

III-V 族化合物半導体ナノワイヤの形成に
関する理論的研究

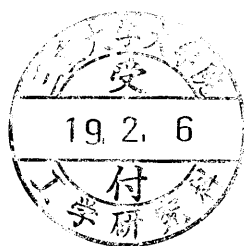
平成 18 年度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 物理工学専攻

佐野孝典

修士論文

III-V 族化合物半導体ナノワイヤの形成に
関する理論的研究



平成 18 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

佐野孝典

目次

第1章 序論	3
第2章 III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける構造多形および積層欠陥形成	6
2.1 はじめに	6
2.2 理論及び計算方法	6
2.2.1 原子間ポテンシャル	6
2.2.2 経験的原子間ポテンシャル	7
2.2.3 Khor and Das Sarma ポテンシャル	10
2.2.4 静電エネルギーの寄与	12
2.2.5 モンテカルロ法	15
2.3 III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける構造多形	16
2.4 InP ナノワイヤにおける双晶形成	21
第3章 GaAs(111) 面におけるナノワイヤ形成初期過程	29
3.1 はじめに	29
3.2 理論及び計算方法	30
3.2.1 密度汎関数理論	30
3.2.2 Hohenberg-Kohn の定理	30
3.2.3 Kohn-Sham 方程式	31
3.2.4 局所密度近似と一般化勾配近似	32
3.2.5 平面波基底と擬ポテンシャル法	33
3.2.6 平面波による基底の展開	34
3.2.7 擬ポテンシャル法	34
3.2.8 As ₂ 分子の気相中の化学ポテンシャル	36
3.3 GaAs(111)B 面における結晶成長初期過程	37

	2
3.4 GaAs(111)A 面における結晶成長初期過程	42
第 4 章 結論	46

第1章 序論

近年、半導体デバイスの省電力化、高機能化を目指した素子の微細化が進む中で、新たなアプローチとして回路・素子への低次元構造の応用の研究が盛んに行われている。これら低次元構造はサイズがナノメートルオーダーであることからナノ構造と総称されており、低次元化によって電子の移動の量子化が生じ、電子移動度やバンド構造、バンドギャップなど半導体の性質に様々な変化が現れることが期待されている。その一つとして注目されているのが半導体を直径数-数十 nm の柱状に成長させた半導体ナノワイヤ (NW) である。III-V 族化合物半導体 NW ではその特異な光学特性を利用した LED [8, 9, 10] やフォトディテクター [11, 12], 光電スイッチ [11], NW レーザー [13, 14, 15] など、様々な応用の可能性が示されている。

半導体 NW 作成においては結晶成長過程における次元・形状及び均質性の制御は不可欠で、現在では大きく分けて2種類の手法が一般的に用いられている。一つは固相・液相・気相の界面での反応を用いる Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長 [29], もう一つはパターニングした基板を用いる事で成長領域を限定する選択成長 [36, 37] と呼ばれる。

VLS 成長では金属粒子を用いることで成長に液相と気相の界面を導入することで1次元構造を成長させる。供給された材料は金属粒子に固溶し合金の組成は平衡状態にあるが、材料のさらなる供給によって過飽和状態となり合金に固溶した材料が基板側に排出されることで金属粒子の位置のみ成長が進むことで NW が形成される (図 1.1)。

一方、選択成長では SiO_2 などで基板を被膜することで開口部を制御し、エピタキシャル成長層における成長位置及び形状を制御する [21, 22]。この手法を用いることで NW への溶解の可能性のある金属粒子を用いずに、サイズと位置を制御した均質な NW の作製が可能であると期待されている。

しかし、NW 成長方法において、VLS 成長では双晶が形成されやすい、選択成長においては基板極性が NW 成長に影響するといった問題が残っている。バルク

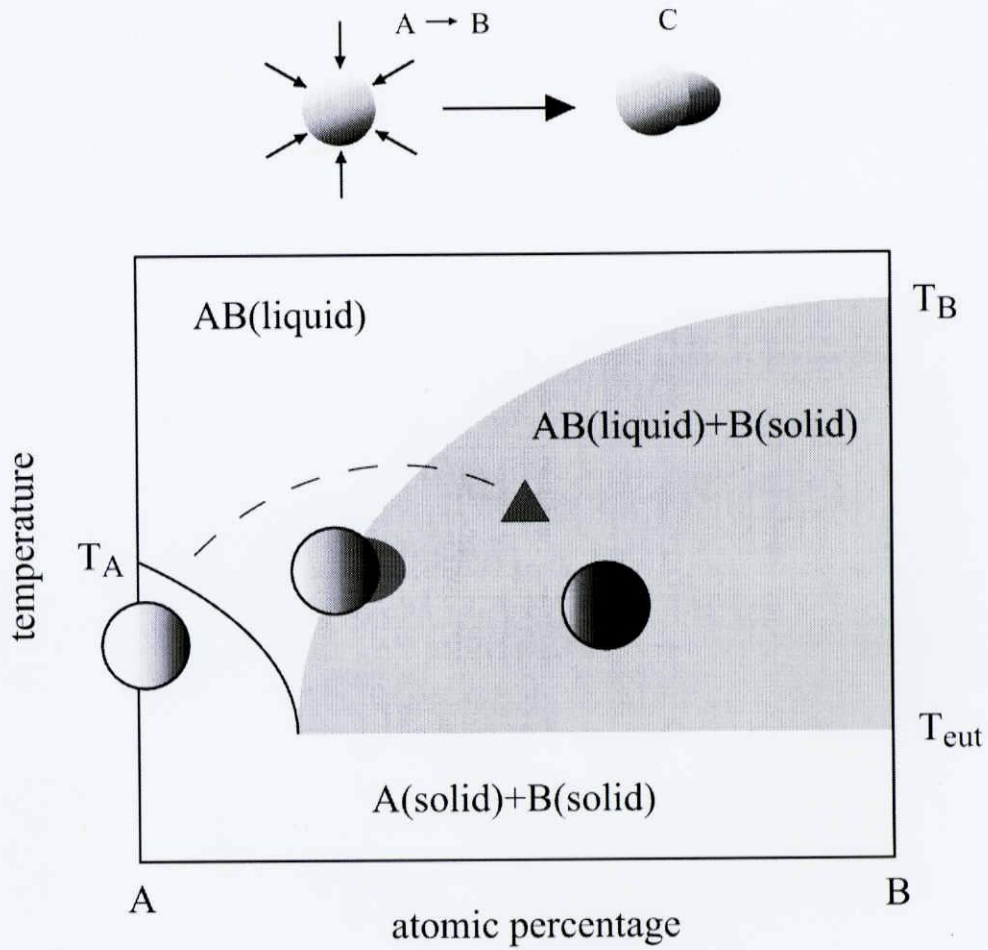


図 1.1: VLS 成長における金属粒子と成長材料の固溶曲線の模式図及び成長経路

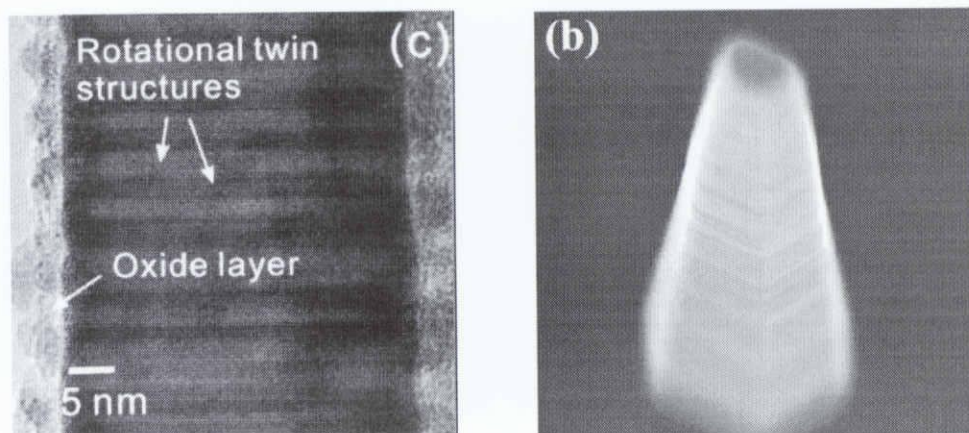


図 1.2: 半導体ナノワイヤにおける双晶形成. (a) Au 粒子を触媒とする VLS 成長によって作成した InP ナノワイヤの TEM 像, (b) 選択成長によって作成した GaAs ナノワイヤの SEM 像

で見られる W-ZB 構造多形は半導体 NW においても報告されており, (111) 方向の基板上に成長する InAs NW では W 構造をとり [30, 31, 32], GaP [33] や GaAs NW [31, 32] では回転双晶を含んでいることが示されている. 最近では VLS 成長 [35] による InP NW [34] や選択成長 [37] による GaAs NW でも W 構造の混入による多くの回転双晶が現れることが確認されている (図 1.2). これらの半導体 NW において多形の出現が報告されている一方で, NW における構造多形の微視的な起源はほとんど解明されていないのが現状である. さらに選択成長においては NW 成長が基板極性に依存することが報告されており, GaAs NW の成長基板としては SiO_2 で被膜しパターニングした GaAs(111)B 面が用いられる一方, InP NW の成長基板としては InP(111)A 面が用いられる. これら有極性基板を用いる理由および, 基板極性の NW 成長への影響について現在は未解明である.

そこで本研究では III-V 化合物半導体 NW の形成に注目し, 第 2 章において NW の構造安定性および双晶混入機構について理論的検討を行う. さらに第 3 章では GaAs(111) 面における成長初期過程に注目して, 選択成長における基板極性依存性について理論的に検討する.

第2章 III-V族化合物半導体ナノワイヤにおける構造多形および積層欠陥形成

2.1 はじめに

本章では経験的原子間ポテンシャルを用いて、W構造 [0001] 方向及びZB構造 [111] 方向に成長するW構造とZB構造のナノワイヤの構造安定性をイオン性を用いて系統的に議論する。さらにモンテカルロ法によって成長温度下におけるナノワイヤへのW構造の混入状況についてシミュレーションを行い、回転双晶混入の起源について検討する。

2.2 理論及び計算方法

2.2.1 原子間ポテンシャル

半導体における理論的研究には、大きく分けて静的計算と動的計算の2つの計算手法が用いられている。静的計算とは、ある原子配列を仮定し系のエネルギーを計算する手法である。静的計算の代表例として電子レベルの計算手法である第一原理計算手法と原子レベルの計算手法で経験的原子間ポテンシャルによる手法がある。第一原理計算は、量子論に基づき、物質の構成要素を原子核と電子まで分割して電子の挙動を扱う計算手法である。したがって、半導体におけるバルク、表面、および界面を含む様々な構造的特性を正確に再現することが可能で汎用性に優れている。しかしながら、精密な計算のため計算時間が非常に大きくなり、適用範囲は少数原子系に限定される。これに対して原子間ポテンシャルによる方法は、電子と原子核を一体化した原子を考え、実験事実を再現するように2つの原子間に働く力のパラメータを経験的に決定し、これらの原子の凝集エネルギーを

求める手法である。

2.2.2 経験的原子間ポテンシャル

原子間ポテンシャルは原子間の相互作用を記述するものである。原子間ポテンシャルの概念を図 2.1 に模式的に示す。この図では原子に位置する 1 つの原子に対して、もう 1 つの原子を無限遠から近づけていく場合を想定している。ここで無限遠にある原子との相互作用によるポテンシャルを 0 とする。一般に原子を近づけていくときの原子間相互作用は、イオン間の斥力とイオン間に存在する価電子とイオンによる引力の重ね合わせとして与えられる。したがって、 i 原子と j 原子の原子間距離を r_{ij} 、2 原子間のポテンシャルエネルギーを V_{ij} とすると、 V_{ij} は図 2.1 のように引力に対応する負の部分と斥力に対応する正の部分との重ね合わせとして考えることができる。ここで、原子間距離 r_e において V_{ij} が極小となるときに原子間結合は最安定となり、これに対応する r_e が平衡原子間距離となる。多数原子が凝集した固体状態の場合、各原子間のポテンシャルエネルギーの総和が無限遠に離れた自由原子となっている場合における各原子のエネルギーの総和より低ければ、この固体は安定であって、両エネルギーの差をこの固体の凝集エネルギーと定義する。

一般に原子間ポテンシャルは 2 体力項を中心としたペアポテンシャルと 3 体力以上の多体力項から成るクラスターポテンシャルに分類される。Si や Ge などの半導体は、共有結合固体で正四面体配位の構造となるため 2 体力だけでは不十分で、3 体力以上の多体力項の導入が必要となる。したがって、クラスターポテンシャルを用いることになるが、このポテンシャル関数は構造が定まったものに適しており、結合長や結合角が変化する化合物には適用することができない。この問題を解決するものとして、クラスターポテンシャルに基づいたクラスター汎関数ポテンシャルがある。これは 2 体力項と多体関数の汎関数から成るもので、化学反応を含む系にも適用可能なポテンシャル関数である。ペアポテンシャルの例として代表的な Lennard-Jones ポテンシャルを式 (2.1) 示す。

$$V_{ij} = \frac{A_{ij}}{r^{12}} - \frac{B_{ij}}{r^6} \quad (2.1)$$

ここで定数 A と B は気体の第 2 ビリアル係数と粘性についての実験値から決められる経験的パラメータである。第 1 項が原子間の斥力、第 2 項がイオン間に存在する価電子による引力を表している。ペアポテンシャルは 2 原子間の座標のみの

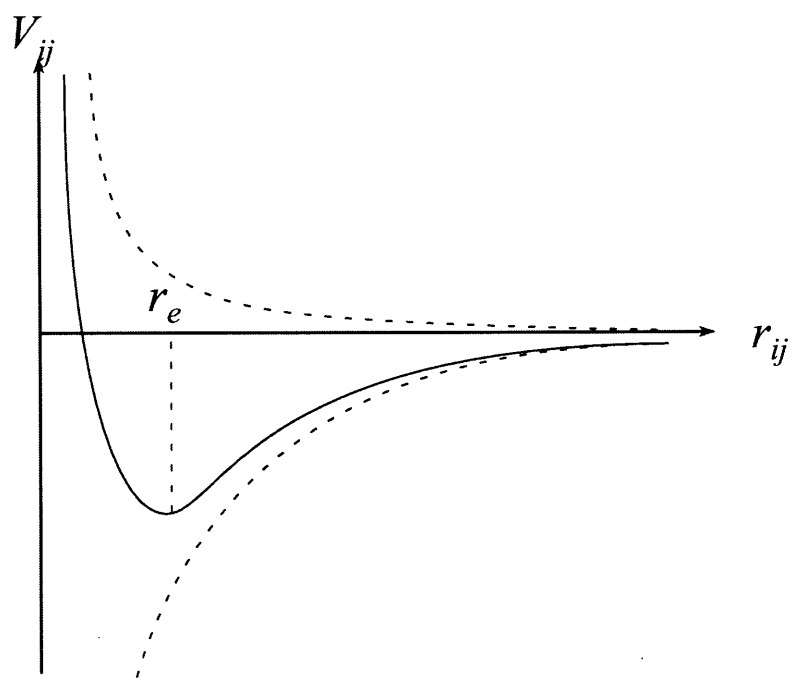


図 2.1: 原子間ポテンシャル概念図

関数として与えられるため広く用いられており、多くの無機化合物で有効である。しかしながら、遷移金属に見られる Cauchy 関係 (弾性定数 $C_{12} = C_{44}$) の破綻、空孔形成エネルギー、表面再構成を扱うには不十分である。これらの欠点を補うために、ペア汎関数ポテンシャルが定義された。ペア汎関数ポテンシャルの凝集エネルギーを次式に示す。

$$E_{coh} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N V_{ij} + \sum_{i=1}^N F(n_i) \quad (2.2)$$

ここで、 V_{ij} はペアポテンシャルであり、 n_i は原子サイト i における局所電子密度である。 F は局所電子密度関数としてのエネルギーに対応する。格子欠陥や表面においては、完全結晶における電子の均等分布に乱れが生ずる。その寄与が局所電子密度を通して式 (2.2) の第2項で補正される。

次にクラスターポテンシャルの例として、3体力相互作用を考慮した Si の融解を再現する Stillinger-Weber (SW) ポテンシャルを示す。このポテンシャルは2体力 V_2 と3体力 V_3 の寄与から成り立っており、次式で与えられる。

$$V_2(r_{ij}) = \epsilon f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right) \quad (2.3)$$

$$V_3(r_i, r_j, r_k) = \epsilon f_3\left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma}\right) \quad (2.4)$$

ここで ϵ は力の強さ、 σ は原子の大きさを表すパラメータである。 f_2 と f_3 を式 (2.5)、(2.5) に示す。

$$f_2(x) = \begin{cases} A(B^{-p} - 1) \exp(x - a)^{-1} & (x < a) \\ 0 & (x \geq a) \end{cases} \quad (2.5)$$

$$f_3(x_{ij}, x_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \exp[(x_{ij} - a)^{-1} + (x_{ik} - a)^{-1}] (\cos \theta + \frac{1}{3}) & (x_{ij} < a \text{ かつ } x_{ik} < a) \\ 0 & (x_{ij} > a \text{ かつ } x_{ik} > a) \end{cases} \quad (2.6)$$

ここで θ_{jik} は ij 結合と ik 結合の結合角である。この SW ポテンシャルは、半導体において一つの典型的な形としてよく用いられてきたが、正四面体配位をもつダイヤモンド構造以外の結晶構造を正しく記述することには成功していない。

そこで、クラスターポテンシャルの欠点を改善するために提案されたのが本研究で用いるクラスター汎関数ポテンシャルである。これは2体力項と多体関数の汎関数からなるもので化学反応のように結合の形成、分離にも適用可能なポテン

シャルである。Abellは様々な物質における凝集的性質を普遍的に説明するために、凝集エネルギーを基本的には2体力で記述し、局所的な環境に依存する修正項を加えるという表式を提案した。凝集エネルギー E_{coh} は式 (2.7) で与えられる。

$$E_{coh} = ZA[\exp(-\theta r_{ij}) - Bp^\epsilon \exp(-\lambda r_{ij})] \quad (2.7)$$

ここで Z は配位数、 p は結合次数、 $A, B, \theta, \epsilon, \lambda$ は物質を特徴付けるパラメータである。第1項が斥力を表し、第2項が引力を与えており、基本的にはペアポテンシャルの形であり、 $\theta = 2\lambda$ のとき Morse ポテンシャルとなる。この考えに基づき Tersoff は、共有結合物質における経験的原子間ポテンシャル V_{ij} を式 (2.8)-(2.12) のように定義した [23]。

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}[a_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) - b_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})]) \quad (2.8)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (2.9)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (2.10)$$

$$\xi = \sum_{k \neq ij}^N f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda^3 (r_{ij} - r_{ij})^3] \quad (2.11)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \quad (2.12)$$

ここで、 $f_c(r_{ij})$ は相互作用の打ち切り関数であり、バルクの弾性的性質のみならず、低配位数の欠陥結合エネルギー、表面再構成において妥当な結果を与えることが知られている。

2.2.3 Khor and Das Sarma ポテンシャル

本研究では、化合物半導体への適用が可能なクラスター汎関数ポテンシャルである Khor and Das Sarma が提案したポテンシャル関数 [24] を採用する。Khor-Das Sarma のポテンシャルは Abel の考えに基づいて提案されたポテンシャル関数で、正四面体結合をもつ元素半導体に対する一般的原子間ポテンシャルとして、平衡原子間距離と凝集エネルギーは配位数に関係するという2つの基本的関係に注目したものである。また、このポテンシャル関数の化合物半導体に対する信頼性は、

Itoらによって確認されている [25]. Abellが提案した凝集エネルギー E_c は次式で与えられる.

$$E_{coh} = ZA[\exp(-\theta r_{ijk}) - Bp^\epsilon \exp(-\lambda r_{ij})] \quad (2.13)$$

ここで, Z は配位数, p は最隣接2原子間のボンド次数, $A, B, \theta, \epsilon, \lambda$ はパラメータである. 平衡原子間距離 r_e は $\partial E_c / \partial r_{ij} = 0$ より次式となる.

$$r_e = \frac{1}{\theta - \lambda} \ln\left(\frac{S}{Bp^\epsilon}\right) \quad (2.14)$$

ここで $S = \theta / \lambda$ である. また, 式2.14 から次式を得る.

$$\exp(-\theta r_e) = \frac{Bp^\epsilon}{S} \exp(-\lambda r_e) \quad (2.15)$$

したがって, 平衡原子間距離 r_e における凝集エネルギー $D_e = E_c(r_e)$ は次式で表すことができる.

$$D_e = ZA(s - a) \exp(\theta r_e) = ZABp^\epsilon \frac{S - 1}{S} \exp(-\lambda r_e) \quad (2.16)$$

また, 結合次数 p が配位数 Z と $p = C/Z^\delta$ という関係をもつと仮定すると, r_e は次式で表される.

$$r_e = \frac{1}{\theta - \lambda} \ln\left(\frac{SZ^{\delta\epsilon}}{BC^\epsilon}\right) \quad (2.17)$$

ここで, $\alpha = \delta\epsilon$ である.

Khor-Das Sarmaの原子間ポテンシャル V_{ij} は次式で与えられる. V_{ij} は第一原理計算から得られた閃亜鉛鉱構造における平衡格子定数, 凝集エネルギー, 弾性定数, および各結晶構造間の相対的安定性を再現するように決定された $A, B_0, \theta, \lambda, \alpha, \beta, \gamma, \eta$ をポテンシャルパラメータとするポテンシャル関数である.

$$V_{ij} = A \exp[-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma] [\exp(-\theta r_{ij}) - B_0 \exp(-\lambda r_{ij}) \frac{G(\eta)}{Z_i^\alpha}] \quad (2.18)$$

$$Z_i = \sum_j \exp[-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma] \quad (2.19)$$

$$G(\eta) = 1 + \sum_{k \neq ij} [\cos(\eta \Delta\theta_{ijk}) - 1] \quad (2.20)$$

$$\Delta\theta_{ijk} = |\theta_{ijk} - \theta_i| \quad (2.21)$$

ここで, r_{ij} は i 原子と j 原子の原子間距離, R_i は隣接原子間距離のうちの最小値, Z_i は原子 i の有効配位数, $G(\eta)$ は角度依存項であり, θ_i は平衡ボンド角であ

る。閃亜鉛鉱構造の場合，角度依存項は結合の成す角度 θ_{ijk} に依存する項で， η はせん断変形に対する弾性定数を再現するように求められたボンド変角力の係数である。このとき平衡ボンド角 θ_i は 109.470° である。また，閃亜鉛鉱構造の場合では第2近接以降にある原子との原子間距離 r_{ij} を式 (2.18) に代入すると， $V_{ij} \approx 0$ となるので，計算上最近接原子との相互作用のみを考慮していることになる。

2.2.4 静電エネルギーの寄与

多くの半導体で見られる W 構造と ZB 構造の多形は，数 meV/atom の非常に小さいエネルギー差に起因するものであり，半導体の結晶構造安定性を議論するうえで非常に重要である。しかしながら，W 構造と ZB 構造での原子の配位数は共に4であり，しかも第2近接までの原子間における相互作用が同一であるため，前節で述べた Khor-Das Sarma のポテンシャルでは，このエネルギー差を正確に見積もることができない。この問題を解決するため，Ito は W 構造と ZB 構造の構造的特徴に注目した静電エネルギーを考慮することで，長距離相互作用を組み入れた新しい経験的原子間ポテンシャルを提案している [26, 27]。本研究では，W 構造と ZB 構造のエネルギー差を正確に見積もるために Ito によって提案された静電エネルギーの寄与を考慮した新しい経験的原子間ポテンシャルを用いる。

W 構造と ZB 構造の積層順の違いを図 2.2 に示す。W 構造は $ABAB\dots$ の積層であり，ZB 構造は $ABCABC\dots$ の積層となっている。W 構造における第3近接原子間距離は ZB 構造のそれより小さく，第1と第2近接原子間距離は両構造において同一である。したがって，Khor-Das Sarma の経験的原子間ポテンシャル V_{ij} を用いると，凝集エネルギー E_W と E_{ZB} は式 (2.21)-(2.23) で与えられる。

$$E_W = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} + \Delta E_W \quad (2.22)$$

$$E_{ZB} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} + \Delta E_{ZB} \quad (2.23)$$

$$V_{ij} = A \exp[-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma] [\exp(-\theta r_{ij}) - B_0 \exp(-\lambda r_{ij}) \frac{G(\eta)}{Z_i^\alpha}] \quad (2.24)$$

ここで V_{ij} は角度依存項 $G(\eta)$ によって第2近接原子までの寄与を含んでいる。 ΔE_W と ΔE_{ZB} は V_{ij} で考慮した短距離範囲を超えた第3近接原子以降のエネルギー寄与である。

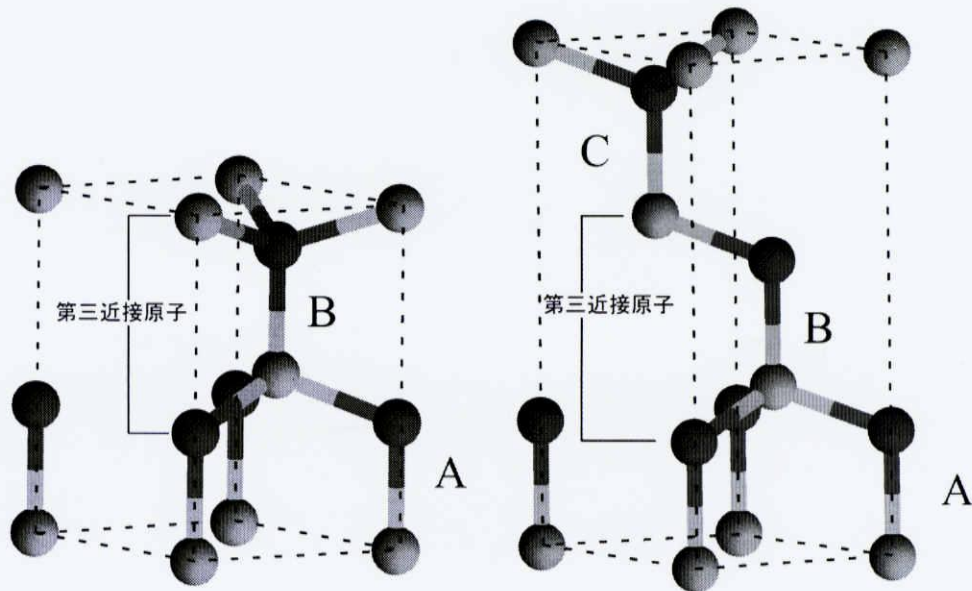


図 2.2: ウルツ鉱構造 (0001) と閃亜鉛鉱構造 (111) 模式図

Cheng らは一次元イジングモデルを用いて, SiC について検討した. 彼らによれば, 積層順の変化によるエネルギーは次式で与えられる.

$$E = E_0 - \sum_{i,n} J_n \sigma_i \sigma_{i+n} \quad (2.25)$$

ここで, E_0 は基準となる凝集エネルギー, J_n は n 番目の近接層間相互作用エネルギーである. スピンパラメータ σ は図 2.3 に示すように, 積層順が AB, BC そして CA のとき +1 となり, 積層傾が BA, CB そして AC のとき -1 と定義される. この定義に基づくと, 第 3 近接層までの相互作用を考慮した W 構造と ZB 構造に対するモデルエネルギーは次式で与えられる.

$$E_W = E_0 + J_1 - J_2 + J_3 \quad (2.26)$$

$$E_{ZB} = E_0 - J_1 - J_2 - J_3 \quad (2.27)$$

したがって, 式 (2.21), (2.22), (2.25) および (2.26) を比較すると, 以下の式 (2.27)-(2.29) が得られる.

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \quad (2.28)$$

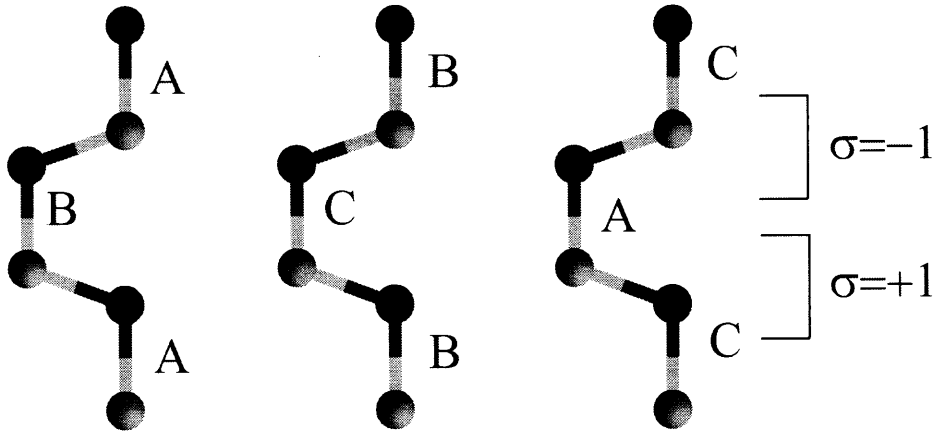


図 2.3: スピンパラメータの σ 定義

$$\Delta E_W = J_1 - J_2 + J_3 \quad (2.29)$$

$$\Delta E_{ZB} = -J_1 - J_2 - J_3 \quad (2.30)$$

ここで、層間相互作用 J_n は第2近接原子間相互作用を超えた長距離相互作用であることに注目する。Cheng らによる $J_3/J_1 < 10^{-2}$ という計算結果を考慮して、エネルギー差 ΔE_{W-ZB} は次式のように近似される。

$$\Delta E_{W-ZB} = \Delta E_W - \Delta E_{ZB} = 2J_1 + 2J_3 \approx 2J_1 \quad (2.31)$$

ここで、Cheng らは J_1 の起源は静電エネルギーの寄与に相当するということを示している。

Sandorson は部分的な共有結合と部分的なイオン結合から成る結晶の凝集エネルギーは、単に完全なる共有結合のエネルギーと完全なるイオン結合のエネルギーの平均エネルギーとして与えられることを経験的に見出した。この考えに基づくと、部分的共有結合と部分的イオン結合から成る半導体の凝集エネルギーは次式で与えられる。

$$E = (1 - f_i)E_c + f_i E_i \quad (2.32)$$

ここで、 f_i はイオン性を示し、 E_c と E_i はそれぞれ完全な共有結合と完全なイオン結合のエネルギーである。式(2.31),(2.32)を考慮すると、 E_c は最隣接層間における Coulomb 相互作用に対応し、図 2.4(a) に示すように原子間結合の中央に位置し

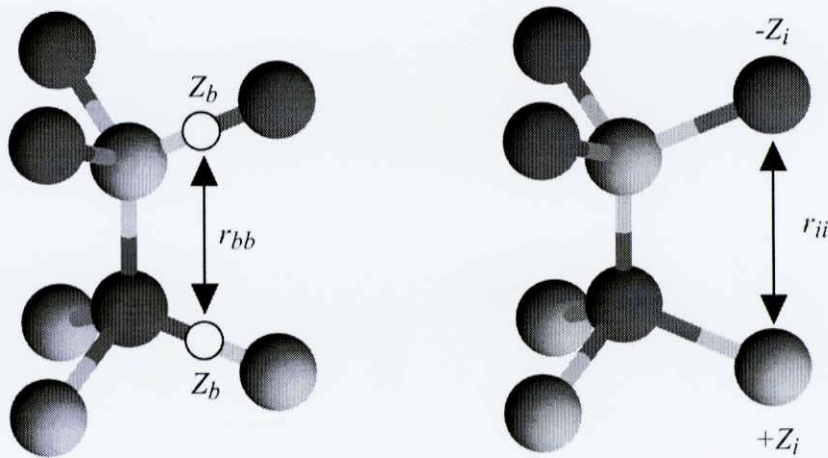


図 2.4: ボンド電荷とイオン電荷

た結合電荷 Z_b の Coulomb 相互作用 Z_b^2/r_{bb} として記述される, 一方, E_i は図 2.4(a) に示すように格子上に位置したイオン電荷 Z_i 間の Coulomb 相互作用 $-Z_i^2/r_{ii}$ によって与えられる. したがって, エネルギー差 ΔE_{W-ZB} は次式で与えられる.

$$\Delta E_{W-ZB} = 2J_1 = K \left[\frac{3}{2}(1 - f_i) \frac{Z_b^2}{r_{bb}} - f_i \frac{Z_i^2}{r_{ii}} \right] \quad (2.33)$$

ここで, f_i は半導体のイオン性, Z_b は共有結合電荷, Z_i はイオン結合電荷であり, III-V 族化合物半導体では $Z_i = 3$ となる. r_{bb}, r_{ii} はそれぞれ Z_b, Z_i 間の距離であり, 定数 $8.7(\text{meV}/\text{\AA})$ は $f_i = 0$ の完全な共有結合である C の第一原理計算によるエネルギー差 $\Delta E = 25.3(\text{meV}/\text{atom})$ から決定した値である. Z_b^2/r_{bb} の項がボンド電荷による斥力項, $-Z_i^2/r_{ii}$ がイオン間に働く引力項である. 本研究では, この静電エネルギー項を次式に示すように W 構造の凝集エネルギーに加えることによって, W 構造と ZB 構造のエネルギー差を議論する.

$$E = \frac{1}{2} \sum V_{ij} + \Delta E_{W-ZB} \quad (2.34)$$

2.2.5 モンテカルロ法

モンテカルロ法とは, 乱数を用いた数値計算手法の総称であり, 乱数を用いて系の状態を確率論的に決定する手法である. 本研究ではモンテカルロ法の一つであるメトロポリスモンテカルロ法をもちいる. 本手法は系の状態の変化の前後の

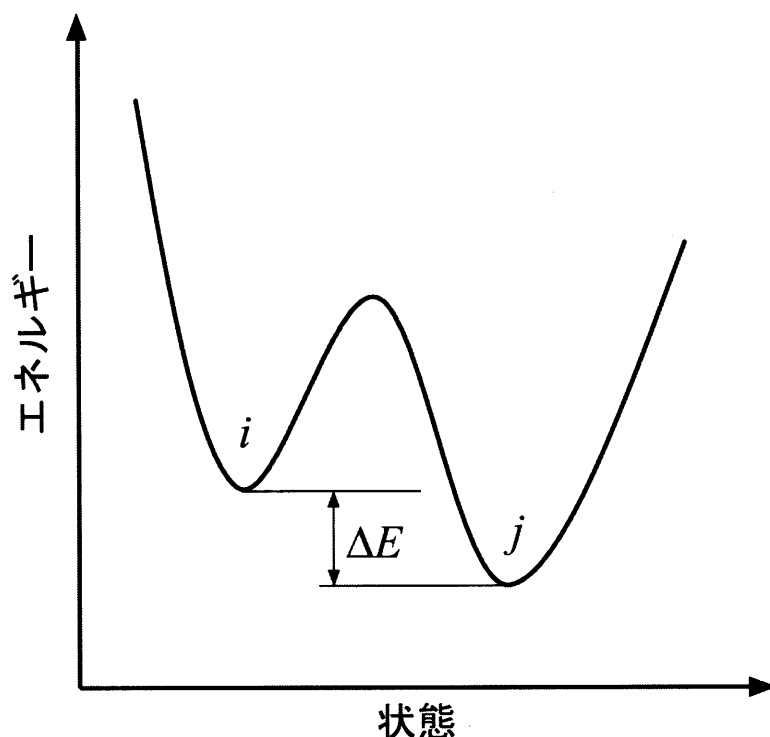


図 2.5: モンテカルロ法におけるエネルギー関係の模式図

エネルギー差に注目して平衡状態を検討する手法である。図 2.5 にメトロポリスモンテカルロ法におけるエネルギー関係の模式図を示す。系のある状態 i のエネルギーを E_i 、系の状態を変更した後の状態 j のエネルギーを E_j とする。これら系の状態が変化する前後のエネルギー差 ΔE_{j-i} が負である場合変化させた状態を採用し、逆に ΔE_{j-i} が正の場合、変化させた状態を確率 $\exp(-\Delta E_{j-i}/k_B T)$ に基づいて採用するか決定する。この系の状態変更の手続きをモンテカルロステップと呼び、モンテカルロステップを適当な数まで増加させることで系は平衡状態に十分近くなることが数学的に示されている。

2.3 III-V族化合物半導体ナノワイヤにおける構造多形

本節では9種のIII-V族化合物半導体についてW[0001]およびZB[111]方向に成長するNWのエネルギー差及び材料固有のイオン性を用いて、NWにおけるW構造とZB構造の境界の系統的な予測および多形の起源について検討を行う。

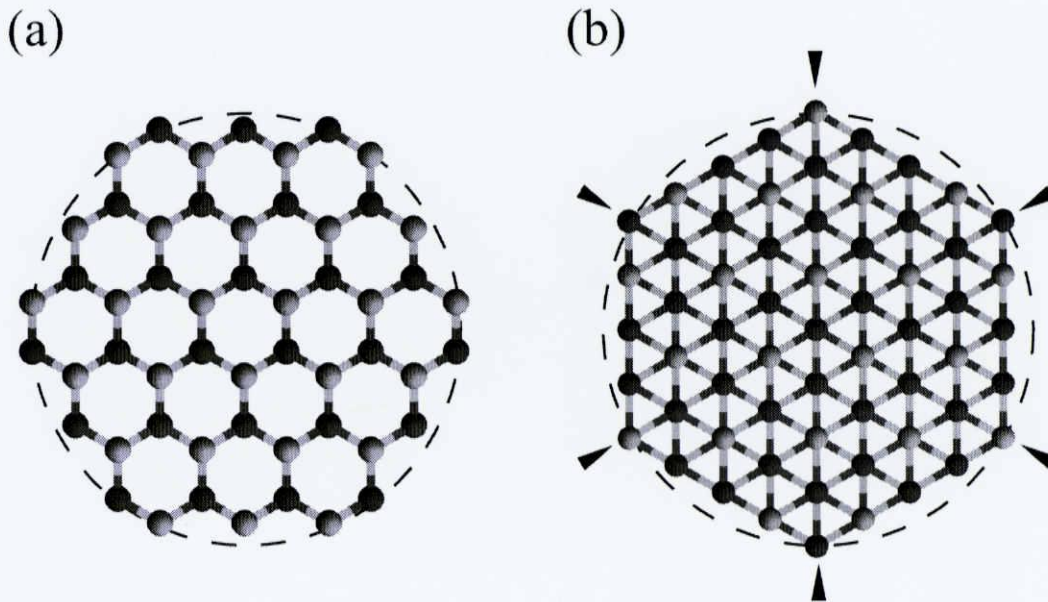


図 2.6: 六角形 NW の断面図. (a)W 構造, (b)ZB 構造. 白丸と黒丸はそれぞれアニオン, カチオンを表している. NW 直径 d_{NW} は六角形 NW の外接円の直径で定義している. 矢印は NW 表面の境界に位置する 2 配位原子を示す.

W[0001] 方向および ZB[111] 方向からみると近接 2 原子層で六員環が形成される. この六員環の組み合わせによって構造が形成されるため, 六角柱形状となることで表面のダングリングボンドの数が最少となり, 表面におけるエネルギー損失が最少となると考えられる. このため, W 構造及び ZB 構造それぞれについて図 2.6 に示すダングリングボンドが最少となる六角形 NW をモデルとして仮定した. 本計算では 12 原子層をユニットセルとして周期境界条件をかし, 原子間ポテンシャルによる凝集エネルギー計算において系のエネルギーが最小となるよう原子緩和させた.

本計算によって 9 種の化合物半導体について直径 1-22nm の領域でそれぞれの直径における凝集エネルギーを求めた. また, W 構造および ZB 構造の NW の相対的安定性 $\Delta E_{W-ZB}(d_{NW}) = E_W(d_{NW}) - E_{ZB}(d_{NW})$ と定義するエネルギー差によって議論する. ここで $E_W(d_{NW}), E_{ZB}(d_{NW})$ はそれぞれ W, ZB 構造をとる NW の各直径 (d_{NW}) における凝集エネルギーを示しており, $\Delta E_{W-ZB}(d_{NW})$ が負値となる場合 W 構造, 正値となる場合 ZB 構造が安定となることを示している.

計算方法としては前節で述べた W 構造と ZB 構造のエネルギー差を再現する静

表 2.1: 第一原理計算 [29] によって得られたバルク構造の III-V 族化合物半導体の W と ZB のエネルギー差 ΔE_{bulk} (meV/atom), 計算に用いたイオン性, および格子定数 a (Å) [38].

	AIP	AlAs	AlSb	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
ΔE_{bulk}	5.7	8.2	9.5	5.8	8.3	9.9	3.4	5.3	8.2
f_i	0.298	0.221	0.162	0.296	0.219	0.151	0.354	0.293	0.187
a	5.45	5.66	6.14	5.45	5.65	6.10	5.87	6.06	6.48

電エネルギー項を加えた原子間ポテンシャルを用い計算を行った. 本計算にもちいたイオン性 f_i を図 2.3 に示す. ここでイオン性 f_i は Alex Zunger らによって求められた W と ZB のエネルギー差 [29] を再現するよう決定した.

図 2.7 は 9 種の化合物半導体 NW について ΔE_{W-ZB} を NW の直径 d_{NW} の関数として表したものである. ΔE_{W-ZB} は直径の増大に伴って ΔE_{bulk} の値に収束しており, これは表面/体積比が減少することで大径ではバルクの性質が現れることを示している. 本計算では 2 配位・3 配位の NW 表面の原子が凝集エネルギー計算の主な要因の一つである. 図 2.6(a) に示す W 構造 NW の表面において 3 配位の III 族及 V 族原子が見られる. 図 2.6(b) に示す ZB 構造ではこれらの 3 配位原子に加え矢印で示すサイトに 2 配位原子が存在する. そのため全原子数に対する 2 配位及び 3 配位原子の比率は同直径では ZB 構造 NW が W 構造 NW に比較して大きくなり, ZB 構造 NW は W 構造 NW に比べ不安定となる. その結果, 直径 d_{NW} が小さい領域ではバルクと大きく異なり W 構造が安定となる.

P 化合物 NW では小さい d_{NW} においては ΔE_{W-ZB} は負値をとり, 小さい d_{NW} では W 構造 NW が安定化されることを示している. GaPNW における ΔE_{W-ZB} は d_{NW} の増大に伴って増加し, $d_{NW} > 19.7\text{nm}$ では正值をとる. $\Delta E_{W-ZB} \approx 0$ となる d_{NW} が見られることは臨界径 d_c の存在を示しており, この径付近では W, ZB の両構造が安定となる可能性がある. 双安定性は NW が積層欠陥や回転双晶構造など異なる積層順の組み合わせでできることを意味しており, この結果は GaPNW [33] における回転双晶構造の観測結果を支持している.

AIP や InPNW における ΔE_{W-ZB} の値は $d_{NW} < 20\text{nm}$ で常に負値となる. ただし, $d_{NW} > 20\text{nm}$ の領域においては原子数が非常に多くなるため, 表面におけるダングリングボンドの数と $d_{NW} < 20\text{nm}$ における計算結果から近似的に見積もった.

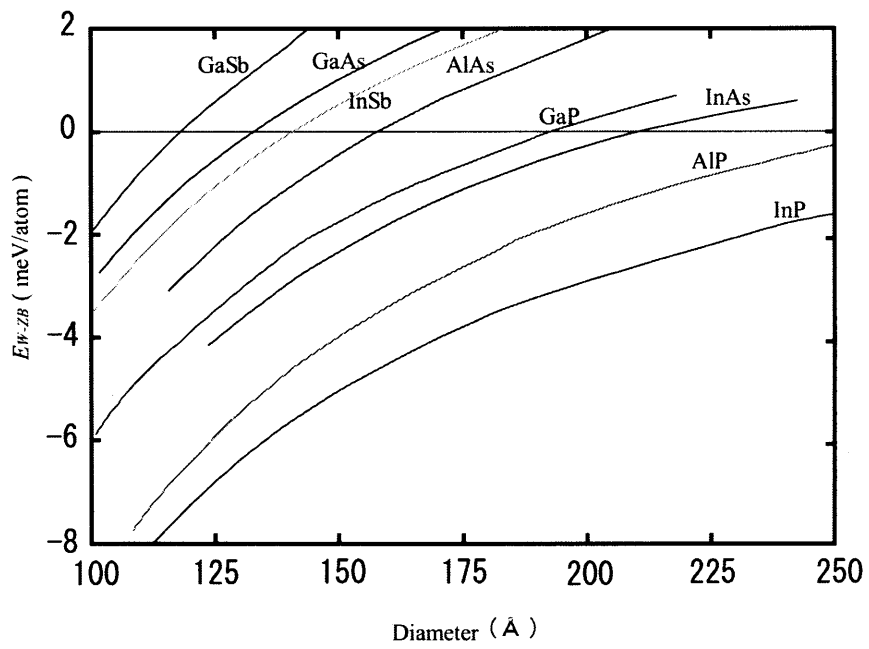


図 2.7: 窒素化合物, ヒ素化合物, およびアンチモン化合物半導体 NW における W 構造と ZB 構造のエネルギー差.

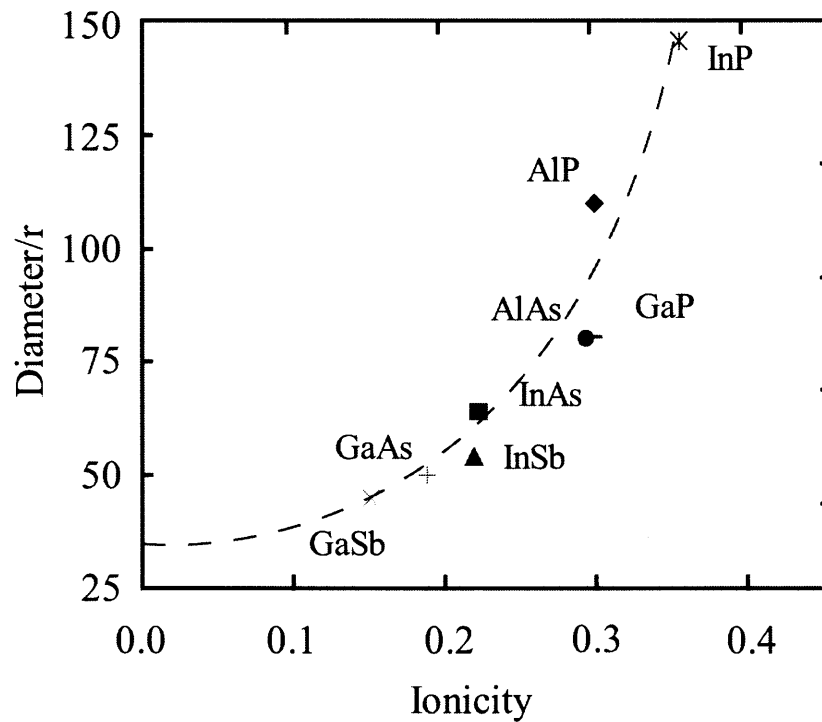


図 2.8: イオン性 f_i と格子定数で規格化した W-ZB 臨界径 d_c/a の図.

本計算では ΔE_{W-ZB} は d_{NW} が AlP (InP) それぞれ 22.8(32.0) nm である. そのため P 化合物 NW はカチオン種に依存しない臨界径をもつことが分かる. InPNW において $d_c = 32.0\text{nm}$ で境界が現れるという結果は, VLS 成長による直径 40 nm の InPNW[34] において多くの回転双晶構造が存在するという TEM 観測結果によく一致している.

As および Sb 化合物半導体 NW においては 10.8-20.1 nm に d_{NW} がはっきり現れている. さらに, ΔE_{W-ZB} が依然として ΔE_{bulk} (図 2.3) に比べ小さい値であることから $d_{NW} > d_c$ であっても容易に W 構造をとれることを示している. これは GaAs[31, 32, 36], InAs[30, 31, 32] NW における回転双晶及び W 構造領域の実験的観測に定性的に一致している. しかしながら, 回転双晶構造と W 構造領域の形成の違いは d_c だけでは説明できない. InAs における小さい ΔE_{W-ZB} (5.3 meV/atom) および低い成長温度 (700K)[31] が準安定構造である W 構造が混入した NW が形成される原因であると考えられる.

図 2.7 の解析から, さらに d_c の化学的傾向が f_i の関数として表すことができる

事を示す。図 2.8 は d_c が見られた 9 種の化合物半導体 NW について、規格化した臨界径 d_c/a をイオン性 f_i の関数として表したものである。 d_c/a は反比例曲線で近似できる。これは $\Delta E_{W-ZB} \approx -C/d_{NW} + \Delta E_{bulk} = 0$ の解である d_c が $1/\Delta E_{bulk}$ に比例するためである。この ΔE_{bulk} と f_i 線形関係を用いると、 f_i に反比例する d_c が得られる。この関係によると、 d_c はアニオン種の順 $XSb < XAs < XP$ ($X = Al, Ga, In$), カチオン種の順 $GaY < AlY < InY$ ($Y = P, As, Sb$) は図 2.3 に示した f_i の順に由来している。

2.4 InP ナノワイヤにおける双晶形成

前節では経験的原子間ポテンシャルを用いて III-V[39, 40] 族化合物半導体 NW における W と ZB の相対的安定性について検討を行い、NW 形状において安定な結晶構造は直径に依存することを示した。InP においては直径 32nm 以下では W 構造が安定となる一方、ZB 構造は直径 32nm で安定化されることを明らかにした。また、他の III-V 化合物半導体 NW においても同様の傾向がみられ、臨界径 d_c はイオン性 f_i に依存することを示した。しかし、化合物半導体では多くの化合物半導体で安定である ZB 構造 (図 2.9(a)) のみならず、準安定構造とされる W 構造 (図 2.9(d)) や、 $ABCB\dots$ といった積層順をもつ 4H 構造 (図 2.9(b)) や $ABCBAC\dots$ といった積層順をもつ 6H 構造 (図 2.9(c)) などが成長の中で現れる事が確認されている。これは成長過程における様々な要因によって順安定構造が最安定構造などに変態しきれないためと言われている。本節では [111] 方向に成長する InPNW の構造についてモンテカルロシミュレーションを用いて NW 成長過程における回転双晶形成のメカニズムについて検討を行った。

積層欠陥の混入による回転双晶の出現について議論するため図 2.10 に示す 2 原子層の組み合わせるによって、基本となる ZB 構造に W 構造的積層を混入した長周期構造を模した。本モデルを用いて 4H 構造、6H 構造など W 構造の混入に相当する様々な積層順をとる構造について凝集エネルギー計算を行った。ここでは計算モデルとして図 2.10 の組み合わせから成る 12 原子層からなるユニットセルを用いて特定の層が上下の積層順によってどのように凝集エネルギーが変化するかをあらかじめ算出する。積層順のシミュレーション計算では求めた様々な積層順における特定の層の凝集エネルギーの足し合わせとして系のエネルギーを求めた。成長過程における NW の積層順を評価するモンテカルロシミュレーションにお

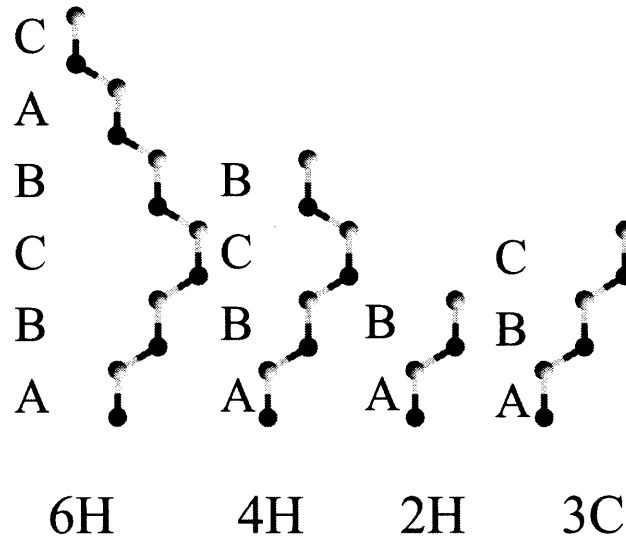


図 2.9: 半導体結晶における長周期構造

る手順としては、まず乱数によって積層順を決定した 1000 原子層からなる NW モデルにおける凝集エネルギーを求める。次に乱数によって 1000 原子層から特定の 4 原子層を選択し、異なる積層順をもつ構造に入れ替えた場合のエネルギーを算出し、入れ替え前後のエネルギー差を用いてメトロポリスアルゴリズムに従って積層順を変化させる。この手続きを繰り返すことによって得られる積層順を成長過程における特定の長さをもつ長周期構造の平衡状態とする。

モンテカルロステップにおけるエネルギー差評価において、成長過程における核形成の寄与として成長核のサイズに依存するパラメータを導入した。本パラメータ導入によって積層順変化前後のエネルギー差 ΔE_{nc} は核のエネルギーとし以下の式 (2.35) で与える。

$$\Delta E_{nc} = N_{nc}(E_f - E_i) \quad (2.35)$$

ここで E_f, E_i はそれぞれ積層順を変化させた後、及び変化させる前の 1 原子あたりの凝集エネルギーを表している。また N_{nc} は核を形成する原子数に相当し、核サイズに依存するパラメータとなっている。ここでは図 2.11 に示す 3 通り核形成モデルに相当するのエネルギー差を考慮した。図 2.11(a) は核が一定数の少数原子からなるモデル (Type A), 図 2.11(b) は (a) より多数の原子から核が形成すると仮定したモデル (Type B) である。これらは成長する NW の上層トップでの 2 次

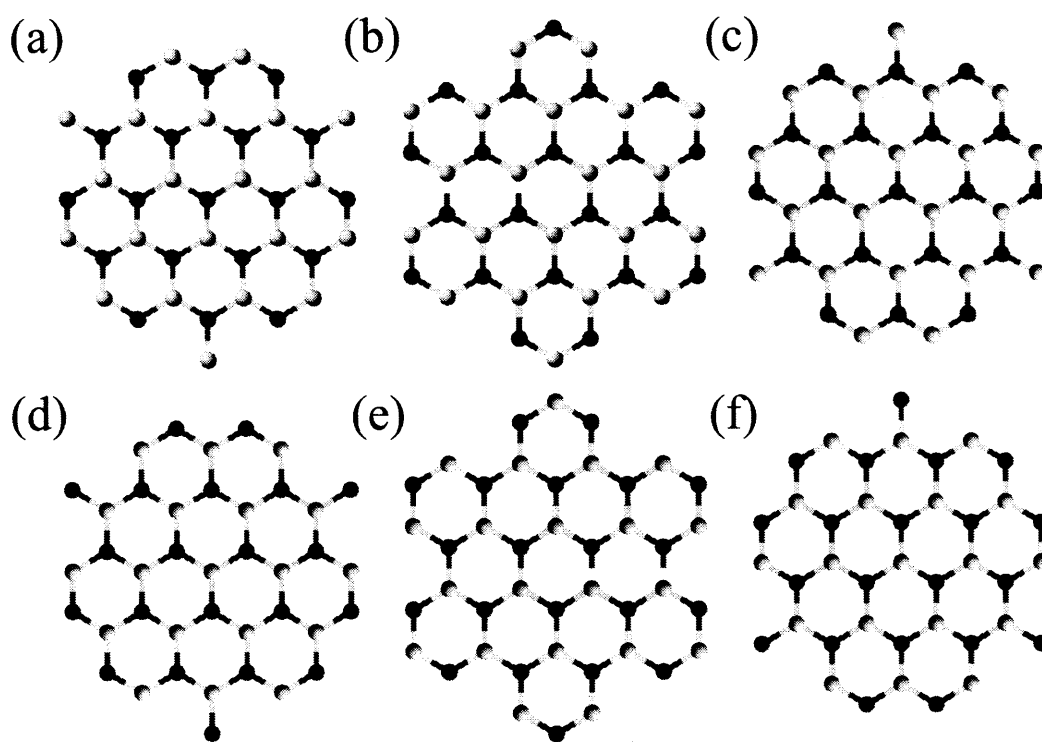


図 2.10: 直径 2nm の六角形 NW を形成する各 2 原子層の断面図. 白丸および黒丸はそれぞれ III 族及び V 族原子を示している.

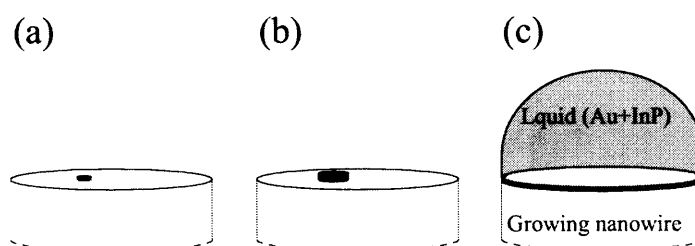


図 2.11: モンテカルロシミュレーションにおける核形成モデルの模式図. (a) 少数原子による核形成 (Type A). (b) 比較的多数の原子から核が形成される仮定したモデル (Type B). (c) NW 最表面の側面における核形成を仮定したモデル (Type C).

元核形成想定したモデルでここでは $N_{nc} = 30, 80$ とする定数を用いた. 一方, VLS 成長など金属粒子を触媒として用いた手法に想定するモデルとして図 2.11(c) に示すモデルを用いた (Type C). ここでは VLS 成長においては触媒となる金属微粒子のサイズによって NW のサイズが決まることから, 側面で核が形成されると仮定し, Type C における N_{nc} は $N_{nc} \propto \text{diameter}$ として NW の側面のサイズに依存した関数として導入した.

図 2.12 は InPNW における ZB 構造と W 構造のエネルギー差を示したものである. エネルギー差が負値となる直径 7nm 以下の領域では W 構造が安定であることを示している. 一方, 7nm 以上ではバルクに見られる ZB 構造が安定となることを示している. エネルギー差は直径の増大に伴いバルクの値に収束しており, 異なる NW モデルにおいても前節同様大きい直径ではバルク性質が現れることを示している. 本計算結果は前節における臨界径 d_c と比較して非常に小さな値となった. これは ZB 構造を基本とする構造への W 構造的積層の混入を考えているため, 前節の計算で寄与の大きかった形状に依存する W 構造の安定性が小さいためである. この結果から回転双晶は容易に混入すると予測できる.

図 2.13(a) は 700 K におけモンテカルロ計算によってえられた回転双晶出現周期の平均長を NW の直径の関数として示したものである. 直径 40nm から 65nm については原子数の増大によって計算が困難であるため, 小径における計算結果から E_i, E_f を近似的に見積もった. 図 2.13 から回転双晶の平均間隔は核形成モデルに強く依存していることから, これは結晶核形成のような成長機構が回転双晶の混入に強く影響していることを示唆している. Type A および Type B モデルに

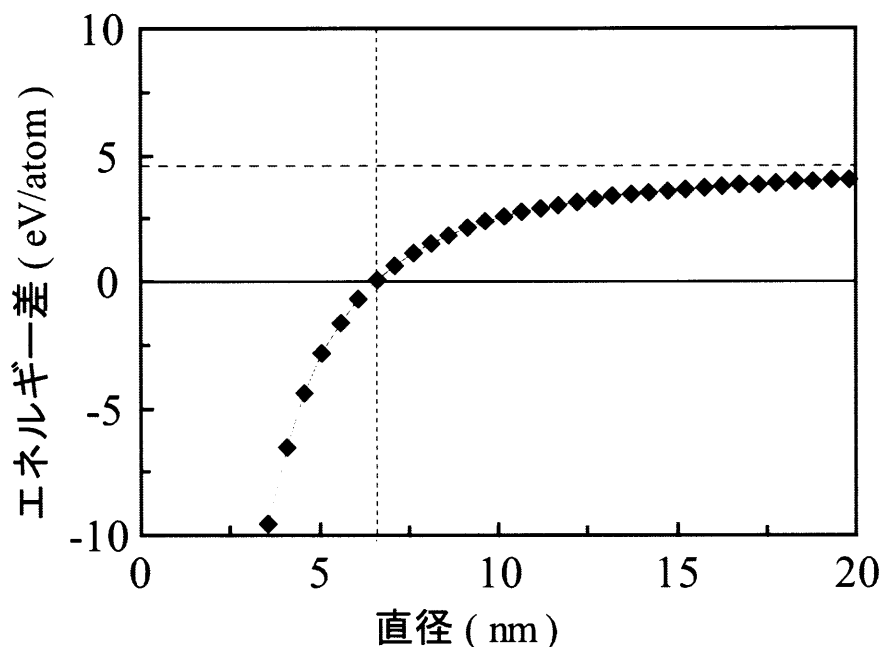


図 2.12: InPNW における W 構造と ZB 構造のエネルギー差の直径依存性.

における平均周期は NW サイズ依存性がない一方, Type C モデルでは NW サイズにほぼ比例している. 大きい直径における ZB 構造と W 構造のエネルギー差はバルクにおける値とほぼ同じであるため, これらの結果は核形成モデルに依存する ΔE_{nc} の差によるものと解釈できる. 例えば, ZB 構造と 6H 構造における ΔE_{nc} のは Type A および Type B モデルではほぼ一定でそれぞれ 0.144 および 0.384 eV である一方, Type C モデルでは直径 40nm では約 0.159 eV となり, NW のサイズにほぼ比例している. Type C モデルにおける ΔE_{nc} のサイズ依存性は小さい ΔE_{nc} によって W 構造的積層がしばしば混入することを示している. 実験で現れた積層の平均周期 [34] 及び計算値を比較すると, Type A モデルは 1.4nm, Type C モデルは 3.4nm で直径 40nm の InPNW の TEM 像で示された 2nm の平均周期に近い値を再現した.

図 2.14 は Type A および Type C モデルを用いた場合の回転双晶混入構造を模式的に示したものである. 図 2.14 において白い領域及び黒い領域はどちらも ZB 構造の積層順である領域であり, それらの境界は W 構造的積層が混入し回転双晶が現れていることを示している. 本結果から VLS メカニズムによって成長する InPNW

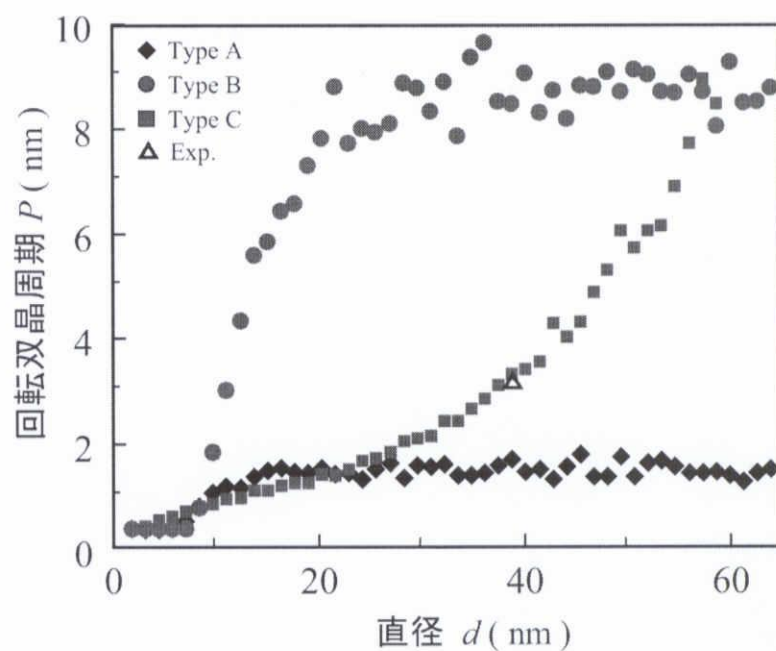


図 2.13: InPNW における回転双晶周期の直径依存性. 菱形: Type A, 丸: Type B, 四角: Type C

(b)

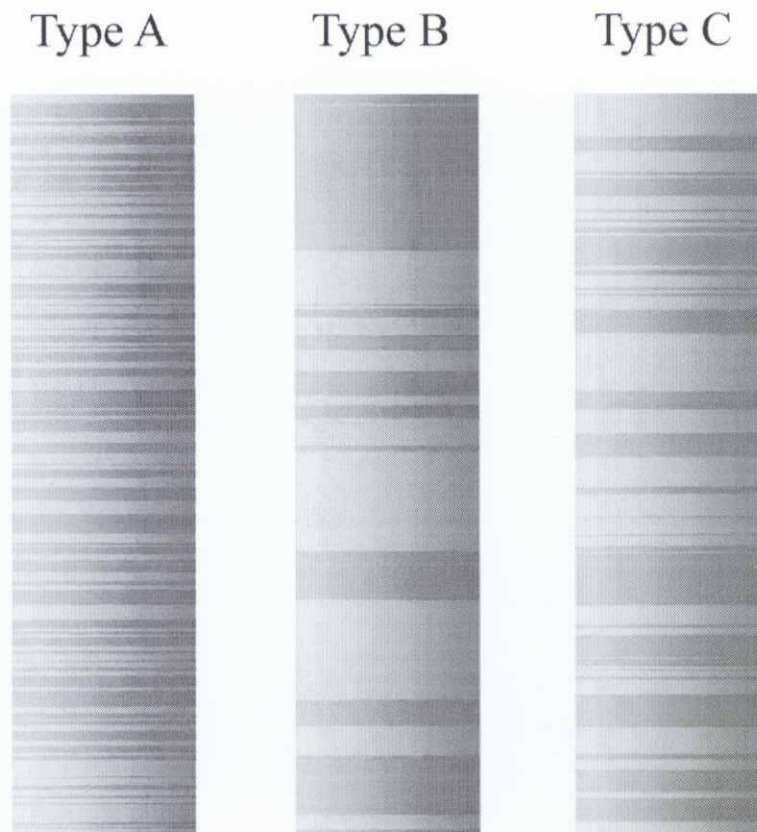


図 2.14: モンテカルロ法から得られた直径 40nm の InPNW における積層順の模式図. (a)(b)(c) はそれぞれ Type A から Type C の核形成モデルの結果を示している. 図において白および黒領域は ZB 構造の $ABCABC\dots$ のような積層状態をもつことを示し, 白領域と黒領域の境界は W 構造のような積層順をとることを示しており, 図 1.2 に示す TEM 像に相当する.

は Type A および Type C のような核形成によって成長すると推測できる。しかしながら、VLS 成長による ZnSe NW における回転双晶の平均周期が直径に比例する [41] ことを考えると InPNW においても平均周期は直径に比例すると考えられる。したがって、VLS 成長した InP NWs は、Type C モデルのような成長が進む NW の表層で側面原子の核形成によって作られるといえる。また、選択成長のような触媒を用いない手法においては直径 100(200nm) といった大きい直径の InP 及び GaAsNW においても積層欠陥が一部混入するという結果が報告されており [42, 43], Type A および Type B モデルにおいて大きな直径においても回転双晶がのこるという結果は選択成長の実験結果と定性的に一致している。

第3章 GaAs(111)面におけるナノワイヤ形成初期過程

3.1 はじめに

前章では半導体 NW における構造安定性として、凝集エネルギーの観点から W 構造および ZB 構造をとる半導体 NW における比較検討を行い、さらに成長下において順安定構造が混入することによる積層欠陥、回転双晶の出現機構及びその混入量について議論してきた。本章では基板表面へ供給される原子の安定吸着サイトを検討し、それらの吸着エネルギーから成長条件下における表面構造の変化の初期過程について議論する。

GaAs(111)面の表面構造については古くから提唱されており、(111)A面については最表面の Ga 原子が脱離した Ga-vacancy buckling モデルが STM によって観測されており、理論的にも広範囲な Ga 化学ポテンシャル領域において安定であることが示されている [44]。また、(111)B面に関しては一般的な成長条件である高 As 圧条件下において、理想表面に As 原子が3個が吸着した As-trimer 構造が現れる事が報告されており、理論的にも最安定構造であることが確認されている [44]。

これらの表面構造において成長が進むためには Ga-vacancy 構造においては Ga 原子が吸着し、vacancy サイトが埋まり次の成長層に原子が吸着すること、As-trimer 構造においては As 原子の脱離し Ga が As-trimer が位置したサイトに原子が吸着することが成長に不可欠である。本研究ではこれら2構造への Ga 原子及び As 分子の安定吸着サイトを検討し、成長条件下における As-trimer の脱離エネルギーの変化及び Ga-vacancy サイトへの吸着エネルギーを第一原理計算を用いて検討する。

3.2 理論及び計算方法

3.2.1 密度汎関数理論

密度汎関数理論 (Density Functional Theory) は、第一原理計算の基礎となる理論である。密度汎関数理論に基づく電子状態の計算手続きは Hohenberg-Kohn の定理に基づくエネルギーの定式化と Kohn-Sham 方程式を用いた一電子方程式の解の計算から成り立つ。 N 電子波動関数とそれに伴うシュレディンガー方程式を電子密度 ρ とそれに関連する計算法に置きかえる試みは 1920 年代から始まり、それが具体化したのは Hohenberg-Kohn の論文が発表された後 (1964 年) のことである。 Hohenberg-Kohn の定理は、系の基底状態の全エネルギーが電子密度 $\rho(\vec{r})$ の汎関数として表すことが出来るという数学的定理を与え、かつその汎関数は基底状態において極値を持つことを示している。 Kohn-Sham 方程式は Hohenberg-Kohn の定理を用いて具体的に多体系の基底状態の求める方法を与える。 その特徴は、エネルギー表式中に現れる多体系の厳密な運動エネルギーを仮想的な独立原子系の運動エネルギーで置きかえることによって一電子描写に落としたことである。 その際に比較的小さいと考えられる運動エネルギーの差を生じるが、その差を交換相関エネルギーの中に閉じ込めることで全体として厳密さを保っているため、もし厳密な交換相関エネルギーの表式を得ることが出来るならば一電子方程式を解くことで多体系の厳密な固有関数とエネルギー固有値を求めることが可能となる。 この厳密性の保存が、多体系の波動関数を一つのスレーター行列式で表す近似から出発する Hartree-Fock 法と大きく異なる点である。 以下に密度汎関数法の基礎について述べる。

3.2.2 Hohenberg-Kohn の定理

密度汎関数理論の基礎を成す定理は Hohenberg-Kohn の定理である。 Hohenberg-Kohn の定理の基本は、次の二つの定理からなる。

1. 基底状態が縮退していないとき、基底状態の波動関数 ψ と外部ポテンシャル $\rho_{ext}(\vec{r})$ は、一電子密度 $\rho(\vec{r})$ によって一義的に決まる。
2. 基底状態のエネルギー E は、与えられた外部ポテンシャル $\rho_{ext}(\vec{r})$ に対して、

$$E = [\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (3.1)$$

のような $\rho(\vec{r})$ の汎関数として与えられる。ここで、 $F[\rho(\vec{r})]$ は universal な $\rho(\vec{r})$ の汎関数であり、 $v_{ext}(\vec{r})$ とは独立である。そして $E[\rho(\vec{r})]$ は正しい基底状態の $\rho(\vec{r})$ に対して最小になる。このとき、基底状態の電子密度は全エネルギーを極小とする変分原理から決定される。ここでは、 $F[\rho(\vec{r})]$ は単に universal な $\rho(\vec{r})$ の汎関数とだけ与えた。つまり、この時点では $F[\rho(\vec{r})]$ は未知である。式 3.1 は外部ポテンシャル $v_{ext}(\vec{r})$ のもとで相互作用しあっている系の全エネルギーがある universal な汎関数 $F[\rho(\vec{r})]$ を用いて書けることを示している。つまり、 N 個の電子系を表現する基底状態の波動関数を求めるために、本来は $3N$ 次元空間の多電子波動関数を解かなければならないのであるが、密度汎関数理論では $3N$ 次元空間における電子密度 $\rho(\vec{r})$ を求めればよいことになる。

3.2.3 Kohn-Sham 方程式

Kohn と Sham は Hohenberg-Kohn の定理をもとに実用的な形に定式化した。式 (3.1) においての universal な汎関数 $F[\rho(\vec{r})]$ を次のように分割する。

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.2)$$

ここで、 $-e (< 0)$ は電子の電荷である。また、この式の第一項の $T_S[\rho(\vec{r})]$ は基底状態での相互作用のないフェルミ粒子系の運動エネルギーを表す。 $T_S[\rho(\vec{r})]$ は、Hohenberg-Kohn の定理から電子密度 $\rho(\vec{r})$ の汎関数であることが保証されるので、基底状態の電子密度の汎関数の形で表すことができる。第二項は古典的な電子間のクーロン相互作用エネルギーに相当する。第三項は交換相関エネルギーである。交換相関項を厳密に扱うことは非常に難しく、解くべき方程式も非常に複雑になる。外部ポテンシャル $v_{ext}(\vec{r})$ は、電子の感じる原子核によるクーロンポテンシャルである。したがって、多電子系の基底状態の全エネルギーは、外部ポテンシャルを $v_{nuc}(\vec{r})$ として与えたとき、式 (3.2) を式 (3.1) に代入して以下のように書くことができる。

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \int v_{nuc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.3)$$

次に、 $\rho(\vec{r})$ についての $E[\rho(\vec{r})]$ の偏分をとることによって、一電子方程式の導出を行う。 N 電子を扱っているとして、電子数が一定に保たれる条件

$$N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.4)$$

を制約条件として, 変分

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.5)$$

を行った結果は, 有効一電子ポテンシャル 好のもとで, 次式の一電子方程式が導かれる.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 v_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.6)$$

ただし,

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{num}(\vec{r}) + \sum \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.8)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi(\vec{r})|^2 \quad (3.9)$$

とする. ここで, $v_{xc}(\vec{r})$ は交換相関ポテンシャル, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ は交換相関エネルギーである.

このように, Kohn と Sham によって, 多電子問題が有効一電子ポテンシャル $v_{eff}(\vec{r})$ のもとで, 見掛け上電子間の相互作用のない一電子問題を解けば良いことが示された. これらの式を実際に解く場合には, インプットとアウトプットの電子密度 $\rho(\vec{r})$ が十分近い値になるまで計算を繰り返す. つまり, セルフコンシステントな解が得られるまで式 (3.6)-(3.9) が繰り返し解かれることになる. この一連の式を, Kolm-Sham 方程式という.

3.2.4 局所密度近似と一般化勾配近似

Kohn-Sham 方程式により多電子問題が有効一電子問題に書きかえることができた. しかし, 交換相互エネルギー $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ は定まらないままである. この $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 及び $\rho(\vec{r})$ についての汎関数微分が分からなければ, 実際の計算を進めることができない. しかし, これらの量の正確な表式を知ることは, 多電子問題を正確に解くこととなるので非常に困難である. そこで, 一つの近似を施すことにする.

空間的に電子密度が変動している場合にもその変動は緩やかであって, 局所的には位置 r の近傍ではその点の電荷密度 $\rho(\vec{r})$ と同じ電荷密度を持つ「一様な電子ガス」とみなすことができるものと近似する. そうすると, 交換相関エネルギー

$E_{ex}\rho(\vec{r})$ は、電子密度 $\rho(\vec{r})$ の一様な電子ガスの粒子あたりの交換相関エネルギー $\epsilon_{xc}(\rho)$ を用い、 ρ に $\rho(\vec{r})$ を代入し

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \sum \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.10)$$

で評価できる。この近似を局所密度近似 (Local Density Approximation) と呼ぶ。したがって、式 (3.8) で与えられている交換相関ポテンシャル v_{xc} は、

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{d\epsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho}\Big|_{\rho=\rho(\vec{r})} = (1 + \rho\frac{\partial}{\partial\rho})\epsilon_{xc}(\rho)\Big|_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (3.11)$$

で与えられる。このようにして、 $\rho(\vec{r})$ についての変分操作は、単に ρ についての微分操作に置き換えることができる。

これまで触れてきた局所密度汎関数法では交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ が電子密度 $\rho(\vec{r})$ だけに依存するとして近似してきた。近年では、さらに一歩進んで密度勾配に対する依存性の効果を考慮する近似法が開発されるようになってきている。この近似法を一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation:GGA) 法と呼ぶ。GGA 法では交換相関エネルギーは

$$E_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (3.12)$$

のように電子密度 $\rho(\vec{r})$ とその勾配 $\Delta\rho(\vec{r})$ の汎関数として表される。GGA 法は分子など、電子密度の変化が大きな系において重要な近似になることが知られている。本研究では、交換相関エネルギーにスピン自由度も考慮した一般化勾配近似を用いる。

3.2.5 平面波基底と擬ポテンシャル法

ここまで外部ポテンシャルならびに固有関数を展開する基底関数については触れてこなかったが、一電子状態に計算は

1. 基底状態の選択
2. 一電子ポテンシャルの選択

によって区別されている。これらの選択に際し、計算のスピードは、計算機で用いるメモリ容量あるいは一電子ポテンシャルや固有関数の選び方などにと特徴や制約がある。基底状態の違いにより、平面波展開法、OPW(Orthogonal Plane Wave)

法, APW(Augmented Plane Wave) 法, グリーン関数法などがある. 一電子ポテンシャルの選択は, 全電子ポテンシャルか擬ポテンシャル法によって区別される.

一般にどのような問題に対してでも万能であるような最上の方法は現在のところ確立されていない. 問題として取り扱う系に応じて, 得意・不得意とする方法があるであろう. 例えば, f 電子系を扱いたい場合は, 軌道が局在しているので基底関数を多くの平面波で展開する必要がある. そして, 本研究で扱うような動的過程を扱う場合では, (1) 平面波展開, (2) では擬ポテンシャルが選択されることが多い. 本研究においてもこれを採用する. 以下に平面波展開法と擬ポテンシャル法について述べる.

3.2.6 平面波による基底の展開

電子系の波動関数の基底は, 上で述べたように多くの関数形が可能である. その中で最も簡単なのは, 平面波である. 並進操作に関して, 平面波展開された基底は, ブロッホの定理を満たす. 波動関数 $\psi_i(\vec{r})$ の平面波展開による具体的な展開は,

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j, \vec{k} + \vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (3.13)$$

である. ここで, $c_{j, \vec{k} + \vec{G}}$ は展開係数, \vec{k} は波数ベクトル, \vec{G} は逆格子ベクトルである.

平面波展開は表記が簡単であるという利点のほかに, 数学的扱いが容易である, 積分がしやすい, 平面波の数を増やすと確実に精度が上がるなどの利点がある.

3.2.7 擬ポテンシャル法

第3.1章での密度汎関数に基づく電子状態計算における外部ポテンシャルは $v_{ex}(\vec{r})$ として, 本研究では擬ポテンシャルを用いる. 真のポテンシャル, すなわちフルポテンシャルを使って Khor-Sham 方程式を解いても良いのだが, 大規模な計算においては, そう簡単にこれを解くことができない. フルポテンシャルを $V(\vec{r})$ とすると, 核の近くでは $-Ze^2/r$ (Ze^2 : 原子核の電荷) にしたがって大きく変化する. そのために, $V(\vec{r})$ の Fourier 級数 $V(\vec{G})$ は逆格子ベクトル \vec{G} に対して高周波成分まで残る. したがって, 平面波基底を用いると, 固有値を求めるために多数個の連立方程式を解かねばならなくなる.

しかしながら、半導体などにおいては、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ことが多い。「周期表の縦の列に並んでいる元素は似たような性質を持っている」という事実は、実は縦の列すなわち同族元素の持っている価電子の数が同じだからである。「価電子だけを扱い、内殻電子を扱わずに計算を行う」というごく単純な発想が、擬ポテンシャルの起こりである。図3.1に擬ポテンシャルの考え方の模式図を示す。内殻にある電子状態は、原子が結晶の環境におかれても、孤立原子のときとほとんど変わらないという性質を利用している。

ポテンシャルに特異性がなかったとしても、ポテンシャルが深いということだけでも困難が生じる。真ポテンシャルは原子核の近傍で急激に深くなっているために、真の波動関数は内殻領域でいくつかの節を持つ関数となる。一方、このポテンシャルがゆるやかであれば、波動関数はあまり節を持たないものとなる。節を持たないゆるやかな波動関数を作り出すことにより、平面波によって展開する波動関数の基底関数を少なくすることができ、計算時間の大幅な短縮が期待される。

初期の擬ポテンシャル法は、どこかで実験的なデータを利用するなど半経験的なものであったが、実験的なデータを一切用いていない非経験的擬ポテンシャルが、Hamannらによって提唱された。Hamannらによって提案された擬ポテンシャルは、ノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれて、この提案以降は非経験的な擬ポテンシャルが擬ポテンシャル法の主流となっている。ノルム保存擬ポテンシャルは、いくつかの条件を満たすように作られなければならない。その中でも、擬動径関数 $R_1^{PS}(r; E)$ が芯の動径関数 $R_1^{PS}(r; E)$ とが次式のような関係

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\bar{r}^2 [R_l(\bar{r}; E)]^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{d\bar{r}} \ln R_l(\bar{r}; E)]_{r=r_c} = \int_0^{r_c} [R_l^{PS}(\bar{r}; E)]^2 \bar{r}^2 d\bar{r} \quad (3.14)$$

を持つことがノルム保存擬ポテンシャルにおいて必要とされることである。ここで、 E はエネルギー固有値であり、 r_c はカットオフ半径である。本研究では、Si原子についてはノルム保存擬ポテンシャルを用いる。

一方、ホウ素や炭素、酸素、窒素といった第二周期の元素では $2s$ 、 $2p$ が、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、これらは原子核周囲に強く局在しているため平面波基底では非常に高い周波数成分まで必要となり、計算量が莫大となる。そこで、この困難を乗り越えるために高い周波数成分(絶対値の大きな逆格子ベクトルによる展開)が不要な特殊な擬ポテンシャル、ウルトラソフト擬ポテンシャルが利用される。

3.2.8 As₂ 分子の気相中の化学ポテンシャル

従来、原子の表面への吸着-脱離については、第一原理計算等の計算結果から得られた吸着(脱離)エネルギーを比較することで議論を行ってきた。しかし、この方法では温度、分子線圧力といった気相の状態を考慮することができない。物質は気相中で温度、圧力に対応するエネルギーをもっており、そのエネルギーに応じて吸着-脱離現象は大きく異なる。すなわち、物質は気相中で Gibbs の自由エネルギー

$$G = U + pV - TS \quad (3.15)$$

で定義されるエネルギーをもっている。ここで、 U は系の内部エネルギー、 p は圧力、 V は体積、 T は温度、 S はエントロピーである。しかし、本研究で扱うのは原子レベルであるため、量子論に従う必要がある。そこで、本研究では Kangawa らによって提案された1原子当たりの理想気体の自由エネルギー、すなわち気相中の原子の化学ポテンシャル μ_{gas} 、基板表面の化学ポテンシャル μ_{solid} を比較する手法によって、温度、圧力を考慮した吸着原子の吸着-脱離について議論を行う。すなわち、 μ_{gas} が μ_{solid} より小さければ吸着原子(分子)は気相中でより安定となるため脱離が起こり、逆に、 μ_{gas} が μ_{solid} より大きければ吸着原子(分子)は基板表面で安定化するため吸着が優位になるとする。ここで、Ga 原子および As₂ 分子の気相中の化学ポテンシャルは量子統計化学の考えを用いて、それぞれ以下の式(3.16)-(3.20)で表される。

$$\mu_{Ga-gas} = -k_B T \ln \left[\frac{k_B T}{p_{Ga}} \times g \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (3.16)$$

$$\mu_{As_2-gas} = -k_B T \ln \left[\frac{g k_B T}{p_{As_2}} \times \zeta_{trans} \times \zeta_{tot} \times \zeta_{vibr} \right] \quad (3.17)$$

$$\zeta_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.18)$$

$$\zeta_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (3.19)$$

$$\zeta_{vibr} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (3.20)$$

式(3.17)-(3.20)はそれぞれ並進、回転、振動の分配関数である。また定数 k_B, g, m, h, σ はそれぞれボルツマン定数、電子の基底状態に存在する量子重度、原子(分子)の

質量, プランク定数, 回転子の対称因子である. T, p_i はそれぞれ温度および i 粒子の圧力である. ここで, 慣性モーメント I は換算質量 m_I および回転半径 r を用いて

$$I = m_I r^2 \quad (3.21)$$

で与えられる. 本研究では回転半径 r および As_2 分子の振動数 ν の値として, 非経験的分子軌道計算により得られた値 ($r = 1.0621 \text{ \AA}, \nu = 446 \text{ cm}^{-1}$) を使用した.

3.3 GaAs(111)B面における結晶成長初期過程

GaAs(111)B面においては As 過剰状態である As-trimer が安定とされており, エピタキシャル成長過程において過剰に存在する As の脱離が不可欠である. ここでは成長条件下における As 脱離条件及び Ga 吸着による As 脱離への影響について検討する.

図 3.1 に本計算に用いたモデルを示す. 計算では z 軸方向には 8 原子層の GaAs 及び擬似水素 1 原子層, 真空層 15a.u. から成る GaAs(111)(2×2) 構造をユニットセルとする周期スラブモデルを用いた. 計算においては図 3.1 に示す (2×2) の x, y 方向に対してそれぞれ 3 点の k 点, 表面に垂直な方向には 1 点の k 点を取り, 平面波基底のカットオフは 12.25 Ry とした. 構造緩和については As-trimer など理想表面より上に吸着する原子および, 理想表面を最表面とした 2 原子層は自由に緩和, また第 3 層目から第 8 層目まではバルクにおける理想構造の状態で固定, 水素原子には本来第 9 層目が存在するサイトに配置し, バルクと同じボンド角をとるように z 軸方向に緩和させた.

図 3.2 に本計算で考慮した (111)B 理想表面及び As-trimer 表面における Ga 吸着サイトを示す. 図 3.2(a) は (111)B 理想表面への吸着サイトを示しており, 表面第 2 層 Ga の上 (サイト A), 最表面に存在する As の真上 (サイト B), 六員環の中心 (サイト C) へ吸着させた状態でのエネルギーを求めた. (111)B As-trimer への吸着サイトは図 3.2(b) に示す表面第 2 層 Ga の上 (サイト A), 六員環の中心 (サイト B), As-trimer の真上 (サイト C), 最表面 As の真上 (サイト D) の 4 サイトへ吸着させた状態を初期状態として構造最適化させエネルギー計算を行った.

図 3.3(a) は GaAs(111)B 理想表面への Ga 原子の吸着エネルギーを A サイトの吸着エネルギーの差として表したものである. 図より理想表面における Ga の最安定吸着サイトはサイト C であることが分かる. これは, III 族である Ga が 3 つの最表面 As と結合することで 3 配位となるためである. そのため, 表面第 2 層の

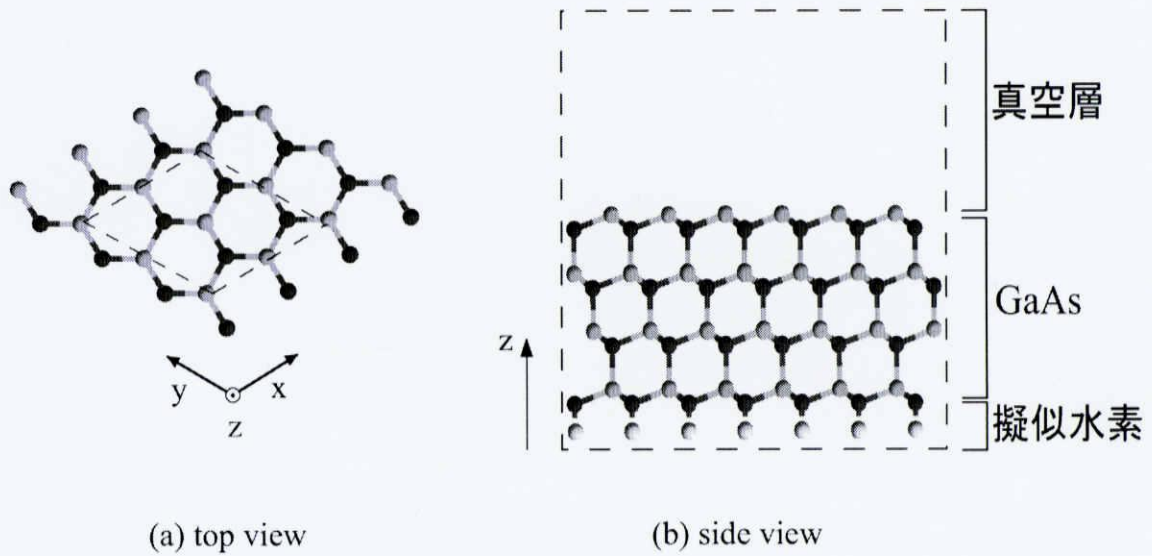


図 3.1: GaAs(111) 表面スラブモデル. (a) において○及び●はそれぞれ III 族及び V 族原子を表しており, 破線は (2×2) のユニットセルを示している.

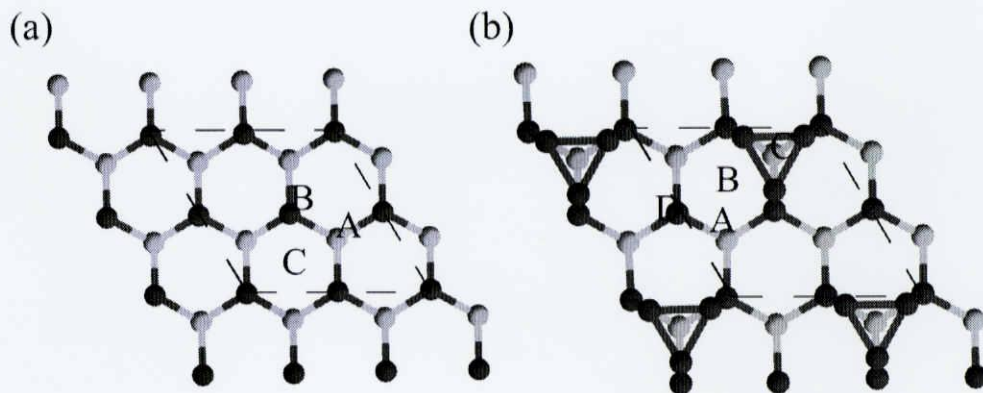


図 3.2: (a)GaAs(111)B 理想表面吸着サイト. (b)GaAs(111)B As-trimer 表面における吸着サイト. ●は最表面 As, ○は表面第2層目の Ga を表す.

表 3.1: As-trimer 表面及び Ga 吸着 As-trimer 表面における As 吸着エネルギー. 吸着エネルギーはそれぞれの構造の全エネルギーから As が脱離した構造でのエネルギー及び As3 個に相当する As2 分子のエネルギーを差し引くことで定義した.

	As の吸着エネルギー (eV)
As-trimer 表面	-5.125
As-trimer 表面 + Ga	-3.141

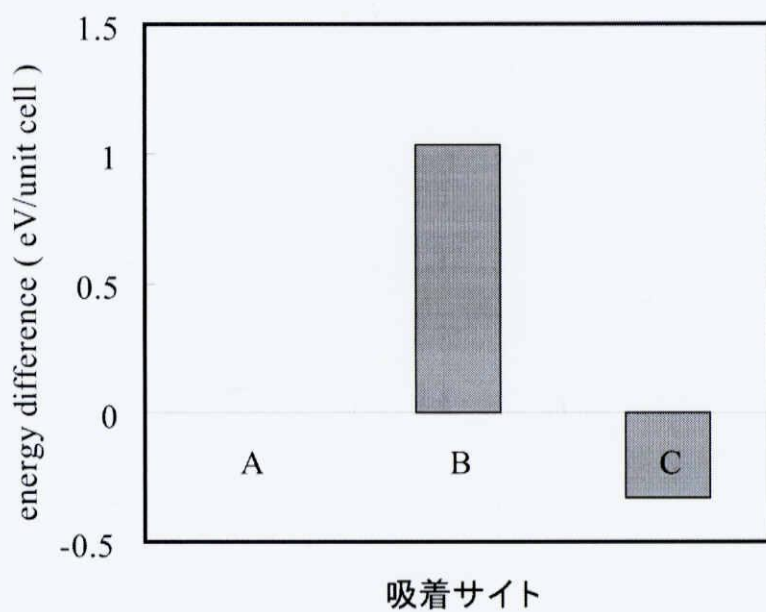
Ga を 5 配位化して結合するサイト A, バルクにおける原子位置に最も近いが最表面 As のみとしか結合できないサイト B はサイト C と比較して不安定となる.

図 3.3(b) は As-trimer 表面に Ga 原子を吸着させた場合の吸着エネルギーをサイト D を基準として表したものである. As-trimer 表面においては As-trimer 上で Ga が孤立化するためサイト C は最もエネルギーが高くなる. また, サイト C, サイト B 及びサイト A は共に第 1 層目の As 及び As-trimer と結合するが, サイト A に吸着させた場合が吸着 Ga - As-trimer の原子間距離がバルクにおける GaAs ボンド長に最も近くなりエネルギー的に最安定となる. 本結果から理想表面についてはサイト C, As-trimer 表面についてはサイト A における吸着エネルギーを用いて As の脱離について検討をする.

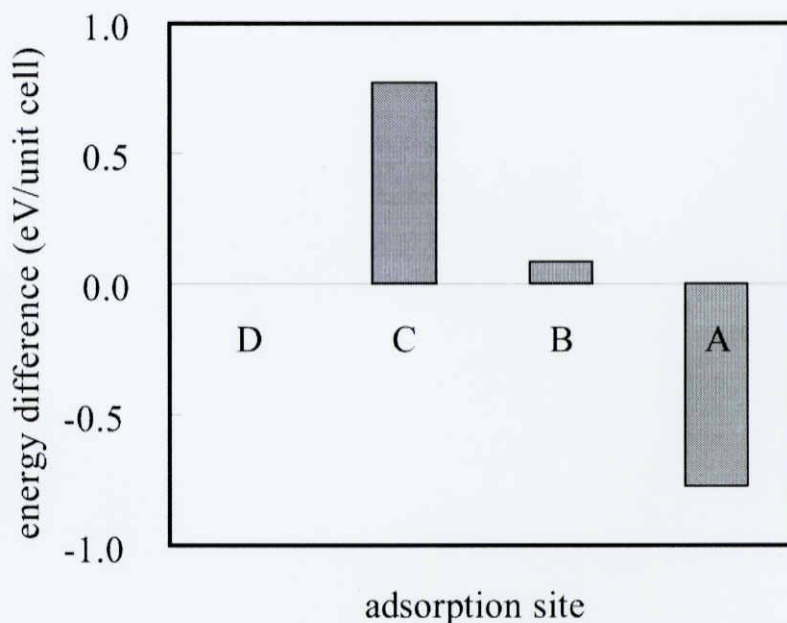
表 3.1 は As-trimer 及び As-trimer に Ga 原子を吸着させた場合における As-trimer の吸着エネルギーを示したものである. 表から As-trimer 表面における As 吸着エネルギーは -5.125eV が, Ga の吸着によって -3.141eV へと低下する. これは Ga の吸着によって As-trimer が容易に脱離する事を示している. 次に吸着エネルギーを元に温度, As 圧を考慮し成長条件下における As 脱離条件について議論する.

図 3.7(c) は As-trimer 構造への Ga 原子の吸着に関する状態図を示している. 図において境界線より下の領域では Ga が吸着した構造, 上の領域では Ga が吸着しない As-trimer 構造が現れることを示しており, 分子線エピタキシー (MBE) 法による GaAs の成長温度である 700K あたりで As-trimer 構造が現れるという実験結果に一致している.

図 3.4(a) は As-trimer 表面から As が脱離する条件を温度 As 圧の関数として示したものである. 図において, 境界線より上の領域では As-trimer が脱離し理想表面が安定となり, 下の領域では As-trimer が安定となることを示している. この結果は実験的に確認されている As-trimer 構造の安定性に一致している. また, 図



(111)B理想表面のGa吸着サイト



(111)B Asトリマー表面のGa吸着サイト

図 3.3: (a)(111)B 理想表面の各サイトへ吸着した場合の A サイトを基準としたエネルギー. (b)As-trimer 表面における D サイトを基準とするエネルギー

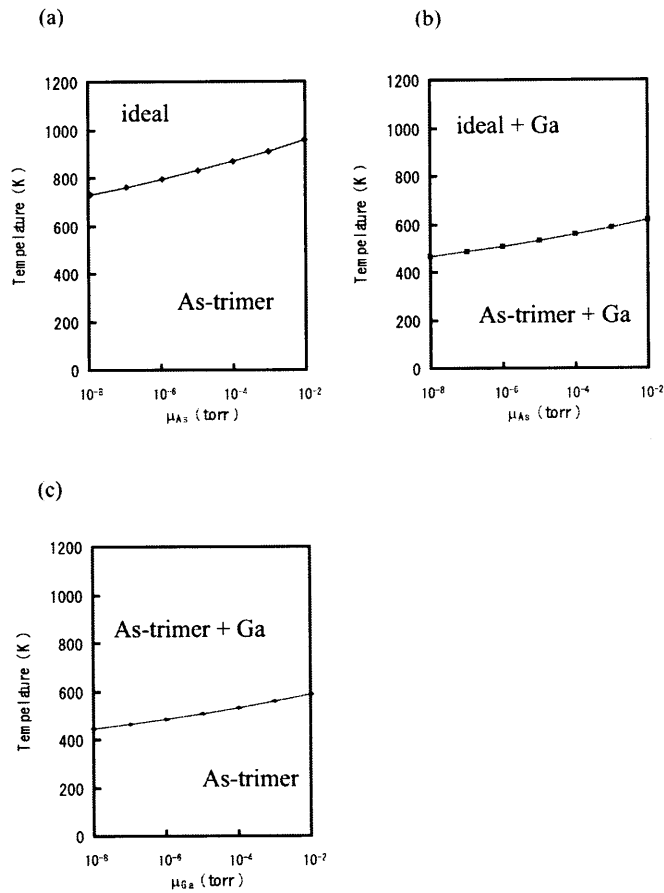


図 3.4: (a)As-trimer 表面の As 脱離に関する状態図., (b)As-trimer 表面に Ga が吸着した場合の As 脱離に関する状態図. 各図において境界線より高い温度領域で As が脱離することを示す.

3.4(b) は As-trimer 構造に Ga を吸着させた状態での As 脱離条件を示したものである. Ga の寄与による As 吸着エネルギーの減少によって, As の脱離温度は Ga 吸着を考慮しない場合に比較して約 250K ほど低くなった. これはより広い温度領域で As 脱離することを示している.

本計算結果から As-trimer 表面において Ga は ZB 格子サイトに吸着することを示した. さらに Ga 吸着によってより広い温度領域で As-trimer が脱離することから, As 過剰表面に Ga が吸着することによってより成長が進みやすい表面状態になることを明らかにした.

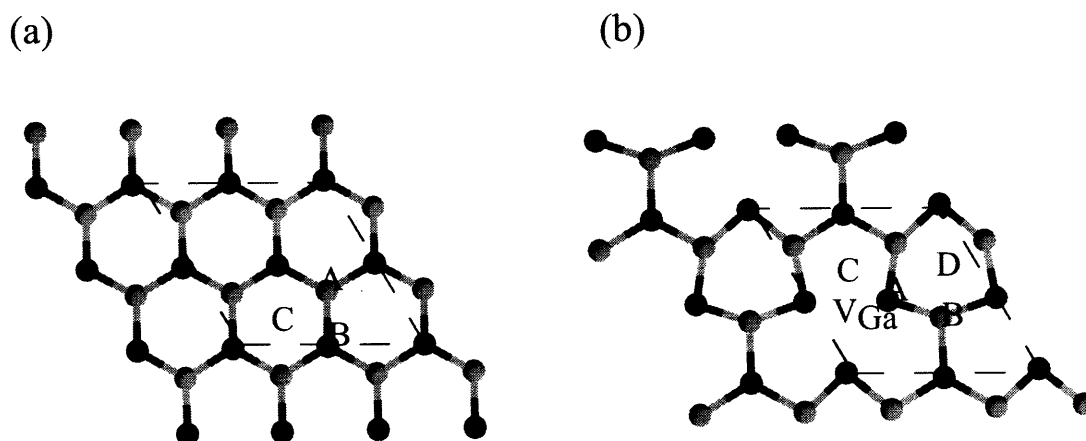


図 3.5: (a)GaAs(111)A 理想表面吸着サイト. (b)GaAs(111)A Ga-vacancy 表面における吸着サイト. ○は最表面 Ga, ●は表面第2層目の Ga を表す.

3.4 GaAs(111)A 面における結晶成長初期過程

(111)A 面においては Ga が欠乏した Ga-vacancy 構造への Ga,As 吸着について考慮することで成長初期過程について検討する. 計算モデルとしては (111)B 表面の計算に用いたスラブモデルを用いる.

図 3.5 に GaAs(111)A 理想表面及び Ga-vacancy 表面における As 吸着サイトを示す. (111)A 理想表面については図 3.5(a) に示す表面第2層 Ga の上 (サイト A), 最表面に存在する As の真上 (サイト B), 六員環の中心 (サイト C) へ As 原子を吸着させエネルギーを求めた. (111)A において最安定とされる Ga-vacancy 構造については図 3.5(b) に示す, vacancy サイト (サイト V), vacancy に隣接する第2層目の As 上 (サイト A), vacancy に隣接する最表面 Ga の上 (サイト B), 六員環の中心 (サイト C), vacancy に隣接する六員環の中心 (サイト D) の5つのサイトを初期吸着サイトとしてエネルギーを計算した.

図 3.6 は (111)B Ga-vacancy 構造に Ga を吸着させた場合の吸着エネルギーを V_{Ga} サイトを基準として表したものである. エピタキシャル成長において ZB 構造の格子位置に Ga が吸着することが不可欠であるが, 計算の結果サイト C 及びサイト D が最安定サイトであるという結果が得られた. 本計算から A 面においては Ga, As とも単独では vacancy サイトへの吸着は困難であるという結果が得られた. 一方, vacancy 構造への Ga-As ペアの吸着を考慮した場合, Ga が V_{Ga} へ

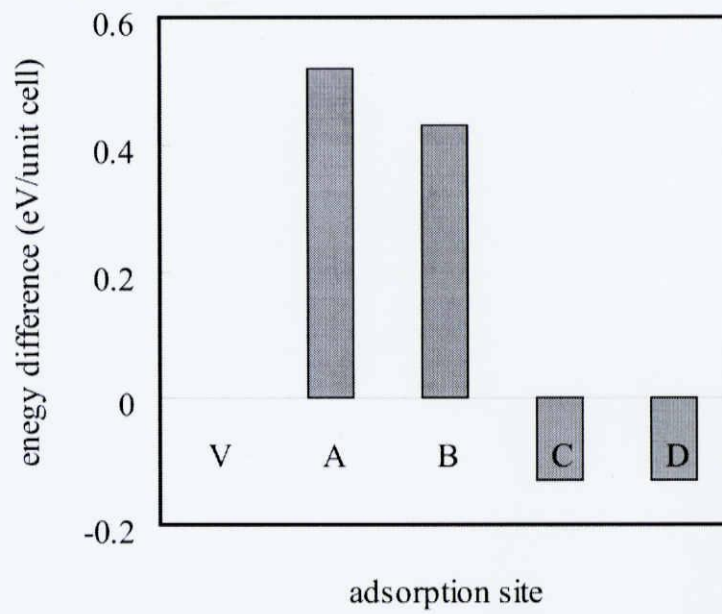


図 3.6: (111)B Ga-vacancy 構造の各サイトへ吸着した場合の A サイトを基準としたエネルギー。

吸着し図 3.5(a) サイト C に As が吸着した構造をとる事が示されている [45].

図 3.7(b) は Ga-vacancy 構造への Ga 原子の吸着に関する状態図を示している. 図において境界線より下の領域では Ga が吸着した構造, 上の領域では Ga が吸着しない Ga-vacancy 構造をとることを表しており, MBE 法による GaAs の成長温度である 700K あたりで Ga-vacancy 構造が現れるという実験結果に一致している.

次に As 原子の吸着による, 吸着 Ga の安定性について検討を行う. 図 3.7(c) は Ga-vacancy 構造へ GaAs をペアで吸着した場合における Ga 脱離に関する状態図を示したものである. 図に示す温度領域では境界線が現れず, 全温度領域で Ga は脱離しないという結果が得られた. (111)A 面においては GaAs のペアとして吸着することが重要で, 吸着した As 原子によるサーファクタント効果によって, Ga がより脱離しにくくなり, V_{Ga} への吸着が促進される事を示した.

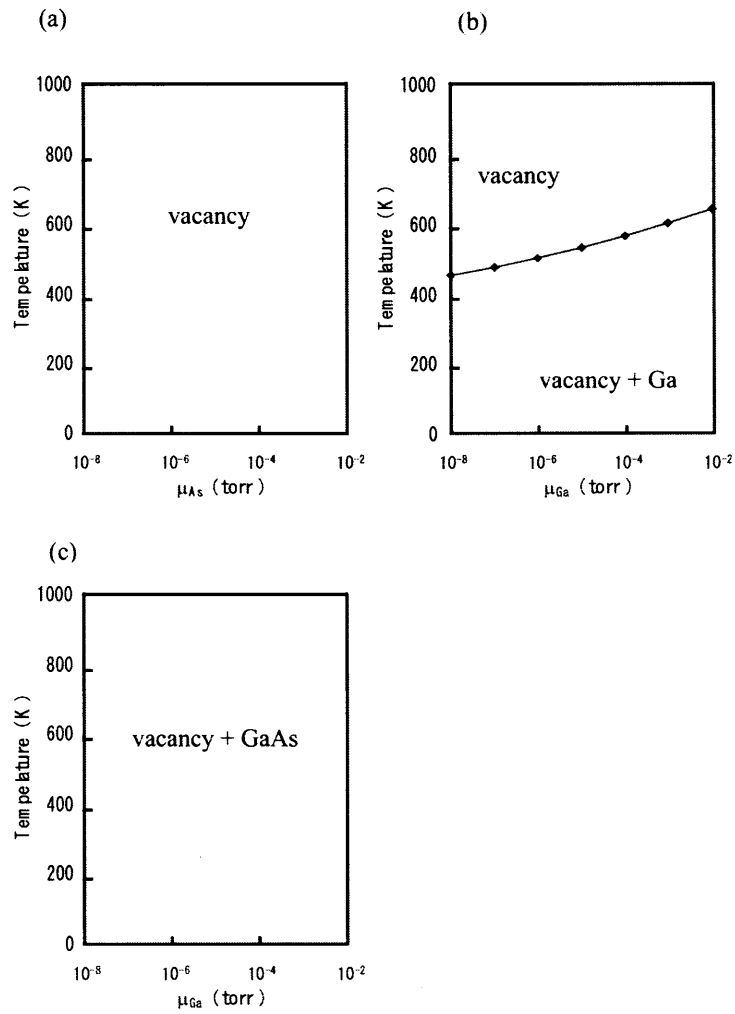


図 3.7: (a)Ga-vacancy 構造における As 脱離に関する状態図. (b)Ga-vacancy 構造における Ga 吸着に関する状態図. 境界線より高い温度領域で Ga が脱離することを示している. (c)Ga-vacancy 構造に GaAs ペアを吸着させた状態における Ga の脱離に関する状態図.

第4章 結論

本研究では III-V 化合物半導体ナノワイヤの形成に注目し、ナノワイヤの構造安定性および双晶混入機構について原子間ポテンシャルを用いて理論的検討を行った。さらに GaAs(111) 面における成長初期過程に注目して、選択成長における基板極性依存性について第一原理計算及び気相中の化学ポテンシャルを考慮し理論的に検討を行った。

1) III-V 化合物半導体ナノワイヤにおける構造多形および積層欠陥形成メカニズムの解明.

六角柱ナノワイヤモデルを用い、W 構造と ZB 構造のエネルギー差及びナノワイヤへの積層欠陥混入構造の解析を行った。計算には様々な化合物半導体に適用可能な経験的原子間ポテンシャル及び、有限温度における平衡状態を考慮するモンテカルロ法を用いた。

バルク形状において ZB 構造が最安定となる 9 種の III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける W 構造と ZB 構造のエネルギー差は直径に依存し、小径において W 構造ナノワイヤ、大きい径では ZB 構造構造が安定化される事を明らかにした。その要因としては W, ZB 構造の違いに由来する表面のエネルギー損失および材料それぞれの化学的特性に起因するイオン性がナノワイヤ安定構造に強く影響することを示した。これらの結果は実験的に作成されたナノワイヤにおいて回転双晶が出現するという結果に定性的に一致している。

次に有限温度下における ZB 構造ナノワイヤへの W 構造混入についてモンテカルロ法を用いて検討を行った。ナノワイヤ成長における核形成を仮定した結果、選択成長を仮定した核形成モデルにおいては W 構造の混入による回転双晶混入は径にほとんど依存しないという結果が得られた。一方、VLS 成長における核形成を過程したモデルでは回転双晶混入は径に比例するという結果が得られ、InP ナノワイヤ (直径: 40nm) における結晶構造を再現することに成功した。これは成長手法の違いによって核形成のメカニズムが異なることが成長相に強く影響するこ

とを示唆している。

2) 半導体ナノワイヤ成長初期過程における基板極性の影響の解明.

本計算では GaAs(111)A おおび B 面についての初期成長過程として、それぞれの最安定構造への原子の吸着が表面構造状態図に及ぼす影響について第一原理計算を用いて検討を行った。(111)A 面においては As 単体で Ga-vacancy 表面への吸着は困難である。また、Ga 原子単体では 400-600K の低温でしか吸着しない。一方 Ga-As ペアでの吸着を考えると V_{Ga} は Ga 原子で埋まり As が理想表面に吸着した状態になることから、単一原子だけではなく複数の原子の吸着によるセルフサーファクタント効果によって Ga 原子がバルクの格子点である V_{Ga} へ吸着して成長が進むといえる。そのため (111)A 面においては第一吸着 Ga の吸着が困難であることが、成長を阻害する一因であると考えられる。

(111)B においては Ga は ZB 格子サイトに吸着する。また、Ga 吸着によって As の吸着エネルギーが減少し、より広い温度領域で As-trimer が脱離しやすくなることから、As が過剰に存在する表面に Ga が吸着することが成長の第一段階と予測できる。一方、Ga の吸着に着目すると、(111)A 面同様に低温でしか As-trimer 表面に吸着は困難であるという結果となった。しかし、吸着可能となる温度が (111)A 面に比較して 50K ほど高く、成長温度に近く吸着しやすいため、(111)A 面に比較して優位に成長が進んでいる可能性がある。

以上の結果から、III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける W-ZB 構造多形はナノワイヤ直径及びイオン性に密接に関係していることが明らかになった。また、回転双晶の混入は成長過程における結晶核形成機構に依存することを示した。さらに、成長初期過程において基板極性が影響することを明らかにした。これらの結果は、実験結果と定性的に一致、あるいは実験結果に示唆的な解釈を与えるものであり、半導体ナノワイヤにおける回転双晶混入の予測に対する有用性を示すものである。

参考文献

- [1] G. Moore, *Electronics* 38, nr 8 (1965)
- [2] R. S. Wagner, in: Levitt A. P. (Ed.), *Whisker Technology*, Wiley. New York, (1970)
- [3] E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber, *Science* 277, 1971 (1997)
- [4] P. Buffat and J-P. Borel, *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976)
- [5] Y. Wu and P. Yang, *Advanced material* 13, 520 (2001)
- [6] Y. Cui, Q. Wei, H. Park and C. M. Lieber, *Science* 293, 1289 (2001)
- [7] M. P. Persson and H. Q. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1309 (2002)
- [8] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma and K. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* 60, 745 (1992)
- [9] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang and C. M. Lieber, *Nature* 409, 66 (2001)
- [10] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith and C. M. Lieber, *Nature* 415, 617 (2002)
- [11] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law and P. Yang, *Advanced materials* 14, 158 (2002)
- [12] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui and C. M. Lieber, *Science* 293, 1455 (2001)
- [13] M. Huang, S. Mao, H. Feick. H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science* 279, 208 (1998)

- [14] J. C. Johnson, H.-J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang and R. J. Saykally, *Nature materials* 1, 106 (2002)
- [15] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal and C. M. Lieber, *Nature* 421, 241 (2003)
- [16] C. J. Muller, J. M. Krams, T. Todorov and M. A. Reed, *Phys. Rev. B* 53, 1022 (1996)
- [17] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons and W. E. Buhro, *Science* 270, 1791, (1995)
- [18] R. Adelung, O. C. Aktas, J. Franc, A. Biswas, R. Kunz, M. Elbahri, J. Kan-zow, U. Schurmann and F. Faupel, *Nature Materials* (2004)
- [19] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons and W. E. Buhro, *Science* 270, 1791, (1995)
- [20] R. Adelung, O. C. Aktas, J. Franc, A. Biswas, R. Kunz, M. Elbahri, J. Kan-zow, U. Schurmann and F. Faupel, *Nature Materials* (2004)
- [21] J. Motohisa, J. Noborisaka, J. Takeda, M. Inari and T. Fukui, *J. Cryst. Growth* 272 180 (2004)
- [22] J. Noborisaka, Motohisa and T. Fukui, *Appl. Phys. Lett.* 86 213102 (2005)
- [23] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 39, 5566 (1989)
- [24] K. E. Khor and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* 38, 3318 (1988)
- [25] T. Ito, K. E. Khor and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* 40, 9715 (1989)
- [26] T. Ito, *J. Appl. Phys.* 37, L1217 (1998)
- [27] T. Ito and Y. Kangawa, *J. Cryst. Growth* 235, 149 (2002)
- [28] M. P. Kulakov and I. V. Balyakina: *J. Cryst. Growth* 113 (1991) 653.
- [29] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger: *Phys. Rev. B* 45(1992) R12130.
- [30] M. Yazawa, M. Koguchi and K. Hiruma: *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1080.

- [31] M. Koguchi, H. Kakibayashi, M. Yazawa, K. Hiruma and T. Katsuyama: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2061.
- [32] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi and H. Kobayashi: J. Appl. Phys. 77 (1995) 447.
- [33] M. Fujii, H. Iwanaga and N. Shibata: J. Cryst. Growth 91 (1988) 229.
- [34] S. Bhunia, T. Kawamura, Y. Watanabe, S. Fujikawa and K. Tokushima: Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3371.
- [35] R. S. Wagner and W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 89.
- [36] J. Motohisa and T. Fukui: private communication.
- [37] T. Fukui, S. Ando and Y. K. Fukai: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1209.
- [38] CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. D. R. Lide (CRC Press, Florida, 1999) 80th ed.
- [39] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L275.
- [40] T. Ito, K. Sano, T. Akiyama and K. Nakamura: Thin Solid Films 508 (2006) 243.
- [41] Q. Li, X. Gong, C. Wang, J. Wang, K. Ip and S. Hark, Adv. Mater. 16 (2004) 1436.
- [42] J. Motohisa, J. Noborisaka, J. Takeda, M. Inari and T. Fukui, J. Cryst. Growth, 272 (2004) 180.
- [43] M. Akabori, J. Takeda, J. Motohisa and T. Fukui, Nanotechnology 14 (2003)
- [44] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke and M. Scheffler, Phys. Rev. B 54, 8844 (1996)
- [45] A. Taguchi K. Shiraishi and T. Ito, Phys. Rev. B 60, 11509 (1999)
- [46] A. Taguchi K. Shiraishi and T. Ito, Apl. Sur. Sci. 162-163, 354 (2000)

謝辞

本研究を進めるにあたり，終始懇切なる御教示を賜りました伊藤智徳教授，中村浩次助教授，秋山亨助教に心から感謝の意を表します．また，研究室の皆様には大変お世話になりました．改めて感謝いたします．