

*ab initio*計算を用いた GaN MOVPE 成長における TMGa 分解反応過程の探索 Search for TMGa decomposition reaction process in GaN MOVPE growth using *ab initio* calculation

名大院工¹, 名大未来研²

榊原聡真¹, 洗平昌晃^{1,2}, 叶正², 新田州吾², 本田善央^{1,2}, 天野浩^{1,2}, 白石賢二^{1,2}

¹ Grad. Sch. Eng. Nagoya Univ., ²IMaSS, Nagoya Univ.

°S. Sakakibara¹, M. Araidai^{1,2}, Z. Ye¹, S. Nitta², Y. Honda^{1,2}, H. Amano^{1,2}, K. Shiraishi^{1,2}

E-mail: sakakibara.soma@g.mbox.nagoya-u.ac.jp

1. 研究背景

窒化ガリウム(GaN)の有機金属気相成長(MOVPE)法は青色発光ダイオードの作製等に用いられており、パワーデバイスや深紫外光デバイスへの応用に向け活発な研究がなされている。MOVPE 成長は、水素(H₂)または窒素(N₂)キャリアガスにより原料ガスであるトリメチルガリウム(TMGa, (CH₃)₃Ga)とアンモニア(NH₃)を表面温度 1300K の基板に供給する。しかし、TMGa 分解の詳細な過程は未だ解明されていない。最近となり、飛行時間型質量分析 (TOF-MS) による気相反応の高精度実験分析が報告された[1]。この測定により、TMGa の分解温度は NH₃ があるときより、H₂ のみの方が原料である TMGa の分解温度が低くなることがわかった。これは、NH₃ が H₂ キャリアガスでの TMGa の分解を抑制することを示唆している。このような状況の下、本研究では MOVPE 成長中に TMGa が GaH に分解するという理論[2]に基づいて *ab initio* 計算によって TMGa 分解反応についての詳細な理論的考察を行う。

2. 計算方法

本研究では、*ab initio* 計算と熱統計力学計算を組み合わせた手法に基づいて、温度と圧力に依存する化学種の Gibbs 自由エネルギーを計算した。計算条件となる分圧には、MOVPE 法の条件を参考にし、H₂、NH₃、TMGa の比をそれぞれ 945, 50, 5 で全圧を 1atm とした。分解過程の始状態、終状態、遷移状態は Gaussian16 による *ab initio* 計算を用いた。また、遷移状態の探索には Reaction plus による NEB 法及び String 法を用いた。基底関数は 6-311G+(d, p)、交換相関汎関数には B3LYP を用いた。

3. 計算結果

表 1 に示すように 4 つの分解反応の活性化エネルギーの温度依存性を計算した。図 1 に TMGa の分解温度である 700K での反応過程の比較を示す。

TMGa 分解 (①, ②) においては、700K では H₂ よりも NH₃ との反応の方が活性化エネルギーは 0.21eV だけ小さく、反応しやすいことがわかる。その後の反応 (③, ④) では、H₂ との生成物である (CH₃)₂GaH と H₂ との活性化エネルギーは 2.49eV (③) なのに対し、NH₃ との生成物である (CH₃)₂GaNH₂ と H₂ と

の反応は 2.74eV (④) で反応が進みにくくなることがわかる。これは、最初の反応で NH₃ と反応すると H₂ と反応しにくい生成物が生まれ、結果的に NH₃ が TMGa の分解を抑制することを示しており、最近の ToF-MS 結果とよく一致している[1]。また、1300K での TMGa 分解では水素との反応 (①) の活性化エネルギーが一番小さくなることから、高温では TMGa は水素と反応しやすく先行研究と矛盾しない。[3]

Table 1: Temperature dependence of activation energy.

化学反応式	活性化エネルギー(eV)		
	0K	700K	1300K
① Ga(CH ₃) ₃ + H ₂ → (CH ₃) ₂ GaH + CH ₄	1.58	2.65	3.70
② Ga(CH ₃) ₃ + NH ₃ → (CH ₃) ₂ GaNH ₂ + CH ₄	0.90	2.44	3.76
③ (CH ₃) ₂ GaH + H ₂ → (CH ₃)GaH ₂ + CH ₄	1.55	2.49	3.41
④ (CH ₃) ₂ GaNH ₂ + H ₂ → (CH ₃)GaHNH ₂ + CH ₄	2.00	2.74	3.46

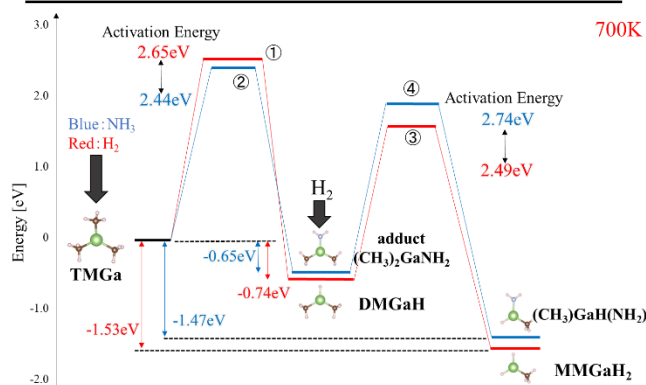


Fig. 1: Comparison of reaction paths with H₂ and NH₃ at 700K.

References

- [1] Z. Ye, Doctor Thesis, Nagoya University, 2020.
- [2] K. Sekiguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 56, 04CJ04 (2017).
- [3] K. Sekiguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 57, 04FJ03 (2018).

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 JPY005357 の助成を受けたものです。

また、本研究は分子化学研究所計算科学研究センターのスーパーコンピュータを利用し行われた。