

GaAs エピタキシャル成長における 吸着-脱離現象への理論的アプローチ

Ab initio-based Approach to Adsorption-Desorption Behavior during GaAs Epitaxial Growth

寒川義裕^{*1}, 伊藤智徳^{*2}, 田口明仁^{*3}, 白石賢二^{*4}
平岡佳子^{*5}, 入澤寿美^{*1}, 大鉢 忠^{*6}

^{*1} 学習院大学計算機センター, ^{*2} 三重大学工学部物理工学科

^{*3} NTT 物性科学基礎研究所, ^{*4} 筑波大学物理学系

^{*5} ㈱東芝 研究開発センター, ^{*6} 同志社大学工学部電気工学科

Yoshihiro Kangawa^{*1}, Tomonori Ito^{*2}, Akihito Taguchi^{*3}, Kenji Shiraish^{*4},
Yoshiko S. Hiraoka^{*5}, Toshiharu Irisawa^{*1}, and Tadashi Ohachi^{*6}

^{*1} Computer Center, Gakushuin University

^{*2} Department of Physics Engineering, Mie University

^{*3} NTT Basic Research Laboratories

^{*4} Institute of Physics, University of Tsukuba

^{*5} Research and Development Center, Toshiba Corporation

^{*6} Department of Electrical Engineering, Doshisha University

(received for publication February 4, 2002)

A newly developed *ab initio*-based approach was applied for understanding adsorption-desorption behavior during molecular beam epitaxial growth of GaAs. The *ab initio*-based approach incorporates free energy of vapor phase; therefore we can calculate how adsorption and desorption depend on growth temperature and beam equivalent pressure (BEP). Versatility of the theoretical approach was confirmed by the calculation of Ga adsorption-desorption transition temperatures and transition BEPs on Ga-rich GaAs(001)-(4×2) β_2 surface. Furthermore, in order to check the feasibility of the theoretical approach for prediction of adsorption-desorption behavior of As₂ molecules, the conditions where GaAs(001)-c(4×4) reconstructed structure is stable were investigated by the calculations of stability of As-dimers on the top surface under the various temperatures and BEPs. We also applied the theoretical approach to Ga diffusion length while staying on the GaAs (001)-(2×4) β_2 and -(2×4) β_1 surfaces and As pressure dependence of GaAs growth rate.

E-mail : kangawa@phen.mei-u.ac.jp

学習院大学計算機センター

〒171-8588 東京都豊島区目白1-5-1

Computer Center, Gakushuin University

Tokyo 171-8588, Japan

三重大学工学部物理工学科

〒514-8507 三重県津市上浜町1515

Department of Physics Engineering, Mie University

Mie 514-8507, Japan

NTT 物性科学基礎研究所

〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮3-1

NTT Basic Research Laboratories

Kanagawa 243-0198, Japan

筑波大学物理学系

〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

Institute of Physics, University of Tsukuba

Ibaraki 305-8571, Japan

㈱東芝 研究開発センター

〒212-8582 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地

Research and Development Center

Toshiba Corporation, Kanagawa 212-8582, Japan

同志社大学工学部電気工学科

〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷1-3

Department of Electrical Engineering, Doshisha University

Kyoto 610-0321, Japan

§1 はじめに

GaAsを始めとするⅢ-V族化合物半導体を用いたデバイスはSiデバイスでは達成不可能な、あるいはより高性能なデバイスとして開発・実用化が行われている。たとえば、(In, Ga)As/GaAs 1.3 μm 帯レーザーダイオードは光伝送システムに用いられ、大容量の情報伝達を可能にしている。また、(Al, Ga)As/GaAs 高電子移動度トランジスタは、その高速性、低消費電力性ならびに高周波における低雑音特性を活かして携帯電話やパラボラアンテナの受信素子として使用されている。これらⅢ-V族化合物半導体デバイスでは、ヘテロ界面の急峻性や膜厚の均一性がその特性に影響を及ぼすので、超薄膜堆積技術である分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy; MBE)などの気相成長法によりデバイス作製が行われている。ここでMBE法とは、超高真空($\sim 10^{-8}$ torr)下で原子状あるいは分子状の原料を加熱した基板表面に飛来させ、エピタキシャル薄膜を成長させる手法である。大雑把に言うと、MBE法は、①原子(分子)の成長表面への到達、②吸着(あるいは散乱)、③表面拡散、④結晶格子への取り込み(あるいは脱離)、⑤結晶核の形成、⑥表面を覆う結晶層の形成などの過程を経て薄膜を成長させる方法である。

近年では、上述のMBE成長過程を原子スケールで詳細に理解し、原子層レベルで急峻なヘテロ界面を作製するための指針を得ることを目的として、まず、最も基本的な材料であるGaAsに関して、その成長過程の理論解析および結晶成長シミュレーションが行われている。伊藤(智)ら^{1,2)}は、結晶成長表面に存在するダングリングボンド中の電子の再配置を考慮したエレクトロンカウンティング・モンテカルロ(Electron Counting Monte Carlo; ECMC)シミュレーションを行い、結晶成長の進行に伴うGaAs(001)-(2 \times 4) β 2および-c(4 \times 4)表面の構造変化を明らかにしている。また、白石ら³⁾は、第一原理密度汎関数計算により、同成長表面ではGaがセルフサーファクタント原子として働きAs終端面の構造変化を誘発することで、Ga:As=1:1組成を保ちながら二次元成長

が進行することを見いだしている。Kratzerら⁴⁾は、第一原理密度汎関数理論の立場からGaAsホモエピタキシャル成長における核形成機構を解析し、伊藤(智)ら^{1,2)}と同様、核形成の前駆体として(2 \times 4) β 1再構成構造が形成されることを指摘している。制野ら⁵⁾は、Ga安定化GaAs(001)-(4 \times 2) β 2表面におけるAs原子の拡散挙動を第一原理密度汎関数計算を用いて解析し、同原子の拡散容易方向の異方性を解明している。また、伊藤(信)ら^{6,7)}は、大規模な系を用いて運動学的モンテカルロ(kinetic Monte Carlo; kMC)シミュレーションを行い、GaAs(001)-(2 \times 4) β 2表面のAおよびBステップのステップフロー過程を原子レベルで明らかにしている。

しかしながら、これらの解析では基板表面におけるGa原子およびAs₂分子の振舞いを解明することに主眼がおかれており、気相-固相間の反応については詳細な議論がなされていない。本稿では、我々が最近新たに開発した第一原理計算を基本とする理論解析手法を用いて、気相-固相反応の観点からGaAsホモエピタキシャル成長における成長機構の検討を行う。具体的には、まず、気相の自由エネルギーを考慮した新たな理論解析手法を用いてGaAs(001)-(4 \times 2) β 2表面におけるGa原子の吸着-脱離相転移温度および相転移圧力ならびに-c(4 \times 4)最表面のAsダイマー(As₂分子)の脱離温度、圧力を計算し実験結果と比較することで手法の信頼性を確認する。その後、同手法をGaAs(001)-(2 \times 4) β 2および-(2 \times 4) β 1表面における吸着Gaの再蒸発までの表面拡散距離ならびに高As圧下におけるGaAs成長速度As圧依存性の解析に適用する。

§2 計算方法

2-1 吸着-脱離相転移温度および相転移圧力の理論解析手法

原子(分子)の表面への吸着-脱離現象は、1原子(分子)当たりの理想気体の自由エネルギーすなわち気相中の原子(分子)の化学ポテンシャル(μ_{gas})と基板表面の原子(分子)の化学ポテンシャル(μ_{solid})を比較することで議論することができ

る. すなわち, μ_{gas} が μ_{solid} より小さければ吸着原子(分子)は気相中でより安定となるので脱離が起こり, 逆に μ_{gas} が μ_{solid} より大きければ吸着原子(分子)は固相表面で安定化するので吸着が優位になる. ここで, 気相中の原子(分子)の化学ポテンシャル μ_{gas} は量子統計化学の考え方をを用いて次式により表わされる^{8,9)}.

$$\mu_{\text{Ga-gas}} = -k_B T \ln (k_B T / p_{\text{Ga}} \times g (2\pi m k_B T / h^2)^{3/2}), \quad (1)$$

$$\mu_{\text{As}_2\text{-gas}} = -k_B T \ln (g \times \zeta_{\text{trans}} \times \zeta_{\text{rot}} \times \zeta_{\text{vibr}}), \quad (2)$$

$$\zeta_{\text{trans}} = (k_B T / p_{\text{As}_2}) (2\pi m k_B T / h^2)^{3/2}, \quad (3)$$

$$\zeta_{\text{rot}} = 8\pi^2 I k_B T / (\sigma h^2), \quad (4)$$

$$\zeta_{\text{vibr}} = (1 - \exp(-h\nu / k_B T))^{-1}. \quad (5)$$

上式(3)-(5)はそれぞれ並進, 回転, 振動の分配関数である. また, 式中の定数 k_B , g , m , h はそれぞれボルツマン定数, 電子の基底状態に存在する量子重度, 原子(分子)の質量, プランク定数である. 回転子の対称因子 σ は回転子(分子)の回転によって得られる互いに区別されない状態の数であって, As_2 分子の場合は2となる. T , p_i はそれぞれ温度および i 粒子の圧力である. ここで, 慣性モーメント I は換算質量 m_I および回転半径 r を用いて $I = m_I r^2$ で与えられる. 本研究では回転半径 r および As_2 分子の振動数 ν の値として, 非経験的分子軌道計算により見積もられた値 ($r = 1.0621 \text{ \AA}$, $\nu = 446 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁰⁾) を使用した.

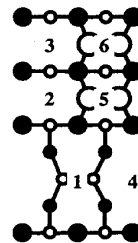
一方, 基板表面の原子(分子)の化学ポテンシャル μ_{solid} はその脱離エネルギー (E_{de}) を用いて $\mu_{\text{solid}} = -E_{\text{de}}$ として与えられる. ここで, E_{de} は第一原理密度汎関数法を用いて, 基板表面に原子(分子)が吸着している状態での系のエネルギーと, 系のエネルギー変化が無くなるまで原子(分子)を基板表面から徐々に真空側に引き離して行き原子(分子)の脱離が完了した段階での系のエネルギーを算出し, 両者を比較することで求められる. 本研究では, E_{de} の算出において, 局所密度近似 (Local Density Approximation; LDA) に基づく非経験的擬ポテンシャル法を用いた¹¹⁾. また, 擬ポテンシャルの非局所項に Kleinman Bylander の分離型ポテンシャルを使用し, ゴーストバンドが現れないように注意して擬ポテンシャルのカットオ

フパラメーターを決定し計算を行った¹²⁾. GaAs (001)-(4×2) β_2 表面の計算では, 6層の GaAs, 1層の終端水素面, GaAs の15層厚に相当する真空層を単位とするスラブ模型 (repeated slab model) を用いた. なお, 本計算で用いたスラブ模型における GaAs 層の膜厚は, GaAs(001)-(2×4) β_2 表面における As 吸着エネルギーに対する GaAs 膜厚の影響³⁾ を基に十分な厚みが得られるように決定した.

2-2 モンテカルロ法

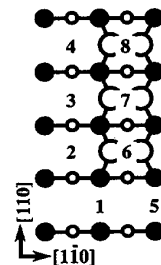
GaAs(001)-(2×4) β_2 および -(2×4) β_1 表面に吸着した Ga が再蒸発(脱離)するまでの時間(表面滞在時間)内に拡散する距離をカイネティック・モンテカルロ・シミュレーションにより解析した. 本シミュレーションでは, 吸着 Ga は, Fig. 1 に示す第一原理密度汎関数計算により求められた各表面の Ga 安定化位置¹³⁻¹⁵⁾ 上を移動するとして計算を行った. 以下に本シミュレーションで用いたサイト相関 Ga 吸着確率 ($P_{\text{ad}}(x)$), 拡散確率 ($P_{\text{diff}}(x \rightarrow x')$), 脱離確率 ($P_{\text{de}}(x)$) の表式を示す.

(2×4) β_2



$x \backslash x'$	1	2	3	4	5	6	E_{de}
1	-	1.5	1.5	1.2	1.7	1.7	3.2
2	0.5	-	0.4	0.5	0.75	--	2.2
3	0.5	0.4	-	0.5	--	0.75	2.2
4	0.5	0.8	0.8	-	1.0	1.0	2.5
5	1.1	1.15	--	1.1	-	1.0	2.6
6	1.1	--	1.15	1.1	1.0	-	2.6

(2×4) β_1



$x \backslash x'$	1	2	3	4	5	6	7	8	E_{de}
1	-	0.7	--	0.7	0.4	0.4	--	0.4	2.2
2	0.9	-	0.06	--	0.9	0.6	--	--	2.4
3	--	0.5	-	0.5	--	--	1.0	--	2.9
4	0.9	--	0.06	-	0.9	--	--	0.6	2.4
5	0.4	0.7	--	0.7	-	0.4	--	0.4	2.2
6	-0.4	0.3	--	--	-0.4	-	-0.08	--	1.9
7	--	--	0.06	1.1	--	0.08	-	0.08	1.9
8	-0.4	--	--	0.3	-0.4	--	-0.08	-	1.9

Fig. 1 Plan view of GaAs(001)-(2×4) β_2 and -(2×4) β_1 surface. The dark and bright discs represent Ga and As, respectively, and their radii decrease according to their depth. Adsorption sites for Ga also indicated by the numbers. The activation energies for hopping from site x to x' and desorption energies E_{de} ¹³⁻¹⁵⁾ are shown in the inserted tables.

$$P_{ad}(x) = \exp(-\Delta\mu(x)/k_B T) \div \{1 + \exp(-\Delta\mu(x)/k_B T)\}, \quad (6)$$

$$P_{diff}(x \rightarrow x') = R \exp(-\Delta E(x \rightarrow x')/k_B T), \quad (7)$$

$$P_{de}(x) = R \exp\{- (E_{de}(x) - \Delta\mu(x))/k_B T\}. \quad (8)$$

ここで、 $\Delta\mu(x)$ は、表面のあるサイト x 上の Ga の化学ポテンシャル $\mu_{solid}(x)$ と式(1)により与えられる気相中の Ga の化学ポテンシャル μ_{Ga-gas} の差 $\Delta\mu(x) = \mu_{solid}(x) - \mu_{Ga-gas}$ である。本シミュレーションでは、 $\mu_{solid}(x) (= -E_{de}(x))$ の値を、第一原理密度汎関数計算の結果¹³⁻¹⁵⁾を元に Fig. 1 に示すように決定した。Fig. 1 に、同様にして決定したサイト x から x' への Ga 移動における活性化障壁 $\Delta E(x \rightarrow x')$ の値も併せて示す。また、式(7), (8)中の試行周波数 R として Vvedensky ら¹⁶⁾により提唱された $R = 2k_B T/h$ を用いた。

ここで、本研究で新たに定式化した脱離確率 ($P_{de}(x)$) の表式(式(8))の持つ物理的意味を簡単に示しておく。式(8)では、気相と固相の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu(x)$ に起因する吸着あるいは脱離の駆動力を考慮するため脱離に対する有効活性化障壁を $E_{de}(x) - \Delta\mu(x)$ としている。これは、吸着 Ga が活性化障壁 $E_{de}(x)$ を越えるエネルギーを得る確率 ($\exp(-E_{de}(x)/k_B T)$) に局所熱平衡状態での脱離確率に相当する重み関数 ($\exp(\Delta\mu(x)/k_B T)$) を掛け、実質的な脱離量を制限することを意味する。すなわち、式(8)は $\Delta\mu(x) (= \mu_{solid}(x) - \mu_{Ga-gas})$ が負ならば重み関数の影響で脱離が起こり難くなり、逆に、 $\Delta\mu(x)$ が正ならば脱離が起こりやすくなることを表わしている。これら、式(6)-(8)で示されるサイト相関吸着確率、拡散確率、脱離確率を用いて、§4において GaAs(001)-(2×4) β_2 および -(2×4) β_1 表面における Ga の表面滞在時間および再蒸発までの拡散距離を求める。具体的には、(1) 表面上の任意のサイト x を無作為に選び、サイト相関吸着確率 $P_{ad}(x)$ により Ga を吸着あるいは散乱させる。(2) Ga の吸着が起こるまで操作(1)を繰り返す。(3) 以下の式で示される、サイト x から任意の隣接サイト x_i への相対的な拡散確率 $K_{diff}(x \rightarrow$

$x_i)$ および相対的な脱離確率 $K_{de}(x)$ を用いて次に起こる事象を決定する。

$$K_{diff}(x \rightarrow x_i) = P_{diff}(x \rightarrow x_i) / \left\{ \sum_j P_{diff}(x \rightarrow x_j) + P_{de}(x) \right\}, \quad (9)$$

$$K_{de}(x) = P_{de}(x) / \left\{ \sum_j P_{diff}(x \rightarrow x_j) + P_{de}(x) \right\}. \quad (10)$$

ここで、 x_j は Ga の移動可能なサイトであり、和 j はサイト x に隣接するすべての移動可能サイトについて行う。なお、続く事象が発生するまでに要する時間 t は次式により与えられる。

$$t = \left\{ \sum_j P_{diff}(x \rightarrow x_j) + P_{de}(x) \right\}^{-1}. \quad (11)$$

(4) 移動先のサイト x_i を新たな起点として(3)の操作を繰り返し、Ga が吸着したサイトから脱離したサイトまでの距離(拡散距離) L および脱離が起こるまでの積算時間(表面滞在時間) τ を求める。

§3 (4×2) β_2 表面の Ga および c(4×4)最表面の As ダイマーの安定性

本研究で用いる吸着-脱離現象のための新たな理論解析手法の信頼性を確認するために、GaAs(001)-(4×2) β_2 表面における Ga の吸着-脱離相転移温度および相転移圧力ならびに -c(4×4)最表面の As ダイマーの安定性を解析し、実験結果との比較検討を行った。まず、Fig. 2 に示す GaAs(001)-(4×2) β_2 表面の様々なサイト(A~E サイト)上に Ga を置き、それぞれの系のエネルギー

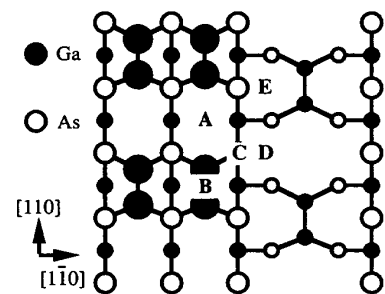


Fig. 2 Top view of a GaAs(001)-(4×2) β_2 surface. Adsorption sites are indicated by letters A-E.

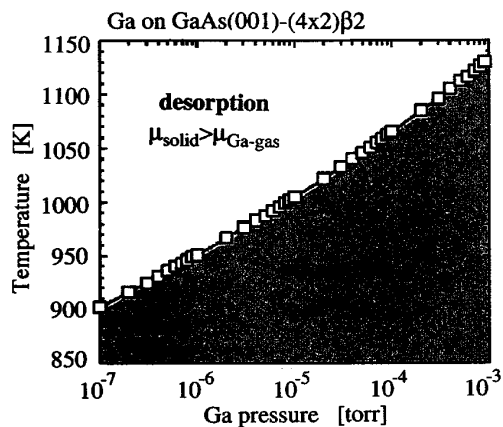


Fig. 3 p - T dependence of adsorption-desorption transition curve of Ga on GaAs(001)-(4×2) β 2.

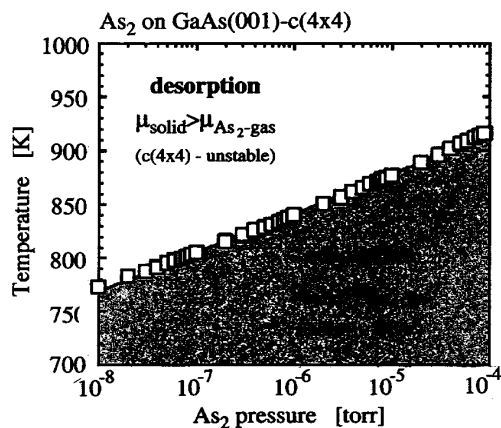


Fig. 4 p - T dependence of adsorption-desorption transition curve of As₂ on GaAs(001)-c(4×4).

ギーを比較することで、Gaが最も安定に存在できるサイト(Eサイト)を明らかにした。次にそのサイトからGaを真空側に徐々に引き離して行き、脱離エネルギー($E_{de} \cong 3.3$ eV)を算出した。この結果は、気相中のGa化学ポテンシャル μ_{Ga-gas} が基板上のGa化学ポテンシャル μ_{solid} ($= -E_{de} \cong -3.3$ eV)よりも小さいとGaの脱離が起こり、逆に $\mu_{Ga-gas} > \mu_{solid}$ ではGa吸着が優位になることを示唆している。また、Gaに富むGaAs(001)-(4×2)表面では高Ga圧条件下で容易にGa液滴が形成されること¹⁷⁾、Ga液滴からのGa脱離エネルギーが実験的に ~ 2.8 eV¹⁸⁾と $E_{de} \cong 3.3$ eVより低く見積もられていることを考慮すると、 $\mu_{Ga-gas} > \mu_{solid}$ では(4×2)表面に次々にGa吸着が起こりGa液滴が形成されることが容易に推察される。すなわち、GaAs(001)-(4×2) β 2表面では $\mu_{Ga-gas} = \mu_{solid}$ ($= -3.3$ eV)はGa液滴の形成-蒸発条件の境界線を与える。この条件($\mu_{Ga-gas} = \mu_{solid}$ ($= -3.3$ eV))を満たす点を p - T 図中にプロットするとFig. 3のグラフが得られる。Fig. 3から高温・低圧では $\mu_{Ga-gas} < \mu_{solid}$ となりGa液滴の蒸発が起こり、低温・高圧では $\mu_{Ga-gas} > \mu_{solid}$ となりGa液滴が形成されることがわかる。この結果は、 $p_{Ga} = 1.0 \times 10^{-5}$ torrの条件下では温度 $T \cong 1025$ KでGa液滴の蒸発が起こり¹⁸⁾、高Ga圧力下(一般的なMBE成長におけるGa圧力は $p_{Ga} = 1.5 \times 10^{-6}$ torr)でのMBE成長では $T \cong 900$ KでGa液滴が観察される¹⁹⁾という実験結果と良く一致する。以上より、本研究に用いる理論解析手法

が半導体表面におけるGa原子の吸着-脱離現象を良く記述していることがわかる。

次に、分子(As₂)の吸着-脱離現象の解析手法に対する信頼性を検討する。式(2)-(5)に示すように、分子は気相中で並進運動の他に回転運動、振動を行っているので、化学ポテンシャルの表式が原子のそれと比較して煩雑である。したがって、分子の吸着-脱離に関しても手法の信頼性を確認することが必要である。ここでは、白石ら³⁾が行った、第一原理密度汎関数法によるGaAs(001)-c(4×4)最表面のAsダイマーの脱離エネルギー計算の結果($E_{de} = 3.6$ eV/dimer)を用いてAs₂の吸着-脱離現象を議論することにする。Fig. 4は、 $\mu_{As_2-gas} = \mu_{solid}$ ($= -3.6$ eV/dimer)となる点を p - T 図上にプロットしたものである。図から、Gaの場合と同様、高温・低圧でAs₂の脱離が、低温・高圧でAs₂の吸着が優位となることがわかる。この解析では、c(4×4)最表面のAsダイマーの脱離エネルギーを用いているので、Fig. 4に表わされる吸着-脱離の境界線はc(4×4)表面再構成構造の安定化条件(吸着優位領域)と崩壊条件(脱離優位領域)の境界線を示す。実験的には、 $p_{As_2-gas} \cong 3 \times 10^{-7}$ torrの条件下では $T < 733$ Kでc(4×4)構造が観察され、 $T > 813$ Kで(2×4) β 構造が確認されている²⁰⁾。これらの結果はFig. 4の結果と良い一致を示す。以上より、本解析手法のAs₂分子の吸着-脱離現象への適用においてもその妥当性が示された。

§4 $(2 \times 4)\beta_2$ および $(2 \times 4)\beta_1$ 表面における Ga 拡散距離基板温度依存性

本節では、前節までの吸着-脱離現象の議論からさらに歩を進めて吸着-拡散-脱離に関する現象を取り扱う。具体的には、GaAs(001)- $(2 \times 4)\beta_2$ および $(2 \times 4)\beta_1$ 表面において、吸着した Ga が再蒸発(脱離)するまでの表面拡散距離の基板温度依存性をモンテカルロ・ランダムウォーク・シミュレーションにより解析する。まず、解析手法の信頼性を確認することを目的として表面滞在時間 τ および拡散係数 D の温度依存性を計算し、実験結果との比較検討を行う。Fig. 5 中の太い実線および太い点線はそれぞれ §2-2 の手法を用いて計算した Ga 再蒸発までの表面滞在時間および実験により求められた結晶に取り込まれるまでの表面滞在時間²¹⁾である。図から、温度 ~ 860 K 以下では Ga が再蒸発する前に結晶化が起こり、温度 ~ 860 K 以上では結晶に取り込まれる前に再蒸発が起こることがわかる。これは、成長の限界温度が ~ 860 Kであることを示す。ここで、鈴木ら²²⁾の実験結果を見ると温度が ~ 920 K を越えると成長速度が急激に減少しており、この温度が本研究で見積もられた成長限界温度(~ 860 K)とほぼ一致することから、本解析手法が表面滞在時間 τ の計

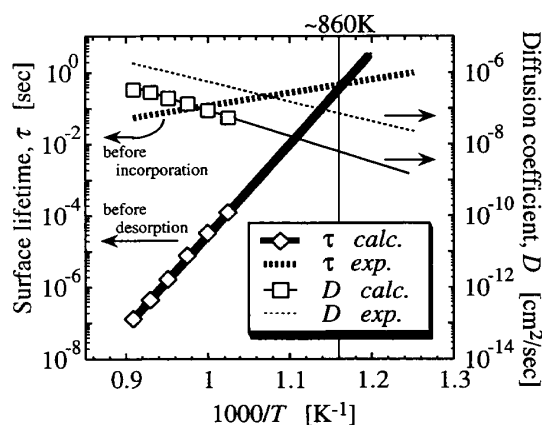


Fig. 5 Ga surface lifetime and diffusion coefficient as a function of reciprocal temperature. Bold line and bold dotted line are calculated Ga surface lifetime τ before desorption and that before incorporation obtained by ion-beam technique²¹⁾, respectively. Solid line and dotted line are calculated diffusion coefficient D and experimental one²³⁾.

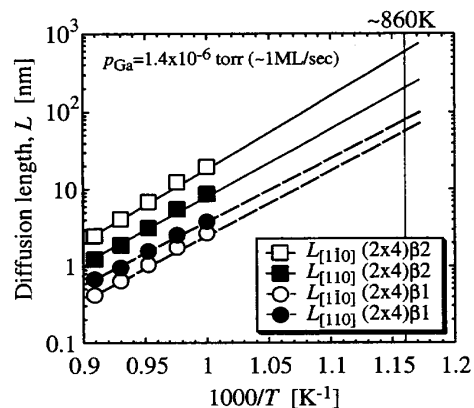


Fig. 6 Ga diffusion length L as a function of reciprocal temperature under the condition of $p_{\text{Ga}} = 1.4 \times 10^{-6}$ torr (~ 1 ML/sec).

算に対して十分な適用性を持つことがわかる。また、Fig. 5 中の細い実線で示した、我々の計算により得られた拡散係数 D の温度依存性を見ると、LaBella ら²³⁾の実験により得られた D - T 曲線(細い点線)と良い一致を示しているので、本手法の D の解析に対する信頼性も確認することができる。

ここまでの解析により、本手法を用いて計算した τ と D の信頼性が確認されたので、次に、 $(2 \times 4)\beta_2$ および $(2 \times 4)\beta_1$ 表面における再蒸発までの Ga 拡散距離 L の基板温度依存性を求め、両表面における L の違いを議論する。Fig. 6 中の白四角、黒四角を伴う実線はそれぞれ $(2 \times 4)\beta_2$ 表面における $[1\bar{1}0]$, $[110]$ 方向の Ga 拡散距離であり、白丸、黒丸を伴う破線はそれぞれ $(2 \times 4)\beta_1$ 表面における $[1\bar{1}0]$, $[110]$ 方向の Ga 拡散距離である。図から $(2 \times 4)\beta_2$ 表面では $[1\bar{1}0]$ 方向の拡散距離が $[110]$ 方向のそれよりも長いことがわかる。これは、同表面では $[1\bar{1}0]$ 方向に沿った欠損ダイマー列上において Ga の拡散が容易であるためである。また、 $(2 \times 4)\beta_1$ 表面の拡散距離が $(2 \times 4)\beta_2$ のそれよりも短くなるのは、 $(2 \times 4)\beta_2$ 表面では拡散が容易な欠損ダイマー列上のサイト“1”(Fig. 1 参照)で Ga の存在確率が最も高くなるのに対し、 $(2 \times 4)\beta_1$ 表面では高い活性化障壁に挟まれた As ダイマー間のサイト“3”で最も存在確率が高くなるためである。この結果は、基板が $(2 \times 4)\beta_2$ 再構成表面により覆われている成長初期段階では Ga 拡散距離が $1 \mu\text{m}$ 程度と大

きいこと、その後、成長の進行に伴い核形成の前駆体である $(2 \times 4)\beta_1$ 再構成表面の領域が出現する^{1,2,4})ことにより拡散距離が著しく減少することを示唆している。

§5 高 As 圧下での GaAs 成長速度 As 圧依存性

大鉢ら^{24,25})の行った GaAs MBE 成長中の反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED)実験により、1.75 ML (monolayer)の過剰 As 層に覆われている GaAs (001)- $c(4 \times 4)$ 表面が出現するような高 As 圧下での成長では、As 圧の増加と共に成長速度が減少することが明らかとなっている。しかしながら、その原因については十分な理解が得られていない。本節では新たな理論解析手法を用いて、成長中の As 圧が GaAs 成長速度に与える影響を解析し、その原因を検討する。白石ら³)は、 $c(4 \times 4)$ 表面の Ga 被覆率 θ_{Ga} が成長の進行に伴い $\theta_{Ga} = 0.0$ から 0.25 に増加すると As ダイマーの脱離エネルギー E_{de} が 3.6 eV/dimer から 1.7 eV/dimer に減少し As ダイマーの脱離が容易になることを報告している。伊藤(智)ら²)は、この報告を考慮して ECMC シミュレーションを行い、成長の進行に伴う $c(4 \times 4)$ 表面の構造変化を明らかにしている。ここで、両論文において注意すべきことは、1.75 ML の過剰 As に覆われた $c(4 \times 4)$ 表面上の GaAs 成長では成長中に As ダイマーの脱離が起こることで、Ga : As = 1 : 1 組成を保った二次元成長が進行するという点である。すなわち、高 As 圧下($c(4 \times 4)$ 表面)での GaAs 成長では成長中の As ダイマーの脱離過程が成長を律速すると考えられる。そこで、我々は、As 圧の変化が成長を律速している As ダイマーの脱離過程に及ぼす影響を考察するため、As ダイマーの脱離に要する平均時間(As ダイマーの表面滞在時間 $\tau_{As-dimer}$)の計算を行った。As ダイマーの表面滞在時間 $\tau_{As-dimer}$ は、基板表面および気相中の As_2 の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu (= \mu_{solid} - \mu_{As_2-gas})$ を用いて次式により与えられる。

$$\tau_{As-dimer} = 1/P_{de}$$

$$= 1/\{R \exp(-(E_{de} - \Delta\mu)/k_B T)\}. \quad (9)$$

ここでは、伊藤(智)ら²)の報告をふまえて、As ダイマーの脱離が $\theta_{Ga} = 0.25$ となった時点で開始すると仮定し、 $\mu_{solid} (= -E_{de})$ の値として -1.7 eV/dimer を用いる。Fig. 7 に一般的な MBE 成長温度 $T = 790$ K における気相中の As_2 化学ポテンシャルの圧力依存性を示す。Fig. 7 を見ると、グラフに示す圧力範囲 ($1.0 \times 10^{-5} < p_{As_2} < 3.0 \times 10^{-5}$ torr) では As_2 化学ポテンシャルが $\theta_{Ga} = 0.0$ のときの As ダイマーの化学ポテンシャル ($\mu_{solid} = -3.6$ eV/dimer³) よりも大きいことがわかる。これは、この圧力範囲では成長表面において $c(4 \times 4)$ 再構成構造が安定であることを示している。また、 As_2 の圧力上昇に伴う As_2 化学ポテンシャルの上昇も確認される。この As_2 化学ポテンシャルの上昇は、Ga 堆積後の As ダイマーの脱離を抑制し、その表面滞在時間を引き延ばすと考えられる。実際に μ_{As_2-gas} を式(9)に代入し求められた $T = 790$ K における Ga 堆積後の As_2 (As ダイマー)表

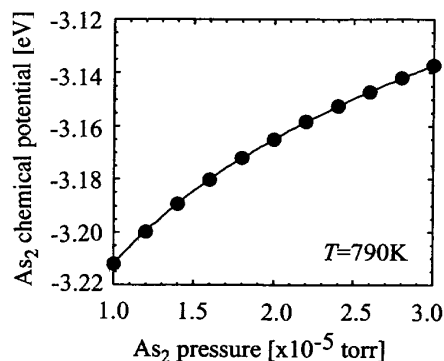


Fig. 7 As_2 chemical potential as a function of As_2 beam equivalent pressure at $T = 790$ K.

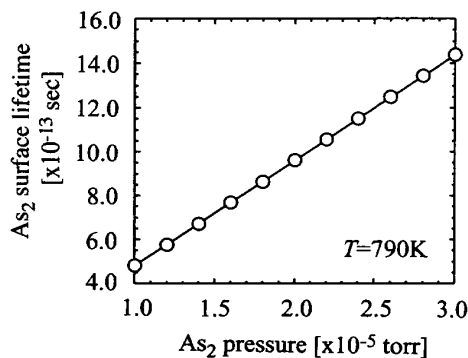


Fig. 8 As_2 (As-dimer) surface lifetime as a function of As_2 beam equivalent pressure at $T = 790$ K.

面滞在時間 $\tau_{\text{As-dimer}}$ の As 圧依存性を Fig. 8 に示す。Fig. 8 から、Ga 堆積後の As_2 (As ダイマー) 表面滞在時間 $\tau_{\text{As-dimer}}$ と As 圧 p_{As_2} が比例関係にあり、一般的な MBE 成長温度 $T=790\text{ K}$ ではその傾きが $\sim 3 \times 10^{-8}\text{ sec/torr}$ となることがわかる。本解析により得られた $\tau_{\text{As-dimer}}$ が p_{As_2} の変化に対して直線的に変化するという知見は GaAs 成長速度を制御するための重要な指針を与える。

§6 おわりに

本研究で用いた理論解析手法は、これまで理論的立場から考察することが困難であった気相の圧力および基板温度の効果をも取り入れて気相成長の素過程を検討することができるという点で画期的な手法である。本研究では、まず、この第一原理計算を基本とする理論解析手法を用いて、GaAs(001)-(4×2) $\beta 2$ 表面の Ga および c(4×4) 最表面の As ダイマー (As_2 分子) の吸着-脱離相転移温度、相転移圧力を解析し、実験結果と比較することで解析手法の気相-固相反応への適用の妥当性を確認した。また、本手法を用いて GaAs(001)-(2×4) $\beta 2$ および (2×4) $\beta 1$ 表面における Ga 拡散距離基板温度依存性および高 As 圧下における GaAs 成長速度 As 圧依存性の解析を行い、GaAs MBE 成長素過程に関する新たな知見を得た。本稿で紹介した理論解析手法は半導体のみならず様々な物質の気相-固相反応の解析に有用であり、今後、本手法の新たな機能材料系への適用が期待される。

謝辞 本研究は、日本学術振興会未来開拓推進事業「原子スケール表面・界面のダイナミクス」か

らの援助を受けていることを記し、謝意を表す。

〔参考文献〕

- 1) T. Ito and K. Shiraishi: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 4234.
- 2) T. Ito and K. Shiraishi: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L262.
- 3) K. Shiraishi and T. Ito: Phys. Rev. **B57** (1998) 6301.
- 4) P. Kratzer, C. G. Morgan and M. Scheffler: Phys. Rev. **B59** (1999) 15246.
- 5) K. Seino, A. Ishii and T. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 4285.
- 6) M. Itoh, G. R. Bell, A. R. Avery, T. S. Joyce and D. D. Vvedensky: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 633.
- 7) M. Itoh and T. Ohno: Phys. Rev. **B63** (2001) 125301.
- 8) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring: *The Theory of Rate Processes* (McGraw-hill Book Company, Inc, New York and London, 1941).
- 9) 越山季一: 物理化学—理論と計算—(東海大学出版会, 1977).
- 10) Y. Kangawa, T. Ito, Y. S. Hiraoka, A. Taguchi, K. Shiraishi and T. Ohachi: Surf. Sci. (to be published).
- 11) D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1494.
- 12) T. Ohno: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 631.
- 13) K. Shiraishi: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 1363.
- 14) K. Shiraishi and T. Ito: J. Cryst. Growth **150** (1995) 158.
- 15) A. Kley, P. Ruggerone and M. Scheffler: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 5278.
- 16) S. Clarke and D. D. Vvedensky: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2235.
- 17) K. Kanisawa, J. Osaka, S. Hirono and N. Inoue: J. Cryst. Growth. **115** (1991) 348.
- 18) R. E. Honing, D. A. Karner: RCA Rev. **30** (1969) 285.
- 19) K. Yamada, N. Inoue, J. Osaka and K. Wada: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 622.
- 20) G. R. Bell, J. G. Belk, C. F. McConville and T. S. Jones: Phys. Rev. **B59** (1999) 2947.
- 21) P. M. DeLuca, J. G. C. Labanda and S. A. Barnett: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 1719.
- 22) T. Suzuki, I. Ichimura and T. Nishinaga: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1612.
- 23) V. P. LaBella, D. W. Bullock, Z. Ding, C. Emery, W. G. Harter and P. M. Thibado: J. Vac. Sci. Technol. **A18** (2000) 1526.
- 24) T. Ohachi, J. M. Feng and K. Asai: J. Cryst. Growth **211** (2000) 405.
- 25) K. Asai, J. M. Feng, P. O. Vaccaro, K. Fujita and T. Ohachi: Appl. Surf. Sci. **159/160** (2000) 301.