原子動力学の第一原理計算から考える 化合物半導体のエピタキシャル成長

石 井 晃^{1,2}¹鳥取大学大学院機械宇宙工学専攻応用数理工学講座 ☎ 680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101²JST-CREST ☎ 102-0075 東京都千代田区三番町 5

(2008 年 10 月 19 日受理)

A Study of Epitaxial Growth of Compound Semiconductors from the Viewpoint of Atomic Dynamics using DFT Calculation

Akira ISHII^{1,2}¹Course of Applied Mathematics and Physics, Department of Mechanics and Aerospace, Tottori University,
4-101 Koyama-Minami, Tottori 680-8552²JST-CREST, 5 Sanbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075

(Received October 19, 2008)

Determination of mechanism of anisotropic growth, dot formation, crystal orientation determination and polarity determination for epitaxial growth are introduced as examples of application of the density functional calculation and the kinetic Monte Carlo simulation. The anisotropic atomic migration for non-polar surface of GaN and ZnO forms stripe-structure during epitaxial growth. The adsorption site and adsorption energy of adatom determine polarity and orientation of compound semiconductor in epitaxial growth.

KEYWORDS : DFT, kMC, non-polar surface, quantum dot, polarity determination

1. は じ め に

エピタキシャル成長のメカニズムの理論的解明は、基板表面上に供給された原子が表面をどう動き回るか、どここのサイトに最終的に取り込まれるかということを一個一個の原子の運動として解明する必要がある反面、基板表面にその上の原子層がどのように形成されていくか、ヘテロエピタキシャル成長の場合は格子不整合による歪みはどのような形で成長に影響を及ぼすかなど、表面の広い範囲のことがわかっていないと解明できないことも多い。最近ではマルチスケールシミュレーションと言って、一個の原子を正確に記述する第一原理計算から、原子数が数十万個、数百万個の大きなスケールでの状況を記述するマクロ視点の理論計算までをうまく組み合わせ

て計算を進める試みが世界的に行われているが、エピタキシャル成長のシミュレーションではそれが始められた 80 年代後半から、すでにその方向の試みが必要とされてきた。

計算すべき部分を第一原理計算で計算し、周囲を古典分子動力学で扱う方法もここ数年で各種大型プロジェクトで取り上げられているが、結晶成長に関する限り、成長中の“島”やステップのシミュレーションが重要となる。我々の研究では大規模な結晶成長シミュレーションに最適な動的モンテカルロ法の精度を、使用するパラメータを第一原理計算で一意的に決めることでシミュレーション全体を精密にすることを目指す。まだまだ現時点では物質を選ばない一般論にはなっていないが、そうした研究の現状の一端を、最新成果もまじえてご紹介したい。以下では、原子の動力学が異方的成長に結びつく場合と、結晶方位や極性を決める場合に分けて話を進める。

Fig. 1. Atomic configuration of A-face of Wurtzite structure.

Fig. 2. Potential energy surface of Zn and O atoms on A-surface of ZnO.

Fig. 3. Potential energy surface of Ga and N atoms on A-surface of GaN.

Fig. 5. Atomic configuration of m-surface of Wurtzite structure.

Fig. 6. Potential energy surface of Zn and O atoms on m-surface of ZnO.

Fig. 7. Potential energy surface of Ga and N atoms on m-surface of GaN.

Fig. 8. Potential energy surface for GaAs(110).

2. 原子の動力学が異方的成長に結びつく場合

2.1 無極性表面

二元化合物半導体は GaAs(001) 表面や GaAs(111) 表面のように、表面再構成を想定しない場合には表面が Ga だけ、あるいは As だけというどちらか一方の原子種で覆われる面方位と、GaAs(110) 面のように二種の原子種が同数表面に顔を覗かせる面方位とがある。どちらか一方の原子種だけで表面が終端される面方位の場合を極性表面、二種の原子種が同数存在する場合を無極性表面という。エピタキシャル成長させる場合は極性表面と無極性表面で大きく違う場合が多い。

無極性表面は表面に極性が出ていない分、電荷的にも釣り合っていて平坦な表面を成長させやすいと思われる。事実そのような場合が少なくないのだが、詳細に見るとそう単純ではないこともわかってくる。無極性表面での電氣的極性は確かに表面垂直方向には発現されないが、それは極性が表面平行方向に寝ているからである。その反映として無極性表面上に供給された原子の移動度は、表面平行方向を向いた極性に影響されて異方的である場合が多い。

まず、ウルツ鉱型結晶構造を持つ ZnO の A 面と呼ばれる面から見ていこう。A 面の原子配置は Fig. 1 のようになっている。この面上での Zn 原子と酸素原子の感じるポテンシャル面を第一原理計算で計算すると Fig. 2 のようになる¹⁾。これから、かなり異方的であることがわかる。まったく同じ結晶構造である GaN の A 面についても Ga 原子と窒素原子の感じるポテンシャル面を第一原理計算で求めることができる。これを Fig. 3 に示す。やはり、一方向のみに原子が動きやすい異方的な原子の動力学になっていることがわかる。

このような原子の動きの異方性が結晶成長に与える影響を見積もってみよう。簡単な動的モンテカルロ法シミュレーションモデル²⁾を仮定して計算してみたのが Fig. 4 である。Fig. 4 では最初から正方形の窪みを設定しておいて、それが異方的な原子の動きでどのように変化していくかを時間的に追った計算である。結果を見ると、原子の動きの大きな異方性は、筋を形成することがわかる。これは、既に GaN については実験的にも確認されている。

同様な無極性表面として m-面が知られている（その構造を Fig. 5 に示す）。ZnO と GaN の m-面についての計算を Fig. 6 と Fig. 7 に示すが、この場合もやはり異方的であるが、A 面ほど異方性は強くない。GaN の m-面についての実験の報告で、やはり同じ方向の異方性の筋が確認されている²⁾。

Fig. 4. Result of one-component kinetic Monte Carlo simulation for anisotropic migration barrier case. The anisotropy of the migration barrier energy is set to be 10. At the initial stage, the square pit is set.

2.2 GaAs(110)

GaAs(110) 表面も無極性表面の一つであり、やはり原子の動力学は異方的となる。計算された Ga 原子と As 原子のポテンシャル面は次の Fig. 8 のようになる³⁾。この場合はポテンシャル等高線図をよく見ると、単に原子の動力学に異方性があるだけでなく、表面の Ga 終端ステップには原子が来にくく、As 終端ステップには原子が付着しやすいという傾向まで読み取ることができる⁴⁾。その結果として、第一原理計算からわかった原子の動きを簡単なモデル化で動的モンテカルロ法シミュレーションをしてみた計算結果が Fig. 9 である⁵⁾。このように表面の窪みは“魚”と名付けられている奇妙な窪みの形状に発展し、これは実験的にも既に確認されている⁶⁾。

2.3 量子ドット

量子ドットとは量子サイズ効果が期待できる程度に小さいドット（点状の膨らみ）のことを指すが、一般には GaAs 上の InAs のように異種物質を基板表面上に載せることで形成される。ただ、その形成メカニズムは、格子ミスマッチに誘発されて起こることはわかっているものの、詳しくは解明されておらず、その結果として量子ドットのサイズや密度、位置などを制御することには成功していない。

量子ドットの形成は極めて初期に原子数個によるドット状の“タネ”が形成される段階から、そのドットが成長し、ファセットが形成され、安定平衡の大きさまで膨らみきる段階まで何段階かに分割して解明する必要がある。

Fig. 9. Result of one-component kinetic Monte Carlo simulation for anisotropic migration for GaAs(110) surface. The anisotropy of the migration barrier energy is set to be equal to the first principles PES calculation. At the initial stage, the square pit is set.

と思われる。本稿ではそのうちの極めて初期の段階に目を向けてみることにする。

GaAs(001)基板表面上にInAsをゆっくりと供給していくと、2分子層(ML)弱の膜厚までInAsが積層すると、突然量子ドットが形成されていくことが、その場観察走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて観測されている⁷⁾。それによると、1.7 MLくらい積層されてくると、原子数個が固まったと思われる明るい点がSTMで見えてくる。これが急激に育っていった量子ドットになっていく。したがって量子ドット形成の初期段階のメカニズムは、原子数個、一番小さい例では原子2, 3個と思われる小さなクラスターの形成を、まず問題としないといけない。

第一原理計算でInAs(001)表面やInAs/GaAs(001)表面でのIn原子の感じるポテンシャル面を計算していくと、GaAs(001)表面の場合の半分くらいに移動バリアーエネルギーが下がり、In原子は非常に動きやすくなることがわかっている⁸⁾。これをモデル化して動的モンテカルロ法によりエピタキシャル成長の初期過程を追ってみると、InAs/GaAs(001)表面の、いわゆる濡れ層と呼ばれている部分でInとGaの分布が一様でなく偏りがあると仮定して、Gaが多く含まれているところだけIn原子の感じる移動バリアーエネルギーが高いとすると、きれいに量子ドット形成の様子が再現できることがわかった⁸⁾。その結果をFig. 10に示す。下のグラフは供給されて表面上を動く原子の5秒間の分布を表わす。5秒間での原子がそれぞれのサイトにいる確率をz軸として基板表面上でプロットしたもので、分布の山は原子がより長い時間滞在している場所を示す。鋭いピークが立っている場所は、あらかじめGa原子の偏在があると設定している場所で、その場所がFig. 10の上の図に矢印で示

してある。したがって、この図はGa原子が局在している箇所により長くIn原子が滞在し、それだけSTMにも検出されやすいことを示す。なお、この計算では濡れ層でInAsにGaが混ざっている極限として、Inと同数のGaが1対1で濡れ層に入り込んでいるとしている。ガリウム原子の偏在は、市松模様に設定したInとGaの混合層のIn原子1個あるいは2個がガリウム原子に置き換わったケースを想定している(Fig. 11上)。

これはまだモデル計算の段階であるが、2個のIn原子がGaに置換されてGa原子8個程度が濡れ層の中で固まって偏在しているとすると、それは430°Cの成長温度の場合に、ステップ端と同じくらいの強さで、供給されてくるIn原子やAs原子を集める効果があることがわかったので、少なくとも濡れ層でのGa原子の偏在が量子ドットの形成時に最初のきっかけを作っていると考えられるであろう。Fig. 11にはGaが偏在した部分(Gaクラスター)とステップ端(の1サイト)が集める原子の割合の温度変化を示していて、これだと400~450°Cでは量子ドットの形成が予測されるものの、500°Cになるとステップ端の方が原子を集めやすくなり、ドットは形成されないことが予想できる。実際の実験事実はこれをサポートしており⁹⁾、この点からも、ここで述べたモデルが量子ドット形成初期過程を説明していると考えられる。

3. 原子の動力学が極性を制御する場合

化合物半導体の極性とは、極性表面のうちどちらが上で成長するかで、例えば窒化ガリウムの六方晶の対称性の表面の場合、ガリウムで終端するように成長する(0001)面と、窒素で終端するように成長する(000 $\bar{1}$)面が存在する。それがヘテロ成長の場合にどう決まるかが、基板上の原子の動力学から決まってしまう場合があるので、それを紹介しよう。

窒化ガリウムを成長させる場合、きわめてよく用いられるのがサファイア基板である。サファイア基板は低い熱伝導性とか、電気伝導度が低いという制約、大面積の確保が難しい点、そして高価であるという点でかならずしもベストの基板とは言えないかもしれないが、現在のところ実用的な窒化ガリウム素子にはサファイア基板がよく用いられている。このサファイア基板の(0001)面はやはり六方対称性を持ち、多少の格子不整合に目をつぶれば、六方対称性の窒化ガリウムの成長基板として用いることができる。

このサファイア基板上に窒化ガリウムを堆積させる場合、最初にバッファ層と呼ばれる低温で積層した一種のアモルファス層(と呼ぶが、多分多結晶層)を挟んで成

Fig. 10. Top and bottom are corresponding to simulation result and its In adatom distributions, respectively. In the model, the Wetting Layer is an ideal ordered In 0.5 Ga 0.5 As alloy and two extra Ga atoms are introduced to make a cluster of 7. Top figure shows the simulation results after 5s. In In adatom distributions, the growth time is 5s at a temperature of 430°C and the maximum of the vertical scale corresponds to a site being occupied by an In adatom for the whole 5s.

Fig. 11. Top and bottom show the model we used and the results of simulation. In model A the WL is an ideal ordered In 0.5 Ga 0.5 As alloy, while in B an additional Ga atom is introduced at the centre to make a cluster of 5 Ga atoms in the second layer, and in C two extra Ga atoms are introduced to make a cluster of 7. Bottom, the value corresponds to a site being occupied by an In adatom for the whole 5s are compared with the value to a site of step edge being occupied by an In adatom for the whole 5s where the growth time is 5s at a temperature of 430°C.

Fig. 12. The atomic structure obtained by DFT calculation for the growth of GaN on graphene. Nitrogen atom binds with graphene tightly. The results shows us the growth of GaN (0001) layer.

長させるのだが、このときに窒素を先に導入すると GaN(000 $\bar{1}$)が成長し、Alを導入すると GaN(0001)が成長することが藤岡ら¹⁰⁾によって見いだされた。ところが Ga や In を先に導入すると GaN(000 $\bar{1}$)で成長してしまう。

さらに、同じ六方対称の結晶構造だが、基板のサファイアと成長した GaN とでは六方対称の方向が 30°ずれることもわかっていた。これは格子不整合を少なくする方向ではないため、なぜ結晶方位がずれるのか謎とされていた問題である。

ところが、第一原理計算¹⁰⁾を行うと、窒素原子が格段に強い結合エネルギーでサファイア基板に吸着し、その吸着位置を結ぶと自然と結晶方位は 30°ずれることになり、さらにサファイア基板表面の最初の吸着層が窒素の場合は必ず (000 $\bar{1}$) の極性に成長することもわかった。さらに、Al だけは窒素に近い結合エネルギーで強くサファイア基板と結びつくため、Al を先に導入すると、後から導入した窒素がサファイア基板表面の吸着位置に付くことができず、結果として (0001) の極性で成長していくことが判明した。同じことは InN をサファイア基板に成長させる時も起こる¹¹⁾。このようにして、吸着する原子の動力学から、どの原子種がより強く基板表面と結合するかで、成長する結晶の方位と極性が決まってしまうのである。

同様にして結晶方位と極性が決まる議論は fcc(111) 基板表面上に窒化物を成長させる場合も成り立つことが、実験と第一原理計算から報告されている¹²⁾ので、このような機構はかなり広汎に成り立っていることが予想される。

また、グラファイト表面上に窒化物を成長させる場合も、第一原理計算¹³⁾によれば、やはり結晶方位は強く結

合する窒素の吸着位置で決まり、下地のグラファイトとは 30° 回転する方位を取る。これは藤岡らの実験でも確かめられている。また、この場合は窒素と結合したガリウム原子は基板のグラファイトとの結合が非常に弱くなるため、 $(000\bar{1})$ での成長は起こりにくいと思われることも第一原理計算で確認されているので、グラファイト上には (0001) 面しか成長しないという極性制御の役割も果たしていることと考えられる。グラフェンは窒化ガリウムが成長することで窒化ガリウムの格子定数に合わせる形で原子間隔が変化していくが、これはグラファイト基板が基本的に2次元物質的で層間が非常に弱い結合しかしていないので、成長をさまたげる格子不整合は起こさないと予想されている。

4. ま と め

本稿では、第一原理計算で基板表面に供給された原子の動力学をきちんと扱うことで、結晶成長（エピタキシャル成長）の機構のかなりの部分が解明できることを示した。具体的には基板表面での原子の動きが異方的である場合には、その成長の様子のマクロ的な様相にも大きな影響を与えることと、ヘテロエピタキシャル成長の場合で基板表面上で供給された原子の取り得る吸着サイトの位置とその結合エネルギーから、その基板上に成長する化合物半導体の結晶方位や極性が決まることを示した。

謝 辞

本研究は平成 16～18 年度科学研究費補助金基盤研究 (C) (16560023) 『第一原理分子動力学を用いたミクロンスケール結晶成長シミュレーションの開発』と JST-CREST (平成 20～25 年度) を用いて行われています。無極性表面での成長異方性とグラファイト上の窒化物成長については藤岡洋教授（東大生産研）との共同研究によります。GaAs(110)における魚状の窪み形成メカニズ

ムについては秋山秀文准教授（東大物性研）との共同研究です。量子ドット形成については塚本史朗教授（阿南高専）、ギャビン・ベル博士（Warwick 大学）、荒川泰彦教授（東大生産研）との有益な議論によるものです。また、第一原理計算にはプログラムコード VASP を用いています。

文 献

- 1) A. Ishii, Y. Oda and K. Fujiwara : *phys. stat. sol. (c)* **45**, 2776 (2008).
- 2) A. Hirai, B.A. Haskell, M.B. McLaurin, F. Wu, M.C. Schmidt, K.C. Kim, T.J. Baker, S.P. DenBaars, S. Nakamura and J.S. Speck : *Appl. Phys. Lett.* **90**, 121119 (2007).
- 3) A. Ishii, T. Aisaka, J.-W. Oh, M. Yoshita and H. Akiyama : *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4187 (2003).
- 4) A. Ishii, T. Aisaka, J.W. Oh, M. Yoshita, H. Akiyama, L.N. Pfeiffer and K.W. West : *Thin Solid Films* **464/465**, 35 (2004).
- 5) A. Ishii and Y. Oda : *J. Cryst. Growth* **301/302**, 30 (2007).
- 6) J.W. Oh, M. Yoshita, H. Akiyama, L.N. Pfeiffer and K.W. West : *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1709 (2003).
- 7) S. Tsukamoto, T. Homma, G.R. Bell, A. Ishii and Y. Arakawa : *Small* **2**, 386 (2006).
- 8) A. Ishii, K. Fujiwara and T. Aisaka : *Appl. Surf. Sci.* **216**, 468 (2003).
- 9) T. Honma, S. Tsukamoto and Y. Arakawa : *J.J.A.P.* **45**, L777 (2006).
- 10) J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, K. Fujiwara and A. Ishii : *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3075 (2003).
- 11) K. Fujiwara, A. Ishii, J. Ohta, H. Fujioka and M. Oshima : *Thin Solid Films* **464/465**, 112 (2004).
- 12) S. Inoue, K. Okamoto, J. Ohta, H. Fujioka and A. Ishii : *International Workshop on Nitride Semiconductor* (2008).
- 13) A. Ishii and H. Asano : *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science* (2008).