

3P056

## GaN(0001)表面の Ga-Ga 結合の解離反応に関する理論的考察

(京大院工) 大森 則史, 毎田 憲亮, Pawel Szarek, 土井 謙太郎, 立花 明知\*

\*akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp

### [背景]

1986 年以來の有機金属化合物気相成長(MOVPE)法の確立により、III-V 窒化物半導体の結晶成長技術は目覚ましい進歩を遂げてきた。<sup>1</sup> それまで GaN 単結晶の成長は困難とされてきたが、MOVPE 法により低温堆積緩衝層を成長させることで単結晶の作製が可能となった。室温において 3.39eV のバンドギャップを持つ GaN 単結晶は、発光ダイオード、レーザーダイオード、光検出器などさまざまなデバイスへ応用され、ここ 20 年の間にその需要は急増している。<sup>2,3</sup> このような技術の進歩とともに質的な向上が要求されるところではあるが、一方で、GaN 単結晶の成長過程が完全に理解されたわけではない。GaN 表面は面方位等により安定性が異なり、いくつかの異なる表面成長機構が知られている。<sup>4</sup> また、表面成長過程においては、表面反応と同時に気相においても化学反応が進行するが、その両者の制御が重要とされる。表面成長に比して気相反応が先行してしまうことにより結晶中に欠陥が導入されると考えられるが、気相反応なくして表面成長は起こらない。さらなる改善のためにも、GaN 表面成長過程と気相反応の理解が必要であり、近年では各論的な実験解析や計算機によるシミュレーションによる研究が進められている。我々はこれまでの研究において、GaN および AlGaIn の結晶成長を阻害すると考えられているトリメチルガリウム(TMGa)やトリメチルアルミニウム(TMA)の気相における寄生反応について議論を行い、第一原理に基づく理論計算により反応の活性化エネルギーを正確に見積もった。また、GaN(0001)表面に対し周期モデルを作成し第一原理計算を行う事により、表面反応により生ずる Ga-Ga 結合が GaN(0001)表面成長を阻害する原因のひとつであることを示した。本研究では、GaN(0001)表面クラスターモデルを作成し GaN 気相反応、表面反応に対し第一原理計算を行い理論的に考察する。さらに、気相中で  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)$ 、あるいは  $\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$  と配位結合する  $\text{NH}_3$  分子が Ga-Ga 結合を解離する反応メカニズムについて理論的に考察を行う。

### [計算方法]

GaN(0001)面上での化学反応を扱うために、GaN(0001)表面を切り出したクラスターモデルおよび気相反応、表面反応に対して、それらの安定構造、および遷移状態の電子状態計算を行った。電子状態計算に対しては Gaussian03 プログラムパッケージによる B3LYP 汎関数に基づく密度汎関数(DFT)法を用いた。基底関数として、Ga 原子に対し LanL2DZ 基底を、その他の原子に対し D95\*\*基底を用いた。表面吸着構造の計算には QM/MM 法を用いた。QM 領域には図 1 に示すクラスターモデルを用い、その周りに MM 領域を配置した。遷移状態に対しては図 1 よりもさらに大きなクラスターモデルを用い第一原理計算を行った。さらに、平衡状態における電子密度の物理的・化学的特長を議論するために、Molecular Regional DFT プログラムパッケージ<sup>5</sup> により相互作用エネルギー密度、ストレステンソル密度を計算しエネルギー密度の次元での議論を行った。

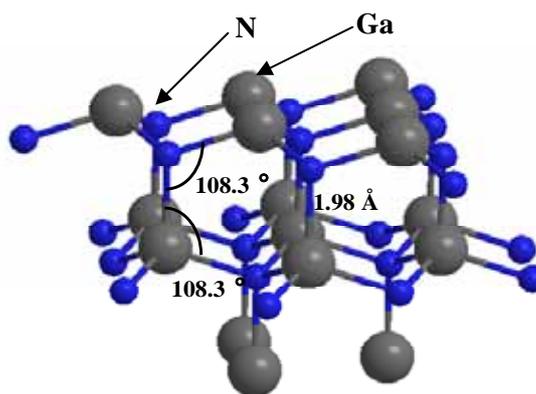


図 1. QM 領域のクラスターモデル。

## [結果]

本研究では、MOVPE 法における GaN(0001)表面成長過程に注目し、アルキルガリウムと  $\text{NH}_3$  との相互作用を考慮に入れた反応経路に対してエネルギー相関図を得た。また、その反応過程において表面において発生する Ga-Ga 結合が成長の妨げになる事を同時に示した。図 2 がウルツ鉱構造の GaN(0001)面において発生する Ga-Ga 間に金属的な結合が生じていることを示すストレステンソル密度と相互作用エネルギー密度である。さらに、気相において  $\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$  と  $\text{NH}_3$  が配意結合した分子が表面に吸着することにより、Ga-Ga 結合が発生しなくなる事を示した。この事から、GaN 結晶成長において、気相反応が重要な役割を持っていた事を裏付けることができる。詳細については当日発表する。

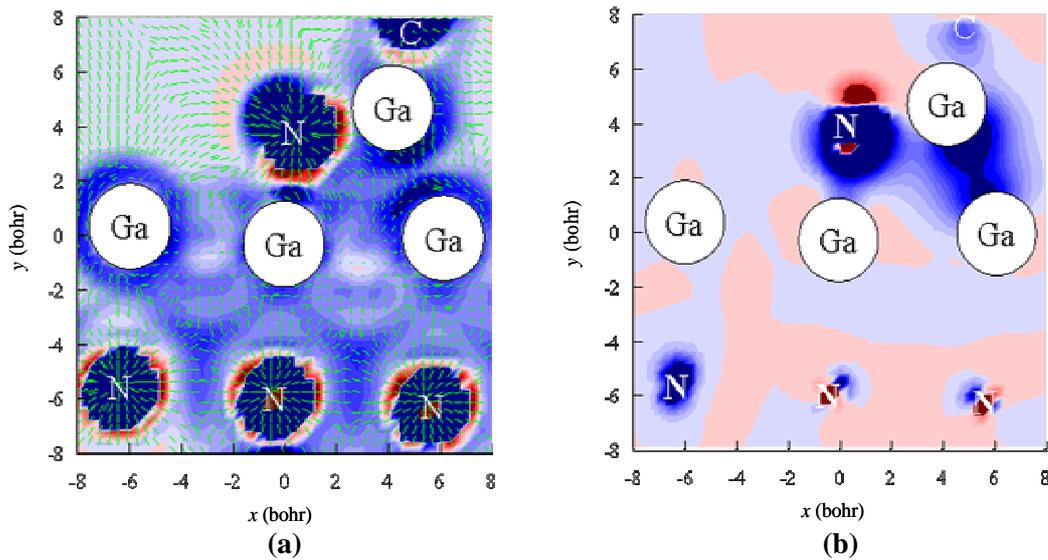


図 2. (a)ストレステンソル密度, (b)相互作用エネルギー密度.

## [参考文献]

- <sup>1</sup> H. Amano, N. Sawasaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- <sup>2</sup> S. Nakamura, Acta. Phys. Pol. sect. A **95**, 153 (1999).
- <sup>3</sup> I. Akasaki, H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5393 (1997).
- <sup>4</sup> A. Denis, G. Goglio, and G. Demazeau, Mater. Sci. and Engin. R **50**, 167 (2006).
- <sup>5</sup> K. Nakamura, K. Doi, A. Tachibana, Molecular Regional DFT program package, ver.1, (Tachibana Lab. Kyoto University, Kyoto, 2004).