

機関番号：12601

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360015

研究課題名 (和文) ナノチャネル・ヘテロエピタキシャル薄膜成長法の開発と応用

研究課題名 (英文) Development and Application of a thin film growth method called nano-channel hetero-epitaxy

研究代表者

市川 昌和 (ICHIKAWA MASAKAZU)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任教授

研究者番号：20343147

研究成果の概要 (和文) : Si 電子デバイスと Si 光デバイスの融合を目的として、Si 基板上に作製した極薄 Si 酸化膜を利用して超高密度のナノドット形成し、これらナノドットを種結晶に用いる良質の薄膜をヘテロエピタキシャル成長するためのナノチャネル・ヘテロエピタキシャル薄膜成長法を開発した。さらに、この薄膜成長法を用いて、Si 基板上に結晶性の良い Ge や GeSn 薄膜と GaSb や GaAlSb 薄膜を成長し、これらの結晶構造と発光特性を評価した。

研究成果の概要 (英文) : In order to integrate Si optical devices with Si electrical devices, we have developed a hetero-epitaxial growth method called nano-channel hetero-epitaxy in which ultrahigh density nanodots formed on ultrathin SiO<sub>2</sub>-covered Si substrates are used as seed crystals to grow hetero-thin films with good crystalline qualities on Si substrates. We have grown Ge, GeSn, GaSb and AlGaSb films with good crystalline qualities on Si substrates and investigated their crystalline and light-emitting properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

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：ナノ材料、薄膜、量子ドット、シリコン、半導体物性、表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

Si 半導体は電子素子には使用されているが、発光素子としては使用されていない。これは、Si 半導体が間接遷移型半導体であるため、発光効率が GaAs のような直接遷移型化合物半導体のそれに比較して、 $10^{-4}$  程度と極めて低いからである。現在まで、Si 基板上に発光デバイスを作製することを目的として、Si や Ge のナノ構造にキャリアを閉じ込め波数保存則を緩和することによって発光効率を向上することなど、数々の研究が行われ

てきた。しかし、現在まで化合物半導体に匹敵する発光効率が得られていない。このため、Si 基板上に化合物半導体のような発光効率の大きい物質を形成することにより、Si 基板上に発光デバイスを作製する必要性が認識されている。もし、Si 基板上に発光効率の大きい発光素子やレーザーが作製できれば、一つの Si チップ上に、電子回路と光回路を集積し、論理演算や画像情報を一括して高速に処理可能な Si 光電子集積回路を作製することが可能となる。

Si 基板上に異なる物質をエピタキシャル成長、すなわちヘテロエピタキシャル成長する研究は、これまで数多く行われてきた。このときの重要なポイントは、格子定数の違いから生ずる格子歪や格子不整合転位の発生を防ぎ、Si 基板上に結晶性の良い薄膜を成長させることである。このため、Si 基板と成長結晶の間に中間層として、低温成長緩衝層、Si と格子定数の違いが少ない格子整合層、組成を連続的に変化した傾斜型緩衝層などを形成して、格子不整合転位などの欠陥を大幅に減少させる方法が研究されている。

しかし、これらの方法では、中間層として厚い薄膜を成長するため、Si 光電子集積回路の作製プロセスが複雑になることや、Si 電子素子と光素子を同一平面内に形成することが困難、などの問題があり、新たな成長法の開発が必要であった。

## 2. 研究の目的

我々は、これまで1原子層の Si 表面を酸化して極薄 SiO<sub>2</sub> 膜 (厚さ: ~0.3nm) を形成した後、この表面に Ge や Si を蒸着すると、寸法が 10nm 以下で面密度が 10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup> の超高密度の球形状のナノドットが形成されることを見出した (Phys. Rev. B62, 1540 (2000), ibid. B65, 045307 (2002))。このような試料の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像から、ナノドットは Si 基板結晶と同じ方位の単結晶構造を持っていること、すなわち、エピタキシャル成長していることが分かった。

この成長過程では、蒸着 Ge 原子が、極薄 SiO<sub>2</sub> 膜と反応して成長核サイトが形成され、さらに、反応が進行して極薄 SiO<sub>2</sub> 膜の一部に 2nm 程度の大きさを持つポイド (ナノチャンネル) が形成され、ナノドットが Si 基板に接触し、ヘテロエピタキシャル成長する。

TEM 像の解析から、Si 界面において格子不整合転位を発生することなく、界面付近を除き Ge ナノドットの格子定数はバルクのそれと殆ど一致することが分かった。すなわち、Si 基板の格子定数の違いから発生する歪は、殆ど緩和されている。これらの結果は、バルクの格子定数を持ったナノドットを薄膜成長のための種結晶として用いることによって、バルクの格子定数を持つ結晶性の良い薄膜を、中間層を殆ど形成することなく Si 基板に成長できる可能性を示している。

本研究では、上記のナノチャンネル・ヘテロエピタキシャル薄膜成長法を開発し、Si 基板上に結晶性の良い Ge, GeSn, GaSb, AlGaSb の薄膜を Si 基板上に成長し、これら薄膜の発光特性を評価することを目的とした。

## 3. 研究の方法

極薄 SiO<sub>2</sub> 膜を形成した Si 基板表面に比較的高温で少量の Ge を蒸着し、Ge+SiO<sub>2</sub>→GeO

↑+SiO↑の化学反応を用いてナノドットの成長核となる Si 開口部 (ナノチャンネル) を形成した後、Ge は 500°C 以上の温度で、GeSn と GaSb は 200°C 程度の低温で蒸着して、Si 基板上にそれぞれ超高密度のナノドットを形成した。さらに、これらのナノドットを種結晶として、中間層は 300°C 程度の比較的低温の基板温度で、薄膜層は 450°C 以上の比較的高い基板温度で蒸着するという 3 段階蒸着法によって、薄膜を Si 基板上に成長した。薄膜の結晶性は、反射高速電子回折 (RHEED) と断面 TEM 像により、薄膜表面の平坦性は、走査電子顕微鏡 (SEM)、走査トンネル顕微鏡 (STM) と原子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。さらに、作製した薄膜から、フォトルミネッセンス (PL) とエレクトロルミネッセンス (EL) を観測し、薄膜の発光特性を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) Ge 薄膜成長

Ge ナノドットの成長温度を 540°C と薄膜層の成長温度を 500°C と固定し、種結晶となるナノドットのサイズ (径) と Ge 中間層の成長温度を変化することによって、平坦で結晶性の良い Ge 薄膜を Si 基板上に成長するための最適成長条件を探索した。これらの実験の結果、Ge ナノドット径が、約 5 nm で中間層の成長温度が 200°C のときに、表面が平坦で結晶性の良い Ge 薄膜を作製できることが分かった。

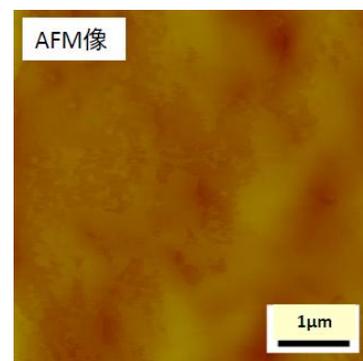


図 1 Si 基板上の Ge 薄膜表面の AFM 像

図 1 は、この条件で作製した膜厚が約 123nm の Ge 薄膜表面の AFM 像である。この表面の二乗平均平方根の粗さは約 0.43nm であり、極めて平坦な Ge 薄膜が形成されたことが分かる。図 2 は、この試料の断面の TEM 像である。Si 基板と Ge 薄膜との界面に、明るいコントラストの極薄 SiO<sub>2</sub> 膜が存在していることが分かる。本 TEM 像の高速フーリエ変換 (FFT) 図形から、Si 基板上に Ge 固有の格子定数 (Si の格子定数より 4% 大きい) を持つ

た結晶欠陥の少ない良質のエピタキシャル Ge 薄膜が成長していることが分かった。これは、極薄 SiO<sub>2</sub> 膜の存在により、Si と Ge の直接的な結合が切れ、Ge 薄膜の格子歪が緩和されるためと考えられる。

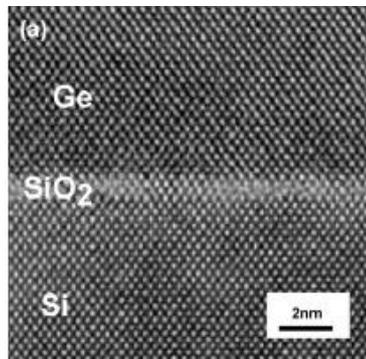


図2 Ge 薄膜と基板 Si 界面付近の断面 TEM 像

### (2) GeSn 薄膜成長

極薄 SiO<sub>2</sub> 膜を形成した Si 表面に Ge を 650°C で 2 原子層蒸着してナノチャネルを形成した後、基板温度 200°C で Ge と Sn を同時蒸着して GeSn の径が約 6nm のナノドットを形成した。このときの基板温度が低い理由は、Ge 中の Sn の固溶度は極めて小さく、高温で成長すると Sn 表面偏析する。これを防止するため、低い基板温度で成長した。Ge:Sn=0.85:0.15 の割合で、基板温度 300°C において 90nm の厚さの Ge<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub> を成長した。成長温度が低い理由は、Sn の表面偏析を防止するためである。このときの試料表面の STM 像を図 3 に示す。一様な薄膜ではなく、ファセット化した断続膜が成長している。これは、成長条件が最適ではないためであり、最適成長条件の探索が今後の課題として残された。

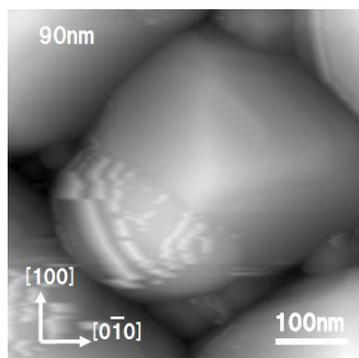


図3 Si 基板上的 GeSn 薄膜の STM 像

### (3) GaSb 薄膜成長

極薄 SiO<sub>2</sub> 膜を形成した Si 表面に Ge を 650°C で 2 原子層蒸着してナノチャネルを形

成した後、基板温度 200°C で Ga と Sb を同時蒸着して GaSb の径が約 8nm の超高密度ナノドットを形成した。その後、中間層の成長温度と薄膜層の成長温度を変化することによって、Si 基板上に GaSb 薄膜を成長するための最適条件を探索した。これらの実験により、中間層の成長温度が 300°C、薄膜層の成長温度が 450°C、かつ 500°C でアニールすることによって、平坦（表面粗さ：3.2nm）で結晶性の良い GaSb 薄膜を作製できた。

図 4 にこの試料の断面 TEM 像を示す。GaSb の格子定数は、Si のそれに比較して 12% 大きいにも関わらず、GaSb 固有の格子定数を持つ結晶欠陥の少ないエピタキシャル GaSb 薄膜が、Si 基板上に成長していることが分かる。

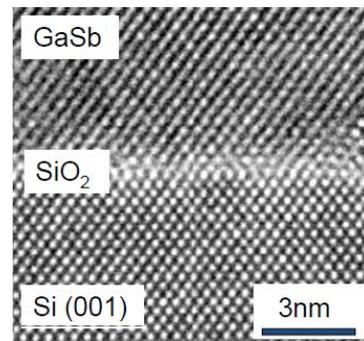


図4 GaSb 薄膜と基板 Si 界面付近の TEM 像

この試料からの PL スペクトルを、図 5 に示す。測定温度が 5~300K の範囲で、0.75eV 付近にピークを持つ強度の大きな PL スペクトルが測定されている。この結果は、結晶性の良い GaSb 薄膜が、Si 基板上に作製されていることを示している。また、試料に金属電極を形成し、電流を注入することによって、図 5 に類似した強度の大きい EL スペクトルも観測した。

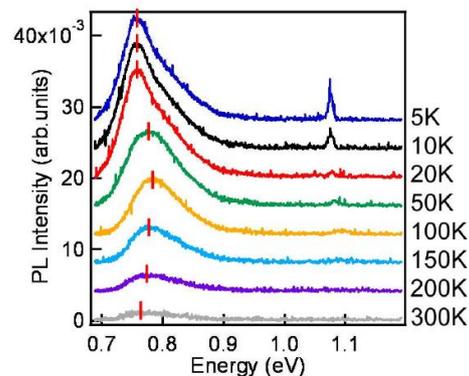


図5 GaSb/Si 試料からの PL スペクトル

#### (4) AlGaSb 薄膜成長

中間層の成長までは GaSb 薄膜を成長する同じ条件を使用し、450°Cで薄膜層を成長する時に Al と Ga の成長比を 0.15:0.85 とすることによって、厚さ約 130nm の  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Sb}$  薄膜を作製した。AFM 像と断面 TEM 像より、表面が平坦で結晶欠陥の少ない薄膜が成長していることを確認した。この試料からの PL スペクトルを図 6 に示す。Al の混晶により、PL ピーク位置がブルーシフトし、0.8eV 付近にピークが観測されていることが分かる。この 0.8eV の光エネルギーは、光通信に重要な波長帯に属している。

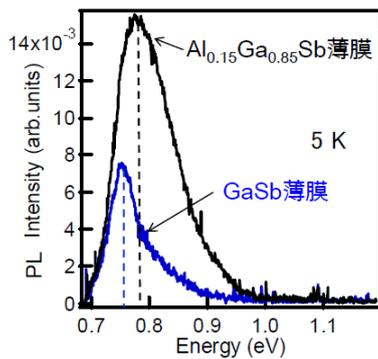


図 6 AlGaSb/Si 試料からの PL スペクトル

以上の結果から、ナノチャネル・ヘテロエピタキシャル薄膜成長法の開発と応用に関して、当初の目的を達成できたと考えている。

#### 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 17 件)

- ① Y. Nakamura, T. Miwa and M. Ichikawa, Nanocontact heteroepitaxy of thin GaSb and AlGaSb films on Si substrates using ultrahigh-density nanodot seeds, *Nanotechnology*, 査読有、2011、(印刷中) 掲載確定
- ② M. Ichikawa, Theory of localized plasmons for metal nanostructures in random-phase approximation, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有、80 巻、2011、044606-1-7
- ③ Y. Nakamura, S. Amari, S.-P. Cho, N. Tanaka, and M. Ichikawa, Formation and Magnetic Properties of Ultrahigh Density  $\text{Fe}_3\text{Si}$  Nanodots Epitaxially Grown on Si(111) Substrates Covered with Ultrathin  $\text{SiO}_2$  Films, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有、50 巻、2011、015501-1-7

- ④ 中村芳明、村山昭之、渡邊亮子、彌田智一、市川昌和、極薄 Si 酸化膜を用いたエピタキシャル量子ドット二次元ナノ配列構造の自己組織化と自己修復、*表面科学*、査読有、31 巻、2010、626-631
- ⑤ Y. Nakamura, A. Murayama, R. Watanabe, T. Iyoda and M. Ichikawa, Self-organized formation and self-repair of a two-dimensional nanoarray of Ge quantum dots epitaxially grown on ultrathin  $\text{SiO}_2$ -covered Si substrates, *Nanotechnology*, 査読有、21 巻、2010、095305-1-5
- ⑥ A. A. ShklyaeV, A. V. Latyshev and M. Ichikawa, 1.5  $\mu\text{m}$ -1.6  $\mu\text{m}$  Photoluminescence of Silicon Layers with a High Density of Lattice Defects, *Semiconductors*, 査読有、44 巻、2010、432-437
- ⑦ K. Watanabe, Y. Nakamura, M. Ichikawa, S. Kuboya, R. Katayama and K. Onabe, Scanning tunneling microscope-cathodoluminescence measurement of the GaAs/AlGaAs heterostructure, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 査読有、B27 巻、2009、1874-1880
- ⑧ Y. Nakamura, N. Fujinoki and M. Ichikawa, Photoluminescence from Si-capped GeSn nanodots on Si substrates formed using an ultrathin  $\text{SiO}_2$  film technique, 査読有、106 巻、2009、014309-1-4
- ⑨ M. Ichikawa, Y. Nakamura and A. A. ShklyaeV, Opto-electronic properties of Ge and Si related nanostructures on ultrathin Si oxide covered Si surfaces, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 査読有、1145 巻、2009、1145-MM05-06
- ⑩ N. Naruse, Y. Mera, Y. Nakamura, M. Ichikawa and K. Maeda, Fourier-transform photoabsorption spectroscopy of quantum-confinement effects in individual GeSn nanodots, *Applied Physics Letters*, 査読有、94 巻、2009、093104-1-3
- ⑪ A. A. ShklyaeV, Y. Nakamura, F. N. Dultsev and M. Ichikawa, Defect-related light emission in the 1.4-1.7  $\mu\text{m}$  range from Si layers at room temperature, *Journal of Applied Physics*, 査読有、105 巻、2009、063513-1-4
- ⑫ Y. Nakamura, T. Sugimoto and M.

- Ichikawa, Formation and optical properties of GaSb quantum dots epitaxially grown on Si substrates using an ultrathin SiO<sub>2</sub> film technique, Journal of Applied Physics, 査読有、105 巻、2009、014308-1-4
- ⑬ M. Ichikawa, S. Uchida, A. A. Shklyaeв, Y. Nakamura, S.-P. Cho and N. Tanaka, Characterization of semiconductor nanostructures formed by using ultrathin Si oxide technology, Applied Surface Science, 査読有、255 巻、2008、669-671
- ⑭ K. Watanabe, Y. Nakamura and M. Ichikawa, Local optical characterization related to Si cluster concentration in GaAs using scanning tunneling microscope cathodoluminescence spectroscopy, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、47 巻、2008、6109-6113
- ⑮ K. Watanabe, Y. Nakamura and M. Ichikawa, Spatial resolution of imaging contaminations on the GaAs surface by scanning tunneling microscope cathodoluminescence spectroscopy, Applied Surface Science, 査読有、254 巻、2008、7737-7741
- ⑯ N. Tanaka, S.-P. Cho, A. A. Shklyaeв, J. Yamasaki, E. Okunishi and M. Ichikawa, Spherical aberration corrected STEM studies of Ge nanodots grown on Si(001) surface with an ultrathin SiO<sub>2</sub> coverage, Applied Surface Science, 査読有、254 巻、2008、7569-7577
- ⑰ Y. Nakamura, S. Amari, N. Naruse, Y. Mera, K. Maeda and M. Ichikawa, Self-assembled epitaxial growth of high density  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanodots on Si(001) and their spatially resolved optical absorption properties, Crystal Growth & Design, 査読有、8 巻、2008、3019-3023
- [学会発表] (計 22 件)
- ① K. Watanabe, Y. Nakamura, S. Kuboya, R. Katayama, K. Onabe and M. Ichikawa, Development of Novel System Combining STM-cathodoluminescence and STM-electroluminescence Nanospectroscopies, 18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2010 年 12 月 9 日、伊豆熱川、静岡
- ② M. Ichikawa, T. Miwa, A. Murayama, Y. Nakamura, Optical properties of GaSb thin films on Si substrates grown by nano-channel epitaxy, 2010 Materials Research Society Fall Meeting, 2010 年 11 月 30 日、Boston, USA.
- ③ 渡辺健太郎、中村芳明、市川昌和、STM カソードルミネッセンス分光法に適した導電性光プローブの開発、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 16 日、長崎大学、長崎市
- ④ 市川昌和、金属ナノ構造中の局在表面プラズモンに関する量子論 II、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 16 日、長崎大学、長崎市
- ⑤ 市川昌和、三羽貴文、村山昭之、中村芳明、ナノチャンネルヘテロエピタキシーによる Si 基板上への薄膜成長、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 16 日、長崎大学、長崎市
- ⑥ 市川昌和、金属ナノ構造中の表面プラズモンに関する量子論、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 18 日、平塚市、東海大学
- ⑦ 村山昭之、中村芳明、渡辺亮子、彌田智一、市川昌和、ブロックコポリマー PEO<sub>m</sub>-b-PMA(AZ)<sub>n</sub> を用いた Si(001) 極薄酸化膜上の Ge 量子ドットの周期配列構造の結晶性および発光特性の評価、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 18 日、平塚市、東海大学
- ⑧ 三羽貴文、中村芳明、市川昌和、極薄 Si 酸化膜を形成した Si 基板上へのエピタキシャル GaSb 薄膜の形成過程と発光特性、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 18 日、平塚市、東海大学
- ⑨ 渡辺健太郎、中村芳明、窪谷茂幸、片山竜二、尾鍋研太郎、市川昌和、GaAs/AlGaAs ダブルヘテロ pin-構造の STM-EL 分光評価、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 17 日、平塚市、東海大学
- ⑩ M. Ichikawa, Y. Nakamura and N. Fujinoki, Intense light emission from ultrahigh density GeSn nanodots embedded in Si films, 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2009 年 9 月 23 日、Granada, Spain
- ⑪ 三羽貴文、中村芳明、市川昌和、極薄 Si 酸化膜を形成した Si 基板上のエピタキシャル GaSb 薄膜の発光特性、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 9 日、富山市、富山大学
- ⑫ 甘利彰悟、中村芳明、市川昌和、Si(111)

基板上的エピタキシャル  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ナノドット磁気特性の構造依存性、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 4 月 1 日、つくば市、筑波大学

- ⑬ 村山昭之、中村芳明、渡辺亮子、彌田智一、市川昌和、ブロックコポリマー  $\text{PEO}_m\text{-b-PMA(AZ9)}_n$  を用いた  $\text{Si}(001)$  極薄酸化膜上の Ge 量子ドットの周期配列制御、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 4 月 1 日、つくば市、筑波大学
- ⑭ 藤ノ木紀仁、中村芳明、市川昌和、 $\text{Si}/\text{GeSn}$  ドット/ $\text{Si}$  構造における  $1.5\mu\text{m}$  帯発光効率へのアニール効果、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 4 月 1 日、つくば市、筑波大学
- ⑮ 三羽貴文、金井龍一、杉本智洋、中村芳明、市川昌和、極薄  $\text{Si}$  酸化膜を用いたエピタキシャル  $\text{GaSb}$  薄膜の  $\text{Si}$  基板上的成長と発光特性、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 4 月 1 日、つくば市、筑波大学
- ⑯ 渡辺健太郎、中村芳明、窪谷茂幸、片山竜二、尾鍋研太郎、市川昌和、STM-CL 分光法の空間分解能決定要因の研究、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 30 日、つくば市、筑波大学
- ⑰ Masakazu Ichikawa, Opto-electronic properties of Ge and Si related nanostructures on ultrathin Si oxide covered Si surfaces, 2008 MRS Fall Meeting, 2008 年 12 月 2 日、Boston, USA
- ⑱ Masakazu Ichikawa, Growth and characterization of nanostructures on ultrathin  $\text{SiO}_2$  covered Si surfaces, With Stranski-Kaischew Surface Science Workshop, 2008 年 9 月 22 日、Sunny Beach, Bulgaria
- ⑲ 中村芳明、市川昌和、 $\text{Si}$  基板上  $\beta\text{-FeSi}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{Si}$  ナノドットの自己形成とその光学及び磁気特性、第 69 回応用物理学学会学術講演会、2008 年 9 月 4 日、愛知県、中部大学
- ⑳ 甘利彰悟、福田憲二郎、中村芳明、市川昌和、 $\text{Si}(111)$  基板上への超高密度エピタキシャル  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ナノドットの形成とその磁気特性、第 69 回応用物理学学会学術講演会、2008 年 9 月 4 日、愛知県、中部大学
- ㉑ 藤ノ木紀仁、中村芳明、市川昌和、 $1.5\mu\text{m}$  帯高発光効率を有する  $\text{Si}/\text{GeSn}$  ドット/ $\text{Si}$  構造の作製、第 69 回応用物理学学会学術講演会、2008 年 9 月 3 日、愛知県、中部大学
- ㉒ 中村芳明、杉本智洋、市川昌和、極薄  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に形成したエピタキシャル  $\text{GaSb}$  量子ドットの発光特性評価、第

69 回応用物理学学会学術講演会、2008 年 9 月 3 日、愛知県、中部大学

〔図書〕 (計 1 件)

- ① Masakazu Ichikawa, Formation and Opto-Electronic Properties of Nanostructures on Ultrathin  $\text{SiO}_2$  Covered Si Surfaces, Nanophenomena at Surfaces: Fundamentals of Exotic Condensed Matter Properties, Springer, 2011 年、(印刷中) 出版確定

〔その他〕

ホームページ等

<http://aph.t.u-tokyo.ac.jp/~ichikawa/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

市川 昌和 (ICHIKAWA MASAKAZU)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任教授  
研究者番号：20343147

### (2) 研究分担者

中村 芳明 (NAKAMURA YOSHIAKI)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  
研究者番号：60345105