

令和 元 年 5 月 10 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04962

研究課題名(和文) ボンドエンジニアリングによる量子ドット形成機構解明

研究課題名(英文) Bond engineering in quantum dot formation mechanism

研究代表者

伊藤 智徳 (Ito, Tomonori)

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：80314136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究において、InAs/GaAs系における量子ドット形成においては、(001)に見られる界面転位形成エネルギー E_d が大きいこと、(110)に見られる界面で他のひずみ緩和機構の導入による E_d の減少が重要であることを見いだした。この E_d の大小は表面再構成構造と密接に関連しており、(001)においては表面ダイマーによる表面ひずみ緩和の困難さが大きな E_d をもたらす一方、(111)AにおけるIn空孔が表面ひずみの緩和に寄与した結果、 E_d を減少させることを明らかにした。これらの新知見は、さまざまな格子不整合系における成長様式を、微視的、巨視的観点から系統的に理解する上で有用である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スマートフォンやLEDに用いられている半導体材料は、情報・環境分野における次世代デバイス開発においても重要な役割を果たすことが期待されている。特に半導体薄膜成長により形成される量子ドット(直径20 nm程度のナノ構造)は、発光デバイスのみならず量子情報通信技術に不可欠な単一光子発生源用材料としても注目されている。本研究ではInAs/GaAs系を対象に、半導体薄膜成長過程での量子ドット形成機構を検討し、界面転位形成のエネルギー E_d と表面形成のエネルギーが量子ドット形成の支配因子であることを明らかにした。この新知見は、さまざまな材料系での量子ドット形成に有用な指針をあたえるものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, it is clarified that misfit dislocation formation energy E_d is crucial for understanding quantum dot (QD) formation in InAs/GaAs system. The larger the E_d , the more favorable quantum dot formation such as InAs/GaAs(001). On the other hand, the QD formation on InAs/GaAs(110) results from the reducing surface energy due to strain reducing layer insertion. Moreover, it is found that the surface reconstruction strongly affects the E_d values. Surface As-dimers on InAs/GaAs(001) suppress the strain relaxation near the surface to increase E_d , while In-vacancy on InAs/GaAs(111)A effectively reduces the surface strain to lower the E_d realizing two-dimensional growth. These new findings can give physical insight and are feasible for understanding QD formation in various heteroepitaxial systems.

研究分野：計算材料設計科学

キーワード：半導体量子ドット形成 成長様式 計算科学 ヘテロエピタキシャル成長 めくれ層表面構造 ひずみ緩和 格子不整合転位

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

格子不整合系である InAs/GaAs 系は量子ドットに代表される、ナノ構造形成における重要な材料系でもあることから、科学的、技術的視点を問わず実験、理論の両面から多くの研究が行われている。その成長過程についても、高エネルギー電子線回折 (RHEED)、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察を併用することで、表面構造と成長条件（温度、分子線圧力）の関連も含めて、実験的に調べられてきている。しかしながら、成長過程における表面構造、界面構造の変化、その結果としてのナノ構造形成という一連の過程解明には至っていない。これは、ナノ構造形成において重要な場である「ぬれ層」の振る舞いに不明な点が多いことも一因である。

一方、理論的には量子論に基づく第一原理計算手法により、InAs(001) 表面上での吸着・脱離さらにはマイグレーションについて検討が行われている。しかしながら、通常の第一原理計算手法は、絶対零度を対象としており、現実的な成長条件での議論への適用は困難である。我々は、温度、分子線圧力といった成長条件を考慮した量子論的手法を開発し、成長条件下で、InAs 被覆率 $\theta=1.38$ 分子層 (ML) で出現する InAs(001)-(2×4) ぬれ層表面には In 原子単独での吸着は起こらないことを指摘してきた。さらに、その前段階で出現する InAs(001)-(4×3) ぬれ層表面において、In 原子の吸着は $\theta=0.96$ ML で停止すること、すなわち (4×3) 表面での成長を考えるだけでは、(2×4) 表面への変化に必要な $\theta=1.38$ ML に達し得ないことも明らかにしている。以上の結果は、基板拘束されたぬれ層における表面構造については成長機構は、従来考えられてきたものとは大きく異なっていることを示唆している。

2. 研究の目的

格子不整合系である InAs/GaAs 系を対象に、量子論的アプローチにより、現実の成長条件（温度、分子線圧力）下での、局所ひずみ緩和を含むぬれ層表面固有の振る舞い（表面構造、吸着、脱離、マイグレーション、成長過程）を理論的に予測し、ボンドエンジニアリング概念を適用することで、その支配因子の抽出を行う。これらの知見に基づき局所ひずみ緩和前後の薄膜層表面における振る舞いととの差異に注目することで量子ドット形成機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では InAs/GaAs(001) 系を中心にぬれ層での局所ひずみ緩和機構を基板温度、分子線圧力のみならず、膜厚の関数として詳細に検討することで、界面転位形成、量子ドット形成との関連も含めた成長様式に関する系統的な検討を行う。計算手法としては、第一原理計算を基本手法として、表面構造ならびに表面上での原子の吸着、脱離の検討には量子論的手法（基板温度、分子線圧力依存性検討）を、表面下層、界面転位形成の検討には経験的原子間ポテンシャル（膜厚依存性検討）を採用、マクロエネルギー論を併用することで、ぬれ層から量子ドット形成に至る過程を解明するとともにボンドエンジニアリングの立場から支配因子を抽出する。

4. 研究成果

(1) InAs/GaAs(001)ぬれ層表面構造

これまで GaAs(001) 上での InAs 成長初期過程においては、InAs(001) ぬれ層表面は、InAs 被覆率 $\theta=0.63$ ML で出現する (4×3) 表面を経由して、最終的に $\theta=1.38$ ML で (2×4) 表面へと変化すると実験的に考えられていた。しかしながら我々の計算結果は、(4×3) 表面上で成長が $\theta=0.96$ ML で停止することを示しており、上記の実験的知見を説明することができない。本研究では、この実験と計算の乖離を理解するために、ぬれ層表面構造について再検討を行った。ぬれ層表面構造として従来の (4×3)、(2×4) に、新たに GaAs(001) 基板表面と同じ c(4×4) を追加し、表面ダイマー種についても考慮した (図 1)。それらの表面エネルギー ΔE を As 化学ポテンシャル μ_{As} の関数として計算した (図 2)。計算結果は、 μ_{As} の減少 (InAs 成長の進行) に伴い表面が (4×3) か

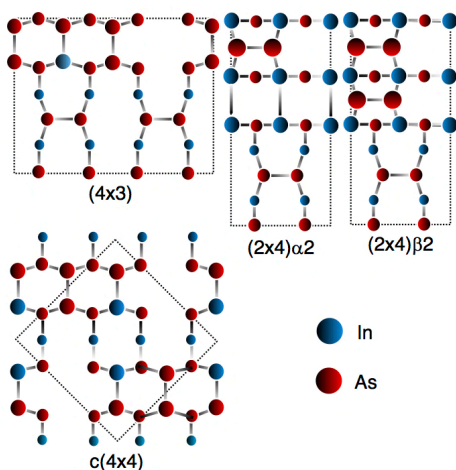


図 1. InAs(001)ぬれ層表面構造の模式図。

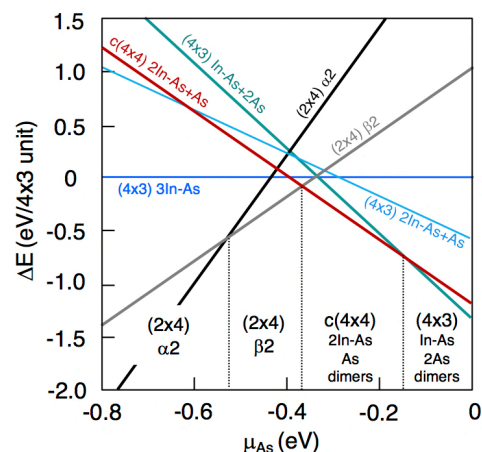


図 2. 表面エネルギー計算結果。

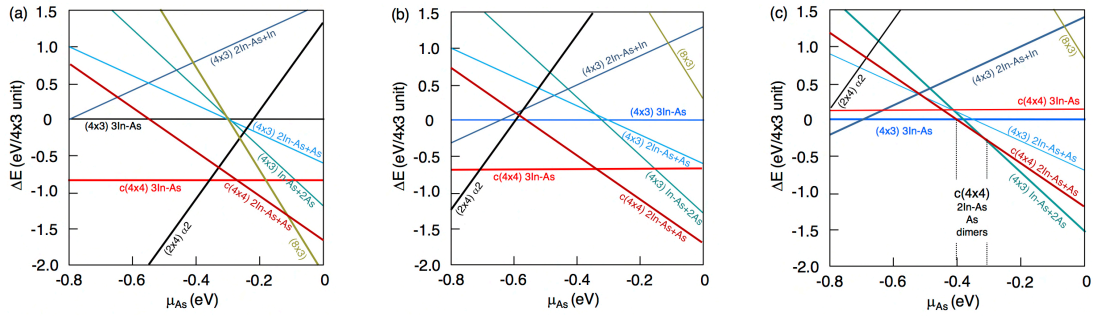


図3. 表面エネルギー計算結果：(a)InAs 基板，(b) $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 基板，(c)GaAs 基板。

ら(2×4)へと変化するこゝと、さらにこれらの中間相として2つの In-As ダイマーと1つの As ダイマーから成る c(4×4)が出現することを示唆している。この c(4×4)中間相の出現は、InAs と GaAs の格子不整合にともなうひずみと密接に関連している (図 3)。格子整合した InAs(001)においてはエレクトロンカウンティング (EC) 則を満たす(8×3)、c(4×4)、(2×4)が安定となり、EC 則を満たさない(4×3)は出現しない (図 3a)。中間的な格子不整合 ($\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ の格子定数での格子拘束)が存在する場合には、(8×3)は不安定化されるものの、依然としてc(4×4)、(2×4)が安定である (図 3b)。一方 GaAs と格子不整合した場合には、c(4×4)、(2×4)に代わり(4×3)が安定化される傾向にあることがわかる (図 3b)。ただし、この場合においても、2つの In-As ダイマーと1つの As ダイマーから成る c(4×4)だけは安定相として残存する (図 3c)。以上の結果から InAs 成長初期のぬれ層表面は、GaAs 基板との格子不整合に起因して(4×3)が EC 則を満たさないものの安定化されること ($0.63 \text{ ML} \leq \theta \leq 0.71 \text{ ML}$)、成長の進行に伴い (4×3)から EC 則を満たす c(4×4)へと変化 ($\theta \geq 0.88 \text{ ML}$) すると予測される。

(2) InAs/GaAs(001)ぬれ層表面における成長過程

本研究以前の検討結果から我々は、InAs(001)ぬれ層においては一般的な成長条件下で EC 則を満たす(8×3) 表面が安定であるが、In 吸着によるひずみを緩和するために As ダイマーが脱離し、成長過程では(4×3)表面が出現すること、その後 As ダイマーを In-As ダイマーが置換する形で成長が進行することを明らかにしてきた。これに加えて上記(1)により得られた新知見は、(4×3)表面における成長は1つの In-As ダイマーを形成するにとどまること ($0.63 \text{ ML} \leq \theta \leq 0.71 \text{ ML}$)、その後 c(4×4)表面での2つの In-As ダイマーを形成することで成長が進行すること ($\theta \geq 0.88 \text{ ML}$) を示唆している。本研究では量子論的手法により c(4×4)表面での In および As の吸着・脱離過程を検討することで、InAs(001)ぬれ層表面での(2×4)表面形成に至る成長過程 ($0.88 \text{ ML} \leq \theta \leq 1.38 \text{ ML}$) を明らかにした (図 4)。c(4×4)表面においても As ダイマーを In-As ダイマーが置換する形で成長が進行し、EC 則を満たすように3つの In-As ダイマーを形成 (図 4b : $\theta = 1.0 \text{ ML}$) する。ここで残る1つの欠損ダイマーサイトにおいては、In-As ダイマー形成には至らず In だけが原子として吸着する (図 4c : $\theta = 1.13 \text{ ML}$)。このとき EC 則は満たされず表面ダングリングボンド中に残る電子数 ΔZ は +6 となり、c(4×4)表面は不安定化される。ここで同一の被覆率 $\theta = 1.13 \text{ ML}$ をもつ(2×4)表面を考えると、下層の As ダイマー間にダイマーを壊す形で As 原子が吸着した表面が安定となる (図 4d)。この表面の $\Delta Z = -2$ であり c(4×4)表面に比べて ΔZ が減少、エネルギー的にも 2.25 meV 低い状態となり、 $\theta = 1.13 \text{ ML}$ において(2×4)表面へと変化すると考えられる。引き続く下層吸着 As の脱離 (図 4e)、In 原子の吸着により最終的に(2×4) α_2 表面が出現する (図 4f)。

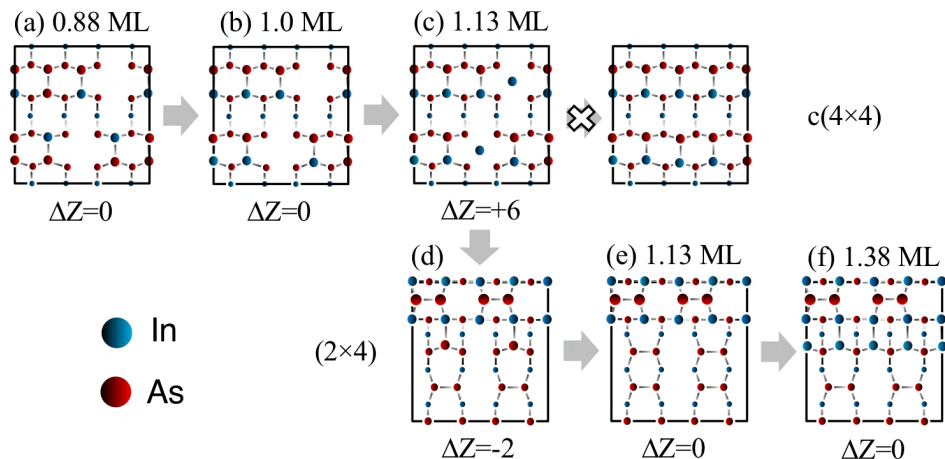


図4. InAs(001)ぬれ層表面における 0.88 ML～1.38 ML での成長過程。

(3) InAs/GaAs 系における界面転位形成と成長様式

格子不整合系における代表的なひずみ緩和機構としては、3次元成長をもたらす島（量子ドット）形成と2次元成長をもたらす界面転位形成が挙げられる。これらのひずみ緩和機構は格子不整合度に依存すると考えられているが、InAs/GaAs 系においては同一の格子不整合度にもかかわらず、面方位によりひずみ緩和機構ひいては成長様式が異なることが実験的に知られている。具体的には(001)面では島形成（3D-SK）が、(111)A 面では界面転位形成（2D-MD）が出現する。一方、(110)面においては界面転位形成（2D-MD）とひずみ緩和層の導入による島形成（3D-SK）の両方が認められる。この特異な成長様式の面方位依存性は、マクロエネルギー論に基づいて、経験的原子間ポテンシャルにより転位形成エネルギー E_d を見積もることによって理解することができる。 E_d の計算結果（表 1）は、値が面方位によって異なること、(001)で最大、(111)A で最小、(110)で中間となることがわかる。この傾向は、(001)では表面 As ダイマーが転位形成によるひずみ緩和を阻害する一方、(111)A では In 空孔サイトがひずみ緩和に寄与することで転位を形成しやすくすることと対応している。また(110)は理想表面であるため、これらの中間的性格をもつと考えられる。マクロエネルギー論によれば、2次元成長と3次元成長様式の境界は、 $\beta/\alpha=1/(2\gamma) \times (E_d/l_0)$ で与えられる。ここで β は島形成による表面エネルギー増加、 α は島形成による表面エネルギー減少を規定する因子、 γ は表面エネルギー、 l_0 は平衡転位間隔（58.76 Å）である。 E_d の値を上式に代入することで、成長様式境界の面方位依存性を β/α と γ の関数として調べることができる（図5）。 E_d の大小関係を反映して、(001)で 3D-SK の安定領域が最大、(111)A で 2D-MD の安定領域が最大、(110)はそれらの中間的性格をもつ。これらの結果は、実験結果と定性的に一致しており、界面転位形成の難易が成長様式の面方位依存性の理解に重要であることがわかる。

表 1. InAs/GaAs 系における界面転位形成エネルギー。

面方位	(001)	(110)	(111)A
E_d (eV/Å ²)	1.14	0.96	0.68

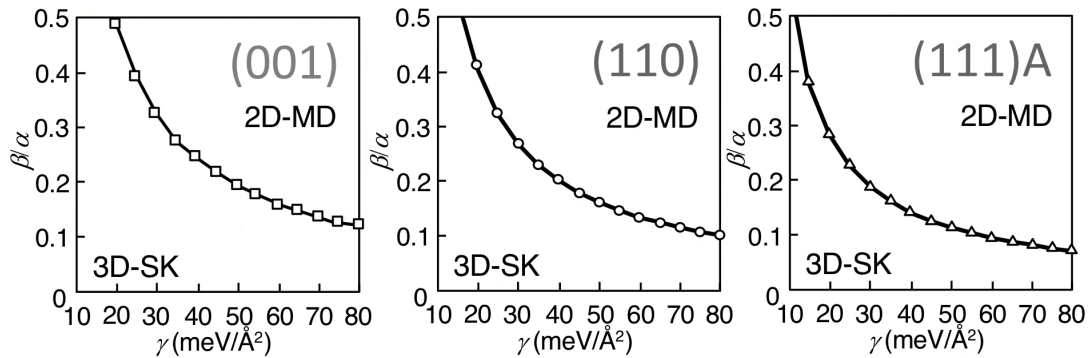


図 5. InAs/GaAs 系における 3 次元（3D-SK）／2 次元（2D-MD）成長様式境界。

(4) InAs/GaAs 系成長様式の膜厚依存性

界面転位形成エネルギー E_d に加えて、島形成に伴うエネルギー増分 β 、同減少分 α をひずみエネルギー計算、島サイズに関する文献値から、表面エネルギー γ を第一原理計算から見積もる（表 2）ことで InAs/GaAs 系成長様式の膜厚依存性を調べることができる（図 6）。(001)の成長初期においては、格子不整合ひずみを蓄えたまま 2 次元コヒーレント成長（2D-coh）が進行し、膜厚 1.0 ML で 3 次元島成長へと成長様式が変化する。また最初の界面転位形成は 1.6 ML で生じるため、(001)においては 3 次元島成長（3D-SK）が優先することがわかる。一方(111)A においては、2D-coh の後、4 ML 付近で 3 次元島形成に先んじて最初の界面転位が形成されるため、2 次元成長（2D-MD）が保たれる。(110)においては、1 ML 付近でわずかに界面転位形成が先行し、その結果として 2D-MD が進行する。これらの結果は、実験結果と定性的に一致しており、本手法の有用性を示唆している。さらに(110)におけるひずみ緩和層の導入による 3D-SK 出現について、同様の検討を行った。成長様式図に(110)の $(\gamma, \beta/\alpha)$ データをプロットすると、2D-MD 領域に位置するものの、ほぼ境界近傍にあることがわかる（図 7 左）。ひずみ緩和層として In_{0.25}Ga_{0.75}As 層を挿入すると、表面エネルギーの 50.9 meV/Å² から 49.1 meV/Å² への減少に伴い、成長様式も

表 2. InAs/GaAs 系における島形成に伴うエネルギー増減比と表面エネルギー。

面方位	(001)	(110)	(111)A
β/α	0.118	0.170	0.178
γ (meV/Å ²)	53.2	50.9	42.0

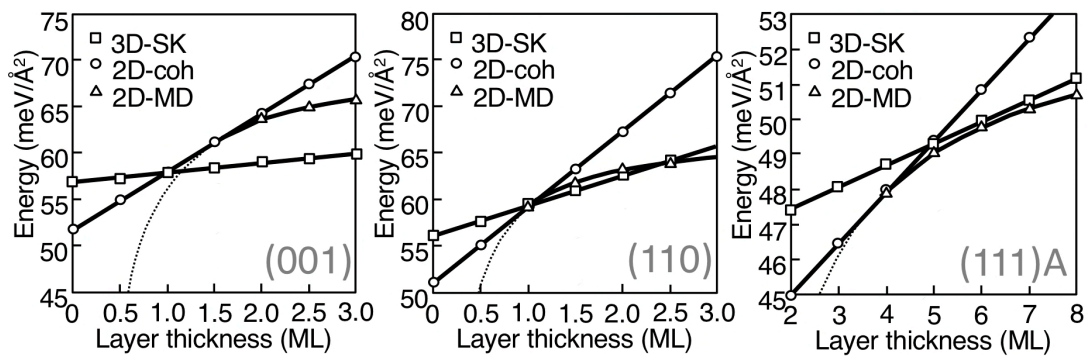


図 6. InAs/GaAs 系における成長様式の膜厚依存性。

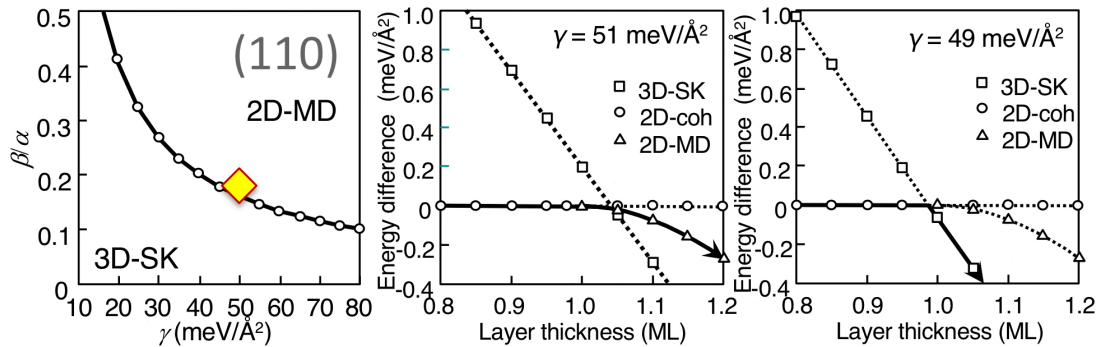


図 7. InAs/GaAs(110)におけるひずみ緩和層導入時の成長様式の膜厚依存性。

ひずみ緩和層がない場合の 2D-coh から 2D-MD への変化（図 7 中央）から，2D-coh から 3D-SK へと変化することが見いだされる（図 7 右）。これは成長様式図においてデータ点が左へ移動（ γ が減少）し，3D-SK 領域に入ることと対応している。

（5）量子ドット形成機構

上記の結果から，InAs/GaAs 系における量子ドット形成においては，(001)に見られる界面転位形成エネルギー E_d が大きいこと，(110)に見られる界面で他のひずみ緩和機構の導入による γ の減少が重要であると考えられる。さらに， E_d と γ は表面再構成構造とも密接に関連しており，(001)においては表面ダイマーによる表面でのひずみ緩和の困難さが大きな E_d をもたらし，一方(111)AにおいてはIn空孔が表面でのひずみ緩和に自由度を与えた結果，小さな E_d の原因となっていると考えることができる。また，これらの新知見を見いだした，ボンドエンジニアリング概念に基づくアプローチは，さまざまな格子不整合系における成長様式を，微視的，巨視的観点から系統的に理解する上で有用であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 6 件）

- ① Tomonori Ito, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, Growth mode in heteroepitaxial system from nano- and macro-theoretical viewpoints, Journal of Crystal Growth, 査読有、Vol. 512、2019、pp. 41-46
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.01.028>
- ② Tomonori Ito, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, Abdul-Muizz Pradipto, Theoretical investigations for surface reconstructions of submonolayer InAs grown on GaAs(001), Physica Status Solidi A, 査読有、Vol. 216、2018、pp. 1800476-1-4
DOI: 10.1002/pssa.201800476
- ③ Tomonori Ito, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, Theoretical investigations for strain relaxation and growth mode of InAs thin layers on GaAs(110), Physica Status Solidi B, 査読有、Vol. 255、2018、pp. 1700241-1-5
DOI: 10.1002/pssb.201700241
- ④ Tomonori Ito, Toru Akiyama, Recent Progress in Computational Materials Science for Semiconductor Epitaxial Growth, Crystals, 査読有、Vol. 7、2017、pp. 46-1-38
DOI: 10.3390/cryst7020046
- ⑤ Tomonori Ito, Toru Akiyama, Kohji Nakamura, Ab initio-based approach to novel behavior in semiconductor hetero-epitaxial growth, Journal of Crystal Growth, 査読有、Vol.

477、2017、pp. 12-18

<https://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.010>

- ⑥ Tomonori Ito、Toru Akiyama、Kohji Nakamura、Theoretical investigations for strain relaxation and growth mode of InAs thin layers on GaAs(111)A、Condensed Matter、査読有、Vol. 1、2017、pp. 4-1-6
DOI: 10.3390/condmat1010004

〔学会発表〕（計 3 件）

- ① Tomonori Ito、Growth mode in heteroepitaxial system from nano- and macro-theoretical viewpoints、招待講演、The 20th International Conference on Molecular Beam Epitaxy、2018 年 9 月 7 日、上海
② 伊藤智徳、2 次元成長、3 次元成長を分ける成長メカニズム、招待講演、2017 年秋季第 78 回応用物理学会学術講演会、2017 年 9 月 8 日、福岡
③ Tomonori Ito、Ab initio-based approach to novel behavior of hetero-epitaxial growth、招待講演、The 19th International Conference on Molecular Beam Epitaxy、2016 年 9 月 8 日、Montpellier

〔図書〕（計 1 件）

- ① Tomonori Ito、Toru Akiyama 他、MDPI、Advances in Computer Simulation Studies on Crystal Growth、2018、195 (pp. 38-75)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：秋山 亨

ローマ字氏名：(Akiyama Toru)

所属研究機関名：三重大学

部局名：大学院工学研究科

職名：准教授

研究者番号（8 桁）：40362363

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。