GaAs/GaP (001) ヘテロ成長における 島状構造内の歪分布[†]

石川賢司・矢後栄郎*・野村卓志・萩野 實

静岡大学電子工学研究所 432 浜松市城北 3-5-1
* 静岡大学大学院電子科学研究科 432 浜松市城北 3-5-1

(1994 年 3 月 1 日受付, 1994 年 3 月 22 日掲載決定)

Strain Distribution in GaAs Islands on GaP(001) Grown by Molecular Beam Epitaxy

Kenji ISHIKAWA, Haruo YAGO*, Takashi NOMURA
and Minoru HAGINO

Research Institute of Electronics, Shizuoka University
Johoku 3-5-1, Hamamatsu 432
* Graduate School of Electronic and Technology, Shizuoka University
Johoku 3-5-1, Hamamatsu 432

(Received March 1, 1994: Accepted March 22, 1994)

Strain in GaAs island grown on GaP(001) substrate was calculated by a model proposed by Keating. This model assumed that the interaction between atoms was composed of two terms, central and noncentral forces. The calculations were performed by assuming the island shape to be a plate of 2 to 10 ML in height and 8 to 46 Å in length. Minimization of the strain energy was computed with a simplex method. The results show that the strain relaxes at the free edge of the island, and the degree of the relaxation depends on the width of the island. The relaxation is larger in a narrower island. This is consistent with the coherent island model recently proposed by Snyder et al.

1. はじめに

化合物半導体のヘテロ成長において、コヒーレントな接合を実現することは、電子、光学デバイスへの応用を進めるうえできわめて重要な課題である。分子線エピタキシー (MBE) 法を用いてヘテロ成長を行う場合、格子不整合の大きな系では、成長初期において島が形成されることが知られているが、この島がどのように形成されるのか、また、島の内部で歪や転位がどのようにになっているかなどは必ずしも明らかにされていない。

最近、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ などの大きな格子不整合をもつ系において、初期に発生する島状構造のエッチが自

由に弾性変形することによって転位の発生なしに歪エネルギーの緩和が行われることで、島形成の駆動力とするモデルが提案された¹⁻³⁾。以下では、このモデルをコヒーレントアイランド・モデルと呼ぶこととする。

われわれは、これまで MBE 法によって GaP (001) 基板上に格子定数が基板のそれと比べて約 3.7% 大きい GaAs を成長させ、その成長初期においては、2 単分子層 (ML) まではコヒーレントな膜状成長 (2D 成長) をするが、4 ML を越えると島状構造が現れる (3D 成長) ことを見出した。たとえば 10 ML 成長後には $[1\bar{1}0]$ 方向に十数 nm, $[110]$ 方向に数 nm の大きさをもった島を形成することが STM 観察の結果わかっている⁴⁾。反射高速電子線回折 (RHEED) のパターン間隔から格子定数の成長膜厚による変化を求めると、格子定数は膜厚の

[†] 第 13 回表面科学講演大会 (1993 年 11 月 30 日~12 月 2 日) にて発表

増加とともに GaP 基板の値から GaAs 本来の値に近づくが、このとき島の幅によって格子定数の緩和の様子が異なる⁵⁾。特に、5~15 ML の間では [110] に沿った方向の格子定数は [1 $\bar{1}$ 0] 方向のそれと比べて約 0.05 Å 大きい。この結果は、島の幅が小さいほうが格子緩和が大きいことを示している。これは定性的にはコヒーレントアイランド・モデルから推定される傾向と一致しているが、定量的な知見を得るためには適当なモデルを用いた歪エネルギーの計算が必要となる。さらにわれわれは、数 nm から 100 nm までの、上に述べたより、さらに厚い膜における歪分布をラマン散乱法を用いて調べてきたが、その波形プロファイルにみられる非対称性は、膜内での歪分布によって生ずると指摘した⁶⁾。本研究のもうひとつの目的は、この歪分布を定量的に求めることにある。本報告では、古典的な弾性体モデルを基礎とした Keating モデル⁷⁾を用いて歪エネルギーを計算し、この緩和過程の島形状に対する依存性と歪分布を調べた。

2. 歪エネルギーの計算

GaP 基板上に GaAs の島を形成することを考える。このとき界面に平行な方向の GaAs の格子定数を基板の格子定数に一致するようにコヒーレントに形成すると、GaAs の格子は本来の原子間隔と比べて圧縮されるので大きな歪エネルギーをもつことになる。この状態から各 Ga と As の原子位置を少しずつ変えて歪エネルギーを計算する。以下、この手順を繰返し、歪エネルギーが最小になる状態を求める。このとき、歪エネルギーの表式と最適化の手法としてどのようなものを選ぶかは、系のどのような量を知りたいかにより決めることになる。以下、本研究で用いた評価関数、最適化の手法、計算に用いた島形状のモデルについて述べる。

2.1 評価関数

われわれの目的は、数 nm 以上の大きさの島の緩和の様子、特に島内部での緩和の異方性と歪分布を知ることになり、個々の原子の精密な位置や電子状態までは考えていない。そこで、エネルギーの評価関数としては、Keating によって提案された古典的なモデル⁷⁾を使うこととした。これは、原子間の結合エネルギーの変化を、ボンド長の伸縮およびボンド間の角度の変化という二つのパラメータによって表わし、それらのバネ定数を連続体の弾性定数から導くというモデルで、Si の表面再構成構造の議論に用いられて有効性を発揮した^{8,9)}。最近、並列コンピュータなどを用いることにより計算能力が飛躍的に増大したことから、表面構造を第一原理から出発した厳密な計算により求めることが行われるようになり^{10,11)}、Keating 法が用いられる場面は少なくなってきた

たが、島の形状や歪緩和の様子を知るためには、直感的に理解しやすいこと、計算の簡便さからこの方法もまだ価値を失っていない。Keating 法による歪エネルギーの計算過程を以下に簡単に述べる。

弾性エネルギーが原子の位置だけに依存すると仮定する。さらに、結晶の回転、並進によって歪のエネルギーは不変であると仮定して、原子位置の差だけでエネルギーが決まるとする。弾性変形後 k 番目の核の位置が $\mathbf{x}_k$ になったとし、上述の仮定を考慮すると、変形によるエネルギーは

$$\lambda_{klmn} = (\mathbf{x}_{kl} \cdot \mathbf{x}_{mn} - \mathbf{X}_{kl} \cdot \mathbf{X}_{mn}) / 2a \quad (1)$$

なる変数だけに依存する。ここで、 $\mathbf{x}_{kl} \equiv \mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l$ であり、大文字 $\mathbf{X}$ で表わされる値は、歪がないときの原子位置、また、格子定数を $4a$ とした。 a の値として、ここでは GaAs バルクの値 ($5.65 \div 4 = 1.41$ Å) を用いた。変位により発生した歪エネルギーを V とし、これを λ で展開する。原子が平衡位置に静止しているという条件から、定数項および 1 次の項を 0 とおいて、

$$V = \frac{1}{2} B_{klmn}^{\text{pqrs}} \lambda_{klmn} \lambda_{pqrs} + O(\lambda^3) \quad (2)$$

を得る。 B は比例係数、 O は高次項である。Keating は、これに結晶の対称性を考慮して、エネルギーの評価式として次式を得た。

$$V = \frac{1}{2} \sum_l \left[\left(\frac{\alpha}{4a^2} \right) \sum_{i=1}^4 \{ \mathbf{x}_i(l) - 3a^2 \}^2 + \left(\frac{\beta}{2a^2} \right) \sum_{i,j>1}^4 \{ \mathbf{x}_i(l) \cdot \mathbf{x}_j(l) + a^2 \}^2 \right] \quad (3)$$

ここで、 i に関する和は l 番目の原子の回りの 4 個のボンドについてとる。 α はボンドの伸縮に対するバネ定数、 β はボンド角の変化に対するバネ定数で、弾性定数 c_{11}, c_{12}, c_{44} を用いて次式により表わされる。

$$\alpha = a(c_{11} + 3c_{12}), \quad \beta = a(c_{11} - c_{12}) \quad (4)$$

GaAs の弾性定数 $c_{11} = 11.76 \times 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$, $c_{12} = 5.27 \times 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ を用いて¹²⁾求めた $\alpha = 27.99 \times 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\beta = 6.51 \times 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ なる値を用いた。角度変化に対するバネ定数 β は As-Ga-As のボンドと Ga-As-Ga のボンドとでは異なることが考えられるが、今はバルク結晶を考えているので並進対称の条件から、両者を等しいとおいた。したがって、このモデルでは、STM で観察した島構造に見られる [110] と [1 $\bar{1}$ 0] 方向での異方性は無視することになる。

2.2 最適化

前節で述べたように、As および Ga 原子の位置を少しずつ変えながら、評価関数 (3) 式を用いて、歪エネルギーの極小値を求める。このような、多数のパラメータをもつ系における極小値を求める方法はいろいろと提案

されているが、ここでは、シンプレックス法を用いた。これは、変化させるパラメータの個数を N としたとき、 $N+1$ 次元の多角形を一定の規則のもとに変形させながら極小値を求める方法である¹³⁾。この方法では、多次元エネルギー空間内に極小点が多数存在することがあり、得られた極小値が最小値であることは保障されないので、収束した結果が物理的に無理のない答かどうかを調べる必要がある。

シンプレックス法による計算はC言語を用いてプログラムを作製し、主として Data General 社のワークステーション AV-310 (静岡大学情報処理センター) を用いて行った。

2.3 計算に用いたモデル

STM で観察した島は、大きさが 8×20 nm 程度の $[1\bar{1}0]$ 方向に長い形をしている。現段階では、計算量の制約から、この大きさの島についてはまだ計算を実行するにいたっていない。

以下に、計算方法を計算に用いたいくつかの仮定とともに示す。また、島の形状および座標を Fig. 1 に示す。

- (1) 基板表面と島が接する面の形は、 $[1\bar{1}0]$ および $[110]$ に平行な線で囲まれた矩形とし、面内では格子定数を基板のそれと一致させる。これは、そのあとの計算でも固定したままとする。すなわち、基板の変形は考えない。初期値では、成長面に平行な面内の原子の座標は基板の格子定数に合わせた。
- (2) 厚さ方向の初期位置は、成長面に平行な面内の圧縮の大きさからポアソン比で決まる値とした。すなわち、単位胞の体積が GaP のそれと一致するよ

うにした。基板にコヒーレントに成長した正方格子から出発することになる。

- (3) 島の側面を構成する結晶面を (111) 面、上面は (001) 面とした。
- (4) 島の内部および基板には転位の発生がないものとする。
- (5) 矩形の $[1\bar{1}0]$ 方向の長さを無限大とする。こうすることにより、この方向への変位を無視することができる。結局、Fig. 1 にハッチで示した $(1\bar{1}0)$ 面内の原子についてのみ計算することになる。こうして、対称性を考慮することにより、計算量を減らした。

計算に用いた島の大きさとしては、 $[110]$ 方向の長さを $8 \sim 46 \text{ \AA}$ 、島の厚さを $2 \sim 10$ ML の範囲で変えた。

3. 結果と討論

島の幅 $47 \times 2 \text{ \AA}$ 、厚さ 10 ML の島に対する計算結果を Fig. 2 に示す。計算の初期値として用いた基板の GaP の原子位置を縦の破線で示してある。島の端で原子が外側に変位し、歪が緩和されていることがわかる。(001) 表面の原子について、島の中心からの距離の関数として格子間隔をプロットした結果を Fig. 3 に示す。厚さ 2 ML のときは格子緩和が島の端から $10 \text{ \AA}$ 程度にとどまっているが、厚さが 10 ML になると緩和される領域は島の端から $30 \text{ \AA}$ 近く広がっている。また、この傾向は島の幅に依存せず、高さのみによって決まることがわかる。

RHEED の測定結果と比較するために、最表面の原子

Fig. 1 Simplified model for the strain energy calculation. Only the atoms in the shaded area were calculated.

Fig. 2 An example of the lattice relaxation calculated. The vertical dashed lines denote unrelaxed initial atom positions which equal to the GaP atom positions.

Fig. 3 Calculated lattice parameters of the upmost layers of the island as functions of the distance from the center of the island.

Fig. 4 Averaged lattice constant of the upmost of the island as a function of the island size.

Fig. 5 Strain energy reduction due to the lattice relaxation. The quantity ΔE is defined as the strain energy per atom and measured from the strain energy of the unrelaxed atoms.

間隔の平均値を種々の島の厚さと幅について計算した。

Fig. 4 にその結果を示す。それによると、厚さを一定にして島の大きさを変えた場合には、島の幅が小さいほうが格子緩和がより大きくなる。また、島の幅が同じときには、島が厚いほうが緩和が大きくなる。これらは、RHEED による観察結果と傾向が一致する。ただし、実験結果は照射した分子線の量が実効膜厚にして 10 ML であり、STM の結果から推定される表面の被覆率が 30% 程度であることを考慮すると、実際の島の高さはもう少し高いと考えられ、これまでの計算ではまだ定量的な比較を行うに至っていない。

島のエッジでの弾性変形によって生じた緩和による歪エネルギーの減少分を原子 1 個あたりに換算した値を、それぞれの島の厚さと幅に対して計算した結果を **Fig. 5** に示す。この計算結果によれば、ある量の GaAs が形成する島の形状は、幅が小さくて背が高い、いわば針状結晶になったほうがエネルギーが低くなり、STM による観察結果と一致しない。これは、われわれの計算が表

面エネルギーを考慮していないためと思われる。

また、実験では島の大きさには最適値が存在するのではないと思われる結果がでているが、われわれのモデルは 2 次元なので、表面のエネルギーを考慮してもエネルギー最小となるサイズを求めることはできない。今後、モデルを 3 次元に拡張し、表面エネルギーを考慮したモデルを考えることが必要である。

Snyder らは、GaAs (001) 上の $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 成長において形成される島の STM による観察結果から、格子不整合が大きいほど形成される島が小さくなることを見出している¹⁾。これは、上の計算で示したように、島のサイズが小さいほうが歪エネルギーが大きく緩和されるため、不整合の増大によって歪エネルギーが大きくなると、エッジでの緩和効果の寄与が大きくなるためと考えることができる。

4. 結 論

GaP (001) 基板上に MBE を用いてヘテロ成長した

GaAs 膜は、2 ML 以上では $[1\bar{1}0]$ 方向に長い島状に成長し、その格子定数は膜厚の増加とともに GaAs のそれに近づいていく。Keating モデルを用いてこの緩和に伴う歪エネルギーを計算し、島の幅が大きくなるにつれて歪の緩和が小さくなるという結果を得た。この結果は、コヒーレント・アイランドモデルから予想される結果および RHEED によって測定した格子歪緩和の島形状依存性と定性的に一致する。

謝 辞

Keating モデルについてご教示を頂いた静岡大学工学部山口豪教授に感謝いたします。

文 献

- 1) C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler and L. M. Sander : Phys. Rev. Lett. **66**, 3032 (1991).
- 2) J. Massies and N. Grandjean : Phys. Rev. Lett. **71**, 1411 (1993).
- 3) N. Grandjean and J. Massies : J. Cryst. Growth **134**, 51 (1993).
- 4) T. Nomura, K. Murakami, K. Ishikawa, M. Miyao, T. Yamaguchi, A. Sasaki and M. Hagino : Surf. Sci. **242**, 166 (1991).
- 5) T. Nomura, K. Ishikawa, K. Murakami and M. Hagino : J. Cryst. Growth **127**, 584 (1993).
- 6) T. Takeuchi, C. Maezawa, T. Nomura, K. Ishikawa, M. Miyao and M. Hagino : Appl. Surf. Sci. **41/42**, 530 (1989).
- 7) P. N. Keating : Phys. Rev. **145**, 637 (1966).
- 8) J. A. Appelbaum and D. R. Hamann : Surf. Sci. **74**, 21 (1978).
- 9) T. Yamaguchi : Phys. Rev. **B 31**, 5297 (1985).
- 10) I. Stich, M. C. Payne, R. D. King-Smith and J. S. Lin : Phys. Rev. Lett. **68**, 1351 (1992).
- 11) K. D. Brommer, M. Needels, B. E. Larson and J. D. Joannopoulos : Phys. Rev. Lett. **68**, 1355 (1992).
- 12) H. J. McSkimin, A. Jayaraman and P. Andreatch, Jr. : J. Appl. Phys. **38**, 2362 (1967).
- 13) たとえば, W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery : "Numerical recipes in C" (Cambridge University Press, 1992) : 丹慶勝市, 奥村晴彦, 佐藤俊郎, 小林誠訳 : "Numerical recipes in C" (技術評論社, 1993) p. 295.