

プロジェクト名(タイトル): GaN 表面の酸化過程に関する理論研究

利用者氏名: ○隅田 真人

理研における所属研究室名: 革新知能統合研究センター 分子情報科学チーム

1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

青色発光ダイオードの材料として知られる窒化ガリウム(GaN)は、半導体として多くの電子デバイス材料として使用されている。今後も、様々な電気デバイスの材料として応用が期待されているが、材料としての形成過程における GaN 表面の状態を解明することが、性能向上に不可欠である。本研究においては、GaN 表面の酸化過程を、実験と理論の両観点から、原子レベルでの解析を行なう。これまで O₂ ビーム照射下における様々な GaN 表面に対する反応初期段階を密度汎関数理論による分子動力学(DF-MD)を用いて調べ、Spring8 による XPS の実験結果と整合性が良いことを確認した(*J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 46, 25282-25290)。本研究では、H₂O 照射による GaN 表面に対する酸化反応初期段階を DF-MD と X 線光電子分光法(XPS)を用いて調べた。

2. 具体的な利用内容、計算方法

GaN 表面に吸着する分子の様子はこれまで検討されてきたが、表面電子のスピン状態などを考慮しておらず、Ga 二重層などのモデルが提案されてきた。本研究では、(GaN)の組成比が維持し、電子スピンを考慮した表面モデルを構築した。この表面モデルに酸化に用いる分子を吸着させることで、界面モデルの構築を行なった。なるべく人の偏見を排除した自然な吸着状態を再現させるため、本研究においては分子動力学法を用いて、吸着構造を求めることにした。さらに、化学反応を扱うため、古典の分子動力学ではなく、量子力学に基づいた理論である密度汎関数理論と分子動力学法を組み合わせた DF-MD を用いた。DF-MD の計算には HOKUSAI でコンパイルされた cp2k(<https://www.cp2k.org>)を用いた。密度汎関数理論における汎関数には PBE を用い、平面波とガウシアンを組み合わせたハイブリッド基底を用いた。

3. 結果

計算モデルとして、120 原子で構成される GaN の板の上に 10 個の水分子を表面直上に配置させた初期構造を作った。100 ps (100×10⁻¹² s) 程度の計算データを用いて、構造と

電子状態の解析を行なった。+c/-c GaN 表面には水分子が乖離・非乖離吸着の両方が起こることがわかった。一方、m GaN 表面には水分子は、概ね乖離吸着を起こす。酸素分子を GaN 表面に吸着させた場合よりも、はるかに多くの酸素が GaN 表面に吸着していることがわかった。これは、三重項状態の酸素分子の場合、GaN 表面に吸着するには電子スピンの反転が必要であり、水分子の場合はこれが不要なためと考察できる。実際、XPS の実験結果によると、酸素分子より、水分子が GaN 表面に吸着しやすく、m 面の方が+c/-c 面よりも多くの水分子が吸着することもわかっており、今回の計算結果との整合性は良い。

得られた吸着構造から、吸着エネルギーを算出したところ、+c/-c 面では 2 eV 程度の吸着エネルギーだったが、m 面においては 6~9 eV と水分子吸着によってかなり安定化することがわかった。m 面においては、Ga-O-Ga の周期的な構造が多く観察された。しかし、この構造はエネルギー的には最安定ではないことから、速度論的な観点から安定な構造が DF-MD で観測されていると思われる。

4. まとめ

DF-MD 計算を用いて GaN 表面における水分子の吸着状態を原子レベルで調べた。水分子は酸素分子よりも容易に吸着することがわかった。従来、GaN を用いた金属-酸化物-半導体(MOS)構造を特徴とするデバイスを形成する際には、GaN の表面処理には水を酸化剤とした atomic layer deposition 法がよく用いられる。今回の研究では、水は GaN 表面との反応性が高く、意図しない酸化が起り、制御しづらいことを示している。

5. 今後の計画・展望

今回、電子スピンを考慮した GaN 表面モデルを用いることで、その反応性などを、実験と整合性の取れた説明を与えることに成功した。この知見から GaN バルクにおける欠陥や添加物の発光における影響も検討するつもりである。

2022年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

Masatomo Sumiya, Masato Sumita, Yasutaka Tsuda, Tetsuya Sakamoto, Liwen Sang, Yoshitomo Harada, and Akitaka Yoshigoe, “High reactivity of H₂O vapor on GaN surfaces”, *Science and Technology of Advanced Materials*, **23**, 189–198 (2022).