

ワイドバンドギャップ半導体GaN, AlNの物性予測 - 第一原理計算による電子状態計算 -

三輪和利, 福本敦勇

First-principles Calculation of the Structural, Electronic and Vibrational Properties of GaN and AlN

Kazutoshi Miwa, Atsuo Fukumoto

要 旨

短波長光デバイス材料として注目されているGaN, AlNの基礎物性を密度汎関数法とノルム保存擬ポテンシャル法による電子状態計算から予測した。N原子近傍に価電子が局在する両物質の性質に対して、平面波とガウシアン軌道を組み合わせた混合基底を用いることで計算の効率化をはかった。結晶構造には六方晶系のウルツ鉱構造と立方晶系の閃亜鉛鉱構造の2構造を考慮し、格子定数、体積弾性率、エネルギーバンド構造、光学型 Γ フォノン振動数を求めた。実験値の存在する諸量に関して、計算値は実験値とよく一致した。特に、ウルツ鉱型AlNの光学型 Γ フォノンの A_1 -TOモード振動数に対してみられた計算値と実験値の不一致は、実験値の方に問題があったことが明らかとなった。最近、実験値の見直しが行われたが、計算値はこの実験値によく一致している。ウルツ鉱型GaN, AlNの電子有効質量の異方性は小さいことがわかった。GaN, AlNとも、閃亜鉛鉱構造よりウルツ鉱構造の方が安定であることを確認した。

Abstract

First-principles pseudopotential calculations based on the local-density-functional theory have been performed on GaN and AlN. Due to the localized nature of the valence charge density in these materials, the mixed-basis set which is a linear combination of plane waves and Gaussian orbitals is used to expand the electronic wave functions. We consider two possible crystal structures, hexagonal wurtzite and cubic zinc-blende, and predict the equilibrium lattice constants, bulk moduli, electronic band structures, and optical Γ -phonon frequencies. The results are in good agreement with available experimental data: Although the calculated A_1 -transverse-optical mode frequency of wurtzite AlN differed by 11% from Raman experimental data published before 1992, the experimental data have been recently revised by two different groups and we have found good agreement between the calculated frequency and the revised ones. The effective mass of the electron appears to be nearly isotropic for wurtzite GaN and AlN. For both nitrides, the wurtzite structure is found to be more stable than the zinc-blende structure.

キーワード

ワイドバンドギャップ半導体, 電子状態計算, 密度汎関数法, ノルム保存擬ポテンシャル法, 混合基底

1. はじめに

窒化ガリウム (GaN), 窒化アルミニウム (AlN) はそれぞれ3.5eV, 6.3eVの広禁制帯幅をもつワイドバンドギャップ半導体で, 短波長光デバイス材料として注目されている。例えば, GaNを用いた高輝度の青色発光ダイオードが最近開発されている¹⁾。AlNはGaN/AlGa系半導体レーザーを開発するうえで重要となる。しかし, GaN, AlNの良質な単結晶を作成することは難しく, その物性評価はあまり進んでいない。結晶成長条件に依存して, 実験値にばらつきがあることも多い。

一方, 物性物理の分野では, ここ10年ほどの間に実験値や経験定数を参照しない第一原理計算という方法が発展し, 固体のさまざまな物性を高精度で予測することが可能となってきている。従来から行われている経験的な計算 - 実験値や経験定数を参照する計算 - にくらべ計算規模は大きくなるが, 計算機の計算速度の飛躍的な進歩とあいまって, 現在では第一原理計算は物性物理分野の重要な解析手段のひとつとなっている。特に, GaNやAlNのように物性が実験により十分に明らかにされていない物質に対しては, 第一原理計算は格好の解析手段といえよう。

本稿では, 第一原理計算によりGaN, AlNの結晶構造, バンド構造, 格子振動などの基礎物性を解析した研究²⁾を紹介する。すでに, 第一原理計算を用いたGaN, AlNに関する研究³⁻⁸⁾はいくつか報告されているが, 格子振動に関する研究はほとんどなされていない。

なお, GaN, AlNの安定結晶構造はウルツ鉱構造であることが知られているが, 最近, 閃亜鉛鉱構造のGaNもえられている⁹⁾。このことから, 本研究ではウルツ鉱構造と閃亜鉛鉱構造の2結晶構造で計算を行った。

本稿の構成は以下の通りである。2章で計算の基礎理論と本研究の特徴のひとつである混合基底法について解説する。3章ではえられた結果を示し, それらについて考察する。最後に4章で本稿のまとめを行う。

2. 計算方法

2.1 基礎理論

計算の基礎となるのは, 密度汎関数法^{10, 11)}とノルム保存擬ポテンシャル法¹²⁾である。これらの方法は今までにさまざまな物質に適用され, 高い予測精度を

もつことが確認されている。詳細については, すでに当R&Dレビューで解説¹³⁾がなされているので, 本稿とあわせて参照していただきたい。

2.1.1 密度汎関数法

密度汎関数法は, 厳密には解けない多電子系のシュレディンガー方程式を一電子近似して解く方法のひとつである。その基礎となるのはHohenberg-Kohnの定理で, “多電子系の基底状態は電子の電荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ で一義的に決まり, 系の全エネルギー E_{tot} は正しい基底状態の $\rho(\mathbf{r})$ に対して最小値をとる” というものである。この定理より, 系の基底状態を求めるためには, E_{tot} の最小値を与えるような $\rho(\mathbf{r})$ を求めてやればよいことになる。ただし, 多電子系に対しては厳密な E_{tot} の表式はわからないので, 通常, 局所密度近似が用いられる。これは多体効果を表す交換相関エネルギーを, 一様電子ガスの一電子あたりの相関交換エネルギー ϵ_{xc} を用いて, $\int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ と近似するものである。

最終的に, 解くべき方程式は次のKohn-Sham方程式となる。

$$H\psi_j(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j^{occ} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2)$$

ψ_j : 一電子波動関数

ϵ_j : エネルギー固有値

V_{ext} : 原子核 - 電子間のクーロンポテンシャル (外場)

V_H : 電子 - 電子間のクーロンポテンシャル

$$\left(= \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right)$$

V_{xc} : 交換相関ポテンシャル

$$\left(= \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)$$

$\rho(\mathbf{r})$ は一電子波動関数 (以下では波動関数) $\psi_j(\mathbf{r})$ の2乗の占有状態にわたる和で与えられる。 $\psi_j(\mathbf{r})$ に作用するハミルトニアン H を構成する4項のうち, $V_H(\mathbf{r})$ と $V_{xc}(\mathbf{r})$ は $\rho(\mathbf{r})$ に依存するため, H が求めるべき $\psi_j(\mathbf{r})$ に依存することになる。このため, Kohn-Sham方程式を解くには反復計算が必要となる。つまり, はじめに適

当な $\rho(\mathbf{r})$ を仮定し、式(1)(2)を順次解くことを $\rho(\mathbf{r})$ が収束するまで繰り返すのである。この手続きはSCF (Self Consistent Field) 計算と呼ばれる。この計算を行うために必要な入力外場 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 、つまり原子の種類とその位置だけであり、その他の実験値や経験定数などは必要ない。えられる出力は系の全エネルギー、電子状態 (波動関数およびエネルギー固有値)、電荷密度分布などである。

2.1.2 ノルム保存擬ポテンシャル法

ノルム保存擬ポテンシャル法は、原子を構成する原子核、内殻電子、価電子のうち、原子核と内殻電子をひとつのイオンとして考え、価電子のみを計算対象とする方法である。式(1)の $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は原子核による深いクーロンポテンシャルからイオンが価電子に及ぼす浅いポテンシャル (擬ポテンシャル) に置きかえられ、 $\rho(\mathbf{r})$ は価電子密度となる。この方法は内殻電子が物性に重要な寄与を及ぼさない半導体に対して極めて有効な解析手段で、その利点として次のようなことがあげられる。

(1) ノルム保存擬ポテンシャルは実験値などを参照することなく第一原理的に作成される。このため、予測精度が高い。

(2) 擬ポテンシャルに対しては波動関数が滑らかな分布となるので、結晶の電子状態計算で平面波基底を用いることが可能となる (2.2節参照)。

(3) SCF計算において内殻電子を考慮しなくてもよいので、計算量が低減できる。

(4) 計算される全エネルギーは内殻電子の寄与が除かれているので、有効数字の桁数が少なくてすむ。

擬ポテンシャルの形は波動関数の方位量子数 l に依存する。これらは、孤立原子に対するSCF計算の結果をもとに、あるコア半径 r_c より外側では価電子の感じるポテンシャルが内殻電子も考慮した真のポテンシャルに一致するように作成される。' ノルム保存 ' 擬ポテンシャルと呼ばれるのは、このときに、 r_c より内側では擬波動関数 (擬ポテンシャルからえられる波動関数) の2乗の積分が真の波動関数のものと等しくなるように擬ポテンシャルが作られるからである。

2.2 混合基底法

通常、ノルム保存擬ポテンシャル法による結晶の電子状態計算では、基底関数として平面波 (フーリエ展開) が用いられる。これは平面波に次のような特長が

あるからである。

(1) ポテンシャルが周期的にならば結晶に対しては、有限個の平面波の一次結合は波動関数のよい近似と考えられる。このとき、波動関数に対する近似精度は平面波の数のみに依存し、平面波の数を増やすことで計算精度を系統的に改善することができる。

(2) ハミルトニアン行列要素 (H を基底関数ではなくて積分したもの) を波数空間上で解析的に求めることができる。これにより電子 - イオン間、電子 - 電子間の長距離のクーロン相互作用を容易に計算に取り込むことができる。

(3) 高速フーリエ変換を利用することで、計算を高速化できる。

(4) 基底関数が原子位置に依存しないため、原子に働く力をHellmann-Feynmanの定理から求めることができる。

ここで、問題となるのが(1)についてである。平面波の数は解が収束する - 数をそれ以上増やしても解が変わらない - まで用意する必要がある。式(1)は基底関数の数 N の次数をもつ行列に対する固有値問題に帰着されるが、これの計算量は N^3 のオーダー、計算に必要な記憶容量は N^2 のオーダーとなる。このため、 N が大きくなると計算時間および必要な記憶容量は急激に増加する。計算に必要な平面波の数は擬ポテンシャルの深さに依存する。深い擬ポテンシャルに対しては波動関数が原子近傍に局在するので、これを記述するために多くの平面波が必要となる。本研究で扱う N 原子では、内殻に p 電子が存在しないため、擬ポテンシャルの p 成分が深くなる。このため、GaN, AlNに対しては膨大な数の平面波が必要となる。

このような問題に対して、本研究では、基底関数として平面波と局在軌道を組み合わせた混合基底¹⁴⁾を用いることで計算の高速化をはかった。混合基底では、波動関数のうち、原子近傍に局在した大きい波数成分を局在軌道で、原子間の滑らかな分布を平面波で近似する。局在軌道は一原子あたり数~十個程度、平面波は小さい波数成分のみでよいから、平面波のみの場合にくらべ数分の1の基底関数で波動関数を近似することができる。さらに、定式化を波数空間上で行うことにより、上にあげた平面波の特長(2)(3)を混合基底の場合にも生かすことができる。ただし、局在軌道が原子位置に依存するため、原子に働く力をHellmann-

Feynmanの定理から求めることはできない。混合基底ではHellmann-Feynman力に対しIncomplete basis set correctionと呼ばれる修正項を計算しなくてはならない¹⁵⁾。

局在軌道にはN原子に対してガウシアン軌道の p 軌道を用いた。

$$\phi_m(\mathbf{r}) = A \exp[-\lambda r^2] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3)$$

A ; 正規化のための定数

Y_{lm} ; 球面調和関数

ガウシアン軌道のパラメータ λ は、平面波数一定の条件下で全エネルギーが最小値となるように最適化を行った。

結晶の巨視的応力は、原子に働く力と同様に、電子状態から解析的に求めることができる。Nielsenら^{16,17)}はstress theoremを提唱し、平面波基底で応力を求める表式を導いた。これは構造の最適化、弾性的性質の解析などを行う際に有用である。しかし、混合基底で応力の計算を行うときには、次のことに注意する必要がある。

通常、結晶の体積を変化させたときの全エネルギーの差から圧力を数値的に求める場合には、ガウシアン軌道のパラメータ λ はある体積で最適化した値に固定して計算を行う。一方、Nielsenらの表式をそのまま混合基底に適用すると、 λ を体積変化に応じてスケールしながら圧力を求めていることになるので、全エネルギーからえられる圧力に一致しない。このため、混合基底で応力の計算を行うときには、Nielsenらの表式に対して λ のスケール効果の考慮した修正項が必要となる²⁾。

混合基底を用いた場合の有効性の一例をFig. 1に示す。これは平面波の数に対する解の収束性を混合基底と平面波基底で比較したもので、閃亜鉛型GaNにおける平面波のcutoffエネルギーに対する圧力の変化を示している。cutoffエネルギーは計算に用いる平面波の運動エネルギーの最大値を示すもので、平面波の数はこれの3/2乗にほぼ比例する。Fig. 1で、圧力の収束値は混合基底と平面波基底でほとんど同じであることから、混合基底でも平面波基底と同様な高精度の計算ができることがわかる。また、混合基底では平面波基底に対して約1/2のcutoffエネルギーで圧力の収束がえられている。これらのことから、価電子が局在する系に対して、混合基底法は高精度かつ高効率な方法であることがわかる。

3. 結果

3.1 結晶構造

通常、GaN、AlNは六方晶系のウルツ鉱(Wurtzite, 以下WZ)構造をとる。WZ構造はGaAsなど多くの化合物半導体にみられる立方晶系の閃亜鉛鉱(Zincblende, 以下ZB)構造と関連が深い。両結晶構造の比較をFig. 2に示す。ZB構造では、原子配置は格子定数 a のみで決まり、4個の最近接原子は正四面体構造をとる。一方、WZ構造では、原子配置は格子定数 a 、 c とインターナルパラメータ u の3個の構造パラメータで表される。特に $c/a = \sqrt{8/3} \sim 1.633$ 、 $u = 0.375$ の原子

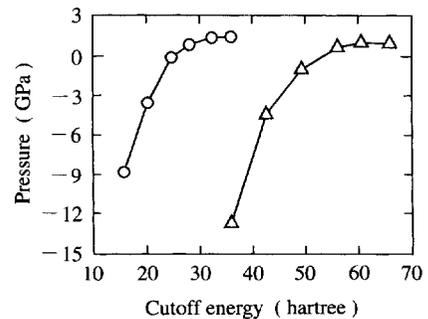


Fig. 1 Pressure of GaN in the zinc-blende structure as a function of the cutoff energy at lattice constant $a = 4.44 \text{ \AA}$. The circles are the calculated pressure within the mixed-basis set and the triangles are within the plane wave basis set.

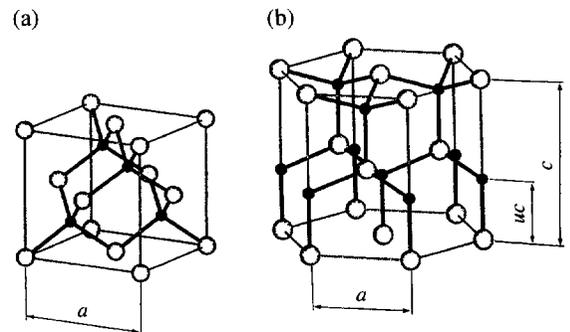


Fig. 2 Comparison between zinc-blende structure (a) and wurtzite structure (b).

配置は理想構造と呼ばれ、この場合にはZB構造と同様に4個の最近接原子が正四面体構造となる。

WZ構造およびZB構造におけるGaNとAlNの構造パラメータと体積弾性率の計算結果をTable 1に示す。これらは結晶の巨視的応力、原子に働く力を利用して決定した。

WZ-GaNの構造パラメータは理想構造のものに近い。一方、WZ-AlNは理想構造にくらべ小さい c/a 、大きい u をもち、理想構造からの構造緩和が大きい。格子定数に関する計算値と実験値の一致は良好である。ただし、実験値は文献によりいくらかのばらつきがある²⁰⁾。体積弾性率は両者とも約200GPaで、Si (99GPa)

Table 1 Lattice constants a , axial ratios c/a , internal parameters u , and bulk moduli B .

	GaN		AlN	
	Calc.	Expt. ^a	Calc.	Expt. ^b
Wurtzite structure				
$a(\text{\AA})$	3.146	3.189	3.144	3.112
c/a	1.629	1.626	1.605	1.600
u	0.377		0.381	
$B(\text{GPa})$	195		194	
Zinc-blende structure				
$a(\text{\AA})$	4.446		4.421	
$B(\text{GPa})$	195		195	

^a Ref. 18), ^b Ref. 19)

やGaAs (78GPa) にくらべ、かなり硬い物質といえる。

GaN/AlGaIn系の半導体レーザーを考えた場合、混晶作成やヘテロ接合を行ううえでGaNとAlNの格子整合性が重要となる。GaNとAlNの格子不整合の大きさは a 軸に対して0.1%、 c 軸に対して1.5%であり、両物質の格子整合性は良好である。

ZB構造でのGaN, AlNの格子定数は、WZ構造の1原子あたりの結晶体積から予測される値 (GaNは4.445Å, AlNは4.421Å) に非常に近い。また、体積弾性率もWZ構造の値とほとんど同じである。ZB構造での格子不整合の大きさは0.6%である。

GaN, AlNの結晶構造に関して、WZ構造とZB構造のどちらが安定であるかは、1原子あたりの全エネルギーを両結晶構造で比較すればよい。このとき、エネルギーの低い構造の方が安定である。全エネルギーを比較すると、GaN, AlNともにWZ構造の方がエネルギーが低く (エネルギー差はGaNで5.8meV/atom, AlNで18.7meV/atom), 両物質ではZB構造よりWZ構造の方が安定であることが確認できる。

3.2 価電子密度分布

WZ-GaN, ZB-GaNの価電子密度分布をそれぞれFigs. 3(a), (b)に示す。図中、結晶の平均価電子密度 ρ_{av} で規格化した値を示した。WZ構造とZB構造でのGaNの価電子密度分布は、結合ボンドのならびを除けば、ほとんど違いがない。2.2節でもふれたように、GaNの価電子はN原子近傍に強く局在する。そのピーク値は ρ_{av} の約10倍である。また、N原子まわりの価

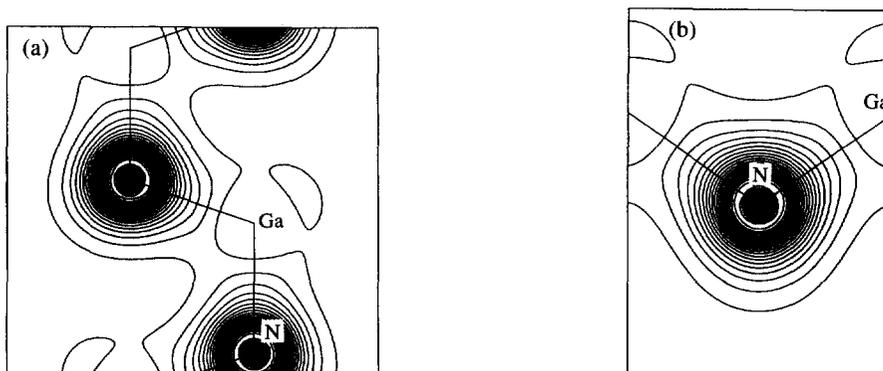


Fig. 3 Valence charge contour plots for WZ-GaN in the (100) plane (a) and ZB-GaN in the (110) plane (b). The charge plotted is normalized to the average valence charge density of the unit cell. The contour spacing is 0.5 and the bonding directions are illustrated by the straight lines.

電子密度分布は球対称に近く、GaNではイオン結合性が強いことを示唆している。

AlNの価電子密度を、GaNの場合と同様に、Fig. 4に示す。AlNの価電子密度分布はGaNのものによく似ており、上述したGaNの価電子密度分布の特徴がそのままAlNにあてはまる。しかし、N原子近傍に価電子が局在する性質が、GaNよりAlNの方がやや強い。比較のため、Fig. 5にZB構造におけるAlNとGaNの価電子密度分布の違いを示す。図中、AlNの方が価電子密度が高い領域を実線の等値線で示してあるが、AlNではGaNにくらべN原子近傍の価電子密度が高くなっていることがわかる。AlNで価電子密度が高くなっているのは主にボンドにはさまれた領域であり、このことからGaNよりAlNの方がイオン結合性が強いといえる。

WZ構造ではGaNとAlNでインターナルパラメータ u の値が異なる - 原子位置が重ならない - ため、Fig. 5のような比較は行えない。理想構造でAlNとGaNの価電子密度の違いをみると、ZB構造の場合と同様の特徴がみられる。

3.3 エネルギーバンド構造

密度汎関数法はバンドギャップの大きさを過小評価するという欠点をもっている。この原因は、密度汎関数法が基底状態に対する理論であるためである。このため、結晶構造や弾性的諸量などの基底状態に関する物性値は精度よく予測できるが、バンドギャップなど励起状態が関与する物性値は正しく求められない。しかし、一般にエネルギーバンドの分散は実験値とよく

対応し、バンド端の位置や電子有効質量を求めるときには密度汎関数法で十分な場合がほとんどである。

Fig. 6(a)にWZ-GaNのエネルギーバンド構造を示す。バンドギャップは価電子帯上端と伝導帯下端がともに Γ 点にある直接遷移型である。バンドギャップの大きさは $E_g = 2.89\text{eV}$ で、実験値の 3.5eV より小さい。WZ構造では、ZB構造とは異なり、伝導帯下端が Γ 点にある場合にも電子有効質量は異方性をもつ。電子有効質量は伝導帯下端のエネルギーバンドの曲率から求めることができ、 c 軸に平行な成分は $m^* = 0.20m_0$ 、 c 軸に垂直な成分は $m^*_{\perp} = 0.22m_0$ である (m_0 は真空中での電子質量)。実験値²¹⁾は $m^* = 0.20m_0$ で、異方性に関して十分な測定がなされていない。

Fig. 7(a)はWZ-AlNのバンド構造である。バンドギャップは $E_g = 4.09\text{eV}$ の直接遷移型で、WZ-GaNと同様に、その大きさは実験値 6.3eV より小さい。電子有効質量は $m^* = 0.29m_0$ 、 $m^*_{\perp} = 0.30m_0$ である。これらの結果より、WZ-GaN、WZ-AlNの電子有効質量の異方性は小さいことがわかる。

ZB構造でのGaN、AlNのバンド構造をそれぞれFig. 6(b)とFig. 7(b)に示す。ZB-GaNは直接遷移型のバンドギャップ ($E_g = 2.73\text{eV}$) で、電子有効質量は $m^* = 0.21m_0$ である。ZB-AlNは X 点に伝導帯下端がある間接遷移型のバンドギャップ ($E_g = 3.07\text{eV}$) で、電子有効質量は $m^*_l = 0.51m_0$ 、 $m^*_t = 0.31m_0$ となる。

ちなみに、密度汎関数法がバンドギャップの大きさをつねに過小評価するというのも、第一原理計算の特徴のひとつである。経験的な計算では、用いるパラ

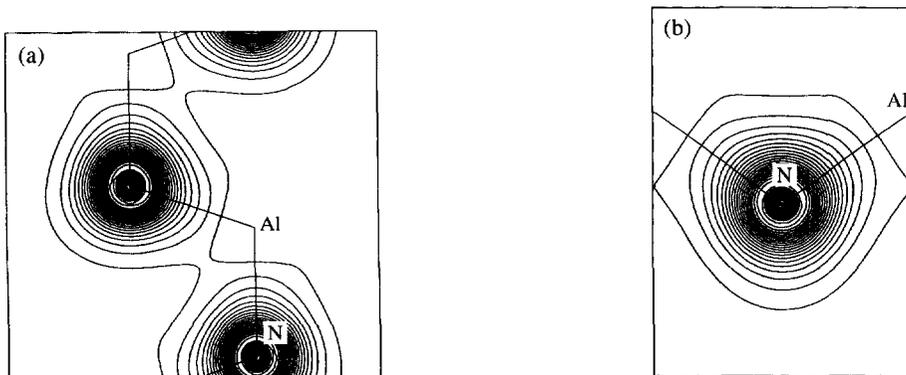


Fig. 4 Valence charge contour plots for WZ-AlN in the (100) plane (a) and ZB-AlN in the (110) plane (b). See caption of Fig. 3.

メータの良否が結果の精度を左右するため、さまざまな物質に対して誤差がいつも系統的に現れるとは限らないからである。エネルギーギャップを過小評価する問題に対しては、準粒子の励起エネルギーを考慮するGW法^{22, 23)}が提案され、エネルギーギャップの大きさを精度よく予測できることが確認されている。

3.4 光学型 Γ フォノン

最後に、格子振動に関する物性として、光学型 Γ フォノン振動数の計算結果を示す。これはDynamical Matrix²⁴⁾に対する固有値問題を解くことによりえら

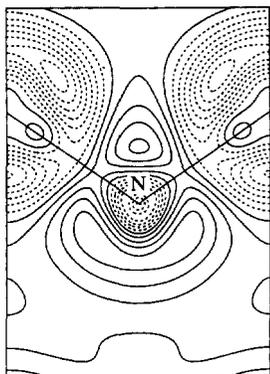


Fig. 5 Charge difference between ZB-AlN and ZB-GaN in the (110) plane. The function plotted is the normalized density of ZB-AlN minus that of ZB-GaN. The contour spacing is 0.01 and the dashed contours correspond to negative values.

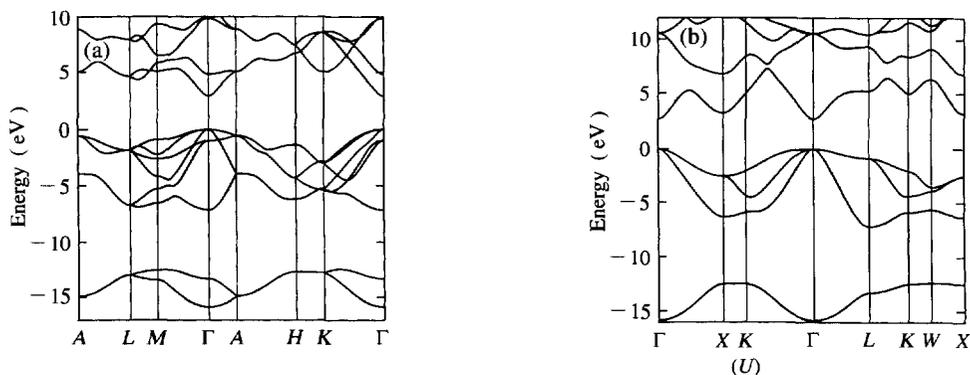


Fig. 6 Energy band structures of WZ-GaN (a) and ZB-GaN (b). The origin of the energy is set at the top of the valence band.

れる。本研究では、結晶の単位胞にふくまれる原子のひとつを平衡位置から微小変位させた状態で各原子に働く力を計算し、それをを用いてDynamical Matrixを数値的に求めた。

GaN, AlNのような分極性結晶では、光学型 Γ フォノンの基準モードのうち、赤外活性モードはTransverse Optical (TO) モードとLongitudinal Optical (LO) モードに分裂する。このうち、今回の計算でえられるのはTOモードのみである。LOモードは格子振動により生ずる反電場の影響を受けるが、上記の方法ではこれが考慮されないからである。LOモードを求める方法としては、Supercellを用いる方法²⁵⁾、摂動法による方法²⁶⁾などが提案されている。

GaNの光学型 Γ フォノン振動数の計算値をTable 2に示す。WZ構造に対してはラマン散乱による実験値も併記したが、計算値と実験値の一致は良好である。WZ構造の B_1 モードは光学不活性なのでラマン散乱では観測されない。ZB構造のTOモード振動数はWZ構造の E_1 -TOモード振動数に近い。

Table 3には、AlNの光学型 Γ フォノン振動数の計算値と実験値の比較を示す。本研究を行った当時、WZ構造の A_1 -TOモード振動数に大きな不一致がみられたが、最近、実験値の見直しが行われ、この不一致は解消した。

実験値 $c-f$ は従来の実験結果である。これらの A_1 -TOモード振動数はおよそ 660cm^{-1} であり、計算値(601cm^{-1})より約10%大きい。一方、実験値 a はPerlinらにより、実験値 b はMcNeilらにより、本研究とあい

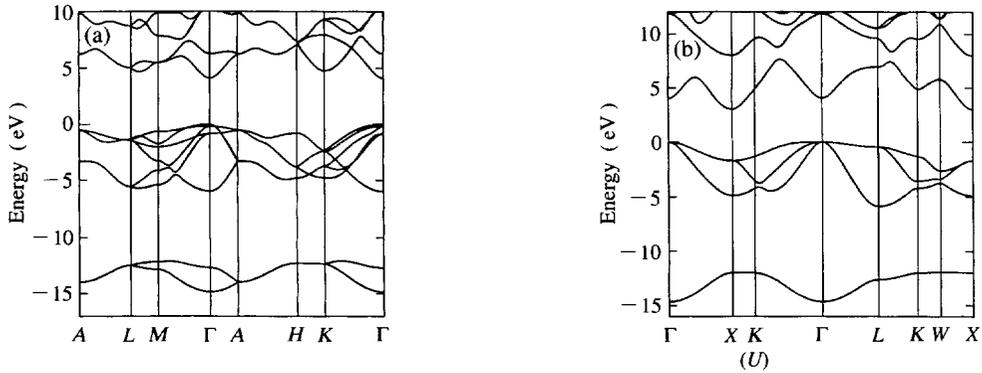


Fig. 7 Energy band structures of WZ-AlN (a) and ZB-AlN (b). The origin of the energy is set at the top of the valence band.

Table 2 Optical Γ phonon frequencies of GaN in units of cm^{-1} .

	Calc.	Expt. ^a
Wurtzite structure		
A_1 -TO	534	531
E_1 -TO	556	560
E_2	146	144
E_2	560	568
B_1	335	inactive
B_1	697	inactive
Zinc-blende structure		
TO	558	

^a Ref. 27)

前後して公表された最新の実験結果である。彼らは、従来の実験では用いられた結晶の品質や基準モードの同定に問題があることを指摘している。両者の実験値と計算値の一致は、 A_1 -TOモード振動数もふくめ、良好である。

ZB-AlNのTOモード振動数は、GaNと同様に、WZ-AlNの E_1 -TOモード振動数に近い。

4. おわりに

ウルツ鉱構造および閃亜鉛鉱構造でのGaN, AlNの基礎物性を第一原理計算により予測した。基底関数に混合基底を用いることにより、価電子がN原子近傍に

局在するGaN, AlNに対して計算の高速化をはかった。実験値の存在する諸量に関しては、計算値は実験値とよく一致した。特に、ウルツ鉱型AlNの光学型 Γ フォノンの A_1 -TOモード振動数に対してみられた計算値と実験値の不一致は、実験値の方に問題があったことが明らかとなった。ウルツ鉱型GaN, AlNの電子有効質量の異方性は小さいことがわかった。GaN, AlNとも、閃亜鉛鉱構造よりウルツ鉱構造の方が安定であることを確認した。

ウルツ鉱型AlNの光学型 Γ フォノンの例からもわかるように、特定の問題に対しては、すでに第一原理計算は実験のまちがいを指摘できるほどの実力を有している。しかし、現在、第一原理計算で扱える原子数は原子の種類にもよるが百個程度であり、計算対象は周期境界条件の小さなユニットに限られている。今後、実用的な応用研究をさらに進めるためには、この適用範囲を広げていくことが重要となろう。このための理論や計算アルゴリズムの研究が現在も精力的に進められている。

計算機の発展に期待する部分も大きい。はじめにも述べたように、計算機の高速化が第一原理計算の発展・普及に大きな影響を与えてきたからである。第一原理計算を行うにはスーパーコンピュータが不可欠である。現在のスーパーコンピュータはベクトル処理型が主流であるが、将来、並列処理型が主流となるのは確実と思われる。最近、第一原理計算を並列計算機で行った研究がいくつか報告されており、この方面でも進展がみられている。

Table 3 Optical Γ phonon frequencies of AlN in units of cm^{-1} .

	Calc.		Expt.			
	Perlin ^a	McNeil ^b	Brafman ^c	Sanjurjo ^d	Carlone ^e	Hayashi ^f
Wurtzite structure						
A ₁ -TO	601	607	614	667	659	~ 660
E ₁ -TO	650		673	667	671	614 ~ 672
E ₂	228	241	252			303
E ₂	638	660	660	655		426
B ₁	335				inactive	
B ₁	697				inactive	
Zinc-blende structure						
TO	648					

^a Ref. 28), ^b Ref. 29), ^c Ref. 30), ^d Ref. 31), ^e Ref. 32), ^f Ref. 33)

参考文献

- 1) Koide, N., Kato, H., Sassa, M., Yamasaki, S., Manabe, K., Hashimoto, M., Amano, H., Hiramatsu, K. and Akasaki, I. : J. Cryst. Growth, 115(1991), 639
- 2) Miwa, K. and Fukumoto, A. : Phys. Rev. B, 48(1993), 7897
- 3) Min, B. J., Chan, C. T. and Ho, K. M. : Phys. Rev. B, 45(1992), 1159
- 4) Muñoz, A. and Kunc, K. : Phys. Rev. B, 44(1991), 10372
- 5) Perlin, P., Gorczyca, I., Cristensen, N. E., Grzegory, I., Teisseyre, H. and Suski, T. : Phys. Rev. B, 45(1992), 13307
- 6) Van Camp, P. E., Van Doren, V. E. and Devreese, J. T. : Solid State Commun., 81(1992), 23
- 7) Ching, W. Y. and Harmon, B. N. : Phys. Rev. B, 34(1986), 5305
- 8) Van Camp, P. E., Van Doren, V. E. and Devreese, J. T. : Phys. Rev. B, 44(1991), 9056
- 9) Mizuta, M., Fujieda, S., Matumoto, Y., and Kawamura, T. : Jpn. J. Appl. Phys., 25(1986), L945
- 10) Hohenberg, P. and Kohn, W. : Phys. Rev., 136(1964), B864
- 11) Kohn, W. and Sham, L. J. : Phys. Rev., 140(1965), A1133
- 12) Hamann, D. R., Schlüter, M. and Chiang, C. : Phys. Rev. Lett., 43(1979), 1491
- 13) 福本敦勇 : "計算物理の現状", 豊田中央研究所R&Dレビュー, 25-4(1990), 29
- 14) Louie, S. G., Ho, K.-M. and Cohen, M. L. : Phys. Rev. B, 19(1979), 1774
- 15) Bendt, P. and Zunger, A. : Phys. Rev. Lett., 50(1983), 1684
- 16) Nielsen, O. H. and Martin, R. M. : Phys. Rev. B, 32(1985), 3780
- 17) Nielsen, O. H. and Martin, R. M. : Phys. Rev. B, 32(1985), 3792
- 18) Maruska, H. P. and Tietjen, J. J. : Appl. Phys. Lett., 15(1969), 327
- 19) Yim, W. M. and Paff, R. J. : J. Appl. Phys., 45(1974), 1456
- 20) 例えば, Lagerstedt, O. and Monemar, B. : Phys. Rev. B, 19(1979), 3064
- 21) Barker, Jr., A. S. and Ilegems, : M. Phys. Rev. B, 7(1973), 743
- 22) Hybertsen, M. S. and Louie, S. G. : Phys. Rev. B, 34(1986), 5390
- 23) Godby, R. W., Schlüter, M. and Sham, L. J. : Phys. Rev. B, 37(1988), 10159
- 24) Ghatak, A. K. and Kothari, L. S. : An Introduction to Lattice Dynamics, (1972), 217, Addison-Wesley Publishing Company, London
- 25) Kunc, K. and Martin, R. M. : Phys. Rev. Lett., 48(1982), 406
- 26) Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P. and Baroni, S. : Phys. Rev. B, 43(1991), 7231
- 27) Perlin, P., Jaubertie-Carillon, C., Itie, J. P., Miguel, A. S., Grzegory, I. and Polian, A. : Phys. Rev. B, 45(1992), 83
- 28) Perlin, P., Polian, A. and Suski, T. : Phys. Rev. B, 47(1993), 2874
- 29) McNeil, L., Grimsditch, M. and French, R. H. : J. Am. Ceram. Soc., 76(1993), 1132
- 30) Brafman, O., Lengyel, G., Mitra, S. S., Gielisse, J. N., Plendl, J. N. and Mansur, L. C. : Solid State Commun., 6(1968), 523
- 31) Sanjurjo, J. A., López-Cruz, E., Vogl, P. and Cardona, M. : Phys. Rev. B, 28(1983), 4579
- 32) Carlone, C., Lankin, K. M. and Shanks, H. R. : J. Appl. Phys., 55(1984), 4010
- 33) Hayashi, K., Itoh, K., Sawaki, S. and Akasaki, I. : Solid State Commun., 77(1991), 115

著者紹介



三輪和利 Kazutoshi Miwa

生年：1963年。

所属：数理情報研究室。

分野：第一原理計算による材料の物性予測のためのプログラム開発及びその応用。

学会等：日本物理学会，アメリカ物理学会，日本機械学会会員。



福本敦勇 Atsuo Fukumoto

生年：1957年。

所属：数理情報研究室。

分野：第一原理計算による材料の物性予測のためのプログラム開発及びその応用。

学会等：日本物理学会，アメリカ物理学会会員。