

「高度情報処理・通信の実現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18年度には、(1)Ge ナノドット超格子の作成とエレクトロルミネッセンス(EL)スペクトルの測定、(2)GeSn ナノドットの作成とその物性の評価、(3)STM カソードルミネッセンス装置(STM-CL)の開発と応用、(4)STM 光吸収分光法の開発と応用、(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)の開発と応用、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

昨年度は、Si 薄膜中に埋め込んだ Ge ナノドットから強いフォトルミネッセンスを観測した。今年度は、このような試料の両面に電極を作製し、電極に 5V 程度の電圧を印加して電流を注入したときに発生するエレクトロルミネッセンス(EL)の観測を行った。そのときの EL スペクトルを図1に示す。光通信波長帯のエネルギー領域である 0.8eV 付近にピークを持つスペクトルが得られている。(a)は 4K における EL 強度の注入電流依存性、(b)は試料の測定温度依存性である。注入電流の増加にともない EL 強度は増加しているが、増加の割合は飽和している。また、試料測定温度が高くなると EL 強度が急激に減少し、室温ではほとんど観測されていない。室温観測が、課題であったが、極最近、室温において強度の大きい PL、EL を観測することが可能となった。

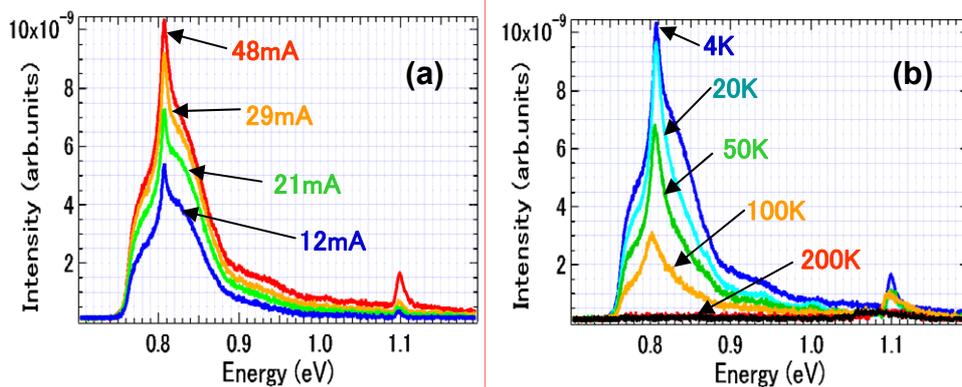


図1 Ge ナノドットからの EL スペクトル (a) 注入電流依存性、(b) 試料温度依存性

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の混晶は、Sn の割合 x の増加により直接遷移型半導体となる可能性を持つ半導体として注目されている。しかし、直接遷移型となる x においては、エネルギーバンドギャップが 0.5eV 以下となり、光通信波長帯のエネルギー領域である 0.8eV に比較して小さくなってしまふ欠点がある。ここでは、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 混晶のナノドットを作製し、キャリアの量子閉じ込め効果により、バンドギャップを増大させ 0.8eV にすることを目標

とした。図2に作製した $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ ナノドットの STM 像(a), (b)と、個々のナノドット上のトンネル電流 I から得

られた微分コンダクタンス(dI/dV)を(c), (d)に示す。ナノドットの直径が、 30nm 程度のときのバンドギャップは、 0.5eV 以下であるが、 5nm 程度のときには、 1eV 以上になることが分かる。これは、キャリアの量子閉じ込め効果により、バンドギャップが増大したことによる。多数のナノドットのバンドギャップを測定した結果、直径が 10nm 程度のとき、バンドギャップが 0.8eV になることが明らかとなった。また、このナノドットを Si 薄膜中に埋め込み PL を測定した結果、 0.8eV 付近にピークを持つ PL スペクトルを観測した。今後は、最適な作製条件を探索し、大きな強度を持つ PL と EL を観測する予定である。

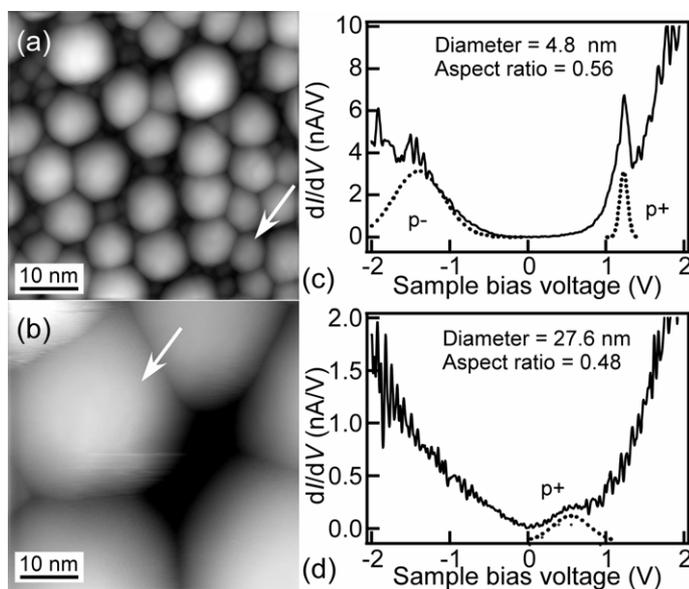


図2 $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ ナノドットの STM 像(a), (b)と矢印で示すドットからの微分コンダクタンス(c), (d)

2. ナドットの光・電子物性評価技術の開発

(1) STM カソードルミネッセンスの開発

個々のナドットの光物性を評価す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。本装置では、STM 探針に 100~200V の電圧を印加することにより、探針先端から電界放射電子線を試料表面に照射し、このときの発光スペクトルを測定し、照射領域の光物性を評価する。図 3 に、GaAs(110)へき開面の STM-CL 測定結果を示す。(a)は表面の STM 像、(b)は×印の位置(照射領域; ~25nm)からの STM-CL スペクトルと、同一試料に He-Ne レーザーを照射したときの PL スペクトルである。同じようなスペクトルが得られており、STM-CL が機能していることが分かる。また、測定場所に依存してスペクトルの形状が変化することが観測された。今後は、このスペクトル形状分布を示す STM-CL 像を取得する測定系を開発し、個々のナドットの光物性評価に適用する予定である。

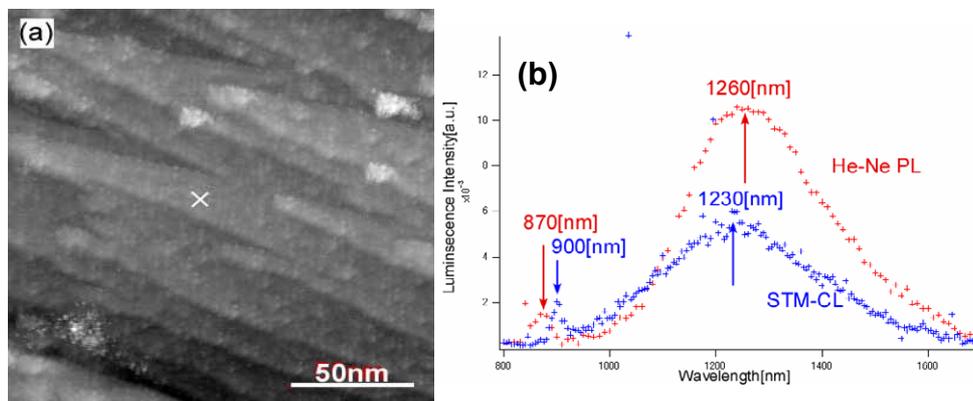


図 3 (a) GaAs(110)へき開面の STM 像、(b) ×印の位置からの STM-CL スペクトルと試料全体からの PL スペクトル

(2) STM 光吸収分光法の開発と応用

個々のナドットの光電子物性を評価可能な測定手法の確立を目的として、走査トンネル顕微鏡(STM)を利用した各種の顕微光吸収分光法の開発を行ってきた。これまで、信号の大きな試料については、ナノスケールの空間分解能と 0.01eV のエネルギー分解能を以って顕微分光測定が可能であることを示すことに成功してきたが、ナドットに対して同様の手法を適用するには、原理的にも S/N 比の観点からも数々の課題が残されていた。本年度は、最適な変調周波数の選択、変調手法の考案、検出信号の多様化、表面処理など、様々な実験上の工夫及び実験条件の最適化

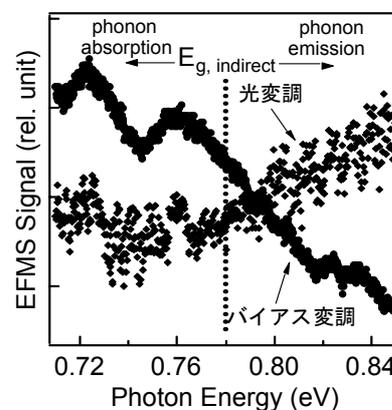


図 4 96K で測定した β -FeSi₂ ドットの STM-EFMS スペクトル

を行った結果、Si 基板上のナノドットに対して、(1)STM-表面光起電力分光法(ロックイン方式とフーリエ近赤外分光方式)、及び(2)STM-電場変調分光法(バイアス変調方式と光変調方式)を用いて、その光遷移スペクトルを測定することに成功した。例として、 β -FeSi₂ ドットの STM-EFMS スペクトル測定結果を図4に示す。スペクトル強度のイメージングを行ったところ、変位電流検出方式でも、数ナノメートルの空間分解能が得られることが分かった。また、Ge_{0.9}Sn_{0.1} ドットについても、ドットによって光遷移波長の異なる様子が観測された。

3. ナノドット間の電気伝導特性評価技術の開発

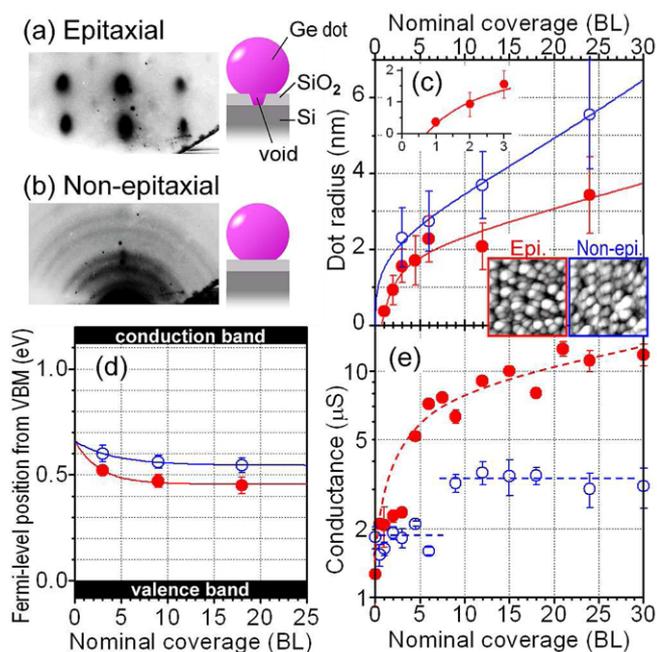


図5 (a) エピタキシャル、および (b) 非エピタキシャル Ge ナノドット層からの RHEED パターンおよび構造の模式図。(c) 平均ドット半径、(d) 価電子帯上端から測った表面フェルミ準位の位置、および (e) 伝導度の Ge 蒸着量依存性。赤丸はエピタキシャルドット、白抜き丸は非エピタキシャルドットのデータ。

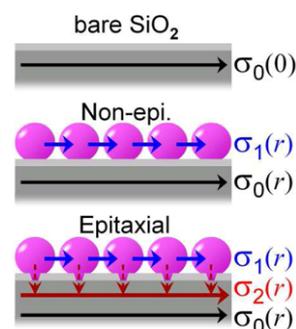


図6 伝導パスの模式図。Ge ドットなしの場合、非エピタキシャルドットの場合、およびエピタキシャルドットの場合。

マイクロ4端子プローブ法を用いて、Ge ナノドット層の電気伝導を測定し、その伝導メカニズムを明らかにした。Si(111)基板の SiO₂ 極薄酸化膜上に作成された Ge ナノドットには作成条件によってエピタキシャルドットと非エピタキシャルドットを作り分けることができる(図 5(a),(b))。そのドットの平均半径は図 5(c)に示すように Ge 蒸着量によって大きくなるが、ドット層の電気伝導度は図 5(e)に示すようにエピタキシャルドット層と非エピタキシャルドット層で異なる変化を示した。つまり、前者は Ge 蒸着量の増加に伴って伝導度が向上しているのに対して、後者は低い一定値で飽和している。この伝導度の変化は、図6に示した伝導パスのモデルで説明できることがわかった。つまり、非エピタキシャルドット層では、ドット間を流れる伝導 (σ_1)と下地基板の伝導 (σ_0)の伝導パスが考えら

れるが、エピタキシャルドット層では、ドット直下に形成されるナノメータサイズの void のためにドットと基板との間でキャリアのやりとりが可能となり、つまりキャリアのドーピング効果が生まれ、過剰の伝導度 σ_2 が生じると考えられる。実際、伝導度の温度依存性を測定して(図 7(a),(b))、その結果から求めたキャリアの活性化エネルギーのドットサイズ依存性(図 7(c),(d))をみると、エピタキシャルドットの場合、図 7(e)に示すように、ドットの最高占有準位から基板 Si の伝導帯への電子の励起、あるいは基板 Si の価電子帯からドットの最低非占有準位への電子の励起に必要なエネルギーに一致していた(図 7(c))。他方、非エピタキシャルドット層では、伝導度から求めた活性化エネルギーのドットサイズ依存性が全く異なっていたので(図 7(d))、ドットと基板との電荷のやり取りは無いものと考えられる。よって、エピタキシャル Ge ナドットでは、その直下に形成される Void のためにドットと基板との間で効率的に電子のやり取りが行われてキャリアドーピングが起こるが、非エピタキシャルドット層では、基板との間でキャリアのやり取りは起こらないことが明らかとなった。

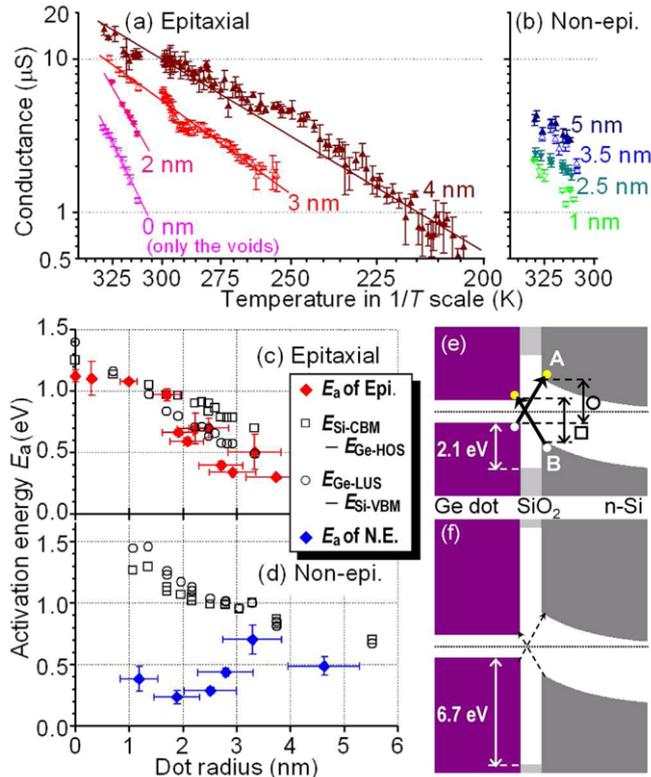


図 7 (a) エピタキシャル、および (b) 非エピタキシャル Ge ナドット層の電気伝導度の温度依存性。ED パターンおよび構造の模式図。(c) (d) 電気伝導の温度依存性から求めたエネルギーギャップのドット径依存性。白抜きデータ点は、Ge ドットのエネルギー準位から基板 Si へのキャリア励起に必要なエネルギーを示す。(e) (f) ドット層および基板のエネルギーダイアグラム。

4. ナ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 -FeSi₂ ナドットの構造および格子歪を評価した。図 8 に β -FeSi₂ ナドット/Si(111)界面の断面 HRTEM 像を示す。図中の四角で囲んだ部分の解析から、本界面には不整合転位がないコヒレントな β -FeSi₂ ナドットが Si 基板層への 2-3 原子層が潜り込んで形成されており、その格子定数は、バルク時の値より水平方向に 0.8%が伸び、垂直方向に 0.5%縮んでいることが明らかになった。

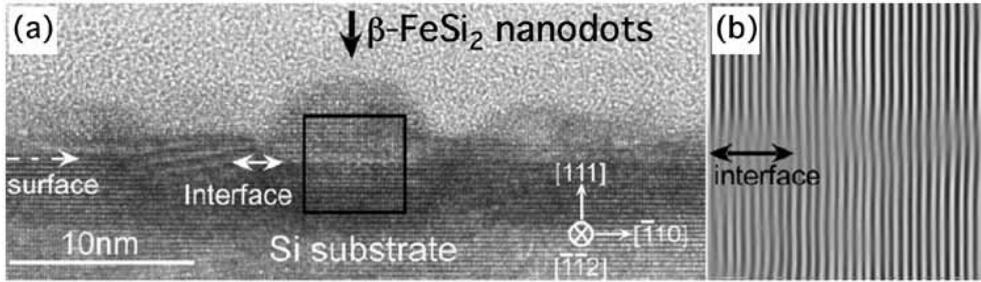


図8 β -FeSi₂ ナノドット/Si(111) 界面の断面 HRTEM 像 (a) と逆 FFT 図 (b)

超高真空その場観察高分解能プロファイル TEM 法で、極薄 Si 酸化膜上での Ge ナノドットの核形成と成長の様子を実空間その場観察により評価した。特に、Ge ナノドットの成長は初め緩やかに進行し、あるサイズになると急激に転じ、この急激に成長する分岐点での原子数は 200-300 であった(図9)。この値は界面エネルギー理論から求めた Ge ナノドットの臨界核サイズ(約 280 個)と良い一致を示した。なお、非常に興味深く、成長中の Ge ナノドットの(001)の観察から、良く知られている Ge(001)-(2x1)ダイマー構造とは異なる新たな(2x2)構造を捕らえ、これが高温での Ge 超微粒子のもつ特有な表面構造であることを示した。

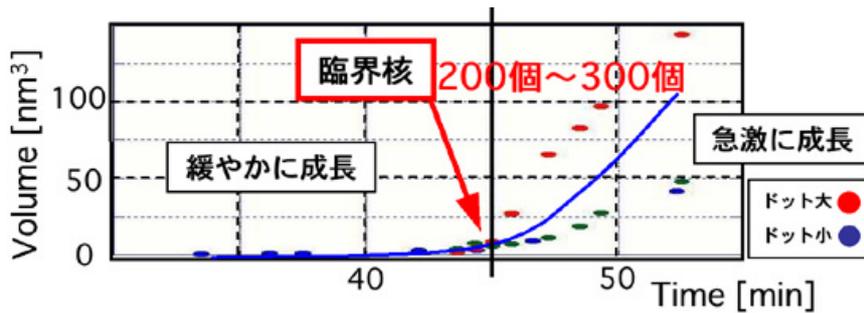


図9 Ge ナノドットのサイズ変化

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 酸化膜上の Ge ナノドットの観察に、この Cs-STEM 法を試みた。

図10は、Siギャップ層中に埋められた Ge ナノドット、および Ge ナノドット/Si(001) 界面近傍の Cs-STEM 像である。界面近傍では、SiO₂ 層成分だけではなく、新たに Ge 原子層、あるいは SiGe 原子層が存在することがわかつ

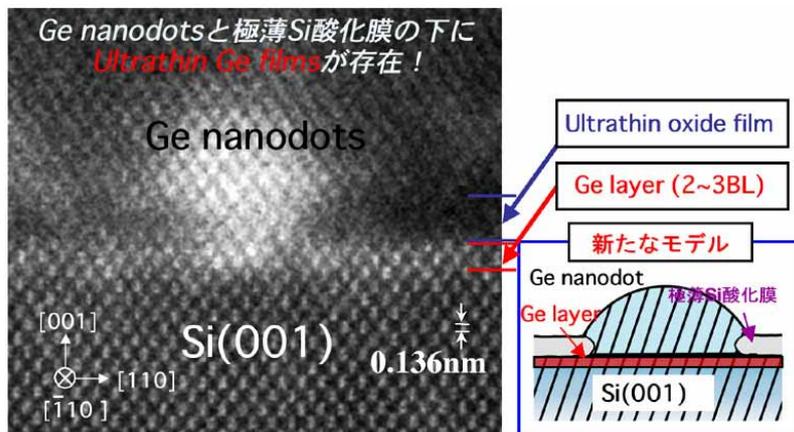


図10 Ge ナノドット/Si(001) 界面近傍の Cs-STEM 像とモデル図

た。この成果は、埋もれているナ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。

3. 研究実施体制

(1)「超格子形成研究」グループ

①研究者名

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、ナドット中のキャリア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。

(2)「人工配列構造形成研究」グループ

①研究者名

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。

(3)「光・電子物性評価研究」グループ

①研究者名

前田 康二(東京大学大学院工学系研究科 教授)

②研究項目

・個々のナドットの物性は、ナドット集積体の物性を支配しており、個々のナ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-電場変調分光法などの新しいナ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ドットの光・電子物性評価を目的とする。

(4)「伝導特性評価研究」グループ

①研究者名

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端子法や4探針STM によってナ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、キャリア・ドーピング効果や伝導のメカニズム、発光特性との関連を明らかにする。

(5)「結晶構造と電子状態計測研究」グループ

①研究者名

田中 信夫(名古屋大学エトピア科学研究機構 教授)

②研究項目

・ナ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. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Y. Nakayama, I. Matsuda, S. Hasegawa and M. Ichikawa, “Quantum regulation of Ge nanodot state by controlling barrier of the interface layer”, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 253102-1-3 (2006).
- Y. Nakamura, R. Suzuki, M. Umeno, S-P Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa, “Observation of the quantum-confinement effect in individual β -FeSi₂ nanoislands epitaxially grown on Si(111) surfaces using scanning tunneling spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 123104-1-3 (2006).
- Y. Nakamura, Y. Nagadomi, S-P Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa, “Formation of ultrahigh density and ultrasmall coherent β -FeSi₂ nanodots on Si(111) substrates using Si and Fe codeposition method”, *J. Appl. Phys.* **100**, 044313-1~5 (2006).
- Y. Nakamura, H. Takata, A. Masada and M. Ichikawa, “Manipulating Ge quantum dots on ultrathin Si_xGe_{1-x} oxide films using scanning tunneling microscope tips”, *Surf. Sci.* **600**, 3456-3460 (2006).
- 中山泰生、松田巖、長谷川修司、市川昌和、「極薄 Si 酸化膜上 Ge ナドットの界面構造と閉じ込めポテンシャル」*表面科学* **27**, 523-529 (2006).
- A. Shklyaev, Y. Nakamura and M. Ichikawa, “Photoluminescence of Si layers grown on oxidized Si surfaces”, *J. Appl. Phys.* **101**, 033532-1-5 (2007).
- Y. Nakamura, M. Ichikawa, K. Watanabe and Y. Hatsugai, “Quantum fluctuation of tunneling current in individual Ge quantum dots induced by a single-electron transfer”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 153104-1-3 (2007).
- A. Shklyaev, S-P. Cho, Y. Nakamura, N. Tanaka and M. Ichikawa, “Influence of growth and annealing conditions on photoluminescence of Ge/Si layers grown on oxidized Si surfaces”, *J. Appl. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 136004-1-8 (2007).
- Nobuyasu Naruse, Yutaka Mera, Yukinobu Hayashida and Koji Maeda, “Response analysis for identifying the origin of photo-modulated current contrasts in scanning tunneling microscopic imaging semiconductor surfaces”, *Ultramicroscopy* **107**, 568 (2007).
- N. Naruse, Y. Mera, Y. Nakamura, M. Ichikawa and K. Maeda, “The origin of spectral distortion in electric field modulation spectroscopy based on scanning tunneling microscopy”, *Surface Science*, in press.

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願:2件(CREST 研究期間累積件数:4件)