

# $\beta$ および $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドギャップに対する 格子歪みの影響

指導教員 小竹 茂夫 教授  
河村 貴宏 助教

令和 5 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

伊藤 陸人

## 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	バンド計算の様々な手法 [16].....	10
2.5	第一原理計算.....	10
2.6	密度汎関数法.....	11
2.6.1	Hohenberg-Kohn の定理.....	11
2.6.2	Kohn-Sham 方程式.....	11
2.7	局所密度近似.....	13
2.8	擬ポテンシャル法.....	13
2.9	Pseudopotential self-interaction correction (pSIC)法を用いたバンドギャップの補正.....	14
2.10	平面波基底とカットオフエネルギー [26].....	14
2.1	サンプル k 点.....	15
第 3 章	計算方法および計算モデル.....	17
3.1	計算方法.....	17
3.2	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の計算モデルおよび計算手順.....	17
3.3	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> に格子歪みを加えた計算モデル.....	19
3.4	$\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の計算モデルおよび計算手順.....	20
3.5	$\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> に格子歪みを加えた計算モデル.....	22
第 4 章	計算結果と考察.....	23
4.1	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のポアソン比.....	23
4.2	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 静水圧歪み.....	27
4.3	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 一軸歪み.....	28
4.3.1	a 軸方向一軸歪み.....	28
4.3.2	b 軸方向一軸歪み.....	30
4.3.3	c 軸方向一軸歪み.....	32
4.4	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 二軸歪み.....	34
4.4.1	ab 軸方向二軸歪み.....	34
4.4.2	ac 軸方向二軸歪み.....	36
4.4.3	bc 軸方向二軸歪み.....	38
4.5	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の間接遷移から直接遷移への変化.....	40
4.6	$\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のポアソン比.....	42
4.7	$\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 静水圧歪み.....	44

4.8	$\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 二軸歪み .....	45
4.8.1	ab 軸方向二軸歪み .....	45
4.8.2	ac 軸方向二軸歪み .....	47
4.8.3	bc 軸方向二軸歪み .....	49
4.9	$\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の二軸歪みにおける局所状態密度 .....	51
第5章 結論 .....		55
参考文献		56
謝辞		58

## 第1章 緒言

### ● Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

近年の自動車の電動化や再生可能エネルギーの利用拡大において、電力変換時の電力損失が大きな課題となっている。低炭素社会実現に向けた電力利用効率の向上において、高性能なパワーデバイスの普及が期待されている。従来のシリコン (Si) を用いたパワーデバイスでは物性面での限界により、これ以上の性能向上は困難である。次世代ワイドバンドギャップ半導体として窒化ガリウム (GaN) やシリコンカーバイド (SiC) の研究が世界中で行われているが、さらにバンドギャップが大きく、低価格での供給が期待される酸化ガリウム (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) にも注目が集まっている。

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 5 つの結晶多型 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ) を持っており、それぞれの結晶多型で異なる特徴を持っている。そのうち  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、常温・常圧において最安定相であり、バンドギャップは 4.8-4.9 eV [1] [2] と 4H-SiC (3.3 eV) や GaN (3.4 eV) と比べても大きい。ため、絶縁破壊電界の高さから、高耐圧領域での使用が可能である。また、バルク結晶の融液成長が可能であるため、結晶品質の向上や低価格での供給が期待されている。また、 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は  $\beta$  相と比べると注目度はあまり高くないのが実情ではあるが、高いバンドギャップ値 (4.9-5.0 eV) [3] [4] に加え、ほかの結晶多型が有していない強誘電体の特性を持つ。その自発分極から高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor; HEMT) への応用が期待されている。比較のために、Table 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 各種半導体材料の物性値 [5]

	Si	4H-SiC	GaN	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
バンドギャップ [eV]	1.1	3.3	3.4	4.8-4.9	4.9-5.0
絶縁破壊電界 [ $10^6$ V/cm]	0.3	2.5	3.3	3.0	-
バリガ性能指数	1	340	870	3,444	-

### ● バンドエンジニアリング

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は次世代パワーデバイスや深紫外領域の受光素子としての利用が期待されているが、さらなる高性能化や新たな機能、用途の開拓を行うには、その材料の基本的な特性を理解する必要がある。そのため、不純物や超格子によってバンド構造およびバンドギャップを変化させるバンドエンジニアリングへの理解は重要である。また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。そのため基板と成長層の格子定数差、熱膨張係数差などにより異種材料の界面で引き起こされる格子歪みの影響についても考慮する必要がある。

以下にシリコン (Si) の [001] 面内二軸引張歪みとバンド構造の関係を調べた先行研究を紹介し、格子歪みとバンド構造の関係についての例を説明する。Fig. 1.1 は Si よりも格子定数

の大きい SiGe 基板上に Si 薄膜をエピタキシャル成長させている模式図を示している. このとき Si の結晶格子は, 面内方向に二軸引張歪みを有することとなる. その結果 Fig. 1.2 に示すようにバンド構造が変調される. Fig. 1.2 (a) は伝導帯のバンド構造を示している. 無歪みのとき電子が 6 重に縮退しているが, 歪みにより 2 重縮退と 4 重縮退に分裂する [6][7]. 一方 Fig. 1.2 (b) に示す価電子帯のバンド構造に関しては, 無歪みのときは軽い正孔と重い正孔バンドがバンド端において縮退しているが, 歪みにより縮退が解け, このとき軽い正孔バンドが上昇している. よって, 基底状態において, 電子は 2 重縮退した伝導帯に, 正孔は軽い正孔バンドに分布するためバンドギャップが変化する. またこのとき, 価電子帯の正孔において, 軽い正孔-重い正孔バンド間のフォノン散乱の減少と正孔有効質量の減少により移動度が増加する [8][9]. 全ての材料において必ずしもこのようになるわけではないため,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  についても実際に格子歪みとバンド構造の関係を明らかにする必要がある.

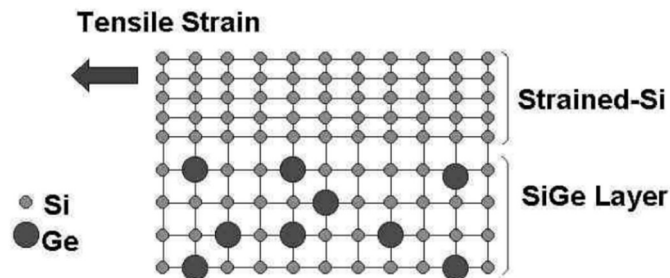


Fig. 1.1 ひずみ Si/SiGe 構造の模式図[6]

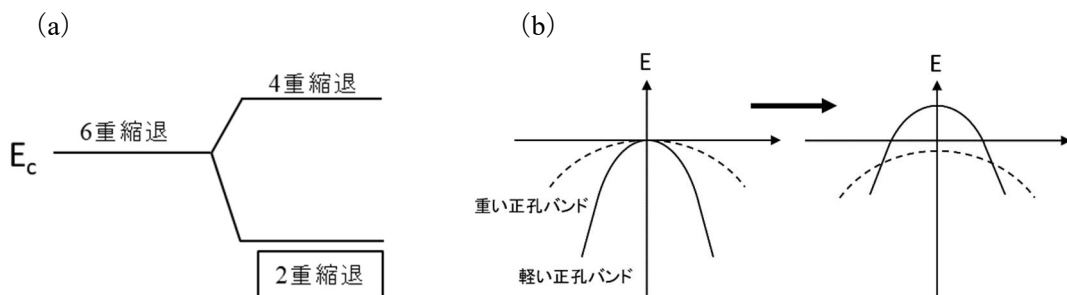


Fig. 1.2 (a) Si 二軸引張歪み条件下の伝導帯のバンド構造. (b) Si 二軸引張歪み条件下の価電子帯のバンド構造.

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加え方についての関係を調べた先行研究について紹介する．Fig. 1.5 は InN に一軸歪みを加えた場合と二軸歪みを加えた場合のバンドギャップ変化を示している．また Fig. 1.6 は AlN と GaN のそれぞれに一軸歪みを加えた場合のバンドギャップ変化を示す．InN に一軸歪みを加えたときは，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，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，圧縮及び引張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，圧縮及び引張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 に一軸歪みを加えた場合は，圧縮歪みにおいては一定になる傾向が見られ，引張歪みにともないバンドギャップが減少した．このように材料と格子歪みの加え方によってバンドギャップ変化の傾向は異なるため，バンドギャップと格子歪みの加え方についての関係を調べる必要がある．

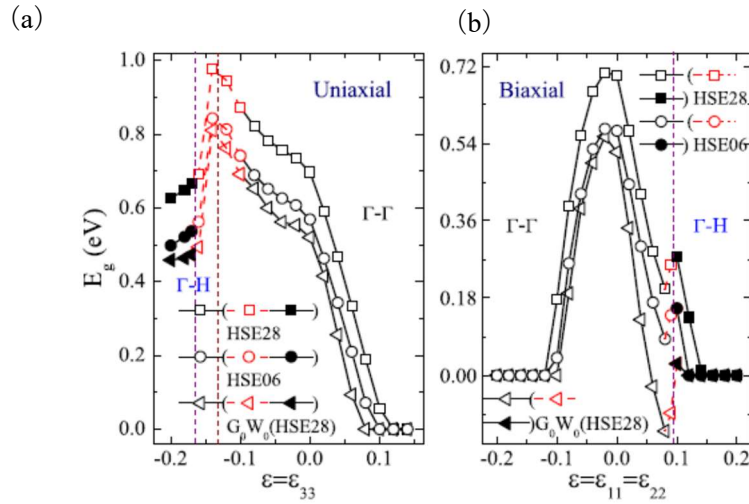


Fig. 1.5 InN の一軸歪み ( $c$  軸方向) と二軸歪みのバンドギャップ [10]

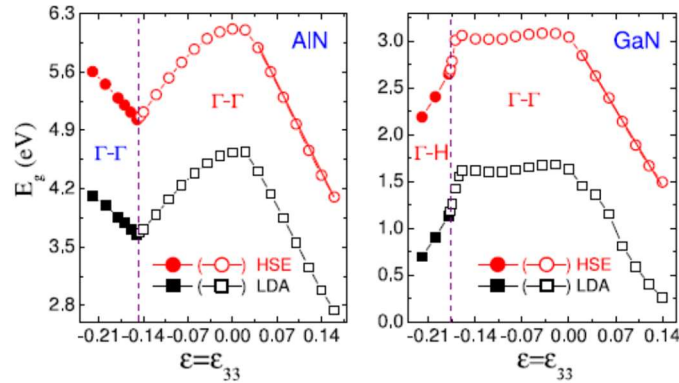


Fig. 1.6 AlN と GaN の一軸歪み ( $c$  軸方向) とバンドギャップ [11]

## ● 直接遷移型と間接遷移型

以下にエネルギーバンド構造における直接遷移型と間接遷移型について説明する． Fig. 1.3 は直接遷移型と間接遷移型の分散関係を示している [12]． Fig. 1.3 (a) は直接遷移型の分散関係であり，伝導帯の底と価電子帯の頂上が同じ波数  $k$  に存在している．直接遷移型の場合，結晶格子振動（フォノン）の関与なしに電子の遷移が起きる．直接遷移型は光学デバイスにおいて有利であるため，半導体レーザや LED に用いられる． Fig. 1.3 (b) は間接遷移型の分散関係であり，伝導帯の底と価電子帯の頂上が異なる波数  $k$  に存在している．間接遷移型の場合は，電子の遷移にフォノンの変化が必要であり，結晶格子との相互作用なしに電子の遷移は起こらない．間接遷移型は発光素子としては不向きであり，主にダイオードやトランジスタなどに用いられる．そして，この分散関係は格子歪みを加えることで変化する場合がある． Fig. 1.4 は  $\text{MoS}_2$  の無歪み状態と二軸引張歪みを加えた場合のバンド構造を示している．  $\text{MoS}_2$  に二軸引張歪みを加えた場合，直接遷移型から間接遷移型へと変化していることがわかる．このように，格子歪みを加えることにより，直接遷移と間接遷移の分散関係は変化する場合があるため，この関係についても調べる必要がある．

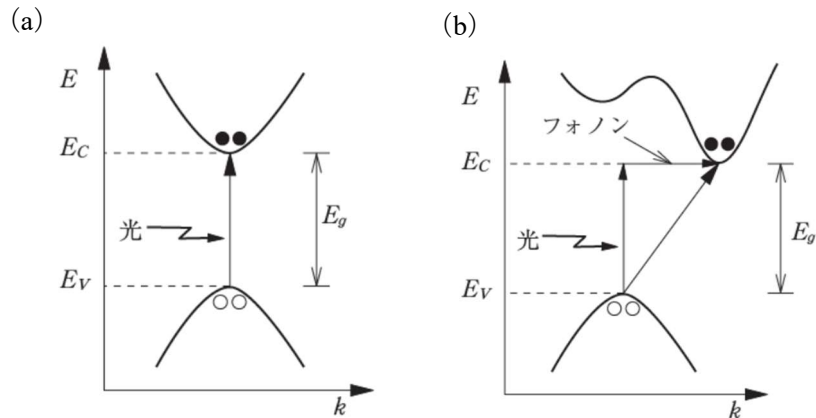


Fig. 1.3 (a) 直接遷移型の分散関係 (b) 間接遷移型の分散関係[12]

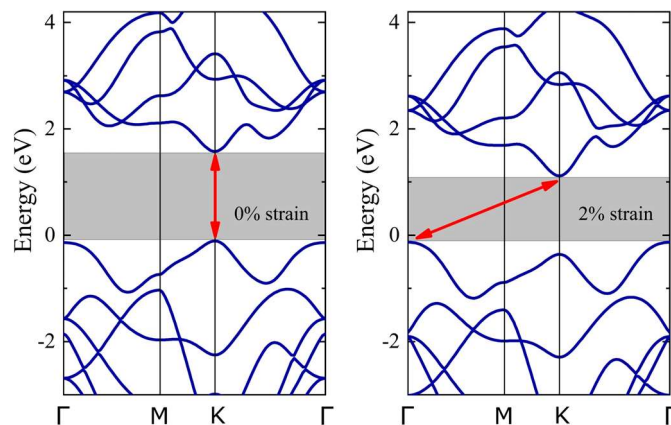


Fig. 1.4  $\text{MoS}_2$  の無歪み状態と二軸引張歪みを加えた場合のバンド構造 [13]

- 研究目的

$\beta$  および  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の優れた特性を活用するためには、適切なバンドギャップを持つように制御する必要がある。そのためには格子歪みとバンドギャップの関係性を明らかにする必要がある。また、格子歪みとバンド構造の関係、直接遷移型と間接遷移型の分散関係についても明らかにする必要がある。そこで本研究では  $\beta$  および  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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、格子歪みによるバンドギャップへの影響を調査した。

## 第2章 理論

この章では、固体内部の自由電子がつくるバンド構造に関する理論と、本研究の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 $\psi$ と固有エネルギー $E$ を明らかにする。式(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。

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

原子間距離を  $a$  とすると、ポテンシャル $V(x)$ の周期もまた  $a$  となり、

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

の関係となる。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 $\psi_k(x)$ は指数関数を基底とした解である

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

のようにおける。ここで $u_k(x)$ は結果的には周期  $a$  を持つ関数となり、次の関係が成り立っている。

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

これらの式は結晶が周期的に配列しているとき、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 [14]。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。

また、本節では1次元に限ったが、3次元の場合  $k$  はベクトルとなり、これを波数ベクトルという。

### 2.2 波数ベクトルの連続性

この節では波数ベクトル  $\mathbf{k}$  が固体結晶において連続となることを示す。簡単のため一次

元結晶について考える．結晶の単位胞の長さを格子定数  $a$  とすると，結晶の長さ  $L$  は  $Ma$  ( $M$  は大きな整数) と等価であるため，

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

が得られる．ここでブロッホの定理により，

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

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (2.7)$$

が成り立つ．さらに  $L=Ma$  から，

$$u_k(x) = u_k(x+a) = u_k(x+2a) = \cdots = u_k(x+L) \quad (2.8)$$

のように表される．式(2.5)～(2.8)より，

$$e^{ik(x+L)} = e^{ik(x+Ma)} = e^{ikx} \quad (2.9)$$

が得られる．これは  $e^{ikL}$  が 1 であることを意味するため，

$$e^{ikMa} = 1 \quad (2.10)$$

これが任意の  $M$  で成り立つためには，

$$kMa = 2\pi n \quad (n \text{ は整数}) \quad (2.11)$$

となる．これより，

$$k = \frac{2n\pi}{Ma} \quad (2.12)$$

となる． $M$  は十分に大きい整数であるため，波数  $k$  は連続とみなすことができる．さらにプランク定数  $\hbar$  と波数  $k$  の積が運動量となるため，固体結晶における電子の運動量も連続となる． [15]

### 2.3 エネルギーの不連続

2.1 節ブロッホの定理により波動関数  $\varphi_k$  と波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の関係を述べたが，三次元結晶でのブロッホの定理は，波数ベクトル  $\mathbf{k}$  を用いて，式 (2.3) と同様な形

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r) \quad (2.13)$$

となる． $u_k(r)$ は結晶と同じ周期の三次元周期関数で

$$u_k(r + R) = u_k(r) \quad (2.14)$$

を満たす．ここにおける $R$ は結晶の周期に相当するベクトルであり，結晶を $R$ だけ平行移動することで，移動前の結晶と重なることを示す．

次にエネルギー $E$ と波数 $k$ の関係について述べる．簡単のため一次元結晶について考える．一般的に $E$ が与えられたとき，シュレディンガー方程式（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．

$$\phi_1 = 1, \phi_1' = 1 \quad (2.15)$$

$$\phi_2 = 0, \phi_2' = 1 \quad (2.16)$$

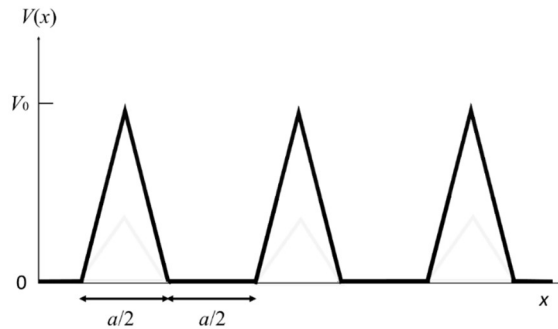
このような条件の下で $x = a$ まで積分する．その結果はエネルギーの値に依存するため，

$$f(E) = \frac{\phi_1(a) + \phi_2'(a)}{2} = \cos(ka) \quad (2.17)$$

の関係となる．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

$$E_u = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 \quad (2.18)$$

で表される．



**Fig. 2.1** バンド計算に使用するポテンシャル

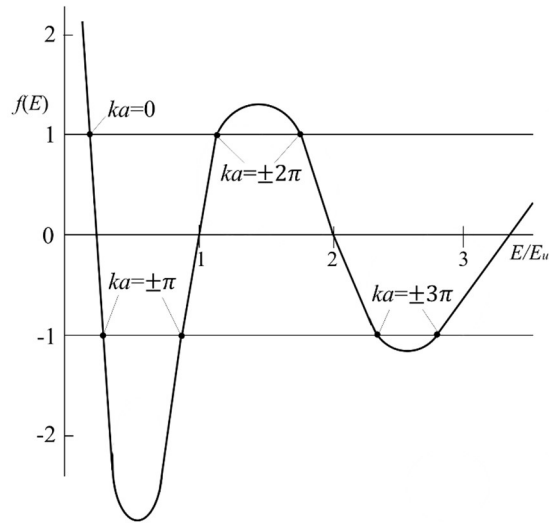


Fig. 2.2  $f(E)$ の計算結果

この図において重要となるのは $|f|$ 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， $\psi$ は  $x$  とともに指数関数的に増加または減少する形となる．このような $\psi$ をもつ電子が結晶内を伝播することはできないため，例えば電子が不純物にとらえられた場合，この領域内にエネルギー準位はあり，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．点線は自由電子における  $E(k)$  であるが，これらを比較すると周期ポテンシャルがどのように変化したかわかる．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  $\pi$  の整数倍において不連続のとびが見られる．このとびはどんな  $V(x)$  でも必ず現れる．このすきまがバンドギャップに相当する． [14] [15]

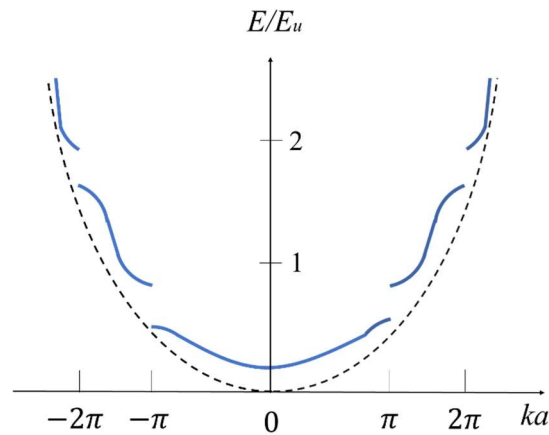


Fig. 2.3  $E(k)$ の計算結果

## 2.4 バンド計算の様々な手法 [16]

ここでは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．まず一つ目は、波動関数を平面波(Plane wave)として扱う平面波基底である．これは最も容易で理解しやすいが、平面波が完全形を作っているため、バンド計算では不必要なすべての殻電子のエネルギーも求まってしまう．このようにバンド計算が平面波を基底関数として行われる場合、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となる．平面波法は単純でわかりやすいが、計算機への負荷が大きいため、現在ではあまり使用されていない手法である．この手法をそのまま用いるのはとても不経済なため、基底関数に工夫することで、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．

様々な基底関数がこの工夫によって作られた．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行化された関数を用いる．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．またその OPW 法から派生し、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繰り返しで計算する方法を、擬ポテンシャル(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、半導体のバンド計算に適しており、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に主に用いられる．

その他の計算方法として APW(Augmented Plane Wave)法がある．この方法ではポテンシャルの深い原子核周囲のマフィンティン半径の内側では原子軌道と同じ球面調和関数を用いて、マフィンティン半径の外側では平面波基底を用いる．エネルギーごとに動径方向の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ものを基底関数としている．

これらのいずれかの方法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時節以降にくわしく述べる．

## 2.5 第一原理計算

物質中にある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ることで行われる．このようなハミルトニアンとしては、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の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経験的なパラメータを用いずに記述する必要がある．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 [17]という．第一原理計算により、計算モデルの電子のエネルギーバンド構造、全エネルギー、原子に働く力などが計算できる．これによって最安定構造、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

電子運動状態の計算に関する共通の課題として計算時間がかかりすぎるものが問題視されてきた. 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手法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 [18].

この方法は 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 [19] [20] が基礎となっており, 1965 年にコーンとシャムによって実用的な形に定式化された [21] [22].

### 2.6.1 Hohenberg-Kohn の定理

Hohenberg-Kohn の定理は, 密度汎関数の基本となる定理である. 内容としては, 「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」ことと, 「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」ことの 2 点である. 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  $\rho(\mathbf{r})$  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. よって, 全エネルギー  $E[\rho]$  は以下のように示すことができる.

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.19)$$

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

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.20)$$

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  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数として与えられることは, 有効

方程式を導出する上で便利である．すなわち式 (2.21) 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．

$$\int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.21)$$

ここで， $N$  は系の全電子数である．電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ は  $N$  個の軌道 $\{\Psi_i(\mathbf{r})\}$ により

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.22)$$

と表されるものと仮定する．ここで， $\rho$ に関して全エネルギーを

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[\rho] + E_{\text{coulomb}}[\rho] \quad (2.23)$$

を変分することで対応する．ここで右辺第2，第3項は以下のように表される．

$$T[\rho] = \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

$$E_{\text{coulomb}}[\rho] = E_H[\rho] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.25)$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.26)$$

式 (2.25) では電子間相互作用項 $E_{\text{coulomb}}[\rho]$ をハートリー項 $E_H[\rho]$ と交換相関項 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ に分離している．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．

ここで交換相関項 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ 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 $\Psi(r_i)$ 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．

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.29)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.30)$$

これらの方程式は Kohn-Sham 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  $\rho_{in}(\mathbf{r})$  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

Kohn-Sham 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．ここで，局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) を導入することによる解決が試みられた．局所密度近似は複雑である汎関数  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  を簡単な関数で近似する方法である．この近似は電荷密度  $\rho_0$  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  $\rho(\mathbf{r})$  を持つ系にも適用して， $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_{xc0}[\rho(\mathbf{r})]$  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，Kohn-Sham 方程式は次のようになる．

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{dE_{xc0}[\rho]}{d\rho} \quad (2.33)$$

また  $v_{xc}(\mathbf{r})$  は式 (2.33) 式を満たす交換相関エネルギー密度  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  を用いて，式 (2.34) のように与えられる．

$$E_{xc0}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)}{d\rho} \quad (2.35)$$

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  $v_{xc}(\mathbf{r})$  を単純な微分形で表すことができた．このことから式 (2.31) 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

第一原理計算において原子核と内殻電子をひとつのイオンとみなし，価電子のみを計算

対象とする方法を擬ポテンシャル法という．この方法は内殻電子が物性に重要な影響を与え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て考える．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して近似する．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 [23]．

## 2.9 Pseudopotential self-interaction correction (pSIC)法を用いたバンドギャップの補正

一般的に第一原理計算には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問題に置き換え，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用いられる方法の一つに pSIC 法 [24] [25]がある．

pSIC 法は固体の各原子位置に仮想的に配置した孤立原子波動関数へ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 [26]

平面波基底とは，

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.36)$$

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．この式における  $\mathbf{k}$ ， $\mathbf{G}$  および  $\Omega$  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

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.37)$$

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つれて展開係数が減少するため，

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq q_{max} \quad (2.38)$$

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．式(2.39)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．

$$\frac{\hbar^2 q_{max}^2}{2m} \quad (2.39)$$

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  $\frac{1}{2} q_{max}^2$  [単位] と簡単になる．

$$q_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} \quad (2.40)$$

と書き換えた場合， $\lambda_{min}$  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

$$0.529 \times \frac{2\pi}{\sqrt{1}} = 3.3 \text{ \AA} \quad (2.41)$$

の構造が表現できることになる．

## 2.1 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．例として電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を計算するためには

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int d\mathbf{k} W_{ik} |\psi_{ik}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.42)$$

のように，BZ 内の積分をする必要がある．ここにおける  $\Omega$  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、式 (2.42) の積分を離散的な和に直す必要があるため、

$$\frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (2.43)$$

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。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  $k$  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 計算方法および計算モデル

#### 3.1 計算方法

本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 [27]を用いて，原子配置の最適化とバンド構造の計算を行った．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）とした．

以下に  $\beta$ ， $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の計算手順および計算モデルを示す．

#### 3.2 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の計算モデルおよび計算手順

- ✓ 20 原子からなる Conventional Cell（Fig. 3.1(a)）を用いて構造緩和計算を行い，格子歪みが加わった状態での格子ベクトル（格子定数）と原子座標の最適化を行う．
- ✓ 最適化された格子定数を用いて 10 原子からなる Primitive Cell（Fig. 3.1(b)）を新たに作成し，構造緩和計算により原子座標のみ最適化する．
- ✓ Primitive Cell に対してバンド構造計算を行うことでバンドギャップを計算する．

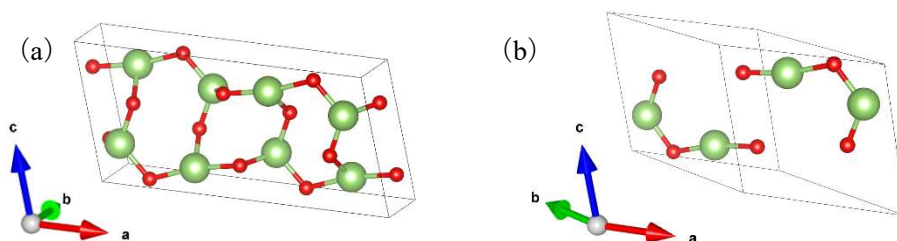


Fig. 3.1 (a) conventional cell (20 原子), (b) primitive cell (10 原子).

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 計算に用いた擬ポテンシャル

	構造緩和計算	バンド構造計算
Ga	Ga.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.UPF	Ga.pbe-d-mt_fhi.UPF
O	O.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	Al.pbe-mt_fhi.UPF
Pseudopotential type	Projector Augmented Wave (PAW)	Martins-Troullier
Functional type	LDA	PBE(GGA)

以上の条件を用いて，Fig. 3.1 (b) に示す  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Primitive Cell に対して無歪み状態でのバンド構造計算を行った結果（エネルギーバンド図）を Fig. 3.2 に示す．

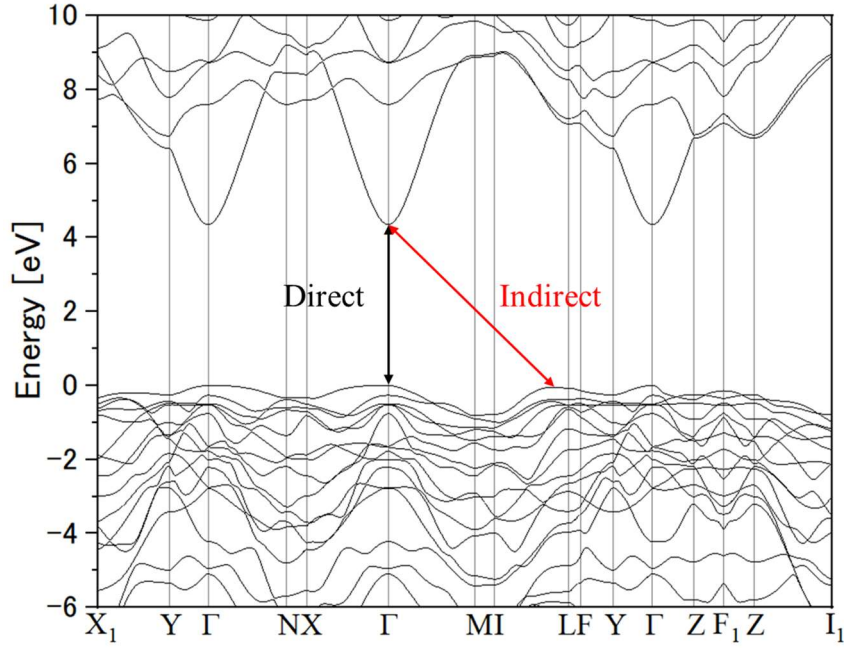


Fig. 3.2  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のエネルギーバンド図

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. エネルギーの原点は価電子帯上端を 0 としており, 以降のエネルギーバンド図においても同様である. このグラフから, 直接遷移型のバンド構造であり, 直接遷移 (Direct) のバンドギャップは  $\Gamma$  点の値から 4.35 eV となることがわかる. 実験値より 10% ほど小さいが, 傾向を理解するには十分である. しかし考慮すべき点として, ハイブリッド汎関数を使用した DFT に基づいて  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンド構造を導出した先行研究 [28] では,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は間接遷移型のバンド構造となっているが, 今回行った計算では直接遷移型となっている. 先行研究の実験値では, 直接遷移と間接遷移のエネルギー差は  $\Delta E(\text{direct} - \text{indirect}) \approx 0.05 \text{ eV}$  となっており, 今回の計算結果では無歪みで,  $\Delta E(\text{direct} - \text{indirect}) \approx -0.05 \text{ eV}$  となった. そこで, 格子歪みによる直接遷移と間接遷移の分散関係の変化について調べるために,  $\Gamma$  点以外の極値を Indirect として算出することで,  $\Delta E(\text{direct} - \text{indirect}) < -0.1 \text{ eV}$  となった場合を, 直接遷移型となる可能性があるとして考察を行う.

### 3.3 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に格子歪みを加えた計算モデル

本節では  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に格子歪みを加えたモデルについて説明する．本研究では Fig. 3.3 に示すように(a)静水圧，(b)一軸歪み，(c)二軸歪みを加えたモデルで構造緩和計算を行った．

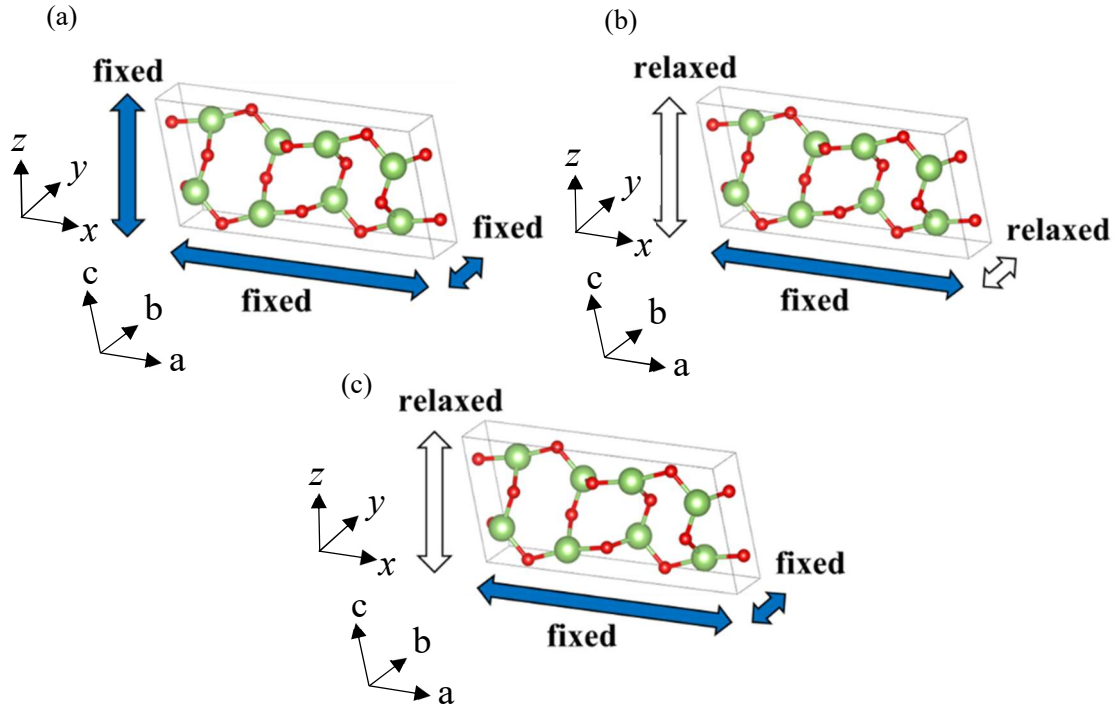


Fig. 3.3 (a)静水圧歪み，(b)一軸歪み，(c)二軸歪み．

静水圧歪みでは  $a$ ， $b$ ， $c$  軸全方向の格子ベクトルを同じ比率で変化させて格子歪みを加えた．一軸歪みは  $a$ ， $b$ ， $c$  軸方向の中から一つの軸方向の格子ベクトルを固定し，残りの二軸方向に緩和させた．例えば  $a$  軸方向一軸歪みでは， $a$  軸方向の格子ベクトルを固定し， $a$  軸の垂直方向に格子ベクトルを緩和させる． $b$ ， $c$  軸方向一軸歪みの場合も同様である．ただし，計算の都合上，直交座標系の軸方向にのみ緩和させることができるため， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のような単斜晶系の結晶構造の場合，歪みを加える軸方向と格子ベクトルの向きが多少異なってしまうが，ここから生じる誤差は無視するものとする．直交座標系の  $xyz$  方向と結晶軸方向の対応は， $a$ ， $b$  軸方向一軸歪みの場合は， $x$  軸方向は  $a$  軸方向， $y$  軸方向は  $b$  軸方向， $z$  軸方向は  $ab$  面垂直方向に対応する． $c$  軸方向一軸歪みの場合は， $x$  軸方向は  $c$  軸方向， $y$  軸方向は  $b$  軸方向， $z$  軸方向は  $bc$  面垂直方向に対応する．二軸歪みでは， $a$ ， $b$ ， $c$  軸方向の中から二つの軸方向の格子ベクトルを固定し，残りの一軸方向に緩和させる．例えば， $ab$  軸方向二軸歪みでは， $ab$  軸方向の格子ベクトルを固定し， $ab$  軸の垂直方向に格子ベクトルを緩和させる． $ac$ ， $bc$  軸方向二軸歪みの場合も同様である．直交座標系の  $xyz$  方向と結晶軸方向の対応は， $z$  軸方向を固定する面の垂直方向となるように対応する．歪みの大きさとしては，静水圧歪みでは  $\pm 4\%$  の範囲で圧縮 (−) 引張 (+) 歪みを加え，一軸，二軸歪みでは  $\pm 10\%$

の範囲で圧縮 (−) 引張 (+) 歪みを加えた．例として，a 軸方向一軸歪みおよび ab 軸方向二軸歪みの条件で，それぞれ 4% 引張した場合の格子定数の変化を Table 3.2 に示す．

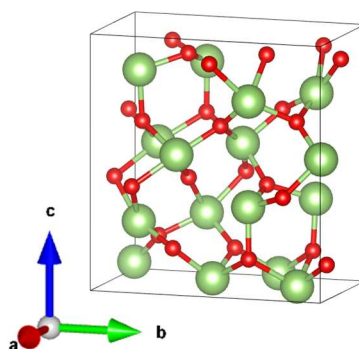
**Table 3.2**  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に 4% の引張歪みを加えた場合の格子緩和計算による格子定数の変化

	構造緩和計算前			構造緩和計算後		
	a[Å]	b[Å]	c[Å]	a[Å]	b[Å]	c[Å]
a 軸方向一軸歪み	12.66	3.03	5.77	12.66	3.00	5.70
ab 軸方向二軸歪み	12.66	3.14	5.77	12.66	3.14	5.64

Table 3.2 の結果を参照すると，a 軸方向一軸歪みにおいては，a 軸の格子定数は変化せず，b，c 軸の格子定数のみが変わっていることがわかる．ab 軸方向二軸歪みにおいては，a 軸，b 軸の格子定数は変化せず，c 軸の格子定数のみが変わっていることがわかる．以上の事から想定通りの計算が行われたことが確認された．本研究では， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の無歪み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，静水圧，一軸，二軸歪みが  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のバンドギャップに与える影響を調べた．

### 3.4 $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の計算モデルおよび計算手順

- ✓ 40 原子からなる  $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶 (Fig. 3.4) を用いて構造緩和計算を行い，格子歪みが加わった状態での格子ベクトル（格子定数）と原子座標の最適化を行う．
- ✓ 最適化された格子定数と原子座標に対してバンド構造計算を行うことでバンドギャップを計算する．



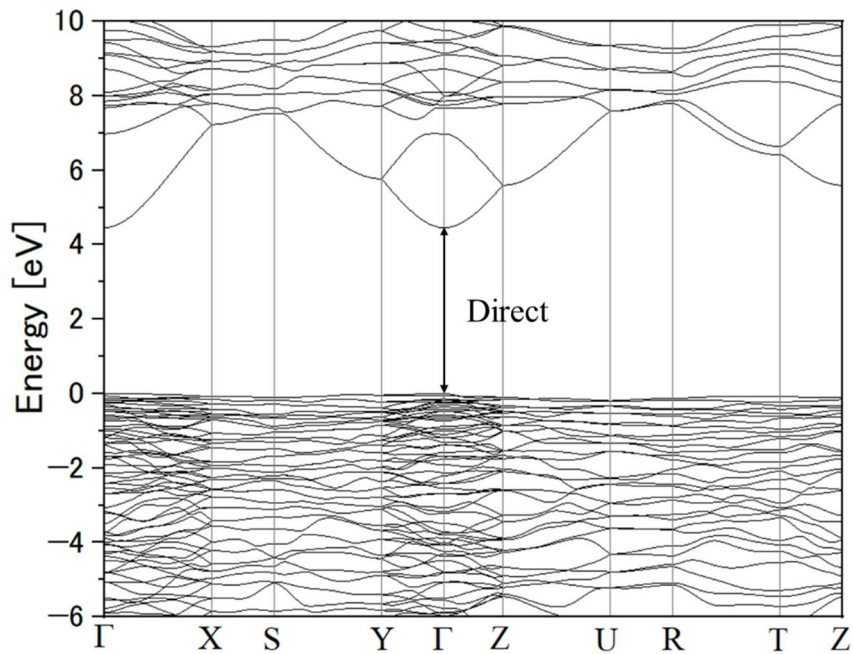
**Fig. 3.4**  $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶

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 3.3 に示す．

**Table 3.3** 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
Ga	Ga.pz-dn-kjpaw_psl.0.2.UPF	Ga.pbe-d-mt_fhi.UPF
O	O.pz-n-kjpaw_psl.0.1.UPF	Al.pbe-mt_fhi.UPF
Pseudopotential type	Projector Augmented Wave (PAW)	Martins-Troullier
Functional type	LDA	PBE(GGA)

以上の条件を用いて, Fig. 3.4 に示す  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶に対して無歪み状態でのバンド構造計算を行った結果 (エネルギーバンド図) を Fig. 3.5 に示す.



**Fig. 3.5**  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, 直接遷移型のバンド構造であり,  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の直接遷移 (Direct) のバンドギャップは $\Gamma$ 点の値から 4.46eV となることがわかる. 実験値より 9%ほど小さいが, 傾向を理解するには十分である.

### 3.5 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に格子歪みを加えた計算モデル

本節では  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に格子歪みを加えたモデルについて説明する．本研究では Fig. 3.6 に示すように(a)静水圧，(b)二軸歪み，を加えたモデルで構造緩和計算を行った．

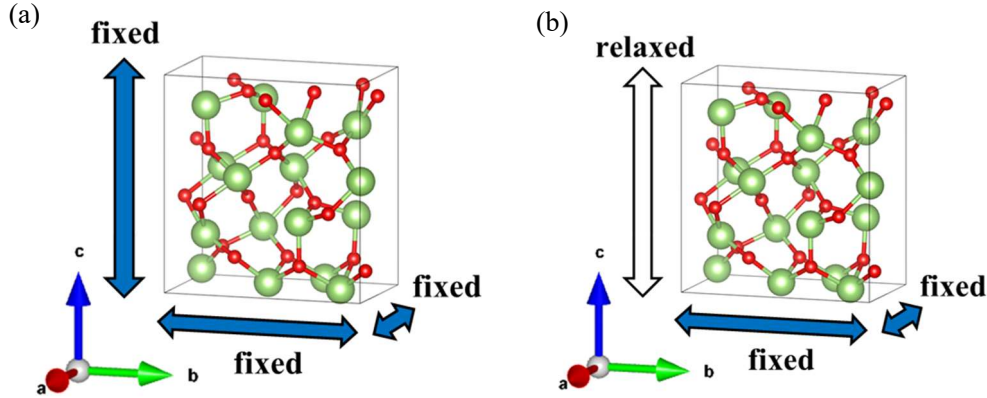


Fig. 3.6 (a)静水圧歪み，(b)二軸歪み．

静水圧歪みでは  $a$ ， $b$ ， $c$  軸全方向の格子ベクトルを同じ比率で変化させて格子歪みを加えた．二軸歪みでは， $a$ ， $b$ ， $c$  軸方向の中から二つの軸方向の格子ベクトルを固定し，残りの一軸方向に緩和させる．例えば， $ab$  軸方向二軸歪みでは， $ab$  軸方向の格子ベクトルを固定し， $ab$  軸の垂直方向に格子ベクトルを緩和させる． $ac$ ， $bc$  軸方向二軸歪みの場合も同様である．歪みの大きさとしては，静水圧歪みでは $\pm 4\%$ の範囲で圧縮 (−) 引張 (+) 歪みを加え，二軸歪みでは $\pm 10\%$ の範囲で圧縮 (−) 引張 (+) 歪みを加えた．例として， $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の  $ab$  軸方向二軸歪みの条件で，4%引張した場合の格子定数の変化を Table 3.4 に示す．

Table 3.4  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に 4%の引張歪みを加えた場合の格子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		
	$a[\text{\AA}]$	$b[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	$a[\text{\AA}]$	$b[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$
$ab$ 軸方向二軸歪み	5.23	8.97	9.22	5.23	8.97	8.87

Table 3.4 の結果を参照すると， $ab$  軸方向二軸歪みにおいて， $a$  軸， $b$  軸の格子定数は変化せず， $c$  軸の格子定数のみが変化していることがわかる．以上の事から想定通りの計算が行われたことが確認された．本研究では  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の無歪み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，静水圧，二軸歪みが  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の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

本研究では、第一原理計算を用いて  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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。

### 4.1 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のポアソン比

本節では、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についてポアソン比の観点から、歪みを加えた格子緩和計算の妥当性について記述する。

フックの法則に基づき、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の応力 $\sigma_{ij}$ 、ひずみ $\epsilon_{ij}$ 、弾性定数 $C_{ij}$ の関係は次の式で示される。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = C_{ij} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

また、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性定数 $C_{ij}$ は、

$$C = \begin{pmatrix} 2231 & 1165 & 1253 & 0 & -174 & 0 \\ 1165 & 3332 & 750 & 0 & 122 & 0 \\ 1253 & 750 & 3300 & 0 & 73 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 503 & 0 & 174 \\ -174 & 122 & 73 & 0 & 686 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 174 & 0 & 942 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

である [29]。一軸歪みでの直交座標系の xyz 方向と結晶軸方向の対応は、a, b 軸方向一軸歪みの場合は、x 軸方向は a 軸方向、y 軸方向は b 軸方向、z 軸方向は ab 面垂直方向に対応し、c 軸方向一軸歪みの場合は、x 軸方向は c 軸方向、y 軸方向は b 軸方向、z 軸方向は bc 面垂直方向に対応する。二軸歪みでの直交座標系の xyz 方向と結晶軸方向の対応は、ab 軸方向二軸歪みの場合は、x 軸方向は a 軸方向、y 軸方向は b 軸方向、z 軸方向は ab 面垂直方向に対応、ac 軸方向二軸歪みの場合は、x 軸方向は a 軸方向、y 軸方向は c 軸方向、z 軸方向は ac 面垂直方向に対応、bc 軸方向二軸歪みの場合は、x 軸方向は c 軸方向、y 軸方向は b 軸方向、z 軸方向は bc 面垂直方向に対応する。

a 軸方向一軸歪みの場合は $\sigma_{yy} = 0$ ,  $\sigma_{zz} = 0$ となるため、式(4.1), (4.2)からポアソン比は、

$$\nu_a = -\frac{\epsilon_{zz}}{\epsilon_{xx}} = \frac{C_{32}C_{21} + C_{31}C_{22}}{C_{32}C_{23} - C_{33}C_{22}} = 0.316 \quad (4.3)$$

で表される。b 軸方向一軸歪みの場合は $\sigma_{xx} = 0$ ,  $\sigma_{zz} = 0$ となるため、

$$\nu_b = -\frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{yy}} = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}C_{32}}{C_{11}C_{33} - C_{13}C_{31}} = 0.501 \quad (4.4)$$

で表される．c 軸方向一軸歪みの場合は  $\sigma_{xx} = 0$ ,  $\sigma_{yy} = 0$  となるため，

$$\nu_c = -\frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{zz}} = \frac{C_{13}C_{22} - C_{12}C_{23}}{C_{11}C_{22} - C_{12}C_{21}} = 0.543 \quad (4.5)$$

で表される．

また，ab 軸方向二軸歪みの場合は  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ ,  $\sigma_{zz} = 0$  となるため，

$$\nu_{ab} = -\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{C_{31} + C_{32}}{C_{33}} = 0.607 \quad (4.6)$$

で表される．ac 軸方向二軸歪みの場合は  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz}$ ,  $\sigma_{yy} = 0$  となるため，

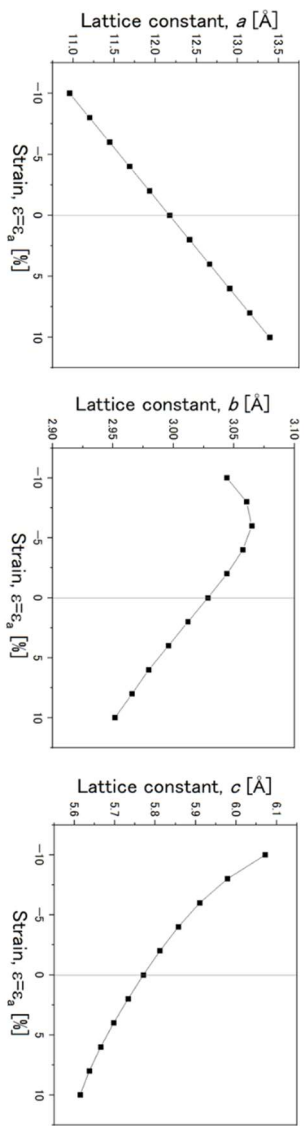
$$\nu_{ac} = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{C_{21} + C_{23}}{C_{22}} = 0.575 \quad (4.7)$$

で表される．bc 軸方向二軸歪みの場合は  $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$ ,  $\sigma_{xx} = 0$  となるため，

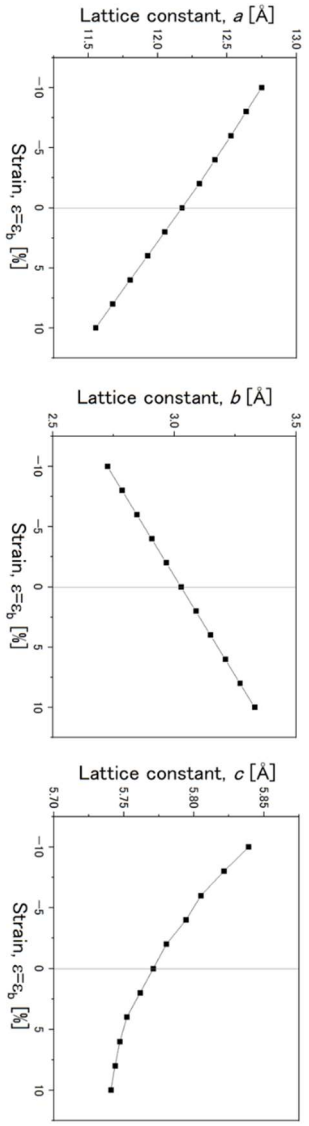
$$\nu_{bc} = -\frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{yy}} = \frac{C_{12} + C_{13}}{C_{11}} = 1.08 \quad (4.8)$$

で表される．

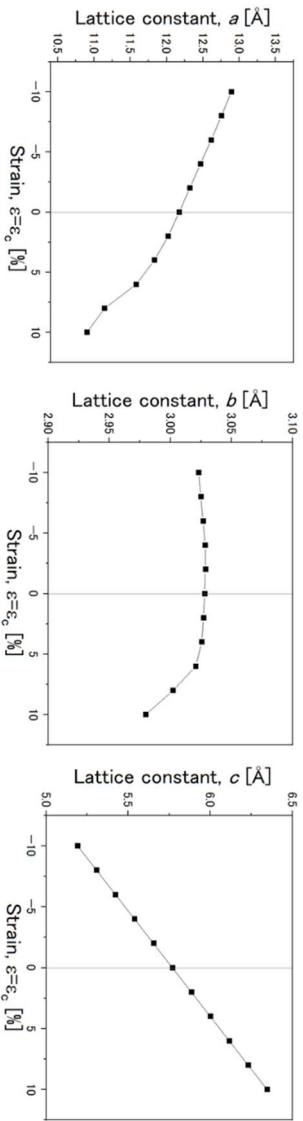
次に，本研究の計算モデルに歪みを加えて行った格子緩和計算の格子定数からポアソン比を算出する．まず，一軸歪みにおける格子緩和計算後の格子定数のグラフを Fig. 4.1 に示す．



(a) a 軸方向一軸歪み



(b) b 軸方向一軸歪み



(c) c 軸方向一軸歪み

Fig. 4.1 一軸歪みにおける格子緩和計算後の格子定数

Fig. 4.1 から, 格子歪みを加えられた軸は設定通りに  $\pm 10\%$  の範囲で圧縮 (−) 引張 (+) 方向に格子定数が変化していることがわかる. また, Fig. 4.1(c) の c 軸方向一軸歪みでの a 軸, b 軸の格子定数をみると,  $+8\% \leq \epsilon$  のときに急峻な変化をしていることから構造変化が起きている可能性がある. 各グラフより  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の一軸歪みのポアソン比の値を算出すると, a 軸方向一軸歪みでは  $0.270 < \nu_a < 0.522$ , b 軸方向一軸歪みでは  $0.471 < \nu_b < 0.511$ , c 軸方向一軸歪みでは  $0.589 < \nu_c < 1.04$  となった. 弾性定数から計算したポアソン比との比較を Table 4.1 に示す.

Table 4.1 一軸歪みのポアソン比の比較		
	弾性定数から計算	本研究の計算結果
a 軸方向一軸歪み	0.316	$0.270 < \nu_a < 0.522$
b 軸方向一軸歪み	0.501	$0.471 < \nu_b < 0.511$
c 軸方向一軸歪み	0.543	$0.589 < \nu_c < 1.04$

Table 4.1 より，弾性定数から計算した値と本研究の計算結果を比較すると，c 軸方向一軸歪みで多少のズレがあるが，おおそ妥当な格子緩和計算が行われたことが確認された。

次に，二軸歪みにおける格子緩和計算後の格子定数についてのグラフを Fig. 4.2 に示す。

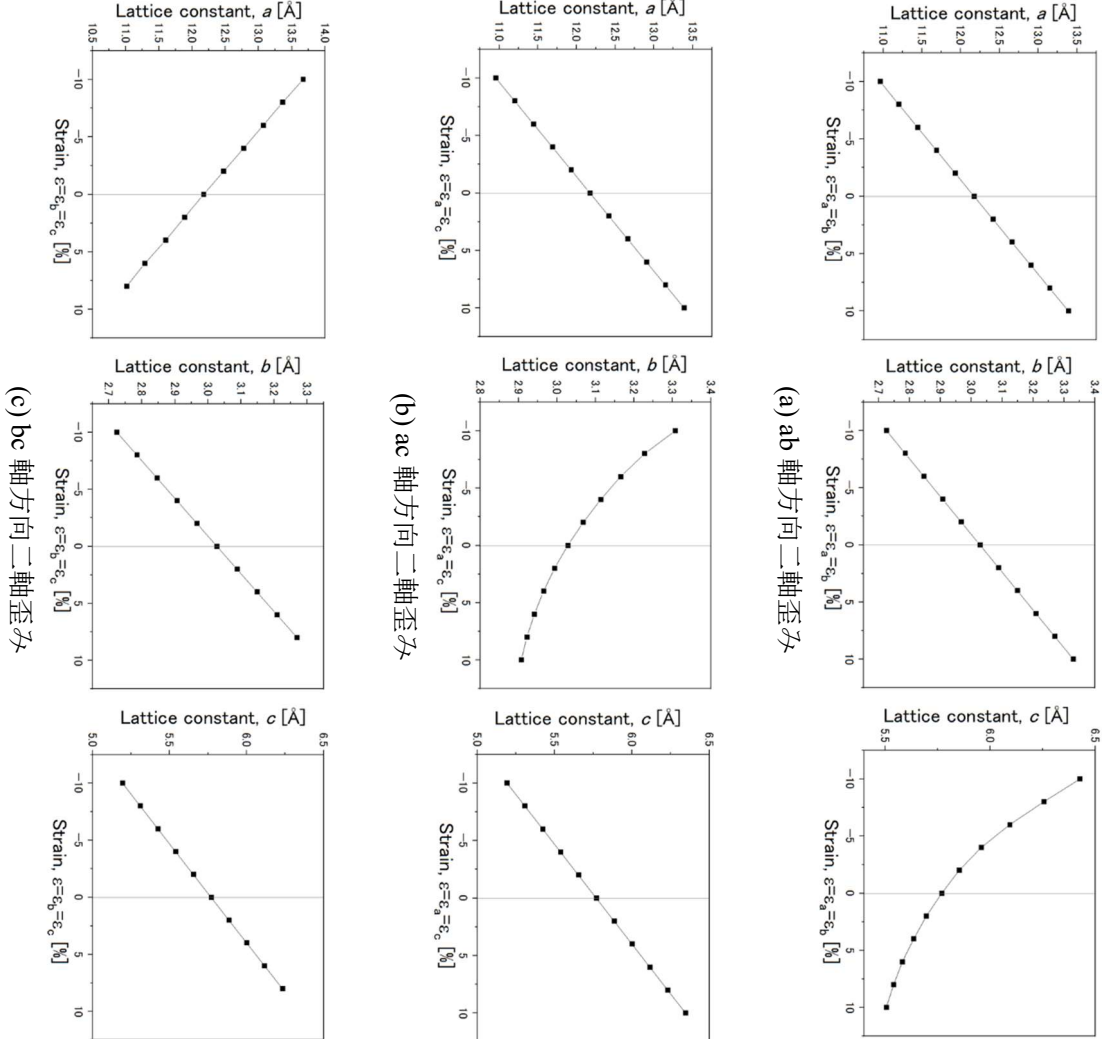


Fig. 4.2 二軸歪みにおける格子緩和計算後の格子定数

Fig. 4.2 から、格子歪みを加えられた軸は設定通りに±10%の範囲で圧縮（-）引張（+）方向に格子定数が変化していることがわかる。グラフより $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の二軸歪みのポアソン比の値を算出すると、ab 軸方向二軸歪みでは $0.457 < \nu_a < 1.14$ ，ac 軸方向二軸歪みでは $0.399 < \nu_b < 0.923$ ，bc 軸方向二軸歪みでは $1.19 < \nu_c < 1.23$  となった。弾性定数から計算したポアソン比との比較を Table 4.2 に示す。

Table 4.2 二軸歪みのポアソン比の比較

	弾性定数から計算	本研究の計算結果
ab 軸方向二軸歪み	0.607	$0.457 < \nu_a < 1.14$
ac 軸方向二軸歪み	0.575	$0.399 < \nu_b < 0.923$
bc 軸方向二軸歪み	1.08	$1.19 < \nu_c < 1.23$

Table 4.2 より、弾性定数から計算した値と本研究の計算結果を比較すると、bc 軸方向二軸歪みで多少のズレがあるが、おおよそ妥当な格子緩和計算が行われたことが確認された。

## 4.2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 静水圧歪み

本節では $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の静水圧歪みによるバンドギャップへの影響について述べる。Fig. 4.3 に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の静水圧歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す。

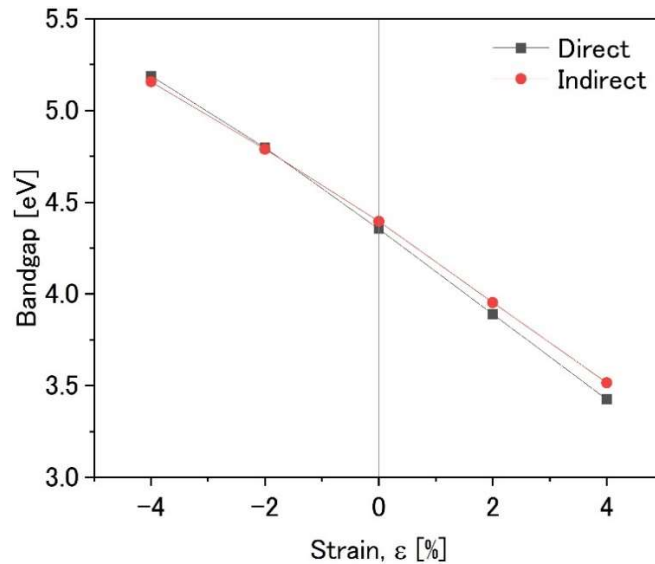


Fig. 4.3  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の静水圧歪みにおけるバンドギャップと格子歪み

Fig. 4.3 より、圧縮方向の歪みを大きくするほどバンドギャップは増加し、引張方向の歪

みを大きくするほどバンドギャップは減少しており，バンドギャップは歪みに対して負の線形関係を示した．

### 4.3 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 一軸歪み

本節では  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の一軸歪みによるバンドギャップへの影響について述べる．

#### 4.3.1 a 軸方向一軸歪み

Fig. 4.4 に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の a 軸方向一軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す．

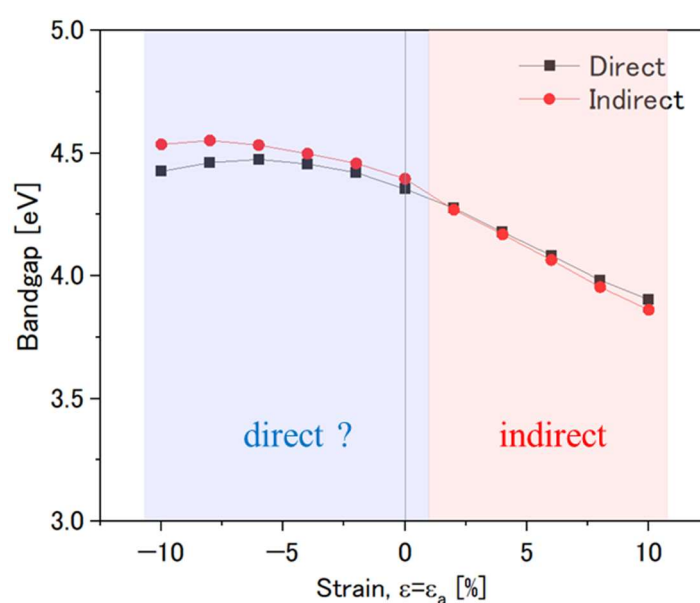


Fig. 4.4  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の a 軸方向一軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.4 より，圧縮歪みを加えたとき， $\epsilon = -6 \sim -8\%$ あたりでバンドギャップが極大値となり，さらに引張歪みを大きくするとバンドギャップは減少した．直接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は $+0.12 \text{ eV}$  ( $+2.8\%$ )，間接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は $+0.16 \text{ eV}$  ( $+3.5\%$ )となった．

Fig. 4.5 に  $\epsilon = +6\%$ ， $\epsilon = 0\%$ （無歪み）， $\epsilon = -6\%$ のときのエネルギーバンド図を示す．

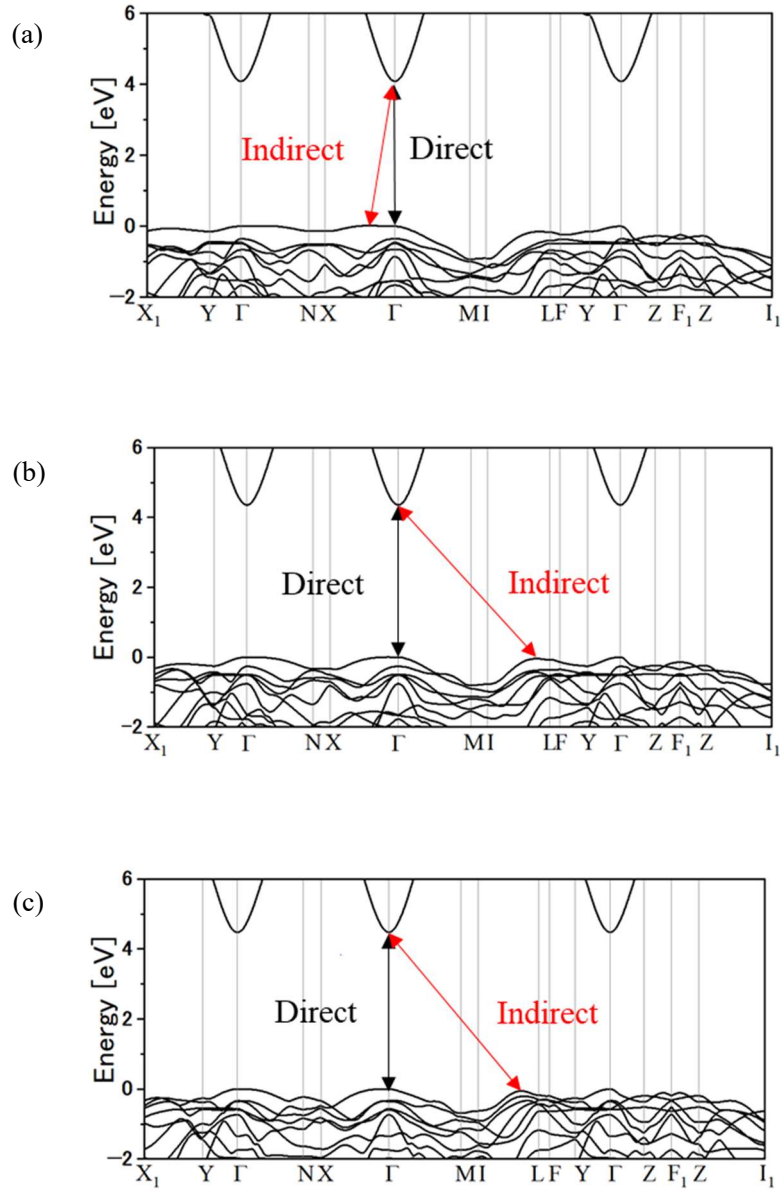


Fig. 4.5  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の a 軸方向一軸歪みにおける (a)  $\varepsilon = +6\%$ , (b)  $\varepsilon = 0\%$ , (c)  $\varepsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図

Fig. 4.5 のエネルギーバンド図より,  $\varepsilon = 0\%$  と比べて  $\varepsilon = +6\%$  では  $\Gamma$  点の価電子帯上端において重い正孔バンドが上昇しており, バンドギャップが減少している. またこのとき, 価電子帯上端がフラットになっており, 正孔有効質量の増加により移動度が減少している可能性がある.

#### 4.3.2 b 軸方向一軸歪み

Fig. 4.6 に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の b 軸方向一軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す.

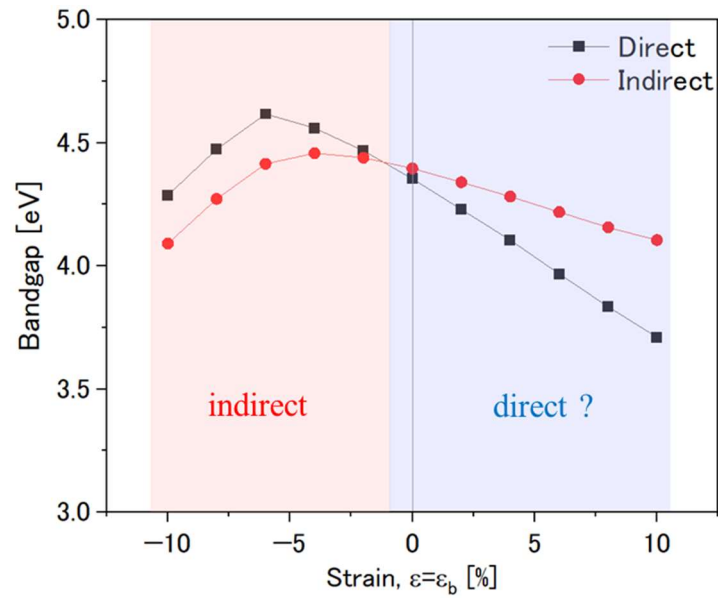


Fig. 4.6  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の b 軸方向一軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.6 より, 圧縮歪みを加えたとき,  $\epsilon = -4 \sim -6\%$ あたりでバンドギャップが極大値となり, さらに引張歪みを大きくするとバンドギャップは減少した. 直接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は $+0.26 \text{ eV}$  ( $+6.0\%$ ), 間接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は $+0.06 \text{ eV}$  ( $+1.4\%$ )となった.

Fig. 4.7 に  $\epsilon = +6\%$ ,  $\epsilon = 0\%$  (無歪み),  $\epsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図を示す.

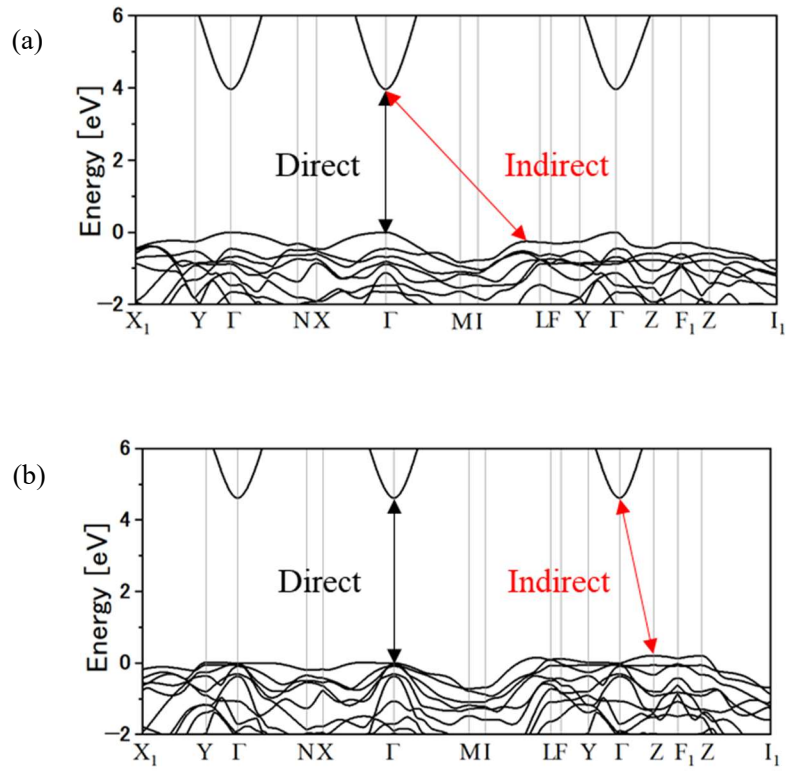


Fig. 4.7  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の  $b$  軸方向一軸歪みにおける (a)  $\varepsilon = +6\%$ , (b)  $\varepsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図

Fig. 4.7 のエネルギーバンド図より,  $\varepsilon = 0\%$  と比べて  $\varepsilon = +6\%$  では  $\Gamma$  点の価電子帯上端において重い正孔バンドが上昇しており, バンドギャップが減少している.

### 4.3.3 c 軸方向一軸歪み

Fig. 4.8 に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の c 軸方向一軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す.

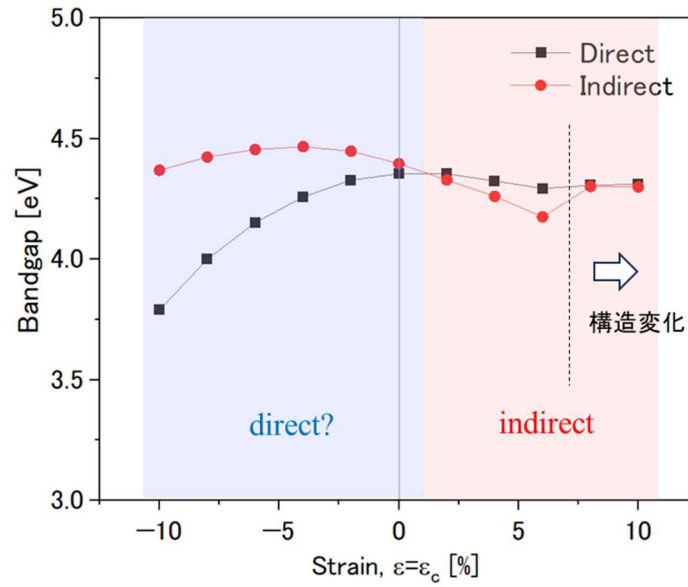


Fig. 4.8  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の c 軸方向一軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.8 より, 圧縮歪みを加えたとき,  $\epsilon = 0 \sim -4\%$  でバンドギャップが極大値となり, 引張歪みを大きくするほどバンドギャップは減少した. 間接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は  $+0.07\text{ eV}$  ( $+1.5\%$ ) となった.  $+8\% \leq \epsilon$  では, 構造変化が起きているため連続的な変化でなくなっていると思われる.

Fig. 4.9 に  $\epsilon = +6\%$ ,  $\epsilon = 0\%$  (無歪み),  $\epsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図を示す.

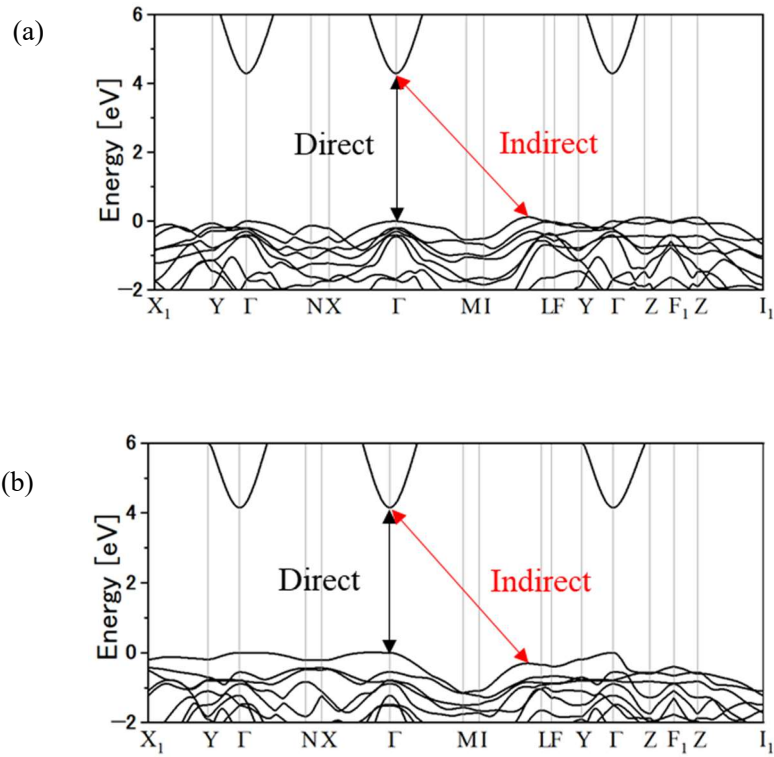


Fig. 4.9  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の a 軸方向一軸歪みにおける (a)  $\varepsilon = +6\%$ , (b)  $\varepsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図

Fig. 4.9 のエネルギーバンド図より,  $\varepsilon = 0\%$  と比べて  $\varepsilon = -6\%$  では  $\Gamma$  点の価電子帯上端において重い正孔バンドが上昇している. またこのとき, 価電子帯上端がフラットになっており, 正孔有効質量の増加により移動度が減少している可能性がある.

#### 4.4 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 二軸歪み

本節では  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の二軸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.

##### 4.4.1 ab 軸方向二軸歪み

Fig. 4.10 に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の ab 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す.

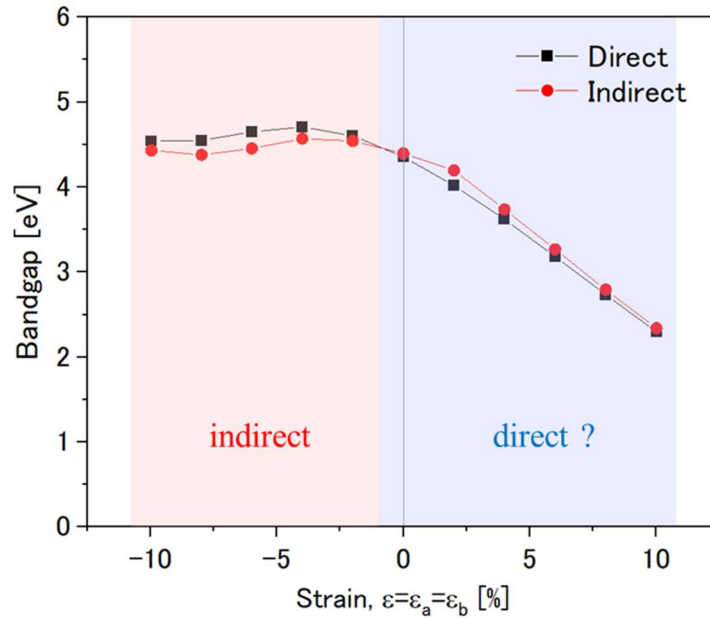


Fig. 4.10  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の ab 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.10 より, 圧縮歪みを加えたとき,  $\varepsilon = -4\%$  あたりでバンドギャップが極大値となり, さらに引張歪みを大きくするとバンドギャップは減少した. 直接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は  $+0.35\text{ eV}$  ( $+8.1\%$ ), 間接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は  $+0.17\text{ eV}$  ( $+4.0\%$ ) となった.

Fig. 4.11 に  $\varepsilon = +6\%$ ,  $\varepsilon = 0\%$  (無歪み),  $\varepsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図を示す.

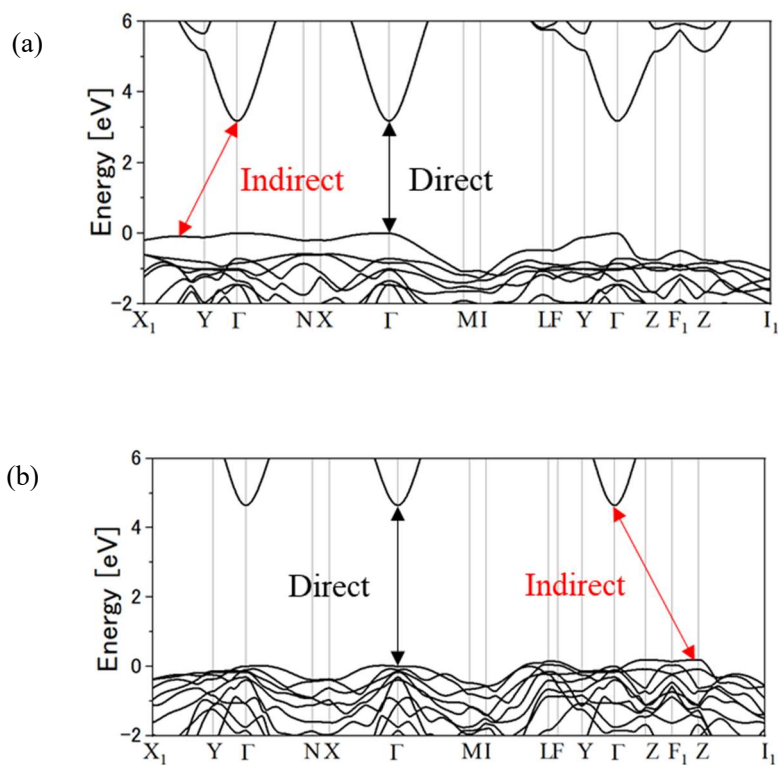


Fig. 4.11  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の  $ab$  軸方向二軸歪みにおける (a)  $\varepsilon = +6\%$ , (c)  $\varepsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図

Fig. 4.11 のエネルギーバンド図より,  $\varepsilon = 0\%$  と比べて  $\varepsilon = +6\%$  では  $\Gamma$  点の価電子帯上端において重い正孔バンドが上昇しており, バンドギャップが減少している. またこのとき, 価電子帯上端がフラットになっており, 正孔有効質量の増加により移動度が減少している可能性がある.

#### 4.4.2 ac 軸方向二軸歪み

Fig. 4.12 に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の ac 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す.

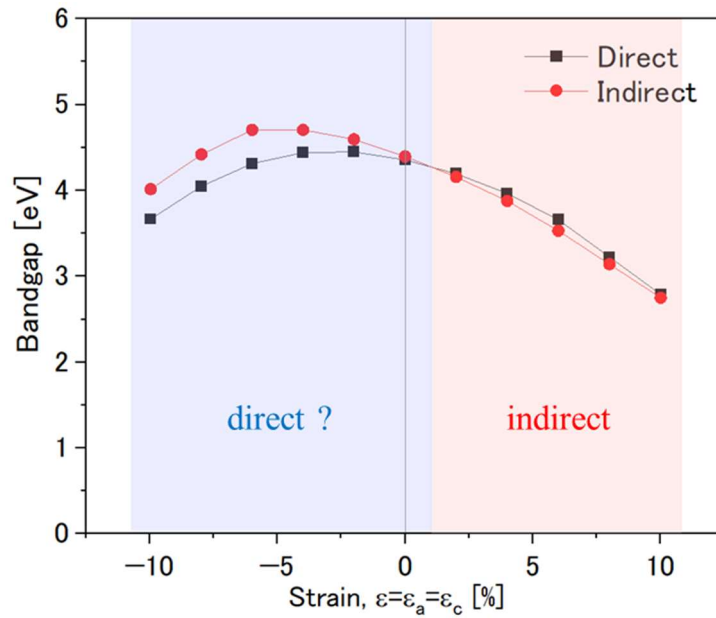


Fig. 4.12  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の ac 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.12 より, 圧縮歪みを加えたとき,  $\varepsilon = -2 \sim -6\%$ あたりでバンドギャップが極大値となり, さらに引張歪みを大きくするとバンドギャップは減少した. 直接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は $+0.10\text{ eV}$  ( $+2.2\%$ ), 間接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は $+0.31\text{ eV}$  ( $+7.0\%$ )となった.

Fig. 4.13 に  $\varepsilon = +6\%$ ,  $\varepsilon = 0\%$  (無歪み),  $\varepsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図を示す.

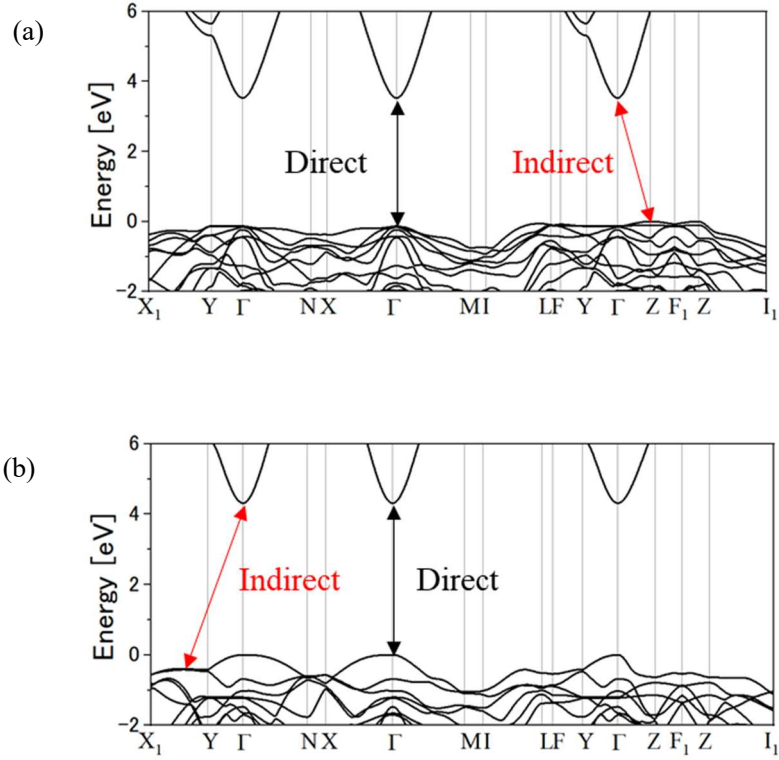


Fig. 4.13  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の ac 軸方向二軸歪みにおける (a)  $\varepsilon = +6\%$ , (c)  $\varepsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図

Fig. 4.13 のエネルギーバンド図より,  $\varepsilon = 0\%$  と比べて  $\varepsilon = +6\%$  では価電子帯上端がフラットになっており, 正孔有効質量の増加により移動度が減少している可能性がある. また,  $\varepsilon = -6\%$  では価電子帯上端の曲率が大きくなっており, 正孔有効質量の減少により電子移動度が増加している可能性がある.

#### 4.4.3 bc 軸方向二軸歪み

Fig. 4.14 に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の bc 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す.

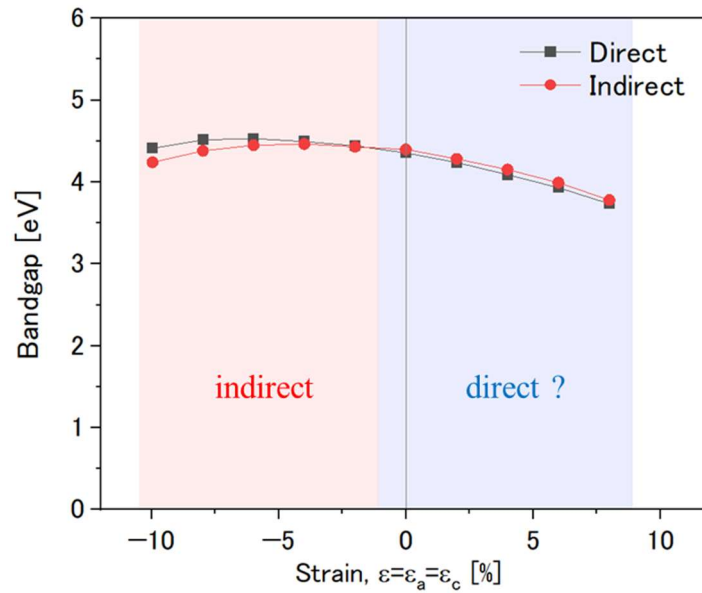


Fig. 4.14  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の bc 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.14 より, 圧縮歪みを加えたとき,  $\epsilon = -4 \sim -6\%$ あたりでバンドギャップが極大値となり, さらに引張歪みを大きくするとバンドギャップは減少した. 直接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は $+0.17\text{ eV}$  ( $+4.0\%$ ), 間接遷移のバンドギャップにおける無歪みからの最大増加量は $+0.07\text{ eV}$  ( $+1.5\%$ )となった.

Fig. 4.15 に  $\epsilon = +6\%$ ,  $\epsilon = 0\%$  (無歪み),  $\epsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図を示す.

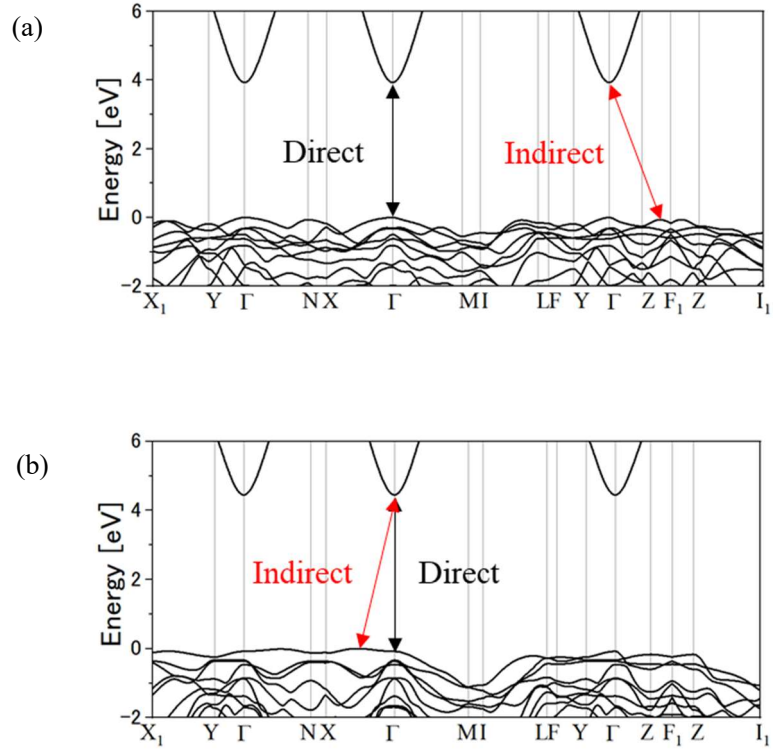


Fig. 4.15  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の bc 軸方向二軸歪みにおける (a)  $\epsilon = +6\%$ , (b)  $\epsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図

Fig. 4.15 のエネルギーバンド図より,  $\epsilon = 0\%$  と比べて  $\epsilon = -6\%$  では  $\Gamma$  点の価電子帯上端において重い正孔バンドが上昇している. またこのとき, 価電子帯上端がフラットになっており, 正孔有効質量の増加により移動度が減少している可能性がある.

#### 4.5 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の間接遷移から直接遷移への変化

本節では、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に一軸歪みと二軸歪みを加えたときの間接遷移から直接遷移への変化について述べる．考慮すべき点として、実験値では直接遷移と間接遷移のエネルギー差は  $\Delta E(\text{direct} - \text{indirect}) \approx 0.05 \text{ eV}$  となっており、今回の計算結果では無歪みで、 $\Delta E(\text{direct} - \text{indirect}) \approx -0.05 \text{ eV}$  となった．そこで  $\Delta E(\text{direct} - \text{indirect}) < -0.1 \text{ eV}$  となった場合を、直接遷移型となる可能性があるとして考察を行う．まず、一軸歪みにおける直接遷移と間接遷移のエネルギー差についてのグラフを Fig. 4.16 に示す．

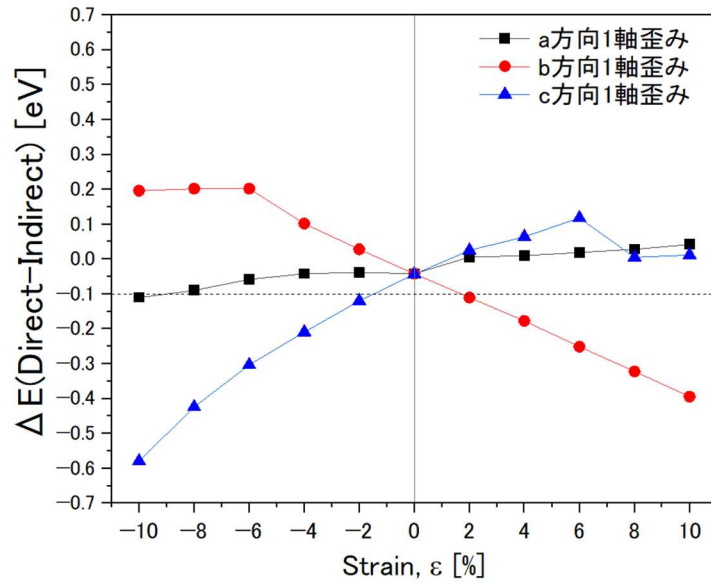


Fig. 4.16 一軸歪みにおける直接遷移と間接遷移のエネルギー差

Fig. 4.16 より、b 軸方向一軸歪みで引張歪み、c 軸方向一軸歪みで圧縮歪みを加えた場合に  $\Delta E(\text{direct} - \text{indirect}) < -0.1 \text{ eV}$  となっており、このとき直接遷移型となる可能性が有る．次に、二軸歪みにおける直接遷移と間接遷移のエネルギー差についてのグラフを Fig. 4.17 に示す．

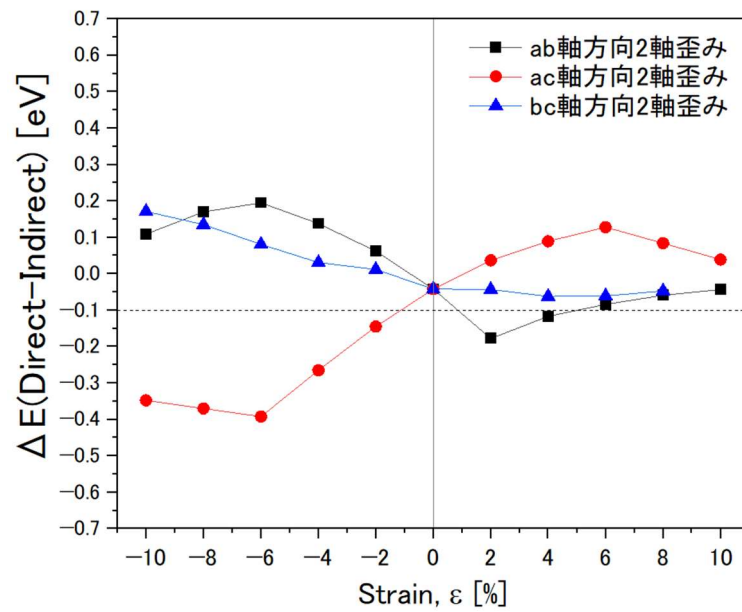


Fig. 4.17 一軸歪みにおける直接遷移と間接遷移のエネルギー差

Fig. 4.17 より,  $ac$  軸方向二軸歪みで圧縮歪みを加えた場合に  $\Delta E(\text{direct} - \text{indirect}) < -0.1 \text{ eV}$  となっており, このとき直接遷移型となる可能性が有る.

#### 4.6 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のポアソン比

本節では、 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についてポアソン比の観点から、歪みを加えた格子緩和計算の妥当性について記述する。

$\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性定数  $C_{ij}$  は、

$$C = \begin{pmatrix} 3120 & 1544 & 1262 & 0 & 0 & 0 \\ 1544 & 2736 & 1268 & 0 & 0 & 0 \\ 1262 & 1268 & 2798 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 724 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 473 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 920 \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

である [29]. 弾性定数の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向と結晶軸方向の対応は、 $x$  方向が  $a$  軸方向、 $y$  軸方向が  $b$  軸方向、 $z$  方向が  $c$  軸方向となる。

ポアソン比は、 $ab$  軸方向二軸歪みの場合は  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ ,  $\sigma_{zz} = 0$  となるため、フックの法則(式(4.1))より、

$$\nu_{ab} = -\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{C_{31} + C_{32}}{C_{33}} = 0.904 \quad (4.10)$$

で表される。 $ac$  軸方向二軸歪みの場合は  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz}$ ,  $\sigma_{yy} = 0$  となるため、

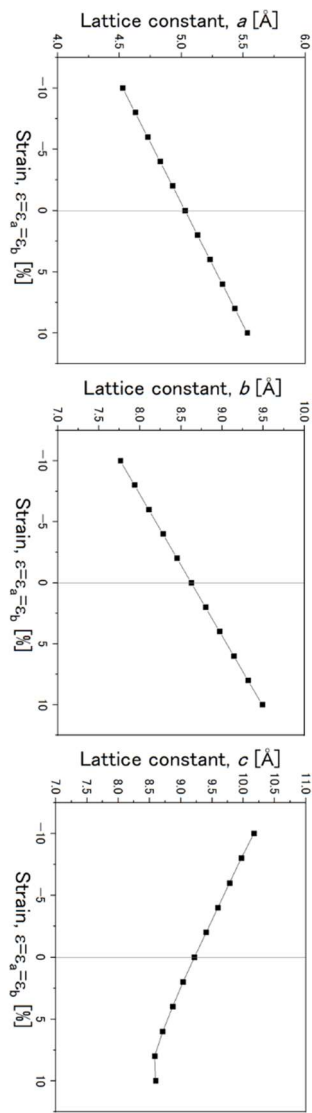
$$\nu_{ac} = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{C_{21} + C_{23}}{C_{22}} = 1.03 \quad (4.11)$$

で表される。 $bc$  軸方向二軸歪みの場合は  $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz}$ ,  $\sigma_{xx} = 0$  となるため、

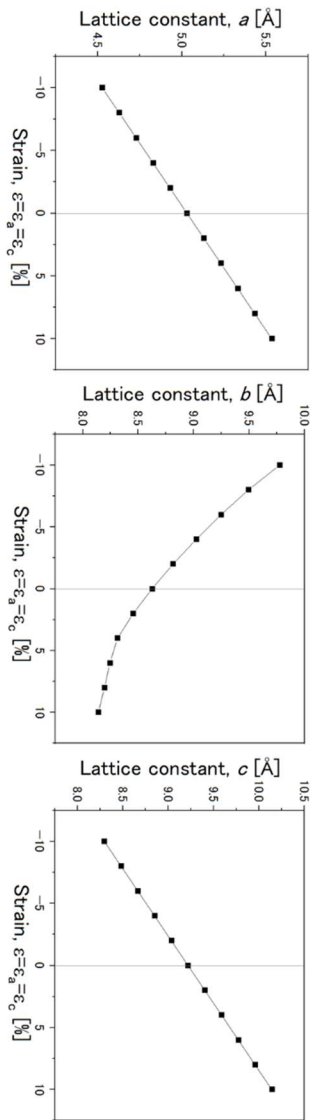
$$\nu_{bc} = -\frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{yy}} = \frac{C_{12} + C_{13}}{C_{11}} = 0.899 \quad (4.12)$$

で表される。

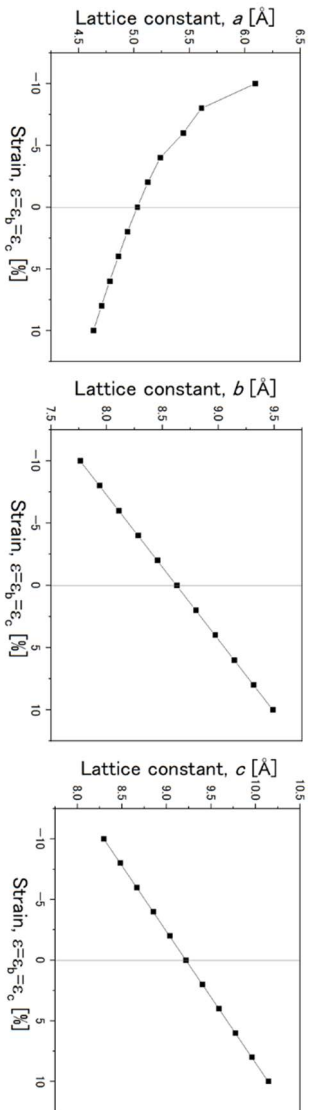
次に、本研究の計算モデルに歪みを加えて行った格子緩和計算の格子定数からポアソン比を算出する。二軸歪みにおける格子緩和計算後の格子定数についてのグラフを Fig. 4.18 に示す。



(a) ab 軸方向二軸歪み



(b) ac 軸方向二軸歪み



(c) bc 軸方向二軸歪み

Fig. 4.18 一軸歪みにおける格子緩和計算後の格子定数

Fig. 4.18 から，格子歪みを加えられた軸は設定通り  $\pm 10\%$  の範囲で圧縮 (−) 引張 (+) 方向に格子定数変化していることがわかる．また，Fig. 4.18(a) の ab 軸方向二軸歪みでの c 軸の格子定数をみると， $+10\% \leq \varepsilon$  のとき値が急峻に変化していることから構造変化が起きている可能性がある．グラフより  $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の二軸歪みのポアソン比の値を算出すると，ab 軸方向二軸歪みでは  $0.671 < \nu_a < 1.031$ ，ac 軸方向二軸歪みでは  $0.562 < \nu_b < 1.333$ ，bc 軸方向二軸歪みでは  $0.786 < \nu_c < 1.843$  となった．弾性定数から計算したポアソン比との比較を Table 4.2 に示す．

Table 4.3 ポアソン比の比較

	弾性定数から計算	本研究の計算結果
ab 軸方向二軸歪み	0.904	$0.671 < \nu_a < 1.031$
ac 軸方向二軸歪み	1.03	$0.562 < \nu_b < 1.333$
bc 軸方向二軸歪み	0.899	$0.786 < \nu_c < 1.843$

Table 4.3 より、弾性定数から計算したものと本研究の計算結果を比較すると、弾性定数から計算した値が本研究の計算結果の範囲に入っているため、妥当な格子緩和計算であることが分かった。

#### 4.7 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 静水圧歪み

本項では  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の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。

Fig. 4.19 に  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の静水圧歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す。

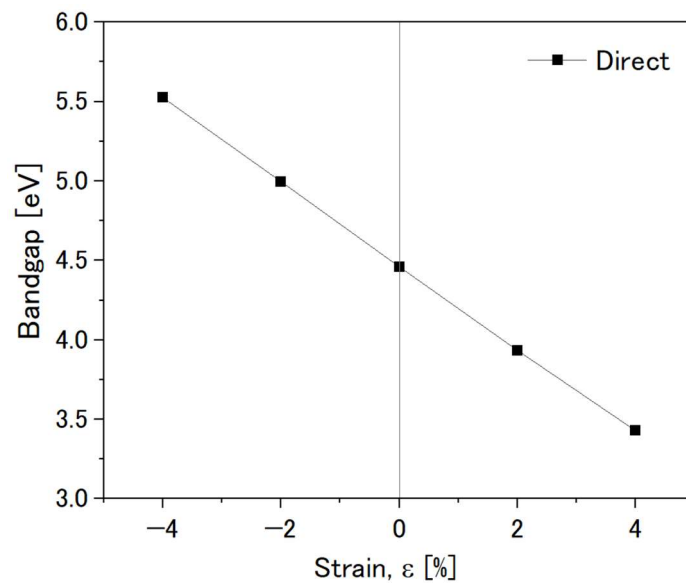
Fig. 4.19  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の静水圧歪みにおけるバンドギャップと格子歪み

Fig. 4.19 より、圧縮方向の歪みを大きくするほどバンドギャップは増加し、引張方向の歪みを大きくするほどバンドギャップは減少しており、バンドギャップは歪みに対して負の線形関係を示した。

## 4.8 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二軸歪み

本項では  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の二軸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.

### 4.8.1 ab 軸方向二軸歪み

Fig. 4.20 に  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の ab 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す.

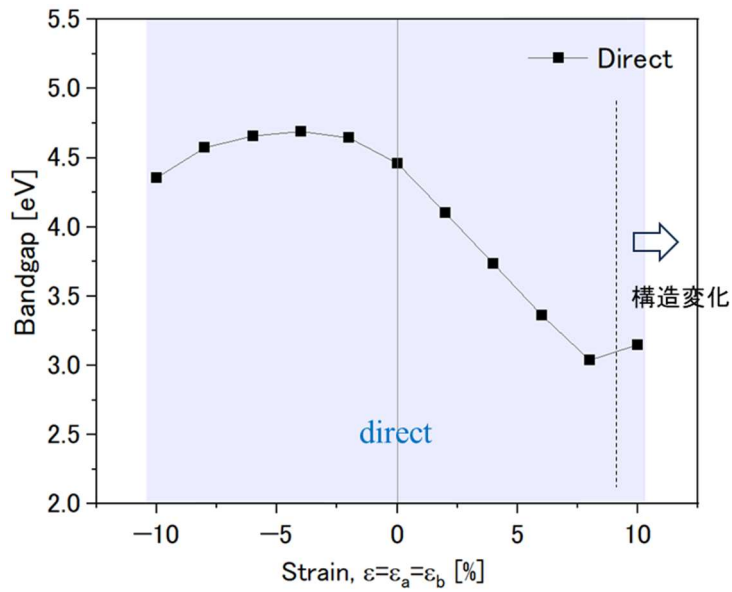


Fig. 4.20  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の ab 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.20 より, 圧縮歪みを加えたとき,  $\varepsilon = -4\%$  でバンドギャップが極大値となり, さらに引張歪みを大きくするとバンドギャップは減少した. 無歪みからのバンドギャップの最大増加量は  $+0.23$  eV ( $+5.1\%$ ) となった.  $+10\% \leq \varepsilon$  では, 構造変化が起きているため連続的な変化でなくなっていると思われる. また, 格子歪みを加えたときに, 直接遷移から間接遷移への変化はみられなかった.

Fig. 4.21 に  $\varepsilon = +6\%$ ,  $\varepsilon = 0\%$  (無歪み),  $\varepsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図を示す.

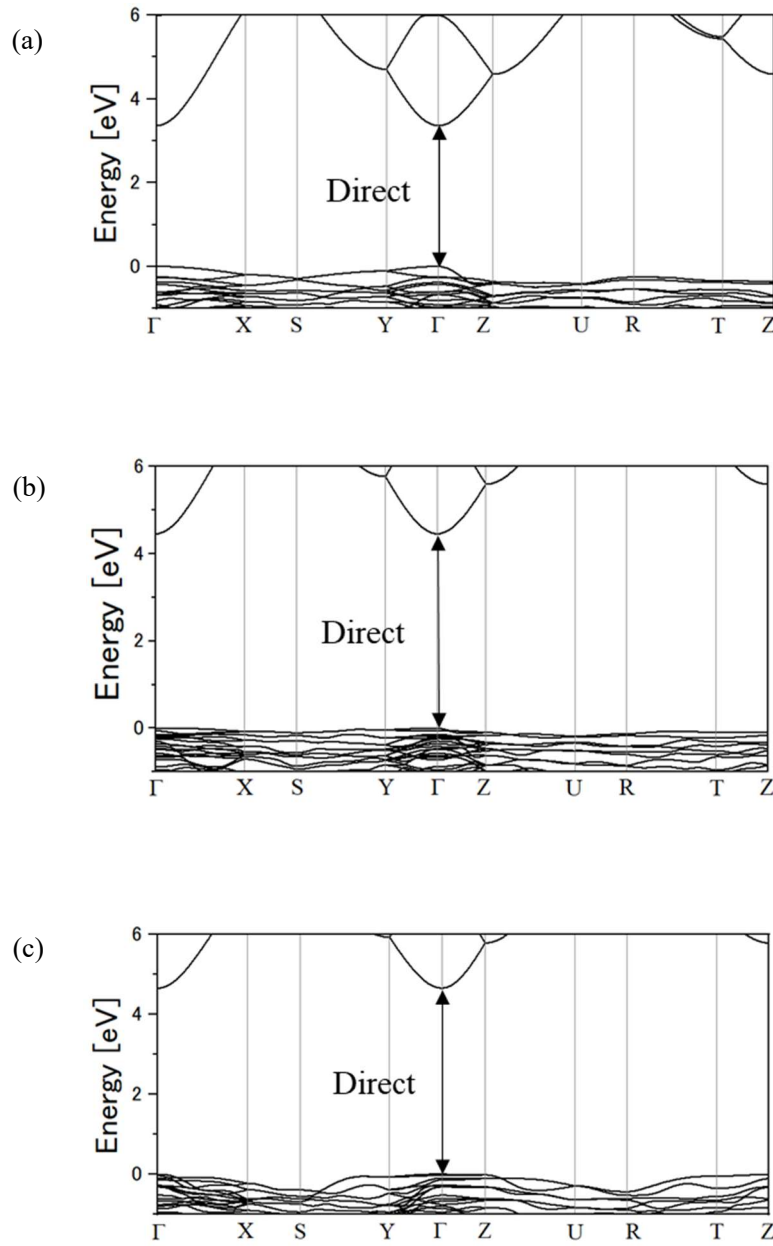


Fig. 4.21  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の ab 軸方向二軸歪みにおける (a)  $\varepsilon = +6\%$ , (b)  $\varepsilon = 0\%$ , (c)  $\varepsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図

Fig. 4.21 のエネルギーバンド図より,  $\varepsilon = 0\%$  では  $\Gamma$  点の価電子帯上端において縮退しているが,  $\varepsilon = +6\%$  では縮退が解け, 価電子帯上端を押し上げる形となり, バンドギャップが減少している. またこのとき, 曲率が大きくなっており, 正孔有効質量の減少により移動度が増加している可能性がある.

#### 4.8.2 ac 軸方向二軸歪み

Fig. 4.22 に  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の ac 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す.

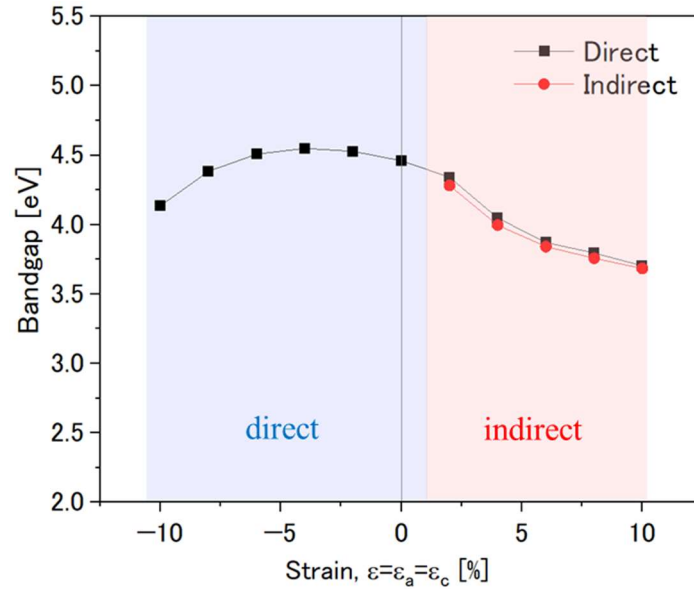


Fig. 4.22  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の ac 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.22 より, 圧縮歪みを加えたとき,  $\epsilon = -4\%$  でバンドギャップが極大値となり, さらに引張歪みを大きくするとバンドギャップは減少した. 無歪みからのバンドギャップの最大増加量は  $+0.09$  eV ( $+2.0\%$ ) となった. また, 歪みが  $+2\% \leq \epsilon \leq +10\%$  の範囲で直接遷移から間接遷移の変化が起きた.

Fig. 4.23 に  $\epsilon = +6\%$ ,  $\epsilon = 0\%$  (無歪み),  $\epsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図を示す.

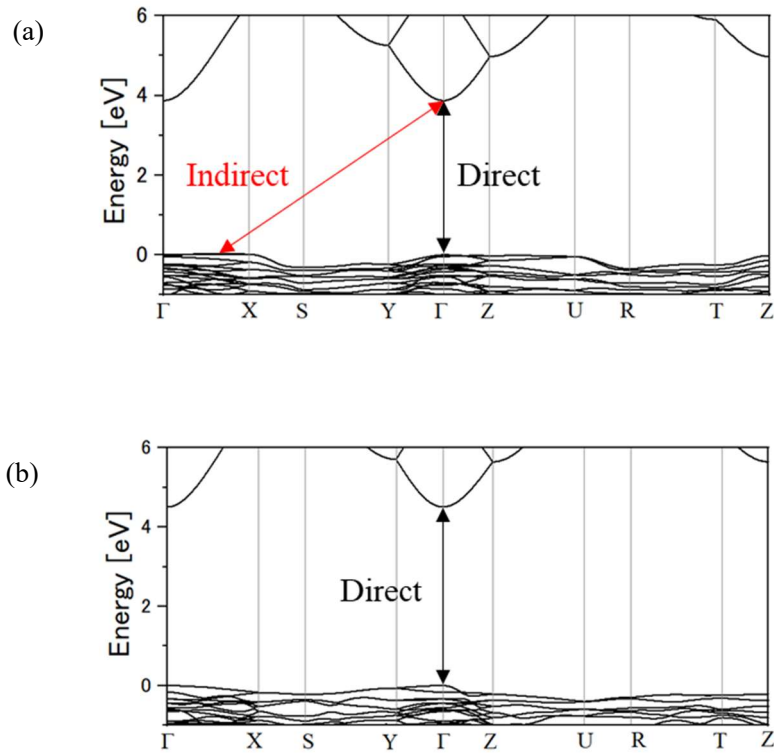


Fig. 4.23  $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の  $ac$  軸方向二軸歪みにおける (a)  $\epsilon = +6\%$ , (b)  $\epsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図

Fig. 4.23 のエネルギーバンド図より,  $\epsilon = 0\%$  では  $\Gamma$  点の価電子帯上端において縮退しているが,  $\epsilon = -6\%$  では縮退が解け, 曲率が大きくなっており, 正孔有効質量の減少により移動度が増加している可能性がある.

### 4.8.3 bc 軸方向二軸歪み

Fig. 4.24 に  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の bc 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップの関係を示す.

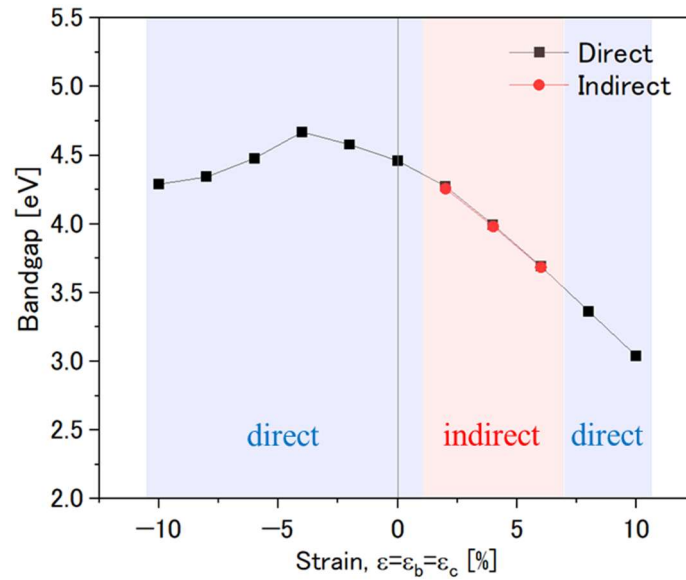


Fig. 4.24  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の bc 軸方向二軸歪みにおける格子歪みとバンドギャップ

Fig. 4.24 より, 圧縮歪みを加えたとき,  $\epsilon = -4\%$  でバンドギャップが極大値となり, さらに引張歪みを大きくするとバンドギャップは減少した. 無歪みからのバンドギャップの最大増加量は  $+0.21$  eV ( $+4.7\%$ ) となった. また, 歪みが  $+2\% \leq \epsilon \leq +6\%$  の範囲で直接遷移から間接遷移の変化が起きた.

Fig. 4.25 に  $\epsilon = +6\%$ ,  $\epsilon = 0\%$  (無歪み),  $\epsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図を示す.

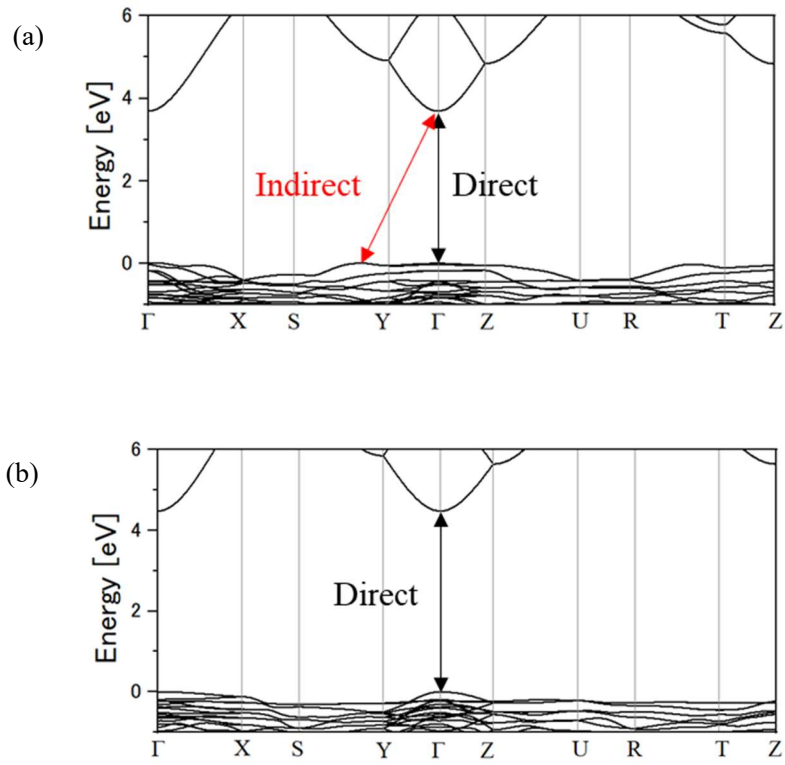


Fig. 4.25  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の bc 軸方向二軸歪みにおける (a)  $\epsilon = +6\%$ , (c)  $\epsilon = -6\%$  のときのエネルギーバンド図

Fig. 4.25 のエネルギーバンド図より,  $\epsilon = 0\%$  では  $\Gamma$  点の価電子帯上端において縮退しているが,  $\epsilon = -6\%$  では縮退が解け, 曲率が大きくなっており, 正孔有効質量の減少により移動度が増加している可能性がある.

#### 4.9 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の二軸歪みにおける局所状態密度

本節では、「 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>において二軸歪みを加えたときに価電子帯上端において縮退が解け、移動度が増加している可能性がある」ことについて考察を行う。移動度が増加している可能性がある歪みの加えた場合の構造に対して、局所状態密度（Partial Density of States; PDOS）計算を行う。PDOS 計算では原子の軌道毎に状態密度（DOS : density of states）を求めることができる。原子軌道毎の状態密度を確認し、どの軌道が電子のエネルギー準位に影響を与えているか確認する。

まず無歪みでの Ga 原子、O 原子の s 軌道と p 軌道の PDOS を確認する。Fig. 4.26 に  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の無歪み状態のエネルギーバンド図と Ga 原子と O 原子の s 軌道及び p 軌道の PDOS 図を示す。

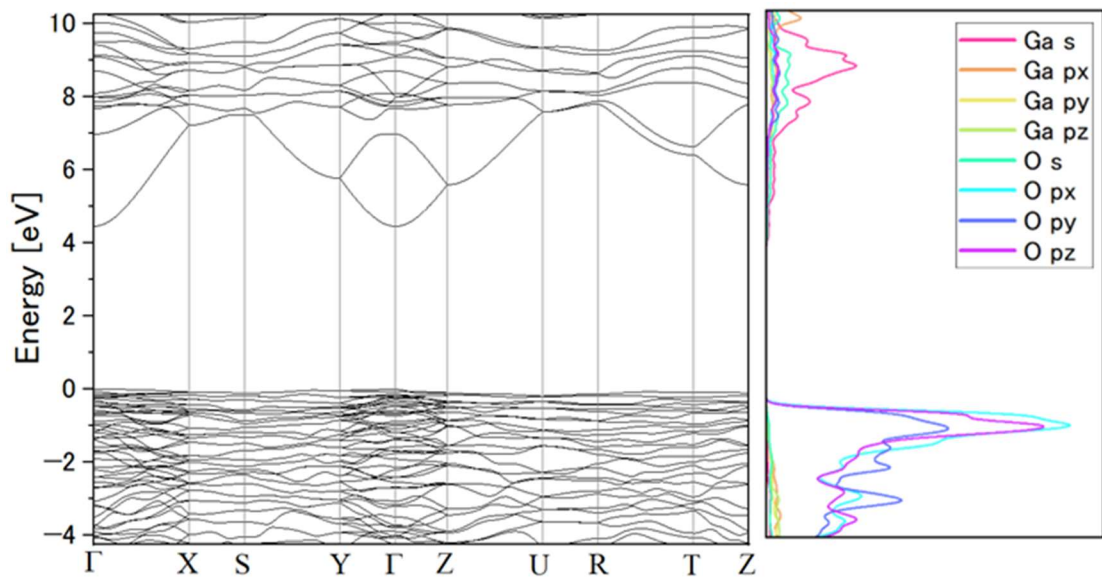


Fig. 4.26  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の無歪み状態の（左）エネルギーバンド図と（右）PDOS 図

PDOS 図は Ga 原子と O 原子の s 軌道、p<sub>x</sub> 軌道、p<sub>y</sub> 軌道及び p<sub>z</sub> 軌道をそれぞれ色分けして示している。価電子帯上端（7.5 eV 付近）に着目すると、O 原子の p<sub>x</sub>、p<sub>y</sub>、p<sub>z</sub> 軌道が支配的であり、これらが縮退している。

次に、 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に二軸歪みを加えたときのエネルギーバンド図と PDOS 図を確認する。まず、ab 軸方向二軸歪みで  $\varepsilon = +6\%$  のときのエネルギーバンド図と PDOS 図を Fig. 4.27 に示す。

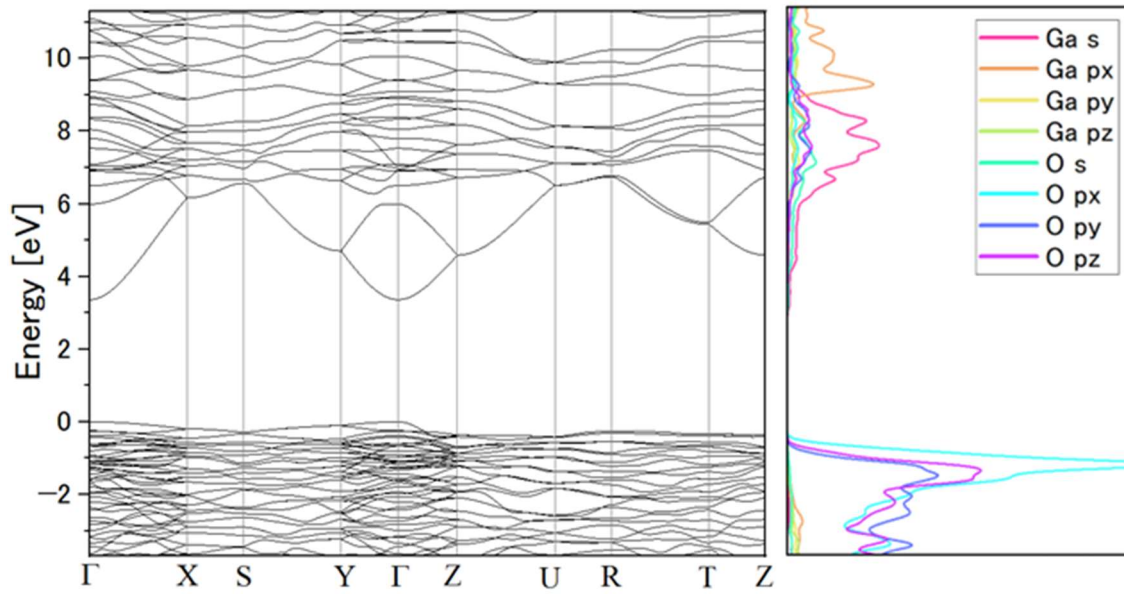


Fig.4.27  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の  $ab$  軸方向二軸歪みで  $\varepsilon=+6\%$  のときの (左) エネルギーバンド図と (右) PDOS 図

無歪み状態では価電子帯上端で縮退していたが、Fig. 4.27 では、価電子帯上端の縮退が解けており、O 原子の  $p_x$  軌道は  $p_y$ ,  $p_z$  軌道とは異なるエネルギー準位を取っている。そのため、 $p_x$  軌道が価電子帯上端の曲率を大きくし、移動度を増加させる可能性があると考えられる。

次に、 $ac$  軸方向二軸歪みで  $\varepsilon=-6\%$  のときのエネルギーバンド図と PDOS 図を Fig. 4.28 に示す。

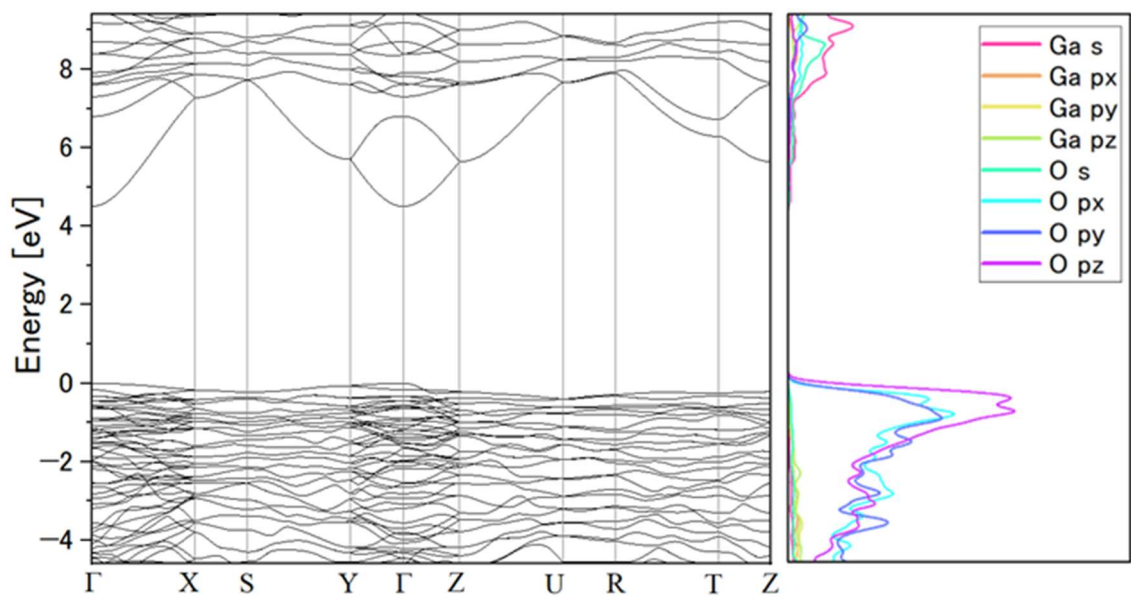


Fig.4.28  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の ac 軸方向二軸歪みで  $\varepsilon=-6\%$  のときの (左) エネルギーバンド図と (右) PDOS 図

無歪み状態では価電子帯上端で縮退していたが、Fig. 4.28 では、価電子帯上端の縮退が解けており、O 原子の  $p_z$  軌道は  $p_x$ ,  $p_y$  軌道とは異なるエネルギー準位を取っている。そのため、 $p_z$  軌道が価電子帯上端の曲率を大きくし、移動度を増加させる可能性があると考えられる。

次に、bc 軸方向二軸歪みで  $\varepsilon=-6\%$  のときのエネルギーバンド図と PDOS 図を Fig.4.29 に示す。

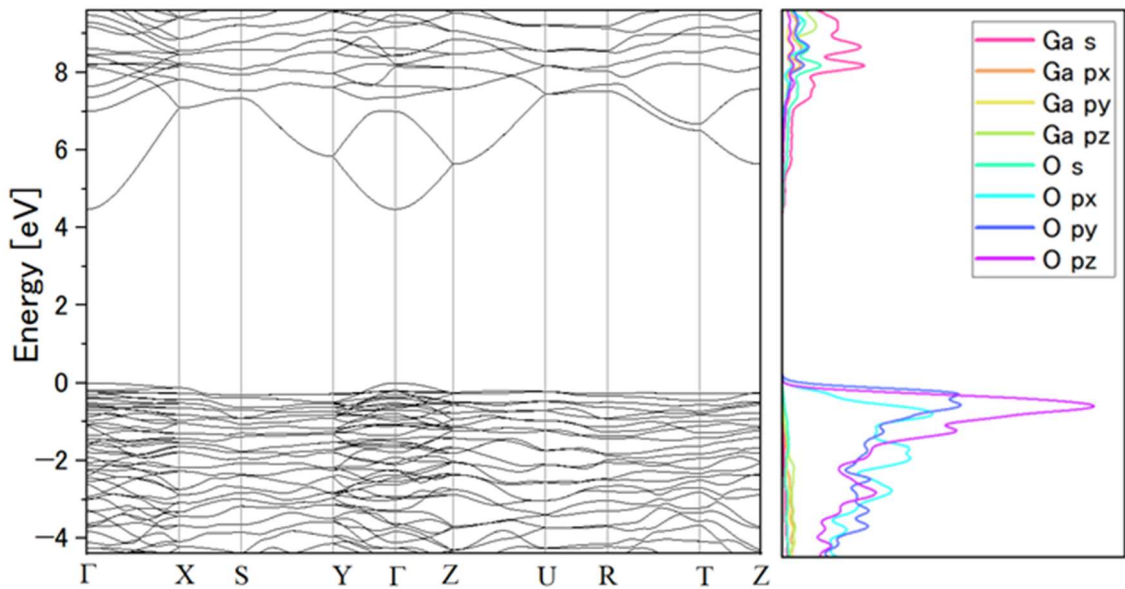


Fig.4.29  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の bc 軸方向二軸歪みで  $\varepsilon = -6\%$  のときの (左) エネルギーバンド図と (右) PDOS 図

無歪み状態では価電子帯上端で縮退していたが、Fig. 4.29 では、価電子帯上端の縮退が解けており、O 原子の  $p_z$  軌道は  $p_x$ ,  $p_y$  軌道とは異なるエネルギー準位を取っている。そのため、 $p_z$  軌道が価電子帯上端の曲率を大きくし、移動度を増加させる可能性があると考えられる。

以上をまとめると、 $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の二軸歪みの計算結果では、ab 軸方向二軸歪みで引張歪み、ac 軸方向二軸歪みで圧縮歪み、bc 軸方向二軸歪みで圧縮歪みを加えたとき、縮退が解けて価電子帯上端の曲率が大きくなった。

## 第5章 結論

本研究では,  $\beta$  および  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, 格子歪みによるバンドギャップへの影響について検討を行った.

### ● $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の静水圧歪みによるバンドギャップへの影響

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に静水圧歪みを加えると, 圧縮方向の歪みを大きくするほどバンドギャップは増加し, 引張方向の歪みを大きくするほどバンドギャップは減少し, バンドギャップは歪みに対して負の線形関係を示した.

### ● $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の一軸歪みによるバンドギャップへの影響

$\varepsilon = 0 \sim -8\%$  あたりでバンドギャップが極大となり, さらに引張歪みを加えた場合は減少した. 無歪みからの直接遷移のバンドギャップの最大増加量は  $b$  軸方向一軸歪みの  $+0.26 \text{ eV} (+6.0\%)$ , 間接遷移のバンドギャップの最大増加量は  $a$  軸方向一軸歪みの  $+0.16 \text{ eV} (+3.5\%)$  となった. また,  $b$  軸方向一軸歪みで引張歪み,  $c$  軸方向一軸歪みで圧縮歪みを加えた場合に間接遷移型から直接遷移型となる可能性が有る.

### ● $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の二軸歪みによるバンドギャップへの影響

$\varepsilon = -2 \sim -6\%$  あたりでバンドギャップが極大となり, さらに引張歪みを加えた場合は減少した. 無歪みからの直接遷移のバンドギャップの最大増加量は  $ab$  軸方向二軸歪みの  $+0.35 \text{ eV} (+8.1\%)$ , 間接遷移のバンドギャップの最大増加量は  $ac$  軸方向二軸歪みの  $+0.31 \text{ eV} (+7.0\%)$  となった. また,  $ac$  軸方向二軸歪みで圧縮歪みを加えた場合に間接遷移型から直接遷移型となる可能性が有る.

### ● $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の静水圧歪みによるバンドギャップへの影響

$\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に静水圧歪みを加えると, 圧縮方向の歪みを大きくするほどバンドギャップは増加し, 引張方向の歪みを大きくするほどバンドギャップは減少し, バンドギャップは歪みに対して負の線形関係を示した.

### ● $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の二軸歪みによるバンドギャップへの影響

$\varepsilon = -4 \sim -6\%$  あたりでバンドギャップが極大となり, さらに引張歪みを加えた場合は減少した. 無歪みからの直接遷移のバンドギャップの最大増加量は,  $ab$  軸方向二軸歪みの  $+0.23 \text{ eV} (+5.1\%)$  となった.  $ac$  および  $bc$  軸方向二軸歪みで引張歪みを加えた場合では直接遷移型から間接遷移型の変化が起きた. また,  $ab$  軸方向二軸歪みで引張歪み,  $ac$  軸方向二軸歪みで圧縮歪み,  $bc$  軸方向二軸歪みで圧縮歪みを加えたとき, 価電子帯上端の縮退が解けて, 移動度が増加する可能性がある.

## 参照文献

- [1] H.H.Tippins, Phys. Rev. 140, A316 (1965).
- [2] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, Appl. Phys. Lett. 77, 4166 (2000).
- [3] D. Tahara, H. Nishinaka, S. Morimoto, M. Yoshimoto, Appl. Phys. Lett. 112, 152102 (2018).
- [4] A. Hassa, H. von Wenckstern, C. Sturm, M. Knei, V. Prozheeva, M. Grundmann, APL Mater. 7, 022525 (2019).
- [5] 吉田他, 次世代パワー半導体 (2009).
- [6] M. Rashed, W. K. Shih, S. Jallepalli, T. J. T. Kwan, C. M. Maziar, IEDM Tech. Dig. p. 765 (1995).
- [7] S. Takagi, J. L. Hoyt, J. J. Welser, J. F. Gibbons, Appl. Phys. 80, 1567 (1996).
- [8] D. K. Nayak, J. C. S. Woo, J. S. Park, K. L. Wang, K. P. MacWilliams, Appl. Phys. Lett. 62, 2853 (1993).
- [9] R. Oberhuber, G. Zandler, P. Vogl, Rev. B 58, 9941 (1998).
- [10] Y. Duan et al., J. Phys. Condens. Matter 26, 025501 (2014).
- [11] L. Qin et al., J. Phys. Condens. Matter 25, 045801 (2013).
- [12] 山本秀和, ワイドバンドギャップ半導体パワーデバイス (2015).
- [13] Elham M.T.Fadaly et al., Nature. 580, 205-209 (2020).
- [14] 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).
- [15] 笹倉博, 固体物性論, 朝倉書店 (1984).
- [16] 和光信也, コンピュータでみる固体の中の電子ーバンド計算の基礎と応用, 講談社 (1992).
- [17] 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 (2005).
- [18] 常田貴夫, 密度汎関数法の基礎, 講談社 (2012).
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964).
- [20] Y. Yamashiki, T. Nishihaga, Crystal Research and Technology. 32, 1049 (1997).
- [21] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965).
- [22] T. Ito et al., J. Appl. Phys. 37, L488 (1998).
- [23] J. Yamauchi, J. Surf. Sci. Soc. Jpn, 28, 3, 135 (2007).
- [24] A. Filippetti, N. A. Spaldin, Phys. Rev. B 67, 125109 (2003).
- [25] M. Wierzbowska et al., Phys. Rev. B 84, 245129 (2011).
- [26] 山内淳, 表面科学, 第 28 巻, 第 3 号 (2007).

- [27] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, and A. Dal Corso, J. Phys. Condens. 21, 395502 (2009).
- [28] H. Peelaers, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 96, 081409 (2017).
- [29] J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B 93, 115204 (2016).

## 謝辞

本研究を進めるにあたりご協力いただいた先生方，同研究室の学生に感謝申し上げます．特に河村貴宏助教は研究内容から，学会発表，論文執筆まで多くのご指導を賜り，感謝の念に堪えません．小竹教授には大学4年次からお世話になっており，ご指導いただいたことを大変ありがたく存じます．また，同研究室の学生の皆様にも大変お世話になりました．大変感謝致します．