

修士論文

InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における  
エピタキシャル成長機構に関する  
理論的研究

令和元年

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

ナノサイエンス・ナノテクノロジー領域

米本 和弘

# 目次

第 1 章	序論.....	1
第 2 章	計算手法.....	5
2.1	第一原理計算.....	5
2.1.1	密度汎関数法.....	6
2.1.2	擬ポテンシャル法.....	10
2.2	表面系を扱う計算モデル.....	11
2.2.2	計算モデル.....	11
2.2.1	エレクトロンカウンティング(EC)モデル.....	12
2.3	化学ポテンシャル.....	16
2.3.1	固相中の化学ポテンシャル.....	16
2.3.2	気相中の化学ポテンシャル.....	17
2.3.3	表面構造状態図.....	20
2.4	モンテカルロ(MC)法.....	20
2.4.1	メトロポリスモンテカルロ(MMC)法.....	21
2.4.2	カイネティックモンテカルロ(KMC)法.....	21
第 3 章	ぬれ層表面における原子の吸着-脱離の挙動.....	25
3.1	InAs/GaAs(001)-c(4×4)表面における構造変化.....	25
3.1.1	c(4×4)表面における In および As の吸着-脱離の挙動.....	25
3.1.2	(4×4)表面から(2×4)表面への構造変化.....	27
3.1.3	(2×4)表面における In および As の吸着および脱離の挙動.....	28
3.2	(4×3)および(2×4)α2 表面が混在した表面での In 原子の吸着挙動.....	31
第 4 章	ぬれ層表面における薄膜成長過程.....	40
4.1	MMC 法を用いたぬれ層表面における薄膜成長過程.....	40
4.1.1	MMC 計算方法.....	40
4.1.2	ぬれ層表面における In 吸着サイト数の膜厚依存性.....	45
4.2	ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーション.....	49
4.1.1	吸着 In 原子の拡散長に対する表面構造依存性.....	50
4.1.2	ぬれ層表面における吸着 In 原子の拡散長の膜厚依存性.....	51
4.1.3	ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションの膜厚依存性お	

	よび面方位依存性.....	54
第 5 章	総括.....	57
	参考文献.....	60
	謝辞.....	62
	研究業績.....	63
	付録 A.....	65
	付録 B.....	69

# 第1章 序論

半導体材料は多岐にわたる分野で周知されており、パソコンやスマートフォン、発光ダイオード等の様々な製品に応用されていることから現代の社会に欠かせない材料の1つである。その半導体材料の代表的なものとして Si が挙げられ、記憶媒体や集積回路といった半導体デバイスとして応用されている。しかしながら、更なる半導体デバイスの高機能化において Si の物性値はもはや限界に達しているのが現状である。このような状況において近年、半導体ナノ構造がバルク状態にない電子の量子閉じ込め効果によって半導体の様々な性質に変化が現れることから次世代デバイスへの応用に期待されている。中でも、数 nm~数十 nm 径の3次元島状の構造をもつ量子ドットは半導体結晶中の電子や正孔を3次元領域に閉じ込める性質をもち、電子のエネルギー準位を離散化することから量子ドットレーザー[1]や高効率太陽電池[2]への応用が期待されている。

量子ドットの作製方法の1つとして、基板表面に格子定数の異なる材料を成長させ、格子不整合から生じるひずみによって半導体を構成する原子そのものがナノ構造を自発的に形成させる方法がある。この量子ドットの自己組織化を可能にする代表的な系として、InAs/GaAs(001)ヘテロエピタキシャル系が挙げられる。この系は分子線エピタキシャル成長(MBE)法により Stranski-Krastanov (S-K) モードと呼ばれる成長様式の変化をすることで量子ドットを作製することができる[3]。具体的には、図 1.1 のように GaAs 基板と InAs 成長層の間にある約 7%の格子不整合に起因するひずみを内包する二次元層(ぬれ層)を形成したのち、三次元島を形成することで量子ドットを作製することができる。しかしながら、この作製方法には量子ドットのサイズや形状を制御できない問題点があり、その問題解決にはその成長機構の理解とそれにもとづく制御指針の予測が不可欠である。

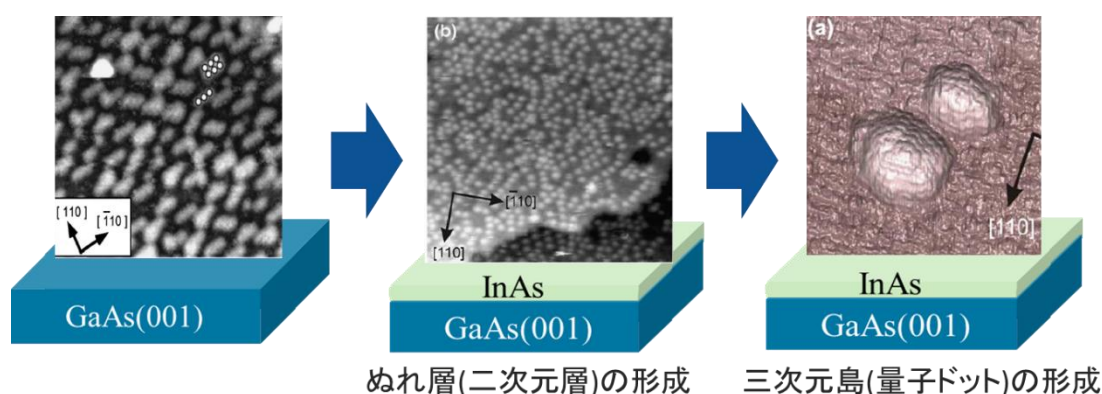


図 1.1 Stranski-Krastanov (S-K) 成長モードの模式図。成長初期過程において二次元層(ぬれ層)を形成し、臨界膜厚を超えると三次元島(量子ドット)を形成する。なお、GaAs 基板表面の STM 像は参考文献[4]、InAs/GaAs(001)ぬれ層表面および量子ドットの STM 像は参考文献[5]から引用している。

InAs 量子ドットの成長の場となるぬれ層に対してはこれまでに様々な観測が行われており、実験報告として数多くの重要な報告がされている。図 1.3 は Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED による InAs ぬれ層表面構造の観測結果[6]を示したものである。この結果は InAs 被覆率に依存して表面構造が変化することを示しており、InAs 成長条件下 ( $T=703\text{ K}$ ,  $p_{\text{As}_4}=7.5\times 10^{-7}\text{ Torr}$ )において、InAs 被覆率が 0.3~1.2 原子層(ML)の範囲では(1×3)表面、1.2~1.4 ML の範囲で(2×3)表面、それ以降では(2×4)表面が出現し、表面構造変化の過程と量子ドット形成の関連性が指摘されている。また、これまでに報告されている走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)観察では様々な表面構造が混在しながら成長することが確認されており[7-9]、特に InAs 被覆率が約 0.76 ML においては、図 1.4 のように InAs の被覆率が 0.67 ML である(4×3)表面および 1.38 ML である(2×4)α2 表面が混在することが観測されている[8]。また、STM その場観察では InAs の被覆率の変化に対する( $n\times 3$ )表面の分布の解析が行われている[10-13]。その結果として、InAs の被覆率が大きくなるにつれて( $n\times 3$ )表面のダイマー長が大きくなり、1.05 ML 程度に達すると( $n\times 3$ )表面が(2×4)表面に変化することで( $n\times 3$ )表面の領域が減少することが報告されている[10]。このように量子ドットに関する成長表面の観察が盛んに行われており、ぬれ層表面において形成される表面構造が量子ドットの形成に関係があることを見出している。しかしながら、量子ドット形成過程における表面構造の変化とそれに伴うナノ構造形成という一連の過程での系統的な解明には至っていないのが現状である。したがって、量子ドットの形成機構を解明するには、各表面構造における成長過程を原子レベルで解析することが不可欠である。

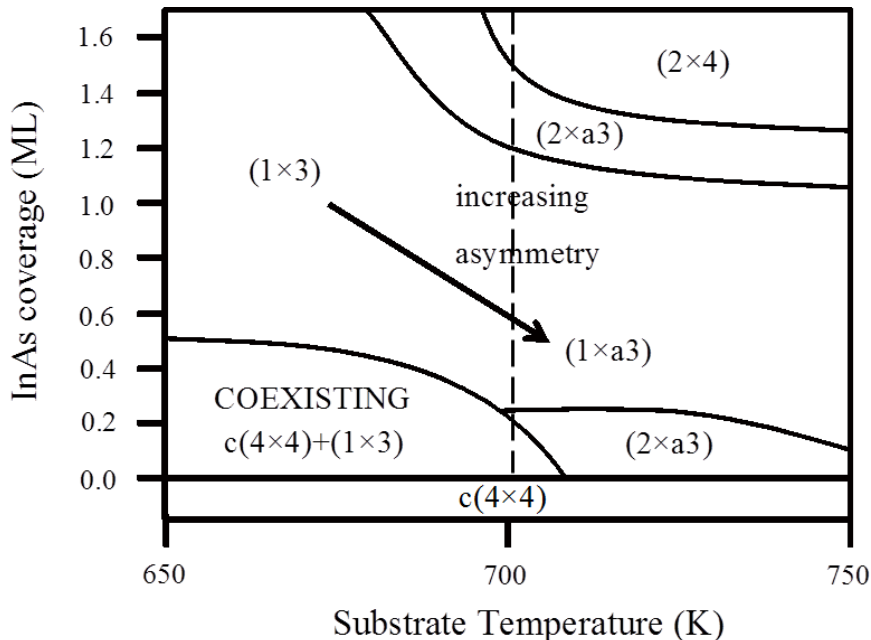


図 1.3 RHEED によって得られた基板温度および InAs の被覆率による GaAs(001)基板における InAs ぬれ層の表面構造状態図。図中の破線は InAs の成長条件[13]を示す。なお、この平衡状態図は参考文献[6]から引用している。

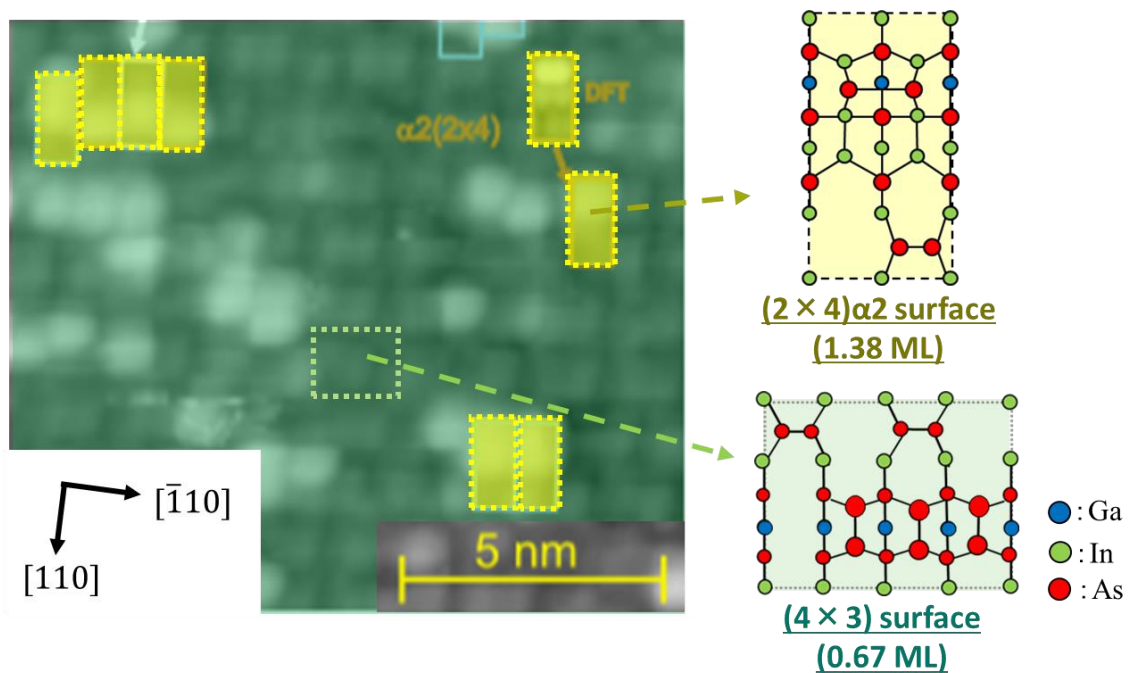


図 1.4 InAs 被覆率が約 0.76 ML での InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における STM 像、(4×3)および(2×4) $\alpha_2$  表面の模式図。緑色の領域は(4×3)表面、黄色の領域は(2×4)  $\alpha_2$  表面にそれぞれ対応している。図中の点線はユニットセルを表している。青丸は Ga, 赤丸は As, 緑丸は In をそれぞれ示している。なお、この STM 像は参考文献[8]から引用している。

理論計算においては第一原理計算を用いた InAs/GaAs(001)系におけるぬれ層表面構造の変化に関する検討が行われている[14-18]。その結果として、実験条件下において(2×3)表面から As-As ダイマーが脱離することで最終的に(4×3)表面が安定になることが明らかにされており[14-15]、(2×3)表面における As ダイマーが周期的に脱離した( $n \times 3$ )表面 ( $n=4,6$ ) が観測されている STM 観察[7]と矛盾しない結果となっている。しかしながら、(4×3)表面において表面ダイマーである As-As ダイマーが In-As ダイマーに置換することによって InAs の成長が進行するものの、InAs 被覆率が 0.96 ML に達すると InAs の成長は進行しないことが指摘されている[16-17]。これは(4×3)および(2×4)表面の混在が観測されている STM 観察[8]と矛盾している。このような状況において近年、第一原理計算に基づく表面エネルギー計算によって 2 つの In-As ダイマーおよび 1 つの As-As ダイマーからなる  $c(4 \times 4)$  表面(0.88 ML)が(4×3)表面および(2×4)表面の中間相として出現し得ることが見出されており、この  $c(4 \times 4)$  表面を経由した(2×4)表面の形成が考えられている[18]。しかしながら、 $c(4 \times 4)$  表面から(2×4)表面への構造変化における具体的な成長過程は未だ明らかにされておらず、その成長過程を理解するには  $c(4 \times 4)$  表面における原子の吸着-脱離の挙動を検討する必要がある。また、これらの理論計算では STM 観察において観測されている表面構造の混在[8]を考慮しておら

ず、この表面構造の混在が原子の吸着-脱離の挙動に対してどのような影響を及ぼすかは未だ解明されていない。このように、ぬれ層表面における表面構造の変化に関する検討はなされていないのが現状である。また、それに伴って各表面構造における原子の吸着-脱離の挙動といった成長素過程と量子ドット形成との関係性は未だ明らかになっておらず、理論的立場におけるぬれ層表面でのエピタキシャル成長機構に関する理解は未だ不十分である。そこで本研究では、InAs/GaAs(001)ぬれ層表面におけるエピタキシャル成長機構の物理的理解を目的として以下の検討を行う。まず、ぬれ層表面における原子の吸着-脱離の挙動を理解するために、 $c(4\times 4)$ 表面から $(2\times 4)$ 表面への構造変化および表面構造の混在を考慮した In 原子の吸着-脱離の挙動を温度および分子線圧力を考慮した量子論的アプローチを用いて検討する。さらに、これらの検討で得られた各表面構造における原子の吸着-脱離の挙動が InAs 薄膜成長および量子ドットの形成に及ぼす影響をモンテカルロ(MC)計算を用いて検討する。具体的には、各表面構造における原子の吸着脱離の挙動を基に InAs 薄膜成長過程を MC 計算を行うことで InAs/GaAs(001)ぬれ層表面上に存在する In 原子の吸着サイト数を解析し、その膜厚依存性を評価することで各表面構造における原子の吸着-脱離の挙動と量子ドット核形成の関係性を議論する。

本論文は5章からなる。第1章「序論」では、GaAs(001)基板上における InAs に関する研究動向を概観し、本研究における目的について示した。第2章「計算手法」では、第3章以降で用いる表面構造変化、In 原子の吸着挙動を解明するために用いる第一原理計算、化学ポテンシャル、吸着エネルギー、計算モデルおよび MC 法について説明する。第3章「ぬれ層表面における原子の吸着-脱離の挙動」では、 $c(4\times 4)$ 表面から $(2\times 4)\alpha 2$ 表面への構造変化の過程および $(4\times 3)$ 表面と $(2\times 4)\alpha 2$ 表面が混在することによる原子の吸着-脱離挙動の変化を表面構造状態図を作成することで解明する。第4章「ぬれ層表面における薄膜成長過程」では、表面構造の混在を考慮した表面における In 原子の吸着-脱離の挙動を表面構造状態図を作成することによって明らかにする。さらに、これまでの結果を基に MC 計算を行うことで InAs 被覆率の変化に伴う In 吸着サイトの数および分布の変化と量子ドット核形成の関係性を議論する。第5章「総括」では、本研究で得られた結果の総括を行う。

## 第2章 計算手法

本章では本研究で用いる計算手法を説明する。計算科学的手法は様々に分類される。例えば、あらかじめ原子配列を仮定し、構造最適化を行うことで系の性質を調べる「静的計算」と結晶成長のような原子配列の時間発展を調べる「動的計算」という分類である。さらに、静的計算の中でも、原子番号や原子価などの基本的な情報を入力すれば計算することができる「非経験的計算」と何らかの物性を再現するように調整されたパラメータを用いることで計算できる「経験的計算」に分類することができる。「経験的計算」の代表的なものとして経験的原子間ポテンシャル法が挙げられる。これは電子と原子核を一体化した原子として扱い、古典的な方程式を解くことで系の凝集エネルギーを求める手法である。一方、「非経験的計算」の代表的なものとして第一原理計算が挙げられる。これは原子を原子核と電子という2種類の粒子からなる集合体として扱い、原子は原子核の周りに電子がシュレディンガー方程式によって決まる電子密度をもって分布している複合粒子として表現することで系の全エネルギーを求める手法である。このように、静的計算では原子の扱い方を変えることで様々な系のエネルギー計算が可能である。しかしながら、これらの静的計算はあくまで平衡状態における系のエネルギー値を求める計算であるため、系の安定性を議論することはできるものの、結晶成長のような動的過程を再現するには静的計算だけでは不十分である。そこで用いられるのが「動的計算」である。「動的計算」の代表的なものとしてMC法がある。この手法は静的計算から得られたデータから確率法則を作成し、それと乱数を比較することで原子配列を決定する手法である。これにより、静的計算だけでは不可能であった動的過程を計算することができる。

本研究ではInAs/GaAs(001)再構成表面系における原子の吸着-脱離の挙動およびInAs薄膜成長の検討を行うため、原子の吸着-脱離を検討する際には静的計算であり非経験的計算に分類される第一原理計算、InAs薄膜成長を計算する際には動的計算であるメトロポリスモンテカルロ(MMC)法およびカイネティックモンテカルロ(KMC)法を採用する。本章では、はじめに第一原理計算について述べ、InAs/GaAs(001)系における全エネルギーの算出方法について説明する。次に、本計算で用いる計算モデルおよびInAs/GaAs(001)表面構造の安定性を評価する方法について説明する。さらに、温度および圧力を考慮した平衡状態における原子の吸着-脱離現象を扱う際に必要である化学ポテンシャルについて説明し、それを用いることで作成される温度および圧力を関数とした表面構造状態図の作成法を示す。最後にInAs薄膜成長過程を計算するためのMMC法およびKMC法について概観する。

### 2.1 第一原理計算

第一原理計算の目的は粒子性と波動性の両方をもつ結晶中での電子の振る舞いをできる限り正確に調べることである。電子は式(2.1)に示すシュレディンガー方程式に従うことが知



られている。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

また、式(2.1)は原子単位を用いて式(2.2)のように書き直すことができる。

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

ここで、原子単位とは  $m=1$ 、 $e=1$  および  $\hbar=1$  となるように長さ、電荷などの単位を規格化する単位である。原子単位系は長さの基準  $1(\text{a.u.})$  は  $1(\text{a.u.})=0.529177(\text{\AA})$ 、エネルギーの基準  $1(\text{Ht.})$  は  $1(\text{Ht.})=27.2116(\text{eV})$  である。しかしながら、結晶のような多電子系では、電子の反対称性の性質によりシュレディンガー方程式が非常に複雑になる。そこで、多電子系の方程式を解くことはせずに、ある近似のもとで数値的に解く手法がとられている。多電子系における近似法は主に2つある。1つはハートリー・フォック(Hartree-Fock)法と呼ばれており、電子の多体波動関数を1つのスレーター行列式で近似する方法である。ハートリー・フォック法は主に量子力学の分野で用いられている。もう1つの近似法は、電子系のエネルギーが全電子密度に依存するという考え、エネルギーが最小となる電子密度を求めることによってシュレディンガー方程式を解く密度汎関数法である。密度汎関数法は Hohenberg と Kohn によって提唱され[19]、Kohn と Sham によって定式化された[20]。この手法は金属、半導体などの物質に対し用いられている。以下に本研究で用いた密度汎関数法および擬ポテンシャル法について説明する。

## 2.1.1 密度汎関数法

密度汎関数法の基礎となる「Hohenberg-Kohn の定理」は次の2つの定理からなる。

1. 縮退のない基底状態の全エネルギーは電子密度  $\rho$  の汎関数として一意に決定される。
2. 基底状態でのエネルギー  $E[\rho]$  で最小化することによって得られる。

以上から基底状態にある多電子系の全エネルギーは、電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数として

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.3)$$

$$U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.4)$$

と表される。ここで、 $\rho(\mathbf{r})$  は全電子密度で、式(2.3)の各項は第1項から順に電子間相互作用のない系での運動エネルギー、外場ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  によるエネルギー、電子間クーロン相互作用エネルギーであり、最後の項が電子の反対称性による交換相互作用および他の全ての寄与を含む交換相関エネルギーである。基底状態の電子密度は式(2.3)が最小となる条件から求められる。

次に、 $\rho(\mathbf{r})$ についての  $E[\rho]$ の変分をとることで、1 電子方程式の導出を行う。すなわち、 $N$  電子系における制約条件

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

のもとで、

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.6)$$

である。変分を行った結果は、有効 1 電子ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとでの 1 電子問題の形で書ける。

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.8)$$

式(2.8)での  $i$  についての和は、スピンの自由度も考慮して  $\varepsilon_i$  の小さい順に電子を  $N$  個まで詰めることによって得られる。式(2.7)での  $\psi_i(\mathbf{r})$  は 1 電子方程式の固有方程式を表し、 $\varepsilon_i$  は固有値を表す。有効 1 電子ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  は、

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.9)$$

と書ける。ここで、 $v_{\text{H}}(\mathbf{r})$  は電子のハートリーポテンシャルを表し、 $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  は  $E[\rho]$  の  $\rho(\mathbf{r})$  についての汎関数微分

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.10)$$

であり、交換相関ポテンシャルと呼ばれる。

以上のように、Kohn と Sham によって、多電子系のシュレディンガー方程式は有効 1 電子ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとで、電子相互作用のない 1 電子問題を解けば良いことが示された。この一連の式(2.7)から式(2.10)は Kohn-Sham 方程式と呼ばれる。

Kohn-Sham 方程式により多電子問題を有効 1 電子問題に書き換えることができたが、交換相関エネルギー  $E_{\text{xc}}[\rho]$  およびその  $\rho(\mathbf{r})$  についての汎関数微分  $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  は定まらないままである。しかし、これらの正式な表式を得ることは多電子問題を厳密に解くことになるため、一般的には不可能である。そこで空間的に電子密度が変動していても、その変動がゆるやかであって、局所的に位置  $\mathbf{r}$  の近辺ではその点の電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  と同じ電子密度をもつ一様な電子ガスとみなすことができるものと近似する。この近似は局所密度近似(LDA)と呼ばれる。局所密度近似を行うと交換相関エネルギー  $E_{\text{xc}}[\rho]$  は電子密度  $\rho$  の一様な電子ガスの粒子当たりの交

交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}[\rho]$ を用い、 $\rho$  に  $\rho(\mathbf{r})$  を代入して、

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

で評価できる。したがって、式(2.10)で与えられる交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\mathbf{r})$  は

$$\begin{aligned} v_{xc}(\mathbf{r}) &= \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \\ &= \left( 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

で与えられる。このようにして、 $\rho(\mathbf{r})$  についての変分操作は単に  $\rho$  についての微分操作に置き換えることができる。このように実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\varepsilon_{xc}\rho(\mathbf{r})$  が分かればよいということになる。交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}\rho(\mathbf{r})$ の具体的な表式を与えるために、交換相関エネルギーを交換部分  $\varepsilon_x\rho(\mathbf{r})$  と相関部分  $\varepsilon_c\rho(\mathbf{r})$  に分けると次式が得られる。

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho), \quad (2.13)$$

この分割に従って、交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\mathbf{r})$  も

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

のように分割する。交換部分  $\varepsilon_x\rho(\mathbf{r})$  は、

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.15)$$

で与えられる。ただし、ここではスピン分極をしていない場合を仮定している。したがって、交換ポテンシャル  $v_x(\mathbf{r})$  は、式(2.11)に式(2.13)および式(2.14)を用いて

$$v_x = -2 \left[ \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.16)$$

となる。

一方、相関部分  $\varepsilon_c\rho(\mathbf{r})$  については、多くの局所密度関数に対する計算に対しては、Ceperley と Alder による量子モンテカルロ法に基づく計算結果を解析的にフィットしたものが用いられている[21,22]。本研究においてもこれを用いる。Perdew と Zunger によると、低い電子密度における極限( $r_s \gg 1$ )において

$$\varepsilon_c(\rho) = \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}, \quad (2.17)$$

と表すことができる。ここで  $r_s$  は 1 個の電子に占める球の半径であり、

$$\frac{4\pi}{3} (r_s)^3 = \frac{1}{\rho}, \quad (2.18)$$

で定義される。パラメータ  $\gamma$ 、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$  の値を表 2.1 に示す。さらに、式(2.12)~式(2.14)を用い

ることにより、相関ポテンシャル  $v_c(\mathbf{r})$  は次式で表される。

$$v_c(\mathbf{r}) = \left[ \left( 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_c(\rho) \right]_{\rho=\rho(\mathbf{r})}, \quad (2.19)$$

高い電子密度の極限 ( $r_s > 0$ ,  $r_s \approx 0$ ) において  $\varepsilon_c(\rho)$  は、

$$\varepsilon_c(\rho) = A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s, \quad (2.20)$$

であり、このときの相関ポテンシャル  $v_c(\mathbf{r})$  は、

$$v_c(\mathbf{r}) = A \ln r_s + \left( B - \frac{1}{3}A \right) + \frac{2}{3}Cr_s \ln r_s + \frac{1}{3}(2D - C)r_s, \quad (2.21)$$

である。パラメータ  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  を表 2.1 に示す。

表 2.1 一様な電子ガスに対しての Ceperley-Alder による量子モンテカルロ計算結果から得られたフィッティングパラメータ [21]。

Parameters	Values
$\gamma$	-0.1423
$\beta_1$	1.0529
$\beta_2$	0.3334
$A$	0.0311
$B$	-0.0480
$C$	0.0020
$D$	-0.0116

近年では、さらに交換相関エネルギーに対して電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  とともに密度勾配  $d\rho/d\mathbf{r}$  に対する依存性の効果を考慮する近似法が開発されてきた。この近似法を一般化密度勾配近似法 (GGA 法) と呼ぶ。GGA 法では交換相関エネルギーは

$$E_{xc}[\rho, \nabla \rho(\mathbf{r})] \approx \int f(\rho, \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.22)$$

のように電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  とその密度勾配  $d\rho/d\mathbf{r}$  の汎関数として表される。この近似では、一様な電子ガスでない場合の交換相関項も扱うことができるので、局所密度近似法よりも近似の信頼性は高くなっている。本研究では、Perdew、Burke および Emzerhof が提案し、研究者らに頭文字と発表年から PBE96 と呼ばれる GGA 法を用いた [23,24]。

## 2.1.2 擬ポテンシャル法

密度汎関数法によって、多電子問題を有効 1 電子問題に書き換えることができること、そして、そのときのポテンシャルが有効 1 電子ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  として与えられることを前説で示した。ここでは、波動関数を展開する基底関数および外場ポテンシャル  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  について説明する。

基底関数としては様々なものが使われており、その違いにより平面波基底法、OPW(Orthogonal Plane Wave)法、APW(Augmentend Plane Wave)法、グリーン関数法などがある。外場ポテンシャルとしては、全電子ポテンシャルと擬ポテンシャルの 2 種類に分けられる。本研究で扱うような動的過程を含めた半導体表面を扱う場合には、平面波基底法と擬ポテンシャルの組み合わせを用いることが多い。本研究においてもこれを採用する。平面波展開された基底はブロッホの定理を満たす。基底を平面波で展開すると波動関数  $\psi_j(\mathbf{r})$  は

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j, \mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}], \quad (2.23)$$

である。ここで、 $C_{j, \mathbf{k}+\mathbf{G}}$  展開係数、 $\mathbf{k}$  は波数ベクトル、 $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトルである。

次に擬ポテンシャルについて説明する。擬ポテンシャルとは、原子核とイオン芯をひとまとめに考えた擬原子と価電子の相互作用ポテンシャルである。擬ポテンシャルを用いる動機は、激しく振動する内殻状態の波動関数を平面波展開する場合、非常に多くの平面波が必要になるためである。内殻にある電子状態は、結晶であっても孤立原子であってもほとんど変わらない。実際に固体の性質を決めているのは電子全体ではなく価電子である。初期の擬ポテンシャルは、実験データを利用するなど半経験的なものであったが、Hamann らによって提案された擬ポテンシャルが実験を使わない非経験的な Ge の擬ポテンシャルであった [25]。この擬ポテンシャルはノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれる。ノルム保存擬ポテンシャルは内殻の外の領域  $r > r_c$  ( $r_c$  は内殻領域の半径) では価電子状態の真の波動関数に一致し、 $r > r_c$  では節(node)をもたない波動関数を与える。また、有効 1 電子ポテンシャルを求めたとき、 $r > r_c$  の領域では真のポテンシャルに一致しなければならない。そのためには、 $r > r_c$  での擬波動関数  $\psi_{\text{ps}}(\mathbf{r})$  のノルムが真の波動関数  $\psi_t(\mathbf{r})$  のノルムと一致していることが静電ポテンシャルを正しく与えるには必要である。したがって、ノルム保存擬ポテンシャルは次の条件を満足しなければならない。

1. 価電子状態の波動関数が  $r > r_c$  で節をもたない。
2.  $r > r_c$  では  $\psi_{\text{ps}}(\mathbf{r}) = \psi_t(\mathbf{r})$ .
3. ノルム保存の条件  $\int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} |\psi_{\text{ps}}(\mathbf{r})|^2 = \int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} |\psi_t(\mathbf{r})|^2$ .

しかしながら、B、C、N および O といった第二周期の元素では 2s、2p 軌道は、また遷移金

属元素などでは d や f 軌道が価電子軌道として現れるが、これらの価電子軌道における電子は原子核周辺に強く局在しているために平面波基底では非常に高い周波数成分まで必要となり、計算量が膨大となる。そこで、ノルム保存の条件を厳格に適用しないことによって、高い周波数成分を必要としない擬ポテンシャルが利用されている。この擬ポテンシャルは超ソフト擬ポテンシャルと呼ばれている。本研究では、Ga、As および In のポテンシャルについてノルム保存擬ポテンシャルを使用する[26]。

## 2.2 表面系を扱うモデル

### 2.2.1 計算モデル

本研究では、GaAs(001)基板による格子拘束および InAs/GaAs 界面の影響を考慮した InAs/GaAs(001)系を計算モデルとして採用する。表面構造としては、図 2.5 に示すような新たに提案された表面構造である c(4×4)表面[18](図 2.5(a)参照)、理論計算[14-17]で明らかにされた InAs の被覆率が 0.96 ML における(4×3)表面(図 2.5(b)参照)、STM 観察[8]で観測されている(2×4) $\alpha_2$  表面構造(図 2.5(c)参照)、1 つの(4×3)表面(0.96 ML)と 2 つの(2×4) $\alpha_2$  表面が混在した(4×7)表面構造(図 2.5(d)参照)を用いる。なお、これらの表面構造はユニットセルを境界として表面平行方向に周期性をもった無限系のブロッホの定理を適用している。

また、電子状態計算ではバルクの場合とは異なり、垂直方向に関しての並進対称性が破れているため、再構成された表面構造特有の電子状態をとる。これによりブロッホの定理が使えない。これを回避するための計算モデルとして周期スラブ模型(repeated-slab model)が使われている。その例として、InAs/GaAs(001)-c(4×4)表面系の断面図を図 2.6 に示す。この図のように表面垂直方向に対して十分な膜厚のスラブを表面垂直方向にある程度の距離をおいて配置することにより、表面垂直方向に仮想的な周期性を課す。これにより表面垂直方向にもブロッホの定理が適用できるため、表面構造の最適化計算が可能となる。しかしながら、InAs/GaAs(001)表面などの極性半導体表面の研究に周期スラブ模型を用いる場合、表面垂直方向に対して周期的に配置された 2 つの表面がスラブを通じて相互作用する問題がある。この問題点を解決する手法として、周期スラブ模型の下端を仮想水素原子(非整数個の電荷)で終端する手法がある。こうすることで下端水素側を仮想的なバルクとして取り扱うことができる。さらに、水素終端することにより計算時間を短縮できるという利点もある。以上から、本研究における表面垂直方向に関するスラブモデルとして、表面垂直方向である[001]方向に 1 層の水素を終端させた 6 原子層の GaAs とその上に 3 層の InAs、約 10 Å の真空層を単位とする周期スラブ模型を採用する。なお、水素終端に用いた水素は原子価 0.75 の擬水素とする[27]。

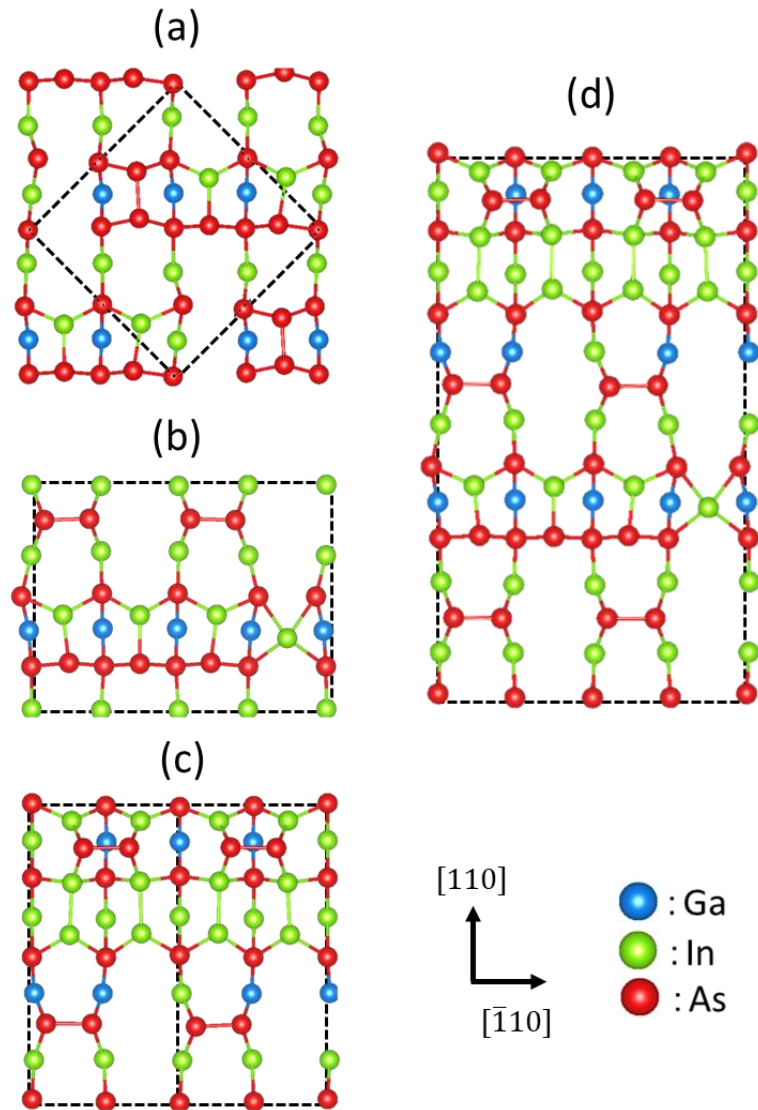


図 2.5 InAs/GaAs(001)系における表面構造である(a)c(4×4)表面、(b)InAs の被覆率が 0.96 ML における(4×3)表面、(c)(2×4) $\alpha_2$  表面および(d) 1 つの(4×3)表面と 2 つの(2×4) $\alpha_2$  表面が混在した(4×7)表面の上面図。図中の点線はユニットセルを表しており、青丸は Ga, 赤丸は As, 緑丸は In をそれぞれ示している。

## 2.2.2 エレクトロンカウンティング(EC)モデル

本研究で扱う InAs/GaAs(001)ぬれ層表面はダングリングボンド中の電子の存在によって不安定となるため、図 2.5 に示すように自身を安定化させようとダイマーを形成することで理想表面から再構成表面へと変化する。この特性からダングリングボンド中の電子に着目し、その電子数を計算するだけで半導体表面の安定性を議論できる規則がある。この規則は

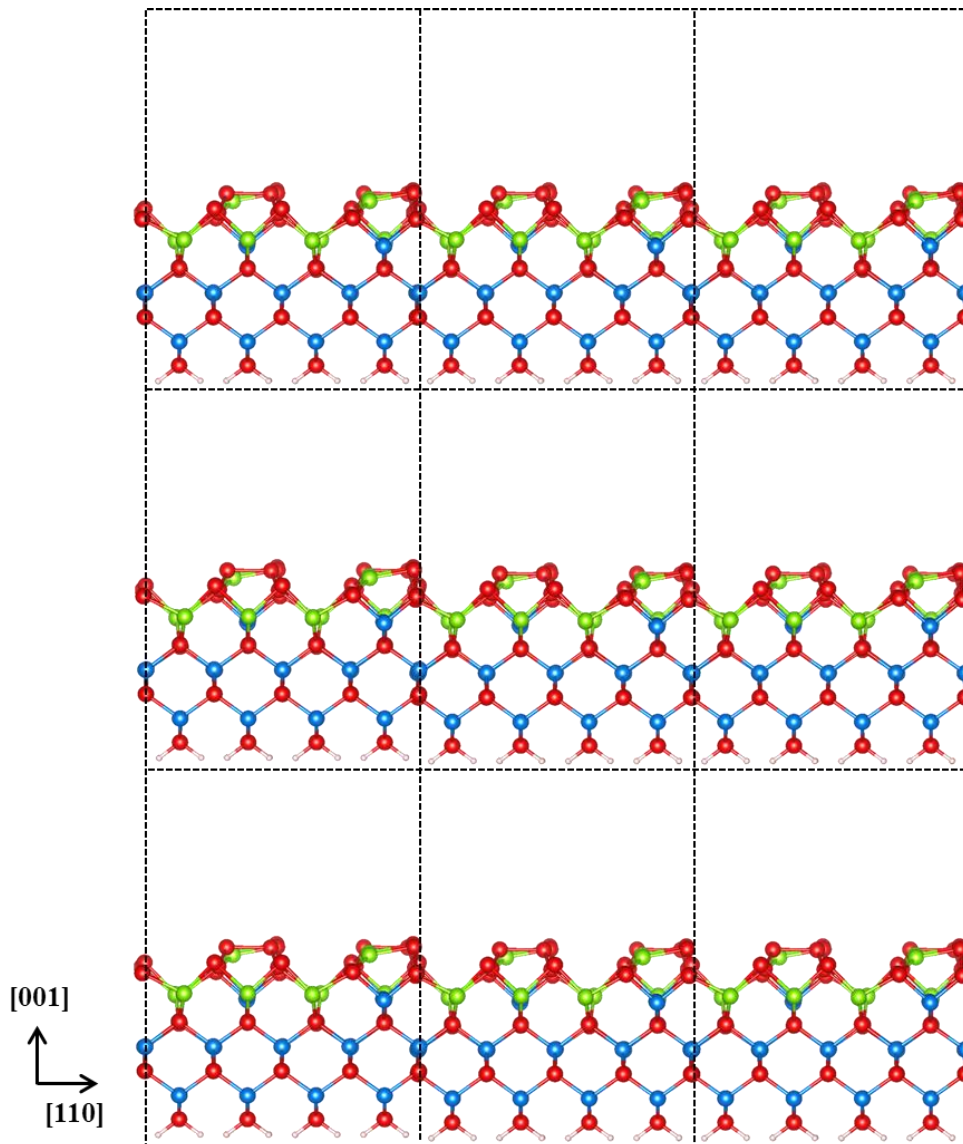


図 2.6 InAs/GaAs(001)-c(4×4)表面系の断面図。本研究における表面垂直方向に関するスラブモデルとして、表面垂直方向である[001]方向に1層の水素を終端させた6原子層のGaAsとその上に3層のInAs、約10 Åの真空層を単位とする周期スラブ模型を採用する。なお、水素終端に用いた水素は原子価0.75の擬水素とする[27]。図中の点線はユニットセルを表しており、青丸はGa、赤丸はAs、緑丸はIn、橙丸は擬水素をそれぞれ示している。

電子数を計算することからエレクトロンカウンティング(EC)モデルと呼ばれる[28,29]。

まず、InAsを例としてECモデルの概説をする。In原子とAs原子はそれぞれ3個と5個の価電子をもち、 $sp^3$ 混成軌道のもつ強い方向性により、4本のボンドを形成する。そして、これら2種類の原子が閃亜鉛鉱構造の結晶を構成すると、結晶中ではボンドにIn原子とAs



原子からそれぞれ平均して 0.75 個、1.25 個の電子が供給され、電子が 2 個含まれるボンドを形成する。ところが、結合する相手をもたないダングリングボンドには、0.75 個と 1.25 個という非整数個の電子が含まれることになる。また、図 2.7 に示すように、In 原子の  $sp^3$  混成軌道のエネルギー  $\varepsilon_h(\text{In})$  は、As 原子の  $sp^3$  混成軌道のエネルギー  $\varepsilon_p(\text{As})$  より高い。したがって、In ダングリングボンドは非占有、As ダングリングボンドは 2 個の電子で占有され、表面の安定化が起こる。このようにダングリングボンド中に存在する電子数の過不足を勘定することで表面の安定性のある程度できる法則が EC モデルである。また、 $sp^3$  混成軌道のエネルギー  $\varepsilon_h$  は

$$\varepsilon_h = (\varepsilon_s + 3\varepsilon_p) / 4, \quad (2.29)$$

で表され、 $\varepsilon_s$  および  $\varepsilon_p$  はそれぞれ s 軌道および p 軌道のエネルギー準位である。表 2.2 に各原子軌道および  $sp^3$  混成軌道におけるエネルギー準位の値を示す[30]。

実際に図 2.8 に示される InAs/GaAs(001)-c(4×4)表面を例として EC モデルを適用してみる。図 2.8 から As のダングリングボンドはユニットセル当たり 8 つ存在していることから不足している電子数は 6 つと算出できる。一方、In のダングリングボンドはユニットセル当たり 2 つあり、As-As ボンドはユニットセル当たり 9 本存在していることから過剰な電子数も 6 つと算出できる。以上の計算から、この表面構造における電子の過不足は 0 であり、この

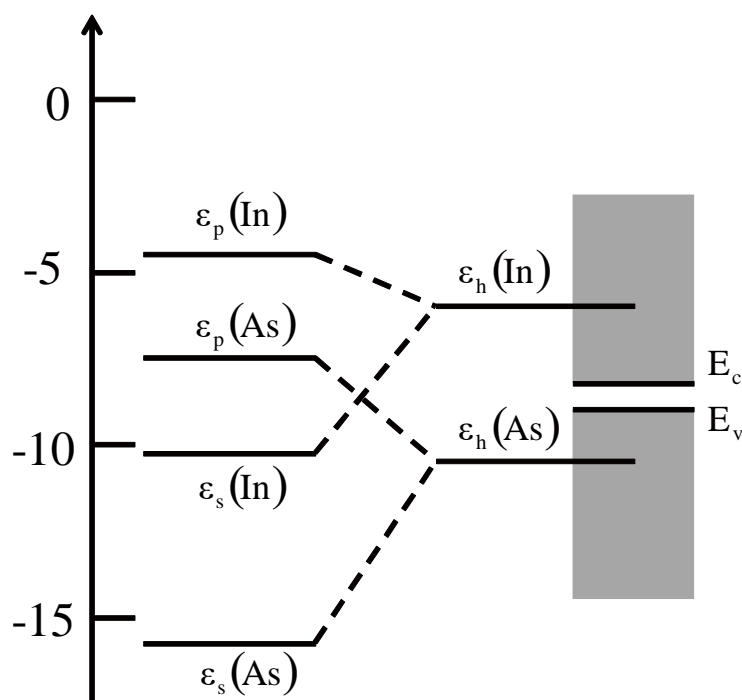
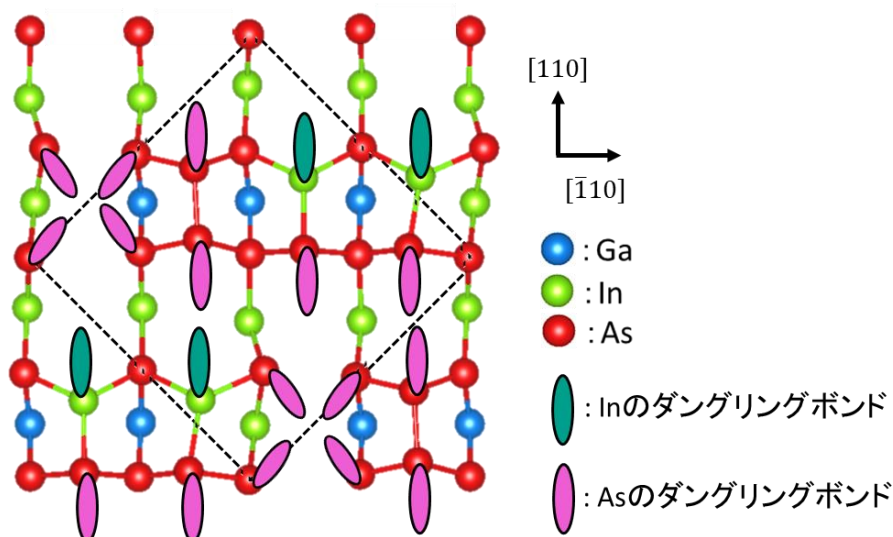


図 2.7 InAs の  $sp^3$  混成軌道のエネルギー準位を表す模式図。

表面におけるダングリングボンド中には電子が存在しないことから InAs/GaAs(001)-c(4×4) 表面は EC モデルを満たすといえる。

表 2.2 各原子軌道および  $sp^3$  混成軌道におけるエネルギー準位の値。  $\epsilon_h$ 、  $\epsilon_s$  および  $\epsilon_p$  は各原子における s 軌道、 p 軌道および  $sp^3$  混成軌道をそれぞれ示している。

エネルギー(eV)	In	As
$\epsilon_s$	-10.12	-17.33
$\epsilon_p$	-4.69	-7.91
$\epsilon_h$	-6.05	-10.27



- 不足している電子数(ユニットセル当たり)  
 $3/4 \times 8 = 6$
- 過剰な電子数(ユニットセル当たり)  
 $3/4 \times 2 + 1/2 \times 9 = 6$
- 電子の過不足(ユニットセル当たり)  
 $6 - 6 = 0$

図 2.8 InAs/GaAs(001)-c(4×4)表面における EC モデルを適用した模式図。EC モデルによって見積もられたこの表面における電子の過不足は 0 であり、この表面は EC モデルを満たしている。図中の点線はユニットセルを表しており、青丸は Ga、赤丸は As、緑丸は In、緑楕円は In 原子のダングリングボンド、桃色の楕円は As 原子のダングリングボンドをそれぞれ示している。

## 2.3 化学ポテンシャル

### 2.3.1 固相中の化学ポテンシャル

固相中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{solid}}$ は第一原理計算によって求めた吸着エネルギー $E_{\text{ad}}$ を用いて算出する。第一原理計算は温度を考慮しない0 Kにおける計算であるが、温度を考慮した正確な $\mu_{\text{solid}}$ と0 Kにおける $E_{\text{ad}}$ の差は高々数十 meV 程度であり[31]、eV オーダーの吸着エネルギーに比べて十分に小さい。したがって、第一原理計算から算出した吸着エネルギーの値を固相中の化学ポテンシャルとして用いることによる結果の定量性への影響は無視できると考えられる。吸着エネルギー $E_{\text{ad}}$ は原子が外部から固体表面に吸着し、安定化されたときに発生するエネルギー利得であり、図 2.3 に示すように吸着エネルギーは吸着後の全エネルギー ( $E_{\text{sub+atom}}$ ) と吸着前の全エネルギー ( $E_{\text{sub}} + E_{\text{atom}}$ ) との差であるため、

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{sub+atom}} - (E_{\text{sub}} + E_{\text{atom}}), \quad (2.24)$$

と導出される。ここで、 $E_{\text{sub}}$ および $E_{\text{atom}}$ はそれぞれ基板の全エネルギーおよび孤立原子(分子)の全エネルギーをそれぞれ示している。

また、本研究では InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における吸着エネルギーの等高線図を作成するため、その作成方法を図 2.9 に示す InAs の被覆率が 0.96 ML における(4×3)表面を例にして説明する。まず、図 2.9 に示す青色の点線のように(4×3)表面のユニットセルを[110]および $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に 0.5 格子間隔で区切る。この点線の交点における面内方向の座標が吸着原子の吸着サイトの面内方向の座標となる。そして、各吸着サイトにおける面内方向の座標を固定し、各吸着サイトにおける吸着エネルギーを算出することでエネルギー等高線を作成することができる。なお、構造緩和をする際には吸着原子が表面垂直方向に移動もしくは他の原子が移動をすることで構造最適化を行う。

本計算では図 2.6(b)に示す InAs の被覆率が 0.96 ML における(4×3)表面、図 2.6(c)に示す(2×4) $\alpha_2$  表面および図 2.6(d)に示す1つの(4×3)表面(0.96 ML)と2つの(2×4) $\alpha_2$  表

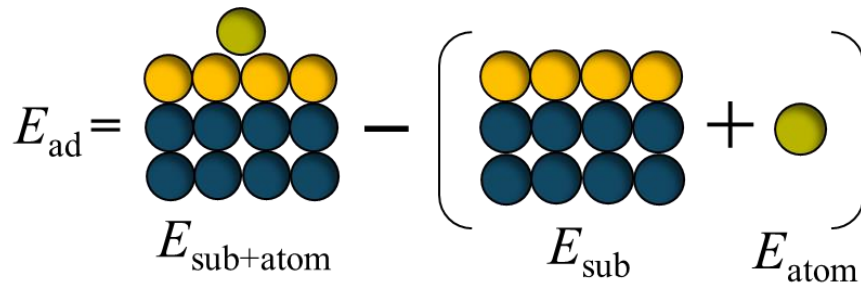


図 2.1 吸着エネルギー算出方法の概略図。

面が混在した(4×7)表面における吸着エネルギーの等高線図を作成しており、各表面構造において計算した吸着サイトの数は、(4×3)表面では 30 箇所、(2×4)α2 表面では 64 箇所、(4×7)表面では 85 箇所となっている。なお、図 2.8 の黄色丸で示すような吸着サイトは表面の対称性により等価なサイトとなるため、どちらか一方の吸着サイトで得られた吸着エネルギーの値を用いる。

### 2.3.2 気相中の化学ポテンシャル

化学ポテンシャルとは 1 原子(分子)あたりのギブス自由エネルギーであり、気相状態の In 原子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{In}}$ およびAs<sub>4</sub>分子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{As}_4}$ は以下の式で与えられる。

$$\mu_{\text{In}} = -k_B T \ln \left[ \frac{k_B T}{p_{\text{In}}} g \zeta_{\text{trans}} \right], \quad (2.25)$$

$$\mu_{\text{As}_4} = -k_B T \ln \left[ \frac{k_B T}{p_{\text{As}_4}} g \zeta_{\text{trans}} \zeta_{\text{rot}} \zeta_{\text{vib}} \right], \quad (2.26)$$

$$\zeta_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right), \quad (2.27)$$

$$\zeta_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_B k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_C k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.28)$$

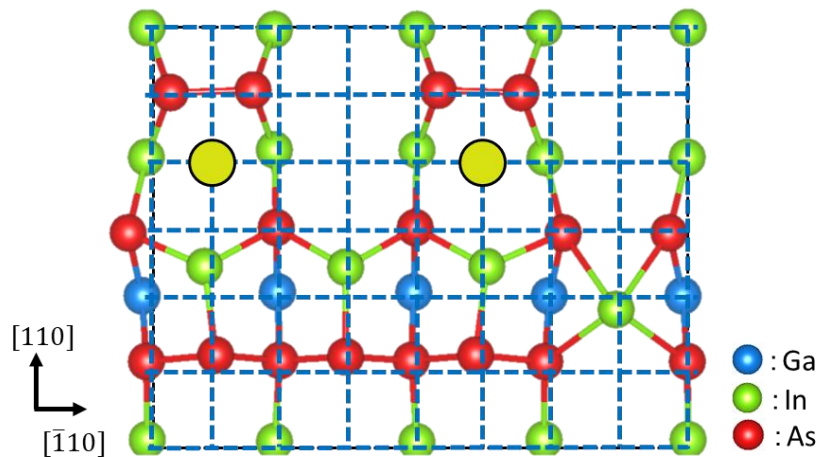


図 2.9 InAs/GaAs(001)-(4×3)表面におけるメッシュの模式図。青色の点線は(4×3)ユニットセルを[110]および[1 $\bar{1}$ 0]方向に 0.5 格子間隔で区切ったものであり、黄色丸は表面構造の原子配列上、吸着エネルギーが等価になる吸着サイトを表している。青丸は Ga, 赤丸は

As, 緑丸は In をそれぞれ示している。

ここで、 $\zeta_{\text{trans}}$  および  $\zeta_{\text{rot}}$  はそれぞれ並進および回転を表す分配関数であり、 $k_B$ 、 $g$ 、 $m$ 、 $h$ 、 $T$ 、 $p$ 、 $\sigma$  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( $g = 4$ ) [32]、原子(分子)の質量、プランク定数、温度、圧力および回転子の対象因子である。 $\sigma$  は  $\text{As}_4$  分子が正四面体構造をとることから 12 とした [33]。 $I_A$ 、 $I_B$  および  $I_C$  は主慣性能率であり、 $\text{As}_4$  分子に対して任意に  $x, y, z$  軸をとった場合の慣性モーメントである。そのため、図 2.2 のように  $x, y, z$  軸をとると各軸に対する慣性モーメントは等しくなるので以下の式で表すことができる ( $r = 1.2175 \text{ \AA}$ )。

$$I_{A,B,C} = m_I r^2. \quad (2.29)$$

振動の分配関数  $\zeta_{\text{vibr}}$ 、振動のエネルギー準位  $E_n$  は、

$$\zeta_{\text{vibr}} = \prod_{i=1}^6 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}, \quad (2.30)$$

$$E_n = n + \frac{1}{2} h\nu, \quad (2.31)$$

となり、 $\zeta_{\text{vibr}}$  は (2.31) を用いて

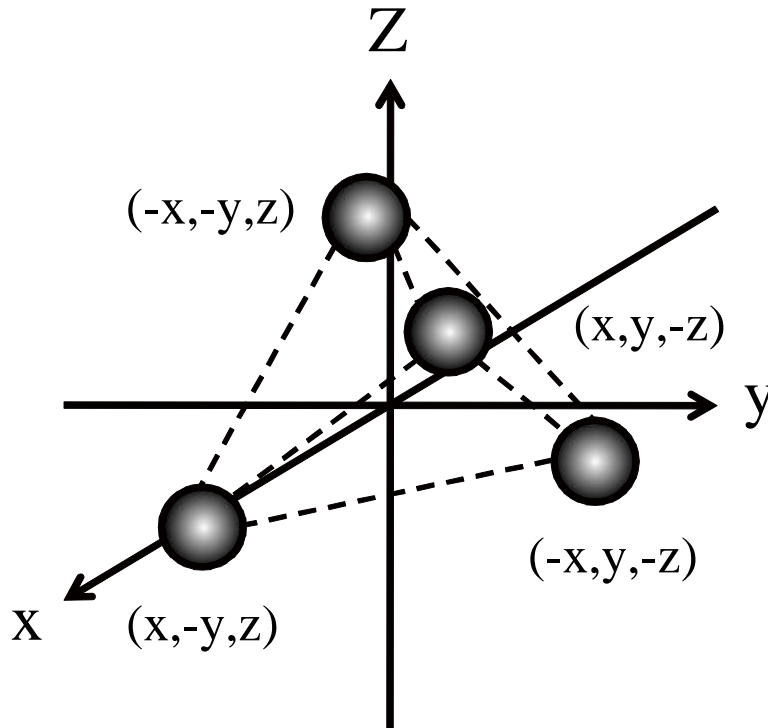


図 2.2  $\text{As}_4$  正四面体構造。座標の  $(x, y, z)$  は、任意の値とする。

$$\zeta_{\text{vibr}} = \prod_{i=1}^6 \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}}, \quad (2.32)$$

と書き換えられる。ここで、正四面体構造の振動モードは  $A_1$ 、 $T_2$  および  $E$  の 3 種類あり、それらを図 2.3 に示す。図から正四面体構造の振動モードは  $A_1$  は 1 つ、 $T_2$  は 3 つ、 $E$  は 2 つあるので、式(2.32)は式(2.33)のように表される。

$$\zeta_{\text{vibr}} = \left( \frac{e^{-\frac{h\nu(A_1)}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu(A_1)}{k_B T}}} \right) \left( \frac{e^{-\frac{h\nu(T_2)}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu(T_2)}{k_B T}}} \right)^3 \left( \frac{e^{-\frac{h\nu(E)}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu(E)}{k_B T}}} \right)^2. \quad (2.33)$$

式(2.28)における  $\nu(A_1)$ 、 $\nu(T_2)$ 、 $\nu(E)$  は、 $As_4$  分子の振動数であり、実験結果[34,35]より  $\nu(A_1)=340\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu(T_2)=250\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu(E)=200\text{cm}^{-1}$  とした。

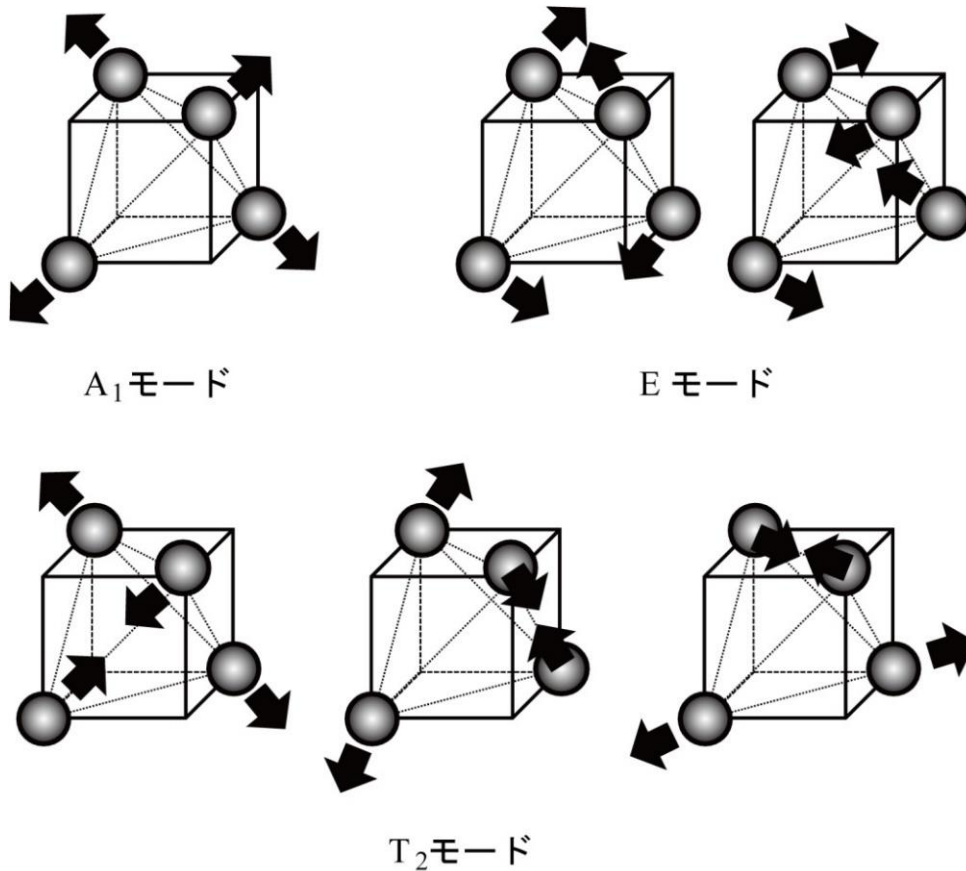


図 2.3  $As_4$ 分子の振動モード。

### 2.3.3 表面構造状態図

表面構造状態図は第一原理計算により得られた固相中での原子の化学ポテンシャル $\mu_{\text{solid}}$ と前節で導出した気相中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{gas}}$ を比較することによって、図 2.4 のように作成することが可能である[36]。具体的には、式(2.25)あるいは式(2.26)を用いて温度および圧力を変化させながら $\mu_{\text{gas}}$ を算出し、 $\mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{solid}}$ となる温度および圧力を定めていく。得られた境界線から $\mu_{\text{solid}} < \mu_{\text{gas}}$ となる成長条件では供給原子の吸着し、 $\mu_{\text{solid}} > \mu_{\text{gas}}$ 成長条件では供給原子が脱離すると判定することで吸着-脱離の挙動を明らかにする。

## 2.4 モンテカルロ(MC)法

MC 法とは乱数を用いた数値計算方法の総称であり、乱数を利用することで系の状態変化を決める手法である。本節では、本研究で扱う MMC 法および KMC 法を概観する。

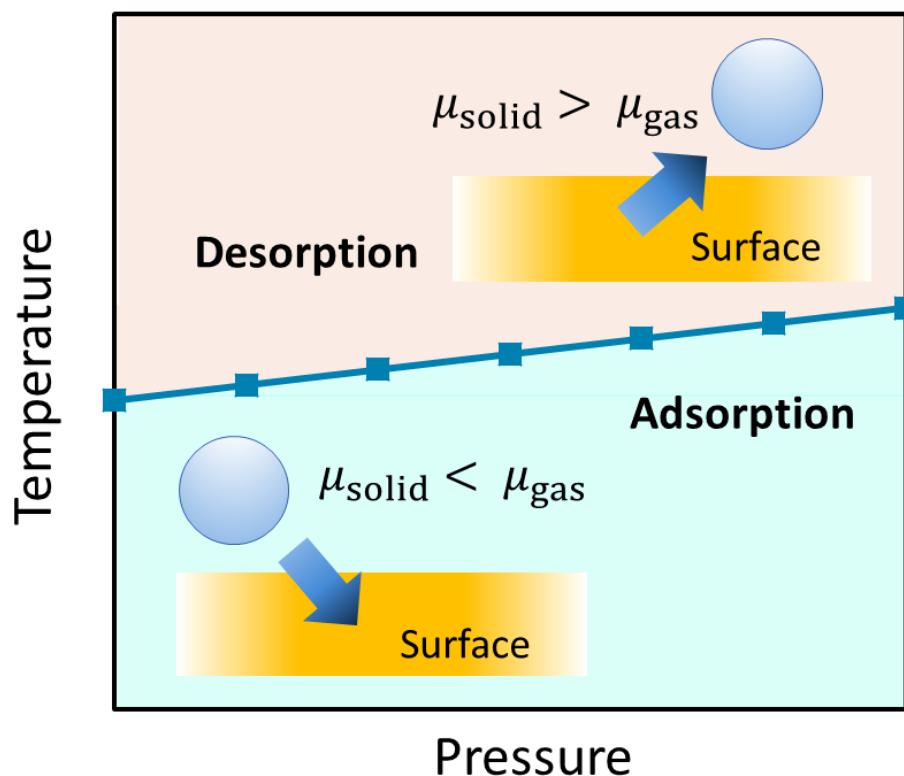


図 2.4 表面構造状態図の模式図。境界線は $\mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{solid}}$ に対応しており、境界線より下の領域( $\mu_{\text{gas}} > \mu_{\text{solid}}$ )では供給原子は吸着し、境界線より上の領域( $\mu_{\text{solid}} > \mu_{\text{gas}}$ )では脱離する。

### 2.4.1 メトロポリスモンテカルロ(MMC)法

図 2.7 は MMC 法におけるエネルギー関係の模式図である。MMC 法は系の変更前の状態  $i$  のエネルギーを  $E_i$ 、系の変更後の新たな状態  $j$  におけるエネルギーを  $E_j$  とし、エネルギー差  $\Delta E (= E_j - E_i)$  に注目してエネルギーが最も低い状態を検討する計算手法である。この手法では、系の状態変化における  $\Delta E$  が負ならば変化した状態を作用し、 $\Delta E$  が正ならばを変化した状態を確率  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  に基づいて採用するかどうかを決定する。この系の状態を変えてから変化した状態を採用するかどうか決めるまでの手続きを MC ステップと呼び、この MC ステップを適当な数まで増加させることにより系は平衡状態に十分近づくことが数学的に証明されている。なお、本研究で扱う MMC 法の詳細は第 4 章にて説明する。

### 2.4.2 カイネティックポリスモンテカルロ(KMC)法

KMC 法[37]は原子のマイグレーションを計算するのに有効な手法であり、この手法を用いて InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションに関する研究が行われている[38-41]。この InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションには、その素過程

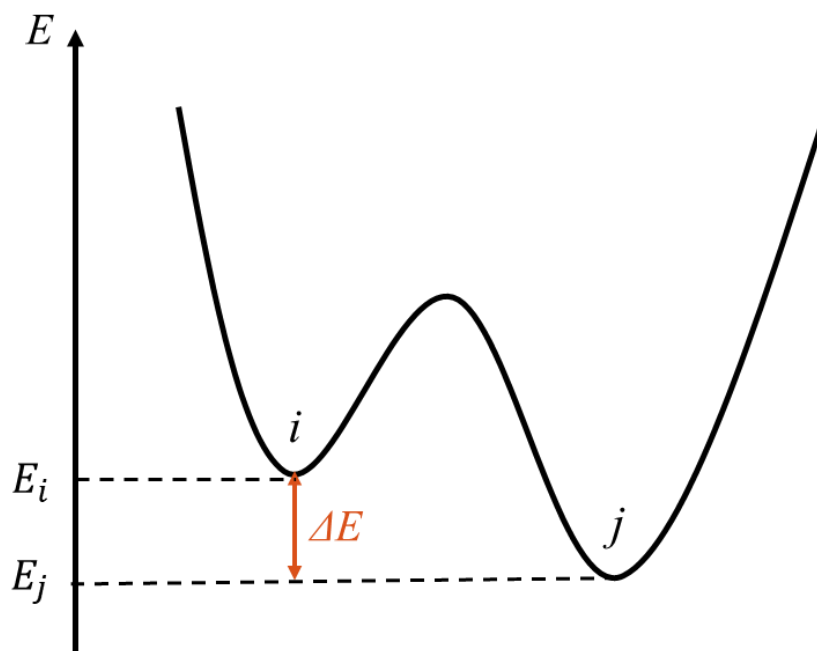


図 2.5 MMC 法におけるエネルギー関係の模式図。 $\Delta E$ は状態  $i$  および状態  $j$  のエネルギー差を表わしている。



として「表面への In 原子の吸着」、「吸着 In 原子のマイグレーション」および「表面からの吸着 In 原子の再蒸発」がある。また、これらの過程にはその事象が発生する確率が存在しており、表面への In 原子の吸着は吸着確率、吸着 In 原子のマイグレーションは拡散確率および表面からの吸着 In 原子の再蒸発は脱離確率に従って In 原子の挙動が決定される。そして、これらの確率を基にシミュレーションを行うことでぬれ層表面上での吸着 In 原子のマイグレーション過程を解析することが可能である。

まず、吸着 In 原子のマイグレーションの素過程の初期過程である表面への In 原子の吸着について概観する。KMC 計算では、2.3.1 節で説明した吸着エネルギー等高線図から原子の吸着エネルギーが極小となる吸着サイトを本計算で In 原子が表面上に吸着するサイトと仮定している。この吸着サイト  $x$  における In 原子の吸着確率は

$$P_{\text{ad}}(x) = \frac{\exp(-\Delta\mu(x)/k_{\text{B}}T)}{1 + \exp(-\Delta\mu(x)/k_{\text{B}}T)}, \quad (2.34)$$

となる。ここで、 $\Delta\mu(x)$ は吸着エネルギー等高線図から原子の吸着エネルギーが極小となる吸着サイト  $x$  における In 原子の吸着エネルギー $\mu_{\text{solid}}(x)$ 式(2.29)および In 原子の気相中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{gas}}(x)$ の差

$$\Delta\mu(x) = \mu_{\text{solid}}(x) - \mu_{\text{gas}}(x), \quad (2.35)$$

である。

次に、吸着 In 原子のマイグレーションについて概説する。図 2.6 は表面上にある原子がマイグレーションする際に存在するエネルギー障壁 $E_{\text{b}}$ を模式的に示したものである。KMC 法において表面上にある原子が状態  $i$  から状態  $j$  に移動する確率は図 2.6 に示すように状態  $i$  と状態  $j$  の間に存在するエネルギー障壁 $E_{\text{b}}$ によって決定される。このエネルギー障壁 $E_{\text{b}}$ は 2.3.1 節で説明した吸着エネルギー等高線図から求めることができる。具体的には、先程の表面への In 原子の吸着で概観したように吸着エネルギー等高線図から原子の吸着エネルギーが極小となる吸着サイトを見積もる。さらに、図 2.7 に示すように吸着原子は吸着エネルギーが極小となる吸着サイト間における吸着エネルギー等高線の鞍点を通るようにマイグレーションをすると仮定し、吸着サイトの吸着エネルギーと鞍点における吸着エネルギーの差をとることによってエネルギー障壁 $E_{\text{b}}$ を算出することができる。これにより吸着サイト  $x$  から吸着サイト  $x'$ へマイグレーションする拡散確率は

$$P_{\text{diff}}(x \rightarrow x') = R \exp[E_{\text{b}}(x \rightarrow x')/k_{\text{B}}T], \quad (2.36)$$

となる。ここで、 $R$  は試行周波数であり、

$$R = 2k_{\text{B}}T/h, \quad (2.37)$$

と表される[42]。

そして、吸着 In 原子のマイグレーションの素過程の最終過程である表面への In 原子の吸

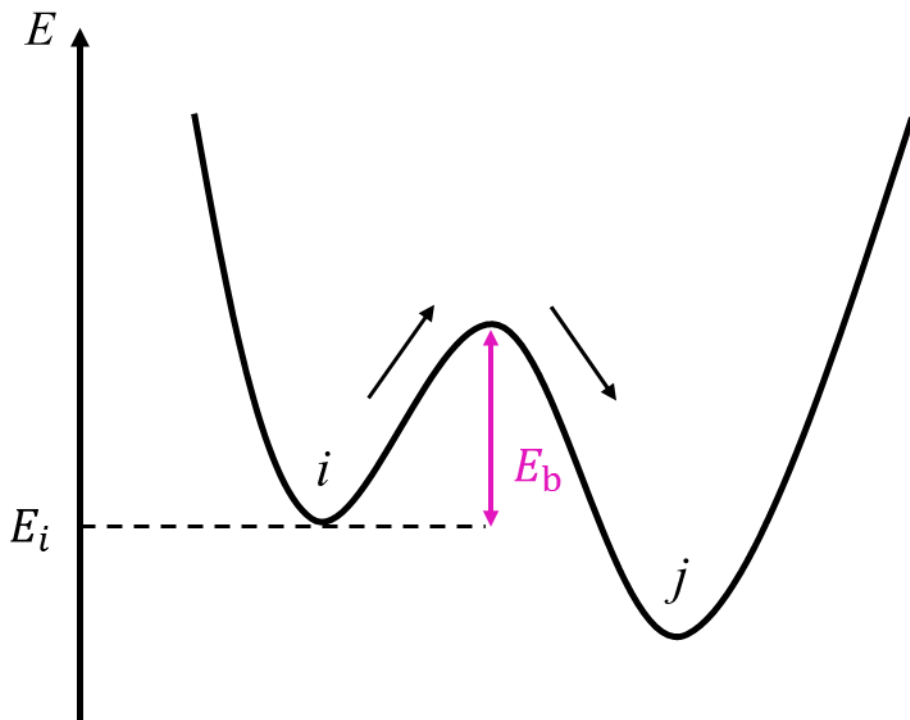


図 2.6 状態  $i$  から  $j$  へマイグレーションする際に存在するエネルギー障壁  $E_b$  の模式図。

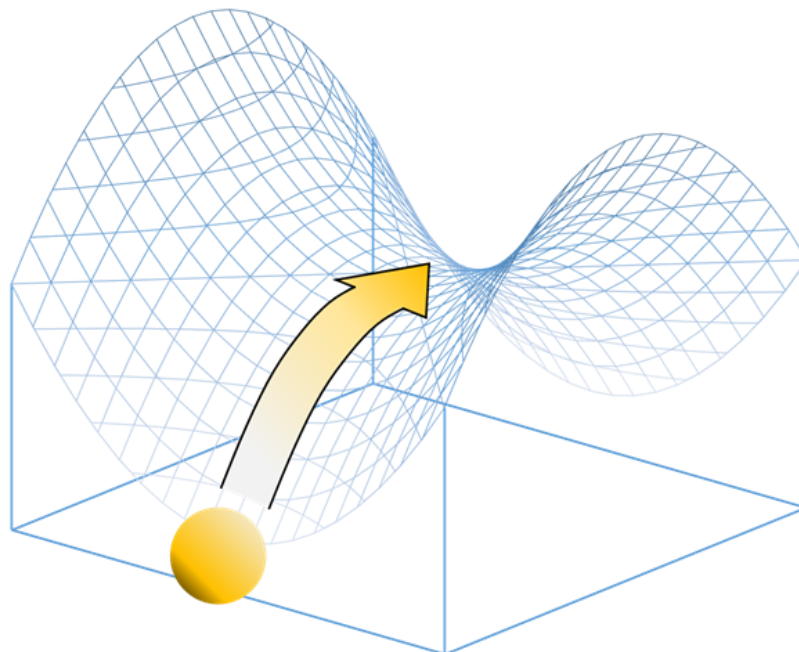


図 2.7 InAs/GaAs(001)における吸着 In 原子のマイグレーションの模式図。In 原子は吸着サイト間の鞍点を通してマイグレーションする。

着について説明する。吸着エネルギー等高線図から原子の吸着エネルギーが極小となる吸着サイト  $x$  において吸着 In 原子が脱離する確率は

$$P_{\text{de}}(x) = R \exp\{-[E_{\text{de}}(x) - \Delta\mu(x)]/k_{\text{B}}T\}, \quad (2.38)$$

となる。ここで、吸着 In 原子の脱離に関する有効活性化障壁を  $E_{\text{de}}(x) - \Delta\mu(x)$  としている。これは、吸着原子が活性化障壁  $E_{\text{de}}(x)$  を越える確率  $\exp\{-[E_{\text{de}}(x)]/k_{\text{B}}T\}$  に局所熱平衡状態での脱離確率に相当する  $\exp\{-[\Delta\mu(x)]/k_{\text{B}}T\}$  を掛け、実質的な脱離量を制限することを意味している。

これらの式(2.34)、(2.36)および(2.38)を用いて InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションをシミュレーションすることで吸着 In 原子の吸着から再蒸発までの拡散長を算出する。具体的には、表面上の任意の吸着サイト  $x$  を無作為に選び、吸着確率  $P_{\text{ad}}(x)$  により原子を吸着あるいは散乱させる。これを吸着が起こるまで繰り返し、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  $K_{\text{diff}}(x \rightarrow x_i)$  および相対的な脱離確率  $K_{\text{de}}(x)$  を用いて次に起こる事象を決定する。

$$K_{\text{diff}}(x \rightarrow x_i) = \frac{P_{\text{diff}}(x \rightarrow x_i)}{\sum_j P_{\text{diff}}(x \rightarrow x_j) + P_{\text{de}}(x)}, \quad (2.39)$$

$$K_{\text{de}}(x) = \frac{P_{\text{de}}(x)}{\sum_j P_{\text{diff}}(x \rightarrow x_j) + P_{\text{de}}(x)}, \quad (2.40)$$

ここで、 $x_j$  は吸着 In 原子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。そして、移動先のサイト  $x_i$  を新たな起点として操作を吸着 In 原子が再蒸発するまで繰り返し、In 原子が吸着したサイトから脱離したサイトまでの距離を測定することで吸着 In 原子の拡散長を求めることができる。なお、本計算では吸着 In 原子の拡散長の成分を [110] 方向および  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向に分けることで、各表面方向における吸着 In 原子のマイグレーションの優位性を議論する。

## 第3章 めれ層表面における原子の吸着-脱離の挙動

本章では、めれ層表面における原子の吸着-脱離の挙動を物理的に理解することを目的として、 $c(4\times 4)$ 表面から $(2\times 4)\alpha_2$ 表面への構造変化の過程および $(4\times 3)$ 表面と $(2\times 4)\alpha_2$ 表面が混在することによる原子の吸着-脱離挙動の変化を検討する。具体的には、第一原理計算を用いて吸着-脱離原子の吸着エネルギーを算出し、気相中の化学ポテンシャルと比較することで温度および圧力の関数として表される表面構造状態図を作成する。そして、作成された表面構造状態図から原子が表面上に吸着するのか脱離するのかを判断することでその挙動を解析する。

### 3.1 InAs/GaAs(001)- $c(4\times 4)$ 表面における構造変化

本節では、InAs/GaAs(001)めれ層表面における成長過程として考えられる  $c(4\times 4)$ 表面から $(2\times 4)\alpha_2$ 表面への構造変化について検討する。具体的には、表面構造状態図計算を用いることで成長条件下における吸着-脱離原子の安定性を明らかにし、その手続きを繰り返すことで表面構造の変化過程を解析する。

#### 3.1.1 $c(4\times 4)$ 表面における In および As の吸着-脱離の挙動

図 3.1 は  $c(4\times 4)$ 表面における In-As ダイマー、As-As ダイマーおよび In 原子の吸着-脱離の挙動を温度および圧力の関数で表した表面構造状態図である。In-As ダイマーにおける吸着-脱離の境界線を算出する際、In 分子線圧は $p_{\text{In}}=1.0\times 10^{-7}$  Torr に固定しており、図中の×印は実験条件[ $T=703$  K,  $p_{\text{As}_4}=7.5\times 10^{-7}$  Torr あるいは $p_{\text{In}}=1.0\times 10^{-7}$  Torr]を表している。図 3.1(a)から実験条件を示す×印は In-As ダイマーが  $c(4\times 4)$ 表面上に吸着する領域に位置しており、実験条件下[ $T=703$  K,  $p_{\text{As}_4}=7.5\times 10^{-7}$  Torr] [13]において In-As ダイマーは  $c(4\times 4)$ 表面がもつ欠損列に吸着することがわかる。これは In-As ダイマーが表面に吸着することでエネルギー利得の大きい In-As ボンドが形成されるためであると考えられる。さらに、図 3.1(b)に示すように吸着した In-As ダイマーに隣接する As-As ダイマーが脱離することで3つの In-As ダイマーをもつ  $c(4\times 4)$ 表面が形成されることがわかる。これは In-As ダイマーの吸着により As-As ダイマーのボンド長(2.466 Å)よりも長い In-As ボンド(2.628 Å)が形成されることで As-As ダイマーが大きくひずみ、不安定化することに起因すると考えられる。また、この As-As ダイマーが In-As ダイマーに置換する挙動は $(n\times 3)$ 表面においても起こることが明らかにされており[14-17]、表面ダイマーの置換が InAs/GaAs(001)めれ層表面におけるエピタキシャル成長に対して重要な役割をもつことを示唆している。しかしながら、図 3.1(c)から3つの In-As ダイマーをもつ  $c(4\times 4)$ 表面に更なる In-As ダイマーの吸着は起こらないことがわかる。これは3つの In-As ダイマーをもつ  $c(4\times 4)$ 表面では In-As ダイマーの吸着に伴い生じるひずみを

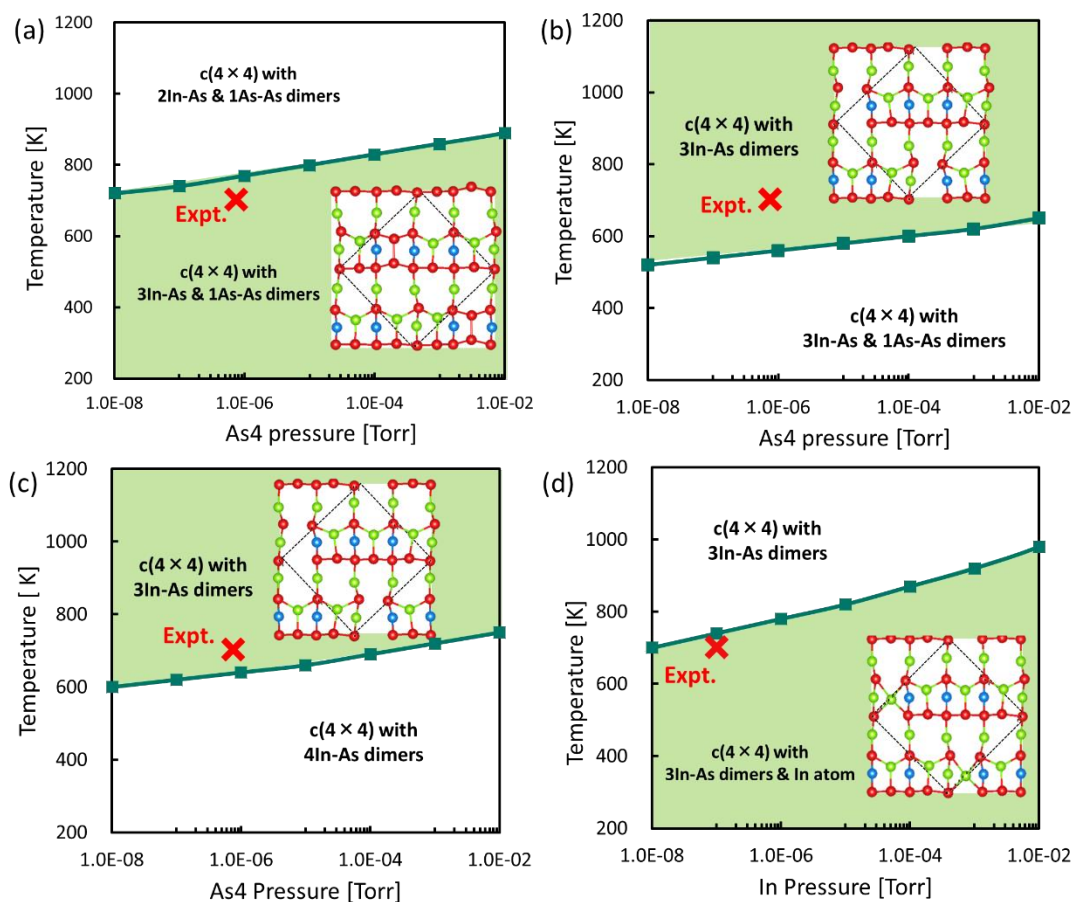


図 3.1  $c(4 \times 4)$  表面における (a), (c) In-As ダイマー、(b) As-As ダイマーおよび (d) In 原子の吸着-脱離の表面構造状態図。In-As ダイマーにおける吸着-脱離の境界線を算出する際、In 分子線圧は  $p_{\text{In}} = 1.0 \times 10^{-7}$  Torr に固定している。また、×印は実験条件 [ $T = 703$  K,  $p_{\text{As}_4} = 7.5 \times 10^{-7}$  Torr あるいは  $p_{\text{In}} = 1.0 \times 10^{-7}$  Torr] を表している。

内包できないことを意味している。一方で、図 3.1(d) に示すように実験条件下 [ $T = 703$  K,  $p_{\text{In}} = 1.0 \times 10^{-7}$  Torr] [13] において、In 原子は  $c(4 \times 4)$  表面がもつ欠損列に吸着可能である。これは In 原子が欠損列に吸着することによって、As-As ボンドよりもエネルギー利得が大きい In-As ボンドが 4 本形成されるためであると考えられる。

図 3.2 は図 3.1 より明らかにした  $c(4 \times 4)$  表面における InAs の成長過程を模式的に示したものである。表面構造状態図計算から  $c(4 \times 4)$  表面上における InAs の成長は As-As ダイマーから In-As ダイマーへの置換および In 原子の吸着によって 1.13 ML まで進行することを明らかにした。しかしながら、InAs の被覆率が 1.13 ML である 3 つの In-As ダイマーおよび 1 つの In 原子が吸着した  $c(4 \times 4)$  表面において他の原子が吸着することは最早不可能であり、1.13 ML 以降 InAs の成長が進行するには異なる表面構造に再構成すること

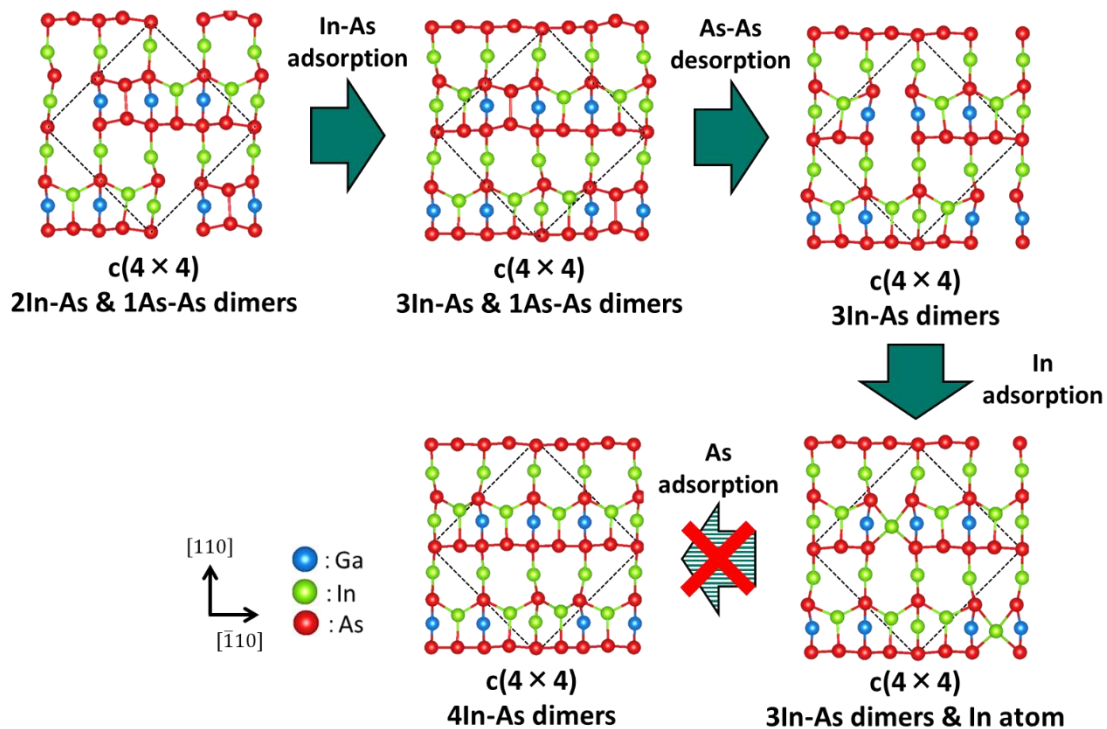


図 3.2 表面構造状態図計算(図 3.1 参照)によって明らかにされた  $c(4 \times 4)$  表面における InAs 成長過程の模式図。図中の点線はユニットセルを表しており、青丸は Ga, 赤丸は As, 緑丸は In をそれぞれ示している。

で In 原子が吸着できるサイトを形成することが不可欠である。したがって、これらの結果は InAs の被覆率が 1.13 ML において  $c(4 \times 4)$  から  $(2 \times 4)$  表面へ構造変化することによって更なる InAs の成長が進行することを示唆している。

### 3.1.2 $c(4 \times 4)$ 表面から $(2 \times 4)$ 表面への構造変化

前節では、表面構造状態図計算から  $c(4 \times 4)$  表面上における InAs の成長は 1.13 ML まで進行し、さらに成長が進行するには異なる表面構造に再構成することが不可欠であることを見出した。それによって InAs の被覆率が 1.13 ML において  $c(4 \times 4)$  から  $(2 \times 4)$  表面へ変化することが示唆された。本節では、 $c(4 \times 4)$  から変化可能な再構成表面として 1.13 ML における  $c(4 \times 4)$  表面と原子で構成される  $(2 \times 4)$  表面を採用し、構造変化について検討する。

図 3.3 は前節で明らかにされた 3 つの In-As ダイマーおよび 1 つの In 原子が吸着した  $c(4 \times 4)$  およびそれと同じ原子で構成される  $(2 \times 4)$  表面を模式図で示したものである。各番号は表面上にあるダイマーおよび吸着原子に振られており、 $c(4 \times 4)$  表面にある各番号は  $(2 \times 4)$  表面上にある番号と対応している。この図から  $c(4 \times 4)$  表面上の原子数は  $(2 \times 4)$  表面上の原子

数と一致していることがわかる。したがって、これらの表面構造の安定性は全エネルギー  $E_{\text{total}}$  を比較することで評価が可能である。各種表面構造における全エネルギーを用いて安定性を評価した結果、(2×4)表面における全エネルギーは c(4×4)表面よりもユニットセル当たり 86 meV 低いことが明らかになり、図 3.3(a)に示す c(4×4)表面は図 3.3(b)に示す(2×4)表面に変化し得ることがわかる。これはエレクトロンカウンティングモデルに基づく構造安定性から説明できる。はじめに 3 つの In-As ダイマーおよび 1 つの In 原子が吸着した c(4×4)における電子の過不足を計算する。図 3.3(a)から As 原子のダングリングボンドはユニットセル当たり 3 つあることから不足している電子数は 9/4 存在していると算出できる。一方、In 原子のダングリングボンドはユニットセル当たり 3 つあり、As-As ボンドはユニットセル当たり 12 本形成されていることから過剰な電子数は 21/4 存在していると算出できる。よって、この表面構造における電子の過不足はユニットセル当たり 3 つ過剰であることがわかる。次に、図 3.3(b)に示す(2×4)表面における電子の過不足を計算する。図 3.3(b)から As 原子のダングリングボンドはユニットセル当たり 7 つあることから不足している電子数は 21/4 存在していると算出できる。一方、In 原子のダングリングボンドはユニットセル当たり 3 つあり、As-As ボンドはユニットセル当たり 4 本形成されていることから過剰な電子数は 17/4 存在していると算出できる。よって、この表面構造における電子の過不足はユニットセル当たり 1 つ不足していることがわかる。したがって、これらの表面における電子の過不足は c(4×4)表面ではユニットセル当たり 3 であるのに対して(2×4)表面の場合では -1 となることから、図 3.3(a)に示す c(4×4)表面は EC モデル[28-29]を満たすように図 3.3(b)に示す(2×4)表面へ構造変化することがわかる。このような c(4×4)表面から(2×4)表面への構造変化は GaAs(001)ホモエピタキシャル系における実験観測および理論計算でも報告されており[43-44]、GaAs(001)-c(4×4)表面において Ga 原子が 0.5 ML 吸着することで(2×4)表面へ変化することが見出されている。一方、InAs/GaAs(001)-c(4×4)表面の場合では In 原子が c(4×4)表面上に 0.25 ML 吸着することで(2×4)表面へ変化することから、InAs/GaAs(001)ぬれ層表面および GaAs(001)表面において III 族原子が 0.5 ML 程度堆積することは c(4×4)表面から(2×4)表面へ変化するのに重要な役割を果たしていることが示唆される。

### 3.1.3 (2×4)表面における In および As の吸着および脱離の挙動

前節では、InAs の被覆率が 1.13 ML において c(4×4)表面は EC モデルを満たすことに起因して(2×4)表面へと変化し得ることを明らかにした。本節では、前節で明らかにした(2×4)表面から(2×4) $\alpha$ 2 表面に変化する過程を表面構造状態図を用いて解析する。

図 3.4 は(2×4)表面における As 原子および In 原子の吸着-脱離の表面構造状態図である。図 3.4(a)から実験条件下 [ $T=703$  K,  $p_{\text{As}_4}=7.5 \times 10^{-7}$  Torr] [13]において、As 原子は図 3.3(a)に示される c(4×4)表面と同じ原子で構成される(2×4)表面から脱離することがわかる。これは As 原子が脱離した後の(2×4)表面(以降は(2×4)'表面と表記する)が EC モデル[28-29]を完全に満

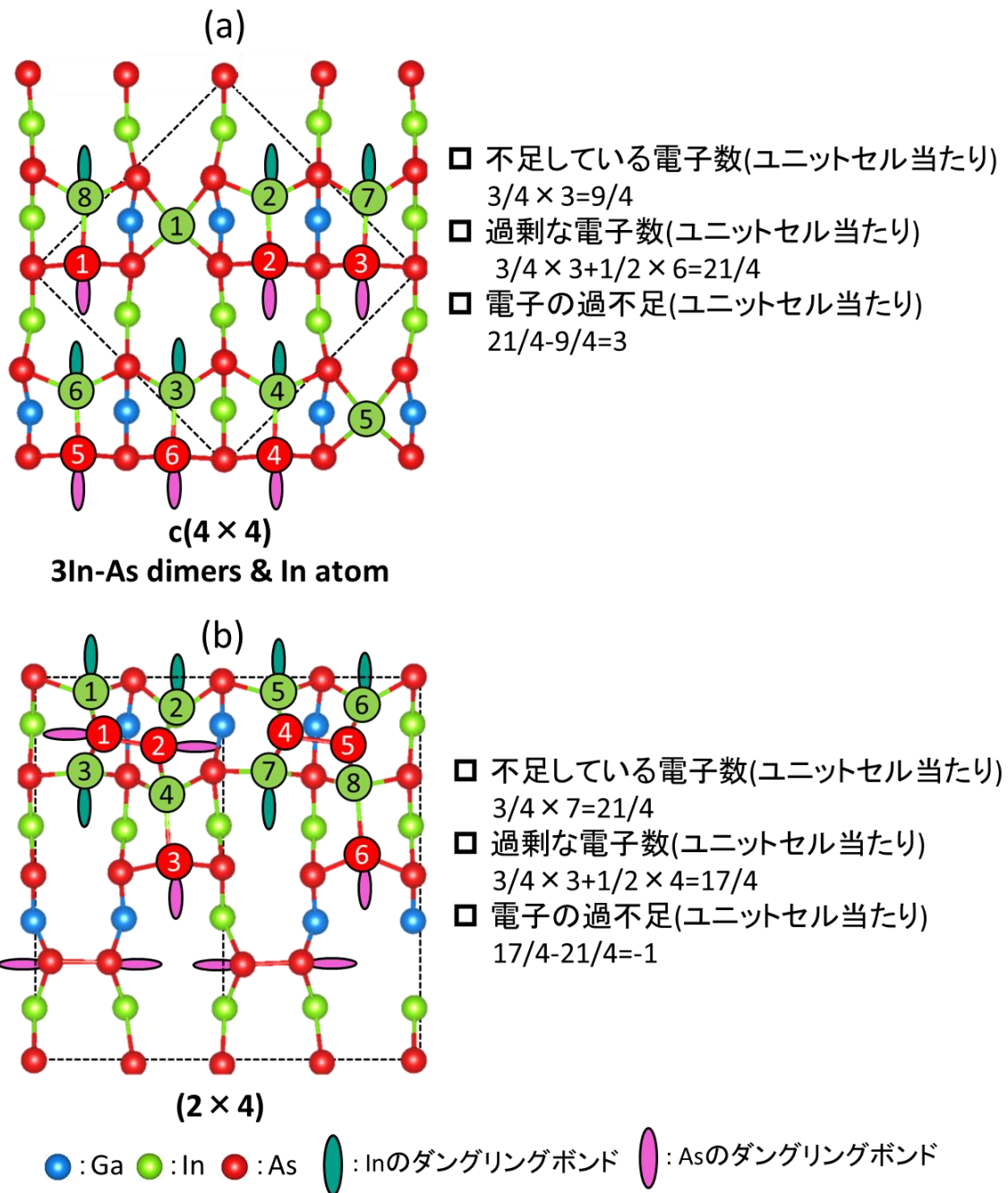


図 3.3 (a)3 つの In-As ダイマーと 1 つの In 原子が吸着した c(4×4)表面および(b)図 3.3(a)に示される c(4×4)表面と同じ原子で構成される(2×4)表面における EC モデルを適用した模式図。各番号は表面上にあるダイマーおよび吸着原子に振られており、c(4×4)表面にある各番号は(2×4)表面上にある番号と対応している。図中の点線はユニットセルを表しており、青丸は Ga、赤丸は As、緑丸は In、緑楕円は In のダングリングボンド、桃色の楕円は As のダングリングボンドをそれぞれ示している。



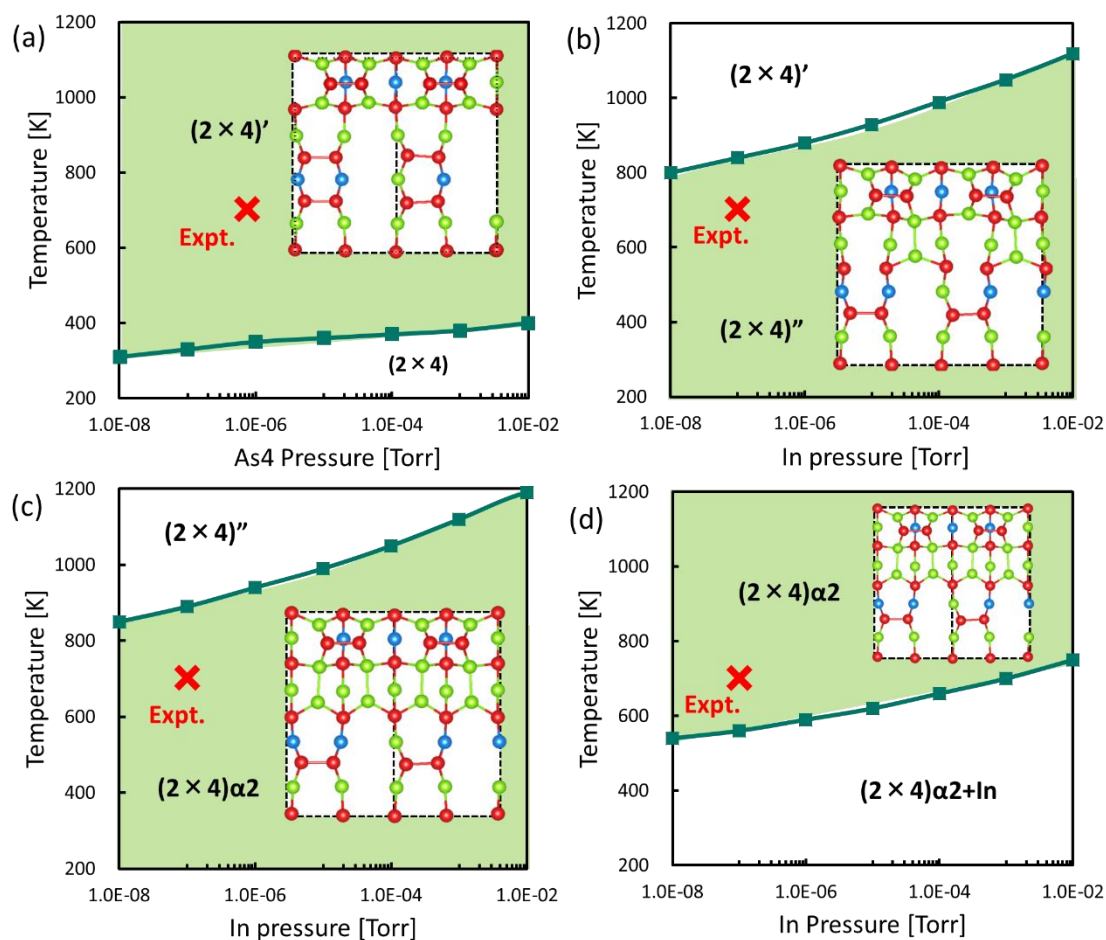


図 3.4 (2×4)表面における(a)As 原子および(b-d)In 原子の吸着-脱離の表面構造状態図。×印は実験条件[ $T=703$  K,  $p_{As_4}=7.5\times 10^{-7}$  Torr あるいは  $p_{In}=1.0\times 10^{-7}$  Torr]を表している。なお、図 3.3(b)に示す(2×4)表面から As 原子が 1 つ脱離した(2×4)表面を(2×4)'表面としており、(2×4)'表面に In 原子が 1 つ吸着した表面を(2×4)''表面とそれぞれ表記している。

たすためであると考えられる。さらに、図 3.4(b)に示すように In 原子が脱離した As 原子と置換するように吸着することで成長が進行することがわかる。In 原子が As 原子と置換する理由は、各吸着原子が形成するボンドの種類の違いによって説明することができる。As 原子が(2×4)'表面上に吸着する場合には 1 つの In-As ボンドおよび 2 本の As-As ボンドを形成する一方、In 原子が(2×4)'表面上に吸着する場合には 2 本の In-As ボンドおよび 1 本の In-In ボンドを形成している。これにより In 原子が As 原子に比べて As-As ボンドよりもエネルギー利得が大きい In-As ボンドを多く形成することから In 原子が As 原子と置換すると考えられる。さらに、吸着サイト付近において As-As ダイマーを形成していた As 原子は In 原子が吸着した後では As-As ダイマーを形成しないことがわかる。これは In 原子の吸着による In-As ボンドの形成により As 原子が As-As ダイマーを形成しない格子位置に移動するた

めであると考えられる。この(2×4)′表面における In 原子の吸着に伴う欠損サイトの出現に起因して、図 3.4(c)に示すように(2×4)′表面にある欠損サイトに更なる In 原子が吸着することで STM 観察[8]においても見出されている(2×4)α2 表面が形成されることがわかる。しかしながら、図 3.4(d)に示すように(2×4)α2 表面における In 原子の吸着は不可能であることがわかる。これは In 原子の吸着に伴う格子ひずみを内包することが(2×4)α2 表面においては限界に達していることを示唆している。

図 3.5 は図 3.4 より明らかにした(2×4)表面における InAs の成長過程を模式的に示したものである。図 3.1-3.5 より c(4×4)表面は InAs の被覆率が 1.13 ML において c(4×4)から(2×4)表面へ構造変化することで最終的には(2×4)α2 表面へ変化することが考えられる。ここで、InAs の被覆率が 0.76 ML における InAs/GaAs(001)ぬれ層表面上に存在する(4×3)表面および(2×4)α2 表面の出現割合を算出することで本章の理論結果と実験報告[8]の比較を行う。InAs の被覆率が 0.66 ML における(4×3)表面および 1.38 ML における(2×4)α2 表面の出現割合をそれぞれ $R_{(4\times 3)}$ および $R_{(2\times 4)\alpha 2}$ とすると次式が得られる。

$$\frac{2}{3}R_{(4\times 3)} + \frac{22}{16}R_{(2\times 4)\alpha 2} = 0.76, \quad (3.1)$$

$$R_{(4\times 3)} + R_{(2\times 4)\alpha 2} = 1. \quad (3.2)$$

上式から各表面構造の出現割合を見積もると、 $R_{(4\times 3)} : R_{(2\times 4)\alpha 2} = 87 : 13$  となる。これは STM 像から(2×4)表面を数えることで見積もられた割合 $R_{(4\times 3)} : R_{(2\times 4)} = 85 : 15$  [8]と定量的に一致している。なお、STM 像から解析された(2×4)表面の出現割合 $R_{(2\times 4)}$ は(2×4)α2 表面以外の(2×4)ユニットセルをもつ表面も含めて算出されている。以上の結果より、c(4×4)表面の形成が(2×4)α2 表面の形成を理解する上で重要であることを示唆している。

### 3.2 (4×3)および(2×4)α2 表面が混在した表面での In 原子の吸着挙動

前節では、表面構造状態図計算を用いて c(4×4)表面が(2×4)α2 表面へ構造変化する過程について検討した。その結果、InAs の被覆率が 1.13 ML において c(4×4)は(2×4)表面へ構造変化することで最終的には(2×4)α2 表面へ変化することを見出し、STM 観察において観測される(2×4)α2 表面の構造変化の素過程を明らかにした。しかしながら、図 1.4 に示す InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における STM 像[8]では (4×3)表面および(2×4)α2 表面が混在した部分が存在しており、この表面構造が混在した領域における原子の吸着・脱離の挙動を明らかにすることが必要である。付録 A では、表面構造の混在を考慮した表面として 1 つの(4×3)表面と 2 つの(2×4)α2 表面が混在した(4×7)表面を採用し、その表面上における表面構造の変化を検討している。その結果、図 2.5(d)に示す(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成が実験条件下において 3 つの In-As ダイマーおよび 1 つの In 原子が吸着した構成に変化することを見出した。本章では、この表面を対象として表面構造が混在することによる原子

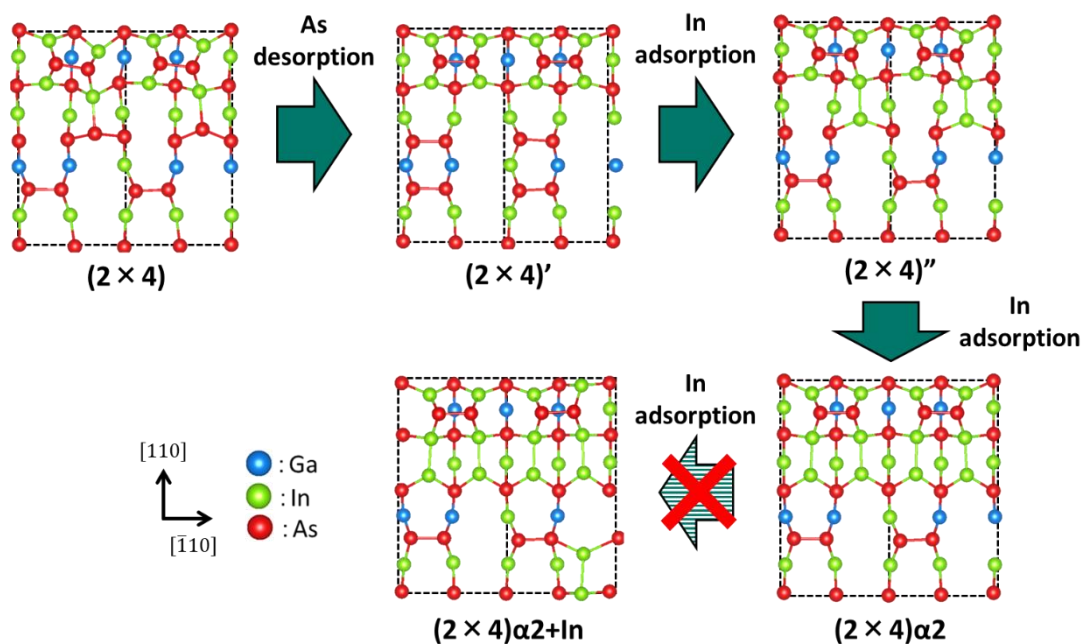


図 3.5 表面構造状態図計算(図 3.4 参照)によって明らかにされた $(2 \times 4)$ 表面における InAs 成長過程の模式図。図 3.3(b)に示す $(2 \times 4)$ 表面から As 原子が脱離した $(2 \times 4)'$ 表面としている。図中の点線はユニットセルを表しており、青丸は Ga, 赤丸は As, 緑丸は In をそれぞれ示している。なお、視覚的に見やすくするために $(2 \times 4)\alpha_2 + \text{In}$  表面以外の表面構造の $(2 \times 4)$ ユニットセルを $[\bar{1}10]$ 方向に 2 倍している。

の吸着-脱離挙動の変化を表面構造状態図を作成することで解析する。具体的には、これ以上 In 原子が吸着しない表面とされている図 2.5(b)に示す 3 つの In-As ダイマーおよび 1 つの In 原子で構成される $(4 \times 3)$ 表面(0.96 ML)および前章で明らかにした図 2.5(c)に示す $(2 \times 4)\alpha_2$ 表面(1.38 ML)、そして付録 A において明らかにした図 2.5(d)に示す $(4 \times 7)$ 表面を計算モデルとして採用し、この表面に対して In 原子を表面上の様々な箇所において各サイトにおける吸着エネルギーを算出する。この吸着エネルギーを用いて等高線図を作成し、各表面構造における吸着エネルギーの等高線図をそれぞれ比較することで In 原子の吸着挙動の変化を解析する。

図 3.6 は 2.3.1 節で述べた方法で得られた $(4 \times 3)$ 表面、 $(2 \times 4)\alpha_2$  表面および $(4 \times 7)$ 表面における各吸着サイトにおける In 吸着原子の吸着エネルギーを等高線図として表したものである。この図から各種表面構造における吸着エネルギーはいずれのサイトも負の値を示しており、0 K においてはどの表面構造でも全てのサイトで In 原子は表面に吸着することがわかる。また、 $(4 \times 3)$ および $(2 \times 4)\alpha_2$  表面における最も吸着しやすいサイトは図中の A および B サイトであり、吸着エネルギーはそれぞれ-2.57 eV および-2.21 eV となっている。一方、 $(4 \times 7)$ 表

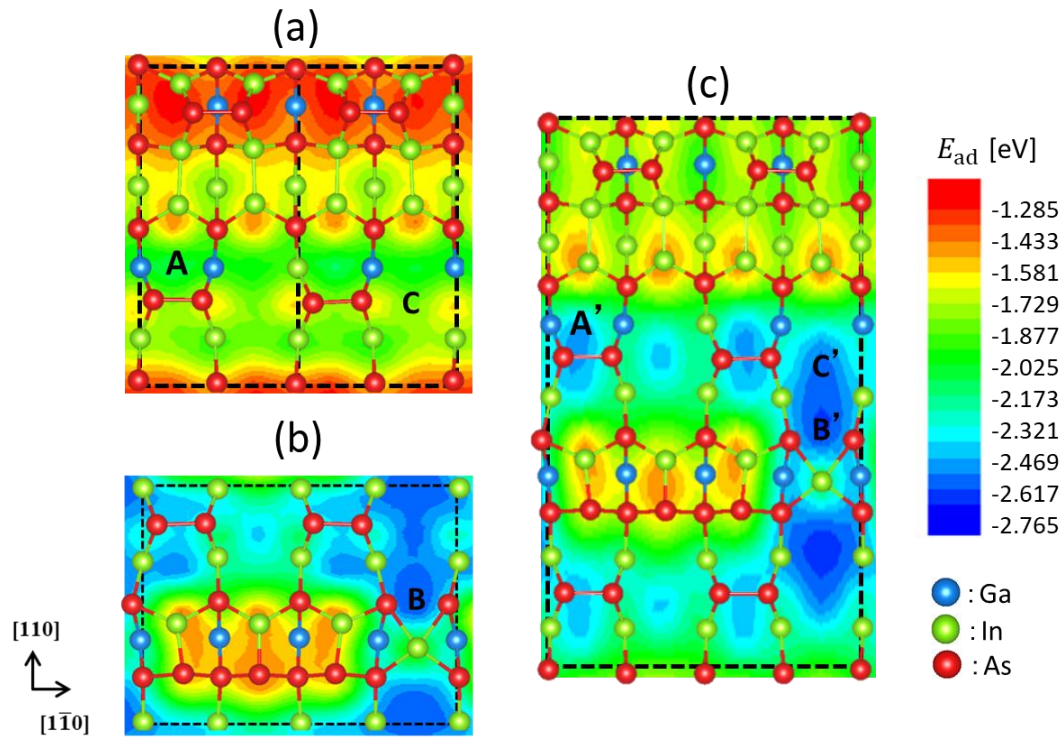


図 3.6 (a) 3 つの In-As ダイマーおよび 1 つの In 原子で構成される(4×3)表面、(b) (2×4) $\alpha_2$  表面および(c)これらの表面構造が混在した(4×7)表面における In 原子の吸着エネルギー等高線図。A および B サイトは(4×3)および(2×4) $\alpha_2$  表面における最安定吸着サイトを示しており、A'および B'サイトは(4×7)表面において A および B のサイトと同じ位置に対応するサイトとなっている。C および C'サイトは(4×7)表面と他の表面構造における吸着エネルギーを比較して差が一番大きいサイトを表している。図中の点線はユニットセルであり、青丸は Ga, 赤丸は As, 緑丸は In をそれぞれ示している。

面においてこれらのサイトと同じ位置に対応する A'および B'サイトにおける吸着エネルギーは-2.65 eV および-2.70 eV となっており、同じ格子位置にも関わらず、(4×7)表面における吸着エネルギーの方が低いことがわかる。特に、(2×4) $\alpha_2$  表面上にある C サイトと(4×7)表面上の C'サイトでは吸着エネルギーの差が 0.77 eV となっており、(2×4) $\alpha_2$  および(4×7)表面において吸着エネルギーが大きく変化することがわかる。これらの結果は、表面構造の混在が吸着 In 原子の安定性に対して影響を及ぼすことを示唆している。図 3.7 は図 3.6 に示す各表面構造におけるエネルギー等高線図を基に作成された各表面構造における[110]方向に対するマイグレーション経路での吸着サイトと吸着エネルギーのポテンシャルエネルギープロファイルである。図の下段にある模式図は(4×7)表面の断面図であり、緑色の領域および黄色の領域はそれぞれ(4×3)および(2×4) $\alpha_2$  表面に対応している。この図から(4×3)表面におけ

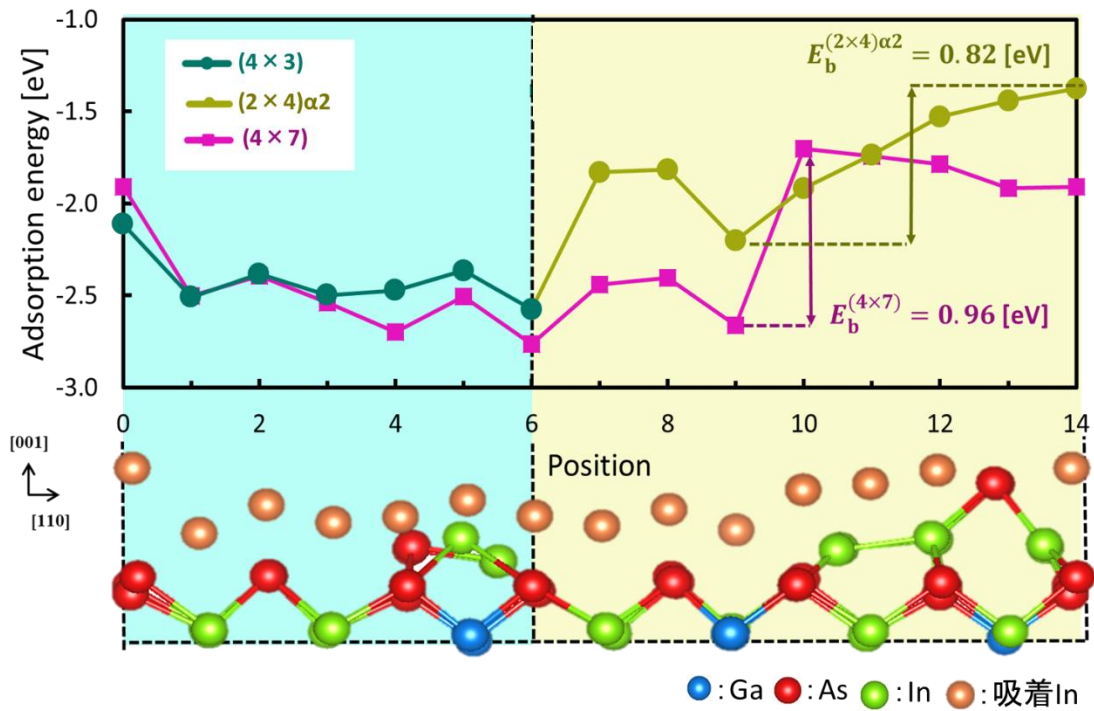


図 3.7 図 3.6 に示す各表面構造におけるエネルギー等高線図を基に作成された各表面構造における[110]方向に対するマイグレーション経路での吸着サイトと吸着エネルギーのポテンシャルエネルギープロファイル。図下にある模式図は(4×7)表面における断面図であり、緑色の領域および黄色の領域は(4×3)および(2×4) $\alpha$ 2 表面に対応している。緑線、黄色線、紫線は(4×3)、(2×4) $\alpha$ 2 および(4×7)表面における吸着エネルギーに対応しており、 $E_b$ は[110]方向におけるエネルギー障壁である。図中の点線はユニットセルおよび(4×3)と(2×4) $\alpha$ 2 表面の境界を表しており、青丸は Ga、赤丸は As、緑丸は In、橙丸は各吸着サイトに対応する吸着 In 原子をそれぞれ示している。

る吸着エネルギーと(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分における吸着エネルギーには大きな差がないものの、(2×4) $\alpha$ 2 表面と(4×7)表面での(2×4) $\alpha$ 2 表面に対応する部分における吸着エネルギーを比較すると吸着エネルギーが大きく変化することがわかる。これは(4×3)表面よりも(2×4) $\alpha$ 2 表面の方が表面構造の混在によって吸着 In 原子が安定となる効果が大きいことを意味している。さらに、[110]方向における(2×4) $\alpha$ 2 表面のエネルギー障壁は 0.82 eV であるのに対して(4×7)表面の場合では 0.96 eV となっており、(2×4) $\alpha$ 2 および(4×7)表面においてエネルギー障壁が変化することがわかる。この結果から、表面構造の混在が In 原子の拡散にも影響を与えることが示唆される。

さらに、図 3.6 で得られた吸着エネルギーを用いて成長条件下における In 原子の吸着-脱離の挙動を明らかにする。図 3.8 は図 3.6(a)に示す(2×4) $\alpha$ 2 表面における A および C サイト、



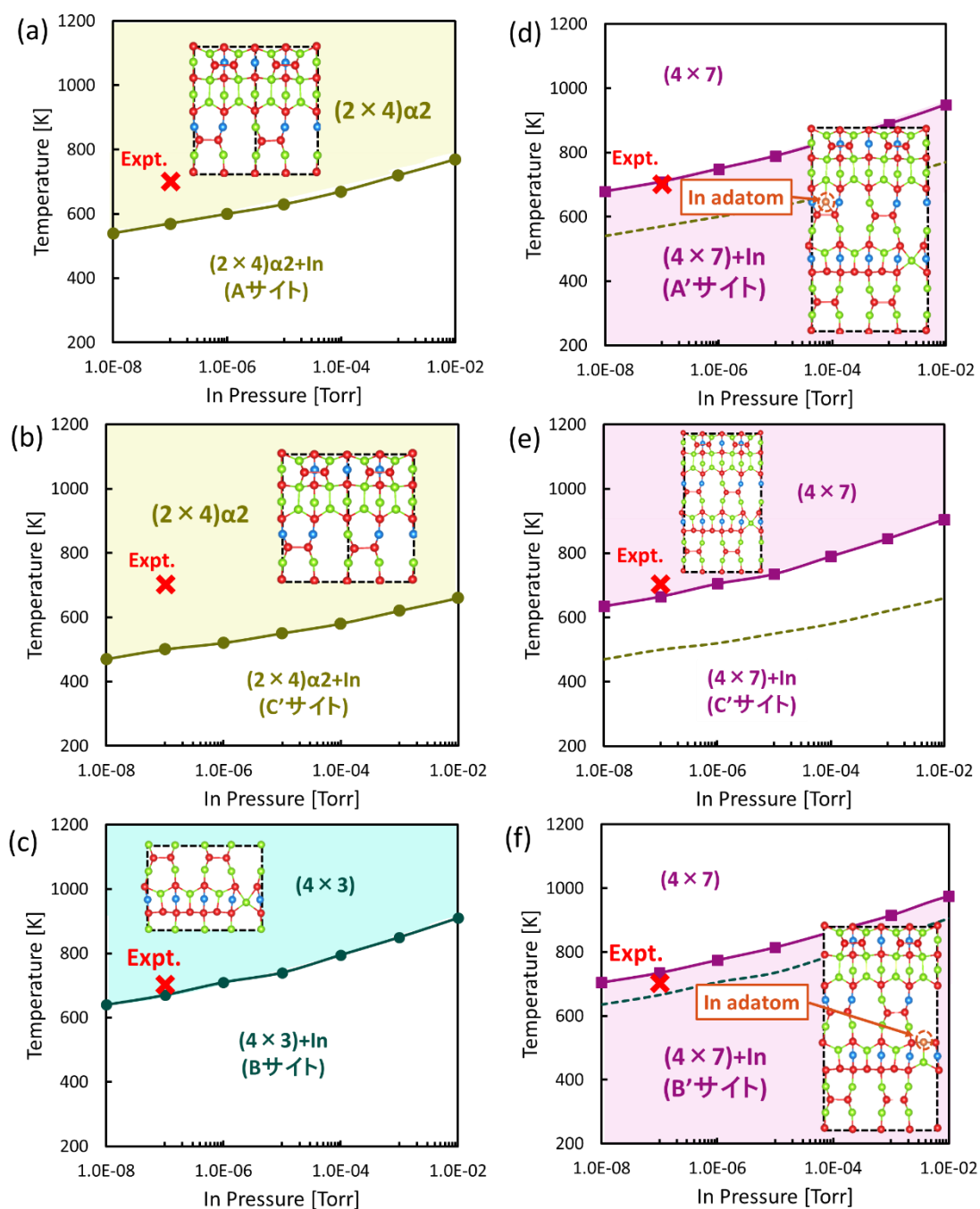


図 3.8 図 3.6(a)に示す $(2 \times 4)\alpha_2$  表面における(a)A および(b)C サイト、図 3.6(b)に示す $(4 \times 3)$ 表面における(c)B サイトおよび図 3.6(c)に示す $(4 \times 7)$ 表面における(b)A'、(d)B'および(f)C'サイトでの In 原子の吸着-脱離の挙動を温度および圧力の関数で表した表面構造状態図。青丸は Ga、赤丸は As、緑丸は In、橙丸は各吸着サイトに対応する吸着 In 原子をそれぞれ示しており、×印は実験条件 $[T=703 \text{ K}, p_{\text{As}_4}=7.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  あるいは $p_{\text{In}}=1.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}]$ を表している。なお、図中における実線および破線はそれぞれ $(4 \times 7)$ および $(2 \times 4)\alpha_2$  もしくは $(4 \times 3)$ 表面における吸着-脱離の境界を示している。

図 3.6(b)に示す(4×3)表面における B サイトおよび図 3.6(c)に示す(4×7)表面における A'、B' および C' サイトでの In 原子の吸着-脱離の挙動を温度および圧力の関数で表した表面構造状態図である。図 3.8 から実験条件下[T=703 K,  $p_{\text{In}}=1.0 \times 10^{-7}$  Torr] [13]において、In 原子は(2×4) $\alpha_2$  表面上の A サイトおよび(4×3)表面上の B サイトにおいては吸着しないものの、(4×7) 表面上の A'、B' サイトにおいては吸着することがわかる。また、(2×4) $\alpha_2$  表面上の A サイトおよび(4×7)表面上の C' サイトにおいて In 原子はどちらにも吸着しないものの、C' サイトにおける吸着-脱離の境界は C サイトの場合と比べて実験条件を示す×印に近い位置にある。これは C サイトよりも C' サイトのほうが吸着 In 原子は脱離しにくいことを意味している。以上の結果から、表面構造が混在することによって実験条件下における吸着 In 原子の挙動が変化するといえる。

ここで、(4×3)、(2×4) $\alpha_2$  および(4×7)表面において In 原子の吸着エネルギーが変化する要因を明らかにするため、各種表面構造における In 原子の吸着に伴うボンド長を比較する。図 3.9 は各種表面構造における In 原子が吸着する前のボンド長、In 原子が吸着した後のボンド長および各種結合における平衡ボンド長を基準とした In 原子が吸着する前後のボンド長の差を示したものである。各種結合における平衡ボンド長を基準とした In 原子が吸着する前後のボンド長の差 $\Delta L$ は次式のように表される。

$$\Delta L = |L_{\text{after}} - L_{\text{equilibrium}}| - |L_{\text{before}} - L_{\text{equilibrium}}|. \quad (4.1)$$

ここで、 $L_{\text{before}}$  は In 原子が吸着する前のボンド長、 $L_{\text{after}}$  は In 原子が吸着した後のボンド長、 $L_{\text{equilibrium}}$  は各種ボンドにおける平衡ボンド長をそれぞれ示している。なお、各種ボンドにおける平衡ボンド長は In-As 結合では 2.684 Å、As-As 結合では 2.451 Å、Ga-As 結合では 2.489 Å となっている。まず、(4×7)表面での A' サイトおよび(2×4) $\alpha_2$  表面での A サイトにおける In 原子の吸着に伴うボンド長の変化の比較を行う。図 3.9(a)から、(2×4) $\alpha_2$  表面では吸着サイト付近(図 3.9(a)中の①および②)における In-As ボンドは In 原子が吸着する前では平衡ボンド長よりも短いものの、In 原子が吸着した後では In 原子の吸着に伴って In-As ボンドが大きく伸びて平衡ボンド長よりも長くなることで歪むことがわかる。一方、(4×7)表面における In-As ボンド①および②では In 原子が吸着する前では(2×4) $\alpha_2$  表面とほぼ同じボンド長であるものの、In 原子が吸着した後では In 原子の吸着に伴って平衡ボンド長に近い長さになっていることがわかる。さらに、(4×7) 表面において(4×3)表面に対応する部分にある In-As ボンド長③～⑥では、In-As ボンド⑤は In 原子の吸着することでボンド長が長くなって歪むものの、In-As ボンド長③、④および⑥では In 原子の吸着することでボンド長が平衡ボンド長に大きく近づくことがわかる。(4×7) および(2×4) $\alpha_2$  表面における In 原子が吸着した後の In-As ボンド長①および②において異なる理由として、(2×4) $\alpha_2$  表面では In 原子の吸着に伴う歪みを解消できないために吸着サイト付近のボンド長が平衡ボンド長よりも長くなるのに対し、(4×7)表面の場合では(4×3)表面に対応する部分にある In-As ボンド長③～⑥が In 原子の吸着に伴う歪みを解消するために吸着サイト付近のボンド長が平衡ボンド長に近づくためであると考えられる。

次に、(4×7)表面での C' サイトおよび(2×4) $\alpha_2$  表面での C サイトにおける In 原子の吸着に

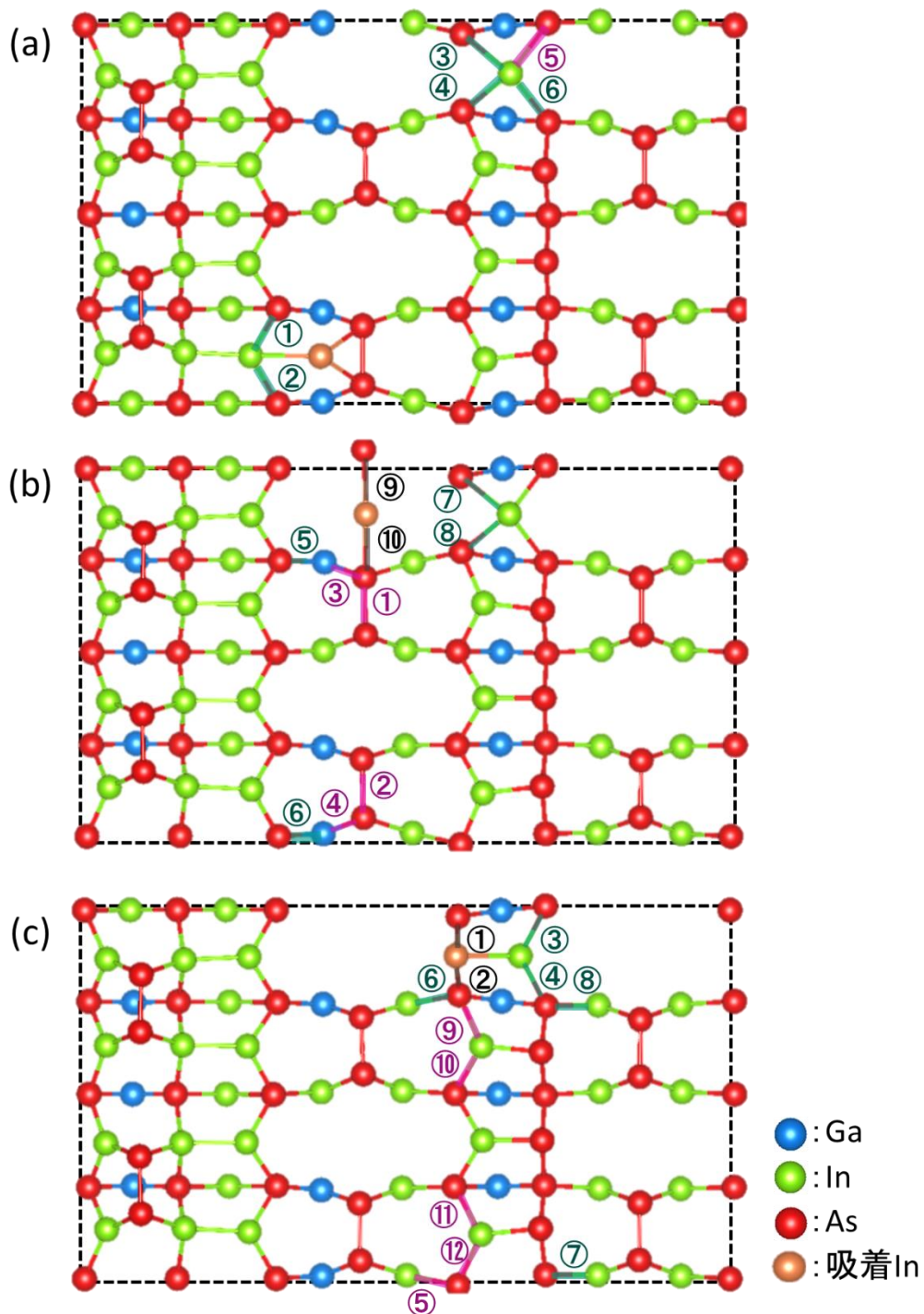


図 3.9 (a) In 原子が A'サイトに吸着した(4×7)表面、(b) In 原子が C'サイトに吸着した(4×7)表面および(c) In 原子が B'サイトに吸着した(4×7)表面の上面図。図中のボンドに振られている番号は表 3.1 にある番号と対応している。図中の点線はユニットセルを表しており、青丸は Ga、赤丸は As、緑丸は In、橙丸は吸着 In 原子をそれぞれ示している。



表 3.1 (a)(4×7)表面における A' サイトおよび(2×4)α2 表面における A サイト、(b)(4×7)表面における C' サイトおよび(2×4)α2 表面における C サイトおよび(c)(4×7)表面における B' サイトおよび(4×3)表面における B サイトでの In 原子が吸着する前のボンド長、In 原子が吸着した後のボンド長および各種ボンドにおける平衡ボンド長を基準とした In 原子が吸着する前後のボンド長の差。表中の番号は図 3.9 に示す模式図中のボンドに振られている番号と対応しており、表中にある括弧内の値は(a)および(b)では(2×4)α2 表面、(c)では(4×3)表面における値となっている。各種結合における平衡ボンド長を基準とした In 原子の吸着前後のボンド長の差 $\Delta L$ は $\Delta L = |L_{\text{after}} - L_{\text{equilibrium}}| - |L_{\text{before}} - L_{\text{equilibrium}}|$ と表される。ここで、 $L_{\text{before}}$ は In 原子が吸着する前のボンド長、 $L_{\text{after}}$ は In 原子が吸着した後のボンド長、 $L_{\text{equilibrium}}$ は各種結合における平衡ボンド長(In-As 結合では 2.684 Å、As-As 結合では 2.451 Å、Ga-As 結合では 2.489 Å)をそれぞれ示している。なお、(4×7)表面において $\Delta L$ が正の場合は模式図中のボンドおよびそれに対応する値を紫色、 $\Delta L$ が負の場合は緑色で表している。

(a)		$L_{\text{before}}$ [Å]	$L_{\text{after}}$ [Å]	$\Delta L$ [Å]
	① In-As	2.628(2.627)	2.670 (2.774)	-0.043 (0.033)
	② In-As	2.639 (2.637)	2.692 (2.796)	-0.038 (0.065)
	③ In-As	3.134	3.058	-0.076
	④ In-As	3.164	3.076	-0.089
	⑤ In-As	3.119	3.141	0.023
	⑥ In-As	3.110	3.085	-0.024

(b)		$L_{\text{before}}$ [Å]	$L_{\text{after}}$ [Å]	$\Delta L$ [Å]
	① As-As	2.515 (2.514)	2.559(2.556)	0.044 (0.039)
	② As-As	2.523 (2.516)	2.564 (2.548)	0.041 (0.032)
	③ As-As	2.486 (2.495)	2.534 (2.547)	0.042 (0.052)
	④ As-As	2.489 (2.487)	2.528 (2.532)	0.039 (0.045)
	⑤ Ga-As	2.598 (2.579)	2.566 (2.533)	-0.032 (-0.045)
	⑥ Ga-As	2.603 (2.572)	2.576 (2.520)	-0.027 (-0.038)
	⑦ In-As	3.164	3.102	-0.062
	⑧ In-As	3.134	3.075	-0.059
	⑨ In-As	—	2.873 (2.953)	—
	⑩ In-As	—	2.822 (2.907)	—

(c)		$L_{\text{before}}$ [Å]	$L_{\text{after}}$ [Å]	$\Delta L$ [Å]
	① In-As	—	2.931 (2.891)	—
	② In-As	—	2.973 (2.892)	—
	③ In-As	3.110 (3.087)	3.002 (2.861)	-0.108 (-0.226)
	④ In-As	3.119 (3.089)	2.980 (2.865)	-0.139 (-0.225)
	⑤ In-As	2.696 (2.745)	2.701 (2.704)	0.005 (-0.041)
	⑥ In-As	2.696 (2.744)	2.688 (2.704)	-0.007 (-0.040)
	⑦ In-As	2.695 (2.721)	2.689 (2.701)	-0.006 (-0.020)
	⑧ In-As	2.693 (2.722)	2.687 (2.700)	-0.006 (-0.022)
	⑨ In-As	2.603 (2.614)	2.591 (2.579)	0.012 (0.035)
	⑩ In-As	2.601 (2.626)	2.594 (2.592)	0.007 (0.034)
	⑪ In-As	2.628 (2.626)	2.620 (2.591)	0.008 (0.035)
	⑫ In-As	2.602 (2.613)	2.591 (2.599)	0.011 (0.034)

伴うボンド長変化の比較を行う。図 3.9(b)から、(4×7)表面でのボンド①～⑥における In 原子の吸着前後のボンド長変化は(2×4) $\alpha$ 2 表面でのボンド①～⑥におけるボンド長変化とさほど変わらないことがわかる。一方、(4×7)表面でのボンド⑦、⑧における In 原子の吸着前後のボンド長変化は、(4×7)表面での A' サイトの場合と同様に、In 原子が吸着した後にボンド長が平衡ボンド長に大きく近づくことがわかる。さらに、(4×7)表面での C' サイトおよび(2×4) $\alpha$ 2 表面での C サイトにおける吸着 In 原子のボンド⑨～⑩の長さを比較すると、C' サイトに吸着した In 原子におけるボンド長の方が C サイトに吸着した In 原子におけるボンド長よりも 0.080~0.085 Å 程平衡ボンド長に近いことがわかる。(4×7)および(2×4) $\alpha$ 2 表面における吸着 In 原子が形成する In-As ボンド⑦および⑧の長さが異なる理由として、A' サイトの場合と同様に、(4×7)表面の場合では(4×3)表面に対応する部分にある In-As ボンド長⑦、⑧が In 原子の吸着に伴う歪みを解消するために C' サイトにおける吸着 In 原子のボンド長が C サイトにおける吸着 In 原子のボンド長よりも平衡ボンド長に近くなるためであると考えられる。さらに、(4×7)表面での B' サイトおよび(4×3)表面での B サイトにおける In 原子の吸着に伴うボンド長変化の比較をする。吸着サイト付近において In-As ダイマーを構成している In-As ボンド⑨～⑩では、両サイトとも In 原子が吸着することによってボンド長が縮んで平衡ボンド長から離れるものの、B' サイトに In 原子が吸着しているほうが B サイトに吸着している場合よりもさほど縮まないことがわかる。一方、吸着 In 原子が形成するボンド①、②ボンドおよび吸着サイト付近のボンド③～⑧では B サイトに In 原子が吸着しているほうが B' サイトに吸着している場合よりも平衡ボンド長に近づくことがわかる。この結果から、(4×7)表面上の(4×3)表面に対応する部分に吸着した In 原子の吸着エネルギーおよび(4×3)表面に吸着した In 原子の吸着エネルギーに大きな差がない理由は、(4×7)表面上の B サイトおよび(4×3)表面上の B' サイトにおける In 原子の吸着に伴うボンド長の変化が(4×7)および(2×4) $\alpha$ 2 表面程大きく変化しないことに起因しているためであると考えられる。以上の結果は(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分における欠損列に吸着した In 原子は(4×7)表面における In 原子の吸着に伴う歪みを解消する機構として重要な役割を果たすことを示唆している。

## 第4章 めれ層表面における薄膜成長過程

前章では、めれ層表面における原子の吸着-脱離の挙動を物理的に理解することを目的として、 $c(4\times 4)$ 表面から $(2\times 4)\alpha_2$ 表面への構造変化の過程および $(4\times 3)$ 表面と $(2\times 4)\alpha_2$ 表面が混在することによる In 原子の吸着-脱離挙動の変化を解析した。その結果、 $c(4\times 4)$ 表面から $(2\times 4)\alpha_2$ 表面への構造変化過程の検討においては、InAs の被覆率が 1.13 ML において  $c(4\times 4)$ は $(2\times 4)$ 表面へ構造変化することで最終的には $(2\times 4)\alpha_2$ 表面へ変化することを見出し、STM 観察で観測される $(2\times 4)\alpha_2$ 表面の構造変化の素過程を明らかにした。また、 $(4\times 3)$ 表面と $(2\times 4)\alpha_2$ 表面が混在することによる原子の吸着-脱離挙動の変化については、表面構造の混在が In 原子の吸着に伴う歪みを緩和することに起因して表面構造の混在の有無で In 原子の吸着-脱離の挙動が変化することを明らかにした。これによって、表面構造の混在は InAs/GaAs(001)めれ層表面における薄膜成長に対して影響を与えるといえる。そこで本章では、前章で得られた各表面構造における原子の吸着-脱離の挙動が InAs 薄膜成長および量子ドットの核形成に対して及ぼす影響を MMC 計算および KMC 計算を用いて検討する。具体的には、各 InAs 被覆率 (0.66~1.30 ML)における InAs/GaAs(001)めれ層表面での表面構造の変化を MMC 計算から決定し、表面構造の変化の各過程における In 吸着サイトの数や分布を解析する。そして、InAs/GaAs(001)めれ層表面における In 原子の吸着サイト数の膜厚依存性を評価することで各表面構造における原子の吸着-脱離の挙動が InAs 薄膜成長および量子ドットの核形成に及ぼす影響を議論する。さらに、MMC 計算から得られた InAs/GaAs(001)めれ層表面での InAs 薄膜成長の各過程における In 原子の吸着サイト間距離を計測し、図 2.5 に示す $(4\times 3)$ 、 $(2\times 4)\alpha_2$ および $(4\times 7)$ 表面における In 原子の拡散長と比較することで InAs 被覆率の変化に伴うめれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションの優位性に対する膜厚依存性および方向依存性を評価する。

### 4.1 MMC 法を用いためれ層表面における薄膜成長過程

本節では、前章で得られた各表面構造における原子の吸着-脱離の挙動を基に InAs/GaAs(001)めれ層表面における InAs 薄膜成長過程に対する MMC 計算を行うことで InAs 被覆率の変化に伴う In 吸着サイト数の変化と量子ドット核形成の関係性を議論する。具体的には、InAs 被覆率の変化に伴う In 吸着サイト数の変化の傾向を解析し、その膜厚依存性を評価することで各表面構造における原子の吸着-脱離の挙動が InAs 薄膜成長および量子ドットの核形成に対して及ぼす影響を議論する。

#### 4.1.1 MMC 計算方法

まず、本節で用いる MMC 計算の概説を行う。図 4.1 は本研究で用いた MMC 計算のフロ

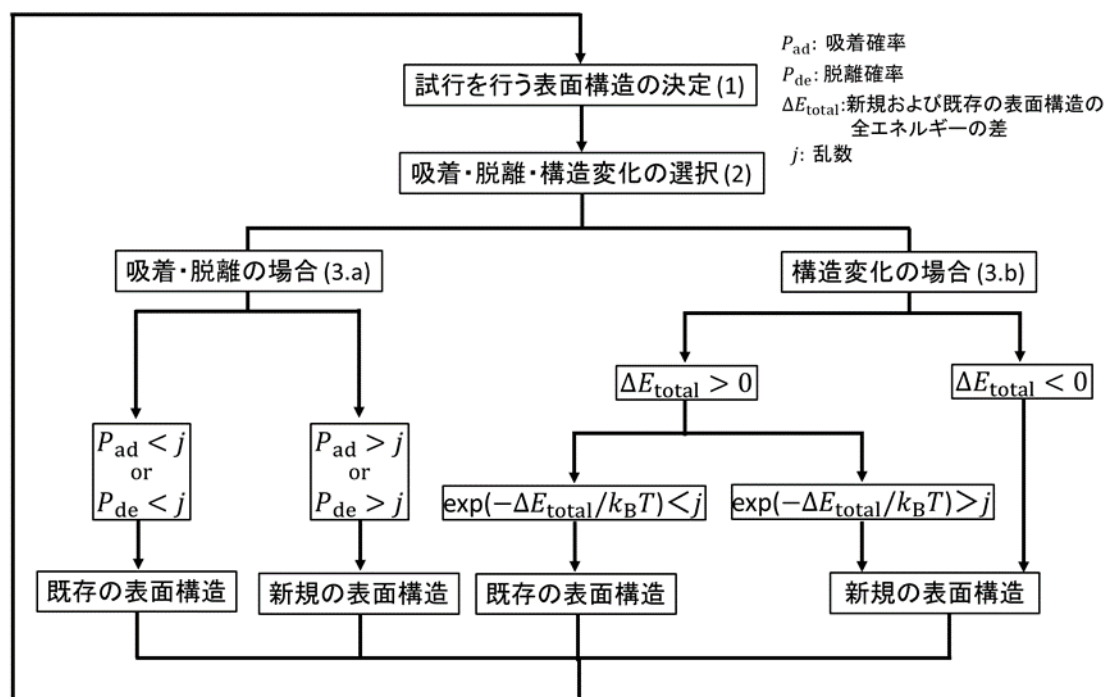


図 4.1 MC シミュレーションのフローチャート。 $P_{ad}$ 、 $P_{de}$ 、 $\Delta E_{total}$ 、 $j$ 、 $k_B$ および $T$ は吸着確率、脱離確率、新規と既存の表面構造の全エネルギー差、乱数によって決定された値( $0 < j < 1$ )、ボルツマン定数および温度をそれぞれ示している。なお、図中にある(1)、(2)、(3.a)および(3.b)は当ページにある MMC 法の手順の番号に対応している。

一チャートであり、以下の手順で行われる。

1. 吸着、脱離および原子配列の変化の試行を行う表面構造を(4×6)表面周期でランダムに選択する。
2. 決定した表面構造において、図 4.2 に示す表面構造変化の過程に基づいて吸着、脱離および構造変化をランダムに選択する。
3. (a) 吸着もしくは脱離の場合

表 4.1 に準ずる吸着確率 $P_{ad}$ もしくは脱離確率 $P_{de}$ と乱数で決定された値 $j$  ( $0 < j < 1$ )を比較する。ここで、吸着確率 $P_{ad}$ および脱離確率 $P_{de}$ はそれぞれ

$$P_{ad} = \frac{\exp(-\Delta\mu/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta\mu/k_B T)}, \quad (4.1)$$

$$\Delta\mu = \mu_{solid} - \mu_{gas}, \quad (4.2)$$

$$P_{de} = 1 - P_{ad}, \quad (4.3)$$

で算出される。 $P_{ad}$ もしくは $P_{de}$ が $j$ よりも大きければ原子が吸着、 $P_{ad}$ もしくは $P_{de}$

が  $j$  よりも小さければ原子が脱離する。

(b) 構造変化の場合

新規および既存の表面構造の全エネルギー差  $\Delta E_{\text{total}}$  を算出する。ここで、 $\Delta E_{\text{total}}$  は

$$\Delta E_{\text{total}} = E_{\text{total}}^{\text{next}} - E_{\text{total}}^{\text{prev}}, \quad (4.4)$$

で算出される。 $E_{\text{total}}^{\text{next}}$  および  $E_{\text{total}}^{\text{prev}}$  は新規の表面構造における系の全エネルギーおよび既存の表面構造における系の全エネルギーをそれぞれ表している。 $\Delta E_{\text{total}}$  が負の値の場合は新規の表面構造に構造変化する。一方、 $\Delta E_{\text{total}}$  が正の値の場合は  $\exp(-\Delta E_{\text{total}}/k_{\text{B}}T)$  と  $j$  を比較して  $\exp(-\Delta E_{\text{total}}/k_{\text{B}}T)$  が  $j$  よりも大きければ新規の表面構造に構造変化し、 $\exp(-\Delta E_{\text{total}}/k_{\text{B}}T)$  が  $j$  よりも大きければ既存の表面構造を採用する。

以上の手順を全ての表面構造が 3 つの As-As ダイマーをもつ(4×3)表面から(2×4) $\alpha_2$  表面に変化するまで繰り返し行い、InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における構造変化の過程を決定する。なお、図 4.2 に示す各過程における表面構造 A~L における InAs の被覆率を表 4.2 に示す。本研究では、図 4.3 に示すような(4×3)ユニットセルがユニットセル当たり  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向に 6 つ、 $[110]$  方向に 4 つ存在する表面を計算モデルとして採用する。なお、計算モデルにおける初期表面構造はすべて 3 つの As-As ダイマーをもつ(4×3)表面とする(図 4.3 参照)。また、表面平行方向においては周期境界条件を課すが、表面垂直方向においては周期性を持たないものとする。また、本 MMC 計算における表面構造変化の過程および各表面構造における吸着サイトを図 4.2 に示す。表面構造変化の過程および吸着サイトはこれまでの理論結果[14-17]および 3 章の結果から割り出したものである。図中にある青色の領域は表面構造 A~L において吸着するサイト、橙色の領域は表面構造 J~L と表面構造 I が  $[110]$  方向に隣接することによって吸着するサイト(以降は表面構造が混在することによって吸着するサイトと表記する)をそれぞれ表している。なお、表面構造が混在することで吸着するサイトは 3.2 節で明らかにした以下の特徴から仮定している。

図 3.9(a)に示す模式図のような吸着 In 原子が 1 つの In-In ボンド、2 つの In-As ボンドを形成する吸着サイトである。

A) 図 3.9(b)に示す模式図のような吸着 In 原子が 2 つの As-As ダイマーの間に位置し、2 つの In-As ボンドを形成する吸着サイトである。

特徴 A については、図 3.9(a)から(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分における欠損列に吸着した In 原子は(4×7)表面における In 原子の吸着に伴う歪みを解消することに起因して(2×4) $\alpha_2$  表面では吸着しないものの、(4×7)表面では吸着する(図 3.8(d)参照)ことから仮定している。特徴 B に関しては、In 原子は(2×4) $\alpha_2$  および(4×7)表面においてどちらも吸着しないものの、図 3.9(b)から(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分における欠損列に吸着した In 原子は(4×7)表面における In 原子の吸着に伴う歪みを解消することで(4×7)表面における吸着-脱離の境界は実験条件である×印に近い位置にあることから、(2×4) $\alpha_2$  表面よりも In 原子の吸着による歪みが小さい(2×4)および(2×4)'表面において In 原子は吸着すると仮定する。

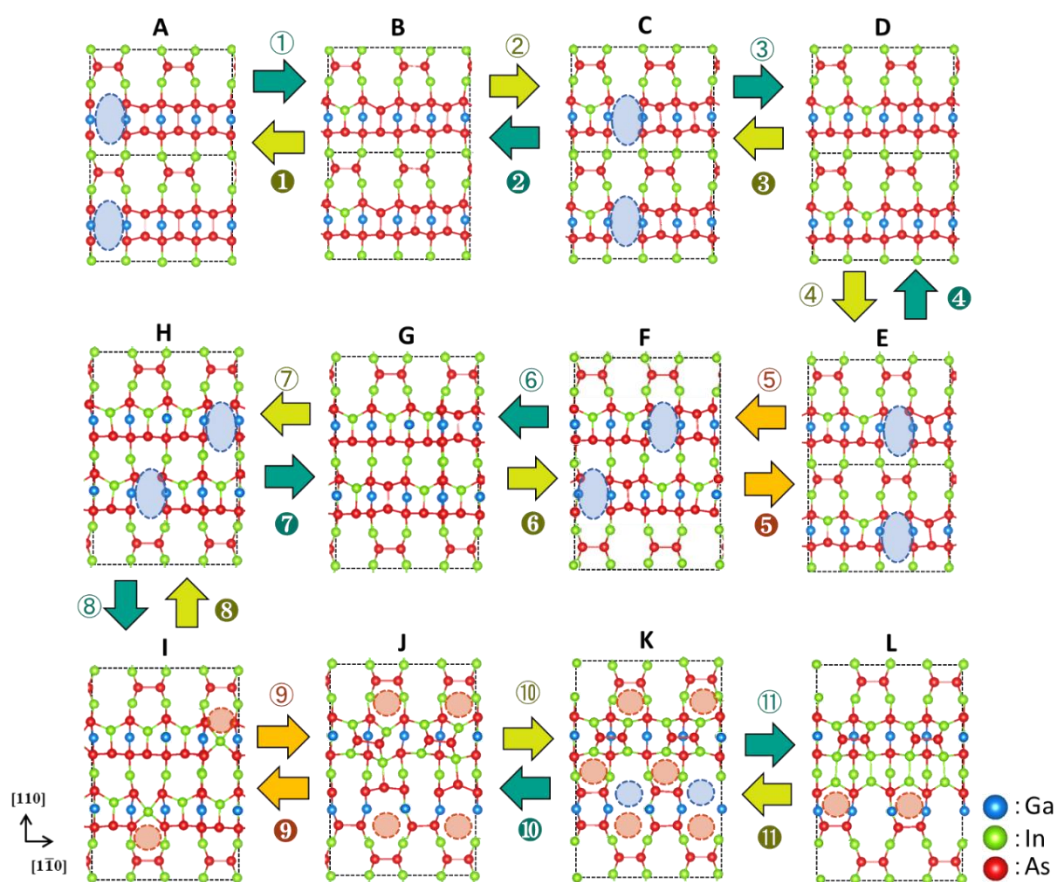


図 4.2 むれ層表面における(4×6)表面周期をもつ表面構造の変化の過程を示す模式図。緑、黄色および橙矢印は原子の吸着、原子の脱離、および原子配列の変化をそれぞれ表している。図中の①～⑪、①～⑪は表面構造の変化の各過程であり、表 4.1 に示される番号と対応している。また、青色および橙色の領域は表面構造 A~L において吸着するサイトおよび表面構造が混在することによって吸着するサイトをそれぞれ表している。図中の点線はユニットセルであり、青丸は Ga、赤丸は As、緑丸は In をそれぞれ示している。なお、視覚的に見やすくするために表面構造 A~E における(4×3)ユニットセルを[110]方向に 2 倍している。

表 4.1 図 4.2 に示す表面構造の各過程における原子の吸着、脱離あるいは原子配列の変化が起こる確率。過程①～④、①～④における確率は Ito らによって算出された各表面構造における吸着エネルギーの値[14-17]を用いて算出しており、過程⑥～⑪、⑥～⑪における事象確率は 3 章で計算された c(4×4)および(2×4)表面における吸着エネルギーおよび全エネルギーの値を用いて算出している。

過程	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
事象の確率	1.000	0.961	0.997	0.983	0.964	0.895	1.000	0.906	0.982	0.987	1.000
過程	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
事象の確率	0.000	0.039	0.003	0.017	1.000	0.105	0.000	0.094	1.000	0.013	0.000



表 4.2 図 4.2 に示す各過程における表面構造 A~L における InAs の被覆率。

過程	A	B	C	D	E	F
InAs被覆率 [ML]	0.66	0.74	0.74	0.83	0.83	0.83
過程	G	H	I	J	K	L
InAs被覆率 [ML]	1.08	1.08	1.16	1.16	1.16	1.33

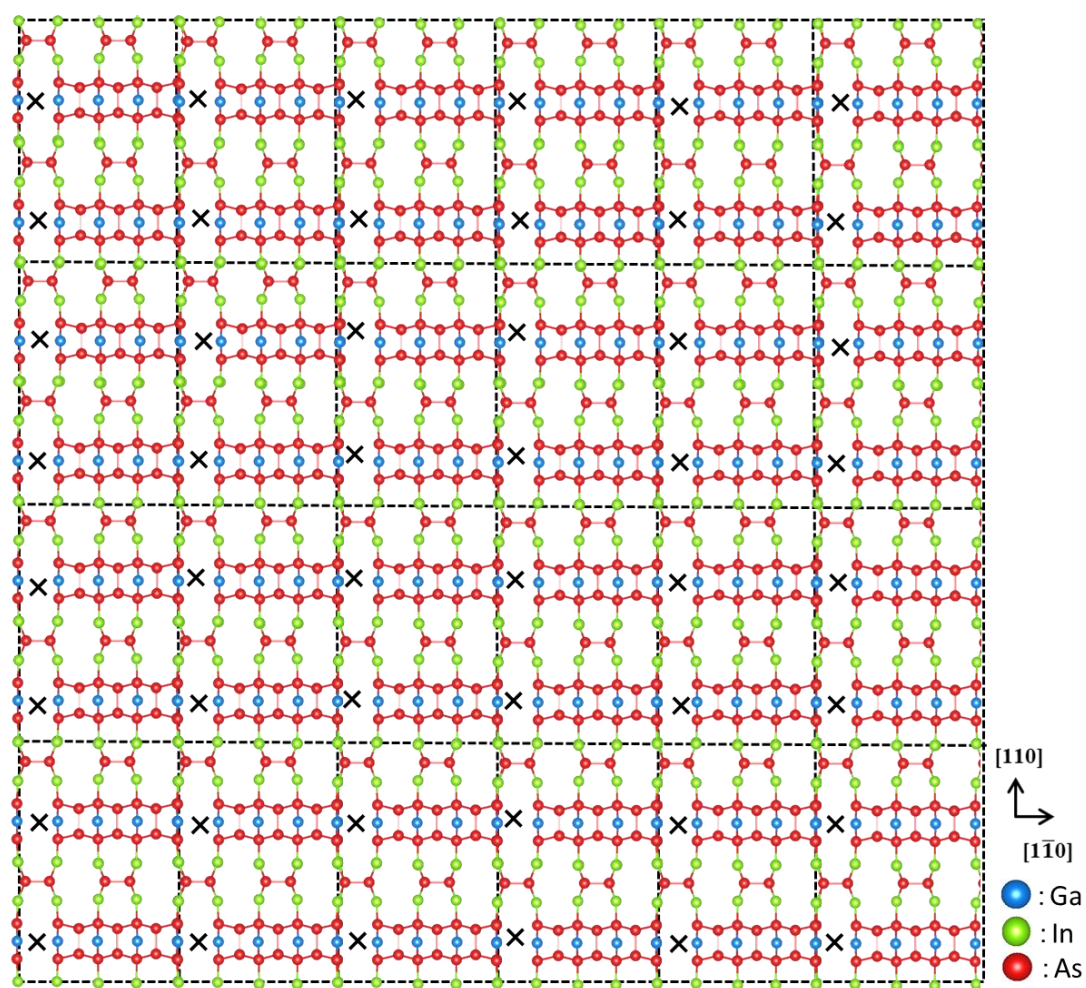


図 4.3 MMC 計算で用いる InAs/GaAs(001)ぬれ層表面の初期状態における計算モデル。この系は3つのAs-Asダイマーをもつ(4×3)表面が[110]方向に2つ配列した(4×6)表面周期をユニットセルとして $[1\bar{1}0]$ 方向に6つ、 $[110]$ 方向に4つ配列することで構成されている。図中の点線は(4×6)ユニットセルを表しており、図中の×印は各表面構造におけるIn原子の吸着サイトをそれぞれ示している。青丸はGa、赤丸はAs、緑丸はInをそれぞれ表している。なお、表面平行方向においては周期境界条件を課すが、表面垂直方向において周期は持たないものとする。

#### 4.1.2 むれ層表面における In 吸着サイト数の膜厚依存性

図4.4,4.5および4.6はそれぞれ前述のMMC計算によって得られたInAsの被覆率が0.90、1.10および1.30MLにおけるInAs/GaAs(001)ぬれ層表面の原子配列である。また、表4.3は図4.3-4.6に示す各被覆率における表面上に存在するIn原子の吸着サイト数をまとめたものである。これらの図からMMC計算によって表面構造が変化し、それに伴って吸着サイト数および分布が変化することがわかる。具体的には、まずInAsの被覆率が0.90ML程度に達するまでは、図4.3に示す表面がすべて表面構造Aとなっている原子配列から図4.4に示すように表面構造A~Iまで表面構造が様々に変化する。また、それに伴って図4.4に示す表面において表面構造B、D、GおよびIのようなIn原子が吸着しない表面が出現することから、図4.4に示す表面におけるIn原子の吸着サイト数は図4.3に示す表面におけるIn原子の吸着サイト数に比べて減少することがわかる。さらに、InAsの被覆率が0.90ML程度よりも大きくなると図4.5に示すような表面構造Iと表面構造J~Lのいずれかが混在する表面(以降は混在表面と表記する)領域が出現する。また、表面構造が混在することによってIn原子が吸着するサイトが出現し、混在表面領域におけるIn原子の吸着サイト数は他の表面領域におけるIn原子の吸着サイトよりも多いことから、図4.5に示す表面におけるIn原子の吸着サイト数は図4.4に示す表面におけるIn原子の吸着サイト数に比べて増加することがわかる。そして、更にInAsの被覆率が増加すると表面構造A~Iの領域が減少し、図4.6に示すようにIn原子がこれ以上吸着しない表面構造Lの領域が増加することによって図4.6に示す表面におけるIn原子の吸着サイト数は図4.5に示す表面におけるIn原子の吸着サイト数に比べて減少することがわかる。このようなIn原子の吸着サイト数の増減から、混在表面領域および表面構造Lの出現がIn原子の吸着サイト数の増減に対して寄与することがわかる。

図4.7はMMC計算によって得られたIn原子の吸着サイト数およびInAs被覆率の関数として表した図である。橙線、青線および緑線は図4.2に示す青色の領域で吸着するサイト数、橙色の領域で吸着するサイト数およびこれらの吸着サイトの総和を表している。なお、図4.7に示す吸着サイト数はシミュレーションを5回行って得られたデータの累計となっている。この図から表面構造A~LにおけるIn原子の吸着サイト数はInAsの被覆率が1.10MLに達するまでは緩やかに減少し、それ以降は大きく減少することがわかる。InAsの被覆率が0.7~1.10MLにおいてIn原子の吸着サイト数が減少する理由は、図4.4に示す表面のように表面構造B、D、GおよびIのようなIn原子が吸着しない表面構造が出現するためであると考えられる。また、InAsの被覆率が1.15ML以降においてIn原子の吸着サイト数が大きく減少する理由は、図4.5および4.6に示すようにInAs被覆率の増加に伴ってこれ以上In原子が吸着しない表面構造L(1.33ML)を形成する領域が増加するためであると考えられる。一方、表面構造が混在することでIn原子が吸着するサイトの数は0.90ML以降増加し、1.15ML程度に達するとIn原子の吸着サイト数は最大になることがわかる。これは1.15ML



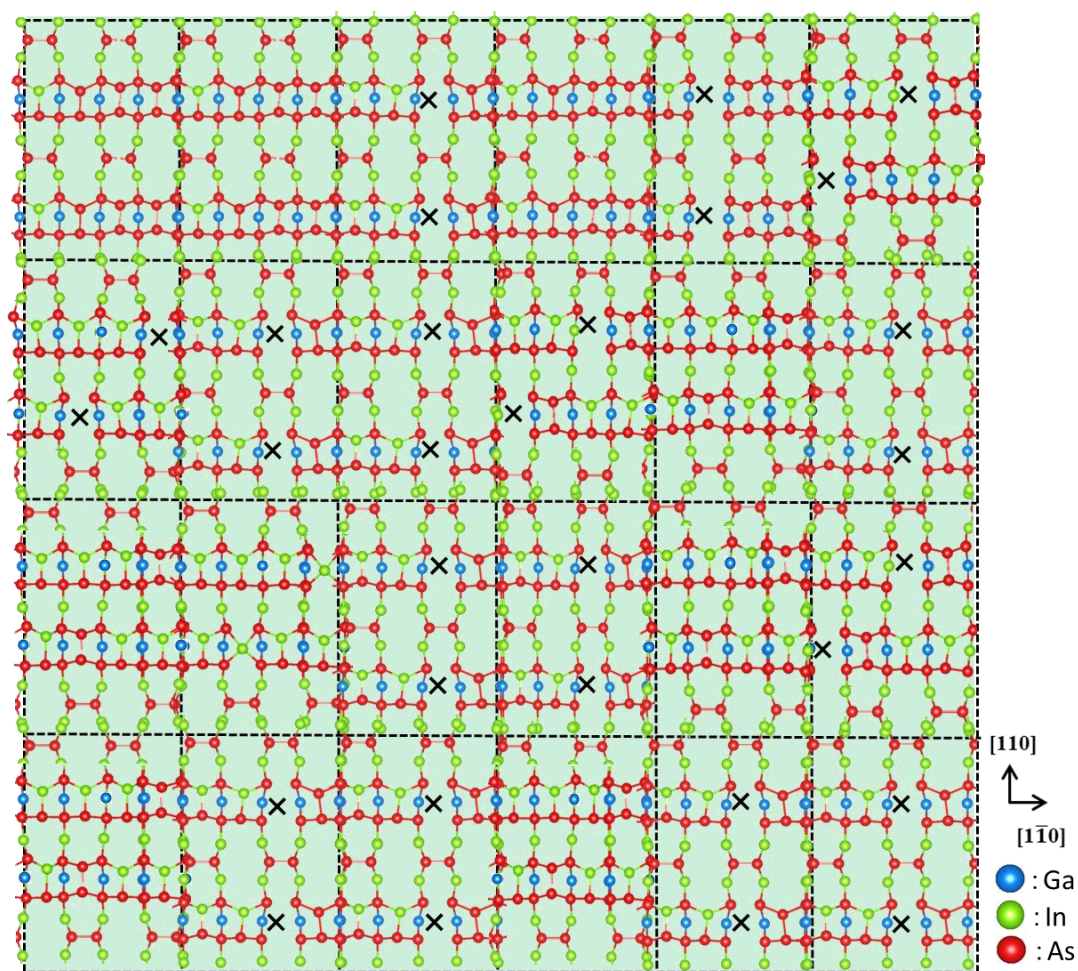


図 4.4 MMC 計算によって得られた InAs の被覆率が 0.90 ML における InAs/GaAs(001)ぬれ層表面の原子配列。図中の点線は(4×6)ユニットセルを表しており、図中の×印は各表面構造における In 原子の吸着サイトをそれぞれ示している。緑色の領域は図 4.2 に示す表面構造 A~I を形成する領域を表しており、青丸は Ga、赤丸は As、緑丸は In をそれぞれ示している。なお、表面平行方向においては周期境界条件を課すが、表面垂直方向において周期は持たないものとする。

付近において図 4.5 のように表面構造が混在することで In 原子が吸着するサイトを多数もつ表面構造 J および K (1.16 ML) が混在表面領域を多く形成するためであると考えられる。これらの傾向に伴い、ぬれ層表面における In 原子の吸着サイトの総数は 0.90 ML までは大きく変化しないものの、0.95~1.10 ML において増加し、それ以降減少することがわかる。また、In 原子の吸着サイトが多数出現することは表面上に滞在する原子が多いことを示しているため、表面上で In 原子が他の原子と出会いやすい状況であることを意味している。したがって、この結果は InAs 被覆率が 1.10 ML 付近において結晶核の形成が最も容易であ

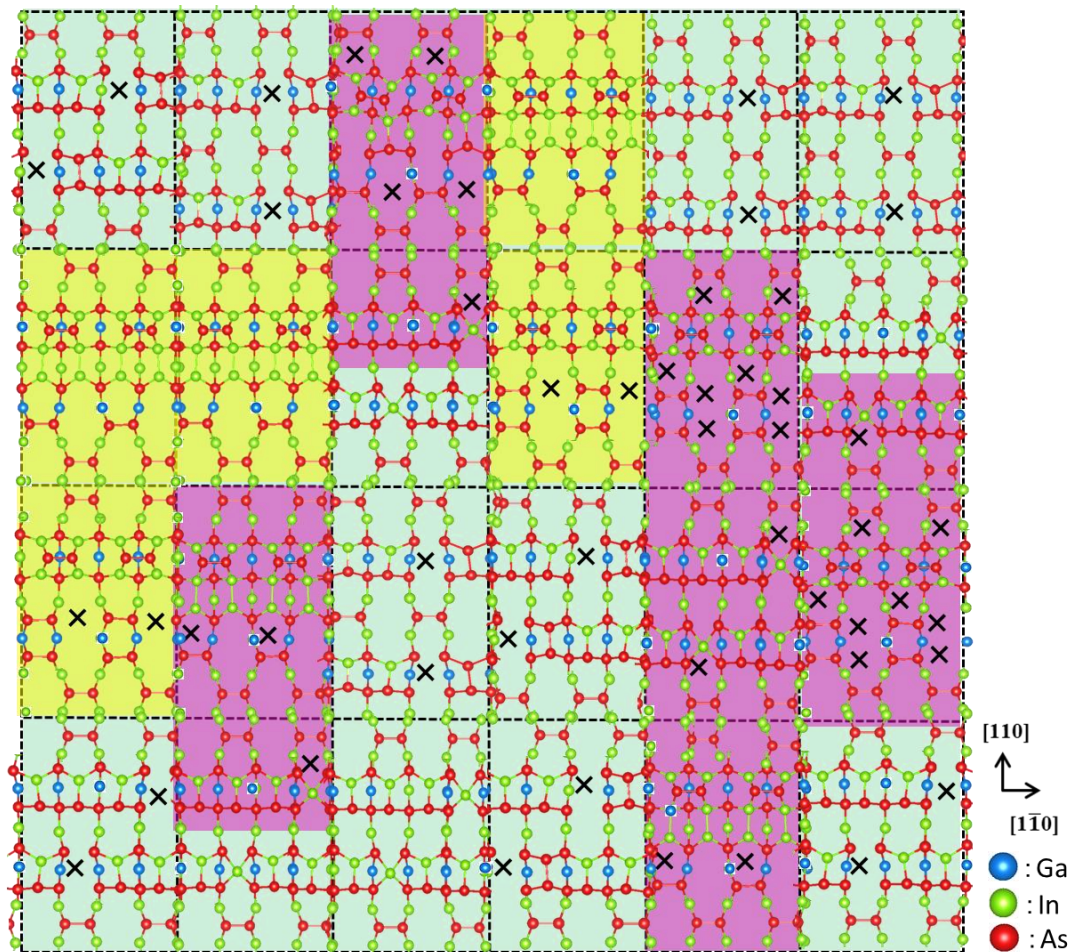


図 4.5 MMC 計算によって得られた InAs の被覆率が 1.10 ML における InAs/GaAs(001)ぬれ層表面の原子配列。図中の点線は(4×6)ユニットセルを表しており、図中の×印は各表面構造における In 原子の吸着サイトをそれぞれ示している。緑色、黄色および紫色の領域は図 4.2 に示す表面構造 A~I を形成する領域、表面構造 J~L を形成する領域および混在表面領域をそれぞれ表しており、青丸は Ga、赤丸は As、緑丸は In をそれぞれ示している。なお、表面平行方向においては周期境界条件を課すが、表面垂直方向において周期は持たないものとする。

ることを示唆している。さらに、図 4.7 から InAs の被覆率が 1.10 ML 以降において表面構造の混在によって In 原子が吸着するサイトの数は、表面構造 A~L において In 原子が吸着するサイトの数よりも多いことがわかる。これにより InAs の被覆率が 1.10 ML 以降における表面では表面構造の混在が結晶核の形成に大きく関与することが示唆される。また、自由エネルギーを用いた InAs/GaAs(001)系における成長様式の変化に関する検討では、InAs の



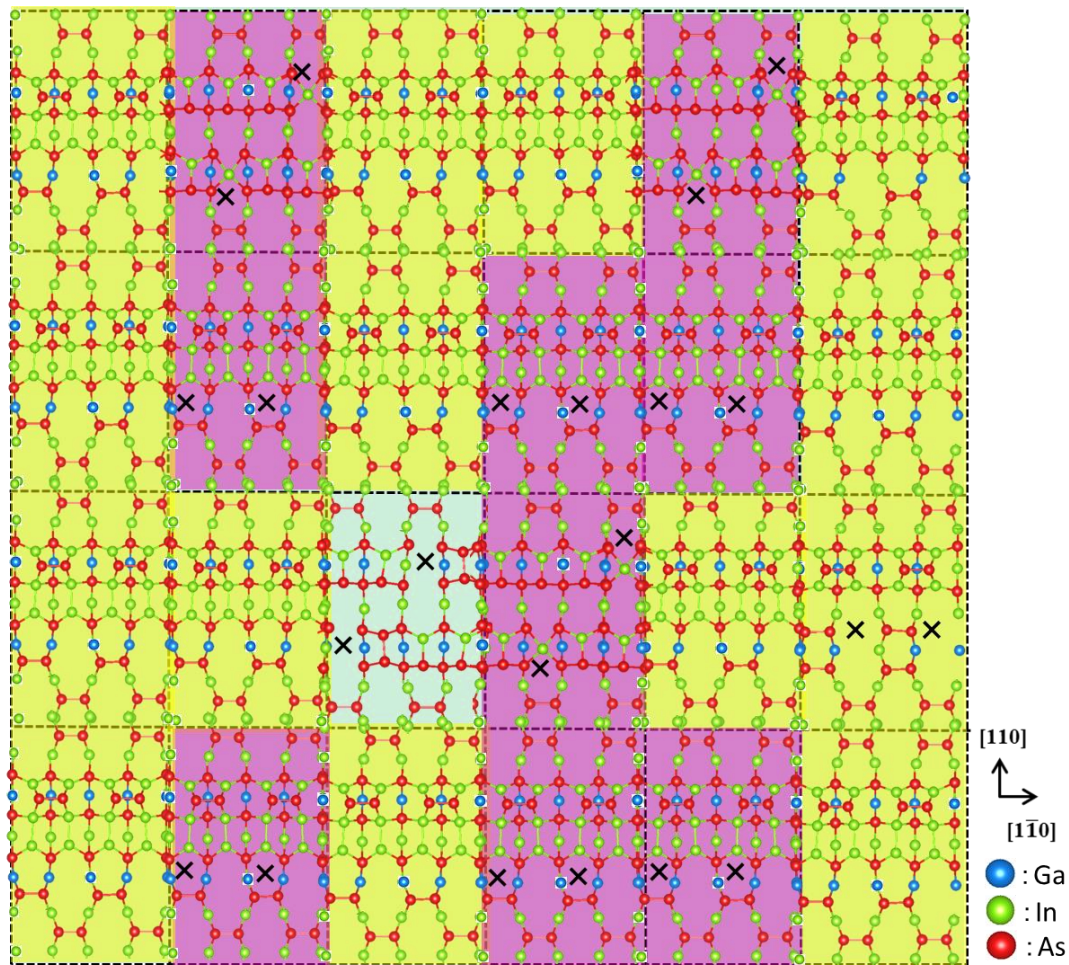


図 4.6 MMC 計算によって得られた InAs の被覆率が 1.30 ML における InAs/GaAs(001)ぬれ層表面の原子配列。図中の点線は(4×6)ユニットセルを表しており、図中の×印は各表面構造における In 原子の吸着サイトをそれぞれ示している。緑色、黄色および紫色の領域は図 4.2 に示す表面構造 A~I を形成する領域、表面構造 J~L を形成する領域および混在表面領域をそれぞれ表しており、青丸は Ga、赤丸は As、緑丸は In をそれぞれ示している。なお、表面平行方向においては周期境界条件を課すが、表面垂直方向において周期は持たないものとする。

表 4.3 MMC 計算によって得られた図 4.3-4.6 に示す各被覆率における InAs/GaAs(001)ぬれ層表面上に存在する In 原子の吸着サイト数。

InAs被覆率 [ML]	0.66	0.90	1.10	1.30
In原子の吸着サイト数	48	31	54	22

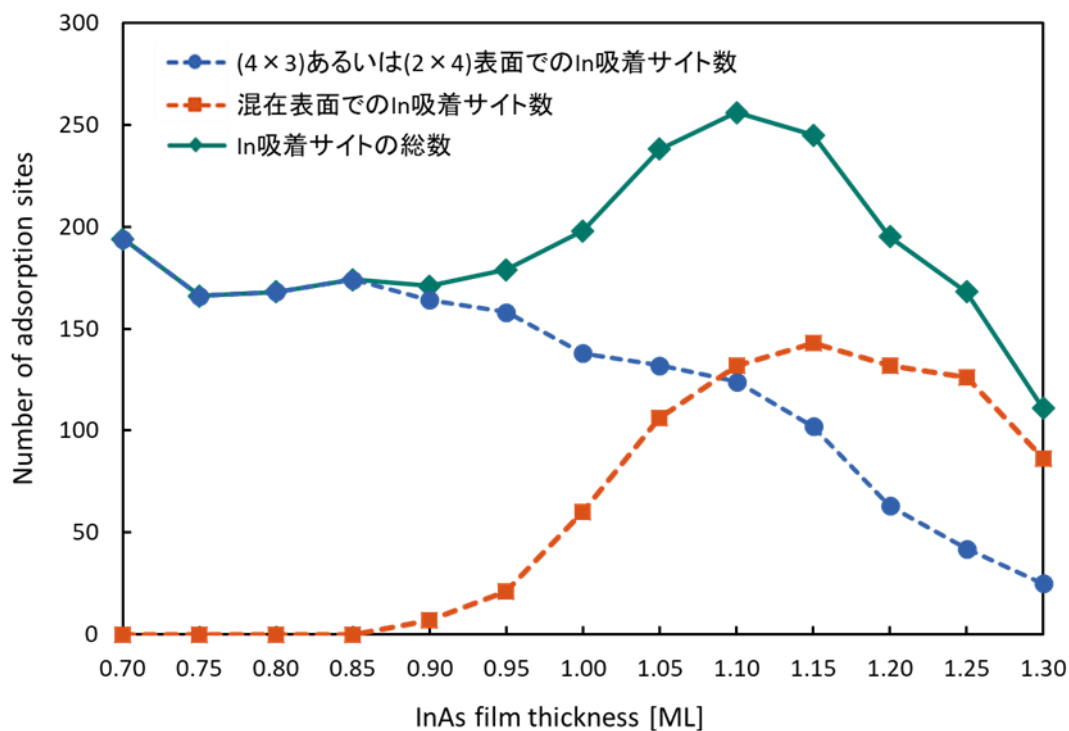


図 4.7 MMC 計算を用いて得られた In 原子の吸着サイト数および InAs 被覆率の関数として表した図。橙線、青線および緑線は図 4.2 に示す青色の領域で示される表面構造 A~L で吸着するサイト数、図 4.2 に示す橙色の領域で示される表面構造が混在することによって In 原子が吸着するサイト数および吸着サイトの総和を表している。

被覆率が約 1.0 ML 以降 3 次元島を形成した成長様式がエネルギー的に安定となることを見出されている[45-47]。さらに、InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における STM 観察では InAs 被覆率が 1.4 ML において量子ドットとなる結晶核が形成されることが観測されており[48]、表面構造の混在が結晶核の形成に大きく関与する被覆率において量子ドットが形成されることが報告されている。これにより、表面構造の混在は InAs の薄膜成長および量子ドットの形成において重要な役割をもつことが示唆される。

## 4.2 ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーション

前節では、各 InAs 被覆率(0.66~1.30 ML)における表面構造の変化を MMC 計算から決定し、表面構造変化の各過程における In 吸着サイトの数や分布を解析することでその膜厚依存性および各被覆率における InAs 成長の優位性を検討した。その結果、InAs 被覆率が 1.10

ML 付近において結晶核の形成が最も容易であり、1.10 ML 以降においては表面構造の混在が結晶核の形成に大きく関与することを明らかにした。しかしながら、この結果はぬれ層表面に存在する吸着サイトの数を基に解析した結果であり、In 原子が表面上にある吸着サイト間をマイグレーションできるかは考慮していない。そこで本節では、前節での MMC 計算から得られたぬれ層表面での InAs 薄膜成長過程における吸着 In 原子のマイグレーションの優位性に対する膜厚依存性および方向依存性を KMC 計算を用いて検討する。具体的には、まず KMC 計算によって図 2.5 に示す(4×3)、(2×4) $\alpha$ 2 および(4×7)表面における In 原子の拡散長を算出し、In 原子の拡散長の表面構造依存性を評価する。さらに、各表面構造における In 原子の拡散長および前節での MMC 計算から得られた InAs 薄膜成長の各過程でのぬれ層表面における表面構造 A~L が占める領域および混在表面が占める領域の占有率からぬれ層表面における吸着 In 原子の拡散長の膜厚依存性を解析する。そして、KMC 計算および MMC 計算から得られたぬれ層表面での InAs 薄膜成長の各過程における吸着 In 原子の拡散長と前節の MMC 計算から得られたぬれ層表面における表面構造変化の各過程での In 原子の吸着サイト間距離を比較することで、実際のぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションの優位性に対する膜厚依存性および方向依存性を議論する。

#### 4.2.1 吸着 In 原子の拡散長に対する表面構造依存性

表 4.4 は、前章の図 3.6 に示す各表面構造における吸着エネルギー等高線図を基に KMC 計算によって得られた各表面構造における[110]方向および $[1\bar{1}0]$ 方向に対する吸着 In 原子の拡散長をまとめたものである。この表から (4×3)表面および(2×4) $\alpha$ 2 表面における[110]方向に対する吸着 In 原子の拡散長は同程度であるものの、(4×7)表面における吸着 In 原子の拡散長は他の表面構造における吸着 In 原子の拡散長よりも大きいことがわかる。さらに、 $[1\bar{1}0]$ 方向に対する吸着 In 原子の拡散長に関しては各表面構造によって大きな差があり、特に(4×7)表面における吸着 In 原子の拡散長は  $1.57 \times 10^4$  nm と非常に大きな値となっている。これにより、(4×7)表面は他の表面構造に比べて吸着 In 原子がマイグレーションしやすい表面構造であることが示唆される。これは図 3.6 に示す各表面構造における吸着エネルギー等高線図から(4×7)表面における吸着エネルギーが他の表面構造と比べて全体的に低いためであると考えられる。

表 4.4 KMC 計算から得られた図 2.5 に示す各表面構造における[110]方向および $[1\bar{1}0]$ 方向に対する吸着 In 原子の拡散長の計算結果。

	(4 × 3)表面	(2 × 4) $\alpha$ 2表面	(4 × 7)表面
[110]方向における拡散長 (nm)	74.5	52.5	395
$[1\bar{1}0]$ 方向における拡散長 (nm)	47.0	457	$1.57 \times 10^4$

## 4.2.2 むれ層表面における吸着 In 原子の拡散長の膜厚依存性

本節では、前節で得られた各表面構造における In 原子の拡散長および 4.1.2 節での MMC 計算から得られた InAs 薄膜成長の各過程でのむれ層表面における表面構造 A~L 領域および混在表面領域の占有率を用いて、むれ層表面における吸着 In 原子の拡散長の膜厚依存性を解析する。

図 4.8 は前節の表 4.4 に示される各表面構造における吸着 In 原子の拡散長および前節での MMC 計算から得られたむれ層表面での各過程における原子配列を用いて算出した InAs 薄膜成長過程における [110] 方向および  $[1\bar{1}0]$  方向に対する吸着 In 原子の拡散長  $L_{\text{diff}}$  を InAs 被覆率の関数として表した図である。InAs 薄膜成長過程における In 原子の拡散長  $L_{\text{diff}}$  は以下の式で算出される。

$$L_{\text{diff}}(\theta) = \sum_i L_i \omega_i(\theta), \quad (4.5)$$

$$\sum_i \omega_i(\theta) = 1. \quad (4.6)$$

ここで、 $L_i$  および  $\omega_i(\theta)$  は InAs の被覆率  $\theta$  ML での表面構造 A~L および混在表面における吸着 In 原子の拡散長および占有率をそれぞれ示している。なお、表面構造 A~I、表面構造 J~L および混在表面はそれぞれ  $(4 \times 3)$ 、 $(2 \times 4)\alpha 2$  および  $(4 \times 7)$  表面と仮定して占有率を算出しており、表面構造 A~I、表面構造 A~L および混在表面における吸着 In 原子の拡散長は表 4.4 に示す  $(4 \times 3)$ 、 $(2 \times 4)\alpha 2$  および  $(4 \times 7)$  表面における吸着 In 原子の拡散長をそれぞれ適用している。これらの図から InAs 被覆率が 1.0 ML に達するまでは [110] 方向および  $[1\bar{1}0]$  方向に対する吸着 In 原子の拡散長はほぼ一定であるものの、1.0 ML 以降においては吸着 In 原子の拡散長が大きくなり、InAs 被覆率が 1.2 ML 程度に達すると吸着 In 原子の拡散長が最大になることがわかる。特に、 $[1\bar{1}0]$  方向における吸着 In 原子の拡散長の変化は [110] 方向における吸着 In 原子の拡散長の変化よりも著しく、 $[1\bar{1}0]$  方向における吸着 In 原子の最大拡散長は [110] 方向における最大拡散長の約 33 倍となっている。さらに、InAs 被覆率が 1.3 ML に達すると [110] 方向および  $[1\bar{1}0]$  方向に対する吸着 In 原子の拡散長は大きく変化しないことがわかる。この結果は InAs 被覆率が 1.2 ML 程度のむれ層表面において吸着 In 原子は最もマイグレーションし易いことを示唆している。また、図 4.8 に示す InAs の被覆率が 0.7~0.8 ML における [110] 方向および  $[1\bar{1}0]$  方向に対する吸着 In 原子の拡散長はそれぞれ 74.5~78.1 nm および 47.0 nm で一定となっており、これらの InAs 被覆率における各面内方向に対する拡散長は大きな差がないことがわかる。これにより、InAs 被覆率が 0.7~0.8 ML における [110] 方向のマイグレーションに対する  $[1\bar{1}0]$  方向のマイグレーションの優位性はなく、InAs 被覆率が 1.0 ML 以降において [110] 方向のマイグレーションに対する  $[1\bar{1}0]$  方向のマイグレーションの優位性が顕著になることが示唆される。

このような薄膜成長過程における吸着 In 原子の拡散長の変化は薄膜成長過程における表

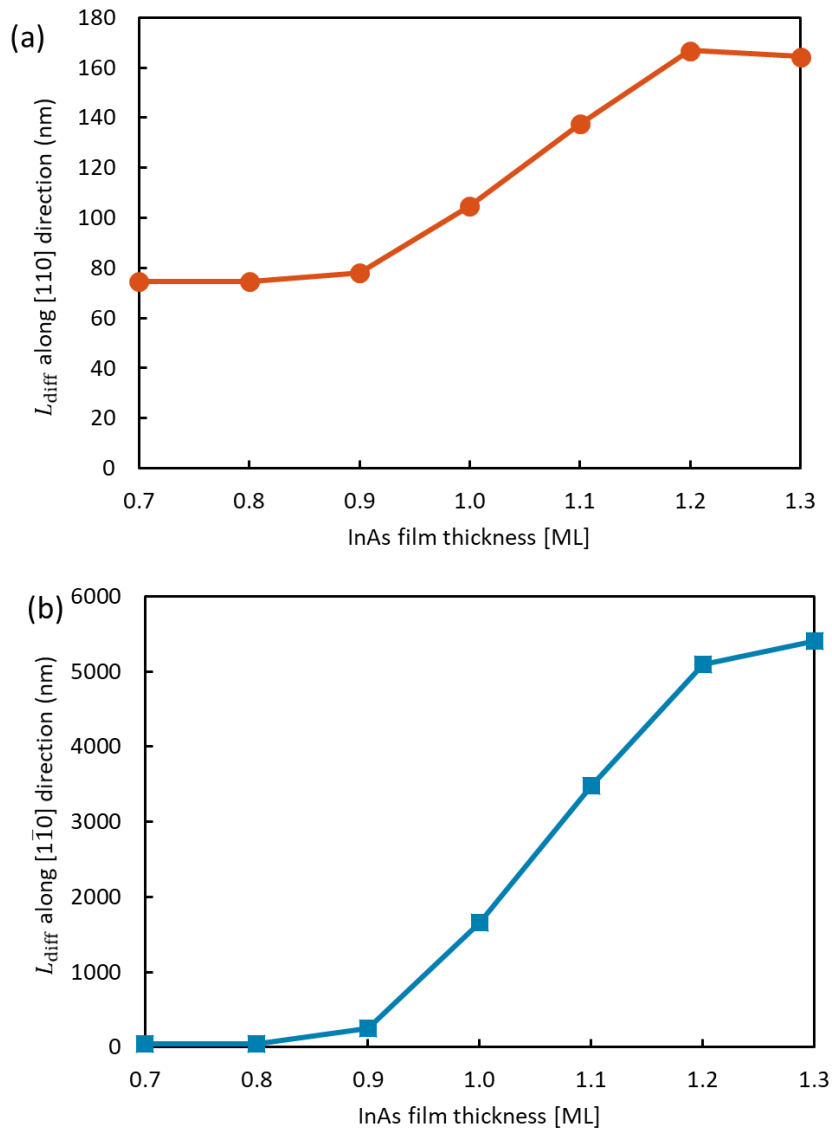


図 4.8 表 4.4 に示す各表面構造における吸着 In 原子の拡散長および前節での MMC 計算から得られたぬれ層表面での各過程における原子配列を用いて算出した InAs 薄膜成長過程における(a)[110]方向および(b)[ $1\bar{1}0$ ]方向に対する吸着 In 原子の拡散長を InAs 被覆率の関数として表した図。InAs 薄膜成長過程における[110]方向および[ $1\bar{1}0$ ]方向に対する吸着 In 原子の拡散長は式(4.5)および(4.6)を用いて算出している。

面構造 A~I、表面構造 J~L および混在表面の占有率の変化によって説明することができる。図 4.9 は表面構造 A~I、表面構造 J~L および混在表面の占有率を InAs 被覆率の関数として表した図である。この図から、InAs 被覆率が 0.9 ML に達するまでは表面構造 A~I の占有率は 100 % である一方、InAs 被覆率が 0.9 ML 以上になると表面構造 J~L および混在表



面の占有率は増加することがわかる。これは図 4.5 に示すように表面構造 I (1.16 ML) および表面構造 J~L (1.16~1.33 ML) が多数出現することに起因している。これにより、図 4.8 に示すように InAs 被覆率が 0.9 ML 以上に達すると吸着 In 原子の拡散長が大きくなる傾向は表面構造 J~L および混在表面の占有率の増加によるものであるといえる。さらに、InAs 被覆率が 0.7~0.8 ML における表面構造 A~I の占有率は 100 % であることから、InAs 被覆率が 0.7~0.8 ML における [110] 方向および  $[1\bar{1}0]$  方向に対する吸着 In 原子の拡散長は (4×3) 表面における吸着 In 原子の拡散長となることがわかる。これによって InAs 被覆率が 0.7~0.8 ML における [110] 方向のマイグレーションに対する  $[1\bar{1}0]$  方向のマイグレーションの優位性がない理由は、InAs 被覆率が 0.7~0.8 ML においては表面構造 A~I の占有率が 100 % であるためであるといえる。また、図 4.9 から InAs 被覆率が 1.3 ML における混在表面の占有率は InAs 被覆率が 1.2 ML 混在表面の占有率と比べてほとんど変化しないものの、表面構造 J~L の場合では InAs 被覆率が 1.3 ML における表面構造 J~L の占有率は InAs 被覆率が 1.2 ML における表面構造 J~L の占有率に比べてとても高いことがわかる。これは図 4.6 に示すように InAs 被覆率が 1.3 ML におけるぬれ層表面では表面構造 J~L が多数存在しており、それに伴って表面構造 A~I は表面構造 J~L よりも少数であるこ

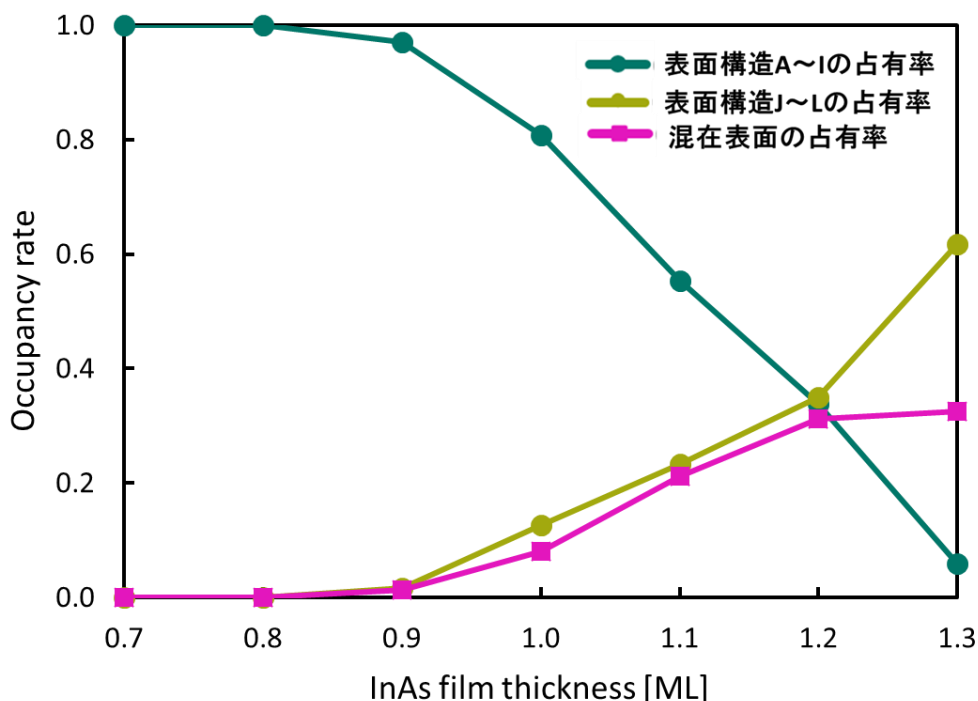


図 4.9 表面構造 A~I、表面構造 J~L および混在表面の占有率を InAs 被覆率の関数として表した図。緑線、黄色線および紫線は表面構造 A~I、表面構造 J~L および混在表面の占有率をそれぞれ示している。

とから混在表面を形成できない表面構造 J~L が多く出現するためであると考えられる。これにより、図 4.8 に示すように InAs 被覆率が 1.3 ML に達すると[110]方向および $[1\bar{1}0]$ 方向に対する吸着 In 原子の拡散長が大きく変化しない傾向は、InAs 被覆率が 1.3 ML において他の表面構造よりも吸着 In 原子の拡散長が大きい混在表面の占有率が変化しないためであると考えられる。以上の結果は、表面構造の混在が InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションに関与していることを示唆している。

### 4.2.3 ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションの膜厚依存性および方向依存性

前節では、各表面構造における In 原子の拡散長および 4.1.2 節での MMC 計算から得られた InAs 薄膜成長の各過程でのぬれ層表面における表面構造 A~L 領域および混在表面領域の占有率を用いてぬれ層表面における吸着 In 原子の拡散長の膜厚依存性を解析した。その結果、InAs 被覆率が 1.0 ML に達するまでは[110]方向および $[1\bar{1}0]$ 方向に対する吸着 In 原子の拡散長はほぼ一定であるものの、それ以降では吸着 In 原子の拡散長が大きくなり、InAs 被覆率が 1.2 ML 程度に達すると吸着 In 原子の拡散長が最大になることを明らかにした。これにより、InAs 被覆率が 0.7~0.8 ML における[110]方向のマイグレーションに対する $[1\bar{1}0]$ 方向のマイグレーションの優位性はなく、InAs 被覆率が 1.0 ML 以降において[110]方向のマイグレーションに対する $[1\bar{1}0]$ 方向のマイグレーションの優位性が顕著になることを見出した。しかしながら、この In 原子のマイグレーションの優位性はあくまで In 原子の拡散のみに基づいた見解であり、実際のぬれ層表面における In 原子の核形成の優位性を議論するには、In 原子の拡散長とぬれ層表面における In 原子の吸着サイト間距離を比較すること吸着サイト間のマイグレーションが可能か評価する必要がある。そこで本節では、図 4.8 に示すぬれ層表面での InAs 薄膜成長の各過程における吸着 In 原子の拡散長および 4.1.2 節での MMC 計算から得られたぬれ層表面における表面構造変化の各過程での In 原子の吸着サイト間距離を比較し、マイグレーション可能な吸着サイトの組み合わせを勘定することで、実際のぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションの優位性に対する膜厚依存性および方向依存性を評価する。

図 4.10 はぬれ層表面における[110]方向に対するマイグレーション可能な In 吸着サイトの組み合わせの数 $N_{[110]}$ および $[1\bar{1}0]$ 方向に対するマイグレーション可能な In 吸着サイトの組み合わせの数 $N_{[1\bar{1}0]}$ を InAs 被覆率の関数として表した図である。ここで、マイグレーション可能な In 吸着サイトの組み合わせは、InAs 被覆率が $\theta$  ML でのぬれ層における In 原子の吸着サイト  $i$  および  $j$  間の距離を $L_{ij}$ 、In 原子の拡散長を $L_{\text{diff}}(\theta)$ とすると、

$$L_{ij}(\theta) - L_{\text{diff}} < 0, \quad (4.7)$$

を満たす吸着サイトの組み合わせとする。これは吸着 In 原子の拡散長よりもぬれ層表面における In 原子吸着サイト間距離のほうが小さければ、吸着 In 原子はその吸着サイト間をマイ

グレーション可能といえるためである。なお、本計算では In 原子の拡散長が非常に大きい  
ため、MMC 計算によって得られた各 InAs 被覆率におけるぬれ層表面の表面周期を[110]方  
向および $[1\bar{1}0]$ 方向に対して700倍にした表面を採用して $N_{[110]}$ および $N_{[1\bar{1}0]}$ を算出している。

まず、 $N_{[110]}$ および $N_{[1\bar{1}0]}$ の膜厚依存性について評価する。図4.10からInAs被覆率が1.0  
MLに達するまでは $N_{[110]}$ および $N_{[1\bar{1}0]}$ に大きな変化はないものの、1.0ML以降においては  
 $N_{[110]}$ および $N_{[1\bar{1}0]}$ が急増し、InAs被覆率が1.1MLに達すると $N_{[110]}$ および $N_{[1\bar{1}0]}$ は最大値と  
なることがわかる。これはInAs被覆率が1.1MLにおけるぬれ層表面が最も吸着In原子が  
マイグレーションしやすい表面であることを意味している。これにより、InAs被覆率が1.1  
MLにおけるぬれ層表面が吸着In原子と他の原子が最も出会いやすい表面であり、この表  
面において結晶核の形成が最も容易であることが示唆される。また、このInAs被覆率の変  
化に伴って $N_{[110]}$ および $N_{[1\bar{1}0]}$ が変化する傾向は4.1.2節での図4.9に示すInAs被覆率の変化  
に伴うIn吸着サイト数の変化の傾向と定性的に一致している。これにより、InAs/GaAs(001)  
ぬれ層表面におけるInAs被覆率の変化に伴う吸着In原子のマイグレーションの変化はInAs  
被覆率の変化に伴うIn原子の吸着サイト数の変化に依存することが示唆される。

次に、各InAs被覆率における $N_{[110]}$ および $N_{[1\bar{1}0]}$ を比較することでぬれ層表面における吸  
着In原子のマイグレーションに対する方向依存性を議論する。図4.10からInAs被覆率が  
0.9ML以降における $N_{[1\bar{1}0]}$ の変化はInAs被覆率が0.9ML以降における $N_{[110]}$ の変化よりも  
著しく、InAs被覆率が1.1MLにおける $N_{[1\bar{1}0]}$ は同被覆率における $N_{[110]}$ の約29倍となっ  
ている。一方、InAsの被覆率が0.7~0.8MLにおける $N_{[110]}$ および $N_{[1\bar{1}0]}$ はそれぞれ $4.9 \times 10^7 \sim$   
 $6.5 \times 10^7$ 個および $5.0 \times 10^7 \sim 3.8 \times 10^7$ 個となっており、InAsの被覆率が0.7~0.8MLにおけ  
る $N_{[110]}$ および $N_{[1\bar{1}0]}$ は同じオーダーとなっていることがわかる。これにより、InAs被覆率  
が0.7~0.8MLでのぬれ層表面における吸着In原子のマイグレーションの方向依存性は  
[110]方向および $[1\bar{1}0]$ 方向のどちらも同程度である一方、InAs被覆率が0.9ML以降におけ  
るぬれ層表面においてIn原子は[110]方向よりも $[1\bar{1}0]$ 方向のほうがマイグレーションしやす  
いことが示唆される。さらに、この傾向は図4.12に示すInAs被覆率の変化に伴う[110]方向  
および $[1\bar{1}0]$ 方向に対する吸着In原子の拡散長の変化の傾向と定性的に一致している。これ  
によってInAs/GaAs(001)ぬれ層表面における吸着In原子のマイグレーションの方向依存性  
はIn原子の拡散長に依存することが示唆される。

以上の結果から、InAs被覆率が1.1MLにおいてIn原子は最もマイグレーションし易く、  
特に $[1\bar{1}0]$ 方向に対して容易にマイグレーション可能であることを明らかにした。これは  
InAs被覆率が1.1MLにおけるぬれ層表面が吸着In原子と他の原子が最も出会いやすい表  
面であり、In原子のマイグレーションを考慮した場合でも前節と同様に1.1MLにおいて最  
も結晶核の形成が容易であることを示唆している。さらに、この傾向は表面構造の混在の影  
響が大きいぬれ層表面におけるIn原子の吸着サイト数とぬれ層表面における[110]方向およ  
び $[1\bar{1}0]$ 方向に対する吸着In原子の拡散長に依存しており、ぬれ層表面におけるIn原子のマ  
イグレーションの優位性に対する膜厚依存性および方向依存性においても表面構造の混在

は関与するといえる。これにより、表面構造の混在は吸着 In 原子のマイグレーションにおいても重要な役割を果たすことが示唆される。

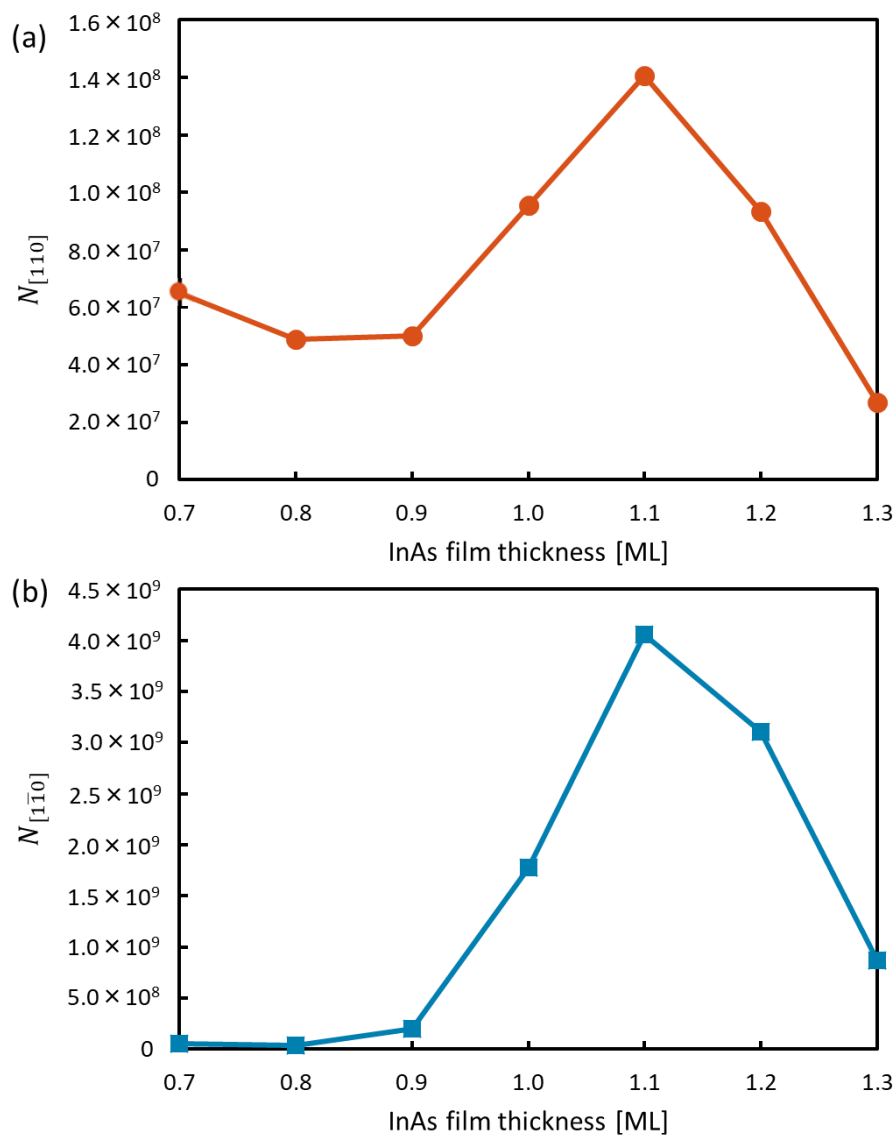


図 4.10 MMC 計算から得られた各 InAs 被覆率でのぬれ層表面において図 4.8 に示す(a)[110] 方向に対してマイグレーション可能な In 吸着サイトの組み合わせの数  $N_{[110]}$  および(b)[ $1\bar{1}0$ ] 方向に対してマイグレーション可能な In 吸着サイトの組み合わせの数  $N_{[1\bar{1}0]}$  を InAs 被覆率の関数として表した図。橙色の実線は  $N_{[110]}$  を示しており、青色の実線は  $N_{[1\bar{1}0]}$  を表している。

## 第5章 総括

本研究では、InAs/GaAs(001)ぬれ層表面におけるエピタキシャル成長機構の物理的理解を目的としてぬれ層表面における原子の吸着-脱離の挙動ならびに原子の吸着-脱離の挙動とInAs 薄膜成長および量子ドット形成との関係性について検討した。具体的には、ぬれ層表面における原子の吸着-脱離の挙動を理解するために、c(4×4)表面から(2×4)表面への構造変化および表面構造の混在を考慮した In 原子の吸着-脱離の挙動を温度および分子線圧力を考慮した量子論的アプローチを用いることで解明した。さらに、各 InAs 被覆率(0.66~1.30 ML)におけるInAs/GaAs(001)ぬれ層表面での表面構造の変化を MMC 計算から決定し、ぬれ層表面における In 原子の吸着サイト数の膜厚依存性を評価することで各表面構造における原子の吸着-脱離の挙動が InAs 薄膜成長および量子ドットの核形成に及ぼす影響を議論した。そして、KMC 計算から得られた各表面構造における In 原子の拡散長と MMC 計算から得られる吸着サイト数を比較し、マイグレーション可能な吸着サイトの組み合わせを勘定することで、実際のぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションの優位性に対する膜厚依存性および方向依存性を評価した。以下に得られた結果を記す。

### 1. c(4×4)表面から(2×4)表面への構造変化

表面構造状態図の作成により、c(4×4)表面において As-As ダイマーから In-As ダイマーへの置換および In 原子の吸着によって InAs 被覆率が 1.13 ML に相当する 3 つの In-As ダイマーと 1 つの In 原子が吸着した c(4×4)表面に変化することを明らかにした。さらに、1.13 ML における c(4×4)表面は同じ被覆率の(2×4)表面における全エネルギーは c(4×4)表面における全エネルギーよりもユニットセル当たり 86 meV 低くなり、c(4×4)表面が(2×4)表面へと変化し得ることを明らかにした。これは c(4×4)表面における過剰電子数がユニットセル当たり 3 であるのに対して(2×4)表面の場合では 1 となり、(2×4)表面よりも c(4×4)表面のほうが EC 則を満たすためであると考えられる。さらに、(2×4)表面において In 原子の吸着および As 原子の脱離が起こり、最終的には STM 観察においても見出されている(2×4) $\alpha_2$  表面へと変化することを明らかにした。また、InAs の被覆率が 0.76 ML における InAs/GaAs(001)ぬれ層表面上に存在する(4×3)表面および(2×4) $\alpha_2$  表面の出現割合を見積もった結果、 $R_{(4\times 3)} : R_{(2\times 4)\alpha_2} = 87 : 13$  となり、STM 像から(2×4)表面((2×4) $\alpha_2$  表面以外の(2×4)ユニットセルをもつ表面も含む)を数えることで見積もられた割合  $R_{(4\times 3)} : R_{(2\times 4)} = 85 : 15$  [8]と一致することを確認した。これらの結果から、c(4×4)表面の形成が(2×4) $\alpha_2$  表面の形成を理解する上で重要であることを示唆している。

### 2. InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における In 原子の挙動

(4×3)表面、(2×4) $\alpha_2$  表面および 1 つの(4×3)表面と 2 つ(2×4) $\alpha_2$  表面が混在した表面で

ある(4×7)表面における各吸着サイトにおける In 原子の吸着エネルギーを用いて等高線図を作成した結果、(4×7)表面における吸着エネルギーは(2×4)α2 表面における吸着エネルギーに比べて低くなることを見出した。この結果から、表面構造が混在することによって吸着 In 原子の安定性が変化することを明らかにした。さらに、表面構造状態図を作成することにより実験条件下において In 原子は(4×3)および(2×4)α2 表面上では脱離するものの、(4×7)表面上では In 原子が吸着するサイトが存在することを見出した。これによって、表面構造が混在することによって実験条件下における吸着 In 原子の挙動が変化することを明らかにした。さらに、各種表面構造における In 原子の吸着に伴うボンド長の変化を解析した結果、(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分に吸着した In 原子は(4×7)表面における In 原子の吸着に伴う歪みを解消する機構として重要な役割を果たしており、表面構造の混在はぬれ層表面における成長初期過程を理解する上で重要であることを明らかにした。

### 3. ぬれ層表面における In 吸着サイト数の膜厚依存性

MMC 計算を用いてこれまでに明らかにした各種表面構造における原子の吸着-脱離の計算結果を基に InAs 被覆率の変化に対する In 吸着サイトの分布を解析した。その結果、InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における吸着サイト数は 0.90 ML までは大きく変化しないものの、0.95~1.10 ML において増加し、それ以降減少することを見出した。この結果から、InAs 被覆率が 1.10 ML 付近において結晶核の形成が最も容易であることを見出した。さらに、InAs の被覆率が 1.10 ML 以降において表面構造が混在することで In 原子が吸着するサイト数は(4×3)および(2×4)表面における In 原子の吸着サイト数よりも多いことを明らかにした。これにより、InAs の被覆率が 1.10 ML 以降においては表面構造の混在が結晶核の形成に大きく関与しており、表面構造の混在が InAs の薄膜成長および量子ドットの形成において重要な役割を果たすことを明らかにした。

### 4. ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションの膜厚依存性

KMC 計算を用いて各表面構造における In 原子の拡散長を算出し、吸着 In 原子の拡散長に対する表面構造依存性を評価した。その結果、(4×7)表面が最も吸着 In 原子の拡散長が長く、他の表面構造に比べて In 原子がマイグレーションしやすい表面構造であることを明らかにした。さらに、KMC 計算から得られた各表面構造における In 原子の拡散長および MMC 計算から得られた表面構造変化の各過程における原子配列を用いて InAs の被覆率の変化に伴う吸着 In 原子の拡散長の変化を解析した。その結果、混在表面領域が増加するのに伴って吸着 In 原子の拡散長が増大することを明らかにし、表面構造の混在が InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションにも寄与することを見出した。そして、KMC 計算から得られた各表面構造における In 原

子の拡散長と MMC 計算から得られる吸着サイト数を比較し、マイグレーション可能な吸着サイトの組み合わせを勘定することで、実際のぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションの優位性に対する膜厚依存性および方向依存性を議論した。その結果、InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における吸着 In 原子のマイグレーションに対する膜厚依存性は InAs 被覆率の変化に伴う In 原子の吸着サイト数の変化に依存し、吸着 In 原子のマイグレーションの方向依存性は In 原子の拡散長に依存することを見出した。また、InAs 被覆率が 1.1 ML において In 原子は最もマイグレーションし易く、特に $[1\bar{1}0]$ 方向に対して優先的にマイグレーションすることを明らかにした。これにより、InAs 被覆率が 1.1 ML におけるぬれ層表面が吸着 In 原子と他の原子が最も出会いやすい表面であり、この表面において結晶核の形成が最も容易であることを見出した。

以上の結果から、InAs/GaAs(001)ぬれ層表面において  $c(4\times 4)$ 表面の形成が $(2\times 4)\alpha 2$ 表面の形成に不可欠であることおよび表面構造の混在が InAs の薄膜成長および量子ドットの形成において重要な役割をもつことを明らかにした。以上の結果は InAs/GaAs(001)ぬれ層表面成長におけるエピタキシャル成長および量子ドットの核形成を物理的に理解する上で重要な知見を与えるものと考えられる。



## 参考文献

- [1] Y. Arakawa, and H. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).
- [2] K. Yoh, IEICE technical report. *Electron devices* **22**, 23 (1997).
- [3] A. Baskaran and P. Smereka, *J. Appl. Phys.* **111**, 44321 (2012).
- [4] A. R. Avery, D. M. Homes, J. Sudijono, T. S. Jone, B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **323**, 91 (1995).
- [5] M. C. Xu, Y. Temko, T. Suzuki and K. Jacobi, *Surf. Sci.* **589**, 91 (2005).
- [6] J. G. Belk, C. F. McConville, J. L. Sudijono, T. S. Jones, and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **387**, 213 (1997).
- [7] J. Grabowski, C. Prohl, B. Hopfner, M. Dahne and H. Eisele, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 233118 (2009).
- [8] C. Prohl, B. Höpfner, J. Grabowski, M. Dähne, and H. Eisele, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, C5E13 (2010).
- [9] F. Bastiman, A. G. Cullis, and M. Hopinson, *Surf. Sci.* **603**, 3439 (2009).
- [10] T. Konishi, S. Tsukamoto, T. Ito, T. Akiyama, and R. Kaida, *J. Cryst. Growth* **477**, 104 (2017).
- [11] T. Konishi, and S. Tsukamoto, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1901 (2010).
- [12] T. Konishi and S. Tsukamoto, *Surf. Sci.* **605** L1 (2011).
- [13] T. Konishi and S. Tsukamoto, G. R. Bell, A. Ishii, Y. Arakawa, *Small* **2** 386 (2006).
- [14] T. Ito, K. Hirai, T. Akiyama and K. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **378**, 13 (2013).
- [15] T. Ito, T. Akiyama and K. Nakamura, *J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth* **42**, 192 (2015).
- [16] T. Ito, T. Akiyama and K. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **477**, 12 (2017).
- [17] T. Ito, T. Akiyama and K. Nakamura, *Crystals* **7**, 46 (2017).
- [18] T. Ito, T. Akiyama and K. Nakamura, *Phys. Status Solidi A* **216**, 1800476 (2019).
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 556 (1980).
- [22] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzenhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [25] D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [26] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [27] K. Shiraiishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3455 (1990).
- [28] H. H. Farrell, J. P. Harbison, and L. D. Peterson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 1482 (1987).
- [29] M. D. Pashley, *Phys. Rev. B* **40**, 10481 (1989).
- [30] W. A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids* (Dover Publications, 1989).
- [31] K. Reuter and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **65**, 35406 (2001).

- [32] Y. Kangawa, T. Ito, Y. S. Hiraoka, A. Taguchi, K. Shiraishi, and T. Ohachi, *Surf. Sci.* **507**, (2002) 285.
- [33] ランダウ, リフシッツ: 統計物理学 第3版(上), (岩波書店, 1980).
- [34] G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. D* 1325 (1969).
- [35] I. R. Beattie, G. A. Ozin, R. O. Perry, and *J. Chem. Soc. A* 2071 (1970).
- [36] Y. Kangawa, T. Ito, A. Taguchi, K. Shiraishi, and T. Ohachi, *Surf. Sci.* **493**, 178 (2001).
- [37] Y. Kangawa, T. Ito, A. Taguchi, K. Shiraishi, T. Irisawa, and T. Ohachi, *Appl. Surf. Sci.* **190**, 517 (2002).
- [38] E. Penev, S. Stojkovic, P. Kratzer and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **69**, 115335 (2004).
- [39] E. Z. Liu and C. Y. Wang, *Surf. Sci.* **600**, 2007 (2006).
- [40] M. Rosini, P. Kratzer and R. Magri, *J. Phys. : Condensed Matter.* **21**, 355007 (2009).
- [41] K. Ogasawara, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, *Phys. Status Solidi C* **8**, 245 (2011).
- [42] S. Clarke and D. D. Vvedensky: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2235 (1987).
- [43] M. Sasaki, Y. Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1720 (1992).
- [44] T. Ito, K. Shiraishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 262 (1998).
- [45] T. Ito, T. Akiyama, and K. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **512**, 41 (2019).
- [46] K. Yonemoto, T. Akiyama, K. Nakamura, A-M. Pradipt, and T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SIIB25 (2019).
- [47] R. Kaida, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, *J. Cryst. Growth* **468**, 919 (2017).
- [48] F. Bastiman, A. G. Cullis, and M. Hopinson, *J. Phys.: Conf. Ser.* **209**, 12048 (2010).
- [49] G. X. Qian, R. M. Martin, and D. J. Chandi, *Phys. Rev. B* **38**, 7649 (1988).

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始多大なるご指導を賜りました伊藤智徳教授、中村浩次教授、秋山亨准教授、Abdul Muizz Pradipt 助教に深く感謝の意を表します。特に、伊藤智徳教授、秋山亨准教授には研究打ち合わせ、学会発表、論文執筆などにおいて懇切なるご指導を頂いたこと大変感謝いたします。さらに、同期の相可拓巳君、瀬田雄基君、長谷川裕也君、中島浩貴君および北原浩崇君、そして両親には研究生活のみならず私生活においても支えて頂いたこと大変感謝いたします。最後に、研究室生活においてお世話になりましたナノデザイン研究室院生および学部生に深く感謝いたします。

# 研究業績一覧

## 査読あり論文

1. Kazuhiro Yonemoto, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, Abdul Muizz Pradipt, and Tomonori Ito:  
“Effect of surface reconstructions on misfit dislocation formation in InAs/GaAs(001)”  
Japanese Journal of Applied Physics **58**, SIIB25 (2019).
2. Kazuhiro Yonemoto, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, Abdul Muizz Pradipt, and Tomonori Ito:  
“*Ab initio* study for adsorption-desorption behavior on InAs wetting layer surface grown on GaAs(001) substrate”  
Journal of Crystal Growth **532**, 125369 (2019).

## 国際会議

1. Kazuhiro Yonemoto, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, Abdul Muizz Pradipt, and Tomonori Ito:  
“Effect of surface reconstructions on misfit dislocation formation in InAs/GaAs(001)”  
14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures,  
23P110, Sendai, Japan (October 2018).
2. Kazuhiro Yonemoto, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, Abdul Muizz Pradipt, and Tomonori Ito:  
“*Ab initio* study for adsorption and desorption behavior of InAs wetting layer surface of grown on GaAs(001) substrate”  
19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy Keystone, USA (July 2019).

## 国内会議

1. 米本和弘、秋山亨、中村浩次、ブラディプトアブドウルムイツ、伊藤智徳:  
“分子線エピタキシャル成長における InAs/GaAs(001)系でのミスフィット転位形成に関する理論的検討:表面再構成の影響”  
2018年第10回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会、名古屋(2018年7月)
2. 米本和弘、秋山亨、中村浩次、ブラディプトアブドウルムイツ、伊藤智徳:  
“InAs/GaAs(001)系ミスフィット転位形成に関する理論的検討:表面再構成の影響”  
2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋(2018年9月)
3. 米本和弘、秋山亨、中村浩次、ブラディプトアブドウルムイツ、伊藤智徳:  
“InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における成長初期過程に関する理論的検討:c(4×4)表面における吸着・脱離の挙動”  
2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会、北海道(2019年9月)
4. 米本和弘、秋山亨、中村浩次、ブラディプトアブドウルムイツ、伊藤智徳:  
“InAs/GaAs(001)ぬれ層表面におけるIn原子の吸着および脱離の挙動に関する理論的検討”

第 48 回日本結晶成長学会、吹出 (2019 年 10 月)

## 学会表彰

1. 米本和弘、秋山亨、中村浩次、プラディプトアブドゥルムイツ、伊藤智徳:  
“InAs/GaAs(001)系ミスフィット転位形成に関する理論的検討：表面再構成の影響”  
2018 年第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 Poster Award, 名古屋 (2018 年 10 月)

## 付録 A

一章で述べるように、これまでに報告されている STM 観察では様々な表面構造が混在しながら成長することが確認されており[7-9]、特に InAs 被覆率が約 0.76 ML においては、InAs の被覆率が 0.67 ML である(4×3)表面および 1.38 ML である(2×4) $\alpha$ 2 表面が混在することが観測されている[8]。これまでの理論計算[14-17]および 3 章の計算結果では STM 観察において観測されている表面構造の混在[8]を考慮しておらず、この表面構造の混在が原子の吸着-脱離の挙動に対して理論的にどのような影響を及ぼすかは未だ解明されていない。そこで本章では、表面構造の混在を考慮した表面として 1 つの(4×3)表面と 2 つの(2×4) $\alpha$ 2 表面が混在した(4×7)表面を採用し、その表面上における表面構造の変化を検討する。具体的には、(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成に注目し、表面エネルギー計算[49]を用いることで最も安定なダイマー構成を明らかにする。さらに、表面構造状態図を用いることで成長条件下におけるダイマー構成の安定性を評価する。

図 A.1 は(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分における各種ダイマー構成の表面エネルギーを As 化学ポテンシャルの関数として表した図である。この図から As 過剰条件では(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成が 3 つの As-As ダイマーの構成である場合が最も安定であり、そして As 過剰条件から In 過剰条件になるにつれて途中で 2 つの In-As ダイマーおよび 1 つの As-As ダイマーをもつダイマー構成が安定なるものの、それ以降は 3 つの In-As ダイマーをもつダイマー構成が最も安定であることがわかる。これは温度が 0 K での InAs/GaAs(001)ぬれ層上の(4×7)表面において、As 過剰条件下では(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成は 3 つの As-As ダイマーの構成が出現し易く、In 過剰条件下では(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成は 3 つの In-As ダイマーの構成が出現し易いことを示唆している。また、In および As 過剰条件下での(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分における In-In ダイマーをもつダイマー構成は最安定ダイマー構成として現れないことがわかる。これにより温度が 0 K での InAs/GaAs(001)ぬれ層上の(4×7)表面では(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分において In-In ダイマーの形成よりも In-As ダイマーあるいは As-As ダイマーの形成のほうが容易であることが示唆される。

さらに、表面構造状態図を用いることで成長条件下におけるダイマー構成の安定性を評価する。図 A.2 は温度および圧力を考慮した(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分における各種ダイマー構成の表面構造状態図である。図中の×印は実験条件[ $T=703$  K,  $p_{As_4}=7.5 \times 10^{-7}$  Torr]を表している。この図から実験条件を示す×印は(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成が 3 つの In-As ダイマーをもつ領域に位置していることがわかる。これは実験条件下での InAs/GaAs(001)ぬれ層上の(4×7)表面において、(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成は 3 つの In-As ダイマーの構成が出現することを示唆している。さらに、この(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分において 3 つの In-As

ダイマーをもつ(4×7)表面上に更なる In 原子の吸着が可能かについて表面構造状態図を用いて検討する。図 A.3 は(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成が3つの In-As ダイマーをもつ(4×7)表面での In 原子の吸着-脱離の挙動を温度および圧力の関数で表した表面構造状態図である。図中の×印は実験条件[ $T=703\text{ K}$ ,  $p_{\text{In}}=1.0\times 10^{-7}\text{ Torr}$ ]を表している。この図から、実験条件を示す×印は(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成が3つの In-As ダイマーおよび1つの In 原子をもつ領域に位置していることがわかる。これは実験条件下での InAs/GaAs(001)ぬれ層上の(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分にある欠損ダイマー列に In 原子が吸着することで3つの In-As ダイマーおよび1つの In 原子をもつダイマー構成に変化することを示唆している。この構成はこれまでの理論

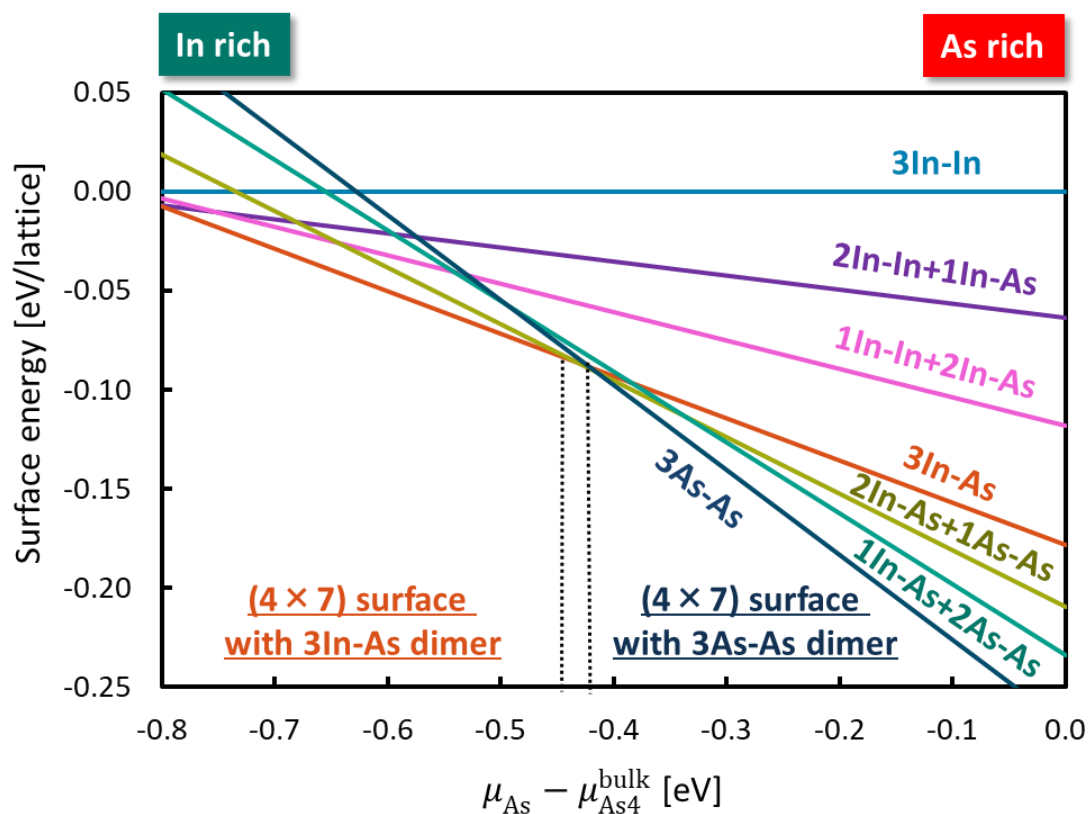


図 A.1 (4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分における各種ダイマー構成の表面エネルギーを As 化学ポテンシャルの関数として表した図。青色の実線、紫色の実線、桃色の実線、赤色の実線、黄色の実線、緑色の実線、紺の実線はダイマー構成が3つの In-In ダイマー、2つの In-In ダイマーおよび1つの In-As ダイマー、1つの In-In ダイマーおよび2つの In-As ダイマー、3つの In-As ダイマー、2つの In-As ダイマーおよび1つの As-As ダイマー、1つの In-As ダイマーおよび2つの As-As ダイマーおよび3つの As-As ダイマーをそれぞれ示している。



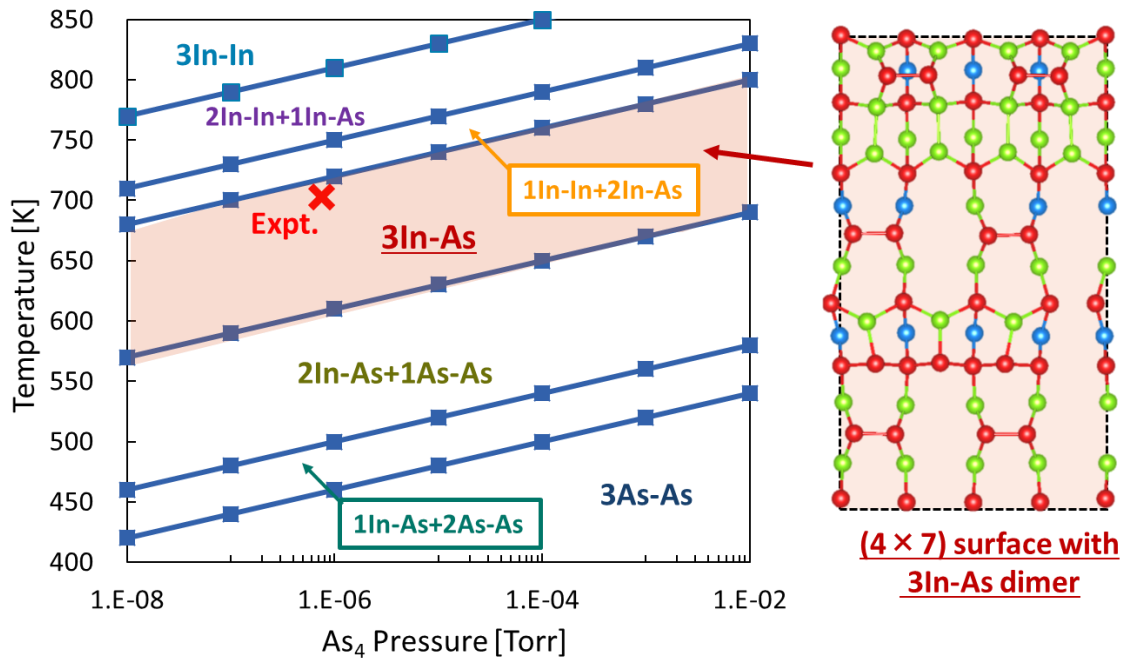


図 A.2 温度および圧力を考慮した(4x7)表面での(4x3)表面に対応する部分における各種ダイマー構成の表面構造状態図。図中の×印は実験条件[ $T=703 \text{ K}$ ,  $p_{\text{As}_4}=7.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ ]を表している。

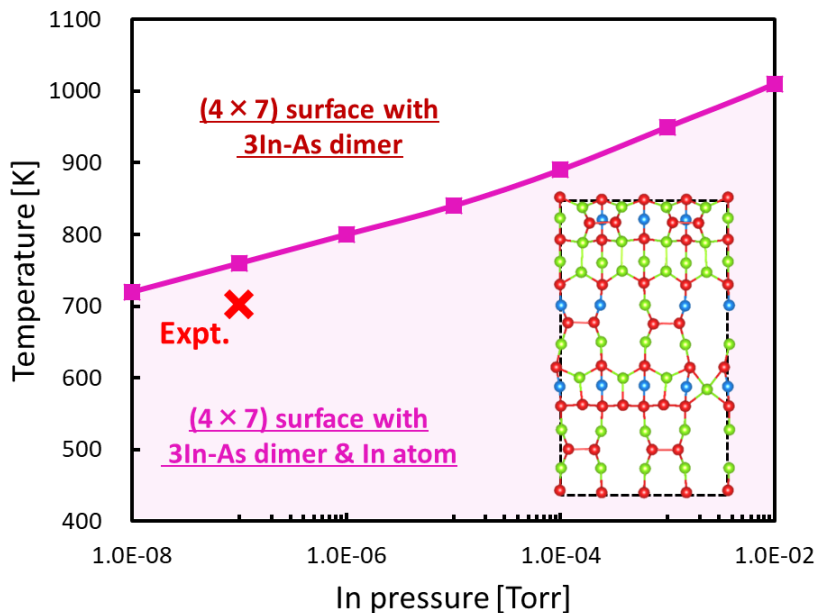


図 A.3 (4x7)表面での(4x3)表面に対応する部分におけるダイマー構成が3つの In-As ダイマーをもつ(4x7)表面での In 原子の吸着-脱離の挙動を温度および圧力の関数で表した表面構造状態図。図中の×印は実験条件[ $T=703 \text{ K}$ ,  $p_{\text{As}_4}=7.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ ]を表している。

研究で見出している InAs 被覆率が 0.96 ML での(4×3)表面においてこれ以上 In 原子が吸着しないダイマー種[2]と一致している。これにより 3 つの In-As ダイマーおよび 1 つの In 原子が吸着した(4×3)表面および(2×4) $\alpha_2$ 表面において In 原子は吸着しないことから、(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分にある欠損ダイマー列に 3 つの In-As ダイマーおよび 1 つの In 原子が吸着した(4×7)表面において更なる In 原子が吸着することが可能であれば表面構造の混在は In 原子の吸着-脱離の挙動に寄与するといえる。以上の結果は、(4×7)表面での(4×3)表面に対応する部分におけるダイマー構成の安定性を理解する上で重要な知見を与えるものであると考えられる。

## 付録 B

一章で述べるように、これまでに報告されている STM その場観察では InAs の被覆率の変化に対する  $(n \times 3)$  表面の分布の解析が行われている [10-13]。その結果の詳細として、InAs の被覆率が 0.15~0.90 ML においてはダイマー列を 3~7 つもつ  $(n \times 3)$  表面 ( $3 \leq n \leq 8$ ) が多く出現し、InAs の被覆率が 0.90~1.05 ML においてはダイマー列を 8 つ以上もつ  $(n \times 3)$  表面 ( $9 \leq n$ ) が多く出現し、InAs の被覆率が 1.05~1.30 ML においてはダイマー列を 8 つ以上もつ  $(n \times 3)$  表面をはじめとする長周期ダイマーをもつ  $(n \times 3)$  表面の領域が減少することが報告されている [10]。しかしながら、この InAs の被覆率の変化に伴う  $(n \times 3)$  表面の分布の変化に関する物理的理解はなされていないのが現状である。本章では、これまでの理論検討 [14-17] を基に InAs/GaAs(001) めれ層表面での表面構造の変化を MMC 計算から決定し、各 InAs 被覆率 (0.66~1.30 ML) におけるめれ層表面の原子配列から InAs の被覆率の変化に伴う  $(n \times 3)$  表面の分布の変化を解析する。

図 B.1 および B.2 は MMC 計算で明らかにした各 InAs 被覆率 (0.70 ML~1.30 ML) での  $(n \times 3)$  表面におけるダイマー列の占有率の分布図で示したものである。なお、本計算では  $(n \times 3)$  表面におけるダイマー列の占有率に欠損ダイマー領域は含めないものとする。これらの図から InAs 被覆率の変化に伴ってダイマー列の分布が変化することがわかる。特に、InAs の被覆率が 1.30 ML においてダイマー列が 5 つ以上の表面は存在しないことがわかる。これは 4 章の図 4.6 に示すように表面構造 J~L 領域が多数出現することで表面構造 A~I 領域がほとんど存在せず、表面構造 A~I 領域が隣接することがほとんど存在しないために長周期ダイマー列をもつ表面が形成されないことに起因している。この結果は InAs の被覆率が 1.05~1.3 ML における InAs/GaAs めれ層表面の STM 像において長周期ダイマー列をもつ  $(n \times 3)$  表面が減少する一方、 $(2 \times 3)$  表面のような短周期ダイマー列をもつ  $(n \times 3)$  表面が減少することなく存在する実験報告 [10] と定性的に一致している。これにより、InAs の被覆率が 1.05~1.3 ML において InAs/GaAs めれ層表面の STM 像において長周期ダイマー列をもつ  $(n \times 3)$  表面が減少する一方、 $(2 \times 3)$  表面のような短周期ダイマー列をもつ  $(n \times 3)$  表面が減少することなく存在する理由は  $(2 \times 4)$  表面 (表面構造 J~L) 領域の増加によって  $(n \times 3)$  表面領域が減少するために  $(n \times 3)$  表面が隣接しにくくなるためであることが示唆される。図 B.3 は MMC 計算によって得られた InAs/GaAs(001) めれ層表面におけるダイマー列を 3~7 つもつ  $(n \times 3)$  表面 ( $3 \leq n \leq 8$ ) の占有率およびダイマー列を 8 つ以上もつ  $(n \times 3)$  表面 ( $9 \leq n$ ) の占有率を InAs の被覆率の関数として表した図である。図 B.3(a) から InAs の被覆率が 0.70~0.90 ML においてダイマー列を 3~7 つもつ  $(n \times 3)$  表面 ( $3 \leq n \leq 8$ ) の占有率は一定であるものの、InAs の被覆率が 0.95~1.30 ML においてダイマー列を 3~7 つもつ  $(n \times 3)$  表面 ( $3 \leq n \leq 8$ ) の占有率は減少することがわかる。これは InAs の被覆率が 0.15~0.90 ML においてダイマー列を 3~7 つもつ  $(n \times 3)$  表面 ( $3 \leq n \leq 8$ ) が多く出現する実験報告 [10] と定性的に一致している。また、図 B.3(b) からダイマー列を 8 つ以上もつ  $(n \times 3)$  表面 ( $9 \leq n$ ) の占有率は InAs の被覆率が 0.7 ML 以降増加し、

0.75~0.80 ML において最大となる一方、0.85 ML 以降においてダイマー列を 8 つ以上もつ ( $n \times 3$ ) 表面 ( $9 \leq n$ ) の占有率は減少することがわかる。これは InAs の被覆率が 0.90~1.05 ML においてはダイマー列を 8 つ以上もつ ( $n \times 3$ ) 表面 ( $9 \leq n$ ) が多く出現する実験報告と傾向は一致す

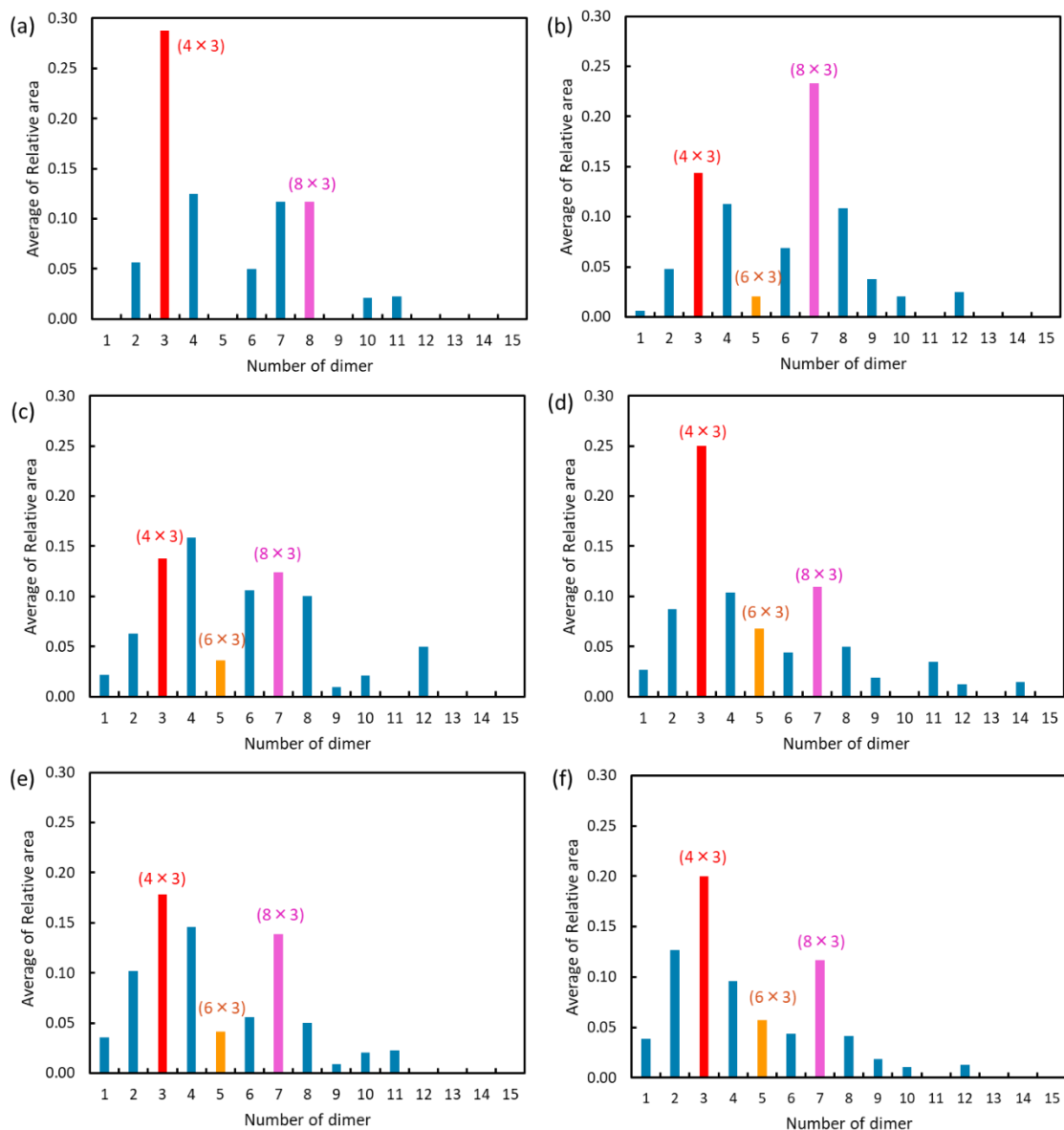


図 B.1 MMC 計算によって得られた InAs 被覆率が(a)0.70 ML、(b)0.75 ML、(c)0.80 ML、(d)0.85ML、(e)0.90 ML および(f)0.95 ML での  $(n \times 3)$  表面におけるダイマー列の占有率の分布図。赤色の棒、橙色の棒および桃色の棒はダイマー列が 3 つ並んだ表面( $4 \times 3$ )表面の占有率、ダイマー列が 5 つ並んだ表面( $6 \times 3$ )表面の占有率およびダイマー列が 7 つ並んだ表面( $8 \times 3$ )表面の占有率をそれぞれ示している。

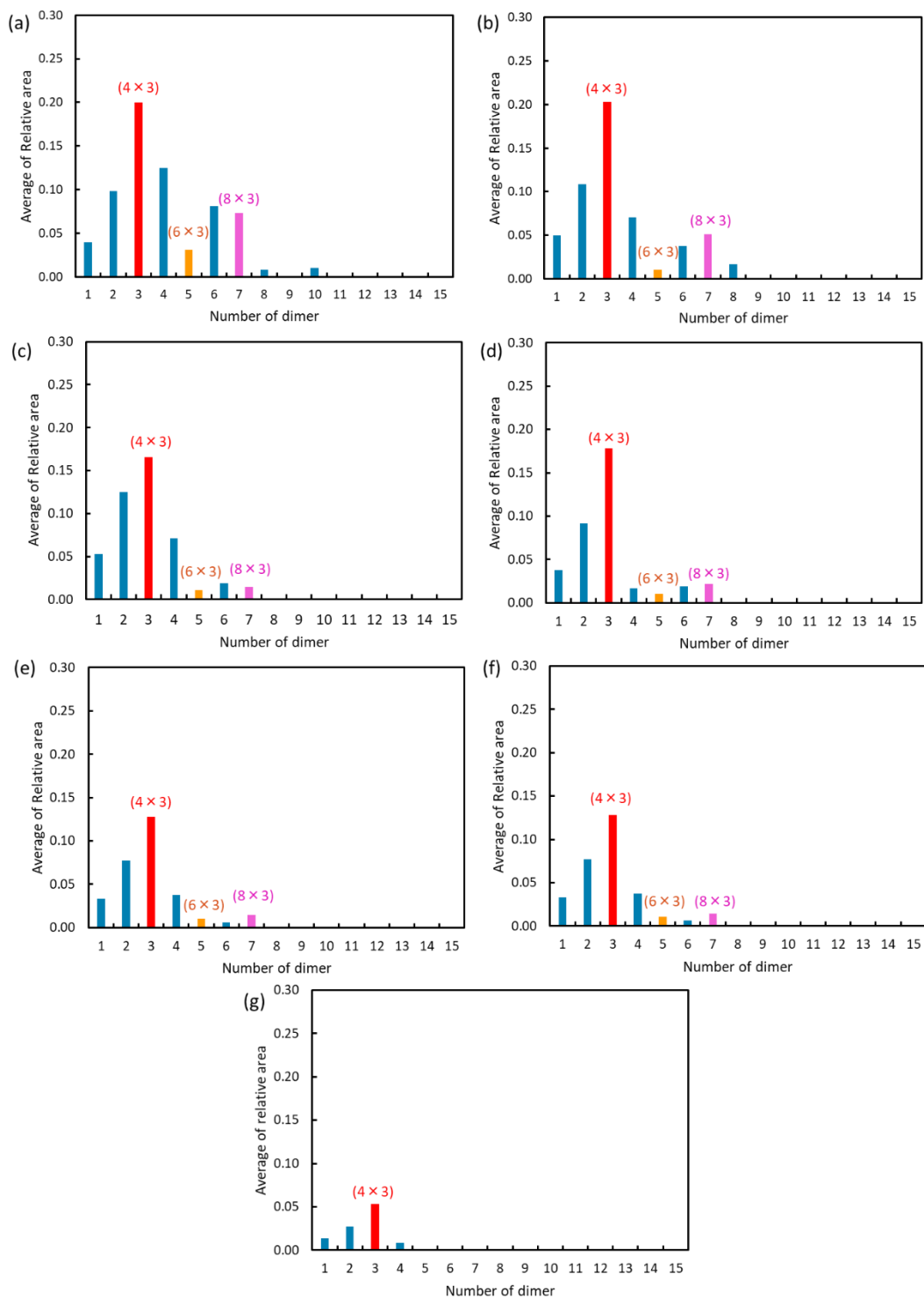


図 B.2 MMC 計算によって得られた InAs 被覆率が(a)1.00 ML、(b)1.05 ML、(c)1.10 ML、(d)1.15ML、(e)1.20 ML、(f)1.25 ML および(f)1.30 ML での $(n \times 3)$ 表面におけるダイマー列の占有率の分布図。赤色の棒、橙色の棒および桃色の棒はダイマー列が 3 つ並んだ表面( $(4 \times 3)$ 表面)の占有率、ダイマー列が 5 つ並んだ表面( $(6 \times 3)$ 表面)の占有率およびダイマー列が 7 つ並んだ表面( $(8 \times 3)$ 表面)の占有率をそれぞれ示している。

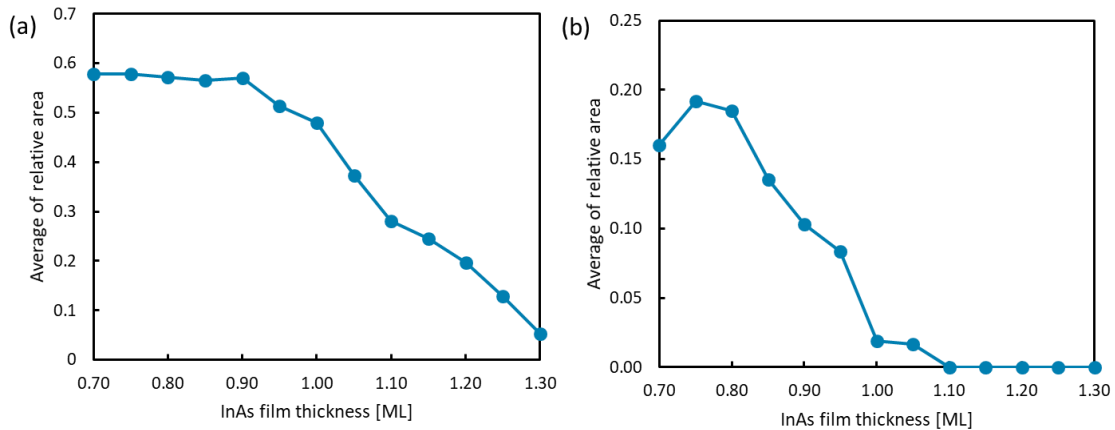


図 B.3 MMC 計算によって得られた InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における(a)ダイマー列を 3～7 つもつ( $n \times 3$ )表面( $3 \leq n \leq 8$ )の占有率および(b)ダイマー列を 8 つ以上もつ( $n \times 3$ )表面( $9 \leq n$ )の占有率を InAs の被覆率の関数として表した図。

るものの、ダイマー列を 8 つ以上もつ( $n \times 3$ )表面( $9 \leq n$ )の占有率が最大になる InAs 被覆率の範囲は一致しないことがわかる。

さらに、このような傾向が現れる理由を明らかにするために InAs 被覆率の変化に伴う表面構造 J～L および表面構造 F～I の占有率の変化を解析する。図 B.4 は MMC 計算によって得られた InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における(a)表面構造 J～L の占有率および(b)表面構造 F～I の占有率を InAs の被覆率の関数として表した図である。図 B.4(a)から InAs の被覆率が 0.70～0.90 ML において表面構造 J～L の占有率はほぼ 0% であるものの、それ以降において表面構造 J～L の占有率は急増することがわかる。これにより図 B.3(a)に示すように InAs の被覆率が 0.95～1.30 ML においてダイマー列を 3～7 つもつ( $n \times 3$ )表面( $3 \leq n \leq 8$ )の占有率は減少する理由は 0.95 ML 以降において表面構造 J～L の占有率が急増することに起因すると考えられる。また、図 B.4(b)から InAs の被覆率が 0.85～0.95 ML において表面構造 F～I の占有率は急増し、それ以降において表面構造 F～I の占有率は緩やかに減少することがわかる。これら図 B.4(a)および(b)の傾向から、図 B.3(b)に示すダイマー列を 8 つ以上もつ( $n \times 3$ )表面( $9 \leq n$ )の占有率が減少する理由は InAs の被覆率が 0.95 ML 以降における表面構造 J～L の占有率の急増および InAs の被覆率が 0.85～0.95 ML における表面構造 F～I の占有率の急増にためであると考えられる。さらに、図 B.4(b)から図 B.3(b)に示すように 0.85 ML 以降においてダイマー列を 8 つ以上もつ( $n \times 3$ )表面( $9 \leq n$ )の占有率は減少する理由は InAs の被覆率が 0.85～0.95 ML において表面構造 F～I の占有率は急増する傾向に起因することが考えられる。また、本計算では 4 章の図 4.8 に示すように表面構造 A～E および表面構造 F～I が隣接している際にダイマー列がキンクのように[110]方向にずれている場合はそのダイマー

列が繋がっているとはみなしていない。これにより、ダイマー列を 8 つ以上もつ( $n \times 3$ )表面 ( $9 \leq n$ )の占有率が最大になる InAs 被覆率の範囲がずれる理由は、実際の STM その場観察ではそのキंकのようなダイマー列のずれを区別できていない可能性がある一方、本計算ではダイマー列がキंकのようにずれている場合はそのダイマー列が繋がっているとはみなしていない違いがあるためにこのような矛盾が生じていると考えられる。以上の結果は ( $2 \times 4$ )表面(表面構造 J~L)および  $c(4 \times 4)$ 表面(表面構造 F~I)の形成が InAs の被覆率の変化に対する( $n \times 3$ )表面の分布の変化を理解する上で重要であることを示唆している。

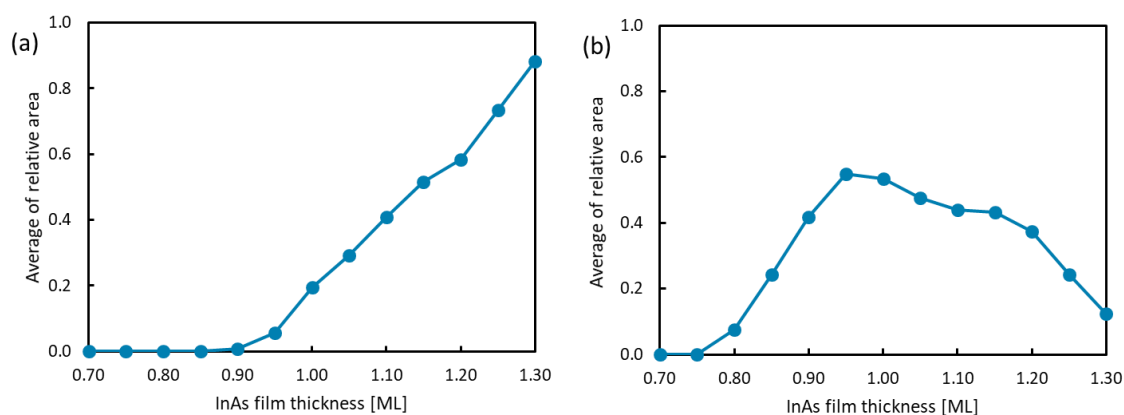


図 B.4 MMC 計算によって得られた InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における(a)表面構造 J~L の占有率および(b)表面構造 F~I の占有率を InAs の被覆率の関数として表した図。