JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	DMC法によるGaNのバンドギャップ計算にセミコアが与える顕著な影響について
Author(s)	二階堂, 裕
Citation	
Issue Date	2022-06
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18030
Rights	
Description	Supervisor:前園　涼, 先端科学技術研究科, 博士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

氏　　名	二階堂 裕			
学 位 の 種 類	博士（情報科学）			
学 位 記 番 号	博情第 471 号			
学位授与年月日	令和 4 年 6 月 24 日			
論 文 題 目	DMC 法による GaN のバンドギャップ計算にセミコアが与える顕著な影響について			
論文審査委員	主査	前園 涼	北陸先端科学技術大学院大学	教授
		東条 敏	同	教授
		大島 義文	同	教授
		本郷 研太	同	准教授
		小口 多美夫	大阪大学大学院基礎工学研究科	特任教授

論文の内容の要旨

Gallium Nitride (GaN) is significant for our lives as it is widely used for the electrical device such as Light Emitting Diode (LED) and solar cells. GaN is a direct transition type semiconductor, in which the bandgap is defined as the difference between Valence Band Maximum (VBM) and Conduction Band Minimum (CBM) at the same wavenumber. Some distinguishable properties of GaN are derived from its d-electron. d-electron, also referred to as semicore electron, has characters of both valence electron and core electron. For compounds of elements that do not have a semicore electron, it is sufficient to calculate the physical properties by considering only the valence electrons that contribute to chemical bonding. However, in the case of elements with a semicore electron, it is arbitrary whether the semicore electron should be treated as a valence electron or a core electron. In particular, since the bandgap is defined as the difference between the VBM and the CBM, the predicted value of the bandgap is expected to change significantly depending on the treatment of the semicore electron. Furthermore, it is nontrivial how the semicore electron affects the prediction of cohesive properties of the ground state like lattice constant and bulk modulus. As such, gap prediction is far more nontrivial as it requires the excited state quantities.

Density Functional Theory (DFT) is widely used for calculating bandgap. Although DFT can calculate many physical properties precisely, it suffers from an underestimation of the bandgap, as the self-interaction of the electron cannot be canceled in the typical functional such as Local Density Approximation (LDA) and Generalized Gradient Approximation (GGA).

On the other hand, the Quantum Monte Carlo (QMC) is developed as an ab initio method that adopts a different approach from DFT. In the QMC framework, time appears in Schrödinger equation is replaced with imaginary time. The wave function is then developed with time using Monte Carlo simulation. After a sufficient time elapses, ground state energy is estimated using the final wave function. Unlike DFT, QMC does not suffer from an insufficient cancelation of self-interaction, as it directly samples the value of the wave function at each point. Therefore, QMC is expected to be suitable for accurately evaluating the bandgap.

In the large core pseudopotential, d-electrons are treated as the core electrons, while d-electron is treated as valence electron in the small core pseudopotential. We calculated the energy difference between the ground state and the first excited state as the bandgap. The wave function for the first excited state was so constructed that one of the Kohn-Sham orbitals was replaced with CMB orbital. We used CASINO for the package code of QMC. Quantum Espresso was used for the package code of DFT for generating the trial wave function.

DMC results showed that large and small pseudopotentials both overestimate the bandgap than the experimental value (3.39 eV). We also found that large core pseudopotential overestimates the bandgap than the small core one by about 1.2 eV. As the result, we found that treating the d-electron as the core electron functions as a bias that widen the bandgap.

At the conventional DFT level, quantum many-body interactions cannot be well described, which leaves the unexplored area open where one cannot decide whether the prediction is underestimated or overestimated. In this study, we revealed the effects of the semicore electrons on the bandgap prediction by using ab initio QMC method by running it on massively parallel computing. Specifically, we found that the bandgap was overestimated within the large core pseudopotential than within the small core one, as the large core pseudopotential cannot incorporate the quantum dynamics of the semicore electrons. Moreover, overestimation of bandgap within the large core pseudopotential can be explained by insufficient incorporation of the semicore electrons in the pd hybridation and shielding effect, as well as energy shift of valence band due to the fewer valence electrons.

Keywords:
ab initio calculation, bandgap, quantum Monte Carlo, Density Functional Theory, semiconductor

論文審査の結果の要旨

半導体バンドギャップの予見は、光触媒や発光素子の特性設計を左右する重要なミッションである。元素置換などのチューニングでギャップがどう変調し所望値に近づくかという定量的予見が、第一原理電子状態計算により繰り広げられている。物質中電子は、原子核からの捕縛程度により芯電子と価電子に分割され、価電子に対する実効理論という形で物性理論予見が実装される。この分割に明確な線引きはなく、しばしば、価電子/芯電子のいずれに帰属させるかというセミコア電子帰属選択の問題に直面する。この帰属選択による予見バイアスの系統性は、基底状態の基礎物性においてさえ明らかではなく、励起状態にかかるギャップ予見においては殆ど解明されていなかった。解明を阻む大きな要因は、電子状態計算の従来法である密度汎関数法が持つギャップ過小評価という別系統バイアスの存在である。セミコア選択自体にかかる一次的バイアスの系統性を、密度汎関数法特有のギャップ過小評価という二次バイアスから切り分けて抽出することが求められる。この切り分けの必要性は、本研究が初めて明確に指摘したものである。この切り分けを第一原理量子モンテカルロ法で実現するという着想も、本研究が最初に提案した独自性の高いものである。変分原理に基づく数値最小化で厳密解に近づく方策で、密度汎関数法の過小評価バイアスをもたらした「量子多体効果の実効近似」を回避し純粋にセミコア選択起因の一次バイアスのみ抽出することが可能となる。その実現には、挑戦

性の高い励起エネルギー計算の他、ギャップ値という差分値を科学的議論に耐える統計精度に絞り込む難易度の高い努力が要求された。結果見出された「セミコア電子を芯電子に帰属させてしまうとギャップは過大評価される」という知見は、本研究で初めて確定されたバイアス系統性である。この知見は、特定の電子状態計算法に限らず、芯電子/価電子分割というモデル建ての根幹にかかるものである。

以上、本論文は、芯電子/価電子分割というモデル建てに起因するバイアス傾向を明確に洗い出し、最先端の大規模シミュレーションを駆使した系統的な研究調査によりシミュレーション科学の地平拡大に大きく貢献する新たな知見を提供した業績として学術的に貢献するところを認め、よって博士(情報科学)の学位論文として十分価値あるものと判断した。