

■原 著■ 2023 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発光特性の解明

水野智久^{1,2} 青木 孝¹

Physical Properties for Photon Emission
from Group-IV Semiconductor Quantum Dots

Tomohisa Mizuno^{1,2} and Takashi Aoki¹

¹ Department of Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Yokohama City, Kanagawa 221-8686, Japan.

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

Abstract: We developed very simple and ultra large scale integration ULSI compatible fabrication processes for group-IV ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ and Si) semiconductor quantum dots (QDs) to apply hybrid ULSIs with photonic and electron devices, using double Ge^+/Si^+ hot-ion implantation into an SiO_2 layer with larger bandgap E_G and post-furnace annealing. We successfully demonstrated near-infrared (IR) photoluminescence (PL) from $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ QD. Transmission electron microscopy observations of single crystallized $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ QDs revealed that the diameter and QD density were 3.6 ± 0.9 nm and $(2.6 \pm 0.4) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectively. The PL spectrum of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ QDs was fitted by PL components of two QD structures containing $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ and Si materials. The PL intensity and PL-peak photon energy of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ QDs markedly depended on the Ge fraction. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ QDs achieved maximum PL intensity at $x \approx 0.13$. High PL-peak photon energy (~ 1.31 eV) of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ QDs is attributed to the quantum confinement effect of carriers in QDs. Secondly, we studied the PL intensity increase of Si-QD, using the novel process of hot N^+ -ion implantation at 800 °C into Si quantum dots (Si-QDs). We experimentally demonstrated that the PL intensity (I_{PL}) of Si-QDs increased with increasing N^+ -ion dose, because N atoms trapped within Si-QDs terminate the dangling bonds within Si-QDs and at the Si/ SiO_2 interface. Additionally, I_{PL} of Si-QDs showed the maximum value at the optimal N^+ -ion dose of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, which was 1.4-fold higher than that observed without hot N^+ -ion implantation.

Keywords: group-IV-semiconductor, quantum-dot, Si, SiGe, SiO_2 , photoluminescence, hot-ion implantation

序論

低次元半導体構造、特に、2次元Si (2D-Si) 構造は、極微細 SOI (silicon-on-insulator)、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。

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⁵⁾。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⁵⁾。

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) 発光及び Raman 分光測定より、大きなフォノン閉じ込め効果及び E_G 増大効果を実験的に実証してきた⁶⁻¹⁴⁾。

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 E_G の大きな 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_G の小さい Si 層 ($E_G \approx 1.1\text{eV}$) 中の大きな E_G を持つ SiC ドット ($E_G \geq 2.4\text{eV}$) は量子ドット (QD) 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小さく PL 発光効率低下の原因となる。

そこで、 E_G の大きな Si 酸化膜 ($E_G \approx 9\text{eV}$) へのホットイオン注入により注入した原子のクラスター効果によって作製した IV 属半導体の C、SiC、及び Si-QD において、励起電子の閉じ込め効果によって励起電子の拡散を抑制しその寿命の増大化が起こり、PL 発光効率の増大化を実現してきた²³⁻²⁶⁾。しかも、各半導体の E_G の違いにより、紫外から可視域までの PL 発光を実現できた²⁶⁾。

本報告においては、従来の C、SiC、及び Si-QD では実現できなかった近赤外の PL 発光を目指して、より小さな E_G を持つ SiGe-QD をホットダブル Ge⁺/Si⁺ 注入法により実現し、その赤外 PL 特性について報告する²⁷⁾。また、Si-QD への N 原子添加による PL 発光増大効果とその物理機構についても言及する²⁸⁻²⁹⁾。

材料と方法

SiGe-QD 形成法

本研究において、SiGe 半導体の E_G より大きい Si 酸化膜中での SiGe-QD 形成を目指した。

図 1 に SiGe-QD 作製法を示す。Si 基板に形成した熱酸化膜層 (OX) (約 150nm) (図 1(a)) への基板温度 600°C のダブルホット Ge⁺/Si⁺ イオン注入法 (図 1(b)/(c)) により、SiGe-QD の形成を行った²⁷⁾。なお、Ge⁺/Si⁺ の加速エネルギーはそれぞれ 120 及び 60 keV である。Ge⁺ ドーズ量 D_G は 2×10^{15} から $8 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ の範囲で条件変更を行い、Si⁺ ドーズ量 D_S は $3 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ である。その後、図 1(d) に示すように、SiGe-QD 形成促進とイオン注入後の結晶性回復のための N₂ アニール (アニール温度 $T_N = 1000^\circ\text{C}$) と、SiGe のダングリングボンド低減化のためのフォーミ

ングガス (ミックス H₂(3%) / N₂ ガス:H₂ アニール)²⁶⁾ を行った。

SiGe-QD の PL 特性は、キセノンランプの 2.3eV 励起光を用いて室温で測定した。

結果及び討論

SiGe-QD の構造解析

図 2 に SRIM (stopping and range of ions in matter) シミュレータ³⁰⁾を用いた Ge ($D_G = 5.3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$) 及び Si 原子の深さ分布のシミュレーション結果で、深さ 80nm 付近にそれぞれ 7.4×10^{20} 及び $3.6 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ のピーク濃度を持ち、その結果 Ge 濃度比 x は約 0.17 であることがわかる。

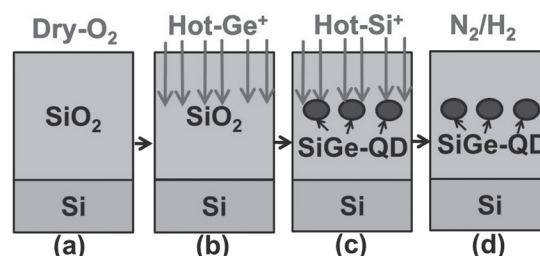


図 1. OX へのダブルホット Ge⁺/Si⁺ イオン注入法を用いた SiGe-QD の製造方法. (a) 熱酸化膜を 150nm 形成後、(b)(c) ダブルホット Ge⁺/Si⁺ イオンを行い SiGe-QD を形成. その後、(d) ポスト N₂ アニール (1000°C) と追加の H₂ アニール (600°C) を行う。

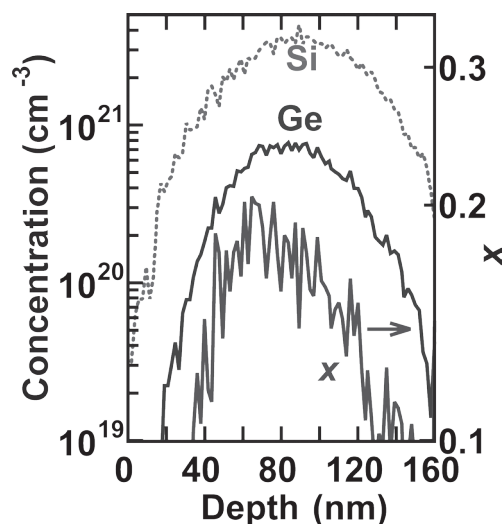


図 2. SRIM による Ge (実線) 及び Si (破線) 深さ濃度分布のシミュレーション結果. $D_S = 3 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$, $D_G = 5.3 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$. 右縦軸は Ge 濃度比 x .

次に、図 3(a) は、SiGe-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。多数ある白色のドットが SiGe-QD である。図 3(b) は図 3(a) の四角内を拡大した CsTEM (球面収差補正走査透過型電子顕微鏡) 像であり、丸内の格子が規則正しく配列した SiGe-QD が観測でき、その直

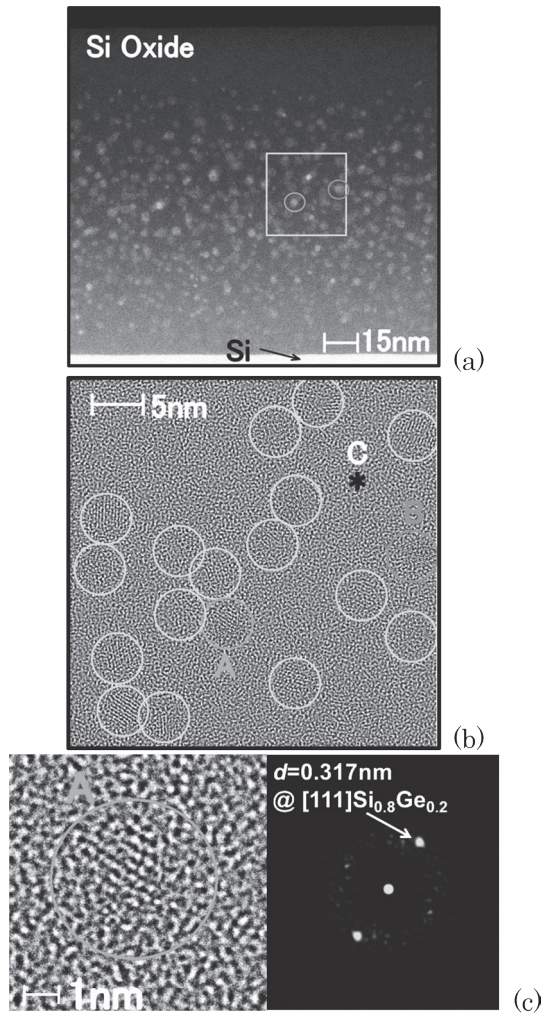


図 3. (a)HAADF-STEM による OX 中 SiGe-QD (白いドット). (b)(a) 図四角内の CsTEM による SiGe-QD (丸内の規則正しい格子配列). (c) 図 (b) の A 領域の SiGe-QD 高解像度 CsTEM 像 (丸内), 及び電子パターン. $D_S = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $D_G = 5.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, ホットイオン注入温度 $T = 600^\circ\text{C}$, N_2 アニール時間 $t_N = 210$ 分, H_2 アニール時間 $t_H = 120$ 分.

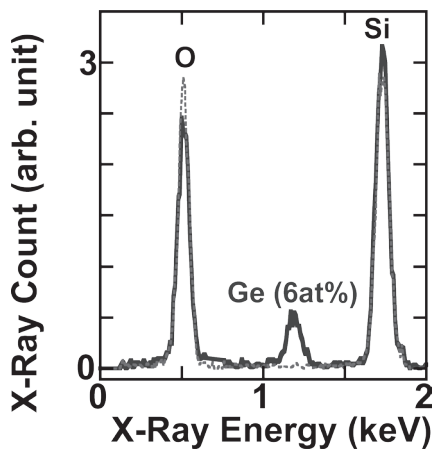


図 4. EDX における X 線スペクトル. 実線は SiGe-QD (図 3(b) の B 領域), 破線は SiO_2 領域 (図 3(b) の C 領域). 0.5, 1.25, 1.75 eV のピークは, それぞれ, O, Ge, 及び Si からの X 線強度.

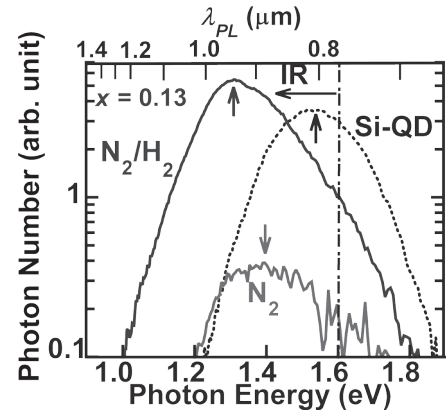


図 5. 追加 H_2 アニール (N_2/H_2) による PL 強度増大効果. $x = 0.13$, $t_N = 210$ 分, $t_H = 90$ 分. 矢印は PL ピークエネルギーを示す. 追加 H_2 アニール無し (N_2) と比較して, PL 強度は約 15 倍に達する. なお, 点線は Si-QD 結果 ($t_N = 150$ 分, $t_H = 90$ 分).

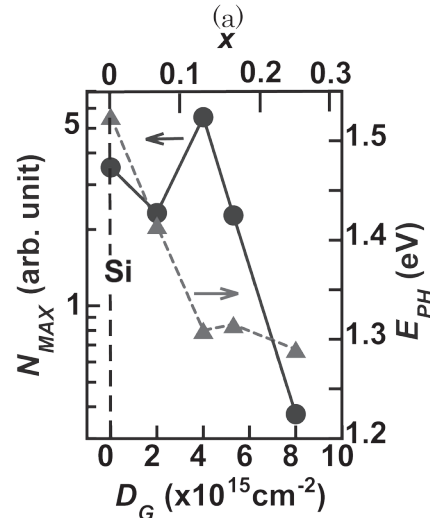
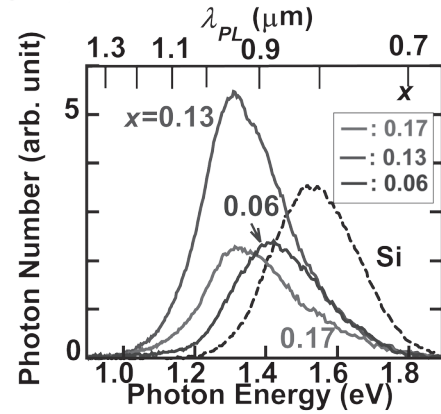


図 6. (a)PL スペクトルの x (D_G) 依存性. (b) N_{MAX} 及び E_{PH} の x (D_G) 依存性. プロセス条件は図 5 と同じ.

径 $\Phi \approx 3.6 \pm 0.9 \text{ nm}$, QD 密度 $2.6 \pm 0.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であることがわかった. 更に, 図 3(c) は, 図 3(b) の A 領域の高解像度 CsTEM 像とその電子線回折パターンであり, 後者の電子線スポットからの格子スペース $d = 0.317 \text{ nm}$ から $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ であることが判

明し、今回のホットイオン注入法により SiGe-QD 形成が確認できた。

図 4 は、図 3(b) の SiGe-QD の B 地点（実線）と SiO₂ の C 地点（破線）における EDX 分析（エネルギー分散型 X 線分光法）の X 線スペクトルである。SiGe-QD のみに 1.2eV ピークの Ge を検出し、Ge がクラスター化していることが判明した。

SiGe-QD からの PL 発光

図 5 に、H₂ アニール後の SiGe-QD ($x = 0.13$) からの近赤外／可視域の PL スペクトルを示す。追加 H₂ アニール無し (N₂) と比較して、PL 強度は約 15 倍に達し、SiGe-QD においても Si-QD 同様²⁶⁾、H₂ アニールによる PL 強度増大効果が確認できた。また、Si-QD（破線）と比較しても、1.6 倍増大していることも実証できた。更に、SiGe-QD の PL ピークエネルギー E_{PH} (0.95eV) は、予測通り、Si-QD より約 0.15eV 低下し、近赤外領域で PL 発光していることも確認できた。

次に SiGe-QD の PL スペクトルの x 依存性を図 6(a) に示す。PL スペクトルは大きな x 依存性をもつことがわかる。図 6(b) は PL 光子数の最大値 N_{MAX} と E_{PH} の x 依存性を示す。 N_{MAX} を増大化する最適 x が 0.13 であることが判明した。一方、 E_{PH} は、予測通り、 x の増加とともに低下し、 $x = 0$ の約 1.5eV から $x = 0.24$ では約 1.3eV まで約 0.2eV 低下させることが可能である。

図 7 は、SiGe-QD の PL スペクトル成分分離の結果である。PL スペクトルは低い E_{PH} (E_{SG}) の N_{SG} 及び高い E_{PH} (E_S) の N_S の 2 成分に分離可能であることがわかる。 E_S は Si-QD の E_{PH} にほぼ一致していることから、 N_{SG} 及び N_S は、それぞれ SiGe 及び Si 由来の PL スペクトルと考えられる。これは、ダブル Ge⁺/Si⁺ 注入時に、Ge と Si のクラスターの空間分布が完全に一致していないためと思われる。

更に、 N_{SG} 及び N_S のピーク値の x 依存性を図 8(a) に示す。ピーク N_{SG} は、 x の増加とともに増大し $x = 0.13$ で最大値になる。これは x の増加とともに SiGe 形成が増加するためと思われる。しかし、 $x > 0.13$ ではピーク N_{SG} は、 x の増加とともに劣化するのは、Ge 注入ダメージによる SiGe-QD 結晶性の劣化によると考えられる。一方、 N_S のピーク値は、予想通り x の増加とともに低下し、 $x = 0.24$ ではほぼ 0 になる。一方、図 8(b) に E_{SG} 及び E_S の x 依存性を示す。 x 増加とともに、 E_{SG} は予想通り低下し 1.3eV 辺りで一定となる。一方 E_S は Si 成分のため x に依存しない。3 次元 SiGe の E_G ; E_G^{SG} は、3 次元 Ge 及び Si のそれぞれの E_G 、 E_G^{Ge} (0.66eV) 及び E_G^{Si} (1.12eV) を用い

て x の関数で次式で表され、 x とともに低下する³¹⁾。

$$E_G^{SG}(x) = (1-x)E_G^{Si} + xE_G^{Ge}. \quad (1)$$

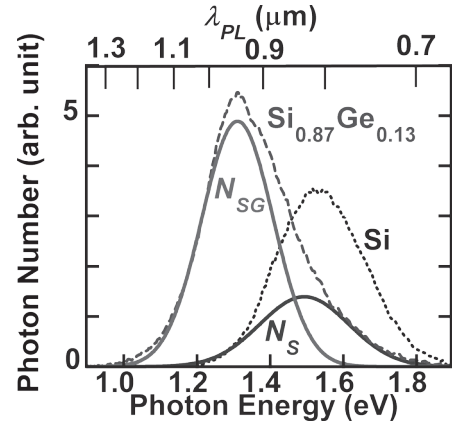


図 7. SiGe-QD の 2 つの PL スペクトル成分（実線）。プロセス条件は図 5 と同じ。 N_{SG} 及び N_S はそれぞれ SiGe 及び Si 由来の PL スペクトル。破線及び点線は SiGe- 及び Si-QD の PL スペクトル実験値。

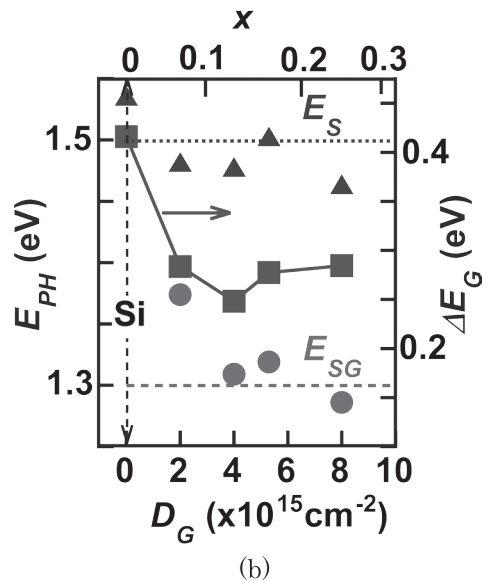
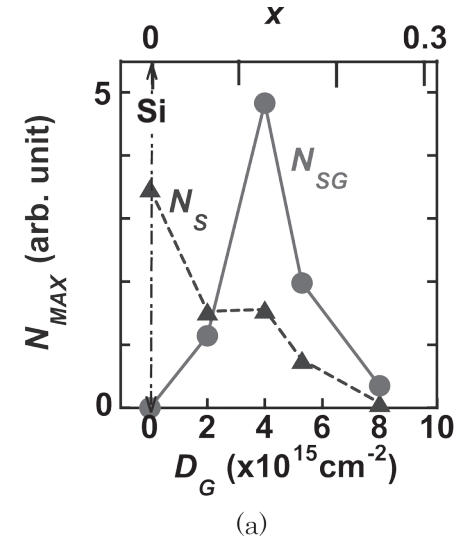


図 8. (a) ピーク N_{SG} (丸印) 及び N_S (三角) の x 依存性。 (b) E_{SG} (丸印), E_S (三角), 及びの ΔE_G (四角) の x 依存性。プロセス条件は図 5 に同じ。

また、QD においては、電子の量子閉じ込め効果により、その E_G は Φ^{-2} はに従い増大する³²⁾。従って、SiGe-QD の E_G 増大効果 ΔE_{SG} は E_{SG} の実験値と式 (1) より、次式で与えられる。

$$\Delta E_{SG}(x) = E_{SG}(x) - E_G^{SG}(x). \quad (2)$$

図 8(b) における $E_{SG}(0.13) = 1.31\text{eV}$ と式 (1) における $E_G^{SG}(0.13) = 1.06\text{eV}$ 、及び式 (2) より、SiGe-QD の E_G 増大効果 $\Delta E_G(0.13) = 0.25\text{eV}$ となる。図 8(b) の四角が ΔE_G の x 依存性であり、SiGe-QD の ΔE_G (約 0.27eV) は x に依存しないが、Si-QD ($x = 0$) の $\Delta E_G(0.43\text{eV})$ より小さい。これは SiGe-QD の $\Phi = 3.6\text{nm}$ が Si-QD の $\Phi = 2.4\text{nm}$ ²⁷⁾ より大きく、電子の量子閉じ込め効果が小さいためと思われる。以上のように、SiGe-QD においても、電子の量子閉じ込め効果による E_G の増大を確認したが、Ge 濃度比依存性は無いことも確認できた。

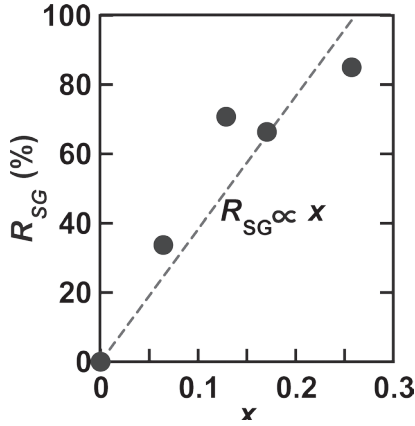


図 9. 式 (1) の R_{SG} の x 依存性. プロセス条件は図 5 に同じ.

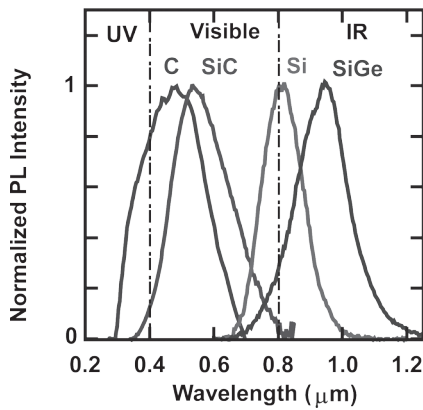


図 10. 四三種の IV-QD (C-, SiC-, Si-, 及び SiGe-QD) の PL スペクトル比較.

ここで、PL スペクトルの実験結果 N_{PL} に対する N_{SG} (SiGe 成分) 比 R_{SG} を次式で定義する。

$$R_{SG}[\%] = \frac{\int N_{SG}(E) dE}{\int N_{PL}(E) dE} \times 100. \quad (3)$$

R_{SG} の x 依存性を図 9 に示す。予想通り、 R_{SG} は x

とともに増加し、しかも次式のように x に比例することが判明した。

$$R_{SG} \propto x. \quad (4)$$

従って、 $x \geq 0.25$ において R_{SG} はほぼ 100% になることがわかる。

以上のように、近赤外発光する SiGe-QD の実証より、従来の IV-QD の PL 結果を図 10 に示す。SiO₂ への簡単なホットイオン注入法により形成された IV-QD において、 E_G の違いによる近紫外から近赤外域までの PL 発光が実現できた。

トラップ N 原子の Si-QD の PL 発光への影響

次に、Si-QD へのトラップ N 原子による PL 強度増大効果について述べる²⁸⁻²⁹⁾。この節での PL 計測の励起は 2.3eV のレーザーを使用した。

ホットイオン注入法による QD 作製には、ポスト N₂ アニールによって QD 結晶性の改善され PL 強度の増大が実現できている²⁰⁻²⁹⁾。

図 11 は、Si-QD における SIMS (二次イオン質量分析法) による注入 Si 原子濃度 (破線) 及び N₂ アニール後 (N₂ アニール温度 $T_N = 1000^\circ\text{C}$, $t_N = 150$ 分) の Si-QD でのトラップ N 原子 (実線) 濃度の深さ分布ある。一方、Si-QD 形成無しの場合の N₂ アニール後 ($T_N = 1000^\circ\text{C}$, $t_N = 150$ 分) の N 濃度分布 (点線) は、SIMS 検出限界以下であった。その結果、実線の N 原子は Si-QD にトラップされており、ピーク濃度 $2.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の高濃度で、Si 濃度の約 1/10 にも達しているのが判明した。

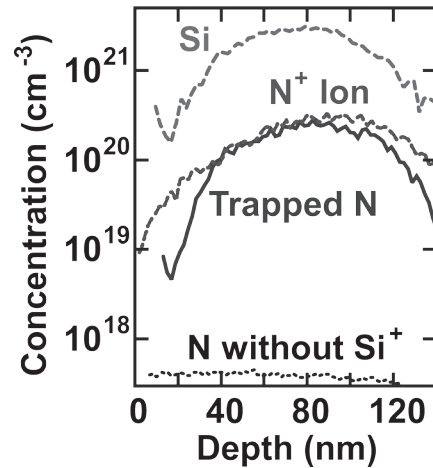


図 11. SIMS 分析による Si-QD の注入 Si 原子濃度 (破線) 及び N₂ アニール後 ($T_N = 1000^\circ\text{C}$, $t_N = 150$ 分) のトラップ N 原子 (実線) 濃度の深さ分布. 点線は、Si-QD 形成無しの場合の N₂ アニール後 ($T_N = 1000^\circ\text{C}$, $t_N = 150$ 分) の N 濃度分布で SIMS 検出限界以下であり、N 原子は Si-QD にトラップされているのが判明した。又、N⁺ Ion は SRIM による N⁺ イオン注入濃度分布 (加速エネルギー 29keV , ドーズ $2.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) のシミュレーション結果。

図 12 は N 原子の Si-QD へのトラップによるダングリングボンド低減化のモデル図である。背景の CsTEM 像より、Si-QD には点欠陥及び Si/SiO₂ 界面でのダングリングボンド ("X" 印) が存在し、そこに N 原子がトラップし (丸印) ダングリングボンドを終端していると考えられる。その結果、励起電子の寿命が延び N₂ アニール後の PL 発光強度が向上すると思われる。

そこで本研究では、新たにホット N⁺ 注入による N 原子の Si-QD へのトラップを試みた。図 11 の N⁺ Ion は SRIM による N⁺ イオン注入濃度分布 (加速エネルギー 29keV、ドーズ $2.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) のシミュレーション結果であり、ほぼ N₂ アニール後のピーク N 濃度と一致する。

図 13 に、追加ホット N⁺ 注入法による Si-QD 形成法を示す。Si-QD 形成後 (図 13(b)) にホット N⁺ イオン (加速エネルギー 29keV、ドーズ量は表 1) を行い (図 13(c))、ポストアニールは N₂ アニール (1000°C) の代わりに Ar アニール (1000°C) を行った後、さらに H₂ アニール (600°C) を追加した (図 13(d))。表 1 は、今回作製した 3 種類の Si-QD のプロセス条件である。N⁺ イオン注入した QD は [N⁺]、N⁺ イオン注入せず Ar アニールのみの QD を [Ar]、N₂ アニールのみの QD を [N₂] である。N⁺ イオンドーズ量は $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 、その時の基板温度は 800°C である。

図 14 は、H₂ アニール前の PL スペクトルの構造依存性

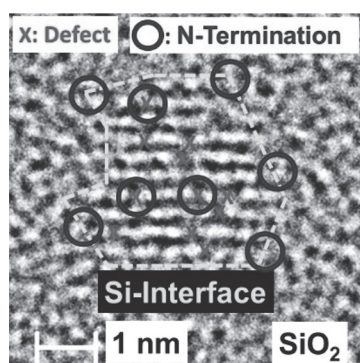


図 12. Si-QD での N 原子トラップモデル。背景は一つの Si-QD の CsTEM 画像。"X" は点欠陥、破線は Si/SiO₂ 界面、丸印は点欠陥及び界面への N 原子トラップの概念。

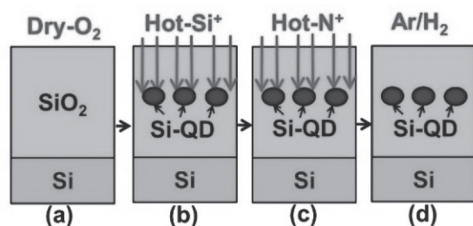


図 13. Si-QD 形成後、OX への追加 N⁺ イオン注入 (c) を用いた Si-QD への N 原子トラップ法。

表 1. 3 つの Si-QD 構造のプロセス条件

構造	N ⁺ (cm ⁻²)	T _{N⁺} (°C)	Ar	N ₂
[N ⁺]	2.5–7.5×10 ¹⁵	800	有	無
[Ar]	0	–	無	有
[N ₂]				有

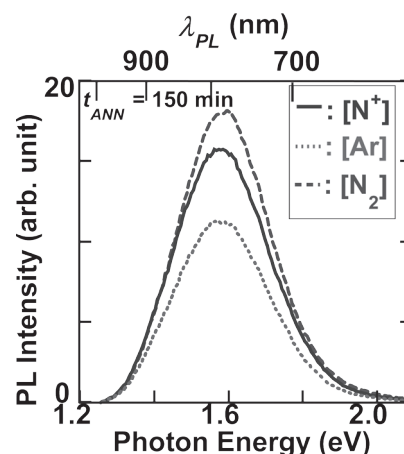


図 14. H₂ アニール前の PL スペクトルの構造依存性。ポストアニール温度及び時間は 1000°C 及び 150 分。

依存性である。ここで、[N⁺] は [Ar] より PL 強度 (約 1.4 倍) が増大し、ホット N⁺ 注入による N 原子の Si-QD へのトラップによる PL 強度増大効果が実証された。しかし、[N₂] の PL 強度より約 13% 低く、ホット N⁺ 注入法の低い N 原子トラップ率が課題であることがわかる。

次に、1000°C、210 分のポストアニール後の追加 H₂ アニール (600°C) による PL 強度のピーク値 I_{MAX} 増大効果の Si-QD 構造依存性を図 15(a) に示す。ポストアニールまでの I_{MAX} は構造依存性を示しているが、追加たった 5 分の H₂ アニールにより、 I_{MAX} は約 2.6 倍に増大し、しかも、構造によらず一定値になっている。H₂ アニールによる I_{MAX} 増大効果が顕著である。しかし、ポストアニール無しで H₂ アニールすると、逆に I_{MAX} は劣化することがわかっている²⁹⁾。従って、H₂ アニールによる飛躍的な I_{MAX} 増大効果を実現するには、そのプレアニールが必須であることがわかる。

そこで、ホット Si⁺ 注入直後の Si-QD の PL 強度の増大効果の要因分析を行う。それは次の 3 つの要因が考えられる。1) H 原子 (H-Termination) による Si-QD のダングリングボンド終端、2) N 原子 (N-Termination) による Si-QD のダングリングボンド終端、3) アニール熱履歴による Si-QD 結晶性の向上 (Crystallization)。3) の要因は、[Ar] 構造の Ar アニールによる I_{MAX} 増大から求められる。2) の要因は、[N⁺] 及び [N₂] の I_{MAX} 増大から 3) 要因を差し引いて求められる。1) の要因は、H₂ アニール

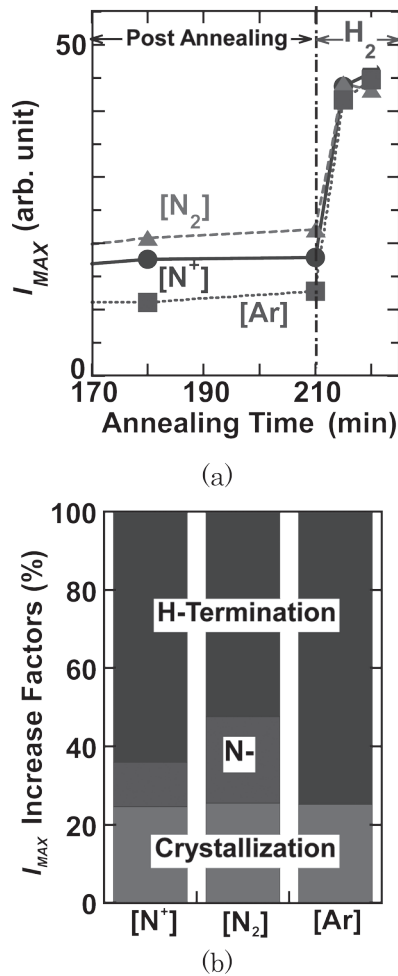


図 15. (a)210 分のポストアニール後の H_2 アニールによる I_{MAX} 増大効果. 丸、四角、三角印は、それぞれ $[N^+]$, $[Ar]$, 及び $[N_2]$ の結果である. (b)15(a) の結果より求めた I_{MAX} 増大に影響するパラメータ成分の各構造依存性. I_{MAX} 増大は H 原子 (H-Termination) 及び N 原子 (N-Termination) による Si-QD のダングリングボンド終端とアニール熱履歴による Si-QD 結晶性の向上 (Crystallization) の 3 要素.

後の I_{MAX} 増大から 2) と 3) の要因を差し引いて求められる。図 15(b) にその結果の構造依存性を示す。どの構造も H 原子終端効果が 50-75%程度を占め一番大きく (プレアニールが必須)、QD 結晶性回復は 25%程度であり、N 原子終端効果は 10-20%程度であった。

結論

近赤外域 PL 発光を目指した SiGe-QD を、Si 酸化膜中へのダブル Ge^+/Si^+ ホットイオン注入法を用いて直径約 3.6 ± 0.9 nm、QD 密度 $2.6 \pm 0.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ で形成に成功した。ピーク波長 $0.95 \mu\text{m}$ の近赤外域の大きな PL 発光も実現した。PL 発光強度及びピーク波長は Ge 成分比 x に大きく依存し、 $x = 0.13$ に最大 PL 発光強度を達成できた。

一方、Si-QD の PL 強度増大化には N 原子の QD

へのトラップによるダングリングボンド低減化が重要であることが判明した。それには、QD 形成後のポスト高温 N_2 アニール法とホット N^+ イオン注入法の両方法により達成できた。

謝辞

本研究は、村川洸紀氏 (現、加賀東芝) との共同研究の結果である。また、本研究の一部は、総合理学研究所共同研究助成 (RIIS202301) を受けた。

文献

- 1) Nazarov A, Colinge JP, Balestra F, Raskin JP, Gamiz F, and Lysenko V. S. (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. 1-4.
- 3) Uchida K, Koga J, and Takagi S (2007) Experimental study on electron mobility in ultrathin-body silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **102**: 1-8.
- 4) Agrawal BK and Agrawal S (2000) First-principles study of one-dimensional quantum-confined H-passivated ultrathin Si films. *Appl. Phys. Lett.* **77**: 3039-3041.
- 5) Kumar V (2008) Nanosilicon. Elsevier, Amsterdam.
- 6) 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**: 1-8.
- 7) Mizuno T, Aoki T, Nagata Y, Nakahara Y, and Sameshima T (2013) Experimental study on surface-orientation/strain dependence of phonon confinement effects and band structure modulation in two-dimensional Si layers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**: 1-8.
- 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.
- 10) 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.
- 11) Mizuno T, Nagata Y, Suzuki Y, Nakahara Y, Aoki T, and Sameshima T (2014) Crystal direction dependence of quantum confinement effects of two-dimensional Si layers fabricated on silicon-on-quartz substrates: modulation of phonon spectra and energy-band structures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**: 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**: 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**: 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 two-dimensional Si layers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**: 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**: 1-8.
 - 16) 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**: 1-8.
 - 18) Mizuno T, Nakada S, Yamamoto M, Irie S, Omata Y, Aoki T, and Sameshima T (2017) SiC Nano-Dots in Bulk-Si Substrate Fabricated by Hot-C⁺-Ion Implantation Technique, In: Ext. Abstr. Solid State Devices and Materials. 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**: 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**: 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**: 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. *J. Appl. Phys.* **131**: 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**: 1-12.
 - 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. *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**: 1-11.
 - 26) Mizuno T, Murakawa K, Yoshimizu K, Aoki T, and Sameshima T (2022) Physical mechanism for photon emissions from group-IV-semiconductor quantum-dots in quartz-glass and thermal-oxide layers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**: 1-10.
 - 27) Mizuno T, Murakawa K, and Sameshima T (2023) Near infrared photoluminescence of Si_{1-x}Ge_x quantum dots fabricated by double hot Ge⁺/Si⁺ implantation into SiO₂ layer. *J. Appl. Phys.* **133**: 1-9.
 - 28) Murakawa K, Mayama N, and Mizuno T (2022) Influence of High Temperature N₂ Annealing on Photoluminescence of SiC and Si Quantum Dots in SiO₂ Layer, In: Proc. in Proceedings of the International Symposium on Semiconductor Manufacturing (IEEE, Tokyo, 2022), YD-20, 1-4.
 - 29) Mizuno T and Murakawa K (2024) Photoluminescence enhancement from hot nitrogen-ion implanted Si quantum dots embedded within SiO₂ layer. *J. Appl. Phys.* **135**: 1-12.
 - 30) J. F. Ziegler, <http://www.srim.org>
 - 31) Y. Shiraki and N. Usami, Silicon-germanium nanostructures (Woodhead, Cambridge, 2011).
 - 32) Takeoka S, Fujii M, and Hayashi S (2000) Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. *Phys. Rev. B* **61**: 16820-16825.