

複写可

修士論文

III-V 族化合物半導体ナノワイヤの  
形状および回転双晶形成に関する理論的研究



平成 20 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

山下 智樹

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>3</b>
<b>第2章 理論及び計算方法</b>	<b>6</b>
2.1 経験的原子間ポテンシャル	7
2.2 Khor and Das Sarma ポテンシャル	10
2.3 静電エネルギーの寄与	11
2.4 モンテカルロ法	15
2.5 2次元核形成における臨界核半径	16
2.6 密度汎関数理論	19
2.6.1 Hohenberg-Kohn の定理	19
2.6.2 Kohn-Sham 方程式	20
2.6.3 局所密度近似および一般化勾配近似	21
2.6.4 平面波基底と擬ポテンシャル法	22
2.6.5 平面波による基底の展開	23
2.6.6 擬ポテンシャル法	23
<b>第3章 回転双晶形成頻度のイオン性および結晶臨界核サイズ依存性</b>	<b>25</b>
3.1 計算モデルおよび手順	25
3.2 回転双晶形成頻度の結晶臨界核サイズ依存性	28
3.3 回転双晶形成頻度のイオン性依存性	29
<b>第4章 ナノワイヤの安定な形状および結晶構造</b>	<b>33</b>
4.1 計算モデルおよび手順	34
4.1.1 表面における静電エネルギーの寄与を考慮した経験的原子間ポテンシャル	35
4.1.2 第一原理計算によるナノワイヤに現れる表面の安定性	38
4.2 $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$ 面を側面にもつナノワイヤの構造安定性	40

	2
4.3 $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$ 面を側面にもつナノワイヤの構造安定性 . . . . .	43
4.4 側面の安定性に基づくナノワイヤの安定な形状および結晶構造 . . .	46
<b>第5章 結論</b>	<b>50</b>
<b>参考文献</b>	<b>53</b>

# 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精密化・微細化が求められており、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。そのナノ構造の一つとして注目されているのが半導体を直径数 nm～数十 nm の柱状に成長させた半導体ナノワイヤと呼ばれるナノスケールの細線構造である。なかでも III-V 族化合物半導体材料を用いて作製された III-V 族化合物半導体ナノワイヤは特異な電氣的・光学的特性を有し、発光ダイオード [1-3]、フォトディテクター [4,5]、光電スイッチ [6]、ナノワイヤレーザー [7-9] など様々なデバイスへの応用が期待されている。

現在、ナノワイヤは主に二つの成長方法によって作製されている。一つは金属粒子を触媒とした気相-液相-固相 (Vapor-Liquid-Solid : VLS) 成長機構 [10] を用いた方法であり、もう一つはマスクで覆った基板を用いて成長領域を限定する選択成長法 [11] である。VLS 成長法では、基板の上に金属粒子を付着させて加熱すると、金属が半導体と共晶を作り、合金液滴となる。液滴に成長原子が取り込まれ、液相中での平衡濃度を超えると液滴の下部で結晶が析出し、ナノワイヤが形成する。一方、選択成長法では、基盤の一部を SiO<sub>2</sub> など非晶質膜によるマスクで覆い、マスクのない部分にのみ有機金属気相成長 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) 法などにより結晶成長を行う方法である。VLS 成長法の特徴は、金属粒子のサイズ制御によりナノワイヤの直径が制御でき、比較的容易にナノワイヤが得られることである。一方選択成長法では、リソグラフィーを用いることでナノワイヤの位置の制御が可能であることが利点である。

近年、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM) 及び走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy : SEM) などによる原子レベルでの解析によって、III-V 族化合物半導体ナノワイヤの形状および結晶構造が明ら

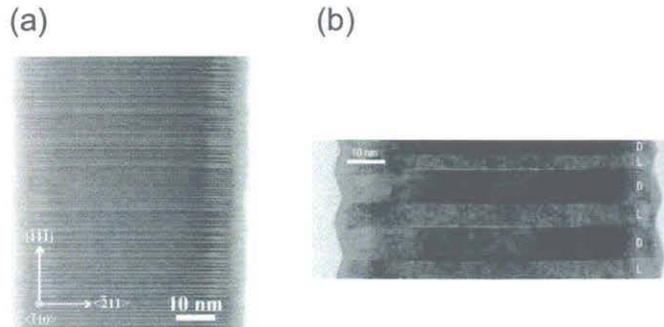


図 1.1: 半導体ナノワイヤにおける回転双晶形成。(a) 選択成長法により作製された InAs ナノワイヤの TEM 象 [19]。(b) VLS 成長法により作製された GaP ナノワイヤの TEM 象 [12, 13]。

かにされている。III-V 族化合物半導体ナノワイヤは六角柱状に成長するが、側面が  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面（立方晶では  $\{111\}$  面、六方晶では  $\{1\bar{1}00\}$  面）で構成されているナノワイヤ [12-16] と、 $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面（立方晶では  $\{1\bar{1}0\}$  面、六方晶では  $\{11\bar{2}0\}$  面）で構成されているナノワイヤ [15, 17-20] の二通りの形状が観測されている。また、図 1.1 に示すようなバルク状態での最安定構造である立方晶の閃亜鉛鉱（ZB）構造に準安定構造である六方晶のウルツ鉱（W）構造が混入した回転双晶が観測されている [12-23]。

具体的には、選択成長法により作製された GaAs [17]、InAs [19] および InP ナノワイヤ [20] は側面が  $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面で構成される形状をとり、それぞれ、ZB 構造中に回転双晶を含む構造、4H 的な構造および W 構造をもつことが報告されている。最近では、VLS 成長法により作製された GaP [12, 13] および InP ナノワイヤ [14] は側面が  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面で構成され、立体的な形状（図 1.1 (b)）をもつという報告もなされており、この形状をもつ GaP および InP ナノワイヤは W 構造をとりやすい傾向がある。一方、VLS 成長法により作製された GaAs ナノワイヤの中には、先端の金属触媒付近では側面が  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面で構成され、金属触媒から遠く、基板に近い部分では側面が  $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面で構成されているものがあるという報告もある [15]。

ナノワイヤをナノデバイスとして応用するにはナノワイヤの形状や構造の均一性が求められるが、双晶が形成されることにより、純粋な構造のナノワイヤが作製できないといった問題がある。さらに、双晶が混入することによりキャリア

の伝導性が低下し、素子特性が劣化することが指摘されている [14]。従って、ナノワイヤをデバイスとして応用するには、ナノワイヤの形状および結晶構造の制御が不可欠であり、ナノワイヤの形状と構造安定性の関係を理解することが不可欠であると考えられる。

これまでに、III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおいて、W-ZB 構造間のエネルギー差を考慮し得る経験的原子間ポテンシャルを用いたナノワイヤの凝集エネルギー計算による理論的研究 [24] がなされている。この研究では、側面が  $\{1\bar{1}00\}$  面で構成されている W 構造のナノワイヤと側面が  $\{1\bar{1}0\}$  面で構成されている ZB 構造のナノワイヤの形状が異なる二つのナノワイヤの相対的安定性が議論されており、ある直径以下では W 構造が、それ以上では ZB 構造が安定となり、その臨界径は材料固有のイオン性が高くなるに伴い大きくなることが報告されている。しかしながら、先に示したように様々な形状および構造をもつナノワイヤが実験により作製されているにもかかわらず、側面が  $\{1\bar{1}0\}$  面、 $\{11\bar{2}0\}$  面、 $\{111\}$  面および  $\{1\bar{1}00\}$  面で構成されている四種のナノワイヤの相対的安定性は明らかにされておらず、ナノワイヤの形状と回転双晶の形成頻度との関係は十分に理解されていないのが現状である。

そこで本研究では、経験的原子間ポテンシャルを用いた理論的研究により、III-V 族化合物半導体ナノワイヤの形状および結晶構造を決定する要因を明らかにする。第2章では本研究で用いる計算方法を記述し、第3章ではイオン性  $f_i$  および結晶臨界核に着目して、モンテカルロシミュレーションにより有限温度下におけるナノワイヤの平衡状態における構造を求め、ナノワイヤの結晶構造を決定付ける回転双晶形成頻度のイオン性および臨界核サイズ依存性を明らかにする。さらに第4章では、ナノワイヤ側面の構造安定性に注目し、第一原理計算によるナノワイヤ側面の詳細な安定性を考慮したうえでナノワイヤの安定な形状および構造を明らかにする。

## 第2章 理論及び計算方法

本章では本研究で用いる計算手法について記述する。計算科学的手法には大きく分けて、「原子レベルからの計算手法」と「電子レベルからの計算手法」がある。「原子レベルからの計算手法」では、原子は単一の粒子として表現され、原子核や電子といった微細構造は問題にしない。代表的なものとして経験的原子間ポテンシャル法がある。一方、「電子レベルからの計算手法」の代表が第一原理計算である。原子は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われるため、結果として、第一原理計算では原子は原子核の周りに電子がシュレー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されることになる。

「原子レベルからの計算手法」として経験的原子間ポテンシャル法がある。経験的原子間ポテンシャル法は電子と原子核を一体化した原子を考え、これらの原子の凝集エネルギーを求める手法である。第一原理計算のようにシュレーディンガー方程式を解く必要はなく、古典的な方程式を解くため、多数の原子からなる大きな系を扱うことが可能である。しかしながら、原子間ポテンシャル法は電子の挙動を考慮していないため、表面構造といった電子の再配列が重要である系については、定量的な議論はできないという欠点がある。

一方、第一原理計算は「電子レベルからの計算手法」の代表である。第一原理計算とはシュレーディンガー方程式を解くことにより、物質を構成する多数の原子核がつくるポテンシャル中の電子の挙動を取り扱う手法である。シュレーディンガー方程式を解くため、計算量が多くなり、少数の原子しか扱うことができないという欠点がある。しかしながら、電子の挙動を扱うため、バンド構造や電子密度分布などの電子構造を直接求めることが可能である。さらに、表面構造を正確に評価することができる。

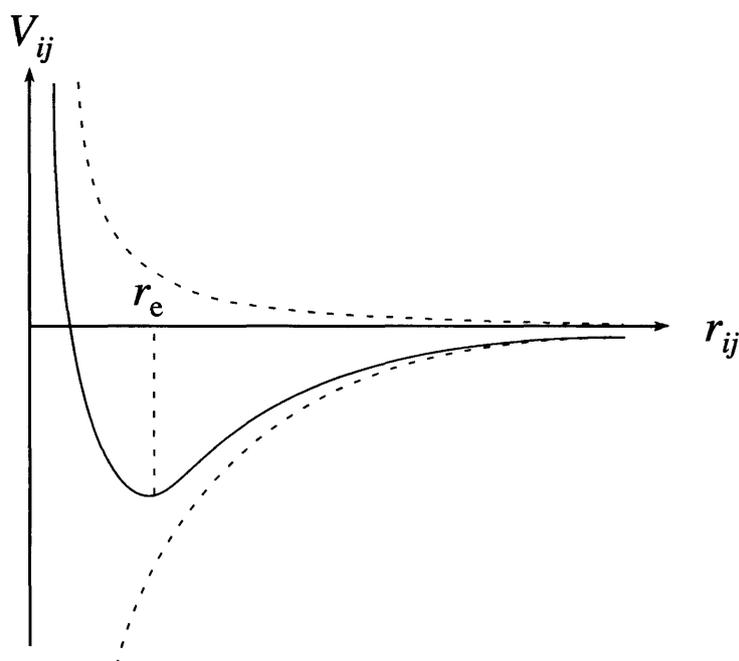


図 2.1: 原子間ポテンシャル概念図

## 2.1 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。

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

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  $\varepsilon$  は力の強さ、 $\sigma$  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)、(2.6) に示す。

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

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

ここで  $\theta_{ijk}$  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  $E_c$  は式 (2.7) で与えられる。

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

ここで  $Z$  は配位数、 $p$  は結合次数、 $A$ 、 $B$ 、 $\theta$ 、 $\varepsilon$ 、 $\lambda$  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 [25]。

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

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

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

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

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

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 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 [26] を採用し、ナノワイヤの凝集エネルギーを求める。Khor-Das Sarma のポテンシャルは Abell 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 [27]。Abell が提案した凝集エネルギー  $E_c$  は式 (2.7) で与えられ、平衡原子間距離  $r_e$  は  $\partial E_c / \partial r_{ij} = 0$  より次式となる。

$$r_e = \frac{1}{\theta - \lambda} \ln\left(\frac{S}{Bp^\epsilon}\right) \quad (2.13)$$

ここで  $S = \theta/\lambda$  である。また、式 2.13 から次式を得る。

$$\exp(-\theta r_e) = \frac{Bp^\epsilon}{S} \exp(-\lambda r_e) \quad (2.14)$$

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。

$$D_e = ZA(s - a) \exp(\theta r_e) = ZABp^\epsilon \frac{S - 1}{S} \exp(-\lambda r_e) \quad (2.15)$$

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。

$$r_e = \frac{1}{\theta - \lambda} \ln\left(\frac{SZ^{\delta\epsilon}}{BC^\epsilon}\right) \quad (2.16)$$

ここで、 $\alpha = \delta\epsilon$  である。

Khor-Das Sarma の経験的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  $A$ 、 $B_0$ 、 $\theta$ 、 $\lambda$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  および  $\eta$  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。

$$V_{ij} = A \exp[-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma] [\exp(-\theta r_{ij}) - B_0 \exp(-\lambda r_{ij}) \frac{G(\eta)}{Z_i^\alpha}] \quad (2.17)$$

$$Z_i = \sum_j \exp[-\beta(r_{ij} - R_i)^\gamma] \quad (2.18)$$

$$G(\eta) = 1 + \sum_{k \neq ij} [\cos(\eta \Delta\theta_{ijk}) - 1] \quad (2.19)$$

$$\Delta\theta_{ijk} = |\theta_{ijk} - \theta_i| \quad (2.20)$$

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、 $\theta_i$  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  $\theta_{ijk}$  に依存する項で、 $\eta$  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  $\theta_i$  は  $109.470^\circ$  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 (2.17) 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。

## 2.3 静電エネルギーの寄与

前節で述べた Khor-Das Sarma ポテンシャル  $V_{ij}$  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。しかしながら、W 構造および ZB 構造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、Khor-Das Sarma ポテンシャルでは W 構造と ZB 構造のエネルギー差を正確に見積もることができない。さらに、Khor-Das Sarma ポテンシャルは表面構造といった電子の再配列が重要である系については定量的に議論できないので、ナノワイヤ側面の寄与を正確には算出できない。そこで本節では、W 構造と ZB 構造のエネルギー差および表面の寄与を議論するための手法を記す。

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

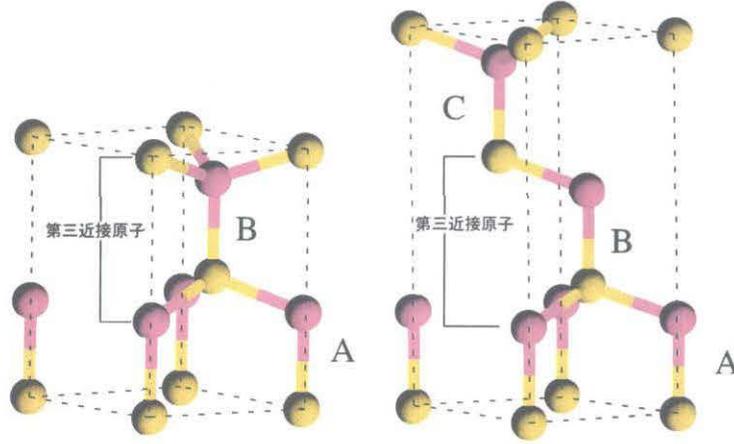


図 2.2: ウルツ鉱構造 (0001) と閃亜鉛鉱構造 (111) 模式図

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)、(2.22) で与えられる。

$$E_W = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} + \Delta E_W \quad (2.21)$$

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

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。 $\Delta E_W$  と  $\Delta E_{ZB}$  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。

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 [28]。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。

$$E = E_0 - \sum_{i,n} J_n \sigma_i \sigma_{i+n} \quad (2.23)$$

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  $\sigma$  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、積層順が 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。

$$E_W = E_0 + J_1 - J_2 + J_3 \quad (2.24)$$

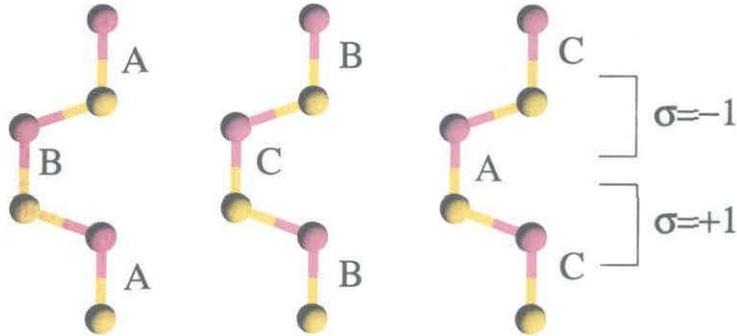


図 2.3: スピンパラメータの  $\sigma$  定義

$$E_{ZB} = E_0 - J_1 - J_2 - J_3 \quad (2.25)$$

したがって、式 (2.21)、(2.22)、(2.24) および (2.25) を比較すると、以下の式 (2.26) - (2.28) が得られる。

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \quad (2.26)$$

$$\Delta E_W = J_1 - J_2 + J_3 \quad (2.27)$$

$$\Delta E_{ZB} = -J_1 - J_2 - J_3 \quad (2.28)$$

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  $\Delta E_{W-ZB}$  は次式のように近似される。

$$\Delta E_{W-ZB} = \Delta E_W - \Delta E_{ZB} = 2J_1 + 2J_3 \approx 2J_1 \quad (2.29)$$

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。

Sanderson 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 [29]。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。

$$E = (1 - f_i)E_c + f_i E_i \quad (2.30)$$

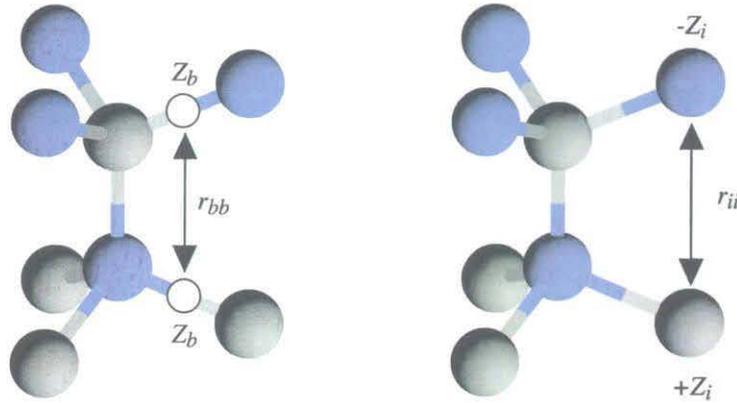


図 2.4: ボンド電荷とイオン電荷

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 (2.29) および (2.30) を考慮すると、 $E_c$  は最隣接層間におけるクーロン相互作用に対応し、図 2.4 (a) に示すように原子間結合の中央に位置した結合電荷  $Z_b$  のクーロン相互作用  $Z_b^2/r_{bb}$  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  $\pm Z_i$  間のクーロン相互作用  $-Z_i^2/r_{ii}$  によって与えられる。Ito はエネルギー差  $\Delta E_{W-ZB}$  を以下の式のように提案している [30,31]。

$$\Delta E_{W-ZB} = 2J_1 = K \left[ \frac{3}{2}(1 - f_i) \frac{Z_b^2}{r_{bb}} - f_i \frac{Z_i^2}{r_{ii}} \right] \quad (2.31)$$

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  $K = 8.7(\text{meV}/\text{\AA})$  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、W 構造と ZB 構造のエネルギー差  $\Delta E_{W-ZB}$  の値を正確に見積もるために、第一原理計算の結果 [32] を引用し、イオン性  $f_i$  は引用した W 構造と ZB 構造のエネルギー差を再現するように式 (2.31) を用いて決定する。

さらに、Khor-Das Sarma の経験的原子間ポテンシャルはナノワイヤ内部の配位数に依存するエネルギーについては信頼できる値を与えるが、表面に現れるダンダリングボンド電荷間のエネルギー寄与を考慮していない。そこで、表面電荷の寄与を見積もるため、式 (2.32) を用いてダンダリングボンド中の電荷間に働く

クーロン相互作用エネルギーを考える [33]。

$$E_{\text{Surf}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.32)$$

ここで、 $q_i$ 、 $q_j$  はダングリングボンド中の電荷であり、 $\mathbf{R}_i$ 、 $\mathbf{R}_j$  は  $i$ 、 $j$  原子の位置ベクトルである。また、 $\epsilon$  は比誘電率である。ナノワイヤ内部においては III 族原子と V 族原子は 1 ボンドあたりそれぞれ  $3/4e$  個、 $5/4e$  個の電荷をもっている。しかし、表面に存在する III 族原子のダングリングボンド中の電子は、V 族原子のダングリングボンドよりも高いエネルギー状態にある。このため III 族原子のダングリングボンドから V 族原子のダングリングボンドに  $3/4e$  個の電荷が移動し、III 族原子のダングリングボンドは空になり、V 族原子のダングリングボンドは  $2e$  の電荷で満たされる状況が出現する。したがって、III 族原子のダングリングボンドと V 族原子のダングリングボンド間のクーロン相互作用を求めるときは式 (2.32) に III 族原子ならば  $q = +(3/4e)(4 - Z)$ 、V 族原子ならば  $q = -(3/4e)(4 - Z)$  を代入する。ここで  $Z$  は配位数を表している。この結果、同種のダングリングボンド間には斥力が働き、異種ダングリングボンド間には引力が働く。この電荷の移動によるエネルギーをナノワイヤの構造安定性における表面の寄与として考える。

## 2.4 モンテカルロ法

これまで説明してきた経験的原子間ポテンシャルはあらかじめ原子配列を仮定して性質を調べる静的計算である。ゆえに、系の平衡状態を求めるような動的過程とどう関連づけるかが問題となる。この問題を解決する手法の一つにモンテカルロ法がある。本研究においても有限温度下でのナノワイヤの平衡状態における構造を求めるために、経験的原子間ポテンシャルから得られたデータを用いて、モンテカルロシミュレーションを行っている。

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用いる。本手法は系の状態の変化の前後の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  $\Delta E_{j-i}$  が負である場合変化させた状態を採

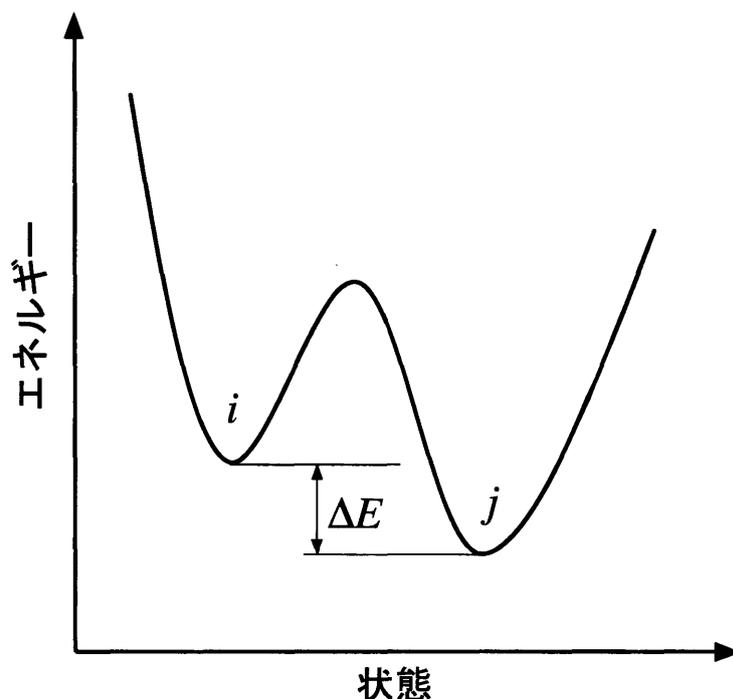


図 2.5: モンテカルロ法におけるエネルギー関係の模式図

用し、逆に  $\Delta E_{j-i}$  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。

## 2.5 2次元核形成における臨界核半径

本研究では、回転双晶形成頻度の結晶臨界核サイズ依存性を明らかにするために、モンテカルロシミュレーションにおいて、2次元核形成における臨界核サイズをパラメータとして導入している。そこで、モンテカルロシミュレーションから得られた結果の妥当性および回転双晶形成頻度の臨界核サイズ依存性の考察のために、下記に示す方法で臨界核半径を求め、臨界核サイズを見積もっている。

半径  $r$  の円板形の2次元結晶核が形成するときの自由エネルギーの増加は

$$\Delta F = -\frac{\pi r^2}{a_s} \Delta\mu(p, T) + 2\pi r\beta \quad (2.33)$$

と表される。ここで、 $a_s$ 、 $\Delta\mu(p, T)$  および  $\beta$  はそれぞれ、ひとつの結晶原子の表面積、気相と結晶相の化学ポテンシャル差およびステップ形成エネルギーである。半径  $r$  が小さい間はステップの効果が大きいので  $\Delta F$  が増えるが、大きな  $r$  では化学ポテンシャルの得が勝って  $\Delta F$  は減少する。その境界が臨界核半径  $r_c$  であり、以下の式で表される [34]。

$$r_c = \frac{\beta a_s}{\Delta\mu(p, T)} \quad (2.34)$$

本研究では (111) 面における2次元核形成を考えるため、図 2.6 に示すようなステップのモデルを採用する。ここでは、ステップ形成エネルギー  $\beta$  は Zunger らによる考え [35] に基づいて求める。図 2.6 のような単純なステップモデルの場合、 $\beta$  は式 (2.32) と同様に次式に示すダングリングボンド中の電荷間に働くクーロン相互作用エネルギーから求められる。

$$\beta = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.35)$$

また、結晶相の化学ポテンシャルは結晶の凝集エネルギーに対応し、気相中の化学ポテンシャルは Kangawa らによって提案されている量子統計化学の考えに基づいた以下の式 (2.36) - (2.39) [36] を用いて求める。

$$\mu_{\text{gas}} = -k_B T \ln \left[ \frac{g k_B T}{p_i} \times \zeta_{\text{trans}} \times \zeta_{\text{tot}} \times \zeta_{\text{vibr}} \right] \quad (2.36)$$

$$\zeta_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.37)$$

$$\zeta_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (2.38)$$

$$\zeta_{\text{vibr}} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (2.39)$$

式 (2.37) - (2.39) はそれぞれ並進、回転および振動の分配関数である。また、 $k_B$ 、 $g$ 、 $m$ 、 $h$ 、 $\sigma$  および  $I$  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、回転子の対称因子および慣性モーメントであり、 $T$ 、 $p_i$  はそれぞれ温度および  $i$  粒子の圧力である。

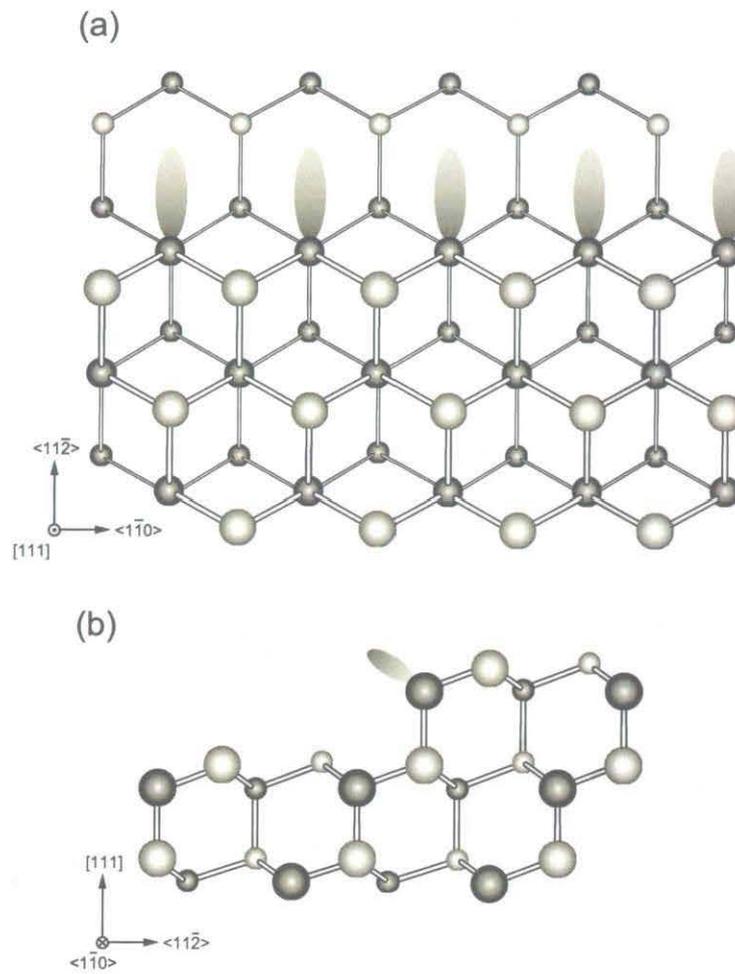


図 2.6: (111) 面における 1-bilayer 分のステップの (a) 上面図および (b) 側面図。白丸および黒丸はそれぞれ III 族及び V 族原子を示し、楕円はステップにおける原子のダングリングボンドを示している。

## 2.6 密度汎関数理論

本論文の第4章においては、表面の寄与を考慮した経験的原子間ポテンシャルを用いてナノワイヤの凝集エネルギーを求めるが、ナノワイヤ側面の安定性の詳細については第一原理計算によって算出した表面エネルギーにより解析する。本節で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 (Density Functional Theory) について記述する。

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  $\rho$  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。

### 2.6.1 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  $\psi$  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  $v_{ext}(\vec{r})$  に対して、

$$E = [\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.40)$$

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 (2.40) 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。

## 2.6.2 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 (2.40) における universal な汎関数  $F[\rho(\vec{r})]$  を次のように分割する。

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.41)$$

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 (2.41) を式 (2.40) に代入して以下のように書くことができる。

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \int v_{nuc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.42)$$

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

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.43)$$

を制約条件として、変分

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.44)$$

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。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 v_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.45)$$

ただし、

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{num}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.47)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.48)$$

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 (2.45) - (2.48) が繰り返し解かれることになる。この一連の式を、Kohn-Sham 方程式という。

### 2.6.3 局所密度近似および一般化勾配近似

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  $E_{xc}\rho(\vec{r})$  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、 $\rho$  に  $\rho(\vec{r})$  を代入し

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \sum \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.49)$$

で評価できる。この近似を局所密度近似 (Local Density Approximation : LDA) と呼ぶ。したがって、式 (2.47) で与えられている交換相関ポテンシャル  $v_{xc}$  は、

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{d\epsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho}\Big|_{\rho=\rho(\vec{r})} = (1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho})\epsilon_{xc}(\rho)\Big|_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (2.50)$$

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  $\rho$  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近似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 Approximatiuon : GGA) 法と呼ぶ。GGA 法では交換相関エネルギーは

$$E_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (2.51)$$

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。

#### 2.6.4 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、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、本研究のように半導体材料を扱う場合では、(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。

### 2.6.5 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ものは、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  $\psi_j(\vec{r})$  の平面波展開による具体的な展開は、

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2.52)$$

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。

### 2.6.6 擬ポテンシャル法

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。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。本研究においてもノルム保存擬ポテンシャルを用いている。

しかし、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、この困難を乗り切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。

## 第3章 回転双晶形成頻度のイオン性 および結晶臨界核サイズ依 存性

本章では、選択成長法によって作製される [111]/[0001] 方向に成長する III-V 族化合物半導体ナノワイヤに注目し、回転双晶の形成頻度で決定されるナノワイヤの結晶構造を経験的原子間ポテンシャルに基づくモンテカルロシミュレーションにより求める。

ナノワイヤの結晶構造は回転双晶が形成されなければ ZB 構造であり、回転双晶形成頻度が高くなるほど W 構造に近づく。実験において、選択成長法によって作製された GaAs ナノワイヤ [17] は回転双晶形成頻度が低く、InAs ナノワイヤ [19] は多くの回転双晶が形成され 4H 的な構造をもち、InP ナノワイヤ [20] ではもはや W 構造となることが報告されている。このように材料によって回転双晶の形成頻度が異なる事実に注目し、12 種類の材料において回転双晶形成頻度のイオン性  $f_i$  および結晶臨界核サイズ依存性を系統的に明らかにする。

### 3.1 計算モデルおよび手順

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 3.1 (d)) のみならず、準安定構造とされる W 構造 (図 3.1 (c)) や、 $ABCB\dots$  といった積層順をもつ 4H 構造 (図 3.1 (b)) や  $ABCBAC\dots$  といった積層順をもつ 6H 構造 (図 3.1 (a)) などが成長の中で現れる事が確認されている。

本章では、ナノワイヤの形状はすべて、実際に選択成長法で作製されたナノワイヤ [17, 19, 20] に見られる  $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面を側面にもつ六角柱状の形状を仮定している。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 3.2 に示す bilayer の組み合わせ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

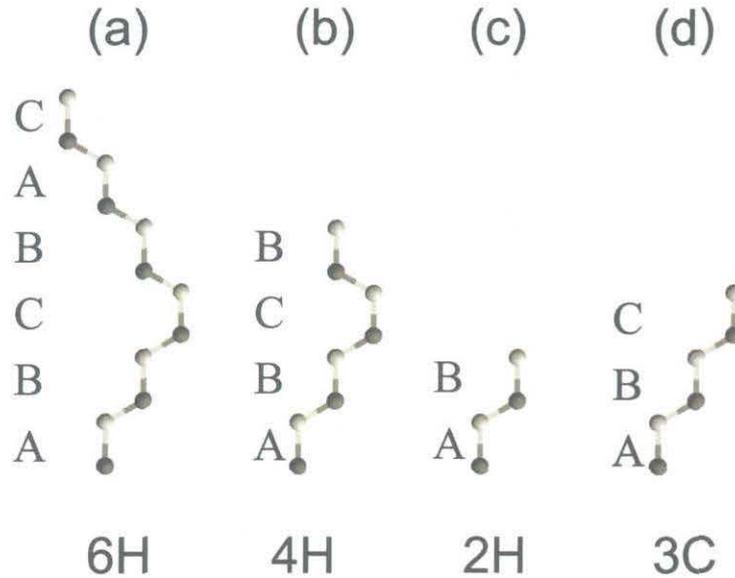


図 3.1: 半導体結晶における長周期構造

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、以下の式を用いてナノワイヤの凝集エネルギー  $E_{NW}$  を算出する。

$$E_{NW} = E_0 + \Delta E_{W-ZB} \tag{3.1}$$

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \tag{3.2}$$

$V_{ij}$  および  $\Delta E_{W-ZB}$  は 2.2 節および 2.3 節で述べた Khor-Das Sarma の経験的原子間ポテンシャルとバルク状態における W 構造と ZB 構造のエネルギー差である。ここで、本章で用いた III-V 族化合物半導体の材料、イオン性  $f_i$  および  $\Delta E_{W-ZB}$  の値 [32] を表 3.1 に示す。

計算は以下の手順に従って実行する。計算モデルとして図 3.2 の組み合わせから成る 6-bilayer 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る。そして、成長過程における NW の積層順を評価するために 2.4 節で述べたモンテカルロシミュレーションを行う。モンテカルロシミュレーションにおける手順としては、まず乱数によって積層順を決定

表 3.1: 計算に用いた III-V 族化合物半導体の材料、イオン性  $f_i$  およびバルク状態における W 構造と ZB 構造のエネルギー差  $\Delta E_{W-ZB}(\text{meV/atom})$  の値 [32]。

	GaSb	AlSb	InSb	GaAs	AlAs	InAs
$f_i$	0.15	0.16	0.19	0.218	0.221	0.29
$\Delta E_{W-ZB}(\text{meV/atom})$	9.9	9.5	8.2	8.3	8.2	5.3
	GaP	AlP	InP	AlN	GaN	InN
$f_i$	0.295	0.298	0.35	0.69	0.74	0.83
$\Delta E_{W-ZB}(\text{meV/atom})$	5.8	5.7	3.4	-13	-12.7	-15.5

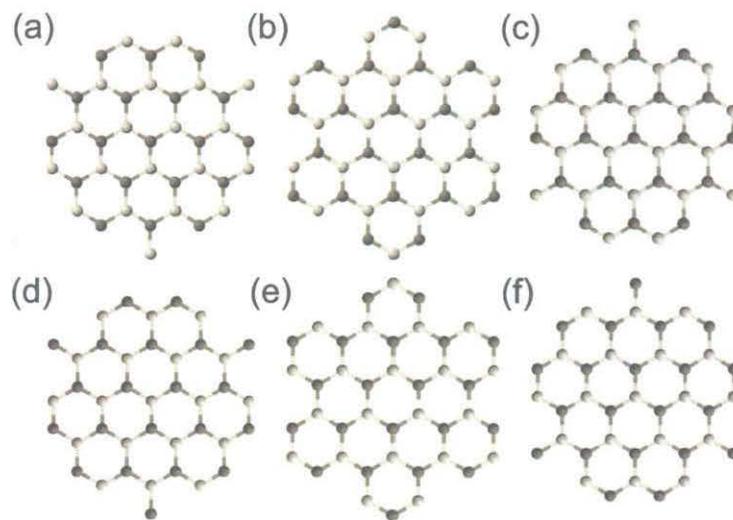


図 3.2: 直径 2nm の六角形 NW を形成する各 bilayer の断面図。白丸および黒丸はそれぞれ III 族及び V 族原子を示している。

した 500-bilayer からなるナノワイヤ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 500-bilayer から特定の 2-bilayer 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ナノワイヤの平衡状態とする。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、成長過程における結晶核形成の寄与として結晶臨界核のサイズに依存するパラメータを導入した。積層順変化前後のエネルギー差  $\Delta E_{nc}$  は結晶臨界核でのエネルギー差とし以下の式 (3.3) で近似する [37,38]。

$$\Delta E_{nc} = N_{nc}(E_f - E_i) \quad (3.3)$$

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す。また  $N_{nc}$  はエピタキシャル結晶成長における 2 次元核形成を想定した臨界核を形成する原子数に相当し、定数となる [37,38]。このモンテカルロシミュレーションではナノワイヤの ZB-W 構造間の安定性が考慮されるのに加え、成長温度および臨界核サイズの寄与が考慮され、さまざまな条件下における回転双晶の形成可能性を検討することが可能である。

本研究では、式 (3.3) で用いる臨界核のサイズをパラメータとして  $N_{nc} = 10$ 、30、50 および 70 という値を用い、直径 1.4 ~ 80 nm の範囲において、表 3.1 に示した 12 種類の III-V 族化合物半導体ナノワイヤについてモンテカルロシミュレーションを実行する。

### 3.2 回転双晶形成頻度の結晶臨界核サイズ依存性

図 3.3 は温度 540 °C、直径 50nm におけるモンテカルロシミュレーションによって得られた InAs ナノワイヤの積層順を示す模式図である。図 3.3 (a)、(b)、(c) および (d) はそれぞれ  $N_{nc} = 10$ 、30、50 および 70 の場合におけるシミュレーションから得られた積層順である。図 3.3 において白および黒の領域はどちらも 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形成されていることを示している。特に図 3.3 (a) の模式図は実験で観測された直径 60nm の InAs ナノワイヤの TEM 象 (図 1.1 (a)) [19] をよく再現している。

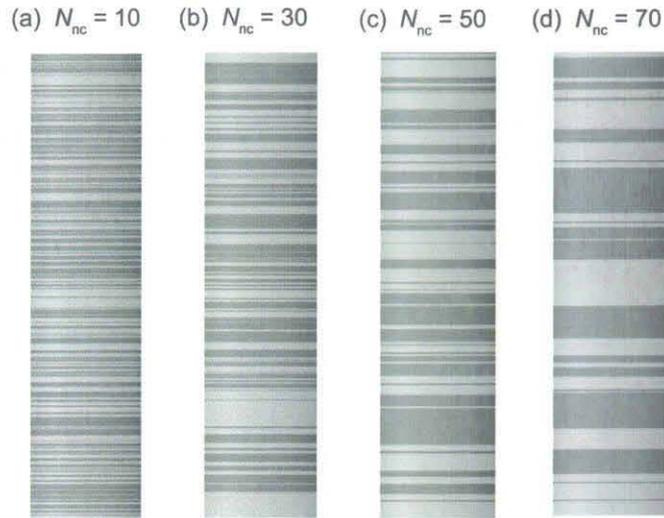


図 3.3: 540 °C における  $N_{nc} =$  (a)10、(b)30、(c)50 および (d)70 を用いたモンテカルロシミュレーションによって得られた InAs ナノワイヤの積層順を示す模式図。白および黒の領域は ZB 構造の積層状態をもつことを、白の領域と黒の領域の境界は W 構造の積層順をとることを示しており、図 1.1 に示すような TEM 像を模している。

図 3.3 を見ると分かるように、双晶面 (W 構造をとる積層) 間の間隔  $P$  は臨界核の原子数  $N_{nc}$  の増大に伴い大きくなっている。これは式 (3.3) に示すエネルギー差が  $N_{nc}$  が増大するにつれて大きくなるためであり、バルク状態において最安定構造である ZB 構造の安定化を導く結果となる。これらの結果は結晶核形成が回転双晶形成に大きく影響を及ぼすことを示しており、臨界核サイズが小さいほど回転双晶は頻りに形成されることが分かる。

### 3.3 回転双晶形成頻度のイオン性依存性

本章で用いるいずれの材料においても、直径 10 ~ 80 nm の範囲におけるモンテカルロシミュレーションにより得られた双晶面間の間隔  $P$  は直径に依らずにほぼ一定の値となる。それぞれの材料において、モンテカルロシミュレーションによって得られた直径 10 ~ 80 nm の範囲における間隔  $P$  を平均化し、その平均化した値を各材料の双晶面間の間隔  $P$  とする。図 3.4 はモンテカルロシミュレーションによって得られた、540 °C (図 3.4 (a))、600 °C (図 3.4 (b)) および 750 °C

(図 3.4 (c)) における双晶面間の間隔  $P$  をイオン性の関数として表したものであり、 $N_{nc} = 10, 30, 50$  および  $70$  の各場合についての計算結果が示してある。また、 $540^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  および  $750^\circ\text{C}$  という温度はそれぞれ、実際に作製されている InAs [19]、InP [20] および GaAs ナノワイヤ [17] の成長温度である。

得られた双晶面間の間隔  $P$  はイオン性の増大に伴い短くなり、イオン性の高い材料ほど回転双晶を形成する頻度が增大する。これは、W-ZB 構造間のエネルギー差に起因しており、表 3.1 に示すように、窒化物以外の材料においてイオン性が高く、 $\Delta E_{W-ZB}$  が小さいと W 構造をとる積層が発生する熱力学的確率が高くなることを示している。また、イオン性が高い窒化物ナノワイヤにおいてはバルク状態で最安定構造である W 構造をとり、間隔  $P$  の値は  $N_{nc}$  の値の変化にかかわらず、ほぼ一定を保つ。しかし、イオン性が低い材料になるにつれて、間隔  $P$  は  $N_{nc}$  の値によって劇的に変化するようになり、臨界核サイズによって回転双晶の形成頻度が左右される。

図 3.4 (a) では  $540^\circ\text{C}$  において作製された InAs ナノワイヤにおける TEM 観察 [19] によって得られた間隔  $P$  の値 ( $P \approx 0.70\text{nm}$ ) を示しており (図中\*)、臨界核サイズ  $N_{nc}$  を 10 原子としたときの計算結果 ( $P = 0.86\text{nm}$ ) の値が実験値をよく再現している。図 3.4 (b) では  $600^\circ\text{C}$  において作製された InP ナノワイヤでの間隔  $P$  ( $P = 0.66\text{nm}$ ) を示しており [20]、 $N_{nc} = 10$  のときの  $P$  の値 ( $P = 0.76\text{nm}$ ) が実験値に近く、実験値を再現する臨界核サイズも  $\sim 10$  原子程度となる。一方、 $750^\circ\text{C}$  において作製された GaAs ナノワイヤにおける間隔  $P$  は TEM 観察 [17] により、少なくとも  $10\text{ nm}$  以上と見積もることができる。図 3.4 (c) に示すように、 $P$  の実験値を再現する臨界核サイズは  $70$  原子以上となり、比較的大きな臨界核が形成されていることが予想される。

実験値を再現するように見積もった臨界核サイズは、ステップ形成エネルギー  $\beta$ 、結晶原子の表面積  $a_s$  および気相と結晶相の化学ポテンシャル差  $\Delta\mu(p, T)$  を用いて、

$$r_c = \frac{\beta a_s}{\Delta\mu(p, T)} \quad (3.4)$$

と表わされる、2.5 節で述べた 2 次元核形成での臨界核半径  $r_c$  [34] から見積もった臨界核の原子数  $N_c$  (表 3.2) と定性的に一致している。GaAs ナノワイヤにおいて臨界核サイズが大きくなるのは、ナノワイヤ成長時の温度が高く、 $\Delta\mu(p, T)$  が小さくなることに因るものである。高温では、回転双晶が形成される熱力学的確率が高くなるが、イオン性が比較的低い GaAs においては、臨界核サイズ  $N_{nc}$  の増

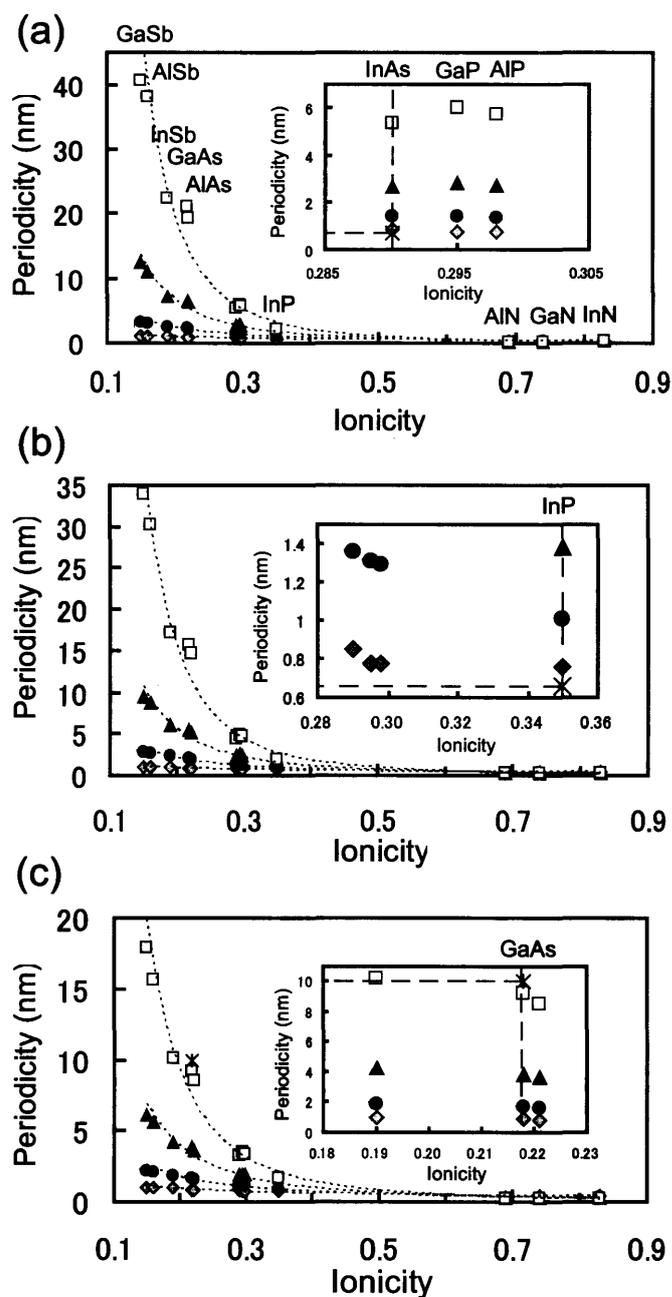


図 3.4: モンテカルロシミュレーションによって得られた、(a) 540°C、(b) 600°C および (c) 750°C における双晶面間の間隔  $P$  のイオン性依存性。図中の  $\blacklozenge$ 、 $\bullet$ 、 $\blacktriangle$  および  $\square$  はそれぞれ臨界核サイズを 10、30、50 および 70 原子としてシミュレーションした結果であり、\* は実験値 [17, 19, 20] を示す。

表 3.2: ステップ形成エネルギー  $\beta$ 、結晶原子の表面積  $a_s$  および気相と結晶相の化学ポテンシャル差  $\Delta\mu(p, T)$ 。これらを用いて見積もられた2次元核形成での臨界核の原子数  $N_c$  およびモンテカルロシミュレーションから見積もった臨界核サイズ  $N_{nc}$ 。

	InAs (540°C)	InP (600°C)	GaAs (750°C)
$\beta$ (eV/Å)	0.29	0.36	0.41
$a_s$ (Å <sup>2</sup> )	7.95	7.46	6.92
$\Delta\mu(p, T)$ (eV)	0.73	1.4	0.17
$N_c$	15	6	500
$N_{nc}$	10	~ 10	70 ~

大に伴う間隔  $P$  の増加の寄与が大きく、その結果として回転双晶の形成頻度が低くなったと考えられる。

## 第4章 ナノワイヤの安定な形状および結晶構造

前章ではナノワイヤの形状を仮定し、回転双晶形成における臨界核サイズと材料固有のイオン性の依存性を議論してきた。本章ではナノワイヤの形状に注目し、構造安定性を議論する。

実際に作製された III-V 族化合物ナノワイヤを観察すると、側面が  $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面および  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面で構成されているナノワイヤの二通りの形状が観測されている。選択成長法により作製されたナノワイヤでは  $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面の側面が現れ [17,19,20]、VLS 成長法により作製されたナノワイヤでは  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面が側面として現れる傾向がある [12-14]。前章でも述べたように、選択成長法で作製された GaAs ナノワイヤ [17] は回転双晶形成頻度が低く ZB 構造を基本とする構造、InAs ナノワイヤ [19] は多くの回転双晶が形成された 4H 的な構造、InP ナノワイヤ [20] では W 構造をとる。一方、VLS 成長法により作製されたナノワイヤは回転双晶が形成されやすいと言われており、実際、VLS 成長法により作製された GaP [12,13] および InP ナノワイヤ [14] は W 構造をとる傾向がある。また図 4.1 に示すように、VLS 成長法により作製された GaAs ナノワイヤの中には、先端が尖った形状のものが確認されており、先端の金属触媒付近では側面が  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面で構成されて W 構造をとり、金属触媒から遠く、基板に近い部分では側面が  $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面で構成され、ZB 構造中に W 構造が混入している構造をとるという報告もある [15]。

本章では、このように形状によりナノワイヤがもつ結晶構造が異なる傾向があることに着目する。ナノワイヤの形状により側面が異なるので、構造安定性は側面の安定性に依存することが予測される。また、前章ではナノワイヤの構造安定性は直径に依存しなかったが、これはナノワイヤの側面の効果を考慮していなかったためである。ナノワイヤを構成する全原子に対する表面（側面）原子の割合は直径に依存するので、ナノワイヤ側面の効果を考慮することで構造安定性は直径にも依存することが予測される。そこで本章では、ナノワイヤ側面の効果および

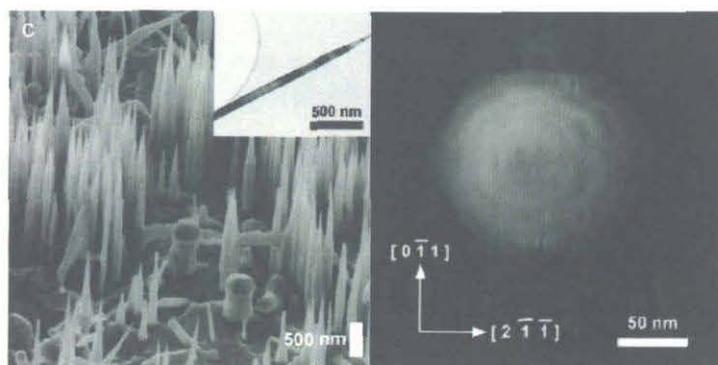


図 4.1: VLS 成長法により作製された GaAs ナノワイヤ [15]。

直径を考慮して、ナノワイヤの安定な形状および結晶構造を決定する要因を明らかにする。

#### 4.1 計算モデルおよび手順

本章では、異なる形状および結晶構造のナノワイヤを扱うため、前章では考慮していなかったナノワイヤの側面の効果を考慮する。材料には側面が  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面で構成されるナノワイヤが実際に作製されている材料である GaP、InP および GaAs を選択する。まずはじめに、2種類の形状のナノワイヤを計算モデルとして、表面における静電エネルギーの寄与を考慮した経験的原子間ポテンシャルを用いてナノワイヤの凝集エネルギーを求める。この方法のメリットとして、ナノワイヤ自体を計算モデルとして考えることができるため、ナノワイヤ側面のエッジ部分の寄与および  $\{111\}$  面を側面にもつ立体的な形状の側面の寄与なども考慮できることが挙げられるが、第一原理計算などに比べて計算精度が劣ってしまうというデメリットもある。そこで次に、ナノワイヤ側面の安定性の詳細を第一原理計算によって算出した表面エネルギーにより解析する。第一原理計算では表面の安定性は考慮できるが、ナノワイヤの凝集エネルギーを直接算出することができないのが欠点である。

以上の二つの方法のメリットおよびデメリットを踏まえて、ナノワイヤ側面の効果に注目し、ナノワイヤの形状と結晶構造の関係を明らかにする。

#### 4.1.1 表面における静電エネルギーの寄与を考慮した経験的原子間ポテンシャル

ナノワイヤの凝集エネルギー  $E_{NW}$  を以下の式を用いて求める。

$$E_{NW} = E_0 + E_{\text{Surf}} + \Delta E_{W-ZB} \quad (4.1)$$

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \quad (4.2)$$

$$E_{\text{Surf}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (4.3)$$

$V_{ij}$  および  $\Delta E_{W-ZB}$  は前章の場合と同様で 2.2 節および 2.3 節で述べた Khor-Das Sarma の経験的原子間ポテンシャルとバルク状態における W 構造と ZB 構造のエネルギー差である。そして  $E_{\text{Surf}}$  は 2.3 節で述べた表面におけるダングリングボンド電荷間に働くクーロン相互作用エネルギーであり、 $\epsilon$  の値は GaP、InP および GaAs においてそれぞれ 11.1、12.4 および 13.2 を用いる [39]。本計算では、ナノワイヤ内部の原子についての静電エネルギーは  $\Delta E_{W-ZB}$  を用いて求め、表面における静電エネルギーは  $E_{\text{Surf}}$  により求める。GaP、InP および GaAs の  $\Delta E_{W-ZB}$  の値は前章の場合と同様に表 3.1 の値を用いる。

ここでは、側面が  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面で構成されている形状を Type 1 とし、Johansson らが提唱するナノワイヤモデルを採用する [12,13]。また、側面が  $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面で構成されている形状を Type 2 とし、前章で用いたモデル (図 3.2) を用いる。図 4.2 に Type 1 および Type 2 のナノワイヤモデルの断面図を示す。Type 1 では、立体的な視点で見れば側面は  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面で構成されているが、平面的視点から見る断面図では  $\{11\bar{2}\}$  面で終端される六角形が現れる。

Type 1 のモデルにおいては、図 4.3 に示すように、二つの双晶面間の領域が八面体を切り取ったような形をしており、ZB 構造の積層をとるにしたがって、断面が六角形 (三角形) から三角形 (六角形) へと変化する。断面が三角形になると、もはやこれ以上は回転双晶の形成なしに積層することができなくなり、完全な ZB 構造を仮定することができない。そこで、本研究では、Type 1 においては図 4.4 に示すような回転双晶の混入割合が異なる四つの周期的な構造を計算モデルとして採用する。図 4.4 (a) は W 構造 (Type 1-W) であり、(b)、(c) および (d) はそれぞれ、二つの双晶面の間隔が 3-bilayer (Type 1-ZB3)、5-bilayer (Type 1-ZB5)

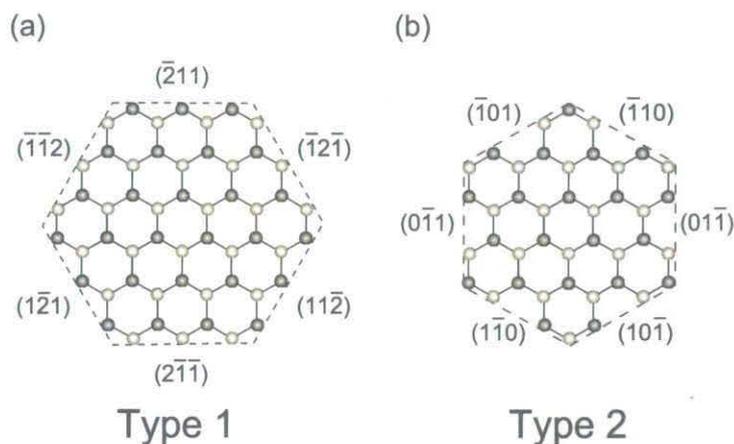


図 4.2: Type 1 および Type 2 のナノワイヤモデルにおける断面図。白丸および黒丸はそれぞれ III 族及び V 族原子を示している。Type 1 では、立体的な視点で見れば側面は  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面で構成されているが、平面的視点から見る断面図では  $\{11\bar{2}\}$  面で終端される六角形が現れる。

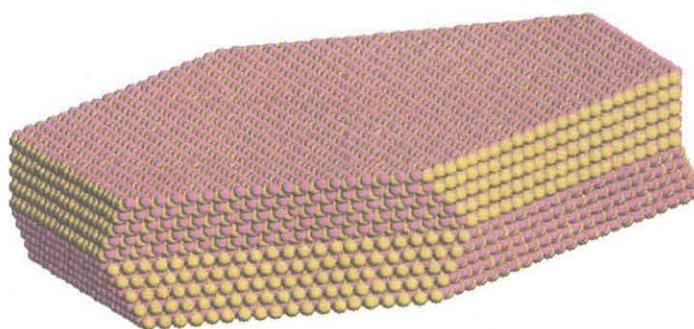


図 4.3: Type 1 のモデル図。二つの双晶面間の領域が八面体を切り取ったような形をしており、側面は  $\{111\}$  面で構成されていて  $(111)A$  面と  $(111)B$  面が交互に現れる。

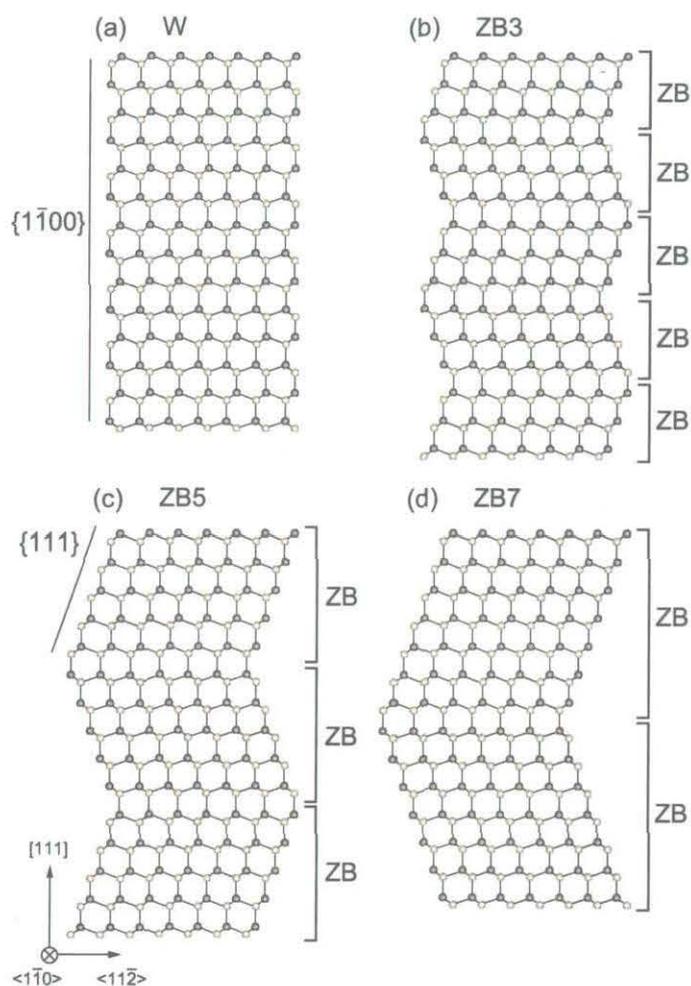


図 4.4: Type 1 における計算モデル。(a) W 構造 (W) と二つの双晶面の間隔が (b) 3-bilayer (ZB3)、(c) 5-bilayer (ZB5) および (d) 7-bilayer (ZB7) で構成されるナノワイヤモデル。白丸および黒丸はそれぞれ III 族及び V 族原子を示している。

および7-bilayer (Type 1-ZB7) で構成される構造である。一方 Type 2 においては、W 構造 (Type 2-W) と ZB 構造 (Type 2-ZB) を考える。

ナノワイヤの凝集エネルギー  $E_{NW}$  は、前章と同様にあらかじめ必要な積層順を仮定して凝集エネルギーを算出しておき、それらを足し合わせることで求める。本章では5-bilayer からなるユニットセルを用いており、ある特定の bilayer から上下それぞれ2-bilayer を考慮している。そこで、表面の静電エネルギー  $E_{surf}$  を求める際には、ある特定の bilayer から第3近接の bilayer までの距離未満における表面原子同士の相互作用を式 (4.3) を用いて足し合わせている。

#### 4.1.2 第一原理計算によるナノワイヤに現れる表面の安定性

経験的原子間ポテンシャルを用いてナノワイヤの凝集エネルギーを求めるにあたり、表面の静電エネルギー  $E_{surf}$  は式 (4.3) に示してあるようにシンプルな形式を用いている。そのため、経験的原子間ポテンシャルと共に用いて、ナノワイヤなどの大規模な系の計算を行うことができる。しかしながら、ナノワイヤの側面の寄与をさらに正確に見積もるためには、より精度の高い計算が必要になってくる。そこで本研究では、第一原理計算を用いて、ナノワイヤに現れる四つの表面、 $\{111\}$  面、 $\{1\bar{1}00\}$  面、 $\{1\bar{1}0\}$  面および  $\{11\bar{2}0\}$  面の表面エネルギーを算出し、ナノワイヤ側面 (表面) の安定性からナノワイヤの形状および構造安定性を求める。

図 4.5 に本計算に用いた計算モデルを示す。計算では、表面に垂直な方向に  $\{111\}$  面では 16 原子層 (8-bilayer)、 $\{1\bar{1}00\}$  面、 $\{1\bar{1}0\}$  面および  $\{11\bar{2}0\}$  面では 8 原子層と  $10\text{\AA}$  の真空層からなる周期スラブモデルを用いる。四つのモデルすべてにおいて表面に垂直な方向には 1 点の  $k$  点を取り、表面に平行な面では  $\{111\}$  面では 14 点、 $\{1\bar{1}00\}$  面および  $\{1\bar{1}0\}$  面では 24 点、そして  $\{11\bar{2}0\}$  面では 32 点の  $k$  点をとる。また、平面波基底のカットオフは GaP および GaAs では  $16Ry$  とし、InP では  $20.25Ry$  とする。構造緩和については  $\{111\}$  面では第7層から第10層までの中央4層についてはバルクにおける理想構造の状態に固定し、それ以外の層では自由に緩和させる。 $\{1\bar{1}00\}$  面、 $\{1\bar{1}0\}$  面および  $\{11\bar{2}0\}$  面では第4層および第5層の中央2層を固定し、それ以外の層を緩和させる。

上記のモデルを用いて、表面1原子あたりの表面エネルギー  $\gamma_{atom}$  を求め、以下の式からナノワイヤのエネルギー  $E'_{NW}$  を求める。

$$E'_{NW} = \gamma_{atom} \frac{N_{surf}}{N_{all}} + \Delta E_{W-ZB} \frac{N_{bulk}}{N_{all}} \quad (4.4)$$

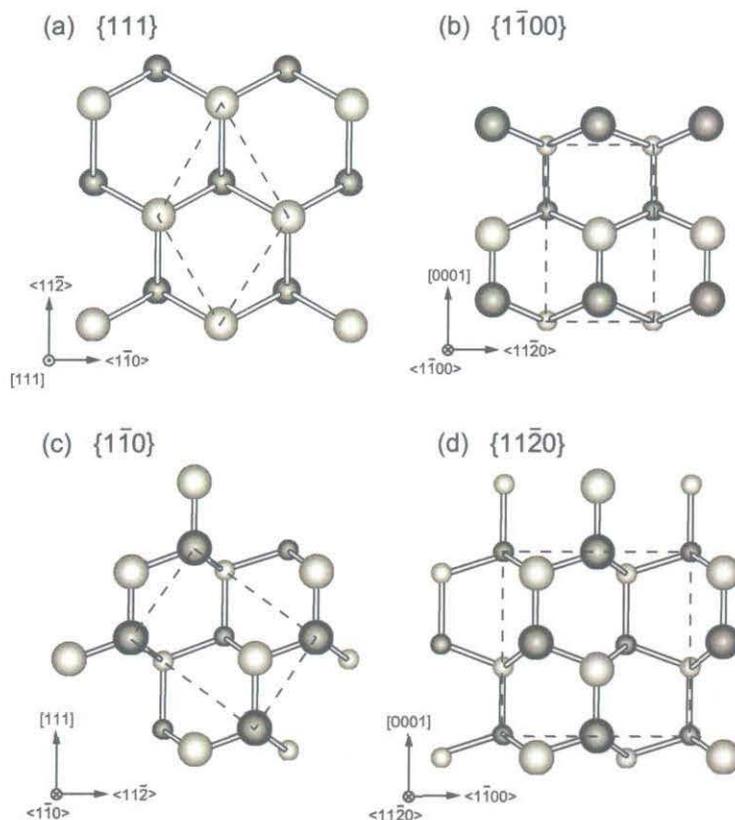


図 4.5: ナノワイヤの側面に現れる四つの表面、(a)  $\{111\}$  面、(b)  $\{1\bar{1}00\}$  面、(c)  $\{1\bar{1}0\}$  面および (d)  $\{11\bar{2}0\}$  面の計算モデル。白丸および黒丸はそれぞれ III 族及び V 族原子を示し、破線は計算に用いたユニットセルを示す。

ここで、 $N_{\text{all}}$ 、 $N_{\text{surf}}$  および  $N_{\text{bulk}}$  はそれぞれナノワイヤの全原子数、表面の原子数および内部の原子数であり、 $\Delta E_{\text{W-ZB}}$  はバルク状態における W 構造と ZB 構造の 1 原子あたりのエネルギー差であり、これも表 3.1 の値を用いている。式 (4.4) の第 1 項が式 (4.1) の第 1 項および第 2 項に対応する。

極性面である  $\{111\}$  面の場合、真空層を挟んで  $(111)A$  面および  $(111)B$  面が現れ、 $A$  面と  $B$  面の平均の表面エネルギーを求めることとなる。図 4.3 に示すように  $\{111\}$  面を側面にもつナノワイヤにおいても  $(111)A$  面および  $(111)B$  面が交互に現れるため、 $\{111\}$  面を考える場合には、 $A$  面と  $B$  面の平均の表面エネルギーを用いる。

## 4.2 $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$ 面を側面にもつナノワイヤの構造安定性

ここでは Type 1 モデルにおける構造安定性を議論する。GaP ナノワイヤにおける Type 1-W の  $E_{NW}$  と Type 1-ZB $n$  ( $n = 3, 5, 7$ ) の  $E_{NW}$  とのエネルギー差  $\Delta E_{NW}(ZBn - W)$  を直径の関数として図 4.6 (a) に示し、同様に  $E_{Surf}$  のエネルギー差  $\Delta E_{Surf}(ZBn - W)$  を図 4.6 (b) に示す。また、GaP ナノワイヤと同じように InP ナノワイヤについては図 4.6 (c) および (d) に、GaAs ナノワイヤについては図 4.6 (e) および (f) にそれぞれ  $\Delta E_{NW}(ZBn - W)$  および  $\Delta E_{Surf}(ZBn - W)$  を示す。計算を行った直径  $\sim 35\text{nm}$  の範囲では W 構造が安定であり、また、回転双晶の形成頻度が低く、完全な ZB 構造に近づくほどエネルギー差  $\Delta E_{NW}(ZBn - W)$  は大きくなることから分かる ( $\Delta E_{NW}(ZB3 - W) < \Delta E_{NW}(ZB5 - W) < \Delta E_{NW}(ZB7 - W)$ )。このエネルギー差  $\Delta E_{NW}(ZBn - W)$  は回転双晶形成頻度に依存する。Type 1-ZB3、Type 1-ZB5 および Type 1-ZB7 においては、それぞれ W 的な積層が 3-bilayer、5-bilayer および 7-bilayer に一回混入する。つまりそれぞれ 33%、20% および 14% の割合で W 的な積層が混入している。W 的な積層が混入する割合が大きいほど  $\Delta E_{NW}(ZBn - W)$  は小さくなり、割合が小さいほど  $\Delta E_{NW}(ZBn - W)$  は大きくなる。さらに、直径が大きくなるに従い、 $\Delta E_{NW}(ZBn - W)$  は減少する。これらの結果は、Type 1 では W 構造が安定構造であり、直径が大きいナノワイヤでは W 構造の中に ZB 的な積層が混入するということを示唆しており、これは実験結果とも一致している [12, 13]。  $\Delta E_{NW}(ZBn - W)$  と  $\Delta E_{Surf}(ZBn - W)$  を比較してみるとナノワイヤのエネルギー差は表面の寄与が顕著に表れているのが分かる。図 4.7 に示すように、確かに  $E_0$  および  $\Delta E_{W-ZB}$  の Type 1-W を基準にした各エネルギー差 ( $\Delta E_0(ZBn - W)$  および  $\Delta E_{W-ZB}(ZBn - W)$ ) は  $\Delta E_{Surf}(ZBn - W)$  と比較すると非常に小さい ( $\sim 7\text{meV/atom}$ )。III 族原子と V 族原子が  $[111]$  方向に交互に配列する無極性面である  $\{1\bar{1}00\}$  の方が III 族原子もしくは V 族原子のみが表面に現れる極性面である  $\{111\}$  面よりも表面における静電エネルギーが低く、安定な表面であり、その結果として Type 1 では  $\{1\bar{1}00\}$  面が表面に現れる W 構造が安定になると考えられる。

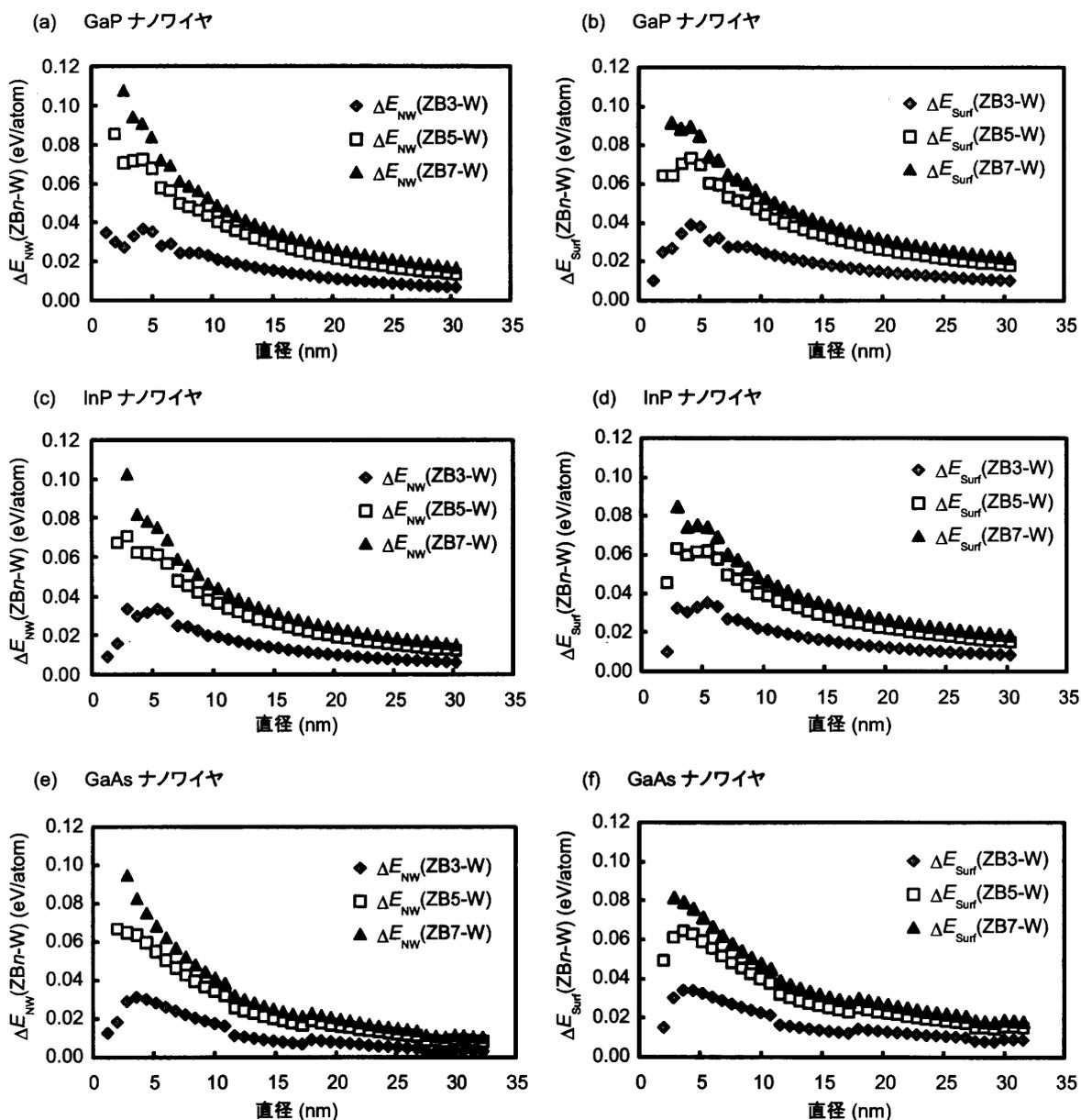


図 4.6: 経験的原子間ポテンシャルによって得られた、GaP ((a) および (b)), InP ((c) および (d)) および GaAs ナノワイヤ ((e) および (f)) における  $\Delta E_{NW}(ZBn - W)$  および  $\Delta E_{Surf}(ZBn - W)$  の直径依存性。

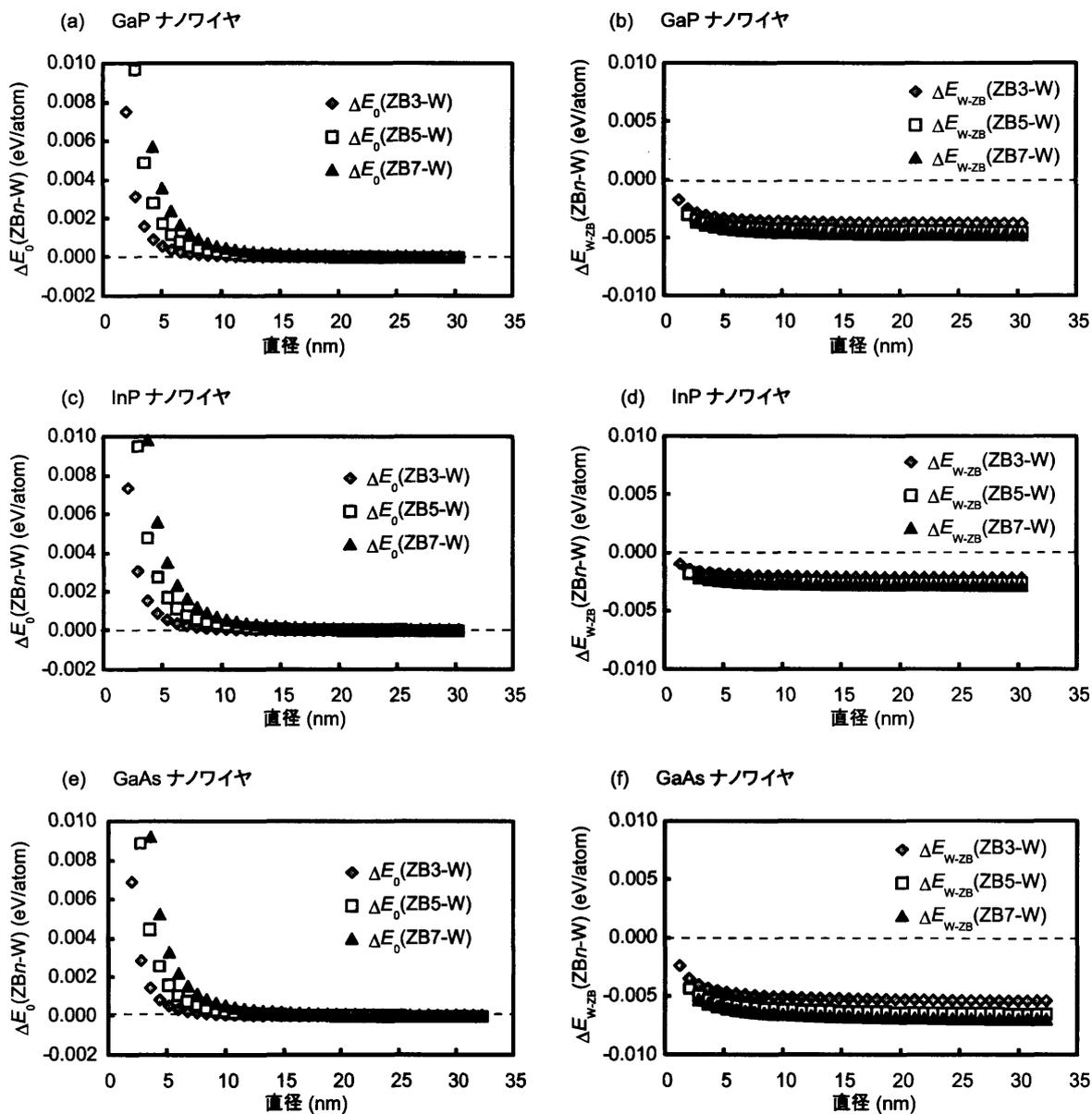


図 4.7: 経験的原子間ポテンシャルによって得られた、GaP ((a) および (b)), InP ((c) および (d)) および GaAs ナノワイヤ ((e) および (f)) における  $\Delta E_0(\text{ZB}n - \text{W})$  および  $\Delta E_{\text{W-ZB}}(\text{ZB}n - \text{W})$  の直径依存性。

### 4.3 $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$ 面を側面にもつナノワイヤの構造安定性

本節では、Type 2の構造安定を中心に議論する。図4.8 (a)、(b) および (c) にそれぞれ GaP、InP および GaAs ナノワイヤにおける Type 2-W および Type 2-ZB の  $E_{NW}$ 、そして比較のために Type 1において最も安定であった Type 1-W の  $E_{NW}$  を Type 2-W の  $E_{NW}$  を基準にして直径の関数として示す。Type 2においては、直径の小さいナノワイヤは W 構造が安定であり、直径が大きくなるにつれてバルクの性質が現れ、やがては ZB 構造が安定となる結果が得られた。Type 1では極性面である  $\{111\}$  面が現れる ZB 構造は W 構造に対して不安定であったが、Type 2においてはある直径よりも大きいところでは ZB 構造が安定構造として現れることが注目すべきところである。その臨界径は GaP、InP および GaAs ナノワイヤにおいてそれぞれ 50 nm、29 nm および 60 nm 以上である。材料のイオン性が比較的高い InP ( $f_i = 0.35$ ) および GaP ( $f_i = 0.295$ ) ナノワイヤでは、W 構造が安定となる直径の領域が広く、材料のイオン性を反映した結果となっている。また、Type 1と Type 2の形状を比較するとこの計算方法では、直径によらずに常に Type 2のナノワイヤの方が安定となる結果となった。

Type 1-W、Type 2-W および Type 2-ZB における、GaP ナノワイヤの  $E_0$  および  $E_{surf}$  を Type 2-W を基準にしてそれぞれ図4.9 (a) および (b) 示し、同様に InP ナノワイヤについては図4.9 (c) および (d) に、GaAs ナノワイヤについては図4.9 (e) および (f) にそれぞれ  $E_0$  と  $E_{surf}$  を示す。図4.2のナノワイヤの断面図を見るとわかるように、ナノワイヤの全原子数に対する表面原子数の割合は Type 1-W よりも Type 2の方が高く、配位数に依存する  $E_0$  は Type 2よりも Type 1-Wの方が低くなる。しかしながら、図4.9を見ると分かるように  $E_{surf}$  の寄与の方が  $E_0$  よりも大きく、 $E_{surf}$  は Type 2の方が Type 1-W よりも低い。その結果、Type 1の  $E_{NW}$  よりも Type 2の  $E_{NW}$  の方が低くなる。しかし、経験的原子間ポテンシャルは、大規模な系を扱うことができる反面、電子の再配列が必要である表面構造を正確には求めることができず、ナノワイヤ側面の寄与が過大評価されている可能性がある。そこで、次節では表面の安定性を詳細に議論する。

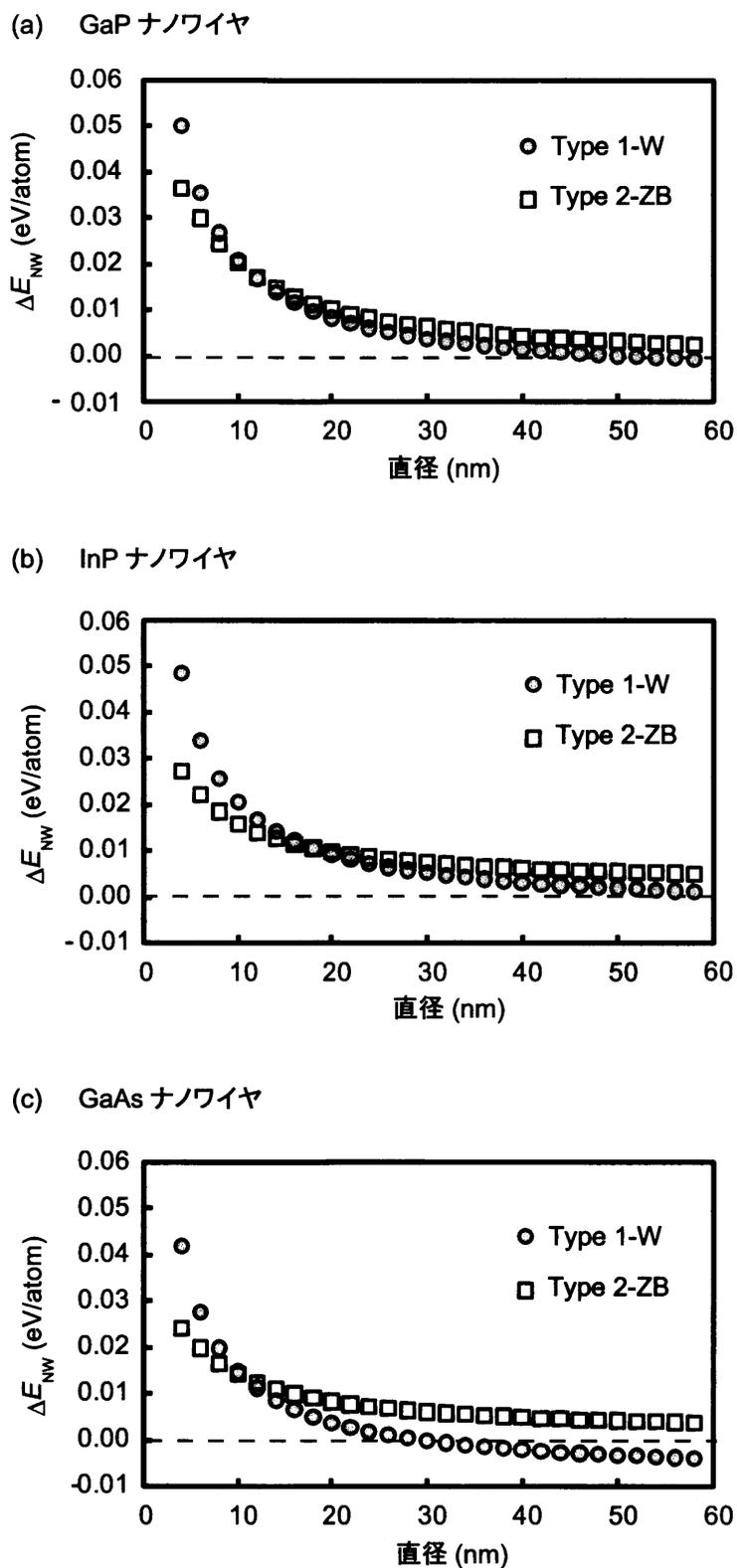


図 4.8: 経験的原子間ポテンシャルによって得られた、Type 2-W (破線) を基準にした Type 1-W (図中●) および Type 2-ZB (図中□) における (a) GaP、(b) InP および (c) GaAs の  $E_{NW}$ 。

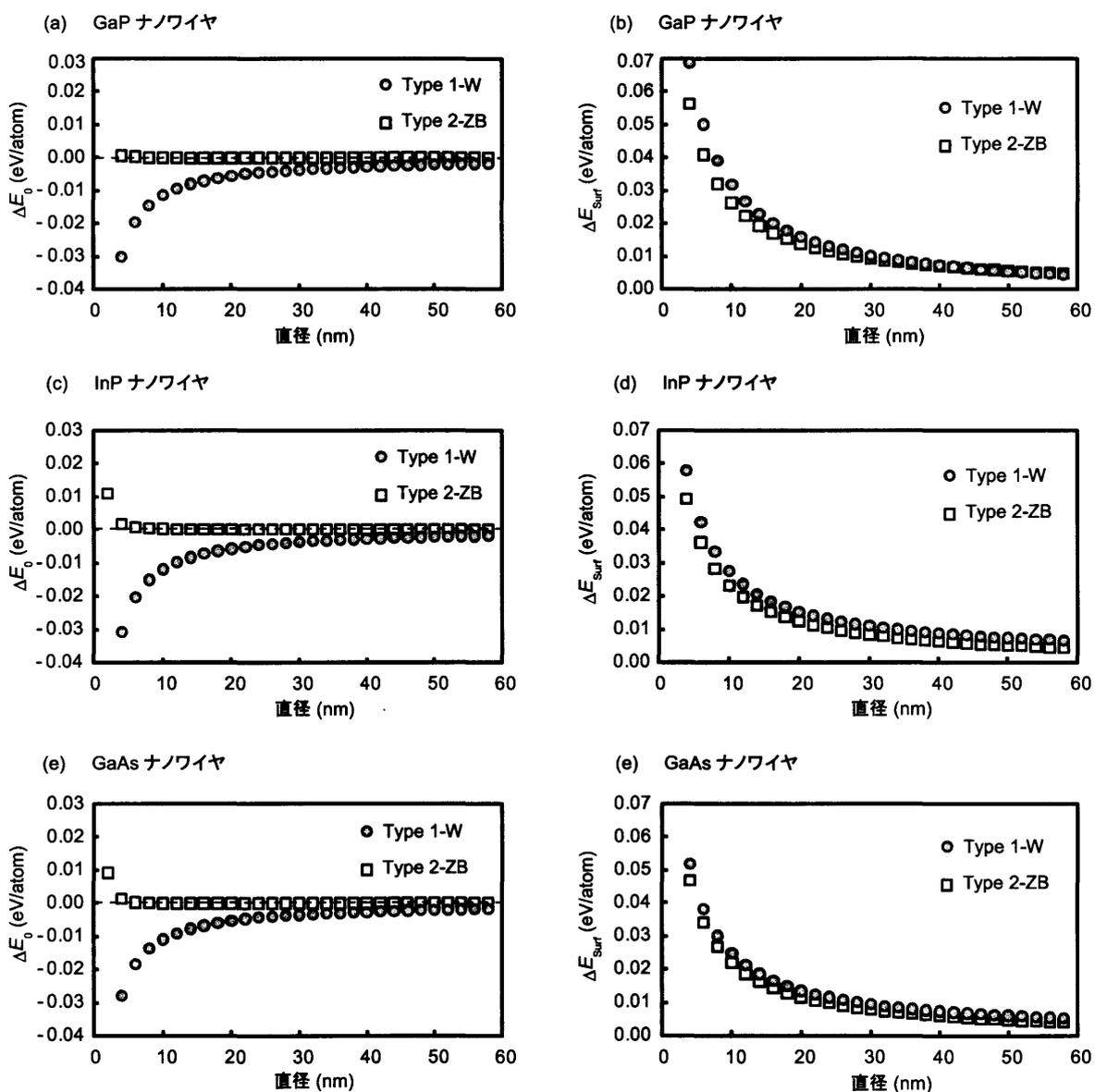


図 4.9: 経験的原子間ポテンシャルによって得られた、Type 2-W (破線) を基準にした Type 1-W (図中●) および Type 2-ZB (図中□) における (a) (b) GaP、(c) (d) InP および (e) (f) GaAs の  $E_0$  および  $E_{\text{Surf}}$ 。

表 4.1:  $\{111\}$  面、 $\{1\bar{1}00\}$  面、 $\{1\bar{1}0\}$  面および  $\{11\bar{2}0\}$  面の表面1原子あたりおよび単位面積あたりの表面エネルギー  $\gamma_{\text{atom}}$  および  $\gamma_{\text{area}}$ 

		$\{111\}$	$\{1\bar{1}00\}$	$\{1\bar{1}0\}$	$\{11\bar{2}0\}$
GaP	$\gamma_{\text{atom}}$ (eV/atom)	1.313	0.531	0.543	0.479
	$\gamma_{\text{area}}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	0.099	0.042	0.050	0.044
InP	$\gamma_{\text{atom}}$ (eV/atom)	1.276	0.550	0.537	0.485
	$\gamma_{\text{area}}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	0.082	0.037	0.042	0.038
GaAs	$\gamma_{\text{atom}}$ (eV/atom)	1.151	0.431	0.458	0.399
	$\gamma_{\text{area}}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	0.080	0.032	0.039	0.034

#### 4.4 側面の安定性に基づくナノワイヤの安定な形状および結晶構造

第一原理計算を用いて、GaP、InP および GaAs における  $\{111\}$  面、 $\{1\bar{1}00\}$  面、 $\{1\bar{1}0\}$  面および  $\{11\bar{2}0\}$  面の表面1原子あたりおよび単位面積あたりの表面エネルギー  $\gamma_{\text{atom}}$  および  $\gamma_{\text{area}}$  を算出した結果を表 4.1 に示す。いずれの材料においても同様の傾向が見られ、やはり極性面である  $\{111\}$  面は他の表面に比べて表面エネルギーが高くなる。また、表面1原子あたりで考えると  $\{11\bar{2}0\}$  面の  $\gamma_{\text{atom}}$  が最もエネルギーが低くなるが、 $\{1\bar{1}00\}$  面よりも  $\{11\bar{2}0\}$  面の方が表面原子の密度が高いため、単位面積で考えると  $\{1\bar{1}00\}$  面の  $\gamma_{\text{area}}$  が最も低くなる。その結果、表面の安定性は安定な順番に並べると、 $\{1\bar{1}00\}$  面、 $\{11\bar{2}0\}$  面、 $\{1\bar{1}0\}$  面そして  $\{111\}$  面の順番となる。バルク状態における W 構造と ZB 構造の1原子あたりのエネルギー差は  $3 \sim 8(\text{meV}/\text{atom})$  であり、ZB 構造の方が安定である。しかし、ナノワイヤの表面の原子に関しては、Type 1 においては  $\{1\bar{1}00\}$  面と  $\{111\}$  面との  $\gamma_{\text{atom}}$  の差は1原子あたり  $-700 \sim -800(\text{meV}/\text{atom})$  にもなり、W 構造の方が安定となる。また、Type 2 においては  $\{11\bar{2}0\}$  面と  $\{1\bar{1}0\}$  面の  $\gamma_{\text{atom}}$  の差は1原子あたり  $-50 \sim -60(\text{meV}/\text{atom})$  であり、これも W 構造の方が安定となる。このように、表面では W 構造が安定となることから、表面の寄与が顕著な直径の小さいところではナノワイヤは W 構造が安定となる。直径が増大するにつれてバルク特性 (ZB 構造の安定化) が現れてくるが、側面が  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面で構成される Type 1 では  $\gamma_{\text{atom}}$  の差が大きく、計算を行った直径の範囲においては W 構造が安定になる

という結果 (図 4.6) になったと考えられる。一方、側面が  $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面で構成される Type 2 においては、 $\gamma_{\text{atom}}$  の差が比較的小さく、ある直径以上になると ZB 構造が安定となる結果 (図 4.8) になったと考えられる。

Type 1-W、Type 2-W および Type 2-ZB において、式 (4.4) を用いて求めた  $E'_{\text{NW}}$  を Type 2-W の  $E'_{\text{NW}}$  を基準にして直径の関数として図 4.10 に示す ((a) GaP、(b) InP および (c) GaAs)。経験的原子間ポテンシャルにより得られた  $E_{\text{NW}}$  (図 4.8) の計算結果では Type 2 が常に安定となる結果となったが、それぞれの  $E'_{\text{NW}}$  のエネルギー差は小さく、表面エネルギーが最も低い  $\{1\bar{1}00\}$  面がナノワイヤの側面に現れる Type 1-W が Type 2-W よりも直径によらずわずかに安定となった。また、Type 2 においては径が小さいナノワイヤでは W 構造が、径が大きいナノワイヤでは ZB 構造が安定になるという傾向が得られ、この傾向は  $E_{\text{NW}}$  の計算結果とも一致している。最安定構造が W 構造から ZB 構造へと変わる臨界径は GaP、InP および GaAs ナノワイヤにおいてそれぞれ 9 nm、12 nm および 5 nm であり、 $E_{\text{NW}}$  の計算結果と比べると臨界径の値は減少する結果となった。

経験的原子間ポテンシャルおよび第一原理計算により得られた本計算結果からは結晶構造が W 構造である Type 1-W および Type 2-W はそれほどエネルギーは変わらないと考えられ、径が小さいナノワイヤでは Type 1 または Type 2 の W 構造が安定であり、径が大きいナノワイヤでは Type 2-ZB が安定となることがわかる。この計算結果は VLS 成長法により作製された GaAs ナノワイヤ (図 4.1) [15] において、先端の尖った径の小さいところでは Type 1-W であるが先端から離れ径が大きいところでは Type 1 から Type 2 へと形状を変えて Type 2-ZB となるという実験結果とも一致している。VLS 成長法により作製されるナノワイヤに多く見られる Type 1 の形状は径によらずに W 構造が安定となり、径が大きいところでは W 構造と ZB 構造のエネルギー差が小さくなることから、有限温度下における成長を考えると、W 構造の中に部分的に ZB 構造が混入した構造をとると考えられ、回転双晶が形成されやすい形状であると言える。実際に VLS 成長法により作製された GaP ナノワイヤでは W 構造をとりやすく、部分的に ZB 構造が混入した構造をしており [12, 13]、計算結果と実験結果は一致している。また、Type 1 では材料によらず W 構造が安定となることから、構造安定性はイオン性よりも側面の安定性に依存することがわかる。一方、選択成長法により作製されるナノワイヤに多く見られる Type 2 の形状は、径が増大するに伴い最安定構造が W 構造から ZB 構造へと変化し、その臨界径は材料によって異なる。臨界径

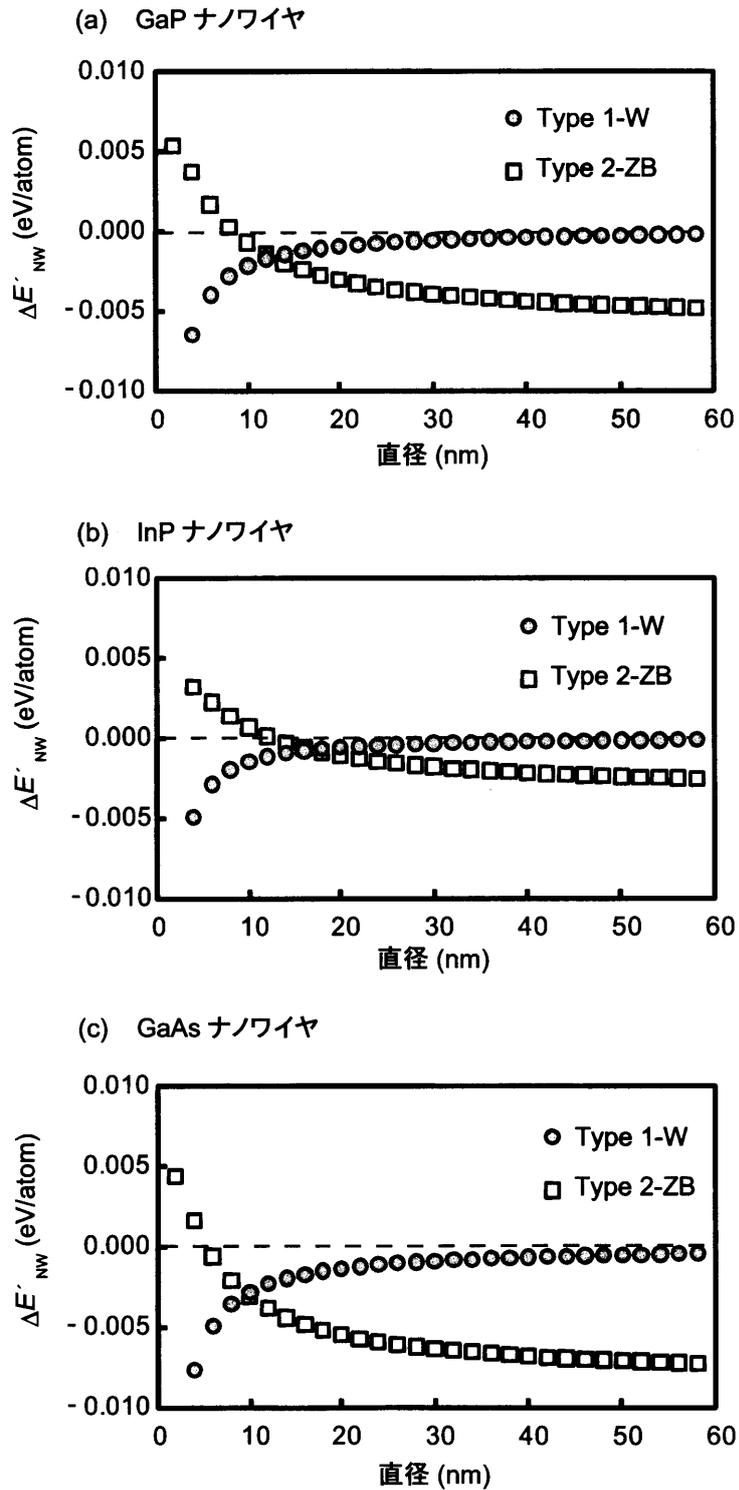


図 4.10: 第一原理計算によって得られた表面エネルギーを用いて求めた、Type 2-W (破線) を基準とした Type 1-W (図中●) および Type 2-ZB (図中□) における (a) GaP、(b) InP および (c) GaAs の  $E'_{NW}$ 。

は材料のイオン性に依存し、イオン性が高い材料ではW構造が安定となる直径の領域が広くなり、イオン性が低い材料ではZB構造が安定となる領域が広がる。この様に材料のイオン性によって安定構造が変わるという傾向は、選択成長法によって作製されたGaAsナノワイヤ [17] は回転双晶形成頻度が低く、InAsナノワイヤ [19] は多くの回転双晶が形成され4H的な構造をとり、InPナノワイヤ [20] ではW構造をとるといふ実験結果とも定性的に一致している。このように、Type 2では構造安定性は側面の安定性よりもイオン性に依存し、最安定構造が臨界径を境にして変化するので、構造安定性は直径にも依存することになる。以上の結果から、ナノワイヤの安定な形状および結晶構造の決定には、ナノワイヤ側面の安定性、材料のイオン性および直径が重要な要素となると言える。

## 第5章 結論

本研究では [111]/[0001] 方向に成長する III-V 化合物半導体ナノワイヤの形成に注目し、イオン性および結晶臨界核サイズに着目して回転双晶の形成頻度で決定されるナノワイヤの結晶構造をモンテカルロシミュレーションにより系統的に明らかにした。さらに、形状によりナノワイヤがもつ結晶構造が異なる傾向があることに着目し、経験的原子間ポテンシャルと第一原理計算の二つの方法を用いてナノワイヤの安定な形状および結晶構造を決定する要因を明らかにした。

### 1) III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける回転双晶形成頻度のイオン性および結晶臨界核サイズ依存性

六角柱ナノワイヤモデルを用い、12 種類の材料において回転双晶形成頻度をイオン性および結晶臨界核サイズの観点から系統的に算出した。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およ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。

ナノワイヤにおける回転双晶の形成頻度はイオン性のみならず結晶臨界核サイズに依存することを明らかにした。イオン性が高いほど、また、臨界核サイズが小さいほど回転双晶の形成頻度は高くなることを示し、イオン性が低い材料においては臨界核サイズの増減により、回転双晶の形成頻度が劇的に変化することを示した。また、モンテカルロシミュレーションにより得られた結果から見積もった InAs、InP および GaAs ナノワイヤにおける回転双晶形成頻度の実験値を再現するような臨界核サイズは 2 次元核形成での臨界核半径から見積もった臨界核サイズと定性的に一致した。臨界核サイズを決める主要因子は温度であるが、回転双晶が形成される熱力学的確率も温度に依存し、ナノワイヤの回転双晶形成頻度により決定する結晶構造を制御するにはその材料となるイオン性を考慮した最適な成長温度を選択する必要があることが示唆される。

## 2) III-V 族化合物半導体ナノワイヤの安定な形状および結晶構造

側面が  $\{111\}/\{1\bar{1}00\}$  面および  $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$  面で構成されているナノワイヤモデル (Type 1 および Type 2) を用い、GaP、InP および GaAs の材料において、ナノワイヤの形状および構造安定性を求めた。計算には、表面の寄与を考慮した経験的原子間ポテンシャルおよび表面エネルギーを精度良く算出できる第一原理計算を用いた。

ナノワイヤの直径が小さい場合では Type 1 および Type 2 の W 構造が安定となり、直径が大きいナノワイヤでは Type 2 の ZB 構造が安定となることを示した。Type 1 では計算を行ったすべての直径において ZB 構造は W 構造よりも不安定であったが、Type 2 では直径の増大に伴い、最安定構造が W 構造から ZB 構造へと変化した。Type 1 において W 構造が安定になるという計算結果は VLS 成長法により作製された Type 1 の形状をもつナノワイヤは回転双晶が形成されやすいという実験結果と一致している。また、Type 1 では材料によらず W 構造が安定となることから、構造安定性はイオン性よりも側面の安定性に依存することがわかる。一方、Type 2 では直径が増大するに伴い最安定構造が W 構造から ZB 構造へと変化し、その臨界径は材料によって異なる。この様に材料のイオン性によって安定構造が変わるという傾向は、選択成長法によって作製されたナノワイヤは材料によって様々な結晶構造をとるという実験結果とも定性的に一致している。Type 2 において、構造安定性は側面の安定性よりもイオン性および直径に依存する。Type 1 の ZB 構造が最安定ではなく準安定構造となるのは、Type 1 において W 構造をとる時に側面に現れる  $\{1\bar{1}00\}$  面と ZB 構造をとる時に側面に現れる  $\{111\}$  面の表面エネルギーの差は 1 原子あたり  $-700 \sim -800(\text{meV}/\text{atom})$  にもおよび、極性面である  $\{111\}$  面が無極性面である  $\{1\bar{1}00\}$  面に比べて不安定な表面であるからだと考えられる。一方、Type 2 においては  $\{11\bar{2}0\}$  面と  $\{1\bar{1}0\}$  面の表面エネルギーの差は 1 原子あたり  $-50 \sim -60(\text{meV}/\text{atom})$  であり、 $\{11\bar{2}0\}$  面の方が安定であるが、Type 1 と比較するとエネルギー差は小さく、直径が大きくなるに伴い、バルクの特長 (ZB 構造の安定化) が現れ、ZB 構造が最安定構造となるに至ったと考えられる。

以上の結果から、III-V 族化合物半導体ナノワイヤの結晶構造は、イオン性、臨界核サイズ (温度)、側面の安定性および直径に依存することが明らかとなった。こ

これらの結果は、実験結果と定性的に一致し、ナノワイヤの形状および結晶構造の予測に対する知見を与えるものである。

## 参考文献

- [1] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma, and K. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 745.
- [2] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber, *Nature* **409** (2001) 66.
- [3] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber, *Nature* **415** (2002) 617.
- [4] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, *Advanced materials* **14** (2002) 158.
- [5] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber, *Science* **293** (2001) 1455.
- [6] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, *Advanced materials* **14**, (2002) 158.
- [7] M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science* **279** (1998) 208.
- [8] J. C. Johnson, H.-J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang and R. J. Saykally, *Nature Mater.* **1** (2002) 106.
- [9] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber, *Nature* **421** (2003) 241.
- [10] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4** (1964) 89.
- [11] T. Fukui, S. Ando, and Y. K. Fukai, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1209.
- [12] J. Johansson, L. S. Karlsson, C. P. T. Svensson, T. Mårtensson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, and W. Seifert, *Nature Mater.* **5** (2006) 574.

- [13] J. Johansson, L. S. Karlsson, C. P. T. Svensson, T. Mårtensson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, and W. Seifert, *J. Cryst. Growth*. **298** (2007) 635.
- [14] R. E. Algra, M. A. Verheijen, M. T. Borgström, L. Feiner, G. Immink, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E. P. A. M. Bakkers, *Nature* **456** (2008) 369.
- [15] M. C. Plante and R. R. LaPierre, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 356.
- [16] B. A. Wacaser, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. Samuelson, and W. Seifert, *J. Cryst. Growth* **287** (2006) 504.
- [17] J. Motohisa, J. Noborisaka, J. Takeda, M. Inari, and T. Fukui, *J. Cryst. Growth* **272** (2004) 180.
- [18] K. Ikejiri, J. Noborisaka, S. Hara, J. Motohisa, and T. Fukui, *J. Cryst. Growth* **298** (2007) 616.
- [19] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 1102.
- [20] P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui, *Nanotech.* **16** (2005) 2903.
- [21] F. Glas, J. C. Harmand, and G. Patriarche, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 146101.
- [22] A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenström, and B. J. Ohlsson, *Nature Mater.* **3** (2004) 677.
- [23] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, and K. Ogawa, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 3162.
- [24] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, and T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L275.
- [25] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 5566.
- [26] K. E. Khor and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 3318.
- [27] T. Ito, K. E. Khor, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 9715.

- [28] C. Cheng, R. J. Needs, and V. Heine, *J. Phys. C* **21** (1998) 1049.
- [29] R. T. Sanderson, *Chemical Bonds & Bond Energy* (Academic Press, New York, 1976) 2nd ed.
- [30] T. Ito, *J. Appl. Phys.* **37** (1998) L1217.
- [31] T. Ito and Y. Kangawa, *J. Cryst. Growth* **235** (2002) 149.
- [32] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **45** (1992) R12130.
- [33] J. E. Northrup, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 2015.
- [34] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films* (Academic Press, San Diego, 1992).
- [35] S. B. Zhang and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1343.
- [36] Y. Kangawa, T. Ito, Y. S. Hiraoka, A. Taguchi, K. Shiraishi, and T. Ohachi, *Surf. Sci.* **507** (2002) 285.
- [37] K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito, *J. Cryst. Growth* **301/302** (2007) 862.
- [38] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, and T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 1783.
- [39] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Florida, 1999) 80th ed.

## 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、中村浩次准教授、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。