

TMG 分解の最終生成物に関する理論的考察

Theoretical Consideration on the Final Product of TMG Decomposition

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^{3,2}, 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 Kangawa^{3,2}, Koichi Kakimoto³, Kenji Shiraishi^{2,1}

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

1. はじめに

大幅な省エネ効果が期待されている GaN デバイス実用化のためには、高品質な GaN の結晶成長が求められているが、その詳細な成長メカニズムは未だ不明である。私たちは MOVPE (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) 法[1]における気相中での反応プロセスを第一原理計算および熱力学計算に基づいて解析を行っており、先行研究において、結晶成長流体シミュレーション分野[2,3]で主張されているアダクト形成反応は起こらず、Ga 原料ガスである TMG ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) は Ga ガスに分解することを明らかにした[4]。また、NEB(Nudged Elastic Band) 法に基づいた活性化エネルギーの計算により、TMG は気相中で水素と反応を繰り返しながら GaH に分解していくところまで突き止めた[5]。本研究では、GaH が Ga ガスに分解するパスについて検討し、TMG の最終生成物を明らかにする。

2. 計算手法

気相の Gibbs 自由エネルギー[6]の温度依存性を解析し、化学反応前後の自由エネルギー差である形成自由エネルギーを計算することで、起こりうる気相反応を検討した。分圧等の計算条件は MOVPE 法の成長条件(V/III 比、TMG の初期分圧等)をもとに決定した。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)[7]を用いた。

3. 計算結果と考察

GaH が Ga ガスに分解する反応について、基板温度 1300K での形成自由エネルギーは 0.24 eV であり、GaH から Ga ガスへの分解は起こらないということがわかった。そのため、TMG の分解反応をいくつか検討し、形成自由エネルギーの計算を行った結果、1300K では GaH に分解する反応の形成自由エネルギーが -3.07eV と一番小さく、GaH に分解する反応が最も自由エネルギー的に得であるということが明らかになった(Fig. 1)。また、この 5 つの反応の発生頻度が Boltzmann 統計に従うとし、生成物の存

在確率を計算すると、1300K では GaH が 9 割、Ga ガスが 1 割生成するという結果が得られた。したがって、気相中での TMG 分解の最終生成物は、前回報告した Ga 原子ではなく GaH がほとんどで、GaH の基板吸着により、結晶成長が進行していくと考えられる。

謝辞

本研究は文部科学省「省エネルギー社会の実現に資する次世代半導体研究開発」の委託を受けたものです。

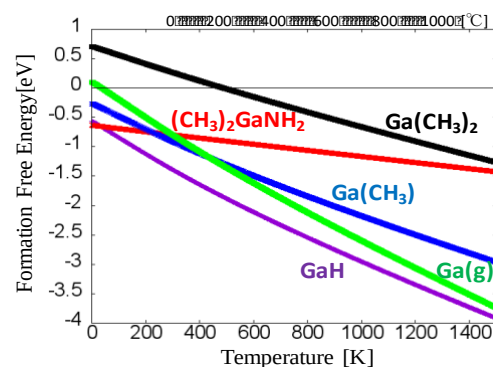


Fig. 1 Formation free energy of TMG decomposition. The red, green, blue, black, and purple lines show the formation free energy of the reactions decomposed into $(\text{CH}_3)_2\text{GaNH}_2$, $\text{Ga}(\text{g})$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$, and GaH , respectively.

References

- [1] H. Amano et al., Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [2] A. Thon and T. F. Kuech, Appl. Phys. Lett. **69**, 55 (1996).
- [3] D. Sengupta et al., J. Cryst. Growth **279**, 369 (2005).
- [4] K. Sekiguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys., **56**, 04CJ04 (2017).
- [5] K. Sekiguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- [6] Y. Kangawa et al., Surf. Sci. **493**, 178 (2001).
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169, (1996).