

薄膜成長の素過程

—量子化学計算からのアプローチ—

平 岡 佳 子

(株)東芝研究開発センター基礎研究所 ☎ 210-8582 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1

(1997 年 6 月 6 日受理)

Elementary Processes of Thin Film Growth —Quantum Chemical Approach—

Yoshiko S. HIRAOKA

Advanced Research Laboratory, Research and Development Center, Toshiba Corporation
1 Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa 210-8582

(Received June 6, 1997)

A microscopic understanding of epitaxial growth is important in order to obtain atomically controlled heterostructures of semiconductors. A quantum chemical approach is useful in the investigation of elementary chemical reaction processes. We have analyzed gas-phase reactions in the metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) of compound semiconductors, using *ab initio* molecular orbital calculations. In this review, the reactions of group-III source molecules and hydrogen (both atomic and molecular) are discussed. The calculated results indicate that hydrogen plays an important role in controlling the quality of the epitaxial layers. It is well known that semiconductor surfaces exhibit many kinds of reconstruction depending on the growth conditions. The electronic state and the detailed structure of the reconstructed surfaces should be taken into account in order to understand the surface reaction mechanisms. A surface As dimer which appears in the molecular beam epitaxy (MBE) of GaAs (001) is analyzed based on a cluster model. The first quantum chemical study of GaAs (001)-(2×4) β_1 reconstruction is also described.

1. は じ め に

原子スケールで制御された半導体薄膜ヘテロ構造を実現するためには、薄膜成長の素過程を徹底的に理解することが重要である。化学反応素過程を理解するための有力な手法として、量子化学計算があげられる。*Ab initio* (非経験的) 分子軌道法¹⁾は経験パラメータを必要としないためすべての元素を扱うことができ、近年、計算機の進歩に伴い、半導体分野で盛んに用いられるようになってきた。

有機金属気相成長法 (MOCVD) は GaAs 等化合物半導体の代表的な薄膜成長方法である。その機構を解明するためには、気相反応、すなわち原料分子が基板表面に到達するまでに経る分解反応過程、および、表面に到達した分子あるいは原子と表面原子との表面反応過程の両

方の理解が重要である。我々は、*ab initio* 分子軌道法を用いて GaAlAs の MOCVD 成長における気相反応素過程を調べてきた。その結果、水素化 V 族原料の熱分解で原子状水素が発生すること²⁾、原子状水素は活性に原料と反応することが明らかになった³⁾。また、キャリアガスとして用いられる水素分子も原料の熱分解過程に直接影響を与えることが示された^{4, 5)}。これらの計算結果を総合すると、これまでメカニズムが不明であったいくつかの実験事実を矛盾なく説明することができる。

分子軌道計算による表面反応解析では、一般にクラスターで表面をモデル化する。半導体表面反応に関する量子化学計算からの取り組みはまだ始まったばかりであり、今後の重要課題である。我々はそのための基礎として、半導体表面再構成構造を解析した。その結果、化合物半導体では、計算結果の信頼性がクラスターの作り方

に大きく依存することが明らかになった⁶⁾。

本解説では、まず化合物半導体 MOCVD の気相反応について、水素に着目してこれまでの我々の計算結果をまとめた後、GaAs(001) 面の再構成構造を解析した結果を述べる。

2. 計 算 方 法¹⁾

Ab initio 分子軌道法は、分子に関する Schrödinger 方程式を大規模数値計算で解くための手法で、経験パラメータを必要としない。全エネルギーが最小になるような構造を求めることにより、分子構造が計算できる。さらに、反応の始状態と終状態を結ぶ、エネルギー最小の経路を求めることにより、反応経路が計算できる。

計算精度は、基底関数と電子相関補正の取り扱いに依存する。本報告で用いた基底関数は、Pople らの基底関数¹⁾ (6-31 G, 6-31 G*, 6-31 G**) と Huzinaga らの基底関数⁷⁾ (MIDI-4, MIDI-4*, MIDI-4**) である。6-31 G と MIDI-4 は価電子軌道を 2 個に分割した基底関数で、1 個めの * は水素以外の元素に分極関数 (例えば Al には d 軌道) を加えたことを、2 個めの * は水素原子にも分極関数として p 軌道を加えたことを意味している。

本報告の計算では、Hartree-Fock 近似を用いて分子の構造を決定した。全エネルギー値に、2 次 (MP 2) から 4 次 (MP 4 SDTQ) までの Møller-Plesset 摂動計算で電子相関補正を加えた。本稿での議論の中心である反応エネルギーは、量子化学計算の中でも解釈の難しい問題の 1 つと言われており、上述した計算方法の範囲で最も精度の高い計算でも、反応エネルギーの絶対値に 5 kcal/mol 程度の誤差を考慮する必要がある。ただし、一連の類似

反応の比較に関しては、2~3 kcal/mol の信頼性があると考えられている。なお、表面反応に関しては、現段階では計算方法よりもモデル化方法が計算の信頼性を支配していると考えられるので、計算精度に関しては慎重に議論する必要がある。

用いたプログラムは Gaussian 82, 90, 92⁸⁾ である。

3. 有機 III 族原料と原子状水素の反応^{2, 3)}

GaAs 等 III-V 族化合物半導体の MOCVD 成長では、III 族原料に対する V 族原料の比率、V/III 比、は膜質を支配する重要なパラメータである。特に、Al を含む GaAlAs 等の成長では V/III 比を小さくすると成長膜への炭素の混入が増加し、膜質の低下を招く。この事実は、原料利用効率の観点から問題になっていた。

メカニズム解明のため、我々は、 PH_3 を例にあげ、V 族原料として一般に用いられる水素化 V 族分子の熱分解過程を調べた²⁾。結果を Fig. 1 に示す。これは、スピン保存則を考慮した可能な分解過程のすべてについて、反応の始状態と終状態のエネルギー差、 ΔE 、を計算した結果である。ここで、[] 内にはスピン多重度を示してある。Fig. 1 から、 PH_3 は PH_2 と H に分解する過程が ΔE 最小の過程であることがわかる。この分解過程に関して反応経路を計算した結果、途中にポテンシャル障壁は存在せず、単調にエネルギーが増加することが確認できた。したがって、 PH_3 の熱分解過程は PH_2 と H へのラジカル分解であることがわかった。

次に、 PH_2 の可能な分解過程をスピン保存則を考慮して同じ手順で検討した結果、PH と H に分解し、さらに PH は P と H に分解することがわかった。Fig. 1 からわ

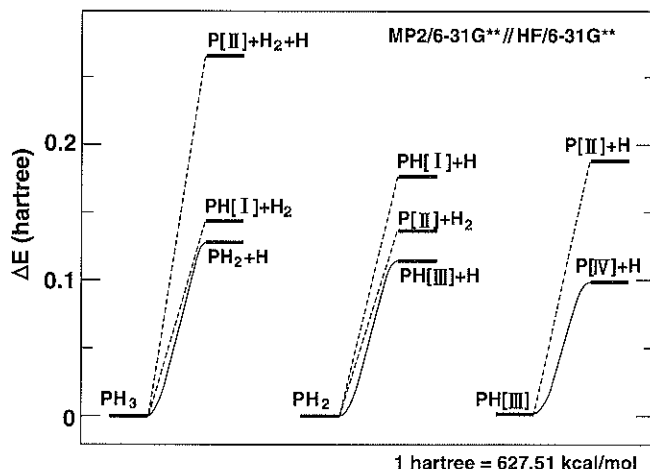


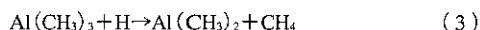
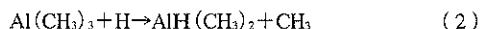
Fig. 1 Thermal decomposition process of PH_3 . ΔE means energy differences between the initial state and the final state of reactions.

かるように、 PH_3 の最初の1個めのHがとれるのに必要なエネルギーに比べて、2個めのHを放出するのに必要なエネルギーの方が小さく、3個めに必要なエネルギーの方がさらに小さい。すなわち、最初の1個のHが放出されると、2個め3個めのHも比較的容易に放出されるので、水素化V族原料は原子状水素の放出源として作用することが明らかになった。

そこで、我々は、V/III比増加の効果の1つとして原子状Hの効果を考え、代表的有機Al原料トリメチルアルミニウム(TMA)とHの反応を検討した³⁾。TMA単独での熱分解過程は、(1)のようにAlとメチル基の結合が切れるラジカル分解であることが知られている。



これに対し、我々は、TMAと原子状Hとの反応として、Hとメチル基が置き換ってメチルラジカルが発生する置換反応(2)と、Hとメチル基が結合してメタンが発生する引き抜き反応(3)を検討した。



実際の計算には、反応に直接寄与しないメチル基をHに置き換えたモデル反応を用いた。このようなモデル化はよく用いられる手法であり、これにより反応の本質的な部分を抽出し、現象をわかりやすくすると同時に、計算量を節約できる。この手法が、良い近似であることが、類似のいくつかの例で確認済みである。計算で求めた反応経路をFig. 2に模式的に示した。図中1')で示したように、ラジカル分解(1)のモデル反応エネルギーは77.1

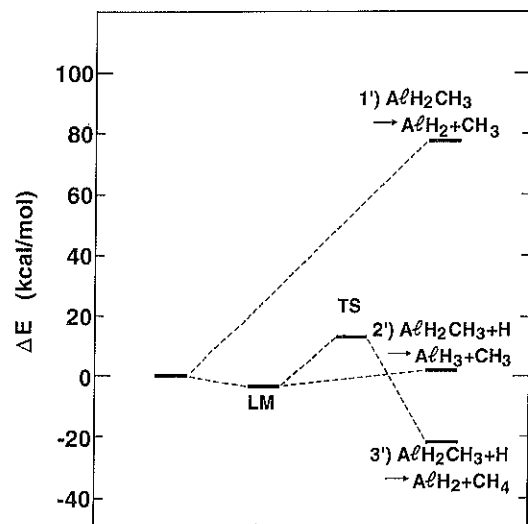


Fig. 2 Schematically drawn energy changes along model reaction of (1)-(3) (1')-(3'), respectively.

kcal/molである。図中2')で示した置換反応では反応経路上に極小値(LM)が存在している。反応の始状態と終状態のエネルギー差は1.9 kcal/molで、この反応は室温でも容易に進行すると考えられる。引き抜き反応3')には遷移状態(TS)、すなわちエネルギー障壁が存在する。ただし、エネルギー障壁の高さは12.7 kcal/molと低いので、この反応も容易に進行することがわかった。

以上から、原子状HはAl-C結合を容易に切ることが示された。既に述べたように、水素化V族原料は原子状Hの発生源として作用する。したがって、V/III比を大きくすると成長膜へのCの混入が抑制できるメカニズムについて1つの解釈が与えられた。

4. キャリアガス H_2 と有機III族原料の反応^{4, 5)}

III-V族化合物半導体のMOCVDやALEでは、原料をキャリアガス H_2 中に希釈して基板表面に供給する。これまで、キャリアガス H_2 が原料分子と反応する可能性はほとんど議論されていなかった。真下は H_2 雰囲気中でトリメチルアルミニウム(TMA)とトリメチルガリウム(TMg)の熱分解実験を行い、 H_2 分圧が増加すると、これらの原料の分解温度が低下するという結果を得た²⁾。そこで我々は、TMG(TMA)の最初の熱分解過程は H_2 との反応ではないかと考え、TMG単独での熱分解過程であるラジカル分解(4)に必要なエネルギーと、 H_2 との反応(5)に必要なエネルギーを比較した。

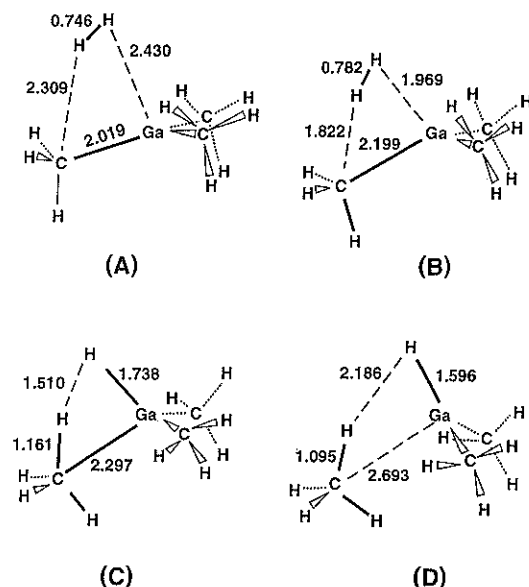
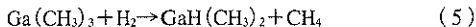
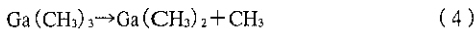


Fig. 3 Structural changes along intrinsic reaction coordinate of $\text{TMG} + \text{H}_2 \rightarrow \text{GaH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_4$. Bond lengths in Figs. 3, 4 and 5 are expressed in angstrom.



反応(4)では、GaとCの結合が切れるに従い、エネルギーは単調に増加し、反応に必要なエネルギーは、76.9 kcal/molであった。(5)の反応経路を計算した結果がFig. 3である。近づいてきたH₂は、図中(A)から(B)へと反応が進行するに伴いGaとCの間に入り込み、(C)から(D)で1個のHがGaに、他の1個のHがCに結合する様子がわかる。(B)と(C)の間に遷移状態、すなわちポテンシャル障壁が存在し、その高さは、34.2 kcal/molであった。したがって、H₂とTMGの衝突確率が高ければ、TMGは単独で分解するよりも、H₂と反応して分解することがわかった。Al原料であるTMAに対しても、ラジカル分解エネルギーが78.2 kcal/molに対し、H₂との反応エネルギーは約1/2の34.0 kcal/molで、ほぼ同様な結果が得られた。

ところで、実験からは、Al-C結合はGa-C結合より強いという認識があるが、計算からはこれらに大きな差はなかった(TMAで78.2, TMGで76.9 kcal/mol)。Gaを含む分子とAlを含む分子では、一般に計算に用いる基底関数が異なっている(ここでは、TMAにはPople系、TMGにはHuzinaga系の基底関数を用いた)。計算誤差を考慮すると、Al-C結合とGa-C結合の強さを直接比較するためには、より精度の良い計算が必要と考えられる。

一般に、結晶表面に分子が物理吸着した状態では、気相中よりも分子間の衝突確率が高くなると考えられる。物理吸着状態の分子の電子状態は、孤立状態と類似していると予想されるので、表面では、III族原料とH₂の反応が気相中より高い頻度で起こると推測される。したがって、例えば、chemical beam epitaxy (CBE)のように、蒸気圧が低く、気相中で分子間の衝突確率が低い成長方法でも、キャリアガスとしてH₂を用いると、表面に物理吸着した状態で、原料分子と反応する可能性が考えられる。

5. 有機III族原料のダイマー構造とその安定性¹⁰⁾

TMAやTMGは水素分子や水素原子と反応して、メチル基がHに置き換わり、AlH(CH₃)₃(DMAH)、あるいはDMGHに変化することがわかった。ところで、DMAHを原料として用いると従来のTMAを用いた場合と膜成長の様相が異なることが知られている。典型的な例は、TMAを原料に用いた場合には実現できなかったAlAsの単原子成長(ALE)に、DMAHを原料として用いることにより初めて成功したことである¹¹⁾。TMAを原料に用いた場合でも、HやH₂と反応してDMAHが発生するにもかかわらず、原料としてDMAHを用いることに

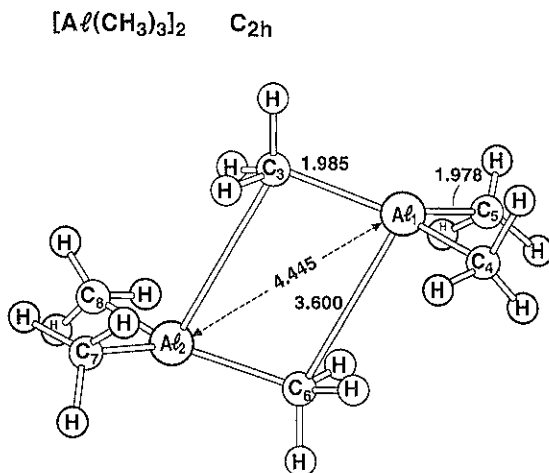


Fig. 4 Equilibrium structure of TMA dimer calculated at HF/6-31 G**.

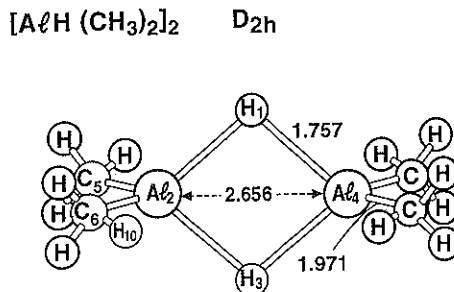


Fig. 5 Equilibrium structure of DMAH dimer calculated at HF/6-31 G**.

何らかの効果があることになる。そこで我々はDMAHはTMAに比べ安定なダイマーを形成するのではないかと考えた。

TMAとDMAHは室温では2個の分子が結合してダイマーを形成することが知られている。計算で得られたダイマーの構造をFig. 4と5に示す。TMAダイマー(Fig. 4)の対称性はC_{2h}で、これまでD_{2h}と考えられていた^{12~14)}のとは異なることがわかった。ちなみに、D_{2h}を仮定して構造最適化を行うと、エネルギーがC_{2h}構造より33.0 kcal/mol高く、D_{2h}は平衡構造ではないことが示された。Fig. 4から、TMAダイマーでは2個のTMA分子が弱く結合しているのみと予想される。基準振動解析によると、TMAモノマーとダイマーではほぼ同じ振動モードが得られ、ダイマーとモノマーの結合状態に大きな差がないことが確認できた。

他方、Fig. 5に示すDMAHダイマーでは、Alの結合状態が4配位に変化し、2個のDMAHが強く結合して

いると予想される。基準振動解析から、モノマーでは $\text{AlCl}_2\text{-H}$ 変形モードと Al-H 伸縮モードに対応する強い赤外活性モードが得られたが、ダイマーではこれに対応する振動モードは存在せず、代わりに、2個のAlを橋渡ししているHの振動に関するモードが得られた。

以上から、TMAではモノマーとダイマーで結合状態に大きな差はないが、DMAHではモノマーとダイマーで結合状態が大きく異なり、電子状態も変化していると考えられる。計算で得られたダイマーからモノマーへの解離エネルギーは、TMAで4.2 kcal/mol、DMAHで32.3 kcal/molであった。したがって、原料としてTMAを用いると、モノマーに解離してから表面に到達するが、DMAHを原料に用いると、かなり高い確率でダイマー状態のまま表面に原料が到達すると予想される。ALEのように、気相の温度が低いような成長方法では、この傾向がより顕著になると考えられる。

TMGを用いたGaAsのALE機構については真下らが selective desorption モデルを提案している¹⁵⁾。彼らのモデルでは、Ga面からのみGa原料が選択的に脱離することが self-limiting 機構の本質であると提案している。このモデルに基づくと、TMAは表面のAlと比較的強い結合を作りAl面から脱離できないためALEが実現できないと考えられる。上記の計算で示されたように、DMAH中のAlは sp^3 タイプの電子状態を持ち、すべての軌道が結合に使われているので、空の p 軌道を持つTMAモノマーに比べ反応性が低いと予想される。実際に、例えば水素分子との反応を例にあげるとTMAやDMAHモノマーでは活性化エネルギー ~ 35 kcal/molで水素分子と反応するのにに対し、DMAHダイマーでは ~ 50 kcal/molが必要なことが計算で示された¹⁶⁾。

以上から、DMAHを原料に用いると反応性の低いダ

イマー状態のまま基板表面に到達するので、DMAHダイマーはAl面からの脱離が可能になり、ALEが実現できたと推測される。原料にTMAを用いると、たとえHや H_2 と反応してDMAHが発生しても2個のDMAHが衝突してダイマーを形成する確率は低いため、原料としてDMAHを用いた場合は状況が異なっていると考えられる。

6. 表面クラスターモデル⁶⁾

前章まで、気相反応について述べてきた。薄膜成長機構の理解には、気相反応と同時に表面反応の理解が重要である。表面反応の計算予測のためには、表面を現実的に則すようにモデル化することが必要である。

半導体成長面では、表面電子系のエネルギーを安定化するため、結晶内部と周期の異なる再構成構造が形成される。表面反応の理解と理論予測のためには、反応の基盤となる再構成表面の構造と電子状態を理解し、この電子状態を再現するように表面をモデル化する必要があ

$\text{Al}_4\text{As}_4\text{H}_{12}$ cluster

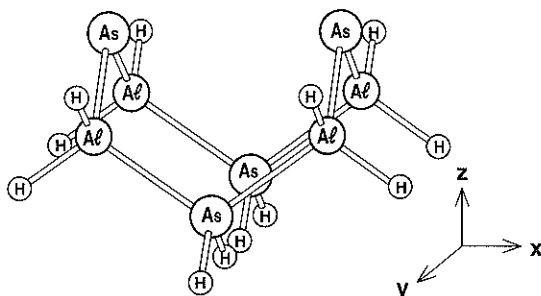


Fig. 6 $\text{Al}_4\text{As}_4\text{H}_{12}$ cluster which was used to calculate the surface As dimer of As-stabilized $\text{AlAs}(001)$ surface.

$\text{Al}_7\text{As}_8\text{H}_{19}$ cluster

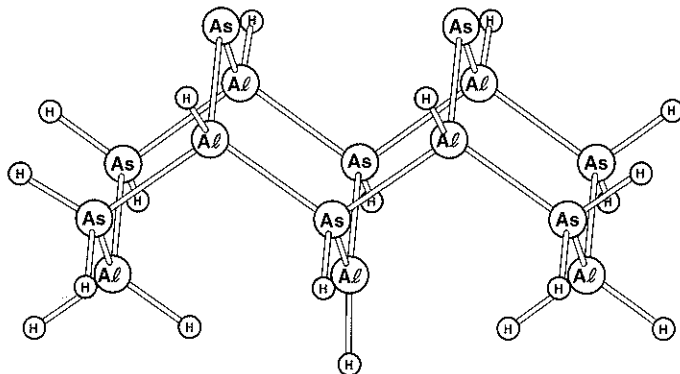


Fig. 7 $\text{Al}_7\text{As}_8\text{H}_{19}$ cluster which was used to calculate the surface As dimer of AlAs .

る。

GaAs の成長面として最も研究が進んでいる、分子線エピタキシ (MBE) 成長中の (001) 面は、As 被覆率により様々な再構成構造をとる。実際の結晶成長には As 安定化 (2×4) 再構成面が広く利用されており、この構造に関して、様々な原子配列が提案されている。これらの構造の基本単位は、 $[110]$ 方向に隣り合う 2 個の表面 As 原子が互いに近づいて形成された、表面 As ダイマーである。As ダイマーと As ダイマーの欠損の配列の仕方ではいろいろな構造が出現すると考えられている。これらの構造を説明するために、Pashley により electron counting (EC) モデルが提案され¹⁷⁾、その後、いくつかのグループによる第一原理バンド計算で、実際に EC モデルが成り立っていることが示された^{18, 19)}。したがって、表面を考える最小単位として、EC モデルを満足するように表面 As ダイマーをモデル化する必要がある。

分子軌道計算では、一般にクラスターで表面をモデル化する。これまでにいくつかのグループにより、GaAs の表面反応に関してクラスターモデルによる解析が行われたが、これらは必ずしも表面再構成構造や EC モデルを考慮していなかった²⁰⁻²²⁾。そこで、我々は AlAs の表面 As ダイマーを $\text{Al}_4\text{As}_4\text{H}_{12}$ (Fig. 6) と $\text{Al}_7\text{As}_8\text{H}_{19}$ (Fig. 7) の 2 種類のクラスターでモデル化して解析した⁶⁾。ここで、クラスター化することにより生じた結晶内側のダングリングボンドは H 原子で終端した。なお、これまでの GaAs に関する研究では、前者 (Fig. 6) に対応するクラスターが用いられている。

結果は、 $\text{Al}_4\text{As}_4\text{H}_{12}$ ではダイマーの結合長が 2.3 Å, $\text{Al}_7\text{As}_8\text{H}_{19}$ では 2.7 Å で、誤差の範囲を超えて結果がクラスター間で異なっていた。分子軌道を解析した結果、 $\text{Al}_4\text{As}_4\text{H}_{12}$ では 2 個の表面 As の価電子軌道から作られる 10 個の分子軌道のうち、2 個の反結合性軌道、 σ^* と π_y^* (y はダイマー結合に垂直かつ表面に平行な方向) が空であることがわかった。すなわち、ダイマー結合は 2 重結合と計算された。この結果は、ダイマー結合が 1 重結合であることを示した、EC モデルに反している。

他方、 $\text{Al}_7\text{As}_8\text{H}_{19}$ では σ^* 軌道のみが空軌道で、表面 As は 1 重結合を形成していた。したがって、このクラスターは EC モデルを満足している。実際に実験からはダイマー長として 2.9 Å 前後が得られているので、EC モデルを満たす $\text{Al}_7\text{As}_8\text{H}_{19}$ の方が、実験結果をよく再現している。

Al-As 結合では 1 個の共有結合に対し、Al は平均して $3/4$ 個、As は $5/4$ 個電子を供給している。クラスター化するために、As を H に置き換えると、H は結合 1 個につき 1 個しか電子を供給しないので、 $1/4$ 個電子が不

足することになる。他方、Al を H に置き換えると、 $1/4$ 個電子が余る。また、3 配位の Al は結合 1 個につき 1 個の電子を供給するので、Al を 3 配位にすることは、H に置き換えるのと等価である。以上に着目すると、 $\text{Al}_4\text{As}_4\text{H}_{12}$ クラスターには Al-H 結合が 8 個、As-H 結合が 4 個あるため、クラスター全体として 1 個の電子が不足している。EC モデルでは表面 As ダイマー 1 個につき 1 個電子が流入してきていると考えるので、このクラスターは EC モデルに比べて 2 個の電子が不足する。これにより、1 重結合になるべき As ダイマー結合が 2 重結合になっていることが理解できた。

他方、 $\text{Al}_7\text{As}_8\text{H}_{19}$ では、Al-H 結合が 8 個、As-H 結合が 10 個、As と 3 配位の Al との結合が 2 個あるため、クラスターとして 1 個の電子が余分になる。したがって EC モデルが満足されていることがわかった。

以上述べたように、化合物半導体表面では、表面の電子状態をよく考慮して、現実在即するように表面をモデル化することが重要である。

7. 表面再構成構造

次に我々は最初の量子化学的試みとして、As ダイマ

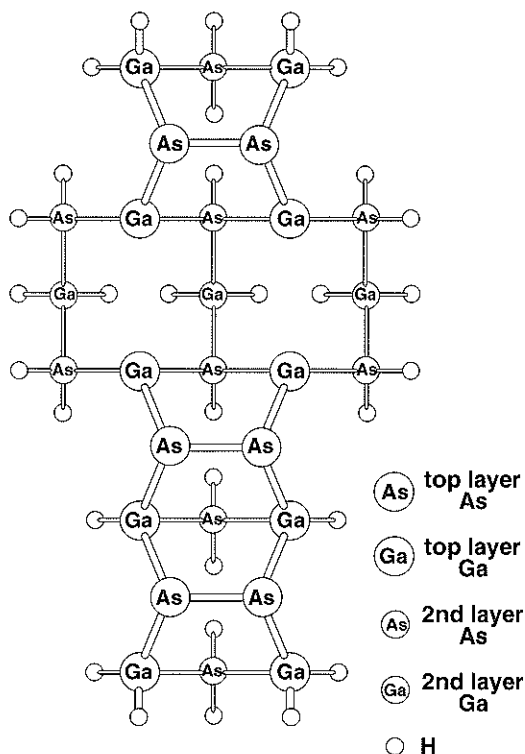


Fig. 8 $\text{Ga}_{13}\text{As}_{15}\text{H}_{32}$ cluster which was used to calculate GaAs (001)-As (2×4) β_1 surface reconstruction.

—3個と欠損Asダイマー1個からなる、GaAs表面の $(2 \times 4)_\beta$ 構造の計算を行った²³⁾。Fig. 8に示すGa₁₅As₁₅H₃₂クラスターで (2×4) の広さの表面をモデル化した。クラスター化のために導入したGa-H結合とAs-H結合はそれぞれ16個ずつなので、 (2×4) 単位全体として電子数のつじつまが揃っている。

計算で得られたエネルギー極小構造では、Asダイマー長として、2.64~2.66 Åが得られ(結晶内部では4.00 Å)、分子軌道の解析から、これらは1重結合であることがわかった。欠損ダイマーの下に4個のGaが存在するが、Asダイマー結合に垂直な方向のGa-Ga距離が、5.37 Åに広がっていた。これら4個のGa原子のダングリッドリングボンドには電子が存在せず、電子状態がsp²タイプに近づいていた。すなわち、計算で得られた構造はelectron counting (EC) モデルを満足していることが明らかになった。

以上の結果は、ごく狭い範囲のみをクラスターモデル化した分子軌道計算でも、バンド計算とまったく同じ電子状態を再現できることを初めて明らかにしたものである。

8. おわりに

GaAs等化合物半導体の薄膜成長素過程について、これまで我々が行ってきた量子化学計算による解析結果を述べた。以前から、CVD成長では、水素が膜成長に重要な役割を果たしているのではないかと考えられているが、ここで述べた計算結果は、水素分子や原子状水素が原料の熱分解過程に直接影響を与えることを示している。

表面をクラスターモデル化した計算から、第一原理バンド計算の結果と同じ電子状態を持つ表面再構成構造が得られた。このことは、これまで互いに独立に行われてきた分子計算と固体バンド計算に“表面”を介して新しい接点が生じたと考えている。これらの計算手法の相補的利用により、表面反応素過程のより高精度な理論予測が可能になるであろう。

また、現実にはモデル化を行うためには、ミクロな素過程を意識した実験結果の蓄積が必要であり、今後、実験と理論計算のより密接な協力関係が期待される。

謝辞

ここで取り上げた話題の多くについて、共同研究者である弘前大学理工学部、真下正夫博士に感謝いたします。また、常時、研究を支えて下さった、材料デバイス研究

所長の東 実博士に感謝いたします。

文 献

- 1) W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer and J.A. Pople: "Ab Initio Molecular Orbital Theory" (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- 2) Y.S. Hiraoka, M. Mashita, T. Tada and R. Yoshimura: Appl. Surf. Sci. **60/61**, 246 (1992).
- 3) Y.S. Hiraoka and M. Mashita: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3703 (1992).
- 4) Y.S. Hiraoka, M. Mashita, T. Tada and R. Yoshimura: J. Cryst. Growth **128**, 494 (1993).
- 5) Y.S. Hiraoka and M. Mashita: J. Cryst. Growth **136**, 94 (1994).
- 6) Y.S. Hiraoka and M. Mashita: J. Cryst. Growth **150**, 163 (1995).
- 7) J. Andzelm, S. Huzinaga, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai and H. Takewaki: "Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Physical Sciences Data 16", ed. by S. Huzinaga (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- 8) J.S. Binkley et al.: "Gaussian 82" (Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, 1983); M.J. Frish et al.: "Gaussian 90" (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1990); M.J. Frish et al.: "Gaussian 92" (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992).
- 9) M. Mashita: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 813 (1990).
- 10) Y.S. Hiraoka and M. Mashita: J. Cryst. Growth **145**, 473 (1994).
- 11) M. Ishizaki, N. Kano, J. Yoshino and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L435 (1991).
- 12) A. Almennigen, S. Halvorsen and A. Haaland: Acta Chem. Scand. **25**, 1937 (1971).
- 13) P.H. Lewis and R.E. Rundle: J. Chem. Phys. **21**, 986 (1953).
- 14) R.G. Vranka and E.L. Amma: J. Am. Chem. Soc. **89**, 3121 (1967).
- 15) M. Mashita, M. Sasaki, Y. Kawakyu and H. Ishikawa: J. Cryst. Growth **131**, 61 (1993).
- 16) 遠藤尚彦, 平岡佳子, 真下正夫: 第41回応用物理学関係連合講演会 30 p-Y-5 (1994).
- 17) M.D. Pashley: Phys. Rev. B **40**, 10481 (1989).
- 18) T. Ohno: Phys. Rev. Lett. **70**, 631 (1993).
- 19) J.E. Northrup and S. Froyen: Phys. Rev. B **50**, 2015 (1994).
- 20) S. Nonoyama, Y. Aoyagi and S. Namba: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 1289 (1992).
- 21) Y. Fukunishi and H. Nakatsuji: Surf. Sci. **291**, 271 (1993).
- 22) Y. Okuno, H. Asahi and S. Gonda: J. Cryst. Growth **136**, 83 (1994).
- 23) 平岡佳子: 第56回応用物理学会学術講演会 27 p-ZF-7 (1995).