

博士論文

InP ナノワイヤの形状および
結晶構造に関する理論的研究

2012年 3月

三重大学大学院工学研究科

山下 智樹

目次

第1章	序論	3
1.1	はじめに	3
1.2	InP ナノワイヤ	11
1.3	本研究の目的	16
1.4	本研究の概要	17
第2章	理論および計算方法	19
2.1	はじめに	19
2.2	密度汎関数理論による全エネルギーの計算方法	20
2.2.1	Hohenberg-Kohn の定理	21
2.2.2	Kohn-Sham 方程式	21
2.2.3	局所密度近似および一般化勾配近似	23
2.2.4	平面波基底および擬ポテンシャル法	24
2.2.5	共役勾配法	26
2.2.6	周期スラブ模型	27
2.3	表面形成エネルギーの計算方法	29
2.3.1	Gibbs の自由エネルギーおよび化学ポテンシャル	29
2.3.2	表面形成エネルギー	29
2.3.3	表面形成エネルギーの比較方法	31
2.4	平衡状態における表面構造解析手法	32
2.4.1	固相中の化学ポテンシャル	33
2.4.2	気相中の化学ポテンシャル	34
2.4.3	表面構造状態図	34
2.5	モンテカルロシミュレーションによる	
	成長過程解析手法	36
2.5.1	マイグレーション障壁	36
2.5.2	吸着, 拡散および脱離確率	39

2.5.3	気相から固体表面への原子の飛来	40
2.6	まとめ	40
第3章	InP ナノワイヤの結晶構造	41
3.1	はじめに	41
3.2	成長面における表面構造の安定性	42
3.3	成長面における成長初期過程	48
3.3.1	計算モデルおよび手順	48
3.3.2	結晶構造と成長条件の関係	50
3.4	結晶構造に対する表面の影響	75
3.4.1	計算モデルおよび手順	75
3.4.2	ナノワイヤ側面付近における成長面上の原子の吸着	77
3.5	まとめ	82
第4章	InP ナノワイヤの形状	84
4.1	はじめに	84
4.2	側面の成長初期過程	85
4.2.1	計算モデルおよび手順	87
4.2.2	InP($1\bar{1}00$) 面および ($11\bar{2}0$) 面における成長初期過程	91
4.2.3	InP($1\bar{1}00$) 面および ($11\bar{2}0$) 面における成長速度	98
4.2.4	InP ナノワイヤの形状に関する状態図	100
4.3	InP ナノワイヤの形状および結晶構造	103
4.4	まとめ	105
第5章	総括	106
	参考文献	108
	謝辞	115
	研究業績一覧	116

第1章 序論

1.1 はじめに

近年，半導体デバイスの省電力化・高機能化を目指した素子の精密化・微細化が求められており，回路・素子への低次元構造の応用に関する研究が盛んに行われている．これら低次元構造はサイズがナノメートルオーダーであることからナノ構造と総称されている．ナノ構造では，低次元化による電子の量子閉じ込め効果の影響で，電子移動度やバンド構造などの半導体の様々な性質に変化が現れることが期待されている．そのナノ構造の一つとして注目されているのが半導体を基板表面から自立的に直径数 nm ～ 数十 nm の六角柱状に成長させた半導体ナノワイヤと呼ばれるナノスケールの細線構造である．

半導体ナノ構造に関する研究の原点は 1970 年の Esaki と Tsu による半導体超格子の提案 [1] にまで遡る．彼らは半導体超格子における膜厚方向への電子の閉じ込めを強くした構造（量子井戸）の概念を提案した．この提案に触発されて，エピタキシャル成長法による多層薄膜形成技術を用いて作製された量子井戸に関する多くの研究がなされてきた [2,3]．その後，量子井戸の概念を拡張して，1980 年に Sakaki により電子の運動を 1 次元化した昨今のナノワイヤの別称とも言える量子細線が提案され，電流路の 1 次元化により電界効果トランジスタ（Field Effect Transistor: FET）の電子移動度が格段に上昇することが予測された [4]．また，1982 年に 3 次元的に電子を完全に閉じ込め，0 次元電子を実現する量子ドットが Arakawa と Sakaki により提案され，量子ドットを活性層として用いることで，半導体レーザーにおける低閾値動作，温度安定性などの特性が飛躍的に向上することが予測された [5]．さらに，半導体レーザーにおける光閉じ込め構造を 1 次元や 0 次元など低次元化することで，発光素子としての利得が向上するといった理論予測も行われ [6]，1980 年代以降，これらの材料となる III-V 族化合物半導体を用いたナノ構造に関する研究が次第に増加しはじめた．

量子ドットは量子細線をさらに低次元化させたものであり，作製するにあたり

量子細線よりも多くの過程と高度な技術を必要とされた．そのため，先に研究が発展したのは量子細線であった．1980年代当初は，1次元半導体ナノ構造として基板表面に平行に形成された細線構造（量子細線）が注目されていたが，1990年代以降，基板表面から自立して成長させた細線構造であるナノワイヤの研究も報告されるようになった．量子細線を含めて，1次元細線構造を区別せずにナノワイヤと呼ぶこともあるが，以降本論文においては，基板表面に平行に形成された細線構造を量子細線，基板表面から自立して成長させた細線構造を単にナノワイヤと表記する．

1964年にWagnerとEllisによって，Au粒子を触媒材料に用いた気相-液相-固相（Vapor-Liquid-Solid: VLS）成長機構を利用したSiのひげ状結晶（ウィスカー）の形成が報告され [7]，VLS成長機構により基板表面から自立した結晶が形成されることは古くから知られていた．半導体ナノ構造が注目を集めていた1990年代初頭，ナノワイヤの先駆的な研究として，HirumaらによってVLS成長を用いたGaAsおよびInAsのナノウィスカー（今日のナノワイヤに相当）作製が試みられた [8, 9]．図1.1(a)はVLS成長によるナノワイヤ作製方法の模式図を表したものである．まず，基板上に触媒となる金属粒子を付着させて加熱する．これにより金属が基板である半導体と共晶を作り，合金液滴となる．そこに分子線エピタキシー（Molecular Beam Epitaxy: MBE）法や有機金属気相成長（Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE）法を用いて原子を供給すると，液滴に成長原子が取り込まれ，液相中での平衡濃度を超えると液滴の下部で結晶が析出し，ナノワイヤが形成される．VLS成長の特徴は，金属粒子のサイズ制御によりナノワイヤの直径制御が可能であること，比較的容易にナノワイヤが得られることにある．

Hirumaらの研究を契機として，2000年代初頭から欧米を中心に半導体ナノワイヤの研究が活発化し，Si [10, 11]，GaAs [12–17]，InAs [18–21]，GaP [22, 23]，InP [24–30]，GaN [31]などの半導体ナノワイヤの成長，結晶構造解析，電気・光学特性，デバイス応用に関する研究が頻繁に報告されはじめた．半導体ナノワイヤの研究報告が増加した背景には，VLS成長機構を利用した成長法の普及がある．これは，量子細線や量子ドットの基本的な作製方法が結晶成長から結晶加工，さらに結晶成長と繰り返す複雑なもの [32–34]であったのに対し，VLS成長機構に基づくナノワイヤの作製方法はAu粒子を触媒にして自発的に結晶成長させる非常に簡便な方法であったからである．しかしながら，デバイス応用の観点からは，触媒金属による結晶の汚染やナノワイヤの形成位置の制御が困難であることが欠

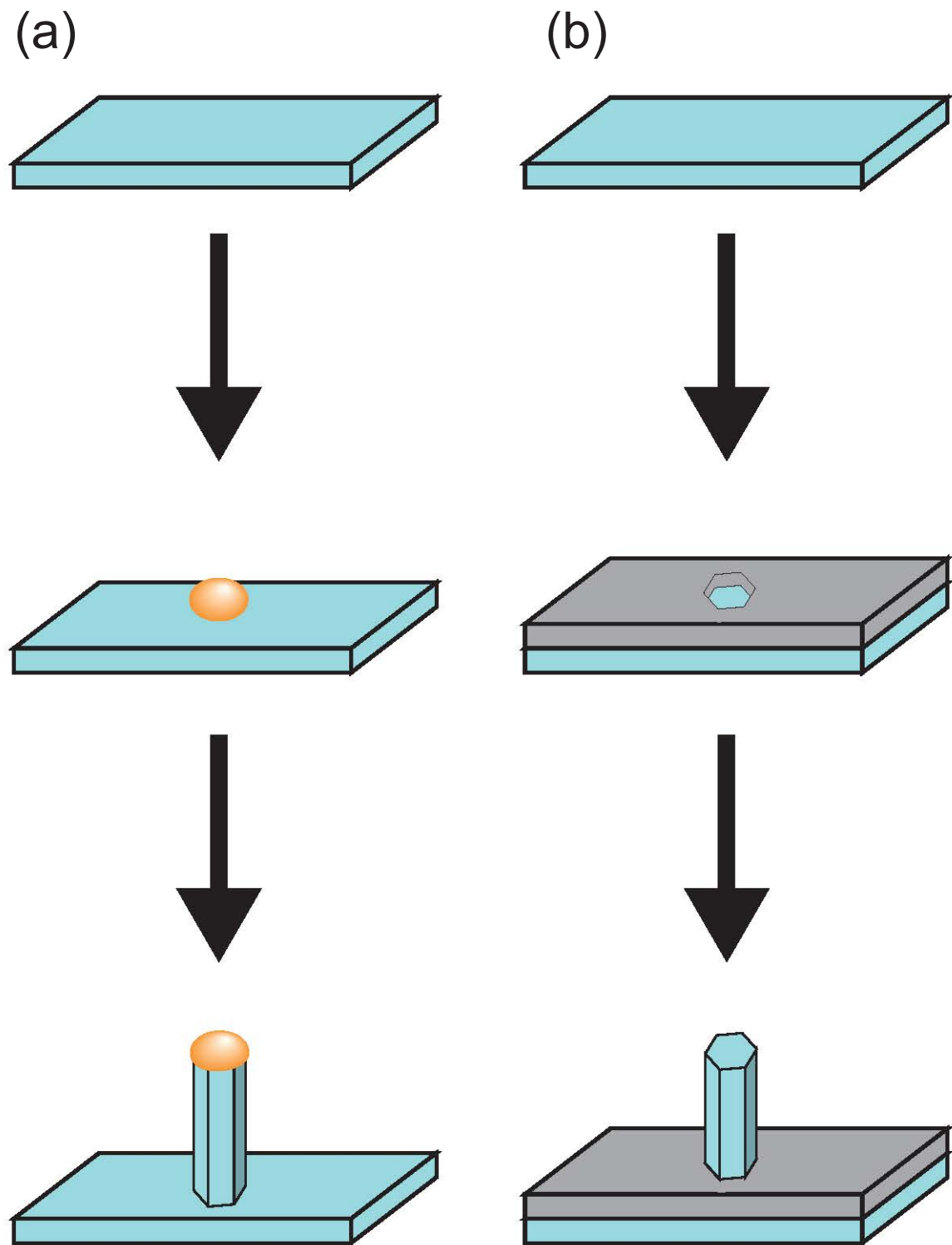


図 1.1: (a) VLS 成長および (b) 選択成長によるナノワイヤ作製手法の模式図 .

点としてあげられる．

近年では，半導体プロセス技術の進歩に伴い，比較的新しい手法である選択成長法 [35] を用いたナノワイヤの作製が報告されている [15, 16, 21, 28, 29]．選択成長法は図 1.1 (b) に示すように，基盤の一部を SiO_2 などの非晶質膜によるマスクで覆い，マスク開口部にのみ MOVPE 法などを用いて結晶成長を行う方法である．選択成長法はリソグラフィによるトップダウン技術と結晶成長によるのボトムアップ技術を融合した手法であり，現在の高度なリソグラフィ技術を用いることで，触媒金属を用いることなしにナノワイヤを任意の位置に成長させることが可能である．これにより，VLS 成長の欠点であった触媒金属による結晶の汚染，ナノワイヤの形成位置制御の困難さを克服することが可能となる．

このような作製技術の進歩に伴い，半導体ナノワイヤに関する研究の主流はそのナノデバイス応用へと移行しつつある．電子デバイス分野におけるナノワイヤ応用の代表例としては FET への応用が挙げられる [36]．大規模集積回路 (Large Scale Integration: LSI) における素子の微細化にともない，図 1.2 (a) に示すような従来の 2 次元平面構造の Planar 型 FET に替わり，図 1.2 (b) に示す 3 次元立体構造を有した Fin 型 FET が量産されつつある．Fin 型 FET はソース-ドレイン間のチャネルを立体化した FET である．平面に集積してきたものを 3 次元立体構造にすることによりさらなる集積化が可能になるとともに，チャネルが 3 方向のゲートで囲まれており，ソース-ドレイン間のリーク電流を防ぐことも可能となる．さらに将来的には図 1.2 (c) に示すように，垂直自立型の半導体構造を用いたサラウンディングゲートトランジスタ (Surrounding Gate Transistor: SGT) に移行すると考えられる．SGT はソース，ゲート，ドレイン電極を垂直に配置し，さらに線状の細い伝導チャネルを取り囲むようにして，ゲートを形成した縦型の FET である [37]．SGT を用いることでトランジスタの高密度化，短ゲート化，さらにはゲートからの電場がチャネルの周り 4 方向すべてから加わるため，効率的なチャネル中のキャリア密度制御が可能となる．基板から垂直に伸びるナノワイヤはこの SGT と非常によく整合しており，超低消費電力の FET 作製への基本構造として期待されている．ナノワイヤを利用した電子デバイスとしては FET の他，図 1.3 (a) に示すような縦型ヘテロ構造中に作製した量子ドットによる単電子素子 [38, 39] や共鳴トンネルダイオード [40] も提案されている．

光デバイスの分野におけるナノワイヤの代表的な応用例としては発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED) が挙げられる [41]．ナノワイヤの発光素子応用

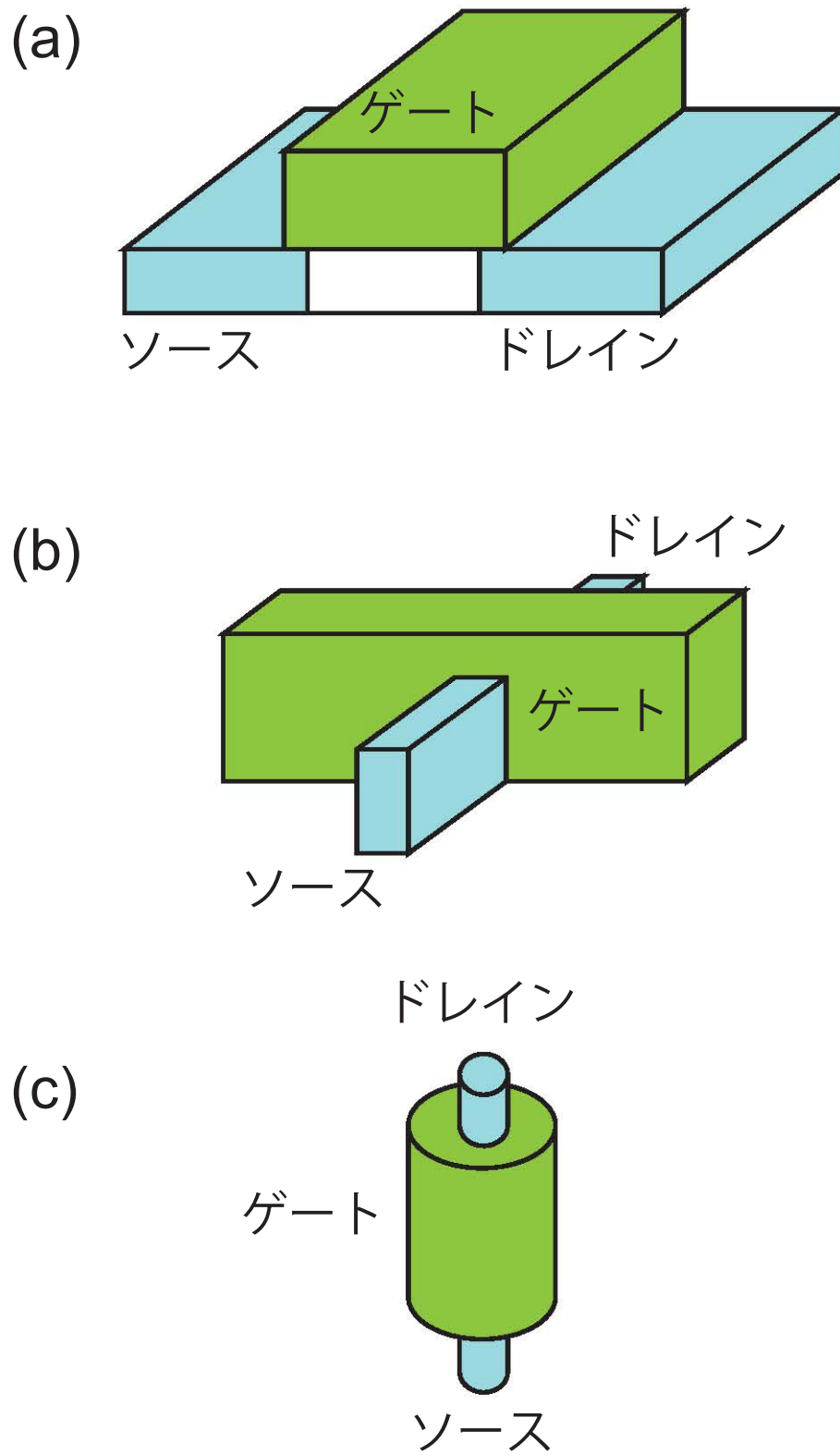


図 1.2: (a) 従来の Planar 型 FET (b) Fin 型 FET および (c) SGT の模式図 .

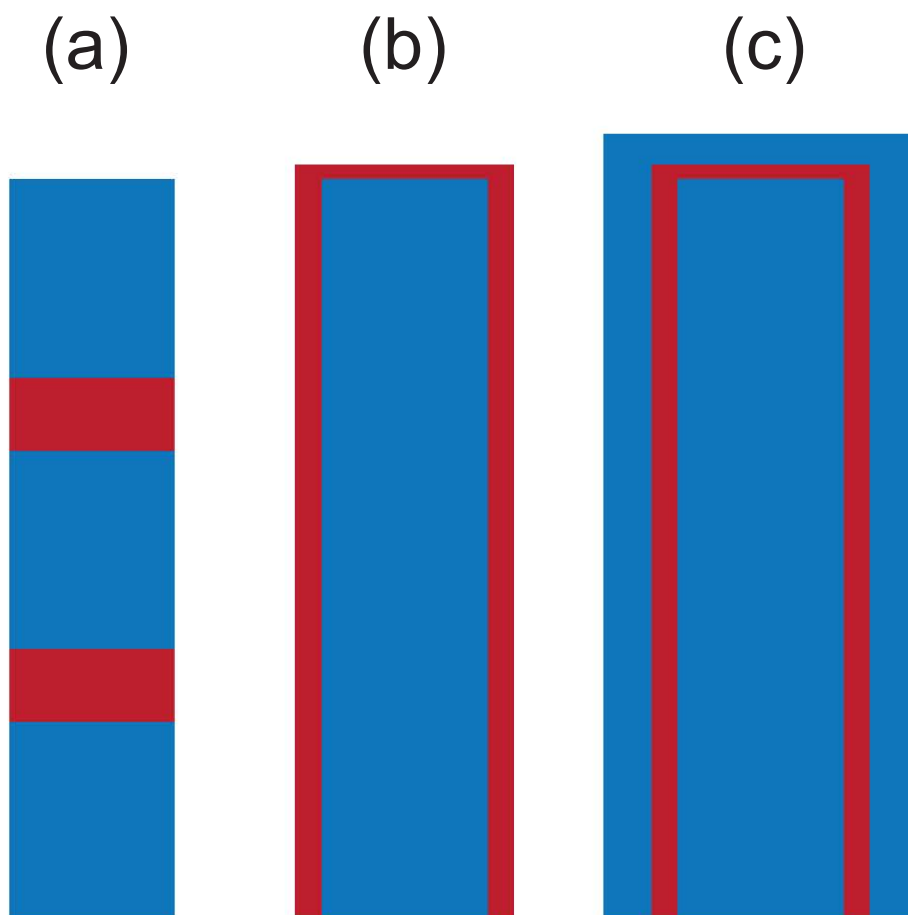


図 1.3: (a) 縦型ヘテロ構造 (b) コアシェル型ヘテロ構造および (c) コアマルチシェル型ヘテロ構造の模式図。

における幾何学的利点は表面積の広さにある。図 1.3 (b) に示すように、ナノワイヤ側面全域に pn 接合が形成されたコアシェルナノワイヤを考えると、接合面積は平面型 LED のものよりも格段に増大することがわかる。さらに、図 1.3 (c) に示すようなダブルヘテロ構造を有するコアマルチシェルナノワイヤを形成することにより、幾何学的利点のみならず、量子井戸作製などによる機能性も付加可能となる。また、コアシェル型ヘテロ構造の導入により、ナノワイヤ表面での非発光性再結合の不活性化が可能となり、発光素子における発光強度増強が確認されている [42]。LED の他にも光デバイスとして、レーザー [43–45]、フォトディテクター [46, 47]、太陽電池 [48] など多岐にわたる応用が報告されている。

半導体ナノワイヤのデバイス応用において所望の特性を得るためには、ナノワイヤの直径、形状、結晶構造等を制御することが求められる。具体的には直径が

小さくなるにつれて、発光素子における発光ピークのブルーシフト（電子の量子閉じ込め効果に起因して発光する波長が短波長側に移動する現象）が顕著になることからわかるように、ナノワイヤの直径を制御することで発光波長制御が可能になると考えられる。ナノワイヤの基本的な直径はVLS成長の場合は触媒金属の大きさで、選択成長の場合はマスク開口部の大きさで決定されるが、側面（動径）方向に成長が進む場合、触媒金属およびマスク開口部より大きい直径のナノワイヤが形成されることもある。また、コアシェルナノワイヤの作製においては、軸方向から側面方向へと成長方向を切り替える必要があり、直径を含めたナノワイヤの形状を制御することはデバイス応用の面で非常に重要である。

ナノワイヤの形状といった幾何学的性質以外に、そのデバイス応用において何より重要なことは高品質な結晶を得ることである。ナノワイヤは基板から自由空間に向かって成長するため、基板とナノワイヤとの接続界面に発生する結晶欠陥のナノワイヤへの伝搬を阻止することが期待できる。また、格子定数差が大きい材料同士のヘテロ接合を形成した場合、平面的なヘテロ接合と比較して転位などの結晶欠陥が発生する格子定数差の許容限界をより大きくすることができると考えられる。このように、他の半導体構造と比較して、ナノワイヤには結晶の高品質化における利点もあるが、ナノワイヤ特有とも言える問題点も存在する——積層欠陥の混入による回転双晶の形成である。

近年、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy: TEM）及び走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy: SEM）などによる原子レベルでの解析によって、III-V族化合物半導体ナノワイヤの結晶構造が明らかにされている。GaAs, InAs および InP 等の窒化物を除く III-V 族化合物半導体はバルク状態においては、図 1.4 (a) に示すような立方晶の閃亜鉛鉱（ZB）構造をもつが、ナノワイヤにおいては図 1.4 (c) に示すように、ZB 構造中に準安定構造である六方晶のウルツ鉱（WZ）構造（図 1.4 (b)）が混入した、回転双晶が頻繁に出現する [12–29]。具体的には、VLS 成長機構を用いて作製された GaAs [12–14] および InAs [18–20] ナノワイヤの結晶構造は積層欠陥を含まない純粋な ZB 構造、回転双晶および純粋な WZ 構造が観測されている。また、GaP [22, 23], InP ナノワイヤ [24–27] においては回転双晶および純粋な WZ 構造が形成される。一方、選択成長によって作製されたナノワイヤでは、GaAs においては積層欠陥が少ない ZB 構造を基本とした構造 [15], InAs においては回転双晶が出現し ZB 構造と WZ 構造の中間の構造が形成される [21]。InP においては InAs と同様に回転双晶が形成される場合と

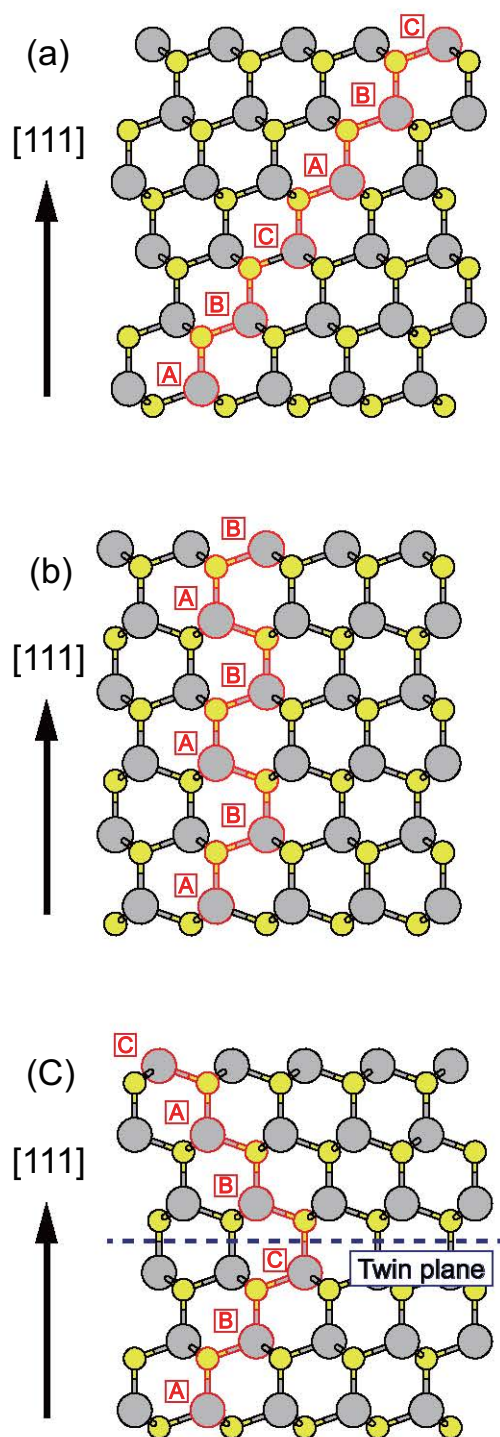


図 1.4: III-V 族化合物半導体の結晶構造の模式図． $[111]$ 方向に関して、(a) ZB 構造は $ABCABC \cdots$ (b) WZ 構造は $ABAB \cdots$ の積層順となる (c) III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおいては、ZB 構造中と WZ 構造が混在する回転双晶が形成される．図中の破線は双晶面を表している．

純粋な WZ 構造となる場合がある [28, 29] . ZB 構造と WZ 構造ではバンド構造が異なるために [49] , 回転双晶がランダムに形成されると結晶構造の均一性が乱れ , キャリア移動度が低下することが指摘されており [27] , ナノワイヤのデバイス応用を考える上で , その抑制は重要な課題であると考えられる .

1.2 InP ナノワイヤ

ZB 構造と WZ 構造における原子の配位数はともに 4 であり , 原子配置は価電子の sp^3 混成軌道をもたらす正四面体構造となる . 二つの構造の違いは図 1.5 に示すように , 立方晶の [111] (六方晶では [0001]) 方向に関して , ZB 構造は $ABCABC \dots$, WZ 構造は $ABAB \dots$ の積層順をもち , その積層順の違いによりお互いの第 3 近接原子間距離が異なることにある . ZB 構造と WZ 構造のエネルギー差 ΔE_{WZ-ZB} は第 2 近接原子間相互作用を超えた長距離相互作用である静電エネルギー差に相当し [50] , 共有結合電荷のクーロン相互作用とイオン結合電荷のクーロン相互作用の和で表される [51, 52] . 表 1.1 は III-V 族化合物半導体のイオン性 f_i およびバルク状態における ZB 構造と WZ 構造のエネルギー差 $\Delta E_{WZ-ZB}(\text{meV/atom})$ の値 [53] を示している . 材料のイオン性が小さいと共有結合電荷間の斥力が支配的になり ZB 構造が , イオン性が大きいとイオン結合電荷間の引力の寄与が大きくなり WZ 構造が安定となる . Ito によると , $\Delta E_{WZ-ZB} = 0$ となるときの臨界イオン性 f_i^c は III-V 族化合物半導体の場合 , $f_i^c = 0.46$ であり [52] , InP と GaN を始めとする窒化物を境に結晶構造が分かれることがわかる (表 1.1) .

ナノワイヤにおいても結晶構造のイオン性依存は確認できる . すなわち , 比較的イオン性が小さい GaAs ナノワイヤは主に ZB 構造を , イオン性が大きい InP ナノワイヤは主に WZ 構造をもつ傾向がある . しかしながら , ナノワイヤにおいてはイオン性を考えるだけではその結晶構造を説明することはできない . ナノワイヤにおいて出現する結晶構造は成長方法 , 直径 , 温度および圧力といった成長条件にも依存すると考えられており , 結晶構造制御に関する多くの実験が試みられている . 中でも ΔE_{WZ-ZB} の絶対値が最も小さく , 本来準安定な WZ 構造を形成しやすい InP ナノワイヤに関する研究が盛んに行われている .

Bhunia らによると , VLS 成長によって作製された InP ナノワイヤにおいては ZB 構造と WZ 構造が混在し回転双晶が形成されることが報告されている [24] . 一方 Mattila らは , VLS 成長により ZB 構造ではなく WZ 構造の InP ナノワイヤが形

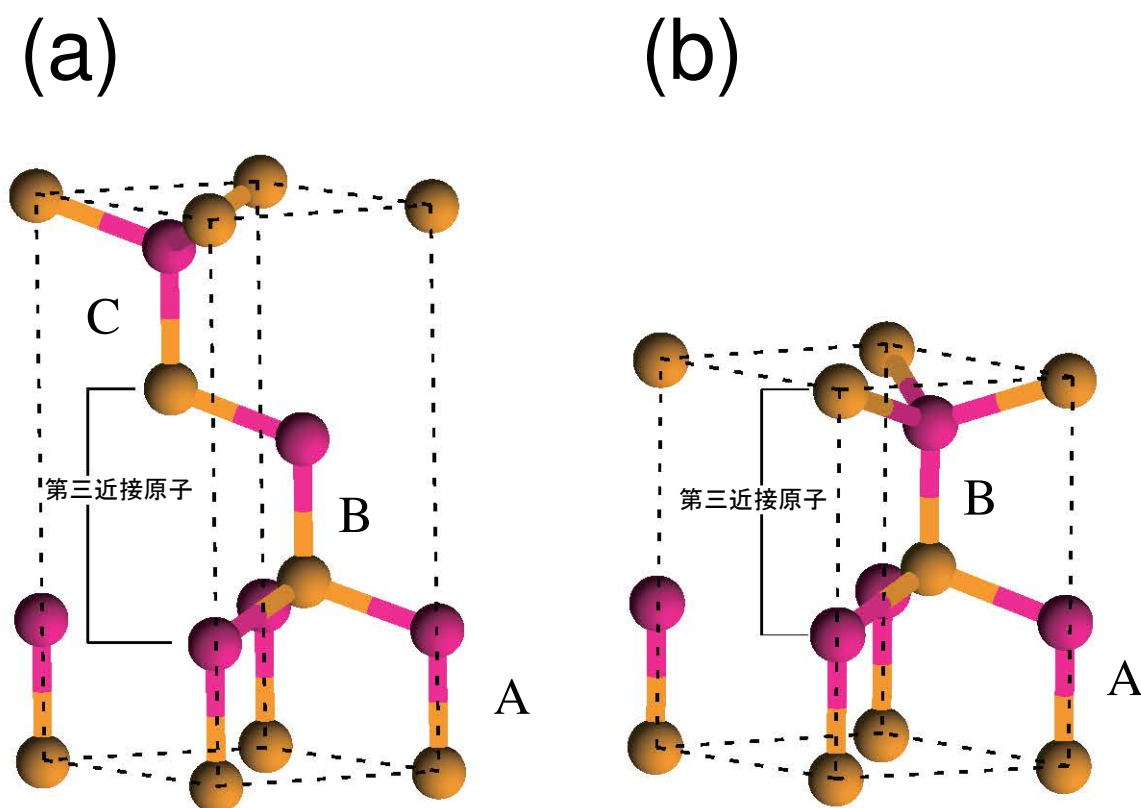


図 1.5: (a) ZB 構造および (b) WZ 構造における第 3 近接原子間距離の違いを表す模式図。

成されることを示している [25]。また，選択成長によって作製された InP ナノワイヤは WZ 構造をもつことが Mohan らによって報告されている [28]。より最近の研究では，選択成長において，温度や圧力といった成長条件に応じて異なる結晶構造をもつ InP ナノワイヤが形成されることが Kitauchi らによって報告されている [29]。Kitauchi らによると，結晶構造だけでなく InP ナノワイヤの形状も成長条件に依存し，高温・低 V/III 比の成長条件では，InP ナノワイヤは WZ 構造をもち，図 1.6 (a) に示すように，側面は $\{1\bar{1}00\}$ 面で構成されることが，一方，低温・高 V/III 比の条件では，回転双晶が形成され，図 1.6 (b) に示すように，側面は $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$ 面（立方晶では $\{1\bar{1}0\}$ 面，六方晶では $\{11\bar{2}0\}$ 面）で構成され，側面方向にも成長することが明らかにされている。

この報告にあるように，InP ナノワイヤの形状および結晶構造は成長条件に依存することが明らかにされた。バルク状態とは異なり，回転双晶を含まない純粋な WZ 構造の InP ナノワイヤが得られていることは非常に興味深い。例えば，コ

表 1.1: III-V 族化合物半導体のイオン性 f_i およびバルク状態における WZ 構造と ZB 構造のエネルギー差 $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ の値 [53] . $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ が正の場合は ZB 構造が安定であり, 負の場合は WZ 構造が安定となる .

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

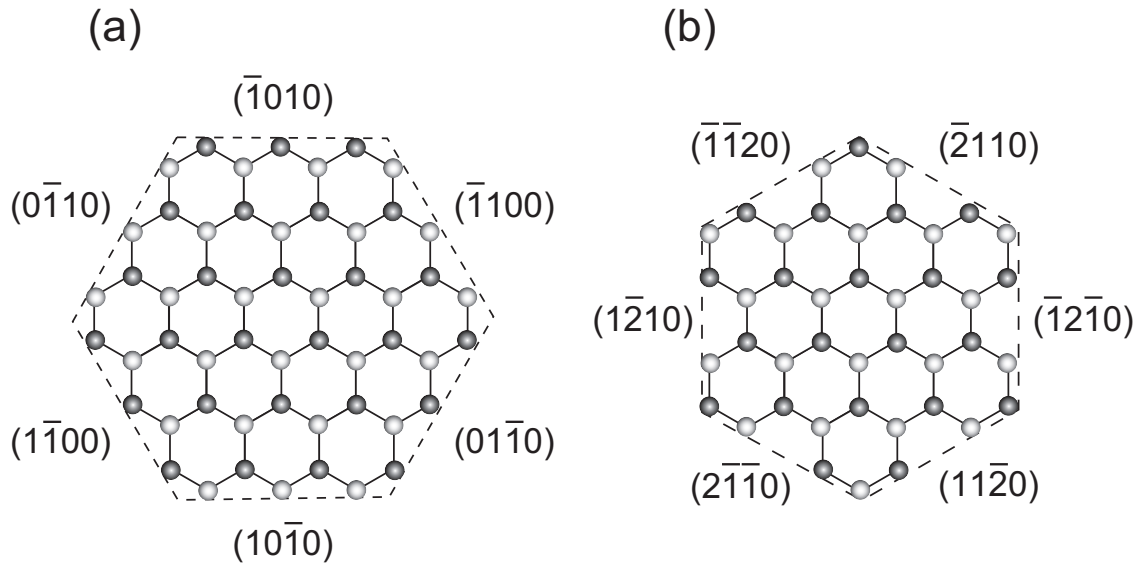


図 1.6: InP ナノワイヤの断面の模式図 . 側面が (a) $\{1\bar{1}00\}$ 面で構成されるものと (b) $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$ 面で構成されるものの二通りの形状が観測されている . ここでは , 面指数は六方晶の表記を用いた .

アシェル型ヘテロ構造のシェル部分はコア部分の結晶構造に依存するので，コア部分に InP ナノワイヤを用いることによって，積層欠陥のないヘテロ構造を作製することが可能であると考えられる．また，意図的に回転双晶を形成させて，バンド構造を制御する試みも行われている [26,27]．例えば図 1.7 に示すような ZB 構造と WZ 構造が交互に現れる超格子構造（WZ-ZB 超格子）では，直径が 100 nm 程度の場合，通常の [111] 方向における WZ-ZB 超格子と同様に Type-II のバンド配列をとることが示唆されている [27]．その一方，量子効果が顕著になる小径のナノワイヤにおいては Type-I のバンド配列をとるという理論予測もされている [54]．このように，InP ナノワイヤの直径および結晶構造を制御することによるバンド構造制御についてはバンドエンジニアリングが現実のものとなりつつある．

InP は 1.3 μm 帯および 1.55 μm 帯における長距離光通信用のレーザーダイオード，発光ダイオードや受光素子，InP HEMT などの高周波デバイス，さらには太陽電池にも用いられており，現在の高度情報化社会を支える高速通信用デバイスの主要な材料の一つである．最近では，超高集積化，超低消費電力化等を目指した InP ナノワイヤを用いた発光ダイオード [30] やコアシェル型ヘテロ構造を用いた太陽電池 [48] もすでに試作されており，高性能ナノワイヤデバイス実現への着実な研究が進められている．このような背景の下で，物性制御にとって不可欠なナノワイヤの形状および結晶構造制御技術のさらなる発展が望まれている．

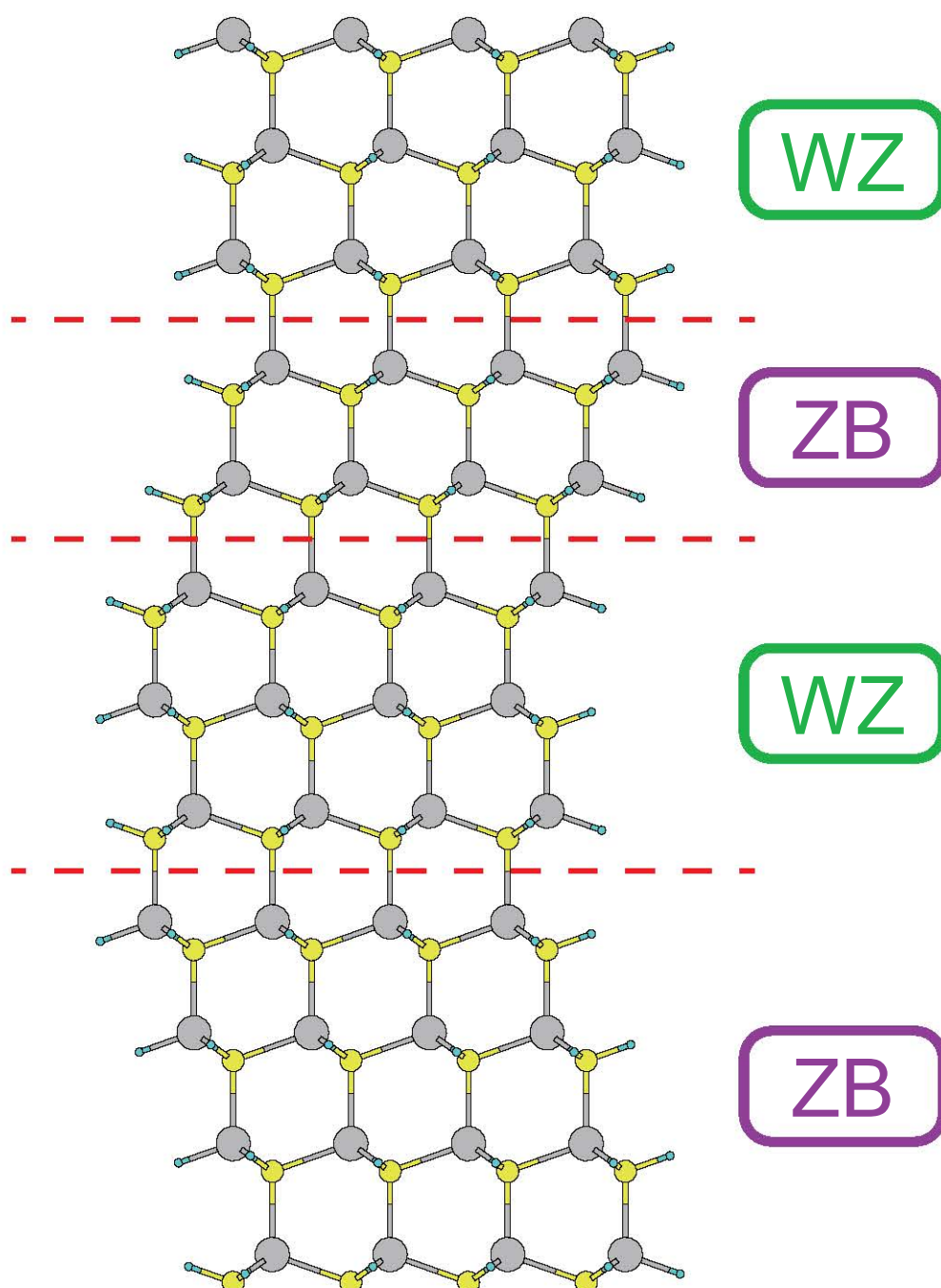


図 1.7: WZ 構造と ZB 構造が交互に現れる超格子構造をもつナノワイヤの模式図 .

1.3 本研究の目的

成長技術の発達により，成長条件に応じたナノワイヤの形状および結晶構造制御が現実のものとなりつつあり，成長条件を考慮した形状および結晶構造の安定性に対する理論的な解析が求められている．これまでにナノワイヤの結晶構造に関していくつかの理論研究が行われてきた．

著者の所属する研究グループでも，III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける構造安定性の解明のために，WZ-ZB 構造間のエネルギー差を考慮し得る経験的原子間ポテンシャルを用いたナノワイヤの凝集エネルギー計算，結晶核形成を考慮したモンテカルロシミュレーションによる理論研究等を行ってきた [55–60]．これらの理論研究から，直径が小さく，側面の影響が顕著になるときは WZ 構造が安定となり，結晶構造は直径に依存することを明らかにした．これには二つの原因が挙げられる．一つは，結晶構造が WZ 構造の場合，ナノワイヤの側面において最表面に現れる原子はすべて 3 配位となるが，ZB 構造の場合，幾何学的な性質上 2 配位の原子が存在し，ダングリングボンドの数が WZ 構造のそれよりも大きくなるからである [55]．もう一つの原因は，WZ 構造をもつナノワイヤの側面 ($\{1\bar{1}00\}$ 面および $\{11\bar{2}0\}$ 面) の表面エネルギーが ZB 構造をもつナノワイヤの側面 ($\{1\bar{1}0\}$ 面) のそれよりも小さく，表面を形成する際のエネルギー利得が相対的に大きくなるためである [60]．この計算結果は，VLS 成長により作製された InP ナノワイヤにおける直径が小さいほど WZ 構造になりやすいという実験結果 [61] とも一致している．また，結晶構造は結晶核形成における臨界核サイズにも依存し，臨界核サイズが大きくなるにつれて積層欠陥形成頻度が小さくなり ZB 構造が安定化する傾向があることも示している．この結晶核形成と結晶構造の関係については，VLS 成長を想定した古典的な結晶核形成理論に基づき，気相-液相-固相の三相にわたる界面における結晶核形成が WZ 構造形成を促すことを示した理論研究も報告されている [62, 63]．さらに，VLS 成長においては，V 族原子が触媒である Au 原子の電荷を奪い，イオン結合電荷間の引力が増強されることにより WZ 構造が安定化されるという第一原理計算による理論研究の報告も行われている [64]．

これまでの構造安定性に対する研究から，VLS 成長および選択成長により作製されるナノワイヤに共通して，結晶構造を決める要因としてイオン性および直径が挙げられる．しかし，VLS 成長と選択成長では結晶核形成機構が異なる．VLS 成長では，その成長方法の特徴から気相-液相-固相の三相にわたる界面において結晶核が形成されることが知られており，先ほど述べたように，古典的な結晶核形

成理論による検討や触媒金属と半導体の界面に着目した第一原理計算による構造安定性に対する研究が行われてきた．一方選択成長では，気相-固相間に着目して結晶核形成を検討しなければならず，固体表面における気相からの原子の吸着を考える必要がある．原子の吸着を考える際には表面構造が非常に重要となり，VLS成長を想定した理論研究においてこれまで行われてきたような古典的な結晶核形成理論ではこれを扱うことが困難であり，選択成長を想定したナノワイヤの成長過程に関する理論研究はこれまで行われていないのが現状である．近年，選択成長によって作製された InP ナノワイヤの形状および結晶構造が温度や圧力といった成長条件に依存することが明らかにされ，学問の観点からもデバイス応用の観点からも選択成長を想定した InP ナノワイヤの形状および結晶構造を理論的に検討することは有益であると考えられる．

以上のことを踏まえた上で，本研究では，選択成長により作製される InP ナノワイヤに注目し，第一原理計算を基本とする温度および圧力を考慮した計算手法を用いて，InP ナノワイヤの成長面および側面の成長過程を原子の吸着，マイグレーション，脱離といった観点から検討し，InP ナノワイヤの形状および結晶構造と温度および圧力といった成長条件との関係を明らかにする．そして，InP ナノワイヤの形状および結晶構造決定因子を抽出し，イオン性および直径のみならず成長条件を含めた，ナノワイヤの形状および結晶構造予測に対する指針を得ることを目的とする．

1.4 本研究の概要

本論文は5章から構成されており，以下にその概要を各章ごとに記す．

本章「序論」では，III-V 族化合物半導体ナノワイヤの背景および InP ナノワイヤの研究動向を概観し，本研究における目的について示した．

第2章「理論および計算方法」では，半導体表面における成長過程を第一原理計算を基本とする新たな手法を用いて理論的に扱う一連の方法を概説する．この手法の特徴は，通常の第一原理計算のみでは扱うことができない，温度や圧力といった成長条件を扱うことができる点にある．最初に，基本となる第一原理計算について概観し，半導体表面の計算モデルに適用する方法について述べる．次に，表面形成エネルギーを求め，表面構造の相対的な安定性を比較する方法について述べ，温度および圧力を考慮した，平衡状態における原子の吸着・脱離現象を理

論的に扱う方法を解説する．最後に，原子の吸着，マイグレーション，脱離といった成長素過程を時間の関数として扱うためのモンテカルロシミュレーションについて概説する．

第3章「InP ナノワイヤの結晶構造」では，ナノワイヤの成長面である InP(111)A 面上の供給原子の吸着・脱離に注目して理論的に解析することによって成長過程を検討し，InP ナノワイヤの結晶構造について議論する．最初に，InP(111)A 面における安定な表面構造について検討する．次に，ナノワイヤの直径が大きく，側面の影響が無視できるような場合を考え，成長面の中央部での結晶核形成を想定して，結晶構造と成長条件との関係を議論し，InP ナノワイヤにおける結晶構造決定因子を明らかにする．さらに，ナノワイヤの直径が小さい場合を考え，側面付近における InP(111)A 面上の結晶核形成を想定し，結晶構造に対する表面の影響を検討する．

第4章「InP ナノワイヤの形状」では，ナノワイヤ側面の成長の有無によって直径および成長方向が変化するので，ナノワイヤ側面の成長に着目して，原子の吸着，マイグレーションおよび脱離の観点からモンテカルロシミュレーションを行うことにより，ナノワイヤの形状について検討する．はじめに，ナノワイヤ側面に現れる $(1\bar{1}00)$ 面と $(11\bar{2}0)$ 面との成長速度を比較し，側面成長において優先的に現れる面について議論する．次に，ナノワイヤ側面の成長の観点から，ナノワイヤの形状と成長条件の関係を検討し，InP ナノワイヤにおける形状決定因子を明らかにする．さらに，第3章において議論するナノワイヤの結晶構造と合わせて，InP ナノワイヤの形状および結晶構造と成長条件との関係を総合的に議論し，形状および結晶構造予測に対する指針を示す．

第5章「総括」では，本研究で得られた結果をまとめ，本論文を総括する．

第2章 理論および計算方法

2.1 はじめに

計算機の飛躍的な進歩にともない，半導体を始めとする固体の電子状態の計算が精度良く行われるようになってきている．半導体の分野では，擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算により，格子定数，表面構造，バンド構造等といった半導体の諸性質を理論的に求めることが可能である．しかしながら，第一原理計算は一般に絶対零度，無加圧下における結果を与えていることに過ぎない．そのため第一原理計算のみでは，温度や圧力といった成長条件を考慮した，半導体表面における成長過程などをシミュレートすることは困難である．Kangawa らは従来の第一原理計算に加え，温度と圧力を考慮した気相中の化学ポテンシャルを検討することで，新たな計算手法を提案し [65]，半導体表面における原子の吸着・脱離現象を成長条件の関数として予測することを可能にした．Kangawa らはさらにこの手法を，半導体表面における原子の吸着，マイグレーションおよび脱離といった動的過程を扱うモンテカルロシミュレーションに適用し，温度および圧力を考慮した，半導体表面における成長初期過程を明らかにした [66]．本研究においては，InP ナノワイヤの形状および結晶構造と温度および圧力に代表される成長条件との関係を明らかにするため，Kangawa らの提案する第一原理計算を基本とした計算手法を用いる．

本章では，半導体表面における成長初期過程を明らかにするために採用した，第一原理計算を基本とする一連の方法について概説する．最初に，基本となる第一原理計算について概観し，半導体表面における系の全エネルギーを計算する方法について述べる．次に，表面構造の相対的な安定性を議論するための表面形成エネルギーに関する計算方法について述べる．さらに，温度および圧力を考慮した，平衡状態における原子の吸着・脱離現象を扱う方法について解説するとともに，温度および圧力を関数とした表面構造状態図作成法を示す．最後に，原子の吸着，マイグレーションおよび脱離といった動的過程を扱う，モンテカルロシミュレーション

ン手法について概観する．

2.2 密度汎関数理論による全エネルギーの計算方法

第一原理計算とはシュレーディンガー方程式を解くことにより，物質を構成する多数の原子核がつくるポテンシャル中の電子の挙動を取り扱う手法である．シュレーディンガー方程式を解くため，計算量が多くなり，少数の原子しか扱うことができないという欠点がある．しかしながら，電子の挙動を扱うため，バンド構造や電子密度分布などの電子構造を直接求めることが可能であり，さらに，表面構造を正確に評価することができる．本節では第一原理計算の基礎となる理論である密度汎関数理論（Density Functional Theory: DFT）について記述する．

密度汎関数理論に基づく電子状態の計算手続きは Hohenberg-Kohn の定理 [67] に基づくエネルギーの定式化と Kohn-Sham 方程式 [68] を用いた一電子方程式の解の計算から成り立つ． N 電子波動関数とそれに伴うシュレーディンガー方程式を電子密度 ρ とそれに関連する計算法に置きかえる試みは 1920 年代から始まり，それが具体化したのは Hohenberg-Kohn の論文が発表された後（1964 年）のことである．Hohenberg-Kohn の定理は，系の基底状態の全エネルギーが電子密度 $\rho(\vec{r})$ の汎関数として表すことが出来るという数学的定理を与え，かつその汎関数は基底状態において極値を持つことを示している．Kohn-Sham 方程式は Hohenberg-Kohn の定理を用いて具体的に多体系の基底状態の求める方法を与える．その特徴は，エネルギー表式中に現れる多体系の厳密な運動エネルギーを仮想的な独立原子系の運動エネルギーで置きかえることによって一電子描写に落としたことである．その際に比較的小さいと考えられる運動エネルギーの差を生じるが，その差を交換相関エネルギーの中に閉じ込めることで全体として厳密さを保っているため，もし厳密な交換相関エネルギーの表式を得ることが出来るならば一電子方程式を解くことで多体系の厳密な固有関数とエネルギー固有値を求めることが可能となる．この厳密性の保存が，多体系の波動関数を一つのスレーター行列式で表す近似から出発する Hartree-Fock 法と大きく異なる点である．以下に密度汎関数法の基礎について述べる．

2.2.1 Hohenberg-Kohn の定理

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

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

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.1)$$

のような $\rho(\vec{r})$ の汎関数として与えられる．ここで， $F[\rho(\vec{r})]$ は universal な $\rho(\vec{r})$ の汎関数であり， $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ とは独立である．そして $E[\rho(\vec{r})]$ は正しい基底状態の $\rho(\vec{r})$ に対して最小になる．このとき，基底状態の電子密度は全エネルギーを極小とする変分原理から決定される．ここでは， $F[\rho(\vec{r})]$ は単に universal な $\rho(\vec{r})$ の汎関数とだけ与えた．つまり，この時点では $F[\rho(\vec{r})]$ は未知である．式 (2.1) は外部ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ のもとで相互作用しあっている系の全エネルギーがある universal な汎関数 $F[\rho(\vec{r})]$ を用いて書けることを示している．つまり， N 個の電子系を表現する基底状態の波動関数を求めるために，本来は $3N$ 次元空間の多電子波動関数を解かなければならないのであるが，密度汎関数理論では $3N$ 次元空間における電子密度 $\rho(\vec{r})$ を求めればよいことになる．

2.2.2 Kohn-Sham 方程式

Kohn と Sham は Hohenberg-Kohn の定理をもとに実用的な形に定式化した．式 (2.1) においての universal な汎関数 $F[\rho(\vec{r})]$ を次のように分割する．

$$F[\rho(\vec{r})] = T_{\text{S}}[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.2)$$

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

ルである．したがって，多電子系の基底状態の全エネルギーは，外部ポテンシャルを $v_{\text{nuc}}(\vec{r})$ として与えたとき，式(2.2)を式(2.1)に代入して以下のように書くことができる．

$$F[\rho(\vec{r})] = T_{\text{S}}[\rho(\vec{r})] + \int v_{\text{nuc}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.3)$$

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

$$N = \sum \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.4)$$

を制約条件として，変分

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.5)$$

を行った結果は，有効一電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ のもとで，次式の一電子方程式が導かれる．

$$[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 v_{\text{eff}}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.6)$$

ただし，

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{nuc}}(\vec{r}) + \sum \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{\text{xc}}(\vec{r}), \quad (2.7)$$

$$v_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.8)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.9)$$

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

このように，Kohn と Sham によって，多電子問題が有効一電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ のもとで，見掛け上電子間の相互作用のない一電子問題を解けば良いことが示された．これらの式を実際に解く場合には，インプットとアウトプットの電子密度 $\rho(\vec{r})$ が十分近い値になるまで計算を繰り返す．つまり，セルフコンシステントな解が得られるまで式(2.6)－(2.9)が繰り返し解かれることになる．この一連の式を，Kohn-Sham 方程式という．

2.2.3 局所密度近似および一般化勾配近似

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

空間的に電子密度が変動している場合にもその変動は緩やかであって，局所的には位置 r の近傍ではその点の電荷密度 $\rho(\vec{r})$ と同じ電荷密度を持つ「一様な電子ガス」とみなすことができるものと近似する．そうすると，交換相関エネルギー $E_{xc}\rho(\vec{r})$ は，電子密度 $\rho(\vec{r})$ の一様な電子ガスの粒子あたりの交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}(\rho)$ を用い， ρ に $\rho(\vec{r})$ を代入し，

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \sum \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.10)$$

と評価できる．この近似を局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) と呼ぶ．したがって，式 (2.8) で与えられている交換相関ポテンシャル v_{xc} は，

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho}\bigg|_{\rho=\rho(\vec{r})} = (1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho})\varepsilon_{xc}(\rho)\bigg|_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (2.11)$$

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

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

$$E_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) \quad (2.12)$$

のように電子密度 $\rho(\vec{r})$ とその勾配 $\Delta \rho(\vec{r})$ の汎関数として表される．GGA 法は分子など，電子密度の変化が大きな系において重要な近似になることが知られている．本研究では，Perdew, Burke および Ernzerhof が提案し，著者の頭文字と発表年から PBE96 [69] と呼ばれる GGA 法を用いた．

2.2.4 平面波基底および擬ポテンシャル法

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

(1) 基底状態の選択

(2) 一電子ポテンシャルの選択

によって区別されている。これらの選択に際し、計算のスピードは、計算機で用いるメモリ容量あるいは一電子ポテンシャルや固有関数の選び方などに特徴や制約がある。基底状態の違いにより、平面波展開法、OPW (Orthogonal Plane Wave) 法、APW (Augmented Plane Wave) 法、グリーン関数法などがある。一電子ポテンシャルの選択は、全電子ポテンシャルか擬ポテンシャル法によって区別される。

一般にどのような系に対しても万能であるような最上の方法は現在のところ確立されていないのが現状である。取り扱う系に応じて、得意・不得意とする方法がある。例えば、 f 電子系を扱う場合は、軌道が局在しているので基底関数を多くの平面波で展開する必要がある。本研究のように半導体材料を扱う場合では (1) に関しては平面波展開 (2) に関しては擬ポテンシャルが選択されることが多い。本研究においてもこれを採用する。以下に平面波展開法と擬ポテンシャル法について述べる。

平面波による基底の展開

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

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2.13)$$

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

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

擬ポテンシャル法

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

しかしながら、半導体などにおいては、固体の性質を決めているのは、電子全体ではなく価電子であることが多い。「周期表の縦の列に並んでいる元素は似たような性質を持っている」という事実は、実は縦の列すなわち同族元素の持っている価電子の数が同じだからである。「価電子だけを扱い、内殻電子を扱わずに計算を行う」というごく単純な発想が、擬ポテンシャルの起こりである。図 2.1 に擬ポテンシャルの考え方の模式図を示す。内殻（芯）にある電子状態は、原子が結晶の環境におかれても、孤立原子のときとほとんど変わらないという性質を利用している。

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

初期の擬ポテンシャル法は、どこかで実験的なデータを利用するなど半経験的なものであったが、実験的なデータを一切用いていない非経験的擬ポテンシャルが、Hamann らによって提唱された [70]。Hamann らによって提案された擬ポテンシャルは、ノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれており [71]、この提案以降は非経験的な擬ポテンシャルが主流となっている。しかし、ホウ素や炭素、酸素、窒素といった第二周期の元素では $2s, 2p$ が、また遷移金属元素などでは d や f 軌道が価電子軌道として現れるが、これらは原子核周囲に強く局在しているため平面波基底では非常に高い周波数成分まで必要となり、計算量が莫大となる。そこで、この困難を乗り越えるために高い周波数成分（絶対値の大きな逆格子ベクトルによ

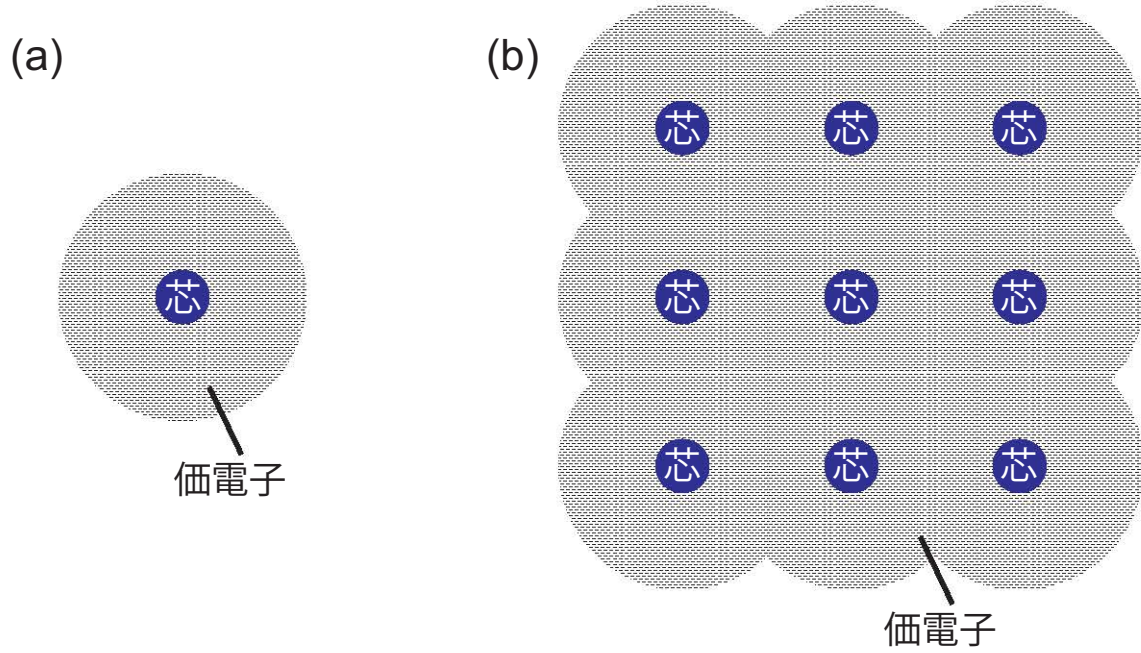


図 2.1: 擬ポテンシャルの考え方に基づく (a) 孤立原子および (b) 結晶中の電子の模式図．内殻 (芯) の電子の振舞いは原子が結晶を形成しても孤立原子のときとほとんど変わらない．したがって，価電子だけを真面目に扱えば基本的な物理量を議論することが可能となる．

る展開) が不要な特殊な擬ポテンシャル，ウルトラソフト擬ポテンシャルが利用される [72]．本研究では In および P 原子を扱うので，ノルム保存擬ポテンシャルを用いている [71]．

2.2.5 共役勾配法

共役勾配法は，一般には N 次元の関数 $F(\vec{x})$ を考え，これを \vec{x} に関して最小化する (非線形最適化問題) 数値計算解法である．任意の $\vec{x}^{(1)}$ から始めて， $\vec{x}^{(1)} \rightarrow \vec{x}^{(2)} \rightarrow \vec{x}^{(3)}$ と順々に変化させて $F(\vec{x})$ を最小にする \vec{x} を探索する．いま， m 番目の値 $\vec{x}^{(m)}$ と探索の方向 $\vec{d}^{(m)}$ が決まったとすると，

$$\vec{x}^{(m+1)} = \vec{x}^{(m)} + b^{(m)} \vec{d}^{(m)} \quad (2.14)$$

として， $F[\vec{x}^{(m+1)}]$ が最小になるように $b^{(m)}$ を決めればよい．これは，一次元探索である．式 (2.14) での探索の方向 $\vec{d}^{(m)}$ の漸化式は，

$$\vec{d}^{(m)} = \vec{g}^{(m)} + \vec{\gamma}^{(m)} \vec{d}^{(m-1)} \quad (m > 0), \quad \vec{d}^{(0)} = \vec{g}^{(0)} \quad (2.15)$$

によって決め， $\vec{\gamma}^{(m)}$ と $\vec{g}^{(m)}$ は，

$$\vec{\gamma}^{(m)} = \frac{\vec{g}^{(m)} \cdot \vec{g}^{(m)}}{\vec{g}^{(m-1)} \cdot \vec{g}^{(m-1)}} \quad (m > 0), \quad \vec{\gamma}^{(0)} = 0, \quad (2.16)$$

$$\vec{g}^{(m)} = \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=x^{(m)}} = -\nabla F[\vec{x}^{(m)}] \quad (2.17)$$

とする．ベクトル $\vec{g}^{(m)}$ は，関数 $F[\vec{x}^{(m)}]$ の勾配を表すので，勾配ベクトルと呼ばれる．これに対して，探索の方向を表す $\vec{d}^{(m)}$ は共役ベクトルと呼ばれる． $b^{(m)}$ は $F[\vec{x}^{(m+1)}]$ に式 (2.14) を代入した $F[b^{(m)}]$ を最小にする値であるとして，一次元探索によって求められる．以上の過程を繰り返すことにより，効率的に最小点 \vec{x} が見つかることが証明されている．本研究では第一原理計算で系の最低エネルギー状態を求めるために，この共役勾配法 [73–75] を適用する．

2.2.6 周期スラブ模型

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，表面では再構成された特有の電子状態をとる．そのための計算モデルとして図 2.2 に示すような周期スラブ模型 (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，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，つまり真空層を挟んで配置する．このようにすることによって，表面垂直方向に仮想的な周期性を課し，ブロッホの定理が適用できるようになり，表面構造の最適化計算やバンド構造の計算が可能となる．

半導体表面に周期スラブ模型を用いる場合は，周期スラブ模型の下端を非整数個の電荷をもつ擬水素原子で終端する [76]．これはスラブの表面から反対側の表面へ電荷が移動することや，二つの表面がスラブを通じて相互作用することを防ぐためである．擬水素を用いることによって，水素終端側を仮想的なバルクとして取り扱うことができ，計算時間の短縮にもつながる．

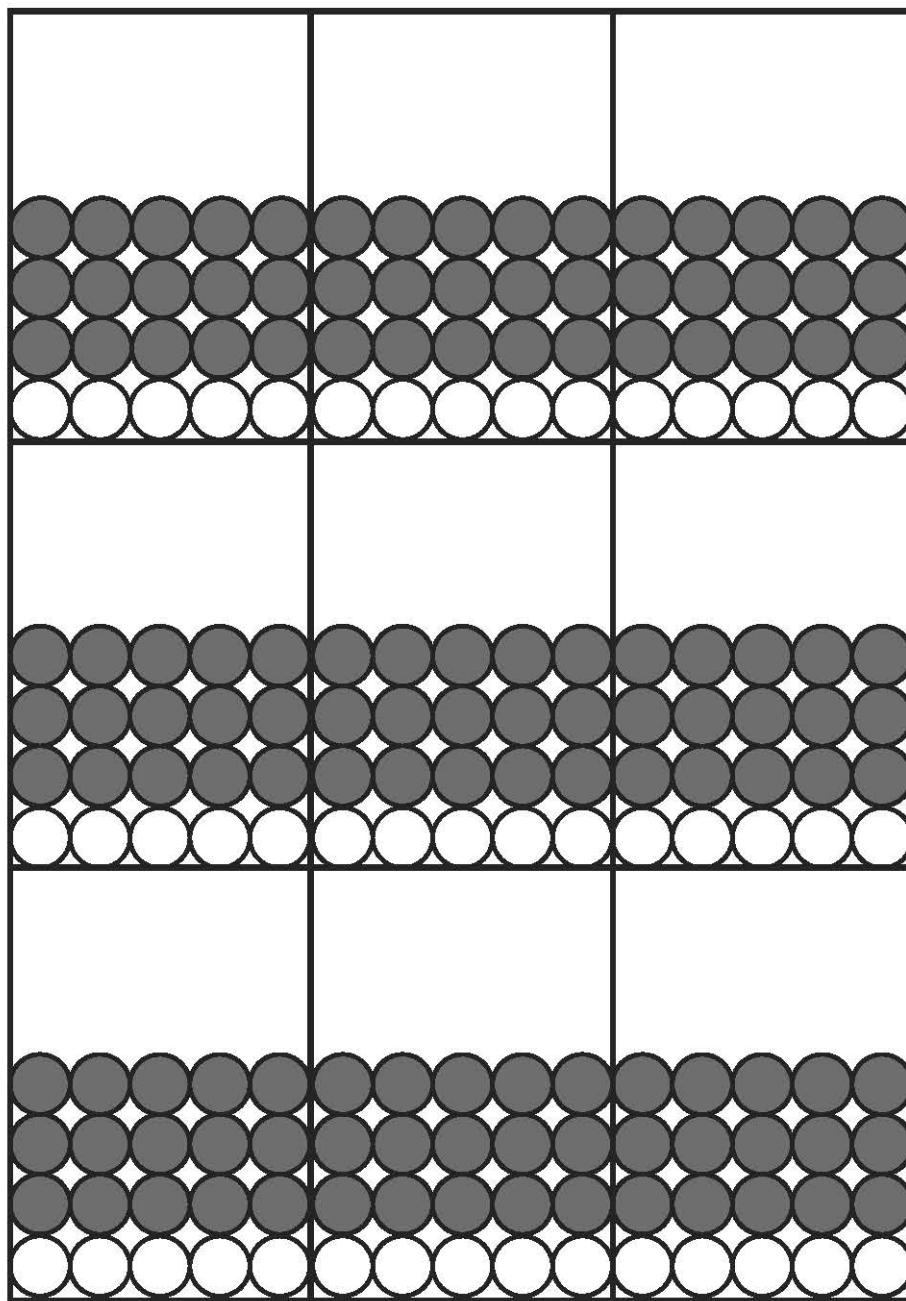


図 2.2: 水素終端を考慮した周期スラブ模型．実線はユニットセルを表し，黒丸は基板の原子を，白丸は擬水素原子をそれぞれ表している．

2.3 表面形成エネルギーの計算方法

半導体エピタキシャル成長においては，まず表面構造の安定性を検討することが重要である．本節では表面形成エネルギーを化学ポテンシャルの関数として表すことで，表面構造の相対的安定性を理論的に検討する方法について説明する．

2.3.1 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ャ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る．

$$G = U + pV - TS. \quad (2.18)$$

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 i の量は，モル数として取り扱う場合もあれば，粒子数として取り扱う場合もある．物質 i に対する化学ポテンシャル μ_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として定義される．

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}. \quad (2.19)$$

化学ポテンシャルを導入することにより，吸着原子の被覆率が異なる，すなわち，計算に用いるユニットセル内の粒子数が異なる場合にも，出現可能な表面構造に関する表面形成エネルギーを計算すること，ひいてはそれらの相対的安定性を検討することが可能となる．

2.3.2 表面形成エネルギー

InP における表面構造の安定性は，In 原子および P 原子の化学ポテンシャル μ_{In} および μ_{P} に依存し，表面形成エネルギー Ω を最低にするような構造が最も安定で

ある．表面形成エネルギー Ω は $p = 0$, $T = 0$ において

$$\Omega = E_{\text{total}} - \mu_{\text{In}} n_{\text{In}} - \mu_{\text{P}} n_{\text{P}} \quad (2.20)$$

と定義される [77]．ここで， E_{total} は，第一原理計算によって求めた表面単位格子あたりの系の全エネルギーを用いる．また， n_{In} , n_{P} は，それぞれ表面単位格子あたりに含まれる「表面領域」の Ga , N の原子数である！「表面領域」の原子数を数える方法は，比較する構造全体において首尾一貫している必要がある．式 (2.20) で Ω は μ_{In} および μ_{P} の2変数に依存する関数となっているが，結晶内部での InP の平衡性から μ_{In} と μ_{P} は独立ではなく，次の関係となる．

$$\mu_{\text{In}} + \mu_{\text{P}} = \mu_{\text{InP(bulk)}} \quad (2.21)$$

ここで， $\mu_{\text{InP(bulk)}}$ はバルクにおける InP 単位格子あたりの化学ポテンシャルであり，第一原理計算で求めた InP バルクにおける In-P pair あたりの全エネルギーを用いる．式 (2.21) を用いることにより，式 (2.20) から μ_{In} を消去することができ，

$$\begin{aligned} \Omega &= E_{\text{total}} - (\mu_{\text{InP(bulk)}} - \mu_{\text{P}}) n_{\text{In}} - \mu_{\text{P}} n_{\text{P}} \\ &= \mu_{\text{InP(bulk)}} n_{\text{In}} - \mu_{\text{P}} (n_{\text{P}} - n_{\text{In}}) \end{aligned} \quad (2.22)$$

となり， μ_{P} の1変数関数として表面形成エネルギーを記述することができる．さらに，化学ポテンシャルは限られた範囲内のみを変化し得る．P 原子の化学ポテンシャルは，P 単体バルク結晶の化学ポテンシャル $\mu_{\text{P(bulk)}}$ よりも必ず小さいため，

$$\mu_{\text{P}} < \mu_{\text{P(bulk)}} \quad (2.23)$$

となる条件が課せられ， μ_{P} の上限は $\mu_{\text{P(bulk)}}$ となる．もし，この条件を設定しないと，原子はエネルギー的に安定である単体バルク結晶や分子を形成してしまうことになる． $\mu_{\text{P(bulk)}}$ には，第一原理計算で求めた P 単体バルク結晶における1原子あたりの全エネルギーを用いる．一方，生成熱 ΔH_{f} が

$$\Delta H_{\text{f}} = \mu_{\text{In(bulk)}} + \mu_{\text{P(bulk)}} - \mu_{\text{InP(bulk)}} \quad (2.24)$$

であることから， μ_{P} の下限は

$$\mu_{\text{P(bulk)}} - \Delta H_{\text{f}} \leq \mu_{\text{P}} \quad (2.25)$$

で与えられる．したがって，

$$\mu_{\text{P(bulk)}} - \Delta H_{\text{f}} \leq \mu_{\text{P}} \leq \mu_{\text{P(bulk)}} \quad (2.26)$$

の関係が成り立つ．さらに，不等式 (2.26) は

$$-\Delta H_{\text{f}} \leq \mu_{\text{P}} - \mu_{\text{P(bulk)}} \leq 0 \quad (2.27)$$

と書くことができるため，表面形成エネルギー Ω は，P 原子の化学ポテンシャルと P 単体バルク結晶の化学ポテンシャルの差 $(\mu_{\text{P}} - \mu_{\text{P(bulk)}})$ の関数とした方が便利である．式 (2.22) の表面形成エネルギー Ω を $(\mu_{\text{P}} - \mu_{\text{P(bulk)}})$ の関数として表すと，

$$\begin{aligned} \Omega &= E_{\text{total}} - \mu_{\text{InP(bulk)}} n_{\text{In}} - \mu_{\text{P}} (n_{\text{P}} - n_{\text{In}}) \\ &\quad + [\mu_{\text{P(bulk)}} (n_{\text{P}} - n_{\text{In}}) - \mu_{\text{P(bulk)}} (n_{\text{P}} - n_{\text{In}})] \\ &= E_{\text{total}} - \mu_{\text{InP(bulk)}} n_{\text{In}} - \mu_{\text{P(bulk)}} (n_{\text{P}} - n_{\text{In}}) \\ &\quad - (\mu_{\text{P}} - \mu_{\text{P(bulk)}}) (n_{\text{P}} - n_{\text{In}}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

となる．式 (2.28) において，右辺の第 1–3 項は定数値である． Ω と $(\mu_{\text{P}} - \mu_{\text{P(bulk)}})$ は線形関数となるので， $(n_{\text{P}} - n_{\text{In}})$ が直線の傾きであり，式 (2.28) 右辺の第 1–3 項は直線の切片に相当する．それぞれの構造ごとの全エネルギー E_{total} を第一原理計算によって求めることにより，化学ポテンシャルと表面形成エネルギーの関係を得ることができる．

2.3.3 表面形成エネルギーの比較方法

計算に用いるユニットセル内の総原子数が異なる場合，計算で得られた両者の全エネルギーを直接比較することができない．そこで，ある表面構造の表面形成エネルギーを基準として，その他の表面構造に対する表面形成エネルギーのエネルギー差 $\Delta\Omega$ を求めることにより，表面構造の相対的安定性を検討することが可能となる．表面形成エネルギー差 $\Delta\Omega$ は

$$\Delta\Omega = E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{In}} \mu_{\text{In}} - \Delta n_{\text{P}} \mu_{\text{P}} \quad (2.29)$$

と定義される．ここで， E_{total} および E_{ref} は比較表面構造および基準表面構造における単位格子あたりの全エネルギーであり， Δn_{In} および Δn_{P} は基準表面に対する

比較表面の In および P 原子の個数差である．前節の式 (3.2.4) を用いることによって，式 (2.21) から μ_{In} を消去することができ，

$$\begin{aligned}\Delta\Omega &= E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{In}}(\mu_{\text{InP(bulk)}} - \mu_{\text{P}}) - \Delta n_{\text{P}}\mu_{\text{P}} \\ &= E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{In}}\mu_{\text{InP(bulk)}} - (\Delta n_{\text{P}} - \Delta n_{\text{In}})\mu_{\text{P}}\end{aligned}\quad (2.30)$$

となる．さらに，前節と同様に P 原子の化学ポテンシャルとバルク P の化学ポテンシャルの差 ($\mu_{\text{P}} - \mu_{\text{P(bulk)}}$) の関数として， $\Delta\Omega$ は

$$\begin{aligned}\Delta\Omega &= E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{In}}\mu_{\text{InP(bulk)}} - (\Delta n_{\text{P}} - \Delta n_{\text{In}})\mu_{\text{P}} \\ &\quad + [(\Delta n_{\text{P}} - \Delta n_{\text{In}})\mu_{\text{P(bulk)}} - (\Delta n_{\text{P}} - \Delta n_{\text{In}})\mu_{\text{P(bulk)}}] \\ &= E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{In}}\mu_{\text{InP(bulk)}} - (\Delta n_{\text{P}} - \Delta n_{\text{In}})\mu_{\text{P(bulk)}} \\ &\quad - (\Delta n_{\text{P}} - \Delta n_{\text{In}})(\mu_{\text{P}} - \mu_{\text{P(bulk)}}) \\ &= \sigma_{\text{const}} - (\Delta n_{\text{P}} - \Delta n_{\text{In}})(\mu_{\text{P}} - \mu_{\text{P(bulk)}})\end{aligned}\quad (2.31)$$

となる．ここで， σ_{const} は定数値となる．式 (2.31) は $\Delta\Omega$ と $(\mu_{\text{P}} - \mu_{\text{P(bulk)}})$ の直線の方程式であり， $(\Delta n_{\text{P}} - \Delta n_{\text{In}})$ を直線の傾きとし， σ_{const} は方程式の切片に相当する．式 (2.31) を用いることによって，「表面領域」の原子数を数える代わりに，基準表面と比較表面の原子の個数差のみを数えればよい．基準表面構造に対するそれぞれの表面構造における全エネルギー差および原子の個数差によって，表面形成エネルギー差を計算することが可能となる．

2.4 平衡状態における表面構造解析手法

固体表面における原子の吸着および脱離を考える際，従来は第一原理計算から求めた吸着（脱離）エネルギーのみから議論を行ってきた．しかしながら，この方法では温度および圧力等の成長条件を考慮することができない．そこで本節では，温度および圧力を考慮した供給原子の吸着・脱離現象について検討するために用いた，1 原子あたりの理想気体の自由エネルギー，すなわち気相中の化学ポテンシャル μ_{gas} と固相中の化学ポテンシャル μ_{solid} を比較する手法 [65] について概説する．

2.4.1 固相中の化学ポテンシャル

固相中の化学ポテンシャル μ_{solid} としては第一原理計算によって求めた吸着エネルギー E_{ad} の値を用いる．第一原理計算は温度を考慮しない 0 K における計算であるが，温度を考慮した正確な μ_{solid} と 0 K における E_{ad} の差は高々数十 meV 程度であり [78]，eV オーダーの吸着エネルギーに比べて十分に小さい．したがって，第一原理計算から算出した吸着エネルギーの値を固相中の化学ポテンシャルとして用いることによる結果の定量性への影響は無視できると考えられる．吸着エネルギー E_{ad} は原子が外部から固体表面に吸着し，安定化されたときに発生するエネルギー利得である．図 2.3 に概念を示すように，吸着エネルギーは吸着後の全エネルギー（ $E_{\text{sub+atom}}$ ）と吸着前の全エネルギー（ $E_{\text{sub}} + E_{\text{atom}}$ ）との差であり，式 (2.32) のように表わされる．

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{sub+atom}} - (E_{\text{sub}} + E_{\text{atom}}), \quad (2.32)$$

ここで， E_{sub} および E_{atom} はそれぞれ基板の全エネルギーおよび孤立原子（分子）の全エネルギーである．本研究では，吸着前の孤立した状態は In については In 原子，P については P_2 分子とする．

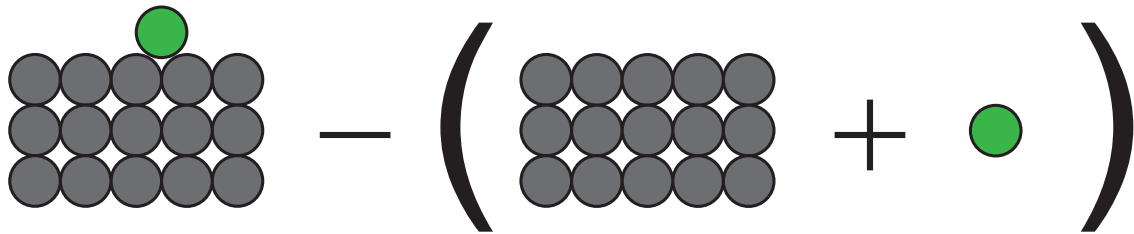


図 2.3: 吸着エネルギーの概念図．

2.4.2 気相中の化学ポテンシャル

気相中の化学ポテンシャルは量子統計化学の考えに基づき計算する．本研究で用いる In および P の気相中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{gas(In)}}$ および $\mu_{\text{gas(P)}}$ は，温度 T ，圧力 p の関数として以下の式で表わされる．

$$\mu_{\text{gas(In)}} = -k_{\text{B}}T \ln\left(\frac{gk_{\text{B}}T}{p} \times \zeta_{\text{trans}}\right), \quad (2.33)$$

$$\mu_{\text{gas(P)}} = -k_{\text{B}}T \ln\left(\frac{gk_{\text{B}}T}{p} \times \zeta_{\text{trans}} \times \zeta_{\text{rot}} \times \zeta_{\text{vibr}}\right). \quad (2.34)$$

ここで， ζ_{trans} ， ζ_{rot} および ζ_{vibr} はそれぞれ並進，回転および振動の分配関数であり，以下の式 (2.35) – (2.37) で表わされる．

$$\zeta_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mk_{\text{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}, \quad (2.35)$$

$$\zeta_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_{\text{B}}T}{\sigma h^2}, \quad (2.36)$$

$$\zeta_{\text{vibr}} = [1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T})]^{-1}. \quad (2.37)$$

気相中では，In については In 原子，P については P_2 分子と仮定する． k_{B} ， m ， h はそれぞれボルツマン定数，原子 (分子) の質量，プランク定数である．電子の基底状態に存在する量子重度 g の値は元素に固有であり，In は 2，P の場合は 4 である [79]． σ は回転子の対称因子であり， P_2 分子の場合の値は 2 である．慣性モーメント I は換算質量 m_{I} および P_2 分子の回転半径 r を用いて

$$I = m_{\text{I}}\left(\frac{r}{2}\right)^2 \quad (2.38)$$

で与えられる． P_2 分子の回転半径 r および振動数 ν の値には，非経験的分子軌道計算により見積もられた値 ($r = 1.9217 \text{ \AA}$ ， $\nu = 792 \text{ cm}^{-1}$) [65] を使用した．

2.4.3 表面構造状態図

気相中の化学ポテンシャル μ_{gas} と固相中の化学ポテンシャル μ_{solid} を比較することによって，図 2.4 に例として示すような，温度および圧力を関数とした表面構造状態図を作成することが可能である．式 (2.33) あるいは (2.34) を用いて，温度および圧力をパラメータとして変化させながら μ_{gas} を算出し， $\mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{solid}}$ となる温度，圧力を定めて行く．これらを境界線として， $\mu_{\text{gas}} > \mu_{\text{solid}}$ となる成長条件では供給原子の吸着が起こり， $\mu_{\text{gas}} < \mu_{\text{solid}}$ の成長条件では原子は脱離すると判定する．

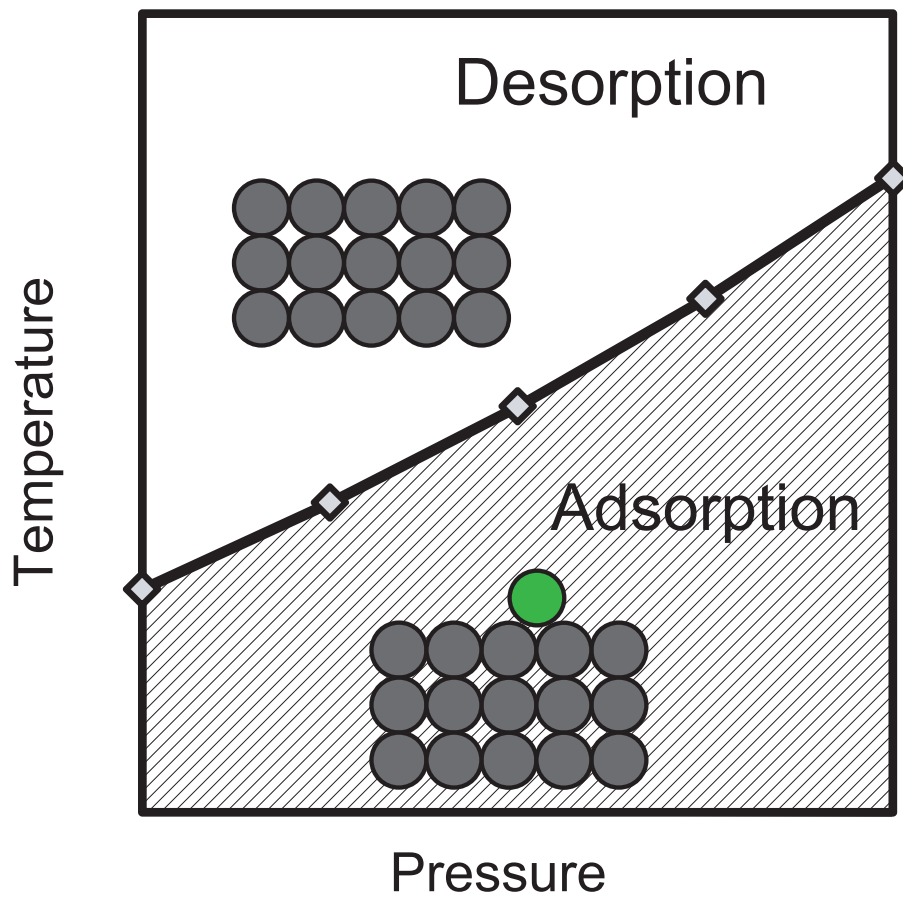


図 2.4: 表面構造状態図の模式図．温度および圧力の関数となっており，境界線は $\mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{solid}}$ の条件に対応し，境界線より下の領域では供給原子は吸着し，境界線より上の領域では脱離する．

2.5 モンテカルロシミュレーションによる 成長過程解析手法

立体的な構造を有するナノワイヤにおいては、通常の薄膜とは異なり複数の安定な表面（成長面および六つの側面）が出現する。結晶成長過程においては、成長の進行が遅い面が表面に現れると考えられる。したがって、ナノワイヤの形状を検討するためには表面の成長速度を考慮する必要がある。前節で述べた、表面における原子の吸着・脱離現象に着目した表面構造状態図は平衡状態における表面構造の安定性を議論するのには適しているが、表面の成長速度等の非平衡状態の議論には適していない。本節では、成長過程を時間の関数として検討するために用いられるストカスティックモンテカルロ法 [80–82] について述べる。

2.5.1 マイグレーション障壁

原子がある状態 i から状態 j に移動する確率を規定するものは、図 2.5 に示すように状態 i と状態 j との間に存在するマイグレーション障壁 ΔE である。

マイグレーション障壁 ΔE を計算する手順として、まず図 2.6 に示すように計算に用いる表面のユニットセルをメッシュで区切る。そして各メッシュ点における供給原子の吸着エネルギーを第一原理計算によって求める。このとき、吸着原子については表面垂直方向にのみ構造緩和を行う。各メッシュ点における吸着エネルギーの値を用いて吸着エネルギー等高線図を作成し、吸着エネルギーが極小となる吸着サイトを求める。吸着サイトは必ずしもメッシュ点上に存在するとは限らないため、吸着サイトにおいて再度吸着エネルギーを計算する。吸着原子は図 2.7 に示すように、吸着サイト間における吸着エネルギー等高線の鞍点を通るようにマイグレーションすると考え、吸着サイトの吸着エネルギーと鞍点における吸着エネルギーの差をとることによって、マイグレーション障壁 ΔE を算出する。

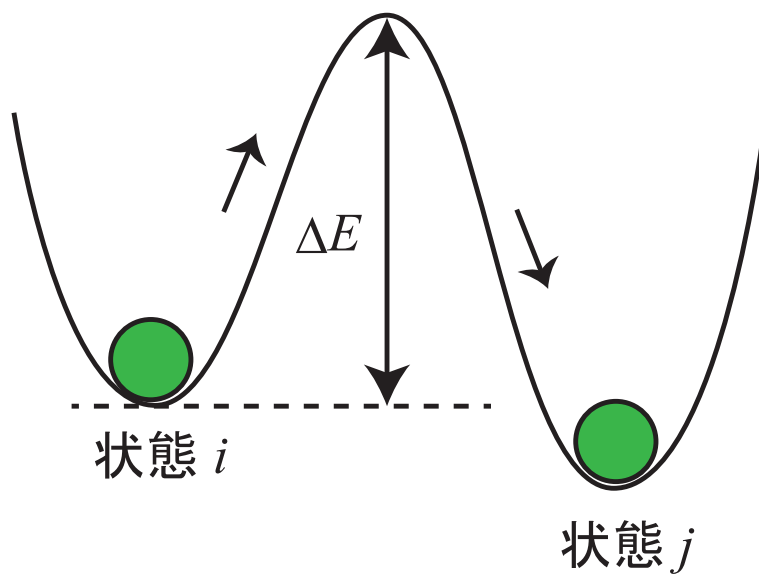


図 2.5: 状態 i と状態 j との間に存在するマイグレーション障壁 ΔE の模式図 .

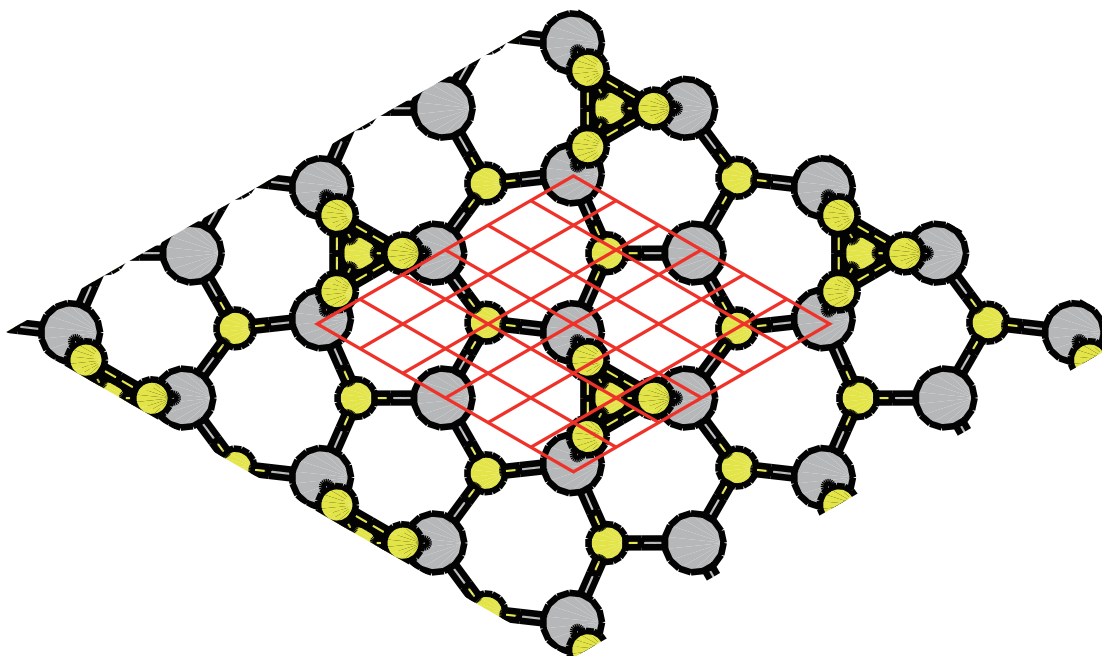


図 2.6: ユニットセル上のメッシュ . ここでは , 表面に InP(111)A-(2x2) P trimer 表面を用いている .

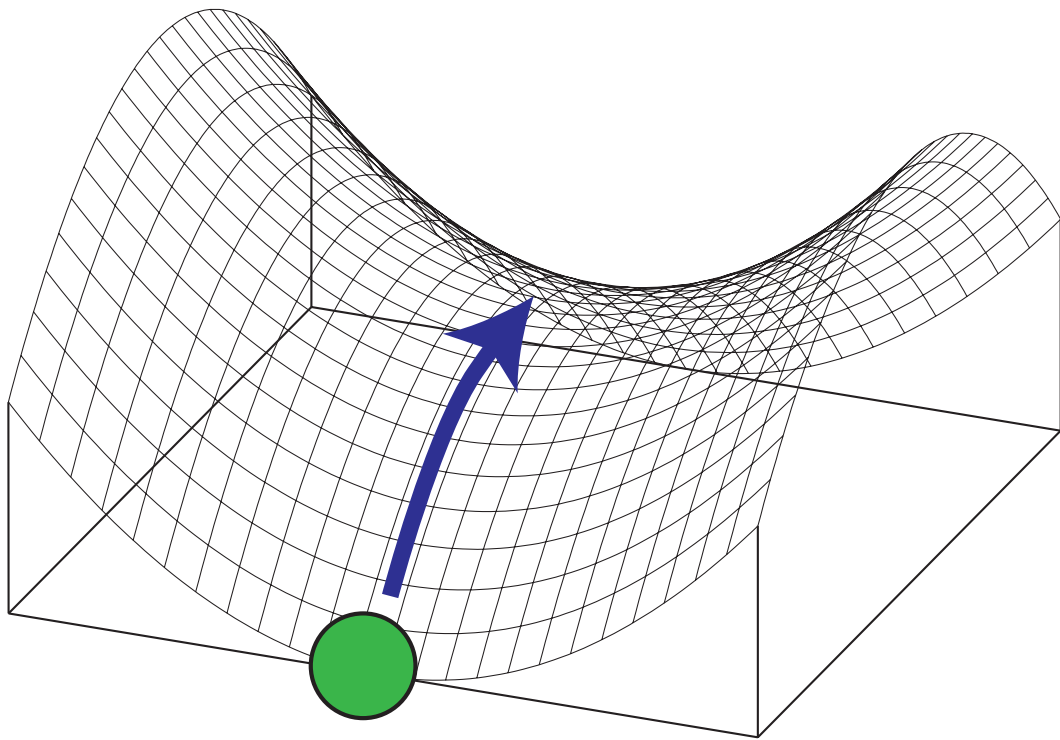


図 2.7: 表面における吸着エネルギーの等高線の模式図．原子は吸着サイト間の鞍点を通してマイグレーションする．

2.5.2 吸着，拡散および脱離確率

本研究では Kangawa らが採用したモンテカルロ法 [66] を用いて InP 表面における原子の挙動をシミュレーションする．以下に本シミュレーションで用いる吸着確率 $P_{\text{ad}}(x)$ ，拡散確率 $P_{\text{diff}}(x \rightarrow x')$ ，脱離確率 $P_{\text{de}}(x)$ の表式を示す．

$$P_{\text{ad}}(x) = \frac{\exp[-\Delta\mu(x)/k_{\text{B}}T]}{1 + \exp[-\Delta\mu(x)/k_{\text{B}}T]}, \quad (2.39)$$

$$P_{\text{diff}}(x \rightarrow x') = R \exp[\Delta E(x \rightarrow x')/k_{\text{B}}T], \quad (2.40)$$

$$P_{\text{de}}(x) = R \exp\{-[E_{\text{de}}(x) - \Delta\mu(x)]/k_{\text{B}}T\}. \quad (2.41)$$

ここで， $\Delta\mu(x)$ は表面のある吸着サイト x 上の固相中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{solid}}(x)$ と気相中の化学ポテンシャル μ_{gas} の差 $\Delta\mu(x) = \mu_{\text{solid}}(x) - \mu_{\text{gas}}$ である． $E_{\text{de}}(x)$ はある吸着サイト x 上の脱離エネルギーであり， $E_{\text{de}}(x) = -\mu_{\text{solid}}(x)$ である．サイト x から x' への移動におけるマイグレーション障壁を $\Delta E(x \rightarrow x')$ と表す．また， R は試行周波数であり，Vvedensky らに提唱された $R = 2k_{\text{B}}T/h$ を用いた [83]．式 (2.41) では，脱離に対する有効活性化障壁を $E_{\text{de}}(x) - \Delta\mu(x)$ としている．これは吸着原子が活性化障壁 $E_{\text{de}}(x)$ を超えるエネルギーを得る確率 $\exp[-E_{\text{de}}(x)/k_{\text{B}}T]$ に局所熱平衡状態での脱離確率に相当する重み関数 $\exp[\Delta\mu(x)/k_{\text{B}}T]$ を掛け，実質的な脱離量を制限することを意味する．具体的な手順としては，表面上の任意の吸着サイト x を無作為に選び，吸着確率 $P_{\text{ad}}(x)$ により原子を吸着あるいは散乱させる．これを吸着が起こるまで繰り返し，以下の式で示されるサイト x から任意の隣接サイト x_i への相対的な拡散確率 $K_{\text{diff}}(x \rightarrow x_i)$ および相対的な脱離確率 $K_{\text{de}}(x)$ を用いて次に起こる事象を決定する．

$$K_{\text{diff}}(x \rightarrow x_i) = \frac{P_{\text{diff}}(x \rightarrow x_i)}{\sum_j P_{\text{diff}}(x \rightarrow x_j) + P_{\text{de}}(x)}, \quad (2.42)$$

$$K_{\text{de}}(x) = \frac{P_{\text{de}}(x)}{\sum_j P_{\text{diff}}(x \rightarrow x_j) + P_{\text{de}}(x)}. \quad (2.43)$$

ここで， x_j は原子の移動可能なサイトであり，和 j はサイト x に隣接するすべての移動可能サイトについて行う．なお，続く事象が発生するまでに要する時間 Δt は次式により与えられる．

$$\Delta t = \frac{1}{\sum_j P_{\text{diff}}(x \rightarrow x_j) + P_{\text{de}}(x)}. \quad (2.44)$$

2.5.3 気相から固体表面への原子の飛来

気相から固体表面上に衝突する，単位面積・単位時間当たり原子の数 J は Maxwell の速度分布則を用いると，

$$J = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.45)$$

で与えられる [84]．ここで p, m, k_B, T はそれぞれ気相の圧力，原子の質量，ボルツマン定数および温度である．単位面積当たり毎秒 J 個の原子が表面へ飛来してくることから，本研究では単位面積当たりの原子が表面へ飛来してくる時間間隔 Δt_{ad} を

$$\Delta t_{\text{ad}} = \frac{1}{J} \quad (2.46)$$

としている．本モンテカルロシミュレーションでは Δt_{ad} の間隔で気相から表面へ飛来した原子が，前節の吸着確率に基づいて吸着あるいは脱離するかを判定する．

2.6 まとめ

本章においては，半導体表面における成長初期過程を明らかにするために用いる第一原理計算を基本とする一連の計算手法について概説した．最初に，擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算について概観し，半導体表面における系の全エネルギーを計算する方法について述べた．様々な表面構造について，得られた全エネルギーに基づいて表面形成エネルギーを算出し，比較することで表面構造の相対的安定性を明らかにすることが可能となる．また，温度および圧力を考慮した，気相中の化学ポテンシャルを計算し，固相中の化学ポテンシャルと比較することで，半導体表面における原子の吸着・脱離現象を明らかにするとともに，表面構造状態図を作成することが可能であることを示した．さらに表面における原子の吸着，マイグレーション，脱離といった一連の成長素過程を温度，圧力のみならず時間の関数として検討するために不可欠なモンテカルロ手法についても概説した．これらの計算手法は，通常のエピタキシャル薄膜に比べて，表面の寄与が圧倒的に大きいと考えられるナノワイヤにおける成長過程の解明に特に有用である．

第3章 InP ナノワイヤの結晶構造

3.1 はじめに

著者らのこれまでの理論研究によると，InP ナノワイヤにおいては約 60 nm 以下の直径で WZ 構造が安定となり，それ以上で ZB 構造が安定となる [60]．ZB 構造に比べて WZ 構造の方が側面における原子のダングリングボンドの数が少ないこと，側面における表面エネルギーが低く表面形成における相対的なエネルギー利得が大きいことから，直径が小さいときは側面の影響が顕著になり，WZ 構造が安定化されるからである．しかしながら，側面の影響が無視できるような直径が数百 nm と大きい場合においても，InP ナノワイヤは積層欠陥を含まない純粋な WZ 構造をもつという選択成長による実験結果 [28, 29] はこの理論研究から説明することができない．さらに InP ナノワイヤは成長条件が高温・低 V/III 比では WZ 構造を形成すること，低温・高 V/III 比では回転双晶が混入することが報告されており [29]，結晶構造の成長条件依存性についてもその原因は明らかにされていない．また，ナノワイヤの結晶構造は結晶核形成における臨界核サイズが大きいほど ZB 構造になる傾向にあるという理論結果も得られており [56, 57]，ナノワイヤにおける成長初期過程の解明が重要である．

本章では，InP ナノワイヤの成長過程を吸着・脱離に注目して理論的に解析し，InP ナノワイヤの結晶構造と成長条件の関係を明らかにする．InP ナノワイヤにおける成長過程を議論するに当たり，まず 3.2 節において，InP ナノワイヤの成長面である InP(111)A 面の表面構造の安定性を表面形成エネルギーを計算することによって議論する．3.3 節では，図 3.1 (a) に示すように，側面の影響が無視できるような，ナノワイヤの側面から離れた成長面の中央部での結晶核形成を仮定して，InP(111)A 面上における成長過程を明らかにすることで InP ナノワイヤの結晶構造を議論し，結晶構造決定因子を明らかにする．3.4 節では，図 3.1 (b) に示すようにナノワイヤの側面付近における (111)A 面上での結晶核形成を想定し，InP ナノワイヤの結晶構造に対する側面の影響を検討する．

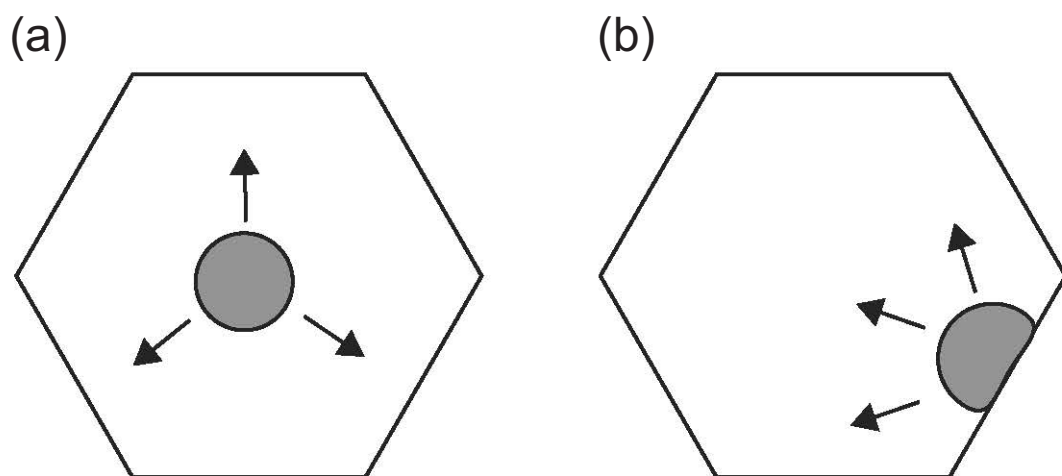


図 3.1: $[111]$ 方向から見た, ナノワイヤの (a) 中央部および (b) 側面付近における結晶核形成の模式図.

3.2 成長面における表面構造の安定性

選択成長によって作製される InP ナノワイヤは InP(111)A 面基板上に基板と垂直方向に成長する [28, 29]. 基板表面である InP(111)A 面は III 族原子である In が最表面に現れる面であり, 図 3.2 に示すその理想表面には結合する相手を失った結合手 (ダングリングボンド) が多数存在する. 半導体表面においてこのダングリングボンドはその構造の不安定化をもたらす. そのため, 半導体表面は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. 化合物半導体における安定な再構成表面の探索指針を与えるモデルとしてエレクトロンカウンティングモデルが提案されている [85]. これは, 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するものである. InP にこのモデルを適用すると, In 原子と P 原子はそれぞれ 3 個と 5 個の価電子をもち, sp^3 混成軌道のもつ強い方向性により, 4 本のボンドを形成する. そして, これら 2 種類の原子が ZB (WZ) 構造の結晶を構成すると, 結晶中ではボンドに In 原子と P 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. 一方, 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 3.3 に示すように, In 原子の sp^3 混成軌道のエネルギー $\varepsilon_h(\text{In})$ は, P 原子の sp^3 混成軌道のエネルギー $\varepsilon_h(\text{P})$ より高い. したがって, In ダングリングボンド中の電子が P ダングリングボンドへ移り, In ダングリングボンドは非

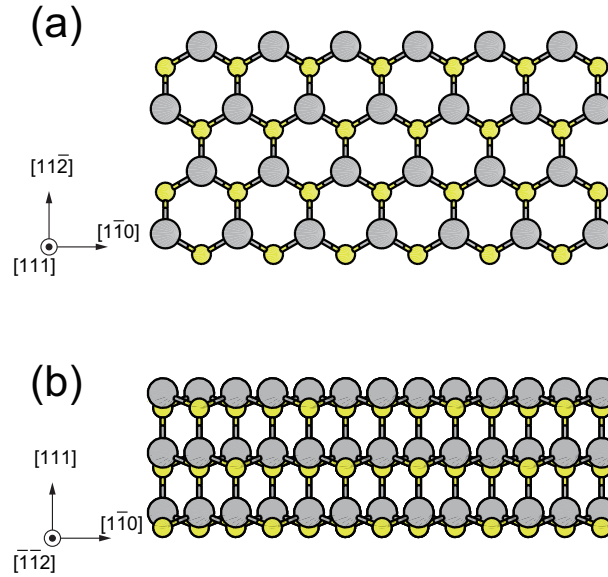


図 3.2: InP(111)A-理想表面の (a) 上面図および (b) 側面図．上面図においては最表面から第2層目までの原子を表示した．大きい灰色の原子が In 原子，小さい黄色の原子が P 原子を表す．

占有，P ダングリングボンドは2個の電子で占有され，表面の安定化が起きる．この In ダングリングボンドは非占有，P ダングリングボンドは2個の電子で占有されるという規則がエレクトロンカウンティングモデルである．また， sp^3 混成軌道のエネルギー ε_h は，

$$\varepsilon_h = \frac{\varepsilon_s + 3\varepsilon_p}{4} \quad (3.1)$$

で表され， ε_s ， ε_p はそれぞれ s 軌道， p 軌道のエネルギー準位である．表 3.1 にそれぞれのエネルギー準位の値を示す [86]．

InP(111)A 面では，実験的にも理論的にも (2×2) 周期および $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 周期をもつ表面構造が現れることが報告されている [87, 88]．特に，ナノワイヤの選択成長における実験条件である 600–660 の温度領域では (2×2) 周期の表面構造が現れると予測されており [88]，図 3.4 に示すような InP(111)A- (2×2) P trimer 構造と図 3.5 に示すような InP(111)A- (2×2) In vacancy 構造が安定な表面構造の候補として挙げられる．

(2×2) P trimer 構造は理想表面に (2×2) 周期のユニットセル当たり3個の P 原子が吸着し，trimer（三量体）を形成した表面構造であり，P 原子で終端されていない In 原子のダングリングボンド中の電子が最表面の P 原子のダングリングボンド

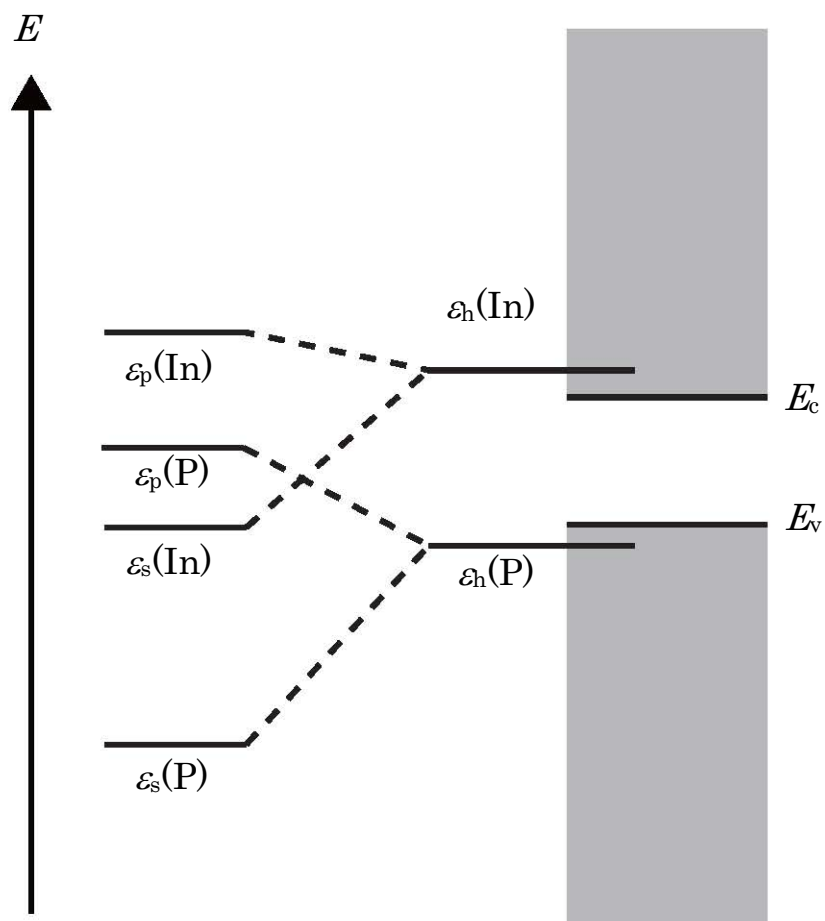


図 3.3: InP の sp^3 混成軌道のエネルギー準位を表す模式図 .

表 3.1: In および P の s , p および sp^3 混成軌道のエネルギー準位の値 [86] .

	ε_s (eV)	ε_p (eV)	ε_h (eV)
In	-10.12	-4.69	-6.05
P	-17.10	-8.33	-10.52

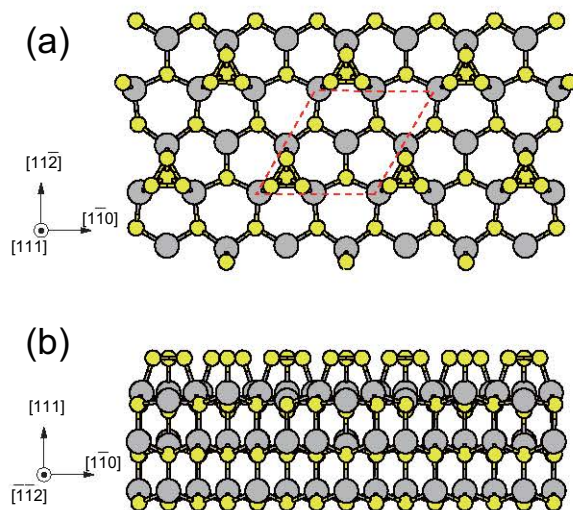


図 3.4: InP(111)A-(2×2) P trimer 表面の (a) 上面図および (b) 側面図．上面図における赤色の破線は (2×2) 周期のユニットセルを表す．上面図においては最表面から第3層目までの原子を表示した．大きい灰色の原子が In 原子，小さい黄色の原子が P 原子を表す．

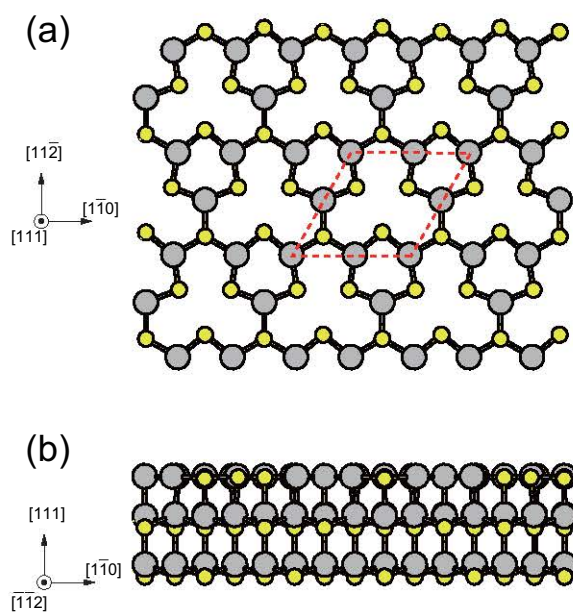


図 3.5: InP(111)A-(2×2) In vacancy 表面の (a) 上面図および (b) 側面図．上面図における赤色の破線は (2×2) 周期のユニットセルを表す．上面図においては最表面から第2層目までの原子を表示した．大きい灰色の原子が In 原子，小さい黄色の原子が P 原子を表す．

ドへ移り, trimer を形成する 3 個の P 原子のダングリングボンドはそれぞれ 2 個の電子で占有され, エレクトロンカウンティングモデルを満たす. また, (2×2) In vacancy 構造は理想表面からユニットセル当たり 1 個の In 原子が脱離し, vacancy (空孔) が形成される表面構造であり, 表面に存在する In 原子のダングリングボンド中の電子が In の脱離により生じる P 原子のダングリングボンドへ移ることにより, P 原子のダングリングボンドがそれぞれ 2 個の電子で占有されることとなり, これもエレクトロンカウンティングモデルを満たしていることがわかる.

図 3.6 はこれら (2×2) P trimer 構造および (2×2) In vacancy 構造の表面形成エネルギーの第一原理計算結果を $(\mu_P - \mu_{P(\text{bulk})})$ の関数として示したものである. ここでは, 理想表面の形成エネルギーを原点としている. この図から, P が過剰供給される P-rich 条件下では (2×2) P trimer が安定となり, 一方, In が過剰供給される In-rich 条件下では (2×2) In vacancy 構造が安定となることがわかる. これは, P-rich 条件下では表面に P が吸着しやすいこと, 一方, In-rich 条件下では, P 原子が脱離しやすいことに対応している. 一般に, III 族原子よりも V 族原子の方が固相の平衡蒸気圧が高く, III-V 族化合物を成長させる際は, V 族原子の脱離を防ぐために V 族原子が過剰に供給される条件で行われる. 選択成長による InP ナノワイヤの作製においても P-rich 条件下で実験が行われており [28, 29], ナノワイヤの成長面である InP(111)A 面では (2×2) P trimer 構造が安定な表面構造であることがわかる.

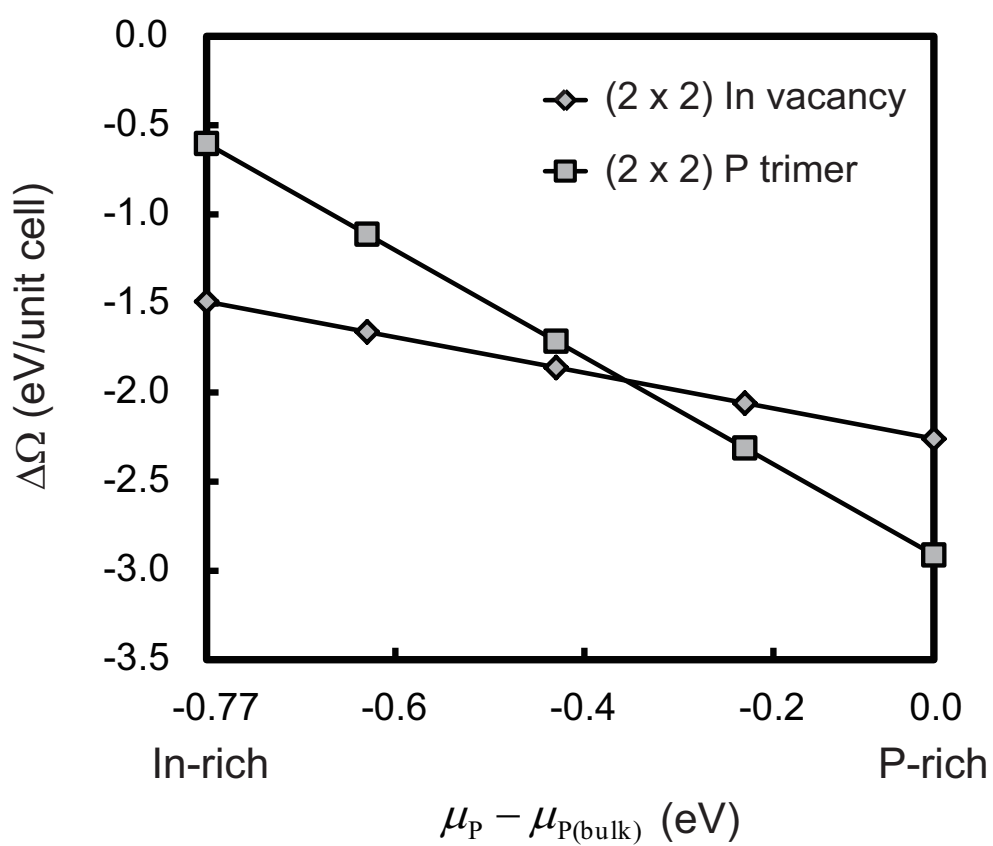


図 3.6: 理想表面を基準とした (2×2) P trimer 構造および (2×2) In vacancy 構造の表面形成エネルギー .

3.3 成長面における成長初期過程

近年，選択成長によって作製された InP ナノワイヤにおいて，高温・低 V/III 比の条件下（成長条件 1: 温度 $T = 660$ ，V/III 比 $r_{V/III} = 18$ ）で WZ 構造が出現，一方，低温・高 V/III 比の条件下（成長条件 2: $T = 600$ ， $r_{V/III} = 55$ ）で回転双晶の混入が顕著になることが報告されている [29]．このような成長条件に依存したナノワイヤの構造安定性は，これまでの理論計算 [60] によるナノワイヤの側面の安定性の観点からのみでは説明できない．実験で作製されている InP ナノワイヤの直径は数百 nm と大きく，結晶核形成における側面の影響はほとんどの場合無視できると考えられる．したがって，成長条件を考慮した，成長面上での構造形成過程の詳細な解析が必要であると考えられる．本節では，成長面である InP(111)A-(2×2) P trimer 表面上における結晶構造形成過程を解析し，結晶構造と成長条件の関係を明らかにする．

3.3.1 計算モデルおよび手順

本計算では十分大きな直径をもつナノワイヤ成長面を対象にする．したがって，側面の影響が無視できる状態での結晶核形成を想定して，InP(111)A 表面における原子の吸着に注目して検討を行う．計算モデルとして，(2×2) 周期のユニットセルを採用し，図 3.7 (a) に示すような (2×2) P trimer 構造を成長初期表面として用いる．このユニットセルを図 3.7 (b) に示すように 6×6 のメッシュで区切り，2.5.1 節で説明した方法を用いて (2×2) P trimer 表面上の In 原子および P 原子に関する吸着サイトを決定し，吸着エネルギーを算出する．計算した吸着エネルギーの値と気相中の化学ポテンシャルの値を比較することで表面構造状態図を作成し，成長条件下での平衡状態における吸着・脱離について検討を行う．得られた平衡状態図に基づいて，吸着サイトの中で吸着の可能性が高いサイトを抽出し，そのサイトに原子を吸着させた表面構造を次の成長過程を考えるための新たな始状態として，同様の計算を繰り返す．この手順により，(2×2) P trimer 構造から成長の過程において安定相として出現することが予想される (2×2) In vacancy までの成長過程を明らかにする．

また，計算モデルとしては [111] 方向に 7 原子層と 10\AA の真空層からなるスラブモデルを用いており，第一原理計算において，ブリルアンゾーンの k 点サンプリングは表面垂直方向に関しては 1 点，平行な面においては 5 点で計算を行い，平

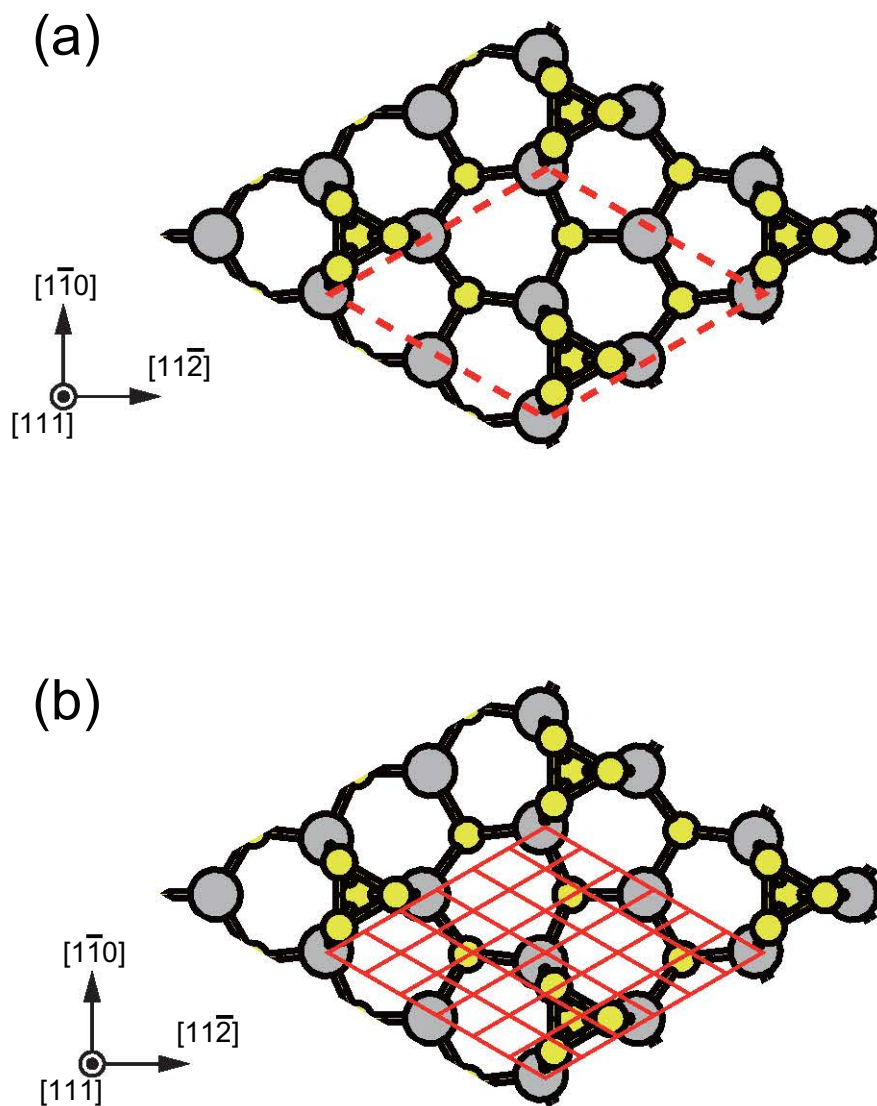


図 3.7: (a) 計算モデルとして用いる InP(111)A-(2×2) P trimer 表面の上面図．破線はユニットセルを表す．(b) 吸着エネルギー等高線図を作成するために用いた 6×6 のメッシュ．

面波基底のカットオフは 20.25 Ry とした（以下本論文の第一原理計算ではカットオフはこの値を用いる）。基板の構造緩和については，擬水素終端側の 2 層目までをバルクにおける理想状態として固定し，それ以外の層では自由に緩和させて構造最適化を行う。

3.3.2 結晶構造と成長条件の関係

図 3.8 に InP(111)A 表面での原子の吸着とその結果形成される結晶構造についての模式図を示す。図に示すように，InP は [111] 方向に沿って P, In, P, In, ... の順に積層している。したがって，成長過程においては P の層と In の層が交互に最表面に出現する。前節で述べたように，InP(111)A 表面においては，P が最表面に現れる場合は (2×2) P trimer 構造が，In が最表面に現れる場合は (2×2) In vacancy 構造が安定であるため，これら二つの表面構造が交互に現れながら成長していくと考えられる。P trimer 構造から In vacancy 構造へ成長が進行していくとき，図 3.8 に示すように，表面に新しくできる In の層における In 原子の吸着サイトが結晶構造を決定し，表面に WZ 構造もしくは ZB 構造をもつ In vacancy 構造が形成される。新たに形成された In vacancy 構造から再び P trimer 構造へ成長が進行する際は，表面に新しく P の層ができるが，P 原子は [111] 方向に関して In 原子と一直線上に積層し，P 原子の吸着サイトは結晶構造に影響を与えない。したがって，InP ナノワイヤの構造安定性を明らかにするためには， (2×2) P trimer 表面上における In 原子の吸着に注目して，成長過程を検討する必要がある。図 3.9 に (2×2) P trimer 表面上における In の格子サイトを示す。以下，In が吸着したとき WZ 構造となる格子サイトを WZ サイト（図 3.9 中の記号 W），ZB 構造となる格子サイトを ZB サイト（図 3.9 中の記号 Z）と呼ぶことにする。

図 3.10 は (2×2) P trimer 表面上における In および P 原子の吸着エネルギー等高線図と吸着サイトを示したものである。吸着エネルギーのスケールは，成長条件 2 ($T = 600$, $r_{V/III} = 55$) における気相の化学ポテンシャル $\mu_{\text{gas}}^{(2)}$ の値を基準として， $\mu_{\text{gas}}^{(2)} \pm 1$ eV の範囲でカラー表示したものである^{*1}。図 3.10 (a) に示す In 原子の場合を例にして説明すると， $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)} = -2.5$ eV であり，吸着エネルギーと $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ が等しい領域は緑色で示される。これは成長条件 2 において吸着と脱離の

^{*1} $\mu_{\text{gas}}^{(2)} \pm 1$ eV の範囲をグラデーションで表す。この範囲に含まれない吸着エネルギーが得られるサイトもあるが， $\mu_{\text{gas}}^{(2)} + 1$ eV より大きい領域は赤色， $\mu_{\text{gas}}^{(2)} - 1$ eV より小さい領域は青色で示してある。

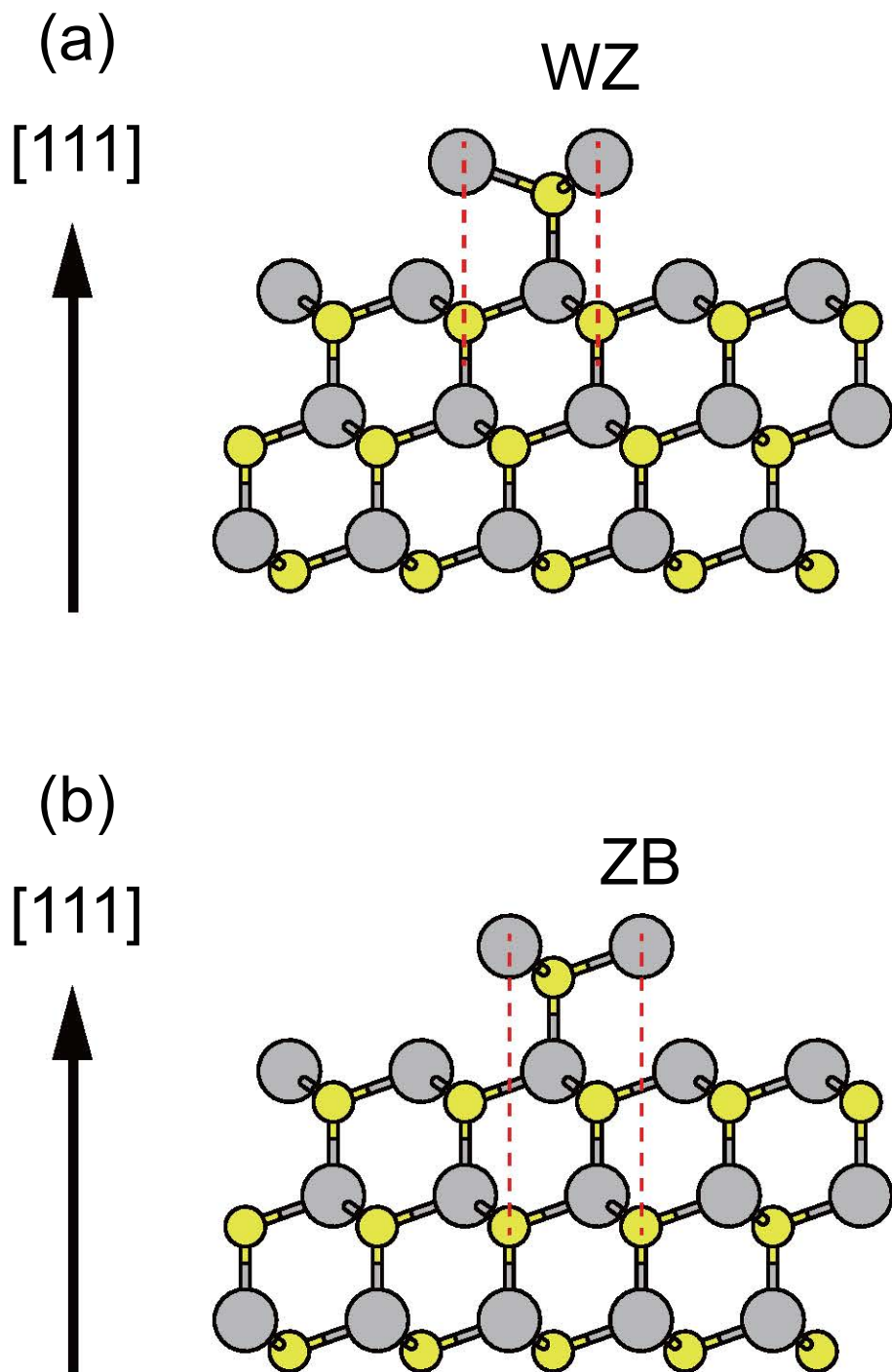


図 3.8: InP(111)A 表面における原子の吸着とその結果形成される結晶構造 ((a) WZ 構造および (b) ZB 構造) との関係を表した模式図. [111] 方向に関して, P 原子は In 原子の真上に積層するだけであるが, In 原子の吸着サイトによって異なる結晶構造が形成される. 大きい灰色の原子が In 原子, 小さい黄色の原子が P 原子を表す.

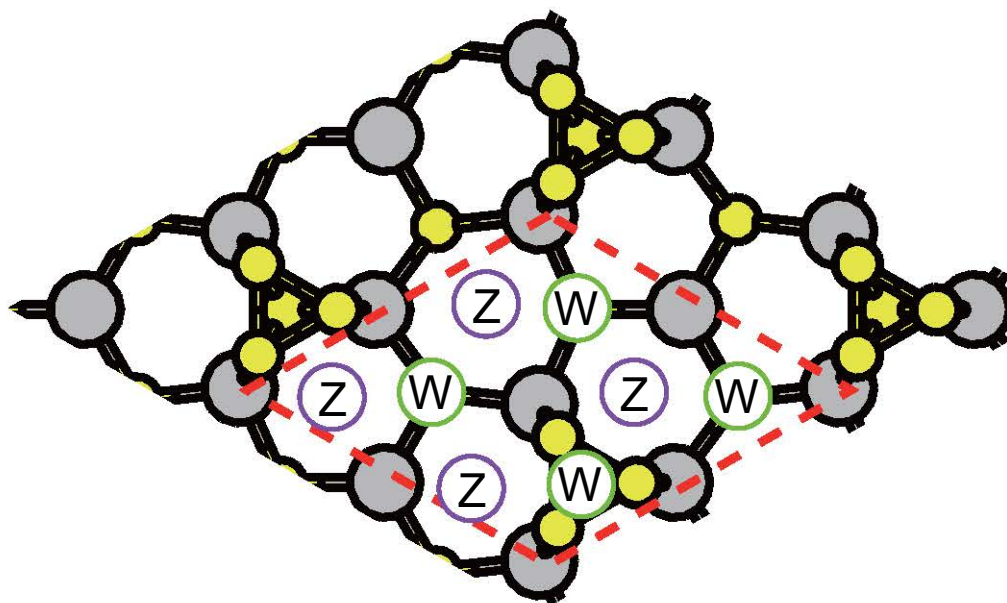


図 3.9: (2×2) P trimer 表面上における In 吸着原子の格子サイト．記号 W および Z はそれぞれ WZ 構造および ZB 構造の格子サイトを表している．

確率が等しいことを意味する．一方，吸着エネルギーが高く，脱離しやすい領域は赤色で示され，吸着エネルギーが低く，吸着しやすい領域は青色で示される．また，図 3.10 (a) (b) 中の番号は各吸着サイトを表しており，In 原子の吸着サイト 1, 2 および 3 は ZB サイトに対応し，対称性を考えるとすべて等価なサイトである．一方，吸着サイト 4 は WZ サイトに対応する．計算の結果，In 原子の ZB サイトにおける吸着エネルギーは -1.96 eV，WZ サイトの吸着エネルギーは -1.90 eV であることがわかった．また，P 原子の吸着サイトはすべて等価であり，吸着エネルギーは -0.39 eV という結果が得られた．図 3.10 (a) と (b) を比較すると，P 原子の吸着エネルギーは全領域が赤色で示され，In 原子よりも吸着しづらいことがわかる．これは，P trimer 表面は P 原子で終端されており，表面が P 過剰な状態になっているためである．

これらの吸着エネルギーを用いて作成した表面構造状態図を図 3.11 に示す．In に関しては ZB サイト（図 3.10 (a) 中①，②および③）と WZ サイト（図 3.10 (a) 中④）での吸着エネルギー差が小さく，吸着に関して差が生じないので WZ サイトの吸着エネルギー（ -1.90 eV）を用いた．図中の赤色で示す および のマークはそれぞれ選択成長の実験が行われる成長条件 1 ($T = 660$, $r_{V/III} = 18$) および 2 ($T = 600$, $r_{V/III} = 55$) に対応している．図 3.11 (a) は In 原子の吸着・

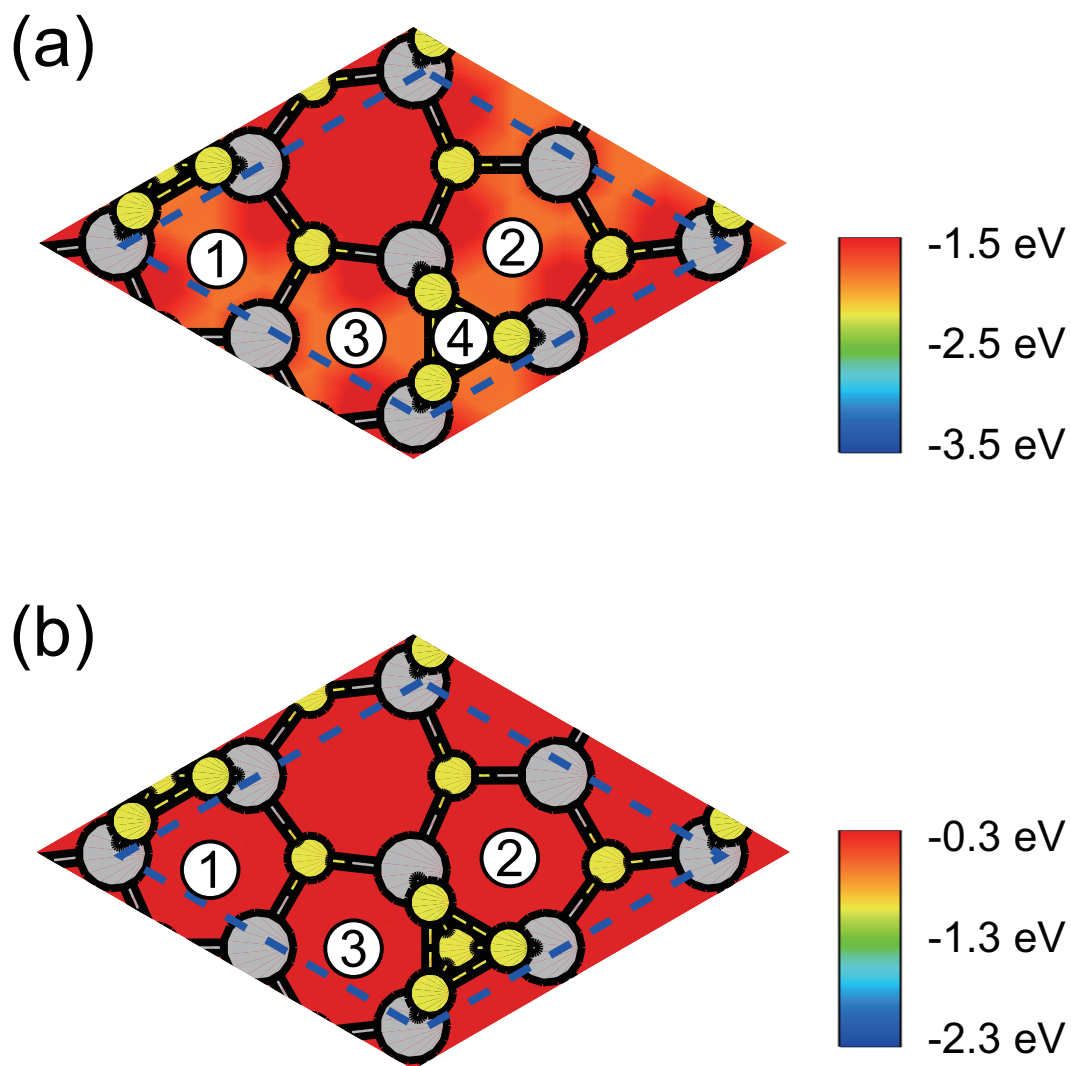


図 3.10: (2×2) P trimer 表面上の (a) In および (b) P 原子の吸着エネルギー等高線図と吸着サイト．In に関しては $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)} = -2.5 \text{ eV}$ であり，P に関しては $\mu_{\text{gas(P)}}^{(2)} = -1.3 \text{ eV}$ である．図中の番号は各吸着サイトを表しており，In の吸着サイト 1, 2 および 3 は等価かつ ZB サイトに対応し，吸着サイト 4 は WZ サイトに対応する．

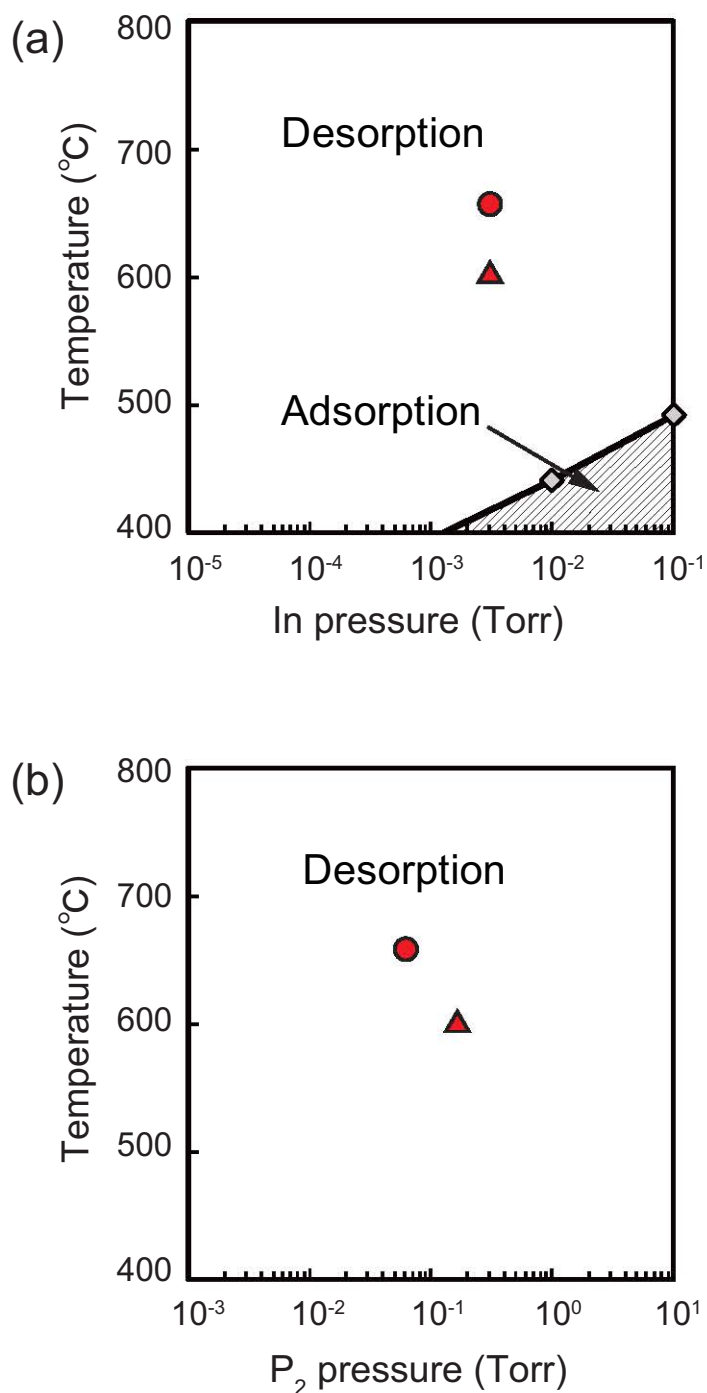


図 3.11: (2×2) P trimer 表面上の (a) In および (b) P 原子の吸着・脱離に関する表面構造状態図．図中の赤色で示す \bullet および \blacktriangle のマークはそれぞれ成長条件 1 および 2 を表している．これらの成長条件に対応する圧力下において，安定に原子が吸着する温度領域は In 原子においては 420 $^{\circ}\text{C}$ 以下，P 原子においては 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下の領域に限定される．

脱離の境界を示したものであり，温度と In 圧の関数で表わされる．斜線で示す領域が平衡状態において In 原子が吸着する領域であり，ナノワイヤの成長が行われる In 圧下ではその領域は約 420 K 以下である．これより高い温度においては，In 原子は脱離しやすいと言えるが吸着する確率は 0 ではなく，式 (2.39) を用いて成長条件 2 (図 3.11 中 (a)) における In 原子の吸着確率を見積もると $3 \times 10^{-2} \%$ の値が得られた．一方，図 3.11 (b) は P 原子の吸着・脱離を表したものであり，温度と P 圧の関数で表わされる．この図から P 原子はナノワイヤの成長が行われる温度領域では非常に吸着しづらいことがわかる． -0.39 eV という吸着エネルギーでは，平衡状態で P 原子が吸着する領域は 200 K 以下という低温に限定される．In 原子と同様に成長条件 2 における P 原子の吸着確率を見積もると $5 \times 10^{-4} \%$ の値が得られた．In 原子と P 原子の吸着確率を比較すると，In 原子の方がはるかに高いため，P trimer 表面においては In 原子がまず吸着すると考えられる．図 3.12 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って得られた，In 原子が P trimer 表面に吸着してから脱離するまでの表面滞在時間 τ および拡散距離 L を示したものである．In 原子は脱離しやすいものの，この図からわかるように， 10^{-6} s ほど表面に滞在し，その間 10^3 nm 拡散する．式 (2.45) および (2.46) を用いて In 原子が気相から表面に飛来してくる時間間隔を見積もると，例えば $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ の面積あたり， 10^{-7} s であることがわかった．これらの表面滞在時間，拡散距離および原子の飛来間隔から考えると，P trimer 表面に In 原子が吸着後，脱離するまでの 10^{-6} s 間に，新たに気相から十分な数の原子が飛来してくると予想され，ナノワイヤの作製が行われる成長条件下においても成長が進行すると考えられる．また，この成長条件における InP(111)A 面の 2 次元核形成における臨界核サイズは原子数にして 6 個と見積もられており [57]，非常に少数であることから，P trimer 表面に In 原子が吸着して結晶核が形成され得ると予想される．

図 3.10 (a) に示したように，P trimer 表面では ZB サイトと WZ サイトの二つの吸着サイトが考えられるので，P trimer 表面からの成長初期過程としては 2 通りの場合が考えられる．そこで，ZB サイトあるいは WZ サイトに In 原子が吸着した構造を新たな初期状態として，In および P 原子の吸着を検討し，吸着サイトを求める．この手順を繰り返すことによって In vacancy 構造までの成長過程を予測した．図 3.13 に得られた成長過程の模式図を示す．主要な成長過程として 3 通りの過程が得られた．一つは， (2×2) P trimer 表面上の WZ サイトに In 原子が吸着して成長していく，図 3.13 の左に示す成長過程 (成長過程 1) である．二つ目

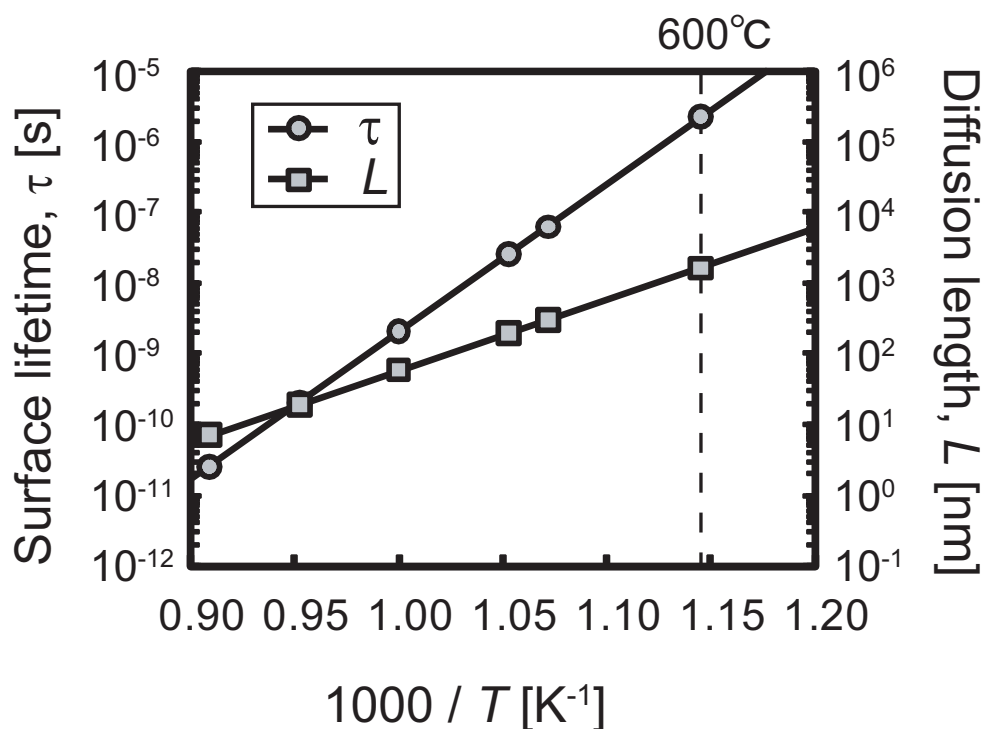
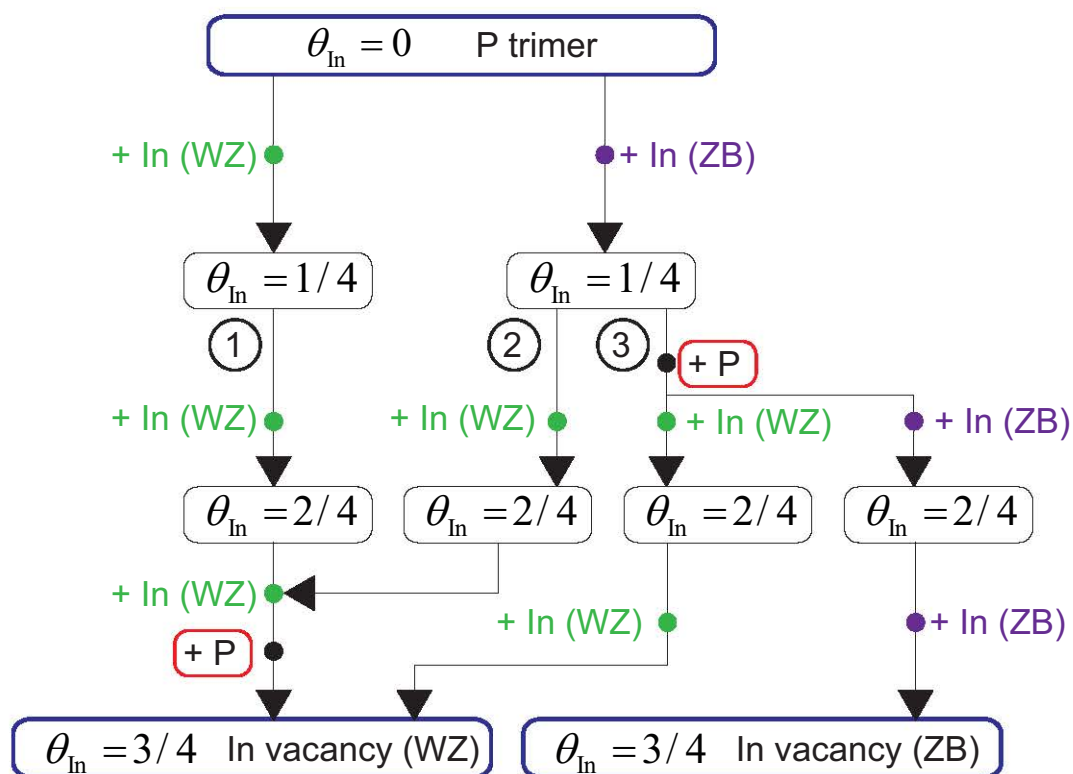


図 3.12: モンテカルロシミュレーションによって得られた, In 原子が P trimer 表面に吸着してから脱離するまでの表面滞在時間 τ および拡散距離 L . 横軸は温度の逆数であり, In 圧は実験に対応させて一定な値 (3.3×10^{-3} Torr) とした.

は, 図 3.13 の中央に示す, (2×2) P trimer 表面上の ZB サイトに In 原子が吸着した後に In が吸着する過程 (成長過程 2) である. そして三つ目は, 図 3.13 の右に示した, (2×2) P trimer 表面上の ZB サイトに In 原子が吸着した後に P 原子が吸着し, 成長していく過程 (成長過程 3) である. 以下, これら三つの成長過程に関して議論する.



①: 成長過程 1

②: 成長過程 2

③: 成長過程 3

図 3.13: (2×2) P trimer 構造から (2×2) In vacancy 構造までの成長過程の模式図．図中の「 $+\text{In (WZ)}$ 」は In が WZ サイトに、「 $+\text{In (ZB)}$ 」は In が ZB サイトに吸着することを表している．

成長過程 1

図 3.14 に成長過程 1 における原子吸着の様子を示す．ここでは In の被覆率を θ_{In} として， $\theta_{\text{In}} = 1/4, 2/4$ および $3/4$ における表面構造とそこに吸着する原子の吸着サイトおよび吸着エネルギー等高線を表している． (2×2) P trimer 表面上の WZ サイトに In 原子が吸着した， $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面における In 原子の吸着サイトは等価な 3 か所（図中①，②および③）であり，WZ サイトに対応する．これらの吸着サイトにおける In の吸着エネルギーは -3.04 eV であり， $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ （成長条件 2 における In の気相の化学ポテンシャル）よりも 0.5 eV ほど低い値となっている．これらの吸着サイトにおいては，図中で吸着エネルギーが青色で示されていることからわかるように，In 原子が吸着して安定化する．この結果に基づいて作成した In 原子の吸着・脱離の境界を示す表面構造状態図を図 3.15 (a) に示す．この図から In 原子はナノワイヤの成長が行われる圧力下では約 750 の高温においてさえも安定に吸着することがわかる．また成長条件 1 および 2（図中 および ）において In 原子が吸着することに注意されたい．これは WZ サイトに In 原子が吸着したときの表面構造（ $\theta_{\text{In}} = 2/4$ ）がエレクトロンカウンティングモデルを満たしていることに起因している．一方， $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上における P 原子の吸着エネルギーは -0.96 eV であり， $\mu_{\text{gas(P)}}^{(2)}$ （成長条件 2 における P の気相の化学ポテンシャル）よりも 0.34 eV 高い．この結果を用いて作成した P 原子の吸着・脱離の境界を示す表面構造状態図を図 3.15 (b) に示す．この図から，ナノワイヤ作製における成長条件下では P 原子は非常に吸着しづらいことがわかる．In 原子と P 原子の吸着を比較すると， $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上においては明らかに In 原子の方が吸着しやすく，ここでは In 原子が優先的に吸着すると考えられる．

図 3.14 中の $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の結果は， $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上の吸着サイト 1 にさらに In 原子が吸着した表面構造と，等価な 2 か所の吸着サイト（図中①および②）を示したものである．ここでの吸着サイトは WZ サイトに対応している．これらの吸着サイトにおける吸着エネルギーは -2.56 eV であり，図中で吸着エネルギーが緑色で表示されていることからわかるように，この吸着エネルギーは $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ に近い値である．これはナノワイヤの作製が行われる成長条件下において，In 原子は吸着確率と脱離確率が等しい状態に近いことを意味する．この吸着エネルギーを用いて作成した，図 3.15 (c) の表面構造状態図を見ると，成長条件 2（図中 ）においては In 原子が吸着して安定化するが，成長条件 1（図中 ）においては平衡状態を考えると脱離してしまう．しかしながら，式 (2.39) から見積もられる吸着

確率は 15 % となり，成長条件 1 においても十分に成長が進行すると考えられる．一方， $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面上における P 原子の吸着エネルギーは -1.20 eV であり， $\mu_{\text{gas(P)}}^{(2)}$ よりも 0.1 eV 高い．この結果を用いて作成した図 3.15 (d) に示す P 原子の吸着・脱離の境界を示す表面構造状態図を見るとわかるように，ナノワイヤ作製における成長条件下ではやはり P 原子は吸着しづらい． $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面上においては，In および P 原子のどちらの原子が吸着してもその表面構造はエレクトロンカウンティングモデルを満たすことはないが，In 原子が吸着するとエレクトロンカウンティングモデルを満たすには電子が 1 個余り，P 原子が吸着すると電子が 3 個余る．これは，P 原子がもつ価電子数が In 原子のそれよりも多いことに起因し，P 原子が吸着した表面構造は電子が過剰に余る不安定な状態であることを示している．これらの結果から， $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面上においても In 原子が吸着すると考えられる．

図 3.14 中の $\theta_{\text{In}} = 3/4$ の結果は， $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面上の吸着サイト 1 にさらに In 原子が吸着した表面構造と，その表面上における P 原子の吸着サイト（図中①）を示したものである．P 原子の吸着サイトは P の格子サイトであり，その吸着エネルギー -2.84 は， $\mu_{\text{gas(P)}}^{(2)}$ よりも約 1.5 eV 低く，図中で吸着エネルギーが青色で示されていることからわかるように，P 原子は非常に安定に吸着する．また， $\theta_{\text{In}} = 3/4$ の表面上における In 原子の吸着エネルギーは -2.84 eV であり， $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ よりも 0.34 eV 低く，In 原子も吸着する可能性が高い．図 3.15 (e) および (f) は In および P 原子の吸着・脱離の境界を示す表面構造状態図を示したものである．ナノワイヤの成長が行われる圧力化において，In 原子は 700 まで吸着するのに対し（図 3.15 (e)），P 原子は全温度領域において吸着が認められる（図 3.15 (f)）．P 原子の吸着を詳細に検討すると 1480 まで安定に吸着することがわかった． $\theta_{\text{In}} = 3/4$ の表面上においては，明らかに In 原子よりも P 原子の方が吸着しやすく， $\theta_{\text{In}} = 3/4$ の表面構造になるとすぐに P 原子が吸着すると考えられる．これは P 原子の吸着によって，非常に安定な表面構造として知られる (2×2) In vacancy 表面が形成されるからである．

以上のことから， (2×2) P trimer 表面上の WZ サイトにいったん In 原子が吸着すると，次々に In 原子が WZ サイトへ吸着して成長が進行し，WZ 構造の (2×2) In vacancy 表面が形成され则认为られる．また，この成長過程では比較的成長が進行しにくいと考えられる高温・低 V/III 比の条件下（成長条件 1: 図 3.15 中の に対応）においても十分に成長が進行していくことが示唆される．

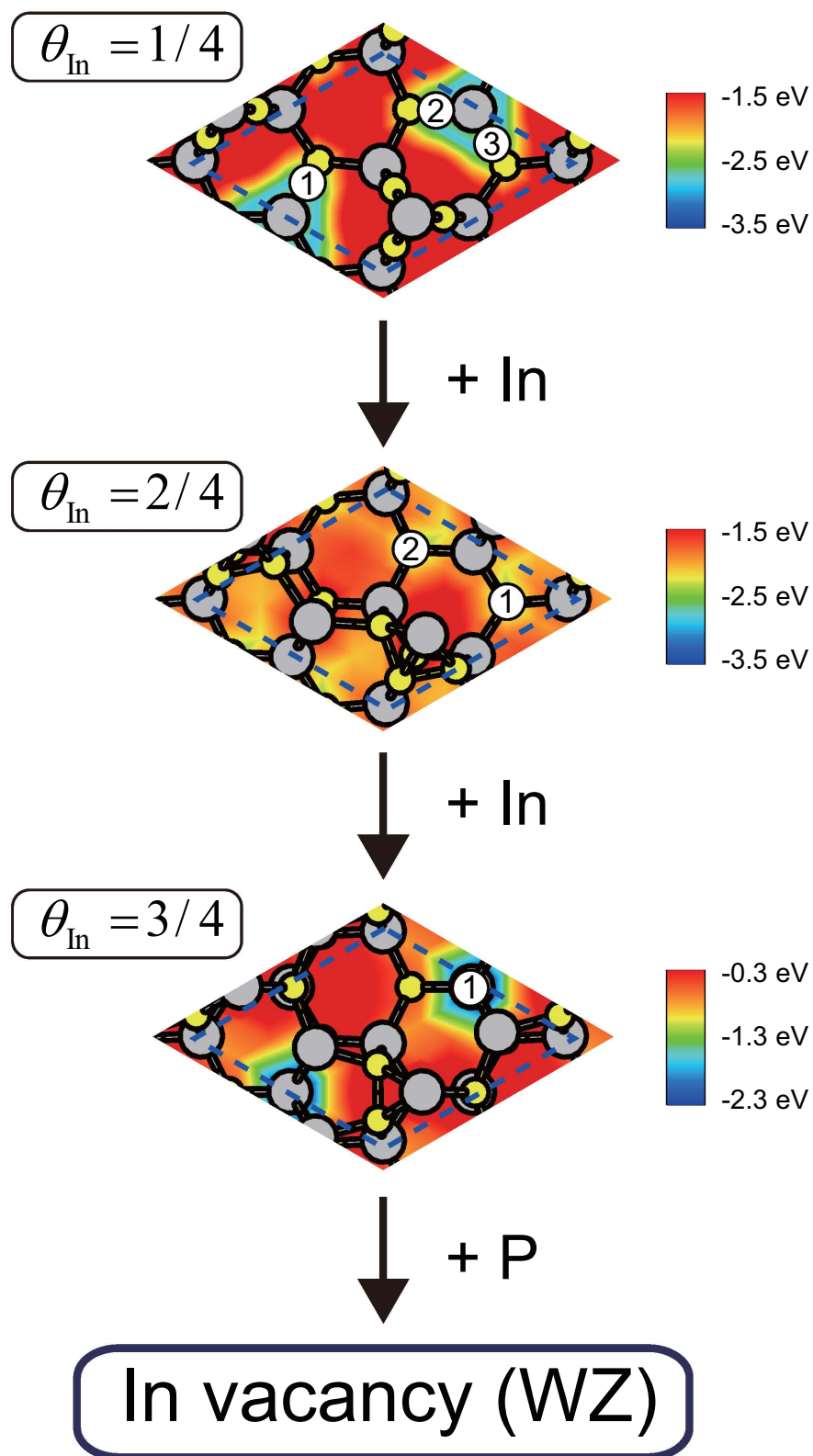


図 3.14: 成長過程 1 の原子吸着の様子．各表面構造とそこに吸着する原子の吸着サイトおよび吸着エネルギー等高線を表している．

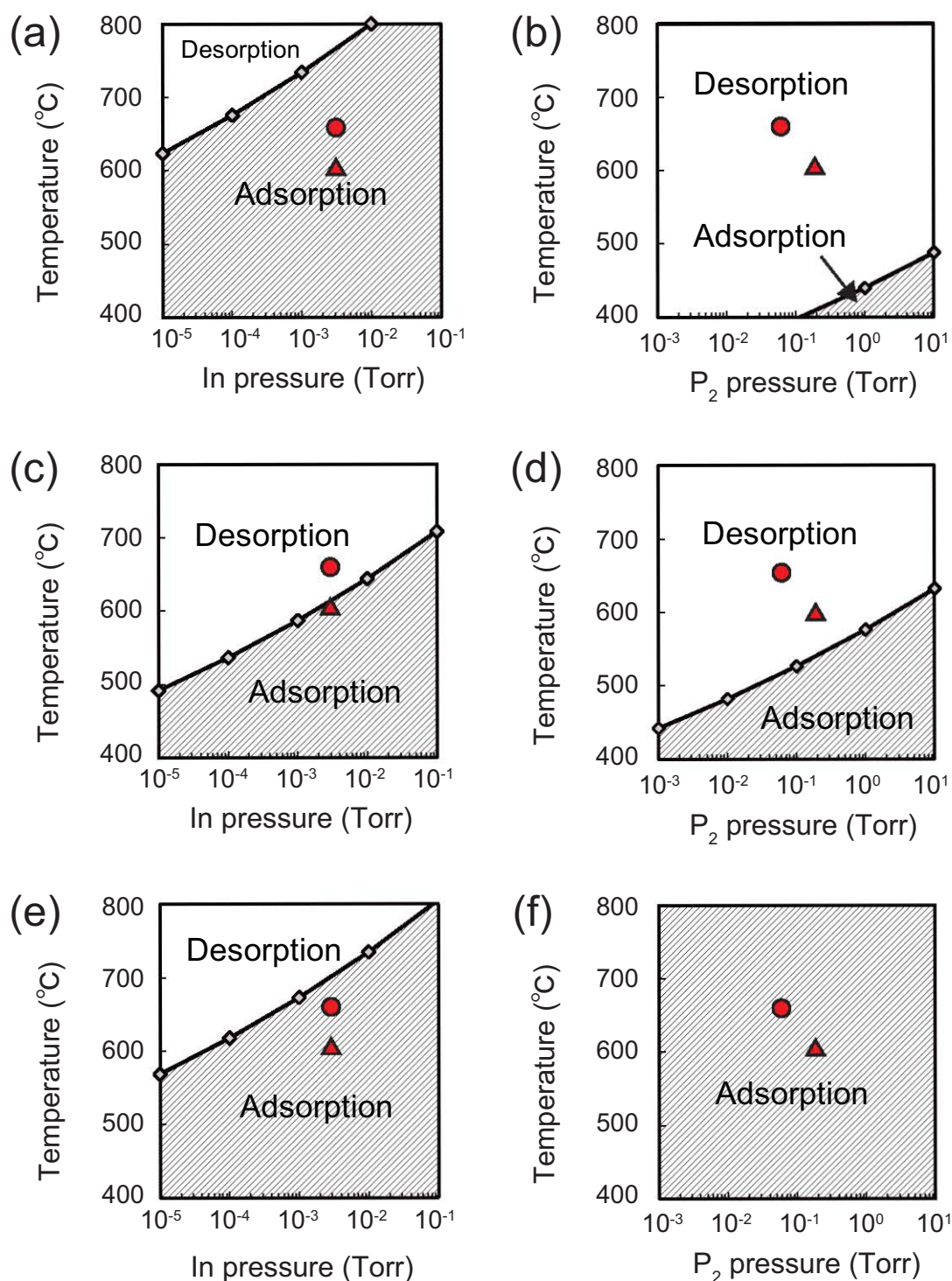


図 3.15: 成長過程 1 における $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上への (a) In および (b) P 原子の吸着, $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面上への (c) In および (d) P 原子の吸着, $\theta_{\text{In}} = 3/4$ の表面上への (e) In および (f) P 原子の吸着に関する表面構造状態図. 図中の赤色で示す および のマークはそれぞれ成長条件 1 および 2 を表している.

成長過程 2

図 3.16 は成長過程 2 の原子吸着の様子を示しており, $\theta_{\text{In}} = 1/4, 2/4$ および $3/4$ の表面構造とそこに吸着する原子の吸着サイトおよび吸着エネルギー等高線を表している. (2×2) P trimer 表面上の ZB サイトに In 原子が吸着した, $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上の In 原子の吸着サイトは 2 か所であり (図 3.16 上の①および②), どちらの吸着サイトも WZ サイトに対応する. 吸着サイト 1 における吸着エネルギーは -3.03 eV であり, $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ (成長条件 2 における In の気相の化学ポテンシャル) よりも 0.5 eV ほど低く安定に吸着する^{*2}. 一方, 吸着サイト 2 における吸着エネルギーは -2.43 eV であり, $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ よりも 0.07 eV 高く, 吸着サイト 1 に比べて吸着しづらい. これらの吸着エネルギーに基づいて作成した, In 原子の吸着・脱離の境界を表す表面構造状態図を図 3.17 に示す. 図 3.17 (a) から, 吸着サイト 1 においては In 原子はナノワイヤの作製が行われる圧力下では約 750 まで安定に吸着することがわかる. 一方, 図 3.17 (b) に示すように, 吸着サイト 2 においては 570 以上になると In 原子は脱離しやすい. 成長条件 1 および 2 (図中 および) において, In 原子は吸着サイト 1 では安定に吸着し, 吸着サイト 2 では吸着しづらいことがわかる. これは, 吸着サイト 1 に In 原子が吸着した表面構造 (図 3.16 中央) がエレクトロンカウンティングモデルを満たしているのに対し, 吸着サイト 2 に In 原子が吸着した表面構造は P trimer を形成する 3 つの P 原子のうち 2 つの P 原子が 5 配位となり, ボンド形成により多くの電子を必要とし, エレクトロンカウンティングモデルを満たすには電子が 2 個不足することとなり, 吸着サイト 1 と比較して不安定となるからである. 以上のことから, $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面においては, 吸着サイト 1 に優先的に In 原子が吸着すると考えられる. なお, この $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上に P 原子が吸着する成長過程は成長過程 3 として後に議論する.

図 3.16 中央に示す $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の結果は, $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上の吸着サイト 1 にさらに In 原子が吸着した表面構造であり, 図 3.16 中央左および右はそれぞれ In および P 原子の吸着サイトと吸着エネルギーを表している. In 原子の吸着サイトは等価な 2 か所であり (図 3.16 中央左の①および②), これらは ZB サイトにも WZ サイトにも対応しない, ちょうどその二つの中間のサイトである. P 原子の吸着サイトも等価な 2 か所であり (図 3.16 中央右の①および②), P の格子サイトから少しだけた場所に位置する. これら吸着サイトにおける In および P 原子の吸着エネルギーはそれぞれ -2.20 eV および -1.14 eV であった. 図中で吸着エネルギー

^{*2}図中の吸着エネルギーは番号で隠れているが局所的に青色で表されている.

が黄色で示されていることからわかるように，これらの吸着エネルギーは成長条件 2 における気相の化学ポテンシャル $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ および $\mu_{\text{gas(P)}}^{(2)}$ よりもそれぞれ 0.3 eV および 0.16 eV 高く，吸着しづらい．図 3.18 (a) および (b) はこれらの吸着エネルギーに基づいて作成した，In および P 原子の吸着・脱離の境界を表す表面構造状態図を示している．これらの図からわかるように，In 原子も P 原子もナノワイヤの成長が行われる圧力下においては，安定に吸着する領域は約 500 K 以下に限定され，通常実験が行われる 600~660 K の温度領域（図中 黄色 および 緑色）とは 100 K 以上の差が生じている．式 (2.39) から成長条件 2（図中 黄色）における吸着確率を見積もると，In および P 原子の吸着確率はそれぞれ 2 % および 9 % であり，非常に低い確率が得られた．これは，In および P 原子が吸着後の表面構造がエレクトロンカウンティングモデルを満たさないためである．吸着前の表面構造はエレクトロンカウンティングモデルを満たしており，そこに 3 個もしくは 5 個という奇数個の価電子をもつ In や P 原子が吸着すると，このモデルを満たさなくなるのも簡単に理解することができる．なぜならば，共有結合してボンドを形成するのに必要な電子数は 2 個であり，いくつボンドを形成しようが必要な電子数は偶数個となって，必ず電子の過不足が生じるからである．実際，In および P 原子が吸着した表面構造はどちらもエレクトロンカウンティングモデルを満たすには 1 個電子が過剰な状態である．

成長過程 1 における $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面構造（図 3.14 中央）と成長過程 2 における $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面構造（図 3.16 中央）を比べてみると，よく似た表面構造をしていることがわかる．ともにエレクトロンカウンティングモデルを満たしており，二つの表面構造の全エネルギーを直接比較すると，エネルギー差はユニットセル当たり -0.05 eV と非常に小さい．これら二つの表面構造の違いは，P trimer の中心近くに吸着している In 原子の位置が WZ サイトにあるか ZB サイトにあるかであり，エネルギー差および吸着 In 原子の位置の差が小さいことから，この二つの表面構造間の遷移に対するエネルギー障壁も小さく，600 K 以上の温度領域においては簡単に遷移することが予想される．仮に障壁が 0.1 eV だとしても，600 K における遷移確率は 26 % にもなる（式 (2.40) を参考）．

以上の結果から，成長過程 2 を経て結晶成長が進行する可能性はわずか数 % であり，成長過程 1 に比べると非常に低く，成長過程 2 から成長過程 1 へと遷移する可能性の方が高い．ゆえに， $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上へ In 原子が吸着すると，最終的に成長過程 1 に移行し，WZ 構造の (2×2) In vacancy 表面を形成すると考えられる．

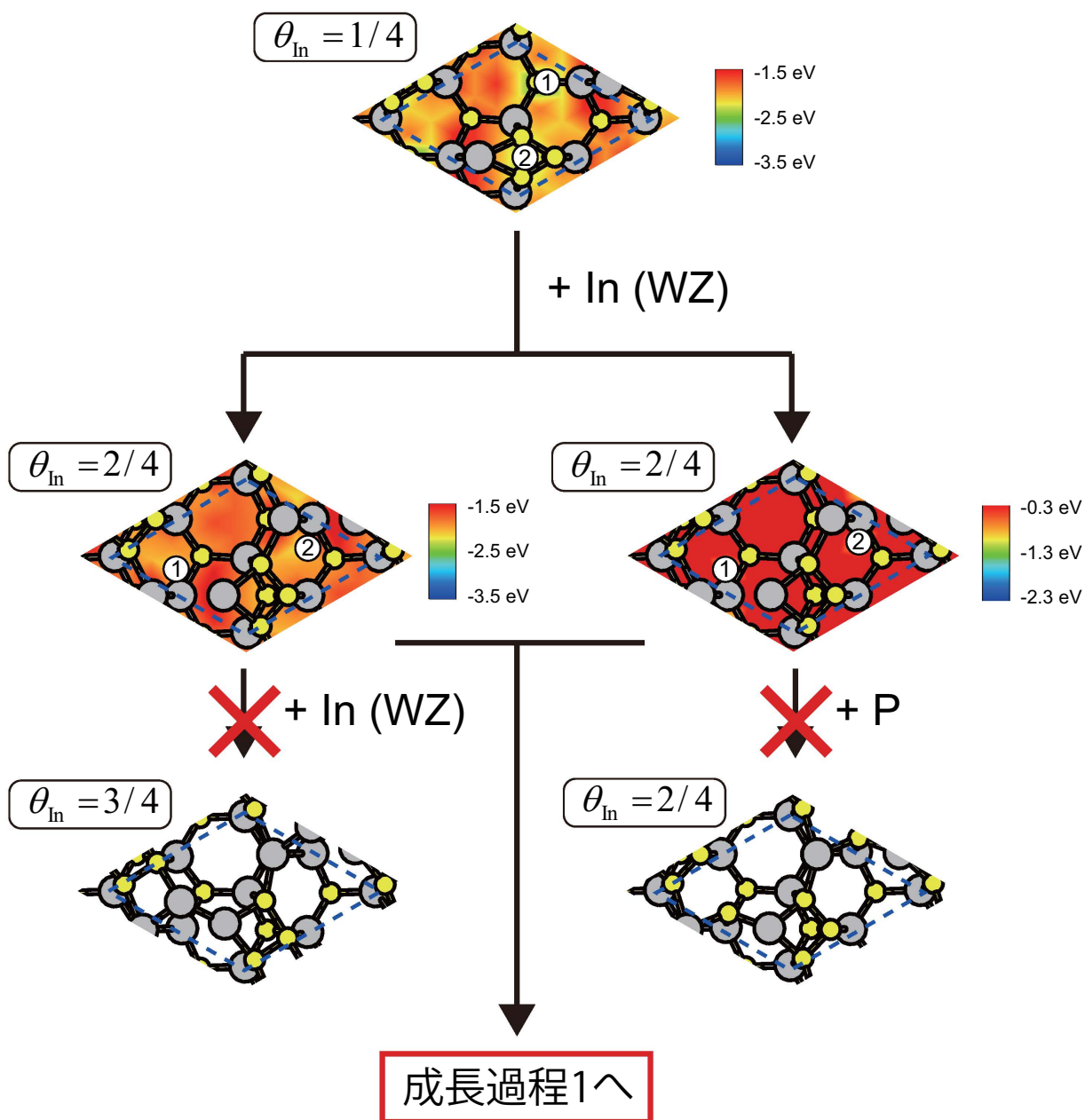


図 3.16: 成長過程 2 の原子の吸着の様子．各表面構造とそこに吸着する原子の吸着サイトおよび吸着エネルギー等高線を表している．中央左と中央右の $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面構造は同一なものであるが中央左の図は In 原子の，中央右の図は P 原子の吸着エネルギー等高線図を表している． $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面上には In 原子も P 原子も吸着する確率が低く，最終的には成長過程 1 へ移行する．

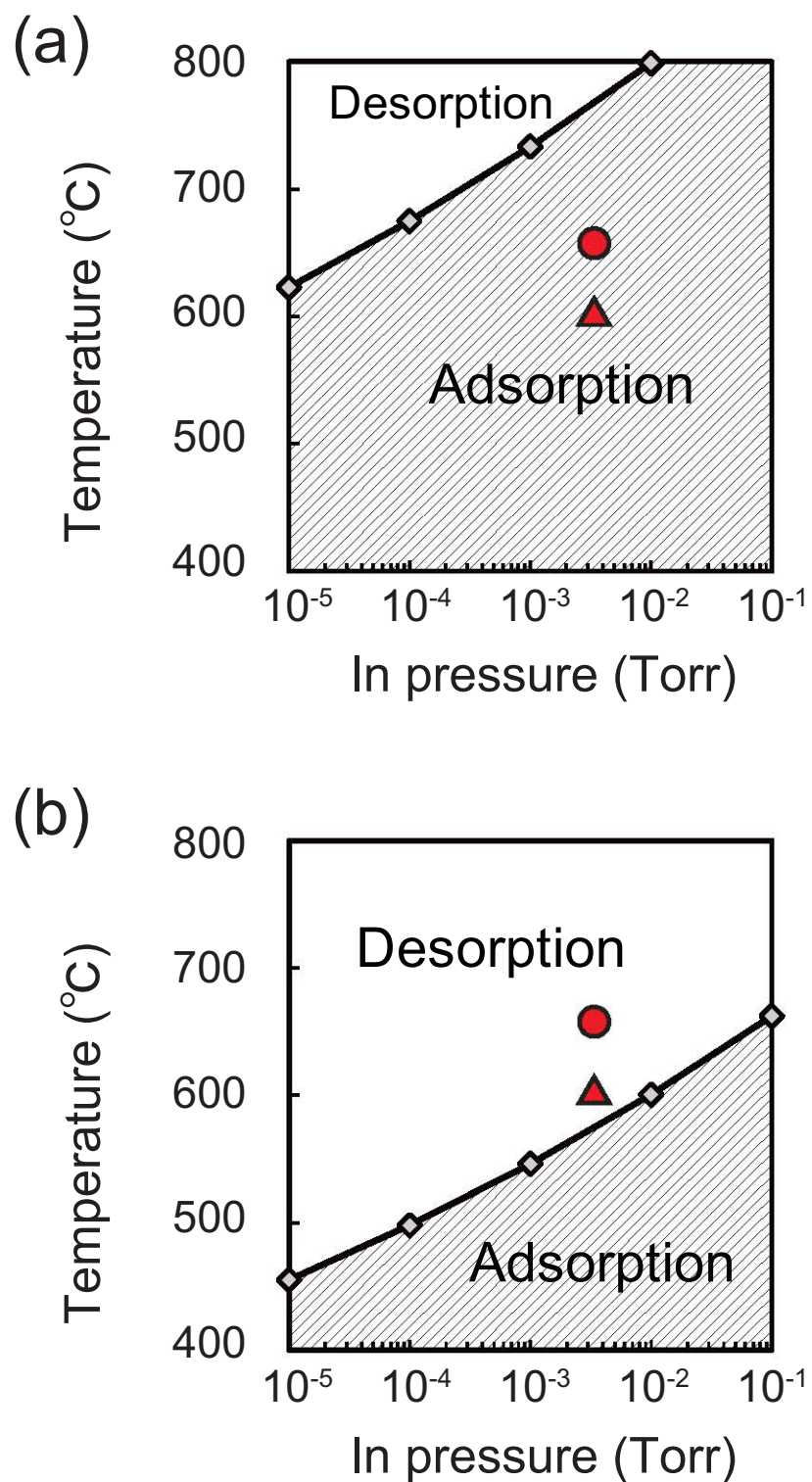


図 3.17: 成長過程 2 における $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上の (a) 吸着サイト 1 および (b) 2 における In 原子の吸着に関する表面構造状態図．図中の赤色で示す \circ および \triangle のマークはそれぞれ成長条件 1 および 2 を表している．

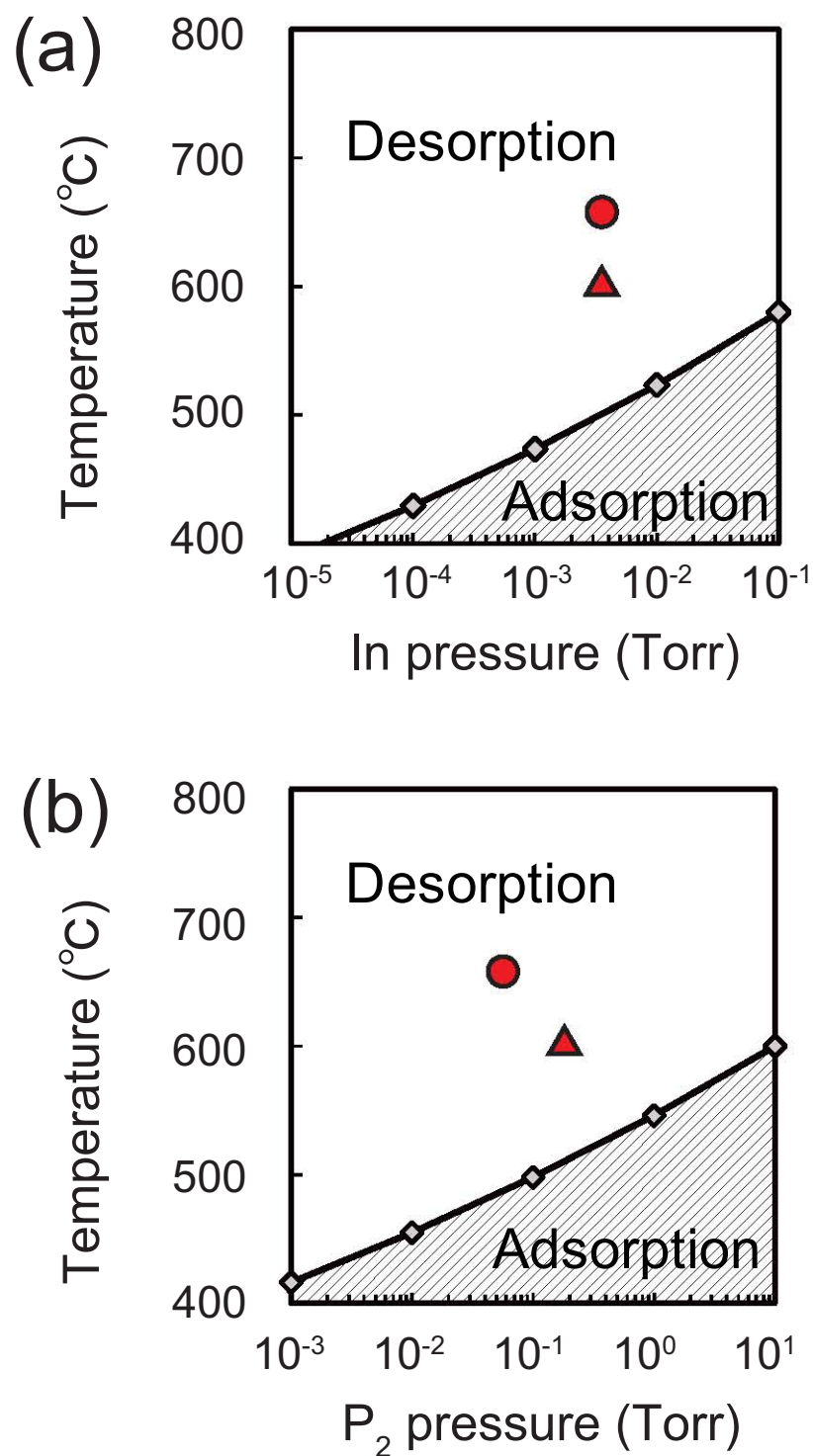


図 3.18: 成長過程 2 における $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面上への (a) In および (b) P 原子の吸着に関する表面構造状態図．図中の赤色で示す および のマークはそれぞれ成長条件 1 および 2 を表している．

成長過程 3

成長過程 3 は、まず $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上に P 原子が吸着する成長過程である。図 3.19 は成長過程 3 における原子の吸着の様子を示したものであり、その成長過程において現れる表面構造とそこに吸着する原子の吸着サイトおよび吸着エネルギー等高線を表している。(2 × 2) P trimer 表面上の ZB サイトに In 原子が吸着した、 $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面における P 原子の吸着サイトは等価な 2 か所であり(図 3.19 上の①および②)、P の格子サイト付近に位置する。この吸着サイトにおける吸着エネルギーは -1.32 eV である。図 3.20 にこの吸着エネルギーを用いて作成した、P 原子の吸着・脱離の境界を表す表面構造状態図を示す。この図から、平衡状態では成長条件 1 (図中) において P 原子は吸着しないことがわかる。これは P 原子の吸着エネルギーが成長条件 1 における気相の化学ポテンシャル $\mu_{\text{gas(P)}}^{(1)}$ よりも 0.12 eV 高くなるからである。一方、成長条件 2 (図中) の場合は P 原子が安定して吸着する。これは P 原子の吸着エネルギー成長条件 2 における気相の化学ポテンシャル $\mu_{\text{gas(P)}}^{(2)}$ よりも 0.03 eV 低いためである。成長過程 1 における $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上に P 原子が吸着しないこととは対照的に、成長過程 3 におけるこの表面上では P 原子は比較的吸着しやすいと言える。これは P 原子が吸着した表面構造(図 3.19 中央)がエレクトロンカウンティングモデルを満たすことに起因する。図 3.20 からわかるように、ナノワイヤの作製において、P 原子の吸着・脱離の境界線をちょうど横切るように成長条件を変化させていることにも注意されたい。この結果から、成長条件 1 (図 3.20 の) のように高温・低 V/III 比においては、P 原子が吸着しづらいために成長過程 3 を経て成長が進行する可能性は低い。反対に、成長条件 2 (図 3.20 の) のように低温・高 V/III 比においては、P 原子が吸着しやすいために成長過程 3 を経て成長が進行する可能性が高くなる。

図 3.19 中央に示す結果は、 $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上の吸着サイト 2 (図 3.19 上) に P 原子が吸着した表面構造と、そこに吸着する In 原子の吸着サイト(図 3.19 中央の①、②および③)および吸着エネルギーを示したものである。In 原子の吸着サイトは 3 か所であり、図 3.19 中央に示すように吸着サイト 1 は WZ サイトに、吸着サイト 2 および 3 は ZB サイトに対応する。吸着サイト 1、2 および 3 の吸着エネルギーはそれぞれ -2.57 eV、 -2.55 eV および -2.27 eV であり、図中で緑色で表されていることからわかるように、吸着サイト 1 および 2 の吸着エネルギーは $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ (成長条件 2 における In の気相の化学ポテンシャル) よりもそれぞれ 0.06 および 0.04 eV 低く、比較的吸着しやすい。一方、吸着サイト 3 の吸着エネルギーは図中

で黄色で示されており， $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ よりも 0.44 eV 高く，他のサイトに比べると吸着しづらいことがわかる．図 3.21 (a) (b) および (c) はそれぞれ吸着サイト 1, 2 および 3 における吸着エネルギーに基づいて作成した，In 原子の吸着・脱離の境界を表す表面構造状態図である．図 3.21 (a) および (b) を見るとわかるように，吸着サイト 1 と 2 の吸着エネルギー差が小さいため，これらのサイトにおける In 原子の吸着する温度領域の違いは無視できるほどであり，ともに成長条件 2 (図中) では安定に In 原子が吸着し，成長条件 1 (図中) では吸着しづらい．この成長過程は先に P 原子が吸着することを前提としており，P 原子が吸着するような低温・高 V/III 比 (例えば成長条件 2) においては In 原子も安定に吸着すると考えられる．一方，図 3.21 (c) に示すように，ナノワイヤの成長が行われる圧力下では，吸着サイト 3 において In 原子が安定に吸着する領域は約 520 K 以下である．吸着サイト 1 および 2 に比べて吸着サイト 3 に In 原子が吸着しにくいのは，吸着サイト 1 および 2 に In 原子が吸着した表面構造がエレクトロンカウンティングモデルを満たすには電子が 1 個過剰な状態にあるのに対して，吸着サイト 3 に In 原子が吸着した表面構造がエレクトロンカウンティングモデルを満たすには電子が 3 個過剰な状態であり，過剰電子数が多くなるため不安定になるからである．したがって，ここでは吸着サイト 1 または 2 に優先的に In 原子が吸着する．また，吸着サイト 1 および 2 における吸着エネルギー差が非常に小さいことから，In 原子が WZ サイトおよび ZB サイトに吸着する確率はどちらも同程度の確率であると考えられる．

この成長過程は In 原子の吸着サイトによって，二通りの過程に分岐する．In 原子が WZ サイト (図 3.19 中央の①) および ZB サイト (図 3.19 中央の②) に吸着した表面構造とそこに吸着する In 原子の吸着サイトおよび吸着エネルギーをそれぞれ図 3.19 下の左および右に示す．WZ および ZB サイトに In 原子が吸着した後の $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面上 (図 3.19 下の左および右) における In 原子の吸着サイトはどちらも 1 カ所であり，それぞれ WZ サイトおよび ZB サイトに対応する．吸着エネルギーはそれぞれ -4.50 eV および -4.45 eV であり，図中で青色で表されていることからわかるように，どちらも In 原子の吸着エネルギーとしては非常に低い値であり，安定に吸着する．図 3.22 はこれらの吸着エネルギーを用いて作成した，In 原子の吸着・脱離の境界を示したものである．どちらの表面上でも In 原子は全温度領域において安定に吸着が認められる．さらに詳細に検討すると，どちらの表面上においても In 原子は約 1200 K まで安定に吸着することがわかった．こ

のように In 原子が容易に吸着するのは，In 原子吸着によって非常に安定として知られる (2×2) In vacancy 表面が形成されるからである．

この成長過程は， (2×2) P trimer 表面に In 原子が ZB サイトに吸着している表面構造（図 3.19 上）から始まるが，この吸着 In 原子は P 原子が吸着することによって WZ サイトと ZB サイトの中間位置に移動し（図 3.19 中央），さらに In 原子が吸着する際に WZ サイトに吸着すると先に吸着していた In 原子も WZ サイトへ移動し，WZ 構造の (2×2) In vacancy 表面が形成される．一方，In 原子が吸着する際に ZB サイトに吸着すると先に吸着していた In 原子が ZB サイトへ移動し，ZB 構造の (2×2) In vacancy 表面が形成されることになる．P 原子吸着後の表面において，In 原子が WZ サイトに吸着する確率と ZB サイトに吸着する確率がほぼ等しいことから，ナノワイヤの成長においてこの過程を経た場合，WZ 構造および ZB 構造に対応する積層が 50 % ずつの割合で出現することが予想される．

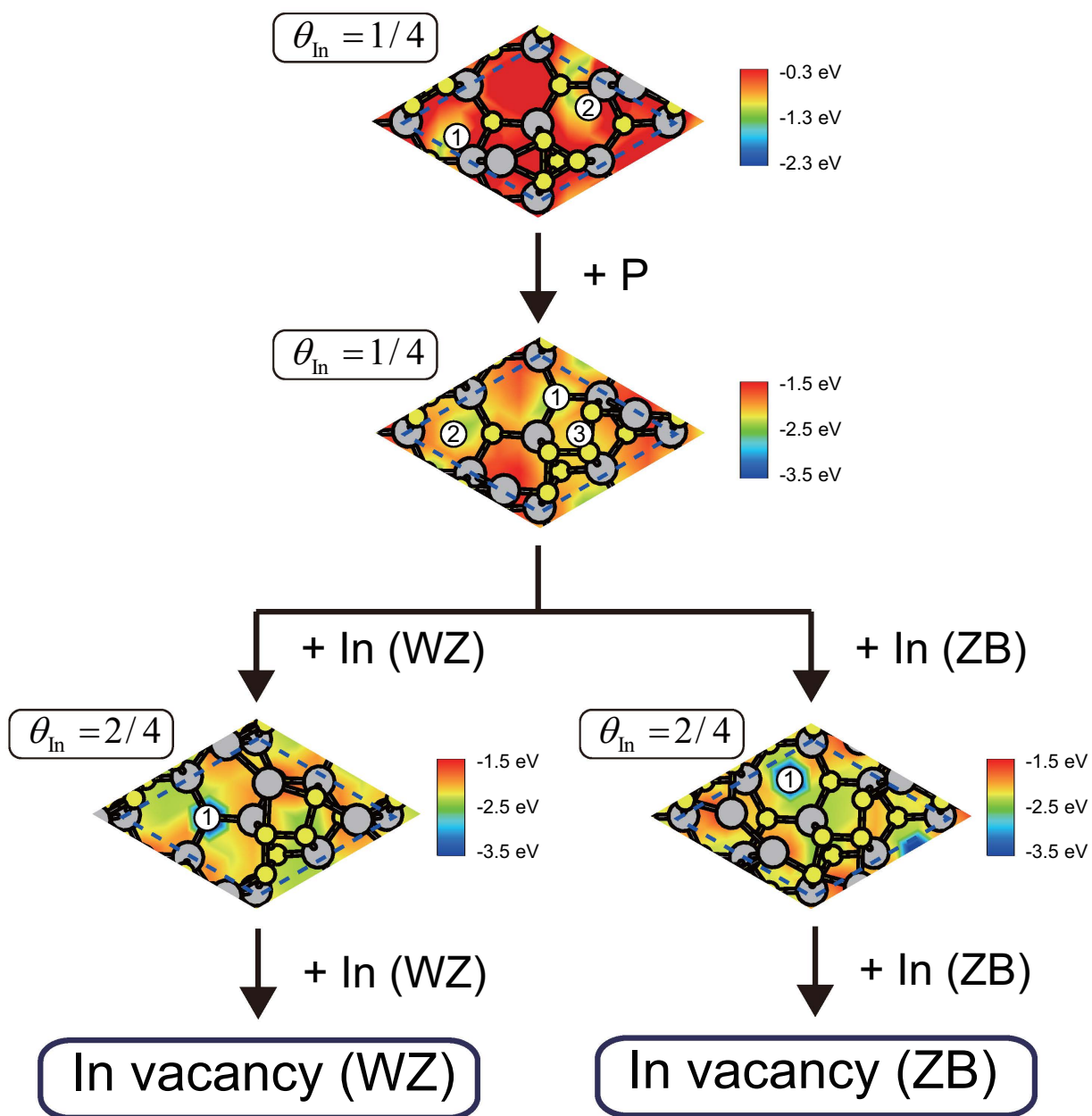


図 3.19: 成長過程 3 の原子の吸着の様子．成長過程 3 では P 原子が吸着後，さらに二通りの過程に分かれる．

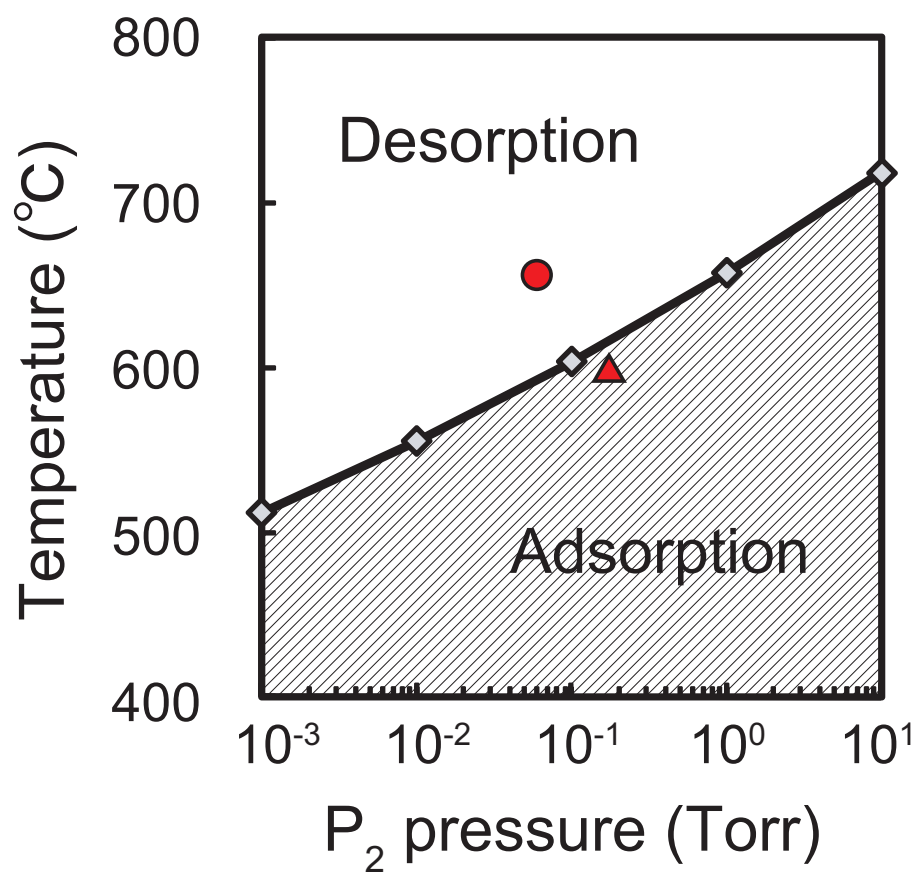


図 3.20: 成長過程 3 における $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上への P 原子の吸着に関する表面構造状態図．図中の赤色で示す および のマークはそれぞれ成長条件 1 および 2 を表している．

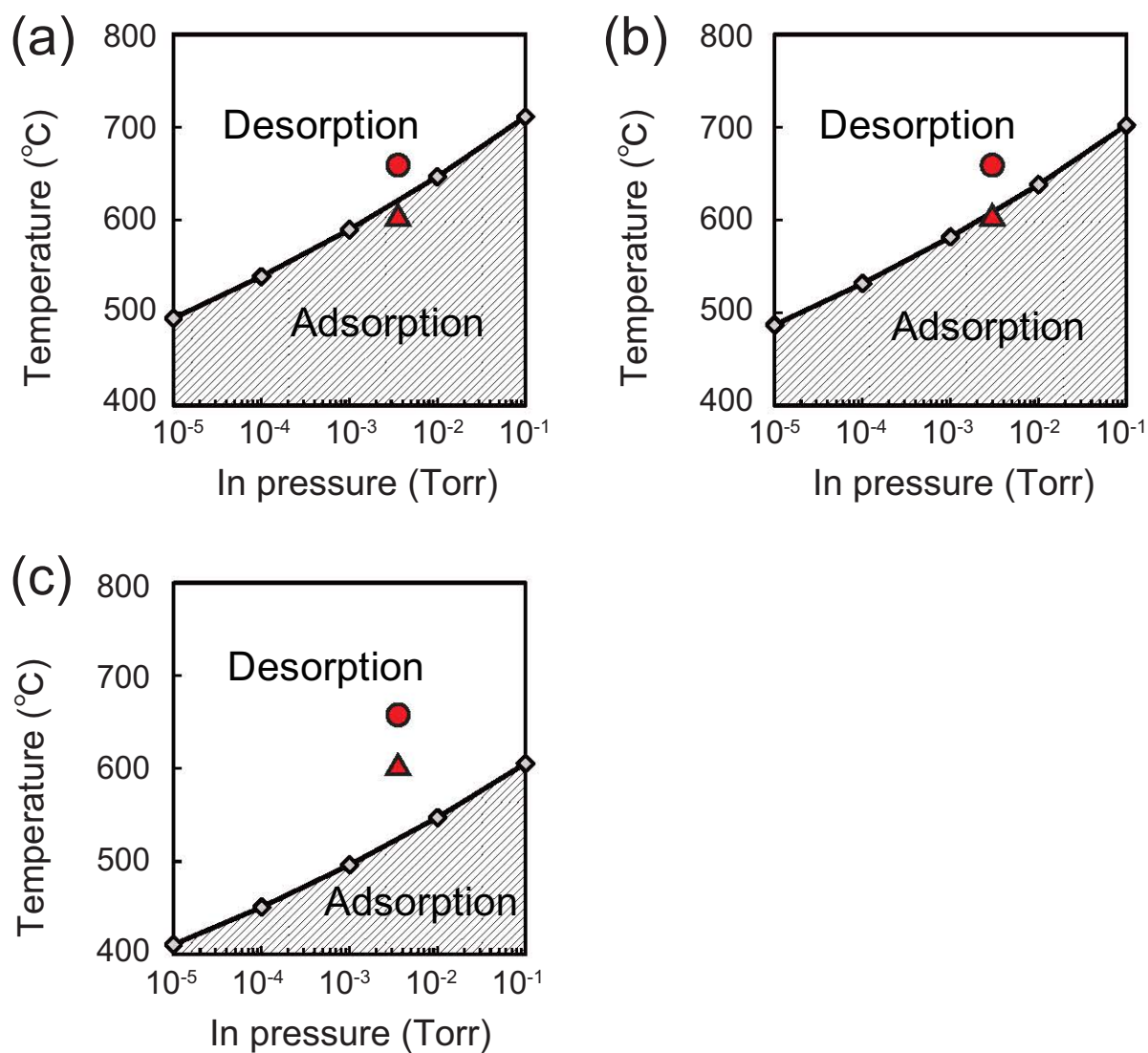


図 3.21: 成長過程 3 における P 原子吸着後の表面上への (a) 吸着サイト 1 (b) 吸着サイト 2 および (c) 吸着サイト 3 における In 原子の吸着に関する表面構造状態図．図中の赤色で示す \circ および \triangle のマークはそれぞれ成長条件 1 および 2 を表している．

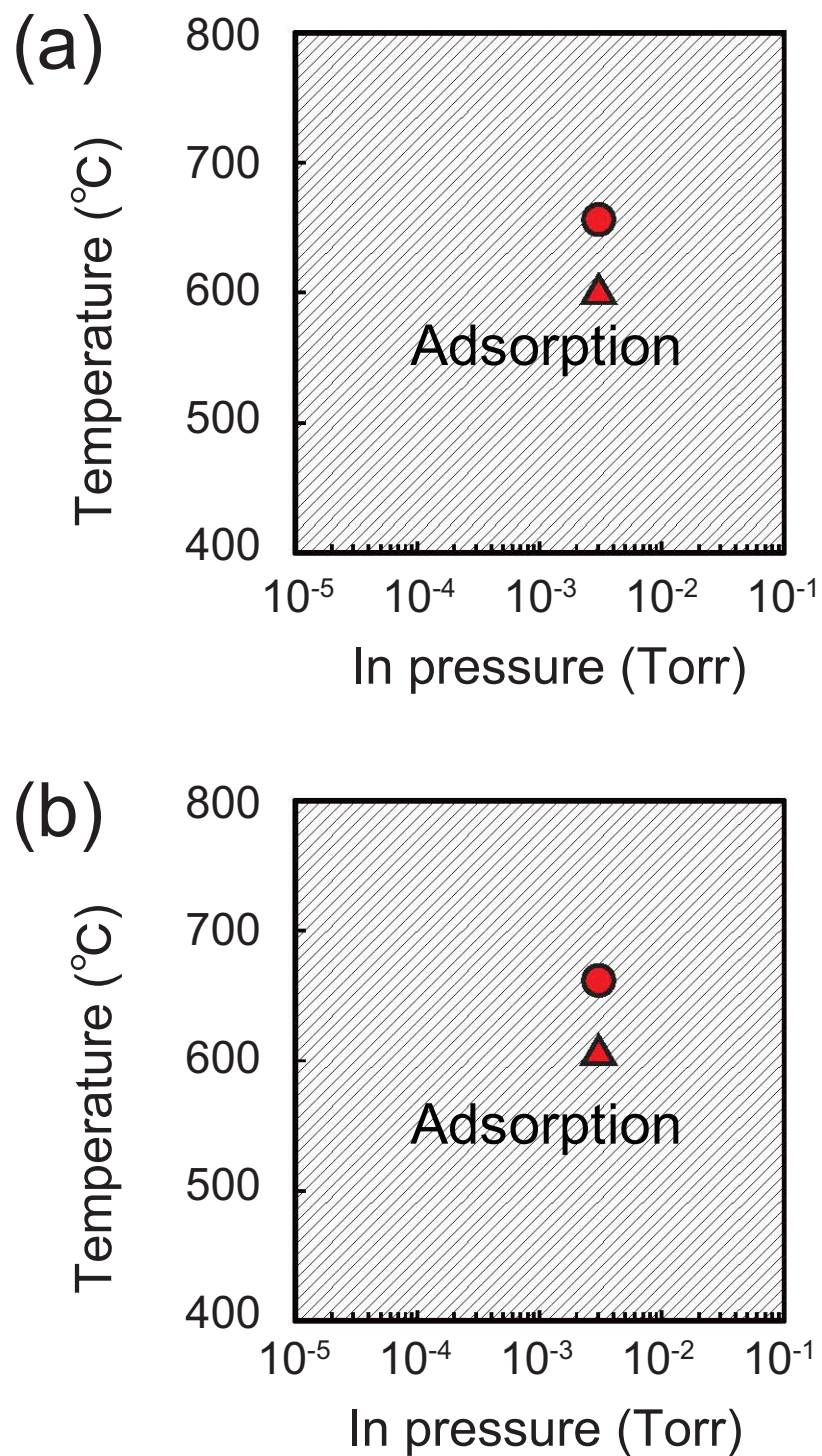


図 3.22: 成長過程 3 における (a) WZ および (b) ZB サイトに In 原子が吸着した後の $\theta_{\text{In}} = 2/4$ の表面上における In 原子の吸着に関する表面構造状態図．図中の赤色で示すおよびのマークはそれぞれ成長条件 1 および 2 を表している．

InP(111)A 面の結晶構造

本節でのこれまでの結果をまとめると，成長過程 2 は最終的に成長過程 1 に移行するので，成長過程 1 および 3 が最も実現可能性の高い成長過程だと考えられる．成長過程 1 は (2×2) P trimer 表面上に In 原子が $\theta_{\text{In}} = 3/4$ まで吸着し，その表面に P 原子が吸着する過程であり，WZ 構造の (2×2) In vacancy 表面が形成される．また，この成長過程においては比較的高温・低 V/III 比の条件である成長条件 1 においても十分に成長が進行すると考えられる．一方，成長過程 3 においては， $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上に P 原子が吸着し，その表面上に In 原子が WZ サイトに吸着すると WZ 構造の，ZB サイトに吸着すると ZB 構造の (2×2) In vacancy 表面が形成される．計算から予想される WZ 構造および ZB 構造の (2×2) In vacancy 表面が形成される確率はどちらも 50 % である．この成長過程においては，P 原子が成長条件 1（高温・低 V/III 比）では吸着しづらく，成長条件 2（低温・高 V/III 比）では安定に吸着する．

以上の結果から，成長条件 1 のような高温・低 V/III 比においてナノワイヤを成長させると， $\theta_{\text{In}} = 3/4$ まで P 原子が吸着せず，成長過程 1 を経て成長が進行し，WZ 構造をもつナノワイヤが形成され则认为られる．これは実際に成長条件 1 において作製されたナノワイヤの結晶構造が WZ 構造であるという実験結果 [29] とよく一致している．一方，成長条件 2 のような低温・高 V/III 比においてナノワイヤを成長させると， $\theta_{\text{In}} = 1/4$ で P 原子が吸着することによって成長過程 3 を経て成長が進行し，WZ 構造と ZB 構造が同程度の割合で混在した構造（回転双晶混入）をもつナノワイヤが形成され则认为られる．実際に成長条件 2 において作製されたナノワイヤの TEM 像によれば，WZ 構造と ZB 構造が同程度の割合で混在し，回転双晶が混入していることが確認されており [29]，この実験結果は本計算から予想されるナノワイヤの結晶構造とよく一致している．

$\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面において P 原子が吸着しなければ InP ナノワイヤは WZ 構造をもち，P 原子が吸着すると回転双晶が混入する．この本計算から導かれた結果は，P 原子の吸着が InP ナノワイヤの結晶構造を決定する要因であることを示している．

最後に，本節における計算について補足しておく． (2×2) P trimer 表面から (2×2) In vacancy 表面までの成長過程を検討する際，原子が一つ吸着したらその表面構造を新たな始状態として保存したまま，次の原子の吸着を検討するという手順を踏んでいる．二つの原子が吸着する表面を考える場合，より詳細な検討を

行うためには、一つ目の吸着原子の位置を固定せずに二つの原子の吸着位置を変えながら安定な表面を探索すべきである（計算時間が膨大になってしまうが）。しかしながら、本計算によって得られた、 (2×2) P trimer 表面上に二つの原子が吸着している表面構造は、どの表面もエレクトロンカウンティングモデルを満たし、ナノワイヤの作製が行われる成長条件下においても非常に安定である。したがって、これらの表面構造が形成されれば、 (2×2) P trimer 表面や (2×2) In vacancy 表面のように安定化した表面構造として保存しても差し支えはないと考えられる。仮に、一つ目の吸着原子の位置を固定せずに二つの原子の吸着位置を変えながら安定な表面を探索したとしても、安定な表面として得られる表面構造は結局のところ同じものになる可能性がかなり高いであろう。

3.4 結晶構造に対する表面の影響

これまでの理論的研究 [55–60] では、III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおいて小径の場合は WZ 構造が安定になるということが示されている。これは ZB 構造に比べて WZ 構造の方が側面における原子のダングリングボンドの数が少ないこと、側面における表面エネルギーが低く表面形成における相対的なエネルギー利得が大きいことから、小径の場合は側面の影響が顕著になり、WZ 構造が安定化されるからである。しかしながら、これらは単にナノワイヤの系全体のエネルギーを比較した結果であり、ナノワイヤ成長面上での成長過程と構造安定性の関係については明らかにされていない。したがって、表面（側面）の影響を考慮した成長面における原子の吸着を検討する必要があると考えられる。

前節では、側面の影響が無視できるような、ナノワイヤの側面から離れた成長面の中央部での結晶核形成を想定して、成長過程を明らかにしてきた。本節では、図 3.1 (a) に示したように、ナノワイヤの成長面において、側面付近に結晶核が形成される場合を想定して、構造安定性に対する側面の影響を検討する。

3.4.1 計算モデルおよび手順

選択成長によって作製される InP ナノワイヤにおいて、回転双晶が混入する低温・高 V/III 比の成長条件（成長条件 2: $T = 600$, $r_{V/III} = 55$ ）では、ナノワイヤの側面は $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$ で構成されていることが報告されている [29]。そこで本

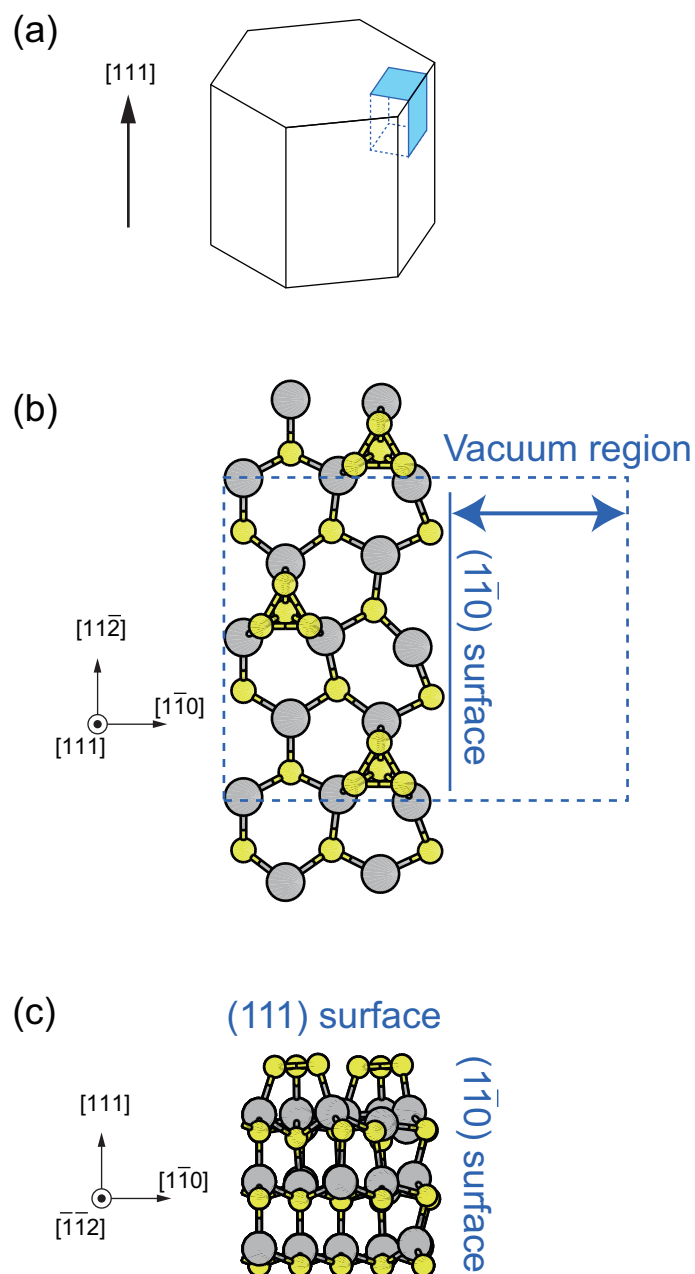


図 3.23: InP(111)A- $\{1\bar{1}0\}$ 複合ファセットの (a) 模式図 (b) 上面図および (c) 側面図 . 上面図における青色の破線は本計算で用いるユニットセルを表す . (111)A 面では (2×2) P trimer 表面構造を , $(1\bar{1}0)$ 面では安定な表面である (1×1) 構造を仮定している . 大きい灰色の原子は In 原子 , 小さい黄色の原子は P 原子を表す .

研究では側面付近における結晶核形成を想定し，側面が $(1\bar{1}0)$ 面で構成される，図 3.23 に示す $\text{InP}(111)\text{A}-(1\bar{1}0)$ 複合ファセットを計算モデルとして用いる． $(111)\text{A}$ 面としては，3.2 節で明らかにした，P-rich 条件下で安定な (2×2) P trimer 表面構造を採用する．また， $(1\bar{1}0)$ 面としては，エレクトロンカウンティングを満たす無極性面である (1×1) 構造を採用する．計算においては，図 3.23 (b) 中に破線で示すユニットセルを用い， $[111]$ 方向に 7 原子層と 12\AA の真空層， $[1\bar{1}0]$ 方向に 5 原子層と 10\AA の真空層からなるスラブモデルを用る．第一原理計算において，ブリルアンゾーンの k 点サンプリングは Γ 点のみで行い，構造最適化においては， $[111]$ 方向に関して，擬水素終端させた側から 2 層まではバルクにおける理想状態として固定し， $[1\bar{1}0]$ 方向に関して擬水素終端側の 1 層を固定して，それ以外の層では自由に緩和させる．

3.4.2 ナノワイヤ側面付近における成長面上の原子の吸着

図 3.24 は $(111)\text{A}-(2 \times 2)$ P trimer 表面上における In 原子の ZB サイトと WZ サイトを示したものである．本節では，成長初期過程として表面に現れると考えられる ZB 構造および WZ 構造をもつ表面構造の吸着エネルギーを比較し，構造安定性を簡潔に検討する．本計算で用いる ZB 構造および WZ 構造をもつ表面構造を図 3.25 (a) および (b) にそれぞれ示す．図を見るとわかるように，これらの表面構造は吸着する P 原子（図中橙色）を囲むように In 原子が結合している構造である．これは比較的脱離しやすい V 族原子を安定化させるためである．このような表面構造は，第一原理計算によって， $\text{GaAs}(111)\text{A}$ 面の成長初期過程において V 族原子の脱離を阻止するための最も安定な表面構造として提案されており [89]，本研究においてもこれを採用した． $\text{InP}(111)\text{A}$ 面における臨界核サイズに対応する原子数が 6 個と見積もられており [57]，吸着原子数に一致していることも，これらの表面構造を採用した理由の一つである．

第一原理計算によって得られた，ZB 構造（図 3.25 (a)）と WZ 構造（図 3.25 (b)）の吸着エネルギーを比較すると，WZ 構造の方が 0.46 eV 低く安定であることがわかった．これは図 3.26 に示すように，ZB 構造では表面に 2 配位の In 原子が存在するのに対して，WZ 構造では In 原子の直下にダングリングボンドを持つ P 原子が存在し，この P 原子と結合することで表面の In 原子は 3 配位となり安定化することに起因している．3.2 節で述べたように，ZB 構造および WZ 構造においては， sp^3 混成軌道のもつ強い方向性によって 4 配位の正四面体構造が安定となるため，

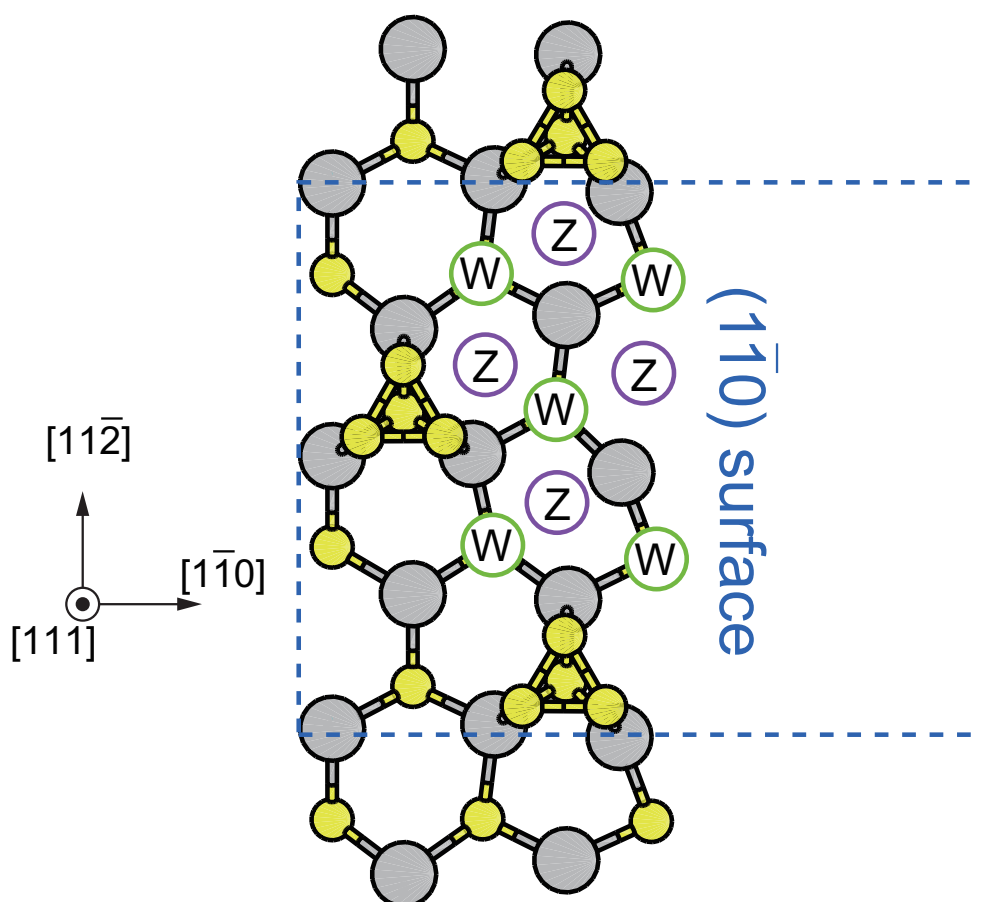


図 3.24: 本計算モデルにおける P trimer 表面上の In 原子の格子サイト．記号 Z および W はそれぞれ ZB サイトおよび WZ サイトに対応する．

配位数は 4 配位に近いほどエネルギーは低くなる．特に図 3.3 に示したように，In 原子のダングリングボンドのエネルギーは高く，2 配位の In が存在するとその表面構造は不安定となる．

図 3.27 にこれらの吸着エネルギーに基づいて作成した温度および P 圧を関数とした表面構造状態図を示す．In 圧は実際にナノワイヤの作製が行われる値 (3.3×10^{-3} Torr) を用いた．ZB 構造の場合 (図 3.27 (a)) と WZ 構造の場合 (図 3.27 (b)) の吸着領域を比較するとわかるように，WZ 構造の方が温度にして 20 ほど広くなっており，ZB 構造よりも形成されやすいことが確認できる．

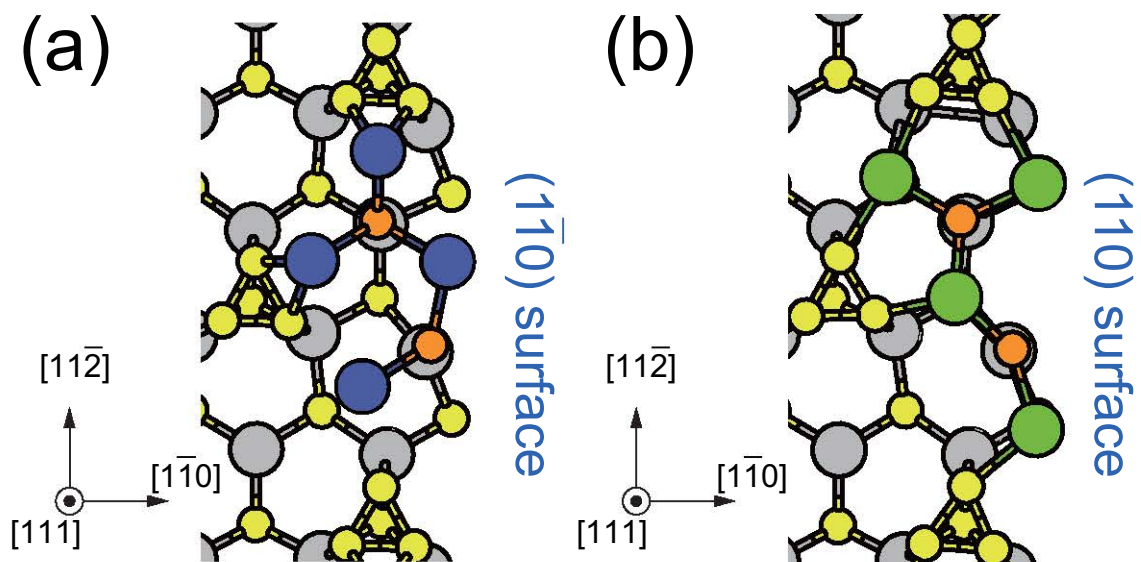


図 3.25: ナノワイヤ成長面の側面付近における (a) ZB サイトおよび (b) WZ サイトに In 原子が吸着した表面構造．橙色の原子は吸着した P 原子を表し，紫色および緑色の原子は ZB 構造および WZ 構造の格子位置に吸着した In 原子をそれぞれ表す．

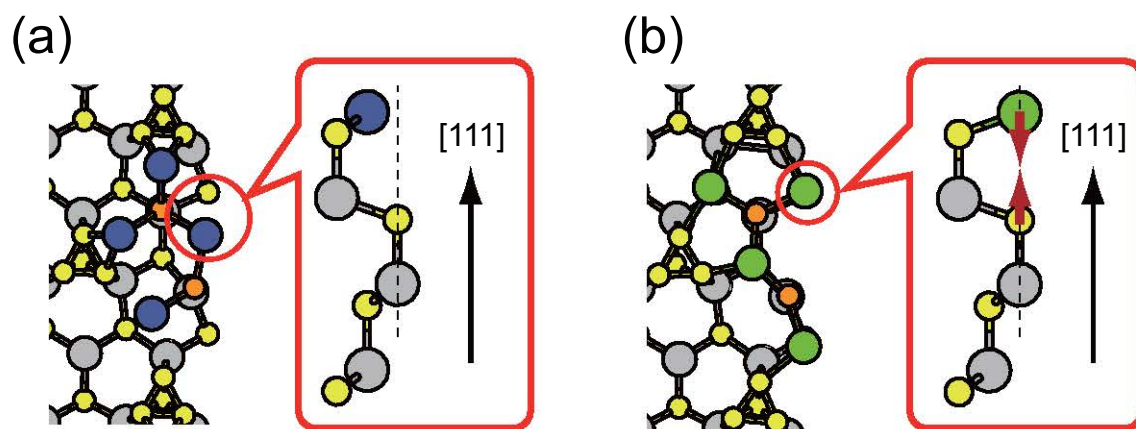


図 3.26: ナノワイヤ成長面の側面付近における (a) ZB サイトおよび (b) WZ サイトに In 原子が吸着した表面構造における側面の原子の結合に関する考察を示した図．ZB 構造では 2 配位の In 原子が存在するが，WZ 構造では側面部の 3 配位の P 原子とボンドを作り 3 配位となることで ZB 構造に比べて安定化する．

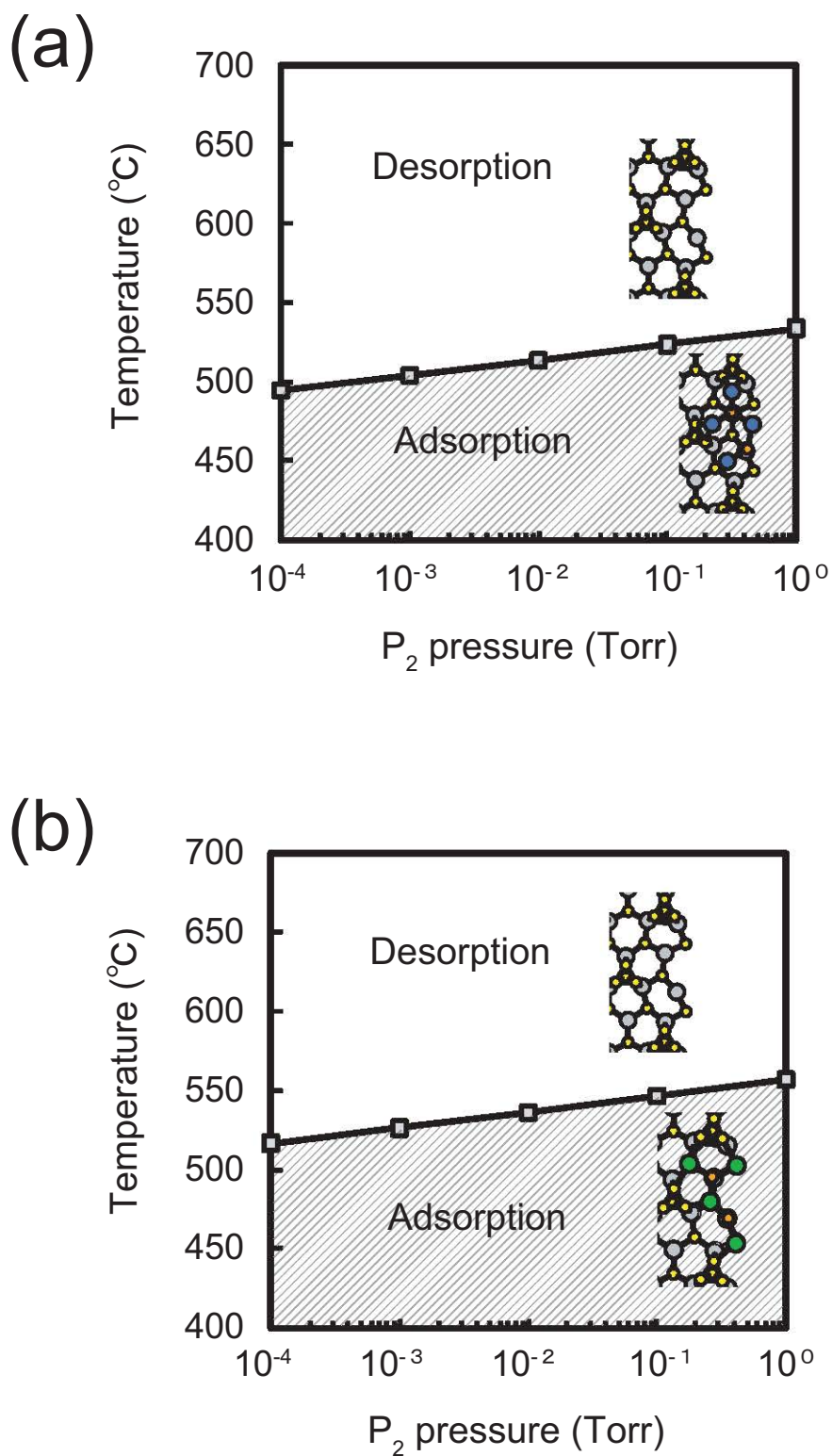


図 3.27: ナノワイヤ成長面の側面付近における (a) ZB サイトおよび (b) WZ サイトに In 原子が吸着した表面構造の温度と P_2 圧を関数とした表面構造状態図．In 圧は実験が行われている 3.3×10^{-3} Torr の値を用いている．

以上の結果から，ナノワイヤの成長面である InP(111)A 面においては，側面付近で結晶核が形成されると，吸着原子の配位数の関係から，ZB 構造よりも WZ 構造を形成しやすくなると考えられる．3.3 節で行ったように，一つずつ原子を吸着させて成長過程を検討すればより詳細に吸着・脱離現象を議論できるであろうが，本計算で用いた In および P 原子が格子サイトに吸着した簡単なモデルを検討するだけでも，少なくとも ZB 構造に対する WZ 構造の優位性は示すことができた．

図 3.28 (a) に示すように，ナノワイヤの直径が十分に小さく，側面の影響が顕著な場合は InP ナノワイヤは WZ 構造を形成しやすい．一方，図 3.28 (b) に示すように，直径が大きい場合は面積比の関係から，側面付近で核形成が起こる可能性は低く，側面の影響が無視できる成長面の中央部における成長メカニズムが結晶構造を決定する上で重要になる．III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおいて，一般的に直径が小さくなると WZ 構造をもつ積層が増加するとされており，本計算結果と一致している．

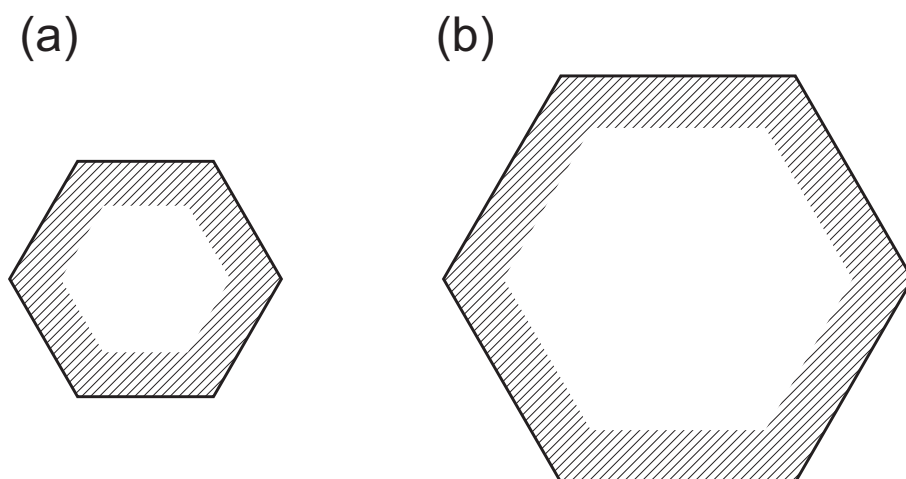


図 3.28: 直径が (a) 小さい場合と (b) 大きい場合における，結晶構造に対して側面の影響が及ぶ領域を表す模式図．直径が小さい場合，側面付近で結晶核が形成される可能性は高いが，直径が大きくなると側面の影響が無視できる成長面の中央部で結晶核が形成されやすい．

3.5 まとめ

本章では、はじめに側面の影響が無視できる状態での結晶核形成を想定して、成長面である InP(111)A 面における原子の吸着を検討し、成長条件と構造安定性の関係を明らかにした。 $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面において P 原子が吸着しなければ InP ナノワイヤは WZ 構造をもち、P 原子が吸着すると回転双晶が混入する。つまり、P 原子の吸着が ZB 構造の形成を促すことがわかった。ナノワイヤの結晶構造はイオン性のみならず、V 族原子の吸着にも依存することを指摘した。

次に、InP ナノワイヤの構造安定性に対する表面の影響を検討した。ナノワイヤ成長面上の側面付近において結晶核が形成すると、側面付近における吸着原子の配位数の関係から、WZ 構造が安定となることを明らかにした。直径が小さくなれば側面の影響が顕著になり、WZ 構造が優先的に形成されと考えられる。

以上の結果から、InP のみならず III-V 族化合物半導体ナノワイヤの結晶構造決定因子として、イオン性、直径および V 族原子の吸着が挙げられる。本研究から得られた、回転双晶抑制のための指針を表 3.2 に示す。回転双晶を抑制するためには、純粋な WZ 構造もしくは ZB 構造をもつナノワイヤを作製する必要がある。WZ 構造のナノワイヤ作製するための条件は、まず第一にイオン性が大きいことが挙げられる。そして側面の影響が顕著になるように直径を小さくし、高温・低 V/III 比の条件下で作製することにより V 族原子の吸着を抑制する。こうすることでナノワイヤにおいては、InP でそうであったように WZ 構造が形成されやすくなり、回転双晶が抑制される。一方、ZB 構造のナノワイヤを作製するための条件は、WZ 構造の場合とは反対に、イオン性が小さい材料を用い、側面の影響が無視できるように直径を大きくし、V 族原子が吸着しやすいように低温・高 V/III 比の条件下で作製することが挙げられる。イオン性が大きい GaAs などはこのような条件下でナノワイヤを作製することにより、ZB 構造の形成を促すことで回転双晶を抑制できると考えられる。

III-V 族化合物半導体は表面構造および原子の吸着サイトなどがよく似ているので、この指針では、InP 以外の III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおいても InP と同様に V 族原子の吸着が ZB 構造の形成を促すものとした。しかしながら、GaAs や InAs は (111)B 面を基板としてナノワイヤを成長させるが、InP は (111)A 面基板を用いるといった基板の面方位依存性があり、(111)B 面においても A 面と同様な結果が得られるかどうかは不透明な部分である。このように基板に用いる面方位が異なることは実験において経験的に明らかにされてきたものであり、理論的

表 3.2: III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける回転双晶抑制指針 .

	WZ 構造	ZB 構造
イオン性	大	小
直径	小	大
温度	大	小
V/III 比	小	大

には原因は未だ明らかにされておらず, (111)B 面における原子の吸着・脱離を詳細に検討することが課題とされており, InP 以外の III-V 族化合物半導体ナノワイヤの構造安定性に対する詳細な理論研究が望まれる .

第4章 InP ナノワイヤの形状

4.1 はじめに

ナノワイヤにおいて、直径が小さくなるほど量子効果が顕著になることに見られるように、バンド構造等の物性はナノワイヤの直径に強く依存する。さらに、3.4節で述べたように、ナノワイヤの結晶構造自体も直径に依存しており、結晶構造の変化を通してナノワイヤの物性に影響を与える。選択成長においては、ナノワイヤの直径は基本的には非晶質マスク開口部の大きさで決まるが、成長条件によってはナノワイヤは側面方向にも成長し、マスク開口部の直径よりも径が大きいナノワイヤが形成されることがある [28, 29]。また、コアシェル型のヘテロ構造作製時において、シェル部分を成長させる際はワイヤの軸方向のみならず、側面方向への成長が必要となる。このように、ナノワイヤの形状、特に直径の制御は結晶構造制御と同様にデバイス応用を考える上で重要な課題の一つである。選択成長によって作製されるナノワイヤにおいて、側面方向の成長が進行すれば直径が大きく短いナノワイヤが形成され、側面の成長が起こらなければ、直径はマスク開口部の大きさに等しくなり、比較的細長いナノワイヤが形成される。したがって、ナノワイヤの直径を制御するためには、側面方向の成長メカニズムを理論的に明らかにすることが重要である。

本章では、まず 4.2 節において、ナノワイヤの側面方向への成長に着目して、表面における原子の吸着、マイグレーションおよび脱離を検討することで InP ナノワイヤの形状（特に直径）と成長条件の関係を明らかにする。その後、4.3 節において、第3章で議論した InP ナノワイヤの結晶構造に関する結果と合わせて、InP ナノワイヤの形状および結晶構造と成長条件の関係を総合的に明らかにする。

4.2 側面の成長初期過程

図 4.1 は選択成長によって作製される InP ナノワイヤの直径および側面に現れる表面構造と成長条件との関係を模式図として示したものである．高温・低 V/III 比（成長条件 1: $T = 660$, $r_{V/III} = 18$ ）では，図 4.1 (a) に示すように，InP ナノワイヤの側面は $\{1\bar{1}00\}$ 面で構成され，側面方向への成長は起こらず，ワイヤの軸方向である $[111]$ 方向にのみ成長する [29]．また，温度および V/III 比が成長条件 1 と成長条件 2 の中間の場合（成長条件 M: $T = 625$, $r_{V/III} = 38$ ），図 4.1 (b) に示すように，側面は $\{11\bar{2}0\}$ 面で構成され，成長条件 1 の場合と同様に $[111]$ 方向にのみ成長する [28]．また，低温・高 V/III 比（成長条件 2: $T = 600$, $r_{V/III} = 55$ ）では，図 4.1 (c) に示すように，側面は $\{1\bar{1}0\}/\{11\bar{2}0\}$ 面で構成され^{*1}，側面方向にも成長が進行して直径が大きくなることが報告されている [29]．このように，ナノワイヤの形状（直径および側面に現れる表面構造）が成長条件に依存するという実験結果が報告されてはいるものの，InP ナノワイヤにおける側面方向への成長についての理論研究はこれまでに行われておらず^{*2}，側面の成長と成長条件との関係は明らかにされていないのが現状である．そこで本節では，InP ナノワイヤにおいては WZ 構造が形成されやすいことを考慮して，ここでは結晶構造を WZ 構造と仮定して，InP ナノワイヤの側面に現れる $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面における成長初期の原子の吸着，脱離およびマイグレーションの挙動を明らかにすることによって，InP ナノワイヤの形状と成長条件との関係を明らかにする．

^{*1}第 3 章で述べたように，この成長条件では回転双晶が混入する．

^{*2}InP を含めた III-V 族化合物半導体ナノワイヤの側面における表面の安定性に対する理論研究は著者らが進めてきたが [58–60]，側面の成長にまでは言及していない．また，本来準安定構造である WZ 構造を想定した表面の成長に対する研究自体がまれであり，ナノワイヤ特有のものとも言える．

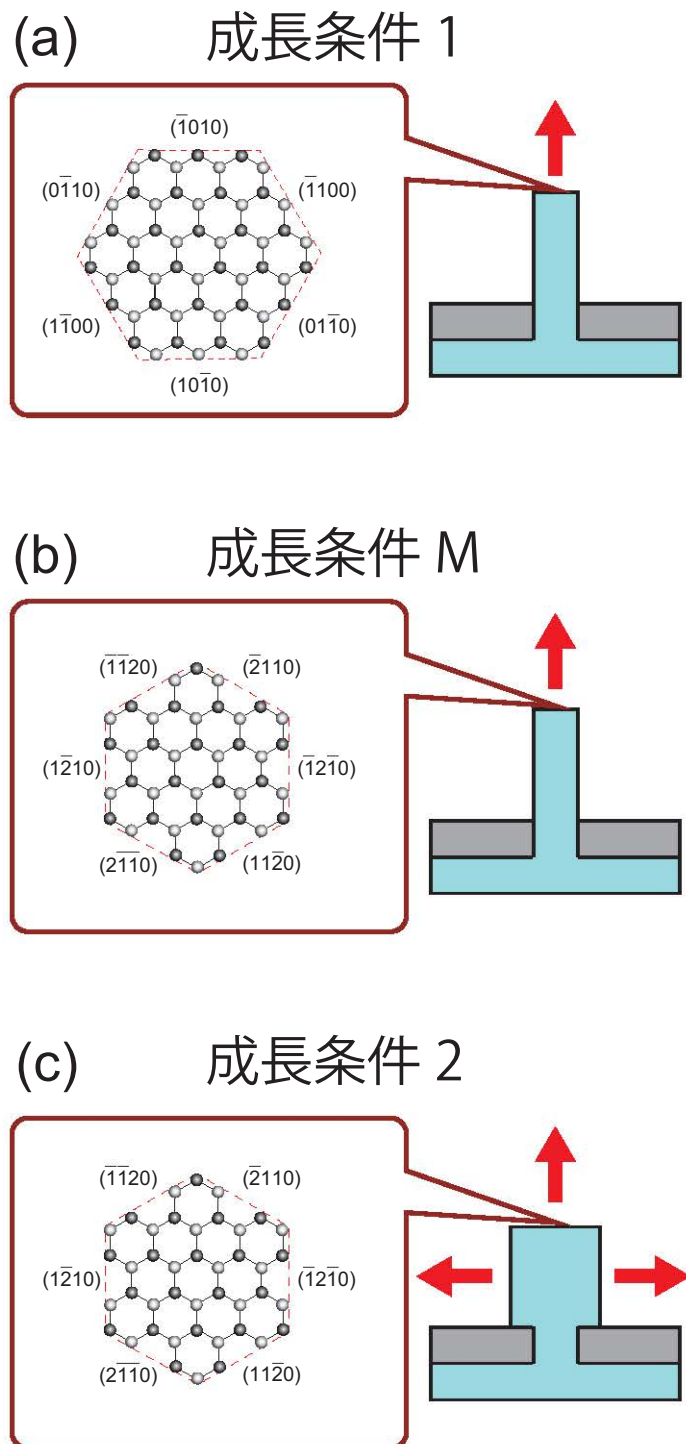


図 4.1: 実験によって報告されている InP ナノワイヤの直径および側面に現れる表面構造と成長条件との関係を表す模式図 (a) 成長条件 1 は高温・低 V/III 比であり (b) 成長条件 M は成長条件 1 と 2 の中間の成長条件 (c) 成長条件 2 は低温・高 V/III 比である。

4.2.1 計算モデルおよび手順

第一原理計算

図4.2(a)および(b)は本計算で用いる計算モデルである $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面の表面構造をそれぞれ示している。 $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面においては、再構成の無い (1×1) 構造が無極性表面であり、エレクトロンカウンティングモデルを満たす安定な表面である。図4.2(a)に示すように、 $(1\bar{1}00)$ 面においては (1×1) セルを二つ並べた (2×1) ユニットセルを用いた。これは原子が吸着する際に隣接するセルとの干渉を防ぐため、また、ユニットセルにおける1層当たりの原子数を $(11\bar{2}0)$ 面のものと一致させるためである^{*3}。 $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面においては、ともに計算モデルとして表面垂直方向には8原子層と10Åの真空層からなるスラブモデルを用いる。どちらの計算モデルも第一原理計算において、ブリルアンゾーンの k 点サンプリングは表面垂直方向に関しては1点、平行な面に関しては13点で計算を行った。構造最適化については、どちらのモデルにおいても擬水素終端側の2層をバルクにおける理想状態として固定し、それ以外の層では自由に緩和させる。 $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面上において、図4.3に示すようにそれぞれ 8×4 および 6×4 のメッシュで区切り、2.5.1節で説明した方法を用いて、吸着サイトおよび吸着エネルギーを算出し、吸着サイト間のマイグレーション障壁を求める。

モンテカルロシミュレーション

結晶成長過程においては、成長の進行が遅い面が表面に現れると考えられ、ナノワイヤの側面にどの表面が現れるかを明らかにするためには、表面の成長速度を検討する必要がある。そこで本研究では、表面における原子の吸着、マイグレーションおよび脱離といった一連の成長素過程を時間の関数として検討することができるモンテカルロシミュレーションを採用する。第一原理計算から得られたデータを用いて、2.5節で解説したモンテカルロシミュレーションを行い、成長初期における $(1\bar{1}00)$ 面と $(11\bar{2}0)$ 面の成長速度を比較する。

結晶が成長するためには、結晶核形成が不可欠であり、表面に吸着した原子が脱離する前に結晶核が成長して臨界核半径 r_c に達しなければならない[84]。 r_c は

^{*3}ユニットセルにおける1層当たりの原子数を一致させておけば、原子が一つ吸着した際の被覆率の増加分も一致し、 $(1\bar{1}00)$ 面と $(11\bar{2}0)$ 面の成長初期過程を比較しやすくなる。

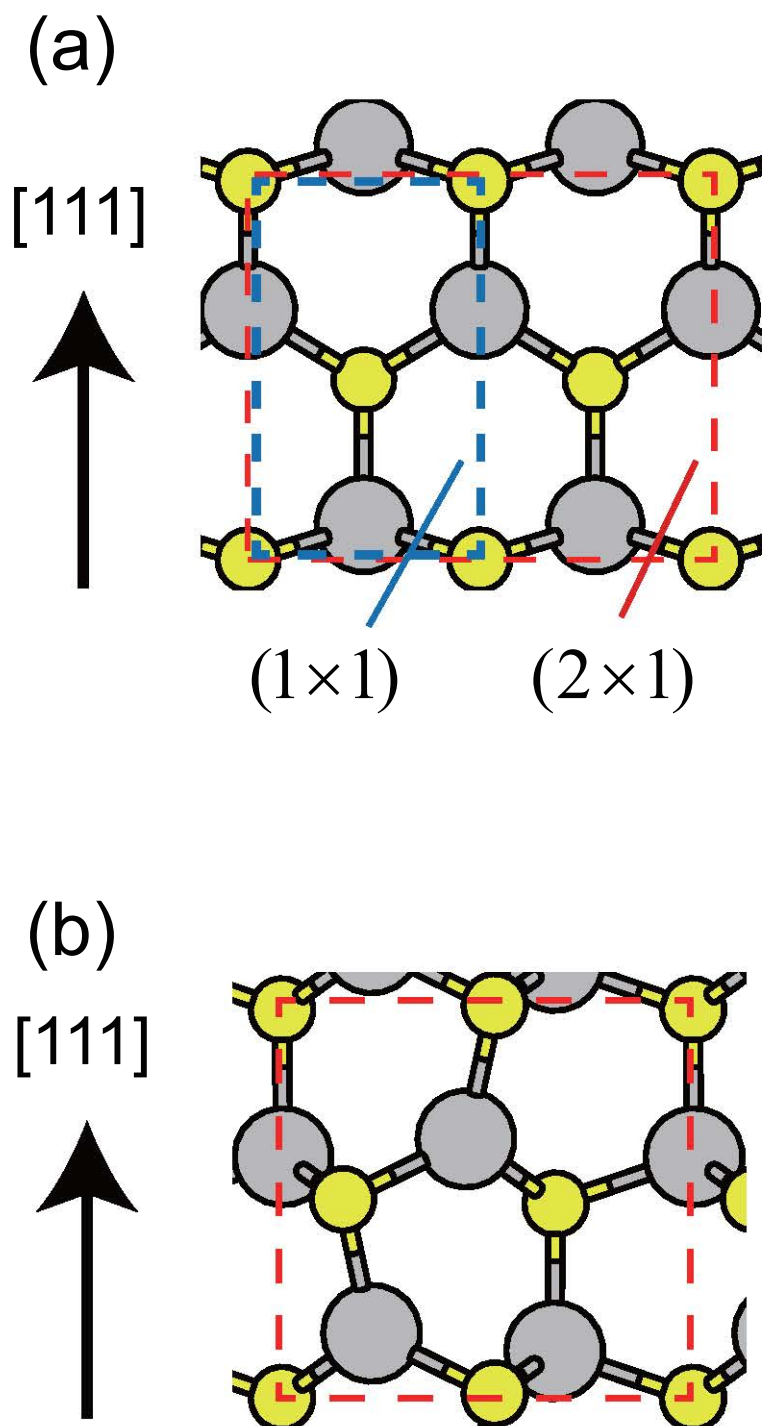


図 4.2: 計算モデルとして用いる (a) $(1\bar{1}00)$ 面および (b) $(11\bar{2}0)$ 面の表面構造．図中の赤色の破線は本計算で用いるユニットセルを示す． $(1\bar{1}00)$ 面においては， (1×1) セルを二つ並べた (2×1) ユニットセルを用いた．大きい灰色の原子が In 原子，小さい黄色の原子が P 原子を表し，最表面から第 2 層目までの原子を表示した．

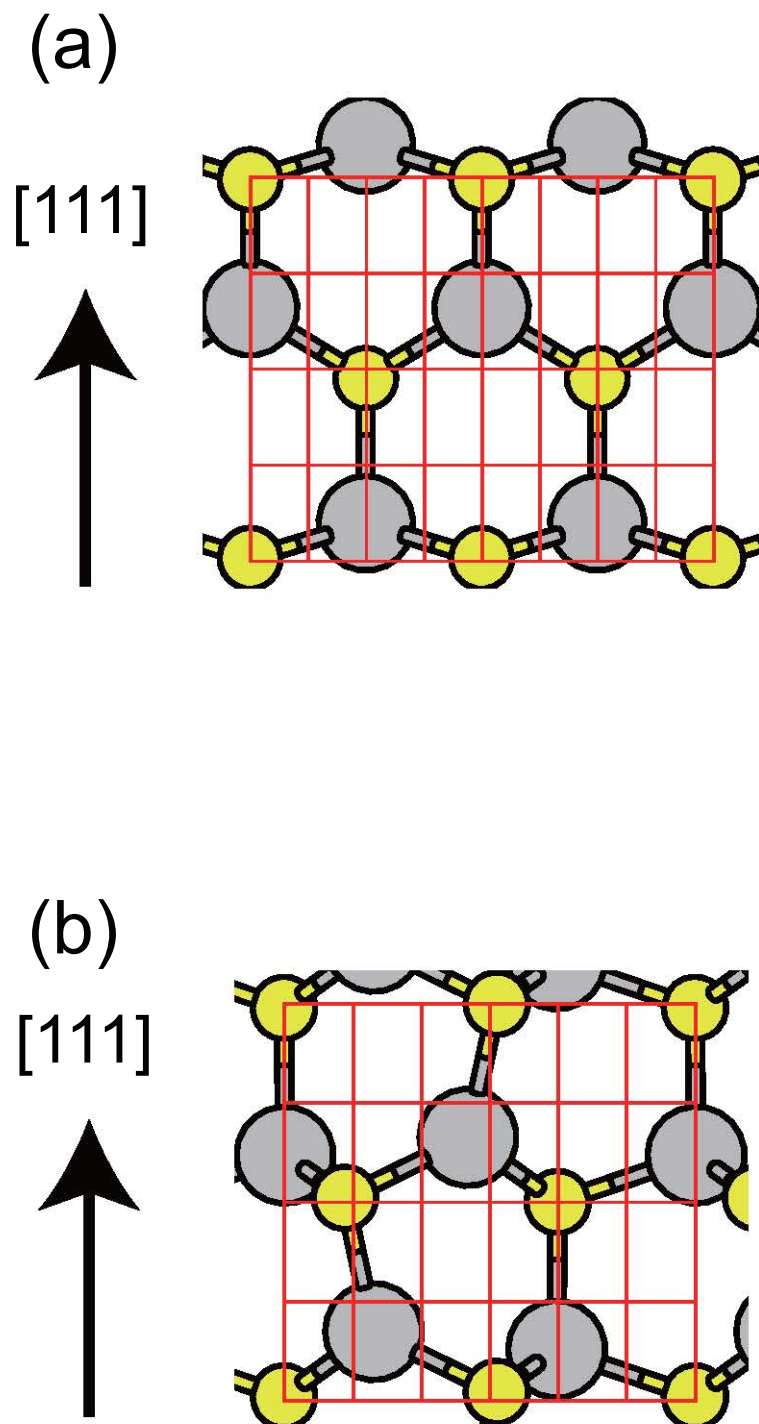


図 4.3: (a) $(1\bar{1}00)$ 面において用いた 8×4 のメッシュ (b) $(11\bar{2}0)$ 面において用いた 6×4 のメッシュ.

ステップエネルギー β , 気相と結晶相の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ および結晶原子の表面積 a_s を用いて ,

$$r_c = \frac{\beta a_s}{\Delta\mu} \quad (4.1)$$

と表される . 成長条件 2 ($T = 600$, $r_{V/III} = 55$) における InP(111)A 面上の半径 r_c の結晶核に相当する原子数 N_c は 6 個と見積もられている [57] . ここで , (1 $\bar{1}$ 00) 面および (11 $\bar{2}$ 0) 面における N_c を概算する . $\Delta\mu$ は温度と圧力の関数であるので面方位に依存しない*⁴ . β はダングリングボンドの静電相互作用から簡単に見積もることができ , 無極性面である (1 $\bar{1}$ 00) 面および (11 $\bar{2}$ 0) 面における β は (111)A 面におけるそれよりも小さくなると考えられる . そして , (1 $\bar{1}$ 00) 面および (11 $\bar{2}$ 0) 面における a_s は (111)A 面におけるそれよりも小さい . したがって , 側面では (111)A 面と比較して , 式 (4.1) の分母は大きく , 分子は小さくなることから , r_c は小さくなると考えられる . その結果 , 側面における N_c はわずか 2 , 3 個ほどであると予想される . この値は大雑把に見積もられたものではあるが , (1 $\bar{1}$ 00) 面および (11 $\bar{2}$ 0) 面における N_c がごく少数であることを考慮に入れて , 本シミュレーションでは , 表面に局所的 (同一のユニットセル内) に 2 個の原子が吸着すると*⁵ , 結晶臨界核が形成されて結晶相に取り込まれるものとする . (1 $\bar{1}$ 00) 面および (11 $\bar{2}$ 0) 面を成長初期表面として用い , 初期表面上に局所的に 2 個の原子が吸着した状態ができるまでの時間 t を算出して , 成長初期過程における二つの表面の成長速度を比較する . 成長速度を比較することで , どちらの表面がナノワイヤの側面に現れるかを明らかにするとともに , その表面の成長が進行するかどうかを温度および圧力を考慮して検討することによって , ナノワイヤの直径と成長条件との関係を明らかにする .

(1 $\bar{1}$ 00) 面および (11 $\bar{2}$ 0) 面において , シミュレーションに用いるセルの大きさの依存性が無視できるような十分に大きいセルを用いる必要があるため , 初期表面として図 4.2 に示すユニットセルを 30000 \times 30000 並べたセルを用いた . 選択成長の実験の条件 [28, 29] に合わせて , In の圧力を 3.3×10^{-3} Torr に固定し , P の圧力および温度を変化させながらシミュレーションを行う .

*⁴ 結晶相の化学ポテンシャルは凝集エネルギーの値を用いているので一定の値であり , $\Delta\mu$ は気相の化学ポテンシャルにのみ依存する .

*⁵ 離れた位置に吸着した原子同士が表面上をマイグレーションして遭遇する場合も含める .

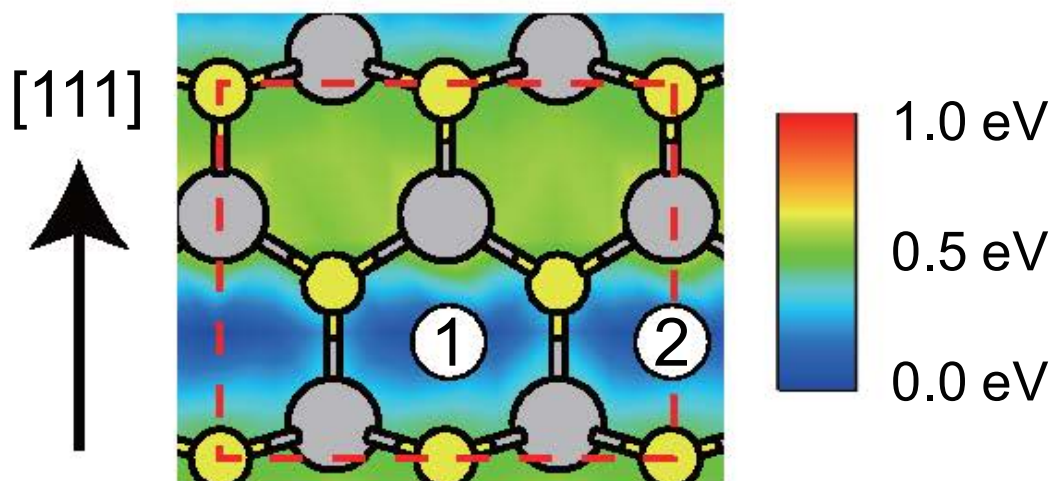
4.2.2 InP($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面における成長初期過程

図 4.4 (a) および (b) はそれぞれ ($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面上における, In 原子の吸着サイトとマイグレーション障壁の計算結果を示している. 最も吸着エネルギーが低いところを基準 (0 eV) として, 青色で表示し, マイグレーション障壁が高くなるにつれて, 緑色 (0.5 eV), 赤色 (1 eV) で表される. ($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面上における 2 か所の吸着サイト (図 4.4 (a) および (b) における①および②) は, どちらの面においても等価なサイトである. In 原子の吸着エネルギーは ($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面においてともに約 -1.9 eV であり, $\mu_{\text{gas(In)}}^{(2)}$ (成長条件 2 における In の気相の化学ポテンシャル) よりも 0.6 eV 高く, 吸着しづらいことが予想される. 一方, ($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面上における P 原子の吸着サイトは In 原子と同じサイトでそれぞれ 2 か所であり, その吸着エネルギーはそれぞれ 0.36 eV および 0.43 eV という正の値が得られた. 吸着エネルギーが正の値をもつということは, P 原子はたとえ 0 K であっても, これらの表面に吸着しないことを意味している. これは, ($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面に In 原子が吸着した表面はエレクトロンカウンティングモデルを満たすには電子が 1 個余るのに対し, P 原子が吸着した表面は電子が 3 個余り, 過剰電子数が多くなるために不安定になるからである.

($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面上における In 原子の吸着・脱離の境界を表す表面構造状態図を図 4.5 に示す. ナノワイヤの成長が行われる圧力下において, In 原子が安定に吸着する領域は約 400 以下であり, 実験が行われている 600 以上にもなる成長条件においては, In 原子は吸着したとしても平衡状態を考えるとやがて脱離すると考えられる. ($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面上において, 成長が進行するためには, In 原子が吸着後, 脱離するまでの間に新たな供給原子が吸着する必要がある.

図 4.6 (a) および (b) は ($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面上に一つの In 原子が吸着してから脱離するまでの表面滞在時間 τ および拡散距離 L の計算結果をそれぞれ示したものである. ここでの表面滞在時間 τ は 4.2.1 節で述べた t とは異なり, 一つの In 原子に着目したものであるので注意されたい. この図からわかるように, 例えば成長条件 1 (600) では, どちらの表面においても In 原子は吸着後, すぐに脱離するわけではなく, 一定時間 ($10^{-7} \sim 10^{-6}$ s) 表面に滞在し, $10^2 \sim 10^3$ nm ほど拡散することがわかる. また, ($11\bar{2}0$) 面よりも ($\bar{1}100$) 面の方が表面滞在時間も拡散距離もわずかながら長い結果が得られた. これは ($\bar{1}100$) 面および ($11\bar{2}0$) 面における In 原子の吸着エネルギーはほぼ等しいが, ($\bar{1}100$) 面の方が ($11\bar{2}0$) 面よ

(a)



(b)

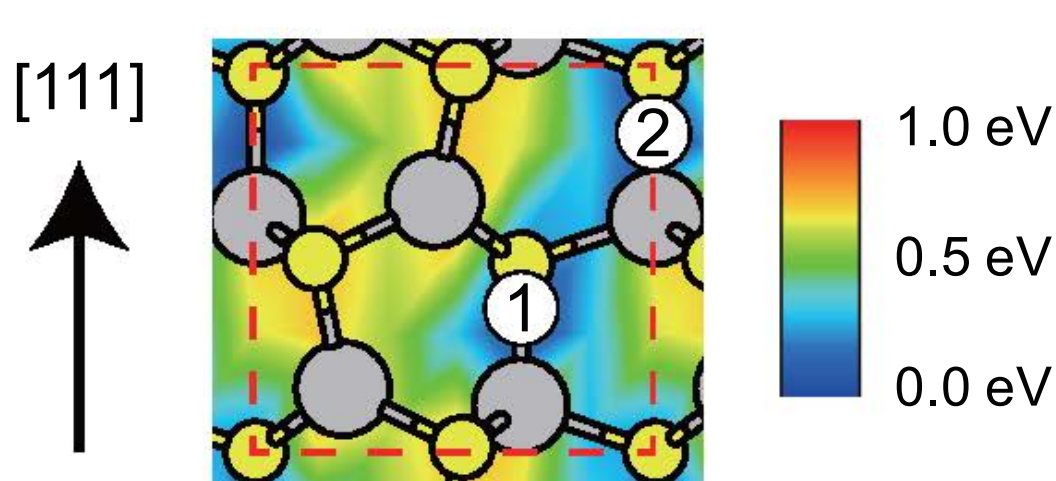


図 4.4: (a) $(1\bar{1}00)$ 面および (b) $(11\bar{2}0)$ 面上におけるマイグレーション障壁．最も低い吸着エネルギーを基準としている．青色の領域が吸着エネルギーが低い領域を表し，緑，赤色になるにつれて吸着エネルギーが高くなる．

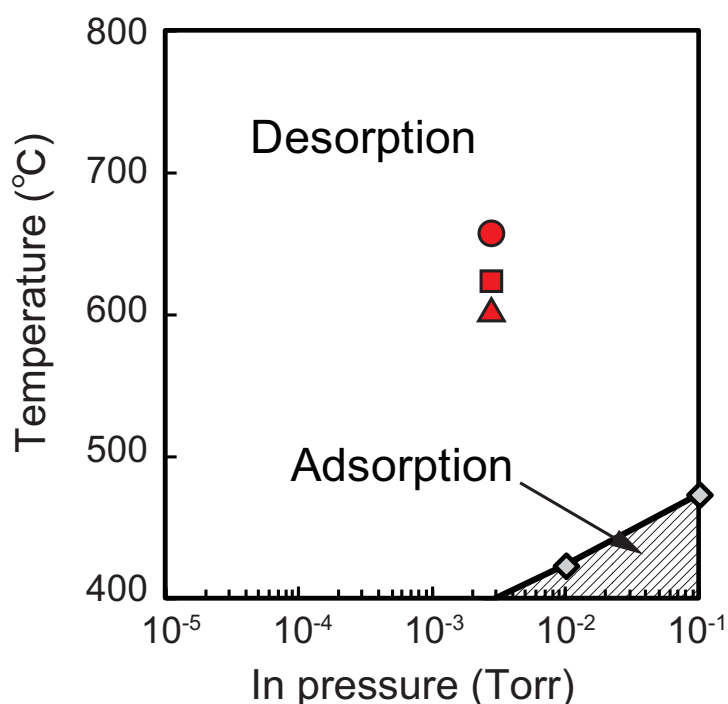


図 4.5: $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面上への In 原子の吸着に関する表面構造状態図．どちらの表面においても In 原子の吸着エネルギーは -1.9 eV であった．図中の赤色で示す \bullet , \blacksquare , \blacktriangle のマークはそれぞれ成長条件 1 , 2 および 3 を表している．

りもよりもマイグレーション障壁が小さいことに起因する． $(1\bar{1}00)$ 面におけるマイグレーション障壁の大きさは，ナノワイヤの軸方向では 0.56 eV ，軸方向に垂直な方向では 0.27 eV であった．一方， $(11\bar{2}0)$ におけるマイグレーション障壁の大きさは，軸方向では 0.32 eV ，軸方向に垂直な方向では 0.60 eV であり， $(11\bar{2}0)$ 面の方がマイグレーション障壁がわずかに大きい．以上のことから， $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面においては，まずはじめに In 原子が吸着し，表面上を拡散して脱離するまでの間に，新たに In もしくは P 原子が吸着することで成長が進行する可能性があると考えられる．

図 4.7 は $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面における，初期表面に In 原子が吸着した表面（以下，In 吸着表面と呼ぶ）上の In および P 原子の吸着サイトとマイグレーション障壁を示したものである．図 4.7 (a) および (b) にそれぞれ示すように， $(1\bar{1}00)$ 面における In 吸着表面上の In および P 原子の吸着サイトはともに等価な 2 か所である．In および P 原子の吸着エネルギーはそれぞれ -2.75 eV および -1.30 eV であり，これらの吸着エネルギーの値を用いて作成した原子の吸着・脱離の境界

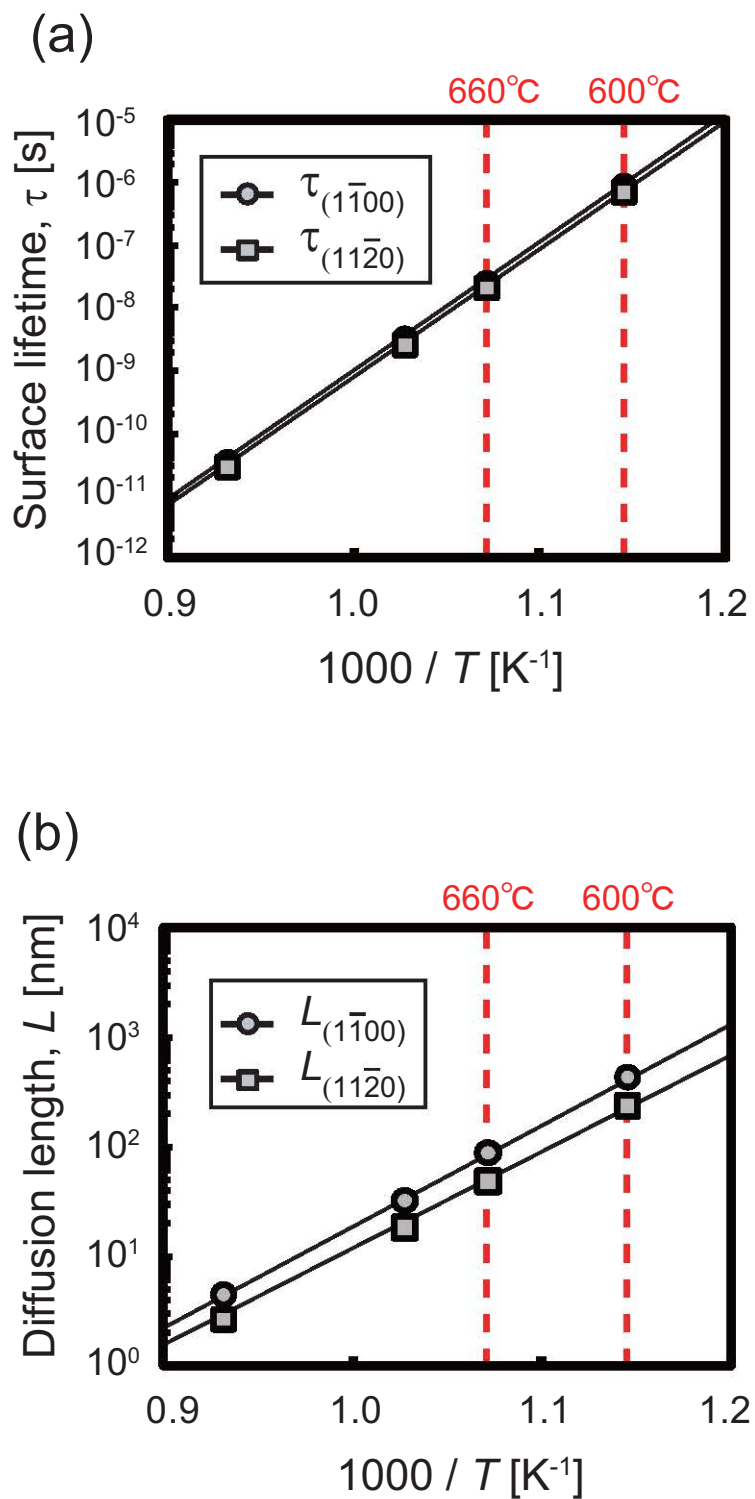


図 4.6: モンテカルロシミュレーションによって得られた, 一つの In 原子が初期表面に吸着してから脱離するまでの (a) 表面滞在時間および (b) 拡散距離 .

を示す表面構造状態図が図 4.8 (a) および (b) である。ナノワイヤの作製が行われる成長条件において、In 原子の吸着エネルギーは気相の化学ポテンシャルよりも低く、安定に吸着する。P 原子の吸着エネルギーは成長条件 2 (図中) における気相の化学ポテンシャルの値と等しく、吸着確率は 50 % と高い。一方、 $(11\bar{2}0)$ 面における In 吸着表面上の In および P 原子の吸着エネルギーはそれぞれ -2.43 eV および -1.27 eV であり、これらの吸着エネルギーの値を用いて作成した原子の吸着に関する表面構造状態図が図 4.8 (c) および (d) である。 $(11\bar{2}0)$ 面における In 吸着表面上の吸着エネルギーは $(1\bar{1}00)$ 面のものと比較すると少し高くなるものの、In 原子および P 原子の成長条件 2 における吸着確率はそれぞれ 27 % および 40 % となり、成長条件 2 のような低温・高 V/III 比の条件下では成長が進行する可能性がある。また、 $(1\bar{1}00)$ 面のときとは反対に、 $(11\bar{2}0)$ 面では In 原子よりも P 原子の方が吸着しやすいことがわかる。 $(1\bar{1}00)$ 面と $(11\bar{2}0)$ 面のどちらの表面においても、初期表面における原子の吸着に比べて、In 吸着表面において原子が吸着しやすいのは、In 吸着表面上に In 原子が吸着しても P 原子が吸着しても、それらの表面はエレクトロンカウンティングモデルを満たしているからである。

本節で得られたこれらの吸着エネルギーおよびマイグレーション障壁のデータを用いて、モンテカルロシミュレーションを行い、次節では側面の成長初期過程を詳細に検討する。

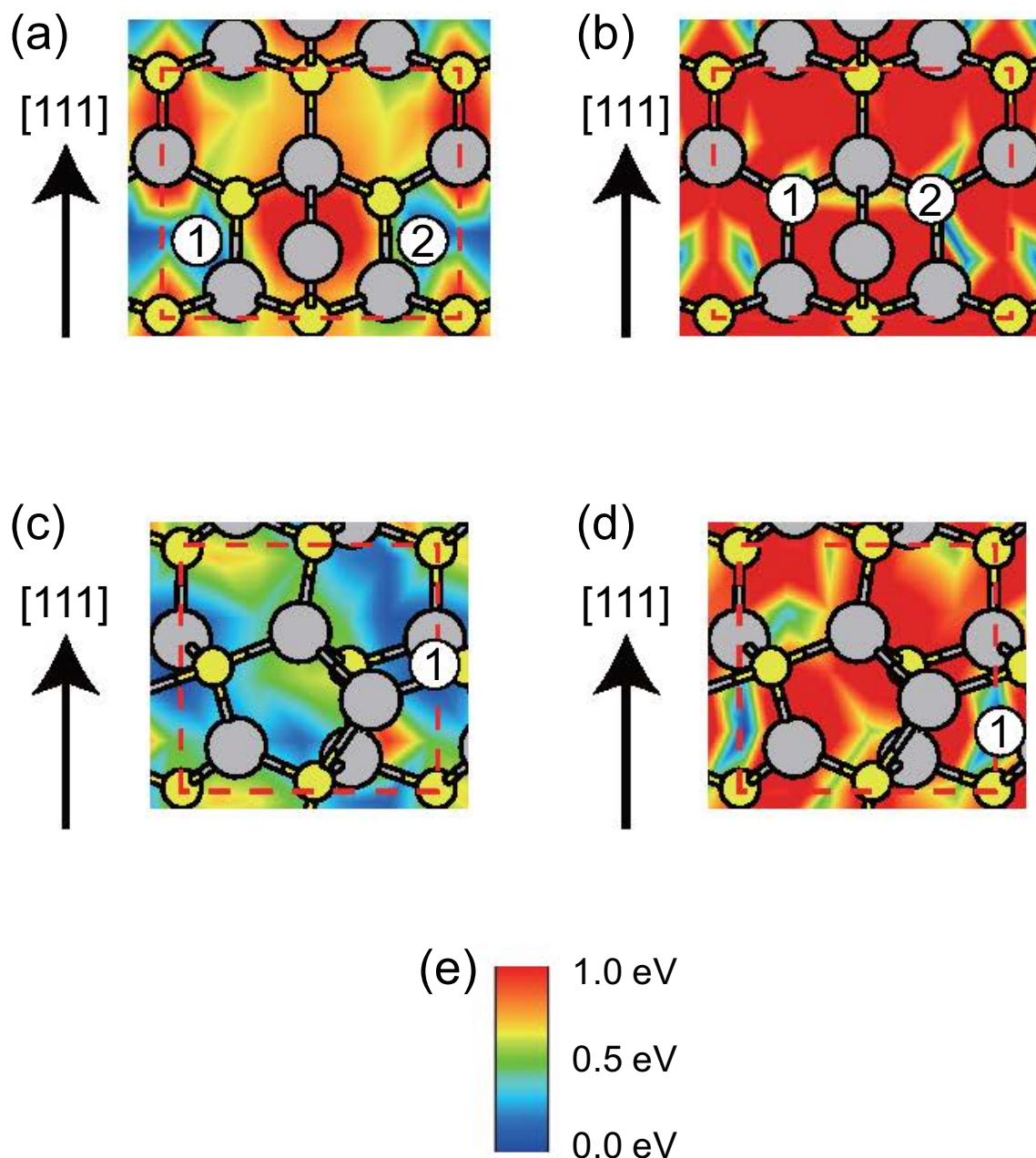


図 4.7: $(1\bar{1}00)$ 面における In 吸着表面上の (a) In および (b) P 原子の吸着サイトと $(11\bar{2}0)$ 面における In 原子吸着表面上の (c) In および (d) P 原子の吸着サイト (e) 吸着エネルギーの値を表すカラー・スケールは最も低い吸着エネルギーを基準としている．青色の領域が吸着エネルギーが低い領域を表し，緑，赤色になるにつれて吸着エネルギーが高くなる．

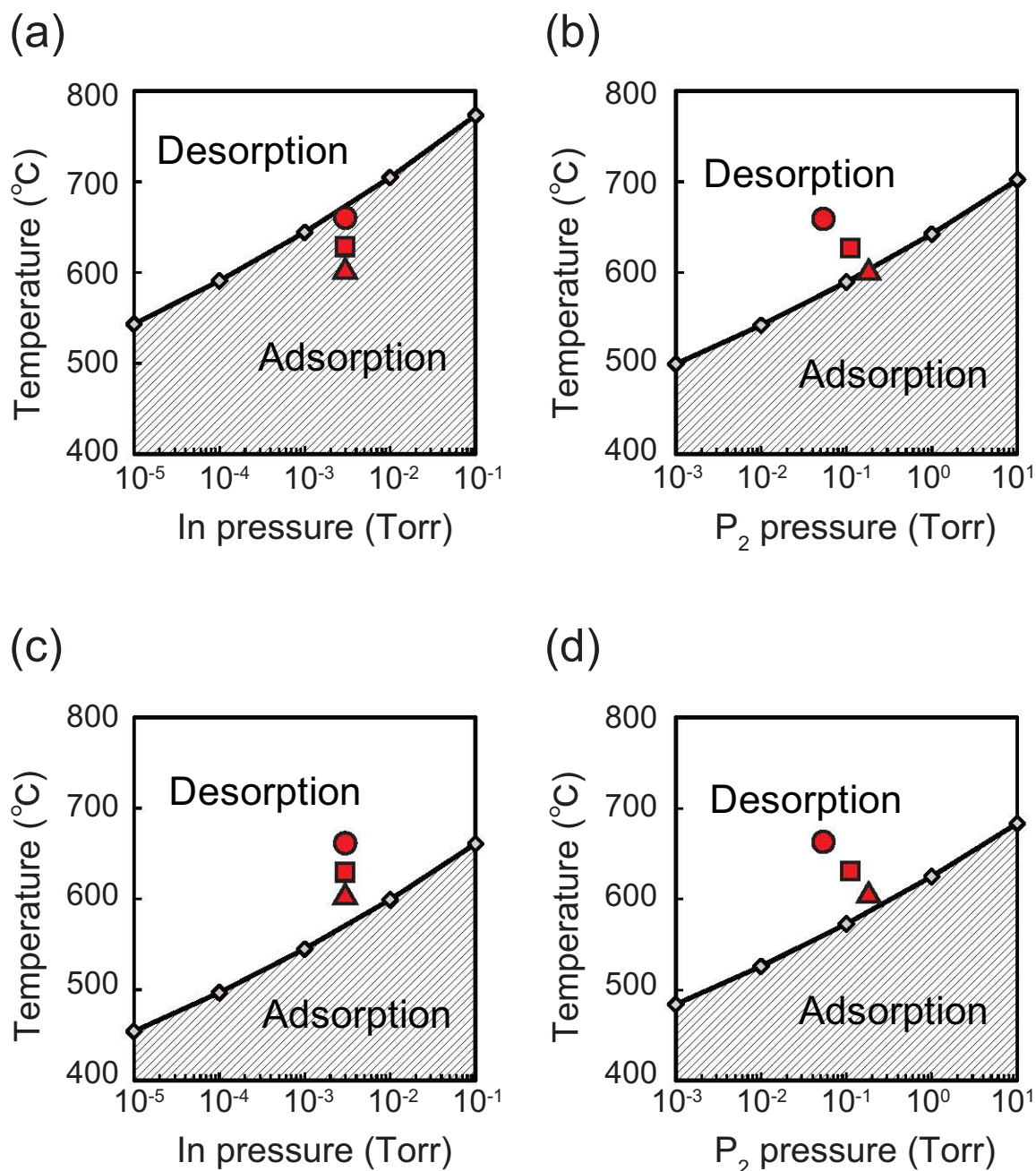


図 4.8: $(1\bar{1}00)$ 面における In 吸着表面上の (a) In および (b) P 原子の吸着に関する表面構造状態図と $(11\bar{2}0)$ 面における In 原子吸着表面上の (c) In および (d) P 原子の吸着に関する表面構造状態図．図中の赤色で示す \bullet , \blacksquare および \blacktriangle のマークはそれぞれ成長条件 1 , M および 2 を表している．

4.2.3 InP($\bar{1}\bar{1}00$) 面および ($11\bar{2}0$) 面における成長速度

第一原理計算によって得られた, ($\bar{1}\bar{1}00$) 面および ($11\bar{2}0$) 面上における吸着エネルギーおよびマイグレーション障壁のデータを用いてモンテカルロシミュレーションを行い, 初期表面上に局所的に2個の原子が吸着した状態ができるまでの時間 t を算出した. 図 4.9 (a) (b) および (c) はそれぞれ 500 K, 550 K および 600 K

における t の値を P 圧の関数として示したものである. 600 K より高い温度におけるシミュレーションでは, 原子が吸着する確率が非常に低くなるので, 計算が終わらず, t の値を得ることができなかった. 図 4.1 で示したように, 実験においても 600 K を超える温度では, InP ナノワイヤは側面方向に成長しなくなるのでこれは当然のこととも言える. 図 4.9 を見ると, t は温度が低く, P 圧が高くなるにつれて小さくなり, 成長速度が速くなることがわかる. これは温度が低く, P 圧が高くなると, In 吸着表面上に P 原子が吸着しやすくなるからである. したがって, P 原子の吸着が側面の成長過程において重要となることが予想される. また, ($\bar{1}\bar{1}00$) 面の方が ($11\bar{2}0$) 面よりも t の値が小さく, 成長速度が速いという結果が得られた. これには二つの理由が考えられる. 一つは, ($\bar{1}\bar{1}00$) 面の初期表面上における In 原子のマイグレーション障壁が ($11\bar{2}0$) 面のものよりも小さく, 初期表面上における In 原子の表面滞在時間と拡散距離が長いために, In 原子吸着後, 新たな供給原子を表面に取り込む確率が高くなるからである. 二つ目の理由は, 図 4.8 を見るとわかるように, ($\bar{1}\bar{1}00$) 面における In 吸着表面上の In および P 原子の吸着エネルギーが ($11\bar{2}0$) 面のものと比較して小さく吸着しやすいからである.

In 吸着表面上に In 原子か P 原子のどちらが吸着するのかを明らかにするため, モンテカルロシミュレーションによって得られた, In 吸着表面上に P 原子が吸着する確率を表 4.1 に示す. この時の P の圧力はナノワイヤの作製が行われる条件に近い 0.1 Torr とした. この表から, どちらの表面においても, 500 K ~ 600 K の温度領域では約 70% の確率で P 原子が吸着し, 約 30% の確率で In 原子が吸着することがわかる. In 原子に比べて P 原子が吸着しやすいのは成長条件が P-rich 条件であり, P 原子の方が気相から固相へ飛来してくる頻度が高くなるためである. この表を見るとわかるように, どちらの表面においても 550 K までは温度が高くなるにつれて P 原子の吸着確率も高くなる. これは温度が高くなることによって In 原子の表面滞在時間と拡散距離が小さくなり, 吸着している In 原子同士がマイグレーションして遭遇する確率が低下するからである. しかし, 温度が 600 K にもなると, ($\bar{1}\bar{1}00$) 面においては P 原子の吸着確率が低下し始める. これは図 4.8 (a)

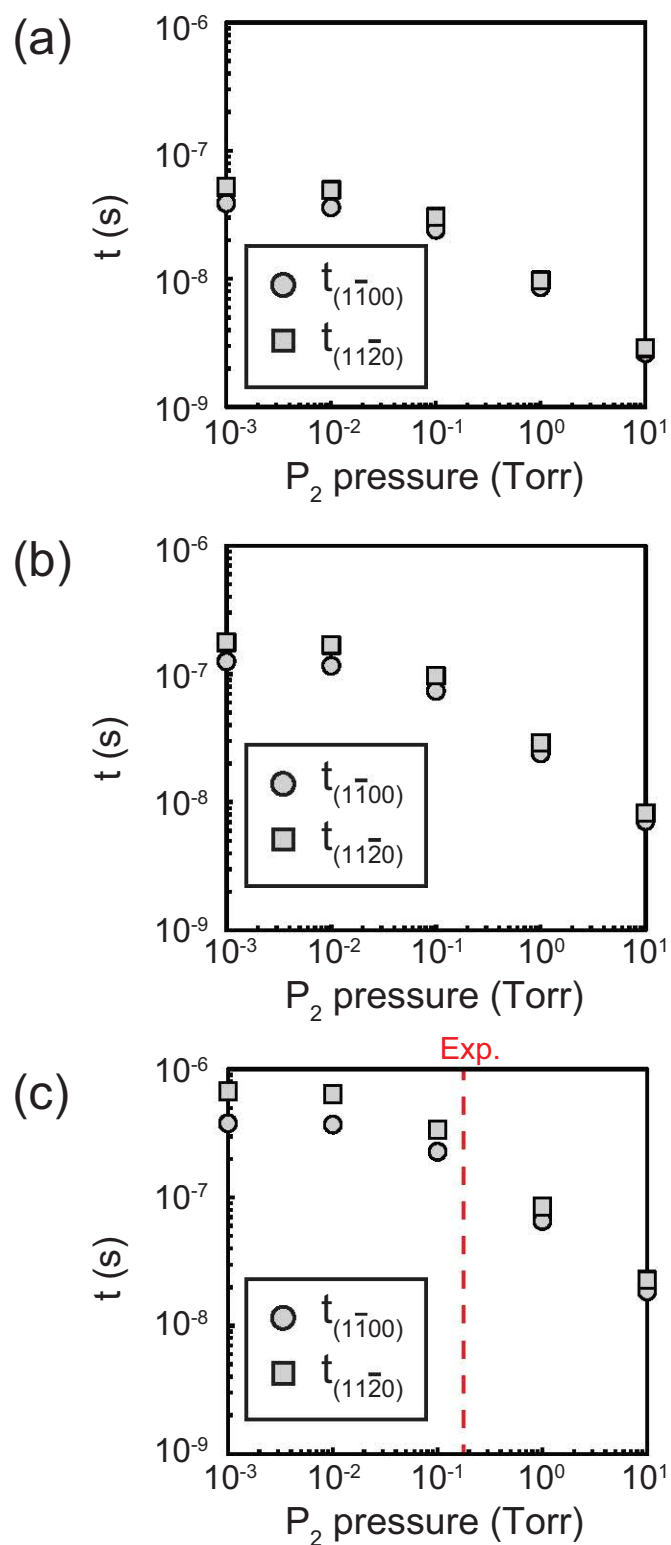


図 4.9: (a) 500 (b) 550 および (c) 600 における, モンテカルロシミュレーションによって得られた, $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面上における P 圧を関数とした t の値.

表 4.1: In 吸着表面上における P 原子の吸着確率．In 原子が約 30%の確率で吸着し，P 原子が約 70%の確率で吸着する．

	500	550	600
(1 $\bar{1}$ 00) 面における P 原子の吸着確率 (%)	67.3	72.1	69.1
(11 $\bar{2}$ 0) 面における P 原子の吸着確率 (%)	72.3	77.1	76.9

および (b) の状態図を見るとわかるように，600 を超えると P 原子は脱離しやすくなるが，In 原子は約 670 まで安定に吸着するからである．(11 $\bar{2}$ 0) 面において，温度が 550 から 600 に変わっても P 原子の吸着確率があまり低下しないのは，図 4.8(c) および (d) の状態図を見るとわかるように，P 原子だけでなく In 原子も 600 を超えると脱離しやすくなるからである．

以上のことから，原子が吸着しやすいような低温 (~ 600) の条件下では，ナノワイヤは側面方向にも成長すると考えられる．また，(1 $\bar{1}$ 00) 面と比較して，(11 $\bar{2}$ 0) 面の方が成長速度が遅いことから，側面方向にも成長が起こる場合，ナノワイヤの側面は $\{11\bar{2}0\}$ 面で構成されることがわかる．

4.2.4 InP ナノワイヤの形状に関する状態図

前節の議論から (1 $\bar{1}$ 00) 面および (11 $\bar{2}$ 0) 面上における In 吸着表面上には，高確率で P 原子が吸着することがわかった．このことから，In 吸着表面上における P 原子の吸着に注目することによってナノワイヤの形状を定性的に予測することができると考えられる．図 4.10 は InP ナノワイヤの側面の成長に関してまとめた，温度および P 圧を関数とした InP ナノワイヤの形状に関する状態図を表している．図中にある二本の境界線のうち，で示された上方にある境界線が (1 $\bar{1}$ 00) 面における In 吸着表面上の P 原子の吸着・脱離の境界線を表し，で示された下方にある境界線が (11 $\bar{2}$ 0) 面における In 吸着表面上の P 原子の吸着・脱離の境界線を表す．

図中，で示された境界線よりも上方にある領域 1 に対応する，高温・低 V/III 比の成長条件では (1 $\bar{1}$ 00) 面および (11 $\bar{2}$ 0) 面ともに，In 吸着表面上に P 原子は吸着せず，これらの表面では成長が起こらない．したがって，InP ナノワイヤは側面方向に成長することはない．側面に現れる表面はどちらの表面も成長しないため，表面エネルギーが低く，系全体の凝集エネルギーが低くなる $\{1\bar{1}00\}$ 面が側面に現

れると考えられる [60] .

図中, 示された境界線よりも下方にある領域 2 に対応する, 低温・高 V/III 比の成長条件では, $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面において, とともに In 吸着表面上に P 原子が吸着し, 成長が進行する. したがって, この時 InP ナノワイヤは側面方向にも成長し, 成長速度が遅い $\{11\bar{2}0\}$ 面が側面に現れると考えられる.

図中, 示された境界線と 示された境界線の間にある領域 M に対応する, 領域 1 と 2 の中間の成長条件では, $(1\bar{1}00)$ 面では In 吸着表面上に P 原子が吸着するため成長が進行するが, $(11\bar{2}0)$ 面においては In 吸着表面上に P 原子が吸着せず, 成長が起こらない. 領域 M に対応する成長条件では成長が起こらない $\{11\bar{2}0\}$ 面が側面に現れ, ナノワイヤの側面方向への成長はストップすると考えられる.

これらの計算結果から予測された領域 1, M および 2 における InP ナノワイヤの形状は, 選択成長によって, 成長条件 1, M および 2 において作製される InP ナノワイヤの形状にそれぞれ対応し, 実験結果 [28, 29] とともに定性的に一致している. 図を見るとわかるように, 成長条件 M (図中) および成長条件 2 (図中) がそれぞれ領域 M (図中横線) および領域 2 (図中斜線) の領域外にあり, 計算結果から予測される InP ナノワイヤの形状は定量的には実験結果と一致していないように思われるかもしれない. しかし, これらの領域の境界線はあくまで平衡状態に対応するものであることに注意しなければならない. 例えば, 領域 2 に対応するような成長条件で実験を行ったとすると, 側面においても原子が安定に吸着することになり, 側面方向への成長が促進され, ワイヤ状の結晶ではなくなってしまう^{*6}. ゆえに, 側面方向への成長が確認されるナノワイヤの成長条件は領域 2 を少し上方に外れたところに対応すると考えられる. ナノワイヤにおいては成長面に比べて側面がゆるやかに成長するということを考慮に入れると, 定量的にも実験結果と一致していると言っているのかもしれない.

InP ナノワイヤにおいて側面方向への成長が進行するかどうかは, 成長速度が遅い $(11\bar{2}0)$ 面が成長するかどうかという問題に帰結される. 4.2.2 節の図 4.8 (c), (d) および 4.2.3 節の表 4.1 を見るとわかるように, $(11\bar{2}0)$ 面における In 吸着表面上では, In 原子よりも P 原子の方が吸着しやすい. したがって, P 原子の吸着が側面の成長を律していると考えられる. 以上の結果は, InP ナノワイヤの形状を決定する最も重要な要因の一つに P 原子の吸着が挙げられることを示唆している.

^{*6}領域 2 は, ワイヤの軸方向への成長よりも側面方向への成長が必要な, コアシェル型ナノワイヤのシェル部分の作製には適した成長条件である.

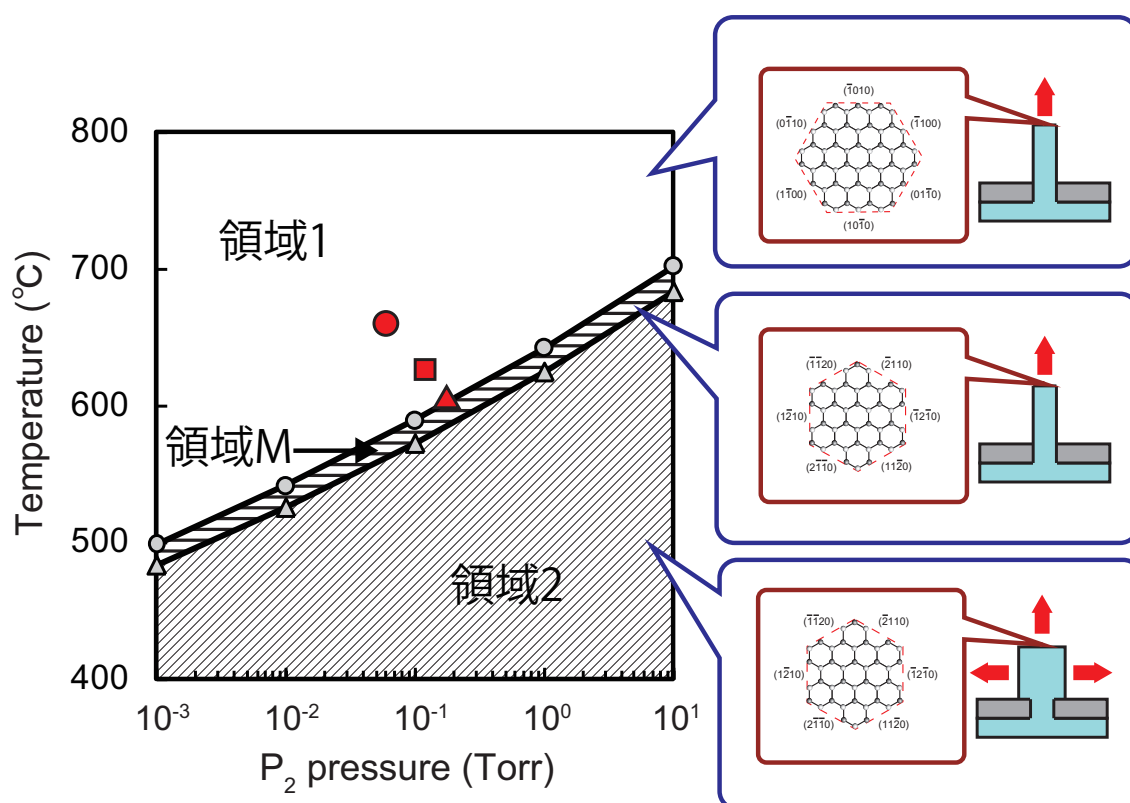


図 4.10: InP ナノワイヤの側面に注目した，形状に関する状態図． で示された上方にある境界線が $(1\bar{1}00)$ 面上における P 原子の吸着・脱離の境界線を表し， で示された下方にある境界線が $(11\bar{2}0)$ 面上における P 原子の吸着・脱離の境界線を表す．図中の赤色で示す ， および のマークはそれぞれ成長条件 1，M および 2 に対応している．

4.3 InP ナノワイヤの形状および結晶構造

本節では、本章において述べてきた InP ナノワイヤの形状と第3章において述べた InP ナノワイヤの結晶構造について総合的に議論する。これまでの結果から、InP ナノワイヤの形状および結晶構造を決定する最も重要な要因の一つとして P 原子の吸着が挙げられる。InP ナノワイヤの形状に関しては、側面に現れる $(11\bar{2}0)$ 面における In 吸着表面上の P 原子の吸着が重要であり、P 原子が吸着すれば InP ナノワイヤは側面方向にも成長する。InP ナノワイヤの結晶構造に関しては、InP(111)A- (2×2) P trimer 表面における、In 原子吸着後の $\theta_{\text{In}} = 1/4$ の表面上の P 原子の吸着が重要である。この表面において P 原子が吸着すると回転双晶が混入され、P 原子が吸着しなければ WZ 構造が形成される。

InP(111)A 面および $(11\bar{2}0)$ 面における P 原子の吸着・脱離の解析によって得られた、InP ナノワイヤの形状^{*7}および結晶構造と成長条件との関係を表す状態図を図 4.11 に示す。図中に二本ある境界線のうち、上方にある で表された境界線は InP(111)A 面における P 原子の吸着・脱離に関する境界線を示しており、下方にある で示された境界線は $(11\bar{2}0)$ 面における P 原子の吸着・脱離に関する境界線を表している。InP ナノワイヤの結晶構造は (111)A 面における P 原子の吸着に依存するので、図中の緑色の領域に対応する成長条件でナノワイヤを作製すると WZ 構造が形成され、紫色の領域に対応する成長条件では回転双晶が混入する。一方、InP ナノワイヤの形状は $(11\bar{2}0)$ 面における P 原子の吸着に依存する。したがって、P 原子が吸着可能な図中の斜線で表された領域に対応する成長条件では、InP ナノワイヤは側面方向にも成長する。

第3章および本章の 4.2.4 節で述べたように、この状態図から予想される InP ナノワイヤの形状および結晶構造は、成長条件 1 および 2 (図中の および に対応) において作製されるナノワイヤの形状および結晶構造の実験結果 [29] と非常によく一致しており、P 原子の吸着が InP ナノワイヤの形状および結晶構造を決定する重要な因子であることをここで改めて指摘したい。ナノワイヤに現れる表面上での P 原子の吸着・脱離を解析することで、図 4.11 の状態図に示すように、ナノワイヤの形状および結晶構造を予測することができる。

^{*7}ここでは直径、つまり側面方向への成長が進行するかどうかに注目し、側面に現れる表面構造に関しては議論しない。

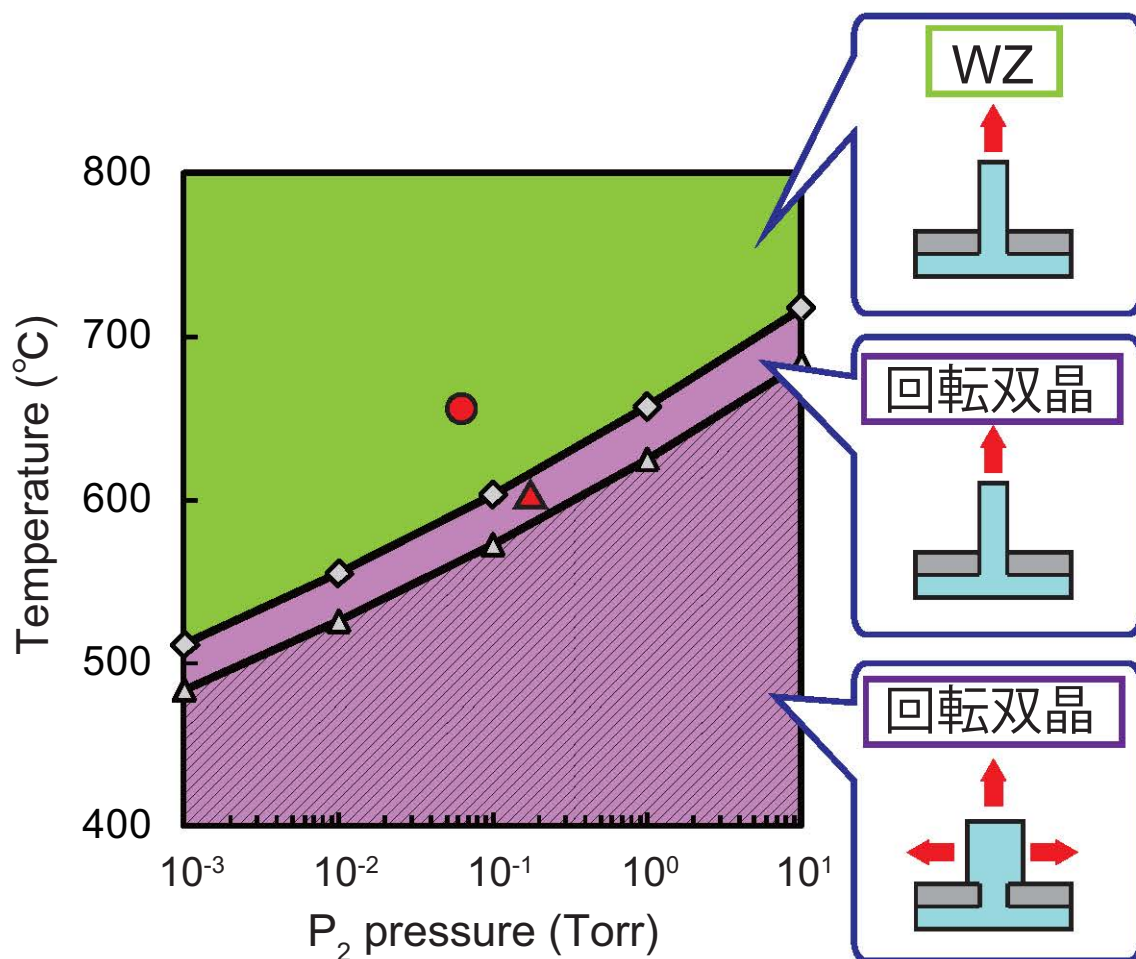


図 4.11: InP ナノワイヤの形状および結晶構造と成長条件との関係を表す状態図．上方にある で表された境界線は InP(111)A 面における P 原子の吸着・脱離に関する境界線を，下方にある で示された境界線は (11 $\bar{2}$ 0) 面における P 原子の吸着・脱離に関する境界線を示している．図中の赤色で示された および のマークはそれぞれ成長条件 1 および 2 に対応している．

4.4 まとめ

本章では，InP ナノワイヤの側面に現れる $(1\bar{1}00)$ 面および $(11\bar{2}0)$ 面の成長初期過程を第一原理計算およびモンテカルロシミュレーションを用いて理論的に解析した． $(1\bar{1}00)$ 面と $(11\bar{2}0)$ 面の成長速度を比較した結果， $(11\bar{2}0)$ 面の方が成長速度は遅いことがわかった．側面方向にも成長するような成長条件においては，側面は成長速度が遅い $(11\bar{2}0)$ 面で構成される．また，成長初期過程を解析した結果， $(11\bar{2}0)$ 面において成長が進行するためには P 原子の吸着が必要であることを見出した．P 原子の吸着・脱離に関する表面構造状態図を作成すると，成長条件 1 のような高温・低 V/III 比では P 原子は吸着せず，成長条件 2 のような低温・高 V/III 比では P 原子が吸着することがわかる．つまり，成長条件 1 のような高温・低 V/III 比では，ナノワイヤ側面方向には成長せず，成長条件 2 のような低温・高 V/III 比では側面方向にも成長が起こる．この状態図から得られた InP ナノワイヤの形状の予測は，実験結果ともよく一致している．また，前章における InP ナノワイヤの結晶構造に関する結果と合わせて，InP ナノワイヤの形状および結晶構造に関する状態図を作成した．この状態図は実験をよく再現しており，成長条件から InP ナノワイヤの形状および結晶構造を予測するのに有用であり，形状および結晶構造を制御するための重要な指針となる．

第5章 総括

本研究では、InP ナノワイヤの形状と結晶構造が温度・圧力といった成長条件に依存することに注目し、温度および圧力を考慮することができる第一原理計算を基本とする計算手法を用いて、InP ナノワイヤの形状および結晶構造と成長条件との関係を検討した。P 原子の吸着が InP ナノワイヤの形状および結晶構造を決定する重要な因子であることを明らかにし、ナノワイヤに現れる表面上での P 原子の吸着・脱離を解析することで、InP ナノワイヤの形状および結晶構造を予測することを可能にした。以下に各章ごとにおける要点および本研究より得られた結果をまとめる。

第1章は、本論文の序論であり、III-V 族化合物半導体ナノワイヤの有用性を示し、特に InP ナノワイヤの重要性を示すとともに研究の歴史を概観し、ナノワイヤの成長過程に対する理論研究の必要性を示した。また、これまでのナノワイヤに対する理論研究を踏まえたうえで、本研究の位置づけおよび目的を明確にした。

第2章においては、半導体表面における成長過程を第一原理計算を基本とする新たな計算手法を用いて理論的に議論する一連の方法について概説した。この手法の特徴は、温度および圧力の関数である気相中の化学ポテンシャルを量子統計化学の考えに基づいて算出するところにある。これは、成長条件を考慮に入れた上で成長過程を理論的に議論することを可能にするものであり、InP ナノワイヤの形状および結晶構造と成長条件との関係を明らかにするために本理論を採用した。さらに、吸着、マイグレーションおよび脱離といった一連の成長素過程を温度、圧力のみならず、時間の関数として不可欠なモンテカルロ手法についても概説した。

第3章においては、ナノワイヤの成長面である InP(111)A 面上における原子の吸着・脱離現象を理論的に解析することによって成長過程を検討し、選択成長によって作製される InP ナノワイヤの結晶構造について議論した。In の被覆率 θ_{In} が $1/4$ の時に P 原子が吸着すれば回転双晶が混入し、P 原子が吸着しなければ WZ 構造が形成されることを見出し、P 原子の吸着が InP ナノワイヤの結晶構造決定因

子であることを明らかにした．本計算によって得られた，InP ナノワイヤの結晶構造に対する理論予測は実験結果ともよく一致しており，III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおいては，イオン性，直径のみならず V 族原子の吸着が結晶構造を決定する重要な因子であることを指摘した．

第4章においては，ナノワイヤの側面方向への成長に注目して，InP ナノワイヤの形状について検討した．InP ナノワイヤが側面方向に成長する場合， $(11\bar{2}0)$ 面の成長が必要になることをモンテカルロシミュレーションによる成長初期過程の解析から明らかにした．また，原子の吸着・脱離現象の解析から，P 原子の吸着が $(11\bar{2}0)$ 面の成長を律していることを見出し，結晶構造のときと同様に，P 原子の吸着が InP ナノワイヤの形状決定因子であることを明らかにした．これらの結果と第3章での結果とを総合して，InP ナノワイヤの形状および結晶構造に関する状態図を作成し，温度や圧力といった成長条件に着目した，形状および結晶構造の理論予測を可能にした．

本研究において特筆すべき点は，温度および圧力を考慮することができる計算手法を用いることによって，材料のイオン性や直径といった要素だけでなく，P 原子の吸着が InP ナノワイヤの形状および結晶構造を決定する要因であるという新たな知見が得られたことである．III-V 族化合物半導体ナノワイヤの構造安定性を系統的に議論する際には，イオン性および直径のみならず V 族原子の吸着にも注目すべきであり，本論文第3章において，III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける回転双晶を抑制するための指針を示した．

著者がナノワイヤの理論研究を始めた5年ほど前にさかのぼると，III-V 族化合物半導体ナノワイヤに関する研究は理論的にも実験的にも今日に比べると少なく，まだまだ発展途上であった．ここ数年の間に，ナノワイヤの形状および結晶構造の制御や，ナノワイヤを用いた新規ナノデバイスの作製など，ナノワイヤの作製技術が向上するのをリアルタイムで感じながら理論研究に取り組むことができたのは，研究者として非常に感慨深い．

しかしながら，ナノワイヤを作製する際の基板の面方位依存性の問題や VLS 成長におけるナノワイヤの構造安定性に対する理論的理解も未だ明らかにされておらず，まだまだ課題が多いことも指摘しておきたい．今後 InP 以外の III-V 族化合物半導体においても，ナノワイヤ形成に関するさらなる理論研究が進められることが期待される．

参考文献

- [1] L. Esaki and R. Tsu: IBM J. Res. & Dev. **14** (1970) 61.
- [2] L. L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu: Appl. Phys. Lett. **24** (1974) 593.
- [3] R. Tsu, L. L. Chang, G. A. Sai-Halasz, and L. Esaki: Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 1509.
- [4] H. Sakaki: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L735.
- [5] Y. Arakawa, and H. Sakaki: Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 939.
- [6] M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu: IEEE J. Quantum Electron. **QE-22** (1986) 1915.
- [7] R. S. Wagner and W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett. **4** (1964) 89.
- [8] M. Yazawa, M. Koguchi, and K. Hiruma: Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 1080.
- [9] K. Hiruma, G. P. Morgan, T. Katsuyama, K. Ogawa, M. Koguchi, and H. Kobayashi: J. Appl. Phys. **59** (1991) 431.
- [10] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, and H. Ruda: J. Vac. Sci. Technol. B **15** (1997) 554.
- [11] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, and C. M. Leiber: Nano Lett. **4** (2004) 433.
- [12] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, and K. Ogawa: J. Appl. Phys. **74** (1993) 3162.
- [13] B. A. Wacaser, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. Samuelson, and W. Seifert: J. Cryst. Growth **287** (2006) 504.

- [14] M. C. Plante and R. R. LaPierre: *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 356.
- [15] J. Motohisa, J. Noborisaka, J. Takeda, M. Inari, and T. Fukui: *J. Cryst. Growth* **272** (2004) 180.
- [16] K. Ikejiri, J. Noborisaka, S. Hara, J. Motohisa, and T. Fukui: *J. Cryst. Growth* **298** (2007) 616.
- [17] A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenström, and B. J. Ohlsson: *Nature Mater.* **3** (2004) 677.
- [18] H. J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish: *Nano Lett.* **10** (2010) 908.
- [19] J. Johansson, K. A. Dick, P. Caroff, M. E. Messing, J. Bolinsson, K. Deppert, and L. Samuelson: *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 3837.
- [20] H. Shtrikman, R. Popovitz-Biro, A. Kretinin, L. Houben, M. Heiblum, M. Bukala, M. Galicka, R. Buczko, and P. Kacman: *Nano Lett.* **9** (2009) 1506.
- [21] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 1102.
- [22] J. Johansson, L. S. Karlsson, C. P. T. Svensson, T. Mårtensson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, and W. Seifert: *Nature Mater.* **5** (2006) 574.
- [23] J. Johansson, L. S. Karlsson, C. P. T. Svensson, T. Mårtensson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, and W. Seifert: *J. Cryst. Growth* **298** (2007) 635.
- [24] S. Bhunia, T. Kawamura, Y. Watanabe, S. Fujikawa, and K. Tokushima: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3371.
- [25] M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Jiang, and E. I. Kauppinen: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 063119.
- [26] R. E. Algra, M. A. Verheijen, M. T. Borgström, L. Feiner, G. Immink, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E. P. A. M. Bakkers: *Nature* **456** (2008) 369.

- [27] J. Bao, D. C. Bell, F. Capasso, J. B. Wagner, T. Mårtensson, J. Trägårdh, and L. Samuelson: Nano Lett. **8** (2008) 836.
- [28] P. Mohan, J. Motohisa, and T. Fukui: Nanotechnol. **16** (2005) 2903.
- [29] Y. Kitauchi, Y. Kobayashi, K. Tomioka, S. Hara, K. Hiruma, T. Fukui, and J. Motohisa: Nano Lett. **10** (2010) 1699.
- [30] S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber: Nature **415** (2002) 617.
- [31] L. Geelhaar, C. Chèze, W. M. Weber, R. Averbeck, and H. Riechert: Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 093113.
- [32] T. Fukui, S. Ando, Y. Tokura, and T. Toriyama: Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2018.
- [33] S. Tsukamoto, Y. Nagamune, M. Nishioka, and Y. Arakawa: J. Appl. Phys. **71** (1992) 533.
- [34] Y. Nakamura, S. Koshiha, M. Tsuchiya, H. Kano, and H. Sakaki: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 700.
- [35] T. Fukui, S. Ando, and Y. K. Fukai: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1209.
- [36] T. Tanaka, K. Tomioka, S. Hara, J. Motohisa, E. Sano, and T. Fukui: Appl. Phys. Express **3** (2010) 025003.
- [37] H. Takano, K. Sunouchi, N. Okabe, A. Nitayama, K. Hieda, F. Horiguchi, and F. Masuoka: IEEE Trans. Electron Devices **38** (1991) 573.
- [38] N. Panev, A. I. Persson, N. Sköld, and L. Samuelson: Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 2238.
- [39] T. Bryllert, L. -E. Wernersson, T. Löwgren, and L. Samuelson: Nanotechnol. **17** (2006) S227.
- [40] M. T. Björk, B. J. Ohlsson, C. Thelander, A. I. Persson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 4458.

- [41] K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma, and T. Fukui: Nano Lett. **10** (2010) 1639.
- [42] J. Noborisaka, J. Motohisa, S. Hara, and T. Fukui: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 093109.
- [43] M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang: Science **279** (1998) 208.
- [44] J. C. Johnson, H.-J. Choi, K. P. Knutsen, R. D. Schaller, P. Yang, and R. J. Saykally: Nature Mater. **1** (2002) 106.
- [45] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber: Nature **421** (2003) 241.
- [46] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang: Advanced materials **14** (2002) 158.
- [47] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber: Science **293** (2001) 1455.
- [48] H. Goto, K. Nosaki, K. Tomioka, S. Hara, K. Hiruma, J. Motohisa, and T. Fukui: Appl. Phys. Express **2** (2009) 035004.
- [49] S. Cahangirov and S. Ciraci: Phys. Rev. B **79** (2009) 165118.
- [50] C. Cheng, R. J. Needs, and V. Heine: J. Phys. C **21** (1998) 1049.
- [51] R. T. Sanderson: “*Chemical Bonds and Bond Energy 2nd ed.*”, Academic Press (1976).
- [52] T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L1217.
- [53] C. -Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger: Phys. Rev. B **45** (1992) R12130.
- [54] T. Akiyama, T. Yamashita, K. Nakamura, and T. Ito: Nano Lett. **10** (2010) 4614.
- [55] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L275.

- [56] K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito: J. Cryst. Growth **301–302** (2007) 862.
- [57] T. Yamashita, K. Sano, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito: Appl. Surf. Sci. **254** (2008) 7668.
- [58] T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito: Appl. Surf. Sci. **256** (2009) 1054.
- [59] T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito: Physica E **42** (2010) 2727.
- [60] T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 055003.
- [61] S. Paiman, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, K. Pemasiri, M. Montazeri, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, X. Zhang, and J. Zou: Nanotechnol. **20** (2009) 225606.
- [62] F. Glas, J. C. Harmand, and G. Patriarche: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 146101.
- [63] J. Johansson, L. S. Karlsson, K. A. Dick, J. Bolinsson, B. A. Wacaser, K. Deppert, and L. Samuelson: Cryst. Growth Des. **9** (2009) 766.
- [64] T. Akiyama, Y. Haneda K. Nakamura, and T. Ito: Phys. Rev. B **79** (2009) 153406.
- [65] Y. Kangawa, T. Ito, Y. S. Hiraoka, A. Taguchi, K. Shiraishi, and T. Ohachi: Surf. Sci. **507–510** (2002) 285.
- [66] Y. Kangawa, T. Ito, A. Taguchi, K. Shiraishi, T. Irisawa, and T. Ohachi: Appl. Surf. Sci. **190** (2002) 517.
- [67] P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [68] W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [69] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.

- [70] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1494.
- [71] N. Troullier and J. L. Martins: Phys. Rev. B **43** (1991) 1993.
- [72] D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41** (1990) 7892.
- [73] I. Stich, R. Car, M. Parrinello, and S. Baroni: Phys. Rev. B **39** (1989) 4997.
- [74] M. P. Teter, M. C. Payne, and D. C. Allan: Phys. Rev. B **40** (1989) 12255.
- [75] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos: Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045.
- [76] K. Shiraishi: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 3455.
- [77] G. -X. Qian, R. M. Martin, and D. J. Chadi: Phys. Rev. B **38** (1988) 7649.
- [78] K. Reuter and M. Scheffler: Phys. Rev. B **65** (2001) 035406.
- [79] 越山季一: “物理化学—理論と計算—”, 東海大学出版会 (1977).
- [80] R. F. Abraham and G. M. White: J. Appl. Phys. **41** (1970) 1841.
- [81] R. C. Feber, L. D. F. Allen, and D. Grimmer: J. Vac. Sci. & Technol. **8** (1970) 397.
- [82] A. C. Adams and K. A. Jackson: J. Cryst. Growth **13–14** (1972) 144.
- [83] S. Clarke and D. D. Vvedensky: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2235.
- [84] 後藤芳彦: “結晶成長”, 内田老鶴圃 (2003).
- [85] H. H. Farrell, J. P. Harban, and L. D. Peterson: J. Vac. Sci. & Technol. B **5** (1987) 1482.
- [86] W. A. Harrison: “*Electronic Structure and the Properties of Solids*”, Dover Publications (1989).
- [87] C. H. Li, Y. Sun, D. C. Law, S. B. Visbeck, and R. F. Hicks: Phys. Rev. B **68** (2003) 085320.

参考文献

- [88] T. Akiyama, T. Kondo, H. Tatematsu, K. Nakamura, and T. Ito: Phys. Rev. B **78** (2008) 205318.
- [89] A. Taguchi, K. Shiraichi, T. Ito, and Y. Kangawa: Surf. Sci. **493** (2001) 173.

謝辞

本論文を結ぶにあたり，学部生の頃から6年もの長きにわたり懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました三重大学 工学研究科 物理工学専攻 伊藤智徳 教授に深く感謝し，心から御礼申し上げます．

本研究の遂行にあたり終始暖かく御配慮頂き，御指導を賜りました三重大学 工学研究科 物理工学専攻 中村浩次 准教授ならびに三重大学 工学研究科 物理工学専攻 秋山亨 助教に深く感謝の意を表します．

本論文の審査をして頂き，貴重な御指導および御助言を賜りました三重大学 工学研究科 電気電子工学専攻 平松和政 教授，三重大学 工学研究科 物理工学専攻 佐野和博 教授に謹んで感謝致します．

筆者がアメリカ合衆国に滞在中，快く研究室に御迎え下さりましたノースウエスタン大学 宇宙物理学科 Arthur J. Freeman 教授ならびに Freeman 教授の研究室所属の方々に厚く御礼申し上げます．

研究活動費においては，三重大学極限ナノエレクトロニクスセンターならびに日本学術振興会（特別研究員（DC2））からの御支援を頂戴しました．心より感謝の意を表します．

研究活動における様々な事務手続きにおいて，不慣れな筆者に御協力頂きました三重大学 工学研究科 電気電子工学専攻 元垣内敦司 助教，三重大学 工学部 物理工学科 事務室 岩野晴美 氏，三重大学 工学部 電気電子工学科 事務室の皆様，三重大学 学術情報部 社会連携チームの皆様に深く感謝致します．

以上の方々をはじめ，三重大学 工学研究科 物理工学専攻の先生方，ボストンにてディナーを御馳走して下さいました三重大学 工学研究科 電気電子工学専攻 三宅秀人 准教授，材料科学専攻 同期の宮川鈴衣奈 氏，御指導頂いたナノデザイン研究室の先輩方およびともに研究に勤しんできた同研究室の皆様に深く御礼申し上げます．

山下 智樹

研究業績一覽

論文

- (1) Tomoki Yamashita, Kosuke Sano, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical investigation on the formation of wurtzite segments in group III-V semiconductor nanowires”,
Applied Surface Science **254** (23), pp. 7668–7671 (February 2008).
- (2) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical investigation on the structural stability of GaP nanowires with {111} facets”,
Applied Surface Science **256** (4), pp. 1054–1057 (November 2009).
- (3) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Surface Reconstructions on GaN and InN Semipolar (11-22) Surfaces”,
Japanese Journal of Applied Physics **48** (12), pp. 120201-1–3 (December 2009).
- (4) Toru Akiyama, Tomoki Yamashita, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Ab initio-Based Study for Adatom Kinetics on Semipolar GaN(11-22) Surfaces”,
Japanese Journal of Applied Physics **48** (12), pp. 120218-1–3 (December 2009).
- (5) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Surface Reconstructions on GaN and InN Semipolar (20-21) Surfaces”,
Japanese Journal of Applied Physics **49** (1), pp. 018001-1–2 (January 2010).

- (6) Toru Akiyama, Tomoki Yamashita, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Stability and Indium Incorporation Processes on In_{0.25}Ga_{0.75}N Surfaces under Growth Conditions: First-Principles Calculations”,
Japanese Journal of Applied Physics **49** (3), pp. 030212-1–3 (March 2010).
- (7) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Effects of Facet Orientation on Relative Stability between Zinc Blende and Wurtzite Structures in Group III-V Nanowires”,
Japanese Journal of Applied Physics **49** (5), pp. 055003-1–5 (May 2010).
- (8) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical investigation on the structural stability of GaAs nanowires with two different types of facets”,
Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **42** (10), pp. 2727–2730 (September 2010).
- (9) Toru Akiyama, Tomoki Yamashita, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Band Alignment Tuning in Twin-Plane Superlattice of Semiconductor Nanowires”,
Nano Letters **10** (10), pp. 4614–4618 (November 2010).
- (10) Toru Akiyama, Tomoki Yamashita, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Stability of hydrogen on nonpolar and semipolar nitride surfaces: Role of surface orientation”,
Journal of Crystal Growth **318** (1), pp. 79–83 (March 2011).
- (11) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical Investigation of Effect of Side Facets on Adsorption-Desorption Behaviors of In and P Atoms at Top Layers in InP Nanowires”,
Japanese Journal of Applied Physics **50** (5), pp. 055001-1–4 (May 2011).

国際会議

- (1) Tomoki Yamashita, Kosuke Sano, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical investigations on the formation of wurtzite segments in group III-V semiconductor nanowires”,
9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, PS2-11, Tokyo, Japan (November 2007).
- (2) Tomoki Yamashita, Kosuke Sano, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical investigation on the structural stability of GaP nanowires with {111} facets”,
The 4th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia, 29P 113, Matsue, Japan (October 2008).
- (3) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical investigation on the structural stability of GaAs nanowires with two different types of facets”,
The 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, Mo-mP7, Kobe, Japan (July 2009).
- (4) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical investigation on the structural stability of III-V nanowires with two different types of facets”,
2nd International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures, P-24, Anan, Japan (August 2009).
- (5) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical investigation on the facet formation processes in InP nanowires”
MRS Fall Meeting, M11.58, Boston, USA (December 2009).

- (6) Toru Akiyama, Daisuke Ammi, Tomoki Yamashita, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Surface Reconstructions and Magnesium Incorporation on Semipolar GaN(10-1-1) Surfaces”,
MRS Fall Meeting, I1.9, Boston, USA (December 2009).
- (7) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical Investigation for Twinning Formation Processes at Top Layer of InP Nanowires”,
The 37th International Symposium on Compound Semiconductors, MoP13, Takamatsu, Japan (June 2010).
- (8) Toru Akiyama, Tomoki Yamashita, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Stability of hydrogen on nonpolar and semipolar nitride surfaces: role of surface orientation”,
The 16th International Conference on Crystal Growth, Beijing, China (August 2010).
- (9) Toru Akiyama, Tomoki Yamashita, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Theoretical Approach to Band Alignment of Twin-plane Superlattice in Semiconductor Nanowires”,
MRS Fall Meeting, W9.40, Boston, USA (December 2010).
- (10) Tomoki Yamashita, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito:
“Growth Processes of InP with Wurtzite and Zinc Blende Structures on (111)A Surface”,
International Conference on Materials for Advanced Technologies, I8-3, Suntec, Singapore (June 2011).

国内学会

- (1) 山下智樹，秋山亨，中村浩次，伊藤智徳:
“III-V 族化合物半導体ナノワイヤにおける回転双晶形成の理論検討”，
2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会，6a-E-2，札幌（2007 年 9 月）。
- (2) 山下智樹，秋山亨，中村浩次，伊藤智徳:
“[111] 方向に成長する GaP ナノワイヤの構造安定性に関する理論検討”，
2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会，3a-CF-2，春日井（2008 年 9 月）。
- (3) 山下智樹，秋山亨，中村浩次，伊藤智徳:
“InP ナノワイヤにおけるファセット形成過程に関する理論検討”，
2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会，11a-Q-8，富山（2009 年 9 月）。
- (4) 秋山亨，山下智樹，中村浩次，伊藤智徳:
“半導体ナノワイヤにおける双晶面超格子のバンド配列に対する量子論的アプローチ”，
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会，17a-TW-1，平塚（2010 年 3 月）。
- (5) 秋山亨，山下智樹，中村浩次，伊藤智徳:
“無極性および半極性 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 表面構造安定性に対する量子論的アプローチ”，
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会，20a-TS-3，平塚（2010 年 3 月）。
- (6) 山下智樹，秋山亨，中村浩次，伊藤智徳:
“InP ナノワイヤ成長面における双晶形成初期過程に対する理論的研究”，
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会，17a-TW-2，平塚（2010 年 3 月）。
- (7) 山下智樹，安味大輔，秋山亨，中村浩次，伊藤智徳:
“半極性 GaN 表面上の Mg 吸着に関する理論的研究”，
第 2 回窒化物半導体結晶成長講演会，SA11，津（2010 年 5 月）。

- (8) 秋山亨，山下智樹，中村浩次，伊藤智徳:
“半導体ナノワイヤでの双晶面超格子におけるバンド配列のナノワイヤ径依存性”，
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会，14a-NC-5，長崎（2010 年 9 月）.
- (9) 山下智樹，秋山亨，中村浩次，伊藤智徳:
“InP(111)A 面上における双晶形成過程に対する理論的研究”，
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会，14a-ZQ-1，長崎（2010 年 9 月）.
- (10) 秋山亨，山下智樹，中村浩次，伊藤智徳:
“半極性 GaN(1-101) 表面での炭素取り込みに関する理論的検討”，
2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会，24a-CE-1，厚木（2011 年 3 月）.
- (11) 山下智樹，秋山亨，中村浩次，伊藤智徳:
“InP(111)A 面上における成長初期過程に対するモンテカルロシミュレーション”，
2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会，24a-CE-4，厚木（2011 年 3 月）.
- (12) 山下智樹，秋山亨，中村浩次，伊藤智徳:
“InP ナノワイヤにおける In 原子の表面拡散に関する理論的研究”，
2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会，31p-ZA-1，山形（2011 年 9 月）.
- (13) 山下智樹，秋山亨，中村浩次，伊藤智徳:
“InP(111)A 面上における成長初期過程のモンテカルロシミュレーション”，
2012 年秋季第 59 回応用物理学関係連合講演会，16a-F11-2，東京（2012 年 3 月）.