で, 伝導帯側に存在している状態は 7 員環を構成している N 原子に起因して形成されたものであり,  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においてはその寄与が  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  と比較して小さくなっていることがわかる. これは, 転位芯周囲の原子配列によるものであると考えられる. 転位芯の  $[\bar{1}100]$  方向に対して 7 員環より下の領域では引張ひずみが生じており, Ga-N ボンドの平衡ボンド長(1.96 Å)より長い In-N ボンド(2.16 Å)が増加することによりそのひずみが緩和され, 安定な状態に近づいたことにより寄与が減少したと考えられる. 図 5.9 は 5/7-core のエネルギーバンド図を示したものである. この図から, 価電子帯側と伝導帯側においてフェルミ準位近傍に複数のバルク状態におけるバンドとは異なるバンドが形成されていることがわかる. これらは前述したような転位芯の同族ボンドや転位芯を構成している N 原子に起因して形成されたバンドである. 価電子帯上端と伝導帯下端の遷移に注目すると, 転位芯により形成されたバンド間の遷移が X 点(占有軌道)から  $\Gamma$  点(非占有軌道)の間接遷移となっており, 貫通転位が非発光再結合中心として働くと考えられる. このバンド図から, 状態形成に起因した波動関数の大小関係によらず価電子帯および伝導帯のバンドに変化が現れていないことがわかる.

らせん転位においては 5.2 節において述べたように,  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  におけるらせん転位芯に起因して形成された状態は, 価電子帯側において状態形成に寄与する波動関数が異なる傾向が現れている. これは, N-N の同族ボンドにおける  $\pi$  結合の反結合状態と Ga-Ga の同族ボンドにおける  $\sigma$  結合のエネルギー準位が, 転位芯近傍の原子配列に依存して変化するためだと考えられる. 図 5.10 は double-core のエネルギーバンド図を示したものである. らせん転位においても, 価電子帯側および伝導帯側においてフェルミ準位近傍に, 前述したような転位芯に起因した複数のバンドが形成されていることが確認できる. この図から, 転位芯に起因して形成された状態間の遷移は X 点(占有軌道)から  $\Gamma$  点(非占有軌道)の間接遷移型となっていることがわかる. この状態間の遷移は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  のどちらにおいても, N-N における  $\pi$  結合の反結合状態と転位芯を構成している N 原子により決定されており, 転位芯近傍の原子配列による電子状態の変化はほとんど生じないと考えられる. 以上の結果は, 刃状およびらせん転位芯の電子状態は転位芯周囲の III 族原子の原子配列に依存せず, 転位芯構造に依存した状態を形成するため, 貫通転位近傍の原子偏析が電子状態に与える影響は非常に小さいことを示唆している.



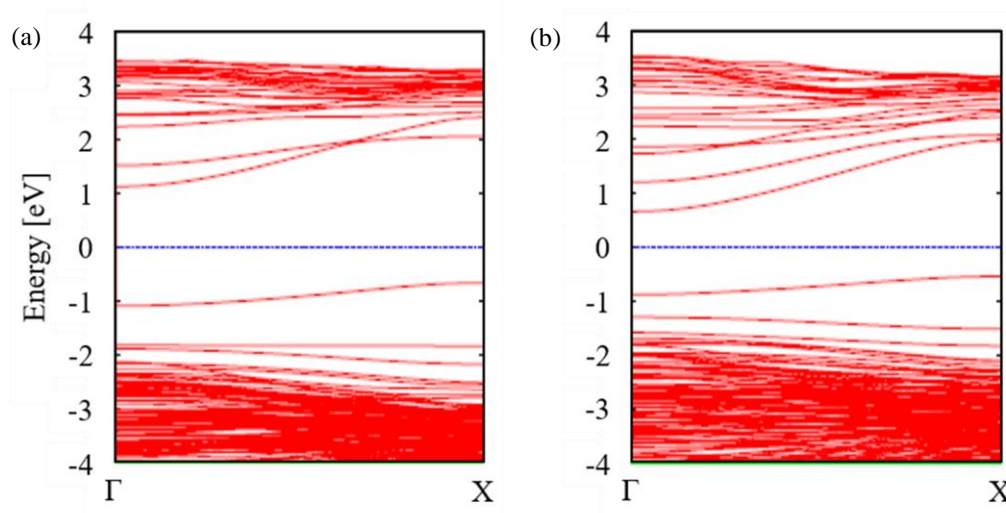


図 5.9 (a) $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および(b) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における 5/7-core のエネルギーバンド図. 青色の点線はエネルギーの原点を表しており, フェルミ準位  $E_F$  に対応している.

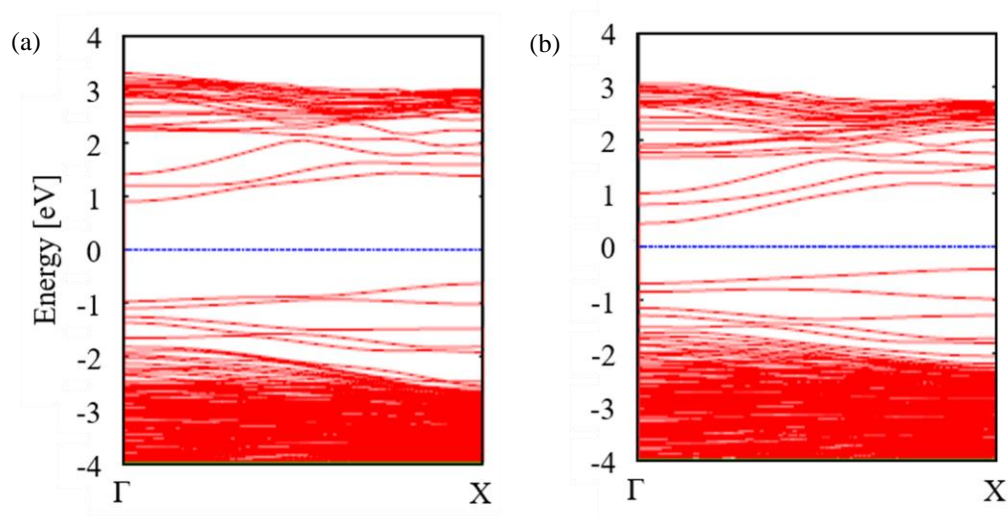


図 5.10 (a) $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および(b) $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における double-core のエネルギーバンド図. 青色の点線はエネルギーの原点を表しており, フェルミ準位  $E_F$  に対応している.

## 第6章 総括

本研究では、青色および紫外領域の発光デバイスに利用されている InGaN および AlGaN を対象として、刃状およびらせん転位近傍の原子配列を解析し、さらに混晶系における各転位芯近傍の電子状態を理論的に検討した。具体的には、二元系化合物である GaN および AlN に対して経験的原子間ポテンシャルおよび密度汎関数理論に基づく第一原理計算により、刃状およびらせん転位芯の構造安定性および各転位芯構造における電子状態について検討した。次に、モンテカルロ法を用いて混晶系における各転位芯近傍の原子配列を解析し、転位芯構造と原子配列の関係性を解明した。さらに、刃状およびらせん転位芯の最安定構造における電子状態を解析し、転位芯近傍の原子配列が電子状態に与える影響を明らかにした。以下に得られた結果を記す。

### (1) GaN および AlN における刃状およびらせん転位芯の構造安定性および電子状態

InGaN および AlGaN における貫通転位近傍の原子配列および電子状態を検討するため、GaN および AlN における刃状およびらせん転位芯構造の安定性および電子状態の解析を行った。刃状転位においては 5/7-core、らせん転位においては double-core が最安定構造となることを示した。また、5/7-core および double-core における転位芯に起因した準位を解析し、III 族および N 原子の同族ボンドおよび転位芯を構成している N 原子に起因してバルクの禁制帯中に状態が形成されていることを見出した。

### (2) InGaN および AlGaN における刃状およびらせん転位近傍の原子配列

$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における転位芯近傍における原子配列を原子間ポテンシャルおよびモンテカルロ法により検討した。刃状転位においては転位芯近傍に生じているひずみに起因して原子配列が決定され、このひずみにより転位芯近傍における組成の不均一性が生じることを見出した。一方で、らせん転位においては転位芯近傍に生じているひずみが局所的であることと、III 族-V 族の各ボンドの平衡ボンド長の関係性により、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  では転位芯を構成している原子位置においてのみ Al 組成が変化し、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  においては均一な原子配列になると考えられる。このことから、転位芯近傍の不均一性は同種類の転位芯構造に依存せず、転位近傍のひずみが組成不均一性を引き起こす重要な要因であることを明らかにした。

### (3) InGaN および AlGaN における刃状およびらせん転位芯の電子状態

(2) の検討において得られた転位芯近傍の原子配列に対して第一原理計算を行い、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における各転位芯の電子状態を解析した。刃状転位においては  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  で III 族原子の配列が大きく異なっているため、電子状態に寄与する波動関数分布の大小に差が生じているものの、その傾向は原子種には依存しないことを見出した。さらに  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  におけるらせん転位では、価電子帯側の



転位芯に起因した状態形成に寄与する波動関数分布が異なることがわかった。これは、転位芯近傍における III 族原子の配列により、N-N の同族ボンドにおける  $\pi$  結合の反結合状態と Ga-Ga の同族ボンドにおける  $\sigma$  結合のエネルギー準位が変化するためだと考えられる。しかしながら、転位芯により形成された状態間の遷移は  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  のどちらにおいても、N-N における  $\pi$  結合の反結合状態と転位芯を構成している N 原子により決定されていることを示した。このことから、混晶系における各転位芯の電子状態は周囲の原子配列に依存せず、転位芯構造に依存した電子状態となることを明らかにした。

以上の結果から、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  および  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  における刃状およびらせん転位近傍の原子配列は、転位芯近傍に生じているひずみに起因して決定されることを明らかにした。刃状転位では転位芯近傍の圧縮ひずみおよび引っ張りひずみに大きく依存しており、そのひずみを緩和するように Al および In 原子の位置が決定され、組成の不均一性が生じることを解明した。一方で、らせん転位においてはひずみが局所的に生じているため、刃状転位と比較して不均一性が顕著には現れないことを見出した。さらに、各転位芯の電子状態は、転位芯近傍に生じている不均一性といった III 族原子の配列に依存せず、転位芯構造に依存した電子状態となることを明らかにした。本研究で得られた結果は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  において転位芯近傍に Al 組成の不均一性が生じ、刃状転位においてその傾向が顕著に現れるとする実験結果と定性的に一致している。さらに、各転位芯構造における転位芯に起因した状態間の遷移が間接遷移となっており、貫通転位が非発光再結合中心として働くとする実験結果と矛盾しない結果であることを示している。以上の結果は、混晶系における貫通転位の物性解析に有能な知見を与えるものと考えられる。

## 参考文献

- [1] J. Han, M. H. Crawford, R. J. Shul, J. J. Figiel, M. Banas, L. Zhang, Y. K. Song, H. Zhou, and A. V. Nurmikko, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1688 (1998).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, and T. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- [3] S. Nakamura, *Science* **281**, 956 (1998).
- [4] F. S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1249 (1995).
- [5] Y. Mera and K. Maeda, *IEICE Trans. Electron.* **E83-C**, 612 (2000).
- [6] J. S. Speck and S. J. Rosner, *Physica B* **273-274**, 24 (1999).
- [7] A. Béré and A. Serra, *Phys. Rev. B* **65**, 205323 (2002).
- [8] I. Belabbas, J. Chen, and G. Nouet, *Comput. Mater. Sci.* **51**, 206 (2011).
- [9] S. M. Lee, M. A. Belkhir, X. Y. Zhu, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, and T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* **61**, 16033 (2000).
- [10] I. Belabbas, M. A. Belkhir, Y. H. Lee, J. Chen, A. Béré, P. Rutetana, and G. Nouet, *Comput. Mater. Sci.* **37**, 410 (2006).
- [11] I. Belabbas, J. Chen, and G. Nouet, *Comput. Mater. Sci.* **90**, 71 (2014).
- [12] J. Wu, *J. Appl. Phys.* **106**, 011101 (2009).
- [13] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1195 (1998).
- [14] H. Sato, T. Sugahara, Y. Naoi, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2013 (1998).
- [15] P. Ruterana, S. Kret, A. Vivet, G. Maciejewski, and P. Dłuzewski, *J. Appl. Phys.* **91**, 8979 (2002).
- [16] F. A. Ponce, S. Srinivasan, A. Bell, L. Geng, R. Liu, M. Stevens, J. Cai, H. Omiya, H. Marui, and S. Tanaka, *Phys. Status Solidi B* **240**, 273 (2003).
- [17] M. K. Horton, S. Rhode, S. L. Sahonta, M. J. Kappers, S. J. Haigh, T. J. Pennycook, C. J. Humphreys, R. O. Dusane, and M. A. Moram, *Nano Lett.* **15**, 923 (2015).
- [18] L. Chang, S. K. Lai, F. R. Chen, and J. J. Kai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 928 (2001).
- [19] L. Chang, S. K. Lai, F. R. Chen, and J. J. Kai, *Phys. Status Solidi A* **188**, 811 (2001).
- [20] S. Inahama, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 503 (2005).
- [21] T. Ito, S. Inahama, T. Akiyama, and K. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **298**, 186 (2007).
- [22] G. C. Abell, *Phys. Rev. B* **31**, 6148 (1985).
- [23] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 39556 (1989).
- [24] K. E. Kohr and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **38**, 3318 (1988).
- [25] T. Ito, K. E. Khor, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **40**, 9715 (1989).
- [26] T. Ito, K. E. Khor, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **41**, 3893 (1990).
- [27] Y. Kangawa, N. Kuwano, K. Oki, and T. Ito, *Appl. Surf. Sci.* **159-160**, 368 (2000).

- [28] Y. Kangawa, T. Ito, A. Mori, and A. Koukitu, J. Cryst. Growth **220**, 401 (2000).
- [29] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **59**, 5521 (1999).
- [30] W. A. Harrison: *ELECTRONIC STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF SOLIDS* (Dover, United States of America, 1989).
- [31] P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [32] W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [33] D. M. Ceperley and B. J. Alder: Phys. Rev. Lett. **45**, 556 (1980).
- [34] J. P. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [36] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang: Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [37] D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang: Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [38] N. Troullier and J. L. Martins: Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [39] D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [40] J. P. Hirth and J. Lothe: *Theory of Dislocations* (Wiley, New York, 1982).
- [41] L. E. McNeil, M. Grimsditch, and R. H. French, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 1132 (1993).
- [42] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, J. Appl. Phys. **79**, 3343 (1996).
- [43] A. U. Sheleg and V. A. Savastenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **15**, 1598 (1979).
- [44] A. T. Blumenau, C. J. Fall, J. Elsner, R. Jones, M. I. Heggie, and T. Frauenheim, Phys. Status Solidi C **6**, 1684 (2003).
- [45] V. Potin, P. Ruterana, G. Nouet, R. C. Pond, and H. Morkoc, Phys. Rev. B **61**, 5587 (2000).
- [46] Y. Xin, S. J. Pennycook, N. D. Browning, P. D. Nellist, S. Sivanathan, F. Ommn  s, B. Neaumont, J. P. Faurie, and P. Gibart, Appl. Phys. Lett. **72**, 2680 (1998).
- [47] J. O. Schiffgens and K. E. Garrison, J. Appl. Phys. **43**, 3240 (1972).

## 謝辞

本研究を行うにあたり，終始多大なるご指導を賜りました伊藤智徳教授，平松和政教授，中村浩次准教授に深く感謝の意を表します．また，秋山亨准教授には研究に関するアドバイス，学会発表練習，国際会議の論文執筆など終始，懇切なる御指導を頂き深く感謝致します．また，ナノデザイン研究室の大学院生，学部生の皆様には研究室の生活においてお世話になりましたことを感謝致します．皆さま本当にありがとうございました．