

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「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」
研究課題「超高密度・超微細ナノドット形成と
ナノ物性評価技術」

研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成20年03月

研究代表者：市川昌和
(東京大学大学院工学系研究科、教授)

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 酸化膜上に、サイズが 5nm 程度で、面密度が 10^{12}cm^{-2} 以上の Si や Ge の単結晶ナドットが成長することを見出した。従来まで研究されてきた Stranski-Krastanov(SK)成長を用いるドット形成法に比較して、サイズでは 1/10 程度小さく、面密度では 10~100 倍程度大きい。このようにサイズが小さく面密度が大きいドットにキャリアが閉じ込められた場合、不確定性関係より波数の保存則が大幅に緩和され、間接遷移型の半導体が擬似直接遷移化することや、電子とホールとの波動関数の重なりが大きくなることによって振動子強度が増大する、などの効果により、Si や Ge のような間接遷移型半導体においても、発光効率の大幅な増大が期待される。もし、Si 系の材料を用いて発光効率の大きい素子が作製できれば、Si 光子と Si 電子素子の集積化や、光配線技術開発に大きく貢献できる。

本研究では、この独自のナドット形成技術を基礎にして、Ge ナドット構造体、歪により直接遷移型半導体になる可能性を持つ鉄シリサイドのナドット構造体、Sn との混晶化により直接遷移型半導体になる可能性を持つ GeSn ナドット構造体などの形成と、これらナ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目標とした。また、個々のナドットやナドット集積体の光・電子物性を評価する技術の研究開発を目標とした。

本目標の達成に向けて、本研究において、(1)各種ナドット構造の形成と発光特性の評価、(2)人工配列構造形成を目指した Ge ナドットの STM による操作、(3)個々のナドットの電子・光物性の評価、(4)ナドット間の伝導特性の測定、(5)透過電子顕微鏡(TEM)によるナドットの結晶構造観察、超高分解能走査型 TEM(STEM)の開発、を実施した。以下に各項目についての研究概要について報告する。

(1) ナドット構造の形成と発光特性の評価

・ Ge ナドット構造

極薄 Si 酸化膜を形成した Si(001)表面に Ge ナドットを形成し、Si 薄膜に埋め込む構造や、これらのプロセスを繰り返して超格子構造を色々な条件で作製し、発光強度が最も大きくなる条件を探索した。最適な成長条件で作製した試料から、光通信で使用されている波長領域($\sim 1.5\ \mu\text{m}$, 0.5 eV)にピークを持つフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを観測した。さらにこれらの試料を $700^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ の温度でアニールすることにより、発光強度が一桁以上増加し、低温において強い発光を観測することができた。この強度は、従来法である SK 成長を用いて形成したナドット構造からのそれに比較して、一桁程度大きいものである。さらに、この試料に電極を形成し電流を注入することにより、エレクトロルミネッセンス(EL)の測定を行い、PL と同様な強い発光スペクトルを観測したが、室温においては、発光が PL および EL についても殆ど観測されなかった。しかし、Ge ナドットを積層したナドット超格子から、室温において $1.5\ \mu\text{m}$ の波長領域においてピークを持つ、大きな強度の EL を観測することができた。

・ GeSn ナドット構造

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の混晶は、Sn の割合 x の増加により L 点における伝導帯の極小値に比較して、 Γ 点におけるそれが優先的に小さくなり、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 $x\sim 0.15$ 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。極薄 Si 酸化膜の方法を用いて多数のサイズの異なる $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ ナドットを作製し、走査トンネル分光法(STS)によりバンドギャップを測定した。この結果、明瞭な量子閉じ込め効果を観測し、直径が 10nm 程度のときにバンドギャップが 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 スペクトルを観測することができた。

・ 鉄シリサイドナドット構造

鉄シリサイドは異なった結晶構造を持つ複数の物質相が存在する。この中の一つの物質相である β -FeSi₂は、それ自体では間接遷移型半導体であるが、Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長すると、格子歪により直接遷移型の半導体に変化すると予測されている物質である。ナドットにおいては、体積が小さく不整合転位を形成せずに歪が保持されるため、 β -FeSi₂の作製を目標とした。Si ナドットを形成した後、Feを蒸着して β -FeSi₂ ナドットを作製する方法や、SiとFeを同時蒸着して作製する方法などを検討した。同時蒸着法が本ナドットを作製する方法として優れていること、さらに本ナドットをアニールすると表面が平らな結晶性の良い β -FeSi₂ ナノアイランドが形成されることを見出した。また、これらのナノ構造を Si 薄膜中に埋め込み PL により発光特性を評価した。

(2) ナドット人工配列構造の形成

我々は、極薄 Si 酸化膜上の Ge ナドットは、電子線を照射した状態で、STM 探針により除去可能であることを既に見出していた。本研究では、電子線の照射することなく、極薄 SiGe 酸化膜上に形成した Ge ナドットを、最適なトンネル電流と電圧を選択することにより、除去や付着などの操作できることを見出した。この手法により、注目したナドット周辺のナドットを全て除去して、孤立ナドットを形成し、この電子状態変化を STS により測定した。この結果、除去前後でナドットの電子状態に変化はなく、個々のナドットは超高密度状態においても電子状態的には孤立していることが明らかとなった。

(3) 個々のナドットの電子・光物性の評価

・ STM 光吸収分光 (PAS) 法の開発

STM を用いて半導体試料の近赤外領域の光吸収スペクトルを、極めて高いエネルギー分解能 (0.01eV) と空間分解能 (数 nm) をもって測定することのできる複数の方式の顕微分光技術を開発した。局所的な電子構造を顕微測定できる点では STS と共通しているが、開発した STM-PAS 法の利点は、外部機器によって確定した光エネルギーを測定値とするため、STS における各種不確定要因 (表面バンドベンディングによるエネルギーの不確定性、探針状態による再現性の悪さなど) を完全に排除できる点である。類似した技術として、近接場走査プローブ顕微鏡があるが、STM-PAS のようなナノ分解能をもった特に光吸収スペクトルの顕微測定はこれまで例がない。本研究では、既に我々によって開発されていたロックイン (LI) 方式の STM-PMCS 法、光変調方式の STM-EFMS 法に加え、新たに FT 方式の STM-PMCS 法とバイアス変調方式の STM-EFMS 法を考案・装置化し、前者では特にナドットのように光吸収スペクトルが予測困難な試料に対し信頼性あるスペクトルを迅速に取得可能であること、また後者ではやはりナドットのように光変調では測定困難な試料にも有効であることを示した。さらに開発した手法を2種類のナドット試料に対し応用し、GeSn ではサイズ閉じ込めによる離散化準位間の光吸収遷移を、 β -FeSi₂ では間接遷移吸収端の観測に成功した。

・ STM-カソードルミネッセンス (CL) 法と STM-エレクトロルミネッセンス (EL) 法の開発

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-CL 法の開発を実施した。本方法では、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て照射領域の光物性を評価する。照射電子線の電流値は、通常の STM のトンネル電流に比較して2桁大きいため、既に開発されている STM 発光分光法に比較して、2桁程度大きい検出感度が期待できる。本研究では、STM-CL と同時に PL も行える装置を開発し、探針電圧に変調電圧を重畳させてロックイン検出を行うことにより、さらなる高感度検出を可能とした。本方法を GaAs (110) 表面に応用することにより、位置に依存した発光スペクトルの観測や、特定の発光波長を用いたフォトンマッピングである顕微鏡像の取得に成功した。STM-EL 法に関しては、開発を継続中である。

(4) ナドット間の伝導特性の評価

マイクロ4端子法や4探針 STM 法によりマイクロ・ナノスケール領域の電気伝導特性を評価する方法を進展させ、ナドット間の伝導特性の評価を実施した。伝導特性の評価は、キャリアーを効

率良く再結合させ、EL 発光効率を向上させる上で重要な情報を与える。マイクロ4端子法により、Ge ナノドット間の電気伝導度の温度依存性を調べた結果、Si 基板と接しているエピタキシャルナノドットにおいては、Ge ナノドットと Si 基板の間で電子とホールのやり取りが起こり、これらのキャリアによる伝導が伝導特性を支配していることが明らかとなった。さらに、4探針 STM 法により、探針間の距離を変化させた伝導度の測定から、エピタキシャルナノドット間の伝導特性は3次元的であり、Si 基板と極薄 SiO₂により分離している非エピタキシャルナノドットにおいては、伝導特性はドット間のみで電流が流れる2次元的であることが分かった。

(5)ナノドットの結晶構造観察

ナノドットやナノドットを埋め込む薄膜の結晶性や結晶欠陥は、キャリアの再結合による発光機構に大きな影響を与える。本研究では、投射型の透過電子顕微鏡(TEM)や走査型の TEM (STEM)を開発・利用することにより、ナノドットの結晶構造と発光特性の関連を調べた。Ge ナノドットに関しては、成長後は Si 薄膜中において安定に存在すること、発光効率の大きい高温アニール試料においては、Ge ナノドット構造が崩れ薄膜構造に変化することが分かった。GeSn ナノドットでは、一様な混晶化が起こり格子歪が緩和していること、鉄シリサイドナノドットでは、界面に格子不整合転位を形成することなく歪んでおり、直接遷移化の可能性があることが分かった。また、球面収差を補正した 0.1nm の像分解能を持つ STEM を開発し、エネルギー損失分光法や特性 X 線分光法により、Si 薄膜中の Ge ナノドットの組成分布を 1nm の分解能で明らかにできた。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

研究開始時に設定した目標は、(1)ナノドット超格子形成、(2)ナノドット人工配列構造形成、(3)ナノドット光・電子物性評価、(4)ナノドット間のキャリアの伝導特性評価、(5)ナノドットの結晶構造と電子状態計測、である。

(1)は市川グループの研究テーマである。ここでは、Ge、SiGe ナノドットや鉄シリサイドナノドットの積層構造である超格子構造を作製し、高い発光効率を実現することを目標とした。本研究では計画に従ってこれらのナノドット超格子を作製し、発光特性を評価した。さらに、この研究過程で、高い発光効率を示すと期待される GeSn や GaSb ナノドットの作製も新たな研究目標とした。

(2)も市川グループの研究テーマである。人工配列構造を作製する技術として、Ge ナノドットの STM 探針による操作技術開発を行った。しかし、人工的な配列による顕著な電子状態変化が観測されなかったため、途中で研究を一時中断した。

(3)は前田グループと市川グループの研究テーマであり、個々のナノドットの電子・光物性を明らかにすることを目標とした。前田グループでは、STM を用いた光吸収分光法を高度化し、ナノドットの電子状態の評価を行うことを目標とした。ここでは、新たにフーリエ分光手法を本手法に導入することによって、短時間での電子状態の精密測定を可能とした。市川グループでは、計画に従って、STM-CL 法と STM-EL 法の研究開発を実施し、STM-CL 法の開発を完了した。

(4)は長谷川グループの研究テーマである。ここでは、ナノドット間の電気伝導特性を評価することを目標とした。計画に従ってマイクロ4端子法によるナノドット間の伝導特性評価を実施した。さらに、金属被服したカーボンナノチューブ探針を用いた4探針 STM 法の開発を行い、数十ナノメートル領域の伝導特性評価を可能とした。

(5)は田中グループの研究テーマである。ここでは、高分解能透過電子顕微鏡を用いてナノドットの結晶構造と発光特性の関連を明確にすることを目標とした。計画に従って、既存の TEM によるナノドットの結晶構造観察を行うとともに、0.1nm の像分解能を持つ球面収差補正した超高分解能 STEM の開発を行い、1nm の分解能でナノドットの組成分析を可能とした。

(2)実施体制

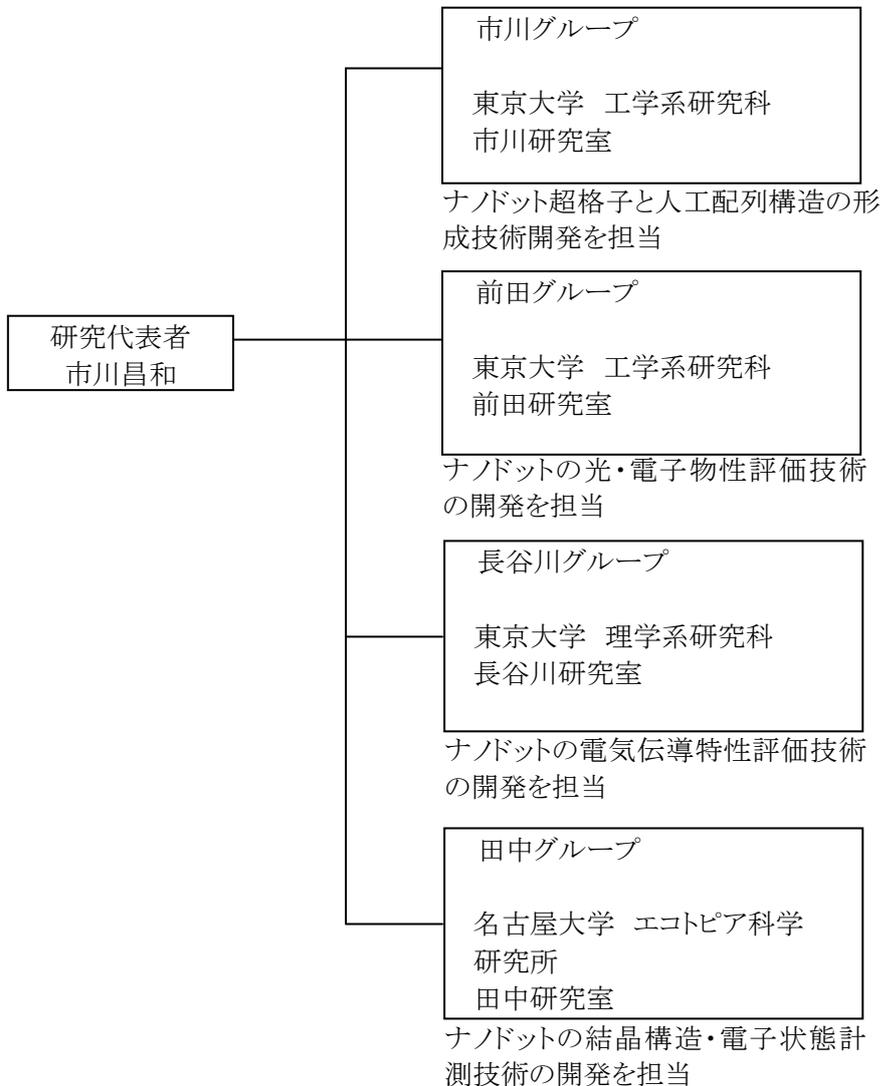


図1 市川研究チームの構成

3 研究実施内容及び成果

3.1 ナノドット構造の形成と発光特性の評価(東京大学 市川グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

• Ge ナノドット構造

我々は、Si 表面に 1nm 以下の厚さを持つ極薄 Si 酸化膜(SiO₂)を形成し、この表面に Ge や Si を蒸着すると、大きさが 5nm 程度で面密度が 10¹²cm⁻² 以上の球状のナノドットが成長することを見出した。図2(a), (b)は 0.3nm 厚さの SiO₂ 膜を形成した Si(111)基板表面に、2.5 原子層の厚さの Ge を基板温度 500°C で蒸着したときの走査トンネル顕微鏡(STM)像と反射高速電子回折(RHEED)図形である。(a)の STM 像から 5nm のサイズで、面密度が 2×10¹²cm⁻² 程度の球状の Ge ナノドットが成長していることが分かる。また、(b)の RHEED 図形から、Si 基板とエピタキシャル関係を持つ単結晶 Ge ナノドットが成長していることが分かる。

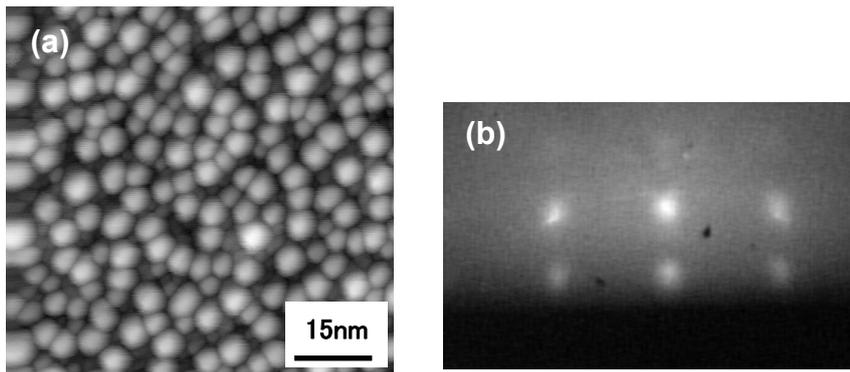


図2 (a) GeナドットのSTM像、(b) RHEED図形

一方、基板温度が400°C以下で蒸着した場合、Si基板の結晶方位と無関係な結晶方位を持つ、非エピタキシャルナドットが成長することが観察されている。この現象は、極薄Si酸化膜にボイド(孔)が形成され、GeナドットがSi基板と接する場合エピタキシャルナドットが成長し、ボイドが形成されず極薄Si酸化膜によりナドットがSi基板と分離されている場合、非エピタキシャルナドットが成長することに起因する。

このナドット形成技術を用いて、極薄Si酸化膜を形成したSi(001)表面にGeナドットを作製し、さらにSi薄膜に埋め込む構造を様々な条件で作成した。この作製過程において、Geナドット間に残っている極薄Si酸化膜が、Si薄膜の成長を阻害して超格子全体の結晶性を劣化させ、発光強度が低下することが分かった。この問題を解決するため、Geを高温で少量蒸着して残っている極薄Si酸化膜を分解する方法を開発した。このようにしてSi

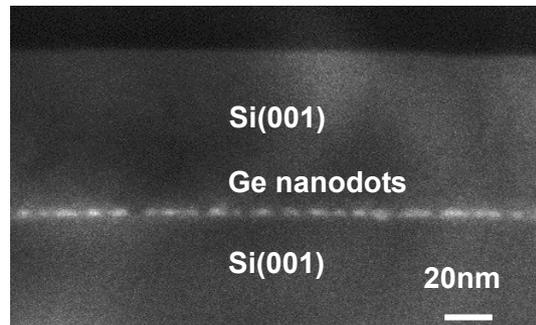


図3 Si薄膜中のGeナドットのSTEM像

薄膜に埋め込んだGeナドット構造断面の走査透過電子顕微鏡(STEM)像を、図3に示す。STEMにおいては、散乱電子により顕微鏡像を形成する。このため、Siより原子番号の大きいGeによる散乱強度が大きく、Geナドットが明るく表示される。Geナドット構造がSi薄膜中に保存されていることが分かる。

このような試料から、光通信で使用される(0.8eV、波長; ~1.5μm)付近にピークを持つフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを観測した。さらに、この試料を700°C~900°Cの温度で30分間アニールすることにより、強度が1桁以上増加し、強い発光を観測することができた(図4)。これは、アニールによりSi層の結晶性が向上し、非発光準位が大幅に減少したためと考えられる。この発光強度は、従来の形成法であるStranski-Krastanov成長で形成するGeアイランドからの発光強度より約1桁大きく、今後の展開が期待できる結果である。

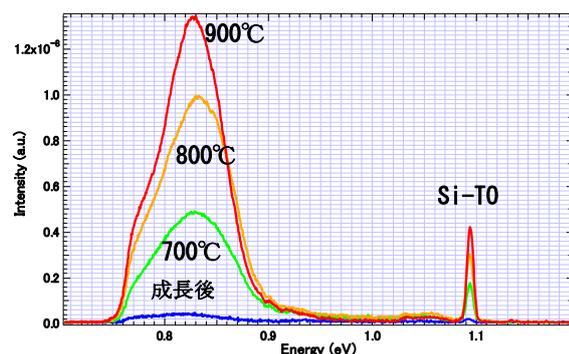


図4 PL強度のアニール温度依存性

このような試料からの PL 強度の試料温度依存性を、図5に示す。試料温度が増加するにつれ強度が減少して室温(~300K)では PL 強度がほとんど観測されていない。同じ試料の両端に電極を作成し、5V程度の電圧を印加して電流を注入したときのエレクトロルミネッセンス(EL)スペクトルを、図6に示す。PL スペクトルと同様に 0.8eV 付近にピークを持つスペクトルが得られている。(a)は試料温度依存性、(b)は4KにおけるEL強度の注入電流依存性を示す。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、PLと同様に室温ではEL強度がほとんど観測されていない。

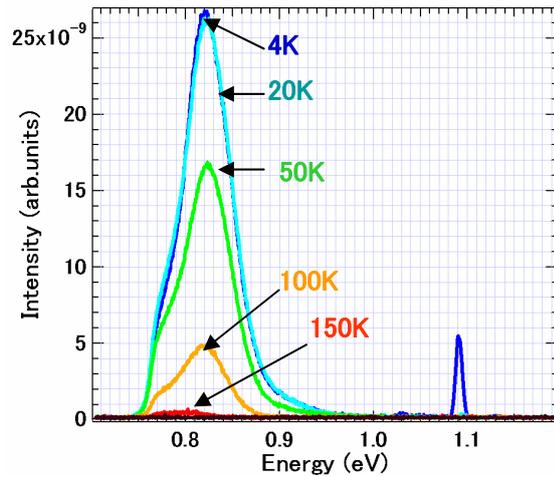


図5 PL強度の試料温度依存性

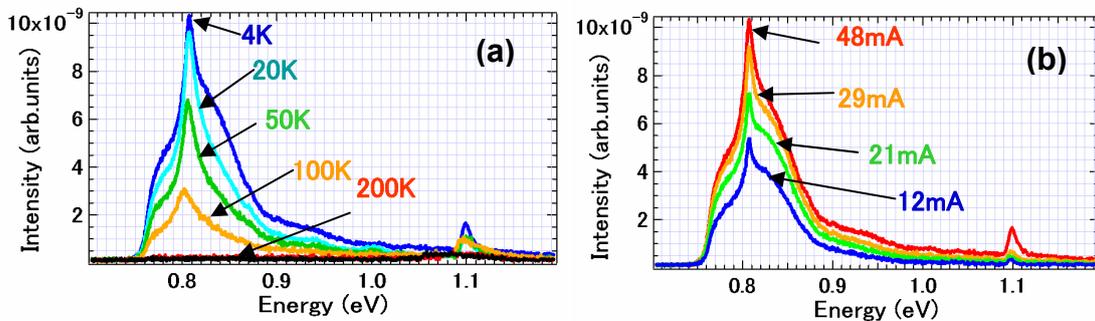


図6 EL強度の(a) 試料温度依存性、(b)試料電流依存性

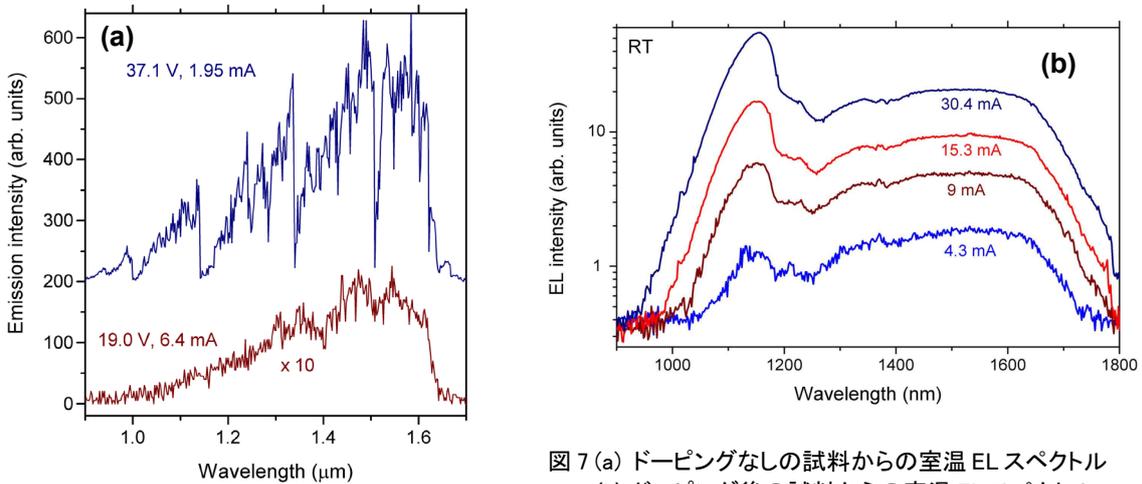


図7 (a) ドーピングなしの試料からの室温 EL スペクトル
(b) ドーピング後の試料からの室温 EL スペクトル

高温アニール後に Ge ナノドット構造は薄膜構造に変化することが、STEM 観察により明らかとなっている。また、発光スペクトルのピーク位置は、ナノドットの寸法依存性が観察されなかった。これらの結果から、図4~6に示した発光は、Ge, Si と酸素からなるナノ複合体にトラップされたキャリアの擬似直接遷移的な再結合によるものと考えられる。

上記の1層の Ge ナノドット構造では、室温において発光が殆ど観察されなかったが、Ge ナノドットの多層化した超格子構造において、室温発光の観測に成功した。5層の Ge ナノドットを Si 薄膜中に形成した超格子構造を作製した。この試料を 900°C-30 分アニールした後、両面に金

属電極を形成し、EL を室温において観測した結果を図7に示す。ドーピングしていない試料においては、電圧が 25V を超えると急激に EL 強度が増加し37V 付近で2桁程度大きくなった。(a) はそのときの EL スペクトルである。1.5 μm 付近にピークを持つ強度の大きい発光スペクトルが得られているが、発光強度が不安定である。この不安定性の機構は明確ではないが、高い電圧により加速したホットキャリアーによる電子と正孔のカスケード的な発生と、それに続く電子と正孔の再結合により、発光が室温において観測されたと考えられる。

発光強度の安定性向上と駆動電圧の低減を目的として、試料に燐(P)イオンを打ち込み500 $^{\circ}\text{C}$ -3 分アニールして P-N ダイオード構造を形成した。このときの、室温 EL スペクトルを図7(b)に示す。1.5 μm 付近に非常にブロードなピークを持つ安定な発光が、5V 程度の試料電圧で観測された。さらなる最適条件の探索により、さらなる発光強度の増大を試みている。

• GeSn ナノドット構造

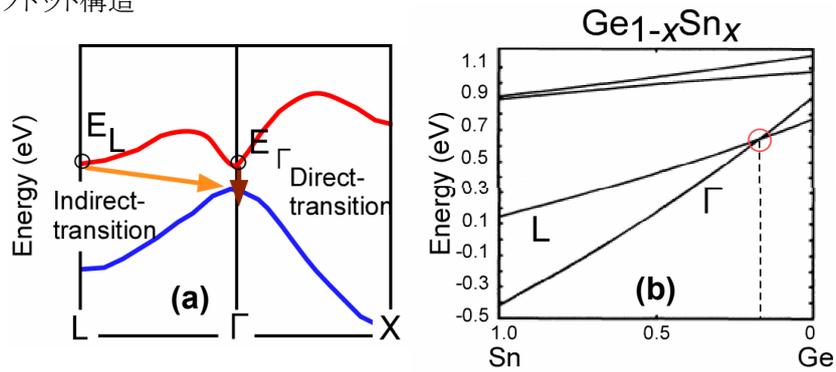


図 8 (a)バンド構造の模式図、(b) バンドギャップの Sn 混晶比依存性

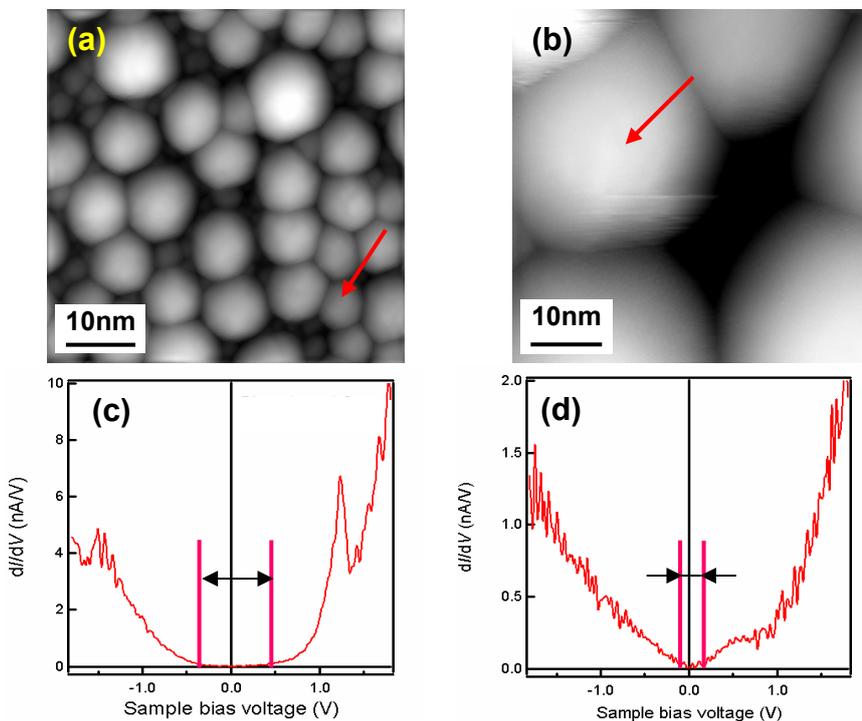


図 9 GeSn ナノドットの STM 像(a) 4 原子層成長、(b) 24 原子層成長、(c) (a) の STM 像の矢印のナノドットにおける STS スペクトル、(d) (b) の矢印のナノドットにおける STS スペクトル

図 8(a)に示すように、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の混晶は、Sn の割合 x の増加により L 点における伝導帯の極

小値に比較して、 Γ 点におけるそれが優先的に小さくなり、直接遷移型半導体となる可能性を持つ半導体である。しかし、(b)に示すように直接遷移型となる 0.15 以上の 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。この問題を解決するため、ナノドットにおけるキャリアの量子閉じ込め効果を利用して、バンドギャップを 0.8 eV に制御することを目標とした。GeSn の格子定数は Si のそれに比較して5%以上と大きく、格子歪のために結晶性の良い薄膜を成長することが困難である。一方、ナノドットでは歪が緩和され、結晶性の良いナノドットが成長すると考えられる。また、Ge 中の Sn の固溶度は1%以下であり、Sn が表面偏析を起こすことなく一様な混晶を形成するためには、200°C以下の低温成長を行う必要がある。この低温成長は、結晶性の低下につながるが、ナノドットは寸法が小さく結晶成長が容易であり、結晶性の向上が期待できる。

Si(111)表面に極薄酸化膜を形成した後、Ge を 650°Cで蒸着してナノドットの成長核を形成した。この後、200°Cで Ge と Sn を所定の組成比(0.85 : 0.15)で同時蒸着を行い、GeSn ナノドットを形成した。この成長条件で4原子層の GeSn を蒸着した試料表面の STM 像を、図9(a)に示す。10nm 以下の大きさを持つ GeSn ナノドットが形成されている。本試料の断面 TEM による格子像と、光電子分光法による組成・電子状態の観測から、Ge と Sn は一様に混晶化し、基板 Si との格子定数の違いに起因する格子歪も緩和して、Si 基板上にエピタキシャル成長していることが分かった。

図9に、大きさを変えたときの GeSn ナノドットの STM 像と、単一のナノドットの走査トンネル分光(STS)スペクトルを示す。微分コンダクタンス(dI/dV)は近似的に電子状態密度に比例するので、これが零になる試料電圧領域がバンドギャップを与える。(c)、(d)の結果から、寸法が大きくなるにつれ、バンドギャップの大きさが小さくなっていることが分かる。このようにして測定したバンドギャップのナノドット直径依存性を、図 10 に示す。測定値にばらつきはあるが、直径が減少するにつれ、バンドギャップが増大していることが分かる。この実験結果を、量子閉じ込め効果を示す理論曲線(実線)と合わせることによって、バルクのバンドギャップやキャリアの換算質量を求めたが、これらの値は、理論値と良い一致を示した。この曲線から、直径が 10nm 程度のときバンドギャップが 0.8eV 程度になることが分かった。

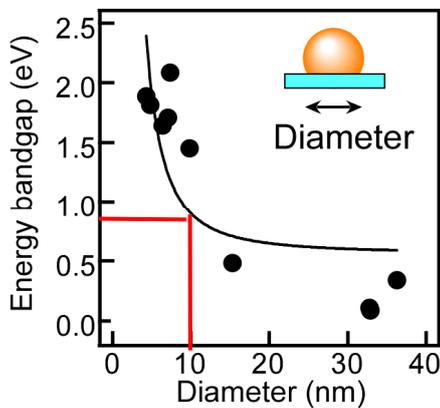


図 10 GeSn ナノドットのバンドギャップの寸法依存性

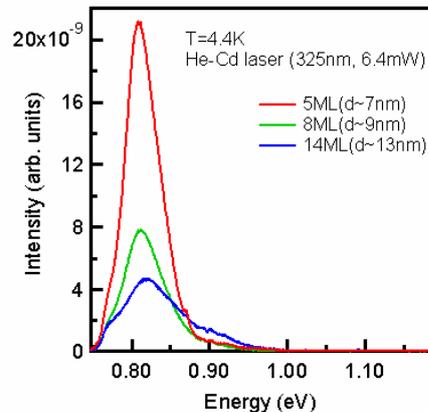


図 11 Si 薄膜中に埋め込んだ GeSn ナノドットからの PL スペクトル

GeSn ナノドットの発光特性を調べるために、上記の条件で 10nm サイズ付近の GeSn ナノドットを Si(001)基板上に形成し、この上にさらに 60nm 厚さの Si 薄膜を成長した。この試料の PL 測定結果を図 11 に示す。アニールせず成長後においても 0.8eV のエネルギー領域にピークを持つ強度の大きい発光が観測された。本結果は、今後の発展が期待できるものであるが、発光ピークのサイズ依存性が明瞭には観測されておらず、この発光が GeSn ナノドットからのものであることを確認するさらなる実験が必要である。

• 鉄シリサイドナドット構造

鉄シリサイドには異なった結晶構造を持つ複数の相が存在する。この中の一つである β -FeSi₂ は、それ自体では間接遷移型半導体であるが、Si 基板の上にヘテロエピタキシャル成長させると、格子定数の違いから発生する歪により、直接遷移型の半導体になると予想されている物質である。ナドットにおいては、体積が小さいため不整合転位を形成することなく歪が保持され、直接遷移型になり易いため、 β -FeSi₂ ナドットに注目した。

Si(111)基板表面に極薄 Si 酸化膜を形成し、この表面に Si を蒸着して大きさが 5nm で面密度が 10^{12} cm⁻² 程度の Si ナドットを作成した。その後、この表面に様々な条件で Fe を蒸着し、鉄シリサイドのナドットを作成した。適切な基板温度と Fe の蒸着速度を見出し、目的とする β -FeSi₂ ナドットを形成することができた。しかし、Si ナドット上への Fe の蒸着過程で、アニール効果によりドット形状が崩れるなどの問題があった。そこで、Fe と Si を化学量論に従う比率 (Fe:Si=1:2) で同時蒸着することによって、超高密度の β -FeSi₂ ナドットを形成することを行った。

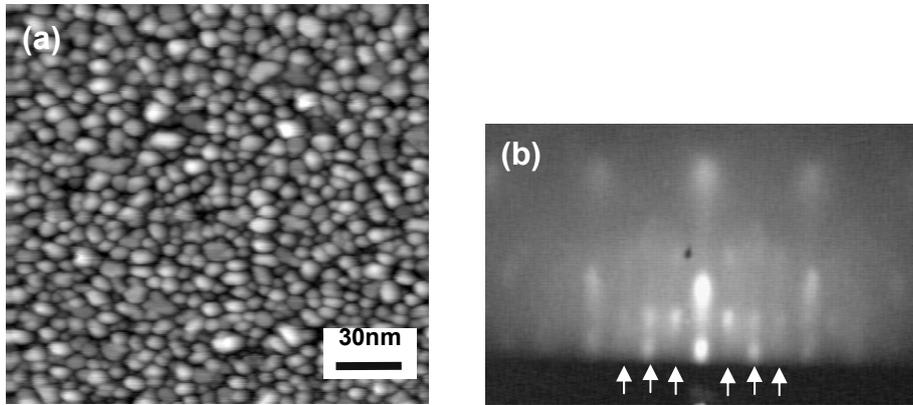


図 12 (a) β -FeSi₂ ナドット試料の STM 像、(b) RHEED 図形

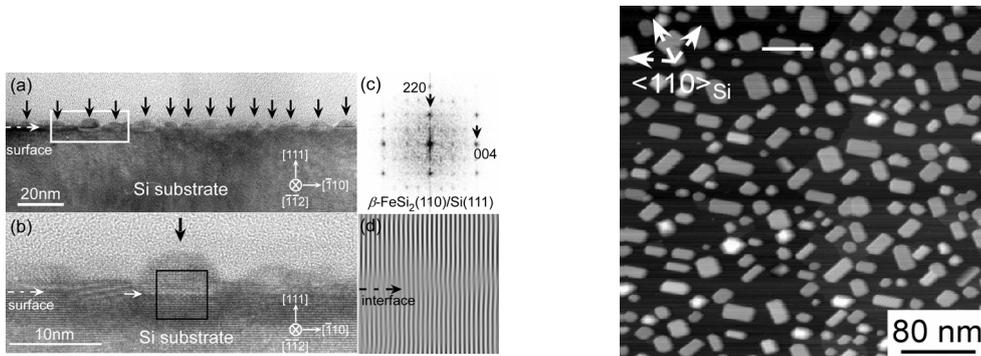


図 13 β -FeSi₂ ナドット試料の(a), (b) 断面 TEM 像 (c) FFT 図形、(d) 逆 FFT 像

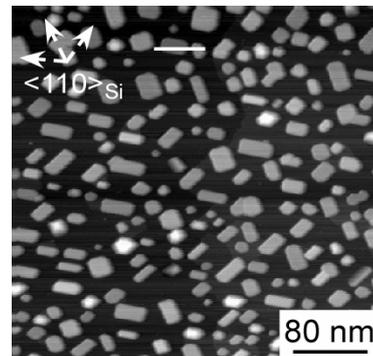


図 14 アニール後の β -FeSi₂ ナドット試料の STM 像

図 12 に同時蒸着法により作成した β -FeSi₂ ナドットの STM 像(a)と RHEED 図形(b)を示す。RHEED 図形には矢印で示す位置にスポットが観察され、ナドットの結晶構造が β -FeSi₂ であることが分かる。図 13 に、本試料断面の透過電子顕微鏡(TEM)像(a)、その高倍率像(b)、四角で囲まれた場所の格子像の高速フーリエ変換(FFT)図形(c)と、この図形の逆 FFT 像(d)を示す。逆 FFT 像から、Si 基板界面において格子定数の違いから発生する不整合転位はなく、ナドットに歪が存在することが分かる。また、この試料上に Si 薄膜を成長し、Si 薄膜をスペーサー層とした 3 層の β -FeSi₂ ナドットの超格子を作成し、PL 測定を行った。0.8eV~0.9eV の範囲にピークを持つ PL スペクトルを観測したが、この付近に Si の欠陥によるピークもあり、今後の確認実験

が必要である。

また、本ナノドット試料を高温(600°C~700°C)でアニールすると、図 14 に示すように、上面が平坦なフラットアイランドが形成された。RHEED 図形からフラットアイランドは結晶性の良い β -FeSi₂ 構造を持つことが分かり、これを Si 薄膜中に埋め込み、PL 測定を行った。ナノドットと同様に、0.8eV~0.9eV の範囲にピークを持つ PL スペクトルを観測したが、Si の欠陥からの発光とも考えられ、今後のさらなる確認実験が必要である。

(2)研究成果の今後期待される効果

Si 薄膜中に埋め込んだ Ge ナノドット構造に関しては、低温であるが 0.8eV 付近の光通信分野で使用されている光エネルギー領域において、強度の大きい PL および EL 発光を観測した。また、Ge ナノドットを多層化した構造からは、室温において EL 発光を観測した。しかし、動作電圧が数十 V と大きく、発光強度が不安定である。現在、イオン注入によりドーピングを行い、低抵抗化するなど、最適な作製条件を探索することにより、室温において低動作電圧で安定な EL 発光の実現を目指している。また、直接遷移型半導体になる可能性のある GeSn ナノドットを Si 薄膜中に埋め込むことにより、低温において 0.8eV 付近にピークを持つ PL 発光を観測した。この系に関しても最適な作製条件を探索しており、室温において EL 発光を実現したい。

鉄シリサイドナノドット構造に関しては、強度は弱いですが 0.8eV の光エネルギー領域において、PL 発光を観測している。今後は、ナノドットを埋め込む Si 薄膜などの最適な成長条件を見出し、大きな強度の PL, EL 発光の実現を目指す。

現在、Si による光導波路や光スイッチングなど、いわゆる Si フォトニクス分野の研究開発が非常に盛んになっているが、発光源としては化合物半導体の光デバイスが用いられている。もし、Si 系の材料で効率の良い発光デバイスが開発できれば、発光素子、光導波路、光スイッチングと受光素子を組み合わせることによって、Si 系の材料のみを用いて光デバイスシステムを構築できる。本研究開発は、Si フォトニクスの分野ばかりでなく、Si 光電子集積回路や ULSI における光配線技術などの分野に大きく貢献できると考えている。

3.2 ナノドット人工配列構造の形成(東京大学 市川グループ)

(1)研究実施内容及び成果

極薄 Si 酸化膜上の Ge ナノドットは、電子線を照射した状態で、STM 探針により除去可能であることを見出していた。本研究では、極薄 SiGe 酸化膜上に形成した Ge ナノドットは、最適なトンネル電流と電圧を選択することにより、操作できることを見出した。図 15 は、試料電圧 4V、トンネル電流 0.3nA の条件において、STM 探針により Ge ナノドットを除去して、「I」の文字を描いたときの STM 像である。これは、Ge と極薄 SiGe 酸化膜の結合力が、極薄 Si 酸化膜のそれより弱いと考えられる。

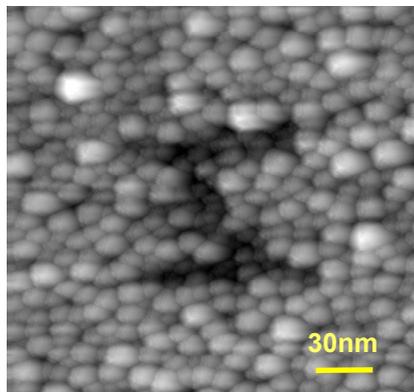


図 15 Ge ナノドットを除去した表面の STM 像

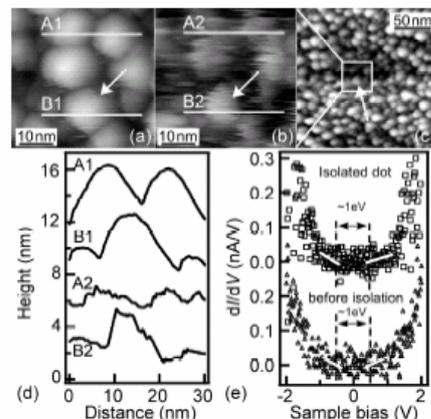


図 16 矢印で示す Ge ナノドット周辺の Ge ナノドットを除去したときの電子状態変化

この手法を用いて、注目したナドット周辺のナドットを除去することによって、孤立ナドットを形成し、この電子状態変化をSTSにより測定した(図16)。STM像(a)と(b)の矢印で示すGeナドットに注目し、このナドット周辺のナドットを除去した前後の微分コンダクタンスを、(e)に示す。除去前後でナドットの電子状態には大きな変化なく、個々のナドットは超高密度状態においても電子状態的には孤立していることが明らかとなった。

(2)研究成果の今後期待される効果

STMによりGeナドットを操作した例は今まで報告されておらず、今後の進展が期待できる結果と考えられる。しかし、ナドット間の距離が10nm程度である $10^{12}/\text{cm}^2$ の超高密度状態においても、各々のナドットは電子状態的には孤立しており、人工配列構造により新たな物性の発現があまり期待できないことが分かった。この結果に基づき、本研究テーマを一時中断した。しかし、最近になって、彌田チームとの共同研究により、新たな物性発現が期待できるナノスケールの人工周期構造を作製する研究を再開した。

3.3 個々のナドットの電子・光物性の評価(東京大学 前田グループ、市川グループ)

(1)研究実施内容及び成果

・ 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)を利用した複数の方式の顕微光吸収分光法(STM-Photoabsorption Spectroscopy = STM-PAS)の開発を行った。開発した方式を大きく2つに分けると、光変調電流分光法(Photo-modulated Current Spectroscopy = STM-PMCS)と電場変調分光法(Electric Field Modulation Spectroscopy = STM-EFMS)である。いずれも試料の光吸収を、それによって発生する表面光起電力(Surface Photo-voltage =SPV)に起因する探針電流の変化を介して検知することをその原理とするものである。これまで、GaAsのようにSPV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て顕微分光測定が可能であることを示していたが、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。本研究では、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を行った。その結果、Si基板上のナドットに対して、(1)STM-PMCS(ロックイン方式とフーリエ分光方式)、及び(2)STM-EFMS(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ナノスケールの空間分解能をもって測定する技術の開発に成功した。以下、市川グループより提供された β -FeSi₂ドット試料とGe_{0.9}Sn_{0.1}ドット試料を中心に行った研究実施内容を述べる。

(a) 測定原理とその問題点

半導体にバンドギャップ以上の光を照射すると、表面垂直に電場が存在するばあい、バンドに生成した過剰なキャリアは電場によって分離され表面光起電力(SPV)が発生する。試料表面に近接してSTM探針が存在すると、このSPVは2つのメカニズムによって探針に電流を誘起する(図17)。探針-試料間距離がトンネル領域にあるときは、探針-試料間バイアス電圧がSPVによって実効的に変化を受けるため、STMトンネル電流(一般にバイアスに依存)が変化する(トンネル電流由来信号)。また、探針-試料間距離がトンネル領域にあるか否かに関わらず、SPVが交流的に発生すると、探針-試料間の静電容量を介して探針に変位電流が誘起される(変位電流由来信号)。いずれの場合も、試料による光吸収を反映した電流が探針に流れるため、これを照射光の波長の関数として測定することによって、光吸収スペクトルを得ることができる。

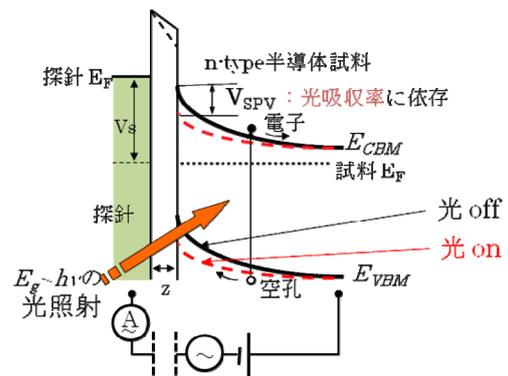


図17 STMを用いた表面光起電力の測定原理

しかし、当然のことながら、光吸収体が小さいほど信号は微弱となる。特にナノドットの場合は、ナノドット特有の問題が予測される。半導体ナノドットで興味あるのは、サイズ閉じ込め効果による電子準位の離散化であるが、離散準位間の光吸収の結果SPVが実際に発生し検出されるためには条件がある。ひとつは、SPV発生のための電荷分離であり、もうひとつはそれが十分大きいことである。もしナノドットが空間的に完全に孤立している場合は、ナノドット内で電荷分離が起こるためにはナノドットに電場がかかっている必要がある。しかし、もし仮にドットに電場がかかっている場合でも、ドットサイズが小さければ大きなSPVは発生しない。また、ナノドットが孤立している場合は、SPVはドット内でのキャリア再結合によって飽和してしまう。これに対し、ナノドットが孤立してなくて、もしドットから基板へキャリアが流出できれば、基板側で大きな電荷分離を起こすであろうし、またキャリア再結合は抑制されるであろう。しかし、本研究が対象とするサブeV帯で光吸収を起こすナノドットにおいては、基板であるSiのバンドギャップよりもドット内準位間のエネルギー差のほうが小さい。この場合は、ドットからのキャリア流出が起こるためには、なんらかの余分な励起が原理的に必要ははずである。

STM特有の問題もある。一般に測定対象の微小化とともに信号強度が小さくなるにつれ、S/N比が問題となるが、STMの場合は特に技術上の3つの困難—①光照射による探針の熱膨張、②探針のドリフトによる測定点の移動、③探針状態のゆらぎ(1/fゆらぎ)—が存在し、低S/N比の実験では深刻な問題を生じる。①は探針—試料間距離がトンネル領域にあるときに発現する。②は顕微分光という目的にとって絶対回避せねばならない。③は逐次的に波長を掃引してスペクトルを取得するような通常の分光測定方式をとった場合、波長依存性と時間依存性が重なり合い、偽スペクトルをもたらすことになる。このことは、本研究が対象とするような、ドットによって吸収波長が異なりあらかじめ測定すべき波長域を予測することが困難な試料において、特に大きな障害となる。従って、これらの諸問題を解決するような方策が必要である。

(b) 実験装置

▶ 探針状態の安定化と熱ドリフトの低減

STM探針の安定性は探針を低温に冷却すると向上することが期待されたため、本研究では超高真空低温STM(UNISOKU UMS-1200S)を導入して実験を行った。探針には主としてPtIr合金針を超高真空下加熱によって清浄化して用いた。室温に比べ、90K台では確実にノイズレベルは低下するほか、低温化は探針の熱ドリフトの低減にも資することが分かった。

▶ S/N比の向上

信号強度を増加させるためには、SPVを大きくする必要がある。当初は清浄表面で測定を行ったが、表面準位の存在しないGaAsへき開面などと異なり表面準位が存在する物質系では、一般に表面準位によるフェルミレベルピンニングにより大きなSPVが発生しない。そのため、表面を水素原子で終端した試料を用い、n-Si(111)基板で約40倍の信号強度の増大を実現した。

ノイズの低減は種々の方式の変調法を用いて実現した。図18は装置構成のブロック図である。STM-PMCSでは、従来の(a)ロックイン(LI)方式(波長掃引光を断続しながら試料に照射し、探針電流をロックイン検波)に加え、(b)フーリエ分光(FT)方式(フーリエ分光器からの多重波長光を試料に照射し、探針電流の時系列信号をフーリエ変換)を本研究で新たに開発した。後者は、主として探針状態のゆらぎによる偽スペクトルの回避を意図した方策であるが、探針の熱膨張効果の抑制にも効果がある。いっぽう、STM-EFMS((c), (d))では、分光用の波長可変光は連続光で、試料表面の電場を変調し同期検波することによってエネルギー精度の高い測定を高S/N比で実現することができる。STM-EFMSでも、従来の(c)光変調方式(波長可変連続光を重ねて断続的にレーザー光を照射し周期的にSPVを発生させ表面電場変調を実現)に加えて、より構成が簡単な(d)バイアス変調方式(探針—試料間のバイアス電圧を直接変調し、表面電場変調を実現)を新たに試みた。

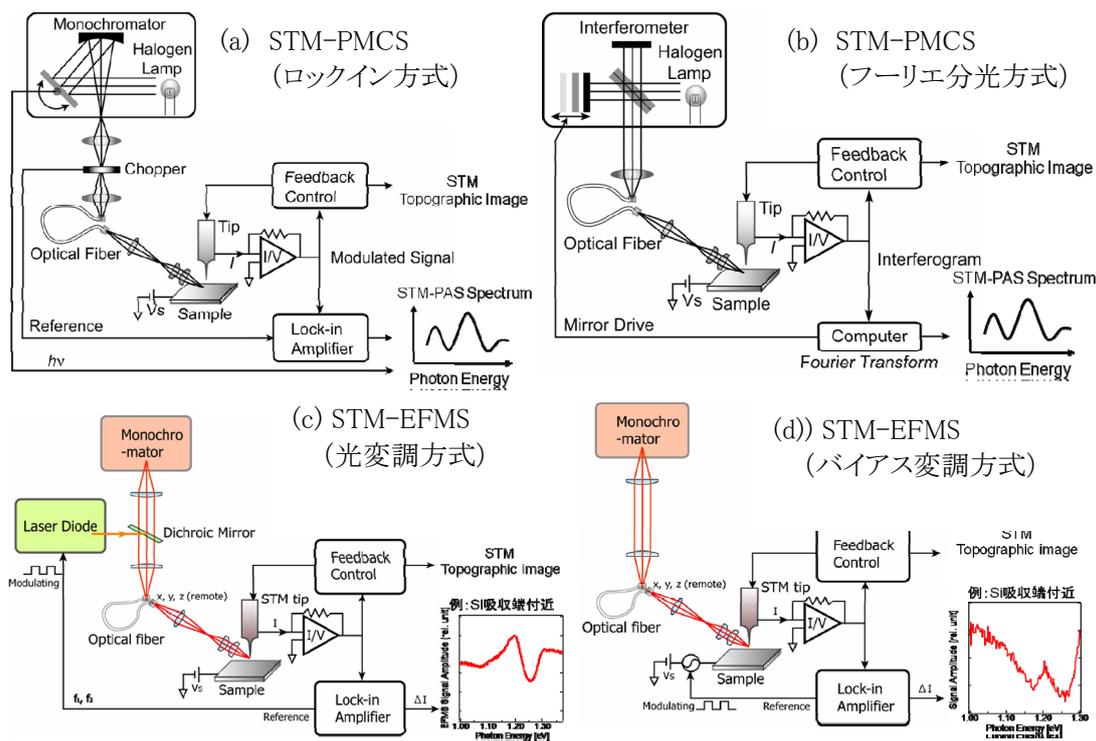


図 18 STM 光吸収分光法の装置構成

(c) 最適な実験条件の選択

前述したように、光照射によって探針に流れる電流には複数の成分がある。これらから所望の信号を抽出するためには、最適な実験条件を選ぶことが重要である。実際に問題となるのは、SPV 起源のトンネル電流由来の信号と変位電流由来の信号、そして分光学的な意味を持たない探針の熱膨張による信号で、それぞれの信号は異なる変調周波数依存性を持っている。

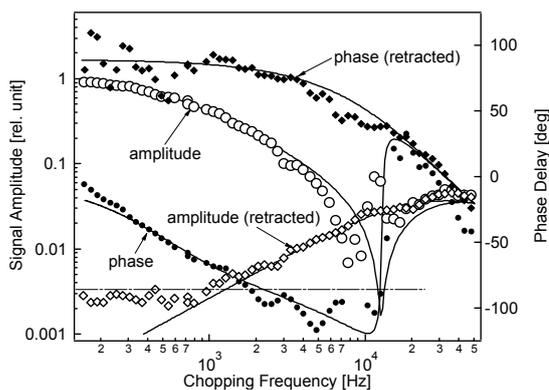


図 19 PMCS 信号の変調周波数依存性

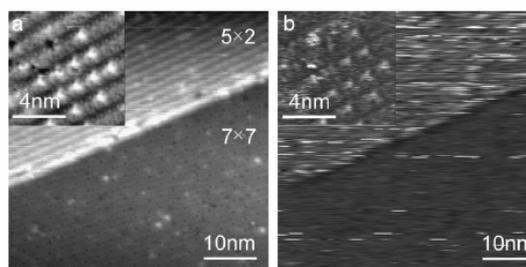


図 20 PMCS 信号の2次元マップ

まず、いかなる信号成分が存在するかを調べるため、変調電流の周波数応答を解析した。図 19 は、例として金を吸着した Si(111)面について測定された PMCS 信号の変調周波数依存性の測定結果を示す。図 20 は変調周波数 1kHz で測定された PMCS 信号の2次元マップである。この例では、比較的高い変調周波数 1kHz でも探針の熱膨張信号成分が大きいために、PMCS 像のコントラストは、主として探針—試料間距離の変調によって検知される仕事関数の違いによるものである。このように変調同期信号が探針の熱膨張に起因する状況では、波長を

変えても分光学的情報は得られない。

原理的に、熱膨張による信号は、探針—試料間距離をトンネル領域より遠ざければ除くことができる。実際、探針を retract すると、図 19 のように変位電流に特徴的な周波数依存性を示す信号のみが観測される。探針を retract した状態での測定では、トンネル電流検知でしばしば問題となる探針状態のゆらぎによる偽スペクトルも回避できるので、S/N 比の高い PMCS スペクトルを高い信頼性をもって取得には有利である。

FT 方式では、FT 干渉計で変調周波数の異なる多波長の光を生成しこれらを同時照射するため、所望の信号を得るためには、変調周波数を決定する干渉計ミラー速度の選定が重要である。図 21 は Si の吸収端付近の PMCS スペクトルを種々のミラー速度で測定した結果である。このケースでは、信号が変位電流由来であるため、電流プリアンプの帯域が許す限りミラー速度を上げるほうが信号強度は大きくなる。

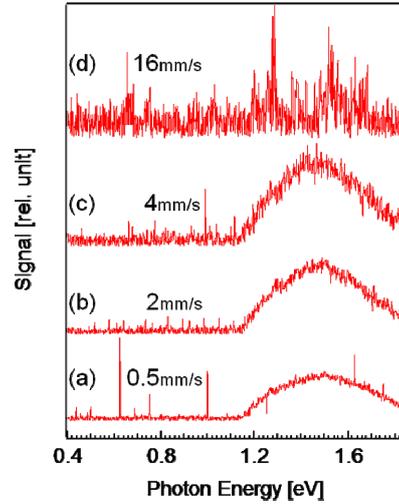


図 21 PMCS スペクトルのミラー速度依存性

(d) GeSn ナドットに対する STM-PMCS 測定

表面に極薄酸化膜を形成した Si(111)-(7×7)基板上に、Ge と Sn を同時蒸着して公称組成比 9:1 の GeSn ナドットを成長させ、その表面を原子状水素で終端した試料を用い、STM-PMCS 測定を 96-98K で行った。

図 22 は、Si 基板が露出している場所に探針を固定し、LI 方式(青)と FT 方式(赤)で測定した PMCS スペクトルである。LI 方式で測定したスペクトルは、回折格子分光器からの高次光をカットするフィルターのせいで 1.3eV 以上で信号が低下しているが、このことを除けば、間接遷移吸収端付近のスペクトルは、期待通り両方式でほとんど一致している。FT 方式での測定時間は、測定波長域が 2 倍以上あるにも関わらず LI 方式の 1/6 と大幅に短縮できた。

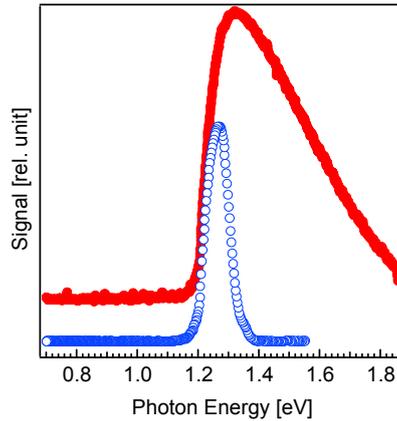


図 22 Si 基板から LI 方式と FT 方式により測定した STM-PMCS スペクトル

探針を図 23(a)のような種々のサイズの GeSn ドットの上に固定して FT 方式で測定した STM-PMCS スペクトルを図 23(b)に示す。離散準位間の遷移に対応していると考えられピーク状シグナルが、0.6eV 付近に観測される。STM のトポグラフィ像で測定したドットの直径が小さくなるにつれ、シグナルは図 23(c)に示すようにブルーシフトしていることが明らかになった。同じ組成の GeSn ナドットの HOMO と LUMO 準位を STS(走査トンネル分光法)で測定した結果(図 10 参照)から求めた HOMO-LUMO ギャップの値のばらつきにくらべ、本方法によるエネルギー測定値のばらつきは小さい。

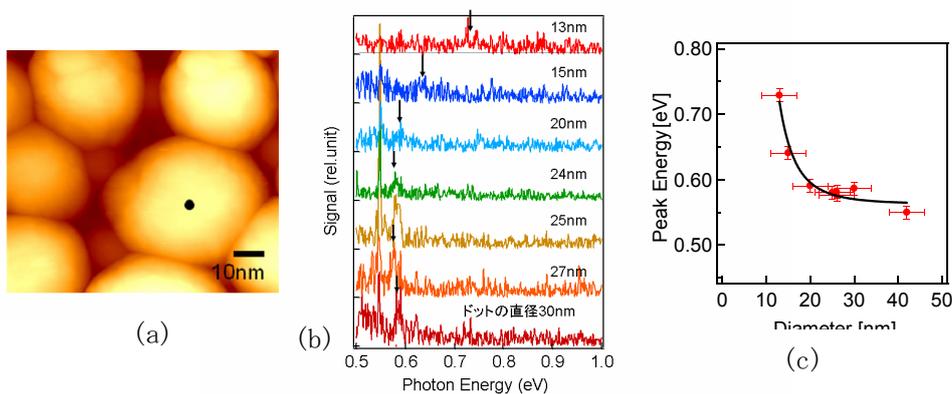


図 23 GeSn ナノドットからの FT 方式を用いた STM-PMCS 測定結果

(e) β -FeSi₂ ナノドットに対する STM-EFMS 測定

極薄酸化膜を形成しない清浄な Si(111)-(7×7)基板上に、Si と Fe を同時蒸着して比較的扁平な β -FeSi₂ ナノドットをエピタキシャル成長させ、表面を原子状水素で終端した試料を用いた。

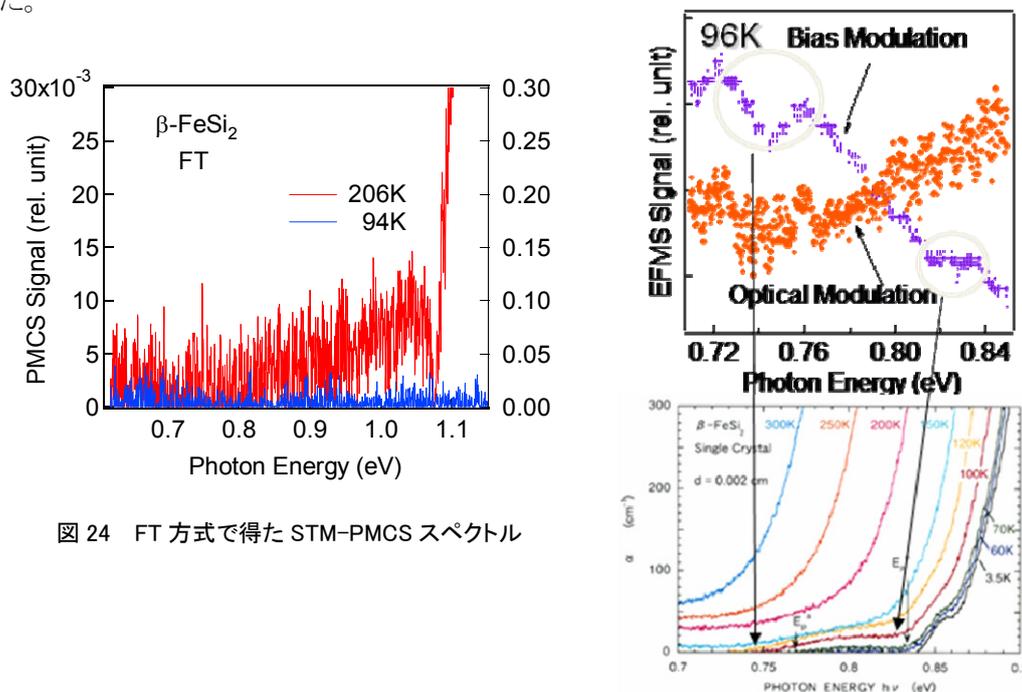


図 24 FT 方式で得た STM-PMCS スペクトル

図 25 光変調とバイアス変調による測定した STM-EFMS スペクトル

STM-PMCS スペクトルを FT 方式で測定すると、GeSn ナノドットでは図 23(b)に示すようなピーク状のシグナルが観測されるのに対し、 β -FeSi₂ ドットでは図 24 に示すように少し高温にすれば 0.8eV から吸収端的に増加するスペクトルが得られるが、90K 台の低温では明瞭なスペクトルは得られないことが分かった。この事実は GeSn では離散準位間の遷移が起こるのに対し、 β -FeSi₂ ではバンドーバンド間もしくは離散準位ーバンド間遷移となっていることを意味する。

そこで、 β -FeSi₂ 試料については、特異的バンド間遷移エネルギーを精度良く測定できる STM-EFMS 実験を行った。図 25 は光変調方式とバイアス変調方式で測定した STM-EFMS スペクトルである。図 25 には示されていないが、Si 吸収端のシグナルは光変調方式のほうがバイアス変調方式よりシグナルが大きい。しかし、ナノドットでは光変調方式よりもバイアス変調方式

のほうがシグナルが大きいことが分かる。この理由は、ナノドットの電場変調は光変調方式では起こしにくいためであると考えられる。

Si 基板上では観測されないシグナルが 0.74eV 付近と 0.83eV 付近に観測される。これらは、巨視的な光吸収測定 (H. Usono, et al. Thin Solid Films 461 (2004) 182.) で観測されているバルク β -FeSi₂ 結晶の間接吸収端 (それぞれフォノン吸収、フォノン放出) とよく一致する。 β -FeSi₂ は基板との格子不整合による歪みで直接遷移になることが言われていたが、本研究でこれまでのところ得られたこの説に対する証拠は否定的である。

(f) 空間分解能とその起源

図 26 は、 β -FeSi₂ 試料表面を STM 探針で走査して、0.74eV 付近の STM-EFMS シグナルの強度分布を二次元マップしたものである。シグナルは明らかにドットに偏在しているが、ドット内でかなり細かい構造も認められ、数 nm の空間分解能が実現していることが分かる。

図 27 は、探針を GeSn ナノドット試料上走査し、各ピクセル毎に FT 方式で STM-PMCS スペクトルを取得し、Si 由来のスペクトルの積分強度をマッピングした結果である。Si 基板が露出した場所 (トポグラフィ像でコントラストが暗い場所) に信号強度が局在していることが分かる。このときの実験条件では信号強度のほとんどは変位電流由来であるにも関わらず、空間分解能は nm オーダーに達している。

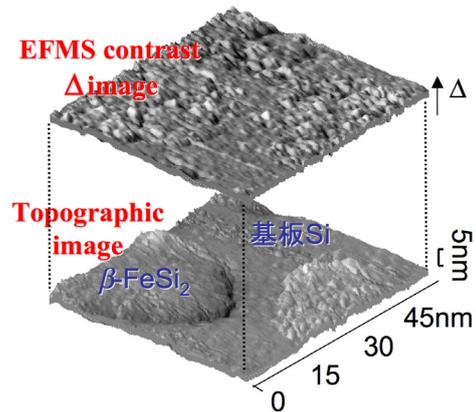


図 26 β -FeSi₂ 試料表面の EFMS シグナルマッピング

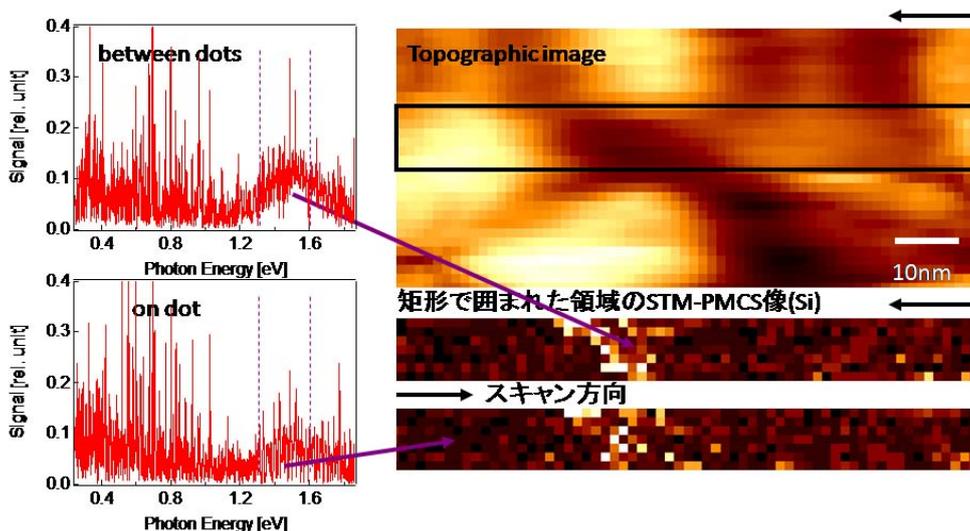


図 27 FT 方式で測定した STM-PMCS スペクトルの積分強度のマッピング像

いずれの方式の STM-PAS でも S/N 比が十分であればこのような高い空間分解能が実現する理由は、様々考えられる。図 26 の β -FeSi₂ 試料に対する STM-EFMS 像は、バイアス方式で得られたもので、探針—試料間距離はバイアス変調が可能となるトンネル領域にある。探針直

下では試料のバンドベンディングが、静的バイアス電圧により局所的に誘起されているはずである。SPV はバンドベンディングが大きいほど増大するので、探針誘起バンドベンディングが局在することで分解能が得られる可能性がある。図 27 の GeSn ナノドット試料に対する STM-PMCS 像も、探針-試料間距離はトンネル領域に保って得られたものであるので、上記のような理由で空間分解能が得られている可能性がある。しかし、別のメカニズムとして、金属微粒子で知られている光電場増強効果も考えられる。すなわち、照射光の光電場が金属微粒子と同様に金属探針先端で局所的に増強されて、探針直下の試料を局所的に照射することで高い分解能が得られるとするモデルである。しかし、コヒーレントなレーザー光でなくインコヒーレントな光でも光電場増強効果がどの程度あるのかは知られておらず、このモデルの成否は今後の課題である。

・ STM-CL 法と STM-EL 法の開発

個々のナノ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、測定試料と STM 探針間に 100~200V の電圧を印加することにより、STM 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。本装置では、試料と探針間電圧に変調電圧を印加し、ロックイン検出を行うことによって、測定感度の大幅な向上を図った。

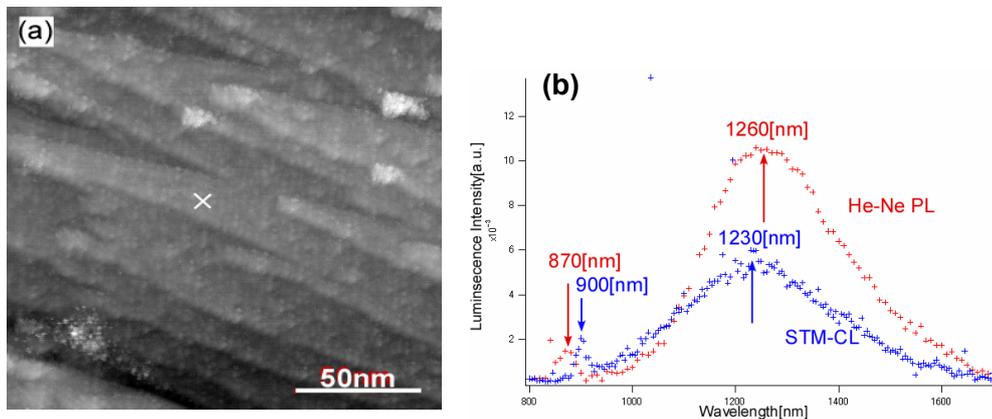


図 28 (a) GaAs(110)へき開面の STM 像と(b) X 印の位置からの STM-CL スペクトル(青)と試料全体からの PL スペクトル(赤)

図 28 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 X 印の位置(照射領域; ~30nm)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いるが、ピーク波長の位置がずれている。励起用のレーザー光のビーム径は大きく、PL では試料の大きな領域からの発光を測定しているが、STM-CL では電子線照射からの発光を測定している。このピークのずれは、発光に寄与する電子準位が試料位置に依存することを示している。また、GaAs(110)表面の表面上に電界放射電子線を照射しながら STM 探針を走査し、波長 860nm の光子強度を用いてマッピングした顕微鏡像 (STM-CL 像) を得ることができた。表面の汚染物に対応した暗い領域が明瞭に観察されており、STM-CL 法が顕微鏡としての性能を持つことを確認できた。今後は、発光効率の大きいナノドットの光物性評価に応用する予定である。

一方、STM-EL 法は、ナノドット内におけるキャリアの再結合時に発生する近接場光を、光ファイバー内臓の STM 探針で検出して、個々のナノドットの発光特性を評価する方法である。本研究では、光ファイバーを内蔵した STM スキャナーや探針ホルダーの開発を終了し、STM-EL と STM-CL が同時に動作できる装置を完成した。今後は、早急に EL スペクトルの測定を開始する予定である。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究で開発した STM-光吸収分光 (PAS) 法は、電子準位間の光遷移を検出するという点では STM-発光分光とは相補的な関係にあり、かつ装置的には同一試料に対して光吸収と発光とをその場で比較測定できるという点で、発光特性の向上といったナノドット応用の観点からの研究にも有力な観測ツールを与えるはずである。期待通り nm オーダーの空間分解能が得られることから、個々のドットの特長 (ドットのサイズ、形状、STS で測定される局所状態密度) を個別に把握しながら吸収スペクトルが測定できるので、今後、光学特性とドット内結晶欠陥との関係、高密度化に伴う隣接ドットとの相互作用の効果、などを調べる予定である。

本研究では SPV に依拠した信号を検出しているが、STM-PMCS 法は、原理的には SPV でなくとも光吸収に伴って探針電流が変化するようなメカニズム (例えば、光伝導電流、試料の光熱膨張、等々) があれば、様々な物質に適用可能であると期待される。今後は高い空間分解能を生かして、例えばカーボンナノチューブや究極的には単一分子の光吸収分光測定へと発展させることを目指している。これが実現すれば、デバイス開発のみならず、環境・バイオなど広くナノサイエンス・ナノテクノロジー研究に対して大きな波及効果を持つと考える。

また、STM-発光分光法の一つである STM-CL 法では、電界放射電子線の電流を、STM トンネル電流に比較して2桁以上大きくすることができるため、従来法に比較して検出感度を2桁以上向上できる可能性がある。ナノスケール領域の発光特性を評価する一つの方法として、本方法の今後の進展が期待できる。

3.4 ナノドット間の伝導特性の評価 (東京大学 長谷川グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

(a) Ge ナノドット内の量子化エネルギー準位の測定

さまざまなサイズの Ge ナノドット層の最高占有量子化準位 (ホール基底状態) を光電子分光法によって求め、そのフェルミ準位から測ったエネルギー位置をドットサイズに対してプロットすると図 29 となった。ドットサイズが小さくなると、最高占有量子化準位がフェルミ準位から遠ざかる。これは、調和型閉じ込めポテンシャルによってキャリア (正孔) がドット内に閉じ込められていると仮定した理論計算結果とよく一致した。これにより、実際にナノドット内では電子エネルギー状態が量子化されていることがはじめて示された。

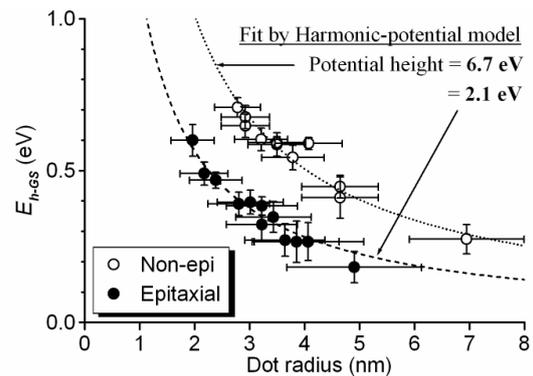


図 29 Ge ナノドットのホール準位の寸法依存性

(b) Ge ナノドットの閉じ込めポテンシャル障壁高の観測

図 29 をみると、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 ナノドットについて、ドット内の最高占有量子化準位が、ドットサイズが同じであるにもかかわらず両者で異なることが判った。実験から得られたエネルギー準位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・ドットの直下には、極薄 Si 酸化膜に直径 1 nm 程度の void 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 void に起因すると考えられる。非エピタキシャルドットには、そのような void が無い場合閉じ込めポテンシャル障壁が高いと解釈できる。この閉じ込め障壁高の違いによって、ナノドットと基板とのキャリアのやりとりの効率が非常に異なり、電気伝導特性を変えている。

(c) Ge ナノドット層の電気伝導特性の解明

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。すなわち、(1) 電気伝導度の Ge ドット・サイズ依存性、(2) 電気伝導度の温

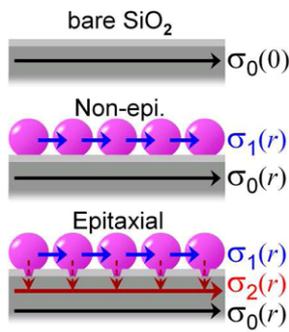


図 30 伝導パスの模式図。Ge ドットなしの場合、非エピタキシャルドットの場合、およびエピタキシャルドットの場合。

31(b)である。非エピタキシャル層の場合(上向き青△印)、データ点がばらついてはいるが、伝導度はプローブ間隔にほとんど依存しない。しかし、エピタキシャルドット層の場合(下向き▼印)、プローブ間隔が大きくなるに従って伝導度が大きくなっている。この結果は、非エピドット層では2次元的な伝導経路をとり、エピドット層では3次元的な伝導経路をとることを意味している。つまり、非エピドット層では、極薄 SiO₂ 膜によってドット層が基板から絶縁されているので、ドット層のみを通る電気伝導しかおきないが(図 30 の σ_1)、エピドット層では、ドットの直下に形成される void によって基板との間でキャリアのやりとりが可能となり、基板を通る伝導が起るため(図 30 の σ_2)、基板を通る3次元的な伝導が支配的となると解釈できる。

度依存性のドット・サイズ依存性、および、(3) 電気伝導度のプローブ間隔依存性から図 30 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トルサイズの 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生まれ、過剰の伝導度 σ_2 が生じることが分かった。

図 31 にはドット層の電気伝導度をプローブ間隔を変えながら4プローブ法で測定した結果を示した。図 31(a)に示すようなカーボンナノチューブ探針を4本用いて、プローブ間隔を 50 nm から 10 μ m の間で変化させて測定した結果が図

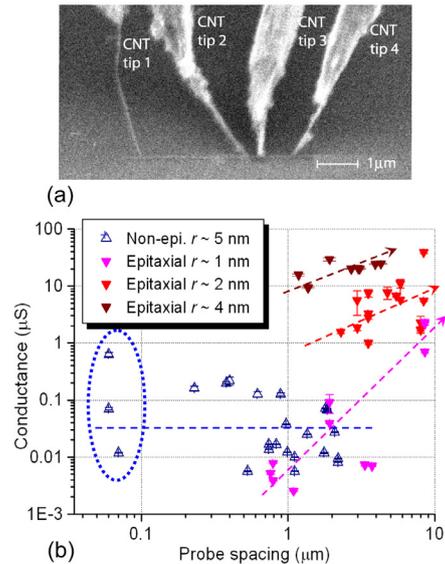
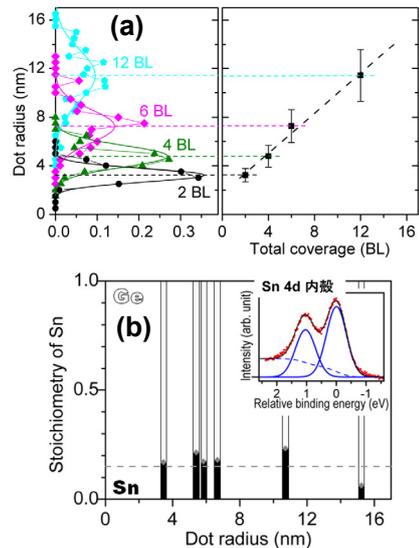


図31(a) カーボンナノチューブ探針を使った4プローブ電気伝導測定。(b) Ge ナノドット層の電気伝導度のプローブ間隔依存性

(d) Ge-Sn ナノドット層の組成およびエネルギー準位の量子化の解明

Ge-Sn 混晶ナノドットについて、その組成比や表面偏析、量子サイズ効果について調べた。組成比を Sn:Ge=0.15:0.85 に固定して、成長させたナノドットサイズが全蒸着量に対してどのように変化するか、STM像から測定した結果が図 32(a)である。各蒸着量でドットサイズに有限の分布幅があるが、おおむね蒸着量に比例してドット半径が大きくなっている。図 32(b)は、それぞれのドットサイズでの組成比を Sn-4d と Ge-3d の内殻光電子ピークの強度比から見積もった結果である。データ点のばらつきはあるが、ドットサイズに依存せずほぼ設計どおりの組成比になっている。また、図 32(b)の挿入図に示したように、Sn 4d ピークは単一ピーク成分でフィットできるため、ドット表面に過剰に Sn 原子が偏

図 32 (a) Ge-Sn 合金ナノドットの全蒸着とドット半径の関係 (Sn:Ge=0.15:0.85)。(b) 内殻光電子ピーク強度から見積もった Ge と Sn の組成比。



析していないことを意味しており、均一に混晶化したナノドットが形成されていることがわかる。この結果は、断面 TEM 観察の結果とも一致している。

また、価電子帯の光電子スペクトルを測定することにより、最高占有量子化準位の位置をそれぞれのサイズのドットについて測定した結果、図 29 と同様のドットサイズ依存性を得た。つまり、ドット内量子化準位の最高占有準位のエネルギー位置が、ドットサイズが小さくなるに従ってフェルミ準位から遠ざかった。このことからドット内のホール閉じ込めポテンシャルが調和型であるといえる。このように、Ge-Sn 混晶ナノドットも Ge ナノドットと同じように量子サイズ効果を示し、エネルギー準位が離散化されて量子ドットとなっていると言える。

(2)研究成果の今後期待される効果

本グループの研究によって、Si 結晶表面上の極薄酸化膜上に形成されるGeナノドットおよび Ge-Sn 合金ナノドットの電子状態および電気伝導特性を明らかにすることができた。電子状態は明らかに離散化され、ドットサイズに依存したエネルギー準位間隔を持つ。そのエネルギー準位は、ドット直下の酸化膜に形成されるナノメートル・スケールの void の有無によって全く異なる。つまり、キャリアのドット内への閉じ込めポテンシャル障壁高が void の存在によって下げられている。その結果、void の有無によって電気伝導特性も著しく異なる。void を持つエピタキシャル・ナノドットの場合、基板とのキャリアのやりとりが効率よく行われるが、void の無い非エピタキシャル・ナノドットでは基板から絶縁されてしまう。このような知見は、ナノドットへのキャリア注入のために適したナノドット作製条件を見出すときの指導原理となり、将来ナノドット層をキャリア注入による発光デバイス(エレクトロルミネッセンスデバイス)として用いる場合に重要な情報となる。

3.5 ナノドットの結晶構造観察(名古屋大学 田中グループ)

(1)研究実施内容及び成果

(a) β -FeSi₂ ナノドットの結晶構造解析

高分解能透過顕微鏡(HRTEM)法とフーリエスペクトル解析法により、 β -FeSi₂ ナノドットの構造および格子歪を評価した。図 33 に β -FeSi₂ ナノドット/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 ナノドットが 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。この結果により、HRTEM 法とフーリエスペクトル解析法が Si(111)基板上で形成された各々の β -FeSi₂ ナノドットの空間分布、微細構造、および格子歪みを原子レベルかつ実空間で精密に評価できる手法として初めて確立した。

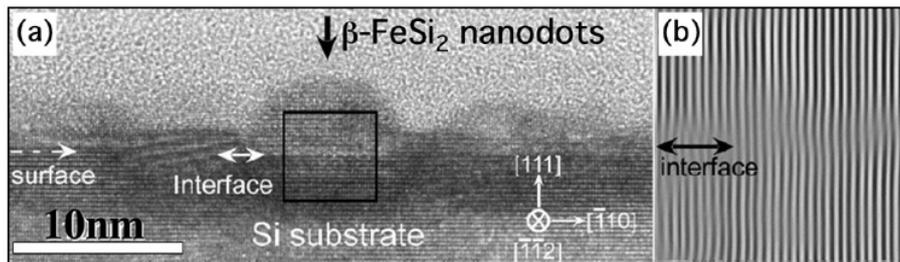


図 33 β -FeSi₂ ナノドット/Si(111)界面の(a)断面 HRTEM 像と(b)逆 FFT 像

(b)超高分解能 STEM による Ge ナノドットの結晶構造観察と組成評価

本プロジェクトにおいて名古屋大学グループの研究課題の一つは「ナノドットの結晶構造と電子状態を原子レベルで計測する新しい技術の開発」である。そのために世界ではじめて半導体量子ドットの原子構造と電子状態計測のために走査型透過電子顕微鏡(STEM)法を適用することを試みた。解析の空間分解能を0.1nmにするために我が国ではじめてSTEMの収束ビ

ーム系に最新の電子顕微鏡技術である球面収差(Cs)補正技術を取り入れた電子顕微鏡装置を作製した。その結果、電子レンズのCs補正による走査型透過電子顕微鏡(Cs補正STEM)法の高レベル化が実現した。その成果として、Cs補正HAADF STEM(high-angle dark field scanning transmission electron microscopy)と、STEM-EDXおよびSTEM-EELSを用いて、Geナノドット/極薄Si酸化膜/Si(001)を観察し、極薄Si酸化膜の存在およびGeナノドットとSi基板間の界面構造、組成を詳細に評価した。図34(a),(b)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補正DF-STEM像、およびGe-L、O-KそしてSi-K edgeのCs補正STEM EDXマッピング像と、Cs補正STEM EELSマッピング像である。また、図34(c)は、その試料のCs補正STEMである。これらの結果から、Geナノドットの形成後にも、界面近傍ではSiO₂層成分だけではなく、新たに極薄Geリッチな原子層が存在し、Ge-Si原子の相互拡散によるintermixingも十分少ないことが明らかになった。この成果は、Cs補正DF-STEM、Cs補正STEM EDXおよびEELSマッピングにより同一場所かつ同時に観察することにより、埋もれているナノドットおよび酸化膜の状態把握に非常に有効であることを示した世界で最初のデータとなった。

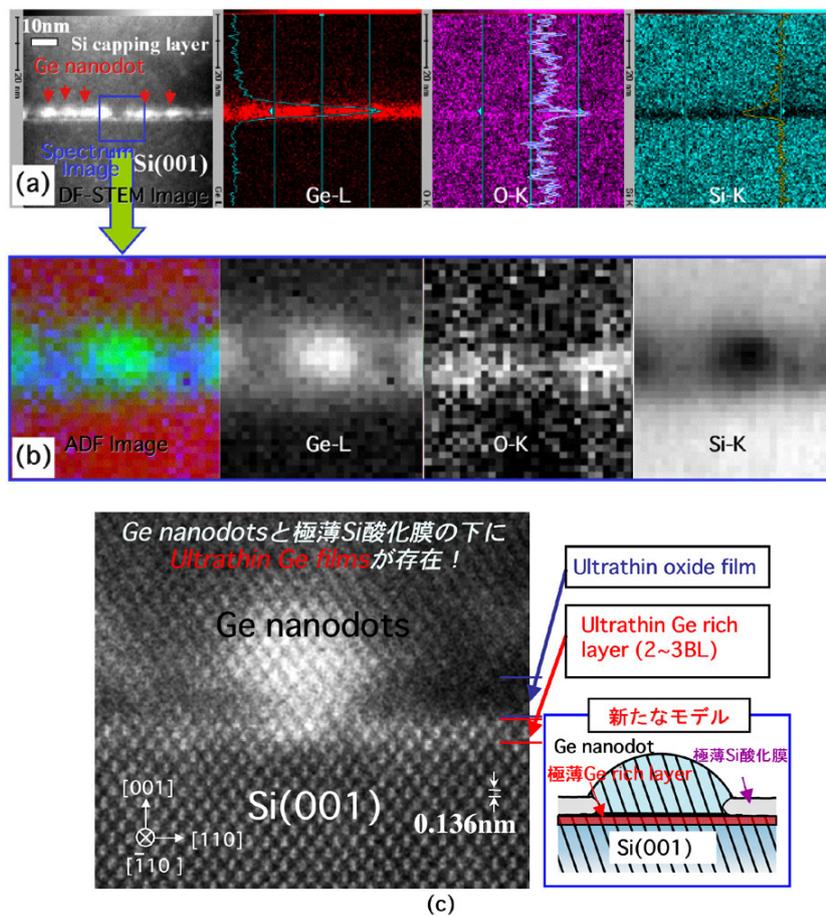


図34 Geナノドット/極薄Si酸化膜/Si(001)界面の(a)DF-STEM像とCs補正STEM EDX mapping像、(b) (a)の四角部分でのCs補正STEM-EELSマッピング像、(c) Cs補正STEMとそれに対応する構造モデル

(c) Geナノドット結晶成長のその場観察と結晶構造の超高分解能観察

市川グループではGeナノドットの試料を超高真空チャンバー内で作製し、その成長の様子を反射電子回折法(RHEED)でその場観察しているが、この方法では格子間隔の分布などの情報しか得られない。そこで田中グループでは、超高真空その場観察高分解能プロファイル電子顕微鏡法と球面収差(Cs)補正高分解能透過電子顕微鏡法を用いて、極薄Si酸化膜付きの

Si(111)基板上に Ge を蒸着し、まず Ge ナノドットの核形成、成長の諸過程を原子レベルでその場観察を世界ではじめて行い、次に形成後の Ge ナノドット、およびそれと Si 基板の界面近傍での微細構造を評価した。

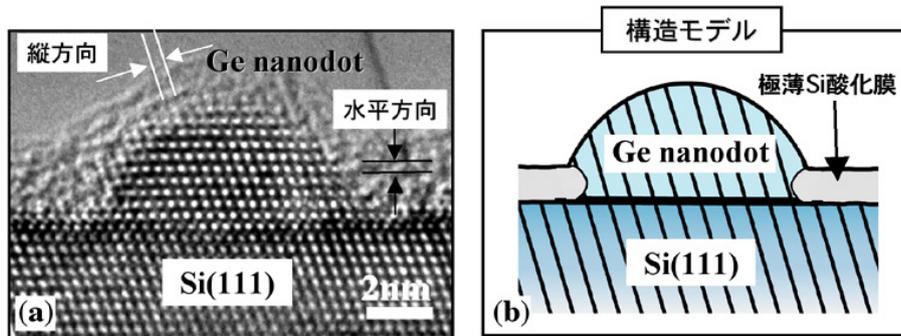


図 35 極薄 Si 酸化膜付きの Si(111)基板上に形成された(a)Ge ナノドットの Cs-corrected HRTEM 像、(b)それに対応する構造モデル

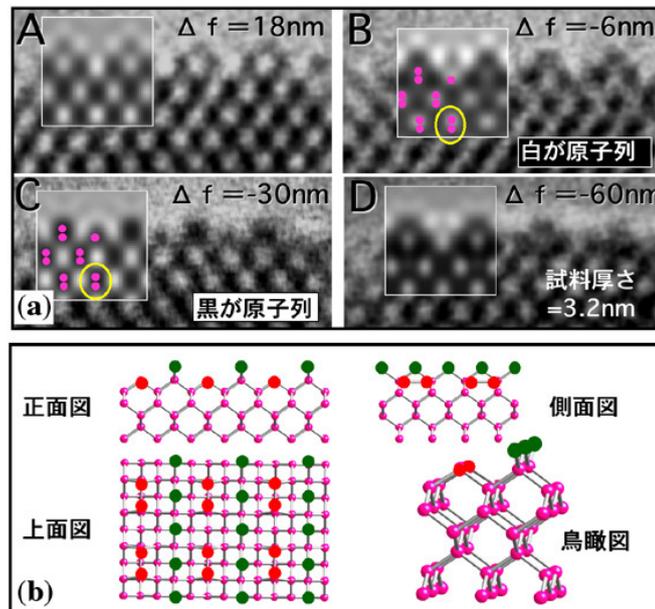


図 36 Ge (001)-(2×2)構造の(a) through-focus HRTEM 像(図中の白い四角挿入図は simulation 図)像と(b)そのモデルの模式図

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 段階の成長様式を示すことが明らかになった。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、73% (126 個中 92 個) が単結晶であることがわかった。その際、粒径 10nm 以上では転位を導入して Ge 本来の格子定数を示しており、粒径 10nm 以下では転位がなく圧縮歪みを蓄えている (図 35(a) Ge ナノドットの縦方向の{111}面格子間隔は $3.3 \pm 0.5\%$ 、水平方向の{111}面格子間隔は $3.1 \pm 0.7\%$ 、それぞれ Si に比べて伸びている) ことが明らかになった。以上の結果から、図 35(b)に示す極薄 Si 酸化膜上での Ge ナノドットの構造モデルを得ることができた。

また、成長中 (基板温度 450°C) の Ge ナノドット(001)面から、よく知られている Ge(001)-(2×1)ダイマー構造とは異なる新たな(2×2)構造を見出し、その構造モデルを決定した。図 36 に新たな(2×2)構造の through-focus HRTEM 像 (挿入図は simulation 図である) とそれに対応する

モデルの模式図を示す。この(2×2)構造の起源が Ge/Si 系における格子歪みや相互作用の影響等との関連性を調べるため、基板との相互作用が弱いアモルファスカーボン膜上でも同様な Ge ナノドットを作製して評価した。その結果、同じような(2x2)構造を観察することが出来なかった。従って、この構造は、Ge/Si 系の歪みや相互作用に強く起因する特有な表面構造であることが強く示唆された。

(2)研究成果の今後期待される効果

(a) 鉄シリサイドナノドットの結晶構造研究

高分解能 TEM 法により、Si 基板上にエピタシヤル成長した β -FeSi₂ の空間分布と微細構造などを、原子レベルかつ実空間で精密に評価できる手法を今回のプロジェクトで初めて確立することができた。また、この像にフーリエスペクトル解析法を適用することにより、この方法がナノドット中での格子歪みを実空間で精密に解析できる強力な手法であることを実証した。この成果から、前述した手法が、実空間でのナノドットの微細構造および歪み評価に非常に有効であり、実用的なナノドットの評価法として大いに期待できることが明らかになった。

(b) STEM 法の高レベル化技術開発と Ge ナノドットの構造研究

解析の空間分解能を0.1nm にするために我が国ではじめてSTEMの収束ビーム系に最新の電子顕微鏡技術である球面収差補正技術を取り入れた電子顕微鏡装置を作製した。今回開発された Cs 補正 STEM 法の高レベル化の技術を、Ge ナノドット/極薄 Si 酸化膜/Si(001)界面構造の評価に用いた。その結果、Ge ナノドットの形成後にも、Ge-Si の相互拡散による intermixing も十分少なく、界面近傍では、極薄 Si 酸化膜の存在と、新たな極薄 Ge リッチ原子層が存在することが明らかになった。これら成果は、薄膜中のナノドットおよび酸化膜の状態把握に Cs-STEM 法が極めて有効であることを示した世界で最初の例となった。

(c) Ge ナノドット核形成・成長のその場観察

超高真空その場観察高分解能プロファイル電子顕微鏡法を使って、極薄酸化膜付き Si(111)-(7×7)清浄表面上に直接 Ge を蒸着し、その成長の模様を、世界ではじめて原子レベルでかつその場観察する試みに成功した。その結果から、本系における Ge ナノドットの核形成、成長、および形成メカニズムを明らかにした。この成果から、プロファイル電子顕微鏡法の評価技術は、半導体表面・界面での反応諸過程の原子レベル・リアルタイム評価する上で、非常に強力な手法になり得ることが示された。また、この手法により得られた情報は、実用デバイス作製のための基礎的知見を社会に提供するものであると十分に期待できる。

4 研究参加者

①市川グループ(ナノドット超格子形成の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
市川 昌和	東京大学大学院 工学系研究科	教授	本グループの取り纏め	H14,11～
中村 芳明	東京大学大学院 工学系研究科	助教	β -FeSi ₂ ナノドット超格子 形成	H14,11～
Alexander A. Shklyayev	東京大学大学院 工学系研究科	CREST 研究員	Ge ナノドット超格子形成 と光物性評価	H15,4～

② 市川グループ(ナドットの人工配列構造形成と光・電子物性評価の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
市川 昌和	東京大学大学院 工学系研究科	教授	本グループの取り纏め	H14,11～
中村 芳明	東京大学大学院 工学系研究科	助教	ナドットの STM による 操作	H14,11～
渡辺健太郎	東京大学大学院 工学系研究科	D2	STM-CL,EL の開発と応 用	H18,4～

③前田グループ(ナドットの光・電子物性評価の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
前田 康二	東京大学大学院 工学系研究科	教授	TM 電場変調分光のため の分光・集光・測定系 の開発	H14,11～
目良 裕	東京大学大学院 工学系研究科	助教	β FeSi ₂ ナドットの STM 電場変調分光による測 定	H14,11～
成瀬 延康	東京大学大学院 工学系研究科	CREST 研究員	β FeSi ₂ ナドットの成長 と光・電子物性の評価	H16,2～
根本 茜	東京大学大学院 工学系研究科	研究補助 員	データの整理・解析	H15,10～H16,11
千賀 千夏子	東京大学大学院 工学系研究科	研究補助 員	データの整理・解析	H17,1～H17,3
船引 美枝	東京大学大学院 工学系研究科	研究補助 員	データの整理・解析	H17,4～

④長谷川グループ(ナドットの伝導特性評価の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
長谷川修司	東京大学大学院 理学系研究科	准教授	研究の統括・結果の検 討	H14,11～
松田 巖	東京大学物性研 究所	准教授	光電子分光、伝導度測 定	H14,11～
Alexander Konchenko	東京大学大学院 理学系研究科	CREST 研究員	RHEED, STM, 伝導度 測定	H15,9.8～H16,9.7
中山 泰生	東京大学大学院 理学系研究科	CREST 研究員	STS/M 測定, 伝導度測 定、光電子分光測定	H17,4～H19,3
平原 徹	東京大学大学院 理学系研究科	助教	結果の検討・伝導度の 測定	H19,4～

吉本 真也	東京大学大学院 理学系研究科	D3	伝導度の測定・結果の 検討	H19,4～
保原 麗	東京大学大学院 理学系研究科	研究補助 員	伝導度の測定・結果の 検討	H19,4～

⑤田中グループ(ナドットの結晶構造と電子状態計測の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
田中 信夫	名古屋大学エコト ピア科学研究所	教授	ナドットの結晶構造と 電子状態計測技術の開 発	H14,11～
齋藤 晃	名古屋大学エコト ピア科学研究所	講師	ナドットの新しいSTEM 観察法の開発	H16,7～
山崎 順	名古屋大学エコト ピア科学研究所	助教	ナドットの結晶構造と 電子状態計測技術の開 発	H14,11～
趙 星彪	名古屋大学エコト ピア科学研究所	CREST 研究員	ナドットの結晶成長の その場観察と界面構造 解析	H16,4～
寺田久美子	名古屋大学エコト ピア科学研究所	研究補助 員	電子顕微鏡のデータ整 理・解析	H16,2 ～ H18,10

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌2件、国際誌 25 件)

1. Y. Nakamura, Y. Nagatomi, K. Sugie, N. Miyata and M. Ichikawa, “Formation of ultrahigh density Ge nanodots on oxidized Ge/Si(111) surface”, J. Appl. Phys. 95, 5014–5018 (2004).
2. Y. Nakamura, Y. Nagatomi, 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).
3. 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).
4. A. A. Shklyayev 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).
5. 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).
 6. 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).
 7. 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**, 229–231 (2005).
 8. 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).
 9. 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).
 10. 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).
 11. 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).
 12. 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).
 13. 中山泰生、松田巖、長谷川修司、市川昌和、「極薄 Si 酸化膜上 Ge ナノ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).
 14. A. ShklyaeV, Y. Nakamura and M. Ichikawa, “Photoluminescence of Si layers grown on oxidized Si surfaces”, *J. Appl. Phys.* **101**, 033532–1–5 (2007).
 15. 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).
 16. 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. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 136004–1–8 (2007).
 17. 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).
 18. Y. Nakamura, A. Masada and M. Ichikawa, “Quantum-confinement effect in individual Ge_{1-x}Sn_x quantum dots on Si(111) substrates covered with ultrathin SiO₂ films using scanning tunneling spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 013109–1–3 (2007).
 19. 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* **601**, 5300–5303 (2007).
 20. Y. Nakayama, S. Yamazaki, H. Okino, T. Hirahara, I. Matsuda, S. Hasegawa and M. Ichikawa, “Electrical conduction of Ge nanodot arrays formed on an oxidized Si surface”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 123104–1–3 (2007).

21. 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 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 34, 124-130 (2007).
22. Y. Nakamura, A. Masada, S-P Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa, “Epitaxial growth of ultrahigh density $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ on Si(111) substrates by codeposition of Ge and Sn on ultrathin SiO_2 films, J. Appl. Phys. **102**, 124302-1-6 (2007).
23. Y. Nakayama, K. Takase, T. Hirahara, S. Hasegawa, T. Okuda, A. Harasawa, I. Matsuda, Y. Nakamura, and M. Ichikawa, “Quantum-size effect in uniform Ge-Sn alloy nanodots observed by photoemission spectroscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L1176-L1178 (2007).
24. Nobuyasu Naruse, Yutaka Mera, Yo Fukuzawa, Yoshiaki Nakamura, Masakazu Ichikawa and Koji Maeda, “Fourier transform photo-absorption spectroscopy based on scanning tunneling microscopy”, J. Appl. Phys. **102**, 114301-1-6 (2007).
25. K. Watanabe, Y. Nakamura and M. Ichikawa, “Measurements of local optical properties of Si-doped GaAs (110) surfaces using modulation scanning tunneling microscope cathodoluminescence spectroscopy”, J. Vac. Sci. Technol. **B26**, 195-200 (2008).
26. Nobuyasu Naruse, Yutaka Mera, Yoshiaki Nakamura, Masakazu Ichikawa and Koji Maeda, “The enhanced signal of sub-gap centers in tip-probing photo-absorption spectroscopy with an assist of a subsidiary light”, J. Appl. Phys. (2008) 印刷中
27. N. Tanaka, S.-P. Cho, A. A. Shklyav J. Yamasaki, E. Okunishi and M. Ichikawa, “Spherical aberration corrected STEM studies of Ge nanodots grown on Si(001) surfaces with an ultrathin SiO_2 coverage” App. Sur. Sci. (2008) 印刷中

(2) その他の著作物 (総説、書籍など)

1. 田中信夫, 「電子エネルギー損失分光法(EELS)」ナノマテリアル技術体系-ナノ金属-(フジテクノシステム) 2005年出版、3-1章執筆
2. 田中信夫, 「金属ナノ組織解析法」1.1章、1.5章、1.9章執筆 (アグネ技術センター、2006年)
3. A. A. Shklyav and M. Ichikawa, “Single and highly dense germanium/silicon nanostructures”, Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices, Vol.1, 337-387 (American Scientific Publishers, 2006).
4. 市川昌和, 「ナノテクのための工学入門: 表面工学と自己組織化技術」、ナノテクノロジー入門シリーズ IV, p.124-144 (共立出版、2007)
5. 田中信夫, 『ナノテクのための物理入門』、ナノテクノロジー入門シリーズ III、125-136 (共立出版、2007)
6. M. Ichikawa and A. Shklyav, “Formation of Si and Ge nanostructures at given positions by using surface microscopy and ultrathin SiO_2 technology”, Nanoscience and Technology: Lateral Alignment of Epitaxial Quantum Dots, p.569-588 (Springer, 2007).

(3) 学会発表 (国際学会発表及び主要な国内学会発表)

① 招待講演 (国内会議 6 件、国際会議 10 件)

1. K. Maeda, A. Hida, Y. Iguchi, Y. Mera and T. Fujiwara, “STM Nanospectroscopic Studies of Individual As-antisite Defects in GaAs”, 1st Int. Symp. on Point Defect and Nonstoichiometry, Sendai, 2003.3
2. M. Ichikawa, “Formation of Si and Ge nanostructures on Si substrates using ultrathin SiO_2 technology”, The 8th IUMRS international Conf. On Advanced Materials, Yokohama, 2003.10.
3. M. Ichikawa, “Formation of Si and Ge nanostructures using ultrathin SiO_2 technology”,

- International Symposium on Functional Semiconductor Nanosystems (FSNS), 2003.11.
4. 前田康二、「STM による半導体の局所構造制御と原子レベル評価技術」第8回結晶工学セミナー「物質中単原子の制御・評価技術」(2003年10月)
 5. A. A. ShklyaeV and M. Ichikawa, “Surface morphology of three-dimensional Si islands on Si(001) surfaces”, 5th STRANSKI-KAISCHW Surface Science Workshop, Bulgarian Academy of Sciences, Pamporovo, Bulgaria, Feb. 2005
 6. 前田 康二, 飛田 聡, 目良 裕, 「光と組み合わせたナノスペクトロスコープ」第52回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学(2005年3月)
 7. 中村芳明、渡部健太郎、初貝安弘、市川昌和、「Ge量子ドットにおける単電子輸送による量子的トンネル電流変化」第67回応用物理学学会学術講演会(2006年秋季)、立命館大学
 8. M. Ichikawa, “Growth and opto-electric properties of Ge nanodots on ultrathin Si oxide surfaces”, 1st Non-Virtual Meeting “Instabilities at Surfaces”, 2006 Bulgaria.
 9. M. Ichikawa, “Growth and opto-electronic properties of Ge nanodots on ultrathin SiO₂ surfaces”, Symposium on Surface and Nano Science 2007, 2007 Appi, Iwate, Japan.
 10. 山崎順, 趙星彪, 平原佳織, 齋藤晃, 田中信夫, 「収差補正 STEM/TEM による半導体ナノ構造体の研究 ~量子ドット・クラスター・単原子~」日本物理学会第62回年次大会, 鹿児島(鹿児島大学), 2007.3.19
 11. N. Tanaka, J. Yamasaki, K. Hirahara, K. Yoshida, and K. Saitoh, “Present status of Cs-corrected HRTEM and future prospect”, Microscopy and Microanalysis 2006 meeting, 2006.8.3, Chicago, USA.
 12. Nobuo Tanaka, “Effectiveness of Cs-corrected TEM/STEM for Nano-Materials Research”, Microscopy & Microanalysis 2007 meeting Florida, USA, Aug. 5-9, 2007
 13. Nobuo Tanaka, Jun Yamasaki, Koh Saitoh and Sung-Pyo Cho, “Application of Cs-corrected TEM/STEM to Nano-Materials and Its Future Prospects”, The NIMS Conference 2007 on Recent Breakthroughs in Materials Science and Technology Tsukuba, JAPAN, Nov. 11-13, 2007
 14. M. Ichikawa, “Characterization of semiconductor nanostructures formed by using ultrathin Si oxide technology”, 11th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, 2007.8.20, Manaus, Brazil.
 15. 市川昌和、「自己組織化による量子ドットの作製と物性評価」第68回応用物理学学会学術講演会、北海道工業大学(2007年9月)
 16. 市川昌和、「自己組織化量子ドットの最先端」第27回表面科学講演大会、東京大学生産技術研究所内(2007年11月)

② 口頭発表 (国内会議 53 件、国際会議 20 件)

1. Y. Nakamura, Y. Nagatomi, K. Sugie, N. Miyata and M. Ichikawa, “Formation of Ge nanodots with ultrahigh density on GeO_x/Ge/Si(111)”, The 8th IUMRS International Conf. On Advanced Materials, Yokohama, 2003.10.
2. Y. Nakamura, Y. Nagatomi, K. Sugie, N. Miyata and M. Ichikawa, “Ge nanodots with ultrahigh density formed on an oxidized Ge/Si(111)”, The 7th International Conference on Atomically Controlled Surface, Interface and Nanostructures(ACSIN7), Nara, 2003.11.
3. A.A. ShklyaeV, V. Zielasek and M. Ichikawa, “Surface morphology of three-dimensional Si islands on Si(001) surfaces”, 1st Int. Symposium on Active Nano-Characterization and Technology, Tsukuba, 2003.11.
4. 中村芳明、長富靖、杉江薫、宮田典幸、市川昌和、「極薄 GeO_x 膜上の超高密度 Ge ナノドットの作成」第64回応用物理学学会学術講演会(2003年9月)
5. 小林昌弘、目良裕、中村芳明、前田康二、「STM 金属探針直下における光電場増強効果

- の実測」2003 秋季物理学会(2003 年 9 月)
6. 中村芳明, 長富靖, 菅沼卓也, 藤本一多, 市川昌和、「極薄 Si 酸化膜を利用した Si(111) 基板上の超高密度 β -FeSi₂ ナノドットの作成」第51回応用物理学関連連合講演会(2004 年 3 月)
 7. Yoshiaki Nakamura, Yasushi Nagadomi and Masakazu Ichikawa, “Formation of ultrahigh density β -FeSi₂ nanodots by codeposition of Fe and Si on oxidized Si (111) surfaces”, 2004 Material Research Society Fall Meeting, Boston, Nov, 2004
 8. A. Konchenko, I. Matsuda, S. Hasegawa and M. Ichikawa, “Formation and Properties of Ultra Small Ge and Mn Dots on Si(111)”, 12th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-12), June, 2004
 9. S. P. Cho, H. Kunieda and N. Tanaka, “In situ Monitoring of growing Ge nanodots on faintly oxidized Si(111) Surfaces”, International Symposium on Characterization of real materials and real processing by Transmission Electron Microscopy, Jan. 2005
 10. 中村芳明, 長富靖, 趙星彪, 田中信夫, 市川昌和、「極薄 Si 酸化膜を利用した超高密度 β -FeSi₂ ナノドット積層構造の形成」第 52 回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学(2005 年 3 月)
 11. 趙星彪, 国枝大佳, 田中信夫、「極薄 Si 酸化膜を用いた Si(111)表面上で Ge ナノドット形成過程の UHV-TEM その場観察」日本物理学会、東京理科大学、(2005 年 3 月)
 12. 趙星彪, 中村芳明, 田中信夫, 市川昌和、「HRTEM による Si 極薄酸化膜上に形成し Fe-Si ナノドットの構造評価」日本顕微鏡学会第 49 回シンポジウム(2004 年 11 月)
 13. 趙星彪, 国枝大佳, 田中信夫、「極薄 Si 酸化膜上における Ge ナノドットの形成過程のその場観察」日本顕微鏡学会第 49 回シンポジウム(2004 年 11 月)
 14. 趙星彪, 中村芳明, 田中信夫, 市川昌和、「極薄 Si 酸化膜上に成長した Fe-Si ナノドットの構造評価」日本物理学会(2004 年 9 月)
 15. 小林昌弘, 泉達雄, 中務佑治, 伊藤純至, 目良裕, 前田康二、「STM 金属探針下の光電場増強効果—物質依存性」日本物理学会(2004 年 9 月)
 16. 中村芳明, 長富靖, 市川昌和、「極薄 Si 酸化膜を利用した Si、Fe 同時蒸着による超高密度 β -FeSi₂ ナノドット形成」第 65 回応用物理学学会学術講演会、東北学院大学、(2004 年 9 月)
 17. 趙星彪, 中村芳明, 田中信夫, 市川昌和、「HRTEM による Si 極薄酸化膜を用いた β -FeSi₂ ナノドットの構造評価」日本顕微鏡学会第61回学術講演会、つくば国際会議場(2005 年 6 月)
 18. 趙星彪, 国枝大佳, 田中信夫、「UHV in-situ TEMによるSi 極薄酸化膜上におけるGe ナノドットの形成過程に関する研究」日本顕微鏡学会第61回学術講演会、つくば国際会議場(2005 年 6 月)
 19. 中村芳明, 渡辺健太郎, 初貝安弘, 市川昌和:「Si 基板にナノコンタクトした Ge ナノ結晶におけるトンネル電流の量子的変化」第 53 回応用物理学学会関係連合講演会 武蔵工業大学(2006.3).
 20. Y. Nakamura, K. Watanabe, Y. Fukuzawa and M. Ichikawa, “Observation of Coulomb blockade of individual Ge quantum dots using scanning tunneling microscopy”, 13th International conference on scanning tunneling microscopy/spectroscopy and related techniques (STM '05), Sapporo (2005.7)
 21. 中村芳明, 渡辺健太郎, 福沢陽, 市川昌和:「走査トンネル分光法を用いた Ge ナノ結晶の量子サイズ効果の直接観察」第 66 回応用物理学学会学術講演会 徳島大学(2005.9)
 22. Y. Nakayama, A. Konchenko, I. Matsuda, S. Hasegawa, Y. Nakamura, and M. Ichikawa, “Direct Observation of Quantum Confinement Effect in Ge Nanodots on oxidized Si surface”, 4th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4); Saitama (2005.11).
 23. Y. Nakayama, I. Matsuda, S. Hasegawa, and M. Ichikawa, “Electronic structure and electric conductivity of Ge nanodots with controlled confining potential barrier”, JSPS A3

- foresight program 1st project seminar; Funabashi (2006.3).
24. 松田巖, 中山泰生, A. Konchenko, 中村芳明, 長谷川修司, 市川昌和: 「酸化 Si 表面上 Ge ナノドットの量子サイズ効果の直接観測」 日本物理学会 2005 年秋季大会 同志社大学 (2005.9).
 25. 中山泰生, A. Konchenko, 松田巖, 長谷川修司, 中村芳明, 市川昌和: 「極薄 Si 酸化膜上の Ge ナノドットの電子状態」 第 25 回表面科学講演大会 さいたま市 (2005.11).
 26. 中山泰生, 松田巖, 長谷川修司, 市川昌和: 「極薄 Si 酸化膜上 Ge ナノドットの閉じ込めポテンシャルと電気伝導特性」 日本物理学会第 61 回年次大会 愛媛大学 (2006.3)
 27. 趙星彪, 中村芳明, 田中信夫, 市川昌和: 「極薄 Si 酸化膜上に成長した β -FeSi₂ ナノドットの微細構造評価」 日本応用物理学会第 53 回学術講演会、武蔵工業大学 (2006.3).
 28. 趙星彪, 川野晋司, 田中信夫: 「極薄 Si 酸化膜を用いた Si(111) 表面上での Ge ナノドット形成過程の UHV-TEM その場観察(II)」 日本物理学会第 61 回年次大会、同志社大学 (2005.9).
 29. 趙星彪, 中村芳明, 田中信夫, 市川昌和: 「HRTEM による Si 極薄酸化膜を用いた β -FeSi₂ ナノドットの構造評価(II)」 日本物理学会第 61 回年次大会、同志社大学 (2005.9).
 30. 趙星彪, 国枝大佳, 田中信夫: 「UHV in-situ TEM による Si 極薄酸化膜上における Ge ナノドットの形成過程に関する研究」 日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会、つくば国際会議場 (2005.6).
 31. 趙星彪, 中村芳明, 田中信夫, 市川昌和: 「HRTEM による Si 極薄酸化膜を用いた β -FeSi₂ ナノドットの構造評価」 日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会、つくば国際会議場 (2005.6).
 32. 川野晋司, 趙星彪, 田中信夫: 「UHV in-situ HRTEM による Si 超微粒子の成長過程の直接観察」 日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会、つくば国際会議場 (2005.6).
 33. Y. Nakamura, K. Watanabe, Y. Hatsugai and M. Ichikawa, “Quantum changes of tunneling current in nano-contacted Ge quantum dots on Si substrates”, The 16th International Microscopy Congress, Sep. 2006, Sapporo, Japan
 34. 中村芳明, 内田誠一, A. Shklyae, 信木俊一郎, 市川昌和, 「極薄 Si 酸化膜上の Si/Ge 構造からのフォトルミネッセンス測定」 第 67 回応用物理学会学術講演会 (2006 年秋季)、立命館大学
 35. 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の開発と n-GaAs(110)へき開面への応用」 第 67 回応用物理学会学術講演会 (2006 年秋季)、立命館大学
 36. 中村芳明, 鈴木亮太, 趙星彪, 田中信夫, 市川昌和, 「Si(111) 上 β -FeSi₂ ナノアイランドの量子閉じ込め効果の STS による観測」 梅野将史, 第 67 回応用物理学会学術講演会 (2006 年秋季)、立命館大学
 37. 正田明子, 高田寛之, 中村芳明, 市川昌和, 「STM 探針による Si_xGe_{1-x} 酸化膜上の Ge 量子ドット操作」 第 67 回応用物理学会学術講演会 (2006 年秋季)、立命館大学
 38. 中山泰生, 松田 巖, 山崎詩郎, 長谷川修司, 市川昌和, 「極薄 Si 酸化膜上 Ge ナノドットの閉じ込めポテンシャル高さに依存した電気伝導特性」 2006 年秋季 第 67 回応用物理学会学術講演会、2006 年 8 月 29-9 月 1 日 (立命館大学).
 39. A. Shklyae, Y. Nakamura and M. Ichikawa, “Light emission from Ge/Si and Si nanostructures grown on oxidized Si surfaces”, 2006 MRS Fall Meeting, Boston.
 40. Y. Nakamura, R. Suzuki, M. Umeno, S.-P. Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa, “Quantum-confinement effect in β -FeSi₂ flat nanoislands on Si(111) substrates”, 2006 MRS Fall Meeting, Boston.
 41. 成瀬延康, 目良裕, 前田康二, 「フーリエ変換分光方式による STM 光吸収分光」, 2006 年第 67 回応用物理学会学術講演会 (秋季), 立命館大学, 30a-Y-10, 講演予稿集 No.2 , p629.
 42. 成瀬延康, 目良裕, 中村芳明, 市川昌和, 前田康二, 「STM 探針によるサブギャップ光吸

- 収の検出」,日本物理学会 2006 年秋季大会, 千葉大学, 23aYC-6, 講演概要集, p720.
43. 中山 泰生, 松田 巖, 山崎 詩郎, 長谷川 修司, 市川 昌和, 「極薄 Si 酸化膜上の Ge ナノドットの電気伝導特性、日本表面科学会 第 26 回表面科学講演大会、2006 年 11 月 7-9 日(大阪大学).
 44. N. Naruse, Y. Mera, Y. Nakamura, M. Ichikawa, and K. Maeda, “Fourier transform photo-absorption spectroscopy by detecting scanning tunneling microscope current”, The 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2006 Atagawa, S8-3, Abstracts, p28.
 45. 成瀬延康, 目良裕, 中村芳明, 市川昌和, 前田康二, 「Si 上の β -FeSi₂ドットの STM 電場変調ナノ分光測定」, 2007 年日本物理学会年次大会, 鹿児島大学.
 46. 成瀬延康, 目良裕, 中村芳明, 市川昌和, 前田康二, 「バイアス変調方式による STM 電場変調分光測定」2007 年応用物理学会学術講演会, 青山学院大学.
 47. 中山泰生, 松田 巖, 山崎詩郎, 長谷川修司, 市川昌和, 「極薄 Si 酸化膜上 Ge ナノドットの閉じ込めポテンシャル高さに依存した電気伝導特性」 2006 年秋季 第 67 回応用物理学会学術講演会, 2006 年 8 月 31 日、立命館大.
 48. 中山 泰生, 松田 巖, 山崎 詩郎, 長谷川 修司, 市川 昌和, 「極薄 Si 酸化膜上の Ge ナノドットの電気伝導特性」第 26 回表面科学講演大会 2006 年 11 月 7 日、大阪大.
 49. 中山泰生, 山崎詩郎, 吉本信也、保原麗、沖野泰之、平原徹、松田巖、長谷川修司、市川昌和, 「極薄 Si 酸化膜上 Ge ナノドットの伝導機構の研究」日本物理学会 2007 年春季大会, 2007 年 3 月 19 日、鹿児島大.
 50. 川野晋司, 趙星彪, 田中信夫, 「Si 基板上 Ge ナノドット成長中における表面構造の real-time HRTEM 観察」日本物理学会第 61 回年次大会, 千葉 (千葉大), 2006.9.25
 51. 趙星彪, 中村芳明, 山崎順, 奥西栄治, 田中信夫, 市川昌和, 「HRTEM および HAADF-STEM による β -FeSi₂ ナノドットの微細構造評価」日本物理学会第 61 回年次大会, 千葉 (千葉大), 2006.9.25
 52. 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・成長に関する研究」日本物理学会第 62 回年次大会, 鹿児島 (鹿児島大学), 2007.3.19
 53. 中山泰生, 山崎詩郎, 吉本信也、保原麗、沖野泰之、平原徹、松田巖、長谷川修司、市川昌和, 「極薄 Si 酸化膜上 Ge ナノドットの伝導機構の研究」日本物理学会 2007 年春季大会、2007 年 3 月 18-21 日 (鹿児島大学).
 54. 趙星彪, 川野晋司, 田中信夫, 「Si(111)表面上に形成された Ge ナノドットの表面構造の評価」日本物理学会第 62 回年次大会, 鹿児島 (鹿児島大学), 2007.3.21
 55. 趙星彪, Alexander Shklyae, 山崎順, 奥西栄治, 市川昌和, 田中信夫, 「Ge ナノドット/極薄 Si 酸化膜/Si(100) 界面構造および組成の評価」日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会, 新潟コンベンションセンター (2007 年 5 月)
 56. 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」日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会, 新潟コンベンションセンター (2007 年 5 月)
 57. J. Yamasaki, E. Okunishi, H. Sawada and N. Tanaka, “Direct Observation of Site Hopping of Individual Dopant Atoms in Si Crystal by Cs-corrected STEM”, Microscopy & Microanalysis 2007 meeting, Florida, USA, Aug. 5-9, 2007
 58. J. Yamasaki, T. Kawai Y. Kondo and N. Tanaka, “Practical Solution for Artificial Image Contrasts in Cs-corrected TEM”, Microscopy & Microanalysis 2007 meeting Florida, USA, Aug. 5-9, 2007
 59. 中村芳明, 正田明子, 趙星彪, 田中信夫, 市川昌和, 「超高密度に形成した Ge_{1-x}Sn_x 量子ドットの電子状態と発光特性」第 68 回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学(2007 年 9 月)
 60. 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の空間分解能評価」第 68 回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学(2007 年 9 月)

61. 杉本智洋、中村芳明、笠井秀隆、市川昌和、「極薄 Si 酸化膜を用いた超高密度 GaSb ナノドットの Si 基板上への形成」第 68 回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学(2007 年 9 月)
62. 福田憲二郎、中村芳明、甘利彰悟、市川昌和、「極薄 SiO₂ 膜を用いた Si(111)基板上の超高密度エピタキシャル Fe₃Si ナノドットの形成」第 68 回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学(2007 年 9 月)
63. 成瀬延康、目良裕、中村芳明、市川昌和、前田康二、「STM 光吸収分光法におけるサブギャップ光吸収信号の起源」、日本物理学会 2007 年秋季大会、北海道大学、2007 年 9 月 21-24 日、21pXK-7、講演予稿集 No. 2, p916.
64. 成瀬延康、目良裕、中村芳明、市川昌和、前田康二、「GeSn ナノドット量子化準位間遷移の STM 光吸収分光測定」、日本応用物理学会学術講演会、北海道工業大学、2007 年 9 月 4-8 日、5a-ZC-7.
65. J. Yamasaki, E. Okunishi, H. Sawada and N. Tanaka, “Site Hopping of Individual Dopant Atoms in Si Crystal Observed by Cs-corrected ADF-STEM”, The NIMS Conference 2007 on Recent Breakthroughs in Materials Science and Technology, Tsukuba, JAPAN, Nov. 11-13, 2007.
66. A. A. Shklyae, Y. Nakamura and M. Ichikawa, “Electroluminescence of nanostructured Si layers in a 0.9-1.6 mm range”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Tokyo, Japan, Nov.11-15, 2007.
67. Y. Nakamura, A. Masada, S-P. Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa, “Electronic and optical properties of ultrahigh density Ge_{1-x}Sn_x quantum dots”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Tokyo, Japan, Nov.11-15, 2007.
68. N. Tanaka, S-P. Cho, A. Shklyae, J. Yamasaki, E. Okunishi and M. Ichikawa, “Cs-corrected STEM studies of Ge nanodots grown on Si(001) surfaces with an ultrathin SiO₂ coverage”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Tokyo, Japan, Nov.11-15, 2007.
69. Y. Nakamura, A. Masada and M. Ichikawa, “Quantum-confinement effect in ultrahigh density GeSn quantum dots observed by scanning tunneling spectroscopy”, 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM15), Atagawa, Japan, December 6-8, 2007.
70. 中村芳明、藤ノ木紀仁、正田明子、市川昌和、「Si 基板上に形成した GeSn 量子ドットの電子状態と発光特性のドットサイズ依存性」、日本物理学会第 63 回(2008 年)年次大会、近畿大学(2008 年 3 月 24 日)
71. 中村芳明、甘利彰悟、成瀬延康、目良裕、前田康二、市川昌和、「Si(001)基板上の高密度 β-FeSi₂ ナノドットのエピタキシャル成長とその空間分解光吸収特性」、2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会、日本大学船橋キャンパス(2008 年 3 月 28 日)
72. 金井龍一、杉本智洋、中村芳明、市川昌和、「極薄 Si 酸化膜を用いたエピタキシャル GaSb 薄膜の Si 基板上への形成」、2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会、日本大学船橋キャンパス(2008 年 3 月 29 日)
73. 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、「AlGaAs/GaAs 多層構造断面の STM-CL イメージング」、2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会、日本大学船橋キャンパス(2008 年 3 月 29 日)

③ ポスター発表 (国内会議 4 件、国際会議 21 件)

1. Y. Nakamura, K. Watanabe, Y. Fukuzawa and M. Ichikawa, “The direct observation of the quantum-confinement effect of individual Ge nanocrystals on oxidized Si substrates using scanning tunneling microscopy”, The 13th International congress on thin films/

- 8th International conference on atomically controlled surfaces, interfaces and nanostructures (ICTF13/ACSIN8), Stockholm (2005.6).
2. Y. Nakamura, K. Watanabe and M. Ichikawa, “Room temperature observation of the effects of quantum confinement and Coulomb blockade in individual Ge nanocrystals using scanning tunneling microscope”, 4th International symposium on surface science and nanotechnology (ISSS-4), Saitama (2005.11).
 3. Y. Nakamura, A. A. ShklyaeV, S. -P Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa, “Formation and characterization of ultrahigh density Si, Ge-based nanodots on ultrathin Si oxide films”, 第4回ナノテクノロジー総合シンポジウム (JAPAN NANO 2006), Tokyo (2006.2).
 4. N. Naruse, Y. Mera and K. Maeda, “STM Study of Surface Photo-Voltage Decay Dynamics” The 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques, Sapporo Convention Center, (2005.7) p277.
 5. 成瀬延康、目良裕、前田康二: 「STM 変調分光法における異常スペクトル」日本物理学会愛媛大学 (2006.3)、日本物理学会講演概要集 61(1)-4 (2006) 904.
 6. N. Naruse, Y. Mera, K. Maeda, “Spectral Distortion in Electric Field Modulation Spectroscopy Using Scanning Tunneling Microscopy”, International Conference on Nanoscience and Technology, NANO9 meets STM’06, Basel Switzerland, P 624, Abstract Book, p171.
 7. N. Naruse, Y. Nakamura, Y. Mera, M. Ichikawa, K. Maeda, “Electric field modulation spectroscopy using scanning tunneling microscope for Si(111) surface with epitaxially grown β -FeSi₂ nano-dots”, The University of Tokyo International Symposium 2006 (ISSP-10), P-119, Abstracts p186
 8. 正田明子、中村芳明、趙星彪、田中信夫、市川昌和、「極薄 Si 酸化膜を用いた超高密度 Ge_{1-x}Sn_x 量子ドットの形成」2007 年応用物理学会学術講演会, 青山学院大学.
 9. 中村芳明、正田明子、市川昌和、「走査トンネル分光法を用いた Ge_{1-x}Sn_x 量子ドットの量子閉じ込め効果の観察」2007 年応用物理学会学術講演会, 青山学院大学.
 10. Y. Nakayama, I. Matsuda, S. Yamazaki, S. Hasegawa, and M. Ichikawa: 「Electronic Structure and Electric Conductivity of Ge Nanodots with Controlling Barrier」,The 24th European Conference on Surface Science, 2006 年 9 月 6 日、Paris, France.
 11. Shinji Kawano, Sung-Pyo Cho, and Nobuo Tanaka, “UHV *in-situ* TEM Observation of Nucleation and Evolution of Ge-Nanodots on Slightly Oxidized Si(111) Surfaces”, The 16th International Microscopy Congress (IMC16), Sapporo, JAPA, Sept. 3-8, 2006
 12. Y. Nakayama, I. Matsuda, S. Yamazaki, S. Hasegawa, and M. Ichikawa: 「Electric conductivity of Ge nanodot array on an oxidized Si surface」The 10th ISSP International Symposium on Nanoscience at Surfaces, 2006 年 10 月 12 日、柏 (Japan).
 13. Sung-Pyo Cho, Yoshiaki Nakamura, Jun Yamasaki, Eiji Okunishi, Masakazu Ichikawa and Nobuo Tanaka, “Cs-corrected STEM observation of β -FeSi₂ flat-islands grown on Si(111) surfaces with a ultrathin SiO₂ coverage”, The 16th International Microscopy Congress (IMC16), Sept. 3-8, 2006, Sapporo, JAPAN.
 14. Sung-Pyo Cho, Alexander ShklyaeV, Jun Yamasaki, Eiji Okunishi, Masakazu Ichikawa and Nobuo Tanaka, “Direct imaging of Ge nanodots/ultrathin SiO₂ films/Si(001) multiple layers by Cs-corrected STEM”, The 16th International Microscopy Congress (IMC16), Sept. 3-8, 2006, Sapporo, JAPAN.
 15. Shinji Kawano, Sung-Pyo Cho, and Nobuo Tanaka, “UHV *in-situ* TEM Observation of Nucleation and Evolution of Ge-Nanodots on Slightly Oxidized Si(111) Surfaces”, The 16th International Microscopy Congress (IMC16), Sept. 3-8, 2006, Sapporo, JAPAN.
 16. Jun Yamasaki, Tomoyuki Kawai and Nobuo Tanaka, “Simple Solution for Artificial Image Contrasts in Cs-corrected TEM”, The 16th International Microscopy Congress (IMC16), Sept. 3-8, 2006, Sapporo, JAPAN.

17. 趙星彪, 川野晋司, 田中信夫, 「Ge ナノドットの(001)表面構造の評価」日本顕微鏡学会第63回学術講演会, 新潟コンベンションセンター(2007年5月)
18. Sung-Pyo Cho, Shinji Kawano, and Nobuo Tanaka, "Direct Imaging of Ge-nanodot (001) Surface on Faintly Oxidized Si (111) Surfaces", Microscopy & Microanalysis 2007 meeting Florida, USA, Aug. 5-9, 2007.
19. N. Naruse, Y. Mera, Y. Nakamura, M. Ichikawa and K. Maeda, "Electric Field Modulation Nano-spectroscopy of β -FeSi₂ Nano-dots", 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Tokyo, Japan, November 11-15, 2007.
20. K. Watanabe, Y. Nakamura and M. Ichikawa, "Development of modulation scanning tunneling microscope cathodoluminescence spectroscopy", 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Tokyo, Japan, Nov.11-15, 2007.
21. K. Fukuda, Y. Nakamura, S. Amari, S-P. Cho, N. Tanaka and M. Ichikawa, "Formation of ultrahigh density epitaxial Fe₃Si nanodots on Si(111) substrates covered with ultrathin SiO₂ films", 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Tokyo, Japan, Nov.11-15, 2007.
22. T. Sugimoto, Y. Nakamura, H. Kasai and M. Ichikawa, "Formation of ultrahigh density GaSb nanodots on Si substrates covered with ultrathin SiO₂ films", 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Tokyo, Japan, Nov.11-15, 2007.
23. S-P. Cho, S. Kawano and N. Tanaka, "In-situ monitoring of nucleation and evolution of Ge nanodots on faintly oxidized Si(111) surfaces", 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Tokyo, Japan, Nov.11-15, 2007.
24. N. Naruse, Y. Fukuzawa, Y. Mera, Y. Nakamura, M. Ichikawa, and K. Maeda, "Quantum-confinement effects in GeSn nanodots individually observed by Fourier transform photo-absorption spectroscopy based on scanning tunneling microscopy", 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM15), Atagawa, Japan, December 6-8, 2007.
25. K. Watanabe, Y. Nakamura and M. Ichikawa, "Characterization of Si-doped GaAs optical properties using scanning tunneling microscope cathodoluminescence spectroscopy", 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM15), Atagawa, Japan, December 6-8, 2007.

(4)特許出願

①国内出願 (5件)

1. 発明の名称:半導体デバイスの製造方法、
発明者:市川昌和、中村芳明、
出願人:独立行政法人科学技術振興機構
出願日:2004年3月18日、
出願番号:特願 2004-79028
2. 発明の名称:半導体デバイスの製造方法、
発明者:市川昌和、中村芳明、
出願人:独立行政法人科学技術振興機構
出願日:2004年7月27日、
出願番号:特願 2004-218457
3. 発明の名称:GeSn 半導体デバイスの製造方法、
発明者:中村芳明、市川昌和、正田明子
出願人:独立行政法人科学技術振興機構
出願日:2006年7月27日、
出願番号:特願 2006-122795

4. 発明の名称:走査プローブ電場変調分光法及びこれを用いた顕微分光法
 発明者:前田康二、成瀬延康
 出願人:独立行政法人科学技術振興機構
 出願日:2007年3月14日、
 出願番号:特願 2007-064584
5. 発明の名称:鉄シリサイド強磁性体デバイスの製造方法、
 発明者:中村芳明、市川昌和、福田憲二郎
 出願人:独立行政法人科学技術振興機構
 出願日:2007年7月18日、
 出願番号:特願 2007-186686

②海外出願 (0件)

(5)受賞等

① 受賞

中村芳明:第20回(2006年春季)応用物理学会講演奨励賞
 市川昌和:応用物理学会 第1回フェロー表彰(2007年8月)

②新聞報道

2005年6月23日、中日新聞

③その他

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H15年5月22日	チーム内打合せ	東京大学	11人	研究の進捗と今後の計画についての打合せ
H15年9月25日	田中グループとの打ち合わせ	東京大学	5人	ナドットの電子顕微鏡観察に関する打ち合わせ
H15年10月23日	チーム内打合せ	東京大学	10人	研究の進捗と今後の計画についての打合せ
H16年3月16日	チーム内打合せ	東京大学	11人	研究の進捗と今後の計画についての打合せ
H16年10月1日	市川チームのオンサイトミーティング	東京大学	20人	市川チームの研究進捗、今後の計画の発表
H17年3月11日	チーム内打合せ	東京大学	9人	市川チームのH17年度研究計画の策定
H17年8月16日	チーム内打合せ	東京大学	10人	市川チームの研究進捗、研究計画の策定
H18年3月8日	チーム内打合せ	東京大学	11人	市川チームの研究進捗、研究計画の策定
H18年9月13日	チーム内打合せ	東京大学	11人	各グループの進捗状況の報告と討論を実施

H19年4月24日	市川チームのオンサイトミーティング	東京大学	24人	市川チームの研究進捗、今後の計画の発表
-----------	-------------------	------	-----	---------------------

8 研究成果の展開

(1)他の研究事業への展開

本研究開発において、Si 基板上に Si の格子定数と大きく異なる格子定数を持つ複数物質のナノドットを形成できることが明らかとなった。ここには記載しなかったが、Si 基板上に β -FeSi₂ ナノドットを形成する技術を発展させ、強磁性体である Fe₃Si ナノドットの形成にも成功した。Fe₃Si は、現在研究が盛んになっているスピニエレクトロニクス分野において注目されている物質である。スピン情報を利用する Fe₃Si ナノドット構造体を形成する研究提案が、19年度科学研究補助金の若手研究 B に採択された。また、超高真空 TEM を用いて Ge ナノドット成長を原子レベル・リアルタイム評価する技術に関する研究提案も、19年度科学研究補助金の基盤研究 C に採択された。

(2)実用化に向けた展開

これまで得られた研究結果は研究開発段階にあり、現時点では技術移転や実用化に向けた展開には到っていない。

9 他チーム、他領域との活動とその効果

(1)領域内の活動とその効果

領域内では、領域会議における議論を通して、彌田チームとの共同研究を開始した。ここでは、市川チームの極薄 Si 酸化膜を形成する技術と、彌田チームの高分子自己組織化現象を組み合わせることによって、極薄 Si 酸化膜をエッチングし、Si 基板全面に周期的なナノ構造を形成する技術の開発を進めている。図 37(a)は、自己組織的に配列した高分子をマスクとして選択的にエッチングをして Si(001)基板上の極薄 Si 酸化膜に周期的な孔を開け、Si 開口部を形成したときの STM 像である。黒い円形の部分が Si 開口部である。この表面に Ge を蒸着し Si 開口部に Ge ナノドットが選択的に形成された試料の STM 像を図 37(b)に示す。まだ一様ではないが、部分的に寸法の揃った Ge ナノドットの周期構造が形成されていることが分かる。エッチング条件を最適化して Si 開口部を全面に形成すれば、試料全面に一様なナノドット周期構造を形成することが可能と考えられ、今後の発展が期待できる結果である。

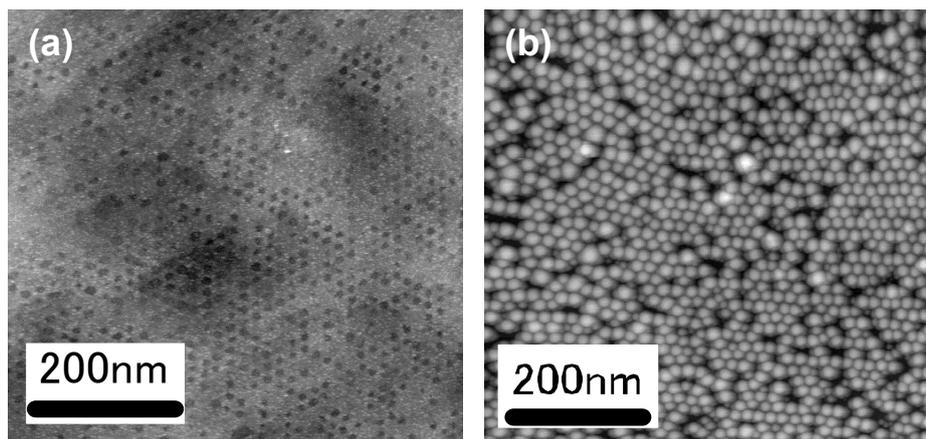


図 37 (a) 極薄 Si 酸化膜に形成した Si 開口部を形成した試料の STM 像
(b) この試料に Ge を蒸着した試料の STM 像

(2)領域横断的活動とその効果

特になし。

10 研究成果の今後の貢献について

(1) 科学技術の進歩が期待される成果

本研究開発において、Si 基板上に Si の格子定数と大きく異なる格子定数を持つ複数物質 (Ge, GeSn, β -FeSi₂, Fe₃Si, GaSb) のナドットを形成できることが分かった。ここでは、蒸着量を制御することにより、10nm 以下の寸法を持つナドットを形成できるため、室温において量子閉じ込め効果や、クーロンブロック効果などの量子効果を観測することが可能となった。本系は、ナノ構造中の量子効果などの物理現象を研究する上で、有用なナノ構造体と考えられる。

また、ナドットが Si 基板と接する領域が小さいため、格子定数の違いから発生する歪がナドットでは殆ど緩和され、バルクの格子定数を持つようになる。このため、ナドットを合体させて薄膜を作製する場合において、不整合転位などの欠陥発生が抑えられ、良質の薄膜を Si 基板上に成長可能と考えられる。新しいヘテロエピタキシャル薄膜成長法として、今後の発展が期待できる。図 38 にその一例を示す。Si 基板上に格子定数が 12%ほど異なる GaSb のナドットを極薄 SiO₂ 上に形成し(a)、これを種結晶として GaSb 薄膜を成長した結果を(b)に示す。28nm 程度の厚さにおいても比較的平坦な薄膜が得られており、今後の発展が期待できる結果である。

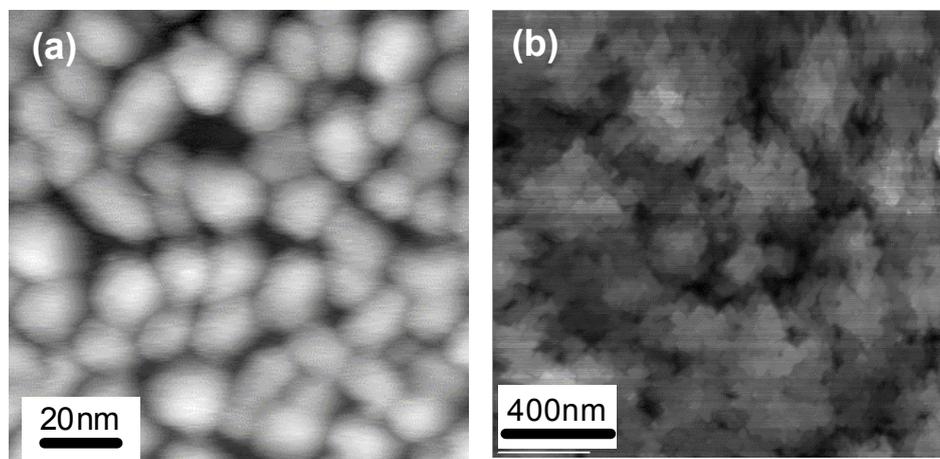


図 38 (a) 極薄 SiO₂ 上の GaSb ナドットの STM 像
(b) GaSb ナドットを種結晶として成長した GaSb 薄膜表面の STM 像

一方、ナドットを Si 薄膜中に埋め込んだ構造体から、光通信帯で使用される 1.5 μ m 波長領域において強度の大きい発光を観測した。発光メカニズムに不明な点が残されているが、ナドットを埋め込む Si 薄膜の結晶性の改善や、新たな薄膜物質を探索することによって、さらに強度の大きい発光が期待できる。Si 系材料を用いた発光素子を開発する方法として、今後の発展が期待できる。

ナドットの電子・光物性・電気伝導特性を評価する方法として、STM 光吸収分光法、STM-CL/EL 法や4探針 STM 法を開発した。これらの方法は、ナドットに限らず、ナノ領域の物質の性質を調べる上で、汎用性のある方法であり、今後の応用展開が期待できる。

空間分解能を 0.1nm にするために我が国ではじめて STEM の収束ビーム系に最新の電子顕微鏡技術である球面収差補正技術を取り入れた電子顕微鏡装置を開発した。その Cs-STEM 法を Ge ナドット/極薄 Si 酸化膜/Si(001)界面構造の評価に用いた結果、Si 薄膜中のナドットおよび酸化膜の状態把握に Cs-STEM 法が極めて有効であることを示した世界で最初の例となった。また、Ge ナドットの核形成、成長メカニズムの解明研究から、プロファイル電子顕微鏡法の評価技術は、半導体表面・界面での反応諸過程の原子レベル・リアルタイム評価する非常に強力な手法であることが明らかになった。

(2) 社会・経済の発展が期待される成果

Si 系材料を用いて、室温において発光効率の大きい発光素子が開発できれば、発光素子と既存の光導波路、光スイッチングと受光素子を組み合わせることによって、Si 系材料のみを用いて光デバイスシステムを構築できる状況にある。本研究をさらに高度化し、高い光効率を持つナノ構造体を開発すれば、Si 光・電子集積回路開発や、チップ間・チップ内の光配線技術開発に大きく貢献できると考えている。これにより、高度情報処理・通信社会のさらなる発展に貢献できる。

11 結び

市川チームの研究目標は、(1)ナノドットを作製する総合技術の開発、(2)ナノドットの光・電子物性評価技術の開発、(3)発光効率の大幅な向上による Si 光素子の開発、である。

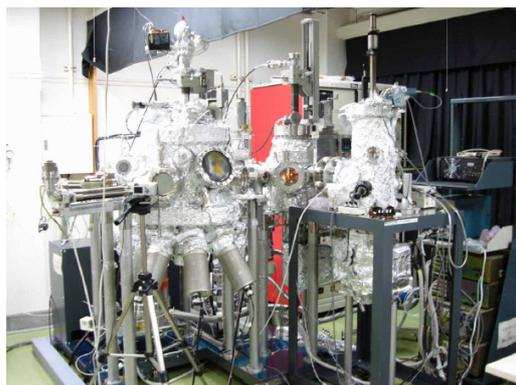
(1)に関しては、Si 基板上に Ge, GeSn, β -FeSi₂, Fe₃Si, GaSb ナノドットの形成に成功し、ほぼ目標を達成したと考えている。今後は、他の物質への応用を図るとともに、ヘテロエピタキシャル薄膜成長法開発へも展開を図りたい。

(2)に関しては、STM 光吸収分光法、STM-CL、4探針 STM 法の開発と応用に成功し、ほぼ目標を達成したと考えている。今後は、STM-EL 法の完成と、これらの方法の応用展開を図りたい。

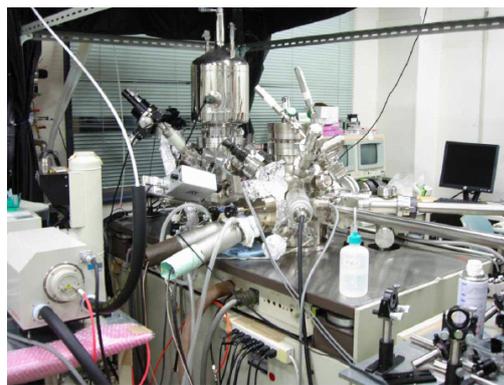
(3)に関しては、Ge ナノドット構造体からの低温・室温 EL の観測に成功したが、発光効率や発光の安定性に関しては十分ではなく、目標を達成したとは言えない。低駆動電圧化や発光の安定化、直接遷移型半導体である GeSn や GaSb ナノ構造体を作製することなどの研究開発により、室温で高い発光効率を実現し目標を達成したいと考えている。

プロジェクト運営は、比較的順調であったと考えている。市川グループからナノドット試料を各グループに提供するだけでなく、ナノドット形成法のノウハウを伝授することによって、各グループがナノドットを独自に作製できるようになった。これにより、各グループが得意とする評価法を用いて、同じナノドット試料を色々な面から評価することが可能となり、多面的かつ精密な結果を得ることができた。また、若手研究者が精力的に成果発表を行っていることや外部資金獲得に成功していること、プロジェクト期間中にメンバーの助教1名が准教授に、CREST 研究員 2 名が助教に昇格した例もあり、若手研究者育成は順調であったと考えている。

下に、本プロジェクトにおいて開発した装置例として、ナノドット超格子を形成するための超高真空多元物質成長装置と STM-CL/EL 装置の写真を示す。このような装置は、CREST のような規模の大きいプロジェクトでなければ、開発することができない。最近、CREST は応用分野への助成に力を入れているように思われるが、是非、引き続き基礎的な分野助成へも力を入れて欲しい。



超高真空多元物質成長装置



STM-CL/EL 装置