第一原理計算によるウルツ鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の自発分極解析[†]

上 辻 靖 智* 野 村 英 太** 小 池 一 歩***
佐 々 誠 彦**** 井 上 正 崇**** 矢 野 満 明***

First-Principles Study on the Spontaneous Polarization of Wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ Alloy Crystals

by

Yasutomo UETSUJI*, Eita NOMURA**, Kazuto KOIKE***, Shigehiko SASA****,
Masataka INOUE**** and Mitsuaki YANO***

Physical parameters of wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) were analyzed using first-principles calculations. A plane-wave pseudopotential method was employed to a density functional theory, then the effect of Mg incorporation on its lattice parameters and spontaneous polarization in the c -axis direction was studied as a function of the Mg content x . Calculations showed only a little difference in the bond length while a considerable change in the bond angle by the replacement of the Zn atoms in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ with Mg atoms. Due to the atomic replacement, a linear decrease and increase with increasing x were brought about the c -axis and a -axis lengths, respectively, deducing an increase of the spontaneous polarization in the $-c$ -axis direction. Cohesive energies of wurtzite and rocksalt $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ were also calculated to compare the structural stability, and the former structure was shown to be more stable till the Mg content at around $x = 0.5$.

Key words: Wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy, First-principles calculation, Spontaneous polarization, Piezoelectric polarization, $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ heterostructure, Two-dimensional electron gas

1 緒 言

酸化亜鉛 (ZnO) はウルツ鉱構造を有する II-VI 族化合物半導体である。室温で 3.37 eV の直接遷移型バンドギャップと 60 meV もの大きな励起子束縛エネルギーを持つことから、高効率な紫外線発光素子実現に向けて各所で研究が進められている。^{1), 2)} 以前我々は分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて、よりバンドギャップの大きな酸化マグネシウム (MgO) との混晶化を図り、ウルツ鉱構造を保ったままバンドギャップを約 4.5 eV まで広げること成功した。³⁾ また、 c 軸に配向したウルツ鉱構造 $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ 多重量子井戸を形成し、 ZnO 量子井戸幅の増加に伴って発光効率が大幅に低減することを見出した。⁴⁾ この原因は、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ヘテロ構造に、分極に基づく内部電界が存在するためである (井戸幅の増加に伴って伝導帯下端の電子と価電子帯上端の正孔の波動関数の重なりが弱くなる)。その後、我々は系統的な実験結果から、内部電界発生の主たる要因が ZnO と $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の自発分極の差であること、Mg 組成の増加に伴い $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の自発分極が線形的に増加することを報告した。⁵⁾ 最近、Malashevich らが大規模なスーパーセルモデルを導入した第一原理計算によってウルツ鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

の格子パラメーターと自発分極を解析し、⁶⁾ 我々の報告が理論的にも裏付けられた。しかし、Malashevich らの報告は Mg 原子の固溶による結合長および結合角の変化に言及しておらず、結晶構造の変化と自発分極の増加の因果関係は未だ明確でない。また、 MgO が安定となる岩塩構造と比較して、Mg 固溶に対するウルツ鉱構造の安定限界はなお未解明である。

本論文では、最小単位セルモデルを採用して Mg 固溶に伴う結晶構造変化を第一原理計算により詳細に分析し、自発分極増加のメカニズムを明らかにした。すなわち、密度汎関数理論 (DFT) に擬ポテンシャル法を採用し、ウルツ鉱構造の ZnO 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ および MgO の単位セルモデルに基づいて結晶構造パラメーターおよび自発分極に及ぼす Mg 固溶の影響を検討した。さらに、 ZnO が安定するウルツ鉱構造と MgO が安定する岩塩構造に着目し、両構造における凝集エネルギーの比較によりウルツ鉱構造が安定となる $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の Mg 組成についても考察した。

2 ウルツ鉱構造 ZnO の自発分極とピエゾ分極

ウルツ鉱構造は、模式図を Fig. 1 に、格子パラメーターを Table 1 に示すように、六方晶で空間群 $P6_3mc$ に属し

[†] 原稿受理 平成 20 年 6 月 30 日 Received June 30, 2008 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 大阪工業大学 工学部 機械工学科 〒535-8585 大阪市旭区大宮, Dept. of Mech. Eng., Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka, 535-8585

** 大阪工業大学 工学部 機械工学科 〒535-8585 大阪市旭区大宮, Dept. of Mech. Eng., Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka, 535-8585

*** 正 会 員 大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター 〒535-8585 大阪市旭区大宮, Nanomaterials Microdevices Res. Center, Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka, 535-8585

**** 大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター 〒535-8585 大阪市旭区大宮, Nanomaterials Microdevices Res. Center, Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka, 535-8585

Fig. 1 Crystal structure of wurtzite ZnO.

Table 1 Lattice parameters of wurtzite ZnO.⁷⁾

		ideal	real ^[a]
Lattice constant	a [nm]	—	0.3250
	c [nm]	—	0.5204
	c/a	1.633	1.601
Internal coordinates	$u_3^{(O①)}$	0.000	0.0000
	$u_3^{(Zn①)}$	0.125	0.1181
	$u_3^{(O②)}$	0.500	0.5000
	$u_3^{(Zn②)}$	0.625	0.6181

[a] ref.7

ている。Fig. 1 (a)に示した理想構造では、Zn 原子を中心に4つのO原子を頂点とする四面体が正四面体であることから、双極子モーメントの総和が零となり自発分極を持たない。しかし、現実の結晶では、同図 (b) に示すように各原子が c 軸方向に僅かに変位した構造で安定となり、自発分極が発現する。したがって、機械的および電気的負荷時のウルツ鉱構造 ZnO は次式に示す圧電弾性構成式に従う。

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = C_{ijkl}(\epsilon_{kl} - \epsilon_{kl}^{SP}) - e_{nij}E_n \\ D_m = e_{mkl}(\epsilon_{kl} - \epsilon_{kl}^{SP}) + \epsilon_{mn}E_n + P_m^{SP} \end{cases} \quad (1)$$

ここで σ_{ij} , ϵ_{kl} , D_m および E_n は応力, ひずみ, 電束密度および電界を意味する。 C_{ijkl} , e_{nij} および ϵ_{mn} はそれぞれ弾性スティフネス定数, 圧電応力定数および誘電率である。さらに, ϵ_{kl}^{SP} は自発ひずみ, P_m^{SP} は自発分極である。圧電弾性構成式におけるウルツ鉱構造 ZnO の材料特性値を Table 2 に示す。結晶の対称性より1軸 (a_1 軸) お

Table 2 Physical parameters of wurtzite ZnO.^{8), 9)}

Elastic constant ^[b]		Piezoelectric constant ^[b]	
C_{1111} [GPa]	207	e_{333} [C/m ²]	0.96
C_{1122} [GPa]	117.7	e_{311} [C/m ²]	-0.62
C_{1133} [GPa]	106.1	e_{123} [C/m ²]	-0.37
C_{3333} [GPa]	209.5	Relative dielectric constant ^[c]	
C_{4444} [GPa]	44.8	ϵ_{11}/ϵ_0	7.8
		ϵ_{33}/ϵ_0	8.75

[b] ref.8, [c] ref.9

よび2軸 (a_2 軸) に関して等方性, 3軸 (c 軸) に対して異方性を示すことから, 独立成分は弾性スティフネス定数5成分, 圧電応力定数3成分, 誘電率2成分である。

自発分極 P_m^{SP} は安定構造における単位体積あたりの双極子モーメントと定義され, 次式より与えられる。

$$P_m^{SP} = \frac{ea_m}{V} \sum_k Z_{mm}^{*(k)} \Delta u_m^{(k)} \quad (2)$$

ここで, e は電子の電気素量, V は結晶の体積, a_m は格子定数である。本論文では, 便宜上 Fig. 1 に示すように格子定数 $a_1 = a_2$ を a , a_3 を c と表記する。また, $Z_{mm}^{*(k)}$ は k 番目の原子が有する有効電荷, $\Delta u_m^{(k)}$ は k 番目の原子に関する理想構造を基準とした内部座標変位を意味する。なお, ウルツ鉱構造では対称性より $P_1^{SP} = P_2^{SP} = 0$ で c 軸方向の自発分極 P_3^{SP} のみ非零であることから, 以下では P_3^{SP} の表記を単純に P_{SP} とする。ウルツ鉱構造を持つ代表的な化合物半導体に関して, 第一原理計算で求められた自発分極の報告値^{10)~12)}を比較して Fig. 2 に示す。ZnO は窒化アルミニウム (AlN) に次いで大きな自発分極を持つことが判る。

電界が印加されない状態で機械的ひずみが作用したウルツ鉱構造では, 圧電弾性構成式 (1) の第2式に示されるように, 自発分極に加えて圧電効果によるピエゾ分極 $P_m^{PE} = e_{mkl}\epsilon_{kl}$ が発生する。例えば, 膜厚方向に c 軸配向したウルツ鉱構造 ZnO においては, 基板との格子不整合によって膜面内に垂直ひずみ ϵ_{11} および ϵ_{22} が作用した場合, ポアソン効果により膜厚方向に垂直ひずみ ϵ_{33} が生じて, 膜厚方向のピエゾ分極 P_3^{PE} は次式のように表される。

$$\begin{aligned} P_3^{PE} &= e_{311}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) + e_{333}\epsilon_{33} \\ &= (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \left(e_{311} - e_{333} \frac{C_{1133}}{C_{3333}} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

Table 2 より $(e_{311} - e_{333}C_{1133}/C_{3333})$ は負値であることから, ピエゾ分極は膜面内の引張りひずみ ($\epsilon_{11} + \epsilon_{22} > 0$) に対して負値, 圧縮ひずみ ($\epsilon_{11} + \epsilon_{22} < 0$) に対して正値となる。なお, 本報では膜厚方向に c 軸配向したウルツ鉱構造を対象として膜厚方向のピエゾ分極 P_3^{PE} のみを議論するこ

Fig. 2 Comparison of spontaneous polarization coefficients among typical wurtzite semiconductors. These values were calculated by density functional theory.

とから、以下ではその表記を自発分極と同様に簡略化して P_{PE} と示す。

3 $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ヘテロ接合の解析による $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 自発分極の実験的評価

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の自発分極の値を実験的に求める手段として、我々は高品質な $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ヘテロ接合を作製し、その界面に生ずる二次元電子ガスの密度と Mg 組成 x の関係を解析するという方法をとった。当該ヘテロ接合はエピクレスト社製の MBE 装置を用いて A 面サファイア基板上に作製し、電子に対する障壁層を兼ねた厚さ 500nm の $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ バッファ層の上に厚さ 50nm の ZnO を積層した $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ 構造である。成長条件の詳細は文献⁵⁾を参考にいただきたい。

作製したヘテロ接合は c 面が基板面に平行で、膜表面が酸素極性 ($-c$ 面) のウルツ鉱構造単結晶膜であった。格子不整合に伴うひずみを調べるため、リガク社製の 2 結晶 X 線回折装置を用いて逆格子マッピング測定を行った。Fig. 3 に $(1\bar{1}04)$ 非対称面におけるマッピングを示す。 $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ バッファ層と ZnO キャップ層からの明確な 2 つのピークが分離して観測されている。 $Q_{\parallel}$ 値は ZnO キャップ層と $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ バッファ層でほぼ等しく、対応する a 軸長は $a_{\text{epi}} = 0.3265\text{nm}$ である。一方 $Q_{\perp}$ 値は両ピークで異なり、対応する c 軸長は ZnO キャップ層で $c_{\text{epi}} = 0.5180\text{nm}$ 、 $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ バッファ層で $c_{\text{epi}} = 0.5151\text{nm}$ である。 ZnO キャップ層に対する結果は、バルクについて測定された Table 1 の報告値に比較して a 軸長が 0.0015nm (0.46%) 長く、 c 軸長は 0.0024nm (0.46%) 短い。これは、 a 軸長がより大きい $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ バッファ層に格子整合したことによる弾性変形と考えられる。一方、 $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ バッファ層は膜厚が大きいため殆どひずみが無い状態にあると考えられ、この場合、 $x = 0.3$ に対する Fig. 3 の結果から、 x に対して線形に変化すると仮定した場合の a 軸長は $0.3250 + 0.005x\text{nm}$ 、 c 軸長は $0.5204 - 0.017x\text{nm}$ となる。この関係式は、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 単層膜につ

いて報告されている軸長変化^{5), 13)~15)}とも、実験値のばらつきの範囲内で一致している。

Fig. 3 中の黒丸は、 ZnO にひずみがない場合 (バルクについての報告値) に出現するピーク位置である。前述のように、 ZnO と $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ では a 軸方向 (面内) に約 0.46% の格子不整合がある。Table 2 の数値から、 $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ 下地層から膜面内で等方的な 2 軸ひずみ $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$ を受けた場合の膜厚方向 (c 軸方向) のひずみ

$$\varepsilon_{33} = -\frac{2C_{1133}}{C_{3333}}\varepsilon_{11} \quad (4)$$

はおおよそ $\varepsilon_{33} \equiv -\varepsilon_{11}$ となり、Fig. 3 の結果が合理的に説明できる。結局、Fig. 3 の $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ バッファ層はほぼ完全に格子緩和しており、これにコヒーレント成長した ZnO キャップ層は面内方向に約 0.46% の引張応力を受けていると結論される。このことから、少なくとも Mg 組成 x が 0.3 までは、コヒーレントに成長した $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ヘテロ接合が得られることが判った。

このヘテロ接合の ZnO 部には第 2 章で説明したメカニズムで分極が生じるが、その値は単層と異なり引張ひずみによるピエゾ分極と界面における自発分極差の合計となる。すでに述べたように ZnO の自発分極 P_{SP} は負値で、その分極ベクトルは成長表面側 ($-c$ 方向) に向いている。一方、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ バッファ層に格子整合した ZnO 層のピエゾ分極 P_{PE} は、式 (3) に $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = (a_{\text{epi}} - a_{\text{bulk}})/a_{\text{bulk}}$ を適用して次のように表される。

$$P_{\text{PE}} = 2 \frac{a_{\text{epi}} - a_{\text{bulk}}}{a_{\text{bulk}}} \left(e_{311} - e_{333} \frac{C_{1133}}{C_{3333}} \right) \quad (5)$$

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ バッファ層に格子整合した ZnO キャップ層は引張応力を受けるため、 $(a_{\text{epi}} - a_{\text{bulk}})/a_{\text{bulk}}$ は正値となり、 P_{PE} の値はバッファ層の Mg 組成 x の関数として $P_{\text{PE}} = -0.034x\text{C/m}^2$ (負値) と与えられる。

分極 P によってヘテロ界面に誘起される電束密度すなわちシート電荷密度 σ は、自発分極 P_{SP} とピエゾ分極 P_{PE} を用いて次のように表される。

$$\begin{aligned} \sigma &= P(\text{ZnO}) - P(\text{ZnMgO}) \\ &= \{P_{\text{SP}}(\text{ZnO}) + P_{\text{PE}}(\text{ZnO})\} - \{P_{\text{SP}}(\text{ZnMgO}) + P_{\text{PE}}(\text{ZnMgO})\} \\ &= P_{\text{PE}}(\text{ZnO}) + \{P_{\text{SP}}(\text{ZnO}) - P_{\text{SP}}(\text{ZnMgO})\} \\ &= P_{\text{PE}}(\text{ZnO}) + \Delta P_{\text{SP}} \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、バッファ層のピエゾ分極 $P_{\text{PE}}(\text{ZnMgO})$ は、Fig. 3 の結果から零としている。

このシート電荷密度 σ を中和するため $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ バッファ層界面近傍の ZnO キャップ層に等量・反対符号のキャリアが蓄積されると期待され、実際、当該界面にはおおよそ 10^{13}cm^{-2} の二次元電子ガスの蓄積が実験によって確認されている。^{5), 14), 16)} この実験事実は σ の符号が正であることを意味するので、式 (6) の ΔP_{SP} は $|P_{\text{PE}}(\text{ZnO})| < 0$ よりも大きな正の値をとることになる。言い換えれば、ともに負値である $P_{\text{SP}}(\text{ZnO})$ と $P_{\text{SP}}(\text{ZnMgO})$ は $|P_{\text{SP}}(\text{ZnO})| < |P_{\text{SP}}(\text{ZnMgO})|$ なる関係を満足する必要がある。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ バッファ層の Mg 組成 x が異なれば、バッファ層自身の自発分極ならびに ZnO キャップ層に加わるひずみが変わるので、 σ の大きさをなわち二次元電子ガ

Fig. 3 An XRD reciprocal space contour mapping around the $(1\bar{1}04)$ diffraction from a ZnO (50nm)/ $\text{Zn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ (500nm) heterostructure grown on a -plane sapphire substrate.⁵⁾

スの密度は x とともに変化する. 実際, 筆者らは x の値が異なる一連の ZnO (50nm)/Zn_{1-x}Mg_xO (500nm) ヘテロ接合の二次元電子ガス密度が x の一次関数として増加することを実験的に確認しており,^{5), 14)} その増加率が σ の増加率に相当すると単純に仮定すれば $\sigma = 0.032x$ C/m² と見積られる. この実験結果と, 式 (5) から求めた x の変化に伴う ZnO の piezo 分極 ($P_{PE} = -0.034x$) をまとめると, Fig. 4 のようになる.

このとき, ZnO と Zn_{1-x}Mg_xO の自発分極の差 ΔP_{SP} ($= P_{SP}(\text{ZnO}) - P_{SP}(\text{ZnMgO})$) は, 式 (6) を使って $0.066x$ C/m² と求まる. ただし, 実験で定まるのは ΔP_{SP} のみで, $P_{SP}(\text{ZnO})$ の値は決まらない. $P_{SP}(\text{ZnO})$ の実験値は残念ながら他の研究機関からも報告されておらず, 計算値も文献によってバラツキがある. 我々が今回の第一原理計算で求めた -0.047 C/m² (後述) を採用した場合, Zn_{1-x}Mg_xO の自発分極は $P_{SP} = -0.047 - 0.066x$ C/m² となる. この式は, 例えば $x = 0.5$ に対して -0.08 C/m² という, Fig. 2 に示した AlN に匹敵する大きな値を与える.

4 ウルツ鉱構造の第一原理計算

密度汎関数理論に対してウルトラソフト型擬ポテンシャル法を採用し, ウルツ鉱構造 ZnO, Zn_{1-x}Mg_xO, MgO の格子パラメーターおよび自発分極を評価した. また, 岩塩構造における凝集エネルギーとの比較により, ウルツ鉱構造の安定限界を評価した. 本計算には, 汎用第一原理電子状態計算プログラム Accelrys 社製 CASTEP¹⁷⁾ を使用した. 計算条件はいずれも Energy cutoff 値を 700eV, k -point を $10 \times 10 \times 10$ とし, 本条件において全エネルギーが十分に収束することを確認した. なお, 本計算方法を用いれば, 自発分極 P_{SP} だけでなく, 外力を受けてウルツ鉱構造 ZnO がひずんだ場合の piezo 分極 P_{PE} の解析も

Fig. 4 x -dependent discontinuity of spontaneous polarization at O-polarity ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO heterointerface estimated from the experimentally determined 2-dimensional electron gas density and the piezoelectric polarization in the strained ZnO layer. Inset shows directions of the spontaneous and piezoelectric polarizations.⁵⁾

容易である. ただし, その値は Table 2 に示した公知のものと大差なく, かつ, 本論文の目的が実験で求めた ΔP_{SP} の値の検証にあることを考慮して, 以下では自発分極についてのみ議論する.

4.1 ウルツ鉱構造 ZnO の格子パラメーターおよび自発分極

交換相関項に一般化密度勾配近似 (GGA) を用いた場合の, ウルツ鉱構造 ZnO に対する格子定数, 各原子の c 軸方向の内部座標, Born 有効電荷および自発分極の計算結果を Table 3 に示す. ウルツ鉱構造 ZnO が有する P6₃mc の対称条件で, すべての原子位置を変数として最小エネルギーの安定構造を探索した. その結果 (free) を, 格子定数 a および c を実験で報告されたバルク値⁵⁾ に固定して安定構造を探索した結果 (fix) と比較して示す. また, 参考値として, Malashevich らが交換相関項に局所密度近似 (LDA) を用いて擬ポテンシャル法により得た計算結果⁶⁾ も併せて示した.

まず格子定数を比較すると, 格子定数を固定しない場合, 実測されたバルク値との誤差は, a 軸長に対して GGA で 0.98%, LDA で -1.6%, c 軸長に対して GGA で 1.7%, LDA で -0.73% となっている. GGA では過大評価され LDA では過小評価されるこの結果は, 非局在モデルの LDA の方が大きな電子同士の軌道重なりのために格子サイズが小さくなり易いという, 一般的な傾向に一致している. 一方, 各原子の内部座標に対する GGA と LDA の計算値はほぼ一致しているが, 格子定数をバルク値に固定した計算結果と比較すると, いずれの近似方法

Table 3 Calculated values of lattice parameters, internal coordinates, Born effective charges of respective ions, and spontaneous polarization in wurtzite ZnO. “fix” indicates that a and c axis-lengths are constrained to be identical to experimental values, while “free” indicates zero-stress boundary conditions.⁶⁾

		pseudopotential with GGA		pseudopotential with LDA ^[d]
		(fix)	(free)	(free)
Lattice constant	a [nm]	0.3250	0.3282	0.3199
	c [nm]	0.5204	0.5293	0.5166
	c/a	1.601	1.613	1.615
Volume	V [nm ³]	0.04760	0.04938	—
Internal coordinates	$u_3^{(\text{O}^{2-})}$	0.0000	0.0000	0.000
	$u_3^{(\text{Zn}^{2+})}$	0.1187	0.1205	0.121
	$u_3^{(\text{O}^{2-})}$	0.5000	0.5000	0.500
	$u_3^{(\text{Zn}^{2+})}$	0.6187	0.6205	0.621
Born effective charge	$Z_{33}^{(\text{O}^{2-})}$	-1.756	-1.766	—
	$Z_{33}^{(\text{Zn}^{2+})}$	1.756	1.766	—
	$Z_{33}^{(\text{O}^{2-})}$	-1.756	-1.766	—
	$Z_{33}^{(\text{Zn}^{2+})}$	1.756	1.766	—
Spontaneous polarization	P_{SP} [C/m ²]	-0.04668	-0.02701	-0.0322

[d] ref.6

でも Table 1 に示した理想構造からの原子内部座標変位は過小評価されている。Born 有効電荷に関して LDA の計算値は不明であるが、GGA による両計算値に大差はない。格子定数、Born 有効電荷および各原子の内部座標変位を用いて式 (2) より得られた自発分極を比較すると、格子定数を固定した計算値 $-0.04668\text{C}/\text{m}^2$ は、同様な方法による文献値¹¹⁾の $-0.047\text{C}/\text{m}^2$ と非常に良く一致している。一方、格子定数に実験値を適用しない場合は、GGA および LDA のいずれの計算においても値が小さくなった。

前述のように単結晶 ZnO の自発分極に関する実測値は報告されておらず、Fig. 2 に示したその他の材料の自発分極値も理論計算に基づいたものである。すべての原子位置を変数とした ZnO に関する第一原理計算結果 (free) では、本論文の我々の結果を含めたいずれの報告でも格子定数が実測値と一致しておらず、その値に若干のばらつきがある。このような事情から、実験で正確な測定が可能な格子定数を固定して計算した結果 (fix) が、より確からしい自発分極の値として用いられることが多い。

次に、格子定数を固定しない理論計算 (free) における自発分極の誤差要因を明らかにするため、GGA による両計算値を基にして各因子の影響を分析した。その結果、格子定数および Born 有効電荷と比較して、各原子の内部座標変位の依存性が最も強いことが判明した。各原子の内部座標における誤差は格子定数の誤差と同程度であり許容誤差と見なせるが、自発分極に対してはその影響が大きく定量的な評価を妨げる結果となった。したがって、自発分極の定量的評価には実験で求めた格子定数を用いる必要があると云える。

ただし、本論文の主目的は、実験値に依存しない第一原理計算によりウルツ鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ における自発分極を理論的に検証することである。また、現状では、 $x = 0.5$ を越える Mg 組成のウルツ鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ や $x = 0.5$ を下回る Mg 組成の岩塩構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の格子定数は、実験的に解明されていない。そこで、以下では実験的格子定数を用いずに対称条件のみを既定した計算値 (free) を主として議論する。

4・2 格子パラメーターおよび自発分極に及ぼす Mg 組成の影響

ウルツ鉱構造の $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ と MgO の結晶単位セルに対して格子パラメーターおよび自発分極を評価し、Mg 組成の影響を調査した。Fig. 5 に格子定数に実験値を用いない GGA 計算 (free) により得た安定構造の結果を示す。比較のため、前節に示したウルツ鉱構造 ZnO に対する安定構造の計算結果も併せて示した。Fig. 5 より ZnO 結合長は ZnO において 0.2008nm 、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ において 0.2006nm であり、Mg 固溶による変化は小さい。MgO 結合長は MgO および $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ のいずれにおいても 0.2019nm である。一方、O-Zn-O 結合角は ZnO において 108.6° 、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ において 108.2° であるのに対して、O-Mg-O 結合角は MgO において 106.2° 、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ において 106.6° であり、Mg 固溶によって結合角が小さく

Fig. 5 Calculated results of stable structures under zero-stress boundary condition for wurtzite ZnO, $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ and MgO crystals, which were obtained with GGA.

なるため、 c 軸長が減少し a 軸長が増加するものと考えられる。

Fig. 6 に、計算で得た Mg 組成 x と a および c 軸長の関係を示す。また、同図に a および c 軸長に対する実験式 $0.3250 + 0.005x\text{ nm}$ および $0.5204 - 0.017x\text{ nm}$ も併せて示した。Mg 組成の増加に伴って、 c 軸長は線形的に減少し a 軸長は増加する傾向が、計算値においても確認できる。実験式と比較した場合、 a 軸長でおよそ 0.003 nm 、 c 軸長でおよそ 0.009 nm の誤差があるが、Mg 組成に対する変化率そのものはほぼ合致している。

Table 4 に格子定数、各原子の c 軸方向の内部座標、Born 有効電荷および自発分極の計算結果を示す。Zn 原子の有効電荷はおよそ 1.77 であるのに対して Mg 原子の有効電荷は大きくおよそ 1.90 である。また、理想構造からの内部座標変位は Mg 固溶によって大きくなることが確認できる。さらに、自発分極の絶対値は、各原子の電荷減少よりも内部座標変位の増加の影響を強く受け、Mg 組成の増加に伴って増加することが判る。

Table 4 Calculated values of lattice parameters, internal coordinates, Born effective charges for respective atoms, and spontaneous polarization in wurtzite ZnO, $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ and MgO crystals, which were obtained with GGA.

Mg content	x	ZnO 0	ZnMgO 0.5	MgO 1
Lattice constant	a [nm]	0.3282	0.3309	0.3334
	c [nm]	0.5293	0.5221	0.5157
	c/a	1.613	1.578	1.547
Volume	V [nm ³]	0.04938	0.04951	0.04964
Internal coordinates	$u_3^{(\text{O}^{2-})}$	0.0000	$u_3^{(\text{O}^{2-})}$ 0.0000	$u_3^{(\text{O}^{2-})}$ 0.0000
	$u_3^{(\text{Zn}^{2+})}$	0.1205	$u_3^{(\text{Zn}^{2+})}$ 0.1201	$u_3^{(\text{Mg}^{2+})}$ 0.1084
	$u_3^{(\text{O}^{2-})}$	0.5000	$u_3^{(\text{O}^{2-})}$ 0.5068	$u_3^{(\text{O}^{2-})}$ 0.5000
	$u_3^{(\text{Zn}^{2+})}$	0.6205	$u_3^{(\text{Mg}^{2+})}$ 0.6158	$u_3^{(\text{Mg}^{2+})}$ 0.6084
Born effective charge	$Z_{33}^{(\text{O}^{2-})}$	-1.766	$Z_{33}^{(\text{O}^{2-})}$ -1.827	$Z_{33}^{(\text{O}^{2-})}$ -1.900
	$Z_{33}^{(\text{Zn}^{2+})}$	1.766	$Z_{33}^{(\text{Zn}^{2+})}$ 1.942	$Z_{33}^{(\text{Mg}^{2+})}$ 1.900
	$Z_{33}^{(\text{O}^{2-})}$	-1.766	$Z_{33}^{(\text{O}^{2-})}$ -2.205	$Z_{33}^{(\text{O}^{2-})}$ -1.900
	$Z_{33}^{(\text{Zn}^{2+})}$	1.766	$Z_{33}^{(\text{Mg}^{2+})}$ 2.090	$Z_{33}^{(\text{Mg}^{2+})}$ 1.900
Spontaneous polarization	P_{sp} [C/m ²]	-0.02701	-0.07348	-0.1048

Fig. 6 Relationship between a -, c -axis lengths and Mg content calculated for wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ crystals under zero-stress boundary condition.

Fig. 7 に GGA 計算により得た Mg 組成 x と自発分極 P_{SP} の関係を示す。比較のため、格子定数を実験式 ($a = 0.3250 + 0.005x$ nm, $c = 0.5204 - 0.017x$ nm)^{5), 14)} に固定した GGA 計算値 (fix), Malashevich らの LDA 計算値 (free)⁶⁾ および第 3 章で述べた実験よりの見積り (ただし ZnO の自発分極を -0.047C/m^2 とした) を併せて示す。格子定数を固定しない GGA 計算値 (free) では Mg 組成 $x = 0.5$ 以上で線形性が低下するものの、Mg 組成とともに自発分極の絶対値がほぼ線形的に増加し、 $x \leq 0.5$ ではスーパーセルモデルを用いて Mg 置換原子位置の差異を考慮した Malashevich らの LDA 計算値 (free) と大差なく一致した。また、格子定数を固定した GGA 計算値 (fix) においても、自発分極の絶対値は Mg 組成に対して高い線形性を保って増加した。

ただし、Mg 組成に対する増加率を前節で述べた我々の実験結果 $\Delta P_{\text{SP}} = 0.066x \text{ C/m}^2$ と比較すると、格子定数

Fig. 7 Relationship between spontaneous polarization and Mg content calculated for wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ crystals under zero-stress boundary condition. A dashed line shows the estimation from our experimental result.

を固定しない場合は $\Delta P_{\text{SP}} = 0.093x \text{ C/m}^2$ ($0 \leq x \leq 0.5$)、固定した場合は $\Delta P_{\text{SP}} = 0.095x \text{ C/m}^2$ であり、計算値のほうが約 3 割大きい。計算、実験のどちらが正しい描像に近いのか今のところ不明であるが、計算結果は「バルク ZnO 結晶の格子定数を再現できていない」という根本的な問題を抱えている。一方、実験では簡単のため「分極電荷は二次元電子ガス密度に等しい」と仮定したが、実際にはフェルミレベルの位置に依存する。また、サファイア基板上に MBE 成長させた今回のヘテロ接合膜がアンチフェイズドメインを含まない完全な酸素極性である保障は無い。これらについては今後の検討を必要とする。

4・3 ウルツ鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の安定性

Mg 組成が $x = 1$ のときの MgO は、ウルツ鉱構造ではなく空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ に属する岩塩構造で安定することが実験で判っている。したがって、ウルツ鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ は Mg 組成 x の増加に伴って不安定になり、いずれかの組成で岩塩構造へ転移すると考えられる。そこで、岩塩構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の最小エネルギーの安定構造を探索し、ウルツ鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ と凝集エネルギーを比較して両者の安定性を評価した。なお、凝集エネルギーの評価には、1nm 立方の真空中に孤立した Zn, Mg, O 原子に対して、Energy cutoff 値を 700eV, k -point を Γ 点で $1 \times 1 \times 1$ とした条件で得た全エネルギーの計算値を用いた。

Fig. 8 に、格子定数に実験値を用いない GGA 計算 (free) で得た岩塩構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の安定構造を示す。Fig. 5 の配位数 4 のウルツ鉱構造と比較した場合、配位数 6 の岩塩構造では Zn-O 結合長は 0.216nm, Mg-O 結合長は 0.214nm といずれも大きいことが判る。岩塩構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ について、Mg 組成 x と格子定数の関係を Bundesmann らにより報告された実験値¹⁸⁾と併せて Fig. 9 に示す。計算結果から、格子定数は x とともに線形的に減少することが確認できる。実験式と比較した場合、およそ 0.007nm の誤差はあるが、 x に対する変化率はほぼ合致する。このことから、Fig. 9 の計算値は妥当であると考えられる。

Fig. 8 Calculated results of stable structures under zero-stress boundary condition for rocksalt $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ crystals, which were obtained with GGA.

Fig. 9 Relationship between lattice constant and Mg content calculated for rocksalt $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ crystals under zero-stress boundary condition.

つぎに、Fig. 10 にウルツ鉱構造および岩塩構造に対して、Mg 組成 x に伴う単位分子あたりの凝集エネルギーの変化を示す。なお、これまでに議論してきた格子パラメーターは全エネルギーの「変化率」から決定されるので近似方法に対する依存性は強くないが、エネルギーの「絶対値」を議論する凝集エネルギーの計算値は、計算方法に強く依存するものと予想される。¹⁹⁾このため、ここでは、LDA および GGA の両計算値により安定限界を検討した。

Fig. 10 において、凝集エネルギーの絶対値は GGA よりも LDA の計算値が大きくなっているが、絶対値そのものは交換相関項の近似方法に大きく依存するので直接比較はできず、それぞれの計算値における Mg 組成依存性が議論の対象となる。Mg 組成に対する依存性は 2 つの近似方法で定性的に一致しており、Mg 組成 x が小さい場合はウルツ鉱構造、大きい場合は岩塩構造の凝集エネルギーが低いという、実験結果に合致した結果となっている。両構造の凝集エネルギーが等しくなる組成が安

Fig. 10 Comparison of cohesive energy between wurtzite and rocksalt $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ crystals under zero-stress boundary condition.

定限界であると考えられ、GGA の計算では $x = 0.66$ まで、LDA の計算では $x = 0.42$ まで、ウルツ鉱構造が安定である。酸化物、特に絶縁体である MgO は局在化した電子系であるので、一般的には LDA よりも GGA の方が良い近似を与えられられる。

実験的には、ウルツ鉱構造において $x = 0.5$ 以下で $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 混晶が達成されており^{3), 14)~16), 20)~22)}また、岩塩構造においても $x = 0.5$ 以上^{18), 21), 22)}で $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 混晶の実現が報告されている。これらの実験結果は熱平衡状態におけるものではないが、本計算結果と大きな矛盾は無い。ただし、実験によるいずれの報告においても、ウルツ鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ と岩塩構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ の間には相分離した両者の混合領域が存在することが確認されているので、さらに詳細な検討にはクラスタリングを計算に取り込む必要がある。また、基板結晶の原子配列を引き継ぐ現実のエピタキシャル成長では、ここに述べた最小エネルギーの安定構造が基板の結晶構造側へシフトすることも予想される。ハバード・モデルによる電子の局在効果を取り入れた LDA + U や GGA + U といった計算方法の導入も有効であると思われる、これらを考慮した計算が今後の課題である。

5 結 言

密度汎関数理論に擬ポテンシャル法を採用し、ウルツ鉱構造 ZnO 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ および MgO の最小単位セルモデルに基づいて結晶構造パラメーターおよび自発分極に及ぼす Mg 固溶の影響を解析した。ウルツ鉱構造 ZnO において Zn 原子が Mg 原子に置換された場合、結合長に大差はなく結合角が減少することを確認した。その結果、Mg 組成の増加に応じて c 軸長は減少、 a 軸長および自発分極の絶対値はほぼ線形的に増加することを明らかにし、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ヘテロ構造から得た格子パラメーターおよび自発分極差に対する実験結果が検証できた。さらに、ウルツ鉱構造と岩塩構造における凝集エネルギーの比較により、Mg 組成 x が 0.5 前後までウルツ鉱構造の $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ が安定であることが示された。

本研究の一部は、科学研究費補助金（若手研究 (B)：課題番号 18760310）の支援を受けたものである。

参 考 文 献

- 1) Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, Z. K. Tang, P. Yu and G. K. L. Wong, "Growth of ZnO thin film by laser MBE : Lasing of exciton at room temperature", *Physica Status Solidi B*, Vol.202, pp.669-672 (1997).
- 2) E. S. P. Leong, S. F. Yu and S. P. Lau, "Directional edge-emitting UV random laser diodes", *Applied Physics Letters*, Vol.89, pp.221109-1-221109-3 (2006).
- 3) K. Koike, K. Hama, I. Nakashima, G. Takada, K. Ogata, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, "Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (111)-oriented Si substrate toward UV-detector application", *Journal of Crystal Growth*, Vol.278, pp.288-292 (2005).
- 4) K. Koike, G. Takada, K. Fujimoto, S. Sasa, M. Inoue and M.

- Yano, "Characterization of $[\text{ZnO}]_m[\text{ZnMgO}]_n$ multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy", *Physica E*, Vol.32, pp.191-194 (2006).
- 5) M. Yano, K. Hashimoto, K. Fujimoto, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, Y. Uetsuji, T. Ohnishi and K. Inaba, "Polarization-induced two-dimensional electron gas at $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}/\text{ZnO}$ heterointerface", *Journal of Crystal Growth*, Vol.301-302, pp.353-357 (2007).
 - 6) A. Malashevich and D. Vanderbilt, "First-principles study of polarization in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ", *Physical Review B*, Vol.75, pp.045106-1-045106-5 (2007).
 - 7) H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz and M. P. Pasternak, "Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures", *Physical Review B*, Vol.53, pp.11425-11437 (1996).
 - 8) I. B. Kobiakov, "Elastic, piezoelectric and dielectric properties of ZnO and CdS single crystals in a wide range of temperatures", *Solid State Commun.* Vol.35, pp.305-310 (1980).
 - 9) E. C. Heltemes and H. L. Swinney, "Anisotropy in lattice vibrations of zinc oxide", *Journal of Applied Physics*, Vol.38, pp.2387-2388 (1967).
 - 10) F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides", *Physical Review B*, Vol.56, pp.R10024-R10027 (1997).
 - 11) S. Massidda, R. Resta, M. Posternak and A. Baldereschi, "Polarization and dynamical change of ZnO within different one-particle schemes", *Physical Review B*, Vol.52, pp.R16977-R16980 (1995).
 - 12) F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt, "Accurate calculation of polarization-related quantities in semiconductors", *Physical Review B*, Vol.63, pp.193201-1-193201-4 (2001).
 - 13) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda and Y. Segawa, " $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II-VI widegap semiconductor alloy", *Applied Physics Letters*, Vol.72, pp.2466-2468 (1998).
 - 14) M. Yano, K. Koike, S. Sasa and M. Inoue, "Zinc Oxide, Bulk, Thin Films and Nanostructures", ed. C. Jagadish and S. J. Pearton pp.372-414 (2006) Elsevier.
 - 15) W. I. Park, G. C. Yi and H. M. Jang, "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.49$) thin films", *Applied Physics Letters*, Vol.79, pp.2022-2024 (2001).
 - 16) K. Koike, K. Hama, I. Nakashima, G. Takada, M. Ozaki, K. Ogata, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, "Piezoelectric carrier confinement by lattice mismatch at $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}$ heterointerface", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.43, pp.L1372-L1374 (2004).
 - 17) M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. Payne, "First-principles simulation : ideas, illustrations and the CASTEP code", *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol.14, pp.1717-1744 (2002).
 - 18) C. Bundesmann, M. Schubert, A. Rahm, D. Spemann, H. Hochmuth, M. Lorenz and M. Grundmann, "Infrared dielectric function and phonon modes of Mg-rich cubic $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x \geq 0.67$) thin films on sapphire (0001)", *Applied Physics Letters*, Vol.85, pp.905-907 (2004).
 - 19) S. Limpijumnong and S. Jungthawan, "First-principles study of wurtzite-to-rocksalt homogeneous transformation in ZnO : A case of a low-transformation barrier", *Physical Review B*, Vol.70, pp.054104-1-054104-4 (2004).
 - 20) T. Takagi, H. Tanaka, Sz. Fujita and Sg. Fujita, "Molecular beam epitaxy of high magnesium content single-phase wurtzite $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys ($x \approx 0.5$) and their application to solar-blind region photodetectors", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.42, pp.L401-L403 (2003).
 - 21) S. Choopun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan and H. Shen, "Realization of band gap above 5.0eV in metastable cubic-phase $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ alloy films", *Applied Physics Letters*, Vol.80, pp.1529-1531 (2002).
 - 22) W. Yang, S. S. Hullavarad, B. Nagaraj, I. Takeuchi, R. P. Sharma, T. Venkatesan, R. D. Vispute and H. Shen, "Compositionally-tuned epitaxial cubic $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ on Si (100) for deep ultra-violet photodetectors", *Applied Physics Letters*, Vol.82, pp.3424-3426 (2003).