窒化ガリウムの MBE 成長における島形成の基板温度依存性と形態解析[†]

小林 泰典* 土井 祐介** 中谷 彰宏**

Study of Temperature Dependence of Island Formation and Structure of Gallium Nitride in MBE Growth

by

Yasunori KOBAYASHI^{*}, Yusuke DOI^{**} and Akihiro NAKATANI^{**}

Homoepitaxial growth on gallium nitride substrate is simulated by molecular dynamics (MD) method. Crystal growth configuration is evaluated qualitatively according to the atomic configuration and the radial distribution function. Moreover, crystal structure is evaluated quantitatively by considering variance of local atomic density as a monitoring index. As a result, we found that the growth layer is formed two-dimensionally and like film formation when the substrate temperature is high. It is found that the dynamics of crystal growth can be understood from not only variance value but also gradient of temporal evolution of variance.

Key words : Molecular dynamics, Gallium nitride, Tersoff potential, Epitaxial growth, Variance of local density

1 はじめに

発光ダイオード (Light Emitting Diode ; LED) や、半導体レーザー (Laser Diode ; LD) などの半導体デバイスは、大型ディスプレイや信号機、光ディスクドライブやコピー機、スキャナの読み取り装置など、様々なシステムに組み込まれており、産業における重要性は非常に大きい。優れた特性を持つ発光デバイスの作製のためには、半導体材料の選択が重要である。発光デバイス用材料としては、窒化ガリウム (GaN) を中心とする III 族窒化物半導体に対して強い関心が寄せられている。特に、青色および緑色、さらに白色の LED では、III 族窒化物半導体によって構成されているものが圧倒的多数である。さらに、可視短波長での成功から、より短波長の紫外領域の光源も III 族窒化物半導体で実現しようとする試みが、世界的に行われている。¹⁾

この様に、半導体材料として GaN には高い期待が寄せられている。しかし、GaN は融点における窒素の平衡蒸気圧が極めて高く、さらに、GaN は材料自体が昇華性を持ち液相の存在が確認された例がない。したがって、基板結晶の作製に通常用いられている、融液を加圧し、種結晶部を少しずつ引き上げ、ひとつの大きな単結晶を作製するという方法は用いることができない。^{2), 3)}このような背景から、GaN は大規模な基板の作製が困難であり、GaN を用いたデバイス作製は、現在エピタキシャル成長により行われている。エピタキシャル成長に基づく手法は経験的な努力により改善されており、理論的な知見は必ずしも十分に獲得されてはいない。したがって、理論的な見地から GaN の結晶成長のメカニクス、ダイナミク

スを解析することは重要であると考えられる。

そこで、本研究では GaN のエピタキシャル成長を分子動力学 (Molecular Dynamics ; MD) 法を用いて解析する。解析する系は、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy ; MBE) 法によって形成される薄膜である。MBE 法では原子を基板表面に照射・堆積させて薄膜を形成させる。原子の照射を表現するために、原子ひとつひとつの運動を追跡するには MD 法が有効である。

薄膜生成の成長表面では、吸着原子の拡散とステップの生成により成長の形態が決定する。薄膜形成のシミュレーションとして kinetic Monte Carlo (kMC) 法を用いた研究がなされている。⁴⁾しかし、kMC 法ではしばしば成長表面における素過程となる各種のイベントが独立であるなどの仮定がなされる。MD 法では、原子のダイナミクスを陽に追跡することができる。

GaN のエピタキシャル成長のシミュレーションにおいては、結晶の成長過程における、結晶構造の乱雑さや表面で成長する島の形態が GaN の結晶品質に影響すると考えられる。本研究では、GaN デバイスの結晶品質を局所密度の分散により評価する。そして、分散の値および、その時間変化率と成長形態を比較することにより、この指標が成長の様子を知るためにどのように有効であるかを論じる。

2 解析手法

実際のエピタキシャル成長において、GaN はアモルファス状態で成長し、その後の緩和により微細結晶粒化する。⁵⁾ここでは、アモルファス成長や相転移が表現可能な Tersoff ポテンシャル⁶⁾を用いる。

[†] 原稿受理 平成 21 年 4 月 10 日 Received Apr. 10, 2009 ©2010 The Society of Materials Science, Japan

* 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘, Dept. of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Eng., Osaka Univ, Yamadaoka, Suita, 565-0871

** 正会員 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘, Dept. of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Eng., Osaka Univ, Yamadaoka, Suita, 565-0871

Tersoff ポテンシャルは、以下の式で表される。

$$\Phi_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N f_c(r_{ij}) \left[V^R(r_{ij}) - \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} V^A(r_{ij}) \right] \quad (1)$$

$$V^R(r) = \frac{D_0}{S-1} \exp(-\beta\sqrt{2S}(r-r_0)) \quad (2)$$

$$V^A(r) = \frac{SD_0}{S-1} \exp(-\beta\sqrt{2/S}(r-r_0)) \quad (3)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r \leq R-D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi(r-R)}{2D}\right] & R-D < r < R+D \\ 0 & r > R+D \end{cases} \quad (4)$$

$$B_{ij} = (1 + \chi_{ij})^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\chi_{ij} = \sum_{k=1, k(\neq i, j)}^N f_c(r_{ik}) g_{ik}(\theta_{ijk}) \exp[2\mu_{ik}(r_{ij} - r_{ik})] \quad (6)$$

$$g_{ik}(\theta_{ijk}) = \gamma_{ik} \left(1 + \frac{c_{ik}^2}{d_{ik}^2} - \frac{c_{ik}^2}{d_{ik}^2 + (h_{ik} - \cos\theta_{ijk})^2} \right) \quad (7)$$

ここで、 r_{ij} は原子 i, j 間の距離、 θ_{ijk} は原子 i を中心として、 $i-j, i-k$ のボンドがなす角度である。また、 $V^R(r_{ij})$, $V^A(r_{ij})$ はそれぞれ、反発力、引力に対応する関数であり、 $f_c(r_{ij})$ は、滑らかなカットオフを与えるための関数である。 R と D はカットオフに関するパラメーターであり、 $D_0, S, \beta, r_0, \mu_{ik}, \gamma, c_i, d_i, h_i$ はその他のパラメーターである。

式 (4) で表わされるカットオフ関数 $f_c(r_{ij})$ は、2 階微分が不連続である。この関数を用いて MD シミュレーションを行うと、式 (4) の不等式による場合分けの境界点を原子が通過するときに非物理的なエネルギーの不連続が生じる。⁷⁾ 本研究においては、照射原子が基板表面に近づき新たな結合が生成されるので、この非物理的なエネルギーの不連続が無視できない。そこで、このエネルギーの不連続性の改良のために、Murty ら⁸⁾ が導入した式 (8) によるカットオフ関数を用いる。

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r \leq R-D \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left[\frac{\pi(r-R)}{2D}\right] & R-D < r < R+D \\ -\frac{1}{16} \sin\left[\frac{3\pi(r-R)}{2D}\right] & R-D < r < R+D \\ 0 & r > R+D \end{cases} \quad (8)$$

Ga-Ga, Ga-N, N-N 間のポテンシャルパラメーターは Table 1 に示す Nord らが決定したものを採用する。時間積分は速度 Verlet 法を用いる。また、時間ステップは、1.0fs とする。

3 解析モデル

3.1 基板モデルの作成

エピタキシャル成長のシミュレーションを行うために、原子を吸着・堆積させる自由表面を持つ、基板のモデル

Table 1 Parameters of Tersoff potential by Nord *et al.*

	Ga-Ga	N-N	Ga-N
γ	0.007874	0.76612	0.001632
S	1.11	1.4922	1.1122
β [$\text{\AA}^{-1}$]	1.08	2.05945	1.968
D_0 [eV]	1.40	9.91	2.45
r_0 [$\text{\AA}$]	2.3235	1.11	1.921
c	1.918	0.178493	65.207
d	0.75	0.20172	2.821
$h = \cos(\theta_0)$	0.3013	0.045238	0.518
2μ [$\text{\AA}^{-1}$]	1.846	0	0
R [$\text{\AA}$]	2.87	2.2	2.9
D [$\text{\AA}$]	0.15	0.2	0.2

を作成する。自由表面を持つバルク材のモデルは、エピタキシャル成長に関する研究^{9)~14)} 材料の融解に関する研究¹⁵⁾ においてモデル化がなされている。本研究においても、以上に挙げた先行研究で用いられているモデル化の方法を採用する。以下に、その概略を示す。

Fig. 1 に示すように、まず、無限な広さを持つ自由表面の作成のために、周期境界条件を自由表面に平行な 2 軸方向に適用する。また、基板を構成する原子のうち、自由表面の反対側の表面、つまり、Fig. 1 の下面の表面原子のうち、下面の表面 $z = z_0$ から相互作用ポテンシャルのカットオフ距離 $z - z_0 \leq R + D$ よりも小さな層に位置する原子をそれぞれの格子位置に固定する。

3.1.1 GaN の原子構造 GaN の結晶構造としては閃亜鉛構造や高圧下における岩塩構造なども報告されているが、室温大気圧における安定な結晶構造は、ウルツ鉱型構造である。²⁾ これは、稠密六方構造における 2 種の原子の一方に原子が侵入していると見なされる構造である。¹⁶⁾ また、この構造は 2 種類の異なった原子から成り立っている 2 つの稠密六方格子を c 軸方向に $3c_0/8$ ずらして重ね合わせたものに相当する。¹⁷⁾ ここで、 c_0 は格子定数である。GaN の単位格子を Fig. 2 に示す。格子定数は $a_0 = 3.180\text{\AA}$, $c_0 = \sqrt{8/3} a_0$ である。

3.1.2 GaN の配置 GaN の単位格子のベクトルは直交しないが、Fig. 3, 4 に示すように、 x 軸を $[0\bar{1}10]$ 方向に、 y 軸を $[\bar{2}110]$ 方向に、 z 軸を $[0001]$ 方向にとり、基本ブロックとする。基本ブロックには Ga, N 原子をそれぞれ 4 個含む、 xy 平面、つまり (0001) 面に表面を作成する。

Fig. 1 Model of target substrate.

Fig. 2 Unit lattice of GaN.

Fig. 3 Basic blocks.

Fig. 4 Arrangement of GaN atoms in basic blocks.

また、本シミュレーションで用いる基本セルのサイズは、基本ブロックを、 x 軸方向に 8 個、 y 軸方向に 32 個、 z 軸方向に 2 個で、512 個ならべる。このときの原子数は 4096 個である。

3・2 基板の温度制御と原子の照射

MD シミュレーション中の一定時間間隔で 1 個ずつ原子を照射する。ここで、照射する原子の初期位置は、初期状態において、 z 軸方向には基板表面から 93.5 Å 離れた位置、 xy 平面における位置は一様乱数によって決定する。初期速度は、照射原子の運動エネルギーが 0.17 eV となるようにとり、方向は、基板表面に向かって垂直な方向、つまり、 z 軸に平行な方向とする。また、Nosé-Hoover 法^{18), 19)}による熱浴を固定部分の一つ自由表面側の GaN (0001) 層に接続することによって、基板温度を一定に保ったシミュレーションを行う。ここで、基板温度は、800K, 1600K, 2400K, 3200K に設定する。

一般的な MBE 法では基板温度は 1000K から 1300K が用いられるが、本研究ではこれよりも高温の条件で行う。本研究では MD 計算のシミュレーション時間の制約により、現実よりも非常に大きな照射速度、0.25 nm/ns でエピタキシャル成長を行っている。このため、照射原子が表面で拡散しない内に次の原子が照射され原子が十分に緩和されないまま表面が埋まってしまう。これを避けるため、基板温度を上げ原子が十分に拡散できるようにする。本研究で取り扱う基板温度の上限、3200K は GaN の昇華温度である。

このアプローチは MD ではよく用いられており、シミュレーション温度と現実系の温度の換算式は以下で与えられる。²⁰⁾

$$T = \frac{T_s}{\frac{kT_s}{Q} \ln \frac{R_s}{R} + 1} \quad (9)$$

ここで、 T , T_s はそれぞれ現実系とシミュレーションにおける温度、 k はボルツマン定数、 Q は Ga 終端基板における拡散の活性化エネルギー、 R , R_s はそれぞれ現実系とシミュレーションにおける成長速度である。ここで、 $Q = 1.0$ eV とし、 $R_s/R = 5.0 \times 10^7$ とする。

本研究におけるシミュレーション温度、800K, 1600K, 2400K, 3200K はそれぞれ現実系の温度に換算すると、360.19K, 464.83K, 514.67K, 543.82K となる。

また、2 組分の Ga-N の (0001) 平面ができるように、1024 個ずつの Ga 原子と N 原子を照射させる。

また、最初の 2.0 ps は系の緩和計算を行い、その後に、1.0 ps ごとに原子の照射を行う。このとき Ga 原子と N 原子の照射数の比率が 1:1 となるように Ga 原子と N 原子は交互に照射させる。実際の MBE 成長においては Ga 原子と N 原子の蒸気圧の差から N/Ga 比は 10 倍以上に設定することが知られている。シミュレーションにおいても基板に入射する N/Ga 比が表面の品質に影響することが報告されている。²⁰⁾ 本研究では基板の温度が結晶の品質に与える影響に着目するため、入射する N/Ga 比は 1:1 に固定する。本シミュレーションにおいては、吸着できなかった原子は基板から離れていくことを予備計算から確認している。したがってホモエピタキシャル成長を想定した今回のシミュレーション条件においては入射する N/Ga 比が結晶成長に及ぼす影響は比較的小さいと予想される。

目的の成長層を得るために必要な最低限の MD のステップ数は 2050000 ステップであり、時間にすると 2.05×10^3 ps である。本研究では、 2.6×10^3 ps の MD 計算により MBE 法による結晶成長のシミュレーションを行う。

4 結果と考察

4・1 基板温度の違いによる成長層の結晶化の程度の変化

Fig. 5 に、各基板温度に対する 2.1×10^3 ps での MBE 法による成長を行った後の原子配置を示す。図は z 軸方向のスケールを 50 倍拡大している。また、Fig. 5 に示す結晶層のうち、下から 1 層目と 2 層目の原子は格子位置で固定しており、また、下から 3 層目と 4 層目の原子は基板原子として初期状態において格子位置に配置した原子である。そして、成長層は下から 5 層目より上の部分である。

Fig. 5 から、基板温度 800K のときは成長層が結晶としての秩序を有していないことが分かる。一方で、基板温度 1600K 以上のときは 1 層ずつ成長層が形成される様子が見られる。ただし、これ以降 Ga と N の対による (0001) 面を 1 層とみなす。また、非結晶の場合も含めて結晶の (0001) 面の層間距離に対応する領域を 1 層とみなす。

Fig. 5 Structure of growth layer.

Fig. 5 に示した構造に対応する動径分布関数を解析する. Fig. 6 に各基板温度に対する $2.1 \times 10^3 \text{ps}$ での動径分布関数を示す. Fig. 6 (a) より, 基板温度 800K に対する動径分布関数には, アモルファス構造に対する典型的な特徴である第 2 ピークの分裂²¹⁾が見られる. 一方で, 1600K 以上の基板温度に対する動径分布関数には第 2 ピークの分裂が見られない. そこで以下では基板温度 800K のときに生成される構造をアモルファス構造として考察をすすめる.

次に, (0001) 面の層内における 2 次元的な成長形態を解析する. Fig. 7 に第 1 層の成長の途中である $5.0 \times 10^2 \text{ps}$ での成長層の x 座標と, y 座標のデータを示す. 原子は, 基板温度により原子の易動度に違いが出るので島の形成パターンが変わってくる. 島のサイズは基板温度が高いときほど大きい傾向が見られる. Fig. 7 (a) から基板温度が 800K のときは成長表面の全体的にまんべんなく原子が吸着した不規則成長形態であることが分かる. 一方, Fig. 7 (b) から (d) のように, 基板温度が 1600K 以上のときは, 吸着原子が面内を運動しお互いに集まって島を形成する 2 次元的な成長形態である 2 次元成長である.

Fig. 6 Radial distribution function on various temperature.

Fig. 7 Formation of islands on the 1st growth layer at $5.0 \times 10^2 \text{ps}$.

成長層がアモルファス化するとき, 不規則成長が支配的であり, 規則正しく原子が並んだ 2 次元膜は形成されないことが分かる. 一方で, 成長層が結晶としての秩序を有しているときには, 層内で 2 次元成長をしていることが分かる.

上述の結果を原子のダイナミクスから考える. 基板温度 1600K 以上の高温成長では, 温度が高いほど熱揺らぎが大きく, 表面拡散も大きくなる. それにより, 高温時には基板表面において小さな島は維持されにくくなり, 島のサイズが大きくなるように原子が拡散し, 成長層を形成するようになる.

4・2 表面拡散と島の形成の定量化

原子の表面拡散の結果, 島がどのように形成されているかを定量化するために, xy 平面における原子配置の局所密度とその分散を導入する. Fig. 8 に示すように, 成長層を xy 平面において, 格子で区切り, 各セルごとの原子数から局所密度を算出する. 具体的に ρ_{ij} は, セル (i, j) に含まれる原子の数である. ρ_{ij} の分散 s^2 は次式で表される.

$$s^2 = \frac{1}{s^2} \frac{1}{n_x n_y} \sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} (\rho_{i,j} - \bar{\rho})^2 \quad (10)$$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{n_x n_y} \sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} \rho_{i,j} \quad (11)$$

1 層の (0001) 平面を形成する原子数は 1024 個であり, ρ の最大値 $\hat{\rho}$ は $1024/(n_x n_y)$ となる. また, s^2 は, ちょうど半数 $n_x n_y / 2$ のメッシュが飽和, 残りの $n_x n_y / 2$ に原子が全く存在しないときの分散値であり, s^2 の最大値である. すなわち,

Fig. 8 Scheme of variance of local density of atoms.

$$\hat{s}^2 = \frac{1}{n_x n_y} \left\{ \left(\frac{1024}{n_x n_y} - \frac{512}{n_x n_y} \right)^2 \frac{n_x n_y}{2} + \left(0 - \frac{512}{n_x n_y} \right)^2 \frac{n_x n_y}{2} \right\}$$

$$= \left(\frac{512}{n_x n_y} \right)^2 = \left(\frac{\hat{\rho}}{2} \right)^2 \quad (12)$$

である。分割数 $n_x n_y$ を大きくすると s^2 は、最大値 $\hat{s}^2$ に近づく。

ここで、 $n_x = 4$ 、 $n_y = 16$ とする。このとき $\hat{s}^2 = 64$ である。島が形成されていれば、局所密度分布に偏りが生じ、分散が大きくなる。一方、島が形成されていなかったり、島のサイズが小さかったりすれば、分布の偏りは小さくなり、分散が小さくなると考えられる。

ここで、式 (10) による分散値は、島形成の様子を表す指標であり、この指標も時間とともに変化していく。ここでは、分散 s^2 の変化と、結晶成長の関係について考える。

分散値の増加は、各層の成長の初期段階における分布の偏りの増大を意味する。成長層に存在する原子が少ないとき、新たな原子の吸着により分散 s^2 は増加する。また、各時刻における s^2 の大小の差はその成長層の形態の違いを意味する。例えば、 s^2 が比較的大きな場合、Fig. 8 (b), (c) に示すように分布の偏りが比較的大きな、2次元成長をしていることを示す。一方、 s^2 が比較的小さい場合、Fig. 8 (a) に示すように、分布の偏りが小さな、不規則成長をしていることを示す。

一方で、分散値の減少は、分布の偏りが小さくなることを示す。つまり、吸着原子が増加し成長表面全体を埋め尽くすようになることを示す。

4・2・1 曲線の傾向と成長形態 Fig. 9 に、局所密度の分散値を各基板温度において、時系列順にプロットした図を示す。

基板温度 800K では、約 $3.0 \times 10^{-4} \text{ps}^{-1}$ の勾配でほぼ直線的に分散が増加しており、 s^2 の値が他の温度に比べて比較的小さい。したがって、不規則成長が支配的であると考えられる。このことにより、規則的な構造が形成されなくなり、成長層がアモルファス化する。

基板温度 2400K や 3200K では成長初期から約 $8.0 \times 10^{-4} \text{ps}^{-1}$ の勾配で分散値が増加している。Fig. 7 から、

Fig. 9 Temporal evolution of variance of local density of atoms.

2400K や 3200K における層の成長の様子から、この勾配は2次元成長に対応すると考えられる。

基板温度 1600K では、 $2.0 \times 10^2 \text{ps}$ 付近までの成長初期においては 800K のものとはほぼ同じ曲線を描く。次に、 $2.0 \times 10^2 \text{ps}$ 付近から $5.0 \times 10^2 \text{ps}$ 付近では、基板温度 800K と異なり約 $8.0 \times 10^{-4} \text{ps}^{-1}$ の勾配で分散が増加する。この勾配は基板温度 2400K や 3200K の場合とほぼ等しい。以上から、基板温度 1600K においては、初期は不規則成長、途中から2次元成長になると考えられる。

基板温度 3200K では、 $6.0 \times 10^2 \text{ps}$ 付近まで分散値が増加し続けている。一方で、基板温度 1600K や 2400K では、 $5.0 \times 10^2 \text{ps}$ 付近から分散値の変化がほとんど見られなくなっている。ここで、分散 s^2 の増加率の違いが生じる理由を考える。

まず、Fig. 10 に原子の島と、その島に対する二つの吸着形態を模式的に示す。ただし、Fig. 10 (a) に示す、 N 個の原子が吸着した状態 (state 1 とする) からそれぞれ同一数の原子 ΔN が吸着することで、Fig. 10 (b), または (c) の状態 (それぞれ state 2a, state 2b とする) になるとする。また、以下の考察では分散値 s^2 が時間とともに増加しているとき、つまり、原子を含まないセルが原子を含むセルよりも十分多い場合を考える。

state 1 における初期平均密度を $\bar{\rho}_0 = N/(n_x n_y)$ とする。このとき、state 1 の系に同一数の原子が吸着することによって平均密度が $\Delta \bar{\rho} = \Delta N/(n_x n_y)$ 増加して、state 2a, state 2b に示す状態になっているので2つの状態の平均密度 $\bar{\rho}$ は等しく、

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}_0 + \Delta \bar{\rho} \quad (13)$$

となる。

Fig. 10 Scheme of variance of local density of atoms.

このときの分散値を式 (10) から見積もる。まず、各セルにおける局所密度が 0, ρ_l (原子密度の低いセル), ρ_h (原子密度の高いセル) の 3 種類のみとする。このとき、それぞれのセルで $(\rho - \bar{\rho})^2$ のとる値は、Table 2 のようになる。

典型的な例として、セルの総数を 32 個とし、具体的に state 1, state 2a, state 2b として Table 3 の条件を考える。state 2a は state 1 から a 個のセルに部分的に原子が入った状態、state 2b は state 1 から b 個のセルが飽和した状態である。それぞれ、島が一樣に成長する状態と、島の一部が選択的に成長する状態を示している。

このとき、state 1 の平均密度 $\bar{\rho}_0$ は $\rho_h/4$, state 2a, 2b の平均密度 $\bar{\rho}$ はそれぞれ $(8\rho_h + a\rho_l)/32$, $((8+b)\rho_h)/32$ となる。state 2a, 2b の密度が等しいという条件から、

$$\rho_l = \frac{b}{a} \rho_h \quad (14)$$

となる。ここで仮定より $\rho_l < \rho_h$ であることから、 $a > b$ であることが分かる。また、平均密度の変化量は

$$\Delta\bar{\rho} = \frac{b\rho_h}{32} \quad (15)$$

となる。

この条件の下で、state 1, 2a, 2b の分散 $s_1^2, s_{2a}^2, s_{2b}^2$ はそれぞれ以下の式で与えられる。

$$s_1^2 = \frac{1}{32s^2} [24(-\bar{\rho}_0)^2 + 8(\rho_h - \bar{\rho}_0)^2] \quad (16)$$

$$s_{2a}^2 = \frac{1}{32s^2} [(24-a)\{(-\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2 + 8\{\rho_h - (\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2 + a\{\rho_l - (\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2] \quad (17)$$

$$s_{2b}^2 = \frac{1}{32s^2} [(24-b)\{(-\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2 + (8+b)\{\rho_h - (\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2] \quad (18)$$

ここで、式 (14) および (15) を考慮して s_{2a}^2 と s_{2b}^2 の差を計算すると

$$s_{2a}^2 - s_{2b}^2 = \frac{1}{32s^2} \frac{b(b-a)}{a^2} \rho_h^2 \quad (19)$$

となる。 $a > b$ から $s_{2a}^2 - s_{2b}^2 < 0$, つまり $s_{2a}^2 < s_{2b}^2$ であることが分かる。したがって、原子が島の周辺に一樣に吸着する場合よりも、島の一部に選択的に吸着する場合のほうが、分散 s^2 の増加量が大きいといえる。今回のシミュ

レーションにおいては、時間当たりの照射原子の数は一定である、したがって分散 s^2 の増加率の違いは島の成長が一樣か選択的であるかの指標であるといえる。

このことに基づいて Fig. 9 の結果を解釈すると、基板温度 3200K においては分散 s^2 の増加率は $6.0 \times 10^2 \text{ps}$ までの成長中に大きな値を示しており、原子が島の一部に選択的に吸着しているといえる。一方で比較的低温の場合は、分散の変化率は $4.0 \times 10^2 \text{ps}$ 近傍で小さくなっており、ある程度島の成長が進んだ時点で、島全体が一樣に成長することが分かる。

高温 (基板温度 3200K) では選択的な位置に原子が吸着し、一方で、低温 (基板温度 $\sim 2400\text{K}$) では一樣に吸着する。

ここで、一樣に原子が吸着する理由は、第 1 に、拡散が少なく、不規則成長に近い状態で層生成がなされているから、第 2 に、小さなサイズの島が複数個あり、複数の選択的成長位置が空間的に比較的広範囲に分布しているからである。

4・2・2 積層における成長形態 ここまでは第 1 層の成長形態について論じてきたが、 z 軸方向への積層成長についても考察を行う。これにより、分散 s^2 の変化と積層成長の関係を示す。Fig. 9 から、分散値は $1.0 \times 10^3 \text{ps}$ 付近までに 1 回増加した後、減少し極値をとる。このことから第 1 層が完成したことが分かる。この曲線の振動は成長層の 1 層分の完成を周期としており、実際の MBE における RHEED パターンの回折強度の振動と関連付けることができると考えられる。その後、 $1.0 \times 10^3 \text{ps}$ 付近から分散値が再び上昇しており、第 2 層の成長が始まっている。第 2 層の成長では分散 s^2 は基板温度 3200K より 2400K の方が大きくなっている。これは、基板温度 3200K では、 $1.0 \times 10^3 \text{ps}$ 以降においても第 1 層の形成が続いているためである。

第 1 層の形成が第 2 層の形成に与える影響を調べるために、成長層の局所密度の分散を、第 1 層と第 2 層に分けて解析したものを Fig. 11 に示す。基板温度が高温の場合、第 1 層の分散の変化率は $8.0 \times 10^{-4} \text{ps}^{-1}$ と比較的大きく、分散も大きな値をとる。このことは成長層が 2 次元成長で形成されることを示している。このため、島の上に吸着した原子が島上を拡散し、最終的に、島の下層の縁に吸着することが予想される。一方、基板温度 800K の場合では、分散の変化率は $3.0 \times 10^{-4} \text{ps}^{-1}$ と比較的小さく、また、分散の値も小さい。これはアモルファスが不規則成長で形成され、吸着原子はあまり拡散しないことを意味している。

ここで吸着原子の拡散性を見るために、各基板温度に対して無作為に原子を取り出し、その原子が吸着してから $2.6 \times 10^3 \text{ps}$ までの間のサイト間のジャンプの回数を数えたものを Table 4 に示す。Table 4 から、基板温度が高いときほどサイト間のジャンプ回数が多く、拡散性が高いことが分かる。したがって、基板温度が高い場合には吸着原子が既存の島に吸着しやすく、一つの島が大きくなる傾向が強く現れるといえる。

Table 2 List of $(\rho - \bar{\rho})^2$.

Cells	state 1	state 2a	state 2b
0	$(-\bar{\rho}_0)^2$	$\{(-\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2$	$\{(-\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2$
partial	-	$\{\rho_l - (\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2$	-
full	$(\rho_h - \bar{\rho}_0)^2$	$\{\rho_h - (\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2$	$\{\rho_h - (\bar{\rho}_0 + \Delta\bar{\rho})\}^2$

Table 3 Change of number of cells.

Cells	state 1	state 2a	state 2b
0	24	$24 - a$	$24 - b$
full	8	8	$8 + b$
partial	0	a	0

Fig. 11 Temporal evolution of variance of local density of atoms on each layer.

Table 4 Frequency of jump.

	800K	1600K	2400K	3200
x-axis	0	1	1	4
y-axis	0	1	2	4
z-axis	0	1	1	1

次に層ごとの分散について考察する。Fig. 11 (a)では 6.0×10^2 ps 以降は成長層の吸着サイトが、原子で埋められるので、局所密度の分散の値が小さくなる。ここで、基板が 800K や 1600K などの比較的低温では、成長表面に形成された島の上に原子が吸着しやすく、既存の成長層の上に第 2 層が成長する傾向が強いと考えられる。このことは、Fig. 11 (a)においては、 8.0×10^2 ps 付近から 1.3×10^3 ps における分散の変化率が比較的小さいことから理解できる。一方、基板が 2400K や 3200K などの高温では、表面原子の拡散性が高いため島の上の原子が長時間に渡ってとどまりにくいと考えられる。このことは、Fig. 11 (a)の 6.0×10^2 ps から 1.3×10^3 ps における分散の変化率が比較的大きいことから理解できる。

Fig. 11 (a)から、 1.2×10^3 ps 以降では、分散の変化率が 0 に近づいている。したがって、第 1 層に相当する領域が原子で埋め尽くされたと考えられる。この時の収束値は、基板温度 3200K の時に最小であり、800K の時に最大である。これより、高温の場合、各層が最もよく充填されていることが分かる。これは、温度が高い場合、島の上に原子が吸着しても、拡散により下の層に原子が移動して、下の層を埋め尽くすためである。また、800K においては、分散値が収束していない。これは、第 1 層にあたる領域に存在する原子が、結晶化するよりも速く、原子が供給され、アモルファス構造が形成されるため

ある。このことは Fig. 5 (a)に示している成長層の構造からも読み取れる。

続いて Fig. 11(b)から、第 2 層の成長について考える。第 2 層の成長の開始は、各基板温度において分散が上昇し始めている 6.0×10^2 ps 付近から開始している。

Fig. 11(b)より、第 2 層においても、温度が高い条件ほど 1.6×10^3 ps で分散が大きいく、また、 2.3×10^3 ps で分散値が収束しつつあることが分かる。このように、Fig. 11 (a)と (b) が定性的に一致した挙動を示していることから、基板温度 1600K、2400K、3200K における成長では第 1 層と第 2 層の成長のメカニズムが同じであるといえる。

2.0×10^3 ps 以降の基板温度 800K の成長層における局所密度の分散が大きいまである。これは、すでに第 1 層に相当する成長層がアモルファス化しているので第 2 層の原子の吸着位置がランダムに分布していることに起因すると考えられる。

5 結 論

本研究では MD を用いて MBE による結晶成長の解析を行い、以下の結果を得た。

(1) 基板温度は成長層の結晶性を決定付ける因子であり、基板温度 800K の時は成長層がアモルファス化し、基板温度 1600K 以上の時は層ごとに形成されるということが、原子配置や動径分布関数から明らかになった。

(2) 局所密度の分散値を指標として導入して 成長層の形成の様子を知ることができた。基板温度 800K では不規則成長が支配的になって成長層が形成されることが分かった。一方で、基板温度 1600K や 2400K では成長表面に一様に付着し、このことから複数の島の特定の位置に原子が吸着して成長することが分かった。さらに、基板温度 3200K ではサイズの大きな島が形成され、その島の選択位置に原子が吸着して成長することが分かった。

(3) 高さ方向の GaN の組で識別した成長層ごとに算出した分散値とその時間変化を解析することによって 3 次元的な成長の様子を知ることができる。基板温度が 800K や 1600K のときは表面拡散が生じにくく、第 1 層の上に原子が吸着して成長する。一方、基板温度が 2400K や 3200K のときは表面拡散により第 2 層に吸着した原子が第 1 層の基板表面に移動するため層ごとに成長する。

参 考 文 献

- 1) H. Amano, "Recent of development of group III nitride-based UV light emitters", OYO BUTURI, Vol.74, No.11, pp.1433-1436 (2005).
- 2) I. Akasaki, "III-Vzoku kagoubutsu handoutai" (1994) Baihuukan.
- 3) I. Akasaki, "Aoiro hakkou debaisu no miryoku kouhan na ouyou bunya wo hiraku" (1997) Kougyouchousakai.
- 4) K. Kunizawa, M. Yamamoto, S. Ogata and Y. Shibutani, "Step-Growth Anisotropy on Thin Film Epitaxial Process", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.57, No.8, pp.780-785 (2008).
- 5) N. Kuwano, "Role of Substrates and Buffer Layers in

- Epitaxial Growth Process of Nitride Thin Films”, Journal of the Japanese Association of Crystal Growth, Vol.30, No.2, pp.62-67 (2003).
- 6) J. Nord, K. Albe, P. Erhart and K. Nordlund, “Modelling of compound semiconductors : analytical bond-order potential for gallium, nitrogen and gallium nitride”, Journal of Physics : Condensed Matter, Vol.15, pp.5649-5662 (2003).
 - 7) S. Izumi, “Bunshi dourikigaku ni yoru sirikon no gen-shireberudansei nokaimai to yuugennyoushou tonoketugoushou no kenkyuu”, Ph.D thesis Tokyo university, (1999).
 - 8) M. V. R. Murty and H. A. Atwater, “Empirical interatomic potential for Si-H interactions”, Physical Review B, Vol.51, No.8, pp.4889-4893 (1995).
 - 9) L. Dong, J. Schnitker, R. W. Smith and D. J. Srolovitz, “Stress relaxation and misfit dislocation nucleation in the growth of misfitting films : A molecular dynamics simulation study”, Journal of Applied Physics, Vol.83, No.1, pp.217-227 (1998).
 - 10) A. Kuronen, K. Kaski, L. F. Perondi and J. Rintala, “Atomistic modelling of interaction between dislocations and misfit interface”, Europhysics Letters, Vol.55, No.1, pp.19-25 (2001).
 - 11) W. C. Liu, S. Q. Shi, H. Huang and C. H. Woo, “Dislocation nucleation and propagation during thin film deposition under compression”, Computational Materials Science, Vol.23, pp.155-165 (2002).
 - 12) X. W. Zhou and H. N. G. Wadley, “Misfit dislocations in gold/Permalloy multilayers”, Philosophical Magazine, Vol.84, No.2, pp.193-212 (2004).
 - 13) X. W. Zhou, R. A. Johnson and H. N. G. Wadley, “Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers”, Physical Review B, Vol.69, 144113 (2004).
 - 14) N. Zhou and L. Zhou, “Structure and nucleation mechanisms of misfit dislocations in epitaxial FCC thin films with positive and negative mismatches”, Materials Chemistry and Physics, Vol.100, pp.168-173 (2006).
 - 15) V. Sorkin, E. Polturak and J. Adler, “Molecular dynamics study of melting of the bcc metal vanadium. II. Thermodynamic melting”, Physical Review B, Vol.68, 174103 (2003).
 - 16) S. Nagakura, “Busshitsu no kouzou” (1978) Asakura Shoten.
 - 17) Y. Shono and M. Tokonami, “Nyuumon kesshou kagaku” (2002) Uchida Rokakuho.
 - 18) W. G. Hoover, “Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions”, Physical Review A, Vol.31, No.3 pp.1695-1697 (1985).
 - 19) S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”, Journal of Chemical Physics, Vol.81, pp.511-519 (1984).
 - 20) X. W. Zhou, D. A. Murdick, B. Gillespie and H. N. G. Wadley, “Atomic assembly during GaN film growth: Molecular dynamics simulations”, Physical Review B, Vol.73, 045337 (2006).
 - 21) M. Doyama and M. Yamamoto, “Keisan zairyou kagaku” (1987) Kaiyoudou.