

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860001

研究課題名（和文） 化合物半導体ナノワイヤ気相選択成長における積層不整の第一原理的研究と結晶構造制御

研究課題名（英文） Stacking faults in compound semiconductor nanowires grown by selective-area vapor-phase epitaxy: A first-principles study

研究代表者

古賀 裕明 (KOGA HIROAKI)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・助教

研究者番号：80519413

研究成果の概要（和文）：化合物半導体ナノワイヤに用いられる代表的な物質であるガリウムヒ素について、主要な結晶面(-1-1-1)の原子構造を、第一原理計算とよばれる極めて信頼性の高い理論計算手法により検証した。高温相($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相)に関する従来の構造に誤りがあることを指摘し、エネルギー安定性の観点から正しい構造を提唱した。さらに、このような表面構造や、他のV族元素の吸着がガリウムヒ素のナノ構造に大きく影響する可能性を予測した。

研究成果の概要（英文）：This theoretical study examined the atomic structure of the surface of GaAs, a substance typically used in III-V semiconductor nanowires. Highly reliable calculations (based on first-principles methods) found that the earlier structural models of the high-temperature phase ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ phase) are in fact unstable and insufficient. A new model was built and its validity confirmed. Furthermore, the effect of such surface structures, as well as that of the introduction of other group-V elements, on the nano-scale structure of GaAs was predicted.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,030,000	309,000	1,339,000
2010年度	670,000	201,000	871,000
総計	1,700,000	510,000	2,210,000

研究分野：物性科学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：ナノ材料、結晶成長、表面再構成、第一原理計算、ガリウムヒ素

1. 研究開始当初の背景

(1) 今日の高度情報化社会は、シリコン半導体回路の微細化による高速化・高集積化により支えられている。しかし、微細化がナノスケールまで進行すると、電子の量子論的振舞いが顕著になるので、量子ドットや量子細線などのナノ構造を積極的に活用した量子ナノエレクトロニクスの創成が求められている。

(2) このような背景のもと、北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センターでは、有機金属気相選択成長法による自立型III-V族化合物半導体ナノワイヤの作製とデバイス応用が進められている。これは、微細加工

技術の位置・サイズ制御性と、気相エピタキシー法の組成制御性の融合により、III-V族化合物半導体の様々な量子井戸構造の形成と集積を可能にする、画期的な技術である。ナノワイヤの成長方法には、他に金属粒子を用いるVapor-liquid-solid法(VLS法)がある。

(3) しかしながら、ナノ構造のような極小な系では、表面の効果が支配的になるため、予想外の問題が生じることがある。特に、III-V族半導体ナノワイヤでは、閃亜鉛構造とウルツ鉱構造の積層秩序が混在する問題がある。ナノワイヤの電子デバイス応用を実現するためには、積層秩序を制御できることが望ましい。そのためには、成長表面の原子構

造が積層秩序に与える影響を解明することが重要である。

(4) GaAsなど化合物半導体の表面構造については、多くの研究がなされてきたが、実は主要な表面相についても、その構造は詳細には明らかになっていない。特に、GaAs(-1-1-1)面は、ナノワイヤ気相成長における成長面であるが、高温相である $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 表面については、いくつか異なる構造が提唱されており、決着がつかない。過去の実験によると、表面相と積層不整の頻度には関連性があるので、表面構造の再検討が特に重要である。

(5) ただし、成長表面である(-1-1-1)面に現れる表面相は、 2×2 相と $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相の二つにほぼ限られており、積層制御の観点からはあまり自由度がない系である。したがって、サーファクタントなど異種元素を導入して表面構造を変化させ、積層秩序に影響を与える可能性を検討することも重要である。

(6) 上記の問題を議論するためには、積層不整エネルギーなど、原子の細かな配列の違いからくる安定性の相違を明らかにしなければならない。これは、実験や測定では難しく、非経験的に物質の持つエネルギーを求めることのできる計算手法、つまり第一原理計算が必要不可欠である。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究では、GaAs(-1-1-1)面の原子構造と、表面構造や異種元素が積層秩序に与える影響を、第一原理レベルでの検証・解明することを目的とする。まず、GaAs(-1-1-1)面、とくに高温相である $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 表面の構造を解明する。次に、 2×2 相や $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相などの表面構造が積層秩序に与える影響を明らかにする。さらに、SbやBiなどの異種原子吸着が積層秩序に与える影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、標準的な第一原理全エネルギー計算手法を用いた。一般に、物質の原子構造が与えられると、シュレーディンガー方程式を数値的に解いて全エネルギーを求めることができる。物質はエネルギーの高い状態から低い状態へと変化する傾向があるから、理論計算により求められたエネルギーを基に、物質の安定性を議論することができる。このようなアプローチを第一原理的手法と呼んでおり、実験・測定により熱力学安定性を調べるのが困難なナノ物質に対して特に有効である。

(2) 具体的には、ノルム保存擬ポテンシャルを用い、Kohn-Sham方程式を平面波展開により解いて、一般化密度勾配近似による全エネルギーを計算した。検討した全ての構造に

ついて、原子座標の最適化、つまり力がつりあう位置を求めた。第一原理計算プログラムには産総研・阪大産研によるSTATEを用いた。数値計算は主に、自作のPCクラスタ上で実行した。

(3) 平衡状態におけるGaAs表面の原子構造は、ヒ素雰囲気依存する。様々な表面構造の相対的安定性を議論するため、基準となる表面相から形成する際のエネルギー変化(生成エネルギー)をヒ素化学ポテンシャルの関数として求めた。与えられたヒ素化学ポテンシャルの下で、生成エネルギーが最も低い構造が現れる。

(4) 表面構造や吸着原子種が積層不整の安定性に与える影響を検討するため、表面原子層直下に積層不整を導入した構造モデルと、本来の構造モデルとのエネルギー差を第一原理計算により求めた。この差が大きいほど、積層不整が入りにくいことを意味する。なお、半導体表面では原子の再配列(再構成)が起きるので、一般に結晶中の周期と異なっている。したがって、再構成周期単位での生成エネルギーをもとに積層不整の入り易さを議論する。これは、一つの再構成周期内の一部分だけ積層不整になった状態は極めて不安定で、無視できると考えられるからである。

4. 研究成果

(1) 第一原理計算により得られたGaAs(-1-1-1) $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 表面の原子構造モデルを図1に示す。図1のうち、(a)から(d)が過去のモデルに基づくもので、(e)と(f)が今回新たに作成したモデルである。これらの構造及び競合する 2×2 表面相の構造モデルについて、計算で得られた生成エネルギーを図2に示す。図2から読み取れるように、ヒ素化学ポテンシャルが高いとき、つまりヒ素雰囲気強いときは 2×2 ヒ素トライマー構造が、弱いときは $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 充填リング(filled)構造が現れる(図1f)。これは、温度上昇などによりヒ素雰囲気が弱くなるにしたがって、 2×2 相が $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相に変わるという従来の実験結果と一致している。反対に、(a)から(d)の従来モデルでは、高温側でも 2×2 相よりエネルギーが高い(図2)ので、実験結果と矛盾する。従って、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 表面のモデルとして、今回構築した図1fのモデルが最も有望である。

(2) 以上の結果は、図1に示した最適化構造から次のように説明される。まず(a)では、AsとGaからなる六角リングを支えている外縁の6個のGa原子が、2配位となっている。表面ではGa、Asとも3配位になる傾向があるから、結合が余っていて不安定である。実際、リング外側の6原子のうち、3原子は外側に向かって突き出ており、結合に使われなかった電子が余っていることを示唆している。次に、

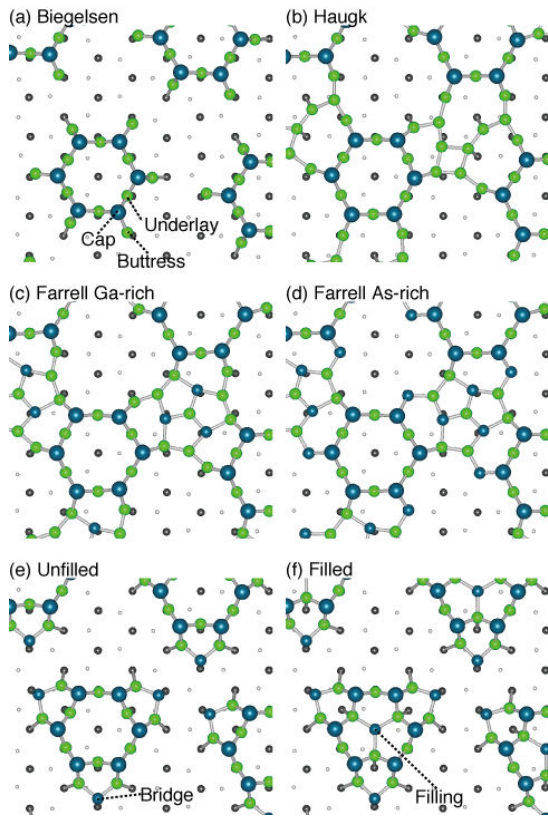


図1: GaAs (-1-1-1) 表面相の構造モデル. 緑がGa、青がAsを示す (雑誌論文①より).

(b)から(d)までのモデルでは、六角リング間に原子を配置することにより、2配位の原子が現れないようにしている。しかし、六角リング間のつながりができるので、六角リングの構造緩和と干渉するおそれがある。実際、3配位のヒ素原子は外側に向かって突き出る性質があるので、六角リングは(a)では10%以上縮小しているが、(b)から(d)では5%ほどの縮小にとどまる。このため、(b)から(d)のようなリング鎖型の構造は十分な安定性を獲得することができない。

(3) したがって、(a)のモデルを改良するには、リング間をつなげることなく、リング外縁の余った結合を埋める必要がある。そのためには、(e)のようにリングを囲むように原子を配置するしかない。Gaを配置する場合とAsを配置する場合があるが、構造緩和の観点からは、突き出る傾向があるAs原子の方が有利である。(実際、計算では3原子ともAsの場合が、より安定との結果が得られた。)しかし、結合に必要な電子数の観点(エレクトロンカウンティング理論)からみると、周期当り0.75電子余剰となっており改良の余地がある。リング間の分離を保ったままこの構造を改良するには、リング中央に原子を配置するしかなく、図1fのようにAs原子を配置すると、余剰原子を0.25個まで抑えることができる。したがって、図1fの構造は、単にエネルギー的に最も安定な $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 構造というだけでなく、リング間の分離や電子数的な

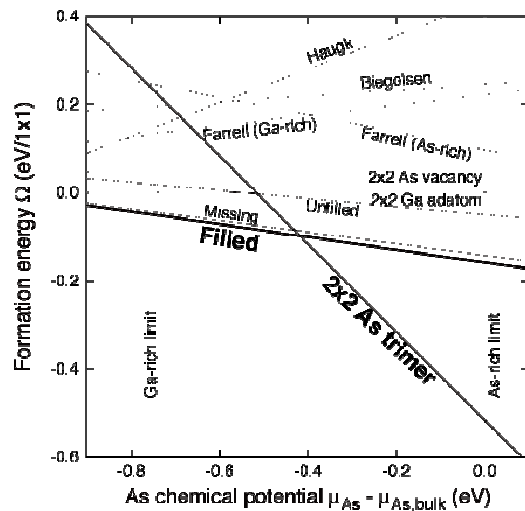


図2: GaAs (-1-1-1) 表面相の生成エネルギー (雑誌論文①より)

要請のもとで必然的に到達する構造であり、これ以上改造の余地がないという意味で最良のモデルと言える。

(4) 今回新しく構築したモデル(図3a)は、STM観察で得られている中空な六角リング模様と矛盾しない。STMシミュレーション結果を図3bに示す。リング中央に原子が配置されているにもかかわらず、シミュレーション像では六角リング中央が空いている。これは、中央のAs原子が4配位(図3a)になっており、未使用の結合を持たないためであると考えられる。また、リング外縁に配置したAs原子は、リングのAs原子よりかなり低い位置にあるので、強いスポットにはならない。

(5) 以上の議論では、厳密に $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 周期を持つ構造に絞って検討したが、倍周期の構造では余剰電子ゼロのモデルを構築することができる。具体的には、充填六角リング(図1f)4個あたり1個のリングについて、中央のAs原子を取り除くと、余剰電子ゼロとなる(missingモデル)。しかし計算によると、図1fのモデルはこのような余剰電子のないモデルよりも安定である(図2)。 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相の基本周期はかなり大きく、基本周期当り0.25電子程度の余剰は、相対的なエネルギー安定性を決める上で、支配的な要因にはなり得ないことを意味している。これは、

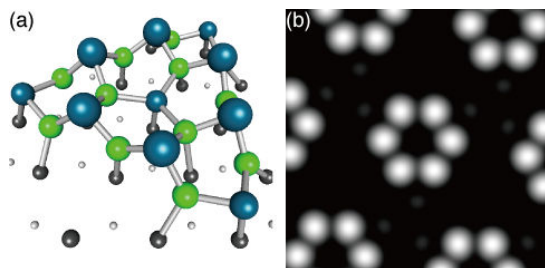


図3: 新しい構造モデルとSTM像シミュレーション (雑誌論文①より)

Si(111)7×7表面など、ほかの長周期表面構造でも見られる傾向であり、半導体表面構造を理解する上でとても興味深い結果である。

(6) 以上の研究により得られたGaAs(-1-1-1)表面に関する新たな知見に基づいて、表面の原子構造と、ナノワイヤなど層状成長により得られるGaAs結晶の構造秩序との関連について、第一原理計算に基づく検討を行った。前述のように、GaAs(-1-1-1)表面では高温側の $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相と、低温側の 2×2 相の二つが問題になる。これらの相について計算を行ったところ、周期当りでは $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相の方が積層不整エネルギーが大きく、積層不整が入りにくいことがわかった。これは、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相の方が長周期構造であり、それだけ周期当りの積層不整エネルギーが大きくなったためである。この結果は、GaAs薄膜や初期結晶核に関する過去の実験結果と傾向が一致している。以上の結果から、長周期構造が実現する条件下で、ナノワイヤなどの結晶を成長させた場合、積層不整を抑えられることが期待できる。

(7) 以上の知見の発展として、表面再構成を変えて積層不整を制御する代わりに、表面のAs原子を他のV族原子(Sb, Bi)に置換して積層不整エネルギーを変化させる可能性について、第一原理計算により検討した。まず、表面構造に依存しない直接的な効果を調べるため、(-1-1-1)理想表面の終端ヒ素原子をSbやBiに置換した構造について、積層不整エネルギーを計算した。その結果、積層不整エネルギーはAs、Sb、Biの順に低くなり、SbやBiでは正負が逆転して、不整な構造が正常な構造より安定になることがわかった。原子半径はAs、Sb、Biの順に大きくなるから、原子の大きさが積層不整の安定性に大きく寄与していると考えられる。

(8) 反対に、 2×2 Asトライマー構造でAsトライマーをSbやBiに置換するなど、表面吸着種のみ置換した場合は、積層不整エネルギーにほとんど影響が見られなかった。これらの場合、置換された原子は、積層不整を挟む原子層の外側にあるので、原子半径の効果は小さくなる。また、As、Sb、Biでは電気陰性度の差も小さいので、イオン性の変化など化学的な効果も小さくなったものと考えられる。

(9) まとめ：本研究では、化合物半導体ナノワイヤなど、半導体ナノ物質の結晶構造制御を実現するための基礎的研究として、GaAs表面構造を第一原理計算により再検討し、表面構造や異種元素の吸着が原子レベルの構造秩序に与える影響を調べた。その結果、代表的な表面相の一つであるGaAs(-1-1-1) $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 相に関する従来の構造モデルの間違いが明らかになり、幾何構造や電子数の考察に基づく新しいモデルを構築した。このモデルは第一原理計算レベルで最も有望であ

り、また、これまでの実験結果と矛盾しないことを確認した。このモデルをもとに、表面構造が積層不整の入り易さに影響を与えることを確かめた。さらに、異種元素導入の効果について計算を行った結果、原子半径や元素の置換位置が重要であることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① 古賀裕明, “Structure of GaAs(-1-1-1) under Ga-rich conditions: A $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ reconstruction model”, Physical Review B, 査読有, Vol. 82, 2010, 113301 (4 pages). URL <http://hdl.handle.net/2115/43828>

② 古賀裕明, “Effect of As preadsorption on InAs nanowire heteroepitaxy on Si(111): A first-principles study”, Physical Review B, 査読有, Vol. 80, 2009, 245302 (6 pages). URL <http://hdl.handle.net/2115/40002>

[学会発表] (計2件)

① 古賀裕明 「GaAs(111)B六角リング再構成モデルの第一原理的検討」第57回応用物理学関係連合講演会、2010年3月20日、東海大学(神奈川県平塚市)

② 古賀裕明 「Si(111)を基板とするInAsナノワイヤ気相成長: As吸着表面の第一原理的研究」第70回応用物理学学会学術講演会、2009年9月11日、富山大学(富山県富山市)

[その他]

ホームページ

<http://hydrogen.rciqe.hokudai.ac.jp/~koga>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古賀 裕明 (KOGA HIROAKI)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・助教

研究者番号: 80519413

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし