

令和 4 年 5 月 2 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05268

研究課題名(和文)窒化物半導体量子ドット形成のボンドエンジニアリング

研究課題名(英文) Bond engineering for quantum dot formation in nitride semiconductors

研究代表者

伊藤 智徳 (Ito, Tomonori)

三重大学・工学研究科・招へい教授

研究者番号：80314136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：量子論的アプローチに基づく微視的理論により得た知見を巨視的理論に取り込むことで、量子ドット形成機構ならびに量子ドット創成指針を明らかにした。具体的には微視的理論により評価した表面エネルギー、転位エネルギー  $E_d$ 、転位形成によるエネルギー緩和度を用いて巨視的理論から成長様式境界を予測することで、量子ドット形成における面方位依存性、格子不整合度依存性、成長雰囲気依存性の支配因子を抽出した。その結果、量子ドット形成のためには、 $E_d$  の増加をもたらす格子不整合度の大きい系の採用に加えて、 $E_d$  の増加をもたらすような表面エネルギー、表面でのひずみ緩和が小さい表面再構成の選択が重要であることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LED照明の基盤材料として知られている窒化物半導体は、その成長過程で形成される量子ドット(直径20 nm程度のナノ構造)を活用することで、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。しかしながら量子ドット形成機構については未だ不明な点が多い。本研究では独自計算手法を用いて量子ドット形成における支配因子を抽出、現実の成長条件下での創成指針を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Quantum dot (QD) formation is theoretically investigated using macroscopic theory on the basis of the results obtained by nanoscopic theory including ab initio-based approach incorporating growth conditions such as pressure and temperature. The computations give good estimates of surface energy, misfit dislocation (MD) formation energy  $E_d$ , and effective decrease of strain energy due to the MD formation to predict growth mode diagram with the mode boundary between QD and MD formations. The calculated results successfully clarify crucial factors for orientation-, lattice mismatch-, and growth condition-dependences in the QD formation for various semiconductor heteroepitaxial systems including nitride semiconductors. Furthermore, the growth mode diagrams give guiding principles for the QD formation such as suitable growth conditions realizing surface reconstructions inducing large  $E_d$  in addition to well-known large lattice mismatch increasing.

研究分野：結晶工学

キーワード：量子ドット形成機構 窒化物半導体 計算機シミュレーション

### 1. 研究開始当初の背景

ヘテロエピタキシャル成長により作製される半導体量子ドットは、低次元ナノ構造として新奇デバイスへの応用に向けて多くの研究が行われている。しかしながら従来の研究においては、特定の材料系で個別に検討することが一般的であり、それぞれの系において格子不整合度、面方位、成長雰囲気等をパラメータとすることで量子ドット形成との関連が議論されてきた。とりわけ表面・界面が重要な役割を果たすエピタキシャル成長における、表面・界面と量子ドット形成を包括的に取り扱う研究は極めて少ない。これは、量子ドット形成機構ならびに現実のエピタキシャル成長条件下での表面・界面に関わる基礎的な知見の不足に起因するところが多い。

### 2. 研究の目的

窒化物半導体を中心とした格子不整合系を対象として、実験的に知られている、量子ドット形成の格子不整合度依存性 ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  系)、面方位依存性 ( $\text{InAs}/\text{GaAs}$  系)、成長雰囲気依存性 ( $\text{GaN}/\text{AlN}$  系) の支配因子を統一的視点から系統的に抽出する。このために共通の微視的、巨視的計算科学手法を用いて、現実の成長条件下での表面・界面の量子ドット形成への寄与を定量的に明らかにするとともに、普遍的な量子ドット創成指針の確立へと展開する。

### 3. 研究の方法

量子ドット形成を包括的に取り扱うため、微視的理論である量子論的アプローチに加えて、巨視的理論である成長様式エネルギー計算手法を導入する。これらの計算手法を用いて、窒化物半導体を中心に、現実の成長条件に即した表面構造、界面転位芯構造を特定し、表面エネルギー、転位形成エネルギーを主要なパラメータとして、さまざまな格子不整合系における成長様式境界を予測する。以上の検討から得られた知見に基づき、量子ドット形成における支配因子を抽出することで量子ドット創成指針を明らかにする。

### 4. 研究成果

(1) 成長様式境界: 新たに導入した成長様式エネルギー計算手法に基づき、量子ドット形成に対応する 3次元島成長 (3D) と界面転位形成に対応する 2次元転位成長 (2D-MD) を分かつ境界を、下式で解析的に表しうることを見いだした。

$$\beta = \frac{\alpha}{2\eta} \left( \frac{E_d}{l_0} \right) \frac{1}{\gamma}$$

ここで  $\beta$  は量子ドット形成による表面エネルギー増分、 $\alpha$  は量子ドット形成によるひずみエネルギー減少分、 $E_d(\text{eV}/\text{\AA})$  は界面転位形成エネルギー、 $l_0(\text{\AA})$  は界面転位間隔、 $\gamma(\text{eV}/\text{\AA}^2)$  は表面エネルギーである。なお  $\eta$  は 3次元島成長における界面転位の有無に依存して、界面転位が存在する場合 (3D-MD) では  $\eta = (1-\alpha)$ 、存在しない場合 (3D-SK) では  $\eta = 1$  で与えられる。上式により、微視的な表面・界面に関する諸量と巨視的な成長様式の間を統一的かつ簡便に理解することを可能とした。

(2) 格子不整合度依存性 ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  系): 図 1 に  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}(0001)$  系における 3D-MD と 2D-MD の成長様式境界を  $\beta$  と  $\gamma$  の関数として示す。格子不整合度の増大をもたらす In 濃度  $x$  の増加に伴い 3D-MD 領域が拡大し、量子ドット形成が容易になることがわかる。これは格子不整合度の増大に伴い  $\alpha$  が増加すること [ $x=0.25$  で  $\alpha=0.03$ ,  $x=0.5$  で  $\alpha=0.12$ ,  $x=0.75$  で  $\alpha=0.25$ ]、すなわち量子ドット形成がひずみエネルギー減少に、より有効に作用することに起因している。本結果は一般的に知られている実験事実と一致しており、格子不整合度依存性は  $\alpha$  で特徴づけられることを示唆している。

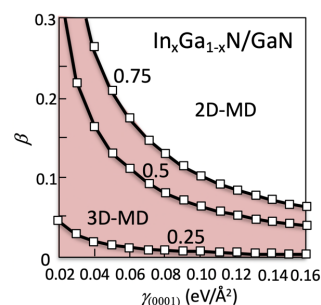


図 1. 格子不整合度依存性

(3) 面方位依存性 ( $\text{InAs}/\text{GaAs}$  系): 図 2 に  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  系における 3D-SK と 2D-MD の成長様式境界を  $\beta$  と  $\gamma$  の関数として示す。基板面方位が (111)、(110)、(001) と変化するにつれ 3D-SK 領域が拡大し、量子ドット形成が容易になることがわかる。InAs/GaAs 系においては、(001) で量子ドットが形成 (3D-SK)、(111) では 2D-MD となる一方、(110) では 2D-MD にはあるものの界面緩和層の導入により 3D-SK が出現する (001) と (111) の中間的な状況を呈することが実験的に示されており、本計算結果とよく一致している。これは  $E_d(\text{eV}/\text{\AA})$  の面方位依存性 [(001) で  $E_d = 1.14$ 、(110) で  $E_d = 0.96$ 、(111) で  $E_d = 0.68$ ] と対応しており、 $E_d$  が最大 (界面転位が最も形成されにくい) (001) において量子ドット

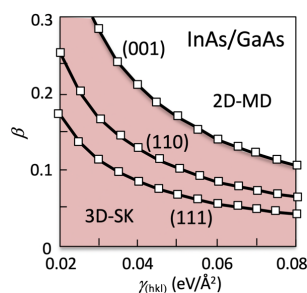


図 2. 面方位依存性

が形成されることを意味している。以上から  $E_d$  の大小が量子ドット形成の面方位依存性を支配していることが理解される。

(4) 成長雰囲気依存性 (GaN/AlN系) : 図3に GaN/AlN(0001)系における 3D-SK と 2D-MD の成長様式境界を  $\beta$  と  $\gamma$  の関数として示す。また Ga 過剰雰囲気と N 過剰雰囲気での  $(\gamma, \beta)$  座標を ● と ○ でそれぞれ示す。N 過剰雰囲気では 3D-SK (量子ドット形成)、Ga 過剰雰囲気では 2D-MD (界面転位形成) が出現することがわかる。これは表面再構成構造の雰囲気依存性を反映しており、表面再構成構造の特徴から N 過剰雰囲気では  $\beta$  (量子ドット形成による表面エネルギー増分) が抑制される結果、量子ドットが形成されると考えられる。したがって成長雰囲気依存性は、 $\beta$  で特徴づけることができる。

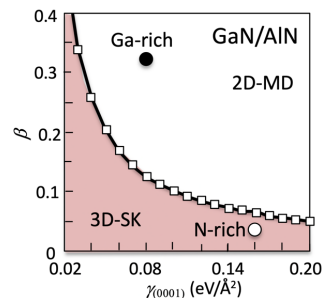


図3. 成長雰囲気依存性

(5) 表面再構成と量子ドット形成 (InAs/GaAs系) : 図4に InAs/GaAs(001)系における 3D-SK と 2D-MD の成長様式境界と表面再構成の有無との関係を示す。この系での  $(\gamma, \beta)$  座標である ● は、理想表面の場合には成長様式境界付近に位置しているが、 $(2 \times 4)\alpha 2$  表面再構成を考慮すると 3D-SK 領域に完全に含まれて安定に量子ドットが形成されることがわかる。これは表面再構成をもつときの  $E_d$  (eV/Å) が、理想表面の場合 ( $E_d=0.66$ ) に比べて2倍近く ( $E_d=1.14$ ) になることに起因している。

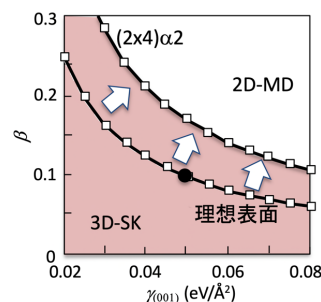


図4. 表面再構成の寄与

図5に面方位ならびに対応する表面再構成構造と  $E_d$  との関係を示す。(001) 表面は理想表面上に As ダイマーが存在する表面、(110) 表面は理想表面、(111) 表面は理想表面から In 原子が欠けた In 空孔表面である。表面でのひずみ緩和に注目すると、(001) 表面では As ダイマーが緩和を阻害 (界面転位形成に不利に作用する結果、量子ドット形成に有利)、(111) 表面では In 空孔が緩和を促進 (界面転位形成に有利に作用する結果、量子ドット形成に不利)、(110) 表面はこれらの中間的な性格をもつと考えられ、(3)に示した面方位依存性と整合することがわかる。この傾向は  $E_d$  の傾向と定性的に一致しており、表面再構成の違いが、量子ドット形成の可否と密接に関連していることを示唆している。

(6) 界面緩和層と量子ドット形成 (InAs/GaAs系) : 図6に InAs/GaAs(110)系における 3D-SK と 2D-MD の成長様式境界と界面緩和層 (SRL) の有無との関係を示す。(110)系では理想表面が最安定であり、この系での  $(\gamma, \beta)$  座標は (0.05, 0.1) 近傍、すなわち 3D-SK と 2D-MD の境界近傍にあることに注意する必要がある。理想界面の場合には 2D-MD 領域に位置しているが、界面に SRL ( $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ ) を導入すると、 $\gamma$  値が理想界面での 0.051 から 0.049 に減少することに伴い 3D-SK 領域に移動し、量子ドットが形成されることがわかる。本結果は、界面でのひずみ緩和が量子ドットの形成に有利に作用することを意味している。

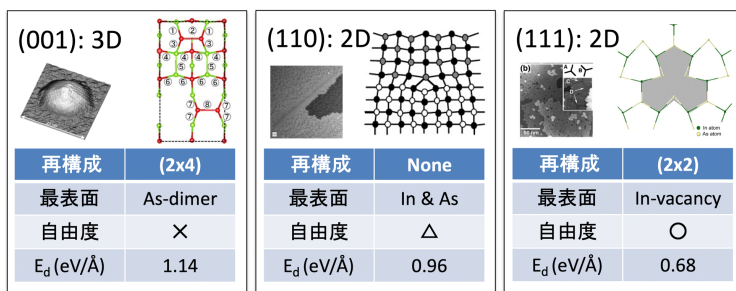


図5. 面方位、表面再構成構造と  $E_d$  との関係

(7) 量子ドット創成指針 : 図7に上記の成果から導いたヘテロエピタキシャル成長様式境界の模式図を示す。2D-MD 領域に位置する  $(\gamma_0, \beta_0)$  で指定される状態を考えると、量子ドット形成のためには矢印 [(A) 3D 領域の拡大、(B)  $\gamma_0$  の減少、(C)  $\beta_0$  の減少] で示す3つの方策が考えられる。具体的には、成長条件である温度、圧力の関数として得られている表面構造状態図を参照しつつ、(A) 3D 領域の拡大には、 $\alpha$  の増加をもたらす格子不整合度の増大、 $E_d$  の増加をもたらす表面ひずみ緩和を制限するような表面再構成構造の選択が重要である。一方 (B)  $\gamma_0$  の減少には界面ひずみ緩和層の導入、(C)  $\beta_0$  の減少には成長雰囲気の適切な選択、がそれぞれ有効であると考えられる。

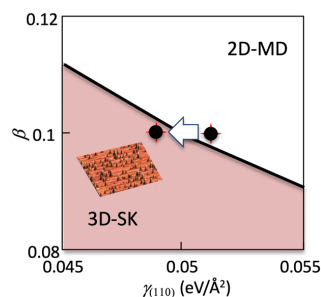


図6. 界面緩和層の寄与

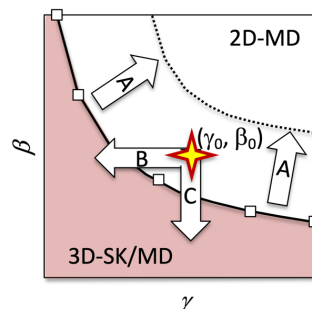


図7. 量子ドット創成指針

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Akiyama Toru, Yonemoto Kazuhiro, Hishiki Fumiaki, Ito Tomonori	4. 巻 570
2. 論文標題 Effect of surface structural change on adsorption behavior on InAs wetting layer surface grown on GaAs(001) substrate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126233 ~ 126233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2021.126233	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akiyama Toru, Ohka Takumi, Nagai Katsuya, Ito Tomonori	4. 巻 571
2. 論文標題 Effect of step edges on the adsorption behavior on vicinal AlN(0001) surface during metal-organic vapor phase epitaxy: An ab initio study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126244 ~ 126244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2021.126244	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohka Takumi, Akiyama Toru, Pradipto Abdul Muizz, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 20
2. 論文標題 Effect of Step Edges on Adsorption Behavior for GaN(0001) Surfaces during Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: AnAb InitioStudy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4358 ~ 4365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Seta Yuki, Akiyama Toru, Pradipto Abdul Muizz, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 13
2. 論文標題 Roles of growth kinetics on GaN non-planar facets under metalorganic vapor phase epitaxy condition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 065505 ~ 065505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ab9182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Seta Yuki, Pradipto Abdul-Muizz, Akiyama Toru, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 257
2. 論文標題 Equilibrium Morphologies of Faceted GaN under the Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Condition: Wulff Construction Using Absolute Surface Energies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1900523 ~ 1900523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201900523	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagai Katsuya, Akiyama Toru, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 98
2. 論文標題 A Simple Approach to Growth Mode of InN and InGaN Thin Films on GaN(0001) Substrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 155 ~ 164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09806.0155ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsumuki Shinnosuke, Akiyama Toru, Pradipto Abdul-Muizz, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 58
2. 論文標題 Theoretical investigations on the growth mode of GaN thin films on an AlN(0001) substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SC1009 ~ SC1009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab06b1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Tsunashi, Seta Yuki, Akiyama Toru, Pradipto Abdul Muizz, Nakamura Kohji, Ito Tomonori, Kusaba Akira, Kangawa Yoshihiro	4. 巻 59
2. 論文標題 Thermodynamic analysis for nonpolar III-nitride surfaces under metalorganic vapor-phase epitaxy conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 028003 ~ 028003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab68af	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計40件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 18件）

1. 発表者名 Toru Akiyama, Atsutaka Nakatani, Tsunashi Shimizu, Takumi Ohka, Tomonori Ito
2. 発表標題 Direct approach for calculating individual energy of step edges on polar AlN(0001) and GaN(0001) surfaces using density functional calculations
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Katsuya Nagai, Toru Akiyama, Kohji Nakamura and Tomonori Ito
2. 発表標題 A Simple Approach to Growth Mode of InN and InGaN Thin Films on GaN(0001) Substrate
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋山亨, 米本和弘, 日紫喜文昭, A. -M. Pradipto, 中村浩次, 伊藤智徳
2. 発表標題 モンテカルロ計算によるGaAs(001)基板上InAsぬれ層の表面構造変化の理論検討
3. 学会等名 2020年第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤智徳
2. 発表標題 表面・界面制御と特異構造創成
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Katsuya Nagai, Toru Akiyama, Tomonori Ito
2. 発表標題 Orientation dependence of growth mode for InN and InGaN on GaN substrate from nano- and macro-theoretical viewpoints
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomonori Ito and Toru Akiyama
2. 発表標題 Computational materials science for growth mode of semiconductor heteroepitaxial systems
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toru Akiyama, Yuki Seta, Takumi Ohka, Tomonori Ito
2. 発表標題 Recent progress in computational materials science for III-nitride epitaxial growth: effects of growth kinetics on surface morphologies and nanostructures
3. 学会等名 International Symposium on Wide Gap Semiconductor Growth, Process and Device Simulation 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤智徳, 秋山亨, 中村浩次
2. 発表標題 計算材料科学で識る窒化物半導体のナノ構造・エピタキシャル成長
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toru Akiyama, Shinnosuke Tsumuki, Kohji Nakamura, Tomonori Ito
2. 発表標題 Theoretical analysis for growth mode of AlGa <sub>N</sub> thin films on AlN(0001) substrates
3. 学会等名 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Seta, Toru Akiyama, Abdul-Muizz Pradipto, Kohji Nakamura, Tomonori Ito
2. 発表標題 Equilibrium morphologies of faceted GaN under metalorganic vapor phase epitaxy condition -Wulff construction using absolute surface energies
3. 学会等名 13th International Conference on Nitride Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Seta, Toru Akiyama, Abdul-Muizz Pradipto, Kohji Nakamura, Tomonori Ito
2. 発表標題 Effects of adatom kinetics on facet formation of GaN during metalorganic vapor phase epitaxy
3. 学会等名 The 9th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomonori Ito
2. 発表標題 Computational materials science for nitride semiconductor epitaxial growth
3. 学会等名 8th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	秋山 亨  (Akiyama Toru)  (40362363)	三重大学・工学研究科・准教授    (14101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------