

平成20年12月22日

独立行政法人 物質・材料研究機構 様

Advanced Algorithm & Systems
原田 昌紀

MOCVD法によるZnO薄膜形成の理論解析(ZnO-O極性表面の理論解析) ご提案書

本ご提案書は、物質・材料研究機構の研究グループでご検討中の“MOCVD法によるZnO薄膜形成の理論解析”のうち“ZnO-O極性表面の理論解析”のテーマについて作成いたしました。ご検討のうえ、是非弊社にご用命くださいますよう、お願い申し上げます。

1. 背景

ZnOはバンドギャップが大きく、またGaNなどよりも大きな励起子束縛エネルギーを持つため、紫外域の発光デバイス材料として盛んに研究が行なわれている。また、ZnOは高い導電性を有しており、酸化インジウムスズに代わる透明電極材料としても有望視されている。しかしながら、良質なZnO結晶を容易に得られる手法は確立されていない。

このため、ZnO表面の安定構造や表面の形成過程を解明するために多くの研究がなされている。たとえば、(0001)-Zn極性表面の構造として三角形の二層構造(図1)が観察され

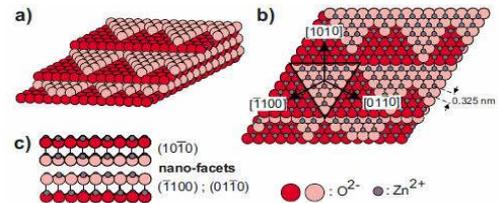


図1: Zn極性表面の三角形再構成構

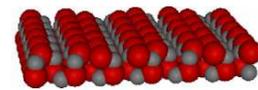


図2: O極性表面の1×3構造

たSTM実験結果や、これを理論的に検証した研究例などがある^{[1][2]}。(0001)-O極性表面については、水素原子の吸着比率に応じて1×1構造や1×3構造(図2)になるという研究結果が得られたりしている^[3]。しかし、実験結果と理論解析結果に隔たりがあったり、形成方法の違いにより結果が異なったりと、十分に解明されるまでには至っていない。

物質・材料研究機構の研究グループでは、このようなZnO薄膜に対して、MOCVD法を用いたp型(窒素ドープ)ZnO薄膜の形成において世界をリードしたご研究をされている。表面の形成過程における種々の実験をされ、その結果に基づいた薄膜形成メカニズムをご推測されている。

2. 目的

物質・材料研究機構の研究グループによる MOCVD 法による ZnO 薄膜の形成プロセスについてのご研究において、 H_2 雰囲気 (400K) での、O 極性表面の構造の安定性を明らかにする。

また、O 極性表面の形成に関して、図 3 のようなメカニズムをご推測である。このメカニズムを検証するために、ステップにおける Zn 原子吸着前の表面構造の安定性を明らかにする。

なお、上記の解析結果については、物質・材料研究機構の研究グループによる学会や論文での発表を予定しており、そこでの議論に十分に 대응するものでなければならない。このため、これまで学会や論文で発表されてきた、ZnO 表面や他の極性表面 (GaN など) に対する理論解析の内容なども調査した上で、上記の解析を行なう。

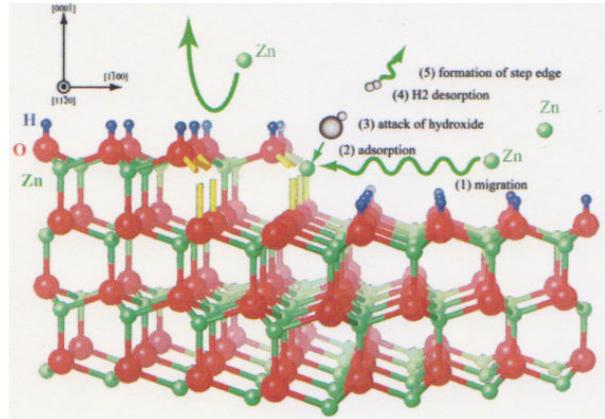


図 3：物質・材料研究機構の研究グループでご推測の O 極性表面生成メカニズム

3. 解析方針

解析は基本的に以下の方針で行なう。

- (1) ZnO の O 極性表面や類似の物質の表面に対して、過去に行なわれた理論解析で用いられた手法などについて、論文調査などから検討する。
- (2) 上記の調査結果を基に、密度汎関数法計算で用いる詳細な手法を、テスト計算などを行ないながら決定する。
- (3) ステップのない O 極性表面において、吸着している水素原子の比率をパラメータとして構造の安定性を密度汎関数法計算により調査する。
- (4) 物質・材料研究機構でご推測の O 極性表面の生成メカニズム (図 3) について、Zn 原子吸着前のステップ構造の安定性、および Zn 原子の吸着のしやすさを密度汎関数法計算により調査する。

4. 解析内容

3節で述べた解析方針に基づいた詳細な解析内容を以下に説明する。

従来研究の調査

物質・材料研究機構の研究グループからご紹介の、以下の論文や研究内容を調査する。

- ◇ “Adatom diffusion at GaN (0001) and (000 $\bar{1}$) surfaces”, T. Zywietz et al., Appl. Phys. Lett. 73, 487 (1998).
- ◇ “Reconstructions of the GaN(000 $\bar{1}$) Surface”, A. R. Smith et al., Phys. Rev. Lett. 79, 3934, (1997).
- ◇ 鳥取大学の石井晃教授らのグループによる研究内容。

調査において考慮すべき点は以下のものである。

- ◇ 使用されている計算手法は何か（以下の“DFT計算の詳細手法の選択”も参考）。
- ◇ その計算手法を ZnO にも適用できるか。

DFT 計算詳細手法の選択

以上の調査結果に基づき、密度汎関数法（DFT）計算の詳細な手法を決定する。以下が主な決定項目である。テスト計算なども行なう。

- ◇ 計算モデルの境界条件。
- ◇ 擬ポテンシャルの種類。
- ◇ 波動関数の基底の種類。

なお、DFT 計算には、“ABINIT”ソフトウェアの使用を検討しているが、詳細手法の内容によっては、別のソフトウェアを使用したり、計算コードを新たに作成する可能性もある。

ステップのない表面の解析

水素原子の吸着による極性表面の安定性を調査する。具体的な調査手順は以下のとおりである。

1. DFT 計算の初期構造となる水素吸着表面を作成する。以下をパラメータとした複数の水素吸着表面を作成する。

- 水素原子の吸着比率（最上層原子数に対して 0%~100%の間で数種類設定）。
 - 吸着の均一性（等間隔に吸着、ドメインを形成、ランダムに吸着などから選択）。
 - 表面構造や水素原子の位置（理想表面を基準に複数の構造を作成する）。
2. DFT 計算により再安定構造を求める。
 3. 計算結果に基づき安定性を評価する。以下の点を考慮して評価する。
 - 初期構造の違いによって再安定構造に差が生じるか。
 - 再安定構造での際表面 O 原子とそれに隣接する下層の Zn 原子間の距離とバルクの結晶における O-Zn 間距離を比較する。これは“O 極性表面は H₂ 雰囲気（400K）でこわれない”という実験事実を説明できるか否かを見るためである。

ステップ表面の解析

図 3 に示すステップ部における Zn が吸着する前の構造において、その安定性と Zn の吸着のしやすさを調査する。具体的な調査手順は以下のとおりである。

1. DFT 計算の初期構造となるステップ部の構造を作成する。以下をパラメータとした複数のステップ構造を作成する。
 - ステップの Zn 原子サイトの原子欠如の割合。
 - 欠如サイトに最隣接している酸素原子の初期位置。
2. DFT 計算により再安定構造を求める。
3. 計算結果に基づき安定性、および Zn の吸着のしやすさを評価する。以下の点を考慮して評価する。
 - 初期構造の違いによって再安定構造に差が生じるか。
 - 再安定構造の Zn 原子吸着サイトでの電子状態をもとめる。

5. 作業内容

4 節で説明した解析内容に基づき、詳細な作業項目とそれに必要とされる工数を以下に示す。なお、前節の“DFT 計算詳細手法の選択”で述べた、計算コードを新規に作成するような場合の工数は以下には含まれない。

| 大項目 | 詳細項目 | 工数 (人日) |
|------------------|-------------------------------|------------|
| 従来研究の調査 | 過去の ZnO や GaN の表面構造理論解析の詳細調査。 | 5 |
| DFT 計算詳細手法の選択 | DFT 計算の詳細手法の選択、テスト計算。 | 8 |
| ステップのない 表面の解析 | 初期構造作成、DFT 計算パラメータ設定、計算開始。 | 8 |
| | 計算結果検証。 | 5 |
| | 追計算。 | 3 |
| ステップ表面の 解析 | 初期構造作成、DFT 計算パラメータ設定、計算開始。 | 8 |
| | 計算結果検証。 | 5 |
| | 追計算。 | 3 |
| 報告書作成 | 報告書作成。 | 5 |
| 計 | | 50 |

6. 納期

平成 21 年 3 月 25 日。

7. 納品物

解析結果報告書（紙文書および電子ファイル）。

参考文献

- [1] “Competing stabilization mechanism for the polar ZnO(0001)-Zn surface”, Georg Kresse, et al., Phys. Rev. B 68, 245409 (2003).
- [2] “Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO(0001)-Zn”, O. Dulub et al., Phys. Rev. Lett. 90, 1, 016102 (2003).
- [3] ”First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen”, B. Meyer, Phys. Rev. B 69, 045416 (2004).

以上