

# 窒化物半導体の表面構造と成長過程に関する理論的研究

草場, 彰

---

<http://hdl.handle.net/2324/2236233>

---

出版情報：九州大学, 2018, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：

平成 30 年度

博士論文

窒化物半導体の表面構造と  
成長過程に関する理論的研究

九州大学大学院

工学府 航空宇宙工学専攻

草場 彰

## 目次

<b>第 1 章 緒言 .....</b>	<b>1</b>
§1-1. 窒化物半導体結晶成長の現状と課題.....	1
§1-2. 本研究の位置付けおよび論文の構成.....	9
参考文献.....	11
<b>第 2 章 有限温度・圧力条件における極性面の絶対表面エネルギー .....</b>	<b>12</b>
§2-1. 第一原理計算 .....	12
§2-1-1. 密度汎関数理論 .....	12
§2-1-2. バルクの計算 .....	15
§2-1-3. 表面の計算 .....	17
§2-2. 表面相図 .....	18
§2-2-1. 表面再構成 .....	18
§2-2-2. 気体の化学ポテンシャル .....	21
§2-2-3. 表面形成エネルギー .....	23
§2-2-4. 有機金属気相成長における表面相図 .....	26
§2-3. 極性面の絶対表面エネルギー .....	28
§2-3-1. 表面ウェッジモデル .....	28
§2-3-2. $(0001)$ と $(000\bar{1})$ の表面エネルギー比較 .....	33
§2-4. 異相混入機構の検討 .....	35
§2-5. 総括 .....	41
参考文献 .....	42
<b>第 3 章 表面構造（成長面方位・表面再構成）を考慮した熱力学解析 .....</b>	<b>48</b>
§3-1. 热力学解析 .....	48
§3-1-1. モデルの概要 .....	48
§3-1-2. 平衡分圧を求める方程式の導出 .....	50
§3-2. 表面を考慮するための改良 .....	58
§3-2-1. 表面を考慮するモデル .....	58
§3-2-2. 表面相の定義 .....	62
§3-3. 成長駆動力の面方位依存性 .....	68
§3-4. 総括 .....	79
参考文献 .....	80

<b>第4章 最急エントロピー勾配量子熱力学に基づく化学吸着</b>	84
§4-1. 最急エントロピー勾配量子熱力学	84
§4-1-1. 基礎と先行研究	84
§4-1-2. 運動方程式	84
§4-2. 吸着過程のモデリング	91
§4-2-1. 系の定義	91
§4-2-2. 分子と吸着子のエネルギー固有構造	92
§4-2-3. 部分系と全系のエネルギー固有構造	96
§4-3. 不純物源の吸着確率と不純物濃度の面方位依存性	97
§4-3-1. 吸着自由エネルギーによる予備的考察	97
§4-3-2. 吸着確率の非平衡発展	101
§4-3-3. 不純物濃度の面方位依存性	108
§4-4. 総括	111
参考文献	112
<b>第5章 結言</b>	115
<b>謝辞</b>	117
<b>付録</b>	118
付録 A. 第一原理計算における構造緩和の手順	118
付録 B. 塗化物半導体表面構造の第一原理計算に関する先行研究	122
付録 C. 分子に関するパラメータ	127
付録 D. 再構成された表面における過剰原子の吸着エネルギー	129
付録 E. 吸着子の振動数	131

## 第1章 緒言

### §1-1. 壓化物半導体結晶成長の現状と課題

III族元素の Al(アルミニウム), Ga(ガリウム), In(インジウム) と V 族元素の N(窒素) との化合物である AlN(窒化アルミニウム), GaN(窒化ガリウム), InN(窒化インジウム) を III 族窒化物半導体、あるいは単に、窒化物半導体という。これらの最安定な結晶構造は図 1.1 に示すようなウルツ鉱型構造である。結合はすべて III 族原子-N 原子間の結合であり、c 軸([0001]方向) に平行な結合とそれ以外の方向への結合の 2 種類がある。各 III 族原子(N 原子) は 4 個の N 原子(III 族原子) と結合している。III 族原子の価電子は 3 個であり、N 原子の価電子は 5 個であるので、それぞれ、 $3/4$  個と  $5/4$  個の価電子を出し合って 1 本の結合をつくっている。また、図 1.1 にはウルツ鉱型構造の代表的な面方位を示している。c 軸(極性方向) に垂直な面は極性面、平行な面は非極性面という。極性面について、c 軸に平行な結合を切るように表面を形成したときに、III 族原子が露出する面を(0001)面(または+c 面、III 族極性面)、N 原子が露出する面を(0001̄)面(または-c 面、N 極性面) という。非極性面である(1010)面(または m 面) と(1120)面(または a 面) では、III 族原子と N 原子が同数だけ露出する。

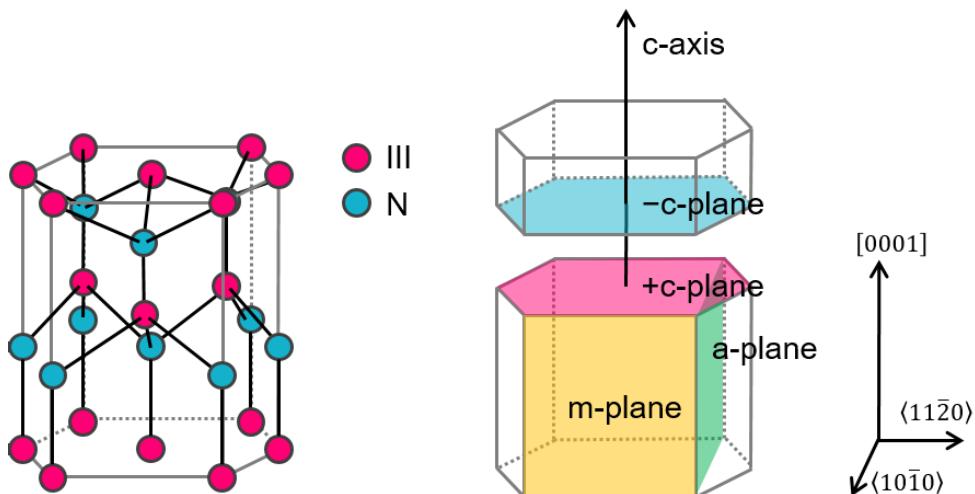


図 1.1 ウルツ鉱型構造と代表的な面方位。

窒化物半導体は直接遷移型のバンド構造を有するので、発光素子を作製する場合、高い発光効率が期待できる。例えば、SiC 半導体は間接遷移型のバンド構造を有するので、電子正孔対の再結合(伝導帯電子の価電子帯への遷移)が起こるにはフォノンの助けが必要であり、再結合確率は低くなる。間接遷移型と直接遷移型のバンド構造の模式図を図 1.2 に示す。

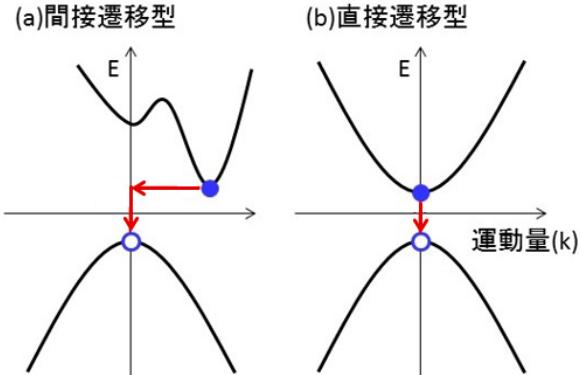


図 1.2 (a)間接遷移型, (b)直接遷移型のバンド構造の模式図.

電子正孔対の再結合の際には、バンドギャップエネルギーに相当するエネルギーをもつ光が放出される。すなわち、バンドギャップエネルギー $E_g$ と発光波長 $\lambda$ の間には、

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

の関係がある。ここで、 $h$ はプランク定数、 $c$ は光速である。AlN, GaN, InN のバンドギャップエネルギーは、それぞれ、6.2 eV, 3.4 eV, 0.64 eV であり[1]、対応する発光波長は、それぞれ、200.0 nm (深紫外), 365.7 nm (近紫外), 1937 nm (近赤外) である。窒化物半導体のバンドギャップエネルギーと格子定数の関係[1]を図 1.3 に示す。

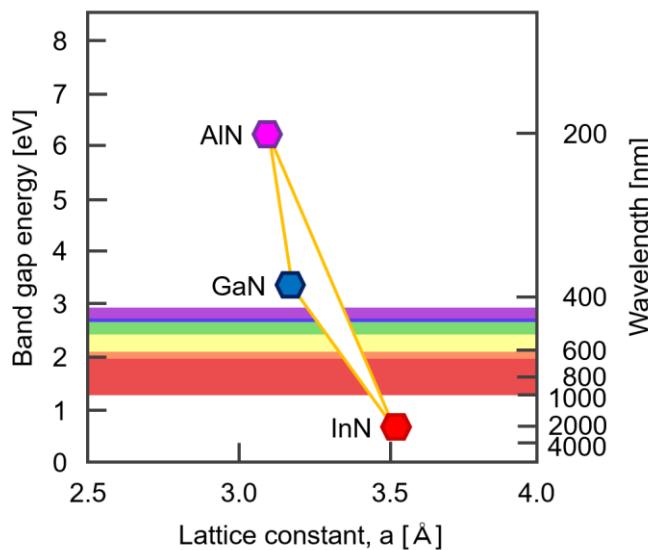


図 1.3 窒化物半導体のバンドギャップエネルギーと格子定数[1].

窒化物半導体混晶のバンドギャップエネルギーは、端成分の AlN, GaN, InN のそれの間の値をもつ。例えば、 $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$  混晶は In 組成  $x$  を 0 から 1 の間で変化させることで 365.7 nm (GaN, 近紫外)  $\sim$  1937 nm (InN, 近赤外) の間で発光波長を変化させること

ができる。AlGaN等についても同様である。すなわち、窒化物半導体混晶は深紫外から近赤外までの発光波長をカバーできる魅力的な材料系である。また、AlNとGaNは、バンドギャップエネルギーが大きいのでワイドバンドギャップ半導体に分類され、パワー・デバイス用材料としても期待されている[2]。表1.1にSiとワイドバンドギャップ半導体の物性値[1]を示す。

表1.1 主要なパワー半導体の物性値[1]。

	バンド ギャップ [eV]	電子移動度 [cm <sup>2</sup> /(V·s)]	絶縁破壊電界 [10 <sup>6</sup> V/cm]	飽和電子速度 [10 <sup>7</sup> cm/s]	熱伝導率 [W/(cm·K)]
Si	1.1	1500	0.3	1.0	1.5
4H-SiC	3.3	1000	3.0	2.0	4.9
GaN	3.4	1200	3.3	2.5	2.1
AlN	6.2	-	-	2.0	2.9

バンドギャップが大きいほど、より高温まで真性キャリアの影響が少ない。したがって、高温動作において冷却装置が簡略化でき、省スペース化につながる。熱伝導率も放熱の観点から同様に重要な物性値である。半導体にかかる電界強度が絶縁破壊電界を超えると、電流を流すようになり、半導体として機能しなくなる。この絶縁破壊電界が大きいほど、パワー・デバイスを小型・高耐圧化することができる。また、オン抵抗は絶縁破壊電界の3乗に反比例するため、パワー・デバイスの低損失化にもつながる。大きな飽和電子速度はパワー・デバイスの高速・高周波化につながる。表1.1から、窒化物半導体はSi半導体よりも優れた材料特性を有していることがわかる。また、窒化物半導体は耐放射線性が高く、宇宙空間のような厳しい放射線環境下で使用されるデバイスの材料としても期待される。図1.4は、InGaNが従来の宇宙用太陽電池の材料(InGaP/GaAs/Ge)よりも耐放射線性が優れていることを示している。

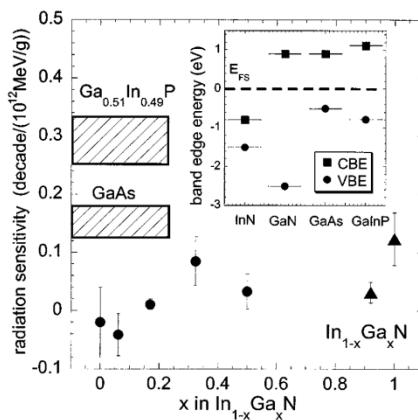


図1.4 各種材料の放射線感受性[3]。InGaNの放射線感受性(●, ▲)はGaInP, GaAsの放射線感受性(斜線領域)より低い。すなわち、耐放射線性が高い。

異種材料界面をもつヘテロ構造を利用する化合物半導体デバイスは、通常エピタキシャル成長により作製される。窒化物半導体のエピタキシャル成長法としては、工業的には有機金属気相成長法（metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE）が広く用いられている。MOVPEは原子層レベルでの制御性を有し、デバイス構造の作製に適している。この他には、ハイドライド気相成長法（hydride vapor phase epitaxy, HVPE）、分子線エピタキシー法（molecular beam epitaxy, MBE）がある。HVPEは成長速度が速いため、厚膜の成長に適している。MBEは原子層レベル以下の精密な制御性を有し、デバイス構造の作製に適しているが、MBEは超高真空中での成長であるため、工業的にはMOVPEよりもコストが高くなる。本研究では、MOVPEを対象としている。図1.5にMOVPE成長装置の構成、図1.6に反応部の模式図を示す。

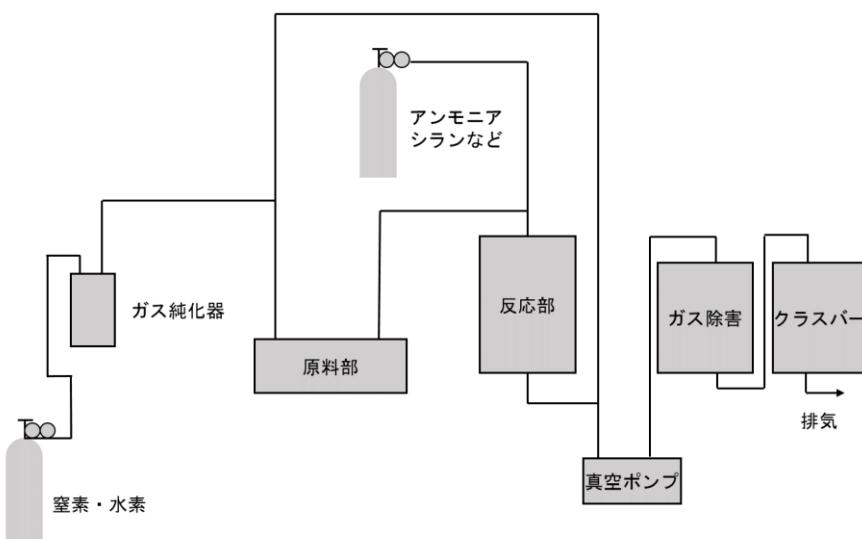


図1.5 MOVPE成長装置の構成[4]。

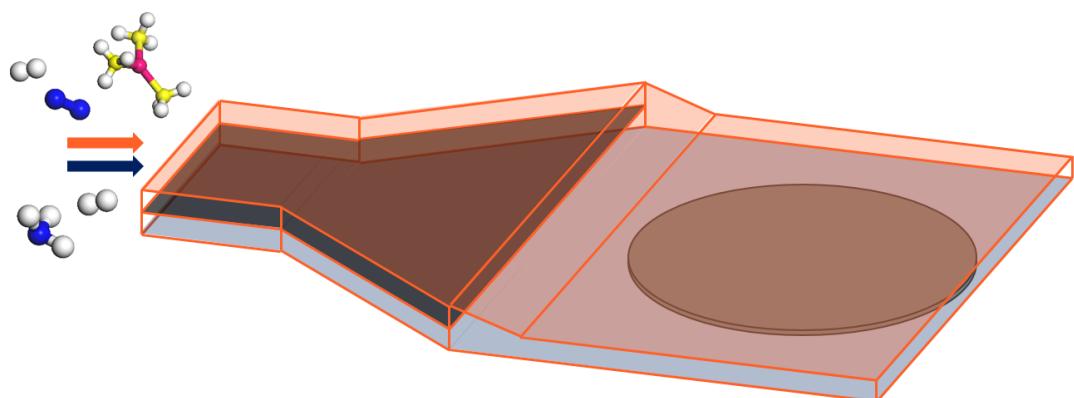


図1.6 MOVPE成長装置の反応部の模式図。

MOVPE 成長では III 族原料として、一般に  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (トリメチルアルミニウム, TMA),  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  (トリメチルガリウム, TMG),  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$  (トリメチルインジウム, TMI) が用いられ、N 原料として、 $\text{NH}_3$  (アンモニア) が用いられる。原料部からは、III 族原料が飽和した高純度  $\text{N}_2$  (窒素),  $\text{H}_2$  (水素) が供給される。 $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  はキャリアガスと呼ばれる。 $\text{NH}_3$  は、一般的に III 族原料とは別のラインで反応部に供給される。反応部内でも、基板近くまで  $\text{NH}_3$  と III 族原料が混合しないよう工夫されている。これは、成長の阻害・制御性の低下につながる気相反応を防ぐためである。例えば、TMA と  $\text{NH}_3$  の反応はアダクトといわれる付加化合物を形成することが知られている。サセプタに置かれた基板は成長温度まで加熱される。キャリアガスにより輸送された III 族原料は、成長温度においては熱分解により  $\text{CH}_3$ - (メチル基) が外れ、次の反応式のように結晶成長する\*。



この反応式は、原料分子から結晶までの反応過程の全体を表すものである。より詳細には、この全体の反応過程は吸着・脱離、表面拡散、表面反応、核生成、ステップ端取り込み等の結晶成長素過程にまで分けることができる。これらの素過程は、表面構造の違い、すなわち、成長面方位や表面再構成の違いに影響される。図 1.7 は結晶成長素過程の模式図である。

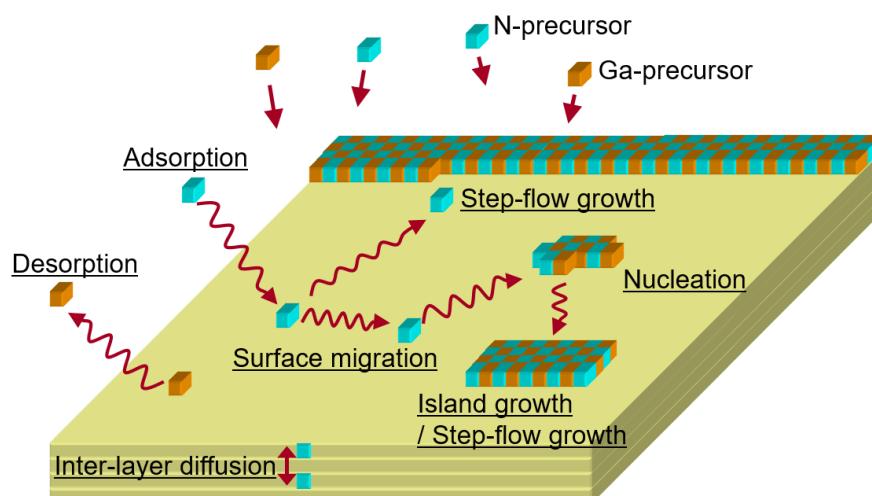


図 1.7 結晶成長素過程の模式図。

\* 典型的な MOVPE 成長条件は、成長圧力 1 atm,  $\text{NH}_3$  分圧 0.1 atm,  $\text{GaN : Ga}$  分圧  $1 \times 10^{-4}$  atm, 成長温度 1000 °C,  $\text{InN : In}$  分圧  $1 \times 10^{-5}$  atm, 成長温度 600 °C.

窒化物半導体の GaN がパワー半導体として、優れた材料特性を有することを上述した。近年では、特に電気自動車(electric vehicle, EV)やハイブリッド自動車(hybrid vehicle, HV)に搭載される次世代パワーデバイスとして、GaN パワーデバイスの開発が活発に行われている[5-7]。EV や HV の走行用モーターを駆動するには、バッテリーの直流電流を周波数と電圧が制御された交流電流に変換する必要がある。この電力変換はインバータによって行われるが、Si パワーデバイスを用いたインバータでは電力の約 10%が熱となり有効利用できていない。GaN パワーデバイスを用いることで、損失を Si の場合の約 1/10 にできると見積もられている。図 1.8 は HVにおいて用いられるパワーモジュールを示している。走行用モーターにおける大電力の変換の他にも、カーエアコンや充電システム等の中規模電力の変換も EV・HV では必要である。走行用モーターを駆動する大電力の用途には、1200 V 耐圧の縦型 GaN パワーデバイスが適している[6]。図 1.9 に縦型デバイスの模式図を示す。

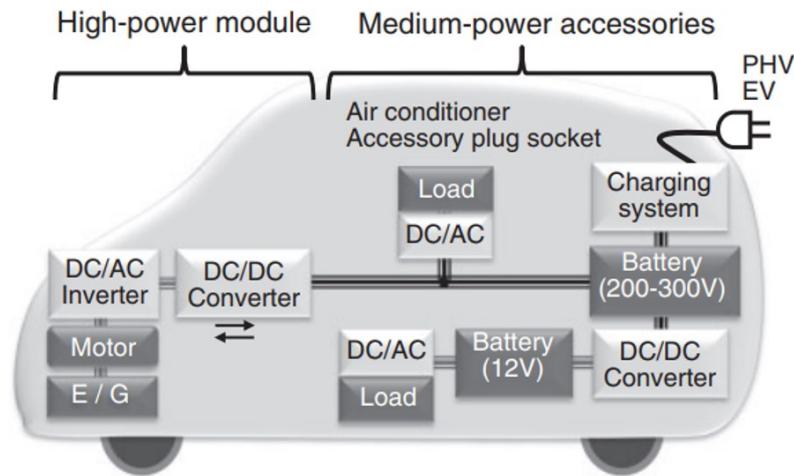


図 1.8 ハイブリッド自動車におけるパワーモジュール[6]。

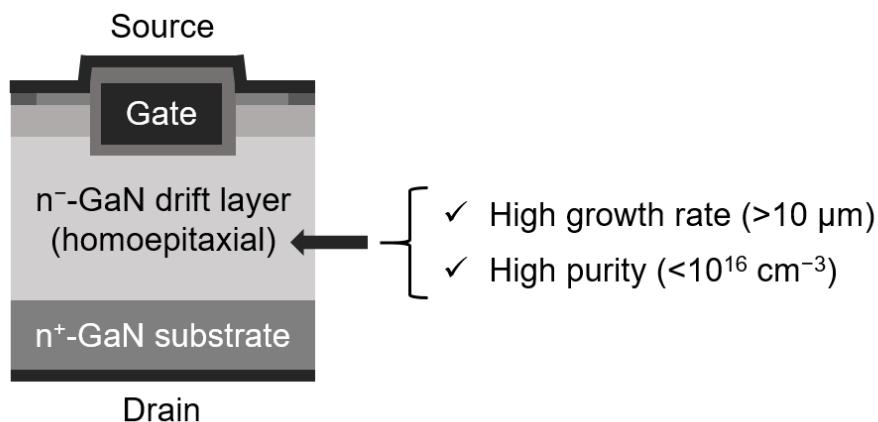


図 1.9 縦型 GaN パワーデバイスの模式図。

縦型 GaN パワーデバイスのドリフト層においては、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下のキャリア濃度と  $10 \mu\text{m}$  以上の膜厚が必要とされる[6,8]. MOVPE 成長では、III 族原料の TMG が意図しない C 不純物源となる。C 不純物は Si ドナーを補償し、また、抵抗を高めるので、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下に抑えなくてはならない。一般に、C 不純物混入を抑制するためには、TMG 供給量を減少させて成長速度を遅くする必要がある。図 1.10 は TMG 供給量と C 不純物濃度の関係を示している。

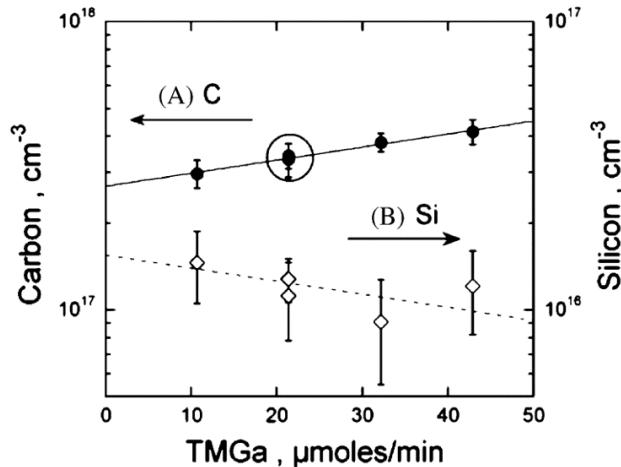


図 1.10 TMG 供給量と C 不純物濃度の関係[9].

一方で、製造コストを抑えるためには、 $10 \mu\text{m}$  膜厚ドリフト層形成時の GaN 成長速度を速め、成長時間を短縮する必要がある。以上のような GaN MOVPE 成長における成長速度と C 不純物混入のトレードオフ\*の解決に取り組むため、最近、活発に、C 不純物源分子（前駆物質）および C 不純物混入機構の研究が行われている。永松ら（2017 年）[11]は高分解能飛行時間型質量分析装置を用いて、TMG 分解のその場モニタリングを行っている（図 1.11）。1000 °C 以上では、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ （モノメチルガリウム、MMG）の分解が進み、 $\text{CH}_4$ （メタン）のシグナル強度が急激に増加することが報告されている。関口ら（2018 年）[12]は TMG 分解過程 ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{GaH} \rightarrow (\text{CH}_3)\text{GaH}_2 \rightarrow \text{GaH}_3 \rightarrow \text{GaH}$ ) の活性化エネルギーと形成自由エネルギーを計算している（図 1.12）。実験と同様に、成長温度付近では、TMG からメチル基が一つずつ外れて（ $\text{CH}_4$  を生成しながら）、分解が進行すると報告されている。未分解の MMG がどの程度残存するかについては、C 不純物を考える上において重要であり、実験および理論計算の統報が待たれる。一方で、固相中への C 混入については、Kempisty ら（2017 年）[13]が第一原理計算によって調べている（図 1.13）。表面近傍における N 置換 C 不純物の安定性を成長面方位・表面再構成依存で計算しているが、C 不純物濃度の面方位依存性における定量的議論には至っていない。

\* 現状として、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下の C 濃度は達成されているが[10]、成長時間のさらなる短縮が望まれる。

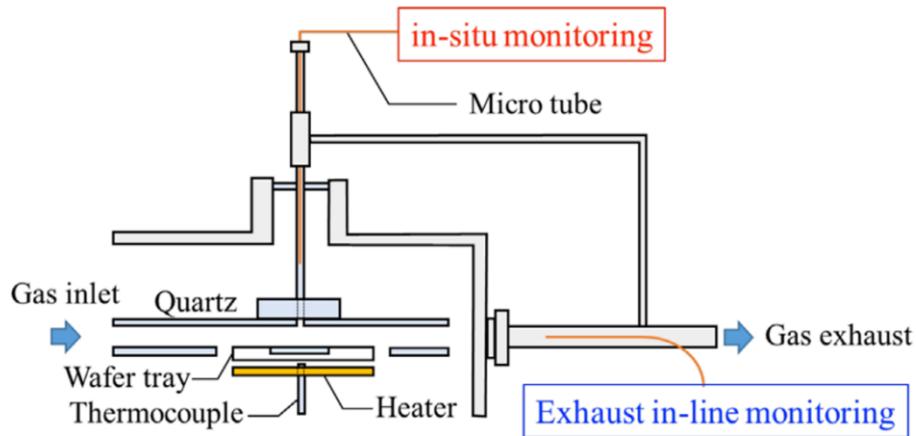


図 1.11 TMG 分解のその場モニタリング装置の模式図[11].

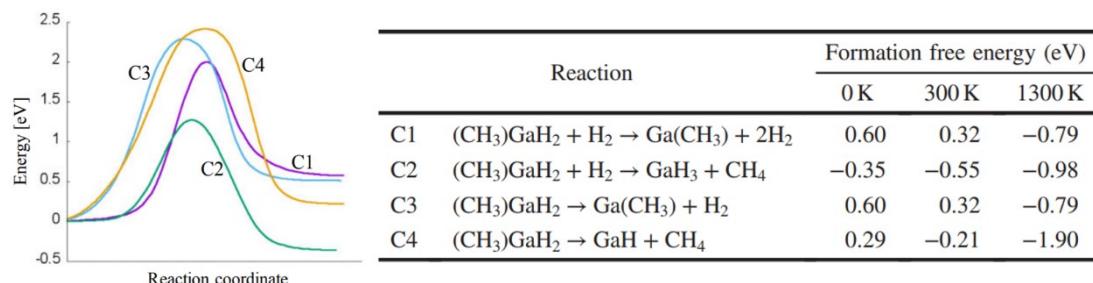


図 1.12 TMG 分解の活性化エネルギーと形成自由エネルギー[12].

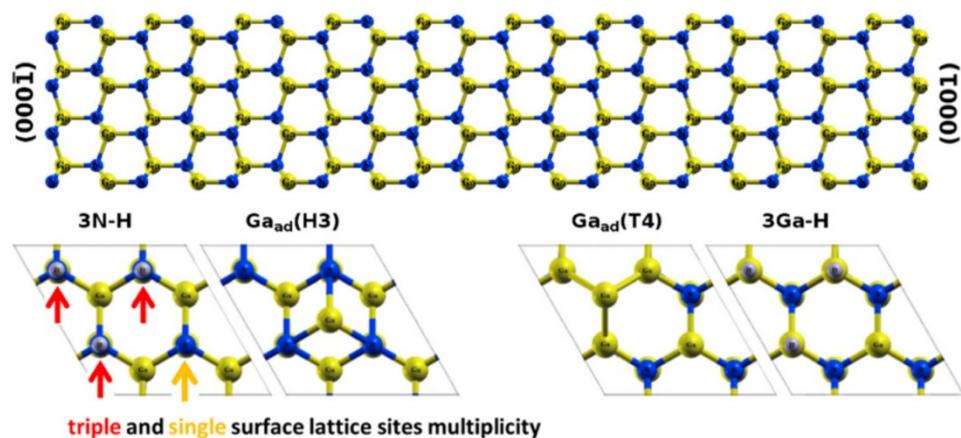


図 1.13 N 置換 C 不純物の第一原理計算モデル[13].

## §1-2. 本研究の位置付けおよび論文の構成

GaN MOVPE における低 C 濃度・高速成長の課題に取り組むためには、実験傾向を理論的に解釈し、改善の指針を与える解析手法が必要である。さらに、その解析手法を用いて、成長面方位ごとに異なる実験結果を解釈するためには、成長面方位や表面再構成によって変わる表面構造の影響を考慮する必要がある。本研究では、表面構造と(i)成長の駆動力（成長速度）、(ii)C 不純物濃度との相関を定量的に解析する手法を確立することを目的とする。

つづく章の内容は、以下のとおりである。

第2章では、極性面である(0001)面と(000 $\bar{1}$ )面の絶対表面エネルギーを計算する。絶対表面エネルギーは、研究目的(i)成長の駆動力に対する表面構造の寄与を定量的に解析する際に必要となる。従来、表面スラブモデルを使用する第一原理計算では、非極性面の絶対表面エネルギーしか求めることができなかつた。最近では、表面ウェッジモデルを使用する極性面の絶対表面エネルギー計算法が提案されている。本研究では、その新しい手法を InN（およびGaN）に適用する。さらに、表面相図（表面構造状態図）の作成手法と組み合わせて、有限温度・圧力下における安定表面構造と絶対表面エネルギーの解析を行う。また、絶対表面エネルギーを用いて InN の異相混入機構の検討を行うことによって、絶対表面エネルギーが結晶成長機構を理解する上で有用であることを示すとともに、計算された絶対表面エネルギーの妥当性を検証する。

第3章では、研究目的(i)に対する解析手法を確立する。これまで、化合物半導体の気相成長においては、熱力学解析によって求められた成長駆動力が、成長条件の最適化、実験結果の考察、成長装置の設計などに広く活用されてきた。この成功を収めている熱力学解析手法を改良し、より詳細な（表面構造依存性の）解析を行うためのモデル提案を行う。ここでの提案モデルには第2章で求めた極性面の絶対表面エネルギーを使用する。提案モデルを GaN および InN MOVPE の(0001)面、(000 $\bar{1}$ )面、(10 $\bar{1}$ 0)面成長に適用し、成長駆動力の面方位依存性を示す。このモデルの妥当性の検証は、各成長面方位において、計算から得られた成長に適する最高温度と、実際に利用されている成長温度との比較によって行う。

第4章では、研究目的(ii)に対する解析手法の確立を行う。近年、最急エントロピー勾配量子熱力学 (SEAQT) に基づく気相反応系モデリングの実用的な定式化が示された。本研究では、そのモデリング手法をさらに発展させて、SEAQT に基づく表面吸着系モデリングを提案する。はじめに、従来の吸着自由エネルギー比較手法（表面相図作成手

法) が、不純物吸着構造の安定性を定性的に議論する際には有用であるが、不純物吸着確率の定量解析には向きであることを説明する。SEAQT モデリングから求められる C 不純物の吸着確率と、先行研究において求められている固相中(表面近傍)での C 不純物の安定性とを考慮して、C 不純物混入モデルを提案する。このモデルを用いて GaN MOVPE (0001)面成長と(000 $\bar{1}$ )面成長における C 不純物濃度の比較を行い、モデルの妥当性を検証する。

最後に第5章で、本研究において得られた結果を総括する。

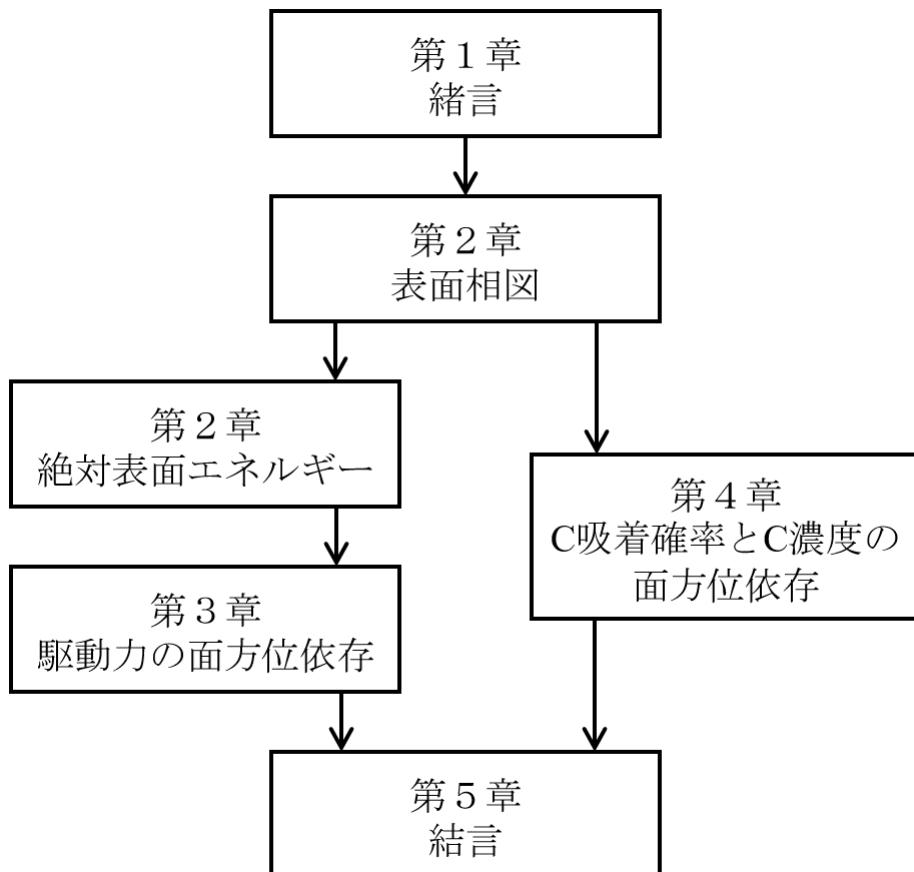


図 1.14 本論文の構成.

## 参考文献

- [1] 長谷川文夫・吉川明彦編著 (2006) 『ワイドギャップ半導体光・電子デバイス』高橋清監修, 森北出版.
- [2] 加地徹. (2005). GaN パワーデバイス技術. 応用物理, 74(5), 625.
- [3] Wu, J., Walukiewicz, W., Yu, K. M., Shan, W., Ager III, J. W., Haller, E. E., Lu, H., Schaff, W. J., Metzger, W. K., & Kurtz, S. (2003). Superior radiation resistance of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  alloys: full-solar-spectrum photovoltaic material system. *Journal of Applied Physics*, 94(10), 6477-6482.
- [4] 赤崎勇編著 (1999) 『III族窒化物半導体』培風館.
- [5] Su, M., Chen, C., & Rajan, S. (2013). Prospects for the application of GaN power devices in hybrid electric vehicle drive systems. *Semiconductor Science and Technology*, 28(7), 074012.
- [6] Kachi, T. (2014). Recent progress of GaN power devices for automotive applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(10), 100210.
- [7] Amano, H., et al. (2018). The 2018 GaN power electronics roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(16), 163001.
- [8] 須田淳. (2018, July). 縦型GaNパワーデバイスのための結晶成長・デバイスプロセス技術. In 第10回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会 (講演予稿集 pp. 162-170). 日本結晶成長学会ナノ構造・エピタキシャル成長分科会.
- [9] Koleske, D. D., Wickenden, A. E., Henry, R. L., & Twigg, M. E. (2002). Influence of MOVPE growth conditions on carbon and silicon concentrations in GaN. *Journal of Crystal Growth*, 242(1-2), 55-69.
- [10] Cao, Y., Chu, R., Li, R., Chen, M., Chang, R., & Hughes, B. (2016). High-voltage vertical GaN Schottky diode enabled by low-carbon metal-organic chemical vapor deposition growth. *Applied Physics Letters*, 108(6), 062103.
- [11] Nagamatsu, K., Nitta, S., Ye, Z., Nagao, H., Miki, S., Honda, Y., & Amano, H. (2017). Decomposition of trimethylgallium and adduct formation in a metalorganic vapor phase epitaxy reactor analyzed by high-resolution gas monitoring system. *Physica Status Solidi B*, 254(8), 1600737.
- [12] Sekiguchi, K., Shirakawa, H., Chokawa, K., Araida, M., Kangawa, Y., Kakimoto, K., & Shiraishi, K. (2018). Thermodynamic analysis of trimethylgallium decomposition during GaN metal organic vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(4S), 04FJ03.
- [13] Kempisty, P., Kangawa, Y., Kusaba, A., Shiraishi, K., Kruckowski, S., Bockowski, M., Kakimoto K., & Amano, H. (2017). DFT modeling of carbon incorporation in GaN (0001) and GaN (000-1) metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 111(14), 141602.

## 第2章 有限温度・圧力条件における極性面の絶対表面エネルギー

### §2-1. 第一原理計算

#### §2-1-1. 密度汎関数理論[1-7]

本研究では表面系の全エネルギーを密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって求める。Born-Oppenheimer 近似の下で原子核座標は固定されており、全エネルギーとは核-核間の反発エネルギーおよび核が作るポテンシャル（外部ポテンシャル）中の電子系のエネルギーの和を意味する。多電子系の状態は、原子単位を用いると、次の Schrödinger 方程式で記述される。

$$(T + V_{ee} + V_{ext})\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.1)$$

$$T = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad V_{ext} = \sum_{i,k} \frac{\mathbf{Z}_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) \quad (2.2)$$

ここで、 $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ は多電子波動関数、 $E$ はエネルギー固有値。ハミルトニアンの中で  $T$  は運動エネルギー項、 $V_{ee}$  は電子-電子相互作用の項、 $V_{ext}$  は電子-核相互作用の項である。電子はフェルミ粒子であるため反対称性をもつ。すなわち、2つの電子を交換したときに波動関数の符号が反対になる。この性質に起因して、波動関数および Schrödinger 方程式の表式は大変複雑になり、多電子系の状態を厳密に解くことは非常に難しい。ところで、Schrödinger 方程式は波動関数を変分量としてハミルトニアンの期待値を最小化する変分方程式に他ならない。Hohenberg と Kohn は波動関数の代わりに電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を変分量とする密度汎関数理論を提唱した。その後の計算手法の進歩と計算機の急速な発展により、多電子系の状態を密度汎関数理論に基づいて数値的に解けるようになっていている。まず、次のような  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数を考える。

$$E[\rho] \equiv \langle \Psi_{\min}^\rho | T + V_{ee} | \Psi_{\min}^\rho \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

$$= \langle \Psi_{\min}^\rho | T + V_{ee} + V_{ext} | \Psi_{\min}^\rho \rangle \quad (2.4)$$

ここで、 $\Psi_{\min}^\rho$  は  $\rho(\mathbf{r})$  を与える反対称波動関数のうち、 $T + V_{ee}$  の期待値を最小にするものである。基底状態のエネルギーと波動関数を  $E_{GS}$ 、 $\Psi_{GS}$  とすると、基底状態の定義から、

$$\langle \Psi_{\text{GS}} | T + V_{\text{ee}} + V_{\text{ext}} | \Psi_{\text{GS}} \rangle \leq \langle \Psi_{\text{min}}^{\rho} | T + V_{\text{ee}} + V_{\text{ext}} | \Psi_{\text{min}}^{\rho} \rangle \quad (2.5)$$

すなわち,

$$E_{\text{GS}} \leq E[\rho] \quad (2.6)$$

次に, 式(2.5), 式(2.6)の右辺において,  $\rho(\mathbf{r})$ を基底状態の電子密度 $\rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})$ とすると,  $V_{\text{ext}}$ に関する項 $\int \rho_{\text{GS}}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ が両辺で等しくなることに注意して,

$$\langle \Psi_{\text{GS}} | T + V_{\text{ee}} | \Psi_{\text{GS}} \rangle \leq \langle \Psi_{\text{min}}^{\rho_{\text{GS}}} | T + V_{\text{ee}} | \Psi_{\text{min}}^{\rho_{\text{GS}}} \rangle \quad (2.7)$$

式(2.7)と $\Psi_{\text{min}}^{\rho}$ の定義を合わせると, 不等号は外れて,

$$E_{\text{GS}} = E[\rho_{\text{GS}}] \quad (2.8)$$

式(2.6)と式(2.8)は $E[\rho]$ の $\rho(\mathbf{r})$ に対する変分原理である. Kohn と Sham は $E[\rho]$ を次のような表式で与えて, 変分原理を適用することで, 実用的な方程式を導出した.

$$\begin{aligned} E[\rho] = & \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.9)$$

ここで, 右辺第1項は $T$ に対応する項で, 電子密度が $\rho(\mathbf{r})$ であるような独立粒子系(仮想的な系)の運動エネルギーとして与えられている. 第2項は $V_{\text{ee}}$ に対応する項で, Hartreeエネルギーといわれる. 本来は反対称性の要求から, おつりの項が出るのであるが, この段階では示されない. 第3項は $V_{\text{ext}}$ についての項そのものである. 最後に, 第4項は交換相関項といわれる. この項には, 相互作用をしている真の多体系の運動エネルギーと独立粒子近似の運動エネルギーとの差および第2項において多体効果から出るおつりの項が入っている. 交換相関項の表式は, 局所的な密度の関数として一様電子ガスに対する交換相関エネルギーを用いる局所密度近似(LDA)および密度勾配までを考慮する一般化密度勾配近似(GGA)によって求めることが一般的に行われている. GGAは分子など電子密度の変化が大きな系において重要な近似になることが知られている. Hohenberg-Kohnの変分原理に則って,  $E[\rho]$ を最小化する. 電子数保存の制約条件下, 変分方程式を導出すると, Schrödinger型の方程式である次の Kohn-Sham 方程式が得られる.

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.11)$$

ただし,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.12)$$

以上の方程式は自己無撞着に、すなわち、有効ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  に入力する電子密度と Kohn-Sham 軌道  $\psi_i(\mathbf{r})$  から計算される電子密度が一致するように解かれる。実際に Kohn-Sham 方程式を解く際には、行列方程式として扱われることが多い。結晶系の計算では、平面波を基底とするのが一般的である。一方で、局在軌道を基底とすると、収束は難しくなるが、計算コストは小さくなる。ここでは局在基底に対する表式を示す。局在基底  $\chi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  を次のように定義すると、波動関数  $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  は Bloch の定理を満たす。

$$\chi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A_{m\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \chi_m[\mathbf{r} - (\tau_m + \mathbf{T})] \quad (2.13)$$

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) \chi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

ここで、 $m$  は局在軌道のラベル、 $\mathbf{k}$  は波数ベクトル、 $A_{m\mathbf{k}}$  は規格化因子、 $\tau_m$  は単位胞内の原子位置、 $\mathbf{T}$  は並進ベクトルである。この基底を使えば永年方程式は次式のようになります。

$$\sum_{m'} [H_{m,m'}(\mathbf{k}) - \varepsilon_i(\mathbf{k}) S_{m,m'}(\mathbf{k})] c_{i,m'}(\mathbf{k}) = 0 \quad (2.15)$$

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \int d\mathbf{r} \chi_m^*(\mathbf{r} - \tau_m) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \chi_{m'}[\mathbf{r} - (\tau_{m'} + \mathbf{T})] \quad (2.16)$$

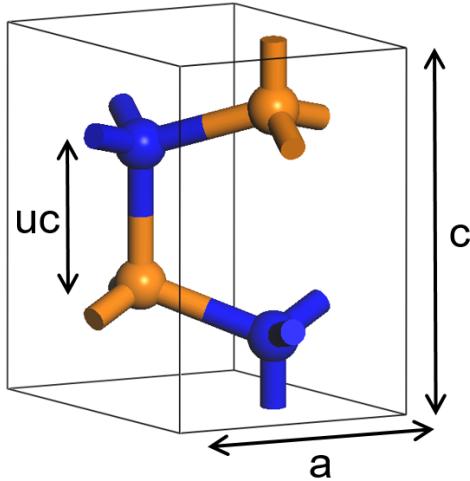
$$S_{m,m'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \int d\mathbf{r} \chi_m^*(\mathbf{r} - \tau_m) \chi_{m'}[\mathbf{r} - (\tau_{m'} + \mathbf{T})] \quad (2.17)$$

ここで、局在軌道  $m$  と  $m'$  の単位胞は並進ベクトル  $\mathbf{T}$  だけ離れている。

### §2-1-2. バルクの計算

表面系のモデルを作成するために必要な格子定数を求めておく。窒化物半導体の最安定構造はウルツ鉱型構造 (WZ) であり、2つの独立な格子定数  $a, c$  がある。単位胞は図 2.1 (a) のように、基本単位格子ベクトルは  $\mathbf{x}_1 = (1/2, \sqrt{3}/2, 0)\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{x}_2 = (1/2, -\sqrt{3}/2, 0)\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{x}_3 = (0, 0, c/a)\mathbf{a}$  のように取ることができる。結合長は 2 種類あり、そのうちの 1 つは  $c$  軸に平行な結合に対するもので、格子定数  $c$  を単位とした長さ  $u$  で表す。原子位置は基本単位格子ベクトルを基底として、A 原子が  $(0, 0, 0)$  および  $(2/3, 1/3, 1/2)$  に、B 原子が  $(0, 0, u)$  および  $(2/3, 1/3, u + 1/2)$  にある。閃亜鉛鉱型構造 (ZB) は準安定構造であり、1 つの格子定数  $a$  をもつ。基本単位格子ベクトルは  $\mathbf{x}_1 = (0, 1/2, 1/2)\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{x}_2 = (1/2, 0, 1/2)\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{x}_3 = (1/2, 1/2, 0)\mathbf{a}$  のように取ることができ、図 2.1 (b) のスーパーセルは単位胞の 4 倍の大きさをもつ。原子位置は A 原子が  $(0, 0, 0)\mathbf{a}$  に、B 原子が  $(1/4, 1/4, 1/4)\mathbf{a}$  にある。求める格子定数 (および原子位置) は最小の全エネルギーを与えるそれである。

(a) ウルツ鉱型構造 (WZ)



(b) 閃亜鉛鉱型構造 (ZB)

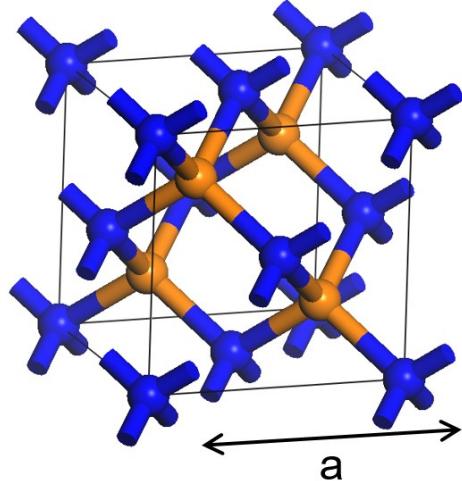


図 2.1 バルクの計算におけるスーパーセル。

本研究では、密度汎関数理論に基づく量子力学プログラム DMol<sup>3</sup> を用いて全電子計算を行う[8,9]。汎関数には GGA 法の PBE 汎関数[10]を、局在基底には数値原子軌道基底セット DNP を選択した。基底セットのカットオフは、InN に対しては 5.0 Å, GaN に対しては 4.8 Å と設定されている。Monkhorst-Pack の  $k$  点メッシュ[11]は InN (WZ) に対して  $5 \times 5 \times 2$ , InN (ZB) に対して  $4 \times 4 \times 4$ , GaN (WZ) に対して  $6 \times 6 \times 3$ , GaN (ZB) に対して  $4 \times 4 \times 4$  とした。構造最適化の収束判定の閾値は、エネルギー変化に対して  $2.0 \times 10^{-5}$  Ha, 力の最大値に対して 0.0005 Ha/Å, 変位の最大値に対して 0.005 Å と設定した。

表2.1に計算から得られた格子定数および実験値[12]との誤差をまとめた。InNの格子定数の誤差はWZとZBとともに+2%程度、格子定数比で+0.1%と良い一致を示した。GaNについても格子定数で+1%程度、格子定数比で-0.1%と良い一致を示している。図2.2は全エネルギーの体積依存性をWZとZBで比較したものである。それぞれ、横軸は最小のエネルギー $E_0$ を与える体積 $V_0$ で規格化している。また、WZについては格子定数比を表2.1の値で固定している。 $V/V_0=1$ でのエネルギー差はInNで12.5 meV/atom、GaNで4.5 meV/atomであり、報告されている値[13]と良く合っている。ZBのデータ点は次のBirch-Murnaghanの式[14]でフィッティングした。

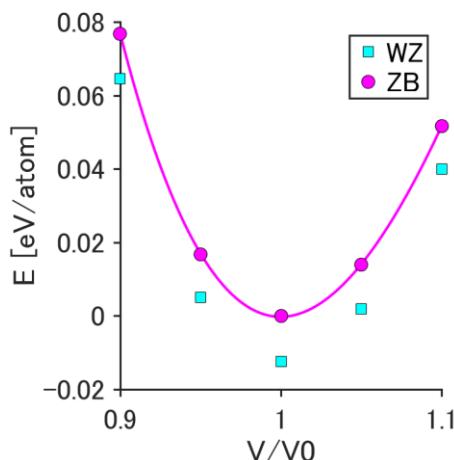
$$\begin{aligned} E(V) = & (E_0 + 9B_0 V_0 (6 - B'_0)/16) + \left( -9B_0 V_0^{5/3} (16 - 3B'_0)/16 \right) V^{-2/3} \\ & + \left( 9B_0 V_0^{7/3} (14 - 3B'_0)/16 \right) V^{-4/3} + (-9B_0 V_0^3 (4 - B'_0)/16) V^{-2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

ここで、 $B_0$ は体積弾性率であり、 $B'_0$ はその圧力微分である。得られた体積弾性率は、InNにおいて122 GPa、GaNにおいて169 GPaであり、それぞれ実験値137 GPa、190 GPaと近い値である[15]。

表2.1 結晶構造パラメータの計算値（カッコ内は実験値[12,15]との誤差）。

	WZ				ZB
	a [Å]	c [Å]	c/a	u	a [Å]
InN	3.612 (+1.9%)	5.821 (+2.1%)	1.611 (+0.1%)	0.380 (+1.3%)	5.088 (+2.2%)
GaN	3.233 (+1.3%)	5.256 (+1.2%)	1.626 (-0.1%)	0.377 (0.0%)	4.567 (+0.8%)

(a) InN



(b) GaN

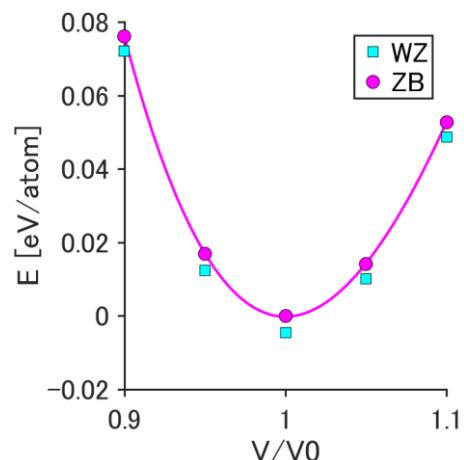


図2.2 全エネルギーの体積依存性とBirch-Murnaghanフィッティング。

### §2-1-3. 表面の計算

表面系の全エネルギーは図 2.3 に示すような表面スラブモデルにより計算する。この表面スラブモデルは 5 分子層の InN (GaN) 層と真空層から成る。真空層は理想表面\*モデルの場合では 20 Å 以上とし、他の吸着構造\*\*モデルに対しても同サイズのスーパーセルを用いた。注目する表面とは反対側の表面は仮想水素で終端する[16]。すなわち、III 族原子のダングリングボンドは  $5/4$  個の電子をもつ水素と、N 原子のダングリングボンドは  $3/4$  個の電子をもつ水素と結合させる。構造最適化は InN (GaN) の最下層の原子と仮想水素（図 2.3, 赤色の原子）の座標を固定して行った（構造緩和の手順については付録 A を参照）。 $(2 \times 2)$  表面スラブモデルに対して、Monkhorst-Pack の  $k$  点メッシュは  $3 \times 3 \times 1$  とした。

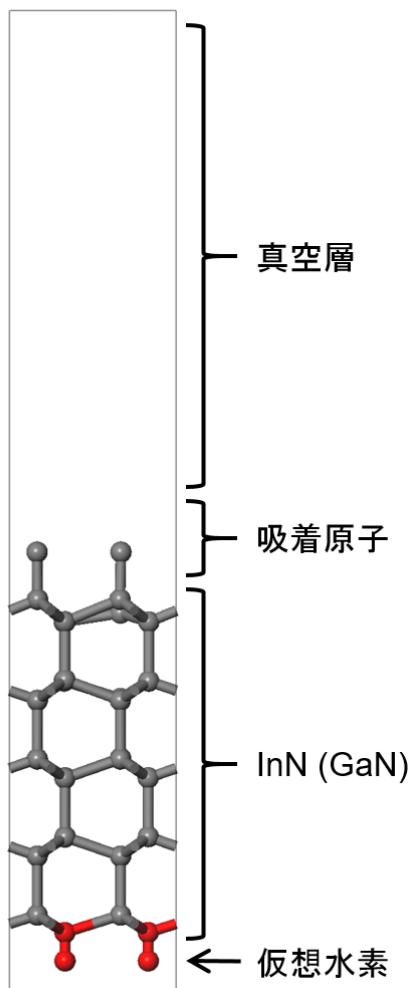


図 2.3 表面の計算におけるスーパーセル。

\* 単結晶を仮想的に切断した際に現れる表面。

\*\* 吸着構造については§2-2-1 で詳述する。

## §2-2. 表面相図

### §2-2-1. 表面再構成[1,17-20]

一般に、半導体の結晶表面は結晶内部（バルク）よりも高いエネルギーをもち、不安定である。これは、表面には未結合手（ダングリングボンド）が存在し、ダングリングボンドを占有する電子は結合手の電子より不安定なことによる。実在表面では、隣接するダングリングボンド同士の結合（ダイマー形成）や雰囲気の気体分子の化学吸着によって、ダングリングボンドの数を調整するように再配列した、周期的な表面構造が現れる。このことを表面再構成という。安定な表面構造（表面再構成）は環境によって変化する。さらに、窒化物半導体のような化合物半導体の場合は、表面における化学量論組成がバルクと異なることもあり、より複雑である。一方、結晶成長は、この再構成された表面を舞台として、吸着・表面拡散・表面反応・脱離といった成長素過程により進行する。したがって、結晶成長を素過程から論じる第一歩として、成長条件下における表面構造（表面再構成）を知ることは極めて重要である。しかし、有機金属気相成長は大気圧環境で行われるため、表面構造を電子線プローブ等でその場観察することは困難である。そのため、第一原理計算による理論的な表面構造解析が行われている。従来は、化学ポテンシャルを変数として、任意の成長条件下における安定な表面構造の解析が行われていた[21-30]。寒川ら（2001年）[31]が気体の化学ポテンシャルを用いた  $p$ - $T$  表面相図の作成手法を示して以降、実験条件との比較が容易に行えるようになり、現在までに窒化物半導体の極性面、半極性面、非極性面における  $p$ - $T$  表面相図が多く報告されている[32-71]（詳細は付録Bを参照）。表面相図を作成する際、表面構造の候補は網羅的に用意する必要がある。この時、エレクトロンカウンティングモデル（ECモデル）[72-75]を指針として候補選別を行う。すなわち「III族原子のダングリングボンドは空、N原子のダングリングボンドは2個の電子に占有される」とき、安定な表面が形成されることが知られている[76]。III族原子、N原子のダングリングボンドには本来1本あたり、それぞれ、 $3/4$  個、 $5/4$  個の電子が配されている。このことに留意して、ダングリングボンドと化学吸着のボンドの電子を数え上げることで、ECモデルを満たしているか否かを確認できる\*。本研究で考慮した表面構造を図2.4、図2.5に示す。ideal構造（理想表面）と4N-H構造はECモデルを満たしていない。III monolayer構造とIII bilayer構造は金属的表面である。その他の化学吸着表面は全てECモデルを満たしている。また、これらの候補を挙げる際には、先行研究[21-30,32-71]で示されている安定構造も参考にしている。

\* 電子の数え上げの例：(0001)面のideal構造では、ダングリングボンドに配されている電子は  $5/4 \times 4 = 5$  [個/( $2 \times 2$ )] である。例えば、3N-H構造の場合、このうち3個の電子が吸着H原子との化学結合に寄与し、残り2個の電子が1本のN原子ダングリングボンドに配される。したがって、3N-H構造で過不足の電子は差し引き0であり、ECモデルを満たす。

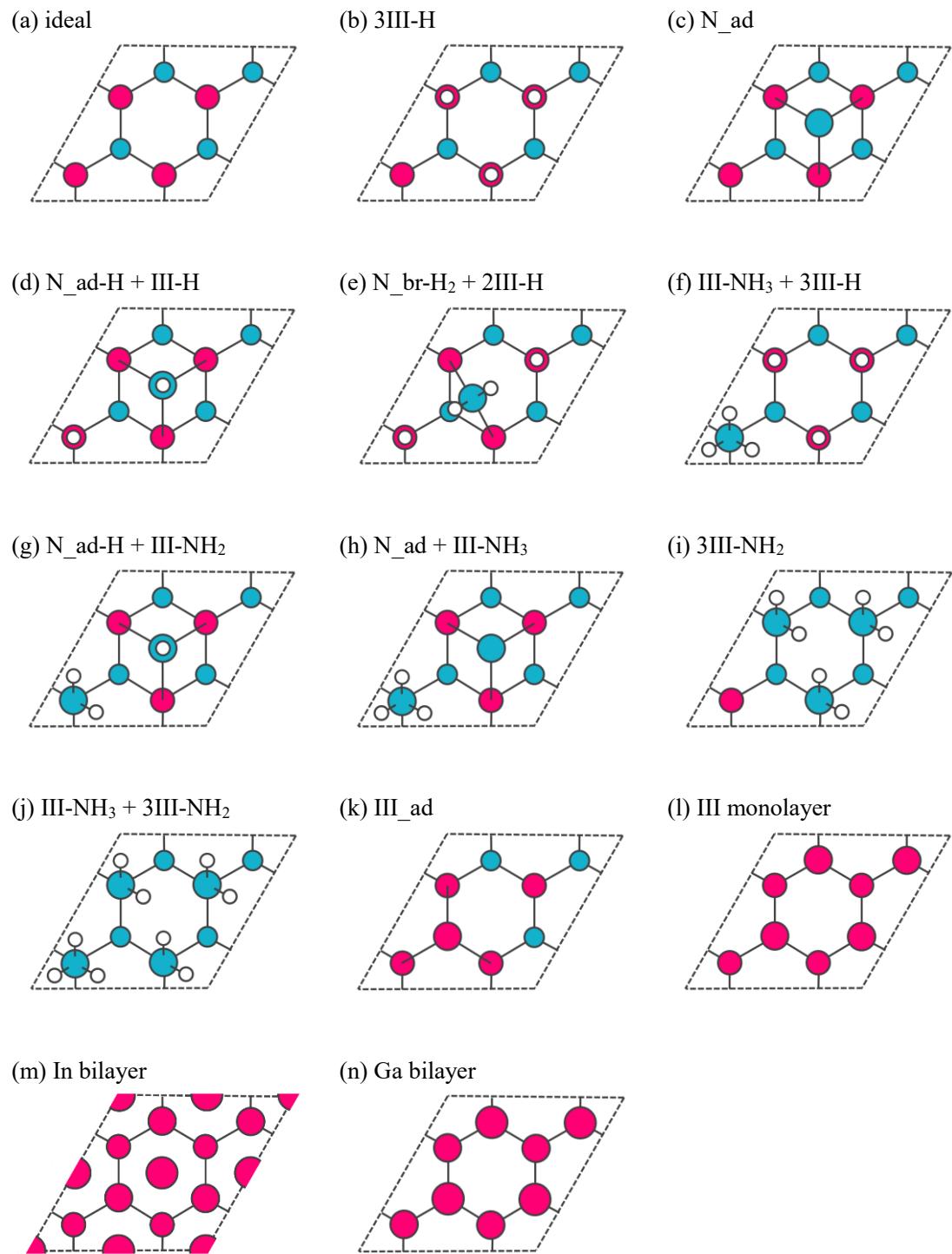


図 2.4 本研究で考慮する(0001)表面構造の候補 (赤 : III, 青 : N, 白 : H).

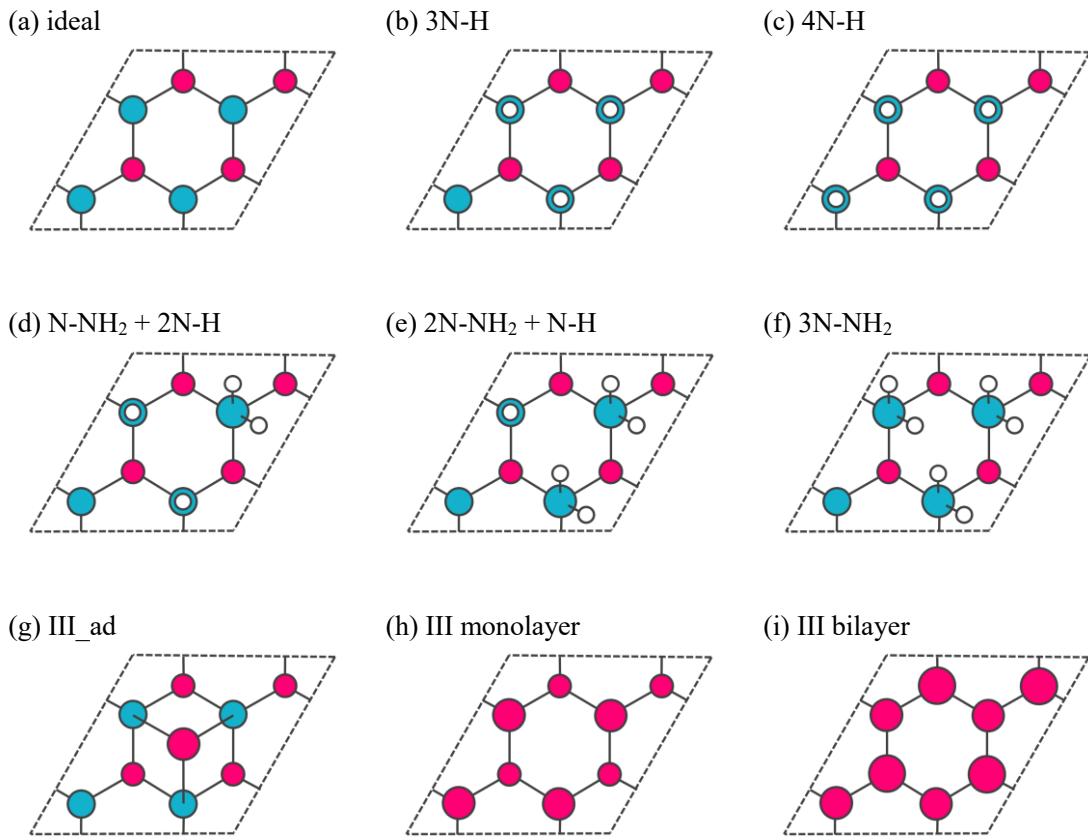


図 2.5 本研究で考慮する(0001)表面構造の候補 (赤 : III, 青 : N, 白 : H).

\* (0001)面 : (a) ideal は吸着のない, III 族終端の理想表面. (b) 3III-H, (f) III-NH<sub>3</sub> + 3III-H, (i) 3III-NH<sub>2</sub> および(j) III-NH<sub>3</sub> + 3III-NH<sub>2</sub> は表面 III 族原子の直上 (on top サイト) に H 原子, NH<sub>i</sub> 分子が吸着した構造. (c) N\_ad, (d) N\_ad-H + III-H, (g) N\_ad-H + III-NH<sub>2</sub> および(h) N\_ad + III-NH<sub>3</sub> は H3 サイトに N 原子 (NH 分子) が吸着して, on top サイトに H 原子 (NH<sub>i</sub> 分子) が吸着した構造. (e) N\_br-H<sub>2</sub> + 2III-H は bridge サイトに NH<sub>2</sub> 分子が吸着して, on top サイトに H 原子が吸着した構造. (k) III\_ad は T4 サイトに III 族原子が吸着した構造. (l) III monolayer は III 族原子が 1 原子層, (m) In bilayer および(n) Ga bilayer は 2 原子層吸着した構造.

(000-1)面 : (a) ideal は吸着のない, N 終端の理想表面. (b) 3N-H, (c) 4N-H, (d) N-NH<sub>2</sub> + 2N-H, (e) 2N-NH<sub>2</sub> + N-H および(f) 3N-NH<sub>2</sub> は表面 N 原子の直上 (on top サイト) に H 原子, NH<sub>2</sub> 分子が吸着した構造. (g) III\_ad は H3 サイトに III 族原子が吸着した構造. (h) III monolayer は III 族原子が 1 原子層, (i) III bilayer は 2 原子層吸着した構造.

## §2-2-2. 気体の化学ポテンシャル

1分子あたりのギブズ自由エネルギー、すなわち化学ポテンシャル $\mu$ は、気体の場合、量子統計力学に基づいて次のように計算される[31,77].

$$\mu = -k_B T \ln(g k_B T / p \times \zeta_{\text{trans}} \zeta_{\text{rot}} \zeta_{\text{vibr}}) \quad (2.19)$$

$$\zeta_{\text{trans}} = (2\pi m k_B T / h^2)^{3/2} \quad (2.20)$$

$$\zeta_{\text{rot}} = (1/\pi\sigma) \left\{ 8\pi^3 (I_A I_B \cdots)^{1/n} k_B T / h^2 \right\}^{n/2} \quad (2.21)$$

$$\zeta_{\text{vibr}} = \prod_i^{3N-3-n} \{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)\}^{-1} \quad (2.22)$$

ここで、 $\zeta_{\text{trans}}$ ,  $\zeta_{\text{rot}}$ ,  $\zeta_{\text{vibr}}$ はそれぞれ、並進、回転、振動の分配関数、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は温度、 $g$ は電子の基底状態に存在する量子重複、 $p$ は分圧、 $m$ は分子の質量、 $h$ はプランク定数、 $\sigma$ は対称数、 $I_l$ は慣性モーメント、 $n$ は回転自由度の数、 $N$ は分子内の原子数、 $i$ は振動自由度の指数、 $\nu$ は振動数である。In(g), Ga(g)のような1原子分子、N<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>(g)のような2原子分子、NH<sub>3</sub>(g), CH<sub>4</sub>(g)のような非直線形分子について具体的に表すと、それぞれ、

$$\mu_{\text{monoatomic}} = -k_B T \ln \{ g (2\pi m k_B T)^{3/2} k_B T / h^3 p \} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{diatomic}} &= -k_B T \ln \left[ \{ g (2\pi m k_B T)^{3/2} k_B T / h^3 p \} \right. \\ &\quad \times \left. (8\pi^2 I k_B T / \sigma h^2) \times (1 - e^{-h\nu/k_B T})^{-1} \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{non-linear}} &= -k_B T \ln \left[ \{ g (2\pi m k_B T)^{3/2} k_B T / h^3 p \} \right. \\ &\quad \times \left. \{ \pi^{1/2} (I_A I_B I_C)^{1/2} (8\pi^2 k_B T)^{3/2} / \sigma h^3 \} \times \prod_i^{3N-6} (1 - e^{-h\nu_i/k_B T})^{-1} \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

このように、 $m$ ,  $I$ ,  $\nu$ 等の分子に関するパラメータ（使用した値は付録Cを参照）がわかれば、気体の化学ポテンシャルは温度 $T$ と分圧 $p$ のみの関数として与えられる。有機金属気相成長条件の温度・分圧範囲における各ガス種の化学ポテンシャルの値域を図2.6に示す。100°Cの温度上昇に対して、In(g), Ga(g), NH<sub>3</sub>(g), CH<sub>4</sub>(g)は0.3eV程度、N<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>(g)は0.2eV程度、化学ポテンシャルは減少する。また、H<sub>2</sub>(g)の化学ポテンシャルは、

水素キャリアガス条件 ( $p_{H_2} = 0.6 \text{ atm}$ ) の方が窒素キャリアガス条件 ( $p_{H_2} = 0.01 \text{ atm}$ ) よりも 0.4 eV 程度高くなる。各ガス種の化学ポテンシャルの大小を比較すると、キャリアガス > N 原料 > III 族原料 > C 不純物源の順になる。

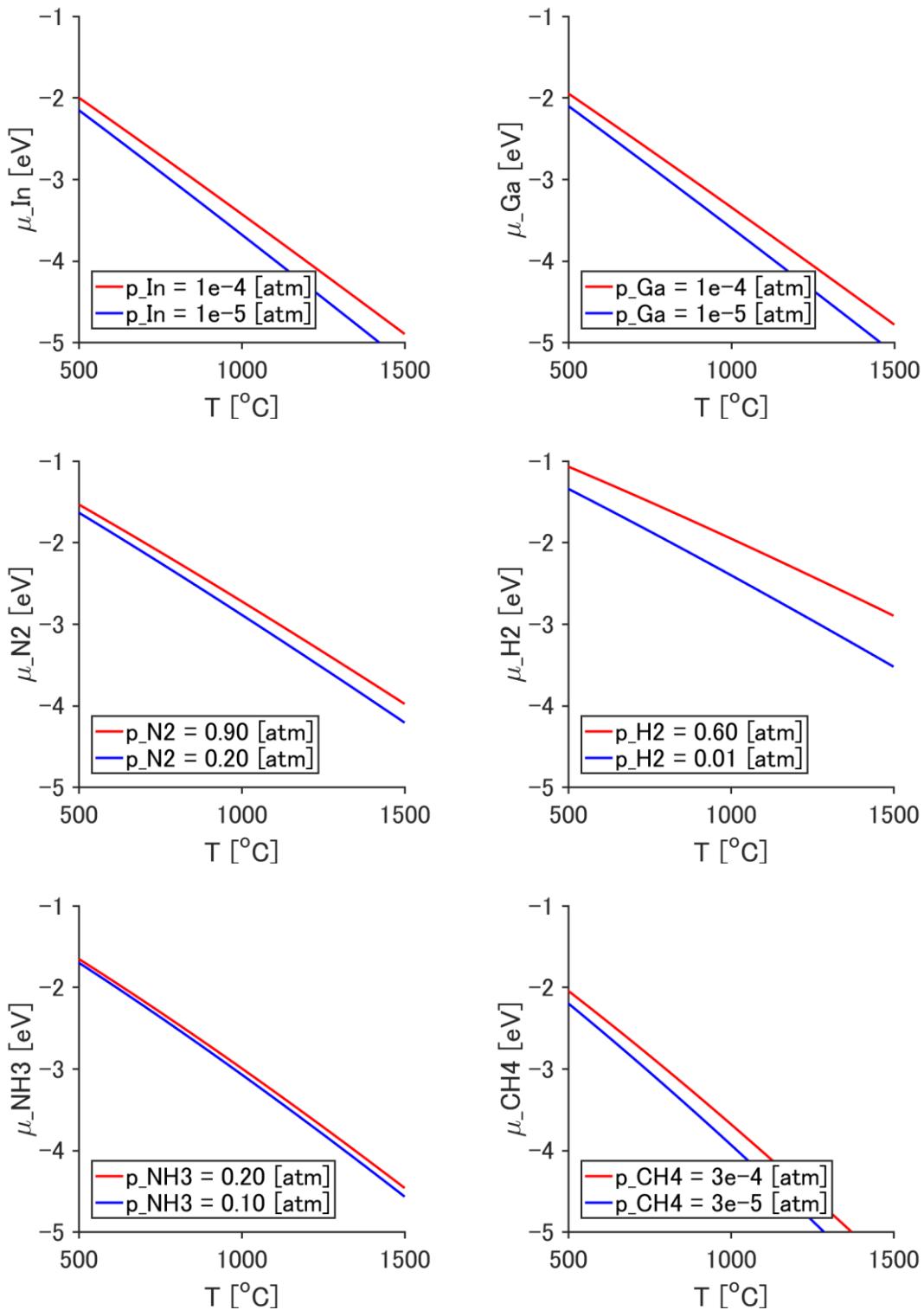


図 2.6 有機金属気相成長条件下での各ガス種の化学ポテンシャル。

## §2-2-3. 表面形成エネルギー

表面構造（表面再構成）の安定性は基準となる表面構造（ここでは、緩和した理想表面）からのギブズ自由エネルギー差、すなわち表面形成エネルギーによって比較される。過剰原子が存在する表面構造の場合は、脱離した気体分子まで含めたギブズ自由エネルギー差を考える必要がある（図2.7）。

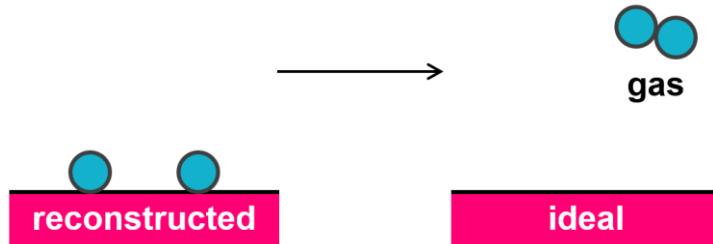


図2.7 過剰原子が存在する表面構造の系および基準となる表面構造の系。

表面における過剰なIII族原子、N原子、H原子の数をそれぞれ、 $n_{\text{III}}$ 、 $n_{\text{N}}$ 、 $n_{\text{H}}$ とする。表面形成エネルギー $E_f$ は、

$$E_f(T, p_{\text{III}}, p_{\text{N}2}, p_{\text{H}2}) = E_{\text{ad}} - n_{\text{III}}\mu_{\text{III}}(T, p_{\text{III}}) - n_{\text{N}}\mu_{\text{N}2}(T, p_{\text{N}2})/2 - n_{\text{H}}\mu_{\text{H}2}(T, p_{\text{H}2})/2 \quad (2.26)$$

ここで、 $E_{\text{ad}}$ は吸着エネルギーであり、

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{recon}} - (E_{\text{ideal}} + n_{\text{III}}E_{\text{III}} + n_{\text{N}}E_{\text{N}2}/2 + n_{\text{H}}E_{\text{H}2}/2) \quad (2.27)$$

$E_{\text{recon}}$ 、 $E_{\text{ideal}}$ は再構成された表面および理想表面スラブモデルの全エネルギー、 $E_{\text{III}}$ 、 $E_{\text{N}2}$ 、 $E_{\text{H}2}$ はそれぞれの分子の全エネルギーである。これらは§2-1で述べたようにして、第一原理計算から得られる（各表面構造の吸着エネルギーの値は付録Dを参照）。式(2.26)において、格子振動の自由エネルギー変化の影響は小さいとして無視した[33]。その結果、過剰原子の吸着による化学エネルギー利得( $E_{\text{ad}}$ )と、脱離による熱運動の自由エネルギー利得( $\mu_{\text{gas}}$ )との比較の形で、簡便に表される[31]。表面形成エネルギーは温度と各ガス分圧の関数である。有機金属気相成長におけるガス分圧条件下 ( $p_{\text{In}} = 10^{-5}$  atm,  $p_{\text{Ga}} = 10^{-4}$  atm, N<sub>2</sub>キャリアガス条件:  $p_{\text{N}2} = 0.9$  atm,  $p_{\text{H}2} = 0.01$  atm, H<sub>2</sub>キャリアガス条件:  $p_{\text{N}2} = 0.2$  atm,  $p_{\text{H}2} = 0.6$  atm) における InN(0001), (0001̄)表面およびGaN(0001), (0001̄)表面の表面形成エネルギーを温度の関数として図2.8および図2.9に示す（表面構造の候補は図2.4、図2.5）。熱力学的には、最も低い形成エネルギーをもつ表面構造（表面再構成）が、その表面において最も優位に出現するものと考えられる。

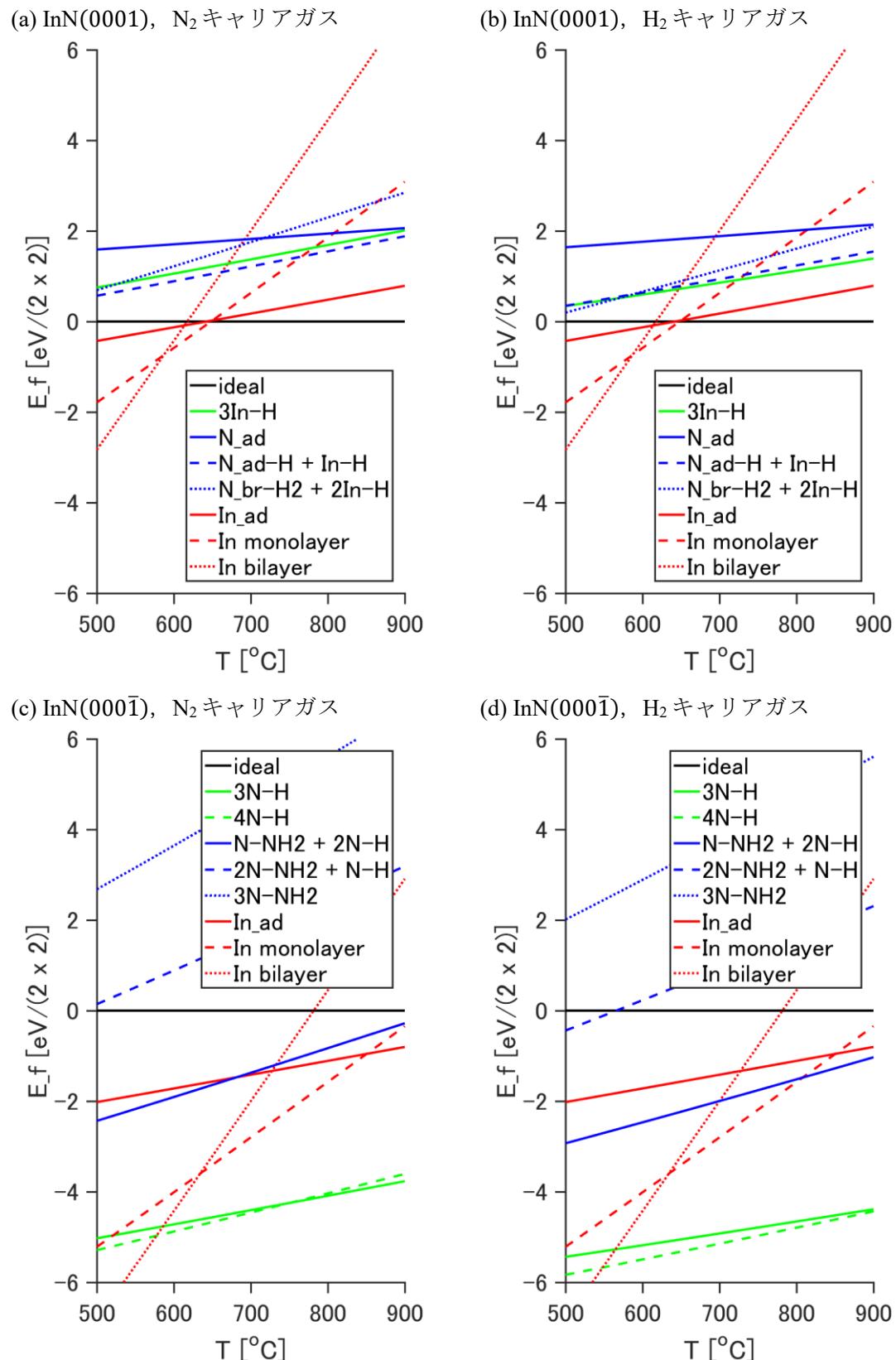


図 2.8 有機金属気相成長条件下での InN(0001), (000-1) の表面形成エネルギー。

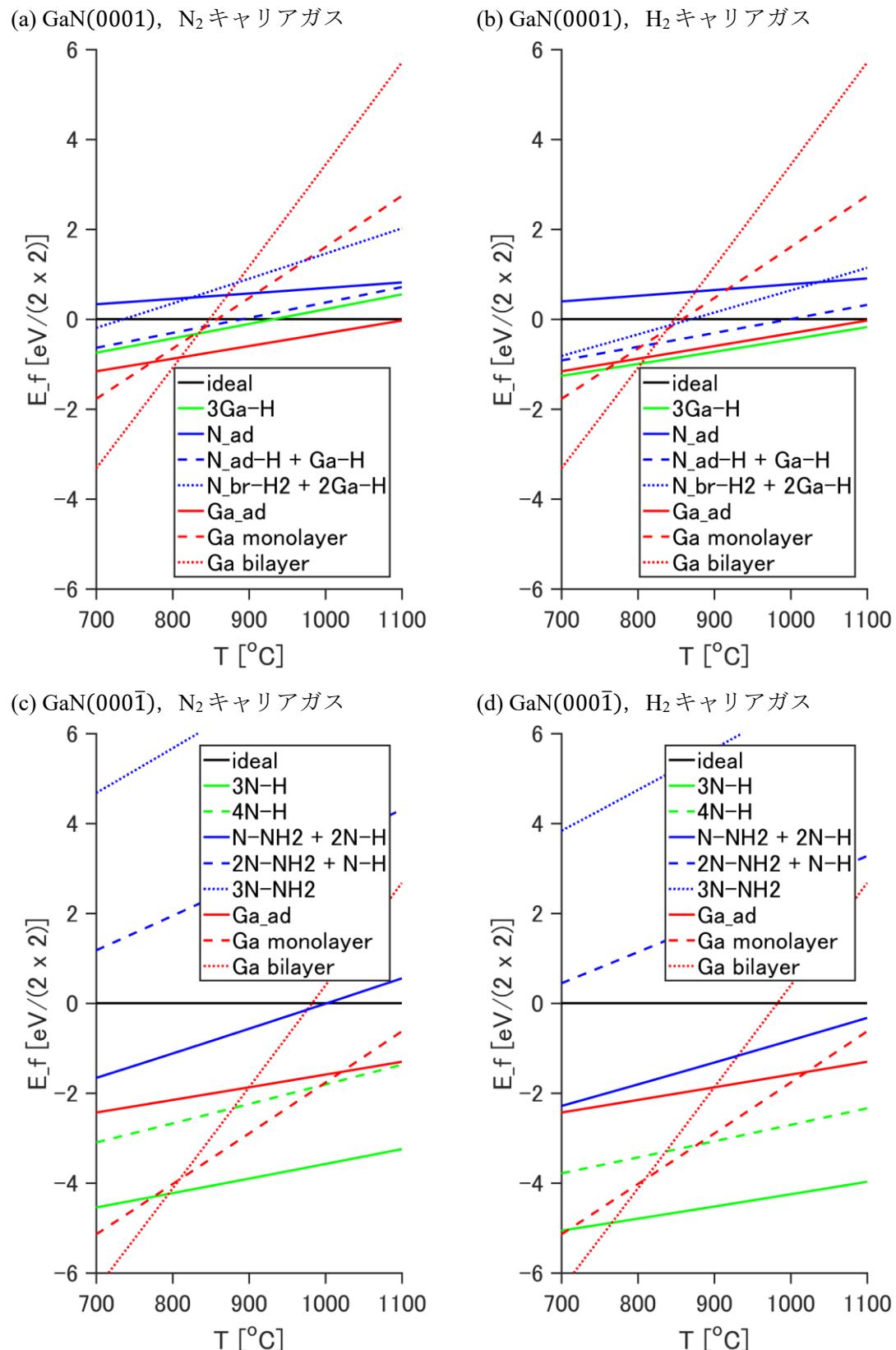


図 2.9 有機金属気相成長条件下での GaN(0001), (000-1)の表面形成エネルギー.

$N_2$  キャリアガス条件における  $GaN(0001)$  表面では  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以下で  $Ga$  bilayer 構造,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以上で  $Ga_{ad}$  構造が最安定である。 $H_2$  キャリアガス条件にすると,  $3Ga-H$  構造が  $Ga_{ad}$  構造と同程度に安定化し,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以上で出現する。 $GaN(000\bar{1})$  表面では  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以下で  $Ga$  bilayer 構造,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以上で  $3N-H$  構造が最安定である。 $InN(0001)$  では低温側 ( $650\text{ }^\circ\text{C}$  以下) で III-rich 構造が出現する点は  $GaN(0001)$  と同様であるが, 高温側 ( $650\text{ }^\circ\text{C}$  以上) で ideal 構造が出現する点が異なる。 $InN(000\bar{1})$  では, エレクトロンカウンティングモデルを満たさない  $4N-H$  構造が  $3N-H$  構造と同様に安定になっている。

#### §2-2-4. 有機金属気相成長における表面相図

前項では, 表面構造 (表面再構成) 候補の安定性比較を行ったが, ここでは, 最安定の構造のみを成長条件に対して表示する。これは表面相図あるいは表面構造状態図と呼ばれるものであり, 熱力学的に最も優位な構造を示すものである\*。ここでは, 温度 (横軸) に加えて III 族分圧も変数にとる。このとき  $NH_3$  分圧は一定を想定しているので  $V/III$  比 ( $p_{NH_3}/p_{III}$ ) を変化させることになる (縦軸)。前項と同様に  $N_2$  キャリアガス条件:  $p_{N_2} = 0.9\text{ atm}$ ,  $p_{H_2} = 0.01\text{ atm}$ ,  $p_{NH_3} = 0.1\text{ atm}$ ,  $H_2$  キャリアガス条件:  $p_{N_2} = 0.2\text{ atm}$ ,  $p_{H_2} = 0.6\text{ atm}$ ,  $p_{NH_3} = 0.2\text{ atm}$  の分圧を用いて, 有機金属気相成長環境下における  $InN(0001)$ ,  $(000\bar{1})$  および  $GaN(0001)$ ,  $(000\bar{1})$  の表面相図を図 2.10 に示す。

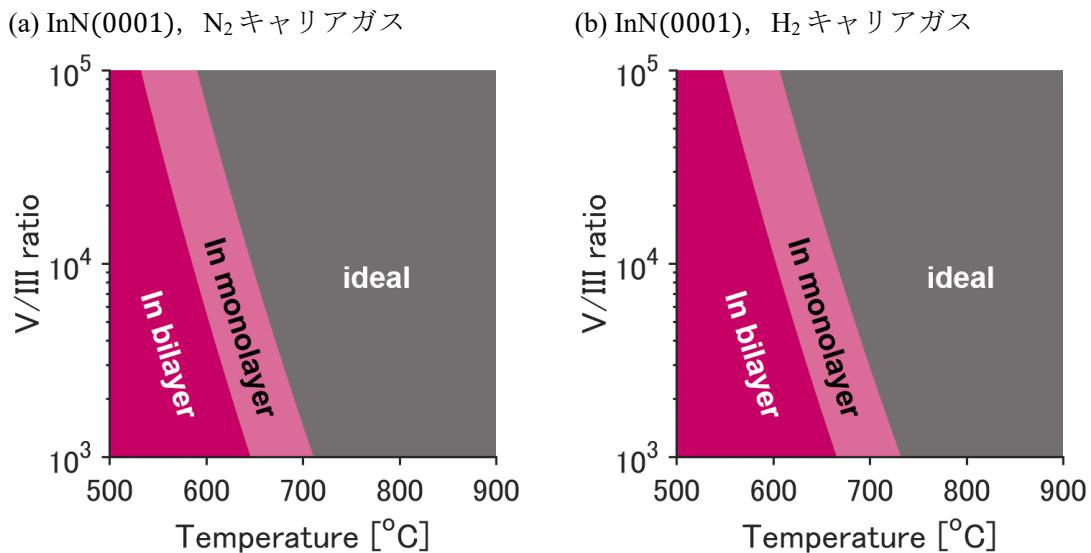


図 2.10 MOVPE 条件下における  $InN$  および  $GaN$  極性面の表面相図。

\* ただし, 最安定構造のすぐ近傍に準安定構造がある場合には, 有意な割合で準安定構造が出現する可能性があることにも留意する必要がある。

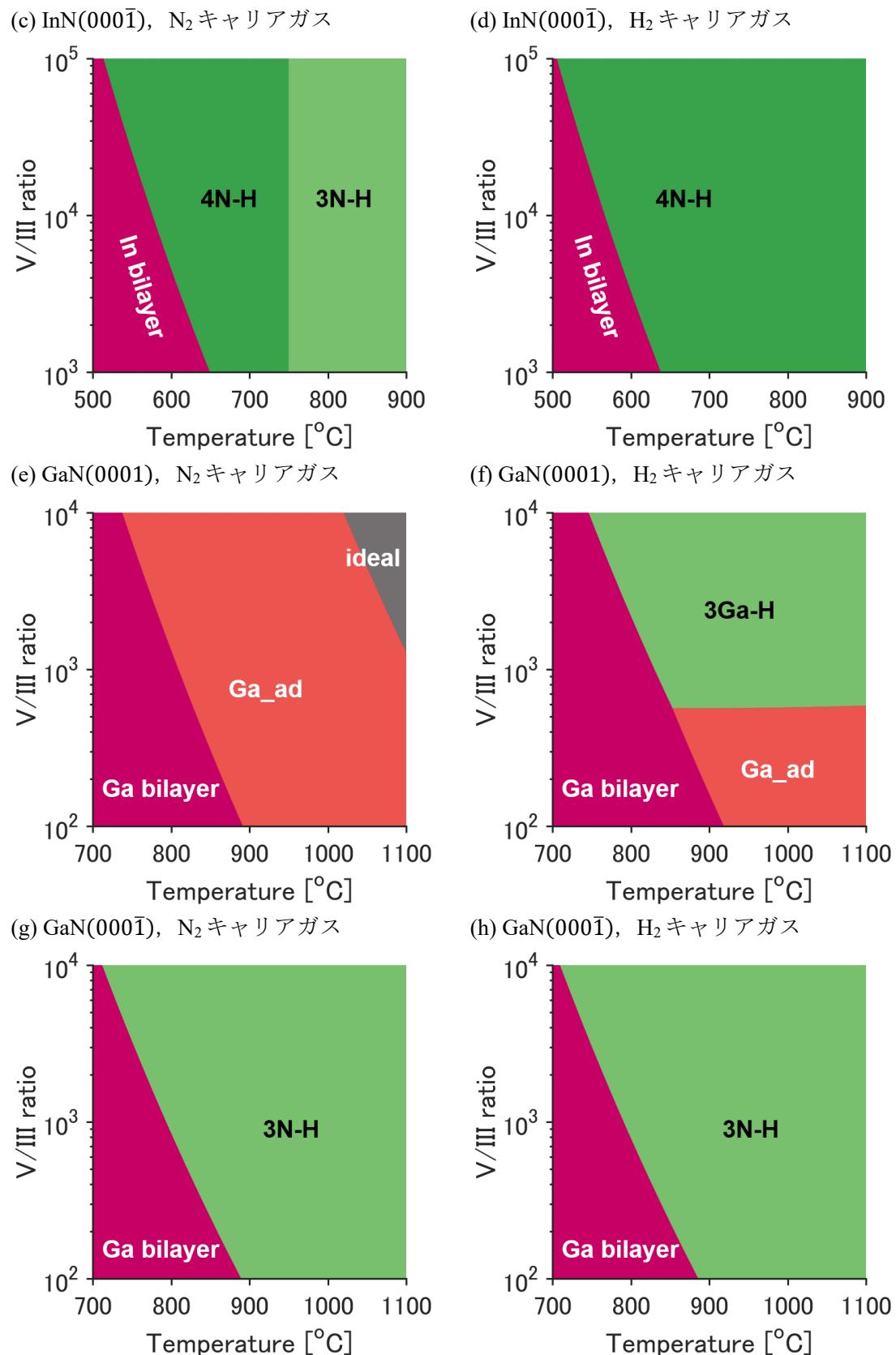


図 2.10 MOVPE 条件下における InN および GaN 極性面の表面相図 (つづき).

### §2-3. 極性面の絶対表面エネルギー

#### §2-3-1. 表面ウェッジモデル

前節§2-2では、同一の面方位で、様々な表面構造（表面再構成）の安定性比較を行った。このとき、ideal構造を基準とした。ideal構造のエネルギーは面方位によって異なるので、このままでは、異なる面方位で表面安定性を比較することができない。各面方位のideal構造のエネルギーをバルク基準で求めることで、その比較は可能となる。この表面エネルギーは『絶対』表面エネルギーといわれる。ウルツ鉱型構造（WZ、窒化物半導体の最安定構造）では非極性面の絶対表面エネルギーは表面スラブモデルから容易に得られる。非極性面の表面スラブモデルでは上面と底面が等価な表面となるためである。一方で、極性面の絶対表面エネルギーはスラブモデルの上面と底面が非対称となるため容易に求めることができない。Zhangら（2004年）[78]は閃亜鉛鉱型構造（ZB、窒化物半導体の準安定構造）の幾何学的対称性を巧みに利用した表面ウェッジモデルによる極性面の絶対表面エネルギー計算手法を提案した。その後、Rempelら（2005年）[79]によって改良され、Dreyerら（2014年）[69]によって窒化物半導体GaNに適用された。本研究ではZhangらの手法をInNに初めて適用し、極性面の絶対表面エネルギーを計算した。以下に計算手順を示す。図2.11はInN（ZB）表面ウェッジモデルのスーパーセルである。周期的境界条件から、この計算モデルは平行に無数に並んだ無限に長い三角柱であり、図2.11はその断面を示している。底面は(001)のN終端面、斜面は(111)および(111)面から成る。ZBの対称性から、これらの2斜面は等価な表面である。底面と2斜面すべて仮想水素[16]で終端している（構造緩和の手順については付録Aを参照）。表面ウェッジモデルの角の部分のエネルギーを消去するためには、サイズの異なる2つの表面ウェッジモデルが必要となる。図2.11(a)は36個のIn原子とN原子で構成されるモデル（wedge36）、図2.11(b)は28個のIn原子とN原子で構成されるモデル（wedge28）である。これらの全エネルギーを、それぞれ、 $E_{\text{wedge}36}$ 、 $E_{\text{wedge}28}$ と表すと、底面と2斜面の表面エネルギーの和は

$$2\sigma_{\text{pass}}^{(111)} A_{\text{diff}}^{(111)} + \sigma_{\text{pass}}^{(001)\text{N}} A_{\text{diff}}^{(001)\text{N}} = E_{\text{wedge}36} - E_{\text{wedge}28} - (36 - 28)E_{\text{InN}} \quad (2.28)$$

ここで、 $\sigma_{\text{pass}}^{(111)}$ 、 $\sigma_{\text{pass}}^{(001)\text{N}}$ は仮想水素で終端された(111)面、(001)N面の表面エネルギーであり、仮想水素の全エネルギーまで含まれている。 $A_{\text{diff}}^{(111)}$ 、 $A_{\text{diff}}^{(001)\text{N}}$ はwedge36とwedge28を比較したときの(111)面、(001)N面の表面積の差である。 $E_{\text{InN}}$ はバルクのInN（ZB）の全エネルギーである。 $\sigma_{\text{pass}}^{(111)}$ と $\sigma_{\text{pass}}^{(001)\text{N}}$ の和が得られたので、次に $\sigma_{\text{pass}}^{(001)\text{N}}$ を求める。図2.12(a)は上面が(001)N面で底面が(001)N面から成る表面スラブモデルであり、上面・底面ともに仮想水素で終端されている（構造緩和の手順については付録Aを参照）。ZBの対称性から、上面・底面は等価な表面である。したがって、 $\sigma_{\text{pass}}^{(001)\text{N}}$ は次のようにして容

易に求まる。

$$2\sigma_{\text{pass}}^{(00\bar{1})N} A_{\text{slab}}^{(00\bar{1})N} = E_{\text{slab}}^{(00\bar{1})N} - n_{\text{InN}} E_{\text{InN}} - n_N E_{N(\text{InN})} \quad (2.29)$$

ここで,  $A_{\text{slab}}^{(00\bar{1})N}$ ,  $E_{\text{slab}}^{(00\bar{1})N}$  は図 2.12(a) の表面スラブモデルの表面積と全エネルギー,  $n_{\text{InN}}$ ,  $n_N$  は表面スラブモデル中の InN 原子ペアと過剰 N 原子の数であり, このモデルでは  $n_{\text{InN}} = 32$ ,  $n_N = 4$  である。 $E_{N(\text{InN})}$  はバルク InN (ZB) 中 N 原子の全エネルギーであり, しばしば次のように議論される。バルク InN 中 In 原子と N 原子の全エネルギーの和は,

$$E_{\text{In}(\text{InN})} + E_{N(\text{InN})} = E_{\text{InN}} \quad (2.30)$$

InN が分解されず安定に存在するためには,

$$E_{\text{In}(\text{InN})} \leq E_{\text{In}(\text{metal})} \quad (2.31)$$

$$E_{N(\text{InN})} \leq E_{N2}/2 \quad (2.32)$$

ここで,  $E_{\text{In}(\text{metal})}$  は金属 In の全エネルギー,  $E_{N2}$  は  $N_2$  分子の全エネルギーである。式 (2.30), 式(2.31), 式(2.32)より,

$$E_{\text{InN}} - E_{\text{In}(\text{metal})} \leq E_{N(\text{InN})} \leq E_{N2}/2 \quad (2.33)$$

また,  $\Delta H_f \equiv E_{\text{InN}} - (E_{\text{In}(\text{metal})} + E_{N2}/2)$  と定義すると, 次のように書き換えられる。

$$E_{N2}/2 + \Delta H_f \leq E_{N(\text{InN})} \leq E_{N2}/2 \quad (2.34)$$

式(2.34)における最大値を N-rich 条件, 最小値を In-rich 条件と呼ぶ。以上から,  $E_{N(\text{InN})}$  の範囲が決まり,  $\sigma_{\text{pass}}^{(00\bar{1})N}$  さらには,  $\sigma_{\text{pass}}^{(111)}$  が求められる。今の計算モデルでは,  $4A_{\text{diff}}^{(00\bar{1})N} = A_{\text{slab}}^{(00\bar{1})N}$ ,  $A_{\text{diff}}^{(111)} = A_{1\times 1}^{(111)}$  なので, 具体的に書き下すと,

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{pass}}^{(111)} A_{1\times 1}^{(111)} &= \{E_{\text{wedge}36} - E_{\text{wedge}28} - (36 - 28)E_{\text{InN}} \\ &\quad - \frac{1}{8}(E_{\text{slab}}^{(00\bar{1})N} - n_{\text{InN}} E_{\text{InN}} - n_N E_{N(\text{InN})})\}/2 \end{aligned} \quad (2.35)$$

また, 図 2.12 (b) に示すような両面を仮想水素で終端された(111)面と(111)面から成る  $(2 \times 2)$  表面スラブモデル (構造緩和の手順については付録 A を参照) と,  $\sigma_{\text{pass}}^{(111)}$  を用い

て、 $\sigma_{\text{pass}}^{(\overline{1}\overline{1}1)}$ は次のように計算することができる。

$$\sigma_{\text{pass}}^{(\overline{1}\overline{1}1)} A_{1 \times 1}^{(111)} = (E_{\text{slab}}^{(111)} - n_{\text{InN}} E_{\text{InN}}) / 4 - \sigma_{\text{pass}}^{(111)} A_{1 \times 1}^{(111)} \quad (2.36)$$

ここで、 $E_{\text{slab}}^{(111)}$ 、 $n_{\text{InN}}$ は図2.12(b)の表面スラブモデルの全エネルギーとInN原子ペアの数であり、 $n_{\text{InN}} = 20$ 。式(2.35)、式(2.36)から計算された値は仮想水素終端された(111)面、( $\overline{1}\overline{1}1$ )面の( $1 \times 1$ )面積あたりの表面エネルギーと仮想水素1個の全エネルギーの和である。WZの(0001)面（または( $000\overline{1}$ )面）とZBの(111)面（または( $\overline{1}\overline{1}1$ )面）は、表面原子から第2近接原子まで等価な結晶構造である。そのため、表面エネルギーの違いは無視できるものと考えられ[69]，

$$\sigma_{\text{pass}}^{(0001)} A_{1 \times 1}^{(0001)} \cong \sigma_{\text{pass}}^{(111)} A_{1 \times 1}^{(111)} \quad (2.37)$$

$$\sigma_{\text{pass}}^{(000\overline{1})} A_{1 \times 1}^{(000\overline{1})} \cong \sigma_{\text{pass}}^{(\overline{1}\overline{1}1)} A_{1 \times 1}^{(\overline{1}\overline{1}1)} \quad (2.38)$$

したがって、極性面(0001)および( $000\overline{1}$ )におけるideal構造の絶対表面エネルギーは、これらの表面スラブモデルからバルクと底面のエネルギーを差し引くことで、次のように計算される。

$$\sigma_{\text{ideal}}^{(0001)} A_{1 \times 1}^{(0001)} = (E_{\text{ideal}}^{(0001)} - n_{\text{InN}} E_{\text{InN}}) / 4 - \sigma_{\text{pass}}^{(000\overline{1})} A_{1 \times 1}^{(000\overline{1})} \quad (2.39)$$

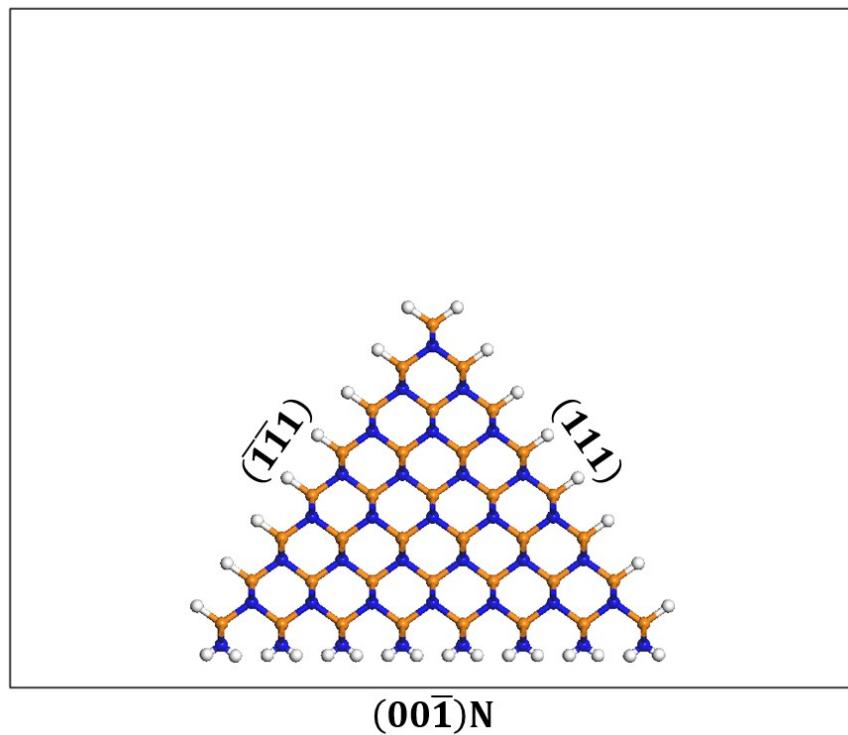
$$\sigma_{\text{ideal}}^{(000\overline{1})} A_{1 \times 1}^{(000\overline{1})} = (E_{\text{ideal}}^{(000\overline{1})} - n_{\text{InN}} E_{\text{InN}}) / 4 - \sigma_{\text{pass}}^{(0001)} A_{1 \times 1}^{(0001)} \quad (2.40)$$

ここで、 $E_{\text{ideal}}^{(0001)}$ 、 $E_{\text{ideal}}^{(000\overline{1})}$ は(0001)と( $000\overline{1}$ )のideal表面スラブモデルの全エネルギーである。以上の計算の概略は図2.13のようにまとめることができる。計算結果を表2.2に示す。InN、GaNの $\Delta H_f$ の値としては、それぞれ、計算値-0.37 eV、-1.24 eVを用いた[66]。

表2.2 極性面 ideal構造の絶対表面エネルギー。

	InN		GaN	
	In-rich	N-rich	Ga-rich	N-rich
$\sigma_{\text{ideal}}^{(0001)} A_{1 \times 1}^{(0001)} [\text{eV}/(1 \times 1)]$	0.64	0.73	1.18	1.49
$\sigma_{\text{ideal}}^{(000\overline{1})} A_{1 \times 1}^{(000\overline{1})} [\text{eV}/(1 \times 1)]$	1.58	1.48	1.99	1.68

(a)



(b)

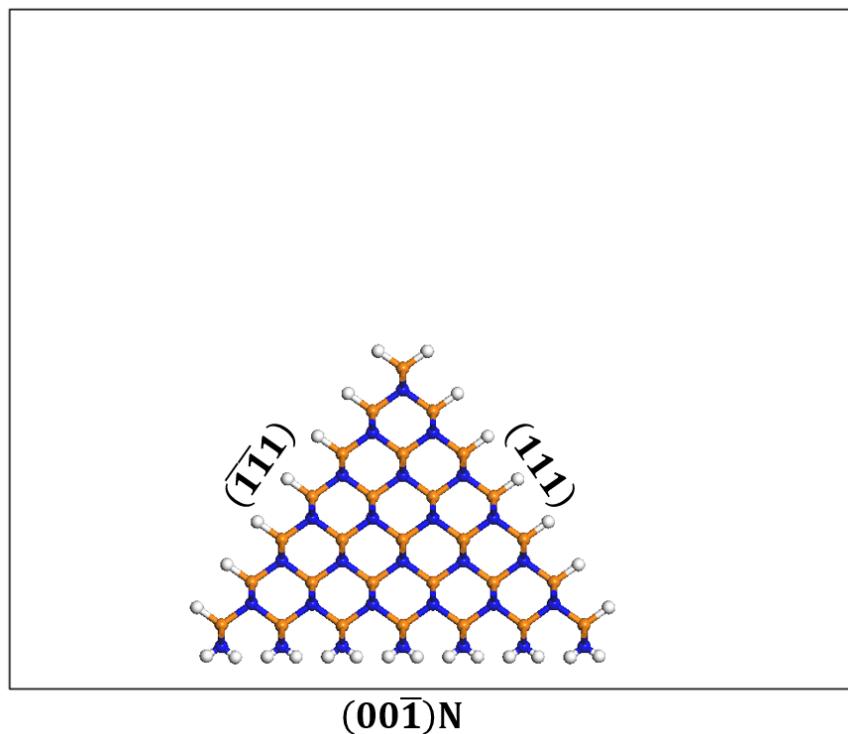
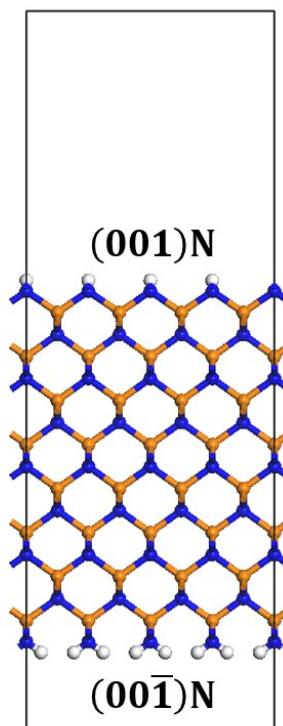


図 2.11 InN 表面ウェッジモデル, (a) 36InN サイズ, (b) 28InN サイズ (橙 : In, 青 : N, 白 : H).

(a)



(b)

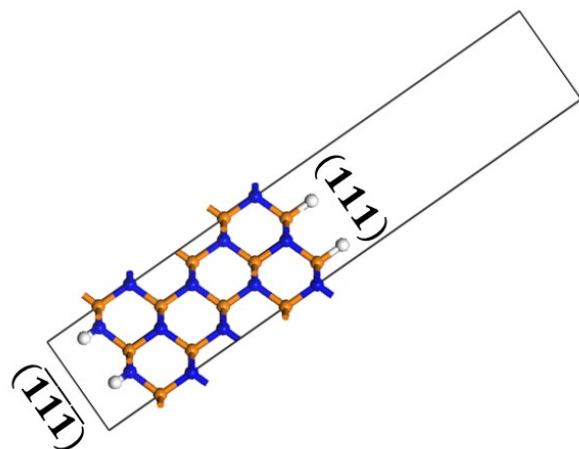


図 2.12 (a)  $(00\bar{1})\text{N}$  表面スラブモデル, 32InN サイズ, (b)  $(111)$  表面スラブモデル,  $(2 \times 2)$  サイズ (橙 : In, 青 : N, 白 : H).

\* 表面ウェッジモデルおよび $(00\bar{1})\text{N}$ 表面スラブモデルは  $4 \times 1 \times 1$  の Monkhorst-Pack の  $k$  点メッシュで計算した.

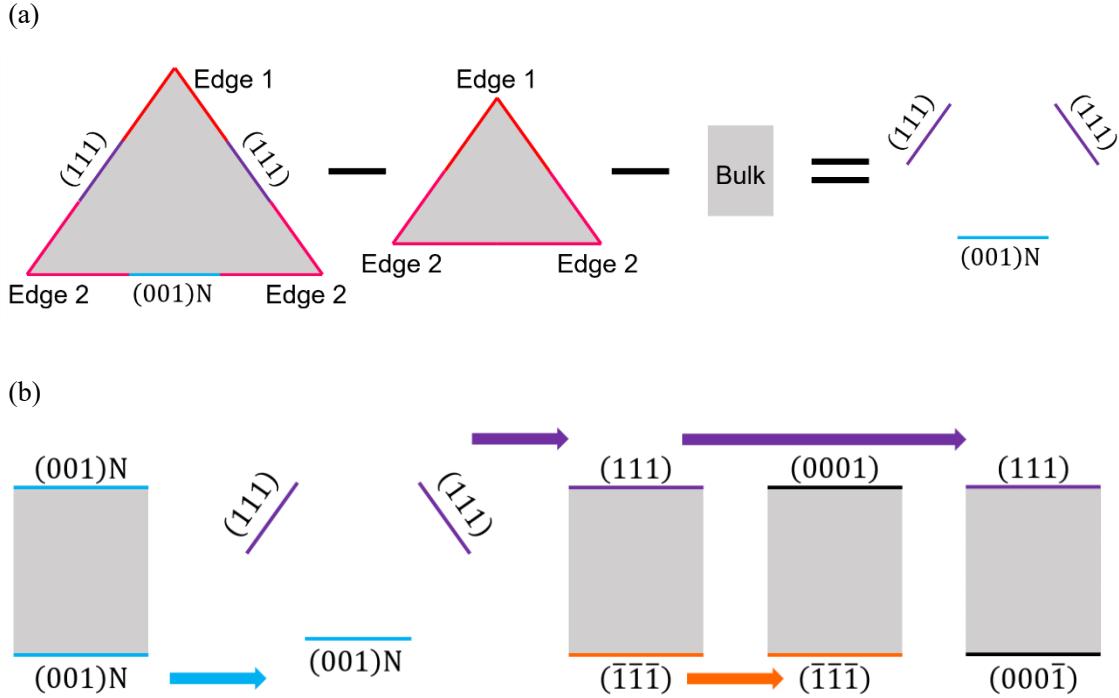


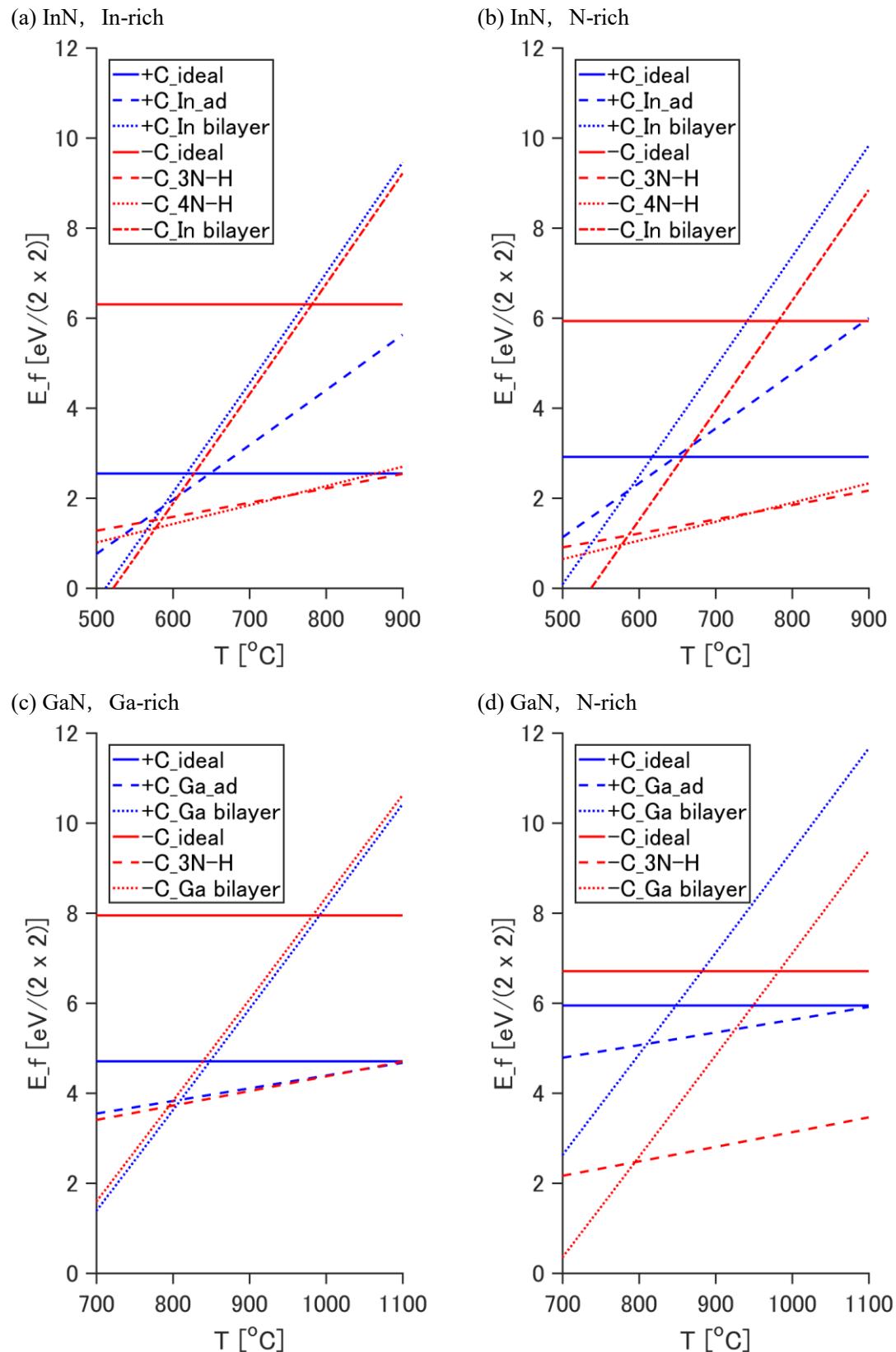
図 2.13 (a) ウエッジモデルの角の部分のエネルギー消去, (b) 各表面エネルギー消去の対応関係.

### §2-3-2. (0001)と(0001̄)の表面エネルギー比較

*p-T* 表面相図の作成手法に§2-3-1 で求めた絶対表面エネルギーを取り入れることで、異なる面方位での表面安定性比較を行えるようにする。再構成された表面の絶対表面エネルギーは、再構成された表面の ideal 表面を基準とした形成エネルギーと ideal 表面のバルクを基準とした形成エネルギーの和である。

$$E_{f\_}(\text{recon} \leftarrow \text{bulk}) = E_{f\_}(\text{recon} \leftarrow \text{ideal}) + E_{f\_}(\text{ideal} \leftarrow \text{bulk}) \quad (2.41)$$

ここで、右辺第 1 項は温度と分圧の関数として式(2.26)で求められ、極性面に対する右辺第 2 項は III-rich 条件から N-rich 条件までの不定性をもって式(2.39), 式(2.40)で求められる。InN(0001)と(0001̄)の表面エネルギー比較およびGaN(0001)と(0001̄)の表面エネルギー比較を§2-2-3 と同様の N<sub>2</sub> キャリアガス条件に対して図 2.14 に示す。InN では不定性の影響は比較的小さく、700 °C 付近では In-rich 条件から N-rich 条件まで常に(0001̄)面が安定である。GaN では、Ga-rich 条件では(0001)面と(0001̄)面の安定性は同程度なのに対して、N-rich 条件では 2.5 eV 程度(0001̄)面が安定であり、不定性の影響が大きい。しかし、(0001)面の方が有意に安定となる条件がないという知見が得られたことに意義がある。


 図 2.14 InN, GaN における(0001)面（青線）と(000 $\bar{1}$ )面（赤線）の安定性比較。

## §2-4. 異相混入機構の検討

前節§2-3 では極性面の絶対表面エネルギーを計算した。本節では絶対表面エネルギーを用いて結晶成長機構の検討を行い、その有用性を示す。窒化物半導体の中で、InN は窒素平衡蒸気圧が最も高く[80]、そのため、成長に適した温度は最も低い[81]。一般に気相成長では、成長温度を上げると、表面に供給された原料原子は表面拡散・脱離が促進され、ステップ・キンクなどの最安定位置で取り込まれるようになる。その結果、平坦かつ結晶性の高い薄膜の成長が期待される。松岡らは、高い窒素平衡蒸気圧を克服し、高温で InN 成長を行うために、『加圧有機金属気相成長法』を提案した[82,83]。成長圧力を通常の 1 気圧から 3 気圧まで高めた(000 $\bar{1}$ )面成長では、従来手法よりも平坦かつ結晶性の高い薄膜が得られ[84-86]、優れた光学特性を有することが報告されている[82,87]。一方で、成長条件によっては、最安定構造であるウルツ鉛型構造 (WZ) に準安定構造である閃亜鉛鉛型構造 (ZB) が混入することが報告され[88-90]、岩渕らはこの異相の混入が転位発生の原因となることを示している[89]。InN(000 $\bar{1}$ )加圧有機金属気相成長を最大限に活用するためには、異相混入機構の理解が必要不可欠である。木村らは成長温度と III 族原料であるトリメチルインジウム (Trimethylindium: TMI) の供給流量を変化させて、成長した InN 薄膜の構造を調べた。その結果、WZ が得られる際には上面(000 $\bar{1}$ )と 6 つの等価な側面{10 $\bar{1}0$ }に囲まれた六角柱状の成長島が現れており、ZB が得られる際には上面(111)と 3 つの等価な側面{111}に囲まれた三角錐台状の成長島が現れていることを明らかにした（図 2.15）[90]。

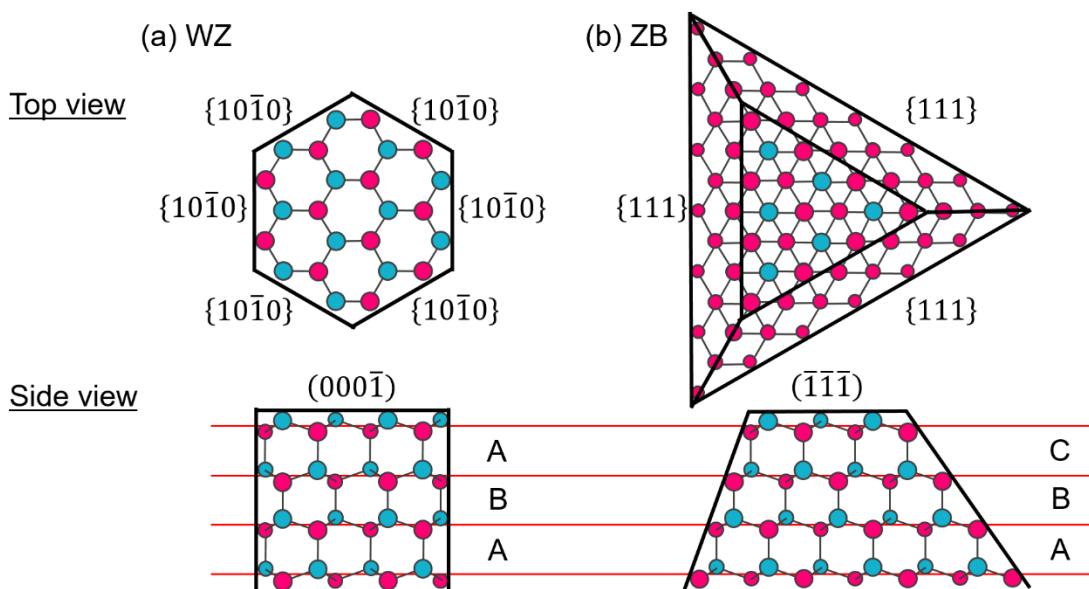


図 2.15 InN(000 $\bar{1}$ )加圧有機金属気相成長における WZ 成長島と ZB 成長島。

本研究では、これらの成長島が有するファセット面の安定性比較により、成長条件と異相混入の関係を議論する。まず、各成長島の上面(000 $\bar{1}$ )と(111)は、表面原子から第2近接原子まで等価な結晶構造である。そのため、表面エネルギーの違いは無視できるものと考えられる。したがって、各成長島の側面(10 $\bar{1}$ 0)と(111)の安定性比較を行う。ここで、(111)は表面原子から第2近接原子まで(0001)と等価な結晶構造なので、最終的に(10 $\bar{1}$ 0)と(0001)の比較を行えば良いことになる。極性面(0001)の絶対表面エネルギーは、既に§2-3-2で求めた。非極性面(10 $\bar{1}$ 0)のideal構造の絶対表面エネルギーは、次式のように、表面スラブモデルを用いて容易に求められる。

$$\sigma_{\text{ideal}}^{(10\bar{1}0)} A_{1 \times 1}^{(10\bar{1}0)} = (E_{\text{ideal}}^{(10\bar{1}0)} - n_{\text{InN}} E_{\text{InN}})/8 \quad (2.42)$$

ここで、 $E_{\text{ideal}}^{(10\bar{1}0)}$ は(10 $\bar{1}$ 0)のideal表面スラブモデル（図2.16）の全エネルギーである。計算結果を表2.2に示す。

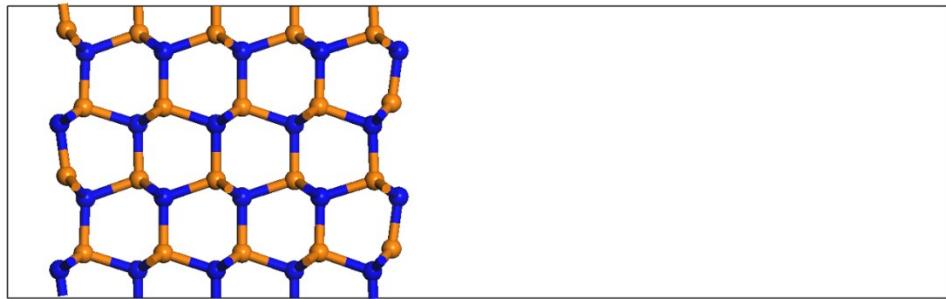


図2.16 (10 $\bar{1}$ 0)表面スラブモデル、(2×2)サイズ、(橙：In、青：N)。

表2.2 (10 $\bar{1}$ 0)面 ideal構造の絶対表面エネルギー。

	InN	GaN
$\sigma_{\text{ideal}}^{(10\bar{1}0)} A_{1 \times 1}^{(10\bar{1}0)} [\text{eV}/(1 \times 1)]$	1.69	1.81

また、考慮した(10 $\bar{1}$ 0)表面構造の候補を図2.17に示す。ideal構造はIII族原子のダングリングボンドとN原子のダングリングボンドが同数であり、ECモデルを満たす。4N-H構造はECモデルを満たしていないが、高温条件において安定化することが期待される。III adlayer構造、III monolayer構造、III bilayer構造は金属的表面であり、その他の化学吸着表面は全てECモデルを満たしている。

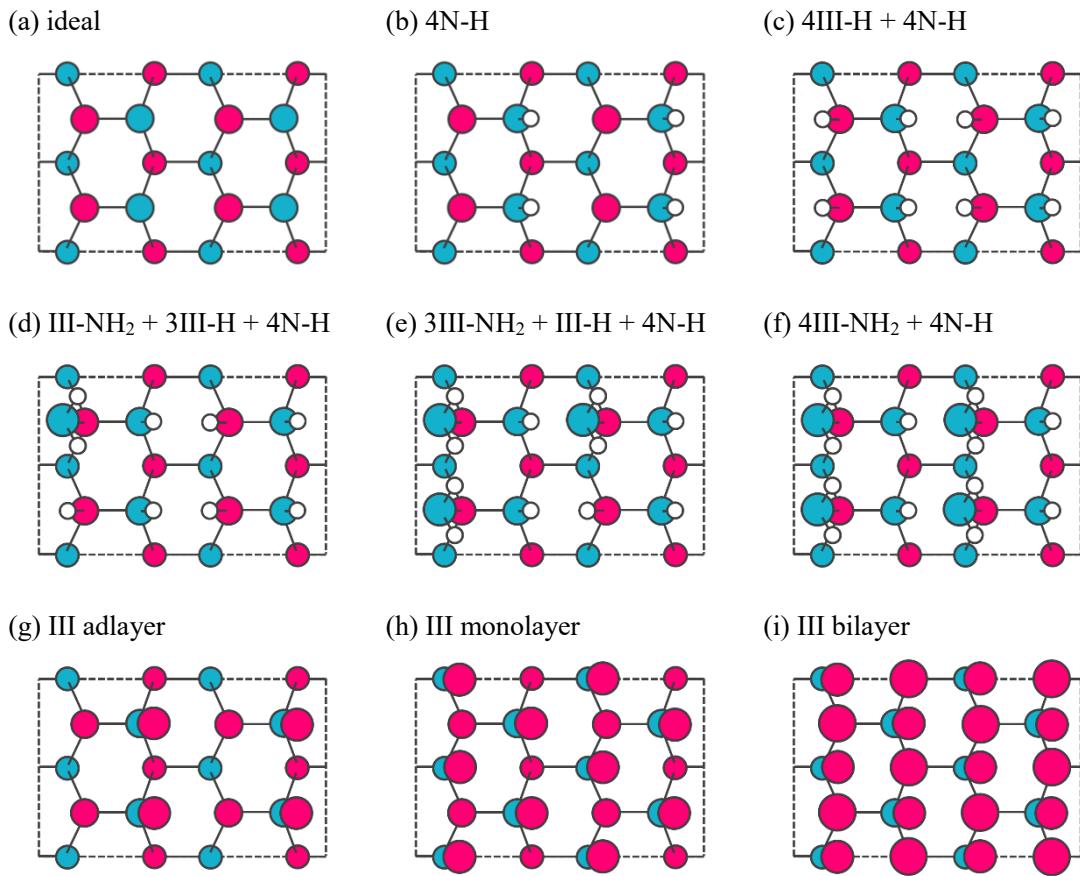


図 2.17 本研究で考慮する(10\bar{1}0)表面構造の候補 (赤 : III, 青 : N, 白 : H).

\* (10\bar{1}0)面 : (a) ideal は吸着のない理想表面. (b) 4N-H は表面 N 原子が H 原子終端された構造. (c) 4III-H + 4N-H は表面 III 族原子および表面 N 原子が H 原子終端された構造. (d) III-NH<sub>2</sub> + 3III-H + 4N-H, (e) 3III-NH<sub>2</sub> + III-H + 4N-H および(f) 4III-NH<sub>2</sub> + 4N-H は, それぞれ, 4III-H + 4N-H 構造において表面 III 族原子を終端する H 原子の 4 分の 1, 4 分の 3, すべてが NH<sub>2</sub> 分子に置き換えられた構造. (h) III monolayer は III 族原子が 1 原子層, (i) III bilayer は 2 原子層吸着した構造. (g) III adlayer は III 族原子が III monolayer 構造の半分の被覆率だけ吸着した構造.

ideal 構造を基準とした表面形成エネルギーは式(2.26)より計算され、温度と各種ガス分圧の関数である。実験条件[90]は原料ガスの供給流量として示されているので、これを分圧に換算する（表2.3）。ここで、全圧  $P_{\text{tot}}$  は 2400 Torr であり、アンモニアの分解率  $\alpha$  は 0.25 を仮定し、 $\sum F' = F'_{\text{NH}_3} + F'_{\text{N}_2} + F'_{\text{H}_2}$  とした。

表 2.3 供給ガス分圧の算出。

	TMI	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$
供給体積流量 $Q$ [slm]		$Q_{\text{NH}_3} = 15$ [90]		$Q_{\text{carrier}} = 5$
供給モル流量 $F$ [mol/min]	$F_{\text{TMI}} = 2 \sim 35 \times 10^{-6}$ [90]	$Q_{\text{NH}_3} / 22.4 = 0.67$	$Q_{\text{N}_2} / 22.4 = 0.22$	
分解後モル流量 $F'$ [mol/min]	$F_{\text{TMI}} = 2 \sim 35 \times 10^{-6}$	$(1-\alpha)F_{\text{NH}_3} = 0.50$	$F_{\text{N}_2} + 0.5\alpha F_{\text{NH}_3} = 0.31$	$1.5\alpha F_{\text{NH}_3} = 0.25$
分圧 $p$ [atm]	$F'_{\text{TMI}} / \sum F' \times P_{\text{tot}} = F'_{\text{TMI}} \times 2.98$	$F'_{\text{NH}_3} / \sum F' \times P_{\text{tot}} = 1.50$	$F'_{\text{N}_2} / \sum F' \times P_{\text{tot}} = 0.91$	$F'_{\text{H}_2} / \sum F' \times P_{\text{tot}} = 0.75$

図 2.18 に(1010)面と(0001)面の絶対表面エネルギー比較を示す。(a), (b)は温度一定での TMI 供給量依存性、(c), (d)は TMI 供給量一定での温度依存性である。極性面の絶対表面エネルギーは In-rich 条件から N-rich 条件までの不定性をもつので、その両端条件に対して結果を示している。(a) 625 °Cにおいて、In-rich 条件では TMI 供給量 4 μmol/min までは(1010)面の方が安定であるが、さらに TMI 供給量を増加させると(0001)面の方が安定となる。(b) N-rich 条件では(1010)面の方が安定である範囲は TMI 供給量 12 μmol/min まで拡大し、それ以上の TMI 供給量では(1010)面と(0001)面は同程度の安定性をもっている。(c) TMI 供給量 20 μmol/min において、In-rich 条件では 680 °C までは(0001)面の方が安定であり、それより高温になると(1010)面の方が安定となる。(d) N-rich 条件では(1010)面の方が安定である範囲は低温側に 640 °C まで拡大し、それより低温では(1010)面と(0001)面は同程度の安定性をもっている。図 2.19 は In-rich 条件での(1010)面と(0001)面の表面相図であり、図 2.20 は In-rich 条件での両面の表面エネルギー差と異相混入割合[90]を示している。ZB 側面、すなわち、(0001)面が ideal 構造のとき、WZ 側面、すなわち、(1010)面の方が安定である。ZB 側面が In monolayer 構造になると表面エネルギー差は大きく変化し、In bilayer 構造になると ZB 側面の方が安定である。表面エネルギー差が 0 の等高線（図 2.20 赤線）は N-rich 条件側では高 TMI 供給量・低温側にシフトする。この等高線は WZ 単相が得られる領域と ZB が混入する領域の境界の近傍に位置している。以上から、ZB 初期成長島の側面が WZ 初期成長島の側面よりも安定なとき、ZB 初期成長島の生成割合が増加して、異相 ZB が混入すると考えられる。

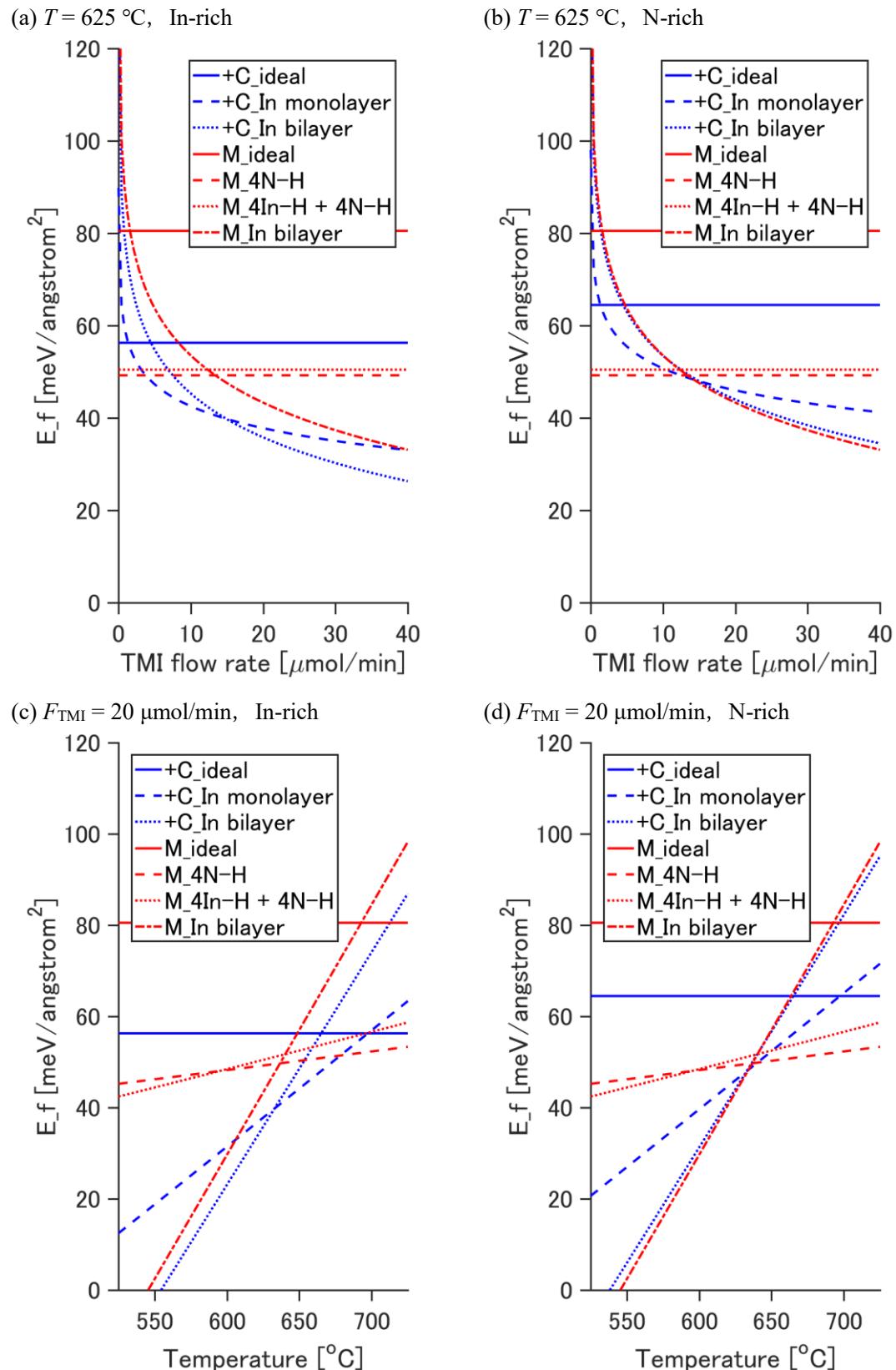


図 2.18 WZ 成長島側面 (m 面) と ZB 成長島側面 (+c 面) の安定性比較.

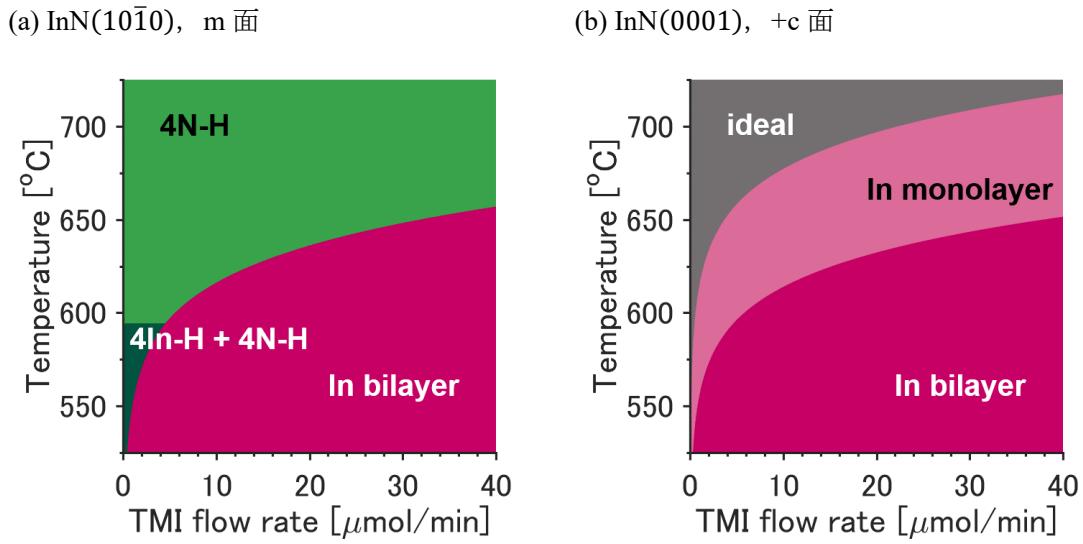


図 2.19 WZ 成長島側面 (m 面) と ZB 成長島側面 (+c 面) の表面相図.

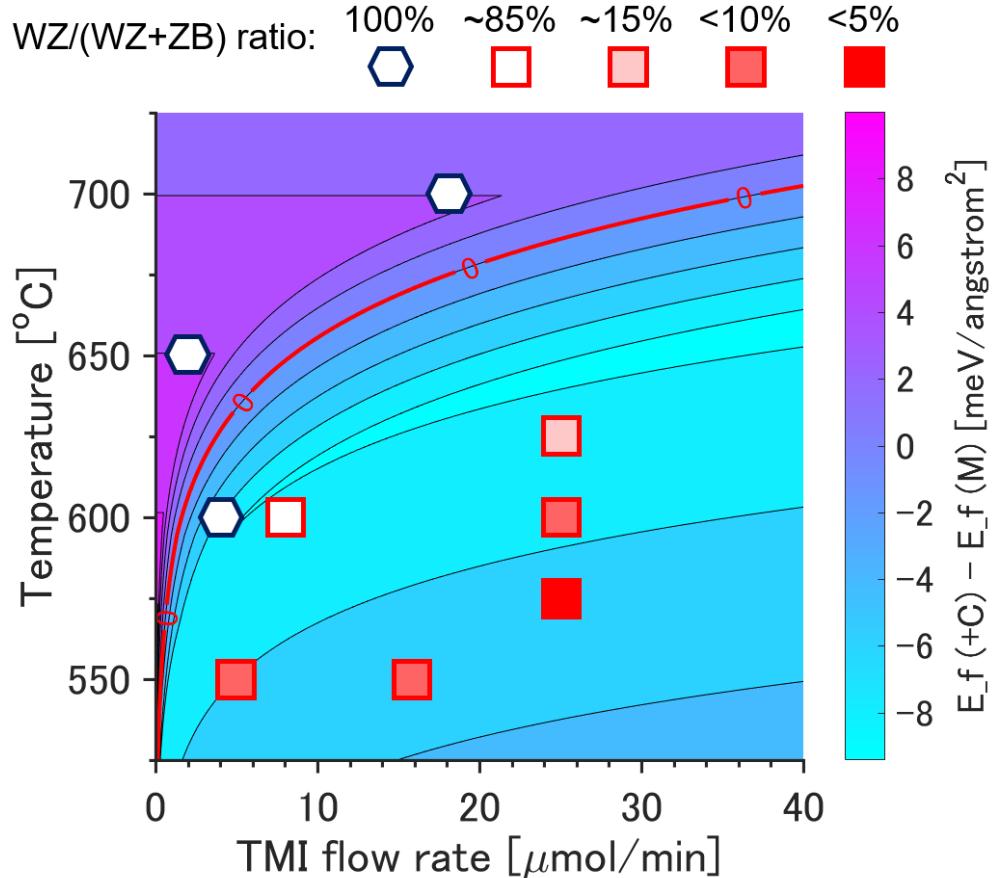


図 2.20 WZ 成長島側面 (m 面) と ZB 成長島側面 (+c 面) の表面エネルギー差. 赤線は表面エネルギー差がゼロの等高線. 赤線より低温側では+c面の方が安定. 赤線より高温側ではm面の方が安定. 六角・四角マークはZB混入割合の実験データ[90].

## §2-5. 総括

§2-1 では、第一原理計算の基本原理と本論文全体に共通する計算条件を示した。

§2-2 では、温度・分圧を変数とする表面相図の作成手法を解説し、有機金属気相成長条件下における InN(0001), (000 $\bar{1}$ ) および GaN(0001), (000 $\bar{1}$ ) の表面相図を示した。従来報告してきた表面相図は、バルクとの平衡を仮定することで独立な化学ポテンシャルの数を減らした簡易的なものであった。本論文では、表面形成エネルギーを全ガス種の化学ポテンシャルの関数として、すなわち、温度と全ガス種の分圧の関数として扱った。これは、より現実的な、表面構造（表面再構成）と成長条件の対応関係を与える。

§2-3 では、極性面の絶対表面エネルギー計算手法を、窒化物半導体 InN に初めて適用した。その結果、§2-2 では一致していなかった各面方位でのエネルギー基準が揃い、異なる面方位間で安定性比較が行えるようになった。ここで注目すべきは、ideal 構造を基準とした場合、最安定構造の表面形成エネルギーは各面方位で大きく異なるが、バルクを基準とするとその値が接近することである（特に金属的表面において）。このことは、絶対表面エネルギー計算の妥当性を示している。

§2-4 では、得られた絶対表面エネルギーが実際の結晶成長機構を検討する上で有用であることを示した。具体的には、InN(000 $\bar{1}$ ) 加圧有機金属気相成長においてウルツ鉱型構造 (WZ) の成長島ファセットと閃亜鉛鉱型構造 (ZB) の成長島ファセットのエネルギー比較を行った。このような異なるファセット間の安定性比較は、絶対表面エネルギー計算を行うことで、はじめて実現される。計算において ZB ファセットの方が安定となる成長条件と、実験において ZB が混入する成長条件が一致した。このことから、ZB ファセットの安定性が高い成長条件では、ZB 初期成長島の発生割合が増加し、ZB の混入が生じると考えられる。

## 参考文献

- [1] 白石賢二・伊藤智徳・影島博之 (2001) 『ナノエレクトロニクスと計算科学』 電子情報通信学会.
- [2] 押山淳・天能精一郎・杉野修・大野かおる・今田正俊・高田康民 (2012) 『計算と物質』 岩波書店.
- [3] 金森順次郎・米沢富美子・川村清・寺倉清之 (2001) 『固体ー構造と物性』 岩波書店.
- [4] ショール,D.S.・ステッケル,J.A. (2014) 『密度汎関数理論入門ー理論とその応用』(佐々木泰造・末原茂訳) 吉岡書店.
- [5] パール,R.G.・ヤング,W. (1996) 『原子・分子の密度汎関数法』(狩野覚・関元・吉田元二訳) 丸善出版.
- [6] マーチン, R. M. (2010) 『物質の電子状態 上』(寺倉清之・寺倉郁子・善甫康成訳) 丸善出版.
- [7] マーチン, R. M. (2012) 『物質の電子状態 下』(寺倉清之・寺倉郁子訳) 丸善出版.
- [8] Delley, B. (1990). An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1), 508-517.
- [9] Delley, B. (2000). From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18), 7756-7764.
- [10] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.
- [11] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
- [12] Yeh, C. Y., Lu, Z. W., Froyen, S., & Zunger, A. (1992). Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors. *Physical Review B*, 46(16), 10086.
- [13] Ito, T., & Kangawa, Y. (2002). An empirical potential approach to wurtzite-zinc blende structural stability of semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, 235(1-4), 149-153.
- [14] Shang, S. L., Wang, Y., Kim, D., & Liu, Z. K. (2010). First-principles thermodynamics from phonon and Debye model: Application to Ni and Ni<sub>3</sub>Al. *Computational Materials Science*, 47(4), 1040-1048.
- [15] Saib, S., & Bouarissa, N. (2007). Structural phase transformations of GaN and InN under high pressure. *Physica B: Condensed Matter*, 387(1-2), 377-382.
- [16] Shiraishi, K. (1990). A new slab model approach for electronic structure calculation of polar semiconductor surface. *Journal of the Physical Society of Japan*, 59(10), 3455-3458.
- [17] 小間篤・八木克道・塙田捷・青野正和 (1994) 『表面科学入門』 丸善.
- [18] 塙田捷編 (1995) 『構造と電子状態』 丸善.
- [19] 曽根純一編 (1996) 『表面・界面の物理』 丸善.

- [20] 村田好正 (2003) 『表面物理学』朝倉書店.
- [21] Northrup, J. E., & Neugebauer, J. (1996). Theory of GaN(10-10) and (11-20) surfaces. *Physical Review B*, 53(16), R10477.
- [22] Northrup, J. E., Di Felice, R., & Neugebauer, J. (1997). Atomic structure and stability of AlN(0001) and (000-1) surfaces. *Physical Review B*, 55(20), 13878.
- [23] Rapcewicz, K., Nardelli, M. B., & Bernholc, J. (1997). Theory of surface morphology of wurtzite GaN(0001) surfaces. *Physical Review B*, 56(20), R12725.
- [24] Smith, A. R., Feenstra, R. M., Greve, D. W., Neugebauer, J., & Northrup, J. E. (1997). Reconstructions of the GaN(000-1) surface. *Physical Review Letters*, 79(20), 3934.
- [25] Fritsch, J., Sankey, O. F., Schmidt, K. E., & Page, J. B. (1998). Ab initio calculation of the stoichiometry and structure of the (0001) surfaces of GaN and AlN. *Physical Review B*, 57(24), 15360.
- [26] Smith, A. R., Feenstra, R. M., Greve, D. W., Shin, M. S., Skowronski, M., Neugebauer, J., & Northrup, J. E. (1999). GaN(0001) surface structures studied using scanning tunneling microscopy and first-principles total energy calculations. *Surface Science*, 423(1), 70-84.
- [27] Northrup, J. E., & Neugebauer, J. (1999). Indium-induced changes in GaN(0001) surface morphology. *Physical Review B*, 60(12), R8473.
- [28] Northrup, J. E., Neugebauer, J., Feenstra, R. M., & Smith, A. R. (2000). Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model. *Physical Review B*, 61(15), 9932.
- [29] Pignedoli, C. A., Di Felice, R., & Bertoni, C. M. (2001). Dissociative chemisorption of NH<sub>3</sub> molecules on GaN(0001) surfaces. *Physical Review B*, 64(11), 113301.
- [30] Neugebauer, J. (2001). Ab initio Analysis of Surface Structure and Adatom Kinetics of Group-III Nitrides. *Physica Status Solidi B*, 227(1), 93-114.
- [31] Kangawa, Y., Ito, T., Taguchi, A., Shiraishi, K., & Ohachi, T. (2001). A new theoretical approach to adsorption-desorption behavior of Ga on GaAs surfaces. *Surface Science*, 493(1-3), 178-181.
- [32] Feenstra, R. M., Northrup, J. E., & Neugebauer, J. (2002). Review of structure of bare and adsorbate-covered GaN(0001) surfaces. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 7.
- [33] Van de Walle, C. G., & Neugebauer, J. (2002). First-principles surface phase diagram for hydrogen on GaN surfaces. *Physical Review Letters*, 88(6), 066103.
- [34] Van de Walle, C. G., & Neugebauer, J. (2002). Role of hydrogen in surface reconstructions and growth of GaN. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 20(4), 1640-1646.
- [35] Van de Walle, C. G., & Neugebauer, J. (2003). Structure and energetics of nitride surfaces under MOCVD growth conditions. *Journal of Crystal Growth*, 248, 8-13.
- [36] Neugebauer, J., Zywietz, T. K., Scheffler, M., Northrup, J. E., Chen, H., & Feenstra, R. M. (2003).

- Adatom kinetics on and below the surface: The existence of a new diffusion channel. *Physical Review Letters*, 90(5), 056101.
- [37] Lee, C. D., Feenstra, R. M., Northrup, J. E., Lymparakis, L., & Neugebauer, J. (2003). Morphology and surface reconstructions of GaN(1-100) surfaces. *Applied Physics Letters*, 82(11), 1793-1795.
- [38] Lee, C. D., Dong, Y., Feenstra, R. M., Northrup, J. E., & Neugebauer, J. (2003). Reconstructions of the AlN(0001) surface. *Physical Review B*, 68(20), 205317.
- [39] Northrup, J. E., & Van de Walle, C. G. (2004). Indium versus hydrogen-terminated GaN(0001) surfaces: Surfactant effect of indium in a chemical vapor deposition environment. *Applied Physics Letters*, 84(21), 4322-4324.
- [40] Northrup, J. E., & Neugebauer, J. (2004). Strong affinity of hydrogen for the GaN(000-1) surface: Implications for molecular beam epitaxy and metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 85(16), 3429-3431.
- [41] Timon, V., Brand, S., Clark, S. J., Gibson, M. C., & Abram, R. A. (2005). First-principles calculations of  $2 \times 2$  reconstructions of GaN(0001) surfaces involving N, Al, Ga, In, and As atoms. *Physical Review B*, 72(3), 035327.
- [42] Rosa, A. L., & Neugebauer, J. (2006). First-principles calculations of the structural and electronic properties of clean GaN(0001) surfaces. *Physical Review B*, 73(20), 205346.
- [43] Sun, Q., Selloni, A., Myers, T. H., & Doolittle, W. A. (2006). Energetics of Mg incorporation at GaN(0001) and GaN(000-1) surfaces. *Physical Review B*, 73(15), 155337.
- [44] Gan, C. K., & Srolovitz, D. J. (2006). First-principles study of wurtzite InN(0001) and (000-1) surfaces. *Physical Review B*, 74(11), 115319.
- [45] Segev, D., & Van de Walle, C. G. (2007). Surface reconstructions on InN and GaN polar and nonpolar surfaces. *Surface Science*, 601(4), L15-L18.
- [46] Suzuki, H., Togashi, R., Murakami, H., Kumagai, Y., & Koukitu, A. (2007). Theoretical analysis for surface reconstruction of AlN and InN in the presence of hydrogen. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(8R), 5112.
- [47] Ye, H., Chen, G., Zhu, Y., & Wei, S. H. (2008). Asymmetry of adsorption of oxygen at wurtzite AlN(0001) and (000-1) surfaces: First-principles calculations. *Physical Review B*, 77(3), 033302.
- [48] Ito, T., Nakamura, T., Akiyama, T., & Nakamura, K. (2008). An ab initio-based approach to phase diagram calculations for GaN(0001) surfaces. *Applied Surface Science*, 254(23), 7659-7662.
- [49] Ito, T., Akiyama, T., & Nakamura, K. (2009). Ab initio-based approach to structural change of compound semiconductor surfaces during MBE growth. *Journal of Crystal Growth*, 311(3), 698-701.
- [50] Ito, T., Akiyama, T., & Nakamura, K. (2009). An ab initio-based approach to the stability of GaN(0001) surfaces under Ga-rich conditions. *Journal of Crystal Growth*, 311(10), 3093-3096.

- [51] Miao, M. S., Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2009). Reconstructions and origin of surface states on AlN polar and nonpolar surfaces. *Physical Review B*, *80*(15), 155319.
- [52] Akiyama, T., Ammi, D., Nakamura, K., & Ito, T. (2009). Reconstructions of GaN and InN Semipolar (10-1-1) Surfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, *48*(10R), 100201.
- [53] Akiyama, T., Ammi, D., Nakamura, K., & Ito, T. (2009). Stability of magnesium-incorporated semipolar GaN(10-1-1) surfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, *48*(11R), 110202.
- [54] Yamashita, T., Akiyama, T., Nakamura, K., & Ito, T. (2009). Surface reconstructions on GaN and InN semipolar (11-22) surfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, *48*(12R), 120201.
- [55] Akiyama, T., Nakamura, K., Ito, T., Song, J. H., & Freeman, A. J. (2009). Structures and electronic states of Mg incorporated into InN surfaces: First-principles pseudopotential calculations. *Physical Review B*, *80*(7), 075316.
- [56] Akiyama, T., Ammi, D., Nakamura, K., & Ito, T. (2010). Surface reconstruction and magnesium incorporation on semipolar GaN(1-101) surfaces. *Physical Review B*, *81*(24), 245317.
- [57] Akiyama, T., Yamashita, T., Nakamura, K., & Ito, T. (2010). Stability and indium incorporation processes on  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  surfaces under growth conditions: First-principles calculations. *Japanese Journal of Applied Physics*, *49*(3R), 030212.
- [58] Yamashita, T., Akiyama, T., Nakamura, K., & Ito, T. (2010). Surface reconstructions on GaN and InN semipolar (20-21) surfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, *49*(1R), 018001.
- [59] Suzuki, H., Togashi, R., Murakami, H., Kumagai, Y., & Koukitu, A. (2011). First-principles study on the effect of surface hydrogen coverage on the adsorption process of ammonia on InN(0001) surfaces. *Physica Status Solidi C*, *8*(7-8), 2267-2269.
- [60] Akiyama, T., Nakamura, K., & Ito, T. (2011). Stability of carbon incorporated semipolar GaN(1-101) surface. *Japanese Journal of Applied Physics*, *50*(8R), 080216.
- [61] Akiyama, T., Obara, D., Nakamura, K., & Ito, T. (2011). Reconstructions on AlN polar surfaces under hydrogen rich conditions. *Japanese Journal of Applied Physics*, *51*(1R), 018001.
- [62] Akiyama, T., Yamashita, T., Nakamura, K., & Ito, T. (2011). Stability of hydrogen on nonpolar and semipolar nitride surfaces: Role of surface orientation. *Journal of Crystal Growth*, *318*(1), 79-83.
- [63] Akiyama, T., Nakamura, K., & Ito, T. (2012). Ab initio-based study for adatom kinetics on AlN(0001) surfaces during metal-organic vapor-phase epitaxy growth. *Applied Physics Letters*, *100*(25), 251601.
- [64] Akiyama, T., Saito, Y., Nakamura, K., & Ito, T. (2012). Reconstructions on AlN nonpolar surfaces in the presence of hydrogen. *Japanese Journal of Applied Physics*, *51*(4R), 048002.
- [65] Kalesaki, E., Lymperakis, L., Kiouseoglou, J., Neugebauer, J., Karakostas, T., & Komninou, P. (2012). Reconstructions and electronic structure of (11-22) and (11-2-2) semipolar AlN surfaces. *Journal of Applied Physics*, *112*(3), 033510.

- [66] Kangawa, Y., Akiyama, T., Ito, T., Shiraishi, K., & Nakayama, T. (2013). Surface stability and growth kinetics of compound semiconductors: an ab initio-based approach. *Materials*, 6(8), 3309-3360.
- [67] Yayama, T., Kangawa, Y., & Kakimoto, K. (2013). Theoretical Investigation of the Effect of Growth Orientation on Indium Incorporation Efficiency during InGaN Thin Film Growth by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(8S), 08JC02.
- [68] Yayama, T., Kangawa, Y., & Kakimoto, K. (2014). Role of the Surface N-H Molecular Layer in High Quality In-RICH InGaN Growth by MOVPE. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 47(7), 615-619.
- [69] Dreyer, C. E., Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2014). Absolute surface energies of polar and nonpolar planes of GaN. *Physical Review B*, 89(8), 081305.
- [70] Takemoto, Y., Akiyama, T., Nakamura, K., & Ito, T. (2015). Ab initio-based study for surface reconstructions and adsorption behavior on semipolar AlN(11-22) surfaces during metal-organic vapor-phase epitaxy growth. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(8), 085502.
- [71] Takemoto, Y., Akiyama, T., Nakamura, K., & Ito, T. (2015). Systematic Theoretical Investigations on Surface Reconstruction and Adatom Kinetics on AlN Semipolar Surfaces. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 13, 239-243.
- [72] Farrell, H. H., Harbison, J. P., & Peterson, L. D. (1987). Molecular-beam epitaxy growth mechanisms on GaAs(100) surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 5(5), 1482-1489.
- [73] Harbison, J. P., & Farrell, H. H. (1988). Molecular-beam epitaxial growth mechanisms on the GaAs(100) surface. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 6(2), 733-735.
- [74] Pashley, M. D., Haberern, K. W., Friday, W., Woodall, J. M., & Kirchner, P. D. (1988). Structure of GaAs(001) (2 × 4)-c(2 × 8) determined by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters*, 60(21), 2176.
- [75] Pashley, M. D. (1989). Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001). *Physical Review B*, 40(15), 10481.
- [76] 屋山巴 (2013) 『InGaN 有機金属気相成長における混晶組成制御に関する理論検討』 九州大学博士論文.
- [77] 越山季一 (1965) 『物理化学—理論と計算』 東海大学出版会.
- [78] Zhang, S. B., & Wei, S. H. (2004). Surface energy and the common dangling bond rule for semiconductors. *Physical Review Letters*, 92(8), 086102.
- [79] Rempel, J. Y., Trout, B. L., Bawendi, M. G., & Jensen, K. F. (2005). Properties of the CdSe(0001), (000-1), and (11-20) single crystal surfaces: Relaxation, reconstruction, and adatom and admolecule adsorption. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(41), 19320-19328.

- [80] Matsuoka, T. (1992). Current status of GaN and related compounds as wide-gap semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, 124(1-4), 433-438.
- [81] Koukitu, A., & Seki, H. (1997). Thermodynamic analysis on molecular beam epitaxy of GaN, InN and AlN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(6B), L750.
- [82] 松岡隆志 (2012) 『温度安定性に優れた光通信用 InN 半導体レーザの研究』CREST 研究終了報告書. [https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/s-houkoku/08\\_04.pdf](https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/s-houkoku/08_04.pdf)
- [83] Matsuoka, T. (2015). Overview of Nitride Semiconductors. *International Journal of Optomechatronics*, 9(1), 1-8.
- [84] Zhang, Y., Liu, Y., Kimura, T., Hirata, M., Prasertsuk, K., Ji, S., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2011). Effect of growth temperature on structure properties of InN grown by pressurized-reactor metalorganic vapor phase epitaxy. *Physica Status Solidi C*, 8(2), 482-484.
- [85] Kim, J. G., Kamei, Y., Kimura, A., Hasuike, N., Harima, H., Kisoda, K., Liu, Y. H., & Matsuoka, T. (2012). Raman-scattering characterization of InN films grown by pressurized metal organic vapor phase epitaxy. *Physica Status Solidi B*, 249(4), 779-783.
- [86] Prasertsuk, K., Hirata, M., Liu, Y., Kimura, T., Zhang, Y., Iwabuchi, T., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2012). Relationship between residual carrier density and phase purity in InN grown by pressurized-reactor MOVPE. *Physica Status Solidi C*, 9(3-4), 681-684.
- [87] Zhang, Y., Kimura, T., Prasertsuk, K., Iwabuchi, T., Kumar, S., Liu, Y., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2013). Optical properties of InN films grown by pressurized-reactor metalorganic vapor phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 536, 152-155.
- [88] Matsuoka, T., Liu, Y., Kimura, T., Zhang, Y., Prasertsuk, K., & Katayama, R. (2011, January). Paving the way to high-quality indium nitride: the effects of pressurized reactor. In *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices VIII* (Vol. 7945, p. 794519). International Society for Optics and Photonics.
- [89] Iwabuchi, T., Liu, Y., Kimura, T., Zhang, Y., Prasertsuk, K., Watanabe, H., Usami, N., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2012). Effect of phase purity on dislocation density of pressurized-reactor metalorganic vapor phase epitaxy grown InN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(4S), 04DH02.
- [90] Kimura, T., Prasertsuk, K., Zhang, Y., Liu, Y., Hanada, T., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2012). Phase diagram on phase purity of InN grown pressurized-reactor MOVPE. *Physica Status Solidi C*, 9(3-4), 654-657.

## 第3章 表面構造（成長面方位・表面再構成）を考慮した熱力学解析

### §3-1. 热力学解析

#### §3-1-1. モデルの概要[1-4]

本節で解説する気相成長の熱力学解析によって、種々の気相成長法／結晶材料における、成長の可否・成長の駆動力を議論することが可能である。さらに、化合物半導体の混晶組成も計算できる。これまでに、III-V族半導体・窒化物半導体に適用され、研究指針の策定や実験結果の解析、成長装置の設計等に広く用いられてきた。

まず、この熱力学モデルの適用範囲を明確にしておく。気相成長は①キャリアガスによる原料ガスの成長領域への輸送、②原料分子のバルク流から表面への拡散、③原料分子の表面への吸着、④表面反応、⑤反応生成物の表面からの脱離、⑥反応生成物の表面からバルク流への拡散、⑦キャリアガスによる反応生成物の成長領域からの輸送、といった一連の過程から成っている（図3.1）。この一連の過程の中で最も遅い過程が、気相成長の速度を律速することになる。

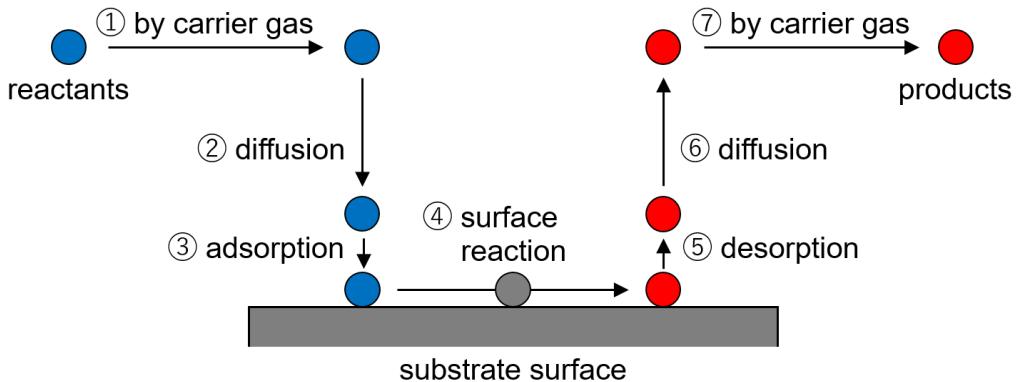


図3.1 気相成長の各過程のつながり。

一般に、気相成長速度は図3.2のような温度依存性を示す。温度が低い領域では、温度依存性が強い。この温度域では上述③・④・⑤の過程が律速しており、表面反応律速といわれる。このような場合は速度論的な解析が必要であり、熱力学モデルによる平衡論的な解析は有効でない。十分に温度が高くなると、表面反応は②の原料供給よりも十分迅速に進行するようになる。すると、②の過程が成長速度を決定するようになり、拡散輸送律速といわれる。このような場合、表面反応は平衡まで進んでいるとみなせるようになり、熱力学解析が有効になる。

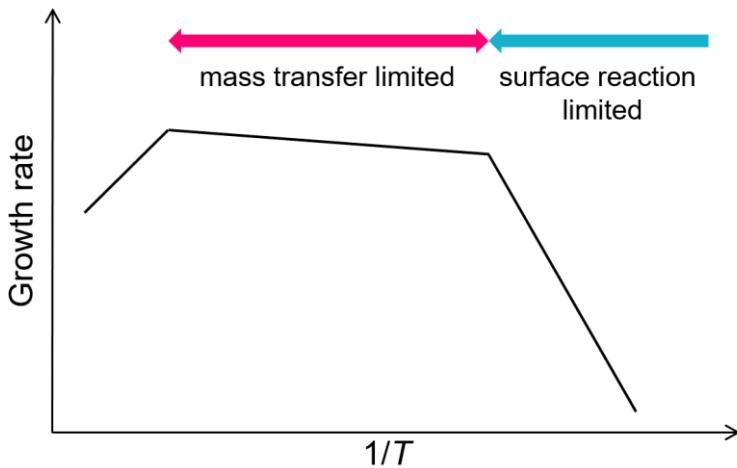


図 3.2 一般的な気相成長における成長速度の温度依存性.

種々の気相成長法において実際に利用されている成長条件は、拡散輸送律速領域であることがよく知られている。このような条件域では、温度制御に高い精度は要求されず、原料供給量によって成長をコントロールできる。すなわち、実用的な成長温度域では、以下に解説する熱力学解析が適用可能である。

原料の拡散輸送過程（上述②）が律速するとき、成長速度 $r$ は次の拡散輸送速度で表される。

$$r = k_g(p_i^B - p_i^S) \quad (3.1)$$

ここで、 $p_i^B$ は律速している化学種 $i$ のバルク流における分圧、 $p_i^S$ は表面における分圧、 $k_g$ は物質移動係数である（図 3.3）。いま、表面反応は十分に速い状況を考えているので、 $p_i^S$ としては平衡分圧 $p_i^{eq}$ を用いることができ、

$$r = k_g(p_i^B - p_i^{eq}) \quad (3.2)$$

圧力差 $\Delta P = p_i^B - p_i^{eq}$ は成長の駆動力といわれる。また、 $k_g$ は温度依存性をもつ。単純な分子拡散を考えると、

$$k_g = \frac{D}{RTL} \quad (3.3)$$

ここで、 $D$ は拡散係数、 $R$ は気体定数、 $L$ は図 3.3 に示すような拡散の有効厚さである。拡散係数の温度依存性は、

$$D = bT^m \quad (m = 1.5 \sim 2) \quad (3.4)$$

ここで、 $b$ は定数であり、最も単純でよく使われる Gilliland の式では $m = 3/2$ である。しかしながら、実際のプロセスでは対流や乱流の影響があるため、式(3.3)のような簡単なモデルで物質移動係数を求めることはできない。成長装置の流路形状や流速等の様々なパラメータによって決まる係数である。したがって、駆動力 $\Delta P$ を成長速度の目安と考えて議論を行う。以上をまとめると、気相成長の熱力学解析では、成長反応の平衡を仮定して、表面における分圧 $p_i^S$ （すなわち、平衡分圧 $p_i^{eq}$ ）を計算し、拡散輸送律速における成長駆動力 $\Delta P$ を求める。

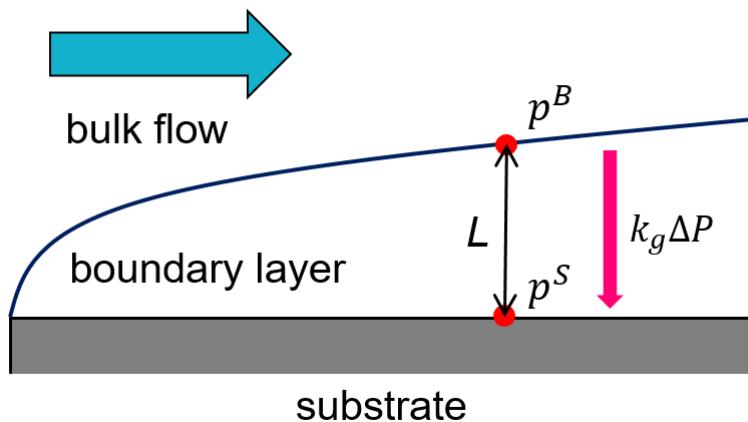


図 3.3 境界層によるバルク流分圧と表面分圧の説明。

### §3-1-2. 平衡分圧を求める方程式の導出

窒化物半導体 GaN の MOVPE 成長における平衡分圧を求める。AlN および InN に対しても、全く同様にして求めることできる。この気相成長法では、III 族原料にはトリメチルガリウム ( $Ga(CH_3)_3$ , TMG) が、N 原料にはアンモニア ( $NH_3$ ) が用いられ、これらの原料ガスは窒素  $N_2$  または水素  $H_2$  のキャリアガスによって成長領域へ輸送される。基板付近で TMG は分解されており [1-3,5-8]、平衡に至っていると考える成長反応は、



平衡の条件は、

$$\Delta G^\circ + RT \ln \left[ \frac{a_{GaN}(p_{H2}^{eq})^{\frac{3}{2}}}{p_{Ga}^{eq} p_{NH3}^{eq}} \right] = 0 \quad (3.6)$$

ここで、 $\Delta G^\circ$ は式(3.5)の化学反応における標準反応ギブズエネルギーであり、既知の量、 $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$ 、 $p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}$ 、 $p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$ は Ga, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> の平衡分圧であり、これから求めるべき未知の変数、 $a_{\text{GaN}}$  は GaN の活量であり、いまは混晶を考えないので 1 である。 $\Delta G^\circ$ の代わりに平衡定数  $K$ （既知の量）を用いて書き直すと、

$$K = \frac{a_{\text{GaN}} (p_{\text{H}_2}^{\text{eq}})^{\frac{3}{2}}}{p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}} \quad (3.7)$$

拡散輸送速度において、反応の化学量論は、

$$\frac{p_{\text{Ga}}^{\text{B}} - p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}}{1} = \frac{p_{\text{NH}_3}^{\text{B}} - p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}}{1} \quad (3.8)$$

$$\frac{p_{\text{Ga}}^{\text{B}} - p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}}{1} = \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{B}} - p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}}{-3/2} \quad (3.9)$$

以上の式(3.7)、式(3.8)、式(3.9)を連立して、変数  $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$ 、 $p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}$ 、 $p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$  を求めればよい。ところで、いまは原料が希薄な系（全圧  $P = 1 \text{ atm}$  に対して、 $p_{\text{Ga}}^{\text{B}} \sim 10^{-4} \text{ atm}$ ）を考えているので、全圧一定の束縛条件、

$$p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} + p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} + p_{\text{H}_2}^{\text{eq}} + p_{\text{N}_2}^{\text{eq}} + p_{\text{CH}_4}^{\text{eq}} = P \quad (3.10)$$

は不要である。例えば、原料が完全に消費されても ( $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} = 0$ )、式(3.8)、式(3.9)より全圧への影響 ( $p_{\text{NH}_3}^{\text{B}} - p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}$ 、 $p_{\text{H}_2}^{\text{B}} - p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$ ) は希薄である。つまり、 $p_{\text{N}_2}^{\text{eq}} = p_{\text{N}_2}^{\text{B}}$ 、 $p_{\text{CH}_4}^{\text{eq}} = p_{\text{CH}_4}^{\text{B}}$  として無視できる誤差の範囲で式(3.10)は自動的に満たされる。それでは、連立方程式の変数消去と表式の整理を行う。式(3.7)より、

$$\left( \frac{K}{a_{\text{GaN}}} \right)^2 (p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 (p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}})^2 = (p_{\text{H}_2}^{\text{eq}})^3 \quad (3.11.a)$$

簡単のために定数  $a$  を導入して、

$$a (p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 (p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}})^2 = (p_{\text{H}_2}^{\text{eq}})^3 \quad (3.11.b)$$

式(3.8)、式(3.9)より、 $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$  を用いて  $p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}$  および  $p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$  を表すと、

$$p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = p_{\text{NH}_3}^{\text{B}} - p_{\text{Ga}}^{\text{B}} + p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} \quad (3.12)$$

$$p_{\text{H}_2}^{\text{eq}} = p_{\text{H}_2}^{\text{B}} + \frac{3}{2}p_{\text{Ga}}^{\text{B}} - \frac{3}{2}p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} \quad (3.13)$$

これらを式(3.11.b)に代入して、 $p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}$ および $p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$ を消去すると、

$$a(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2(p_{\text{NH}_3}^{\text{B}} - p_{\text{Ga}}^{\text{B}} + p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 = \left(p_{\text{H}_2}^{\text{B}} + \frac{3}{2}p_{\text{Ga}}^{\text{B}} - \frac{3}{2}p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}\right)^3 \quad (3.14.\text{a})$$

簡単のために定数 $b, c, d$ を導入して、

$$a(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2(b + p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 = (c + dp_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^3 \quad (3.14.\text{b})$$

展開して、整理すると、

$$a(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 \left[ b^2 + 2bp_{\text{Ga}}^{\text{eq}} + (p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 \right] = c^3 + 3c^2dp_{\text{Ga}}^{\text{eq}} + 3cd^2(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 + d^3(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^3 \quad (3.15)$$

$$a(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^4 + (2ab - d^3)(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^3 + (ab^2 - 3cd^2)(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 - 3c^2dp_{\text{Ga}}^{\text{eq}} - c^3 = 0 \quad (3.16.\text{a})$$

簡単のために定数 $A_4, A_3, A_2, A_1, A_0$ を導入して、

$$A_4(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^4 + A_3(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^3 + A_2(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 + A_1p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} + A_0 = 0 \quad (3.16.\text{b})$$

この4次方程式を解くことで、平衡分圧 $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}, p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}, p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$ を求めることができる。方程式の各係数 $A_4, A_3, A_2, A_1, A_0$ は $p_i^{\text{B}}, K, a_{\text{GaN}}$ (=1)から組み立てられている。まずバルク流における分圧について、図3.3からわかるように $p_i^{\text{B}}$ は基板面内で分布をもっている。流れによる基板各点 $(x, y)$ への原料到達量の違いや基板上流側での原料消費、気相反応などがあるからである。したがって、本来 $p_i^{\text{B}}$ は熱流体シミュレーションによって $p_i^{\text{B}}(x, y)$ として得られるべきものである。しかしながら、ここでは、個別の成長装置や流路形状の検討を行うことが目的ではなく、より普遍的な気相成長反応自体の性質を解析することが目的である。ゆえに以下のようにして簡単に $p_i^{\text{B}}$ を見積もることにする。まず、実験条件として、成長温度 $T$ と TMG, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>の供給圧力 $p_{\text{TMG}}^0, p_{\text{NH}_3}^0, p_{\text{N}_2}^0, p_{\text{H}_2}^0$ が与えられたとする。また、実験条件としては次のパラメータもよく用いられる。

$$\text{V/III} = \frac{p_{\text{NH}_3}^0}{p_{\text{TMG}}^0} \quad (3.17)$$

$$F = \frac{p_{\text{H}_2}^0}{p_{\text{N}_2}^0 + p_{\text{H}_2}^0} \quad (3.18)$$

TMG は上述のように、基板上に到達するまでに次の反応

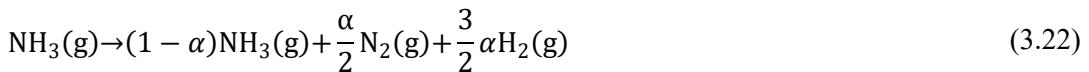


によって、不可逆的に分解して[1-3,5-8]、

$$(p_{\text{Ga}}^{\text{B}})^{\text{temp}} = p_{\text{TMG}}^0 \quad (3.20)$$

$$(p_{\text{CH}_4}^{\text{B}})^{\text{temp}} = 3p_{\text{TMG}}^0 \quad (3.21)$$

NH<sub>3</sub> は、成長温度における平衡状態としては、ほぼ完全に N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> に分解する。しかしながら、触媒のない環境では、反応速度が遅く化学平衡に達していない。したがって、基板上に到達するまでに分解率αだけ次の分解反応が進んだと考える。



したがって、

$$(p_{\text{NH}_3}^{\text{B}})^{\text{temp}} = (1 - \alpha)p_{\text{NH}_3}^0 \quad (3.23)$$

$$(p_{\text{N}_2}^{\text{B}})^{\text{temp}} = p_{\text{N}_2}^0 + \frac{\alpha}{2}p_{\text{NH}_3}^0 \quad (3.24)$$

$$(p_{\text{H}_2}^{\text{B}})^{\text{temp}} = p_{\text{H}_2}^0 + \frac{3}{2}\alpha p_{\text{NH}_3}^0 - \frac{3}{2}p_{\text{TMG}}^0 \cong p_{\text{H}_2}^0 + \frac{3}{2}\alpha p_{\text{NH}_3}^0 \quad (3.25)$$

ここで、式(3.25)の最後の項  $p_{\text{TMG}}^0$  は希薄なので無視できる。いま NH<sub>3</sub> 分解によって体積が増加しているので、分圧に反映させる。

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}}^{\text{temp}} &\equiv (p_{\text{Ga}}^{\text{B}})^{\text{temp}} + (p_{\text{CH}_4}^{\text{B}})^{\text{temp}} + (p_{\text{NH}_3}^{\text{B}})^{\text{temp}} + (p_{\text{N}_2}^{\text{B}})^{\text{temp}} + (p_{\text{H}_2}^{\text{B}})^{\text{temp}} \\ &\cong P_{\text{tot}} + \alpha p_{\text{NH}_3}^0 \end{aligned} \quad (3.26)$$

分圧比を保ったまま全圧を調整して、

$$p_i^B = (p_i^B)^{\text{temp}} \times \frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}^{\text{temp}}} \quad (3.27)$$

以上のようにして、バルク流における分圧  $p_i^B$  は見積もられる。次に平衡定数について、標準反応ギブズエネルギーと次の関係があった。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3.28)$$

標準反応ギブズエネルギーは各生成自由エネルギー[9-14]から計算されて、次のような表式のフィッティングパラメータで与えられる。

$$\Delta G^\circ = A + \frac{B}{T} + CT \ln(T) + DT + ET^2 \quad (3.29)$$

本論文では綱領らの熱力学解析で用いられている値[15]をそのまま使用した。図 3.4 に GaN と InN の MOVPE (式(3.5)) における平衡定数を示す。以上のようにして平衡分圧  $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$ ,  $p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}$ ,  $p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$  を求める 4 次方程式 (式(3.16)) の係数が得られる。図 3.5 に式(3.29) のフィッティングパラメータとともに、熱力学解析を行うにおいて必要な方程式および、その係数を改めて一覧にした。

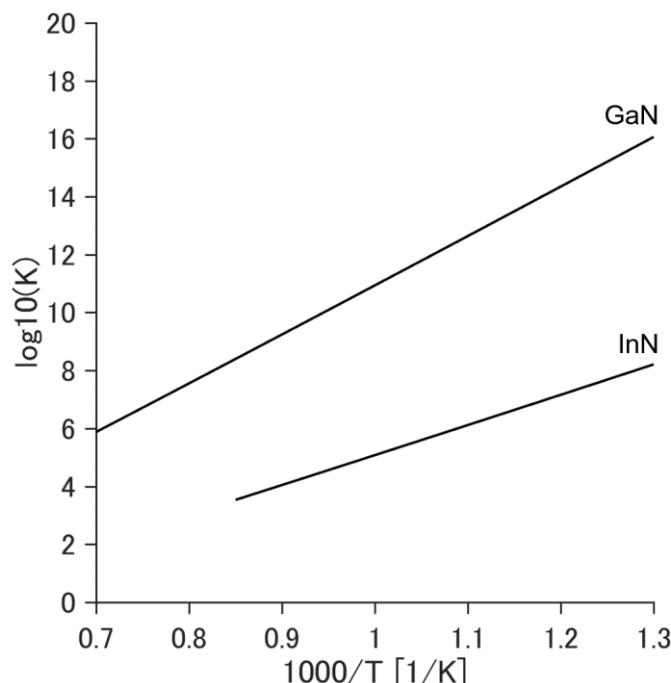


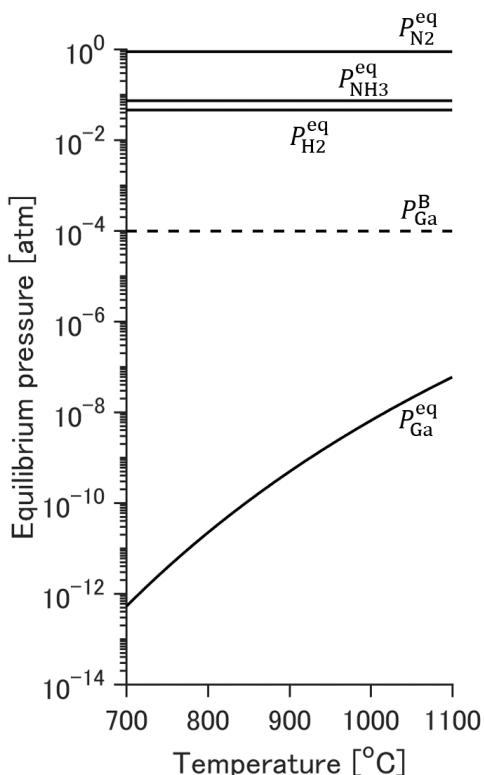
図 3.4 GaN および InN MOVPE 成長反応の平衡定数。

<b>Growth condition:</b> $T, p_{\text{TMG}}^0, p_{\text{NH}_3}^0, p_{\text{N}_2}^0, p_{\text{H}_2}^0$ $\left( P_{\text{tot}} = p_{\text{TMG}}^0 + p_{\text{NH}_3}^0 + p_{\text{N}_2}^0 + p_{\text{H}_2}^0, \quad \text{V/III} = \frac{p_{\text{NH}_3}^0}{p_{\text{TMG}}^0}, \quad F = \frac{p_{\text{H}_2}^0}{p_{\text{N}_2}^0 + p_{\text{H}_2}^0} \right)$
<b>Partial pressures at bulk flow:</b> $P_{\text{tot}}^{\text{temp}} \cong P_{\text{tot}} + \alpha p_{\text{NH}_3}^0, \quad p_{\text{Ga}}^{\text{B}} = p_{\text{TMG}}^0 \times \frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}^{\text{temp}}}, \quad p_{\text{NH}_3}^{\text{B}} = (1 - \alpha)p_{\text{NH}_3}^0 \times \frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}^{\text{temp}}}$ $p_{\text{N}_2}^{\text{B}} = \left( p_{\text{N}_2}^0 + \frac{\alpha}{2} p_{\text{NH}_3}^0 \right) \times \frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}^{\text{temp}}}, \quad p_{\text{H}_2}^{\text{B}} \cong \left( p_{\text{H}_2}^0 + \frac{3}{2} \alpha p_{\text{NH}_3}^0 \right) \times \frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}^{\text{temp}}}, \quad p_{\text{CH}_4}^{\text{B}} = 3p_{\text{TMG}}^0 \times \frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}}^{\text{temp}}}$
<b>Equilibrium constant:</b> $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right), \quad \Delta G^\circ = A + \frac{B}{T} + CT\ln(T) + DT + ET^2 \text{ [kcal/mol]}$ $\text{for GaN} \left\{ \begin{array}{l} A = -7.969 \times 10^1 \\ B = -2.763 \times 10^2 \\ C = -2.495 \times 10^{-3} \\ D = +4.714 \times 10^{-2} \\ E = -1.206 \times 10^{-11} \end{array} \right. \quad \text{for InN} \left\{ \begin{array}{l} A = -4.857 \times 10^1 \\ B = -4.839 \times 10^2 \\ C = -2.176 \times 10^{-3} \\ D = +4.084 \times 10^{-2} \\ E = -1.520 \times 10^{-12} \end{array} \right.$
<b>Equation:</b> $A_4(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^4 + A_3(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^3 + A_2(p_{\text{Ga}}^{\text{eq}})^2 + A_1p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} + A_0 = 0$ $\left\{ \begin{array}{l} A_4 = a \\ A_3 = 2ab - d^3 \\ A_2 = ab^2 - 3cd^2 \\ A_1 = -3c^2d \\ A_0 = -c^3 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} a = \left(\frac{K}{a_{\text{GaN}}}\right)^2 \\ b = p_{\text{NH}_3}^{\text{B}} - p_{\text{Ga}}^{\text{B}} \\ c = p_{\text{H}_2}^{\text{B}} + \frac{3}{2}p_{\text{Ga}}^{\text{B}} \\ d = -\frac{3}{2} \end{array} \right.$
<b>Equilibrium partial pressures:</b> $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}, \quad p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}} = b + p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}, \quad p_{\text{N}_2}^{\text{eq}} \cong p_{\text{N}_2}^{\text{B}}, \quad p_{\text{H}_2}^{\text{eq}} = c + dp_{\text{Ga}}^{\text{eq}}, \quad p_{\text{CH}_4}^{\text{eq}} \cong p_{\text{CH}_4}^{\text{B}}$
<b>Driving force:</b> $\Delta P = p_{\text{Ga}}^{\text{B}} - p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$

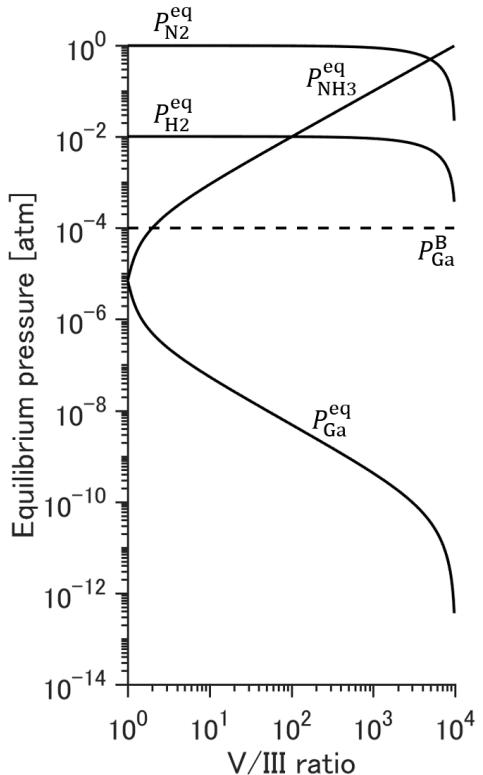
図 3.5 GaN および InN MOVPE における熱力学解析の方程式。

GaN および InN MOVPE に対する熱力学解析結果を平衡分圧の温度依存性・V/III 比依存性として、図 3.6 に示す。温度依存性については、 $P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$ ,  $p_{\text{NH}_3}^0 = 0.1 \text{ atm}$ ,  $F = 0.01$ ,  $\alpha = 0.25$ , GaN に対して V/III = 1000, InN に対して V/III = 10000 の条件で計算した。V/III 比依存性については、 $P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$ ,  $F = 0.01$  は同様であるが、 $p_{\text{NH}_3}^B$  の増加による影響と、 $p_{\text{H}_2}^B$  の増加による影響を分離するため、ここでは、 $\alpha = 0$ とした。GaN に対して  $p_{\text{Ga}}^0 = 10^{-4} \text{ atm}$ ,  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , InN に対して  $p_{\text{Ga}}^0 = 10^{-5} \text{ atm}$ ,  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  とした。平衡圧力  $p_i^{\text{eq}}$ （実線）とともに、バルク流における III 族分圧  $p_{\text{Ga}}^B$ ,  $p_{\text{In}}^B$ （破線）も示している。したがって、破線と III 族に対する実線との差が成長の駆動力である。温度增加にしたがって ((a), (c)), 成長反応の平衡は反応物側にシフトし、III 族平衡分圧は増加する。GaN の場合は、1100 °C の高温においてもなお、拡散輸送律速での成長駆動力は存在する。対して InN の場合は、800 °C を超えると成長駆動力はなくなる。また、 $p_{\text{NH}_3}^B$  の増加 ((b), (d)) をみると、成長反応の平衡は生成物側へシフトするので、III 族平衡分圧は減少する。GaN の場合は、ほとんどの V/III 比条件で、III 族平衡分圧は十分に希薄であり、 $\Delta P = p_{\text{Ga}}^B - p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} \cong p_{\text{Ga}}^B$ 。すなわち、III 族原料供給量に成長速度は比例することになる。対して InN の場合は、V/III 比が小さい条件では、成長駆動力がないことが見てとれる。以上のように、熱力学解析を行うことで、様々な温度・分圧条件に対して成長の可否や成長速度について検討することができる。

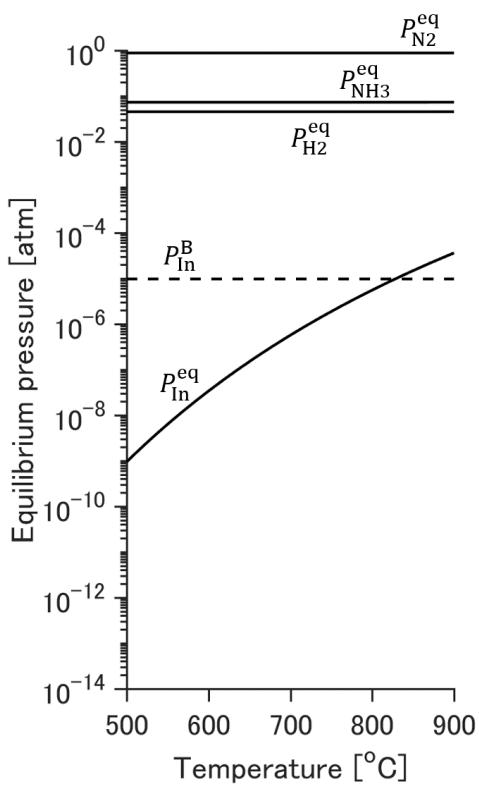
(a) GaN, 温度依存性



(b) GaN, V/III 比依存性



(c) InN, 温度依存性



(d) InN, V/III 比依存性

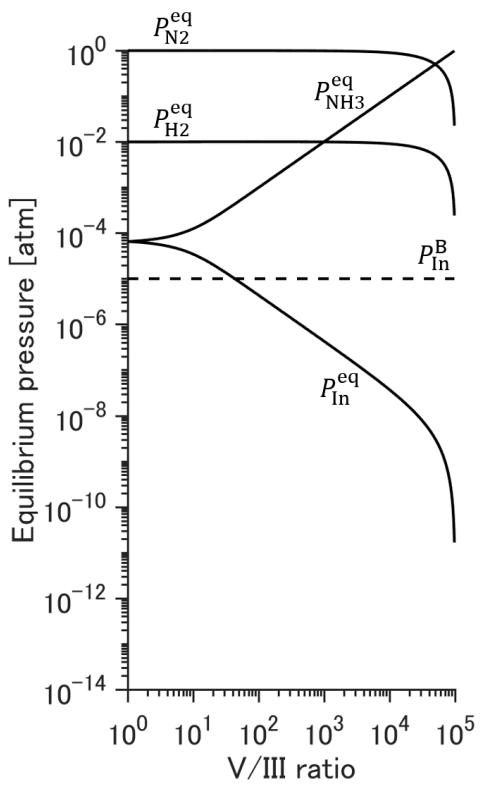
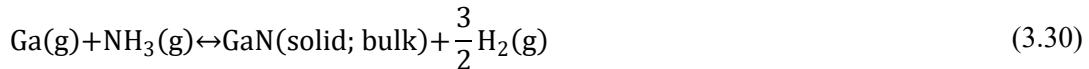


図 3.6 GaN および InN MOVPE における各ガス種の平衡分圧.

## §3-2. 表面を考慮するための改良

### §3-2-1. 表面を考慮するモデル

前節では、一般的に利用されている気相成長の熱力学解析モデルを解説した。このモデルでは気相と固相の平衡反応（式(3.5)）を取り扱ったが、このときの固相はバルク状態、すなわち、表面の影響がない結晶内部の状態を考えていたことになる。したがって、式(3.5)のより正確な表記は、



これに伴って、平衡の条件（式(3.7)）も

$$K_{\text{bulk} \leftarrow \text{gas}} = \frac{a_{\text{GaN}} (p_{\text{H}_2}^{\text{eq}})^{\frac{3}{2}}}{p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}} \quad (3.31)$$

と詳細に表現されるべきである。ここで、平衡定数 $K_{\text{bulk} \leftarrow \text{gas}}$ は式(3.30)の標準反応ギブズエネルギー $\Delta G_{\text{bulk} \leftarrow \text{gas}}^\circ$ と次の関係があった。

$$\Delta G_{\text{bulk} \leftarrow \text{gas}}^\circ = -RT \ln K_{\text{bulk} \leftarrow \text{gas}} \quad (3.32)$$

以上のモデルでは、結晶成長素過程（吸着・表面拡散・表面反応・脱離）の舞台である表面の影響を考慮することができない。しかしながら、実際の窒化物半導体成長では、成長速度や混晶組成、不純物取り込みは成長面方位によって異なる[16-20]。さらには、温度・分圧条件によって変化する表面構造（表面再構成）の影響もあって然るべきである。したがって、より詳細な、成長条件の検討や実験結果の解析、成長装置の設計を行うためには、表面構造（面方位・再構成）の影響を考慮することが可能なモデルが必要である。本節では、従来のモデルに基づいて、表面を考慮するための改良を行う。

一般に、表面はバルクよりも高いエネルギーをもっている。すでにバルク状態にある固相は、結晶成長過程を遡れば、エネルギーの高い表面状態を経験してきている（図3.7）。すなわち、気相原料が固相のバルク状態になるには、不安定な表面状態を通過しなくてはならない。化学反応論とのアナロジーから言えば、気相原料は反応物、固相のバルク状態は生成物として、表面は反応障壁のようなものであると言える。したがって、成長反応の速度を議論するためには、気相原料と固相のバルク状態との間の自由エネルギー差ではなく、表面のエネルギーを考えなければならない。前節で述べたように、気相成長では拡散輸送律速を利用したいため、反応速度は十分に速い必要があった。ゆえに、図3.8に示すように、気相原料のギブズエネルギーは表面のエネルギーよりも高く与えられる必要があると考えられる。

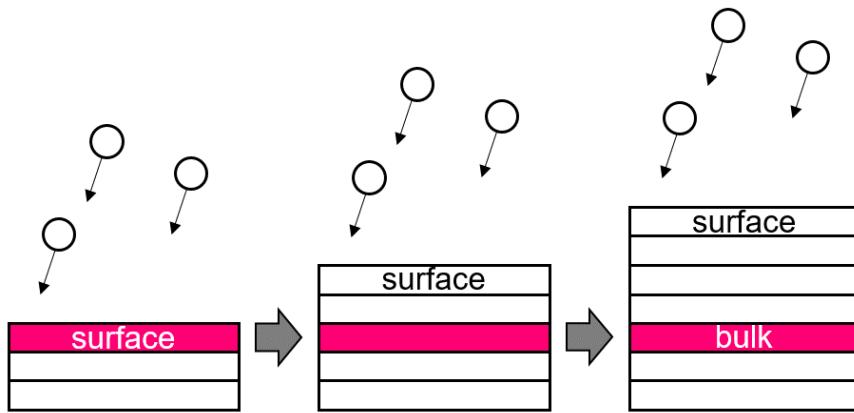


図 3.7 気相成長における表面からバルクへの変化。

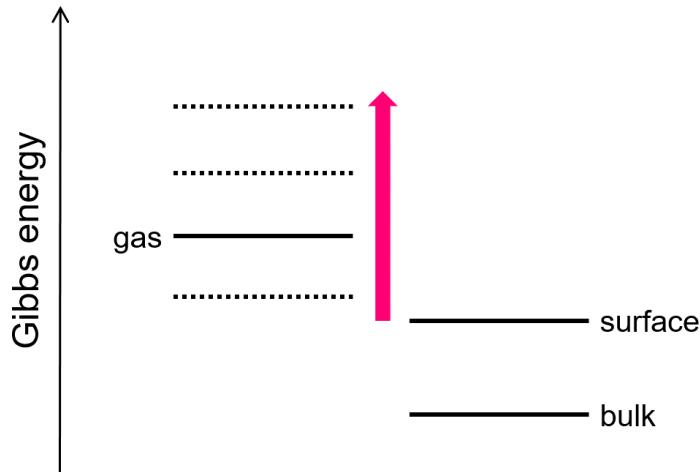
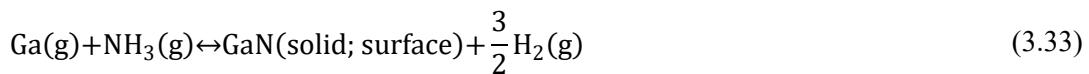


図 3.8 表面の生成に必要な気相原料の自由エネルギー。

このように、気相-固相（バルク）の関係性よりも、気相-固相（表面）の関係性に着目する必要がある。そこで、従来モデルにおける気相-固相（バルク）の関係を気相-固相（表面）の関係で置き換えてみる。式(3.30)の反応に対応するのは、



これに伴って、平衡の条件（式(3.31)）は

$$K_{\text{surface} \leftarrow \text{gas}} = \frac{a_{\text{GaN}}(p_{\text{H}_2}^{\text{eq}})^{\frac{3}{2}}}{p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}} \quad (3.34)$$

$$\Delta G_{\text{surface} \leftarrow \text{gas}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{surface} \leftarrow \text{gas}} \quad (3.35)$$

この新しいモデルには、標準反応ギブズエネルギーを従来モデルから、

$$\Delta G_{\text{bulk} \leftarrow \text{gas}}^{\circ} \rightarrow \Delta G_{\text{surface} \leftarrow \text{gas}}^{\circ} \quad (3.36)$$

と修正したこと以外に変更点はない。したがって、前節で導出した方程式（図3.5）はそのまま用いることができる。それでは、この新しいモデルから計算される平衡分圧はどのような意味をもつものと解釈されるべきか議論する。図3.9のように、①バルク流における気相原料、②表面における気相原料、③固相（表面）および④固相（バルク）のギブズエネルギーを比較する。ここで、気相原料の拡散（①と②間）においては分圧の比較とも見ることができる（分圧増加=ギブズエネルギー増加、式(2.19)参照）。

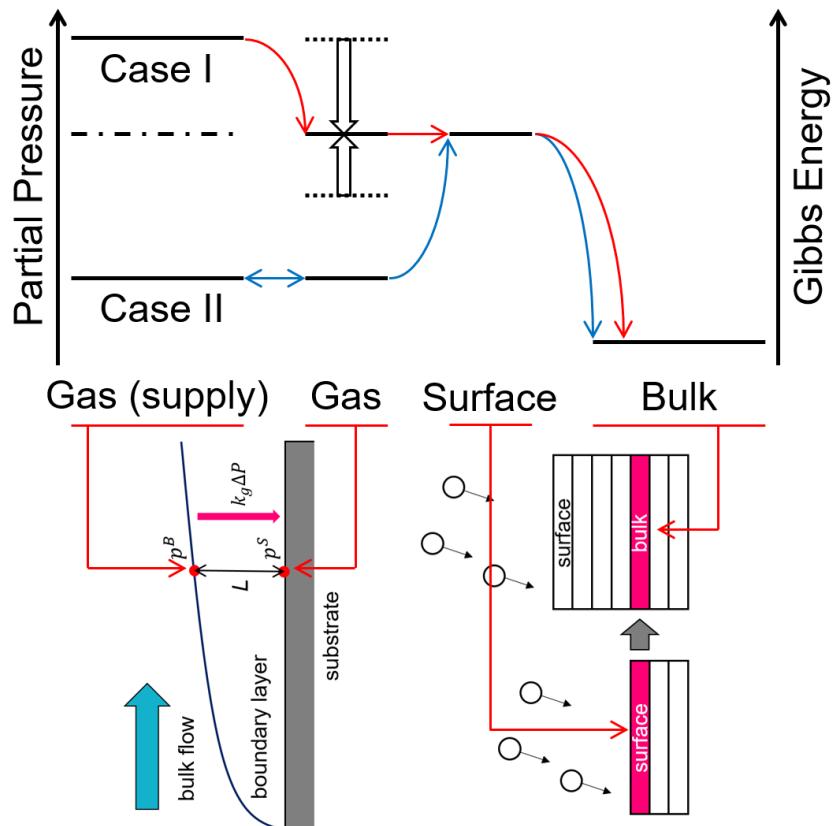


図3.9 気相成長の各ポイントにおけるギブズエネルギーの比較。

計算された平衡分圧（以下、表面平衡分圧）をもつ気相は、表面のエネルギーレベルと同じ高さにある（図3.9の一点鎖線）。まず、バルク流における原料分圧が表面平衡分圧より高い場合（Case I）を考える。表面における原料分圧が表面平衡分圧よりも高い間

は、表面が障壁となることはなく、反応は迅速に進行するであろう。その結果、表面における原料分圧が少なくとも表面平衡分圧に等しくなるまで原料は消費される。さらに原料が消費されて表面における原料分圧（すなわち、ギブズエネルギー）が低下すると、表面は障壁となり、反応速度は低下する。この間もバルク流から表面への拡散は、表面における原料分圧を回復させる働きをする。したがって、表面における原料分圧は表面平衡分圧付近に保たれるものと考えられる。これは気相-固相（表面）の平衡によるものではなく、定常状態として保たれている。また、表面とバルク状態のエネルギー差が小さいときは、表面という障壁は容易に乗り越えることができる。しかし、このときは、表面平衡分圧とバルク平衡分圧<sup>\*</sup>の差も小さいため、統一的に表面平衡分圧を採用しても、不都合はない。以上から、Case Iの場合、表面平衡分圧は表面において達成されている原料分圧であると解釈される。

$$p_{\text{Ga}}^{\text{S}} = p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} \quad (\text{when } \Delta P = p_{\text{Ga}}^{\text{B}} - p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} > 0) \quad (3.37)$$

従来のモデルでは、バルク平衡分圧が表面における原料分圧であると解釈されていたことを、比較のため再述しておく。この新しい解釈に則って、バルク流における原料分圧と表面平衡分圧の差 $\Delta P$ が、より正確な、拡散輸送律速における成長の駆動力である。次に、バルク流における原料分圧が表面平衡分圧より低く、バルク平衡分圧より高い場合（Case II）を考える。この場合は、はじめから表面が障壁となっており成長反応の速度は遅い。その結果、表面における気相原料はバルク流における気相原料と平衡し、等しい分圧をもつ。また、表面とバルク状態のエネルギー差が小さいときは、表面における原料分圧はバルク平衡分圧まで低下するかもしれない。しかしながら、そのときは、従来モデルの意味での駆動力は既に微小であり、実用上は統一的に、

$$p_{\text{Ga}}^{\text{S}} = p_{\text{Ga}}^{\text{B}} \quad (\text{when } \Delta P = p_{\text{Ga}}^{\text{B}} - p_{\text{Ga}}^{\text{eq}} < 0) \quad (3.38)$$

として問題ないと考えられる。

本項の内容をまとめると、まず、熱力学解析モデルの標準反応ギブズエネルギーを従来のバルクの生成に対する $\Delta G_{\text{bulk} \leftarrow \text{gas}}$ から表面の生成に対する $\Delta G_{\text{surface} \leftarrow \text{gas}}$ に修正した。その値を用いて従来モデルと同じ方程式を解くと、表面平衡分圧が得られる。 $\Delta P$ が正のとき、従来モデルと同様に（より詳細な意味で） $\Delta P$ は成長の駆動力と見ることができる。 $\Delta P$ が負のとき、 $\Delta P$ は意味をもたない。このときは、従来モデルにおける駆動力が正であるとしても、表面が成長反応の障壁となって、成長反応の速度は低下し、拡散輸送律速での成長は望めない可能性が高い。

---

\* 従来のモデルから計算される解がバルク平衡分圧 $p_i^{\text{eq}}$ 、新しいモデルから計算される解が表面平衡分圧 $p_i^{\text{eq}}$ である。特にことわらない限り、式(3.34)以降に現れる $p_i^{\text{eq}}$ は表面平衡分圧を表している。

### §3-2-2. 表面相の定義

前項で提案した新しいモデルでは表面のエネルギーが重要な役割を果たす。ところで、通常表面のエネルギーを論じる際は、前章で行ったように、単位面積当たりの量として取り扱う。しかしながら、新しいモデルにおいて表面の効果を標準反応ギブズエネルギー $-\Delta G^\circ$ に取り入れるために、表面のエネルギーは単位物質量当たりの量として取り扱われる必要が出てくる。そこで、表面の過剰なエネルギーを受けもつ固相の範囲として、『表面相』を定義する。本研究では、ideal構造の場合、表面から1分子層のGaNを表面相と定義する。実際には、2分子層目以降の表面近傍のGaNも、バルクのGaNとエネルギーが完全に等しいわけではないが、表面の過剰エネルギーの大部分を1分子層目がもっているならば、そのすべてを1分子層目に負担させても、大きく見誤ることはないであろう。一般に、どこまでを表面相と定義すべきかは、面方位によっても異なる可能性がある。これは、熱力学モデルの解析結果と実験結果を比較して経験的に定められるべきものである。本研究では、極性の(0001)面、(000 $\bar{1}$ )面および非極性の(10 $\bar{1}$ 0)面を対象とするが、すべての面方位について上述の定義で統一的に議論をした結果、実験傾向を良く説明できることを次節で示す。ideal構造以外の場合、すなわち、表面が化学量論的でない場合についても、表面相は化学量論的に定義される必要がある。この場合は、表面1分子層のGaNに加えて表面の過剰Ga（またはN）原子と、さらに、それらの過剰原子と対をなす第2層目のN（またはGa）原子を表面相と定義する（図3.10の赤い網掛け部分）。ここで、表面相に追加された第2層目のN（またはGa）原子はideal構造の場合には、おおよそバルクのエネルギーをもつと考えていたものである。実際には、表面相内でも原子はそれぞれ異なったエネルギーをもつが、ここでの定義では、表面の過剰エネルギーは、表面相内で平均化されて取り扱われる。

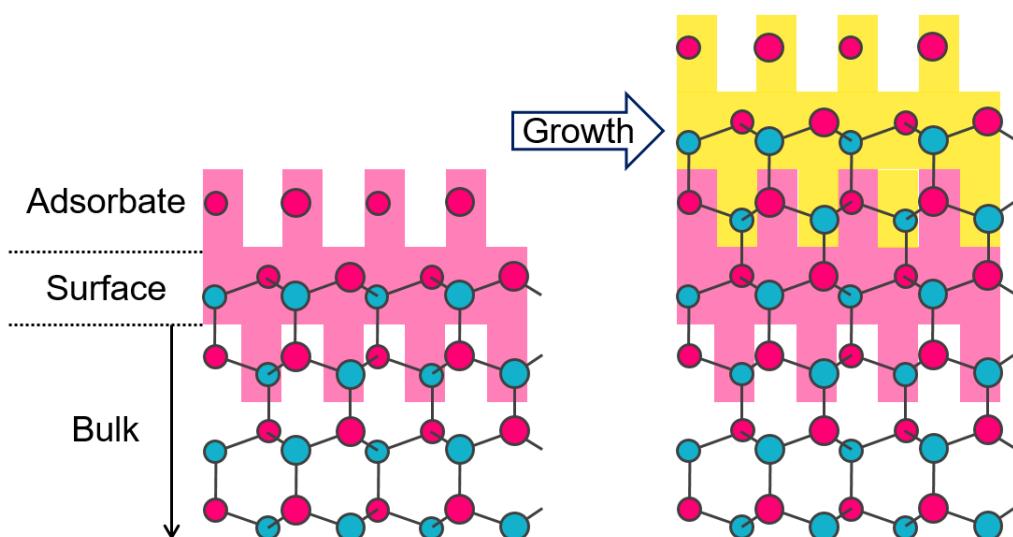


図3.10 表面相の定義（赤い網掛け部分）。

図 3.10 に示すように、この熱力学モデルでは、表面相を積み上げていくプロセスが成長プロセスの最小単位となっている。実際の成長プロセスの最小単位は図 3.11 に示すように、表面に吸着した原料が、表面拡散をした後に、ステップ端に到達して、結晶に取り込まれる、あるいは、テラスで 2 次元核を形成するといった結晶成長素過程である。したがって、表面相を 1 層分生成する途中には表面相のギブズエネルギーよりも不安定な状態を経験するかもしれないが、そのような素過程レベルの事情は、このモデルでは考慮されない。このような粗視化されたプロセス単位によって、どの程度、実験結果を説明できるのかを調べることが、本研究の目的でもある。いずれにしても、表面という詳細に踏み込むことにより、従来モデルからは大きく前進していると言える。

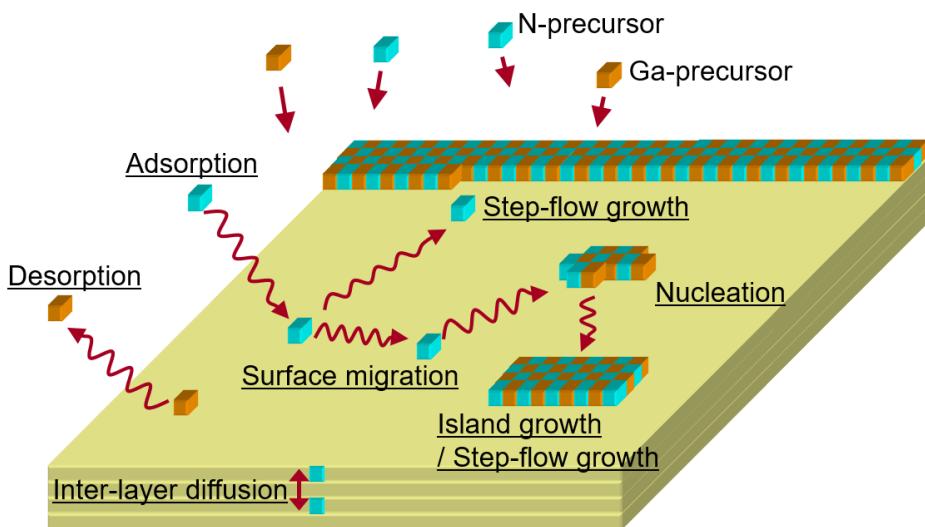


図 3.11 成長プロセスの最小単位。

以上が表面相の定義である。ここからは、表面相のエネルギーの算出を行っていく。エネルギーの基準にはバルク状態のエネルギーをとることにする。図 3.10 の定義に最も忠実に計算するならば、

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{surface} \leftarrow \text{bulk}} = & \left\{ [E_{\text{recon}} + n_{\text{N}}^{\text{ad}} E_{\text{Ga(GaN)}} + n_{\text{Ga}}^{\text{ad}} E_{\text{N(GaN)}}] \right. \\ & - \left[ (n_{\text{GaN}}^{\text{slab}} + n_{\text{N}}^{\text{ad}} + n_{\text{Ga}}^{\text{ad}}) E_{\text{GaN}} + n_{\text{H}}^{\text{ad}} E_{\text{H}} + A \sigma_{\text{pass}}^{\text{bottom}} \right] \} \\ & \times \frac{N_A}{n_{\text{GaN}}^{\text{layer}} + n_{\text{N}}^{\text{ad}} + n_{\text{Ga}}^{\text{ad}}} \end{aligned} \quad (3.39)$$

ここで、 $E_{\text{recon}}$  は考えている表面構造のスラブモデルの全エネルギー、 $E_{\text{GaN}}$  はバルク GaN の全エネルギー、 $E_{\text{Ga(GaN)}}$  および  $E_{\text{N(GaN)}}$  はバルク GaN 中 Ga 原子および N 原子の全エネルギーであり、 $E_{\text{Ga(GaN)}} + E_{\text{N(GaN)}} = E_{\text{GaN}}$  なる関係が成り立つ。 $E_{\text{H}}$  は吸着 H 原子の全エネルギーであり、 $n_{\text{Ga}}^{\text{ad}}$ 、 $n_{\text{N}}^{\text{ad}}$ 、および  $n_{\text{H}}^{\text{ad}}$  は吸着 Ga 原子、吸着 N 原子、および吸着 H 原子

の数,  $n_{\text{GaN}}^{\text{slab}}$  は ideal 構造に対するスラブモデル中の GaN 原子ペアの数であり,  $n_{\text{GaN}}^{\text{layer}}$  は ideal 構造に対する表面相中の GaN 原子ペアの数である. いま表面相は, 表面 1 分子層と定義していたので, (0001)面および(000 $\bar{1}$ )面の(2 × 2)表面スラブモデルに対しては,  $n_{\text{GaN}}^{\text{layer}} = 4$ , (10 $\bar{1}$ 0)面の(2 × 2)表面スラブモデルに対しては,  $n_{\text{GaN}}^{\text{layer}} = 8$ となる. 考えている表面構造のスラブモデルの底面は仮想水素で終端されている.  $\sigma_{\text{pass}}^{\text{bottom}}$  はこの底面の絶対表面エネルギーと仮想水素の全エネルギーの和であり, 第2章において求めた. すなわち, 表面相のエネルギーは, 絶対表面エネルギー計算を行うことで, はじめて算出できる量である. また,  $A$  はスラブモデルの面積,  $N_A$  はアボガドロ定数である. 式(3.39)の中括弧{…}内のエネルギーの差し引きについて, 図3.12に図解する.

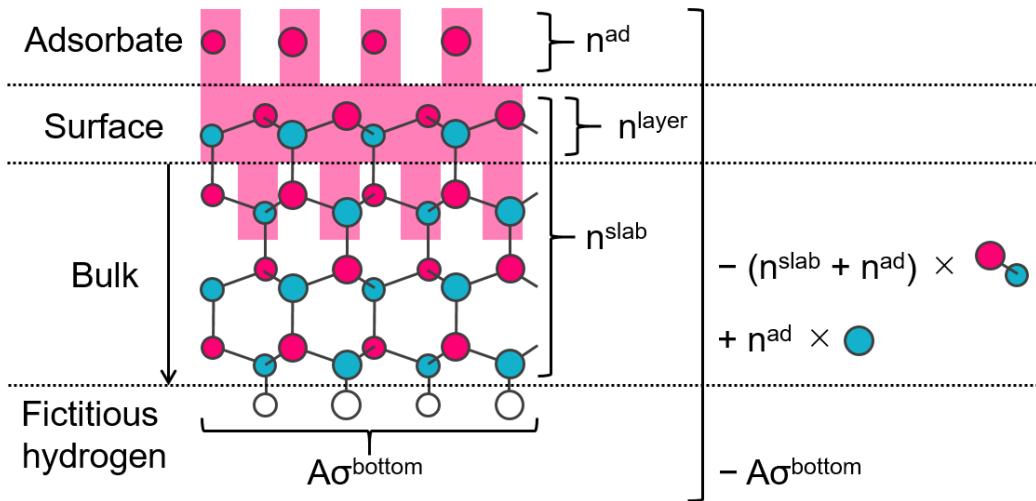


図3.12 表面相のエネルギー計算のイメージ図.

表面相の定義から, 系は化学量論的である必要があるので, 表面の過剰 Ga (または N) 原子と対をなすバルク GaN 中 N (または Ga) 原子を加えている. さらに, 底面のエネルギーを差し引いた後に, 基準であるバルク GaN との差を計算する. 式(3.39)において中括弧{…}に掛かった分数は, 以上の手続きから得られた表面の過剰エネルギーを表面相に平均的に負担させて (分母), 1 mol 当たりの量に換算している (分子). また, 吸着 H 原子がある場合の  $E_H$  の値について考える. 吸着 Ga 原子や吸着 N 原子に関しては, モデルの成り立ちから明らかのようにエネルギー変化を計算すればよかつた. すなわち, 吸着 Ga 原子や吸着 N 原子は表面相の一部であり, 結晶化していく原料そのものである. しかしながら, 吸着 H 原子は結晶化に際して消費されることなく, 成長プロセスを通して一定の量が表面に存在しているだけである. したがって,  $E_H$  は表面スラブモデルにおける吸着 H 原子の全エネルギーへの寄与として与えられ, その値を式(3.39)の通りに差し引かなければならない. 表面構造によって吸着 H 原子の全エネルギーへの寄与

は異なるため、一般的な処方箋は存在しない。例えば、水素分子のエネルギーから $E_H$ を見積もろうとすると、多くの場合、過大評価してしまう。このことは、水素分子のエントロピーによる自由エネルギー利得が大きい成長温度付近においても、(0001)面や(1010)面ではH原子が安定に吸着していることからも理解できる。したがって、本手法を他材料・他の面方位に適用するに際して、 $E_H$ の見積もりは、表面相の定義範囲と同様に、留意すべき項目のひとつである。ここでは、次のような $E_H$ の見積もりを採用する。 $NH_3$ 吸着分子におけるH原子のエネルギーは $NH_3$ 分子におけるH原子のエネルギーで近似できると考える。さらに、 $NH_3$ 吸着分子におけるN原子はバルクGaNにおけるN原子と平衡していると考えると、吸着H原子のエネルギーは、

$$E_H = \frac{1}{3}(E_{NH_3} - E_{N(GaN)}) \quad (3.40)$$

本研究では、この $E_H$ の値を統一的に用いた。また、実際に $\Delta E_{\text{surface}\leftarrow\text{bulk}}$ を計算する際には、式(3.39)をさらに簡単な形式に変換している。次のような関係

$$n_{\text{GaN}}^{\text{slab}} E_{\text{GaN}} + A\sigma_{\text{pass}}^{\text{bottom}} = E_{\text{ideal}} - A\sigma_{\text{ideal}}^{\text{top}} \quad (3.41)$$

を使って、式(3.39)を書き直すと、

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{surface}\leftarrow\text{bulk}} &= \{E_{\text{recon}} - (E_{\text{ideal}} + n_{\text{Ga}}^{\text{ad}} E_{\text{Ga(GaN)}} + n_{\text{N}}^{\text{ad}} E_{\text{N(GaN)}} + n_{\text{H}}^{\text{ad}} E_{\text{H}}) \\ &\quad + A\sigma_{\text{ideal}}^{\text{top}}\} \times \frac{N_A}{n_{\text{GaN}}^{\text{layer}} + n_{\text{N}}^{\text{ad}} + n_{\text{Ga}}^{\text{ad}}} \end{aligned} \quad (3.42)$$

以上のようにして、バルクを基準とした表面相のエネルギーが計算される。

### §3-2-3. 修正された標準反応ギブズエネルギー

新しい熱力学モデルにおける標準反応ギブズエネルギーは、従来モデルの標準反応ギブズエネルギーと、前節で求めた表面相のエネルギーの和として、

$$\Delta G_{\text{surface}\leftarrow\text{gas}}^\circ = \Delta G_{\text{bulk}\leftarrow\text{gas}}^\circ + \Delta E_{\text{surface}\leftarrow\text{bulk}} \quad (3.43)$$

と与えられる。 $\Delta G_{\text{bulk}\leftarrow\text{gas}}^\circ$ については図3.5にまとめている。 $\Delta E_{\text{surface}\leftarrow\text{bulk}}$ の値を表3.1に示す。いくつか負の値をもつ表面構造も見られる。原因としては、§2-3-1で議論した極性面の絶対表面エネルギー計算における不定性(III-rich～N-rich条件)と、§3-2-2で議論した $E_H$ 見積もりの誤差が考えられる。いずれにしても、これらの構造はバルクと同程度に安定な表面相をもつものと解釈されるべきである。

表 3.1 バルクを基準とした表面相のエネルギー。

表面構造		過剰原子数 ( $n_{\text{III}}, n_{\text{N}}, n_{\text{H}}$ )	$\Delta E_{\text{surface} \leftarrow \text{bulk}} / N_A$ [eV/atoms]	
面方位	表面再構成		III-rich	N-rich
GaN(0001)	ideal	(0, 0, 0)	1.18	1.49
	3Ga-H	(0, 0, 3)	0.27	0.89
	N_ad	(0, 1, 0)	1.06	1.06
	N_ad-H + Ga-H	(0, 1, 2)	0.48	0.64
	N_br-H <sub>2</sub> + 2Ga-H	(0, 1, 4)	0.18	0.51
	Ga-NH <sub>3</sub> + 3Ga-H	(0, 1, 6)	-0.11	0.38
	N_ad-H + Ga-NH <sub>2</sub>	(0, 2, 3)	0.42	0.41
	N_ad + Ga-NH <sub>3</sub>	(0, 2, 3)	0.65	0.65
	3Ga-NH <sub>2</sub>	(0, 3, 6)	0.17	0.17
	Ga-NH <sub>3</sub> + 3Ga-NH <sub>2</sub>	(0, 4, 9)	-0.09	-0.09
	Ga_ad	(1, 0, 0)	0.70	1.19
	Ga monolayer	(4, 0, 0)	0.34	1.12
	Ga bilayer	(8, 0, 0)	0.08	1.01
GaN(000 $\bar{1}$ )	ideal	(0, 0, 0)	1.98	1.68
	3N-H	(0, 0, 3)	0.13	0.13
	4N-H	(0, 0, 4)	0.25	0.35
	N-NH <sub>2</sub> + 2N-H	(0, 1, 4)	0.53	0.37
	2N-NH <sub>2</sub> + N-H	(0, 2, 5)	0.80	0.52
	3N-NH <sub>2</sub>	(0, 3, 6)	1.08	0.73
	Ga_ad	(1, 0, 0)	1.09	1.09
	Ga monolayer	(4, 0, 0)	0.32	0.79
	Ga bilayer	(8, 0, 0)	0.10	0.82
GaN(10 $\bar{1}$ 0)	ideal	(0, 0, 0)	0.90	0.90
	4N-H	(0, 0, 4)	0.57	0.77
	4Ga-H + 4N-H	(0, 0, 8)	-0.10	0.31
	Ga-NH <sub>2</sub> + 3Ga-H + 4N-H	(0, 1, 9)	-0.09	0.18
	3Ga-NH <sub>2</sub> + Ga-H + 4N-H	(0, 3, 11)	-0.06	0.01
	4Ga-NH <sub>2</sub> + 4N-H	(0, 4, 12)	-0.06	-0.06
	Ga adlayer	(4, 0, 0)	0.54	0.95
	Ga monolayer	(8, 0, 0)	0.32	0.94
	Ga bilayer	(16, 0, 0)	0.12	0.95

表3.1 バルクを基準とした表面相のエネルギー（つづき）。

表面構造		過剰原子数 ( $n_{\text{III}}, n_{\text{N}}, n_{\text{H}}$ )	$\Delta E_{\text{surface} \leftarrow \text{bulk}} / N_A$ [eV/atoms]	
面方位	表面再構成		III-rich	N-rich
InN(0001)	ideal	(0, 0, 0)	0.63	0.73
	3In-H	(0, 0, 3)	0.47	0.66
	N_ad	(0, 1, 0)	0.74	0.75
	N_ad-H + In-H	(0, 1, 2)	0.35	0.41
	N_br-H <sub>2</sub> + 2In-H	(0, 1, 4)	0.19	0.30
	In-NH <sub>3</sub> + 3In-H	(0, 1, 6)	0.09	0.24
	N_ad-H + In-NH <sub>2</sub>	(0, 2, 3)	0.24	0.24
	N_ad + In-NH <sub>3</sub>	(0, 2, 3)	0.45	0.45
	3In-NH <sub>2</sub>	(0, 3, 6)	0.07	0.08
	In-NH <sub>3</sub> + 3In-NH <sub>2</sub>	(0, 4, 9)	-0.17	-0.17
	In_ad	(1, 0, 0)	0.42	0.57
	In monolayer	(4, 0, 0)	0.09	0.33
	In bilayer	(8, 0, 0)	-0.02	0.25
InN(000 $\bar{1}$ )	ideal	(0, 0, 0)	1.58	1.48
	3N-H	(0, 0, 3)	-0.02	-0.03
	4N-H	(0, 0, 4)	-0.20	-0.18
	N-NH <sub>2</sub> + 2N-H	(0, 1, 4)	0.33	0.27
	2N-NH <sub>2</sub> + N-H	(0, 2, 5)	0.56	0.47
	3N-NH <sub>2</sub>	(0, 3, 6)	0.72	0.61
	In_ad	(1, 0, 0)	0.86	0.86
	In monolayer	(4, 0, 0)	0.14	0.28
	In bilayer	(8, 0, 0)	-0.04	0.17
InN(10 $\bar{1}$ 0)	ideal	(0, 0, 0)	0.85	0.85
	4N-H	(0, 0, 4)	0.30	0.37
	4In-H + 4N-H	(0, 0, 8)	0.11	0.23
	In-NH <sub>2</sub> + 3In-H + 4N-H	(0, 1, 9)	0.04	0.12
	3In-NH <sub>2</sub> + In-H + 4N-H	(0, 3, 11)	-0.05	-0.02
	4In-NH <sub>2</sub> + 4N-H	(0, 4, 12)	-0.07	-0.07
	In adlayer	(4, 0, 0)	0.37	0.49
	In monolayer	(8, 0, 0)	0.16	0.34
	In bilayer	(16, 0, 0)	-0.01	0.24

### §3-3. 成長駆動力の面方位依存性

はじめに、MOVPE 条件下で安定な表面構造を明らかにしておく。GaN(0001), (0001) および InN(0001), (0001) の表面形成エネルギー、表面相図は第2章において既に示した（図2.8, 図2.9, 図2.10）。GaN(1010) および InN(1010) の表面相図、表面形成エネルギーを図3.13, 図3.14に示す。計算条件は N<sub>2</sub> キャリアガスのとき  $p_{\text{N}_2} = 0.9 \text{ atm}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 0.01 \text{ atm}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 0.1 \text{ atm}$ , H<sub>2</sub> キャリアガスのとき  $p_{\text{N}_2} = 0.2 \text{ atm}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 0.6 \text{ atm}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 0.2 \text{ atm}$  とし、図3.14に対しては  $p_{\text{Ga}} = 10^{-4} \text{ atm}$ ,  $p_{\text{In}} = 10^{-5} \text{ atm}$ とした。GaN(1010) では成長温度（~1000 °C）において EC モデルを満たす ideal 構造が現れるのに対し、InN(1010) では EC モデルを満たさない 4N-H 構造が現れる。4N-H 構造は高温における InN(1010) の安定化に寄与していることが図3.14から見てとれる。

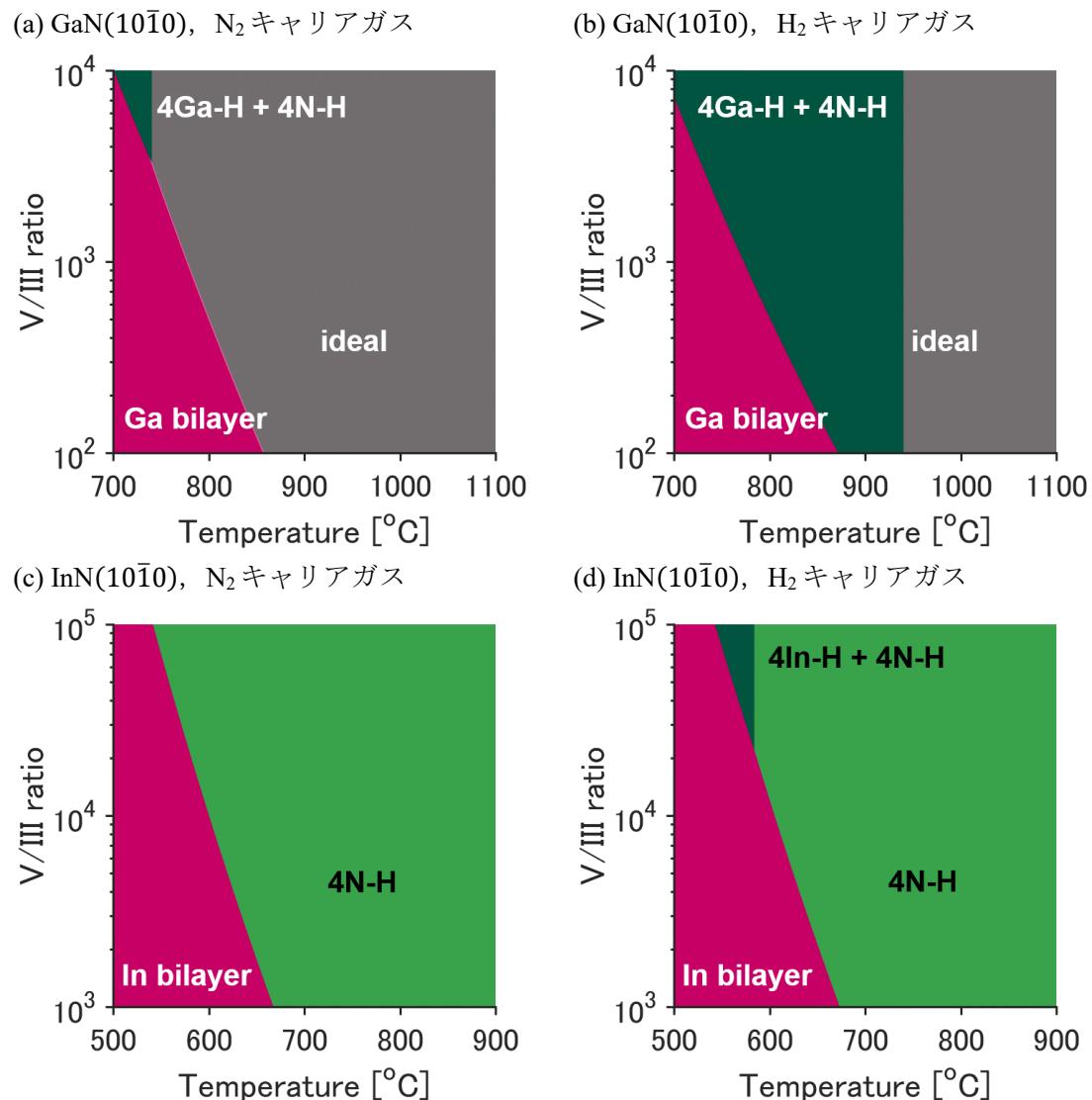


図3.13 MOVPE条件下におけるGaNおよびInN(1010)面の表面相図。

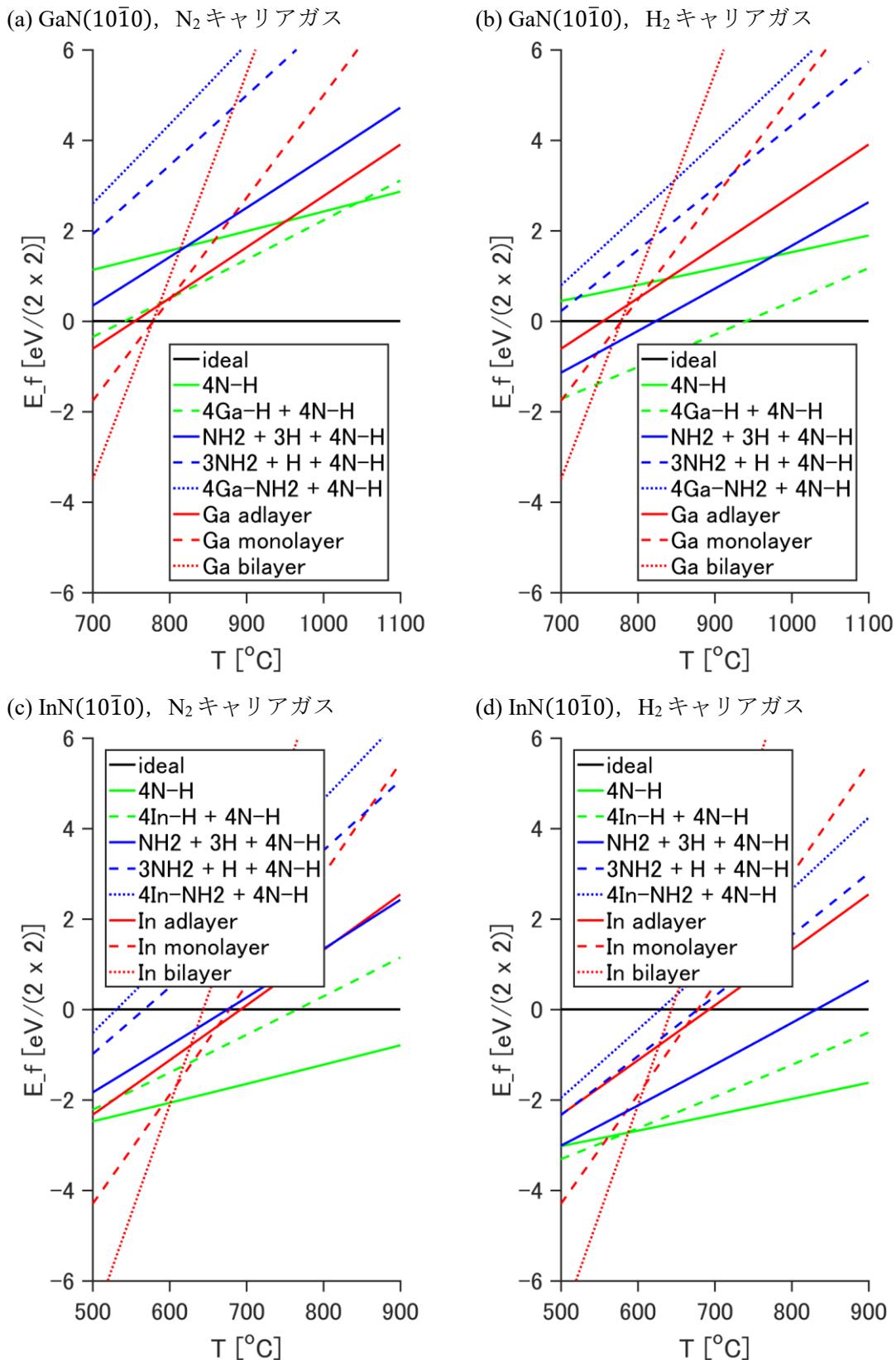


図 3.14 MOVPE 条件下における GaN および InN(10\bar{1}0)面の表面形成エネルギー。

前節で提案した新しい熱力学モデルに基づく解析結果、すなわち、各ガス種の平衡分圧の温度依存性と成長駆動力の温度依存性を、GaN(0001), (000 $\bar{1}$ ), (10 $\bar{1}$ 0)およびInN(0001), (000 $\bar{1}$ ), (10 $\bar{1}$ 0)に対して、それぞれ、図3.15, 図3.16, 図3.17, 図3.18, 図3.19, 図3.20に示す。計算条件は、 $P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$ ,  $p_{\text{NH}_3}^0 = 0.1 \text{ atm}$ ,  $F = 0.01$ ,  $\alpha = 0.25$ , GaNに対して、V/III = 1000, InNに対して、V/III = 10000とした。平衡分圧・成長駆動力とともに、新しいモデルのIII-rich条件\*の結果を赤線で、N-rich条件\*の結果を青線で、従来のモデルの結果を黒線で示した（注目すべき条件は太い実線、それ以外は細い点線）。また、バルク流におけるIII族分圧 $p_{\text{III}}^{\text{B}}$ を黒破線で示した。N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>の平衡圧力 $p_{\text{N}_2}^{\text{eq}}$ ,  $p_{\text{NH}_3}^{\text{eq}}$ ,  $p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$ について、赤・青・黒線は高温領域を除いて重なっており、温度変化もない。高温における分裂も $\Delta P = p_{\text{III}}^{\text{B}} - p_{\text{III}}^{\text{eq}} < 0$ の範囲でみられるため、意味はもたない。したがって、これらの図において、着目しなければならないのは、III族平衡分圧 $p_{\text{III}}^{\text{eq}}$ および駆動力 $\Delta P$ の温度依存性、特に、赤（または青）線と黒線の差異である。赤・青線は温度に対して不連続に変化しているが、これは表面構造（表面再構成）の遷移によるものである。表面構造が遷移すると表面相のエネルギーが変化し、表面平衡分圧も変化する。各温度域で現れる表面構造は図の上部に示した。

GaN(0001)について、Ga bilayer構造のとき、 $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$ に対しては不定性の影響が大きく出ているが、 $\Delta P$ に対しては不定性の影響は小さい。Ga\_ad構造になると、 $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$ が $p_{\text{Ga}}^{\text{B}}$ に接近してきて、 $\Delta P$ に対しても不定性の影響が出てくる。赤線は1000 °C付近から $\Delta P$ が落ち始め、1100 °C付近でideal構造に遷移するときにゼロになる。青線は約800 °Cから925 °Cにかけて $\Delta P$ が極めて小さくなる。一般的な成長温度が1000 ~ 1050 °Cであることを考えると[21-23]、実験では成長駆動力が十分に得られる最高の温度が利用されていたことがわかる。GaN(000 $\bar{1}$ )について、3N-H構造は成長反応の大きな障壁となることなく、 $\Delta P$ は従来モデル、すなわち、バルク平衡分圧に対するものと変わらぬ温度傾向が得られた。1200 °Cを超える高温でも十分な $\Delta P$ がある。しかしながら、そのような高温領域では、熱力学モデルで考慮している成長反応 ( $\text{Ga(g)} + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaN(s)} + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$ )に加えて、分解反応 ( $\text{GaN(s)} \rightarrow \text{Ga(g)} + 1/2 \text{N}_2(\text{g})$ )の影響も強くなるため、正味の成長駆動力は得られなくなると考えられる。この分解反応をいくらか抑制できれば、更なる高温成長の可能性があると考えられる。GaN(10 $\bar{1}$ 0)について、成長温度付近ではideal構造が現れる。ideal構造に対しては、赤線と青線は重なっている。ideal構造の平衡分圧 $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$ が $p_{\text{Ga}}^{\text{B}}$ に接近することで、約900 °Cから1100 °Cにかけて $\Delta P$ が極めて小さくなる。一般に、(10 $\bar{1}$ 0)成長では、(0001)成長と同様の温度条件が用いられている[20,24,25]。 $\Delta P$ が1100 °C付近まで存在する解析結果は実験の成長温度を良く説明できている。GaN成長駆動力の面方位依存性についてまとめた。(0001), (10 $\bar{1}$ 0)成長については、成長反応の駆動力が極めて小さくなることによって、成長に適した（拡散輸送律速で成長可能な）最高

\* 極性面の絶対表面エネルギー計算における不定性（III-rich～N-rich条件）。§2-3-1を参照。

温度が制限される。一方で、(0001)成長については、分解反応によって、成長可能な最高温度が制限されると考えられる。各面方位での成長駆動力の比較を図3.21に示す。この図からは、適切な成長温度に面方位依存性があることをよく理解できる。

InN(0001)について、約650°CでIn monolayer構造からideal構造に遷移するときに $\Delta P$ は極めて小さくなる。したがって、表面構造がIn bilayer構造、In monolayer構造のときには、拡散輸送律速での成長が可能である。赤線の $\Delta P$ は表面構造が遷移するときに急激に低下する一方で、青線の $\Delta P$ は600°C付近で既に8割程度に低下している。したがって、適切な成長温度の上限は600~650°Cの間である。一般に、実験で用いられる成長温度は550~650°Cの間であり[26-29]、GaN(0001)成長の場合と同様に、十分な成長駆動力が得られる最高の温度が利用されていたことがわかった。InN(0001)について、赤・青線の $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$ は黒線の $p_{\text{Ga}}^{\text{eq}}$ よりも小さく示されている。これは、前節で述べたように、表面相のエネルギーを計算する際の、 $E_{\text{H}}$ 見積もりの誤差の影響である。したがって、4N-H表面はバルクと同程度の平衡分圧をもつものと解釈すべきである。 $\Delta P$ に関しても同様で、バルク平衡分圧に対する駆動力と同程度であると考えればよい。したがって、この場合は分解反応によって、最高の成長温度が制限されると考えられる。分解反応を抑制することで、成長温度の高温化が可能であると考えられるが、これは、§2-4で述べた松岡らの加圧有機金属気相成長法[30-38]のコンセプトと合致している。実際この成長法では、700°Cを超える高温でも成長が行われている[30]。黒線は700°C付近から $\Delta P$ の低下が見られる。InN(1010)について、約600°CでIn bilayer構造から4N-H構造に遷移するに伴って、駆動力が減少しはじめる。650°C前後で駆動力は極めて小さくなる。このように、最高の成長温度は成長反応の駆動力によって制限され、(0001)成長の場合と同程度の温度になった。InN成長駆動力の面方位依存性についてまとめる。GaN成長の場合と同様の傾向が見られた。すなわち、(0001)、(1010)成長については、成長反応の駆動力が極めて小さくなることによって、成長に適した（拡散輸送律速で成長可能な）最高温度が制限される。一方で、(0001)成長については、分解反応によって、成長可能な最高温度が制限されると考えられる。このことは、加圧有機金属気相成長法によって成長温度の高温化が可能である事実とも良く合う。各面方位の駆動力の比較を図3.22に示す。

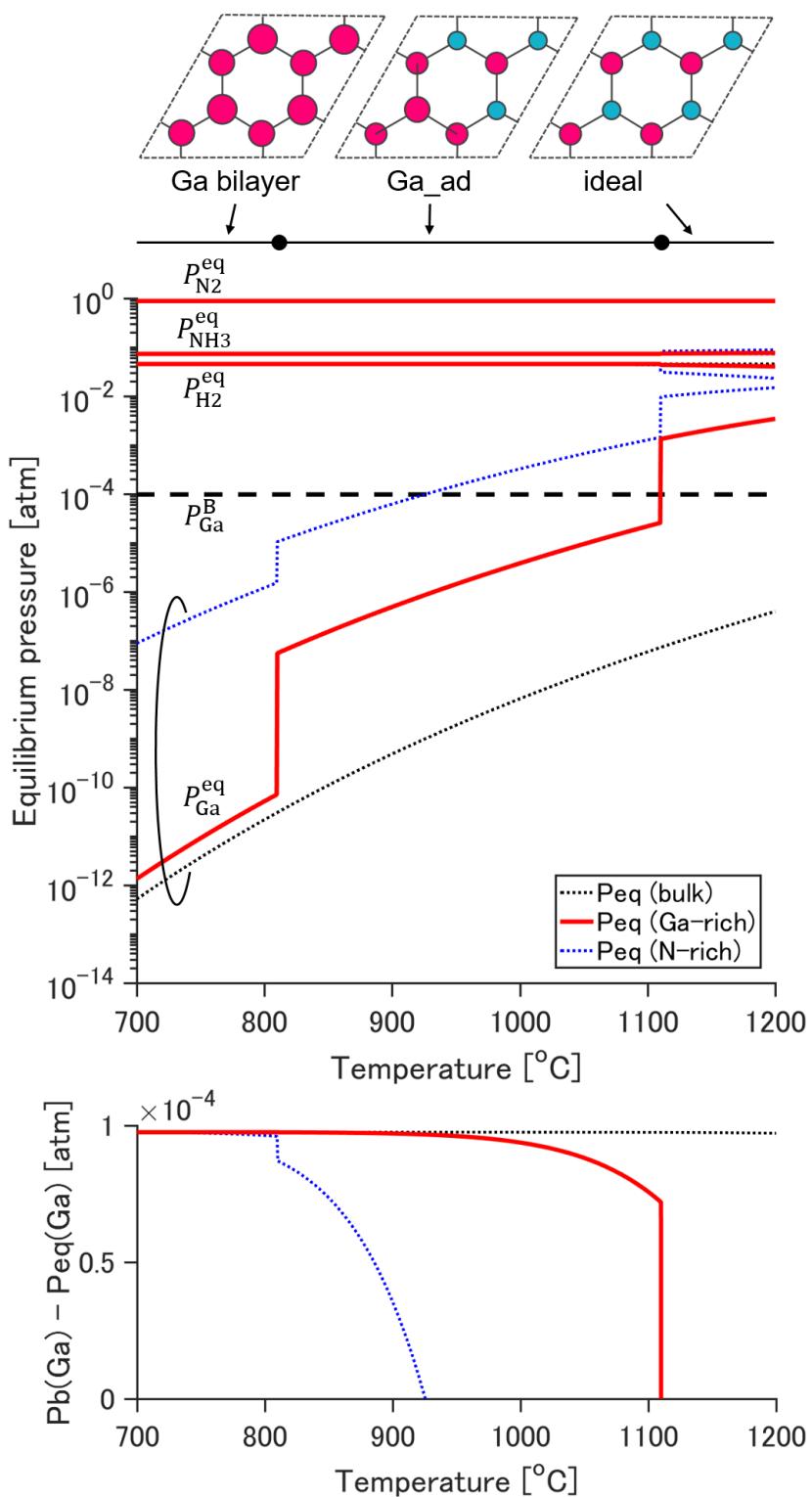


図 3.15 GaN(0001)における各ガス種の平衡分圧および成長駆動力.

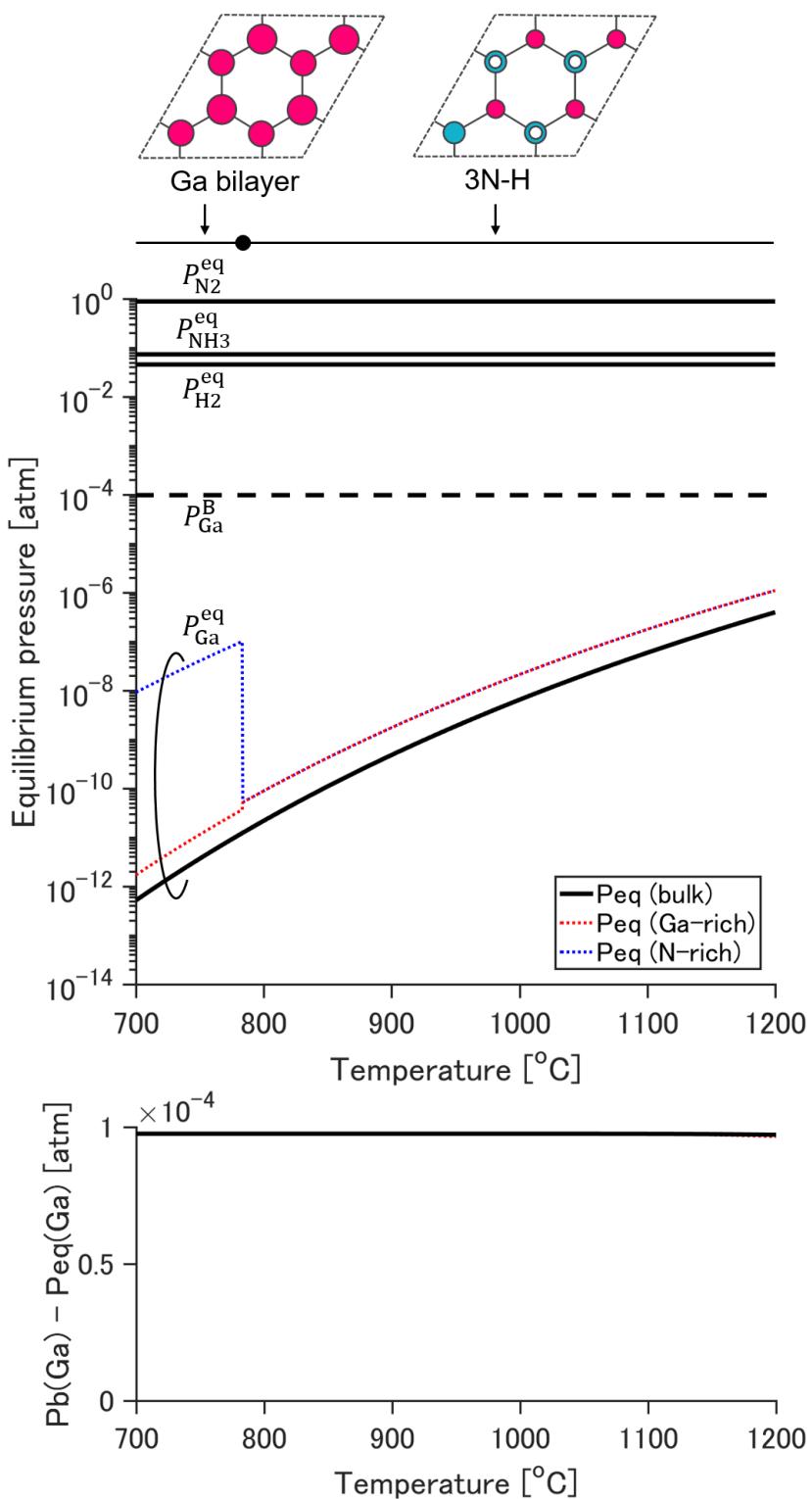


図 3.16 GaN(0001)における各ガス種の平衡分圧および成長駆動力.

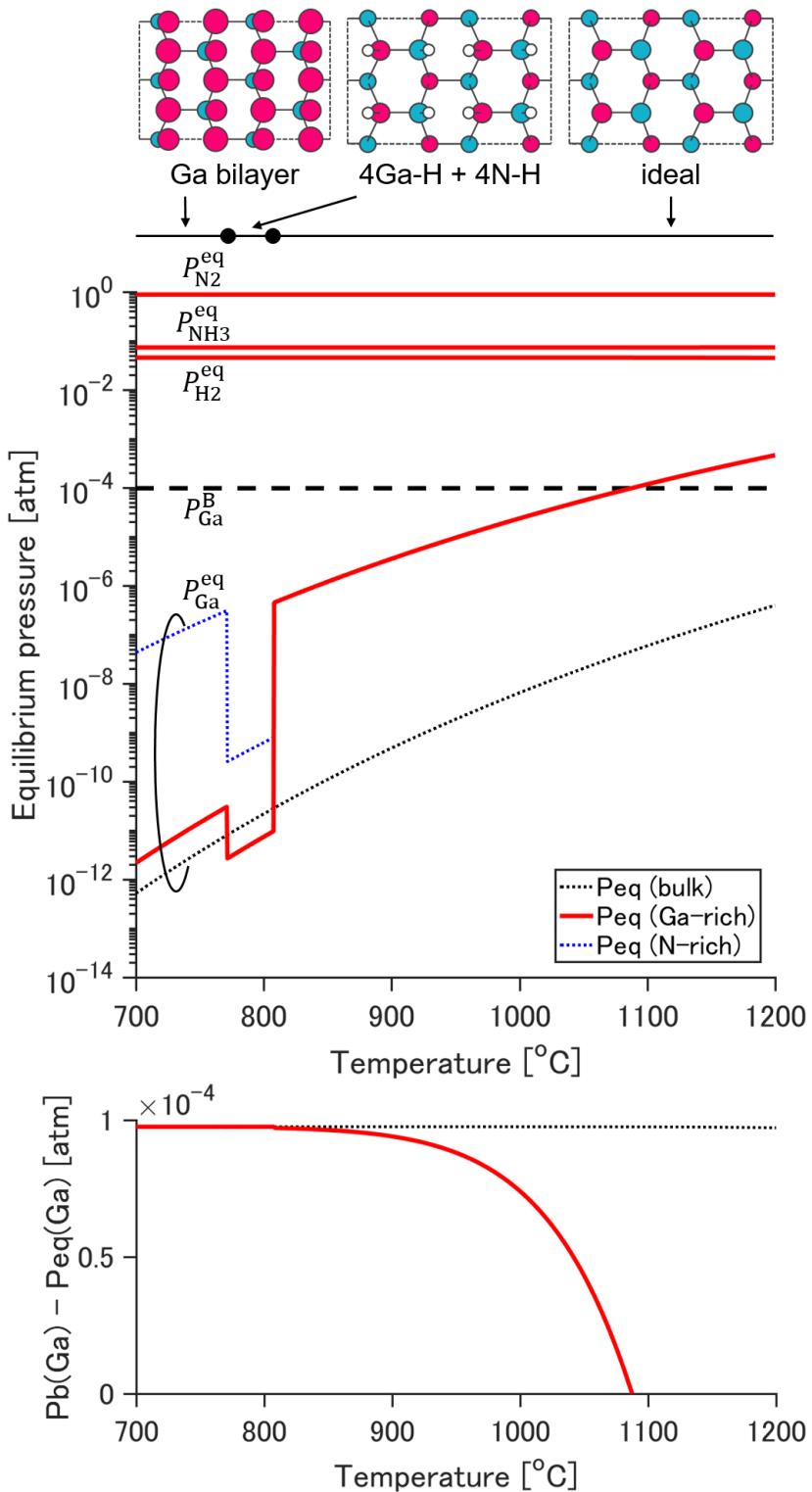


図 3.17 GaN(10\bar{1}0)における各ガス種の平衡分圧および成長駆動力.

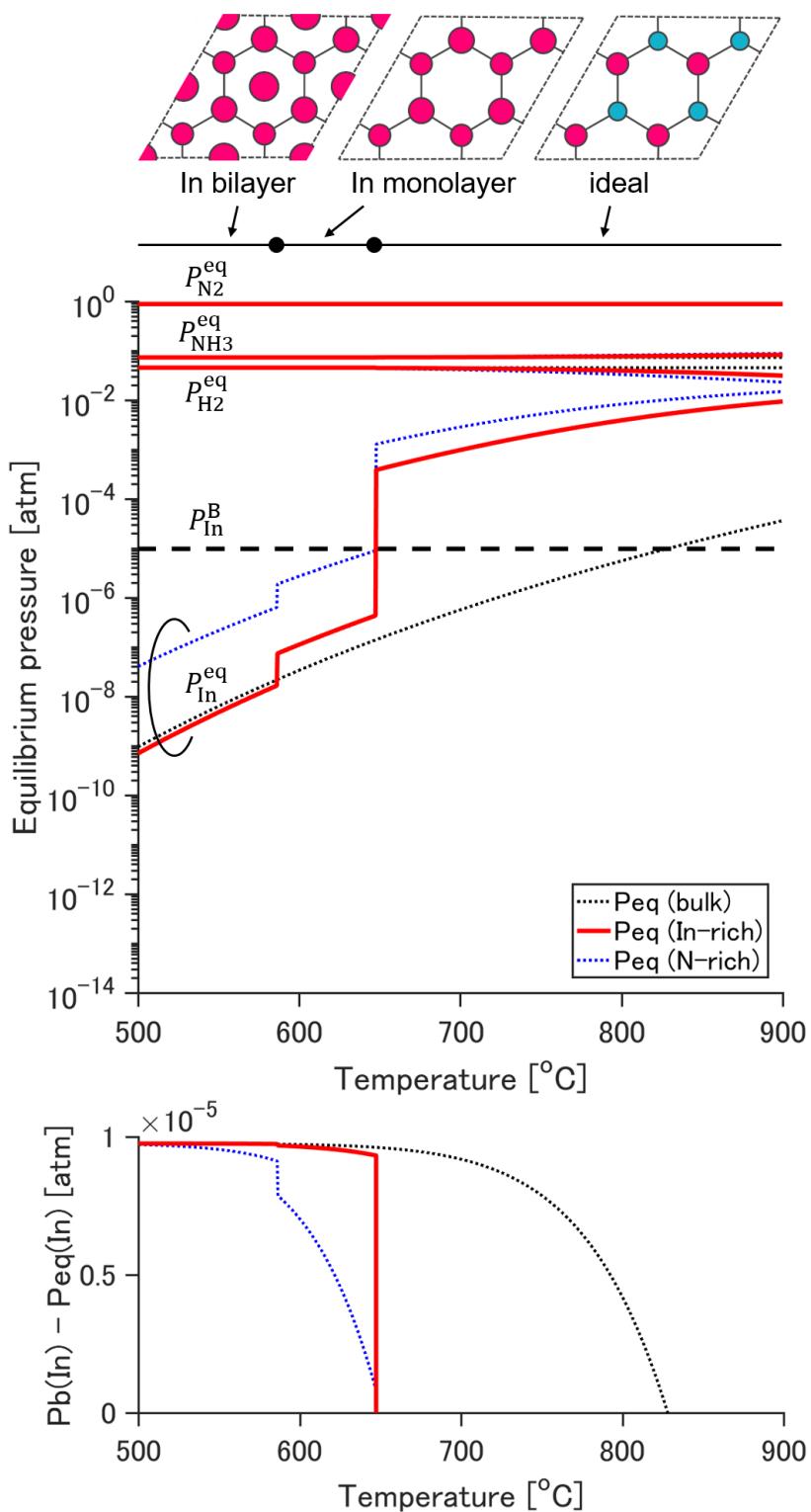


図 3.18 InN(0001)における各ガス種の平衡分圧および成長駆動力。

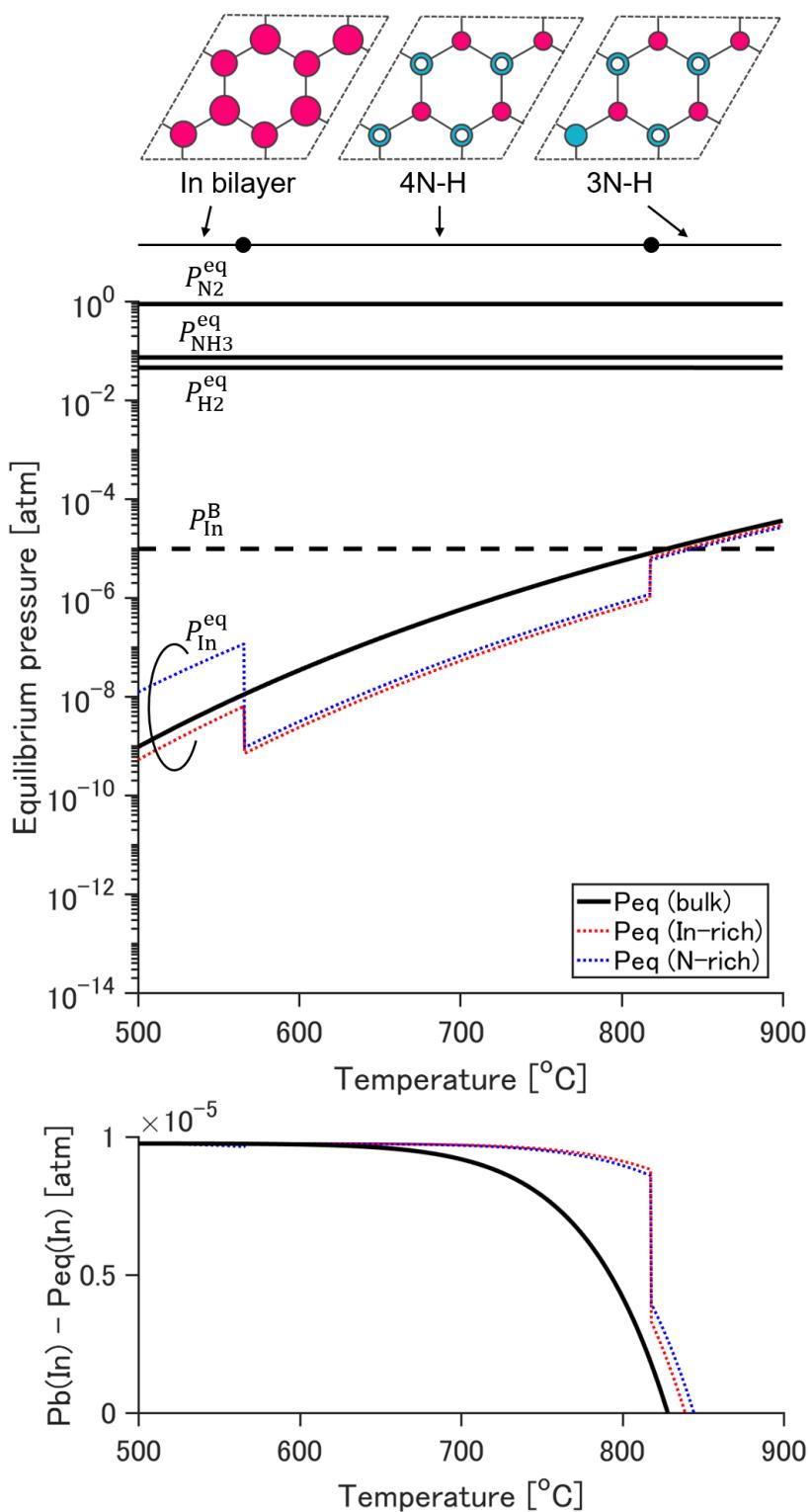


図 3.19 InN(0001)における各ガス種の平衡分圧および成長駆動力。

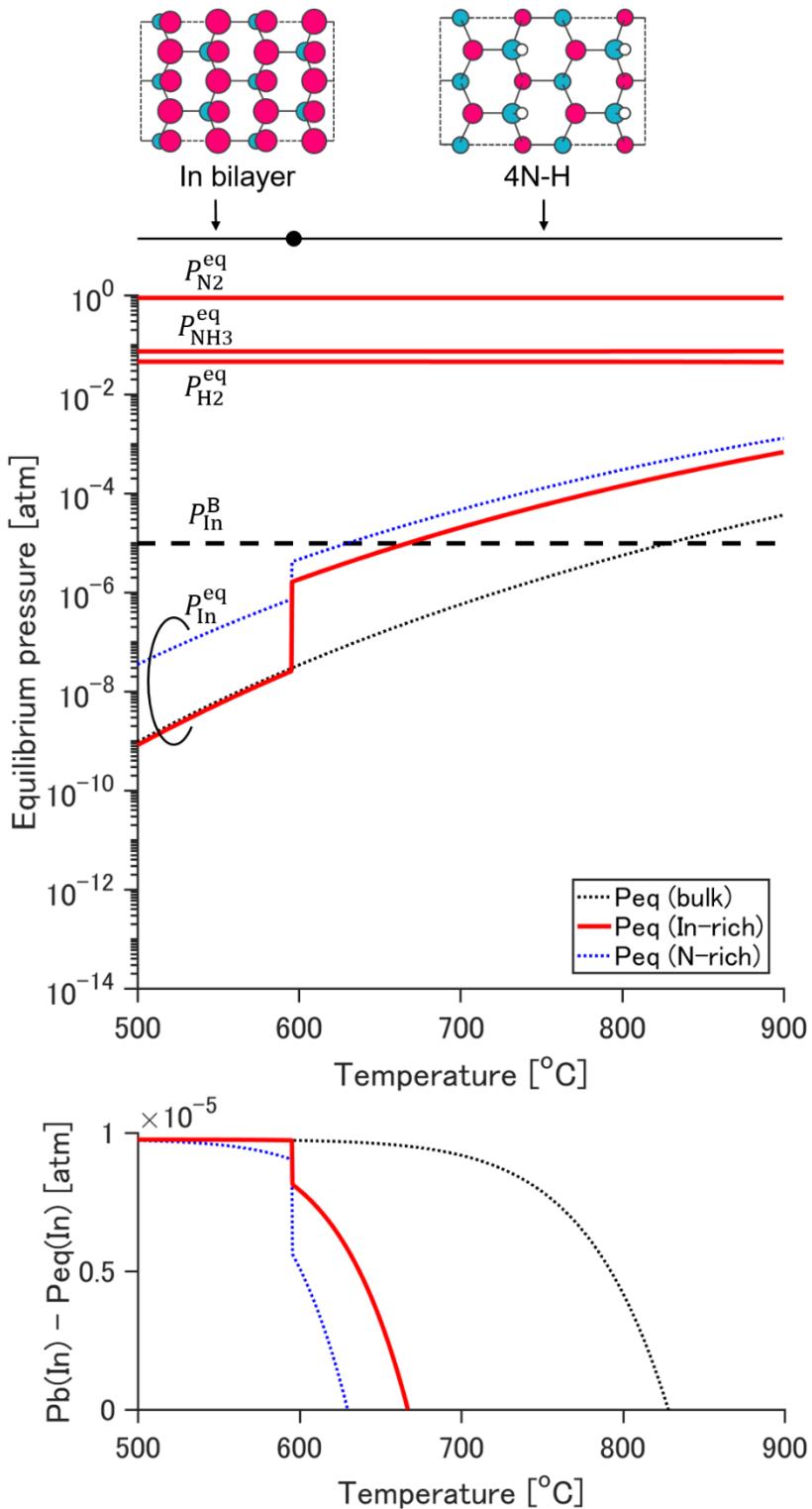


図 3.20 InN(10\bar{1}0)における各ガス種の平衡分圧および成長駆動力。

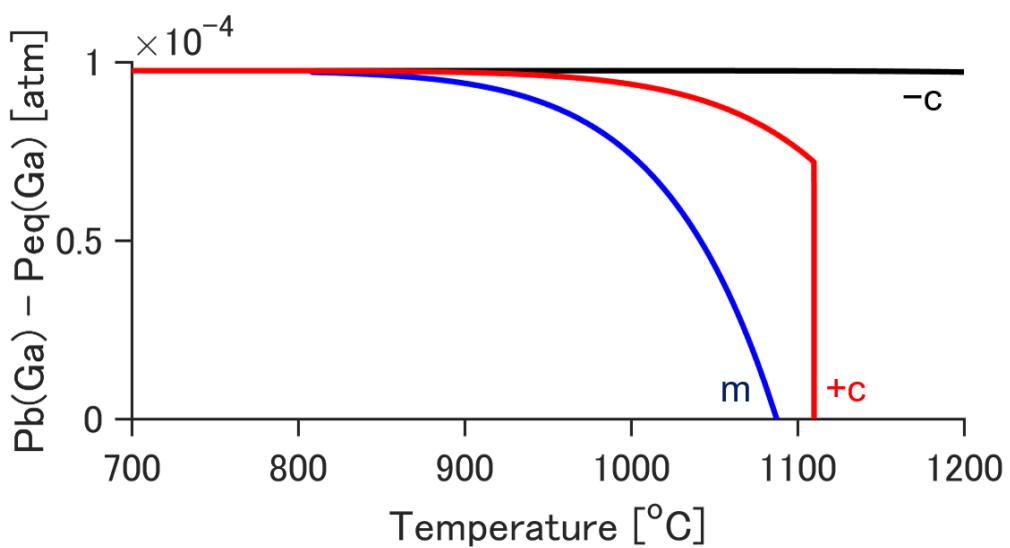


図 3.21 GaN MOVPE における成長駆動力の面方位依存性.

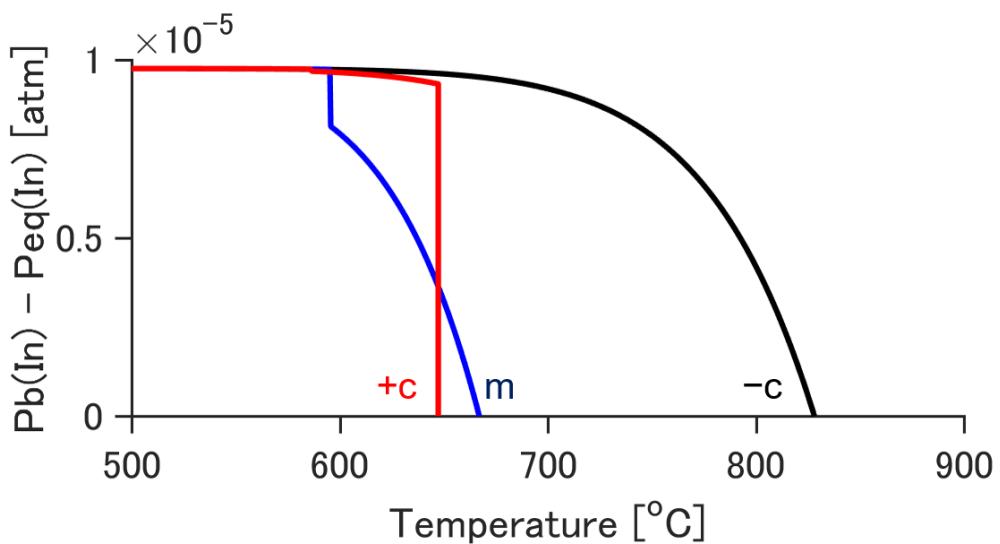


図 3.22 InN MOVPE における成長駆動力の面方位依存性.

### §3-4. 総括

§3-1 では、化合物半導体気相成長において、研究の指針を与え、実験結果の解析にも活用されてきた熱力学解析モデルについて解説した。モデルの概要と適用範囲を示した後に、平衡分圧を計算するための方程式の導出を行った。また、いくつかの解析例を示した。

§3-2 では、前節で解説した熱力学解析モデル（従来モデル）に基づいて、気相成長の面方位依存性、さらには表面構造（表面再構成）の遷移の影響まで考慮するための改良を試みた。新しいモデルは、従来モデルの標準反応ギブズエネルギーを修正することによって与えられる。この修正には絶対表面エネルギーが必要であり、第2章の計算があつてはじめて実行可能となる。この修正に伴って、モデルの解釈も改められる必要があり、詳しく議論した。

§3-3 では、はじめに、第2章で示した手法に基づいて、GaN および InN(10\bar{1}0)面の表面相図と表面形成エネルギーを示した。次に GaN および InN の(0001), (000\bar{1}), (10\bar{1}0) 面に対して、前節で提案したモデルに基づく熱力学解析結果を示した。(0001)面と(10\bar{1}0)面において、モデルの解析結果から十分な成長駆動力が存在すると予測される最高の温度と、実際に実験で利用されている成長温度は良く一致した。(000\bar{1})面においては、(0001)面や(10\bar{1}0)面よりも、高温まで成長駆動力が存在するという解析結果が得られた。この場合の成長可能な最高温度は、分解反応 ( $\text{GaN(s)} \rightarrow \text{Ga(g)} + 1/2 \text{N}_2(\text{g})$ ) が成長反応 ( $\text{Ga(g)} + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaN(s)} + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$ ) よりも優位になりはじめる温度と考えられ、分解反応の抑制による高温成長の可能性が示された。

## 参考文献

- [1] 関寿, 繁嶺明伯. (1990). 化合物半導体の気相-固相平衡データとデータベース化. *新熱測定の進歩*, 1, 23-38.
- [2] 繁嶺明伯・関寿 (1999) 「4章 結晶成長の熱力学」赤崎勇編『III族窒化物半導体』培風館.
- [3] 関寿・繁嶺明伯 (2002) 「2章 2.2節 固気平衡からの成長」中嶋一雄編『エピタキシャル成長のメカニズム』共立出版.
- [4] Shaw, D. W. (1974). Mechanisms in Vapour Epitaxy of Semiconductors. In C. H. L. Goodman (ED.), *Crystal Growth Theory and Techniques Volume 1* (pp. 1-48). Springer Science+Business Media.
- [5] Leys, M. R., & Veenvliet, H. (1981). A study of the growth mechanism of epitaxial GaAs as grown by the technique of metal organic vapour phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 55(1), 145-153.
- [6] Nishizawa, J., & Kurabayashi, T. (1983). On the reaction mechanism of GaAs MOCVD. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(2), 413-417.
- [7] Nagamatsu, K., Nitta, S., Ye, Z., Nagao, H., Miki, S., Honda, Y., & Amano, H. (2017). Decomposition of trimethylgallium and adduct formation in a metalorganic vapor phase epitaxy reactor analyzed by high-resolution gas monitoring system. *Physica Status Solidi B*, 254(8), 1600737.
- [8] Sekiguchi, K., Shirakawa, H., Chokawa, K., Araida, M., Kangawa, Y., Kakimoto, K., & Shiraishi, K. (2017). Thermodynamic considerations of the vapor phase reactions in III-nitride metal organic vapor phase epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(4S), 04CJ04.
- [9] Koukitu, A., Takahashi, N., & Seki, H. (1997). Thermodynamic study on metalorganic vapor-phase epitaxial growth of group III nitrides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(9A), L1136.
- [10] Lamoreaux, R. H., Hildenbrand, D. L., & Brewer, L. (1987). High-Temperature Vaporization Behavior of Oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16(3), 419-443.
- [11] Glushkov, V. P., Gurvich, L. V., Bergman, G. A., Veitz, I. V., Medvedev, V. A., Khachkurov, G. A., & Yungman, V. A. (1981). *Thermodynamic data for individual substances*. High Temperature Institute, State Institute of Applied Chemistry, National Academy of Sciences of the USSR, Moscow.
- [12] Chase Jr, M. W. (1985). JANAF thermodynamical tables. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14.
- [13] Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., & Nuttall, R. L. (1982). The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected

- values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2, Suppl. 2.
- [14] Barin, I., Knacke, O., & Kubaschewski, O. (1977). *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Verlag Stahleisen, Berlin.
- [15] Koukitu, A., & Seki, H. (1997). Thermodynamic analysis on molecular beam epitaxy of GaN, InN and AlN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(6B), L750.
- [16] Keller, S., Fichtenbaum, N. A., Furukawa, M., Speck, J. S., DenBaars, S. P., & Mishra, U. K. (2007). Growth and characterization of N-polar InGaN/GaN multiquantum wells. *Applied Physics Letters*, 90(19), 191908.
- [17] Chichibu, S. F., Kagaya, M., Corfdir, P., Ganière, J. D., Deveaud-Plédran, B., Grandjean, N., Kubo, S., & Fujito, K. (2012). Advantages and remaining issues of state-of-the-art m-plane freestanding GaN substrates grown by halide vapor phase epitaxy for m-plane InGaN epitaxial growth. *Semiconductor Science and Technology*, 27(2), 024008.
- [18] Wernicke, T., Schade, L., Netzel, C., Rass, J., Hoffmann, V., Ploch, S., Knauer, A., Weyers, M., Schwarz, U., & Kneissl, M. (2012). Indium incorporation and emission wavelength of polar, nonpolar and semipolar InGaN quantum wells. *Semiconductor Science and Technology*, 27(2), 024014.
- [19] Fichtenbaum, N. A., Mates, T. E., Keller, S., DenBaars, S. P., & Mishra, U. K. (2008). Impurity incorporation in heteroepitaxial N-face and Ga-face GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 310(6), 1124-1131.
- [20] Tanaka, A., Barry, O., Nagamatsu, K., Matsushita, J., Deki, M., Ando, Y., Kushimoto, M., Nitta, S., Honda, Y., & Amano, H. (2017). Facet dependence of leakage current and carrier concentration in m-plane GaN Schottky barrier diode fabricated with MOVPE. *Physica Status Solidi A*, 214(8), 1600829.
- [21] Amano, H. (2015). Nobel Lecture: Growth of GaN on sapphire via low-temperature deposited buffer layer and realization of p-type GaN by Mg doping followed by low-energy electron beam irradiation. *Reviews of Modern Physics*, 87(4), 1133.
- [22] Yamaguchi, S., Kosaki, M., Watanabe, Y., Yukawa, Y., Nitta, S., Amano, H., & Akasaki, I. (2001). Metalorganic vapor phase epitaxy growth of crack-free AlN on GaN and its application to high-mobility AlN/GaN superlattices. *Applied Physics Letters*, 79(19), 3062-3064.
- [23] Nakamura, S., Mukai, T., & Senoh, M. (1992). Si- and Ge-doped GaN films grown with GaN buffer layers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(9R), 2883.
- [24] Barry, O. I., Tanaka, A., Nagamatsu, K., Bae, S. Y., Lekhal, K., Matsushita, J., Deki, M., Nitta, S., Honda, Y., & Amano, H. (2017). Effect of V/III ratio on the surface morphology and electrical properties of m-plane (10-10) GaN homoepitaxial layers. *Journal of Crystal Growth*, 468, 552-556.

- [25] Kelchner, K. M., Kuritzky, L. Y., Nakamura, S., DenBaars, S. P., & Speck, J. S. (2015). Stable vicinal step orientations in m-plane GaN. *Journal of Crystal Growth*, 411, 56-62.
- [26] Yamamoto, A., Murakami, Y., Koide, K., Adachi, M., & Hashimoto, A. (2001). Growth temperature dependences of MOVPE InN on sapphire substrates. *Physica Status Solidi B*, 228(1), 5-8.
- [27] Maleyre, B., Briot, O., & Ruffenach, S. (2004). MOVPE growth of InN films and quantum dots. *Journal of Crystal Growth*, 269(1), 15-21.
- [28] Suihkonen, S., Sormunen, J., Rangel-Kuoppa, V. T., Koskenvaara, H., & Sopanen, M. (2006). Growth of InN by vertical flow MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 291(1), 8-11.
- [29] Jamil, M., Arif, R. A., Ee, Y. K., Tong, H., Higgins, J. B., & Tansu, N. (2008). MOVPE of InN films on GaN templates grown on sapphire and silicon(111) substrates. *Physica Status Solidi A*, 205(7), 1619-1624.
- [30] 松岡隆志 (2012) 『温度安定性に優れた光通信用 InN 半導体レーザの研究』CREST 研究終了報告書. [https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/s-houkoku/08\\_04.pdf](https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/s-houkoku/08_04.pdf)
- [31] Matsuoka, T. (2015). Overview of Nitride Semiconductors. *International Journal of Optomechatronics*, 9(1), 1-8.
- [32] Zhang, Y., Liu, Y., Kimura, T., Hirata, M., Prasertsuk, K., Ji, S., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2011). Effect of growth temperature on structure properties of InN grown by pressurized-reactor metalorganic vapor phase epitaxy. *Physica Status Solidi C*, 8(2), 482-484.
- [33] Kim, J. G., Kamei, Y., Kimura, A., Hasuike, N., Harima, H., Kisoda, K., Liu, Y. H., & Matsuoka, T. (2012). Raman-scattering characterization of InN films grown by pressurized metal organic vapor phase epitaxy. *Physica Status Solidi B*, 249(4), 779-783.
- [34] Prasertsuk, K., Hirata, M., Liu, Y., Kimura, T., Zhang, Y., Iwabuchi, T., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2012). Relationship between residual carrier density and phase purity in InN grown by pressurized-reactor MOVPE. *Physica Status Solidi C*, 9(3-4), 681-684.
- [35] Zhang, Y., Kimura, T., Prasertsuk, K., Iwabuchi, T., Kumar, S., Liu, Y., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2013). Optical properties of InN films grown by pressurized-reactor metalorganic vapor phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 536, 152-155.
- [36] Matsuoka, T., Liu, Y., Kimura, T., Zhang, Y., Prasertsuk, K., & Katayama, R. (2011, January). Paving the way to high-quality indium nitride: the effects of pressurized reactor. In *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices VIII* (Vol. 7945, p. 794519). International Society for Optics and Photonics.
- [37] Iwabuchi, T., Liu, Y., Kimura, T., Zhang, Y., Prasertsuk, K., Watanabe, H., Usami, N., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2012). Effect of phase purity on dislocation density of pressurized-reactor metalorganic vapor phase epitaxy grown InN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(4S), 04DH02.

- [38] Kimura, T., Prasertsuk, K., Zhang, Y., Liu, Y., Hanada, T., Katayama, R., & Matsuoka, T. (2012). Phase diagram on phase purity of InN grown pressurized-reactor MOVPE. *Physica Status Solidi C*, 9(3-4), 654-657.

## 第4章 最急エントロピー勾配量子熱力学に基づく化学吸着

### §4-1. 最急エントロピー勾配量子熱力学

#### §4-1-1. 基礎と先行研究[1]

最急エントロピー勾配量子熱力学 (steepest-entropy-ascent quantum thermodynamics, SEAQT) は熱力学アンサンブルに基づく第一原理的な枠組みである。平衡から遠い非平衡状態であっても取り扱うことができ、力学的な手法（例えば、分子動力学）よりも、はるかに低い計算コストで非平衡過程の挙動を予測することができる。今日に至るまで、枠組みの開発、マルチスケールな時間・空間における反応系・非反応系への適用および実験との比較による検証が続けられてきた[2-25]。Grmela と Beretta の議論[6,7,26-28]に基づくと、非平衡の枠組みは、一般に、不可逆な緩和過程と可逆なダイナミクスの結合である。SEAQT では、不可逆な緩和過程は SEA 原理 (the principle of steepest entropy ascent) [2,3,29]に、すなわち、エネルギーや粒子数で制約された、状態空間におけるエントロピーの勾配ダイナミクスに従うものと考える。これは MEP 原理 (the principle of maximum entropy production) [30]と等価なものである。最近、Li と von Spakovsky により開発された状態密度法 (density of state method) [12]によって、SEAQT の計算可能な適用範囲は無限次元の状態空間にまで拡大した。その結果、実際的な工学問題のモデリングに対して有用なツールとなった。SEAQT の工学応用の一例に、固体酸化物形燃料電池のカソードにおける酸素およびクロム酸化物還元のモデリングがある[18,19]。このモデリングでは、物質拡散・熱拡散および電気化学反応・化学反応の連成が、マルチスケールな時間・空間にわたって、SEAQT という一つの枠組みの中で取り扱われている。この他にも、いくつかの実際的な系への SEAQT の適用が報告されている[11-17,20]。

#### §4-1-2. 運動方程式[12]

状態の発展の仕方は運動方程式によって記述される。SEAQTにおいて、状態は密度行列 $\hat{\rho}$ によって表現され、運動方程式の一般形は、

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] + \frac{1}{\tau(\hat{\rho})} \hat{D}(\hat{\rho}) \quad (4.1)$$

ここで、右辺第1項は量子リウヴィル方程式（時間依存シュレディンガー方程式）に従う可逆な状態発展を表し、 $\hat{H}$ はハミルトン演算子、 $\hbar$ はディラック定数である。右辺第2項は SEA 原理から導出される不可逆な状態発展を表し、 $\hat{D}$ は散逸演算子、 $\tau$ は緩和時間である。散逸演算子はヒルベルト空間における制約された勾配から導出されるが、このとき、ヒルベルト空間の幾何学的特徴を表す計量テンソルが特定されている必要がある。

特別な場合として、粒子が独立に分布している dilute Boltzmann gas 状態を考えるとき、状態は 1 粒子密度行列 (1 粒子固有状態の基底において対角行列) で表される。さらに、ヒルベルト空間の異なる次元が一様となる Fisher-Rao 計量を採用すると、式(4.1)の可逆項はなくなり、不可逆な緩和過程だけが残る。このような可逆項と不可逆項が連成しない形式の運動方程式によって、孤立な化学反応系を取り扱う。いま、密度行列は対角であるから、状態は対角要素で  $\{p_k\}$  と表される。これは、系のエネルギー固有値  $\{\epsilon_k\}$  に対する確率分布である。すなわち、エネルギー固有値  $\epsilon_k$  をもつ固有状態  $|\phi_k\rangle$  が確率  $p_k$  で現れるような熱力学的状態について考えている。固有状態のラベル  $k$  に代わって、エネルギー準位のラベル  $j$  を用い、 $\epsilon_j$  での縮重重度を  $n_j$ 、 $\epsilon_j$  をもつ固有状態の確率の和を  $p_j$  とする。系の熱力学的状態  $\{p_j\}$  によって、系の熱力学的状態量であるエネルギーおよびフォン・ノイマンエントロピー [31,32] を表すと、それぞれ、

$$E = \langle e \rangle = \sum_j p_j \epsilon_j \quad (4.2)$$

$$S = \langle s \rangle = \sum_j -p_j \ln \left( \frac{p_j}{n_j} \right) \quad (4.3)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$  はアンサンブル平均を意味する。いま孤立系を考えているので、次式の質量保存則、エネルギー保存則を満足する必要がある。

$$I = \sum_j p_j = 1 \quad (4.4)$$

$$E = \sum_j p_j \epsilon_j = \text{constant} \quad (4.5)$$

散逸演算子  $\widehat{D}$  は SEA 原理から導出されたのであった。すなわち、状態  $(\{p_j\})$  空間において、保存則による制約を満たす最大のエントロピー勾配の方向に沿って、時々刻々と状態は発展する。状態空間における確率  $I$ 、エネルギー  $E$  およびエントロピー  $S$  の勾配を  $\mathbf{g}_I$ 、 $\mathbf{g}_E$ 、 $\mathbf{g}_S$  とすると、 $\mathbf{g}_I$  と  $\mathbf{g}_E$  が張る多様体  $L(\mathbf{g}_I, \mathbf{g}_E)$  に垂直な  $\mathbf{g}_S$  の成分  $\mathbf{g}_{S \perp L(\mathbf{g}_I, \mathbf{g}_E)}$  が、その状態発展の方向である。図 4.1 に 3 次元ではあるが、イメージ図を示す。

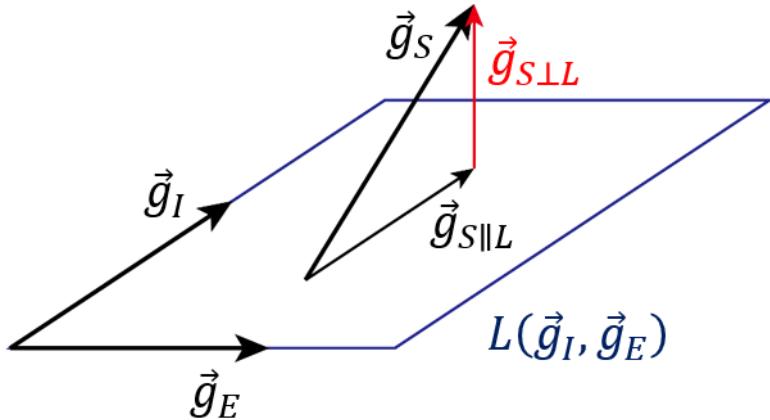


図 4.1 状態発展の方向のイメージ図.

グラム行列式の比の形で,

$$\mathbf{g}_{S\perp L(g_I, g_E)} = \frac{\begin{vmatrix} \mathbf{g}_S & \mathbf{g}_I & \mathbf{g}_E \\ (\mathbf{g}_S, \mathbf{g}_I) & (\mathbf{g}_I, \mathbf{g}_I) & (\mathbf{g}_E, \mathbf{g}_I) \\ (\mathbf{g}_S, \mathbf{g}_E) & (\mathbf{g}_I, \mathbf{g}_E) & (\mathbf{g}_E, \mathbf{g}_E) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (\mathbf{g}_I, \mathbf{g}_I) & (\mathbf{g}_E, \mathbf{g}_I) \\ (\mathbf{g}_I, \mathbf{g}_E) & (\mathbf{g}_E, \mathbf{g}_E) \end{vmatrix}} \quad (4.6)$$

ここで,  $(\dots, \dots)$ は内積を表す. したがって, Fisher-Rao 計量で, dilute Boltzmann gas 状態の孤立系に対する運動方程式は次のように書き下せる[12].

$$\frac{dp_j}{dt} = \frac{1}{\tau} \begin{vmatrix} -p_j \ln\left(\frac{p_j}{n_j}\right) & p_j & p_j \epsilon_j \\ \langle s \rangle & 1 & \langle e \rangle \\ \langle es \rangle & \langle e \rangle & \langle e^2 \rangle \\ \hline 1 & \langle e \rangle & |\langle e \rangle| \\ \langle e \rangle & \langle e^2 \rangle & |\langle e^2 \rangle| \end{vmatrix} \quad (4.7)$$

ここで,  $\langle es \rangle$ ,  $\langle e^2 \rangle$ はアンサンブル平均として,

$$\langle es \rangle = \sum_j -p_j \epsilon_j \ln\left(\frac{p_j}{n_j}\right) \quad (4.8)$$

$$\langle e^2 \rangle = \sum_j p_j \epsilon_j^2 \quad (4.9)$$

次のような行列式を定義すると, 式(4.7)は簡潔な形になる.

$$A_1 = \begin{vmatrix} 1 & \langle e \rangle \\ \langle e \rangle & \langle e^2 \rangle \end{vmatrix} \quad (4.10)$$

$$A_2 = \begin{vmatrix} \langle s \rangle & \langle e \rangle \\ \langle es \rangle & \langle e^2 \rangle \end{vmatrix} \quad (4.11)$$

$$A_3 = \begin{vmatrix} \langle s \rangle & 1 \\ \langle es \rangle & \langle e \rangle \end{vmatrix} \quad (4.12)$$

$$\frac{dp_j}{dt} = \frac{1}{\tau} \left( -p_j \ln \left( \frac{p_j}{n_j} \right) - p_j \frac{A_2}{A_1} + p_j \epsilon_j \frac{A_3}{A_1} \right) \quad (4.13)$$

一般に、緩和時間 $\tau$ は状態の関数であり、運動方程式の解は実時間における時々刻々の状態発展の経路を与える。一方で、この緩和時間を定数において運動方程式の解は状態発展の経路のみを与えて、途中の各状態を通過する実時間についての情報は与えない。どちらの場合の経路も同一なものであることが、実時間から無次元時間への変数変換で理解される[12]。すなわち、式(4.13)の $\tau$ を定数1として解くとき、 $t$ は無次元時間である。以上の運動方程式をODEソルバーで解くと、ある非平衡な初期状態から平衡な終状態に至るまでの状態発展、すなわち、非平衡な途中状態すべてがわかる。平衡状態は次のカノニカル分布で与えられ、このときエントロピーは最大値をとる。

$$p_j = \frac{n_j \exp \left( -\frac{\epsilon_j}{k_B T} \right)}{Z} \quad (4.14)$$

$$Z = \sum_j n_j \exp \left( -\frac{\epsilon_j}{k_B T} \right) \quad (4.15)$$

ここで、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は平衡温度、 $Z$ は分配関数である。カノニカル分布以外のすべての分布は、非平衡状態を与える。非平衡状態においては、部分系の仮平衡状態(subsystem hypoequilibrium state)という概念が導入される[12]。系の固有状態を $M$ 個のグループに分割する。このグループ一つ一つを部分系といい、部分系のエネルギー構造を $\{\epsilon_{j,m}\}$ 、 $\{n_{j,m}\}$ 、( $m = 1, 2, \dots, M$ ,  $j = 1, 2, \dots, W_m$ )と表す。 $m$ は部分系のラベル、 $j$ は部分系内のエネルギー準位のラベルである。各部分系内でカノニカル分布が達成されているとき、すなわち、すべての $m$ に対して、

$$p_{j,m} = P_m \frac{n_{j,m} \exp\left(-\frac{\epsilon_{j,m}}{k_B T_m}\right)}{Z_m} \quad (4.16)$$

$$Z_m = \sum_j n_{j,m} \exp\left(-\frac{\epsilon_{j,m}}{k_B T_m}\right) \quad (4.17)$$

であるとき、系は  $M$  次の仮平衡にあるという。ここで、 $T_m$  は部分系温度という。 $P_m$  は部分系内の確率の総和である。あらゆる非平衡状態は、ある次数の仮平衡状態にある。最も平衡からかけ離れている状況では、 $M$  は固有状態の数に等しい。式(4.13)の運動方程式による状態発展において、一度、仮平衡に達した部分系は、その後も仮平衡状態に保たれることがわかっている[12]。同様に、それぞれに仮平衡にあった 2 つの部分系同士が平衡したならば、すなわち、その 2 つの部分系にわたってカノニカル分布が達成されたならば、その後もそれらの間の仮平衡状態は保たれる。そうして最終的に、系全体での平衡に達する(図 4.2)。ここで、時間発展  $P_m(t)$  や  $T_m(t)$  は部分系間の確率輸送、熱輸送を説明している。

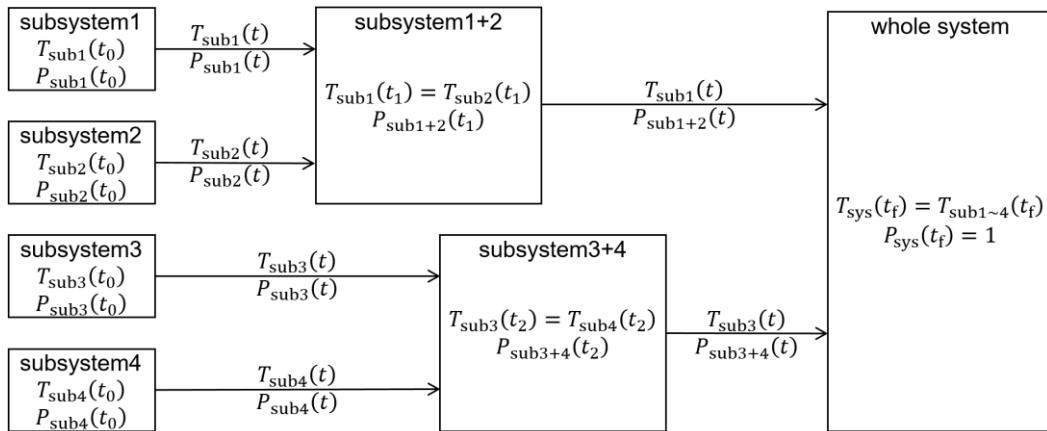


図 4.2 部分系の仮平衡が進み、全系の平衡に至るイメージ。

SEAQT ではエネルギー固有構造によって系が定義され、エネルギー準位の数と等しい次元をもつ状態空間で運動方程式を解く。いま取り扱いたいのは化学反応系であるが、例えば、気体分子の並進運動のエネルギー準位は連続と見れるほどに密であり、状態空間の次元の数は膨大になる。したがって、実際に計算を実行することは不可能である。この問題を解消するため、Li と von Spakovsky は状態密度法 (density of state method) を開発した[12]。この手法は、同様のエネルギー準位にあって同様の確率をもつ状態は、同様の状態発展を示すという考えに従う。そこで、十分に近傍にあるエネルギー準位を

束ねて、束ねられた固有状態の数は縮重度によって考慮する擬似系（pseudosystem）が導入される。先ず、近傍にあるエネルギー準位 $\{\epsilon_j\}$ を束ねるための一定のエネルギー間隔を定める。極めて高いエネルギー準位がもつ確率は極めて小さいので、適切にカットオフエネルギー $\epsilon_{\text{cut}}$ を設定して、

$$e_i = \epsilon_{\text{ground}} + \frac{i}{R}(\epsilon_{\text{cut}} - \epsilon_{\text{ground}}), \quad i = 1, \dots, R \quad (4.18)$$

ここで、 $\epsilon_{\text{ground}}$ は基底エネルギー、 $i$ はエネルギー区間のラベル、 $R$ は区間の数である。すなわち、 $i$ 番目の区間は $[e_{i-1}, e_i]$ であり、区間の長さは $\Delta E = e_i - e_{i-1}$ 。この区間ごとにエネルギー準位のラベル $j$ を付して、 $\{\epsilon_j^i\}$ ,  $\{n_j^i\}$ , ( $i = 1, 2, \dots, R$ ,  $j = 1, 2, \dots, W_i$ ) と表すと、区間 $i$ 内で束ねられた固有値の数および平均値は、

$$N_i = \sum_{j=1}^{W_i} n_j^i \quad (4.19)$$

$$E_i = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{W_i} n_j^i \epsilon_j^i \quad (4.20)$$

と計算される。すなわち擬似系のエネルギー準位と縮重度は、 $\{E_i\}$ ,  $\{N_i\}$ , ( $i = 1, 2, \dots, R$ ) となる。擬似系に対する運動方程式は式(4.2), 式(4.3), 式(4.8)～式(4.13)において、 $\epsilon_j \rightarrow E_i$ ,  $n_j \rightarrow N_i$ ,  $p_j \rightarrow p_i$ と読み替えたものである。この擬似系に対する運動方程式と比較するために、次にオリジナル系の運動方程式について考える。区間 $i$ 内のエネルギー準位についての運動方程式を足し合わせると、

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{1}{\tau} \left( \langle s \rangle_i - P_i \frac{A_2}{A_1} + \langle e \rangle_i \frac{A_3}{A_1} \right) \quad (4.21)$$

ここで、

$$P_i = \sum_{j=1}^{W_i} p_j^i \quad (4.22)$$

$$\langle s \rangle_i = \sum_{j=1}^{W_i} -p_j^i \ln \left( \frac{p_j^i}{n_j^i} \right) \quad (4.23)$$

$$\langle e \rangle_i = \sum_{j=1}^{W_i} p_j^i \epsilon_j^i \quad (4.24)$$

いま、仮平衡にある部分系について考えているとする。次の擬似連続の条件 (quasicontinuous condition)

$$\Delta E = e_i - e_{i-1} \ll k_B T_m \quad (4.25)$$

を満たすとき、オリジナル系の  $P_i$  と擬似系の  $E_i$  がもつ確率は、ほとんどの区間  $i$ において等価になることが証明されている[12]。したがって、擬似系をオリジナル系の近似として用いることができる。エネルギー構造が状態密度

$$D(\epsilon) = C_0 \epsilon^{\alpha-1} \quad (4.26)$$

で与えられるとき、式(4.19)、式(4.20)の計算は、次の積分によって実行される。

$$N_i = \int_{e_i}^{e_i + \Delta E} D(\epsilon) d\epsilon = C_0 \int_{e_i}^{e_i + \Delta E} \epsilon^{\alpha-1} d\epsilon = \frac{C_0}{\alpha} [(e_i + \Delta E)^\alpha - e_i^\alpha] \quad (4.27)$$

$$E_i = \frac{1}{N_i} \int_{e_i}^{e_i + \Delta E} D(\epsilon) \epsilon d\epsilon = \frac{C_0}{N_i} \int_{e_i}^{e_i + \Delta E} \epsilon^\alpha d\epsilon = \frac{\alpha}{\alpha+1} \frac{(e_i + \Delta E)^{\alpha+1} - e_i^{\alpha+1}}{(e_i + \Delta E)^\alpha - e_i^\alpha} \quad (4.28)$$

以上の手続きをまとめ。まず、系のエネルギー固有構造から擬似系のエネルギー構造を構築する。その擬似系に初期状態を設定して、運動方程式を解くことにより状態発展を求める。特に、初期状態を適切な仮平衡状態に設定すれば、状態発展は部分系温度と部分系確率により特徴づけられる。

## §4-2. 吸着過程のモデリング

### §4-2-1. 系の定義

前節では、SEAQT の一般論、特に Li と von Spakovsky による定式化[12]について解説した。本節では、半導体表面における化学吸着過程の SEAQT モデリングを提案する。本研究では、次の反応メカニズムを対象とする。



ここで、 $S[\cdots]$ は表面を、 $\cdots(g)$ は気体分子を表している。すなわち、分子 B が表面 A に吸着して、表面 C となり、このとき分子 D が脱離する。系は、分子 B が吸着する前の部分系 1（反応物）と、分子 B が吸着した後の部分系 2（生成物）から構成される。部分系 1 は表面 A における吸着子 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, … と分子 B を含み、部分系 2 は表面 C における吸着子 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, … と分子 D を含むように定義する。このとき、表面 A と表面 C は、吸着子の違い以外は、同様であるものとする。部分系 1 に含まれる原子の種類と数は、部分系 2 に含まれる原子の種類と数に当然等しい。図 4.3 に式(4.29)の反応メカニズムのイメージ図を示す。

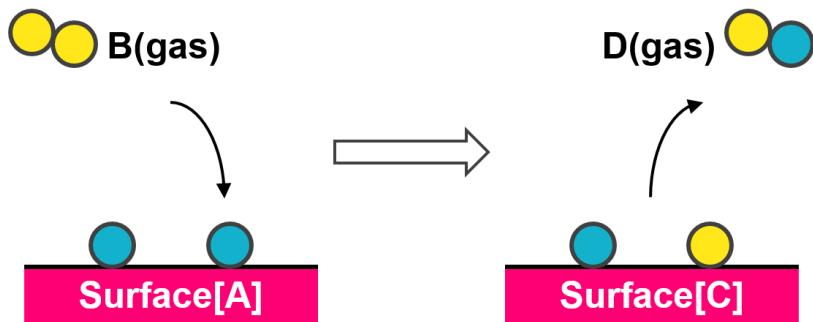


図 4.3 反応メカニズムのイメージ図。

部分系 1 および部分系 2 のエネルギー固有構造を構築し、部分系 1 のエネルギー準位に分布する確率と部分系 2 のエネルギー準位に分布する確率とを比較することで、反応の進行度を理解することができる。そのために、§4-2-2 では、分子および吸着子のエネルギー固有構造の構築方法を示し、§4-2-3 では、部分系および全系のエネルギー固有構造の構築方法を示す。系のエネルギー固有構造が決定すれば、初期状態から運動方程式を解くことで、吸着反応の非平衡発展を求めることができる。

## §4-2-2. 分子と吸着子のエネルギー固有構造

分子の並進・回転・振動の自由度を、それぞれ、無限ポテンシャル井戸・剛体回転子・調和振動子モデルで近似する。並進自由度の状態密度 $D_{\text{tra}}$ は、

$$D_{\text{tra}}(\epsilon_{\text{tra}}) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_{\text{tra}}^{\frac{1}{2}} \quad (4.30)$$

ここで、 $\epsilon_{\text{tra}}$ は並進自由度のエネルギー、 $h$ はプランク定数、 $V$ は体積、 $m$ は分子の質量である。回転自由度の状態密度 $D_{\text{rot}}$ は、直線回転子 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ )、球対称回転子 ( $\text{CH}_4$ ) に対して、それぞれ、

$$D_{\text{rot}}^{\text{linear}}(\epsilon_{\text{rot}}) = \frac{1}{\sigma B} \quad (4.31)$$

$$D_{\text{rot}}^{\text{spherical}}(\epsilon_{\text{rot}}) = \frac{2}{\sigma B^{\frac{3}{2}}} \epsilon_{\text{rot}}^{\frac{1}{2}} \quad (4.32)$$

対称回転子 ( $\text{NH}_3$ ) に対しては、近似的に、

$$D_{\text{rot}}^{\text{symmetric}}(\epsilon_{\text{rot}}) = \frac{2}{\sigma (B_{\text{av}})^{\frac{3}{2}}} \epsilon_{\text{rot}}^{\frac{1}{2}} \quad (4.33)$$

$$B_{\text{av}} = (ABC)^{\frac{1}{3}} \quad (4.34)$$

ここで、 $\epsilon_{\text{rot}}$ は回転自由度のエネルギー、 $\sigma$ は対称数、 $B$  (および $A$ ,  $C$ ) は回転定数であり、

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} \quad (4.35)$$

ここで、 $I_B$  (および $I_A$ ,  $I_C$ ) は慣性モーメントである。また、振動自由度のエネルギー準位 $\epsilon_{\text{vib}}$ は、零点振動の状態を基準にとると、

$$\epsilon_{\text{vib}} = l h \nu_L \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (4.36)$$

ここで、 $l$ は量子数、 $\nu_L$ は振動数、 $L$ は振動モードのラベルである。分子が $N$ 個の原子から成るとすると、振動モードの数は直線形分子 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) の場合、 $3N - 5$ 、非直線形分子 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ) の場合、 $3N - 6$ となる。

以上の各自由度についてのエネルギー構造から、分子のエネルギー構造を構築する。まず、並進と回転の自由度をもつ分子の状態密度 $D_{\text{tra,rot}}$ は次の積分から求められる[12]。

$$D_{\text{tra,rot}}(\epsilon_{\text{tra,rot}})d\epsilon_{\text{tra,rot}} = \int_{\epsilon_{\text{tra}} + \epsilon_{\text{rot}} = \epsilon_{\text{tra,rot}}} D_{\text{tra}}(\epsilon_{\text{tra}})D_{\text{rot}}(\epsilon_{\text{rot}})d\epsilon_{\text{tra}}d\epsilon_{\text{rot}} \quad (4.35)$$

$$= d\epsilon_{\text{tra,rot}} \int_0^{\epsilon_{\text{tra,rot}}} D_{\text{tra}}(\epsilon_{\text{tra}})D_{\text{rot}}(\epsilon_{\text{tra,rot}} - \epsilon_{\text{tra}})d\epsilon_{\text{tra}} \quad (4.36)$$

$$= d\epsilon_{\text{tra,rot}} \int_0^{\epsilon_{\text{tra,rot}}} C_{\text{tra}} \epsilon_{\text{tra}}^p C_{\text{rot}} (\epsilon_{\text{tra,rot}} - \epsilon_{\text{tra}})^q d\epsilon_{\text{tra}} \quad (4.37)$$

$$= C_{\text{tra}} C_{\text{rot}} d\epsilon_{\text{tra,rot}} \int_0^{\epsilon_{\text{tra,rot}}} \epsilon_{\text{tra,rot}}^p \left( \frac{\epsilon_{\text{tra}}}{\epsilon_{\text{tra,rot}}} \right)^p \epsilon_{\text{tra,rot}}^q \left( 1 - \frac{\epsilon_{\text{tra}}}{\epsilon_{\text{tra,rot}}} \right)^q d\epsilon_{\text{tra}} \quad (4.38)$$

$$= C_{\text{tra}} C_{\text{rot}} \epsilon_{\text{tra,rot}}^{p+q} d\epsilon_{\text{tra,rot}} \int_0^1 t^p (1-t)^q \epsilon_{\text{tra,rot}} dt \quad (4.39)$$

$$= C_{\text{tra}} C_{\text{rot}} \beta(p+1, q+1) \epsilon_{\text{tra,rot}}^{p+q+1} d\epsilon_{\text{tra,rot}} \quad (4.40)$$

式(4.39)では $\epsilon_{\text{tra}}/\epsilon_{\text{tra,rot}} \rightarrow t$ の置換積分を行った。 $\beta(\dots, \dots)$ はベータ関数である。具体的に、式(4.30)、式(4.31)、式(4.32)のとおりに状態密度の係数と指指数を $C_{\text{tra}}$ 、 $C_{\text{rot}}$ と $p$ 、 $q$ に代入すると、直線形分子に対して、

$$D_{\text{tra,rot}}^{\text{linear}}(\epsilon_{\text{tra,rot}}) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sigma B} \beta\left(\frac{3}{2}, 1\right) \epsilon_{\text{tra,rot}}^{\frac{3}{2}} \quad (4.41)$$

非直線形分子に対して、

$$D_{\text{tra,rot}}^{\text{non-linear}}(\epsilon_{\text{tra,rot}}) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sigma B^{\frac{3}{2}}} \beta\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) \epsilon_{\text{tra,rot}}^2 \quad (4.42)$$

と書き下せる。 $D_{\text{tra,rot}}(\epsilon_{\text{tra,rot}})$ を式(4.27)、式(4.28)に代入すれば、並進と回転の自由度をもつ分子のエネルギー構造 $\{E_i^{\text{tra,rot}}\}$ 、 $\{N_i^{\text{tra,rot}}\}$ が得られる。

次に、振動の自由度を1モードずつ追加して、並進と回転と振動の自由度をもつ分子のエネルギー構造を構築する。そのための手続きは、

$$N_i^{\text{tra,rot,Lvib}} = \sum_l N_i^{\text{tra,rot,(}l\text{h}\nu_L/\Delta E\text{)}} \quad (4.43)$$

ここで、 $N_i^{\text{tra,rot,(}L-1\text{)}\text{vib}}$  は並進と回転の自由度に加えて  $(L - 1)$  個の振動の自由度をもつエネルギー構造の縮重重度、 $N_i^{\text{tra,rot,Lvib}}$  は並進と回転の自由度に加えて  $L$  個の振動の自由度をもつエネルギー構造の縮重重度である。 $(l\hbar\nu_L)/\Delta E$  は、 $E_i^{\text{tra,rot}} < l\hbar\nu_L$  を満たすエネルギー準位の数である。式(4.43)の手続きを分子のもつ全振動モードに対して行う。すなわち、 $L = 1, 2, 3, \dots, L_{\max}$  である。以上により、分子のエネルギー固有構造  $\{E_i^{\text{molecule}}\}$ 、 $\{N_i^{\text{molecule}}\}$  が求まった。式(4.35)、式(4.43)についての説明を図 4.4 に示す。

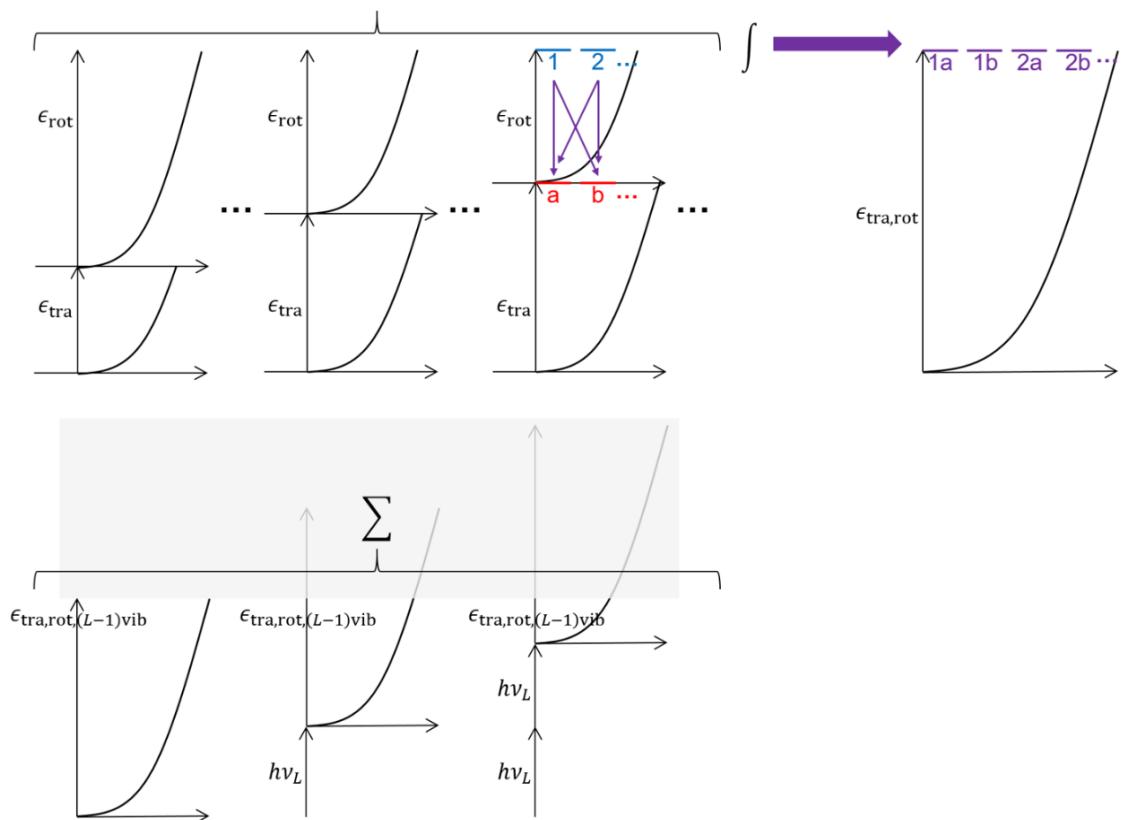


図 4.4 各自由度のエネルギー構造から全体のエネルギー構造を構築するイメージ.

MOVPEにおける各種分子 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ) について、無限ポテンシャル井戸・剛体回転子・調和振動子近似の妥当性を検証するために比熱を計算する。分子のエネルギー構造  $\{E_i^{\text{molecule}}\}$ ,  $\{N_i^{\text{molecule}}\}$  に対するカノニカル分布（式(4.14), 式(4.15)）から、エネルギー  $E = \langle e \rangle$  (式(4.2)) を小さな温度間隔  $\Delta T$  で計算する。1分子あたりの比熱は、

$$c_V(T) = \frac{E(T + \Delta T) - E(T)}{\Delta T} \quad (4.44)$$

と計算される。図 4.5 に各種分子の  $c_V/k_B$  を実線で示した。また、比較のために、NIST-JANAF Thermochemical Tables のデータ[33]を、マイヤーの関係式 ( $R$  は気体定数) から、

$$\frac{C_V}{R} = \frac{C_p - R}{R} \quad (4.45)$$

と換算した値を図 4.5 に破線で示した。

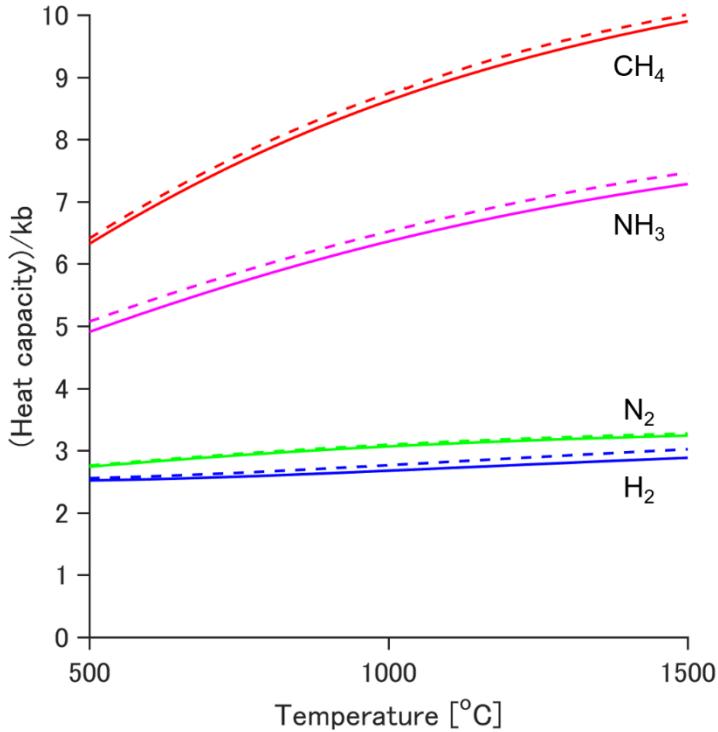


図 4.5 各種分子 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ) の比熱の計算値と文献値[33]の比較。

吸着子のエネルギー固有構造は調和振動子モデル（式(4.36)）で近似する。 $N$  個の吸着原子を考えるとき、振動モードの数は  $3N$  である。

## §4-2-3. 部分系と全系のエネルギー構造

分子のエネルギー構造と吸着子のエネルギー構造から、部分系のエネルギー構造を構築する。部分系1は表面Aにおける吸着子A1, A2, A3, …と分子Bを含んでいる。式(4.43)と同様の手続きで、 $\{E_i^B\}$ ,  $\{N_i^B\}$ に吸着子の振動の自由度を1モードずつ追加すると、 $\{E_i^{B+ad\_A}\}$ ,  $\{N_i^{B+ad\_A}\}$ が得られる。部分系2についても同様である。部分系の基底エネルギーを次のように決定すれば、

$$E_g^{\text{sub}1} = E_{\text{DFT}}^B + E_{\text{DFT}}^{\text{S}[A]} + E_{\text{ZPV}}^B + E_{\text{ZPV}}^{\text{ad}_A} \quad (4.46)$$

$$E_g^{\text{sub}2} = E_{\text{DFT}}^D + E_{\text{DFT}}^{\text{S}[C]} + E_{\text{ZPV}}^D + E_{\text{ZPV}}^{\text{ad}_C} \quad (4.47)$$

部分系のエネルギー構造は、

$$E_i^{\text{sub}1} = E_g^{\text{sub}1} + E_i^{B+ad\_A} \quad (4.48)$$

$$E_i^{\text{sub}2} = E_g^{\text{sub}2} + E_i^{D+ad\_C} \quad (4.49)$$

$$N_i^{\text{sub}1} = N_i^{B+ad\_A} \quad (4.50)$$

$$N_i^{\text{sub}2} = N_i^{D+ad\_C} \quad (4.51)$$

ここで、 $E_{\text{DFT}}^B$ ,  $E_{\text{DFT}}^D$ ,  $E_{\text{DFT}}^{\text{S}[A]}$ ,  $E_{\text{DFT}}^{\text{S}[C]}$ は、それぞれ、分子B, 分子D, 表面Aのスラブモデル、表面Cのスラブモデルの全エネルギーであり、DFT計算から求められる。 $E_{\text{ZPV}}^B$ ,  $E_{\text{ZPV}}^D$ ,  $E_{\text{ZPV}}^{\text{ad}_A}$ ,  $E_{\text{ZPV}}^{\text{ad}_C}$ は分子B, 分子D, 表面Aにおける吸着子、表面Cにおける吸着子の零点振動エネルギーであり、

$$E_{\text{ZPV}} = \sum_L \frac{1}{2} h\nu_L \quad (4.52)$$

最後に、全系のエネルギー構造は、 $\{E_i^{\text{sub}1}, E_i^{\text{sub}2}\}$ ,  $\{N_i^{\text{sub}1}, N_i^{\text{sub}2}\}$ となる。

### §4-3. 不純物源の吸着確率と不純物濃度の面方位依存性

#### §4-3-1. 吸着自由エネルギーによる予備的考察

本節では GaN MOVPE 成長表面における CH<sub>4</sub> の吸着過程に SEAQT モデリングを適用する。第1章で述べたように、この吸着過程は、意図しない C 不純物の混入を議論するために、詳細に調べられる必要がある。本研究では成長面方位として、(0001)面と(000 $\bar{1}$ )面を考慮して比較する。これらの成長表面に現れる表面構造（表面再構成）は、第2章で作成した表面相図からわかる。ここでは成長温度 1000 °C 付近で、V/III 比 1000 程度、H<sub>2</sub> キャリアガスの条件を考えることにすると、(0001)面は 3Ga-H 構造、(000 $\bar{1}$ )面は 3N-H 構造であることがわかる（図 2.10）。したがって、これらの表面に CH<sub>4</sub> が化学吸着する過程を考えていく。吸着構造としては、図 4.6 のように考える。これらの吸着構造は、エレクトロンカウンティングモデル（EC モデル）を参考に作成した候補構造の第一原理計算を行い、（同組成の）スラブモデルの全エネルギー比較から決定された。第一原理計算の条件は第2章で示した通りである。図 4.6において Stage-1 は、成長表面（3Ga-H, 3N-H）に CH<sub>4</sub> が 1 分子吸着して、H<sub>2</sub> が 1 分子脱離した構造である。H に代わって CH<sub>3</sub> が化学吸着されている。Stage-2 は、さらに H<sub>2</sub> が 1 分子脱離した構造である。(0001)面は EC モデルを満たす 2 配位の bridge サイト吸着構造であるのに対し、(000 $\bar{1}$ )面はそのような構造を作らない。N-C の結合長は短いので、ひずみによる不安定化がダンギングボンド增加による不安定化よりも大きいためと考えられる。Stage-3 は、さらに H<sub>2</sub> が 1 分子脱離した構造である。(0001)面は EC モデルを満たす 3 配位の H<sub>3</sub> サイト吸着構造であるのに対し、(000 $\bar{1}$ )面はそのような構造を作らない。これも Stage-2 の場合と同様の理由によるものと考えられる。Stage-1, Stage-2, Stage-3 の吸着構造の安定性を吸着自由エネルギー E<sub>f</sub> によって比較する。第2章と同様に考えて、

$$E_f(T, p_{\text{CH}_4}, p_{\text{H}_2}) = E_{\text{ad}} + n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2}(T, p_{\text{H}_2}) - \mu_{\text{CH}_4}(T, p_{\text{CH}_4}) \quad (4.53)$$

ここで、E<sub>ad</sub> は吸着エネルギーであり、

$$E_{\text{ad}} = (E_{\text{C}_{\text{ad}}} + n_{\text{H}_2} E_{\text{H}_2}) - (E_{\text{3H}} + E_{\text{CH}_4}) \quad (4.54)$$

E<sub>C\_ad</sub>, E<sub>3H</sub> は C 吸着および 3Ga-H (3N-H) 表面スラブモデルの全エネルギー、E<sub>H2</sub>, E<sub>CH4</sub> はそれぞれの分子の全エネルギーである。また、n<sub>H2</sub> は脱離した H<sub>2</sub> 分子の数であり、Stage-1 の構造に対して 1, Stage-2 の構造に対して 2, Stage-3 の構造に対して 3 の値をとる。E<sub>ad</sub> の値は表 4.1 にまとめた。分圧条件は p<sub>CH4</sub> = 3 × 10<sup>-4</sup> atm, p<sub>H2</sub> = 0.6 atm とした。吸着自由エネルギー計算の結果を図 4.7 に示す。比較のため、p<sub>H2</sub> = 0.01 atm の条件の結果も破線で示した。

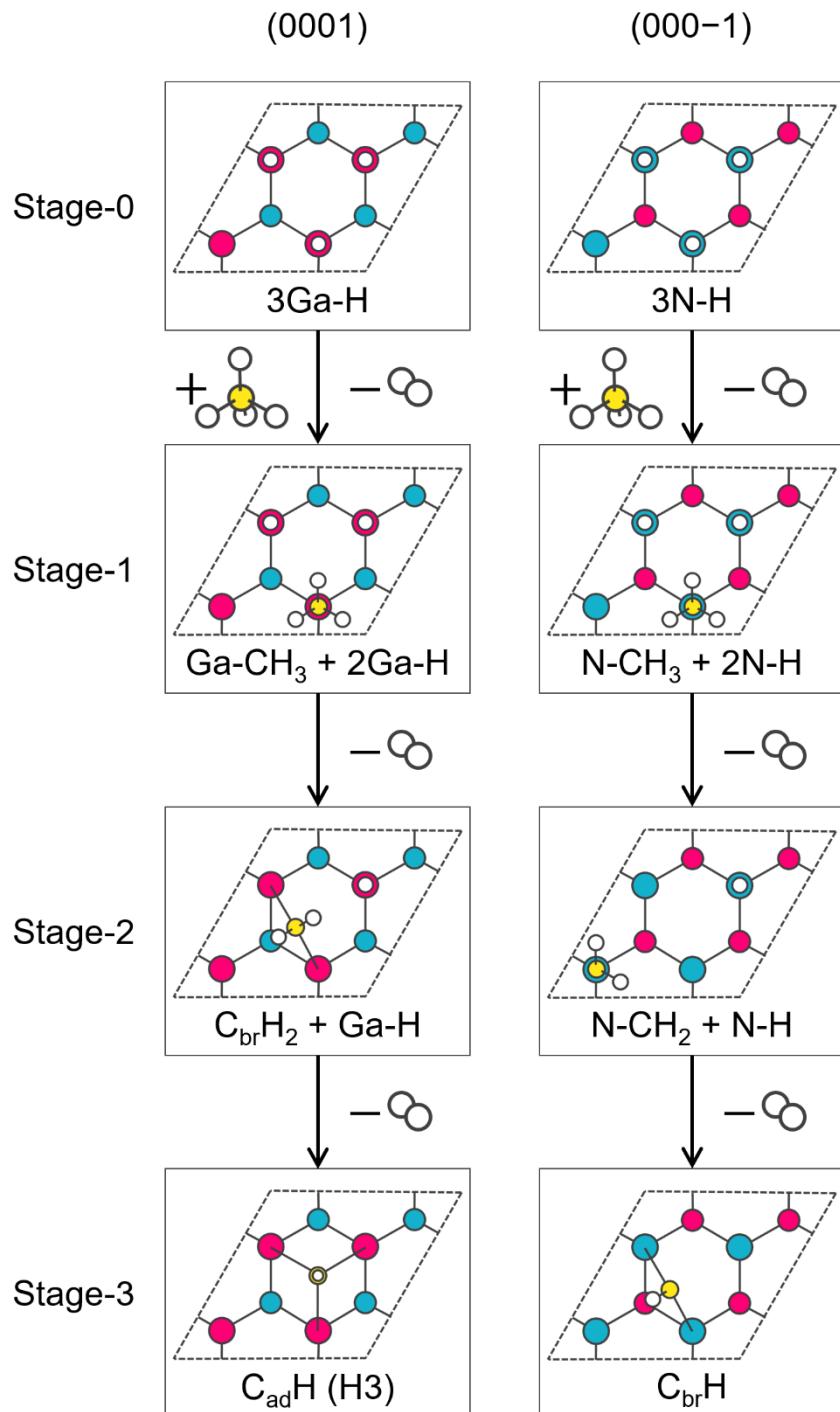

 図 4.6 (0001)面および(000-1)面における  $\text{CH}_4$  の吸着構造.

表 4.1 吸着エネルギー  $E_{\text{ad}}$  [eV].

	Stage-1	Stage-2	Stage-3
(0001)	0.46	2.24	3.96
(000 $\bar{1}$ )	1.30	4.69	7.58

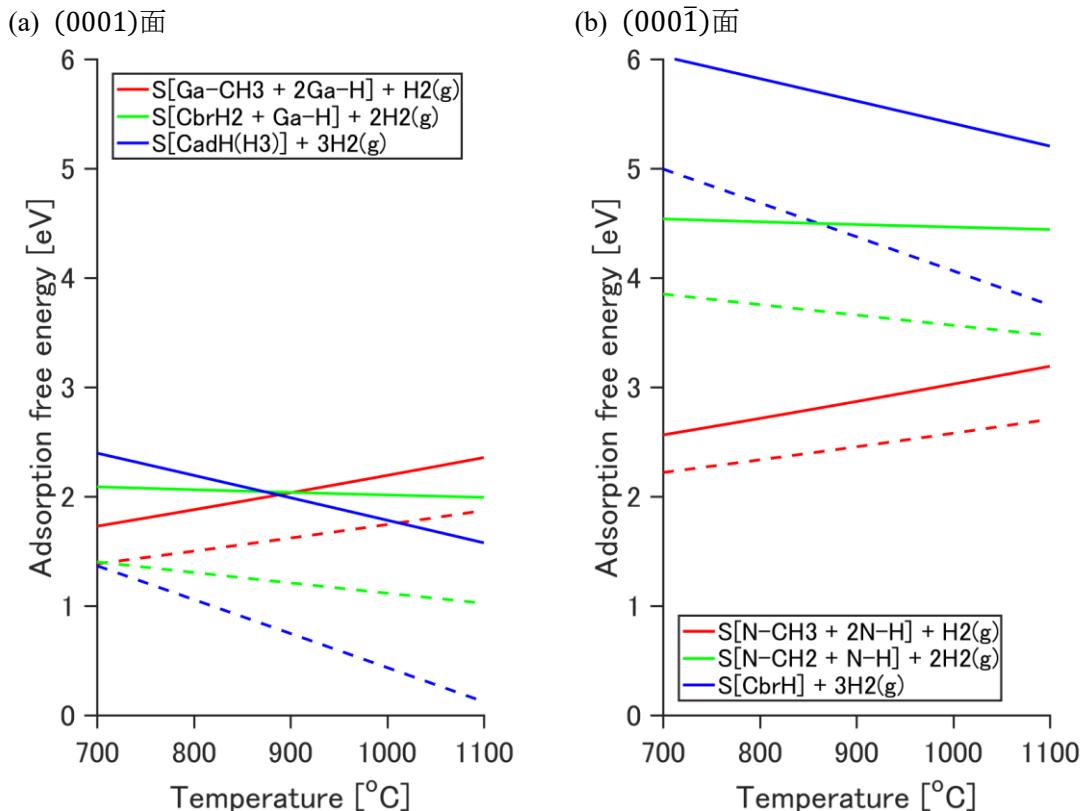
図 4.7 (0001)面および(000 $\bar{1}$ )面における  $\text{CH}_4$  の吸着自由エネルギー.

表 4.1 に示すように、すべての場合で、吸着エネルギーの符号は不安定化の方向であり、 $\text{H}_2$  が脱離した構造ほど、その不安定性は増加する。吸着自由エネルギーについても、低温側では同様の傾向を示す。温度が高くなるに連れて、エントロピーの寄与から吸着自由エネルギー差は小さくなる。その結果、(0001)面では 900 °C 付近で傾向は逆転する。したがって、成長温度を 1000 °C と考えると、Stage-1 ( $\text{Ga-CH}_3 + 2\text{Ga-H}$ ) → Stage-2 ( $\text{C}_{\text{br}}\text{H}_2 + \text{Ga-H}$ ) → Stage-3 ( $\text{C}_{\text{ad}}\text{H}(3\text{H})$ ) と、自由エネルギー的に安定化するように吸着構造が変化していくと考えられる。一方で(000 $\bar{1}$ )面では、成長温度においてもなお、Stage-2 と Stage-3 の構造は Stage-1 の構造より非常に不安定である。したがって、Stage-1 ( $\text{N-CH}_3 + 2\text{N-H}$ )の吸着構造までしか実現しないと考えられる。以上のように、第一原理計算の全エネルギー比較および吸着自由エネルギー比較によって、吸着構造とその安定化機構について議論することができた。次に、Stage-0 ( $3\text{Ga-H}$ ) → Stage-1 ( $\text{Ga-CH}_3 + 2\text{Ga-H}$ )の吸着と、Stage-0 ( $3\text{N-H}$ ) → Stage-1 ( $\text{N-CH}_3 + 2\text{N-H}$ )の吸着について、定量的に吸着量の議

論を行いたい。しかしながら、吸着自由エネルギー比較（ここでは、熱運動は気体分子についてのみ考えているので、吸着エネルギーだけ基準をずらした、気体分子の化学ポテンシャル比較に相当する）によって、そのような定量的議論を行うことは難しい。その理由は、図4.8のような気体分子の微視的状態の分布によって説明できる。

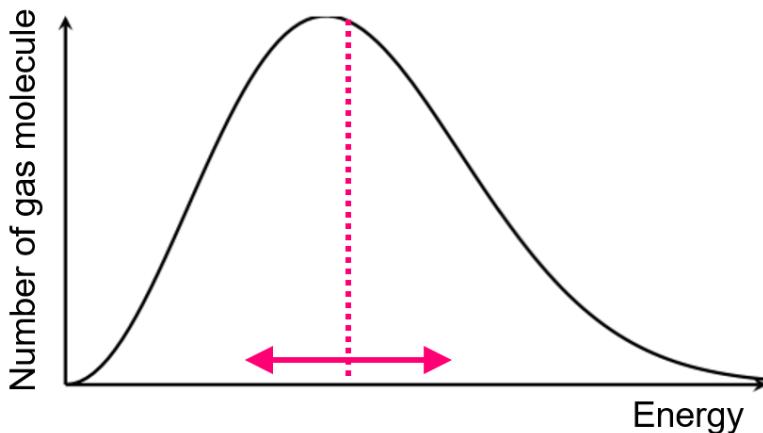
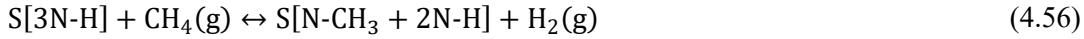
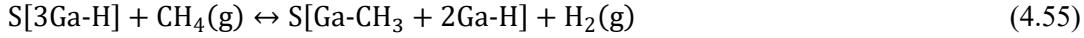


図4.8 気体分子の微視的状態の分布のイメージ。

いま用いている気体分子の化学ポテンシャルは巨視的状態量であるギブズエネルギーを1分子あたりで示したものである。巨視的状態量は図4.8のような微視的状態の分布をもとに計算される平均値として理解できる。平均値はピーク付近に分布する大多数の分子のもつ値を代表できる。したがって、本節のような不純物源吸着の場合（吸着エネルギーの符号が正の場合）について考えると、巨視的状態量である化学ポテンシャルの大小関係が示すのは、「大多数の不純物源は吸着しない傾向にある」という情報である。しかしながら、いま議論したいのは大多数の分子の振舞いではなく、極少数の分子の振舞いである。この極少数の不純物源の吸着が半導体デバイスの性能を低下させることになる。このような問題を扱うのに、SEAQTモデリングは大変適している。SEAQTの枠組みでは、微視的状態に基づいて系が記述されているからである。次項では、Stage-0 ( $3\text{Ga-H}$ )  $\rightarrow$  Stage-1 ( $\text{Ga-CH}_3 + 2\text{Ga-H}$ )の吸着と、Stage-0 ( $3\text{N-H}$ )  $\rightarrow$  Stage-1 ( $\text{N-CH}_3 + 2\text{N-H}$ )の吸着について、SEAQTモデリングを行う。

## §4-3-2. 吸着確率の非平衡発展

取り扱う系は次の2つの反応式に対応する。ひとつは(0001)面に対するもので、もうひとつは(000\bar{1})面に対するものである。



ここで、 $S[\cdots]$ は表面を表している。具体的には、 $S[3Ga-H]$  ( $S[3N-H]$ ) の吸着 H 原子 3 個、 $S[Ga-CH_3 + 2Ga-H]$  ( $S[N-CH_3 + 2N-H]$ ) の吸着  $CH_3$  分子 1 個と吸着 H 原子 2 個が系に含まれている。吸着前の反応物（反応式の左辺）を部分系 1、吸着後の生成物（反応式の右辺）を部分系 2 と定義する。§4-2 節で示したようにして、これらの式に対する擬似系のエネルギー構造を作成する。 $CH_4$  分子と  $H_2$  分子に関する  $m$ ,  $I$ ,  $\nu$  等のパラメータは付録 C に示している。並進の自由度に関して、体積  $V$  は成長装置のスケールとして  $0.001\text{ m}^3$  と設定した。吸着子の振動数  $\nu$ （付録 E を参照）は DFT 計算プログラム DMol<sup>3</sup>[34,35] の Partial Hessian 機能を用いて求めた。図 4.9 は作成した擬似系のエネルギー構造である。横軸にエネルギー準位  $\{E_i\}$  が並んでおり、縦軸に対応する縮重重度  $\{N_i\}$  がとられる。したがって、縦軸の値はエネルギー区間<sup>\*</sup>の長さ  $\Delta E = e_i - e_{i-1}$  に依存するものである。ここでは、(0001)面の系と(000\bar{1})面の系に共通で  $\Delta E = 1.05 \times 10^{-22}\text{ J}$  としている。1000 °C のとき、 $k_B T_m = 1.76 \times 10^{-20}\text{ J}$  なので、擬似連続の条件（式(4.25)）を満たしている。部分系 1 の基底状態を基準としたカットオフエネルギーは、(0001)面の系に対して  $\epsilon_{cut} = 16.47 \times 10^{-19}\text{ J}$ 、(000\bar{1})面の系に対して  $\epsilon_{cut} = 17.71 \times 10^{-19}\text{ J}$  とした。その結果、エネルギー準位の数は(0001)面の部分系 1 に対して 15,685、部分系 2 に対して 15,194、(000\bar{1})面の部分系 1 に対して 16,864、部分系 2 に対して 15,194 となる。初期状態は 2 次の仮平衡状態を仮定した<sup>\*\*</sup>。部分系 1 と部分系 2 ともに初期温度は、一般的な GaN MOVPE の成長温度である 1000 °C に設定した。初期確率は、それぞれ、0.99999999, 0.00000001 とした。すなわち、 $CH_4$  分子が吸着していない初期状態からの発展を解く。具体的に初期状態を示すと、

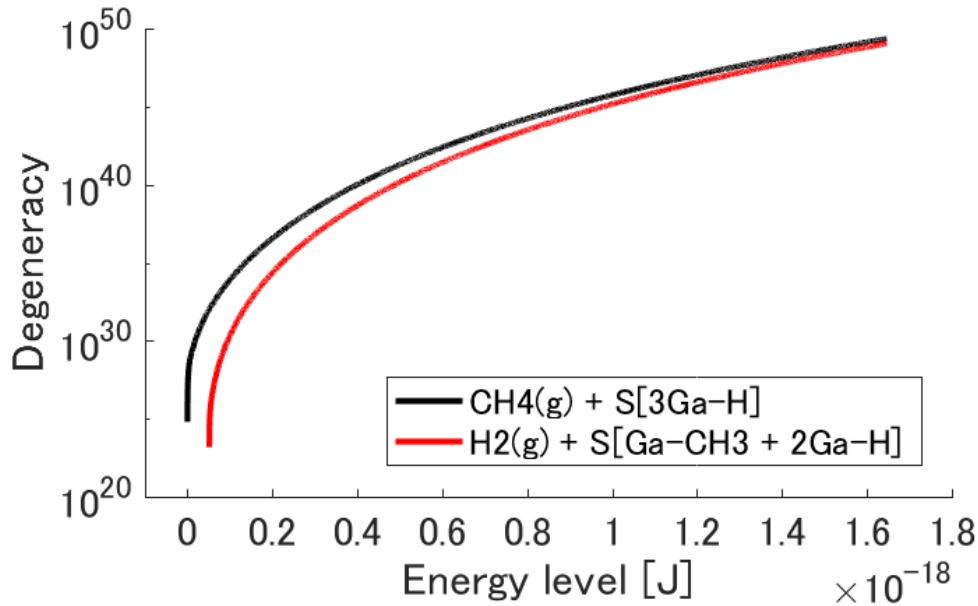
$$p_i^{sub1}(t_0) = 0.99999999 \times \frac{N_i^{sub1} \exp\left(-\frac{E_i^{sub1}}{k_B \times (1000 + 273.15\text{ K})}\right)}{Z^{sub1}} \quad (4.57)$$

<sup>\*</sup>  $[e_{i-1}, e_i]$  の区間に 1 つのエネルギー準位  $E_i$  がある。

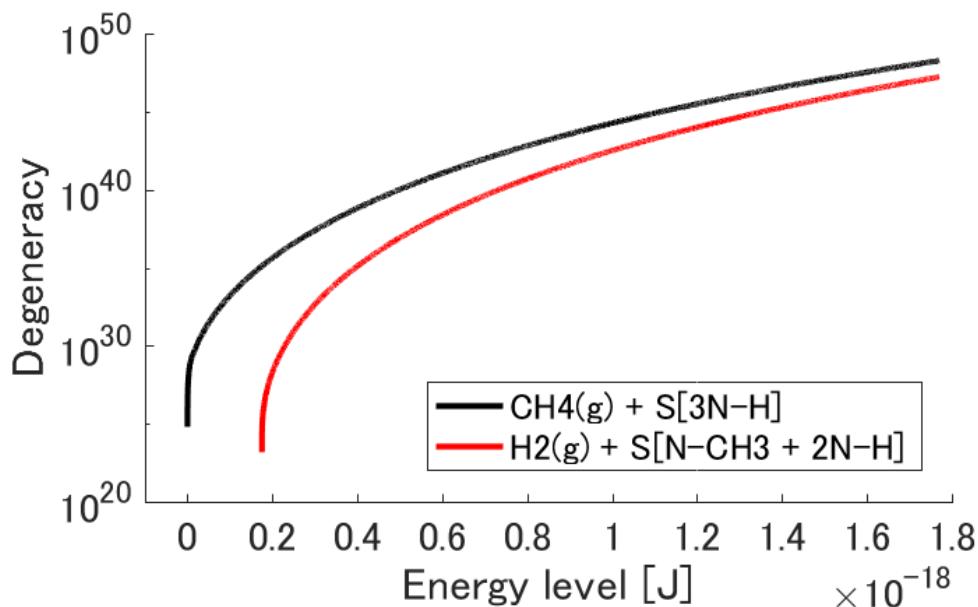
<sup>\*\*</sup> 多くの場合で初期状態の良い近似であることが示されている[12]。

$$p_i^{\text{sub}2}(t_0) = 0.00000001 \times \frac{N_i^{\text{sub}2} \exp\left(-\frac{E_i^{\text{sub}2}}{k_B \times (1000 + 273.15 \text{ K})}\right)}{Z^{\text{sub}2}} \quad (4.58)$$

(a) (0001)面



(b) (0001̄)面

図 4.9 擬似系のエネルギー構造（エネルギー準位 $\{E_i\}$ および縮重度 $\{N_i\}$ ）。

以上のエネルギー構造に対して初期状態から運動方程式を解いて得られる状態の発展、すなわち、確率分布 $\{p_i^{\text{sub}1}, p_i^{\text{sub}2}\}$ の発展を図4.10に示す。細い破線は非平衡な途中状態のいくつかを、太い実線は平衡な終状態を表している。また、部分系1のエネルギー準位 $\{E_i^{\text{sub}1}\}$ に対する確率分布 $\{p_i^{\text{sub}1}\}$ は黒色で、部分系2のエネルギー準位 $\{E_i^{\text{sub}2}\}$ に対する確率分布 $\{p_i^{\text{sub}2}\}$ は赤色で示している。 $\text{CH}_4$ 吸着確率は極めて低いので $\{p_i^{\text{sub}1}\}$ に対する縦軸と $\{p_i^{\text{sub}2}\}$ に対する縦軸は異なるオーダーで示されている。部分系2のエネルギー準位 $\{E_i^{\text{sub}2}\}$ は、部分系1のエネルギー準位 $\{E_i^{\text{sub}1}\}$ よりも高エネルギー側に位置するが、全系のエントロピーを増加させるため、部分系1から部分系2に確率が流入していることが見てとれる。すなわち、部分系2（赤線）において、初期状態では、ほぼ横軸と重なっていた確率分布が破線のように増加していき、最終的に実線のような確率分布となる。この部分系1から部分系2に流出する確率は僅かであるので、部分系1（黒線）において、その分布の全体像が分かる縦軸のオーダーでは破線と実線は重なって見えている。初期状態は2次の仮平衡状態としたので、途中状態（破線）は部分系内でのカノニカル分布になっている。終状態（実線）では全系でのカノニカル分布になっている。仮平衡状態の発展は部分系温度 $T_m$ と部分系確率 $P_m$ に特徴づけられる（式(4.16)）。部分系確率は分布する確率の総和を各部分系内でとったものであり、

$$P^{\text{sub}1} = \sum p_i^{\text{sub}1} \quad (4.59)$$

$$P^{\text{sub}2} = \sum p_i^{\text{sub}2} \quad (4.60)$$

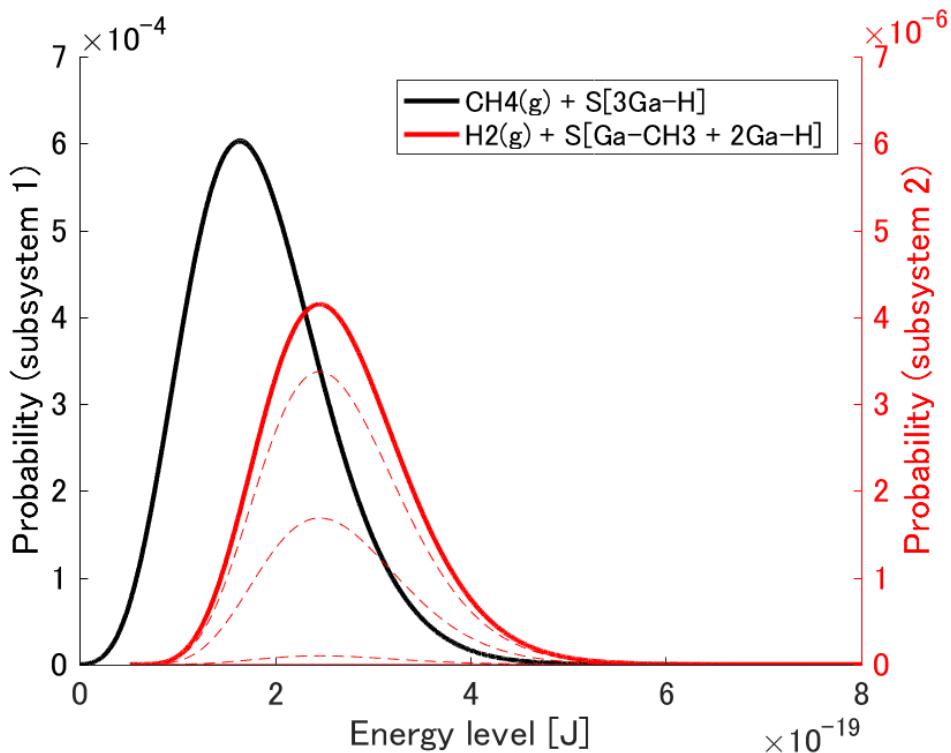
これらの発展を図4.11に示す。特に $P^{\text{sub}2}$ は吸着確率を意味している。初期状態では吸着確率をおよそゼロ（0.00000001）としていたが、時間とともに増加し、最終的に平衡状態では、(0001)面において $7.06 \times 10^{-3}$ 、(000 $\bar{1}$ )面において $3.32 \times 10^{-6}$ に達する。このように $\text{CH}_4$ 吸着確率は(0001)面と(000 $\bar{1}$ )面で3桁以上も異なり、C不純物混入の面方位依存性に影響すると考えられる。したがって、次項でC不純物混入のモデルに取り入れる。いま使用しているSEAQT運動方程式はエネルギー保存則（式(4.5)）を満足するように導出されている。ゆえに、式(4.55)、式(4.56)の吸熱反応をこの運動方程式で解くと、系の温度は低下することになる。実際の系では、結晶の高い熱伝導率によって、表面系の温度は一定に保たれると考えられる。したがって、一般に、吸着過程のSEAQTモデリングは熱浴との相互作用を取り入れる必要がある。しかしながら、温度変化が十分に小さい場合は、熱浴まで考える必要はない。いま得られている非平衡発展における温度変化を見積もるために、次のように部分系の比エネルギーを計算する。

$$e_{\text{specific}}^{\text{sub1}} = \frac{\sum p_i^{\text{sub1}}(t) E_i^{\text{sub1}}}{\sum p_i^{\text{sub1}}(t)} \quad (4.61)$$

$$e_{\text{specific}}^{\text{sub2}} = \frac{\sum p_i^{\text{sub2}}(t) E_i^{\text{sub2}}}{\sum p_i^{\text{sub2}}(t)} \quad (4.62)$$

図 4.12 からわかるように、部分系の比エネルギーは部分系温度とともに減少する。細い実線は部分系温度を見積もるための補助線であり、上から順に 1000, 999, 998, 997, 996 °C の部分系の比エネルギーにそれぞれ対応している。部分系の比エネルギーの非平衡発展と補助線を見比べると、部分系温度の減少は(0001)面において 3 K 以内、(000̄1)面においては約 0 K である。したがって、温度変化は十分小さく、この場合は熱浴まで系に含める必要はない。以上のようにして、Stage-0 (3Ga-H) → Stage-1 (Ga-CH<sub>3</sub>+2Ga-H) の吸着と、Stage-0 (3N-H) → Stage-1 (N-CH<sub>3</sub>+2N-H) の吸着について、非平衡発展が得られ、吸着量の面方位依存性を定量的に議論することができた。

(a) (0001)面



(b) (0001̄)面

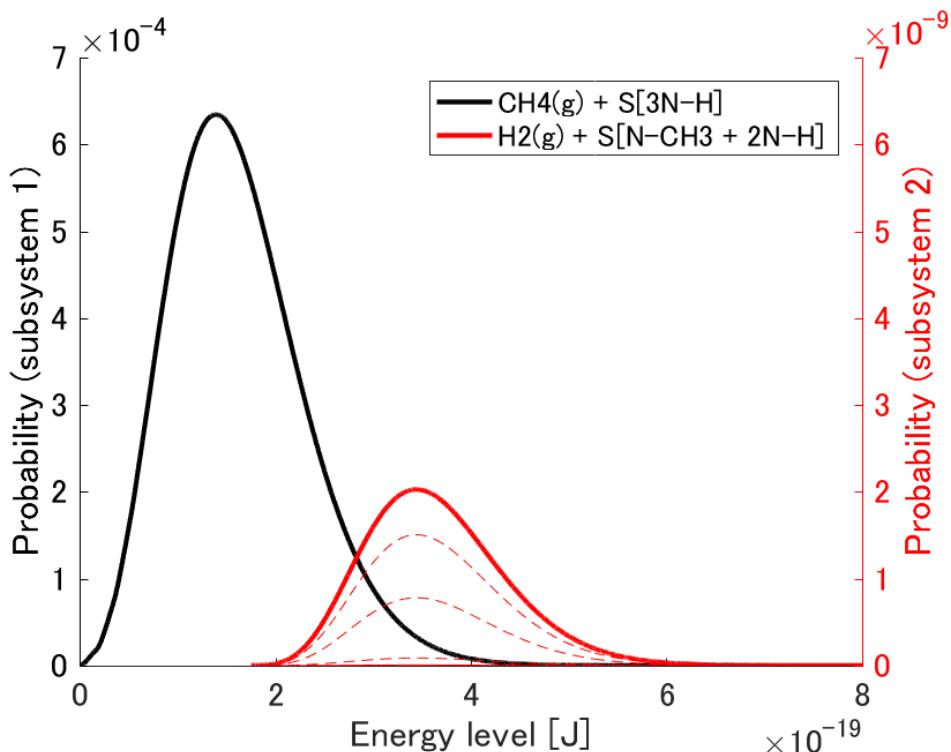


図 4.10 热力学的状態（確率分布）の非平衡発展。細い破線は非平衡な途中状態、太い実線は平衡な終状態。

(a) (0001)面

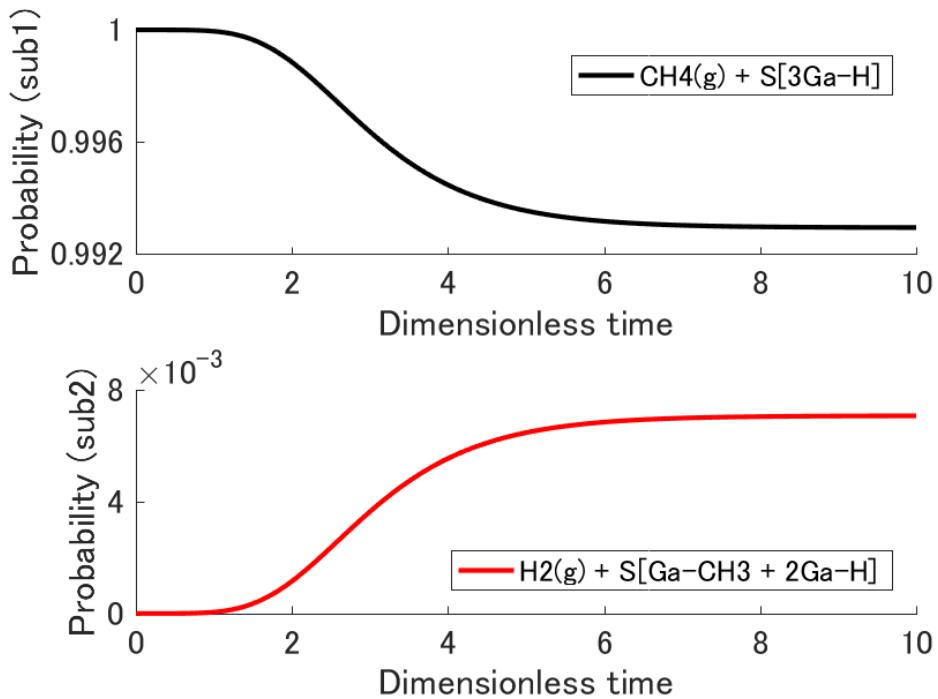
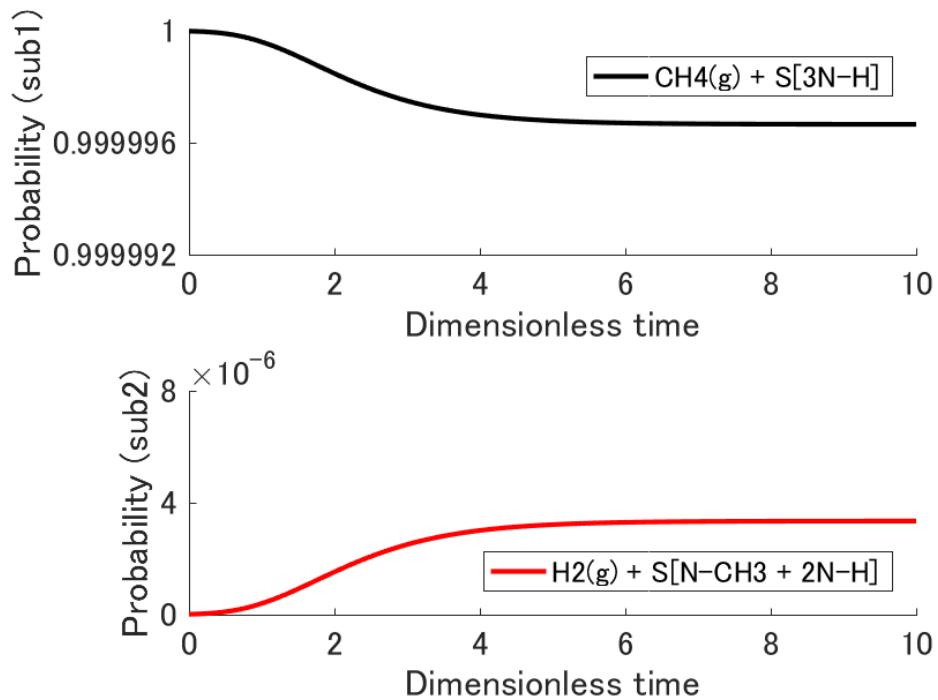
(b) (000 $\bar{1}$ )面

図 4.11 部分系確率の非平衡発展. 赤線は吸着確率を意味する.

(a) (0001)面

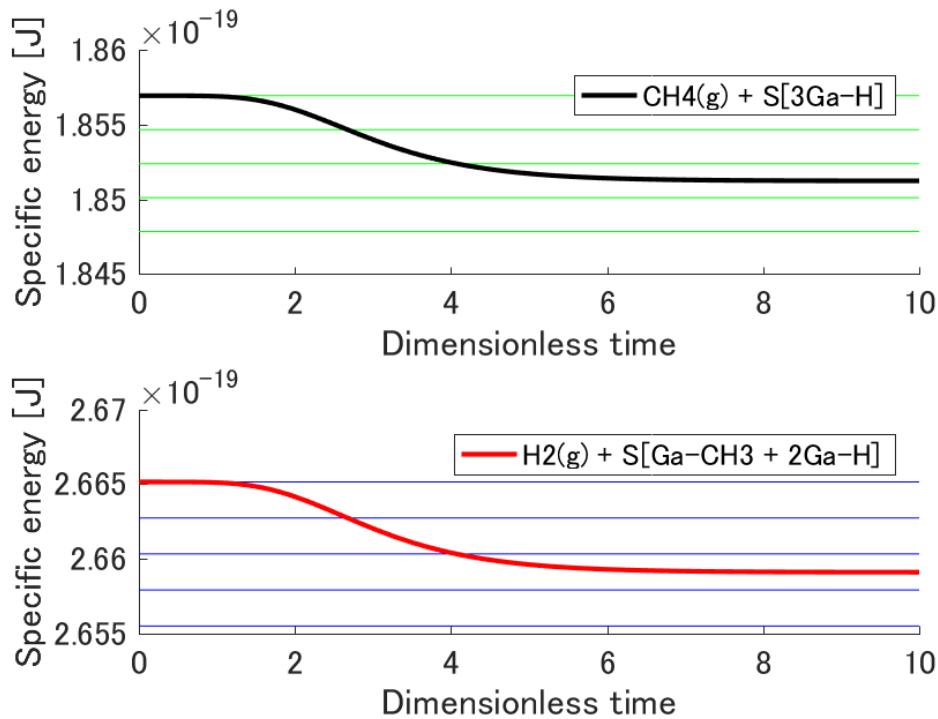
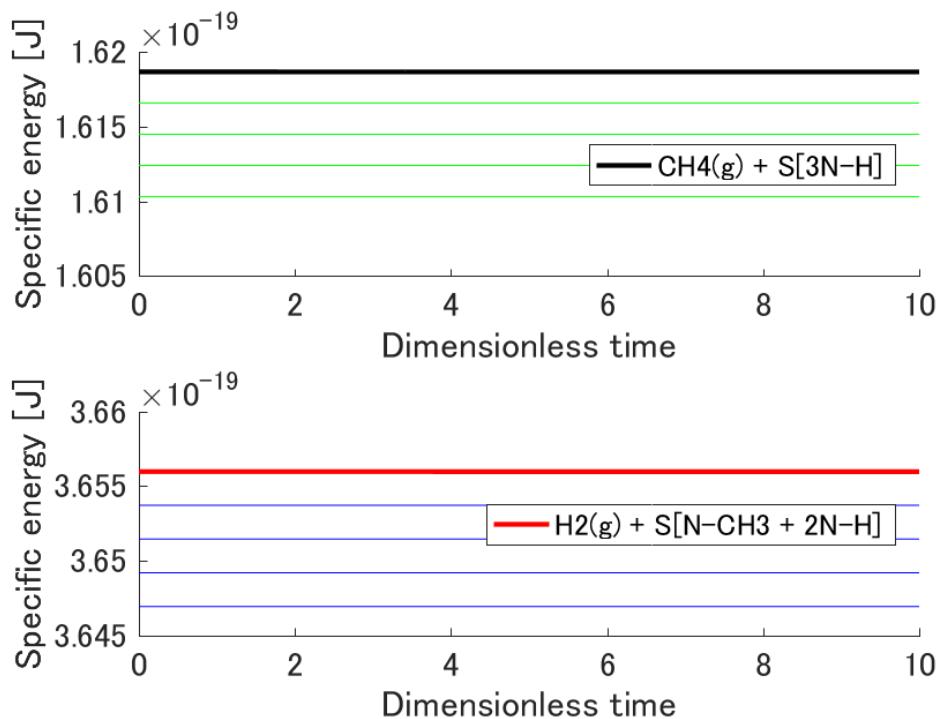
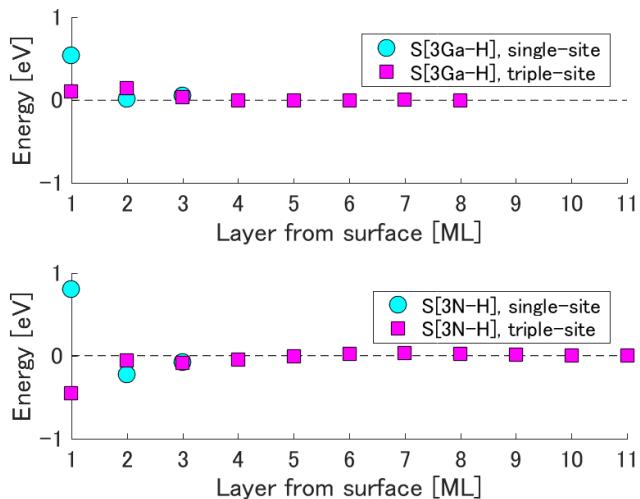
(b) (000 $\bar{1}$ )面

図 4.12 (部分系温度とともに増減する) 部分系比エネルギーの非平衡発展. 緑・青線は上から順に 1000, 999, 998, 997, 996 °C に対応.

### §4-3-3. 不純物濃度の面方位依存性

本項では、(0001)面成長と(000 $\bar{1}$ )面成長におけるC濃度の違いを定量的に議論する。前節では、CH<sub>4</sub>吸着確率が(0001)面と(000 $\bar{1}$ )面で3桁以上異なる結果を得た。一方で、結晶中、特に表面近傍におけるC不純物の安定性も、C濃度を議論する上で極めて重要である。Kempistyらは(0001)および(000 $\bar{1}$ )表面近傍におけるN置換C不純物の安定性比較を第一原理計算により行っている[36]。すなわち、表面第1、第2、第3、…分子層におけるN原子の1つをC原子で置換した表面スラブモデルにおいて、全エネルギーをそれぞれ計算している。表面構造は本研究と同様に3Ga-H構造と3N-H構造が考慮されている。これらの表面構造に対しては、3つの等価なN原子サイトと、それらと区別される1つのN原子サイトがあり、それぞれ、triple-site, single-siteと呼ばれる。図4.13(a)はKempistyらの計算結果を示している。また、これらの全エネルギーから計算される1000°Cでのボルツマン因子を図4.13(b)に示す。

(a) エネルギー



(b) ボルツマン因子

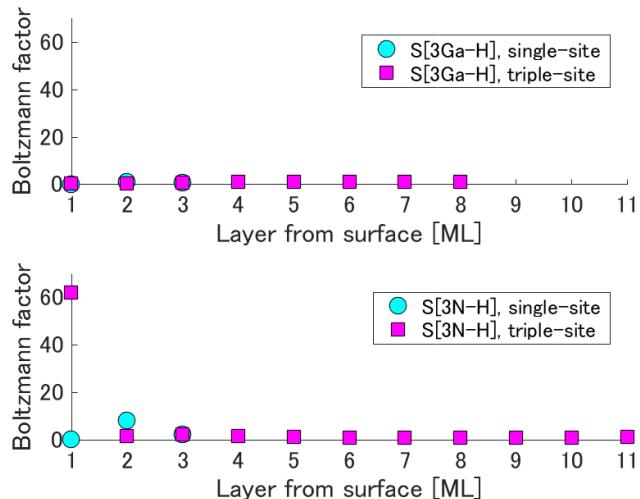


図4.13 C不純物混入エネルギー[36]および1000°Cでのボルツマン因子。

図4.13(a)を見ると、C不純物が(0001)表面第1層にあるときのエネルギーは、C不純物がバルク(表面から十分深く)にあるときのエネルギーと大きく異なっていることがわかる。一方で、第2層以降ではバルクの場合と大きく異なっていない。したがって、表面第1層におけるC不純物の安定性がC濃度の面方位依存性に大きく影響を与えるものと考えられる。そこで、次のような仮定に基づいて、C不純物混入モデルを考える。  
①各表面においてC供給が等しいならば、表面第1層のC濃度はボルツマン因子に比例する。  
②C供給は表面構造(面方位・再構成)依存であり、表面第1層のC濃度はC不純物源の吸着確率にも比例する。  
③表面第1層のC濃度が、バルクのC濃度をおおよそ決定する。  
①～③の仮定から、C濃度 $c_C$ は、

$$c_C \propto P_{\text{ad}} \left( 3 \exp \left( -\frac{E_{\text{triple}}}{k_B T} \right) + \exp \left( -\frac{E_{\text{single}}}{k_B T} \right) \right) \quad (4.63)$$

ここで、 $P_{\text{ad}}$ はCH<sub>4</sub>吸着確率、 $E_{\text{triple}}$ 、 $E_{\text{single}}$ はC不純物が表面第1層のtriple-site、single-siteにある場合のエネルギーである。triple-site数はsingle-site数の3倍があるので、triple-siteのボルツマン因子には係数3が掛かっている。このC不純物混入モデルのイメージを図4.14に示す。式(4.63)を用いて、(0001)面成長と(0001)面成長におけるC濃度の比を次のように計算する。

$$\frac{c_C^{(0001)}}{c_C^{(000-1)}} = \frac{P_{\text{ad}}^{(0001)}}{P_{\text{ad}}^{(000-1)}} \times \frac{\left[ 3 \exp \left( -\frac{E_{\text{triple}}^{(0001)}}{k_B T} \right) + \exp \left( -\frac{E_{\text{single}}^{(0001)}}{k_B T} \right) \right]}{\left[ 3 \exp \left( -\frac{E_{\text{triple}}^{(000-1)}}{k_B T} \right) + \exp \left( -\frac{E_{\text{single}}^{(000-1)}}{k_B T} \right) \right]} \quad (4.64)$$

$$= \frac{7.06 \times 10^{-3}}{3.32 \times 10^{-6}} \times \frac{\left[ 3 \exp \left( -\frac{0.111 \text{ eV}}{k_B \times (1000 + 273.15 \text{ K})} \right) + \exp \left( -\frac{0.545 \text{ eV}}{k_B \times (1000 + 273.15 \text{ K})} \right) \right]}{\left[ 3 \exp \left( -\frac{-0.453 \text{ eV}}{k_B \times (1000 + 273.15 \text{ K})} \right) + \exp \left( -\frac{0.800 \text{ eV}}{k_B \times (1000 + 273.15 \text{ K})} \right) \right]} \quad (4.65)$$

$$= (2.12 \times 10^3) \times (5.89 \times 10^{-3}) \quad (4.66)$$

$$= 1.25 \times 10^1 \quad (4.67)$$

式(4.66)から、(0001)面成長の方が(0001)面成長よりも、3桁以上CH<sub>4</sub>が吸着し易く、2桁以上C不純物が第1層に取り込まれ難い(気相に排出され易い)ことがわかる。した

がって、(0001)面成長の方が(000 $\bar{1}$ )面成長よりも、C濃度が1桁程度高くなる結果となった（式(4.67)）。実験的には、Fichtenbaumらが、(0001)面成長と(000 $\bar{1}$ )面成長でのC濃度の違いを、2次イオン質量分析（SIMS）で調べている[37]。TMG供給流量、圧力、温度、V/III比等の成長条件によっても異なるが、(0001)面成長の方が(000 $\bar{1}$ )面成長よりも1桁程度、C濃度が高くなる結果が示されている（図4.15）。したがって、式(4.67)のC不純物混入モデルの結果 ( $c_C^{(0001)}/c_C^{(000\bar{1})} = 12.5$ )は、実験結果のオーダーと合っている。以上のように、C不純物混入の面方位依存性は、表面構造（表面再構成）を前提に、不純物源の吸着確率と結晶中での安定性を総合的に考慮することで説明できた。

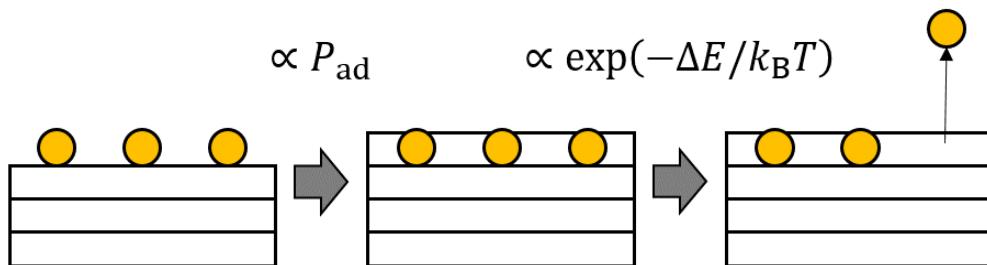
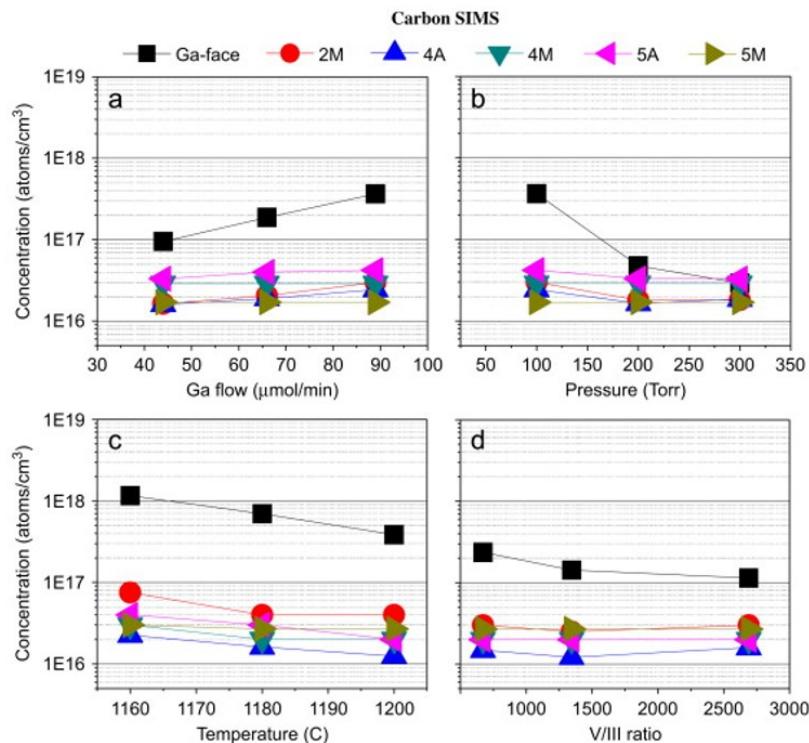


図4.14 C不純物混入モデルのイメージ図。

図4.15 (0001)面成長（四角マーク）および(000 $\bar{1}$ )面成長（丸・三角マーク）におけるC不純物濃度の成長条件依存性[37]。

#### §4-4. 総括

§4-1 では、SEAQT の基礎理論、すなわち、系・状態・状態量の表現および状態発展について解説した。ここでは、Fisher-Rao 計量を採用した場合の dilute Boltzmann gas 状態の孤立系に対する運動方程式を、状態密度法を用いた Li と von Spakovsky の定式化により示した。また、非平衡状態の表現方法として、仮平衡状態について解説した。

§4-2 では、半導体表面における化学吸着の SEAQT モデリングを提案した。系の定義を行い、系のエネルギー構造の構築方法を示した。ここでは、各部分系の基底状態のエネルギー差、すなわち、熱エネルギーを除いた化学エネルギー差は、DFT 計算によって正確に求めてエネルギー構造に取り入れた。本研究は SEAQT モデリングに DFT 計算を取り入れた初めての試みであった。

§4-3 では、前節で提案した化学吸着 SEAQT モデリングを GaN MOVPE 成長中の CH<sub>4</sub> 吸着過程に適用した。SEAQT 解析に先立って、はじめに、エネルギー比較による吸着構造の議論と、自由エネルギー比較による安定化機構の議論を行った。さらに定量的な議論に進むにおいて、自由エネルギー比較手法の限界と SEAQT モデリングの有用性を説明した。SEAQT 解析の結果、CH<sub>4</sub> 吸着の非平衡状態発展が得られた。また、(0001) 面では(000 $\bar{1}$ )面よりも、3 桁以上 CH<sub>4</sub> が吸着し易いことがわかった。この吸着確率の面方位依存性とともに、C 不純物の結晶中（表面近傍）における安定性の面方位依存性を考慮して、C 不純物混入モデルを提案した。このモデルは報告されている実験傾向をよく説明できた。このことは、総合的な（表面構造、不純物源吸着および不純物取り込み）モデリングの必要性を示している。

## 参考文献

- [1] Li, G. (2016). *Non-equilibrium Thermodynamic Approach Based on the Steepest-Entropy-Ascent Framework Applicable across All Temporal and Spatial Scales* (Doctoral dissertation, Virginia Tech).
- [2] Beretta, G. P., Gyftopoulos, E. P., Park, J. L., & Hatsopoulos, G. N. (1984). Quantum thermodynamics. A new equation of motion for a single constituent of matter. *Il Nuovo Cimento B (1971-1996)*, 82(2), 169-191.
- [3] Beretta, G. P., Gyftopoulos, E. P., & Park, J. L. (1985). Quantum thermodynamics. A new equation of motion for a general quantum system. *Il Nuovo Cimento B (1971-1996)*, 87(1), 77-97.
- [4] Beretta, G. P. (2006). Nonlinear model dynamics for closed-system, constrained, maximal-entropy-generation relaxation by energy redistribution. *Physical Review E*, 73(2), 026113.
- [5] Beretta, G. P. (2009). Nonlinear quantum evolution equations to model irreversible adiabatic relaxation with maximal entropy production and other nonunitary processes. *Reports on Mathematical Physics*, 64(1-2), 139-168.
- [6] Beretta, G. P. (2014). Steepest entropy ascent model for far-nonequilibrium thermodynamics: Unified implementation of the maximum entropy production principle. *Physical Review E*, 90(4), 042113.
- [7] Montefusco, A., Consonni, F., & Beretta, G. P. (2015). Essential equivalence of the general equation for the nonequilibrium reversible-irreversible coupling (GENERIC) and steepest-entropy-ascent models of dissipation for nonequilibrium thermodynamics. *Physical Review E*, 91(4), 042138.
- [8] Smith, C. E., & von Spakovsky, M. R. (2012). Comparison of the non-equilibrium predictions of Intrinsic Quantum Thermodynamics at the atomistic level with experimental evidence. *Journal of Physics: Conference Series*, 380(1), 012015.
- [9] Cano-Andrade, S., Beretta, G. P., & von Spakovsky, M. R. (2015). Steepest-entropy-ascent quantum thermodynamic modeling of decoherence in two different microscopic composite systems. *Physical Review A*, 91(1), 013848.
- [10] Cano-Andrade, S., von Spakovsky, M. R., & Beretta, G. P. (2013, November). Steepest-Entropy-Ascent Quantum Thermodynamic Non-equilibrium Modeling of Decoherence of a Composite System of Two Interacting Spin-½ Systems. In *ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition* (pp. V08BT09A043-V08BT09A043). American Society of Mechanical Engineers.
- [11] Beretta, G. P., Al-Abbasi, O., & von Spakovsky, M. R. (2017). Steepest-entropy-ascent nonequilibrium quantum thermodynamic framework to model chemical reaction rates at an

- atomistic level. *Physical Review E*, 95(4), 042139.
- [12] Li, G., & von Spakovsky, M. R. (2016). Steepest-entropy-ascent quantum thermodynamic modeling of the relaxation process of isolated chemically reactive systems using density of states and the concept of hypoequilibrium state. *Physical Review E*, 93(1), 012137.
- [13] Li, G., & von Spakovsky, M. R. (2016). Generalized thermodynamic relations for a system experiencing heat and mass diffusion in the far-from-equilibrium realm based on steepest entropy ascent. *Physical Review E*, 94(3), 032117.
- [14] Li, G., & von Spakovsky, M. R. (2016). Modeling the nonequilibrium effects in a nonquasi-equilibrium thermodynamic cycle based on steepest entropy ascent and an isothermal-isobaric ensemble. *Energy*, 115, 498-512.
- [15] Li, G., & von Spakovsky, M. R. (2016). Steepest-entropy-ascent quantum thermodynamic modeling of the far-from-equilibrium interactions between nonequilibrium systems of indistinguishable particle ensembles. *arXiv preprint arXiv:1601.02703*.
- [16] Li, G., Al-Abbas, O., & Von Spakovsky, M. R. (2014). Atomistic-level non-equilibrium model for chemically reactive systems based on steepest-entropy-ascent quantum thermodynamics. *Journal of Physics: Conference Series*, 538(1), 012013.
- [17] Li, G., & von Spakovsky, M. R. (2017). Study of Nonequilibrium Size and Concentration Effects on the Heat and Mass Diffusion of Indistinguishable Particles using Steepest-Entropy-Ascent Quantum Thermodynamics. *Journal of Heat Transfer*, 139(12), 122003.
- [18] Li, G., & von Spakovsky, M. R. (2015, November). Study of the transient behavior and microstructure degradation of a SOFC cathode using an oxygen reduction model based on steepest-entropy-ascent quantum thermodynamics. In *ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress and Exposition* (pp. V06BT07A016-V06BT07A016). American Society of Mechanical Engineers.
- [19] Li, G., von Spakovsky, M. R., Shen, F., & Lu, K. (2018). Multiscale Transient and Steady-State Study of the Influence of Microstructure Degradation and Chromium Oxide Poisoning on Solid Oxide Fuel Cell Cathode Performance. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 43(1), 21-42.
- [20] Li, G., & von Spakovsky, M. R. (2015, November). Application of steepest-entropy-ascent quantum thermodynamics to predicting heat and mass diffusion from the atomistic up to the macroscopic level. In *ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress and Exposition* (pp. V06BT07A015-V06BT07A015). American Society of Mechanical Engineers.
- [21] von Spakovsky, M. R., & Gemmer, J. (2014). Some trends in quantum thermodynamics. *Entropy*, 16(6), 3434-3470.
- [22] Kim, I., & von Spakovsky, M. R. (2017). Ab initio relaxation times and time-dependent Hamiltonians within the steepest-entropy-ascent quantum thermodynamic framework. *Physical*

- Review E*, 96(2), 022129.
- [23] Li, G., von Spakovsky, M. R., & Hin, C. (2018). Steepest entropy ascent quantum thermodynamic model of electron and phonon transport. *Physical Review B*, 97(2), 024308.
  - [24] Li, G., & von Spakovsky, M. R. (2018). Steepest-entropy-ascent model of mesoscopic quantum systems far from equilibrium along with generalized thermodynamic definitions of measurement and reservoir. *Physical Review E*, 98(4), 042113.
  - [25] Yamada, R., von Spakovsky, M. R., & Reynolds Jr, W. T. (2018). A method for predicting non-equilibrium thermal expansion using steepest-entropy-ascent quantum thermodynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(32), 325901.
  - [26] Grmela, M., & Öttinger, H. C. (1997). Dynamics and thermodynamics of complex fluids. I. Development of a general formalism. *Physical Review E*, 56(6), 6620.
  - [27] Öttinger, H. C., & Grmela, M. (1997). Dynamics and thermodynamics of complex fluids. II. Illustrations of a general formalism. *Physical Review E*, 56(6), 6633.
  - [28] Grmela, M. (2014). Contact geometry of mesoscopic thermodynamics and dynamics. *Entropy*, 16(3), 1652-1686.
  - [29] Beretta, G. P. (1981). *On the general equation of motion of quantum thermodynamics and the distinction between quantal and nonquantal uncertainties* (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
  - [30] Martyushev, L. M., & Seleznev, V. D. (2006). Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology. *Physics Reports*, 426(1), 1-45.
  - [31] Gyftopoulos, E. P. (1997). Entropy: Thermodynamic definition and quantum expression. *Physical Review E*, 55(4), 3851.
  - [32] Zanchini, E., & Beretta, G. P. (2014). Recent progress in the definition of thermodynamic entropy. *Entropy*, 16(3), 1547-1570.
  - [33] Chase Jr, M. W. (1998). NIST-JANAF thermochemical tables. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph, 9.
  - [34] Delley, B. (1990). An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1), 508-517.
  - [35] Delley, B. (2000). From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18), 7756-7764.
  - [36] Kempisty, P., Kangawa, Y., Kusaba, A., Shiraishi, K., Kruckowski, S., Bockowski, M., Kakimoto K., & Amano, H. (2017). DFT modeling of carbon incorporation in GaN (0001) and GaN (000-1) metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 111(14), 141602.
  - [37] Fichtenbaum, N. A., Mates, T. E., Keller, S., DenBaars, S. P., & Mishra, U. K. (2008). Impurity incorporation in heteroepitaxial N-face and Ga-face GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 310(6), 1124-1131.

## 第5章 結言

次世代の低損失な電力変換を担うGaNパワーデバイスは、工業的には、MOVPE成長によって作製される。ここで課題となるのは、高耐圧化のために要求される低いC不純物濃度を実現しながら、低コスト化のために高速成長を行うことである。本研究では、このような課題の解決に向けて、(i)成長駆動力（成長速度）、(ii)C不純物濃度に対する表面構造（成長面方位・表面再構成）の寄与を理論的に定量解析する手法を確立することを目的とした。

第2章では、MOVPE条件下でのInN(0001), (000 $\bar{1}$ )およびGaN(0001), (000 $\bar{1}$ )の表面相図を作成した。成長条件下で安定となる表面構造を解明することは、(i)成長駆動力（成長速度）、(ii)C不純物濃度を議論する上で必須である。また、表面ウェッジモデルの第一原理計算からInN極性面の絶対表面エネルギーを初めて明らかにした。この絶対表面エネルギーの有用性を示すために、InN(000 $\bar{1}$ )加圧有機金属気相成長における異相混入機構の検討に活用した。具体的には、ウルツ鉛型構造(WZ)の成長島ファセットと閃亜鉛鉛型構造(ZB)の成長島ファセットのエネルギー比較を行った。その結果、計算においてZBファセットの方が安定となる成長条件と、実験においてZBが混入する成長条件が一致した。このことから、ZBファセットの安定性が高い成長条件では、ZB初期成長島の発生割合が増加し、ZBの混入が生じると考えられる。GaN極性面の絶対表面エネルギーも第3章で使用するために計算した。

第3章では、従来の熱力学解析手法を発展させて、表面構造の影響を考慮するための新たな解析モデルを提案した。この提案モデルでは絶対表面エネルギーが必要であり、第2章の計算によって実行可能なものとなった。提案したモデルでは、平衡分圧の計算結果の解釈を従来のモデルから改める必要があり、詳しく議論した。提案したモデルをGaN(0001), (000 $\bar{1}$ ), (10 $\bar{1}$ 0)面MOVPEおよびInN(0001), (000 $\bar{1}$ ), (10 $\bar{1}$ 0)面MOVPEに適用した。GaNとInNに共通して、(0001)面成長と(10 $\bar{1}$ 0)面成長において、モデルの解析結果から十分な成長駆動力が存在すると予測される最高の温度と、実際に実験で利用されている成長温度は良く一致した。(000 $\bar{1}$ )面成長においては、(0001)面成長や(10 $\bar{1}$ 0)面成長よりも、高温まで成長駆動力が存在するという解析結果が得られた。この場合の成長可能な最高温度は、分解反応( $\text{GaN(s)} \rightarrow \text{Ga(g)} + 1/2 \text{N}_2(\text{g})$ )が成長反応( $\text{Ga(g)} + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaN(s)} + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$ )よりも優位になりはじめる温度と考えられ、分解反応の抑制による高温成長の可能性が示された。

第4章では、最急エントロピー勾配量子熱力学(SEAQT)に基づいた化学吸着モデル

ングを提案した。まず、第一原理計算による全エネルギー比較から GaN(0001)面と(0001̄)面における CH<sub>4</sub> (主要な C 不純物源) の吸着構造を調べた。次に、吸着自由エネルギー比較から吸着構造の安定化機構について議論した。(0001)面では S[Ga-CH<sub>3</sub>+2Ga-H] (1 配位) → S[C<sub>br</sub>H<sub>2</sub>+Ga-H] (2 配位) → S[C<sub>ad</sub>H(3H)] (3 配位) と吸着構造は変化し、(0001̄)面では S[N-CH<sub>3</sub>+2N-H] (1 配位) から吸着構造は変化しない結果を得た。吸着量の定量的な議論を行うには、吸着自由エネルギー比較では困難であること、SEAQT 化学吸着モデリングが適することを説明した。SEAQT 解析の結果、CH<sub>4</sub> 吸着の非平衡状態発展が得られた。また、(0001)面では(0001̄)面よりも、3 桁以上 CH<sub>4</sub> が吸着し易いことがわかった。最後に C 不純物混入モデルを提案し、報告されている C 濃度の成長面方位依存性の実験結果をよく説明できた。

以上より、(i) 成長駆動力 (成長速度)、(ii) C 不純物濃度を表面構造 (成長面方位・表面再構成) 依存で、理論的に定量解析する手法を確立することができた。本研究では極性面・非極性面への適用を示したが、さらに半極性面にまで適用を広げる必要がある。現在、共同研究グループによって半極性面の解析が推し進められている。様々な面方位の解析結果を比較することで、高速成長化・低 C 濃度化のトレードオフの解決に向けた検討を行うことができる。すなわち、(ii)の手法の解析結果から、C 不純物混入がより少ない面方位を知ることができる。そのような面方位では、より高い Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 供給分圧を利用して成長速度を上げることができ、その成長条件は(i)の解析手法で検討される。また、これらの解析手法は、実験傾向を理論的に解釈することにも役立つ。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり，指導教官である九州大学応用力学研究所 寒川義裕教授には，終始にわたり親身なご指導と充実した研究環境を賜りました。心より感謝申し上げます。博士課程2年次まで，九州大学応用力学研究所 柿本浩一教授主宰の研究室に所属しました。柿本先生には多くのご指導ご鞭撻を賜りました。心よりお礼申し上げます。

ご多忙の中，本論文の審査をご快諾頂き，論文の執筆にあたって数々のご指導を賜りました，九州大学大学院工学研究院 高橋厚史教授ならびに三重大学大学院工学研究科伊藤智徳教授に深く感謝申し上げます。

第一原理計算・熱力学解析に関する共同研究において，ご指導ご鞭撻賜りました，嶺嶽明伯教授（東京農工大学），白石賢二教授（名古屋大学），熊谷義直教授（東京農工大学），Dr. Hubert Valencia（名古屋大学），Dr. Paweł Kempisty（Polish Academy of Sciences）に謹んで感謝の意を表します。

SEAQTに関する共同研究において，終始にわたり多大なるサポートを頂きました，Prof. Michael R. von Spakovsky（Virginia Tech），Dr. Guanchen Li（University of Oxford）に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり，秋山亨准教授（三重大学），河村貴宏助教（三重大学）には，第一原理計算に関して数々のご指導を賜りました。また，ほかにも多くの先生方，諸氏によるご指導を賜りながら，本研究は進められたものです。深くお礼申し上げます。

九州大学応用力学研究所 西澤伸一教授ならびに汪文学准教授には，卒業後の進路について親身にご助言を頂きました。謹んでお礼申し上げます。九州大学応用力学研究所原田博文特任教授，高冰元特任准教授，宮村佳児学術研究員，劉鑫学術研究員，韓学峰学術研究員，松尾有里子学術研究員，Dr. Konrad Sakowski（Polish Academy of Sciences），中野智技官，松原監壯技官，大坪潤子秘書，聶凌凌元秘書，平田紀子元秘書，猿渡香恵秘書，毛利奈緒美秘書，および先輩・同輩・後輩の学生の皆様には，研究生活において多くのお力添えを賜りました。深くお礼申し上げます。

最後に，長きにわたる学生生活を支援して頂いた家族に感謝いたします。

平成31年1月15日 草場 彰

## 付録

### 付録 A. 第一原理計算における構造緩和の手順

本研究で行った構造緩和の手順を以下に示す。赤色の原子は座標が固定され、灰色の原子のみ緩和される。

#### 再構成された表面のスラブモデル

- ① InN (GaN) は理想構造で座標を固定し、仮想水素のみ緩和させる。

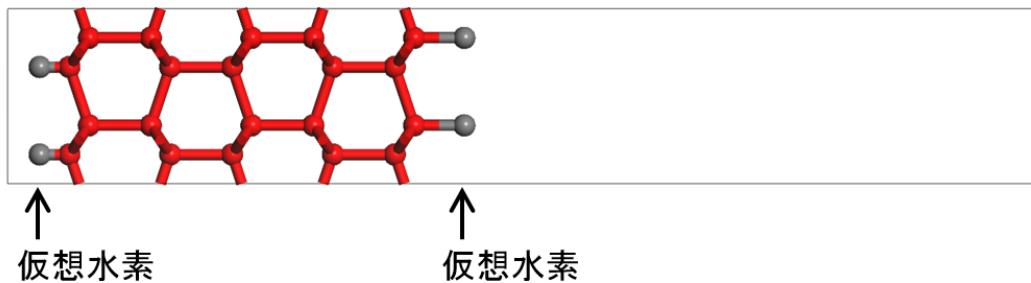


図 A.1 仮想水素が緩和した後の構造。

- ② 表面の仮想水素を削除し、考えている表面構造（表面再構成）の初期座標を作成する。裏面の仮想水素および仮想水素と結合している In (Ga) 原子、N 原子の座標を固定し、その他の原子を緩和させる。

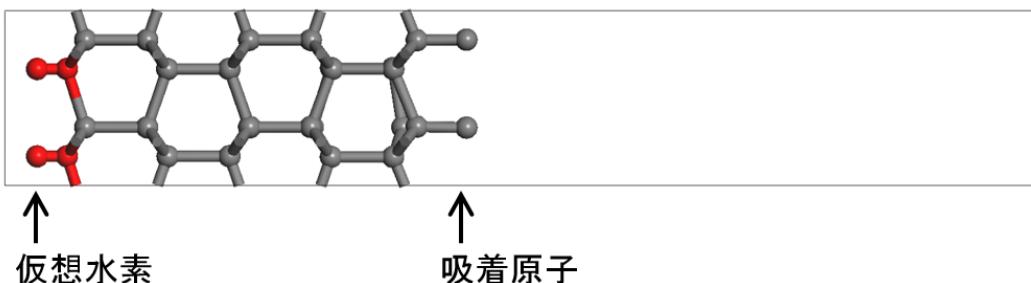


図 A.2 その他の原子が緩和した後の構造。

仮想水素終端表面のウェッジモデル

- ① InN (GaN) は理想構造で座標を固定し、仮想水素のみ緩和させる。

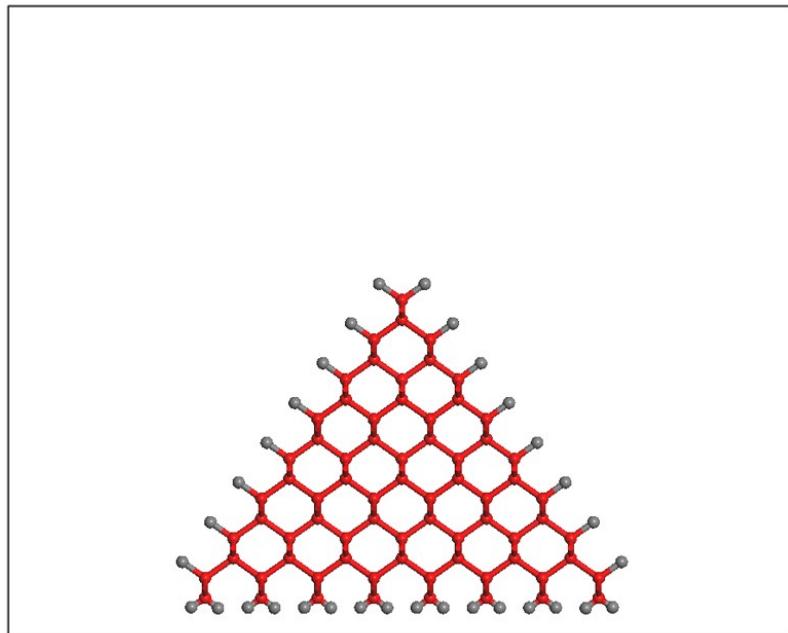


図 A.3 仮想水素が緩和した後の構造。

- ② 仮想水素および仮想水素と結合している In (Ga) 原子、N 原子の座標を固定し、他の原子を緩和させる。

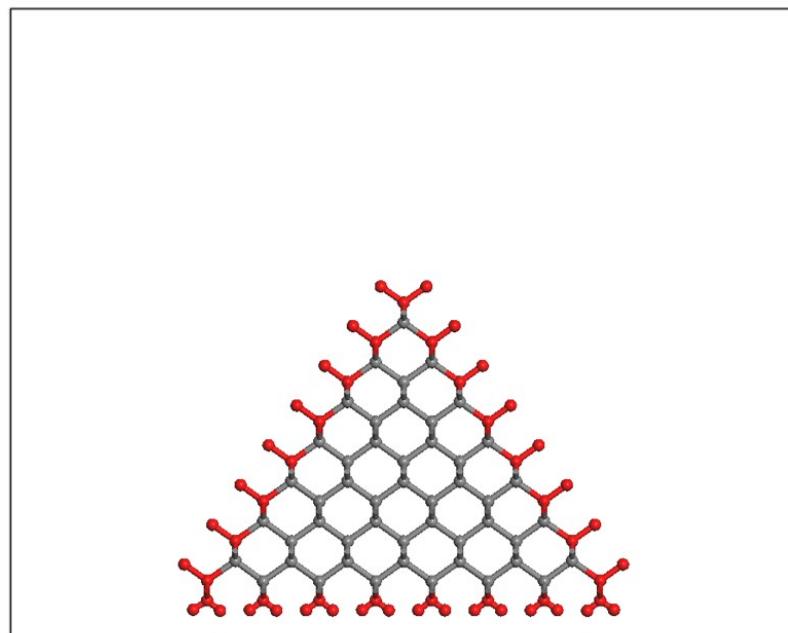


図 A.4 他の原子が緩和した後の構造。

仮想水素終端表面のスラブモデル

- ① InN (GaN) は理想構造で座標を固定し、仮想水素のみ緩和させる。

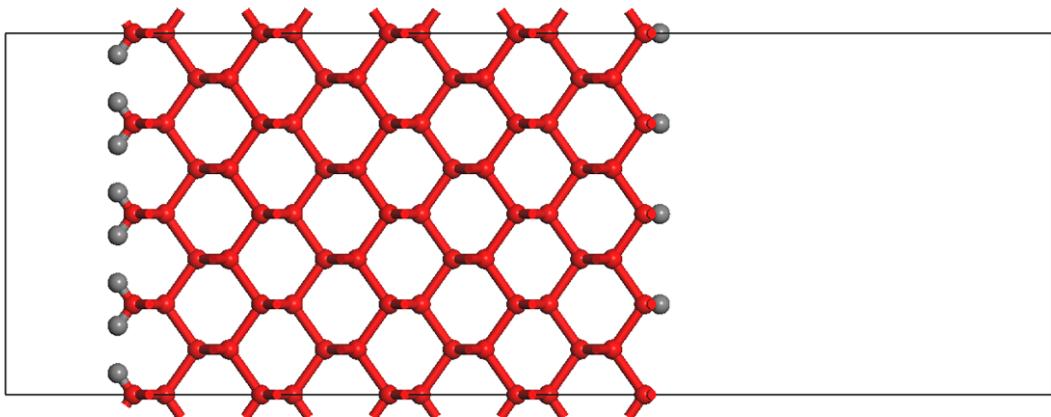


図 A.5 仮想水素が緩和した後の構造。

- ② 仮想水素および仮想水素と結合している In (Ga) 原子、N 原子の座標を固定し、他の原子を緩和させる。

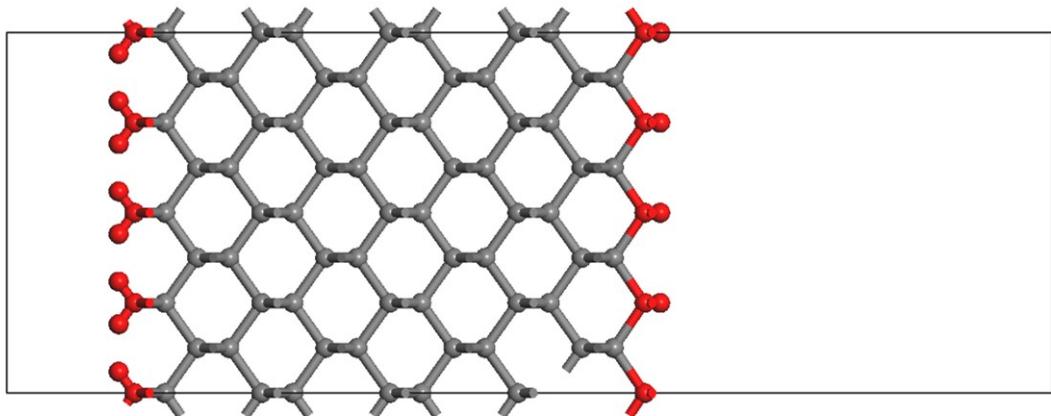


図 A.6 他の原子が緩和した後の構造。

非極性 ideal 表面のスラブモデル

- ① 中間の InN (GaN) 1 層は理想構造で座標を固定し、他の原子を緩和させる。

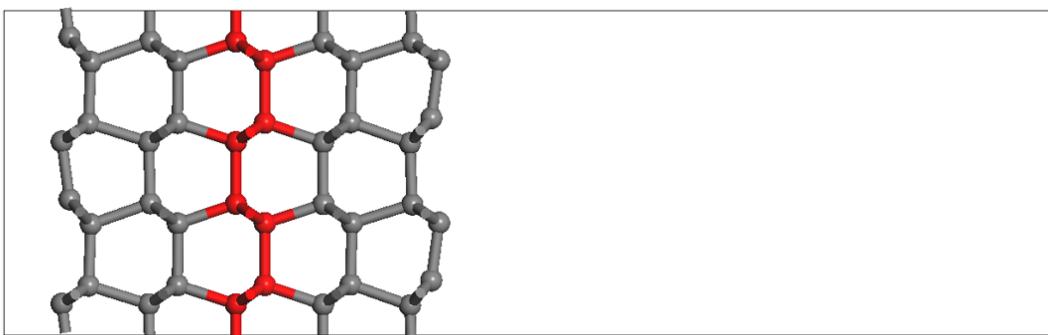


図 A.7 他の原子が緩和した後の構造.

## 付録 B. 窒化物半導体表面構造の第一原理計算に関する先行研究

表 B.1 第一原理計算による窒化物半導体表面構造に関する先行研究.

出版年	第一著者	論文番号	面方位	<i>p-T</i>	水素
1996	J. E. Northrup	Physical Review B <b>53</b> R10477	GaN(10̄10) GaN(11̄20)	無	無
1997	J. E. Northrup	Physical Review B <b>55</b> 13878	AlN(0001) AlN(000̄1)	無	無
1997	K. Rapcewicz	Physical Review B <b>56</b> R12725	GaN(0001) GaN(000̄1)	無	無
1997	A. R. Smith	Physical Review Letters <b>79</b> 3934	GaN(0001) GaN(000̄1)	無	無
1998	J. Fritsch	Physical Review B <b>57</b> 15360	GaN(0001) GaN(000̄1) AlN(0001) AlN(000̄1)	無	有
1999	A. R. Smith	Surface Science <b>423</b> 70	GaN(0001)	無	無
1999	J. E. Northrup	Physical Review B <b>60</b> R8473	GaN(0001) GaN(10̄11)	無	無
2000	J. E. Northrup	Physical Review B <b>61</b> 9932	GaN(0001)	無	無
2001	C. A. Pignedoli	Physical Review B <b>64</b> 113301	GaN(0001)	無	有
2001	J. Neugebauer	Physica Status Solidi B <b>227</b> 93	GaN(0001) GaN(000̄1) GaN(10̄10) GaN(11̄20) GaN(10̄11)	無	無
2002	R. M. Feenstra	Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research <b>7</b> 3	GaN(0001)	有	有
2002	C. G. Van de Walle	Physical Review Letters <b>88</b> 066103	GaN(0001)	有	有
2002	C. G. Van de Walle	Journal of Vacuum Science and Technology B <b>20</b> 1640	GaN(0001)	有	有
2003	C. G. Van de Walle	Journal of Crystal Growth <b>248</b> 8	GaN(0001)	有	有

表 B.1 第一原理計算による窒化物半導体表面構造に関する先行研究（つづき）。

2003	J. Neugebauer	Physical Review Letters <b>90</b> 056101	GaN(0001)	無	無
2003	C. D. Lee	Applied Physics Letters <b>82</b> 1793	GaN(10̄10)	無	無
2003	C. D. Lee	Physical Review B <b>68</b> 205317	AlN(0001)	無	無
2004	J. E. Northrup	Applied Physics Letters <b>84</b> 4322	GaN(0001)	有	有
2004	J. E. Northrup	Applied Physics Letters <b>85</b> 3429	GaN(000̄1)	有	有
2005	V. Timon	Physical Review B <b>72</b> 035327	GaN(0001)	無	無
2006	A. L. Rosa	Physical Review B <b>73</b> 205346	GaN(0001)	無	無
2006	Q. Sun	Physical Review B <b>73</b> 155337	GaN(0001) GaN(000̄1)	無	無
2006	C. K. Gan	Physical Review B <b>74</b> 115319	InN(0001) InN(000̄1)	無	無
2007	D. Segev	Surface Science <b>601</b> L15	GaN(0001) GaN(000̄1) GaN(10̄10) GaN(11̄20) InN(0001) InN(000̄1) InN(10̄10) InN(11̄20)	無	無
2007	H. Suzuki	Japanese Journal of Applied Physics <b>46</b> 5112	InN(0001) InN(000̄1) AlN(0001) AlN(000̄1)	無	有
2008	H. Ye	Physical Review B <b>77</b> 033302	AlN(0001) AlN(000̄1)	無	無
2008	T. Ito	Applied Surface Science <b>254</b> 7659	GaN(0001)	有	無

表 B.1 第一原理計算による窒化物半導体表面構造に関する先行研究（つづき）。

2009	T. Ito	Journal of Crystal Growth 311 698	GaN(0001)	有	無
2009	T. Ito	Journal of Crystal Growth 311 3093	GaN(0001)	有	無
2009	M. S. Miao	Physical Review B 80 155319	AlN(0001) AlN(0001) AlN(1010) AlN(1120)	無	無
2009	T. Akiyama	Japanese Journal of Applied Physics 48 100201	GaN(1011) InN(1011)	有	無
2009	T. Akiyama	Japanese Journal of Applied Physics 48 110202	GaN(1011)	無	無
2009	T. Yamashita	Japanese Journal of Applied Physics 48 120201	GaN(1122) InN(1122)	有	無
2009	T. Akiyama	Physical Review B 80 075316	InN(0001) InN(0001) InN(1010) InN(1120)	有	無
2010	T. Akiyama	Physical Review B 81 245317	GaN(1011)	有	有
2010	T. Akiyama	Japanese Journal of Applied Physics 49 030212	InGaN(0001) InGaN(1010) InGaN(2021)	有	無
2010	T. Yamashita	Japanese Journal of Applied Physics 49 018001	GaN(2021) InN(2021)	有	無
2011	H. Suzuki	Physica Status Solidi C 8 2267	InN(0001)	無	有
2011	T. Akiyama	Japanese Journal of Applied Physics 50 080216	GaN(1011)	有	有
2011	T. Akiyama	Japanese Journal of Applied Physics 51 018001	AlN(0001) AlN(0001)	有	有

表 B.1 第一原理計算による窒化物半導体表面構造に関する先行研究（つづき）。

2011	T. Akiyama	Journal of Crystal Growth <b>318</b> 79	GaN(0001) GaN(11̄20) GaN(11̄22) InN(0001) InN(11̄20) InN(11̄22)	有	有
2012	T. Akiyama	Applied Physics Letters <b>100</b> 251601	AlN(0001)	有	有
2012	T. Akiyama	Japanese Journal of Applied Physics <b>51</b> 048002	AlN(10̄10) AlN(11̄20)	有	有
2012	E. Kalesaki	Journal of Applied Physics <b>112</b> 033510	AlN(11̄22) AlN(11̄2̄2)	無	無
2013	Y. Kangawa	Materials <b>6</b> 3309	GaN(0001) GaN(000̄1) GaN(10̄10) GaN(11̄20) GaN(10̄11) GaN(11̄22) InN(0001) InN(000̄1) InN(10̄10) InN(11̄20) InN(10̄11) InN(11̄22) AlN(0001) AlN(000̄1) AlN(10̄10) AlN(11̄20)	有	有
2013	T. Yayama	Japanese Journal of Applied Physics <b>52</b> 08JC02	InN(0001) InN(000̄1) InN(10̄10) InN(11̄22) InN(11̄2̄2) InN(10̄11) InN(10̄1̄1)	無	有

表 B.1 第一原理計算による窒化物半導体表面構造に関する先行研究（つづき）。

2014	T. Yayama	Journal of Chemical Engineering of Japan <b>47</b> 615	InN(0001) InN(000 $\bar{1}$ ) InN(10 $\bar{1}$ 0) InN(11 $\bar{2}$ 2) InN(11 $\bar{2}$ $\bar{2}$ ) InN(10 $\bar{1}$ 1) InN(10 $\bar{1}$ $\bar{1}$ )	有	有
2014	C. E. Dreyer	Physical Review B <b>89</b> 081305	GaN(0001) GaN(000 $\bar{1}$ ) GaN(10 $\bar{1}$ 0) GaN(11 $\bar{2}$ 0)	有	有
2015	Y. Takemoto	Japanese Journal of Applied Physics <b>54</b> 085502	AlN(11 $\bar{2}$ 2)	有	有
2015	Y. Takemoto	e-Journal of Surface Science and Nanotechnology <b>13</b> 239	AlN(10 $\bar{1}$ 1) AlN(10 $\bar{1}$ 2)	有	有

## 付録 C. 分子に関するパラメータ

気体の化学ポテンシャルを計算する際に必要なパラメータについて、本研究で使用した値を表 C.1 にまとめる。慣性モーメントと振動数は、密度汎関数理論(DFT)に基づく量子力学プログラム「DMol<sup>3</sup>」を使用して求めた。2 原子分子、NH<sub>3</sub>形分子、CH<sub>4</sub>形分子の慣性モーメントは構造最適化後の結合長Rと結合角θから、それぞれ、次のように計算される。

$$I_{\text{diatomic}} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R^2 \quad (\text{C.1})$$

$$\begin{aligned} I_{\text{NH}_3\text{-}\parallel} &= 2m_A(1 - \cos\theta)R^2 \\ I_{\text{NH}_3\text{-}\perp} &= m_A(1 - \cos\theta)R^2 + \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}(1 + 2\cos\theta)R^2 \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

$$I_{\text{CH}_4} = \frac{8}{3}m_A R^2 \quad (\text{C.3})$$

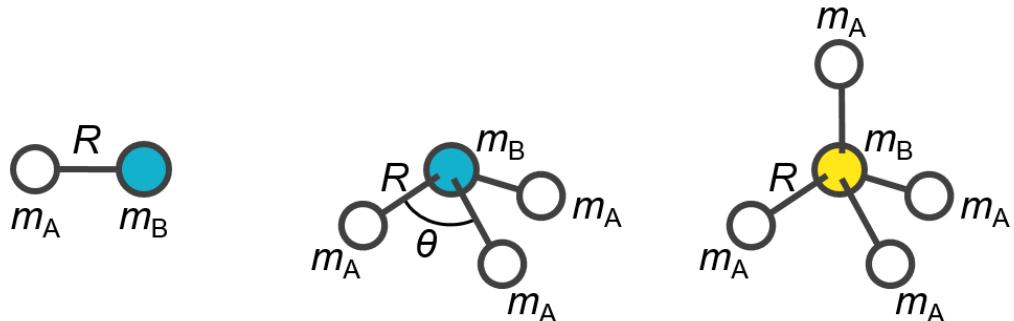


図 C.1 分子の質量、結合長、結合角の定義。

表 C.1 分子に関するパラメータ。

分子の質量 [amu]	$m_{\text{In}}$	114.82000
	$m_{\text{Ga}}$	69.72000
	$m_{\text{N}_2}$	28.01340
	$m_{\text{H}_2}$	2.01580
	$m_{\text{NH}_3}$	17.03040
	$m_{\text{CH}_4}$	16.04260

表 C.1 分子に関するパラメータ (つづき).

対称数 [-]	$\sigma_{\text{N}2}$	2
	$\sigma_{\text{H}2}$	2
	$\sigma_{\text{NH}_3}$	3
	$\sigma_{\text{CH}_4}$	12
慣性モーメント [amu $a_0^2$ ]	$I_{\text{N}2}$	30.72982
	$I_{\text{H}2}$	1.00990
	$I_{\text{NH}_3\_A}$	6.22002
	$I_{\text{NH}_3\_B}$	6.22002
	$I_{\text{NH}_3\_C}$	9.52538
	$I_{\text{CH}_4\_A}$	11.55790
	$I_{\text{CH}_4\_B}$	11.55790
	$I_{\text{CH}_4\_C}$	11.55790
振動数 [1/cm]	$\nu_{\text{N}2}$	2378.1
	$\nu_{\text{H}2}$	4381.0
	$\nu_{\text{NH}_3\_1}$	1061.7
	$\nu_{\text{NH}_3\_2}$	1629.9
	$\nu_{\text{NH}_3\_3}$	1629.9
	$\nu_{\text{NH}_3\_4}$	3384.0
	$\nu_{\text{NH}_3\_5}$	3517.7
	$\nu_{\text{NH}_3\_6}$	3517.7
	$\nu_{\text{CH}_4\_1}$	1322.7
	$\nu_{\text{CH}_4\_2}$	1322.7
	$\nu_{\text{CH}_4\_3}$	1322.7
	$\nu_{\text{CH}_4\_4}$	1539.9
	$\nu_{\text{CH}_4\_5}$	1539.9
	$\nu_{\text{CH}_4\_6}$	3022.4
	$\nu_{\text{CH}_4\_7}$	3140.2
	$\nu_{\text{CH}_4\_8}$	3140.2
	$\nu_{\text{CH}_4\_9}$	3140.2
電子の基底状態の 量子重度 [-]	$g_{\text{In}}$	2
	$g_{\text{Ga}}$	2

## 付録 D. 再構成された表面における過剰原子の吸着エネルギー

過剰原子をもつ表面構造の系と、過剰原子が分子（Ga, In, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>）として脱離したideal構造の系との間のエネルギー差についてまとめます。

表 D.1 過剰原子の吸着エネルギー.

面方位	表面構造 表面再構成	過剰原子数 (n <sub>H</sub> , n <sub>N</sub> , n <sub>H</sub> )	E <sub>ad</sub> [eV/(2 × 2)]
GaN(0001)	ideal	(0, 0, 0)	0
	3Ga-H	(0, 0, 3)	-3.38
	N_ad	(0, 1, 0)	-0.67
	N_ad-H + Ga-H	(0, 1, 2)	-3.39
	N_br-H <sub>2</sub> + 2Ga-H	(0, 1, 4)	-4.71
	Ga-NH <sub>3</sub> + 3Ga-H	(0, 1, 6)	-6.02
	N_ad-H + Ga-NH <sub>2</sub>	(0, 2, 3)	-4.45
	N_ad + Ga-NH <sub>3</sub>	(0, 2, 3)	-3.03
	3Ga-NH <sub>2</sub>	(0, 3, 6)	-6.77
	Ga-NH <sub>3</sub> + 3Ga-NH <sub>2</sub>	(0, 4, 9)	-9.61
	Ga_ad	(1, 0, 0)	-3.66
	Ga monolayer	(4, 0, 0)	-11.78
	Ga bilayer	(8, 0, 0)	-23.32
GaN(0001̄)	ideal	(0, 0, 0)	0
	3N-H	(0, 0, 3)	-7.18
	4N-H	(0, 0, 4)	-6.61
	N-NH <sub>2</sub> + 2N-H	(0, 1, 4)	-6.17
	2N-NH <sub>2</sub> + N-H	(0, 2, 5)	-5.21
	3N-NH <sub>2</sub>	(0, 3, 6)	-3.59
	Ga_ad	(1, 0, 0)	-4.93
	Ga monolayer	(4, 0, 0)	-15.14
	Ga bilayer	(8, 0, 0)	-26.36
GaN(1010̄)	ideal	(0, 0, 0)	0
	4N-H	(0, 0, 4)	-2.38
	4Ga-H + 4N-H	(0, 0, 8)	-7.37
	Ga-NH <sub>2</sub> + 3Ga-H + 4N-H	(0, 1, 9)	-8.56
	3Ga-NH <sub>2</sub> + Ga-H + 4N-H	(0, 3, 11)	-10.73
	4Ga-NH <sub>2</sub> + 4N-H	(0, 4, 12)	-11.93

表 D.1 過剰原子の吸着エネルギー (つづき).

GaN(10̄10)	Ga adlayer	(4, 0, 0)	-10.61
	Ga monolayer	(8, 0, 0)	-21.76
	Ga bilayer	(16, 0, 0)	-43.50
InN(0001)	ideal	(0, 0, 0)	0
	3In-H	(0, 0, 3)	-1.26
	N_ad	(0, 1, 0)	0.82
	N_ad-H + In-H	(0, 1, 2)	-1.54
	N_br-H <sub>2</sub> + 2In-H	(0, 1, 4)	-2.76
	In-NH <sub>3</sub> + 3In-H	(0, 1, 6)	-3.70
	N_ad-H + In-NH <sub>2</sub>	(0, 2, 3)	-2.45
	N_ad + In-NH <sub>3</sub>	(0, 2, 3)	-1.20
	3In-NH <sub>2</sub>	(0, 3, 6)	-4.36
	In-NH <sub>3</sub> + 3In-NH <sub>2</sub>	(0, 4, 9)	-7.25
	In_ad	(1, 0, 0)	-2.58
	In monolayer	(4, 0, 0)	-10.39
	In bilayer	(8, 0, 0)	-20.04
InN(000̄1)	ideal	(0, 0, 0)	0
	3N-H	(0, 0, 3)	-7.04
	4N-H	(0, 0, 4)	-7.97
	N-NH <sub>2</sub> + 2N-H	(0, 1, 4)	-5.88
	2N-NH <sub>2</sub> + N-H	(0, 2, 5)	-4.74
	3N-NH <sub>2</sub>	(0, 3, 6)	-3.64
	In_ad	(1, 0, 0)	-4.17
	In monolayer	(4, 0, 0)	-13.82
	In bilayer	(8, 0, 0)	-24.04
InN(10̄10)	ideal	(0, 0, 0)	0
	4N-H	(0, 0, 4)	-5.16
	4In-H + 4N-H	(0, 0, 8)	-7.58
	In-NH <sub>2</sub> + 3In-H + 4N-H	(0, 1, 9)	-8.64
	3In-NH <sub>2</sub> + In-H + 4N-H	(0, 3, 11)	-10.66
	4In-NH <sub>2</sub> + 4N-H	(0, 4, 12)	-11.63
	In adlayer	(4, 0, 0)	-10.93
	In monolayer	(8, 0, 0)	-21.51
	In bilayer	(16, 0, 0)	-41.36

## 付録 E. 吸着子の振動数

吸着子の振動数について、本研究で使用した値を表 E.1 にまとめる。密度汎関数理論(DFT)に基づく量子力学プログラム「DMol<sup>3</sup>」の Partial Hessian 機能を用いて求めた。吸着原子数を N とすると、振動モードの数は 3N である。

表 E.1 吸着子の振動数。

吸着構造	モード	振動数 [1/cm]
S[3Ga-H]	$\nu_{+C\_ad1\_1}$	526.9
	$\nu_{+C\_ad1\_2}$	537.5
	$\nu_{+C\_ad1\_3}$	541.7
	$\nu_{+C\_ad1\_4}$	605.5
	$\nu_{+C\_ad1\_5}$	609.4
	$\nu_{+C\_ad1\_6}$	650.1
	$\nu_{+C\_ad1\_7}$	1901.8
	$\nu_{+C\_ad1\_8}$	1908.5
	$\nu_{+C\_ad1\_9}$	1934.3
S[Ga-CH <sub>3</sub> + 2Ga-H]	$\nu_{+C\_ad2\_1}$	153.6
	$\nu_{+C\_ad2\_2}$	161.0
	$\nu_{+C\_ad2\_3}$	248.7
	$\nu_{+C\_ad2\_4}$	522.3
	$\nu_{+C\_ad2\_5}$	534.9
	$\nu_{+C\_ad2\_6}$	601.7
	$\nu_{+C\_ad2\_7}$	608.7
	$\nu_{+C\_ad2\_8}$	640.0
	$\nu_{+C\_ad2\_9}$	729.0
	$\nu_{+C\_ad2\_10}$	737.8
	$\nu_{+C\_ad2\_11}$	1192.9
	$\nu_{+C\_ad2\_12}$	1418.7
	$\nu_{+C\_ad2\_13}$	1444.8
	$\nu_{+C\_ad2\_14}$	1896.1
	$\nu_{+C\_ad2\_15}$	1916.6
	$\nu_{+C\_ad2\_16}$	2970.2
	$\nu_{+C\_ad2\_17}$	3062.9
	$\nu_{+C\_ad2\_18}$	3066.1

表 E.1 吸着子の振動数 (つづき).

吸着構造	モード	振動数 [1/cm]
S[3N-H]	$\nu_{-C\_ad1\_1}$	844.0
	$\nu_{-C\_ad1\_2}$	858.5
	$\nu_{-C\_ad1\_3}$	860.8
	$\nu_{-C\_ad1\_4}$	903.2
	$\nu_{-C\_ad1\_5}$	904.3
	$\nu_{-C\_ad1\_6}$	961.3
	$\nu_{-C\_ad1\_7}$	3385.8
	$\nu_{-C\_ad1\_8}$	3386.0
	$\nu_{-C\_ad1\_9}$	3387.8
S[N-CH <sub>3</sub> + 2N-H]	$\nu_{-C\_ad2\_1}$	200.2
	$\nu_{-C\_ad2\_2}$	218.2
	$\nu_{-C\_ad2\_3}$	245.4
	$\nu_{-C\_ad2\_4}$	852.3
	$\nu_{-C\_ad2\_5}$	872.6
	$\nu_{-C\_ad2\_6}$	882.1
	$\nu_{-C\_ad2\_7}$	886.5
	$\nu_{-C\_ad2\_8}$	934.2
	$\nu_{-C\_ad2\_9}$	1078.6
	$\nu_{-C\_ad2\_10}$	1106.7
	$\nu_{-C\_ad2\_11}$	1380.5
	$\nu_{-C\_ad2\_12}$	1455.9
	$\nu_{-C\_ad2\_13}$	1469.2
	$\nu_{-C\_ad2\_14}$	2935.6
	$\nu_{-C\_ad2\_15}$	2989.6
	$\nu_{-C\_ad2\_16}$	3013.1
	$\nu_{-C\_ad2\_17}$	3388.6
	$\nu_{-C\_ad2\_18}$	3389.9