

修士論文

GaAs 基板上の InAs(111)A  
表面構造に関する理論的研究

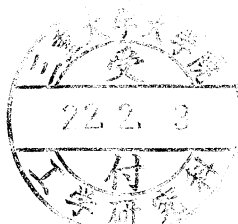
平成 21 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

ナノサイエンス・ナノテクノロジー領域

石牟禮 直生



三重大学大学院 工学研究科

第1章 序論	1
第2章 理論および計算方法	4
2.1 第一原理計算	5
2.1.1 密度汎関数法	6
2.1.2 擬ポテンシャル法	12
2.1.3 表面系を扱うためのモデル	14
2.2 化学ポテンシャル	15
2.2.1 Gibbs の自由エネルギーおよび化学ポテンシャル	15
2.2.2 気相中の化学ポテンシャル	16
2.2.3 As 分子の気相中の化学ポテンシャル	17
2.3 表面構造状態図	21
2.3.1 吸着エネルギー	21
2.3.2 表面構造状態図の作成	22
第3章 格子拘束の表面構造および成長初期過程への影響	23
3.1 InAs(111)A 表面構造	23
3.2 InAs(111)A 表面構造に対する格子拘束の影響	26
3.3 In 原子の吸着の挙動に対する格子拘束の影響	29
3.4 InAs(111)A 成長初期過程に対する格子拘束の影響	31
第4章 InAs/GaAs 界面の表面構造および In 原子の吸着への影響	36
4.1 InAs(111)A めれ層表面構造に対する界面の影響	36
4.2 InAs(111)A めれ層における In 原子の吸着に対する界面の影響	39
4.3 InAs(111)A めれ層の成長初期過程に対する界面の影響	42
第5章 総括	45
参考文献	47
謝辞	49

## 第 1 章 序論

20 世紀の科学技術の発展には、半導体を用いた電子デバイスの発展が大きく影響をおよぼしている。デバイスを構成する半導体は Ge や Si といった単元素半導体の発見を端に、以来様々な性質の材料を求めて発展を遂げてきた。現在は、単元素半導体の他に GaAs や InAs をはじめとする化合物半導体が広くデバイスに利用されている。化合物半導体は、その元素の組み合わせによって多くの種類が存在する。さらに化合物半導体を人工的に組み合わせることによって三元系や四元系の混晶半導体を作り出し、材料となる複数の化合物半導体の性質をもつ材料が開発されてきた。このような半導体材料の性質の進化とともに、それによって作られる様々なフォトリックデバイス、パワーデバイスを用いたツールも大きく発展し、我々の生活にとって非常に重要なものとなっている。

近年は環境意識の高まりとともに身の回りのツールに対して省エネルギー化が強く求められている。そのために、ツールの中心的役割を果たす電子デバイスに対しても更なる高速化、省電力化が求められている。このようなニーズに対して、最近では半導体の材料を選ぶという視点から、半導体で扱う電子の波としての性質すなわち量子力学的効果を電子デバイスへと応用することに注目が集まっている。量子力学的効果を利用するには、ナノスケールの半導体構造を用いることで可能になる。半導体ナノ構造の作製方法としては、半導体薄膜など大きなサイズの半導体を加工してナノ構造を作るトップダウンと呼ばれる方法と、原子・分子単位でナノ構造を成長させて作るボトムアップと呼ばれる方法がある。前者は従来の手法を用いて数十ナノメートルのサイズで制御することができるが、作製に膨大な時間がかかるためナノ構造を大量生産するのは難しいとされる。後者は主に基板表面に格子定数の異なる材料を成長させ、格子不整合に起因するひずみによって半導体を構成する原子そのものがナノ構造を自発的に形成する。そのため、これら自己組織化する系はサイズの均一性や成長速度のゆらぎといった問題はあるが、低コストで大量に作製できると期待されている。

特に半導体ナノ構造が自己組織化する系として、MBE 成長による InAs/GaAs

ヘテロエピタキシャル系が大きな注目を集めている。この系においては成長相の InAs と基板の GaAs との間には約 7 % の格子不整合があり、これに起因するひずみによって基板の面方位ごとに様々な形状の量子ドットが形成される。たとえば基板に GaAs (001) を用いると、成長相の InAs は Stranski-Krastanov (S-K) 成長モードと呼ばれる成長形式をとる。この成長モードは、成長初期はひずみを内包しつつも基板に整合した“ぬれ層”として 2 次元成長するが、臨界膜厚とよばれるある一定の膜厚を超えると 3 次元島を自己形成する。この 3 次元島は量子ドットと呼ばれ、電子を 3 次元に閉じ込めることが可能になり、電子の状態密度がデルタ関数的になるため、鋭い発光ピークを持つ量子ドットレーザー<sup>[1]</sup>や、電子 1 つ 1 つを制御する単電子トランジスタ<sup>[2]</sup>への応用が期待される。また、基板に GaAs(111)A を用いると、InAs は成長膜内に Stacking-fault tetrahedron(SFT)と呼ばれる半導体ナノ構造<sup>[3]</sup>を形成し、量子ドットとしての応用が期待されている。SFT は図 1 に示すように積層欠陥面(face)による四面体の形状をしており、そのサイズは InAs 成長膜の膜厚に依存し、膜厚によってそのサイズも制御することが可能となっている。

これらのナノ構造は経験的に作製することが成功しているものの、一方でその形成要因やプロセスの理論的検討は非常に少ないのが現状である。Ito らは GaAs(001)における In 原子の最安定吸サイトの検討<sup>[4]</sup>によって In 原子の安定吸着サイトは Ga 原子と同じであることを明らかにし、また、Taguchi らは InAs(111)A の安定表面構造や In 原子および As 原子の吸着・脱離に関する検討<sup>[5]</sup>によって、InAs と GaAs では表面構造は同じだが In 原子の安定吸着サイトが異なることを明らかにした。以上の理論的検討は表面構造や吸着原子の挙動に関して実験による結果とよく一致しているが、これらは第一原理計算すなわち絶対零度(0 K)における条件下での理論的検討であり、実際の MBE 成長において大きな影響を与える温度や有効分子線圧力(Beam equivalent pressure : BEP)が考慮されてない。これら実験条件を考慮した InAs/GaAs 系に対する表面構造や吸着原子の挙動に対する理論的検討は未だなされていない。

そこで、本研究では格子不整合ヘテロエピタキシャル系において成長初期に形成されるぬれ層がナノ構造の自己組織化に大きく影響を与えていると考え、SFT を形成する InAs/GaAs(111)A 系における InAs ぬれ層に注目し、基板による

成長面への格子拘束の影響と成長層の原子とは異なる基板原子の影響の観点から、表面構造と In 原子の吸着サイトの検討を行う。

本論文は、6 章からなる。本章「序論」ではヘテロエピタキシャル成長における量子構造の研究動向について外観し、本研究の目的を示した。第 2 章「理論および計算方法」では、MBE 成長条件に対応した表面構造状態図、および原子の吸着・脱離を議論する手法として、第一原理全エネルギー計算と化学ポテンシャルについて説明する。第 3 章「格子拘束の表面および成長初期過程への影響」では、ひずみの無い InAs(111)A と格子拘束を与えた InAs(111)A ぬれ層における表面構造および In 吸着原子の吸着サイトを示し、In 吸着原子の挙動および成長初期過程への格子拘束の影響について議論する。第 4 章「InAs/GaAs 界面の表面構造および In 原子の吸着への影響」では、GaAs(111)A 基板を含む InAs 系において、膜厚ごとに表面構造および In 吸着原子の吸着サイトを比較し、InAs(111)A ぬれ層の成長初期過程に対する InAs/GaAs 界面の影響について議論する。第 5 章「結論」では以上の結果を総括する。

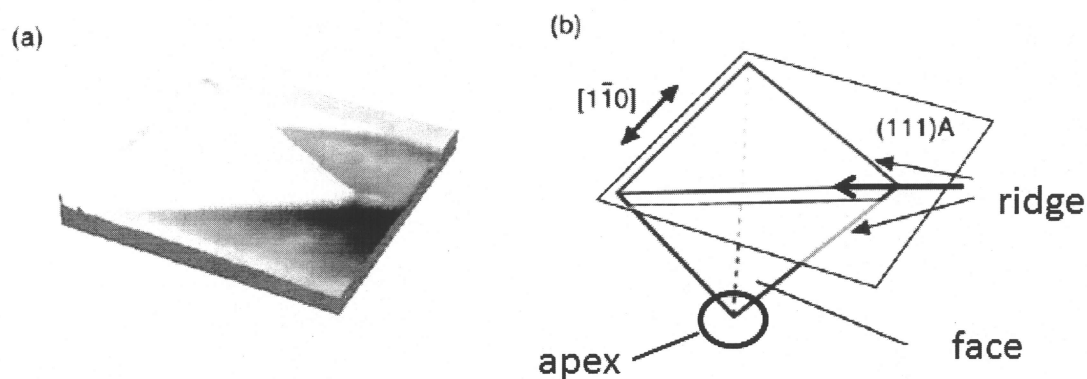


図 1 InAs-SFT の STM 像(a)と模式図(b)。

## 第 2 章 理論および計算方法

本章では本研究で用いる計算手法を説明する。計算科学的手法には大きく分けて、「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扱うため、原子核や電子といった電子的寄与はさほど問題にしない。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として扱い、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、本研究で扱う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、表面構造や原子の表面への吸着や脱離について、かなり正確に評価することが可能である。

本研究では、電子的寄与の影響が大きい  $\text{InAs}(111)A$  および  $\text{InAs/GaAs}(111)A$

といった様々な再構成表面の系や界面を含む系を扱うため、主に「電子レベルからの計算手法」である第一原理計算を用いる。以下に本研究の手順を示す。実験条件（温度、BEP）に対応する安定表面構造の検討するために、温度と BEP に対応する表面構造状態図を用いる。表面構造状態図は第一原理計算により求められた全エネルギーと、温度と BEP の関数として求められる気相中の化学ポテンシャルを用いて、様々な再構成表面の構造安定性を比較することで決定する。In 原子吸着サイトの検討は In 原子が吸着する前と吸着後の系の全エネルギーのエネルギー利得により決定する。次節より、本研究で用いる計算方法について詳細に説明を行う。

## 2.1 第一原理計算

第一原理計算の目的は粒子性と波動性の両方をもっている電子の結晶中での振る舞いをできるだけ正確に調べることである。電子は式(2.1)に示すディンガー方程式に従うことが知られている。

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

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

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

で表される。ここで、原子単位とは計算の簡略化のために電子の静止質量  $m=1[\text{a.u.}]$ 、電気素量  $e=1[\text{a.u.}]$ 、プランク定数  $\hbar=1[\text{a.u.}]$  となるように長さ、電荷などの単位を規格化した単位系である。原子単位では長さの基準  $1[\text{a.u.}]$  は  $1[\text{a.u.}]=0.529[\text{\AA}]$ 、エネルギーの基準  $1[\text{a.u.}]$  は  $1[\text{a.u.}]=27.211[\text{eV}]$  である。本研究で扱う多原子から構成される薄膜のような多電子系では、電子の反対称性の性質によりシュレディンガー方程式が非常に複雑になる。そこで、多電子系の方

程式を解くことはせずに、ある近似のもと、数値的に解く手法がとられている。多電子系における近似法は主に 2 つある。1 つは、ハートリ・フォック (Hartree-Fock) 法と呼ばれており、電子の多体波動関数を 1 つのスレーター行列式で近似する方法である。ハートリ・フォック法は主に量子化学の分野で用いられている。もう 1 つの近似法は、電子系のエネルギーが全電子密度に依存すると考え、エネルギーが最小となる電子密度を求め、その電子密度におけるシュレディンガー方程式を解く密度汎関数法である。密度汎関数法は Hohenberg と Kohn によって提唱され、Kohn と Sham によって定式化された<sup>[6,7]</sup>。この手法は金属、半導体などの物質に対し用いられている。以下に、本研究で用いた密度汎関数法および擬ポテンシャル法について説明する。

### 2.1.1 密度汎関数法

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

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

以上の定理を基に Kohn と Sham によって、基底状態にある多電子系の全エネルギーは電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数として以下の式 (2.3)、(2.4)

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

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

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$  は全電子密度で、式 (2.3) の各項は第 1 項から順に電子間相互作用のない系での運動エネルギー、外場ポテンシャル  $v_{ext}(\mathbf{r})$  によるエネルギー、電子間クーロン相互作用エネルギーであり、最後の項が

電子の反対称性による交換相互作用および他の全ての寄与を含む交換相関エネルギーである。基底状態の電子密度は式(2.3)が最小となる条件から求められる。

次に、全電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  についての系の基底状態の全エネルギー  $E[\rho]$  の変分をとることで、1電子方程式の導出を行う。すなわち、 $N$  電子系における制約条件

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

のもとで、

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

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

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

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

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

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

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

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

であり、交換相関ポテンシャルと呼ばれる。

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

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

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

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

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

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \tag{2.13}$$

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

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

のように分割する。

交換部分  $\varepsilon_x(\rho)$  は、

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

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

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

となる。

一方、相関部分  $\varepsilon_c(\rho)$  については、多くの局所密度関数に対する計算に対しては、Ceperley と Alder による量子モンテカルロ法に基づく計算結果を解析的にフィットしたものが用いられている [8,9]。本研究においてもこれを用いる。Perdew と Zunger によると、低い電子密度における極限 ( $r_s \gg 1$ ) においては

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

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

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

で定義される。パラメータ  $\gamma$ 、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$  の値を表 2.1 に示す。さらに、式 (2.12)~(2.14) を用いることにより、相関ポテンシャル  $v_c(\mathbf{r})$  は次式で表される。

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

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

$$\varepsilon_c(\rho) = A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, \quad (2.20)$$

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

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

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

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

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), d\rho/d\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

のように電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  とその密度勾配  $d\rho/d\mathbf{r}$  の汎関数として表される。この近似では、一様電子ガスでない場合の交換相関項も扱うことができるので、局所密度近似法よりも近似の信頼性は高くなっている。本研究では、Perdew、Burke、Emzerhof が提案し、研究者らの頭文字と発表年から PBE96 と呼ばれる GGA 法を用いた。[10,11]

表 2.1 一様な電子ガスに対しての Ceperley-Alder による量子モンテカルロ計算結果から得られたフィッティングパラメータ [8]。

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

## 2.1.2 擬ポテンシャル法

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

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

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

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

次に、擬ポテンシャルについて説明する。擬ポテンシャルとは、原子核とイオン芯をひとまとめに考えた擬原子と価電子の相互作用ポテンシャルである。擬ポテンシャルを用いる動機は、激しく振動する内殻状態の波動関数を平面波展開する場合、非常に多くの平面波が必要になるためである。内殻にある電子状態は、結晶であっても孤立原子であってもほとんど変わらない。実際に固体の性質を決めているのは電子全体ではなく価電子である。初期の擬ポテンシャルは、実験データを利用するなど半経験的なものであったが、Hamann らによって提案された擬ポテンシャルは実験データを使わない非経験的な Ge の擬ポテンシャルであった[12]。この擬ポテンシャルはノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれる。ノルム保存擬ポテンシャルは内殻の外の領域  $r > r_c$  ( $r_c$  は内殻領域の半径) では価電子状態の真の波動関数に一致し、 $r < r_c$  では節(node)をもたない波動

関数を与える。また、有効 1 電子ポテンシャルを求めたとき、 $r > r_c$  の領域では真のポテンシャルに一致しなければならない。そのためには、 $r < r_c$  での擬波動関数  $\psi_{ps}(r)$  のノルムが真の波動関数  $\psi_t(r)$  のノルムと一致していることが静電ポテンシャルを正しく与えるには必要である。したがって、ノルム保存擬ポテンシャルは次の条件を満足しなければならない。

1. 価電子状態の波動関数が  $r < r_c$  で節をもたない。

2.  $r \geq r_c$  では  $\psi_{ps}(r) = \psi_t(r)$ ,

3. ノルム保存の条件  $\int_{r < r_c} d^3r |\psi_{ps}(r)|^2 = \int_{r < r_c} d^3r |\psi_t(r)|^2$ ,

しかしながら、B、C、N、O といった第二周期の元素では 2s、2p 軌道が、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、これらの価電子軌道における電子は原子核周辺に強く局在しているために平面波基底では非常に高い周波数成分まで必要となり、計算量が膨大となる。そこで、ノルム保存の条件を厳格に適用しないことによって、高い周波数成分を必要としない擬ポテンシャルが利用されている。この擬ポテンシャルは超ソフト擬ポテンシャルと呼ばれている。本研究では、In、Ga、As のポテンシャルについてはノルム保存擬ポテンシャルを使用する<sup>[13]</sup>。

### 2.1.3 表面系を扱うためのモデル

表面系の電子状態計算では、バルクの場合とは異なり、垂直方向に関しての並進対称性が破れており、さらに再構成された表面構造特有の電子状態をとる。そのためブロッホの定理が使えない。これを回避するための計算モデルとして周期スラブ模型(repeated-slab model)が使われている。周期スラブ模型は、薄膜模型とも呼ばれる。表面平行方向に関しては周期性をもった無限系のブロッホの定理を用いる。垂直方向に関しては、十分な膜厚のスラブを表面垂直方向にある程度の距離をおいて配置することにより、表面垂直方向に仮想的な周期性を課す。このようにして、表面垂直方向にもブロッホの定理が適用できるようにすることで、表面構造の最適化計算や表面系のバンド構造計算が可能となる。図 2.1(a)に周期スラブ模型の模式図を示す。図 2.1 中の太線で示した領域がユニットセルを示しており、周期境界条件を用いている。

しかしながら、 $\text{InAs}(111)A$  などの極性半導体表面の研究に周期スラブ模型を用いる場合、次のような問題点がある。

1. スラブの表面から反対側の表面へ電荷移動が起こる。
2. 2つの表面がスラブを通じて相互作用する。

この問題点を解決する手法として、周期スラブ模型の下端を仮想水素原子(非整数個の電荷)で終端する手法がある<sup>[14]</sup>。こうすることで下端水素側を仮想的なバルクとして取り扱うことができる。さらに、水素終端することにより計算時間を短縮できるという利点もある。図 2.1(b)に水素終端を行った周期スラブ模型の模式図を示す。

本研究で用いた計算モデルには1層の水素終端、および9~[Å]の真空層をユニットセルとする周期スラブ模型を用いた。ただし、水素終端に用いた水素は原子番号0.75の擬似水素である。また、水素層とそれに接する1分子層の原子を固定し、他の原子は3次元に緩和をさせることで、表面系の計算とした。

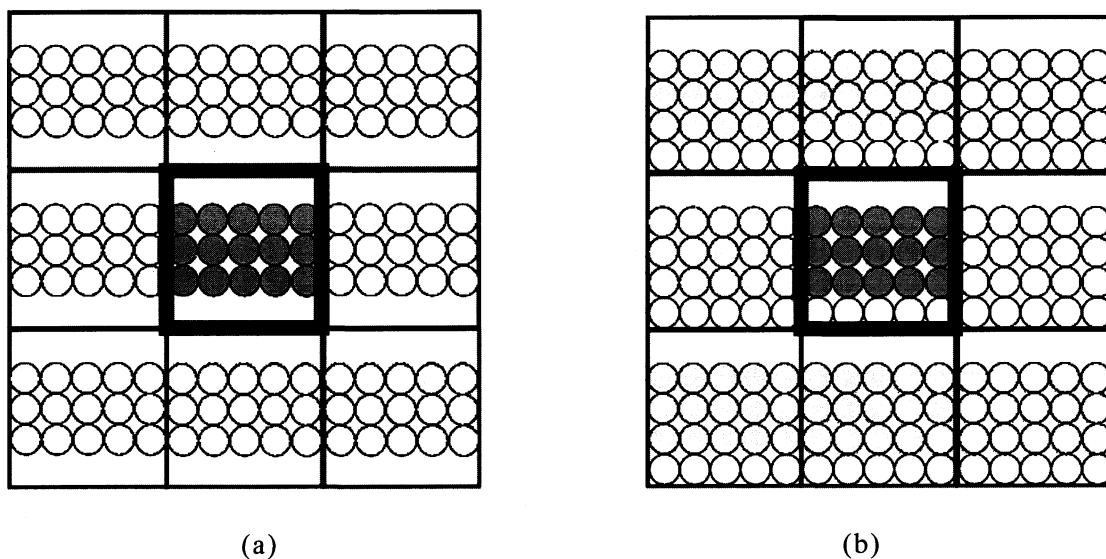


図 2.1 (a)周期スラブ模型 (b)水素終端を考慮した周期スラブ模型。

## 2.2 化学ポテンシャル

本研究では、実験条件に対応した表面構造の安定性を議論するのに全エネルギーおよび気相中の化学ポテンシャルにより決定される表面構造状態図を用いた。また、同じく系の全エネルギーと化学ポテンシャルを用いて吸着エネルギー算出し、表面に対する原子の吸着を議論した。ここでは、化学ポテンシャルの定義と成長条件（温度、BEP）を考慮することを可能とした気相中の化学ポテンシャルについて説明する。

### 2.2.1 Gibbs の自由エネルギーおよび化学ポテンシャル

表面は気相とバルクとの境界であるため、気相との間で粒子、すなわち原子の受け渡しが起こり得る。表面で気相の雰囲気と熱平衡にある場合には、表面構造の安定性は表面原子の化学ポテンシャルに依存する。したがって、表面構造の安定性を議論するために、Gibbs の自由エネルギーから導出される化学ポ

テンシタルを考慮する必要がある。

熱力学ポテンシャルの 1 つである Gibbs の自由エネルギー  $G$  は次のように定義されている。

$$G = U + pV - TS, \quad (2.24)$$

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。系に存在する物質に  $i=1, 2, \dots$  と名前をつけ、物質  $i$  の量を  $n_i$  とする。物質  $n_i$  は、モル数として扱う場合もあれば、粒子数として扱う場合もある。物質  $i$  に対する化学ポテンシャル  $\mu_i$  は、Gibbs の自由エネルギー  $G$  を物質  $i$  の量  $n_i$  に関して微分したものであると定義されている。

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}, \quad (2.25)$$

### 2.2.2 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、この方法は絶対零度という条件下における全エネルギー計算に基づく議論であり、MBE 成長において大きな影響を与える温度や BEP 等の条件に対応した議論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、物質は気相中においても式(2.24)の Gibbs の自由エネルギーを持つ。ここで、本研究では原子レベルにおけるエネルギー計算を用いた検討であるため、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 原子あ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  $\mu_{gas}$  を用いる。InAs/GaAs 系を構成する原子のうち In 原子、Ga 原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、それぞれ以下の式で表される。

$$\mu_{In-gas} = -k_B T \ln \left( \frac{k_B T}{p_{In}} \times g \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right), \quad (2.26)$$

$$\mu_{Ga-gas} = -k_B T \ln \left( \frac{k_B T}{p_{Ga}} \times g \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right). \quad (2.27)$$

ここで  $k_B$ 、 $T$ 、 $g$ 、 $p$ 、 $m$ 、 $h$  はそれぞれボルツマン定数、絶対温度、電子の基底状態に存在する量子重度、BEP、原子(分子)の質量、プランク定数である。

### 2.2.3 As 分子の気相中の化学ポテンシャル

MBE 成長では As 分子を材料とする場合、As は  $As_2$  もしくは  $As_4$  として基板表面に供給されるため、それぞれの場合に分けて気相中の化学ポテンシャルを考える必要がある。

$As_2$  分子の気相中の化学ポテンシャルは量子統計力学により以下の式で与えられる。

$$\mu_{As_2-gas} = -k_B T \ln \left( \frac{g k_B T}{P_{As_2}} \times \zeta_{trans} \times \zeta_{rot} \times \zeta_{vibr} \right), \quad (2.28)$$

$$\zeta_{trans} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (2.29)$$

$$\zeta_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}, \quad (2.30)$$

$$\zeta_{vibr} = \left( 1 - \exp \left( \frac{-h\nu}{k_B T} \right) \right)^{-1}. \quad (2.31)$$

$\zeta_{trans}$ 、 $\zeta_{rot}$ 、 $\zeta_{vibr}$  はそれぞれ並進、回転、振動を表す分配関数である。ここで  $I$ 、 $\sigma$ 、 $\nu$  は慣性モーメント、回転子の対称因子であり、慣性モーメント  $I$  は換算質量  $m_I$  及び  $As_2$  の回転半径  $r$  を用いて

$$I = m_I \left( \frac{r}{2} \right)^2, \quad (2.32)$$

で与えられる。As<sub>2</sub> 分子の回転半径  $r$  および振動数  $\nu$  の値には、非経験的分子起振計算により見積もられた値 ( $r=1.0621 \text{ \AA}$   $\nu=446 \text{ cm}^{-1}$ )<sub>[15]</sub> を使用した。

これに対し As<sub>4</sub> 分子の化学ポテンシャルは以下の式で示される。

$$\mu_{As_4} = -k_B T \ln \left( \frac{g k_B T}{P_{As_4}} \times \zeta_{trans} \times \zeta_{rot} \times \zeta_{vibr} \right), \quad (2.33)$$

$$\zeta_{trans} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.34)$$

$$\zeta_{rot} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_B k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_C k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.35)$$

$\sigma$  は As<sub>4</sub> 分子が正四面体構造をとることから 12 とした<sub>[16]</sub>。 $I_A$ 、 $I_B$ 、 $I_C$  は主慣性モーメントである。主慣性能率は、As<sub>4</sub> 分子に対して任意に x,y,z 軸をとった場合の慣性モーメントである。そのため、図 3.2 のように x,y,z 軸をとると各軸に対する慣性モーメントは等しくなるので以下の式で表すことができる。

( $r=1.2175 \text{ \AA}$ )

$$I_{A,B,C} = m_I r^2, \quad (2.36)$$

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

$$\zeta_{vibr} = \prod_{i=1}^6 \sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{E_n}{k_B T}}, \quad (2.37)$$

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h \nu, \quad (2.38)$$

$$\zeta_{vibr} = \prod_{i=1}^6 \frac{e^{\frac{\frac{1}{2} h \nu_i}{k_B T}}}{1 - e^{\frac{-h \nu_i}{k_B T}}}. \quad (2.39)$$

と書き換えられる。

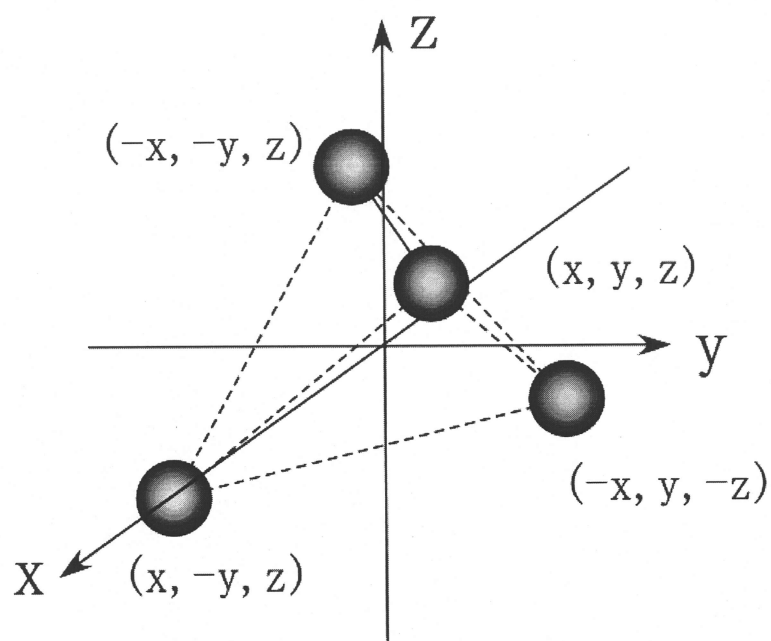


図2.2  $\text{As}_4$  正四面体構造

座標の $(x,y,z)$ は、任意の値とする。

ここで、正四面体構造の振動モードは  $A_1$ 、 $T_2$ 、 $E$  の 3 種類あり、それらを図 3.2 に示す。図から正四面体構造の振動モードは  $A_1$  は 1 つ、 $T_2$  は 3 つ、 $E$  は 2 つあるので、式(3.4.7)は式(3.4.8)のように表される。

$$\zeta_{vibr} = \left( \frac{e^{\frac{1}{2}h\nu(A_1)/k_B T}}{1 - e^{-h\nu(A_1)/k_B T}} \right) \times \left( \frac{e^{\frac{1}{2}h\nu(T_2)/k_B T}}{1 - e^{-h\nu(T_2)/k_B T}} \right)^3 \times \left( \frac{e^{\frac{1}{2}h\nu(E)/k_B T}}{1 - e^{-h\nu(E)/k_B T}} \right)^2, \quad (2.40)$$

式(3.4.8)における  $\nu(A_1)$ 、 $\nu(T_2)$ 、 $\nu(E)$  は、 $As_4$  分子の振動数であり、実験結果<sup>[17][18]</sup>より  $\nu(A_1)=340[cm^{-1}]$ 、 $\nu(T_2)=250[cm^{-1}]$ 、 $\nu(E)=200[cm^{-1}]$  とした。

本研究では気相状態の化学ポテンシャルと第一原理計算によって得られた基板表面の原子の化学ポテンシャル（表面エネルギー）を比較することにより、原子の表面への吸着、脱離を議論する。

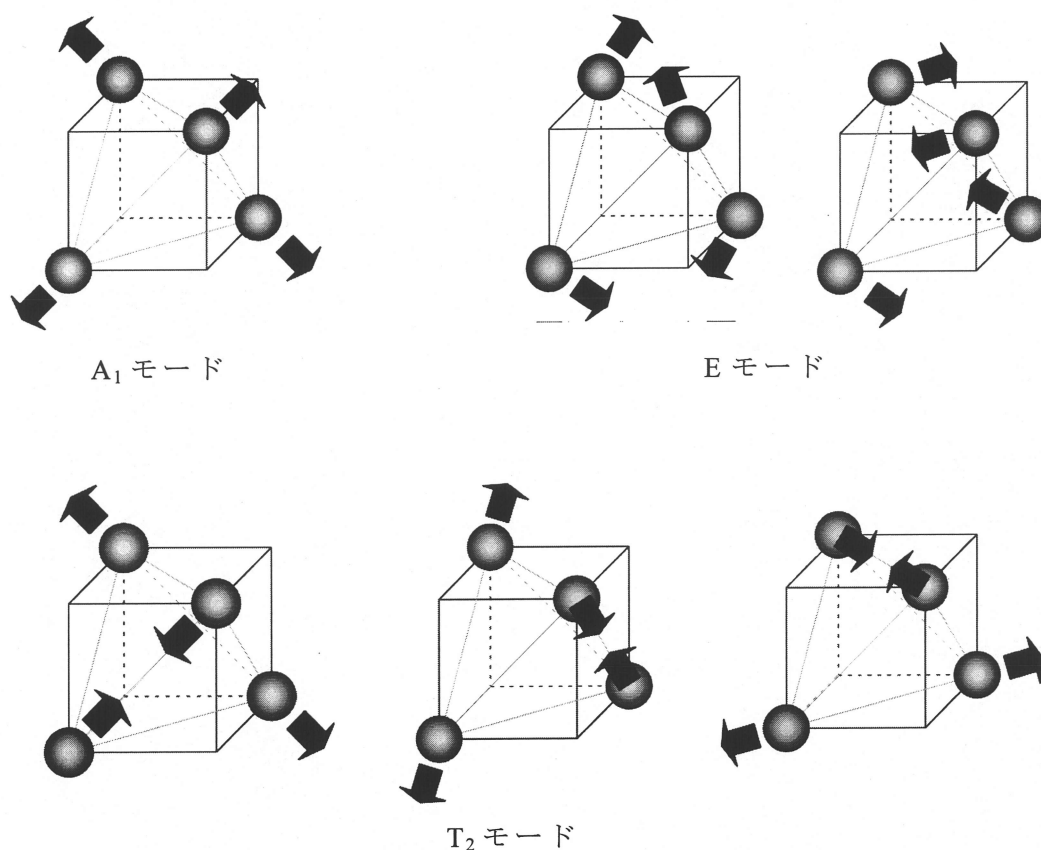


図2.3  $As_4$ 分子の振動モード。

## 2.3 表面構造状態図

本研究では、前述の気相中の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{gas}}$  と第一原理計算により決定される原子の吸着エネルギー  $\mu_{\text{solid}}$  を比較することで、成長条件(温度、BEP)を考慮した表面構造状態図を作成した。ここでは吸着エネルギーの決定と、表面構造状態図の作成方法について説明する。

### 2.3.1 吸着エネルギー

吸着エネルギー  $\mu_{\text{solid}}$  は原子(分子)が外部から固体表面に吸着し、安定化されたときに発生するエネルギー利得であり、式(2.41)から求めた。 $E_{\text{吸着後}}$ 、 $E_{\text{吸着前}}$ 、 $n_{\text{In(As)}}$ 、 $\mu_{\text{In(As)}}$  はそれぞれ吸着後の全エネルギー、吸着前表面の全エネルギー、In(As)吸着原子の数、In(As)原子の固相の化学ポテンシャルである。ここで、固相の化学ポテンシャルは第一原理計算により、バルクにおける1原子あたりの全エネルギーを採用した。また、図に吸着エネルギーの概念図を示す。

$$\mu_{\text{solid}} = E_{\text{吸着後}} - (E_{\text{吸着前}} + n_{\text{In}}\mu_{\text{In}} + n_{\text{As}}\mu_{\text{As}}). \quad (2.41)$$

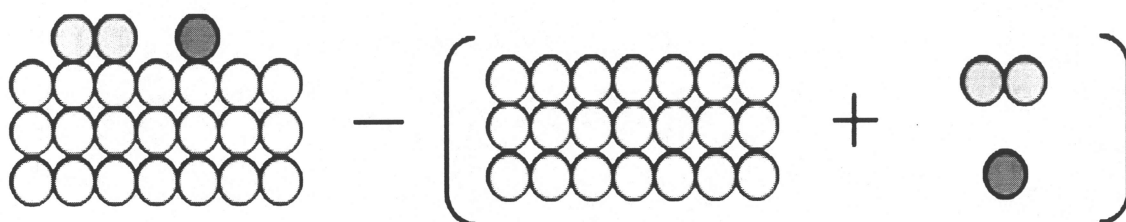


図 2.4 吸着エネルギーの概念図。

### 2.3.2 表面構造状態図の作成

成長条件(温度、BEP)を考慮した表面構造状態図は 2.2.3 節で示した気相中の化学ポテンシャルと式(2.41)で示した吸着エネルギーを比較することにより決定した。図 2.5 に示すように  $\mu_{\text{solid}} < \mu_{\text{gas}}$  となる成長条件においては吸着が起こる、すなわち原子の吸着した表面構造が安定であり、 $\mu_{\text{solid}} > \mu_{\text{gas}}$  となる成長条件では原子の吸着していない表面構造が安定となる。

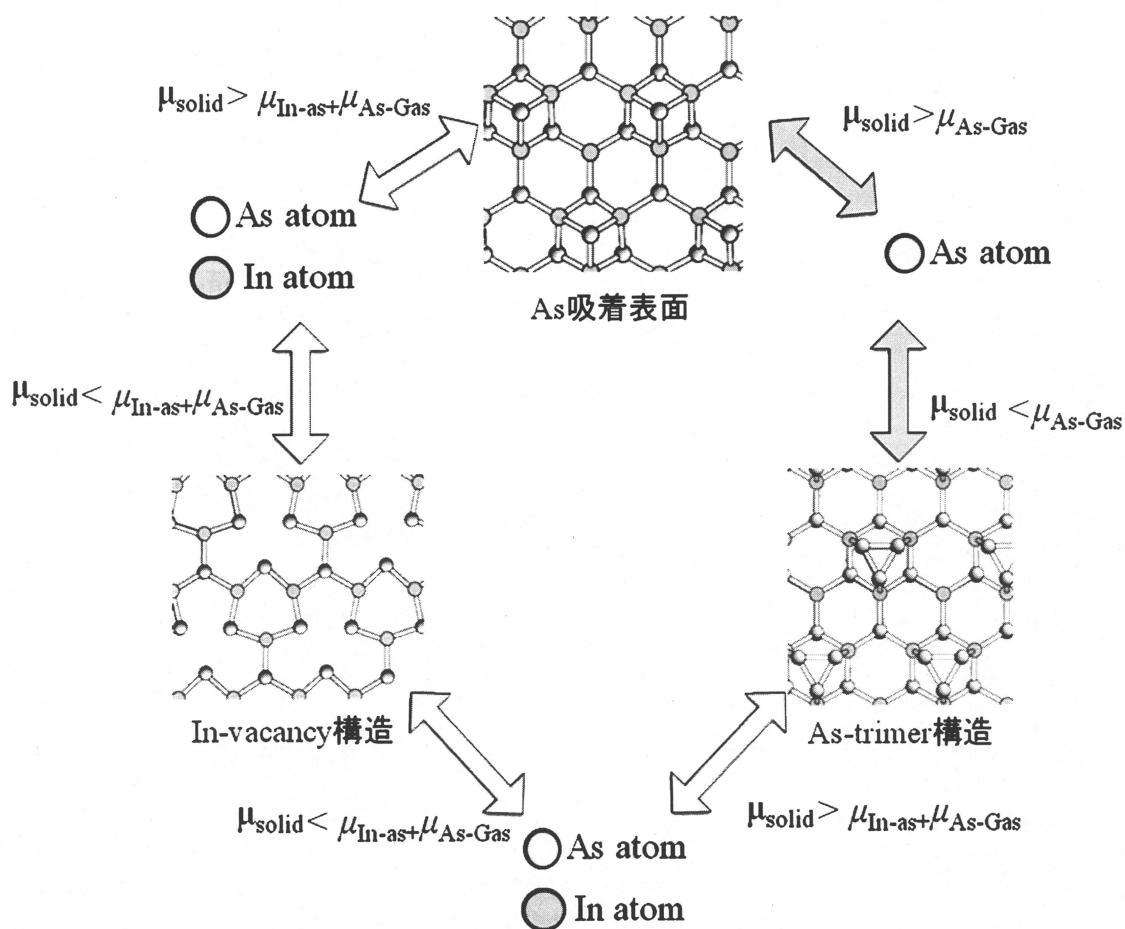


図 2.5 InAs(111)A における安定表面構造の決定条件。

## 第3章 格子拘束の表面構造および 成長初期過程への影響

本章では格子不整合ヘテロエピタキシャル系の特徴として、基板と成長相の格子定数差に起因する格子拘束に注目する。まずは、格子拘束をもたない InAs(111)A (以下 InAs-F) の表面構造状態図を作成し、成長条件下における安定な表面構造を決定する。次に、GaAs 基板を想定して、GaAs の面内格子定数を用いて格子拘束を与えた InAs(111) A ぬれ層 (以下 InAs-W) に対する表面構造状態図を作成し、格子拘束の表面構造への影響を検証する。また、各系における In 原子の吸着エネルギーを求め、吸着原子の表面での挙動および成長初期過程への格子拘束の影響についても検討する。

### 3.1 InAs(111)A 表面構造

InAs-F に関して、これまでに STM による観測から常に  $(2 \times 2)$  の周期をもった表面構造を保ちながら成長していくことが確認されている<sup>[19]</sup>。本研究では InAs(111)A の表面構造として、同じ III - V 族半導体の GaAs との類似性から、図 3.1 に示す三つの表面構造を対象に安定な表面構造を検討する。図 3.1(a) に示す In-vacancy 構造は  $(2 \times 2)$  周期の理想表面での最表面の In 原子が一つ取り除かれた表面構造である。また、図 3.1(b) の As-adatom 構造は  $(2 \times 2)$  周期の理想表面あたり一つの As 原子が、図 3.1(c) の As-trimer 構造は  $(2 \times 2)$  周期の理想表面あたり三つの As 原子が三量体(trimer)として吸着した表面構造である。これらの表面構造は表面ダングリングボンド中の電子を勘定するだけで、安定性を議論できるエレクトロンカウンティング(EC)則<sup>[20]</sup>を満たしている。ここで EC 則について説明する。本研究で扱う InAs は  $sp^3$  混成軌道(Hybridized orbital)を形成し、In 原子と As 原子の  $sp^3$  混成軌道のエネルギー差から、In のダングリングボンド中の電子が As のダングリングボンドへと移動する。このとき In のダングリングボンドが完全に空となり、As のダングリングボンドが完全に電子で満たされるときに表面が安定化する。今回考慮した図 3.1 の三つの表面構造は EC 則を満たすことから InAs(111)A においても成長中に安定な表面構造として出現することが考えられる。

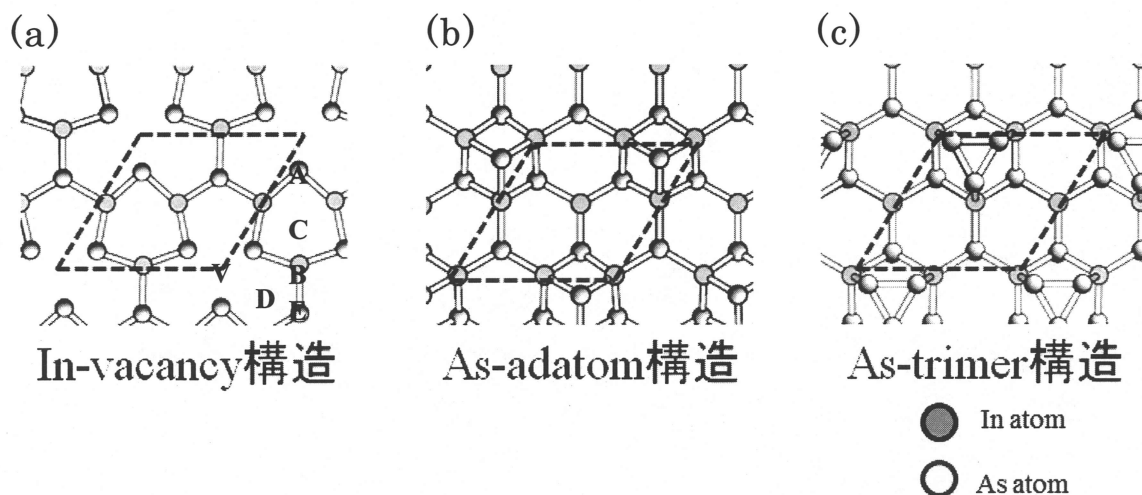


図 3.1 本研究で用いた InAs(111)A の各表面構造。破線は表面構造の  $(2 \times 2)$  周期を示し、1 辺の長さは  $\sqrt{2}a$  である。

これらの表面に対する InAs-F の表面構造状態図を図 3.2 に示す。ここで、横軸は As の BEP[torr]、縦軸は温度[K]を示す。また、本研究では In の BEP を一般的な III-V 族半導体の MBE 成長で用いられる  $1 \times 10^{-7}$ [torr]とした。InAs-F の安定な表面構造は供給源料として  $\text{As}_2$  を考慮した場合、図 3.2(a)より 545[K]～675[K]以上の温度域で In-vacancy 構造が安定な表面構造となり、545[K]～675[K]以下の温度域で As-trimer 構造が安定な表面構造であることがわかる。また、供給源料として  $\text{As}_4$  を考慮した場合は図 3.2(b)より 508[K]～585[K]以上の温度域で In-vacancy 構造が安定な表面構造となり、493[K]～585[K]以下の温度域で As-trimer 構造が安定な表面構造となる。また、 $\text{As}_4$  の BEP が  $10^{-10}$ [torr]という低 As 圧の条件においては、数 K の温度域においては As-adatom 表面も安定な表面構造として出現することを示している。

この表面構造状態図を実験結果と比較する。Yamaguchi らの MBE 成長によって成長させた InAs(111)A に対する STM 観測<sup>[21]</sup>によると、 $\text{As}_4$  を用いて成長温度 750[K]で成長させた InAs-F の表面構造は In-vacancy 構造であることが確認されている。この結果と比較すると、図 3.2(b)において破線で示す温度 750[K]では In-vacancy 構造となることが示されており、これは本研究の計算手法の妥当性を示すものである。

また、図 3.2 は供給源料として  $\text{As}_2$  と  $\text{As}_4$  を用いた場合では表面構造状態図

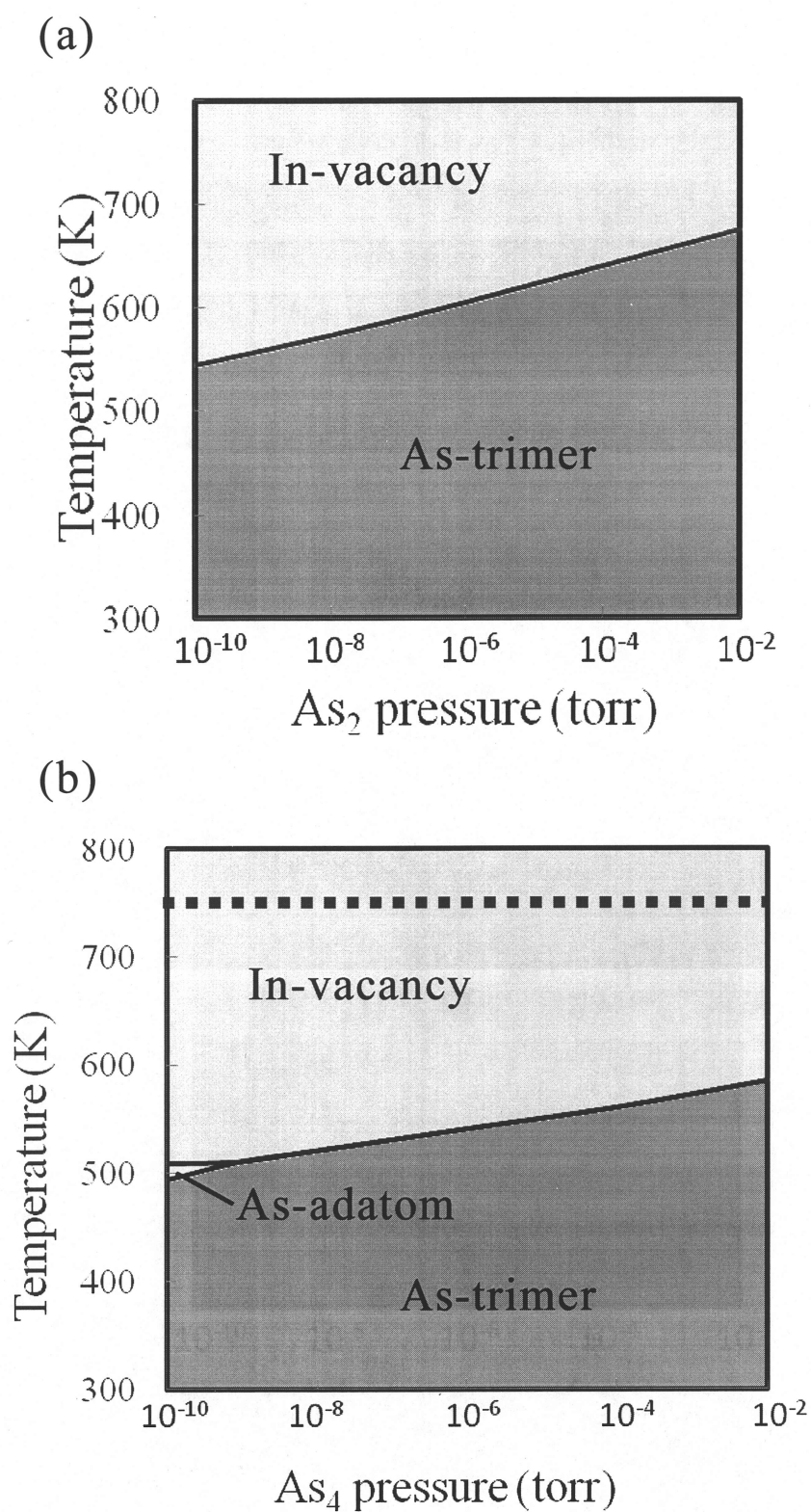


図 3.2 InAs-F の(111)A に対する表面構造状態図。

図中破線は実験温度(750[K])を示す。

が異なることも示している。その理由としては、 $\text{As}_2$  分子と  $\text{As}_4$  分子では  $\text{As}_4$  分子の方が安定であることから、同じ BEP においては  $\text{As}_4$  を用いた方が As 原子は表面から脱離しやすいと考えられる。このことから、成長に  $\text{As}_4$  を用いた場合は、 $\text{As}_2$  を用いた場合に比べて In-vacancy 構造と As-trimer 構造の安定領域の境界が、より低い温度域をとる結果になったと説明できる。

### 3.2 InAs(111)A 表面構造に対する格子拘束の影響

InAs-W の表面構造を検討するために、本研究では図 3.1 の三つの表面構造に対して GaAs の面内格子定数を持つ表面モデルを採用した。図 3.3 に InAs-W に対する表面構造状態図を示す。InAs-W の安定な表面構造は供給原料に  $\text{As}_2$  を用いた場合、図 3.3(a)より 525[K]~655[K]以上の温度域では In-vacancy 構造が安定な表面構造となり、525[K]~655[K]以下の温度域では As-trimer 構造が安定な表面構造となる。また、供給原料に  $\text{As}_4$  を用いた場合は図 3.3(b)より 480[K]~560[K]以上の温度域で In-vacancy 構造が安定となり、480[K]~560[K]以下の温度域で As-trimer 構造が安定な表面構造となる。このことより、InAs/GaAs(111)A 系の MBE 成長における成長温度域 723[K]~773[K]<sub>[22,23]</sub>では、供給原料によらず InAs-W においては In-vacancy 構造が安定な表面構造であることがわかる。

次に、InAs-F と InAs-W に対する表面構造状態図を比較し InAs(111)A の表面構造に対する格子拘束の影響を検討する。図 3.2 と図 3.3 を比較すると、InAs-W における In-vacancy 構造が安定となる領域が、InAs-F より温度にして約 30[K]程度拡大していることがわかる。このような表面構造状態図の差異は、InAs-W の In-vacancy 構造と As-trimer 構造における格子拘束に起因するひずみの緩和によって説明できる。本研究では InAs-W の表面モデルとして前述のように GaAs の面内格子定数を用いているため、面内方向に圧縮した InAs 表面モデルと見なすことができる。このように圧縮を与えたモデルでは、エネルギーの最適化の過程で圧縮によるひずみを緩和するように原子の位置が最適化される。そこで、ひずみ緩和の様子を調べるために In-vacancy 構造と As-trimer 構造に対して、InAs-F における成長方向および面内方向の原子配置と InAs-W におけるそれらを比較する。その結果、成長方向の原子配置としては InAs-F と InAs-W におけ

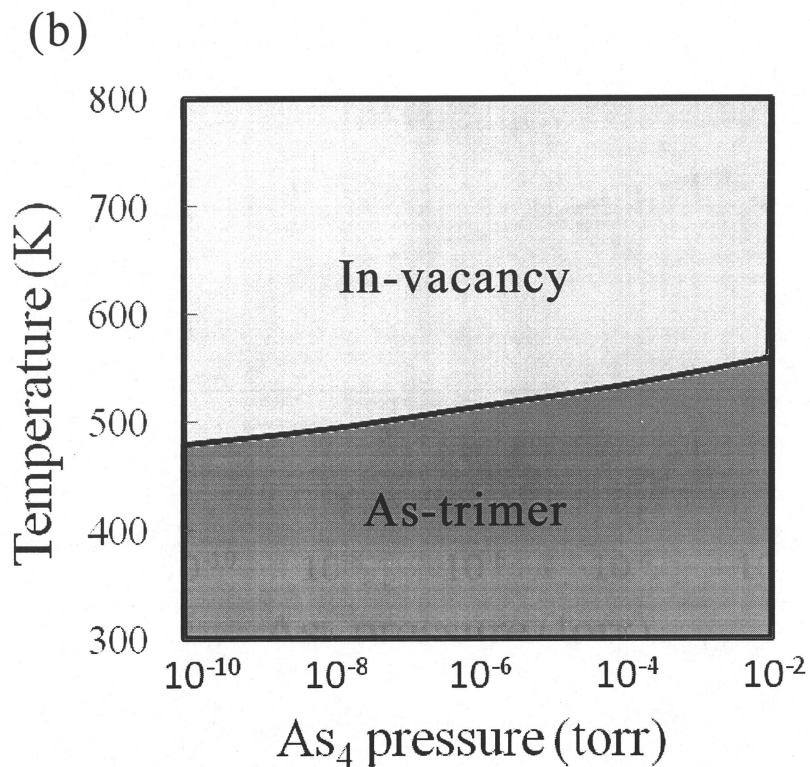
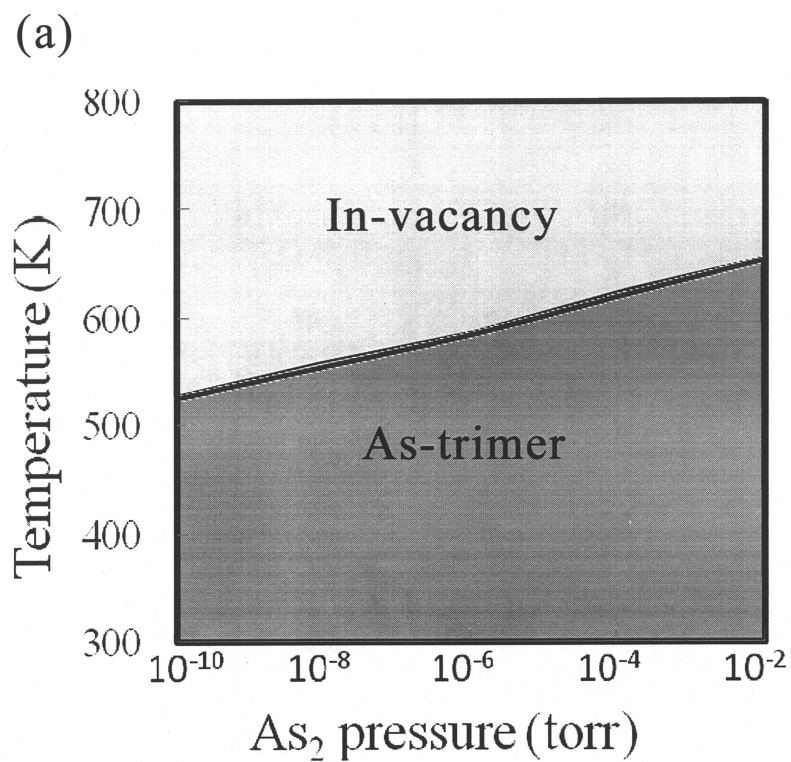


図 3.3 InAs-W の(111)A ぬれ層に対する表面構造状態図。

る各構造間での差は膜厚、層間距離ともに 1 % 程度の差であることがわかった。一方、面内方向では In-vacancy 構造の Vacancy 近辺において原子配置に大きな差が生じている。図 3.4 に Vacancy 近辺の原子配置の模式図を示す。図 3.4 より InAs-W では、Vacancy に最近接な三つの As 原子が InAs-F に比べて Vacancy サイトの方向に大きく移動していることが確認出来る。ここで InAs-W における V サイトに最近接な三つの As 原子の原子間距離は InAs-F に比べて 10%以上短い。このことは、InAs-W における In-vacancy 構造では面内方向に原子が動くように構造最適化されることによって、ひずみによるエネルギーが緩和されていることを示唆している。一方で、As-trimer 構造は原子位置の最適化によるひずみ緩和がなされずに、エネルギー的に不安定な状態にあり、その結果 InAs-W における In-vacancy 構造の安定な領域が InAs-F に比べて拡大したと考えられる。以上の結果は、格子拘束が表面構造の安定性に影響を与えることを示している。

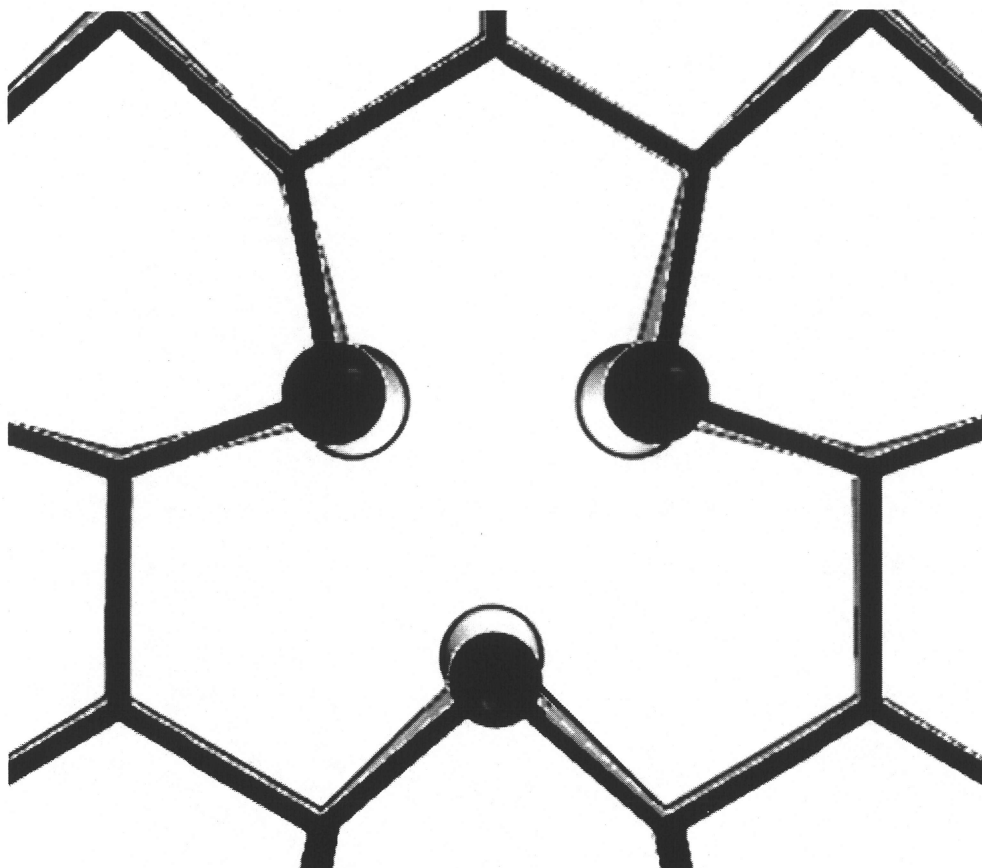


図 3.4 Vacancy サイト周辺の原子配置の比較。

実線は InAs-F、中空線は InAs-W を示す。

### 3.3 In 原子の吸着の挙動に対する格子拘束の影響

次に、InAs-F および InAs-W において成長条件下で安定な表面構造である In-vacancy 構造に対して In 原子の吸着の様子を比較し、In 原子の吸着挙動に対する格子拘束の影響について検討する。ここでは、In 原子の吸着サイトの候補として、図 3.1 の In-vacancy 構造に示した A～E と V の六つのサイトを採用し、各サイトにおける In 原子の吸着エネルギーを求める。図 3.5 に最安定な V サイトの吸着エネルギーを基準とした InAs-F の In-vacancy 構造における In 原子の吸着エネルギーの等高線図を示す。サイト毎のエネルギーに着目すると InAs-F では、閃亜鉛鉱構造 InAs の格子サイトである V サイトが最安定な吸着サイトとなり、次に格子間サイトである D サイトおよび C サイトが安定な吸着サイトとなっている。また、この結果は Taguchi らの第一原理計算による吸着エネルギーの結果<sup>[5]</sup>と定量的にも一致している。

次に、最安定な D サイトの吸着エネルギーを基準とした InAs-W の In-vacancy 構造における In 原子の吸着エネルギーの等高線図を図 3.6 に示す。InAs-W の In-vacancy 構造における In 原子の最安定吸着サイトは、InAs-F において最安定となった閃亜鉛鉱構造 InAs の格子サイトである V サイトではなく、格子間サイトである D サイトおよび C サイトとなっており、格子拘束によって表面へ吸着する安定サイトが変化する結果となった。

格子拘束によって吸着サイトが変化する原因として吸着原子の表面からの距離に注目する。表 3.1 に C、D および V サイトにおける吸着原子の表面からの距離と吸着エネルギーを示す。ここで、InAs-F においては最安定な吸着サイトである V サイトに In 原子が吸着した場合は表面からの距離が最も短く、吸着エネルギーが小くなる D サイトおよび C サイトで吸着原子と表面からの距離が長くなっている。また、InAs-W においては、D、C、V サイトの順に吸着エネルギーと共に吸着原子と表面からの距離が長くなっている。以上より In 原子の吸着エネルギーは吸着原子と表面の距離に依存していると考えられる。これより、図 3.4 で示すように InAs-W において V サイトに最近接な三つの As 原子の距離が InAs-F よりも小さくなることで、吸着原子と表面の原子間距離が長くなり、吸着エネルギーが大きくなったものと説明できる。

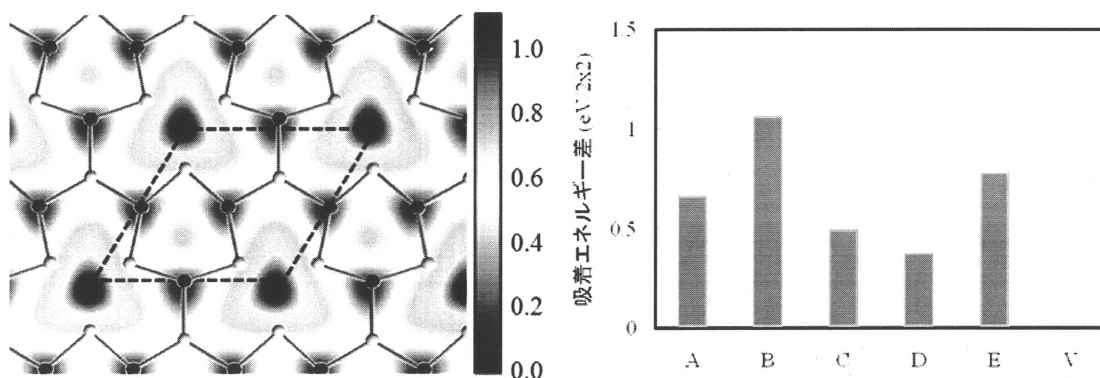


図 3.5 InAs-F における In 原子の吸着エネルギーの等高線図とエネルギー差。

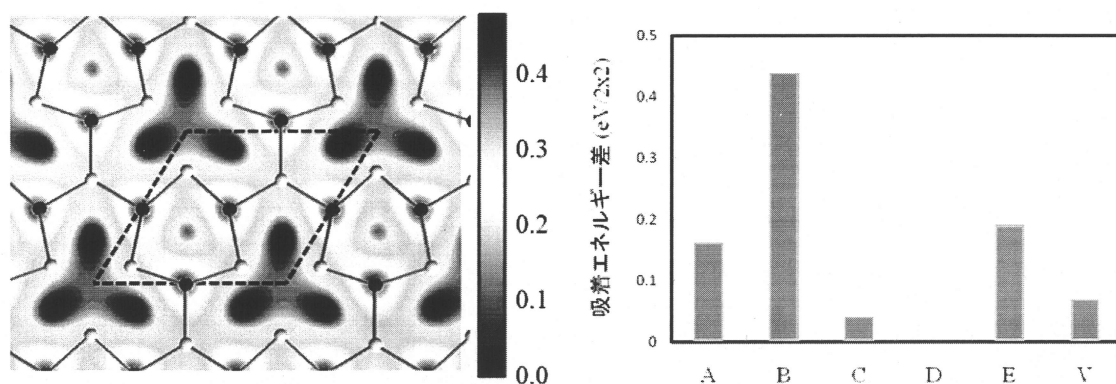


図 3.6 InAs-W における In 原子の吸着エネルギーの等高線図とエネルギー差。

表 3.1 各サイトにおける吸着原子の表面からの距離[Å]と吸着エネルギー[eV]。

吸着サイト	InAs-F		InAs-W	
	[Å]	[eV]	[Å]	[eV]
V	1.44	-1.76	2.24	-1.21
C	2.19	-1.26	2.07	-1.26
D	1.88	-1.38	1.81	-1.29

### 3.4 InAs(111)A 成長初期過程に対する格子拘束の影響

本節では InAs-F と InAs-W の両系における成長初期過程を検討する。両系において成長条件下で安定な表面構造である In-vacancy 構造は、 $(2 \times 2)$  周期の理想表面あたり最表面の In 原子が一つ取り除かれた表面構造である。よってこの表面では閃亜鉛鉱構造を保持して二次元成長していく上で、V サイトを In 原子が占めることが不可欠である。InAs-F においては、3.3 節で示したように 1 つの In 原子を表面に吸着させる場合は V サイトが最安定な吸着サイトである。Taguchi らの第一原理計算<sup>[5]</sup>によると V サイトに In 原子が吸着すると、In 吸着原子は V サイトに最近接の三つの As 原子と結合することで、表面のダングリングボンドの数が減少して安定化することが明らかとなっている。このことを In 原子の吸着・脱離を表す表面構造状態図を作成して、実験条件を考慮して検討する。

図 3.7 に InAs-F の V サイトにおける In 原子の吸着・脱離を表す表面構造状態図を示す。この図から温度域 420[K]~620[K]以下で In 原子が V サイトに吸着し、420[K]~620[K]以上で脱離することがわかる。図 3.7 から InAs の成長温度 750[K]においては、In 原子単独では V サイトに吸着しないことになる。従って、V サイトが In 原子で占められないために、結晶構造を維持したままの成長が困難という事になる。この問題点に対し、V 族材料 As と III 族材料 In の供給量比である V/III 比が 10 以上のオーダーであることに注目する。すなわち、成長時には表面に As 原子が過剰に存在し、In-vacancy 構造に As 原子が存在する表面に対して In 原子の吸着・脱離が起こると考える。GaAs の成長初期過程を参考に、As 原子が D サイトに 1 個存在する In-vacancy+As 構造の表面における In 原子の吸着・脱離を表す表面構造状態図を図 3.8 に示す。この図は温度域 960[K]~1440[K]以下で In 原子が V サイトに吸着し、960[K]~1440[K]以上で脱離することを示している。このとき InAs-F の成長温度 750[K]においては、In 原子は V サイトに吸着し、As-adatom 構造となる。表 3.2 に表面に存在する As 原子による In 原子の吸着エネルギーの変化を表す。この表から、In 原子の吸着エネルギーが表面に存在する As 原子によって約 2.4[eV]も変化し、この吸着エネルギーの増大によって、In が V サイトに吸着した表面の安定領域が拡大する。このことは表面に存在する As 原子によって In 原子の吸着が促されることを示

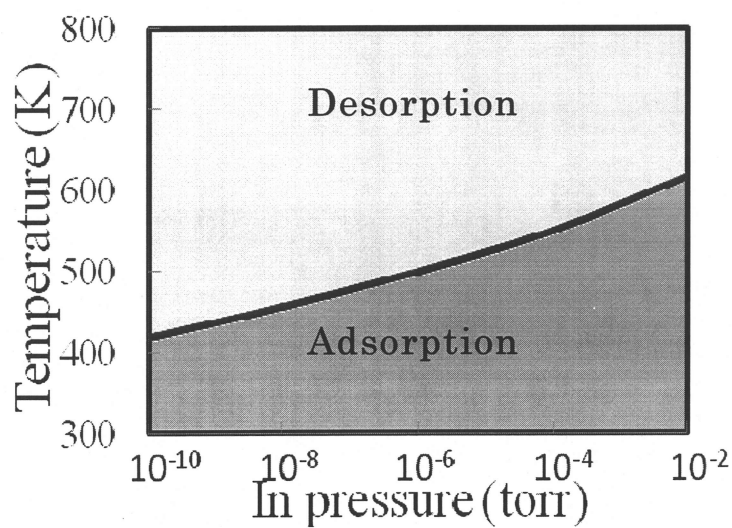


図 3.7 InAs-F の In-vacancy 構造における In 原子の吸着・脱離。

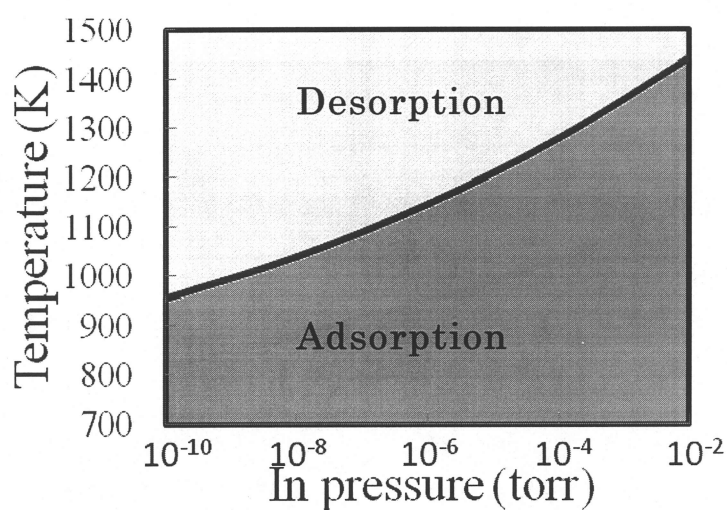


図 3.8 InAs-F の In-vacancy+As 構造における In 原子の吸着・脱離。

表 3.2 InAs-F の In-vacancy 表面および As 吸着後の In-vacancy 表面における吸着エネルギー。

表面構造	In 原子の吸着エネルギー[eV]
In-vacancy 構造	-1.76
In-vacancy + As 構造	-4.17

しており、As 原子によるセルフサーファクタント効果と呼ばれている。このセルフサーファクタント効果によって In-vacancy 構造の V サイトを In 原子が占めることになり、結晶構造を保ったまま二次元成長が可能になると考えられる。

次に InAs-W における成長初期過程を検討する。まず、InAs-W の最安定吸着サイトは閃亜鉛鉱構造の格子サイトである V サイトではなく、格子間サイトである。ここで In 原子が格子間サイトに吸着し成長が続いていくとすると、InAs の閃亜鉛鉱構造が崩れてしまうことが考えられる。しかしながら、図 3.6 に示すように InAs-W においては各サイト間の吸着エネルギーの差が InAs-F に対して非常に小さくなっており、吸着エネルギーの等高線図からも In 吸着原子のマイグレーションのエネルギー障壁が低いことがわかる。以上の結果は、InAs-W において In 原子は表面に吸着した後に、表面上を自由にマイグレーションしやすいことを示唆している。よって最安定サイトである格子間サイトに吸着しても、脱離するまでに V サイトにマイグレーションして、閃亜鉛鉱構造を保持することが出来ると考えられる。図 3.9 に InAs-W の最安定吸着サイトである D サイトにおける In 原子の吸着・脱離の表面構造状態図を示す。この図から温度域 310[K]~480[K]以下で In 原子が D サイトに吸着し、310[K]~480[K]以上で脱離することがわかる。よって InAs/GaAs(111)A の成長温度域 723[K]~773[K]において、In 原子は D サイトにも V サイトにも吸着しないことになる。従って InAs-W の成長初期過程においても InAs-F と同様に、表面に存在する As 原子によるセルフサーファクタント効果によって In 原子は V サイトに吸着すると考えられる。図 3.10 に InAs-F と同様に、As 原子が D サイトに 1 個存在する In-vacancy+As 構造の表面における In 原子の吸着・脱離の表面構造状態図を示す。この図は温度域 870[K]~1330[K]以下で In 原子が V サイトに吸着し、870[K]~1330[K]以上で脱離することを示している。よって InAs/GaAs(111)A の成長温度域 723[K]~773[K]において、In 原子が V サイトに吸着することが可能になり、As-adatom 構造となる。表 3.3 に InAs-W におけるセルフサーファクタント効果による In 原子の吸着エネルギーの変化を示す。表 3.3 より、InAs-W も吸着エネルギーが約 2.5[eV]増大し、InAs-F と同程度のセルフサーファクタント効果のあることが確認できる。以上の結果は、格子拘束によってぬれ層では吸着原子の挙動が異なり、成長初期過程が大きく異なる可能性を示唆している。

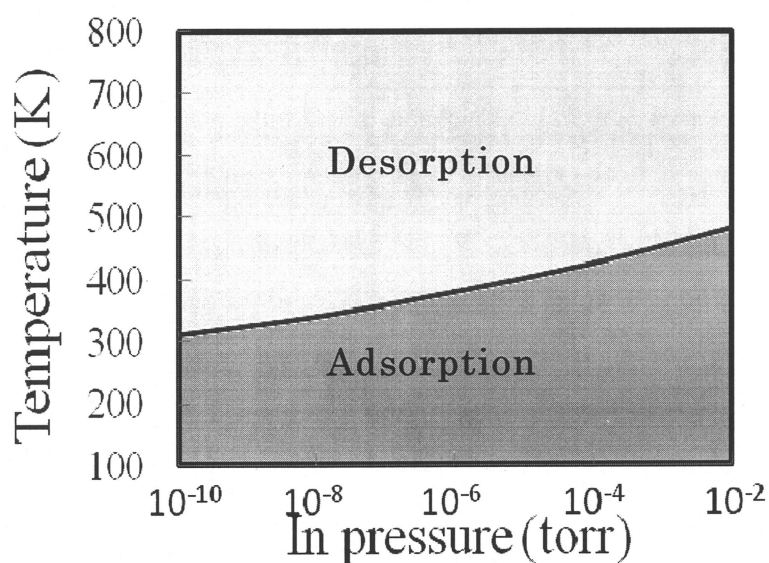


図 3.9 InAs-W の In-vacancy 構造における In 原子の吸着・脱離。

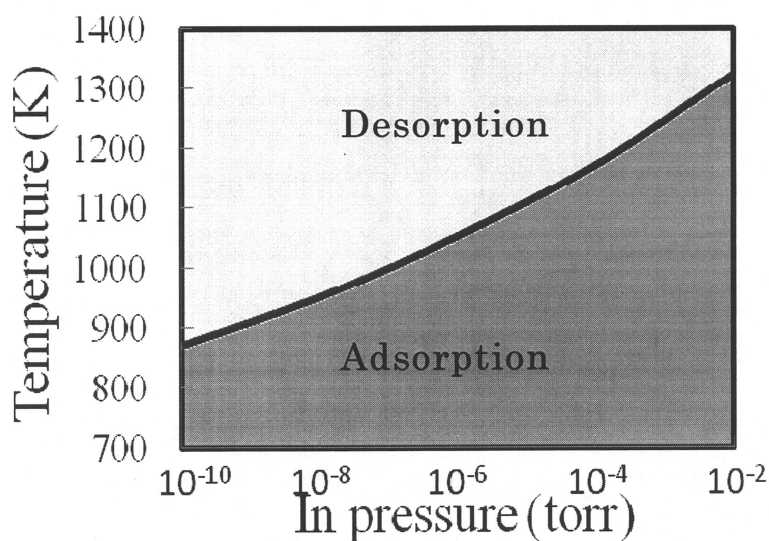


図 3.10 InAs-W の In-vacancy+As 構造における In 原子の吸着・脱離。

表 3.3 InAs-W の In-vacancy 表面および As 吸着後の In-vacancy 表面における吸着エネルギー。

表面構造	In 原子の吸着エネルギー[eV]
In-vacancy 構造	-1.29
In-vacancy + As 構造	-3.80

## 第 4 章 InAs/GaAs 界面の表面構造 および In 原子の吸着への影響

本章では格子不整合ヘテロエピタキシャル系の特徴として、ヘテロ界面の存在による表面近傍の電荷密度分布の変化について注目する。基板として GaAs を 2 分子層(BL)を用い、その上に 1~4BL の膜厚の InAs 層を含む 4 つの系に対し表面構造状態図を作成し、各膜厚における安定な表面構造を決定する。また、表面近傍の電荷密度分布を解析し、ヘテロ界面による表面構造への影響を膜厚依存性も考慮した上で検証する。さらに各膜厚ごとに In 原子の吸着エネルギーを求め、吸着原子の表面での挙動への界面および InAs 層の膜厚の影響についても検討する。

### 4.1 InAs(111)A めれ層表面構造に対する界面の影響

InAs(111)A めれ層の表面構造に対するヘテロ界面の影響を考慮するために、2BL の GaAs 基板上に、膜厚が 1BL から People and Bean のエネルギー平衡理論<sup>[24]</sup>から求められる臨界膜厚程度(4BL)までの InAs 成長層を加えた系に対して計算を行った。図 4.1 に各系の表面構造状態図を示す。ここで、As 原子の供給源料として As<sub>4</sub> を、In の BEP として  $1 \times 10^{-7}$  [torr] の値を用いた。図 4.1 より今回考慮した 1~4BL の膜厚範囲において InAs(111)A めれ層の表面構造状態図の膜厚依存性はないことがわかる。また、図 4.1 の基板を含む InAs(111)A めれ層の表面構造状態図と図 3.3(b)に示す InAs-W の表面構造状態図を比較する。これらより、ヘテロ界面の存在により、InAs-W においては存在しなかった As-adatom 構造の安定領域が出現することがわかる。この結果について In-vacancy 構造と As-adatom 構造、As-adatom 構造と As-trimer 構造の 2 つの場合に分けて相対的安定性を検討する。まず、In-vacancy 構造と As-adatom 構造の相対的安定性を検討するために、In-vacancy 構造の安定性に大きく影響を与えた Vacacny 方向への緩和を比較する。すると、InAs-W と基板を含む InAs 表面の In-vacancy 構造において、Vacancy に最近接な 3 つの As 原子の原子間距離は 1% 以下の差しかなく、基板を含む InAs 表面でも InAs-W と同様に格子ひずみは面内方向へ十分に緩和されている。このことは、表面構造に対するヘテロ界面の影響として、

InAs-F および InAs-W における場合とは異なり、原子配置以外の要素が重要であることを示唆している。図 4.2 に In-vacancy 構造における電荷密度分布の変化を示す。ここでは、基板に GaAs を含む系の電荷密度分布と InAs のみにより構成される系の電荷密度分布の差を表している。このような電荷密度分布の変化は、基板の Ga 原子と成長相の In 原子のイオン性の差によって生じていると考えられる。図 4.2(a-1)中の矢印で示す領域では基板 Ga 原子によって電荷密度が減少している領域である。これによって In-vacancy 構造は EC 則を満たす表面構造であるものの、GaAs 基板が存在することで InAs(111)A ぬれ層表面の電荷が減少し、EC 則が厳密には満たされずに不安定化されたものと考えられる。

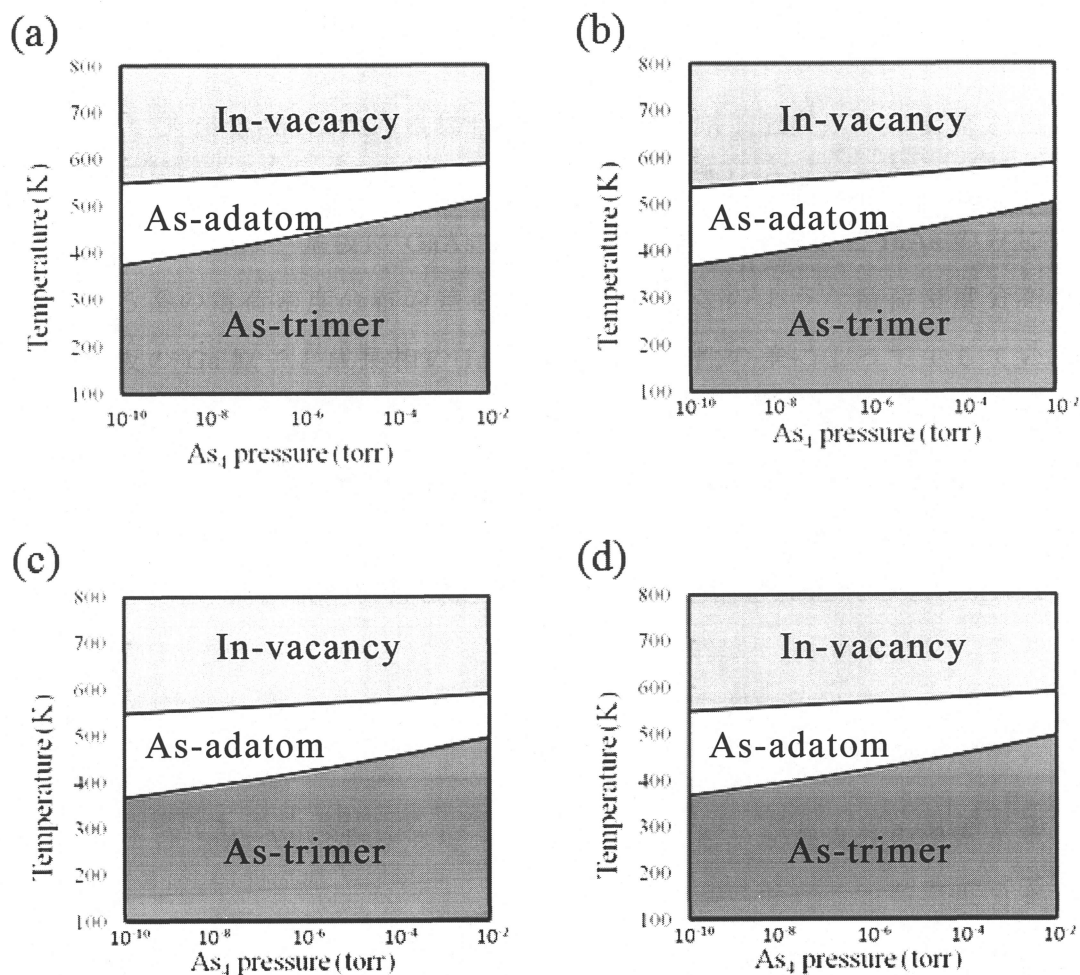


図 4.1 基板を含む InAs 表面の表面構造状態図。(a)～(d)の各状態図はそれぞれ、成長 InAs 層が 1 BL～4 BL の系を示す。

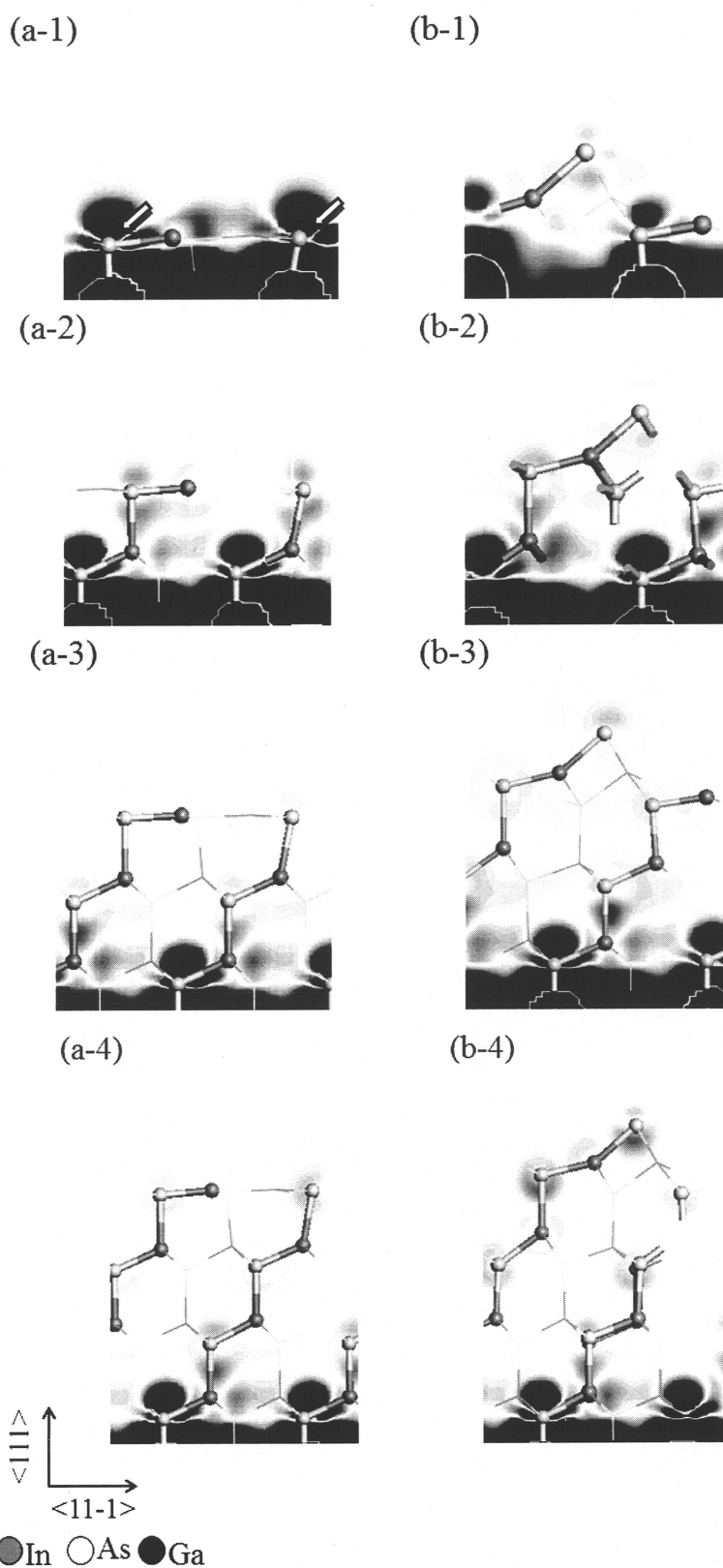


図 4.2 成長層 1BL~4BL の InAs を含む系における (a-1)~(a-4)In-vacancy 構造と (b-1)~(b-4)As-adatom 構造における表面近傍の電荷密度分布の変化。

次に As-adatom 構造の電荷密度分布の変化を図 4.2(b)に示す。この図より、As-adatom 構造では GaAs 基板の存在によって As-adatom に相当する吸着 As 原子近傍で電荷の減少を生じ、一方でそれと結合している最表面 In 原子近傍で電荷が増大していることがわかる。その結果、吸着 As 原子と最表面 In 原子の結合が強まり、As-adatom 構造が安定化されと考えられる。

次に As-adatom 構造と As-trimer 構造の相対的安定性を検討する。表 4.1 に As-adatom 構造に As 原子が吸着し、As-trimer 構造となるための As 原子の吸着エネルギーを示す。表 4.1 より、GaAs 基板が存在することにより As 原子の吸着エネルギーに約 0.26[eV]の差が生じ、基板を含む InAs 表面においては As 原子が吸着しにくいことがわかる。また、両構造の相対的安定性は最表面 In 原子と吸着 As 原子の原子間距離から確認される。表 4.2 に InAs-W と基板を含む InAs 表面の As-adatom 構造と As-trimer 構造の最表面 In 原子と吸着 As 原子の原子間距離を示す。これより As-adatom 構造および As-trimer 構造において、InAs-W では平衡原子間距離がそれぞれ 3.0%および 1.2%増加していたのに対し、基板を含む InAs 表面ではともに平衡原子間距離(2.68 Å)に等しくなっている。その結果、As-adatom 構造と As-trimer 構造の相対的安定性は、InAs-W において原子間距離が平衡値に対して As-trimer 構造よりも大きく増加していた As-adatom 構造が、基板を含む InAs 表面において強く安定化されていると考えられる。

表 4.1 As-adatom 構造における As 原子の吸着エネルギー[eV]。

	As <sub>2</sub>	As <sub>4</sub>
InAs/GaAs-2BL	-1.18	-0.501
InAs-W	-1.44	-0.763

表 4.2 最表面 In 原子と吸着 As 原子の原子間距離[Å]。

	As-adatom 構造	As-trimer 構造
InAs/GaAs-2BL	2.68	2.67
InAs-W	2.76	2.71

## 4.2 InAs(111)A ぬれ層における In 原子の吸着に対する

### 界面の影響

図 4.1 より、成長温度域 723[K]～773[K]では基板を含む InAs 表面においても、InAs-F や InAs-W と同じく In-vacancy 構造が安定な表面構造であることがわかる。本節でも、この表面構造を用い、膜厚 4 BL までの基板を含む InAs(111)A ぬれ層における In 原子の吸着の挙動に対する界面の影響を検討する。ここでも、In 原子の吸着するサイトの候補として、図 3.1 の In-vacancy 構造に示した A～E と V の六つサイトを採用し、各サイトにおける In 原子の吸着エネルギーを求める。図 4.2 に各膜厚の系において最安定な V サイトの吸着エネルギーを基準としたエネルギーを示す。この図から、膜厚 1～4BL において各構造間の相対的な安定性に膜厚依存性はないことがわかる。また、InAs-W の場合と同様に吸着エネルギー差が小さいため、表面を In 原子が自由にマイグレーションすることが考えられる。しかしながら、これら基板を含む InAs 表面における各構造間の相対的な安定性は、膜厚が無限大の系に相当すると考えられる InAs-W のものとは異なっている。そこで、吸着エネルギーの膜厚による違いを検討するために、図 4.3 に各吸着サイトにおける吸着エネルギーの膜厚依存性を示す。この図より膜厚 1BL において V サイトでは 1 BL における吸着エネルギーが高くなっている。この原因としては 1 BL の In-vacancy 構造において表面と吸着 In 原子の間に静電的な相互作用が働くためであると考えられる。図 4.5 に吸着 In 原子と表面の電荷密度分布の変化を示す。図 4.5(a1)より 1 BL の V サイトに In 原子が吸着したときは、ヘテロ界面の影響により吸着原子の近傍では電荷が減少し、基板直下の表面近傍では電荷が増大していることがわかる。一方、図 4.5(b2)および(c2)に示す 2BL 以降の V サイトおよび 1 BL の D サイトに In 原子が吸着したときの吸着原子と表面の電荷密度分布の変化では、電荷の偏りが 1 BL の V サイトに比べ非常に小さい。この電荷密度の偏りによって、吸着原子と基板表面の間での静電的相互作用が働き、1 BL の V サイトにおける吸着エネルギーが大きく減少したのだと考えられる。また、この 1～4 BL の膜厚範囲においては V サイトの吸着エネルギーは膜厚に依存して大きくなっており、膜厚の増大が続くことで InAs-W のように D サイトおよび C サイトが最安定な吸着サイトになる。これらの結果から基板と膜厚という 2 つの要素が In 吸着原子

の挙動に影響を与えることが示唆される。

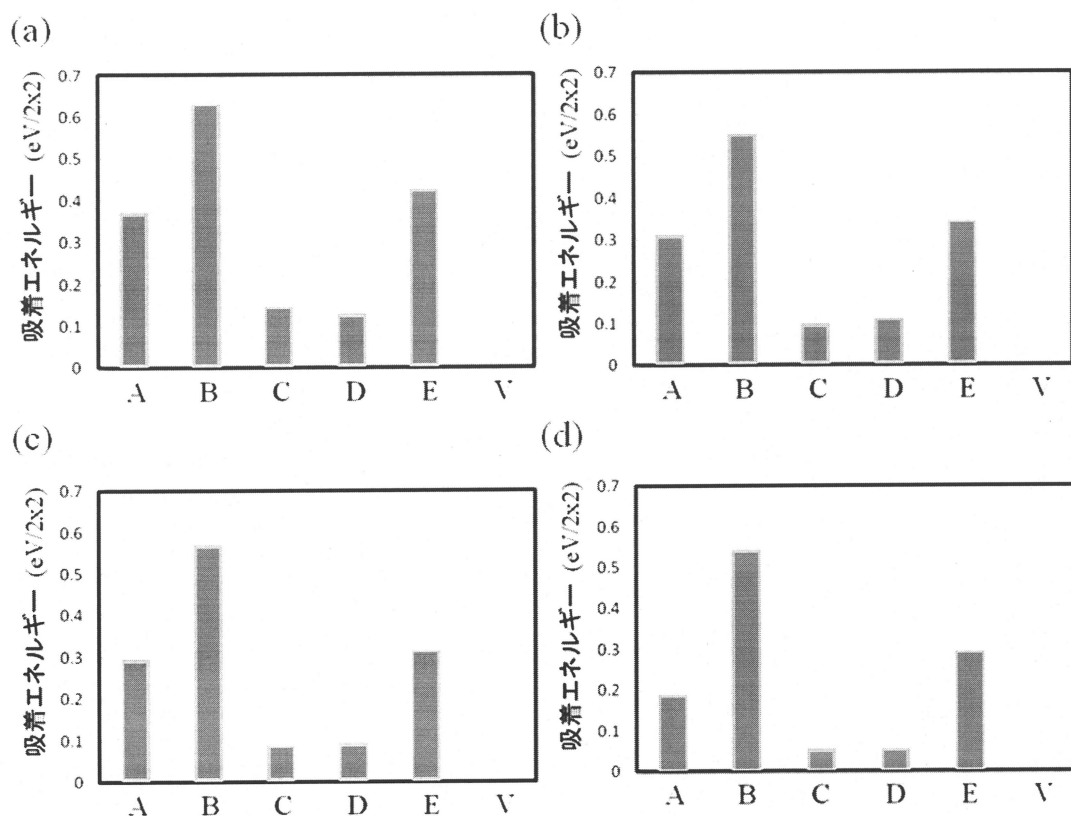


図 4.3 各膜厚における In 原子の吸着エネルギー差。(a)～(d)の図はそれぞれ、成長層 InAs が 1 BL～ 4 BL の系にける値を示す。

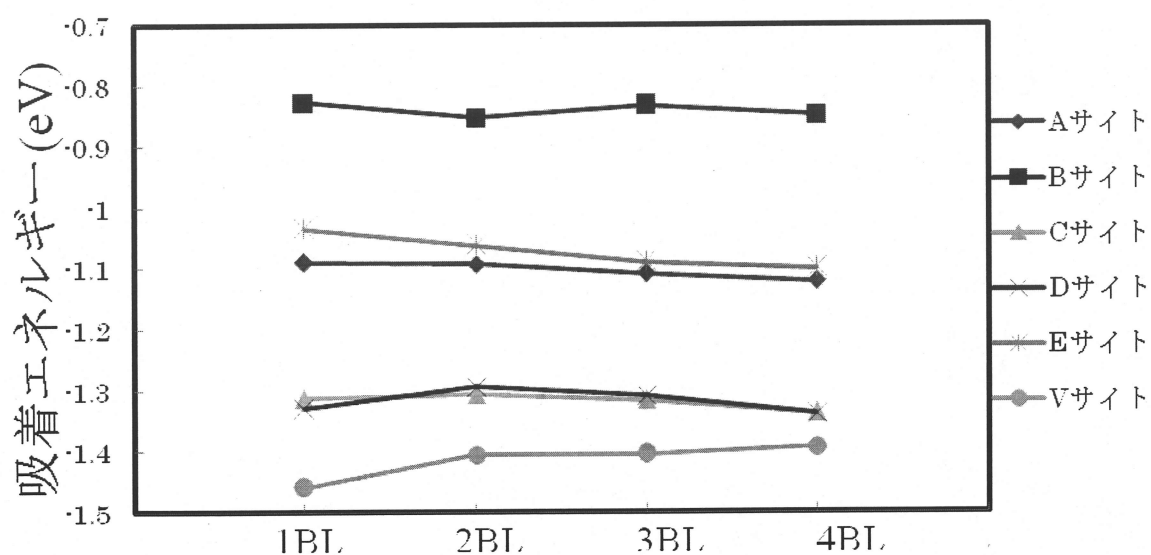


図 4.4 各吸着サイトにおける吸着エネルギーの膜厚による変化。

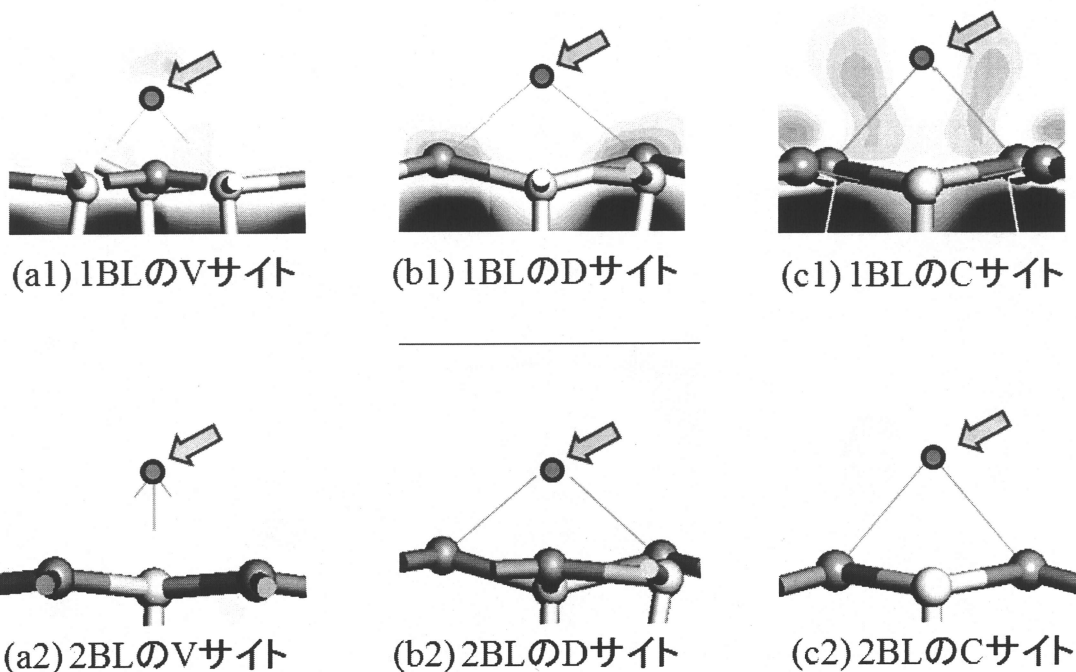


図 4.5 吸着原子と表面の電荷密度分布の変化。ここでは基板による電荷密度分布の変化を示しており、青の領域では電荷の増大を、赤の領域では電荷の減少を示す。また、矢印は吸着 In 原子を示す。

### 4.3 InAs(111)A めれ層の成長初期過程に対する界面の影響

本節では基板を含む InAs 表面における成長初期過程を検討する。図 4.1 より基板を含む InAs 表面の安定な表面構造は InAs-F、InAs-W と同じく In-vacancy 構造である。よって、これらの系においても二次元成長していく上で、閃亜鉛鉱構造を保持するために V サイトを In 原子が占めることが不可欠である。図 4.3 より基板を含む InAs 表面の表面における In 原子の最安定な吸着サイトは V サイトであるわかる。ここで、表面構造状態図により実験条件を考慮して In 原子の吸着を検討する。図 4.6 に基板を含む InAs 表面の V サイトにおける In 原子の吸着・脱離を表す表面構造状態図を示す。この図から基板を含む 1BL の InAs 表面において温度域 350[K]～545[K]以下で In 原子が V サイトに吸着し、350[K]～545[K]以上で脱離することがわかり、2～4BL の InAs 系において温度域 330[K]～525[K]以下で In 原子が V サイトに吸着し、330[K]～525[K]以上で脱離することがわかる。図 4.6 から InAs/GaAs(111)A の成長温度域 723[K]～773[K]

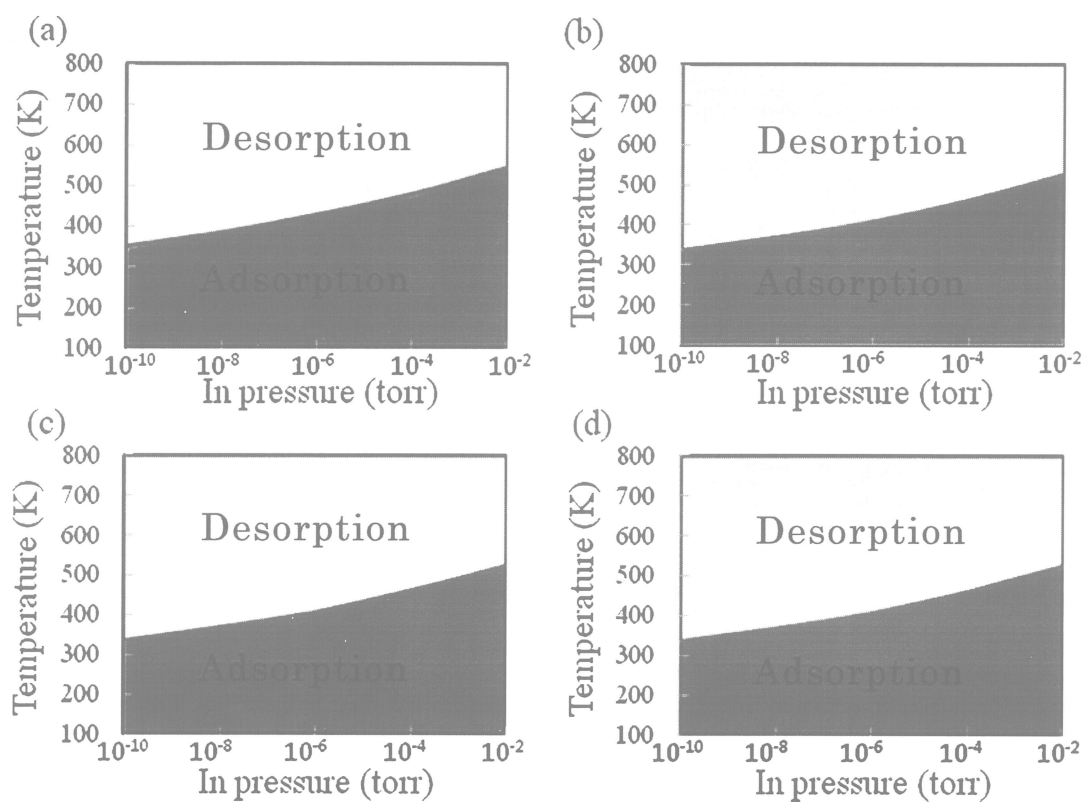


図 4.6 各膜厚の In-vacancy 構造における In 原子の吸着・脱離。(a)～(d)の図はそれぞれ、成長層 InAs が 1 BL～4 BL の系にける値を示す。

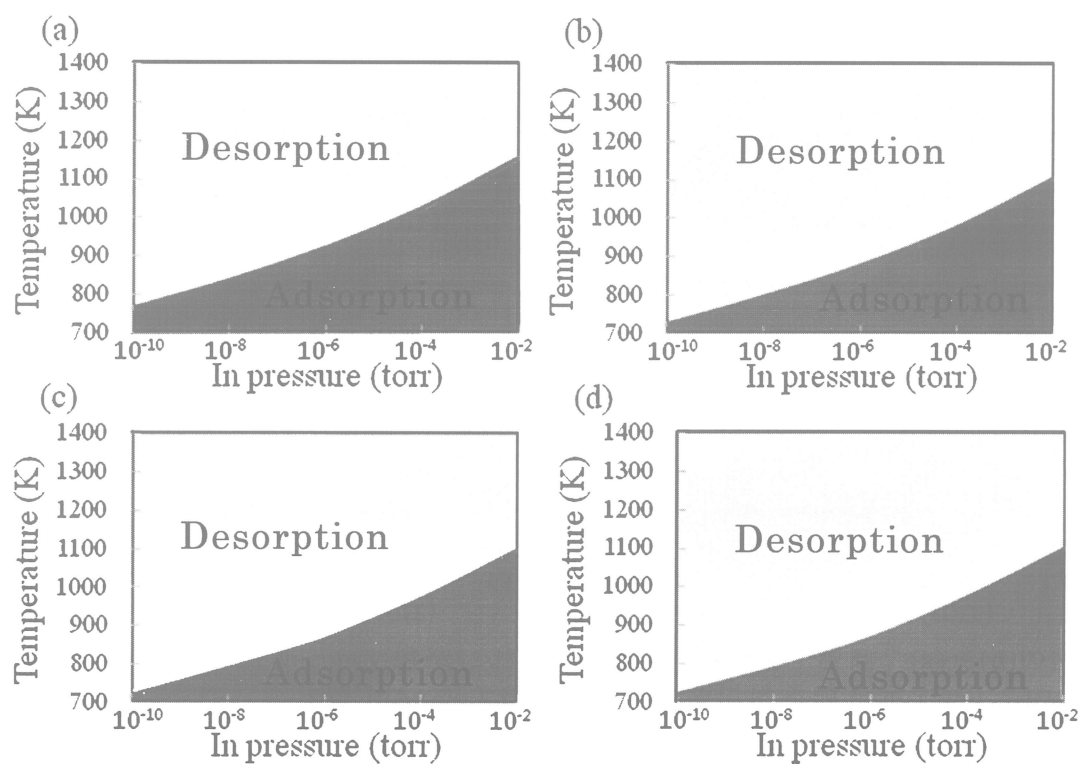


図 4.7 各膜厚の In-vacancy+As 構造における In 原子の吸着・脱離。(a)～(d)の図はそれぞれ、成長層 InAs が 1 BL～4 BL の系にける値を示す。

表 4.3 基板を含む InAs 表面の In-vacancy 表面および As が吸着した In-vacancy 表面における吸着エネルギー[eV]。

表面構造	1BL	2BL	3BL	4BL
In-vacancy 構造	-1.46	-1.41	-1.40	-1.39
In-vacancy + As 構造	-3.27	-3.13	-3.11	-3.11

においては、基板を含む系においても In 原子単独では V サイトに吸着しないことになる。従って、InAs-F と同様に表面に過剰に存在する As 原子によるセルフサーファクタント効果を考慮することが重要となる。図 4.7 に基板を含む InAs 表面の As 原子が D サイトに 1 個存在する In-vacancy+As 構造の表面における In 原子の吸着・脱離の表面構造状態図を示す。この図は基板を含む 1BL の InAs 表面において温度域 760[K]～1150[K]以下で In 原子が V サイトに吸着し、760[K]～1150[K]以上で脱離することを示している。また、2～4BL の InAs 系において温度域 720[K]～1100[K]以下で In 原子が V サイトに吸着し、720[K]～1100[K]以上で脱離することがわかる。この様に表面に存在する As 原子のセルフサーファクタント効果によって In 原子の吸着エネルギーが増大する結果となった。表 4.3 に表面に存在する As 原子による In 原子の吸着エネルギーの変化を表す。ここで 1BL の InAs 系において吸着した表面構造の安定領域が、2～4BL の InAs 系よりも大きいことは前節と同様に 1 BL の InAs 系では、表面と吸着 In 原子の間に静電的な相互作用が強く働くためであると考えられる。この結果は基板と膜厚という 2 つの要素が成長初期過程にも影響を与えることを示唆するものである。

## 第 5 章 結論

本研究では、半導体ナノ構造を作製する上で重要となる GaAs 基板上に成長させた InAs(111)A ぬれ層に対して、格子拘束と InAs/GaAs 界面の影響に着目して成長条件下における表面構造の安定性と In 吸着原子の挙動を解明した。具体的には、InAs(111)A と GaAs 基板からの格子拘束を考慮した InAs(111)A ぬれ層に対して、Kangawa 等によって提案された手法を拡張し、BEP と温度の関数として InAs(111)A および格子拘束を与えた InAs(111)A ぬれ層の表面構造状態図を作成し、格子拘束の表面構造への影響を解明した。また、これらの系において成長温度で安定な表面構造に対して、In 原子の吸着エネルギーの等高線図を作成し、格子拘束の In 吸着原子の挙動への影響および成長初期過程に関する議論を行った。次に、InAs/GaAs 界面による影響を検討するために GaAs 基板を含む InAs(111)A ぬれ層に対して、表面構造状態図を作成し、界面の表面構造への影響を解明した。さらに、成長層の膜厚が異なる GaAs 基板上の InAs 表面における In 原子の吸着エネルギーを比較することで、吸着 In 原子の挙動に対する基板の影響および成長層の膜厚との関係も考慮して解明した。

### (1) GaAs 基板による格子拘束の影響

InAs(111)A ぬれ層では格子拘束によって表面の原子配置に変化が生じ、表面構造や In 原子の吸着の挙動が格子拘束により大きな影響を受けることを明らかにした。具体的には、GaAs 基板上の InAs(111)A ぬれ層において In-vacancy 構造が面内方向に格子ひずみを緩和することで、In-vacancy 構造が安定となる温度域が拡大することがわかった。このことから、ぬれ層ではひずみ緩和に有利な表面構造が安定構造として出現しやすいと考えられる。また、格子拘束によって In 原子の吸着エネルギーが変化し、表面で原子がマイグレーションしやすくなる等、表面での吸着原子の挙動が格子拘束により変化することを見出した。

## (2) InAs/GaAs 界面の影響

ぬれ層では界面の存在によって表面近傍の電荷密度分布に変化が生じ、表面構造や成長初期過程がヘテロ界面によって大きな影響を受けることを明らかにした。GaAs 基板上の InAs(111)A ぬれ層においては、最表面の In と As の間の電荷密度に偏りが生じ、静電的な相互作用により表面の安定性に変化が生じることがわかった。また、この基板との静電的な相互作用によって、膜厚が小さい場合においては、格子拘束のみを考慮した場合とは異なる吸着サイトが In 原子の最安定吸着サイトとなる。さらに、In 原子の吸着エネルギーは格子拘束のみを考慮した場合とほぼ等しくなるのに対し、As 原子の吸着エネルギーは大きく変化し、吸着原子の挙動に対する界面の影響が吸着アニオン原子と吸着カチオン原子とは異なることを見出した。

以上の結果により、GaAs 基板上に InAs(111)A を成長させる場合、ぬれ層を含む InAs(111)A 表面は成長条件下において、常に In-vacancy 構造が最安定な表面構造であることを明らかにした。また、ヘテロエピタキシャル系の成長初期に形成されるぬれ層は、基板からの格子拘束や電荷密度分布の変化によって、ホモエピタキシャル成長における場合とは異なる表面構造および成長初期過程をとる可能性が高く、この異なる成長初期過程を理解することでナノ構造の形成メカニズムの解明が期待される。

## 参考文献

- [1] Y. Arakawa, and H. Sasaki, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 939
- [2] K. Yoh, IEICE technical report. Electron devices **22** (1997) 23
- [3] K. Kanisawa, M. J. Butcher, Y. Tokura, H. Yamaguchi and  
H. Hirayama, Phys. Rev. Lett **87** (2001) 196804.
- [4] T. Ito and K. Shiraishi, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 1525.
- [5] A. Taguchi and K. Kanisawa, Appl. Surf. Sci. **252** (2006) 5263.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [8] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 556.
- [9] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996)  
3865-3868.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B **54** (1996) 16533-16539.
- [12] D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1494.
- [13] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43** (1991) 1993.
- [14] K. Shiraishi, J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 3455.
- [15] Y. Kangawa, T. Ito, Y. D. Hiraola, A. Taguchi, K. Shiraishi and T. Ochachi,  
Surf. Sci. **507** (2002) 285
- [16] ランダウ、リフシッツ：統計物理学 第3版 上 (岩波書店、1980)
- [17] G. A. Ozin and Chem. Commun. (1969) 1325
- [18] I. R. Beattie, G. A. Ozin, R. O. Perry and J. Chem. Soc. A. (1970) 2071
- [19] H. Yamaguchi, M. R. Fahy and B. A. Joyce, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 776
- [20] H. H. Farrell, J. P. Harban and L. D. Peterson, J. Vac. Sci. & Technol. B **5**  
(1987) 1482.
- [21] H. Yamaguchi J. G. Belk, X. M. Zhang, J. L. Sudijono, M. R. Fahy,  
T. S. Jones, D. W. Pashley and B. A. Joyce, Phys. Rev. B **55** (1997) 1337.

- [22] H. Yamaguchi, Y. Homma, K. Kanisawa and Y. Hirayama, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 635.
- [23] H. Yamaguchi, J. L. Sudijiono. B. A. Joyce, T. S. Jones, C. Gatzke and R. A. Stradling, Phys. Rev. B **58** (1998) 4219.
- [24] R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett **47**, (1985) 322 .

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始、多大なる御御教示をいただきました伊藤智徳教授、中村浩次准教授、秋山亨助教に深く感謝の意を表します。同期の安味大輔君、近藤智之君、島袋力君には研究活動だけにとどまらず助言や手助けをしていただき、こころよりの感謝を表します。また、ナノデザイン研究室で出会った数多くの先輩、後輩の皆様には大変お世話になりました。改めて感謝致します。