

III 族窒化物半導体のバンドギャップに 格子歪みを与える影響

指導教員 小竹 茂夫 教授
河村 貴宏 助教

令和元年度

三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 機械工学専攻
先進物質・先進材料領域
量子・電子機械講座
量子物性工学研究室

濱地 祐矢

目次

第1章	緒言	1
第2章	理論	5
2.1	ブロッホの定理	5
2.2	波数ベクトルの連続性	5
2.3	エネルギーの不連続性とブリルアンゾーン	6
2.4	バンド計算の系譜	12
2.5	第一原理計算	13
2.6	密度汎関数法	13
2.6.1	Hohenberg-Kohn の定理	13
2.6.2	Kohn-Sham 方程式	14
2.7	局所密度近似	15
2.8	擬ポテンシャル	16
2.9	Pseudopotential self-interaction correction(pSIC)法による補正	16
2.10	平面波基底とカットオフエネルギー	17
2.11	サンプル k 点	18
第3章	計算モデルおよび計算方法	19
3.1	超格子構造	19
3.2	混晶モデル	20
3.3	超格子モデル	21
3.4	混晶超格子モデル	22
3.5	計算方法	23
3.6	Free Standing の状態における超格子構造モデルと格子歪みを考慮した超格子構造モデル	24
第4章	計算結果および考察	26
4.1	Free Standing の状態におけるバンドギャップ	26
4.1.1	InGa _N および AlIn _N 混晶のバンドギャップ	26
4.1.3	InN/GaN および InN/AlN 超格子のバンドギャップ	31
4.1.5	InGa _N /InGa _N および AlIn _N /AlIn _N 混晶超格子のバンドギャップ	41
4.2	格子歪みを再現した状態におけるバンドギャップ	49
4.2.1	各種材料上での作製を模擬した InN/GaN 超格子のバンドギャップ	49
4.2.2	各種材料上での作製を模擬した InN/AlN 超格子のバンドギャップ	55
第5章	結言	62
	参考文献	64
	謝辞	66

付録	67
付録 A Quantum ESPRESSO による原子の運動方向を制限した構造緩和計算	67
A-1 計算モデルの初期構造の作製	67
A-2 構造緩和計算	69
付録 B Quantum ESPRESSO によるバンド構造の描画	74
B-1 scf, band 計算	74
B-2 描画用のデータの整理とバンド構造の描画	76
付録 C Quantum ESPRESSO による DOS, pDOS の描画	78
C-1 scf, nscf 計算	78
C-2 DOS, pDOS の描画	80
付録 D Quantum ESPRESSO による wannier 波動関数の描画	84
D-1 scf, nscf 計算	84
D-2 wannier90 プログラムによる wannier 波動関数の計算	84
D-3 wannier90 プログラムによる wannier 波動関数の描画	86
付録 E Quantum ESPRESSO による電荷密度の描画	87
E-1 scf, nscf 計算	87
E-2 電荷密度描画用のファイルの生成	87
付録 F Quantum ESPRESSO による欠陥のある結晶の構造緩和計算及びバンド構造計算	91
F-1 空孔を有する結晶の構造緩和計算とバンド構造計算	91
F-2 N サイト空孔を有する GaN のバンド構造	94

第1章 緒言

今日の情報化社会は、半導体を核とするコンピュータや通信ネットワークの進展によってもたらされた。その一方で電力需要が高まっており、持続ある発展を期待するためにはエネルギーの高効率利用が不可欠である。現在では交流・直流変換や電圧・周波数の制御用に多数のパワーデバイスが携帯端末をはじめとする情報通信機器や省エネルギー家電製品、自動車、電気鉄道などに用いられている。しかし、現在最も普及しているシリコン (Si) パワーデバイスは物性面での限界が見えており、今後の大幅な性能向上は困難である。そのため、Si の物性限界を打破する半導体材料として、シリコンカーバイド (SiC)、窒化ガリウム (GaN) などのワイドバンドギャップ半導体が注目され、世界中で研究がなされている。

Si や砒化ガリウム (GaAs) などの従来の半導体材料と比較して、GaN, SiC は構成原子の結合長が小さく、バンドギャップが大きいという特徴を持つ半導体である。さらに、その結合長の短さゆえに、原子間の結合が強く化学的安定性が高い。また、結合の強さにより格子散乱が起こりにくくなり、高い熱伝導度・飽和ドリフト速度をもたらす。加えて、大きなバンドギャップはアバランシェ効果を起こしにくくし、絶縁破壊電界が高くなる。これらの物性的特徴は半導体材料として、高周波デバイスや高出力デバイスへの応用にとって魅力的である。比較のために、Table 1.1 に各種半導体材料のもつ様々な物性値と性能指数を示す。

Table 1.1 各種半導体材料の物性値 [1]

材料	E_g [eV]	ϵ	μ [cm ² /Vs]	E_c [10 ⁶ V/cm]	V_s [10 ⁷ cm/s]	κ [W/cmK]	JFM ($E_c v_s / \pi$) ²	BFM $\epsilon \mu E_c^3$	BHFM μE_c^2
Si	1.1	11.8	1350	0.3	1.0	1.5	1	1	1
GaAs	1.4	12.8	8500	0.4	2.0	0.5	7.1	15.6	10.8
GaN	3.39	9.0	900	3.3	2.5	1.3	760	650	77.8
6H-SiC	3.0	9.7	370 ^a 50 ^c	2.4	2.0	4.5	260	110	16.9
4H-SiC	3.26	10	720 ^a 650 ^c	2.0	2.0	4.5	180	130	22.9
ダイヤモンド	5.45	5.5	1900	5.6	2.7	20	2540	4110	470

III-V 族半導体は、III 族 (13 族) 元素と V (15 族) 元素から構成される化合物半導体であり、特に、V 族に窒素を用いた窒化物半導体は GaN の他に窒化アルミニウム (AlN)、窒化インジウム (InN) が挙げられる。AlN, GaN, および InN のバンドギャップはそれぞれ 6.2 eV, 3.5 eV, および 0.7 eV であり [2] [3], AlN と GaN は従来の半導体に比べてバンドギャップが大きくワイドギャップ半導体とも呼ばれている。AlN は高い熱伝導性・熱衝撃性・電気絶縁性を持ち、主に電気電子部品などに使用されている。また、シリコンと同程度の低い

熱膨張率のため、熱変形しにくいという特徴を持つ。GaNは2014年のノーベル物理学賞でも有名な青色LEDの主役ともいえる材料であり、その可能性の大きさから次世代半導体とも呼ばれている。InNはIII族窒化物半導体の中ではバンドギャップが小さく、太陽電池や高速エレクトロニクスに使用されている。

さらに窒化物半導体のもつ優れた特徴は大きなバンド不連続を有するヘテロ構造が形成可能であることである。これに起因する大きな絶縁破壊電界は、窒化物半導体のもつ高い飽和速度と相まって超高周波で動作するデバイスとしての優れた特徴をもたらす。

Fig. 1.1 に各種窒化物半導体のバンドギャップと格子定数の関係を示す。これらの材料によって構成される混晶や超格子による半導体デバイスは、その組成比を変化させることで、バンド構造およびバンドギャップを大きく変化させることができるという特徴を持つ [4] [5]。そのため、理論的にはIII族窒化物半導体のみで赤外から深紫外までの幅広い波長領域に対応した光学デバイスの実現が可能であり、一方で大きなバンドギャップや周波数応答性のよさから次世代のパワーデバイスに用いるなど、様々なデバイスへの応用が期待されている。

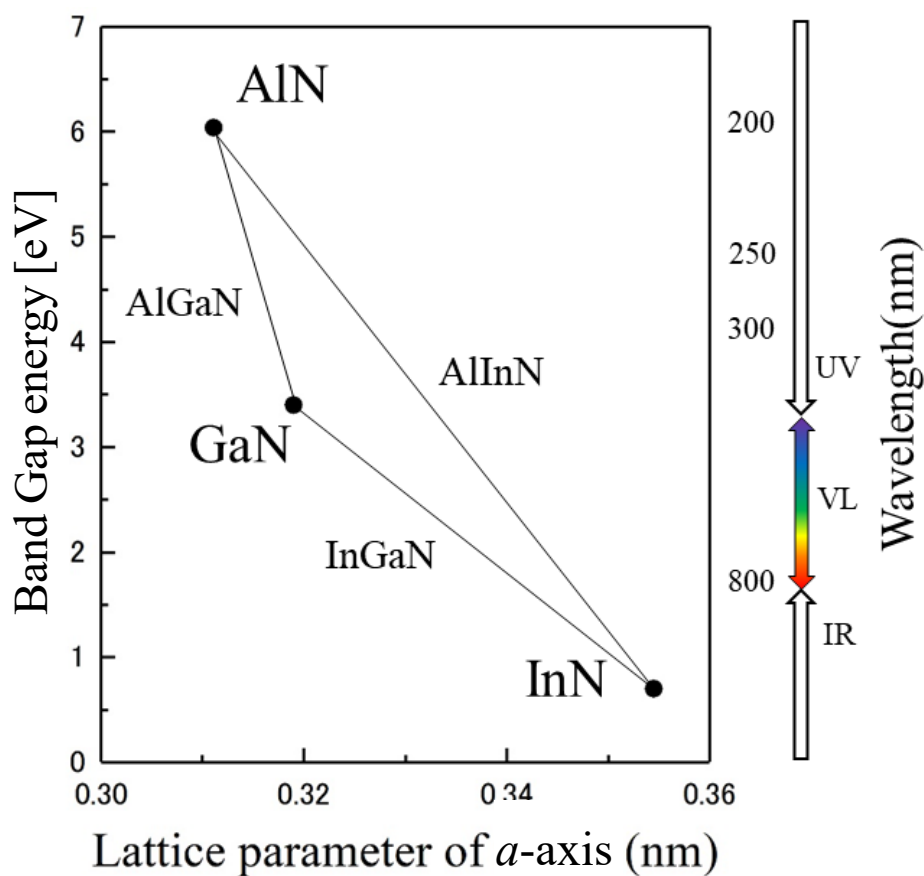


Fig. 1.1 III族窒化物半導体のバンドギャップと格子定数の関係

中でも AlN と InN の混晶である AlInN は、成長温度の違いや格子不整合などの理由から高品質結晶の育成が困難でありデバイスへの応用が難航する一方、極めて広い範囲のバンドギャップをカバー出来ることから、実用化に向けて様々な研究が行われている。

このように、現時点でも様々な場面に用いられている III 族窒化物半導体であるが、所望するバンドギャップを有する混晶および超格子構造を作製するためには、組成依存性、層厚依存性、格子歪みの影響などのバンド構造およびバンドギャップを変化させる要因を理解する必要がある。Fig. 1.2 に GaN を成長させるときに使用する各種基板のサイズ、コスト、熱伝導率、格子定数差と熱膨張係数差を示す。実際にデバイスを作製する際には、それぞれ異なる特性を持つ基板 (Si, サファイア, SiC, GaN, AlN など) について、基板のサイズ、コストや基板とデバイス間の格子定数差、熱膨張係数差などの要素を考慮する必要がある。また、デバイス自体も Fig. 1.3 に示すような各種材料の積層構造により作製されるため、先に述べた基板と成長層間の格子歪みだけでなく、デバイス内部の異種材料の界面でも格子歪みが生じるため、自立状態における物性が発揮されるとは限らない。それゆえ、格子歪みが半導体材料の物性に与える影響を調べることは重要である。

本研究では、様々な組成比を持つ InGaN および AlInN 混晶モデルと InN/GaN および InN/AlN 超格子構造について、第一原理計算を用いて組成比や超格子構造の層厚を変化させてバンド構造の解析を行うことで、バンドギャップの組成依存性、層厚依存性および格子歪みの影響について調査した。

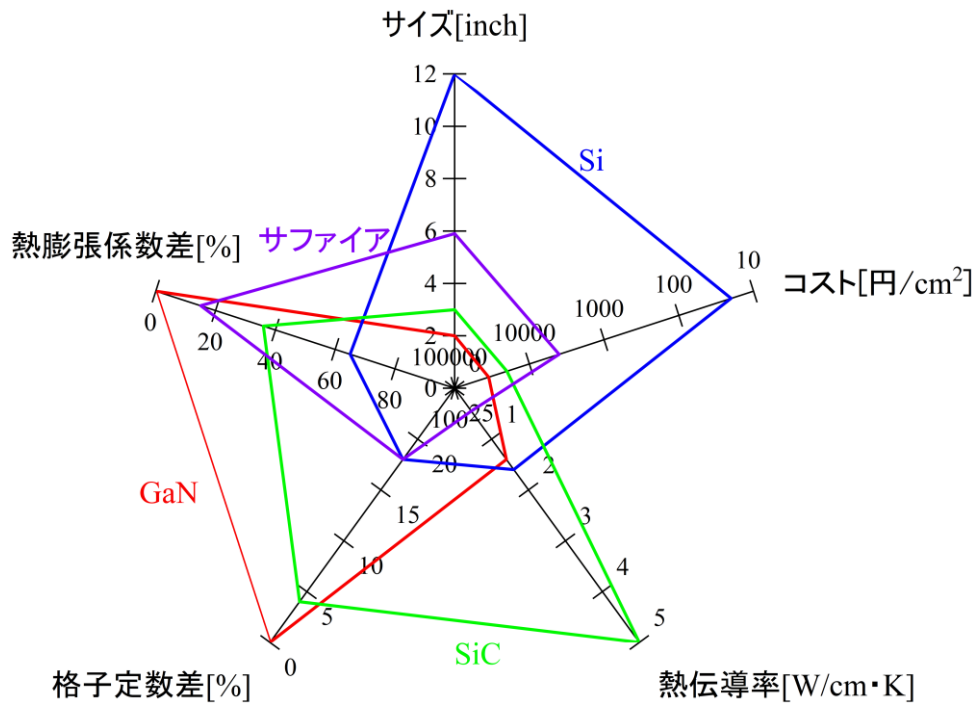


Fig. 1.2 GaN の成長の際の各種基板に対するパラメータの比較 [1]

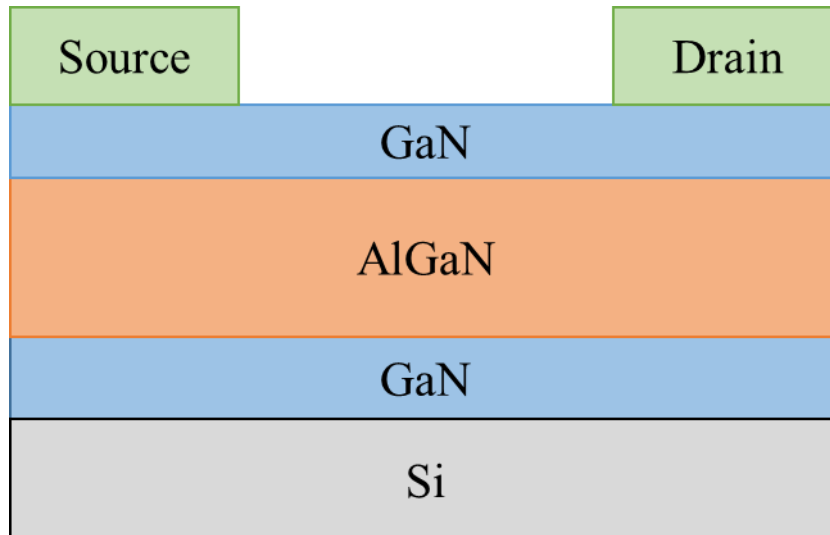


Fig. 1.3 窒化物半導体デバイスの構造の例

第2章 理論

ここでは、固体内部の電子がつくるエネルギーバンドに関する理論と、本研究に用いたバンド構造解析手法である第一原理計算について説明する。

2.1 ブロッホの定理

電子が金属結晶内をほとんど自由に動き回る自由電子モデルに対して、固体結晶内では原子が周期的に規則正しく配列している（並進対称性をもつ）ことを考慮することが不可欠である。

簡単のために1次元結晶の原子の周期性について考える。まず、1次元結晶内のポテンシャル $V(x)$ が原子と同じ周期性を持つと考えて、これをシュレディンガー方程式に代入し、この場合の波動関数 φ と固有エネルギー E を明らかにする。1次元のシュレディンガー方程式を(2.1)式に示す。ただし、 m_0 は自由電子の質量、 k は波数である。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\varphi_k}{dx^2} + V(x)\varphi_k = E_k\varphi_k \quad (2.1)$$

いま、1次元結晶の格子定数を a とするとポテンシャル $V(x)$ の周期もまた a となり、(2.2)式の関係が成立する。

$$V(x) = V(x + a) \quad (2.2)$$

ポテンシャル $V(x) = 0$ とすれば、指数関数を基底とした解である(2.3)(2.4)式が得られる。

$$\varphi_k(x) = e^{ikx}u_k(x) \quad (2.3)$$

$$u_k(x) = u_k(x + a) \quad (2.4)$$

従って、 $0 \leq x \leq a$ の範囲での関数 $u_k(x)$ を求めることができれば(2.3)(2.4)式によってすべての x に対して波動関数 φ が求められる。これをブロッホの定理[6][7]という。ブロッホの定理は波動関数に対して周期的な境界条件を与えている。

2.2 波数ベクトルの連続性

結晶1辺の長さが格子定数 a に対して十分長い $L = (Ma)$ (M は十分大きな整数)とすると

$$\varphi_k(r) = \varphi_k(r + L) \quad (2.5)$$

を満足すべき k が存在することは明らかである。一方、ブロッホの定理によって、

$$\varphi_k(r+L) = e^{ik(r+L)}u_k(r+L) \quad (2.6)$$

$$\varphi_k(r) = e^{ikr}u_k(r) \quad (2.7)$$

であり、また $L = Ma$ であるから (2.8) 式のようになる

$$u_k(r) = u_k(r+a) = u_k(r+2a) = \dots = u_k(r+L) \quad (2.8)$$

(2.5) ~ (2.8) 式から

$$e^{ik(r+L)} = e^{ik(r+Ma)} = e^{ikr}$$

すなわち

$$e^{ikMa} = 1 \quad (= e^{2n\pi i}) \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

これから

$$k = \frac{2\pi}{Ma}n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.9)$$

M は十分大きな整数であるので、 k は実質的に連続とみなしてよい。さらに $\hbar k$ は運動量であるから、固体結晶内においては伝導電子の運動量は連続とみなすことができる [7].

2.3 エネルギーの不連続性とブリルアンゾーン

前節までは、ブロッホの定理により波動関数 φ_k と波数ベクトル \mathbf{k} の関係を述べたが、次にエネルギー E_k について考える。次のシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + V(x)\varphi = E_k\varphi \quad (2.10)$$

において、ポテンシャル $V(x)$ が存在するために厳密な解は求めることができず、何らかの近似が必要となる。ポテンシャル $V(x)$ は周期 a を持つ関数であるから、フーリエ級数展開を行うと、

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{i2\pi nx/a} \quad (2.11)$$

となる。もし $V(x)$ が無視できるほど小さければ、波動関数は近似的に自由電子の波動関数

$$\varphi_q(r) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iqx} \quad (2.12)$$

となる。ここで添え字 k の代わりに q を用いたのは、 k は後に使用した方が便利だからである。この波動関数 φ_q を(2.10)式に代入すると、エネルギーは近似的に、

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_0} + V \quad (2.13)$$

となる。しかし、結晶内ではポテンシャルが存在するので、正しい波動関数 φ は自由電子の場合とは異なる。そこで φ をフーリエ級数展開すると、

$$\begin{aligned} \sqrt{L}\varphi &= a_0 + a_1 e^{ikx} + a_{-1} e^{-ikx} + a_2 e^{i2kx} + a_{-2} e^{-i2kx} + \dots \\ &= \sum_{q'=-\infty}^{\infty} a_{q'} e^{iq'kx} \quad (k = 2\pi/L) \end{aligned} \quad (2.14)$$

となる。この波動関数(2.14)式は、以下に述べる理由のためこのままでは使えない。(2.14)式とポテンシャル(2.11)式をシュレディンガー方程式(2.10)式に代入して

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{q'=-\infty}^{\infty} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 a_{q'} e^{iq'2\pi x/L} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{i2\pi nx/a} \sum_{q'=-\infty}^{\infty} a_{q'} e^{iq'2\pi x/L} \\ = E \sum_{q'=-\infty}^{\infty} a_{q'} e^{iq'2\pi x/L} \end{aligned} \quad (2.15)$$

となる。両辺に $e^{-iq'2\pi x/L}$ を掛けて、 x について0から L まで積分し、 L で割ると、

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi q}{L}\right)^2 a_q + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{q'=-\infty}^{\infty} V_n a_{q'} \frac{1}{L} \int_0^L e^{i2\pi(Mn-q-q')x/L} dx = E a_q \quad (2.16)$$

が得られる。左辺第2項の積分は、 $q' = n - q$ のときだけ値を持ち、それ以外では0となる

から, (2.16) 式は

$$E_q a_q + \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n a_{q-Mn} = E a_q \quad (2.17)$$

となる. ただし,

$$E a_q = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{2\pi q}{L} \right)^2 \quad (2.18)$$

は自由電子のエネルギーである.

(2.14) 式の波動関数は, $a_q = 0$ ($q \neq s$), $a_s = 1$ であれば, エネルギーが $\hbar^2(2\pi s)^2/2m_0L^2$ の自由電子の平面波を表す. この波動関数は, シュレディンガー方程式 (2.10) 式は満足しないが, (2.10) 式の解が, 第1近似として, まず自由電子に極めて近いとして出発する場合には, (2.14) 式において $a_s = 1$, ほかの $a_q \approx 0$ とすればよい. この場合 (2.17) 式で重要なのは

$$E_s + \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n a_{s-Mn} = E \quad (2.19)$$

だけである. 左辺第2項の n に対する和を, 場所によって変動しない成分 ($n = 0$) と場所によって変動する成分 ($n \neq 0$) の二つの部分に分けて表すと, 結晶中では, 普通は $V_0 = 0$ と考えてよいので,

$$E = E_s + \sum_{n \neq 0} V_n a_{s-Mn} \quad (2.20)$$

となる. この式で, 伝導電子のエネルギーが求まる. ここで, E_s は自由電子のエネルギーである. a_{s-Mn} は

$$a_{s-Mn} = \frac{V_s}{E_s - E_{s-Mn}} \quad (2.21)$$

で表わされる. これを (2.20) 式に代入して

$$E = E_s + \sum_{n \neq 0} V_n \frac{V_s}{E_s - E_{s-Mn}} \quad (2.22)$$

となる。もし $E_s = E_{s-Mn}$ の場合には、(2.22) 式の分母が 0 になるから、エネルギー E は無限大になってしまう。したがって、この場合には周期ポテンシャルがどんなに小さくても、それが 0 でない限り摂動計算は無意味になる。ここで、上の条件がどんな時に満足されるかを考える。

改めて、

$$k = 2\pi s/L, \quad N = 2\pi n/a \quad (2\pi Mn/L)$$

とおくと、

$$E_s = E_k = \hbar^2 k^2 / 2m_0$$

$$E_{s-Mn} = E_{k-N} = \hbar^2 (k - N)^2 / 2m_0$$

だから、

$$E_s = E_{s-Mn} \text{ は } k^2 = (k - N)^2 \text{ と同等である。}$$

ゆえに、

$$k = N/2 \text{ なら, } E_s = E_{s-Mn} \quad (E_k = E_{k-N})$$

である。この関係を Fig. 2.1 に示した。2つの放物線の交点の k の座標が $N/2$ であるから、

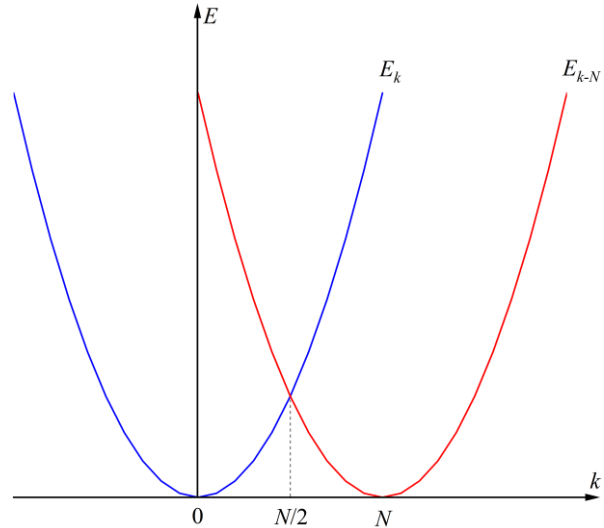


Fig. 2.1 結晶内の電子波の波数とエネルギーの関係

$$k = \pi n/a \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.23)$$

のとき $E_k = E_{k-N}$ となり、(2.7) 式以下の計算は適用できない。このとき、エネルギーは縮退しており、エネルギーを正確に求めるには縮退した場合の摂動計算を行わなければならない。そこで、波動関数として、

$$\sqrt{L}\varphi(x) = a_k e^{ikx} + a_{k-N} e^{i(k-N)x} \quad (2.24)$$

を基底として考える。(2.24) 式は (2.14) 式において a_k と a_{k-N} だけが他の a_{q_i} に比べて大きいと仮定したことになる。(2.24) 式の波動関数を (2.10) 式のシュレディンガー方程式に代入して、縮退のない場合と同様に計算すると、

$$\begin{aligned} E_k a_k + V_{-N} a_{k-N} &= E a_k \\ E_{k-N} a_{k-N} + V_N a_k &= E a_{k-N} \end{aligned}$$

が得られる。この式を整理すると

$$\begin{aligned}(E_k - E)a_k + V_{-N}a_{k-N} &= 0 \\ V_N a_k - (E_{k-N} - E)a_{k-N} &= 0\end{aligned}$$

となる. このとき a_k と a_{k-N} が同時に 0 の場合の解は物理的に無意味であるため, 有意義な解を持つためには係数行列の行列式が 0 となる必要がある. それを解いて計算すると

$$E = \frac{E_k + E_{k-N} \pm \sqrt{(E_k - E_{k-N})^2 + 4|V_N|^2}}{2} \quad (2.25)$$

となる. $k = \pi/a$ においては, $E_k = E_{k-N}$ であるから

$$E = E_k \pm |V_N|$$

である. k の値が π/a から離れた場合には, 逆に $(E_k - E_{k-N})^2 \gg 4|V_N|^2$ として展開すると,

$$E \approx \frac{1}{2} \left[E_k + E_{k-N} \pm \left\{ |E_k - E_{k-N}| + \frac{2|V_N|^2}{|E_k - E_{k-N}|} \right\} \right] \quad (2.26)$$

と近似できる. ポテンシャル V_N が 0 であれば, E は自由電子のエネルギー E_k であり, $k = 0$ の近傍 ($-N/2 \leq k \leq N/2$) では $E_{k-N} > E_k$ であるから, $k = 0$ で (2.26) 式が E_k に等しいためには, \pm の符号のうち $-$ の符号を選択する必要がある. 同様に, $k > N/2$ では $+$ の符号を選択すればよい. このように考えると, (2.25) から

$$k \rightarrow \frac{N}{2} - \delta \text{ のとき } E \rightarrow E_{N/2} - |V_N| \quad (2.27)$$

$$k \rightarrow \frac{N}{2} + \delta \text{ のとき } E \rightarrow E_{N/2} + |V_N| \quad (2.28)$$

が得られる。この結果を Fig. 2.2 に示した。この図から明らかなように $k = n\pi/a$ の点ではエネルギー固有値は不連続な値をとる。この点におけるエネルギーの不連続をエネルギーギャップ (バンドギャップ) といい、その大きさ ΔE は、(2.27) (2.28) 式から

$$\Delta E = 2|V_N| \quad (2.29)$$

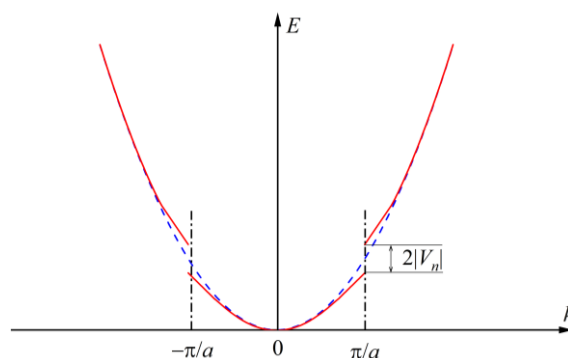


Fig. 2.2 自由電子に近い電子近似によるエネルギーと波数の関係

と表される。このようにして、エネルギーギャップは固体内のポテンシャルに周期性があれば一般的に存在することが示された。ここで、 $0 < |k| < \pi/a$ の範囲を第 1 ブリルアンゾーン (Brillouin Zone)、 $(n-1)\pi/a < k < n\pi/a$ の範囲を第 n ブリルアンゾーンという。ブリルアンゾーンは結晶の逆格子ベクトルのなす逆格子空間の単位胞でもある。ブリルアンゾーンの境界 (Brillouin Zone Boundary) において二つの電子についての進行波 e^{ikx} , $e^{i(k-N)x}$ の縮退が解けて、エネルギー準位が $2|V_N|$ だけ分裂したといえる。また、 $k^2 = (k-N)^2$ が成り立つことは、物理的には電子を波として扱った場合にブラッグの反射条件 $2d \sin\theta = n\lambda$ (d は格子定数) が成り立つことに相当し、電子波がポテンシャルによって全反射を受けることを意味している [7]。

このように、エネルギーバンドはブリルアンゾーンの境界にて不連続となり、放物線から少しずれた $E-k$ 関係を示す。これの表記の方法として、そのまま $E-k$ 関係を表記する拡張ゾーン形式、ブロッホ関数の性質を用いて適当な N だけずらして第 1 ブリルアンゾーン内に表記する還元ブリルアンゾーン形式、還元ブリルアンゾーン形式を波数空間内で繰り返す周期的ゾーン形式がある。3次元の場合はブリルアンゾーンの代表的な点 (Γ 点 (逆格子空間の原点), A 点, H 点, L 点) などを横軸にとり、その間のエネルギー状態を表記する。例として、六方格子の代表的な k 点と第一原理計算により求めた InN/GaN のエネルギーバンド図を Fig. 2.3 に示す。

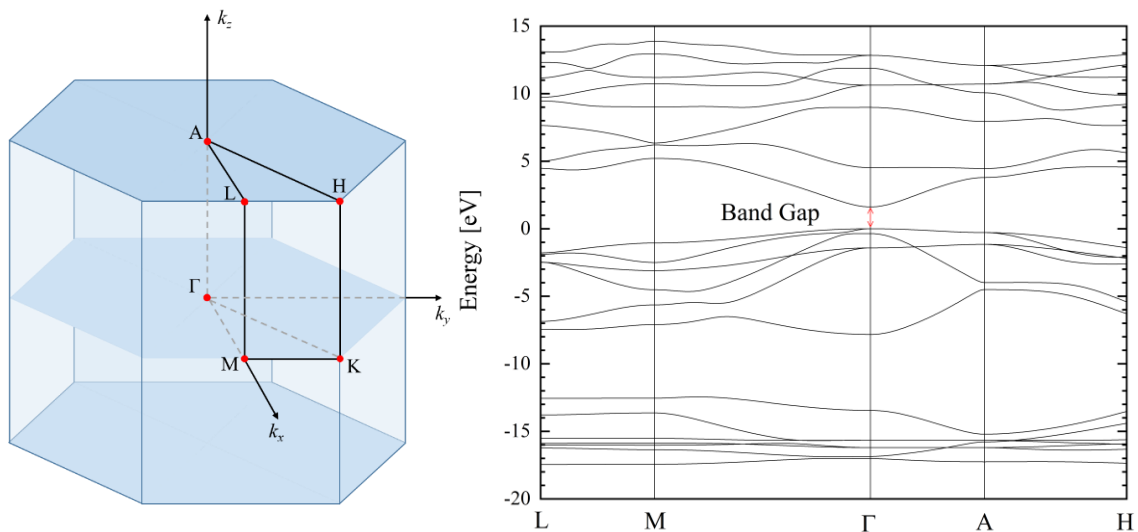


Fig. 2.3 六方晶構造の k 点(左)とエネルギーバンドの例(右)

2.4 バンド計算の系譜 [8]

バンド計算に用いられる計算手法のいくつかを紹介する。まずひとつ目は、結晶全体をマンフティン球と呼ばれる各原子を中心とした球とそれ以外の領域に分割し、マンフティン球内ではポテンシャルは球対称、それ以外では一定（マンフティン模型）とする APW（Augmented Plane Wave）法がある。線形化した LAPW 法やフルポテンシャル(FLAPW)法への拡張も容易であり、最も広く用いられている。

別の計算方法として、グリーン関数を求めることにより電子状態を計算する KKR（Korringa-Kohn-Rostoker）法がある。APW 法と同様にマンフティン模型を基に計算を行うが、いったんグリーン関数が計算されると、あらゆる基底状態の物理量はグリーン関数により表現されるため定式化が単純で電子状態計算の最も美しい形を与えている。その一方、用いる値が複素数であることなどから安定に動く計算コードは少ない。しかし、原理的には種々の方法の中でも最も精度の高い方法であるため、今後の発展が期待されている。

最後に、変分のための基底関数として原子の芯状態（core states）と直交化させた平面波（OPW）を用いる OPW（Orthogonalized Plane Wave）法の紹介をする。単純な平面波では非常に絶対値の大きな波数ベクトル \mathbf{g} を用いてしか表せない原子内の激しい振動が直交化によって取り入れられているために、比較的少数の OPW で波動関数を表現することができる。現在では、OPW 法から派生して、そのエッセンスをうまく取り入れた擬ポテンシャル（pseudo potential）法が OPW 法の代わりにもっぱら使われている。擬ポテンシャル法のもともとの定式化は、直交化によって生じる項をポテンシャルの中に繰り込むことによって、本来のポテンシャルの特異性のない浅いポテンシャルに置き換えるものである。しかし、現在広く用いられているノルム保存型擬ポテンシャル法ないしその変形は、化学結合が生じ

る原子核から離れた領域では波動関数が正しく再現されるような、特異性を消した人工ポテンシャルを導入して、平面波展開の形で波動関数を決めるものである。

これらのいずれかにより決定した波動関数を用いて物質内部の電子状態を求める第一原理計算について次節以降に述べる。

2.5 第一原理計算

物質中の電子の量子力学的な記述は、電子のハミルトニアンを用いて行われる。このようなハミルトニアンとして、考えている現象やある特定のエネルギー領域だけのことを議論するためのパラメータを含む模型（有効理論）を表すハミルトニアンを扱うことが多い。しかし、未知の物質を予測するために未知なパラメータを用いることはできないため、より現実的な物質とその定量的な物性を、調整可能なパラメータを用いずに記述する必要がある。そのため、物質中の本当のハミルトニアンから出発する。このような立場から電子の状態を計算する手法を第一原理計算 [8]という。第一原理計算により、計算モデルの全エネルギーと電子のエネルギーバンド構造が求まり、全エネルギーの値から原子に働く力が計算できる。これにより構造最適化計算が可能であり、格子定数、0Kにおける最安定構造、磁性、弾性定数、表面エネルギーや界面エネルギー、表面における不純物の吸着サイトや安定性、フォノン分散、バンドギャップ、状態密度、不純物準位など様々な値を計算することができる。

2.6 密度汎関数法

密度汎関数法 [9]は、厳密に解くことはできない多電子系のシュレディンガー方程式を一電子近似（局所密度近似）を用いて解く方法の一つである。その基礎には1964年にホーエンバーグとコーンによって提唱されたHohenberg-Kohnの定理 [10][11]があり、1965年にコーンとシャムによって実用的な形に定式化された [12][13]

2.6.1 Hohenberg-Kohn の定理

Hohenberg-Kohn の定理の内容は、「多電子系の基底状態が縮退していないとき、外場 $V(\mathbf{r})$ と基底状態の波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ は電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ に対して一意的に決まる」と、「系の基底状態の全エネルギー E は正しい電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ に対して最小になる」との2点である。この2点から、系の基底状態を求めるためには、全エネルギー E を最小にするような電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を求めればよいことになる。

このようにして、 $\rho(\mathbf{r})$ から全ての基底状態の電子的性質、すなわち運動エネルギー $T[\rho]$ 、ポテンシャルエネルギー $U[\rho]$ 、電子間相互作用のエネルギー $E_{\text{coulomb}}[\rho]$ を ρ から決定することができ、全エネルギー $E[\rho]$ は以下のように表すことができる。

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.30)$$

あるいは，原子核から電子に対して作用するポテンシャルを $V(\mathbf{r})$ として

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.31)$$

が得られる。

2.6.2 Kohn-Sham 方程式

多電子系の基底状態のエネルギーが電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として $E[\rho]$ で与えられることは，有効方程式を導出する上で非常に便利である。すなわち，(2.32)式に示す電子数保存の制約条件の下， $E[\rho]$ を最小化するように $\rho(\mathbf{r})$ を求める。

$$\int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.32)$$

ここで， N は系の全電子数である。言い換えると

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.33)$$

で与えられる ρ に関して全エネルギー

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.34)$$

を変分することに対応する。ここで，各項は以下のように表される。

$$T[\rho] = \sum_i \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

$$E_{\text{coulomb}}[\rho] = E_H[\rho] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.36)$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.37)$$

(2.37)式の中で電子間相互作用項 $E_{\text{coulomb}}[\rho]$ をハートリー項 $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ と交換相関項 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ に分離した。交換相関項 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ は，電子の多体効果に起因する交換エネルギーと

相関エネルギーの寄与を、まとめて表したものである。交換相関項 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ を含む、全エネルギー $E[\rho]$ に対する電子的寄与を最小化するように電子密度について変分をとると、各電子波動関数 $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$ に対して、以下のようなシュレディンガー方程式と似た方程式を導出することができる。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}')\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \delta E_{xc}[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.41)$$

(2.38) ~ (2.40) 式の方程式は Kohn-Sham 方程式と呼ばれ、 $\rho(\mathbf{r})$ と $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ の2つの未知関数を決定する連立方程式の問題となる。また、(2.39) 式中の $v_{xc}(\mathbf{r})$ は(2.40)式により決定され、交換相関ポテンシャルと呼ばれる。ある試行全電荷密度 $\rho_{\text{in}}(\mathbf{r})$ に対して解くことにより、1電子エネルギーおよび1電子波動関数を求めることができる。

2.7 局所密度近似

前節で示した Kohn-Sham 方程式の中には、 v_{xc} もしくは E_{xc} といった、電子同士の相互作用に起因する項があり、これらについては汎関数としての厳密な表式は実際に計算できる形では与えられていない。ここで、局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) を導入することにより解決が試みられた。局所密度汎関数法は、本来複雑な関係であるはずの汎関数 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ を、単純な $\rho(\mathbf{r})$ の関数 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ で近似するものである。この近似は、電荷密度 ρ_0 の様な電子ガスに対して得られる交換相関エネルギーの表式 $E_{xc0}[\rho_0]$ を、一様ではない一般の電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ を持つ系に対しても適用して、

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \approx E_{xc0}[\rho_0] \quad (2.42)$$

として近似することに等しい。このように、交換相関項を単純化すると Kohn-Sham 方程式は以下ようになる。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}')\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = dE_{xc0}[\rho]/d\rho \quad (2.45)$$

また $v_{xc}(\mathbf{r})$ は、次の表式をみだす交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{xc}[\rho]$ を用いて、(2.47) 式のように与えられる。

$$E_{xc0}(\rho) \approx \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}[\rho] + \rho(\mathbf{r})d\varepsilon_{xc}[\rho]/d\rho \quad (2.47)$$

このように局所密度近似(LDA)を導入することによって、Kohn-Sham 方程式中に出てくる交換相関ポテンシャル項 $v_{xc}(\mathbf{r})$ を、単純な微分系 $\varepsilon_{xc}(\rho)+\rho(\mathbf{r})d\varepsilon_{xc}(\rho)/d\rho$ で置き換えることができた。したがって、最終的には $\varepsilon_{xc}(\rho)$ の関数形を決定してから (2.41), (2.43) 式を解き、 $\rho(\mathbf{r})$ を求めればよい。実際には、(2.43) 式の $\Psi_i(\mathbf{r})$ に作用するハミルトニアンが、求めるべき $\Psi_i(\mathbf{r})$ に依存するため、Kohn-Sham 方程式を解くためには反復計算が必要である。はじめに適当な $\rho(\mathbf{r})$ を仮定し、(2.41), (2.43) 式を順次解くことを $\rho(\mathbf{r})$ が収束するまで繰り返す。この手続きは自己無頓着 (Self Consistent Field, SCF) 計算と呼ばれる。

2.8 擬ポテンシャル

擬ポテンシャル法とは、第一原理計算において原子核、内殻電子をひとつのイオンとみなし、価電子のみを計算対象とする方法である。この方法は内殻電子が物性に重要な寄与を及ぼさない半導体に対して有効な解析手段である。原子を構成する電子をエネルギー的に深く原子核の側に局在して他の原子との相互作用にほとんど寄与しないコア電子と、浅く広がり他の原子との結合に寄与する価電子に分けたとする。他原子との結合配置によって価電子は様々な状態を取るが、コア電子は原子核の回りをほとんど動かずに同じ状態にいる。そこでコア電子は常に同じ状態にあるとして、価電子だけが変化すると近似し、さらに節があると平面波での記述が難しいため、各角運動量に対してエネルギーが最低の(原子の)固有状態は節がなく、元の全電子で計算した価電子の固有値と全く同じ固有値を与えるようなポテンシャルを考える。このような条件を満たすように作られたポテンシャルを擬ポテンシャルと呼ぶ。

2.9 Pseudopotential self-interaction correction(pSIC)法による補正

第一原理計算には通常、電子の多体問題を基底状態における密度汎関数理論により一電子近似に焼き直し、さらに交換相関相互作用を LDA により取り扱う近似が用いられている。LDA は電子相関効果が平均的にしか取り入れられていないため、電子間クーロン相互作用が強い場合には、励起状態と基底状態とのエネルギー差であるバンドギャップを小さく見積もってしまう問題がある。そのような問題を解決するために取り入れられるのが pSIC 法

[14] [15]による補正である。

pSIC 法は固体を形成する各原子位置に仮想的に配置した孤立原子波動関数への固体の全波動関数のプロジェクションによって電子占有数を計算し、それぞれの軌道に対して非整数の占有数に応じた SIC 演算子を作用させる方法である。この結果、電子に占有されている軌道の固有エネルギーは低下し、電子占有されていない軌道の固有エネルギーは LDA とほぼ同じ値を保つため、LDA バンドギャップ値が改善される。

2.10 平面波基底とカットオフエネルギー

平面波基底とは具体的には、

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.48)$$

という関数（平面波）の集まりで表される基底のことである。ここで、 \mathbf{k} 、 \mathbf{G} および Ω はそれぞれサンプル k 点、逆格子ベクトルおよびユニットセルの体積である。逆格子ベクトル \mathbf{G} は基本逆格子ベクトル \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 および \mathbf{b}_3 と整数 n_1 、 n_2 および n_3 を用いて

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.49)$$

と表すことができる。このような逆格子は無限に取ることができるが、計算機で扱う為には有限の数に制限しなければならない。通常、波動関数を平面波基底で展開する場合には、波数ベクトル $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ が大きくなるに連れて展開係数が減少していくので、

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq q_{\max} \quad (2.50)$$

となるように波数ベクトルの小さい方から \mathbf{G} を集めて平面波基底とする。したがって、波数 q_{\max} が平面波基底の精度を表す指標となる。波数 q_{\max} の平面波の運動エネルギー

$$\frac{\hbar^2 q_{\max}^2}{2m} \quad (2.51)$$

をカットオフエネルギーという。原子単位系で q_{\max} を表すと、カットオフエネルギーは q_{\max}^2 [Rydberg(Ry)] または $\frac{1}{2} q_{\max}^2$ [Hartree] と簡単に表せるので、この単位系がよく使用される。

$$q_{\max} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} \quad (2.52)$$

と書き換えると, λ_{min} はその平面波基底で表現できる最小の構造の実空間での大きさの目安である. 原子単位系での長さの単位は $0.529177210903 \text{ \AA}$ ($=1 \text{ Bohr}$) であるから, カットオフエネルギー 1 Ry の平面波基底では

$$0.529 \times 2\pi/\sqrt{1} = 3.3\text{\AA} \quad (2.53)$$

の構造が表現できることになる.

2.11 サンプル k 点

サンプル k 点とは, Brillouin zone (BZ) 内積分に使う k 点の事である. 例として, 電子密度 $\rho(r)$ を計算するためには

$$\rho(r) = \sum_i \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int dk W_{ik} |\psi_{ik}(r)|^2 \quad (2.54)$$

のように BZ 内の積分を実行する必要がある. ここで, Ω と $\psi_{ik}(r)$ はそれぞれユニットセルの体積および BZ 内の k 点における i 番目のエネルギー準位の波動関数である. また, W_{ik} は重みであり, この状態の電子が詰まっている場合はスピン自由度も含めて 2 となる. 計算機上で積分を実行させるためには, 上式の積分を離散的な和に直さなければならないため,

$$\frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (2.55)$$

とする. ここで N_k は離散的にサンプリングした k 点の数であり, この和に使われる k 点をサンプル k 点と呼ぶ. 1次元で考えた場合, BZ 全体で N_k 点の計算は, ユニットセルを実空間で N_k 倍に周期的に並べた系の ($1k$ 点) 計算に等しい. つまり, N_k 点の計算は, 実空間で N_k 倍の系に周期的境界条件を課したクラスターモデル計算と等しい. これより, ある方向に実空間で N 倍にした系の計算精度が元の系と同等であるためには, 同じ方向に対するサンプル k 点を $1/N$ すれば良い. 表面系なら 2次元, バルクなら 3次元として適応することが可能である.

第3章 計算モデルおよび計算方法

3.1 超格子構造

超格子構造とは異なる種類の超薄膜の周期構造の総称である。例として Fig 3.1 に、GaN3 原子層と InN1 原子層の4原子層を1周期とする 1InN/3GaN 超格子を示す。Molecular Beam Epitaxy (MBE) 法や Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) 法などで作製される。歪みや欠陥の少ないヘテロ接合を作るためには各層の格子定数差が小さいことが求められるが、層が十分に薄ければ、かなりの格子定数差が存在していても、その違いは均一な歪みとなって表れ、格子不整合による格子欠陥の少ない超格子を作製することができる。この原理に基づき格子定数に差がある半導体の組み合わせから作製される超格子を歪超格子という。また、一層～数原子層の極めて短周期の超格子をバッファ層として用いられて、不純物や格子欠陥の除去、界面の平坦化などに効果があることが知られている [16]。

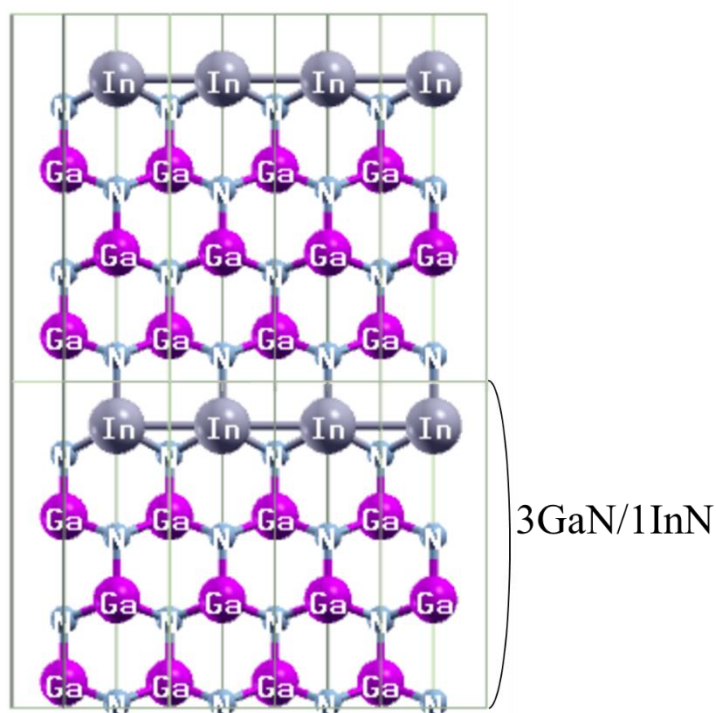


Fig 3.1 3GaN/1InN 超格子構造

3.2 混晶モデル

計算に用いた InGaN および AlInN の混晶構造のモデルを示す。本研究で用いた第一原理計算では計算可能な原子数が少ないため、十分に均一な混晶モデルを作製することが困難であり、金属原子の分布にある程度の偏りが存在する。そのため、同じ組成比を持つ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ もしくは $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ モデルについて、原子配列異なるモデルを複数通り作製し、それらの平均値を取った。原子配置については乱数を用いて決定した。組成 x は $x = i/n$ (i : In 原子の数, n : 金属原子数の合計) とした。Fig. 3.2 は原子数 36 個 (Ga 原子 15 個, In 原子 3 個, N 原子 16 個) の $\text{In}_{0.167}\text{Ga}_{0.833}\text{N}$ 混晶モデルである。本研究では、InGaN および AlInN の混晶のバンドギャップの In 組成依存性について調べた。

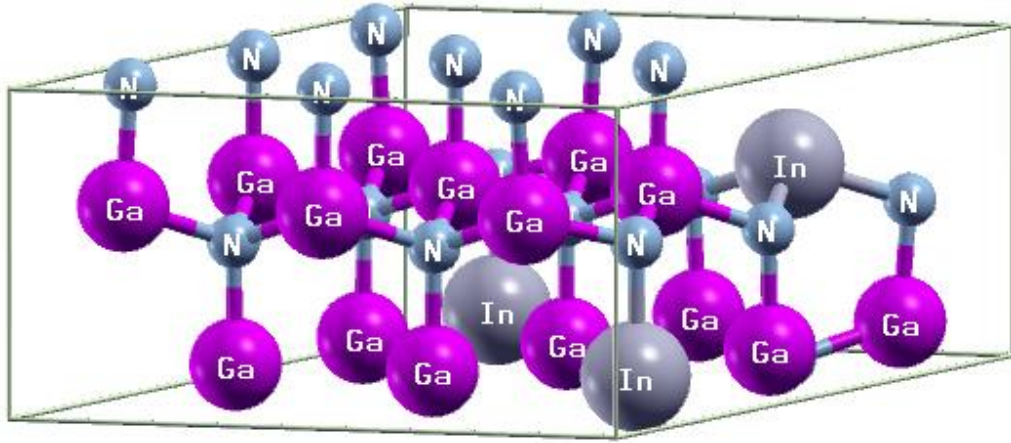


Fig. 3.2 $\text{In}_{0.167}\text{Ga}_{0.833}\text{N}$ 混晶モデル

3.3 超格子モデル

以下に計算に用いた InN/GaN および InN/AlN の超格子構造のモデルを示す。Fig. 3.3 (a) は InN の層と GaN (もしくは AlN) の層が各 1 層ずつ積み重なる周期構造の単位構造である。これを 1InN/1GaN (もしくは 1InN/1AlN) と表記する。全方位に周期境界条件を用いるため、Fig. 3.3 (b) のような構造についての計算をしていることになる。計算時間短縮のためにできるだけ小さい構造で計算を行った。同様に、Fig. 3.4 に InN の 3 層と GaN (もしくは AlN) の 1 層が周期的に積み重なった構造である 1InN/3GaN (もしくは 1InN/3AlN) の単位構造を示す。本研究では、このような超格子構造を構成するそれぞれの層厚を変化させた $n\text{InN}/m\text{GaN}$ および $n\text{InN}/m\text{AlN}$ 超格子構造のモデルを作製し、バンドギャップの In 組成依存性と超格子構造の層厚依存性を調べた。組成 x は $x = n/(m+n)$ (n : InN 層の数, m : GaN, もしくは AlN 層の数) とした。

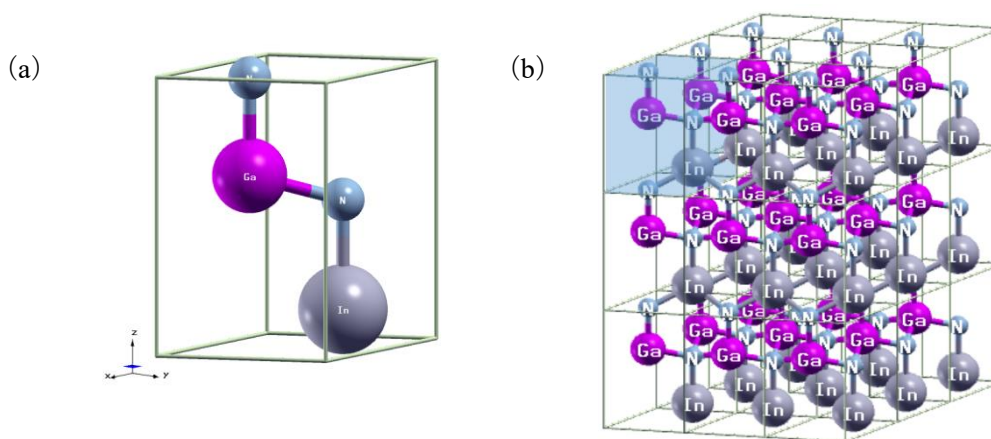


Fig. 3.3 1InN/1GaN 超格子計算モデル (a) 同超格子の周期構造 (b)

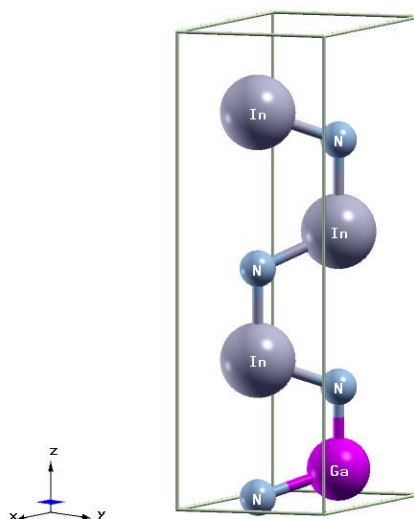


Fig. 3.4 3InN/1GaN 超格子モデル

3.4 混晶超格子モデル

以下に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ もしくは $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ の混晶層による超格子構造の計算モデルを示す. 混晶と同じように組成比 x, y については $x = i_1/n_1, y = i_2/n_2$ (i_l : l 層目の In 原子の数, n_l : l 層目の金属原子数の合計) Fig. 3.5 は 1層の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ と 1層の $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ が周期的に積み重なることで構成される超格子構造であり, $x=0.11$ (Ga 原子 8 個, In 原子 1 個, N 原子 9 個), $y=0.33$ (Ga 原子 6 個, In 原子 3 個, N 原子 9 個) の場合である. $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ についても同様にしてモデルを作製し, これらを $1\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/1\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ もしくは $1\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/1\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ の混晶超格子と表記する. また, InGaN 系については Fig. 3.6 に示すような, 各層の厚さを 2 層に増加させた $2\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/2\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ モデルも作製した. 各層の V 族原子の配列は乱数によって決定した. 本研究では, 1 層目と 2 層目の Al 原子もしくは Ga 原子と In 原子の数をそれぞれ 0 から 9 個の範囲で変化させることにより, バンドギャップの In 組成依存性を調べた. また, InGaN 系については層厚を変化させたモデルと比較することでバンドギャップの層厚依存性も調べた.

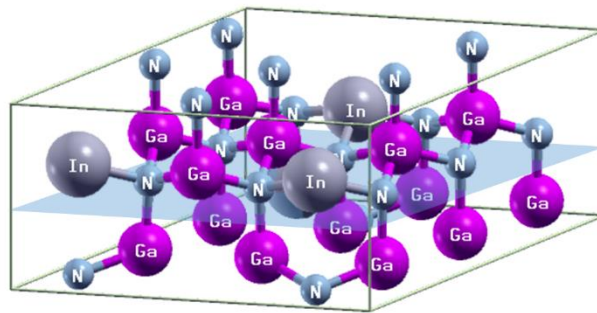


Fig. 3.5 $1\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}/1\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 超格子モデル (1InGaN/1 InGaN 超格子)

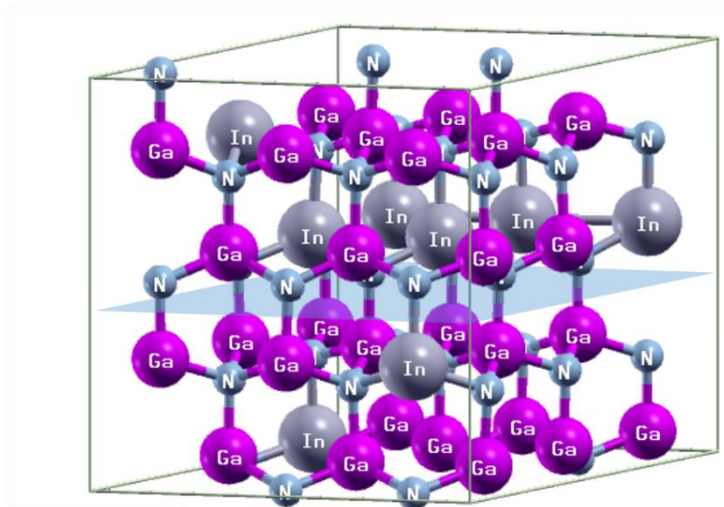


Fig. 3.6 $2\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}/2\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 超格子モデル ($2\text{InGaN}/2\text{InGaN}$ 超格子)

3.5 計算方法

本研究では、密度汎関数理論 (Density functional theory, DFT), 平面波基底, 擬ポテンシャルに基づく第一原理計算プログラムである Quantum ESPRESSO [17]を使用した. カットオフエネルギーは 60-80 Ry (波動関数), 240-320 Ry (電荷密度) を用いており, x, y, z の全方向に周期境界条件を適用している. 簡単な計算手順を以下に示す.

- ・理想的な結晶構造 (wurtzite 構造) を基準に計算モデルを作製
 - ・計算モデルに対して構造緩和計算を行い, 単位胞の格子ベクトルと原子座標を最適化
 - ・pSIC 法 [14]による補正を用いてバンド構造計算を行い, バンドギャップを計算
- 構造緩和計算とバンド構造計算に用いた擬ポテンシャルを Table 3.1 に示す.

Table 3.1 計算に使用した擬ポテンシャル

	構造緩和計算	バンド構造計算
Al	Al.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	Al.pbe-mt_fhi.UPF
Ga	Ga.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF	Ga.pbe-d-mt_fhi.UPF
In	In.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF	In.pbe-d-mt_fhi.UPF
N	N.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	N.pbe-mt_fhi.UPF
Pseudopotential type	projector augmented wave (PAW)	Norm-conserving
Functional type	LDA	Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)

例として, Fig. 3.3 に示した $1\text{InN}/1\text{GaN}$ 超格子モデルに対して構造緩和計算およびバンド

構造計算を行い，算出されたエネルギーバンド図を Fig. 3.7 に示す．以降本論文内ではエネルギーの原点は価電子帯の上端とした．

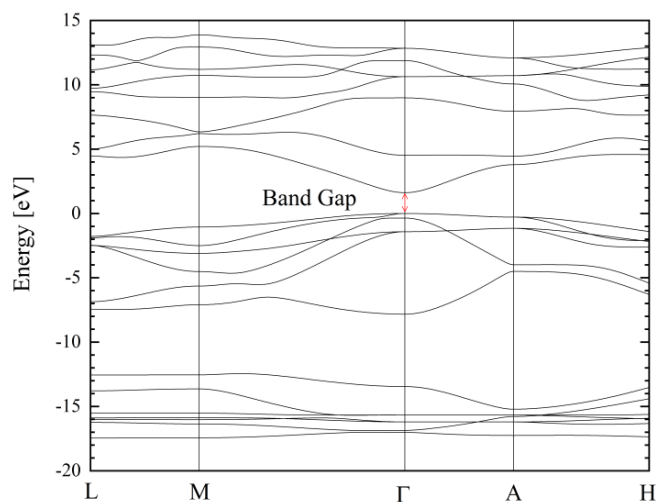


Fig. 3.7 1InN/1GaN 超格子のエネルギーバンド図

エネルギーバンド図の中で，最上部のエネルギーバンドは伝導帯，中段のエネルギーバンドは価電子帯を示す．算出された 1InN/1GaN 超格子のバンドギャップは 1.51eV であった．

3.6 Free Standing の状態における超格子構造モデルと格子歪みを考慮した超格子構造モデル

本節では，本研究の主題である格子歪みを考慮した超格子モデルについて解説するため，前節で紹介した構造緩和計算について詳細を述べる．

構造緩和計算は，結晶構造を構成する原子に対して働く力が緩和されるように原子座標と単位胞の構成ベクトルを変化させる計算である．本研究では単位胞のサイズを (a) Free Standing (自立，拘束条件なし) の状態と，(b) a 軸方向 (xy 平面上の軸) の長さを各種材料の対応する長さに固定し c 軸方向のみ緩和可能にした状態の 2 つの条件下で構造緩和計算およびバンド構造計算を行った．(b) では各種材料上への作製を模擬し，格子歪みがバンドギャップに与える影響を調査した．一例として，2InN/2AlN 超格子を Free Standing と GaN 上での作製を模擬した場合について，Table 3.2 に格子緩和計算前後の a 軸および c 軸の格子定数を，Fig. 3.8 (a)，(b) に構造緩和計算後の 2InN/2AlN 超格子モデルを示す．

Table 3.2 構造緩和計算による格子定数の変化

	構造緩和計算前		構造緩和計算後	
	$a[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	$a[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$
(a) Free Standing	3.161	4.978	3.288	5.386
(b) a 軸方向は固定	3.161	4.978	3.161	5.516

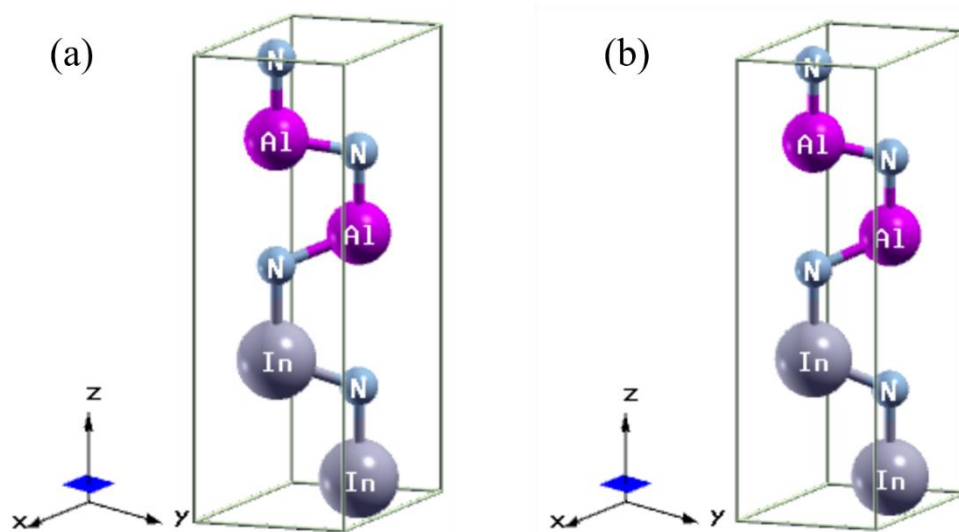


Fig. 3.8 2InN/2AlN (Free Standing) (a), 2InN/2AlN (on GaN) (b)

Table 3.2 に示す結果から、Free Standing では a 軸長さ、 c 軸長さの両方が変化しているのに対して、 a 軸方向を固定した場合には a 軸の長さは変化せず c 軸のみが変化していることがわかる。また、原子座標も Free Standing では全方向に変化し、 a 軸方向を固定した場合には x , y 座標の変化はなく z 座標のみ変化したことが確認できた。その他の材料の格子定数 (AlN, GaN, InN, Si(111), サファイア) についても同様にして計算を行い格子歪みがバンドギャップに与える影響を調査した。本研究で用いた各種材料の格子定数を Table 3.3 に示す。

Table 3.3 各種材料の格子定数

材料	サファイア (a 面)	AlN	GaN	InN	Si(111)	サファイア (c 面)
a 軸格子定数[Å]	2.747	3.088	3.161	3.507	3.840	4.758

第4章 計算結果および考察

本研究では、窒化物半導体 (GaN, AlN, InN) で構成される混晶や超格子構造のバンドギャップの In 組成依存性, 層厚依存性および格子歪みの影響についての知見を得るため, 第一原理計算を用いて InGa_xN 混晶, AlIn_xN 混晶, InN/GaN 超格子, InN/AlN 超格子, InGa_xN/InGa_xN 混晶超格子および AlIn_xN/AlIn_xN 混晶超格子のバンドギャップの計算を行った.

4.1 Free Standing の状態におけるバンドギャップ

本節では, Free Standing (格子不整合による格子歪みを考慮しない) 状態におけるバンドギャップの組成依存性と層厚依存性について述べる.

4.1.1 InGa_xN および AlIn_xN 混晶のバンドギャップ

本項では, In_xGa_{1-x}N 混晶および Al_{1-x}In_xN について調査したバンドギャップの In 組成 x への依存性を示す. 第一原理計算では計算可能な原子数が少ないため, 均一な混晶モデルの作製は難しくある程度の偏りが存在する. そのため, 同じ組成比を持つ In_xGa_{1-x}N (もしくは Al_{1-x}In_xN) について原子配列異なるモデルを複数通り作製し, バンド計算を行った後に平均値を取り混晶のバンドギャップについての評価とした. 一例として Fig. 4.1 に原子数 36 個 (Ga 原子 15 個, In 原子 3 個, N 原子 16 個) の In_{0.167}Ga_{0.833}N 混晶モデルとそのエネルギーバンド図を示す.

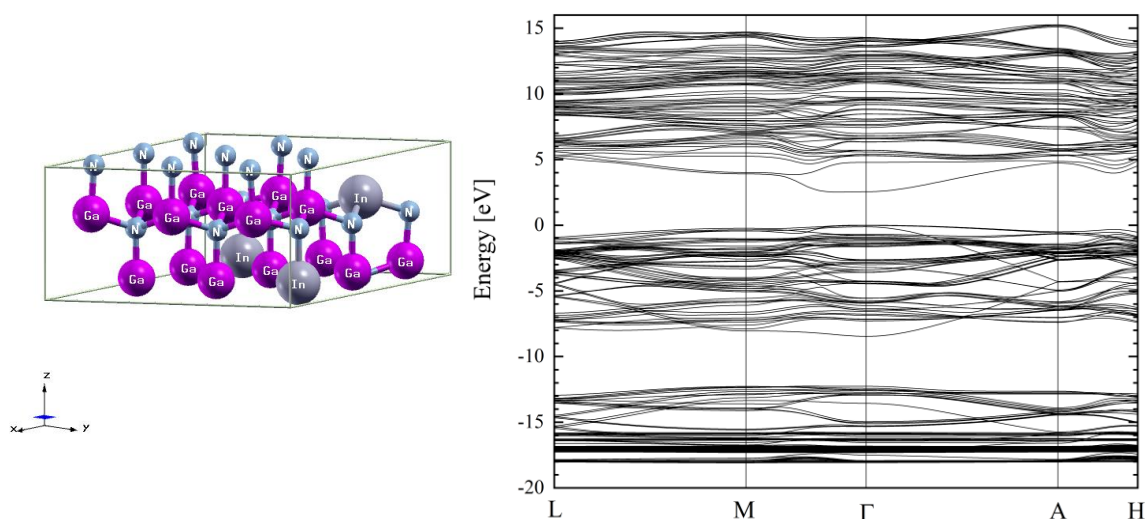


Fig. 4.1 In_{0.167}Ga_{0.833}N 混晶モデルとエネルギーバンド図

このような $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ もしくは $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶モデルについて、In 原子の数を 0 から 18 個の範囲で変化させることにより、バンドギャップの組成依存性を調べた。Fig. 4.2 に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶についての計算結果を、Fig. 4.3 に $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶についての計算結果を示す。

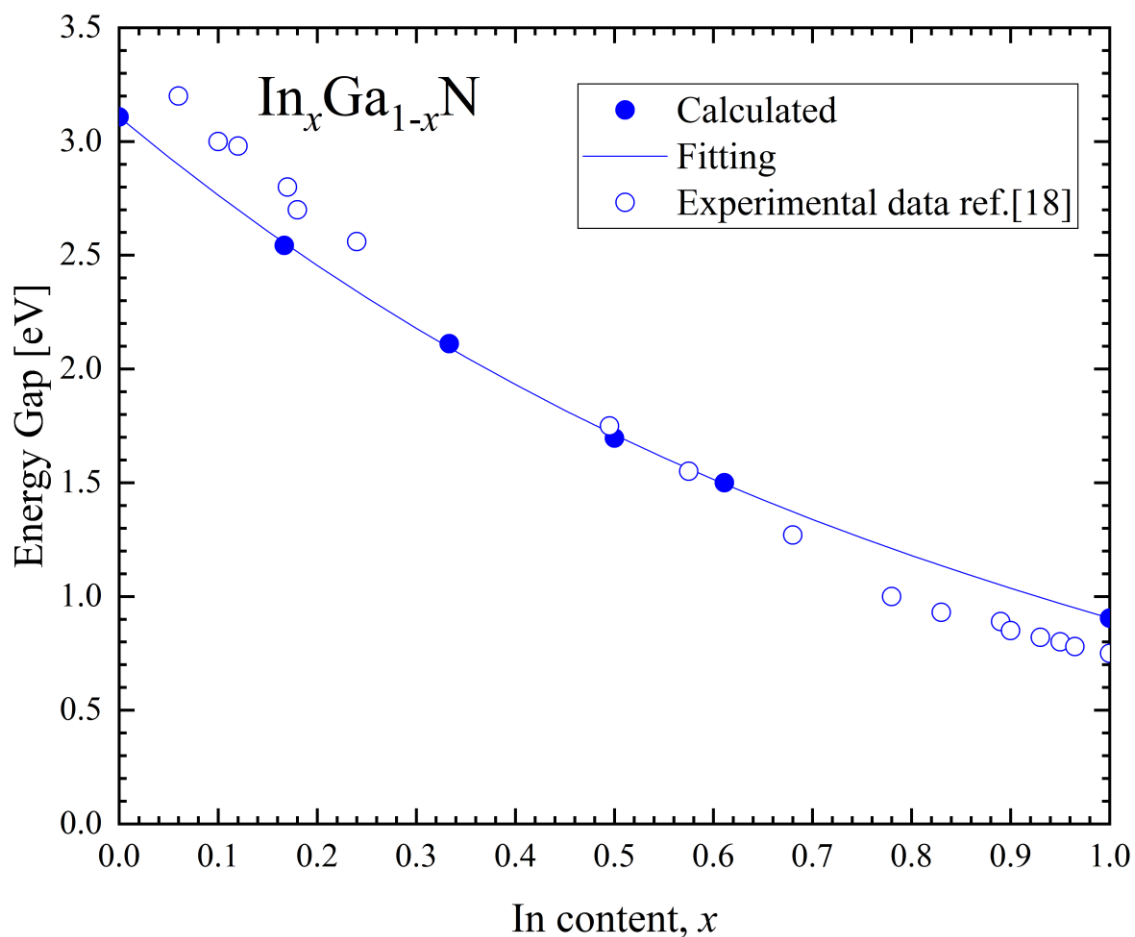


Fig. 4.2 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶のバンドギャップの In 組成依存性

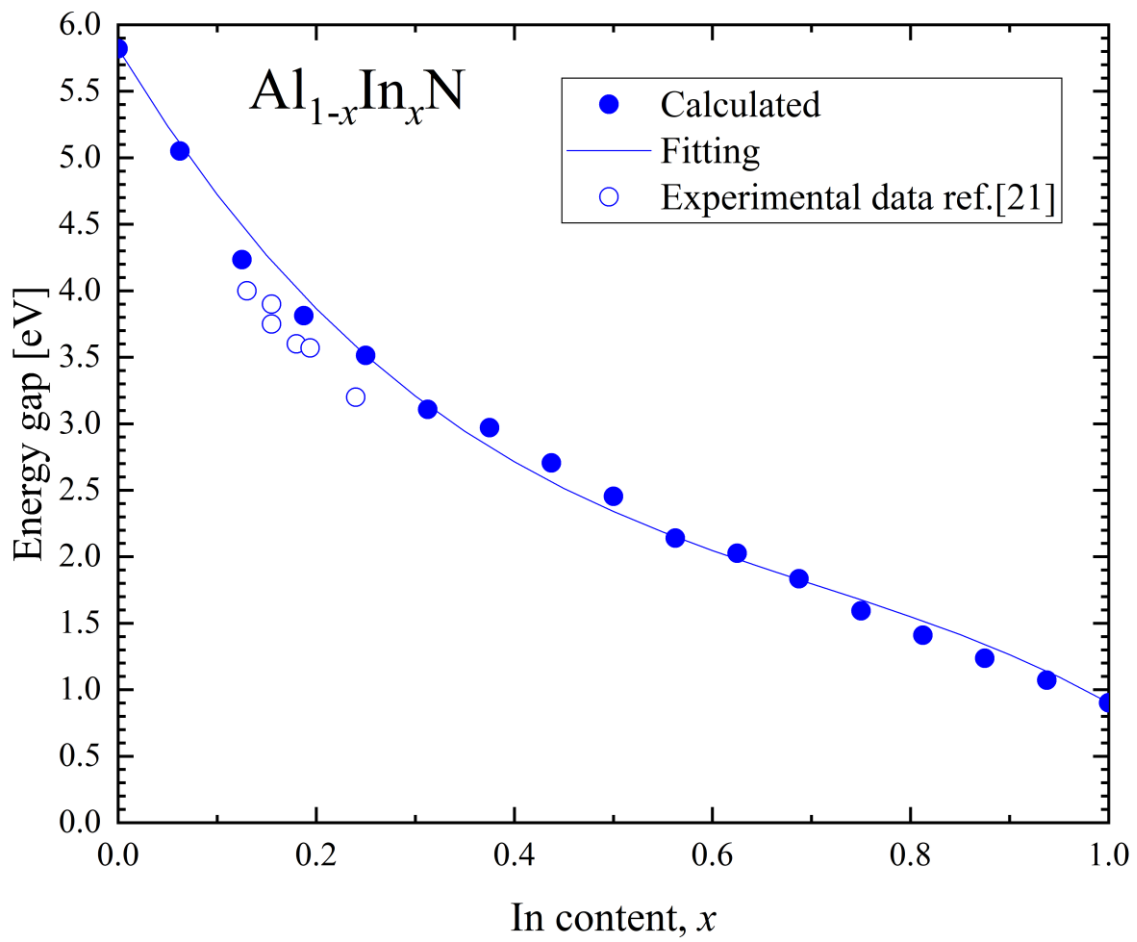


Fig. 4.3 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶のバンドギャップの In 組成依存性

Fig. 4.2, Fig. 4.3 はともに横軸に In 組成 x ($x = i/n$ (i : In 原子の数, n : 金属原子数の合計)), 縦軸にその組成 x に対応したバンドギャップの値をプロットした。

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶について, In の組成比が小さいほどバンドギャップは大きく, In の組成比が大きいほどバンドギャップは小さくなった. 実験値 [18]と比較すると, In 組成比が $x=0.5$ 付近を境に, 小さい範囲 ($x<0.5$) では計算値の方が小さく, In 組成比が大きい範囲($x>0.5$) では逆に計算値の方が大きかった.

計算結果を用いて, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶のボーイングパラメータ (bowing parameter) [19] [20] を計算した. 窒化物半導体の特徴として, 大きなバンドギャップボーイングを持つことが挙げられる. E_A というバンドギャップを持つ材料 A と, E_B というバンドギャップを持つ材料 B で構成される混晶のバンドギャップ E_g は

$$E_g = xE_A + (1-x)E_B - x(1-x)b(x) \quad (4.1)$$

で近似することができる. ここで x は In 組成比, $b(x)$ はボーイングパラメータを表す. また, $b(x)$ は

$$b(x) = \alpha + \beta x$$

と表される. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶のボーイングパラメータは 1.43~2.8eV と報告されている [18]. 本研究にて得られたボーイングパラメータは 0.93~1.43eV であり, 報告値より小さい値となった. これはバンドギャップの値と同様に, 報告値に対して GaN のバンドギャップが過小評価され, InN のバンドギャップが過大評価されているためバンドギャップの変化域が小さくなったことが原因と考えられる. 他にも, 計算可能な原子数の影響でモデルサイズが小さいため組成比分布の偏りなどが考慮されにくく, バンドギャップの値が大きくばらつかなかったことが原因と考えられる.

$\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶についても $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶と同様に, In の組成比が小さいほどバンドギャップは大きく, In の組成比が大きいほどバンドギャップは小さくなった. AlInN 混晶は作製が難しいため実験結果が少ないが, その中でも報告されている実験値 [21]に対しては近い値であった. $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶のボーイングパラメータは III 族原子の分布に偏りのある scattered モデルで 2.1~6.2 eV, III 族原子の分布が比較的均一に分布している gathered モデルで 3.9~14 eV と報告されている [19]. 本研究で得られたボーイングパラメータは 0.78~7.40eV であり, scattered モデルの報告値に近い値をとった. ただし, In 組成比の小さい範囲 ($x<0.1$) と大きい範囲 ($x>0.8$) では異なる点があった. これは, 前項の InGa_xN 混晶の時と同様に, 報告値に対して AlN のバンドギャップが過小評価され, InN のバンドギャップが過大評価されているためだと考えられる. また, 計算可能な原子数の影響でモデルサイズが小さいため原子の分布の偏りなどが考慮されにくかったことも原因と考えられる. $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の場合も報

告値との差は小さいため、混晶および超格子の分析に大きな影響はなかった。

4.1.3 InN/GaN および InN/AlN 超格子のバンドギャップ

n 層の InN 層と m 層の GaN 層で構成される $n\text{InN}/m\text{GaN}$ 超格子もしくは n 層の InN 層と m 層の AlN 層で構成される $n\text{InN}/m\text{AlN}$ 超格子のバンド構造計算を行った. InN の層数を 1 で固定し, GaN の層数を変化させることで超格子内部の In 組成比を変化させた. 計算の例として, (a) $1\text{InN}/3\text{GaN}$ 超格子モデルおよび (b) $3\text{InN}/1\text{GaN}$ 超格子モデルとそれぞれのバンド構造を Fig. 4.4 に, (a) $1\text{InN}/3\text{AlN}$ 超格子モデルおよび (b) $3\text{InN}/1\text{AlN}$ 格子モデルとそれぞれのエネルギーバンド図を Fig. 4.5 にそれぞれ示す.

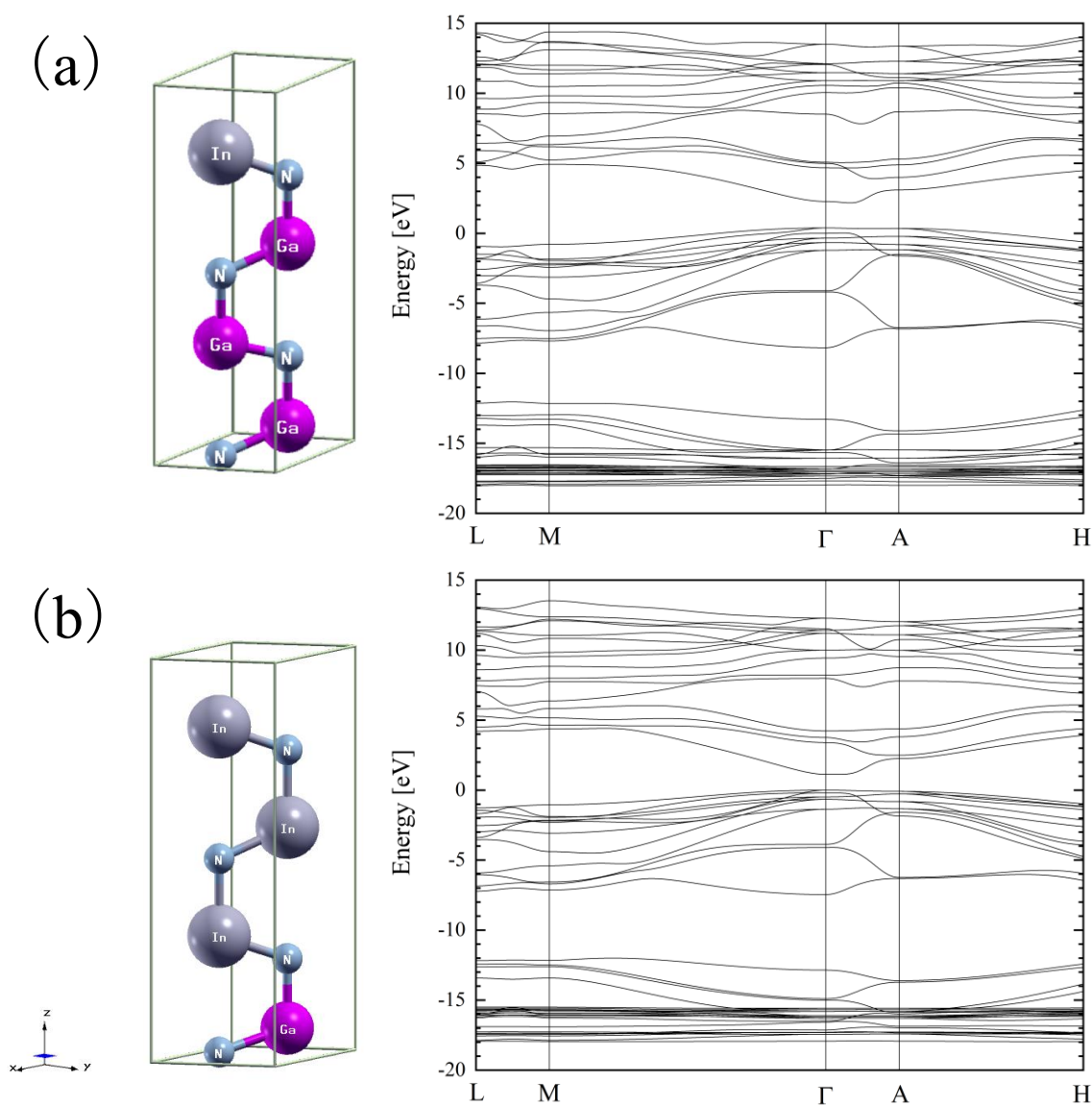


Fig. 4.4 $1\text{InN}/3\text{GaN}$ 超格子モデルとエネルギーバンド図 (a)
 $3\text{InN}/1\text{GaN}$ 超格子モデルとエネルギーバンド図 (b)

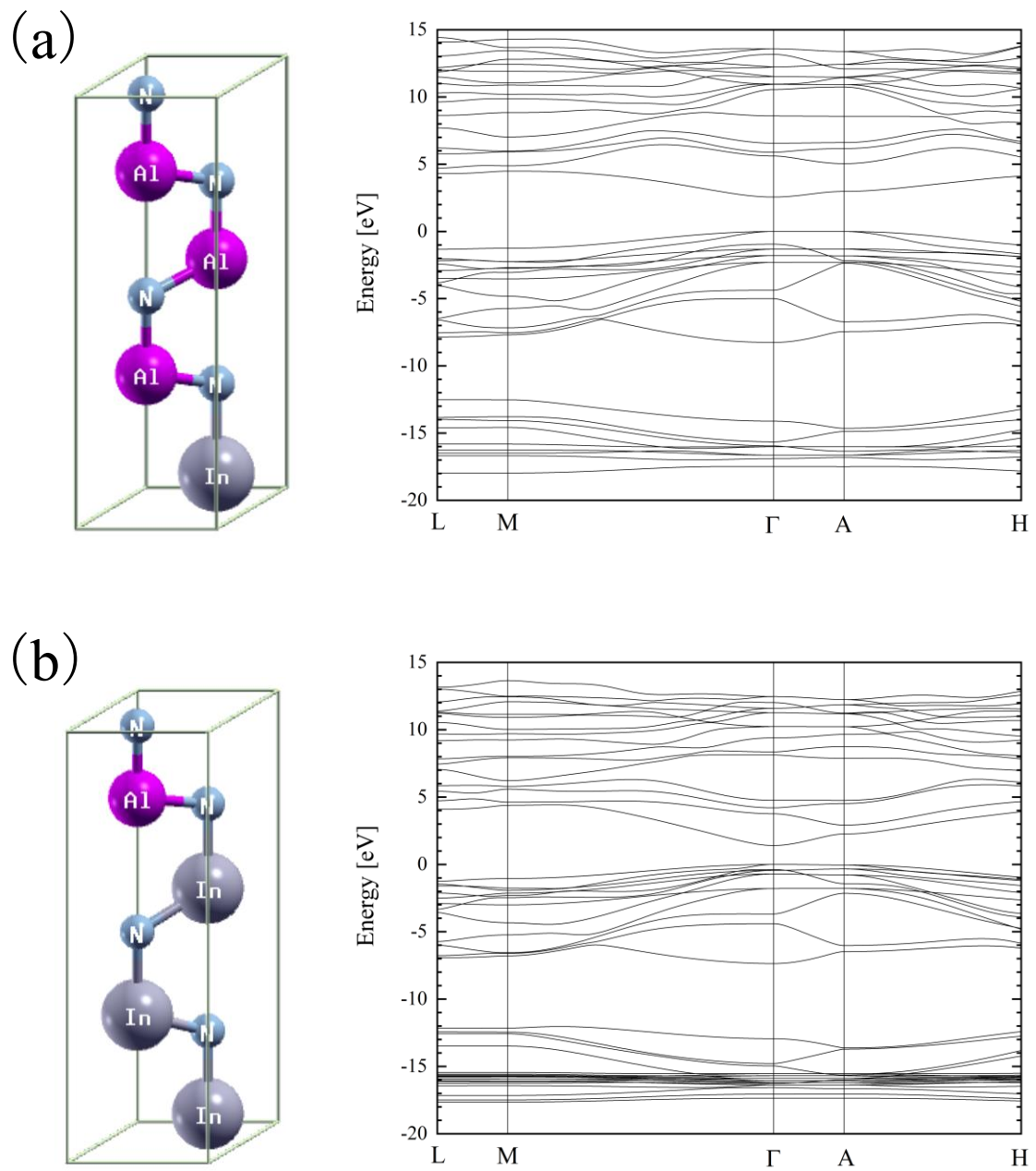


Fig. 4.5 1InN/3AlN 超格子モデルとエネルギーバンド図 (a)

3InN/1AlN 超格子モデルとエネルギーバンド図 (b)

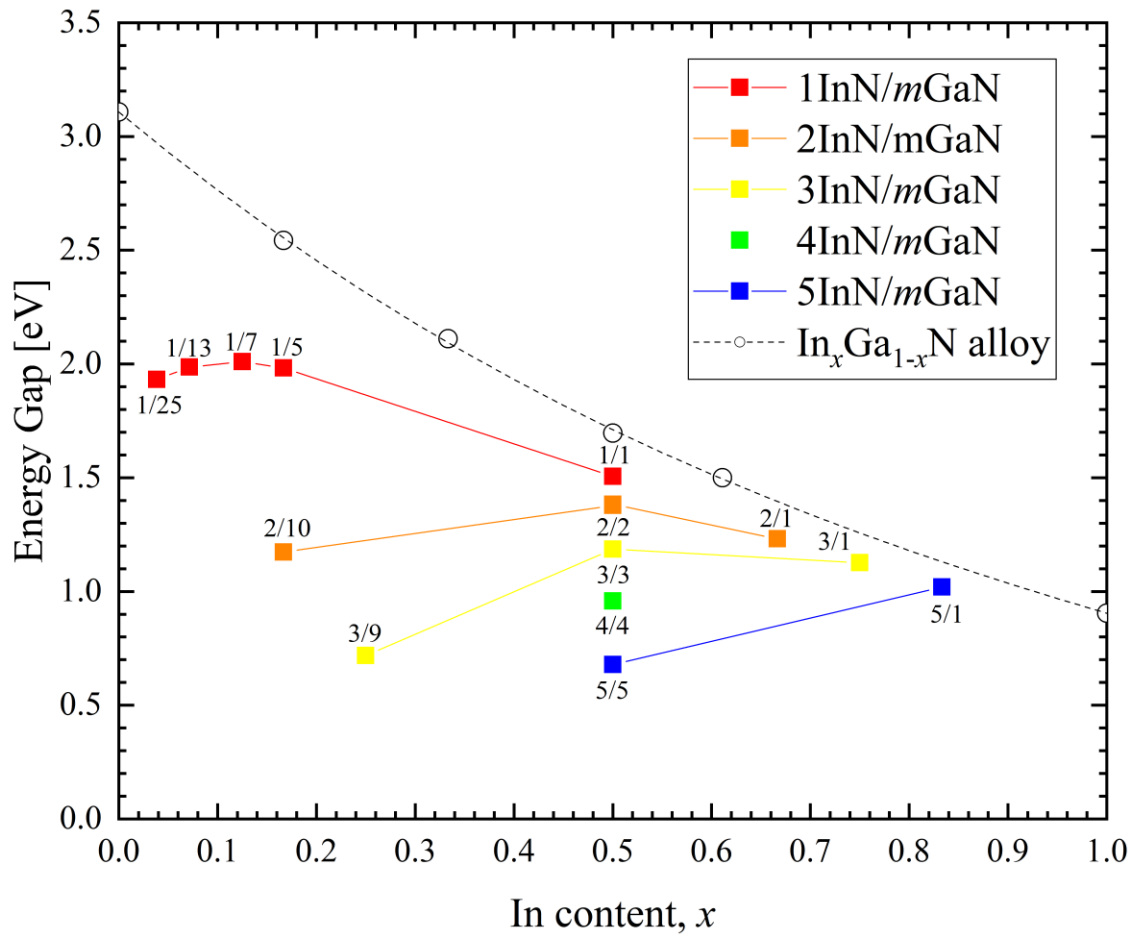


Fig. 4.6 $n\text{InN}/m\text{GaN}$ 超格子のバンドギャップの In 組成依存性

まず $n\text{InN}/m\text{GaN}$ 超格子について記載する。Fig. 4.6 に $n\text{InN}/m\text{GaN}$ 超格子のバンドギャップの In 組成依存性を示す。In 組成 x は $x = n/(m+n)$ (n : InN の層数, m : GaN の層数) である。 $n\text{InN}/m\text{GaN}$ 超格子のバンドギャップは、全体的に In 組成比が大きい場合には混晶に近いバンドギャップをとり、In 組成比が小さい場合には混晶よりも小さいバンドギャップをとった。InN 層の層厚を固定して In 組成比を変化させた場合、いずれの InN の層厚においてもバンドギャップの値が極大をとる In 組成 x が存在した。 $1\text{InN}/m\text{GaN}$ のバンドギャップは $0.04 < x < 0.13$ の範囲では In 組成と共に増加し、 $0.13 < x$ では減少した。 $2\text{InN}/m\text{GaN}$ のバンドギャップは $x < 0.5$ の範囲では In 組成と共に増加し、 $0.5 < x$ では減少した。 $3\text{InN}/m\text{GaN}$ のバンドギャップも $x < 0.5$ の範囲では In 組成と共に増加し、 $0.5 < x$ では減少した。 $5\text{InN}/m\text{GaN}$ のバンドギャップは $x < 0.83$ の範囲では In 組成と共に増加した。 $0.83 < x$ のどこかで減少に転じると考えられる。

また、全体の In 組成 x が同じ場合でも、超格子の 1 周期の層厚が異なる場合、層厚が大きいほどバンドギャップは減少した。たとえば $x = 0.5$ の場合について、 $n\text{InN}/n\text{GaN}$ 超格子の層厚依存性を Fig. 4.7 に示す。

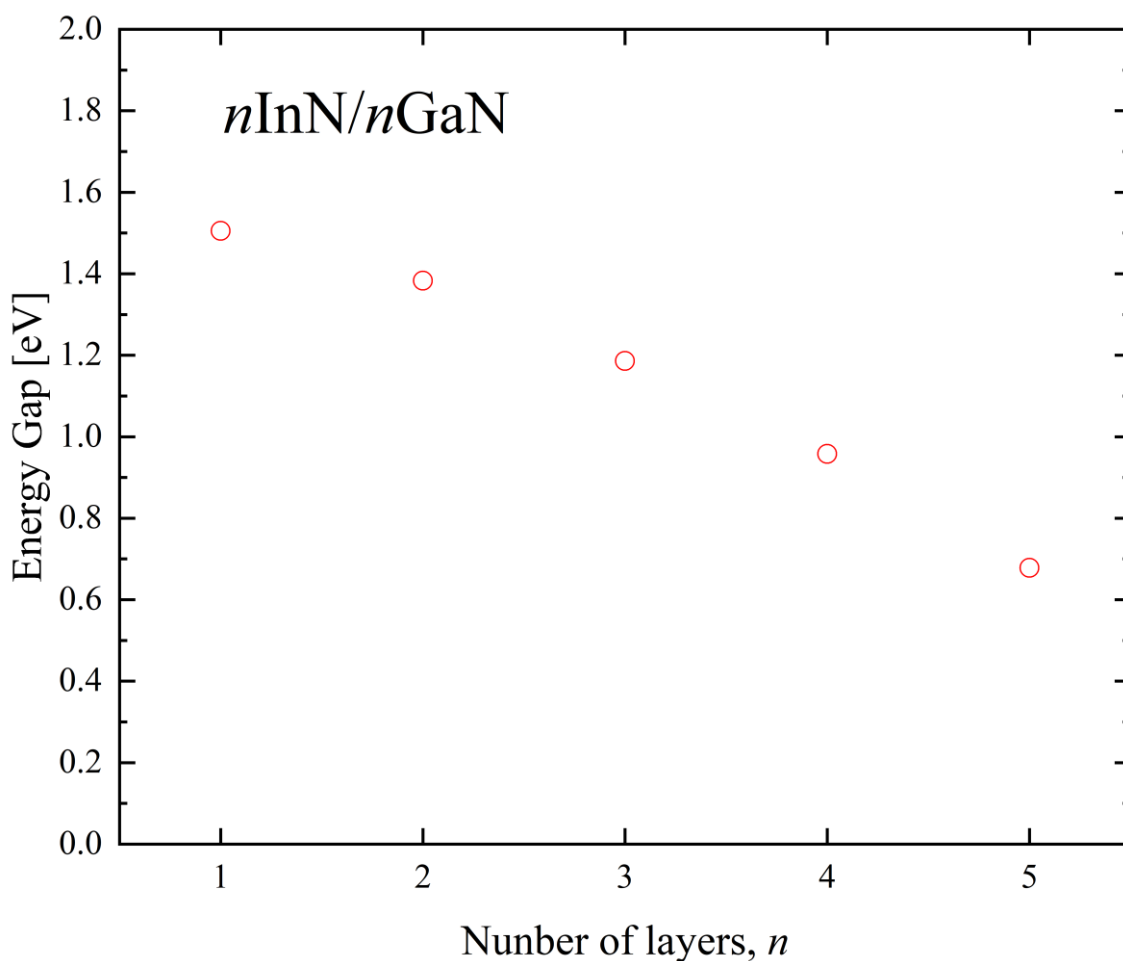
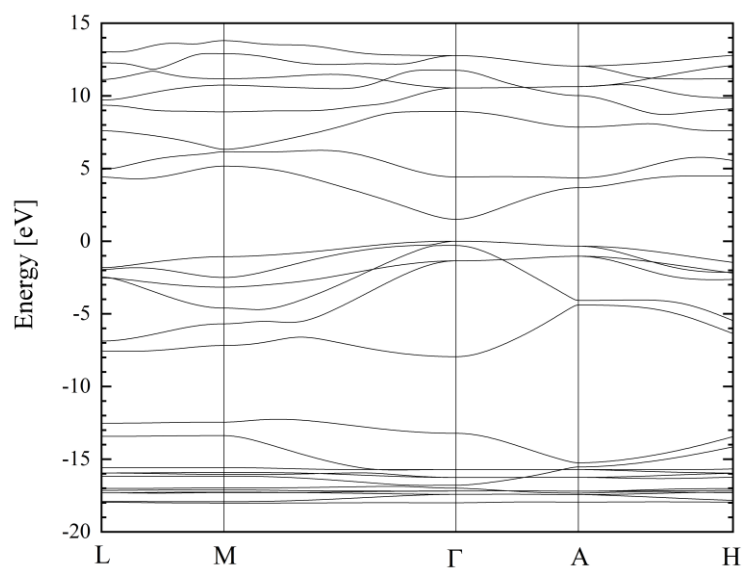
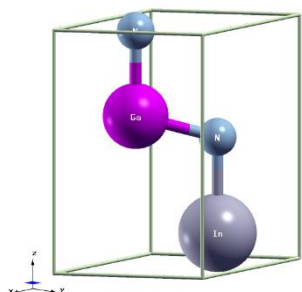


Fig. 4.7 $n\text{InN}/n\text{GaN}$ 超格子のバンドギャップの層厚依存性

この傾向は内部電場に関連して説明される [4]. InN の層厚が大きい時は、バンドギャップの値に対して内部電場の影響が支配的となる。 c 軸に沿って成長したウルツ鉱型 InN/GaN 量子構造は、自発部分と圧電分極による大きな分極場の特徴づけられ、圧電分極は量子井戸層と量子障壁層間の格子不整合によって引き起こされる。全分極は、内部電界を誘導し、その電界がバンドプロファイルに影響を及ぼし、電子-正孔の波動関数の重なりが減少する。結果として放射再結合率が大幅に低下し光電子デバイスの効率が低下する。放射光の赤方偏移が観察される。上記のすべての効果は、いわゆる量子閉じ込めシュタルク効果を引き起こす。その結果、エネルギー準位の分裂が起こり、バンドギャップが減少したと考えられた。層厚の変化によるバンド構造の変化を Fig 4.8 に示す。また減少率について、線形ではなくわずかに上に膨らんでいることが分かった。

本計算結果の中では、バンドギャップの最大値は 2.01eV ($1\text{InN}/7\text{GaN}$) であり、最小値は 0.68eV ($5\text{InN}/5\text{GaN}$) であった。

(a)



(b)

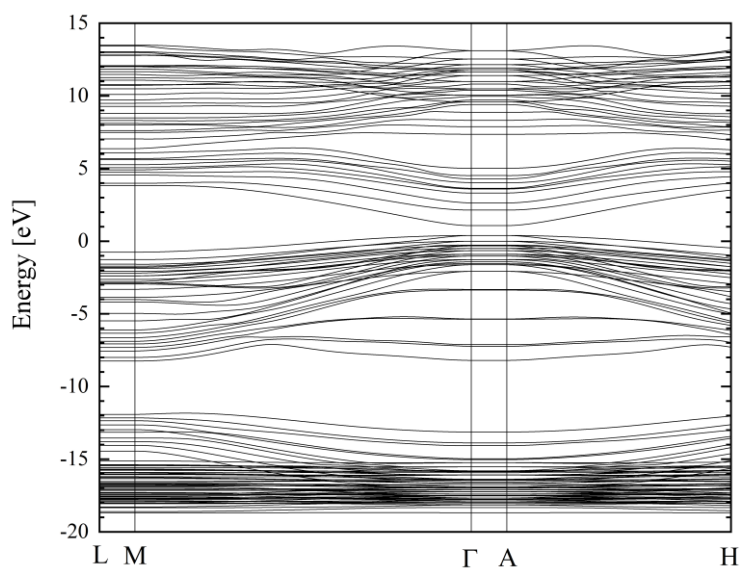
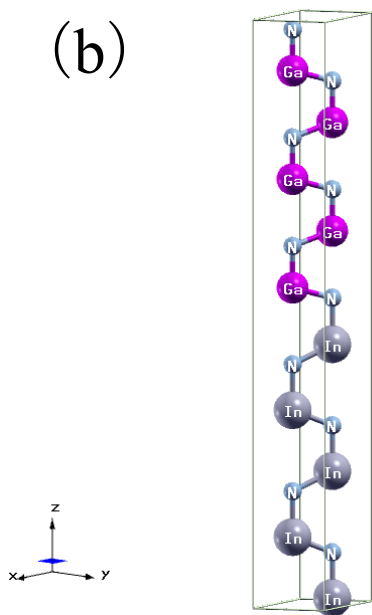


Fig. 4.8 1InN/1GaN 超格子モデルとエネルギーバンド図 (a)
5InN/5GaN 超格子モデルとエネルギーバンド図 (b)

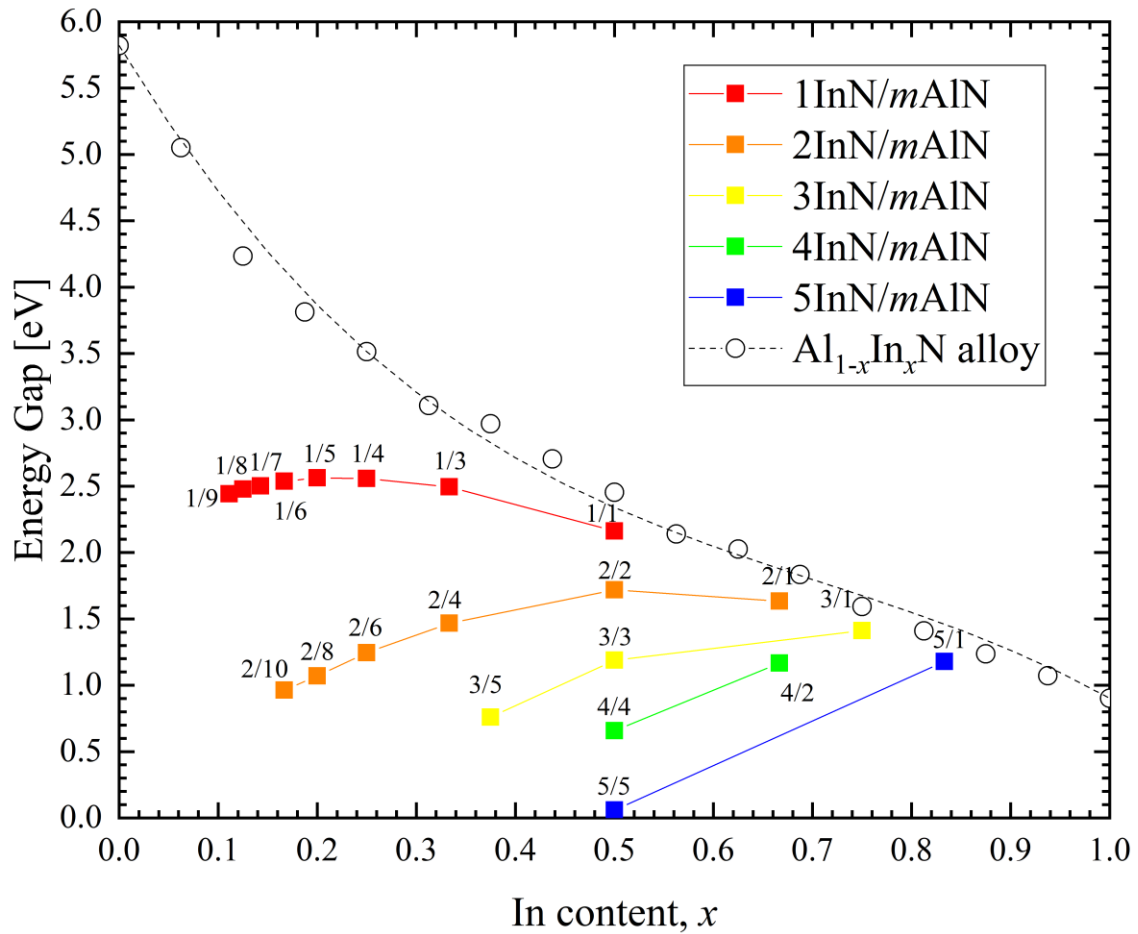


Fig. 4.9 $n\text{InN}/m\text{AlN}$ 超格子のバンドギャップの In 組成依存性

つぎに、 $n\text{InN}/m\text{AlN}$ について記載する。Fig. 4.9 に $n\text{InN}/m\text{AlN}$ 超格子のバンドギャップの In 組成依存性を示す。In 組成 x は $x = n/(m+n)$: InN の層数, n : AlN の層数) である。 $n\text{InN}/m\text{AlN}$ 超格子のバンドギャップは、全体的に In 組成比が大きい場合には混晶に近いバンドギャップをとり、In 組成比が小さい場合には混晶よりも小さいバンドギャップをとった。InN 層の層厚を固定して In 組成比を変化させた場合、いずれの InN の層厚においてもバンドギャップの値が極大をとる In 組成 x が存在した。1InN/mAlN のバンドギャップは $0.1 < x < 0.2$ の範囲では In 組成と共に増加し、 $0.2 < x$ では減少した。2InN/mAlN のバンドギャップは $x < 0.5$ の範囲では In 組成と共に増加し、 $0.5 < x$ では減少した。3InN/mAlN のバンドギャップ $x < 0.75$ の範囲では In 組成と共に増加した。0.75 $< x$ のどこかで減少に転じると考えられる。InN の層数が 3 以上の時は In 組成の増加とともにバンドギャップも増加した。また、この時、InN よりも小さいバンドギャップをとることがあった ($(n, m) = (3, 5), (4, 4), (5, 5)$)。

また、全体の組成 x が同じ場合でも、超格子の 1 周期の層厚が異なる場合、層厚が大きい

ほどバンドギャップは減少した. たとえば $x=0.5$ の場合について, $n\text{InN}/n\text{AlN}$ 超格子の層厚依存性を Fig. 4.10 に示す.

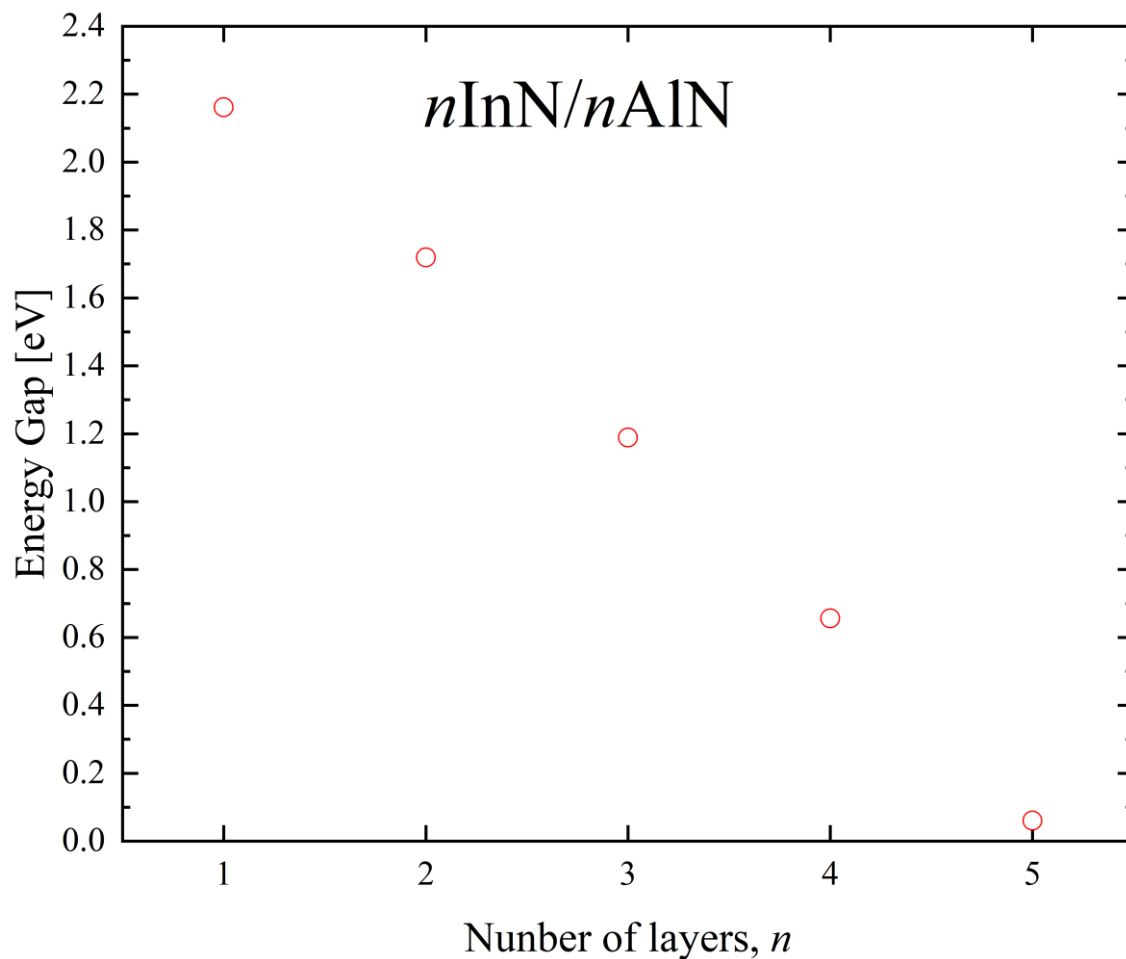


Fig. 4.10 $n\text{InN}/n\text{AlN}$ 超格子のバンドギャップの層厚依存性

この傾向は InN/GaN 超格子についてと同様に、内部電場に関連して説明される [4]. InN の層厚が大きい時は、バンドギャップの値に対して内部電場の影響が支配的となる. c 軸に沿って成長したウルツ鉱型 InN / AlN 量子構造は、自発部分と圧電分極による大きな分極場の特徴づけられ、圧電分極は量子井戸層と量子障壁層間の格子不整合によって引き起こされる. 全分極は、内部電界を誘導し、その電界がバンドプロファイルに影響を及ぼし、電子-正孔の波動関数の重なりが減少する. 結果として放射再結合率が大幅に低下し光電子デバイスの効率が低下する. 放射光の赤方偏移が観察される. 上記のすべての効果は、いわゆる量子閉じ込めシュタルク効果を引き起こす. その結果、エネルギー準位の分裂が起こり、バンドギャップが減少したと考えられた. また、InN と AlN 間の格子歪み (13.6%) は InN と GaN の格子歪み (10.9%) よりも大きいため、減少率も大きくなったと考えられた. 層厚の変化によるバンド構造の変化を Fig. 4.11 に示す. 減少率については InN/GaN とは異なり、ほぼ線形であった. $n \geq 5$ ではバンドギャップはほぼ 0eV となり、metallization [22] [23] [24] [25] が起きていると考えられる.

本計算における n InN/ m AlN 超格子のバンドギャップの最大値は 2.53eV (1InN/5AlN) であり、最小値は 0.06eV (5InN/5GaN) であった.

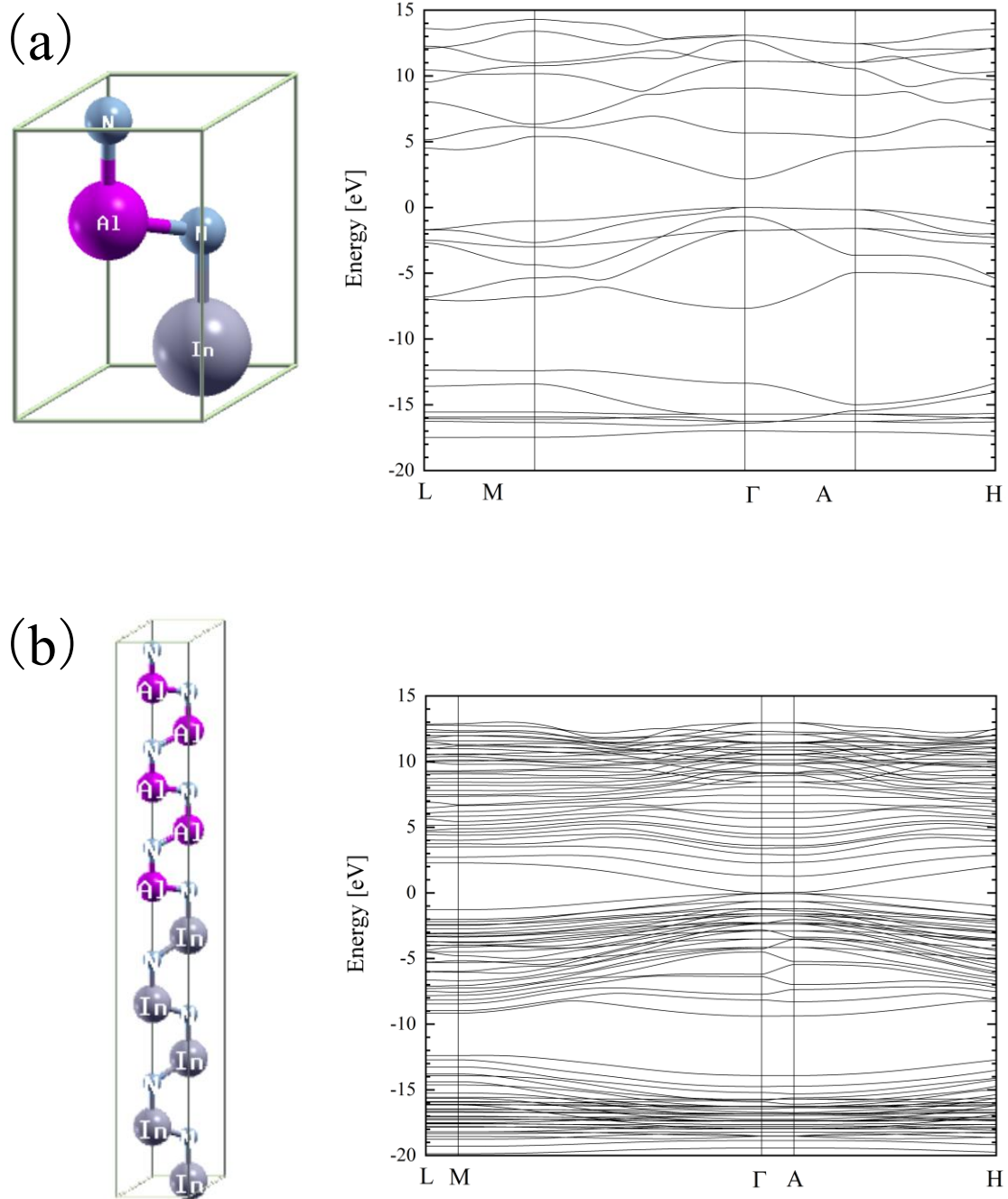


Fig. 4.11 1InN/1AlN 超格子モデルとエネルギーバンド図 (a)
5InN/5AlN 超格子モデルとエネルギーバンド図 (b)

InN/GaN 超格子, InN/AlN 超格子ともに, 本計算結果で得た以上のバンドギャップの値を得るためには, 混晶層を含む超格子構造にする必要があると考えられる.

4.1.5 InGaN/InGaN および AlInN/AlInN 混晶超格子のバンドギャップ

前項の条件では取り得なかったバンドギャップの範囲を実現するために混晶層を含んだ超格子構造（混晶超格子）を提案し、これについてバンド構造計算を行った。まず、1層の混晶層を周期的に繰り返して構成される $1\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/1\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ について述べる。例として、 $x=0.11$ （Ga もしくは Al 原子 8 個，In 原子 1 個，N 原子 9 個）， $y=0.33$ （Ga もしくは Al 原子 6 個，In 原子 3 個，N 原子 9 個）の場合の混晶超格子モデル $1\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}/1\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ ， $1\text{Al}_{0.89}\text{In}_{0.11}\text{N}/1\text{Al}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}$ と、それに対して行ったバンド構造計算の結果を Fig. 4.12, Fig. 4.13 にそれぞれ示す。各層の V 族原子の配列は乱数により決定した。

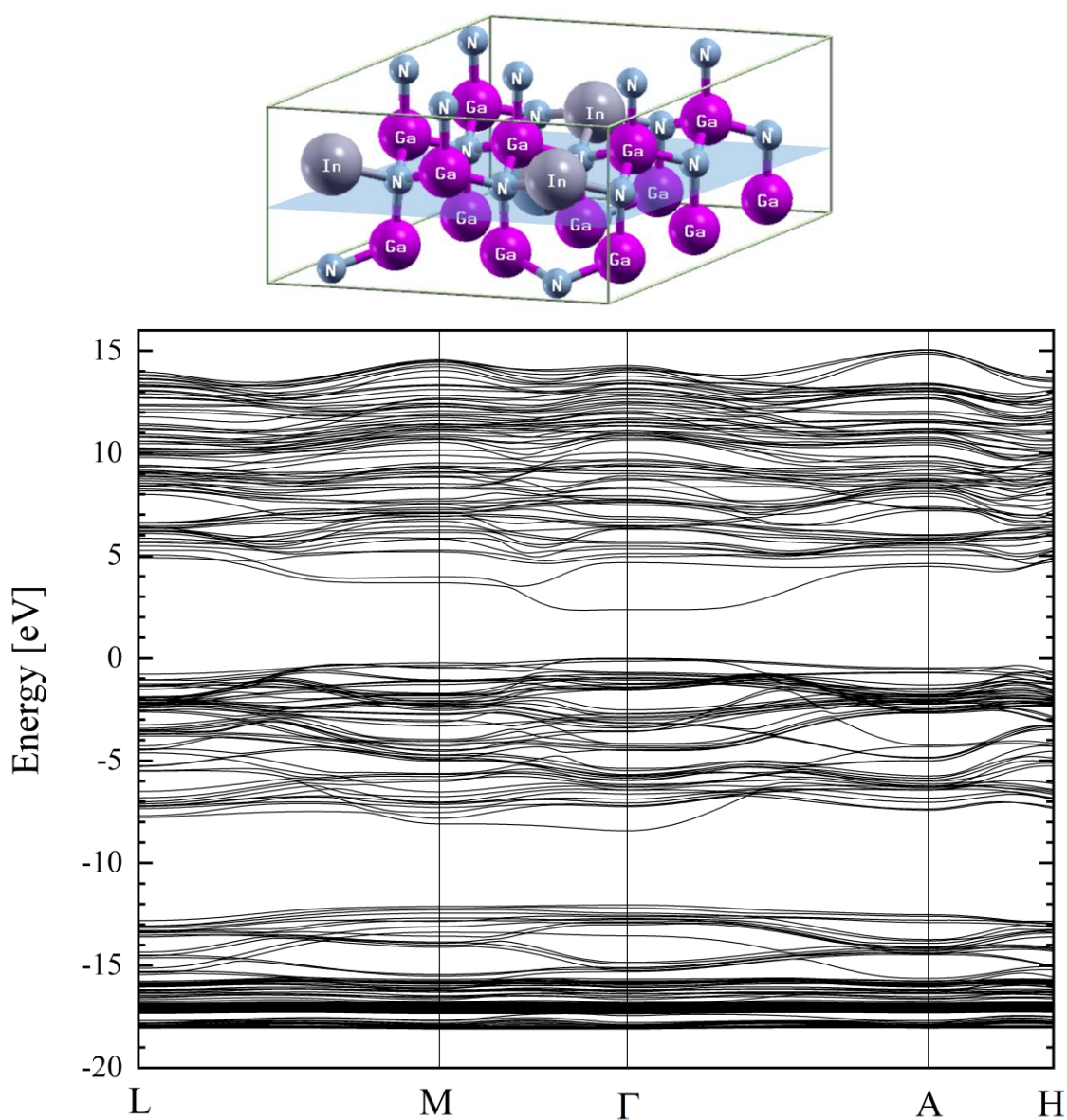


Fig. 4.12 $1\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}/1\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 超格子モデルとエネルギーバンド図

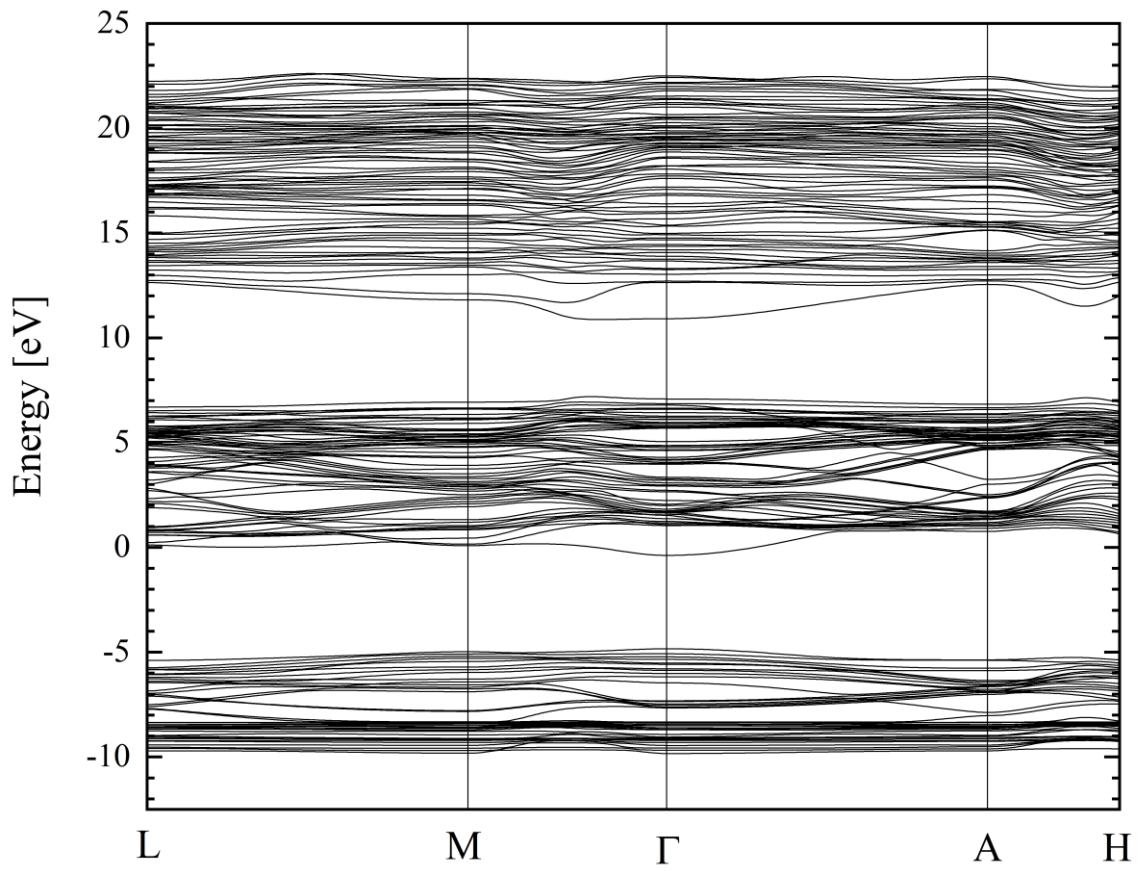
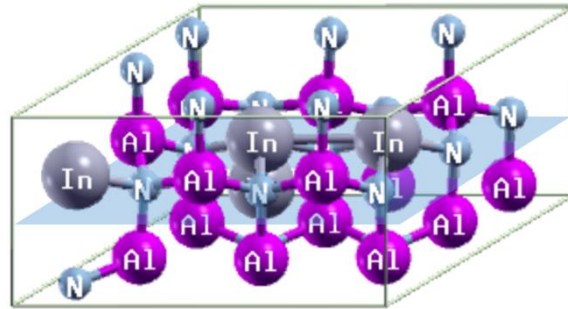


Fig. 4.13 $1\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}/1\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 超格子モデルとエネルギーバンド図

まず, $1\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/1\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 混晶超格子において, 1層目と2層目のInの原子数をそれぞれ1から8個の範囲で変化させることによりIn組成比 x, y を変化させて, バンドギャップのIn組成依存性を調べた. Fig. 4.14に, 計算結果を示す. 縦軸は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 混晶超格子のバンドギャップ, 横軸は1層目の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 混晶のIn組成 x であり, 2層目の $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 混晶のIn組成 y ごとにグラフに示した.

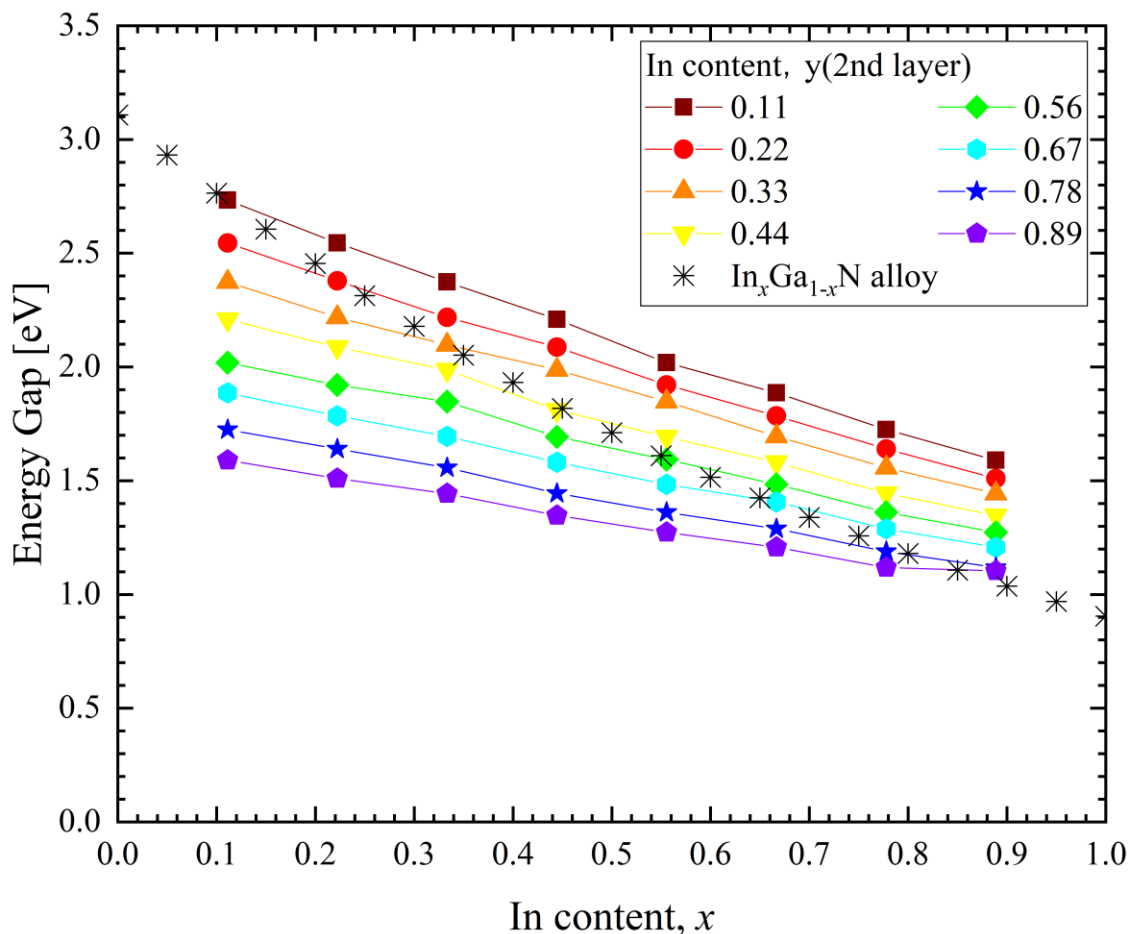


Fig. 4.14 $1\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/1\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 混晶超格子のバンドギャップのIn組成依存性

それぞれの層の In 組成比が増加するほど (グラフの右下に行くほど), バンドギャップは減少し, それぞれの層の In 組成比が減少するほど (グラフの左上に行くほど), バンドギャップは増加した. Fig. 4.14 より, 混晶超格子構造にすることによって, 通常の混晶が取り得たバンドギャップをとりつつ, 単純な超格子構造では取り得なかったバンドギャップを実現した. よって, 単純な超格子よりも緻密なバンドギャップの制御が行えると期待できる.

次に, $1\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/1\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 混晶超格子において, 1 層目と 2 層目の In の原子数をそれぞれ 1 から 8 個の範囲で変化させることにより In 組成 x, y を変化させて, バンドギャップの In 組成依存性を調べた. Fig. 4.15 に, 計算結果を示す. 縦軸は $1\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/1\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 混晶超格子のバンドギャップ, 横軸は 1 層目の $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶の In 組成 x であり, 2 層目の $\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 混晶の In 組成 y ごとにグラフに示した.

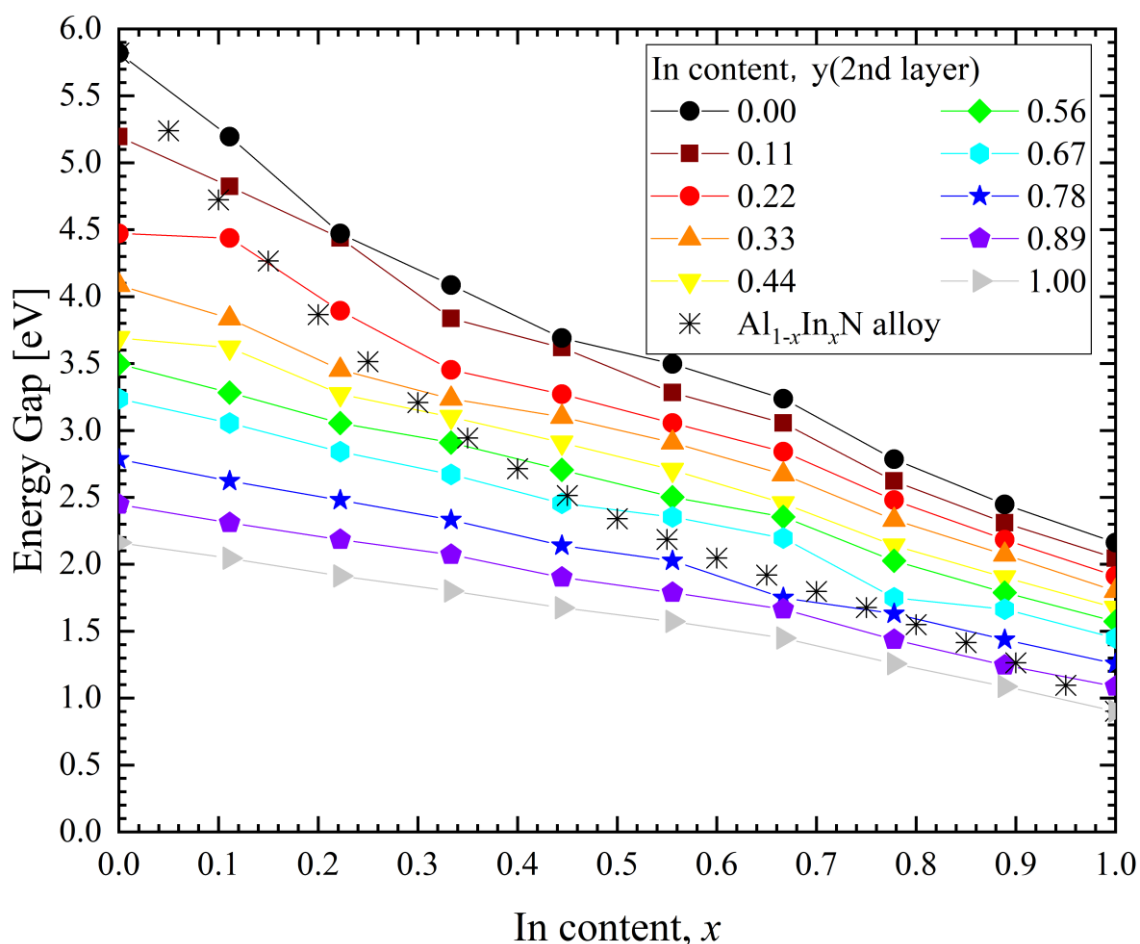


Fig. 4.15 $1\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/1\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 混晶超格子のバンドギャップの In 組成依存性

それぞれの層の In 組成が増加するほど (グラフの右下に行くほど), バンドギャップは減少し, それぞれの層の In 組成比が減少するほど (グラフの左上に行くほど), バンドギャップは増加した. これらの値は AlN と InN のバンドギャップの値の間を網羅していた. Fig. 4.15 より, 混晶超格子構造にすることによって, 単純な超格子構造では取り得なかったバンドギャップを得られ, より緻密なバンドギャップの制御が行えると期待できる. ただし, AlInN 混晶において, In 組成比が多くなると, AlN と InN の格子定数差の影響で In 組成比の偏りが大きくなる. その結果結晶に欠陥が発生し, 結晶品質が悪化してしまう. そのため, 実現可能な In 組成比は約 2 割以下とされている [26]. 実現可能な In 組成比を約 2 割以下とすると, Fig. 4.15 より, $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 超格子ではバンドギャップ約 5.2 eV ~ 3.9 eV までの範囲で実現可能だと考えられる.

最後に、2層からなる2つの異なる混晶層を周期的に繰り返して構成される $2\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/2\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 混晶超格子について述べる。例として、 $x=0.11$ (Ga 原子 16 個, In 原子 2 個, N 原子 18 個), $y=0.33$ (Ga 原子 12 個, In 原子 6 個, N 原子 18 個) の場合の混晶超格子モデル ($2\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}/2\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$) と、それに対して行ったバンド構造計算の結果を Fig. 4.16 にそれぞれ示す。

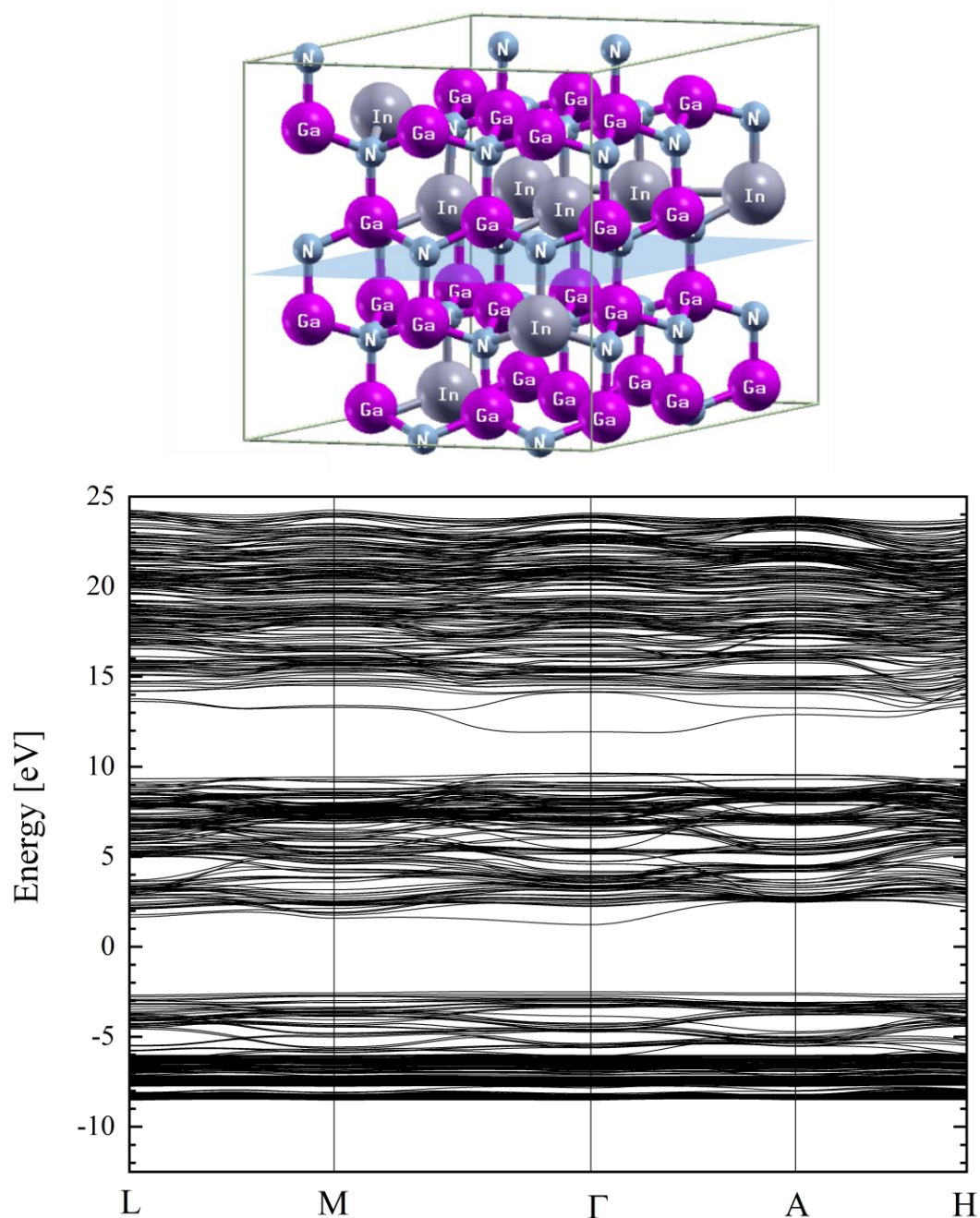


Fig. 4.16 $2\text{In}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}/2\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 超格子モデルとエネルギーバンド図

2In_xGa_{1-x}N/2In_yGa_{1-y}N 混晶超格子において、上側2層と下側2層のInの原子数をそれぞれ0から18個の範囲で変化させることにより、バンドギャップのIn組成依存性を調べた。Fig. 4.17に、計算結果を示す。縦軸はIn_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N 混晶超格子のバンドギャップ、横軸は1層目のIn_xGa_{1-x}N 混晶のIn組成 x であり、2層目のIn_yGa_{1-y}N 混晶のIn組成 y ごとにグラフに示した。また比較のために1In_xGa_{1-x}N/1In_yGa_{1-y}N 混晶超格子の結果も示し、層厚について $n=1$ の場合は solid シンボルで、 $n=2$ の場合は open シンボルでそれぞれプロットした。

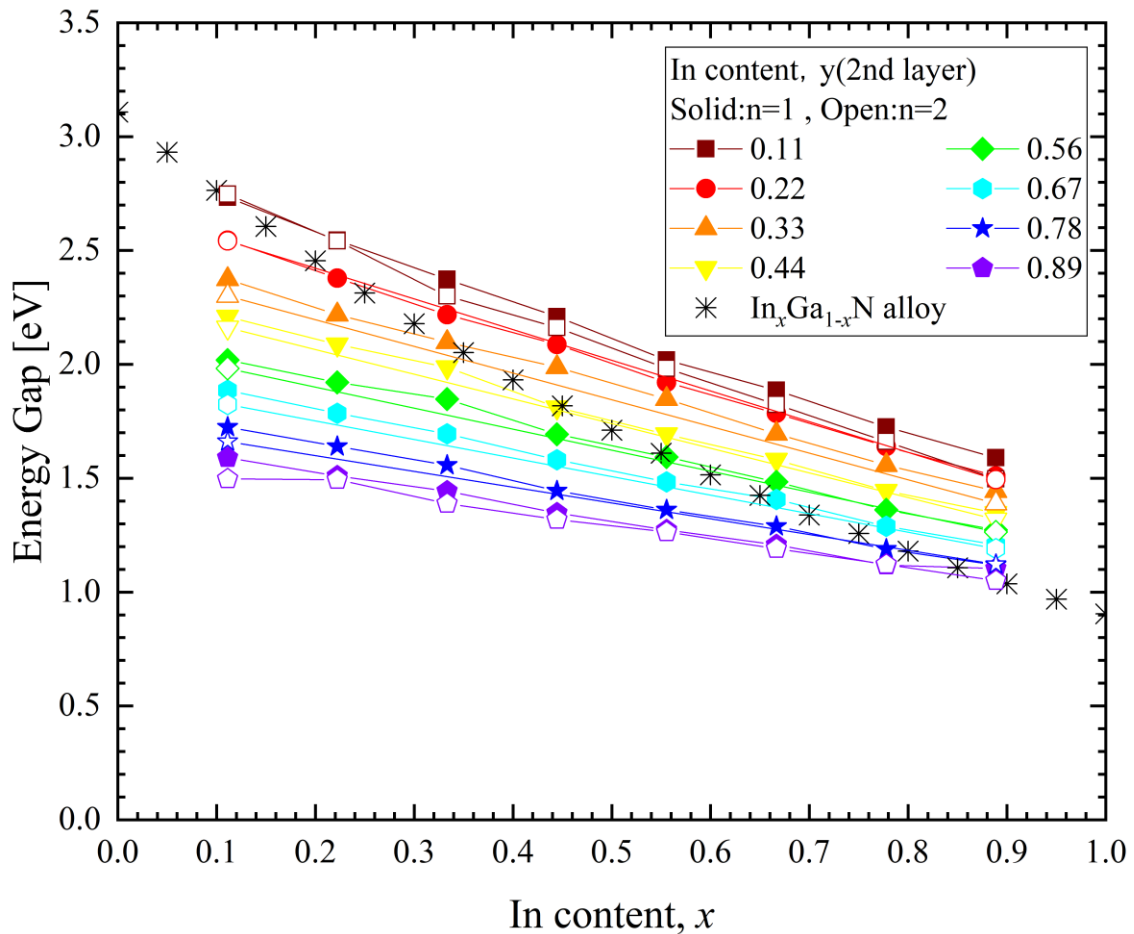


Fig. 4.17 2In_xGa_{1-x}N/2In_yGa_{1-y}N 混晶超格子のバンドギャップのIn組成依存性

Fig. 4.17より、同一組成比（同じ x , y の値を持つ）のIn_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}Nについて1In_xGa_{1-x}N/1In_yGa_{1-y}Nよりも2In_xGa_{1-x}N/2In_yGa_{1-y}Nのほうがバンドギャップが減少していることが分かった。これは前項で述べた単純な超格子の層厚依存性と同じ傾向であり、周期構造の層厚を増加させることによってバンドギャップが減少させることが期待できる。しかし、単純な超格子の層厚の変化によるバンドギャップの減少量に対して、混晶超格子の場合は減少量は小さかった。これについては、単純なInN/GaN超格子の場合比べ、混晶層であるために

InN と GaN 間のような内部電場の急激な変化が起こらなかったことが原因であると考えられる.

4.2 格子歪みを再現した状態におけるバンドギャップ

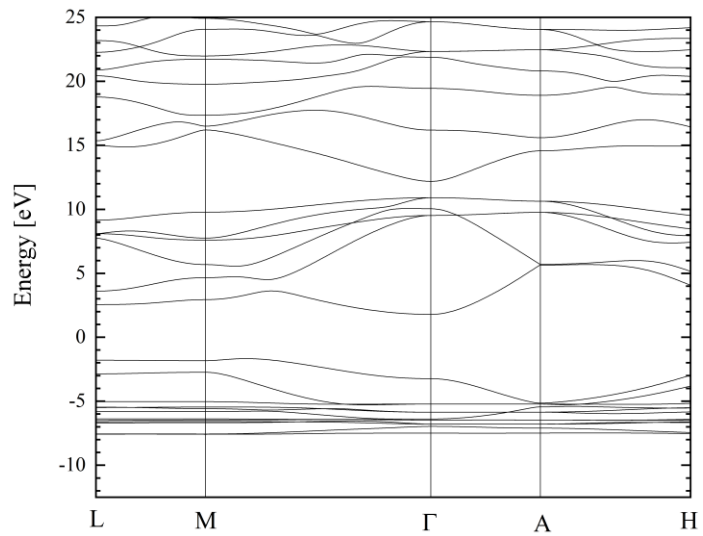
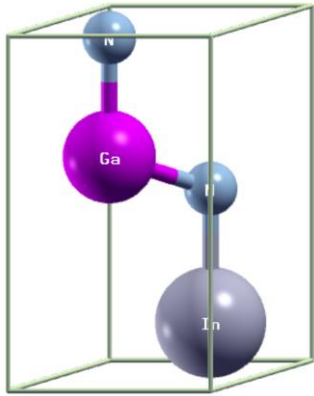
本節では格子歪みがバンドギャップに及ぼす影響について述べる。基板のサイズ、コスト、基板とデバイス間の格子定数差、熱膨張係数差などの要素を考慮しつつ、各種基板（Si、サファイア、SiC、GaN、AlN など）上へのデバイス作製が考えられている。その際、基板との格子定数差による格子不整合や熱膨張係数差による熱応力から、超格子構造が圧縮・引張歪みを受けるため、バンド構造も変化すると考えられる。また、各種 III 族窒化物半導体材料やその混晶の積層構造により構成される超格子構造では、異種材料の界面においても格子歪みが生じる。そこで本研究では、第一原理計算を用いて InN/GaN および InN/AlN 超格子のバンドギャップと格子歪みとの関係を調べた。

4.2.1 各種材料上での作製を模擬した InN/GaN 超格子のバンドギャップ

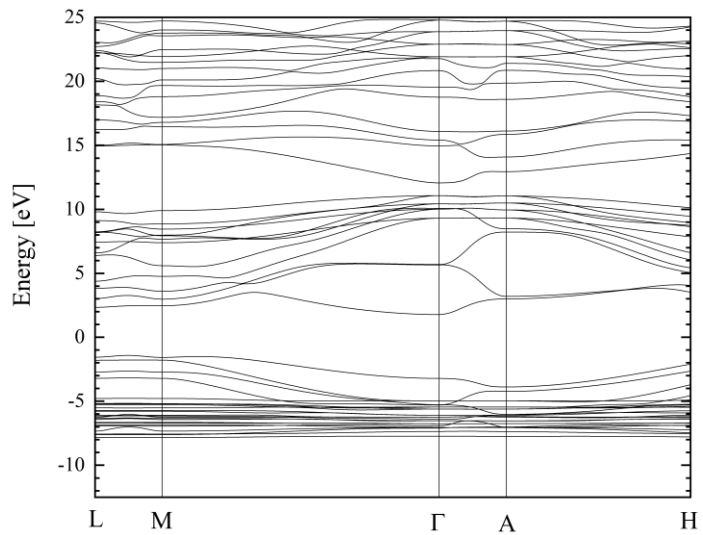
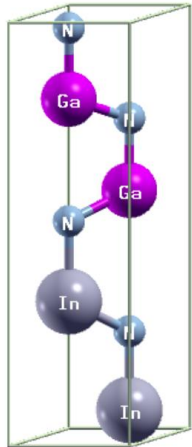
各種材料上への作製を模擬した InN/GaN 超格子のバンド構造計算を行った。計算例として、Fig. 4.18 に (a) GaN 上への作製を模擬した 1InN/1GaN 超格子、(b) GaN 上への作製を模擬した 2InN/2GaN 超格子、(c) InN 上への作製を仮定した 2InN/2GaN 超格子それぞれのモデルとバンド構造を示す。

本研究では、1InN/1GaN、1InN/3GaN、1InN/7GaN 超格子の 3 系列について各種材料上への作製を模擬したバンド構造計算を行うことで、超格子構造のバンドギャップの In 組成依存性と格子歪みの与える影響を調査した。また、1InN/1GaN、2InN/2GaN、3InN/3GaN 超格子の 3 系列について各種材料上への作製を模擬したバンド構造計算を行うことで、超格子構造のバンドギャップの層厚依存性と格子歪みの与える影響を調査した。Fig. 4.19 に格子定数の変化によるバンドギャップの変化を、Fig. 4.20 に格子定数の変化による c 軸長さの変化をそれぞれ示す。

(a) 1InN/1GaN on GaN



(b) 2InN/2GaN on GaN



(c) 2InN/2GaN on InN

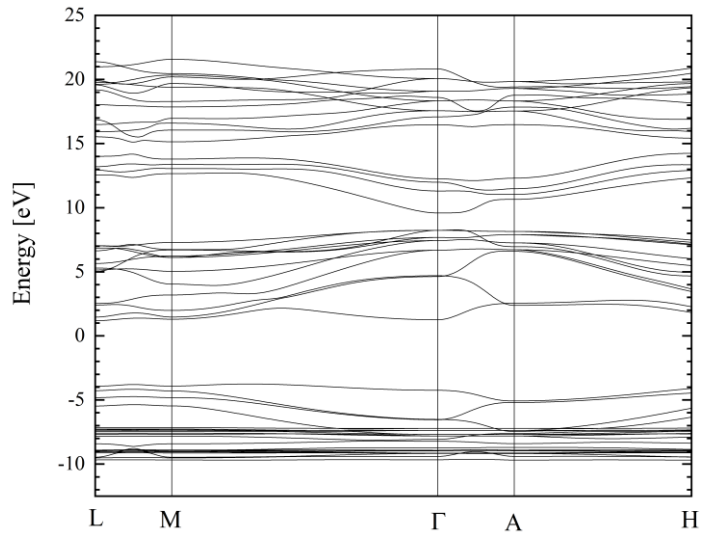
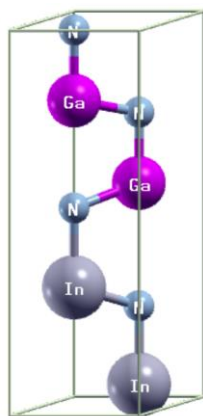


Fig. 4.18 GaN 上への作製を模擬した 1InN/1GaN 超格子 (a), 2InN/2GaN 超格子 (b), InN 上への作製を仮定した 2InN/2GaN 超格子 (c)

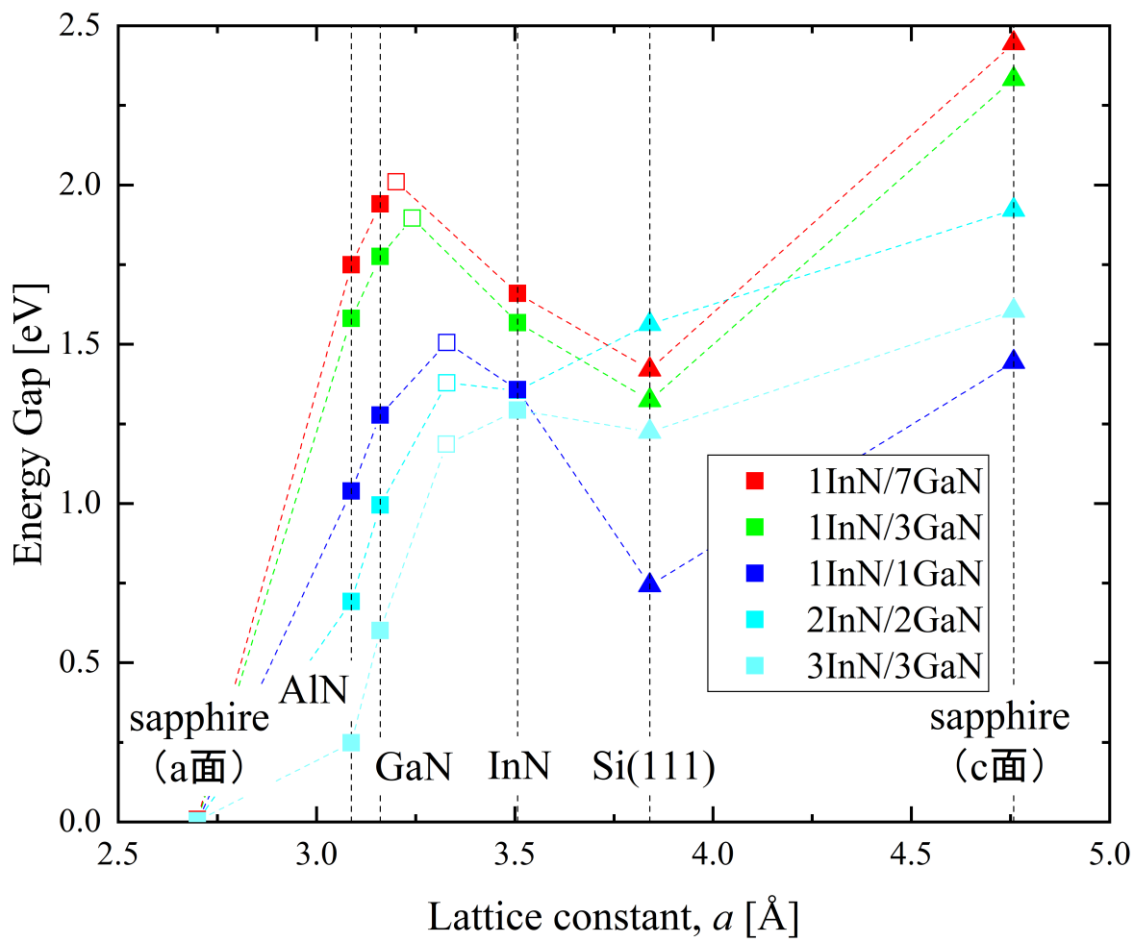


Fig. 4.19 各種材料との格子歪みを考慮した $n\text{InN}/m\text{GaN}$ のバンドギャップ

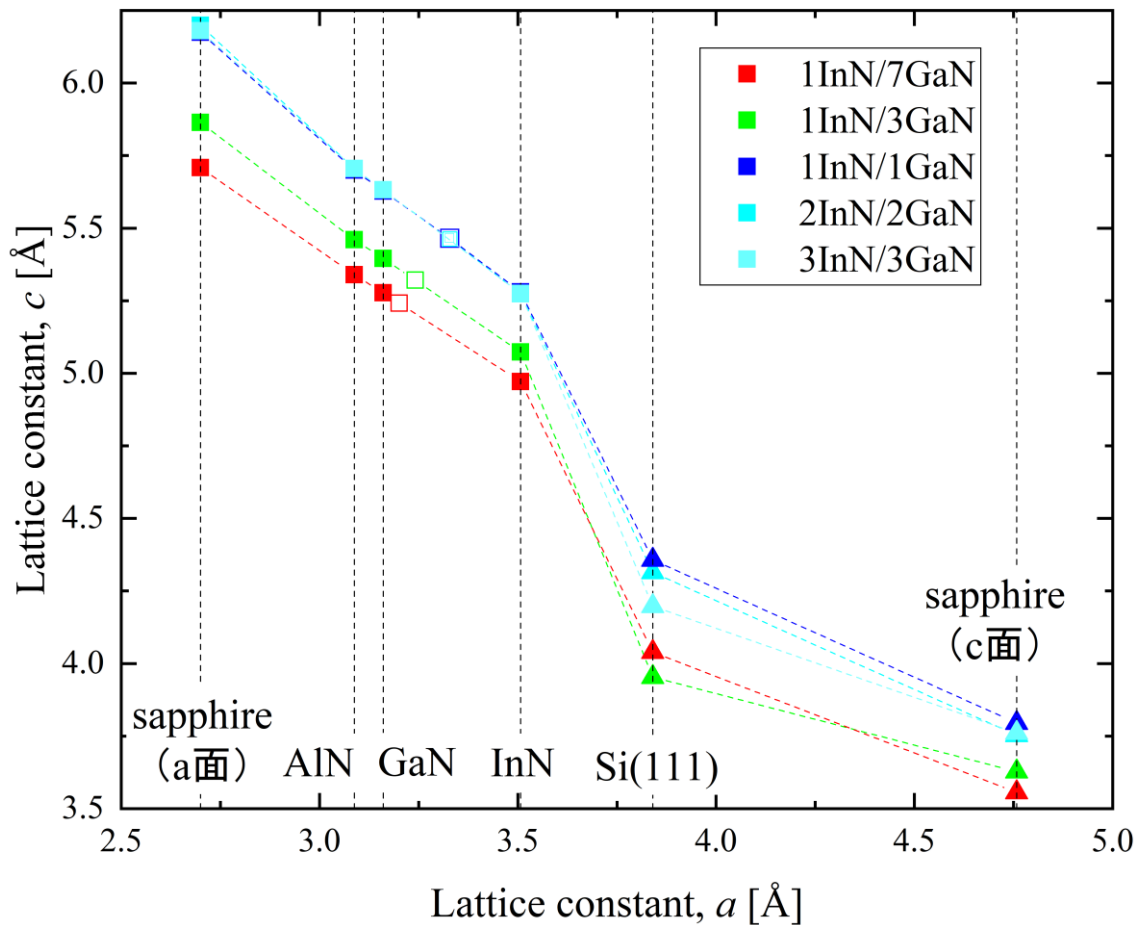


Fig. 4.20 各種材料との格子歪みを考慮した際の $n\text{InN}/m\text{GaN}$ の a 軸長さ と c 軸長さ

Fig. 4.19, Fig. 4.20 中の白抜き の四角でプロットした点は Free Standing の状態における各 In 組成のバンドギャップの値と c 軸の長さである。

Fig. 4.19 より, 圧縮方向の歪みが生じる (Free Standing よりも a 軸格子定数が小さい) 場合は, どの系列でも材料の a 軸の格子定数の増加に伴ってバンドギャップが増加することが分かった. 通常は格子定数が大きくなるとバンドギャップは減少する. これについては, Fig. 4.20 に示す a 軸と c 軸の格子定数の関係を見ると a 軸の増加に伴って c 軸が減少しているため, InN/GaN 超格子のバンドギャップには c 軸方向の歪みの影響が強いと考えられる. 引張方向の歪みが生じる (Free Standing よりも a 軸格子定数が大きい) 場合は, 材料の a 軸の格子定数の増加に伴ってバンドギャップが減少に転じた.

a 軸の格子定数が 3.5\AA (InN) より大きい範囲ではバンドギャップと c 軸の格子定数の値が急激に変化していることが分かる. 結晶構造を可視化して調べたところ, 結晶構造が変化して, Wurtzite 構造ではなくなっていた. 例として $2\text{InN}/2\text{GaN}$ について Fig. 4.21 に示す.

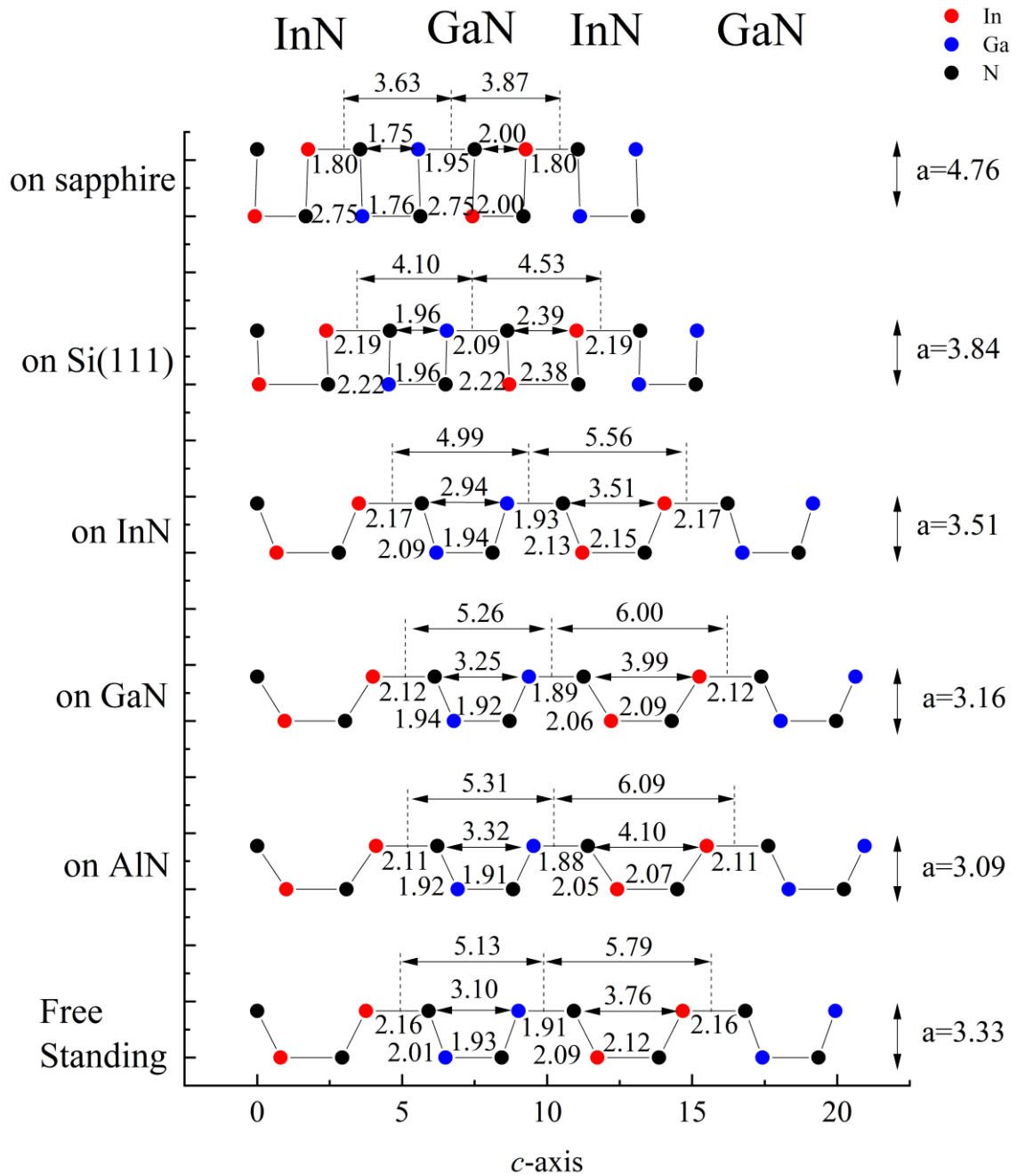


Fig. 4.21 各種材料の格子定数を考慮した場合の2InN/2GaNの結晶構造

各種材料上への作製を模擬した $2\text{InN}/2\text{GaN}$ の単位胞であり、図中の数値の単位はすべて \AA である。このうち Si (111) 面上及びサファイア上への作製を模擬したものが Wurtzite 構造ではないが、この構造自体は 2D GaN [27] と同じ安定構造の一種だと考えられる。この構造になったものは図中では \blacktriangle でプロットした。結晶構造が変化する a 軸格子定数の閾値は In 組成によって変化した。また、各 a 軸の格子定数に対して c 軸の格子定数の値は、In 組成に対しての依存性はあるが超格子構造の層厚への依存性は見られなかった。

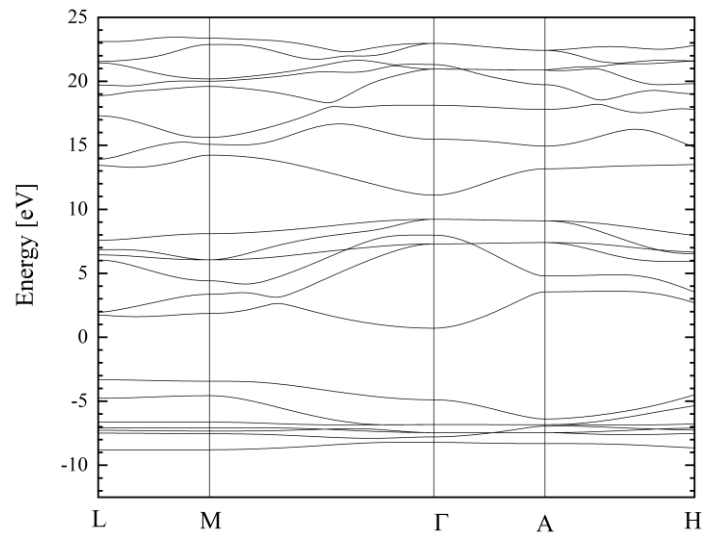
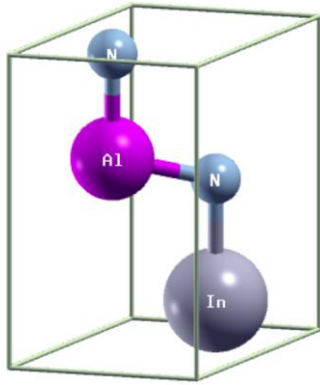
a 軸の長さが $3.1(\text{AlN}) \sim 3.5(\text{InN}) \text{\AA}$ の範囲で各種材料上において $1\text{InN}/1\text{GaN}$, $1\text{InN}/3\text{GaN}$, $1\text{InN}/7\text{GaN}$ 超格子の 3 系列を比較すると、バンドギャップの小さい順に $1\text{InN}/1\text{GaN}$, $1\text{InN}/3\text{GaN}$, $1\text{InN}/7\text{GaN}$ となっており、In 組成が減少するほどバンドギャップが大きくなるという Free Standing における特性は維持されることが分かった。また、 $1\text{InN}/1\text{GaN}$, $2\text{InN}/2\text{GaN}$, $3\text{InN}/3\text{GaN}$ 超格子の 3 系列を比較すると、バンドギャップの小さい順に $3\text{InN}/3\text{GaN}$, $2\text{InN}/2\text{GaN}$, $1\text{InN}/1\text{GaN}$ となっており、超格子の層厚が増加するほどバンドギャップが減少するという Free Standing における特性は維持されることが分かった。また、この範囲では直接遷移のバンド構造であったが、これを超える範囲では間接遷移のバンド構造になったものもあった。

4.2.2 各種材料上での作製を模擬した InN/AlN 超格子のバンドギャップ [28]

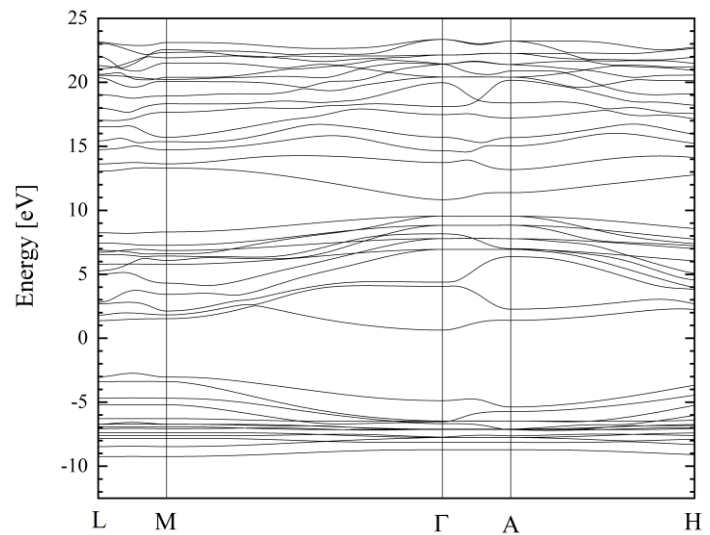
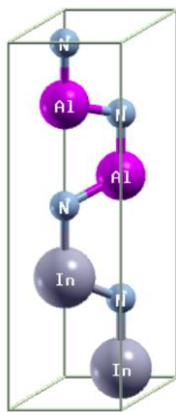
前項と同様に各種材料上への作製を模擬した InN/AlN 超格子についてのバンド構造計算を行った。計算例として、Fig. 4.22 に (a) GaN 上への作製を模擬した 1InN/1AlN 超格子、(b) GaN 上への作製を模擬した 2InN/2AlN 超格子、(c) InN 上への作製を仮定した 2InN/2AlN 超格子についてのモデルとバンド構造をそれぞれ示す。

本研究では、1InN/1AlN, 1InN/3AlN, 1InN/7AlN 超格子の 3 系列について各種材料上への作製を模擬したバンド構造計算を行うことで、超格子構造のバンドギャップの In 組成依存性と格子歪みの与える影響を調査した。また、1InN/1AlN, 2InN/2AlN, 3InN/3AlN 超格子の 3 系列について各種材料上への作製を模擬したバンド構造計算を行うことで、超格子構造のバンドギャップの層厚依存性と格子歪みの与える影響を調査した。Fig. 4.23 に格子定数の変化によるバンドギャップの変化を、Fig. 4.24 に格子定数の変化による c 軸長さの変化をそれぞれ示す。

(a) 1InN/1AlN on GaN



(b) 2InN/2AlN on GaN



(c) 2InN/2AlN on InN

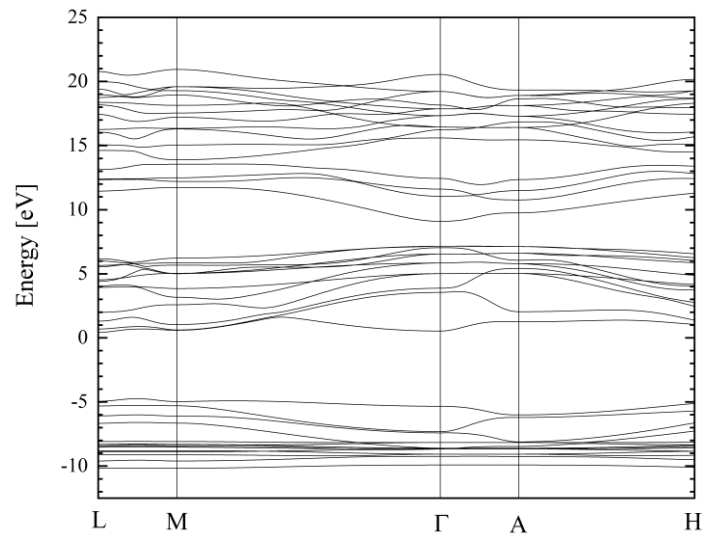
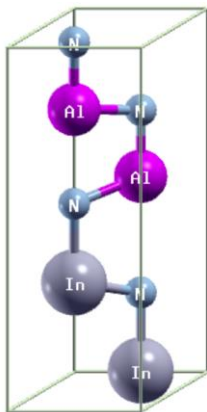


Fig. 4.22 GaN 上への作製を模擬した 1InN/1AlN 超格子 (a), 2InN/2AlN 超格子 (b), InN 上への作製を仮定した 2InN/2AlN 超格子 (c)

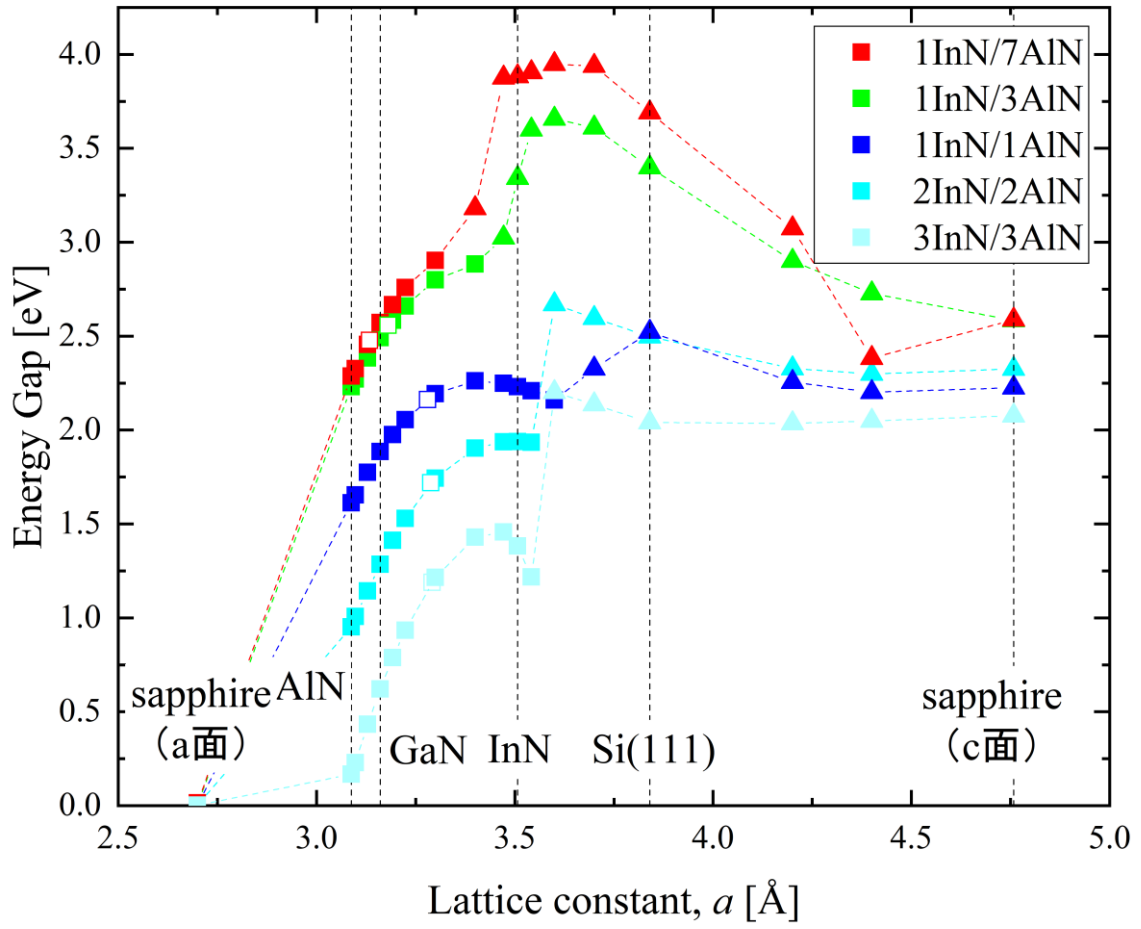


Fig. 4.23 各種材料との格子歪みを考慮した $n\text{InN}/m\text{AlN}$ のバンドギャップ

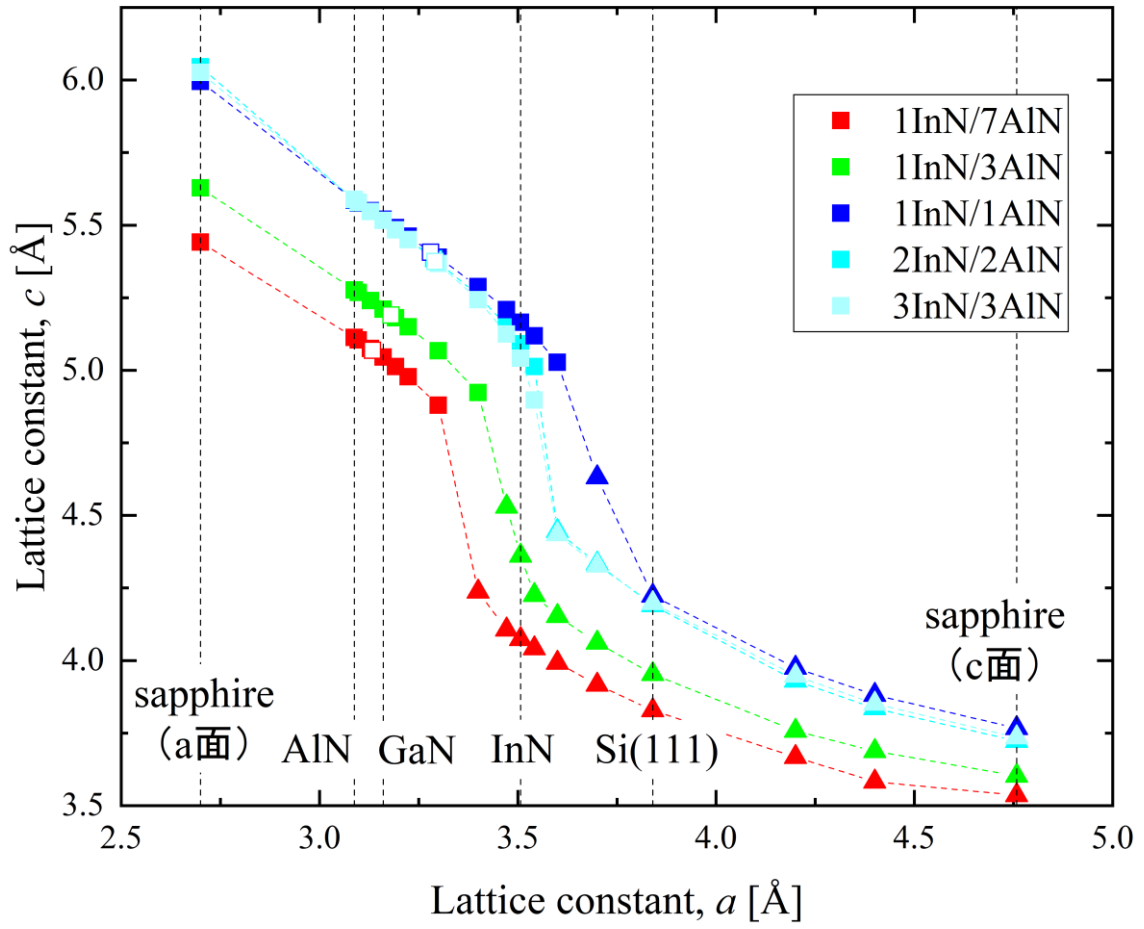


Fig. 4.24 各種材料との格子歪みを考慮した際の $n\text{InN}/m\text{AlN}$ の a 軸長さと c 軸長さ

Fig. 4.23, Fig. 4.24 中の白抜きの四角でプロットした点は Free Standing の状態における各組成のバンドギャップの値と c 軸の長さである.

Fig. 4.23 より, 材料の a 軸の格子定数が 3.4\AA よりも小さい範囲では, どの系列でも材料の a 軸の格子定数の増加に伴ってバンドギャップが増加することが分かった. 通常は格子定数が大きくなるとバンドギャップは減少する. これについては, Fig. 4.24 に示す a 軸と c 軸の格子定数の関係を見ると a 軸の増加に伴って c 軸が減少しているため, InN/AlN 超格子のバンドギャップには c 軸方向の格子歪みの影響の方が強いと考えられる. 格子定数が $3.4\sim 3.5\text{\AA}$ の範囲については, $1\text{InN}/7\text{AlN}$, $1\text{InN}/3\text{AlN}$ の 2 系列は a 軸格子定数の増加と共にバンドギャップもほぼ線形に増加し, $1\text{InN}/1\text{AlN}$, $2\text{InN}/2\text{AlN}$, $3\text{InN}/3\text{AlN}$ の 3 系列は a 軸格子定数の増加に対するバンドギャップの増加の割合は減少した. AlN と InN の格子定数はそれぞれ 3.09\AA , 3.51\AA であり, AlN 含有量が大きいときに InN に格子整合させようとすると a 軸方向に大きな引張の歪みが生じる. これを解消するために超格子構造が c 軸方向に縮み, その結果としてバンドギャップを増加させたと考えられる.

a 軸の格子定数が 3.5\AA (InN) より大きい範囲ではバンドギャップと c 軸の格子定数の値が急激に変化していることが分かる. 結晶構造を可視化して調べたところ, 結晶構造が変化して, Wurtzite 構造ではなくなっていた. 例として $2\text{InN}/2\text{AlN}$ について Fig. 4.25 に示す.

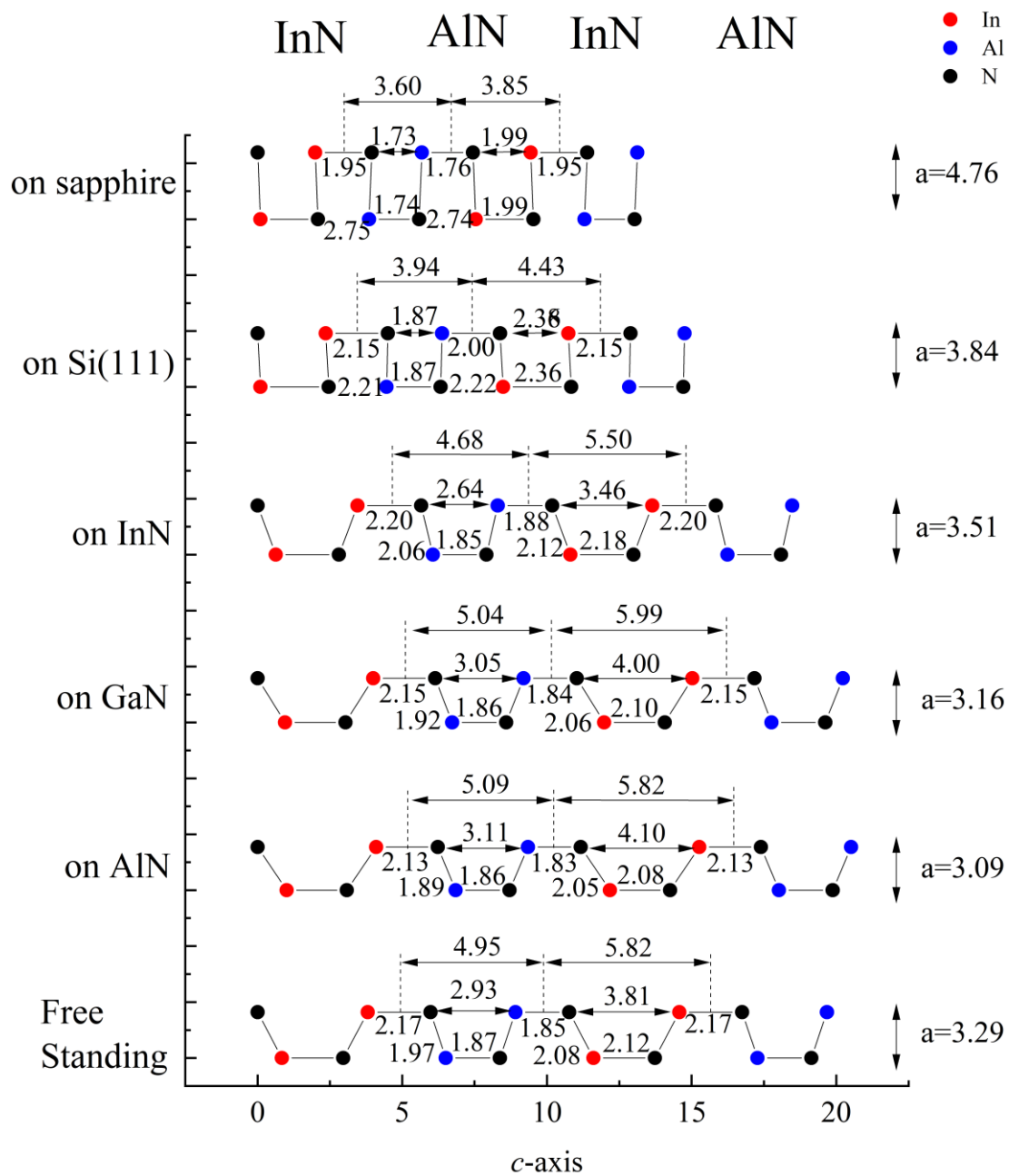


Fig. 4.25 各種材料の格子定数を考慮した場合の 2InN/2AlN の構造

各種材料上への作製を模擬した $2\text{InN}/2\text{GaN}$ の単位胞であり、図中の数値の単位はすべて \AA である。このうち Si (111) 面上及びサファイア上への作製を模擬したものが Wurtzite 構造ではないが、この構造自体は 2D GaN [27] と同じく安定構造の一種だと考えられる。この構造になったものは図中では▲でプロットした。結晶構造が変化する a 軸格子定数の閾値は In 組成比によって変化した。AIN 組成比が大きいときには Free Standing 状態の a 軸方向の格子定数が小さくなり、InN 上への作製を模擬すると AIN 組成比が小さいときよりも大きな引張方向の歪みを受けることによると考えられる。また、各 a 軸の格子定数に対して c 軸の格子定数の値は、In 組成に対しての依存性はあるが超格子構造の層厚への依存性は見られなかった。

a 軸の長さが $3.1(\text{AIN}) \sim 3.5(\text{InN}) \text{\AA}$ の範囲で各種材料上において $1\text{InN}/1\text{AIN}$, $1\text{InN}/3\text{AIN}$, $1\text{InN}/7\text{AIN}$ 超格子の 3 系列を比較すると、バンドギャップの小さい順に $1\text{InN}/1\text{AIN}$, $1\text{InN}/3\text{AIN}$, $1\text{InN}/7\text{AIN}$ となっており、In 組成が減少するほどバンドギャップが大きくなるという Free Standing における特性は維持されることが分かった。また、 $1\text{InN}/1\text{AIN}$, $2\text{InN}/2\text{AIN}$, $3\text{InN}/3\text{AIN}$ 超格子の 3 系列を比較すると、バンドギャップの小さい順に $3\text{InN}/3\text{AIN}$, $2\text{InN}/2\text{AIN}$, $1\text{InN}/1\text{AIN}$ となっており、超格子の層厚が増加するほどバンドギャップが減少するという Free Standing における特性も維持されることが分かった。また、Free Standing の場合は $5\text{InN}/5\text{AIN}$ のときに metallization が起きたが、AIN に格子整合させた場合は $3\text{InN}/3\text{AIN}$ から metallization が確認された。また、この範囲では直接遷移のバンド構造であったが、これを超える範囲では間接遷移のバンド構造になったものもあった。

第5章 結言

本研究では、窒化物半導体 (GaN, AlN, InN) で構成される混晶や超格子構造のバンドギャップの In 組成依存性, 層厚依存性および格子歪みの影響についての知見を得るため, 第一原理計算を用いて InGa_xN 混晶, AlInN 混晶, InN/GaN 超格子, InN/AlN 超格子, InGa_xN/InGa_yN 混晶超格子および AlInN/AlInN 混晶超格子のバンドギャップの計算を行った.

・ InGa_xN 混晶のバンドギャップの In 組成依存性

In_xGa_{1-x}N 混晶についてバンド解析を行った. 計算の結果, In 組成が少ないほどバンドギャップは大きく, In 組成が多いほどバンドギャップは小さくなった. 最大は GaN の 3.11eV, 最小は InN の 0.90eV であった. ボーイングパラメータを計算したところ, 0.93~1.43eV であった.

・ AlInN 混晶のバンドギャップの In 組成依存性

Al_{1-x}In_xN 混晶についてバンド解析を行った. 計算の結果, In 組成が少ないほどバンドギャップは大きく, In 組成が多いほどバンドギャップは小さくなった. 最大は AlN の 5.82eV, 最小は InN の 0.90eV であった. ボーイングパラメータを計算したところ, 0.78~7.40eV であった.

・ InN/GaN 超格子のバンドギャップの In 組成依存性と層厚依存性

n 層の InN 層と m 層の AlN 層で構成される n InN/ m GaN 超格子のバンド構造を解析した. In 組成が大きい場合には混晶に近いバンドギャップをとり, In 組成が小さい場合には混晶よりも小さいバンドギャップをとった. バンドギャップの最大値は 2.01eV (1InN/7GaN) であり, 最小値は 0.68eV (5InN/5GaN) であった. また, 全体の組成は同じでも, 超格子の一周期の層厚が異なる場合, 一周期の層厚が厚い方がバンドギャップは小さくなった.

・ InN/AlN 超格子のバンドギャップの In 組成依存性と層厚依存性

n 層の InN 層と m 層の AlN 層で構成される n InN/ m AlN 超格子のバンド構造を解析した. 計算の結果, In 組成が多い場合, 混晶に近いバンドギャップの値になり, In 組成が少ない場合, 混晶に比べてバンドギャップは小さくなった. バンドギャップの最大値は約 2.56 eV であり, これ以上の値を得るためには混晶層を含む超格子にする必要があると考えられる. また, 全体の組成は同じでも, 超格子の一周期の層厚が異なる場合, 一周期の層厚が厚い方がバンドギャップは小さくなり, 5InN/5AlN 超格子ではバンドギャップはほぼ 0 になった.

・ InGa_xN/InGa_yN 混晶超格子のバンドギャップの In 組成依存性

1 層の In_xGa_{1-x}N 混晶と 1 層の In_yGa_{1-y}N 混晶が周期的に積み重なって構成される In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N 混晶超格子モデルについてバンド構造を解析した. 計算の結果, それぞれの層

の In 組成が多いほどバンドギャップは減少し、In 組成が少ない程バンドギャップは増加した。また、超格子全体の組成比が同じでもそれぞれの層の In 組成によってバンドギャップは変化した。また、一周期の層厚が厚くなるほどバンドギャップも小さくなった。これより、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 混晶超格子のそれぞれの層厚を厚くすることで、さらに広い範囲で細かくバンドギャップを調整することが出来ると考えられる。

・ $\text{AlInN}/\text{AlInN}$ 混晶超格子のバンドギャップの In 組成依存性

1 層の $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶と 1 層の $\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 混晶が周期的に積み重なって構成される $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 混晶超格子モデルについてバンド構造を解析した。計算の結果、それぞれの層の In 組成が多いほどバンドギャップは減少し、In 組成が少ない程バンドギャップは増加した。また、超格子全体の組成比が同じでもそれぞれの層の In 組成によってバンドギャップは変化した。実現可能な In 組成比を約 2 割以下とすると、 $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 混晶超格子ではバンドギャップ約 5.2 eV ~ 3.9 eV までの範囲で実現可能だと考えられる。

・ 格子歪みを考慮した場合の InN/GaN 超格子のバンドギャップ

格子歪みを考慮した場合の InN/GaN 超格子のバンド構造を解析した Free Standing の a 軸の格子定数よりも小さい範囲では、 a 軸の格子定数の増加に伴いバンドギャップの値が増加した。Free Standing の a 軸の格子定数よりも大きい範囲では、 a 軸の格子定数の増加に伴いバンドギャップの値が減少した。また、Free Standing の状態の、「In 組成の増加に伴いバンドギャップの値が減少する」、「超格子構造の層厚が増加するほどバンドギャップが減少」という傾向は残っていた。

・ 格子歪みを考慮した場合の InN/AlN 超格子のバンドギャップ

格子歪みを考慮した場合の InN/AlN 超格子のバンド構造を解析した。 a 軸格子定数が 3.4Å 以下 (窒化物半導体の格子定数の範囲内) では格子定数の増加に伴いバンドギャップの値が増加した。格子定数が 3.4~3.5Å の範囲では、1InN/7AlN, 1InN/3AlN の 2 系列は a 軸格子定数の増加と共にバンドギャップもほぼ線形に増加し、1InN/1AlN, 2InN/2AlN, 3InN/3AlN の 3 系列は a 軸格子定数の増加に対するバンドギャップの増加の割合は減少した。Free Standing の場合、metallization は 5InN/5AlN で起きたが、 a 軸の値が 3.5Å (InN) のときは 3InN/3AlN の時から起こり、格子歪みの影響を受けてバンドギャップが大きく減少した。また、Free Stand の状態の、「In 組成の増加に伴いバンドギャップの値が減少する」、「超格子構造の層厚が増加するほどバンドギャップが減少」という傾向は残っていた。

参考文献

- [1] 吉田ら, 次世代パワー半導体, 91-97 (2009).
- [2] I. Vurgaftman et al., J. Appl. Phys., **94**, 3675 (2003).
- [3] J. Wu, J. Appl. Phys., **106**, 011101, (2009).
- [4] I. Gorczyca et al., Scientific Reports, **7**, 16055 (2017).
- [5] P. Strak et al., J. Appl. Phys., **113**, 193706, (2013).
- [6] 小口 多美夫, バンド理論物質科学の基礎として, 内田老鶴圃 (1999).
- [7] 笹倉博, 固体物性論, 朝倉書店,10-17 (1984).
- [8] 笠井秀明・赤井久純・吉田博, 計算機マテリアルデザイン入門, 大阪大学出版, 4-15 (2005).
- [9] 伊藤智徳, コンピュータ上の結晶成長, 共立出版株式会社 (2002).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, (1964).
- [11] Y. Yamashiki, T. Nishihaga, Crystal Research and Technology, **32**, 1049-1055 (1997).
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **140** (1965).
- [13] T. Ito et al., J. Appl. Phys., **37**, L488-L491 (1998).
- [14] A. Filippetti, N. A. Spaldin, Phys. Rev. B **67**, 125109 (2003).
- [15] M. Wierzbowska et al., Phys. Rev., **B 84**, 245129, (2011).
- [16] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Vac. Sci. & Technol., **14**, 989 (1977).
- [17] P. Giannozzi et al., J. Phys: Condens. Matter, **21**, 395502 (2009).
- [18] J. Wu et al., Appl. Phys. Lett. , **80** (2002).
- [19] I. Gorczyca et al., Phys. Rev. B **80**, 075202 (2009).
- [20] M. Nakayama et al., Surf. Sci., **267** (1992).
- [21] K. Wang et al., J. Appl. Phys., **103** (2008).
- [22] I. Gorczyca et al., Appl. Phys. Lett., **101**, 092104, (2012).
- [23] I. Gorczyca et al., Cryst. Growth. Des., **12**, 3521 (2012).
- [24] M. S. Miao et al., Phys. Rev. Lett., **109**, 186803 (2012).
- [25] X. Y. Cui et al., Phys. Rev. B **81**, 155301 (2010).
- [26] S. F. Chichibu et al., Adv. Matter., **29**, 1603644 (2017).
- [27] Z. Y. Al Balushi et al., Nat. Mater, **15** (2016).
- [28] T.Kawamura et al., Phys. Status Solidi. B **2019**, 1900530 (2019).
- [29] I. Gorczyca et al., Scientific Reports, **7**, 16055 (2017).

- [30] A. Filippetti et al., Phys. Rev., **B67**, 125109 (2003).
- [31] I. Gorczyca et al., Cryst. Growth. Des., **12**, (2012).
- [32] A. Lakdja et al., Comp. Mater. Sci., **33**, 157-162 (2005).
- [33] G. Staszczak et al., Phys. Status Solidi B **254**, 1600710 (2017).
- [34] I. Gorczyca et al., Appl. Phys. Lett., **104**, 232101 (2014).
- [35] I. Gorczyca et al., J. Phys. Condens. Matter, **30**, 063001 (2018).
- [36] I. Gorczyca et al., Phys. Rev. B **83**, 153301 (2011).
- [37] I. Gorczyca et al., Phys. Rev. B **93**, 165302 (2016).
- [38] I. Gorczyca et al., Phys. Status Solidi B **254**, 1600704 (2017).
- [39] I. Gorczyca et al., Superlattices and Microstructures, **82**, 438-446 (2015).
- [40] V. Yu. Davydov et al., Phys. Status Solidi B **230**, R4 (2002).
- [41] S. F. Chichibu et al., J. Appl. Phys., **116**, 213501 (2014).
- [42] J. Russo et al., Scientific Reports, **2**, 505 (2012).
- [43] P. J. Steinhardt et al., Phys. Rev. B **28**, 784 (1983).
- [44] T. Susuki et al., Appl. Phys. Lett., **104**, 182103 (2014).

謝辞

本研究を進めるにあたり丁寧かつ熱心なご指導下さいました鈴木泰之教授，小竹茂夫教授，河村貴宏助教に感謝致します。特に河村先生には多大なご迷惑をお掛けしたにも関わらず，優しく丁寧にご指導していただき深く感謝しております。また，学会発表という貴重な機会を与えて下さり，とても良い経験をすることが出来ました。重ねて感謝申し上げます。量子物性工学研究室の皆様においても，学業のみならず様々なことにお世話になりました。本当にありがとうございました。

付録

本研究で使用した Quantum ESPRESSO の操作・使用方法などについての注釈を記しておく。なお、本研究では構造緩和計算には QE の v.6.1, それ以外では QE の v.4.3 を用いた。バージョンによって入力ファイルの一部が異なる場合や、そもそも機能が存在しなくなることがあるため詳細は各々調べてほしい。








付録 A Quantum ESPRESSO による原子の運動方向を制限した構造緩和計算

本研究で使用した Quantum ESPRESSO による原子の運動方向を制限した構造緩和計算の詳細を記載する。なお、その他のオプションも多数存在するため、詳細は https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PP.html や https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html を参照されたい。

A-1 計算モデルの初期構造の作製

まず、計算モデルの初期構造作製で使用したプログラムとその説明を示す。

 superlattice	2018/04/17 19:17	ファイルフォルダー	
 superlattice.sln	2017/12/25 13:05	Microsoft Visual S...	1 KB

 Debug	2018/04/17 19:17	ファイルフォルダー	
 coordinate.dat	2018/05/25 10:33	DAT ファイル	2 KB
 input.dat	2018/05/25 10:33	DAT ファイル	1 KB
 random.f90	2018/04/05 20:45	Fortran Source	2 KB
 superlattice.f90	2018/04/17 18:29	Fortran Source	17 KB
 superlattice.vfproj	2018/04/05 20:20	Intel Fortran Proje...	3 KB
 variables.f90	2018/04/05 20:45	Fortran Source	1 KB
 xcrysden.xyz	2018/05/25 10:33	XYZ ファイル	1 KB

まず、superlattice フォルダの中にある input.dat を開く。

```

input.dat - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
1 | 3.328 % a lattice constant, GaN 3.190 AlN 3.111 InN 3.545↓
2 | 5.341 % c lattice constant, GaN 5.190 AlN 4.978 InN 5.704↓
3 | 0.378 % u parameter, GaN 0.377 AlN 0.382 InN 0.375↓
4 | 1.000 % f parameter c軸方向の圧縮率↓
5 | 1 1 % cell size ex.) (cs1 x cs2) 1x1,2x2↓
6 | 1 % c軸方向の超格子の周期↓
7 | Ga Al In N % 1st SL layer↓
8 | 0 0 1 1 % number of atoms cs1xcs2と各層の(Ga,Al,In)原子数は同じ↓
9 | 1 % number of 1st SL layer↓
10 | Ga Al In N % 2nd superlattice layer↓
11 | 0 1 0 1 % number of atoms cs1xcs2と各層の(Ga,Al,In)原子数は同じ↓
12 | 3 % number of 2st SL layer↓
13 | [EOF]

```

1~3 行目が格子定数の初期値，5 行目が x, y 軸方向の周期，6 行目が z 軸方向の周期，7~12 行目が 1 層目および 2 層目の原子数と層厚を示す．このとき a 軸の格子定数は各異材料の格子定数を与えておくことに注意する．input.dat で初期値を設定した後，superlattice.sln のプログラムを実行すると，coordinate.dat および xcrysdn.dat が更新される．xcrysdn.dat を VESTA で開きモデルの確認を行い，coordinate.dat に書かれた格子ベクトルおよび原子座標を用いて構造緩和計算を行う．本計算では bohr 単位を用いるため，赤枠の格子ベクトルおよび原子座標を用いる．


```

coordinate.dat - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
|0. |10 |20 |30 |40 |50
1 3Ga0Al1In0N1/ 1Ga0Al0In1N1 ↓
2 3.1610 4.9780 ↓
3 relative ↓
4 1.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 ↓
5 -0.5000000000 0.8660254038 0.0000000000 ↓
6 0.0000000000 0.0000000000 3.1496361911 ↓
7 angstrom ↓
8 3.1610000000 0.0000000000 0.0000000000 ↓
9 -1.5805000000 2.7375063014 0.0000000000 ↓
10 0.0000000000 0.0000000000 9.9560000000 ↓
11 bohr ↓
12 5.9734266606 0.0000000000 0.0000000000 ↓
13 -2.9867133303 5.1731392358 0.0000000000 ↓
14 0.0000000000 0.0000000000 18.8141207951 ↓
15 Al In N ↓
16 3 1 4 ↓
17 cartesian coordinate in angstrom ↓
18 Al 0.0000000000 1.825004201 0.587404000 ↓
19 Al 1.580500000 0.912502100 3.076404000 ↓
20 N 1.580500000 0.912502100 0.000000000 ↓
21 N 0.000000000 1.825004201 2.489000000 ↓
22 Al 0.000000000 1.825004201 5.565404000 ↓
23 In 1.580500000 0.912502100 8.054404000 ↓
24 N 1.580500000 0.912502100 4.978000000 ↓
25 N 0.000000000 1.825004201 7.467000000 ↓
26 cartesian coordinate in bohr ↓
27 Al 0.000000000 3.448759491 1.110033127 ↓
28 Al 2.986713330 1.724379745 5.813563326 ↓
29 N 2.986713330 1.724379745 0.000000000 ↓
30 N 0.000000000 3.448759491 4.703530199 ↓
31 Al 0.000000000 3.448759491 10.517093524 ↓
32 In 2.986713330 1.724379745 15.220623723 ↓
33 N 2.986713330 1.724379745 9.407060398 ↓
34 N 0.000000000 3.448759491 14.110590596 ↓

```

なお本研究では理想的なウルツ鋼構造から計算で単位胞を構成するベクトルと座標を計算したが、データベースを参照するなど他の方法を用いても構わない。

A-2 構造緩和計算

構造緩和計算で使うプログラムとその説明を示す。この構造緩和計算の過程が本研究において重要な過程である。

job_qe.sh	2018/05/07 17:37	SH ファイル	1 KB
vc-relax.in	2018/05/23 16:54	IN ファイル	2 KB
vc-relax.out	2018/05/23 17:15	OUT ファイル	181 KB

まず, job_qe.sh を開く.

```

job_qe.sh - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
1 #!/bin/sh↓
2 # $ -cwd↓
3 # $ -V -S /bin/bash↓
4 # $ -N qe-job↓
5 # $ -pe x24 24↓
6 ↓
7 mpirun -np $NSLOTS pw.x < vc-relax.in > vc-relax.out↓
8 ↓
9 #mpirun -np $NSLOTS pw.x < scf.in > scf.out↓
10 #mpirun -np $NSLOTS pw.x < nscf.in > nscf.out↓
11 ↓
12 #cp AIInN.win-start AIInN.win↓
13 #wannier90.x -pp AIInN↓
14 ↓
15 #mpirun -np $NSLOTS pw2wannier90.x < AIInN.pw2wan > out.pw2wan↓
16 ↓
17 #cp AIInN.win-wannier AIInN.win↓
18 #wannier90.x AIInN↓
19 ↓
20 #cp AIInN.win-band AIInN.win↓
21 #wannier90.x AIInN↓
22 [EOF]

```

制御文中 5 行目の x24 24 は 24 コア並列計算の計算機で 24 コア (1 台分) を使用することを意味している. x24 48 とすれば 2 台を使用することになる. 一方 # \$ -pe smp 12 とすれば 1 台のうちの 12 コアのみを使用することになるため, 見かけの計算機資源を増やすことができる. さらに, 原子数が少ない場合はそもそもの計算時間が短縮される場合もある. よって原子数が多い場合には 2 台の並列使用, 少ない場合には 0.5 台の使用にするなどの使い分けをすることで効率的に計算を行うことができる.

```

vc-relax.in - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
0 10 20 30 40 50
1 wurzite↓
2 &CONTROL↓
3 calculation='vc-relax'↓
4 restart_mode='from_scratch',↓
5 pseudo_dir = '/home/hamaji/program/qe_PP/',↓
6 outdir='.'↓
7 prefix='GaN',↓
8 wf_collect=.true.↓
9 /↓
10 &system↓
11 ibrav = 0↓
12 nat = 8↓
13 ntyp = 3↓
14 ecutwfc = 80↓
15 /↓
16 &electrons↓
17 conv_thr = 1.0d-6↓
18 diagonalization='davidson'↓
19 /↓
20 &ions↓
21 /↓
22 &cell↓
23 cell_dofree = 'z'↓
24 /↓
25 CELL_PARAMETERS (bohr)↓
26 5.9734266606 0.0000000000 0.0000000000↓
27 -2.9867133303 5.1731392358 0.0000000000↓
28 0.0000000000 0.0000000000 18.8141207951↓
29 ATOMIC_SPECIES↓
30 In 1.0 In.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF↓
31 N 1.0 N.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF↓
32 Al 1.0 Al.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF↓
33 ATOMIC_POSITIONS (bohr)↓
34 Al 0.000000000 3.448759491 1.110033127↓
35 Al 2.986713330 1.724379745 5.813563326↓
36 N 2.986713330 1.724379745 0.000000000↓
37 N 0.000000000 3.448759491 4.703530199↓
38 Al 0.000000000 3.448759491 10.517093524↓
39 In 2.986713330 1.724379745 15.220623723↓
40 N 2.986713330 1.724379745 9.407060398↓
41 N 0.000000000 3.448759491 14.110590596↓
42 K_POINTS automatic↓
43 12 12 4 0 0 0↓
44 [EOF]

```

&system 内の nat が原子数, ntyp が原子の種類の数を表し計算モデルによってパラメータを変える. &cell 内の cell_dofree = 'z' は z 方向にのみ単位胞と原子座標について構造緩和計算を行う, つまり a 軸方向には格子定数を固定して c 軸方向にのみ構造緩和計算を行うことを指定している. ここを cell_dofree = 'x' などとすることで固定する方向を変えることができる. ATOMIC_SPECIES に使用する擬ポテンシャルを入力しておく. A-1 で作製したモデルの赤枠の格子ベクトルと原子座標をそれぞれ CELL_PARAMETERS および ATOMIC_POSITIONS(bohr)に入力する. K_POINT automatic がサンプル k 点の数であり, 大きい程精度が上がるが, 計算時間は長くなる. モデルサイズが 1×1×1 の時にサンプル k 点の数が 12×12×8 を基準に xyz それぞれモデルサイズが N 倍になれば, xyz それぞれの k 点の数を 1/N 倍すればよい. job_qe.sh および vc-relax.in を WinSCP を用いて計算機 xeoncluster にコピーし, job_qe.sh を実行することで QE による構造緩和計算の計算を実行する. その際, 計算に用いる擬ポテンシャルは vc-relax.in の pseudo_dir にて指定したフォルダに入れておく.

/home/fujita/program/				
名前	サイズ	更新日時	パーミッション	所有者
..		2018/03/05 17:33:22	rwX-----	fujita
1lnN3AIN		2019/02/01 22:19:48	rwXrwxr-x	fujita
qe_PP		2018/05/09 14:52:46	rwXrwxr-x	fujita

/home/fujita/program/1lnN3AIN/				
名前	サイズ	更新日時	パーミッション	所有者
.		2019/02/01 22:19:58	rwXrwxr-x	fujita
job_qe.sh	1 KB	2018/05/07 17:37:54	rw-rw-r--	fujita
vc-relax.in	2 KB	2018/05/23 16:54:58	rw-rw-r--	fujita

/home/fujita/program/qe_PP/				
名前	サイズ	更新日時	パーミッション	所有者
.		2019/02/01 22:19:58	rwXrwxr-x	fujita
Al.pbe-mt_fhi.UPF	169 KB	2017/09/28 21:16:22	rw-rw-r--	fujita
Al.pbe-n-kjpaw_psl.0....	924 KB	2017/09/22 18:26:56	rw-rw-r--	fujita
Al.pz-n-kjpaw_psl.0.1....	908 KB	2018/05/09 13:41:56	rw-rw-r--	fujita
Al.pz-n-rrkjus_psl.0.1....	641 KB	2018/05/09 13:42:00	rw-rw-r--	fujita
Al.rel-pz-n-kjpaw_psl....	1,736 KB	2018/05/09 13:41:18	rw-rw-r--	fujita
Al.rel-pz-n-rrkjus_psl....	1,202 KB	2018/05/09 13:40:46	rw-rw-r--	fujita
Ga.pbe-d-mt_fhi.UPF	180 KB	2017/09/28 21:19:56	rw-rw-r--	fujita

計算が終わると 1InN3AlN フォルダ内に vc-relax.out が出力される。vc-relax.out の中にある最終の格子ベクトルと原子座標を用いて、次のバンド計算を行う。

```

vc-relax.out - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
0 10 20 30 40 50 60
5515 Computing stress (Cartesian axis) and pressure↓
5516 ↓
5517 total stress (Ry/bohr**3) (kbar)
5518 0.00016577 0.00000000 0.00000000 24.39 0.00
5519 0.00000000 0.00016577 0.00000000 0.00 24.39
5520 0.00000000 0.00000000 -0.00000135 0.00 0.00
5521 ↓
5522 ↓
5523 bfgs converged in 9 scf cycles and 8 bfgs steps↓
5524 (criteria: energy < 1.0E-04 Ry, force < 1.0E-03Ry/Bohr, cell
5525 ↓
5526 End of BFGS Geometry Optimization↓
5527 ↓
5528 Final enthalpy = -623.5702044636 Ry↓
5529 Begin final coordinates↓
5530 new unit-cell volume = 608.53069 a.u.^3 ( 90.17494 Ang^3
5531 density = 0.14732 g/cm^3↓
5532 ↓
5533 CELL_PARAMETERS (bohr)↓
5534 5.973426661 0.000000000 0.000000000↓
5535 -2.986713330 5.173139236 0.000000000↓
5536 0.000000000 0.000000000 19.692678216↓
5537 ↓
5538 ATOMIC_POSITIONS (bohr)↓
5539 Al -0.000000000 3.448759491 1.480763273↓
5540 Al 2.986713330 1.724379745 6.120466738↓
5541 N 2.986713330 1.724379745 0.412122791↓
5542 N -0.000000000 3.448759491 5.025342523↓
5543 Al -0.000000000 3.448759491 10.751321111↓
5544 In 2.986713330 1.724379745 16.018982721↓
5545 N 2.986713330 1.724379745 9.660864001↓
5546 N -0.000000000 3.448759491 14.255643549↓
5547 End final coordinates↓
5548 ↓
5549 ↓
5550 ↓
5551 A final scf calculation at the relaxed structure.↓
5552 The G-vectors are recalculated for the final unit cell↓
5553 Results may differ from those at the preceding step.↓
5554 ↓
5555 Parallelization info:

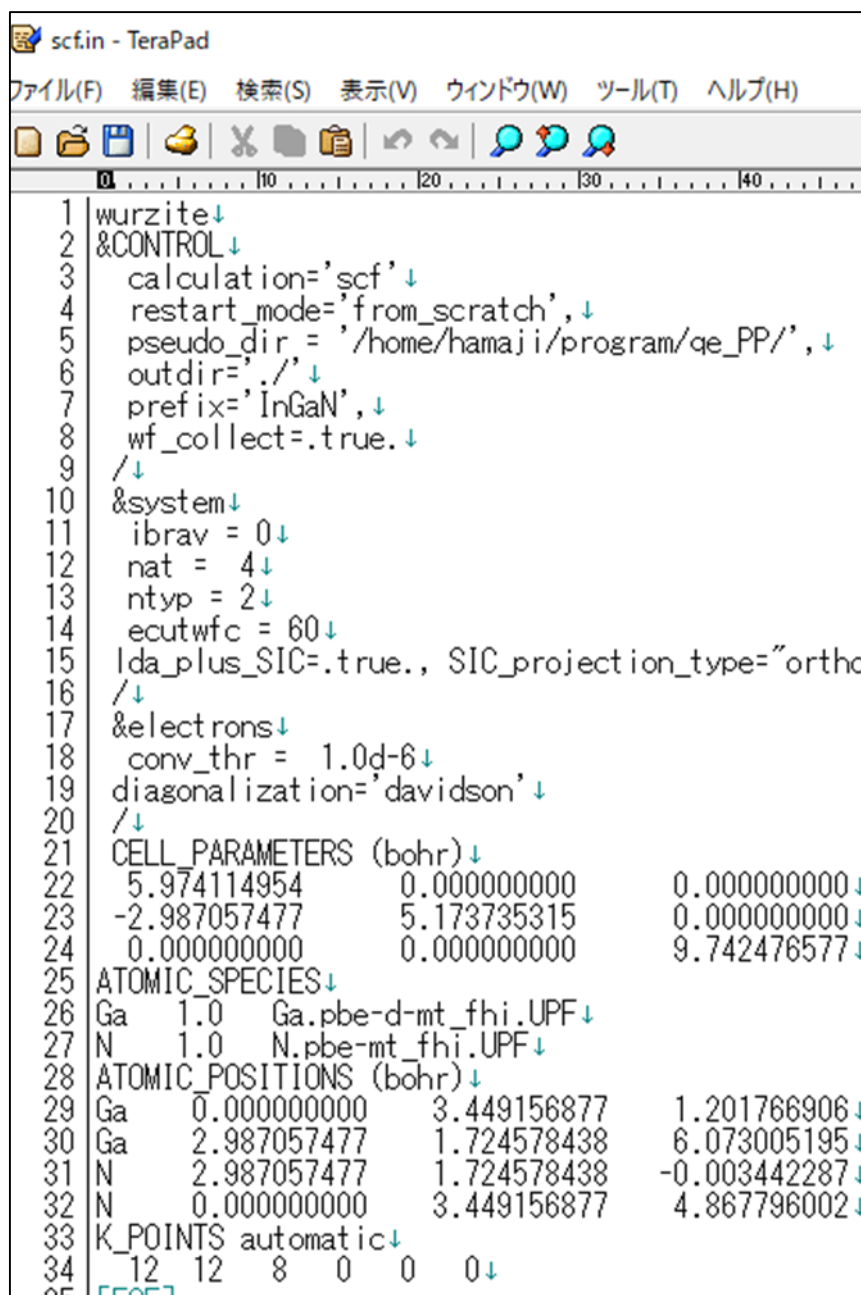
```

付録 B Quantum ESPRESSO によるバンド構造の描画

本研究では QE による scf, nscf 計算を行った後に, wannier90 プログラムによりバンド構造の描画を行った. これについては平成 30 年度卒の藤田氏の修士論文に詳細が記載されているためそちらを参照されたい. 本節では wannier90 を介さずに, QE により直接バンド構造を描画する方法を記載する.

B-1 scf, band 計算

まず電子状態の計算である scf, band 計算を行う. なお band は計算パッケージの名前で実態は nscf 計算である.



```
1 wurzite↓
2 &CONTROL↓
3 calculation='scf'↓
4 restart_mode='from_scratch',↓
5 pseudo_dir = '/home/hamaji/program/qe_PP/',↓
6 outdir='.'↓
7 prefix='InGaN',↓
8 wf_collect=.true.↓
9 /↓
10 &system↓
11 ibrav = 0↓
12 nat = 4↓
13 ntyp = 2↓
14 ecutwfc = 60↓
15 lda_plus_SIC=.true., SIC_projection_type="ortho
16 /↓
17 &electrons↓
18 conv_thr = 1.0d-6↓
19 diagonalization='davidson'↓
20 /↓
21 CELL_PARAMETERS (bohr)↓
22 5.974114954 0.000000000 0.000000000↓
23 -2.987057477 5.173735315 0.000000000↓
24 0.000000000 0.000000000 9.742476577↓
25 ATOMIC_SPECIES↓
26 Ga 1.0 Ga.pbe-d-mt_fhi.UPF↓
27 N 1.0 N.pbe-mt_fhi.UPF↓
28 ATOMIC_POSITIONS (bohr)↓
29 Ga 0.000000000 3.449156877 1.201766906↓
30 Ga 2.987057477 1.724578438 6.073005195↓
31 N 2.987057477 1.724578438 -0.003442287↓
32 N 0.000000000 3.449156877 4.867796002↓
33 K_POINTS automatic↓
34 12 12 8 0 0 0↓
35 [EOF]
```

```

band .in - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
| 10 | 20 | 30 | 40 | 50
1 wurzite↓
2 &CONTROL ↓
3 calculation='bands' ↓
4 restart_mode='from_scratch',↓
5 pseudo_dir = '/home/hamaji/program/ae_PP/',↓
6 outdir='.'↓
7 prefix='InGaN',↓
8 wf_collect=.true.↓
9 /↓
10 &system↓
11 ibrav = 0↓
12 nat = 4↓
13 ntyp = 2↓
14 ecutwfc = 60↓
15 lda_plus_SIC=.true., SIC_projection_type="ortho-at
16 nbnd = 26↓
17 /↓
18 &electrons↓
19 conv_thr = 1.0d-6↓
20 diagonalization='davidson' ↓
21 /↓
22 CELL_PARAMETERS (bohr)↓
23 5.974114954 0.000000000 0.000000000↓
24 -2.987057477 5.173735315 0.000000000↓
25 0.000000000 0.000000000 9.742476577↓
26 ATOMIC_SPECIES↓
27 Ga 1.0 Ga.pbe-d-mt_fhi.UPF↓
28 N 1.0 N.pbe-mt_fhi.UPF↓
29 ATOMIC_POSITIONS (bohr)↓
30 Ga 0.000000000 3.449156877 1.201766906↓
31 Ga 2.987057477 1.724578438 6.073005195↓
32 N 2.987057477 1.724578438 -0.003442287↓
33 N 0.000000000 3.449156877 4.867796002↓
34 K_POINTS {crystal_b} ↓
35 5↓
36 0.500 0.000 0.500 30↓
37 0.500 0.000 0.000 30↓
38 0.000 0.000 0.000 30↓
39 0.000 0.000 0.500 30↓
40 0.3333333333 -0.3333333333 0.500 20↓
41 [FUF]

```

最終項目の K_POINTS {crystal_b}にて k 点のメッシュの指定を行う。逆格子空間なら crystal、実空間なら tpiba で座標を指定する。今回の場合は 5 つの k 点を指定し上から順に L, M, Γ , A, H 点の逆格子空間における座標に対応している。また、4 列目の 30 や 20 の値は k 点

同士の間の分割数を指定している。

これらを計算機の適切なディレクトリに移動させ、計算を行う。計算の実行コマンドは以下のとおりである。

```
~ (QE のディレクトリ) /pw.x < scf.in > scf.out  
~ (QE のディレクトリ) /pw.x < band.in > band.out
```

それぞれから scf.out, bands.out が出力される。

B-2 描画用のデータの整理とバンド構造の描画

前節での scf 計算, band 計算と同じディレクトリで描画用のデータ整理を行う。まず, bands プログラムの機能で bands 計算の結果の整理を行う。入力ファイルは以下のとおりである。



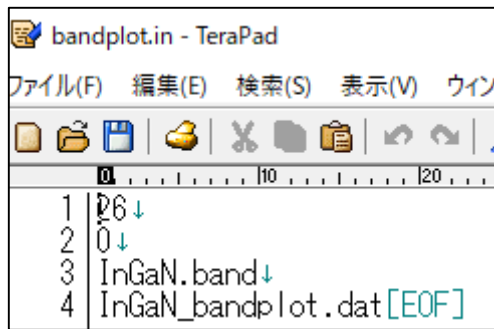
```
bands.in - TeraPad  
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウインドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)  
1 &inputpp ↓  
2 outdir = './', ↓  
3 prefix='InGaN', ↓  
4 filband='InGaN.band', ↓  
5 lsym=.true. ↓  
6 /[EOF]
```

このとき prefix で指定する名前が scf 計算, band 計算と一致していることを確認しておく。これを以下のコマンドで実行する。

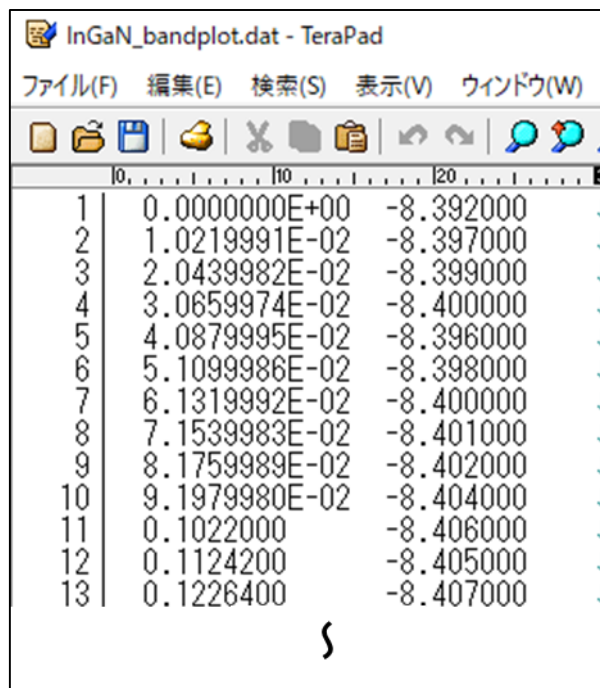
```
~ (QE のディレクトリ) /bands.x < bands.in > bands.out
```

bands.out と filband で指定したファイル (今回は InGaN.band) が出力される。

この後, InGaN.band に出力されたデータをグラフ描画用に整理する。以下に示す入力ファイル bandplot.in を用意する。



上から順に，表示するバンドの数（全てであれば総電子数と一致），フェルミエネルギー，参照するデータ，出力ファイル名である．フェルミエネルギーを指定することでフェルミエネルギーが 0eV になるようにエネルギーを全体的に平行移動させ，バンド構造を描画するときに見栄えが良くなる．実行の結果，InGaN_bandplot.dat と bandplot.out が出力される．この InGaN_bandplot.dat は以下に示すようなファイルで，1 列目が k 点の座標，2 列目がエネルギーを示す．これを Excel などの表計算ソフトを用いてグラフに起こす．



付録 C Quantum ESPRESSO による DOS, pDOS の描画

前項同様, 本研究では QE による scf, nscf 計算を行った後に, wannier90 プログラムにより状態密度 (DOS) を計算することも可能であったが, wannier90 を介さずに, QE により直接バンド構造を描画する方法を記載する. また, QE では pDOS も計算可能であるためこれも併せて記載する.

C-1 scf, nscf 計算

前章の計算とは別に, 新たに scf, nscf 計算を行う. scf 計算の詳細は前章や藤田氏の修士論文を参照されたい. まず scf.in と以下に示す nscf.in の 2 つの入力ファイルを用意する.

```
nscf.in - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
[Icons]
0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50
1 | wurzite↓
2 | &CONTROL↓
3 | calculation='nscf'↓
4 | pseudo_dir = '/home/hamaji/program/qe_PP/',↓
5 | outdir='.'↓
6 | prefix='InGaN',↓
7 | wf_collect=.true.↓
8 | verbosity = 'high'↓
9 | /↓
10 | &system↓
11 | ibrav = 0↓
12 | nat = 4↓
13 | ntyp = 2↓
14 | ecutwfc = 60↓
15 | nbnd = 26↓
16 | nosym=.true.↓
17 | lda_plus_SIC=.true., SIC_projection_type="ortho-atomic"↓
18 | occupations = "tetrahedra"↓
19 | /↓
20 | &electrons↓
21 | conv_thr = 1.0d-6↓
22 | diagonalization='davidson'↓
23 | /↓
24 | CELL_PARAMETERS (bohr)↓
25 | 5.974114954 0.000000000 0.000000000↓
26 | -2.987057477 5.173735315 0.000000000↓
27 | 0.000000000 0.000000000 9.742476577↓
28 | ATOMIC_SPECIES↓
29 | Ga 1.0 Ga.pbe-d-mt_fhi.UPF↓
30 | N 1.0 N.pbe-mt_fhi.UPF↓
31 | ATOMIC_POSITIONS (bohr)↓
32 | Ga 0.000000000 3.449156877 1.201766906↓
33 | Ga 2.987057477 1.724578438 6.073005195↓
34 | N 2.987057477 1.724578438 -0.003442287↓
35 | N 0.000000000 3.449156877 4.867796002↓
36 | K_POINTS automatic↓
37 | 12 12 8 0 0 0↓
38 | EOF
```

これまでの nscf 計算との違いは 18 行目の occupations オプションが tetrahedra になっている点と、最終項目の k 点の指定が automatic になっている点である。occupations は電子の占有状態を示しており tetrahedra は少ない k 点の情報から比較的正確な電子状態を計算する方法である。これらを以下のコマンドで実行する。

~ (QE のディレクトリ) /pw.x < scf.in > scf.out
~ (QE のディレクトリ) /pw.x < nscf.in > nscf.out

それぞれから、scf.out と nscf.out が出力される。

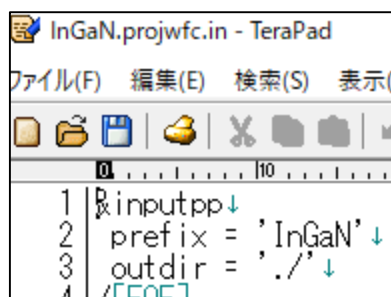
なお DOS についてはこれで綺麗なグラフを描くことができるが、pDOS についてはギザギザになってしまうため、得られたデータに対してスムージング処理するか、scf, nscf 計算の occupations オプションを smearing にすることで滑らかなグラフを描画することができる。いずれの方法でももともとの計算と大きな差がないかを確認した方がよい。

C-2 DOS, pDOS の描画

nscf 計算の結果を基に DOS, pDOS 計算を行う。以下に示す 2 つ入力ファイル InGaN.dos.in と InGaN.projwfc.in を用意する。



```
InGaN.dos.in - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウ
[Icons]
01 ..... 10 ..... 20 .....
1 | &inputpp↓
2 |   outdir = './',↓
3 |   prefix='InGaN',↓
4 |   fildos='InGaN.dos',↓
5 | /EOF]
```



```
InGaN.projwfc.in - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V)
[Icons]
01 ..... 10 .....
1 | &inputpp↓
2 |   prefix = 'InGaN'↓
3 |   outdir = './'↓
4 | /EOF]
```

どちらのファイルについても、prefix で指定する名前が scf 計算, nscf 計算と一致していることを確認しておく。InGaN.dos.in 中の fildos は dos 描画用の出力ファイルの名前を指定している。それぞれ以下のコマンドで実行する。

~ (QE のディレクトリ) /dos.x < InGaN.dos.in > InGaN.dos.out

~ (QE のディレクトリ) /projwfc.x < InGaN.projwfc.in > InGaN.projwfc.out

InGaN.dos.in からは InGaN.dos と InGaN.dos.out が出力される。このうち、InGaN.dos を以下に示す。

#	E (eV)	dos(E)	Int dos(E) ↓
1			
2	-8.451	0.0000E+00	0.0000E+00 ↓
3	-8.441	0.1266E+02	0.1266E+00 ↓
4	-8.431	0.2846E+02	0.4112E+00 ↓
5	-8.421	0.5856E+02	0.9968E+00 ↓
6	-8.411	0.4121E+02	0.1409E+01 ↓
7	-8.401	0.3691E+02	0.1778E+01 ↓
8	-8.391	0.3641E+02	0.2142E+01 ↓
9	-8.381	0.3162E+02	0.2458E+01 ↓
10	-8.371	0.3175E+02	0.2776E+01 ↓
11	-8.361	0.1865E+02	0.2962E+01 ↓
12	-8.351	0.1343E+02	0.3097E+01 ↓
13	-8.341	0.1171E+02	0.3214E+01 ↓
14	-8.331	0.9962E+01	0.3313E+01 ↓

1 列目がエネルギーの値, 2 列目が DOS の値, 3 列目が DOS の積算値を示している。このうち左側 2 列を用いて Excel などにより DOS を描画することができる。

InGaN.projwfc.in からは InGaN.pdos_atm#1(Ga)_wfc#1(s)などの各原子の各軌道に射影した部分状態密度を出力したファイルが生成される。ファイル名の atm#n(X)_wfc#l(L) の部分は n 番目の元素 X の l 番目の軌道 L=s,p,d,f への射影を意味する。各元素でどれだけの軌道を考慮するかは、pseudopotential で決まる。さらに p 軌道 InGaN.pdos_atm#3(N)_wfc#2(p)を例にとると以下のような出力になっており 1 列目はエネルギー, 3 列目以降の 3 つの pdos は左から p_x , p_y , p_z , 2 列目の ldos はその合計を表している。

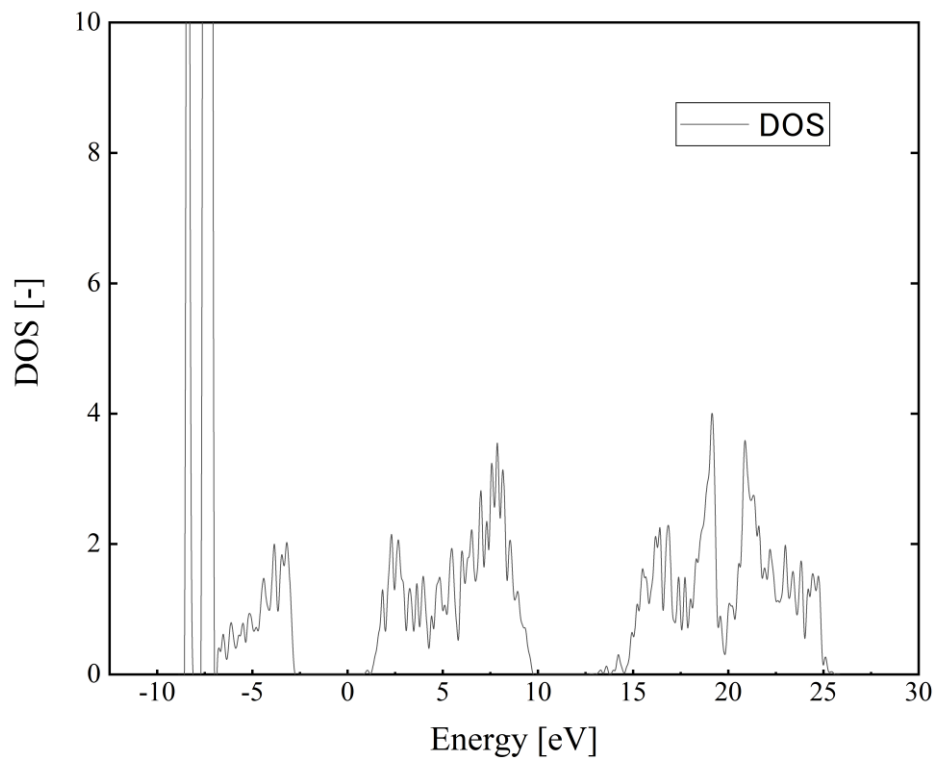
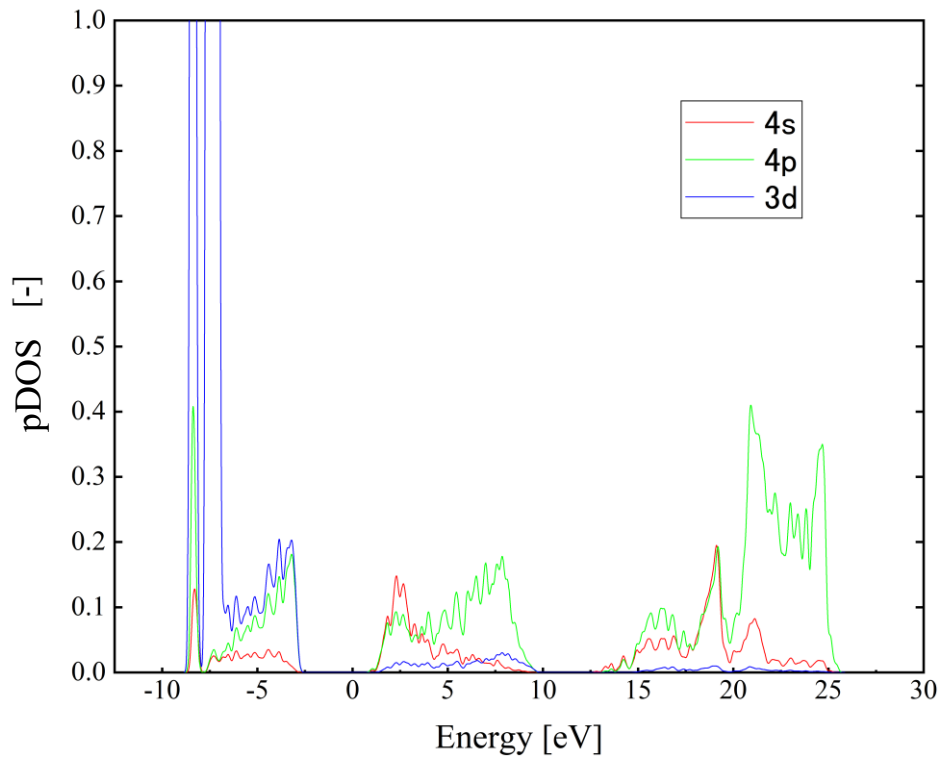
InGaN.pdos_atm#3(N)_wfc#2(p) - TeraPad

ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)

#	E (eV)	dos(E)	pdos(E)	pdos(E)	pdos(E)
1	-8.481	0.785E-07	0.166E-07	0.310E-07	0.310E-07↓
2	-8.471	0.153E-04	0.302E-05	0.614E-05	0.614E-05↓
3	-8.461	0.453E-03	0.828E-04	0.185E-03	0.185E-03↓
4	-8.451	0.231E-02	0.425E-03	0.942E-03	0.942E-03↓
5	-8.441	0.443E-02	0.121E-02	0.161E-02	0.161E-02↓
6	-8.431	0.949E-02	0.465E-02	0.242E-02	0.242E-02↓
7	-8.421	0.166E-01	0.006E-02	0.000E-02	0.000E-02↓

§

このうちエネルギーと dos のいずれかをついにして pDOS を描画することができる. 例として GaN 中の Ga 原子の pDOS 及び DOS を以下に示す.



付録 D Quantum ESPRESSO による wannier 波動関数の描画

QE による wannier 波動関数の計算および描画について記載する.

D-1 scf, nscf 計算

例によって, 固体内部の電子の状態を知るために scf, nscf 計算を行う. このとき, pSIC 法を用いると, 後に行う電荷密度や内部電場のプロット用のデータがうまく生成されないことがあるので, よほど大きな計算結果の違いがなければ pSIC 法を用いずに計算を行う. もしくは, 計算結果を電荷密度や内部電場のプロット用のデータが生成できるように整理し直す必要がある.

D-2 wannier90 プログラムによる wannier 波動関数の計算

バンド構造計算の時に用いた GaN.win-start, GaN.pw2wan, GaN.win-wannier, GaN.win-band 計算の一連の wannier90 による計算のうち, 最後の GaN.win-band に注目する. 入力ファイルは以下に示すとおりである.


```

InGaN.win-band * - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
10. 110. 120. 130. 140. 150.
1 ↓
2 postproc_setup = .false.↓
3 num_bands = 52↓
4 ↓
5 num_wann = 52↓
6 num_iter = 2000↓
7 num_print_cycles = 500↓
8 conv_tol = 1e-5↓
9 conv_window = 3↓
10 ↓
11 dis_num_iter = 500↓
12 ↓
13 begin kpoint_path↓
14 L 0.500 0.000 0.500 M 0.500 0.000 0.000↓
15 M 0.500 0.000 0.000 G 0.000 0.000 0.000↓
16 G 0.000 0.000 0.000 A 0.000 0.000 0.500↓
17 A 0.000 0.000 0.500 H 0.3333333333 -0.3333333333
18 end kpoint_path↓
19 ↓
20 restart = plot↓
21 wannier_plot=.true.↓
22 bands_num_points = 100↓
23 bands_plot_format = gnuplot↓
24 bands_plot_project = 5-9, 14-16↓
25 ↓
26 begin projections↓
27 In:d:sp3 !it means 5 d-type functions at 1 atoms and 4 func
28 Ga:d:sp3 !it means 5 d-type functions at 1 atoms = 5 and 4 f
29 N:sp3 !it means 4 functions at 1 atoms = 4↓
30 end projections↓
31 ↓
32 begin unit_cell_cart↓
33 bohr↓
34 6.292732277 0.000000000 0.000000000↓
35 -3.146366139 5.449666011 0.000000000↓
36 0.000000000 0.000000000 20.629098848↓
37 end unit_cell_cart↓
38 ↓
39 begin atoms_cart↓
40 bohr↓
41 Ga 0.000000000 3.633110674 1.504760303↓
42 Ga 3.146366138 1.816555337 6.256059040↓
43 N 3.146366138 1.816555337 0.404772427↓
44 N 0.000000000 3.633110674 5.160267908↓
45 In 0.000000000 3.633110674 11.395691232↓
46 In 3.146366138 1.816555337 16.960302507↓
47 N 3.146366138 1.816555337 9.870774314↓
48 N 0.000000000 3.633110674 15.409427130↓
49 end atoms_cart↓
50 ↓
51 mp_grid: 6 6 2↓
52 ↓
53 begin kpoints↓
54 0.00000000 0.00000000 0.00000000 1.388889e-02
55 0.00000000 0.00000000 0.50000000 1.388889e-02

```

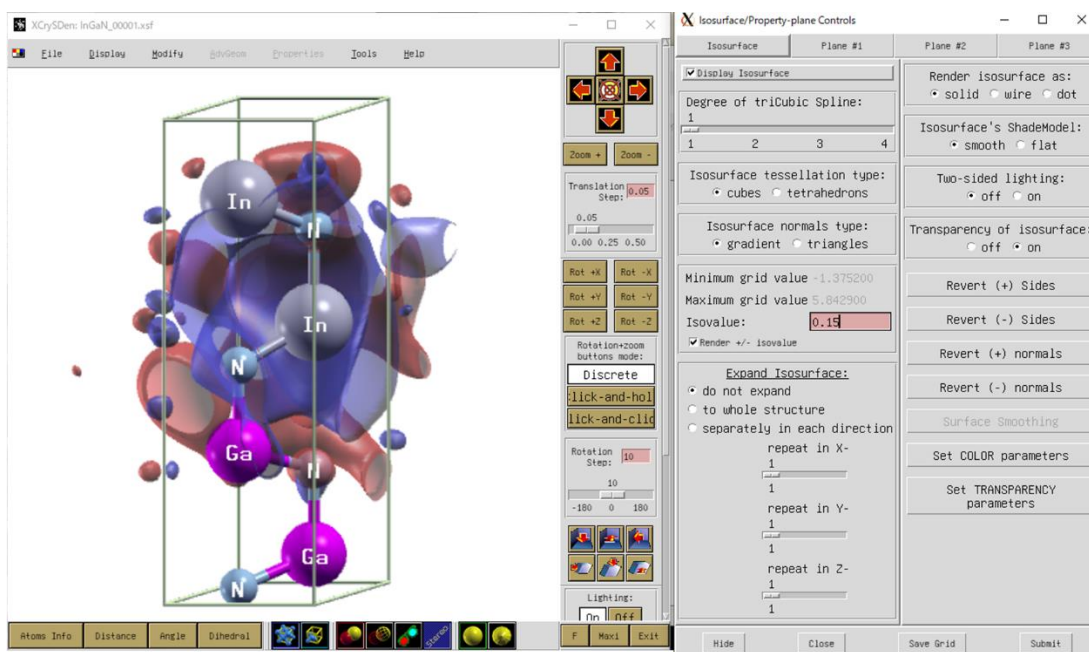
バンド構造計算時との差異は赤枠内の `wannier_plot=true.`の部分である。バンド構造の出力時は `bands_plot=true.`, wannier 波動関数出力時は `wannier_plot=true.`, ハミルトニアン出力時は `write_hr=true.`とする。さて, wannier 波動関数の出力及び描画についての話題に戻るが, 該当箇所を変更した後, バンド構造計算時と同様に, `GaN.win-start`, `GaN.pw2wan`, `GaN.win-wannier`, `GaN.win-band` 計算の一連の `wannier90` による計算を行う。出力として, `InGaN_00001.xsf` などの `xsf` ファイルがいくつか得られる。これらはある原子の周りの結合に対応している。

D-3 wannier90 プログラムによる wannier 波動関数の描画

wannier 波動関数を描画するには以下の手順を踏む。

1. 得られた `xsf` ファイルを `xcrysden` で読み込む
2. `tools` → `Data Grid` → `DataGrid: data presentation` のウィンドウでは `OK` をクリック
3. `Isosurface/Property-plane Controls` ウィンドウで, `Isovalue` に表示したい存在確率の値 (0~1) を入力し, `Reder +/- isovalue` にチェック
4. 3. `Transparency of isosurface` を `on` にする
5. 3. `Isosurface/Property-plane Controls` ウィンドウの `submit` をクリック

これらの手順を踏んだのちに, `xcrysden` に半透明な wannier 波動関数が表示される。例として以下に `InN/GaN` のな wannier 波動関数を示しておく。



付録 E Quantum ESPRESSO による電荷密度の描画

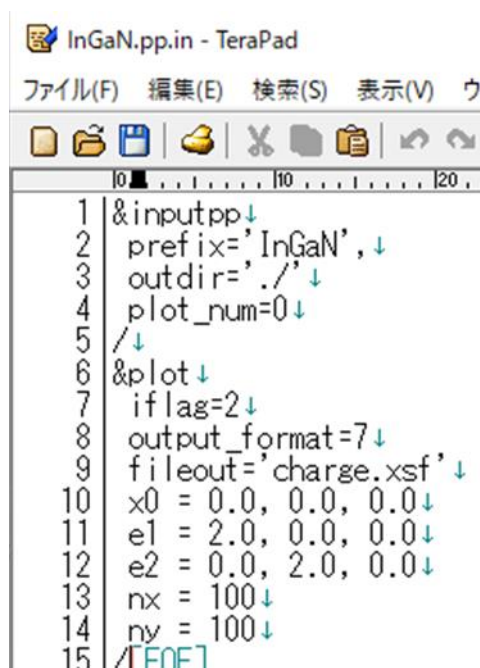
QE による電荷密度や内部電場の計算および描画について記載する。

E-1 scf, nscf 計算

例によって、固体内部の電子の状態を知るために scf, nscf 計算を行う。このとき、pSIC 法を用いると、後に行う電荷密度や内部電場のプロット用のデータがうまく生成されないことがあるので、よほど大きな計算結果の違いがなければ pSIC 法を用いずに計算を行う。もしくは、計算結果を電荷密度や内部電場のプロット用のデータが生成できるように整理し直す必要がある。

E-2 電荷密度描画用のファイルの生成

以下のようなインプットファイル InGaN.pp.in を用意する。



```
InGaN.pp.in - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウ
10 11 120
1 &inputpp↓
2 prefix='InGaN',↓
3 outdir='./'↓
4 plot_num=0↓
5 /↓
6 &plot↓
7 iflag=2↓
8 output_format=7↓
9 fileout='charge.xsf'↓
10 x0 = 0.0, 0.0, 0.0↓
11 e1 = 2.0, 0.0, 0.0↓
12 e2 = 0.0, 2.0, 0.0↓
13 nx = 100↓
14 ny = 100↓
15 /TFQF]
```

前半のでは、outdirに含まれるscf, nscf計算の結果を読み込んで、必要なデータを出力する。この時scf, nscf計算時とprefixを一致させることに注意する。plot_numの値により出力するデータを変更できる。その一部を以下に示す。

plot_num=	出力データ
0	電荷密度
1	全静電ポテンシャル
2	局所イオンポテンシャル
3	局所的な DOS
6	スピン電荷密度

計算が終わると、tmp.pp ファイルが生成される。

後半の\$plot では、tmp.pp を読み込んでプロットしやすいデータに加工する。iflag の値により出力するデータ形式を変更できる。その一部を以下に示す。

iflag=	出力データ
2	2D プロット用
3	3D プロット用

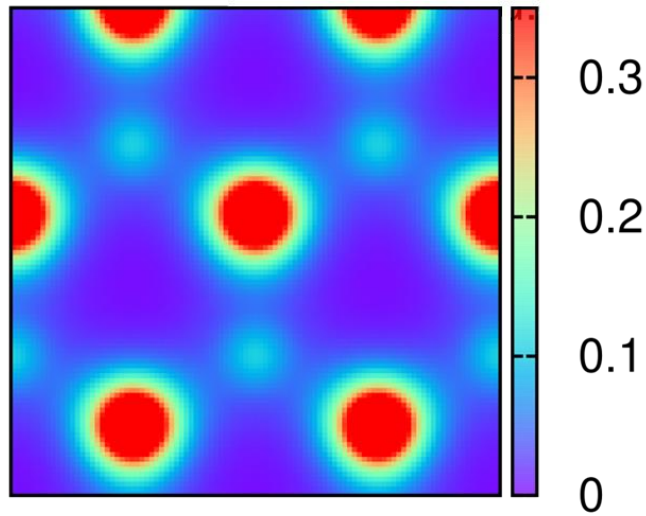
次の行の output_format の値で、描画ソフトに対応したデータ形式での出力フォーマットを指定する。その一部を以下に示す。

output_format=	出力データ
3	2D_xcrysden
5	3D_xcrysden
7	2D_gnuplot

この例では、2D 表示のデータを gnuplot を用いて出力することを見込んでいる。この後の行について、x0 を始点として e1, e2 で定義される 2 次元面(iflag=2)を nx × ny のメッシュに切って出力するように指定している。このファイルを以下のコマンドで実行する。

```
~ (QE のディレクトリ) /pp.x < InGaN.pp.in > InGaN.pp.out
```

この後、InGaN.pp.out と charge.xsf が出力される。このデータを用いて gnuplot で表示すると以下のような画像が得られる。

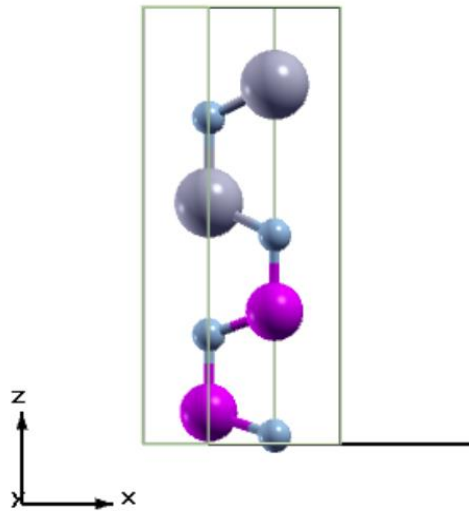
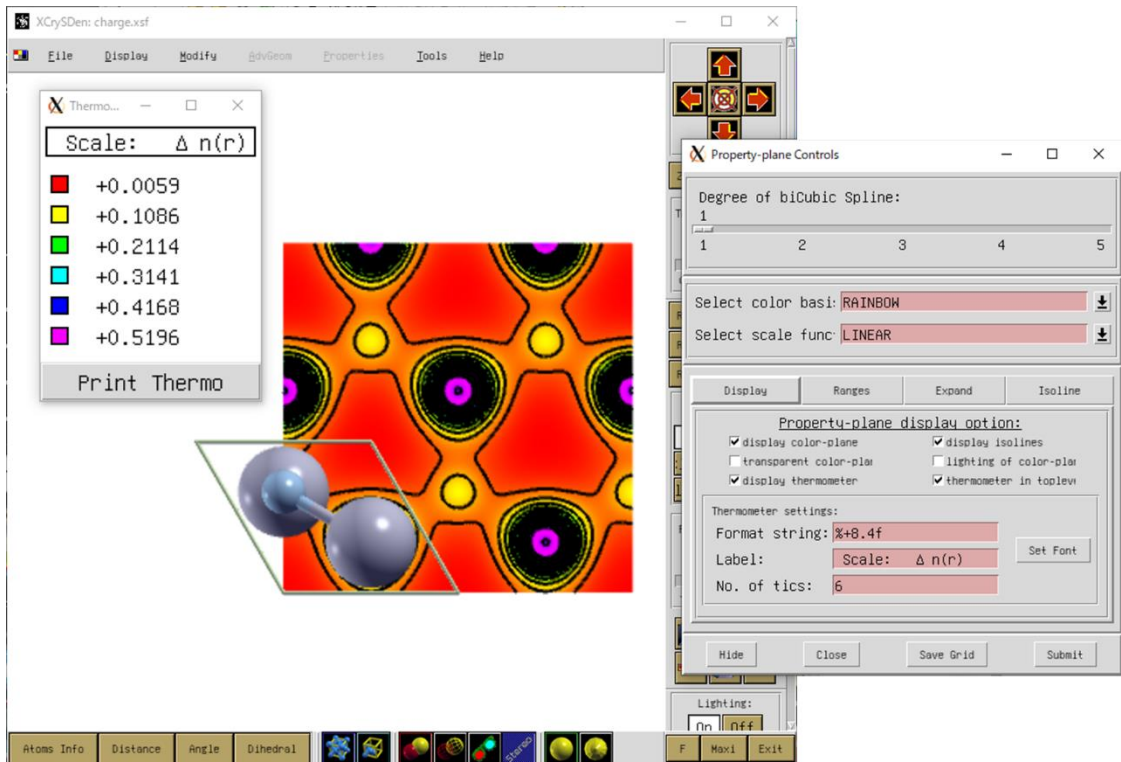


今回使用した `gnuplot` のスクリプトは以下のとおりである.

```
#!/usr/local/bin/gnuplot -persist
# Last modified: 2014/02/20 20:33
set terminal postscript eps enhanced color 28 lw 2
set output "charge.eps"
set pm3d map
set size square
unset xtics
unset ytics
set cbtics 0.1
set cbrange [0:0.35]
set palette rgbformulae 33,13,10

splot 'charge_gnu.dat'
```

`set output` は出力ファイルの名前. `splot` は参照するファイルの名前を指定している. 同様に
して, `xcrysdn` 用のデータを出力し, `xcrysdn` で得た画像も併せて載せておく. なお, `xcrysdn`
を用いる場合は前章と同じように `Data Grid` から描画を加える必要がある.



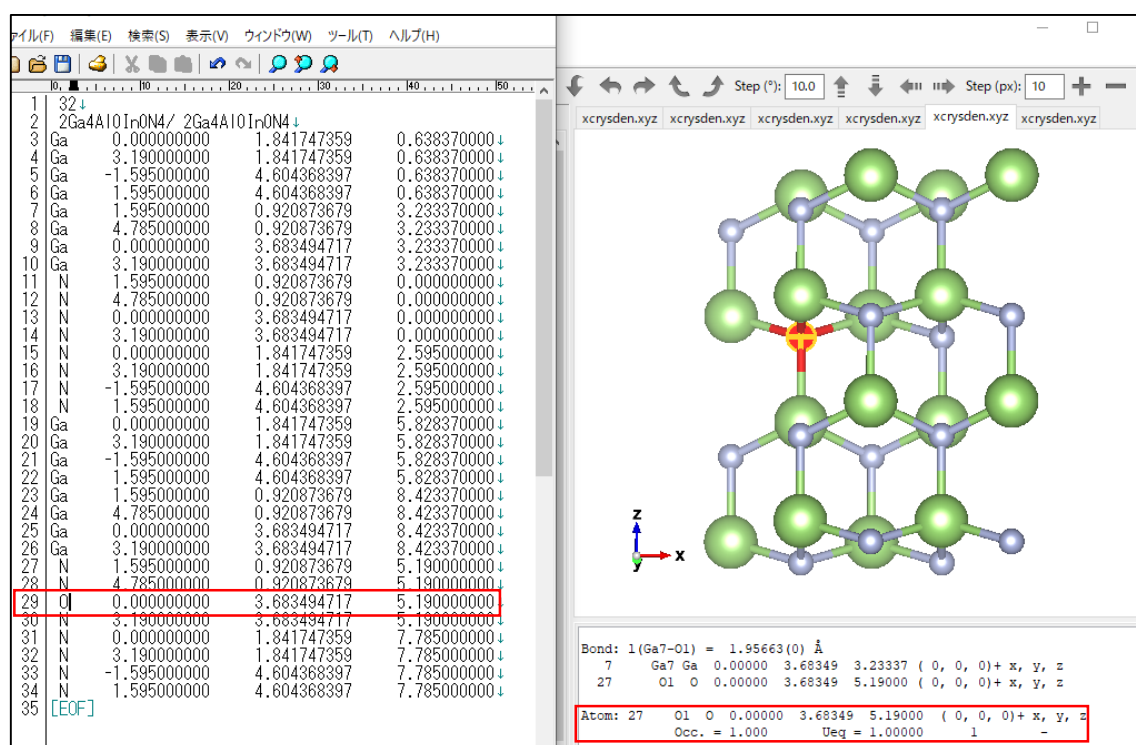
xcrystden では結晶構造と共に表示されるため、InGaN.pp.in で指定した平面がどこにあるかが分かりやすい。必要に応じて描画と設定を行き来しながら必要なデータを集めるとよい。

付録 F Quantum ESPRESSO による欠陥のある結晶の構造緩和計算及びバンド構造計算

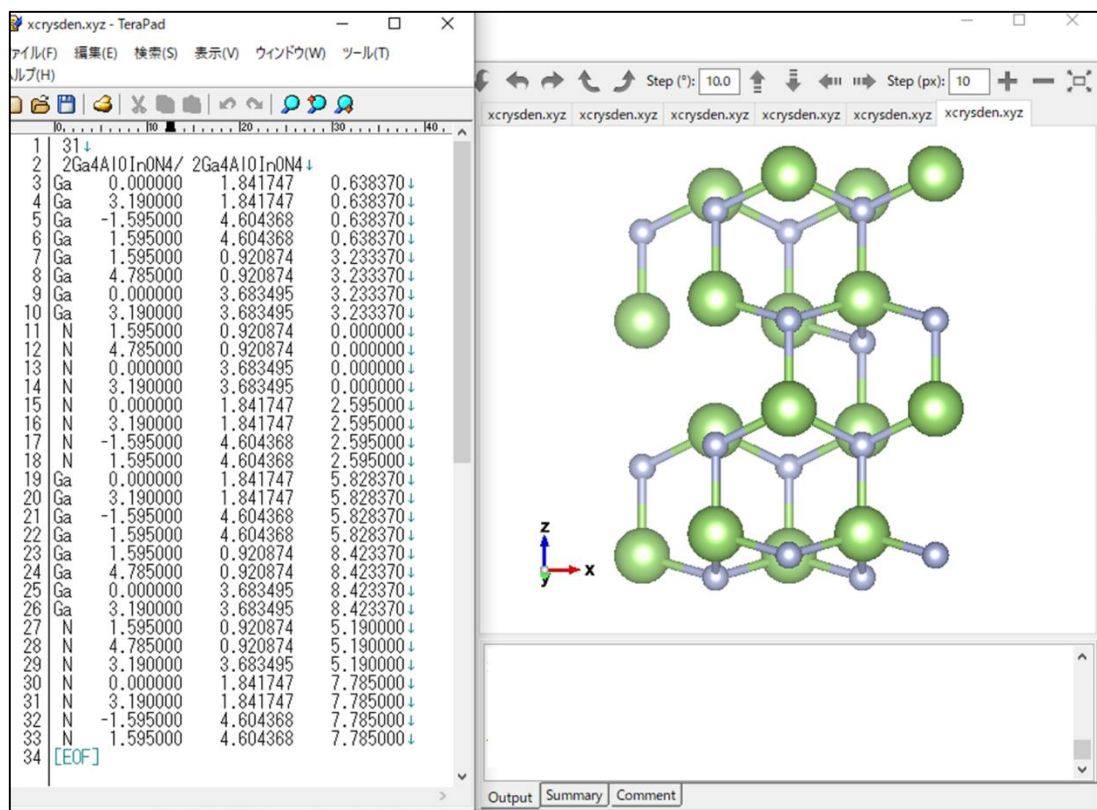
空孔や置換による構造欠陥を有する GaN のバンド構造解析を行ったが、新規性のある結果が特にないため、方法の記録として付録に記載する。

F-1 空孔を有する結晶の構造緩和計算とバンド構造計算

これまでと同様に、①理想的なウルツ鋼構造を基に結晶モデルを作製し、②構造緩和計算を行い、③バンド構造計算を行う。まず、結晶モデルを作製し VESTA などの可視化ソフトを用いて空孔としたい場所の原子を削除する。N 欠陥を 1 か所有する GaN を例に示す。



例えば、図中の赤い原子の位置（分かりやすいように O 原子としている）を空孔にしたい場合、27 個目の原子であることが表示されているから、元データから 27 個目の原子の情報を削除する。このとき、元データのはじめ 2 行は描画形式の指定をしているため、その分原子の番号と行場号がずれることを注意しておく。削除した後は次に示すような空孔を有する GaN のウルツ鋼構造となる。



この結晶構造データを用いて構造緩和計算を行う。入力ファイル `vc-relax.in` は以下のようになる。

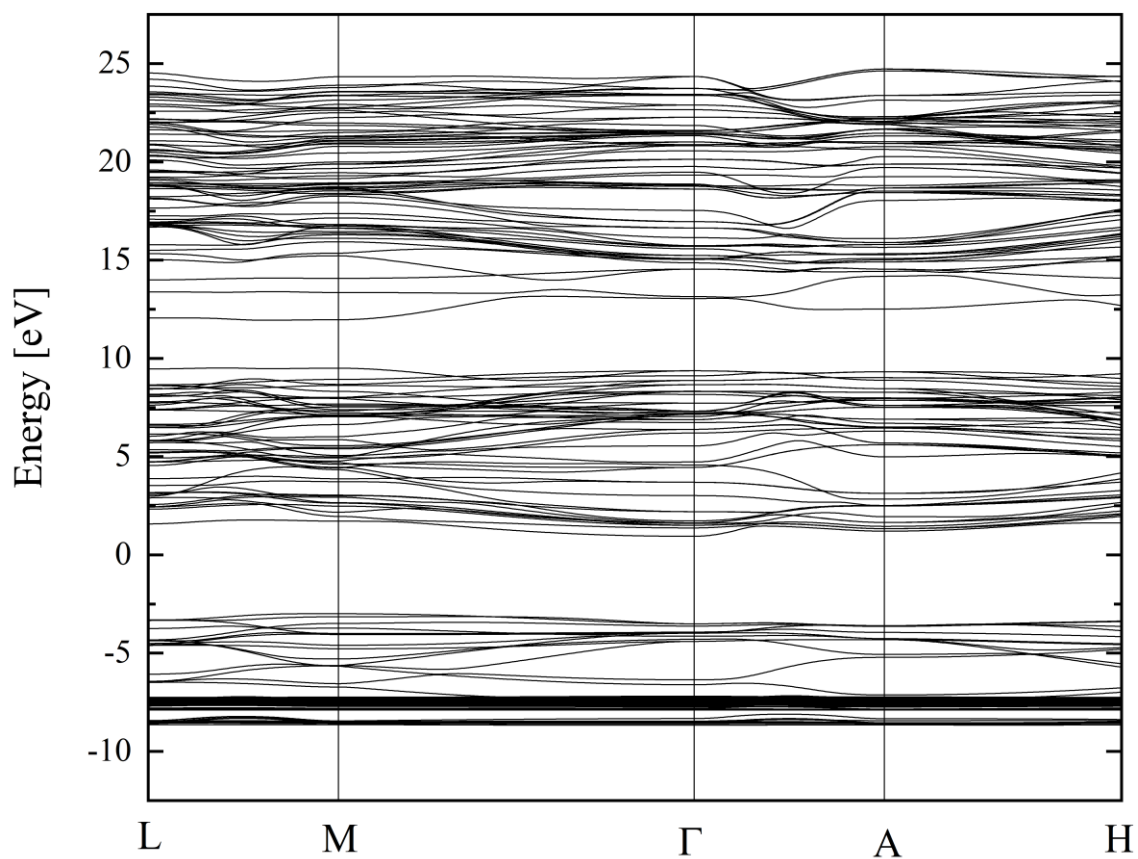

```
vc-relax.in - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
1 wurzite↓
2 &CONTROL↓
3 calculation='vc-relax'↓
4 restart_mode='from_scratch',↓
5 pseudo_dir='/home/hamaji/program/qe_PP/',↓
6 outdir='./'↓
7 prefix='GaN',↓
8 wf_collect=.true.↓
9 /↓
10 &system↓
11 ibrav = 0↓
12 nat = 31↓
13 ntyp = 2↓
14 ecutwfc = 80↓
15 occupations = "smearing"↓
16 smearing = "gaussian"↓
17 degauss = 0.01↓
18 /↓
19 &electrons↓
20 conv_thr = 1.0d-6↓
21 diagonalization='davidson'↓
22 /↓
23 &ions↓
24 /↓
25 &cell↓
26 /↓
27 CELL_PARAMETERS (bohr)↓
28 12.0564574802 0.0000000000 0.0000000000↓
29 -6.0282287401 10.4411984575 0.0000000000↓
30 0.0000000000 0.0000000000 19.6153649913↓
31 ATOMIC_SPECIES↓
32 Ga 1.0 Ga.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.UPF↓
33 N 1.0 N.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF↓
34 ATOMIC_POSITIONS (bohr)↓
35 Ga 0.0000000000 3.480399486 1.206344947↓
36 Ga 6.028228740 3.480399486 1.206344947↓
37 Ga -3.014114370 8.700998715 1.206344947↓
38 Ga 3.014114370 8.700998715 1.206344947↓
39 Ga 3.014114370 1.740199743 6.110186195↓
40 Ga 9.042343110 1.740199743 6.110186195↓
41 Ga 0.000000000 6.960798972 6.110186195↓
42 Ga 6.028228740 6.960798972 6.110186195↓
43 N 3.014114370 1.740199743 0.000000000↓
44 N 9.042343110 1.740199743 0.000000000↓
45 N 0.000000000 6.960798972 0.000000000↓
46 N 6.028228740 6.960798972 0.000000000↓
47 N 0.000000000 3.480399486 4.903841248↓
48 N 6.028228740 3.480399486 4.903841248↓
49 N -3.014114370 8.700998715 4.903841248↓
50 N 3.014114370 8.700998715 4.903841248↓
51 Ga 0.000000000 3.480399486 11.014027443↓
52 Ga 6.028228740 3.480399486 11.014027443↓
53 Ga -3.014114370 8.700998715 11.014027443↓
54 Ga 3.014114370 8.700998715 11.014027443↓
55 Ga 3.014114370 1.740199743 15.917868690↓
```

これまでの入力ファイルとの変更点は赤枠内の occupations についてである。結晶が完全ではないため、結合に関わるの電子の数が整数ではなくなる。それゆえ、電子の占有率を分布で決める必要がありこのオプションが smearing である。今回は smearing の方法に gaussian を選択した。あとはこれまでと同様に構造緩和計算を行い、出力された単位胞のベクトルや

原子の座標を用いて, scf 計算から始まる一連のバンド構造計算を行えばよい. なお, scf 計算, nscf 計算についても &system 内の occupations で smearing を選択する必要がある.

F-2 N サイト空孔を有する GaN のバンド構造

例として, N サイト空孔を有する GaN のバンド構造を以下に示す.



欠陥によるエネルギー準位が現れ, L 点付近にてバンドギャップが減少した.