

## 課題名(タイトル):

## Theoretical study of oxidation process of m-GaN surface by nitric oxide

○隅田 真人

革新知能統合研究センター 分子情報科学チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係  
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  $O_2$ 、 $H_2O$  ビーム照射下における  $+c/-c/m$ -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, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2022, 23, 189)。本研究では、近年注目されている  $m$ -GaN 表面について、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $H_2O$  照射に対する酸化反応初期段階を DF-MD 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。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、界面モデルの構築が行われてきた。本研究では、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、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 でコンパイルした 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。タイムステップには  $N_2O$ 、 $NO$  の系には 1.0 fs とし、 $H_2O$  の系では 0.5 fs とした。

## 3. 結果

$+c/-c$ -GaN 表面は Ga, N が三配位であるのに対して、 $m$ -GaN 表面では二配位 N などが存在する。このために、バルクから切り出しただけの  $m$  面では、反応性が大きくなる可能

性があり、実験との比較するモデルとして不相当であると思われる。アニールによる表面の大きな再構成が必要と考える。そこで、真空状態の  $m$ -GaN 表面を、1100 K の NVT で 6.0 ps ほど DF-MD 計算を流した。この結果、 $m$ -GaN の表面から窒素分子が二つ放出され、 $Ga:N=1:0.958$  という組成比をもつ  $m$ -GaN 表面モデルが形成された。この表面に対して、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $H_2O$  を  $m$ -GaN の上下に配置させて 500 K、NVT で DF-MD を流した。すべての系に対して 100 ps ほどの DF-MD 計算を行った。80.0 ps 程をエネルギー緩和に用い、20.0 ps を解析用サンプルとして用いた。

$N_2O$  では酸素原子が表面の Ga に吸着し、窒素分子を放出している様子が観測された。放出された窒素分子は、 $N_2O$  あるいは、GaN 側から提供された窒素から提供された窒素である。その一方、 $NO$  では Ga に酸素を向けて吸着している状態は稀で、窒素側が Ga に吸着している構造が優勢である。 $H_2O$  に関しては、 $N_2O$  と同様に、酸素を向けて Ga に吸着している様子が観測された。

電子状態的には GaN はいずれの場合も酸化されている。が酸素原子の吸着が少ない  $NO$  では表面に多くの電子密度分布があり、真空状態の  $m$ -GaN に近いことが分かった。このことから、真空状態の  $m$ -GaN の特性をなるべく損なわず表面処理を行うには  $NO$  ガスが適当であるといえる。その一方で、 $N_2O$  や  $H_2O$  は真空状態の  $m$ -GaN の表面順位を消失させてしまうことが分かった。

## 4. まとめ

本研究では、高温でアニールした  $m$ -GaN 表面に対して、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $H_2O$  を吸着させることで起こる  $m$ -GaN 表面について DF-MD 計算を用いて解析をした。この結果、 $N_2O$  と  $H_2O$  では酸素原子が Ga に吸着する一方、 $NO$  では N が Ga に吸着することが優勢になり、真空状態に近い  $m$ -GaN 表面を作り出すことが可能であることが示唆された。

## 5. 今後の計画・展望

本研究の結果と実験事実をすり合わせ、論文執筆を行う予定である。