■原 著■ 2021年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

Ⅳ 族半導体量子ドットの基盤研究

水野智久^{1,2} 青木 孝¹

Experimental Study of Group-IV Semiconductor Quantum Dots

Tomohisa Mizuno^{1, 2} and Takashi Aoki¹

¹ Department of Mathematics and Physics, Fuculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed, E-mail: mizuno@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: We experimentally studied three types of group-IV-semiconductor quantum-dots (IV-QDs) of Si-, SiC-, and C-QDs in a thermal SiO₂ layer that were fabricated using a very simple hot-ion implantation technique for Si+, double Si⁺/C⁺, and C⁺ into the SiO₂ layer, respectively, to realize a different wavelength photoluminescence (PL) emission from near-IR to near-UV ranges. TEM analyses newly confirmed both Si- and C-QDs with a diameter of approximately 2-4 nm in addition to SiC-QDs in SiO₂. We successfully demonstrated very strong PL emission from three IV-QDs, and the peak photon energies (E_{PH}) (peak PL-wavelength) of Si-, SiC⁻, C-QDs were approximately 1.56 eV (800 nm), 2.5 eV (500 nm), and 3.3 eV (380 nm), respectively. IV-QDs showed that the PL properties markedly depend on the hot-ion doses of Si and C atoms and post N₂ annealing processes. Consequently, it is strainghtforward to design peak PL wavelengths by controlling the ion doses of Si⁺ and C⁺ implanted into the SiO₂ layer.

Keywords: IV-group-semiconductor, quantum-dot, Si, SiC, C, photoluminescence, Si-based photonics, quantum confinement, hot-ion implantation, oxide

序論

2 次元 Si (2D-Si) 構造は、極微細 SOI (silicon-oninsulator)、FinFET¹⁾などの CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor)素子、及び Si 光素子²⁾ に広く応用されている。SOI 素子においては、Si 膜 厚 $d_S = L_{EFF}$ (3) (L_{EFF} は素子のチャネル長) に従って 薄膜化するだけで短チャネル効果を抑制でき、その 結果、SOI 素子は将来素子としても非常に有望と言 われている¹⁾。しかし、 d_S の薄膜化を続けると Si 格 子定数程度まで薄膜化が進み、SOI は 2D-Si 構造と なり、現在の 3D-Si とは物性が異なってくる³⁺¹⁰⁾。従っ て、将来素子の特性を予測するには、2D-Si 構造の 物性を解明する必要がある。また、高速 CMOS 素子 実現には、(110) 面 CMOS や歪み Si 構造などの研究 も進められている¹⁾。

2D-Si層においては、電子の量子力学的閉じ込め 効果により、電子移動度劣化の議論がされている³。 更に、2D-Siを含めた低次元 Siにおいては、電子の 量子力学的閉じ込め効果によりバンド構造が変調さ れ、バンドギャップ E_Gの増大も報告されている⁴。 一方、低次元 Si 構造(Si ナノワイヤー、Si ドットなど) においては、量子的な閉じ込め効果による第一次近 似以外のフォノンも活性化される⁵⁰。これがフォノ ン閉じ込め効果である。その結果、半導体素子にお けるキャリアのフォノン散乱確率が増えキャリア速 度の劣化も予想されている⁵⁰。

以上のように、2D-Siを含めた低次元 Si 研究は、 微細素子実現のための実用的な目的のみならず、 種々の量子的閉じ込め効果の実証という物性研究に とっても非常に重要である。我々は、2D 化による 間接遷移型から直接遷移型への変調効果による PL (Photoluminescence)発光を利用して、2D-Si にお ける量子閉じ込め効果を Raman 分光及び PL 法に より、大きなフォノン閉じ込め効果及び EG 増大効 果を実験的に実証してきた⁶¹⁴⁾。

しかし、この PL 発光を利用した可視域から近紫 外までの発光素子を目指すには、更なる半導体の E_G の増大が必須である。そこで、単結晶 Si (c-Si) か らアモルファス Si (a-Si) までの基板に C ホットイ オン注入法を用いて SiC ドットを作製し、その大き な PL 発光を実証してきた¹⁵⁻²²⁾。しかし、 E_a の小さ い Si 層 ($E_a \approx 1.1 \text{ eV}$)中の大きな E_a を持つ SiC ドッ ト ($E_a \geq 2.4 \text{ eV}$)は量子ドットではないため、励起 電子の量子閉じ込め効果による寿命増大が期待でき ず PL 発光効率低下の原因となる。従って、 E_a の大 きな Si 酸化膜 ($E_a \approx 9 \text{ eV}$)へのダブルホット Si⁺/C⁺ により SiC 量子ドット (QD)を実現し、その励起電 子の閉じ込め効果による PL 発光効率の増大化を実 現してきた²³⁻²⁴。QD からの広帯域の PL 発光を実現 するには、SiC-QD 以外の E_a を持つ QD の形成が必 要となる。

本報告においては、Si酸化膜への各種ホットイオ ン注入を行い、Si-QDから C-QDまでの IV 族半導 体 QD (IV-QD)作成し、高帯域 PL 発光を実現した ので報告する²⁵⁻²⁶⁾。

材料と方法 IV-QD 形成法

本研究において、IV 族半導体の E_G より大きいSi酸 化膜中でのIV-QD 形成を目指した。IV-QD でのPL 発光時に、励起電子の大きな量子閉じ込め効果によ り、励起電子の拡散を抑制しその寿命の増大化が起 こり、PL 発光効率の改善が期待できる。

図1と表1に三種のIV-QD(Si-QD、SiC-QD、 C-QD)作製法とそのプロセス条件を示す。Si基板 に形成した熱酸化膜層(OX)(約150 nm)(図1(a)) へのホットイオン注入法(図1(b)、表1)により、 IV-QDの形成を行った²⁵⁾。その後、図1(c)に示すよ うに、IV-QD形成促進とイオン注入後の結晶性回復 のため、N₂アニールを行った(アニール温度 T_N = 1000°C)。ホットイオン注入温度T、及びSiドーズ 量 D_S 、Cドーズ量 D_c は表1に示す。

PL 特性は波長 325 nm レーザー光を用いて室温で 測定した。レーザビーム径は 1 μ m、レーザパワー は約 0.6 mW である。更に、広帯域 PL 発光強度は、 標準光により補正を行った。



図 1. OX へのホットイオン注入法を用いた IV-QD の製造 方法.

表 1. IV-QD のプロセス条件

QD- Type	Hot- ions	Ds (×10 ¹⁶ cm ⁻²)	D _C (×10 ¹⁶ cm ⁻²)	T (°C)
Si	Si ⁺	6-10		600
SiC	Si ⁺ /C ⁺	4-8	4	200-900
С	C ⁺		4-10	400-600

結果及び討論 IV-QDの構造解析

最初に、XPS(X線光電子分光)解析による酸化膜 中のSi及びC濃度深さ分布を図2に示す。予想通り、 Si及びC濃度は酸化膜中央付近にピークを持ち、本



図 2. XPS 分析による酸化膜中 Si (実線),及び C 濃度 (破線)の深さ分布. なお T = 600 °C, $T_N = 1000$ °C, $D_S = 6 \times 10^{16}$ cm⁻², $D_C = 4 \times 10^{16}$ cm⁻², $t_N = 30$ 分.



図 3. HAADF-STEM による OX 中 (a)Si-QD ($D_S = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^2$, $T = 400^{\circ}$ C, $t_N = 60 \text{ }$ 分) (b) SiC-QD ($T = 400^{\circ}$ C, $D_S = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^2$, $D_C = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^2$, $t_N = 60 \text{ }$ 分),及び (c) C-QD ($T = 400^{\circ}$ C, $D_C = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^2$, $t_N = 30 \text{ }$ 分)断面図。 なお、 $t_N = 30 \text{ }$ 分.

実験においてはそれぞれ約 6-10×10²¹ cm⁻³ 及び 4-10 × 10²¹ cm⁻³ の範囲であった。また、SiC-QD において は、C1s スペクトルより、C 原子の約 80 %は Si 原 子と結合し、SiC 形成を確認できた。C 原子の残り の 20 %は酸化膜中で析出していることが判明した。

次に、図 3(a)-3(c) は、それぞれ Si-QD、SiC-QD 及び C-QD の HAADF-STEM (高角度環状暗視野走 査透過型電子顕微鏡) 観察結果である。図 3(a)-3 (b) 中の多数ある白色のドット及び図 3(c) の黒色ドット がそれぞれの QD である。

図 3 の結果から IV-QD の長径の平均値 Φ 及び密度 Nを図 4(a) に示す。 Φ 及びNのエラーバーは、そ れぞれ、 Φ の測定標準偏差及び観測視野中のドット 個数nの統計的バラツキ N/\sqrt{n} より求めた²⁵⁾。 Φ は 約 2-4 nm、Nは約 2 × 10¹² cm⁻² であり、IV-QD の 種類に依存している。 Φ は Si-QD が一番小さく、反 対にNは Si-QD は一番大きいのがわかる。ここで、 PL 強度 I_{PL} は式(1)のように、視野中の IV-QD トー タル面積比Sに比例する²⁵⁾。 η 及び I_0 は、それぞれ PL 量子効率及び入射光強度である。



図 4. (a)IV-QD における平均Φ(丸印)及びN(四角印). (b) IV-QD でのトータル面積. プロセス条件は図 3 に同じ. 誤差棒はそれぞれの標準偏差である.

$I_{PL} = \eta I_0 S, \qquad (1)$

図 4(a) のデータを使用し $S (\equiv N_{\pi} (\Phi/2)^2)$ を求め、 その結果を図 4(b) に示す。 $S は 0.1 \le S < 0.25$ であ ることがわかり、しかも IV-QD の種類に依存してい る。

図5はCSTEM(球面収差補正走査透過型電子 顕微鏡)観察によるIV-QD格子像である。全ての IV-QDにおいて格子像が観測され、数nmの半導体 ドットが形成されているのが確認された。しかも、 格子パターンにより、SiC-QDでは立方晶と六方晶 のポリタイプを確認し、C-QDの格子スペース値0.36 nmからグラファイト構造の可能性もわかってきて いる。

IV-QD からの PL 発光

次に、IV-QDからのPL発光について議論する。

図 6 は、三種の IV-QD の PL スペクトルである。 全ての IV-QD からの近赤外から近紫外までの高帯 域 PL 発光を実現することができた。しかも、Si-、 SiC⁻、及び C-QD のピーク *I*_{PL} (*I*_{MAX}) でのフォトン エネルギー値 *E*_{PH} は、それぞれ約 1.5、2.4、及び 3.3







図 6. 三種の IV-QD の PL スペクトル比較. Si-QD (実線: $t_N = 90 \text{ } \beta$), SiC-QD (破線: $T = 200 \text{ } \mathbb{C} , t_N = 30 \text{ } \beta$), C-QD (点 線: $T = 600 \text{ } \mathbb{C} , t_N = 30 \text{ } \beta$). イオンドーズは図 3 に同じ.

eV となり、各半導体の E_G により制御されている。 Si-QD では、電子の量子閉じ込め効果による $E_G \propto \Phi^{-2}$ に従い QD の微細化とともに E_G は増大し、 $\Phi \approx 3$ nm で $E_G \approx 1.5$ eV と報告されている結果²⁷⁾ と本研究での $\Phi \approx 2.5$ nm で $E_{PH} \approx 1.5$ eV はほぼ一致し、量子効果による E_G は増大効果を確認した。一方、SiC-QD においては、量子効果による E_G の増大は $\Phi < 3$ nm の条件のため²⁸⁾、本 SiC-QD の $\Phi \approx 4$ nm では E_G の増大はないと考えられる。

更に、図7はIV-QDのPLスペクトルのN2アニー ル時間*tw*依存性である。*IPL*はN2アニール後、全



図 7. IV-QD における PL スペクトルの *tw* 依存性. (a) Si-QD, (b) SiC-QD, (c) C-QD. プロセス条件は図 6 に同じ.

ての IV-QD において飛躍的に増大しているのがわかる。

更に、図 8(a) 及び 8(b) は、それぞれ I_{MAX} 及び E_{PH} の t_N 依存性である。どの IV-QD も $t_N = 5$ 分で飛躍 的に I_{MAX} は増大し数十倍に達する。これは、QD の 結晶性の向上によると思われる。一方、 E_{PH} の t_N 依



図 8. (a) *I*_{MAX},及び (b) *E*_{PH}の *t*_N 依存性. Si-QD (丸), SiC-QD (四角), (c) C-QD (三角). プロセス条件は図 6 に同じ.



図 9. *I*_{MAX}(●),及び*E*_{PH}(■)の IV-QD 構造依存性.

存性は IV-QD 種類により異なる。Si-QD では、N₂ アニール後、急激に低下しており、高温 N₂ アニー ルによる Φ の増加に起因していると思われる。また、 SiC-QDではN₂アニール前後で*E_{PH}*は約2 eVから2.4 eV に増大している。これは、N₂アニール後、Si-C の混晶状態が 3C-SiC 形成に変化したためと思われ る²⁶⁰。

図 9 での *I*_{MAX}、及び *E*_{PH} の IV-QD 構造依存性を 示すように、PL 特性は大きく構造に依存している。 *I*_{MAX} は SiC-QD が一番大きく、*E*_{PH} は各半導体の *E*_G に依存して大きく変わることがわかる。

IV-QD の PL 発光効率

式(1)に従って、IV-QDの発光効率 η の構造依存性を議論する。

図 10(a) は $I_{MAX} \circ S$ (図 4(b)) 依存性である。 Si-QD と SiC-QD においては、式 (1) に示すように、 I_{MAX} は同じS 依存性(破線) を示している。その結 果、Si-QD と SiC-QD での I_{MAX} の違いは各 S の違い



図 10. (a) *I*_{MAX} の *S* (式 (1)) 依存性. (b) IV-QD における η. プロセス条件は図 6 に同じ.

によって説明でき、従って、 η は両構造とも同じと 結論できる。一方、C-QDの I_{MAX} は破線から大きく ずれ、 η が小さいことを示している。図 10(b)に式(1) より求めた各 IV-QDの η を示す。C-QDの η は他の 2構造の約 1/4 しかないことがわかった。この原因 の詳細はわかっていないが、C-QDの結晶性に問題 がある可能性がある。

結論

Si酸化膜中への各種ホットイオン注入法を用いて IV-QDの形成に成功し、大きなPL発光も実現した。

Si-QD、SiC-QD、及び C-QD は、それぞれ、ホット Si、Si/C、および C イオン注入により作製し、 STEM 観察により $\Phi \approx 2.4$ nm、N $\approx 2 \times 10^{12}$ cm⁻² であることがわかった。さらに CSTEM により、QD の格子像も観察でき、結晶性も確認できた。

IV-QD からの PL 発光は近赤外から近紫外までの 高帯域をカバーできた。各 QD 半導体により大きく ピーク PL 波長は変化し、Si-QD、SiC-QD、及び C-QD のピーク波長は、それぞれ、約 830 nm (近赤 外)、520 nm (緑色)、及び 380 nm (近紫外) であった。

 $\Phi \approx 2.5 \text{ nm} \mathcal{O} \text{Si-QD} \mathcal{O}$ 場合、QD 内の電子の量子 閉じ込め効果による E_G 増大効果が PL 発光より確認 できた。

また、Si-QD と SiC-QD の PL 発光効率はほぼ同 じであったが、C-QD の η は、前者の約 1/4 であった。 今後、IV-QD の発光素子への応用には、その結晶 性の向上、 Φ の微細化、Nの増大化が必要となる。

謝辞

本研究の一部は、総合理学研究所共同研究助成金 (RIIS202101)の援助を受けた。

文献

- 1) Nazarov A, Colinge JP, Balestra F, Raskin JP, Gamiz F and Lysenko VS (2011) *Semiconductor-on-insulator materials for nanoelectronics applications.* springer, berlin.
- 2) Saito S, Sakuma N, Suwa Y, Arimoto H, Hisamoto D, Uchiyama H, Yamamoto J, Sakamizu T, Mine T, Kimura S, Sugawara T, Aoki M and Onai T (2008) Observation of optical gain in ultra-thin silicon resonant cavity light-emitting diode. In: *IEDM Tech. Dig.*, Paper **19.5**., pp.1-4.
- Uchida K, Koga J and Takagi S (2007) Experimental study on electron mobility in ultrathin-body siliconon-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. In: J. Appl. Phys. 102: 074510 pp.1-8.
- 4) Agrawal BK and Agrawal S (2000) First-principles study of one-dimensional quantum-confined H-passivated ultrathin Si films. In: *Appl. Phys. Lett.* 77: pp. 3039-3041.

- 5) Kumar V (2008) Nanosilicon. elsevier, amsterdam.
- Mizuno T, Tobe K, Maruyama Y and Sameshima T (2012) Experimental study of silicon monolayers for future extremely thin silicon-on-insulator devices: phonon/band structures modulation due to quantum confinement effects. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 51: 02BC03 pp.1-8.
- Mizuno T, Aoki T, Nagata Y, Nakahara Y and Sameshima T (2013) Experimental study on surfaceorientation/strain dependence of phonon confinement effects and band structure modulation in twodimensional Si layers. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 52: 04CC13 pp.1-8.
- 水野智久,青木 孝,鮫島俊之(2013)低次元シリコン半導体構造の研究. 神奈川大学理学誌 24:17-24.
- 9) 水野智久,青木 孝,鮫島俊之(2014)二次元シリコン半導体基板の物性研究,神奈川大学理学誌 25:23-30.
- 水野智久,前田辰郎,多田哲也,青木 孝 (2015)二 次元半導体デバイスの研究,神奈川大学理学誌 26: 33-39.
- Mizuno T, Nagata Y, Suzuki Y, Nakahara Y, Aoki T and Sameshima T (2014) Crystal direction dependence of quantum confinement effects of twodimensional Si layers fabricated on silicon-on-quartz substrates: modulation of phonon spectra and energyband structures. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 53: 04EC08 pp.1-6.
- 12) Mizuno T, Nakahara Y, Nagata Y, Suzuki Y, Aoki T and Sameshima T (2014) Quantum confinement effects in doped two-dimensional Si layers: novel device design for two-dimensional pn-junction structures, In: Jpn, J. Appl, Phys, 53 04EC09 pp.1-7.
- 13) Mizuno T, Nagamine Y, Suzuki Y, Nakahara Y, Nagata Y, Aoki T and Sameshima T (2015) Impurity doping effects on impurity band structure modulation in two dimensional n+ and p+ Si layers for future CMOS, In: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54: 04DC05 pp.1-6.
- 14) Mizuno T, Suzuki Y, Nagamine Y, Nakahara Y, Nagata Y, Aoki T and Maeda T (2015) Surface-oxide stress induced band-structure modulation in twodimensional Si layers, In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 54: 04DC02 pp.1-6.
- 15) Mizuno T, Nagamine Y, Omata Y, Suzuki Y, Urayama W, Aoki T and Sameshima T (2016) C-atom-induced bandgap modulation in two-dimensional (100) silicon carbon alloys, In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 55: 04EB02 pp.1-8.
- 水野智久,前田辰郎,青木孝,鮫島俊之 (2016)可 視域シリコン発光素子の開発,神奈川大学理学誌 27: 15-21.
- 17) Mizuno T, Omata Y, Nagamine Y, Aoki T and Sameshima T (2017) Material structure of two-/

three-dimensional Si-C layers fabricated by hot-C+ion implantation into Si-on-insulator substrate, In: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**: 04CB03 pp.1-8.

- 18) Mizuno T, Nakada S, Yamamoto M, Irie S, Omata Y, Aoki T and Sameshima T (2017) SiC nanodots in bulk-Si substrate fabricated by Hot-C+-Ion implantation technique, In: *Ext. Abstr. Solid State Devices and Materials*, pp.597-598.
- 19) Mizuno T, Omata Y, Kanazawa R, Iguchi Y, Nakada S, Aoki T and Sasaki T (2018) Nano-SiC region formation in (100)Si-on-insulator substrate: optimization of hot-C+-ion implantation process to improve photoluminescence intensity, In: Jpn. J. Appl. Phys. 57: 04FB03 pp.1-9.
- 20) Mizuno T, Kanazawa R, Aoki T and Sameshima T (2019) SiC nano-dot formation in amorphous-Si and poly-Si substrates using hot-C⁺-ion implantation technique, In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 58: SBBJ01 pp.1-10.
- 21) Mizuno T, Yamamoto M, Nakata S, Irie S, Aoki T and Sameshima T (2019) SiC nano-dot formation in bulk-Si substrate using hot-C⁺-ion implantation process, In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 58: 081004 pp.1-12.
- 22) Mizuno T, Aoki T and Sameshima T (2022) Si surface-orientation dependence of SiC-dot formation in bulk-Si substrate using hot-C⁺-ion implantation technique, In: J. Appl. Phys. 131: 074301 pp.1-13.
- 23) Mizuno T, Kanazawa R, Aoki T and Sameshima T (2020) SiC quantum dot formation in SiO₂ layer using double Hot-Si⁺/C⁺-Ion implantation technique, In: Jpn. J. Appl. Phys. 59: SGGH-02 pp1-12.
- 24) 水野智久, 鮫島俊之, 青木 孝 (2020) 低次元シリコ ンカーバイドの Si 結晶構造依存性, 神奈川大学理学 誌 31: 33-39.
- 25) Mizuno T, Kanazawa R, Yamamoto K, Murakawa K, Yoshimizu K, Tanaka M, Aoki T and Sameshima T (2021) Group-IV-semiconductor quantum-dots in thermal SiO₂ layer fabricated by hot-ion implantation technique: different wavelength photon emissions, In: *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**: SBBK08 pp.1-11.
- 26) Mizuno T, Murakawa K, Yoshimizu K, Aoki T and Sameshima T (2022) Physical mechanism for photon emissions from group-IV-semiconductor quantumdots in quartz-glass and thermal-oxide layers, In: *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**: SC1014 pp.1-10.
- 27) Binns C, Bakar S.H, Louch S, Sirotti F, Cruguel H, Prieto P, Thornton S.C and Bellier JD (2003) Building high-performance magnetic materials out of gas-phase nanoclusters, In: *Appl. Suf. Sci.* 226: pp. 249-260.
- 28) Fan J and Chu P.K(2014)Silicon carbide nanostructure, springer, *cham*, Chap. 4.