

GaNエピタキシャル成長の 第一原理分子動力学計算による 研究

石井晃 : 鳥取大工、産総研

共同研究者 小山聖史、逢坂豪(鳥取大工)

謝辞

産総研-TACC SR8000

東大情報基盤センター-SR8000

森川良忠 産総研 STATE

奥村元 産総研

清水三聡 産総研

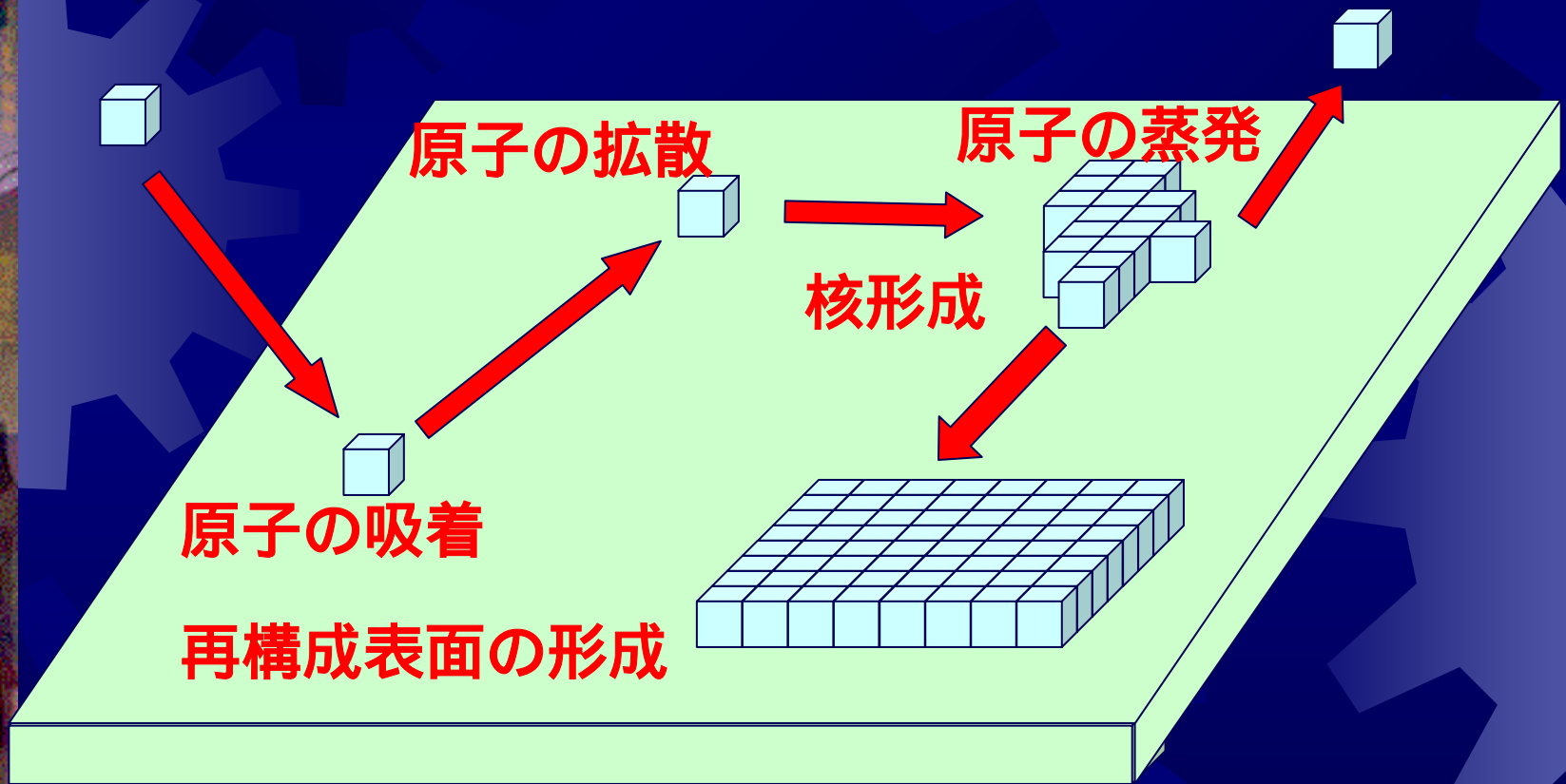
Jeganathan 産総研

Outline

- ✦ 結晶成長と第一原理計算: 例
- ✦ GaN(0001)上ホモ成長の第一原理計算
- ✦ SiC(0001)表面上の窒素原子吸着
まとめと展望

議論はすべて、MBEを念頭に置いている

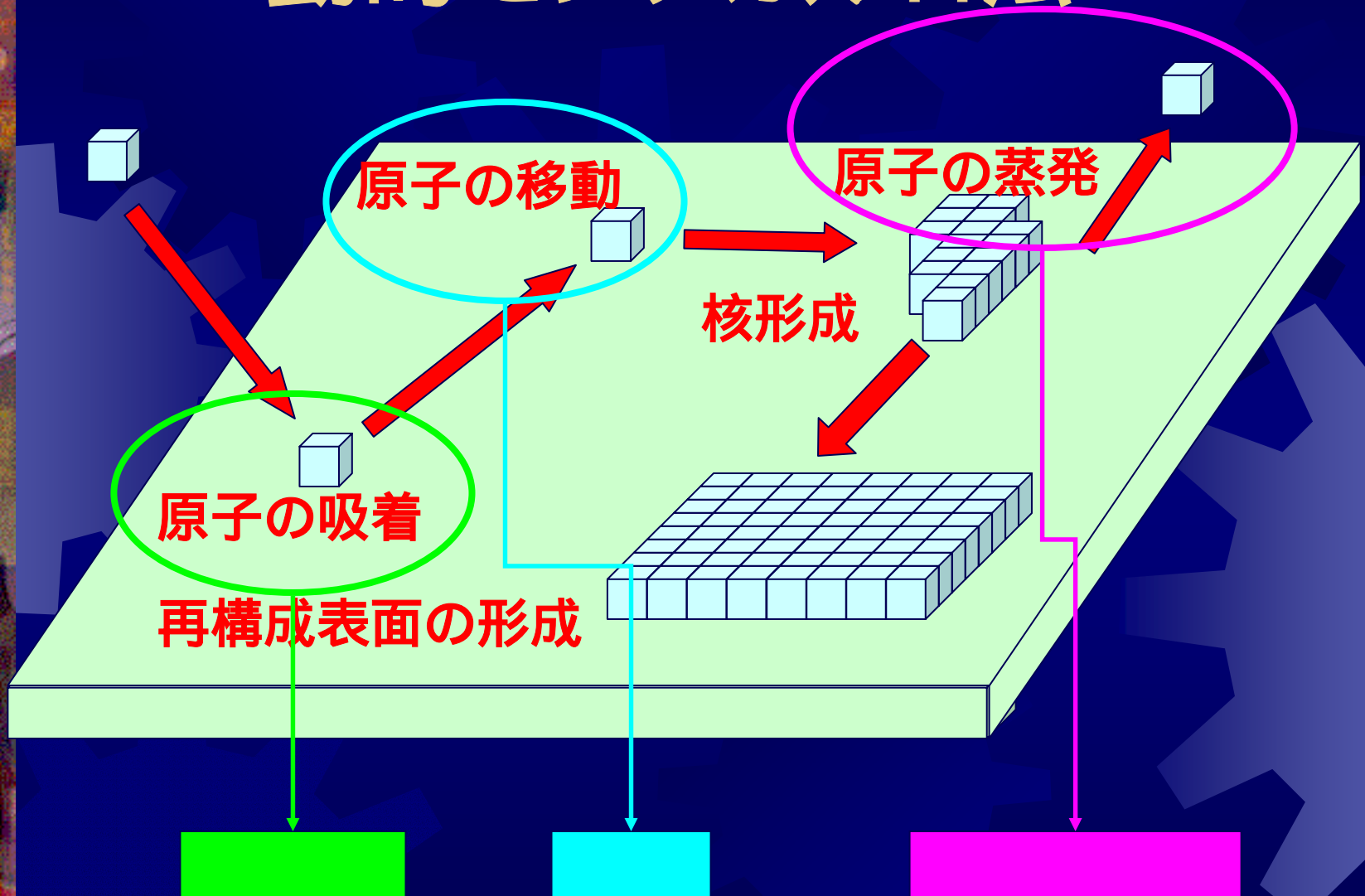
分子線エピタキシー(MBE)



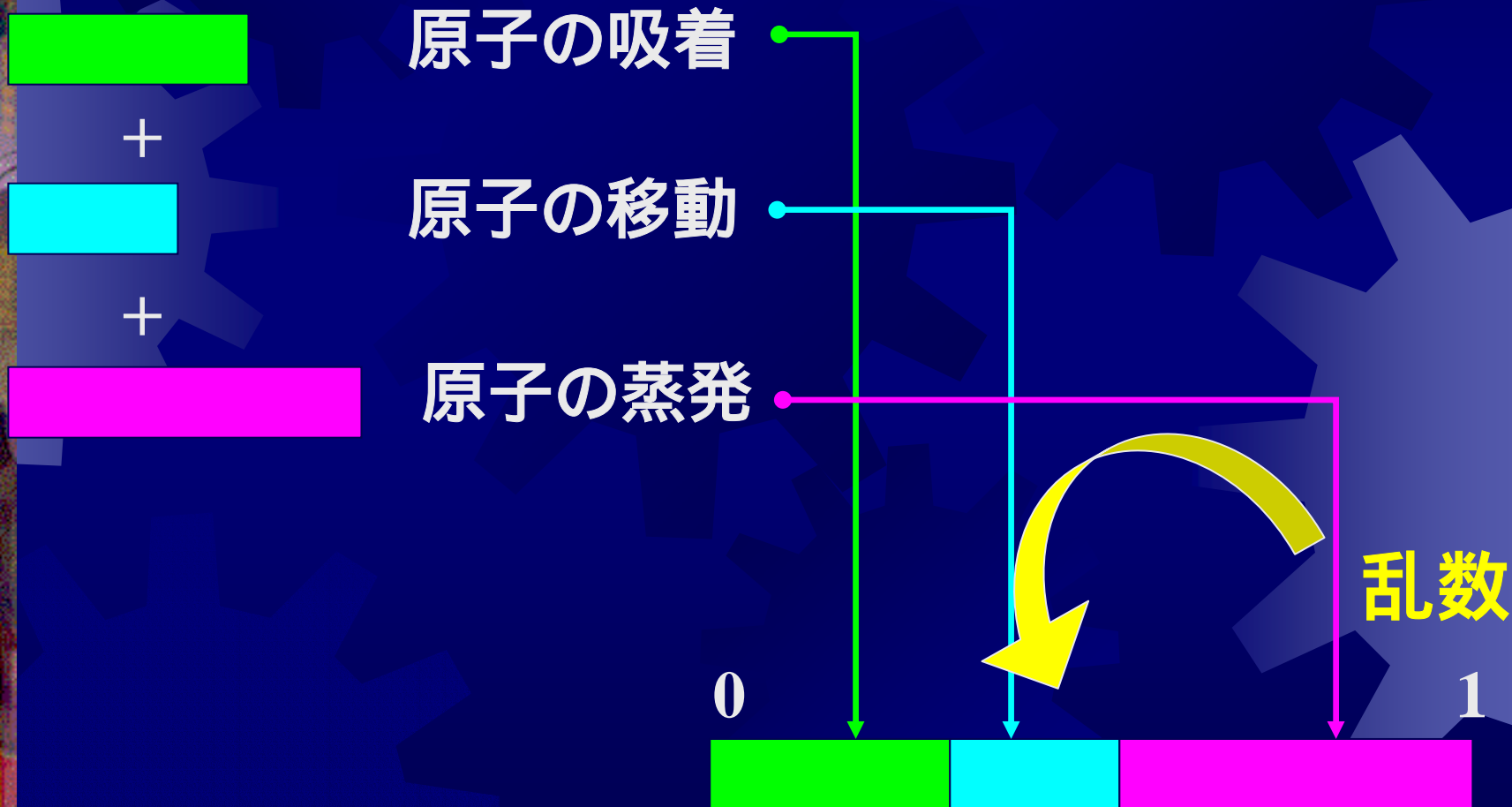
結晶成長と第一原理計算

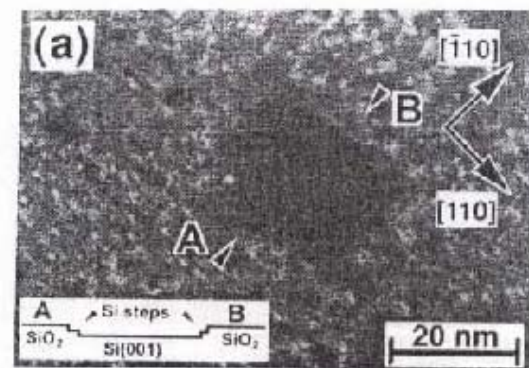
- ✦ 結晶成長は表面上の1個の原子から始まって、マクロスケールに広がっていく現象
- ✦ 最初の数個の原子による“成長核”での、ボタンの掛け違いから、島成長に影響を与える。
- ✦ 初期成長核までは第一原理計算で
- ✦ 島成長は古典MD, 動的モンテカルロ法

動的モンテカルロ法

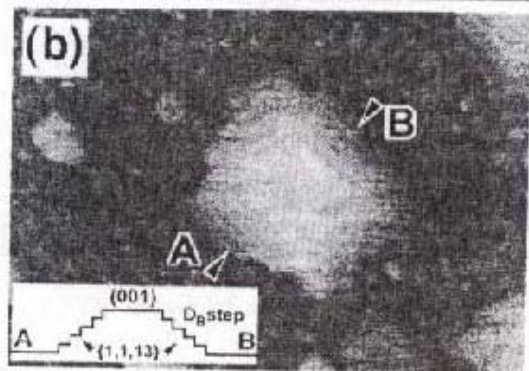


動的モンテカルロ法

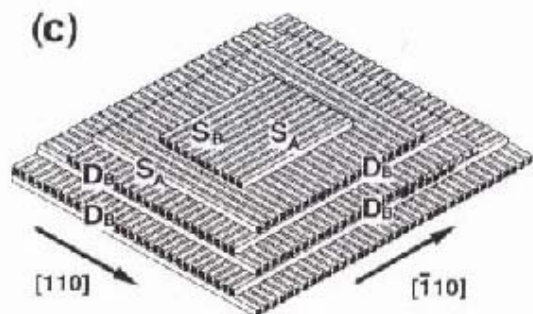




(a) 初期表面



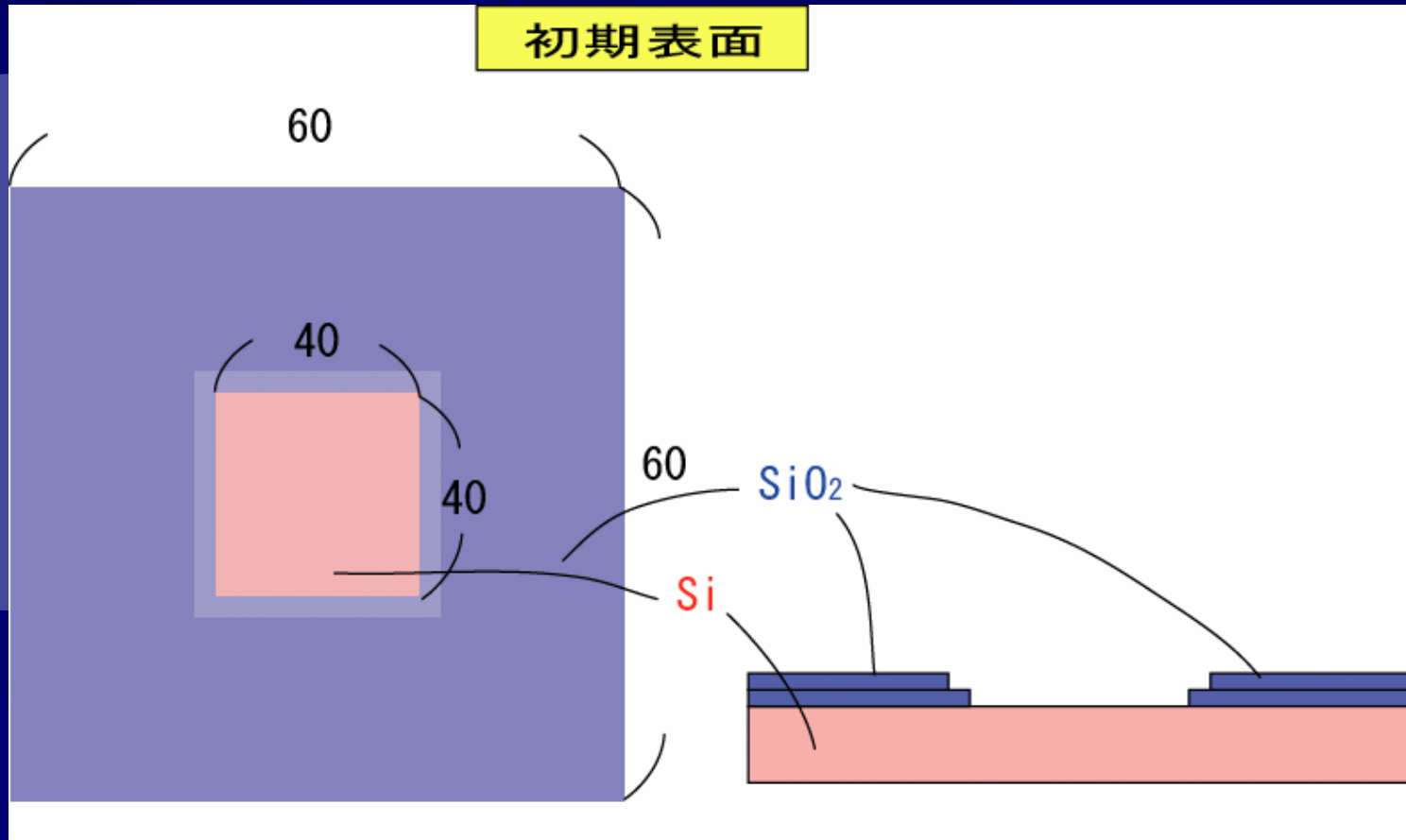
(b) 600 °Cにて12min成長。
ピラミッドの高さ12ML
側面は{1,1,13}面



(c) 図式化したもの

Interim Report

疑似SiO₂



酸化膜を別の終端膜と置き換えれば、シミュレーションを読み替えることが出来る。

Interim Report

疑似SiO₂ (1)

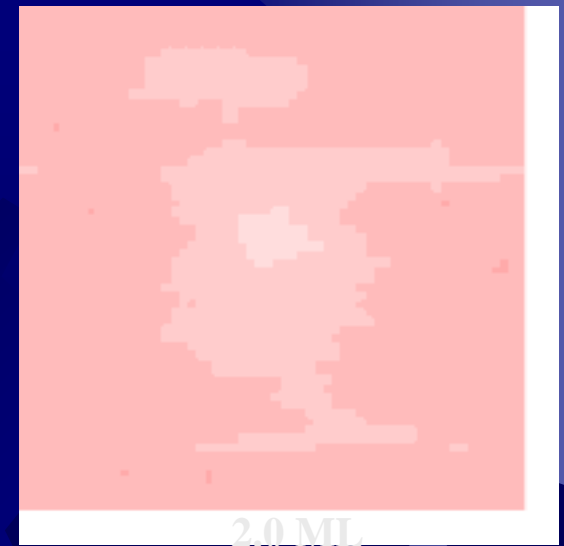
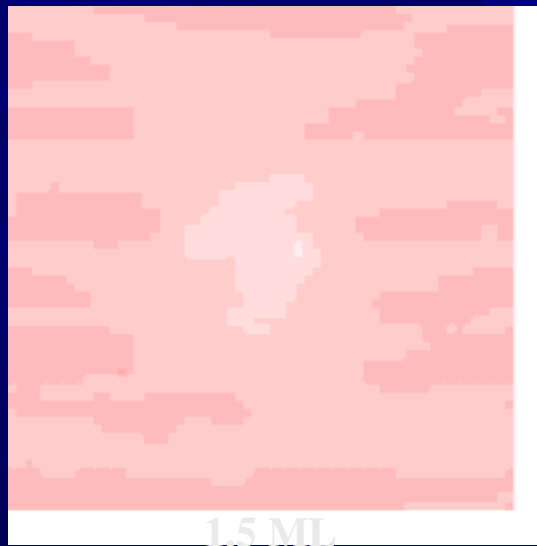
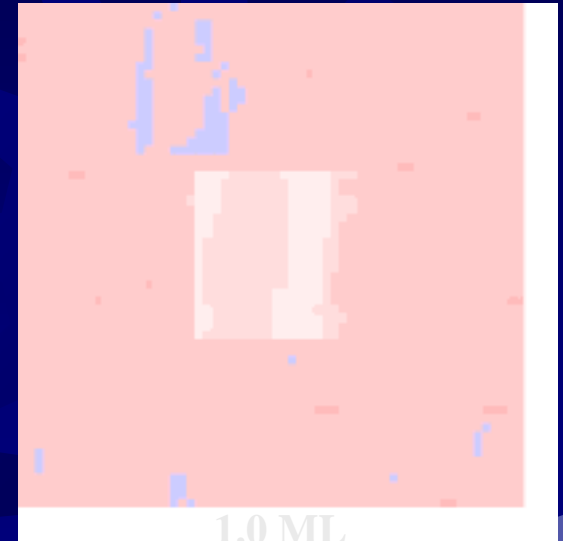
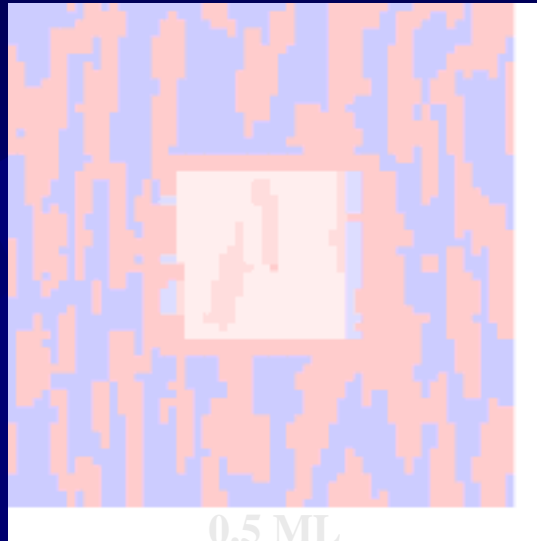
(1)

temperature : 600 K

beam intensity : 0.1 ML/s

barrier energy(SiO₂) : 0.5 eV

* barrier energy(Si) : 0.35 eV



周囲の方が
動きにくい

Interim Report

疑似SiO₂ (2)

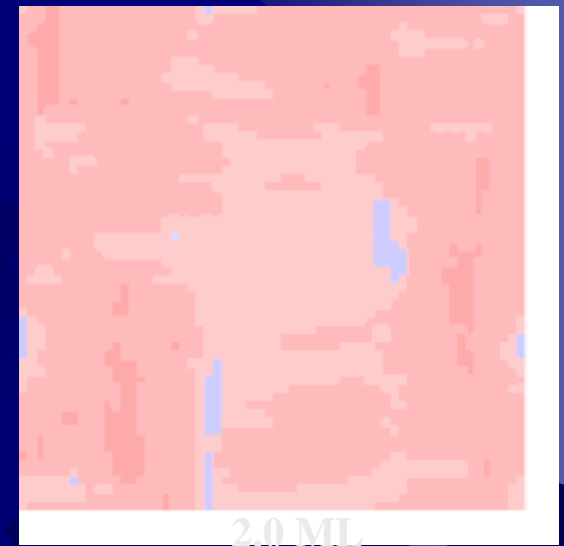
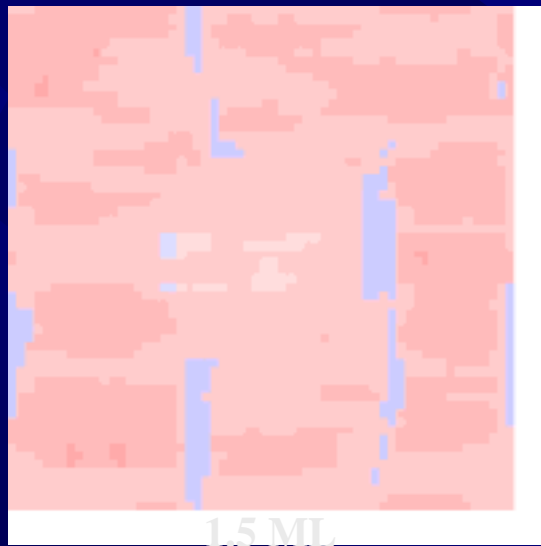
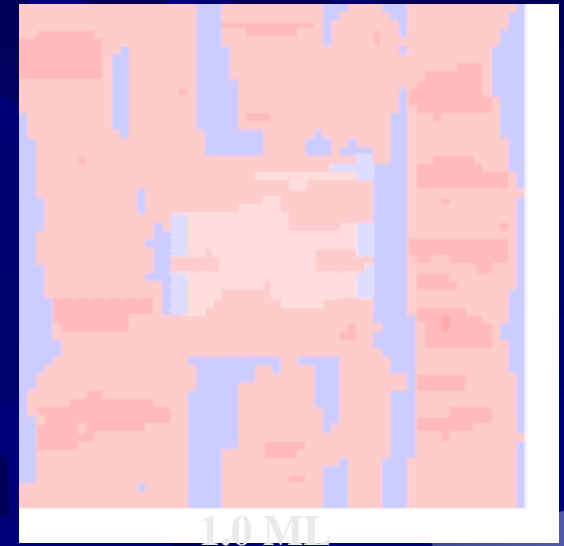
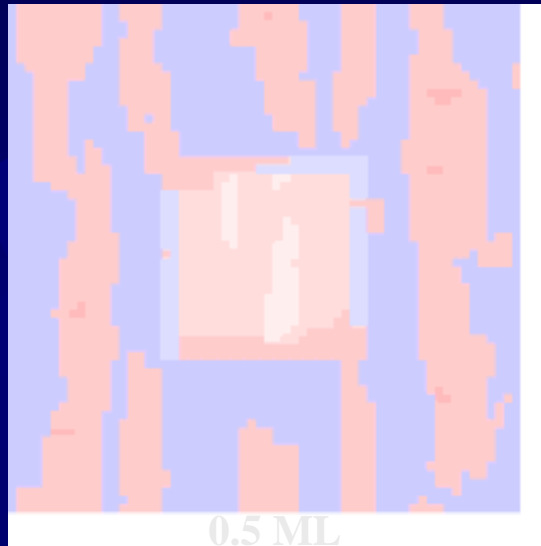
(2)

temperature : 600 K

beam intensity : 1.0 ML/s

barrier energy(SiO₂) : 0.3 eV

* barrier energy(Si) : 0.35 eV



周囲の方が、ホンの少し
動きやすい

Interim Report

疑似SiO₂ (3)

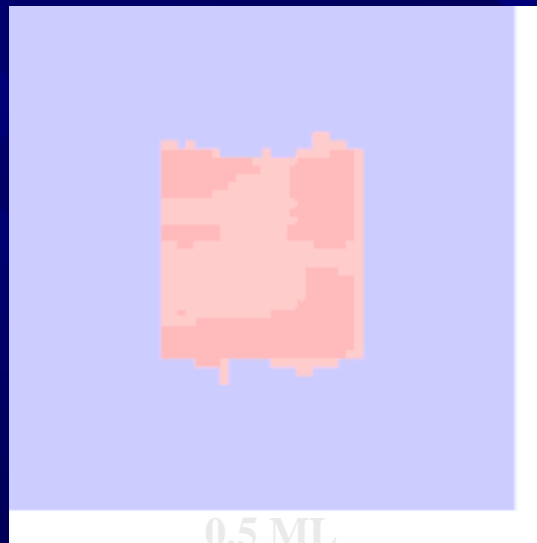
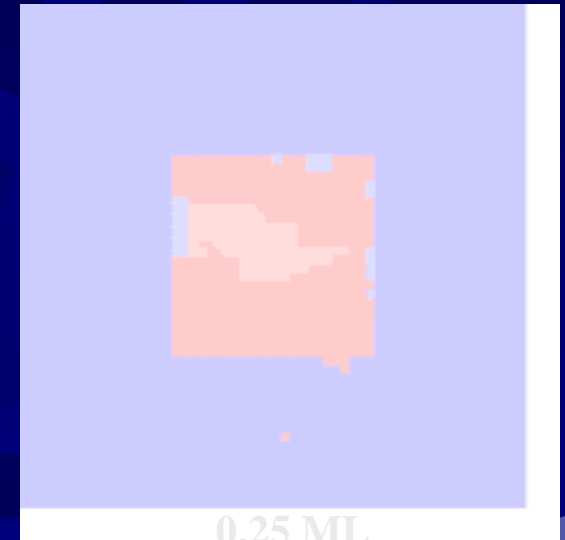
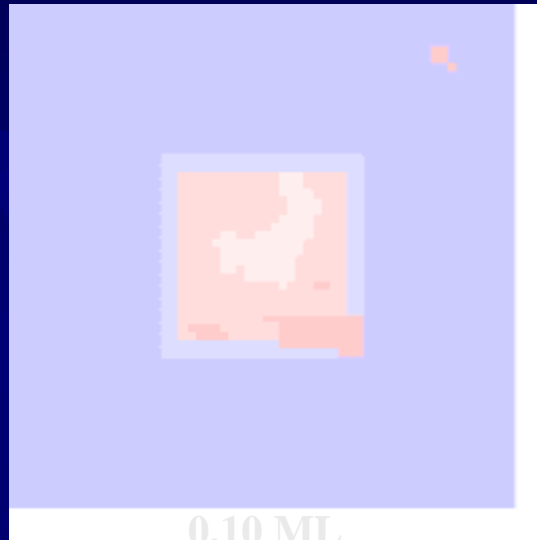
(3)

temperature : 600 K

beam intensity : 0.1 ML/s

barrier energy(SiO₂) : 0.25 eV

* barrier energy(Si) : 0.35 eV



周囲の方が
動きやすい

窒素終端膜は
この場合に相当

Interim Report

疑似SiO₂ (4)

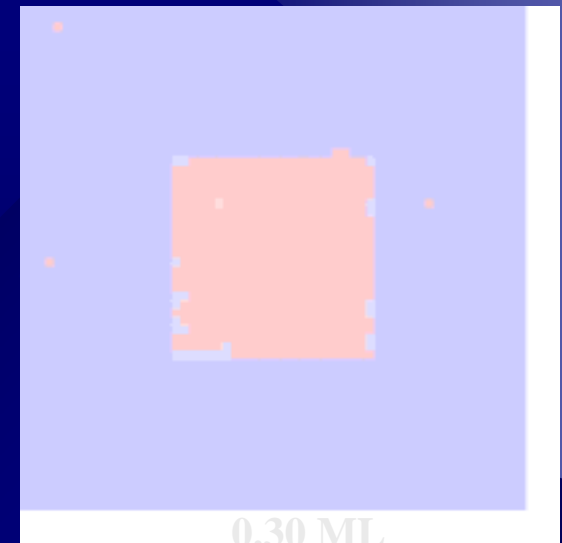
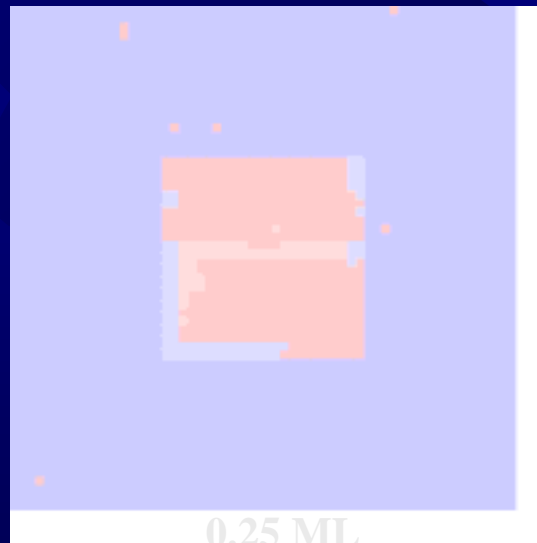
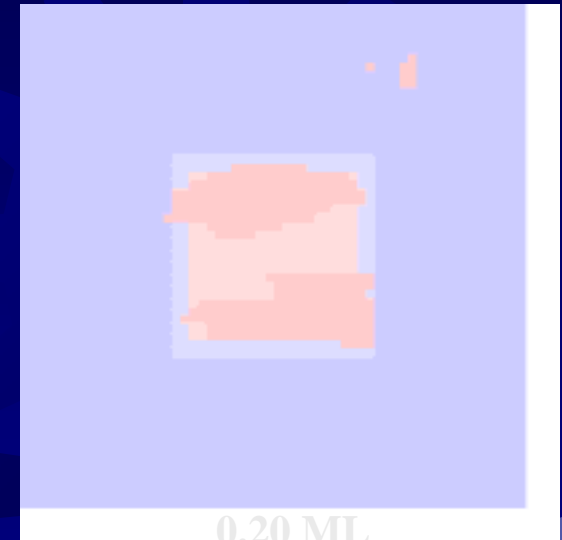
(4)

temperature : 700 K

beam intensity : 0.5 ML/s

barrier energy(SiO₂) : 0.3 eV

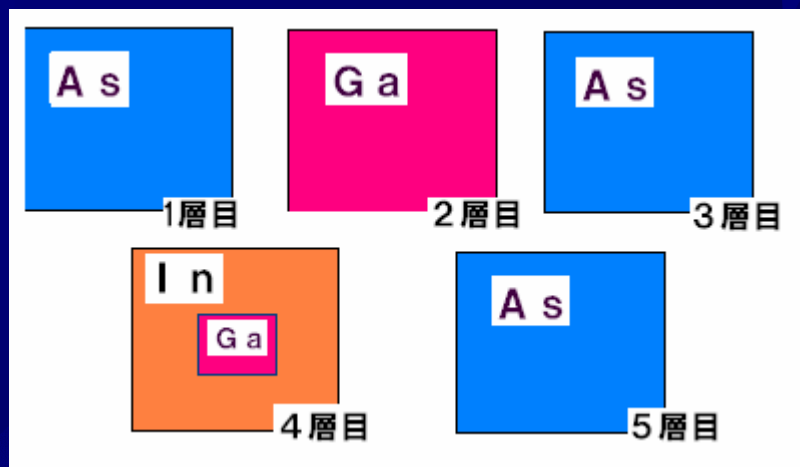
* barrier energy(Si) : 0.35 eV



周囲の方が
動きやすい

シミュレーション2

- ☀ GaAs(001)へInAsをふらせる。
初期表面

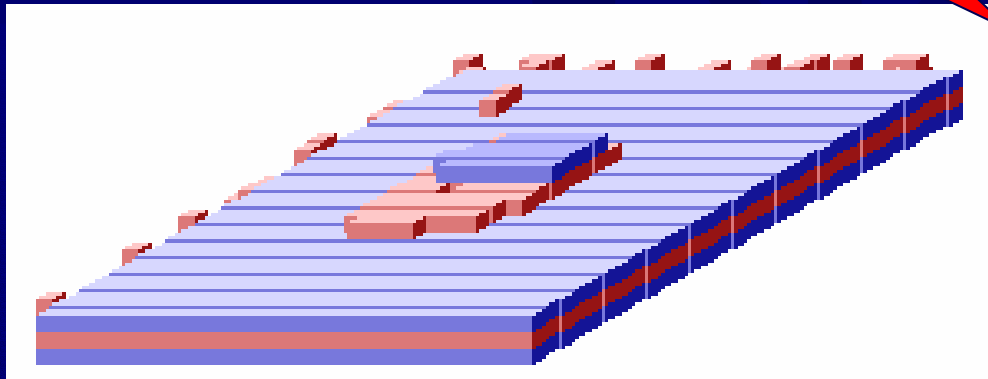
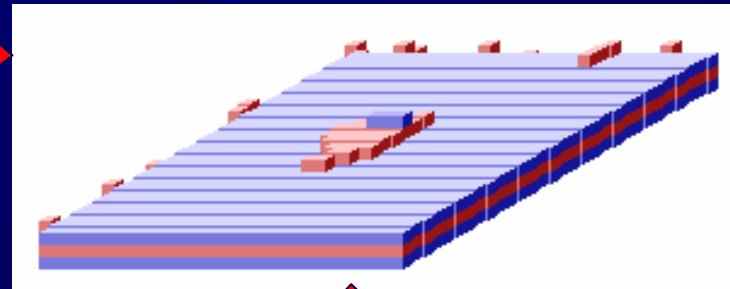
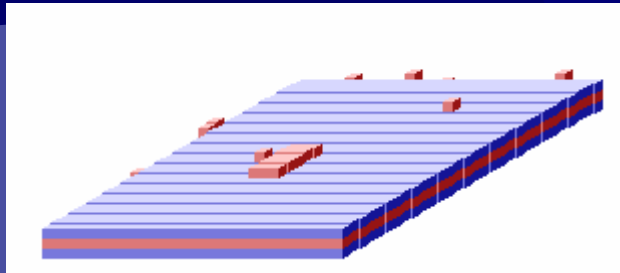


計算領域は 30×30 原子数

GaAs(001)表面上での それぞれの吸着原子による ホッピングバリアエネルギーの 第一原理計算

吸着原子	表面構造	垂直方向 バリアー eV	平行方向 バリアー eV
As	As終端面	0.8	0.8
In	As終端面	0.8	0.7
Ga	As終端面	1.2	1.5
In	As/In/GaAs	0.4	0.3
As	Ga終端面	1.1	1.3

計算結果



結晶成長と第一原理計算

- ★ 実験で観測される量子ドットの自然形成の様子は、このようにして原子一つ一つの動きを第一原理計算で、多数個の原子の動きを動的モンテカルロ法で扱えばシミュレーション出来る。
- ★ より精度を高めるためには、原子1個1個だけでなく、十数個程度の原子の島やステップの第一原理計算が欲しい

Computational condition

- ★ **Density-functional theory with GGA (Generalized Gradient Approximation) for XC.**
- ★ **Ultrasoft Pseudopotential, plane-wave basis set (energy cutoff 100Ry, 36Ry)**
- ★ **Sampling k-point (2,2,1)**
- ★ **Supercell geometry**
 - ★ **Passivation of one side by fractional hydrogen**
- ★ **Program code : STATE**
- ★ **Computer : parallel computer SR8000 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))**

研究の背景

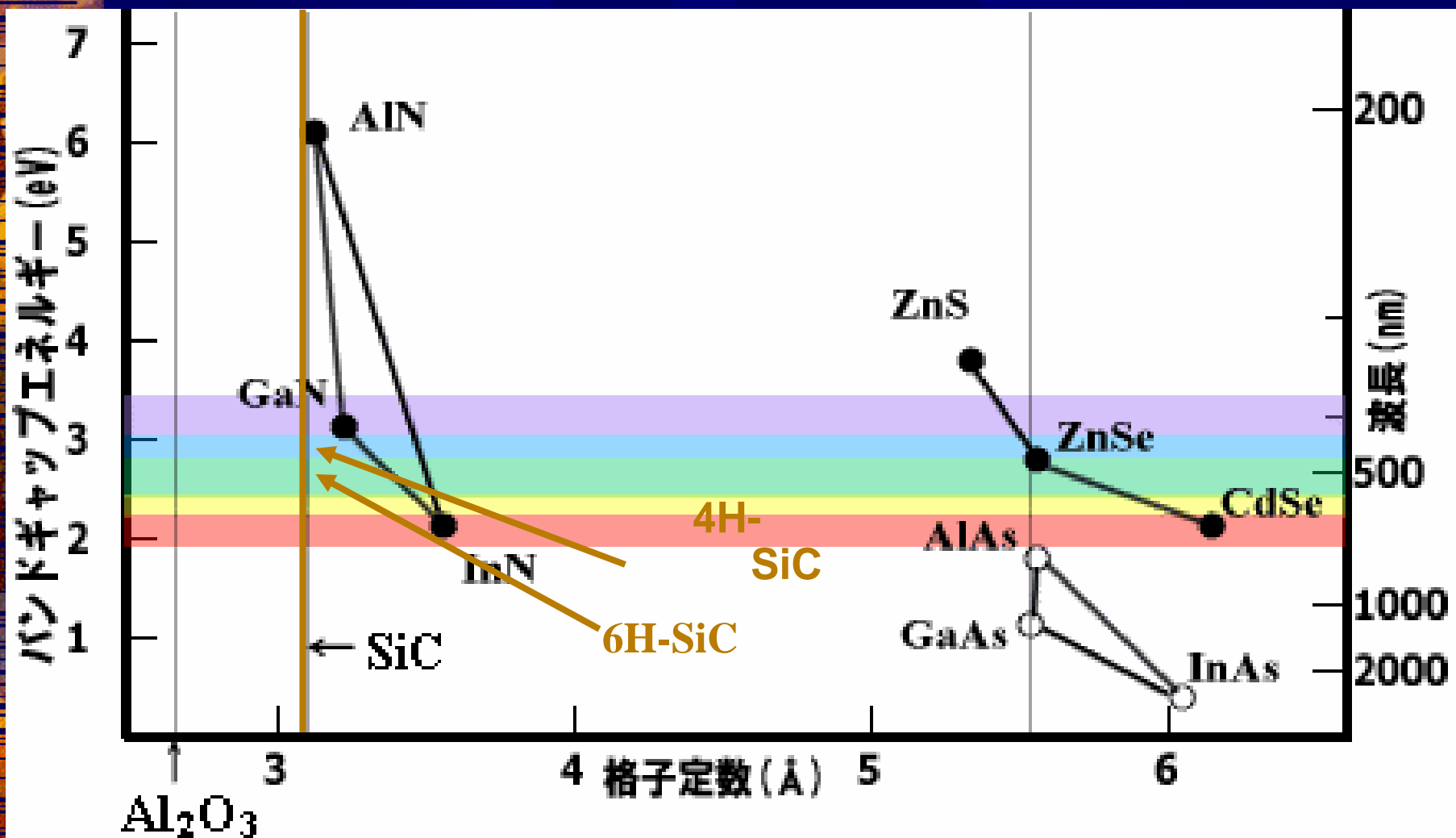
- ★ 1993年日亜化学の中村氏により青色の発光ダイオードが実用化された。
- ★ 光の3原色がそろふことになり、LEDによる、フルカラーディスプレイも可能となる。
- ★ 2002年2月、大手電機メーカー9社により、Blu-ray Diskが発表された。
- ★ 従来のDVDの5倍近くの容量が可能である。
- ★ これも、波長405nmの青紫色レーザーである。

- ★ 光の関係は、半導体のバンドギャップエネルギーが目安となる。
- ★ 90年代までに完成していたレーザーはGaAs系で1.4eV程度であった。
- ★ 青色を得るためには、3eV程度が必要である。
- ★ そこで候補としてあがっていたのが、Ⅲ族のZnSe(セレン化亜鉛)とⅤ族のGaNであった。

- ★ ZnSeはGaAsとほぼ良い格子定数の一致
- ★ 青色発光体はZnSeで研究されていた。
- ★ 中村氏は Al_2O_3 基板の上にGaNを結晶成長させた。

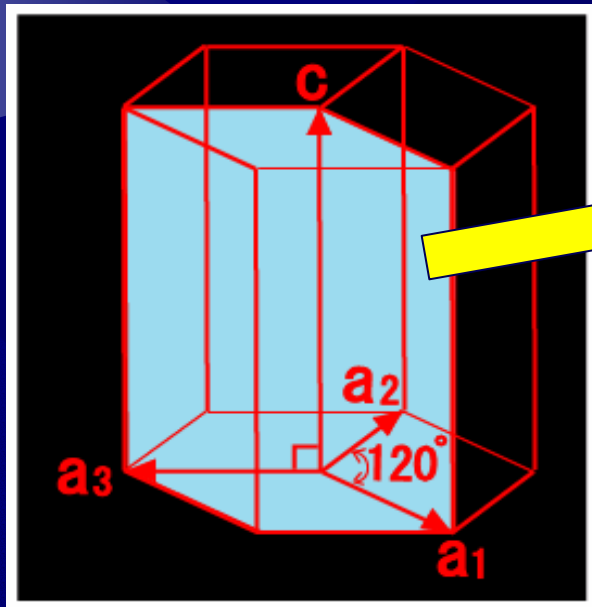


格子定数とバンドギャップの関係

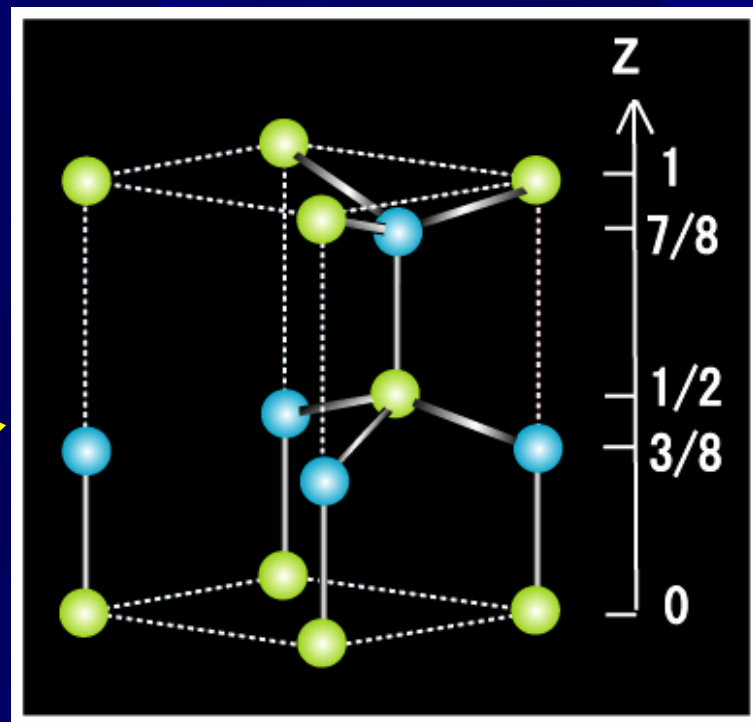


Wurtzite結晶構造

- ❖ 六方晶格子結晶
- ❖ 4つの単位ベクトル
(a_1 a_2 a_3 c)



GaN, 2H-SiC



単位格子

動機

- ★ GaNの結晶成長機構の最適化を第一原理計算を用いて解明し、MBEによるGaNの成長を実用化へ近づける
- ★ SiC基板上的のGaN成長はホモ成長とどれだけ違うか？
- ★ SiC基板上にGaNは直接成長するか？
- ★ GaとNの交互供給はうまくいくのか？

GaN(0001)表面上のGaN成長

- ✦ 原子状で供給された窒素原子は
H3サイトで安定
→ 成長の阻害要因

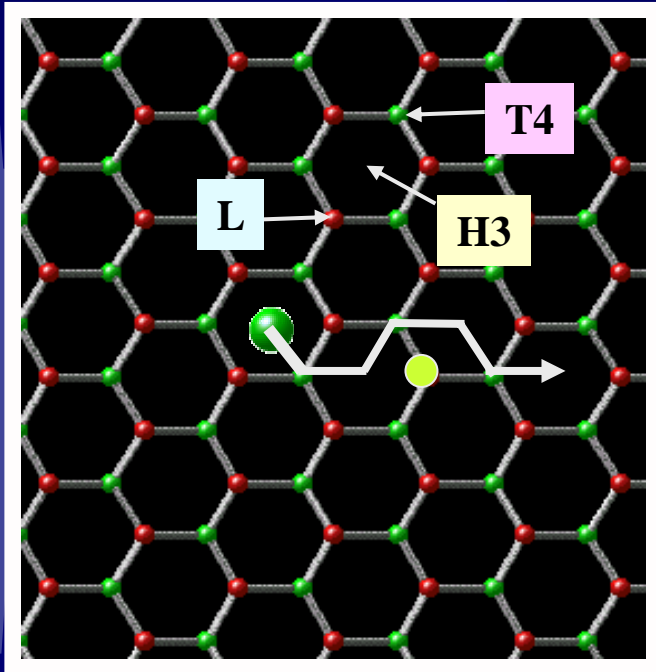
- ✦ GaN(0001)のエピタキシャル成長
Ga過多の環境下ではOK
石井ら、2002



論文

A.Ishii, D.Miyake and T.Aisaka, Jpn.J.Appl.Phys. 41 (2002) L842

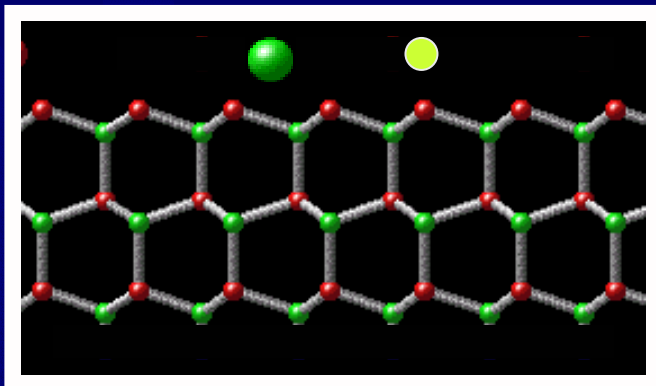
A.Ishii, Appl. Surf. Sci., submitted

N-adatom diffusion on GaN(0001) Ga-terminated surface



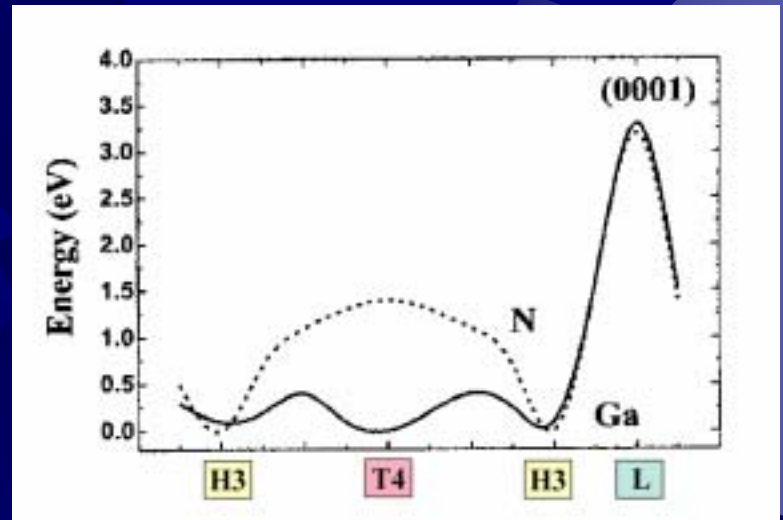
 : Ga L corresponds to the original wurtzite site
 : N

T.Zywietz, J.Neugebauer, and M.Scheffler
 Appl.Phys.Lett. 73 (1998) 487



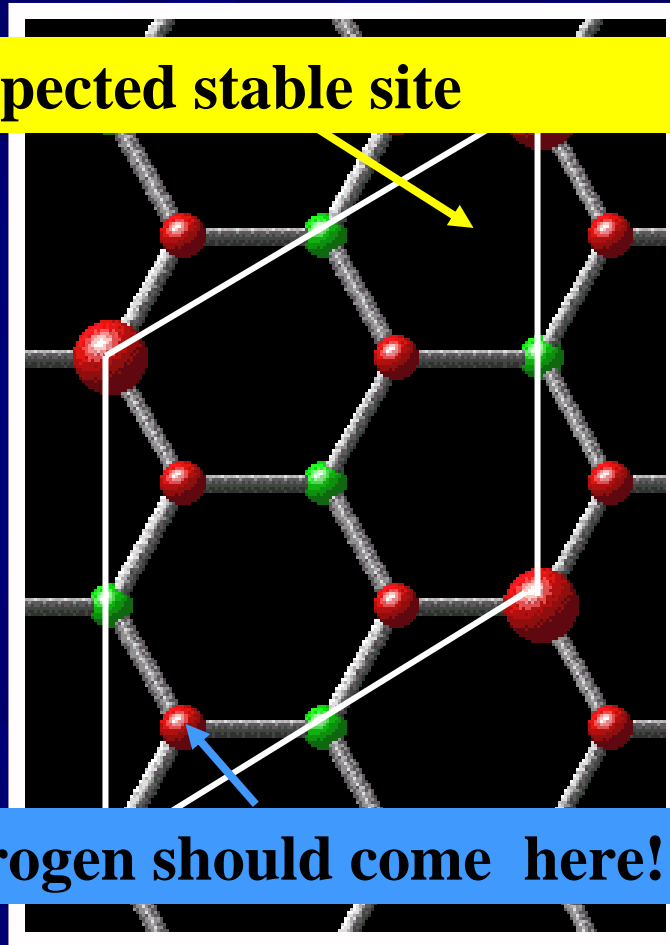
[0001]


[0001]

Adsorption of Nitrogen on GaN(0001)-(2 × 2) Ga-adatom Surface

H3 : unexpected stable site



● : Ga
● : N

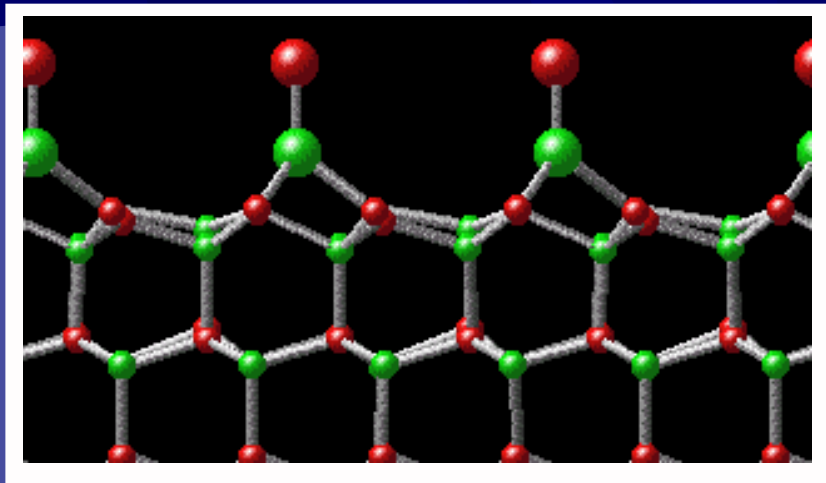
L : Nitrogen should come here!

Ishii, Miyake, Aisaka
JJAP 2002

[0001]



吸着した窒素原子はH3サイトで安定 さらにGaを供給しても...



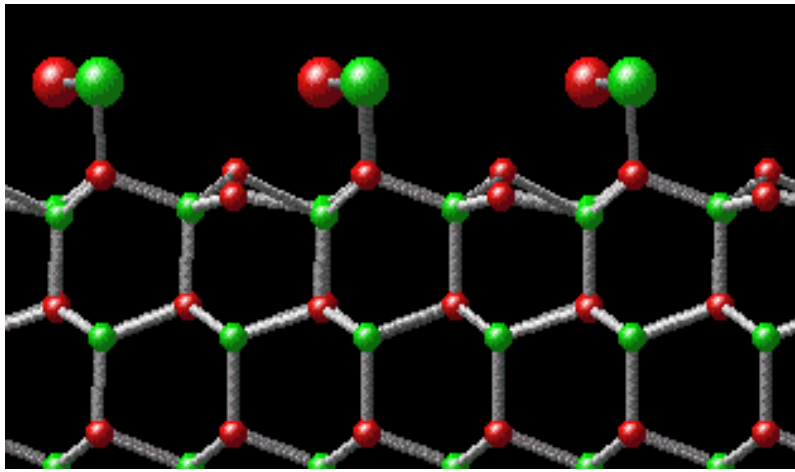
● : Ga

● : N

- ✦ Ga is adsorbed at ontop position to the N
- ✦ N at H3 is very stable.
- ✦ **Polarity of Ga and N seems to be upside down.**
- ✦ We could not prevent N from taking H3 site with only one Ga

Structure of surface

reconstruction at Site **L-Ga**

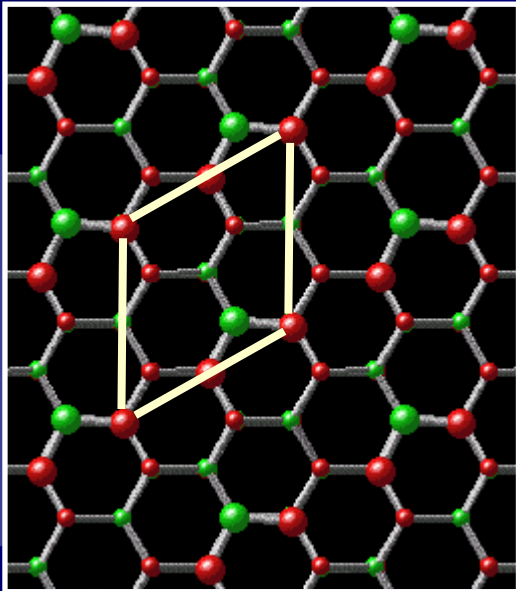


● : Ga

● : N

- ✦ Energy is 0.8eV above the energy of H3-Ga
- ✦ Ga and N both take the site near to the original wurtzite site.

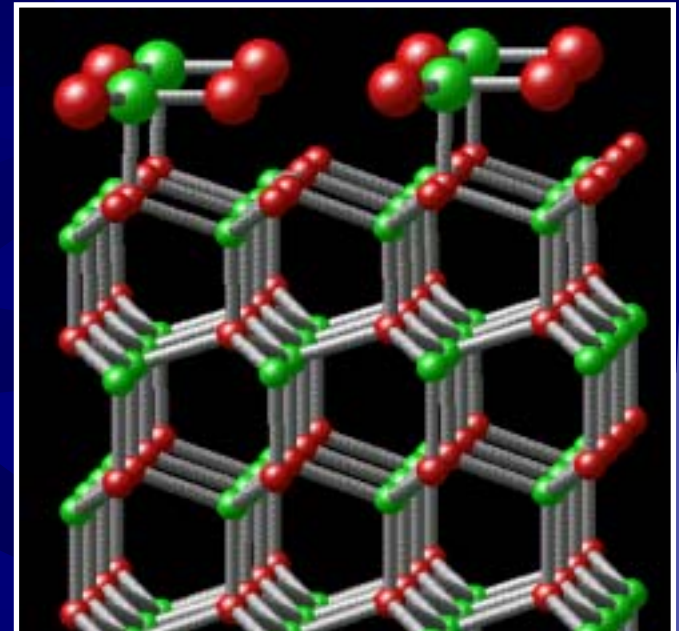
2Ga adatoms + N adatom



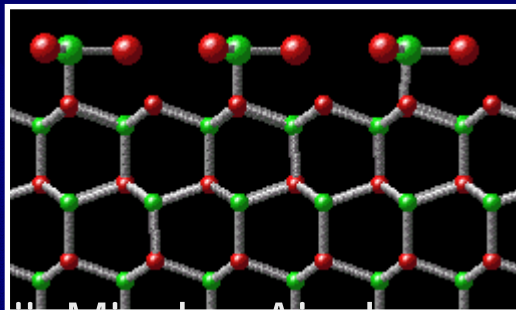
Ga : T4

Ga : T4

N : L



Most stable configuration for N + 2Ga



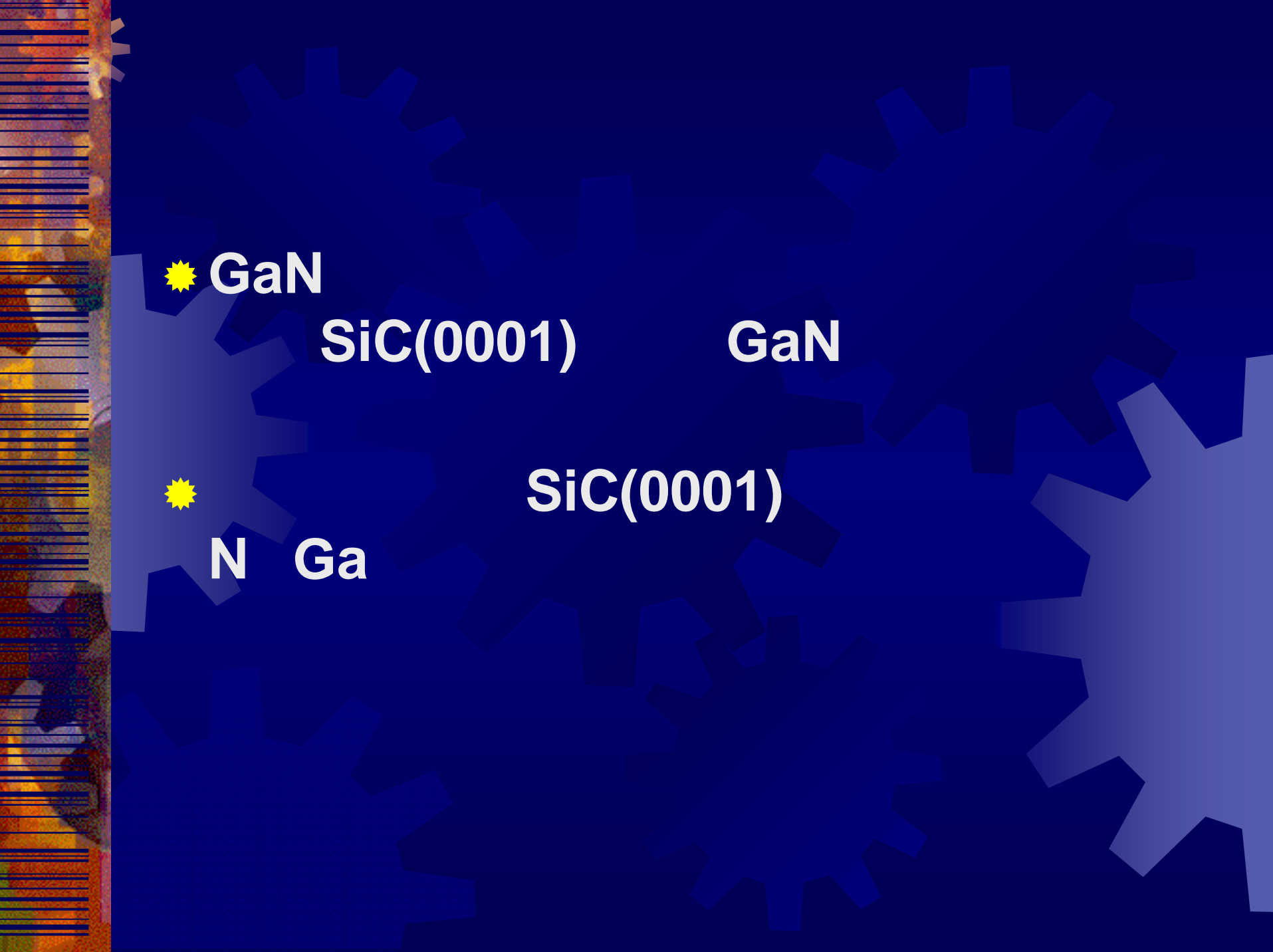
Ga-rich condition is important to prevent N from taking the H3 site.

Ishii, Miyake, Aisaka

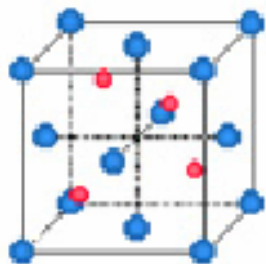
IJAP 2002

GaN(0001) MBEホモ成長

- ✱ 窒素原子にとって wurtzite構造で来るべきサイトはエネルギー的に不安定。
- ✱ 窒素原子にとって最も安定なのは H3サイト。それは窒素原子の3本の結合手が下地にガリウム原子と結合して満たされるから。
- ✱ したがって、よりよいエピタキシャル成長のためには、窒素を H3サイトに来させないこと。そのためにはGa過多条件が有効である。

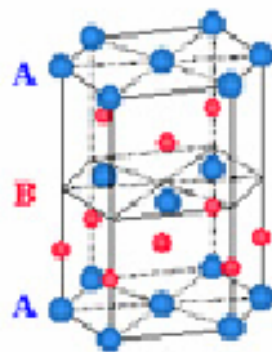
- 
- ★ GaNと同じように、ワイドバンドギャップを持つSiC(0001)上に、GaNを成長させた場合には、どのようなになるかを確かめる。
 - ★ 本研究では、SiC(0001)を基板に用いて、NとGaの吸着を考える。

SiCのポリタイプ



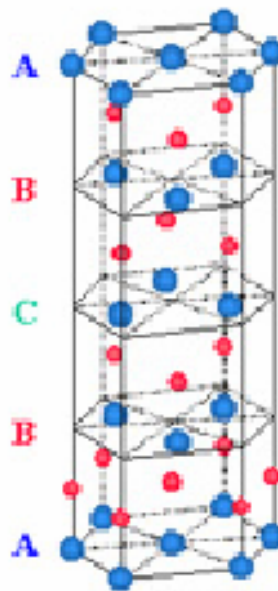
3C-SiC

Zincblende structure

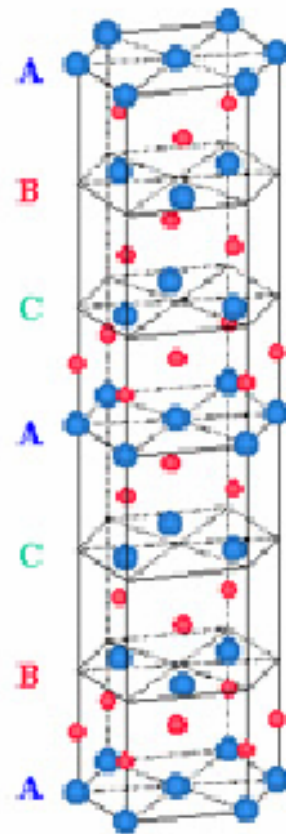


2H-SiC

Wurtzite structure



4H-SiC



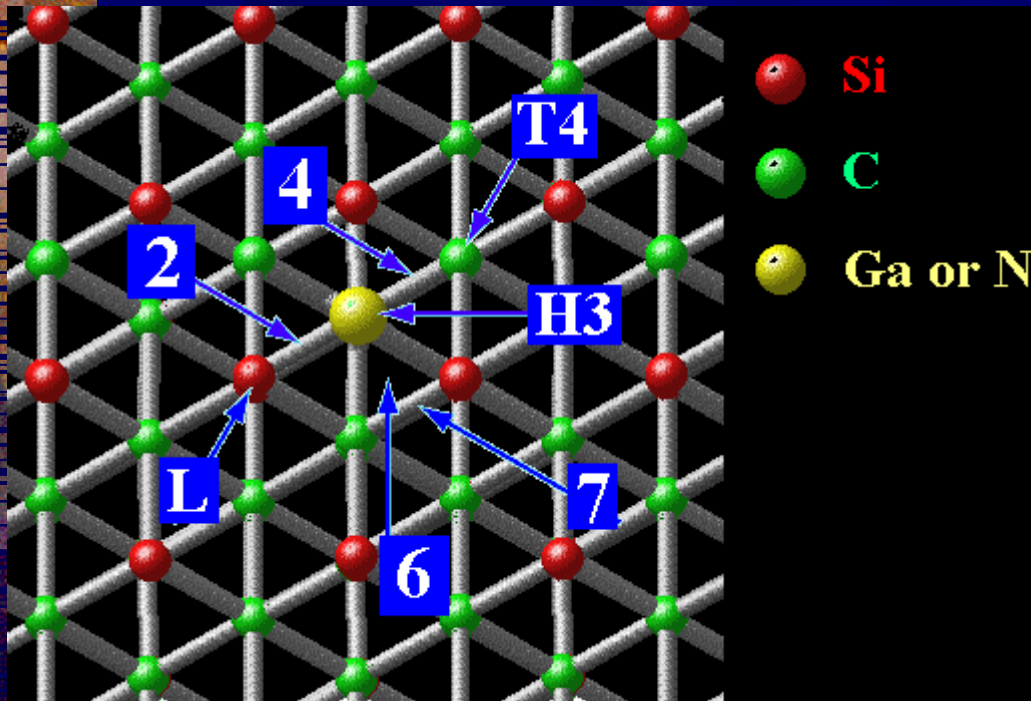
6H-SiC

N on 2H-SiC(0001)

According to our calculation, the H3 site is also the most stable site for nitrogen adatom on SiC(0001)

site	[eV]
L	2.96
H3	0.00
T4	1.94

計算結果



Site	(eV)
Site L	2.15
Site 2	1.25
Site H3	0.62
Site 4	0.77
Site T4	0.00
Site 6	0.92
Site 7	0.76

Ga

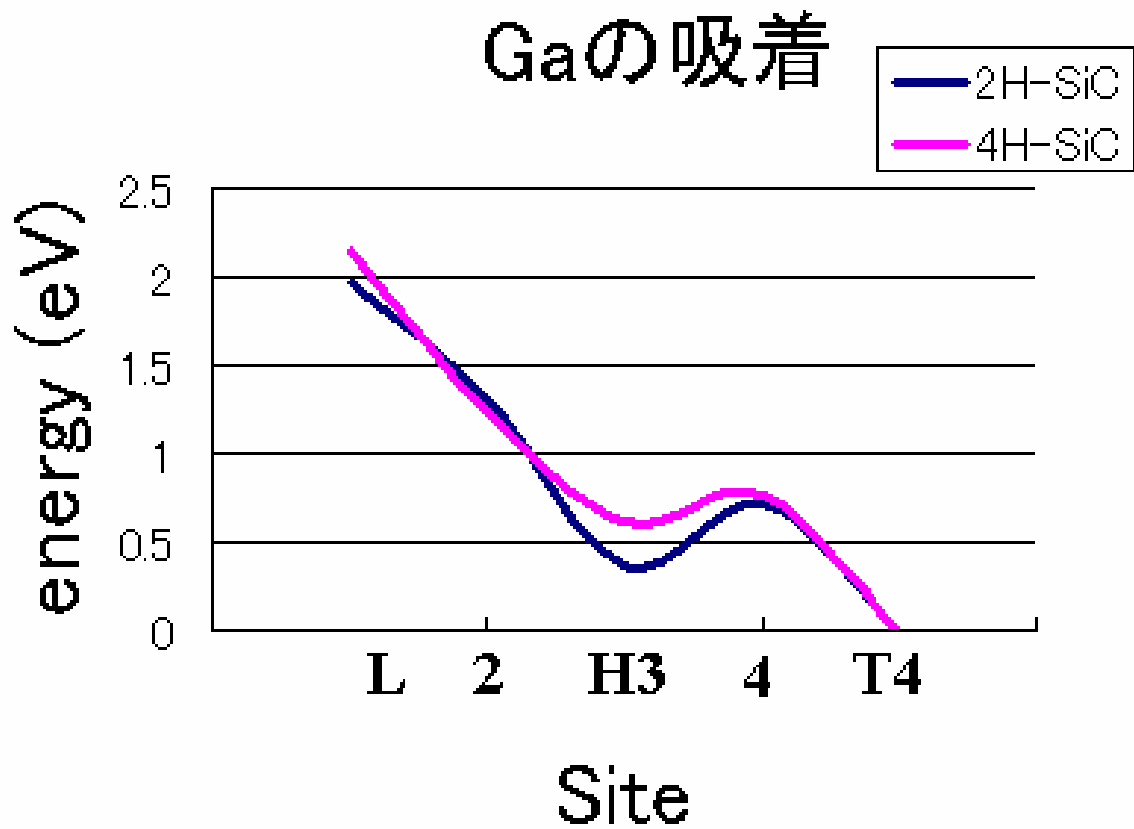
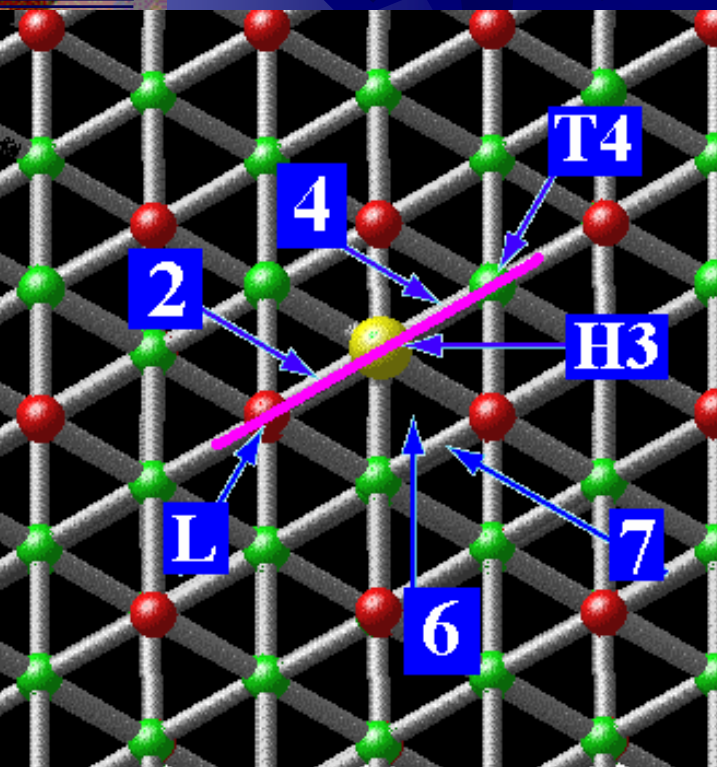
Site	(eV)
Site L	2.73
Site 2	0.94
Site H3	0.00
Site 4	0.78
Site T4	2.61
Site 6	0.83
Site 7	0.56

N

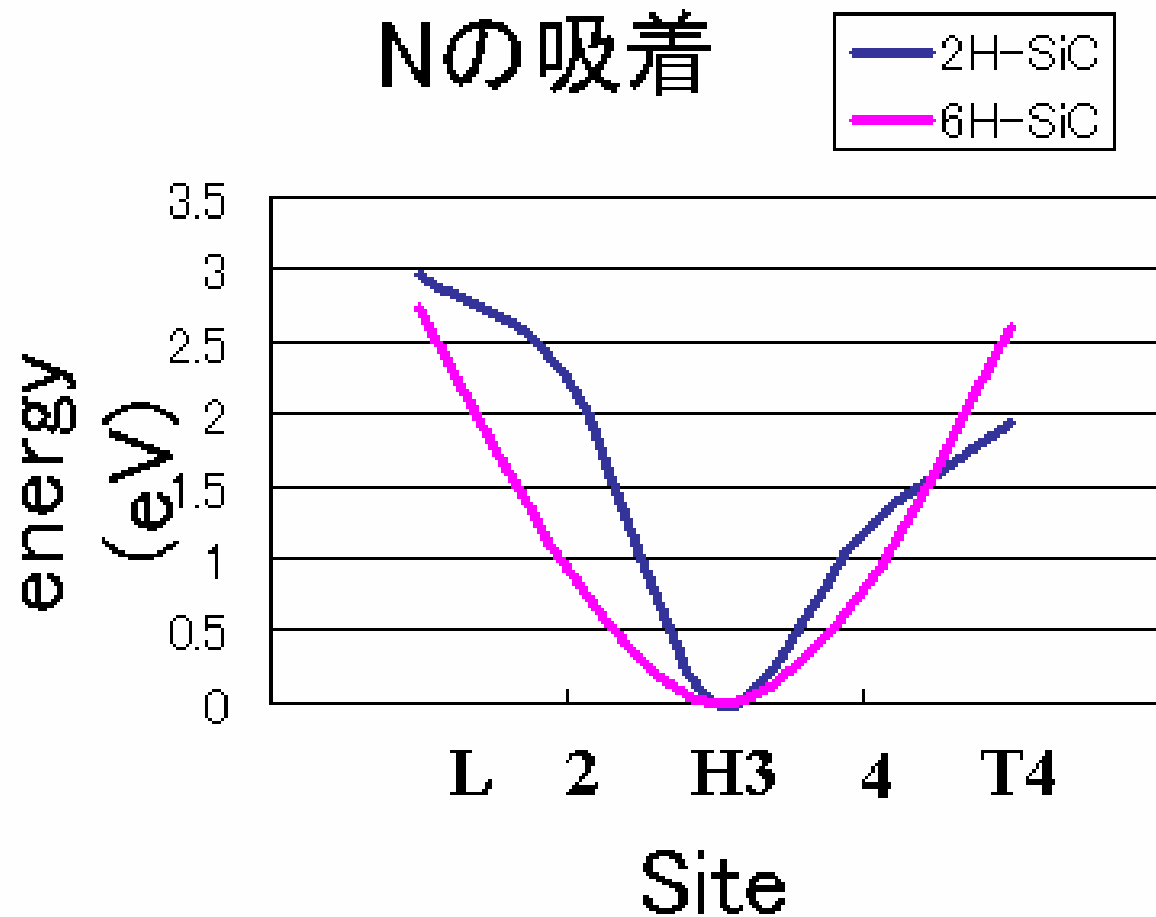
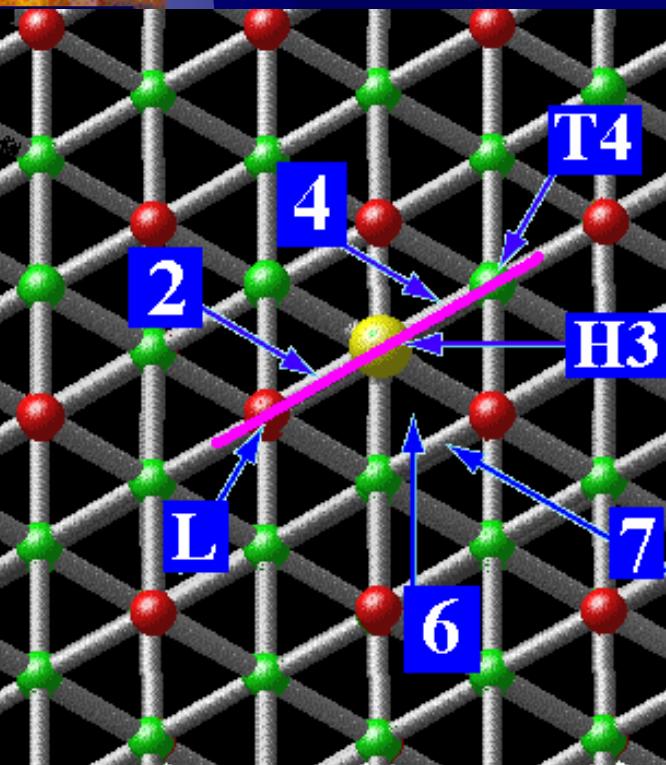
結果の比較

L 2 H3 4 T4

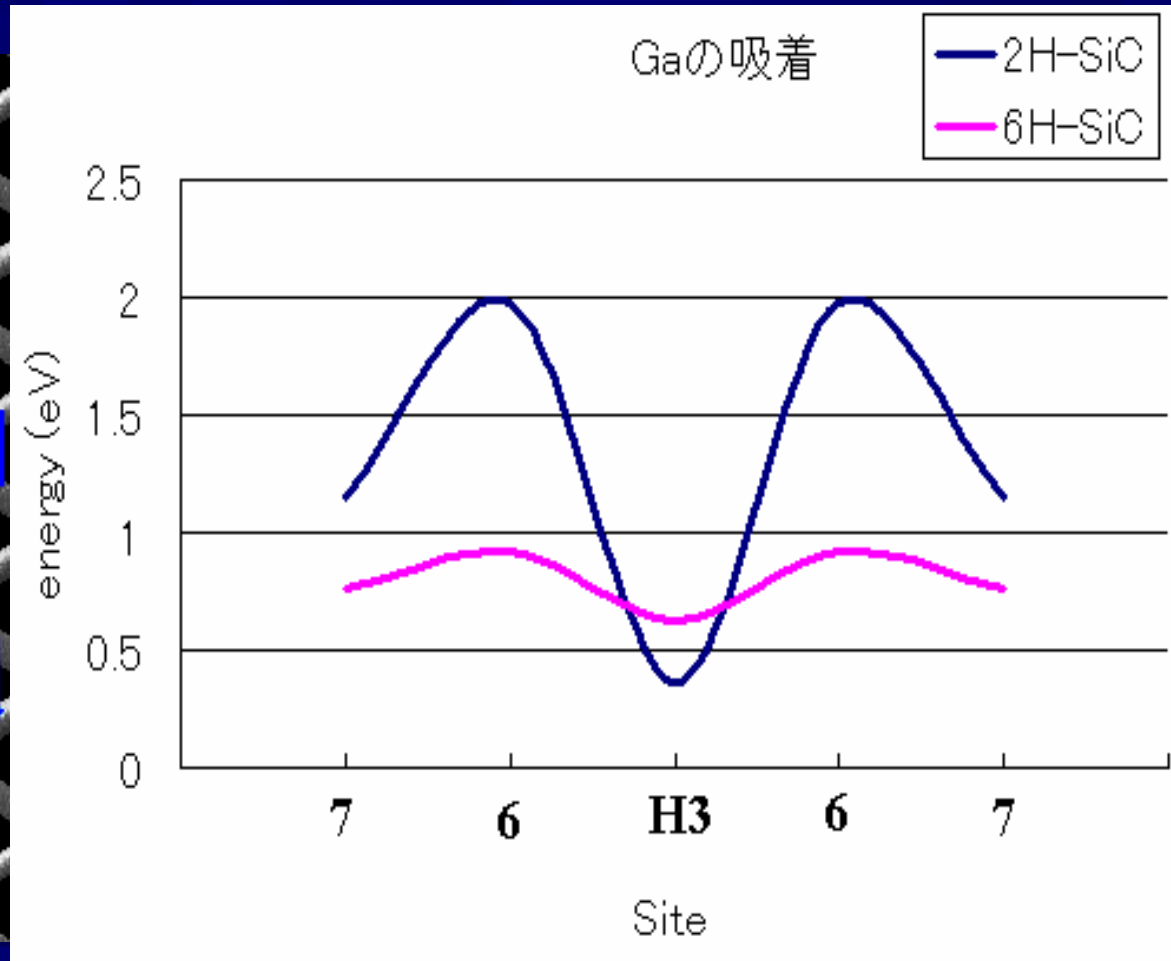
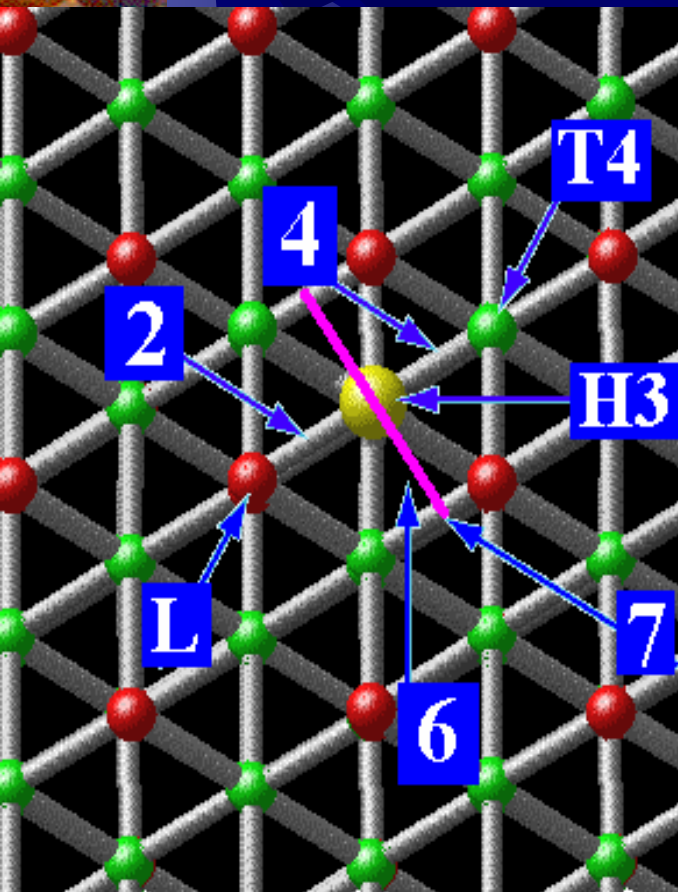
Gaの吸着



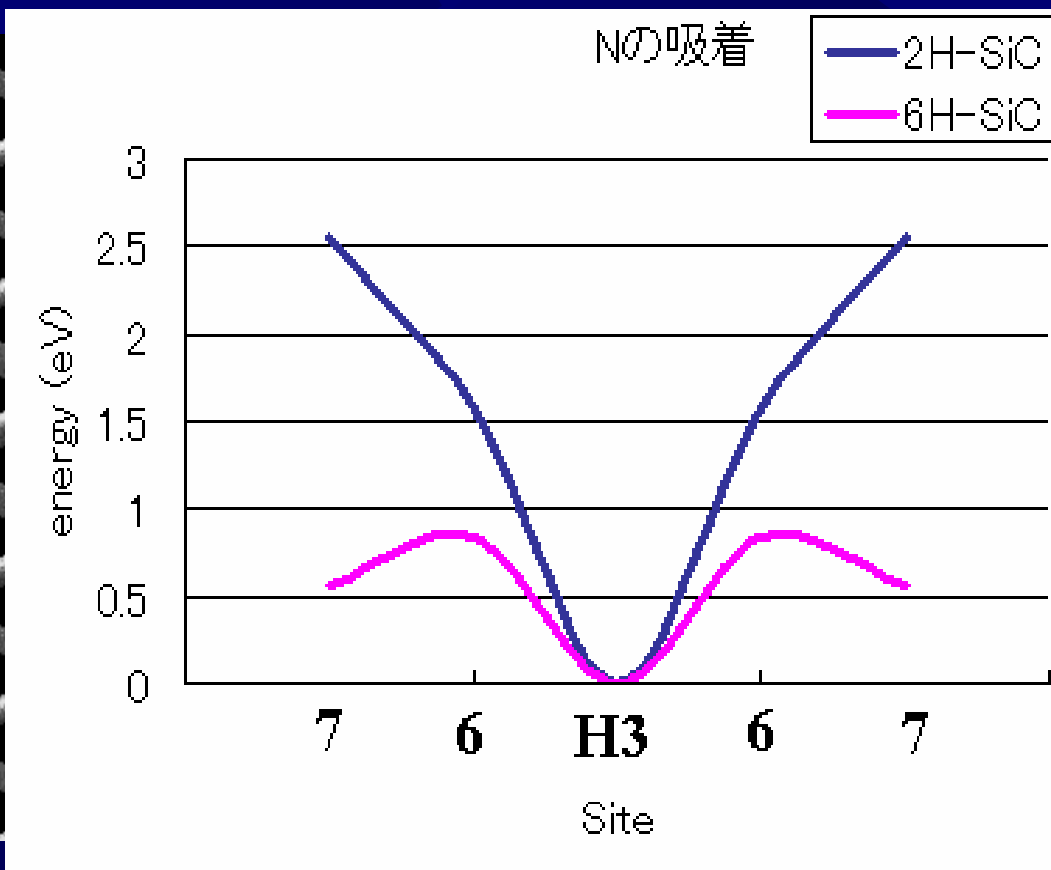
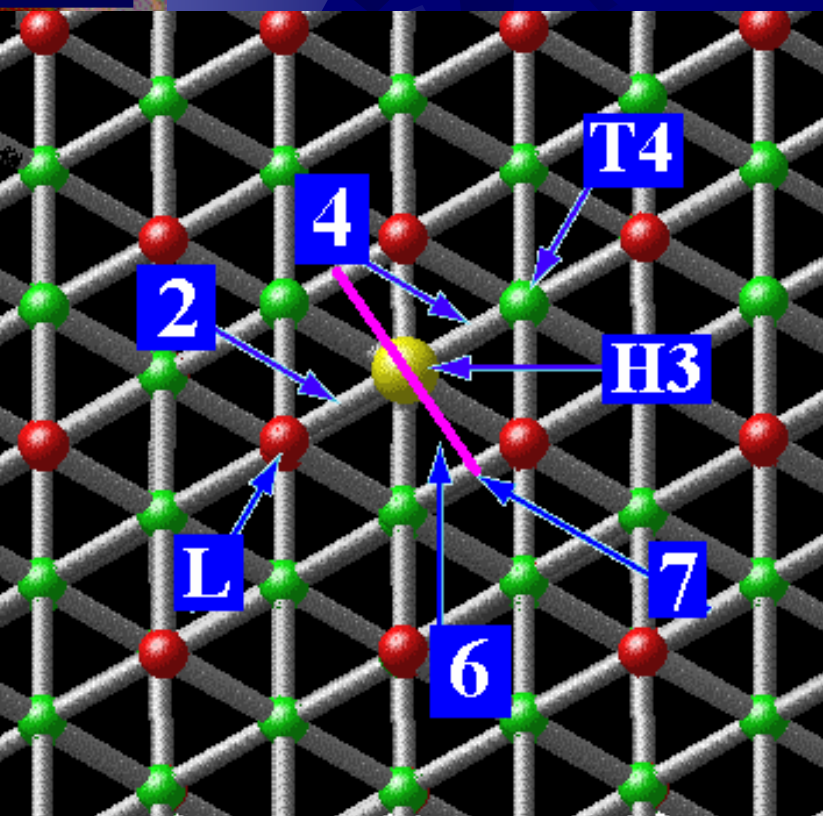
L 2 H3 4 T4 Nの吸着



7 6 H3 6 7 Gaの吸着



7 6 H3 6 7 Nの吸着



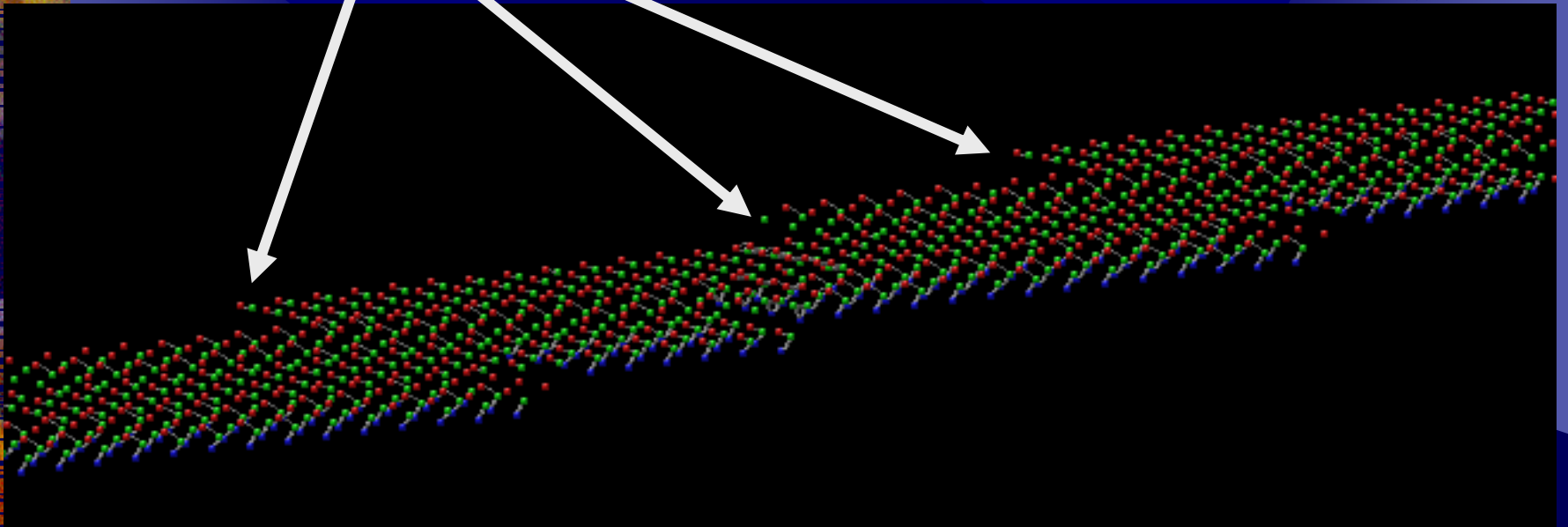
Conclusion

- ★ SiC(0001)表面上の窒素原子の最安定吸着位置は、GaN(0001)表面上と同じH3サイトである。
- ★ GaN(0001)ホモ成長・SiC(0001)上へのヘテロ成長の第一原理計算による研究から、Ga過多環境では窒素原子がH3サイトに吸着することを妨げ、GaNがエピタキシャル成長すると考えられる。
- ★ ステップの成長の議論が今後の課題である。

微傾斜面におけるステップ

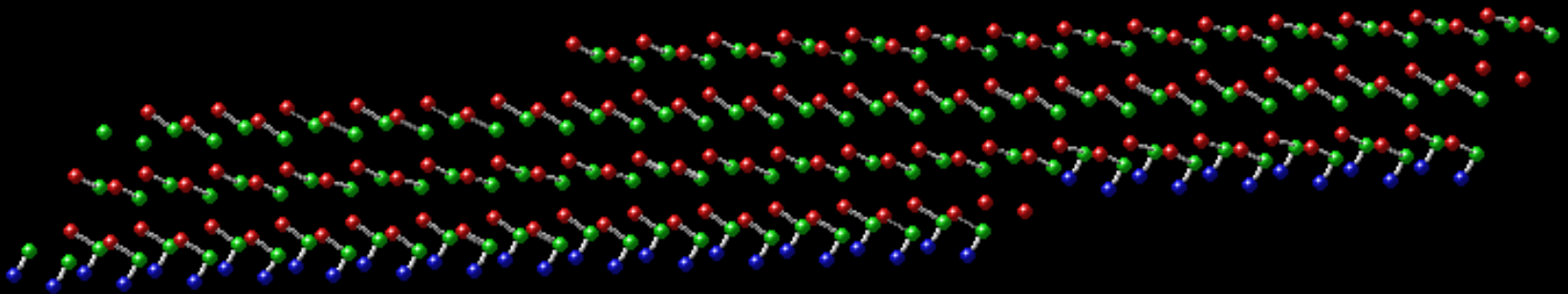
ステップでは、上へだけでなく、
横へも成長の可能性があり、
結晶成長の理解の上で重要

ステップ



ステップ構造を計算するには...

これで312個の原子 => 周期的にして第一原理計算



Suggestion for MBE growth

- ✱ Initially, we supply Ga alone.
- ✱ After confirming 2×2 Ga-adatom reconstruction, we begin to supply N.
- ✱ We stop supplying N after the growth of 1ML N and 1ML Ga.

