

修士論文

GaN 表面上の Mg 吸着に関する 理論的研究

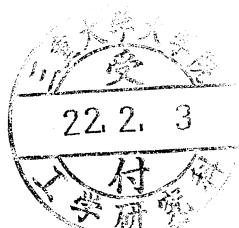
平成 21 年度

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

安味 大輔



三重大学大学院 工学研究科

目次

第1章 序論.....	3
第2章 半導体の基礎.....	8
2.1 半導体の特徴.....	8
2.2 半導体表面.....	10
2.3 エレクトロンカウンティング則.....	11
第3章 理論および計算手法.....	13
3.1 第一原理計算.....	14
3.1.1 密度汎関数法.....	15
3.1.2 擬ポテンシャル法.....	19
3.1.3 表面系を扱うためのモデル.....	20
3.2 表面形成エネルギー.....	22
3.2.1 自由エネルギーおよび化学ポテンシャル.....	22
3.2.2 表面形成エネルギー.....	22
3.2.3 表面形成エネルギーの比較方法.....	24
3.3 表面における原子の吸着・脱離.....	26
3.3.1 吸着エネルギー.....	26
3.3.2 気相の自由エネルギー.....	26
第4章 半極性 GaN における表面再構成.....	28
4.1 半極性 GaN(10-11)面.....	28
4.2 半極性 GaN(10-1-1)面.....	36
第5章 GaN(10-11)表面上の Mg 吸着.....	41
5.1 GaN 表面上の Mg 原子の取り込み.....	41
5.1.1 Mg 吸着 GaN(10-11)表面の安定性.....	41
5.1.2 成長条件下での GaN 表面上の Mg 原子の吸着.....	43
5.2 成長初期過程における GaN 表面上の Mg 原子の脱離.....	47
5.2.1 N 原子吸着時の Mg 原子の脱離.....	47
5.2.2 N および Ga 原子吸着時の Mg 原子の脱離.....	49
5.3 GaN 表面での Mg 原子吸着における H 原子の影響.....	51
5.3.1 H 吸着半極性 GaN の表面再構成.....	51

5.3.2 H 吸着 GaN 表面上の Mg 原子の取り込み.....	54
第 6 章 GaN(10-1-1)表面上の Mg 原子吸着.....	57
6.1 Mg 吸着 GaN(10-1-1)表面の安定性.....	57
6.2 成長条件下での GaN 表面上の Mg 原子の吸着.....	59
第 7 章 総括.....	62
参考文献.....	65
謝辞.....	67

第1章 序論

近年、結晶成長技術の向上により、III 族窒化物半導体を用いた光デバイスが実用化されている。本研究で扱う III 族窒化物半導体 GaN は、直接遷移型のエネルギーバンド構造をもつため、光デバイス材料として適している。具体的には、GaN におけるバンドギャップの大きさは約 3.4(eV)と青色発光に適した値であるため、GaN は信号機の青色発光ダイオードや次世代光ディスク読み取り用の青紫色レーザなどに用いられている。また、GaN は従来に用いられてきた半導体に比べ、化学的にも物理的にも安定であり、熱伝導率については、GaAs では 0.54(W/m・K)に対して GaN では 1.3(W/m・K)と大きい。また、絶縁破壊電界については、Si では 4.0×10^5 (V/cm), GaAs では 5.0×10^5 (V/cm)に対して GaN では 4.0×10^6 (V/cm)と高い値をもつため、GaN は大電力下でも絶縁破壊されにくく、Si や GaAs といった従来の半導体デバイスと比べ、過酷な条件下において動作可能な半導体デバイス材料として期待されている。さらに、キャリア電子の飽和ドリフト速度についても GaAs では 2.00×10^7 (cm/s)に対して GaN は 2.70×10^7 (cm/s)であり、GaAs と同様に GaN は高周波デバイスの材料として適している[1]。近年では、GaN を用いて、高周波・大電流で動作する高電子移動度トランジスタ (HEMT)といったパワートランジスタの開発や光デバイスの更なる発光の高効率化などが進められている。

ウルツ鉱構造をとる GaN 結晶は、自発分極や、極性面窒化物結晶成長におけるヘテロ接合面の格子不整合により強いピエゾ分極(圧電分極)が存在する(図 1.1 参照)。そのため、結晶内部に電界が生じ、内部量子効率が低下することや駆動電流による発光波長がシフトすることが知られている[2]。この内部電界は *c* 軸[0001]方向で最大となるため、GaN(0001)面を用いた GaN 系デバイスにおいては、内部電界効果が大きくなる。そのため、従来の GaN 系発光デバイスでは、発光の高効率化や発光波長の安定化などが困難であるという問題がある。そこで近年では、内部電界効果の抑制を目的として無極性面や半極性面に注目が集まっている。ここで、無極性面および半極性面は、図 1.2(b), (c)に示すように成長方向が *c* 軸方向に対して傾きをもつ面であり、内部電界効果の減少が期待される面である。

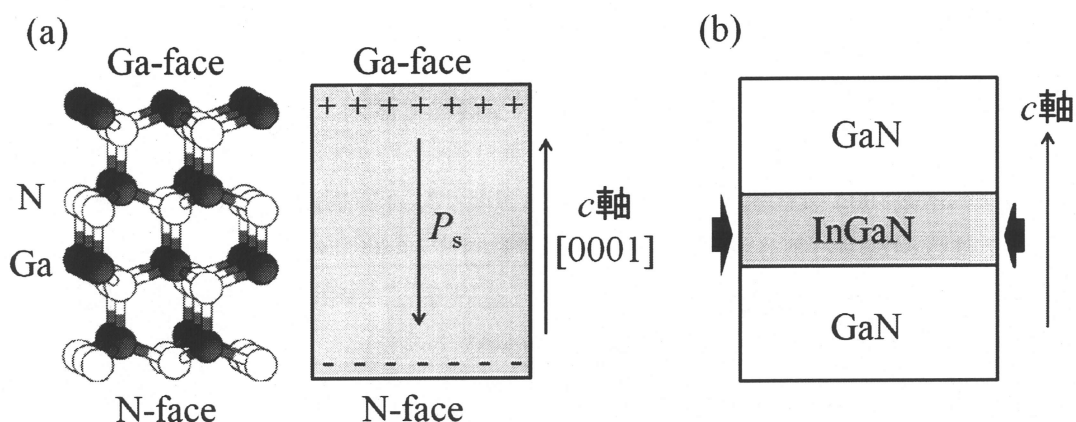


図 1.1: (a)ウルツ鉱構造 GaN 結晶と自発分極が起こる様子を表した模式図および(b)ピエゾ分極の原因となる圧縮応力がかかる様子を表した模式図. Ga 原子および N 原子をそれぞれ灰色および白色で表している. Ga はイオン性が高く価電子を放出し, プラスに帯電する. N 原子は電子親和力が高く価電子を取り込み, マイナスに帯電する. そのためプラスを帯びた Ga 表面からマイナスを帯びた N 表面に向けて電界 P_s が生じる. InGaN/GaN 系では, GaN/InN の格子不整合は 11% あるため, InGaN 層に圧縮応力がかかる.

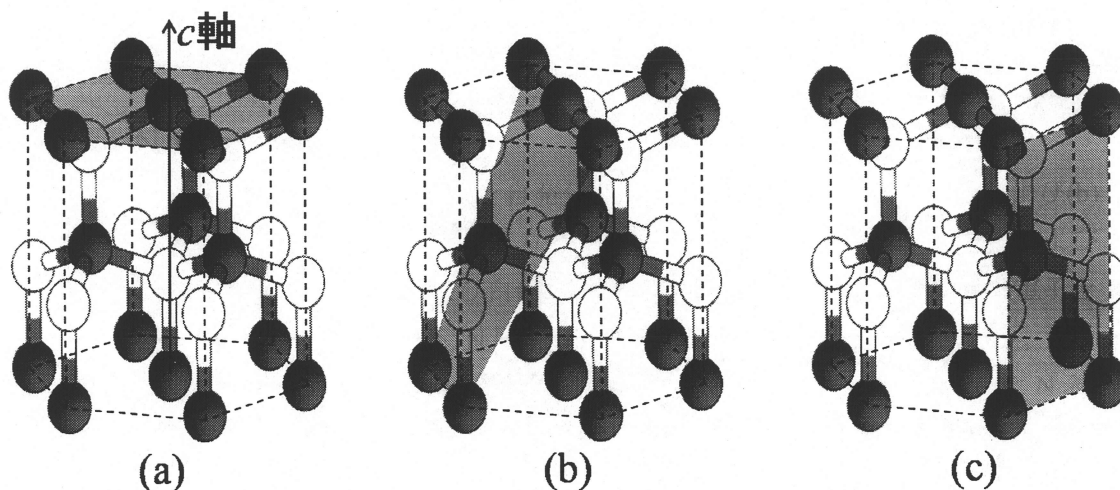


図 1.2: 代表的な結晶面の模式図. Ga 原子および N 原子をそれぞれ灰色および白色で表している. 従来の成長でよく用いられてきた(a)極性(0001)面. 近年注目を集めている(b)半極性(10-11)面および(c)無極性(1-100)面.

代表的な無極性面として、(11-20)面と(1-100)面が挙げられる。これらの無極性面は、1990年代を通して研究されてきた。しかしながら、これらの面方位は結晶成長時において{10-11}ファセットや{000-1}ファセットが同時に形成され、平坦な表面が得られなかった[3,4]。2000年になり、Waltereitらは、初めて平坦な GaN(1-100)面の作製に成功した[5]。この成功により無極性面の研究は一層活発となり、2002年には、CravenらがMOCVD法(metal organic chemical vapor deposition)により平坦な GaN(11-20)面の作製に成功した[6]。

同時に、無極性面よりも大口径かつ安価に作製することができる面方位の探索がされ、半極性面が注目されるようになった。半極性面は分極がわずかであるため、無極性面と同様に内部電界効果を抑制することができる。また、わずかながらに極性を有しているため、無極性面に比べ、比較的容易に平坦な表面を得やすい。代表的な半極性面として、(10-13)面、(11-22)面および(10-11)面が挙げられる。本研究では、これら半極性面のうち、GaN(10-11)面(N終端面)および GaN(10-1-1)面(Ga終端面)に注目し、以下にこれまでの実験結果を要約する。

GaN(10-11)面に関しては、2004年にHikosakaらがSi(001)基板上にクラックのない平坦な GaN(10-11)面を得ている[7]。さらに同グループは近年、GaN(10-11)面における、p型ドーパントであるMg原子のドーピングに関する研究結果を報告している[8,9]。図1.3(a)および1.3(b)はそれぞれ、EtCp₂Mg(ビスエチルシクロペンタジニエルマグネシウム)/TMG(トリメチルガリウム)比とホール濃度およびEtCp₂Mg/TMG比とMg濃度の関係を示した図である。この図からわかるように、(0001)面に比べ(10-11)面は、Mg濃度およびホール濃度がどちらも高い値をとり、Mg原子のドーピング効率が高いことが推測される。

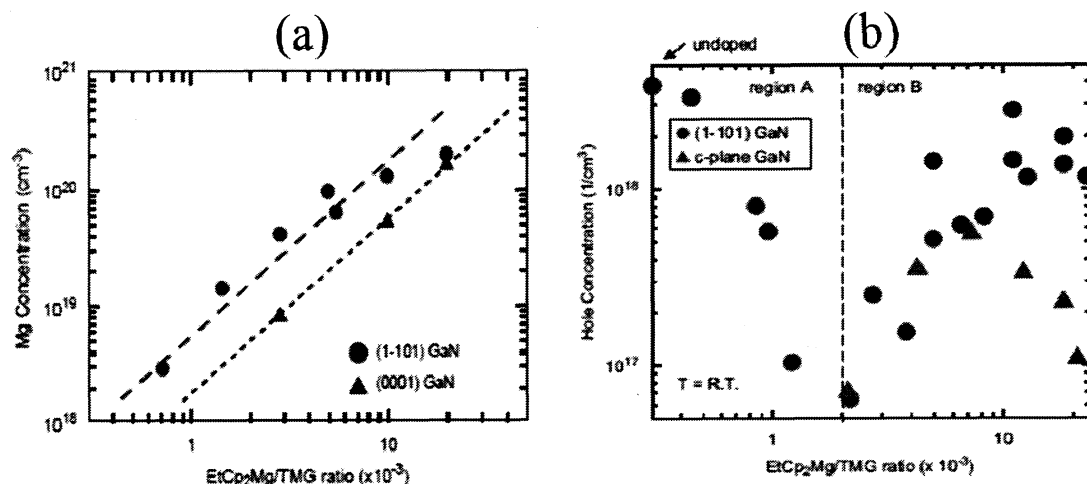


図 1.3: (a) EtCp₂Mg/TMG 比とホール濃度の関係[8]および(b)EtCp₂Mg/TMG 比と Mg 濃度の関係[9]を示した図である。(0001)面は丸でプロットし、(10-11)面は三角でプロットしている。

一方 GaN(10-1-1)面に関しては, 2006 年に Kaeding らが, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ 基板に傾きを導入することで, 平坦な GaN(10-1-1)面を得ている[10]. さらに同グループは同年, GaN(10-1-1)面における Mg 原子のドーピングに関する研究結果を報告している[11]. 図 1.4(a)および 1.4(b)はそれぞれ, 基板の角度とホール濃度の関係および Cp_2Mg (ビスシクロペンタジエニルマグネシウム)の供給量と Mg 濃度の関係を示した図である. この図からわかるように, (0001)面に比べステップを導入した(10-1-1)面は, Mg 濃度は低い値をとるにもかかわらず, ホール濃度は高い値をとることを指摘している. これは, ステップを導入した(10-1-1)面では, 多くの Mg 原子をドーピングすることは困難であるが, Mg 原子が電氣的に有効なサイトに優先的に入り込むことに因るものと考えられている.

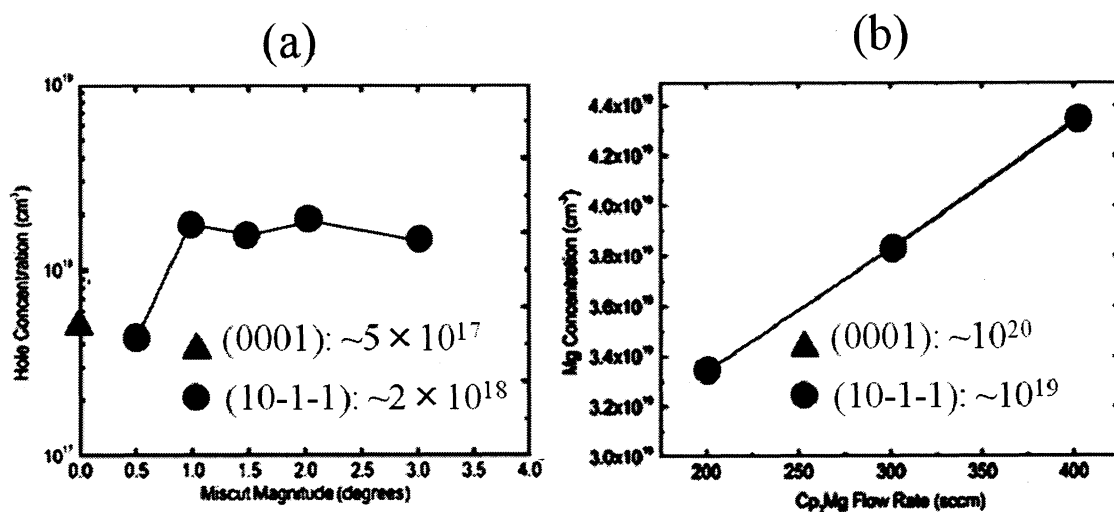


図 1.4: (a)基板の角度とホール濃度の関係および(b) Cp_2Mg の供給量と Mg 濃度の関係を示した図である[11]. (0001)面は丸でプロットし, (10-1-1)面は三角でプロットしている.

以上に示したように, 近年, 半極性面においては内部電界効果の抑制に加え, p 型ドーパントである Mg 原子のドーピング効率が高いことを示唆する実験結果が得られている. しかしながら, Mg 原子が GaN 半極性面上においてどのような振る舞いをし, GaN 結晶に取り込まれるのか, といった Mg 原子のドーピング機構は解明されていない. Sun らは, 極性 GaN 表面における Mg 原子の安定性[12]を, Northrup は, 無極性 GaN 表面における Mg 原子の安定性[13]をそれぞれ理論的に検討している. しかしながら, これらは 0K における安定性を議論しているため, 実験における成長温度や圧力といった条件は考慮されていない. このように, GaN 結晶への Mg ドーピング機構について, 成長条件を考慮した Mg 吸着表面の安

定性は解明されていないのが現状である。

本研究では、成長条件を考慮した GaN(10-11)面およびステップを導入した GaN(10-1-1)面における Mg 吸着表面の安定性に注目し、これらの面において高い Mg ドーピング効率が得られる原因を明らかにする。また、Mg 吸着表面の安定性を議論する上で必要不可欠となる半極性面の表面再構成についても明らかにされていないのが現状である。そこでまず始めに、成長条件を考慮した半極性面の表面再構成について検討を行う。具体的には、Kangawa らによって提案された手法[14]を用いて、温度および Ga 圧を関数とした GaN(10-11)面およびステップを導入した GaN(10-1-1)面の表面構造状態図を作成し、これらの面の表面再構成を決定する。同様に、温度および Ga 圧を関数とした Mg 吸着 GaN(10-11)面およびステップを導入した Mg 吸着 GaN(10-1-1)面の表面構造状態図を作成することで、成長条件を考慮に入れた半極性面における Mg 吸着表面の安定性に関する知見を得る。

本稿は、7 章から構成される。本章「序論」では、GaN の特徴、半極性面が注目されてきた背景、半極性面の研究動向を概観し、本研究における目的について示した。第 2 章「半導体の基礎」では、本研究で取り上げる III 族窒化物半導体を中心に、半導体固有の性質と表面構造の解釈についての基礎的な知見を紹介する。第 3 章「理論および計算手法」では、第 4 章～第 6 章で表面構造状態図を決定するために用いる第一原理計算、表面形成エネルギーおよび気相中の化学ポテンシャルについて説明する。第 4 章「半極性 GaN における表面再構成」では、第一原理計算結果から求めた表面形成エネルギーを用いて、半極性 GaN(10-11)面およびステップを導入した GaN(10-1-1)面の表面再構成を決定する。さらに、温度および Ga 圧の関数としたこれらの面の表面構造状態図を作成し、成長条件を考慮した半極性面の表面再構成を明らかにする。第 5 章「GaN(10-11)表面上の Mg 吸着」では、第一原理計算結果から求めた表面形成エネルギーを用いて、Mg 原子が吸着した GaN(10-11)表面の安定性を明らかにする。さらに温度および Ga 圧もしくは Mg 圧の関数として Mg 原子が吸着した GaN(10-11)表面の構造状態図を作成することで、成長条件を考慮した Mg 吸着 GaN(10-11)表面の安定性を明らかにする。第 6 章「GaN(10-11)表面上の Mg 吸着」では、第一原理計算結果から求めた表面形成エネルギーを用いて、ステップを導入した Mg 吸着 GaN(10-1-1)面の安定性を解明する。さらに温度および Ga 圧の関数としてステップを導入した Mg 吸着 GaN(10-1-1)面の構造状態図を作成することで、成長条件を考慮した Mg 吸着 tilted-GaN(10-1-1)表面の安定性を解明する。第 7 章「総括」では、以上の結果を総括する。

第2章 半導体の基礎

2.1 半導体の特徴

一般に半導体となりうる元素はSiおよびGeのようなIV族に属するもので、4個の価電子をもつものである。また2種類以上の元素から成る化合物であっても、平均原子価が4になる場合は半導体となる。例えば、III-V族化合物半導体であるGaN, GaAs, InP, InSbやII-IV族化合物半導体であるZnS, CdSeなどがその代表的な例である。これらの半導体は互いに電子を共有(共有結合)することで、全ての原子が周囲に8個の電子をもった閉殻構造となり安定化している。しかしながら、半導体の共有結合は特殊な結合形態である。原子間距離が縮まるとs軌道とp軌道が単純に重なり合うだけでなく特殊な電子軌道(混成軌道)を新たに形成する。図2.1はCにおける電子のエネルギー状態の模式図を示す。原子間距離が r_0 よりも近づくと、 sp^3 混成軌道を形成し、価電子帯が4個の電子で満たされる。この sp^3 混成軌道がもたらす結合は正四面体構造(図2.2(a))であり、極めて方向性の強い結合である。半導体は、この正四面体結合を構成単位として元素半導体ならばダイヤモンド構造(図2.2(b))、化合物半導体ならば閃亜鉛鉱構造(図2.2(c))やウルツ鉱構造(図2.2(d))を形成する[15]。閃亜鉛鉱構造はIII-V族やII-VI族化合物半導体において一般的であり、一方、ウルツ鉱構造は主にGaNを始めとする窒化物半導体に見られる結晶構造である。

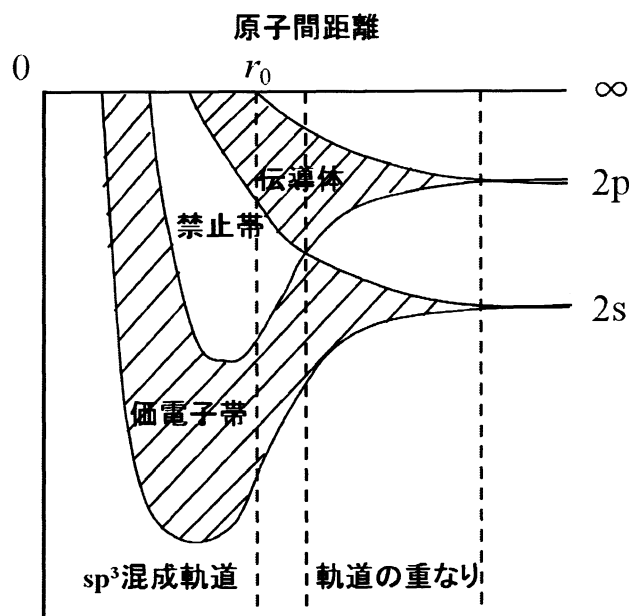


図2.1: Cにおける電子のエネルギー状態の模式図。

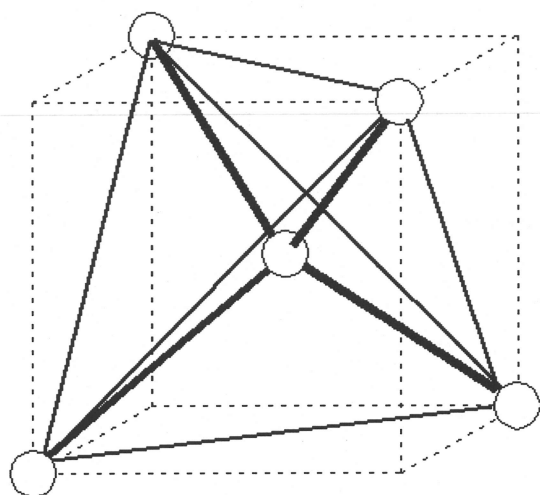


図 2.2(a): sp^3 混成軌道によって
作られた正四面体構造.

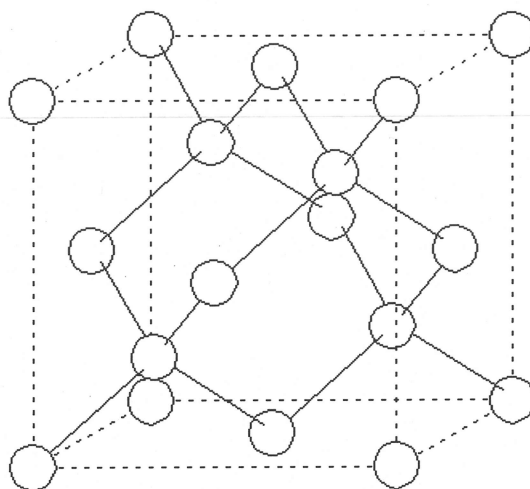


図 2.2(b): ダイヤモンド構造.

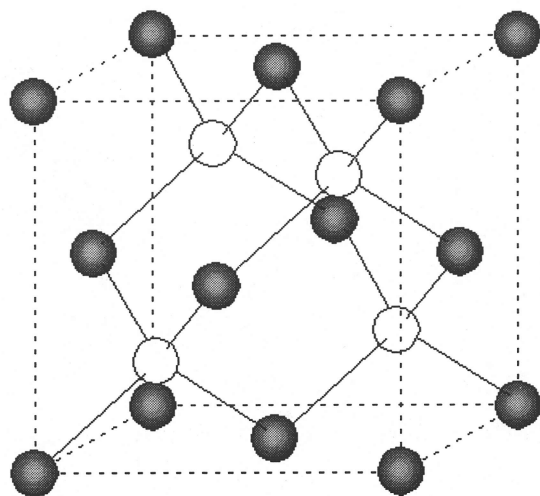


図 2.2 (c): 閃亜鉛鉱構造.

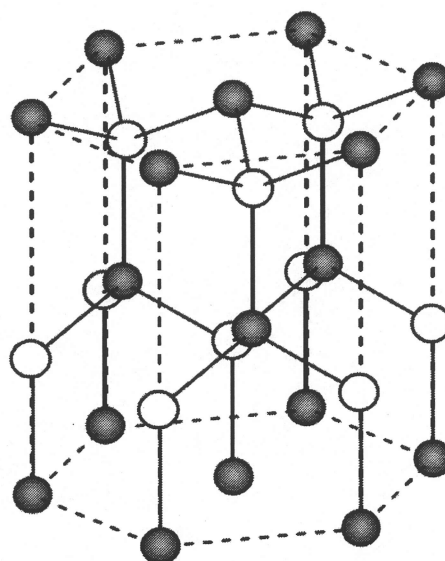


図 2.2 (d): ウルツ鉱構造.

2.2 半導体表面

ダイヤモンド構造および閃亜鉛鉱構造をとる半導体の表面をみると、立方体の面心位置に原子が存在する理想表面とは異なった表面であることがわかる。理想表面では結合が途中で断ち切られるため、結合する相手を失った結合手(ダングリングボンド)が多数存在する。半導体表面において、このダングリングボンドが存在することは安定ではない。これは、半導体の形成する共有結合が sp^3 混成軌道のもたらす方向性の強い結合であり、理想表面では周期性が途切れるために行き場を失った電子が存在し、そのままでは表面構造が不安定になってしまうためである。理想表面から異なった安定な表面に変化することを表面再構成という。

代表的な表面再構成の例として図2.3にSi(001)面におけるダイマー形成を示す。ダイマーとは2量体の意で、隣り合った原子が対をなしたものである。この表面構造がダイマー化することによって配位数を4に近づけて表面構造を安定化させようとする。

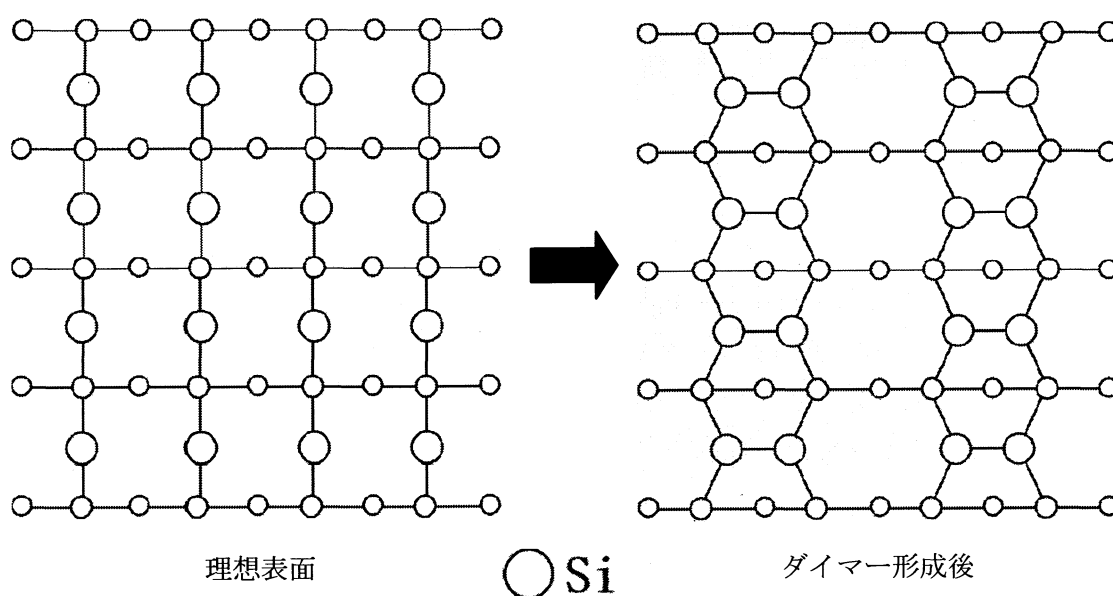


図 2.3: Si(001)面におけるダイマーの形成。

2.3 エレクトロンカウンティング則

表面ダイマーの存在に見られるように、半導体表面はダングリングボンド中の電子の存在によって不安定となるために、自身を安定化させようと理想表面から再構成表面へと変化する。特に化合物半導体においては、この半導体表面に存在するダングリングボンド中の電子に着目し、その電子数を計算するだけで半導体表面の安定性を議論できる規則がある。この規則は電子数を計算することからエレクトロンカウンティング(EC)則と呼ばれる[16]。ここで、GaN を例に挙げてみる。Ga 原子と N 原子はそれぞれ 3 個と 5 個の価電子を持ち、 sp^3 混成軌道のもつ強い方向性により、4 本のボンドを形成する。そして、これら 2 種類の原子がウツル鉱構造の結晶を構成すると、結晶中ではボンドに Ga 原子と N 原子からそれぞれ平均して 0.75 個および 1.25 個の電子が供給され、電子が 2 個含まれるボンドを形成する。しかしながら、結合する相手をもたないダングリングボンドには、0.75 個と 1.25 個という非整数個の電子が含まれることになる。また、図 2.4 に示すように、Ga 原子 sp^3 混成軌道のエネルギー $\epsilon_h(\text{Ga})$ は、N 原子 sp^3 混成軌道のエネルギー $\epsilon_h(\text{N})$ より高い。したがって、Ga ダングリングボンド中の電子が N ダングリングボンドに流れ込み、Ga ダングリングボンドは非占有、N ダングリングボンドは 2 個の電子で占有され、表面の安定化が起きる。この Ga ダングリングボンドは非占有、N ダングリングボンドは 2 個の電子で占有されるという法則が EC 則である。また、 sp^3 混成軌道のエネルギー ϵ_h は、

$$\epsilon_h = (\epsilon_s + 3\epsilon_p)/4, \quad (2.1)$$

で表され、 ϵ_s , ϵ_p はそれぞれ s 軌道, p 軌道のエネルギー準位である。表 2.1 に Ga 原子と N 原子の各エネルギー準位の値を示す[17]。ここで、表 2.1 に示す値は H 原子の $\epsilon_s(\text{H}) = -13.6(\text{eV})$ を基準としている。伝導帯の下端 E_c および価電子帯の上端 E_v の関係は、 $E_c = E_v + E_0$ (バンドギャップ $E_0 = 3.48(\text{eV})$ [1])である。

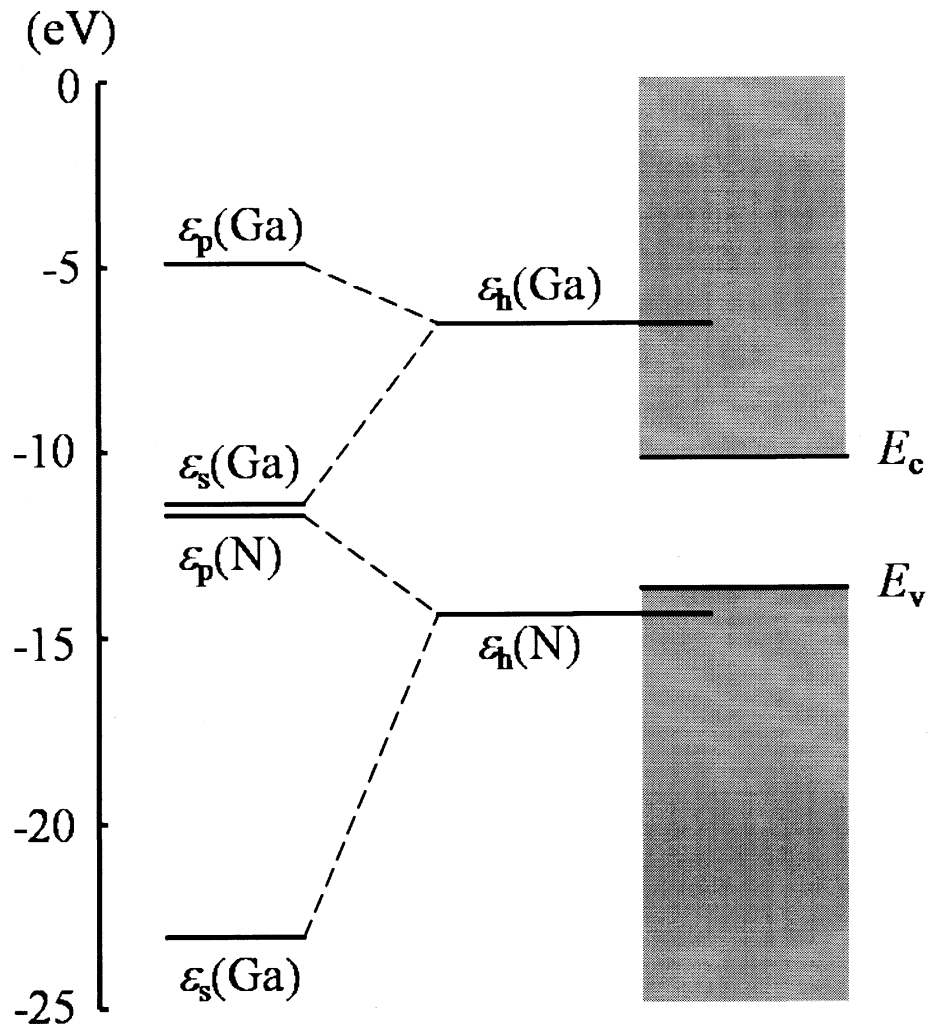


図 2.4: GaN の sp^3 混成軌道のエネルギー準位を表す模式図.

表 2.1: Ga 原子と N 原子の各エネルギー準位の値.

$\varepsilon_p(\text{Ga}) = -4.90(\text{eV})$	$\varepsilon_p(\text{N}) = -11.47(\text{eV})$
$\varepsilon_s(\text{Ga}) = -11.37(\text{eV})$	$\varepsilon_s(\text{N}) = -23.04(\text{eV})$
$\varepsilon_h(\text{Ga}) = -6.52(\text{eV})$	$\varepsilon_h(\text{N}) = -14.36(\text{eV})$
$E_v(\text{GaN}) = -13.66(\text{eV})$	$E_c(\text{GaN}) = -10.18(\text{eV})$

第3章 理論および計算手法

計算科学的手法には大きく分けて、「原子レベルからの計算手法」と「電子レベルからの計算手法」がある。「原子レベルからの計算手法」では、原子は単一の粒子として表現され、原子核や電子といった微細構造は問題にしない。代表的なものとして経験的原子間ポテンシャル法がある。一方、「電子レベルからの計算手法」の代表が第一原理計算である。原子は原子核と電子という2種類の粒子からなる集合体として扱われるため、結果として、第一原理計算では原子は原子核の周りに電子がシュレーディンガー方程式によって決まる電子密度をもって分布している複合粒子として表現されることになる。

「原子レベルからの計算手法」として経験的原子間ポテンシャル法がある。経験的原子間ポテンシャル法は電子と原子核を一体化した原子を考え、これらの原子の凝集エネルギーを求める手法である。第一原理計算のようにシュレーディンガー方程式を解く必要はなく、古典的な方程式を解くため、多数の原子からなる大きな系を扱うことが可能である。しかしながら、原子間ポテンシャル法は電子の挙動を考慮していないため、本研究で扱う表面構造といった電子の再配列が重要である系については定量的な議論はできないという欠点がある。

一方、第一原理計算は「電子レベルからの計算手法」の代表である。第一原理計算は、シュレーディンガー方程式を解くことにより、物質を構成する多数の原子核がつくるポテンシャル中の電子の挙動を取り扱う手法である。シュレーディンガー方程式を解くため、計算量が多くなり、少数の原子しか扱うことができないという欠点がある。しかしながら、電子の挙動を扱うため、バンド構造や電子密度分布などの電子構造を直接求めることが可能である。さらに、表面構造や吸着原子のマイグレーションポテンシャルについてかなり正確に評価することが可能である。

本研究では、「電子レベルからの計算手法」である第一原理計算を用いた(Mg 吸着)GaN 表面の全エネルギー計算結果を利用することによって、表面形成エネルギーの計算や Ga および Mg 原子の吸着・脱離による表面構造状態図を作成し、半極性 GaN の再構成表面および Mg 吸着 GaN 表面の安定性について理論的に検討を行う。以下に本研究の手順を示す。表面構造安定性の評価については、基準とする表面構造に対する表面形成エネルギー差を用いる。表面形成エネルギー差は、基準とする表面構造に対する各表面構造の全エネルギー差や原子の個数差によって決定され、負の方向に大きい表面形成エネルギー差をもつ表面構造ほど安定である。温度および圧力の変化に対する表面構造の安定性に関しては、Ga および Mg 原子の吸着・脱離現象に注目し検討する。具体的には、Ga および Mg 原子の吸着(脱離)エネルギーと気相中の化学ポテンシャルを比較することで、温度および圧力に応じた表面構造の安定性を評価する。吸着(脱離)エネルギーを求めるための計算手法として、少数原

子を扱う場合のエネルギー計算において高精度な第一原理計算を用い、気相中の化学ポテンシャルについては、量子統計化学に基づいた計算手法を用いる。次節より、本研究で用いる計算手法を説明する。

3.1 第一原理計算

第一原理計算の目的は粒子性と波動性の両方をもつ電子の結晶中での振る舞いをできるだけ正確に調べることである。電子は式(3.1.1)に示すシュレーディンガー方程式に従うことが知られている。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (3.1.1)$$

また、式(3.1.1)は原子単位を用いて式(3.1.2)のように書き直すことができる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (3.1.2)$$

ここで、原子単位とは $m=1$, $e=1$, $\hbar=1$ となるように長さ、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 $1(\text{a.u.})$ は $1(\text{a.u.})=0.529(\text{\AA})$ 、エネルギーの基準 $1(\text{Ht})$ は $1(\text{Ht})=27.2116(\text{eV})$ である。しかしながら、結晶のような多電子系では、電子の反対称性の性質によりシュレーディンガー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に、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 2 つある。1 つはハートリ・フォック(Hartree-Fock)法と呼ばれており、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である。ハートリ・フォック法は主に量子化学の分野で用いられている。もう 1 つの近似法は、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シュレーディンガー方程式を解く密度汎関数法である。密度汎関数法は Hohenberg と Kohn によって提唱され[18], Kohn と Sham によって定式化された[19]。この手法は金属、半導体などの物質に対し用いられている。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。

3.1.1 密度汎関数法

密度汎関数法の基礎となる「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。

以上の定理を基に基底状態にある多電子系の全エネルギーは、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として以下の式(3.1.3), (3.1.4)で表される。

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.1.3)$$

$$U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (3.1.4)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は全電子密度で、式(3.1.3)の各項は第 1 項から順に電子間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(3.1.3)が最小となる条件から求められる。

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

$$N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.1.5)$$

のもとで、

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0, \quad (3.1.6)$$

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。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.1.7)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.1.8)$$

式(3.1.8)での 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(3.1.7)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、

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

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、 $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ は $E[\rho]$ の $\rho(\mathbf{r})$ についての汎関数微分

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.1.10)$$

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(3.1.7)~(3.1.10)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 $E_{\text{xc}}[\rho]$ およびその $\rho(\mathbf{r})$ についての汎関数微分 $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 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ゆるやかであって、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。この近似は局所密度近似(LDA)と呼ばれる。局所密度近似を行うと交換相関エネルギー $E_{\text{xc}}[\rho]$ は電子密度 ρ の一様な電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギー $\varepsilon_{\text{xc}}[\rho]$ を用い、 ρ に $\rho(\mathbf{r})$ を代入して、

$$E_{\text{xc}}[\rho] \approx \int \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.1.11)$$

で評価できる。したがって、式(3.1.10)で与えられる交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ は

$$\begin{aligned} v_{xc}(\mathbf{r}) &= \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \\ &= \left(1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

で与えられる。このようにして、 $\rho(\mathbf{r})$ 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を交換部分 $\varepsilon_x(\rho)$ と相関部分 $\varepsilon_c(\rho)$ に分けると次式が得られる。

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (3.1.13)$$

この分割に従って、交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ も

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}), \quad (3.1.14)$$

のように分割する。交換部分 $\varepsilon_x(\rho)$ は

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.1.15)$$

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 $v_x(\mathbf{r})$ は、式(3.1.11)に式(3.1.13), (3.1.14)を用いて

$$v_x = -2 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (3.1.16)$$

となる。

一方、相関部分 $\varepsilon_c(\rho)$ 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[20]を解析的にフィットしたものが用いられている[21]. 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

$$\varepsilon_c(\rho) = \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}, \quad (3.1.17)$$

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,

$$\frac{4\pi}{3}(r_s)^3 = \frac{1}{\rho}, \quad (3.1.18)$$

で定義される. パラメータ γ, β_1, β_2 の値を表 3.1.1 に示す. さらに, 式(3.1.12)~(3.1.14)を用いることにより, 相関ポテンシャル $v_c(\mathbf{r})$ は次式で表される.

$$v_c(\mathbf{r}) = \left[\left(1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_c(\rho) \right]_{\rho=\rho(\mathbf{r})}. \quad (3.1.19)$$

高い電子密度の極限($r_s > 0, r_s \approx 0$)において $\varepsilon_c(\rho)$ は

$$\varepsilon_c(\rho) = A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, \quad (3.1.20)$$

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

$$v_c(\mathbf{r}) = A \ln r_s + \left(B - \frac{1}{3} A \right) + \frac{2}{3} C r_s \ln r_s + \frac{1}{3} (2D - C) r_s, \quad (3.1.21)$$

である. パラメータ A, B, C, D を表 3.1.1 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法(GGA 法)と呼ぶ. GGA 法では交換相関エネルギーは

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), d\rho/d\mathbf{r}), \quad (3.1.22)$$

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, Emzerhofが提案し, 研究者らの頭文字と発表年から PBE96[22, 23]と呼ばれる GGA 法を用いた.

表 3.1.1: 一様な電子ガスに対しての 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

3.1.2 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. ここでは, 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を扱う場合には, 平面波基底法と擬ポテンシャル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 $\psi_j(\mathbf{r})$ は

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}] \quad (3.1.23)$$

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はなく価電子である。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[24]。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 $\psi_{ps}(r)$ のノルムが真の波動関数 $\psi_i(r)$ 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. $r \geq r_c$ では $\psi_{ps}(r) = \psi_i(r)$ 。
3. ノルム保存の条件 $\int_{r < r_c} d^3r |\psi_{ps}(r)|^2 = \int_{r < r_c} d^3r |\psi_i(r)|^2$ 。

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、また遷移金属元素などでは d や f 軌道が価電子軌道として現れるが、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となり、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擬ポテンシャルと呼ばれている。

本研究では、Ga および Mg 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[25]を使用し、内殻には Ga の 3d 電子および Mg の 2d 電子の電荷を含ませる。N のポテンシャルには Vanderbilt 形の超ソフト擬ポテンシャルを用いる[26]。

3.1.3 表面系を扱うためのモデル

表面系の電子状態計算は、バルク結晶の場合とは異なり垂直方向に関しての並進対称性が破れている。そのため、この方向に対してブロッホの定理が使えない。これを回避するためのモデルとして周期スラブ模型が使われている。周期スラブ模型は薄膜模型とも呼ばれる。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、数層の無限に広い格子面を重ねたスラブを表面垂直方向にある程度の距離において配置することにより、表面垂直方向に仮想的な周期性を課す。このようにして、表面

垂直方向にもブロッホの定理が適用できるようにする. 図 3.1(a)に周期スラブ模型の模式図を示す. 図 3.1 中の太線で示した領域がユニットセルを示しており, 周期的境界条件を用いている.

しかしながら, GaN(0001)表面などの極性半導体表面の研究に周期スラブ模型を用いる場合, 次のような問題点がある.

1. スラブの表面から反対側の表面へ電荷移動が起こる.
2. 2つの表面がスラブを通じて相互作用する.

この問題点を解決する手法として, 周期スラブ模型の下端を仮想水素原子(非整数個の電荷)で終端する手法がある[27]. こうすることで下端水素側を仮想的なバルクとして取り扱うことができる. 図 3.1(b)に水素終端を行った周期スラブ模型を示す.

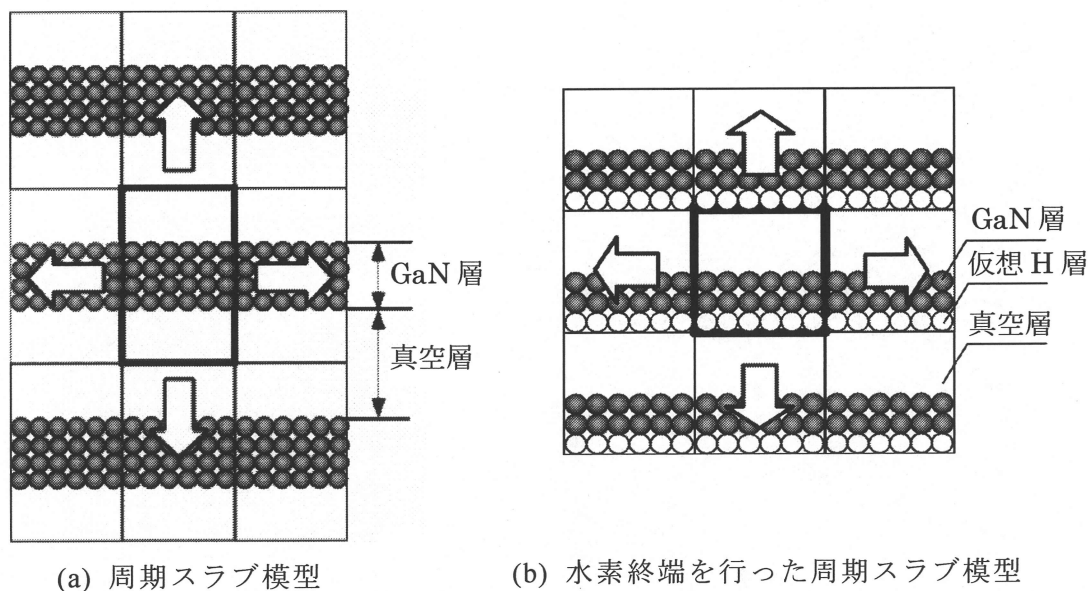


図 3.1: 周期スラブ模型と水素終端を行った周期スラブ模型の比較.

3.2 表面形成エネルギー

3.2.1 Gibbs の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 は次のように定義されている。

$$G = U + pV - TS. \quad (3.2.1)$$

ここで、 U は系の内部エネルギー、 p は圧力、 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 はモル数として取り扱う場合もあれば、粒子数として取り扱う場合もある。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、

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}, \quad (3.2.2)$$

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に対する表面形成エネルギーを比較し、どの表面構造が安定であるかを評価することが可能となる。

3.2.2 表面形成エネルギー

(Mg 吸着) GaN 表面の安定性は、Ga 原子、N 原子(および Mg 原子)の化学ポテンシャル μ_{Ga} 、 μ_{N} (および μ_{Mg}) に依存し、表面形成エネルギー γ_{surface} を最低にするような構造が最も安定である。表面形成エネルギー γ_{surface} は $p=0, T=0$ において

$$\gamma_{\text{surface}} = E_{\text{total}} - \mu_{\text{Ga}} n_{\text{Ga}} - \mu_{\text{N}} n_{\text{N}} - \mu_{\text{Mg}} n_{\text{Mg}}, \quad (3.2.3)$$

と定義される[28]. ここで, E_{total} は第一原理計算によって求めた表面単位格子あたりの系の全エネルギーを用いる. また, n_{Ga} , n_N (および n_{Mg})はそれぞれ表面単位格子あたりに含まれる「表面領域」の Ga, N(および Mg)の原子数である. 「表面領域」の原子数を数える方法は, 比較する構造全体において首尾一貫している必要がある. 式(3.2.3)で $\gamma_{surface}$ は μ_{Ga} と μ_N (および μ_{Mg})の 2(または 3)変数に依存する関数となっているが, 結晶内部での GaN 平衡性から μ_{Ga} と μ_N は独立ではなく, 次の関係となる.

$$\mu_{Ga} + \mu_N = \mu_{GaN(bulk)}. \quad (3.2.4)$$

ここで, $\mu_{GaN(bulk)}$ はバルクにおける 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 GaN バルクにおける Ga-N pair あたりの全エネルギーを用いる. 式(3.2.4)を用いることにより, 式(3.2.3)から μ_N を消去することができ,

$$\begin{aligned} \gamma_{surface} &= E_{total} - \mu_{Ga} n_{Ga} - (\mu_{GaN(bulk)} - \mu_{Ga}) n_N - \mu_{Mg} n_{Mg} \\ &= E_{total} - \mu_{GaN(bulk)} n_N - \mu_{Ga} (n_{Ga} - n_N) - \mu_{Mg} n_{Mg}, \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

となり, μ_{Ga} の 1(または μ_{Ga} および μ_{Mg} の 2)変数関数として表面形成エネルギーを記述することができる. さらに, 化学ポテンシャルは限られた範囲内のみを変化し得る. Ga 原子の化学ポテンシャルは Ga 単体バルク結晶の化学ポテンシャル $\mu_{Ga(bulk)}$ よりも必ず小さいため,

$$\mu_{Ga} \leq \mu_{Ga(bulk)}, \quad (3.2.6)$$

となる条件が課せられ, μ_{Ga} の上限は $\mu_{Ga(bulk)}$ となる. もし, この条件を設けないとすると, 原子はエネルギー的に安定である単体バルクや分子を形成してしまうことになる. $\mu_{Ga(bulk)}$ には第一原理計算で求めた Ga 単体バルクにおける 1 原子あたりの全エネルギーを用いる. 一方, 生成熱 ΔH_f が

$$\Delta H_f = \mu_{GaN(bulk)} - \mu_{Ga(bulk)} - \mu_{N(bulk)}, \quad (3.2.7)$$

であることから, μ_{Ga} の下限は

$$\mu_{\text{Ga(bulk)}} - \Delta H_f \leq \mu_{\text{Ga}}, \quad (3.2.8)$$

で与えられる。したがって、

$$\mu_{\text{Ga(bulk)}} - \Delta H_f \leq \mu_{\text{Ga}} \leq \mu_{\text{Ga(bulk)}}, \quad (3.2.9)$$

の関係が成り立つ。さらに、不等式(3.2.9)は

$$-\Delta H_f \leq \mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} \leq 0, \quad (3.2.10)$$

と書くことができるため、表面形成エネルギー γ_{surface} は、Ga 原子の化学ポテンシャルとバルク Ga の化学ポテンシャルの差 $(\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}})$ の関数とした方が便利である。式(3.2.5)の表面形成エネルギー γ_{surface} を $(\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}})$ の関数として表すと、

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{surface}} &= E_{\text{total}} - \mu_{\text{GaN(bulk)}} n_{\text{N}} - \mu_{\text{Ga}} (n_{\text{Ga}} - n_{\text{N}}) + \\ &\quad \{ \mu_{\text{Ga(bulk)}} (n_{\text{Ga}} - n_{\text{N}}) - \mu_{\text{Ga(bulk)}} (n_{\text{Ga}} - n_{\text{N}}) \} - \mu_{\text{Mg}} n_{\text{Mg}} \\ &= E_{\text{total}} - \mu_{\text{GaN(bulk)}} n_{\text{N}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} (n_{\text{Ga}} - n_{\text{N}}) - \\ &\quad (\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}}) (n_{\text{Ga}} - n_{\text{N}}) - \mu_{\text{Mg}} n_{\text{Mg}}, \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

となる。式(3.2.11)において、右辺の第1~3項は定数値である。Mg 原子を扱わない($n_{\text{Mg}}=0$)の場合、 γ_{surface} と $(\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}})$ は線形関数となるので、 $(\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{N}})$ が直線の傾きであり、式(3.2.11)右辺の第1~3項は直線の切片に相当する。そのため、それぞれの構造ごとの全エネルギー E_{total} 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形成エネルギーの関係を得ることができる。

3.2.3 表面形成エネルギーの比較方法

本研究では表面形成エネルギーを用いて、GaN(10-11)および GaN(10-1-1)といった半極性 GaN に関する表面再構成について議論を行う。本研究において採用するそれぞれの再構成表面モデルは、計算に用いるユニットセル内の総原子数が異なるため、計算で得られたそ

それぞれの全エネルギーを直接比較することができない。そこで、ある表面構造における表面形成エネルギーを基準として、それぞれの表面構造に対する表面形成エネルギーのエネルギー差 $\Delta\gamma_{\text{surface}}$ を求めることにより、表面構造の相対的安定性を検討する。表面形成エネルギー差 $\Delta\gamma_{\text{surface}}$ は

$$\Delta\gamma_{\text{surface}} = E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{Ga}}\mu_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}}\mu_{\text{N}} - \Delta n_{\text{Mg}}\mu_{\text{Mg}}, \quad (3.2.12)$$

と定義される[29]。ここで、 E_{total} および E_{ref} は比較表面構造および基準表面構造における単位格子あたりの全エネルギーであり、 Δn_{Ga} (Δn_{N} , Δn_{Mg})は基準表面に対する比較表面の Ga 原子 (N, Mg 原子)の個数差である。前節の式(3.2.4)を用いることによって、式(3.2.12)から μ_{N} を消去することができ、

$$\begin{aligned} \Delta\gamma_{\text{surface}} &= E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{Ga}}\mu_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}}(\mu_{\text{GaN}(\text{bulk})} - \mu_{\text{Ga}}) - \Delta n_{\text{Mg}}\mu_{\text{Mg}} \\ &= E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{N}}\mu_{\text{GaN}(\text{bulk})} - \mu_{\text{Ga}}(\Delta n_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}}) - \Delta n_{\text{Mg}}\mu_{\text{Mg}}, \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

となる。さらに、前節と同様に Ga 原子の化学ポテンシャルとバルク Ga の化学ポテンシャルの差($\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}$)および μ_{Mg} の関数として、 $\Delta\gamma_{\text{surface}}$ は

$$\begin{aligned} \Delta\gamma_{\text{surface}} &= E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{N}}\mu_{\text{GaN}(\text{bulk})} - (\Delta n_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}})\mu_{\text{Ga}} \\ &\quad + \{(\Delta n_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}})\mu_{\text{Ga}(\text{bulk})} - (\Delta n_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}})\mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}\} - \Delta n_{\text{Mg}}\mu_{\text{Mg}} \\ &= E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{N}}\mu_{\text{GaN}(\text{bulk})} - \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}(\Delta n_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}}) \\ &\quad - (\Delta n_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{N}})(\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}) - \Delta n_{\text{Mg}}\mu_{\text{Mg}}, \end{aligned} \quad (3.2.14)$$

となる。式(3.2.14)を用いることによって、「表面領域」の原子数を数える代わりに、基準表面と比較表面の原子の個数差のみを数えればよい。基準表面構造に対するそれぞれの表面構造における全エネルギー差および原子の個数差によって、表面形成エネルギー差を計算することができる。

3.3 表面における原子の吸着・脱離

3.3.1 吸着・脱離エネルギー

吸着エネルギー E_{ad} は原子(分子)が外部から固体表面に吸着し, 安定化されたときに発生するエネルギーである. 図 3.2 に示すように, 原子が吸着後の全エネルギー($E_{base+adatom}$)と吸着前の全エネルギー($E_{base}+E_{adatom}$)との差をとることにより E_{ad} を求める.

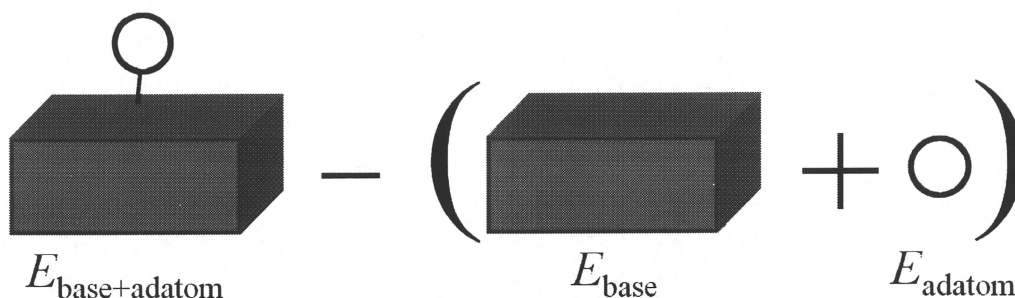


図 3.2: 吸着エネルギー算出方法の模式図.

3.3.2 気相中の化学ポテンシャル

従来, 原子の表面への吸着・脱離については, 第一原理計算などの計算結果から得られた吸着(脱離)エネルギーを比較することで議論を行ってきた. しかしながら, この方法では温度, 分子線圧力といった気相の状態を考慮することができない. 物質は気相中で温度, 圧力に対応するエネルギーをもっており, そのエネルギーに応じて吸着・脱離現象は大きく異なる. すなわち, 物質は気相中で Gibbs の自由エネルギー

$$G = U + pV - TS, \quad (3.3.1)$$

で定義されるエネルギーをもっている. ここで, U は系の内部エネルギー, p は圧力, V は体積, T は温度, S はエントロピーである. しかしながら, 本研究で扱うのは原子レベルであるため, 量子論に従う必要がある. そこで本研究では Kangawa らによって提案された 1 原子あたりの理想気体の自由エネルギー, すなわち気相中の原子の化学ポテンシャル μ_{gas} と基板表面の

化学ポテンシャル μ_{solid} を比較する手法[14]によって、温度、圧力を考慮した吸着原子の吸着・脱離について議論を行う。ここで基板表面の化学ポテンシャル μ_{solid} には第一原理計算結果から求めた吸着エネルギー E_{ad} の値を用いる。 μ_{gas} が μ_{solid} より小さければ吸着原子(分子)は気相中でより安定となるため脱離が起こり、逆に、 μ_{gas} が μ_{solid} より大きければ吸着原子(分子)は基板表面で安定化するため吸着が優位となる。図 3.3 に示すように、 $\mu_{solid} \leq \mu_{gas}$ ならば吸着が起こり、 $\mu_{solid} > \mu_{gas}$ ならば脱離が起こる。気相中における Ga(Mg)原子の化学ポテンシャルは量子統計化学の考えを用いて、

$$\mu_{Ga(Mg)-gas} = -k_B T \ln \left(k_B T / p_{Ga} \times g (2\pi k_B T / h^2)^{3/2} \right), \quad (3.3.2)$$

と表される。ここで、定数 k_B , g , m , h はそれぞれボルツマン定数、電子の基底状態に存在する量子重度(Ga では $g=2$, Mg では $g=1$)[30], 原子の質量, プランク定数である。 T, p はそれぞれ温度および圧力である。本研究では、(Mg 吸着) GaN 表面の安定性については、Ga 原子の吸着エネルギー $\mu_{Ga-solid}$ と Ga 原子の気相中の化学ポテンシャル μ_{Ga-gas} を比較することにより、Ga 原子の GaN 表面への吸着・脱離を検討する。GaN 表面における Mg 原子の脱離については、Mg 原子の吸着エネルギー $\mu_{Mg-solid}$ と Mg 原子の気相中の化学ポテンシャル μ_{Mg-gas} を比較することにより、Mg 原子の GaN 表面への吸着・脱離を検討する。

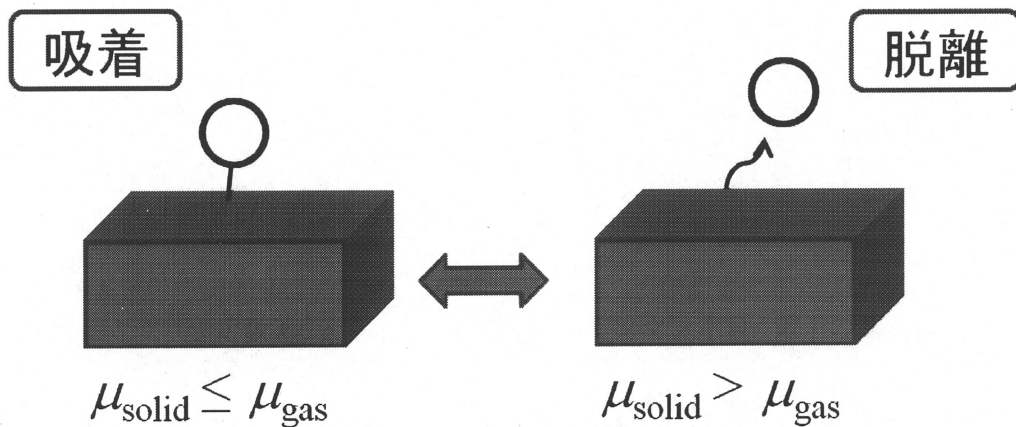


図 3.3: 表面における吸着・脱離状態の決定条件.

第4章 半極性 GaN における表面再構成

本章では, Mg 原子が吸着した半極性 GaN 表面の安定性を検討するために必要となる, 半極性 GaN(10-11)面およびステップを導入した GaN(10-1-1)面(以下 tilted-GaN(10-1-1)面)の表面再構成を明らかにする. 具体的には, 第一原理計算結果から求めた各再構成表面における表面形成エネルギーを用いて, 最安定表面構造を決定する. さらに, 成長条件として温度および Ga 圧を考慮し, これらを関数とした表面構造状態図を作成することで, 成長条件下における GaN(10-11)面および tilted-GaN(10-1-1)面の表面再構成を明らかにする.

4.1 半極性 GaN(10-11)面

それぞれの表面構造において原子数が異なる場合には, 各表面構造の全エネルギーを直接比較して表面構造の安定性を議論することはできない. そこで, 基準とした表面構造の表面形成エネルギーと各表面構造における表面形成エネルギーとのエネルギー差 $\Delta\gamma_{\text{surface}}$ (3.2.13 式)を計算し, 表面構造の安定性を検討する.

図 4.1 は, GaN(10-11)面におけるそれぞれの再構成表面の表面エネルギー γ_{surface} (3.2.3 式)を図 4.2(b)に示す N 脱離表面(N desorption)の表面エネルギー γ_{surface} を基準として示したものである. ここで N 脱離表面とは N 原子と Ga 原子が表面に混在する表面構造であり, 表面に存在する N および Ga 原子は共にそれぞれ 1 つのダングリングボンドをもつ. 図の横軸の値は, Ga 原子の化学ポテンシャルとバルク Ga の化学ポテンシャルの差($\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}}$)であり, 左端になるほど Ga-poor(N-rich)条件を表しており, 気相には Ga が少ないことを意味する. 一方, $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = 0$ は Ga-rich 条件の限界であり, $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = 0$ に近づくほど, Ga-rich 条件として気相には Ga が多いことを意味する.

図 4.1 から, 極めて N-rich 条件下においては, 図 4.2(a)に示す N 原子で終端された理想表面(Ideal surface)が安定となり, $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -1.17(\text{eV})$ で理想表面よりも N 脱離表面がエネルギー的に有利となる. さらに, $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -0.45(\text{eV})$ で N 脱離表面よりも図 4.2(c)に示す Ga 原子で表面が覆われた Ga monolayer 表面がエネルギー的に有利となり, 極めて Ga-rich 条件である $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -0.09(\text{eV})$ 以降では, 図 4.2(d)に示す Ga monolayer 表面にさらに Ga 原子が表面に堆積した Ga bilayer 表面が安定となることがわかる. これは, N-rich 条件下では, (2.3)節で述べた EC 則を満たすような表面が安定化し(表 4.1 に各再構成表面モデルの表面におけるダングリングボンド中の電子数を示す), Ga-rich 条件下では, Ga 原子が堆積し, 金属的な表面が安定化したと考えられる. さらに, Ga-Ga ダイマー構造をもつ表面はどの領域においても準安定であることがわかる. これは図 4.3 に示すように, Ga-Ga ダイ

マー構造を形成する上で必要となる Ga 原子の吸着サイト(図 4.3 における A サイト)が格子間サイトに相当するため, この Ga 原子のまわりにひずみが導入されると考えられる. 表 4.2 に GaN 結晶における理想的なボンド角の値および A サイトにおける Ga 原子と結合する N 原子のなすボンド角の値を示す. この値はバルク状態におけるものと大きく異なることから, GaN(10-11)面における Ga-Ga ダイマー構造はエネルギー的に極めて不利になり, Ga-Ga ダイマー構造をもつ表面構造は準安定であることがわかる.

以上の計算結果の妥当性を確認するために, 本計算結果により得られた表面再構成の傾向と他の面方位における表面再構成の傾向とを比較する. 図 4.4 および 4.5 はそれぞれ Northrup らが行った第一原理計算結果による極性 GaN(0001)面および無極性 GaN(1-100)面の状態図である[31, 32]. 図 4.4 から, N-rich 条件下において EC 則を満たす(2×2)-N_{ad}表面および(2×2)-Ga_{ad}表面が安定化し, Ga-rich 条件下において Ga 原子が堆積した金属的な表面構造である pseudo-(1×1)表面が安定化することがわかる. また, 図 4.5 から同様に, N-rich 条件下において EC 則を満たす Ga-N dimer 表面が安定化し, Ga-rich 条件下において Ga 原子が堆積した金属的な表面構造である Ga-Ga dimer 表面および Ga monolayer on Ga-Ga dimer 表面が安定化することがわかる. 以上のように, 本研究で検討した半極性面における表面再構成の傾向と Northrup らが検討した, 極性面および無極性面における表面再構成の傾向は定性的に一致しており, 本研究により得られた第一原理計算による表面形成エネルギー計算結果は妥当であると考えられる.

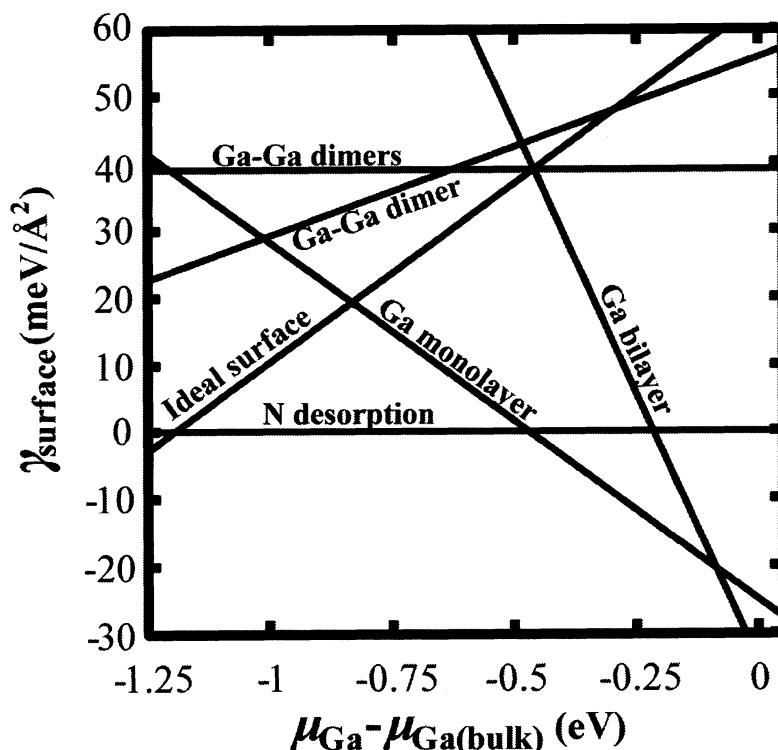


図 4.1: GaN(10-11)面における N 脱離表面を基準とした各再構成表面の表面形成エネルギー差.

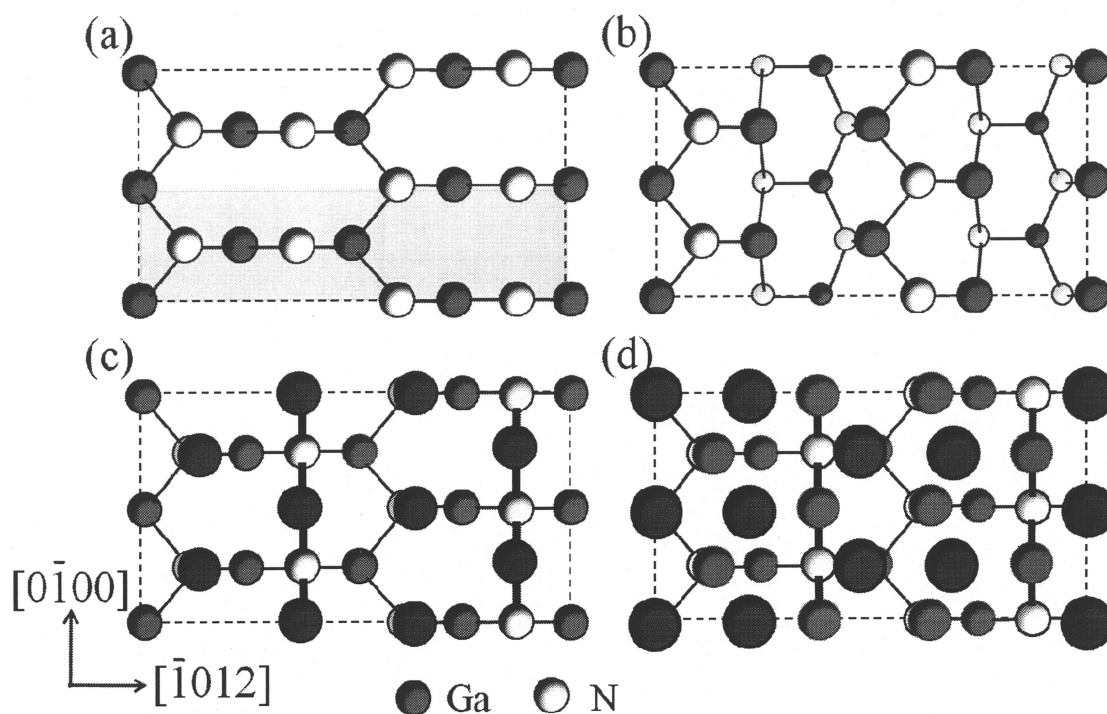


図 4.2: GaN(10-11)面における再構成表面の模式図. それぞれ(a)Ideal surface, (b)N desorption, (c)Ga monolayer および(d)Ga bilayer 表面である.

表 4.1: 各再構成表面モデルの表面におけるダングリングボンド中の電子の数.

	Ideal surface (N-N diemrs)	N desorption	Ga monolayer	Ga bilayer
電子数	-5	3	15	

	Ga-Ga dimer	Ga-Ga dimers
電子数	-3	-1

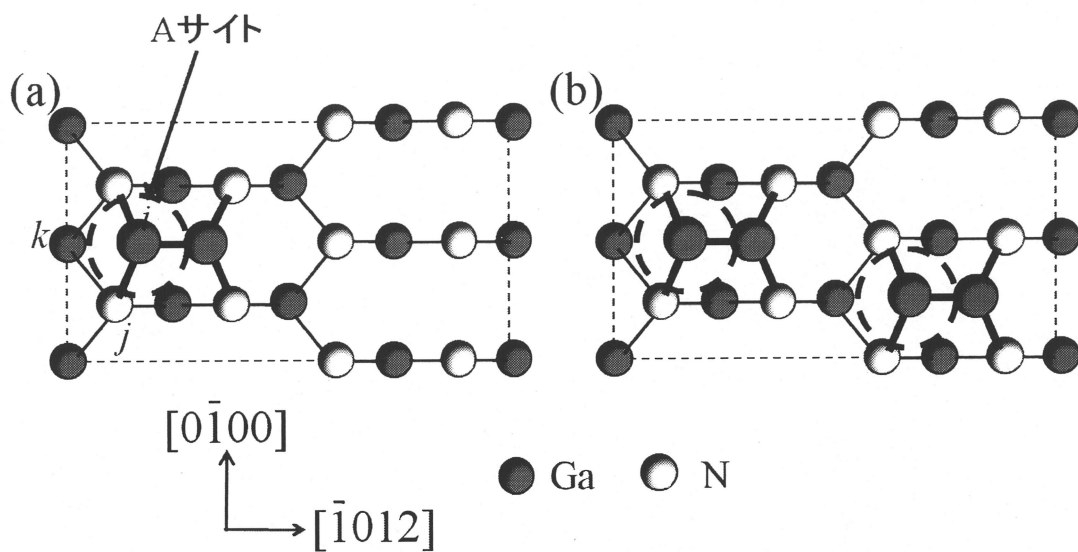


図 4.3: Ga-Ga ダイマー構造を含む表面構造不安定化要因と考えられる Ga 原子の吸着サイト. それぞれ, (a)Ga-Ga dimer および(b)Ga-Ga dimers 表面である.

表 4.2: GaN 結晶における理想的なボンド角の値と, 図 4.3 における A サイトにおける Ga 原子と結合する N 原子のなすボンド角の値.

	$\theta_{ijk}(^{\circ})$
GaN Bulk	109.47
Ga-Ga dimer	80.48

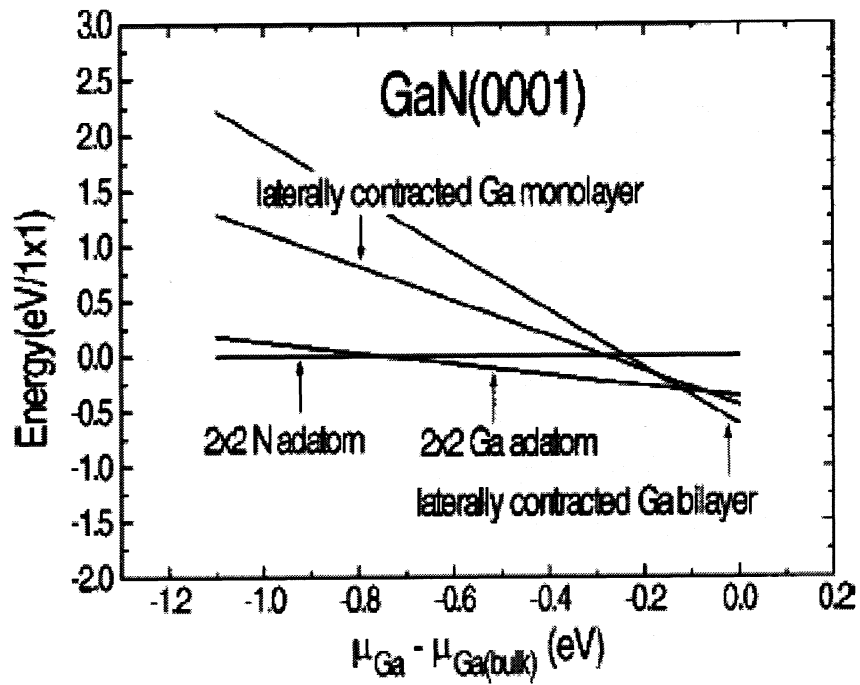


図 4.4: Northrup らが行った第一原理計算結果による極性 GaN(0001)面の状態図[31].

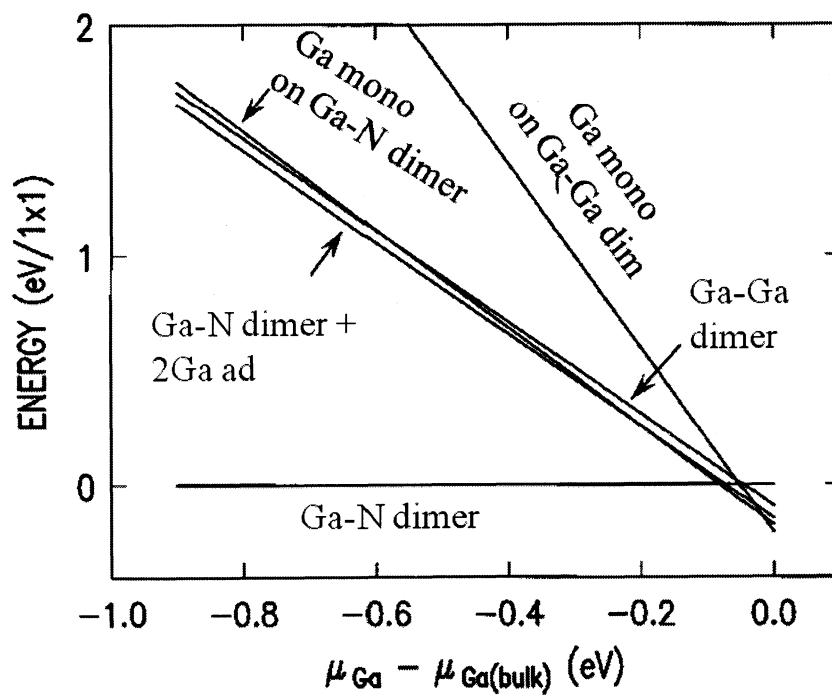


図 4.5: Northrup らが行った第一原理計算結果による無極性 GaN(1-100)面の状態図[32].

ここまでは、 $T=0$ および $p=0$ における GaN(10-11)面の表面再構成について検討した。しかしながら、実際の GaN の結晶成長は、有限温度および有限圧力の下で行われており、成長条件下における表面再構成を決定することはできない。そこで次に、温度および Ga 圧の変化に対する表面における Ga 原子の吸着・脱離に注目することにより、成長条件下における表面構造の安定性を検討する。具体的には、前節において決定した Ga 原子の化学ポテンシャル μ_{Ga} に対応する安定表面における Ga 原子の吸着エネルギー $E_{\text{ad}} (= \mu_{\text{solid}})$ を求め、 μ_{solid} と温度および Ga 圧を関数とする Ga 原子の気相中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Ga-gas}}$ とを比較することで表面構造状態図を作成し、成長条件下における表面構造の安定性を検討する。

図 4.6 は、GaN(10-11)面における再構成表面の相互の関係を模式的に示したものである。ここで、N 脱離表面は理想表面から N 原子を 4 個脱離させた表面であるが、ここでは、理想表面に GaN 分子が 4 個吸着し、さらにその表面に対して Ga 原子が 4 個吸着した表面として扱う。以上のことを踏まえると、理想表面に Ga 原子が 4 個吸着すると N 脱離表面が出現し、N 脱離表面に Ga 原子が 8 個吸着すると Ga monolayer 表面が出現し、さらに Ga monolayer 表面に Ga 原子が 8 個吸着すると Ga bilayer 表面が出現すると考えられる。このときの Ga 原子 1 個あたりの吸着エネルギー $E_{\text{ad}} (= \mu_{\text{solid}})$ を表 4.3 に示す。これらの値と気相中における Ga 原子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Ga-gas}}$ の値を比較することにより、温度および Ga 圧の関数とした表面構造状態図を作成する。

図 4.7 は GaN(10-11)面における表面構造状態図を示したものである。図 4.7 から、低温および高 Ga 圧下では Ga bilayer および Ga monolayer 表面が出現し、高温および低 Ga 圧下では N 脱離表面および理想表面が出現することがわかる。これは低温および高 Ga 圧下では、表面に Ga 原子が堆積しやすく、金属的な再構成表面(Ga bilayer および Ga monolayer)が安定化し、一方、高温および低 Ga 圧下では、Ga 原子が表面から脱離し、EC 則を満たすような表面(N 脱離表面および理想表面)が安定化することに因る。また、Ga monolayer 表面および N 脱離表面が安定となる領域が非常に広いため、主に、この二つの表面が成長中に出現すると推測される。ここで、実験において観測されている(0001)面の表面再構成について確認すると、Xue らは MBE 法(molecular beam epitaxy)により成長温度 900~950K における Ga-rich 条件において EC 則を満たす(2×2)-Ga_{ad} 表面を観測[33]し、Smith らは、MBE 法により成長温度 850~950K における N-rich 条件において EC 則を満たす(2×2)-N_{ad} 表面および Ga-rich の極限において表面に Ga 原子が堆積した pseudo-(1×1)表面を観測[34]している。このことから、850~950K において EC 則を満たすような表面と表面に Ga 原子が堆積した表面との境界温度があることが推測される。図 4.7 から、通常の MBE 法における Ga 圧の条件 $\sim 10^{-6}$ Torr において、EC 則を満たすような表面である N 脱離表面と表面に Ga 原子が堆積した Ga monolayer 表面の境界温度は ~ 900 K であることがわかる。このことから、本研究結果は実験温度領域における結果と定性的に一致しており、本計算の妥当性を示唆するものである。

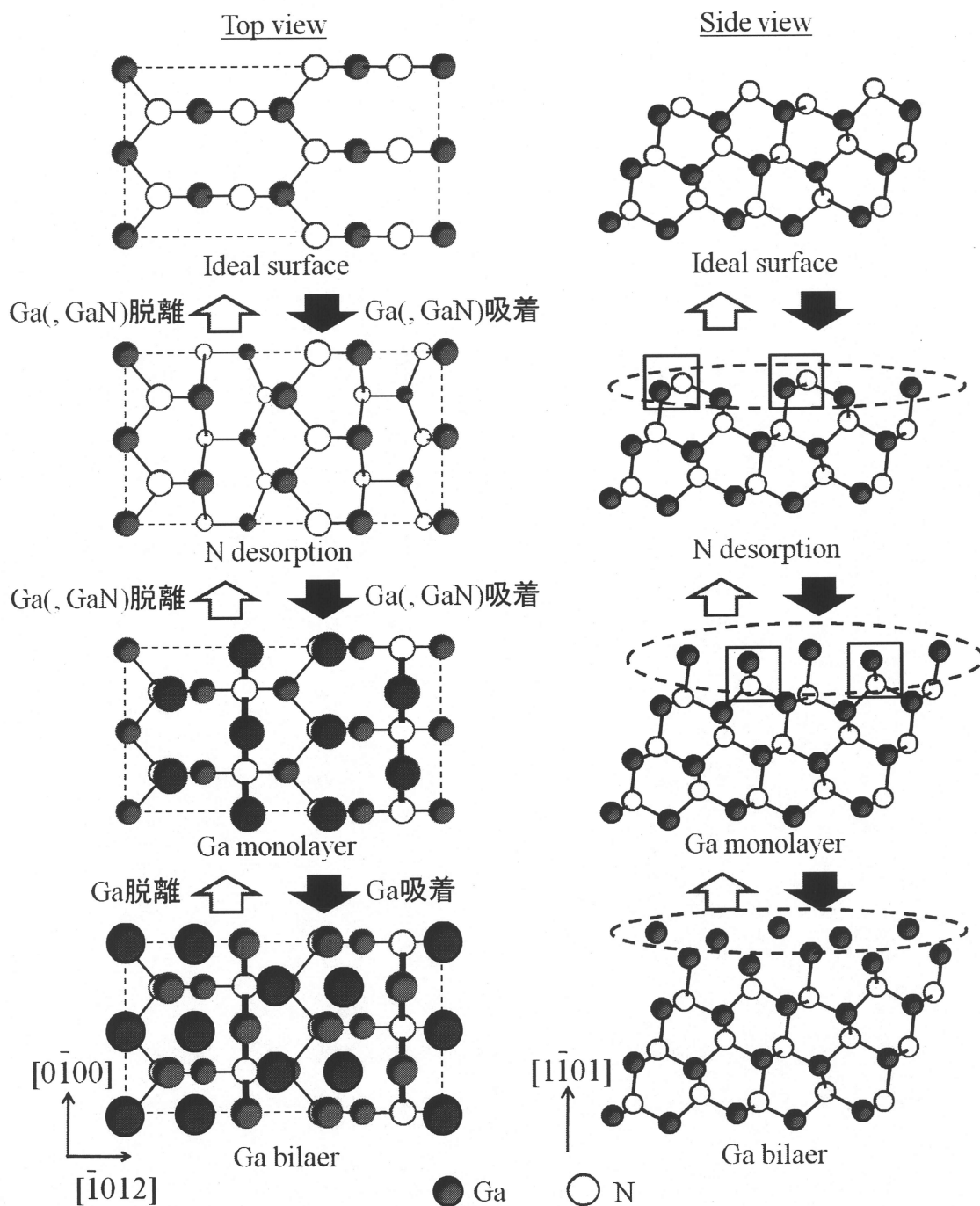


図 4.6: Ga 原子(, GaN 分子)の吸着・脱離による GaN(10-11)表面の変化を示した模式図.
Side view において, 点線で囲んだ原子は吸着・脱離する原子である. また, 四角
で囲んだ原子は, GaN 分子として吸着・脱離した原子である.

表 4.3: GaN(10-11)表面における各安定表面構造の Ga 原子 1 個あたりの吸着エネルギー E_{ad} .

E_{ad} (N desorption), E_{ad} (Ga monolayer), E_{ad} (Ga bilayer)はそれぞれ, 理想表面に Ga 原子が吸着して N 脱離表面が出現するときの吸着エネルギー, N 脱離表面に Ga 原子が吸着して Ga monolayer 表面が出現するときの吸着エネルギーおよび Ga monolayer 表面に Ga 原子が吸着して Ga bilayer 表面が出現するときの吸着エネルギーを表す.

	N desorption	Ga monolayer	Ga bilayer
E_{ad} (eV)	-3.910	-3.179	-2.800

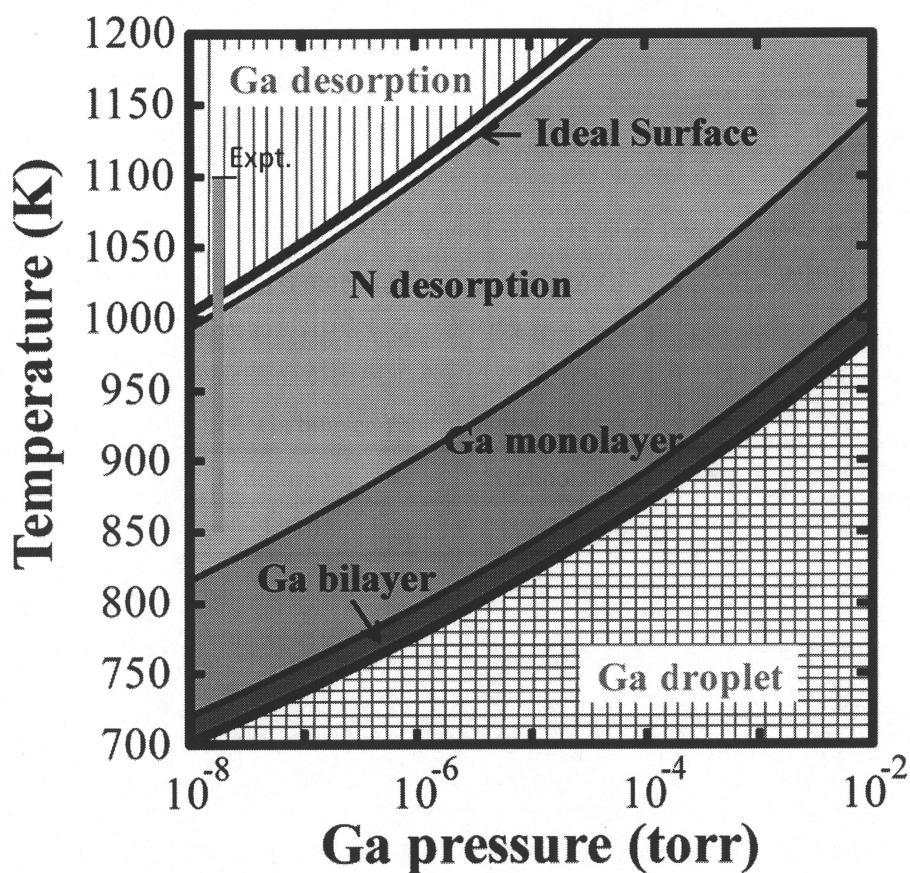


図 4.7: GaN(10-11)面における表面構造状態図. 図中において, 網線を引いた領域は Ga 原子が表面に堆積して Ga 液滴を形成する領域であり, 縦線を引いた領域は Ga 原子が表面から脱離していく領域を示している. また, MBE 法における GaN 結晶成長温度領域を図中に示す.

4.2 半極性 GaN(10-1-1)面

図 4.8 は, tilted-GaN(10-1-1)面におけるそれぞれの表面再構成の表面エネルギー γ_{surface} (3.2.3 式)を図 4.9(a)に示す Ga-Ga dimer 表面における表面エネルギー γ_{surface} を基準として示したものである. ここで Ga-Ga dimer 表面とは, Ga-Ga ダイマー構造を 1 組もつ表面である. 図の横軸の値は, Ga 原子の化学ポテンシャルとバルク Ga の化学ポテンシャルの差 ($\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}}$)であり, 縦軸の値は, Ga-Ga dimer 表面の表面形成エネルギー γ_{surface} を基準とした表面形成エネルギー差 $\Delta\gamma_{\text{surface}}$ である. 図 4.8 から, N-rich 条件から適度な Ga-rich 条件における広い μ_{Ga} 領域において Ga-Ga dimer 表面が安定となり, $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -0.52(\text{eV})$ で Ga-Ga dimer 表面よりも図 4.9(b)に示す Ga-Ga dimer 表面に Ga 原子が 2 個吸着して表面が Ga 原子で終端された Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面がエネルギー的に有利となる. さらに, $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -0.2(\text{eV})$ で Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面よりも図 4.9(c)に示す Ga 原子が表面に堆積した Ga bilayer 表面がエネルギー的に有利となり, 極めて Ga-rich 条件である $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -0.09(\text{eV})$ 以降では, 図 4.9(d)に示す Ga 原子がさらに表面に堆積した Ga bilayer on Ga-Ga dimer 表面が安定であることがわかる. これは, N-rich 条件下では, EC 則を満たすような表面(Ga-Ga dimer)が安定化し, Ga-rich 条件下では, Ga 原子が堆積し, 金属的な表面(Ga adlayer with Ga-Ga dimer, Ga bilayer および Ga bilayer on Ga-Ga dimer)が安定化したことに起因する. さらに, Ga vacancy 表面は, どの領域においても準安定となることがわかる.

この計算結果は, 他の面方位における表面再構成の傾向と定性的に一致しており, 本研究により得られた第一原理計算による表面形成エネルギー計算結果は妥当であると考えられる.

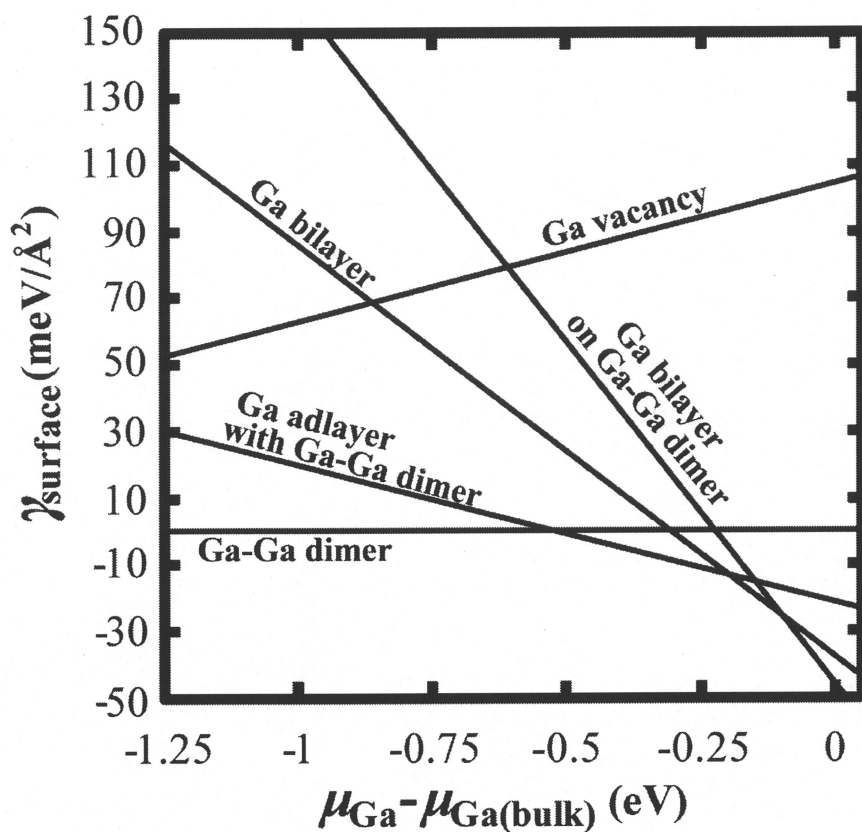


図 4.8: tilted-GaN(10-1-1)面における Ga-Ga dimer 表面を基準とした各再構成表面の表面形成エネルギー差.

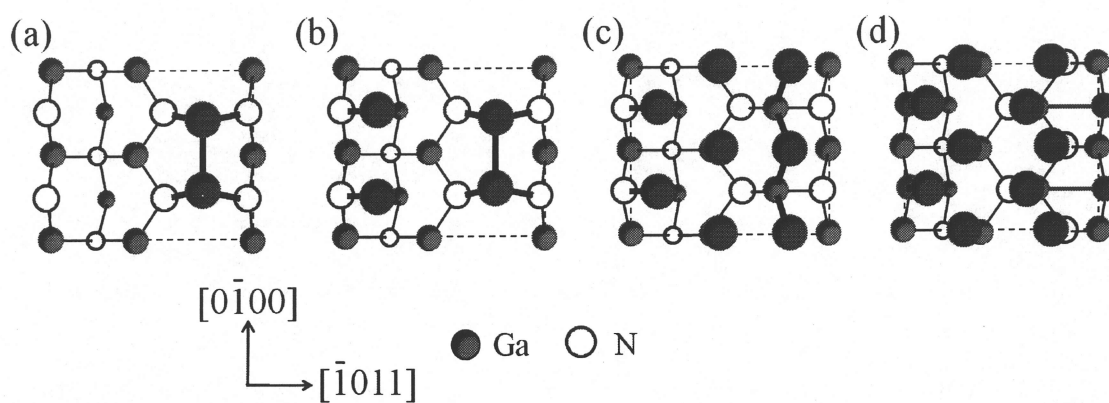


図 4.9: tilted-GaN(10-1-1)面における再構成表面の模式図. それぞれ(a)Ga-Ga dimer, (b)Ga adlayer with Ga-Ga dimer, (c)Ga bilayer および(d)Ga bilayer on Ga-Ga dimer 表面である.

次に、前節と同様に温度および Ga 圧の変化に対する表面における Ga 原子の吸着・脱離に注目することにより、成長条件下における表面構造の安定性を検討する。図 4.10 は、tilted-GaN(10-1-1)面における再構成表面の相互の関係を模式的に示したものである。ここで、Ga bilayer on Ga-Ga dimer 表面は Ga bilayer 表面から GaN 分子が 2 個脱離し、さらにその表面に対して Ga 原子が 6 個吸着した表面として扱う。このとき、Ga-Ga dimer 表面に Ga 原子が 2 個吸着すると Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面が出現し、Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面に Ga 原子が 4 個吸着すると Ga bilayer 表面が出現し、さらに Ga bilayer 表面に Ga 原子が 4 個吸着すると Ga bilayer on Ga-Ga dimer 表面が出現すると考えられる。このときの Ga 原子 1 個あたりの吸着エネルギー $E_{ad}(=\mu_{solid})$ を表 4.4 に示す。これらの値と気相中における Ga 原子の化学ポテンシャル μ_{Ga-gas} の値を比較することにより、温度および Ga 圧を関数とした構造状態図を作成する。

図 4.11 は tilted-GaN(10-1-1)面における表面構造状態図を示したものである。図 4.11 から、低温および高 Ga 圧下では Ga adlayer with Ga-Ga dimer, Ga bilayer および Ga bilayer on Ga-Ga dimer 表面が出現し、高温および低 Ga 圧下では Ga-Ga dimer 表面が出現することがわかる。これは低温および高 Ga 圧下では、表面に Ga 原子が堆積しやすく、金属的な再構成表面(Ga adlayer with Ga-Ga dimer, Ga bilayer, Ga bilayer on Ga-Ga dimer)が安定化し、一方、高温および低 Ga 圧下では、Ga 原子が表面から脱離し、EC 則を満たすような表面(Ga-Ga dimer)が安定化することに因る。また、Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面および Ga-Ga dimer 表面の安定領域が非常に広いため、主に、この二つの表面が成長中に出現すると推測される。前節と同様に、図 4.11 から、通常 MBE 法よる Ga 圧 $\sim 10^{-6}$ において、EC 則を満たすような表面である Ga-Ga dimer 表面と表面に Ga 原子が堆積した Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面の境界温度は $\sim 900K$ であることから、本研究結果は実験温度領域における結果と定性的に一致しており、本計算の妥当性を示唆するものである。

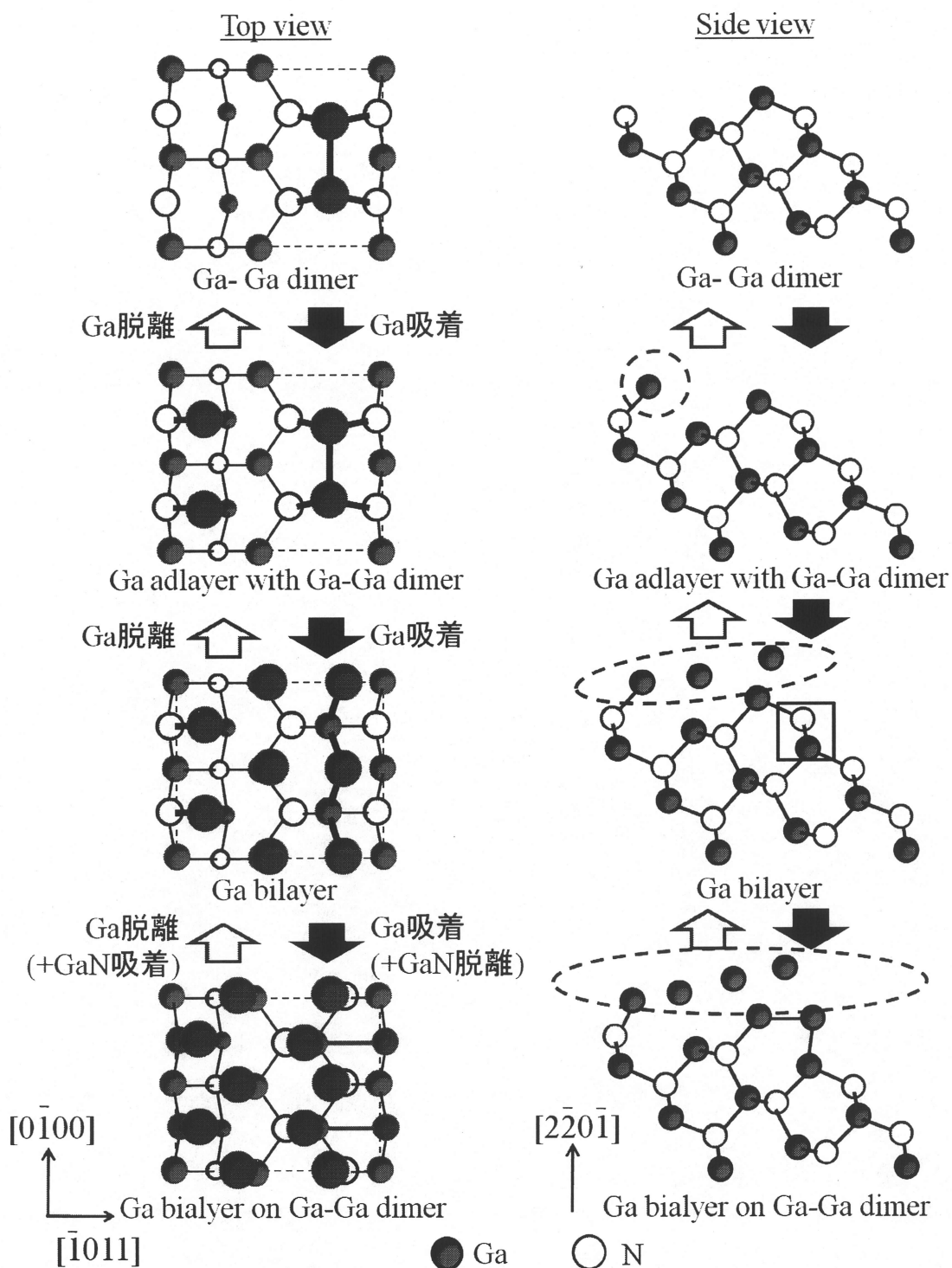


図 4.10: Ga 原子(, GaN 分子)の吸着・脱離による tilted-GaN(10-1-1)表面の変化を示した模式図. Side view において, 点線で囲んだ原子は吸着・脱離する原子である. また, 四角で囲んだ原子は, GaN 分子として吸着・脱離した原子である.

表 4.4: tilted-GaN(10-1-1)表面における各安定表面構造の Ga 原子 1 個あたりの吸着エネルギー $-E_{\text{ad}}$. E_{ad} (Ga adlayer with Ga-Ga dimer), E_{ad} (Ga bilayer)および E_{ad} (Ga bilayer on Ga-Ga dimer)はそれぞれ, Ga-Ga dimer 表面に Ga 原子が吸着して Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面が出現するときの吸着エネルギー, Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面に Ga 原子が吸着して Ga bilayer 表面が出現するときの吸着エネルギーおよび Ga bilayer 表面に Ga 原子が吸着して Ga bilayer on Ga-Ga dimer 表面が出現するときの吸着エネルギーを表す.

	Ga adlayer with Ga-Ga dimer	Ga bilayer	Ga bilayer on Ga-Ga dimer
E_{ad} (eV/atom)	-3.228	-2.909	-2.806

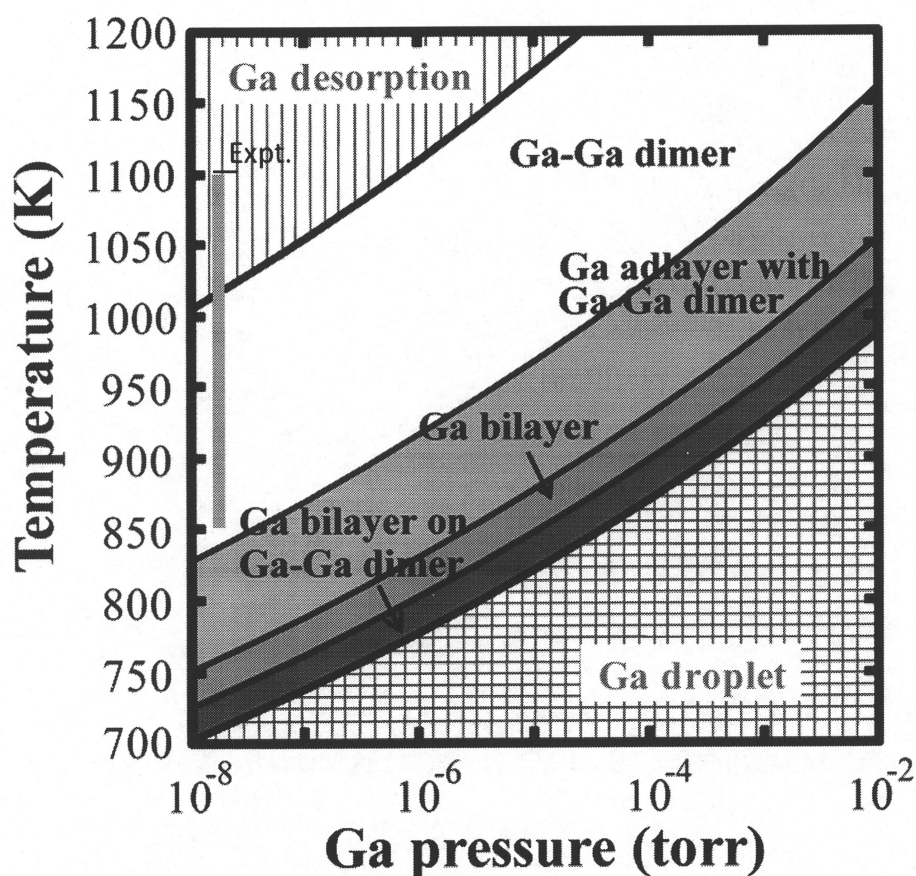


図 4.11: tilted-GaN(10-1-1)面における表面構造状態図. 図中において, 網線を引いた領域は Ga 原子が表面に堆積して Ga 液滴を形成する領域であり, 縦線を引いた領域は Ga 原子が表面から脱離していく領域を示している. また, MBE 法における GaN 結晶成長温度領域を図中に示す.

第5章 GaN(10-11)表面上の Mg 吸着

本章では、極性 GaN(0001)面および半極性 GaN(10-11)面に関する Mg 吸着表面の安定性を明らかにし、それぞれの結果を比較することで、GaN(10-11)面での Mg 濃度が GaN(0001)面でのそれに比べて高くなる原因を検討する。ここで Mg 吸着表面とは、最表面 Ga 原子が Mg 原子に置換した表面である。具体的には、第一原理計算から求めた各 Mg 吸着表面の表面形成エネルギーを用いて Mg 吸着表面の安定性を決定する。さらに、成長条件として温度および Ga 圧の関数とした表面構造状態図を作成し、成長条件を考慮した Mg 吸着表面の安定性を明らかにすることで、GaN(0001)面および GaN(10-11)面での Mg 原子の取り込みにおける差異を明らかにする。

5.1 GaN 表面上の Mg 原子の取り込み

本節では、第一原理計算を用いて求めた各 Mg 吸着表面の表面形成エネルギーを用いて Mg 吸着表面の安定性を決定し、さらに成長条件として温度および Ga 圧の関数とした表面構造状態図を作成することで、成長条件を考慮した Mg 吸着表面の安定性を明らかにする。

5.1.1 Mg 吸着 GaN(10-11)表面の安定性

図 5.1 は Ga 原子の化学ポテンシャル μ_{Ga} と Mg 原子の化学ポテンシャル μ_{Mg} の関数として Mg 原子の吸着を考慮した場合での GaN(0001)面および GaN(10-11)面の最安定構造を示したものである。ここで、図の横軸の値は、バルク状態の Ga を基準とした Ga 原子の化学ポテンシャルの値($\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}}$)であり、縦軸の値は、バルク状態の Mg を基準とした Mg 原子の化学ポテンシャルの値($\mu_{\text{Mg}} - \mu_{\text{Mg(bulk)}}$)である。また、図中の点線は、Mg 過剰供給の上限を示しており、この点線より低い条件でドーピングが実現するものと考えられる。このとき、 μ_{Mg} は $3\mu_{\text{Mg}} + 2\mu_{\text{N}} = E_{\text{Mg}_3\text{N}_2}$ から導き出される値を用いている。

図 5.1(a)および 5.1(b)から、Mg 原子が取り込まれる表面は、GaN(0001)面では理想表面(Ideal surface)であり、GaN(10-11)面では N-rich 条件において N 脱離表面(N desorption)、Ga-rich 条件において Ga monolayer 表面であると推測される。また、Mg-rich 条件(点線付近)においては、GaN(0001)面および GaN(10-11)面のどちらにおいても、ほぼ全ての μ_{Ga} 領域で Mg 原子が取り込まれた表面が安定となることがわかる。これは、表面に Mg 原子が取り込まれることに

より表面ダングリングボンドに存在する電子が減少し、EC 則を満たすような表面が安定化することに起因する。表 5.1 に表面に Mg 原子が取り込まれたときにおけるダングリングボンドに存在する電子数の増減を示す。一方, Mg の供給量が少ないとき, すなわち Mg-poor 条件においては, GaN(0001)面では, N-rich 条件下においては Mg 吸着表面が安定となる領域が広いが, Ga-rich 条件下においては Mg 吸着表面が安定となる領域は狭く, Mg 原子は表面に取り込まれにくいと推測される。GaN(10-11)面では, 広範な Mg 原子の化学ポテンシャル領域において適度な Mg-rich 条件でなければ Mg 吸着表面が安定化しないため Mg 原子は表面に取り込まれにくいと推測される。これは, Mg 原子が表面に取り込まれることに起因するエネルギー利得 E_{gain} が GaN(0001)面に比べて GaN(10-11)面では小さいことに起因する。表 5.2 に Mg 原子 1 個が GaN 表面に取り込まれることに起因したエネルギー利得 E_{gain} の値を示す。

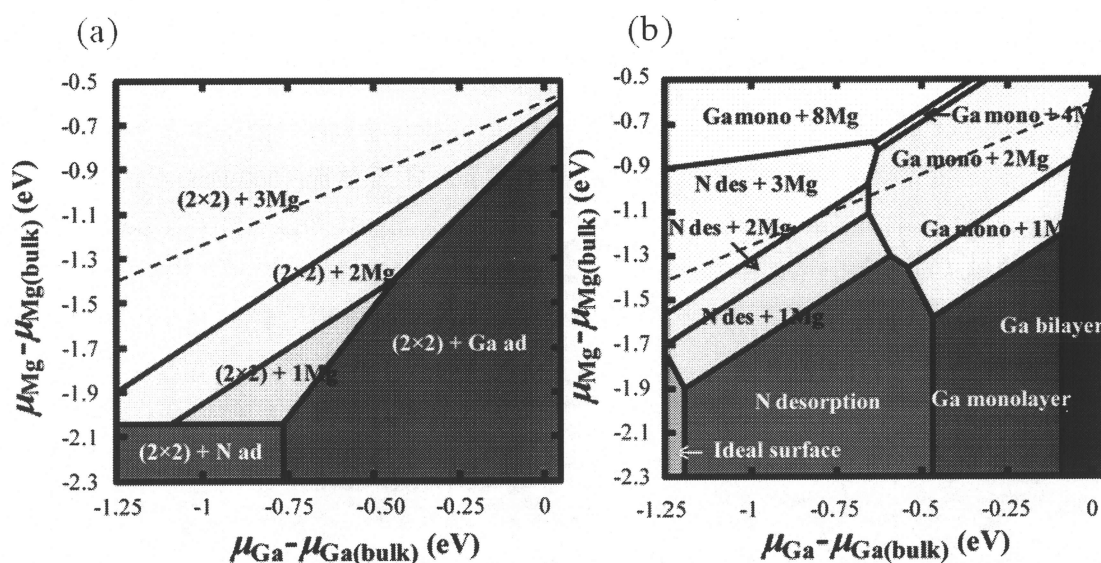


図 5.1: Ga 原子の化学ポテンシャル μ_{Ga} と Mg 原子の化学ポテンシャル μ_{Mg} の関数とした Mg 原子の吸着を考慮した場合での GaN(0001)面および GaN(10-11)面の最安定構造。

表 5.1: 表面に Mg 原子が取り込まれたときにおけるダングリングボンドに存在する電子数の増減.

Number of Mg atoms	(2×2)-ideal surface	N desorption	Ga monolayer
0	3	3	15
1	2	2	14
2	1	1	13
3	0	0	12

表 5.2: Mg 原子 1 個が GaN 表面に取り込まれることに起因するエネルギー利得 E_{gain} の値. E_{gain} の値は Ideal surface+Mg および N desorption +Mg では, $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -1.0(\text{eV})$ に対応する γ_{surface} を用い, Ga monolayer + Mg では, $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -0.25(\text{eV})$ に対応する γ_{surface} を用いて計算した.

	Ideal surface + Mg	N desorption + Mg	Ga monolayer + Mg
$E_{\text{gain}}(\text{eV})$	-2.04	-1.70	-1.36

5.1.2 成長条件下での GaN 表面上の Mg 原子の吸着

前節では, $T=0$ および $p=0$ における Mg 吸着 GaN(10-11)表面の安定性を Ga および Mg 原子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Ga}}(\mu_{\text{Mg}})$ の関数として明らかにした. 本節では, 温度および Ga 圧の変化に対する表面における Ga 原子の吸着・脱離に注目することにより, 成長条件を考慮した Mg 吸着表面の安定性を明らかにする. 具体的には, 実際に GaN 結晶への Mg ドーピングを行う際に与えられる Mg と Ga の供給量比から Mg 圧と Ga 圧の比 ($p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}$) を決めることにより, Ga および Mg 原子の化学ポテンシャルに対応する表面の最安定構造を一意的に決めることができる. これにより温度および Ga 圧の関数とした表面構造状態図を作成し, 成長条件を考慮した Mg 吸着表面の安定性を解明する.

図 5.2 は実験において Mg 供給量が多い場合 ($p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.02$) における温度および Ga 圧を関数とした表面構造状態図である. 図 5.2(a) および 5.2(b) から, GaN(0001)面および GaN(10-11)面ともに, 成長条件を考慮すると Mg 吸着表面が安定表面として現れないことがわかる. そこで次に, Mg 圧と Ga 圧の比を高くしていくことで Mg 吸着表面が現れるかを明らかにするために, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.05$, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.2$ と圧力比を高くした場合の状態図を作成する. 図 5.3 は

$p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.05$ における温度および Ga 圧を関数とした表面構造状態図である。図 5.3(a)および 5.3(b)から, GaN(0001)面では, $p_{\text{Ga}}=10^{-6}(\text{torr})$ の条件下で温度 968~983(K)の範囲において(2×2)-理想表面に Mg 原子が 1 個取り込まれた表面が出現することがわかる。一方, GaN(10-11)面では, Mg 吸着表面は現れない。図 5.4 は, さらに Mg 圧と Ga 圧の比を高くした, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.2$ における表面構造状態図である。図 5.4(a)および 5.4(b)から, GaN(0001)面では, $p_{\text{Ga}}=10^{-6}(\text{torr})$ の条件下で温度 938~1012(K)の範囲において(2×2)-理想表面に Mg 原子が 1 個取り込まれた表面が出現する。一方, GaN(10-11)面では, $p_{\text{Ga}}=10^{-6}(\text{torr})$ の条件下で温度 793~903(K)の範囲において Ga monolayer 表面に Mg 原子が 1 個取り込まれた表面が出現する。図 5.5 に Mg 原子が 1 個取り込まれたときの表面構造の模式図を示す。

以上のことから, ある成長条件下において, GaN(0001)面では, (2×2)-理想表面に Mg 原子が 1 個取り込まれた表面が, GaN(10-11)面では, Ga monolayer 表面に Mg 原子が 1 個取り込まれた表面が安定化することが示された。また, 本研究において比較対象とする MOVPE 法のような N-rich 条件下において GaN 結晶成長が行われる場合では, GaN(0001)面に比べて Mg 吸着表面の安定領域が狭い GaN(10-11)面は Mg 原子が表面に取り込まれにくいことが推測される。しかしながら, この結果は, GaN(10-11)面は GaN(0001)面よりも Mg 濃度が高い[9]という実験結果と矛盾する。そこで次節では, Mg 原子の表面からの脱離に着目して議論を行う。

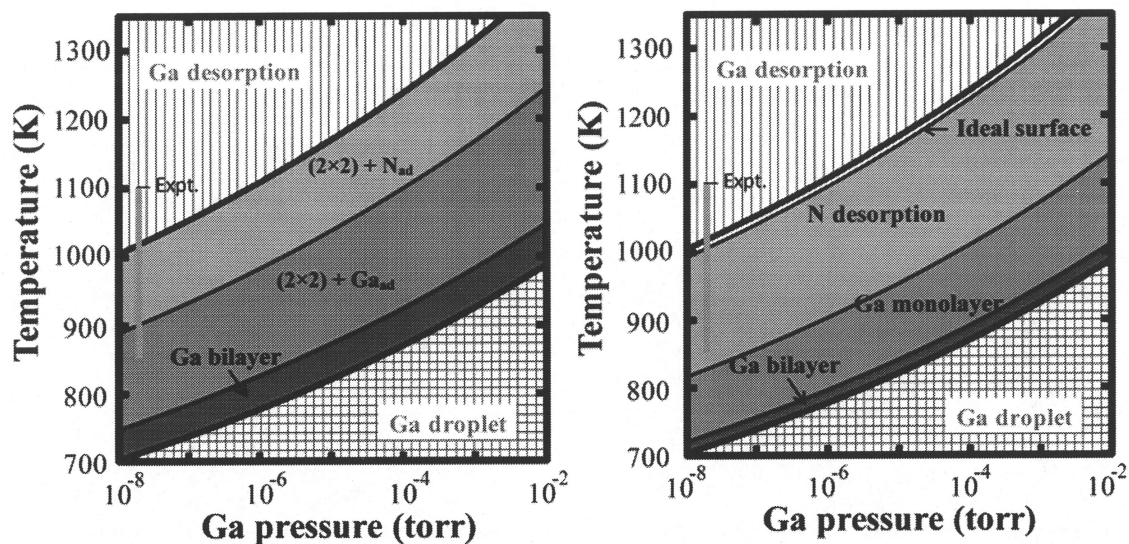


図 5.2: Mg 原子を考慮した(a)GaN(0001)面および(b)GaN(10-11)面に関する Ga 圧, 温度を関数とした表面構造状態図. ここで, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.02$ としている.

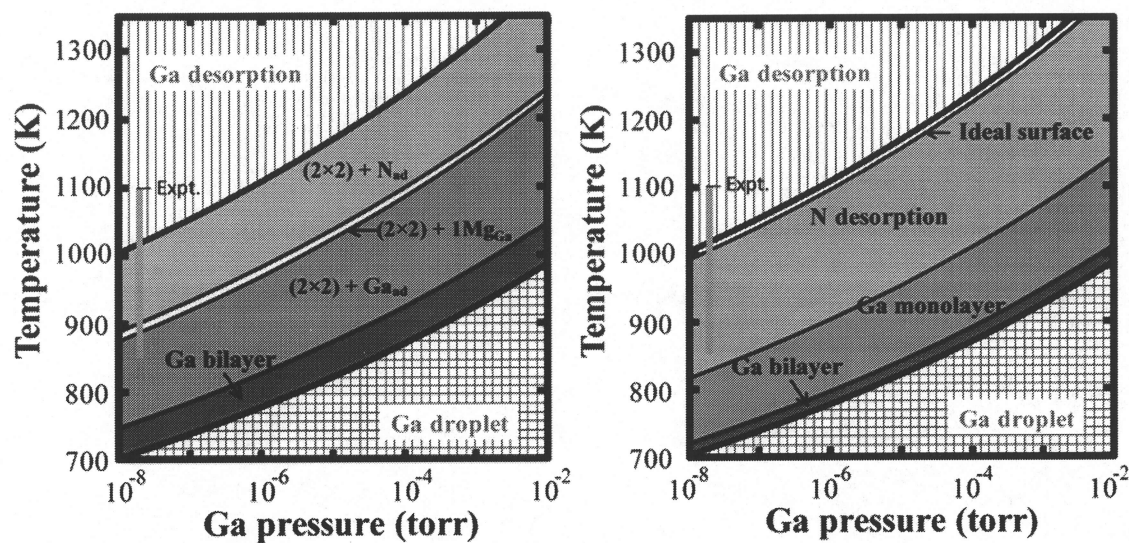


図 5.3: Mg 原子を考慮した(a)GaN(0001)面および(b)GaN(10-11)面に関する Ga 圧, 温度を関数とした表面構造状態図. ここで, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.05$ としている.

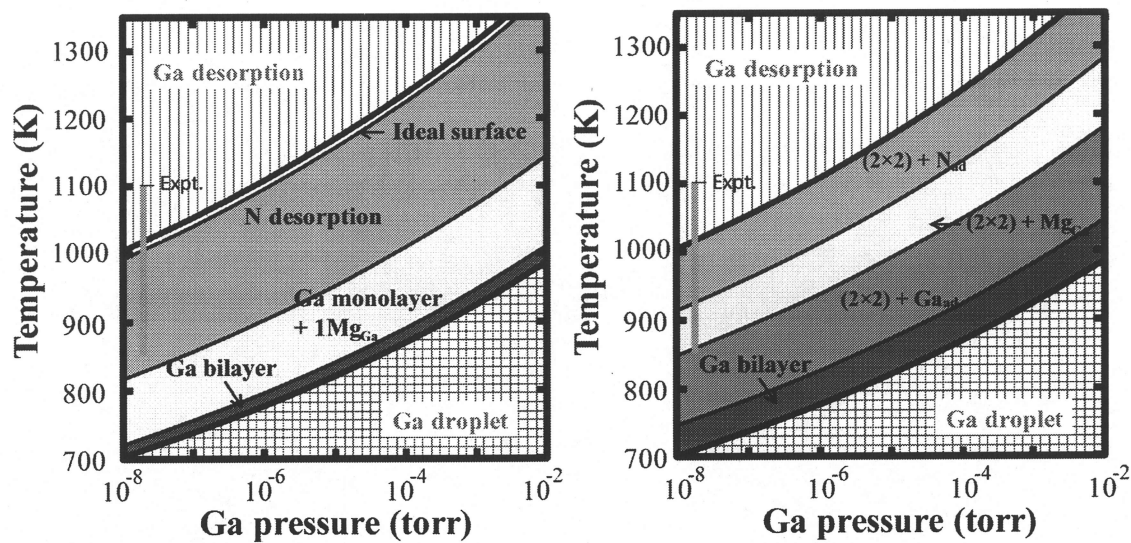


図 5.4: Mg 原子を考慮した(a)GaN(0001)面および(b)GaN(10-11)面に関する Ga 圧, 温度を関数とした表面構造状態図. ここで, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.2$ としている.

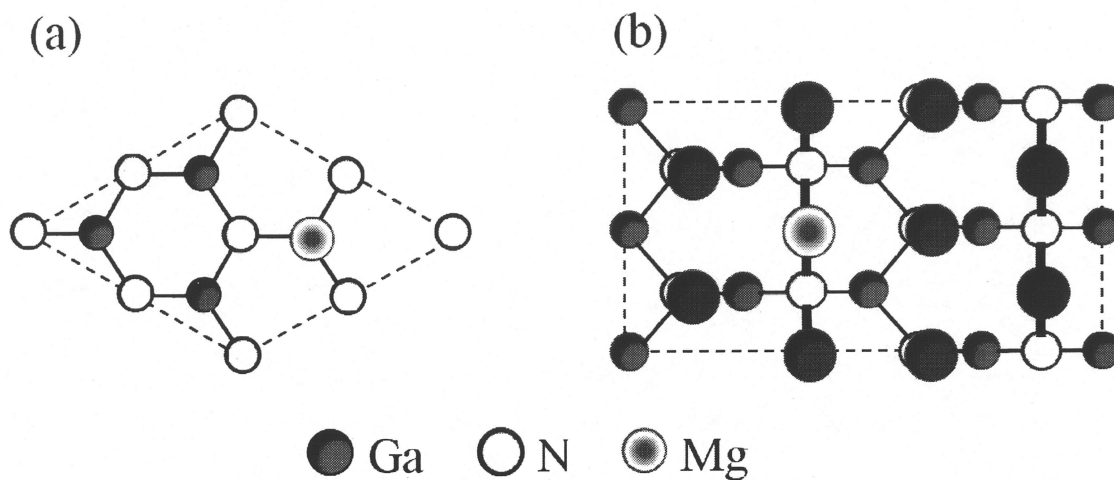


図 5.5: (a)Mg 吸着(2x2)-理想表面および(b)Mg 吸着 Ga monolayer 表面の模式図.

5.2 成長初期過程における GaN 表面上の Mg 原子の脱離

前節では、ある成長条件において、GaN(0001)面では、(2×2)-理想表面に Mg 原子が 1 個取り込まれた表面が、GaN(10-1-1)面では、Ga monolayer 表面に Mg 原子が 1 個取り込まれた表面が安定表面として出現することを明らかにした。本節ではこの結果を基に、Mg 原子が表面に 1 個取り込まれた、(2×2)-理想表面および Ga monolayer 表面を対象に、N 原子が表面に吸着し、さらに Ga 原子が吸着するまでに至る成長初期過程における Mg 原子の安定性を検討する。具体的には、それぞれの表面に N および Ga 原子を吸着させたときの Mg 原子の脱離エネルギー $E_{\text{des}} (= -E_{\text{ad}})$ を第一原理計算により求める。さらに、脱離エネルギー E_{des} と Mg 原子の気相中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Mg-gas}}$ とを比較することで表面構造状態図を作成し、成長条件を考慮した成長初期過程における Mg 原子の安定性を検討する。

5.2.1 N 原子吸着時の Mg 原子の脱離

本研究においては、主に MOVPE 法における GaN 結晶成長を比較対象とするため、成長条件は N-rich 条件であり、Mg 吸着(2×2)-理想表面および Mg 吸着 Ga monolayer 表面に、まず N 原子が吸着すると考えられる。Mg 吸着(2×2)-理想表面および Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N 原子が吸着した際の Mg 原子の脱離エネルギー $E_{\text{des}} (= -E_{\text{ad}})$ を表 5.3 に示す。これらの値と気相中における Mg 原子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Mg-gas}}$ の値を比較することにより、温度および Mg 圧に対応した表面構造状態図を作成する。

図 5.6(a)および 5.6(b)はそれぞれ、(a)Mg 吸着(2×2)-理想表面および(b)Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N 原子が吸着したときにおける Mg の吸着・脱離を温度および Mg 圧の関数として示したものである。図 5.6(a)および 5.6(b)から、GaN(0001)面では、温度 1500~2100K 以下では Mg 原子は脱離せずに表面に留まり、温度 1500~2100K 以上では Mg 原子は脱離することがわかる。一方 GaN(10-11)面では、温度 1330~1890K 以下では Mg 原子は脱離せずに表面に留まり、温度 1330~1890K 以上では Mg 原子は脱離する。従って、MOVPE 法における実験温度 (~1330K)を考慮すると、どちらの面においても Mg 原子は脱離せずに表面に留まることがわかる。この結果は、GaN(0001)面に比べて GaN(10-11)面での Mg ドーピングに関する優位性が見られないことを示している。そこで次に、Mg 吸着(2×2)-理想表面および Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N 原子が吸着後、さらに Ga 原子が吸着するまでの成長初期過程における Mg 原子の安定性を検討する。

表 5.3: Mg 吸着(2×2)-理想表面および Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N 原子が吸着した際の Mg 原子の脱離エネルギー E_{des} .

	Mg 吸着(2×2)-理想表面+N ad	Mg 吸着 Ga monolayer 表面+N ad
$E_{\text{des}}(\text{eV})$	5.71	5.07

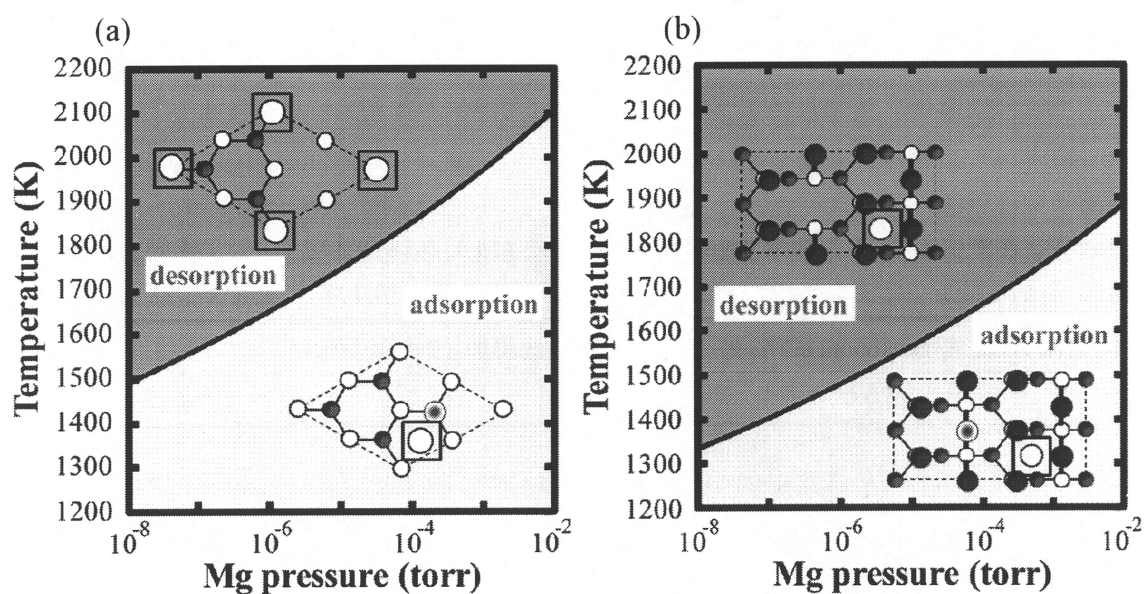


図 5.6: N 原子吸着後の極性(0001)面および半極性(10-11)面での Mg 脱離に対する表面構造状態図. (a)Mg 吸着(2×2)-理想表面および(b)Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N 原子吸着後の Mg 脱離条件に対応する. ここで, 図中模式図の四角で囲った原子は吸着した N および Ga 原子を示す.

5.2.2 N および Ga 原子吸着時の Mg 原子の脱離

ここでは, Mg 吸着(2×2)-理想表面および Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N 原子が吸着後, さらに Ga 原子が吸着するまでの成長初期過程における Mg 原子の安定性を検討する. Mg 吸着(2×2)-理想表面および Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N および Ga 原子が吸着した際の Mg 原子の脱離エネルギー $E_{\text{des}}(=-E_{\text{ad}})$ を表 5.4 に示す. これらの値と気相中における Mg 原子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Mg-gas}}$ の値を比較することにより, 温度および Mg 圧に対応した表面構造状態図を作成する.

図 5.7(a)および 5.7(b)はそれぞれ, (a)Mg 吸着(2×2)-理想表面および(b)Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N および Ga 原子が吸着したときにおける Mg 原子の吸着・脱離を温度および Mg 圧の関数として示したものである. 図 5.7(a)および 5.7(b)から, GaN(0001)面では, 温度 850~1200K 以下では Mg 原子は脱離せずに表面に留まり, 温度 850~1200K 以上では Mg 原子は脱離することがわかる. 一方 GaN(10-11)面では, 温度 600~850K 以下では Mg 原子は脱離せずに表面に留まり, 温度 600~850K 以上では Mg 原子は脱離する. 従って, GaN(10-11)面よりも GaN(0001)面がより高い温度においても Mg 原子は表面から脱離しにくいことがわかる. しかしながら, MOVPE 法における実験温度(~1330K)を考慮すると, どちらの面においても Mg 原子は脱離することが示唆される.

以上のことから, Mg 吸着(2×2)-理想表面および Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N 原子が吸着後, さらに Ga 原子が吸着するまでの成長初期過程において, GaN(0001)面および GaN(10-11)面のどちらの面においても, Mg 原子は表面から脱離する. また, Mg 原子の吸着しやすさおよび脱離しにくさの双方からの視点においても, GaN(0001)面に比べて GaN(10-11)面は, Mg 原子が表面に取り込まれにくくなり, いずれにしても MOVPE 法において GaN(10-11)面で高い Mg 濃度が得られる実験結果[9]を再現できない結果となっている.

実験結果を再現できない理由として, 本計算では大気中に含まれる物質やキャリアガスなどを考慮していないため, 得られた計算結果は MOVPE 法よりもむしろ MBE 法に対応するものであると考えられる. Northrup らは, より現実的な MOVPE 法における成長条件に適応させるため, GaN 表面における H 原子の存在を考慮した計算を行い, H 原子が無極性 GaN(10-10)面への Mg 原子の取り込みに大きな影響を与えると示唆される計算結果を報告している[13]. そこで次節では, H 原子を考慮した GaN(10-11)面における表面再構成を明らかにし, 半極性 GaN 表面への Mg 原子の取り込みに対する H 原子の影響を議論する.

表 5.4: Mg 吸着(2×2)-理想表面および Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N および Ga 原子が吸着した際の Mg 原子の脱離エネルギー E_{des} .

	Mg 吸着(2×2)-理想表面 + N-Ga adatom	Mg 吸着 Ga monolayer 表面 + N-Ga adatom
$E_{\text{des}}(\text{eV})$	3.157	2.167

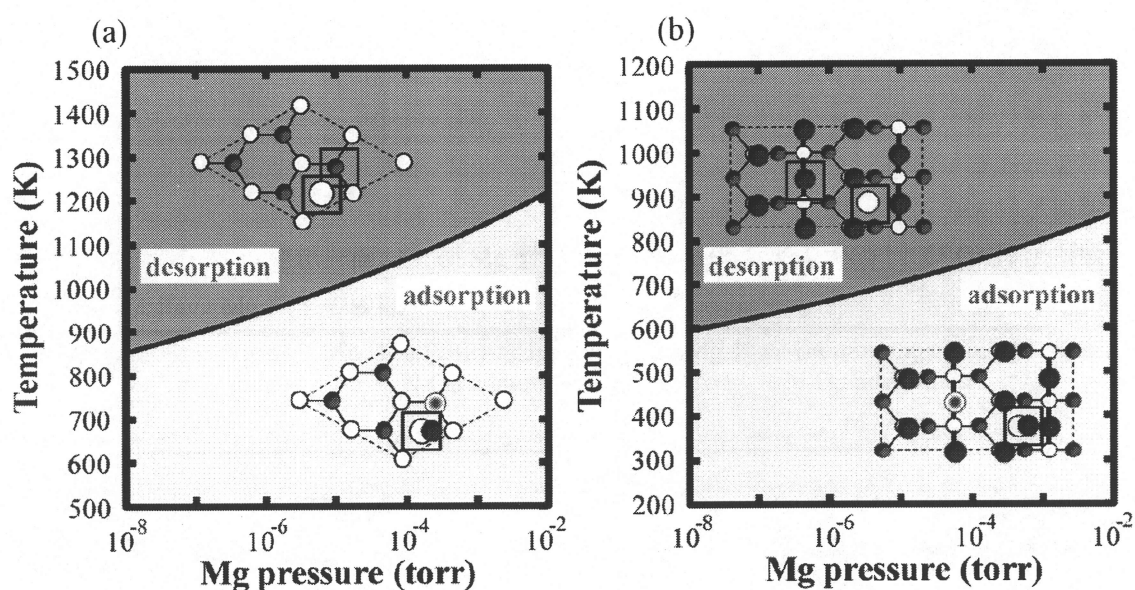


図 5.7: N および Ga 原子吸着後の極性(0001)面および半極性(10-11)面での Mg 脱離に対する表面構造状態図. (a)Mg 吸着(2×2)-理想表面および(b)Mg 吸着 Ga monolayer 表面に N および Ga 原子吸着後の Mg 脱離条件に対応する. ここで, 図中模式図の四角で囲った原子は吸着した N および Ga 原子を示す.

5.3 GaN 表面での Mg 原子吸着における H 原子の影響

本節では MOVPE 法における成長雰囲気中に存在する H 原子が GaN 表面の安定性に与える影響を検討する。具体的には、H 原子を考慮した GaN(0001)面および GaN(10-11)面に関する、成長条件として温度および Ga 圧の関数とした表面構造状態図を作成し、成長条件を考慮した H 原子吸着時の表面の安定性を明らかにする。さらに、H および Mg 吸着表面の表面形成エネルギーを用いて GaN 表面での Mg 吸着原子の安定性を明らかにする。

5.3.1 H 吸着半極性 GaN の表面再構成

図 5.8 および 5.9 はそれぞれ H 原子を考慮した GaN(0001)面および GaN(10-11)面における表面構造状態図を示したものである。ここで H 原子の化学ポテンシャルは、H 圧 76Torr のときにおける値、 $\mu_{\text{H}} = -1.05\text{eV}$ とした。図 5.8 から(0001)面では、H 原子考慮前(図 5.2(a)参照)に比べて図 5.10(a)に示す(2×2)-N_{ad}表面における N 吸着原子を H 原子で終端し、さらに Ga 原子 1 個を H 原子 1 個で終端した表面(Ga-H+N_{ad}-H)が広い温度領域(Ga 圧が 10^{-6}Torr のとき 882~1109K)において新たに安定表面として出現することがわかる。一方、図 5.9 から(10-11)面では、H 原子考慮前(図 5.2(b)参照)に比べて熱力学的に GaN 結晶の成長が進行するほぼ全ての領域において図 5.10(b)に示す N 脱離表面の最表面 N 原子 4 個を H 原子 4 個で終端し、さらに最表面 Ga 原子 1 個を H 原子 1 個で終端した表面(4N-H+Ga-H)が安定表面として新たに出現することがわかる。これは、N 脱離表面に H 原子が吸着することで EC 則を満たし、表面が大幅に安定化したことに因る。以上の結果を踏まえ、次節において H 原子を考慮した GaN 表面における Mg 原子の取り込みについて検討する。

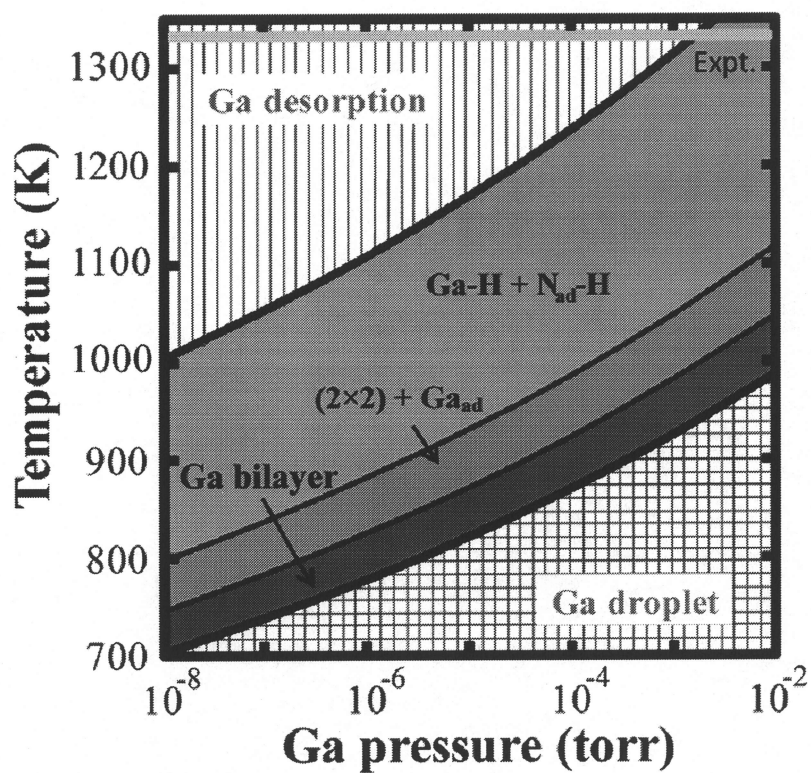


図 5.8: H 原子を考慮した GaN(0001)面における表面構造状態図. 図中において, 網線を引いた領域は Ga 原子が表面に堆積して Ga 液滴を形成する領域であり, 縦線を引いた領域は Ga 原子が表面から脱離していく領域を示している. また, MOVPE 法における GaN 結晶成長温度を図中に示す.

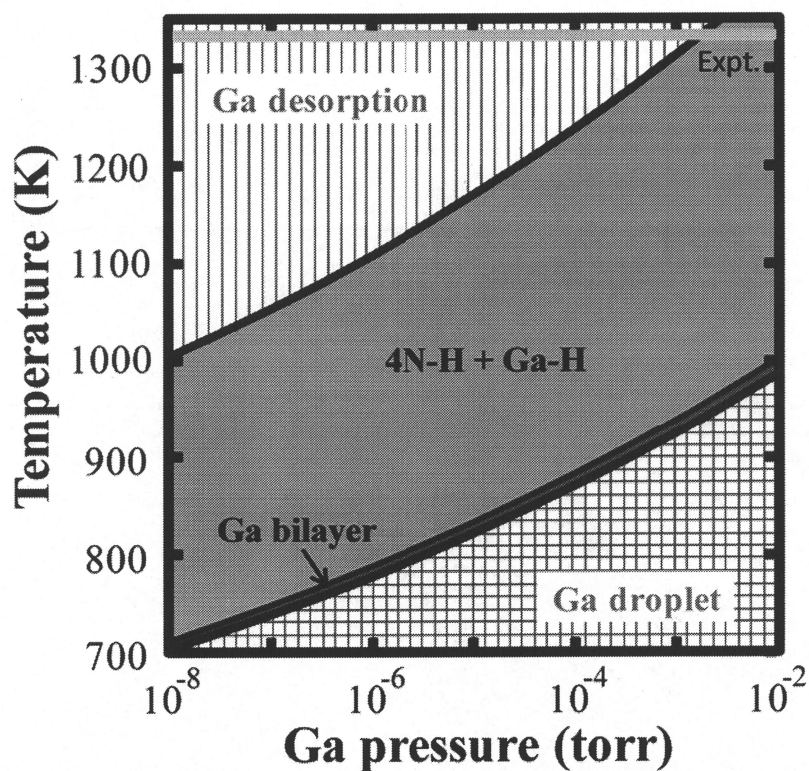


図 5.9: H 原子を考慮した GaN(10-11)面における表面構造状態図. 図中において, 網線を引いた領域は Ga 原子が表面に堆積して Ga 液滴を形成する領域であり, 縦線を引いた領域は Ga 原子が表面から脱離していく領域を示している. また, MOVPE 法における GaN 結晶成長温度を図中に示す.

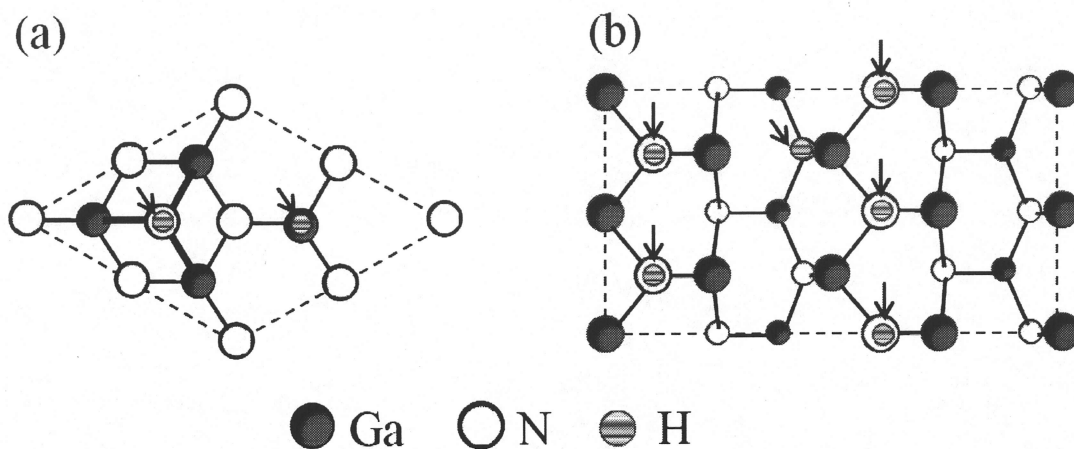


図 5.10: (a)Ga-H+N_{ad}-H 表面および(b)4N-H+Ga-H 表面の模式図.

5.3.2 水素吸着 GaN 表面における Mg 原子の取り込み

図 5.11(a)および 5.11(b)はそれぞれ, Ga 原子の化学ポテンシャル μ_{Ga} と Mg 原子の化学ポテンシャル μ_{Mg} の関数として Mg および H 原子の吸着を考慮した場合での(a)GaN(0001)面および(b)GaN(10-11)面の最安定構造を示したものである. ここで, 図の横軸の値は, バルク状態の Ga を基準とした Ga 原子の化学ポテンシャルの値($\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}}$)であり, 縦軸の値は, バルク状態の Mg を基準とした Mg 原子の化学ポテンシャルの値($\mu_{\text{Mg}} - \mu_{\text{Mg(bulk)}}$)である. また, 図中の点線は, Mg 過剰供給の上限を示しており, この点線より低い条件でドーピングが実現するものと考えられる. このとき, μ_{Mg} は $3\mu_{\text{Mg}} + 2\mu_{\text{N}} = E_{\text{Mg}_3\text{N}_2}$ から導き出される値を用いている.

図 5.11(a)および 5.11(b)から, GaN(0001)面での N-rich 条件下において, 図 5.12(a)に示す Mg 吸着表面($\text{Mg}_{\text{Ga}} + 2\text{Ga-H}$)が安定となる領域が H 原子考慮前に比べて大幅に狭くなっており, H 原子を考慮することで Mg 原子が表面に取り込まれにくくなると推測される. 一方, GaN(10-11)面での N-rich 条件下においては, 図 5.12(b)に示す Mg 吸着表面($4\text{N-H} + \text{Ga-H}$)が安定となる領域が H 原子考慮前に比べて広まっており, GaN(0001)面とは異なり, H 原子を考慮することで Mg 原子が表面に取り込まれやすくなると推測される. これは, Mg 原子が表面に取り込まれることに起因するエネルギー利得 E_{gain} および H 原子が表面に吸着することにより新たに形成された結合ボンドに起因するエネルギー利得 E_{bond} により説明できる. 表 5.5 に水素原子を考慮したときにおける Mg 原子 1 個が GaN 表面に取り込まれることに起因したエネルギー利得 E_{gain} の値を示す. また表 5.6 に Ga-H ボンドおよび N-H ボンドの結合エネルギーを, 表 5.7 に GaN(0001)面および GaN(10-11)面それぞれにおける Ga-H ボンドと N-H ボンドの数を示す. 表 5.5 から GaN(0001)面に比べて GaN(10-11)面では, Mg 原子 1 個が表面に取り込まれることに起因するエネルギー利得 E_{gain} が大きいことがわかる. また表 5.6 から N-H ボンドの結合エネルギーは Ga-H ボンドのそれと比べ, 非常に大きいことがわかる. さらに表 5.7 は, Mg 原子が表面に吸着することにより, GaN(0001)面では N-H ボンドが 1 本減少して Ga-H ボンドが 1 本増加する. 一方, GaN(10-11)面では, Ga-H ボンドが 1 本減少するだけであることを示している. このことから, GaN(0001)面では N-H ボンドを形成することによるエネルギー利得が大きく, その結果としてこのボンドを形成する清浄表面($\text{Ga-H} + \text{N}_{\text{ad}}\text{-H}$ 表面)の安定領域が拡大する. 一方, GaN(10-11)面では, Ga-H ボンドを形成するエネルギー利得が N-H ボンドのそれに比べて非常に小さいため, Mg 吸着表面($4\text{N-h} + \text{Mg}_{\text{Ga}}$ 表面)に比べて Ga-H ボンドが 1 本多い清浄表面($4\text{N-H} + \text{Ga-H}$ 表面)の安定領域はさほど拡大しない. N-rich 条件下において, Mg 原子が GaN(0001)面よりも GaN(10-11)面に取り込まれやすいという結果は, MOVPE 法により結晶成長させた GaN(10-11)面で高い Mg 濃度が得られることを示唆するものである. 従って, 水素原子が GaN 表面における Mg 原子の安定化に重要な役割を果たしているといえる.

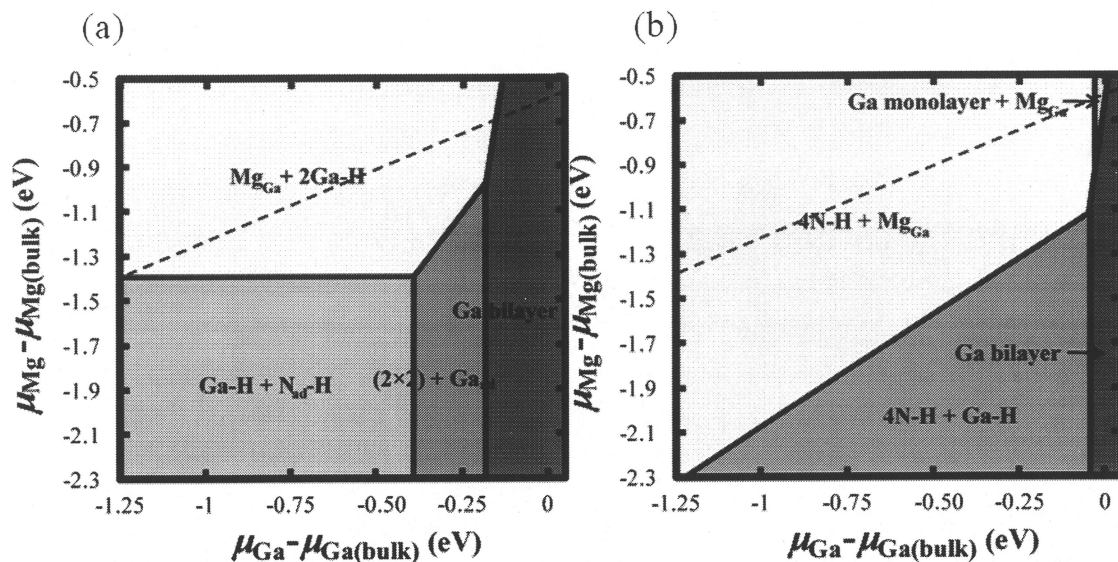


図 5.11: Ga 原子の化学ポテンシャル μ_{Ga} と Mg 原子の化学ポテンシャル μ_{Mg} の関数として H および Mg 原子の吸着を考慮した場合での GaN(0001)面および GaN(10-11)面の最安定構造。

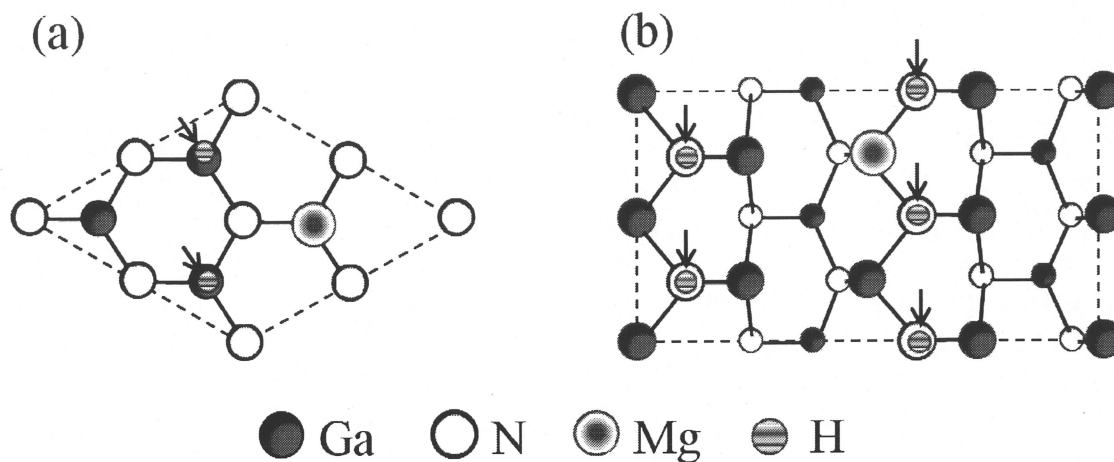


図 5.12: (a) $\text{Mg}_{\text{Ga}} + 2\text{Ga-H}$ 表面および (b) $4\text{N-H} + \text{Mg}_{\text{Ga}}$ 表面の模式図。

表 5.5: H 原子を考慮したときにおける Mg 原子 1 個が GaN 表面に取り込まれることに起因したエネルギー利得 E_{gain} の値. E_{gain} の値は $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -1.0(\text{eV})$ に対応する γ_{surface} を用いて計算した.

	(0001)	(10-11)
$E_{\text{gain}}(\text{eV})$	-1.40	-2.07

表 5.6: Ga-H ボンドおよび N-H ボンドの結合エネルギー E_{bond} .

	Ga-H	N-H
$E_{\text{bond}}(\text{eV})$	-0.74	-2.97

表 5.7: Ga-H ボンドおよび N-H ボンドの数.

	Ga-H (本)		N-H (本)	
	清浄表面	Mg 吸着表面	清浄表面	Mg 吸着表面
(0001)	1	2	1	0
(10-11)	1	0	4	4

第 6 章 GaN(10-1-1)表面上の Mg 吸着

本章では, GaN(10-1-1)面にステップを導入した tilted-GaN(10-1-1)面に関する Mg 吸着表面の安定性を明らかにし, GaN(0001)面における結果と比較することで, GaN(0001)面および tilted-GaN(10-1-1)面での Mg 原子の取り込みにおける差異について検討する. 具体的には, 第一原理計算から求めた各 Mg 吸着表面の表面形成エネルギーを用いて Mg 吸着表面の安定性を決定する. さらに, 成長条件として温度および Ga 圧の関数とした表面構造状態図を作成し, 成長条件を考慮した Mg 吸着表面の安定性を明らかにすることで, GaN(0001)面および tilted-GaN(10-1-1)面での Mg 原子の取り込みにおける差異を明らかにする.

6.1 Mg 吸着 GaN(10-1-1)表面の安定性

図 6.1 は Ga 原子の化学ポテンシャル μ_{Ga} と Mg 原子の化学ポテンシャル μ_{Mg} の関数として Mg 原子の吸着を考慮した場合での tilted-GaN(10-1-1)面の最安定構造を示したものである. ここで, 図の横軸の値は, バルク状態の Ga を基準とした Ga 原子の化学ポテンシャルの値($\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}}$)であり, 縦軸の値は, バルク状態の Mg を基準とした Mg 原子の化学ポテンシャルの値($\mu_{\text{Mg}} - \mu_{\text{Mg(bulk)}}$)である. また, 図中の点線は, Mg 過剰供給の上限を示しており, この点線より低い条件でドーピングが実現するものと考えられる. このとき, μ_{Mg} は $3\mu_{\text{Mg}} + 2\mu_{\text{N}} = E_{\text{Mg}_3\text{N}_2}$ から導き出される値を用いている.

図 6.1 から, Mg 原子が取り込まれる表面は, Ga-Ga dimer 表面および Ga adlayer with Ga-Gadimer 表面であることがわかる. 図 6.2 に(a)Ga-Ga dimer 表面および(b)Ga adlayer with Ga-Gadimer 表面に Mg 原子が 1 個取り込まれた表面構造の模式図を示す. さらに, Mg-rich 条件(点線付近)においては, ほぼ全ての μ_{Ga} 領域で Mg 原子が取り込まれた表面が安定となることがわかる. これは, Ga-Ga dimer 表面に Mg 原子が 1 個吸着することにより表面ダンダリングボンドに存在する電子数が 0 となり EC 則を満たすことに起因する. 一方, Mg-poor 条件においては, N-rich 条件のとき Mg 吸着表面が安定となる領域が広いので, Mg 原子は比較的表に入りやすいと推測されるが, Ga-rich 条件のとき Mg 吸着表面が安定となる領域が狭く Mg 原子の表面への取り込みは困難だと推測される. これは, Mg 原子が表面に取り込まれることに起因するエネルギー利得 E_{gain} が N-rich 条件では大きいのに対し, Ga-rich 条件では小さいことに起因する. 表 6.1 に Mg 原子 1 個が GaN 表面に取り込まれることに起因したエネルギー利得 E_{gain} の値を示す. また, 前章で示した GaN(0001)面におけ

る結果との比較において、Mg 吸着表面が安定となる領域の広さにほとんど差異はなく、Mg 吸着表面が N-rich 条件においてより安定となる傾向に関しても同様な傾向となる。しかしながら、この結果は、GaN(10-1-1)面は GaN(0001)面よりも Mg 濃度は低い[11]という実験結果を再現できない。実験結果を再現できない理由としては 2 つ考えられる。一つは、前章と同様に H 原子を考慮していないためである。前章において GaN 表面における Mg 原子の安定性に対し、H 原子は大きな影響を与えることがわかっているため tilted-GaN(10-1-1) 面においても同様に H 原子の影響が効いてくると考えられる。もつ一つは、実験結果の解釈に因るものである。Kaeding らによる実験結果は、同程度の Mg 供給量の成長条件下において、GaN(10-1-1)面は GaN(0001)面よりも Mg 濃度が低くなることを示しているが、Mg と Ga の供給量比で比較すると、GaN(0001)面のそれに比べ、GaN(10-1-1)面の Mg と Ga の供給量比は極端に小さい。そのため、Kaeding らが示したように、Mg 供給量だけに注目して考えると、GaN(10-1-1)面は GaN(0001)面よりも Mg 濃度は低いという結果が得られるものと考えられる。しかしながら、Mg と Ga の供給量比について考えると、図 6.1 から GaN(10-1-1)面における Mg 濃度は、GaN(0001)面におけるそれと、同等な値が得られると推測され、実験結果とは矛盾しない。

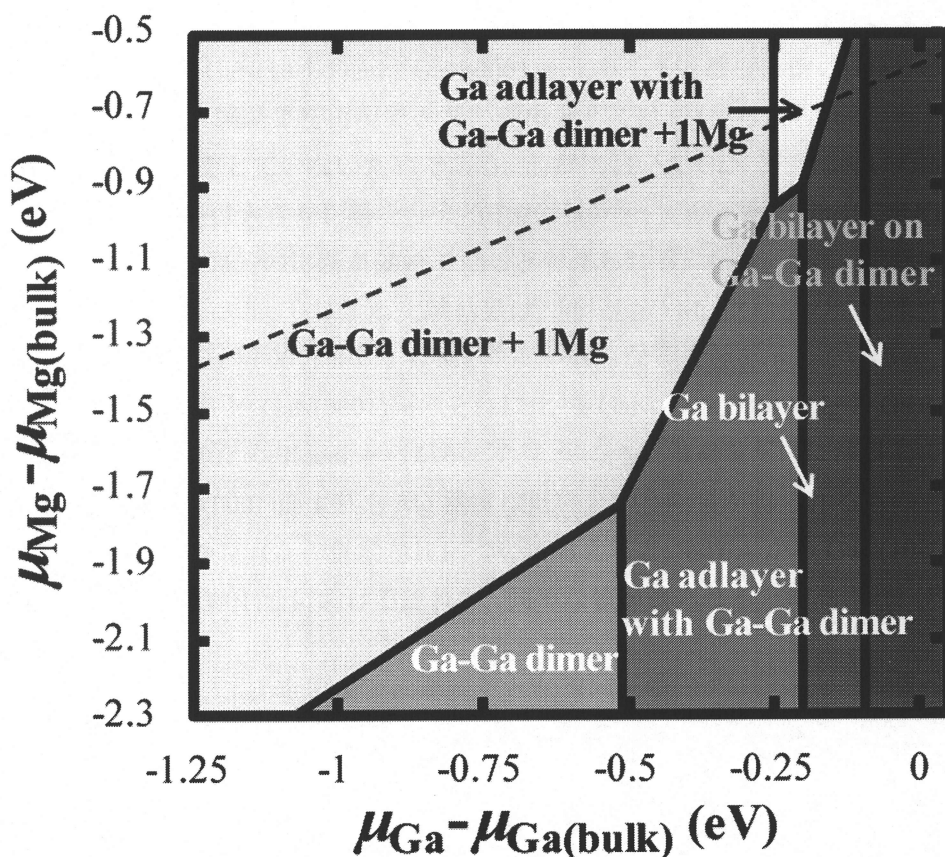


図 6.1: Mg 原子を考慮した tilted-GaN(10-1-1)面での Ga 原子の化学ポテンシャル μ_{Ga} と Mg 原子の化学ポテンシャル μ_{Mg} を関数とした表面構造状態図。

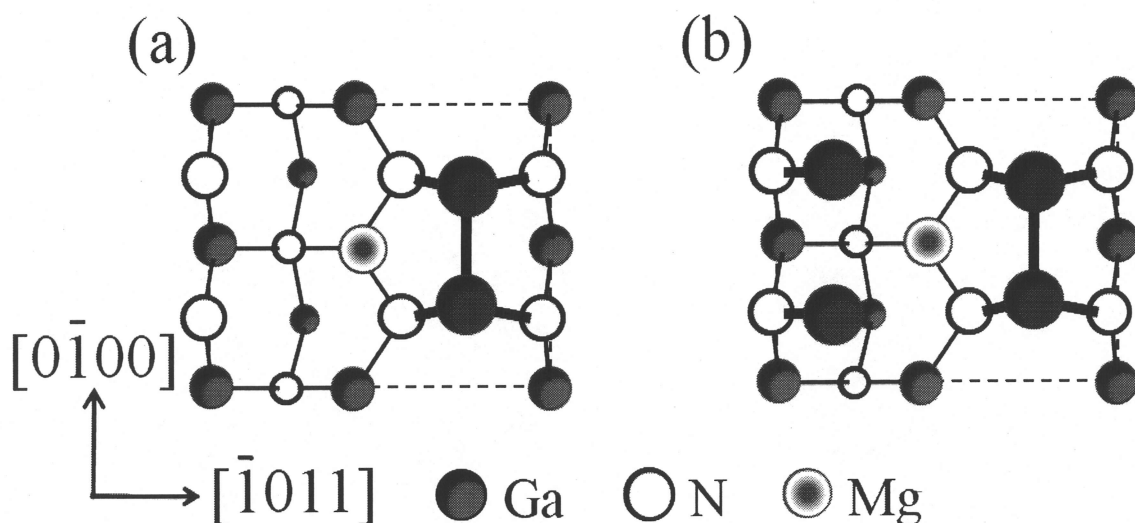


図 6.2(a) Mg 吸着 Ga-Ga dimer 表面および(b)Mg 吸着 Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面の模式図.

表 6.1: Mg 原子 1 個が GaN 表面に取り込まれることに起因したエネルギー利得 E_{gain} の値. N-rich 条件下における E_{gain} の値は, Ga-Ga dimer 表面および Ga-Ga dimer + 1Mg 表面の $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -1.0(\text{eV})$ に対応する γ_{surface} を用い, Ga-rich 条件下における E_{gain} の値は, Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面および Ga-Ga dimer + 1Mg 表面の $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga(bulk)}} = -0.3(\text{eV})$ に対応する γ_{surface} を用いて計算した.

	N-rich	Ga-rich
$E_{\text{gain}}(\text{eV})$	-2.23	-1.10

6.2 成長条件下での GaN 表面上の Mg 原子の吸着

前節では, $T=0$ および $p=0$ における Mg 吸着 tilted-GaN(10-1-1)表面の安定性を Ga および Mg 原子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{Ga}}(\mu_{\text{Mg}})$ の関数として明らかにした. 本節では, 温度および Ga 圧の変化に対する表面における Ga 原子の吸着・脱離に注目することにより, 成長条件を考慮した Mg 吸着表面の安定性を明らかにする. 具体的には, 実際に GaN 結晶への Mg ドー

ピングを行う際に与えられる Mg と Ga の供給量比から Mg 圧と Ga 圧の比($p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}$)を決めることにより, Ga および Mg 原子の化学ポテンシャルに対応する表面の最安定構造を一意的に決めることができる. これにより温度および Ga 圧の関数とした表面構造状態図を作成し, 成長条件を考慮した Mg 吸着表面の安定性を解明する.

図 6.3 は実験において Mg 供給量が多い場合($p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.02$)における温度および Ga 圧を関数とした表面構造状態図である. 図 6.3 から, 成長条件を考慮すると Mg が表面に取り込まれた構造は現れないことがわかる. 次に前章同様に, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.05$, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.2$ と圧力比を高くした場合の状態図を作成する. 図 6.4(a)および 6.4(b)はそれぞれ $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.05$, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.2$ における温度および Ga 圧を関数とした表面構造状態図である. 図 6.4(a)から, $p_{\text{Ga}}=10^{-6}(\text{torr})$ の条件下で温度 917~1109(K)の範囲において Ga-Ga dimer 表面に Mg 原子が取り込まれた構造(Ga-Ga dimer + 1Mg)が出現することがわかる. さらに Mg 圧と Ga 圧の比を高くした($p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.2$)図 6.4(b)では, さらに Mg 吸着表面の安定領域($p_{\text{Ga}}=10^{-6}(\text{torr})$)の条件下で温度 938~1012(K)が広まり, 前章に示した GaN(0001)面における Mg 吸着表面が安定となる温度領域よりも広範な温度領域において Mg 原子が表面に取り込まれることがわかる. 以上のことから, ある成長条件下において, tilted-GaN(10-1-1)面では, Ga-Ga dimer 表面に Mg 原子が 1 個取り込まれた表面が安定化すると考えられる. また, GaN(0001)面よりも Mg 吸着表面が安定となる成長条件が広いことが明らかになった. しかしながらこの結果は, GaN(10-1-1)面は GaN(0001)面よりも Mg 濃度は低い[11]という実験結果を再現できない. これは, H 原子を考慮していないこと, あるいは前節で述べたように実験における Mg と Ga の供給量比を考慮していないためだと考えられる.

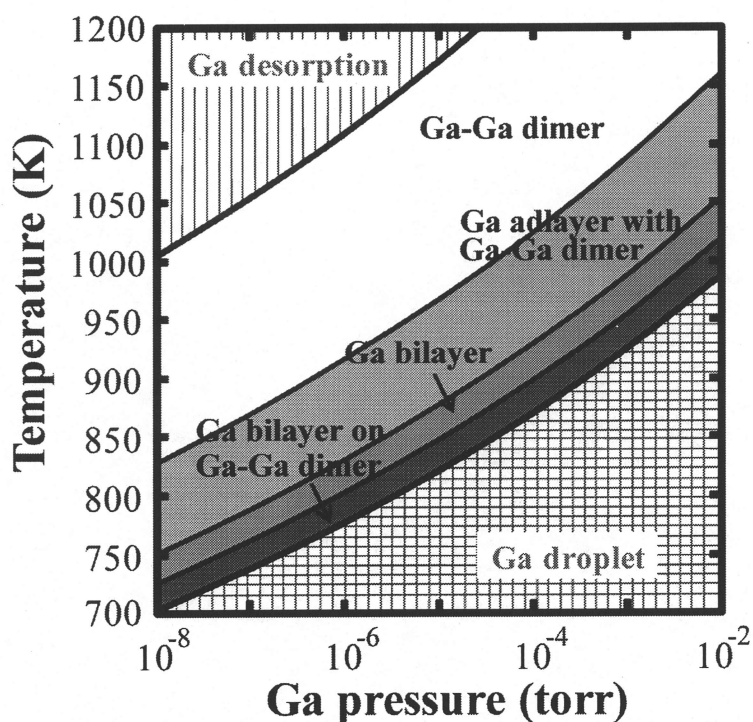


図 6.3: Mg 原子を考慮した tilted-GaN(10-1-1)面に関する Ga 圧および温度を関数とした表面構造状態図. ここで, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.02$ としている.

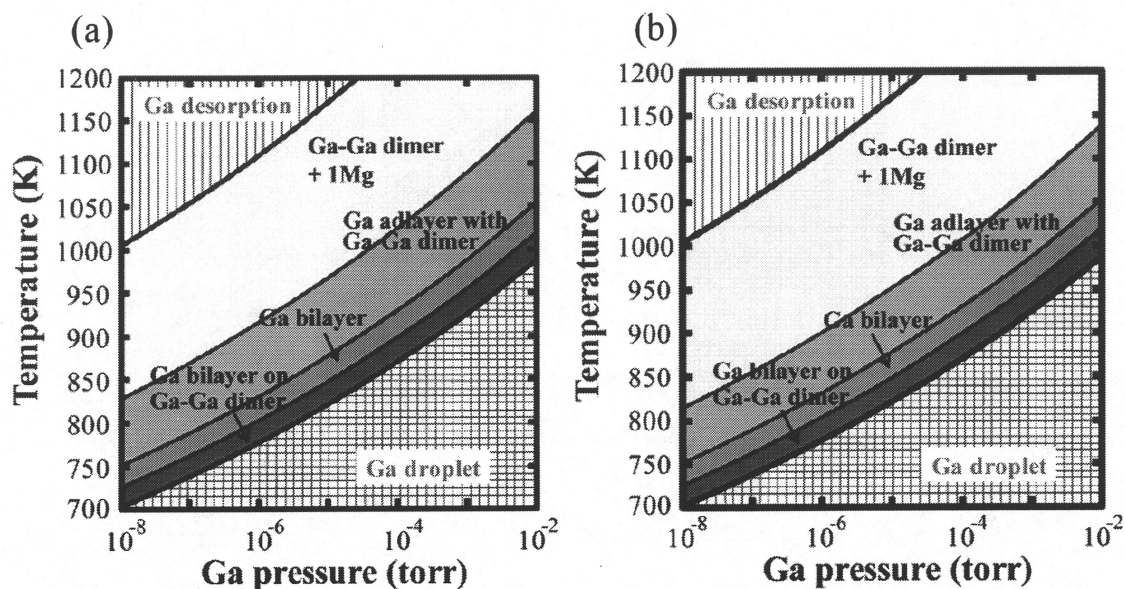


図 6.4: Mg 原子を考慮した tilted-GaN(10-1-1)面に関する Ga 圧および温度を関数とした表面構造状態図. (a), (b)はそれぞれ $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.05$, $p_{\text{Mg}}/p_{\text{Ga}}=0.2$ としたときの表面構造状態図である.

第7章 総括

本研究は、成長条件を考慮した GaN(10-11)面および tilted-GaN(10-1-1)面における表面再構成および Mg 吸着表面の安定性について検討したものである。具体的には、Ga 原子の化学ポテンシャルの関数として各表面がもつ表面エネルギーを算出し、表面の安定性を決定した。また、Kangawa らによって提案された手法[14]を用いて、温度および Ga 圧を関数とした GaN(10-11)面および GaN(10-1-1)面の表面構造状態図を作成し、成長条件下での GaN(10-11)面および GaN(10-1-1)面における表面再構成を明らかにした。Mg 吸着表面の安定性については、Ga および Mg 原子の化学ポテンシャルの関数として各表面がもつ表面エネルギーを算出し、その安定性を明らかにした。さらに、温度および Ga 圧を関数とした Mg 吸着 GaN(10-11)面および Mg 吸着 GaN(10-1-1)面の表面構造状態図を作成し、成長条件を考慮した Mg 吸着表面の安定性についても解明した。GaN(10-11)面に関しては、成長初期における Mg 吸着 GaN(10-11)面の安定性および GaN 表面での Mg 吸着原子の安定性に対する H 原子の影響についても検討した。以下に得られた結果を総括する。

(1) GaN(10-11)面の表面再構成

高 Ga 圧および低温において、Ga 原子が表面に堆積した金属的な再構成表面(Ga bilayer および Ga monolayer)が出現する。一方、低 Ga 圧および高温において、Ga 原子が表面から脱離し EC 則を満たすような表面(N 脱離表面および理想表面)が出現する。N 脱離表面および Ga monolayer 表面は安定化する領域が広いことから、成長時には主にこれらの表面が出現すると考えられる。さらに、H 原子を考慮した場合では、熱力学的に GaN 結晶の成長が進行すると考えられるほぼ全ての領域において N 脱離表面に H 原子が吸着した表面が出現する。

(2) tilted-GaN(10-1-1)面の表面再構成

高 Ga 圧および低温において、Ga 原子が表面に堆積した金属的な再構成表面(Ga bilayer on Ga-Ga dimer, Ga bilayer および Ga adlayer with Ga-Ga dimer)が出現する。一方、低 Ga 圧および高温において、Ga 原子が表面から脱離し EC 則を満たすような表面(Ga-Ga dimer)が出現する。Ga-Ga dimer 表面および Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面は安定化する領域が広いことから、成長時には主にこれらの表面が出現すると考えられる。

(3) Mg 吸着 GaN(10-11)面の安定性

Mg 過剰供給条件付近においては、GaN(0001)面および GaN(10-11)面ともに Mg 原子が表面

に取り込まれた表面が安定となる。これは、表面に Mg 原子が取り込まれることにより表面ダングリングボンドに存在する電子が減少することによる。また、N-rich 条件下においては GaN(10-11)面よりも GaN(0001)面における Mg 吸着表面が安定となる領域が広いものの、GaN(0001)面および GaN(10-11)面において Mg 吸着表面が安定化する化学ポテンシャルのエネルギー領域の広さに差異は見られない。

(4) 成長初期過程における Mg 原子の安定性

Ga monolayer + Mg_{Ga} 表面に N 原子が吸着した場合は、Mg 吸着原子はその脱離エネルギーが高いため GaN 表面から脱離せずに表面に留まる。N 原子が表面に吸着後さらに Ga 原子が表面に吸着した場合は、Mg 吸着原子が GaN 表面から脱離し Ga 吸着原子と置換される。従って、GaN(10-11)面に取り込まれた Mg 原子は成長過程において表面から脱離しやすいと考えられる。この傾向は GaN(0001)面においても同様に見られる。しかしながら、GaN(0001)面に比べ GaN(10-11)面では、より低温において Ga 原子が表面に吸着することで Mg 原子が表面から脱離しやすい。

(5) GaN 表面での吸着 Mg 原子の安定性に対する H 原子の影響

N-rich 条件下において、GaN(0001)面では、H 原子が表面に吸着することにより清浄表面が安定化するため Mg 吸着表面の安定化領域が大幅に狭まる。そのため、H 原子が成長雰囲気中に存在することにより Mg 原子が GaN 表面に大幅に取り込まれにくくなると推測される。一方、GaN(10-11)面では、GaN(0001)面とは異なり、Mg 吸着表面の安定領域がわずかながら広がる。そのため、H 原子が成長雰囲気中に存在することにより Mg 原子が GaN 表面に取り込まれやすくなると推測される。このことにより H 原子が GaN 表面における Mg 原子の安定性に対して大きな影響を与えることが示唆される。

(6) Mg 吸着 tilted-GaN(10-1-1)面の安定性

Mg 過剰供給条件付近においては、Mg 原子が表面に取り込まれた表面が安定となる。これは、表面に Mg 原子が取り込まれることにより表面ダングリングボンドに存在する電子が減少することによる。Mg 原子が表面に取り込まれる領域は GaN(0001)面と比較したところほぼ差異は見られない。また Mg を過剰に供給した場合においては、GaN(0001)面に比べ広い温度領域において Mg 吸着表面が安定となることが示唆される。

以上の結果から、半極性 GaN の表面再構成に関しては、GaN(10-11)面では、H 原子が存在しない成長下すなわち MBE 法においては主に N 脱離表面および Ga monolayer 表面が出現し、H 原子が存在する成長下すなわち MOVPE 法においては N 脱離表面に水素が吸着した表面

が出現することを明らかにした。また, tilted-GaN(10-1-1)面では, H 原子が存在しない成長下において, 主に Ga-Ga dimer 表面および Ga adlayer with Ga-Ga dimer 表面が出現することを明らかにした。Mg 吸着表面の安定性に関しては, H 原子が GaN 表面における Mg 吸着原子の安定性に大きな影響を与えることを明らかにした。これらの結果は, 実験結果と定性的に一致, あるいは実験結果に示唆的な解釈を与えるものであり, 半極性 GaN の表面再構成および GaN 結晶への Mg ドーピング機構に対して知見を与えるものである。

参考文献

- [1] 赤崎 勇: III 族窒化物半導体, (培風館, 1999), pp285-287.
- [2] S.F. Chichibu, A.C. Abare, M.S. Minsky, S. Keller, S.B. Fleischer, J.E. Bowers, E. Hu, U.K. Mishra, L.A. Coldren, S.P. DenBaars and T. Sota, Appl. Phys. Lett. B **73** (1998) 2006.
- [3] T. Lei, K.F. Ludwig, Jr. and T.D. Moustakas, J. Appl. Phys. **74** (1993) 4430.
- [4] W.A. Melton and J.I. Pankove, J. Cryst. Growth **178** (1997) 168.
- [5] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H.T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche and K.H. Ploog, Nature **406** (2000) 865.
- [6] M.D. Craven, S.H. Lim, F. Wu, J.S. Speck and S.P. DenBaars, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 469.
- [7] T. Hikosaka, T. Narita, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4717.
- [8] T. Hikosaka, N. Koide, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki, J. Cryst. Growth **298** (2007) 207.
- [9] K. Tomita, T. Hikosaka, T. Kachi and N. Sawaki, J. Cryst. Growth **311** (2009) 2883.
- [10] J.E. Kaeding, M. Izaa, H. Sato, S.P. DenBaars, J.S. Speck and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **45** (2006) L536.
- [11] J.E. Kaeding, H. Asamizu, H. Sato, M. Iza, T.E. Mates, S.P. DenBaars, J.S. Speck and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 202104.
- [12] Q. Sun, A. Selloni, T.H. Myers and W.A. Doolittle, Phys. Rev. B **73** (2006) 155337.
- [13] J.E. Northrup, Phys. Rev. B **77** (2008) 045313.
- [14] Y. Kangawa, T. Ito, Y. S. Hiraoka, A. Taguchi, K. Shiraishi and T. Ohachi, Surf. Sci. **507** (2002) 285.
- [15] 白藤 純嗣: 半導体工学, (共立出版, 1990), p6.
- [16] H.H. Farrell, J.P. Harban, and L.D. Peterson, J. Vac. Sci. Technol. B **5** (1987) 1482.
- [17] W.A. Harrison: 固体の電子構造と物性(上巻) (現代工学社, 1983) 269.
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [19] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [20] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 556.
- [21] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [23] J.P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B **54** (1996) 16533.
- [24] D.R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**(1979)1494.
- [25] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43** (1991) 1993.

- [26] D. Vanderblit, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.
- [27] K. Shiraishi, J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 3455.
- [28] Guo-Xin Qian, Richard M. Martin and D.J. Chadi, Phys. Rev. B **38** (1988) 7649.
- [29] V. Timon, S. Brand, S.J. Clark, M.C. Gibson and R.A. Abram, Phys. Rev. B **72** (2005) 035327.
- [30] 寒川義裕, 伊藤智徳, 白石賢二, 大鉢忠, 織嶺明伯 表面科学 第24卷 第10号(2003) pp.642-647.
- [31] J.E. Northrup, J. Neugebauer, R.M.Feenstra and A.R. Smith, Phys. Rev. B **61** (2000) 9932.
- [32] C.D. Lee, R.M. Feenstra, J.E. Northrup, L. Lymperakis and J. Neugebauer, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 11.
- [33] Q.K. Xue, Q.Z. Xue, R.Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong, T. Sakurai and T. Ohno, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3074.
- [34] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer and J.E. Northup, Surf. Sci. **423** (1999) 70.

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切なる御教示を賜りました伊藤智徳教授、中村浩次准教授、秋山亨助教に心から感謝の意を表します。また、研究室の皆さまには大変お世話になりました。改めて感謝いたします。