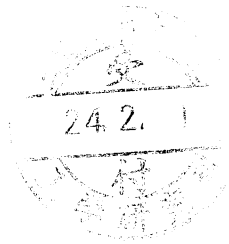


修士論文

Mn ドープⅢ-V族混晶半導体の  
構造安定性



平成23年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

ナノサイエンス・ナノテクノロジー領域

三宅 正浩

# 目次

## 第1章 序章

1.1	背景と目的 .....	3
1.2	III-V族磁性半導体 .....	4
1.2.1	磁性半導体 .....	4
1.2.2	III-V族希薄磁性半導体 .....	4
1.2.3	III-V族希薄磁性半導体の結晶成長 .....	5
1.2.3	III-V族希薄磁性半導体の電子状態 .....	8

## 第2章 第一原理 FLAPW 計算

2.1	はじめに .....	10
2.2	密度汎関数法 .....	10
2.2.1	Hohenberg-Kohn の定理 .....	11
2.2.2	Kohn-Sham 方程式 .....	11
2.2.3	局所密度近似 .....	13
2.2.4	局所スピン密度近似 .....	14
2.2.5	LDA+U .....	15
2.3	FLAPW 法 .....	16
2.4	おわりに .....	17

## 第3章 バルク $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ 及び $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の全エネルギー計算

3.1	はじめに .....	18
3.2	規則構造における計算モデル .....	18
3.3	閃亜鉛鉱型構造の計算結果 .....	19
3.3.1	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の計算結果 .....	19
3.3.2	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の計算結果 .....	23
3.4	岩塩型構造の計算結果 .....	28
3.4.1	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の計算結果 .....	28
3.4.2	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の計算結果 .....	28
3.5	閃亜鉛鉱型構造-岩塩型構造間の相対的構造安定性 .....	37
3.5.1	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の相対的構造安定性 .....	37
3.5.2	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の相対的構造安定性 .....	40
3.6	おわりに .....	43



<b>第4章</b>	<b>バルク <math>\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}</math> 及び <math>\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}</math> の構造相安定性</b>	
4.1	はじめに .....	44
4.2	相安定性について .....	44
4.3	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の構造相安定性 .....	45
4.3.1	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の過剰エネルギー .....	45
4.3.2	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の平衡状態図 .....	50
4.4	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の構造相安定性 .....	52
4.4.1	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の過剰エネルギー .....	52
4.4.2	$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の平衡状態図 .....	57
4.5	過剰エネルギーの解析 .....	58
4.6	おわりに .....	60
<b>第5章</b>	<b><math>\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}</math> の構造相安定性と格子拘束効果</b>	
5.1	はじめに .....	61
5.2	計算モデル .....	61
5.3	全エネルギーと格子定数 .....	62
5.4	不規則構造の過剰エネルギー .....	75
5.5	平衡状態図 .....	79
5.6	おわりに .....	81
<b>第6章</b>	<b><math>\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}</math> の電子状態と混和性</b>	
6.1	はじめに .....	82
6.2	バルク状態における電子構造 .....	82
6.3	基板による弾性拘束下を考慮した場合の電子構造 .....	90
6.4	おわりに .....	97
<b>第7章</b>	<b>結論</b>	
	参考文献 .....	99
	謝辞 .....	101

# 第1章 序論

## 1.1 背景と目的

1980年代の巨大磁気抵抗(Giant Magneto Resistance, GMR) 効果[1,2]の発見により、磁気超構造によって磁気相互作用が変化し、マクロな磁化が電気伝導にも大きな影響を及ぼすことが明らかになった。このことから、電子スピンという電荷とは別のもう一つの自由度を取り入れた、スピントロニクスと呼ばれる分野が注目され始めた。スピントロニクスでは、当初主に金属強磁性体について研究がなされていたが、半導体に磁性不純物をドーピングして強磁性にした、希薄磁性半導(Dilute Magnetic Semiconductor, DMS)においては磁性とキャリアとの結合が更に顕著であり、キャリアを通した磁性の変化など非常に新しい現象が見出され、DMSもスピントロニクス分野発展の上で重要な課題として注目された。優れた磁気特性を有する強磁性半導体と、従来の半導体デバイスおよびプロセス技術が融合できれば、不揮発メモリや磁気センサー、光の偏光制御等の機能を全て半導体で実現し、集積化も可能となる。さらに、光や電界で磁性(スピン)を制御できれば、従来にない全く新しい機能を有するデバイスの誕生が期待できる。このように、磁性原子の持つスピンを利用したスピントロニクスの分野は非常に重要であるといえる。

希薄磁性半導体では、置換された磁性原子の持つ局在したスピンが平行に揃い、強磁性を示すことが最も重要である。しかし、どのような機構でスピンが平行に揃うかについてはまだ明確な回答は得られていない。一つの説として、相互作用(p-d 交換相互作用)することで局在スピンを揃えていくというものである[3]。この場合、強磁性を示すためには磁性原子濃度をある程度大きくする必要があるが、磁性原子の濃度を大きくしすぎると磁性原子が固溶せずに析出してしまい、巨視的な磁気的秩序は現れない。磁性原子が偏析せず、且つ強磁性を示す様々な磁性半導体が研究されてきたが、その一つにⅢ-V族化合物半導体のGaAs, InAs にMn を固溶した(Ga,Mn)As, (In,Mn)Asが挙げられる。しかし、理論的観点からMnの固溶限は低温度において僅か数パーセントであることが示唆されている[4]。

本研究では自由度の高い混晶系に注目し、第一原理FLAPW法を用いて擬三元系 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ 及び $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の構造安定性を決定し、Ⅲ-V族混晶半導体におけるMn固溶限の解析を行う。また、これらの混晶系において、基板による弾性的拘束の影響について考察する。第一原理FLAPW法[4,5]にはLDA及び電子相関を取り入れたLDA+ $U$ を用いる。さらに、平均場近似を用いて温度、組成における平衡状態図を作成し、相安定性を検討する。

## 1.2 III-V族磁性半導体

### 1.2.1 磁性半導体

磁性半導体の定義は非常に幅広い。強磁性、反強磁性など磁気秩序を持つ半導体はもちろん、磁気秩序を持たなくても遷移金属などの磁性原子を添加した半導体も磁性半導体と呼ばれる。磁性半導体の研究は古くから行われてきた。第一世代の磁性半導体の代表的な例として EuO や EuS などのユーロピウムカルコゲナイドが知られている。これらの物質は強磁性や反強磁性の磁気秩序を持ち、その起源は RKKY(Ruderman Kittel Kasuya Yoshida) 相互作用[6]と超交換相互作用であると考えられている。これらの物質から負の巨大磁気抵抗効果が発見された[7]。続いて半導体の中に磁性原子をドーピングして生成される DMS が注目された。最初に注目されたのが II-VI 族化合物半導体をベースにした II-VI 族 DMS であり、代表例として (Cd,Mn)Te や (Zn,Mn)S, (Zn,Mn)Se などが挙げられる。II-VI 族 DMS は 2 価の II 族原子を 2 価の Mn イオンなどで置換するため結晶成長が容易であり、Mn 原子の固溶限が高いことが知られている。しかし、ドーピングが難しくキャリアの混入が困難であるため、電気的性質よりは光学的性質が比較的良好に調べられている。近年ではドーピング技術の発展により、電気伝導の面からも研究が進められている。

### 1.2.2 III-V 族希薄磁性半導体

II-VI 族 DMS の合成の成功から、III-V 族化合物半導体にも磁性不純物を混入するという研究は行われてきた。1970 年代にも GaAs に Mn をドーピングするという実験が行われている[8]。しかし、III-V 族化合物半導体は Mn 原子が V 族原子と安定な物質を作りやすく、磁性原子の固溶限が非常に低いことが問題となった。そこで、1989 年に低温分子線エピタキシー成長法 (Low Temperature Molecular Beam Epitaxy, LTMBE) を用いることで初めて (In,Mn)As の合成に成功した[9]。この (In,Mn)As は強磁性を持ち、キャリア濃度が非常に高く電気伝導を持つことから注目された。さらに、東北大学の大野らが LTMBE によって (Ga,Mn)As の成長に成功した[10]。これらの III-V 族 DMS における強磁性は、実験的にも共存する磁性スピンと半導体キャリアの間の強い相互作用により強磁性を示す、キャリア誘起強磁性であると考えられている[11]。また、光を用いてキャリアを制御し、強磁性転移を生じさせる光誘起強磁性や、キャリアによる磁性の制御の実験[12]が確認されており、すでにその磁気光学効果は高速光通信システムに不可欠な光アイソレータとして実用化されている。

### 1.2.3 III-V族希薄磁性体の結晶成長

希薄磁性半導体(Ga,Mn)Asや(In,Mn)Asは主に分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy, MBE)で行われ、特に低温でのLTMBEを用いられるのが一般的である。LTMBEはGaAsなどの成長温度(約570℃)よりも基板温度を200~300℃まで下げ、非平衡状態において成長させる方法である。LTMBEでは、成長する際の条件に非常に敏感であり、実験では低温アニリング処理を行う場合が多い。この方法で作成された(Ga,Mn)Asや(In,Mn)Asは、磁性原子MnがIII族サイトを置換し、閃亜鉛鉱型構造を持つことが確認されている。添加したMnはアクセプターとしてホールを供給し、2価のイオンとなる。ここで、(Ga,Mn)Asや(In,Mn)Asの強磁性転移温度を上げるためには、正孔濃度を大きくするか、Mnの組成を大きくする必要がある。成長直後の(Ga,Mn)Asにはダブルドナーとなる格子間侵入型のMn原子が比較的多く存在し、正孔を補償している[13,14]。また、格子侵入型のMn原子のスピンはGa格子位置を置換するMn原子のスピンと反強磁性的に結合し、強磁性に寄与する有効的な置換型Mnの組成を減少させることが知られている。図1-1に示すように、成長後に成長温度もしくはそれ以下の温度でアニールを行うことで、侵入型Mn原子は表面方向へ拡散するため、正孔濃度が増大し、キュリー温度も上昇することが報告されている[15]。このことから、Mnをより多く導入できれば、より高い置換型Mnと正孔濃度が得られ、図1-2に示すように高いキュリー温度の増大が期待できる。

これらの物質の格子定数Mn組成依存性は図1-3に示すように、一般の混晶半導体で成り立つベガード則を満たす線形な関係にある。ここで結晶構造として、GaAsやInAsは閃亜鉛鉱型結晶構造をとるが、MnAsはNiAs型と呼ばれる六方晶の結晶構造が安定であるため、基板の温度やMn濃度がある境界を超えるとNiAs型構造のMnAsがクラスターとして表面に析出し、GaAsやInAsとMnAsが相分離を起こしてしまう。この状態の(Ga,Mn)Asや(In,Mn)Asには巨視的な磁気的秩序は現れない。また、これらのIII-V族DMSは成長後も高温にすると相分離してしまう。通常の成長温度まで上昇すると、完全に相分離してしまい、GaAs, InAs中にMnAsクラスターが分散して存在する二相分離状態となる。このときの、LTMBEによるGaAs(001)基板上でのMn組成と成長基板温度の関係を図1-4に示す。

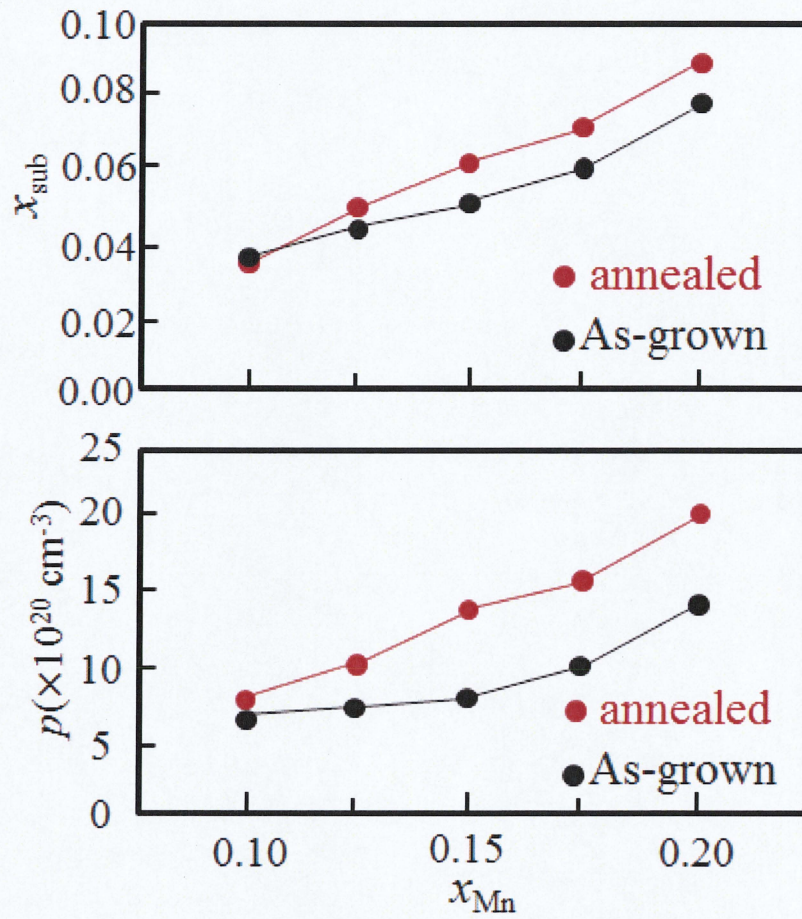


図 1-1 有効Mnの組成 $x_{\text{eff}}$  及び正孔濃度 $p$  のMn組成依存性[16].

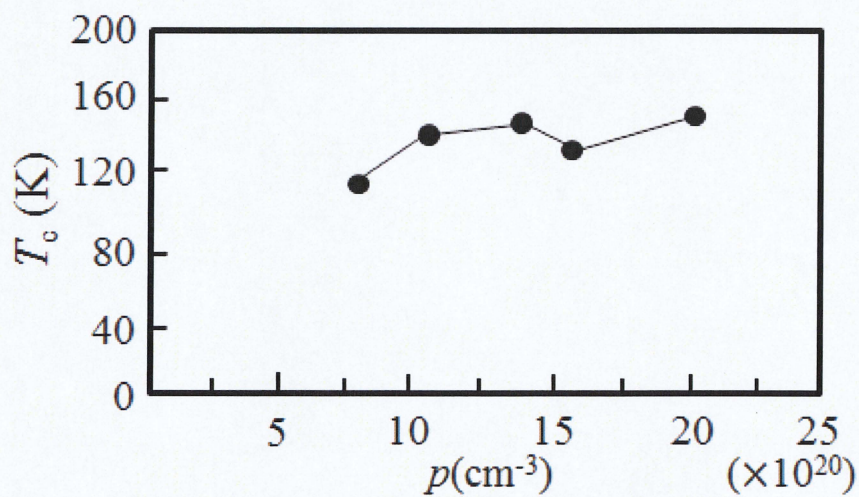


図 1-2 強磁性転移温度の正孔濃度依存性[17].

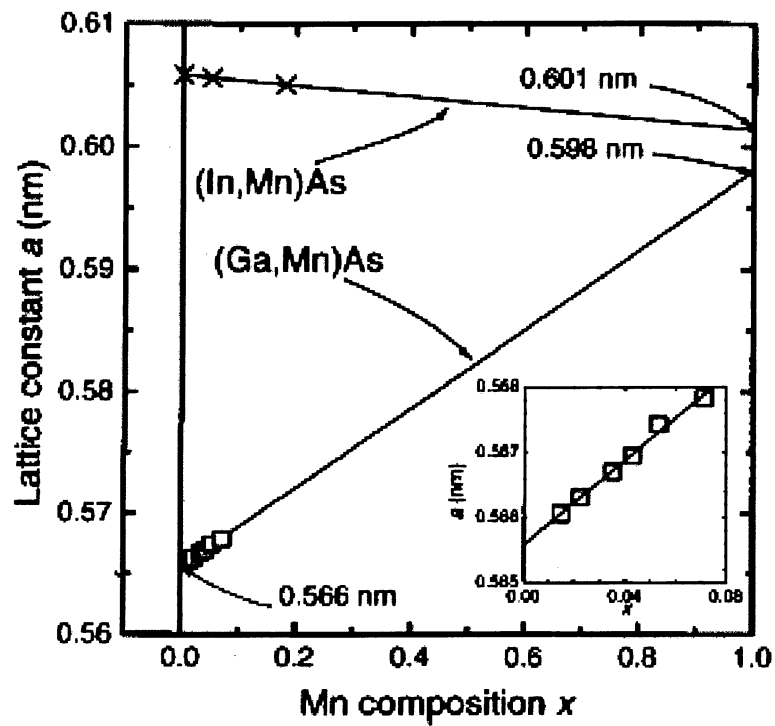


図 1-3 (Ga,Mn)As, (In,Mn)Asの格子定数Mn組成依存性[18].

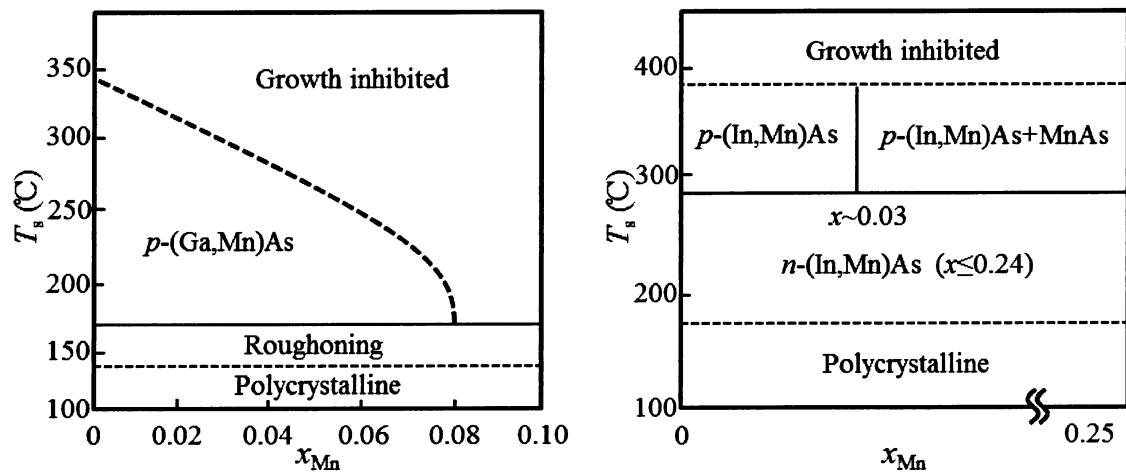


図1-4 (Ga,Mn)As及び(In,Mn)AsのMn組成と成長基板温度による相図[18,19].



### 1.2.3 III-V族希薄磁性体の電子状態

(Ga,Mn)Asの電子状態については、これまで様々な研究が行われており、多くの実験結果と理論モデルに基づく計算が行われてきた。しかし、未だ全てが解明されたとは言えない。特に、最大の議論を呼んでいるのは強磁性の発現機構であり、Mnの局在スピンのマクロに揃うことで(Ga,Mn)Asは強磁性を発現するといわれているが、どのように局在スピンの揃うかについては未だ意見は一致していない。また、これはフェルミ準位がどの位置にあるのかという問題にも関係している。

一般的に強磁性半導体材料でこれまで受け入れられてきた考え方は、伝導に寄与する正孔が価電子帯中に存在するという価電子帯伝導モデル[6,20]である。このモデルでは、Mnのドーピングによって形成される不純物バンドと価電子帯が強く混成し、その混ざったバンドの中にフェルミ準位が存在するという考えである。この電子構造の模式図を図1-5に示す。この場合、ホールを形成するp 軌道電子が局在スピンのd 軌道電子と相互作用 (p-d 交換相互作用) することで局在スピンを揃えていくと考えられる[3]。

しかし、主に光学的な測定により、フェルミ準位は価電子帯中ではなく禁制帯中の不純物バンドの中にあるという主張も存在する[21]。この電子構造の模式図を図1-6に示す。光伝導度や光電子分光の結果からは、Mnのd電子由来の準位はGaAsのバンドギャップ中であってほぼ局在しており、アクセプター波動関数のオーバーラップとp-d 交換相互作用によって不純物バンドとしてエネルギー軸上に広がっている。局在スピンの揃えばホール波動関数が広がり、運動エネルギーが下がるために強磁性的相互作用をする、二重交換相互作用モデルも有力となる。

この二つの説は(Ga,Mn)Asの合成以来、永く双方の立場からの実験結果が報告されてきた。また、近年後者の説を支持する結果が報告され、注目を集めており[22]、今後更なる実験的、理論的検討を要する。

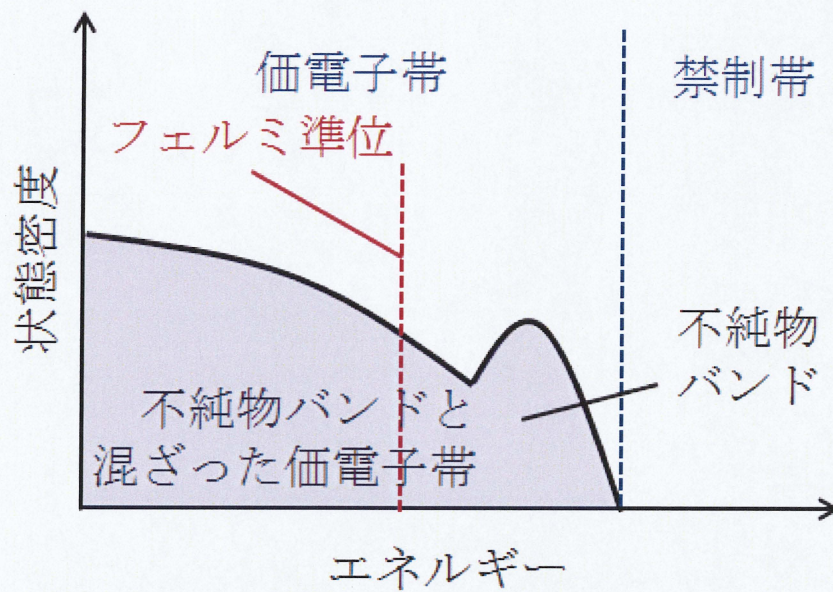


図 1-5 価電子帯伝導モデルにおける電子構造[22].

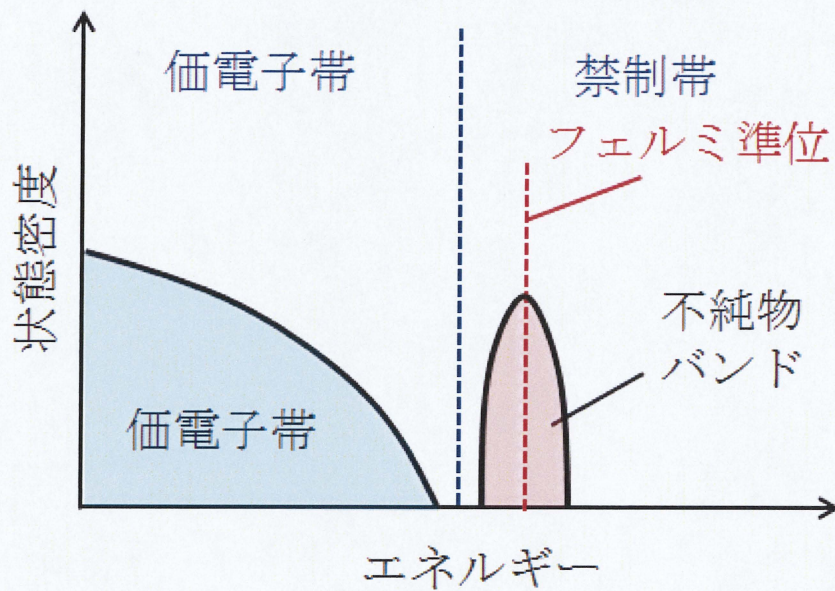


図 1-6 フェルミ準位が禁制帯中の不純物バンド中にあるモデルの電子構造[22].



## 第2章 第一原理 FLAPW 計算

### 2.1 はじめに

本章では、第一原理計算の計算手法について述べる。本研究では、密度汎関数理論に基づくFLAPW法を採用する。次節では、基礎となる密度汎関数理論と実際に計算機で解くKohn-Sham方程式を示す。さらに、Kohn-Sham方程式を解く際に使用する近似法として局所密度近似(LDA)、オンサイトクーロン相互作用(LDA+U)について示し、最後にFLAPW法について説明する。

### 2.2 密度汎関数理論

密度汎関数法(Density Functional Theory)[23]は金属や半導体などの物質に対して電子状態を計算するのに非常に有効な方法とされており、現在行われている固体電子状態計算のほとんどが密度汎関数理論に基づいたものである。

N電子波動関数とそれに伴うシュレディンガー方程式を電子密度 $\rho$ とそれに関連する計算法に置き換える試みは、1920年代から始まった。しかし、具体化したのはHohenberg-Kohnの論文が発表された後(1964年)のことである。密度汎関数法は1964年にHohenbergとKohnによって提唱された理論である。その後、1965年にKohnとShamによって実用的な形に定式化された。密度汎関数理論による電子状態の計算手続きはHohenberg-Kohnの定理[24]に基づくエネルギーの定式化とKohn-Sham方程式[25]を用いた一電子方程式の解の計算から成る。Hohenberg-Kohnの定理は、系の基底状態の全エネルギーが電子密度 $\rho(\vec{r})$ の汎関数として表すことができるという数学的定理を与え、かつその汎関数は基底状態において極値をもつことを示している。Kohn-Sham方程式はHohenberg-Kohnの定理を用いて具体的に多体系の基底状態を求める方法を与える。その特徴は、エネルギー表式中に現れる多体系の厳密な運動エネルギーを仮想的な独立原子系の運動エネルギーで置き換えることによって一電子描写にするというものである。その際に比較的小さいと考えられる運動エネルギーの差を生じるが、その差を交換相関エネルギーの中に閉じこめることで全体として厳密さを保っているため、もし厳密な交換相関エネルギーの表式を得ることができれば一電子方程式を解くことで多体系の厳密な固有関数とエネルギー固有値を求めることが可能となる。この厳密性の保存が、多体系の波動関数を一つのスレーター行列式で表す近似から出発するHartree-Fock法と大きく異なる点である。

## 2.2.1 Hohenberg-Kohnの定理

密度汎関数理論の基礎を成す定理は、Hohenberg-Kohnの定理である。Hohenberg-Kohnの定理の基本は、次の二つの定理から成る。

- (1) 基底状態が縮退していないとき、基底状態の波動関数  $\Psi$  と外部ポテンシャル  $v_{ext}(\vec{r})$  は、一電子密度  $\rho(\vec{r})$  によって一義的に決まる。
- (2) 基底状態のエネルギー  $E$  は、与えられた外部ポテンシャル  $v_{ext}(\vec{r})$  に対して、

$$E[\rho] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.1)$$

のような  $\rho(\vec{r})$  の汎関数として与えられる。

ここで、 $F[\rho(\vec{r})]$  は universal な  $\rho(\vec{r})$  の汎関数であり、 $v_{ext}(\vec{r})$  とは独立である。そして、 $E[\rho(\vec{r})]$  は正しい基底状態の  $\rho(\vec{r})$  に対して最小になる。このとき、基底状態の電子密度  $\rho(\vec{r})$  は全エネルギーを極小とする変分原理から決定される。ここでは、 $F[\rho(\vec{r})]$  は単に universal な  $\rho(\vec{r})$  の汎関数とだけ与えた。つまり、この時点では  $F[\rho(\vec{r})]$  は未知である。式 (2.1) は、外部ポテンシャル  $v_{ext}(\vec{r})$  のもとで相互作用しあっている系の全エネルギーが、ある universal な汎関数  $v_{ext}(\vec{r})$  を用いて書けることを示している。つまり、N個の電子系を表現する基底状態の波動関数を求めるために、本来は3次元空間の多電子波動関数を解かなければならないのであるが、密度汎関数理論では3次元空間における電子密度  $\rho(\vec{r})$  を求めればよいこととなる。

## 2.2.2 Kohn-Sham方程式

KohnとShamはHohenberg-Kohnの定理を元に、N電子波動関数とそれに伴うシュレディンガー方程式を電子密度  $\rho$  とそれに関連する計算法に置き換える方法を定式化した。式(2.1)においてのuniversalな汎関数  $F[\rho(\vec{r})]$  を次のように分解する。

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.2)$$

ここで、 $-e$  ( $<0$ ) は電子の電荷である。また、式(2.2)の第1項  $T_s[\rho(\vec{r})]$  は基底状態での相互作用のないフェルミ粒子系の運動エネルギーを表す。 $T_s[\rho(\vec{r})]$  は、Hohenberg-Kohnの定理から電子密度の汎関数であることが保証されるので、基底状態の電子密度  $\rho(\vec{r})$  の汎関数の形で表すことができる。第2項は古典的な電子間のクーロン相互作用エネルギーに相当する。第3項は交換相関エネルギーである。交換相関項を厳密に扱うことは非常に困難であり、解くべき方程式も非常に複雑になる。外部ポテンシャル  $v_{ext}(\vec{r})$  は電子の感じる電子核によるク

一ロンポテンシャルである。従って、多電子系の基底状態の全エネルギーは、外部ポテンシャルを  $v_{nuc}(\vec{r})$  として与えたとき、式(2.2)を式(2.1)に代入して次のように書くことができる。

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int v_{nuc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.3)$$

次に、 $\rho(\vec{r})$  について式(2.3)の変分をとることによって、一電子方程式の導出を行う。N電子系を扱っているとする、電子数が一定に保たれる条件は次式のようになる。

$$N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.4)$$

式(2.4)を制約条件として、変分

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.5)$$

を行った結果、次式で表される有効一電子ポテンシャル  $v_{eff}(\vec{r})$  のもとでの一電子方程式が導出される。

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.6)$$

ここで、

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{nuc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.7)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.8)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.9)$$

である。式(2.8)は交換相関ポテンシャル、式(2.8)中の  $E_{xc}$  は交換相関エネルギーを示している。このように、KohnとShamによって、多電子間遠が有効一電子ポテンシャル  $v_{eff}(\vec{r})$  のもとで、見かけ上電子間の相互作用のない一電子問題を解けば良いことが示された。これらの式を実際に解く場合には、インプットとアウトプットの電子密度  $\rho(\vec{r})$  が十分近い値になるまで計算を繰り返す。すなわち、式(2.6)から式(2.9)までがセルフコンシステントな解を得るまで繰り返し解かれることとなる。これら一連の式をKohn-Sham方程式という。

ひとたび  $\rho(\vec{r})$  が求められれば

$$E = \sum \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] - v_{xc}[\rho(\vec{r})] \} d\vec{r} \quad (2.10)$$

に従って系の基底状態のエネルギーが計算される。

### 2.2.3 局所密度近似

前節にてKohn-Sham方程式により、多電子問題が有効一電子問題に書き換えられることを示した。しかし、交換相関エネルギー  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  の具体的な表式は定まっていない。実際の計算を進めるためにはこの  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  および  $\rho(\vec{r})$  についての汎関数微分がわかる必要がある。しかしながら、これらの物理量の具体的な表式を得ることは、多電子問題を正確に解くこととなり、非常に困難である。そこで、一つの近似を施すことによってこの問題を解決する。空間的に電子密度が変動している場合にもその変動は緩やかであって、局所的には位置  $\vec{r}$  の近傍ではその点の電荷密度  $\rho(\vec{r})$  と同じ電荷密度を持つ「一様な電子ガス」と見なすことが出来るものと近似する。そうすると、交換相関エネルギー  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  は、電子密度  $\rho(\vec{r})$  の一様な電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギー  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  を用い、 $\rho$  に  $\rho(\vec{r})$  を代入し、

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.10)$$

で評価することができる。この近似を局所密度近似(Local Density Approximation)と呼ぶ。従って、式 (2.8) で与えられている交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\vec{r})$  は、

$$v_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\vec{r})} = \left( 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (2.11)$$

で与えられる。このようにして、 $\rho(\vec{r})$  についての変分操作は、単に  $\rho$  についての微分操作に置き換えることができる。実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\varepsilon_{xc}(\rho)$  がわかれば良いということになる。この交換相関ポテンシャル  $v_{xc}$  の具体的な表式は多くの研究者によって与えられてきているが、本研究では、交換相関ポテンシャル  $v_{xc}$  をHedin-Lunqvistが示した交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\vec{r})$  を用いる[23]。

## 2.2.4 局所スピン密度近似

スピン分極した系の場合には、majority-spinとminority-spinの電子密度をそれぞれ $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ と $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ として、交換相関エネルギーを

$$E_{xc} = [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int d\vec{r} \{ \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \} \varepsilon_{xc} \{ \rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \} \quad (2.12)$$

と近似する。これを局所スピン密度近似(Local Spin Density Approximation)と呼ぶ[26]。  $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$ は、スピン分極 $m(=\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}))$ における一様電子ガスの一電子当たりの交換相関エネルギーである。交換相関ポテンシャルはスピンの向きに依存し、例えばmajority-spinに対しては、

$$\begin{aligned} v_{xc}^{\uparrow}(\vec{r}) &= \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\uparrow}(\vec{r})} \\ &= \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})}{\partial \rho} \Big|_{\rho_{\uparrow}=\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}=\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \end{aligned} \quad (2.13)$$

ただし、

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

となる。 $v_{xc}^{\downarrow}(\vec{r})$ も同様にして与えられる。よって、式(2.6)、式(2.7)、式(2.9)は、

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) \right] \psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

$$v_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) = v_{nuc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

となる。ただし $\sigma$ は $\uparrow$ あるいは $\downarrow$ を示す。具体的な $\varepsilon_{xc}$ の表式としてはいくつかの提案があるが、本研究ではvon Barth-Hedinによる表式[27]を用いる。

## 2.2.5 LDA+U

局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)では電子相関を十分に考慮されていない。そこで、導入された計算方法がLDA+Uである。LDA+Uの全エネルギーを表す式は

$$E^{tot}(\rho, \hat{n}) = E^{LDA}(\rho) + E^{ee}(\hat{n}) - E^{dc}(\hat{n}) \quad (2.18)$$

$E^{LDA}(\sigma)$ は全電子スピン密度  $\rho^\sigma(r)$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) の局所密度スピン関数である。 $E^{ee}$ は電子間の相互作用エネルギーであり、 $E^{dc}$ はDouble-countingの項である。

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\sigma, \sigma'} n_{m_1, m_2}^\sigma \left( \langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_2, m_4 \rangle - \langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_4, m_2 \rangle \delta_{\sigma, \sigma'} \right) n_{m_3, m_4}^{\sigma'} \quad (2.19)$$

$V^{ee}$ はクーロン相互作用、 $\langle \mid \rangle$ は角積分を示す。

$F_k$ はスレーター積分、 $|lm\rangle$ は $d(f)$ は球形波長、 $n_{m_1, m_2}^\sigma$ はスピン軌道空間における $d(f)$ の行列である。

$$\langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_2, m_4 \rangle = \sum_k a_k(m_1, m_3, m_2, m_4) F_k \quad (2.20)$$

$$a_k(m_1, m_3, m_2, m_4) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-1}^k \langle lm_1 | Y_{kq} | lm_2 \rangle \times \langle lm_3 | Y_{kq}^* | lm_4 \rangle \quad (2.21)$$

Double Countingの項はLDAの全エネルギーのatomiclike臨界を満足するように取られる。

$$E^{dc}(\hat{n}) = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J}{2} \sum_\sigma n^\sigma (n^\sigma - 1) \quad (2.22)$$

$U$ と $J$ は次のように与えられる。

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1, m_3} \langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_1, m_3 \rangle \quad (2.23)$$

$$J = U - \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1, m_3} \left[ \langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_1, m_3 \rangle - \langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_3, m_1 \rangle \right] \quad (2.24)$$

## 2.3 FLAPW法

FLAPW法[28]は線形バンド計算法の中の一つである。バンド計算法と一口に言ってもその計算法は本研究の計算に利用したFLAPW法をはじめ、KKR法、LMTO法等、多岐にわたる。後に述べるFLAPW法はLAPW法を拡張したものであるため、まずLAPW法[29]について記述する。LAPW(linearized-augmented-plane-wave)法に関する詳細な論文は1975年にO.K.Andersenによって発表された。以来線形バンド計算の種々の方法が考えられてきた。KKR法やAPW法[30]では行列要素がエネルギー依存性を持つため、固有値を求める際に非常な労力を必要とする。そこで、行列要素のエネルギー依存性をなくし、標準的な固有値問題に帰着させ、計算を効率的に進めることが線形バンド計算の目的となる。固有値  $E_n(k)$  に対応する固有関数  $\psi_n$  を、エネルギーに依存しない関数  $\psi_i$  を基底関数として用いて、次のように展開する。

$$\Psi_n(\vec{r}, k) = \sum_i C_{in}(k) \psi_i(\vec{r}, k) \quad (2.25)$$

これはごくありきたりの手順であるが、問題はできるだけ少ない基底関数で精度のよい計算をするには、 $\psi_i$  としてどんな関数を用意するかということである。原子核を中心として適当な半径  $S$  の球を仮定し、この球（マフィンティン球という）の内側と外側を別々に考察する。外側の領域は格子間領域と呼ばれるが、その領域では電子の感じるポテンシャルは緩やかに変化する。したがって、格子間領域の波動関数を記述するには単純な解析関数を基底に選べばよい。この関数を包絡関数と呼ぶ。一方、深いポテンシャルを持ったマフィンティン球内では波動関数は空間的に激しく変化するが、ポテンシャルが球対称で近似できるので与えられたエネルギーについてシュレディンガー方程式を数値的に解くのは容易である。ただし、この解のエネルギー依存性が重要であり、それをまともに考慮しようとするためにAPW法等では基底関数のエネルギー依存性がもたらされた。しかしながら、通常、われわれが問題にするエネルギー領域はフェルミレベルあたりの  $1R_y$  程度のものであり、その程度の範囲内では任意のエネルギーの波動関数のマフィンティン球内の振る舞いは適当な2個の波動関数の線形結合でよく表現することができる。特に、Andersenはマフィンティン球面での与えられた境界条件（それは動径波動関数  $R_i(\vec{r}; E)$  についての対数微分、 $D_i = [\vec{r} d \ln R_i(\vec{r}; E) / d\vec{r}]_{\vec{r}=S}$  で与えられる）を満足するマフィンティン球内波動関数を、あるエネルギー軌道での解とそのエネルギー微分を用いて精度よく表現する表式を与えた。したがって、包絡関数が与えられれば、マフィンティン球面上で、それと一次微分まで連続になるマフィンティン球内の波動関数が容易に与えられ、マフィンティン球外をカバーする基底関数が定まる。格子間領域は比較的単純な関数で記述し、ポテンシャルが深くなる領域はその領域を正しく記述する別の関数につなぐ。このようにポテンシャル変動の小さ

い領域での波動関数のよい近似となる単純な解析関数を、ポテンシャル変動の大きい領域での解につなぐことを包絡関数の補強(augmentation)といい、効率のよい基底関数を作る際の重要な概念である。このようにして基底関数を作るのは、式(2.18)の展開を少数項で打ち切るのに有効である。LAPW法では包絡関数として平面波を用いている。この平面波は十分たくさんとるので格子間領域があってもよい基底系をなす。基底関数の数を考えるとLAPW法はAPW法等に比べて、一般により多くの基底関数が必要になる。それは、APW法ではMT球内の波動関数として求められるべき固有エネルギーのものがあらかじめ基底関数に組み込まれているからである。LAPW法はAPW法に比べて大次元の行列を扱わねばならないが、標準的な固有値問題に帰着できるのでスーパーコンピュータには適している。近年のコンピュータの性能や並列化の技術によりそれが可能となった。ただ、注意しなければならないのは、マフィンティン球内の波動関数の処理の仕方のため、あまり広いエネルギー領域はカバーできないということである。もしも、広いエネルギー領域を扱おうとするならば、それを $1R_y$ 程度のいくつかの領域に分け、各領域を代表するエネルギー別の波動関数とそのエネルギー微分を用いて、それぞれのエネルギー領域でマフィンティン球内波動関数の処理をしなければならない。これを怠るとしばしば、"ghost band"と呼ばれる実体のないバンドが出現する。

LAPW法で用いたマフィンティン近似は結晶のポテンシャル形状に制限をつけているが、そうした制限を除いて一般の形状のポテンシャルを扱おうとする一つの方法がFLAPW(full-potential LAPW)法である。FLAPW法では、

- (1) 求められた一般の形の電荷分布についてポアソン方程式を解く
- (2) 電荷分布について非線形な交換・相関ポテンシャルを求める
- (3) 得られたポテンシャルに関し、LAPW法の基底を用いた行列要素の計算を行い、その固有値を解く
- (4) 得られた固有状態を用い電荷分布を求める

を行い自己無撞着(self-consistent)な解を求めることになる。

## 2.4 おわりに

本章では、基礎理論である密度汎関数理論から、多電子系のシュレディンガー方程式を電子密度の汎関数とそれに関連する計算方法に書き換える Kohn-Sham 方程式について説明した。さらに、Kohn-Sham 方程式を解く際の近似法として局所密度近似と局所スピン密度近似、オンサイトクーロン相互作用(LDA+U)について説明し、最後に本研究で用いる FLAPW 法に関する説明をした。



## 第3章 バルク $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ 及び $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の

### 全エネルギー計算

#### 3.1 はじめに

本章では、Mn ドープⅢ-V族混晶半導体の構造安定性を議論するために、第一原理計算から規則構造における全エネルギーの計算を行う。第一原理計算の手法として局所スピン密度近似(LDA)を用い、Mn 原子が入る系においては、オンサイトの電子相関を考慮するため、LDA+U を用いて全エネルギーを議論する。また、このとき強磁性状態を考慮して議論を行う。

#### 3.2 規則構造における計算モデル

規則構造の全エネルギーを計算するにあたり、図 3-1、3-2 で示したように閃亜鉛鉱型構造、岩塩鉱型構造において計算を行う。 $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$ ,  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の  $m, n$  に対し、表 3-1 の整数を代入した 15 個の規則構造モデルを用いて計算する。さらに、閃亜鉛鉱型構造のアニオン原子(As,N)は最近接原子との相互作用が原子種によって異なるため、Ga-As 間、In-As 間、Mn-As 間のボンド長が変化していることが考えられる。このため、規則構造の全エネルギーを議論する際には、アニオン原子(As,N)の変位を考慮して計算を行う。また岩塩鉱型構造においては、アニオン原子の最近接原子種が異なる場合においても、対称性を考慮すると変位が生じないと考えられるため、理想的な規則構造における計算を行う。

表 3-1 規則構造における組成

m	4	0	0	3	2	1	0	0	0	3	2	1	2	1	1
n	0	4	0	0	0	0	3	2	1	1	2	3	1	2	1

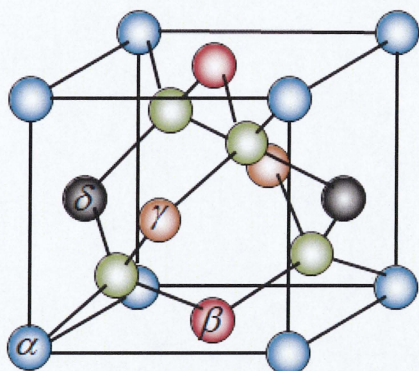


図 3-1 閃亜鉛鉱型構造モデル.

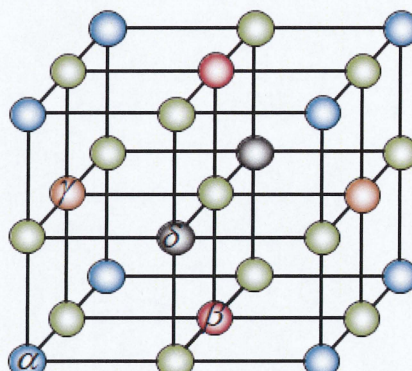


図 3-2 岩塩型構造モデル.

### 3.3 閃亜鉛鉱型構造の計算結果

LDA及びLDA+Uを用いて各規則構造における全エネルギーの計算を行った。近似方法はLDA、LDA+U ( $U=4.0\text{eV}$ ,  $J=0.9\text{eV}$ )を用い[31]、MT 球の半径をGa,In,Mn は2.3 a.u、As及びN は2.0及び1.2, a.u、基底関数（平面波）のカットオフを3.9a.uとした。また、計算結果を次式のマーナハン関数(3.1)でFittingすることにより規則構造の全エネルギーを格子定数(体積)の関数に表した。

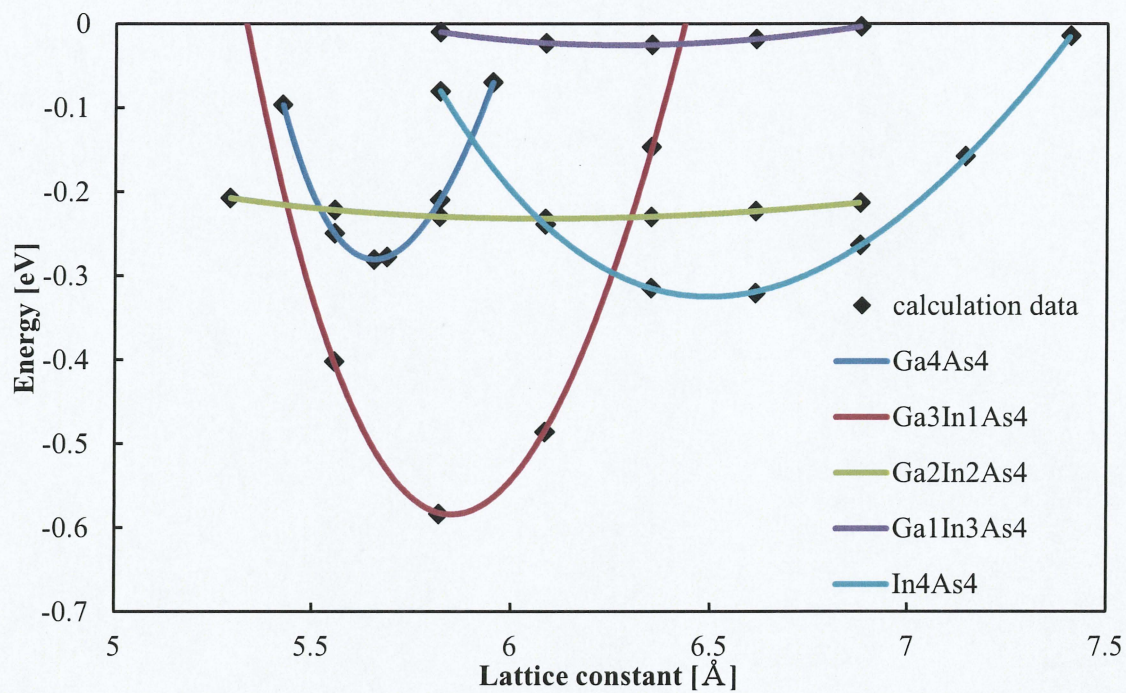
$$E_{tot}(V) = \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] + E_{tot}(V_0) \quad (3.1)$$

また、その関数から平衡格子定数を見積もり、その時の全エネルギー、体積弾性率も求めた。

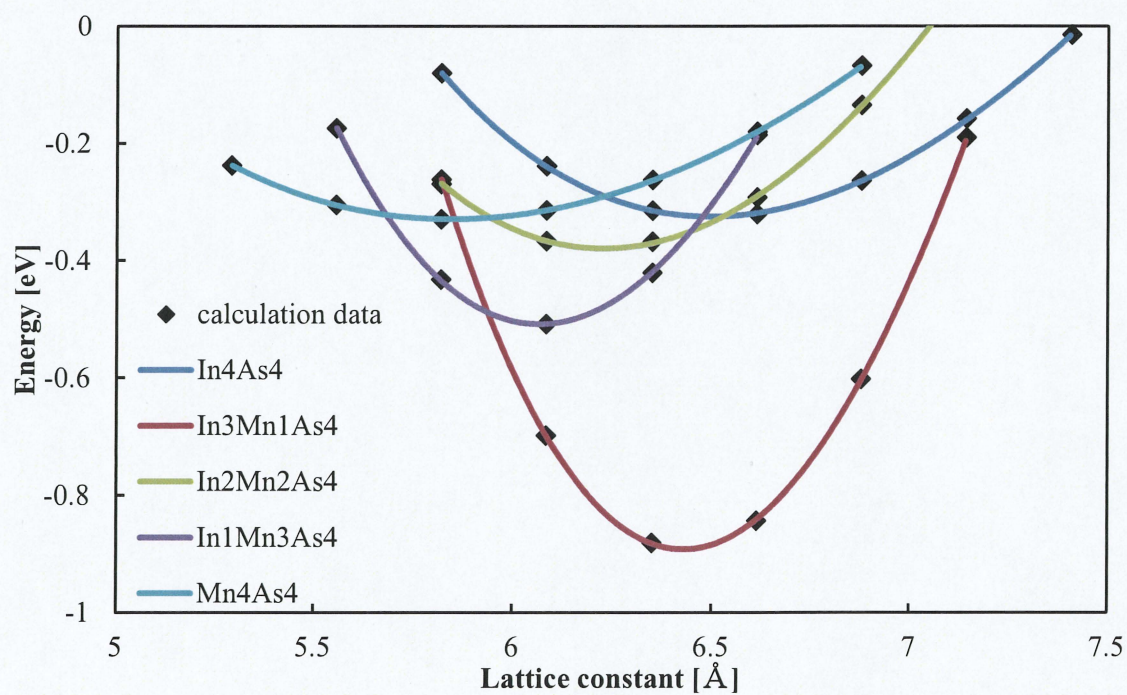
#### 3.3.1 $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$ の計算結果

LDA 及び LDA+U における規則構造の全エネルギー曲線の計算結果とマーナハン関数にFitting させたグラフを図 3-3 に示す。また、図 3-4 に規則構造における格子定数組成依存性、表 3-2 に格子定数の計算結果を示す。図 3-4, 表 3-2 から、閃亜鉛鉱型構造の規則構造において各組成における平衡格子定数はベガード則に従っていることがわかる。また、GaAs の格子定数( $5.656\text{\AA}$ )、InAs の格子定数( $6.056\text{\AA}$ )は実験結果と近い値を示した。同様に MnAs の格子定数( $5.720\text{\AA}$ )は MnAs 閃亜鉛鉱型構造の量子ドットの格子定数[32]とほぼ一致した。



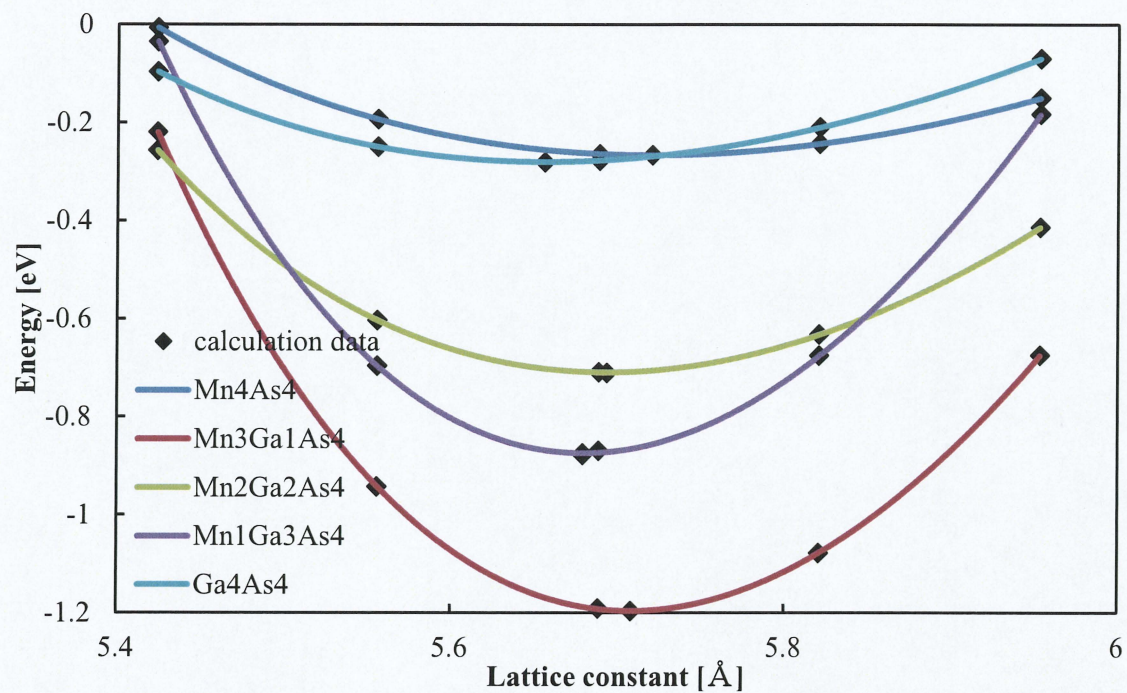


Ga<sub>m</sub>In<sub>n</sub>As<sub>4</sub> の全エネルギー曲線

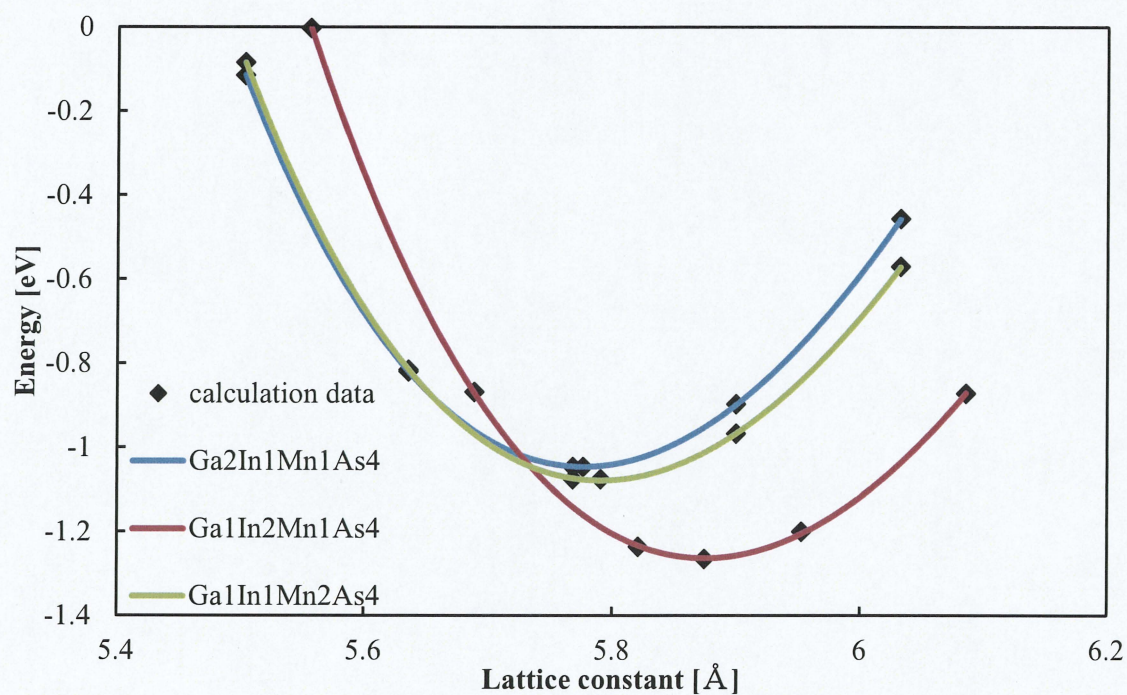


In<sub>n</sub>Mn<sub>4-n</sub>As<sub>4</sub> の全エネルギー曲線





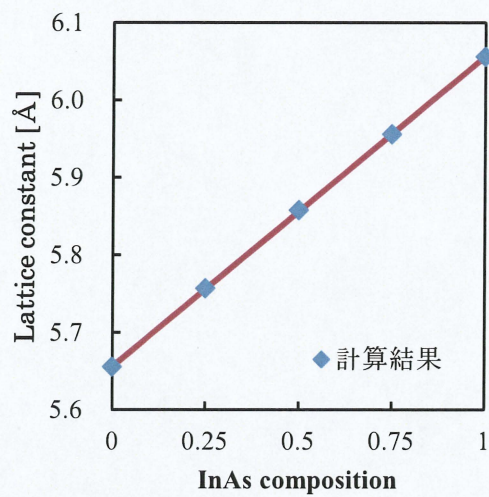
Mn<sub>4-m</sub>Ga<sub>m</sub>As<sub>4</sub> の全エネルギー曲線



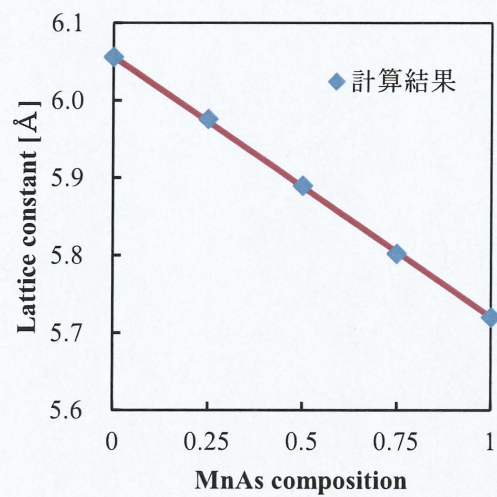
Ga<sub>m</sub>In<sub>n</sub>Mn<sub>4-m-n</sub>As<sub>4</sub> の全エネルギー曲線

図 3-3 閃亜鉛鉱型構造 Ga<sub>m</sub>In<sub>n</sub>Mn<sub>4-m-n</sub>As<sub>4</sub> の規則構造における全エネルギー曲線.

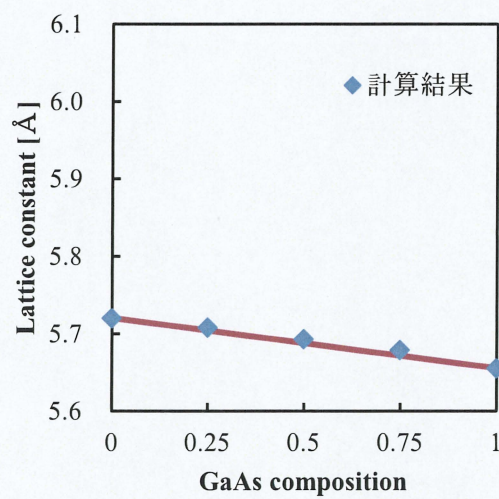




Ga<sub>m</sub>In<sub>n</sub>As<sub>4</sub> の格子定数組成依存性



In<sub>n</sub>Mn<sub>4-n</sub>As<sub>4</sub> の格子定数組成依存性



Mn<sub>4-m</sub>Ga<sub>m</sub>As<sub>4</sub> の格子定数組成依存性

図 3-4 閃亜鉛鉱型構造 Ga<sub>m</sub>In<sub>n</sub>Mn<sub>4-m-n</sub>As<sub>4</sub> の規則構造における格子定数組成依存性.

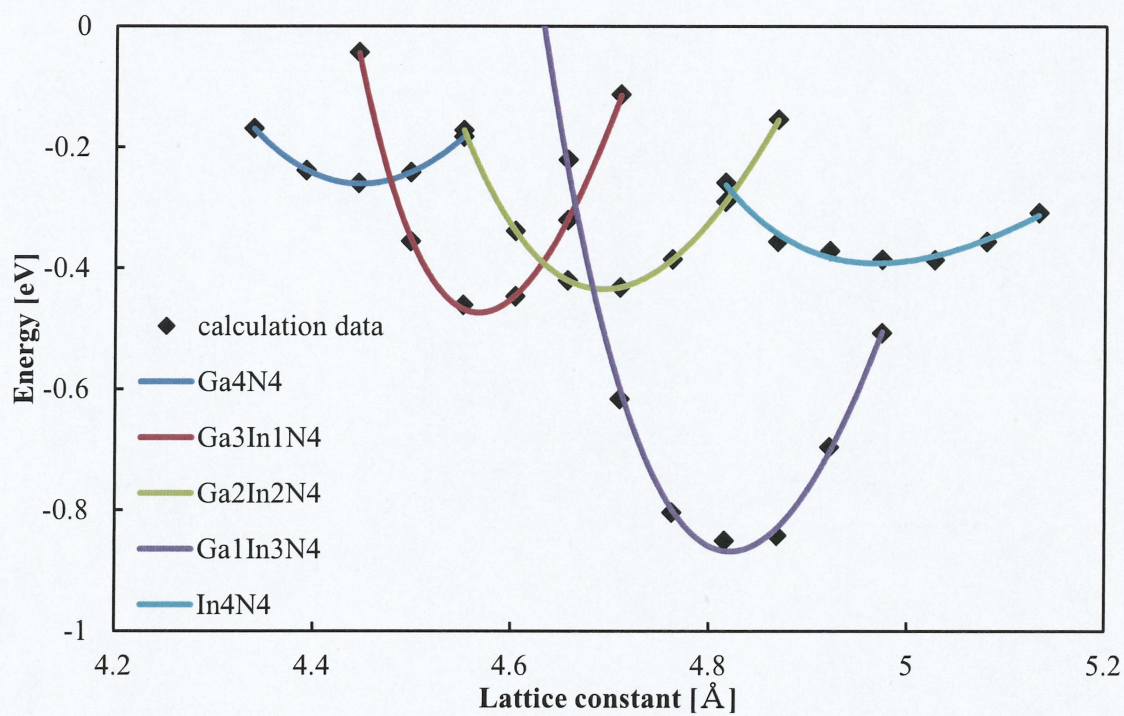
表 3-2 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の規則構造における計算結果.

m,n	組成	格子定数 [ $\text{\AA}$ ]	体積弾性率 [GPa]	全エネルギー[hartree/f.u.]
4,0	GaAs	5.656	72.5	-4199.27031
0,4	InAs	6.056	58.4	-8135.96684
0,0	MnAs	5.720	60.8	-3414.39980
3,1	$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{As}_4$	5.757	68.3	-5183.44327
2,2	$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{As}_4$	5.858	64.4	-6167.61720
1,3	$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{As}_4$	5.956	61.5	-7151.79180
0,3	$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.976	57.9	-6955.57365
0,2	$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$	5.890	58	-5775.18167
0,1	$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$	5.802	59	-4594.79039
1,0	$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$	5.708	62.3	-3610.61601
2,0	$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{As}_4$	5.693	64.2	-3806.83304
3,0	$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$	5.679	62.3	-4003.05052
2,1	$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.777	64.2	-4987.22461
1,2	$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.875	60.6	-5971.39910
1,1	$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{As}_4$	5.791	61.3	-4791.00741

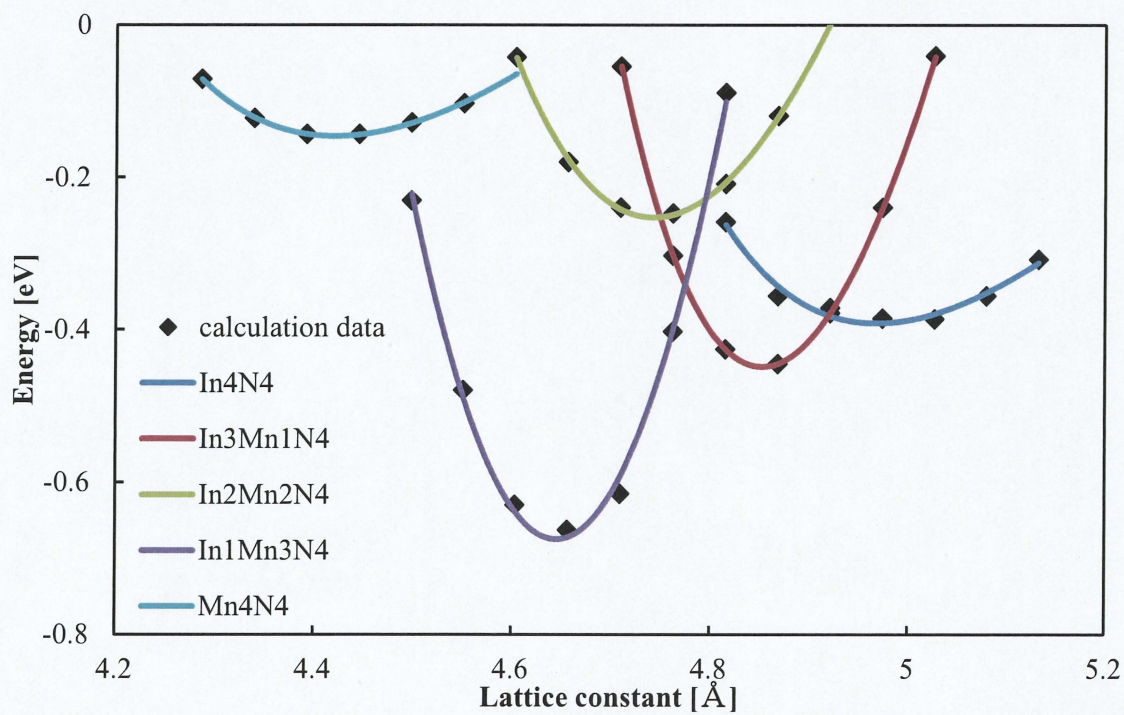
### 3.3.2 $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$ の計算結果

閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  においても As 系と同様に 15 個の規則構造において全エネルギーの計算を行った。また、3.3.1 と同様に全エネルギー計算結果をマーナハン関数に Fitting して平衡格子定数、体積弾性率を導出した。図 3-5 に規則構造の全エネルギー曲線を示し、図 3-6 に格子定数組成依存性を示す。また、表 3-3 に計算結果のまとめを示す。図 3-6 から見てわかるように閃亜鉛鉱型構造の As の系とは異なり、混晶における平衡格子定数の組成依存性がベガード則から少しずれる結果となった。また、GaN の格子定数  $4.447\text{\AA}$ 、InN の格子定数  $4.968\text{\AA}$  は計算結果[33]とよい一致をしている。しかし、MnN の  $4.420\text{\AA}$  は他の計算結果[34]と比較すると小さく見積もられており、これが混晶の平衡格子定数がベガード則からずれる原因と考えられる。



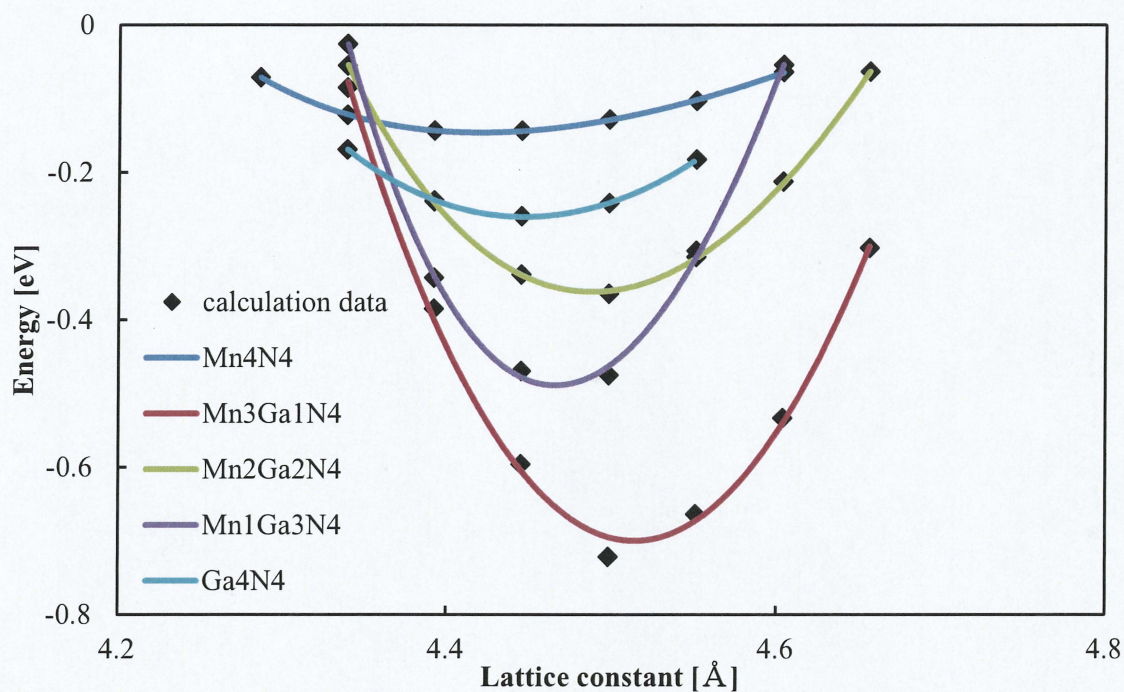


$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{N}_4$  の全エネルギー曲線

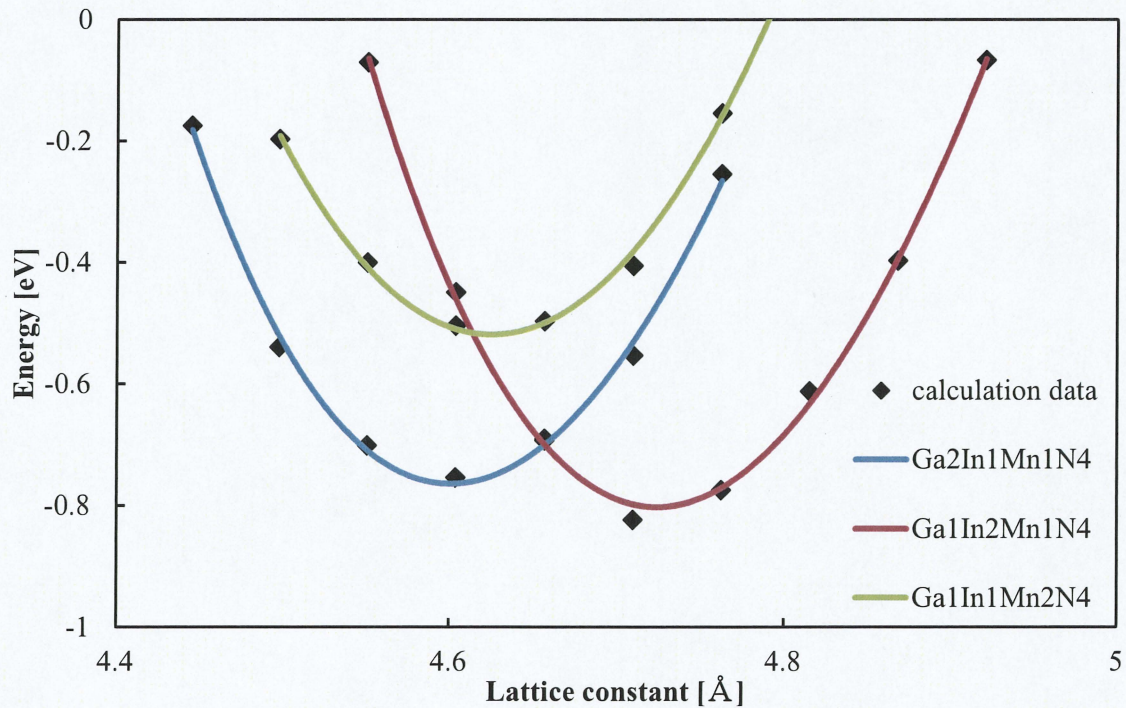


$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{N}_4$  の全エネルギー曲線





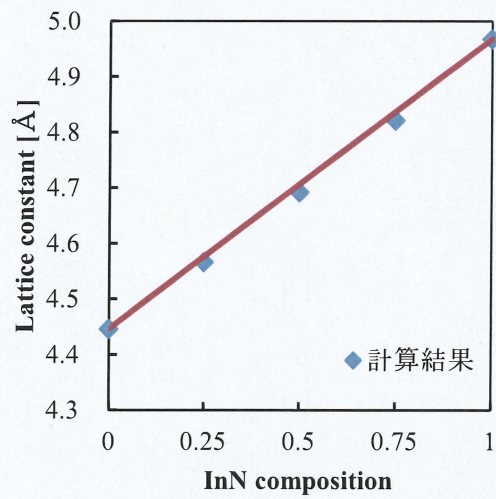
$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{N}_4$  の全エネルギー曲線



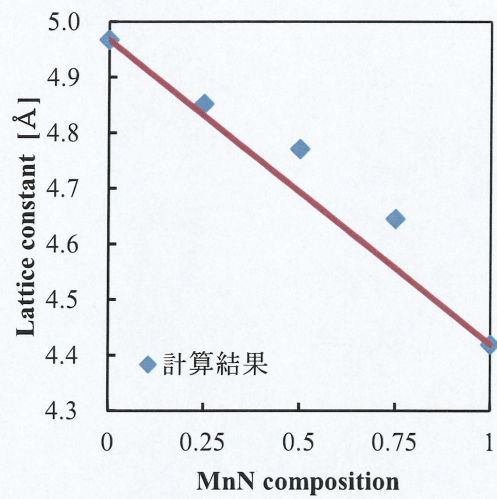
$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の全エネルギー曲線

図 3-5 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の規則構造における全エネルギー曲線.

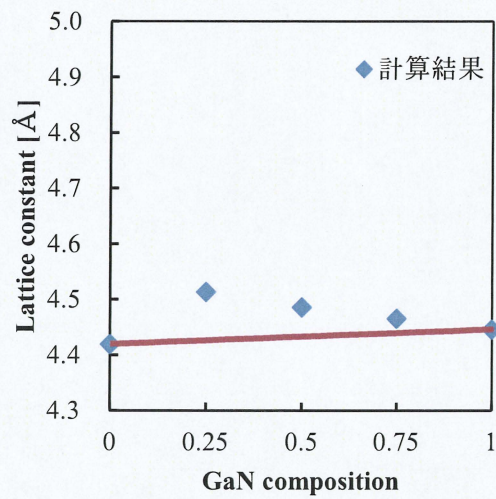




Ga<sub>m</sub>In<sub>n</sub>N<sub>4</sub> の格子定数組成依存性



In<sub>n</sub>Mn<sub>4-n</sub>N<sub>4</sub> の格子定数組成依存性



Mn<sub>4-m</sub>Ga<sub>m</sub>N<sub>4</sub> の格子定数組成依存性

図 3-6 閃亜鉛鉱型構造 Ga<sub>m</sub>In<sub>n</sub>Mn<sub>4-m-n</sub>N<sub>4</sub> の規則構造における格子定数組成依存性.

表 3-3 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の規則構造における計算結果.

m,n	組成	格子定数 [ $\text{\AA}$ ]	体積弾性率 [GPa]	全エネルギー[hartree/f.u.]
4,0	GaN	4.447	240.0	-1995.63957
0,4	InN	4.968	113.1	-5932.29439
0,0	MnN	4.420	104.3	-1210.77537
3,1	$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{N}_4$	4.567	175.7	-2979.79935
2,2	$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{N}_4$	4.692	166.4	-3963.96299
1,3	$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{N}_4$	4.821	137.4	-4948.12798
0,3	$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{N}_4$	4.853	118.6	-4751.90912
0,2	$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{N}_4$	4.771	141.8	-3571.52965
0,1	$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{N}_4$	4.646	156.8	-2391.15120
1,0	$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	4.514	157.5	-1406.98643
2,0	$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$	4.486	192.0	-1603.20165
3,0	$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	4.466	205.0	-1799.41699
2,1	$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{N}_4$	4.601	165.1	-2783.57952
1,2	$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{N}_4$	4.724	163.0	-3767.74487
1,1	$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{N}_4$	4.626	149.8	-2587.36477

### 3.4 岩塩型構造の計算結果

3.3 節の閃亜鉛鉱型構造の計算結果と同様に、LDA 及び LDA+U を用いて各規則構造における全エネルギーの計算を行い、平衡格子定数とそのときの体積弾性率を見積もった。

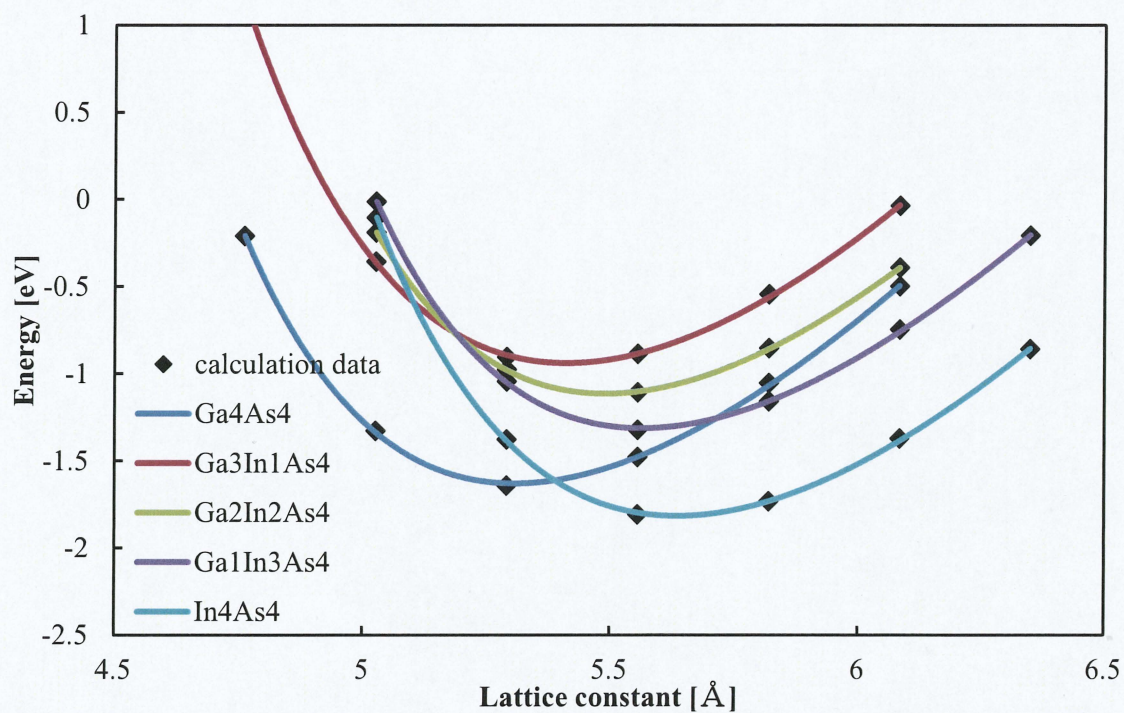
#### 3.4.1 $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$ の計算結果

図 3-7 に岩塩型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の規則構造における全エネルギー曲線を示し、図 3-9 に規則構造における格子定数組成依存性、表 3-4 に格子定数と体積弾性率の計算結果をまとめたものを示す。図 3-7, 表 3-4 から、岩塩型構造の規則構造において各組成における平衡格子定数はベガード則よりも上に凸の関数になっていることわかる。これは閃亜鉛鉱型構造の混晶は、Ga-As, In-As, Mn-As のボンド長が、カチオンサイトにある As 原子の原子緩和によってボンド長の調整が行われ、混晶の格子定数がベガード則に従うのに対し、岩塩型構造では原子変位が生じないため、混晶の格子定数はベガード則より大きく見積もられたと考えられる。また、岩塩型構造 GaAs の格子定数(5.309 Å)、InAs の格子定数(5.636 Å)は他の計算結果[35,36]と近い値を示した。

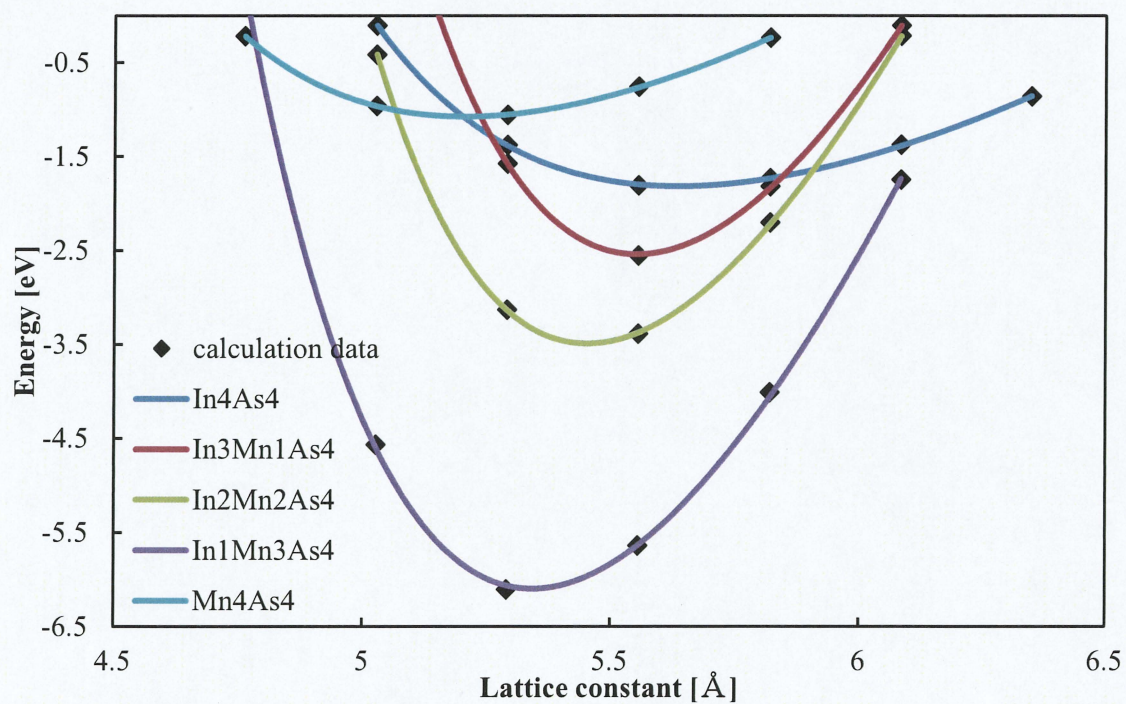
#### 3.4.2 $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$ の計算結果

図 3-8 に岩塩型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の規則構造における全エネルギー曲線を示し、図 3-9 に規則構造における格子定数組成依存性、表 3-5 に平衡格子定数とその体積弾性率、全エネルギーの計算結果を示す。図 3-9, 表 3-5 から、3.4.1 節の As 系と同様に岩塩型構造の規則構造において各組成における平衡格子定数はベガード則よりも上に凸の関数となった。原因についても同様の傾向であると考えられる。



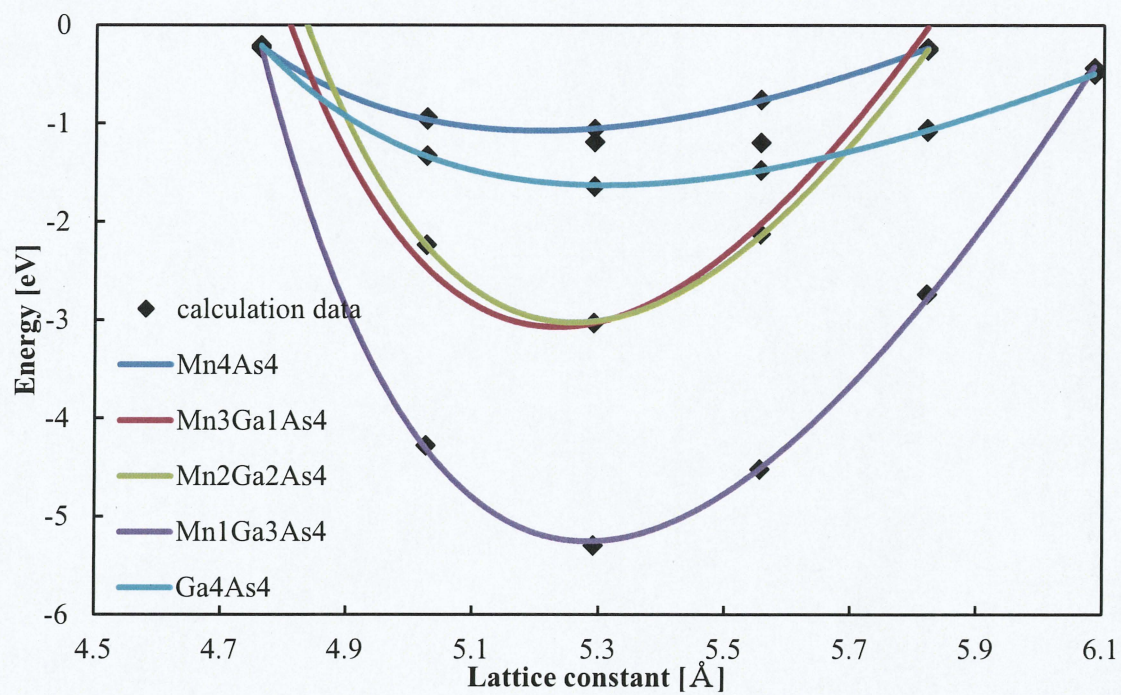


$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$  の全エネルギー曲線

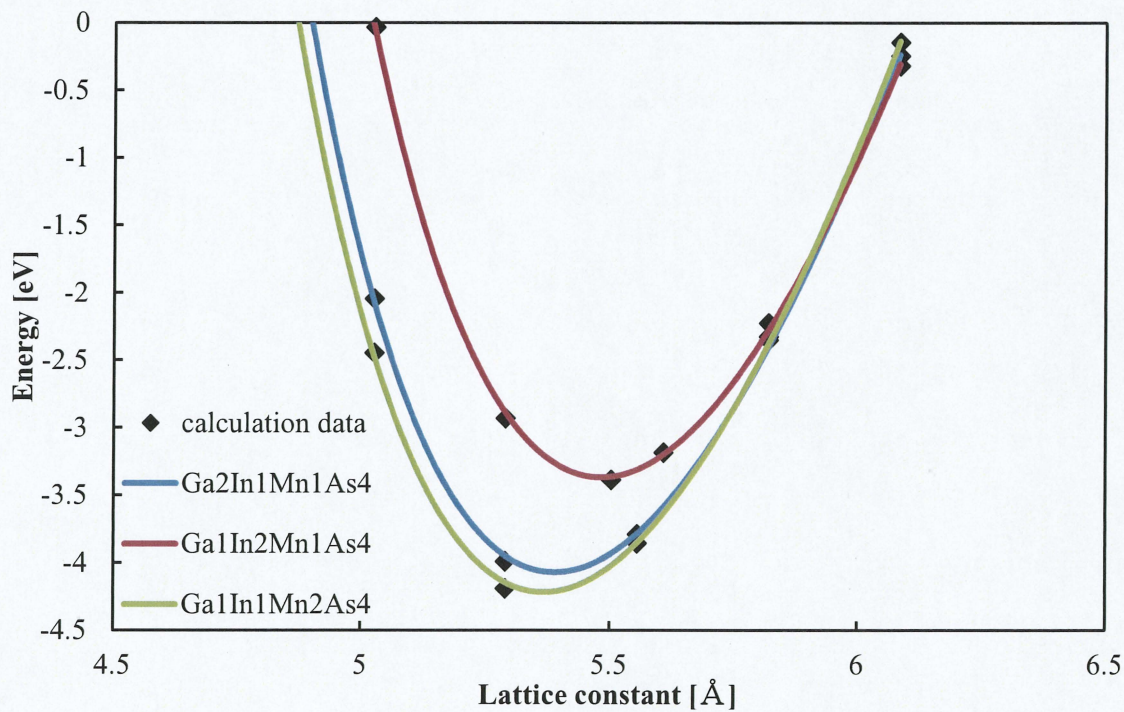


$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の全エネルギー曲線





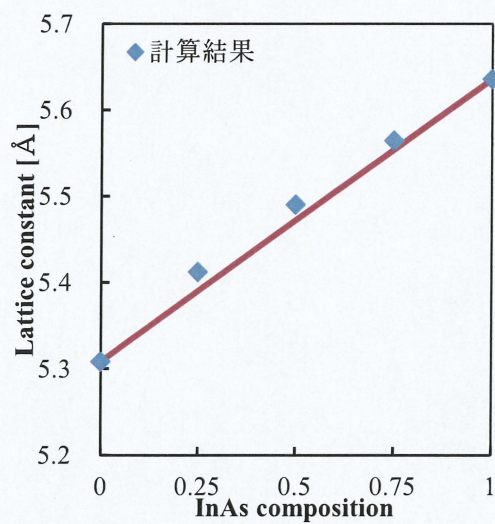
$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の全エネルギー曲線



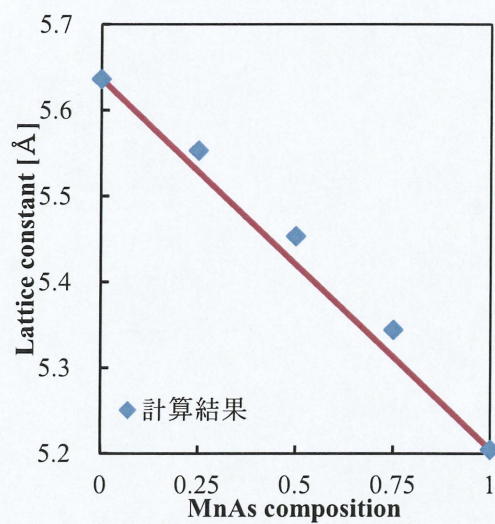
$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の全エネルギー曲線

図 3-7 岩塩型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の規則構造における全エネルギー曲線。

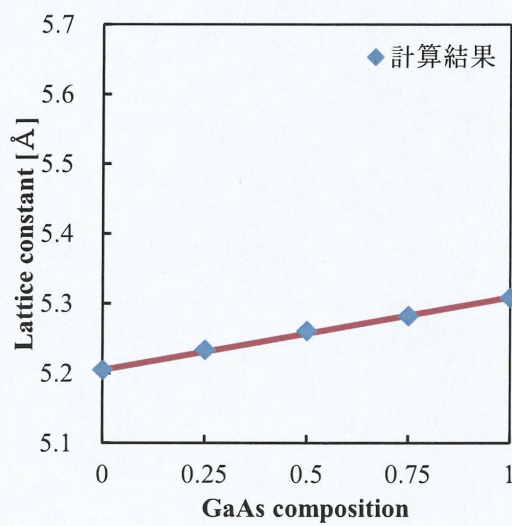




$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$  の格子定数組成依存性



$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の格子定数組成依存性



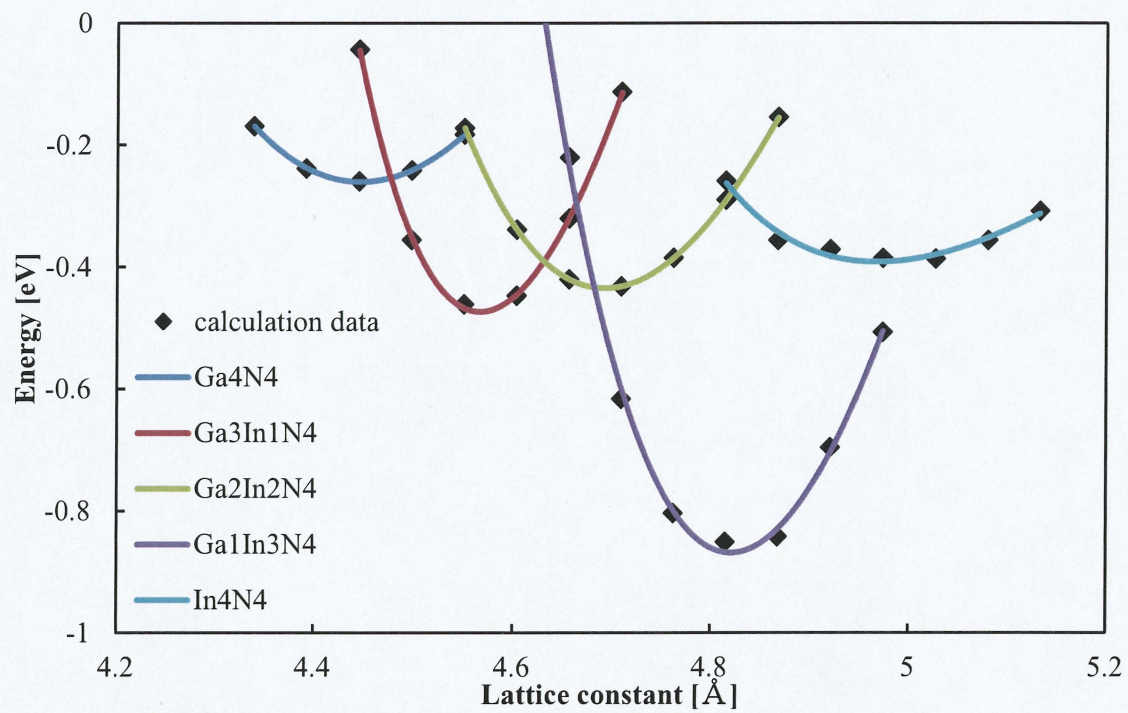
$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の格子定数組成依存性

図 3-8 岩塩型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の規則構造における格子定数組成依存性.

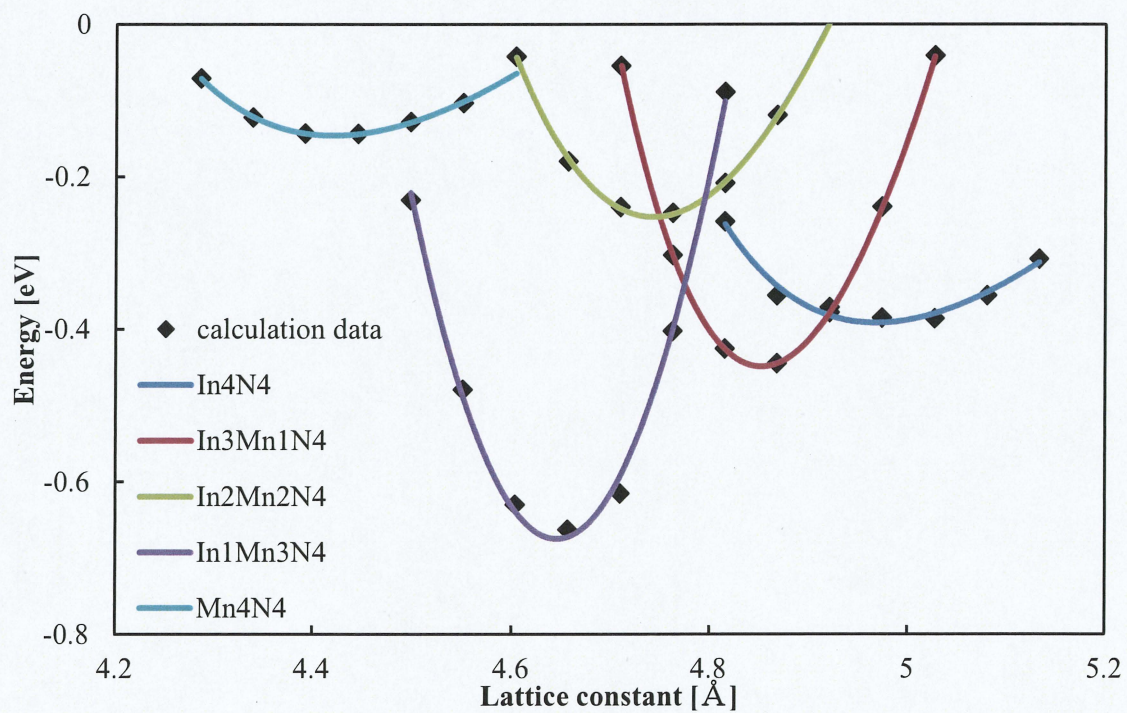
表 3-4 岩塩型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の規則構造における計算結果.

m,n	組成	格子定数 [ $\text{\AA}$ ]	体積弾性率 [GPa]	全エネルギー[hrt/f.u.]
4,0	GaAs	5.309	79.0	-4199.24990
0,4	InAs	5.636	70.6	-8135.95675
0,0	MnAs	5.205	85.2	-3414.42949
3,1	$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{As}_4$	5.413	76.0	-5183.42450
2,2	$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{As}_4$	5.491	75.7	-6167.60095
1,3	$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{As}_4$	5.565	72.2	-7151.77824
0,3	$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.553	74.4	-6955.57083
0,2	$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$	5.453	77.8	-5775.18706
0,1	$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$	5.344	78.6	-4594.80602
1,0	$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$	5.234	83.4	-3610.63321
2,0	$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{As}_4$	5.261	81.9	-3806.83779
3,0	$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$	5.282	79.7	-4003.04326
2,1	$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.390	76.3	-4987.21739
1,2	$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.483	74.9	-5971.39345
1,1	$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{As}_4$	5.368	77.4	-4791.01124



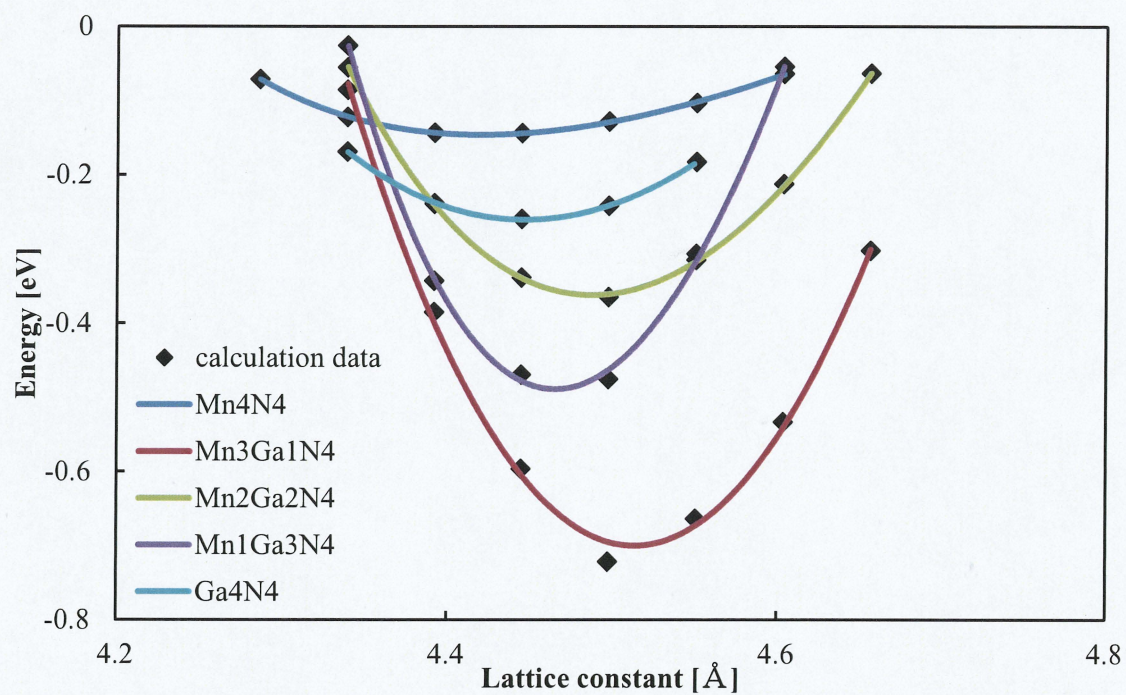


$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{N}_4$  の全エネルギー曲線

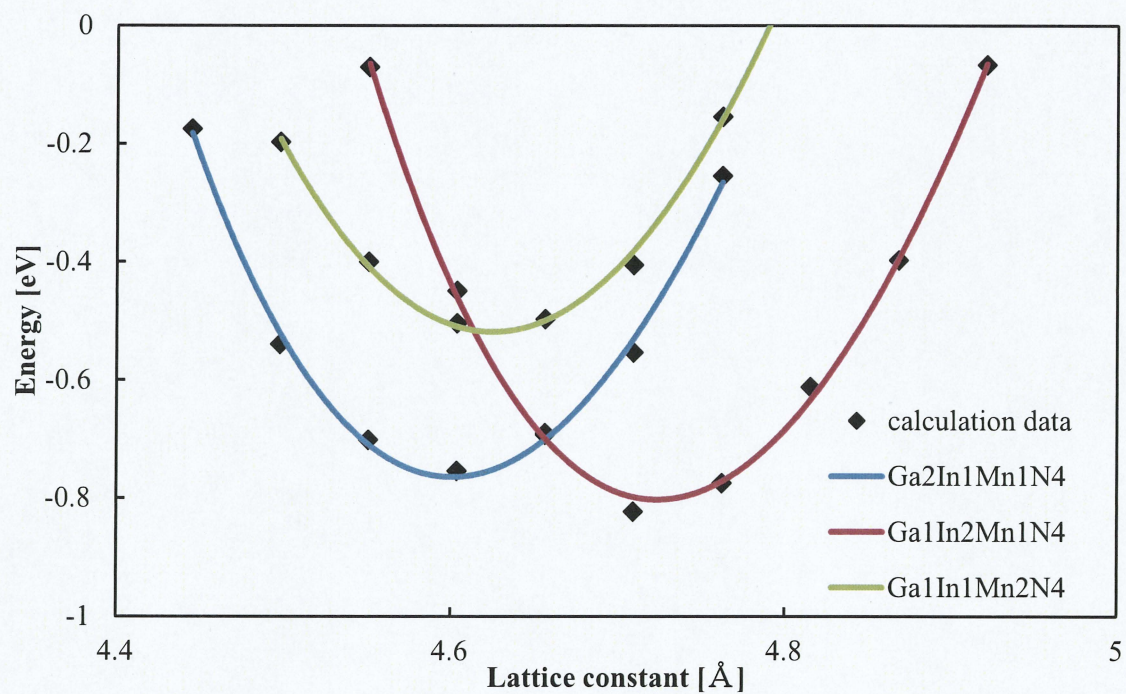


$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{N}_4$  の全エネルギー曲線





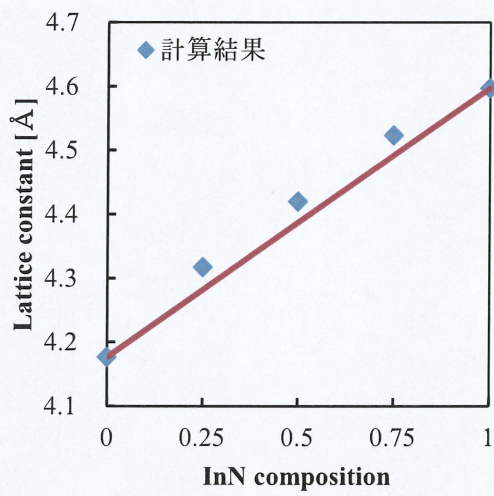
$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{N}_4$  の全エネルギー曲線



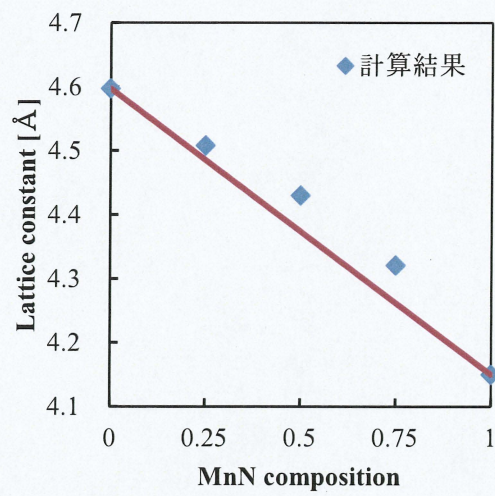
$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の全エネルギー曲線

図 3-9 岩塩型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の規則構造における全エネルギー曲線.

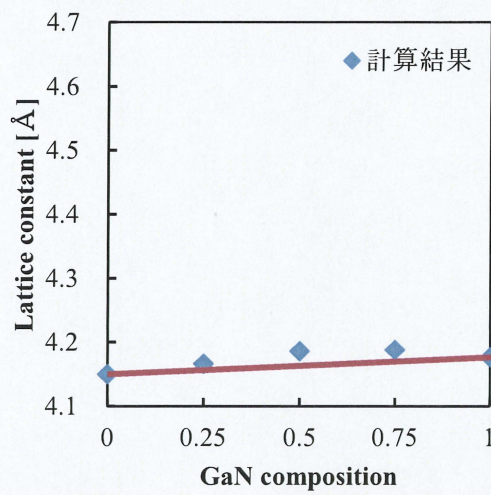




Ga<sub>m</sub>In<sub>n</sub>N<sub>4</sub> の格子定数組成依存性



In<sub>n</sub>Mn<sub>4-n</sub>N<sub>4</sub> の格子定数組成依存性



Mn<sub>4-m</sub>Ga<sub>m</sub>N<sub>4</sub> の格子定数組成依存性

図 3-10 岩塩型構造 Ga<sub>m</sub>In<sub>n</sub>Mn<sub>4-m-n</sub>N<sub>4</sub> の規則構造における格子定数組成依存性.

表 3-5 岩塩型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の規則構造における計算結果.

m,n	組成	格子定数 [ $\text{\AA}$ ]	体積弾性率 [GPa]	全エネルギー[hartree/f.u.]
4,0	GaN	4.177	242.4	-1995.60883
0,4	InN	4.597	196.4	-5932.28552
0,0	MnN	4.150	190.8	-1210.79611
3,1	$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{N}_4$	4.318	226.8	-2979.77053
2,2	$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{N}_4$	4.420	213.2	-3963.93839
1,3	$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{N}_4$	4.524	193.5	-4948.11038
0,3	$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{N}_4$	4.509	302.3	-4751.90736
0,2	$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{N}_4$	4.430	199.6	-3571.52961
0,1	$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{N}_4$	4.321	206.2	-2391.15834
3,0	$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	4.167	212.1	-1406.99845
2,0	$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$	4.187	233.5	-1603.20157
1,0	$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	4.188	242.6	-1799.40514
2,1	$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{N}_4$	4.311	232.1	-2783.56635
1,2	$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{N}_4$	4.428	208.1	-3767.73388
1,1	$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{N}_4$	4.316	218.9	-2587.36222

### 3.5 閃亜鉛鉱型構造-岩塩型構造間の相対的安定性

3.3、3.4 節にて  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  及び  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の閃亜鉛鉱型構造と岩塩型構造の平衡格子定数における全エネルギーを計算した。この節ではまず単純な  $\text{GaAs}(\text{GaN})$ 、 $\text{InAs}(\text{InN})$ 、 $\text{MnAs}(\text{MnN})$  について二つの構造間での安定性を検討する。引き続き、擬三元系  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  及び  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の全組成領域において相対的構造安定性を検討する。

#### 3.5.1 $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$ の相対的構造安定性

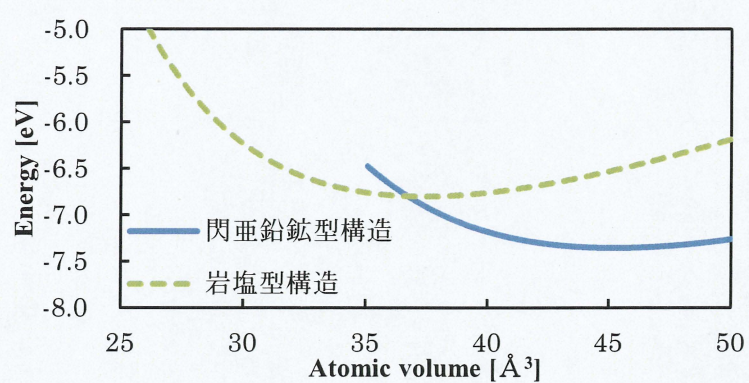
図 3-11 に  $\text{GaAs}$ 、 $\text{InAs}$ 、 $\text{MnAs}$  の閃亜鉛鉱型構造(4 配位)と岩塩型構造(6 配位)の全エネルギーを原子容積比の関数として示す。計算結果から、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InAs}$  は閃亜鉛鉱型構造(4 配位)が安定構造であり、 $\text{MnAs}$  は岩塩型構造が安定構造であることが分かった。 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InAs}$  は閃亜鉛鉱型構造が最安定構造であるという計算結果と一致するため、この結果は妥当であるといえる。また、 $\text{MnAs}$  は  $\text{NiAs}$  型構造(6 配位)が最安定構造であり、今回の計算結果では同じ 6 配位構造である岩塩型構造が 4 配位構造である岩塩鉱型構造より安定であるという結果は理論計算と定性的に一致する。

図 3-12 に  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の全組成領域における閃亜鉛鉱型構造(4 配位)-岩塩型構造(6 配位)相対的構造安定性を示し、計算結果を表 3-6 に示す。この図は、全組成領域において閃亜鉛鉱型構造と岩塩型構造のエネルギー差を等高線で示したものであり、エネルギー差  $\Delta E_{\text{RS-ZB}}$  は組成と格子定数をパラメータとして次式で与えられる。

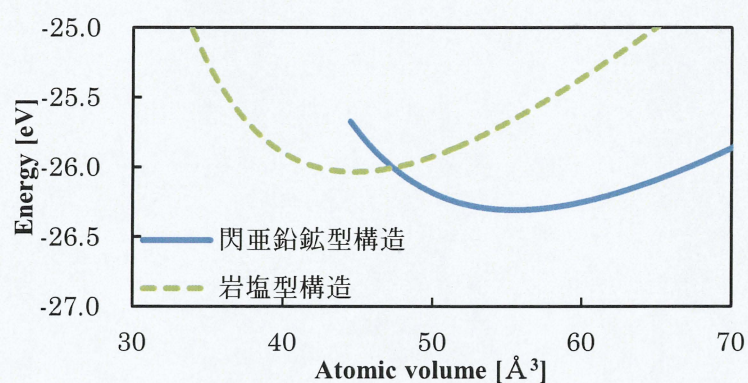
$$\Delta E_{\text{RS-ZB}} = E_{\text{RS}}(x, a) - E_{\text{ZB}}(x, a) \quad (3.1)$$

ここで、 $\Delta E_{\text{RS-ZB}}$  が正の値を持つとき閃亜鉛鉱型構造が安定となり負の値を持つとき岩塩型構造が安定となる。また、図 3-12 から、 $\text{MnAs}$  は組成が約 50%以上の領域においても閃亜鉛鉱型構造(4 配位)が安定であり、これは結晶成長において格子拘束など外部から何らかの寄与を導入することで、 $\text{MnAs}$  を約 50%ほど閃亜鉛鉱型構造のまま固溶させることが可能であることを示唆している。

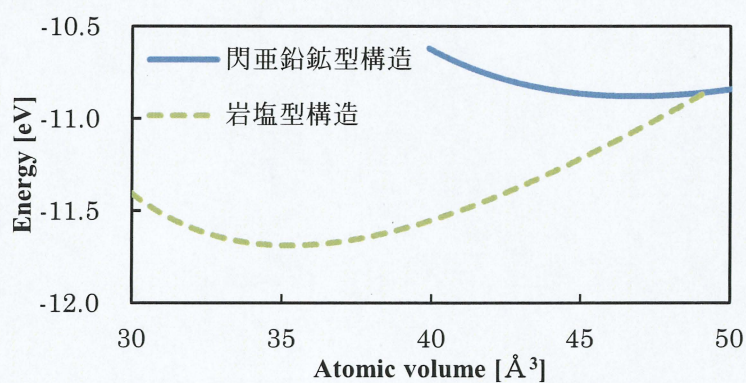




GaAs エネルギー-原子容積比依存性



InAs エネルギー-原子容積比依存性



MnAs エネルギー-原子容積比依存性

図 3-11 GaAs, InAs, MnAs の相対的構造安定性.



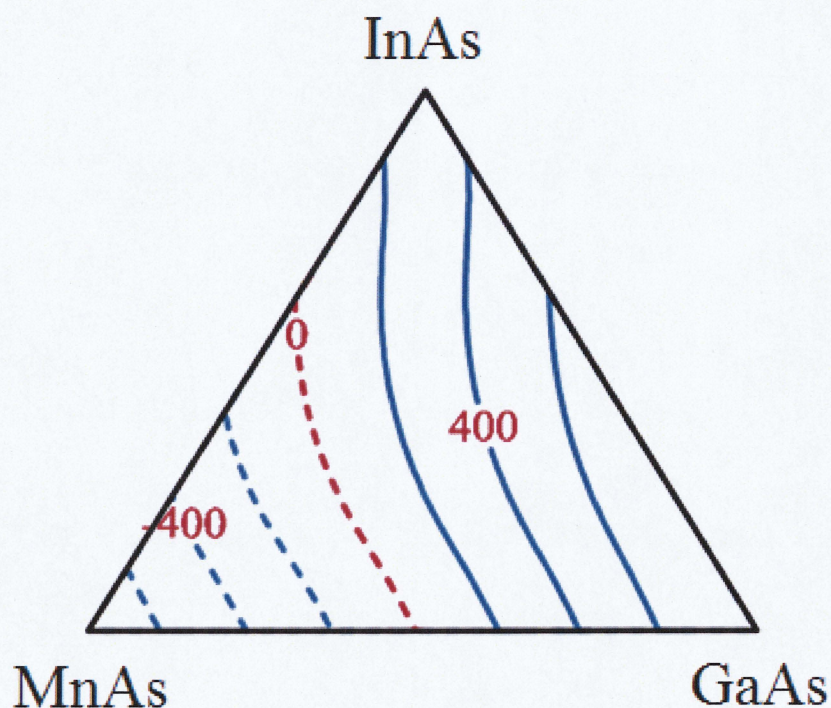


図 3-12  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  閃亜鉛鉱型構造-岩塩型構造間の相対的構造安定性.

表 3-6  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の閃亜鉛鉱型構造-岩塩型構造エネルギー差.

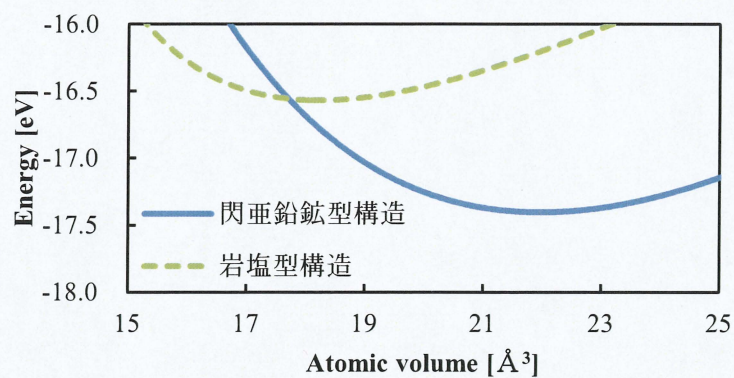
組成	$\Delta E_{\text{RS-ZB}}$ [meV/f.u.]
GaAs	555.3
InAs	274.7
MnAs	-808.1
$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{As}_4$	542.7
$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{As}_4$	479.7
$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{As}_4$	393.6
$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$	115.8
$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$	-101.9
$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$	-393.4
$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$	-429.6
$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{As}_4$	-74.5
$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$	256.4
$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$	256.4
$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$	203.9
$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{As}_4$	-55.9

### 3.5.2 $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$ の相対的構造安定性

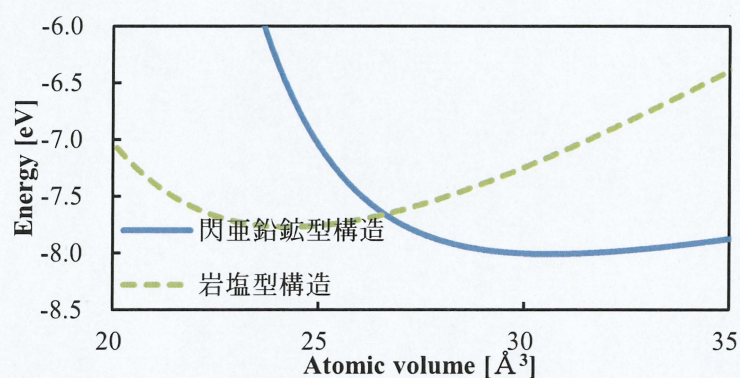
図 3-13 に  $\text{GaN}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{MnN}$  の閃亜鉛鉱型構造(4 配位)と岩塩型構造(6 配位)のエネルギーを原子容積比の関数として示し、表 3-7 にエネルギー差の計算結果を示す。結果は  $\text{As}$  の系と同様、 $\text{GaN}$ ,  $\text{InN}$  は閃亜鉛鉱型構造(4 配位)が安定構造となり、 $\text{MnN}$  は岩塩型構造(6 配位)が安定構造となった。理論計算から、 $\text{GaN}$ ,  $\text{InN}$  はウルツ鉱型構造(4 配位)が最安定構造であり[33]、 $\text{MnN}$  は岩塩型構造(6 配位)が最安定構造である[34]ことが確認されているため、本計算の相対的構造安定性は定性的に妥当であるといえる。

図 3-14 に  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  の全組成領域における閃亜鉛鉱型構造(4 配位)-岩塩型構造(6 配位)相対的構造安定性を示す。傾向は  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  と一致し、低  $\text{Mn}$  組成領域において閃亜鉛鉱型構造が安定であることが確認できた。

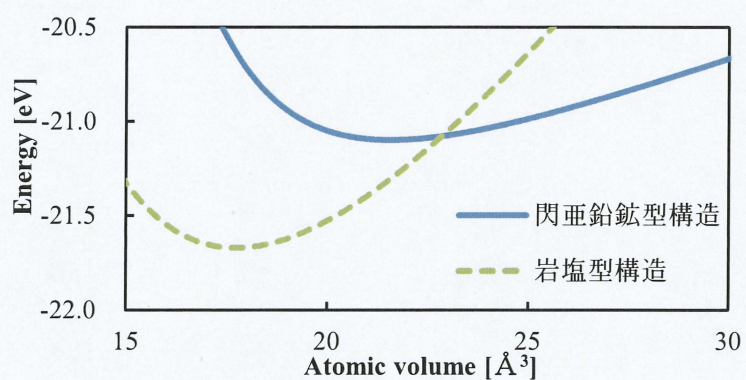




GaN エネルギー-原子容積比依存性



InN エネルギー-原子容積比依存性



MnN エネルギー-原子容積比依存性

図 3-13 GaN, InN, MnN の相対的構造安定性.



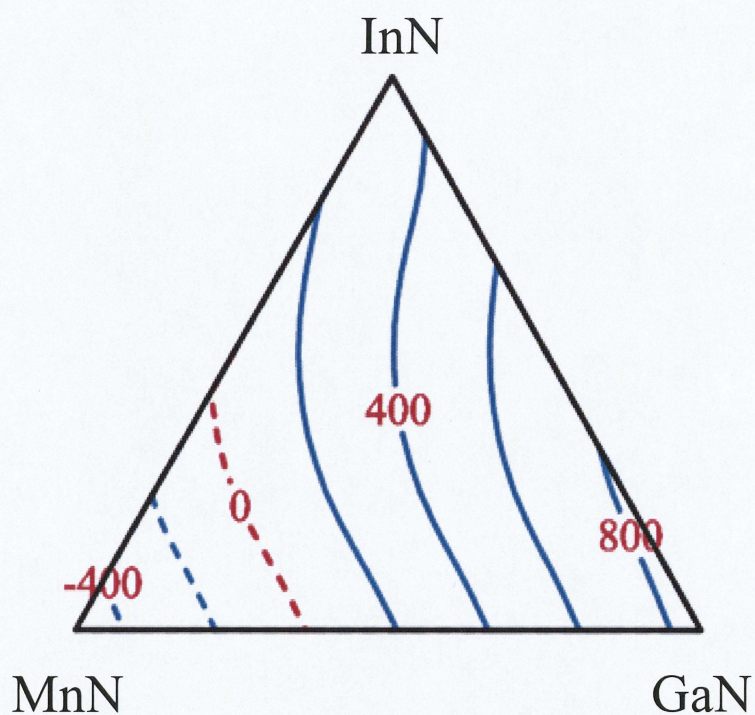


図 3-14  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  閃亜鉛鉱型構造-岩塩型構造間の相対的構造安定性.

表 3-7  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の閃亜鉛鉱型構造-岩塩型構造エネルギー差.

組成	$\Delta E_{\text{RS-ZB}}$ [meV/f.u.]
GaN	836.4
InN	241.3
MnN	-564.3
$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{N}_4$	891.2
$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{N}_4$	778.1
$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{N}_4$	552.6
$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{N}_4$	198.0
$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{N}_4$	143.5
$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{N}_4$	-87.4
$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	-191.4
$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$	160.5
$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	500.1
$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{N}_4$	568.1
$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{N}_4$	464.1
$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{N}_4$	243.6

### 3.6 おわりに

本章では Mn ドープⅢ-V族混晶半導体の構造安定性を議論するために、第一原理計算から規則構造における全エネルギーの計算を行った。第一原理計算の手法として局所スピン密度近似(LDA)を用い、Mn 原子が入る系においては、オンサイトの電子相関を考慮するため、LDA+U を用いて全エネルギーを計算した。計算の結果、各規則構造の平衡格子定数は実験値や理論計算と良い一致を示した。また、閃亜鉛鉱型構造-岩塩型構造の相対的構造安定性を検討した結果、Mn の組成が約 50%の領域においても閃亜鉛鉱型構造が安定であることが分かった。

## 第4章 バルク $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ 及び $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の

### 構造相安定性

#### 4.1 はじめに

第4章では、第3章で得られた15個の規則構造の全エネルギーから、基底状態の規則構造、不規則構造における過剰エネルギーを計算する。また、有限温度における  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  及び  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  固溶体の相安定性を、平均場近似を用いた Helmholtz の自由エネルギーから平衡状態図を作成して解析する。

#### 4.2 相安定性について

相安定性を議論する上で過剰エネルギーの概念が必要不可欠である。各組成における規則構造の全エネルギーは格子定数  $a$  の関数として最少となるエネルギー  $E(a)$  として定義される。この時、この関数はマーナハンの状態方程式を用いている。このエネルギー  $E(a)$  を用いて、規則構造の過剰エネルギー  $\Delta E_o(a)$  を次式で表す。

$$\Delta E_o(a) = E(a) - \frac{m}{4} E_{\text{GaAs}} - \frac{n}{4} E_{\text{InAs}} - \frac{4-m-n}{4} E_{\text{MnAs}} \quad (4.1)$$

上記の手続きの結果得られた規則構造の過剰エネルギー  $\Delta E_o(a)$  と平均場近似による組成の項  $\omega_{ijkl} = x_i x_j x_k x_l$  を用いて不規則構造の過剰エネルギーは次式で与えられる。

$$\Delta E(a, x) = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \Delta E_o(a) \omega_{ijkl} \quad (4.2)$$

ここで、 $\Delta E(a, x) < 0$  の場合、その組成において固溶状態のエネルギーが相分離状態のエネルギーより低いことから固溶状態が安定であり、 $\Delta E(a, x) > 0$  では逆に相分離状態のエネルギーが固溶状態のエネルギーより低いため、相分離が安定となる。

過剰エネルギーの成因として(1)原子の大きさの差による弾性エネルギー、(2)原子価の差に起因するエネルギー、(3)原子の持つ化学的性質の差に起因するエネルギーが考えられる。過剰エネルギーの成因を表す式として、次式の二つに示される。

$$E_{el}(x, a_D) = x E_{\text{GaAs}}(a_D) + y E_{\text{InAs}}(a_D) + (1-x-y) E_{\text{MnAs}}(a_D) \quad (4.3)$$

$$E_{chem}(x, a_D) = \Delta E(x, a) - E_{el}(x, a_D) \quad (4.4)$$

式(4.3)は GaAs, InAs 及び MnAs の格子定数  $a_{\text{GaAs}}, a_{\text{InAs}}, a_{\text{MnAs}}$  を  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  不規則構造の平衡格子定数  $a_D$  まで一様に膨張あるいは収縮させたときの弾性エネルギーに相当してい

る。また、式(4.4)は不規則構造中で相異なる原子が混在することによるエネルギー変化であり、化学的なエネルギーの寄与と考えることが出来る。

さらに、温度の増大に伴いエントロピーの寄与が大きくなり、安定状態が変化する。ここで、任意の温度における熱力学的相安定性を調べるために、不規則構造における自由エネルギーを考える必要がある。温度  $T$  [K]における固溶体生成の Helmholtz 自由エネルギー  $F_s$  は  $S$  を混合エントロピーとすると次式で与えられる。

$$F_s = \Delta E(a, x) - TS \quad (4.5)$$

ここで混合エントロピー  $S$  は  $N$  をアボガドロ数、 $k_B$  をボルツマン定数とすると次式で与えられる。

$$S = -Nk_B \{x \ln(x) + y \ln(y) + (1-x-y) \ln(1-x-y)\} \quad (4.6)$$

### 4.3 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の構造相安定性

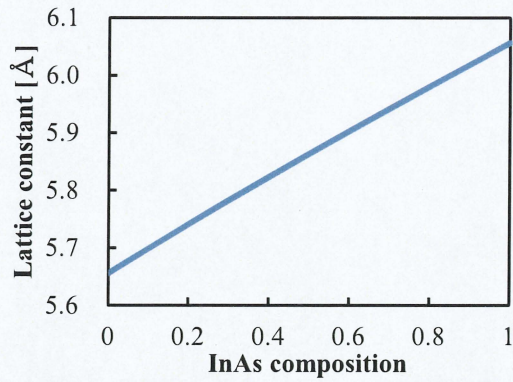
#### 4.3.1 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の過剰エネルギー

第3章にて計算した15個の規則構造の平衡格子定数における全エネルギーから式(4.1)を用いて規則構造における過剰エネルギーを計算し、表4-1に示す。また、式(4.3)から不規則構造における過剰エネルギーとその時の平衡格子定数を計算した。図4-1に閃亜鉛鉱型構造における擬二元系  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の過剰エネルギーと不規則構造の平衡格子定数を示す。計算結果から、規則構造及び不規則構造における過剰エネルギーは正の値を示し、相分離型の安定性を示すことがわかった。また、不規則構造における平衡格子定数はベガード則に従うことがわかった。

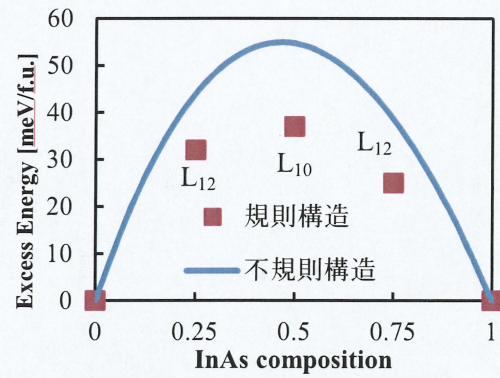
擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の閃亜鉛鉱型構造の不規則構造における平衡格子定数と過剰エネルギーを等高線として図4-2のように示す。擬三元系の全組成領域においても過剰エネルギーは正の値を示し、相分離状態が安定であることがわかった。

図4-3に擬二元系  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  に  $\text{InAs}$  を添加した場合と擬二元系  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  に  $\text{GaAs}$  を添加した際の過剰エネルギーの変化を示す。この図から、擬二元系を擬三元系へ拡張することにより、過剰エネルギーが減少する傾向が確認できるため、Mnの固溶限の増大が期待できることが分かった。

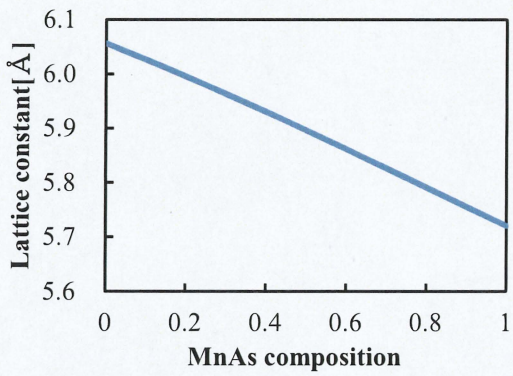




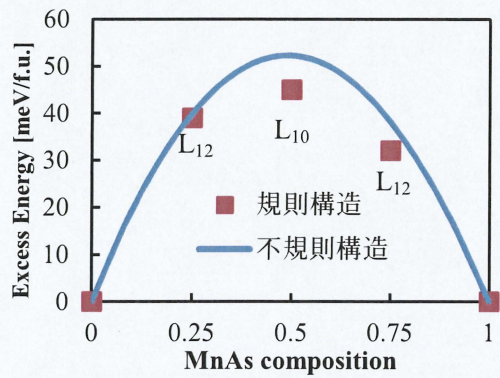
Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As 不規則構造格子定数



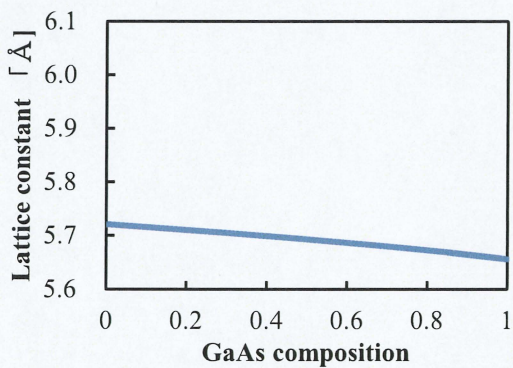
Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As 過剰エネルギー



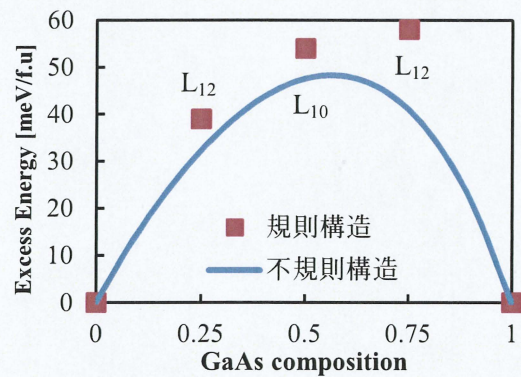
In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As 不規則構造格子定数



In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As 過剰エネルギー



Mn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As 不規則構造格子定数



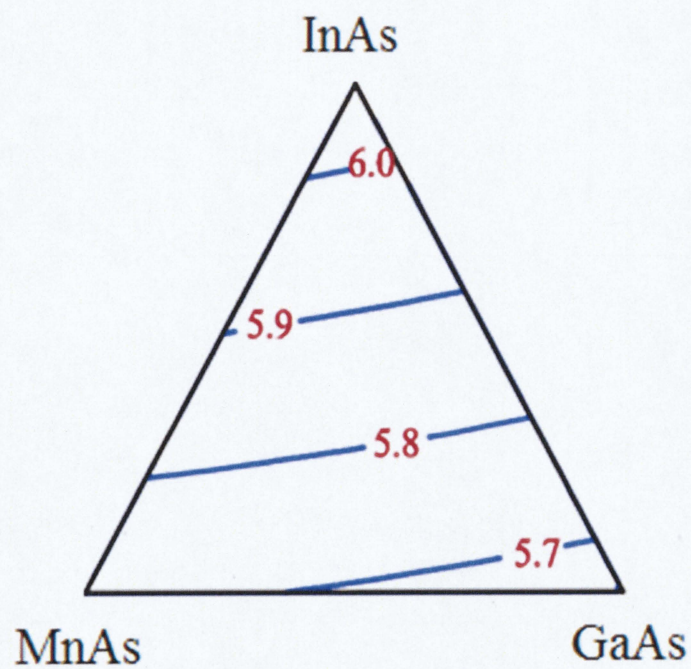
Mn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As 過剰エネルギー

図 4-1 擬二元系 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As, In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As, Mn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As の過剰エネルギーと格子定数組成依存性.

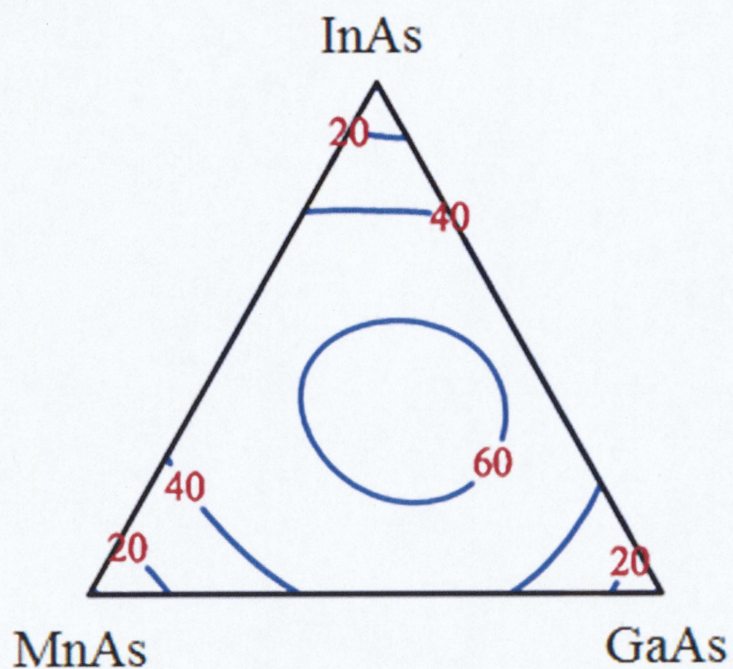
表 4-1 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の規則構造における過剰エネルギー.

m,n	組成	過剰エネルギー[meV/f.u.]
4,0	GaAs	0.0
0,4	InAs	0.0
0,0	MnAs	0.0
3,1	$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{As}_4$	32.0
2,2	$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{As}_4$	37.5
1,3	$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{As}_4$	24.6
0,3	$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$	39.0
0,2	$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$	45.0
0,1	$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$	31.8
1,0	$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$	38.4
2,0	$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{As}_4$	54.7
3,0	$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$	58.8
2,1	$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$	59.9
1,2	$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$	50.2
1,1	$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{As}_4$	48.2





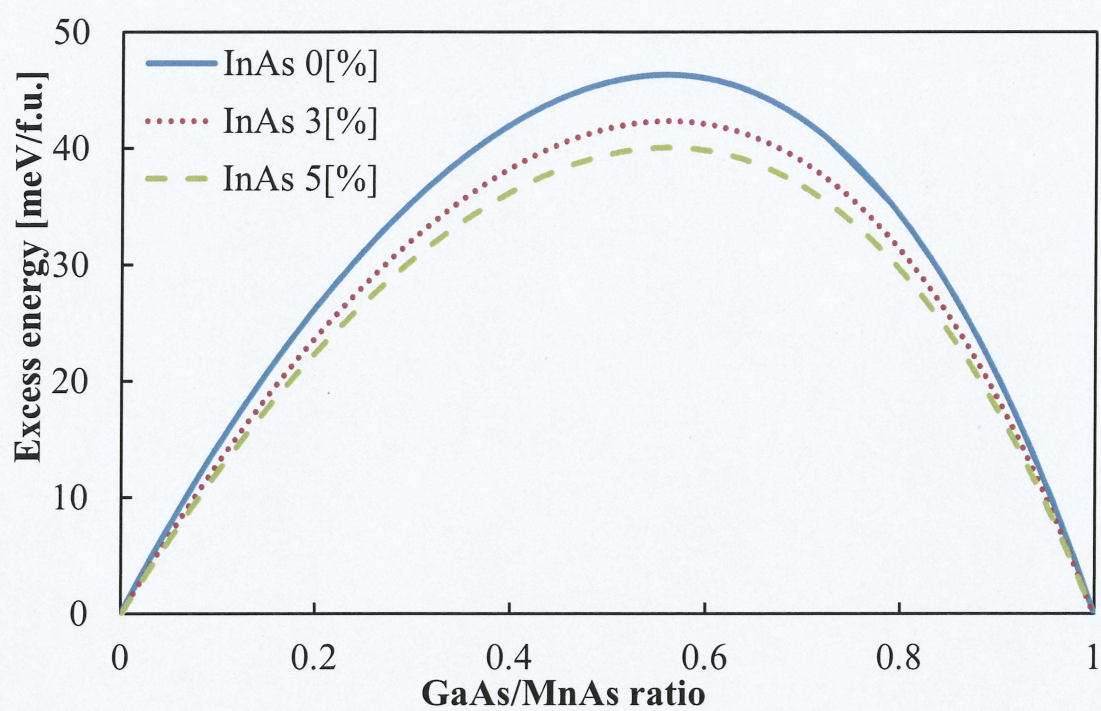
閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  平衡格子定数



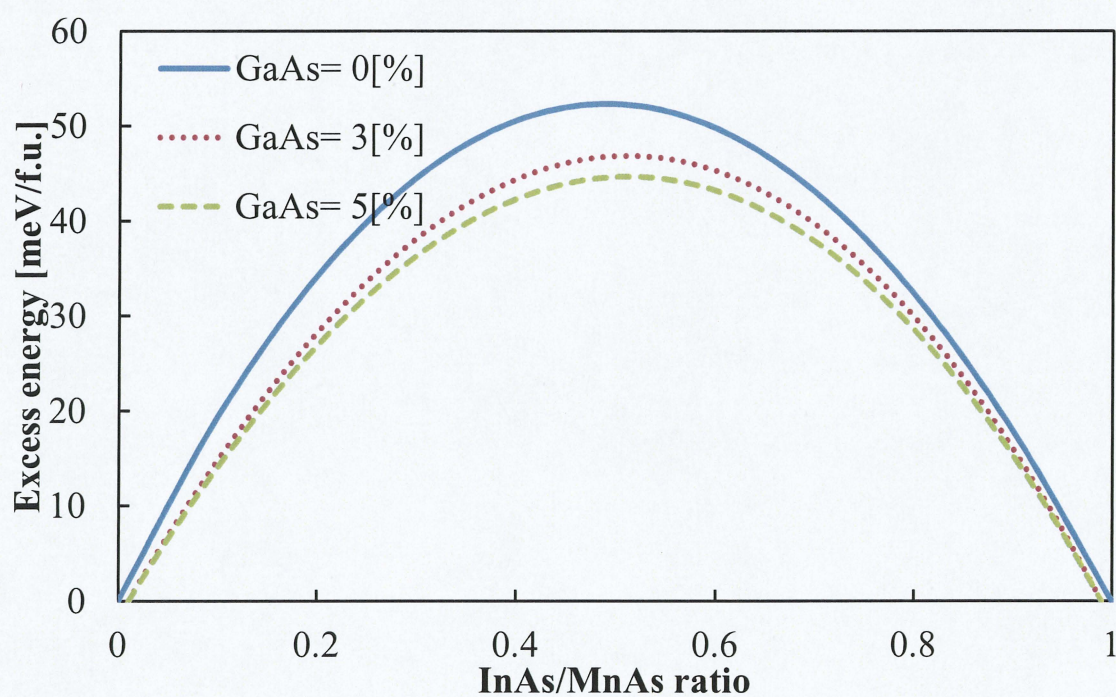
閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  過剰エネルギー

図 4-2 擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の不規則構造における平衡格子定数  
及び過剰エネルギー組成依存性.





$\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の過剰エネルギー-InAs 添加効果



$\text{Mn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  の過剰エネルギー-GaAs 添加効果

図 4-3  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  混晶化による過剰エネルギーの変化.

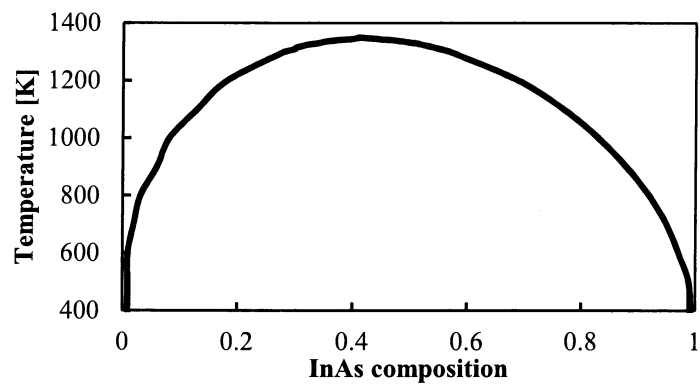
### 4.3.2 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の平衡状態図

式(4.2)から不規則構造における過剰エネルギーを計算し、式(4.5)の Helmholtz の自由エネルギーから閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の組成-温度における平衡状態図を作成した。

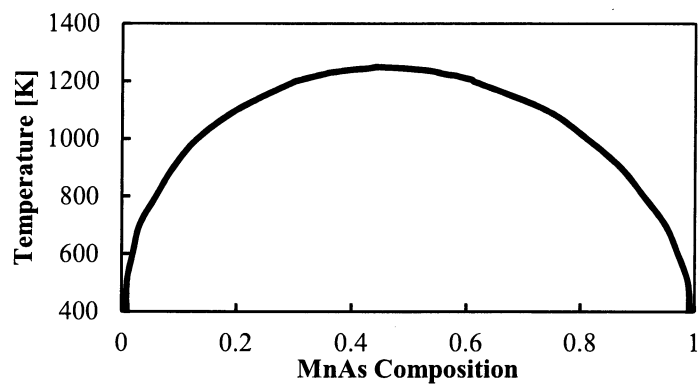
擬二元系  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の平衡状態図を図 4-4 に示す。擬二元系  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の臨界温度はそれぞれ約 1350 K, 1250 K, 1100 K であり、そのときの  $x$  の組成はそれぞれ  $x = 0.41, 0.44, 0.70$  であった。図 4-1 の不規則構造の過剰エネルギーから見てわかるように、擬二元系  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  はエネルギーギャップのピークが組成約 50%の位置にあるため、平衡状態図においても同様の傾向の固溶曲線を示し、左右がほぼ対称的な平衡状態図となった。

擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の温度 600 K, 770 K における平衡状態図を図 4-5 に示す。ここで、図の中の実線は温度 600 K における固溶曲線を示しており、破線は 770 K における固溶曲線を示している。また  $\alpha, \beta, \gamma$  はそれぞれ高 GaAs 組成領域、高 InAs 組成領域、高 MnAs 組成領域における固溶体領域を示しており、 $\alpha + \beta, \beta + \gamma, \gamma + \alpha$  の領域は二相分離領域、 $\alpha + \beta + \gamma$  の領域は三相分離領域を示している。四角で囲んだ部分は 770 K において高 GaAs 組成領域を拡大したものであり、この図から InAs の組成を 0 から 0.045 まで増加させることで、GaAs に対して MnAs の固溶限を 3%から 6%まで増大させることができることがわかった。InAs に GaAs を添加した場合も同様に Mn の固溶限の増加が確認できた。また、この系の臨界温度は約 900 K であった。

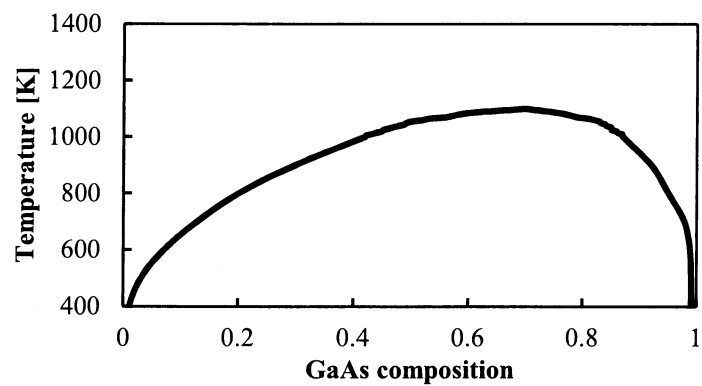




$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  の平衡状態図



$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  の平衡状態図



$\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の平衡状態図

図 4-4 閃亜鉛鉱型構造擬二元系における平衡状態図.

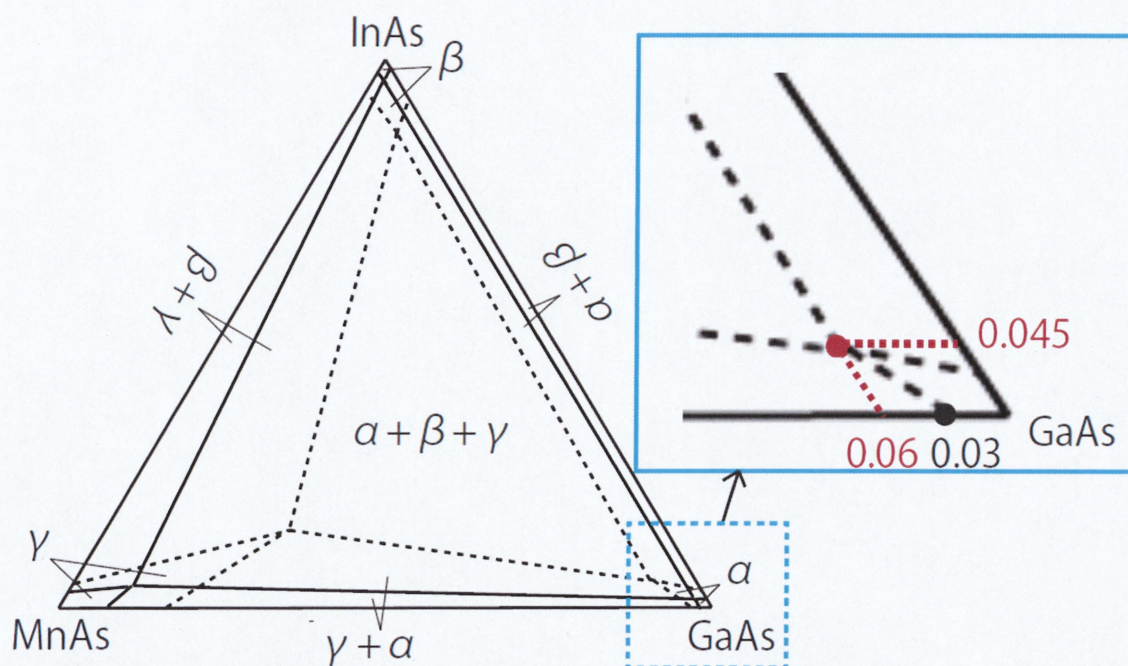


図 4-5 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の温度 600 K, 770 K における平衡状態図.

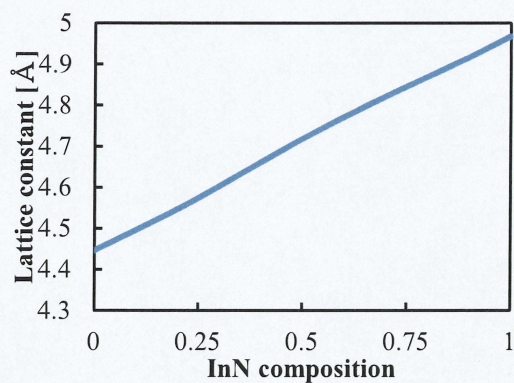
## 4.4 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の構造相安定性

### 4.4.1 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の過剰エネルギー

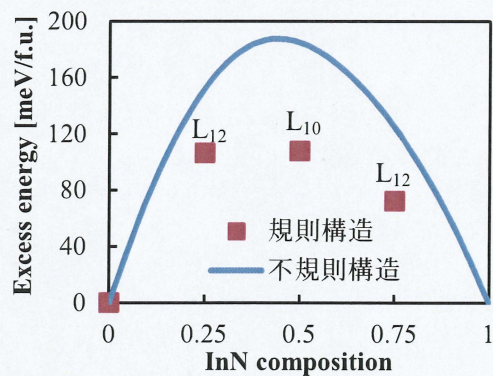
4.2.1 節と同様に 15 個の規則構造の平衡格子定数における全エネルギーから式(4.1)を用いて規則構造における過剰エネルギーを計算した。また、式(4.3)から不規則構造における過剰エネルギーと平衡格子定数を計算した。図 4-6 に擬二元系  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  の過剰エネルギーと平衡格子定数の組成依存性を示し、表 4-2 に計算結果を示す。

擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  の閃亜鉛鉱型構造における過剰エネルギーと平衡格子定数を等高線として図 4-7 に示す。図 4-7 から、 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  同様、全組成領域においても過剰エネルギーは正の値を示し、相分離状態が安定であることがわかった。また、過剰エネルギーの値は As 系と比べ非常に大きな値を示し、 $x_{\text{GaN}}=0.53$ ,  $x_{\text{InN}}=0.54$  のとき過剰エネルギーは最大値 248 meV/f.u. であった。このことから、N 系は固溶体を生成しにくいことが分かった。また、図 4-7 の平衡格子定数組成依存性から、固溶体の平衡格子定数はほぼベガード則に従うということが確認できた。図 4-8 に  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  混晶化による過剰エネルギーの変化を示す。As 系同様に、擬二元系から擬三元系へ混晶化することで過剰エネルギーが減少し、Mn の固溶限の増大が期待できることが分かった。

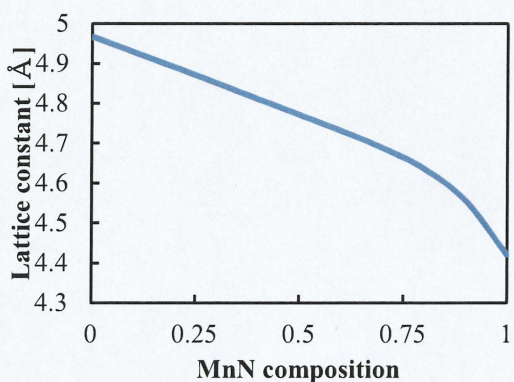




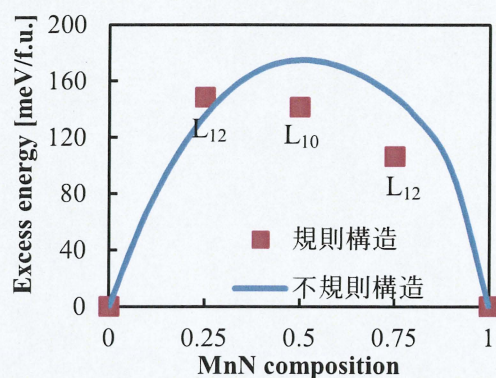
Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N 不規則構造格子定数



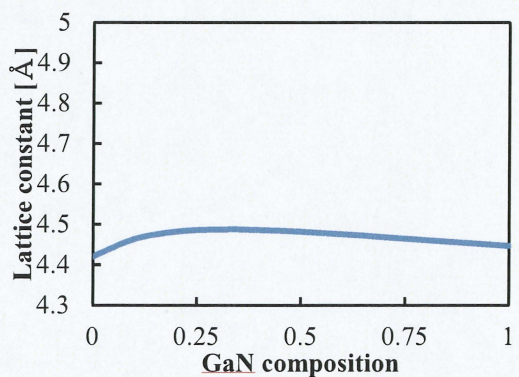
Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N 過剰エネルギー



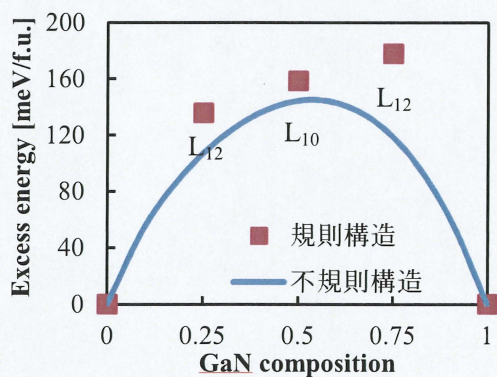
In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N 不規則構造格子定数



In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N 過剰エネルギー



Mn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N 不規則構造格子定数



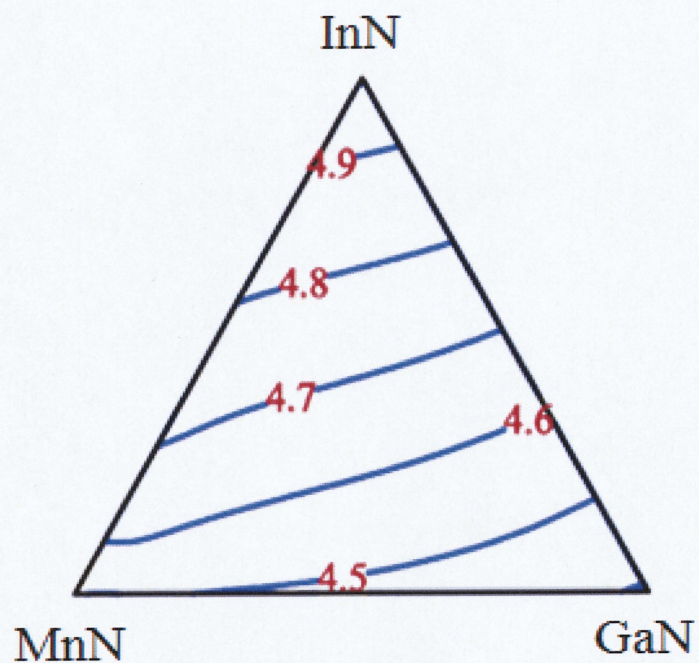
Mn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N 過剰エネルギー

図 4-6 閃亜鉛鉱型構造 Ga<sub>x</sub>In<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-y</sub>N の過剰エネルギーと格子定数組成依存性.

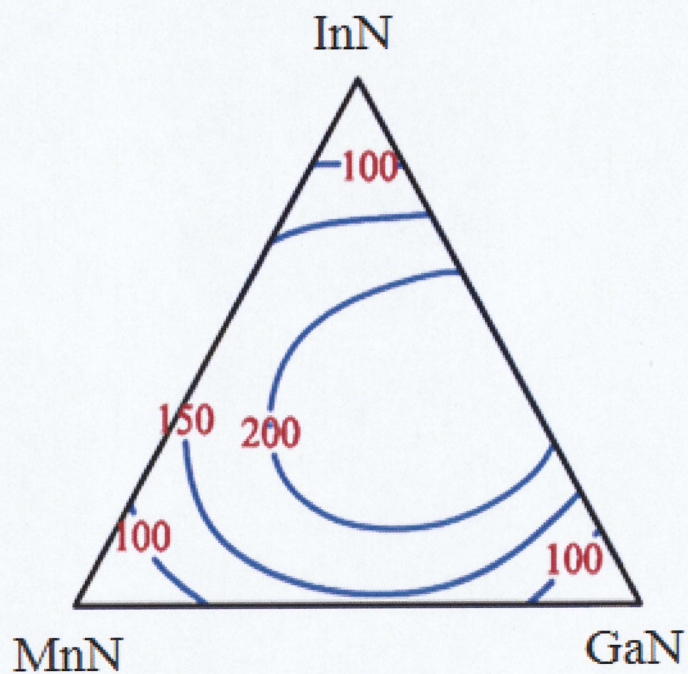


表 4-2 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{N}_4$  の規則構造における過剰エネルギー.

m,n	組成	過剰エネルギー[meV/f.u.]
4,0	GaN	0.0
0,4	InN	0.0
0,0	MnN	0.0
3,1	$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{N}_4$	106.3
2,2	$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{N}_4$	107.6
1,3	$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{N}_4$	72.1
0,3	$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{N}_4$	148.4
0,2	$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{N}_4$	141.4
0,1	$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{N}_4$	106.4
1,0	$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	135.7
2,0	$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{N}_4$	158.3
3,0	$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	177.6
2,1	$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{N}_4$	209.5
1,2	$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{N}_4$	164.8
1,1	$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{N}_4$	174.3



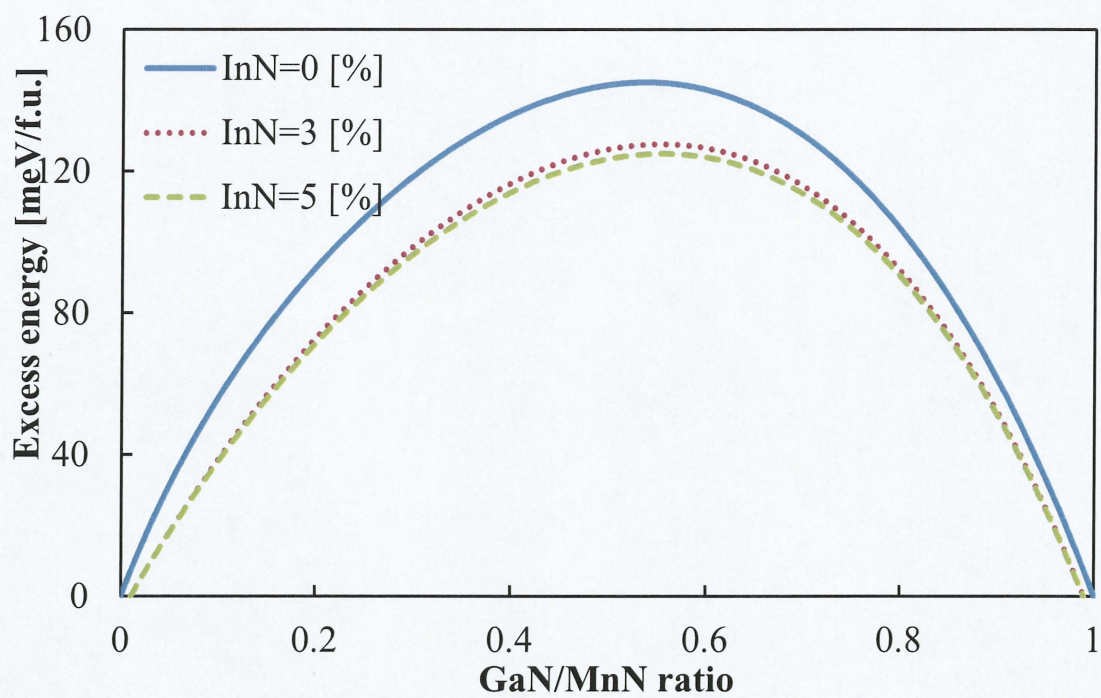
閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  平衡格子定数



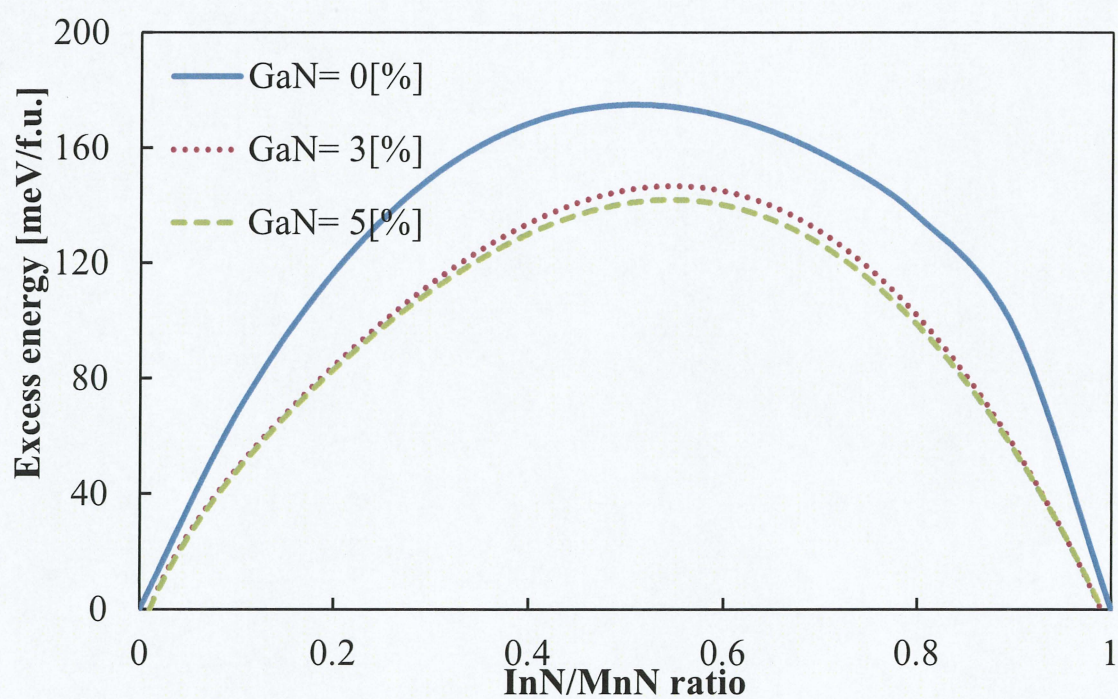
閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  過剰エネルギー

図 4-7 擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  の不規則構造における平衡格子定数  
及び過剰エネルギー組成依存性.





$\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  の過剰エネルギー-InN 添加効果



$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  の過剰エネルギー-GaN 添加効果

図 4-8  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  混晶化による過剰エネルギーの変化.



#### 4.4.2 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$ の平衡状態図

式(4.2)から不規則構造における過剰エネルギーを計算し、式(4.5)の Helmholtz の自由エネルギーから閃亜鉛鉱型構造擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  の平衡状態図を作成した。図 4-9 に温度 2000 K 及び 2500 K における平衡状態図を示す。ここで、図の中の実線は温度 2000 K における固溶曲線を示しており、破線は 2500 K における固溶曲線を示している。また  $\alpha, \beta, \gamma$  はそれぞれ高 GaN 組成領域、高 InN 組成領域、高 MnN 組成領域における固溶体の領域を示しており、 $\alpha + \beta, \beta + \gamma, \gamma + \alpha$  の領域は二相分離領域、 $\alpha + \beta + \gamma$  の領域は三相分離領域を示している。四角で囲んだ部分は 2000 K において高 GaN 組成領域を拡大したものであるが、 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  と比べ  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  では MnN の固溶限の増大は見られなかった。図 4-8 から、擬二元系  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  に InN を添加することで過剰エネルギーは僅かながら減少することが確認できるため、MnN の固溶限が増加することが期待されるが、この系の臨界温度は約 3500 K と非常に高く、今回計算した系よりもさらに高温でないと InN 添加効果は見られない。

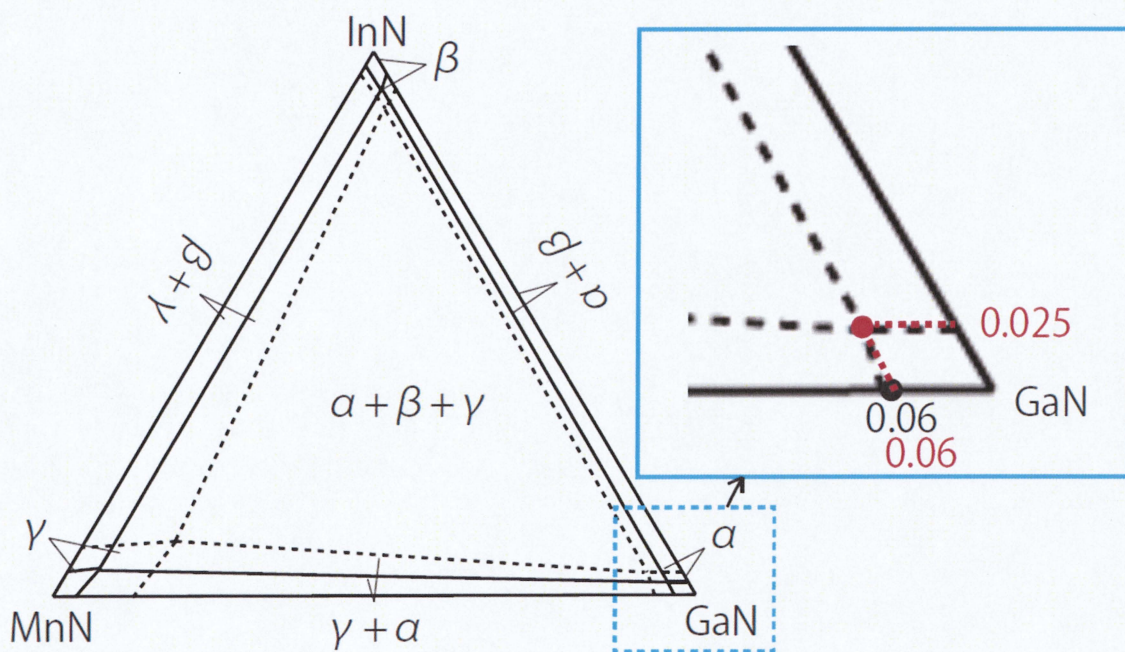


図 4-9 閃亜鉛鉱型構造擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  の温度 2000 K, 2500 K における平衡状態図。

## 4.5 過剰エネルギーの解析

式(4.3),(4.4)から、 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ ,  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  閃亜鉛鉱型構造における過剰エネルギーを、格子定数差に伴う弾性的エネルギーと、異なる原子種との結合に伴う化学的エネルギーとして分解し、図 4-10,4-11 に示す。図 4-10 から、 $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の系は  $\text{GaAs-MnAs}$  間の格子不整合が小さいため、弾性的エネルギーの寄与がほとんどなく、正の化学的エネルギーの寄与によって過剰エネルギーが正の値をもつことが分かった。このことから、 $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の系における相分離はほとんど化学的エネルギーによって引き起こされており、同種の原子同士で固まってクラスターを作りやすい系であることが分かる。逆に、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ ,  $\text{In}_x\text{Mn}_{1-x}\text{As}$  の系では  $\text{GaAs-InAs}$  間、 $\text{InAs-MnAs}$  間の格子不整合が大きいため、過剰エネルギーの成因として弾性的エネルギーの寄与が大きいことが分かる。また、化学的エネルギーは負の値を持っており、この二つの系は格子不整合による弾性的エネルギーによって相分離するが、原子種としては固溶体を生成しやすい系だということが分かった。また、混晶化することで負の化学的エネルギーの寄与が増大し、固溶体を形成しやすくなることが明らかになった。

$\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  の系も  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の系と過剰エネルギーの成因の傾向は一致しているが弾性的エネルギーが非常に大きく、全体的に相分離状態を作りやすい系であることが分かった。



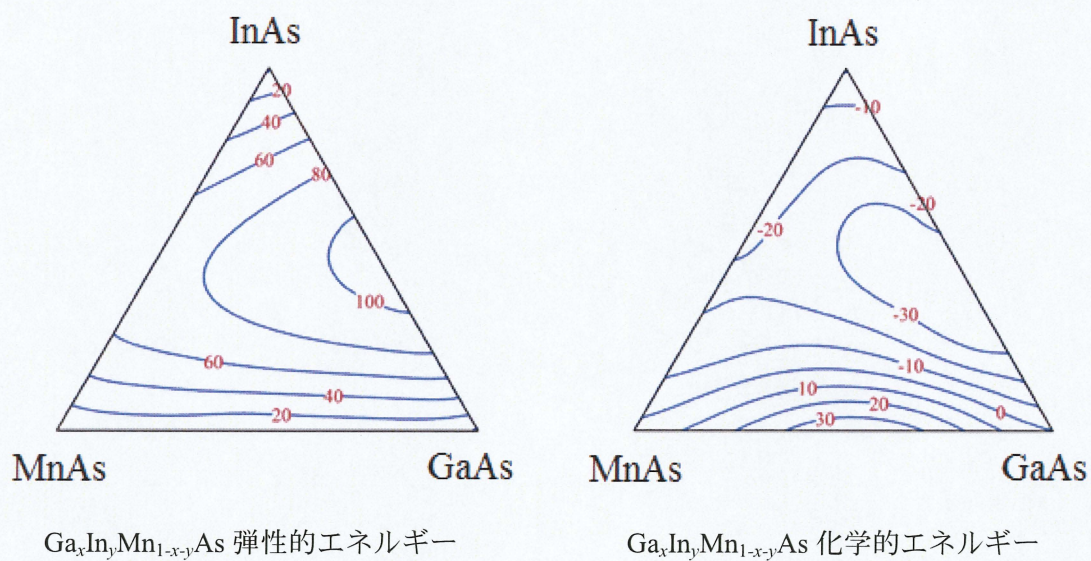


図 4-10 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  における弾性的エネルギーと化学的エネルギーの寄与.

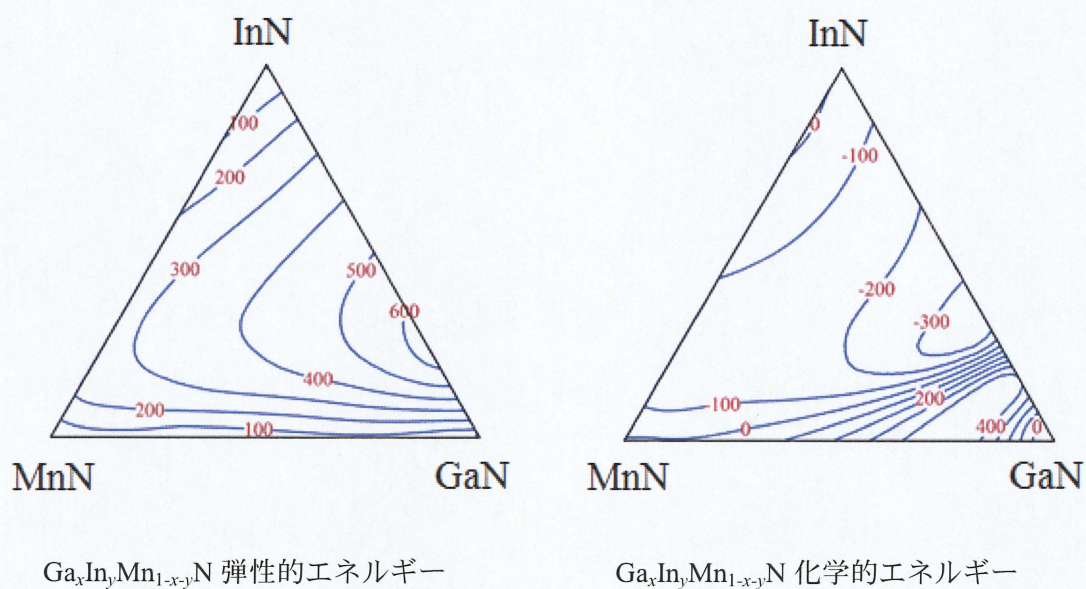


図 4-11 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  における弾性的エネルギーと化学的エネルギーの寄与.



## 4.6 おわりに

本章では、第3章で計算した閃亜鉛鉱型構造における15個の規則構造の全エネルギーから、基底状態における規則構造の過剰エネルギー、不規則構造の平衡格子定数と過剰エネルギーを計算した。計算結果から、過剰エネルギーは全組成領域において正の値を示し、相分離の構造安定性を示すことが分かった。

バルク状態の閃亜鉛鉱型構造擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  及び  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  固溶体の有限温度における相安定性を平衡状態図を作成して解析した結果、 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の系において  $\text{InAs}$  を4.5 % 添加すると  $\text{MnAs}$  の固溶限が3 % 増加することが明らかになった。これは  $\text{InAs}$  を添加することにより、過剰エネルギーが減少することに起因することが分かった。また、 $\text{InAs}$  に対する  $\text{Mn}$  の固溶限でも同様の傾向が見られた。また、 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  の系も同様の傾向が見られたが、過剰エネルギーの絶対値が非常に大きく、今回計算した温度においては  $\text{Mn}$  固溶限の増大は見られなかった。

過剰エネルギーの成因を格子不整合に起因する弾性的エネルギーと原子配列に起因する化学的エネルギーに分解した結果、相分離は正の弾性的エネルギーによって引き起こされているが、混晶系にすることで負の化学的エネルギーの寄与が増大し、固溶体を形成し易くなることが分かった。

## 第5章 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$ の構造相安定性と格子拘束効果

### 5.1 はじめに

本章では、基板による弾性拘束下にある閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の構造相安定性について検討する。 $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$ ,  $(\text{In},\text{Mn})\text{As}$  は MBE 成長法で結晶成長を行う場合、その目的によって様々な基板上に成長させて合成される。構造相安定性を議論する上で基板の影響を考慮することは非常に重要であり、本研究では結晶成長面の面内方向の格子定数を固定することにより、基板による弾性拘束の効果を導入し、考察を行う。

### 5.2 計算モデル

本研究では、基板として GaAs 基板(面内格子定数  $5.65 \text{ \AA}$ )、InP 基板(面内格子定数  $5.85 \text{ \AA}$ )、InAs 基板(面内格子定数  $6.05 \text{ \AA}$ )を仮定して計算を行う。図 5-1 に面内格子定数を固定した場合の結晶構造を示す。また、第3章と同様に、 $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の  $m, n$  に対し、表 3-1 の整数を代入し、組成を 25% ずつ変化させた 15 個の規則構造において全エネルギーの計算を行う。

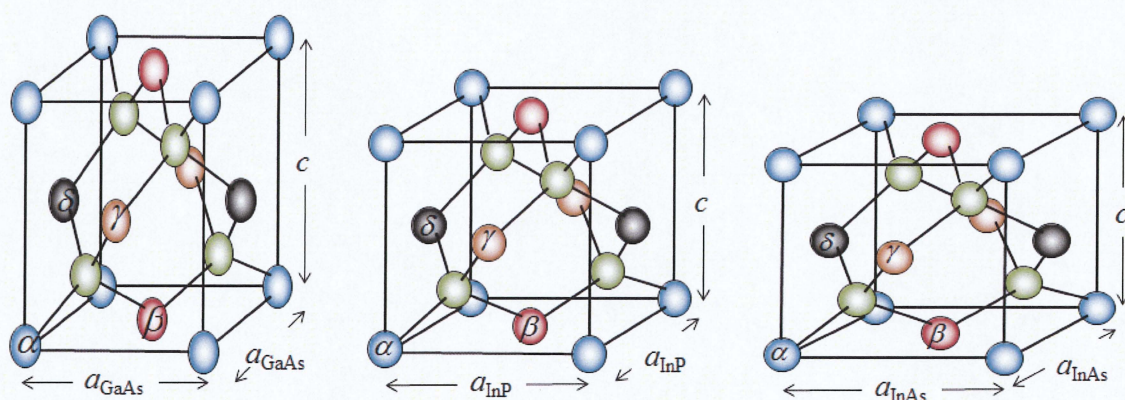


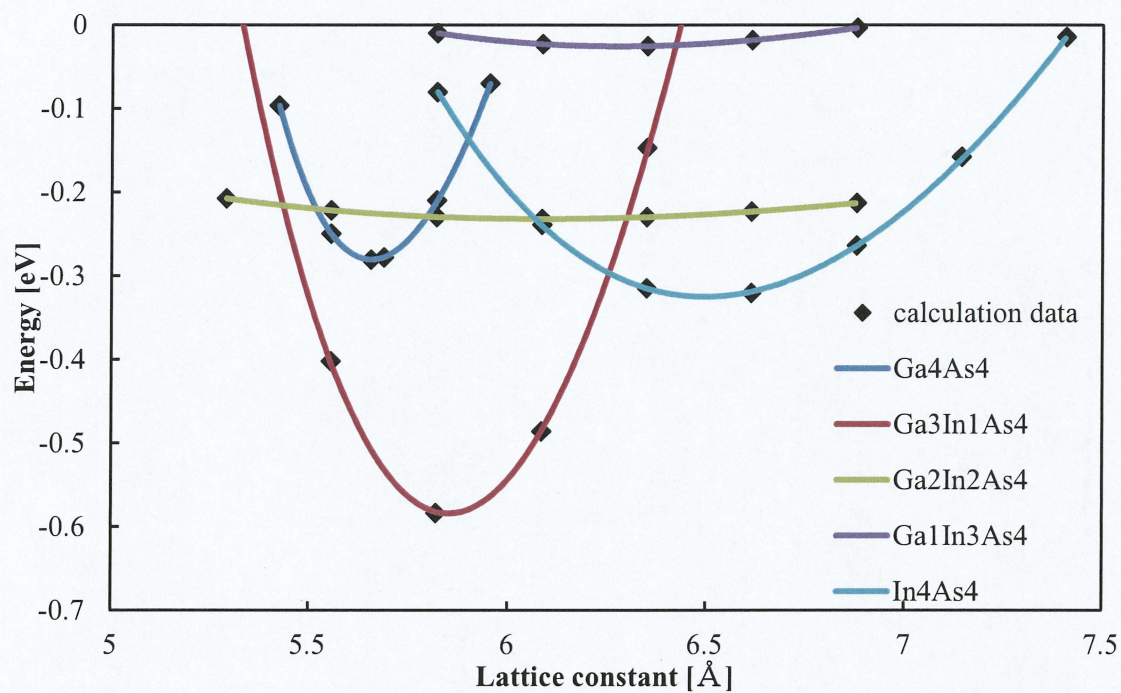
図 5-1 基板による弾性拘束下における閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の結晶構造.



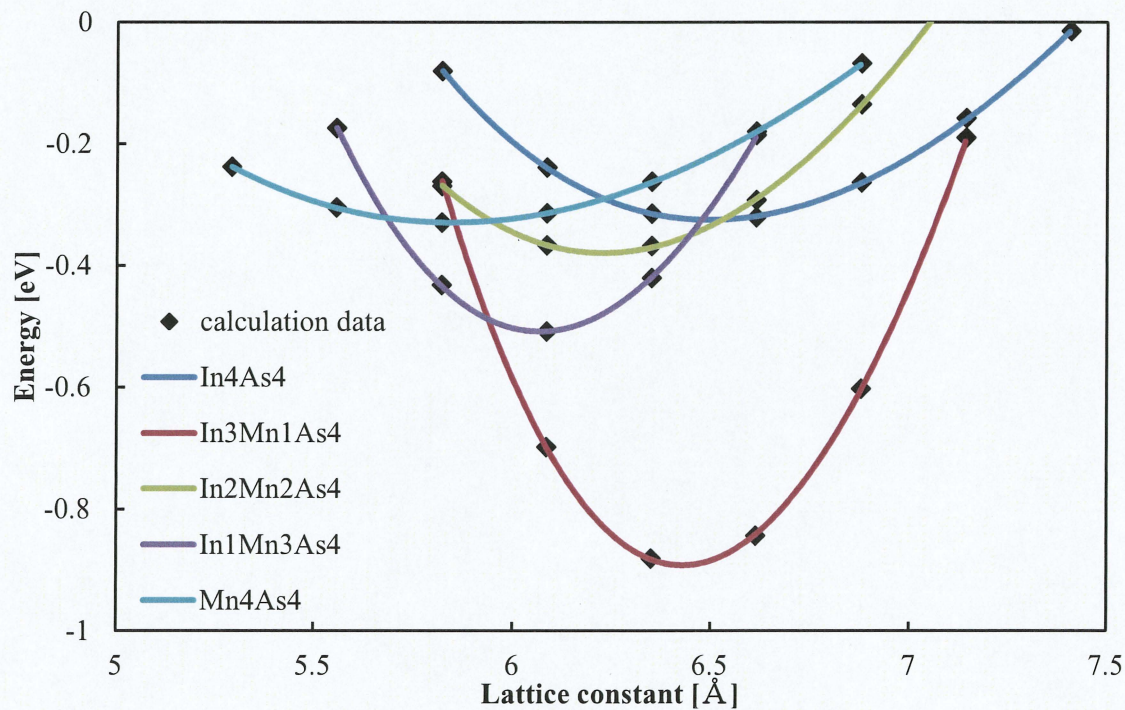
### 5.3 全エネルギーと格子定数

5.3 節の計算モデルから、 $a$  軸格子定数(面内格子定数)を GaAs の  $5.65 \text{ \AA}$ 、InP の  $5.85 \text{ \AA}$ 、InAs の  $6.05 \text{ \AA}$  に固定し、 $c$  軸方向には自由に膨張収縮させる 3 つの結晶構造において、それぞれ組成を 25 % ずつ変化させた 15 個の規則構造において全エネルギーの計算を行った。全て基板において、全エネルギーを式(3.1)のマナハン関数に体積の関数として Fitting し、規則構造における平衡格子定数及び体積弾性率を計算した。図 5-2 に GaAs 基板による弾性拘束下における全エネルギー曲線の  $c$  軸格子定数依存性、図 5-3 に  $c$  軸平衡格子定数組成依存性を示す。また、表 5-1 に計算結果を示す。同様に、図 5-4, 5-5, 表 5-2 に InP 基板、図 5-6, 5-7, 表 5-3 に InAs 基板による弾性拘束下における全エネルギー曲線の  $c$  軸格子定数依存性、 $c$  軸平衡格子定数組成依存性及び計算結果を示す。

式(4.1)から、GaAs, InP, InAs 基板における規則構造の過剰エネルギーを計算した。表 5-4 に GaAs 基板、InP 基板、InAs 基板における規則構造の過剰エネルギーの計算結果を示す。規則構造の過剰エネルギーはバルクに比べ、減少する傾向が確認された。これは三次元的に膨張、収縮するバルク状態に比べ、基板による弾性拘束を導入することにより、面内方向の自由度が失われ、弾性的エネルギーが抑制されたことに起因すると考えられる。また、このことは基板による弾性拘束を導入することで規則化が生じやすくなり、超格子を形成することが示唆している。

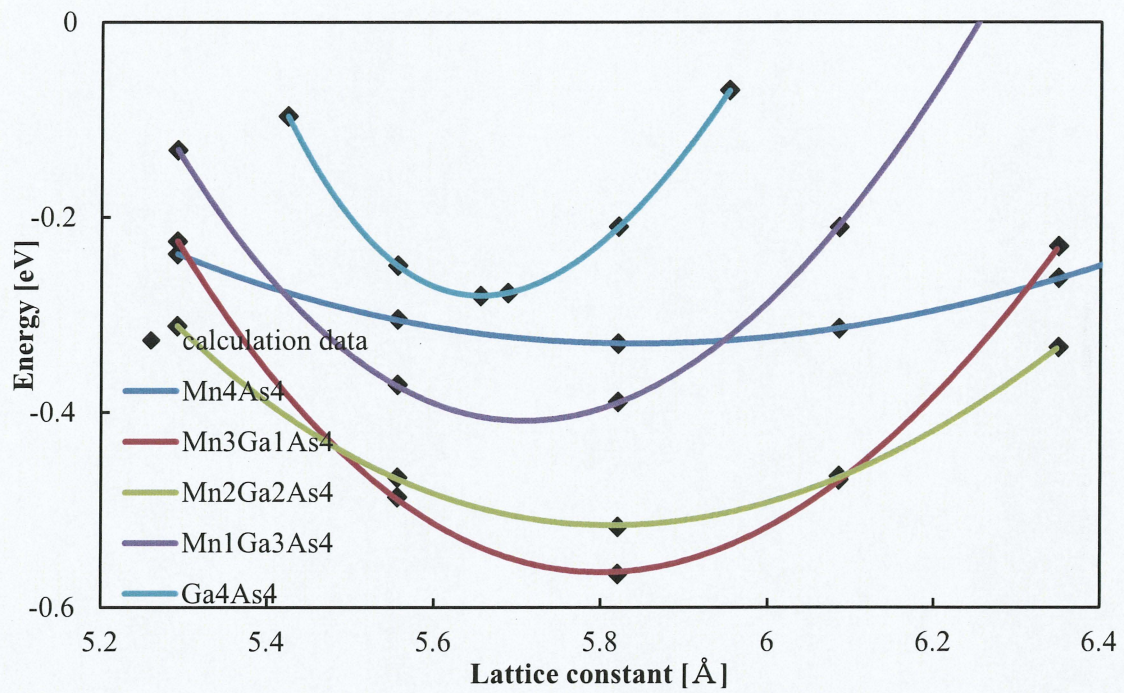


$\text{Ga}_m\text{In}_{4-m}\text{As}_4$  の全エネルギー曲線

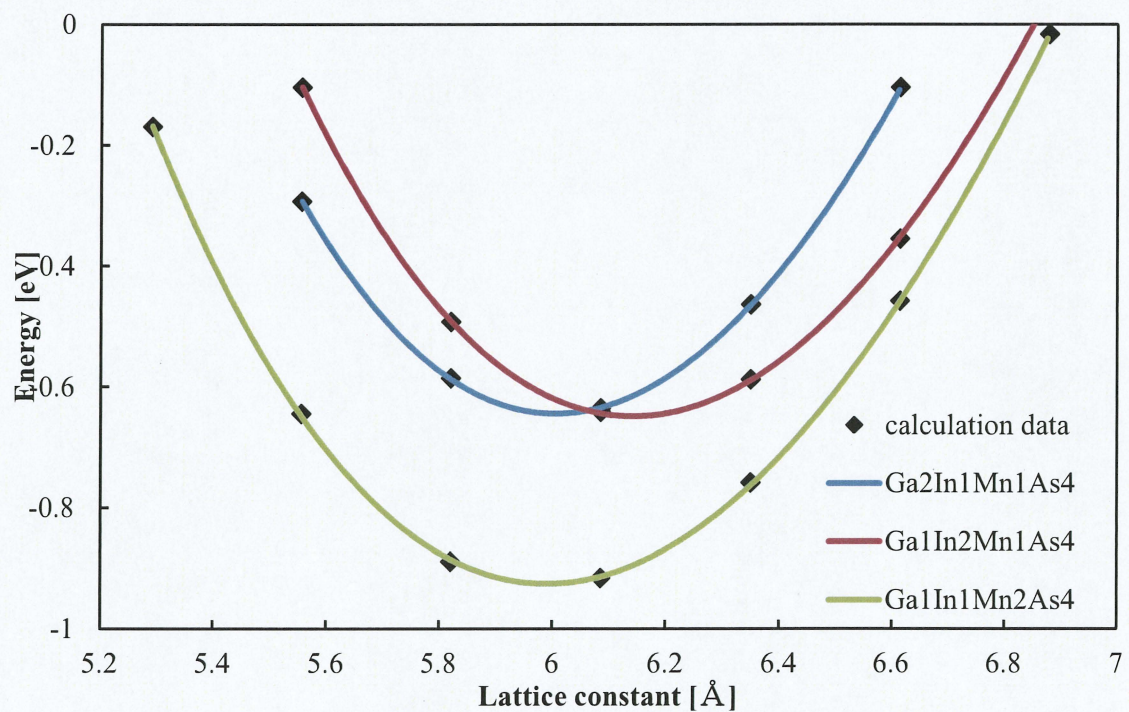


$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の全エネルギー曲線





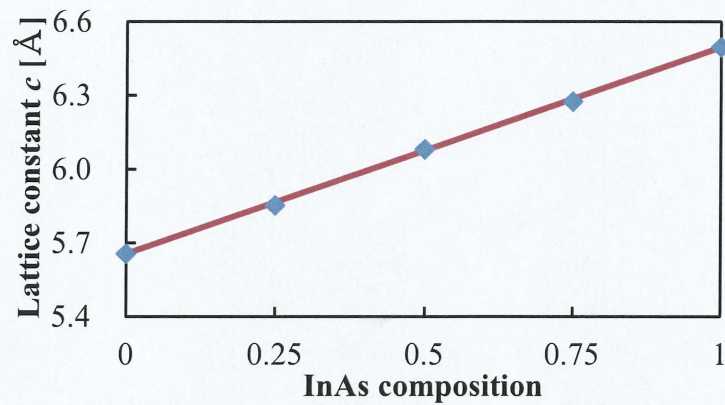
$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の全エネルギー曲線



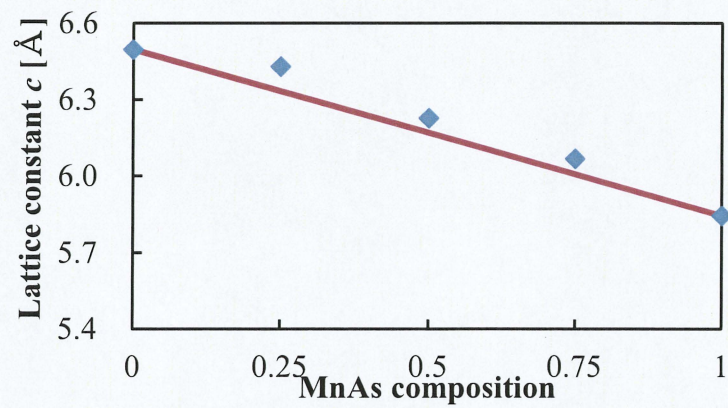
$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の全エネルギー曲線

図 5-2 GaAs 基板における全エネルギーの  $c$  軸格子定数依存性.

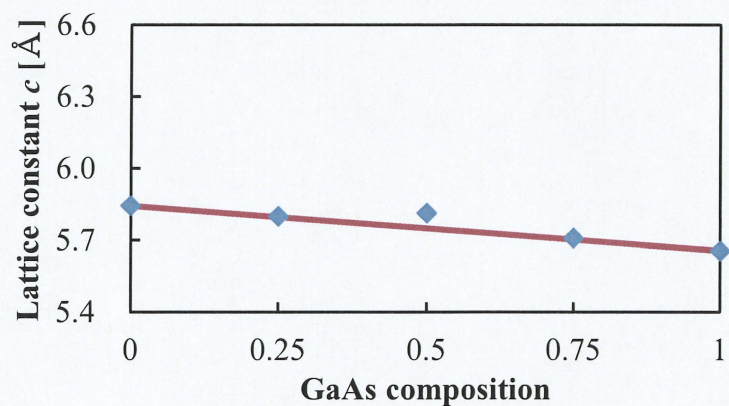




$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性



$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性



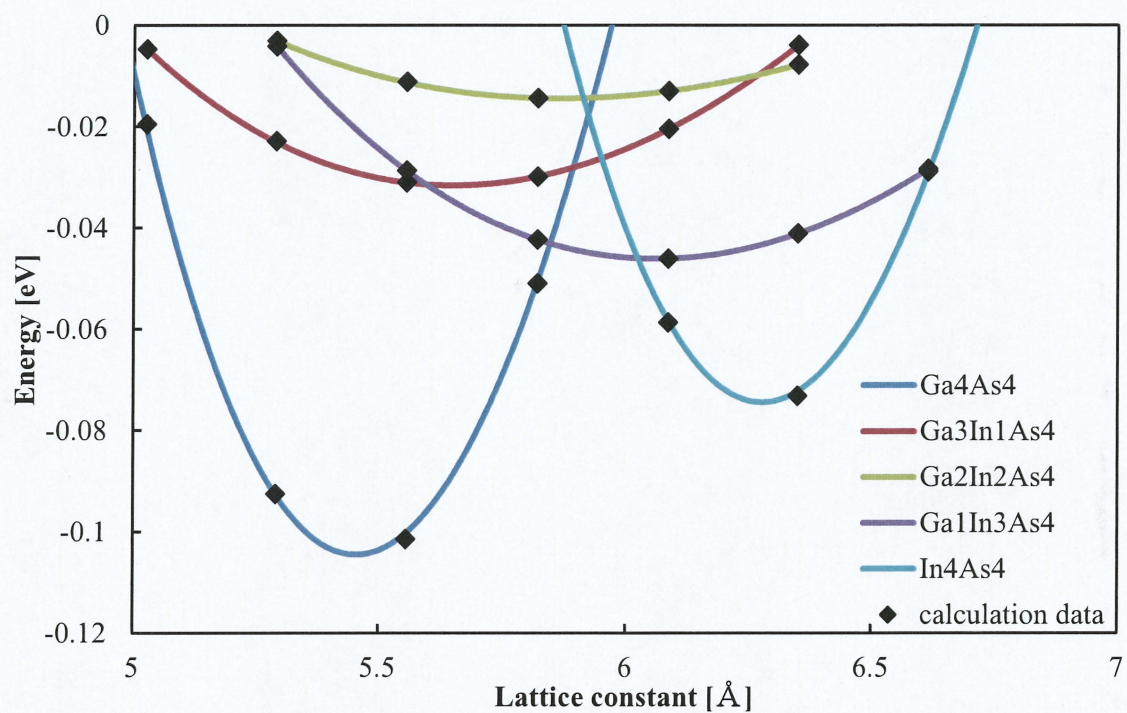
$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性

図 5-3 GaAs 基板における規則構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$ ,  $\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$ ,  $\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性.

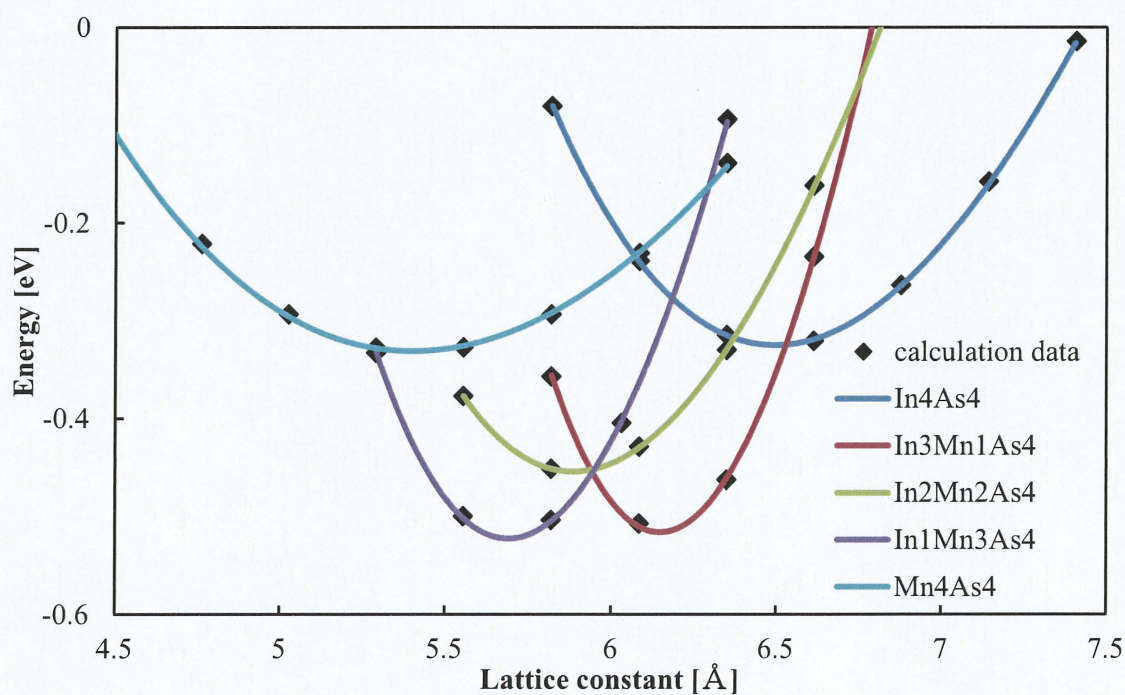


表 5-1 GaAs 基板における規則構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の計算結果.

組成	格子定数 $c$ [Å]	体積弾性率 [GPa]	全エネルギー[hartree/f.u.]
GaAs	5.656	72.5	-4199.27031
InAs	6.497	118.2	-8135.96194
MnAs	5.844	65.2	-3414.40211
$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{As}_4$	5.853	113.0	-5183.442867
$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{As}_4$	6.081	113.7	-6167.616078
$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{As}_4$	6.276	118.0	-7151.788905
$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$	6.429	98.8	-6955.573193
$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$	6.227	78.8	-5775.181974
$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$	6.067	71.3	-4594.792171
$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$	5.799	70.0	-3610.617681
$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{As}_4$	5.813	80.2	-3806.834476
$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$	5.708	85.5	-4003.051254
$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$	6.006	96.7	-4987.225919
$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$	6.143	88.4	-5971.398459
$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{As}_4$	5.991	80.7	-4791.008503

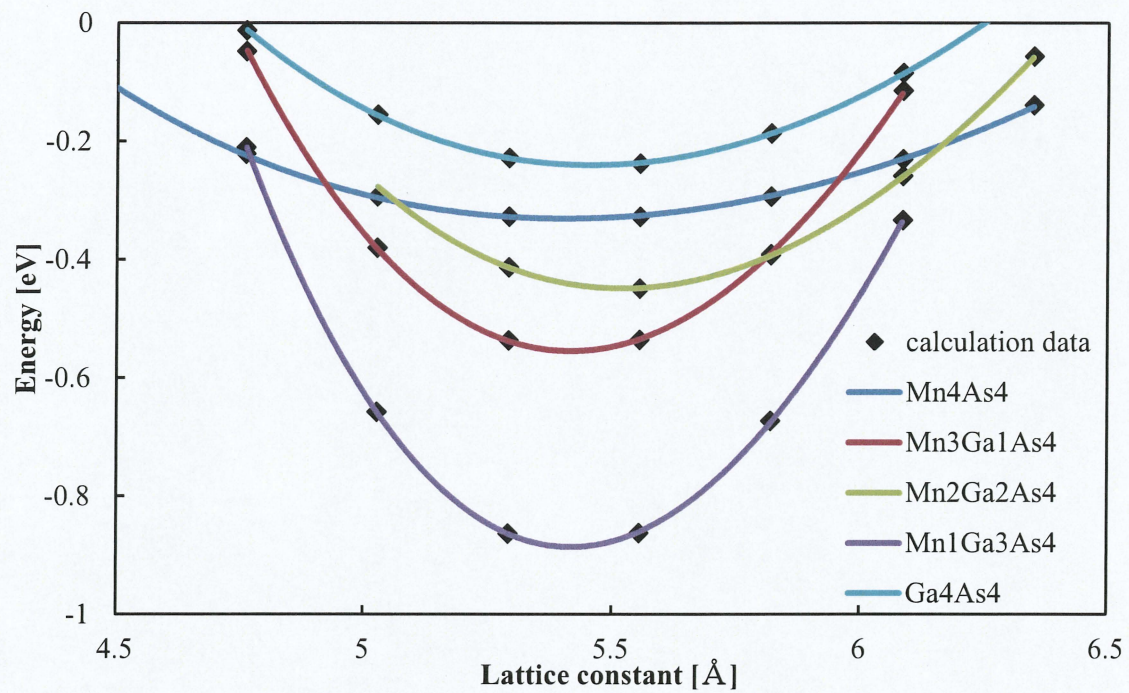


$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$  の全エネルギー曲線

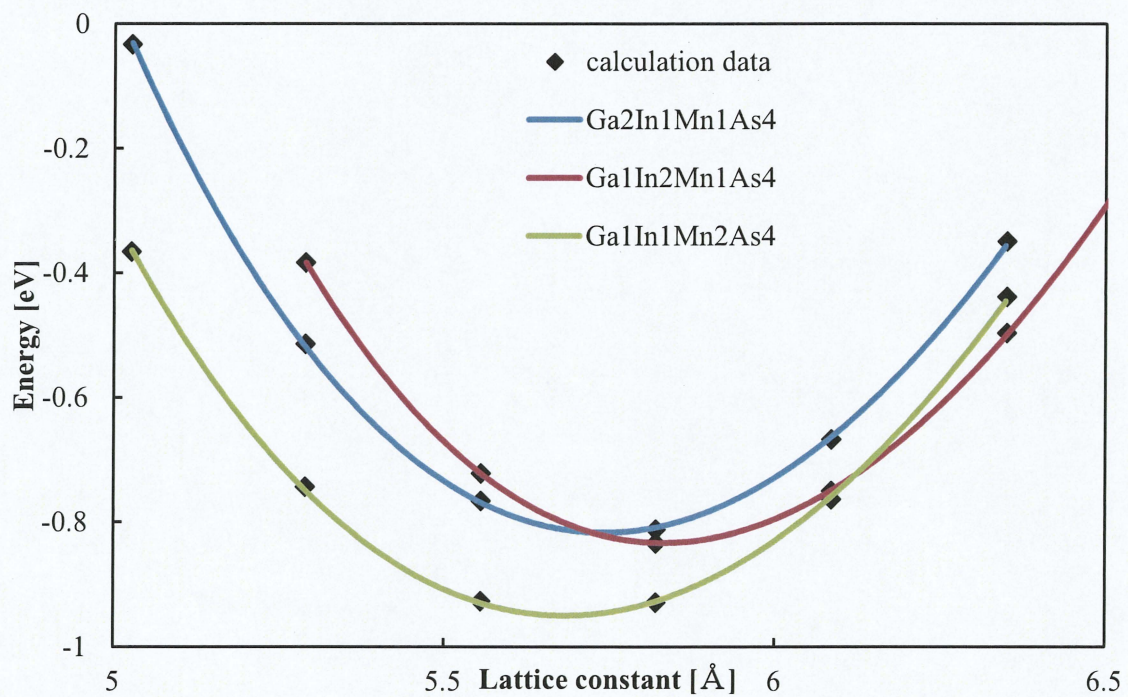


$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の全エネルギー曲線





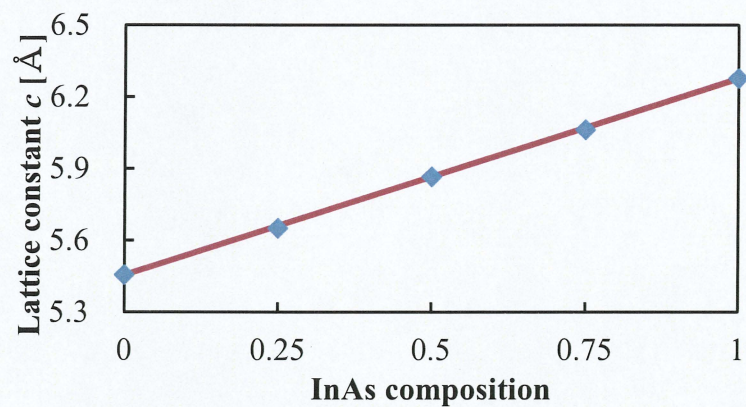
$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の全エネルギー曲線



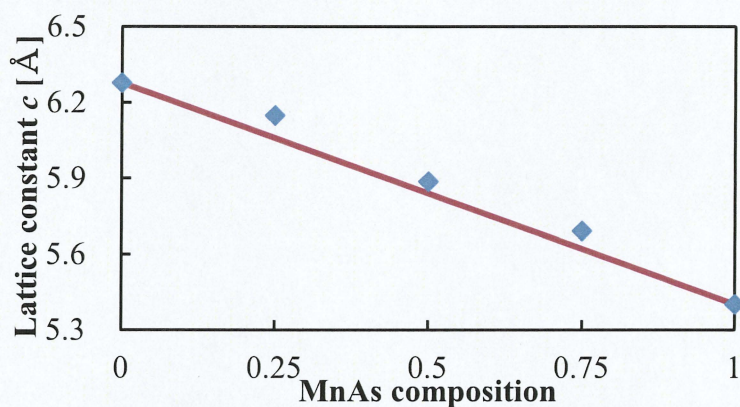
$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の全エネルギー曲線

図 5-4 InP 基板における全エネルギーの  $c$  軸格子定数依存性.

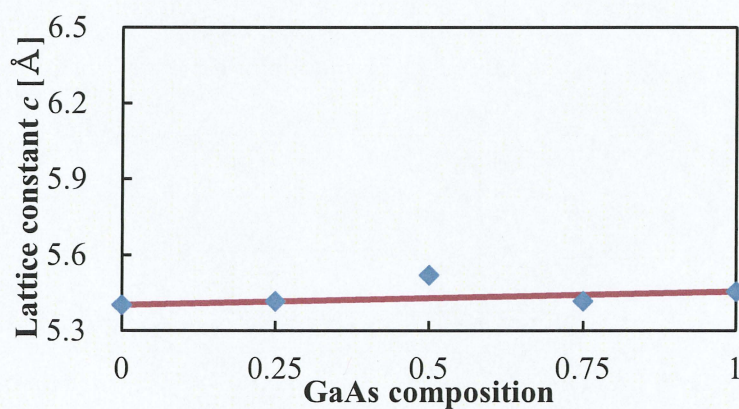




$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性



$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性



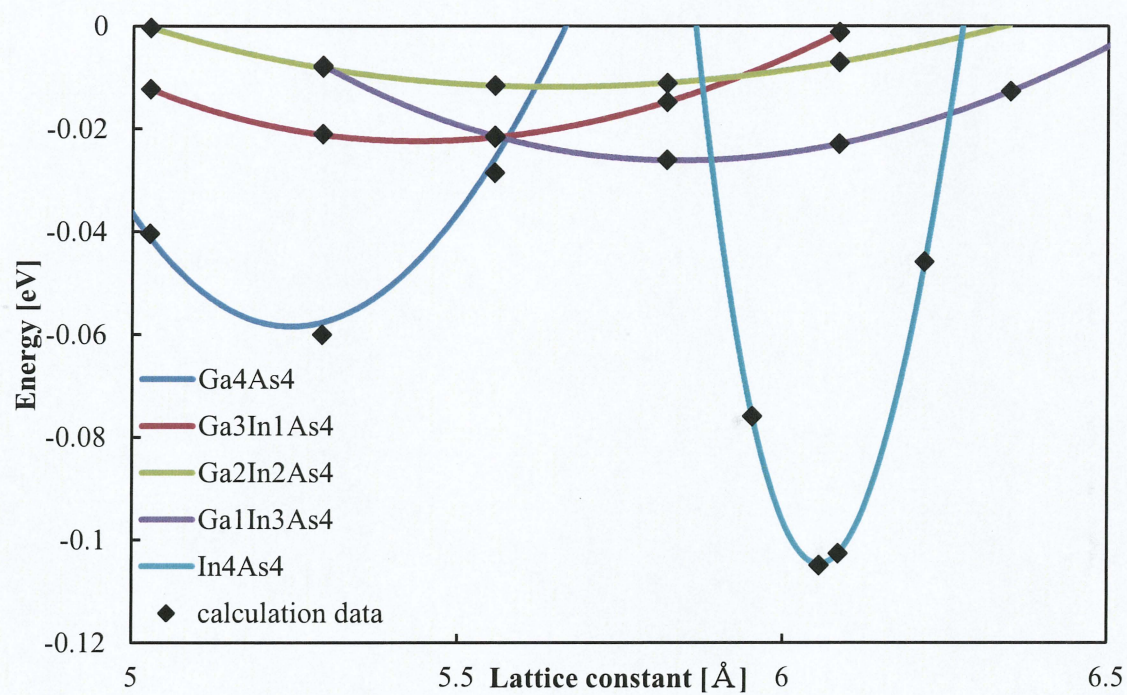
$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性

図 5-5 InP 基板における規則構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$ ,  $\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$ ,  $\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性.

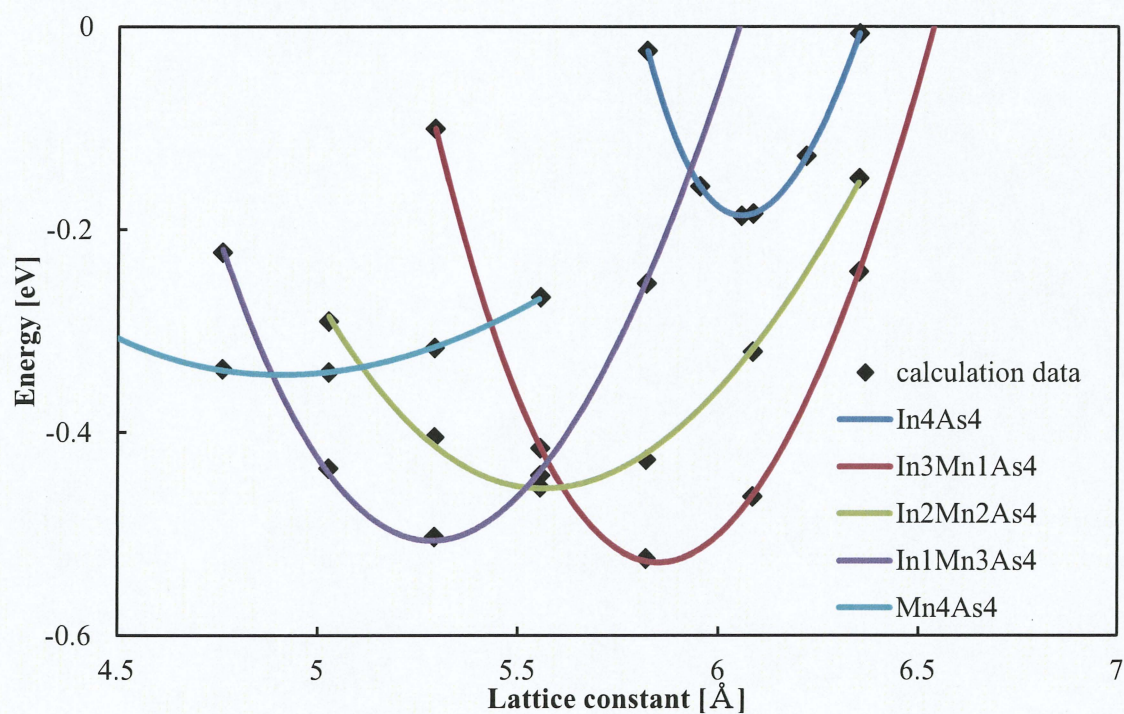


表 5-2 InP 基板における規則構造規則構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の計算結果.

組成	格子定数 $c$ [Å]	体積弾性率 [GPa]	全エネルギー[hartree/f.u.]
GaAs	5.456	86.9	-4199.26884
InAs	6.277	98.9	-8135.96574
MnAs	5.402	47.9	-3414.40216
$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{As}_4$	5.650	89.8	-5183.44289
$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{As}_4$	5.866	91.9	-6167.61721
$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{As}_4$	6.062	96.5	-7151.79152
$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$	6.149	80.5	-6955.57474
$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$	5.886	71.5	-5775.18334
$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$	5.692	58.6	-4594.79230
$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$	5.416	54.3	-3610.61760
$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{As}_4$	5.520	66.9	-3806.83325
$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$	5.418	70.2	-4003.05064
$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.741	73.4	-4987.22501
$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.832	74.8	-5971.40015
$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{As}_4$	5.683	65.9	-4791.00873

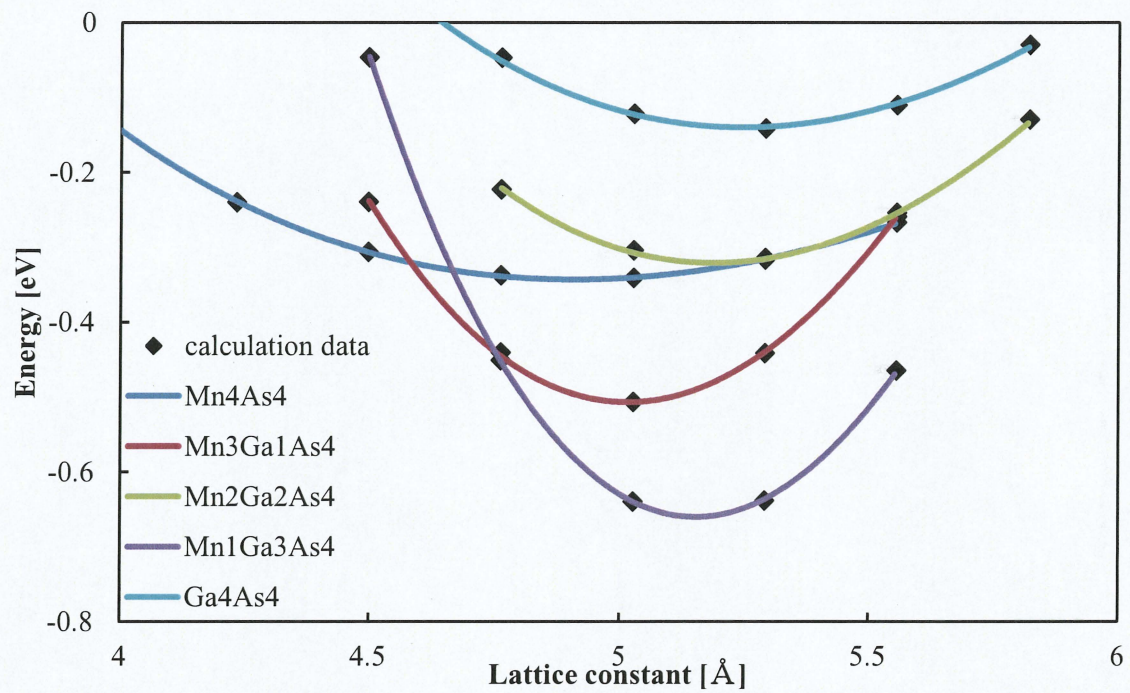


$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$  の全エネルギー曲線

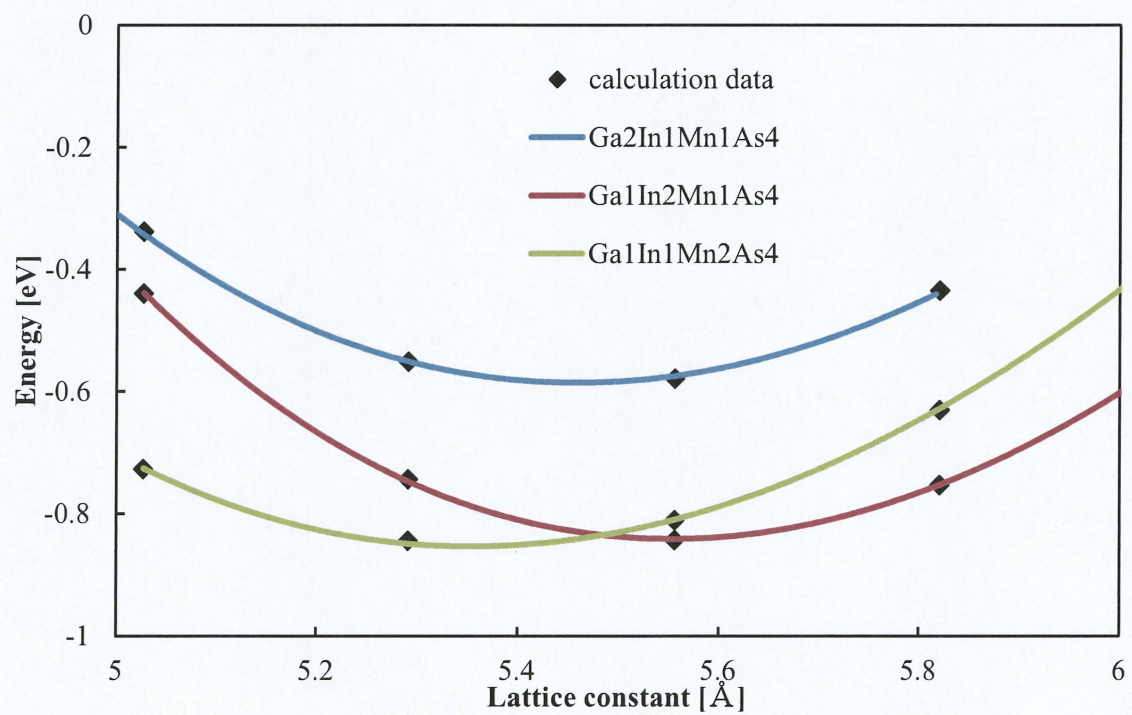


$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の全エネルギー曲線





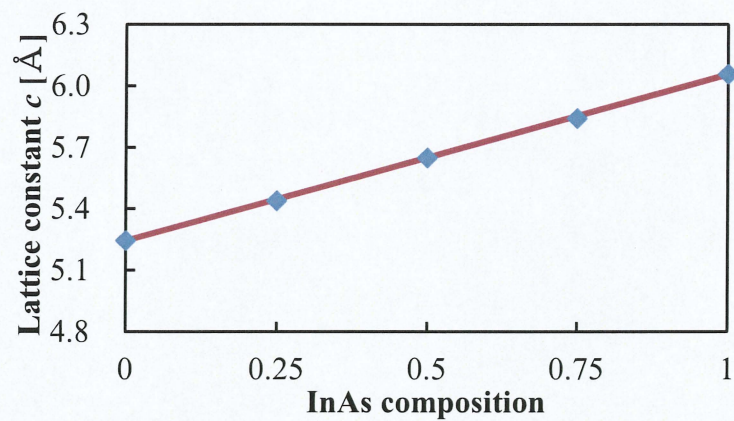
$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の全エネルギー曲線



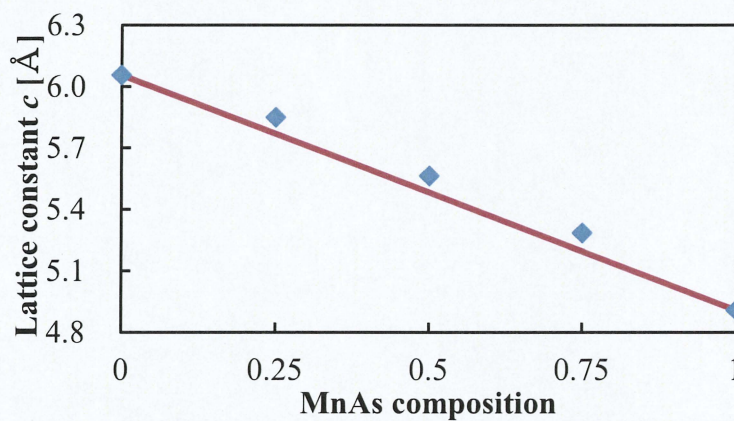
$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の全エネルギー曲線

図 5-6 InAs 基板における全エネルギーの  $c$  軸格子定数依存性.

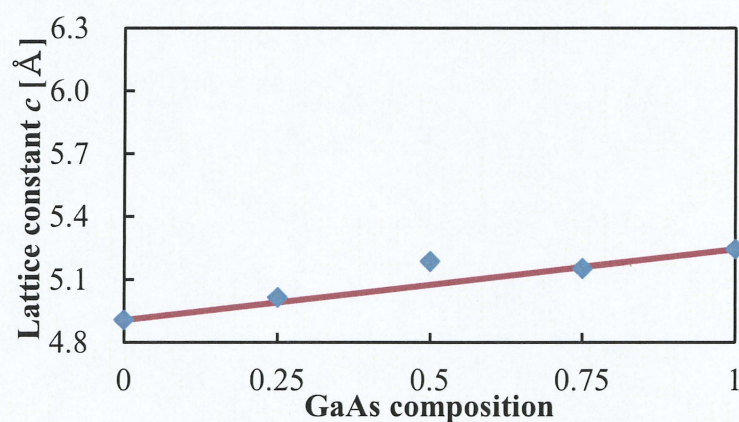




$\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性



$\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性



$\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性

図 5-7 InAs 基板における規則構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{As}_4$ ,  $\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$ ,  $\text{Mn}_{4-m}\text{Ga}_m\text{As}_4$  の  $c$  軸格子定数組成依存性.



表 5-3 InAs 基板における規則構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の計算結果.

組成	格子定数 $c$ [Å]	体積弾性率 [GPa]	全エネルギー[hartree/f.u.]
GaAs	5.245	64.6	-4199.26515
InAs	6.056	58.4	-8135.96684
MnAs	4.908	34.5	-3414.40261
$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{As}_4$	5.438	72.3	-5183.44060
$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{As}_4$	5.648	72.9	-6167.61592
$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{As}_4$	5.841	77.9	-7151.79154
$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.851	63.1	-6955.57485
$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$	5.563	52.9	-5775.18336
$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$	5.284	44.7	-4594.79216
$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$	5.016	57.4	-3610.61716
$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{As}_4$	5.186	47.0	-3806.83090
$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$	5.153	40.4	-4003.04857
$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.459	57.4	-4987.22288
$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$	5.553	63.3	-5971.40023
$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{As}_4$	5.354	52.7	-4791.00784

表 5-4 GaAs, InP, InAs 基板における規則構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の過剰エネルギー.

組成	GaAs 基板[meV/f.u.]	InP 基板[meV/f.u.]	InAs 基板[meV/f.u.]
GaAs	0.0	0.0	0.0
InAs	0.0	0.0	0.0
MnAs	0.0	0.0	0.0
$\text{Ga}_3\text{In}_1\text{As}_4$	9.5	4.6	-0.7
$\text{Ga}_2\text{In}_2\text{As}_4$	1.3	2.0	2.2
$\text{Ga}_1\text{In}_3\text{As}_4$	3.5	-0.3	-3.2
$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$	-32.9	2.9	25.5
$\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$	1.4	16.5	37.2
$\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$	-2.8	20.6	41.2
$\text{Mn}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$	40.2	33.6	29.6
$\text{Mn}_2\text{Ga}_2\text{As}_4$	47.1	61.3	81.1
$\text{Mn}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$	54.5	41.6	25.8
$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$	6.8	37.8	56.0
$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$	16.8	12.7	3.6
$\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Mn}_2\text{As}_4$	16.7	27.2	39.7

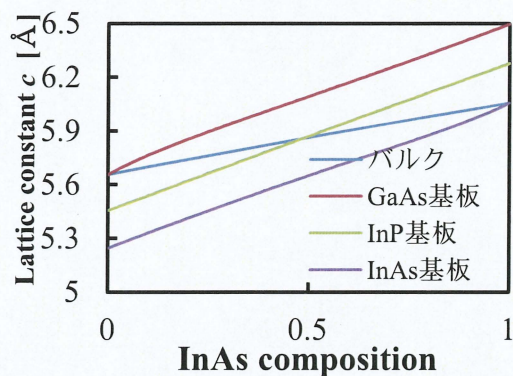
## 5.4 不規則構造の過剰エネルギー

擬二元系  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  における不規則構造の過剰エネルギーと  $c$  軸の平衡格子定数組成依存性を図 5-10 に示す。また、図 5-11 に閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の不規則構造における  $c$  軸の平衡格子定数と過剰エネルギーの等高線を示す。

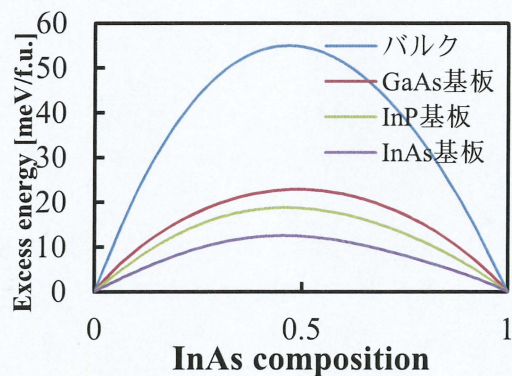
図 5-10 から、擬二元系  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  の過剰エネルギーは、基板を用いるとバルク状態より小さくなることが分かった。また、バルク状態では過剰エネルギーが最大となる組成  $x$  が  $x \cong 0.45$  であるのに対し、GaAs 基板上的  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  では  $x \cong 0.51$ 、InAs 基板上的  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  では  $x \cong 0.43$  となった。これは混晶が基板の格子定数よりも大きな場合、格子整合するため基板面に平行な方向の圧縮応力が加わり、ボンド長の長い InAs が短い GaAs より不安定になるため、過剰エネルギーが最大となる組成が InAs 側に移動すると考えられる。そのとき、 $c$  軸格子定数は小さくなり、図 5-1 の右図のように縦に圧縮した形の構造をとる。逆に、混晶が基板の格子定数より小さい場合、格子整合するために混晶には基板面に平行な方向に引っ張り応力が加わる。このとき、ボンド長の短い GaAs が長い InAs よりも不安定になるため、過剰エネルギーが最大となる組成が GaAs 側に移動する。また、 $c$  軸格子定数は大きくなり、図 5-1 左図のように縦に膨張した構造をとる。InP 基板のようにその中間であれば、バルク状態に似た結晶構造となる。擬二元系  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の場合、格子不整合による弾性的エネルギーの寄与はほとんどないため、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  の系ほど過剰エネルギーに大きな変化は見られないが、混晶より大きい格子定数の基板を用いるほど、過剰エネルギーは小さくなることが分かった。擬二元系  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  では、GaAs 基板を用いた場合、高 InAs 組成領域において過剰エネルギーが負の値を示し、固溶状態が安定になることが分かった。

また、過剰エネルギーを弾性的エネルギーと化学的エネルギーに分解し、図 5-12 に示す。図 4-12 のバルク状態における弾性的エネルギーに比べ、基板による弾性拘束により弾性的エネルギーが抑制されることが確認できた。特に、 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  の系は、基板の格子定数が小さいほど弾性的エネルギーが小さくなり、この系は基板による弾性拘束に強く影響されることを示唆している。

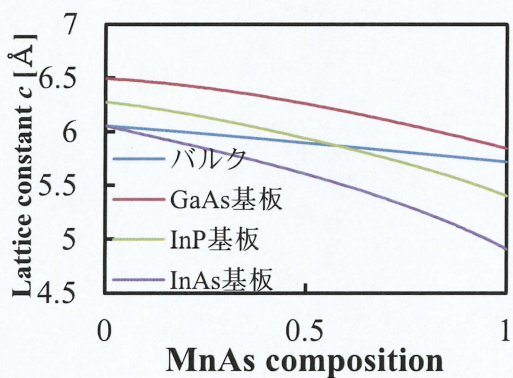




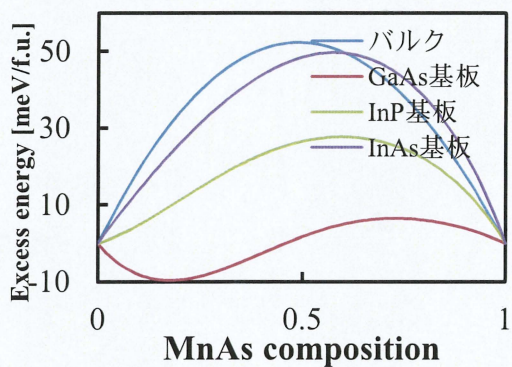
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  不規則構造格子定数



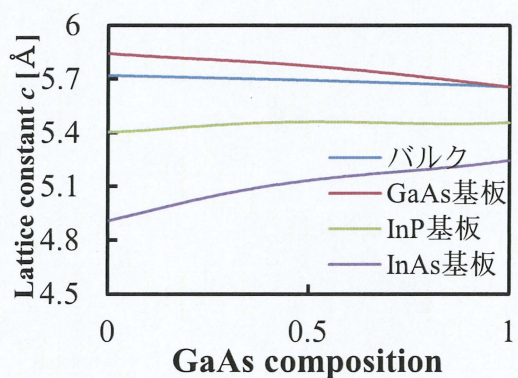
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  過剰エネルギー



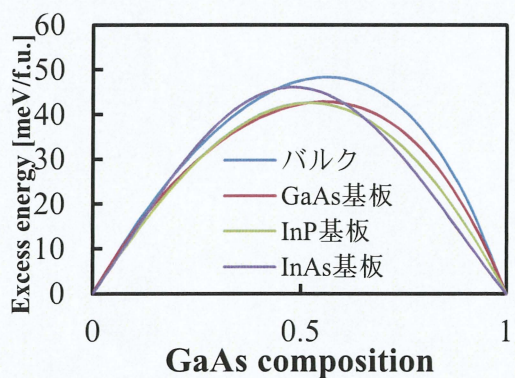
$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  不規則構造格子定数



$\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  過剰エネルギー



$\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  不規則構造格子定数



$\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  過剰エネルギー

図 5-10 擬二元系  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の不規則構造における過剰エネルギー、平衡格子定数組成依存性。



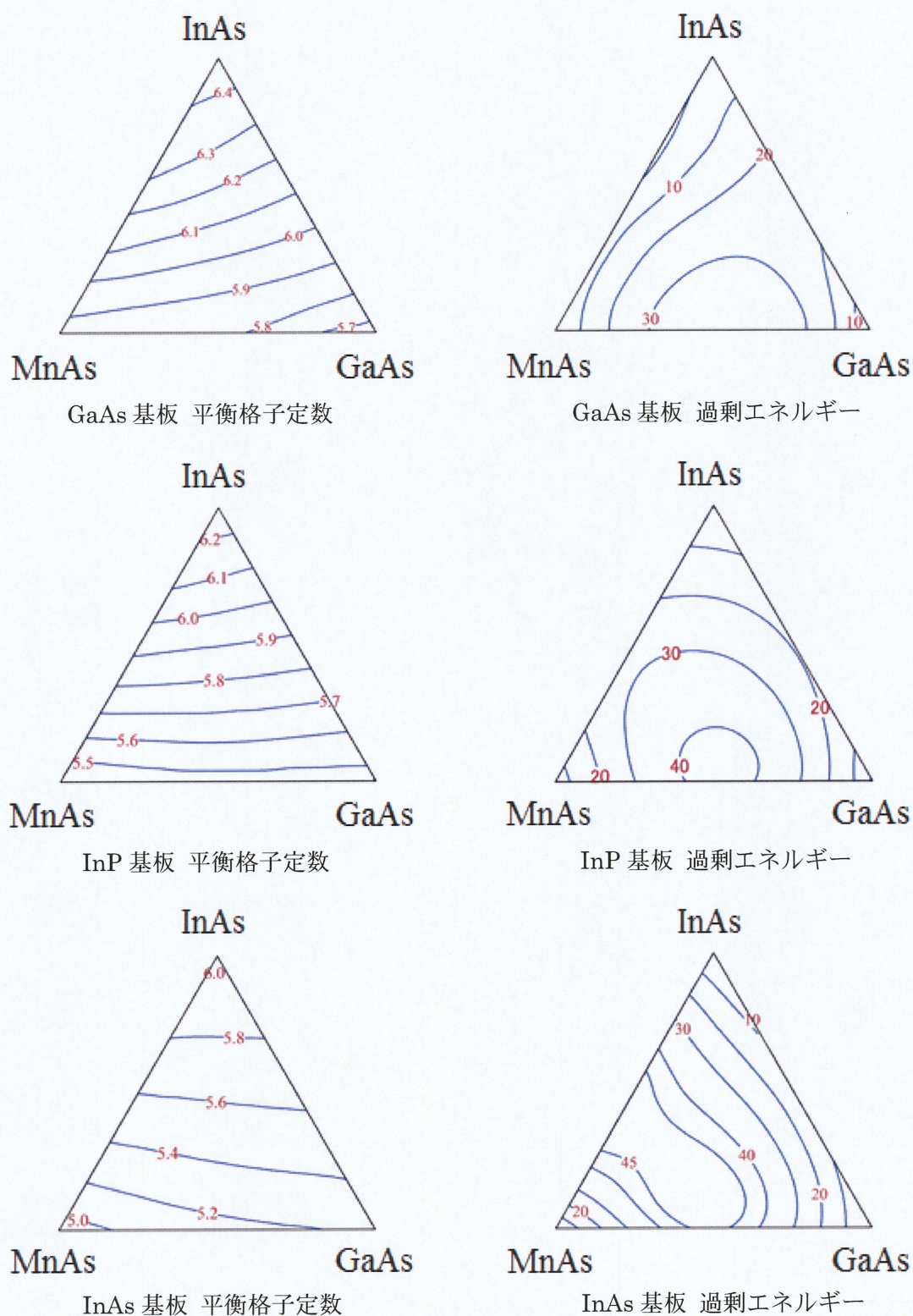
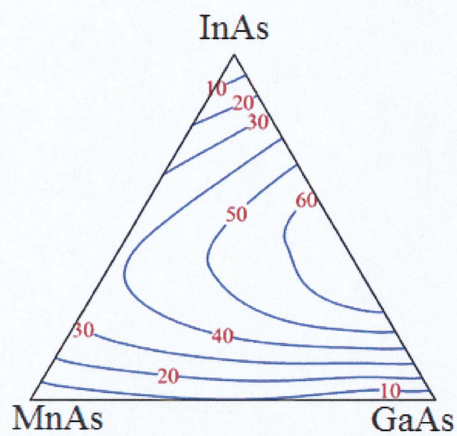
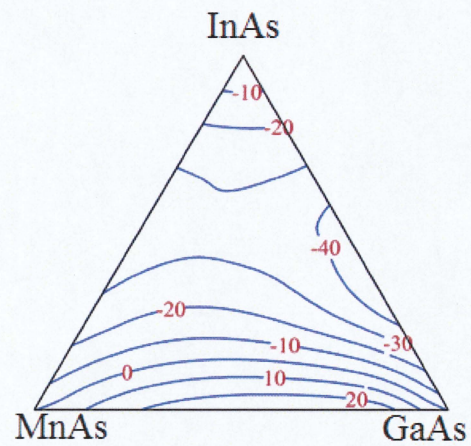


図 5-11 擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の不規則構造における  
過剰エネルギー、平衡格子定数組成依存性.

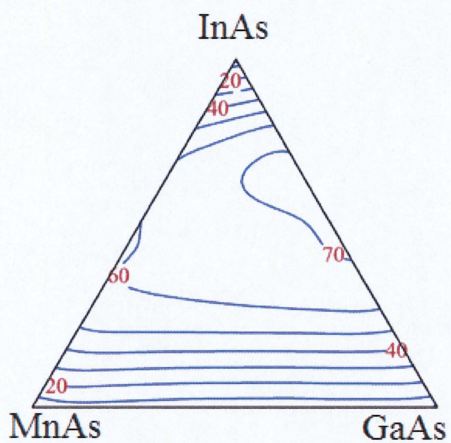




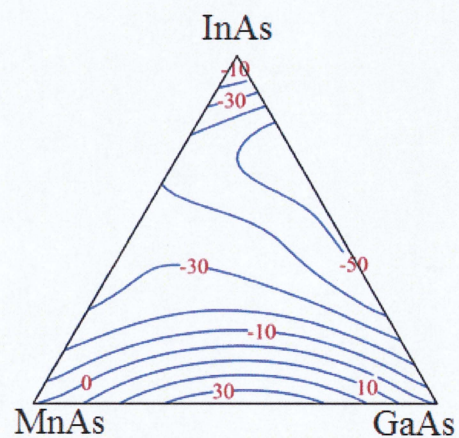
GaAs 基板弾性的エネルギー



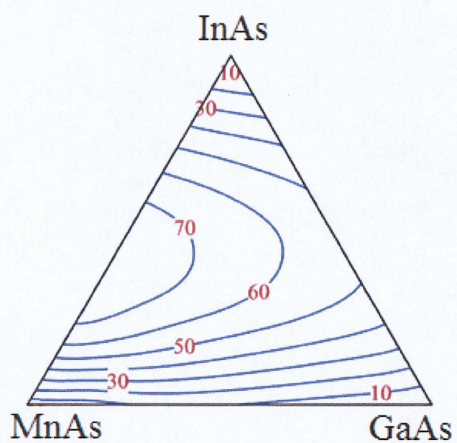
GaAs 基板化学的エネルギー



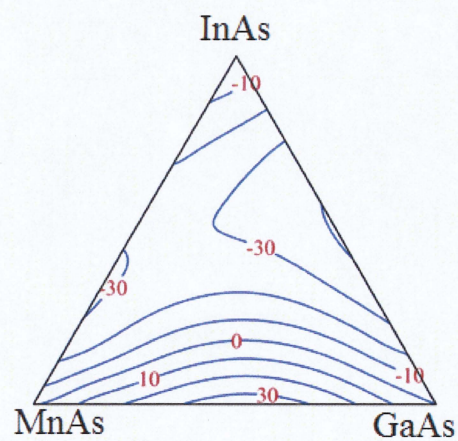
InP 基板弾性的エネルギー



InP 基板化学的エネルギー



InAs 基板弾性的エネルギー



InAs 基板化学的エネルギー

図 5-12 基板における  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  過剰エネルギーの分解.

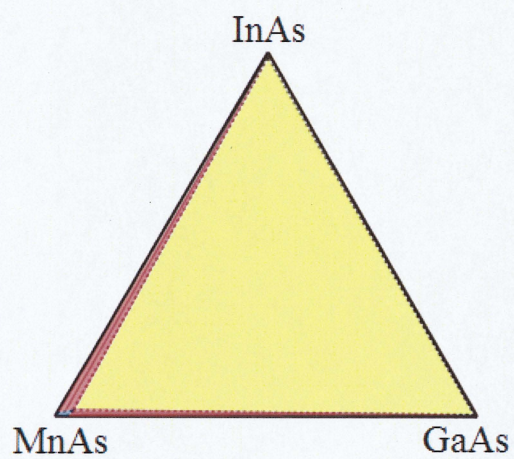
## 5.5 平衡状態図

図 5-13 に 500K における GaAs 基板、InP 基板、InAs 基板における  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の平衡状態図を示す。また、比較のためバルク状態における平衡状態図も示す。点線は固溶曲線を示しており、青色の領域は固溶体領域、赤色は二相分離領域、黄色は三相分離領域を示す。また、表 5-5 に各基板における Mn の固溶限と組成を示す。Mn の固溶限はバルク状態に比べ、基板による弾性拘束を導入することで増大することが確認できた。これは、三次元的に膨張・収縮するバルク状態に比べ、基板による弾性的拘束によって体積の膨張・収縮が一次的になり、弾性的エネルギーが抑制されることに起因すると考えられる。

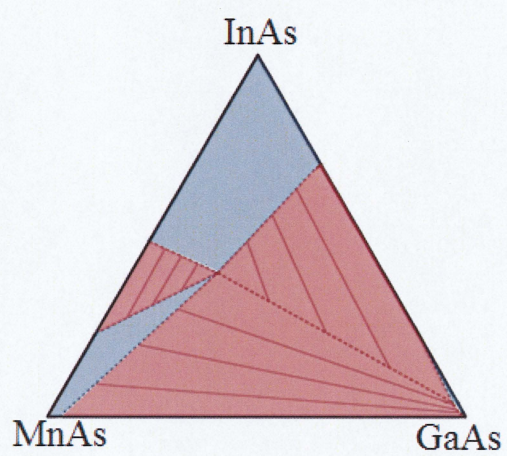
表 5-5 温度 500K の閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  における Mn 固溶限.

T=500[K]	GaAs に対する Mn 固溶限 [%]	$x_{\text{GaAs}}$	$x_{\text{InAs}}$	InAs に対する Mn 固溶限 [%]	$x_{\text{GaAs}}$	$x_{\text{InAs}}$
バルク	0.5	0.992	0.03	0.7	0.013	0.98
GaAs 基板	1	0.95	0.05	36.9	0.029	0.602
InP 基板	26.3	0.369	0.368	26.3	0.368	0.369
InAs 基板	5.3	0.473	0.0473	5.5	0.462	0.473

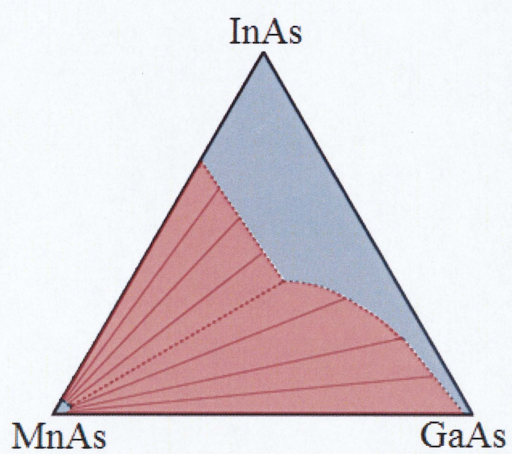




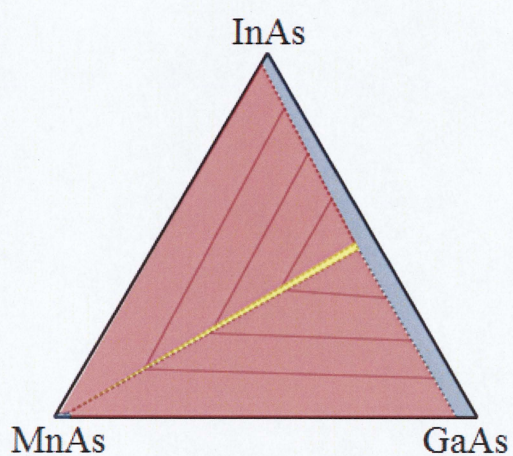
バルク状態



GaAs 基板



InP 基板



InAs 基板

図 5-13 擬三元系  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の 500K における平衡状態図.

## 5.6 おわりに

本章では、基板による弾性拘束下にある閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の構造相安定性について検討した。まず、基板による弾性的拘束を考慮するため、面内格子定数を GaAs, InP, InAs に固定し、 $c$  軸を自由に膨張・収縮する結晶構造に対し、組成を変化させた 15 個の規則構造において全エネルギーを計算した。この全エネルギーを用いて不規則構造の過剰エネルギーを計算した結果、バルク状態に比べて過剰エネルギーが減少することが分かった。これは基板による弾性的拘束によって弾性的エネルギーが抑制されることに起因する。また、有限温度における相安定性を検討するため、500K において平衡状態図を作成し、Mn の固溶限を解析した結果、Mn の固溶限が増大することが確認できた。



## 第 6 章 $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$ の電子状態と混和性

### 6.1 はじめに

本研究で計算した閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の混和性は化学的エネルギーの寄与が大きいため、電子構造を理解するのは非常に重要である。本章では、電子相関を取り入れた LDA+U を用いて、閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  における電子構造の計算を行う。

### 6.2 バルク状態における電子構造

図 6-1 に閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  規則構造の Mn 組成が 0.25% における電子状態密度を示す。図から、これらすべての系はハーフメタルになっており、約 -4 eV, 2 eV の位置に Mn の d 軌道電子密度ピークが存在する。また、規則構造  $\text{Ga}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$ ,  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  はフェルミ準位の位置に電子状態密度ピークを持っており、エネルギー的に不安定であることが分かった。ここで、この状態密度ピークは Mn 原子の d 電子と As 原子の p 電子から形成されている。しかし、規則構造  $\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$  は状態密度ピークがエネルギーの高い準位移動し、 $\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$  はわずかにフェルミ準位を挟んで二つの状態密度ピークが存在している。これは、擬三元系  $\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$  と  $\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$  が擬二元系  $\text{Ga}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  や  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  とは異なった電子状態を持つことを示唆している。

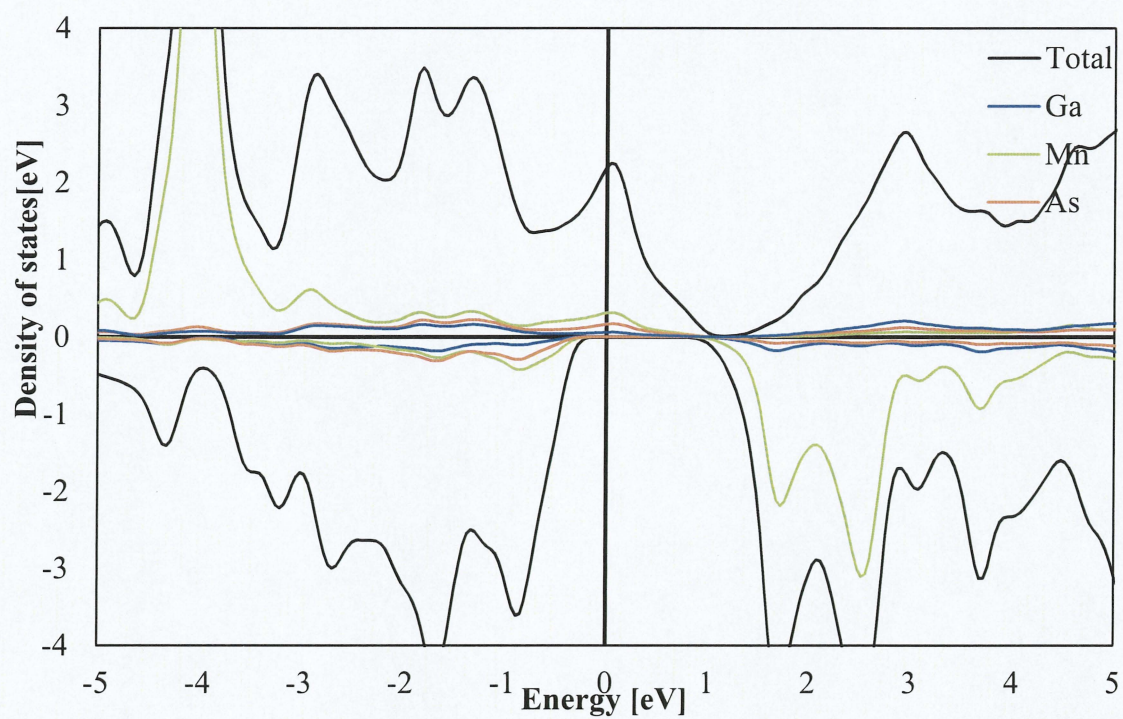
この 4 つの規則構造において、Mn 原子の d 軌道における電子状態密度を図 6-2 に示す。規則構造  $\text{Ga}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$ ,  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  において Mn 原子の d 軌道は、 $d_{z^2}$  軌道と  $d_{x-y}$  軌道が二重縮退して  $e_g$  軌道を形成しており、 $d_{xy}$  軌道と  $d_{yz}$  軌道、 $d_{zx}$  軌道が三重縮退した  $t_{2g}$  軌道を形成している。この  $t_{2g}$  軌道がフェルミ準位にも電子状態密度ピークを形成している。これに対し、規則構造  $\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$ ,  $\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$  は  $t_{2g}$  軌道の三重縮退が  $d_{zx}$  軌道、 $d_{yz}$  軌道の二重縮退と  $d_{xy}$  軌道に解けている。この時、規則構造  $\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$  では  $d_{zx}$  軌道、 $d_{yz}$  軌道の二重縮退がフェルミ準位に位置しており、 $d_{xy}$  軌道がフェルミ準位より低いエネルギーに位置することで安定化している。また、規則構造  $\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$  では  $d_{zx}$  軌道、 $d_{yz}$  軌道の二重縮退がフェルミ準位より低いエネルギー順位に位置しており、 $d_{xy}$  軌道がフェルミ準位より高いエネルギーに位置することで規則構造  $\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$  よりもさらに安定化している。

規則構造  $\text{Ga}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  と  $\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$ ,  $\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$  における Mn 原子の配位子場と結晶電場による d 軌道分裂の模式図を図 6-3 に示す。この図から、 $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  に  $\text{InAs}$  を添加することで、Mn 原子の持つ正四面体配位の立方配位子場が正方晶に歪み、 $t_{2g}$  軌道の縮退が解けることに起因することが分かった。縮退が解けることによるエネルギー利得は、 $t_{2g}$  軌道の縮退の解け方に依存する。縮退の解け方は Mn 原子周囲の As 原子の変位に起因する。規則

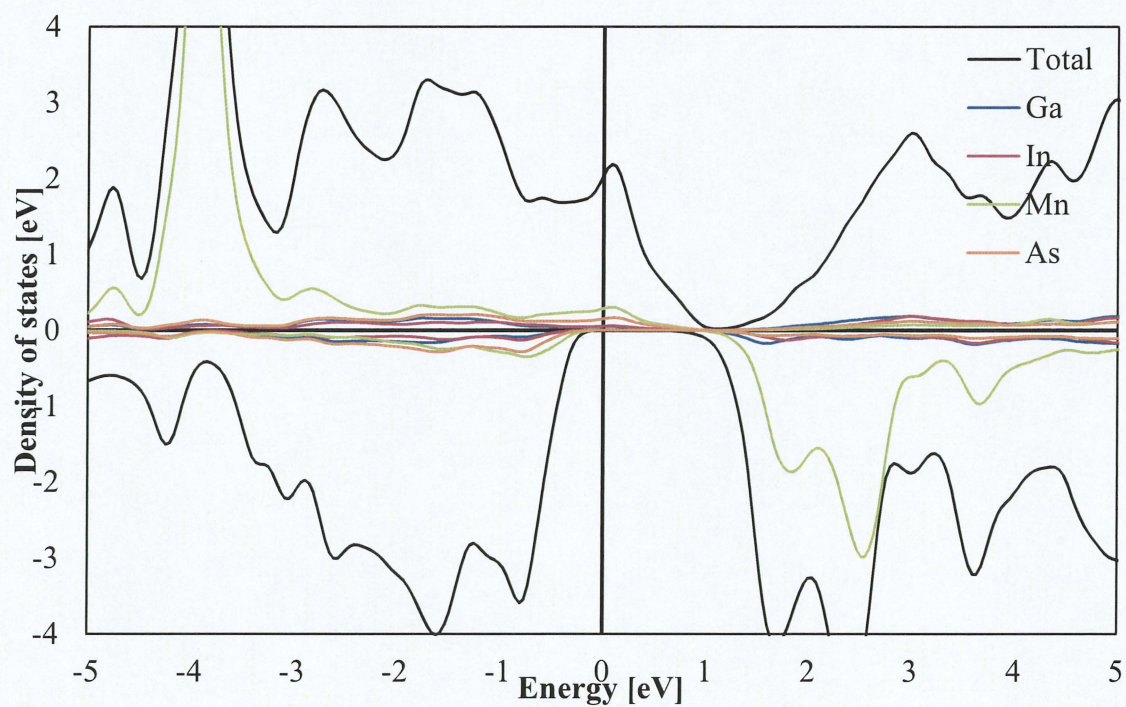
構造  $\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$  の場合は As 原子が Mn 原子と離れるように変位するため、Mn の持つ  $d_{xy}$  軌道は相関が弱まり、低いエネルギー準位に位置する。それに対し  $d_{zx}$  軌道と  $d_{yz}$  軌道は相関が強まるため不安定となり、高いエネルギー準位に位置する。規則構造  $\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$  の場合は  $\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$  とは逆に As 原子が Mn に近づくように変位するため、縮退の解け方が逆になる。結果として、 $\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$  はエネルギー差  $\Delta E_1 - \Delta E_2$  だけ利得が生じ、 $\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$  は  $\Delta E_3$  だけエネルギー利得が生じ、この利得が全エネルギーを減少させると考えられる。

以上の結果から、バルク状態において擬二元系から擬三元系に拡張することで化学的エネルギーの安定化が引き起こされ、混和性が増大したと考えられる。



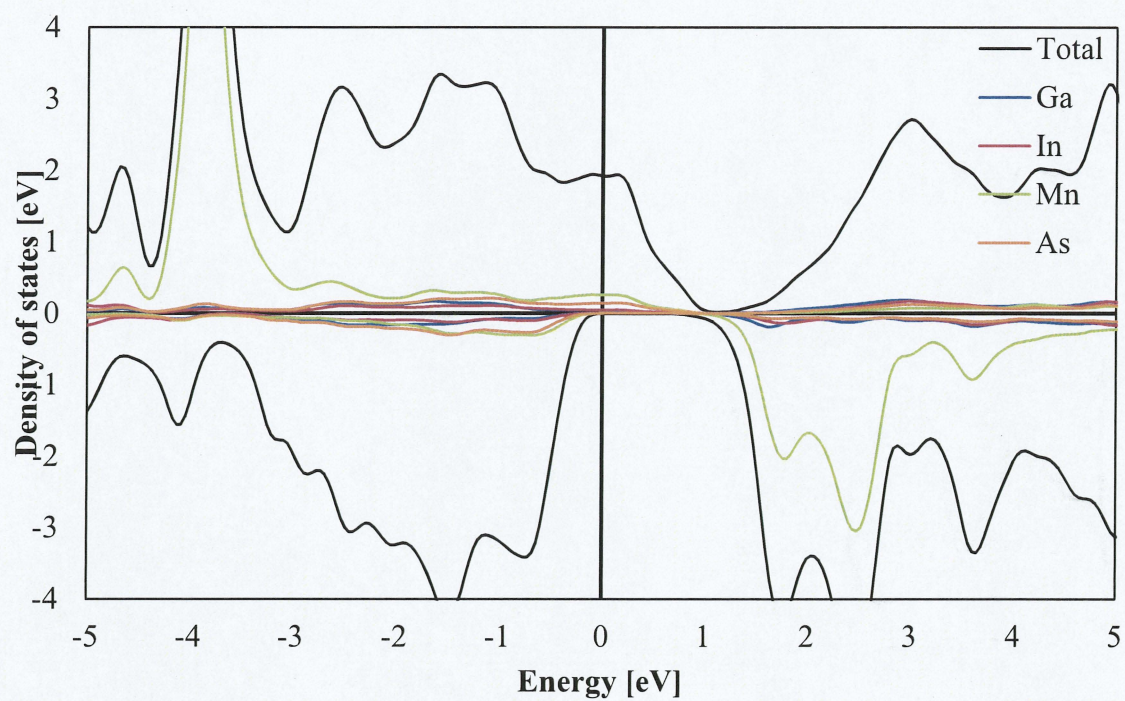


Ga<sub>3</sub>Mn<sub>1</sub>As<sub>4</sub> の電子状態密度

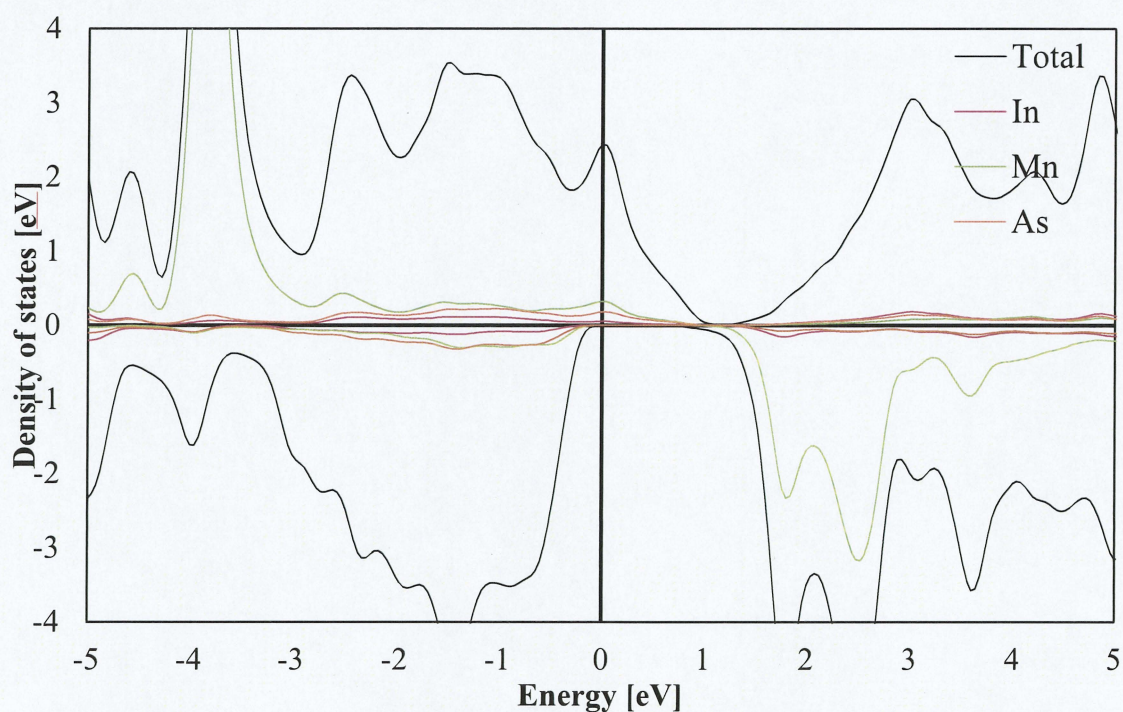


Ga<sub>2</sub>In<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>As<sub>4</sub> の電子状態密度





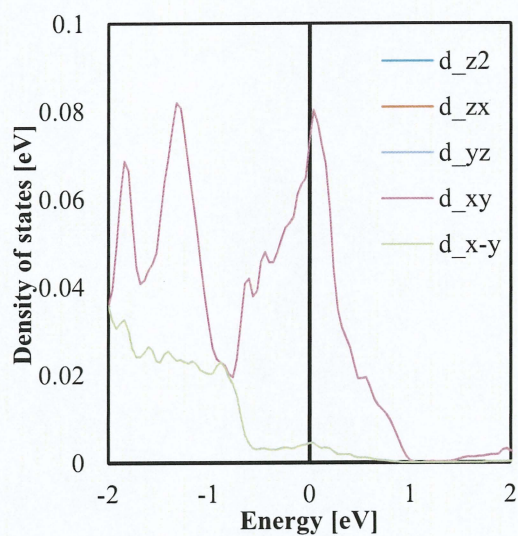
$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$  の電子状態密度



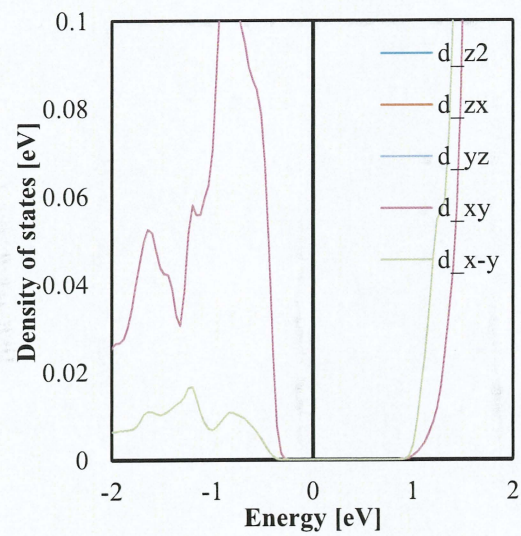
$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の電子状態密度

図 6-1 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_1\text{As}_4$  電子状態密度組成依存性.



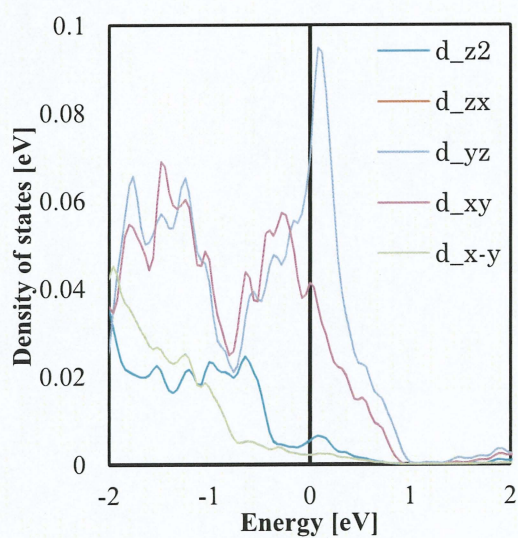


マジョリティスピン

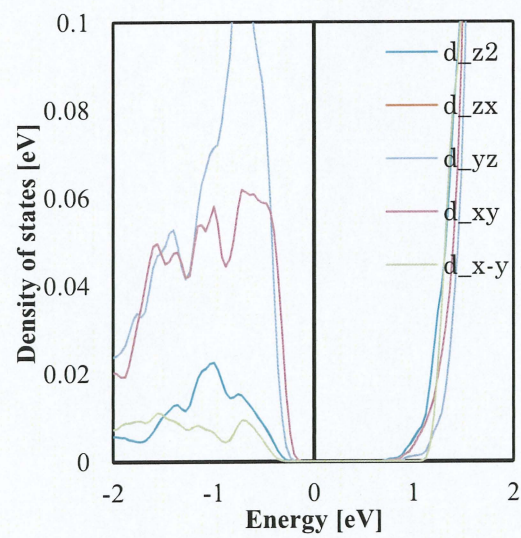


マイノリティスピン

$\text{Ga}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度



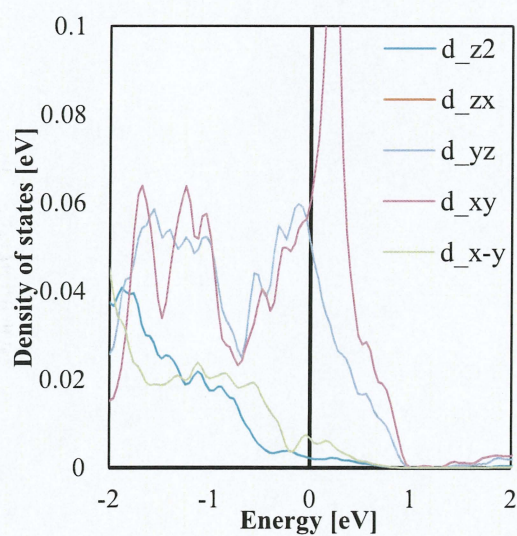
マジョリティスピン



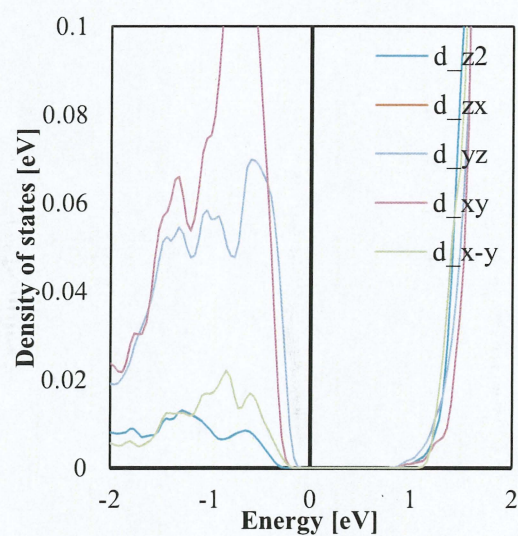
マイノリティスピン

$\text{Ga}_2\text{In}_1\text{Mn}_1\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度



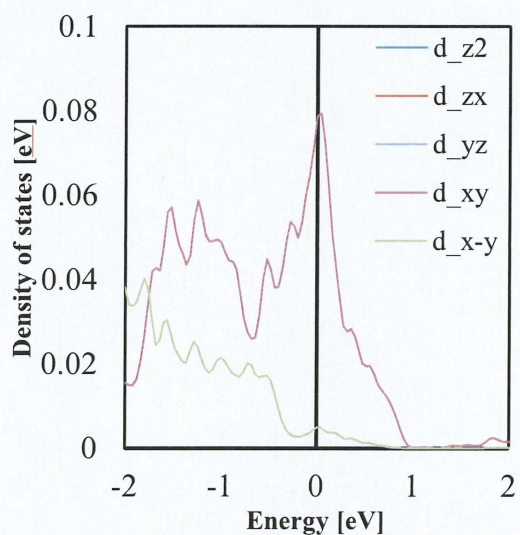


マジョリティスピン

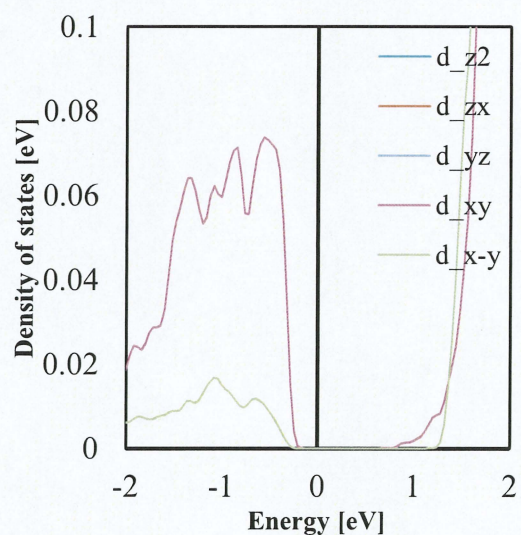


マイノリティスピン

$\text{Ga}_1\text{In}_2\text{Mn}_1\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度



マジョリティスピン



マイノリティスピン

$\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度

図 6-2 閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_1\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度組成依存性.



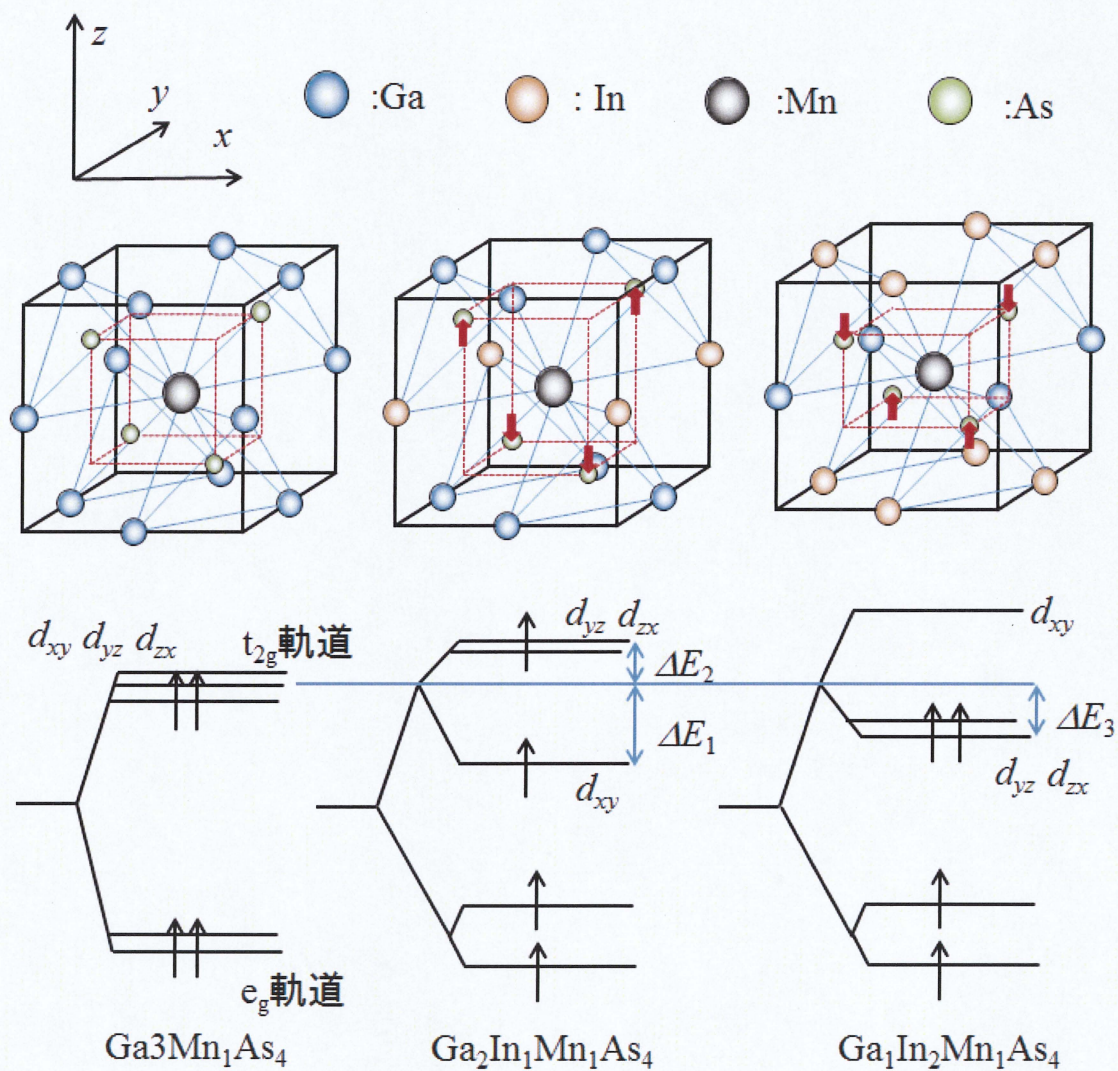


図 6-3 結晶電場による  $d$  軌道準位の分裂.



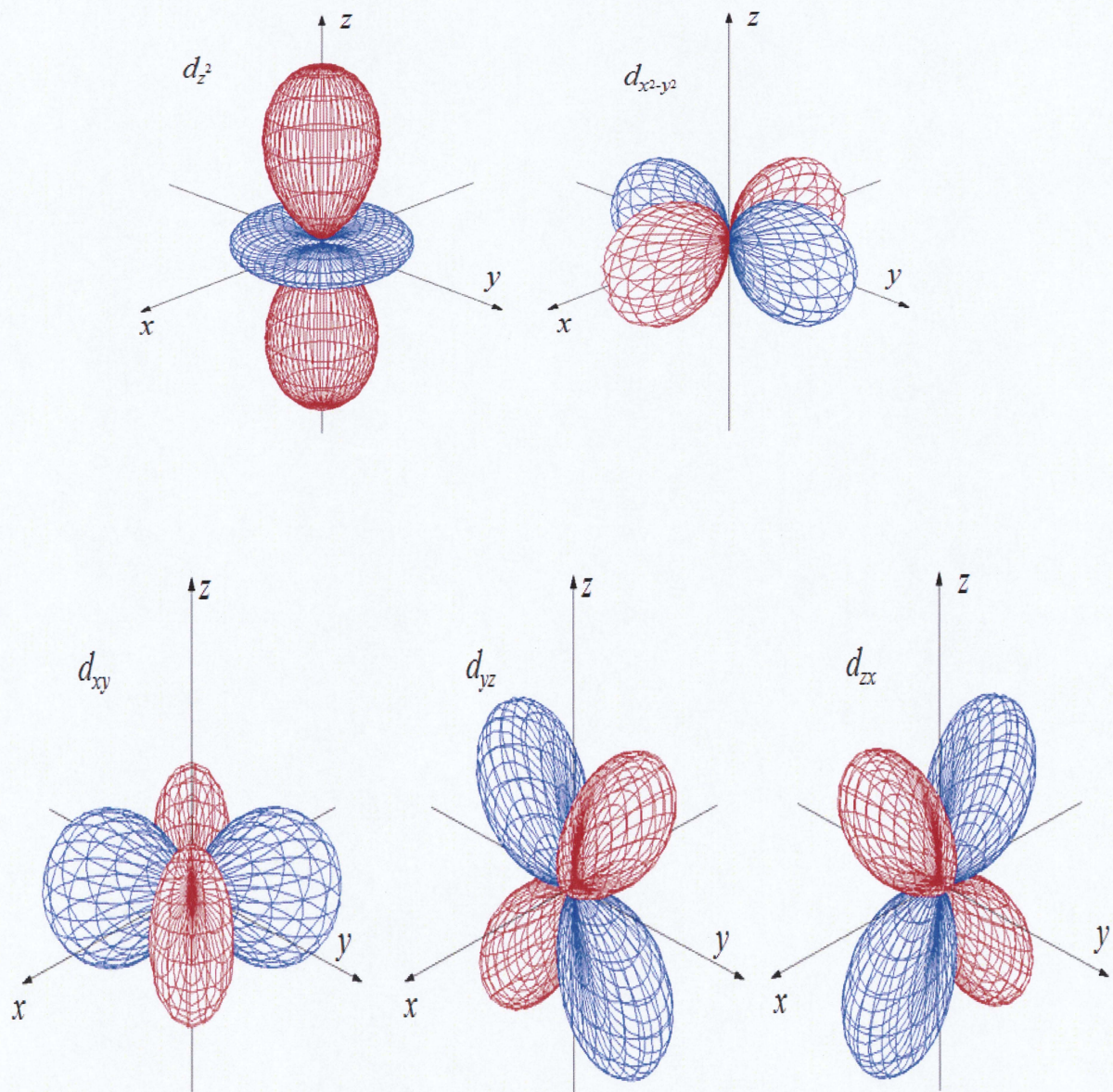


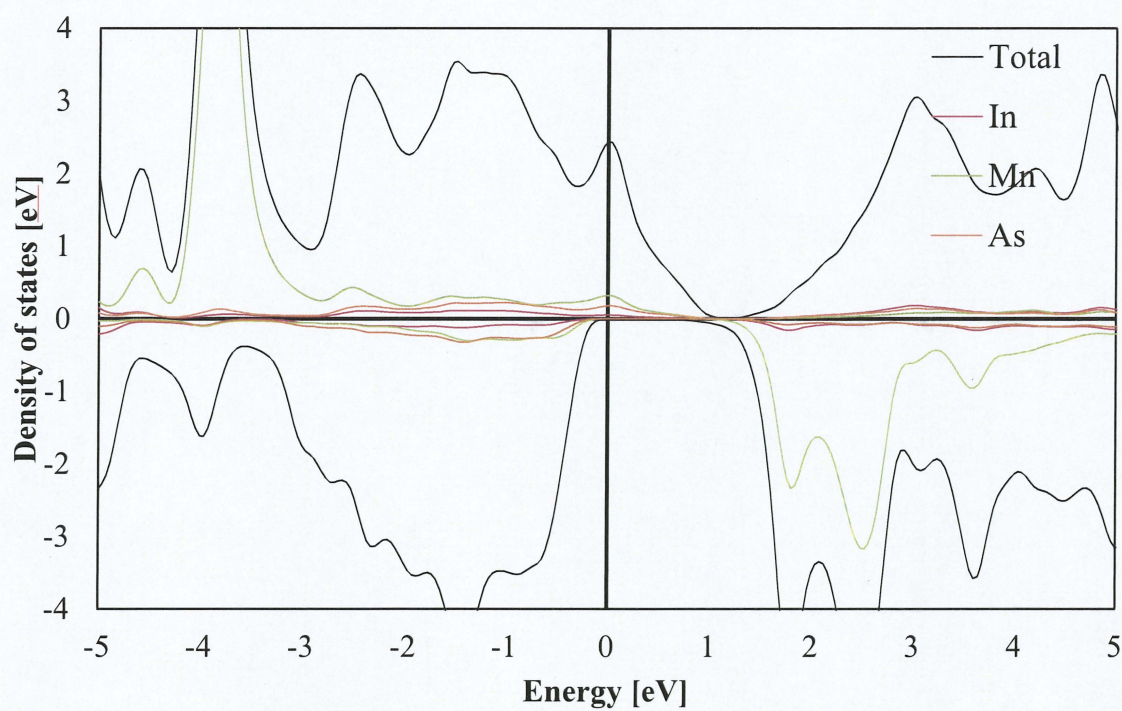
図 6-4 d 軌道波動関数の形状.



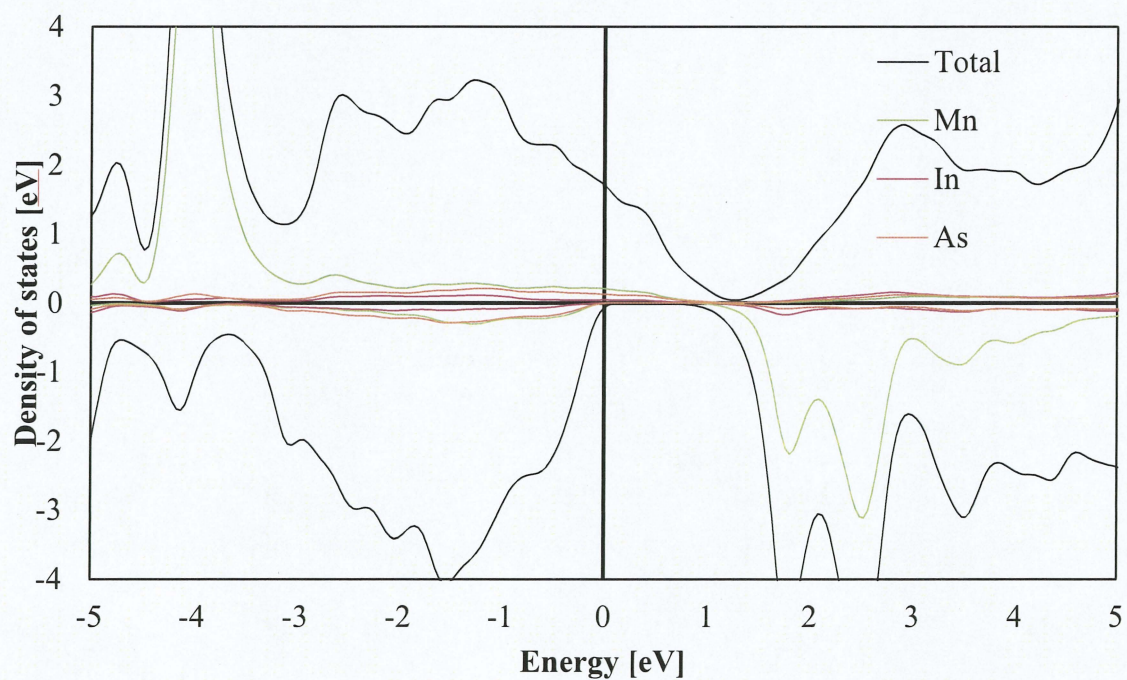
### 6.3 基板による弾性拘束を考慮した場合の電子構造

5章において GaAs 基板、InP 基板、InAs 基板における弾性拘束を考慮した3つの閃亜鉛鉱型構造において全エネルギーを計算し、構造安定性を議論した。計算結果から、GaAs 基板モデルにおいて  $\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の系で過剰エネルギーが負の値を持ち、規則化が生じやすいということが分かった。その要因は化学的エネルギーの増大に起因していると考えられるため、この節では GaAs 基板における閃亜鉛鉱型構造  $\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の電子構造について考察する。

図 6-5 にバルク状態と GaAs 基板における弾性拘束下にある、規則構造  $\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の電子状態密度を示す。この図から、 $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  のときにフェルミ準位における電子状態密度ピークが消失していることが分かる。また、図 6-5 にバルク状態と GaAs 基板による弾性拘束下における Mn 原子の d 電子状態密度を示す。バルクモデルでは  $d_z^2$  軌道と  $d_{x-y}$  軌道が二重縮退して  $e_g$  軌道、 $d_{xy}$  軌道と  $d_{yz}$  軌道、 $d_{zx}$  軌道が三重縮退した  $t_{2g}$  軌道を形成しており、 $t_{2g}$  軌道がフェルミ準位にも電子状態密度ピークを形成しているのに対し、GaAs 基板における弾性拘束下にある  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  では、結晶構造が図 5-1 のように  $c$  軸方向に正方晶に歪みが生じるため、Mn 原子の配位子場も図 6-6 に示すよう正方晶歪みを生じ、d 軌道準位が結晶電場による分裂が起こる。このとき  $\Delta E_1 - \Delta E_2$  の分だけエネルギー的に安定化すると考えられる。

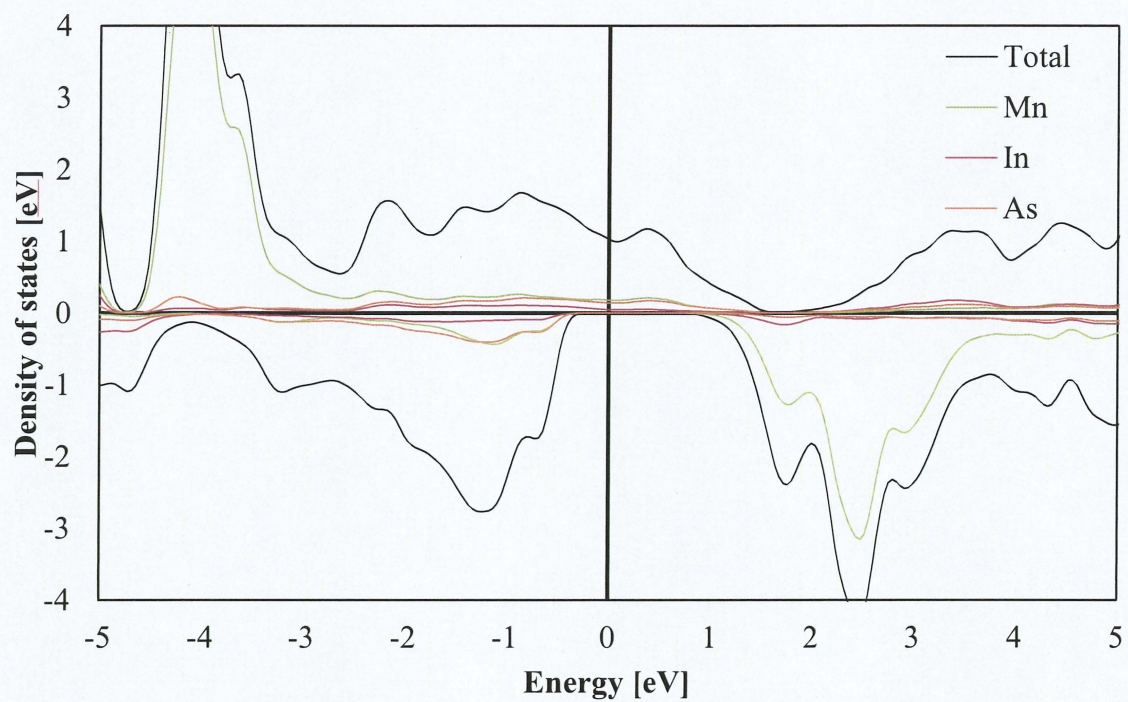


バルク状態における  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の電子状態密度

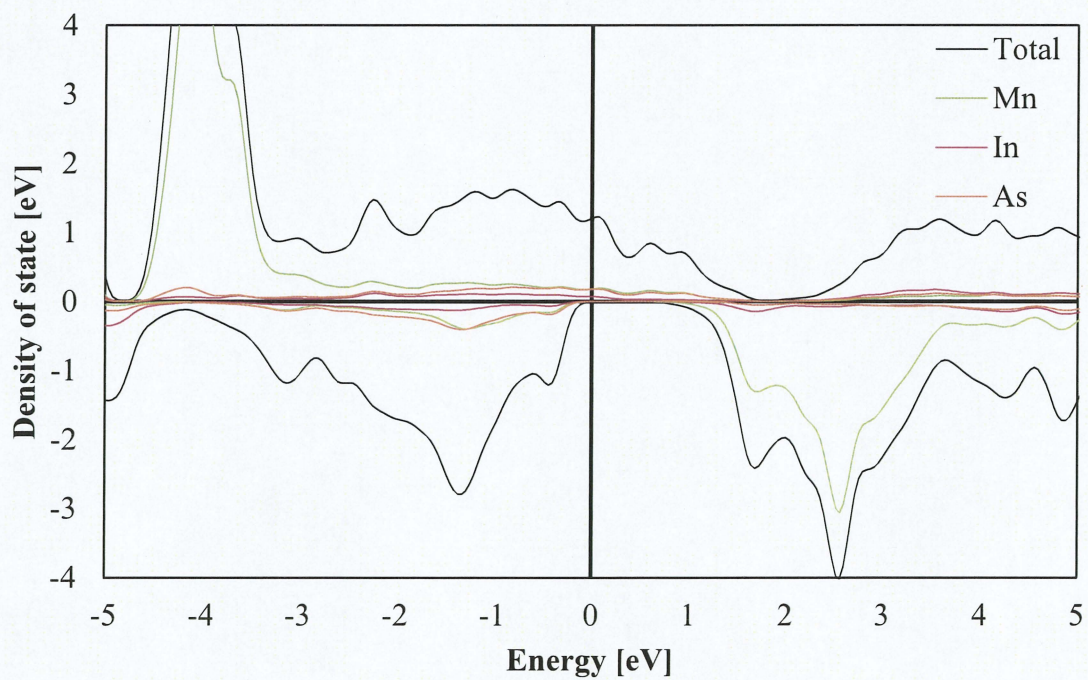


GaAs 基板による弾性拘束下における  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の電子状態密度



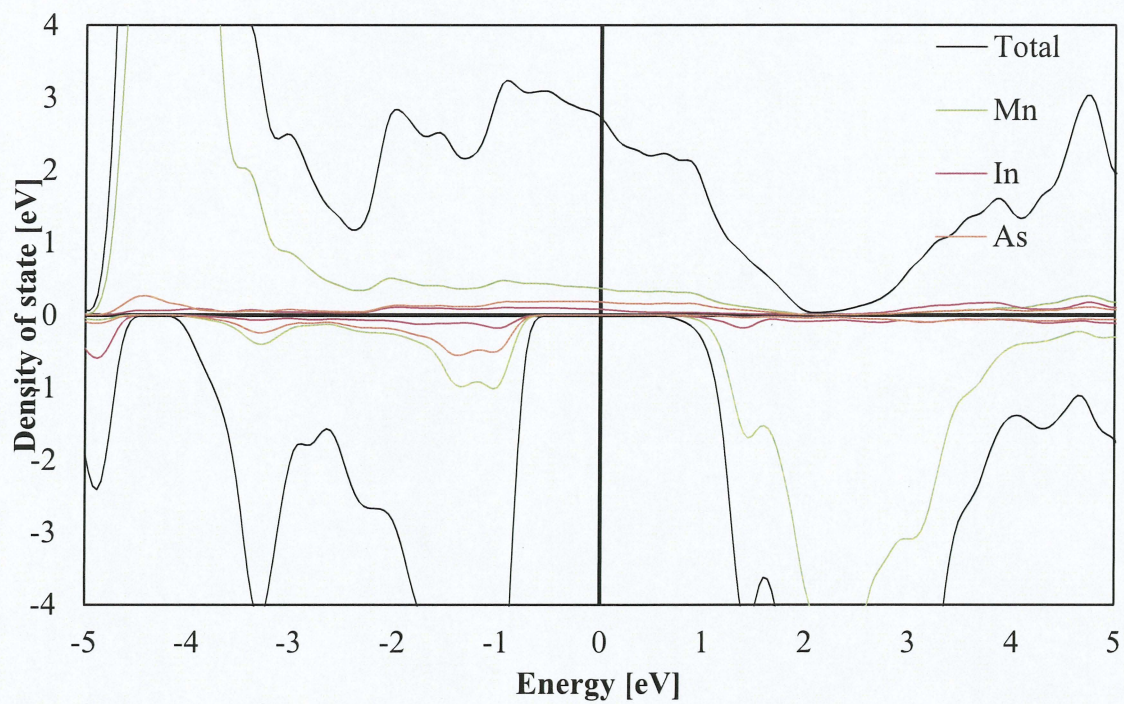


バルク状態における  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$  の電子状態密度

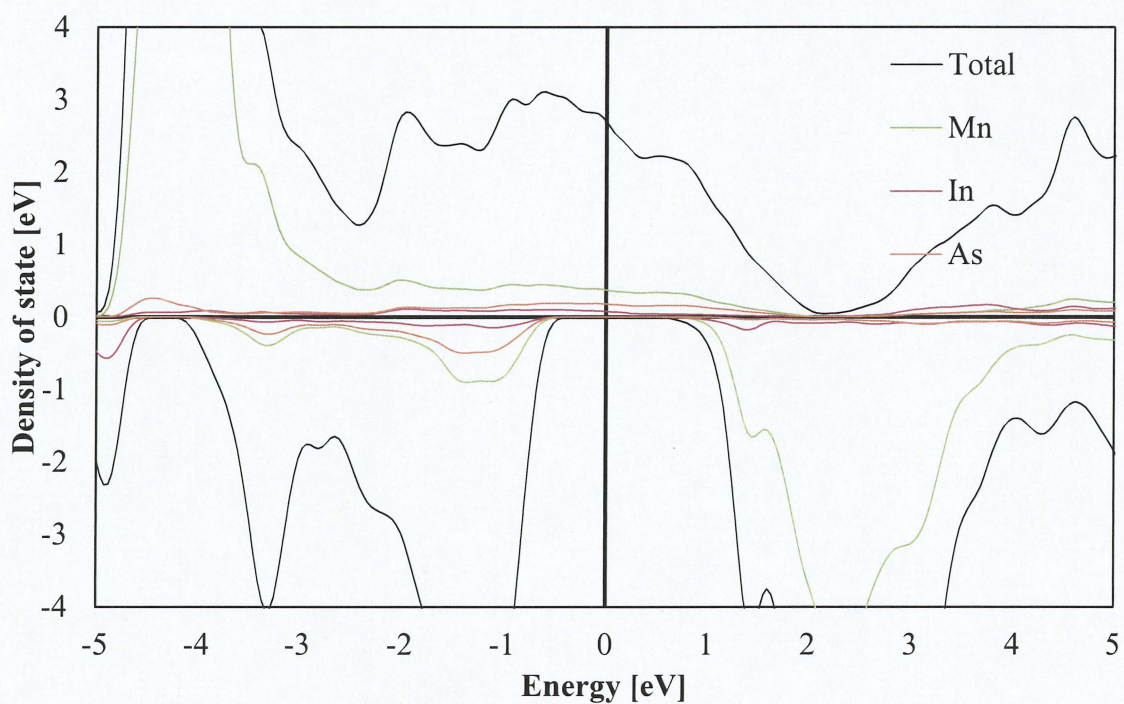


GaAs 基板による弾性拘束下における  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$  の電子状態密度





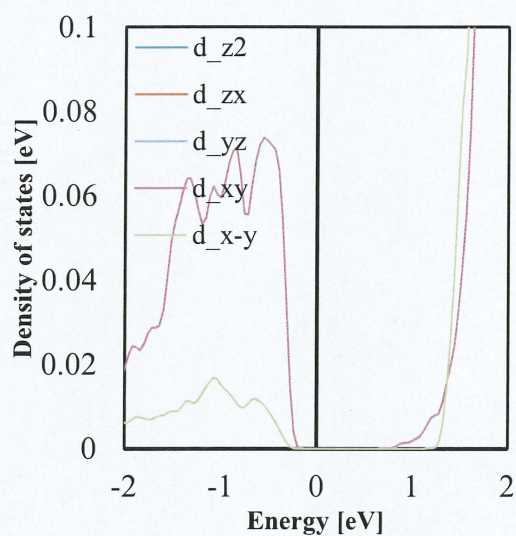
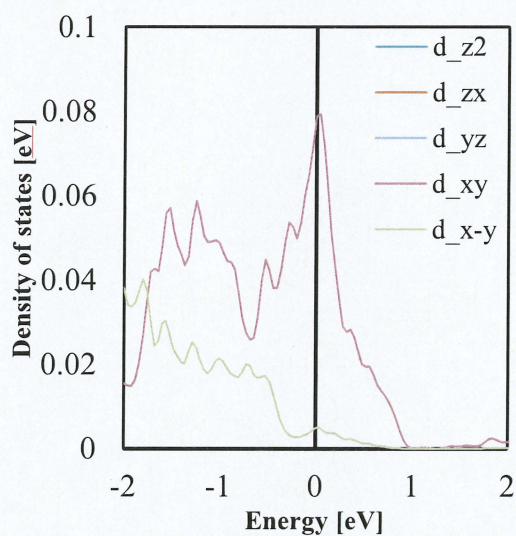
バルク状態における  $\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$  の電子状態密度



GaAs 基板による弾性拘束下における  $\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$  の電子状態密度

図 6-5 バルク状態と GaAs 基板による弾性拘束下にある  $\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の電子状態密度組成依存性.

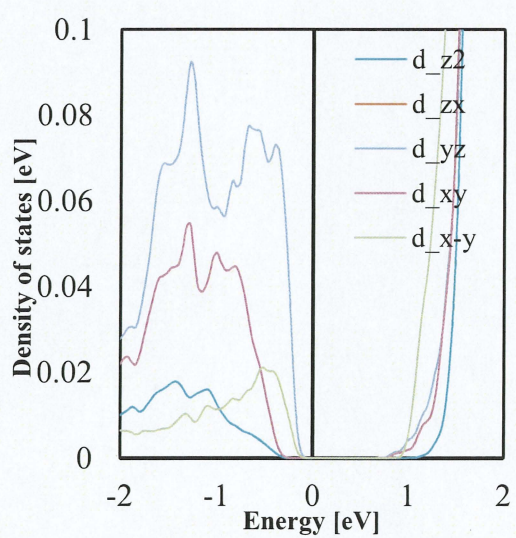
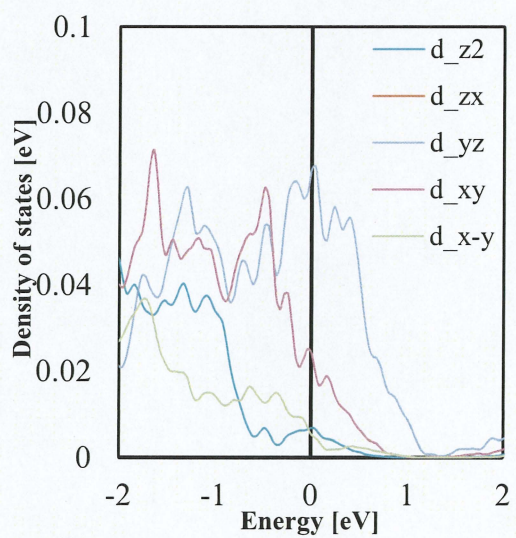




マジョリティスピン

マイノリティスピン

バルク状態における  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度

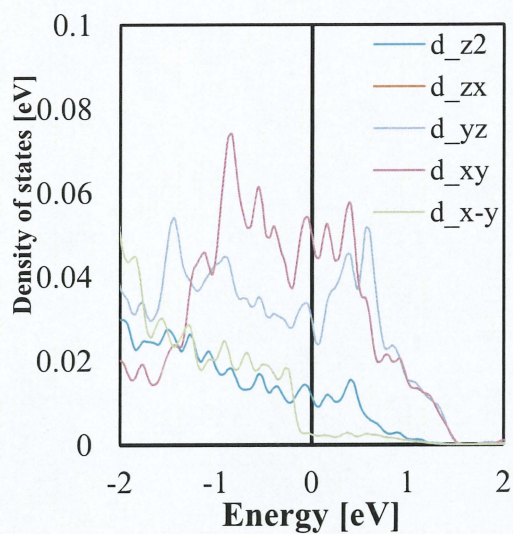


マジョリティスピン

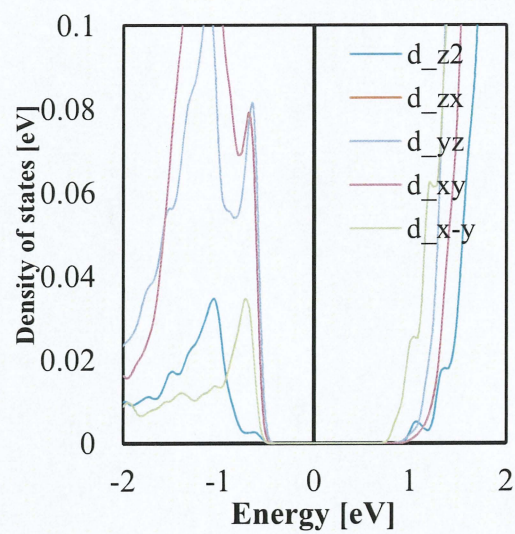
マイノリティスピン

GaAs 基板による弾性拘束下における  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度



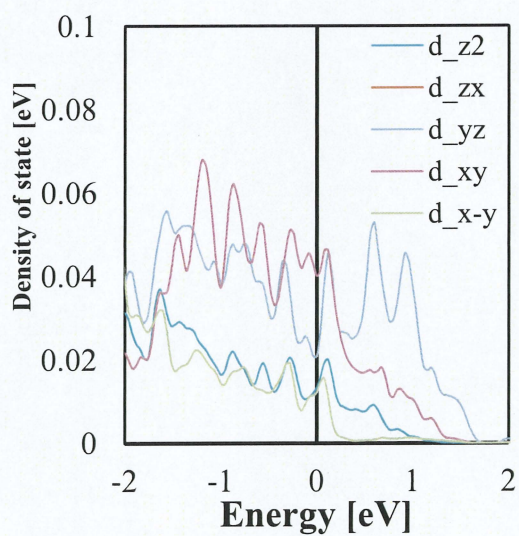


マジョリティスピン

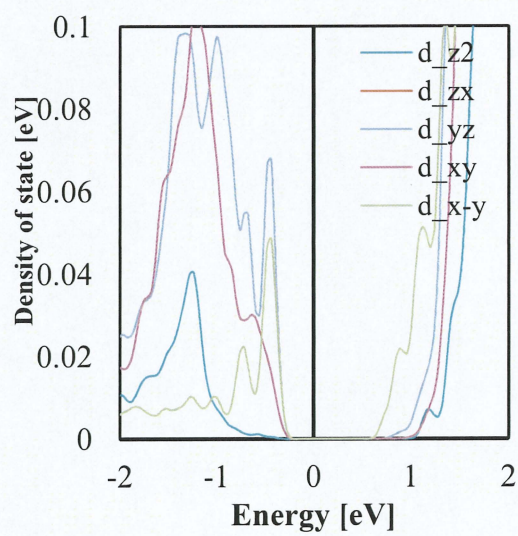


マイノリティスピン

バルク状態における  $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度



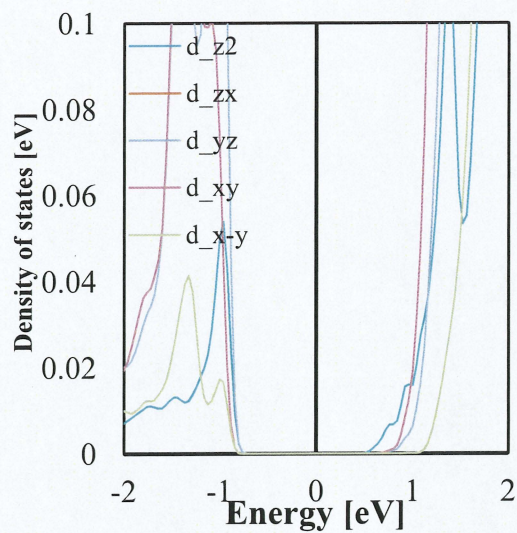
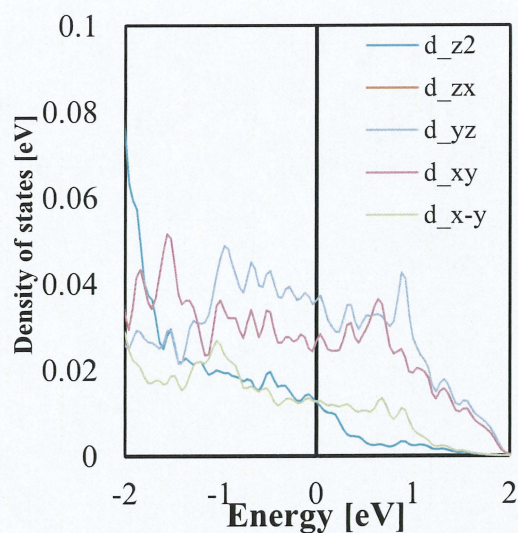
マジョリティスピン



マイノリティスピン

GaAs 基板による弾性拘束下における  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度

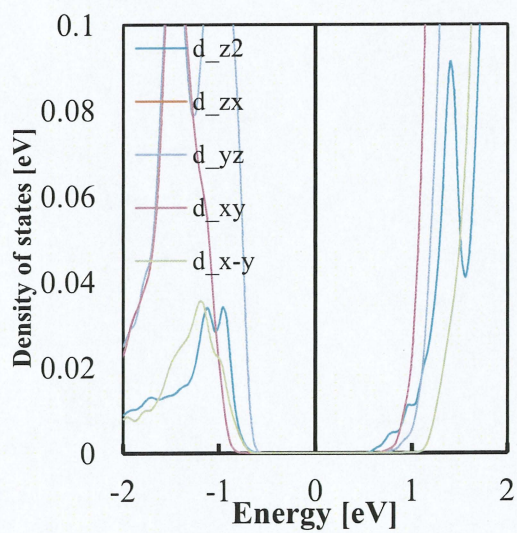
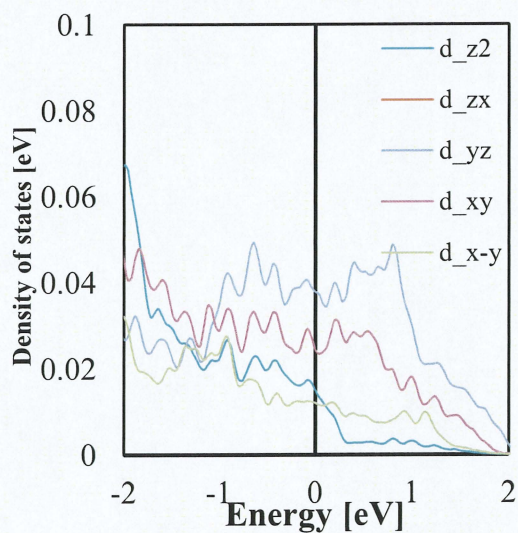




マジョリティスピン

マイノリティスピン

バルク状態における  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度



マジョリティスピン

マイノリティスピン

GaAs 基板による弾性拘束下における  $\text{In}_1\text{Mn}_3\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度

図 6-6 バルク状態と GaAs 基板による弾性拘束下にある  $\text{In}_n\text{Mn}_{4-n}\text{As}_4$  の Mn-d 軌道電子状態密度組成依存性.



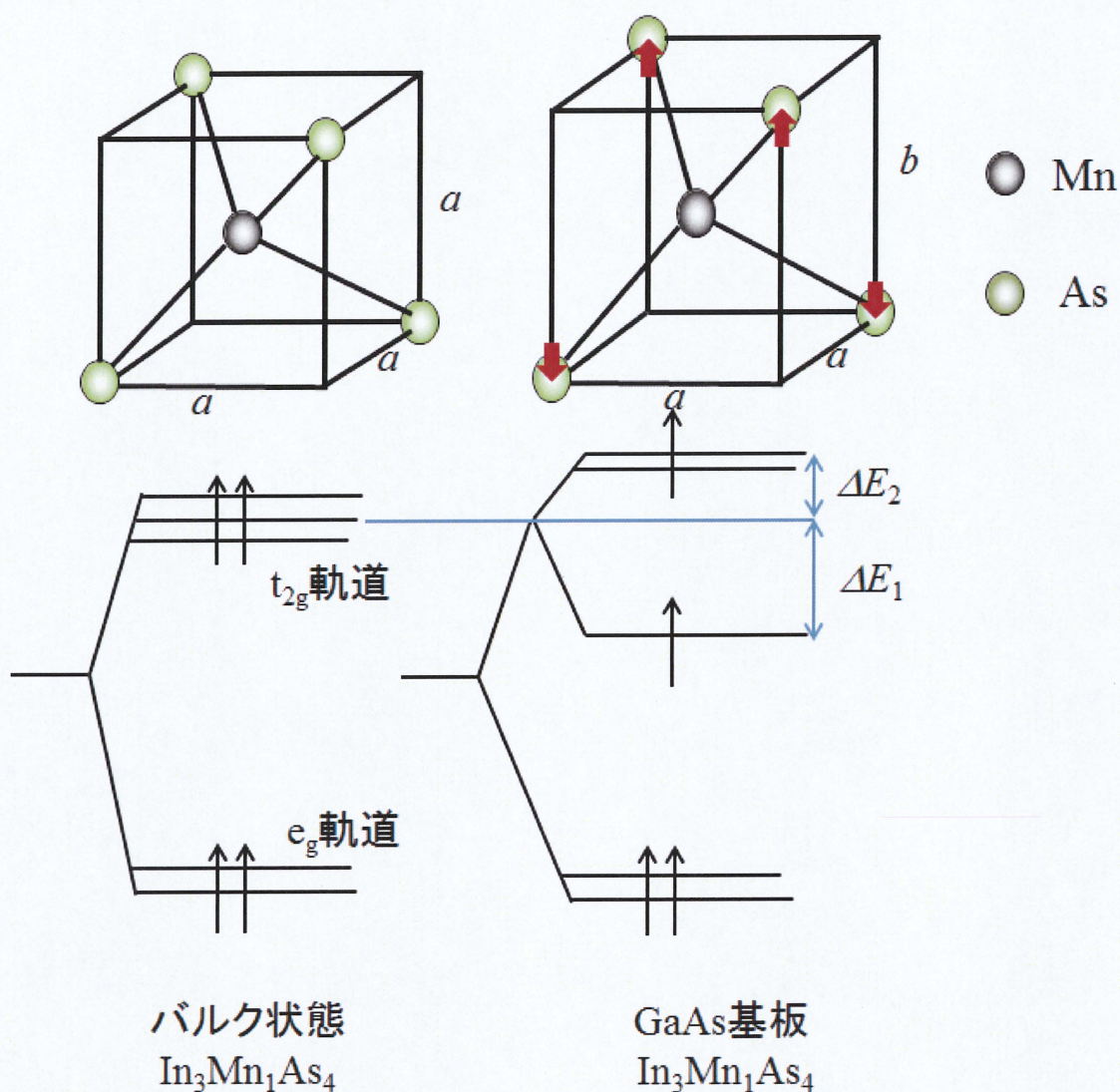


図 6-7 バルク状態と GaAs 基板による弾性拘束下にある  $\text{In}_3\text{Mn}_1\text{As}_4$  の  
正方晶歪みによる Mn-d 軌道準位分裂.

## 6.4 おわりに

本章では、閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  の規則構造における電子状態密度の計算を行った。バルク状態における規則構造  $\text{Ga}_m\text{In}_n\text{Mn}_{4-m-n}\text{As}_4$  は、擬二元系から擬三元系にすることで Mn 原子の配位子場が立方晶から正方晶に歪み、結晶電場による d 軌道の分裂が生じるため、エネルギー的に安定化することが分かった。また基板による弾性拘束を考慮したモデルにおいては、擬二元系の状態においても、基板による正方晶歪みによって Mn の配位子場が正方晶に歪み、混晶系と同様にエネルギーが安定化することが分かった。



## 第7章 結論

本研究では、Mn ドープⅢ-V族混晶半導体  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  及び  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  に注目し、構造相安定性を第一原理 FLAPW 法を用いて解析した。第一原理 FLAPW 法には、LDA 及びオンサイトクーロン相互作用を考慮した LDA+U を用いた。以下、その成果を示す。

Mn ドープ混晶半導体  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  及び  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  は、バルク状態において過剰エネルギーが全組成領域で正の値を示し、相分離型の構造安定性を示すことが分かった。この相分離型安定性の起因を考察するために過剰エネルギーを格子の膨張・収縮に起因する弾性的なエネルギーと原子配列に起因する化学的なエネルギーの寄与に分解したところ、正の値を持つ弾性的なエネルギーの寄与により相分離が生じていることがわかった。しかし、GaAs(N)や InAs(N)などの化合物系に対して、 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{As(N)}$ 混晶系では Mn 固溶に対する化学的なエネルギーの寄与が負の方向に大きくなり、Mn が固溶し易くなる傾向にあった。これは、閃亜鉛鉱型構造  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  の規則構造において電子状態密度の計算を行った結果から、擬二元系  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  及び  $\text{In}_x\text{Mn}_{1-x}\text{As}$  に対し InAs 及び GaAs を添加し、擬三元系にすることで、Mn 原子の配位子場が立方晶から正方晶に歪み、Mn の  $t_{2g}$  軌道の縮退が解け、全エネルギーが安定化することに起因することが分かった。

有限温度において、平均場近似を用いたエントロピー項を導入した平衡状態図の計算からも閃亜鉛鉱型構造の  $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{As}$  は混晶系にすることで MnAs の固溶限が増加する傾向を確認した。また、 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{N}$  は過剰エネルギーが非常に大きく、臨界温度が高いため、今回計算した温度においては Mn 固溶限に変化は見られなかった。

基板による弾性的拘束を考慮するために、面内格子定数を GaAs, InP, InAs の格子定数で固定し、過剰エネルギーの計算を行った。計算結果から、基板による弾性的拘束を用いると弾性的エネルギーが抑制され、過剰エネルギーが減少することが分かった。また、平衡状態図から、Mn 固溶限を解析した結果、バルク状態よりも Mn 固溶限が増大することが確認できた。

以上の成果は、混晶化及び基板の弾性拘束による Mn 固溶限の増大を理論的に予測したものであり、高濃度磁性原子を含むⅢ-V族磁性半導体の材料設計指針を提供するものである。

## 参考文献

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 LP - 2475 (1988).
- [2] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, Phys. Rev. Lett. **57**, 2442LP - 2445 (1986).
- [3] K. Hirakawa, S. Katsumoto, T. Hayashi, Y. Hashimoto, and Y. Iye, Phys. Rev. B **65**, 193312 (2002).
- [4] K. Nakamura, K. Hatano, T. Akiyama, T. Ito, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **75**, (2007) 205205.
- [5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000).
- [7] S. Von. Moln'ar, and S. Mathfessel, J. Appl. Phys., **38**, 959 (1967).
- [8] M. Ilegems, R. Dingle and L. W. Rupp, Jr., J. Appl. Phys., **46**, 3059 (1975).
- [9] H. Munekata, H. Ohno, S. von Moln'ar, A. Segmuller, L. L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett., **63**, 1849 (1989).
- [10] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., **69**, 363 (1996).
- [11] H. Munekata, T. Penny and L. L. Chang, Surf. Sci. **267**, 342 (1992).
- [12] H. Ohno, Nature **408**, 944 (2000).
- [13] T. Wojtowicz, J. K. Furdyna, X. Liu, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, Physica E **25**, 171 (2004).
- [14] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, and J. K. Furdyna, Phys. Rev. B **65**, 201303 (2002).
- [15] K. W. Edmonds, N. R. S. Farley, T. K. Johal, G. van der Laan, R. P. Campion, B. L. Gallagher, and C. T. Foxon, Phys. Rev. B **71**, 064418 (2005).
- [16] D. Chiba, Y. Nishitani, F. Matsukura, and H. Ohno, Appl. Phys. Lett. **90**, 122503 (2007).
- [17] Y. Nishitani, D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno, J. Appl. Phys. **103**, 07D139 (2008).
- [18] H. Ohno, Science, **281**, 110 (1998).
- [19] H. Munekata, Master. Sci. Eng. B **31**, 151 (1995).
- [20] T. Jungwirth, J. Sinova, A. H. MacDonald, B. L. Gallagher, V. Novák, K. W. Edmonds, A. W. Rushforth, R. P. Campion, C. T. Foxon, L. Eaves, E. Olejník, J. Mašek, S.-R. Eric Yang, J. Wunderlich, C. Gould, L. W. Molenkamp, T. Dietl, and H. Ohno, Phys. Rev. B **76**, 125206 (2007).



- [21] K. Hirakawa, S. Katsumoto, T. Hayashi, Y. Hashimoto, and Y. Iye, *Physical Review B* **65**, 193312 (2002).
- [22] S. Ohya, K. Takata, M. Tanaka, *Nature Physics*. **7**, 342–347 (2011).
- [23] L. Hedin, and B. I. Lundqvist, *J. Phys.* **C4**, 2064 (1971).
- [24] P. Hohenberg. and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [25] W.Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965)
- [26] O. Gunnarson, B. I. Lundqvist, and S. Lundqvist, *Solid State Comm.* **11**, 149 (1972)
- [27] J. von Barth, and L. hedin, *J. Phys.* **C5**, 1629 (1972)
- [28] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982).
- [29] O. K. Andersen, *Phys. Rev* **12**, 3060 (1972).
- [30] T. L. Louchs, *The Augmented-Plane Wave Method* (Benjamin, New York) (1967).
- [31] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **60**, 10763 (1999).
- [32] K. Kubo, Y. Kato, K. Kanai, J. Ohta, H. Fujioka and M. Oshima, *J. Crystal Growth* **310**, (2008).
- [33] L. Mancera, J. A. Rodríguez, and N. Takeuchi, *phys. stat. sol. (b)* **241**, 2424–2428 (2004).
- [34] J. A. Chan, J. Z. Liu, H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **78**, 184109 (2008).
- [35] C. Hong-Ling, C. Xiang-Rong, J. Guang-Fu, and W. Dong-Qi, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2169 (2008).
- [36] L. Pedesseau, J. Even, A. Bondi, W. Guo, S. Richard, H. Folliot, C. Labbe, C. Cornet, O. Dehaese, A. L. Corre, O. Durand, and S. Loualiche, *J. Appli. Phys.* **41**, 165505 (2008).

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始、多大なるご指導を賜りました伊藤智徳教授、佐野和博教授、中村浩次准教授、秋山亨助教に深く感謝の意を表します。同期の北岡幸恵さん、斉藤康孝さんには研究活動や授業においての助言等、様々な議論をして頂きました。また博士の山下智樹さんにも色んな面でお世話になりました。最後に、研究室の生活においてお世話になりましたナノデザイン研究室院生、学部生に感謝します。