

平成 30 年 5 月 8 日現在

機関番号：14101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17459

研究課題名(和文)大型バルクGaN単結晶の開発に向けた結晶成長機構の解明

研究課題名(英文)Clarification of crystal growth mechanism for development of large bulk GaN single crystal

研究代表者

河村 貴宏 (Kawamura, Takahiro)

三重大学・工学研究科・助教

研究者番号：80581511

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では大型バルクGaN単結晶の開発に向け、Naフラックス法とOVPE法における結晶成長機構を明らかにすることを目的として、第一原理計算を用いた数値解析により、(1)Naフラックス成長におけるC添加による成長速度増加メカニズムの解明と(2)OVPE法における表面反応過程と結晶成長過程の解明、の2つの研究を行った。その結果、(1)ではC添加Naフラックス溶液中で安定に存在するCNイオンが結晶表面近傍ではC-N結合が分解しやすくなることを明らかにした。また(2)ではOVPE成長条件下における安定な結晶表面積の解析を行い、結晶表面からのO不純物の脱離エネルギーの解析を行った。

研究成果の概要(英文)：For the development of large bulk GaN single crystal, we carried out numerical analysis using first-principles calculations aimed at clarifying the crystal growth mechanism in Na flux method and OVPE method. First we investigated the effect of C addition on increase in growth rate and found that the CN ions those stably existed in the C-added Na-Ga melts dissociate in the vicinity of GaN crystal surface. Next, we investigated the stable surface structures of the polar, non-polar, and semi-polar GaN surfaces and estimated desorption energies of oxygen impurities from the GaN crystal surfaces.

研究分野：結晶成長学、固体物理学、数値計算

キーワード：窒化ガリウム 結晶成長 第一原理計算 Naフラックス成長 OVPE成長 不純物

1. 研究開始当初の背景

窒化ガリウム(GaN)に代表される窒化物半導体は発光デバイス、パワーデバイス、スイッチング損失を低減する省エネデバイスや太陽光発電デバイス用材料として期待されている。現在はコストの観点からシリコンやサファイア基板上に成膜されているが、基板材料との格子定数・熱膨張係数差に起因する欠陥や反り、クラックの発生が問題となっている。品質の観点からいえばGaN基板を用いることが理想であり、その低コスト化に必要な大型バルクGaN単結晶の開発が求められている。その方法としてNaフラックス法で作製した高品質基板上にGa₂Oを原料とする気相成長(OVPE)法で長時間成長させる方法が検討されている。実用化には高品質・高速成長を両立する結晶成長法を確立する必要があるが、そのためには結晶成長機構を詳細に理解する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では大型バルクGaN単結晶の開発に向け、Naフラックス法とOVPE法における結晶成長機構を明らかにすることを目的として以下の2つの研究を行う。原子レベルの検討が必要となるため、第一原理計算を用いて解析を行う。

(1) Naフラックス成長におけるC添加による成長速度増加メカニズムの解明

成長速度の増加には成長表面へのN輸送量の増加が必要となる。C添加Naフラックス溶液中にはCNイオンが存在している事に注目して、通常のN輸送と同時にCNイオンを介したN輸送プロセスが起きているとした仮説を立て、その妥当性を検証する。溶液中で安定に存在するCNイオンが結晶表面で分離するかどうかを明らかにするため、結晶表面におけるC-N結合エネルギーの解析を行う。

(2) OVPE法における表面反応過程と結晶成長過程の解明

気相成長では結晶表面の原子・分子の吸着・脱離反応と表面拡散が結晶成長に大きく影響するのでその詳細を明らかにする。OVPE法では(Ga₂O+2NH₃→2GaN+H₂O+2H₂)の反応が起きており、またキャリアガスとしてN₂とH₂が使用される。これらを考慮して、結晶表面がむき出しの場合、HまたはNH₃で覆われている場合の吸着-脱離反応および表面拡散挙動を検討する。また上記の反応過程について自由エネルギー変化の観点から検討し、GaN成長過程を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) Naフラックス成長におけるC添加による成長速度増加メカニズムの解明

図1のようにGaN(0001)面上にCNを配置した計算モデルを用いて1073KでC-N原子間距離を拘束した第一原理分子動力学計算を行い、Blue moon法を用いてC-N結合エネルギーを計算した。C-N結合エネルギーはCN周

のGa原子の影響を受けるので、結晶表面近傍に配置するGa原子数を変えてC-N結合エネルギーを計算した。また、電子状態解析によってC-N原子間距離をパラメータとした時のC-N原子間の結合状態の変化を明らかにした。

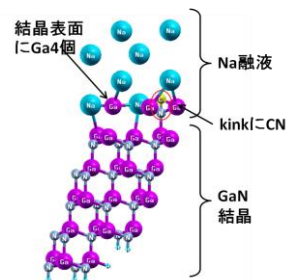


図1 GaN(0001)の計算モデル

(2) OVPE法における表面反応過程と結晶成長過程の解明

図2に示すようにGaN(0001)面上空にGa₂Oを配置した計算モデルを用いた。結晶表面からGa₂Oまでの距離を変えて構造最適化計算により各状態の全エネルギーを計算する。Ga₂Oが遠方から結晶表面上に吸着するまで、または結晶表面から遠方に移動するまでのエネルギー変化からGa₂Oの吸着または脱離エネルギーを求めた。図2は結晶表面がむき出しの場合の計算モデルであるが、他にも結晶表面がHまたはNH₃で被覆されている場合についても吸着・脱離エネルギーを計算した。

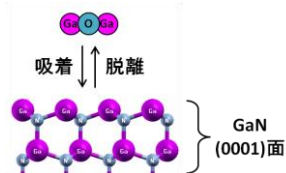


図2 Ga₂Oの吸着・脱離エネルギーの解析

(3) OVPE成長条件下における安定なGaN表面構造の解析

研究(2)を進めたところ、結晶表面の状態によってGa₂Oの吸着エネルギーが異なることが分かった。このことから、吸着エネルギーを評価するためにはまず結晶表面構造に関する知見が必要であることが分かったため、以下の方法でOVPE成長条件下における安定な結晶表面構造について検討した。

各面上にGa、N、H、Oで構成される原子・分子を吸着させた表面構造モデルについて構造最適化計算を行い、得られた全エネルギー値を用いて表面生成エネルギーを計算した。各表面構造の表面生成エネルギーを比較することで、温度・Gaガス圧力と安定な表面構造の関係を表面状態図にまとめた。また、結晶表面にO不純物(O原子、OH、H₂O)が吸着している場合はそれらの脱離エネルギーと脱離速度を求めた。

4. 研究成果

(1) Na フラックス成長における C 添加による成長速度増加メカニズムの解明

図 3 と図 4 にそれぞれ結晶表面の CN の周りに Ga が無い場合と Ga が有る場合の結果を示す。グラフの横軸は C-N 原子間距離、縦軸は自由エネルギーを示しており、グラフ右端の点がエネルギーゼロになるように表示している。これらの結果から C-N 結合の分解に必要な活性化エネルギーを評価したところ、CN の周りに Ga が無い場合は約 2.8eV、Ga が有る場合は約 1.3eV であることが分かった。Na 融液中および Na-Ga 融液中での C-N 結合の分解に必要な活性化エネルギーがそれぞれ約 6.3eV、3.0eV であることから、結晶表面 Ga 有りの場合は分解の活性化エネルギーが小さいことが分かった。一次の反応速度式 $k=A\exp(-E/k_B T)$ ($A=10^{13}\text{Hz}$, $T=1073\text{K}$, k_B はボルツマン定数) (式 1) を用いて反応速度を評価したところ、 $E=1.3\text{eV}$ の場合は分解反応が十分起こる値であることから、結晶表面 Ga 有りのモデルでは C-N 結合の分解が起こると考えられる。また、C-N 結合の分解の活性化エネルギーと CN 周りの Ga 配位数との関係調べた結果から、CN 周りの Ga 原子数が多い方が活性化エネルギーが小さいことが分かった。

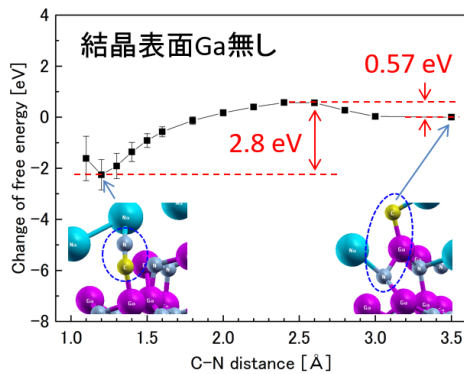


図 3 C-N 結合分解の活性化エネルギー (結晶表面 Ga 無し、1073K)

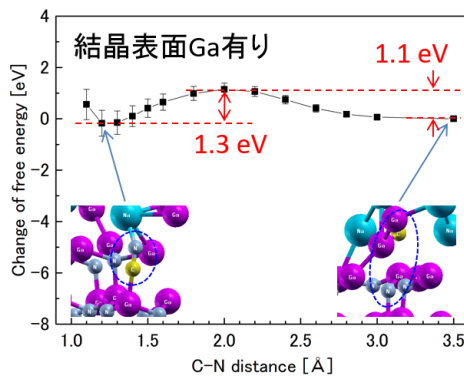


図 4 C-N 結合分解の活性化エネルギー (結晶表面 Ga 有り、1073K)

次に、状態密度解析により C-N 結合状態の

変化を調べた結果を示す。図 5 と図 6 はそれぞれ Na-Ga 融液中にある CN について、C-N 原子間距離=1.4Å、Ga 配位数ゼロの場合と C-N 原子間距離=1.6Å、Ga 配位数 2 の場合の結果である。この C-N 原子間距離が 1.4Å と 1.6Å を境にして結合状態に大きな変化がみられた。図 5 では C-N 間の電荷密度が高いことから強く結合していることが分かる。図 6 では N-Ga または C-Ga 結合が形成されるため、その分 C-N 間の電荷密度は低くなっており、C-N 結合は弱いことが分かる。これらの結果から、C-N 結合の分解は C-Ga および N-Ga 結合の形成と同時に起こっているということが分かった。

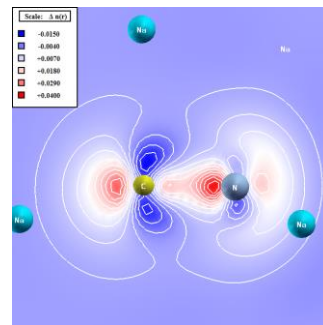


図 5 Na-Ga 融液中の CN 周りの電荷密度分布 (C-N 原子間距離=1.4Å、Ga 配位数ゼロ)

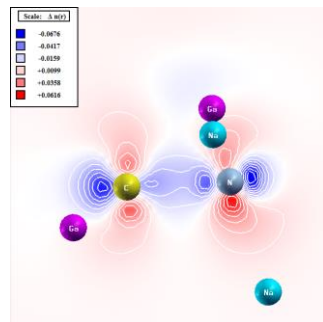


図 6 Na-Ga 融液中の CN 周りの電荷密度分布 (C-N 原子間距離=1.6Å、Ga 配位数 2)

(2) OVPE 法における表面反応過程と結晶成長過程の解明

図 7 は GaN(0001) 表面から Ga₂O までの高さ と全エネルギー変化量の関係を表している。左縦軸は遠方をゼロとした時のエネルギー変化量、右縦軸は Ga₂O 分子の Ga-O 原子間距離を示している。この結果から、吸着エネルギーは約 4.7eV であり、またエネルギー障壁は無いことが分かった。Ga₂O の高さが低くなる (結晶表面に近づく) につれて Ga-O 原子間距離が大きくなっていることから Ga-O 結合の分解を示唆していると考えられる。次に、図 8 は GaN(0001) 表面が 3:1 の割合で NH₂ と NH₃ に覆われている表面から Ga₂O までの高さ と全エネルギー変化量の関係を表している。このグラフでは Ga₂O が結晶表面に近づくほ

どエネルギーが大きくなっていることから、Ga₂Oが結晶表面に吸着しないことを表している。このように結晶表面の状態によってGa₂Oの吸着エネルギーが大きく異なることが分かった。より詳細に検討を行うにはまず結晶表面構造に関する知見が必要であることが判明したため、ここで研究計画を変更してOVPE 成長条件下における安定な表面構造について検討を行った。

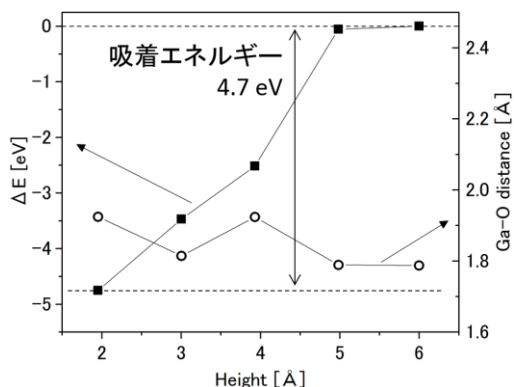


図 7 GaN(0001)理想表面からGa₂Oまでの高さで全エネルギー変化量の関係

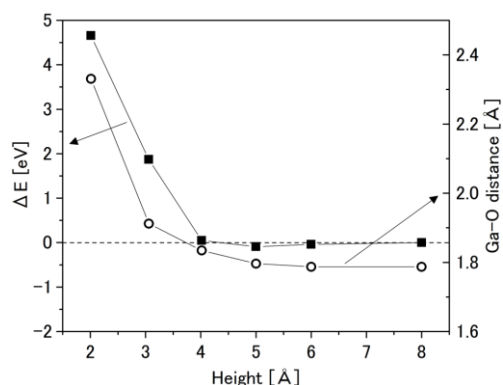


図 8 NH₂とNH₃に覆われたGaN(0001)表面からGa₂Oまでの高さで全エネルギー変化量の関係

(3) OVPE 成長条件下における安定な GaN 表面構造の解析

図 9 に GaN(0001) 面の表面状態図を示す。縦軸が温度、横軸は Ga 圧力を示している。NH₃ 圧力と H₂ 圧力はともに 0.1atm、0 圧力は Ga 圧力の半分とした。一般的な OVPE 成長条件を温度 1500K、Ga 圧力 10⁻²~10⁻³atm と仮定すると、図中の“3OH+H₂O”で示されている構造が表れる(安定)と考えられる。この構造は最表面の Ga 原子上に OH と H₂O が 3:1 の割合で吸着している構造である(図 10 参照)。OH と H₂O の結晶表面からの脱離エネルギーを評価したところ、それぞれ約 5.31eV と 1.63eV であった。反応速度式(式 1、T=1500K)を用いて脱離速度を評価した結果、OH は脱離し難いが、H₂O は容易に脱離することが分かった。このように表面に吸着した OH が O 不純物の

原因の 1 つとして考えられる。H₂ ガスによる還元作用によって O 不純物を取り除かれることが実験により報告されている。これは H₂O の脱離エネルギーが小さいことと一致する。同様の手法を用いて GaN 極性面((0001)と

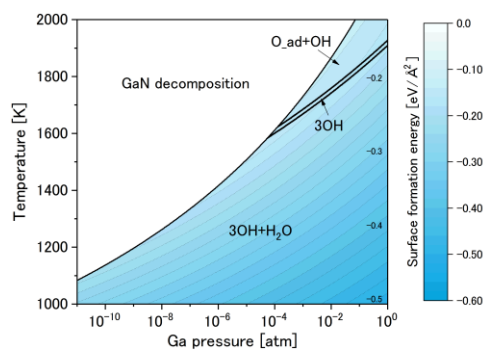


図 9 GaN(0001)面の表面状態図

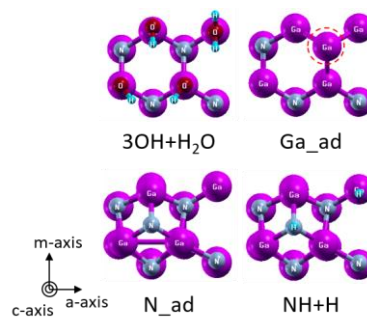


図 10 GaN(0001)面の表面構造

(000-1)、非極性面((11-20)と(1-100))、半極性面((10-11)と(10-1-1))についても表面状態図を作成し、その結果に基づいて結晶表面からの O 不純物の脱離エネルギーを求めた。その結果を表 1 にまとめている。この結果から、(000-1)面と(10-11)面の O 原子が非常に脱離し難いことが分かった。

表 1 O 不純物の脱離エネルギー

結晶表面	O不純物	脱離エネルギー [eV]
(0001)	OH	5.31
(0001)	H ₂ O	1.63
(000-1)	O	6.41
(000-1)	OH	3.96
(11-20)	OH	5.23
(11-20)	H ₂ O	0.38
(1-100)	OH	4.96
(1-100)	H ₂ O	0.18
(10-11)	O	7.41
(10-1-1)	OH	4.28
(10-1-1)	OH	4.00

ここまで OVPE 成長では結晶表面近傍に多くの酸素不純物(O原子、OH、H₂O)が存在すると仮定して解析を行ってきた。その結果、

(0001)面と非極性面では最表面の Ga 原子に OH が吸着した構造が安定であるとの結果を得たが、OHは還元により H₂O となって脱離すること考えると、OHの吸着は最終的な O 不純物の取り込みには影響していない可能性が考えられる。そこで吸着させた O 不純物を O 原子 1 個の結果に絞って O 不純物の取り込みに関する面方位依存性について再度検討を行った。

図 11 に (0001)面の表面状態図を示す。このグラフから、一般的な OVPE 成長条件下では “O_{ad}” と “O_{ad}+H” の構造が安定であることが分かった。その他の結晶面についても解析を行い、各面上の O 原子の脱離エネルギーの大きさを比較すると、(000-1) < (10-1-1) < (11-20) < (0001) = (10-11) < (1-100) という結果が得られた。(0001)面と非極性面を比較すると非極性面の方が O 不純物濃度が高いという実験結果があるため、表 1 にまとめた結果より今回の O 原子のみに絞って検討した結果の方がより実際の結晶表面構造を表している可能性がある。この結果の妥当性について引き続き検討を行う。

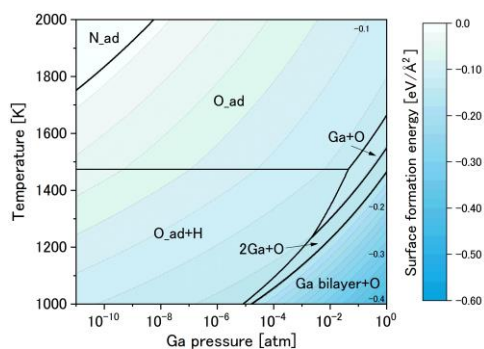


図 11 GaN(0001)面の表面状態図
(結晶表面の O 原子は 1 個)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Takahiro Kawamura, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Yoshitada Morikawa, Yoshihiro Kangawa, and Koichi Kakimoto, First-principles study of the surface phase diagrams of GaN(0001) and (000-1) under oxide vapor phase epitaxy growth conditions, *Physica Status Solidi B*, 254, pp. 1600706-1-6, (2017). 査読有
DOI: 10.1002/pssb.201600706
- ② Takahiro Kawamura, Hiroki Imabayashi, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, and Yoshitada Morikawa, Mechanism for enhanced single-crystal GaN growth in the

C-assisted Na-flux method, *Applied Physics Express*, 9, pp. 015601-1-4, (2016). 査読有
DOI: 10.7567/APEX.9.015601

[学会発表] (計 16 件)

- ① 河村貴宏、北本啓、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、寒川義裕、柿本浩一、OVPE 成長条件下における GaN 表面構造および O 不純物の脱離エネルギーの解析、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月
- ② 河村貴宏、北本啓、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、寒川義裕、柿本浩一、第一原理計算を用いた OVPE 成長中の半極性 GaN 表面構造の解析、第 46 回結晶成長国内会議、2017 年 11 月
- ③ Takahiro Kawamura, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Yoshitada Morikawa, Yoshihiro Kangawa, and Koichi Kakimoto, First-principles study of semipolar GaN (10-11) surfaces under oxide vapor phase epitaxy growth conditions, The E-MRS 2017 Fall Meeting (国際学会), 2017 年 9 月
- ④ Takahiro Kawamura, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Yoshitada Morikawa, Yoshihiro Kangawa, and Koichi Kakimoto, First-Principles Study of Non-Polar GaN Surfaces under the OVPE Growth Conditions, The 12th International Conference on Nitride Semiconductors (国際学会), 2017 年 7 月
- ⑤ 河村貴宏、北本啓、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、寒川義裕、柿本浩一、OVPE 法による GaN 成長における極性および非極性 GaN 表面構造の解析、第 9 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、2017 年 7 月
- ⑥ 河村貴宏、北本啓、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、寒川義裕、柿本浩一、OVPE 成長条件下における GaN 非極性表面構造の第一原理計算、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月
- ⑦ Takahiro Kawamura, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Yoshitada Morikawa, Yoshihiro Kangawa, and Koichi Kakimoto, First-Principles Study of Surface Phase Diagrams of GaN(0001) and (000-1) under the Oxide Vapor Phase Epitaxy Growth Conditions, The International Workshop on Nitride Semiconductors 2016 (国際学会), 2016 年 10 月
- ⑧ 河村貴宏、北本啓、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、寒川義裕、柿本浩一、第一原理計算による OVPE 成長条件下に

における GaN(000-1)表面構造の解析、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月

- ⑨ Takahiro Kawamura, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Yoshitada Morikawa, Yoshihiro Kangawa, and Koichi Kakimoto, Stable Structure of GaN(0001) under the OVPE Growth Conditions, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (国際学会), 2016 年 8 月
- ⑩ Takahiro Kawamura, Akira Kitamoto, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, and Yoshitada Morikawa, Activation free energies for formation and dissociation of N-N bond in a Na-Ga melt, 第 35 回電子材料シンポジウム, 2016 年 7 月
- ⑪ 河村貴宏、北本啓、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、寒川義裕、柿本浩一、OVPE 成長条件下における GaN(0001)表面状態の解析、第 8 回窒化物半導体結晶成長講演会、2016 年 5 月
- ⑫ 河村貴宏、北本啓、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、OVPE 法による GaN 成長における GaN(0001)表面構造の検討、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月
- ⑬ Takahiro Kawamura, Hiroki Imabayashi, Mihoko Maruyama, Mamoru Imade, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, and Yoshitada Morikawa, Change of C-N Bonding State in Carbon-Added Na-Flux Growth of GaN, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (国際学会), 2015 年 11 月
- ⑭ 河村貴宏、北本啓、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、GaN(0001)および(000-1)表面への Ga₂O 分子の吸着に関する第一原理計算、第 45 回結晶成長国内会議、2015 年 10 月
- ⑮ 河村貴宏、北本啓、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、第一原理計算による GaN(0001)表面への Ga₂O の吸着に関する研究、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月
- ⑯ 河村貴宏、今林弘毅、丸山美帆子、今出完、吉村政志、森勇介、森川良忠、第一原理計算による Na-Ga 融液中の CN イオンの状態密度解析、第 7 回窒化物半導体結晶成長講演会、2015 年 5 月

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村 貴宏 (KAWAMURA, Takahiro)
三重大学・工学研究科・助教
研究者番号：80581511

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

森川 良忠 (MORIKAWA, Yoshitada)
大阪大学・工学研究科・教授

森 勇介 (MORI, Yusuke)
大阪大学・工学研究科・教授

吉村 政志 (YOSHIMURA, Masashi)
大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・教授

今出 完 (IMADE, Mamoru)
大阪大学・工学研究科・准教授

柿本 浩一 (KAKIMOTO, Koichi)
九州大学・応用力学研究所・教授

寒川 義裕 (KANGAWA, Yoshihiro)
九州大学・応用力学研究所・教授