

修士論文

窒化物半導体における界面構造 および極性に関する理論的研究

平成 28 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

中根晴信

目次

第 1 章	序論	4
第 2 章	理論および計算方法	8
2.1	第一原理計算	8
2.1.1	密度汎関数法.....	8
2.1.2	擬ポテンシャル法.....	12
2.1.3	表面を含む系を扱うためのモデル.....	14
2.2	表面エネルギー計算	15
2.2.1	自由エネルギーおよび化学ポテンシャル	15
2.2.2	表面エネルギー.....	16
2.3	界面エネルギー計算	20
2.3.1	界面エネルギー.....	20
2.4	平衡状態における表面および界面構造解析手法	21
2.4.1	固相中の化学ポテンシャル.....	21
2.4.2	気相中の化学ポテンシャル.....	22
2.4.3	表面および界面構造状態図.....	23
第 3 章	AlN/6H-SiC(0001)における極性および構造安定性	25
3.1	AlN/6H-SiC(0001)における界面エネルギー	25
3.2	AlN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面エネルギー	29
3.3	AlN/6H-SiC における表面・界面構造状態図.....	31
第 4 章	GaN/ScAlMgO ₄ (0001)における極性および構造安定性 ...	34
4.1	ScAlMgO ₄ (0001)における劈開面の決定.....	34
4.2	GaN/ScAlMgO ₄ (0001)における界面エネルギー.....	36
4.3	GaN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面エネルギー	38
4.4	GaN/ScAlMgO ₄ (0001)における表面・界面構造状態図	40
第 5 章	結論	43

参考文献	45
謝辞	47
付録	
A Si 面および C 面混合 6H-SiC 基板上 AlN 薄膜.....	48
B Al/Mg-O 劈開面 ScAlMgO ₄ 基板上 GaN 薄膜.....	50
C Sc-O 劈開面 ScAlMgO ₄ 基板上 GaN 薄膜	55

第 1 章 序論

窒化物半導体はバンドギャップの大きさから発光ダイオードおよびレーザーダイオードへの利用に期待され、現在デバイスとして実際に使用されている。バンドギャップと発光波長の関係は、 $E = hc/\lambda$ (h : プランク定数, c : 光速)で表すことができ、そのバンドギャップエネルギーの大きさから、GaN は青色発光デバイス、AlN は深紫外発光デバイスとしての利用に期待されている。現在、窒化物半導体は Al_2O_3 基板上に成長させることによって作製する方法が一般的である[1]。しかし、これらの発光デバイスの発光効率はまだ良くない。その原因の 1 つとして、表 1.1 のように窒化物半導体と Al_2O_3 では格子定数が大きく異なるため、界面に欠陥が多数生じてしまうことが挙げられる。そこで注目されるようになったのが SiC や ScAlMgO₄ に代表される窒化物半導体との格子不整合度の小さい材料である。

SiC は 3C や 6H 構造など、様々な構造を持つことが知られており、表 1.1 のような特徴を持つ。GaN および AlN との格子不整合度が 3%未満であることから GaN および AlN の成長基板として期待され、SiC 基板上に欠陥の少ない GaN および AlN の作製に成功しており、6H-SiC においては実際にデバイスとしても利用されている。SiC は(0001)面において Si 原子が最表面に現れる Si 極性および C 原子が最表面に現れる C 極性の 2 つの面を持ち、Si 面 SiC 基板上には Ga 極性 GaN および Al 極性 AlN が、C 面 SiC 基板上には N 極性 GaN および AlN が成長することが有機金属気相成長(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE)における X 線回折および透過型電子顕微鏡[7]、高分解能透過型電子顕微鏡[8]および収束電子回折[12]、分子線エピタキシー成長(Molecular Beam Epitaxy: MBE)における収束電子回折および高分解能電子顕微鏡[9]、高分解能電子顕微鏡[10]および反射高速電子線回折[11]、ハイドライド気相成長(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE)における収束電子回折[13]による研究において報告されている。SiC 基板上の III 族半導体の極性については界面の双極子相互作用から Si 面 SiC 基板上には III 族極性 GaN および AlN が、C 面 SiC 基板上には N 極性 GaN および AlN が形成されると考えられており[7-8, 10]、さらに界面構造についてもそれぞれの界面が電子の過不足を考慮するエレクトロンカウンティング則[14]を満たす図 1.1 に示すような界面構造が提案されているが[8]、実際に図 1.1 に示す界面構造が安定であるかは分かっていない。

一方、ScAlMgO₄ は図 1.2 に示すように Al/Mg-O におけるウルツ鉱構造および Sc-O における岩塩構造の積層が交互に現れるような構造になっており、ウルツ鉱構造および岩塩構造の交互 3 周期が 1 ユニットセルの大きさとなっている。六方晶の結晶構造を持ち、GaN との格子不整合度が 1.8%と小さいので GaN の成長基板に適している。さらに、ScAlMgO₄ は(0001)方向に劈開性を持ち、加工することが容易にでき、加工にかかるコストも低いという利点を持つ。また、この劈開面について、h-BN の劈開面と似た特徴があること、層内が平面

に近い面内の結合が強いと予想され、層間は 18%ほどボンドが長いと結合が弱いと予想されること等から図 1.2 の点線部に示す Al/Mg-O 面に劈開面を持つと考えられている[16]. 近年量産性に優れた MOVPE 成長により ScAlMgO₄ 基板上において高品質な GaN の作製に成功している[15-17]. MOVPE 成長において、Ga 極性の GaN が基板上に成長することが異常分散 X 線回折によって観測されており[16], 界面構造については界面のエレクトロンカウンティング則[14]を満たすことから図 1.3 のような GaN における N 原子が 4 原子に 1 原子抜けたような構造が提案されているが[16], 双極子相互作用の寄与からは N 極性 GaN が安定であると考えられ、SiC 基板上においては双極子相互作用の寄与から安定であると考えられる極性の窒化物半導体が形成されているため、なぜ ScAlMgO₄ 基板において Ga 極性の GaN が作製されるのか、界面構造がどのようなになっているのか等不明な点が多い。

AlN(GaN)/SiC 界面および GaN/ScAlMgO₄ 界面のように窒化物半導体との界面において不明な点が多かったのは、AlN や GaN などのウルツ鉱構造のような対称性が小さく極性をもつ結晶において、これまでのスラブ模型を用いる第一原理計算ではこれら極性界面における界面エネルギーを厳密に定義することができず、界面構造および極性を系統的に議論することができなかったためである。そこで本研究は、界面エネルギーを算出する新たな手法(wedge-shaped geometry 法)を用いて[18-20], 極性界面の安定性を定量的に議論することができる界面エネルギーを算出することに成功した。本研究ではこの界面エネルギーにより、AlN/6H-SiC および GaN/ScAlMgO₄ 界面の極性および構造安定性について議論する。

本論文は 5 章からなる。本章である第 1 章「序論」では、本研究の背景として、窒化物半導体の利用と作製方法について説明し、作製の際の問題点や不明点を明らかにした上で本研究における目的について示した。第 2 章「理論および計算方法」では、本研究で用いる第一原理計算について説明し、第一原理計算によって算出する表面エネルギー計算および新たに発展させた界面エネルギー計算について説明する。さらに、これらの計算方法を用いて作成する表面・界面構造状態図について説明する。第 3 章「AlN/6H-SiC の極性および構造安定性」では、6H-SiC 基板上に形成される AlN における極性および構造安定性について、界面エネルギーおよび表面・界面構造状態図より議論する。第 4 章では、「GaN/ScAlMgO₄ の極性および構造安定性」では、まず ScAlMgO₄ の劈開面について議論し、その劈開面だと考えられる面上 ScAlMgO₄ に形成する GaN における極性および構造安定性について、第 3 章と同様に議論する。第 5 章では、本研究で得られた結果について総括する。

表 1.1 窒化物半導体および基板材料における結晶の特徴.

	材料名	対称性	格子定数 a [Å]	格子定数 c [Å]
窒化物半導体	AlN [2]	六方晶	3.11	4.98
	GaN [2]	六方晶	3.19	5.20
	InN [2]	六方晶	3.54	5.71
基板材料	Al ₂ O ₃ [3]	六方晶	4.7589	12.991
	ZnO [4]	六方晶	3.249	5.204
	3C-SiC [5]	立方晶	4.36 (3.08)	7.55
	6H-SiC [6]	六方晶	3.08129	15.11975
	ScAlMgO ₄ [4]	六方晶	3.249	25.195

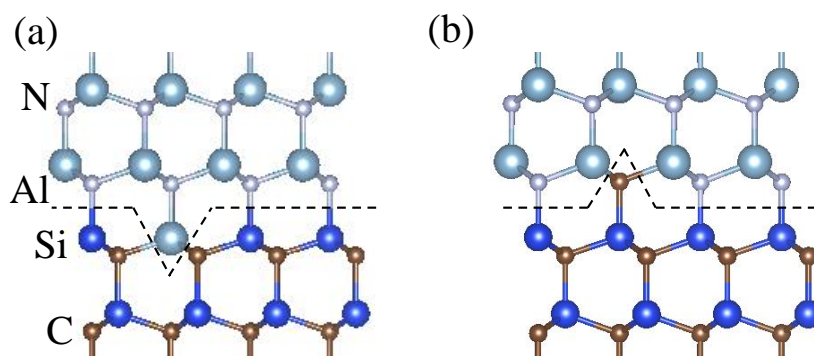


図 1.1 高分解能透過型電子顕微鏡における観測より考えられている AlN/SiC 界面構造の模式図. (a)界面の Si 原子が Al 原子に置き換わった構造および(b)界面の N 原子が C 原子に置き換わった構造を示している. 点線で区切られているそれぞれの界面がエレクトロンカウンティング則を満たすような構造になっている. 水色, 灰色, 青色および茶色の球はそれぞれ Al 原子, N 原子, Si 原子および C 原子を表している.

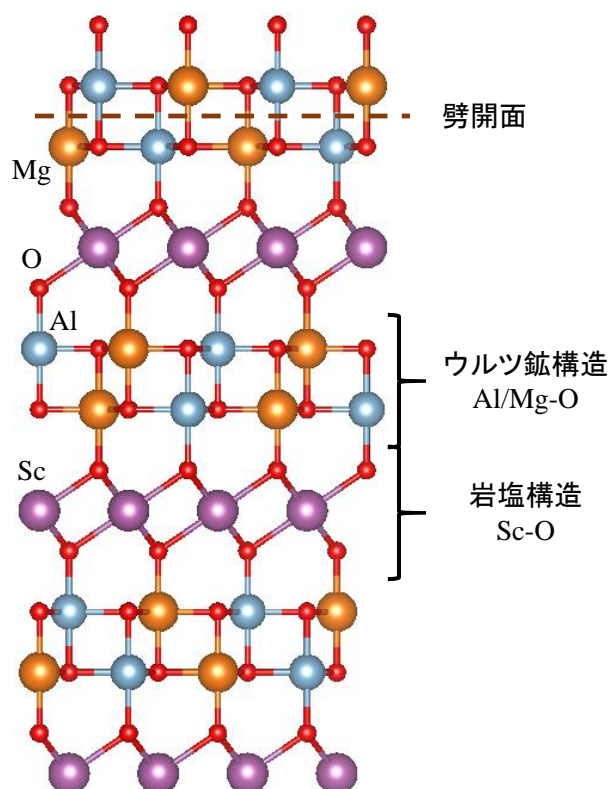


図 1.2 ScAlMgO_4 における構造の模式図. Al/Mg-O におけるウルツ鉱構造および Sc-O における岩塩構造の積層が交互に現れるような構造になっており, ウルツ鉱構造および岩塩構造の交互 3 周期が 1 ユニットセルの大きさとなっている. 水色, 橙色, 紫色および赤色の球はそれぞれ Al 原子, Mg 原子, Sc 原子および O 原子を表している.

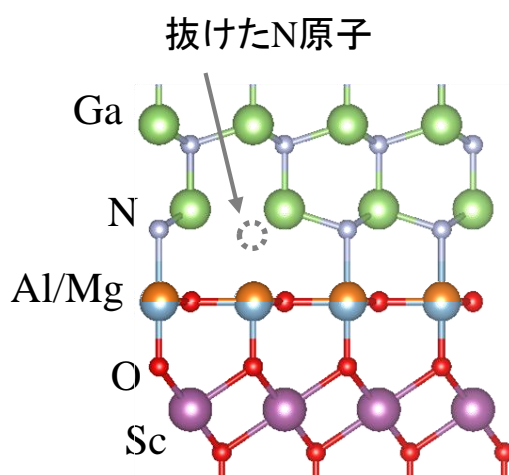


図 1.3 異常分散 X 線回折によって観測された結果より提案されている GaN/ScAlMgO_4 界面構造の模式図. 界面における N 原子が 4 原子に 1 原子抜けた構造となっている. 緑色, 灰色, 赤色, 紫色, 橙色および水色の球はそれぞれ Ga 原子, N 原子, O 原子, Sc 原子, Mg 原子, および Al 原子を表している.

第 2 章 理論および計算方法

2.1 第一原理計算

第一原理計算の目的は波動性と粒子性の両方をもつ結晶中での電子の振る舞いをできる限り正確に調べることである。電子は式(2.1)に示すSchrödinger方程式に従うことが知られている。

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

また、式(2.1)は原子単位を用いて、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

と書き直すことができる。ここで、原子単位とは $m = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$ を満足するように長さ、電荷などの単位を規格化する単位である。原子単位では長さの基準 1 [a.u.] は 1 [a.u.] = 0.529 [Å], エネルギーの基準 1 [Ht] は 1 [Ht] = 27.2116 [eV] である。しかしながら、結晶のような多電子系の方程式では、電子の反対称性の性質により Schrödinger 方程式が非常に複雑になる。そこで、多電子系の方程式を解くことはせず、ある近似のもと、数値的に解く手法がとられている。多電子系における近似法は主に、Hartree-Fock 法と呼ばれる電子の多体波動関数を 1 つのスレーター行列式で近似する方法と、密度汎関数法と呼ばれる電子系のエネルギーが全電子密度に依存すると考えエネルギーが最小となる電子密度を求めることによって Schrödinger 方程式を解く方法の 2 つある。Hartree-Fock 法は主に量子化学の分野で用いられており、密度汎関数法は金属、半導体などの物質に対して用いられている。以下に本研究で用いた密度汎関数法および擬ポテンシャル法について説明する。

2.1.1 密度汎関数法

密度汎関数法は Hohenberg と Kohn によって提唱され[21], Kohn と Sham によって定式化された[22]。この手法の基礎となる「Hohenberg-Kohn の定理」は次の 2 つの定理からなる。

1. 縮退のない基底状態の全エネルギーは電子密度 ρ の汎関数として一意的に決定される。

2. 基底状態でのエネルギー $E[\rho]$ は電子密度 ρ で最小化することによって得られる.

以上の定理をもとに基底状態にある多電子系の全エネルギーは, 電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.3)$$

$$U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.4)$$

と表される.

ここで, $\rho(\mathbf{r})$ は全電子密度で, 式(2.3)の各項は第1項から順に電子管相互作用のない系での運動エネルギー, 外場ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ によるエネルギー, 電子間クーロン相互作用エネルギーであり, 最後の項が電子の反対称性による交換相互作用および他の全ての寄与を含む交換相関エネルギーである. 基底状態の電子密度は式(2.3)が最小となる条件から求められる.

次に, $\rho(\mathbf{r})$ について $E[\rho]$ の変分をとることで, 1電子方程式の導入を行う. すなわち, N 電子系における制約条件

$$N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

のもとで,

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.6)$$

である. 変分を行った結果は, 有効1電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとでの1電子問題の形で書ける.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.8)$$

式(2.8)における i についての和は, スピンの自由度も考慮して ε_i の小さい順に電子を N 個まで詰めることによって得られる. 式(2.7)での $\psi_i(\mathbf{r})$ は1電子方程式の固有関数を表し, ε_i は固有値を表す. 有効1電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は,

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.9)$$

と書ける．ここで、 $v_H(\mathbf{r})$ は電子のハートリーポテンシャルを表し、 $v_{xc}(\mathbf{r})$ は $E[\rho]$ の $\rho(\mathbf{r})$ についての汎関数微分

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.10)$$

であり、交換相関ポテンシャルと呼ばれる．

以上のように、Kohn と Sham によって有効 1 電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとで電子間相互作用のない 1 電子問題を解けば良いことが示された．この一連の式(2.7)～(2.10)は Kohn-Sham 方程式と呼ばれる．

Kohn-Sham 方程式により多電子問題を有効 1 電子問題に書き換えることができたが、交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho]$ およびその $\rho(\mathbf{r})$ についての汎関数微分 $v_{xc}(\mathbf{r})$ は定まらないままである．しかしながら、これらの正式な表式を得ることは多電子問題を正確に解くことになるため、一般的には不可能である．

そこで、空間的に電子密度が変動している場合にもその変動が緩やかであって、局所的に位置 \mathbf{r} の近傍ではその点の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ と同じ電子密度をもつ一様な電子ガスとみなすことができるものと近似する．この近似法は局所密度近似(Local Density Approximation: LDA)法と呼ばれる．局所密度近似を行うと交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho]$ は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 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、 ρ に $\rho(\mathbf{r})$ を代入して、

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

で評価できる．したがって、式(2.10)で与えられる交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned} v_{xc}(\mathbf{r}) &= \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \\ &= \left(1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

で与えられ、 $\rho(\mathbf{r})$ についての変分操作は単に ρ についての微分操作に置き換えることができる．このように実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\varepsilon_{xc}(\rho)$ が分かればよいということになる．交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}[\rho]$ の具体的な表式を与えるために、交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}(\rho)$ を交換部分 $\varepsilon_x(\rho)$ と相関部分 $\varepsilon_c(\rho)$ に分けると、

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho), \quad (2.13)$$

が得られる．この分割に従って、交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ も同様に

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

のように分割する．交換部分のエネルギー $\varepsilon_x(\rho)$ は

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.15)$$

で与えられる。ただし、ここではスピン分極をしていない場合を仮定している。したがって、交換ポテンシャル $v_x(\rho)$ は、式(2.11)に式(2.13)および式(2.14)を用いて

$$v_x = -2 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.16)$$

となる。

一方、相関部分のエネルギー $\varepsilon_c(\rho)$ について、多くの局所密度関数に対する計算は、Ceperley と Alder による量子モンテカルロ法に基づく計算結果[23]を解析的にフィッティングしたものを用いられている[24]。本研究においてもこれを用いる。Perdew と Zunger によると、低い電子密度における極限($r_s \gg 1$)においては、

$$\varepsilon_c(\rho) = \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}, \quad (2.17)$$

と表すことができる。ここで r_s は1個の電子の占める球の半径であり、

$$\frac{4\pi}{3} (r_s)^3 = \frac{1}{\rho}, \quad (2.18)$$

で定義される。ここで、パラメータ γ , β_1 および β_2 の値を表 2.1 に示す。さらに、式(2.12)～(2.14)を用いることにより、相関ポテンシャル $v_c(\mathbf{r})$ は、

$$v_c(\mathbf{r}) = \left[\left(1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_c(\rho) \right]_{\rho=\rho(\mathbf{r})}, \quad (2.19)$$

と表される。高い電子密度の極限($r_s > 0$, $r_s \approx 0$)において、相関部分のエネルギー $\varepsilon_c(\rho)$ は

$$\varepsilon_c(\rho) = A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, \quad (2.20)$$

であり、このときの相関ポテンシャル $v_c(\mathbf{r})$ は、

$$v_c(\mathbf{r}) = A \ln r_s + \left(B - \frac{1}{3} A \right) + \frac{2}{3} C r_s \ln r_s + \frac{1}{3} (2D - C) r_s, \quad (2.21)$$

である。ここで、パラメータ A , B , C および D の値を表 2.1 に示す。

近年では、さらに交換相関エネルギーに対して電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ とともに密度勾配 $d\rho/d\mathbf{r}$ に対する依存性の効果を考慮する近似法が開発されてきた。この近似法を一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA)法と呼ぶ。GGA 法では交換相関エネルギーは、

$$\varepsilon_{xc}\left(\rho(\mathbf{r}), \frac{d\rho}{d\mathbf{r}}\right), \quad (2.22)$$

のように電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ とその密度勾配 $d\rho/d\mathbf{r}$ の汎関数として表される。この近似では、一様電子ガスでない場合の交換相関項も扱うことができるので、局所密度近似法よりも近似の信頼性は高くなっている。本研究では, Perdew, Burke および Emzerhof が提案し, 研究者らの頭文字と発表年から PBE96[25, 26] と呼ばれる GGA 法を用いる。

表 2.1 一様なガスに対しての Ceperley-Alder による量子モンテカルロ計算結果から得られたフィッティングパラメータ。

Parameters	Values
γ	-0.1423
β_1	1.0529
β_2	0.3334
A	0.0311
B	-0.0480
C	0.0020
D	-0.0116

2.1.2 擬ポテンシャル法

密度汎関数法によって多電子問題を有効1電子問題に書き換えることができること、そしてそのときのポテンシャルが有効1電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ として与えられることを前節で示した。本節では波動関数を展開する基底関数および外場ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ について説明する。

基底関数としては様々なものが使われており、その違いにより平面波基底法, OPW(Orthogonal Plane Wave)法, APW(Augmented Plane Wave)法, グリーン関数法などがある。外場ポテンシャルとしては、全電子ポテンシャルと擬ポテンシャルの2種類に分けられる。本研究で扱うような動的過程を含めた半導体表面および界面を扱う場合には、平面波基底法と擬ポテンシャル法の組み合わせを用いることが多い。本研究においてもこれを採用する。平面波展開された基底はブロッホの定理を満たす。基底を平面波で展開すると波動関数は

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j, \mathbf{k} + \mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}], \quad (2.23)$$

である。ここで、 $c_{j, \mathbf{k} + \mathbf{G}}$ は展開係数、 \mathbf{k} は波数ベクトル、 \mathbf{G} は逆格子ベクトルである。

次に、擬ポテンシャルについて説明する。擬ポテンシャルとは、原子核とイオン芯をまとめた擬原子と価電子の相互作用ポテンシャルである。擬ポテンシャルを用いる動機は、激しく振動する内殻状態の波動関数を平面波展開する場合、非常に多くの平面波が必要になるためである。内殻にある電子状態は、結晶であっても孤立原子であってもほとんど変わらない。実際に固体の性質を決めているのは電子全体でなく価電子である。初期の擬ポテンシャルは実験データを利用するなど半経験的なものであったが、Hamannらによって提案された擬ポテンシャルは実験データを使わない非経験的なGeの擬ポテンシャルであった[27]。この擬ポテンシャルはノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれる。ノルム保存擬ポテンシャルは内殻の外の領域 $r > r_c$ (r_c は内殻領域の半径)では価電子状態の真の波動関数に一致し、 $r < r_c$ では節(node)をもたない波動関数を与える。また、有効1電子ポテンシャルを求めたとき、 $r > r_c$ の領域では真のポテンシャルに一致しなければならない。そのためには、 $r < r_c$ での擬波動関数 $\psi_{ps}(\mathbf{r})$ のノルムが真の波動関数 $\psi_t(\mathbf{r})$ のノルムと一致していることが静電ポテンシャルを正しく与えるには必要である。したがって、ノルム保存擬ポテンシャルは次の条件を満足しなければならない。

1. 価電子状態の波動関数が $r < r_c$ で節をもたない。
2. $r > r_c$ では $\psi_{ps}(\mathbf{r}) = \psi_t(\mathbf{r})$ 。
3. ノルム保存の条件 $\int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} |\psi_{ps}(\mathbf{r})|^2 = \int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} |\psi_t(\mathbf{r})|^2$ 。

しかしながら、B, C, N, Oといった第二周期の元素では2s, 2p軌道が、また遷移金属元素ではdやf軌道が価電子軌道として現われるが、これらの価電子軌道における電子は原子核周辺に強く局在しているために平面波基底では非常に高い周波数成分まで必要になり、計算量が莫大となる。そこで、ノルム保存の条件を厳格に適用しないことによって、高い周波数成分を必要としない擬ポテンシャルが利用されている。この擬ポテンシャルは超ソフトポテンシャルと呼ばれている。

本研究では、Al, Si, Ga, Sc, MgおよびHのポテンシャルについてはTroullier-Martin形のノルム保存擬ポテンシャル[28]を使用し、N, CおよびOのポテンシャルにはVanderbilt形の超ソフト擬ポテンシャル[29]を用いる。

2.1.3 表面を含む系を扱うためのモデル

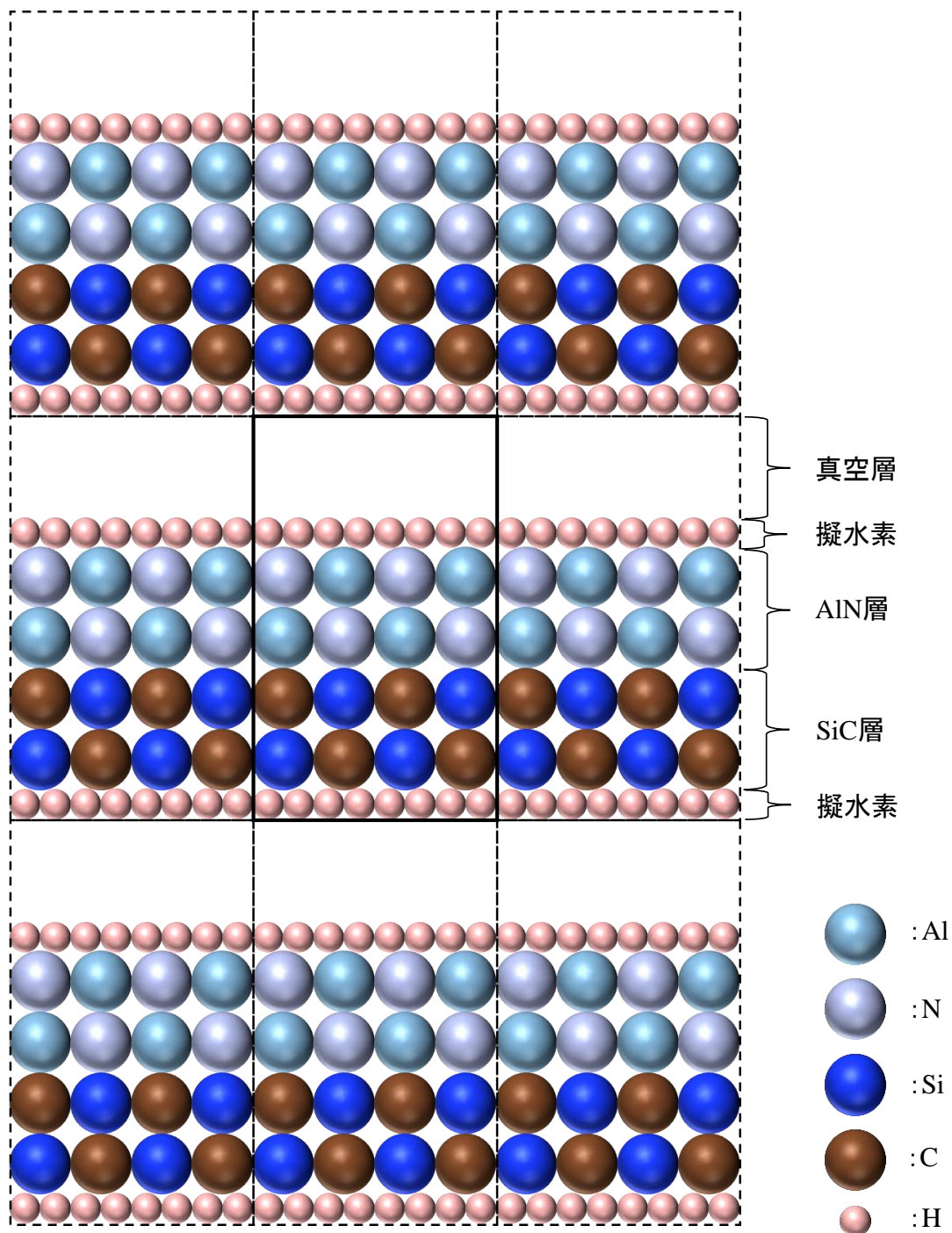


図 2.1 周期スラブ模型の模式図. 黒の実線で囲われた範囲は 1 ユニットセルを表している. 水色, 灰色, 青色および茶色の球はそれぞれ Al 原子, N 原子, Si 原子および C 原子を表している.

表面を含む系の電子状態計算では、バルクの場合と異なり、垂直方向に関しての並進対称性が破られており、表面では再構成された特有の電子状態をとる。そのための計算モデルとして、図2.1に示すような周期スラブ模型(Repeated-slab model)が使われている。周期スラブ模型は薄膜模型とも呼ばれ、表面平行方向に関しては周期性をもった無限系のブロッホの定理を用いる。垂直方向に関しては、十分な膜厚のスラブを表面垂直方向にある程度の距離をおいて、つまり真空層を挟んで配置する。このようにすることにより、垂直方向に仮想的な周期性を課し、ブロッホの定理が適用できるようになり、表面構造や界面構造の最適化計算やバンド構造の計算が可能となる。

半導体表面に周期スラブ模型を用いる場合は、周期スラブ模型の下端を非整数個の価電子をもつ擬水素で終端する[30]。また、界面をもつモデルに周期スラブ模型を用いる場合は周期スラブ模型の上端と下端を非整数個の価電子をもつ擬水素で終端する。これはスラブの表面から反対側の表面へ電荷が移動することに加え、二つの表面のスラブを通じての相互作用を防ぐためである。擬水素を用いることによって、擬水素終端側を仮想的なバルクとして取り扱うことができ、計算時間の短縮にもつながる。

2.2 表面エネルギー計算

半導体エピタキシャル成長においては、まず表面構造の安定性を検討することが重要である。本節では表面エネルギーを化学ポテンシャルの関数として表すことで、表面構造の安定性や極性を理論的に評価する方法について説明する。

2.2.1 自由エネルギーおよび化学ポテンシャル

表面は気相とバルクとの境界であるため、気相との間で粒子、すなわち原子の受け渡しが起こり得る。表面で気相の雰囲気と熱平衡にある場合には、表面構造の安定性は表面原子の化学ポテンシャルに依存する。したがって、表面構造の安定性を議論するためにGibbsの自由エネルギーから導出される化学ポテンシャルを考慮する必要がある。

熱力学ポテンシャルの1つであるGibbsの自由エネルギー G は

$$G = U + pV - TS, \quad (2.24)$$

と定義されている。ここで、 U は内部エネルギー、 V は体積、 T は温度、 S はエントロピーである。系に存在する物質に $i = 1, 2, \dots$ と名前をつけ、物質 i の量を n_i とする。物質 n_i はモル数とし

で取り扱う場合もあれば、粒子数として扱う場合もある。物質*i*に対する化学ポテンシャル μ_i は、Gibbsの自由エネルギー*G*を物質*i*の量*n_i*に関して微分したものであると定義されている。すなわち、

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}, \quad (2.25)$$

となる。化学ポテンシャルを導入することにより吸着原子の被覆率が異なる、つまり、計算に用いているユニットセル内の粒子数が異なる場合にも、実現可能な表面構造および界面構造に対する表面エネルギーおよび界面エネルギーを比較し、表面構造および界面構造が安定であるかを評価することが可能となる。

2.2.2 表面エネルギー

これまでのスラブモデルを用いた計算におけるAlNおよびGaN表面の安定性は、Al原子、Ga原子およびH原子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Al(Ga)}}$ および μ_{H} に依存し、表面形成エネルギー γ_{surface} は $p = 0 \text{ Pa}$, $T = 0 \text{ K}$ において、

$$\gamma_{\text{surface}} = E_{\text{total}} - \mu_{\text{Al(Ga)}} n_{\text{Al(Ga)}} - \mu_{\text{N}} n_{\text{N}} - \mu_{\text{H}} n_{\text{H}}, \quad (2.26)$$

と定義される[31]。ここで、 E_{total} は第一原理計算によって算出した表面単位格子あたりの系の全エネルギーである。また、 n_{Al} , n_{Ga} , n_{N} および n_{H} はそれぞれ表面単位格子あたりに含まれるAl, Ga, NおよびHの原子数である。

しかし、ここでの γ_{surface} とは図 2.2 のように、

$$\gamma_{\text{surface}} = \sigma^{(0001)} + \sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})}, \quad (2.27)$$

を指すものである。ここで、 $\sigma^{(0001)}$ は表面エネルギー、 $\sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})}$ は安定化させるためダングリングボンドがなくなるよう水素原子が吸着した底面のエネルギーである。したがって、同じ極性同士であれば γ_{surface} を比較することで表面の安定性を検討することはできるが、異なる極性同士では底面の $\sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})}$ の影響で比較することができない。

そこで本研究では、表面エネルギーを、

$$\sigma^{(0001)} = \frac{1}{A^{(0001)}} \left[E_{\text{total}} - \mu_{\text{Al(Ga)}} n_{\text{Al(Ga)}} - \mu_{\text{N}} n_{\text{N}} - \mu_{\text{H}} n_{\text{H}} - A^{(0001)} \sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})} \right], \quad (2.28)$$

と定義することで異なる極同士でも比較可能な表面エネルギーを算出する手法(wedge-shaped geometry 法)を用いた[18-20]。ここで、 $A^{(0001)}$ は表面単位格子の表面積である。 $\sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})}$ は図 2.3 に示すモデルより $\sigma_{(111)} + \sigma_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ および $\sigma_{(111)} - \sigma_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ を別計算によって算出し、それらを

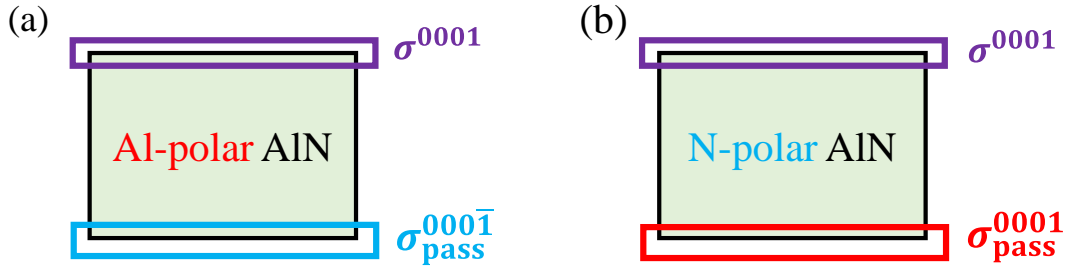


図 2.2 表面を含む配向性のある構造におけるスラブモデルの模式図. (a)Al 極性 AlN および(b)N 極性 AlN.

連立させることによって求めることができる. 以下よりその方法について説明する. まず, $\sigma_{(111)} + \sigma_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ においては図 2.3(a)の全エネルギーからバルク部分のエネルギーを引くことによって算出する. $\sigma_{(111)} - \sigma_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ においては, ウルツ鉾構造で[100]面が三角形のようになっている図 2.3(b)および(c)に示す wedge モデル([111]面および[00 $\bar{1}$]面, または[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]面および[001]面をもつ)および図 2.3(d)および(e)に示すスラブモデル(両端に[001]面および[00 $\bar{1}$]面をもつ)を用いて,

$$\sigma_{(111)} - \sigma_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} = \frac{1}{2A^{(111)}} \left\{ \left[E_{\text{wedge}}^{(111)}(36) - E_{\text{wedge}}^{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}(36) \right] - \left[E_{\text{wedge}}^{(111)}(28) - E_{\text{wedge}}^{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}(28) \right] \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left[E_{\text{slab}}^{(00\bar{1})} - E_{\text{slab}}^{(001)} \right] + \frac{1}{2} [\mu_{\text{N}} - \mu_{\text{Ga}}] \right\}, \quad (2.29)$$

として算出することができる. ここで, $A^{(111)}$ はスラブモデルの表面単位構造の表面積, 括弧内の数値(36)および(28)は wedge 構造に含まれる Al(Ga)および N の原子数である.

式(2.28)において, $\sigma^{(0001)}$ は $\mu_{\text{Al(Ga)}}$, μ_{N} および μ_{H} の 3 変数に依存する関数となっているが, 結晶内部での AlN(GaN)の平衡性より $\mu_{\text{Al(Ga)}}$ と μ_{N} は独立ではなく,

$$\mu_{\text{Al(Ga)}} + \mu_{\text{N}} = \mu_{\text{AlN(GaN)}}^{\text{bulk}}, \quad (2.30)$$

という関係が成り立つ. ここで, $\mu_{\text{AlN(GaN)}}^{\text{bulk}}$ はバルクにおける AlN(GaN)単位格子あたりの化学ポテンシャルであり, 第一原理計算で求めた AlN(GaN)バルクにおける 2 原子あたりの全エネルギーを用いる. 式(2.30)を用いることにより式(2.28)から μ_{N} を消去することができ,

$$\sigma^{(0001)} = \frac{1}{A^{(0001)}} \left[E_{\text{total}}^{(0001)} - \mu_{\text{Al(Ga)}} n_{\text{Al(Ga)}} - \left(\mu_{\text{AlN(GaN)}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Al(Ga)}} \right) n_{\text{N}} - \mu_{\text{H}} n_{\text{H}} - A^{(0001)} \sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})} \right] \\ = \frac{1}{A^{(0001)}} \left[E_{\text{total}}^{(0001)} - \mu_{\text{Al(Ga)}} (n_{\text{Al(Ga)}} - n_{\text{N}}) - \mu_{\text{AlN(GaN)}}^{\text{bulk}} n_{\text{N}} - \mu_{\text{H}} n_{\text{H}} - A^{(0001)} \sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})} \right], \quad (2.31)$$

と表すことができ, $\mu_{\text{Al(Ga)}}$ および μ_{H} の 2 変数関数として表面エネルギーを記述することがで

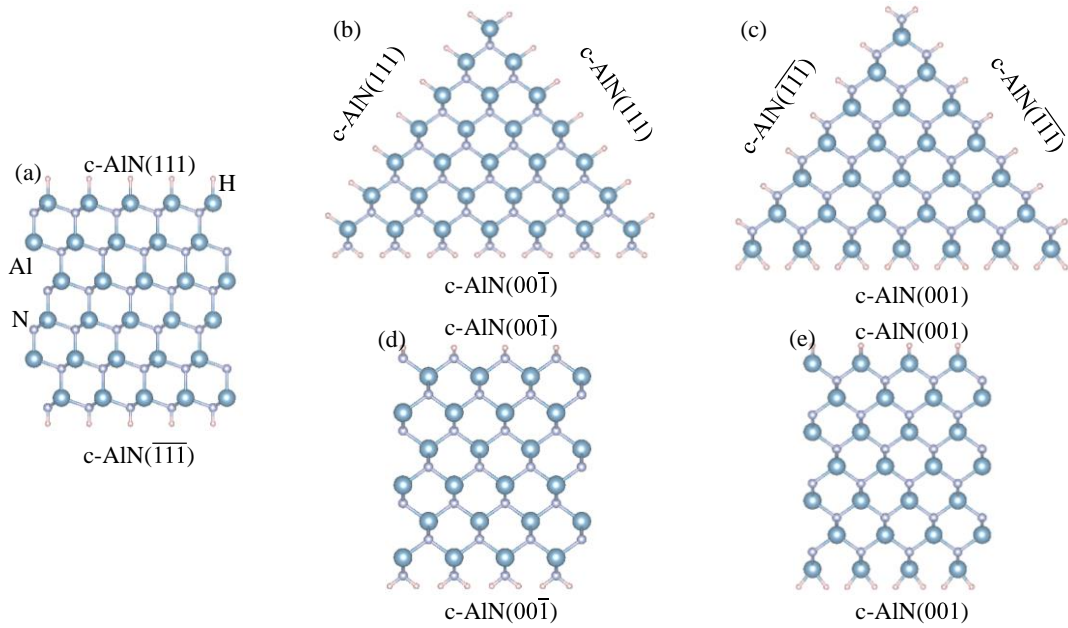


図 2.3 表面エネルギー $\sigma^{(0001)}$ を算出するために計算する(a)[111]面および $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 面を両端に持つスラブモデル, (b)[111]面および $[00\bar{1}]$ 面を側面に持つ紙面方向にのびるワイヤーモデル, (c) $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 面および $[001]$ 面を側面に持つ紙面方向にのびるワイヤーモデル, (d)表面の両端が $[00\bar{1}]$ 面になっているスラブモデルおよび(e)表面の両端が $[001]$ 面になっているスラブモデル. 水色, 灰色および桃色の球はそれぞれ Al 原子, N 原子, H 原子を表している.

きる. ここで, AlN(GaN)結晶中における Al(Ga)および H 原子が単体として析出, 脱離しないために, Al(Ga)および H の化学ポテンシャルに束縛条件を課す必要がある. それぞれの $\mu_{\text{Al(Ga)}}$ および μ_{H} は単体結晶($\mu_{\text{Al(Ga)}}^{\text{bulk}}$)および分子(μ_{H_2})の化学ポテンシャルより小さいため,

$$\mu_{\text{Al(Ga)}} \leq \mu_{\text{Al(Ga)}}^{\text{bulk}}, \quad (2.32)$$

$$\mu_{\text{H}} \leq \frac{\mu_{\text{H}_2}}{2}, \quad (2.33)$$

となる. 式(2.32)および(2.33)の右辺を移行し, 化学ポテンシャル差として新たな変数を再定義すると,

$$\Delta\mu_{\text{Al(Ga)}} = \mu_{\text{Al(Ga)}} - \mu_{\text{Al(Ga)}}^{\text{bulk}} \leq 0, \quad (2.34)$$

$$\Delta\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{H}} - \frac{\mu_{\text{H}_2}}{2} \leq 0, \quad (2.35)$$

となる. これらの式(2.34)および(2.35)について化学ポテンシャル差 $\Delta\mu_i$ は, 表面における Al(Ga)および H の存在比に対応し, 例えば $\Delta\mu_i$ が最大値 0 をとる場合, それぞれの原子が表

面上に高濃度で存在し、単体金属や分子のように振る舞う Al(Ga)および H 過剰条件に対応する．また、AlN(GaN)の生成熱($\Delta H_{\text{AlN(GaN)}} \leq 0$)を導入し、 $\Delta\mu_{\text{Al(Ga)}}$ の定義域を求める． $\Delta H_{\text{AlN(GaN)}} (= -1.2 \text{ (-2.8) eV})$ は、

$$\Delta H_{\text{AlN(GaN)}} = \mu_{\text{AlN(GaN)}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Al(Ga)}}^{\text{bulk}} - \frac{\mu_{\text{N}_2}}{2}, \quad (2.36)$$

と表される．式の右辺を移項し式を代入すると、

$$\Delta H_{\text{AlN(GaN)}} + \mu_{\text{Al(Ga)}}^{\text{bulk}} + \frac{\mu_{\text{N}_2}}{2} = \mu_{\text{Al(Ga)}} + \mu_{\text{N}}, \quad (2.37)$$

となる．同様に、 μ_{N} の定義域は、

$$\mu_{\text{N}} \leq \frac{\mu_{\text{N}_2}}{2}, \quad (2.38)$$

となる．よって、式(2.30)および(2.38)より、

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{AlN(GaN)}} + \mu_{\text{Al(Ga)}}^{\text{bulk}} + \frac{\mu_{\text{N}_2}}{2} &\leq \mu_{\text{Al(Ga)}} + \frac{\mu_{\text{N}_2}}{2} \\ \Delta H_{\text{AlN(GaN)}} &\leq \mu_{\text{Al(Ga)}} - \mu_{\text{Al(Ga)}}^{\text{bulk}}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

となるため、式(2.34)および(2.39)より $\Delta\mu_{\text{Al(Ga)}}$ の定義域は、

$$\Delta H_{\text{AlN(GaN)}} \leq \Delta\mu_{\text{Al(Ga)}} \leq 0, \quad (2.40)$$

となる．よって、表面エネルギー $\sigma^{(0001)}$ を $\Delta\mu_{\text{Al(Ga)}}$ の関数として記述すると、式(2.31)、(2.34)および(2.35)より、

$$\begin{aligned} \sigma^{(0001)} = \frac{1}{A^{(0001)}} &\left[E_{\text{total}}^{(0001)} - \left(\Delta\mu_{\text{Al(Ga)}} + \mu_{\text{Al(Ga)}}^{\text{bulk}} \right) (n_{\text{Al(Ga)}} - n_{\text{N}}) - \mu_{\text{AlN(GaN)}}^{\text{bulk}} n_{\text{N}} - \left(\mu_{\text{H}} + \frac{\mu_{\text{H}_2}}{2} \right) n_{\text{H}} \right. \\ &\left. - A^{(0001)} \sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})} \right], \end{aligned} \quad (2.41)$$

となる．式(2.41)は、傾き $(n_{\text{Ga(Al)}} - n_{\text{N}})$ をもつ一次関数として表現され、それぞれの構造ごとの全エネルギー $E_{\text{total}}^{(0001)}$ を第一原理計算によって求めることにより、化学ポテンシャルと表面エネルギーとの関係を得ることができる．この方法で得られた表面エネルギー $\sigma^{(0001)}$ はこの値をそのまま比較することができる絶対値であるため、極性の異なる構造でも比較することが可能となる．

2.3 界面エネルギー計算

半導体ヘテロエピタキシャル成長においては、界面構造の安定性を検討することが重要である。本節では界面エネルギーを化学ポテンシャルの関数として表すことで、界面構造の安定性や極性を理論的に評価する方法について説明する。

2.3.1 界面エネルギー

界面構造の安定性についても前節の表面エネルギー同様、これまでのスラブモデルを用いた計算における AlN/SiC 界面の安定性は、Al 原子および Si 原子の化学ポテンシャル μ_{Al} および μ_{SiC} に依存し、界面形成エネルギー γ_{int} は $p = 0 \text{ Pa}$, $T = 0 \text{ K}$ において、

$$\gamma_{\text{int}} = E_{\text{total}} - \mu_{\text{Al}} n_{\text{Al}} - \mu_{\text{N}} n_{\text{N}} - \mu_{\text{Si}} n_{\text{Si}} - \mu_{\text{C}} n_{\text{C}}, \quad (2.42)$$

と定義される。ここで、 E_{total} は第一原理計算によって算出した表面単位格子あたりの系の全エネルギーである。また、 n_{Al} , n_{N} , n_{Si} , および n_{C} はそれぞれ表面単位格子あたりに含まれる Al, N, Si および C の原子数である。

しかし、ここでの γ_{int} とは図2.4のように、

$$\gamma_{\text{int}} = \sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})} + \sigma_{\text{pass}}^{(0001)}, \quad (2.43)$$

を指すものである。ここで、 σ_{int} は界面エネルギー、 $\sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})}$ および $\sigma_{\text{pass}}^{(0001)}$ は安定化させるためダングリングボンドがなくなるよう水素原子が吸着したスラブモデルにおける下端および上端のエネルギーである。したがって、基板および成長層の極性が同じ場合は γ_{int} を比較することで界面の安定性を検討することはできるが、基板あるいは成長層が異なる極性である場合は $\sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})}$ もしくは $\sigma_{\text{pass}}^{(0001)}$ の影響で比較することができない。そこで本研究では、wedge-

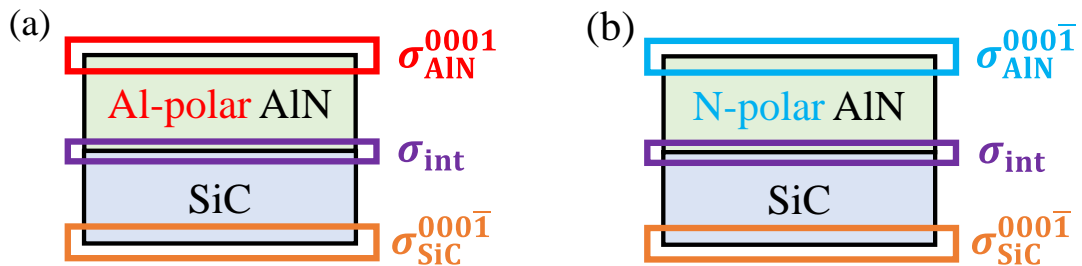


図 2.4 SiC 基板上の(a)Al 極性 AlN および(b)N 極性 AlN におけるスラブモデルの模式図。

shaped geometry 法を応用し，界面エネルギーを

$$\sigma_{\text{int}} = \frac{1}{A^{(0001)}} \left[E_{\text{total}}^{(0001)} - \mu_{\text{Al}} n_{\text{Al}} - \mu_{\text{N}} n_{\text{N}} - \mu_{\text{Si}} n_{\text{Si}} - \mu_{\text{C}} n_{\text{C}} - A^{(0001)} \sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})} - A^{(0001)} \sigma_{\text{pass}}^{(0001)} \right], \quad (2.44)$$

と定義することで表面エネルギーの場合と同様に異なる極同士でも比較可能な界面エネルギー σ_{int} を算出することに成功した[20]. この界面エネルギーを用いて界面構造の安定性について議論する. ここで， $\sigma_{\text{pass}}^{(000\bar{1})}$ および $\sigma_{\text{pass}}^{(0001)}$ は表面エネルギーの場合と同様式(2.29)および $\sigma_{(111)} + \sigma_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ より求めることができる.

2.4 平衡状態における表面および界面構造解析手法

固体表面および界面における原子の吸着および脱離を考える際，従来は第一原理計算から求めた吸着(脱離)エネルギーからのみ議論を行ってきた. しかしながら，この手法では温度および圧力等の成長条件を考慮することができない. そこで本節では，温度および圧力を考慮した供給原子の吸着・脱離現象について検討するために用いた，1 原子当たりの理想気体の自由エネルギー，すなわち気相中の化学ポテンシャル μ_{gas} と固相中の化学ポテンシャル μ_{solid} を比較する手法[32]について概説する.

2.4.1 固相中の化学ポテンシャル

固相中の化学ポテンシャル μ_{solid} としては，第一原理計算によって求めた吸着・脱離エネルギー $E_{\text{ad+d}}$ の値を用いる. 第一原理計算は温度を考慮しない 0 K における計算であるが，温度を考慮した正確な μ_{solid} と $E_{\text{ad+d}}$ の差は数十 meV 程度であり[33], eV オーダーの吸着・脱離エネルギーに比べて十分小さい. したがって，第一原理計算から算出した吸着・脱離エネルギーの値を固相中の化学ポテンシャルとして用いることによる結果の定量性への影響は無視できると考えられる. 吸着・脱離エネルギーは原子が外部から固相表面あるいは界面に吸着および脱離し，安定化されたときに発生するエネルギー利得である. 図 2.5 にある概念図のように，吸着・脱離エネルギー $E_{\text{ad+d}}$ は構造 B の表面および界面エネルギーの和 $E_{\text{構造 A}}$ と構造 B の表面および界面エネルギーの和 $E_{\text{構造 B}}$ より，

$$E_{\text{ad+d}} = E_{\text{構造 A}} - (E_{\text{構造 B}} + \Delta E_{\text{atom}}), \quad (2.45)$$

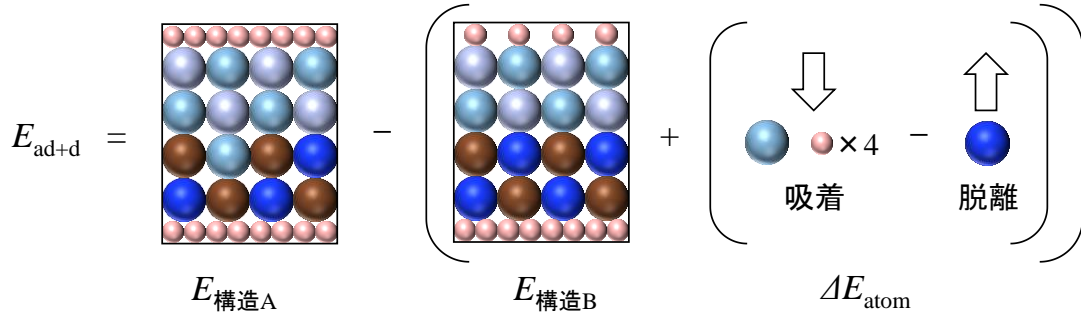


図 2.5 吸着・脱離エネルギー算出法の概念図.

のように表される. ここで, ΔE_{atom} は構造 B が構造 A になる場合に吸着・脱離する原子における孤立原子(分子)の全エネルギーであり, 吸着原子を正, 脱離原子を負で表される. 本研究では, 吸着・脱離前の孤立した状態は Al, Si および Ga, についてはそれぞれ Al 原子, Si 原子および Ga 原子とし, H については H_2 分子とする.

2.4.2 気相中の化学ポテンシャル

気相中の化学ポテンシャルは量子統計化学の考えに基づき計算する. 本研究で用いる Al, Si, Ga および H の気相中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{gas(Al)}}$, $\mu_{\text{gas(Si)}}$, $\mu_{\text{gas(Ga)}}$ および $\mu_{\text{gas(H)}}$ は, 温度 T , 圧力 p の関数として次式のように表される.

$$\mu_{\text{gas(Al)}} = \mu_{\text{gas(Si)}} = \mu_{\text{gas(Ga)}} = -k_B T \ln \left(\frac{g k_B T}{p} \times \zeta_{\text{trans}} \right), \quad (2.46)$$

$$\mu_{\text{gas(H)}} = -k_B T \ln \left(\frac{g k_B T}{p} \times \zeta_{\text{trans}} \times \zeta_{\text{rot}} \times \zeta_{\text{vibr}} \right). \quad (2.47)$$

ここで, ζ_{trans} , ζ_{rot} および ζ_{vibr} はそれぞれ並進, 回転および振動の分散関数であり, 式(2.48) ~ (2.50)で表される.

$$\zeta_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.48)$$

$$\zeta_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}, \quad (2.49)$$

$$\zeta_{\text{vibr}} = \left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{k_B T} \right) \right]. \quad (2.50)$$

k_B , m および h はそれぞれボルツマン定数, 原子(分子)の質量およびプランク定数である. 電

子の基底状態に存在する g は元素に固有のものであり, Al および Ga は 2, Si は 3, H の場合は 2 である[32]. σ は回転子の対称因子であり, H_2 分子の場合は 2 である. 慣性モーメントは換算質量 m_I および H_2 分子の回転半径 r を用いて

$$I = m_I \left(\frac{r}{2} \right)^2, \quad (2.51)$$

で与えられる. H_2 分子の回転半径および振動数の値には, 非経験的分子軌道計算により見積もられた値($r = 0.7427 \text{ \AA}$, $\nu = ck$, c : 光速, k : 波数 $= 4467 \text{ cm}^{-1}$)[34]を使用する.

2.4.3 表面および界面構造状態図

気相中の化学ポテンシャル μ_{gas} [式(2.46)および(2.47)]と固相中の化学ポテンシャル μ_{solid} [式(2.48)]を比較することによって, 図 2.6 に例として示すような温度および圧力を関数とした構造状態図を作成することが可能となる. 図 2.6 は, 各模様および色の領域内の温度および圧力の条件で最安定な構造が分かる図となっており, 低温高圧下では構造 A が, 高温低圧

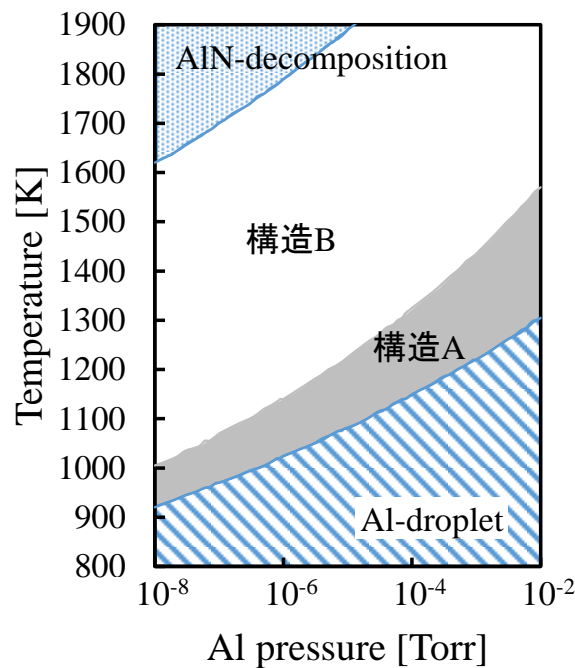


図 2.6 AlN における構造状態図の例. 任意の温度および圧力において最安定な構造を示す図. 図 2.5 における構造 A と構造 B の比較において, 低温高圧下に現れる $\mu_{\text{gas}} > \mu_{\text{solid}}$ となる領域を灰色, 高温低圧下に現れる $\mu_{\text{gas}} < \mu_{\text{solid}}$ となる領域を白色で示している. また, Al が固相より気相の方が安定である領域(Al-droplet)を青の斜線で示し, AlN が分解される領域(AlN-decomposition)を青の点で示している.

下では構造 B が安定であることを示している。また, Al-droplet は Al が固相より気相の方が安定である領域を, AlN-decomposition は AlN が分解される領域を示し, どちらも吸着が起こらないことを示す。式(2.46)および(2.47)を用いて, 温度および圧力をパラメータとして変化させながら μ_{gas} を算出し, $\mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{solid}}$ となる温度および圧力を定めていく。これを境界線として, $\mu_{\text{gas}} > \mu_{\text{solid}}$ の成長条件では図 2.5 に示す模式図の場合での構造 A が安定で, $\mu_{\text{gas}} < \mu_{\text{solid}}$ の成長条件では構造 B が安定であると判断する。そして, この比較を様々な構造で行うことによって任意の温度および圧力下で最安定構造を示す構造状態図を作成する。

第 3 章 AlN/6H-SiC(0001)における極性 および構造安定性

本章では, AlN/6H-SiC(0001)の極性および構造安定性について議論する. 界面構造については界面それぞれがエレクトロンカウンティング則[14]を満たすような構造を考慮する. また, AlN のエピタキシャル成長において, 主に H_2 をキャリアガスとした MOVPE 成長を採用する. 気相中に H_2 が含まれることから, 表面再構成の候補として, 表面を舞台とした Al 原子および N 原子の吸着脱離に加え, H 原子が吸着した表面構造も考慮する. さらに, AlN(0001)面において Al-rich 条件下で Al が表面に堆積した金属的な表面が出現することも計算により報告されているため[36], 本研究においても金属的な表面構造も候補として考慮する. ここでは, 第一原理計算により算出した各界面構造での全エネルギーの値および wedge-shaped geometry 法によって求めた極性界面エネルギーを比較することにより, 成長条件に対応する最安定な界面構造を決定する. さらに各表面構造での表面エネルギーも同様に算出し, Kangawa らによって提案された温度および圧力を考慮した気相中の化学ポテンシャル[32]を算出することにより温度および圧力の関数として表面・界面構造状態図を作成し, AlN/6H-SiC(0001)の実験条件下における極性, 表面および界面構造を明らかにする.

3.1 AlN/6H-SiC(0001)における界面エネルギー

各々の界面構造の原子数が異なる場合, それらの全エネルギーを直接比較することで表面の安定性を議論することはできない. また, 極性の異なる界面構造においてもスラブモデルの上端あるいは下端のエネルギーの影響で直接比較することはできない. そこで, 原子数が異なり, かつ極性も異なる界面構造においても適用可能な極性界面エネルギーを算出することによって界面の極性および構造安定性を議論する.

図 3.1 は, AlN/6H-SiC(0001)の界面構造の断面図である. Si 面 6H-SiC 基板上に Al 極性 AlN が成長した場合における界面の Si 原子が Al 原子に置き換わった構造(Al_{Si}), 界面の N 原子が Si 原子に置き換わった構造(Si_{N})および N 極性 AlN が成長した場合における界面の Si 原子が N 原子に置き換わった構造(N_{Si}), 界面の Al 原子が Si 原子に置き換わった構造(Si_{Al})にそれぞれの極性 AlN の理想界面構造を加えた 6 種類と, C 面 6H-SiC 基板上に Al 極性 AlN が成長した場合における界面の C 原子が Al 原子に置き換わった構造(Al_{C}), 界面の N 原子が

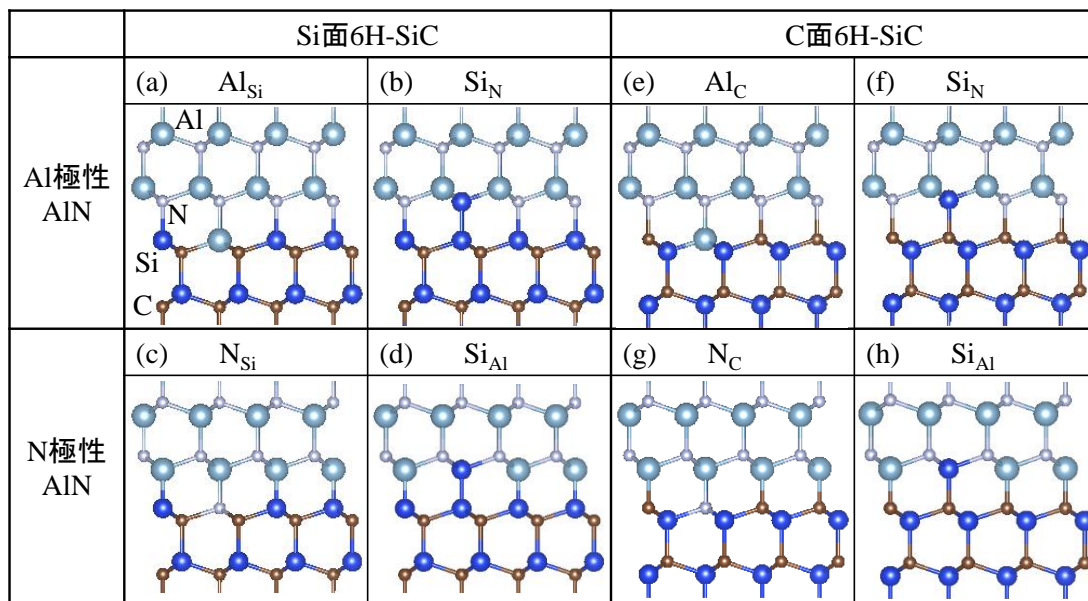


図 3.1 AlN/6H-SiC(0001)の界面構造における断面図. 本研究では Si 面 6H-SiC 基板上の構造として Al 極性 AlN における(a)界面の Si 原子が Al 原子に置き換わった構造 (Al_{Si})および(b)界面の N 原子が Si 原子に置き換わった構造(Si_{N}), N 極性 AlN における(c)界面の Si 原子が N 原子に置き換わった構造(N_{Si})および(d)界面の Al 原子が Si 原子に置き換わった構造(Si_{Al})に加え,それぞれの極性 AlN における理想界面構造の計 6 種類の構造を考慮する. また, C 面 6H-SiC 基板上の構造として Al 極性 AlN における(e)界面の C 原子が Al 原子に置き換わった構造(Al_{C})および(f)界面の N 原子が Si 原子に置き換わった構造(Si_{N}), N 極性 AlN における(g)界面の C 原子が N 原子に置き換わった構造(N_{C})および(h)界面の Al 原子が Si 原子に置き換わった構造(Si_{Al})に加え,それぞれの極性 AlN における理想界面構造の計 6 種類の構造を考慮する. 水色, 灰色, 青色および茶色の球はそれぞれ Al 原子, N 原子, Si 原子および C 原子を表している.

Si 原子に置き換わった構造(Si_{N})および N 極性 AlN が成長した場合における界面の C 原子が N 原子に置き換わった構造(N_{C})および界面の Al 原子が Si 原子に置き換わった構造(Si_{Al})にそれぞれの極性 AlN の理想界面構造を加えた 6 種類の合計 12 種類の界面構造におけるそれぞれの極性および構造安定性について明らかにする. これらの界面構造はすべて 6H-SiC を 12 原子層, AlN を 8 原子層, 真空層を $\sim 11 \text{ \AA}$ として計算し, Si 面 6H-SiC 基板上における Al_{Si} , N_{Si} , 理想界面構造および C 面 6H-SiC 基板上における Al_{C} , Si_{N} , N_{C} , Si_{Al} , 理想界面構造において(0001)面の界面周期として(2×2), 構造 6H-SiC 基板上におけるは Si_{N} および Si_{Al} 構造において($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)のスラブモデルとして計算する.

図 3.2 は, wedge-shaped geometry 法により算出した AlN/Si 面 6H-SiC における極性界面エネルギーを Al の化学ポテンシャル μ_{Al} の関数として表した図である. 直線はそれぞれ本研究

で考慮した図 3.1 に示す構造に対応している。界面エネルギーは低い方が安定であることを意味し、 μ_{Al} が大きい場合は Al-rich、 μ_{Al} が小さい場合は N-rich の成長条件に対応している。また、歪みの影響を考えるために、6H-SiC の格子定数(3.093 Å), 6H-SiC と AlN の間の格子定数

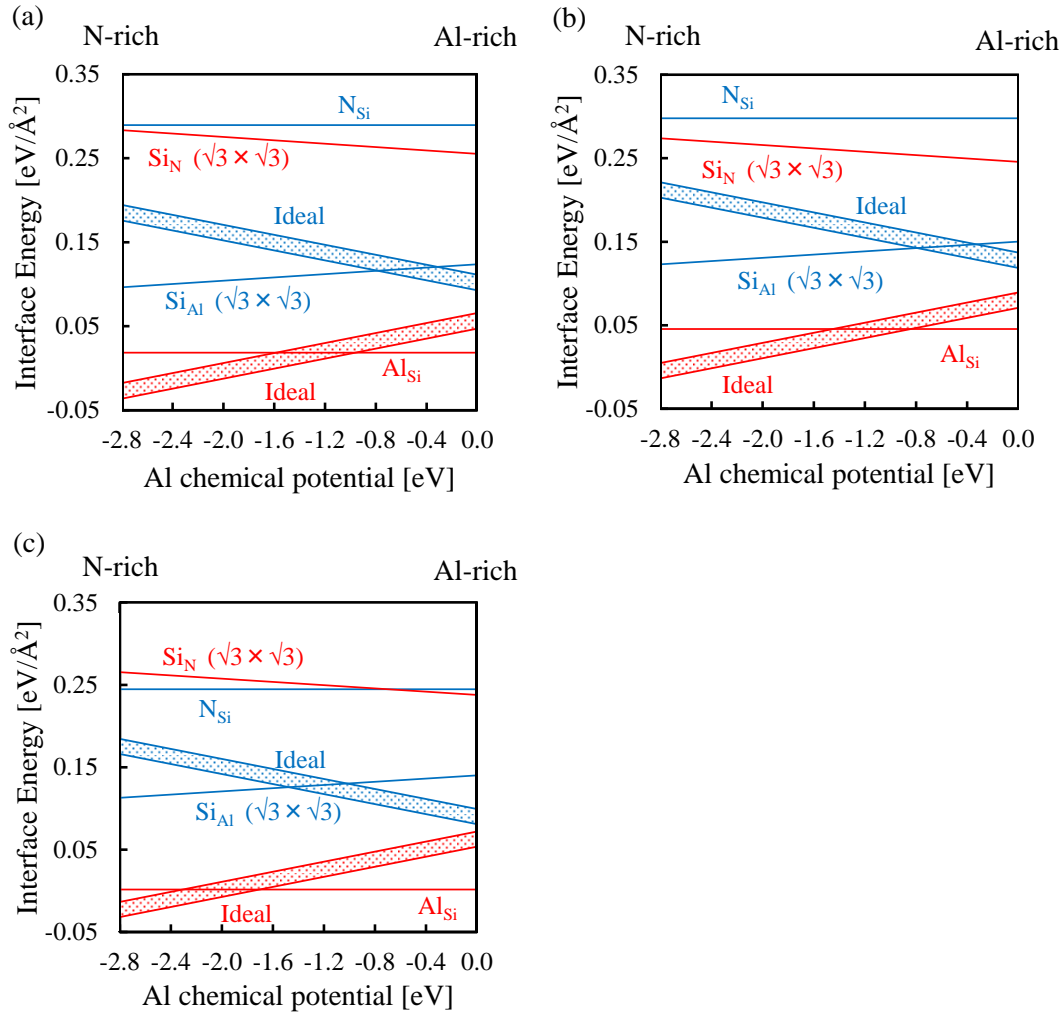


図 3.2 AlN/Si 面 6H-SiC における極性界面エネルギーを Al の化学ポテンシャル μ_{Al} の関数として表した図。直線はそれぞれ本研究で考慮した図 3.1 に示す構造に対応している。界面エネルギーは格子定数を(a)6H-SiC の格子定数(3.093 Å), (b)6H-SiC と AlN の間の格子定数(3.108 Å)および(c)AlN の格子定数(3.123 Å)で算出している。 μ_{Al} は実験条件に対応しており、 $\mu_{\text{Al}} = 0.0 \text{ eV}$ において Al-rich、 $\mu_{\text{Al}} = -2.8 \text{ eV}$ において N-rich 条件に対応している。赤線は Al 極性 AlN、青線は N 極性 AlN が Si 面 6H-SiC 基板上に形成される場合の構造を示している。理想界面構造における直線の太さは Si の化学ポテンシャル μ_{Si} の違いを意味しており、上端が $\mu_{\text{Si}} = -0.63 \text{ eV}$ 、下端が $\mu_{\text{Si}} = 0.00 \text{ eV}$ における界面エネルギーを示している。理想界面構造以外の構造についてはすべて $\mu_{\text{Si}} = -0.63 \text{ eV}$ における界面エネルギーにおいて計算している。

数(3.108 Å)および AlN の格子定数(3.123 Å)の 3 種類の格子定数で界面エネルギーを算出し、結果をそれぞれ図 3.2(a), (b)および(c)に示す. 図 3.2 より, μ_{Al} によって最安定構造が変化していることが分かる. また, 格子定数によらず Al 極性となる AlN が安定であり, N-rich 条件下では理想界面が, Al-rich 条件下では AlSi 構造が安定であることが分かる. 特に基板拘束を

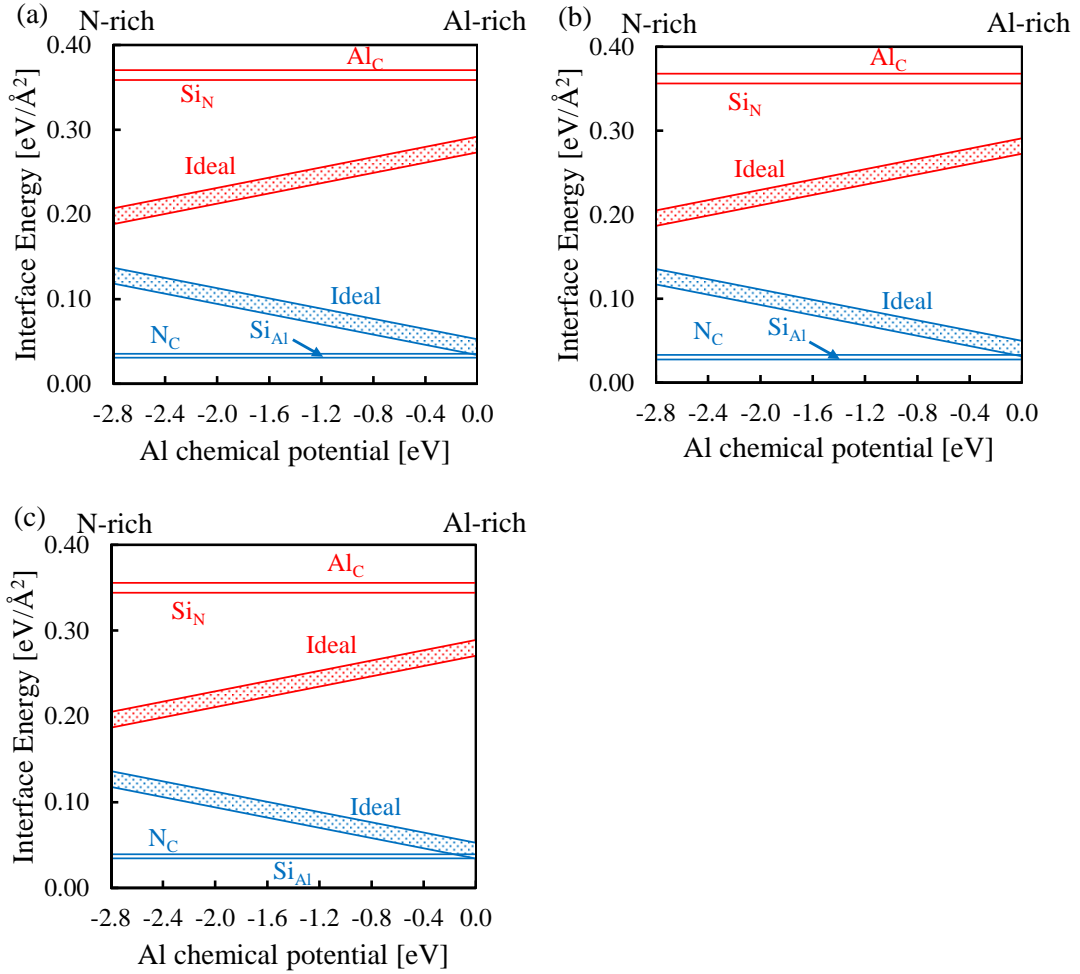


図 3.3 AlN/C 面 6H-SiC における極性界面エネルギーを Al の化学ポテンシャル μ_{Al} の関数として表した図. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 3.1 に示す構造に対応している. 界面エネルギーは格子定数を(a)6H-SiC の格子定数(3.093 Å), (b)6H-SiC と AlN の間の格子定数(3.108 Å)および(c)AlN の格子定数(3.123 Å)で算出している. μ_{Al} は実験条件に対応しており, $\mu_{\text{Al}} = 0.0 \text{ eV}$ において Al-rich, $\mu_{\text{Al}} = -2.8 \text{ eV}$ において N-rich 条件に対応している. 赤線は Al 極性 AlN, 青線は N 極性 AlN が C 面 6H-SiC 基板上に形成される場合の構造を示している. 理想界面構造における直線の太さは Si の化学ポテンシャル μ_{Si} の違いを意味しており, 上端が $\mu_{\text{Si}} = -0.63 \text{ eV}$, 下端が $\mu_{\text{Si}} = 0.00 \text{ eV}$ における界面エネルギーを示している. 理想界面構造以外の構造についてはすべて $\mu_{\text{Si}} = -0.63 \text{ eV}$ における界面エネルギーにおいて計算している.

考え 6H-SiC の格子定数で計算した図 3.2(a)について詳しくみると, N-rich 条件下($\mu_{\text{Al}} \leq -1.6$ eV)では Al 極性の理想界面構造が, Al-rich 条件下($\mu_{\text{Al}} \geq -1.6$ eV)では Al 極性の Al_{Si} 構造が安定であることが分かる. 理想界面構造の安定性は界面に形成される安定な Si-N ボンド(4.8 eV)に起因しており, Al_{Si} 構造の安定性は界面に形成される安定な Al-N ボンド(5.8 eV), Al-C ボンド(5.0 eV)および界面のエレクトロンカウンティング則を満たすことに起因していると考えられる.

同様に, 図 3.3 に AlN/C 面 6H-SiC についての界面エネルギーを μ_{Al} の関数として表した図を示す. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 3.1 に示す構造に対応している. こちらも歪みの影響を考えるために 6H-SiC の格子定数(3.093 Å), 6H-SiC と AlN の間の格子定数(3.108 Å)および AlN の格子定数(3.123 Å)の 3 種類の格子定数で界面エネルギーを算出し, 結果をそれぞれ図 3.3(a), (b)および(c)に示す. 図 3.3 より, どの格子定数においても最安定構造は μ_{Al} によって変化せず, 常に N 極性 Si_{Al} 構造が安定であることが分かる. Si_{Al} 構造の安定性は界面に形成される安定な Si-C ボンド(6.4 eV), Si-N ボンド(4.8 eV)および界面のエレクトロンカウンティング則を満たすことに起因していると考えられる. また, Si 面 6H-SiC 基板上および C 面 6H-SiC 基板上には μ_{Al} によらずそれぞれ Al 極性および N 極性 AlN が安定であることが分かる. 格子定数を変えて算出した結果を比較すると, Si 面においては 6H-SiC と AlN の間の格子定数(3.108 Å)において界面エネルギーが大きくなっており, C 面においては AlN の格子定数(3.123 Å)に近づくにつれて界面エネルギーが大きくなっているものの, 最安定界面構造は変わらない. この結果から, 6H-SiC と AlN では歪みの影響は小さいことが分かり, 6H-SiC は AlN のエピタキシャル成長基板として適していることが示唆される.

3.2 AlN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面エネルギー

エピタキシャル成長においては, 界面構造だけでなく表面構造も存在するため, 本節では AlN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面構造の安定性について検討する. 本研究では量産性に優れた MOVPE 成長を仮定するため, AlN 表面構造は H 原子の吸着も考慮した構造[36]について考える. 具体的には図 3.4 に示すような Al 極性 AlN における表面の Al 原子に H 原子が 3 つ吸着した 3Al-H 構造, 表面の Al 原子 3 つと 3 配位するような位置に N 原子が吸着した N-adatom 構造(N_{ad})および N_{ad} 構造の吸着した N 原子と何も吸着しなかった表面の Al 原子にそれぞれ H 原子が 1 原子ずつ吸着した N-adatom-H + Al-H 構造($\text{N}_{\text{ad}}\text{-H} + \text{AlH}$), N 極性 AlN における表面の N 原子に H 原子が 3 つ吸着した 3H-N 構造および表面に Al 原子層が 1 層吸着した Al-adlayer 構造に加え, それぞれの極性 AlN における理想界面構造の計 7 種類の構造において表面安定性について検討する. これらの表面構造はすべて AlN を 8 原子層, 真

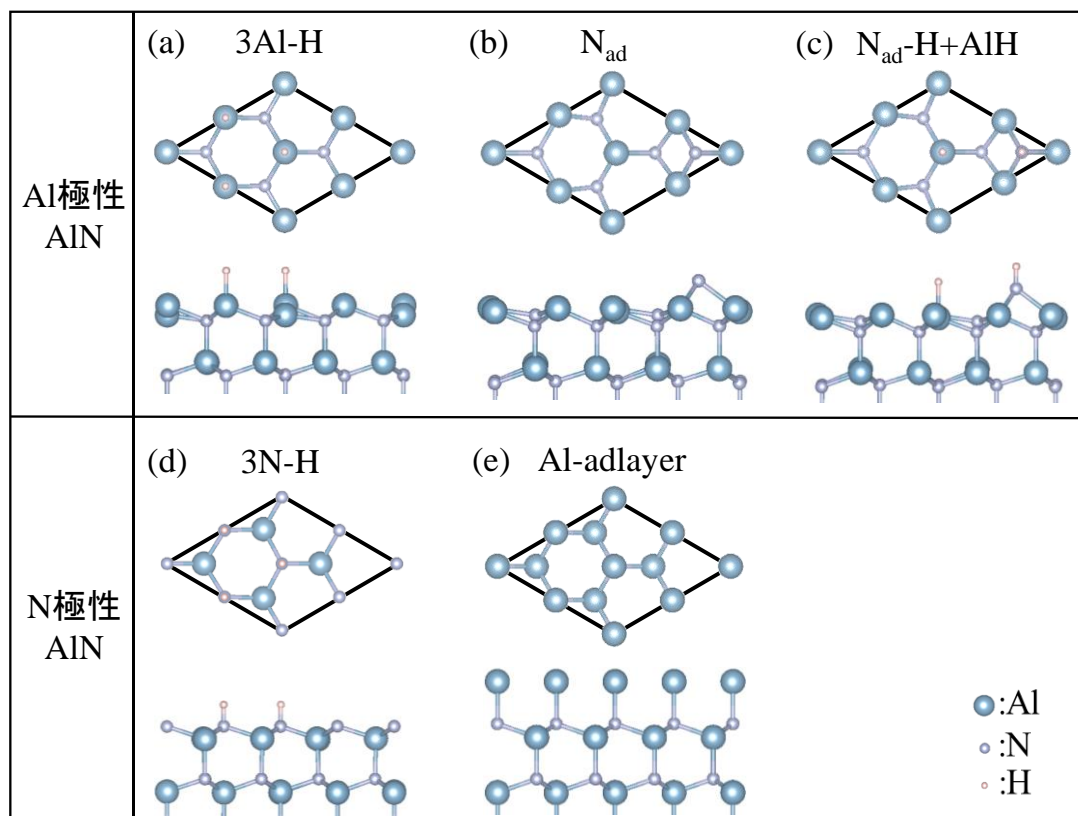


図 3.4 AlN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面構造における上面および断面図. 本研究では Al 極性 AlN における(a)表面の Al 原子 3 原子それぞれに H 原子が吸着した構造(3Al-H), (b)表面の Al 原子 3 つと 3 配位するような位置に N 原子が吸着した構造(N_{ad})および(c)N_{ad} 構造の吸着した N 原子と何も吸着しなかった表面の Al 原子にそれぞれ H 原子が 1 原子ずつ吸着した構造(N_{ad}-H+AlH), N 極性 AlN における(d) 表面の N 原子に H 原子が 3 つ吸着した構造(3N-H)および(e) 表面に Al 原子層が 1 層吸着した構造(Al-adlayer)に加え, それぞれの極性 AlN における理想界面構造の計 7 種類の構造を考慮する. 水色, 灰色および桃色の球はそれぞれ Al 原子, N 原子, H 原子を表している.

空層を ~ 27 Å として計算し, (0001)面の表面周期として(2 \times 2)のスラブモデルとして計算する.

図 3.5 は AlN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面エネルギーを μ_{Al} の関数として示した図である. なお, 6H-SiC(0001)基板上に作製される AlN を想定しているため, 6H-SiC の格子定数(3.093 Å)で計算している. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 3.4 に示す構造に対応している. 図 3.5 より, 最安定構造は μ_{Al} によって変化することが分かる. しかしながら, μ_{Al} によって安定な表面構造に違いは見られるものの, μ_{Al} によらず N 極性 AlN が安定で, N-rich 条件下($\mu_{\text{Al}} \leq -0.5$ eV)では N 極性の 3N-H 構造が, Al-rich 条件下($\mu_{\text{Al}} \geq -0.5$ eV)では N 極性の Al-adlayer 構造が安定であることが分かる. この結果は Al 原子が比較的少ない N-rich 条件では H 原子が吸着し, かつ表面のエレクトロンカウンティング則を満たすことから 3N-H 構造が

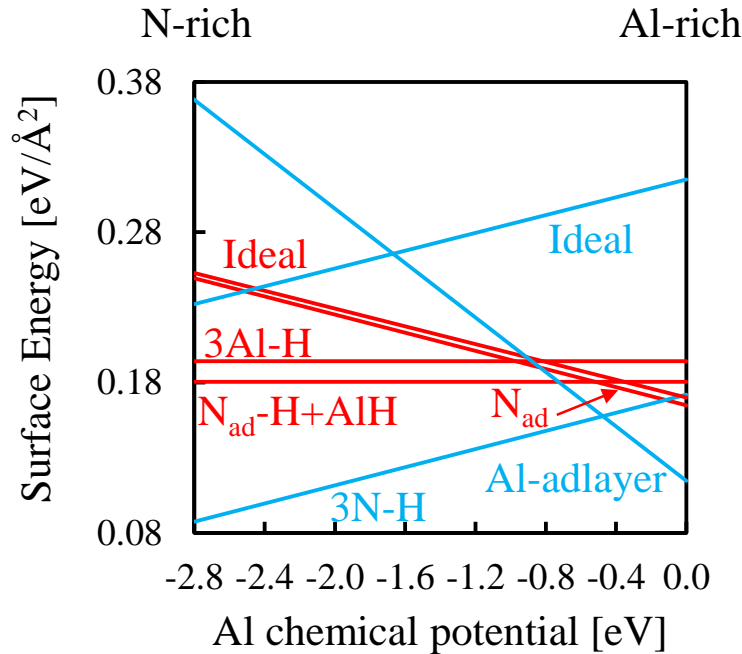


図 3.5 AlN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面エネルギーを Al の化学ポテンシャル μ_{Al} の関数として表した図. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 3.4 に示す構造に対応している. μ_{Al} は実験条件に対応しており, $\mu_{\text{Al}} = 0.0 \text{ eV}$ において Al-rich, $\mu_{\text{Al}} = -2.8 \text{ eV}$ において N-rich 条件に対応している. 赤線が Al 極性 AlN, 青線が N 極性 AlN を示している.

安定で, Al 原子が多くある Al-rich 条件では Al 原子が吸着しやすいため Al-adlayer 構造が安定になると考えられる.

3.3 AlN/6H-SiC(0001)の表面・界面構造状態図

前節までで界面および表面の極性および構造安定性についてそれぞれ議論した. しかしながら, エピタキシャル成長において界面構造および表面構造の両方が存在するため, 本節では界面構造および表面構造の両方の寄与を考慮した場合の 6H-SiC(0001)基板上における AlN 薄膜の極性および構造安定性について議論する. 具体的には界面エネルギーおよび表面エネルギーより算出した固相中の化学ポテンシャル μ_{gas} を気相中の化学ポテンシャル μ_{solid} と比較することで任意の温度および圧力下で最安定な構造を判断し, 温度および圧力の関数として表す表面・界面構造状態図を作成することで議論する.

図 3.2, 3.3 および 3.5 より, 表面構造および界面構造の寄与を考慮した μ_{solid} と μ_{gas} の比較によって作成した 6H-SiC(0001)基板上における AlN 薄膜の温度および Al 圧力の関数として示した表面・界面構造状態図を図 3.6 に示す. なお, 本研究では MOVPE 成長を仮定している

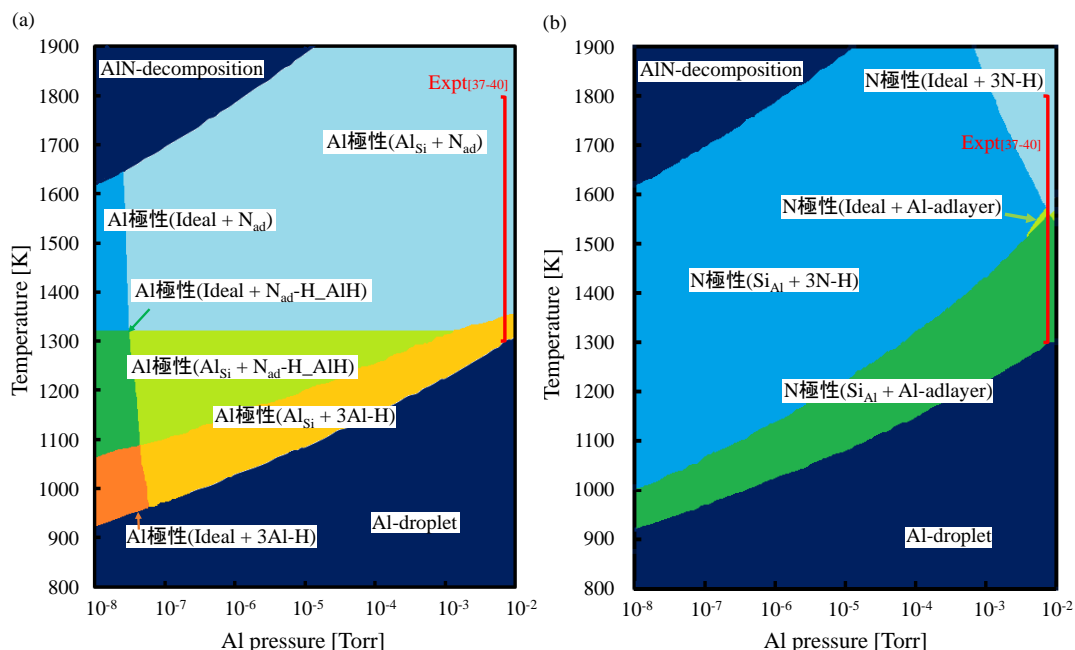


図 3.6 AlN/6H-SiC(0001)界面構造および AlN 表面構造の寄与を考慮した場合での縦軸を温度、横軸を Al の圧力として表した(a)Si 面 6H-SiC(0001)基板上および(b)C 面 6H-SiC(0001)基板上における AlN 薄膜の表面・界面状態図。赤線の範囲は一般的な AlN の MOVPE 成長条件の温度領域に対応している。それぞれの界面構造および表面構造については図 3.1 および 3.4 に示す。

ため、H の圧力を 76 Torr, Si の圧力を十分小さい値として 10^{-8} Torr で計算している。また、一般的な AlN の MOVPE 成長条件に対応する温度領域(1300~1800 K[37-40])も赤線で示している。図 3.6(a)より、最安定構造は成長条件によって変化することが分かる。また、最安定構造に違いは見られるものの、Si 面 6H-SiC(0001)基板上には成長条件によらず常に Al 極性 AlN が形成される方が安定であることが分かる。Si 面 6H-SiC 基板上 AlN について、表 3.1 に示すように表面構造の安定性においては N 極性 AlN が安定であることに対して、界面構造の安定性においては Al 極性 AlN が安定であり、表面構造および界面構造の両方の寄与を含めると成長条件によらず Al 極性 AlN が安定であるこの結果は、ヘテロエピタキシャル成長においては表面の安定性より基板との界面の安定性が極性を決定する要因となることを示している。また、図 3.6(b)より、最安定構造は成長条件によって変化することが分かる。また、最安定構造に違いは見られるものの、C 面 6H-SiC(0001)基板上には成長条件によらず常に N 極性 AlN が形成される方が安定であることが分かる。C 面 6H-SiC(0001)基板上 AlN について、表 3.1 のように表面構造および界面構造の安定性はどちらも N 極性 AlN が安定であるため、成長条件によらず N 極性 AlN が形成されるこの結果は妥当であると考えられる。また、表 3.1 より、表面エネルギー差より界面エネルギー差の方が大きいことから、界面構造の影響が大きいことが分かる。

表面構造および界面構造の寄与を考慮した場合でも一般的な AlN の MOVPE 成長条件において Si 面 6H-SiC 基板上および C 面 6H-SiC 基板上にそれぞれ Al 極性および N 極性 AlN が安定である以上の結果は, MOVPE 成長[7-8, 12], MBE 成長[9-11]および HVPE 成長[13]における実験結果と合致しており, 本手法はヘテロエピタキシャル成長における窒化物半導体の極性および構造安定性を理解する上で有効な手法であることが示唆される.

表 3.1 N-rich 条件下での 6H-SiC 基板上の Al 極性および N 極性 AlN における表面および界面エネルギー.

		Al 極性	N 極性
表面エネルギー [meV/Å ²]		6.63	3.10
界面エネルギー [meV/Å ²]	Si 面	-0.35	115.33
	C 面	185.31	31.81

第 4 章 GaN/ScAlMgO₄(0001)における極性 および構造安定性

第 3 章では, AlN/6H-SiC(0001)の極性および構造安定性について議論し, 本研究で用いる wedge-shaped geometry 法の有用性を示した. 本章では同様な方法で GaN/ScAlMgO₄ の極性および構造安定性について議論する. GaN/ScAlMgO₄ 界面構造について, GaN 側の界面はエレクトロンカウンティング則[14]を満たすような構造を考慮し, ScAlMgO₄ については劈開面になり得る面を考え, それらの面の中で最安定な面が界面になるような構造を考慮する. また, 近年 ScAlMgO₄ 基板上に量産性に優れた MOVPE 成長で高品質な GaN をエピタキシャル成長させることに成功したという報告があるので[15-17], 表面再構成の候補として, 表面を舞台とした Ga 原子および N 原子の吸着脱離に加え, H 原子が吸着した表面構造も考慮する. ここでは, まず ScAlMgO₄ において劈開面になり得る面が表面に現れる構造の表面エネルギーを算出することで劈開面を決定する. そして決定した劈開面上に形成した GaN/ScAlMgO₄ について, 第一原理計算により算出した各界面構造での全エネルギーの値および wedge-shaped geometry 法によって求めた極性界面エネルギーを比較することにより, 成長条件に対応する最安定な界面構造を決定する. さらに各表面構造での表面エネルギーも同様に算出し, Kangawa らによって提案された温度および圧力を考慮した気相中の化学ポテンシャル[32]を検討することにより温度および圧力の関数として表面・界面構造状態図を作成し, 実験条件下における極性, 表面および界面構造を明らかにする.

4.1 ScAlMgO₄(0001)における劈開面の決定

ScAlMgO₄ は(0001)面に劈開面を持つことが知られており, h-BN の劈開面と似た特徴があること, 層内が平面に近いいため面内の結合が強いと予想され, 層間は 18%ほどボンドが長いいため結合が弱いと予想されることから図 4.1(a)のような Al/Mg-O 面に劈開面を持つと考えられている[16]. しかしながら, 実際に劈開面がどのようなになっているかは分かっていない. そこで本節では GaN/ScAlMgO₄(0001)の極性および構造安定性について検討する前に劈開面になり得ると考えられる面が表面に現れた場合の表面エネルギーを算出することによって, 劈開面の安定性を検討する. 具体的には図 4.1 に示すウルツ鉱構造を持つ Al/Mg-O 中に(0001)面で分けられた Al/Mg-O 面, O 原子が最表面に現れ次に Sc 原子の面が現れる O-Sc 面および Sc 原子が最表面に現れ次に O 原子の面が現れる Sc-O 面に劈開面を持つ表面の 3 種

類において安定性を検討する. 表 4.1 は Sc-O 劈開面 ScAlMgO_4 における表面エネルギーを基準にした場合の各劈開面における表面エネルギー差の値である. 表面エネルギーはユニットセル内の粒子数の違いを考慮するため化学ポテンシャルの関数として表すが, ScAlMgO_4 は 4 種類の元素を持つため 4 種類の化学ポテンシャルが存在する. そこで本研究では, 整理して Al および Mg の化学ポテンシャルの関数として表面エネルギー差を算出し, Al および Mg の化学ポテンシャルが最大となる場合での表面エネルギー差を示している. 表 4.1 より, エネルギー差の値が最も小さいため, O-Sc 面が最安定な劈開面であることが分かる. O-Sc 面が表面に現れる場合, 表面の電子カウティング則を満たすことからこの面が安定であると考えられる. よって, 次節以降は O-Sc 劈開面 ScAlMgO_4 基板上に形成される GaN の界面構造について議論する.

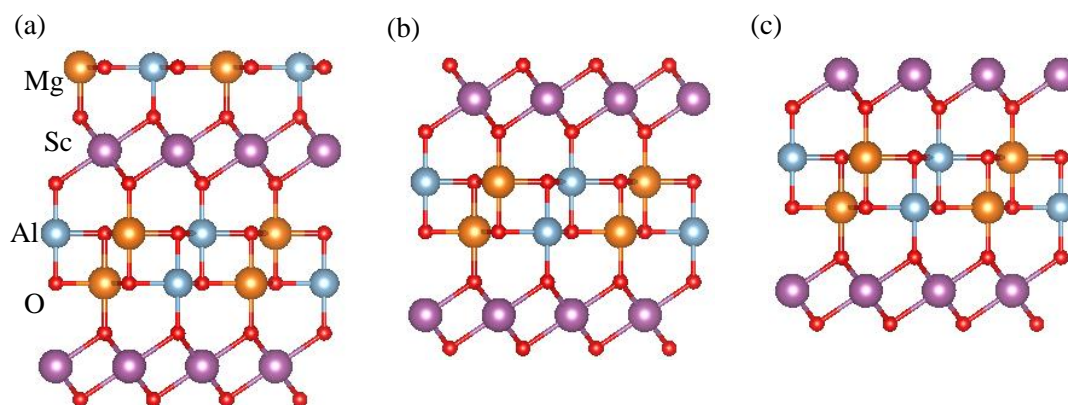


図 4.1 ScAlMgO_4 における (a) ウルツ鉱構造を持つ Al/Mg-O 中に (0001) 面で分けられた Al/Mg-O 面, (b) O 原子が最表面に現れ次に Sc 原子の面が現れる O-Sc 面および (c) Sc 原子が最表面に現れ次に O 原子の面が現れる Sc-O 面に劈開面を持つ構造の模式図. 最上部にある面がそれぞれの劈開面を示している. 水色, 橙色, 紫色および赤色の球はそれぞれ Al 原子, Mg 原子, Sc 原子および O 原子を表している.

表 4.1 Sc-O 面が劈開面である構造における表面エネルギーを基準にした場合の各劈開面における表面エネルギー差.

劈開面	Al/Mg-O	O-Sc	Sc-O
表面エネルギー差 [$\text{eV}/\text{\AA}^2$]	-0.131	-1.539	0.000

4.2 GaN/ScAlMgO₄(0001)における界面エネルギー

各々の界面構造の原子数が異なる場合, それらの全エネルギーを直接比較することで表面の安定性を議論することはできない. また, 極性の異なる界面構造においてもスラブモ

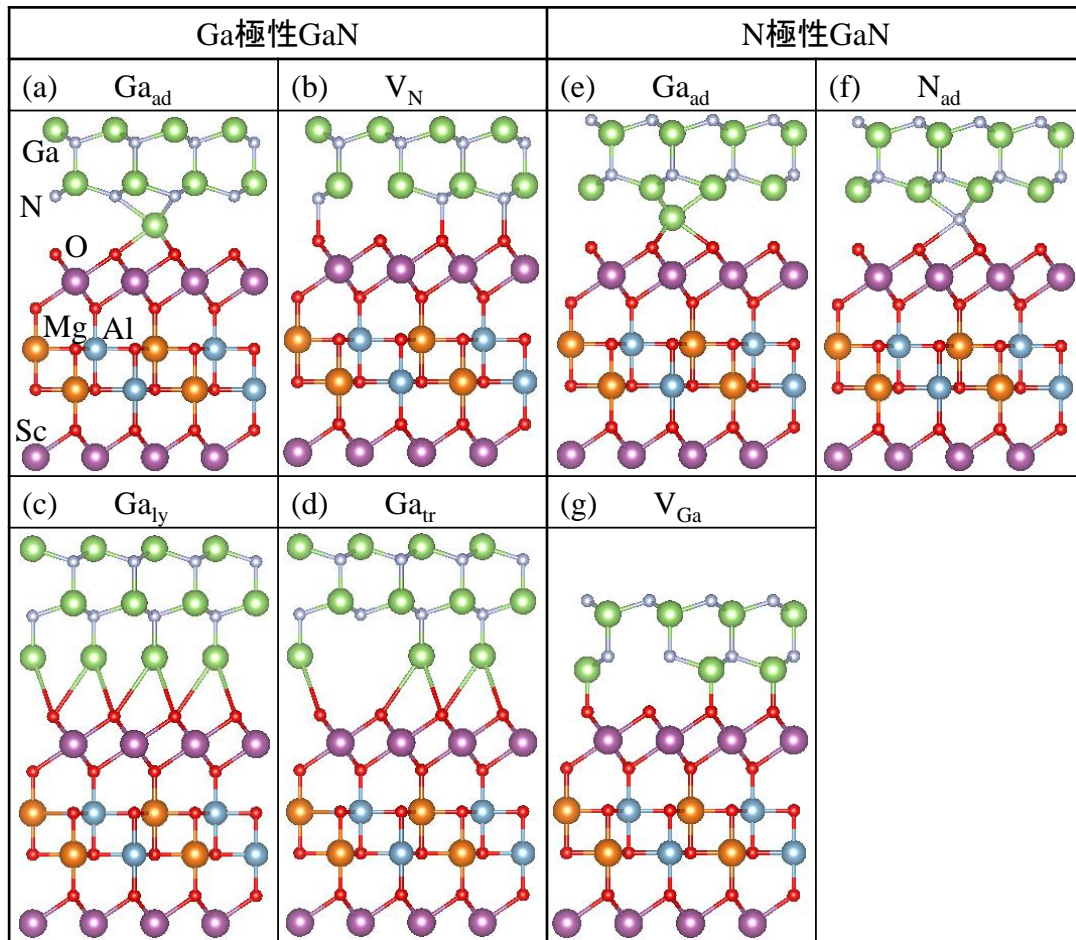


図 4.2 GaN/ScAlMgO₄(0001)における界面構造における断面図. 本研究では O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上の構造として Ga 極性 GaN における(a)界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-adatom 構造(Ga_{ad}), (b)界面の N 原子が 1 原子脱離した N-vacancy 構造(V_N), (c)界面に Ga 原子が 1 層加わった Ga-adlayer 構造(Ga_{ly})および(d)界面に Ga 原子が 3 原子加わった Ga-trimer 構造(Ga_{tr})および N 極性 GaN における(e)界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-adatom 構造(Ga_{ad}), (f)界面に N 原子が 1 原子加わった N-adatom 構造(N_{ad})および(g)界面の Ga 原子が 1 原子脱離した Ga-vacancy 構造(V_{Ga})に加え, それぞれの極性 GaN における理想界面構造の計 9 種類の構造を考慮する. 緑色, 灰色, 赤色, 紫色, 橙色および水色の球はそれぞれ Ga 原子, N 原子, O 原子, Sc 原子, Mg 原子, および Al 原子を表している.

デルの上端あるいは下端のエネルギーの影響で直接比較することはできない。そこで、原子数が異なり、かつ極性も異なる界面構造においても適用可能な極性界面エネルギーを算出することによって界面の極性および構造安定性を議論する。

図 4.2 は、GaN/ScAlMgO₄(0001)の界面構造の断面図である。O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上に Ga 極性 GaN が形成した場合における界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-adatom 構造 (Ga_{ad})、界面の N 原子が 1 原子脱離した N-vacancy 構造 (V_N)、界面に Ga 原子が 1 層加わった Ga-adlayer 構造 (Ga_{ly}) および界面に Ga 原子が 3 原子加わった Ga-trimer 構造 (Ga_{tr}) および N 極

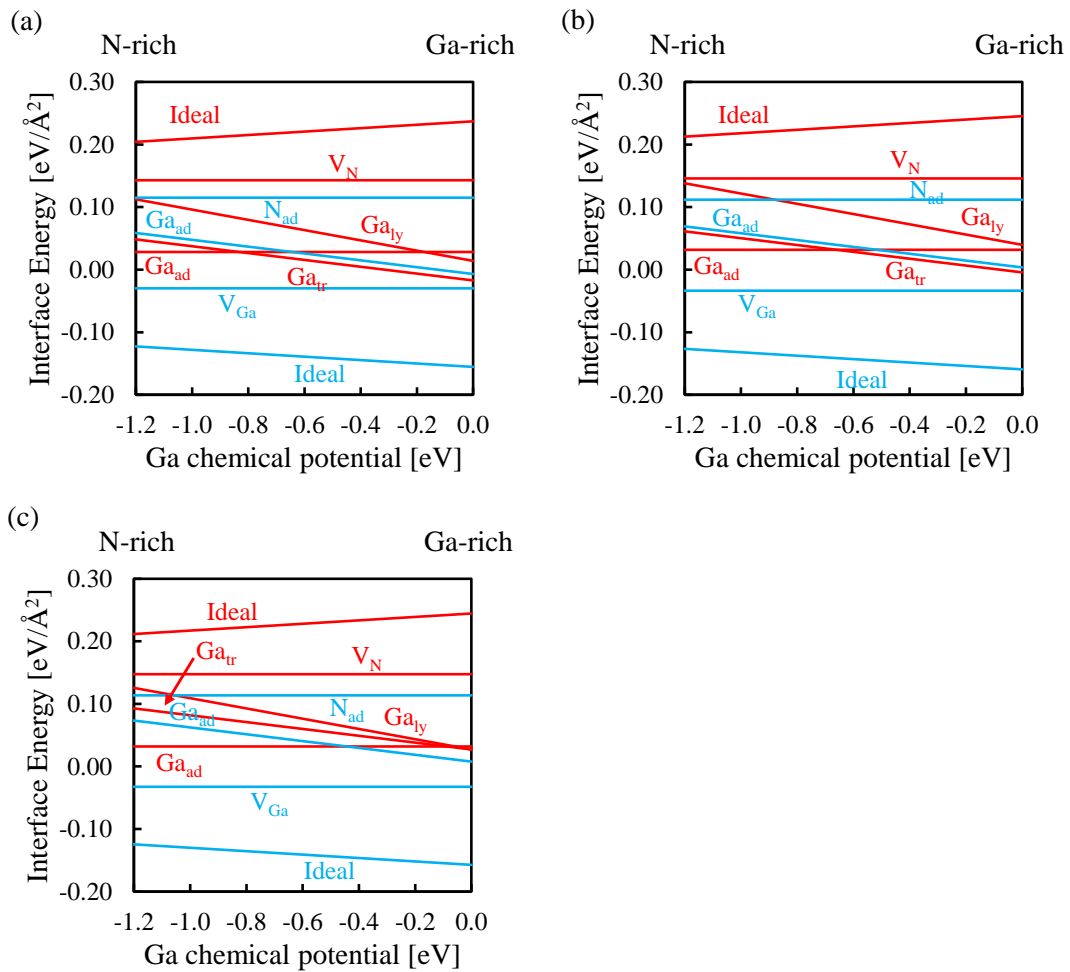


図 4.3 GaN/ScAlMgO₄(0001)における極性界面エネルギーを Ga の化学ポテンシャル μ_{Ga} の関数として表した図。直線はそれぞれ本研究で考慮した図 4.2 に示す構造に対応している。界面エネルギーは格子定数を (a) ScAlMgO₄ の格子定数(3.255 Å), (b) ScAlMgO₄ と GaN の間の格子定数(3.235 Å)および (c) GaN の格子定数(3.214 Å)で算出している。 μ_{Ga} は実験条件に対応しており、 $\mu_{\text{Ga}} = 0.0$ eV において Ga-rich, $\mu_{\text{Ga}} = -1.2$ eV において N-rich 条件に対応している。赤線は Ga 極性 GaN, 青線は N 極性 GaN が O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄(0001)基板上に形成される場合の構造を示している。

性 GaN が形成した場合における界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-atom 構造(Ga_{ad}), N 界面に N 原子が 1 原子加わった N-atom 構造(N_{ad})および界面の Ga 原子が 1 原子脱離した Ga-vacancy 構造(V_{Ga})にそれぞれの極性 GaN の理想界面構造を加えた 9 種類の界面構造におけるそれぞれの極性および構造安定性について明らかにする. これらの界面構造はすべて ScAlMgO₄ を 10 子層, GaN を 8 原子層, 真空層を $\sim 14 \text{ \AA}$ として計算し, (0001)面の界面周期として(2×2)のスラブモデルとして計算する.

図 4.3 は, wedge-shaped geometry 法により算出した GaN/ScAlMgO₄(0001)における極性界面エネルギーを Ga の化学ポテンシャル μ_{Ga} の関数として表した図である. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 4.2 に示す構造に対応している. 歪みの影響を考えるために, ScAlMgO₄ の格子定数(3.255 \AA), ScAlMgO₄ と GaN の間の格子定数(3.235 \AA)および GaN の格子定数(3.214 \AA)の 3 種類の格子定数で界面エネルギーを算出する. 図 4.3 より, どの格子定数であっても最安定構造は μ_{Ga} によって変化せず, 常に N 極性の理想界面が安定であることが分かる. この結果は理想界面の安定性は界面に形成される安定な Ga-O ボンド(4.3 eV)に起因している. また, 図 4.3(a)~(c)より格子定数を変えて算出した結果を比較すると, GaN の格子定数(3.214 \AA)に近づくにつれて界面エネルギー値が大きくなる傾向は見られるものの, 最安定界面構造は変わらないことが分かる. この結果から, ScAlMgO₄ と GaN では歪みの影響は小さいことが分かり, ScAlMgO₄ は GaN のエピタキシャル成長基板として適していることが示唆される.

4.3 GaN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面エネルギー

エピタキシャル成長においては, 界面構造だけでなく表面構造も存在するため, 本節では GaN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面構造の安定性について議論する. 近年量産性に優れた MOVPE 成長において高品質な GaN を得ることに成功したとの報告があるため[14-17], 本研究では GaN 表面構造は H 原子の吸着も考慮した構造[35, 41, 42]において安定性を検討する. 具体的には, 図 4.4 に示すような Ga 極性 GaN における表面の Ga 原子 3 原子それぞれに H 原子が吸着した 3Ga-H 構造, 表面の Ga 原子 3 つと 3 配位するような位置に N 原子が吸着し, 吸着した N 原子と何も吸着しなかった表面の Ga 原子にそれぞれ H 原子が 1 原子ずつ吸着した N-atom-H + Ga-H 構造($\text{N}_{\text{ad}}\text{-H}+\text{GaH}$)および $\text{N}_{\text{ad}}\text{-H}+\text{GaH}$ における H 原子が吸着した表面の Ga 原子に H 原子ではなく NH_2 が吸着した N-atom-H + Ga- NH_2 構造($\text{N}_{\text{ad}}\text{-H}_{\text{Ga}}\text{-NH}_2$), N 極性 GaN における表面の N 原子に H 原子が 3 つ吸着した 3N-H 構造に加え, それぞれの極性 GaN における理想界面構造の計 6 種類の構造において表面安定性について検討する. これらの表面構造はすべて GaN を 8 原子層, 真空層を $\sim 27 \text{ \AA}$ として計算し,

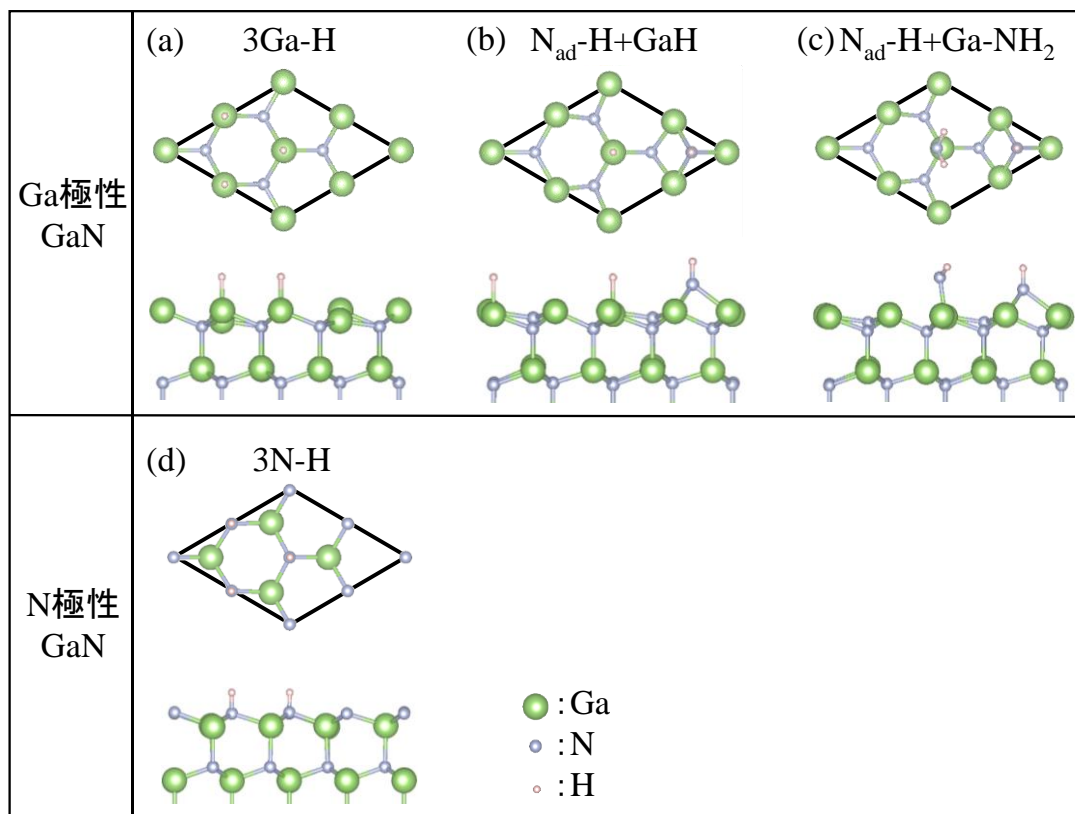


図 4.4 GaN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面構造の上面および断面図. 本研究では Ga 極性 GaN における(a)表面の Ga 原子 3 原子それぞれに H 原子が吸着した 3Ga-H 構造, (b)表面の Ga 原子 3 つと 3 配位するような位置に N 原子が吸着し, 吸着した N 原子と何も吸着しなかった表面の Ga 原子にそれぞれ H 原子が 1 原子ずつ吸着した N-adatom-H + Ga-H 構造(N_{ad}-H+GaH)および(c)N_{ad}-H+GaH における H 原子が吸着した表面の Ga 原子に H 原子ではなく NH₂ が吸着した N-adatom-H + Ga-NH₂ 構造(N_{ad}-H+Ga-NH₂), N 極性 GaN における(d) 表面の N 原子に H 原子が 3 つ吸着した 3N-H 構造に加え, それぞれの極性 GaN における理想界面構造の計 6 種類の構造を考慮する. 緑色, 灰色および桃色の球はそれぞれ Ga 原子, N 原子および H 原子を表している.

(0001)面の表面周期として(2×2)のスラブモデルとして計算する.

図 4.5 は GaN(0001)および(000 $\bar{1}$)における表面エネルギーを μ_{Ga} の関数として示した図である. なお, O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄(0001)基板上に作製される GaN を想定しているため, ScAlMgO₄ の格子定数(3.255 Å)で計算している. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 4.4 に示す構造に対応している. 図 4.5 より, GaN 表面における最安定構造は μ_{Ga} によって変化せず, 常に N 極性 GaN における 3N-H 構造が安定であることが分かる. 3N-H の安定性は, 表面に現れる Ga 極性 GaN における Ga-H ボンド(2.0 eV)より N 極性 GaN における N-H ボンド(3.3

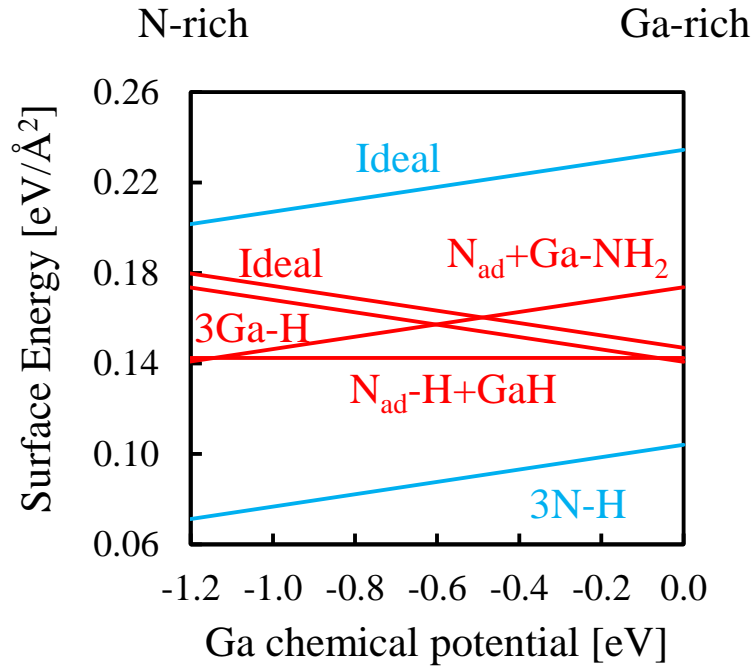


図 4.5 GaN(0001)表面における表面エネルギーを Ga の化学ポテンシャル μ_{Ga} の関数として表した図. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 4.4 に示す構造に対応している. μ_{Ga} は実験条件に対応しており, $\mu_{\text{Ga}} = 0.0 \text{ eV}$ において Ga-rich, $\mu_{\text{Ga}} = -1.2 \text{ eV}$ において N-rich 条件に対応している. 赤線が Ga 極性 GaN, 青線が N 極性 GaN を示している.

eV)の方が安定であることおよび表面のエレクトロンカウンティング則を満たすことに起因している. また, GaN における最安定な表面構造である 3N-H 構造は AlN における最安定な表面構造と同様な構造になっている。

4.4 GaN/ScAlMgO₄(0001)における表面・界面構造状態図

前節までで界面および表面の極性および構造安定性についてそれぞれ議論した. しかしながら, エピタキシャル成長において界面構造および表面構造の両方が存在するため, 本節では界面構造および表面構造の両方の寄与を考慮した場合の O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN 薄膜の極性および構造安定性について議論する. 具体的には界面エネルギーおよび表面エネルギーより算出した固相中の化学ポテンシャル μ_{gas} を気相中の化学ポテンシャル μ_{solid} と比較することで任意の温度および圧力下で最安定な構造を判断し, 温度および圧力の関数として表す表面・界面構造状態図を作成することで議論する.

図 4.3 および 4.5 より, 表面構造および界面構造の寄与を考慮した μ_{solid} と μ_{gas} の比較によっ

て作成した O-Sc 劈開面 ScAlMgO_4 基板上における GaN 薄膜の温度および Ga 圧力の関数として示した表面・界面構造状態図を図 4.6 に示す. なお, 本研究では MOVPE 成長を仮定しているため, H の圧力を 76 Torr で計算している. また, 赤線は ScAlMgO_4 基板上に GaN を MOVPE 成長させた場合の成長条件である[16]. 図 4.6 より, 最安定構造は成長条件によって変化せず, O-Sc 劈開面 $\text{ScAlMgO}_4(0001)$ 基板上には常に N 極性 GaN が形成される方が安定であることが分かる. 表 4.2 に示すように表面構造および界面構造の安定性はどちらも N 極性 GaN が安定であるため, この結果は妥当であると言える. また, 表 4.2 より表面エネルギーより界面エネルギーの方が極性による差が大きいため, エピタキシャル成長において界面構造における安定性の寄与が大きいことが示唆される. O-Sc 劈開面 ScAlMgO_4 基板上に N 極性 GaN が形成される方が安定であるこの結果は, 界面の双極子相互作用から考えられる極性とは一致するが, 赤線で示すような成長条件において異常分散 X 線回折法にもとづく実験結果では Ga 極性 GaN が形成されることが報告されている[16]. 第 3 章より, エピタキシャル成長の際に界面構造が表面構造より形成に与える影響が大きいことが示唆されるため, Ga 極性となる GaN/ ScAlMgO_4 界面 において本研究で考慮されていない界面 O および

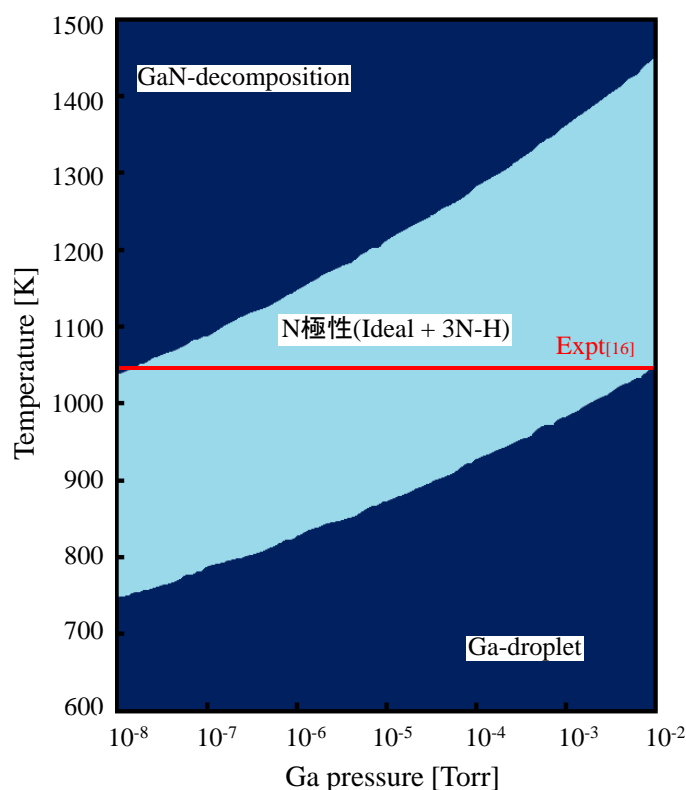


図 4.6 GaN/ $\text{ScAlMgO}_4(0001)$ 界面構造および GaN 表面構造の寄与を考慮した場合での縦軸を温度, 横軸を Ga の圧力として表した表面・界面状態図. 赤線は ScAlMgO_4 基板上に GaN を MOVPE 成長させた場合の成長条件に対応している. それぞれの界面構造および表面構造については図 4.2 および 4.4 に示す.

N 原子がともに安定となる特異な界面構造が存在することや, O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN の極性反転が起こること等が示唆される.

表 4.2 N-rich 条件下での O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上の Ga 極性および N 極性 GaN における表面および界面エネルギー.

	Ga 極性	N 極性
表面エネルギー [meV/Å ²]	140.62	71.00
界面エネルギー [meV/Å ²]	28.29	-122.36

第 5 章 結論

本研究では、窒化物半導体のヘテロエピタキシャル成長における極性および構造安定性を、密度汎関数理論に基づく全エネルギー電子状態計算を行うことで理論的に検討した。具体的には、 $\text{AlN}/6\text{H-SiC}$ および $\text{GaN}/\text{ScAlMgO}_4$ 界面に対して、wedge-shaped geometry 法により極性界面エネルギーを算出し、Al あるいは Ga の化学ポテンシャルに依存する安定な界面構造を明らかにした。さらに、エピタキシャル成長においては、界面構造だけでなく表面構造も存在するため、wedge-shaped geometry 法により表面エネルギーを算出し、安定な表面構造を明らかにした上で、温度と Al あるいは Ga の圧力の関数として表面・界面構造状態図を作成し、任意の温度および圧力における最安定な表面および界面構造を明らかにした。以下に得られた結果を総括する。

(1) $\text{AlN}/6\text{H-SiC}(0001)$ における極性および構造安定性

Al の化学ポテンシャルの関数として算出した界面エネルギーを各々の界面構造で比較することで、界面構造における安定性を決定した。Si 面 6H-SiC 基板上の AlN における界面構造は Al の化学ポテンシャルによらず Al 極性 AlN が安定であり、C 面 6H-SiC 基板上の AlN における界面構造は Al の化学ポテンシャルによらず N 極性 AlN が安定となることを明らかにした。また、 AlN 表面構造における安定性について、界面構造と同様な方法で決定した。 AlN 表面構造においては Al の化学ポテンシャルによらず N 極性 AlN が安定となることを明らかにした。さらに界面および表面の両方の影響を考慮し、成長条件下における界面および表面構造の安定性を、表面・界面構造状態図手法を用いて決定した。表面の影響も考慮した場合、界面構造における安定性と同様に Si 面 6H-SiC 基板上における AlN は成長条件によらず Al 極性 AlN が安定であり、C 面 6H-SiC 基板上における AlN は成長条件によらず N 極性 AlN が安定となることを明らかにした。さらに、 6H-SiC 基板上における AlN の極性について、表面エネルギーと界面エネルギーを比較することで、界面構造の方が表面構造より極性に与える影響が大きいことが示唆された。また、Si 面および C 面 6H-SiC 基板上における AlN の安定性は、界面における安定な N-Si ボンドおよび Al-C ボンドに起因することを見出した。

(2) $\text{GaN}/\text{ScAlMgO}_4(0001)$ における極性および構造安定性

$\text{ScAlMgO}_4(0001)$ の劈開面として考えられる面を表面構造と仮定し、表面エネルギーを算出することで $\text{ScAlMgO}_4(0001)$ における劈開面を決定した。そこで決定した O-Sc 劈開面 ScAlMgO_4 基板上における GaN において、Ga の化学ポテンシャルの関数として算出した界面エネルギーを各々の界面構造で比較することで、界面構造における安定性を決定した。O-Sc 劈開面 ScAlMgO_4 基板上の GaN における界面構造は Ga の化学ポテンシャルによらず N

極性 GaN が安定であることを明らかにした。また、GaN 表面構造における安定性について、界面構造と同様な方法で決定した。GaN 表面構造においても界面同様 Ga の化学ポテンシャルによらず N 極性 GaN が安定となることを明らかにした。さらに、界面構造および表面構造の影響も考慮した場合でも、O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN は成長条件によらず N 極性 GaN が安定となることを明らかにした。O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN の極性について、表面エネルギーと界面エネルギーを比較することで、界面構造の方が表面構造より極性に与える影響が大きいことが示唆された。さらに、O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN の安定性は、界面における安定な Ga-O ボンドに起因することを見出した。

以上の結果から、ヘテロエピタキシャル成長における窒化物半導体への影響は、表面構造より界面構造による寄与が大きいことが示唆される。O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN の極性について、MOVPE 成長における実験結果では Ga 極性 GaN が形成されるため、N 極性 GaN/O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 界面における N 原子および O 原子が共に安定となる特異な界面構造の存在や、O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN の極性反転が起こること等が示唆される。本研究で明らかにした Si 面 6H-SiC 基板上および C 面 6H-SiC 基板上における AlN の極性は、MOVPE 成長、MBE 成長および HVPE 成長における結果を支持する結果であることから、本研究で用いた wedge-shaped geometry 法はヘテロエピタキシャル成長における窒化物半導体の極性および構造安定性を理解する上で有効な手法であることが示唆される。

参考文献

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [2] A. Wright and J. Nelson, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).
- [3] 赤崎勇, III 族窒化物半導体, 培風館, 東京 (1999).
- [4] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **75**, 2635 (1999).
- [5] K. Karch, P. Pavone, W. Windl, O. Schutt, and D. Strauch, Phys. Rev. B **50**, 17054 (1994).
- [6] J. Kräußlich, A. Bauer, B. Wunderlich, and K. Goetz, ICSCRM, 319 (2001).
- [7] F. A. Ponce, B. S. Krusor, J. S. Major, W. E. Plano, and D. F. Welch, Appl. Phys. Lett. **67**, 410 (1995).
- [8] F. A. Ponce, C. G. Van de Walle, and J. E. Nurthrup, Phys. Rev. B **53**, 7473 (1996).
- [9] P. Vermaut, P. Ruterana, and G. Nouet, Philos. Mag. A **76**, 1215 (1997).
- [10] J. N. Striman, F. A. Ponce, A. Pavlovskaya, I. S. T. Tsong, and D. J. Smith, Appl. Phys. Lett. **76**, 822 (2000).
- [11] S. M. Seutter, M. H. Xie, W. K. Zhu, L. X. Zheng, H. S. Wu, and S. Y. Tong, Surf. Sci. **445**, L71 (2000).
- [12] J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, and H. Nakanishi, J. Cryst. Growth **298**, 223 (2007).
- [13] J. Komiyama, Y. Abe, S. Suzuki, and H. Nakanishi, J. Cryst. Growth **310**, 96 (2008).
- [14] M. D. Pashley, K. W. Habernern, W. Friday, J. M. Woodall, and P. D. Kirchner, Phys. Rev. Lett. **60**, 2176 (1988).
- [15] T. Ozaki, Y. Takagi, J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami, Appl. Phys. Express **7**, 091001 (2014).
- [16] T. Iwabuchi, S. Kuboya, T. Tanikawa, T. Hanada, R. Katayama, T. Fukuda, and T. Matsuoka, Phys. Status Solidi A, 1 (2016).
- [17] T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami, Appl. Phys. Express **8**, 062101 (2015).
- [18] S. B. Zhang and S.-H. Wei, Phys. Rev. Lett. **92**, 086102 (2004).
- [19] C. E. Dreyer, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **89**, 081305(R) (2014).
- [20] T. Akiyama, H. Nakane, K. Nakamura, and T. Ito, Phys. Rev. B **94**, 115302 (2016).
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [23] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 556 (1980).
- [24] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).

- [27] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [28] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [29] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [30] K. Shiraishi, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3455 (1990).
- [31] G. -X. Qian, R. M. Martin, and D. J. Chadi, Phys. Rev. B **38**, 7649 (1988).
- [32] Y. Kangawa, T. Ito, A. Taguchi, K. Shiraishi, and T. Ohachi, Surf. Sci. **493**, 178 (2001).
- [33] K. Reuter and M. Scheffler, Phys. Rev. B **65**, 035406 (2001).
- [34] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectral Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, NY, USA, (1979).
- [35] Y. Kangawa, T. Akiyama, T. Ito, K. Shiraishi, and T. Nakayama, Materials **6**, 3309 (2013).
- [36] T. Akiyama, D. Obara, K. Nakamura, and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 018001 (2012).
- [37] T. Akasaka, Y. Kobayashi, and T. Makimoto, Appl. Phys. Lett. **90** 121919 (2007).
- [38] R. Miyagawa, S. Yang, H. Miyake, and K. Hiramatsu, Phys. Status Solidi C **9**, 499 (2012).
- [39] S. Ichikawa, M. Funato, S. Nagata, and Y. Kawakami, The 60th JSAP Spring Meeting, 29aG216 (2013).
- [40] S. Ichikawa, Y. Iwata, M. Funato, and Y. Kawakami, The 44th NCCG, 06pB07 (2014).
- [41] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, Phys. Rev. Lett. **88**, 066103 (2002).
- [42] J. E. Northrup and J. Neugebauer, Appl. Phys. Lett. **85**, 3429 (2004).

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始多大なるご指導いただきました伊藤智徳教授、三宅秀人教授、中村浩次准教授、秋山亨准教授に深く感謝の意を表します。特に、伊藤智徳教授、秋山亨准教授には研究に関するアドバイス、学会発表の練習や引率、論文執筆など懇切なるご助力賜り深く感謝いたします。また、同期の海田諒君、伊藤貴博君、山本拳土君には研究に関する議論はもちろん、授業の課題や就職活動等院生としての活動を支えていただき深く感謝いたします。最後に、研究室で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の院生、学部生に感謝いたします。

付録 A Si 面および C 面混在 6H-SiC 基板上

AlN 薄膜

第 3 章では Si 面 6H-SiC および C 面 6H-SiC それぞれの基板上における AlN の極性および構造安定性について議論したが、本節では 6H-SiC 基板表面が純粋な Si 面あるいは C 面になっておらず、Si 面および C 面が混在している 6H-SiC 基板上における AlN の極性および構造安定性について議論する。具体的には、界面および表面における構造、界面エネルギー

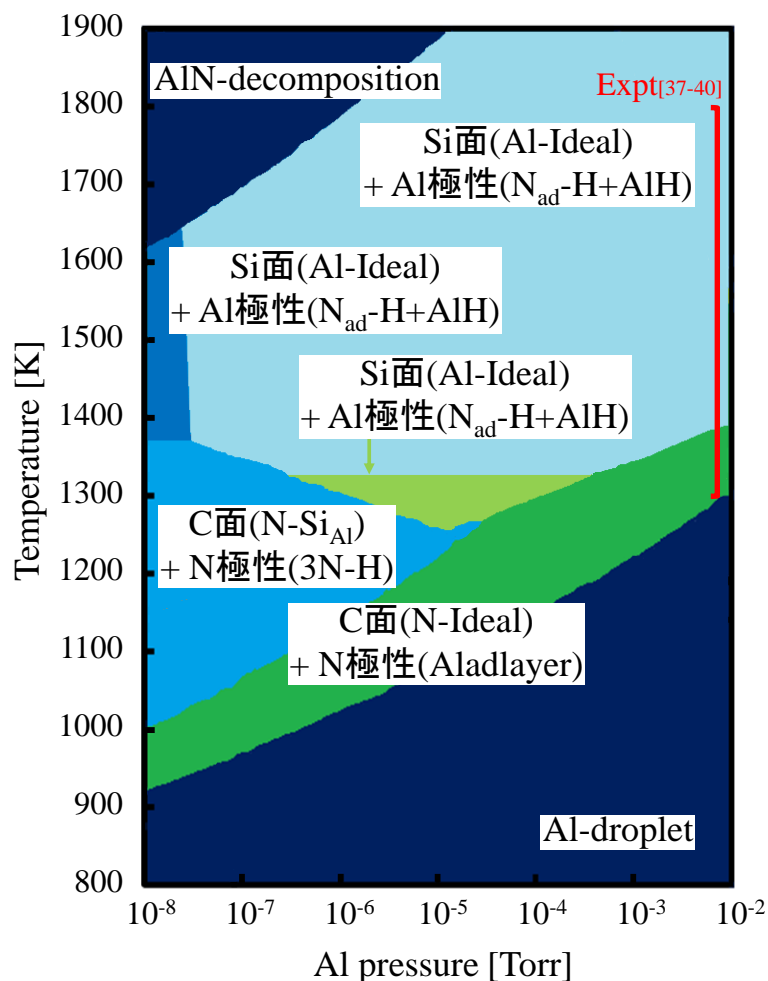


図 A.1 AlN/6H-SiC(0001)界面構造および AlN 表面構造の寄与を考慮した場合での縦軸を温度、横軸を Al の圧力として表した Si 面および C 面混在 6H-SiC(0001)基板上における AlN 薄膜の表面・界面状態図。赤線の範囲は一般的な AlN の MOVPE 成長条件の温度領域に対応している。それぞれの界面構造および表面構造については第 3 章における図 3.1 および 3.4 に示す。

および表面エネルギーについては第 3 章で得られた結果を利用し、界面および表面エネルギーより算出した固相中の化学ポテンシャル μ_{gas} を気相中の化学ポテンシャル μ_{solid} と比較することで任意の温度および圧力下で最安定な構造を判断し、温度および圧力の関数として表す表面・界面構造状態図を作成することで議論する。なお、本研究では 6H-SiC 基板における Si 面および C 面を区別せず表面・界面構造状態図を作成することで任意の温度および圧力下で影響力の大きい AlN/6H-SiC における極性を判断する。

表面構造および界面構造の寄与を考慮した μ_{solid} と μ_{gas} の比較によって作成した 6H-SiC(0001)基板上における AlN 薄膜の温度および Al 圧力の関数として示した表面・界面構造状態図を図 A.1 に示す。なお、本研究では MOVPE 成長を仮定しているため、H の圧力を 76 Torr, Si の圧力を十分小さい値として 10^{-8} Torr で計算している。また、一般的な AlN の MOVPE 成長条件に対応する温度領域(1300~1800 K[37-40])も赤線で示してある。図 A.1 より、最安定構造として現れる界面構造および表面構造は成長条件によって変化することが分かる。また、高温の条件においては Al 極性 AlN, 低温の条件においては N 極性 AlN が安定であることが分かる。エピタキシャル成長において、表面より界面の安定性が AlN の極性に与える影響が大きいことから、高温の条件では Si 面 6H-SiC における安定性の影響、低温の条件では C 面 6H-SiC における安定性の影響が大きいことが示唆される。

付録 B Al/Mg-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上 GaN 薄膜

第 4 章では、劈開面として安定だと考えられる O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上 GaN における極性および構造安定性について議論した。本章では第 4 章で考慮した他の劈開面の Al/Mg-O 面が劈開面である ScAlMgO₄ 基板上 GaN における極性および構造安定性について議論する。具体的には ScAlMgO₄ 劈開面上に形成した GaN/ScAlMgO₄ について、第一原理計算により算出した各界面構造での全エネルギーの値および wedge-shaped geometry 法によって求めた界面エネルギーを比較することにより、成長条件に対応する最安定な界面構造を決定する。さらに第 4 章で決定した各表面構造での表面エネルギーも考慮し、Kangawa らによって提案された温度および圧力を考慮した気相中の化学ポテンシャル[32]を検討することにより温度および圧力の関数として表面・界面構造状態図を作成し、実験条件下における極性、表面および界面構造を明らかにする。なお、GaN/ScAlMgO₄ 界面構造については GaN 側の界面はエレクトロンカウンティング則[14]を満たすような構造を考慮する。また、近年 ScAlMgO₄ 基板上に量産性に優れた MOVPE 成長で GaN をエピタキシャル成長させることに成功したという報告があるので[15-17]、表面再構成の候補として、表面を舞台とした Ga 原子および N 原子の吸着脱離に加え、H 原子が吸着した表面構造も考慮する。

B.1 GaN/ ScAlMgO₄(0001)における界面エネルギー

各々の界面構造の原子数が異なる場合、それらの全エネルギーを直接比較することで表面の安定性を議論することはできない。また、極性の異なる界面構造においてもスラブモデルの上端あるいは下端のエネルギーの影響で直接比較することはできない。そこで、原子数が異なり、かつ極性も異なる界面構造においても適用可能な極性界面エネルギーを算出することによって界面の極性および構造安定性を議論する。

図 B.1 は、GaN/ScAlMgO₄(0001)の界面構造の断面図である。Al/Mg-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上に Ga 極性 GaN が形成した場合における界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-atom 構造 (Ga_{ad})、界面の N 原子が 1 原子脱離した N-vacancy 構造 (V_N)、界面に Ga 原子が 1 層加わった Ga-adlayer 構造 (Ga_{ly}) および界面に Ga 原子が 3 原子加わった Ga-trimer 構造 (Ga_{tr}) および N 極性 GaN が形成した場合における界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-atom 構造 (Ga_{ad})、N 界面に N 原子が 1 原子加わった N-atom 構造 (N_{ad}) および界面の Ga 原子が 1 原子脱離した Ga-vacancy 構造 (V_{Ga}) にそれぞれの極性 GaN の理想界面構造を加えた 9 種類の界面構造におけるそれぞれの極性および構造安定性について明らかにする。これらの界面構造はすべて

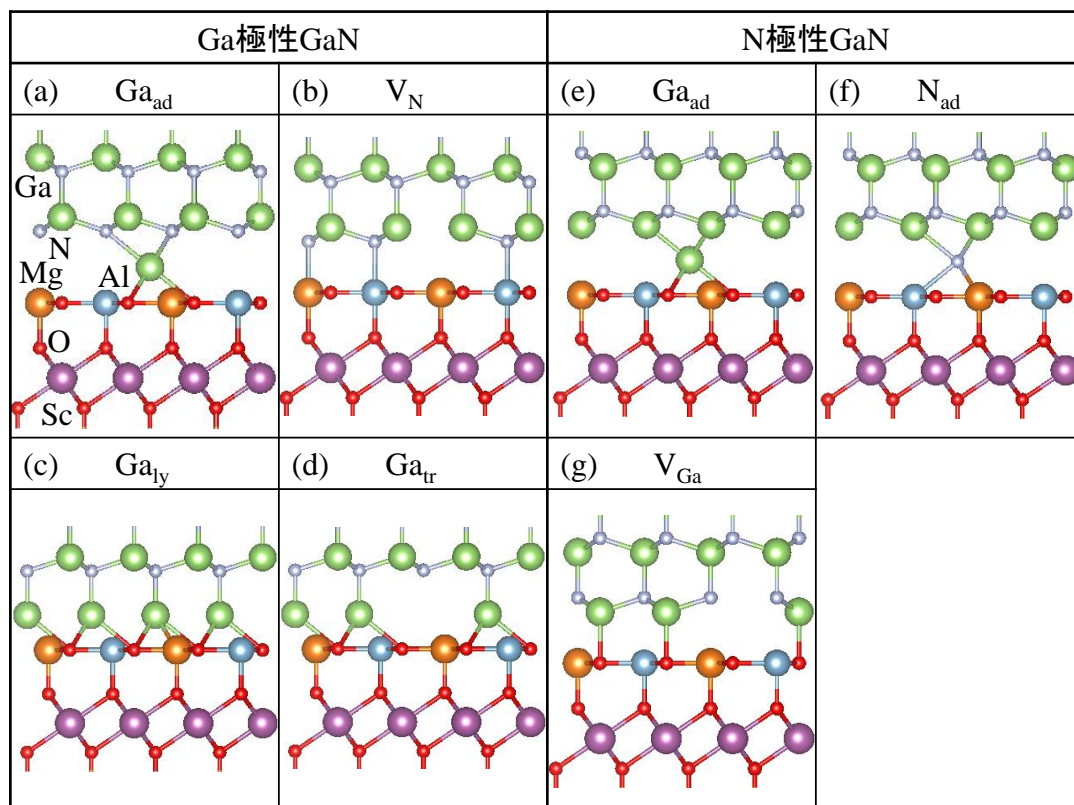


図 B.1 GaN/ScAlMgO₄(0001)における界面構造における断面図. 本研究では Al/Mg-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上の構造として Ga 極性 GaN における(a)界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-adatom 構造(Ga_{ad}), (b)界面の N 原子が 1 原子脱離した N-vacancy 構造(V_{N}), (c)界面に Ga 原子が 1 層加わった Ga-adlayer 構造(Ga_{ly})および(d)界面に Ga 原子が 3 原子加わった Ga-trimer 構造(Ga_{tr})および N 極性 GaN における(e)界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-adatom 構造(Ga_{ad}), (f)N 界面に N 原子が 1 原子加わった N-adatom 構造(N_{ad})および(g)界面の Ga 原子が 1 原子脱離した Ga-vacancy 構造(V_{Ga})に加え, それぞれの極性 GaN における理想界面構造の計 9 種類の構造を考慮する. 緑色, 灰色, 赤色, 紫色, 橙色および水色の球はそれぞれ Ga 原子, N 原子, O 原子, Sc 原子, Mg 原子, および Al 原子を表している.

ScAlMgO₄ を 12 子層, GaN を 6 原子層, 真空層を $\sim 12 \text{ \AA}$ として計算し, (0001)面の界面周期として(2×2)のスラブモデルとして計算する.

図 B.2 は, wedge-shaped geometry 法により算出した GaN/ScAlMgO₄(0001)における極性界面エネルギーを Ga の化学ポテンシャル μ_{Ga} の関数として表した図である. なお, 基板である ScAlMgO₄ の格子定数(3.255 \AA)で界面エネルギーを算出する. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 B.1 に示す構造に対応している. 図 B.2 より, 最安定構造は μ_{Ga} によって変化せず, 常に N 極性の理想界面が安定であることが分かる. この結果は理想界面の安定性は界面に形成される安定な Ga-N ボンド(4.6 eV)および Al-N ボンド(5.7 eV)に起因している.

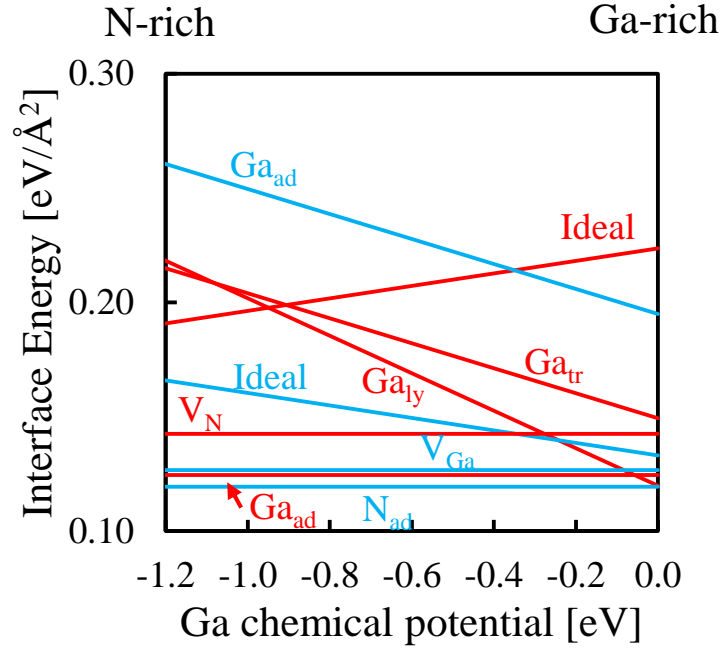


図 B.2 GaN/ScAlMgO₄(0001)における極性界面エネルギーを Ga の化学ポテンシャル μ_{Ga} の関数として表した図. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 B.1 に示す構造に対応している. 界面エネルギーは格子定数を基板である ScAlMgO₄ の格子定数(3.255 Å)で算出している. μ_{Ga} は実験条件に対応しており, $\mu_{\text{Ga}} = 0.0$ eV において Ga-rich, $\mu_{\text{Ga}} = -1.2$ eV において N-rich 条件に対応している. 赤線は Ga 極性 GaN, 青線は N 極性 GaN が Al/Mg-O 劈開面 ScAlMgO₄(0001)基板上に形成される場合の構造を示している.

B.2 GaN/ScAlMgO₄(0001)における表面・界面構造状態図

前節で界面の, 第 4 章で表面の極性および構造安定性についてそれぞれ議論した. しかしながら, エピタキシャル成長において界面構造および表面構造の両方が存在するため, 本節では界面構造および表面構造の両方の寄与を考慮した場合の Al/Mg-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN 薄膜の極性および構造安定性について議論する. 具体的には界面エネルギーおよび表面エネルギーより算出した固相中の化学ポテンシャル μ_{gas} を気相中の化学ポテンシャル μ_{solid} と比較することで任意の温度および圧力下で最安定な構造を判断し, 温度および圧力の関数として表す表面・界面構造状態図を作成することで議論する.

図 B.2 および第 4 章図 4.5 より, 表面構造および界面構造の寄与を考慮した μ_{solid} と μ_{gas} の比較によって作成した Al/Mg-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN 薄膜の温度および Ga 圧力の関数として示した表面・界面構造状態図を図 B.3 に示す. なお, 本研究では MOVPE

成長を仮定しているため、H の圧力を 76 Torr で計算している。図 B.3 より、最安定構造は成長条件によって変化せず、Al/Mg-O 劈開面 $\text{ScAlMgO}_4(0001)$ 基板には常に N 極性 GaN が形成される方が安定であることが分かる。表 B.1 に示すように表面構造および界面構造の安定性はどちらも N 極性 GaN が安定であるため、この結果は妥当であると言える。また、表 B.1 より界面エネルギーの方が表面エネルギーより極性による差が小さいことが分かる。この結果は、 ScAlMgO_4 における Al/Mg-O 面の最表面に現れる O 面と 2 層目に現れる Al/Mg 面の層間距離が小さいため、界面で GaN と結合する場合 Ga 極性となる GaN および N 極性となる GaN のどちらが形成される場合でも安定なボンドが形成され、極性による界面エネルギー差が小さくなっているからであると考えられる。

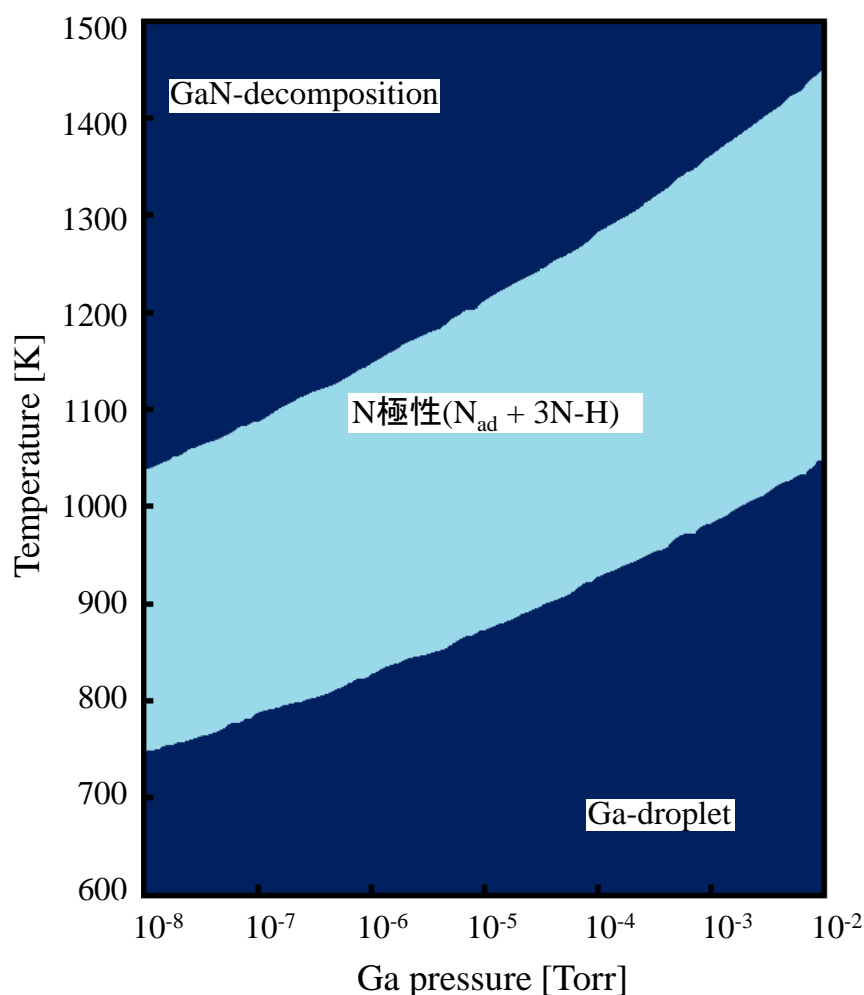


図 B.1 GaN/ $\text{ScAlMgO}_4(0001)$ 界面構造および GaN 表面構造の寄与を考慮した場合での縦軸を温度、横軸を Ga の圧力として表した表面・界面状態図。それぞれの界面構造および表面構造については図 B.2 および第 4 章図 4.4 に示す。

表 B.1 N-rich 条件下での Al/Mg-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上の Ga 極性および N 極性 GaN における表面および界面エネルギー.

	Ga 極性	N 極性
表面エネルギー [meV/Å ²]	140.62	71.00
界面エネルギー [meV/Å ²]	124.46	119.33

付録 C Sc-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上 GaN 薄膜

第 4 章では, 劈開面として安定だと考えられる O-Sc 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上 GaN における極性および構造安定性について議論した. 本章では第 4 章で考慮した他の劈開面の Sc-O 面が劈開面である ScAlMgO₄ 基板上 GaN における極性および構造安定性について議論する. 具体的には ScAlMgO₄ 劈開面上に形成した GaN/ScAlMgO₄ について, 第一原理計算により算出した各界面構造での全エネルギーの値および wedge-shaped geometry 法によって求めた界面エネルギーを比較することにより, 成長条件に対応する最安定な界面構造を決定する. さらに第 4 章で決定した各表面構造での表面エネルギーも考慮し, Kangawa らによって提案された温度および圧力を考慮した気相中の化学ポテンシャル[32]を検討することにより温度および圧力の関数として表面・界面構造状態図を作成し, 実験条件下における極性, 表面および界面構造を明らかにする. なお, GaN/ScAlMgO₄ 界面構造については GaN 側の界面はエレクトロンカウンティング則[14]を満たすような構造を考慮する. また, 近年 ScAlMgO₄ 基板上に量産性に優れた MOVPE 成長で GaN をエピタキシャル成長させることに成功したという報告があるので[15-17], 表面再構成の候補として, 表面を舞台とした Ga 原子および N 原子の吸着脱離に加え, H 原子が吸着した表面構造も考慮する.

C.1 GaN/ ScAlMgO₄(0001)における界面エネルギー

各々の界面構造の原子数が異なる場合, それらの全エネルギーを直接比較することで表面の安定性を議論することはできない. また, 極性の異なる界面構造においてもスラブモデルの上端あるいは下端のエネルギーの影響で直接比較することはできない. そこで, 原子数が異なり, かつ極性も異なる界面構造においても適用可能な極性界面エネルギーを算出することによって界面の極性および構造安定性を議論する.

図 C.1 は, GaN/ScAlMgO₄(0001)の界面構造の断面図である. Sc-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上に Ga 極性 GaN が形成した場合における界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-atom 構造(Ga_{ad}), 界面の N 原子が 1 原子脱離した N-vacancy 構造(V_N), 界面に Ga 原子が 1 層加わった Ga-adlayer 構造(Ga_{ly})および界面に Ga 原子が 3 原子加わった Ga-trimer 構造(Ga_{tr})および N 極性 GaN が形成した場合における界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-atom 構造(Ga_{ad}), N 界面に N 原子が 1 原子加わった N-atom 構造(N_{ad})および界面の Ga 原子が 1 原子脱離した Ga-vacancy 構造(V_{Ga})にそれぞれの極性 GaN の理想界面構造を加えた 9 種類の界面構造におけるそれぞれの極性および構造安定性について明らかにする. これらの界面構造はすべて

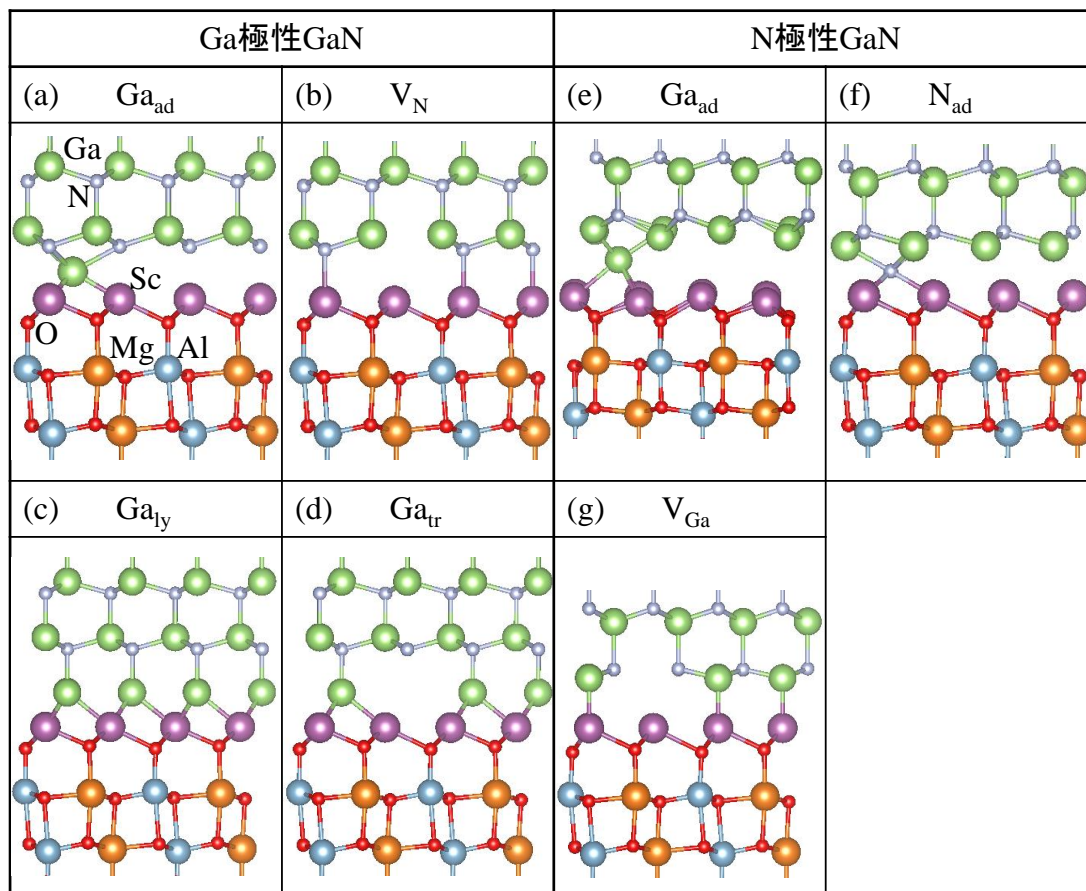


図 C.1 GaN/ScAlMgO₄(0001)における界面構造における断面図. 本研究では Sc-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上的の構造として Ga 極性 GaN における(a)界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-adatom 構造(Ga_{ad}), (b)界面の N 原子が 1 原子脱離した N-vacancy 構造(V_{N}), (c)界面に Ga 原子が 1 層加わった Ga-adlayer 構造(Ga_{ly})および(d)界面に Ga 原子が 3 原子加わった Ga-trimer 構造(Ga_{tr})および N 極性 GaN における(e)界面に Ga 原子が 1 原子加わった Ga-adatom 構造(Ga_{ad}), (f)N 界面に N 原子が 1 原子加わった N-adatom 構造(N_{ad})および(g)界面の Ga 原子が 1 原子脱離した Ga-vacancy 構造(V_{Ga})に加え, それぞれの極性 GaN における理想界面構造の計 9 種類の構造を考慮する. 緑色, 灰色, 赤色, 紫色, 橙色および水色の球はそれぞれ Ga 原子, N 原子, O 原子, Sc 原子, Mg 原子, および Al 原子を表している.

ScAlMgO₄ を 9 子層, GaN を 8 原子層, 真空層を $\sim 15 \text{ \AA}$ として計算し, (0001)面の界面周期として(2×2)のスラブモデルとして計算する.

図 C.2 は, wedge-shaped geometry 法により算出した GaN/ScAlMgO₄(0001)における極性界面エネルギーを Ga の化学ポテンシャル μ_{Ga} の関数として表した図である. なお, 基板である ScAlMgO₄ の格子定数(3.255 \AA)で界面エネルギーを算出する. 直線はそれぞれ本研究で考慮した図 C.1 に示す構造に対応している. 図 C.2 より, 最安定構造は μ_{Ga} によって変化せず, 常

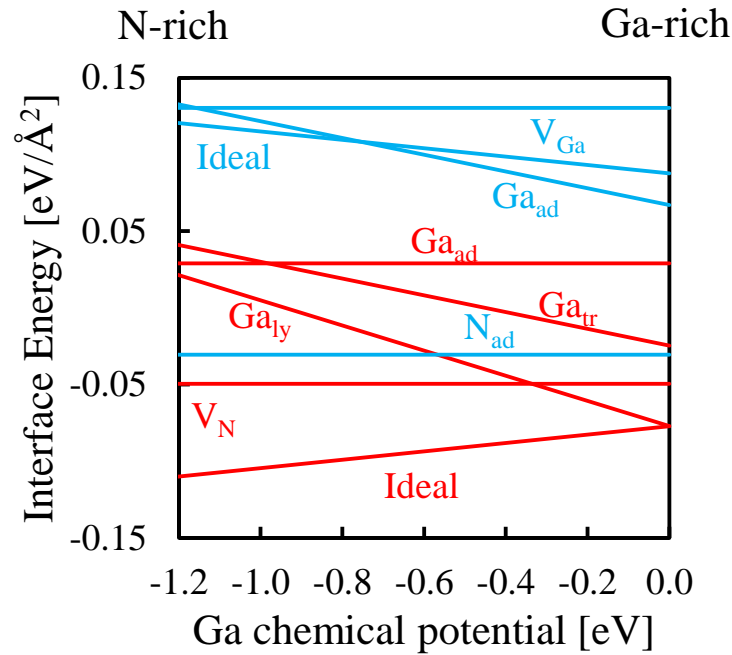


図 C.2 GaN/ScAlMgO₄(0001)における極性界面エネルギーを Ga の化学ポテンシャル μ_{Ga} の関数として表した図. 界面エネルギーは格子定数を基板である ScAlMgO₄ の格子定数(3.255 Å)で算出している. μ_{Ga} は実験条件に対応しており, $\mu_{\text{Ga}} = 0.0$ eV において Ga-rich, $\mu_{\text{Ga}} = -1.2$ eV において N-rich 条件に対応している. 赤線は Ga 極性 GaN, 青線は N 極性 GaN が Sc-O 劈開面 ScAlMgO₄(0001)基板上に形成される場合の構造を示している. 構造はそれぞれ図 C.1 に示す.

に Ga 極性の理想界面が安定であることが分かる. この結果は理想界面の安定性は界面に形成される安定な Sc-N ボンド(5.5 eV)に起因している.

C.2 GaN/ScAlMgO₄(0001)における表面・界面構造状態図

前節で界面の, 第 4 章で表面の極性および構造安定性についてそれぞれ議論した. しかしながら, エピタキシャル成長において界面構造および表面構造の両方が存在するため, 本節では界面構造および表面構造の両方の寄与を考慮した場合の Sc-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN 薄膜の極性および構造安定性について議論する. 具体的には界面エネルギーおよび表面エネルギーより算出した固相中の化学ポテンシャル μ_{gas} を気相中の化学ポテンシャル μ_{solid} と比較することで任意の温度および圧力下で最安定な構造を判断し, 温度および圧力の関数として表す表面・界面構造状態図を作成することで議論する.

図 C.2 および第 4 章図 4.5 より、表面構造および界面構造の寄与を考慮した μ_{solid} と μ_{gas} の比較によって作成した Sc-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上における GaN 薄膜の温度および Ga 圧力の関数として示した表面・界面構造状態図を図 C.3 に示す。なお、本研究では MOVPE 成長を仮定しているため、H の圧力を 76 Torr で計算している。図 C.3 より、最安定構造は成長条件によって変化することが分かる。また、ほとんどの成長条件において Sc-O 劈開面 ScAlMgO₄(0001)基板上には Ga 極性 GaN が形成される方が安定であるが、一部 Ga 圧力が低い領域で N 極性 GaN が形成される方が安定な領域が現れていることが分かる。この結果は、表 C.1 より表面エネルギーより界面エネルギーの方が極性による差が大きいが、表面エネルギーと界面エネルギーの和において極性による違いが小さいことから成長条件によって GaN の安定な極性が変化すると考えられる。

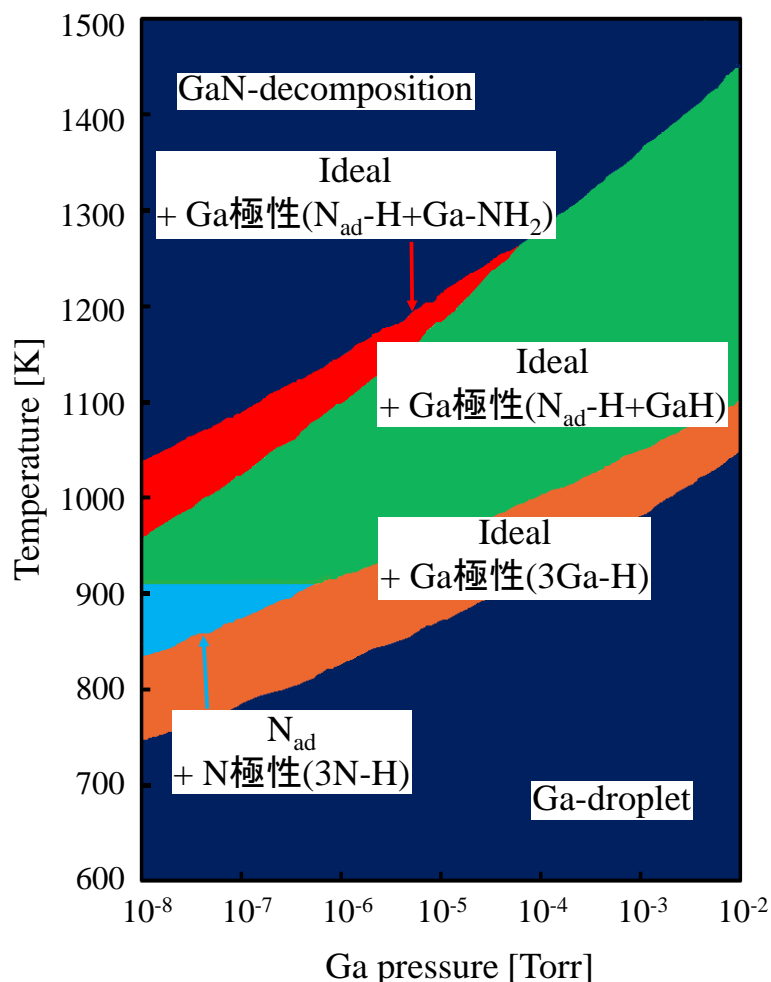


図 C.3 GaN/ScAlMgO₄(0001)界面構造および GaN 表面構造の寄与を考慮した場合での縦軸を温度、横軸を Ga の圧力として表した表面・界面状態図。それぞれの界面構造および表面構造については図 C.2 および第 4 章図 4.4 に示す。

表 C.1 N-rich 条件下での Sc-O 劈開面 ScAlMgO₄ 基板上の Ga 極性および N 極性 GaN における表面および界面エネルギー.

	Ga 極性	N 極性
表面エネルギー [meV/Å ²]	140.62	71.00
界面エネルギー [meV/Å ²]	-110.25	-30.55