

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 18 日現在

機関番号：14101  
研究種目：基盤研究(C)  
研究期間：2012～2014  
課題番号：24560025  
研究課題名(和文) ボンドエンジニアリングによる「ぬれ層の物理」構築

研究課題名(英文) Physics in wetting layer on bond engineering

研究代表者  
伊藤 智徳 (Ito, Tomonori)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80314136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：量子論的アプローチにより，GaAs(001)上のInA-(2×3)ぬれ層を中心に，成長条件である温度，分子線圧力を考慮した，表面構造ならびに吸着・脱離を含む成長過程について検討した。その結果，従来安定と考えられていたぬれ層表面構造である(2×3)表面は成長条件下で不安定であること，(2×3)表面上ではInAs成長は進行しないことを明らかにした。これは，In原子の吸着によって生じる，表面での大きなひずみに起因すると考えられる。このひずみを緩和するために，ダイマー欠損を有する(4×3)表面が出現し，In-Asダイマー形成，Asダイマー脱離を繰り返すことで成長が進行することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：We have systematically investigated structural change in InAs(001)-(2×3) wetting layer surfaces as functions of temperature and beam-equivalent pressure using ab initio-based approach. We found that the (2×3) surface is unstable and does not incorporate In atoms to prevent InAs growth at the conventional growth conditions. This is due to the large strain induced by In adsorption on the wetting layer surface. In order to reduce the large strain, a (4×3) surface appears with missing surface dimer where In atom favorably occupies to form In-As dimer and proceed InAs growth on the wetting layer.

研究分野：工学

キーワード：量子論的アプローチ 半導体ぬれ層 吸着・脱離 成長過程

### 1. 研究開始当初の背景

格子不整合系である InAs/GaAs 系は量子ドットに代表される、ナノ構造形成における重要な材料系でもあることから、科学的、技術的視点を問わず実験、理論の両面から多くの研究が行われている。その成長過程についても、高エネルギー電子線回折 (RHEED)、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察を併用することで、表面構造と成長条件 (温度、分子線圧力) の関連も含めて、実験的に調べられてきている。しかしながら、成長過程における表面構造、界面構造の変化、その結果としてのナノ構造形成という一連の過程解明には至っていない。これは、ナノ構造形成において重要な場である「ぬれ層」の振る舞いに不明な点が多いことも一因である。

一方、理論的には量子論に基づく第一原理計算手法により、InAs(001) 表面上での吸着・脱離さらにはマイグレーションについて検討が行われている。しかしながら、通常の第一原理計算手法は、絶対零度を対象としており、現実的な成長条件での議論への適用は困難である。我々は、温度、分子線圧力といった成長条件を考慮した量子論的手法を開発し、成長条件下で、InAs(001)-(2×4) ぬれ層表面には In 原子単独での吸着は起こらないことを指摘してきた。本結果は、基板拘束されたぬれ層における表面構造ひいては成長機構は、従来考えられてきたものとは大きく異なっていることを示唆している。

### 2. 研究の目的

InAs/GaAs(001)系を対象にその「ぬれ層」に注目し、表面構造変化を基板温度、分子線圧力のみならず、膜厚の関数として検討することで、ぬれ層表面形成、その後のひずみ緩和後の表面でのナノ構造形成との関連を含めた系統的な検討を行う。計算手法としては、表面構造ならびに表面上での原子の吸着、脱離の検討には量子論的手法 (基板温度、分子線圧力依存性検討) を、吸着から脱離に至る動的過程の検討にはモンテカルロ法を採用し、両者を組み合わせることで、ぬれ層の表面構造、成長過程、ナノ構造形成に至る過程を解明する。これらの結果に基づいて、ポンドエンジニアリングの立場からぬれ層における特異な振る舞いの支配因子を抽出し、「ぬれ層の物理」構築を図る。

### 3. 研究の方法

GaAs(001)-c(4×4) $\alpha$  表面上に InAs をエピタキシャル成長させると、最終的に出現する InAs(001)-(2×4) ぬれ層表面形成過程において、0.63 分子層相当の InAs 供給に対応する (2×3) ぬれ層表面が出現する (図 1)。量子ドット核形成において重要なこの (2×3) ぬれ層表面を対象として、我々が提案した量子統計化学手法に基づく気相原子、分子の化学ポテンシャル計算と吸着エネルギーの第一原理計算 (量子論的アプローチ) により、半

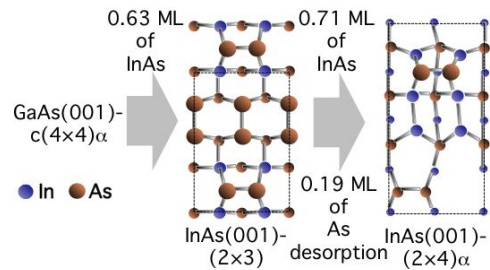


図 1 . InAs(001)-(2×3)ぬれ層表面

導体表面上での原子、分子の吸着・脱離を温度  $T$ 、分子線圧力  $p$  の関数として評価、吸着・脱離による表面原子種と原子配列の変化が生じる  $T, p$  を相境界とする InAs(001)ぬれ層表面状態図および表面上での成長機構に関する検討を行う。具体的には InAs(001)-(2×3) 表面構造モデルとして、従来の (2×3) 表面 (図 2 (a)) に加えて、最表面の  $n$  個の As ダイマーの内 1 個が欠損している ( $n$ ×3) 表面 (図 2 : (b)  $n=4$ , (c)  $n=6$ , (d)  $n=8$ ) を考えることで、実際の成長条件 ( $T = 703 \text{ K}$ ,  $p_{\text{In}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ ,  $p_{\text{As4}} = 7.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ ) 下でのぬれ層表面の安定構造を決定する。さらにモンテカルロシミュレーションにより、( $n$ ×3) 表面での原子の吸着、移動、脱離に至る一連の成長素過程を明らかにする。計算結果の物理的解釈においては、ポンドエンジニアリングの観点から、表面ダングリングポンドに注目した電子計数モデル (ECM) を用いて議論を行う。

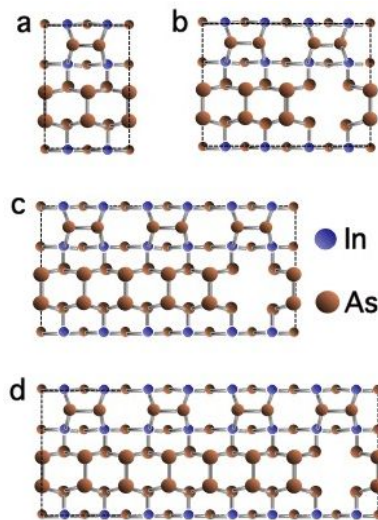


図 2 . InAs(001)-( $n$ ×3)表面模式図

### 4. 研究成果

#### (1) InAs(001)-(2×3)ぬれ層表面

図 1 に示した 3 つの表面 As ダイマーからなる InAs(001)-(2×3) ぬれ層表面は、従来の第一原理計算で安定とされてきた表面である。量子論的アプローチにより得た基礎データに基づく、(2×3) ぬれ層表面における In

原子の吸着確率  $P_{ad}$ , 滞在時間  $\tau$  (s), 拡散長  $L$  (nm) に関するモンテカルロシミュレーション結果を表 1 にまとめる。比較のために (2×4) むれ層表面における結果も併記する。(2×3) むれ層表面における In 原子の滞在時間, 拡散長ともに非常に小さく, (2×4) むれ層表面における結果に比べて,  $P_{ad}$  において 6 桁,  $\tau$  において 8 桁,  $L$  において 2 桁小さいことがわかる。(2×4) むれ層表面において In 原子は単独で吸着しないことを考えると, 図 1 に示した (2×3) むれ層表面は In 原子にとってさらに吸着が困難, ひいては InAs 成長が進行しにくい表面になっていると考えられる。以上の結果は, InAs 成長が進行する (2×3) むれ層表面構造そのものの再検討が必要であることを示唆している。

表 1 . むれ層表面上 In 原子の各種計算結果

表面	$P_{ad}$	$\tau$ (s)	$L$ (nm)
(2×3)	$5.5 \times 10^{-8}$	$7.0 \times 10^{-11}$	8.1
(2×4)	$2.0 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^2$

### (2) InAs(001)-(n×3) むれ層表面

図 2 に示した InAs(001)-(n×3) むれ層表面を対象とした  $T$  と  $p_{As_4}$  を関数とする表面構造状態図の計算結果 (図 3(a)) によれば, 成長条件において (8×3) むれ層表面が安定となること, 従来の (2×3) むれ層表面は成長温度よりも約 100-200 K 低温においてのみ出現することがわかる。この (8×3) むれ層表面においては表面アニオンダンギングボンド中の電子数が 2 かつ表面カチオンダンギングボンド中の電子数が 0 となる ECM が成立している。さらに  $T$  と  $p_{In}$  をパラメータとする成長条件下では (n×3) むれ層表面に特徴的な表面 As ダイマー欠損領域に In 原子が

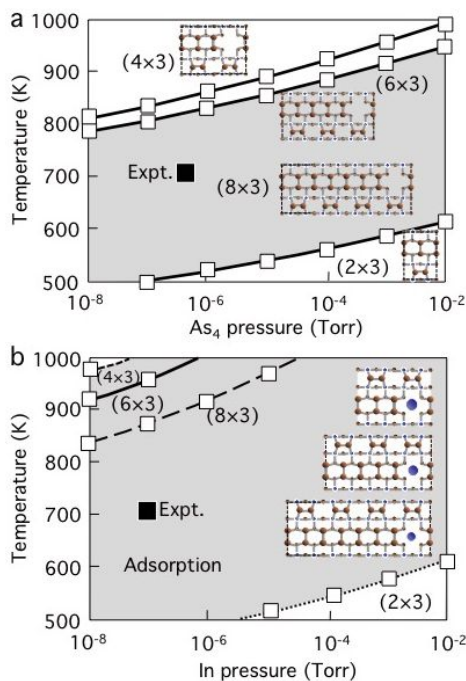


図 3 . InAs(001)-(n×3) むれ層表面構造状態図と In 原子の吸着-脱離境界

優先的に吸着する一方, 従来の (2×3) むれ層表面では In 原子の吸着-脱離境界成長条件よりも低温側に位置することから, In 原子は (2×3) むれ層表面には吸着せず成長が進行しないことがわかる (図 3(b))。また (2×3) むれ層表面における表面 As ダイマー欠損の出現は最近の STM 観察の結果と一致しており, 妥当な結果と考えられる。

### (3) InAs(001)-(n×3) 表面での成長過程

InAs(001)-(n×3) むれ層表面での InAs 成長においては, 表面 As ダイマー欠損領域が重要な役割を果たす。図 3(b) に示した表面原子配列を始状態として終状態である (2×4) むれ層表面に変化するためには, さらに In 原子の吸着に加えて As 原子の脱離が不可欠である (図 1)。In 原子吸着後の (n×3) むれ層表面における As 原子の脱離について検討した結果によれば, (4×3) および (6×3) むれ層表面では As 原子の脱離は認められない一方で, 安定な (8×3) むれ層表面では As ダイマーが脱離し, (4×3) むれ層表面に類似の表面構造に変化することを見いだした (図 4)。これは In 原子吸着に伴う表面 As ダイマー近傍のひずみを,  $n$  の値が大きい長周期の (8×3) むれ層表面では緩和することができないことに起因している。したがって (n×3) むれ層表面での InAs 成長は, In 原子吸着とこれに伴う As 原子脱離によって進行すること, 成長の場としての むれ層表面は (4×3) 表面であると考えられる。

この (4×3) むれ層表面における一連の成長過程の計算結果は, (1) As ダイマー欠損領域への In および As 原子の吸着, (2) In-As ダイマーの形成, (3) 引き続き隣接 As ダイマーの脱離に見られるように (1)-(3) の過程を繰り返すことで, 1つのダイマー欠損を残しつつ3つの As ダイマーが, 3つの In-As ダイマーに置き換わることで進行することを示唆している (図 5)。同様の成長過程は, (6×3) むれ層表面においても見いだされたが, (4×3) むれ層表面とは異なり, 3つの In-As ダイマーは形成されるものの, 2つの As ダイマーが残存した形となることがわかった (図 6)。これは上記の (8×3) むれ層表面の不安定化と同様に, より長周期の (6×3) むれ

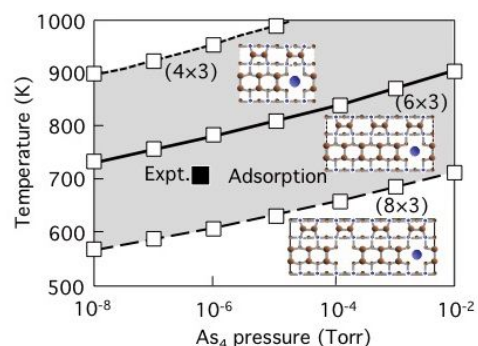


図 4 . InAs(001)-(n×3) 表面における As ダイマーの吸着-脱離境界



層表面では, In 原子の吸着, 引き続く In-As ダイマー形成により生じる大きなひずみが吸着エネルギーの低下を招き,  $(6 \times 3)$  めれ層表面上でのこれ以上の In-As ダイマーの形成を阻害していることに起因している。

これら  $(4 \times 3)$ ,  $(6 \times 3)$  めれ層表面に 0.71 分子層分の InAs 供給とその過程での 0.19 分子層分の As 脱離により, 最終的に  $(2 \times 4)$  めれ層表面が形成される (図 1)。上記の In 吸着と As 脱離の同時進行による In-As ダイマー形成を通じた成長機構が, 0.19 分子層分の As 脱離をもたらすと仮定すると, めれ層表面

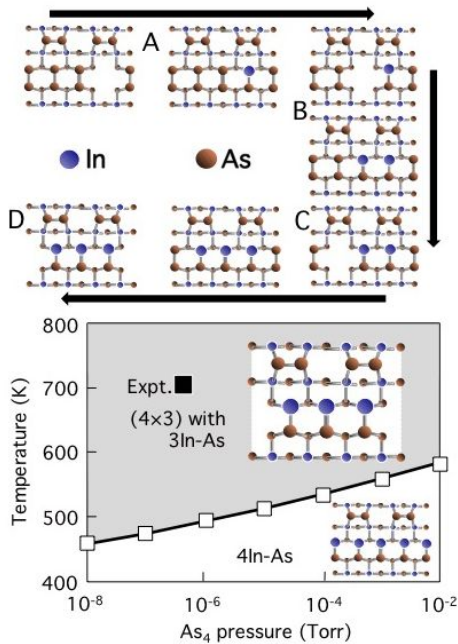


図 5 .InAs(001)-(4×3)めれ層表面における成長過程

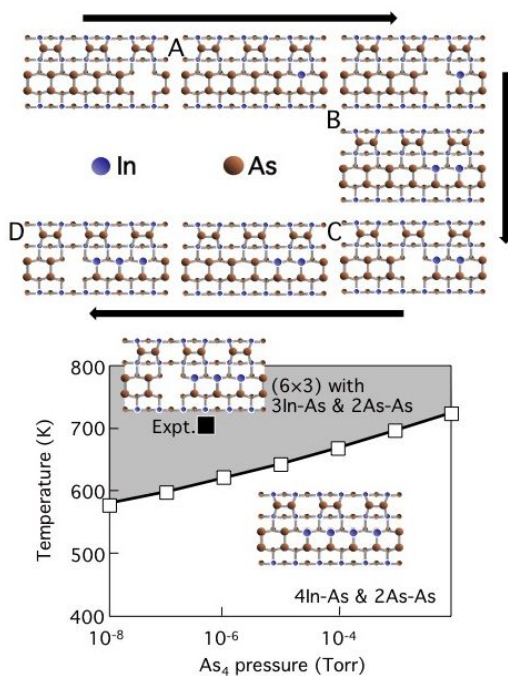


図 6 .InAs(001)-(6×3)めれ層表面における成長過程

での  $(4 \times 3)$ ,  $(6 \times 3)$  領域の存在割合  $f_{(4 \times 3)}$  と  $f_{(6 \times 3)}$  を, それぞれの In-As ダイマーと As ダイマーの数から見積もることができる。得られた  $f_{(4 \times 3)} = 0.70$  および  $f_{(6 \times 3)} = 0.30$  は STM 像から見積もった値  $f_{(4 \times 3)} = 0.83$  および  $f_{(6 \times 3)} = 0.17$  と定量的にも良く一致した。以上の結果は, InAs(001)- $(n \times 3)$  めれ層表面での InAs 成長が In 吸着と As 脱離による In-As ダイマー形成という形で進行することを支持するものであると考えられる。

#### (4) めれ層の物理

一般に GaAs に代表される化合物半導体のホモエピタキシャル成長においては, 表面へのカチオン原子の吸着, これに先導される形でアニオン原子の吸着により成長が進行すると考えられてきた。しかしながら, これまでの検討により, GaAs 上にヘテロエピタキシャル成長した InAs(001)- $(n \times 3)$  めれ層表面での成長過程は, 以下に示すように, 上記の場合とは大きく異なることがわかった。すなわち成長条件下では, (1) これまで安定と考えられていた  $(2 \times 3)$  表面は不安定, かつ In 原子も吸着しない。すなわち  $(2 \times 3)$  表面上では成長も進行しない。(2) 安定な表面は ECM が成立する As ダイマー欠損を含む  $(8 \times 3)$  表面と考えられ, その As ダイマー欠損領域に In 原子が優先的に吸着する。(3) As ダイマー欠損領域に吸着した In 原子は引き続き As 原子の吸着により In-As ダイマーを形成する。(4) その後, In-As ダイマーに隣接する As ダイマーの脱離が生じ, 再び (3) と (4) の過程が繰り返されることで, 最終的に1つのダイマー欠損と3つの In-As ダイマーから成る  $(4 \times 3)$  表面が出現する。

これらに加えて, In 原子単体での吸着は,  $(2 \times 3)$  表面と同様に終状態である  $(2 \times 4)$  表面においても困難であることを見いだしており, ヘテロエピタキシャル成長めれ層における固有の現象であると考えられる。これは, In 原子の吸着によって生じる, 表面での大きなひずみに起因すると考えられる。一方,  $(4 \times 3)$  表面では As ダイマー欠損領域が存在することで In 原子は吸着するが, その結果生じるひずみを緩和するために, さらに隣接する As ダイマーが脱離して行く。すなわち GaAs 上の InAs(001) めれ層表面における InAs 成長は, InAs 層形成に伴う大きなひずみを緩和するように, 表面原子配列そのものをその都度変化させながら進行していると考えられる。GaAs 上の InAs 量子ドット核分布が,  $(n \times 3)$  めれ層領域と  $(2 \times 4)$  めれ層領域の分布と密接な関係があることが実験的に報告されており, 量子ドット形成を考える上で, 本研究で得られた  $(4 \times 3)$  表面に, さらに 0.25 分子層相当の In 原子を供給する ( $(2 \times 4)$  表面へ変化して行く)過程でのひずみ緩和と表面原子再配列の解明が今後の重要な検討課題になると考えられる。

## 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 28 件)

1. T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to structural change in InAs(001)-(2 × 3) wetting layer surfaces during MBE growth", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 13, 190-194 (2015) 査読有.
2. T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, "Empirical interatomic potential approach to the stability of graphitic structure in  $A^N B^{8-N}$  compounds", Jpn. J. Appl. Phys. 53, 110304-1-3 (2014) 査読有.
3. T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, "Electronic bands and excited states of III-V semiconductor polytypes with screened exchange density functional calculations", Appl. Phys. Lett. 104, 132101-1-4 (2014) 査読有.
4. T. Ito, T. Sugitani, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to N-pair formation on GaAs(001)-(2×4) surfaces", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 12, 6-10 (2014) 査読有.
5. T. Ito, K. Hiai, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to novel behavior of InAs wetting layer surface grown on GaAs(001)", J. Cryst. Growth 378, 13-16 (2013) 査読有.
6. Y. Kangawa, T. Akiyama, T. Ito, K. Shiraishi, T. Nakayama, "Surface stability and growth kinetics of compound semiconductors: Ab initio-based approach", Materials 6, 3309-3361 (2013) 査読有.
7. T. Yamashita, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, "Theoretical investigation on temperature and pressure dependence of structural stability in InP thin layers grown on InP(111)A surface", Surface Science, 610, 16-21(2013) 査読有.
8. T. Akiyama, Y. Saito, K. Nakamura, T. Ito, "Nitridation of  $Al_2O_3$  surfaces: chemical and structural change triggered by oxygen desorption", Phys. Rev. Lett. 101, 026101-1-5 (2013) 査読有.
9. T. Ito, K. Ogasawara, T. Sugitani, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to elemental growth process of In adatom on the InAs wetting layer grown on GaAs", J. Cryst. Growth 362, 2-5 (2013) 査読有.
10. T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, "Ab initio-based study for adatom kinetics on AlN(0001) surfaces during metal-organic vapor-phase epitaxy growth", Appl. Phys. Lett. 1004, 251601-1-3 (2012) 査読有.

[学会発表](計 48 件)

1. 伊藤智徳, "ボンドエンジニアリングによ

る特異構造形成へのアプローチ", 2015 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会 (招待講演), 2015 年 3 月 14 日, 東海大学 (神奈川県・平塚市).

2. 伊藤智徳, "化合物半導体 MBE 成長への量子論的アプローチ", 学習院大学計算機センター特別研究会プロジェクト「結晶成長の数理」(招待講演), 2014 年 12 月 25 日, 学習院大学 (東京都・豊島区).
3. 寒川義裕, 秋山亨, 伊藤智徳, 白石賢二, 中山隆史, "化合物半導体エピタキシーにおける量子計算科学の展開", 第 44 回結晶成長国内会議 (論文賞受賞記念講演), 2014 年 11 月 6 日, 学習院大学 (東京都・豊島区).
4. T. Ito, T. Akiyama, K. Nakamura, "Ab initio-based approach to structural change in InAs(001)-(2 × 3) wetting layer surfaces during MBE growth", The 7<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science, 2014 年 11 月 3 日, くにびきメッセ (島根県・松江市).
5. T. Akiyama, "Computational approach for the growth process of semiconductor nanowires", Collaborative Conference on Crystal Growth 2012 (招待講演), 2012 年 12 月 11 日, Orland (USA).
6. T. Ito, "In incorporation in various crystal planes by first principle calculation", The 16<sup>th</sup> International Conference of Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (招待講演), 2012 年 5 月 23 日, Busan (Korea).

[図書](計 4 件)

1. T. Ito, Y. Kangawa, "Ab initio-Based Approach to Crystal Growth: Chemical Potential Analysis", Handbook of Crystal Growth, Volume 1 Fundamentals, Chapter 11 (Elsevier, 2014), 1182 pages (pp. 477-520).
2. 伊藤智徳, "ボンドエンジニアリングによる半導体表面状態図の予測と考察", ポストシリコン半導体 — ナノ成膜ダイナミクスと基板・界面効果 —, 4 編 3 章 1 節 (エヌ・ティー・エス, 2013), 510 pages (pp. 482-492).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 智徳 (ITO TOMONORI)  
三重大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 80314136

### (2) 研究分担者

秋山 亨 (AKIYAMA TORU)  
三重大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 40362363