

GaN(0001)表面における Ga-Ga 結合の電子状態に関する理論的研究

(京大院工) 大森 則史, 瀬波 大士, 立花 明知*

*akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

[背景]

1986 年以來の有機金属気相エピタクシー (MOVPE) 法の確立により, III-V 窒化物半導体の結晶成長技術は目覚ましい進歩を遂げてきた.¹ それまで GaN 単結晶の成長は困難とされてきたが, MOVPE 法により低温堆積緩衝層を成長させることで単結晶の作製が可能となった. 室温において約 3.39 eV のバンドギャップを持つ GaN 単結晶は, 発光ダイオード, レーザーダイオード, 光検出器などさまざまなデバイスへ応用され, ここ 20 年の間にその需要は急増している.^{2,3} このような技術の進歩とともに質的な向上が要求されるところではあるが, 一方で, GaN 単結晶の成長過程が完全に理解されたわけではない. GaN 表面は面方位等により安定性が異なり, いくつかの異なる表面成長機構が知られている.⁴ また, 表面成長過程においては, 表面反応と同時に気相においても化学反応が進行し, その両者の制御が重要とされる. 表面成長に比して気相反応が先行してしまうことにより結晶中に欠陥が導入されると考えられるが, 気相反応なくして表面成長は起こらない. さらに改善のためにも, GaN 表面成長過程と気相反応の理解が必要であり, 近年では各論的な実験解析や計算機によるシミュレーションによる研究が進められている. 我々はこれまでの研究において, 気相反応と GaN(0001) 面の安定構造に対する成長反応の両反応課程を同一系において第一原理計算を用いて考察し, 表面上に $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 等のアルキルガリウムが吸着することによって発生する Ga-Ga 結合が結晶成長を阻害する可能性があることを示した. そこで本発表では, GaN(0001) 表面上に発生する Ga-Ga 結合の電子状態に注目して議論し, その発生要因を明らかにする. 具体的には, GaN(0001) 表面クラスターモデルを作成し, その電子状態を評価する. さらに, そのクラスターモデルに対するアルキルガリウム吸着構造を計算で求めることにより形成した Ga-Ga 結合の特性を, 量子エネルギー密度の次元で議論する.

[計算方法]

GaN(0001) 面上での化学反応を扱うために, 図 1 に示すような GaN(0001) 表面を切り出したクラスターモデルを作成した. 表面クラスターモデルに対する電子状態計算には Gaussian03 プログラムパッケージによる B3LYP 交換相関汎関数に基づく密度汎関数 (DFT) 法を用いた. 基底関数として, Ga 原子に対し LanL2DZ 基底を, その他の原子に対し D95** 基底を用いた. 表面吸着構造の計算には QM/MM 法⁵ を用いた. QM 領域には図 1 に示すクラスターモデルを用い, その周りに MM 領域を配置した. QM/MM 法により最適化された構造に対し, MM により取り扱った領域を点電荷に置き換えることで, 詳細な電子状態を解析する. 点電荷の値は表面の Mulliken 核電荷を評価した上で, Ga 原子と N 原子それぞれ 1.0 および -1.0 とする. さらに, 平衡状態における電子密度の物理的・化学的特長を議論するために, Molecular Regional DFT プログラムパッケージ⁶ によりストレステンソル密度を計算し, エネルギー密度の次元での議論を行った. また, クラスターモデルの妥当性について比較検討するために, 七層から成る GaN(0001) 表面モデルを作成し, 周期的境界条件を課した計算も同時に行った. 周期的モデルに対する電子状態計算には, ADF プログラムパッケージによる PW91 交換相関汎関数に基づく DFT 法を用いた.

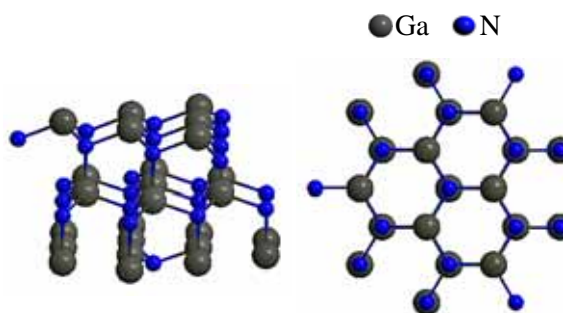


図 1. QM 領域のクラスターモデル.

[結果]

本発表では, Ga-Ga 結合の電子状態に注目し議論を行う. まず, 周期的表面モデルと GaN(0001) 表面クラスターモデルの電子状態を比較することで, GaN(0001) 表面クラスターモデルのモデルとしての妥当性を検討する. 周期的表面モデルの PDOS を図 2(a) に, 表面クラスターモデルの Gross Orbital Population を各エネルギー準位ごとに求め, ガウス型関数の分散を加え足し合わせたものを図 2(b) に示す. 計算法やモデルの違いにより多少の差異はみられるが, 両モデルの電子状態は非常に近いことが示され, 表面クラスターモデルの妥当性を確認することができる. このクラスターモデルを用い, 表面において発生すると考えられる Ga-Ga 結合特性をストレステンソル密度等により解析することで, その発生要因を明らかにするとともに, Ga-Ga 結合が発生することなく結晶成長を促す反応経路について議論する. 詳細については当日発表する.

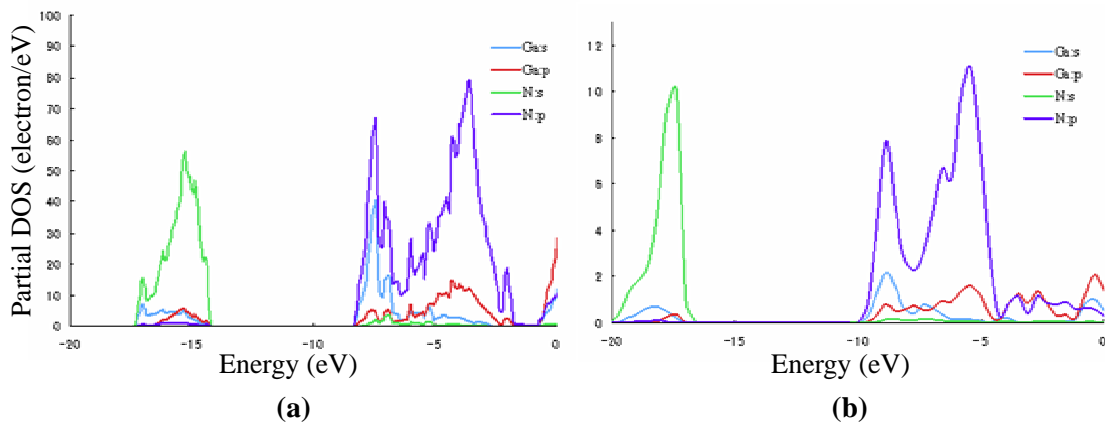


図 2. (a) 周期的表面モデルの PDOS, (b) 表面クラスターモデルの Gross Orbital Population.

[参考文献]

- ¹ H. Amano, N. Sawasaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- ² S. Nakamura, Acta. Phys. Pol. sect. A **95**, 153 (1999).
- ³ I. Akasaki, H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5393 (1997).
- ⁴ A. Denis, G. Goglio, and G. Demazeau, Mater. Sci. and Engin. R **50**, 167 (2006).
- ⁵ S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, and M. J. Frisch, J. Mol. Struct. (Theochem) **462**, 1 (1999).
- ⁶ K. Nakamura, K. Doi, A. Tachibana, Molecular Regional DFT program package, ver.1, (Tachibana Lab. Kyoto University, Kyoto, 2004).