

C 添加 Na-Ga 融液中の CN イオンの形成・分解に関する研究

Study of Formation and Decomposition of CN Ion in Carbon-Added Na-Ga Melt

○河村 貴宏^{1,2}, 今林 弘毅², 丸山 美帆子², 今出 完², 吉村 政志², 森 勇介², 森川 良忠²

(1. 三重大院工, 2. 阪大院工)

○Takahiro Kawamura^{1,2}, Hiroki Imabayashi², Mihoko Maruyama², Mamoru Imade²,

Masashi Yoshimura², Yusuke Mori², Yoshitada Morikawa² (1.Mie Univ., 2.Osaka Univ.)

E-mail: tkawamura@mach.mie-u.ac.jp

はじめに Na フラックス法による GaN 成長では原料融液に炭素 (C) を添加すると多結晶の発生が抑制され, また成長速度を増加させる効果があることが知られている. これまでに融液中に CN イオンが存在する事で Ga-N 結合が抑制されるため多結晶の発生が抑制される事, また CN イオンによって N が成長表面に輸送されることで成長速度が増加する可能性が示されている [1, 2]. これらのプロセスを検討する際には, CN イオンの形成・分解に必要な活性化エネルギーの評価が重要である. そこで本研究では第一原理計算を用いて Na-Ga 融液中と GaN 成長表面近傍での C-N 結合の分解に伴う自由エネルギー変化を解析し, その結果から活性化エネルギーを評価した.

計算方法 シミュレーションには第一原理計算プログラム “STATE-Senri” [3] を用いた. CN が Na-Ga 融液中にあるモデル (融液モデル) と CN を成長表面に配置したモデル (成長表面モデル) を用いて, それぞれ 1073 K で 10 ps の分子動力学シミュレーションを行い, Blue Moon 法を使用して C-N 原子間距離と系の自由エネルギー変化の関係を調べた.

結果および考察 図 1(a) と 1(b) にそれぞれ融液モデルと成長表面モデルの結果を示している. 図 1(a) の結果から融液中では CN は C-N 原子間距離が約 1.2 Å で結合している状態が安定であり, この結合が分解するには約 3.0 eV の活性化エネルギーが必要であることが分かる. 一方で図 1(b) の結果から成長表面近傍では分解に必要な活性化エネルギーが約 1.3 eV に減少していることが分かる. アレニウスの式を用いて分解の反応速度を見積もると, 融液中では約 $8.1 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$, 成長表面では約 $7.8 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ となった. 一般的に反応速度が 1.0 sec^{-1} 以上であれば反応が起こると考えてよいので, CN イオンは融液中では安定に存在するが, 成長表面では分解が起こると考えられる. このことから, Na-Ga 融液に添加した C は, (1) 融液中で CN イオン形成 → (2) 結晶表面で C と N に分解 (N は結晶に取り込まれ C は融液中に拡散) → … という反応を繰り返していると推測される.

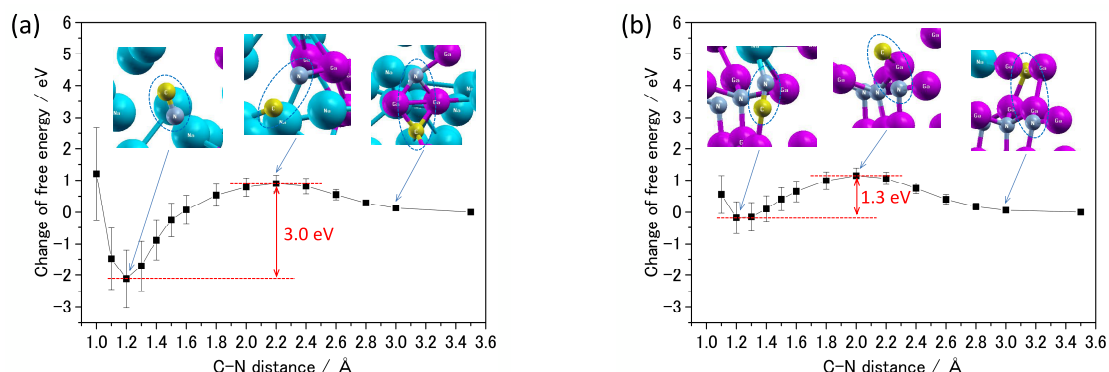


図 1: Relationship between C-N interatomic distance and change of free energy: (a) the CN was in the Na-Ga melt and (b) the CN was near the GaN crystal surface.

[1] T. Kawamura et al., Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 08JA04.

[2] T. Kawamura et al., Phys. Status Solidi B, in press.

[3] Y. Morikawa, Phys. Rev. B **51** (1995) 14802.