

InAs/GaAs(110) ヘテロ界面におけるミスフィット 転位形成と成長モードの関係

小山紀久[†]・岡島 康^{*}・太田英二

武田京三郎^{*}・白石賢二^{***, ††}・山口浩司^{**}

伊藤智徳^{***}・大野隆央^{****}

慶應義塾大学大学院理工学研究科 〒223 8522 神奈川県横浜市港北区日吉3 14 1

*早稲田大学理工学部物質開発工学科 〒169 8555 東京都新宿区大久保3 4 1

**NTT 物性科学基礎研究所 〒243 0198 神奈川県厚木市森の里若宮3 1

***三重大学工学部物理工学科 〒514 8507 三重県津市上浜町 1515

****物質・材料研究機構 〒305 0047 茨城県つくば市千現1 2 1

(2000年7月26日受付; 2000年8月14日掲載決定)

Relation between the Generation of Misfit Dislocations at InAs/GaAs(110) Heterointerface and the Growth Mode

Norihisa OYAMA[†], Ko OKAJIMA^{*}, Eiji OHTA,

Kyozaburo TAKEDA^{*}, Kenji SHIRAIKI^{**}, Hiroshi YAMAGUCHI^{**},

Tomonori ITO^{***} and Takahisa OHNO^{****}

Department of Material Science, Keio University, 3 14 1 Hiyoshi, Yokohama, Kanagawa 223 8522

*Department of Material Science and Engineering, Waseda University, 3 4 1 Ohkubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169 8555

NTT Basic Research Laboratories^{}, 3 1 Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243 0198

***Department of Physics Engineering, Mie University, Kamihama 1515, Tsu, Mie 514 8507

****National Institute for Materials Science, 1 2 1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305 0047

(Received July 26, 2000; Accepted August 14, 2000)

We clarified the atomic and electronic structures of misfit dislocations generated at InAs/GaAs(110) heterointerface by first-principles calculations, and also investigated the behavior of the misfit dislocations during heteroepitaxies, using elastic continuum theory. Our first-principles calculations indicate that the dislocation core has asymmetric five-fold coordinated In atoms, which originate from the charge transfer at the heterointerface. In order to investigate the heteroepitaxial growth mode, we formulated the free energy of the heterointerface system. It was found that the formulation could describe the heteroepitaxial growth mode when some physical parameters were determined appropriately. These parameters are successfully determined by combining the first-principles calculations and elastic continuum theory via total energies of the system. As a result, we found that the formation energy of 90° misfit dislocation was 0.96 eV/Å, and also that the growth mode determined by our theory using these parameters reproduced the growth mode observed by STM studies.

E-mail: OYAMA.Norihisa@nims.go.jp

† 現所属 物質・材料研究機構

〒305 0047 茨城県つくば市千現1 2 1

†† 現所属 筑波大学物理学系

〒305 8573 茨城県つくば市天王台1 1 1

1. 背 景

半導体ヘテロエピタキシャル成長における歪み緩和機構の解明は、量子ドットや超格子などのナノスケールデ

バイスを作製するうえで非常に重要なばかりでなく、表面科学における物理現象の立場からも興味深いテーマである。ヘテロエピタキシャル成長時に起こる歪み緩和現象は主に界面におけるミスフィット転位の形成、界面相互拡散、3次元島形成に分類できる。成長層の歪み緩和という点に注目すると、3次元島形成においては島形成に伴い部分的に歪みが緩和されるが、島の体積に比例した弾性歪みが常に蓄積され続ける。一方、ミスフィット転位の形成においては、転位形成に伴う新たな歪み場により一時的にエネルギーが不安定化すると引き換えて、成長層の格子歪みは大きく緩和される。したがって成長層の歪み緩和の観点からはミスフィット転位の形成は非常に効果的であり、転位形成のしやすさ、言い換えれば転位の形成エネルギーはその後の成長モード決定における重要な指標であると考えられる。実験的にはこのようなヘテロ成長初期における歪み緩和機構を明らかにするため、走査型トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscopy, STM)を利用した成長表面の観察が近年盛んに行われている。これはSTMにおけるサブオングストロームオーダーの分解能を利用することによって成長表面の微妙な変位を捉え、歪み緩和機構を理解しようとするものである。これらの成長観察の結果、成長表面には転位形成に起因するモーフオロジーが出現し、さらには成長初期におけるミスフィット転位形成と成長モードおよび成長膜の結晶性が密接に関係していることも明らかとなっている^{1,2)}。こうした成長初期におけるミスフィット転位の形成により、InSb/GaAs(111)系(格子不整合度14.6%)のような格子不整合度が非常に大きな系においても2次元成長することが報告されている³⁾。このようにミスフィット転位の形成が歪み緩和機構において重要な役割を果たしていると考えられるにもかかわらず、理論、実験両面において、ヘテロ成長におけるミスフィット転位形成の役割に注目した議論は少ない。特に理論面においては、ミスフィット転位の電子状態はあるか、原子レベルでの転位芯構造自体が明確ではない。また自由エネルギーに基づいて成長モードを記述したマクロ理論が過去様々に報告されているが、転位形成に関する扱いが不十分であるか、あるいは全く考慮しないものが多い^{4,5)}。そこで本研究ではInAs/GaAs(110)ヘテロ界面に形成されるミスフィット転位に注目し、ミクロ、マクロ両面の立場からミスフィット転位と成長モードについて検討した。まずミクロな立場においては、第一原理計算からミスフィット転位の芯構造および電子状態を明らかにした。これと並行してマクロな立場からは、連続媒体近似に基づいて成長層の自由エネルギーを定式化し、ミスフィット転位の形成エネルギーに注目してヘテ

ロ成長モードについて検討した。最終的には両者を結合させることによって、ヘテロ成長におけるミスフィット転位形成と成長モードの関係について議論した。

2. 計算の詳細とヘテロ界面モデル

InAs/GaAs(110)ヘテロ系における特徴として、歪み緩和の大きな異方性があげられる。すなわち[110]方向へは格子歪みは容易に緩和されるのに対し、直交する[001]方向への歪み緩和は起こりにくい。その結果、成長初期においては[001]方向に90°完全転位型のミスフィット転位が形成され、その後、直交する[110]方向に60°完全転位が形成される¹⁾。本研究では成長初期に起こる[110]方向の緩和に注目し、[001]方向に形成されるミスフィット転位に注目した。

InAs/GaAs(110)ヘテロ界面の転位芯構造および電子状態の計算方法として、密度汎関数理論に基づくノルム保存擬ポテンシャル法を使用した⁶⁻⁸⁾。擬ポテンシャルの非局所部分に対してはKleinman-Bylanderによる分離型式を適用し、計算量の軽減を図った⁹⁾。また交換相關のエネルギーに関してはPerdew-Zunger¹⁰⁾によってパラメータ化されたCeperley-Alder型の表式に基づき¹¹⁾、局所密度近似のもとで計算した。ブリルアンゾーン積分におけるサンプリングk点の数は2点とし、また電子の運動関数は7.29 Ry以下の運動エネルギーを持つ平面波で展開した。これらの条件下においては格子定数、体積弾性率の実験値をそれぞれ2%, 2.5%の誤差内で再現し、定性的議論を行ううえで十分な条件であり、以降の議論の信頼性を与えるものである。

InAs/GaAs(110)ヘテロ界面の記述に当たり、周期スラブモデルを採用した。基板は4 MLのGaAs層で近似し、最下層の原子は仮想水素で終端した。またこれら最下層の原子は構造最適化の際には固定した¹²⁾。一方、成長層のInAs層については2 MLおよび4 MLの場合について計算した。転位の間隔lは成長層の格子歪みをほぼ緩和しうる大きさとしてGaAsとInAsの格子不整合度7.2%から決定し、 $l = l_0 = 58.76$ とした。これと直交する転位線方向に関しては、最短周期である4原子層をユニットセル中に取り込んだ。またスラブ間の真空層は10.0とし、スラブ間の相互作用を十分に無視できる大きさとした。その結果、使用したユニットセルに含まれる原子数は最大で270と非常に大規模なものである。セル中で転位を形成させるために必要なバーガーズベクトルbは、成長層であるInAs層のInとAs原子を除去することにより導入可能であるが、これには様々な方法が考えられる。本研究においては原子除去のパターンを複数考慮し、転位芯構造が初期構造に依存するかどうかに

について注意深く検討した結果、得られる転位芯構造は初期構造に依存しないことを確認した。

3. 第一原理計算の結果

Fig. 1 に第一原理計算から得られた InAs = 4 ML 時におけるヘテロ界面構造を示す。構造最適化により、[001] 方向に 90° 完全転位型のミスフィット転位が形成された。この転位芯構造における最も大きな特徴は、転位線上に 5 配位をとる In 原子が並ぶことである。Fig. 2 にこの 5 配位 In 原子周囲の全電荷密度を示す。Fig. 2 (a) は転位線近傍の原子の模式図であり、各原子に番号を付けてある。Fig. 2 (b) から Fig. 2 (d) は図中の数字に対応する原子を含む断面での全電荷密度である。図から In 原子が周囲の As 原子と 5 本のボンドを形成していることが理解できる。これらの 5 本のボンドの中で、上下の 3 本のボンドの電荷密度分布、ボンド長とともにバルク中のそれに近く、また両サイドの 2 本のボンドは弱く、ボンドの伸張率は左右それぞれ 19%, 15% である。この大きなボンド伸張は、転位芯構造の非対称化を引き起す。すなわちボンドの伸張が弾性歪みをはるかに越えることにより、In 原子が感じるポテンシャルの極小点は両隣の As の中点には存在せず、中点から左右にずれた位置に 2 つ存在し、片方のポテンシャルの極小点に In 原子が存在することになる。5 配位構造に関しては両サイドのボンド伸張が非常に大きいため、もはやボンドではないという見方もできるが、仮に In 原子が 3 配位構造をとりダンギングボンドを 1 本持つとすると、Fig. 2 (a) における 2, 5, 6 の As 原子を含む面方向への変位が期待される。しかし計算結果からはそのような変位

は見られない。また 3 配位構造では転位芯近傍で非対称構造をとる説明がつかない。なぜなら後に議論するバンド構造から明らかのように、Jahn-Teller 効果による対称性の低下ではないからである。このようなことから総合的に判断すると、転位線上の In 原子は 5 配位構造をとっていると考えられる。

一方、転位線下方の Ga 原子に注目するとこの Ga は 3 配位構造をとっており、ダンギングボンドは空であることから隣接する As 原子へ電荷移動が起こったことがわかる。3 配位 Ga 原子の理想位置からの変位を見ると、ボンドを形成する 3 つの As 原子を含む As 面方向への変位が確認され、ボンドが sp^3 的から sp^2 的に変化したことがわかる。このような 3 配位 Ga 原子の理想位置からの変位は、周囲の幾何学的特徴も含めて表面のそれと類似している。したがって、界面のダンギングボンドの安定化は、表面と同様に電荷移動により安定化がなされていると理解できる。3 配位 Ga 原子の As 面方向への変位は、基板方向への約 0.7 Å の下降と転位線方向への約 0.2 Å の変位に分解できる。本来格子歪みは界面内成分のみであったにもかかわらず、基板に対して新たに界面垂直方向に歪みを生じたことになる。この基板方向への変位の結果、GaAs 基板において基板方向の GaAs ボンドは最大で 5% 程度収縮した。また成長層においても界面垂直方向に変位を生じ、その結果、転位線直上において凹みを生じた。その大きさは表面の最も高い部分と比較して約 0.54 Å である。この値は STM 観察から明らかとなった 0.55 ± 0.05 の値に非常に近く¹³⁾、計算の信頼性を与えるものである。以上のような転位芯構造の幾何学的特徴は InAs = 2 ML の場合についても同様で

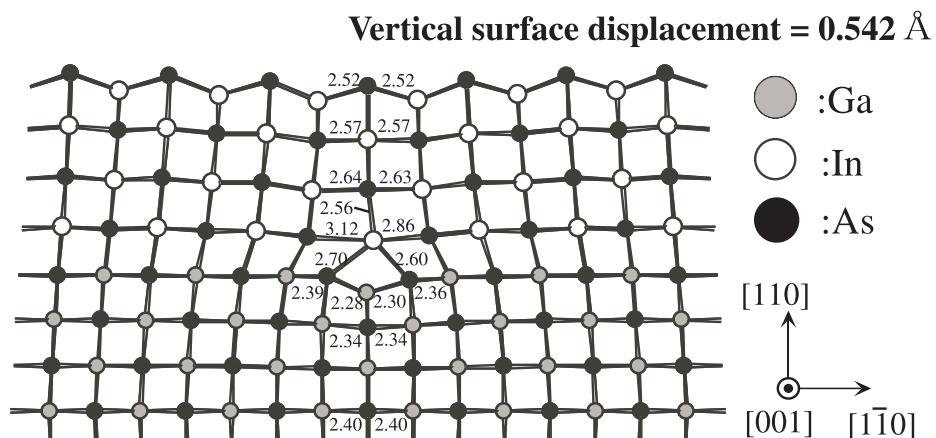


Fig. 1 Obtained dislocation core structure of InAs/GaAs(110) heterointerface with an InAs thickness of 4 ML. Light, dark, and black circles indicate In, Ga, and As atoms, respectively. The numbers in the figure represent bond lengths (Å).

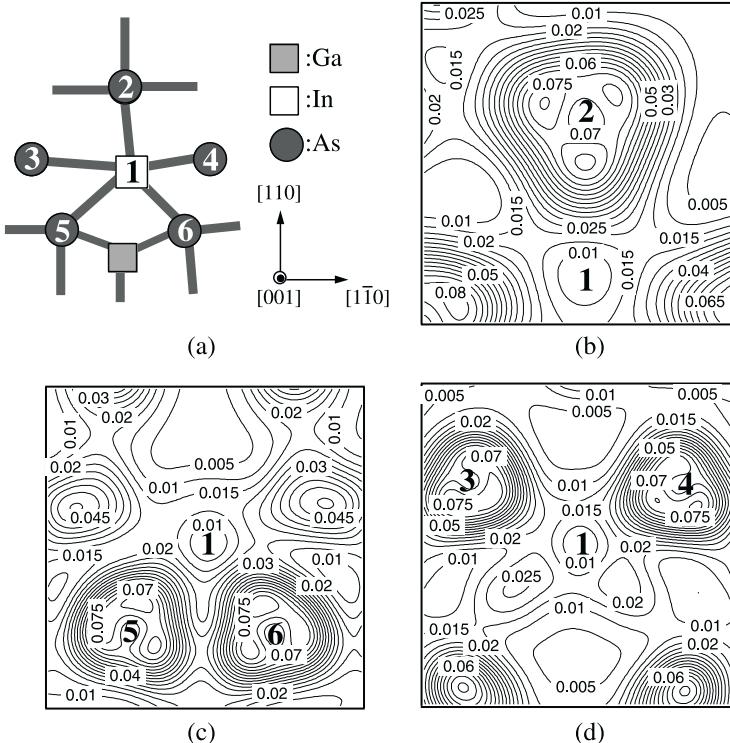


Fig. 2 (a) Schematic structure around the five-fold coordinated In atom. Contour plots of total electron charge density with an InAs thickness of 4 ML across the plane including (b) 1 and 2 atoms, (c) 1, 5 and 6 atoms, (d) 1, 3 and 4 atoms, respectively.

あり、膜厚が増加しても変化しない。したがってこの5配位In原子を含む転位芯構造はInAs/GaAs(110)ヘテロ界面に形成される90°完全転位の唯一の構造と考えられる。

Fig. 3はInAs=4 ML成長時におけるユニットセル中のボンド長の伸縮率等高線を示したものであり、バルクを基準としてボンドが何%伸縮したかを界面水平、垂直成分に分解して示してある。Fig. 3(a)は界面に水平な[110]方向の成分であり、Fig. 3(b)は界面に垂直な[110]方向の成分である。まずFig. 3(a)について見ると、GaAs基板のボンド長に関しては全体的にはバルクのボンド長を維持した領域が大勢を占めているが、転位線下方において4%程度までのボンドの収縮が見られる。一方、成長層については転位線付近でボンドの大きな伸張が見られ、転位線から離れた領域では3%程度のボンドの収縮が見られる。また転位線上方ではバルクのボンド長をほぼ回復した領域が存在するが、そこから離れた広い領域においても3%未満までボンド長を回復しており、転位形成に伴い格子歪みが大きく緩和されている様子が

伺える。続いて(b)図の垂直成分についてみると、全体的な傾向は水平成分と同様であり、基板については転位線近傍でボンドの収縮が見られる以外はほぼバルクのボンド長を維持している。また成長層に関しては転位線付近で2%程度のボンドの伸張が見られるが、水平成分ほどボンド伸張の程度が大きくなない理由は、表面の存在により垂直方向における歪み緩和の容易さに起因している。転位線から離れた領域では水平成分同様に収縮が見られるが、表面領域を除けば全体的に格子歪みは大きく緩和されていることがわかる。

次に、転位を形成する転位系のエネルギー的な安定性を調べるため、転位を形成せず、InAs層が基板のGaAs層に整合して成長するようなコヒーレント系の全エネルギーと比較する。前述の通り転位形成の手続きに従って成長層からInとAs原子を除去したため、転位系に含まれる原子数はコヒーレント系とは異なる。そこでユニットセル中の原子数が同一となるようにInAsバルクのエネルギーを転位系の全エネルギーに加えて修正した。Table 1はInAs=2 ML, 4 ML時のコヒーレント系、転位

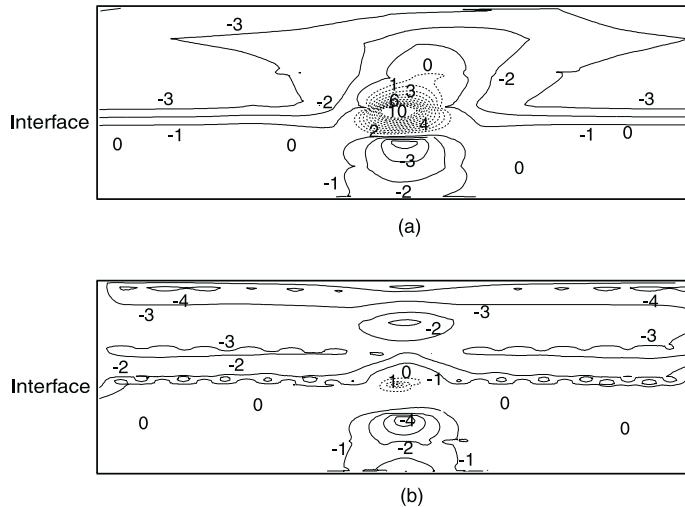


Fig. 3 Strain field around the 90° perfect misfit dislocation generated at the InAs/GaAs(110) system with an InAs thickness of 4 ML along [110] and [110] directions: (a) parallel elements to the heterointerface, (b) normal elements to the heterointerface. The numbers in the figures indicate the rate of bond elongation (%).

Table 1 Total energies and energy differences between coherent (E_{coh}) and dislocation (E_{dis}) systems.

System	2 ML(eV)	4 ML(eV)
E_{coh}	- 21323.98	- 27260.40
E_{dis}	- 21320.83	- 27259.55
$\Delta E (= E_{coh} - E_{dis})$	- 3.15	- 0.85

系の修正後の全エネルギーおよび各膜厚における全エネルギー差を示している。表から明らかのように2 ML, 4 ML時ではそれぞれ3.15, 0.85 eV コヒーレント系の方が転位系よりも安定であり、エネルギー的には転位の周期構造を形成しない方が安定となる。しかしここで注意しなければならないことは、転位が一本形成される臨界膜厚が必ず4 MLより大きくなるわけではないことである。今回の第一原理計算は、格子不整合度から決定される間隔 l_0 でミスフィット転位が周期的に形成される系を想定し、全エネルギーを計算した。ところが後の議論で明らかになるように、系の自由エネルギーを最小にするような転位間隔は成長膜厚の増加とともに短くなる。したがって4 ML程度の成長膜厚では、 $l = l_0$ の間隔で転位を形成することはエネルギー的に最安定ではないことが予想されるためである。

以上のように、界面に形成されるミスフィット転位の幾何学的構造および安定性が明らかとなった。続いてこの転位形成が電子構造に与える影響について調べる。

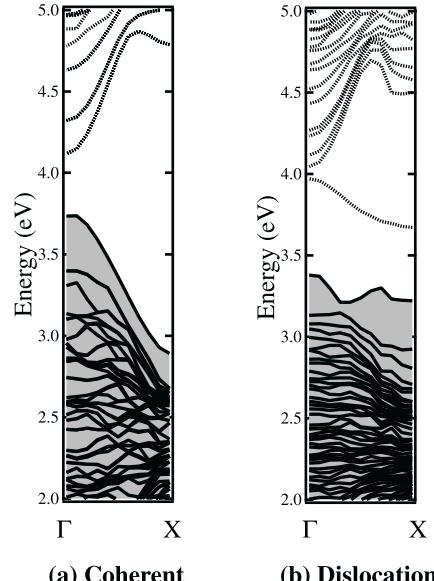


Fig. 4 Band structures along dislocation line of InAs/GaAs(110) systems with an InAs thickness of 2 ML: (a) coherent system, (b) dislocation system.

Fig. 4 は InAs = 2 ML 時に対するバンド構造を示しており、Fig. 4 (a) はコヒーレント系、Fig. 4 (b) は転位系のバンド構造である。両者のバンド構造の比較から、転位形成に伴う転位線近傍の格子歪みのためにバンドギャ

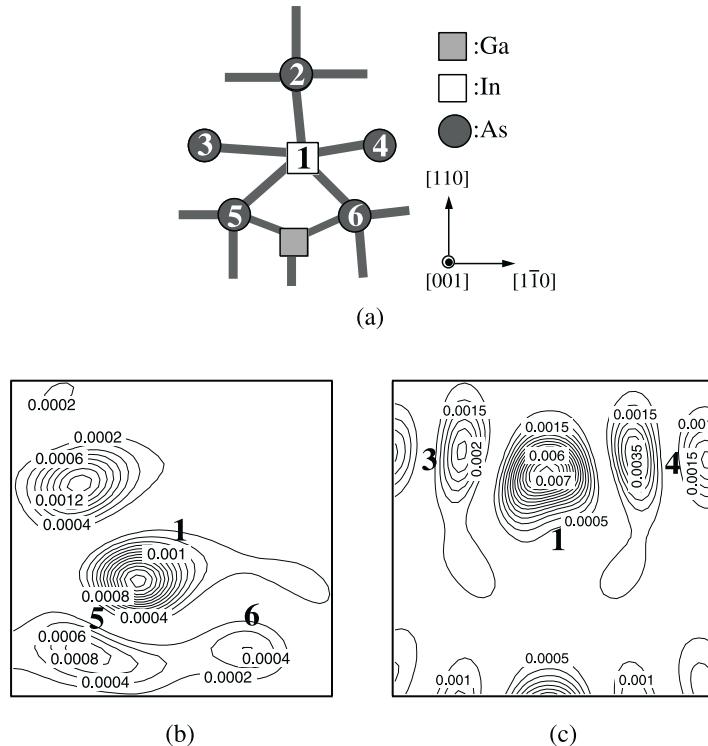


Fig. 5 (a) Schematic structure around five-fold coordinated In atoms. Contour plots of level charge density of defect states at Γ point with an InAs thickness of 4 ML: (b) filled state(V 1) across the plane including 1, 5, 6 atoms, (c) empty state(V 2) across the plane including 1, 3, 4 atoms.

ップが小さくなる。しかし転位系のバンド構造における最も大きな特徴は、ミスフィット転位形成によりギャップ付近転位形成に起因する準位を形成することである。1つは価電子帯上端のバンドを横切る電子で満たされたバンドV 1であり、もう1つはバンドギャップ中に形成される空のバンドV 2である。Fig. 5にこれら2つの欠陥準位に対する Γ 点でのレベル電荷密度に示してある。Fig. 5 (b)はV 1バンド、Fig. 5 (c)はV 2バンドについてであり、それぞれ1, 5, 6原子、1, 3, 4原子を含む断面で見たものである。V 1は5配位In原子のp軌道と隣接するAs原子のp軌道との結合状態に起因するバンドである。一方のV 2に関しては、5配位In原子のs性の強い軌道と、両サイドのAs原子のp性の強い軌道からなる。しかし両者の間に電荷密度のノードが存在することから、これらの軌道は反結合状態であることがわかる。Fig. 3に示したようにミスフィット転位の形成により5配位In原子の両サイドのボンドは20%近く伸張している。したがってこれらの欠陥準位の起源は、こうした伸張に伴ってボンドが不安定化したことにある

と考えられる。InAs = 4 MLの場合に関してもこのような欠陥準位に関する特徴は変化しないが、V 2バンドは Γ 点において伝導帯下端のバンドにかかる。このことから成長とともにInAs層が厚くなることによりバンドギャップが減少するにつれ、V 2バンドは伝導帯に吸収されることが予想される。最近行われたホール測定の結果によれば、井戸幅15 nmのGaAs/InAs/GaAs量子井戸においてInAs/GaAs(110)界面はドナーとして働き、60°転位が帶電してキャリアの散乱が大きいのに対し、90°転位は電気的に不活性であることが報告されている¹⁴⁾。

4. 巨視的描像による転位形成と成長モードの関係

続いて連続媒体近似に基づく巨視的描像からミスフィット転位形成とヘテロ成長における成長モードの関係について調べる。今、基板と成長層からなるヘテロ構造 A_cB_{1-c}/B を考える。 $A = \text{InAs}$, $B = \text{GaAs}$ とすると、 $A_cB_{1-c} = \text{In}_c\text{Ga}_{1-c}\text{As}$ となる。ヘテロ構造において基板は熱浴として扱い、成長層は基板を完全に覆うものとする。

また弾性エネルギーの記述を簡略化するために系の異方性を無視し、平均化した有効弾性定数 \bar{M} を導入する。本研究では系としてInAs/GaAs(110)ヘテロ界面を想定し、基板と成長層の間に粒子の移動はないものとする。また、[110]方向の歪み緩和のみを考慮し、[001]方向の歪み緩和は考慮しない場合について考える。その結果、成長層の自由エネルギーはヘルムホルツの自由エネルギーとして記述されるが、界面相互拡散が起こらない場合、すなわち $c=1$ の場合にはエントロピー項は0となり、自由エネルギーは内部エネルギーのみで記述される¹⁵⁾。

$$E = E_{\text{surf}} + E_{\text{strain}} + E_{\text{dis}} \quad (1)$$

$$= \gamma(1 + \beta)A + \frac{1}{2}\bar{M}(1 - \alpha)\epsilon^2\left(1 - \frac{l_0}{l}\right)^2Ah + \frac{E_d}{l}A \quad (2)$$

ここで第一項から順に表面エネルギー、[110]方向の弾性エネルギー、転位の形成エネルギーである。式中の各パラメータはそれぞれ γ : 平面時における単位面積当たりの表面エネルギー、 α : 3次元島形成による弾性歪み減少率、 β : 3次元島形成による表面積の増加率、 A : 平面時の表面積、 h : 成長層の膜厚、 \bar{M} : 有効弾性定数、 ϵ : 基板と成長層間の格子不整合度、 l : 転位間隔、 l_0 : 成長層の格子歪みを完全に緩和する転位間隔 ($= |\mathbf{b}|/\epsilon$)、 E_d : 単位長さ当たりの転位の形成エネルギーである。3次元島を形成する3次元成長の場合、島形成の効果は表面積の増加率 β とそれに伴う弾性エネルギーの減少率 α により取り込み、層状成長のような2次元成長の場合には $\alpha = \beta = 0$ とすることにより記述できる。

(2)式から単位面積当たりの自由エネルギー E_A は、

$$E_A = \gamma(1 + \beta) + \frac{1}{2}\bar{M}(1 - \alpha)\epsilon^2\left(1 - \frac{l_0}{l}\right)^2h + \frac{E_d}{l} \quad (3)$$

となる。このように E_A は転位間隔 l と成長膜厚 h の関数となり、表式中に3次元島形成に関するパラメータ α 、 β と単位長さ当たりの転位の形成エネルギー E_d を含む。以降、自由エネルギーと表記した場合には単位面積当たりの自由エネルギー(3)式を指すものとする。

界面にミスフィット転位が形成されないコヒーレント系の自由エネルギーは、(3)式において $l = \infty$ とすることにより

$$E_{\text{coh}} = \gamma(1 + \beta) + \frac{1}{2}\bar{M}(1 - \alpha)\epsilon^2h \quad (4)$$

と表され、成長膜厚 h に比例する。一方、転位が形成される転位系の自由エネルギーは転位間隔に依存するが、転位は系の自由エネルギーを最小にするような間隔で形成されると考えられる。したがって(3)式を l で偏微分することにより、自由エネルギーを最小にするよ

うな転位の間隔は

$$l = l_0 \left(1 + \frac{E_d}{(1 - \alpha)\bar{M}\epsilon^2 l_0 h - E_d} \right) \quad (5)$$

と表され、膜厚の逆数に比例し、 $h = \infty$ において $l = l_0$ となる。(5)式を(3)式に代入することにより、転位系の自由エネルギー $E_{\text{dis}}^{\text{free}}$ は

$$E_{\text{dis}}^{\text{free}} = \gamma(1 + \beta) + \frac{E_d}{l_0} - \frac{E_d^2}{2(1 - \alpha)\bar{M}\epsilon^2 l_0^2 h} \quad (6)$$

と与えられる。ただし転位密度が0または正の条件から定義域は

$$h \geq \frac{E_d}{\bar{M}\epsilon^2(1 - \alpha)} \quad (7)$$

となる。

ここで後の議論のために転位間隔が固定された場合を想定し、この時の自由エネルギー式を求める。転位間隔固定の場合には l は定数となるため、コヒーレント系と同様に h に比例する。特に $l = l_0$ の場合には

$$E_{\text{dis}}^{\text{fix}} = \gamma(1 + \beta) + \frac{E_d}{l_0} \quad (8)$$

となり、膜厚変化に対して一定となる。以上の(4)、(6)、(8)式を使用して、成長膜厚 h に対する自由エネルギーの振る舞いを議論する。

Fig. 6に $\alpha = \beta = 0$ 、 $\gamma = 0.5$ 、 $E_d = 1$ とした場合の2次元系の自由エネルギーを示す。図は成長初期にコヒーレント成長し、臨界膜厚 $h = h_{\text{c1}}$ において界面にミスフィット転位が形成されることを示している。図中のコヒーレント系の自由エネルギー直線と転位間隔固定の自由エネルギー直線の交点の膜厚 $h = h_{\text{c2}}$ は、転位が l_0 間隔で形成される系がコヒーレント系よりもエネルギー的に安定となる膜厚を示している。このような自由エネルギーの位置関係は3次元の場合も同様である。

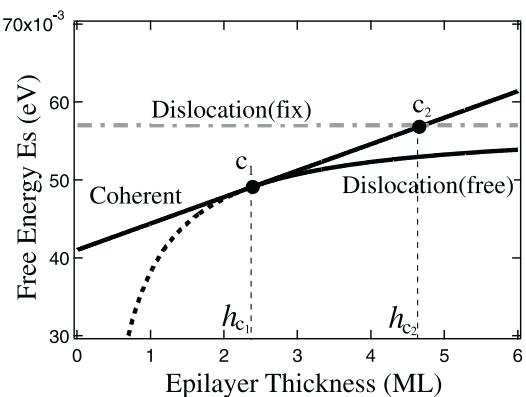


Fig. 6 Free energies of coherent system and dislocation system.

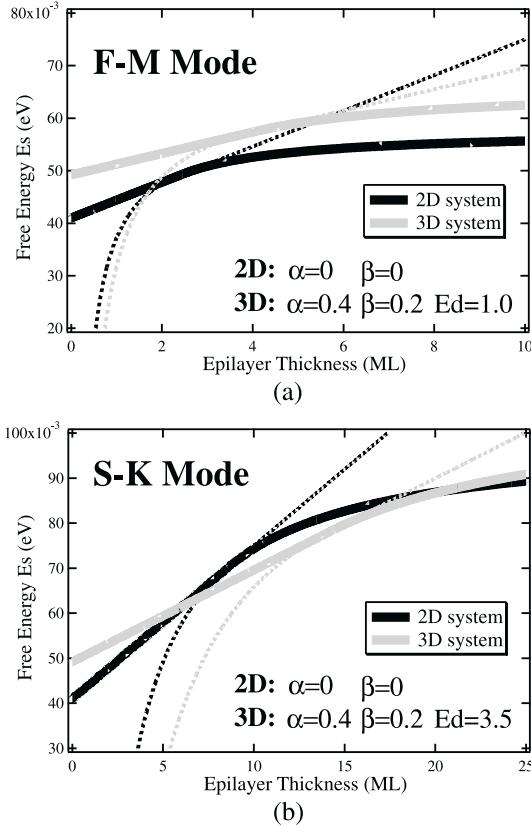


Fig. 7 Two typical growth mode reproduced by our formulation. Condition of parameters is same except of formation energy of misfit dislocation E_d : (a) Frank-van der Merwe mode ($E_d = 1.0$), (b) Stranski-Krastanov mode ($E_d = 3.5$).

続いて転位の形成エネルギーの大小による2次元, 3次元系を含めた成長モードの振る舞いの相違をFig. 7に示す。パラメータの値は転位の形成エネルギーのみ異なり, Fig. 7 (a) では $E_d = 1.0$, Fig. 7 (b) では $E_d = 3.5$ としている。その結果, Fig. 7 (a) は2次元系の自由エネルギーが常に3次元系よりも安定なFrank-van der Merwe (F-M)型の成長モードを表し, Fig. 7 (b) は2次元成長から3次元成長へ変化するStranski-Krastanov (S-K)型の成長モードを示している。このように転位形成のやすさによって、成長モードの振る舞いが大きく異なることがわかる。言い換えると、自由エネルギー表式中のパラメータを適切に設定することにより、実際のヘテロ成長において観察される成長モードの再現が可能となる。

5. ミスフィット転位の形成エネルギー

得られた自由エネルギー表式をInAs/GaAs(110)ヘテロ系に適用する。自由エネルギー表式中に現れるいくつかのパラメータは第一原理計算によって得られた系の全エネルギー値を介して決定することができる。(4)式において $\alpha = \beta = 0$ を代入することにより、2次元系のコヒーレント系の自由エネルギーは、

$$E_{\text{coh2D}} = \gamma + \frac{1}{2} M \varepsilon^2 h \quad (9)$$

と与えられる。同様に転位系の自由エネルギーは、第一原理計算では転位間隔 $l = l_0$ の条件下で計算を行ったため、(8)式から

$$E_{\text{dis2D}}^{\text{fix}} = \gamma + \frac{E_d}{l} \quad (10)$$

と求められる。したがってコヒーレント系、転位系の自由エネルギー差 ΔE は

$$\Delta E = \frac{1}{2} M \varepsilon^2 h - \frac{E_d}{l} \quad (11)$$

と表される。このように ΔE は膜厚 h に依存し、2つの未知なパラメータ M と E_d を含む。したがって膜厚の異なる2つの系に対する ΔE を与えれば、有効弾性定数 M と転位の形成エネルギー E_d が求まることになる。Table 1に示したInAs = 2 および 4 ML 時の第一原理計算の全エネルギー差からこれらの値を求めると、

$$\begin{aligned} M &= 1.22 \text{ Mbar}, h_{c1} = 2.35 \text{ ML}, h_{c2} = 4.7 \text{ ML}, \\ E_d &= 0.96 \text{ eV} / \end{aligned} \quad (12)$$

となる。

有効弾性定数 M の値 1.22 Mbar は InAs の弾性定数 (= 0.4 ~ 0.8 Mbar) や体積弾性率 (= 0.58 Mbar) と比較すると大きいが、InAs よりも弾性定数の大きな GaAs 層 ($C_{11} \sim 1.4$ Mbar) と結合している影響を考慮すると妥当な値と言える。

得られた h_{c1} と h_{c2} の値から以下のような成長モードの描像が与えられる。すなわち成長初期はコヒーレント的に成長し、2.35 ML 成長したところでミスフィット転位が一本形成され、その後 4.7 ML 以降において l_0 間隔でミスフィット転位の周期構造が形成される。この描像は、STM 観察から得られた成長様式と非常に良い一致を見せる ($h_{c1} = 2 \sim 3$ ML, 周期構造完成 ($l = l_0$) = 5 ML)。ここで注意すべきことは、上記の成長が Fig. 6 において、初期にコヒーレント成長し、 $h = h_{c2}$ においてミスフィット転位が $l = l_0$ で周期的に形成されるという描像を与えるわけではないことである。我々の理論から導かれる成長はあくまで、 $h = h_{c1}$ で一本の転位が間隔 $l =$ で形成され、成長とともに転位間隔が減少し、膜厚 $h =$ で転

位間隔が l_0 となる描像である。しかしながら (6) 式で与えられた自由エネルギー曲線は理想的な場合であり、実際の成長に目を向けると幾何学的な要因などの転位形成に伴う様々な制約から (6) 式よりもエネルギー的に高いパスに沿って成長することも考えられる。また転位間隔は l_0 よりも小さくなることは考えられないため、(8) 式の転位直線よりはエネルギー的に低い状態にあるはずである。このように転位間隔が自由な場合と転位間隔を l_0 で固定した場合は、各成長膜厚において自由エネルギーがそれぞれ最低、最高となる対極的な状態であり、実際の成長では Fig. 6 に示される $E_{\text{dis}}^{\text{free}}$ と $E_{\text{dis}}^{\text{fix}}$ の曲線、直線間の中間状態をとるような何らかのパスに沿って成長が進行すると考えられる。その結果、 $h = h_{\text{c2}}$ に達しない段階で (8) 式の転位直線に達することも予想される。 $h = h_{\text{c2}}$ はコヒーレント直線と転位直線の交点であり、これ以前の膜厚では転位の周期構造 ($l = l_0$) はエネルギー的に形成されないことを示している。このような意味で膜厚 h_{c2} は $l = l_0$ 間隔で転位の周期構造を形成しうる下限の膜厚であり、STM 観察から明らかとなった 5 ML において周期構造 ($l = l_0$) が形成される事実は、我々の理論から得られる結果を満足していることになる。

界面に形成された 90° 完全転位の形成エネルギーは 0.96 eV/ と与えられた。この値は本研究により初めて得られた値であり、完全転位としては半導体結晶中の転位 (2.0~8.0 eV/) に比べてかなり小さい。このように形成エネルギーが小さい理由は転位芯構造のボンドを調べることによりある程度理解できる。5 配位転位芯構造中には同族原子同士による不安定ボンドが存在しない。これはボンドの過剰エネルギーの点からは安定であると言える。他の面方位について考えると、GaAs(001) 面上における InAs の成長においては、通常の As-rich の条件下では S-K 成長することから (001) 界面に形成されるミスフィット転位の形成エネルギーは (110) 界面のミスフィット転位に比べて大きいことが予想される。InAs/GaAs(001) 界面に形成されるミスフィット転位の形成エネルギーは、上記の自由エネルギー表式と実験結果からある程度概算できる。Trampert らの報告によれば、In-rich の条件下で GaAs(001) 面上に InAs を成長させると S-K 成長ではなく 2 次元成長し、6 ML 付近で表面からハーフループ状転位が核形成され、界面でミスフィット転位が形成される¹⁶⁾。この実験から得られた臨界膜厚と、計算から得られたパラメータを使用してミスフィット転位の形成エネルギーを見積もると 2.4 eV/ 程度となる。これはミスフィット転位の形成における駆動力が格子歪みであることを考慮すると大きな値である。いくつか報告されている経験的原子間ポテンシャルを用いた

計算によれば、(001) ヘテロ界面では 5 7 員環から構成される 90° 完全型のミスフィット転位が形成され、またこれらの転位芯構造中には同種原子間のボンドが形成される^{17~19)}。この同種原子間のボンドは過剰エネルギーの点からは不安定であるが、このような不安定ボンドの形成は (001) 界面の幾何学的要請によるものである。InAs/GaAs(111) 界面に関しては (111) 面上に等価な 3 方向が存在することを反映し、成長初期の段階で転位の 2 次元ネットワークが形成されて常に 2 次元成長する。界面に形成されるミスフィット転位の一部は部分転位に拡張されており、全体的な転位の形成エネルギーはかなり下げられていることが予想される。こうしてミスフィット転位の形成エネルギーに注目すれば InAs/GaAs 系の成長モードが説明可能であり、歪み緩和機構の解明においてはミスフィット転位の詳細な検討が今後も必要であると考えられる。

6. ま と め

本研究では第一原理計算によるミクロな計算および連続媒体近似に基づくマクロ理論を使用することにより、ヘテロエピタキシャル成長におけるミスフィット転位の形成と成長モードの関係について議論した。

まず第一原理計算から、界面に形成されるミスフィット転位には 5 配位構造をとる In 原子が存在することが明らかとなった。この 5 配位構造の起源は界面に形成された Ga のダンギングボンドから As のダンギングボンドへの電荷移動である。また転位形成の結果生じる転位線上方の凹みの大きさは、STM 観察の値と良い一致を示している。こうした転位形成に伴うバンド構造の変化を検討した結果、転位形成に起因する欠陥バンドがバンドギャップ付近に形成され、これらの準位は 5 配位 In 原子周囲のボンドが不安定化したことによるものであることが明らかとなった。

一方、マクロ理論に基づいた議論においては、まず連続媒体近似に基づいて成長層の自由エネルギーを定式化した。得られた自由エネルギー表式を検討した結果、式中のパラメータを適切に設定することにより実際の成長モードを記述可能であることを確認し、転位の形成と成長モードの関係付けに成功した。自由エネルギー表式中に現れるパラメータの値は、第一原理計算とマクロ理論を系の全エネルギー値を介して結合することにより決定され、その結果、界面に形成された 90° 完全転位の形成エネルギーが 0.96 eV/ であることが明らかとなった。こうして得られたパラメータを使用して表現される成長モードは、STM 観察から得られる成長モードと非常に良い一致を示し、本研究における理論の有用性を示すこ

とができた。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会・未来開拓学術推進事業・原子スケール表面界面ダイナミクス、科学技術庁金属材料技術研究所、池谷科学技術財団、早稲田大学メディアネットワークセンター、分子科学研究所の援助を受けました。ここに感謝いたします。

文 献

- 1) J.G. Belk, J.L. Sudijono, X.M. Zhang, J.H. Neave, T.S. Jones and B.A. Joyce: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 475 (1997).
- 2) H. Yamaguchi, J.G. Belk, X.M. Zhang, J.L. Sudijono, M. R. Fahy, T.S. Jones, D.W. Pashley and B.A. Joyce: *Phys. Rev. B* **55**, 1337 (1997).
- 3) K. Kanisawa, H. Yamaguchi and Y. Hirayama: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 589 (2000).
- 4) I. Daruka and A. Barabási: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3708 (1997).
- 5) K. Nakajima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1875 (1999).
- 6) P. Hohenberg and W. Kohn: *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- 7) W. Kohn and Sham: *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- 8) J. Ihm, A. Zunger and M.L. Cohen: *J. Phys. C* **12**, 4409 (1979).
- 9) L. Kleinman and D.M. Bylander: *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- 10) J.P. Perdew and A. Zunger: *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- 11) D.M. Ceperley and B.J. Alder: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- 12) K. Shiraishi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3455 (1990).
- 13) N. Oyama, E. Ohta, K. Takeda, K. Shiraishi and H. Yamaguchi: *J. Cryst. Growth* **201/202**, 256 (1999).
- 14) R. Jaszek, J.J. Harris and C. Roberts: *J. Appl. Phys.* **85**, 959 (1999).
- 15) K. Okajima, K. Takeda, N. Oyama, E. Ohta, K. Shiraishi and T. Ohno: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L 917 (2000).
- 16) A. Trampert, E. Tournie and K.H. Ploog: *J. Cryst. Growth* **146**, 368 (1995).
- 17) A.S. Nandedkar and J. Narayan: *Phil. Mag. A* **61**, 873 (1990).
- 18) M. Tabuchi, A. Noda and A. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **115**, 169 (1991).
- 19) M. Ichimura: *Phys. Stat. Sol. (a)* **153**, 431 (1996).