

修士論文

GaAs(001)基板上 InAs  
成長初期過程に関する理論的研究

平成 22 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

小笠原 孝介

## 目次

第1章 序論.....	3
第2章 計算手法.....	6
2.1 第一原理計算.....	7
2.1.1 密度汎関数法.....	7
2.1.2 擬ポテンシャル法.....	11
2.2 化学ポテンシャル.....	12
2.2.1 InAs 固相中の化学ポテンシャル.....	12
2.2.2 As 原子の気相中の化学ポテンシャル.....	13
2.2.3 As <sub>2</sub> およびAs <sub>4</sub> 分子の気相中の化学ポテンシャル.....	13
2.3 表面構造状態図.....	16
2.3.1 表面エネルギー.....	16
2.3.2 吸着エネルギー.....	17
2.4 表面系を扱う計算モデル.....	17
2.4.1 エレクトロンカウンティング(EC)モデル.....	17
2.4.2 計算モデル.....	19
2.5 モンテカルロ法.....	23
2.5.1 ストカスティックモンテカルロ法.....	23
第3章 成長条件下における GaAs(001)基板上 InAs の表面構造.....	26
3.1 (2×4)表面.....	26
3.2 (1×3)表面.....	30
第4章 GaAs(001)基板上 InAs 表面における In 原子の挙動.....	36
4.1 (2×4)表面での In 原子の挙動.....	36
4.1.1 In 原子の吸着・脱離の挙動.....	36
4.1.2 In 原子のマイグレーションの挙動.....	40
4.2 (1×3)表面での In 原子の挙動.....	42
4.2.1 In 原子の吸着・脱離の挙動.....	42
4.2.2 In 原子のマイグレーションの挙動.....	45
4.3 GaAs(001)基板上 InAs 表面での In 原子の挙動の表面構造依存性.....	46

第5章 GaAs(001)基板上 InAs 表面での成長初期過程.....	49
5.1 (2×4)表面における In 原子表面拡散の温度依存性.....	49
5.2 (1×3)表面における In 原子表面拡散の温度依存性.....	52
5.3 (2×3)表面における In 原子表面拡散の温度依存性.....	54
5.4 InAs 成長速度の表面構造依存性.....	57
第6章 結論.....	63
参考文献.....	65
謝辞.....	67
付録	
A 成長条件下における InAs(001)および GaAs(001)基板上 InAs の表面構造.....	68
A.1 (2×4)表面.....	68
A.2 (1×3)表面.....	72
B InAs(001)および GaAs(001)基板上 InAs 表面における In 原子の挙動.....	77
B.1 (2×4)表面での In 原子の挙動.....	77
B.2 (1×3)表面での In 原子の挙動.....	87

# 第 1 章 序論

今日の我々の電子機器に用いられている集積回路や発光ダイオード、レーザーダイオード等の電子デバイスおよび光デバイスのほとんどは、半導体単結晶によって作製されている。この半導体には Si や Ge といった単元素半導体と 2 つ以上の元素からなる化合物半導体に大別することが可能であり、GaAs および InAs に代表される化合物半導体は Si に比べて高い発光性や電子移動度を持つことから、光素子および超高速・高周波素子に用いられている。

これら化合物半導体の結晶成長において、基板表面へのエピタキシャル成長は重要な工程として知られている。ここでエピタキシャル成長とは、基板のもつ規則正しい原子配列にそって結晶を成長させることを意味する。エピタキシャル成長の代表的な方法として、MBE(分子線エピタキシャル)法、MOVPE(有機金属気相エピタキシャル)法などがある。近年では、これら結晶成長法によってナノスケールの半導体構造を作製することも可能になってきている。具体的には、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ことが知られている。

これら半導体ナノ構造において、化合物半導体でナノ構造が自発的に形成する系として特に 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層の 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。例えば、基板に GaAs (001) を用いると、成長層の InAs は S-K (Stranski-Krastanov) 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”として二次元成長するが、臨界膜厚と呼ばれるある一定の膜厚を超えると三次元島を自己形成する(図 1.1)。この三次元島が量子ドットとなる。そこで電子を三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[1]や、電子 1 つ 1 つを制御する単電子トランジスタ[2]への応用が期待されている。また、基板に GaAs(111)A を用いると、InAs は成長膜内に SFT (Stacking-fault tetrahedron)

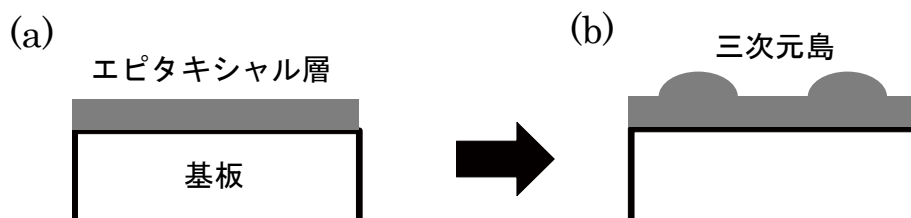


図 1.1 Stranski-Krastanov (S-K) 成長モードの模式図。成長の初期は(a)に示す二次元成長し、臨界膜厚を超えると(b)に示す二次元成長層(ぬれ層と呼ばれる)の上に三次元成長島(量子ドット)が成長する。

と呼ばれる半導体ナノ構造[3]を形成し、量子ドットとしての応用が期待されている。

このように、InAs/GaAs ヘテロエピタキシャル系は将来のナノデバイスへの応用が期待されているものの、その形成要因やプロセスに関する実験的および理論的検討は少なく、InAs 量子ドットの形成機構に関しては不明な点が多いのが現状である。理論的には、GaAs(001) 基板上 InAs-(1×3)表面における動的モンテカルロシミュレーションにより、[110]および[-110]方向における In 原子の拡散係数が Penev らにより明らかにされている[4]。また、GaAs(001)基板上 InAs-(2×4)表面においては、[110]および[-110]方向における In 原子の拡散係数、拡散係数異方性が Rosini らにより見積もられている[5]。しかしながら、これらの理論検討は表面構造として特定の構造を仮定したものであり、(2×4)表面および(1×3)表面における成長条件下での表面構造の安定性を検討したうえでの In 原子の表面滞在時間、表面拡散距離に関する検討は行われていない。また、Bastiman らにより、GaAs(001)基板上 InAs めれ層表面において、(1×3)構造、 $\alpha$ 2(2×4)構造、 $\beta$ 2(2×4)構造などが走査型トンネル電子顕微鏡(STM)観察により観測されている[6]ものの、これら表面構造と量子ドットの形成との関係性は未解明である。

このような状況において、近年 MBE 成長その場 STM(STMBE)観察により、GaAs(001)基板上 InAs 量子ドット形成過程の詳細が Tsukamoto らによって観測され、InAs 量子ドット形成機構に関する知見が得られている[7]。具体的には、GaAs(001)基板上で分子線エピタキシャル成長により形成された InAs めれ層表面が、InAs 被覆率の増加に伴い(1×3)/(2×3)表面から(2×4)表面に変化し、これら表面構造の変化が InAs 量子ドット形成との関連することが提案されている。また、図 1.2[8]に示すような、実験温度( $T=703\text{K}$ )において InAs 被覆率が 0.3ML ~1.2ML までは(1×3)表面が、また 1.2ML-1.5ML においては(2×3)表面をもつことも RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)により観測されている。さらに、めれ層表面においては、被覆率が上がるにつれ(4×3)、(6×3)表面から(2×4)表面に構造が変化することが Grabowski らによる STM 観測によって見出されている[9]。これらの実験結果は、GaAs(001)

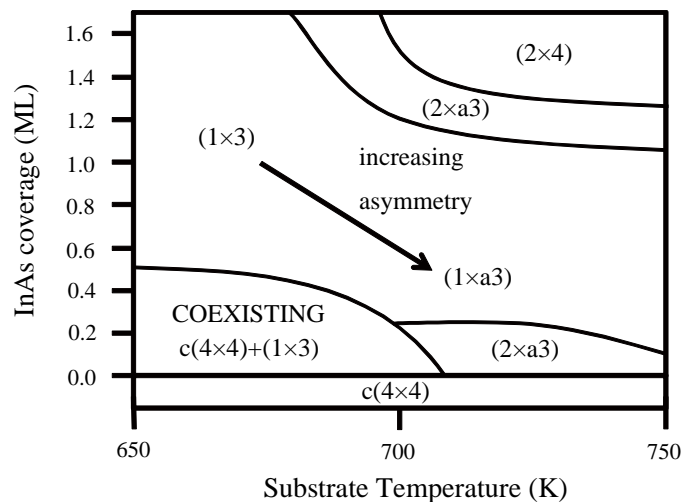


図 1.2 InAs/GaAs(001)基板温度—InAs 被覆率図[8]

基板上 InAs 量子ドットの形成機構の解明にはこれら表面構造とエピタキシャル成長との関係を明らかにすることが不可欠であることを示唆している。

そこで本研究では、GaAs(001)基板上での InAs 量子ドット形成時に出現する(1×3)表面、(2×3)表面および(2×4)表面における成長初期過程を理論的に解明し、格子不整合系における表面構造と成長初期過程との関係性を明らかにすることを目的とする。特に、MBE 成長においては温度および As 分子線圧力といった成長条件下の表面構造とそこでの原子の「吸着」「拡散」「脱離」過程の理解が重要である(図 1.3 参照)。本研究では、第一原理計算を用いて MBE 成長条件下での表面構造を決定し、そこでの In 原子の吸着、拡散および脱離といった挙動を解明する。さらにその結果に基づく結晶成長シミュレーションを行って、量子論の立場から成長初期過程と表面構造との関係性を明らかにする。

本論文は、6 章からなる。第 1 章「序論」では GaAs(001)基板上の InAs に関する研究動向を概観し、本研究における目的について示した。第 2 章「計算手法」では、第 3 章以降で用いる表面構造の安定性、In 吸着原子の挙動を解明するために用いる第一原理計算、化学ポテンシャル、表面エネルギー、吸着エネルギー、計算モデル、モンテカルロ法について説明する。第 3 章の「表面構造」では、(2×4)表面は $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造および $\beta 2(2 \times 4)$ 構造を、(1×3)表面についてはこれまで提案されている、表面に As 原子が吸着していない(1×3)-1 構造と As 原子が吸着している(1×3)-2 構造について、成長条件下における表面構造の安定性を検討する。第 4 章の「吸着 In 原子の挙動」では、第 3 章で決定した成長条件下における表面構造での In 原子の吸着、拡散、脱離について検討する。第 5 章の「成長初期過程」では、各表面構造に対するモンテカルロシミュレーションにより表面滞在時間、吸着確率、表面拡散距離および拡散係数といった物理量を基板温度の関数として見積り、In 原子の表面での拡散の様子の表面構造依存性を検討する。第 6 章「結論」では、以上の結果を総括する。

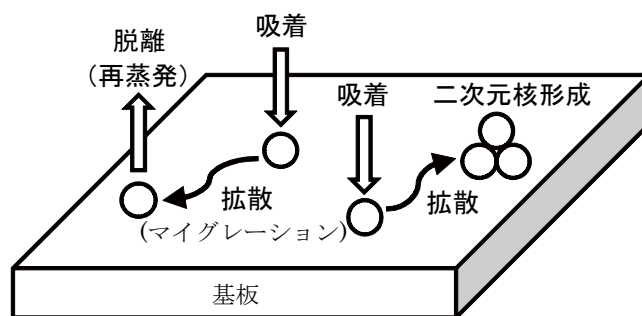


図 1.3 エピタキシャル成長の模式図。MBE 成長においては、基板表面に原子が吸着、拡散 (マイグレーション) し、吸着した原子が集まり 2 次元核を形成する。その 2 次元核に吸着原子が取りこまれ、新たな表面を形成することで成長が進行する。吸着原子の中には 2 次元核に取りこまれることなく脱離(再蒸発)するものもある。エピタキシャル成長が進行するためには、吸着原子が脱離するまでに 2 次元核に取りこまれる必要がある。

## 第2章 計算手法

本章では本研究で用いる計算手法を説明する。計算科学的手法には大きく分けて、「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、代表的なものとして経験的原子間ポテンシャル法があり、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。一方、「電子レベルからの計算手法」では、代表的なものとして第一原理計算であり、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」で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、「電子レベルからの計算手法」である第一原理計算は、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  $\text{InAs}(001)$  および  $\text{InAs/GaAs}(001)$  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。本研究では、実験条件である温度および分子線圧力を考慮した吸着 - 脱離現象に注目し、表面構造の安定性および吸着原子の挙動を検討するため、以下の計算を行う。表面構造の安定性の検討では、表面への原子の吸着エネルギーを第一原理計算より求め、温度および分子線圧力の関数として求められる気相中の化学ポテンシャルを比較する。吸着原子の挙動の検討ではストカスティックモンテカルロ法を用いてシミュレーションを行う。その際に必要な原子の吸着エネルギーは第一原理計算より求めた結果を用いる。次節より、本研究で用いる計算手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)に示すシュレディンガー方程式に従うことが知られている。

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

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

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

ここで、原子単位とは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[10,11]。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)、式(2.4)と表される。



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

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

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

次に、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  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  のもとでの1電子問題の形で書ける。

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

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

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

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

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

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

であり、交換相関ポテンシャルと呼ばれる。

以上のように、Kohn と Sham によって、多電子系のシュレディンガー方程式は有効1電子ポテンシャル  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  のもとで、電子間相互作用のない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)～式(2.10)は Kohn-Sham 方程式と呼ばれる。

Kohn-Sham 方程式により多電子問題を有効 1 電子問題に書き換えることができたが、交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho]$ 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 $\varepsilon_{xc}[\rho]$ を用い、 $\rho$ に $\rho(\mathbf{r})$ を代入して、

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

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

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

で与えられる。このようにして、 $\rho(\mathbf{r})$ についての変分操作は単に $\rho$ についての微分操作に置き換えることができる。このように実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\varepsilon_{xc}(\rho)$ 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。

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

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

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

のように分割する。

交換部分 $\varepsilon_x(\rho)$ は、

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

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

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

となる。

一方、相関部分 $\varepsilon_c(\rho)$ 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[12,13]。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)~式(2.14)を用いることにより、相関ポテンシャル  $v_c(\mathbf{r})$  は次式で表される。

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

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

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

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[14,15]。

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[12]

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  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  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  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  について説明する。

基底関数としては様々なものが使われており、その違いにより平面波基底法、OPW(orthogonal plane wave)法、APW(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[16]。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、 $r < r_c$  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[17]。

## 2.2 化学ポテンシャル

### 2.2.1 InAs 固相中の化学ポテンシャル

化学ポテンシャルは一原子(分子)あたりのギブスの自由エネルギーであるが、ギブスの自由エネルギー  $G$  と化学ポテンシャル  $\mu_i$  は次式で表される。

$$G = E + PV - TS, \quad (2.24)$$

$$\mu_i = dG / dn_i. \quad (2.25)$$

ここで  $E$  は全エネルギー、 $P$  は圧力、 $V$  は体積、 $T$  は温度、 $S$  はエントロピー、 $n$  は原子数である。表面やバルク状態など凝縮状態でのギブスの自由エネルギーは、温度 0K で全エネルギーを算出することで求めることができる。この理由としては、 $PV$  項は今回の研究で扱われる圧力が 0 であることで無視することができるためである。また、 $TS$  項も自由エネルギーの差から無効になる傾向があるため無視することができる。このことから  $\mu_{\text{InAs}}$  は、温度 0K での全エネルギーを求めることで算出した。また、計算には第一原理計算を用いた。

### 2.2.2 As 原子の気相中の化学ポテンシャル

凝縮状態での化学ポテンシャルは温度 0K での全エネルギーを算出することで求めることができた。しかし、気相状態での化学ポテンシャルは温度と圧力の影響を受けるため複雑になり、凝縮状態のように全エネルギーを求めるだけでは化学ポテンシャル  $\mu_{\text{As}}$  を算出できない。だが、気相状態での化学ポテンシャルの制限値から任意の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{As}}$  を算出することができる。

各化学ポテンシャルの上限値は、バルク状態での化学ポテンシャルによって決定される。

$$\mu_i < \mu_{i(\text{bulk})}. \quad (2.26)$$

さらに、熱力学的平衡状態において In 原子と As 原子の各化学ポテンシャルの合計は InAs 一組のバルクエネルギーに等しくならないといけないので

$$\mu_{\text{In}} + \mu_{\text{As}} = \mu_{\text{InAs}(\text{bulk})} = \mu_{\text{In}(\text{bulk})} + \mu_{\text{As}(\text{bulk})} - \Delta H_f. \quad (2.27)$$

$\Delta H_f$  は生成熱である。本研究では  $\mu_{\text{As}}$  に依存した表面エネルギーを求めるので式(2.26)および式(2.27)から

$$\mu_{\text{As}(\text{bulk})} - \Delta H_f \leq \mu_{\text{As}} \leq \mu_{\text{As}(\text{bulk})}, \quad (2.28)$$

と式を変形できる。このことから、As 原子バルク状態の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{As}(\text{bulk})}$  を求めることで気相状態の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{As}}$  を任意に求めることができる。

本研究でも As 原子バルク状態の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{As}(\text{bulk})}$  を第一原理計算で算出することにより化学ポテンシャル  $\mu_{\text{As}}$  を任意に求めた。

### 2.2.3 In 原子、As<sub>2</sub> および As<sub>4</sub> 分子の気相中の化学ポテンシャル

化学ポテンシャルとは 1 原子(分子)あたりのギブス自由エネルギーであり、気相状態の In 原子の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{In}}$ 、As<sub>2</sub> 分子の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{As}_2}$  は以下の式で与えられる。

$$\mu_{\text{In-gas}} = -k_B T \ln \left( \frac{k_B T}{P_{\text{In}}} \times g \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right), \quad (2.29)$$

$$\mu_{\text{As}_2\text{-gas}} = -k_B T \ln \left( \frac{g k_B T}{P_{\text{As}_2}} \times \zeta_{\text{trans}} \times \zeta_{\text{rot}} \times \zeta_{\text{vibr}} \right), \quad (2.30)$$

$$\zeta_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.31)$$

$$\zeta_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}, \quad (2.32)$$

$$\zeta_{\text{vibr}} = \left( 1 - \exp\left( \frac{-h\nu}{k_B T} \right) \right)^{-1}. \quad (2.33)$$

$\zeta_{\text{trans}}$ 、 $\zeta_{\text{rot}}$ 、 $\zeta_{\text{vibr}}$  はそれぞれ並進、回転、振動を表す分配関数である。 $k_B$ 、 $T$ 、 $g$  はボルツマン定数、絶対温度、電子の基底状態に存在する量子重度、 $P_{\text{In}}$ 、 $P_{\text{As}_2}$ 、 $m$ 、 $h$ 、 $I$ 、 $\sigma$ 、 $\nu$  は In 圧、As 圧、原子(分子)の質量、プランク定数、慣性モーメント、回転子の対称因子である。ここで、慣性モーメント  $I$  は換算質量  $m_I$  及び  $\text{As}_2$  の回転半径  $r$  を用いて

$$I = m_I r^2, \quad (2.34)$$

で与えられる。 $\text{As}_2$  分子の回転半径  $r$  および振動数  $\nu$  の値には、非経験的分子起動計算により見積もられた値( $r=1.0621 \text{ \AA}$ 、 $\nu=446\text{cm}^{-1}$ ) [18]を使用した。

これに対し  $\text{As}_4$  分子の化学ポテンシャルは以下の式で示される。

$$\mu_{\text{As}_4} = -k_B T \ln \left( \frac{g k_B T}{P_{\text{As}_4}} \times \zeta_{\text{trans}} \times \zeta_{\text{rot}} \times \zeta_{\text{vibr}} \right), \quad (2.35)$$

$$\zeta_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.36)$$

$$\zeta_{\text{rot}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 I_A k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_B k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{8\pi^2 I_C k_B T}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.37)$$

$\sigma$  は  $\text{As}_4$  分子が正四面体構造をとることから 12 とした[19]。 $I_A$ 、 $I_B$ 、 $I_C$  は主慣性モーメントである。主慣性能率は、 $\text{As}_4$  分子に対して任意に  $x, y, z$  軸をとった場合の慣性モーメントである。そのため、図 2.1 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( $r=1.2175 \text{ \AA}$ )。

$$I_{A,B,C} = m_I r^2, \quad (2.38)$$

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

$$\zeta_{\text{vibr}} = \prod_{i=1}^6 \sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{E_n}{k_B T}}, \quad (2.39)$$

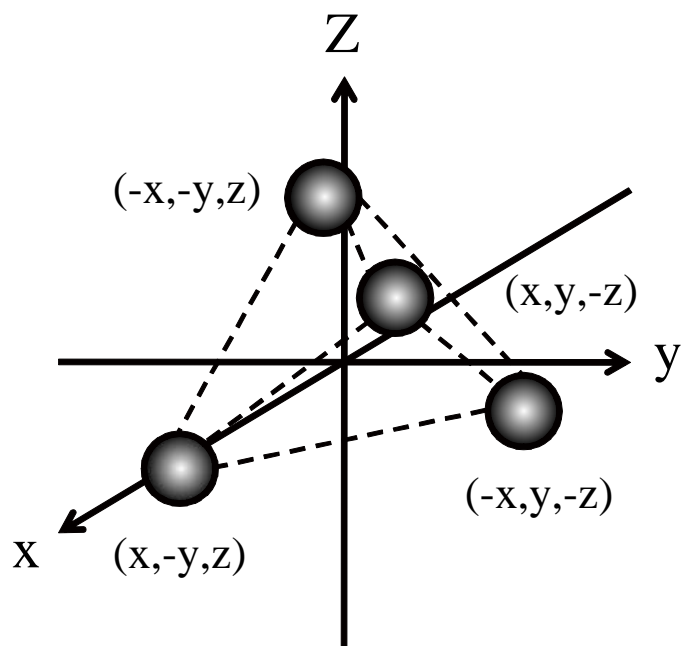


図2.1 As<sub>4</sub> 正四面体構造。座標の $(x,y,z)$ は、任意の値とする。

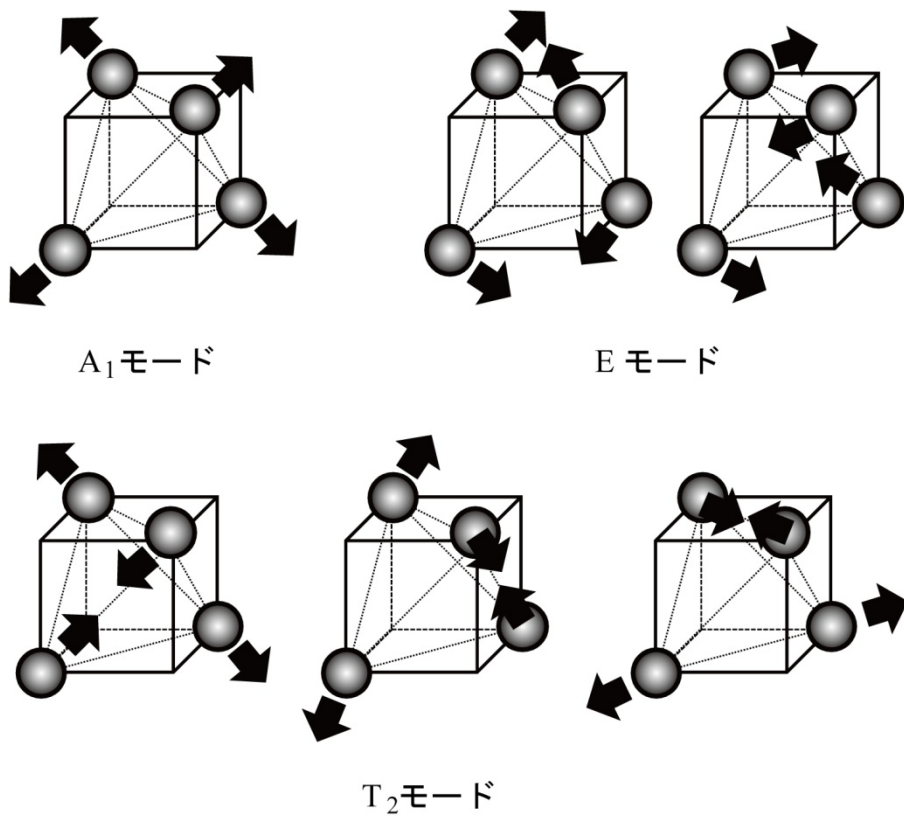


図2.2 As<sub>4</sub>分子の振動モード



$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (2.40)$$

$$\zeta_{\text{vibr}} = \prod_{i=1}^6 \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu_i/k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}}, \quad (2.41)$$

と書き換えられる。

ここで、正四面体構造の振動モードは  $A_1$ 、 $T_2$ 、 $E$  の 3 種類あり、それらを図 2.2 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(2.41)は式(2.42)のように表される。

$$\zeta_{\text{vibr}} = \left( \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu(A_1)/k_B T}}{1 - e^{-h\nu(A_1)/k_B T}} \right) \times \left( \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu(T_2)/k_B T}}{1 - e^{-h\nu(T_2)/k_B T}} \right)^3 \times \left( \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu(E)/k_B T}}{1 - e^{-h\nu(E)/k_B T}} \right)^2. \quad (2.42)$$

式(2.42)における  $\nu(A_1)$ 、 $\nu(T_2)$ 、 $\nu(E)$  は、 $\text{As}_4$  分子の振動数であり、実験結果[20][21]より  $\nu(A_1)=340\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu(T_2)=250\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu(E)=200\text{cm}^{-1}$  とした。

## 2.3 表面構造状態図

### 2.3.1 表面エネルギー

表面エネルギーは表面構造の安定性を示すものである。各モデルの表面エネルギーを任意の化学ポテンシャル下においてグラフに表し比較することにより、最安定表面構造が明らかになる。

表面エネルギーは以下の式で表される。

$$\gamma_{\text{surface}} A = E_{\text{tot}} - \mu_{\text{InAs}} N_{\text{In}} - \mu_{\text{As}} (N_{\text{As}} - N_{\text{In}}), \quad (2.43)$$

$$\gamma_{\text{surface}} A = E_{\text{total}} - \mu_{\text{InAs}} N_{\text{In}} - \mu_{\text{GaAs}} N_{\text{Ga}} - \mu_{\text{As}} (N_{\text{As}} - N_{\text{Ga}} - N_{\text{In}}), \quad (2.44)$$

$$\mu_{\text{InAs}} = \mu_{\text{In}} + \mu_{\text{As}}. \quad (2.45)$$

$E_{\text{tot}}$  は全エネルギー、 $N$  は原子数、 $\mu_{\text{In}}$  および  $\mu_{\text{As}}$  は In 原子および As 原子の 0K における化学ポテンシャルである。本研究では表面エネルギーを計算し、表面エネルギーを化学ポテンシャルの関数として示したグラフを作成する。

### 2.3.2 吸着エネルギー

吸着エネルギーは原子(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である。本研究では As 原子の吸着エネルギー  $\mu_{\text{solid}}$  と 1 原子あたりに換算した  $\text{As}_2 \cdot \text{As}_4$  分子の気相中の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{gas}}$  を比較することにより、As 原子の吸着脱離を議論した。 $\mu_{\text{solid}} < \mu_{\text{gas}}$  ならば吸着が起こり、 $\mu_{\text{solid}} > \mu_{\text{gas}}$  ならば脱離が起こる。

$\mu_{\text{solid}}$  は吸着エネルギーと等しく、

$$\mu_{\text{solid}} = E_{\text{ad}}, \quad (2.46)$$

となり、吸着エネルギーは

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{A+adatom}} - E_{\text{A}} - E_{\text{adatom}}, \quad (2.47)$$

となり、原子が吸着後の全エネルギー  $E_{\text{A+adatom}}$  と吸着前の全エネルギー  $E_{\text{A}}$ 、吸着原子の全エネルギー  $E_{\text{adatom}}$  との差をとることにより求めた。

## 2.4 表面系を扱う計算モデル

### 2.4.1 エレクトロンカウンティング(EC)モデル

表面ダイマーの存在に見られるように、半導体表面はダングリングボンド中の電子の存在によって不安定となるため、自身を安定化させようと理想表面から再構成表面へと変化する。特に化合物半導体においては、この半導体表面に存在するダングリングボンド中の電子に着目し、その電子数を計算するだけで半導体表面の安定性を議論できる規則がある。この規則は、電子数を計算することからエレクトロンカウンティング(EC)モデルと呼ばれる[22]。ここで、InAs を例に挙げてみる。In 原子と As 原子はそれぞれ 3 個と 5 個の価電子をもち、 $\text{sp}^3$  混成軌道のもつ強い方向性により、4 本のボンドを形成する。そして、これら 2 種類の原子が閃亜鉛鉱構造の結晶を構成すると、結晶中ではボンドに In 原子と As 原子からそれぞれ平均して 0.75 個、1.25 個の電子が供給され、電子が 2 個含まれるボンドを形成する。ところが、結合する相手をもたないダングリングボンドには、0.75 個と 1.25 個という非整数個の電子が含まれることになる。また、図 2.3 に示すように、In 原子の  $\text{sp}^3$  混成軌道のエネルギー  $\varepsilon_{\text{h}}(\text{In})$  は、As 原子の  $\text{sp}^3$  混成軌道のエネルギー  $\varepsilon_{\text{p}}(\text{As})$  より高い。したがって、In ダングリングボンドは非占有、As ダングリングボンドは 2 個の電子で占有され、表面の安定化が起こる。この In ダングリングボンド中の電子は非占有、As ダングリングボンド中の電子は 2 個で占有されるという法則が EC モデルである。また、 $\text{sp}^3$  混成軌道のエネルギーは

$$\varepsilon_{\text{h}} = (\varepsilon_{\text{s}} + 3\varepsilon_{\text{p}})/4, \quad (2.48)$$

で表され、 $\varepsilon_s$ 、 $\varepsilon_p$ はそれぞれ s 軌道、p 軌道のエネルギー準位である。表 2.2 および表 2.3 に各エネルギー準位の値を示す[23]。ここでは H 原子の  $\varepsilon_s(\text{H})=-13.6\text{eV}$  を基準としており、 $E_c$ 、 $E_v$ は伝導体の下端、価電子帯の上端におけるエネルギー準位である。

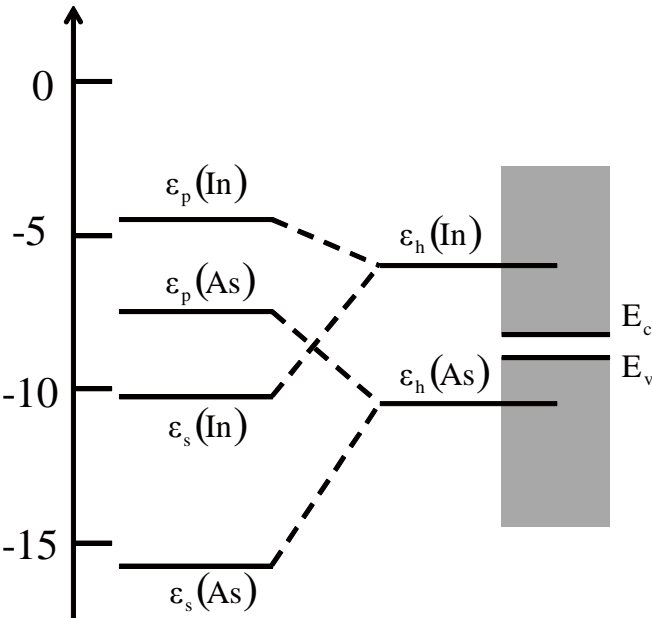


図 2.3 InAs の  $sp^3$  混成軌道のエネルギー準位を表す模式図

表 2.2 各エネルギー準位における値(1)

エネルギー(eV)	In	As	Ga
$\varepsilon_s$	-10.12	-17.33	-11.37
$\varepsilon_p$	-4.69	-7.91	-4.90
$\varepsilon_h$	-6.05	-10.27	-6.52

表 2.3 各エネルギー準位における値(2)

エネルギー(eV)	InAs	GaAs
$E_v$	-9.21	-9.53
$E_c$	-8.79	-8.01

## 2.4.2 計算モデル

本研究においては、図 2.4 に示す InAs(001)表面、格子拘束の影響を検討する上で必要な GaAs の格子定数を用いた InAs(001)表面(以降 InAs(001)-W と称する)および格子拘束と InAs/GaAs 界面の影響も考慮した図 2.5 に示す GaAs(001)基板上の InAs 表面(以降 InAs/GaAs(001)と称する)を計算モデルとして用いる。表面構造として InAs(001)表面において観測されている  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造および  $\beta 2(2 \times 4)$  構造を用いる[24]。図 2.4(a)に示す  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造は、表面最上層に As<sub>2</sub> 分子がユニットセル当たり 1 組吸着し、ダイマーを形成している構造であり、図 2.4(b)に示す  $\beta 2(2 \times 4)$  構造は表面最上層に As<sub>2</sub> 分子がユニットセル当たり 2 組吸着し、ダイマー列を形成している構造である。同様のダイマーを形成した  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造および  $\beta 2(2 \times 4)$  構造を InAs(001)-W においても適用する。図 2.5 に示す InAs/GaAs(001)は、基板を GaAs としてその上層に InAs を 2 層積層させたモデルで模しており、InAs(001)表面および InAs(001)-W の場合と同様のダイマーを持つ  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造および  $\beta 2(2 \times 4)$  構造を適用する。

(1×3)表面においても同様に図 2.6 に示す InAs(001)表面、InAs(001)-W 表面、図 2.7 に示す InAs/GaAs(001)表面を用い、表面構造は、これまでに考えられている[25,26]理想表面上の原子が脱離して In ダイマーが 3 列おきに形成し、As が吸着して As ダイマーが 3 列おきに形成した(1×3)-1 構造(図 2.6(a))および(1×3)-1 構造上の As 原子が吸着した(1×3)-2 構造(図 2.6(b))を用いる。これらの表面の構造の違いは、(1×3)-1 構造では表面 3 層目に In ダイマーを形成しているのに対し、(1×3)-2 構造では表面 3 層目の In 原子が表面 2 層目の As 原子とボンドを形成している点である。

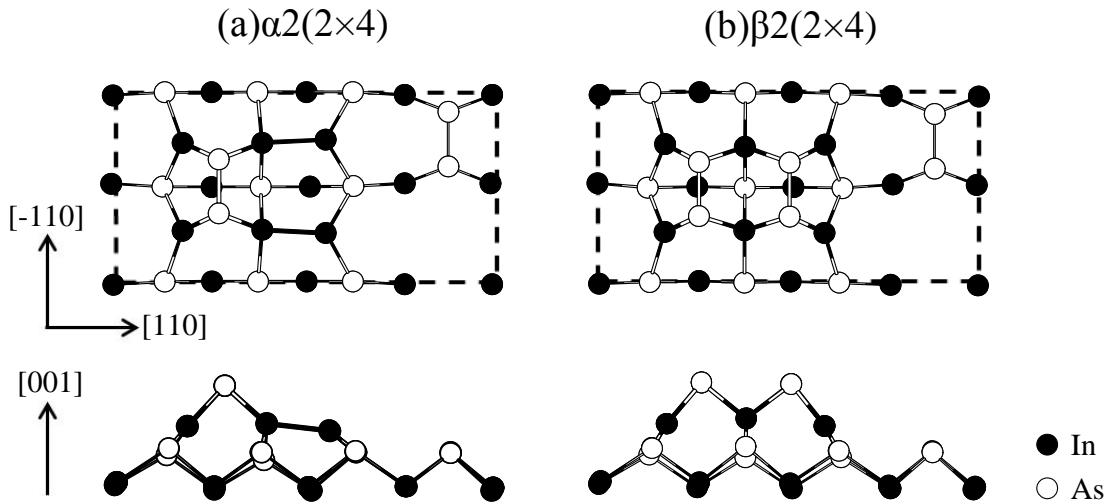


図 2.4 InAs(001)-(2×4)表面。図中の点線は 2×4 表面のユニットセルを示す。

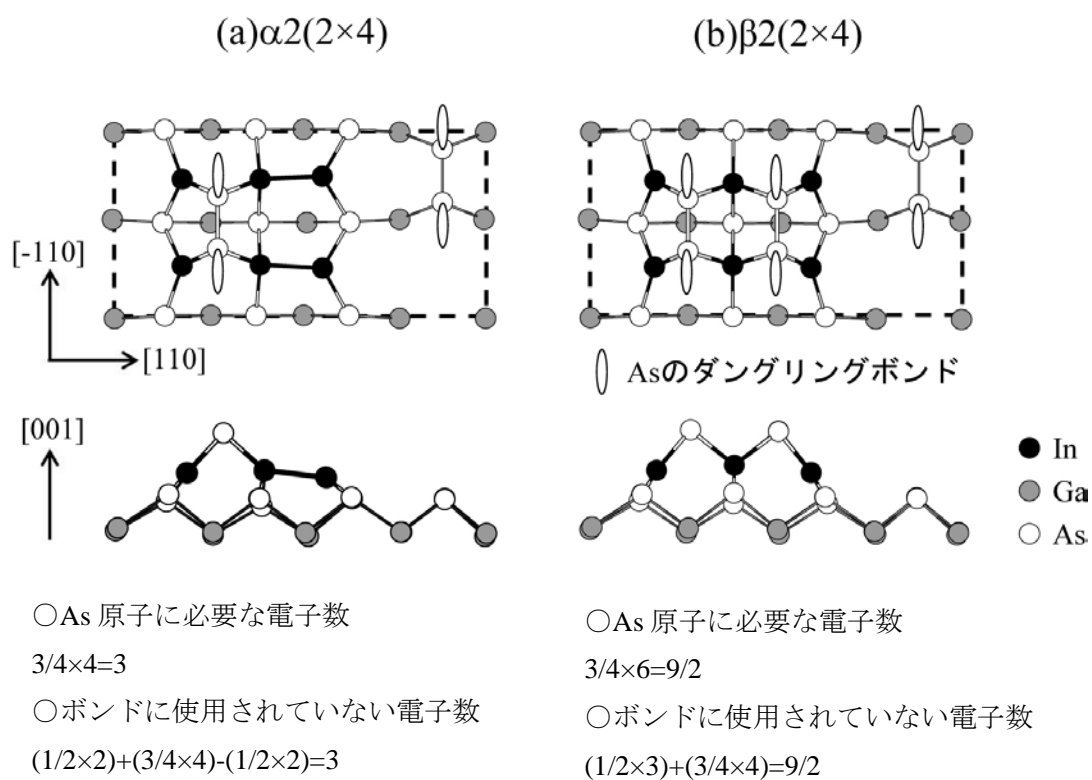


図 2.5 InAs/GaAs(001)-(2×4)表面および As ダングリングボンドの模式図。図中の点線は 2×4 表面のユニットセルを示す。

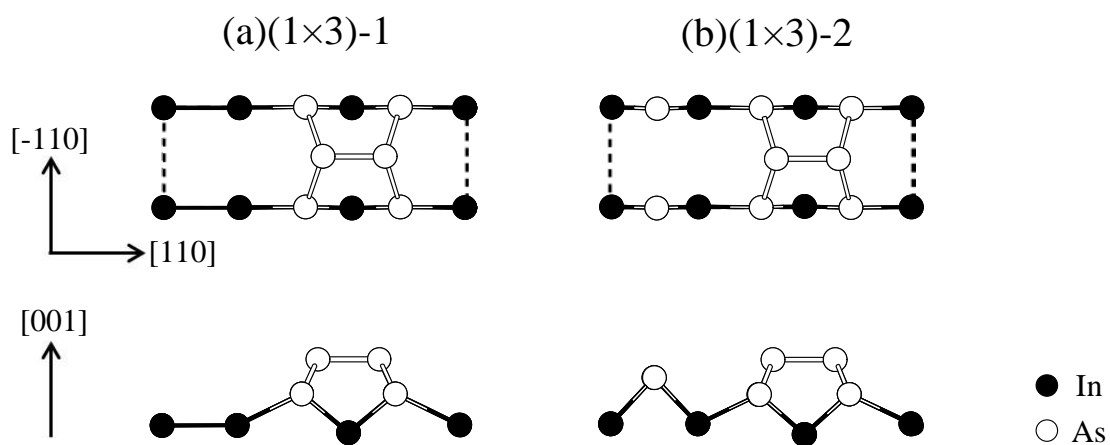


図 2.6 InAs(001)-(1×3)表面。図中の点線は 1×3 表面のユニットセルを示す。

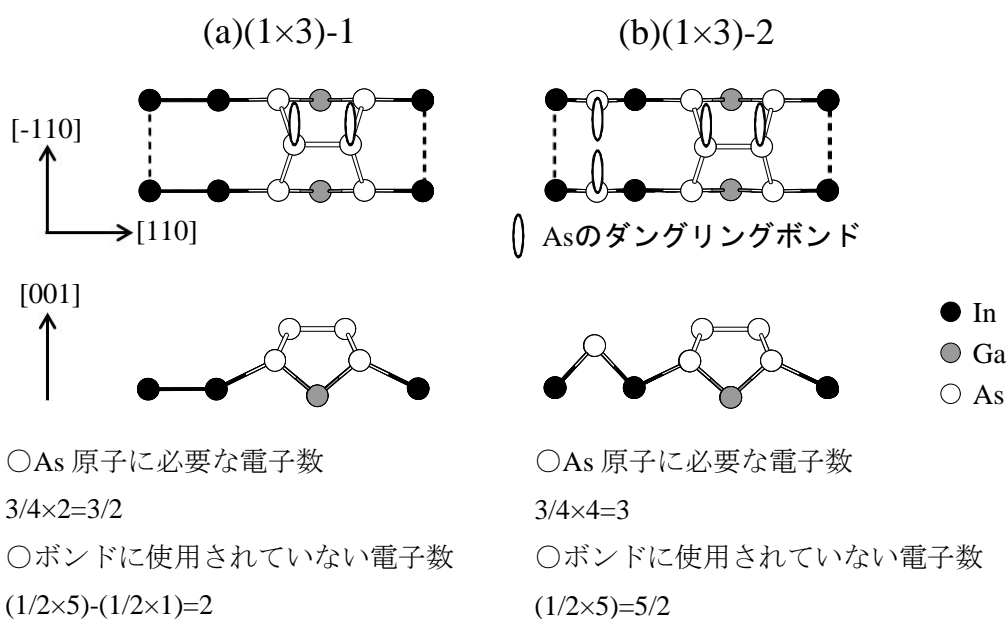


図 2.7 InAs/GaAs(001)-(1×3)表面および As ダングリングボンドの模式図。図中の点線は 1×3 表面のユニットセルを示す。

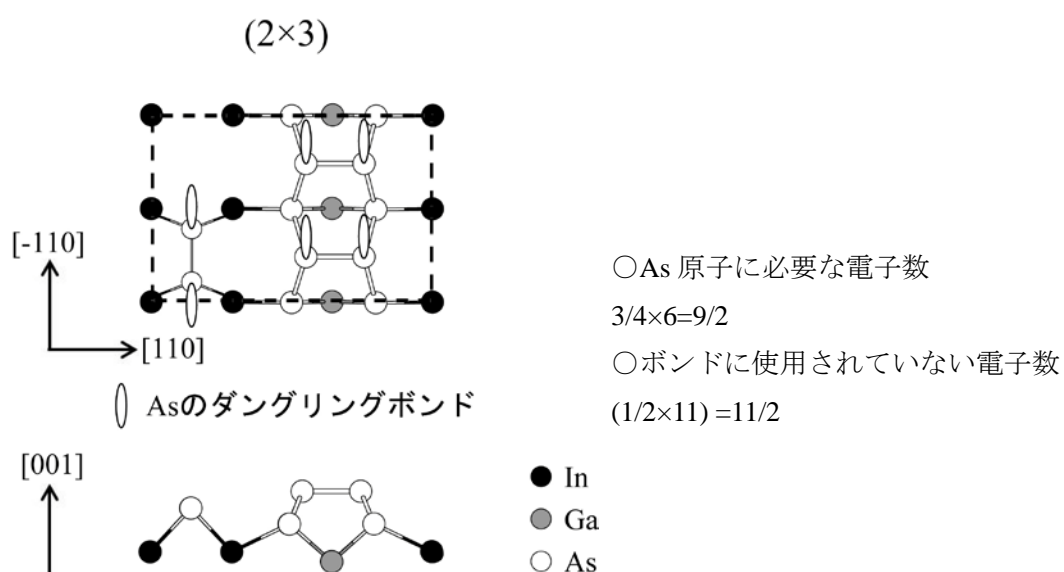


図 2.8 InAs/GaAs(001)-(2×3)表面および As ダングリングボンドの模式図。図中の点線は 2×3 表面のユニットセルを示す。

また、(2×3)表面における表面構造は、これまでに考えられている(2×3)構造を用いる(図 2.8)[27]。この表面は図 2.7 に示す(1×3)表面が 2 周期単位で配列したものに相当し、表面最上層および第 2 層目にそれぞれ As 分子が 2 組および 1 組吸着してダイマーを形成している。

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。

しかしながら、InAs(001)表面などの極性半導体表面の研究に周期スラブ模型を用いる場合、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[28]。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 2.9 に水素終端を行った周期スラブ模型の模式図を示す。

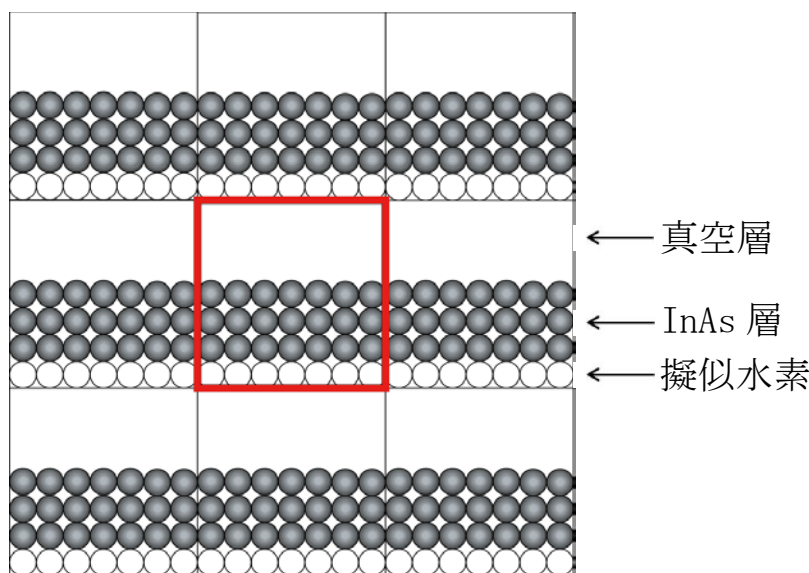


図 2.9 周期スラブ模型

本研究で用いた計算モデルは InAs(001)および InAs(001)-W においては 10 層の InAs、InAs/GaAs(001)においては 8 層の GaAs とその上に 2 層の InAs を、1 層の水素終端、 $8\text{\AA}$  の真空層を単位とする周期スラブ模型を用いる。面内方向については図 2.4～図 2.8 に示すよ

うな(2×4)、(1×3)、(2×3)ユニットセルを採用する。ただし、水素終端に用いた水素は原子価1.25の擬似水素である。

## 2.5 モンテカルロ法

モンテカルロ法は粒子の配列をある確率法則のもとに乱数を用いて作成していく確率的な方法である。粒子の位置を計算機で発生させた乱数による確率過程に従って、次々に変えていき、そこから構造、熱力学的性質を導き出す。結晶成長の分野で用いられるモンテカルロ法には、メトロポリスモンテカルロ法とストカスティックモンテカルロ法の2つがある。

メトロポリスモンテカルロ法は温度  $T$  における系の平衡状態を調べる方法であり、ストカスティックモンテカルロ法は動的過程などの非平衡過程を記述するときに用いられる方法である。本研究では、ストカスティックモンテカルロ法を用いる。

### 2.5.1 ストカスティックモンテカルロ法

ストカスティックモンテカルロ法では、状態間の遷移確率をエネルギー障壁  $\Delta E_a$  によって規定する(図 2.10)。例えば、基板表面上の  $i$  サイトにある原子が  $j$  サイトへ移動する過程を考えると、エネルギー障壁  $\Delta E_a$  を越える確率は  $P = \exp(-\Delta E_a / k_B T)$  で与えられる。さらに、単位時間当たりのホップ数である試行周波数  $R_0$  を用いると、単位時間当たりの遷移頻度  $R$  は

$$R = R_0 \exp(-\Delta E_a / k_B T) \text{ (sec}^{-1}\text{)}, \quad (2.49)$$

と表すことができる。そこで原子の移動可能な  $n$  種類の障壁に対し  $1/R$  を求め、時間軸上で  $1/(R_n)$  毎に障壁を越えた拡散を軌道させることになる。つまり、ストカスティックモンテカルロ法では原子の移動を実時間に対応づけることが可能である。この方法ではエネルギーの低い状態が存在しても、その間の障壁が高ければその状態に達することができない。すなわちストカスティックモンテカルロ法は現象が運動方程式に従って起こるような場合に有効である。

本研究では各表面における In 吸着原子のマイグレーション過程の解析にストカスティックモンテカルロ法を用いる。本シミュレーションで扱う過程では、表面への原子の吸着、吸着原子の表面マイグレーション、吸着原子の表面からの再蒸発を考える。それぞれの過程については以下の通りである。



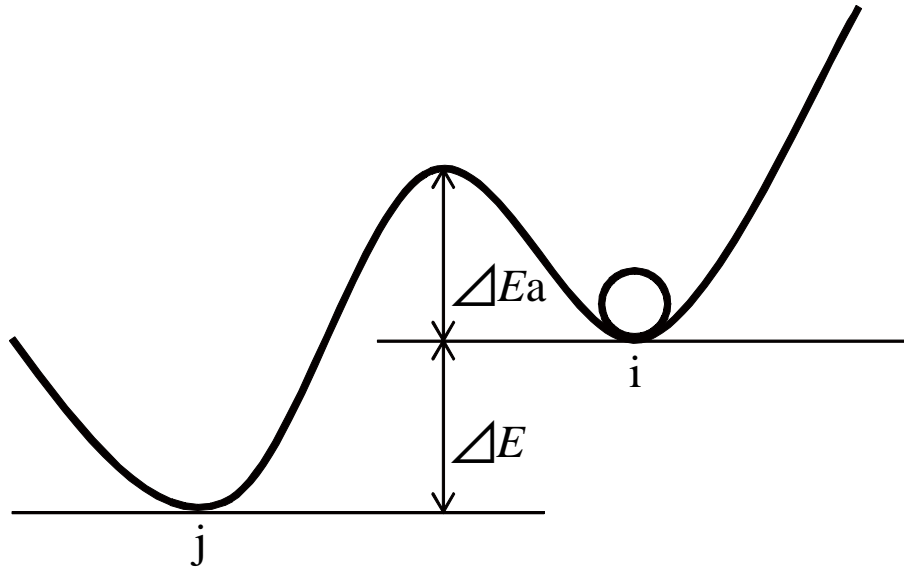


図 2.10 状態 i と j の間のエネルギー差  $\Delta E$  とエネルギー障壁  $\Delta E_a$  の模式図

・表面への原子の吸着

原子の吸着サイトは前節で得られた安定化サイトとする。サイト  $x$  への吸着確率  $P_{ad}(x)$  は

$$P_{ad}(x) = \frac{\exp(-\Delta\mu(x)/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta\mu(x)/k_B T)}, \quad (2.50)$$

である。ここで、 $\Delta\mu(x)$  は表面上のあるサイト  $x$  上の原子の化学ポテンシャル  $\mu_{solid}(x)$  と式 (2.29) および式 (2.30) で与えられる気相中の化学ポテンシャル  $\mu_{gas}$  の差

$$\Delta\mu(x) = \mu_{solid}(x) - \mu_{gas}, \quad (2.51)$$

である。 $\mu_{solid}(x)$  は第一原理計算から求めた脱離エネルギーを用いて

$$\mu_{solid}(x) = -E_{de}(x), \quad (2.52)$$

とする。

・吸着原子の表面マイグレーション

吸着原子のマイグレーションは、吸着原子の安定化サイト間で起こるものとする。このときサイト  $x$  から  $x'$  への移動確率  $P_{diff}(x \rightarrow x')$  は

$$P_{diff}(x \rightarrow x') = R_0 \exp[-\Delta E(x \rightarrow x')/k_B T], \quad (2.53)$$

である。ここで  $\Delta E(x \rightarrow x')$  はサイト  $x$  から  $x'$  へのエネルギー障壁を表している。また、試行周波数  $R_0$  として

$$R_0 = \frac{2k_B T}{h}, \quad (2.54)$$

を用いた。ここで、 $h$  はプランク定数である。

・吸着原子の表面からの再蒸発

サイト  $x$  からの再蒸発確率  $P_{de}(x)$  は次式で表す。

$$P_{de}(x) = R_0 \exp[-\{E_{de}(x)\} / k_B T] \quad (2.55)$$

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

これら式(2.50)、式(2.53)、式(2.55)を用いて吸着確率、拡散確率、脱離確率を求めて、表面における In の表面滞在時間、再蒸発までの拡散距離および拡散係数を求める。

サイト  $x$  から任意の隣接サイト  $x_i$  への相対的な拡散確率  $K_{diff}(x \rightarrow x_i)$  および相対的な脱離確率  $K_{de}(x)$  を用いて次に起こる事象を決定する。

$$K_{diff}(x \rightarrow x_i) = P_{diff}(x \rightarrow x_i) / \left\{ \sum_j P_{diff}(x \rightarrow x_j) + P_{de}(x) \right\} \quad (2.56)$$

$$K_{de}(x) = P_{de}(x) / \left\{ \sum_j P_{diff}(x \rightarrow x_j) + P_{de}(x) \right\} \quad (2.57)$$

ここで、 $x_j$  は In の移動可能なサイトであり、和  $j$  はサイト  $x$  に隣接するすべての移動可能なサイトについて行う。なお、続く事象が発生するまでに要する時間  $t$  は次式に与えられる。

$$t = \left\{ \sum_j P_{diff}(x \rightarrow x_j) + P_{de}(x) \right\}^{-1}. \quad (2.58)$$

移動先のサイト  $x_i$  を新たな起点として操作を繰り返し、In が吸着したサイトから脱離したサイトまでの距離(拡散距離)  $L$  および脱離が起こるまでの積算時間(表面滞在時間)  $\tau$  を求める。

また、表面拡散係数  $D$  は式(2.59)

$$D = \frac{L^2}{2\tau}, \quad (2.59)$$

より求める。

## 第3章 成長条件下における

### GaAs(001)基板上 InAs の表面構造

本章では格子不整合エピタキシャル系における表面構造に対する検討を行う。この系の特徴としては、基板と成長層との格子定数差に起因する格子拘束の効果および InAs/GaAs 界面での電荷の再配置の効果により、通常ホモエピタキシャル成長時とは異なる再構成をとることが考えられる。ここでは GaAs(001)基板上 InAs 表面に対して、(2×4)表面および(1×3)表面での表面構造状態図を作成し、成長条件下における表面構造を決定する。そして、これら表面構造の安定性に対する基板拘束および InAs/GaAs 界面の影響、さらに供給原料として用いられる As<sub>2</sub> および As<sub>4</sub> 分子による表面構造の安定性の差異について議論する。

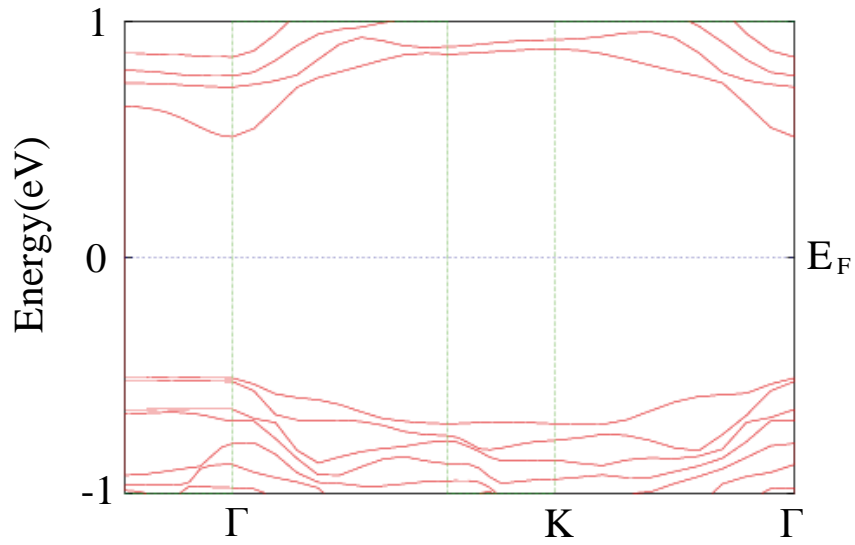
#### 3.1 (2×4)表面

InAs(2×4)表面に関しては、これまでの STM による観測[24]から、通常ホモエピタキシャル成長時( $T=613\text{K}$ )では、それぞれ図 2.4(a)、図 2.4(b)に示す  $\alpha 2(2\times 4)$  構造および  $\beta 2(2\times 4)$  構造が現れることが報告されている。これらの表面はそれぞれ理想表面上の原子が脱離して As ダイマー(欠損ダイマー列)が 4 列おきに形成し、さらに  $\alpha 2(2\times 4)$  構造においてはさらに As ダイマーが 1 組、 $\beta 2(2\times 4)$  構造においては As ダイマーが 2 組吸着した構造になっている。

また、Tsukamoto らにより RHEED を用いて(2×4)表面を観測しており[7]、本研究においては、これら実験結果をもとにして GaAs(001)基板上に InAs を積層させたモデルを考える。これらの表面構造はともにエレクトロンカウンティングモデル[28]を満たしており(図 2.5)、これらの表面のバンド構造(図 3.1)を見ると半導体的なバンド構造をとり安定化していることが解る。さらに、 $\alpha 2(2\times 4)$  構造と  $\beta 2(2\times 4)$  構造の違いに注目すると、これら 2 つの表面構造の違いは最表面にある As ダイマーが 1 列存在するか 2 列存在するかで決まっていることが解る。従って、この As ダイマーの吸着・脱離を温度および As 圧力の関数として考えることで、これら表面構造の安定性は予測することが可能である。

これらの表面構造に対する表面構造状態図を図 3.2 に示す。ここで、図 3.2(a)は気相中の化学ポテンシャルとして As<sub>2</sub> 分子のものを採用し、As<sub>2</sub> 雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したのもので、図 3.2(b)は気相中の化学ポテンシャルとして As<sub>4</sub> 分子のものを採用し、As<sub>4</sub> 雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数とし

(a)



(b)

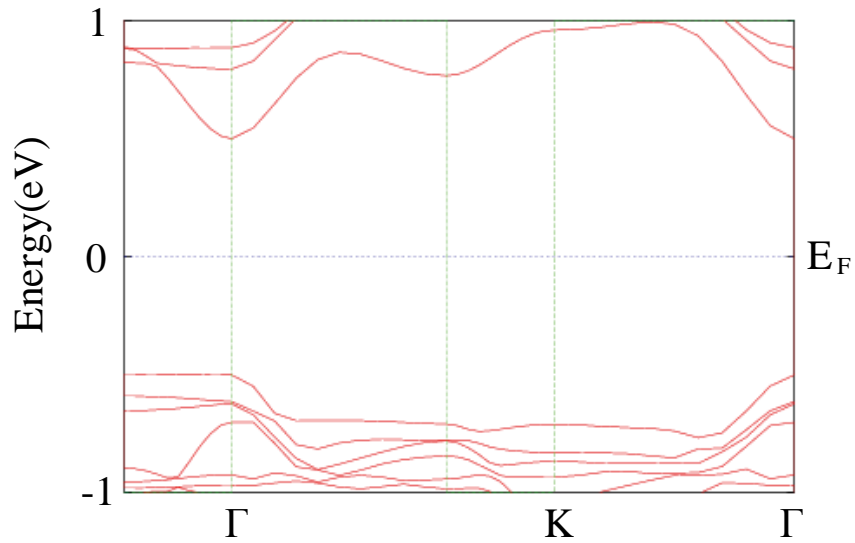


図 3.1 InAs/GaAs(001)表面のエネルギーバンド図[(a) $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造(b) $\beta 2(2 \times 4)$ 構造]

て示したものである。図 3.2(a)からは  $\text{As}_2$  圧力の広範囲において 560~750K 以下では $\beta 2(2 \times 4)$  構造が安定となり、560~750K 以上においては 最表面の As ダイマーが脱離して $\alpha 2(2 \times 4)$  構造が安定となることが判る。この時の As ダイマーの脱離エネルギーは-2.56 eV(表 3.1)となり、気相中の  $\text{As}_2$  分子の化学ポテンシャルは、560~750 K の範囲においてこの程度の値をとることから、As ダイマーは表面に滞在するよりも気相中に脱離したほうが安定となり、 $\alpha 2(2 \times 4)$  構造が安定となる。

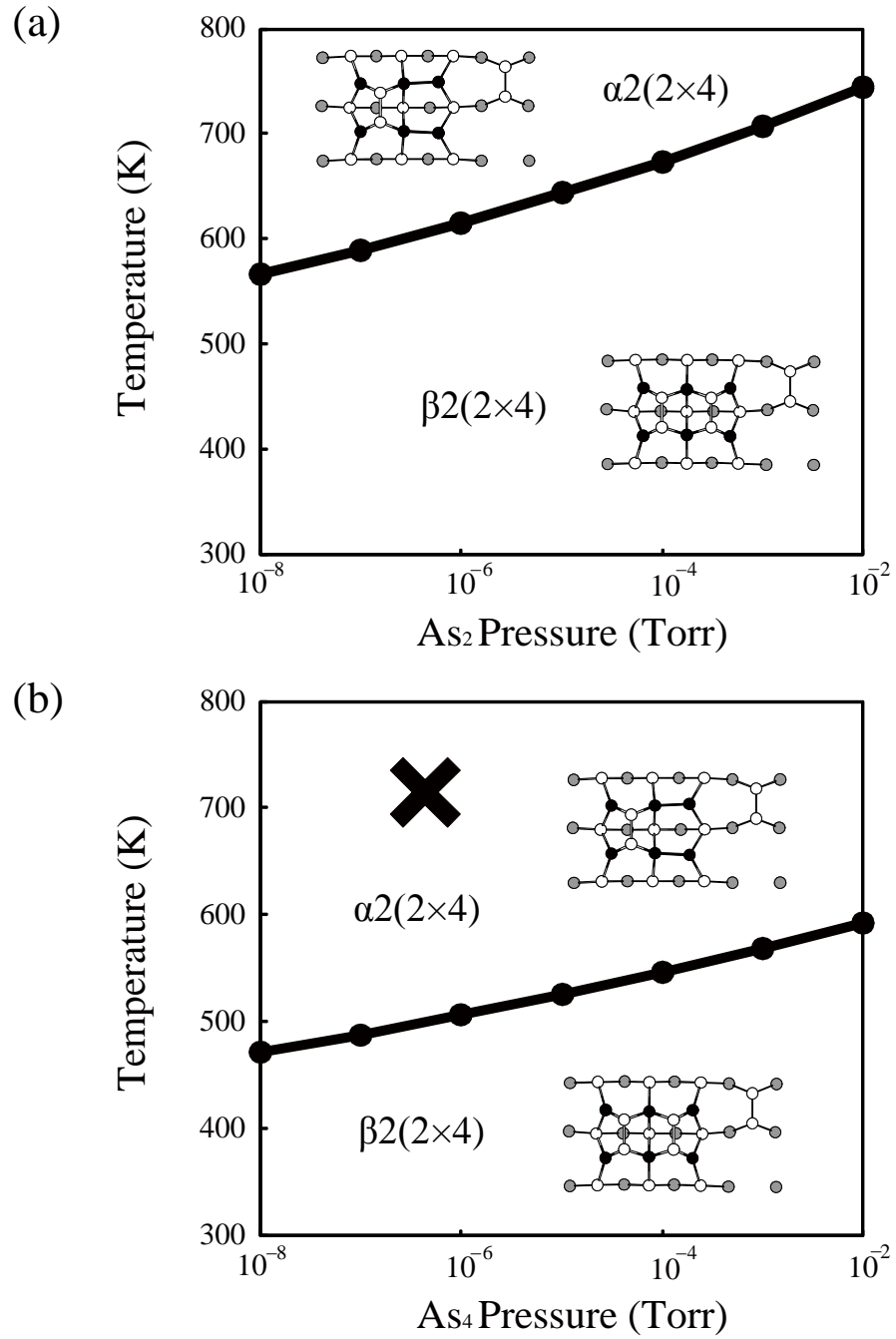


図 3.2 InAs/GaAs(001)表面構造状態図 [(a)  $\text{As}_2$  雰囲気下 (b)  $\text{As}_4$  雰囲気下]。(b)の×印は実験条件 [ $p_{\text{As}_4} = 7.5 \times 10^{-7}$  Torr、 $T = 703$  K]を示す。

表 3.1 As ダイマーの脱離エネルギー[InAs/GaAs(001)]

	$\text{As}_2$ 雰囲気下	$\text{As}_4$ 雰囲気下
As ダイマーの脱離エネルギー(eV)	-2.56	-1.13

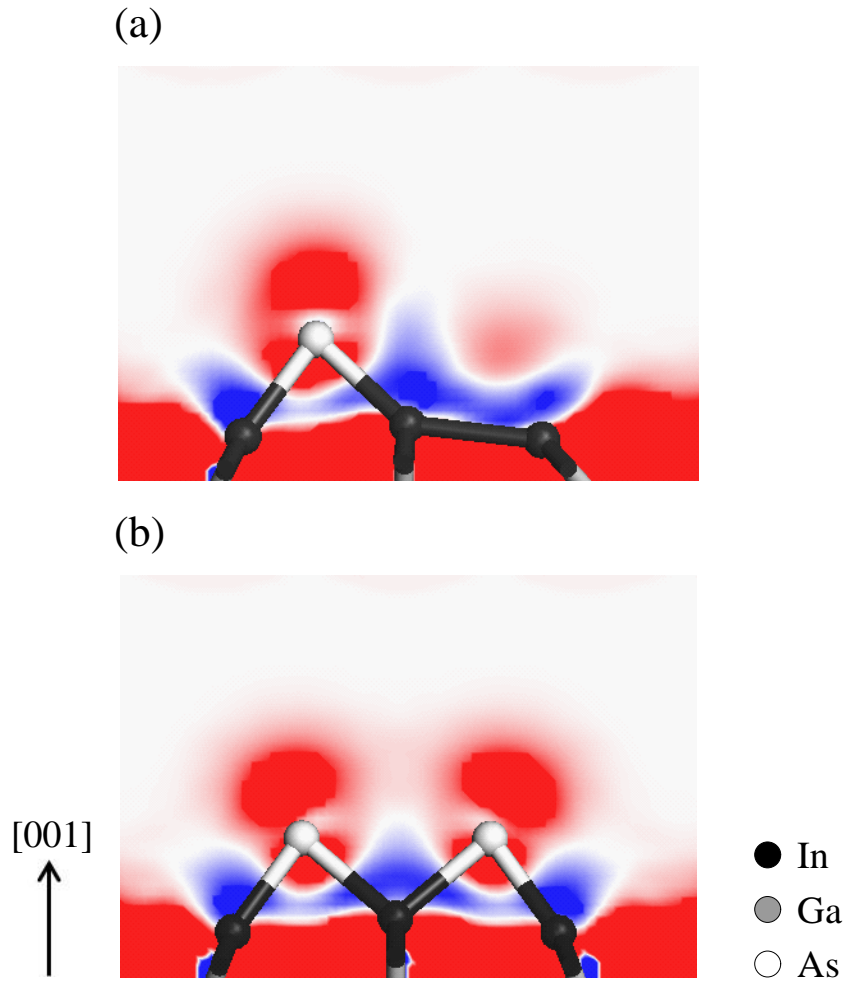


図 3.3 表面近傍の電荷密度分布の変化[(a) $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造(b) $\beta 2(2 \times 4)$ 構造]。赤が電荷密度の増加、青が減少を示す。

図 3.2(b)からも同様の結果が得られるものの、その温度は  $\text{As}_2$  分子での場合より  $\sim 150 \text{ K}$  程度低くなる。すなわち、 $470 \sim 600 \text{ K}$  以下で  $\beta 2(2 \times 4)$  構造が安定となり、 $470 \sim 600 \text{ K}$  以上においては 最表面の  $\text{As}$  ダイマーが脱離して  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造が安定となる。このときの  $\text{As}$  ダイマーの脱離エネルギーは  $-1.13 \text{ eV}$  (表 3.1) となり供給原料として  $\text{As}_4$  分子を用いた場合の方が  $\text{As}_2$  分子に比べて脱離しやすい。これは、 $\text{As}_2$  分子と  $\text{As}_4$  分子では  $\text{As}_4$  分子の方が安定であるため、同じ分子線圧力においては  $\text{As}_4$  分子を用いた方が  $\text{As}$  ダイマーは表面から脱離しやすいことに因る。従って、成長に  $\text{As}_4$  分子を用いた場合は、 $\text{As}_2$  を用いた場合に比べて  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造と  $\beta 2(2 \times 4)$  構造の安定領域の境界が低くなったと説明できる。

さらに、これらの表面構造状態図における  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造と  $\beta 2(2 \times 4)$  構造の安定領域の境界は、通常ホモエピタキシャル成長時における結果と比較すると  $30 \text{ K}$  程度高くなり  $\beta 2(2 \times 4)$  構

造の安定領域が増大している(付録 A.1 参照)。これは InAs/GaAs 界面の効果に拠るもので、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造において最表面 In 列近傍で GaAs 基板により電荷が減少しこの構造が不安定化したために(図 3.3 は $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造と $\beta 2(2 \times 4)$ 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) $\beta 2(2 \times 4)$ 表面の安定領域が増加したものと考えられる。

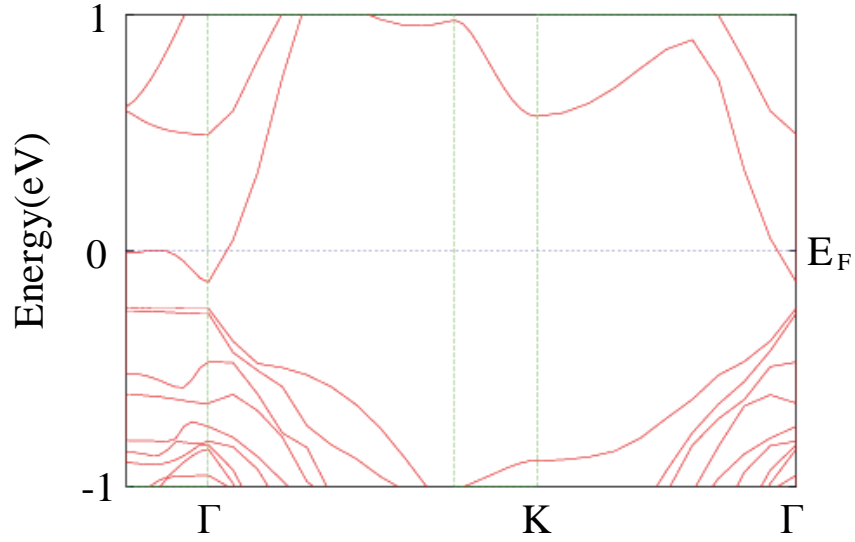
これら計算結果を実験結果と比較することにより、成長条件下において考慮すべき表面構造が $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造であることが解る。Tsukamoto らの実験は As<sub>4</sub> 分子を供給し、その圧力が  $p_{\text{As}_4}=7.5 \times 10^{-7}$  Torr で基板温度が  $T=703$  K であり[29]、この条件を図 3.2(b)にプロットする(×印)と、前述したように InAs/GaAs 界面によって $\beta 2(2 \times 4)$ 構造の安定領域は増大するものの、このときに安定となる表面構造は依然として $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造である。このことから、InAs 量子ドット形成時において考慮すべき(2×4)表面としては、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造であることが示唆される。従って、今後の(2×4)表面における原子の吸着・脱離およびマイグレーションの挙動は、この $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造におけるものを検討する。

## 3.2 (1×3)表面

Tsukamoto らによれば、RHEED による観測により GaAs(001)基板上における InAs-(1×3)表面の被覆率は成長温度(703K)で 0.3-1.2ML であることが報告されている[8]。また、Reflectance-Difference Spectroscopy (反射率差分光法)[25]および Core-Level Photoemission Spectroscopy (内殻準位光電子分光法)[26]観測により、それぞれ図 2.7(a)、図 2.7 (b)に示す(1×3)-1 および(1×3)-2 構造が提案されている。これらの表面は(1×3)-1 構造においては理想表面上の原子が脱離して In ダイマーが 3 列おきに形成し、As が吸着して As ダイマーが 3 列おきに形成した構造になっている。これらの表面構造は(1×3)-1 構造においては 0.5 個の電子が In ダングリングボンドに存在し、(1×3)-2 構造においては As ダングリングボンドを全て占有させるために 0.5 個の電子が必要であり、それぞれエレクトロンカウンティカウンティングモデル[28]を満たしておらず(図 2.7)、これらの表面のバンド構造(図 3.4)を見ると(1×3)-1、(1×3)-2 構造ともに金属的なバンド構造をとっていることが解る。本研究においては、これらの実験結果より、GaAs(001)基板上に InAs を積層させたモデルを考えるとともに、エレクトロンカウンティングモデルを満たす他の表面構造も考慮する。図 3.5 は本研究において考慮したモデルとそこでの As ダングリングボンドを示したものである。これは RHEED の観測結果が 1×3 周期であることに注目し、最表面の原子配列は 1×3 周期となり、InAs 被覆率が実験結果と同様 0.33ML となる (4×3)表面であり、本研究ではこの表面構造も含めて成長条件下における表面構造の安定性も検討する。

これらの表面構造に対する表面エネルギーを As 化学ポテンシャルの関数として示したものを図 3.6 に示す。この図から、 $\mu_{\text{As}}-\mu_{\text{As(bulk)}} \leq -0.2(\text{eV})$ の領域においては(1×3)-2 構造の表面エ

(a)



(b)

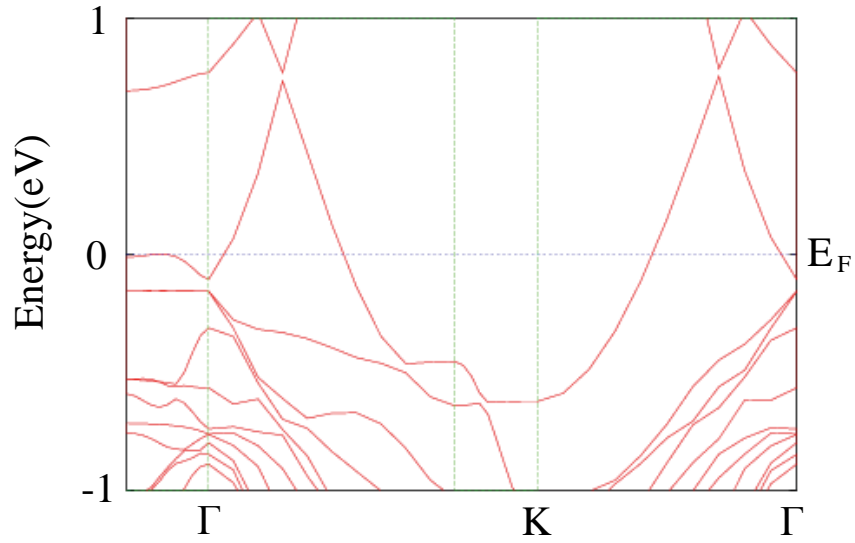


図 3.4 InAs/GaAs(001)表面のエネルギーバンド図[(a)(1×3)-1 構造(b)(1×3)-2 構造]

エネルギーが最低の値をとり(1×3)-2 構造が最も安定となり、 $-0.1 \leq \mu_{\text{As}} - \mu_{\text{As}(\text{bulk})}$ の領域においては、(1×3)-1 構造の表面エネルギーが最低となりこの領域において(1×3)-1 構造が最安定構造となる。全ての As 化学ポテンシャル領域において(4×3)構造の表面エネルギーは最低とはならず準安定構造としてしかこの構造は取りえない。従って、成長条件下において考えられる表面構造は(1×3)-1 構造あるいは(1×3)-2 構造であると言える。これらエレクトロンカウ



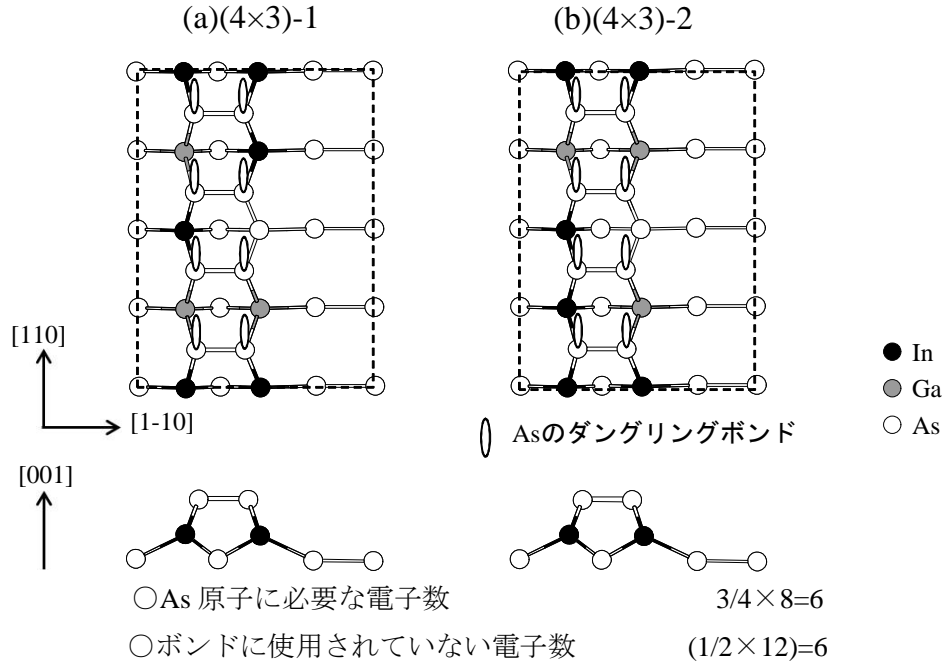


図 3.5 InAs/GaAs(001)-(4×3)表面における As ダングリングボンドの模式図。図中の点線は(4×3)表面のユニットセルを示す。

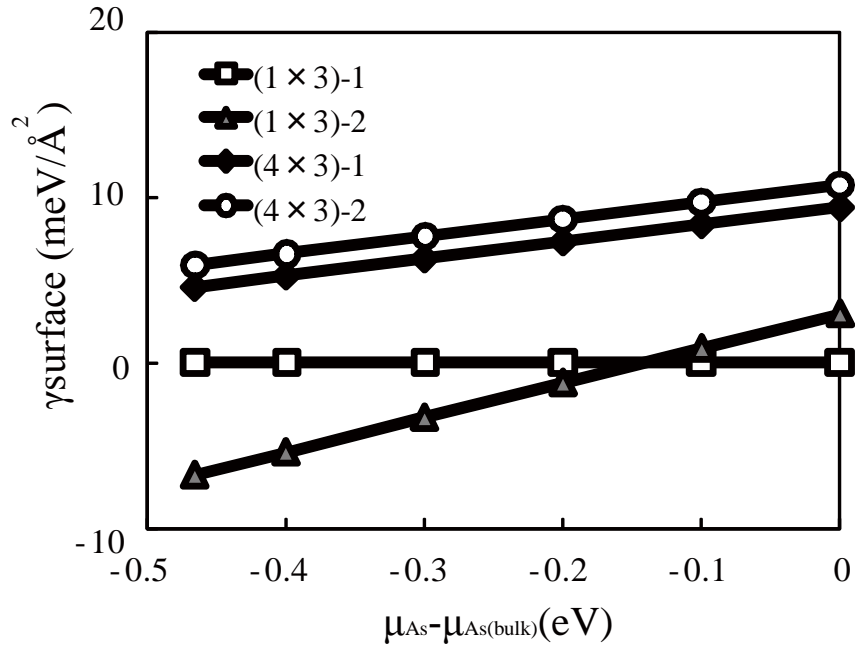


図 3.6 (1×3)-1 構造をエネルギーの基準とした As 化学ポテンシャルの関数とする InAs/GaAs(001)表面での表面エネルギー図。(1×3)-1 構造(□)、(1×3)-2 構造(△)、(4×3)-1 構造(図 3.5(a)参照 ◆)および(4×3)-2 構造(図 3.5(b)参照 ○)。

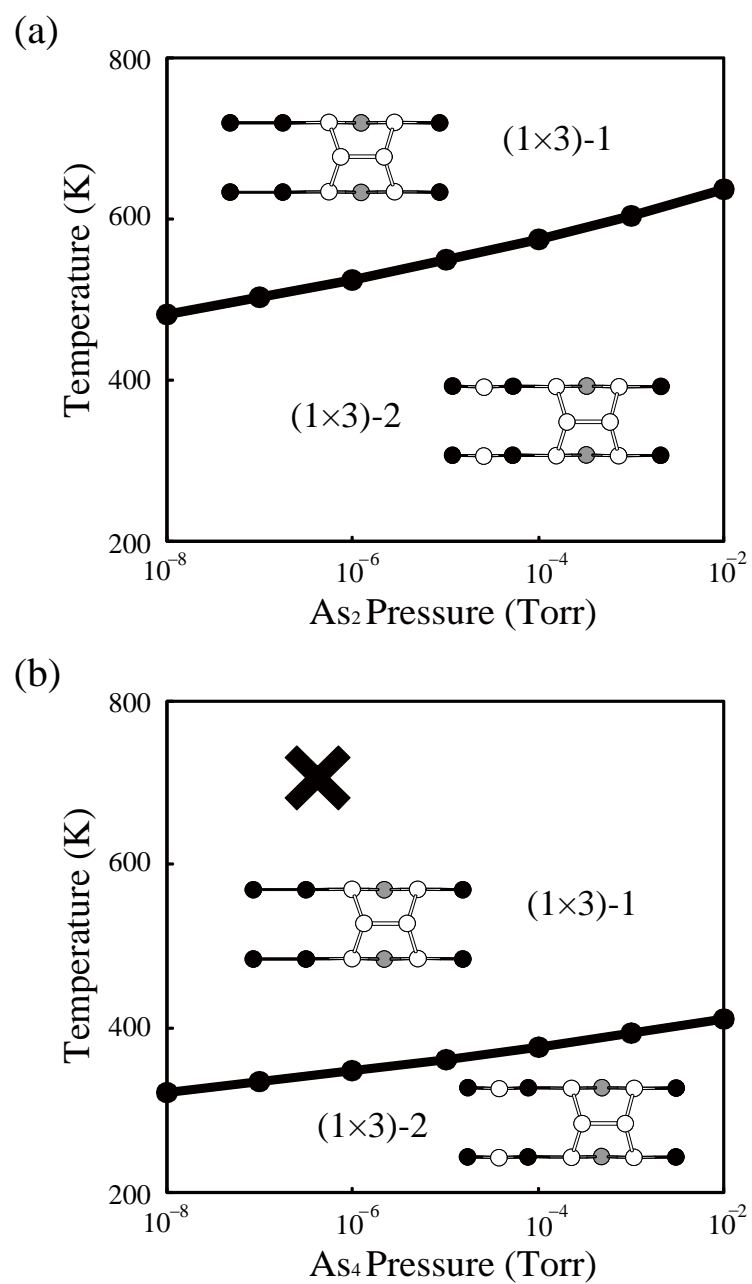


図 3.7 InAs/GaAs(001)表面構造状態図[(a) As<sub>2</sub> 雰囲気下(b)As<sub>4</sub> 雰囲気下]。(b)の×印は実験条件[ $p_{\text{As}_4}=7.5 \times 10^{-7}$  Torr、 $T=703$  K]を示す。

表 3.2 As 原子の脱離エネルギー

	As <sub>2</sub> 雰囲気下	As <sub>4</sub> 雰囲気下
As 原子の脱離エネルギー(eV)	-1.08	-0.36

ティングモデルを満たさない表面構造が安定となるのは、表面に存在する過剰あるいは不足する電子数が $(4\times 3)-1$  構造および $(4\times 3)-2$  構造に比べ少ないために $(4\times 3)$ 表面が高いエネルギーとなっているものと考えられる。

この結果より、 $(1\times 3)-1$  構造と $(1\times 3)-2$  構造に注目する。これら 2 つの表面構造の違いは表面に As 原子が 1 個存在するかないかである。従って、この As 原子の吸着および脱離を温度および As 圧力の関数として考えることで、成長条件下におけるこれら表面構造の安定性を予測することが可能である。

これらの表面構造に対する表面構造状態図を図 3.7 に示す。ここで、図 3.7(a)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_2$  分子のものを採用し、 $\text{As}_2$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したのもので、図 3.7(b)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_4$  分子のものを採用し、 $\text{As}_4$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したものである。図 3.7(a)からは  $\text{As}_2$  圧力の広範囲において 480~640K 以下では $(1\times 3)-2$  構造が安定となり、480~640K 以上においては 表面の As 原子が脱離して $(1\times 3)-1$  構造が安定となることが判る。この時の As 原子の脱離エネルギーは-1.08eV(表 3.2)となり、気相中の  $\text{As}_2$  分子の化学ポテンシャルは、480~640K の範囲においてこの程度の値を取ることから、As 原子は表面に滞在するよりも気相中に脱離したほうが安定となり、 $(1\times 3)-1$  構造が安定となる。

図 3.5(b)からも同様の結果が得られるものの、その温度は  $\text{As}_2$  分子での場合より~220 K 程度低くなる。すなわち、320~420K 以下で $(1\times 3)-2$  構造が安定となり、320~420K 以上においては 最表面の As 原子が脱離して $(1\times 3)-1$  構造が安定となる。このときの As 原子の脱離エネルギーは-0.36eV(表 3.2)となり供給原料として  $\text{As}_4$  分子を用いた場合のほうが  $\text{As}_2$  分子に比べて脱離しやすい。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、同じ分子線圧力においては  $\text{As}_4$  分子を用いた方が 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  $\text{As}_4$  分子を用いた場合は、 $\text{As}_2$  を用いた場合に比べて $(1\times 3)-1$  構造と $(1\times 3)-2$  構造の安定領域の境界が低くなったと説明できる。

さらに、これらの表面構造状態図における $(1\times 3)-1$  構造と $(1\times 3)-2$  構造の安定領域の境界は、通常ホモエピタキシャル成長時における結果と比較すると 80 K 程度低くなり $(1\times 3)-1$  構造の安定領域が増大している(付録 A.2 参照)。これは GaAs 基板の格子拘束の影響に拠るものである。 $(1\times 3)-2$  構造においては格子拘束の影響により、図 3.8 に示すように In-As-In 角が InAs(001)に比べて減少( $94.57^\circ$ から  $85.71^\circ$ )し、閃亜鉛鉱構造におけるボンド角の理想値( $109.47^\circ$ )から離れるため、GaAs 基板上での $(1\times 3)-2$  構造は歪みを内包する表面となっている。従って、 $(1\times 3)-1$  構造に対する安定性が歪みにより低下したことから、 $(1\times 3)-1$  構造の安定領域が増加したものと考えられる。

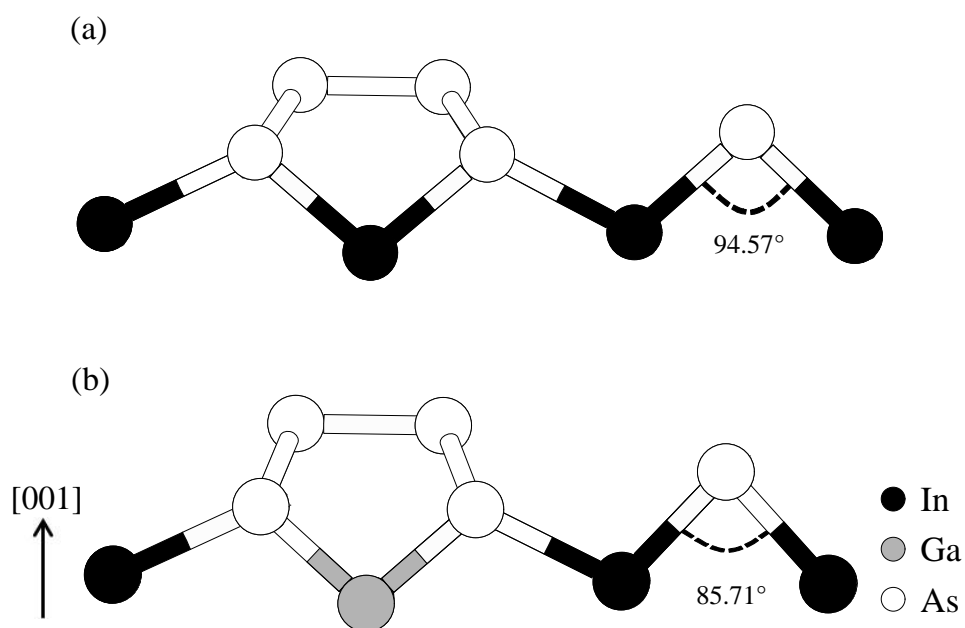


図 3.8 (1×3)-2 構造[(a)InAs(001) (b)InAs/GaAs(001)]。それぞれの角度は In-As-In におけるボンド角を示す。

これら計算結果を実験結果と比較することにより、成長条件下において考慮すべき表面構造が(1×3)-1 構造であることが解る。Tsukamoto らの実験は  $\text{As}_4$  分子を供給し、その圧力が  $p_{\text{As}_4}=7.5 \times 10^{-7}$  Torr で基板温度  $T=703$  K で行われており[29]、この条件を図 3.7(b)にプロットする(×印)と、安定となる表面構造は(1×3)-1 構造となる。このことから、InAs 量子ドット形成時において考慮すべき(1×3)表面としては、(1×3)-1 構造であることが示唆される。従って、今後の(1×3)表面における原子の吸着・脱離およびマイグレーションの挙動は、この(1×3)-1 構造におけるものを検討する。

## 第 4 章 GaAs(001)基板上 InAs 表面における

### In 原子の挙動

本章では、格子不整合エピタキシャル系における成長初期過程を検討する。基板として GaAs(001)を用い、その上に InAs 層を含む系に対して、InAs 層の成長において律速過程となると考えられる In 原子の挙動に注目し、その表面構造の違いによる影響を明らかにする。具体的には、前章で決定した、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造および $(1 \times 3)-1$ 構造に対して、In 原子を表面上の様々な箇所に置きそこでの吸着エネルギーを計算することによって、最安定吸着サイトを決定する。この最安定吸着サイトに対しては、その吸着エネルギーを用いて吸着・脱離の表面構造状態図を作成し、成長条件下での吸着・脱離の挙動を明らかにする。さらに、これら吸着エネルギーおよび最安定吸着サイトを基準にしたエネルギーを用いて等高線図を作成し、In 原子の表面でのマイグレーションの挙動を明らかにする。これらの挙動に関して、 $(2 \times 4)$ 表面と $(1 \times 3)$ 表面での違いを議論する。

#### 4.1 $(2 \times 4)$ 表面での In 原子の挙動

本節では、成長条件下における $(2 \times 4)$ 表面における In 原子の挙動を検討する。3.1 節において、成長条件下で安定であると示した $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造に対する In 原子の吸着・脱離の挙動、およびマイグレーションの挙動をエネルギー等高線図および表面構造状態図を作成することによって明らかにする。

##### 4.1.1 In 原子の吸着・脱離の挙動

図 4.1 は $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造における In 原子の、各吸着箇所における吸着エネルギーの等高線図である。ここでは、吸着する In 原子の表面内で位置を固定し、表面に垂直な方向および他の原子を緩和させる第一原理計算を実行することによって吸着エネルギーを求めている。この計算を表面上の様々な位置(全部で 32 箇所)で行い、等高線図を作成している。この図から、吸着エネルギーは $-2.4 \sim -1.0$  eV の範囲になり 0 K においてはどの箇所でも In 原子は表面に吸着することになる。この表面上において最も吸着しやすいサイトは欠損ダイマー列の間のサイト(図中の A サイト)であり、吸着エネルギーは $-2.38$  eV となっている。このサイトは、通常ホモエピタキシャル成長時における吸着サイトとほぼ同じであり、吸着する箇所に関しては GaAs(001)基板による格子拘束および基板表面の効果は見られない。また、この吸着サイトは InAs 結晶における In 格子位置とほぼ一致しており、最終的には吸着 In 原子は格子位置に留まる事によって規則的にエピタキシャル成長が進行していくものと考

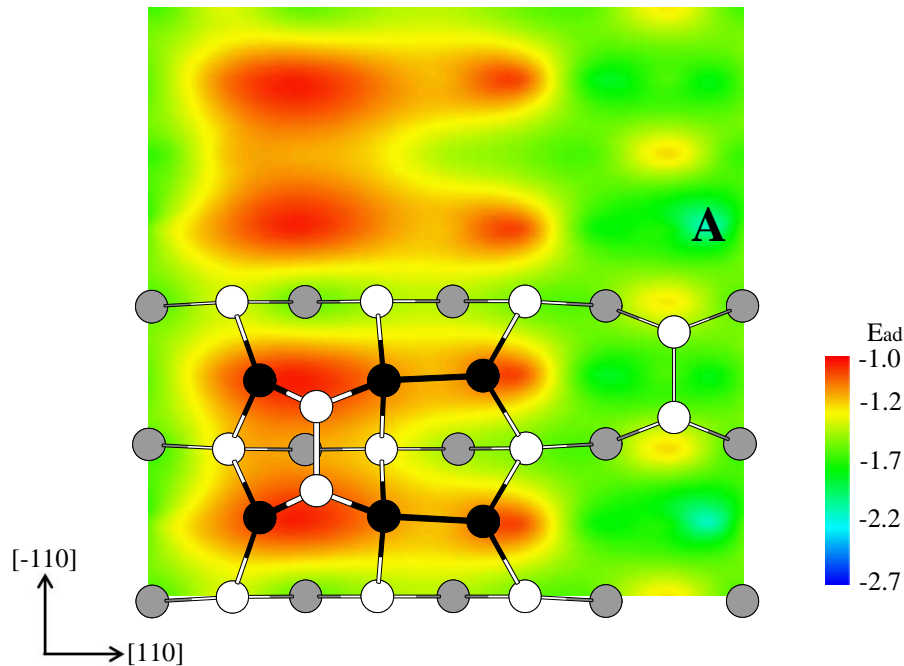


図 4.1 InAs/GaAs(001)における In 原子の吸着エネルギー等高線図[ $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造]。図中の A は最安定吸着サイトを示す。

えられる。この結果は、積層欠陥四面体構造が形成する GaAs(111)A 基板上 InAs における結果(InAs(111)A 表面において格子位置是最安定吸着サイトにはならず格子間位置が最安定となる[30])とは大きく異なり、最安定吸着サイトの違いが形成するナノ構造の違いと関係しているものと推測される。すなわち、GaAs(001)基板上においては In 原子が閃亜鉛鉱構造の格子位置に規則正しく配列しやすいのに対し、GaAs(111)A 基板上では In 原子は格子位置とは異なる位置に配列しやすく、この結果、閃亜鉛鉱構造とは異なる準安定な欠陥構造が GaAs(111)A 基板上では比較的出来やすく、それが積層欠陥四面体の形成につながるものと考えられる。

吸着エネルギーに注目すると、GaAs(001)基板上では-2.38 eV なのに対し、InAs(001)基板上での吸着エネルギーは-2.57 eV であり、吸着エネルギー自体は GaAs(001)基板の影響によって増大していることがわかる。これは、吸着 In 原子と結合する欠損ダイマー列の As 原子が GaAs 基板の格子拘束の影響を大きく受けることに起因している。図 4.2 は InAs(001)基板上および GaAs(001)基板上 InAs 表面における In 原子吸着後の  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造(Ad01 構造とする)を示したものである。InAs(001)基板上における Ad01 構造(図 4.2(a))では In 原子の吸着によって In-As ボンド(図 4.2(a)の楕円)長がほとんど変化していない(2.68Å から 2.69Å になる)のに対し、GaAs(001)基板上においては In-As ボンド(図 4.2(b)の楕円)長が 3%程度伸びて(2.62Å から 2.69Å になる)おり、In 原子の吸着により  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造が大きく変化して歪みを内包した表面になっている。そのため、In 原子吸着後の GaAs(001)基板上の Ad01 構造は不安定にな

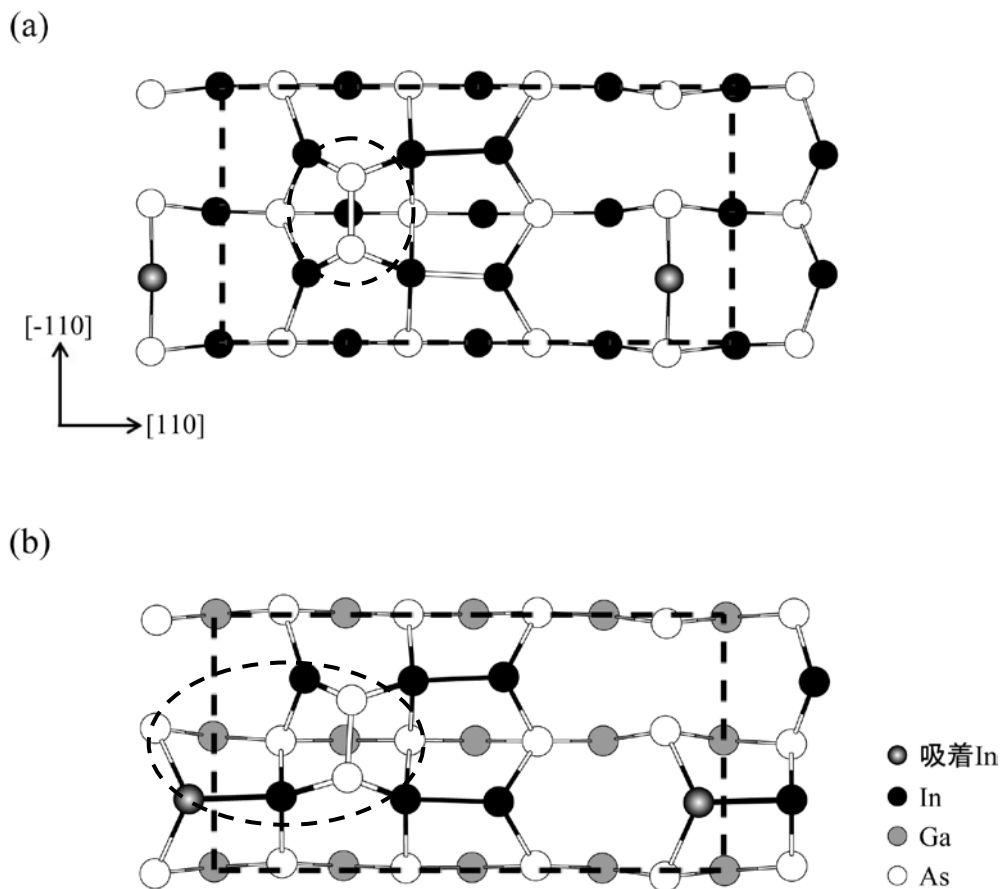


図 4.2  $\alpha_2(2\times 4)$ -Ad01 構造[(a)InAs(001) (b)InAs/GaAs(001)]。図中の点線は  $2\times 4$  表面のユニットセルを示す。図中の楕円は原子位置に注目する(a)In-As ボンド (b)In-As、In-In ボンドを示す。

っており、これが吸着エネルギーの増大の原因となっている。

さらに、この等高線図の特徴として、欠損ダイマー列周辺において吸着エネルギーが低く、この領域において比較的 In 原子は吸着しやすいことが挙げられる。一方、最表面の As ダイマー周辺において吸着エネルギーは $\sim 1\text{eV}$ も高くなりこの領域において In 原子は吸着しにくい。これは、図 4.3 に示すように最表面の As ダイマー上において、As ダイマーの As-As ボンドは切れず(原子間距離  $2.49\text{\AA}$ )にその上に In-As ボンド(原子間距離  $2.94\text{\AA}$ )が形成する(InAs/GaAs(001)-Ad02 構造とする)ことに起因しており、この表面構造では 3 個の電子が In ダングリングボンドに存在し、エレクトロンカウンティングモデル[28]を満たしていないために吸着エネルギーが高くなっているものと考えられる。

最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを用いて、成長条件下における原子を吸着・脱離の挙動を見たものが、図 4.4 である。図 4.4 は吸着エネルギーと 2.2.3 節において述べ

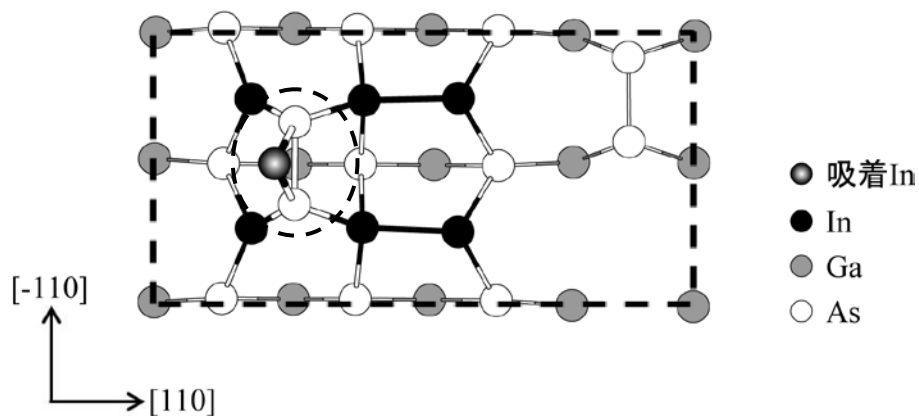


図 4.3  $\alpha 2(2 \times 4)$ -Ad02 構造[InAs/GaAs(001)]。図中の点線は  $2 \times 4$  表面のユニットセルを示す。図中の楕円は原子位置に注目する In-As ボンドおよび As-As ボンドを示す。

表 4.1  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造における吸着エネルギー

エネルギー(eV)	吸着エネルギー
GaAs/InAs(001)	-2.38

た In 原子の化学ポテンシャルを比較することによって求めた表面構造状態図であり、In 原子が成長条件下で吸着するか脱離するかが判断できる。この図から、In 原子は In 圧力に依存して 610~860 K 以上では吸着せずに脱離することがわかる。そして、図中の×印で示した実際の成長条件下( $T=703\text{K}$ 、In 原子の圧力  $p_{\text{In}}$  は一般的な III-V 族化合物半導体での MBE 成長時における値  $p_{\text{In}}=1.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  を用いた)においては、In 原子単体で考えると最終的には In 原子は吸着しないことになる。従って、成長時において In 原子は表面上にとどまるものの、ある一定の時間が経過すると表面から脱離してしまうことが考えられる。実際の成長においては、表面上にはこの吸着する In 原子以外にも  $\text{As}_4$  分子あるいは他の In 原子が存在するので、それらが同時に吸着するかあるいは表面上をマイグレーションして表面上で近づいて複合的に吸着するなど(セルフサーファクタント効果[28])して、表面に取り込まれて InAs 層の成長につながるものと考えられる。従って、成長初期過程を議論する上では吸着・脱離の挙動に加えて、次節で述べる表面でのマイグレーションの挙動を明らかにすることが不可欠である。



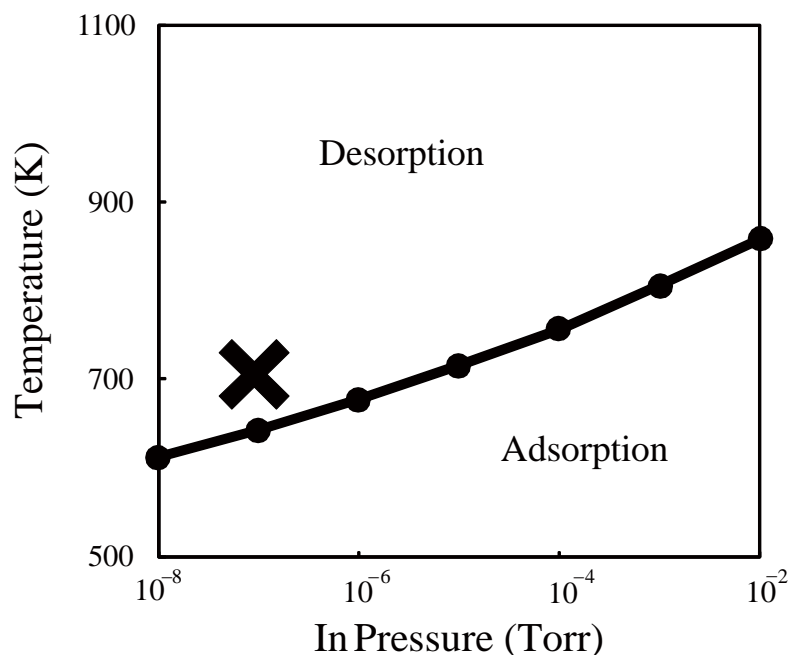


図 4.4  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造における In 原子の吸着および脱離の表面構造状態図。×印は実験条件 [ $p_{\text{In}}=7.5 \times 10^{-7}$  Torr、 $T=703\text{K}$ ]を示す。

#### 4.1.2 In 原子のマイグレーションの挙動

図 4.5 は、最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図であり、この等高線の形状から最安定吸着サイトに吸着した In 原子がどの経路を通過してマイグレーションし、そのマイグレーションのエネルギー障壁がどの程度になるかが議論可能である。この図から次のようなマイグレーションの特徴が挙げられる。

- (1) 吸着した In 原子の吸着エネルギーは欠損ダイマー列周辺で低い値をとっており、その移動も欠損ダイマー周辺が容易である。その結果[-110]方向へのエネルギー障壁は 0.36 eV 程度となる。
- (2) 最表面ダイマー列近傍での吸着エネルギーは他の箇所より~1 eV 程度高くなり、この領域に原子はマイグレーションしにくい。
- (3) 吸着 In 原子が[110]方向を移動する際には最表面ダイマー列間を経由する。その際のエネルギー障壁は 0.51 eV 程度になり[-110]方向に移動する際のエネルギー障壁よりも高くなる。

この結果得られる[-110]および[110]方向へのマイグレーション障壁値の平均値を表 4.2 に示す。この表より、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造においてはマイグレーションする方向によってエネルギー障壁値が異なり、[-110]方向のほうが[110]方向に比べて比較的移動しやすいことがわかる。

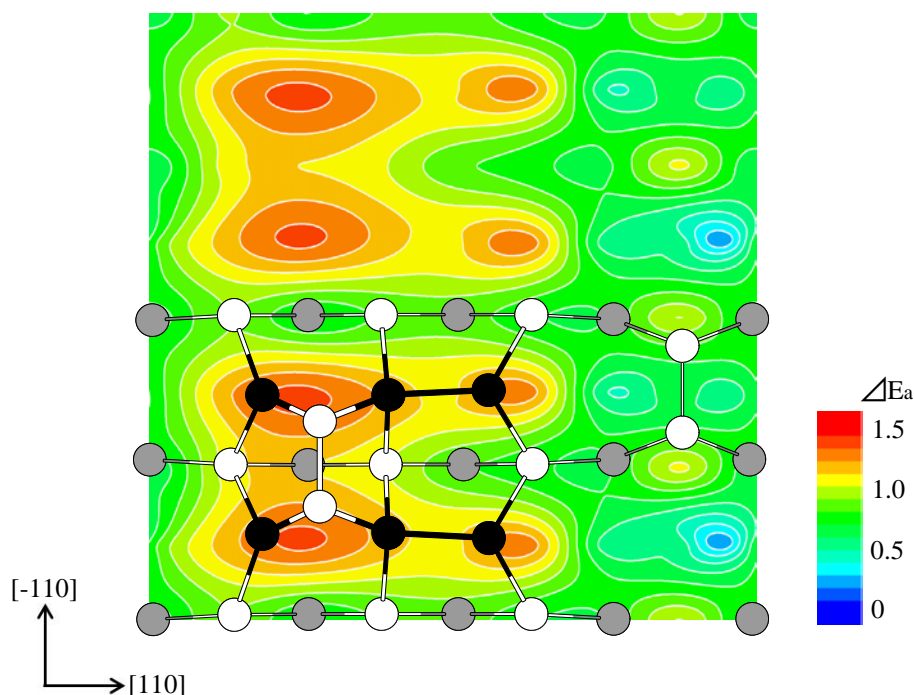


図 4.5 InAs/GaAs(001)における最安定吸着サイトの吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図[ $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造]

[110]方向のマイグレーションするエネルギー障壁が低くなるのは、吸着 In 原子が移動する際に欠損ダイマー列を形成する一方の As 原子と In-As ボンドを保ったまま移動するからである。一方、[110]方向に移動する際にエネルギー障壁が高いのは、最表面ダイマー列間を移動する際、第 2 層目の In 原子はすでに 4 配位で結合しているため、吸着 In 原子は他の原子とはボンドを形成せずに移動するためであり、欠損ダイマー列を持つ表面構造においては In 原子の移動は[110]方向と[110]方向では異なることが考えられる。

このマイグレーションのエネルギー障壁値における GaAs(001)基板の影響を検討する。表 4.2 は、InAs/GaAs(001)での吸着 In 原子のマイグレーションの際のエネルギー障壁(の平均値)と、InAs(001)および InAs(001)-W での吸着 In 原子のマイグレーションの際のエネルギー障壁値(付録 B.1)を示したものである。InAs(001)と InAs(001)-W のエネルギー障壁値を比較すると、[110]方向において InAs(001)-W のエネルギー障壁値が大きく変化しており、この方向においては基板拘束の影響によりエネルギー障壁値が減少することがわかる。一方、InAs(001)と InAs/GaAs(001)のエネルギー障壁値を比較すると、[110]方向において InAs/GaAs(001)のエネルギー障壁値が変化し、InAs/GaAs 界面に起因してエネルギー障壁値が増大することがわかる。

表 4.2  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造におけるエネルギー障壁の平均値

エネルギー(eV)	エネルギー障壁[-110]	エネルギー障壁[110]
InAs(001)	0.52	0.44
InAs(001)-W	0.32	0.42
InAs/GaAs(001)	0.36	0.51

## 4.2 (1×3)表面での In 原子の挙動

本節では、成長条件下における(1×3)表面における In 原子の挙動を検討する。3.2 節において、成長条件下で安定であると示した(1×3)-1 構造に対する In 原子の吸着・脱離の挙動、およびマイグレーションの挙動をエネルギー等高線図および表面構造状態図を作成することによって明らかにする。

### 4.2.1 In 原子の吸着・脱離の挙動

図 4.6 は(1×3)-1 構造における In 原子の、各吸着箇所における吸着エネルギーの等高線図である。ここでは、吸着する In 原子の表面内で位置を固定し、表面に垂直な方向および他の原子を緩和させる第一原理計算を実行することによって吸着エネルギーを求めている。この計算を表面上の様々な位置(全部で 12 箇所)で行い、等高線図を作成している。この図から、吸着エネルギーは-2.0~-1.4 eV の範囲になり 0 K においてはどの箇所でも In 原子は表面に吸着することになる。この表面上において最も吸着しやすいサイトは欠損ダイマー列の間のサイト(図中の B サイト)であり、吸着エネルギーは-1.97 eV となっている。

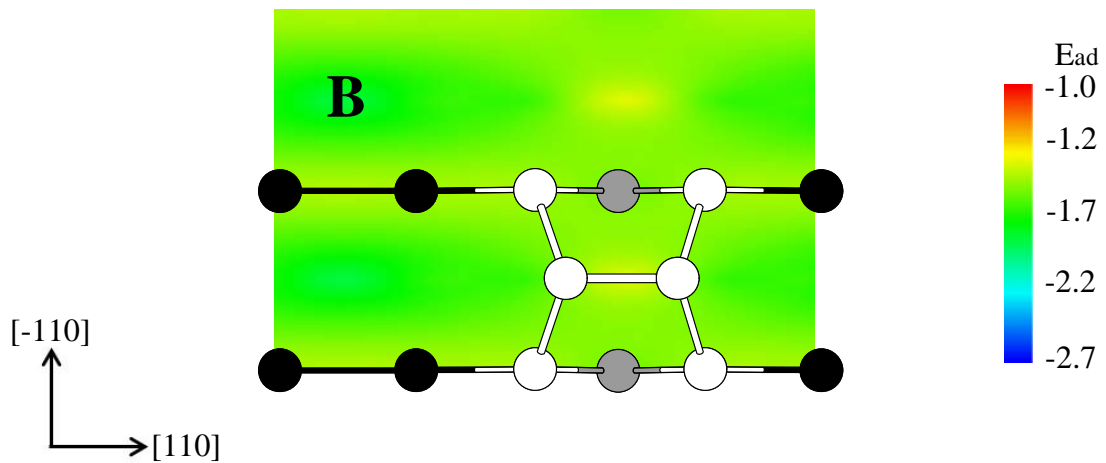


図 4.6 InAs/GaAs(001)における In 原子の吸着エネルギー等高線図[(1×3)-1 構造]。図中の B は最安定吸着サイト

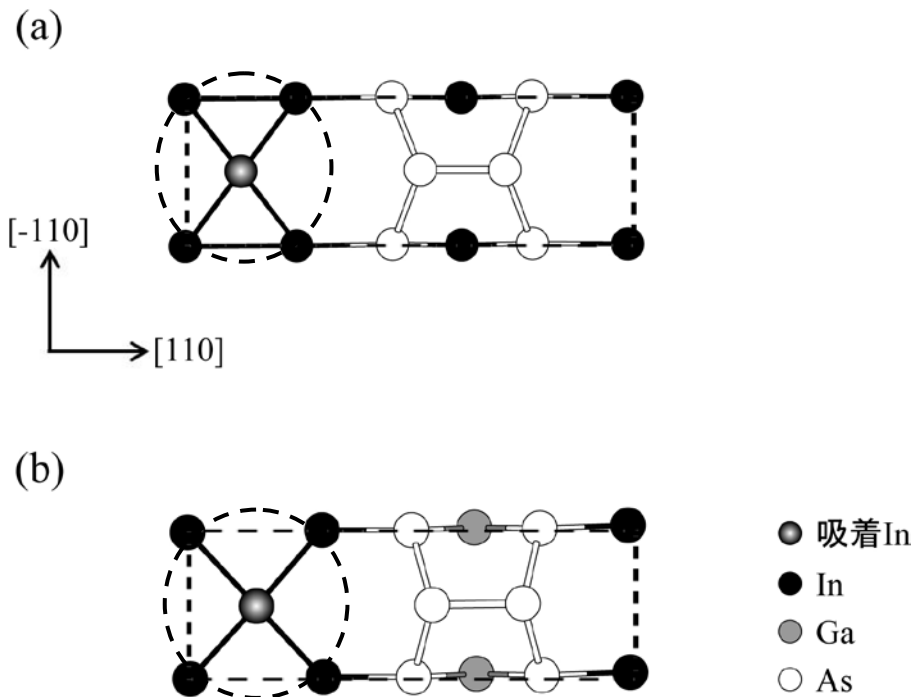


図 4.7 (1×3)-1-Ad01 構造[(a)InAs(001) (b)InAs/GaAs(001)]. 図中の点線は 1×3 表面のユニットセルを示す。図中の楕円は原子位置に注目する(a)(b)In-In ボンドを示す。

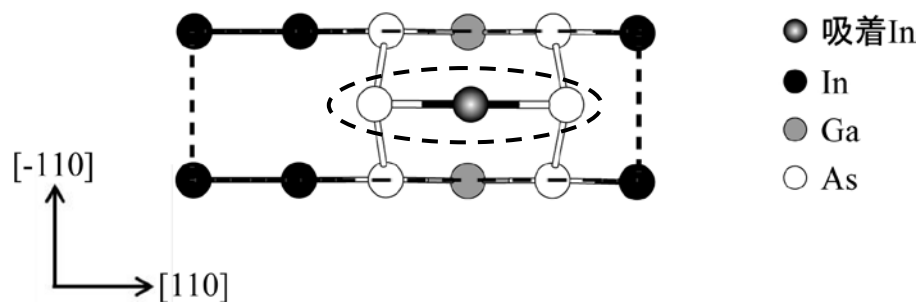


図 4.8 (1×3)-1Ad02 構造[InAs/GaAs(001)]. 図中の長方形は 1×3 表面のユニットセルを示す。図中の楕円は原子位置に注目する In-As ボンドを示す。

同じ吸着サイトにおける吸着エネルギーに注目すると、GaAs(001)基板上では-1.97 eV なのに対し、InAs(001)基板上での吸着エネルギーは-2.49eV であり、吸着エネルギー自体は GaAs(001)基板の影響によって増大していることがわかる。これは、この吸着サイトで GaAs 基板の格子拘束の影響を大きく受けることに起因しており、In-In ボンドを形成し、表面近

傍が In バルクに近い構造になっていることに拠るものと考えられる。図 4.7 は InAs(001)基板上および GaAs(001)基板上 InAs 表面における In 原子吸着後の(1×3)-1 構造(Ad01 構造とする)を示したものである。これは、3 層目の Ga 原子の影響を大きく受けることに起因している。InAs(001)における Ad01 構造(図 4.2(a))では In 原子の吸着によって In-In ボンド(図 4.7(a)の楕円)長が変化していない(2.30Å から 2.30Å になる)のに対し、GaAs(001)基板上においては In-In ボンド (図 4.7(b)の楕円)長が 21%程度伸びて(3.06Å から 3.69Å になる)おり、In 原子の吸着により In-In ボンドが切れる。そのため、In バルクに近い構造である InAs(001)表面がより安定になり、In 原子吸着後の GaAs(001) 基板上の Ad01 構造は不安定となり吸着エネルギーの増大している。さらに、この等高線図の特徴として、図 4.6 の B サイト周辺において吸着エネルギーが低く、この領域において比較的 In 原子は吸着しやすいことが挙げられる。しかしながら、この In-In ボンドを形成するエネルギー利得は As-As あるいは In-As ボンドを形成するエネルギー利得より低い。このため、吸着エネルギーは 4.1.1 節で述べた  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造での吸着エネルギーより高くなっている。一方、最表面の As ダイマー周辺において吸着エネルギーは  $\sim 0.51$  eV 高くなりこの領域においては As ダイマーが切れてその上に In-As ボンドが形成している(図 4.8、InAs/GaAs(001)-Ad02 構造とする)ため、ボンドは切れずに In 原子どうしの結合が新たに形成する図 4.8(a)の構造に比べて吸着エネルギーが高くなっているものと考えられる。

表 4.3 (1×3)-1 構造における吸着エネルギー

エネルギー(eV)	吸着エネルギー
InAs/GaAs(001)	-1.97

最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを用いて、成長条件下における原子を吸着・脱離の挙動を見たものが、図 4.9 である。図 4.9 は吸着エネルギーと 2.2.3 節において述べた In 原子の化学ポテンシャルを比較することによって求めた表面構造状態図であり、In 原子が成長条件下で吸着するか脱離するかが判断できる。この図から、In 原子は In 圧力に依存して 500~720 K 以上では吸着せずに脱離することがわかる。そして、図中の×印で示した実際の成長条件下( $T=703$ K、In 原子の圧力  $p_{\text{In}}$  は一般的な III-V 族化合物半導体での MBE 成長時における値  $p_{\text{In}}=1.0 \times 10^{-7}$  Torr を用いた)においては、In 原子単体で考えると最終的には In 原子は吸着しないことになる。従って、成長時において In 原子は表面上にとどまるものの、ある一定の時間が経過すると表面から脱離してしまうことが考えられる。実際の成長においては、表面上にはこの吸着する In 原子以外にも As<sub>4</sub> 分子あるいは他の In 原子が存在するので、それらが同時に吸着するかあるいは表面上をマイグレーションして表面上で近づいて複合的に吸着する(セルフサーファクタント効果[28])などして、表面に取り込まれて

InAs 層の成長につながるものと考えられる。従って、成長初期過程を議論する上では吸着・脱離の挙動に加えて、次節で述べる表面でのマイグレーションの挙動を明らかにすることが不可欠である。

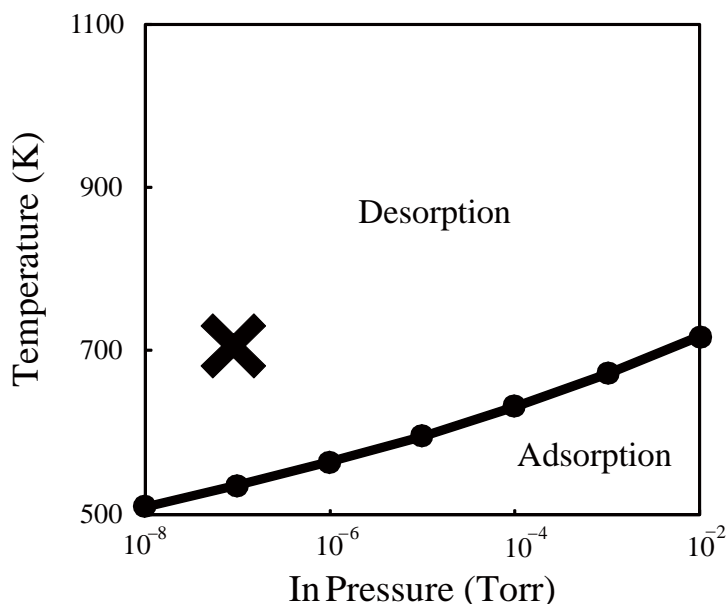


図 4.9 (1×3)-1 構造における In 原子の吸着および脱離の表面構造状態図。×印は実験条件 [ $p_{\text{In}}=7.5 \times 10^{-7}$  Torr、 $T=703\text{K}$ ]を示す。

#### 4.2.2 In 原子のマイグレーションの挙動

図 4.10 は、(1×3)-1 構造での最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図であり、この等高線の形状から最安定吸着サイトに吸着した In 原子がどの経路を通してマイグレーションし、そのマイグレーションのエネルギー障壁がどの程度になるかが議論可能である。この図から、吸着した In 原子の吸着エネルギーは最安定吸着サイト(図 4.6 の B サイト)周辺で低い値をとっており、As-As ダイマー付近で 0.5 eV 程度高い値をとることがわかる。その結果、[-110]方向および[110]方向へのマイグレーションのエネルギー障壁は、それぞれ 0.23 eV および 0.24 eV となり(表 4.4)、4.1 節で述べた  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造の場合とは異なり、吸着した In 原子は等方的にマイグレーションする。これらのエネルギー障壁が低くなるのは、最安定吸着サイトでの吸着エネルギー自体が高いためである。

このマイグレーションのエネルギー障壁値における GaAs(001)基板の影響を検討する。表 4.4 は、InAs/GaAs(001)での吸着 In 原子のマイグレーションの際のエネルギー障壁(の平均値)

と、InAs(001)および InAs(001)-W での吸着 In 原子のマイグレーションの際のエネルギー障壁値(付録 B.2)を示したものである。InAs(001)と InAs(001)-W のエネルギー障壁値を比較すると、方向に依らず InAs(001)-W のエネルギー障壁値が大きく変化しており、基板拘束の影響によりエネルギー障壁値が減少することがわかる。一方、InAs(001)-W と InAs/GaAs(001)のエネルギー障壁値を比較すると、方向に依らず InAs/GaAs(001)のエネルギー障壁値が変化し、InAs/GaAs 界面に起因してエネルギー障壁値が増大することがわかる。

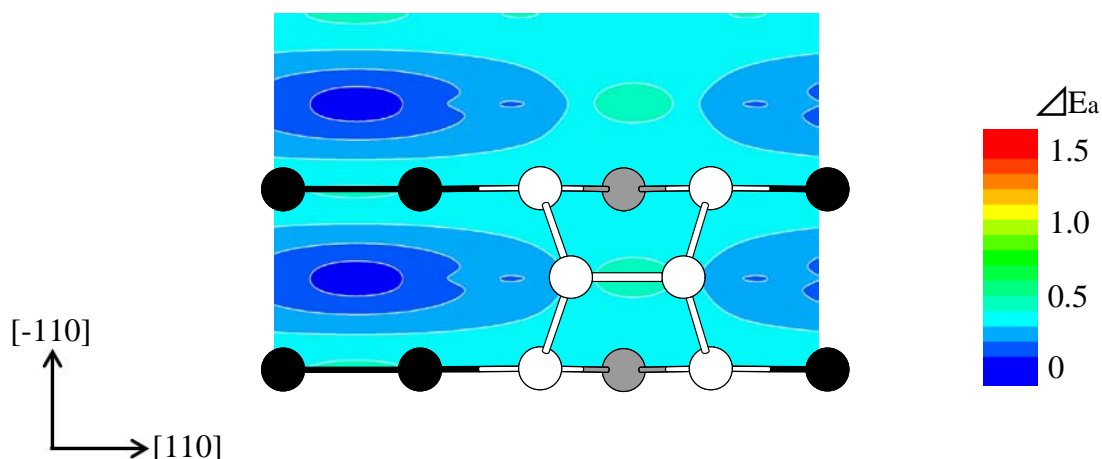


図 4.10 InAs/GaAs(001)における最安定吸着サイトの吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図[(1×3)-1 構造]を示す

表 4.4 (1×3)-1 構造におけるエネルギー障壁の平均値

エネルギー(eV)	エネルギー障壁[-110]	エネルギー障壁[110]
InAs(001)	0.41	0.47
InAs(001)-W	0.12	0.13
InAs/GaAs(001)	0.23	0.24

### 4.3 GaAs(001)基板上 InAs 表面での In 原子の挙動の表面構造依存性

本節では、4.1 節および 4.2 節において得られた、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造および(1×3)-1 構造における In 原子の吸着・脱離およびマイグレーションの挙動に関して両者を比較し、成長初期過程における表面構造依存性について考察する。

表 4.5 は $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造および(1×3)-1 構造における In 原子の吸着エネルギー、式(2.50)より求めた吸着確率、[-110]方向および[110]方向におけるエネルギー障壁の平均値をまとめたものである。まず吸着エネルギーを比べると、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造でのエネルギーが(1×3)-1 構造での

エネルギーに比べて 0.4eV 低く、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造のほうが $(1 \times 3)-1$ 構造に比べて In 原子が吸着しやすいことがわかる。実験条件( $T=703\text{K}$ )を考慮してこのエネルギー差から吸着確率の違いを見積もると、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造のほうが $(1 \times 3)-1$ 構造と比較して  $10^3$  倍程度吸着確率が高く、実際の $(2 \times 4)$ 表面と $(1 \times 3)$ 表面が混在した系においては、In 原子はほとんど $(2 \times 4)$ 表面に吸着することが推測される。さらに、In 原子の表面でのマイグレーションを比較すると、 $(1 \times 3)-1$ 構造の障壁値のほうが  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造のものに比べて  $\sim 0.27\text{eV}$  低く、 $(1 \times 3)-1$ 構造のほうが In 原子は移動し易いことがわかる。また、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造においては $[-110]$ 方向と $[110]$ でエネルギー障壁値が $\sim 0.2\text{eV}$ 程度異なり、マイグレーションに異方性があるのに対し、 $(1 \times 3)-1$ 構造においては $[-110]$ 方向と $[110]$ でエネルギー障壁値は  $0.1\text{eV}$  の範囲内で同等であり、マイグレーションが等方的であることも、相違点として挙げられる。従って、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造においては In 原子が比較的吸着しやすく、いったん吸着すると吸着した箇所からそれほどマイグレーションせずに再び脱離することが考えられる。一方、 $(1 \times 3)-1$ 構造においては In 原子が吸着しにくいものの、いったん吸着すると帰着した箇所から長い距離を移動して再び脱離することが考えられる。さらに、表面上に他の原子が存在することを考えると $(1 \times 3)-1$ 構造は他の原子との共存する可能性があり、 $(1 \times 3)-1$ 構造における In 原子のセルフサーファクタント効果によって、表面に取り込まれる可能性があることを示唆している。

表 4.5  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造および $(1 \times 3)-1$ 構造における In 原子吸着エネルギー、吸着確率およびエネルギー障壁

エネルギー (eV)	吸着エネルギー	吸着確率	エネルギー障壁 [-110]	エネルギー障壁 [110]
$\alpha 2(2 \times 4)$ 構造	-2.38	$2.00 \times 10^{-2}$	0.36	0.51
$(1 \times 3)-1$ 構造	-1.97	$1.99 \times 10^{-5}$	0.23	0.24

以上の In 原子の吸着・脱離、マイグレーションの特徴から、 $(2 \times 4)$ 表面と $(1 \times 3)$ 表面が混在する GaAs(001)基板上での InAs 表面での成長を考えると、次のような成長初期過程が定性的に考えられる。

- (1)  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造の領域に In 原子が優先的に吸着し、 $[-110]$ 方向に移動して一部はその過程において脱離し、一部は $(1 \times 3)-1$ 構造の領域へ移動する。脱離しない残りの In 原子はさらに吸着あるいは移動してきた In 原子あるいは As 原子と表面で結合して、セルフサーファクタント効果によって表面に吸着してほとんど脱離することなく表面に滞在する。
- (2)  $(1 \times 3)-1$ 構造の領域へ移動した In 原子は広い範囲を移動し、一部は $(1 \times 3)-1$ 構造の領域で脱離し、脱離しない残りの In 原子は $(1 \times 3)-1$ 構造にさらに吸着した In 原子あるいは $(1 \times 3)-1$ 構造の領域へ移動してきた他の In 原子あるいは As 原子と表面で結合して、セル



フサーファクタント効果によって表面に吸着し、ほとんど脱離することなく表面に滞在する。

従って、(1)あるいは(2)のどの過程が優先的に起こるかによって、どちらの表面における成長が優先的に進行するかが議論可能である。この問題を定量的に議論するうえでは、実験条件下における吸着する In 原子の吸着確率、吸着してから脱離するまでの表面滞在時間、脱離するまでに In 原子が移動する表面拡散距離から判断する必要があり、これらの物理量を第一原理計算によって直接導出することは現状の計算機的能力では困難である。本研究では、これらの物理量を第一原理計算のデータに基づいたモンテカルロシミュレーションによって導出し、成長初期過程の表面構造依存性を議論する。次章では、そのモンテカルロシミュレーションの結果および考察を述べる。

## 第 5 章 GaAs(001)基板上 InAs 表面での

### 成長初期過程

前章では、温度および分子線圧力を考慮した第一原理計算により(2×4)表面および(1×3)表面での In 原子の安定性およびマイグレーションの挙動を検討し、表面構造に依存してマイグレーションポテンシャルが大きく異なること、および(1×3)表面に比べ(2×4)表面に圧倒的に In 原子が吸着しやすいことを明らかにした。本章ではこれらの知見に基づいて、温度および分子線圧力を考慮した In 吸着原子の吸着から脱離までの挙動をストカスティックモンテカルロシミュレーションにより検討する。具体的には、2.5 節で説明したモンテカルロシミュレーションにより、In 原子のマイグレーションの挙動に関する物理量として表面滞在時間、表面拡散距離および表面拡散係数を各温度で算出し、その温度依存性を明らかにする。さらにその温度依存性から成長条件下におけるこれらの物理量を各表面において見積もり、吸着から脱離までのマイグレーションの挙動における表面構造依存性、さらには成長初期過程の表面構造依存性を考察する。

#### 5.1 (2×4)表面における In 原子表面拡散の温度依存性

4.1 節において、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造での In 原子の吸着およびマイグレーションの容易さを検討し、吸着した In 原子は  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造の表面上から最終的には脱離することを明らかにした。従って  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造において InAs が成長するには、この吸着から脱離までのあいだに他の原子と出会うことによって結晶に取り込まれることが考えられる。この現象が実際に起こり得るかどうかを見極める指標として、表面滞在時間および表面拡散距離があり、これらが大きい程、結晶に取り込まれやすくなり、短時間で成長が行われることになる。

図 5.1 はモンテカルロシミュレーションによって得られた  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造における In 原子の表面滞在時間  $\tau$  の温度依存性を示したものである。ここでの表面滞在時間は、シミュレーションで考慮したサイト間を移動するのに要する時間  $1/R_n$  を式(2.58)から求め、吸着から脱離までのすべてのサイト間の移動に対してそれぞれ足し合わせたものである。この図から、表面滞在時間はアレニウス型の温度依存性を持ち、温度の上昇に対して表面滞在時間は大きく減少し、高い温度において In 原子は脱離し易いことが分かり、妥当な結果が得られているものと考えられる。

図 5.2 はモンテカルロシミュレーションによって得られた  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造での In 原子の吸着から脱離までに移動する表面拡散距離  $L$  の温度依存性を示したものであり、表面滞在時間と同様にアレニウス型の温度依存性を持っている。この表面拡散距離は温度の上昇とともに減少しており、温度の上昇によって In 原子は移動しやすくなるものの、表面滞在時間(脱

離までのモンテカルロステップ)も短くなるために、温度が上昇すると表面拡散距離が短くなる傾向が現れている。

図 5.3 は、図 5.1 および図 5.2 における各プロットに対して式(2.59)を適用して求めた表面拡散係数  $D$  の温度依存性を示したものであり、単位時間当たりに吸着した In 原子が移動する距離に相当する。従って、この拡散係数によって吸着した表面においてどの程度マイグレーションし易いかが議論可能となる。この図から、温度の上昇とともに拡散係数も増大し、高温において In 原子は拡散し易くなることがわかる。前章の吸着・脱離の安定性について表面構造状態図を用いて行った結果、In 原子が脱離した表面が安定であることを示した。しかし、表面滞在時間および表面拡散係数の値は、この表面では一定の吸着確率で In 原子は吸着し得ることを示している。

さらに、これらの物理量の成長条件( $T=703$  K)下での値を求めると  $\tau = 1.59 \times 10^{-3} \text{sec}$ 、 $L = 6.18 \times 10^2 \text{nm}$  および  $D = 1.21 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  となる。この計算結果は、吸着 In 原子は一定時間マイグレーションするものの、新たに In 原子が供給される前に吸着していた In 原子が脱離することを示唆している。これは、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造においては In 原子の吸着エネルギーが低く、マイグレーション障壁が低いものの吸着エネルギーが高い領域が多くあり、その領域に In 原子が移動すると脱離し易いためだと考えられる。

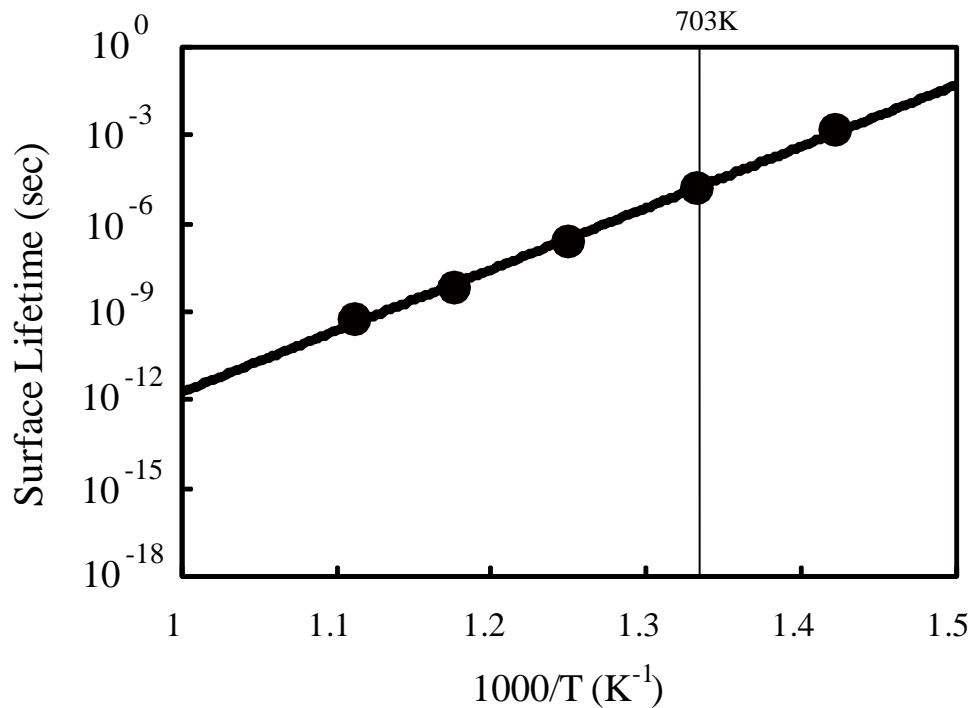


図 5.1 InAs/GaAs(001)-  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造における In 原子の表面滞在時間

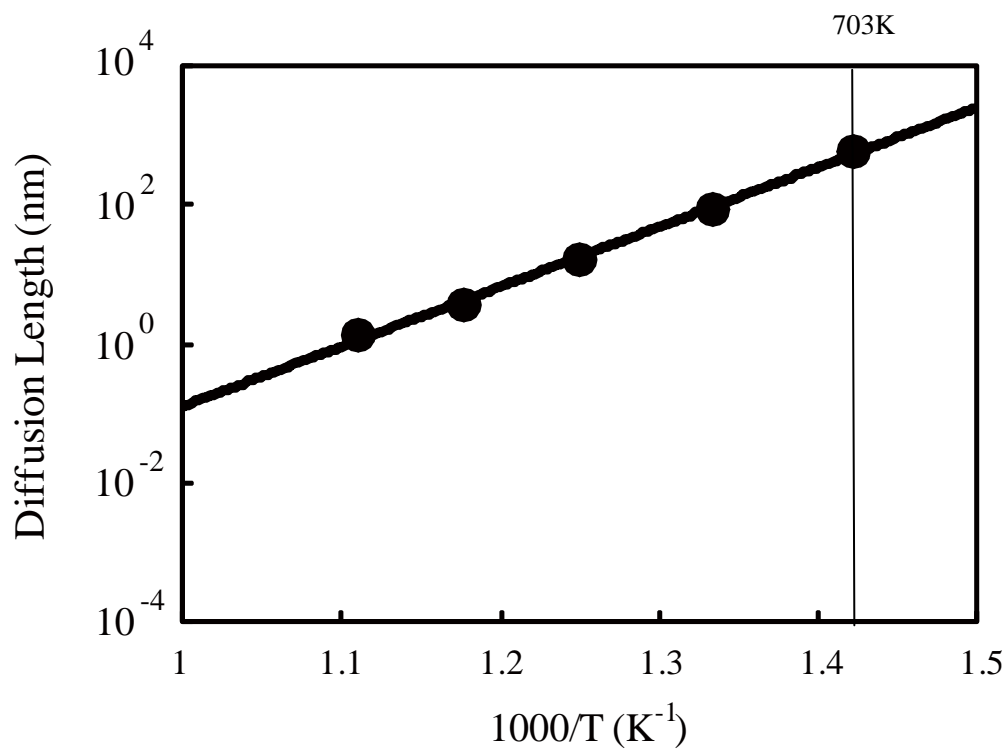


図 5.2 InAs/GaAs(001)-  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造における In 原子の表面拡散距離

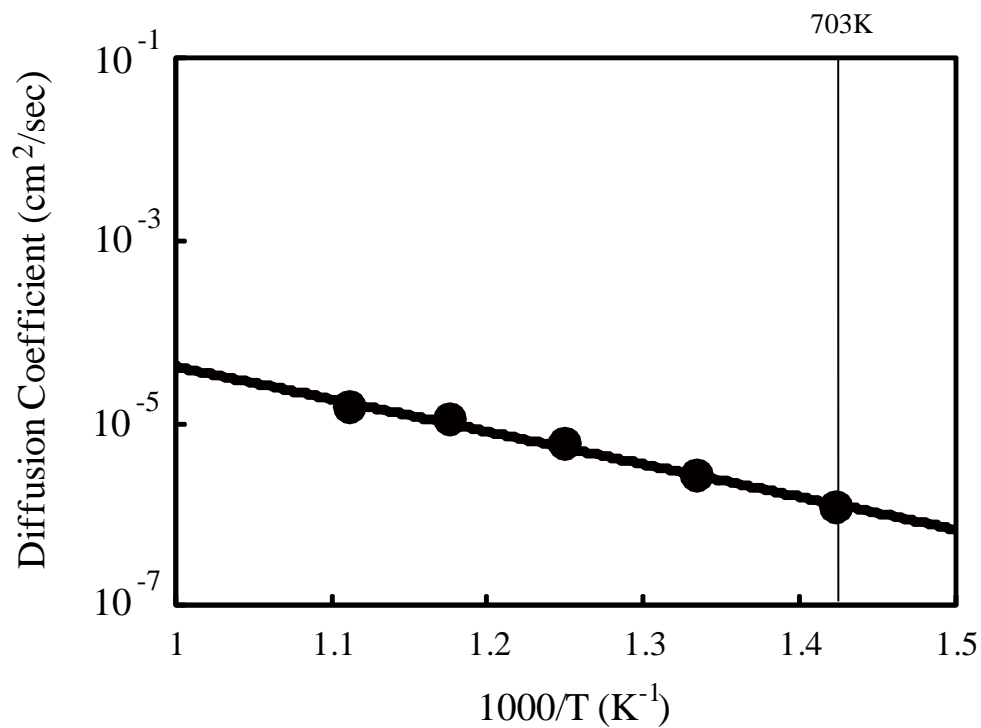


図 5.3 InAs/GaAs(001)-  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造における In 原子の表面拡散係数

## 5.2 (1×3)表面における In 原子表面拡散の温度依存性

次に、In 原子の表面拡散について検討を行う。図 5.4、図 5.5、図 5.6 はモンテカルロシミュレーションによって得られた(1×3)-1 構造における In 原子の表面滞在時間 $\tau$ 、In 原子の吸着から脱離までに移動する表面拡散距離  $L$  および表面拡散係数  $D$  の温度依存性を示したものである。

この表面においても $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造の場合と同様に表面滞在時間および表面拡散距離は温度の上昇とともに減少し、表面拡散係数は増大しており、妥当な結果が得られているものと考えられる。

さらに、これらの物理量の成長条件( $T=703\text{K}$ )下での値を求めると  $\tau=1.16 \times 10^{-6}\text{sec}$ 、 $L=8.29 \times 10^2\text{nm}$  および  $D=2.97 \times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{sec}$  となる。この計算結果は、吸着 In 原子は一定時間マイグレーションするものの、新たに In 原子が供給される前に吸着していた In 原子が脱離することが分かる。これは、(1×3)表面において、マイグレーション障壁が低いものの、吸着エネルギーが高く In 原子が脱離し易いためだと考えられる。

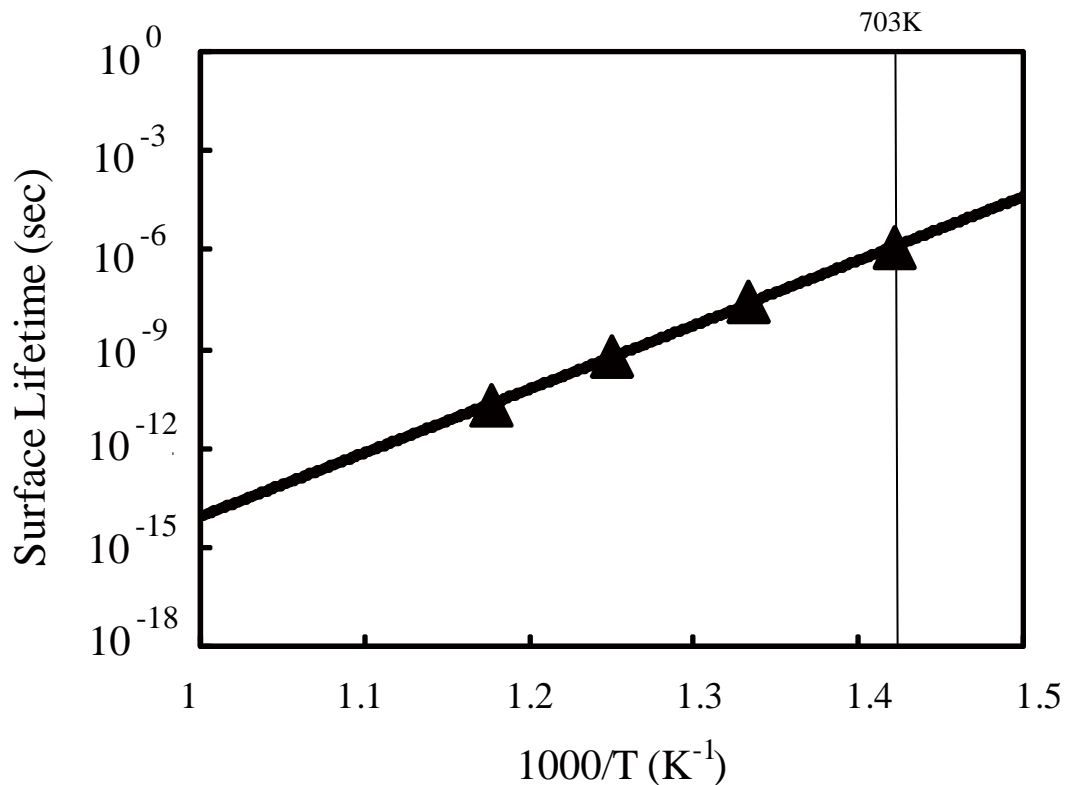


図 5.4 InAs/GaAs(001)- (1×3)-1 構造における In 原子の表面滞在時間

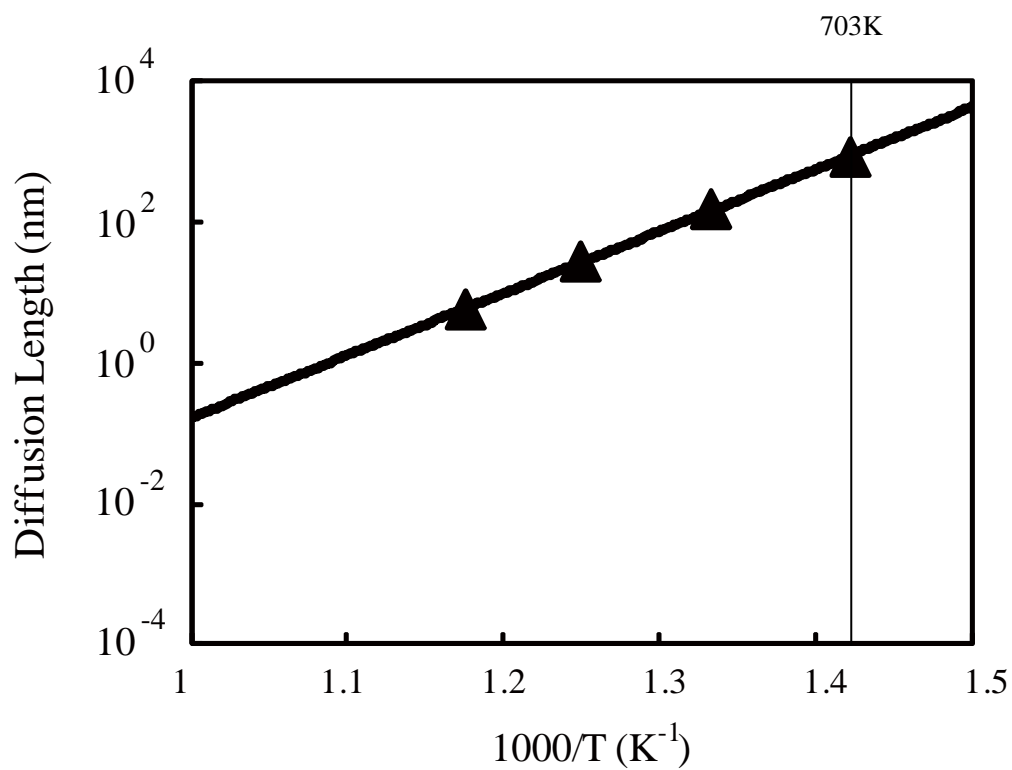


図 5.5 InAs/GaAs(001)-(1×3)-1 構造における In 原子の表面拡散距離

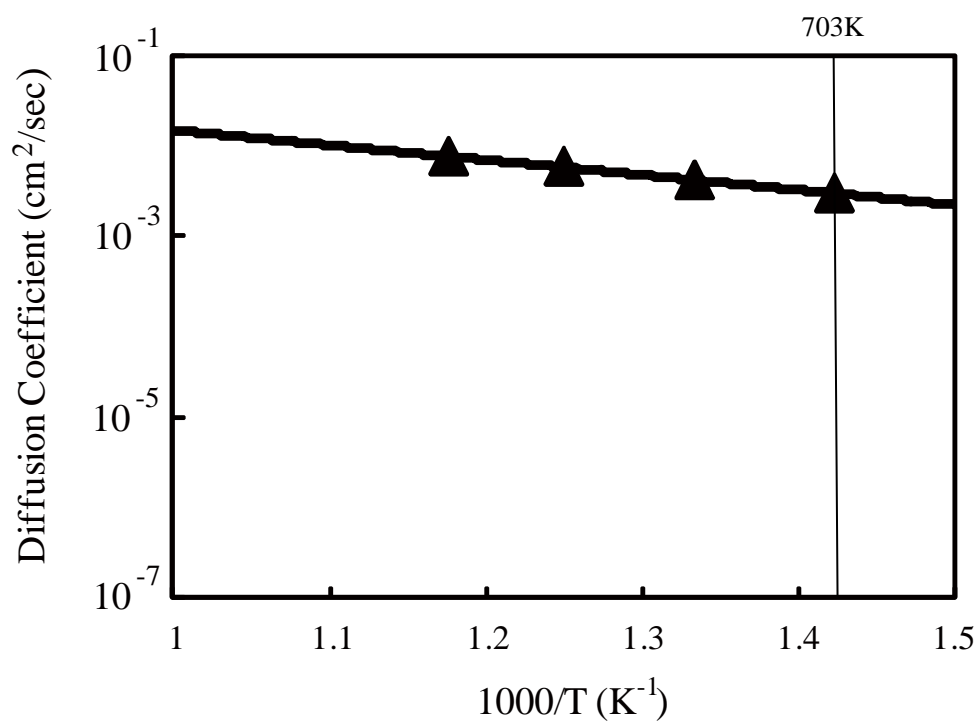


図 5.6 InAs/GaAs(001)-(1×3)-1 構造における In 原子の表面拡散係数

### 5.3 (2×3)表面における In 原子表面拡散の温度依存性

本節では、これまで考慮した(2×4)表面および(1×3)表面に加え、Penev らによって得られた(2×3)表面における吸着エネルギーおよび吸着エネルギー等高線図[4]を用いたモンテカルロシミュレーションの結果を示し、この表面における In 原子の吸着から脱離までの挙動を検討する。

Penev らによれば、最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーは-1.61 eV となっており、この結果を用いて、成長条件下における原子を吸着・脱離の挙動を検討したものが、図 5.7 である。図 5.7 は吸着エネルギーと 2.2.3 節において述べた In 原子の化学ポテンシャルを比較することによって求めた表面構造状態図であり、この図から In 原子が成長条件下で吸着するか脱離するかが判断できる。すなわち、In 原子は In 圧力に依存して 420~600 K 以上では吸着せずに脱離することがわかる。そして、図中の×印で示した実際の成長条件下 ( $T=703\text{K}$ , In 原子の圧力  $p_{\text{In}}$  は一般的な III-V 族半導体での MBE 成長時における値  $p_{\text{In}}=1\times 10^{-7}$  Torr を用いた)においては、In 原子単体で考えると最終的には In 原子は吸着しないことになる。従って、成長時において In 原子は表面上にとどまるものの、ある一定の時間が経過すると表面から脱離してしまうことが考えられる。実際の成長においては、表面上にはこの吸着する In 原子以外にも  $\text{As}_4$  分子あるいは他の In 原子が存在するので、それらが同時に吸着するかあるいは表面上をマイグレーションして表面上で近づいて複合的に吸着する(セルフサーファクタント効果[28])などして、表面に取り込まれて InAs 層の成長につながるものと考えら

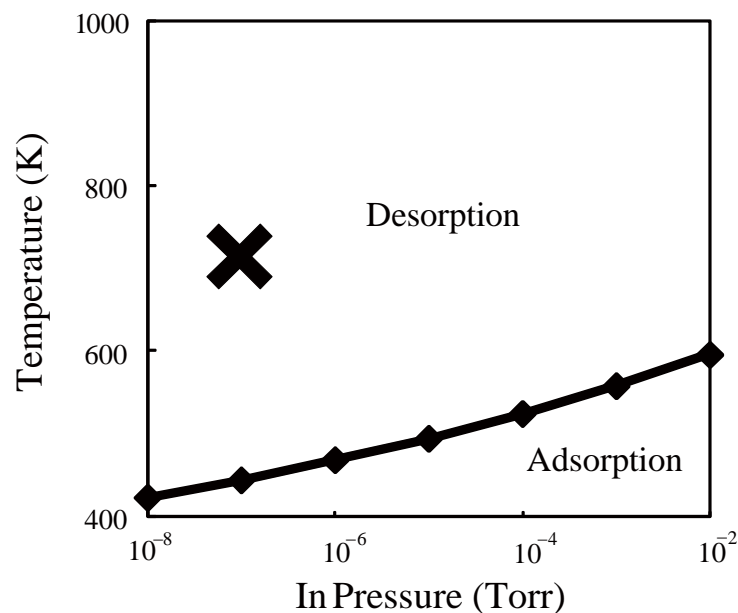


図 5.7 (1×3)-1 構造における In 原子の吸着および脱離の表面構造状態図。×印は実験条件 [ $p_{\text{In}}=7.5\times 10^{-7}$  Torr、 $T=703\text{K}$ ]を示す。

れる。従って、成長初期過程を議論する上では吸着・脱離の挙動に加えて表面でのマイグレーションの挙動を明らかにすることが不可欠である。そこで、温度、分子線圧力を考慮した吸着原子の吸着から脱離までのマイグレーション過程をストカスティックモンテカルロ法を用いて検討する。

図 5.8、図 5.9 および図 5.10 はモンテカルロシミュレーションによって得られた(2×3)構造における In 原子の表面滞在時間  $\tau$ 、In 原子の吸着から脱離までに移動する表面拡散距離  $L$  および表面拡散係数  $D$  の温度依存性を示したものである。

この表面においても $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造および $(1 \times 3)-1$ 構造と同様に、表面滞在時間および拡散距離は温度の上昇に伴い減少し、表面拡散係数は増大している。このことから、モンテカルロシミュレーションによる計算結果は妥当であると考えられる。さらに、これらの物理量の成長条件( $T=703$  K)下での値を求めると  $\tau = 6.98 \times 10^{-11}$  sec、 $L=8.11$  nm および  $D=4.71 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/sec となり、一定時間マイグレーションするものの新たに In 原子が供給される前に吸着していた In 原子が脱離することが分かる。これは、(2×3)表面においてマイグレーション障壁が低いものの、全体の吸着エネルギーが高く In 原子が脱離し易いためだと考えられる。

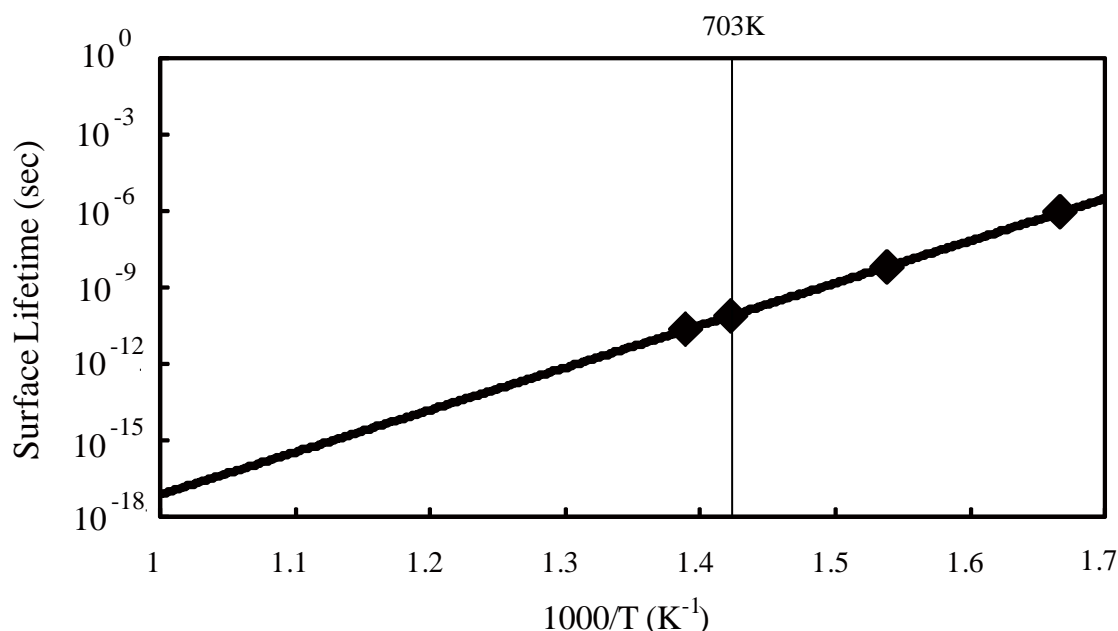


図 5.8 InAs/GaAs(001)-(2×3)構造における In 原子の表面滞在時間



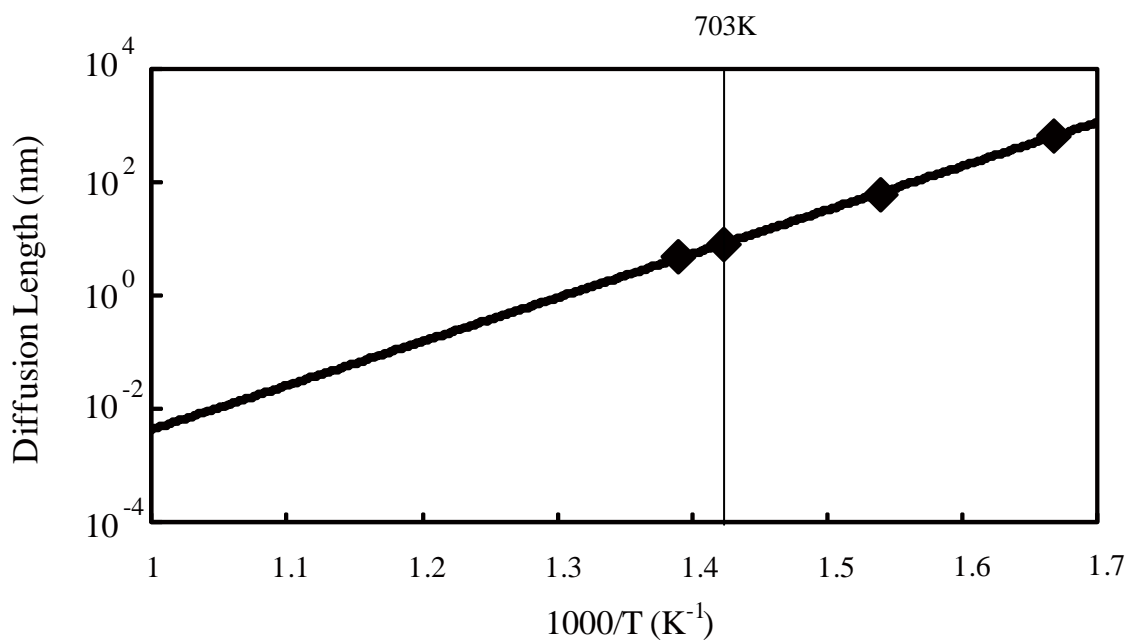


図 5.9 InAs/GaAs(001)-(2×3)構造における In 原子の表面拡散距離

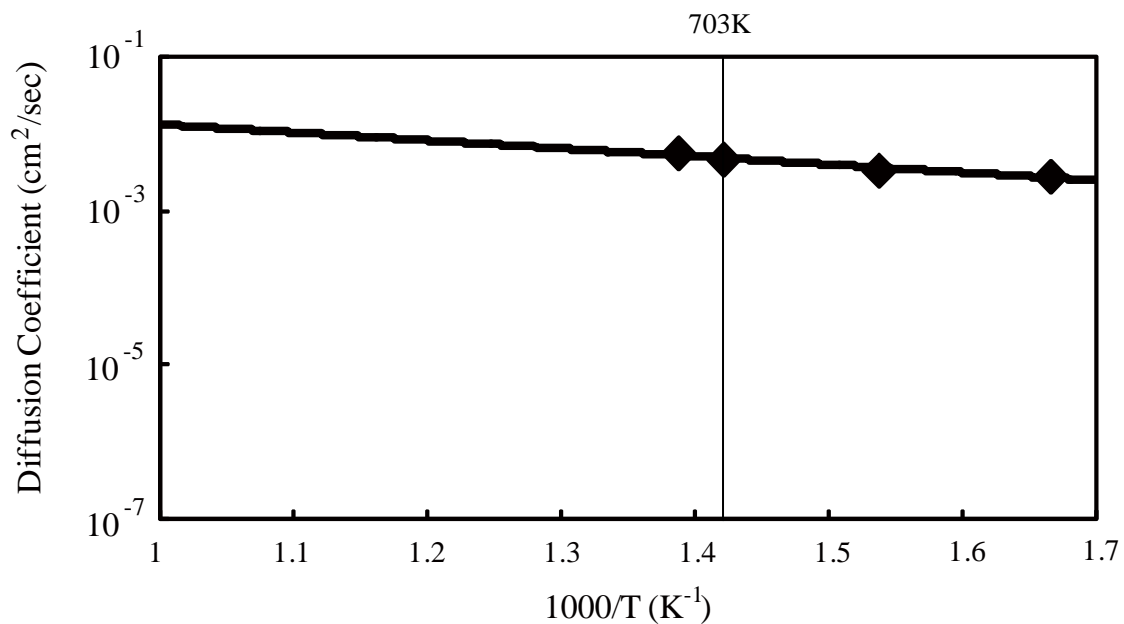


図 5.10 InAs/GaAs(001)-(2×3)構造における In 原子の表面拡散係数

### 5.3 InAs 成長速度の表面構造依存性

表 5.1 は各表面における In 原子の吸着エネルギー、 $[-110]$  および $[110]$ 方向に対するエネルギー障壁の平均値、実験条件下を想定した値( $T=703\text{K}$ ,  $P_{\text{In}}=1.0\times 10^{-7}\text{Torr}$ )における吸着確率、表面滞在時間  $\tau$ 、表面拡散距離  $L$ 、表面拡散係数  $D$  の計算結果を示したものである。表 5.1 より、In 原子の吸着に関しては、 $(2\times 4)$ 表面は $(1\times 3)$ 表面および $(2\times 3)$ 表面と比較して吸着しやすいことが吸着確率からわかる。これは、 $(2\times 4)$ 表面における吸着エネルギーが他の表面に比べ、低い値になっていることに起因する。

次に In 原子の拡散過程の比較を行う。In 原子の表面滞在時間に関しては、 $(2\times 4)$ 表面は $(1\times 3)$ および $(2\times 3)$ 表面と比較して In 原子が表面に滞在する時間が長いことがわかる。これは、 $(2\times 4)$ 表面における吸着サイトでの吸着エネルギー平均値が他の表面に比べ、低い値になっていることに起因する。In 原子の表面拡散距離に関しては、 $(1\times 3)$ 表面は $(2\times 4)$ 表面および $(2\times 3)$ 表面と比較して移動しやすいことがわかる。これは、 $(1\times 3)$ 表面のエネルギー障壁平均値が、 $(2\times 4)$ 表面に比べて $[-110]$ 方向では  $0.13\text{eV}$ 、 $[110]$ 方向では  $0.27\text{eV}$  低いこと、 $(2\times 3)$ 表面のエネルギー障壁平均値は他の表面に比べ低い値になっているものの吸着サイトにおける吸着エネルギー平均値が高く In 原子が脱離しまうことに起因する。

表 5.1 基板温度  $T=703\text{K}$ 、In 分子線圧力  $P_{\text{In}}=1.0\times 10^{-7}\text{Torr}$  での各表面における吸着エネルギー、吸着確率、エネルギー障壁の平均値、表面滞在時間  $\tau$ 、表面拡散距離  $L$  および拡散係数  $D$  の計算結果。太字の数値は最大(低)値を表す。

	(2×4)表面	(1×3)表面	(2×3)表面
吸着エネルギー(eV)	<b>-2.39</b>	-1.96	-1.61
吸着確率	<b><math>2.00\times 10^{-2}</math></b>	$1.99\times 10^{-5}$	$5.50\times 10^{-8}$
吸着サイトにおける吸着エネルギー平均値(eV)	<b>-1.98</b>	-1.83	-1.54
表面滞在時間 $\tau(\text{sec})$	<b><math>1.59\times 10^{-3}</math></b>	$1.16\times 10^{-6}$	$6.98\times 10^{-11}$
$[-110]$ 方向に対するエネルギー障壁平均値(eV)	$3.62\times 10^{-1}$	$2.27\times 10^{-1}$	<b><math>1.27\times 10^{-1}</math></b>
$[110]$ 方向に対するエネルギー障壁平均値(eV)	$5.12\times 10^{-1}$	$2.42\times 10^{-1}$	<b><math>2.05\times 10^{-1}</math></b>
拡散距離 $L(\text{nm})$	$6.18\times 10^2$	<b><math>8.29\times 10^2</math></b>	8.11
拡散係数 $D(\text{cm}^2/\text{sec})$	$1.21\times 10^{-6}$	$2.97\times 10^{-3}$	<b><math>4.71\times 10^{-3}</math></b>

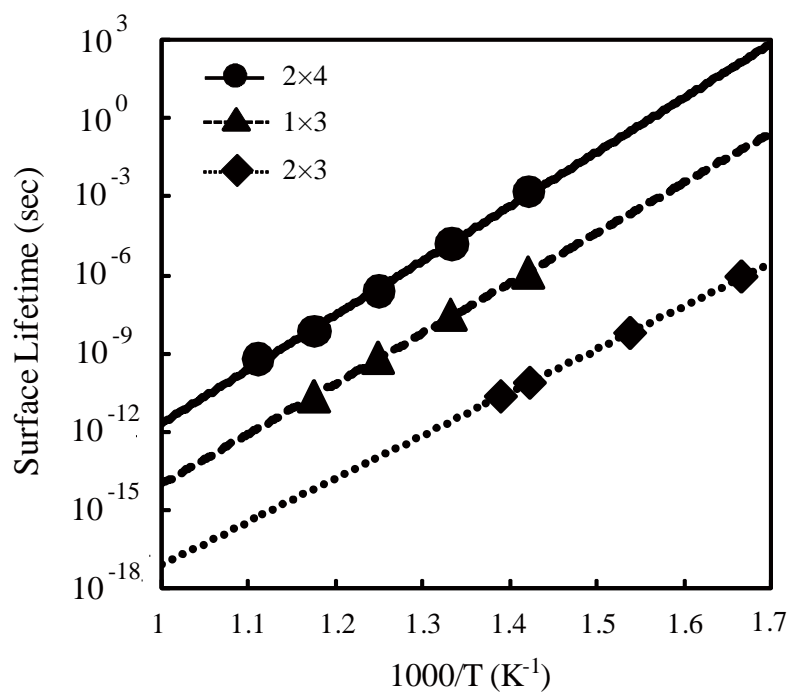


図 5.11 InAs/GaAs(001)-各表面における In 原子の表面滞在時間

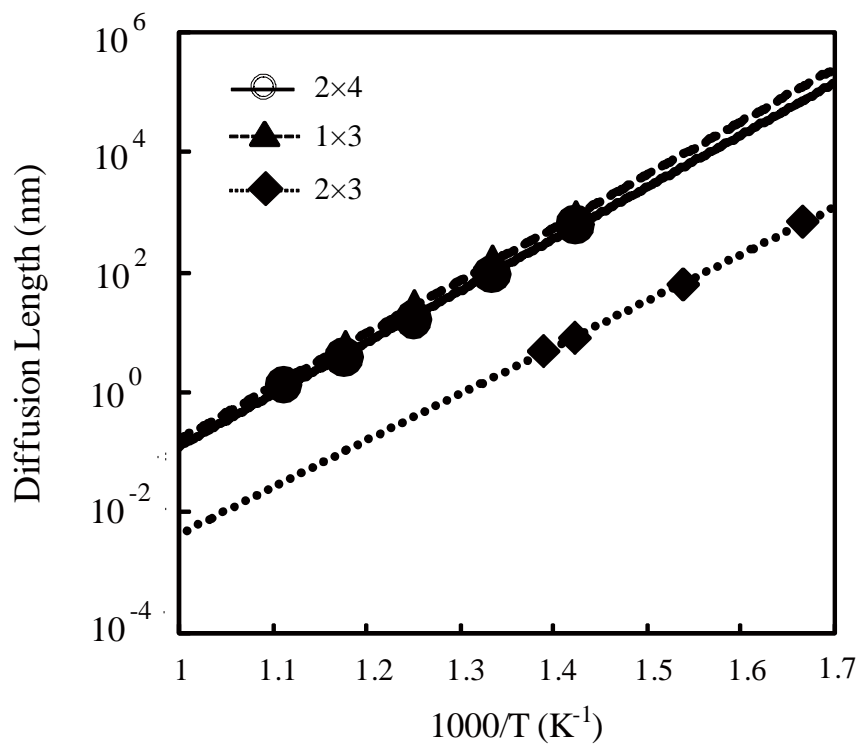


図 5.12 InAs/GaAs(001)-各表面における In 原子の表面拡散距離

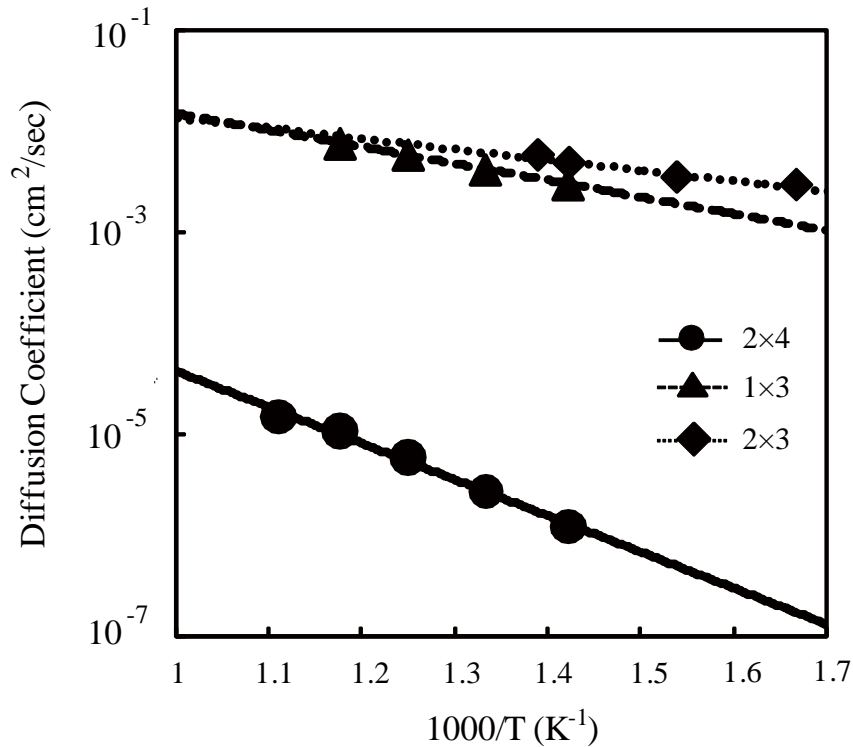


図 5.13 InAs/GaAs(001)-各表面における In 原子の表面拡散係数

次に、温度依存性に対する検討を行う。図 5.11 は各表面における表面滞在時間  $\tau$  の温度依存性を示したものである。なお、傾きは最小二乗法により求めている。(2×4)表面の傾きが他の表面に比べて大きく、温度依存性が大きいことが分かる。つまり、(2×4)表面の表面滞在時間は他の表面に比べて長いものの、温度の上昇に伴い(2×4)表面においては吸着 In 原子が滞在し難くなることが示唆される。次に、表面拡散距離について検討を行う。図 5.12 は各表面における拡散距離の温度依存性を示したものである。この図から、拡散距離の温度依存性は表面構造によって大きく変化するが、(2×4)表面と(1×3)表面ではほぼ同じ値を取り、(2×3)表面に比べて 2 桁程度大きな値をとることがわかる。図 5.13 は各表面における拡散係数の温度依存性を示したものである。この図から(2×4)表面の傾きが拡散係数は他の表面のものに比べて大きく、温度依存性が大きいことが分かる。しかしながら、(2×4)表面での拡散係数は他の表面でのものに比べて 3 桁程度小さい値をとっておりこの値だけから判断すると(2×4)表面での成長が他の表面での成長よりも遅いことが推測される。

表 5.2 は最小二乗法によって求めた各表面での表面滞在時間  $\tau$ 、表面拡散距離  $L$  および表面拡散係数  $D$  の温度依存性をまとめたものである。これらの結果より、(1×3)表面、(2×3)表面および(2×4)表面において、In 原子の挙動が大きく異なることが示唆される。従って、

それぞれの表面領域において異なる過程で InAs の成長が進行する可能性をあると考えられる。

表 5.2 最小二乗法より求めた表面滞在時間  $\tau$ 、拡散距離  $L$ 、拡散係数  $D$  の傾き

傾き [=log(y)/(1000/T)]	(2×4)表面	(1×3)表面	(2×3)表面
表面滞在時間 $\tau(\text{sec})$	20.8	19.3	16.6
拡散距離 $L(\text{nm})$	8.63	8.81	7.76
拡散係数 $D(\text{cm}^2/\text{sec})$	-3.58	-1.65	-1.04

しかしながら、(2×4)表面において吸着確率が高く表面滞在時間が長くなり、表面拡散距離が(1×3)表面と同程度であるという本研究の結果より、Tsukamoto らの示す( $n \times 3$ )表面が量子ドット形成において重要な役割を示すことは困難である。

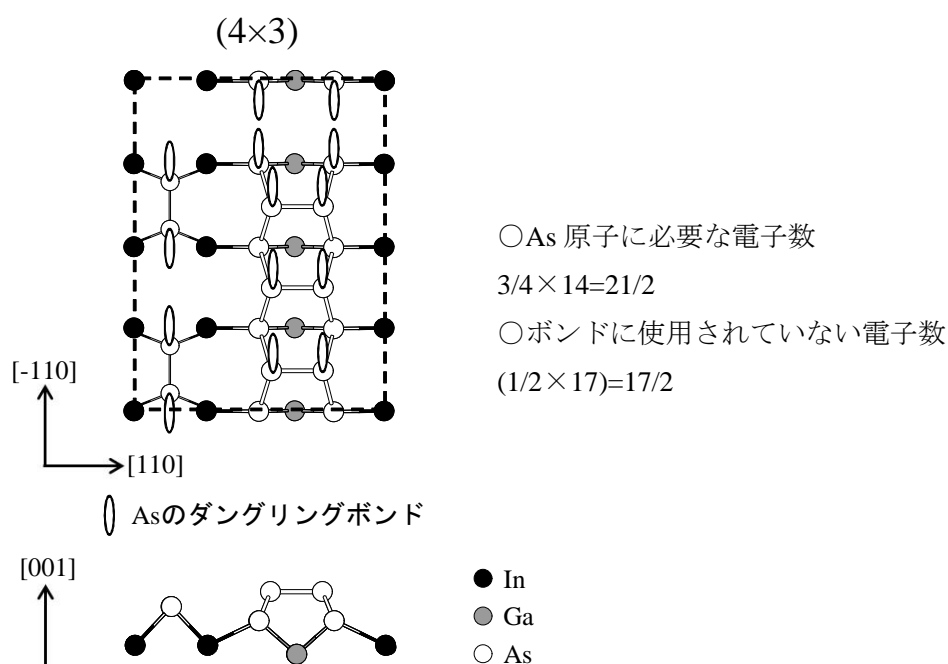


図 5.14 InAs/GaAs(001)-(4×3)表面および As ダングリングボンドの模式図。図中の点線は 4×3 表面のユニットセルを示す。

従って、本研究において考慮した表面に加え他の表面構造を考慮する必要があると考えられる。近年、Grabowski らは(4×3)構造および(6×3)構造をSTM観測により観測している[8]。観測された(4×3)構造(図 5.14)および(6×3)構造(図 5.15)は最表面の As ダイマーが欠損している構造をもっており、最表面の As ダイマーは不安定であり、脱離しやすいことが考えられ

る。しかし、この2つの構造は電子カウンティングモデル[28]を満たさない。そこで電子カウンティングモデルを満たす表面構造を検討すると、図 5.16 に示す(8×3)構造となり、 $n \times 3$  周期をとり Tsukamoto らの実験結果とも矛盾せず、さらに電子カウンティングモデルを満たすことから、この表面構造をもつ可能性が高いと考えられる。

これらの( $n \times 3$ )構造は最表面の As ダイマーが欠損していることに注目すると、これは GaAs(001)表面での c(4×4)構造における欠損 As ダイマーと対応している。GaAs(001)表面での c(4×4)構造では、この欠損ダイマーに In 原子が吸着しやすいことから、( $n \times 3$ )表面においても In が吸着しやすいことが考えられる。

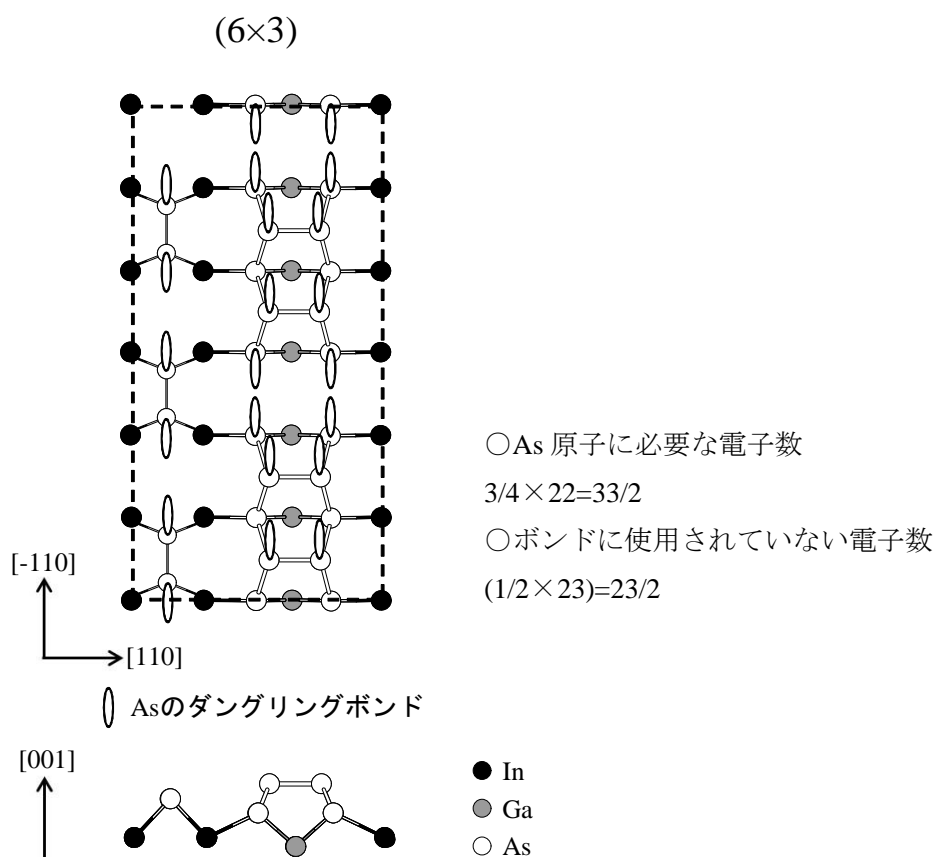


図 5.15 InAs/GaAs(001)-(6×3)表面および As ダングリングボンドの模式図。  
 図中の点線は 6×3 表面のユニットセルを示す。

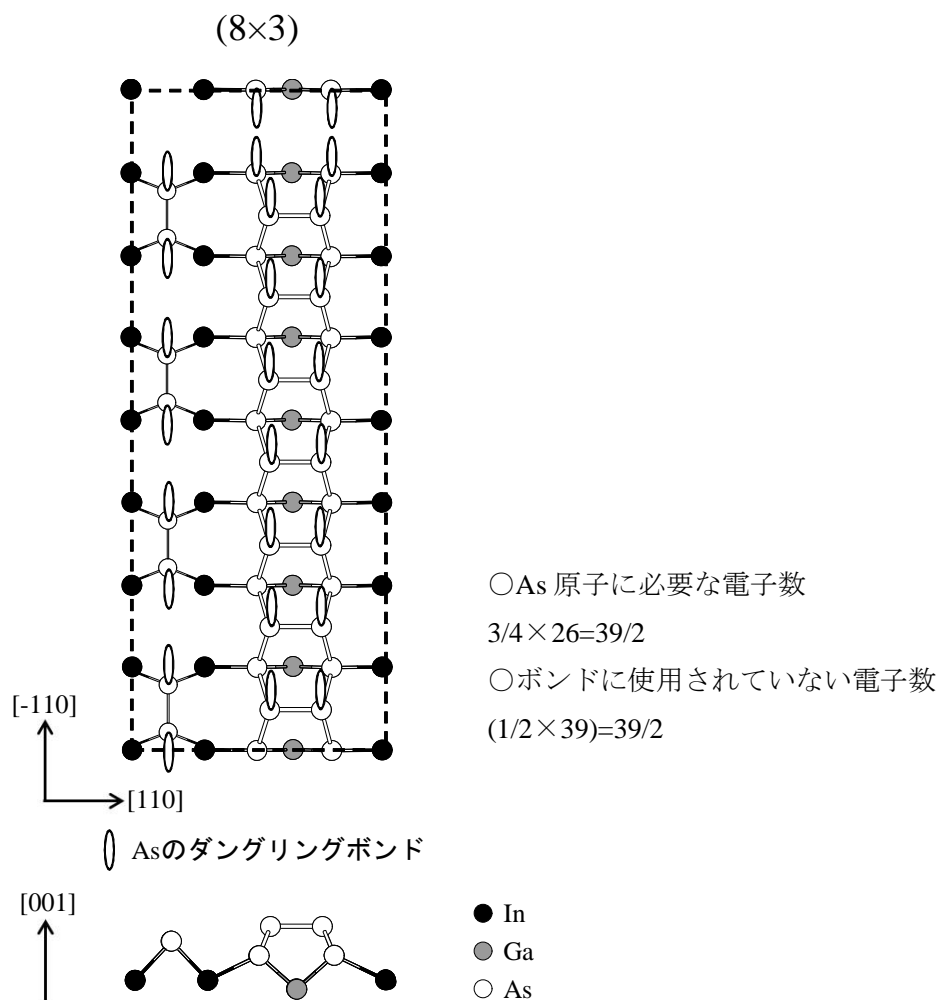


図 5.16 InAs/GaAs(001)-(8×3)表面および As ダングリングボンドの模式図。  
 図中の点線は 8×3 表面のユニットセルを示す。

## 第6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(001)基板上に成長させた InAs(001)ぬれ層(InAs/GaAs(001))を対象として、成長条件下における表面構造の安定性と In 原子の吸着・脱離および In 原子の吸着から脱離までのマイグレーションの挙動を理論的に検討した。具体的には、InAs 被覆率 $\theta$ に依存して現れる(1×3)/(2×3)表面および(2×4)表面に対して密度汎関数理論に基づく全エネルギー電子状態計算を実行し、温度と分子線圧力の関数として InAs/GaAs(001)の表面構造状態図を作成して成長条件下での安定な表面構造を明らかにした。また、得られた表面構造において In 原子での吸着エネルギーの等高線図を作成し、In 原子の吸着および脱離の挙動およびマイグレーションの挙動における表面構造依存性を明らかにした。さらに、これら全エネルギー計算によって得られた吸着エネルギーおよびエネルギー障壁をもとにしたモンテカルロシミュレーションを実行し、In 原子が吸着から脱離までに表面をマイグレーションする際の表面滞在時間、表面拡散距離および表面拡散係数を算出し、表面構造と成長初期過程の関係に関する検討を行った。以下に得られた結果を総括する。

### (1) 成長条件下での GaAs(001)基板上 InAs 表面の構造安定性

成長条件下における表面構造の安定性を、全エネルギー計算から得られる吸着エネルギーを量子統計化学によって得られる化学ポテンシャルと比較することによって作成される表面構造状態図を用いて決定した。 $\theta > 0.7$  分子層 (ML)において部分的に現れる InAs/GaAs(001)-(2×4)表面においては、InAs/GaAs 界面の影響により $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造に比べ $\beta 2(2 \times 4)$ 構造が安定となる領域が増大するものの、成長条件下においては $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造が安定となり、InAs 量子ドット形成時において考慮すべき表面構造は $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造であることを見出した。また、 $\theta < 0.7$  MLで出現する InAs/GaAs(001)-(1×3)表面においては、2層目の As 原子が脱離した(1×3)-1 構造が成長条件下においては安定であり、量子ドット形成において考慮すべき表面構造は(1×3)-1 構造であることを明らかにした。

### (2) In 原子の吸着および脱離の挙動

(1)の検討で得られた各表面上における In 吸着原子の挙動を、各表面において吸着エネルギー等高線図を作成することにより検討した。成長条件下においては、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造および(1×3)-1 構造において、ともに In 原子は吸着した構造は安定とはならず最終的には脱離することを見出した。吸着エネルギー等高線図より得られるマイグレーションのエネルギー障壁値から、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造においては[110]方向、[-110]方向で In 原子の移動のしやすさが異なることを明らかにした。これは、As 欠損ダイマーの影響により In 原子とボンドが形成しやすく、エネルギー的に低くなることに起因している。(1×3)-1 構造においては、マイグレー



ションのエネルギー障壁に異方性は見られず、等方的に In 原子が移動しやすいことを明らかにした。さらに、 $(1\times 3)\text{-}1$  構造でのエネルギー障壁値に比べて  $\alpha 2(2\times 4)$  構造でのエネルギー障壁値が高いことから、In 原子は  $(1\times 3)\text{-}1$  構造においてより容易にマイグレーションすることが考えられる。以上の結果から、表面周期性により吸着した In 原子のマイグレーションの挙動が大きく異なることを見出した。

### (3) In 原子の吸着から脱離までのマイグレーションの挙動

(2)の検討で得られた各表面に対する吸着エネルギーおよびマイグレーションのエネルギー障壁値をもとにしたモンテカルロシミュレーションにより、In 原子の吸着後の表面上のマイグレーションの挙動を検討した。得られた In 原子の表面滞在時間は、成長条件下 ( $T=703\text{ K}$ ) において  $7.0\times 10^{-11}\sim 1.6\times 10^{-3}\text{ sec}$  の範囲の値をとり、 $\alpha 2(2\times 4)$  構造において表面滞在時間が最も長くなる。一方、成長条件下における In 原子の表面拡散長は  $8.1\sim 8.3\times 10^2\text{ nm}$  の範囲の値をとり  $(1\times 3)\text{-}1$  構造において最大となり、In 原子は  $(1\times 3)\text{-}1$  構造において最も表面上を長く移動する。従って、InAs 量子ドット形成の過程である  $0.7<\theta<1.5\text{ ML}$  となる  $(1\times 3)/(2\times 3)$  表面と  $(2\times 4)$  表面が混在する成長表面では、それぞれの表面領域において異なる過程で InAs の成長が進行する可能性があると考えられる。

以上の結果により、GaAs(001)基板上に成長させた InAs において、 $\alpha 2(2\times 4)$  構造および  $(1\times 3)\text{-}1$  構造が各表面周期性において安定な表面構造であることを明らかにした。また、In 吸着原子の挙動に関して、表面構造に依存して In 吸着原子の挙動が大きく異なり、異なる素過程で InAs の成長が進行する可能性を見出した。また、成長条件下において、 $(n\times 3)$  表面で As ダイマーが脱離しやすいことから、 $(1\times 3)$  および  $(2\times 3)$  表面において As ダイマーが脱離し、In が吸着するという可能性が示唆される。

これらは、各表面構造におけ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が解明されることを示唆しており、In 原子吸着後における各表面構造での原子の吸着および脱離の挙動、さらにマイグレーションの挙動を明らかにすることによってその解明がなされるものと考えられる。従って、半導体表面における成長初期過程の解明には、本研究において用いた表面構造状態図にもとづく表面構造の決定、吸着エネルギー等高線図による吸着および脱離の挙動の解明およびモンテカルロシミュレーションによる吸着から脱離までのマイグレーションの挙動の解明が有用な手法であると考えられる。

## 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] E. Penev, S. Stojkovic, P. Kratzer, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **66** (2004) 115335
- [5] M. Rosini, P. Kratzer and R. Magri, J. Phys. Condens. Matter. **21** (2009) 355007
- [6] F. Bastiman, A.G. Cullis and M. Hopkinson, Surf. Sci. **603** (2009) 3439
- [7] S. Tsukamoto, T. Homma, G. R. Bell, A. Ishii, and Y. Arakawa, Small. **2** (2006) 386
- [8] S. Tsukamoto, private communication
- [9] J. Grabowski, C. Prohl, B. Hopfner, M. Dahne, H. Eisele, Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 233118
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B864
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 556
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048
- [14] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865
- [15] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B **54** (1996) 16533
- [16] D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1494
- [17] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43** (1991) 1993
- [18] Y. Kangawa, T. Ito, Y. D. Hiraola, A. Taguchi, K. Shiraishi and T. Ochachi, Surf. Sci. **507** (2002) 285
- [19] ランダウ, リフシッツ : 統計物理学 第3版(上), (岩波書店, 1980)
- [20] G. A. Ozin and Chem. Commun. (1969) 1325
- [21] I. R. Beattie, G. A. Ozin, R.O. Perry and J. Chem, Soc. A. (1970) 2071
- [22] H.H.Farrell,J.P.Haribison,and L.D.Peterson,J.Vac.Sci.& technol.B.**5** (1987) 1482
- [23] ウェルター A. ハリソン : 固体の電子構造と物性(上巻), (現代工学社, 1983)
- [24] H. Yamaguchi, Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L 1423
- [25] T. Kita, O. Wada, T. Nakayama and M. Murayama, Phys. Rev. B **66** (2002) 195312
- [26] K. Ono, T. Mano, K. Nakamura, M. Mizuguchi, H. Kiwata, S. Nakazono, K. Horiba, T. Kihara, J. Okabayashi, A. Kakizaki, and M. Oshima, Abstracts of ICCG-13/ICVGE-11, Kyoto, 402(2001)
- [27] J.G. Belk, C. F. McConvill, J. L. Sudijono, T. S. Jones, and B. A. Joyce, Surf. Sci. **387** (1997) 213
- [28] 伊藤智徳 責任編集 : コンピュータ上の結晶成長, (共立出版, 2002)
- [29] T. Konishi, S. Tsukamoto, Surf. Sci. **605** (2011) L1

- [30] N. Ishimure, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, *Physica E* **42** (2010) 2731
- [31] T. Ito, K. Tsutsumida, K. Nakamura, Y. Kangawa, K. Shiraishi, A. Taguchi, H. Kageshima, *Appl. Surf. Sci.* **237** (2004) 194
- [32] Y. Kangawa, T. Ito, A. Taguchi, K. Shiraishi, T. Irisawa, T. Ohachi, *Appl. Surf. Sci.* **190** (2002) 517

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始多大なるご指導を賜りました伊藤智徳教授、中村浩次准教授、小竹茂夫准教授、秋山亨助教に深く感謝の意を表します。同期の加藤雄大君、中井澤友昭君には研究活動や授業においての助言等をして頂きました。また、ナノデザイン研究室の大学院生、学部生の皆様には研究室の生活においてお世話になりましたことを感謝いたします。

## 付録 A 成長条件下における InAs(001)

### および GaAs(001)基板上 InAs の表面構造

本章では第 3 章で検討した格子不整合エピタキシャル系における表面構造に対する、GaAs 基板による格子拘束の影響を InAs(001)および InAs(001)-W を用いて検討を行う。ここでは InAs 表面に対して、(2×4)表面および(1×3)表面それぞれにおける表面構造状態図を作成し、これら表面構造の安定性に対する基板拘束の影響を議論する。

#### A.1 (2×4)表面

InAs(001)における $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造と $\beta 2(2 \times 4)$ 構造に対する表面構造状態図を図 A.1 に示す。ここで、図 A.1(a)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_2$  分子のものを採用し、 $\text{As}_2$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したのもので、図 A.1(b)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_4$  分子のものを採用し、 $\text{As}_4$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したものである。図 A.1(a)からは  $\text{As}_2$  圧力の広範囲において 530~710K 以下では $\beta 2(2 \times 4)$ 構造が安定となり、530~710K 以上においては 最表面の As ダイマーが脱離して $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造が安定となることが判る。この時の As ダイマーの脱離エネルギーは-2.41eV(表 A.1)となり、気相中の  $\text{As}_2$  分子の化学ポテンシャルは、530~710 K の範囲においてこの程度の値を取ることから、As ダイマーは表面に滞在するよりも気相中に脱離したほうが安定となり、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造が安定となる。図 A.1(b)からも同様の結果が得られるものの、その温度は  $\text{As}_2$  分子の場合より~180 K 程度低くなる。すなわち、410~530K 以下で $\beta 2(2 \times 4)$ 構造が安定となり、410~530K 以上においては 最表面の As ダイマーが脱離して $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造が安定となる。このときの As ダイマーの脱離エネルギーは-0.98 eV(表 A.1)となり供給原料として  $\text{As}_4$  分子を用いた場合の方が  $\text{As}_2$  分子に比べて脱離しやすい。この計算結果を実験結果と比較する。Yamaguchi らの実験は、基板温度  $T=613$  K で行われており[24]、この条件を図 A.1(a)にプロットする(点線)と、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造と $\beta 2(2 \times 4)$ 構造の境界上を通過しており、この結果は定性的に一致している。

次に GaAs 基板による格子拘束の影響を考察する。InAs(001)-W における $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造と $\beta 2(2 \times 4)$ 構造に対する表面構造状態図を図 A.2 に示す。ここで、図 A.2(a)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_2$  分子のものを採用し、 $\text{As}_2$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したのもので、図 A.2(b)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_4$  分子のものを採用し、 $\text{As}_4$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したものである。図 A.2(a)からは  $\text{As}_2$  圧力の広範囲において 530~710K 以下では $\beta 2(2 \times 4)$ 構造が

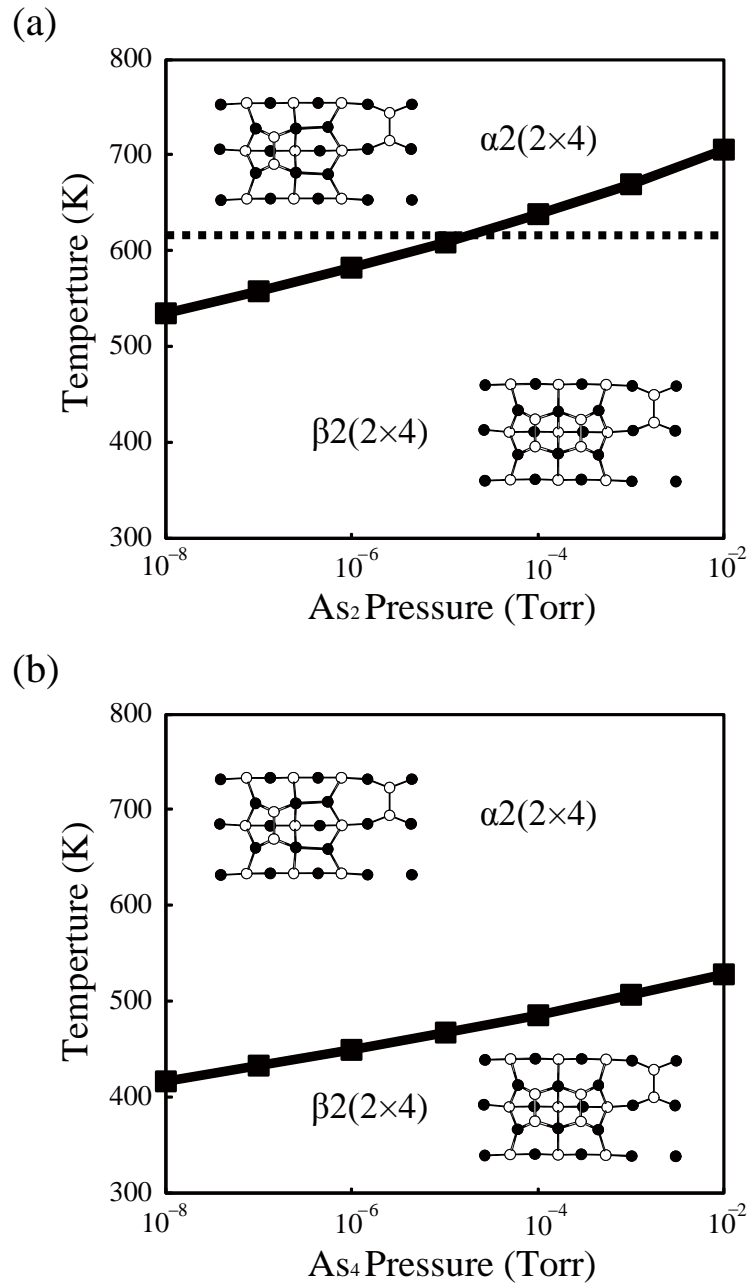


図 A.1 InAs(001)表面構造状態図 [(a) As<sub>2</sub> 雰囲気下 (b) As<sub>4</sub> 雰囲気下]。(a)の点線は実験条件 [ $T=613\text{K}$ ]を示す。

表 A.1 As ダイマーの脱離エネルギー[InAs(001)]

	As <sub>2</sub> 雰囲気下	As <sub>4</sub> 雰囲気下
As ダイマーの脱離エネルギー(eV)	-2.41	-0.98

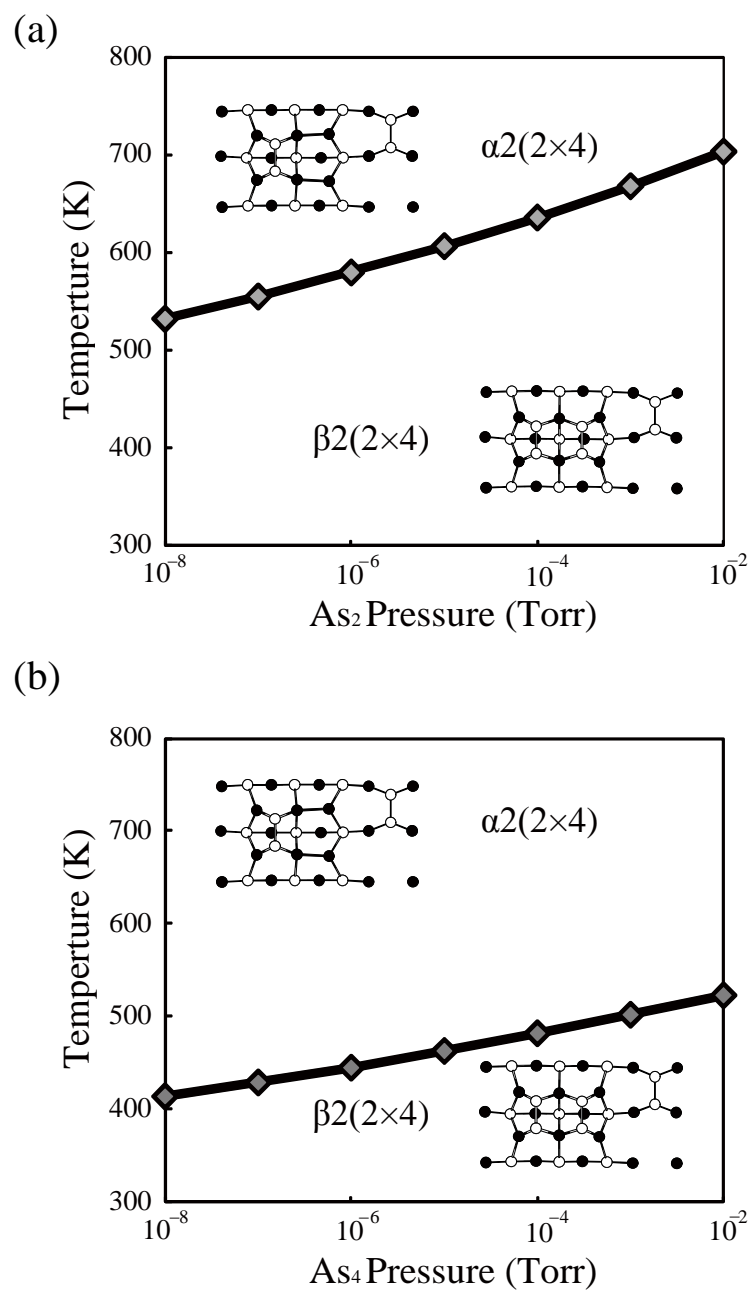


図 A.2 InAs (001)-W 表面構造状態図 [(a)  $\text{As}_2$  雰囲気下 (b)  $\text{As}_4$  雰囲気下]

表 A.2 As ダイマーの脱離エネルギー [InAs(001)-W]

	$\text{As}_2$ 雰囲気下	$\text{As}_4$ 雰囲気下
As ダイマーの脱離エネルギー [eV]	-2.41	-0.97

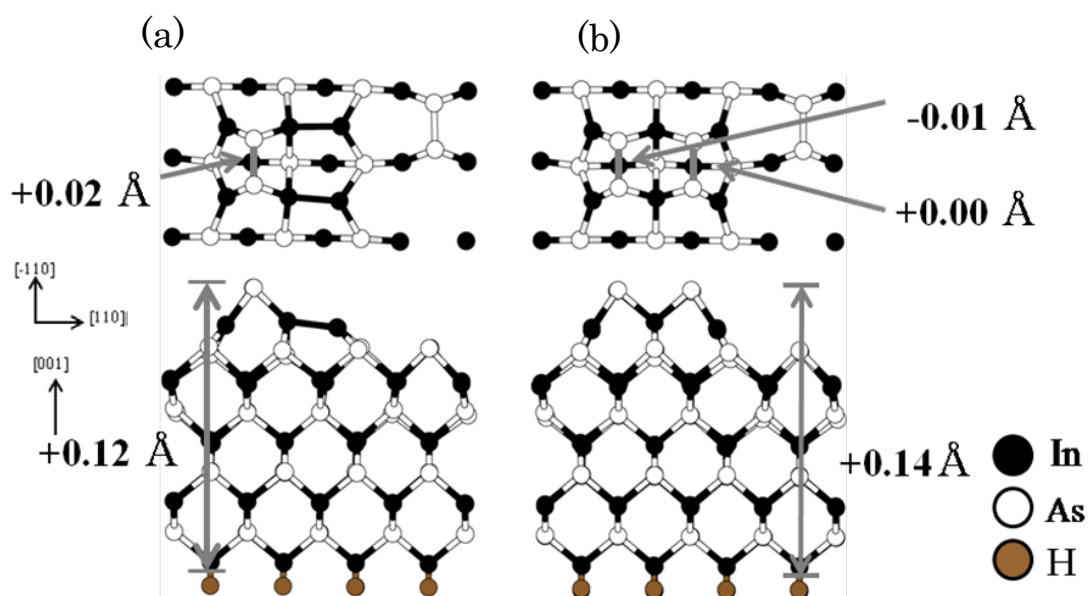


図 A.3 InAs (001)-W [(a)  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造(b)  $\beta 2(2 \times 4)$  構造]。図中の値は InAs(001)に対する変化量を示す。

安定となり、530~710K 以上においては 最表面の As ダイマーが脱離して $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造が安定となることが判る。この時の As ダイマーの脱離エネルギーは-2.41 eV(表 A.2)となり、気相中の  $\text{As}_2$  分子の化学ポテンシャルは、530~710 K の範囲においてこの程度の値を取ることから、As ダイマーは表面に滞在するよりも気相中に脱離したほうが安定となり、 $\alpha 2(2 \times 4)$  構造が安定となる。図 A.2(b)からも同様の結果が得られるものの、その温度は  $\text{As}_2$  分子の場合より~180 K 程度低くなる。すなわち、410~530K 以下で $\beta 2(2 \times 4)$ 構造が安定となり、410~530K 以上においては 最表面の As ダイマーが脱離して $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造が安定となる。このときの As ダイマーの脱離エネルギーは-0.97 eV(表 A.2)となり供給原料として  $\text{As}_4$  分子を用いた場合の方が  $\text{As}_2$  分子に比べて脱離しやすい。

これらの表面構造状態図における $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造と $\beta 2(2 \times 4)$ 構造の安定領域の境界は、通常ホモエピタキシャル成長時における結果と比較するとほとんど差が無い。これは図 A.3 に示すように $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造と $\beta 2(2 \times 4)$ 構造において、[001]方向では InAs(001)と比較して、緩和にほとんど差が無く( $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造は+0.12 Å、 $\beta 2(2 \times 4)$ 構造は+0.14 Å)、最表面の As-As ボンドにおいても同様( $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造は+0.02 Å、 $\beta 2(2 \times 4)$ 構造は平均+0.05 Å)であったためであると考えられる。



## A.2 (1×3)表面

InAs(001)における(1×3)-1構造と(1×3)-2構造に対する表面構造に対する表面構造状態図を図 A.4 に示す。ここで、図 A.4(a)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_2$  分子のものを採用し、 $\text{As}_2$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したのもので、図 A.4(b)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_4$  分子のものを採用し、 $\text{As}_4$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したものである。図 A.4(a)からは  $\text{As}_2$  圧力の広範囲において 550~740K 以下では(1×3)-2構造が安定となり、550~740K 以上においては表面の As 原子が脱離して(1×3)-1構造が安定となることが判る。この時の As 原子の脱離エネルギーは-1.26eV(表 A.3)となり、気相中の  $\text{As}_2$  分子の化学ポテンシャルは、550~740K の範囲においてこの程度の値を取ることから、As 原子は表面に滞在するよりも気相中に脱離したほうが安定なり、(1×3)-1構造が安定となる。

図 A.4(b)からも同様の結果が得られるものの、その温度は  $\text{As}_2$  分子での場合より~220 K 程度低くなる。すなわち、450~570K 以下で(1×3)-2構造が安定となり、450~570K 以上においては表面の As 原子が脱離して(1×3)-1構造が安定となる。このときの As 原子の脱離エネルギーは-0.54eV(表 A.3)となり供給原料として  $\text{As}_4$  分子を用いた場合のほうが  $\text{As}_2$  分子に比べて脱離しやすい。

次に GaAs 基板による格子拘束の影響を考察する。InAs(001)-W における(1×3)-1構造と(1×3)-2構造に対する表面構造状態図を図 A.5 に示す。ここで、図 A.5(a)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_2$  分子のものを採用し、 $\text{As}_2$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したのもので、図 A.5(b)は気相中の化学ポテンシャルとして  $\text{As}_4$  分子のものを採用し、 $\text{As}_4$  雰囲気下での InAs 表面構造をその圧力および温度の関数として示したものである。図 A.5(a)からは  $\text{As}_2$  圧力の広範囲において 430~570K 以下では(1×3)-2構造が安定となり、430~570K 以上においては最表面の As 原子が脱離して(1×3)-1構造が安定となることが判る。この時の As 原子の脱離エネルギーは-0.94eV(表 A.4)となり、気相中の  $\text{As}_2$  分子の化学ポテンシャルは、430~570K の範囲においてこの程度の値を取ることから、As 原子は表面に滞在するよりも気相中に脱離したほうが安定となり、(1×3)-1構造が安定となる。

図 A.5(b)からも同様の結果が得られるものの、その温度は  $\text{As}_2$  分子での場合より~280 K 程度低くなる。すなわち、220~290K 以下で(1×3)-2構造が安定となり、220~290K 以上においては最表面の As 原子が脱離して(1×3)-1構造が安定となる。このときの As 原子の脱離エネルギーは-0.23 eV(表 A.4)となり供給原料として  $\text{As}_4$  分子を用いた場合の方が  $\text{As}_2$  分子に比べて脱離しやすい。

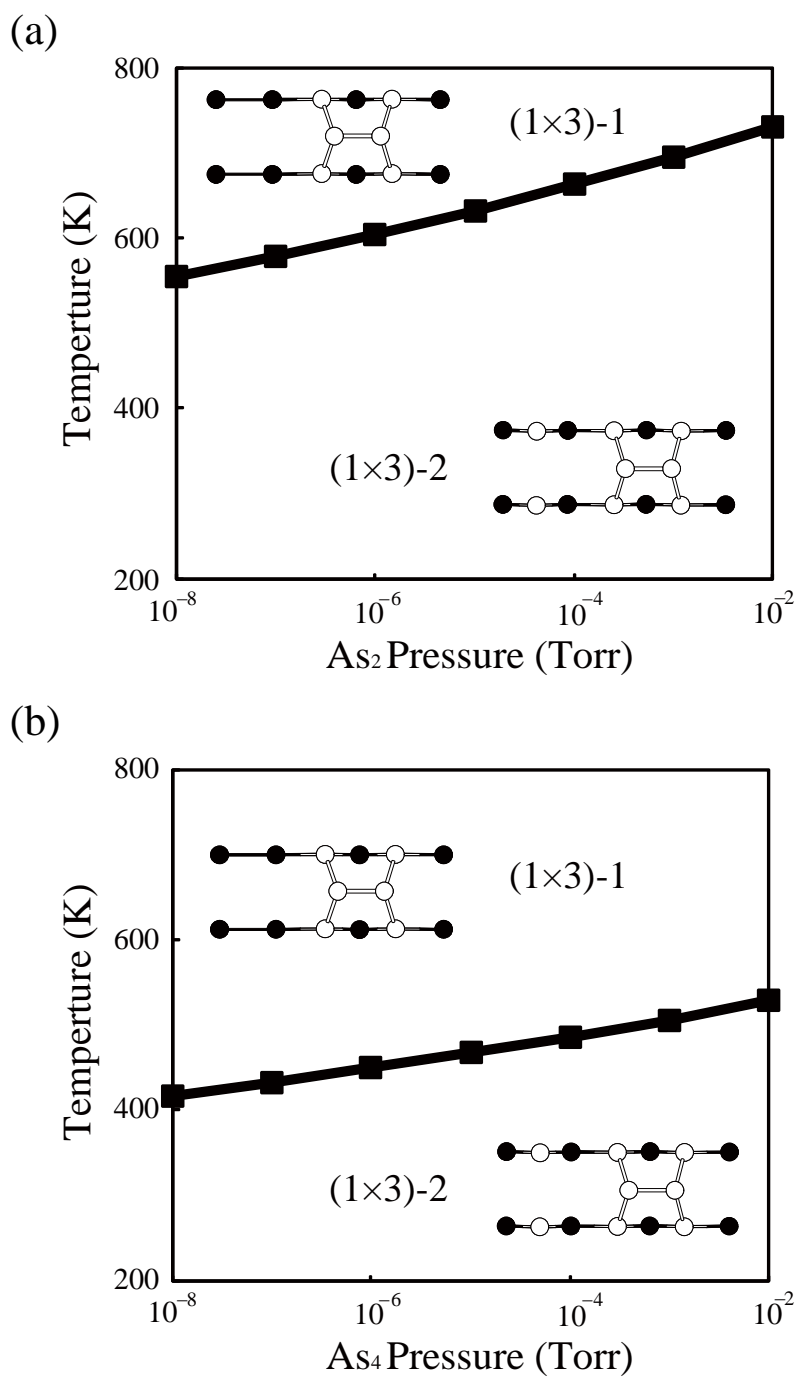


図 A.4 InAs(001)表面構造状態図[(a)  $\text{As}_2$  雰囲気下(b)  $\text{As}_4$  雰囲気下]

表 A.3 As 原子の脱離エネルギー[InAs(001)]

	$\text{As}_2$ 雰囲気下	$\text{As}_4$ 雰囲気下
As 原子の脱離エネルギー(eV)	-1.26	-0.54

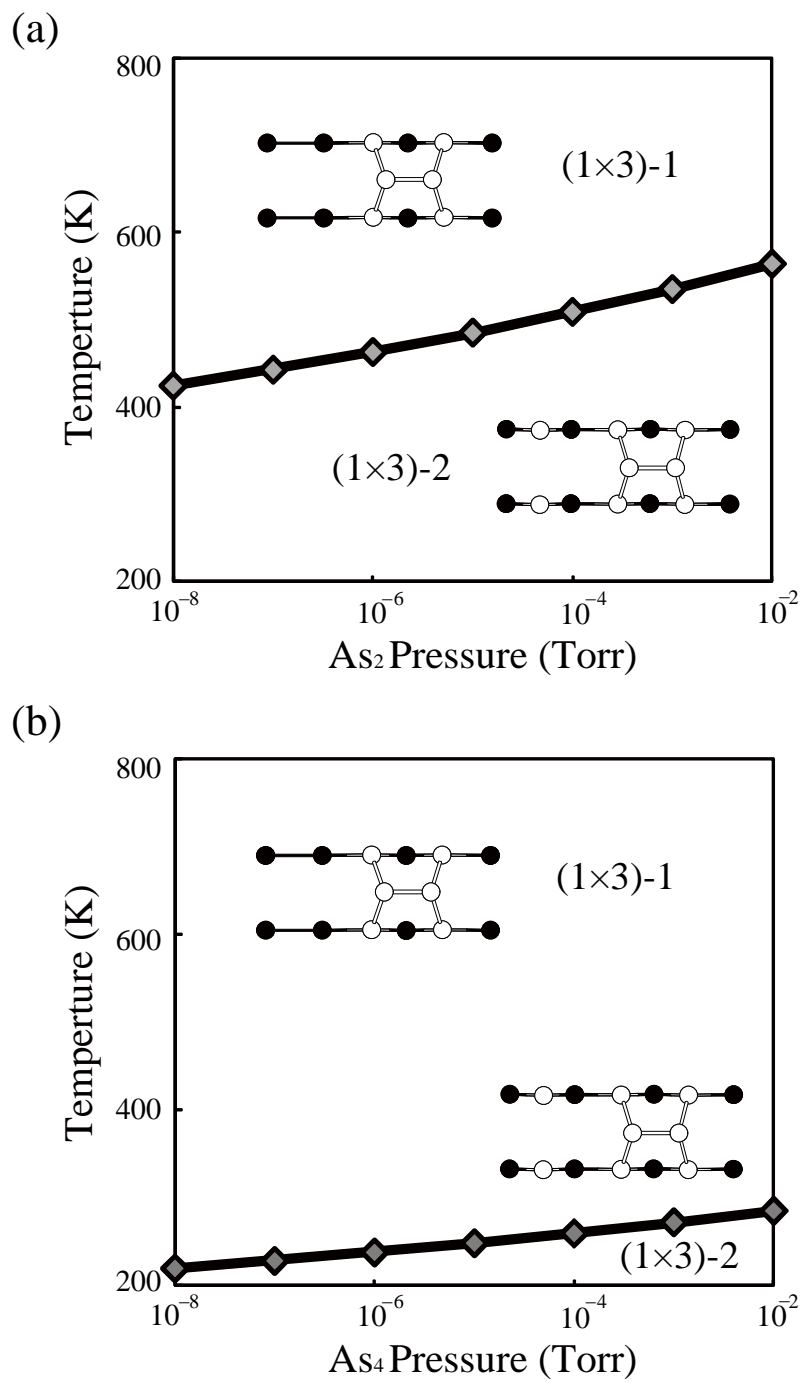


図 A.5 InAs(001)-W 表面構造状態図[(a) As<sub>2</sub> 雰囲気下(b)As<sub>4</sub> 雰囲気下]

表 A.4 As 原子の脱離エネルギー[InAs(001)-W]

	As <sub>2</sub> 雰囲気下	As <sub>4</sub> 雰囲気下
As 原子の脱離エネルギー(eV)	-0.94	-0.23

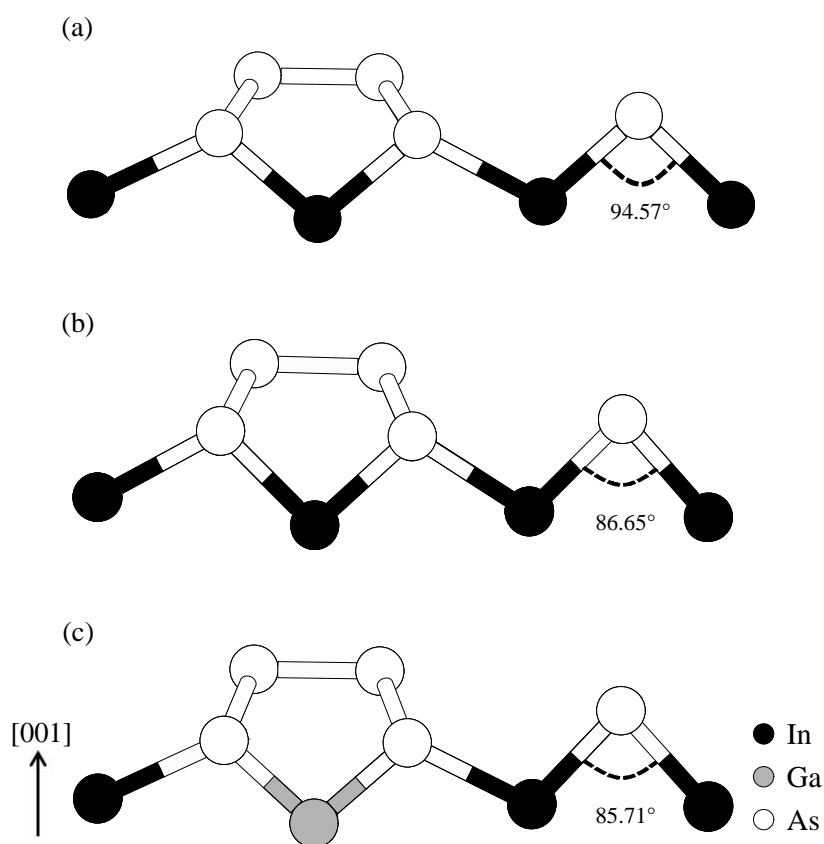


図 A.6 (1×3)-2 構造[(a)InAs(001) (b)InAs(001)-W(c)InAs/GaAs(001)]. それぞれの角度は In-As-In におけるボンド角を示す。

さらに、これらの表面構造状態図における(1×3)-1 構造と(1×3)-2 構造の安定領域の境界は、通常ホモエピタキシャル成長時における結果と比較すると 130 K 程度低くなり(1×3)-1 構造の安定領域が増大している。これは GaAs 基板の格子拘束の影響に拠るものである。(1×3)-2 構造においては格子拘束の影響により、図 A.6 に示すように In-As-In 角が InAs(001) に比べて減少(94.57°から 86.65°)し、閃亜鉛鉱構造におけるボンド角の理想値(109.47°)から離れるため、GaAs 基板上での(1×3)-2 構造は歪みを内包する表面となっている。従って、(1×3)-1 構造に対する安定性が歪みにより低下したことから、(1×3)-1 構造の安定領域が増加したものと考えられる。

表 A.5 (1×3)-1 構造と(1×3)-2 構造に対する安定領域の境界

境界温度(K)	InAs(001)	InAs(001)-W	InAs/GaAs(001)
As <sub>2</sub> 分子線圧力	550~740	430~570	480~640
As <sub>4</sub> 分子線圧力	450~570	220~290	320~420

しかし、安定領域の境界は InAs(001)-W と InAs/GaAs(001)において大きく差がある(表 A.5)。これは InAs(001)および InAs/GaAs(001)において、(1×3)-1 構造よりも(1×3)-2 構造の In(Ga)-As-In 角が閃亜鉛鉱構造におけるボンド角の理想値(109.47°)に近い値なのに対し、InAs (001)-W において、(1×3)-1 構造よりも、(1×3)-2 構造の In-As-In 角が理想値(109.47°)から離れるため、InAs/GaAs(001)よりも(1×3)-2 構造が不安定な構造になったことから、InAs(001)-W と InAs/GaAs(001)での安定領域の境界に差が生じたと考えられる。

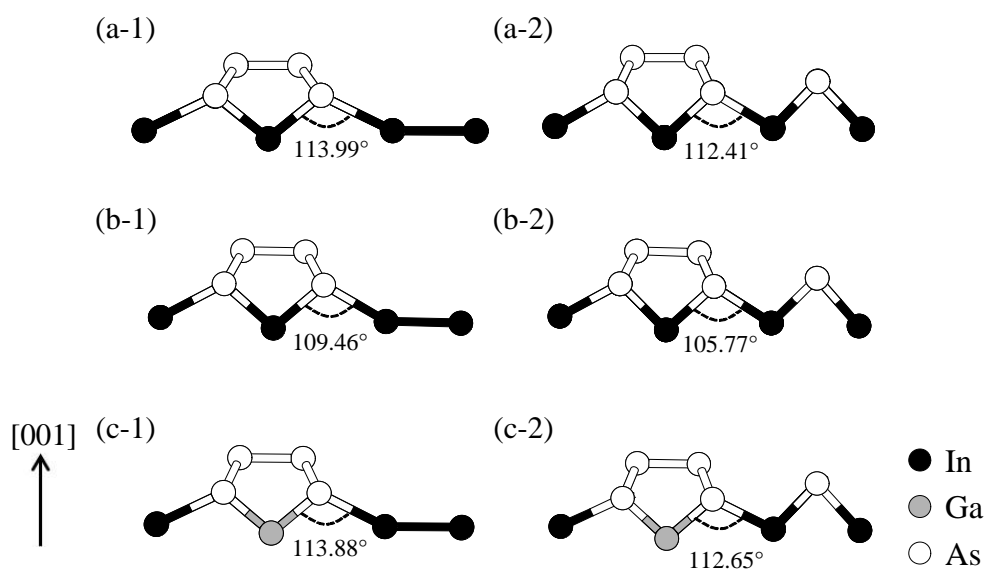


図 A.7 (1×3)-1 構造および(1×3)-2 構造[(a)InAs(001) (b)InAs(001)-W (c)InAs/GaAs(001)]. それぞれの角度は In(Ga)-As-In におけるボンド角を示す。

## 付録 B InAs(001)および GaAs(001)基板上

### InAs 表面における In 原子の挙動

本章では、(2×4)表面および(1×3)表面における成長初期過程を検討する。基板として InAs(001) および GaAs(001)を用い、その上に InAs 層を含む系に対して、InAs 層の成長において律速過程となると考えられる In 原子の挙動に注目し、格子拘束および界面の影響を明らかにする。具体的には、 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造、 $\beta 2(2 \times 4)$ 構造および(1×3)-1 構造に対して、In 原子を表面上の様々な箇所に置きそこでの吸着エネルギーを計算することによって、最安定吸着サイトを決定する。この最安定吸着サイトに対しては、その吸着エネルギーを用いて吸着・脱離の表面構造状態図を作成し、成長条件下での吸着・脱離の挙動を明らかにする。さらに、これら吸着エネルギーおよび最安定吸着サイトを基準にしたエネルギーを用いて等高線図を作成し、In 原子の表面でのマイグレーションの挙動を明らかにする。

#### B.1 (2×4)表面での In 原子の挙動

本節では、成長条件下における(2×4)表面における In 原子の挙動を検討する。 $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造および $\beta 2(2 \times 4)$ 構造に対する In 原子の吸着・脱離の挙動およびマイグレーションの挙動をエネルギー等高線図および表面構造状態図を作成することによって明らかにする。

まずは $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造の検討を行う。図 B.1 は InAs(001)における In 原子の各吸着箇所における吸着エネルギーの等高線図である。ここでは、吸着する In 原子の表面内で位置を固定し、表面に垂直な方向および他の原子を緩和させる第一原理計算を実行することによって吸着エネルギーを求めている。この計算を表面上の様々な位置(全部で 32 箇所)で行い、等高線図を作成している。この図から、吸着エネルギーは-2.6~-1.0 eV の範囲になり 0 K においてはどの箇所でも In 原子は表面に吸着することになる。この表面上において最も吸着しやすいサイトは欠損ダイマー列の間のサイト(図中の A サイト)であり、吸着エネルギーは-2.57 eV となっている。また、この吸着サイトは InAs 結晶における In 格子位置と一致しており、最終的には吸着 In 原子は格子位置に留まる事によって規則的にエピタキシャル成長が進行していくものと考えられる。

図 B.2 は InAs(001)-W における In 原子の各吸着箇所における吸着エネルギーの等高線図である。この図から、吸着エネルギーは-2.3~-1.1 eV の範囲になり 0 K においてはどの箇所でも In 原子は表面に吸着することになる。この表面上において最も吸着しやすいサイトは欠損ダイマー列の間のサイト(図中の B サイト)であり、吸着エネルギーは-2.28eV となっている。

最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを用いて、成長条件下における原子を吸着・

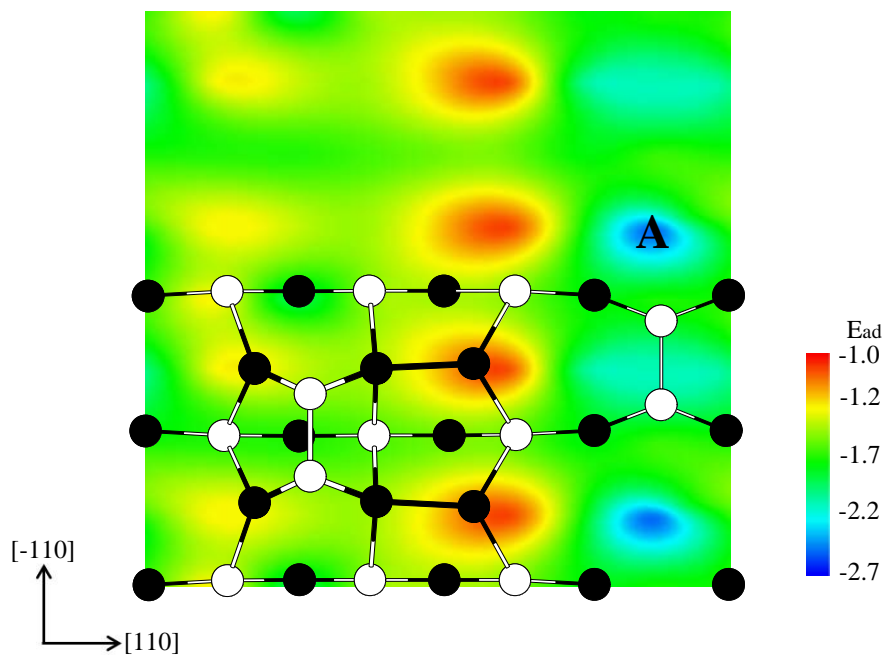


図 B.1 InAs(001)における In 原子の吸着エネルギー等高線図[ $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造]。図中の A は最安定吸着サイトを示す。

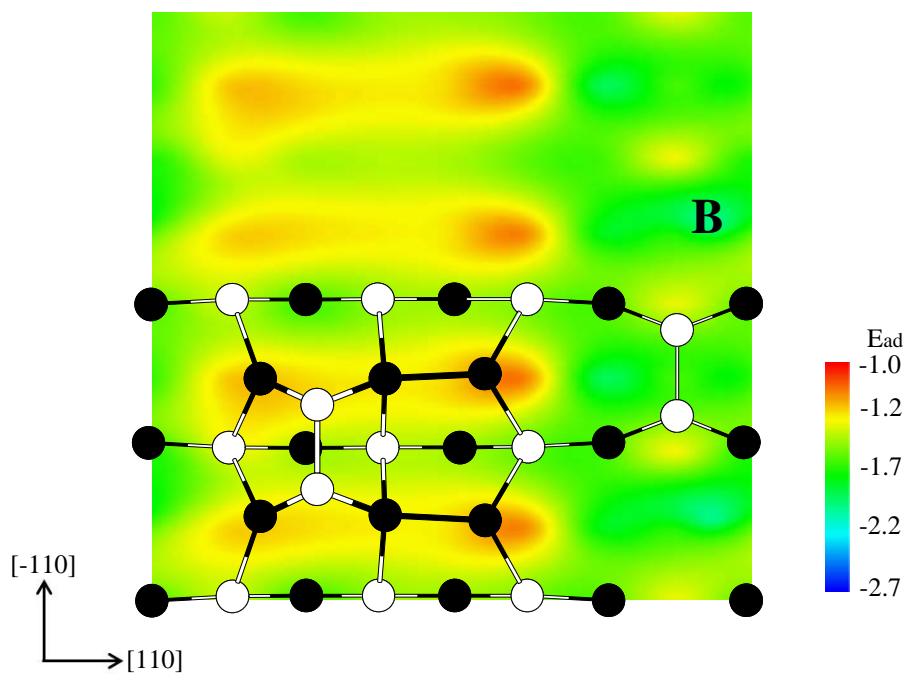


図 B.2 InAs(001)-W における In 原子の吸着エネルギー等高線図[ $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造]。図中の B は最安定吸着サイトを示す。

脱離の挙動を見たものが、図 B.3(a)および(b)である。図 B.3(a)および(b)は吸着エネルギーと 2.2.3 節において述べた In 原子の化学ポテンシャルを比較することによって求めた表面構造状態図であり、In 原子が成長条件下で吸着するか脱離するかが判断できる。この図から、InAs(001)において In 原子は In 圧力に依存して 650~920 K 以上では吸着せずに脱離すること、InAs(001)-W において In 原子は In 圧力に依存して 580~830 K 以上では吸着せずに脱離することがわかる。これより、格子拘束の影響により、In 原子が吸着しづらいことがいえる。

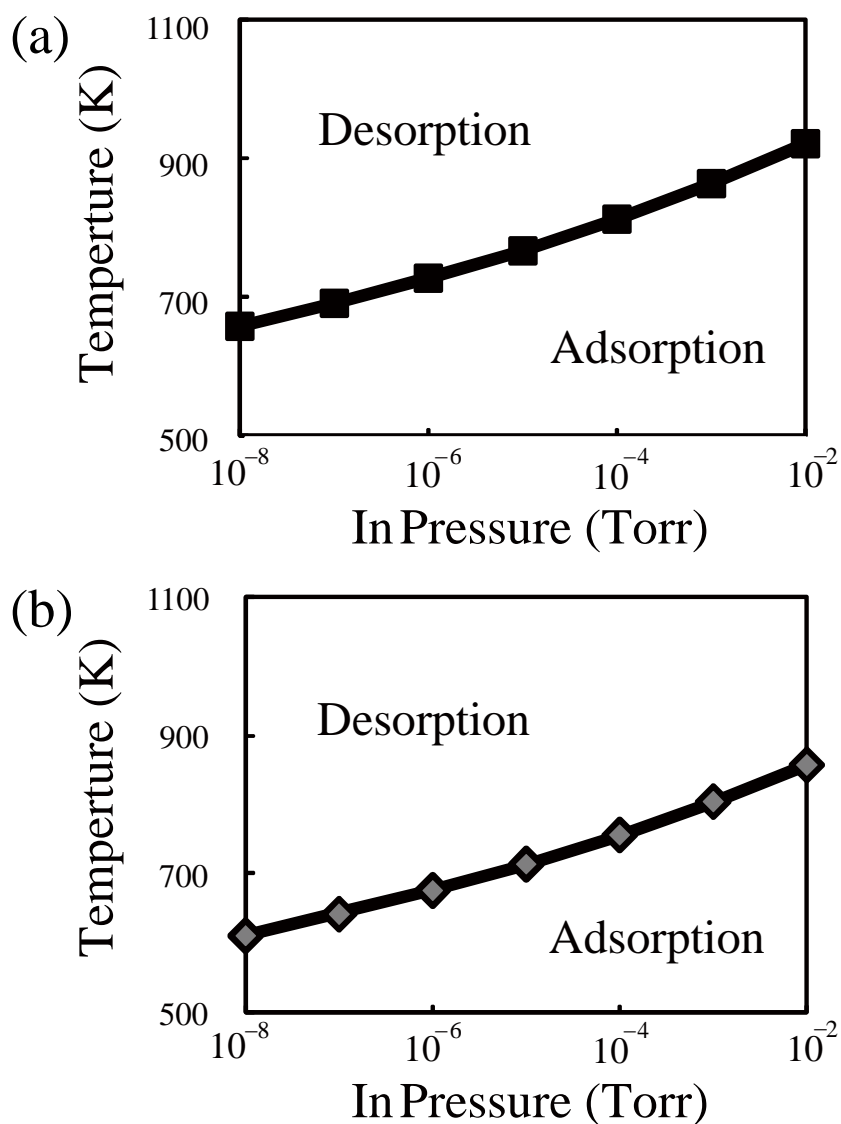


図 B.3  $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造における In 原子の吸着および脱離の表面構造状態図  
[(a)InAs(001)(b)InAs-W(001)]



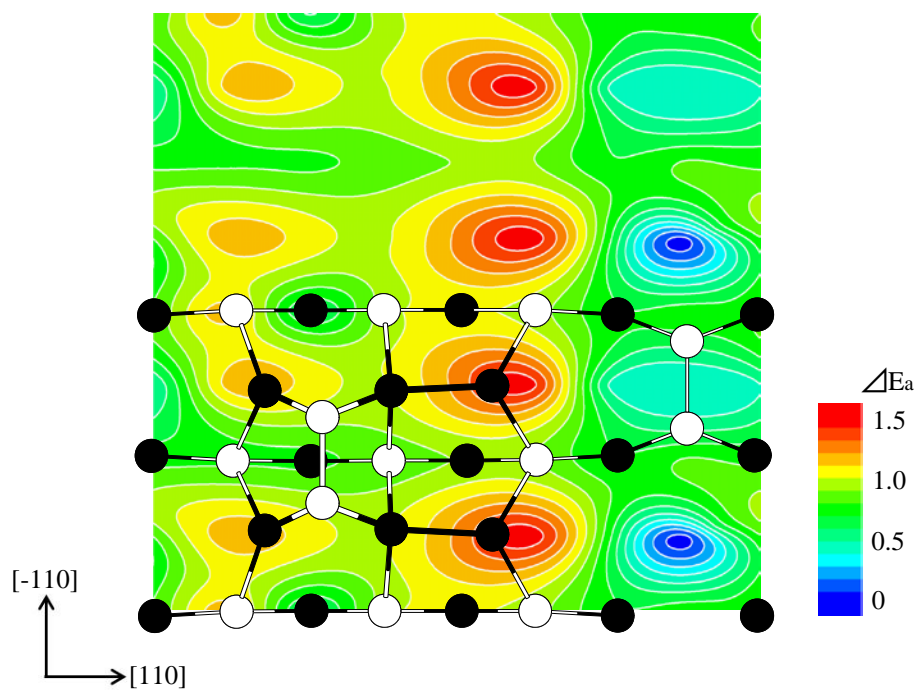


図 B.4 InAs(001)における最安定吸着サイトの吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図[ $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造]

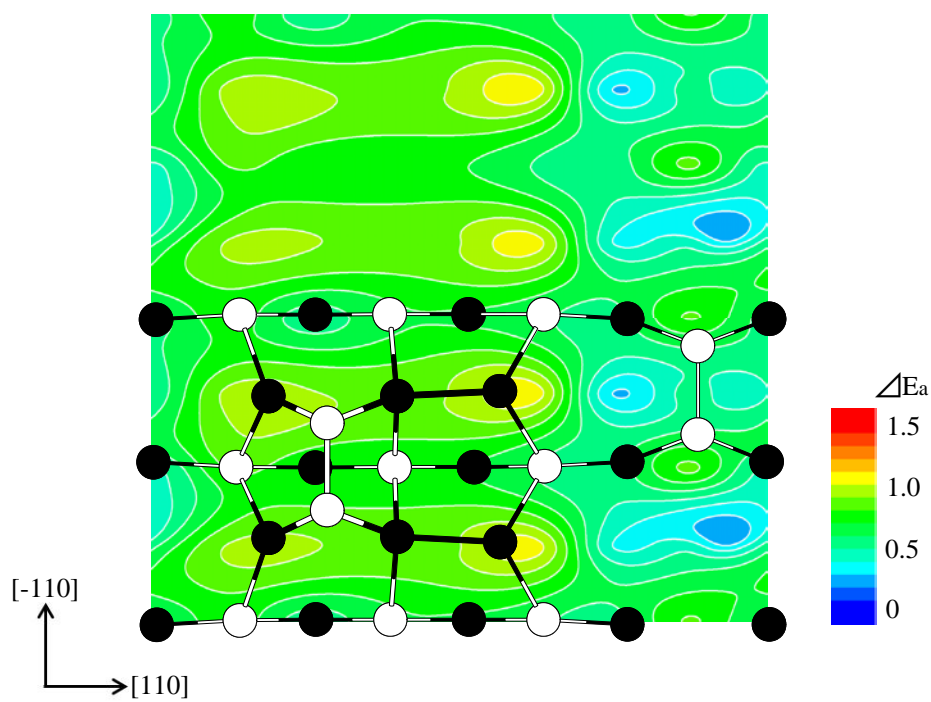


図 B.5 InAs(001)-W における最安定吸着サイトの吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図[ $\alpha 2(2 \times 4)$ 構造]

図 B.4 および図 B.5 は、それぞれ最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを基準として作成したエネルギーの等高線図である。詳細については 4.1.2 節で述べた。

表 B.1  $\alpha 2(2 \times 4)$  構造における吸着エネルギー

エネルギー[eV]	吸着エネルギー
InAs(001)	-2.57
InAs(001)-W	-2.28

次に $\beta 2(2 \times 4)$ 構造の検討を行う。図 B.6 は InAs(001)における In 原子の各吸着箇所における吸着エネルギーの等高線図である。この図から、吸着エネルギーは-2.7~-1.5 eV の範囲になり 0 K においてはどの箇所でも In 原子は表面に吸着することになる。この表面上において最も吸着しやすいサイトは欠損ダイマー列の間のサイト(図中の C サイト)であり、吸着エネルギーは-2.68 eV となっている。また、この吸着サイトは InAs 結晶における In 格子位置と一致しており、最終的には吸着 In 原子は格子位置に留まる事によって規則的にエピタキシャル成長が進行していくものと考えられる。

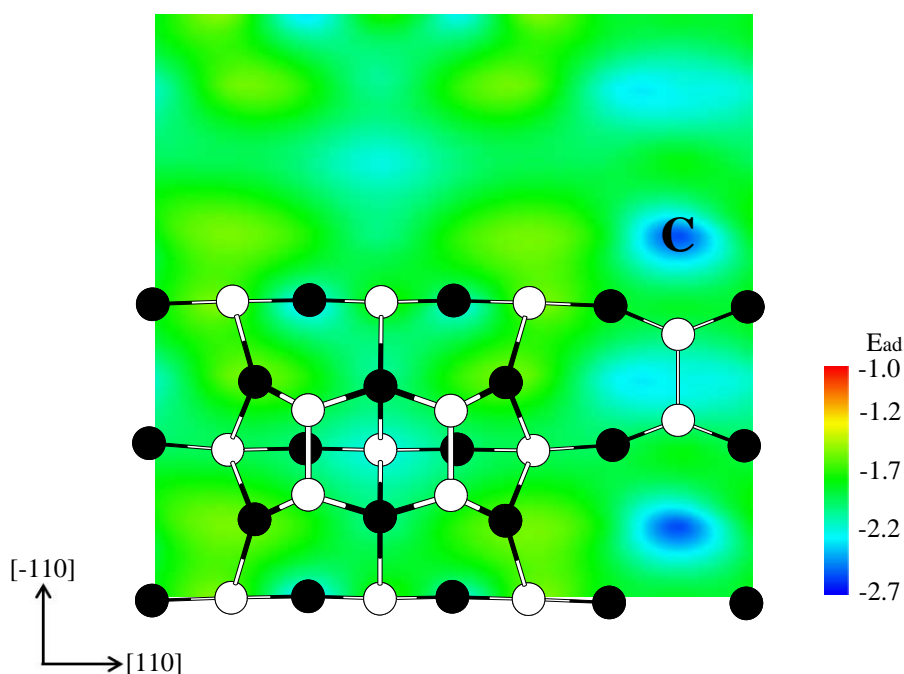


図 B.6 InAs(001)における In 原子の吸着エネルギー等高線図[ $\beta 2(2 \times 4)$ 構造]。図中の C は最安定吸着サイトを示す。

図 B.7 は InAs(001)-W における In 原子の各吸着箇所における吸着エネルギーの等高線図である。この図から、吸着エネルギーは-2.4~-1.4 eV の範囲になり 0 K においてはどの箇所でも In 原子は表面に吸着することになる。この表面上において最も吸着しやすいサイトは欠損ダイマー列の間のサイト(図中の D サイト)であり、吸着エネルギーは-2.38eV となっている。

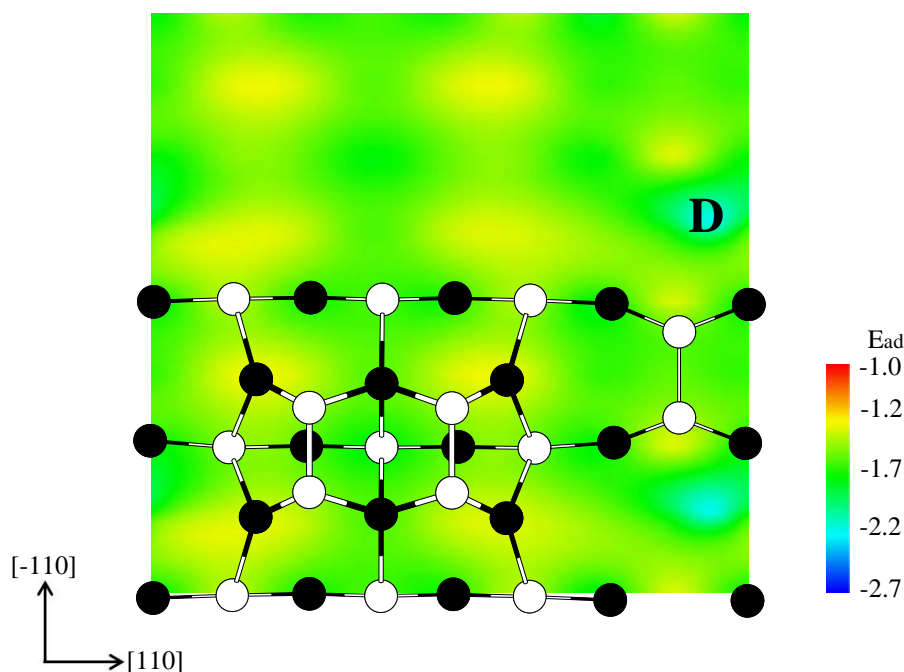


図 B.7 InAs(001)-W における In 原子の吸着エネルギー等高線図[ $\beta 2(2 \times 4)$ 構造]。図中の D は最安定吸着サイトを示す。

図 B.8 は InAs/GaAs(001)における In 原子の各吸着箇所における吸着エネルギーの等高線図である。この図から、吸着エネルギーは-2.5~-1.1eV の範囲になり 0 K においてはどの箇所でも In 原子は表面に吸着することになる。この表面上において最も吸着しやすいサイトは欠損ダイマー列の間のサイト(図中の E サイト)であり、吸着エネルギーは-2.42eV となっている。このサイトは、通常のエピタキシャル成長時における吸着サイトとほぼ同じであり、吸着する箇所に関しては GaAs(001)基板による格子拘束および基板表面の影響は見られない。また、この吸着サイトは InAs 結晶における In 格子位置とほぼ一致しており、最終的には吸着 In 原子は格子位置に留まることによって規則的にエピタキシャル成長が進行していくものと考えられる。この結果より、GaAs(001)基板上においては、In 原子は閃亜鉛鉱構造の格子位置に規則正しく配列しやすいものと考えられる。

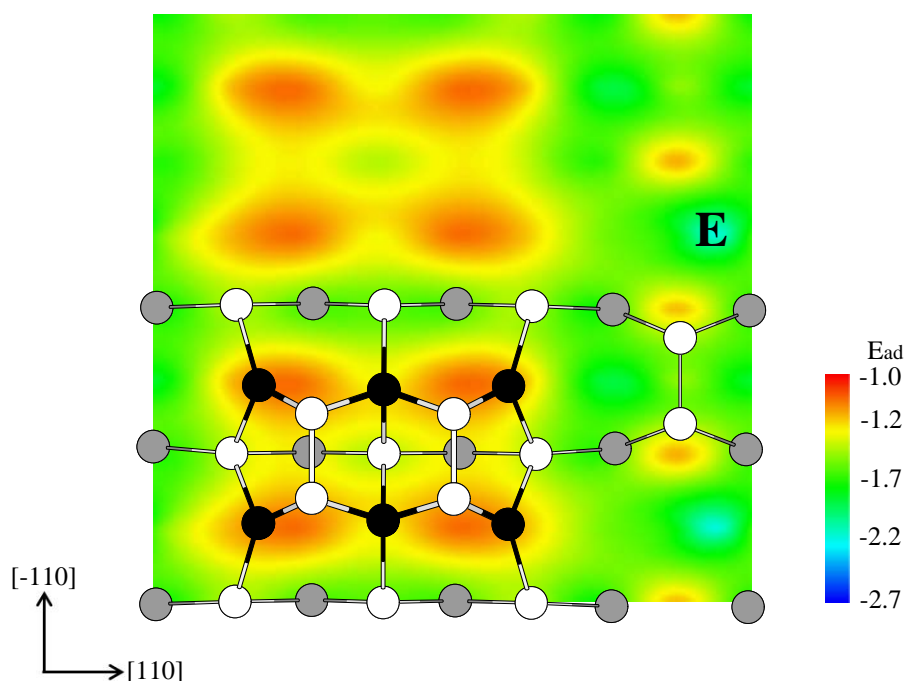


図 B.8 InAs/GaAs(001)における In 原子の吸着エネルギー等高線図[ $\beta 2(2 \times 4)$ 構造]。図中の E は最安定吸着サイトを示す。

最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを用いて、成長条件下における原子を吸着・脱離の挙動を見たものが、図 B.9(a)、(b)および(c)である。図 B.9(a)、(b)および(c)は吸着エネルギーと 2.2.3 節において述べた In 原子の化学ポテンシャルを比較することによって求めた表面構造状態図であり、In 原子が成長条件下で吸着するか脱離するかが判断できる。この図から、InAs(001)において In 原子は In 圧力に依存して 680～960 K 以上では吸着せずに脱離すること、InAs(001)-W において In 原子は In 圧力に依存して 610～860 K 以上では吸着せずに脱離することがわかる。また、InAs/GaAs(001)において In 原子は In 圧力に依存して 620～870 K 以上では吸着せずに脱離することがわかる。これより、格子拘束の影響により In 原子が吸着しづらいことがいえる。

表 B.2  $\beta 2(2 \times 4)$ 構造における吸着エネルギー

エネルギー(eV)	吸着エネルギー
InAs(001)	-2.68
InAs(001)-W	-2.38
InAs/GaAs(001)	-2.42

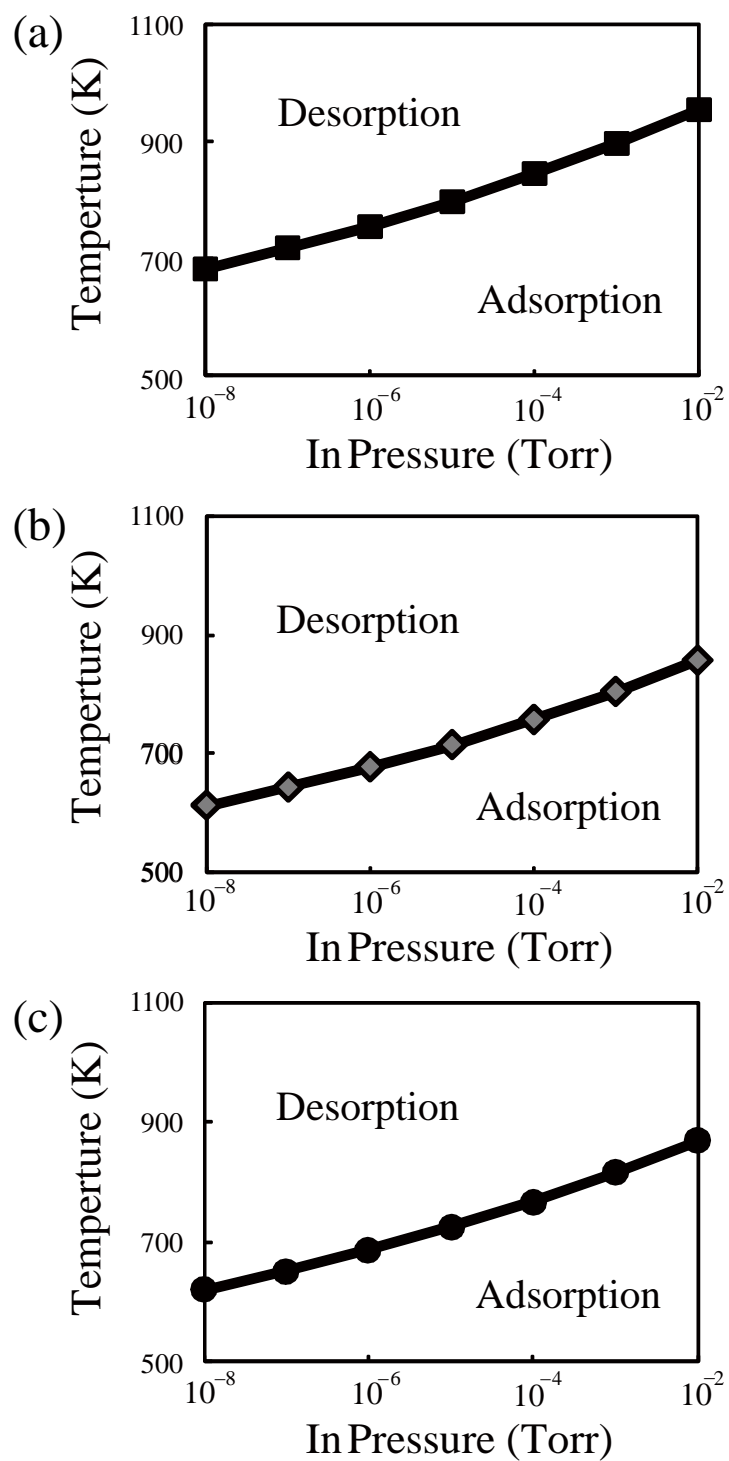


図 B.9  $\beta 2(2 \times 4)$ 構造における In 原子の吸着および脱離の表面構造状態図  
[(a)InAs(001)(b)InAs(001)-W(c)InAs/GaAs(001)]

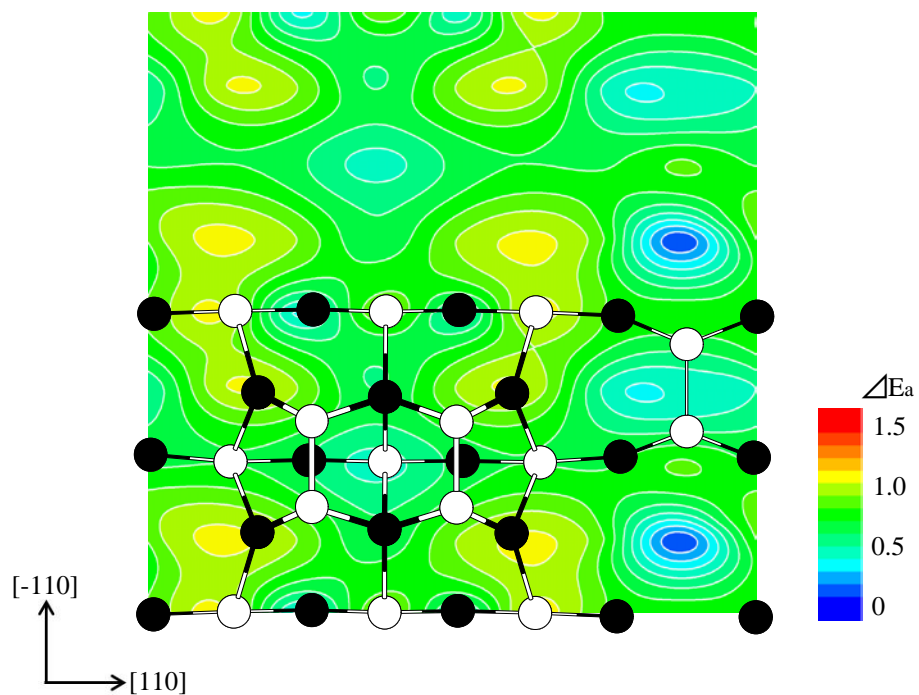


図 B.10 InAs(001)における最安定吸着サイトの吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図[ $\beta 2(2 \times 4)$ 構造]

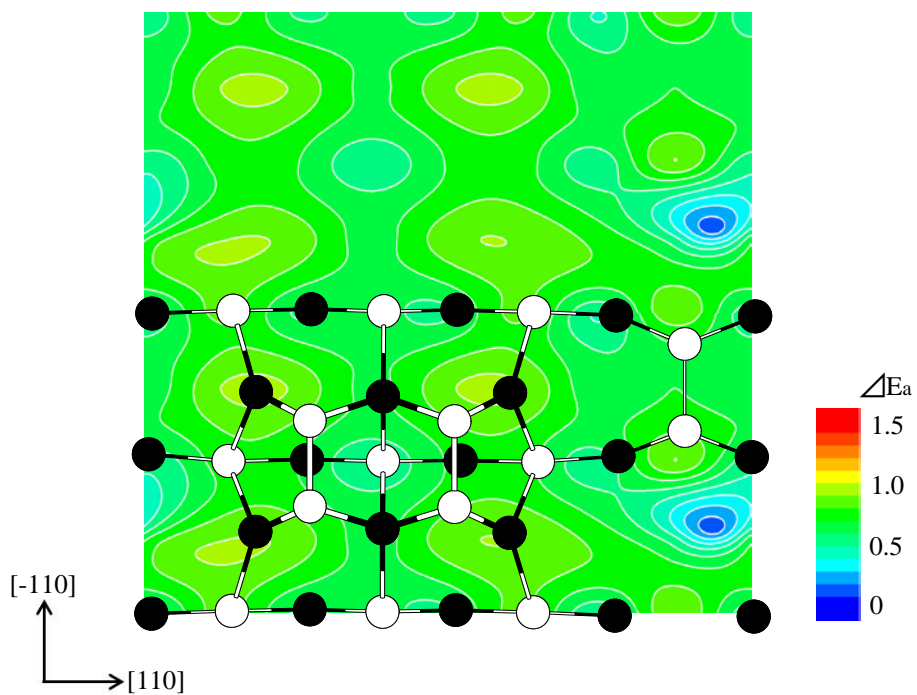


図 B.11 InAs(001)-W における最安定吸着サイトの吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図[ $\beta 2(2 \times 4)$ 構造]

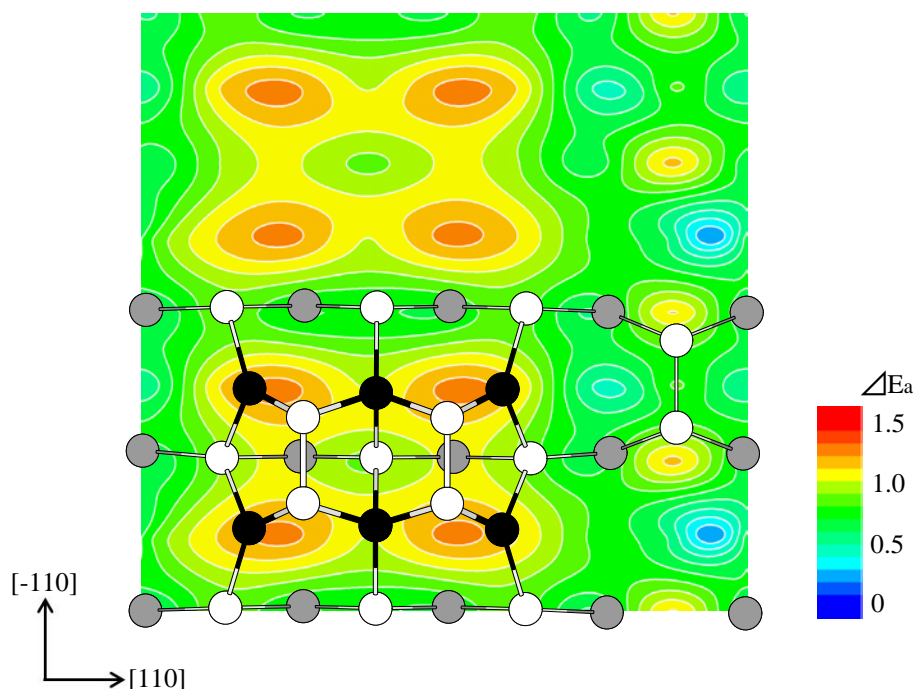


図 B.12 InAs/GaAs(001)における最安定吸着サイトの吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図[ $\beta 2(2 \times 4)$ 構造]

図 B.10~図 B.12 は、最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを基準として作成したエネルギーの等高線図であり、この等高線の形状から最安定吸着サイトに吸着した In 原子がどの経路を通してマイグレーションし、そのマイグレーションのエネルギー障壁がどの程度になるかが議論可能である。この図から次のようなマイグレーションの特徴が挙げられる。

- (1) 吸着した In 原子の吸着エネルギーは欠損ダイマー列周辺で低い値をとっており、その移動も欠損ダイマー周辺が容易である。その結果[-110]方向へのエネルギー障壁は[110]方向よりも低くなる。
- (2) 最表面ダイマー列近傍での吸着エネルギーは他の箇所より高くなり、この領域に原子はマイグレーションしにくい。

この結果得られる[-110]および[110]方向へのマイグレーションのエネルギー障壁平均値を表 B.3 に示す。表 B.3 は、GaAs 基板上 InAs- $\beta 2(2 \times 4)$ 構造における吸着 In 原子のマイグレーションのエネルギー障壁平均値と、InAs(001)および InAs(001)-W での吸着 In 原子のマイグレーションのエネルギー障壁値を示したものである。この表より、 $\beta 2(2 \times 4)$ 構造においてはマイグレーションする方向によってエネルギー障壁値が異なり、[-110]方向のほうが[110]方向に比べて比較的移動しやすいことがわかる。



表 B.3  $\beta 2(2\times 4)$ 表面におけるエネルギー障壁の平均値

エネルギー(eV)	エネルギー障壁[-110]	エネルギー障壁[110]
InAs(001)	0.52	0.72
InAs(001)-W	0.50	0.60
InAs/GaAs(001)	0.21	0.37

このマイグレーションのエネルギー障壁値における GaAs(001)基板の影響を検討する。InAs(001)と InAs(001)-W のエネルギー障壁値を比較すると、[110]方向において InAs(001)-W のエネルギー障壁値が変化しており、この方向においては基板拘束の影響によりエネルギー障壁値が減少することがわかる。一方、InAs(001)と InAs/GaAs(001)のエネルギー障壁値を比較すると、[110]方向および[110]方向において InAs/GaAs(001)のエネルギー障壁値が減少し、InAs/GaAs 界面に起因してよってエネルギー障壁値が減少することがわかる。

## B.2 (1×3)表面での In 原子の挙動

本節では、成長条件下における(1×3)表面における In 原子の挙動を検討する。3.2 節において、成長条件下で安定であると示した(1×3)-1 構造に対する In 原子の吸着・脱離の挙動、およびマイグレーションの挙動をエネルギー等高線図および表面構造状態図を作成することによって明らかにする。

図 B.13 は(1×3)-1 構造の InAs(001)における In 原子の、各吸着箇所における吸着エネルギーの等高線図である。ここでは、吸着する In 原子の表面内で位置を固定し、表面に垂直な方向および他の原子を緩和させる第一原理計算を実行することによって吸着エネルギーを求めている。この計算を表面上の様々な位置(全部で 12 箇所)で行い、等高線図を作成している。この図から、吸着エネルギーは-2.5~-1.9 eV の範囲になり 0 K においてはどの箇所でも In 原子は表面に吸着することになる。この表面上において最も吸着しやすいサイトは欠損ダイマー列の間のサイト(図中の F

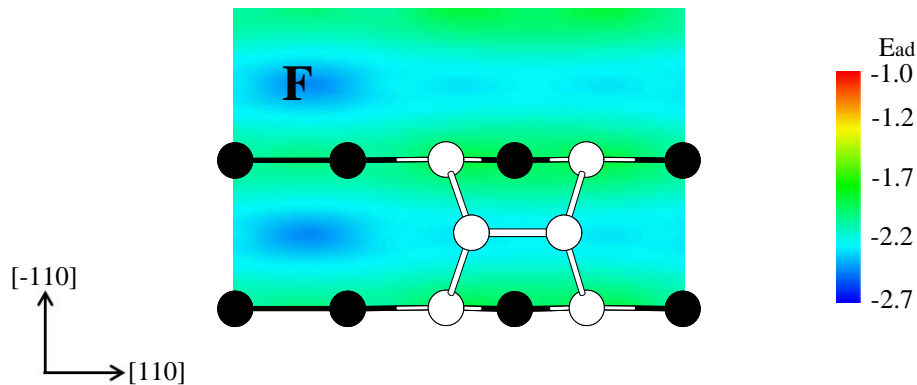


図 B.13 InAs(001)における In 原子の吸着エネルギー等高線図[(1×3)-1 構造]。図中の F は最安定吸着サイトを示す。



サイト)であり、吸着エネルギーは-2.49 eV となっている。

図 B.14 は InAs(001)-W における In 原子の各吸着箇所における吸着エネルギーの等高線図である。この図から、吸着エネルギーは-2.0~-1.3 eV の範囲になり 0 K においてはどの箇所でも In 原子は表面に吸着することになる。この表面上において最も吸着しやすいサイトは As ダイマー列上のサイト(図中の G サイト)であり、吸着エネルギーは-1.98eV となっている。

この結果より、InAs(001)-W および InAs/GaAs(001)(図 4.6)の最安定吸着サイトが異なっている

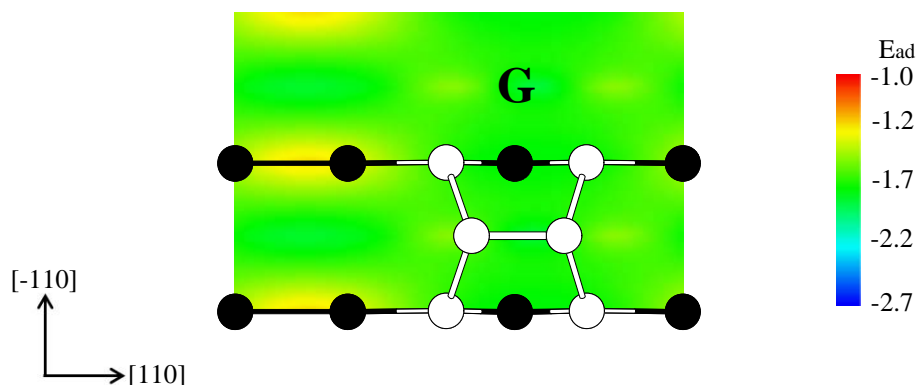


図 B.14 InAs-W(001)における In 原子の吸着エネルギー等高線図[(1×3)-1 構造]。図中の G は最安定吸着サイトを示す。

ことがわかる。そこで、InAs(001)-W および InAs/GaAs(001)での同じ吸着サイトにおける吸着エネルギーに注目し、格子拘束と界面の影響について検討する。図 B.15(a)、図 B.16(a)はそれぞれ InAs(001)-W、InAs/GaAs(001)における In 吸着後の構造であり、これらは吸着エネルギーに差が無く(表 B.5)、界面の影響が無いことが明らかである。これは、In-In ボンド(図 B.15(a)、図 B.16(a)の楕円)長にほとんど差が無く(InAs-W(001)では 3.13Å、InAs/GaAs(001)では 3.11Å になる)ことから、吸着エネルギーに差が無いと考えられる。

一方、図 B.15(b)、図 B.16(b)に示す構造は吸着エネルギーに大きな差があり(表 B.5)、基板拘束および界面の影響があることが明らかである。これは、In-As ボンド(図 B.15(b)、図 B.16(b)の楕円)長に差があり(InAs-W(001)では 2.72 Å、InAs/GaAs(001)では 2.64Å になる)、本計算における平衡格子定数と比べると、InAs-W の方が InAs/GaAs(001)よりも近くなり (InAs-W(001)では 1.15%、InAs/GaAs(001)では 1.82%、本計算における格子定数と差が生じる)、安定であることから吸着エネルギーは InAs(001)-W の方が低くなったと考えられる。

これらのことから、格子拘束、界面の影響により吸着エネルギーに差が生じ、最安定吸着サイトに違いが出たと考えられる。

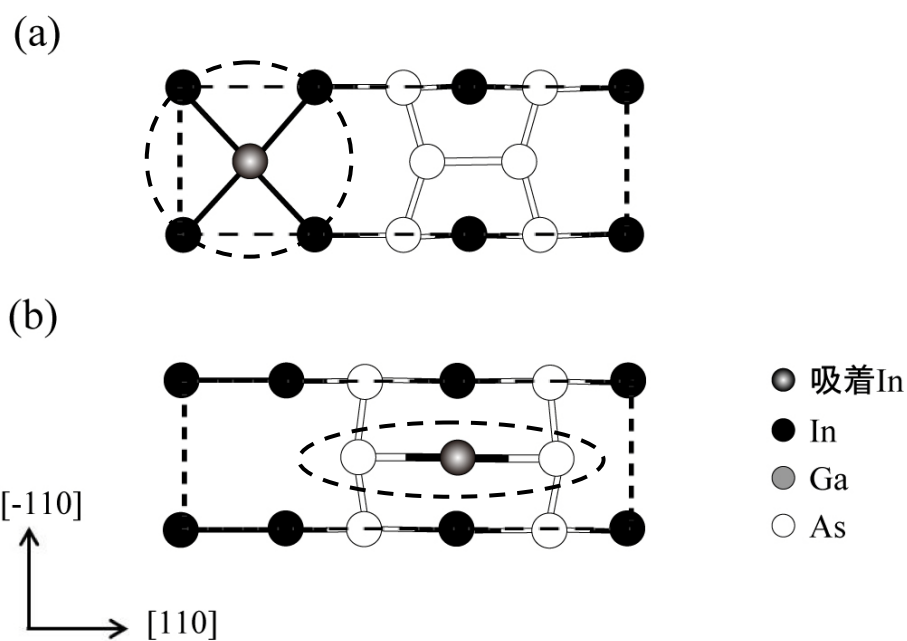


図 B.15  $(1\times 3)\text{-}1+\text{In}$  構造 $[\text{InAs}(001)\text{-W}]$ 。図中の点線は  $1\times 3$  表面のユニットセルを示す。  
図中の楕円は原子位置に注目する(a) In-In ボンド(b)In-As ボンドを示す。

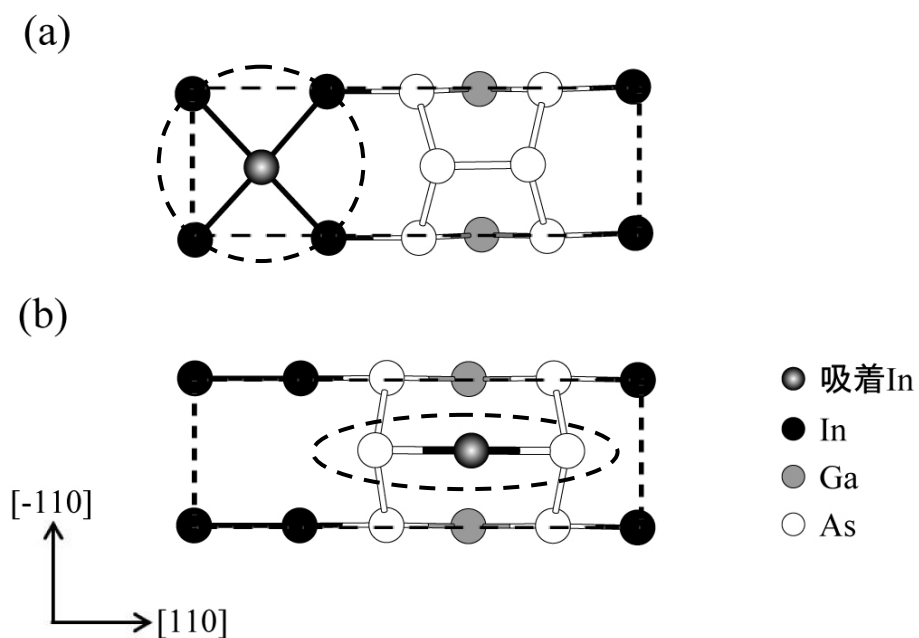


図 B.16  $(1\times 3)\text{-}1+\text{In}$  構造 $[\text{InAs}/\text{GaAs}(001)]$ 。図中の点線は  $1\times 3$  表面のユニットセルを示す。  
図中の楕円は原子位置に注目する(a) In-In ボンド (b)In-As ボンドを示す。

表 B.4 (1×3)-1 構造における吸着エネルギー

エネルギー(eV)	吸着エネルギー
InAs(001)	-2.49
InAs(001)-W	-1.98

表 B.5 (1×3)-1 構造におけるエネルギー障壁の平均値。(a)(b)はそれぞれ図 B.15 および図 B.16 に示す構造である。

エネルギー(eV)	(a)で示す構造	(b)で示す構造
InAs-W	-1.91	-1.98
InAs/GaAs(001)	-1.97	-1.44

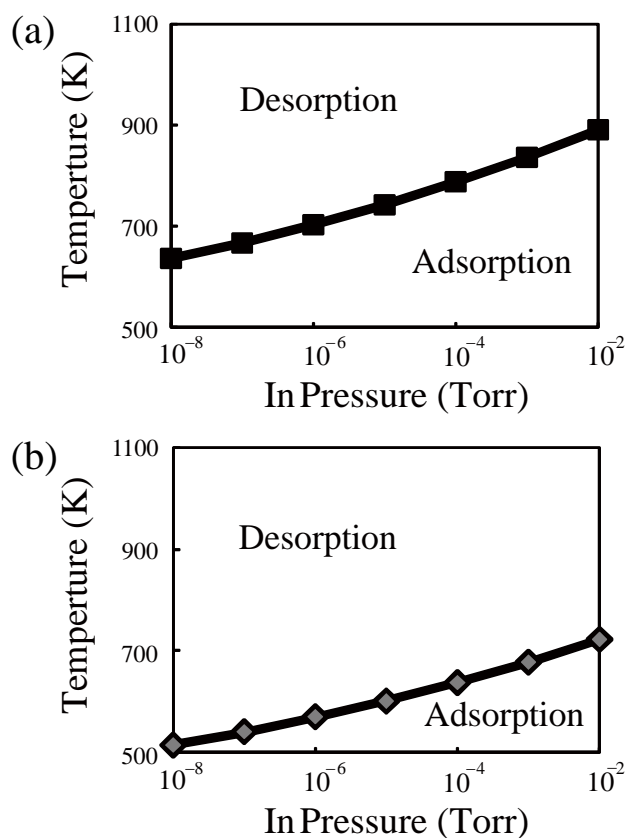


図 B.17 (1×3)-1 構造における In 原子の吸着および脱離の表面構造状態図  
[(a)InAs(001)(b)InAs(001)-W]

最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを用いて、成長条件下における原子を吸着・脱離の挙動を見たものが、図 B.17(a)および(b)である。図 B.17(a)および(b)は吸着エネルギーと 2.2.3 節において述べた In 原子の化学ポテンシャルを比較することによって求めた表面構造状態図であり、In 原子が成長条件下で吸着するか脱離するかが判断できる。この図から、InAs(001)において In 原子は In 圧力に依存して 630~900 K 以上では吸着せずに脱離すること、InAs(001)-W において In 原子は In 圧力に依存して 510~730 K 以上では吸着せずに脱離することがわかる。これより、格子拘束の影響により In 原子が吸着しづらいことがいえる。

図 B.18 および図 B.19 は、それぞれ最安定吸着サイトにおける吸着エネルギーを基準として作成したエネルギーの等高線図である。詳細については 4.3 節で述べた。

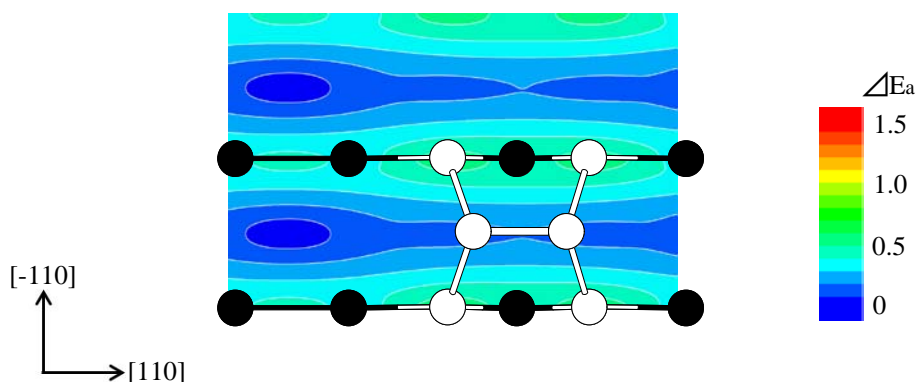


図 B.18 InAs(001)における最安定吸着サイトの吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図[(1×3)-1 構造]

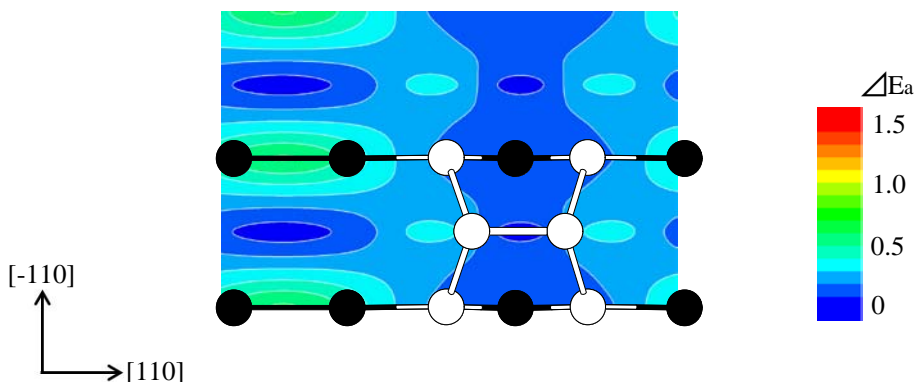


図 B.19 InAs (001)-W における最安定吸着サイトの吸着エネルギーを基準とした In 原子のエネルギー等高線図[(1×3)-1 構造]