

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560023
 研究課題名（和文） 極薄Si酸化膜上におけるGeナノドットの形成過程と
 微細構造の原子直視実空間評価
 研究課題名（英文） UHV in-situ and Cs-corrected HR(S)TEM Studies of structures and growth
 process of Ge nanodots formed on faintly oxidized Si surfaces
 研究代表者
 田中 信夫 (Tanaka Nobuo)
 名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授
 研究者番号：40126876

研究成果の概要：

本研究では、実空間かつ原子レベルでその場観察できる UHV *in-situ* HR-profile TEM (UHV *in-situ* high-resolution transmission electron microscopy in the profile-imaging geometry) と、試料の原子コラムレベル毎の組成分析や原子コラム位置を直視観察できる HAADF-STEM (high angle annular dark field-scanning resolution transmission electron microscopy) を用いて、Si 基板に形成した極薄 Si 酸化膜上での Ge ナノドットの形成過程と、Ge ナノドットと Si 界面近傍における微細構造、および原子拡散現象などを詳細に評価した。その結果、本系における Ge ナノドット成長様式および Ge ナノドット直下に Ge-rich layer の存在する新しい構造モデルを提案することができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎，薄膜・表面界面物性

キーワード：電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

Si 基板に形成した極薄 Si 酸化膜上に Ge を蒸着すると 5nm 以下の Ge の半球状単結晶ナノドットが、従来法に比較して2桁以上の高密度で自己形成することが市川らによって

報告された。また彼らは、上記の Ge ナノドット上に Si capping layer を作製してから高温アニールすると、光通信で使用出来る $\sim 0.82\text{eV}$ 付近でのフォトルミネッセンス (PL) スペクトルが発生することも見出した。これらの結果は、Si をベースにした光デバイスへの

展開のみならず、自己組織化によるナノ構造体(量子ドット)をはじめとする量子デバイスの作製に応用できるナノテクの大量生産技術の基礎開発としても非常に興味深い。

しかしながら、以上の報告は、逆空間や逐次観察による実験結果にもとづいたものであり、原子レベルでの実空間・その場観察を通してナノドット形成過程に生じる種々の反応素過程に捕らえたわけではない。本研究では、様々な実空間透過電子顕微鏡法の特徴を駆使し、Ge ナノドット形成に関する一連のプロセスと、Ge ナノドットと Si 界面近傍における微細構造、および原子拡散現象などを原子レベルで解明し、Ge ナノドット形成メカニズムと PL スペクトルの起源を総合的に評価する。

2. 研究の目的

UHV *in-situ* HR-profile TEM (UHV *in-situ* high-resolution transmission electron microscopy in the profile-imaging geometry) は、実空間かつ原子レベルでその場観察でき、実際に表面・界面での時々刻々変化していく様々な物理現象の解明できる強力な手法の一つである。また、HAADF-STEM (high angle annular dark field-scanning resolution transmission electron microscopy) は、電子プローブを試料上の 1 Å 程度の領域に絞るため、試料の原子コラムレベル毎の組成分析が可能であり、高角度散乱した非弾性散乱電子で結像するため、曖昧さのない原子コラム位置を直視観察できる特徴をもつ。本研究では、上述した手法の強力な特徴を生かし、まず Ge ナノドットの核形成、成長などの一連のプロセスを明らかにし、次に Ge ナノドットと Si 界面近傍における欠陥の正体、および原子拡散現象などを解明することを目指す。それで、本系における Ge ナノドットの形成メカニズムと、PL スペクトルの起源などを総合的に評価することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) UHV *in-situ* HR-profile TEM による Ge ナノドットの形成メカニズム評価:

本研究では、UHV *in-situ* HR-profile TEM の強力な特徴を生かし、Ge ナノドットの核形成、成長などの一連のプロセスを明らかにすることを狙った。

まず、上述した目標を達成するためには、UHV *in-situ* HR-TEM 装置内で Si 基板の清浄

化、極薄酸化膜の作製、そして Ge 蒸着を行わなければならない。そのため、当該研究で用いた UHV *in-situ* HR-TEM 装置は、試料室が超高真空化され、また、Si,Ge 蒸着のために、分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy: MBE) システムが設置されている。さらに、Ge ナノドット形成過程を実時間で動的に観察するために、CCD を用いたイメージインテンシファイアー付き TV カメラ録画システム (1/30sec の時間分解能) が装備されていた。また、我々は、世界で初めて UHV *in-situ* HR-TEM 内で高温での電子ビーム照査による効率高く、再現性ある Si 清浄表面の作製条件を見出したので、それも本研究に大いに生かした。

(2) HAADF-STEM による Ge ナノドットと Si 界面近傍における侵入型欠陥の正体、界面反応に関わる原子拡散などを原子レベルで解明:

HAADF-STEM により、UHV *in-situ* HR-profile TEM で作製した試料を用いて、Ge ナノドットと Si 界面近傍における侵入型欠陥の正体、界面反応に関わる原子拡散などを原子レベルで解明する。そのため、本研究では、以下のようなアプローチを試みた。

一般的に STEM を含む透過電子顕微鏡で観察する界面近傍の構造は、イオンミリング法による断面試料の加工に用いられるが、それは、試料表面に高エネルギーイオンによる試料のダメージが生じ、それが試料観察上の大きな問題になるが良く知られている。しかし、今回は、その場観察で作製した試料 (新たなダメージ軽減方法) をそのまま断面観察に用いることに試みた。これは、断面試料作製時のダメージが生じないため、形成された有りのままの構造体をダイレクトでとらえる可能生が極めて高いからである。

4. 研究成果

本研究では、UHV *in-situ* HR-profile TEM と HAADF-STEM という強力な特徴を連結・活用し、以下のような結果と成果を得た。

まず、Ge ナノドットの核形成・成長については、臨界核サイズを境に最初緩やかに成長してから急激に成長する 2 段階の成長様式をし、また、形成された Ge ナノドットは、Si 基板上にエピタキシャル成長し、約 70% が単結晶であることを明らかにした。これは、数少ない界面形成過程が原子レベルで明らかにした結果であり、今後本手法が高性能高機能なシステムデバイスの研究・開発現場で極めて大きな役割を果たすことが十分に期待

される。

次に、Ge ナノドット直下に極薄 Si 酸化膜が存在する証拠を世界で初めて実空間で捕らえおり、また極薄 Si 酸化膜直下には新たな Ge-rich layer が存在することをも明らかにし、本系における原子レベルでの新しい構造モデルを提案することができた。これらの結果は、今まで提案された本系における PL スペクトルの起源の間違いを初めて指摘したものであり、今後ナノ積層科学分野において実空間かつ原子レベルでの評価の重要性を示したものであると考えられる。

しかしながら、この結果は、当初の目標であったその場観察で作製した試料を用いての結果ではなく、既存のイオンミリング法を極めることによる結果であった。そのため、当初の目標を十分達成したとは言いがたいのが現状であるが、当初の目的は現在も進行中であり、今までの失敗を通して新たな方向性と可能性を探っているのが現状である。今後これら結果を踏まえての展開が大いに期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Sung-Pyo Cho, Shinji Kawano and Nobuo Tanaka

In-situ monitoring of nucleation and evolution of Ge nanodots on faintly oxidized Si(111) surfaces
App. Sur. Sci. 254 (2008) 7868 査読有

2. N. Tanaka, S. -P. Cho, A. A. ShklyaeV J. Yamasaki, E. Okunishi and M. Ichikawa
Spherical aberration corrected STEM studies of Ge nanodots grown on Si(001) surfaces with an ultrathin SiO₂ coverage
App. Sur. Sci. 254 (2008) 7569 査読有

3. 趙星彪, 川野晋司, 齋藤晃, 山崎順, 田中信夫

UHV *in-situ* と Cs corrected HRTEM による極薄 Si 酸化膜上での Ge ナノドットの核形成・成長、および微細構造の評価
日本結晶成長学会誌, Vol.34, No.3 (2007) 10 査読有

[学会発表] (計 8 件)

1. 趙星彪, 藤林裕明, 田中信夫
UHV *in-situ* TEM による極薄 Si 酸化膜付 Si 基板上に成長する Ge ナノドットの歪み評価
2009.3.27, 日本物理学会第 64 回年次大会, 東

京 (立教大)

2. N. Tanaka, S-P Cho, A A ShklyaeV, J Yamasaki, E Okunishi and M Ichikawa
Cs-corrected STEM Studies of Ge Nanodots Grown on Slightly Oxidized Si(111) Surfaces;
Microscopy & Microanalysis 2008, New Mexico, USA, Aug. 3-7, 2008

3. N. Tanaka, S. -P. Cho, A. A. ShklyaeV, J. Yamasaki, E. Okunishi, and M. Ichikawa
Studies of Ge Quantum Dots on Slightly Oxidized Si(111) Surfaces by Cs-corrected TEM/STEM

The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC 1), Nagoya, Japan, Jun. 29-30, 2008

4. 藤林裕明, 趙星彪, 田中信夫
極薄酸化膜付き Si 上に成長する Ge 量子ドットに含まれる歪分布の定量的評価
2008.5.22, 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会, 京都 (国立京都国際会館)

5. Sung-Pyo Cho, Shinji Kawano and Nobuo Tanaka

In-situ monitoring of nucleation and evolution of Ge nanodots on faintly oxidized Si(111) surfaces
November 11 - 15, 2007, ACSIN-9 (9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures), Tokyo, Japan

6. N. Tanaka, S.- P. Cho, A. A. ShklyaeV J. Yamasaki, E. Okunishi and M. Ichikawa
Spherical aberration corrected STEM studies of Ge nanodots grown on Si(001) surfaces with an ultrathin SiO₂ coverage

November 11 - 15, 2007, ACSIN-9 (9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures), Tokyo, Japan

7. 趙星彪, Alexander A ShklyaeV, 山崎順, 奥西栄治, 市川昌和, 田中信夫
極薄 Si 酸化膜を用いた Si(001)表面上の Ge ナノドットの微細構造および組成の評価
2007.9.23, 日本物理学会第 62 回年次大会, 札幌 (北海道大)

8. 趙星彪, 川野晋司, 田中信夫
極薄 Si 酸化膜上での Ge ナノドットの核形成・成長、および微細構造の評価
2007.5.20, 日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会, 新潟 (新潟コンベンションセンター)

[その他]

ホームページ :

<http://sirius.esi.nagoya-u.ac.jp/~tanakalab/>

6. 研究組織
(1) 研究代表者

田中 信夫 (Tanaka Nobuo)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授
研究者番号：40126876