トリメチルインジウムと Ga のトランスメタル化反応の解析

Analysis of Transmetalation between Trimethylindium and Ga

名大院工 [1]，名大未来研 [2]

○赤石大地 [1]，榊原聡真 [1]，呉東臨 [1]，叶正 [2]，新田州吾 [2]，本田善央 [2]，天野浩 [2]，白石賢二 [2]

Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ. [1], IMaSS, Nagoya Univ. [2],

○D. Akaishi[1], S. Sakakibara[1], D. Wu[1], Z. Ye [2], S. Nitta[2], Y. Honda[2], H. Amano[2], and K. Shiraishi[2]

E-mail: akaishi.daichi@e.mbox.nagoya-u.ac.jp

1. 研究背景

AlInN は GaN HEMT のバリア層材料として注目されている。しかし、近接シャワーヘッド型の MOVPE 装置を用いた AlInN 層の結晶成長においては Ga が混入し、2 次元電子ガス密度の低下などを引き起こすことが課題となっている[1]。呉ら[2]により、原料ガスである$(CH_3)_3In$（TMIn）とシャワーヘッドに付着した Ga とのトランスメタル化反応で$(CH_3)_3Ga$（TMGa）が生成されることが示され、これが Ga 混入の起源であることが示唆された。本研究では量子化学計算および熱力学計算により、TMIn から TMGa へのトランスメタル化反応について活性化 Gibbs エネルギーを調べ、熱力学的な観点と速度論的な観点から、この反応の妥当性を考察することを目的とした。

2. 計算方法

Ga の蒸気圧は低いことから、TMIn と Ga ガスとの気相反応を仮定して計算を行った。反応経路の探索は NEB 法と String 法を用いて行った。得られた反応経路からポテンシャルエネルギー曲面（PES）上の鞍点付近の構造を取り出し、Berny アルゴリズムによる最適化を用いて遷移状態の候補となる構造を得た。遷移状態は PES 上の 1 次の鞍点、すなわち虚数振動数のモードをただ 1 つ持つ構造に対応する。得られた遷移状態の候補構造に対して振動解析計算を行い、虚数振動数を持つモードの数を調べることで、それが遷移状態であることを確かめた。交換相関汎関数には B3LYP を適用し、H、C、Ga についての基底関数には 6-311+G(d,p)を用いた。また、In については有効内殻ポテンシャル SDD を用いた。

反応系、生成系、遷移状態について、それぞれ 300～700 K における Gibbs エネルギーを計算し、反応 Gibbs エネルギーΔGおよび活性化 Gibbs エネルギー$\Delta G^{\dagger}$を求めた。また、遷移状態理論に基づき、得られた $\Delta G^{\dagger}$を Eyring の式に適用することで、速度定数の温度依存性を調べた。

3. 結果と考察

得られた遷移状態の構造と Gibbs エネルギーの計算結果を Fig. 1 に示す。遷移状態はCH_3InGa に 2 つのメチル基が弱く結合した構造を取る。また、0～700 K において反応 Gibbs エネルギーΔGは負であり、温度上昇に伴って ΔGは低くなる。さらに、活性化 Gibbs エネルギー$\Delta G^{\dagger}$は温度の上昇とともに高くなるが、TMIn の分解温度付近の 700 K においてもその値は 1.26 eV 程度である。その結果、速度定数の変化に対しては $\Delta G^{\dagger}$の寄与よりも温度の寄与が上回り、温度上昇に伴って速度定数が大きくなる（Fig. 2）。以上により、TMIn と Ga のトランスメタル化反応は熱力学的観点のみならず速度論的観点からも十分に起こり得ると考えられ、温度上昇に伴い TMGa 生成量が増加するという呉ら[2]の結果に一致する結論が得られた。

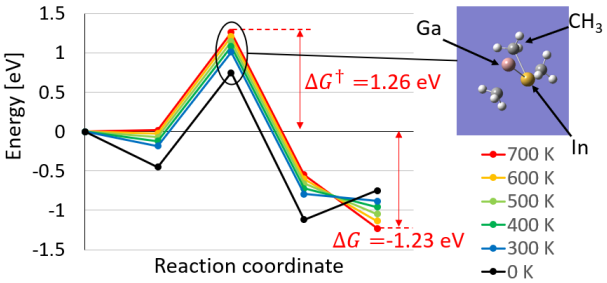

Fig. 1. Structure of transition state and Gibbs energy along the reaction coordinate

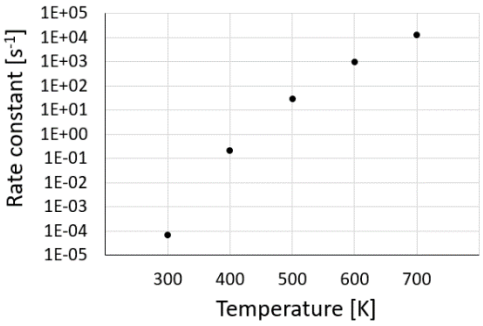

Fig. 2. Rate constant as a function of temperature

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」事業 JPJ005357 の助成を受けたものです。

References

[1] M. Mrad et al., J. Cryst. Growth, **507**, 139-142 (2019).

[2] 呉東臨 et al., 第 67 回応用物理学会春季学術講演会　講演予稿集, 13p-A302-9, 12-113 (2020).

© 2020年 応用物理学会