

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710107

研究課題名（和文） 自己組織化ナノ構造物近傍における原子スケール応力・歪み評価手法の開発

研究課題名（英文） Local stress/strain analysis in the vicinity of self-assembled nanostructure interface

研究代表者

椎原 良典（SHI IHARA YOSHINORI）

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：90466855

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、量子力学に基づく第一原理計算により、自己組織化ナノ構造物に存在する界面近傍での応力分布を明らかにすることにある。その目的を達するために、Yu らのアルゴリズムに基いた重み付き Bader 積分プログラムの有用性を応力密度の積分において検討し、応力分布の高精度評価手法を確立した。その手法を半導体異材界面原子モデルへと適用し、界面応力が界面近傍に局在することを第一原理から明らかにした。

研究成果の概要（英文）： First-principles local stress calculation has been applied to reveal stress distribution in the vicinity of a self-assembled nanostructure interface such as GaAs/InAs. The weighted Bader integration scheme based on the Yu-Trinkle algorithm is found to be so effective that stress density is accurately integrated to the local stress. By applying the developed local stress calculation to semiconductor interfaces, it is found that interface stress is localized, in the range of a single atom, in the vicinity of the interface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目： ナノマイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード： 自己組織化 界面応力 第一原理計算 半導体超格子

## 1. 研究開始当初の背景

太陽電池やトランジスタ，レーザー発生器の飛躍的高性能を実現する量子ドットの構成要素として，積層された原子層から 10~100nm オーダーの 3 次元ナノ構造が自律的に形成される半導体自己組織化ナノ構造物（Self-Assembled Nanostructure, SAN）が注目されている。SAN で起こる電子の閉じ込め効果を用いてバンド構造を制御することにより，量子ドットは様々な機能を発現する。例えば，中間バンドを利用した太陽電池は 60%以上の理論効率を持つことが知られている。一方で，所望の機能を満たす量子ドットを設計するには，SAN の形成機構に関する知見が重要である。

SAN の形成機構においては，原子スケールの歪みが果たす役割が大きい。自己組織化過程は，格子定数の異なる異材界面に発生した歪みエネルギーを解放するために，基盤となる結晶上にナノ結晶が島状成長することによる。成長した SAN 近傍に残留する歪みは，その周辺に新たな SAN の核形成を誘起し，寸法，形状が類似した SAN 群の集団を形成すると考えられている。量子ドットの性能は SAN の寸法や形状，集団としての配置の均一性・集積度に大きく左右されることから，SAN 群の生成機構と原子スケール歪みの関係を明らかにすることは重要である。

ナノレベルにおける実験的手法の困難さから，SAN 近傍における原子スケール歪みを

シミュレーションにより評価する試みが多数行われてきた。その評価手法は、SANを連続体と仮定して計算する手法とSANを原子の集合として扱う原子論的手法の2つに分類される。しかしながら、連続体を仮定する手法は界面近傍およびSAN内部の原子スケール歪みを精度よく表すことができない。原子論的手法には古典力学に基づく分子動力学法をはじめとした諸法が検討されているが、そこで得られる歪み分布の妥当性については明らかでない。

## 2. 研究の目的

SANにおける高精度歪み評価を実現するには、異材界面近傍での原子スケール歪みを高精度に予測可能な手法が必要である。そこで用いられる手法の妥当性は、量子論に基づく第一原理計算により担保されなくてはならない。一方で、本来の界面近傍は歪みと応力（歪みに対するエネルギー勾配）の混在した状態にある。本研究では、SANに含まれる半導体異材界面の応力分布の高精度評価手法の確立と界面応力メカニズムの解明を目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、第一原理計算によって得られた場の関数である応力密度をある部分領域で体積分し、原子あたりの局所応力を評価することで、ある原子構造の応力分布を得る。ここでは、局所応力計算手法を構成する2つの主要要素、応力密度とBader積分について記述する。

### (1) 応力密度

第一原理計算において、セルに作用する応力 $\sigma_{ij}$ （セル応力）は全エネルギー $E_{\text{tot}}$ をセルに作用するひずみで微分したものと計算される。

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (1)$$

ここで $\varepsilon_{ij}$ はセル歪、 $V$ はセル体積である。応力の符号は正を圧縮応力、負を引張応力にとった。一方、 $E_{\text{tot}}$ はエネルギー密度 $e$ の積分として与えられる。

$$E_{\text{tot}} = \int_V e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

式(1)、(2)から、セル応力をエネルギー密度を用いて書き下すと以下になる。

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \int_V e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{V} \int_V \delta_{ij} e(\mathbf{r}) + \frac{\partial e(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{ij}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3)$$

応力密度は、セル応力の被積分関数、

$$\tau_{ij} = -\frac{1}{V} \left( \delta_{ij} e(\mathbf{r}) + \frac{\partial e(\mathbf{r})}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (4)$$

として定義される。すなわち、応力密度はセル応力への寄与を場の関数として定義したものである。以下の計算では、簡単のため $1/V$ の項を除いた値を応力として示す。すなわち、応力の単位はeV/atomとなる。

本研究では、応力密度、および、その計算に必要な電子構造をPAW法に基づく第一原理計算ソフトウェアQMASを用いて評価した。また、交換相関ポテンシャルとしてGGAを用いた。

### (2) Bader積分

式(4)で表した応力密度は空間中で激しく振動しているため、その値を直接見ることから何らかの物理的考察を得ることは難しい。従って、ある原子を代表する領域上で応力密度を積分することにより、原子あたりのセル応力への寄与として局所応力を求める。本研究では、原子を代表する領域としてBader領域と呼ばれる部分領域を用いる。Bader領域は、電子密度 $r$ から定義される条件、式(5)を満たす曲面を境界とする閉領域として定義される。

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{on } S_B \quad (5)$$

式中、 $\mathbf{n}$ は曲面の単位法線ベクトルであり、図1に水分子における領域分割を電子密度勾配図とともに示す。境界面 $S_B$ は電子密度の勾配により設定される。

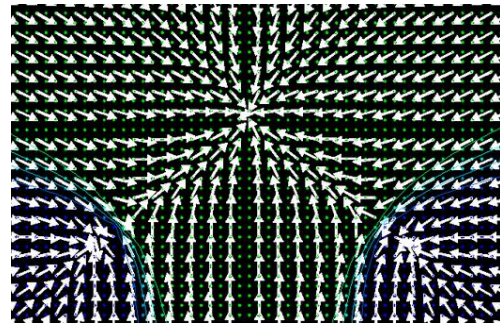


図1 水分子における電子密度勾配とBader領域

式(5)を満たすBader領域 $V_B$ 内では、Greenの定理を通じて次式が成り立つ。

$$\int_{V_B} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (6)$$

式の被積分関数である $\nabla^2 \rho$ は力学的エネルギー密度、および応力密度テンソルの対角項和である圧力に含まれるゲージ依存の項である。すなわち、式(5)を満たす領域内で応力密度テンソルを積分することには、圧力に関してはゲージ依存の問題が回避されるという利点がある。

Bader領域の決定、およびそこでの体積分

手法に関する数値的アルゴリズムについては、従来多くの研究が行われてきた。その多くは、ある Bader 領域に計算セル内の格子点を割り当て、一つの領域に属する格子点上の物理量の和を取ることによって積分を行っていた。しかしながら、場の関数としての応力密度は電子密度やエネルギー密度に比して空間上での振動が大きい為、従来の手法では高精度な積分値が得られない。そのため、本研究では Yu らによって提案されたアルゴリズムを応力密度の積分に用いた。このアルゴリズムでは、関数  $f$  の Bader 積分を次式に従う。

$$\int_{V_B} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \sum_X w_{X,V_B} V_X f(\mathbf{r}_X) \quad (7)$$

ここで  $X$  は格子点のインデックス、 $V_X$  は格子点  $X$  のボロノイ体積である。 $w$  は格子点ごとに定義された領域  $V_B$  に対する重みであり、 $V_B$  内外の格子点においてはそれぞれ 1 もしくは 0、 $V_B$  境界では 0 から 1 の間の値をとる。すなわちこのアルゴリズムでは、領域の境界面近傍の格子点について重みを設定し、そこでの物理量を境界で接する各々の Bader 領域に重みを乗じて分配する。この重みは隣接格子点における電子密度勾配によって決定される。この操作により、Bader 積分を高精度に実行することが可能となり、本研究においては、後述するように応力密度を系の対称性を満たす形で積分することが可能となった。

#### 4. 研究成果

##### (1) 局所応力計算法の確立

Bader 解析、および、それを用いた局所応力計算の妥当性を確認するため、NaCl 結晶を対象として計算を行った例を示す。NaCl 結晶において Na と Cl はイオン結合しており、それら原子の電子親和性の異なりから Bader 領域内の電荷や局所応力に偏りを生じると予想される。ここでは、Na 原子、Cl 原子をそれぞれ 4 個含むセルを計算対象とし、そこでの  $k$  点は 64 個とした。図に得られた Cl の Bader 領域を示す。Na、Cl 原子間に存在する境界であるボンド点は Na 原子に近く、Cl 原子に電子が偏っている様子を表している。図 3 に格子点数に対する積分誤差の収束の様子を示した。ここで、積分誤差は式(6)左辺で定義されるものを用いた。格子点数の増加により誤差は減少することから、実装した Bader 解析プログラムは妥当であると考えられる。表 1 にカットオフエネルギー 100Ry の場合に得られた Bader 電荷、局所応力を示す。局所応力は Na 原子に引張、Cl 原子に圧縮となっている。セルに引張ひずみが印加されたとき、Na 原子の局所エネルギーは増加し、Cl 原子の局所エネルギーは減少する。これは、局所応力がセル応力に対する原子ごとの寄与値

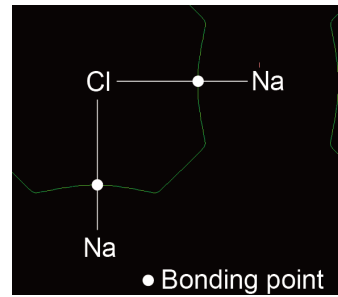


図 2 NaCl 結晶中 Cl の Bader 領域

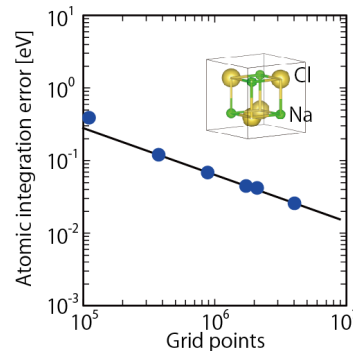


図 3 積分誤差の格子点数に対する収束

表 1 NaCl 結晶での Bader 電荷と局所応力

	Na	Cl
Bader charge	6.133	7.877
Local stress (eV)	-1.767	1.775

として定義されていることに加えて、原子の極性を反映していることに由来する。

##### (2) 半導体界面での応力分布評価法の確立

半導体異材界面に局所応力解析を適用し、界面近傍における応力状態を明らかにする。ここでは、GaAs/XAs (001), (111) 界面 (X は Al, もしくは In) における例を示す。図 4 に界面構造を示す。カットオフエネルギーは 20Ry とし、 $k$  点は界面内方向に  $14 \times 14$ 、界面垂直方向に 2 とした。計算から得られた格子定数は GaAs, AlAs, InAs についてそれぞれ、5.746 Å, 5.753 Å, 6.235 Å であった。半導体界面のセルにおいては、GaAs 結晶の格子定数から格子長を設定した。

図 5 に得られた界面応力分布を Bader 電荷分布とあわせて示す。Yu らのアルゴリズムを用いることにより、系の対称性を満たす形で応力分布を得ることが可能となった。また、得られた局所応力は格子ミスマッチの影響を反映している。すなわち、格子ミスマッチが 0.1% 程度と小さい GaAs/AlAs 界面に関しては局所応力の平均値の差異はほとんど無く、格子ミスマッチが 8% 程度の GaAs/InAs 界面においては InAs 層に圧縮応力が働いている。

応力分布をみると、全ての界面に通じて、ある半導体結晶中ではアニオンとカチオン

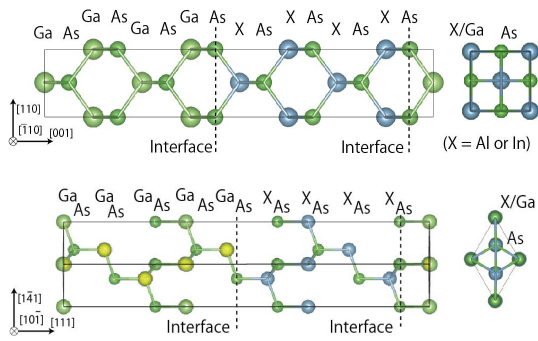


図4 半導体界面構造モデル

上：(001)界面， 下：(111)界面

で局所応力が振動している．これは NaCl 結晶で見られたものと同様で，原子の極性から生じるものと考えられる．また，界面応力分布は界面近傍に局在しており，その分布は界面から原子 1 層程度の広がりしかもないことがわかった．

GaAs/InAs (111)界面の局所応力では，セル中に存在する 2 つの界面上に位置する As の局所応力値が異なる．これは，界面上 As の結合様式の違いから説明される．結晶中の原子は  $sp^3$  結合で 4 配位を持つ．図中左の界面では，界面方向での結合は Ga との 3 配位が支配的であることにに対し，右の界面では In との 3 配位が支配的である．このことから，左の界面では GaAs，右の界面では InAs での As の応力状態に近くなっているものと考えられる．

以上の研究により得られた主な成果は以下のとおりである．(1) 半導体界面近傍における応力分布の第一原理計算による評価法を確立した，(2) 界面近傍における局所応力の広がりには 1 原子層程度ときわめて局在していることを明らかにした，(3) 界面応力分布は界面原子におけるボンド配向を反映することを明らかにした．第一原理から明らかにされた界面近傍応力状態は国内外に例のない，新しい知見である．ここで得られた，界面近傍での電子構造の乱れから生じる応力への寄与は界面近傍に局在するという知見は，それらの寄与を考慮しない分子動力学法による半導体界面応力の緩和，ひずみの分布解析を正当化するという意味で有用と考える．

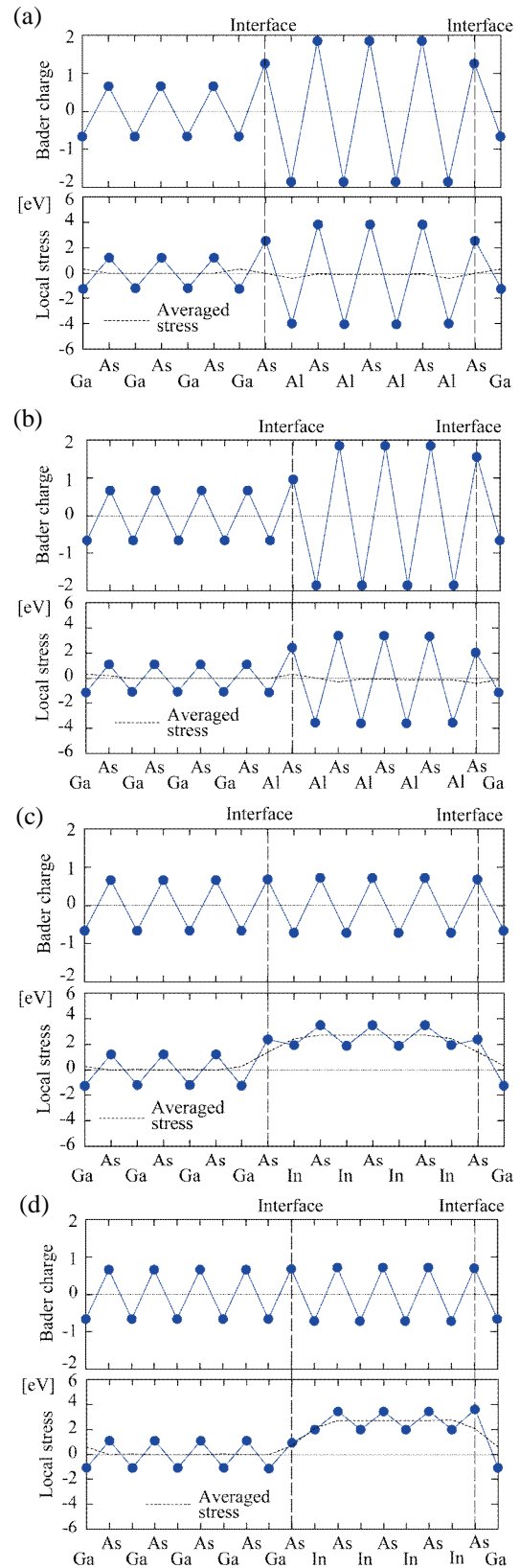


図5 半導体界面 (GaAs/AlAs (001) (a), (111) (b), GaAs/InAs (001) (c), (111) (d)) における局所応力分布と Bader 電荷分布

## 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) Yoshinori Shiihara, Kohyama Masanori, and Shoji Ishibashi, Origin of surface stress on late transition metal surfaces: Ab initio local stress and tight-binding model, Physical Review B, 査読有, 87, (2013), 125430 (6 pages)

DOI: 10.1103/PhysRevB.87.125430

(2) Somesh Kr Bhattacharya, Shingo Tanaka, Yoshinori Shiihara, and Masanori Kohyama, Ab initio study of symmetrical tilt grain boundaries in bcc Fe: structural units, magnetic moments, interfacial bonding, local energy and local stress, Journal of Physics: Condensed Matter, 査読有, 25, (2013), 135004

DOI: 10.1088/0953-8984/25/13/135004

[学会発表] (計5件)

(1) 椎原良典, 第一原理局所エネルギーでみる積層欠陥の広がり, 日本物理学会第68回年次大会, 2013年3月26日~29日, 広島大学

(2) 椎原良典, 第一原理計算による遷移金属表面の剛性評価, 日本機械学会第25回計算力学講演会, 2012年10月6日~9日, 神戸ポートアイランド南地区

(3) Yoshinori Shiihara, Ab initio local stress analysis on GaAs/AlAs interface, IUMRS-ICEM 2012, 2012年9月23日~28日, パシフィコ横浜

(4) 椎原良典, 貴金属 fcc 積層欠陥近傍における局所エネルギー分布解析, 日本材料学会第17回分子動力学シンポジウム, 2012年6月5日, 東京大学生産技術研究所

(5) 椎原良典, 4d 遷移金属表面における局所応力評価, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 2011年12月19日, 横浜

[その他]

ホームページ等

[http://www.young.iis.u-tokyo.ac.jp/index.php?Shiihara\\_KAKEN2011\\_2012](http://www.young.iis.u-tokyo.ac.jp/index.php?Shiihara_KAKEN2011_2012)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

椎原 良典 (SHIIHARA YOSHINORI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号: 90466855