「高度情報処理・通信に向けたナノファクトリーとプロセス観測」
平成 14 年度採択研究代表者

市川　昌和

（東京大学　教授）

「超高密度・超微細ナノドット形成とナノ物性評価技術」

１．研究実施の概要

我々は、Si 基板表面の第1層が酸化した極薄 Si 酸化膜を形成し、その表面に Si や Ge を真空蒸着すると、大きさが 5nm 程度で、面密度が $10^{12}cm^{-2}$ 以上の Si や Ge の単結晶ナノドットが成長することを見出した。本研究では、このナノドット形成技術を基礎にして、Si、Ge のナノドット超格子、直接遷移型の半導体である鉄シリサイドのナノドット超格子と、ナノドットの人工配列構造を作成する総合技術の研究開発を行っている。また、個々のナノドットやナノドット集積体の光・電子物性を評価する技術の研究開発を行っている。このようなナノ構造体においては、キャリアーの局在効果により、光効率の大幅な増大が期待でき、Si 光素子と Si 電子素子の集積化に貢献できる。平成17年度には、(1)Ge ナノドット超格子の作成とフォトルミネッセンス(PL)スペクトルの測定、(2)鉄シリサイドのナノドットの作成とその物性の評価、(3)Ge ナノドットの STM による操作と、個々の Ge ナノドットの電子状態の STM による測定、(4)STM カソードルミネッセンス装置(STM-CL)の開発、(5)Ge ナノドット間の伝導特性の測定、(6)断面透過電子顕微鏡(TEM)によるナノドット結晶構造の観察、(7)超高分解能の走査型 TEM(STEM)の開発、を実施した。

２．研究実施内容

(1)ナノドット超格子形成技術の開発

超高真空多元物質成長装置を用いて、Si 薄膜をスペーサー層とする Ge ナノドット超格子を色々な成長条件で作成した。この成長条件の探索において、Ge ナノドット間に残っている極薄 Si 酸化膜が、Si スペーサー層の成長を阻害し、超格子の全体の結晶性を劣化させることが明らかとなった。このため、非発光準位が多数形成され十分な強度を持つ PL スペクトルが得られない問題点があった。この問題を解決するために、Ge ナノドット上に Si スペーサー層を成長する前に、高温で Ge を

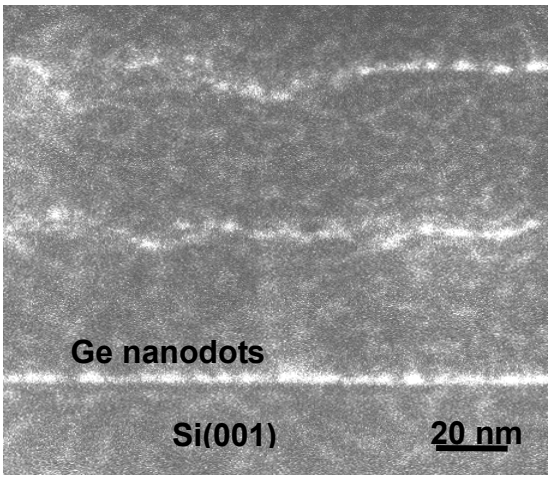

図1 Ge ナノドット超格子の断面 STEM 像

少量蒸着し、ナノドット間に残っている極薄 Si 酸化膜を分解する方法を開発した。このようにして作成した3層の Ge ナノドット超格子断面の走査透過電子顕微鏡（STEM）像を図1に示す。STEM 像においては、Si より原子番号の大きい Ge ドットが明るく表示される。3層の Ge ナノドットが Si 薄膜中に形成されていることが分かる。

このような試料から 0.8eV 付近にピークを持つ PL スペクトルを得ることができたが、強度が十分ではなかった。Si スペーサー層の結晶性の向上のために、ランプ加熱炉において成長した試料を 700℃～900℃-30 分間アニールした。このときの PL 強度を図2に示す。アニールにより、0.8eV 付近の PL ピークが1桁以上増加している。アニールにより、Si スペーサー層の結晶欠陥が消滅し、非発光準位が大幅に減少したことにより、PL 強度が増加したと考えられる。これらの PL 強度は、従来法で作成した Stranski-Krastanov 成長による超格子からのそれより大きく、今後の発展が期待できる結果である。今後は、最適な超格子形成条件を探索し、より強い PL 発光を得るとともに、EL 発光を目指す。

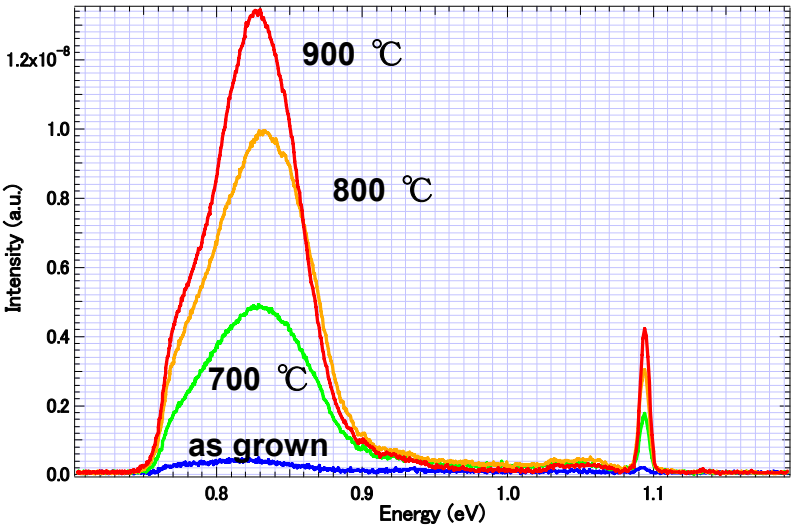

図2 Ge ナノドット超格子からの PL 強度

また、Fe と Si を化学量論に従う比率(Fe:Si=1:2)で同時蒸着して形成した β-$FeSi_2$ ナノドットの試料を高温（600～700℃）でアニールすると、上面が平坦なフラットアイランドが形成されることが見出された。RHEED からフラットアイランドは結晶性の良い β-$FeSi_2$ 構造を示すことが分かり、このフラットアイランドを Si 薄膜中に埋め込み、超格子構造を作成する実験を進めた。さらに、このアイランドの電子状態を STS により測定し、キャリアーの量子閉じ込め効果によるバンドギャップの変化を観測した。

(2)ナノドット人工配列構造形成技術の開発

最適なトンネル電流(0.1nA)と試料電圧(5V)を選択することにより、極薄 SiGe 酸化膜上に形成した単一の Ge ナノドットを除去できる手法を開発した。この手法を用いて、超高密度の Ge ナノドット試料において、特定のナノドットの周りに存在するナノドットを除去して、単一の孤立した Ge ナノドットを作成した。このナノドットの電子状態を、走査トンネル分光法(STS)により測定した結果、個々のナノドットは電子的に孤立していることが明らかとなった。

(3)ナノドットの光･電子物性評価技術の開発

個々のナノドットの光物性を調べることを目的として、STM カソードルミネッセンス(STM-CL)装置を開発した。この装置では、STM 探針から電界放射電子線を照射し、試料から発生するルミネッセンスを測定する。光検出法としてLock-In検出法を採用するなどの高感度化により、GaAs試料からSTM-CL スペクトルを測定することに成功した。今後は、本手法を Ge ナノドット試料の測定に用いる。

Ge ナノドット直上に探針の位置を固定してトンネル電流を測定する過程において、トンネル電流が量子的に変化することが室温で観察された(図3)。これは、トンネル電子がナノドット中の電子準位に捕獲され、負に帯電することにより、トンネル電流が流れにくくなる現象、すなわちクーロンブロッケード現象によるものと解釈できることが分かった。

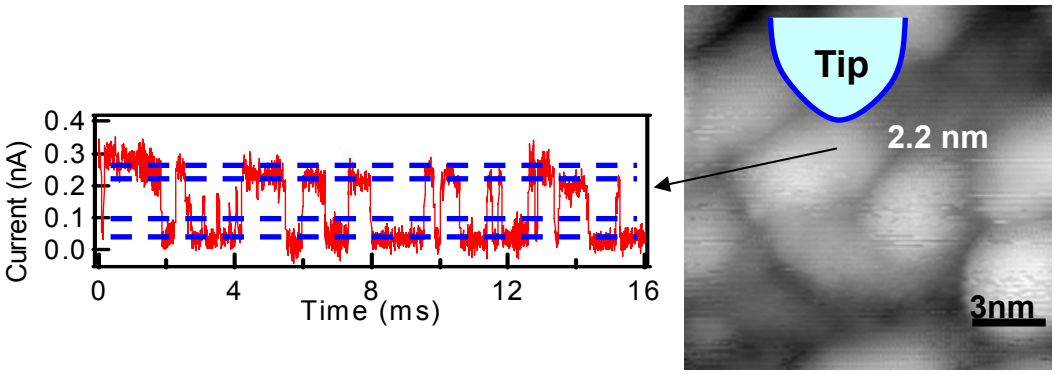

図3 Ge ナノドットから得られたトンネル電流の量子的な変化(室温測定)

STM-光吸収分光法･電場変調分光法の開発を継続した。STM 探針―試料に光を断続的に照射することによって生ずる光熱膨張効果の問題を回避するために、偏光方向を変調する新しいロックイン変調方式を開発し、これにより不要な信号を約2桁低減することに成功した。また、STM 探針状態の時間変動が分光スペクトルに重畳して偽スペクトルを与える問題を回避するために、多波長フーリエ分光方式による STM-光吸収分光法を開発し、短時間で信頼性ある光吸収スペクトルを収集可能であることを実証した。STM-電場変調分光(EFMS)法に関しては、表面光起電力が十分大きい試料であれば、図4のように高いS/N 比でスペクトルを取得できることを示した。

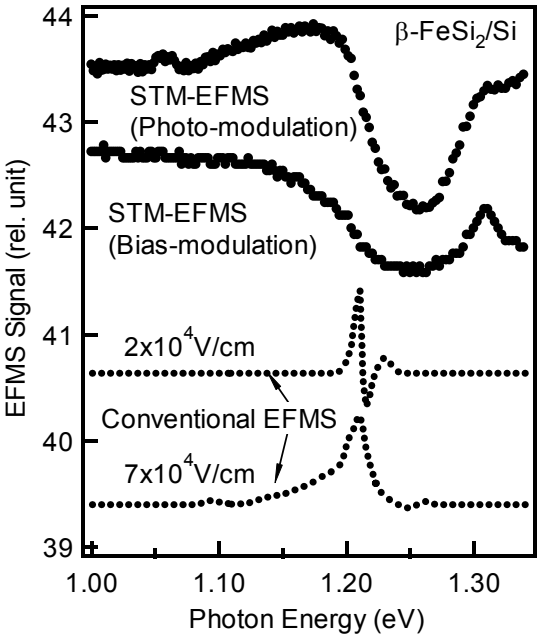

図4 β-$FeSi_2$ナノドット試料からの EFMS スペクトル

基板に由来するバンド端付近のスペクトルは、従来の電場変調分光測定で直流電場が非常に大きい場合に期待されるものと一致した。

(4)Ge ナノドット間の伝導特性評価技術の開発

下地 Si 基板に対してエピタキシャルおよび非エピタキシャルに成長した Ge ナノドットそれぞれについて、価電子帯の最大エネルギー位置を光電子分光法により測定した。その結果，ドット中の量子化最高占有準位（$E_{h\text{-}GS}$）(閉じ込められた正孔の基底状態準位)は、ドットサイズが同じであるにもかかわらずエピタキシャルと非エピタキシャルとで異なることが判った（図5）。実験から得られた $E_{h\text{-}GS}$ を理論式でフィッティングして得られた実効的な閉じ込めポテンシャル高さは、エピタキシャルドットについては2.1 eV、非エピタキシャルドットについては6.7 eV と著しく異なった。エピタキシャルドットにおいては、極薄 Si 酸化膜に直径1 nm程度の小孔が存在し、ドットとSi基板とが接しているが、閉じ込めポテンシャルの減少はこの小孔に起因すると考えられる。

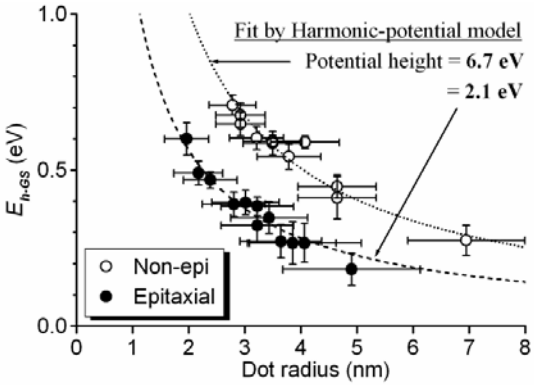

図5 Ge ナノドットのホール準位の寸法依存性

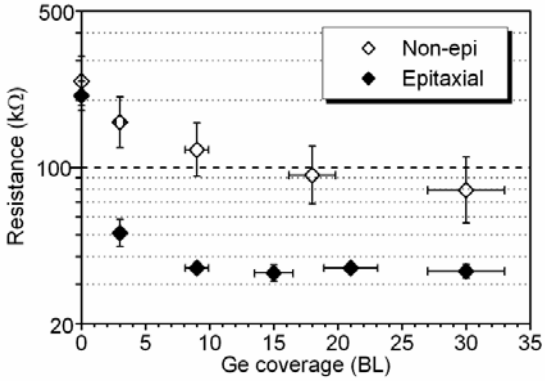

図6 Ge ナノドットの電気抵抗

一方、両者の電気伝導度をマイクロ4端子プローブ法によって測定し、エピタキシャルドットが非エピタキシャルドットと比べて著しく電気抵抗を減少させることをあきらかにした（図6）。このことは、わずか直径 1 nm 程度の小孔がキャリア輸送効率に大きくに寄与していることを示している。

(5)ナノドットの結晶構造観察技術の開発

高分解能 TEM 法とフーリエスペクトル解析法により、β-$FeSi_2$ ナノドットの構造および格子歪を評価した。図7に β-$FeSi_2$ ナノドット/Si(111)界面の断面 TEM 像を示す。図中の四角で囲んだ部分の詳細な解析から、本界面には不整合転位がなく、格子歪みに起因する歪みが保持されていることが明らかになった。

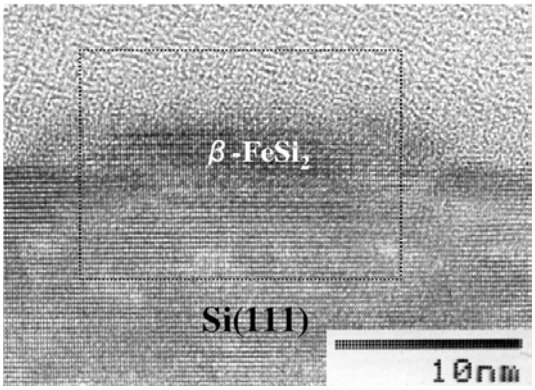

図7 β-$FeSi_2$ナノドット/Si(111)界面の断面TEM像

また、超高真空透過電子顕微鏡を用いて、極薄Si酸化膜付きのSi(111)基板上にGeナノドットの

形成過程を原子レベルで実空間・その場観察し、基板上の余剰な極薄Si酸化膜がGeナノドットの構造安定性に深く寄与しているのがわかった。

さらに、電子レンズの球面収差補正による走査型透過電子顕微鏡(Cs-STEM)法の高レベル化の技術開発中であり、本年度は、Si(001)表面上に形成した極薄Si酸化膜上にGeナノドットと、それらの多層構造（超格子構造）の観察に、このCs-STEM法を試みた。その結果、図8に示したように、多層積層膜中に埋められたGeナノドット、および酸化膜の様子を明瞭にとらえることに成功し、酸化膜は SiO_2成分だけではなく、Ge原子を含む酸化膜組成（$Si_xGe_{1-x}O_2$）を有する（図8赤矢印）ことがわかった。この成果は、埋もれているナノドットおよび酸化膜の状態把握にCs-STEM法が有効であることを示した世界で最初の例となった。

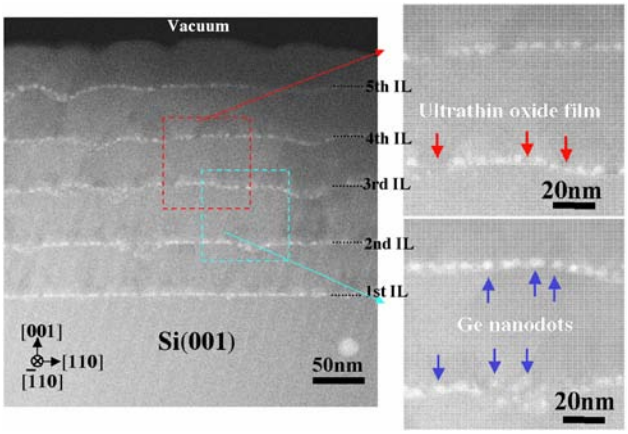

図8 Ge nanodots/SiO_2/Si(001) multilayerのCs-HAADF-STEM像

３．研究実施体制

「超格子形成研究」グループ

①研究分担グループ長：市川　昌和（東京大学大学院工学系研究科、教授）

②研究項目：Si や Ge のような IV 族の半導体は、間接遷移型半導体であるため、電子と光との相互作用が小さく、発光効率が小さい。しかし、ナノドット中のキャリアーの量子閉じ込め効果などにより、発光効率の大幅な増大が期待できる。さらに厚さ方向に積層した超格子構造の作成により、発光効率のさらなる増大が期待できる。ここでは、Ge や鉄シリサイドナノドットなどの超格子形成技術の開発と、発光特性の評価を目的とする。

「人工配列構造形成研究」グループ

①研究分担グループ長：市川　昌和（東京大学大学院工学系研究科、教授）

②研究項目：ナノドット超格子においては、厚さ方向には位置を制御するが、ナノドットの面内方向における配列の制御は行っていない。ここでは、面内配列を制御することにより、新規な物性の発現を目的とする。

「光・電子物性評価研究」グループ

①研究分担グループ長：前田　康二（東京大学大学院工学系研究科、教授）

②研究項目：個々のナノドットの物性は、ナノドット集積体の物性を支配しており、個々のナノドットの物性を評価することが必要である。ここでは、STM-CL,

STM-EL, STM-EFMS などの新しいナノドットの物性評価技術の開発を行い、これらの評価技術によるナノドットの光･電子物性評価を目的とする。

「伝導特性評価研究」グループ

①研究分担グループ長：長谷川　修司（東京大学大学院理学系研究科、助教授）

②研究項目：光電子分光法によるナノドットの電子状態を測定し、作成条件による電子状態（特に量子化準位や閉じ込めポテンシャル障壁）の違いを明らかにする。また、マイクロ4端子法によってナノドット層の電気伝導を測定し、膜厚依存性、温度依存性の測定結果から、発光特性との関連を明らかにする。

「結晶構造と電子状態計測研究」グループ

①研究分担グループ長：田中　信夫　名古屋大学エコトピア科学研究機構、教授

②研究項目：ナノドットの結晶性や結晶欠陥は、キャリアーの再結合による発光効率に大きな影響を与える。ここでは、高分解能透過電子顕微鏡の利用やサブオングストロームの分解能を持つ走査透過電子顕微鏡を開発･利用することにより、ナノドットの結晶構造や電子状態と発光特性の関係を明らかにする。

４．主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（１）　論文（原著論文）発表

○ Y. Nakamura, Y. Nagadomi, S.-P Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa, “Formation of strained iron silicide nanodots by Fe deposition on Si nanodots on oxidized Si(111) surfaces”, Phys. Rev. B **72**, 075404 (2005).

○ Y. Nakamura, K. Watanabe, Y. Fukuzawa and M. Ichikawa, “Observation of the quantum-confinement effect in individual Ge nanocrystals on oxidized Si substrates using scanning tunneling spectroscopy”, Appl. Phys. Lett. **87**, 133119-1-3 (2005).

○ A. A. Shklyaev and M. Ichikawa, “Nanostructures on oxidized Si surfaces fabricated with the scanning tunneling microscope tip under electron-beam irradiation”, J. Vac. Sci. Technol. B **24**, 739-743 (2006).

○ A. A. Shklyaev, S. Nobuki, S. Uchida, Y. Nakamura and M. Ichikawa, “Photoluminescence of Ge/Si structures grown on oxidized Si surfaces”, Appl. Phys. Lett. **88**, 121919-1-3 (2006).

○ Alexander Konchenko, Iwao Matsuda, Shuji Hasegawa,Yoshiaki Nakamura, and Masakazu Ichikawa, “Observation of Quantum Confinement in Ge nanodots on an oxidized Si surface”, Phys. Rev. B **73**, 113311-1-4 (2006).

○ J. Yamasaki, T. Kawai, and N. Tanaka, “A Simple method for minimizing non-linear image contrast in spherical aberration-corrected HRTEM”, Journal of Electron Microscopy **54**,

209-211 (2005).

○ J. Yamasaki, H. Sawada, and N. Tanaka, “First experiments of selected area nano-diffraction from semiconductor interfaces using a spherical aberration corrected TEM”, Journal of Electron Microscopy **54**, 123-126 (2005).

（２） 特許出願

H17 年度出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：2 件）