

半導体表面とハロゲン原子の相互作用

大野 隆 央

NTT LSI 研究所 243-01 厚木市森の里若宮 3-1

(1992年9月14日受理)

Interactions of Halogen Atoms with Semiconductor Surfaces

Takahisa OHNO

NTT LSI Laboratories, 3-1, Morinosato Wakamiya, Atsugi-shi, Kanagawa 243-01

(Received September 14, 1992)

局所密度汎関数法に基づく *ab initio* な電子状態計算の進歩により、半導体表面と吸着子の相互作用や反応過程を調べることが可能となってきた。化学反応性の高いハロゲン原子を用いるドライエッチングは重要な半導体加工プロセス技術であるが、その反応過程は十分には解明されていない。本稿では、ハロゲン原子の半導体表面への吸着過程、表面再構成の変化、表面バック・ボンドへの影響、表面近傍での反応過程などを理論的に調べ、半導体のエッチング機構を議論する。

1. はじめに

半導体とハロゲン原子の相互作用は学術的にも工業的にもたいへん面白い問題である。ハロゲン原子は電気陰性度が大きく反応性の高い原子であり、いかにハロゲン原子が半導体表面に吸着し、内部に侵入し、半導体結合を壊すかは非常に興味を引かれる。また半導体とハロゲン原子の反応は、反応性イオンエッチングなどの多くの工業的に重要なプロセスにおいて鍵となる役割を演じている。

塩素などのハロゲン原子を用いた反応性イオンエッチングは、単なる物理的スパッタリングに比べて高いエッチング率が得られることが知られている¹⁾。このようなハロゲン原子の効果に対するひとつの定性的な説明は、ハロゲン原子が半導体表面と強く結合しバック・ボンドが弱まり切断されやすくなる、というものである。しかし、ハロゲン原子吸着が表面結合状態に与える影響に関する知識²⁻⁵⁾は不十分であり、エッチングの微視的機構はほとんど解明されていない。

本稿では、精度の高い理論計算により、半導体とハロゲン原子の相互作用を詳細に探ってみる^{6,7)}。ハロゲン原子の半導体表面への吸着過程、表面再構成の変化、吸着構造の安定性、バック・ボンドへの効果、表面近傍での反応過程などを調べ、ハロゲン原子による半導体の

エッチング機構を議論する。ハロゲン原子としては、GaAs などの III-V 族化合物半導体のドライエッチングによく用いられる塩素原子 (Cl 原子) を取り上げ、GaAs および Si の表面および表面近傍におけるふるまいを第一原理的計算手法により調べる。

2. 局所密度汎関数法

半導体と Cl 原子との相互作用を調べるには、さまざまな微視的原子配置に対する全系のエネルギーを計算することが必要である。全エネルギー計算には *ab initio* な擬ポテンシャルを用いた局所密度汎関数法⁸⁻¹⁰⁾を採用する。この方法は現在最も進んだ計算法のひとつであり、近似なしに高精度な全エネルギー計算が実行できる。局所密度汎関数法によると、電子-格子系の全エネルギーは

$$E_{\text{total}} = \sum_i \int \phi_i^*(r) (-\nabla^2) \phi_i(r) d^3r + \sum_{i,\mu} \int \phi_i^*(r) U(r-R_\mu) \phi_i(r) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \frac{2Z^2}{|R_\mu-R_\nu|} + \int E_{xc}(r) d^3r, \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 R_μ は格子位置、 $U(r)$ は格子イ

オンのクーロン・ポテンシャル, $\phi_i(r)$ は電子の波動関数, $\rho(r)$ は電子の電荷密度,

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2)$$

である。(1)式の第1項は電子の運動エネルギー, 第2, 第3, 第4項は, おおの電子-格子, 電子-電子および格子-格子間のクーロン相互作用エネルギーを表わす。最後の項は, 電子の多体効果による交換・相関エネルギーである。(1)式的全エネルギーを最低にするような電子状態と格子配置が, 最も安定に実現されるのである。格子配置を固定したとき, 全エネルギーを電子の波動関数で変分すれば, 電子状態を決定するつぎの1電子方程式が導かれる。

$$\left(-\nabla^2 + \sum_{\mu} U(r - R_{\mu}) + \int \frac{2\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + \partial E_{xc}(r)/\partial \rho(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3)$$

電荷密度 $\rho(r)$ を仮定すれば, (3)式を解き, 電子の波動関数 $\phi_i(r)$ を求めることができる。求めた波動関数から(2)式を用いて電荷密度が計算される。したがって, (2)式と(3)式を自己無撞着に解けば, 真の波動関数と電荷密度を求めることができる。このように, 与えられた格子配置に対して電子の波動関数と電荷密度が決定されると, (1)式により全エネルギーが計算できる。さらに, 全エネルギーを格子位置で微分すれば, 原子に働く力も求めることができる。

実際の計算においては, 取り扱う系に結晶のような周期的対称性がないため, 全エネルギー計算には工夫が必要である。半導体表面上の Cl 原子に対しては, スラブ模型を採用する¹¹⁾。スラブ模型では, 表面を有限の厚さの膜で近似し, その膜を適当な厚さの真空中挟んで積み重ねた構造に対して計算を行う。この構造は3次元的な周期性をもつため, 通常の固体に対する手法を適用できるのである。バルク中の Cl 原子に対しては, 同様の手法であるスーパーセル模型を採用する¹²⁾。

3. 半導体表面への Cl 原子吸着過程

本章では, Cl 原子の半導体表面への吸着過程を調べてみよう^{6,7)}。半導体表面は, ダングリング・ボンドの存在などにより, さまざまな再構成構造を示す。たとえば, Si(001) 表面や GaAs(001) 表面では, 隣り合う表面原子が結合しダイマー構造を形成する。Cl 原子吸着が表面再構成に与える効果は, 表面反応の第一段階として重要なものである。Si(001) 表面では, Cl 原子は Si ダイマー構造を壊さずにダイマー原子に吸着すると提案されている²⁾。しかし実験データが不足しており, Cl 原子が吸着した半導体表面構造はまだ十分に理解されていない。

本研究で取り扱う半導体表面は, 表面ダイマー構造をもつ GaAs(001)-(2×1) 表面と Si(001)-(2×1) 表面である。現実表面の微視的原子配列はより複雑なものであるが, 表面ダイマー構造が基本であると考え, (2×1) 構造を仮定して議論を進める。たとえば GaAs(001)-Ga(2×1) 表面 (図1(a)) では, 表面 Ga ダイマーが形成され, 表面 Ga 原子はおおの1個のダングリング・ボンドをもつ。そのダングリング・ボンドは電子0.5個で占有されている。

まず, Cl 原子が GaAs(001)-Ga(2×1) 表面上にどのように吸着し, 表面ダイマー構造を変化させるか, を調べてみよう。Cl 原子を表面から離して静かに置き, 周囲から働く力を計算して, 力の方向へ徐々に動かすことにする。この手続きは, 飛来する Cl 原子が運動エネルギーをもっていない状況に対応している。すなわち, 運動エネルギーによる物理的スパッタリングを抑えて, Cl 原子吸着の化学的效果に注目するのである。

まず, 表面(2×1)構造当たり1個の Cl 原子が飛来した場合を考える (このときを Cl 被覆度 0.5 原子層と定義

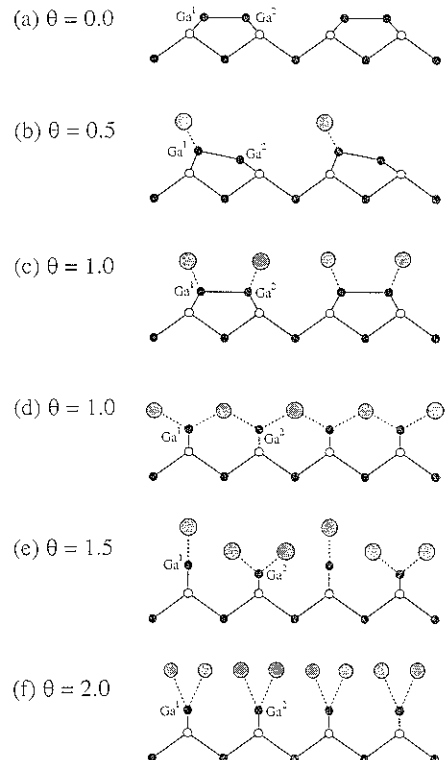


図1 GaAs(001)-Ga(2×1) 表面における Cl 原子吸着構造
Cl 原子被覆度(θ)は表面(1×1)構造当たりの Cl 原子数で定義する。黒丸は Ga 原子, 白丸は As 原子, 斑点の丸は Cl 原子を表わす

する)。入射した Cl 原子は、図 1 (b) に示すように、表面 Ga ダイマーの一方の Ga 原子 (Ga^1 原子) に接近し強く結合する。このとき Ga^1 原子は表面から上方に、もう片方の Ga 原子 (Ga^2 原子) は下方に移動して、Ga ダイマーは非対称的になる。下方に移動した Ga^2 原子のダングリグ・ボンドはエネルギー的に高くなり、 Ga^2 原子から Ga^1 -Cl 結合への電荷移動が起こる。その結果、 Ga^1 -Cl 結合状態は完全に占有され、 Ga^2 原子のダングリグ・ボンドは空となり、この吸着構造が安定化されるのである。 Ga^1 -Cl 結合長は $2.06 \text{ \AA}$ と計算され、 Ga_2Cl_6 分子における結合長 $2.09 \text{ \AA}$ に近い値である。また Cl 原子の吸着エネルギー計算値 5.0 eV も実験値 $4.9 \text{ eV}^{13)}$ とよく一致している。

この吸着表面 (図 1 (b)) にさらに Cl 原子 1 個が飛来すると (Cl 被覆度 1.0 原子層)、飛来した Cl 原子は移動して Ga^2 原子と結合する。図 1 (c) に示すように、吸着表面はモノクロライド構造を形成し、Cl 原子は表面 Ga ダイマーを壊さずに、ダングリグ・ボンドを終端している。エネルギー的には、図 1 (d) に示す Ga ダイマーが切断された (1×1) 吸着構造のほうが、モノクロライド構造よりわずかに安定である。しかし、Cl 原子が Ga ダイマーを切断し (1×1) 吸着構造をとるには活性化エネルギーが必要であり、吸着表面はモノクロライド構造に留まる。

さらに、モノクロライド構造表面上にもう 1 個 Cl 原子を置いてみる。この 1.5 原子層の Cl 被覆度で初めて、大きな表面構造変化が現われ表面 Ga ダイマーの切断が起きる。このときの吸着構造を図 1 (e) に示す。表面 Ga 原子 2 個のうち、 Ga^1 原子は Cl 原子 1 個と結合し擬モノクロライド構造となり、 Ga^2 原子は Cl 原子 2 個と結合しダイクロライド構造を形成する。表面に置いた Cl 原子を働く力に従って動かすので、もしエネルギー障壁

があれば Ga ダイマーを切ることはできない。したがって、この Cl 原子吸着による表面 Ga ダイマー切断はエネルギー障壁のない反応過程である。

GaAs(001)-As(2×1) 表面や Si(001)-(2×1) 表面に Cl 原子を静かに吸着させたときには、表面ダイマーの切断は起こらない。Cl 被覆度 1.0 原子層では、どちらの表面も GaAs(001)-Ga(2×1) 表面と異なり、モノクロライド構造 (図 1 (c)) がダイマー切断 (1×1) 吸着構造 (図 1 (d)) よりエネルギー的に安定となる。GaAs(001)-As(2×1) 表面にさらに 1 個の Cl 原子を置いた場合には、図 1 (e) のようなダイマー切断 (2×1) 構造は不安定であり、モノクロライド構造上に Cl 原子 1 個が吸着した構造となる。一方 Si(001)-(2×1) 表面では、ダイマー切断 (2×1) 構造は準安定構造ではあるが、モノクロライド構造が形成されると Cl 原子はもはや表面に吸着できなくなる。

4. Cl 原子吸着による表面ダイマー切断

Cl 原子による表面ダイマー切断の違いを明確にするために、GaAs(001)-Ga(2×1) 表面および Si(001)-(2×1) 表面のモノクロライド構造上に Cl 原子が吸着する場合の全エネルギー計算値を図 2 にプロットする。この値は Cl 原子が表面ダイマー直上から接近する経路に沿って計算したものである。図 2 から、Cl 原子は Ga ダイマーをエネルギー障壁なしに切断できるが、Si ダイマーの切断には障壁が存在することがわかる。

Cl 原子による表面ダイマー切断は、Cl 原子の大きな電気陰性度により表面ダイマーの結合電荷が減少することで説明できる。GaAs(001)-Ga(2×1) モノクロライド表面では、おおよその Ga-Cl 結合はその結合電子状態を完全に占有するために、Ga ダイマーから電子 0.5 個を奪う。結合電荷の減少により、Ga ダイマー長は

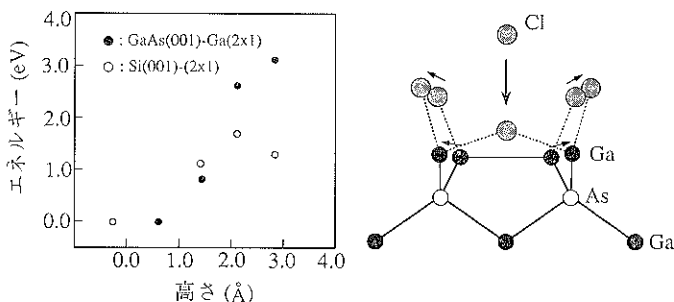


図 2 GaAs(001)-Ga(2×1) 表面および Si(001)-(2×1) 表面のモノクロライド構造上に Cl 原子が吸着する場合の全エネルギー計算値
Cl 原子が表面ダイマー直上から接近する経路に沿って計算した値をプロットしてある

0.5 Å 程伸びる。したがって、モノクロライド表面では Ga ダイマー結合が弱まり、さらなる Cl 原子吸着により切断されやすくなっている。一方 Si(001)-(2×1) のモノクロライド表面では、Si-Cl 結合状態はすでに電子 2.0 個を有し、Si ダイマーの結合電荷は減少せず、結合は弱まらない。そのため、Cl 原子は Si ダイマーを切るために 0.5 eV の活性化エネルギーを必要とする。

5. Cl 原子吸着表面の熱力学的安定性

飛来する Cl 原子が適当な運動エネルギーをもてば、吸着表面はエネルギー障壁を乗り越え、熱力学的な安定構造に達することができる。吸着表面はさまざまな Cl 被覆度を取りうるので、その熱力学的な安定性を決定するためには、Cl 原子の化学ポテンシャル μ_{Cl} に依存した表面形成エネルギーを計算することが必要である。表面形成エネルギー Ω は、

$$\Omega = E - n_{\text{Cl}}\mu_{\text{Cl}} \quad (4)$$

で与えられ、 E は全エネルギー、 n_{Cl} は吸着した Cl 原子の数である。ここで、温度によるエントロピー効果は小さいと考え無視している。

図 3 に、GaAs(001)-Ga(2×1) 表面 Cl 吸着系の表面形成エネルギーを Cl 原子の化学ポテンシャル μ_{Cl} の関数として与える⁷⁾。 $\mu_{\text{Cl}} \leq -3.6$ eV では、清浄な Ga(2×1) 表面がどんな Cl 吸着表面よりも低いエネルギーをもつ。Cl 被覆度 0.5 原子層の表面 (図 1 (b)) は $-3.6 \leq \mu_{\text{Cl}} \leq -2.4$ eV の狭い範囲で安定である。 μ_{Cl} が -2.4 eV を越えると、Cl 被覆度 1.5 原子層のダイマー切断表面 (図 1 (e)) が最も安定となる。Cl 被覆度 1.0 原子層の表面である (2×1) モノクロライド構造 (図 1 (c)) も Cl 原子がブリッジサイトに吸着した (1×1) 構造 (図 1

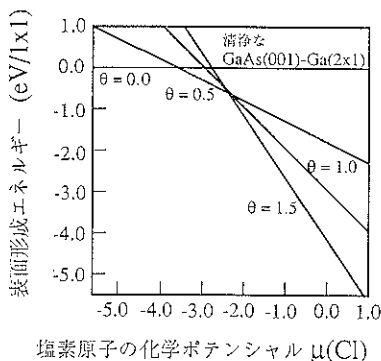


図 3 GaAs(001)-Ga(2×1) 表面上の Cl 原子吸着構造の表面形成エネルギー
横軸は Cl 原子の化学ポテンシャル μ_{Cl} であり、 Cl_2 分子の全エネルギーの半分の値を原点に選んでいる

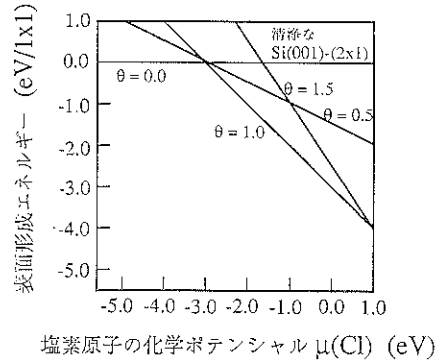


図 4 Si(001)-(2×1) 表面上の Cl 原子吸着構造の表面形成エネルギー

(d)) も共に熱力学的には許されない相である。さらに、Cl 被覆度 2.0 原子層のダイクロライド構造 (図 1 (f)) もエネルギー的に非常に不利であり出現しない。したがって、GaAs(001)-Ga(2×1) 表面は Cl 被覆度 1.5 原子層で飽和することがわかる。一方、GaAs(001)-As(2×1) 表面に Cl 原子を吸着していくと、清浄な As(2×1) 表面から、Cl 被覆度 0.5 原子層および 1.0 原子層の表面を飛び越え、直接 Cl 被覆度 1.5 原子層の飽和構造に相転移する。また図 4 に示すように、Si(001)-(2×1) 表面 Cl 吸着系では、飽和表面は Cl 被覆度 1.0 原子層のモノクロライド表面であり、これは実験²⁾と一致した結果である。第 3 章の結果と比べると、GaAs, Si 各表面に対して Cl 原子は運動エネルギーなしに飽和被覆度まで吸着できることがわかる。

6. 表面バック・ボンドの弱体化

GaAs(001)-Ga(2×1) 表面に吸着した Cl 原子は、強い Ga-Cl 結合を形成し Ga ダイマーをエネルギー障壁なしに切断できる。Cl 原子吸着がさらに Ga-As バック・ボンドの結合を弱めて GaAs 表面のエッチングに寄与するか、は興味ある問題である。図 1 (e) に示すように、Cl 原子吸着による GaAs(001)-Ga(2×1) のダイマー切断表面は、擬モノクロライド As-Ga¹-Cl 構造とダイクロライド As-Ga²-Cl₂ 構造からできている。ダイクロライド構造の Ga²-As バック・ボンド長は変わらないが、擬モノクロライド構造の Ga¹-As バック・ボンドは 0.22 Å 伸ばされ結合が弱まっている。ところが、擬モノクロライド構造のみから構成される (1×1) 吸着表面では、Ga-As バック・ボンドの伸張は起こらない。ダイマー切断 (2×1) 表面では、Cl 原子の大きい電気陰性度のため、擬モノクロライド構造からダイクロライド構造へ相当量の電荷が移動する。その結果、結合電荷数が減少し Ga¹-As バック・ボンドが弱まるのである。した

がって Ga-As バック・ボンドの弱体化は、ダイマー切断 (2×1) 表面上にある 2 種類の吸着構造間の電荷移動により引き起こされるのである。一方, GaAs (001)・As (2×1) 表面や Si (001)・(2×1) 表面では, Cl 原子吸着により 2 種類の吸着構造は現われず, バック・ボンドの弱体化は起こらない。ただし, Si (001)・(2×1) 表面で運動エネルギーなどの助けにより準安定なダイマー切断 (2×1) 構造が出現した場合には, 擬モノクロライド構造の Si-Si バック・ボンドの弱体化が見られるようになる。

7. Cl 原子の表面近傍でのふるまい

前章まで Cl 原子吸着が半導体表面の結合状態に及ぼす影響を調べてきた。ここでは Cl 原子が半導体結合を壊す具体的な反応過程を, GaAs を例にして探ってみよう⁶⁾。

GaAs 表面が Cl 1.5 原子層で飽和した後, 表面に入射する Cl 原子は GaAs 内部に侵入することができる。図 5 に示すように, Cl 原子は電子 1 個を強く捕獲して, 負イオンの形で GaAs バルク中に格子間不純物として存在する。この負の Cl イオンは電気中性条件により, 価電子帯頂上付近の正孔により遮蔽されている。負に帯電した Cl 不純物が GaAs バルク中の種々の格子間位置を占めたときの全エネルギーを図 6 に示す。Cl イオンの最低エネルギー位置は周囲を 4 個の Ga 原子で囲まれた正 4 面体配位の格子間位置 T_{d2} サイトである。これに対して, 4 個の As 原子で囲まれた別の正 4 面体配位の格子間位置 T_{d1} サイトは 1.4 eV もエネルギー的に不利である。これは Cl 原子が As 原子より Ga 原子と強く相互作用することに起因している。Cl イオンが T_{d2} 位置から 6 配位 H 格子間位置を経て T_{d1} 位置に移動する際のエネルギー障壁は 2.3 eV である。Ga-Cl 間と As-Cl 間の相互作用の強さが違うため, Cl 原子の拡散障壁は高くなり, その結果 Cl 原子は GaAs 中深くは侵

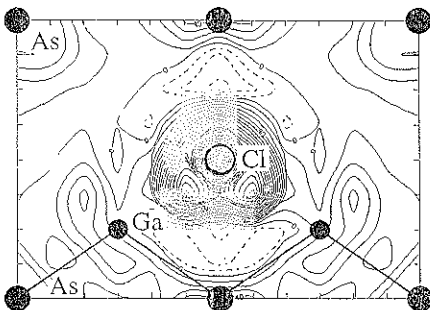


図 5 Cl 原子が GaAs バルク中の T_{d2} 格子間位置にあるとき, その Cl 原子周囲に捕獲された電子の電荷密度

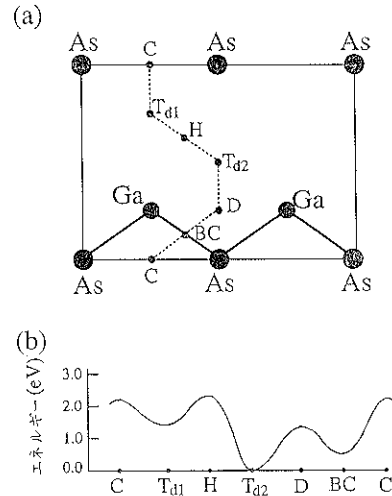
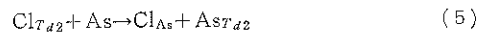


図 6 (a) Cl 原子が占める GaAs バルク中の種々な格子間位置。 T_{d1} 位置 (T_{d2} 位置) は, 周囲を 4 個の As 原子 (Ga 原子) で囲まれた正 4 面体配位の格子間位置, H 位置は 6 配位の格子間位置, BC 位置は Ga-As 結合の結合中心位置である (b) 格子間位置 C - T_{d1} - H - T_{d2} - D - BC - C の経路に沿った Cl 原子の全エネルギー計算値。Cl 原子は負の荷電状態とする

入しないと考えられる。実験的にも, Cl 反応性イオンエッチング後の Cl 残留は表面から約 $10 \text{ \AA}$ の深さに留まることが報告されている¹⁾。

Cl 原子と Ga 原子の結合が強いことを考慮すると, Cl 原子と As 原子が置換する反応は有利であると思われる。すなわち, 格子位置の As 原子が格子間位置に押し出され, Cl 原子が As 格子位置を占めて周囲の Ga 原子と結合を形成する反応である。実際, 全エネルギー計算からこの Cl-As 置換反応



はエネルギー的に 0.1 eV 程有利であることがわかる。格子間位置の $\text{Cl}_{T_{d2}}$ 原子は負イオンであり, 格子間位置の $\text{As}_{T_{d2}}$ 原子と置換型の Cl_{As} 原子はドナー的性格をもつので, この反応が進むには正孔が必要である。もし価電子帯頂上に正孔が存在しなければ, GaAs のバンドギャップに相当するエネルギーを要して電子を伝導帯に励起し正孔を作らなければならない。このことは, GaAs 格子を壊す Cl-As 置換反応が GaAs 基板のドーピングに強く依存することを示している。

結合中心 (BC) 位置は GaAs ネットワークを壊すもう 1 個の反応過程を提供する。図 6 からわかるように, 結合中心 BC 位置のエネルギーは最安定な T_{d2} 位置に比べて 0.5 eV しか大きくなく, Ga-As 結合が切れやすくなっている。これは, 電気陰性度の大きい Cl 原子が

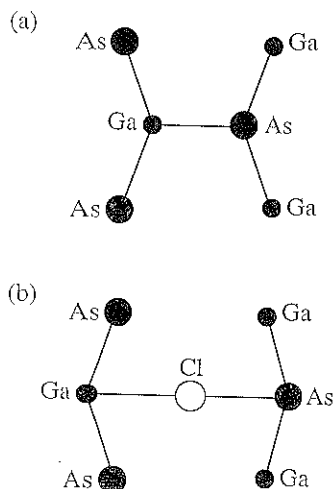


図 7 Cl 原子が Ga-As 結合中心に侵入するときの原子配列変化の模式図
(a) 侵入前と (b) 侵入後を示す

電子を求め、電荷密度の高い結合中心を攻撃するためと考えられる。図 7 に示すように、Cl 原子が Ga-As 結合間に侵入すると、結合端の Ga 原子と As 原子は約 1.1 Å 緩和し、EL 2¹⁴⁾ や DX センター¹⁵⁾ に対する巨大格子緩和モデルと類似の構造となる。この構造では、Cl 原子侵入による Ga-As バック・ボンド長の縮みが少なく、弾性エネルギー面での損失が抑えられ比較的安定となる。表面近傍では原子は内部より動きやすく、Cl 原子の Ga-As 結合中心位置への侵入はより容易になる。結合中心の Cl 原子は中性電荷状態が有利であり、Cl 原子が Ga-As 結合中心位置へ侵入するにも正孔が必要となる。

以上の二つの反応過程は、Ga-Cl, As-Cl 結合長が Ga-As 結合長とほぼ等しいために、有利なものとなっている。フッ素原子 (F 原子) の場合には、Ga-F, As-F 結合長は Ga-As 結合長に比べ約 0.5 Å 短い。そのため、反応に伴う弾性エネルギーの損失が大きく、これらの反応は効果的に働かないと考えられる。

8. Cl 原子によるエッチング過程

これまでに得られた計算結果をもとに、GaAs のエッチング過程を議論してみよう。飛来した Cl 原子は GaAs 表面に強く結合する。特に Ga 表面では、Cl 原子は Ga ダイマーを切断し、Ga-As バック・ボンドの結合を弱くすることができる。GaAs 表面が Cl 原子吸着により飽和した後は、表面に飛来した Cl 原子は GaAs 表面近傍に負イオン不純物として侵入する。Cl 原子は Cl-As 置換反応や Ga-As 結合間への侵入反応により、

Ga-As ネットワークを壊し、エッチングを促進すると考えられる。Cl 原子吸着による Ga-As バック・ボンドの弱体化は、これらの反応をさらに助長するものである。Cl 原子が As 原子を置換したり Ga-As 結合間に侵入する反応には正孔が必要である。そのため、表面近傍での正孔の有無、すなわち GaAs 基板のドーピング条件が GaAs エッチング率に大きな影響を与える。GaAs バルク中に侵入した Cl 原子は高い拡散障壁のため表面近くに高濃度に存在する。この表面近傍に正孔が多数存在すれば、Cl 原子による反応の確率は増大するだろう。高濃度にドーピングした n-型 GaAs では、強いバンド曲がりか反転層を形成し、表面近傍に高濃度の正孔が生成されるため、高いエッチング率が得られると考えられる。

9. ま と め

本稿では、半導体と Cl 原子の相互作用を理論的に調べ、Cl 原子による半導体結合状態への効果の観点から、エッチング機構の微視的な解明を試みた。半導体表面への Cl 原子吸着に始まり半導体結合の切断に至る反応に対する、ひとつのシナリオを提案した。エッチングは半導体結合の切断から、さらに最終生成物の形成、表面からの脱離で完了する一連の複雑な過程であり、本研究はエッチングの初期過程解明と位置づける。脱離過程や脱離種の決定もエッチング機構解明に重要なものであり、幅広い反応経路を考慮したより動的な解析¹⁶⁾ が待たれる。初期過程に関しても、表面ステップ構造の効果などまだまだ興味ある対象が残されており、今後の理論、実験両面からの解明が期待される。

文 献

- 1) S. J. Pearton, U. K. Chakrabarti, W. S. Hobson and A. P. Kinsella: J. Vac. Sci. Technol. **B8**, 607 (1990); R. A. Barker, T. M. Mayer and R. H. Burton: Appl. Phys. Lett. **40**, 583 (1982); K. Asakawa and S. Sugata: J. Vac. Sci. Technol. **B3**, 402 (1985); K. Mutoh, M. Nakajima and M. Mihara: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1022 (1990).
- 2) J. E. Rowe, G. Margaritondo and S. B. Christman: Phys. Rev. **16**, 1581 (1977).
- 3) J. S. Villarrubia and J. J. Boland: Phys. Rev. Lett. **63**, 306 (1989).
- 4) C. G. Van de Walle, F. R. McFeely and S. T. Pantelides: Phys. Rev. Lett. **61**, 1867 (1988).
- 5) G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi and Y. J. Chabal: Phys. Rev. Lett. **65**, 504 (1990).
- 6) T. Ohno: Phys. Rev. **B44**, 8387 (1991).
- 7) T. Ohno: to be submitted to Phys. Rev. Lett.

- 8) J. Ihm, A. Zunger and M. L. Cohen: J. Phys. C12, 4409 (1979).
- 9) G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter: Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- 10) M. P. Teter, M. C. Payne and D. C. Allan: Phys. Rev. B 40, 12255 (1989).
- 11) T. Ohno and K. Shiraishi: Phys. Rev. B 42, 11194 (1990).
- 12) T. Ohno and E. Yamaguchi: Phys. Rev. B 44, 6527 (1991).
- 13) 化学便覧 基礎編 II (丸善, 1985) p. 322.
- 14) J. Dabrowski and M. Scheffler: Phys. Rev. Lett. 60, 2183 (1988).
- 15) D. J. Chadi and K. J. Chang: Phys. Rev. Lett. 61, 1873 (1988).
- 16) 最近, *ab initio* な分子動力学法が開発されている。R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).

追 記

本稿では, 完全な表面ダイマー構造をもつ GaAs (001)- (2×1) 表面を仮定して議論を進めた。現実の GaAs (001) 表面は, As 過剰な $c(4 \times 4)$ 構造から Ga 過剰な $c(8 \times 2)$ 構造まで, 表面の Ga/As 原子比に依存した多様な原子配列を示す。最近, 著者は GaAs の MBE 結晶成長において重要な表面である GaAs (001) As 過剰表面の熱力学的構造安定性を, 第一原理的計算手法により調べた (U. Ohno: to be published in Phys. Rev. Lett.)。

さまざまな GaAs (001) As 過剰表面の構造モデル (図 8) に対する全エネルギー計算の結果, As 過剰表面は

本質的に凹凸のある表面であることを明らかにした。すなわち, 完全な As 単原子層ダイマー構造 (As (2×1) 構造) は熱力学的に不安定であり, 表面 As ダイマー欠損構造 (As (2×4) - β 構造) や As 2 原子層構造 (As (2×4) - γ 構造) のほうが安定である。このような GaAs (001) As 過剰表面の構造安定性には, GaAs (110) 表面におけるバックリング構造に類似した, 大きな表面緩和 (図 9) が本質的に重要である。表面緩和した As ダイマー欠損 (2×4) - β 構造における価電子帯上端の電荷分布は STM 像と良く一致している。

エッチング過程における GaAs 表面は熱平衡状態にはないと考えられるので, 本稿では完全な表面ダイマー (2×1) 構造への Cl 原子吸着に議論を限った。

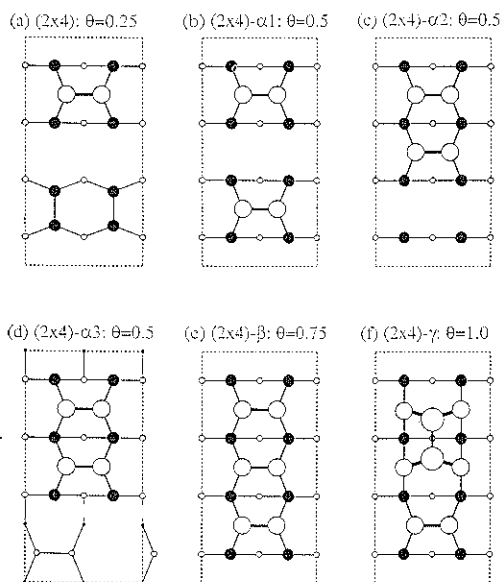


図 8 GaAs (001) As 過剰表面の構造モデル
As 原子被覆度 $\theta=0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ に対応する As (2×4) 構造を示す。黒丸は Ga 原子, 白丸は As 原子を表す

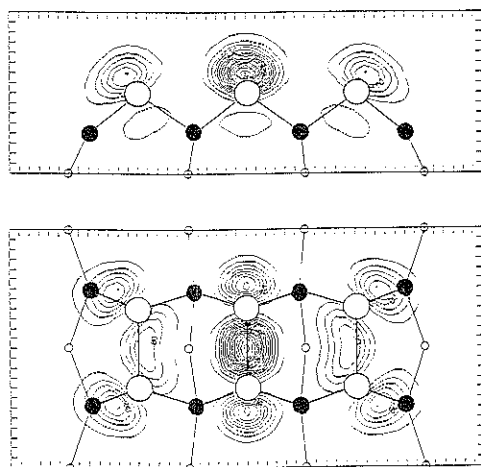


図 9 表面 As ダイマー欠損 (2×4) - β 構造の表面原子緩和と価電子帯上端の電荷分布
上図は横から見た図。下図は上から見た図。欠損した As ダイマーに隣接する Ga 原子が大きく緩和している