

窒化物半導体成長メカニズムの熱力学的考察

Thermodynamic Consideration of Nitride Semiconductor Growth Mechanism

名大院工¹, 名大未来研², 九大応力研³ ○関口 一樹¹, 白川 裕規¹, 長川 健太¹,洗平 昌晃^{2,1}, 寒川 義裕³, 柿本 浩一³, 白石 賢二^{2,1}Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.¹, IMASS, Nagoya Univ.², RIAM, Kyushu Univ.³,○Kazuki Sekiguchi¹, Hiroki Shirakawa¹, Kenta Chokawa¹, Masaaki Araidai^{2,1},Yoshihiro Kangawa³, Koichi Kakimoto³, Kenji Shiraishi^{2,1}

E-mail: sekiguchi@fluid.cse.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

GaN, AlN, InN などの窒化物半導体は、直接遷移型のバンド構造を持ち、発光デバイス材料として広く使用されている。さらにそれらの混晶はその組成比によって広範囲のバンドギャップを示し、とても有望視されている。しかしながら、これらの窒化物半導体は結晶の製造が困難で、高品質化がこれからの課題としてあげられる。本研究では、GaN, AlN, InN の結晶成長メカニズムを熱力学計算に基づき理論的に解明していく。

2. 計算手法

気相の Gibbs 自由エネルギー[1]の温度変化を解析した。気相反応前後の自由エネルギー差 ΔG を計算し、 ΔG がマイナスになるときに反応が進行する、また ΔG が小さいほどその反応が起こりやすいとして反応プロセスを検討した。本研究において、GaN, AlN, InN の結晶成長は、工業的に広く用いられている MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)法[2]を想定した。また、基底状態のエネルギー等は密度汎関数法に基づく第一原理計算コードである VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)[3]を用いて計算した。

3. 計算結果と考察

これまでに、GaN の MOVPE 法では Ga 源である $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ の分解には H_2 が必要不可欠であり、AlN の MOVPE 法では Al 源の $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ は NH_3 と反応して $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ 付加物が生成するということが見出されている[4]。本研究では、InN の MOVPE 法に対しても同様の計算を行い In 源である $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ の分解反応を調べた。Fig.1(a)に、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ と H_2 との反応で $\text{In}(\text{CH}_3)_2$, $\text{In}(\text{CH}_3)$, $\text{In}(\text{g})$ が生成する反応および NH_3 との反応で $(\text{CH}_3)_2\text{InNH}_2$ が生成する反応についての計算結果を示している。その結果、 $\text{In}(\text{g})$ に分解する反応の ΔG は温度に限らず常にマイナスで、他の反応と比較しても最小であることがわかった。つまり、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ に H_2 を加えることで、 $\text{In}(\text{g})$ への分解がスムーズに進行するということである。一方で、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ が他の気相とは反応せず、自発的に分解すると想定したときの結果を Fig.1(b)に示した。その結果、約 500K より低い温度では $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ は

$\text{In}(\text{CH}_3)_3$ に、500K より高い温度では $\text{In}(\text{g})$ に分解することがわかった。MOVPE 法において、ノズル付近は室温であるので、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ は $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ に分解する。また、 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ は 450K より高い温度で $\text{In}(\text{g})$ に分解するという結果も得られているので、高温の基板に近づくにつれ、 $\text{In}(\text{g})$ に分解していくと考えられる。つまり、InN の MOVPE 法においては H_2 がなくても $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ は $\text{In}(\text{g})$ に分解するため、 H_2 雰囲気下である必要はない。

References

- [1] Y. Kangawa et al. Surf. Sci. 493, 178 (2001).
- [2] H. Amano et al. Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986).
- [3] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169, (1996).
- [4] K. Sekiguchi et al. SSDM 2016 submitted.

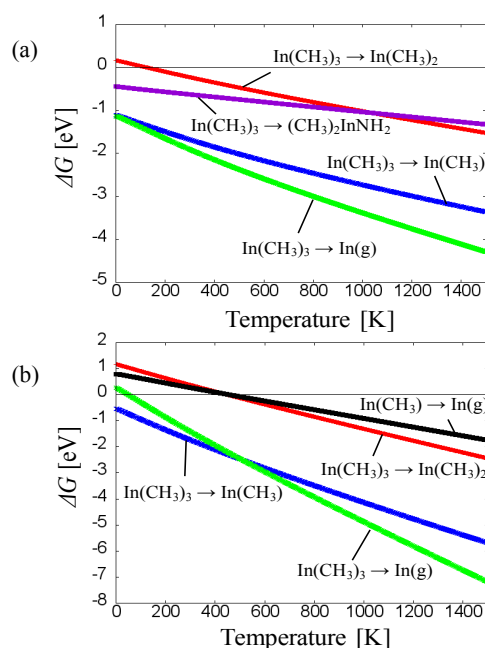


Fig.1 Calculated Gibbs free energy difference.

- The decomposition reaction of $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ during MOVPE growth. The red, blue, green and purple lines show ΔG of the reactions decomposed into $\text{In}(\text{CH}_3)_2$, $\text{In}(\text{CH}_3)$, $\text{In}(\text{g})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{InNH}_2$, respectively.
- The decomposition reaction of $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ without H_2 . The red, blue and green lines show ΔG of the reactions decomposed into $\text{In}(\text{CH}_3)_2$, $\text{In}(\text{CH}_3)$ and $\text{In}(\text{g})$, respectively. The black line shows ΔG of the reaction $\text{In}(\text{CH}_3)$ without H_2 decomposes into $\text{In}(\text{g})$.