

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560032

研究課題名（和文）格子不整合薄膜表面構造とナノ構造形成のボンドエンジニアリング

研究課題名（英文）Bond Engineering in Surface Structure and Nano-Structure Formation for Lattice Mismatch Systems

研究代表者

伊藤 智徳（ITO TOMONORI）

三重大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80314136

研究成果の概要（和文）：量子論的アプローチにより、半導体ナノ構造形成に重要な格子不整合薄膜表面を対象に、成長条件である温度、分子線圧力の関数としての表面状態図の理論予測を行うと共に、ナノ構造形成過程について検討した。具体的には、格子不整合系として InAs/GaAs 系を取り上げ、InAs(111)および InAs(001)表面構造予測を行うと共に、成長条件下で安定な表面を対象に In ならびに As の吸着・脱離の振る舞いについて検討した。

研究成果の概要（英文）：Surface structures in lattice mismatch system such as InAs/GaAs are systematically investigated using our ab initio-based approach incorporating beam equivalent pressure and temperature. Adsorption-desorption behaviors of In and As are also clarified on the stable surfaces of InAs(111) and InAs(001) wetting layers under growth conditions. Using these results, elementary processes of nano-structure formation are discussed for stacking fault tetrahedron on InAs(111) and quantum dot on InAs(001) grown on GaAs substrate.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：量子論的アプローチ、格子不整合系、半導体表面構造、状態図、計算科学、ナノ構造、成長機構

## 1. 研究開始当初の背景

半導体表面は多様な再構成構造を呈すること、ナノ構造形成における重要な「場」でもあることから、科学的、技術的視点を問わず実験、理論の両面から多くの研究が行われている。実験的には高エネルギー電子線回折（RHEED）、走査型トンネル顕微鏡（STM）観察を併用することで、特に Si、GaAs における代表的な表面については、それらの構造

と成長条件（温度、分子線圧力）の関連も詳細に調べられている。しかしながら、ナノ構造形成にとって重要な InAs/GaAs に代表される格子不整合系半導体表面に関しては、系統的な検討が不十分な例も多い。一方、理論的には量子論に基づく第一原理計算手法による研究が行われており、方法論さえ確立されれば、任意の半導体についての系統的予測が可能である。しかしながら、通常的第一原理

計算手法は、絶対零度を対象としており、現実的な成長条件での議論への適用は困難である。特に格子不整合系表面での原子の吸着・脱離については、成長条件をも考慮した検討例はなく、ナノ構造形成過程への展開も考えると、温度、分子線圧力といった成長条件の関数として半導体表面構造さらには表面での原子の吸着・脱離を予測する理論手法の適用が不可欠である。

## 2. 研究の目的

温度、分子線圧力等のエピタキシャル成長条件の関数としての格子不整合系半導体表面状態図予測に向けた手法の確立、それらの表面上に形成される積層欠四面体 (SFT)、量子ドット (QD) 等のナノ構造形成過程への展開を研究の目的とする。温度、分子線圧力を考慮するために、気相原子、分子の化学ポテンシャルを計算手法に導入し、第一原理計算と組み合わせて格子不整合系半導体表面での原子、分子の安定性を評価することで表面状態図を作成する。以上の計算結果に基づき、ひずみを内包するぬれ層における特徴的な表面構造さらには表面での原子の振る舞い (吸着・脱離) を明らかにし、SFT、QD 等の各種ナノ構造形成過程における重要な因子を抽出する。以上の結果を、ボンドエンジニアリングの視点から総括し、ナノテクノロジー分野における新ナノ物質創製に資する。

## 3. 研究の方法

SFT 形成において重要な表面である GaAs 基板上 InAs (111)ぬれ層表面を中心に、QD 形成で一般的な InAs(001)ぬれ層表面をも検討対象として、我々が提案した量子統計化学手法に基づく気相原子、分子の化学ポテンシャル計算と吸着エネルギーの第一原理計算 (量子論的アプローチ) により、半導体表面上での原子、分子の吸着・脱離を温度  $T$ 、分子線圧力  $p$  の関数として評価する (図 1)。吸着・脱離による表面原子種と原子配列の変化が生じる  $T$ 、 $p$  を相境界とする状態図を作成する。この手法を用いることで、InAs(111)、

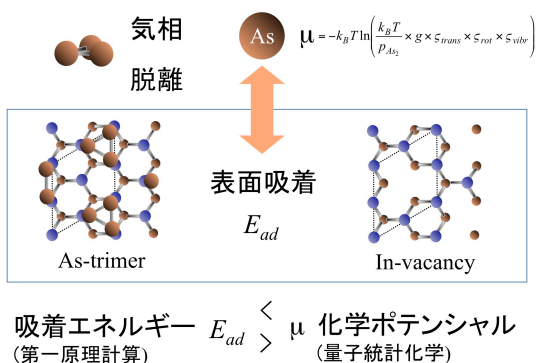


図 1. 量子論的アプローチ

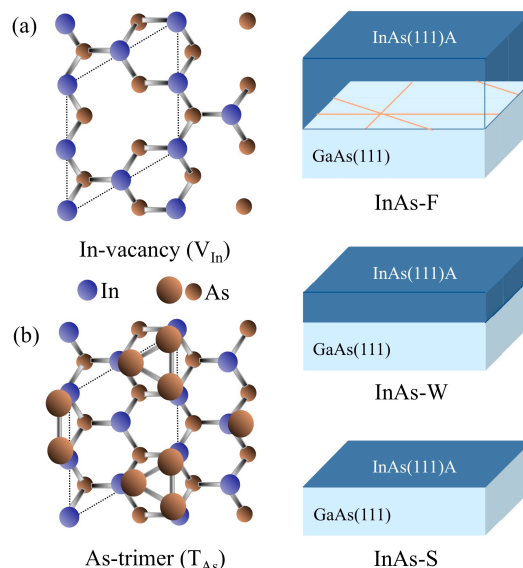


図 2. InAs(111)表面計算モデル

InAs(001)表面状態図および表面上での成長機構に関する検討を行う。計算においては、界面ひずみ、界面原子の影響が顕著な極薄膜層 (InAs-S)、界面ひずみのみを内包する薄膜層 (InAs-W)、界面転位が導入されひずみ緩和した厚膜層 (InAs-F) の3つのモデル (図 2) を考えることで、界面原子、界面ひずみの影響についても検討する。さらにモンテカルロシミュレーションを用いて、表面での原子の吸着、移動、脱離に至る一連の成長素過程を明らかにする。計算結果の物理的解釈においては、ボンドエンジニアリングの観点から、表面ダングリングボンドに注目した電子計数モデル (ECM) を用いて議論を行う。

## 4. 研究成果

### (1) InAs(111)表面構造状態図

図 2 に示した各種 InAs(111)表面を対象とした表面構造状態図計算の結果、As<sub>4</sub>雰囲気、InAs-F (図 3 (a)) および InAs-W (図 3 (b)) に関しては 500-600 K 以下の低温領域では As-trimer 表面 (図 2 (b)) が、それ以上の高温領域では In-vacancy 表面 (図 2 (a)) が安定となることがわかった。一方、格子不整合界面の影響が大きい InAs-S においては、ECM を満たさない特異な As-atom 表面が As-trimer 表面と In-vacancy 表面の中間状態として出現することを新たに見いだした (図 3 (c))。これは、表面 As ダングリングボンド中の電子が、電気陰性度の大きい界面 Ga 原子に移動することによる ECM の破綻を、余剰電子をもつ As 原子の吸着が繕うと同時に、この As 原子が表面 In 原子と強い結合を形成して安定化することに起因している。表面構造状態

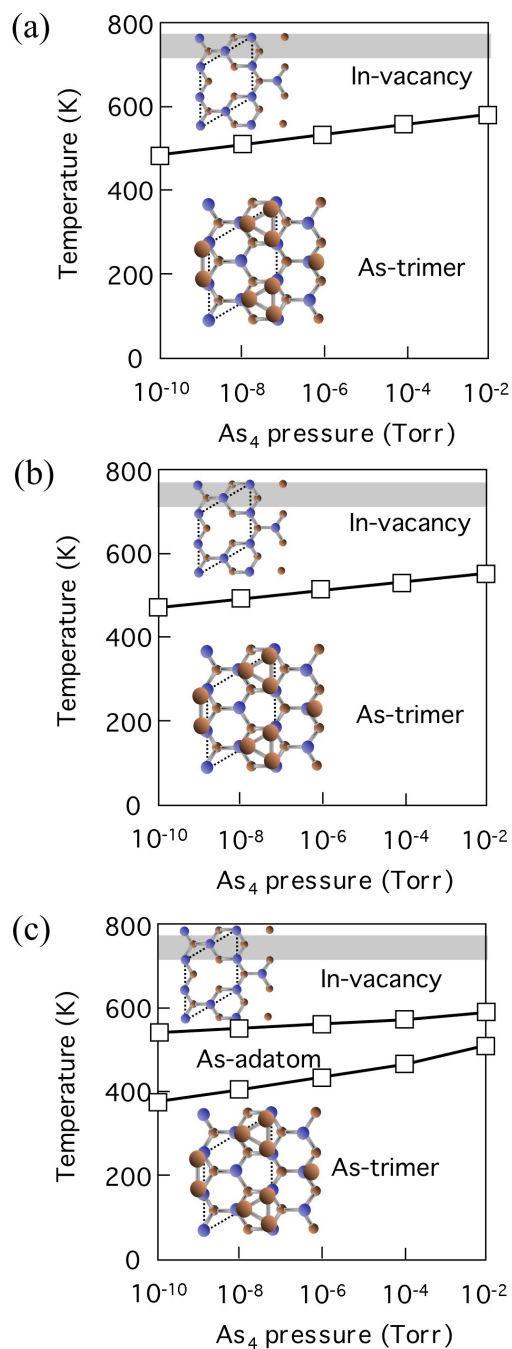


図 3. InAs(111)表面構造状態図

図における、これら InAs-F と InAs-W の類似性と InAs-S の特異性から、格子不整合系の表面構造に対しては、界面におけるひずみよりも InAs-S を特徴づける界面での異種原子の存在が、ぬれ層固有の特異な状況をもたらすことを示唆している。また図 2 から成長条件である温度 750 K 近傍においては、In-vacancy 表面が安定な表面構造であると結論づけられる。

(2) InAs(111)表面での In 原子吸着

成長条件下で安定な In-vacancy 表面での In 原子の吸着エネルギーの膜厚依存性を計算

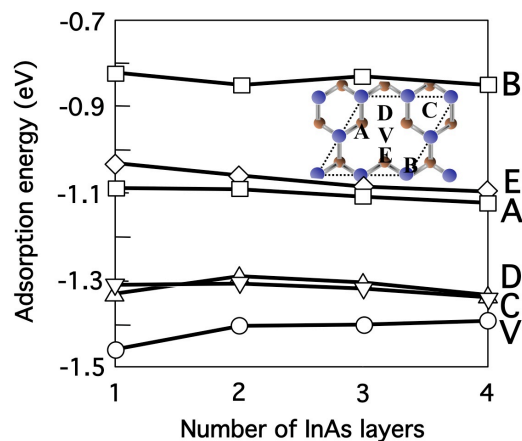


図 4. In 吸着エネルギーの膜厚依存性

した結果、膜厚の増加 (InAs-S から InAs-W への変化) と共に安定吸着サイトが格子位置である V サイトから格子間位置である C, D サイトに変化する傾向にあることを明らかにした (図 4)。実際、膜厚が十分に大きい場合に相当する InAs-W において V サイトと C, D サイトの相対的安定性の逆転を確認している。また InAs-S および InAs-F においては V サイトが、InAs-W においては C, D サイトが In 原子の安定吸着サイトとなることから、格子不整合系における原子吸着に対しては、表面構造の場合と異なり、InAs-W を特徴づける界面ひずみが、ぬれ層固有の特異な状況をもたらしていると考えられる。すなわち以上の結果は、界面原子の影響が無視できるような一定の膜厚において、格子間位置への In 原子の吸着については積層欠陥形成の可能性を意味しており、これまでに明らかにしてきた、積層欠陥形成時に期待されるひずみ緩和と相まって、SFT 形成との関連が示唆される。

(3) InAs(111)表面での成長過程

図 4 に示した負値をもつ吸着エネルギー計算結果は、低温領域での In 原子の吸着は意味するものの、成長条件である高温での吸着を保障するものではない。そこで In 原子の吸着・脱離境界を温度と In 分子線圧力の関数として計算した (図 5)。(a) InAs-F, (b) InAs-W, (c) InAs-S のいずれにおいても、成長条件 (図中灰色部分) は、In 原子の吸着・脱離境界 (図中破線) の上方に位置し、成長条件下では In 原子単体での吸着は起こらないこと、As の同時吸着を考慮することで In 原子の吸着・脱離境界 (図中実線) が成長条件の上方へ移動し、成長が進行することを明らかにした。この現象は、従来提唱してきたセルフサーファクタント効果として理解することができる。すなわち InAs(111)A 最表面は In 原子から構成されていることから、InAs としての化学量論組成を維持するために In 原子吸着に際して As

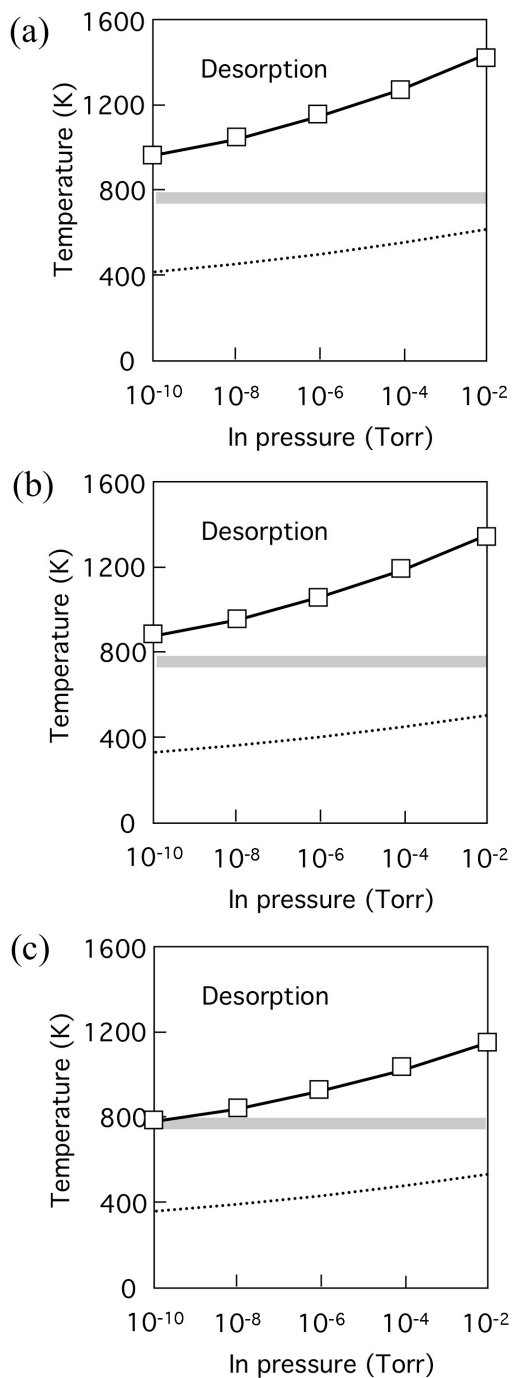


図5. In 原子の吸着・脱離境界

原子の吸着が誘起されると考えられる。その傾向は InAs-S において顕著に認められる (図 5(c))。以上研究成果 (1) から (3) に示した結果は、InAs(111)/GaAs 格子不整合系における異種界面の存在に関連するものであり、とりわけ界面の影響が大きいぬれ層での吸着・脱離等の成長素過程の特異な状況に注目する必要があることを示唆している。

(4) InAs(001)ぬれ層表面

InAs ぬれ層表面の特異な振る舞いの普遍性を確認するために、QD 形成において一般

的な GaAs 基板上に形成された InAs(001)ぬれ層 (InAs(111)における InAs-S に相当) 表面について表面構造状態図ならびに In 原子吸着について同様の検討を行った (図 6)。その結果、成長条件において安定な InAs(001)ぬれ層表面構造は $(2 \times 4)\alpha$  構造であることを明らかにした (図 6(a))。成長条件下、その $(2 \times 4)\alpha$  表面において、InAs-F では In 原子は単体で吸着する (図中一点鎖線)。一方、InAs-S (実線) InAs-W (破線) では吸着しないことを見いだした (図 6(b))。これは異種界面の存在が、InAs(001)ぬれ層の表面構造さらには表面での成長素過程に強く影響していることを意味している。また InAs-S として実験的に見いだされている $(2 \times 3)$  ぬれ層表面でも In 原子単体での吸着は生じないことを確認した。成長前の GaAs 基板表面である GaAs(001)-c $(4 \times 4)$  表面には In 原子単体でも吸着することを考え合わせると、以上の結果は、GaAs 基板上への InAs 成長初期段階とひずみ緩和後の成長最終段階においては、In 原子単体での吸着が成長を支配する一方で、ひずみを内包した InAs ぬれ層表面においては上記と異なる機構で成長が進行することを示唆している。InAs ぬれ層表面での特異な成長機構に関する検討は今後の課題であるが、InAs 供給量に対する表面構造変化の実験結果に基づく、ぬれ層成長過程予備検討の結果、中間段階で出現する $(2 \times 3)$  表面での As 脱離が InAs 成長にとって不可欠な In 原子の吸着をもたらすことを明らかにしている。

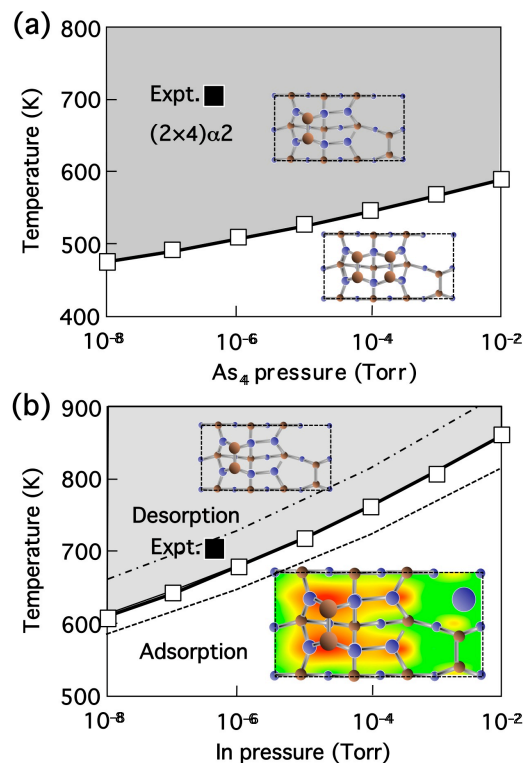


図6. InAs(001)ぬれ層表面の振る舞い

#### (5) まとめ

バンドエンジニアリング概念に基づく量子論的アプローチを核とした計算科学手法により、ナノ構造形成に重要な InAs/GaAs 格子不整合系半導体を対象に、ぬれ層における表面構造予測、さらには吸着・脱離等の成長素過程に関する検討を行った。その結果、成長条件である温度、分子線圧力の関数として、従来考えられていなかった InAs(111)ならびに InAs(001)ぬれ層固有の現象を明らかにした。具体的には、ぬれ層においては In 原子単体での吸着が困難であること、吸着のためには InAs(111)においては As 吸着、InAs(001)においては As 脱離が重要であることを示した。また成長挙動の膜厚依存性についても検討し、InAs(111)/GaAs 系における SFT 形成は InAs-W での格子間吸着サイトでの In 吸着ひいては積層欠陥導入によるひずみ緩和と、InAs(001)/GaAs 系における QD 形成は InAs-S と InAs-F における In 吸着の難易と関連づけられることを示した。また InAs/GaAs 系に加え格子不整合系として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上での窒化過程についても検討した。その結果、窒化条件下において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面での表面 O 原子の脱離に伴う N 原子吸着、その N 原子と表面下の O 原子の置換が一連の過程として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の窒化ひいては AlN 層形成をもたらすことを見いだした。これらの結果は、構成不整合系ぬれ層における成長が、従来の格子整合系で一般的であった吸着が先導する機構によらず、複数の構成原子の吸着・脱離を含む機構によって進行することを示唆している。本研究を通して、これらぬれ層固有の現象をバンドエンジニアリング概念に基づく量子論的アプローチにより見いだしたことで、本計算手法が格子不整合系におけるナノ構造形成機構解明に有効な手法であることを示した。

#### 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 32 件)

1. T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to GaN surfaces: Reconstruction, adsorption, and incorporation", *Semicond. Sci. Technology* 27, 024010-1-9 (2012) 査読有.
2. T. Akiyama, Y. Saito, K. Nakamura, T. Ito, "Stability of nitrogen incorporated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces: Formation of AlN layers by oxygen desorption", *Surf. Sci.* 606, 221-225 (2012) 査読有.
3. T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, "Atomic and electronic structure of CaCO<sub>3</sub> surfaces", *Phys. Rev. B*, 84, 085428-1-10 (2011) 査読有.

4. 秋山亨, 中村浩次, 伊藤智徳, "エピタキシャル成長素過程への量子論的アプローチ" 日本結晶成長学会誌 38, 137-143 (2011) 査読有.
5. T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, "Stability of carbon incorporated semipolar GaN(1-101) surfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 080216-1-3 (2011) 査読有.
6. T. Ito, H. Nakano, T. Akiyama, K. Nakamura, "Empirical potential approach to the epitaxial relationship between AlN thin films and Si(001) substrates", *Phys. Status Solidi C* 8, 1569-1572 (2011) 査読有.
7. T. Ito, T. Kondo, T. Akiyama, K. Nakamura, "Theoretical investigations for the polytypism in semiconductors", *J. Cryst. Growth* 318, 141-144 (2011) 査読有.
8. T. Ito, N. Ishimure, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to adsorption-desorption behavior on the InAs(111)A surface heteroepitaxially grown on GaAs substrate", *J. Cryst. Growth* 318, 72-75 (2011) 査読有.
9. K. Ogasawara, T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to the adsorption behavior of In on InAs wetting layer grown on GaAs(001) substrate", *Phys. Status Solidi C* 8, 245-247 (2011) 査読有.
10. T. Akiyama, Y. Saito, K. Nakamura, T. Ito, "Band alignment tuning in twin-plane superlattice of semiconductor nanowires", *Nano Lett.* 10, 4614-4618 (2010) 査読有.
11. T. Ito, T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to structural modulation of AlN on 4H-SiC(11-20) during MBE growth", *Physica E* 42, 2788-2791 (2010) 査読有.
12. N. Ishimure, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, "Theoretical investigation for the strain effect on surface structure of InAs(111)A", *Physica E* 42, 2731-2734 (2010) 査読有.
13. T. Akiyama, Y. Saito, K. Nakamura, T. Ito, "Surface reconstruction and magnesium incorporation on semipolar GaN(1-101) surfaces", *Phys. Rev. B* 81, 245317-1-6 (2010) 査読有.
14. T. Ito, T. Ito, D. Ammi, T. Akiyama, K. Nakamura, "Theoretical investigations of polytypism in AlN thin films", *Phys. Status Solidi A* 207, 1431-1434 (2010) 査読有.
15. T. Ito, T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based Monte Carlo simulation study for the structural stability of AlN grown on 4H-SiC(11-20)", *e-J. Sur. Sci. Nanotechnology* 8, 52-56 (2010) 査読有.

[学会発表] (計 72 件)

1. 秋山亨, 齊藤康高, 伊藤智徳, 中村浩次, " $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面における窒化初期過程に関する理論検討", 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15 日, 東京.
  2. 秋山亨, "計算科学から見た半導体ナノワイヤの形成機構", 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会 (招待講演), 2012 年 3 月 15 日, 東京.
  3. T. Ito, T. Sugitani, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to elemental growth processes of InAs wetting layer on GaAs (001)", 2<sup>nd</sup> Nano Today Conference, 2011 年 12 月 13 日, Kohara.
  4. Y. Saito, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, "Theoretical investigation for nitrogen-incorporated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces", 6<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science, 2011 年 12 月 13 日, 東京.
  5. T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based investigations for In adatom on the InAs (111)A surface", International Workshop on Atomic-Scale Manipulation and Spectroscopy of Surface and Nanostructures (招待講演), 2011 年 10 月 13 日, 厚木.
  6. 伊藤智徳, 秋山亨, 中村浩次, "GaAs(001) 上 InAs ぬれ層形成過程に関する一考察", 2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 9 月 2 日, 山形.
  7. 伊藤智徳, "化合物半導体の原子レベル表面反応機構", 2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会 (招待講演), 2011 年 8 月 29 日, 山形.
  8. T. Ito, K. Ogasawara, T. Sugitani, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to elemental growth process of In adatom on the InAs wetting layer grown on GaAs", International Conference on Materials for Advanced Technologies, 2011 年 6 月 28 日, Singapore.
  9. 齊藤康高, 秋山亨, 伊藤智徳, 中村浩次, " $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上の窒素吸着に関する量子論的アプローチ", 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24 日, 厚木.
  10. 伊藤智徳, 伊藤巧, 秋山亨, 中村浩次, "GaAs(001)基板上 InAs(111)A 表面に関する理論的検討", 2010 年秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2010 年 9 月 14 日, 長崎.
  11. T. Ito, N. Ishimure, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to adsorption-desorption behavior on the InAs (111)A surface heteroepitaxially grown on GaAs substrate", 16<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth, 2010 年 8 月 9 日, Beijing.
  12. T. Ito, H. Nakano, T. Akiyama, K. Nakamura, "Empirical potential approach to the epitaxial relationship between AlN thin films and Si (001) substrate", 3<sup>rd</sup> International Symposium on Growth of III-Nitrides, 2010 年 7 月 5 日, Montpellier.
  13. K. Ogasawara, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, "Ab initio-based approach to the adsorption behavior for In on InAs wetting layer grown on GaAs(001) substrate", 37<sup>th</sup> International Conference on Compound Semiconductors, 2010 年 5 月 31 日, 高松.
  14. 秋山亨, 伊藤智徳, 中村浩次, "窒化物半導体非極性面の表面構造への量子論的アプローチ", 第 2 回窒化物半導体結晶成長講演会 (招待講演), 2010 年 5 月 14 日, 津.
  15. 伊藤智徳, "結晶成長過程の量子論と成膜プロセス", 日本学術振興会薄膜第 131 委員会研究会 (招待講演), 2009 年 10 月 30 日, 東京.
  16. T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to surface phase diagram calculation for compound semiconductors and its application to epitaxial growth", 2<sup>nd</sup> International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor nanostructures (招待講演), 2009 年 8 月 12 日, 阿南.
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
伊藤 智徳 (ITO TOMONORI)  
三重大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 80314136
  - (2) 研究分担者  
秋山 亨 (AKIYAMA TORU)  
三重大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 40362363