

歪み制御による InN/AlN 超格子の バンドギャップエンジニアリング

指導教員 小竹 茂夫 教授
河村 貴宏 助教

令和3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
量子応用工学研究室

場崎 航平

目次

第 1 章	緒言	1
第 2 章	理論	6
2.1	ブロッホの定理.....	6
2.2	波数ベクトルの連続性.....	6
2.3	エネルギーの不連続.....	7
2.4	バンド計算の種類 [12].....	9
2.5	第一原理計算 [13].....	10
2.6	密度汎関数法.....	10
2.6.1	ホーエンバーグ・コーンの定理.....	10
2.6.2	コーン・シャムの方程式.....	11
2.7	局所密度近似.....	12
2.8	擬ポテンシャル法 [19].....	12
2.9	Pseudopotential self-interaction correction (pSIC)法を用いた補正	13
2.10	平面波基底とカットオフエネルギー [22]	13
2.11	サンプル k 点.....	14
第 3 章	計算モデルと計算方法	15
3.1	超格子構造	15
3.2	超格子モデル.....	16
3.3	計算方法	17
3.4	Free standing model と二軸歪みをかけた超格子モデル	19
3.5	一軸歪みを考慮したモデル.....	20
3.6	静水圧ひずみを考慮したモデル.....	20
第 4 章	計算結果と考察	22
4.1	二軸歪みとバンドギャップ	22
4.1.1	a - m fixed model	22
4.1.2	a - c fixed model	24
4.2	一軸歪みとバンドギャップ	27
4.2.1	a -axis strain model	27
4.2.2	m -axis strain model	29
4.2.3	c - axis strain model	31
4.3	一軸歪みの結果から二軸歪みの結果を予測する試み.....	34
4.3.1	一軸歪みの結果から推測した a - m 軸方向の二軸歪みと a - m fixed model	34
4.3.2	一軸歪みの結果から推測した a - c 軸方向の二軸歪みと a - c fixed model.....	37

4.4 静水圧歪みとバンドギャップ	39
第5章 結論	41
参照文献	43
謝辞	45

第1章 緒言

● III-V族窒化物半導体

通信技術が発達した現代社会において、コンピュータなどの電子デバイスの発展は必要不可欠なものになっている。半導体は交流・直流変換や電圧・周波数の制御用のパワーデバイスとして、携帯電話をはじめとする情報端末や電力系統装置、照明、電気鉄道などに用いられている。

しかし現在、半導体として最も広く使用されているシリコン (Si) 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、ダイヤモンド、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、世界中で研究が行われている。

現在主に用いられている Si や砒化ガリウム (GaAs) と比較して、GaN と SiC は原子間の結合が強く、その結合の強さは化学的安定性や、格子散乱の抑止による高い熱伝導度、高飽和ドリフト速度をもたらす。加えてバンドギャップが大きいため、アバランシェ効果が起こりにくく、絶縁破壊電界が高くなる。高い飽和ドリフト速度は、窒化物半導体が有する大きな絶縁破壊電界と共に、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。比較のために、Table 1.1 に各種半導体材料の持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	BHFM μE_c^2
Si	1.1	11.8	1350	0.3	1.0	1.5	1	1
GaAs	1.4	12.8	8500	0.4	2.0	0.5	7.1	10.8
GaN	3.39	9.0	900	3.3	2.5	1.3	760	77.8
6H-SiC	3.0	9.7	370 ^a 50 ^c	2.4	2.0	4.5	260	16.9
4H-SiC	3.26	10	720 ^a 650 ^c	2.0	2.0	4.5	180	22.9
ダイヤモンド	5.45	5.5	1900	5.6	2.7	20	2540	470

E_g : バンドギャップ値, ϵ : 比誘電率, μ : 電子移動度, E_c : 絶縁破壊電界,

v_s : 電子飽和ドリフト速度, κ : 熱伝導度, JFM : ジョンソン指数,

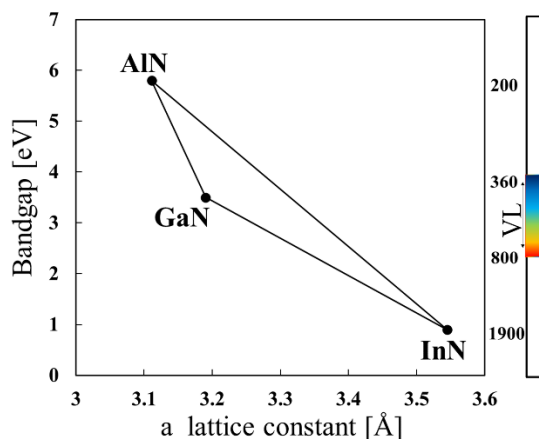
BHFM : バリガ高周波指数

III-V族半導体は、III族(13族)元素とV族元素から構成される半導体である。特にV族元素に窒素を用いたものを窒化物半導体と言い、GaNのほかに窒化アルミニウム (AlN) や

窒化インジウム (InN) などがある。AlN, GaN, InN のバンドギャップはそれぞれ 6.25 eV, 3.51 eV, 0.69 eV である (Fig.1.1) [2][3][4]. GaN と AlN はバンドギャップが大きいため、ワイドギャップ半導体とも呼ばれている。AlN は高い熱伝導性や、低い熱膨張率を持つため、ヒートシンクに応用されている。GaN は 2014 年にノーベル物理学賞で注目を集めた青色 LED の主材料であり、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-V 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利用が期待されている。

これらの材料は結晶構造が同じであるため、混晶や超格子を作ることが出来る。その組成比や構造 (超格子の周期) を変えることで、バンド構造及びバンドギャップの値を調整できる [5][6]. そのため理論的には、III-V 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デバイスの作成が可能である。中でも AlInN 混晶と InN/AlN 超格子は広い範囲のバンドギャップをカバーすることができるが、格子不整合や成長温度の違いなどの理由より結晶成長が難しくその応用研究が難航していたが、結晶成長技術の発展に伴い、AlInN 混晶や InN/AlN 超格子の結晶成長や物性に関する研究報告も増えてきている。

III-V 族窒化物半導体の優れた特性を十分に利用するには、その材料の基本的な特性を理解する必要がある。特に混晶や超格子を形成することでその特性を制御することが出来る点は III-V 族窒化物半導体の持つ大きな長所であるため、組成や構造を制御することでバンドギャップを制御するバンドエンジニアリングに関する知見が必要とされている。



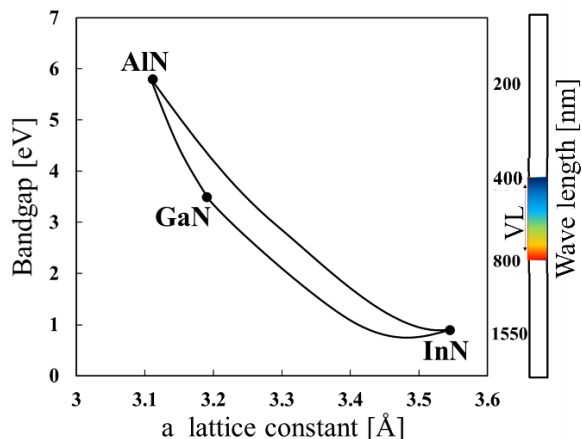


Fig. 1.1 窒化物半導体の格子定数とバンドギャップの関係

● バンドエンジニアリング

III-V 族窒化物半導体のバンドギャップは以下の二つの方法で調整できる。一つは混晶や超格子のように組成や構造を変化させることでバンドギャップを調整する方法であり、もう一つは格子歪みを用いてバンドギャップを調整する方法である。

Fig. 1.2 に AlInN 混晶の組成を変えた場合と InN/AlN 超格子の層厚及び組成を変えた場合のバンドギャップ変化を表したグラフを示す。AlInN 混晶においては、In 組成が減少するにつれてバンドギャップが増加することが示されている。mInN/1AlN 超格子においては超格子の構造（層厚）によって In 組成に対するバンドギャップの変化の傾向が異なっている。このように、III-V 族窒化物半導体のバンドギャップは組成や構造の違いによる変化を受けることが確認されている。

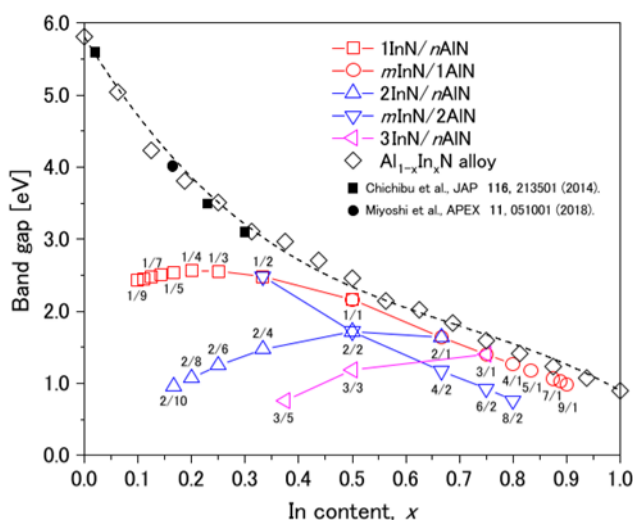


Fig. 1.2 In 組成に対する mInN/nAlN 超格子および AlInN 混晶のバンドギャップ [7]

次に格子歪みとバンドギャップ変化の関係について説明する．一般にエレクトロニクス素子は基板と呼ばれる同種，または異種材料の上に，所望の薄膜結晶を成長させて形成される．例として Fig. 1.3 に下側が基板結晶，上側が基板上に成長した薄膜結晶の模式図を示す．Fig. 1.3 (a) に示すように，成長層の格子定数が基板と整合する場合は，大きな歪みが発生することなく薄膜結晶が成長する．一方で Fig. 1.3 (b) に示すように基板の格子定数に比べて成長層の格子定数が小さい場合は，基板付近では成長層の格子が基板の格子に束縛されるため大きな圧縮歪みが発生する．成長が進むに従って本来の格子定数に戻ろうとして，水色の線で示すように結晶格子の乱れ（結晶欠陥）が発生する [8]．したがって格子歪みは基板と成長層の間や超格子の層間において発生するため，格子歪みが半導体材料の特性に与える影響を調べるのが不可欠である．

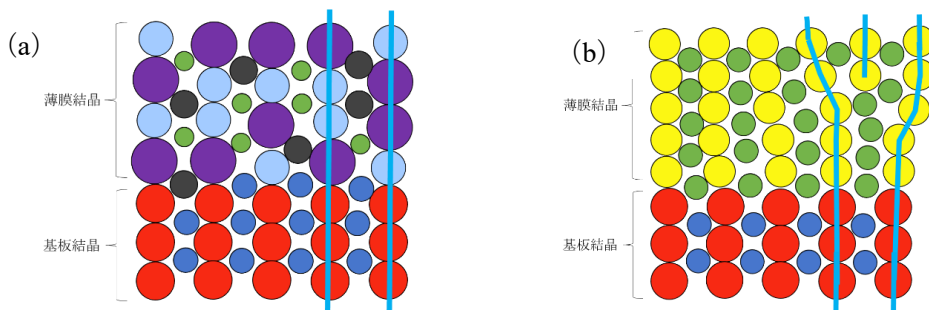


Fig. 1.3 (a) 格子定数を整合させた薄膜結晶における構造模式図.
 (b) 基板と薄膜結晶の格子定数が違う場合の構造模式図.

以下に窒化物半導体に関するバンドギャップと格子歪みの関係を調べた先行研究を紹介する．Fig. 1.4 は InN に一軸歪みをかけた場合と二軸歪みをかけた場合のバンドギャップ変化を示している．また Fig. 1.5 は AlN と GaN のそれぞれに一軸歪みをかけた場合のバンドギャップ変化を示す．InN に一軸歪みをかけたときは，引張歪みが大きくなるにつれてバンドギャップが減少し，逆に圧縮歪みが大きくなるにつれてバンドギャップが増加している．二軸歪みの場合は，歪みがゼロの時にバンドギャップが最大になり，引張及び圧縮歪みが大きくなるにつれてバンドギャップが減少することが示されている．AlN に一軸歪みをかけた場合は，歪みがゼロの時バンドギャップが最大になり，引張及び圧縮歪みが大きくなるにつれてバンドギャップが減少することがわかる．GaN に一軸歪みをかけた場合は，引張歪みにともないバンドギャップが減少し，圧縮歪みにおいては一定になる傾向が見られた．このように材料と格子歪みのかけ方によってバンドギャップ変化の傾向は異なるため，混晶や超格子の場合はその組成や構造ごとにバンドギャップと格子歪みの関係を調べる必要がある．

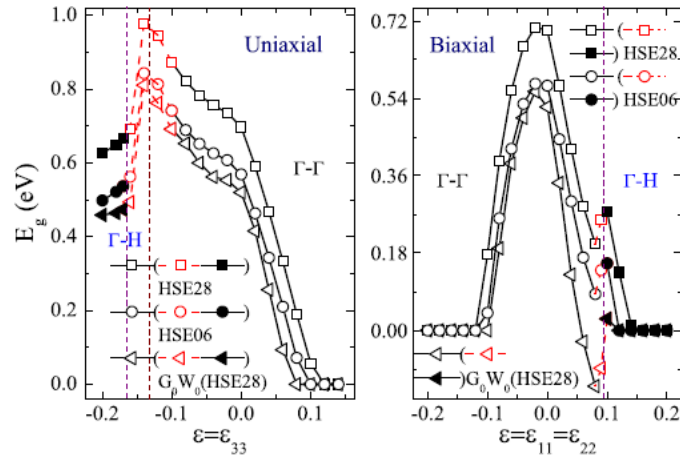


Fig. 1.4 InN の一軸歪み (c 軸方向) と二軸歪みのバンドギャップ [9]

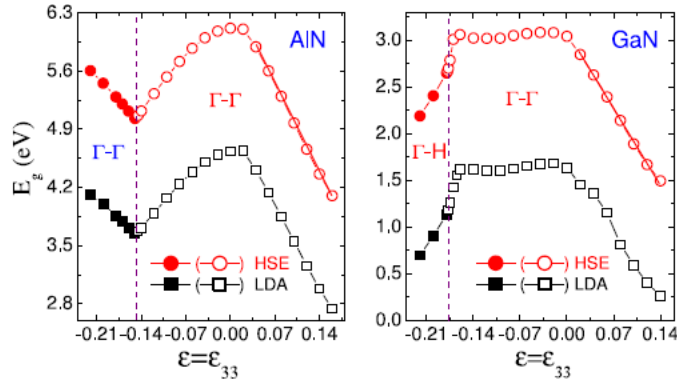


Fig. 1.5 AlN と GaN の一軸歪み (c 軸方向) とバンドギャップ [10]

● 研究目的

AllnN 混晶や InN/AlN 超格子のバンドギャップは、その組成や構造によって変化する。加えて格子歪みの加わり方や大きさによってもバンドギャップが変化するため、III-V 族窒化物半導体の優れた特性を活用し、適切なバンドギャップを持った結晶を作成するためには、これらの歪みとバンドギャップの関係性についても詳細に検討する必要がある。そこで本研究では異なる組成比や超格子構造を持つ AlN/InN 超格子構造について、第一原理計算によるバンド構造解析を行う事で、バンドギャップに対する格子歪みの影響を調査した。

第2章 理論

この章では、結晶内部の自由電子によるバンド構造についての理論と、計算方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

簡単のため一次元結晶の電子状態について考える。(2.1)に一次元結晶におけるシュレディンガー方程式を示す。ここで m は自由電子の質量、 k は波数、 ψ_k は波動関数、 E_k はエネルギーとしている。

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

ポテンシャル $V(x)$ は原子が規則正しく並んでいるため、周期的になる。原子間距離を a とすると、

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

となる。このようにポテンシャルが周期的性質を持つ時、波動関数 $\psi_k(x)$ は

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

のようにおける。ここで $u_k(x)$ は次の関係が成り立っている。

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

これらの式は結晶が周期的に配列していれば、波動関数もまた周期的に同一の状態を与えることを示している。これをブロッホの定理という [11]。ここで添え字の k は波数に依存していることを表している。

2.2 波数ベクトルの連続性

この節では固体結晶における電子の波数ベクトル k が連続となることを示す。結晶の長さ L は Ma (M は大きな整数) と等価であるため、

$$\psi_k(r) = \psi_k(r+L) = \psi_k(r+Ma) \quad (2.5)$$

が得られる。ここでブロッホの定理を用いると

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

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

の式が成り立つ。さらに $L=Ma$ であることを考慮すると、

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

のように表される。

(2.5)~(2.8)式より、

$$e^{ik(r+Ma)} = e^{ikr} \quad (2.9)$$

の式が得られる。これは e^{ikr} が1であることを意味するため、 n を整数とすると、

$$e^{ikMa} = 1 = e^{2n\pi i} \quad (2.10)$$

となる。これを k について解けば、

$$k = \frac{2n\pi}{Ma} \quad (2.11)$$

が成り立つ。 M は大きな整数であるため、波数ベクトル k は連続とみなせる。さらに運動量はプランク定数 \hbar と波数ベクトル k の積で表されるため、固体結晶における電子の運動量も連続となる。 [12]

2.3 エネルギーの不連続

2.1節では一次元結晶におけるブロッホの定理を示したが、三次元結晶でのブロッホの定理は、波数ベクトル k を用いて、(2.3)式と同様な形

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

と書ける。 $u_k(\mathbf{r})$ は結晶と同じ周期の三次元周期関数で

$$u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

を満たす。ここにおける \mathbf{R} は結晶の周期に相当するベクトルである。つまり結晶を \mathbf{R} だけ平行移動させれば、移動前の結晶にきれいに重なることを示す。

次にエネルギー E と波数 k の関係について述べる。一般的に E が与えられたとき、シュレディンガー方程式(2.2)は二つの独立解を持つが、ここで $x=0$ での値および微分値が次のような条件を満たす解 $\phi_1(x)$ と $\phi_2(x)$ を考える。

$$\phi_1 = 1, \quad \phi_1' = 1 \quad (2.14)$$

$$\phi_2 = 0, \quad \phi_2' = 1 \quad (2.15)$$

このような条件の下で $x=a$ まで積分する。その結果はエネルギーの値に依存し、

$$f(E) = \frac{\phi_1(a) + \phi_2'(a)}{2} = \cos ka \quad (2.16)$$

のような関係が成り立つ。これより k が E の関数として得られた。例としてFig.2.1のような幅 $\frac{a}{2}$ 、高さ V_0 の三角形ポテンシャルのくり返しを考える。このような $V(x)$ に対して計算した $f(E)$ をFig.2.2に示す。ただし V_0 は $1.5E_u$ とした。ここで E_u は

$$E_u = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \quad (2.17)$$

で表される。

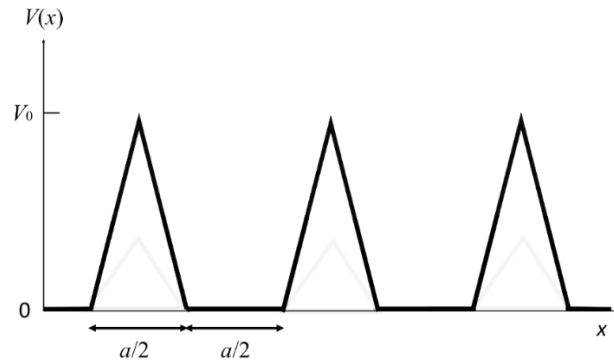


Fig. 2.1 バンド計算に使用するポテンシャル

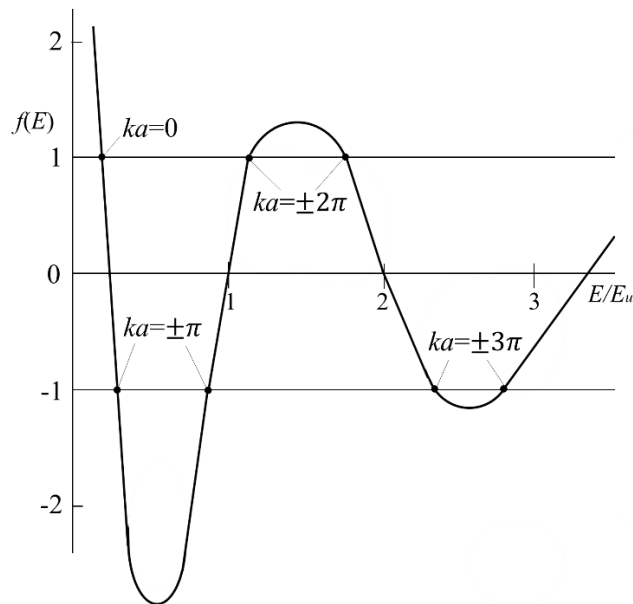


Fig. 2.2 $f(E)$ の計算結果

この図で重要なことは $|f|$ が1を超えるエネルギー領域の存在である。この場合 k は虚数となり、 ψ は x とともに指数関数的に増加または減少する形になる。このような ψ をもつ電子が結晶内を伝播することはできない。例えば不純物にとらえられた電子の場合、エネルギー準位はこの領域内にあり、波動関数は不純物からの距離とともに指数関数的に減少する。

Fig. 2.2 から逆に E を k の関数として描くと Fig. 2.3 の実線のようになる。点線が自由電子における $E(k)$ だが、周期ポテンシャルがどのように影響するかがわかる。特に Fig. 2.2 の $|f| > 1$ となるエネルギー領域に対応して、 ka が π の整数倍のところでは不連続なとびが見られる。このようなとびはどんな $V(x)$ でも必ず現れる。このすきまをバンドギャップとよぶ。

[11] [12]

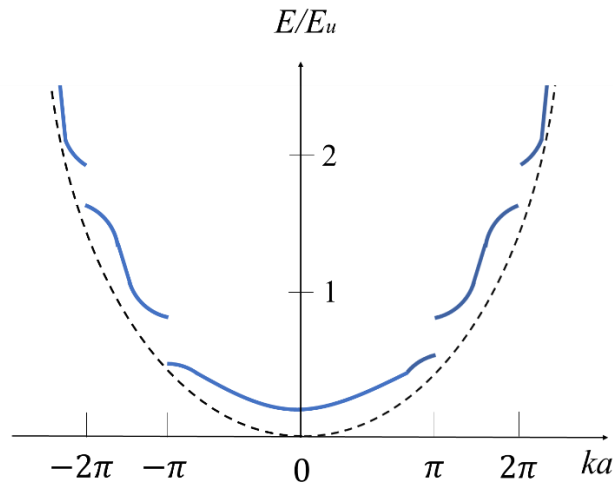


Fig. 2.3 $E(k)$ の計算結果

2.4 バンド計算の種類 [13]

今日、バンド計算は多種多様な計算手法が用いられているが、ここではその中の一部を紹介する。まず一つ目は、波動関数を平面波としてバンド計算を行う平面波(Plane wave)法である。これは最も簡単で理解しやすいが、平面波が完全形を作っているため、バンド計算では必要としないすべての殻電子のエネルギーも求まってしまう。このように平面波を基底関数としてバンド計算をする場合、単位胞に原子が一つしかないモデルでも莫大な計算が必要になる。平面波法は単純でわかりやすいが、計算機にかかる負荷が大きく、現在ではあまり用いられていない。この方法をそのまま使うのはとても不経済なため、基底関数に工夫をしてより少しの基底関数ですむ近似となるよう考慮されている。

この工夫によって様々なバンド計算法が作られた。その中の一つが OPW(Orthogonalized Plane Wave)法である。平面波法では多くの基底関数が必要となっている。そこで基底関数としてすでに求められている内殻電子と直交している関数を用いる。それは完全形を作っている平面波のうち内殻電子の関数がある空間と直交している部分になるので、より少数の関数でのバンドを作っている状態だけを求めることができる。また OPW 法の式を工夫し、内殻電子の波動関数の結晶ポテンシャルを修正するようにポテンシャルに繰り込んで計算する方法を、偽ポテンシャル(Pseudo Potential)法という。この計算では、ポテンシャルが球対称である必要がないため、ダイヤモンド構造をしているシリコンやゲルマニウムなどの半導体のバンド計算に適している。

その他の計算方法として APW(Augmented Plane Wave Method)法がある。この方法では、ポテンシャルが浅い原子と原子の間領域では平面波を基底関数とし、ポテンシャルの深い領域では原子起動と同じ立方調和関数と、エネルギーごとに動径シュレディンガー方程式を解いて定めた動径波動関数を用いて定めた動径波動関数を用いたものを基底関数としている。

上記のいずれかの方法で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時節以降にくわしく述べる。

2.5 第一原理計算 [14]

多電子系の波動関数は電子の持つ反対称性のため、非常に扱い難く、多体系の電子に対する波動方程式は複雑になる。これらの性質のために、従来は多電子系のシュレディンガー方程式を直接解く代わりに、実験事実などを証明できるよう、方程式をモデル化して扱う試みが行われてきた。代表的な例として、「自由電子に近い近似」や、「原子に束縛した近似」がある。しかし近年、計算方法の進歩や、計算機の機能向上によって多電子系に対する方程式を、ある近似のもと直接解くことができるようになった。このように多電子系に対する方程式を直接解く手法は、第一原理計算と呼ばれる。

第一原理計算では、系の電子における波動関数、および電子系のエネルギーを求められる。また、系の全エネルギーを最小化するような結晶構造を求めることにより、構造最適化計算が行える。他にも第一原理計算を用いれば、結晶成長の重要な要素である、原子の吸着、マイグレーション、脱離を量子論に基づいて述べることが可能である。

2.6 密度汎関数法

電子運動状態に対する理論は、様々な方法が提案されてきたが、共通の課題として計算時間がかかりすぎることが常に問題視されてきた。そのため、1980年までの量子化学計算は、理論開発者による試行的な応用計算にほぼ限られてきた。1990年代に入り、この局面を打開する理論として量子化学の分野に現れたのが密度汎関数法である。密度汎関数法は、ハミルトニアン演算子を波動関数に対する演算子ではなく、電子密度で表されたポテンシャル汎関数として考えることで、多電子系の電子状態計算を高速化することをコンセプトとしている。汎関数は、この場合は電子密度の関数を変数とする関数のことである [15]。

この方法は1964年にコーンとシャムによって提唱されたホーエンバーグ・コーンの定理 [16] [17]が基本となっており、1965年にコーンとシャムによって実用的な形にされた [18] [19]。

2.6.1 ホーエンバーグ・コーンの定理

密度汎関数の基本となる定理に、ホーエンバーグ・コーンの定理がある。この定理は「系の全電荷密度を決めれば、波動関数も含めた系の基底状態の電子的性質が決定される」ということを示す。これは言い換えると、「電子系のエネルギーは波動関数によって決定されると同時に、電荷密度によっても一意的に決められる」ということである。このことから、系の基底状態を求めるためには、エネルギーを最小化するように電荷密度を求めればよいことがわかる。

このようにして電荷密度 $\rho(r)$ からすべての基底状態の電氣的性質、言い換えれば運動エネ

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 $E_{\text{coulomb}}[\rho]$ を求めることができる。これにより, 全エネルギー $E[\rho]$ は以下のように示すことができる。

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.18)$$

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 $V(r)$ として

$$E[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + T[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.19)$$

となる。

2.6.2 コーン・シャムの方程式

多電子系の基底状態のエネルギーが電荷密度 $\rho(r)$ の汎関数として与えられることは, 有効方程式を導出する上で役立つ。すなわち次式に示す制限の中, $E[\rho]$ を最小にするような $\rho(r)$ を求める。

$$\int \rho(r)V(r)dr = N \quad (2.20)$$

ここで, N は系の全電子数を示す。言い換えると

$$\rho(r) = \sum |\psi_i(r)|^2 \quad (2.21)$$

で与えられる電荷密度に関して全エネルギー

$$E[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + T[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.22)$$

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。

$$T[\rho] = \sum_i \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i(r) dr \quad (2.23)$$

$$E_{\text{coulomb}}[\rho] = E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (2.24)$$

$$E_{\text{H}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(r) \frac{1}{|r-r'|} \rho(r') dr dr' \quad (2.25)$$

式(2.24)の中で電子間相互作用項 $E_{\text{coulomb}}[\rho]$ をハートリー項 $E_{\text{H}}[\rho]$ と交換相関項 $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ に分離した。交換相関項 $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ 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。

ここで交換相関項 $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ 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, 各波動関数 $\psi(r_i)$ に対して(2.25)~(2.28)式を導出することができる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.26)$$

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.27)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.28)$$

$$\rho(r) = \sum |\psi_i(r)|^2 \quad (2.29)$$

これらの方程式はコーン・シャム方程式と呼ばれる。この方程式は自己無頓着に解くため、繰り返し計算することが必要になる。ある試行全電荷密度 $\rho_{in}(r)$ に対して方程式を解くことにより、1電子エネルギーや1電子波動関数を求めることが可能になる。

2.7 局所密度近似

コーン・シャム方程式の中における交換相関項は取り扱いが難しく、方程式が非常に複雑になる。局所密度関数法(LDA)は複雑である汎関数 $E_{xc}[\rho(r)]$ を簡単な関数に近似することで、扱いやすい方程式を導出する方法である。この近似は電荷密度 ρ_0 の一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 $\rho(r)$ を持つ系にも適用して、 $E_{xc}[\rho(r)] = E_{xc0}[\rho(r)]$ とすることに等しい。このように交換相関関数を簡易化すると、コーン・シャム方程式は次のようになる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.30)$$

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.31)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{dE_{xc0}[\rho]}{d\rho} \quad (2.32)$$

また $v_{xc}(r)$ は(2.52)式を満たす交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{xc}(\rho)$ を用いて、(2.53)式のように与えられる。

$$E_{xc0}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (2.33)$$

$$v_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)}{d\rho} \quad (2.34)$$

このように局所密度近似を用いることで、コーン・シャム方程式内の交換相関ポテンシャル項 $v_{xc}(r)$ を単純な微分形で表すことができた。このことから(2.45)式を解くには、 $\varepsilon_{xc}(\rho)$ の関数形を決めればよいことがわかる。

2.8 擬ポテンシャル法 [20]

電子状態の計算は、内殻電子を含めた全電子の状態を計算する方法が最も精度のよい計算方法である。しかし、この方法では対称性の低い複雑な物質への適応は難しい。そのため計算精度を落とさずに、より効率的に計算できるような方法が望まれている。原子内に強く結合している内殻原子は、多くの場合原子核付近に局在していて、隣の原子位置にまで出て

くることはない。そのため、隣にどのような原子が来ようとその状態はほとんど影響を受けないはずである。大きく影響を受けるのは原子の最外殻にある価電子と呼ばれる電子である。価電子は主に原子と原子の間に分布しているので、物質の組成や構造によって大きく変化する。つまり、物質の構造や反応性、光学的特性といった性質は価電子の状態によって支配されるということである。このことより内殻電子の状態を解かなくとも、価電子の状態を近似できれば物質の性質は高い精度で予測可能なはずである。擬ポテンシャル法はさらに価電子の波動関数でも近似を行う方法である。仮に原子ポテンシャルを、原子核から内殻半径の外側については正しい波動関数を再現するポテンシャルで置き換えたとする。このような偽のポテンシャルを用いたとしても原子間に分布する波動関数については正しく再現されるので、物質の安定構造などを正しく再現するはずである。内殻半径内の波動関数は簡単のため節のない滑らかな関数にする。

2.9 Pseudopotential self-interaction correction (pSIC)法を用いた補正

第一原理計算では多くの場合、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の問題に置き換えている。さらに交換相関相互作用を LDA を用いて近似することで計算をより簡単にしている。しかし 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、電子間のクーロン相互作用が強い場合は、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。この問題を解消するために用いられるのが pSIC 法による補正 [21] [22]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、それぞれの軌道に非整数の占有数に対応した 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 に近い値を保つため、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 [23]

平面波基底とは、

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.35)$$

という関数の集まりで表される基底のことである。この式における \mathbf{k} , \mathbf{G} および Ω はそれぞれサンプル \mathbf{k} 点、逆格子ベクトル及びユニットセルの体積を表す。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

$$\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3 \quad (2.36)$$

と表せる。このような逆格子は無限にとることができるが、計算機で扱うためには有限の数に制限する必要がある。通常、波動関数を平面波基底で展開するときは、波動ベクトルが大

きくなるに連れて展開係数が減少するため,

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq q_{max} \quad (2.37)$$

となるように波数ベクトルの小さいほうから \mathbf{G} を集めて平面波基底とする. よって, 波数 q_{max} が平面波基底の精度を表す指標となる. (2.57)式で示される波数 q_{max} の平面波の運動エネルギーをカットオフエネルギーという.

$$\frac{\hbar^2 q_{max}^2}{2m} \quad (2.38)$$

原子単位系で q_{max} を表すと, カットオフエネルギーは $q_{max}^2 [\text{Rydberg(Ry)}]$ または $\frac{1}{2} q_{max}^2$

と簡単になるため, この単位系がよく用いられる.

$$q_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} \quad (2.39)$$

と書き換えた場合, 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になる. 原子単位系における長さの単位は $0.529177210903 \text{ \AA}$ (=1Bohr) であるため, 例としてカットオフエネルギー 1Ry の平面波基底では

$$0.529 \times \frac{2\pi}{\sqrt{1}} = 3.3 \text{ \AA} \quad (2.40)$$

の構造が表現できることになる.

2.11 サンプル \mathbf{k} 点

サンプル \mathbf{k} 点とは, Brillouin zone (BZ) 内積分に使う \mathbf{k} 点のことを示す. 例として電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ を計算すると

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int d\mathbf{k} W_{ik} |\psi_{ik}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.41)$$

のように BZ 内の積分をする必要がある. ここにおける Ω と $\psi_{ik}(\mathbf{r})$ は, ユニットセルの体積と BZ 内の \mathbf{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} は重みを示し, この状態の電子が詰まっていればスピン自由度を含めて 2 となる. 計算機上で積分を実行させるには, (2.60) 式の積分を離散的な和に直す必要があるため,

$$\frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int d\mathbf{k} \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (2.42)$$

とする. ここで N_k は離散的にサンプリングした \mathbf{k} 点の数であり, この和に使われる \mathbf{k} 点をサンプル \mathbf{k} 点と呼ぶ. 例として 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計算と同じになる. つまり言い換えると, 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用いたクラスターモデル計算に等しい. このことから, ある方向に実空間で N 倍した系の計算精度を元の系と同じにするには, 対応する方向のサンプル \mathbf{k} 点を $1/N$ 倍すればよい. これは 1 次元方向についての議論だが, 表面系なら 2 次元, バルクなら 3 次元として同様の議論が適応できる.

第3章 計算モデルと計算方法

3.1 超格子構造

異なる半導体材料を周期的に積み重ねた構造を超格子構造という [24] [25]. Fig. 3.1 に InN2 層と AlN1 層を一周期として積み重ねた 2InN/1AlN 超格子構造を示す. 超格子は一般的に Molecular Beam Epitaxy (MBE) 法や Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) 法などの薄膜成長技術を使って作成される. 格子定数の一致しない材料を積層化すると格子不整合による欠陥が発生するため, 各層に格子定数の近い材料を用いることが求められる. しかし各層の厚みが十分に薄ければ (臨界薄膜以下), 各層の伸縮により格子が整合し, 欠陥の伴わない超格子をつくることができる. このような超格子を歪み超格子という [26] [27]. また, 一層~数原子層の短周期の超格子をバッファ層として利用した場合, 不純物や格子欠陥の除去, 界面の平坦化に効果があることが知られている [28].

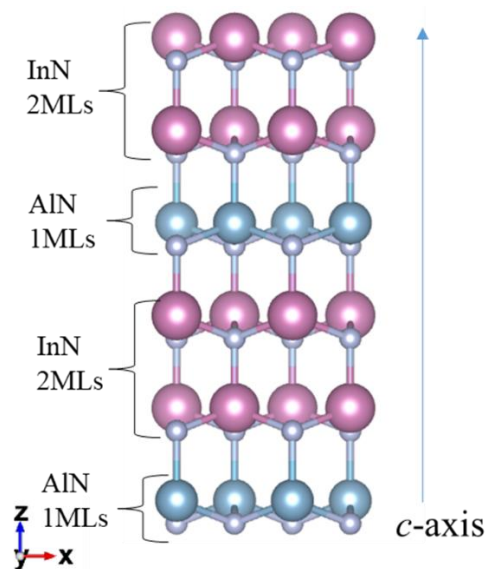


Fig. 3.1 2InN/1AlN 超格子図

3.2 超格子モデル

以下に実際に計算で用いた InN/AlN の超格子構造のモデルを示す. Fig. 3.2 は 1 原子層の AlN と 1 原子層の InN が積み重なった超格子構造である. Fig. 3.2(b)は Fig.3.2(a)を x 軸方向から見たものである. この超格子を 1InN/1AlN と表す. また, 全方向に周期的境界条件を用いることで, Fig. 3.2 の構造を 3 次元的に無限に繰り返して並べた構造について計算していることになる. 同様に, Fig. 3.3 に 3 原子層の AlN と 1 原子層の InN が積み重なった超格子構造 (InN/3AlN) を示す. この研究では Fig. 3.2, 3.3 と同様に, n InN/ m AlN (n は InN の層数, m は AlN の層数) のそれぞれの層数を変えることで超格子の構造を変化させると同時に InN 組成を変化させた. ここで InN 組成 x は $x=n/(n+m)$ とする. これ以降, 結晶構造モデルにおいて, 赤球は In, 青球は Al, 灰色球は N である.

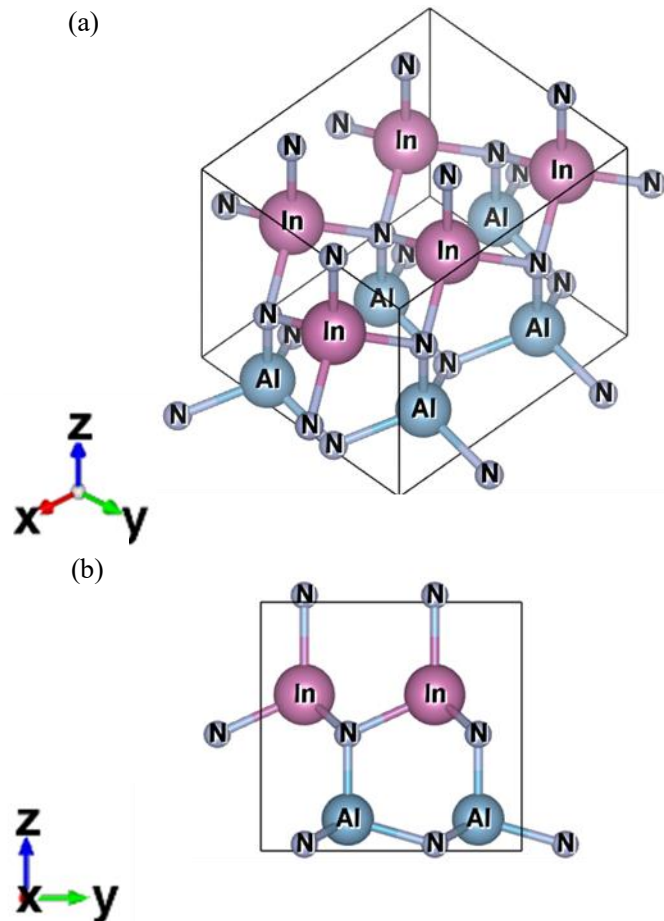


Fig. 3.2 (a)1InN/1AlN 超格子構造の計算モデル. (b)x 方向から視認した 1InN/1AlN 超格子構造の計算モデル.

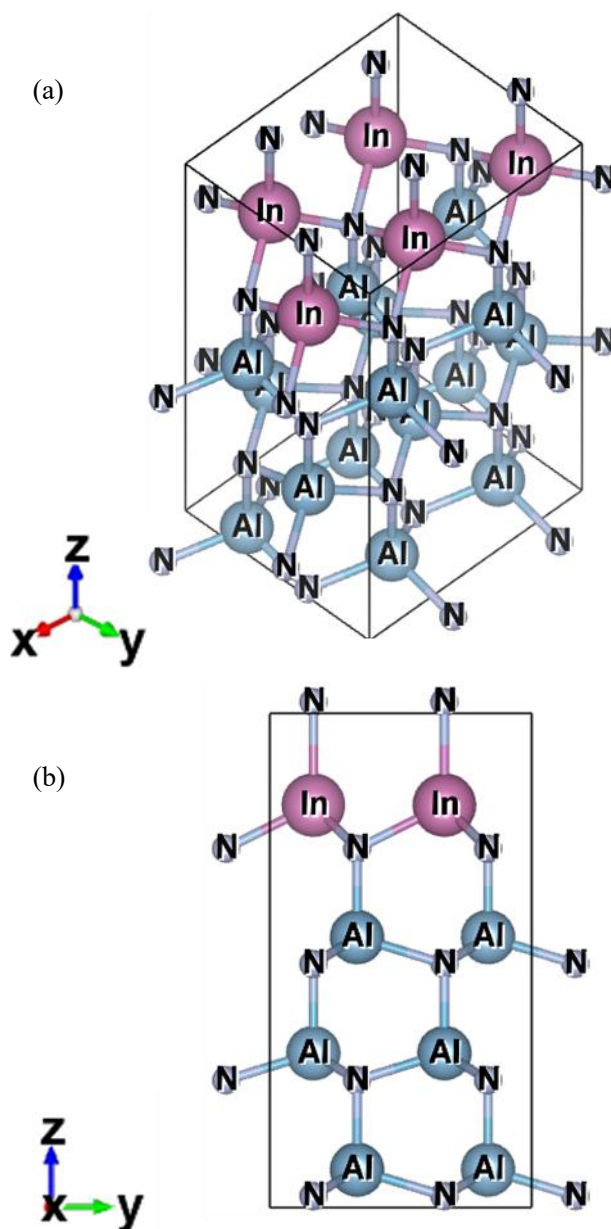


Fig. 3.3 (a)1InN/3AlN 超格子構造の計算モデル. (b)x 方向から視認した 1InN/3AlN 超格子構造の計算モデル.

3.3 計算方法

この研究では密度汎関数理論, 平面波基底, 擬ポテンシャル法に基づいた第一原理計算プログラムである Quantum ESPRESSO [29]を用いた. カットオフエネルギーは 60–80 Ry とした. また, 全方位に周期的境界条件を用いた.

ここで簡単な計算手順を以下に示す.

- ✓ 理想的な結晶構造 (wurtzite 構造) を基に計算モデルを作成する.
- ✓ 計算モデルに構造緩和計算を行い, 基本ベクトルと原子座標を最適化する. 構造緩和計

算とは、原子同士に働く力が最小になるように原子座標と単位胞の単位ベクトルを変化させる計算である。

- ✓ pSIC 法を用いてバンド構造計算を行い、 Γ 点におけるバンドギャップを計算する。

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について **Table 3.1** に示す。

Table 3.1 計算に用いた擬ポテンシャル

	構造緩和計算	バンド構造計算
In	In.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF	In.pbe-d-mt_fhi.UPF
Al	Al.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	Al.pbe-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	GGA

以上の条件を用いて、Fig. 3.3 に示す 1InN/3AlN 超格子に対してバンド構造計算を行った結果（エネルギーバンド図）を Fig. 3.4 に示す。

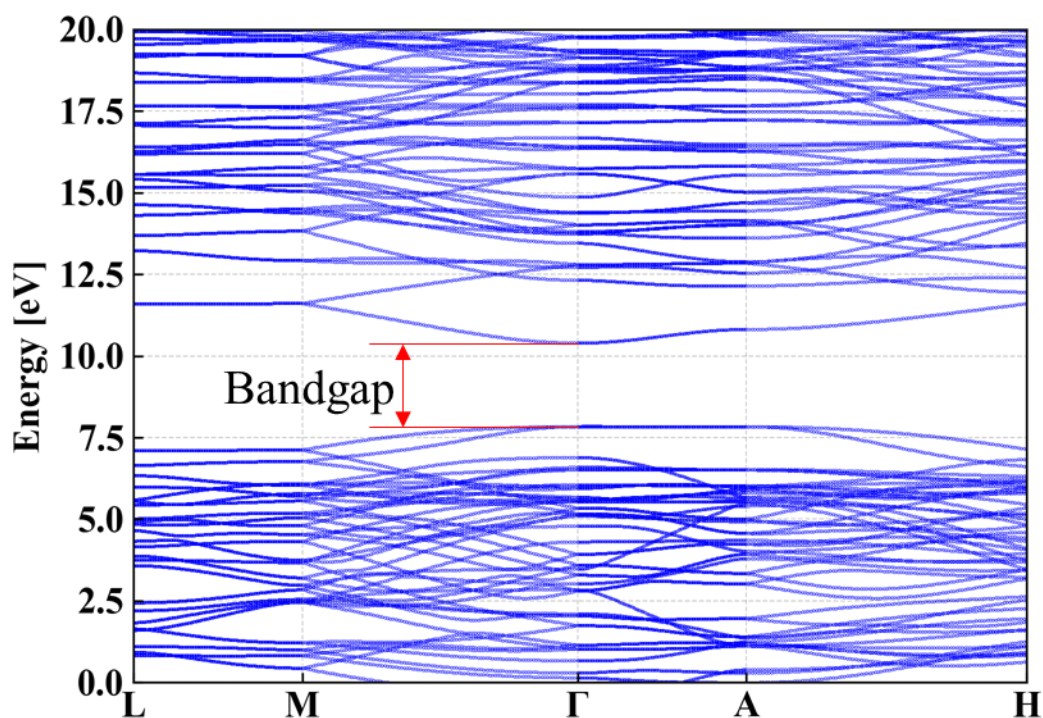


Fig. 3.4 1InN/3AlN 超格子のエネルギーバンド図

エネルギーバンド図で上部のエネルギーバンドは伝導帯,下部のエネルギーバンドは価電子帯を示す. このグラフから, 1InN/3AlN 超格子のバンドギャップは 2.56eV となる. 同様に求めたバルク InN, AlN のバンドギャップはそれぞれ 0.90eV, 5.81eV である.

3.4 Free standing model と二軸歪みをかけた超格子モデル

本節では二軸歪みをかけたモデルについて説明する. この研究では, Fig. 3.5(b)と 3.5(c)に示す2つの二軸歪みを想定して構造緩和計算を行った.

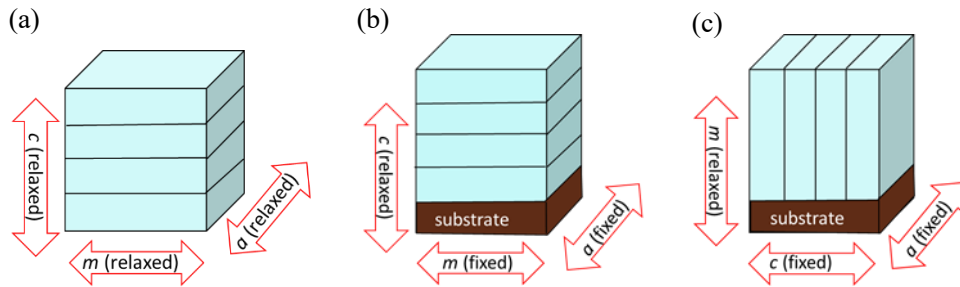


Fig. 3.5 (a) Free standing model, (b) a - m fixed model, (c) a - c fixed model.

Fig. 3.5(a)の Free standing model は, 超格子を a , m , c 軸の全方向に緩和するモデルであり, このモデルを使って無歪みの場合の計算を行う. それに対して Fig. 3.5(b)の a - m fixed model では a 軸と m 軸方向の格子ベクトルを同じ比率で変化させて固定し, c 軸方向にのみ緩和する条件下で構造緩和計算を行う. Fig. 3.5(c)の a - c fixed model では, a 軸と c 軸方向の長さを同じ比率で変化させて固定し, m 軸方向にのみ緩和する条件下で構造緩和計算を行う. 交換相関関数は LDA を用いた. 例として, 1InN/1AlN 超格子を Free standing model, a - m fixed model および a - c fixed model の条件で, それぞれ 5%引張した場合の格子定数の変化を Table 3.2 に示す. また, Fig. 3.6 にそれぞれの格子緩和計算後の結晶構造を示す.

Table 3.2 1InN/1AlN 超格子におけるそれぞれのモデルに対する格子定数の変化

	格子緩和計算前			格子緩和計算後		
	格子定数[Å]			格子定数[Å]		
	a 軸	m 軸	c 軸	a 軸	m 軸	c 軸
(a) Free standing model	3.44	5.96	5.68	3.28	5.68	5.41
(b) a - m fixed model	3.44	5.96	5.68	3.44	5.96	5.24
(c) a - c fixed model	3.44	5.96	5.68	3.44	5.48	5.68

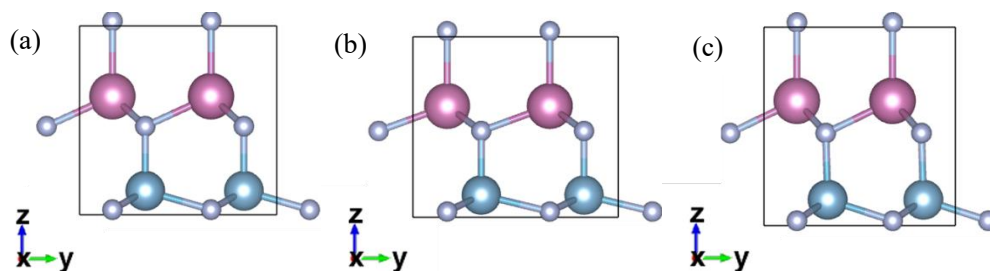


Fig. 3.6 それぞれのモデルにおいて1InN/1AlN 超格子を5%引張した場合の結晶構造：(a) Free standing model, (b) *a-m* fixed model, および (c) *a-c* fixed model.

Table 3.2 の結果を参照すると、Free standing model においては *a* 軸、*m* 軸、*c* 軸のそれぞれの格子定数が変化していることがわかる。それに対し *a-m* fixed model においては、*a* 軸、*m* 軸の格子定数は変化せず、*c* 軸格子定数のみが増加していることがわかる。*a-c* fixed model においては、*a* 軸、*c* 軸の格子定数は変化せず、*m* 軸格子定数のみが増加していることがわかる。また、原子座標も Free standing model では全方向に変化するのに対し、*a-m* fixed model では *x*, *y* 座標の変化はなく、*a-c* fixed model では *x*, *z* 座標の変化がないことが確認できた。この研究では Free standing model の格子定数を基準にして引張、圧縮を行った（格子緩和計算）。それによって得られた結晶構造を用いてバンド構造計算を行い、バンドギャップを算出した。それにより二軸歪みがバンドギャップに与える影響を調べた。

3.5 一軸歪みを考慮したモデル

この節では一軸歪みを考慮したモデルについて説明する。二軸歪みでは *a*, *m* 軸方向、*a*, *c* 軸方向の格子ベクトルを固定し、残りの一軸方向にのみ緩和させることで、二軸歪みを考慮した格子緩和計算を行う。それに対し一軸歪みを考慮したモデルでは、*a*, *m*, *c* 軸方向の中から一軸方向のみの格子ベクトルを固定し、残りの二軸方向に緩和させる。*a* 軸方向の格子ベクトルを固定し、*m*, *c* 軸方向に緩和するモデルを *a*-axis strain model, *m* 軸方向の格子ベクトルを固定し、*a*, *c* 軸方向に緩和するモデルを *m*-axis strain model, *c* 軸方向の格子ベクトルを固定し、*a*, *m* 軸方向に緩和するモデルを *c*-axis strain model とする。

この研究では、上記の三つの一軸歪みモデルを想定して、一軸歪みがバンドギャップに与える影響を調べた。

3.6 静水圧ひずみを考慮したモデル

この節では、静水圧ひずみを考慮したモデルについて説明する。静水圧ひずみでは、*a*, *m*, *c* 軸全方向の格子ベクトルを同じ比率で変化させた後、原子座標のみを緩和させる。そ

れによって得られた結晶構造を用いてバンド構造計算を行い、バンドギャップを算出した。
これらの計算により、静水圧ひずみがバンドギャップに与える影響を調べた。

第4章 計算結果と考察

この研究では第一原理計算を用いて $n\text{InN}/m\text{AlN}$ 超格子のバンド構造解析を行い、格子歪みがバンドギャップへ与える影響を調べた。また、超格子の構造（組成）によって格子歪みに対するバンドギャップの依存性が変化することが予想されるため、本研究では 5 種類の超格子構造（ $3\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/3\text{AlN}$, $1\text{InN}/5\text{AlN}$, $1\text{InN}/7\text{AlN}$ ）について解析を行った。

4.1 二軸歪みとバンドギャップ

この節では $n\text{InN}/m\text{AlN}$ 超格子に a , m 軸方向の二軸歪みをかけた a - m fixed model と a , c 軸方向の二軸歪みをかけた a - c fixed model において、歪みがバンドギャップに与える影響について述べる。

4.1.1 a - m fixed model

この項では a - m fixed model におけるバンドギャップと格子歪みの関係を述べる。結果の 1 例として Fig. 4.1(a)と 4.1(b)に $1\text{InN}/5\text{AlN}$ 超格子の a , m 軸格子定数をそれぞれ 1.9%圧縮した場合と 2.4%引張した場合の結晶構造を示す。また、Fig. 4.2 に a - m fixed model における $3\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/3\text{AlN}$, $1\text{InN}/5\text{AlN}$, および $1\text{InN}/7\text{AlN}$ 超格子の a 軸格子定数とバンドギャップの関係、Fig. 4.3 に歪みとバンドギャップの関係を示す。なお一部の値は、濱地の修士論文 [30]に記載されているものを利用した。

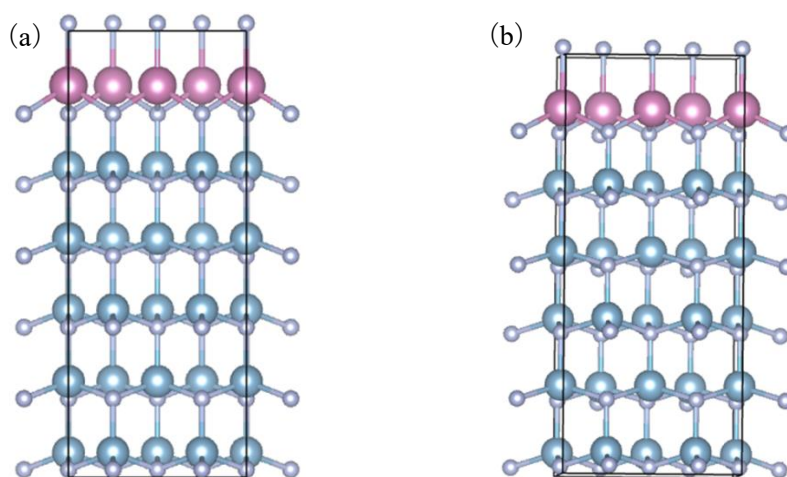


Fig. 4.1 a - m fixed model における $1\text{InN}/5\text{AlN}$ の(a) a , m 軸格子定数を 1.9%圧縮した原子モデルと(b) a , m 軸格子定数を 2.4%引張した原子モデル。

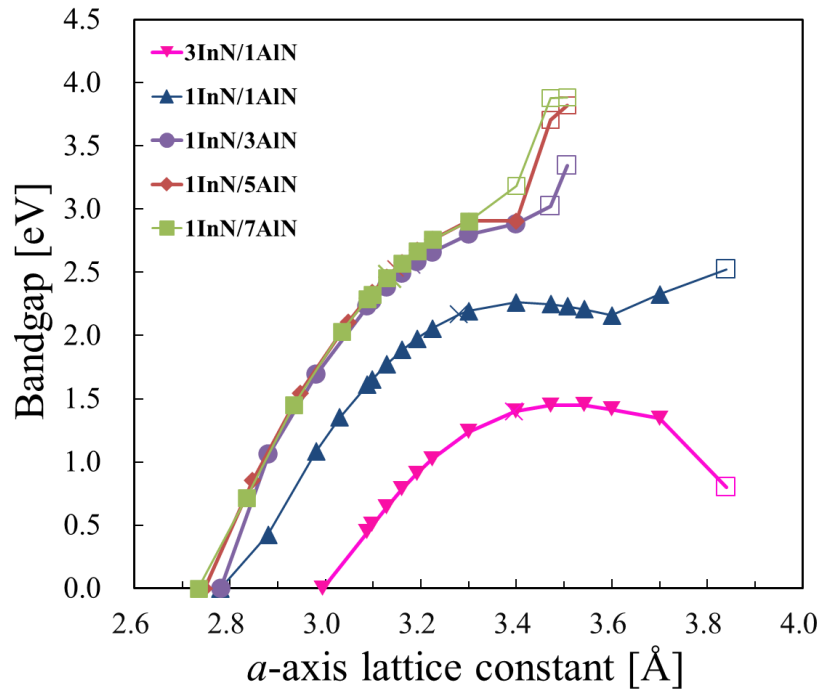


Fig. 4.2 a - m fixed model における a 軸格子定数とバンドギャップ

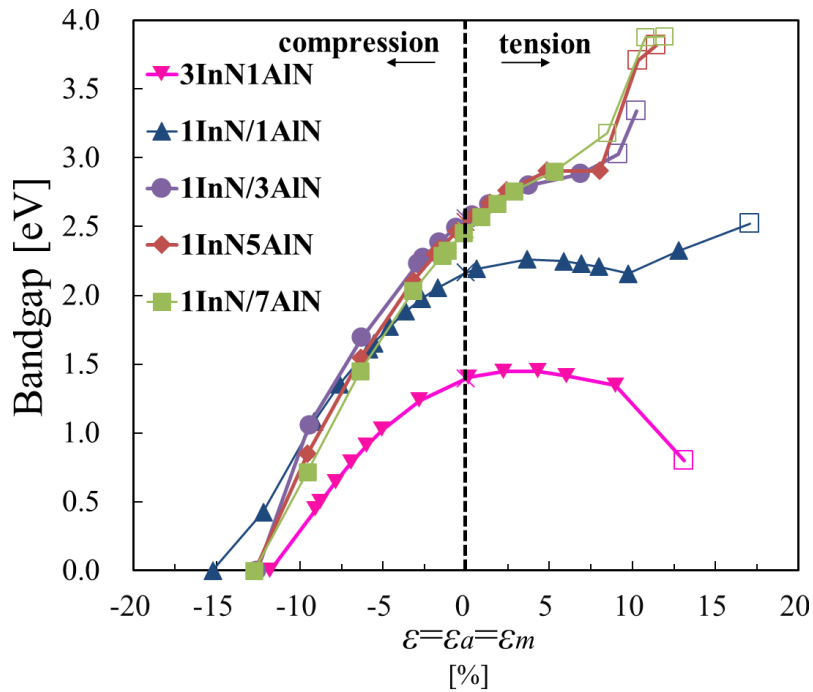


Fig. 4.3 a - m fixed model における a , m 軸方向の格子歪みとバンドギャップ

Fig.4.2 のグラフにおいて、バツ印の点は無歪み (Free standing model) の値を示している。また、中空の四角の点は歪みによって wurtzite 構造ではない場合の値を示している。その例として、Fig. 4.3 に 1InN/5AlN 超格子の a , m 軸格子定数を 11.4%増加させた場合の結晶構造を示す。以降のグラフにおいても、Free standing model の場合と wurtzite 構造ではない場合の値は同様に示す。

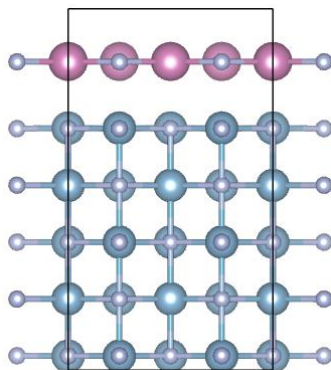


Fig. 4.4 1InN/5AlN 超格子の a , m 軸格子定数を 11.4%増加させた場合

Fig.4.2 のグラフにおいて In 組成が大きくなるほど、Free standing model の a 軸格子定数は大きくなるのがわかる。また、Fig. 4.3 より、 a - m fixed model ではどの組成の超格子においても圧縮歪みに伴いバンドギャップが減少していることがわかる。それに対し、引張歪みにおいては以下の傾向が見られる。

- ✓ 1InN/3AlN, 1InN/5AlN, 1InN/7AlN では引張歪みに伴いバンドギャップが増加。
- ✓ 3InN/1AlN, 1InN/1AlN では、引張歪みが 0–5%の間で最大になり、それ以上引張歪みが加わると減少する傾向をしめした。

4.1.2 a - c fixed model

この項では a - c fixed model におけるバンドギャップと格子歪みの関係を述べる。結果の 1 例として Fig. 4.5(a)と 4.5(b)に 1InN/7AlN 超格子の a , c 軸格子定数をそれぞれ 3.2%圧縮した場合と 4.8%引張した場合の結晶構造を示す。また、Fig. 4.6 に a - c fixed model における 3InN/1AlN, 1InN/1AlN, 1InN/3AlN, 1InN/5AlN, および 1InN/7AlN 超格子の a , c 軸方向の歪みとバンドギャップの関係を示す。

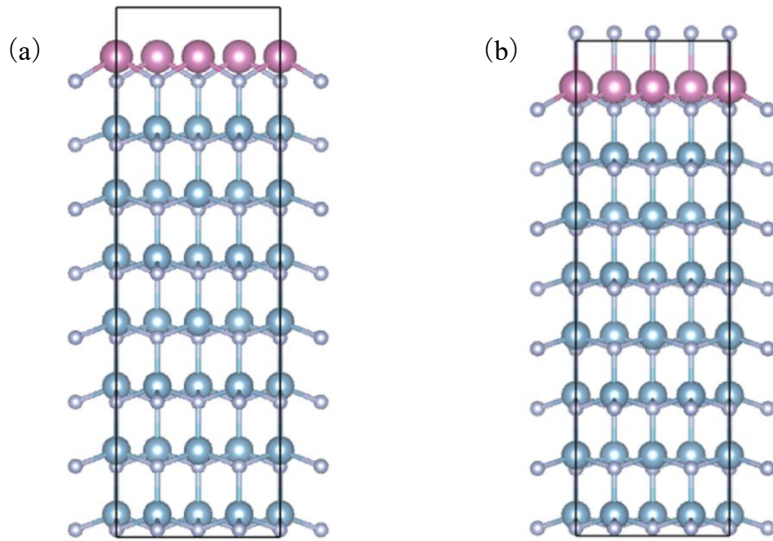


Fig. 4.5 a - c fixed model における 1InN/7AlN の(a) a , c 軸格子定数を 3.2%圧縮した結晶構造と(b) a , c 軸格子定数を 4.8%引張した結晶構造

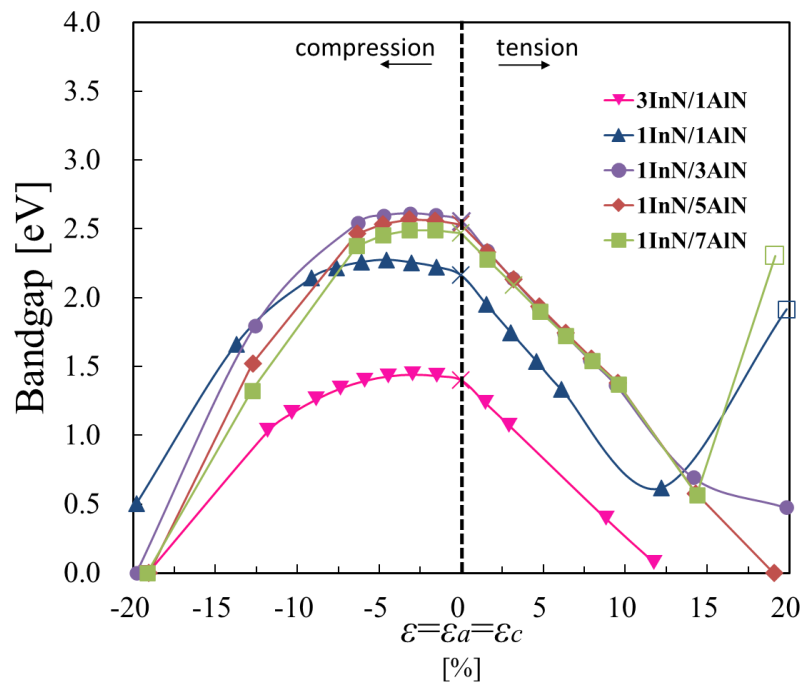


Fig. 4.6 a - c fixed model における a , c 軸方向の格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.6 より, *a-c fixed model* ではどの組成の超格子においても引張歪みに伴いバンドギャップが減少していることがわかる. 圧縮歪みにおいては, 歪みが $\epsilon=0-5\%$ の時にバンドギャップが最大になり, それ以上の圧縮歪み加わると減少する傾向をしめした.

4.2 一軸歪みとバンドギャップ

この節では $n\text{InN}/m\text{AlN}$ 超格子に a 軸方向の一軸歪みをかけた a -axis strain model, m 軸方向の一軸歪みをかけた m -axis strain model と, c 軸方向の一軸歪みをかけた c -axis strain model において, 歪みがバンドギャップに与える影響について述べる.

4.2.1 a -axis strain model

この項では a -axis strain model におけるバンドギャップと格子歪みの関係を述べる. 結果の 1 例として Fig. 4.7(a)と 4.7(b)に $1\text{InN}/1\text{AlN}$ 超格子の a 軸格子定数をそれぞれ 6.1%圧縮した場合と 6.1%引張した場合の結晶構造を示す. また, Fig. 4.8 に a -axis strain model における $3\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/3\text{AlN}$, $1\text{InN}/5\text{AlN}$, および $1\text{InN}/7\text{AlN}$ 超格子の a 軸方向の歪みとバンドギャップの関係を示す.

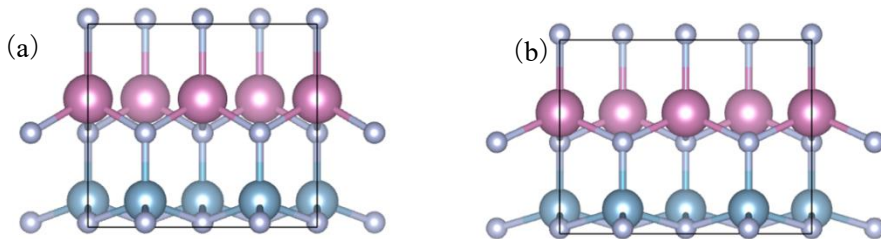


Fig. 4.7 a -axis strain model における $1\text{InN}/1\text{AlN}$ の(a) a 軸格子定数を 6.1%圧縮した結晶構造と(b) a 軸格子定数を 6.1%引張した結晶構造

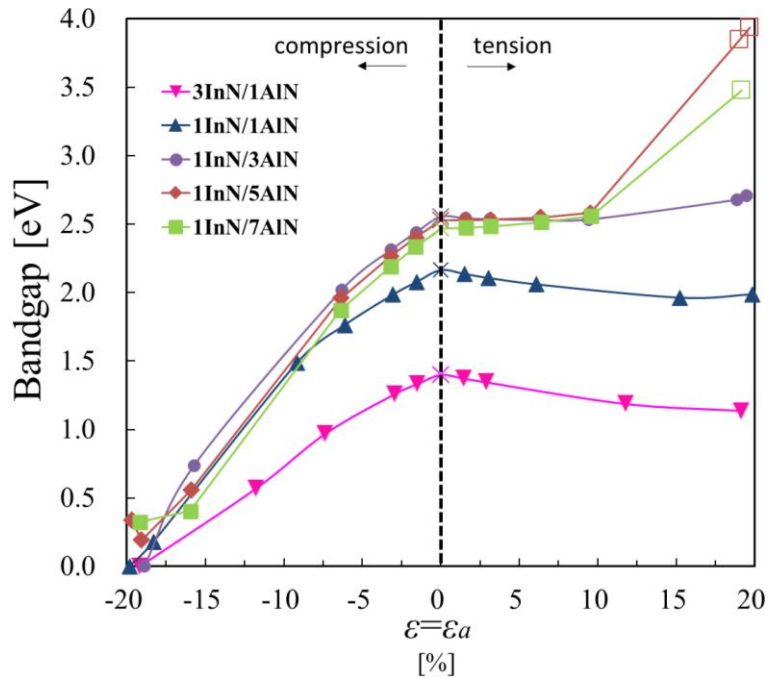


Fig. 4.8 a -axis strain model における a 軸方向の格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.8 より, *a*-axis strain model ではどの組成の超格子においても圧縮歪みに伴いバンドギャップが減少していることがわかる. また, 引張歪みにおいては以下の傾向が見られる.

- ✓ 1InN/3AlN, 1InN/5AlN, 1InN/7AlN では引張歪みに伴いバンドギャップがわずかに増加.
- ✓ 3InN/1AlN, 1InN/1AlN で引張歪みに伴いバンドギャップが減少.

ここで Fig. 4.8 において, wurtzite 構造ではない場合を除いた点を用いて近似曲線を作成した. Fig. 4.9 にそれぞれの組成における近似曲線を黒線で示す. また, *a*-axis strain model における近似曲線の式を Table 4.1 に示す. ただしこれらの式における ϵ には%で示された歪みを 100 で割ったものを代入する. これらの近似曲線は後で利用する.

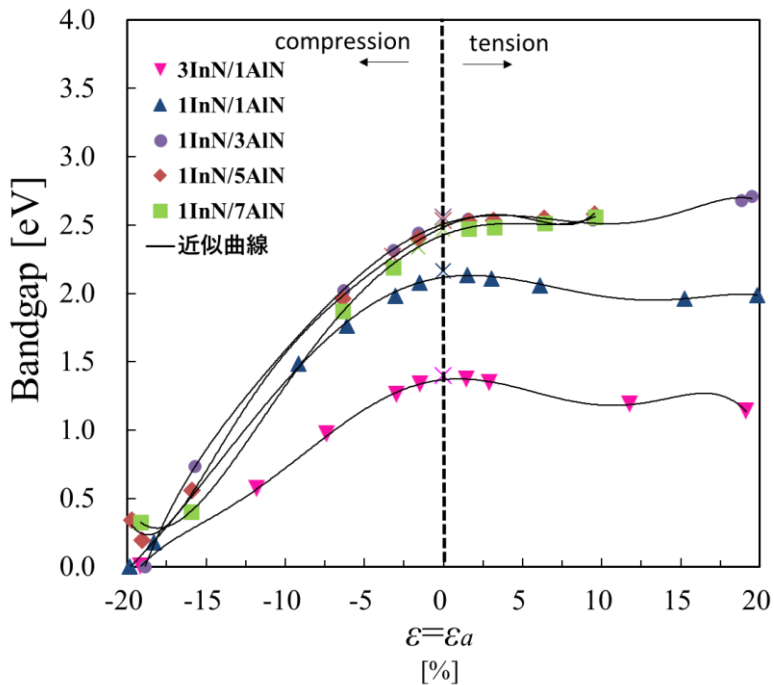


Fig. 4.9 *a*-axis strain model の結果に対する近似曲線

Table 4.1 *a*-axis strain model の一軸歪みに対するバンドギャップの近似曲線式

	近似曲線の式
3InN/1AlN	$-38520\epsilon^6 - 2416.1\epsilon^5 + 2539.6\epsilon^4 + 137.45\epsilon^3 - 63.174\epsilon^2 + 1.1731\epsilon + 1.3681$
1InN/1AlN	$-8844.7\epsilon^6 - 2058.5\epsilon^5 + 996.46\epsilon^4 + 166.18\epsilon^3 - 54.142\epsilon^2 + 1.6756\epsilon + 2.1171$
1InN/3AlN	$-28726\epsilon^6 + 436.13\epsilon^5 + 1838.3\epsilon^4 + 78.522\epsilon^3 - 61.502\epsilon^2 + 3.8028\epsilon + 2.5069$
1InN/5AlN	$172742\epsilon^6 + 45056\epsilon^5 + 864.19\epsilon^4 - 431.21\epsilon^3 - 63.813\epsilon^2 + 5.2399\epsilon + 2.485$
1InN/7AlN	$37310\epsilon^6 + 7459.5\epsilon^5 + 1531.3\epsilon^4 + 114.27\epsilon^3 - 66.253\epsilon^2 + 4.4328\epsilon + 2.4269$

4.2.2 *m*-axis strain model

この項では *m*-axis strain model におけるバンドギャップと格子歪みの関係を述べる。結果の1例として Fig. 4.10(a)と 4.10(b)に 1InN/1AlN 超格子の *m* 軸格子定数をそれぞれ 3.5%圧縮した場合と 3.5%引張した場合の結晶構造を示す。また、Fig. 4.11 に *m*-axis strain model における 3InN/1AlN, 1InN/1AlN, 1InN/3AlN, 1InN/5AlN, および 1InN/7AlN 超格子の *m* 軸方向の歪みとバンドギャップの関係を示す。

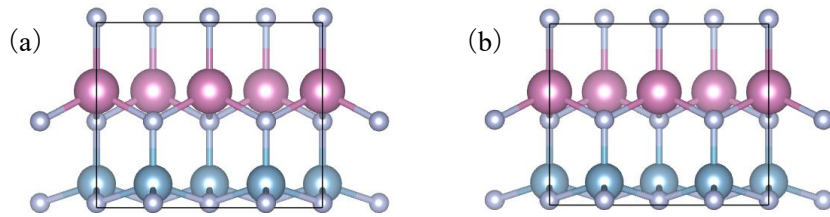


Fig. 4.10 *m*-axis strain model における 1InN/1AlN の(a) *m* 軸格子定数を 3.5%圧縮した結晶構造と(b) *m* 軸格子定数を 3.5%引張した結晶構造

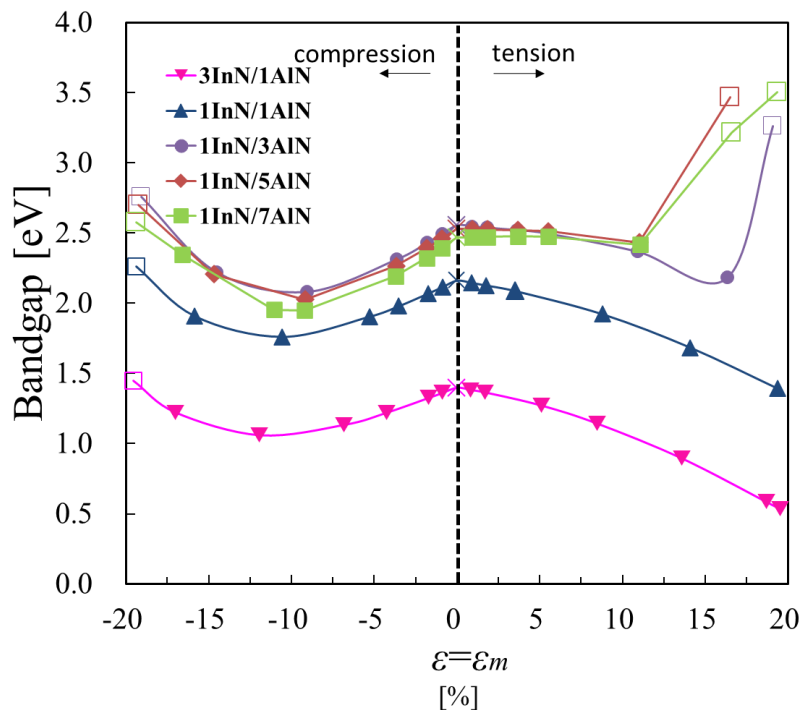


Fig. 4.11 *m*-axis strain model における *m* 軸方向の歪みとバンドギャップ

Fig. 4.11 より, m -axis strain model ではどの組成の超格子においても圧縮歪みの場合, $\varepsilon = -10\%$ 付近でバンドギャップが最小になっている. さらに圧縮歪みが大きくなるとバンドギャップが増加する傾向を示していることから, この歪みの範囲では結晶構造が wurtzite 構造から別の構造に変化しつつあると考えられる.

また, 引張歪みにおいては以下の傾向が見られる.

- ✓ 1InN/7AlN では引張歪みに伴いバンドギャップがわずかに増加.
- ✓ 3InN/1AlN, 1InN/1AlN, 1InN/3AlN, 1InN/5AlN では引張歪みに伴いバンドギャップが減少.

ここで Fig. 4.11 において, wurtzite 構造が壊れている場合を除いた点を用いて近似曲線を作成した. Fig. 4.12 にそれぞれの組成における近似曲線を黒線で示す. また, それらの近似曲線の式を Table 4.2 に示す. ただしこれらの式における ε には%で示された歪みを 100 で割ったものを代入する. これらの近似曲線は後で利用する.

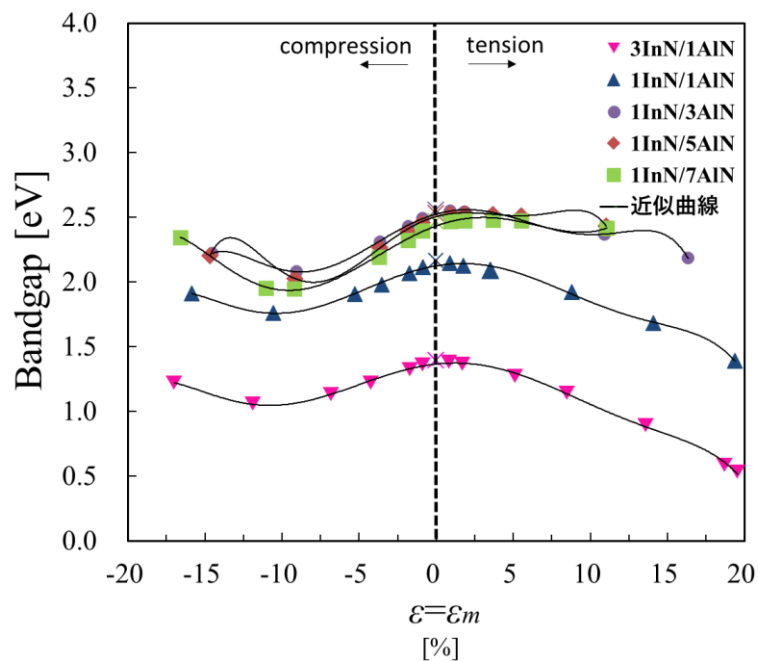


Fig. 4.12 m -axis strain model の結果に対する近似曲線

Table 4.2 *m*-axis strain model の一軸歪みに対するバンドギャップの近似曲線式

	近似曲線の式
3InN/1AlN	$-32607\varepsilon^6+1666.7\varepsilon^5+2206.1\varepsilon^4-142.53\varepsilon^3-50.037\varepsilon^2+1.2787\varepsilon+1.3659$
1InN/1AlN	$-44872\varepsilon^6+2755\varepsilon^5+2779.7\varepsilon^4-183.28\varepsilon^3-55.524\varepsilon^2+1.999\varepsilon+2.1254$
1InN/3AlN	$-169344\varepsilon^6+5936.3\varepsilon^5+6962.1\varepsilon^4-257.96\varepsilon^3-82.131\varepsilon^2+3.3433\varepsilon+2.5251$
1InN/5AlN	$-550765\varepsilon^6-32797\varepsilon^5+13680\varepsilon^4+219.54\varepsilon^3-101.66\varepsilon^2+3.3496\varepsilon+2.5054$
1InN/7AlN	$-44159\varepsilon^6+9657\varepsilon^5+4179.3\varepsilon^4-298.1\varepsilon^3-64.414\varepsilon^2+4.2637\varepsilon+2.433$

4.2.3 *c*-axis strain model

この項では *c*-axis strain model におけるバンドギャップと格子歪みの関係を述べる。結果の1例として Fig. 4.13(a)と 4.13(b)に 1InN/1AlN 超格子の *c* 軸格子定数をそれぞれ 3.7%圧縮した場合と 3.7%引張した場合の結晶構造を示す。また、Fig. 4.14 に *c*-axis strain model における 3InN/1AlN, 1InN/1AlN, 1InN/3AlN, 1InN/5AlN, および 1InN/7AlN 超格子の *c* 軸方向の歪みとバンドギャップの関係を示す。

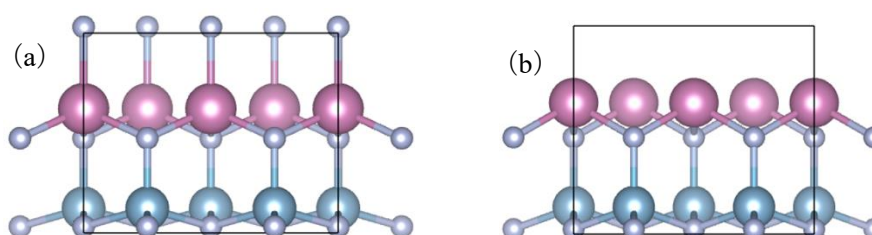


Fig. 4.13 *c*-axis strain model における 1InN/1AlN の(a) *c* 軸格子定数を 3.7%圧縮した結晶構造と(b) *c* 軸格子定数を 3.7%引張した結晶構造

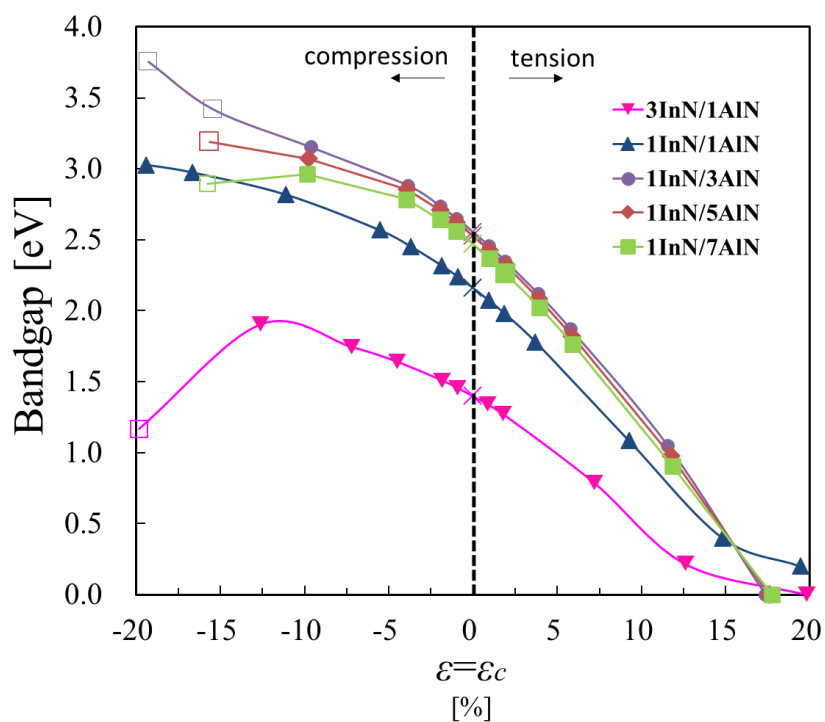


Fig. 4.14 c -axis strain model における c 軸方向の歪みとバンドギャップ

Fig. 4.14 より， c -axis strain model ではどの組成の超格子においても圧縮歪みに伴いバンドギャップが増加し，引張歪みに伴いバンドギャップが減少することがわかる。

ここで Fig. 4.14 において，wurtzite 構造が壊れている場合を除いた点を用いて近似曲線を作成した。Fig. 4.15 にそれぞれの組成における近似曲線を黒線で示す。また，それらの近似曲線の式を Table 4.3 に示す。ただしこれらの式における ϵ には % で示された歪みを 100 で割ったものを代入する。これらの近似曲線は後で利用する。

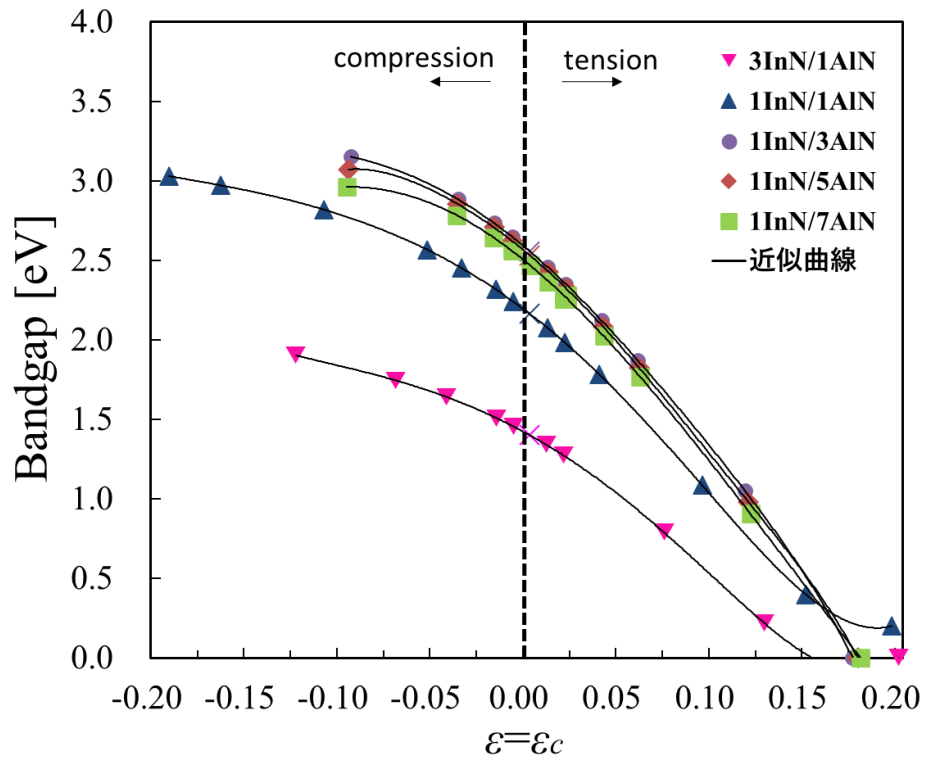


Fig. 4.15 c -axis strain model の結果に対する近似曲線

Table 4.3 c -axis strain model の一軸歪みに対するバンドギャップの近似曲線式

	近似曲線の式
3InN/1AlN	$7338\epsilon^6 + 1180.1\epsilon^5 + 244.64\epsilon^4 - 29.075\epsilon^3 - 27.057\epsilon^2 - 6.5215\epsilon + 1.3988$
1InN/1AlN	$2429.8\epsilon^6 + 1539.8\epsilon^5 + 371.55\epsilon^4 - 12.205\epsilon^3 - 31.969\epsilon^2 - 9.013\epsilon + 2.1615$
1InN/3AlN	$-10156\epsilon^6 - 1707.4\epsilon^5 + 485.75\epsilon^4 + 77.055\epsilon^3 - 37.156\epsilon^2 - 10.001\epsilon + 2.5545$
1InN/5AlN	$-44863\epsilon^6 + 6740.7\epsilon^5 + 664.36\epsilon^4 + 1.683\epsilon^3 - 40.08\epsilon^2 - 9.8804\epsilon + 2.5294$
1InN/7AlN	$2365.8\epsilon^6 - 1162.2\epsilon^5 + 141.4\epsilon^4 + 99.397\epsilon^3 - 41.171\epsilon^2 - 9.7799\epsilon + 2.4677$

4.3 一軸歪みの結果から二軸歪みの結果を予測する試み

まず、III-V族化合物半導体のバンドギャップと格子歪みの関係を調べた先行研究 [31]を紹介する。Fig. 4.16 に二軸歪みに対する静水圧歪みと一軸歪みの関係を表した模式図を示す。ここで、二軸歪みのバンドギャップは、静水圧歪みによる影響と一軸歪みによる影響で構成されることが述べられている。全ての III-V族化合物半導体において以下に説明する傾向を示すわけではないが、一般的には静水圧歪みは伝導帯と価電子帯の間隔（バンドギャップ）を変化させる。圧縮歪み加わるとバンドギャップは増加し、引張歪み加わるとバンドギャップは減少する（Fig.4.16 の(c)の部分）。一方で一軸歪みの場合は、圧縮歪み加わると軽い正孔バンドが上昇し、引張歪み加わると重い正孔バンドが上昇するため、圧縮・引張どちらの歪み加わってもバンドギャップが減少する。

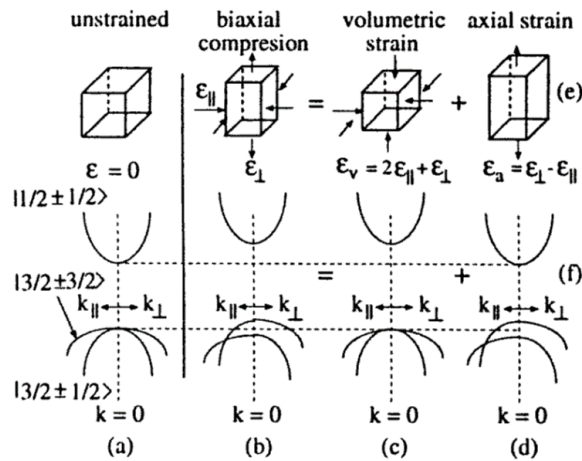


Fig. 4.16 二軸歪みに対する静水圧歪みと一軸歪みの関係 [31]

二軸歪みのバンドギャップが静水圧歪みによる影響と一軸歪みによる影響で構成されるという点に着目して、静水圧歪みと一軸歪みのバンドギャップ値から二軸歪みのバンドギャップが予測できるのではないかと考えた。本研究では静水圧歪みの結果が得られていないので、まずは第一歩として一軸歪みの結果を使って二軸歪みの値を予測する試みを行った。具体的には4.2節で得られた一軸歪みの結果に対する歪みとバンドギャップの関係を表す近似曲線を用いて、二軸歪み加わった場合のバンドギャップを計算した。

4.3.1 一軸歪みの結果から推測した a - m 軸方向の二軸歪みと a - m fixed model

この項では一軸歪み (a -axis strain model と m -axis strain model) の結果から得られたバンドギャップと格子歪みの関係を表す近似曲線を使って、二軸歪み (a - m fixed model) におけるバンドギャップと格子歪みの関係を予測する。

ここで推測した二軸歪みのバンドギャップを求める際に使用した式を (4.1) に示す. ここにおける $E_g^{uni,a}$ は Table 4.1 に示した *a*-axis strain model における近似曲線の式に歪みを代入し, 求めたバンドギャップの値である. 同様に $E_g^{uni,m}$ は *m*-axis strain model における近似曲線の式に歪みを代入し, 求めたバンドギャップの値である. それらを平均して求めた $E_g^{biaxial,a-m}$ が, *a*-*m* 軸方向の二軸歪みのバンドギャップを推測したものである.

$$E_g^{biaxial,a-m} = \frac{E_g^{uni,a} + E_g^{uni,m}}{2} \quad (4.1)$$

例として, 3InN/1AlN 超格子において 5%の引張歪みをかけた場合の $E_g^{biaxial,a-m}$ を求める. このときの $E_g^{uni,a}$ および $E_g^{uni,m}$ はそれぞれ

$$E_g^{uni,a} = -38520 \times (5 \times 10^{-2})^6 - 2416.1 \times (5 \times 10^{-2})^5 \dots \approx 1.30[\text{eV}] \quad (4.2)$$

$$E_g^{uni,m} = -32607 \times (5 \times 10^{-2})^6 + 1666.7 \times (5 \times 10^{-2})^5 \dots \approx 1.30[\text{eV}] \quad (4.3)$$

(4.1) に (4.2), (4.3) を代入すると, (4.4)式に示した値となる.

$$E_g^{biaxial,a-m} = 1.30[\text{eV}] \quad (4.4)$$

Table 4.1, Table 4.2 に示したそれぞれの組成における近似曲線の式に, $\varepsilon=-0.20-0.20$ の間で 0.05 ずつ値を取り, $E_g^{biaxial,a-m}$ を求める. ただし, *a*-axis strain model と *m*-axis strain model の両方の近似曲線に存在しない範囲の値は除外する, 求めた点をつないでできたグラフを Fig. 4.17 に示す.

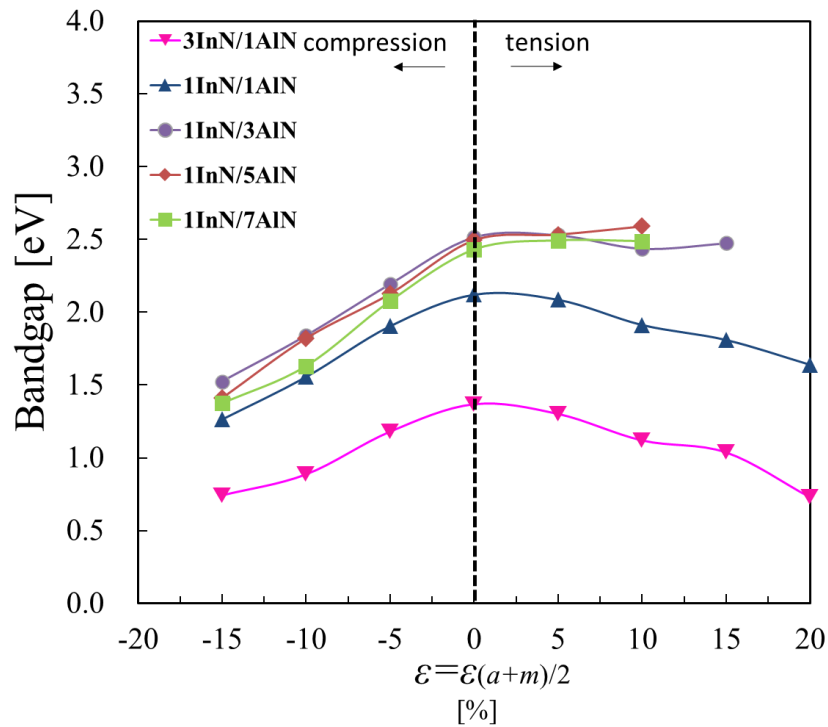


Fig. 4.17 一軸歪みの結果 (a -axis strain model と m -axis strain model) から予測した二軸歪み (a - m fixed model) のバンドギャップ

Fig. 4.17 より，一軸歪みから予測した二軸歪みのバンドギャップ値ではどの組成の超格子においても圧縮歪みに伴いバンドギャップが減少していることがわかる．また，引張歪みにおいては以下の傾向が見られる．

- ✓ 1InN/5AlN, 1InN/7AlN では引張歪みに伴いバンドギャップが増加．
- ✓ 3InN/1AlN, 1InN/1AlN, 1InN/3AlN では，引張歪みが 0–5% の間で最大になる．

これらの傾向は，1InN/3AlN における引張歪みを除き，実際に計算した a - m fixed model における a , m 軸方向の格子歪みとバンドギャップのグラフでも見られた．このことから， a - m fixed model の二軸歪みに伴うバンドギャップ変化の傾向は， a -axis strain model と m -axis strain model の一軸歪みに伴うバンドギャップ変化を組み合わせることで推測できる可能性があると考えられる．

4.3.2 一軸歪みの結果から推測した a - c 軸方向の二軸歪みと a - c fixed model

この項では一軸歪み (a -axis strain model と c -axis strain model) の結果から得られたバンドギャップと格子歪みの関係を表す近似曲線を使って、二軸歪み (a - c fixed model) におけるバンドギャップと格子歪みの関係を予測する。

4.3.1 項と同様に、(4.5) 式を用いて、 a - c 軸方向の二軸歪みの推測したバンドギャップである $E_g^{biaxial,a-c}$ を求める。これにおける $E_g^{uni,c}$ は Table 4.1 に示した c -axis strain model における近似曲線の式に歪みを代入し、求めたバンドギャップの値である。

$$E_g^{biaxial,a-c} = \frac{E_g^{uni,a} + E_g^{uni,c}}{2} \quad (4.5)$$

Table 4.1, Table 4.2 に示したそれぞれの組成における近似曲線の式に、 $\varepsilon = -0.20$ – 0.20 の間で 0.05 ずつ値を取る。ただし、 a -axis strain model と c -axis strain model の両方の近似曲線に存在しない範囲の値は除外する。その後得られた値を平均し、求めた点をつないでできたグラフを Fig. 4.18 に示す。

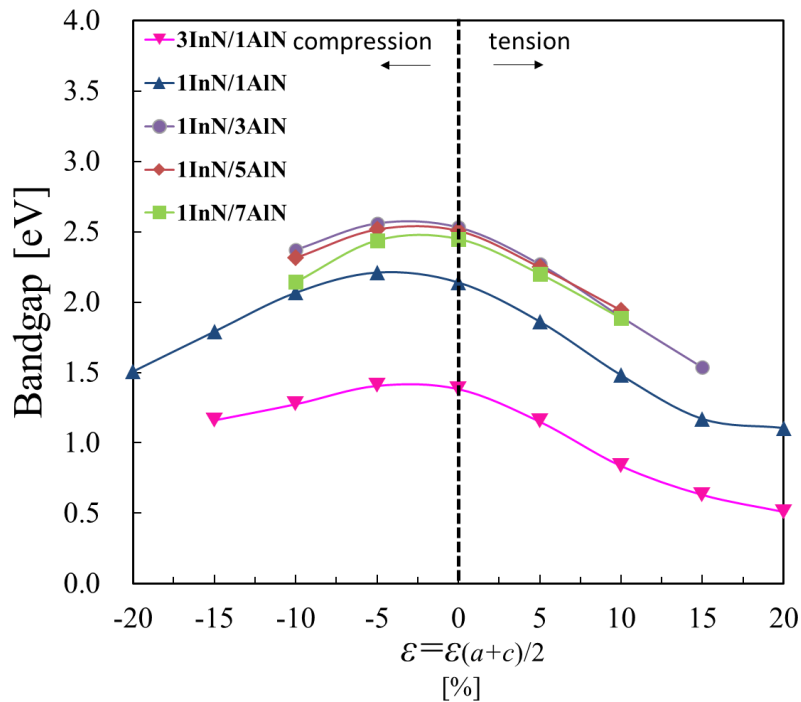


Fig. 4.18 一軸歪みの結果 (a -axis strain model と c -axis strain model) から予測した二軸歪み (a - c fixed model) のバンドギャップ

Fig. 4.18 より、一軸歪みから予測した二軸歪みのバンドギャップ値はどの組成の超格子においても引張歪みに伴いバンドギャップが減少していることがわかる。圧縮歪みにおいては歪みが 0 – 5% の時にバンドギャップが最大になる。 c -axis strain model では、圧縮歪みを -0.10 以上かけた場合バンドギャップが増加するが、このグラフではその傾向が見られない。

これは *a-axis strain model* の圧縮歪みの影響が大きいためであると考えられる.

これらの傾向は実際に計算した *a-c fixed model* における *a*, *c* 軸方向の格子歪みとバンドギャップのグラフでも見られた. このことから, *a-c fixed model* の二軸歪みに伴うバンドギャップ変化の傾向は, *a-axis strain model* と *c-axis strain model* の一軸歪みに伴うバンドギャップ変化を組み合わせることで推測できる可能性があると考えられる.

4.4 静水圧歪みとバンドギャップ

この項では静水圧歪みにおけるバンドギャップと格子歪みの関係を述べる。結果の 1 例として Fig. 4.19(a)と 4.19(b)に 1InN/3AlN 超格子の a , m , c 軸格子定数をそれぞれ 10%圧縮した場合と 10%引張した場合の結晶構造を示す。また, Fig. 4.20 に静水圧歪みにおける 3InN/1AlN, 1InN/1AlN, 1InN/3AlN, 1InN/5AlN, および 1InN/7AlN 超格子の a , m , c 軸方向の歪みとバンドギャップの関係を示す。ただし中空の三角の点は, 歪みが大きく変化の傾向も変わっているため, 除外する

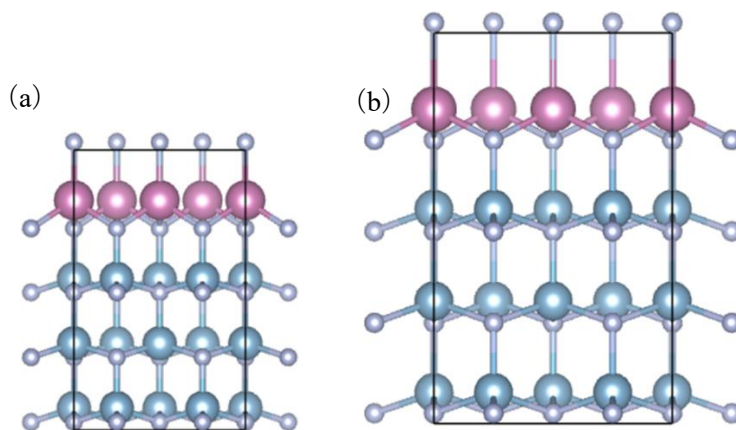


Fig. 4.19 静水圧ひずみにおける 1InN/3AlN の(a) a , m , c 軸格子定数を 10%圧縮した結晶構造と(b) a , m , c 軸格子定数を 10%引張した結晶構造

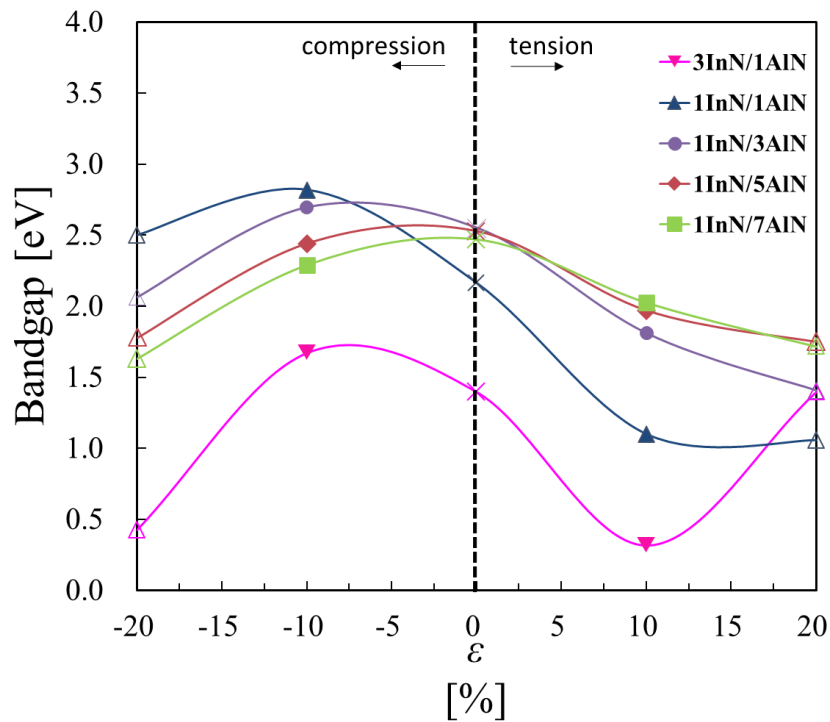


Fig. 4.20 静水圧歪みにおける a , m , c 軸方向の格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.20 より、静水圧歪みではどの組成の超格子においても引張歪みに伴いバンドギャップが減少していることがわかる。また、圧縮歪みにおいては以下の傾向が見られる。

- ✓ 1InN/5AlN, 1InN/7AlN では圧縮歪みが 5%付近で最大になるようバンドギャップが増加する。
- ✓ 3InN/1AlN, 1InN/1AlN, 1InN/3AlN では、圧縮歪みが 10%付近で最大になるようバンドギャップが増加する。

第5章 結論

本研究では異なる組成比や超格子構造を持つ $m\text{InN}/n\text{AlN}$ 超格子構造について、バンドギャップに対する二軸歪み、一軸歪み、静水圧歪みの影響を調べるため、第一原理計算を用いてそれぞれの歪みに対する格子緩和計算およびバンド構造解析を行った。

- **a , m 軸方向の二軸歪みによるバンドギャップの影響**

a , m 軸方向の二軸歪みをかけた場合の $m\text{InN}/n\text{AlN}$ についてバンド構造解析を行った。 a , m 軸方向の二軸歪みではどの組成の超格子においても圧縮歪みに伴いバンドギャップが減少し、引張歪みにおいては $1\text{InN}/3\text{AlN}$, $1\text{InN}/5\text{AlN}$, $1\text{InN}/7\text{AlN}$ では引張歪みに伴いバンドギャップが増加し、 $3\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/1\text{AlN}$ では、引張歪みが $\epsilon=0-5\%$ の間でバンドギャップが最大になる。

- **a , c 軸方向の二軸歪みによるバンドギャップの影響**

a , c 軸方向の二軸歪みをかけた場合の $m\text{InN}/n\text{AlN}$ についてバンド構造解析を行った。 a , c 軸方向の二軸歪みではどの組成の超格子においても引張歪みに伴いバンドギャップが減少し、圧縮歪みにおいては、歪みが $\epsilon=0-5\%$ の時にバンドギャップが最大になり、それ以上の圧縮歪みが増えると減少する。

- **a 軸方向の一軸歪みによるバンドギャップの影響**

a 軸方向の一軸歪みをかけた場合の $m\text{InN}/n\text{AlN}$ についてバンド構造解析を行った。 a 軸方向の一軸歪みではどの組成の超格子においても圧縮歪みに伴いバンドギャップが減少し、引張歪みにおいては $1\text{InN}/3\text{AlN}$, $1\text{InN}/5\text{AlN}$, $1\text{InN}/7\text{AlN}$ では引張歪みに伴いバンドギャップがわずかに増加し、 $3\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/1\text{AlN}$ で引張歪みに伴いバンドギャップが減少する。

- **m 軸方向の一軸歪みによるバンドギャップの影響**

m 軸方向の一軸歪みをかけた場合の $m\text{InN}/n\text{AlN}$ についてバンド構造解析を行った。 m 軸方向の一軸歪みでは圧縮歪みにおいて、 $\epsilon=-10\%$ 付近でバンドギャップが最小になり、さらに歪みが大きくなるとバンドギャップが増加する傾向を示す。また、引張歪みにおいては $3\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/3\text{AlN}$, $1\text{InN}/5\text{AlN}$ では引張歪みに伴いバンドギャップが減少し、 $1\text{InN}/7\text{AlN}$ では引張歪みに伴いバンドギャップがわずかに増加する。

- **c 軸方向の一軸歪みによるバンドギャップの影響**

c 軸方向の一軸歪みをかけた場合の $m\text{InN}/n\text{AlN}$ についてバンド構造解析を行った。 c 軸方向の一軸歪みではどの組成の超格子においても圧縮歪みに伴いバンドギャップが減少し、引張歪みに伴いバンドギャップが減少する。

- **一軸歪みの結果から二軸歪みの結果を予測する試み**

a , m , c 軸方向一軸歪みの結果を使って二軸歪みのバンドギャップ値を予測する試みを行った。予測した a , m 軸方向の二軸歪みをかけた場合のバンドギャップ変化の傾向と、 a , c

軸方向の二軸歪みをかけた場合のバンドギャップ変化の傾向の双方において、実際に計算した結果と同様の傾向が見られた。このことから、一軸歪みに伴うバンドギャップ変化を組み合わせることで二軸歪みに伴うバンドギャップ変化を推測できる可能性がある。

- **静水圧歪みによるバンドギャップの影響**

静水圧歪みをかけた場合の $m\text{InN}/n\text{AlN}$ についてバンド構造解析を行った。静水圧歪みではどの組成の超格子においても引張歪みに伴いバンドギャップが減少し、圧縮歪みにおいては $1\text{InN}/5\text{AlN}$, $1\text{InN}/7\text{AlN}$ では圧縮歪みが 5% 付近で最大になるようバンドギャップが増加し、 $3\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/1\text{AlN}$, $1\text{InN}/3\text{AlN}$ では圧縮歪みが 10% 付近で最大になるようバンドギャップが増加する。

参考文献

- [1] 吉田ら, “次世代パワー半導体,” pp. 91-97, 2009.
- [2] J. Wu, “J. Appl. Phys., 106 011101,” 2009.
- [3] I. Vurgaftman et al., “J. Appl. Phys. 94, 3675,” 2003.
- [4] S. F. Chichibu et al, “Adv. Mater. 29, 1603644,” 2017.
- [5] I. Gorczyca et al., “Superlattices and Microstructures 155, 106907,” 2021.
- [6] P. Strak et al., “J. Appl. Phys. 113, 193706,” 2013.
- [7] T. Kawamura et al., “Phys. Status Solidi B, 257, 1900530,” 2020.
- [8] 独立行政法人物質・材料研究機構, “元素戦略アウトルック 材料と全面代替戦略 ～ NIMS における取り組みからその可能性を探す～,” p56～60, 2007.
- [9] Y. Duan et al, “J. Phys.: Condens. Matter 26 025501,” 2014.
- [10] L. Qin et al., “J. Phys.: Condens. Matter 25 045801,” 2013.
- [11] 黒沢達美, 基礎物理学選書 9. 物性論-固体を中心とした- (改訂版), 裳華房, 2008.
- [12] 笹倉博, 固体物性論, 朝倉書店, 1984.
- [13] 和光信也, コンピュータでみる固体の中の電子バンド計算の基礎と応用, 講談社, 1992.
- [14] 伊藤智徳, コンピュータ上の結晶成長-計算科学からのアプローチ-, 共立出版株式会社, 2002.
- [15] 常田貴夫, 密度汎関数法の基礎, 講談社, 2012.
- [16] P. Hohenberg , W. Kohn, “phys.Rev.B 136,,” 1964.
- [17] Y. Yamashiki , T. Nishihaga, “Crystal Research and Technology, 32, 1049-1055,” 1997.
- [18] W. Kohn , L. J. Sham, “Phys. Rev. A 140,” 1965.
- [19] T. Ito et al., “J. Appl. Phys., 37, L488-L491,” 1998.
- [20] 笠井秀明ら, 計算機マテリアルデザイン入門, 大阪大学出版会, 2005.
- [21] A. Filippetti , N. A. Spaldin, “Phys. Rev. B 67, 125109,” 2003.
- [22] M. Wierzbowska et al, “Phys. Rev., B84, 245129,” 2011.
- [23] 山内淳, “表面科学, 第 28 巻, 第 3 号,” 2007.
- [24] 三村秀典ら, “表面科学 Vol. 19, No.5, 328-332,” 1998.
- [25] 日本物理学会編, “半導体超格子の物理と応用,” 山本格, 1987.
- [26] T. Mimura et al, “Jpn. J. Appl. Phys. 19, L225,” 1980.

- [27] D. Delagebeaudeuf et al, “Electron. Lett. 16, 667,” 1980.
- [28] “J.W.Matthews and A.E. Blakeslee, J.Vac. Sci. & Technol., 14, 989,” 1977.
- [29] “P. Giannozzi et al., J. Phys. Condens. Matter 21 395502,” 2009.
- [30] 濱地祐矢, “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,” 三重大学
院工学研究科, 2020.
- [31] S. C. Jain et al., “Semicond. Sci. Technol. 11,” 641-671, 1996.
- [32] 中嶋ら, “Electrochemistry,” p107-111, 2011.

謝辞

本研究を進めるにあたりご協力いただいた同研究室の学生，先輩方及び先生方に感謝申し上げます。特に河村貴宏助教は研究を懇切丁寧に教えていただいただけでなく，専門知識や発表方法に至るまでご指導を賜り，感謝の念に堪えません。また，小竹教授には大学4年次からお世話になっており，迷惑をかけたにも関わらず，ご指導いただいたことを大変ありがたく存じます。また，私と同年代の修士2年の方々も未熟な私を支えていただいたことを御礼申し上げます。