

Car-Parrinello 分子動力学法による GaN 表面の結晶成長解析

Computational Analyses on surface growth of GaN by Car-Parrinello molecular dynamics simulation

重田育照

筑波大学計算科学研究センター

1. 研究目的

半導体デバイスを支える材料予測のためには、量子論に立脚した先端的計算を可能にする新たな数理手法とアルゴリズムを開拓し、原子レベルでの諸現象のメカニズム解明が必須となっている。本プロジェクトでは、主なターゲットとして化合物半導体である GaN 表面ヘテロエピタキシーにおける成長過程に焦点を当てる。

GaN 系半導体材料の生成研究の歴史は古く、1960 年代から気相成長(PE)法など結晶成長研究精力的に行われ、その成果が天野・赤崎らノーベル賞につながっている[H. Amano, *et al.* *APL* **48**, 353(1986); H.Amano, *et al.* *JJAP* **28**, L2112(1989)]。一方で、PE において成長度を促進させるために TMG ガス流量を増やすと、不純物である炭素・窒素空孔が多くなることが実験的にも明らかになっており、成長律段階となっている。また、結晶成長面が清浄な場合と、結晶成長過程の初期過程で得られる Ga adatom 構造の場合では速度定数に変化が見られることが示唆されている。

本申請では、Car-Parrinello 分子動力学(CPMD)計算を用いて、表面における結晶成長時に不純物である TMG 由来の炭素がどのように結晶に取り込まれるか?また、どのようにしたら効率的に取り除けるかを明らかにすることを目的としている。その研究ため、メタダイナミクス法を駆使して、正常表面と Ga adatom 構造表面における Ga 成長・N 成長・表面拡散の各反応過程を明らかにする。

2. 研究成果の内容

本プロジェクトでは、トリメチルガリウム (TMG) とアンモニア (NH₃) をガス源とした有機金属気相成長法 (MOVPE) のモデルを構築し、GaN の成長に対する原子スケールの反応メカニズムを明らかにするため、密度汎関数計算を行った。まず、Ga (0001) 表面における Ga、NH₃、NH₂、NH、N の安定な吸着構造を決定し、各吸着構造の結合エネルギーの比較により NH₃ の分解過程を調べ、Ga (0001) 表面では N 原子の取り込みのための触媒反応が起こらないことを見出した。また、得られた Ga 原子の吸着構造に基づき、Ga-Ga 結合が存在する Ga rich な GaN (0001) 面を同定した。Ga rich な GaN (0001) 上の NH₃、NH₂、NH、N の様々な吸着構造を調べたところ、比較的弱い Ga-Ga 結合に NH₂ と NH が自発的に介在し、-Ga-(NH_x)-Ga-構造を形成した。次に、Ga-結合ネットワーク表面 (隣接する-Ga-NH-Ga-配置) から H₂ 分子が脱離する反応の反応経路を

決定し、0.63 eV という比較的小さなエネルギー障壁であることを示した。また我々は、最大 2 eV の障壁を有する反応経路を見出したが、通常の成長条件における水素分子の自由エネルギー利得によって克服することが可能であることを提案した。

3. 学際共同利用として実施した意義

多くの計算リソースにより、5報の論文を年度内に掲載できた。

4. 今後の展望

今後はメタダイナミクスに加え、そのほかの手法も実装することで、表面成長反応に対するシミュレーション技法を確立し、GaN 以外の系にも適用していく。

5. 成果発表

(1) 学術論文

1. K. M. Bui, J. Iwata, Y. Kangawa, K. Shiraishi, Y. Shigeta, A. Oshiyama, "First-Principle Study of Ammonia Decomposition and Nitrogen Incorporation on the GaN Surface in Metal Organic Vapor Phase Epitaxy", *Journal of Crystal Growth* **507**, 421-424 (2019).
2. K. M. Bui, J. Iwata, Y. Kangawa, K. Shiraishi, Y. Shigeta, A. Oshiyama, "First principle analysis of ammonia adsorption and desorption on GaN surface", *The Journal of Physical Chemistry C* **122** (43), 24665-24671 (2018)
3. M. H. N. Al Assadi, M. Fronzi, M. Ford, Y. Shigeta, "High-performance Na ion cathodes based on the ubiquitous and reversible O redox reaction", *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 24120-24127 (2018).
4. M. H. N. Al Assadi, Y. Shigeta, "The effect of octahedral distortions on the electronic properties and magnetic interactions in O_3 NaTMO₂ compounds (TM = Ti-Ni & Zr-Pd)", *RSC Advance* **8**, 13842-13849 (2018).
5. M. H. N. Al Assadi, Y. Shigeta, "Negative influence of orbital splitting on cathode potential of O_3 NaTMO₂ compounds", *Journal of Power Sources* **388**, 1-4 (2018).

(2) 学会発表

1. Y. Shigeta "Theoretical Studies on Triplet-Triplet Annihilation Up-conversion Processes in Solution and Solid Phases" (**Invited**), *Theoretical Chemistry Symposium 2019*, Feb. 13th-16th 2019, Pilani, India.
2. Y. Shigeta, "Triplet-Triplet Annihilation Up-conversion Processes of 9,10-diphenylanthracene in solution and solid phases" (**Invited**), *10th Asian Photochemistry Conference*, Dec. 16th-20th 2018, Taipei, Taiwan.

(3) その他

| 使用計算機 | 使用計算機 に○ | 配分リソース※ | |
|-----------------------------|-------------|---------|------|
| | | 当初配分 | 追加配分 |
| COMA | ○ | 77,400 | 0 |
| Oakforest-PACS | ○ | 117,400 | 0 |
| ※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。 | | | |