JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	二軸傾斜機能を備えたTEMホルダーの開発と薄膜化されたシリコンのナノインデンテーション観察
Author(s)	陳, 桐民
Citation	
Issue Date	2022-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18147
Rights	
Description	Supervisor:大島 義文, 先端科学技術研究科, 博士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

博士論文

二軸傾斜機能を備えたTEMホルダーの開発と薄膜化されたシリコンのナノインデンテーション観察

CHEN TONGMIN

主指導教員　大島　義文

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科　[マテリアルサイエンス]

令和 4 年 9 月

Development of double tilt TEM holder and observation of nanoindentation of thin-filmed silicon

CHEN TONGMIN

1920245

Silicon is used in a wide range of industries as an important semiconductor material. With the development of nanomaterials, more sophisticated devices are required to be fabricated, so it has become important to understand the properties of silicon at the nanoscale. Since there are various phase transitions in silicon at high temperature or high pressure, and various forces are applied during device processing or use, understanding the structural property transformation of silicon materials at the nanoscale after being subjected to forces becomes a great topic. Nanoindentation experiments are widely used as a material characterization technique to characterize the structural phase transition of silicon. Many indentation experiments on bulk silicon have been reported, but not many nanoindentation experiments have been performed to observe silicon in situ due to the high sample requirements, so more experimental support is still needed to fully understand the changes of nanoscale silicon materials after stress. Therefore, in this thesis, we developed an in situ holder for transmission electron microscopy (TEM) observation and investigated the structural transformation of silicon nanosheets under indentation experiments.

We developed an in situ TEM holder designed to study the structural transition of silicon nanosheets under indentation experiments. First, in order to be able to observe the atomic structure, the sample holder needs to be developed with a double-tilt function. The double-tilt function is provided by a piezoelectric actuator that provides the initial displacement, which is generated by applying a bias voltage and driving a lever structure used to amplify the displacement, which is connected to the sample stage and the amplified displacement drives the stage to complete the rotation. Our in-situ double-tilt TEM holder allows us to obtain atomic TEM images and the applied bias voltage versus the tilt angle of the sample stage, demonstrating that it is stable and effective for TEM observations. An ultrasonic motor was then used to provide displacement in connection with the loading table on which the indenter was mounted, bringing the indenter close to the sample and providing the displacement required for indentation experiments by connecting an additional tubular piezoelectric actuator to the indenter. A linear relationship between the bias voltage applied to the tubular piezoelectric actuator and the indenter displacement can be obtained from the obtained TEM images. It shows that a stable indentation experimental operation can be performed.

We fabricated thin-film silicon samples with a thickness of 20 nm using FIB equipment, and fabricated indenters of different sizes to investigate the effect of indenter size on the indentation results. In situ nanoindentation experiments were performed on the thin-film silicon samples using a TEM mount to investigate the response of the thin-film silicon samples under pressure. Large indenter (R=120 nm) and small indenter (R=15 nm) were used, respectively.

Our results show that during the indentation experiments on the thin-film silicon material using the large indenter, a fan-shaped region of poor crystallinity was created near the residual indentation region, which we believe underwent plastic deformation. We believe that this area has been plastically deformed, and that a surface defect belonging to the group of crystalline planes (113) has occurred. This defect is often reported in electron irradiation experiments on silicon. During indentation experiments on thin-film silicon materials using small indenters, partial rotations of silicon crystallites were produced in the residual indentation region and were confirmed by geometric phase analysis (GPA). At the same time, a region with the presence of Moire pattern was produced near the residual indentation region, which was surrounded by amorphous silicon. Amorphous silicon is believed to be generated during the indentation experimental loading process of β-Sn structured silicon during the rapid unloading process. And the results of the analysis of the Moire pattern region indicate the presence of two high-pressure phases, Si-V, and Si-VI, in this region.

Keywords: in situ TEM, Si- thin film, Nanoindentation, high-pressure phases, defects.

内容

第 1 章　緒言 5
1.1　インデンテーション計測法の研究背景 5
1.2　シリコン結晶の高圧相 6
1.2.1　β-Sn 構造 6
1.2.2　Si-III 構造 8
1.2.3　Si-VII 構造 8
1.3　マイクロインデンテーションに関する研究 9
1.3.1　圧子形状の影響 9
1.3.2　硬度特性評価 10
1.3.3　高圧相の形成 11
1.3.4　転位や欠陥の形成 15
1.3.5　圧子のサイズ依存性 16
1.4　ナノインデンテーションに関する研究 17
1.4.1　ナノインデンテーション実験の転位の観察 17
1.4.2　ナノインデンテーション実験に対する高圧相の観察 19
1.5　本研究の目的 21
参考文献 22
第 2 章　実験装置および手法 25
2.1　透過電子顕微鏡 JEM-2100plus 25
2.2　二軸傾斜機構の TEM ホルダー作製 26
2.2.1　二軸傾斜機構の検討　機構の説明 26
2.2.2　二軸傾斜機構の検討　部品 27
2.2.3　作製した二軸傾斜機構の性能評価 29
2.2.4　インデンテーション機構の組み合わせ 31
2.2.5　安定性確認 32
2.2.6　圧子変位の校正 33
2.3　実験手法 35
2.3.1　サンプル作成 35
2.3.2　サンプル厚さ確認 37
2.3.3　実験操作 39
参考文献 42
第 3 章　解析方法 43
3.1　幾何学的位相解析(GPA)[1]の原理 43

3.1.1　解析例 44
3.2　STEM モアレ法による歪み評価 46
3.2.1　ピクセルサイズと走査線間隔の関係 46
3.2.2　ピクセルサイズとピクセル数の関係 47
3.2.3　実験材料 48
3.2.4　STEM モアレフリンジ法による歪みマッピング 48
3.2.5　InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP の成長方向に沿っての組成変化 53
3.2.6　InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP の成長方向の構造像分析 57
3.3　TEM モアレパターン解析 59
参考文献 60
第 4 章　実験結果 61
4.1　半径が大きいタングステン圧子によるインデンテーション 61
4.1.1 インデンテーションプロセス前後 61
4.1.2 圧子のサイズ測定 62
4.1.3 転位の観察 62
4.1.4 観察用試料の曲がり 64
4.1.5 面欠陥観察 66
4.2　半径が小さいタングステン圧子によるインデンテーション 69
4.2.1　インデンテーション過程の前後 69
4.2.2　転位評価 70
4.2.3 シリコン高圧相分析 74
4.2.4　Si-V と Si-VI 構造 79
参考文献 80
第 5 章　結論 81
謝辞 83

第 1 章　緒言

1.1　インデンテーション計測法の研究背景

ナノ材料の急速な発展により、ナノ材料の構造と機能に対する要件はますます高くなっており、ナノスケールの特性評価技術が課題となっている。開発されたナノスケール材料特性評価技術の中で、原子間力顕微鏡法、X 線、走査型電子顕微鏡法、ラマン分光法、ナノインデンテーション、透過型電子顕微鏡法などはすべて、ナノスケール材料特性評価において重要な役割を果たしている[1-6]。

中でも、光学および電子顕微鏡法や分光技術は、低解像度でのナノスケール材料特性評価にさまざまな可能性を提供する。一方、透過型電子顕微鏡法は、高解像度でナノスケールの材料構造を直接把握することが出来る。

インデンテーションは、ナノスケール材料の機械的特性を定量的に評価するための技術として注目を集めている。インデンテーションは、硬くて鋭い物体（圧子）を材料表面に押し付け、材料表面に発生する損傷の過程や損傷の形状や構造を調べることで、材料の弾性的・塑性的性質を明らかにする手法である。ナノインデンテーション実験では、圧子を押し付ける際、試料に数ミクロンニュートンから数ミリメートルニュートンの力が加わる。インデンテーション実験の開始から圧痕が生成するまで、圧子がサンプルに接触し、表面との接触点近傍には非常に大きな応力が加わっている。このプロセスで得られた情報により、サンプルの硬度やヤング率を評価できる。

デバイス加工では、化学的なエッチング、酸化膜形成、金属膜蒸着などによってシリコン基板に局所的な応力がかかるため、弾性的・塑性的な変形が生じる。場合によっては、欠陥が導入される。そのため、シリコン基板の局所的な機械的性質を明らかにする必要があり、インデンテーションの実験が、マイクロスケールやナノスケールで精力的に行われてきた。1960 年代以降、一部の研究者は、材料の機械的特性を解明するため、さまざまな材料に対し、インデンテーションの計測法を用いて一軸の応力を負荷したときの機械的応答を測定している [7]。また、接触応力の性質から、塑性変形が生じる臨界負荷を評価している[8]。このような研究で、インデンテーション実験における亀裂核形成の最小荷重が硬度と臨界応力拡大係数に依存することを示した[9]。1980 年代に、インデンテーションによる塑性変形を分析し、インデンテーションによって生じる応力場を評価する新しい方法が提案されている。これにより、材料特性と圧痕および塑性変形が生じた領域のサイズの関係を確立した。インデンテーションによって生じる応力場は、インデンテーションによる 3 つの主要な亀裂システム(放射状亀裂、中間亀裂、および横方向亀裂)によって計算している。ピーク荷重と残留引張応力は、観察された圧痕破壊の傾向と一致していた[10-12]。

1.2　シリコン結晶の高圧相

1960 年代の研究では、シリコンは高圧下で相転移を起こすことが明らかにされた[13]。研究の深化に伴い、高圧でシリコンはダイヤモンド構造以外に様々なシリコン結晶相が発見された[14]。ダイヤモンドシリコン(Si-I)は圧力 9GPa-16GPa で金属相 β-Sn (Si-II)に変化する[15]。ゆっくり除荷した場合に、金属相 β-Sn(Si-II)は BC8(Si-III)[16]および R8(Si-XII)[17]に変化し、急速な除荷した場合に、金属相 β-Sn(Si-II)は Si-VIII および Si-IX または a-Si に変化する[18]。Si-XIII および Si-IV 相は、サンプルのより厚い領域にある Si-III および Si-XII から形成される[19]。高い圧力 13-16 GPa によって斜方晶シリコン(Si-XI)が形成し[20]、14-16 GPa で単純六方晶 Si-V が形成する[21]、ほかの斜方晶のシリコン(Si-VI)は 38 GPa より高い圧力で形成する[22]。六方最密シリコン(Si-VII)は、40-49 GPa の圧力で形成し[23]、面心立方シリコン(Si-X)は約 79GPa の圧力で形成すると報告されている。[24]。

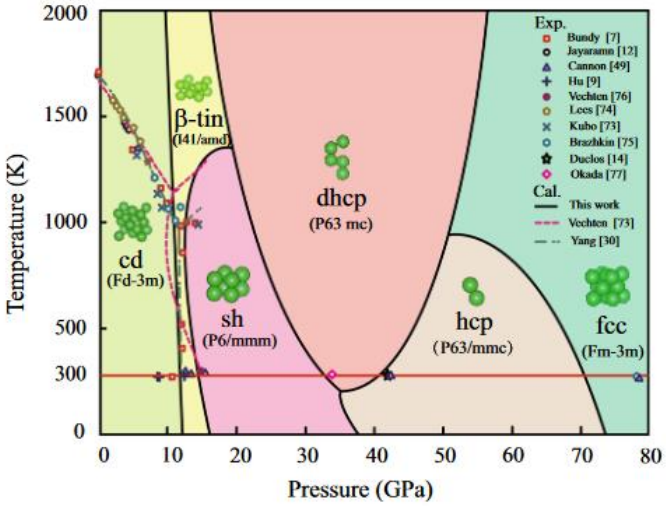


図 1.1 シリコンの高圧温度相の計算結果の概略図[25]

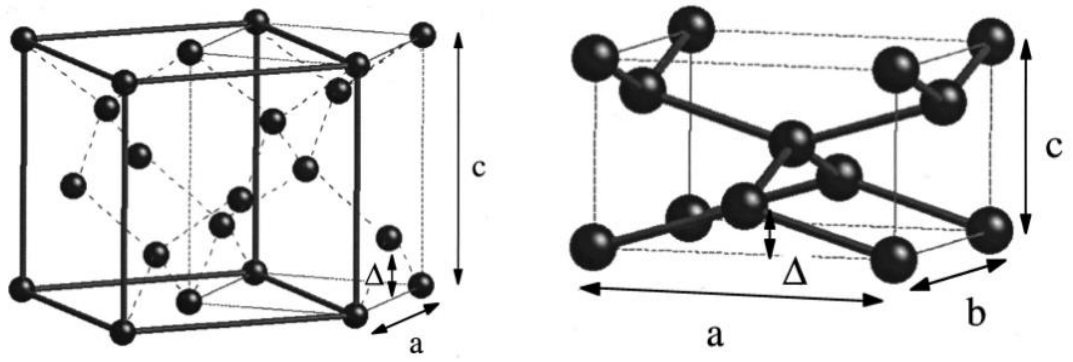
図 1.1 はシリコン結晶の応力—温度相の計算結果である。圧力は 0GPa-80GPa の範囲で、温度は 0K-2000K である。この図は、この範囲のさまざまなシリコン構造の存在条件を示しており、これまでの実験結果を表している。

本研究では、室温でナノインデンテーション実験を行っており、温度の影響を考えず、圧力の影響を議論する。

1.2.1　β-Sn 構造

高圧下では、シリコンは半導体-金属相転移を起こす。β-Sn(Si-II、空間群 $I4_1/amd$)構造は高圧力下で単結晶ダイヤモンドシリコンの屈系によって形成された構造である(9GPa-16GPa)。シリコンのダイヤモンド構造を比較すると、パラメーターb /a、c/a、Δを使用して

2 つの構造パラメーターを以下で表す。



(a) (b)

図 1.2　シリコンのダイヤモンド構造と β-Sn 構造の概略図[26]

図 1.2(a) は、シリコンのダイヤモンド構造の場合、原子が立方晶系($Fd\bar{3}m$)の 8a 位置にあるが、正方晶系であるでは β-Sn 構造では、原子が正方晶系($I4_1/amd$)の 4a 位置に配置する。ここで c/a は$\sqrt{2}$である。図 1.2 (b)は、β-Sn 構造の概略図である。β-Sn 構造は、一軸応力をうけるており、a と b の影響を受けにくいが、c 軸方向に圧縮されている。ただし、c/a の比率は一定でないと報告されている。

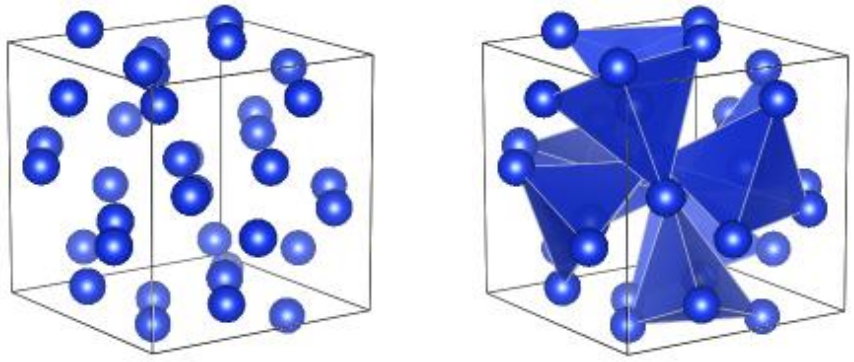
次の表は、同じパラメーターを持つダイヤモンド構造シリコンと β-Sn 構造シリコンをまとめたものである。

構造	b/a	c/a	Δ
ダイヤモンド	1	$\sqrt{2}$	0.25
β-Sn	1	一定でない	0.25

表 1.1　ダイヤモンド構造シリコンと β-Sn 構造シリコンをまとめ[26]

1.2.2　Si-III 構造

高圧下で金属相が形成した後、ゆっくり除荷した場合、Si-XII 相が最初に特定の圧力範囲で形成される。Si-XII(セルあたり 8 原子の菱面体構造、空間群 R3)は多結晶相であり、ここでは説明を省略する。連続的な除荷プロセス中に、多結晶相 Si-XII が Si-III(単位セルあたり 8 原子の体心立方構造、空間群 Ia3)相に変化し、圧力が掛からない状態になり、最終的に Si-XII と Si-III の混合物が形成する[27]。



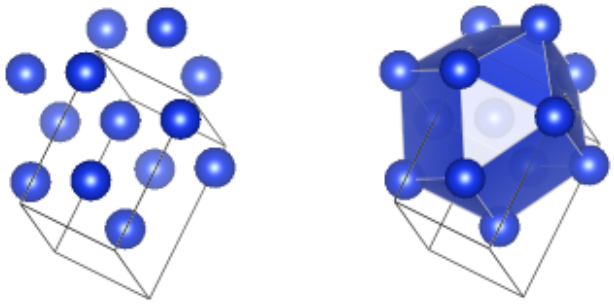
(a)　　(b)

図 1.3　Si-III の構造の概略図

図 1.3 (a)は、Si-III の構造の概略図を示している。Si-III 構造は、立方晶系の体心立方構造であり、格子定数 a = b= c =0.6636nm である。図 1.3 (b)は、5 つの原子で構成される四面体でこの立方晶の最小の構造単位(青)を示している。

1.2.3　Si-VII 構造

Si-VII(六方最密構造、空間群 $P6_3$ / mmc)構造は、圧力 40-49GPa の負荷でダイヤモンドシリコンから形成される。[28]。Si-VII 相構造のユニットセル（a ＝b=0.2444nm、c=0.4152nm、$\alpha = \beta = 90°$、$\gamma = 120°$）を表し、図 1.4(b)は六角形構造の 12 面体構造を表す。



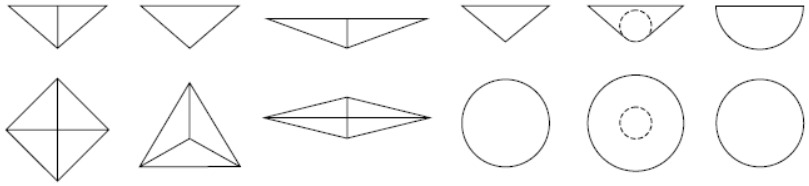
(a)　　(b)

図 1.4　Si-VII 相構造の概略図

1.3 マイクロインデンテーションに関する研究

1.3.1 圧子形状の影響

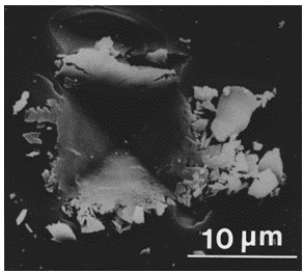
高圧を生成する実験の中で、インデンテーション実験は接触荷重による機械的応答を評価する最も簡単なモデルである。ただし、インデンテーションによって負荷された応力分布は、図 1-5 に示したような圧子の先端形状に大きく依存する。図 1-6 は、それぞれ異なる先端形状を用いて得た圧痕の走査型電子顕微鏡(SEM)像である。先端形状によって、圧痕形状が異なることが分かる。つまり、圧子の先端形状は、重要な要素である。



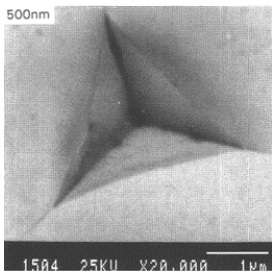
(a) (b) (c) (d) (e) (f)

図 1.5 インデンテーション試験圧子

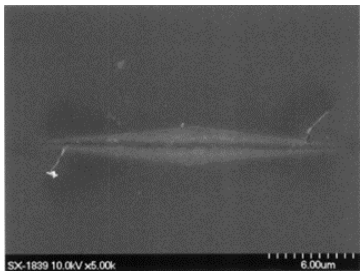
図 1.5 は通常のインデンテーション実験で使用されるさまざまなタイプのインデンター圧子の概略図である。図 1.5 (a)はビッカース、図 1.5(b)はベルコビッチ、図 1.5 (c)はヌープ、図 1.5(d)は円錐形、図 1.5 (e)はロックウェル、図 1.5 (f)は球形である[29]。



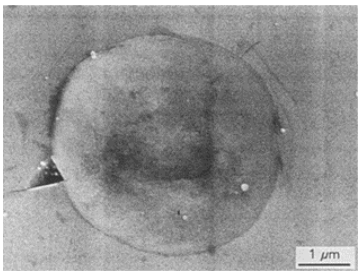
(a) ビッカース



(b) ベルコビッチ



(c) ヌープ



(d) ロックウェルと球形

図 1.6 違う圧子を使用した残留圧痕

図 1.6 はそれぞれ違う圧子を用いて、シリコン基板にマイクロインデンテーションを行った残留圧痕である。圧子の形状によって、変形が大きく異なることがわかる。

1.3.2 硬度特性評価

バルク材料の圧痕結果は、材料の硬度を特徴付ける重要な基礎である。しかし、前節で述べたように、圧痕結果は、異なる圧子を使用した場合、異なる形状となるため、得られた結果からの硬度の評価は同じにはできない。以下に、ビッカースとロックウェル圧子を使用した時に得られる硬度特性評価方法について説明する。

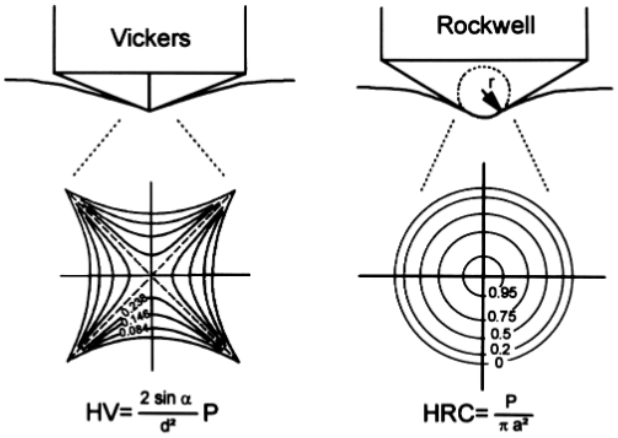


図 1.7　ビッカースとロックウェルの圧痕の概略図[30]

図 1.7 は圧子と材料の間の界面で発生する接触応力を示すビッカースとロックウェルの圧痕の概略図である。最大接触応力は、各くぼみ領域の中央で発生し、実線で示した等圧線に従って減少する。ビッカース圧痕の場合、接触応力の減少を示す等圧線は、界面摩擦と塑性変形の量に依存する。ロックウェル圧痕の場合、ヘルツ接触によって摩擦のない弾性変形に伴う等圧線を示す。r はロックウェル圧子の球形先端半径である。式 1.1 と式 1.2 を用いて、それぞれビッカース硬度(HV)とロックウェル硬度(HRC)の計算できる。

$$\mathrm{HV} = \frac{2sin\alpha}{d^2}P \qquad \text{式 1.1}$$

$$\mathrm{HRC} = \frac{P}{\pi a^2} \qquad \text{式 1.2}$$

ここで、P は押し込み荷重、αは標準のビッカース圧子の半角（68°)、d は残留くぼみの対角線、a は残留ロックウェルくぼみの半径である。

1.3.3 高圧相の形成

1.3.3.1 負荷によってシリコンの相変化

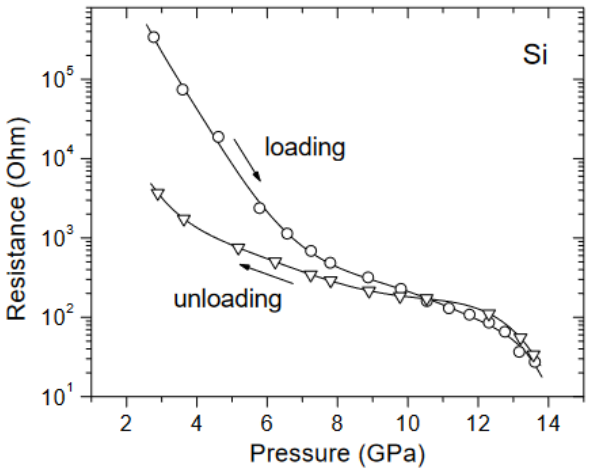


図 1.8　Si(111)方向でのインデンテーション実験中に測定された抵抗変化[31]

図 1.8 は、シリコンの遅い(111)方向でのインデンテーション実験中に測定された抵抗変化を示している。最初の抵抗の変化は接触面積の変化によるものであり、12GPa での急激な低下は、この圧力条件下での金属相が形成したことを証明している。

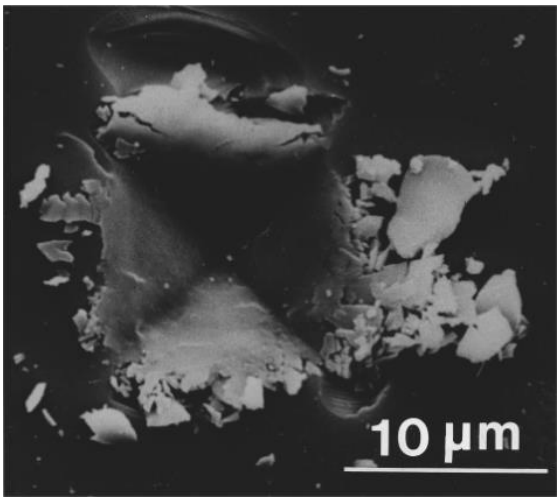


図 1.9　負荷後の SEM 像[32]

図 1.9 は、室温で 1 N の負荷の下で得た Si(111)のビッカース圧痕の SEM 像を示している。この図は、エンボス加工された面に隣接する薄い層をはっきりと示しており、インデンテーションプロセス中に明らかに塑性的に圧搾されている。この押し出しは、ダイヤモンド圧子と周囲の比較的硬い cd-Si の間に非常に可塑性の高い材料の薄膜が挟まれている場合にのみ可能である。つまり、押し出された材料は非常に延性があり、金属相への転移が起きている追加証拠になっている。

1.3.3.2　除荷によるシリコン結晶の相変化

シリコン基板のマイクロインデンテーションでは、圧痕の深さ測定は有用な方法である。構造相転移は、圧痕の深さを検出する技術によって評価できる。加えられた荷重の関数として圧子の変位を高解像度に観察し、弾塑性材料の荷重-変位曲線を得る。インデンテーション中、荷重-変位曲線の特徴的な形態は、材料の機械的特性の変化を示す可能性がある。たとえば、降伏ステップ(ポップイン)または加圧条件下での曲線の勾配の変化は、圧子位置での新しい相の形成を示す可能性があり、除荷中の変位の不連続性(ポップアウト)や曲線の勾配の変化も、刻々と変化する相の状態に対応する可能性がある。

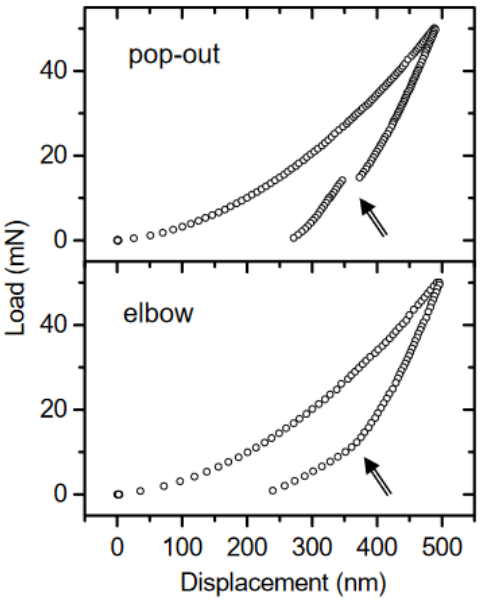


図 1.10　深さ誘起圧痕実験下でのシリコン結晶の荷重-変位曲線[33]

図 1.10 は、深さ誘起圧痕実験下でのシリコン結晶の荷重-変位曲線を示しており、除荷プロセス中の不連続性と勾配の変化をそれぞれ示している。二つの除荷曲線が異なる理由は、除荷の速度に関連している可能性があると考えられる。荷重-変位曲線の特殊な形態がインデンテーションプロセス中の相転移に関連している場合、この転移が発生する圧力は、試験の材料の弾塑性特性から推定できると考えられる。

ラマン分光法は、入射光とは異なる周波数の散乱スペクトルを解析することで、分子の振動や回転に関する情報を取得する解析手法であり、分子構造の研究に応用されている。ラマン分光法を用いて、シリコン結晶の構造に関する情報を取得できる。図 1.11 は、Si-II(β-Sn)をゆっくり除荷した時に得られた Si 結晶のラマンスペクトルである。5.9GPa のラマンスペクトルは、Si-XII(r8)に対応していた。一方、周囲からの圧力では Si-III(bc-8)が支配的であるため、0GPa でのスペクトルは主にこの相によるものである。図 1.11 の分析は、ほとんどのラマン線が r8 と bc8 の重なり合う振動モードを表していることを示していますが、182、375、および 445 cm^{-1}(1 GPa 圧縮下)の線は Si-XII(r8)相に属している。

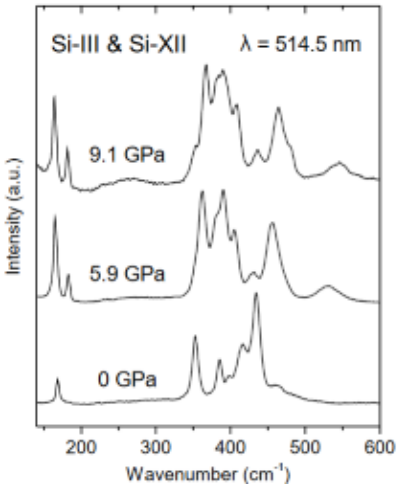
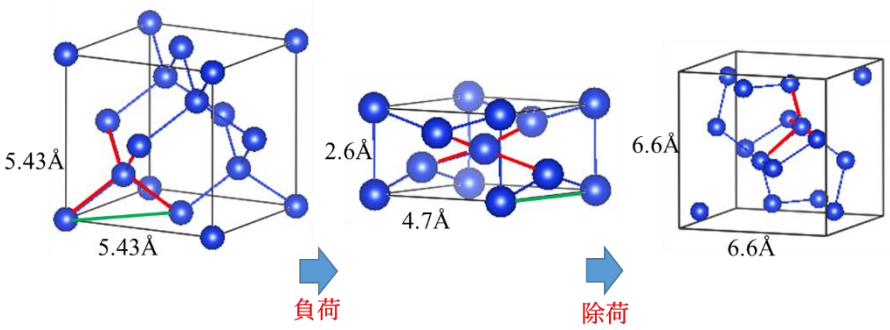
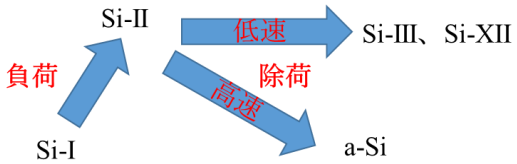


図 1.11　Si-II 除荷中に得られた Si のラマンスペクトル[34]

1.3.3.3　負荷および除荷によるシリコン結晶の相変化まとめ



(a)ダイヤモンド構造　　(b) β-Sn　構造　　(c)Si-III 構造



(d)

図 1.12　シリコン結晶の相変化の概略図

応力の負荷や除荷によるシリコン結晶の相変化をまとめる。マイクロインデンテーションによる負荷と除荷によって図 1.12 を示すような構造変化がある。ダイヤモンドシリコンは 9 から 16GPa の負荷によって β-Sn 構造に変化する。β-Sn 構造をゆっくりと除荷することによって、2.5GPa ぐらいの応力で Si-III 構造を形成する。β-Sn 構造を急速に除荷するとアモルファス Si (a-Si)になる。

以上のように、これまで、マイクロインデンテーション実験によるシリコンの局所的な塑性変化は高圧相の形成だと考えられた。

1.3.3.4　インデンテーション実験の TEM 断面観察

バルクシリコンのインデンテーション実験では、高圧下でのシリコン結晶の相変化が、走査型電子顕微鏡(SEM)、ラマン分光法、および導電率測定によって調べられている。透過型電子顕微鏡を用いることで、インデンテーションの前後の構造変化、さらには原子レベルの像を直接観察することができる。これにより、材料の応力領域とインデンテーションプロセス中の相変化の生成をより詳細に理解できる。試料の構造特性をより深く理解することで、新しい機能性材料製造への指針となる。

透過型電子顕微鏡(TEM)の観察では、電子線入射方位が結晶帯軸に平行であるとき、かつ、観察試料の厚さが 100nm 未満である時、鮮明な構造像を観察できる。厚さが 100nm を超えると、構造像を得られる可能性が少なくなる。そのため、インデンテーションプロセス後の TEM 観察用に適した薄膜状のサンプルを切り出して、TEM を用いて、インデンテーションによって生じた圧痕などの断面観察が行われた。

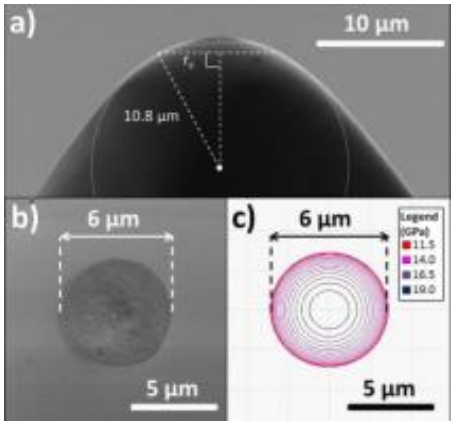


図 1.13　圧子 SEM 図と残留圧痕とシミュレーション像

図 1.13(a)はインデンテーション実験を使用した圧子の SEM 像である。球形圧子を使用して、サイズは図の通りである。図 1.13(b)はインデンテーションプロセス後の典型的な残留圧痕を示している。直径 6μmの残留くぼみが見られ、亀裂は観察されない。図 1.13(c)は残留圧痕位置で静水圧のシミュレーション像示している。エッジ位置のピンクの等高線は、11.5GPa の圧力を示している。これは、ダイヤモンドシリコンから β-Sn(Si-II)シリコン構造への相転移の圧力範囲である[35]。

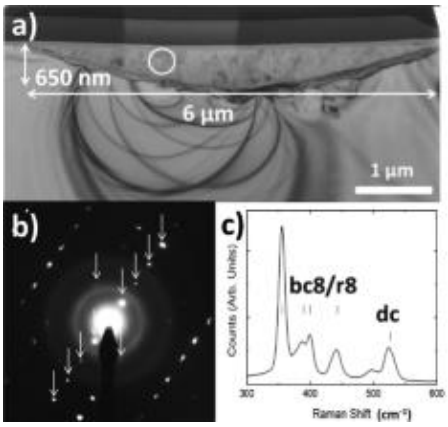


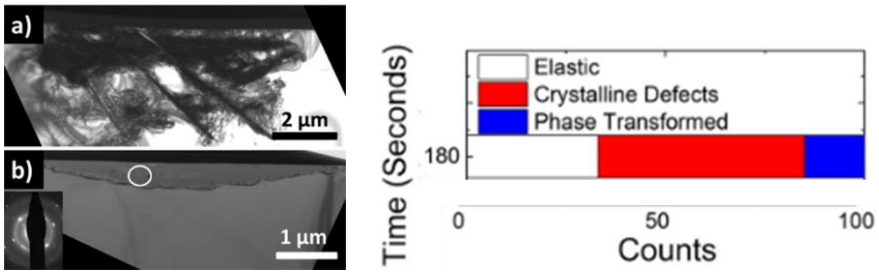
図 1.14　断面 TEM 像と回折パターンとラマンスペクトル

図 1.14(a)は、上図 1.13 の圧痕によるくぼみ位置の断面 TEM 像である。この図は、圧痕によるくぼみの深さが約 650 nm、その直径が 6µm、内側に拡散しているコントラスト変化を観察できる。図 1.14(b)は、図 1.13(a)の白い丸の領域の回折パターンを示しており、r8(Si-XII)および bc8(Si-III)シリコン構造に対応する回折スポットを確認できる。これは、除荷中に高圧下で形成された β-Sn(Si-II)構造の相転移結果と一致している。図 1.14(c)のラマンスペクトルも、r8(Si-XII)および bc8(Si-III)構造の存在を示唆する。

1.3.4　転位や欠陥の形成

前述したように、TEM 断面観察は、マイクロインデンテーションで得られた結果がシリコンの塑性変形は高圧相の形成を伴っていることを示す。

しかし、β-Sn(Si-II)の形成できる 11GPa の境界条件において、異なる結果も報告されている。



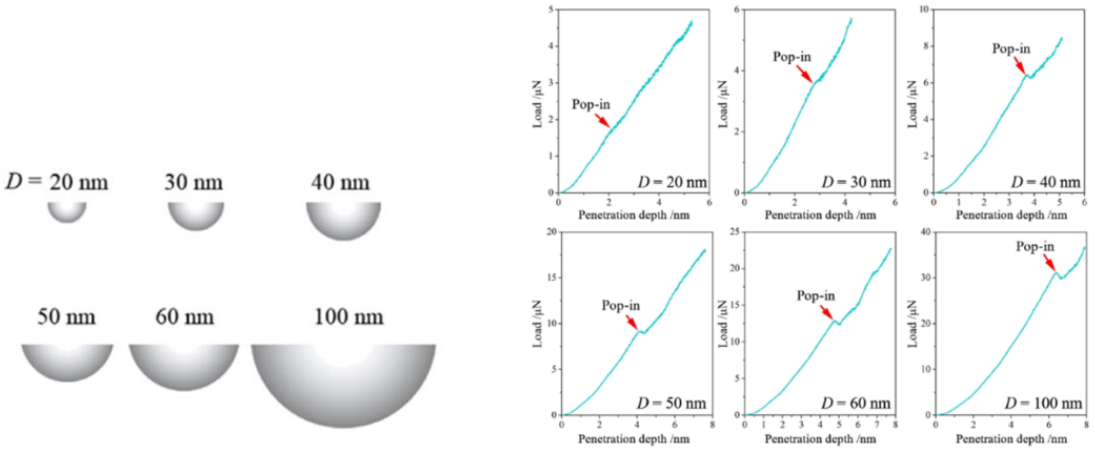
(a)欠陥の TEM 像(b)高圧相を示す TEM 像　　(c) 180s 保つ実験回数とその結果

図 1.15　転位や欠陥の形成実験結果[36]

前述したように、β-Sn(Si-II)の形成は 9GPa-16GPa の条件で形成できる。図 1.15(a)(b)を示す実験は、約 11GPa を負荷した状態を 180s を保つ場合、欠陥の形成や高圧相の形成という二つの状況があることを示している。図 1.15(c)はこの実験を 100 回行った結果を示しており、欠陥が形成する回数は高圧相より多いと報告された。さらに、転位や欠陥と高圧相は同時に形成していないと報告された。だから、彼らはマイクロインデンテーションによって、転位や欠陥が形成しやすい。

1.3.5　圧子のサイズ依存性

インデンテーションに対する塑性変形のメカニズムを明らかにするために、半径 10nm から 50nm のサイズの球状圧子を使用して、シリコン基板に対するインデンテーション実験をシミュレーションした。



(a)　　(b)

図 1.16　直径が異なる圧子の模式図と荷重-深さ曲線

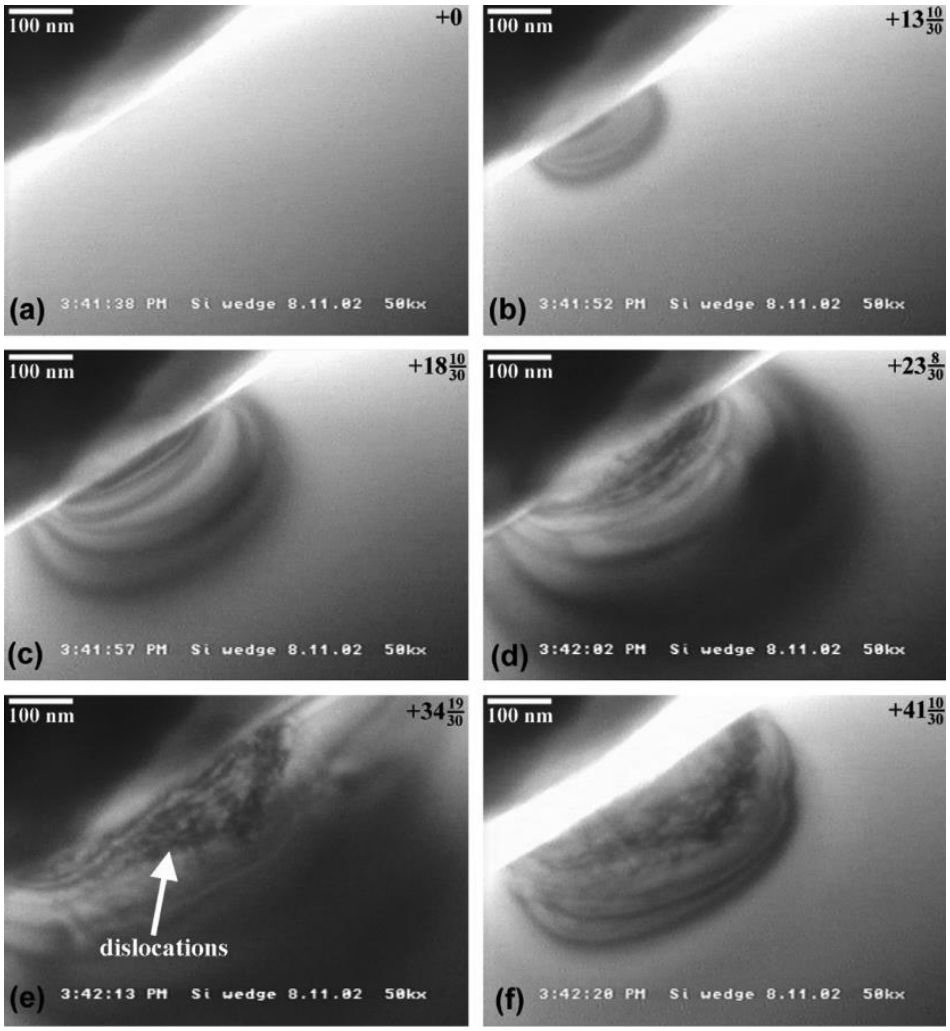
図 1.16(a)はシミュレーション用のサイズが違う圧子を模式的に示している。図 1.16(b)はそれぞれ圧子を用いて、得られた荷重-深さ曲線である。各図の赤い矢印でマークされたポップインは、通常の荷重-深さ曲線で観察でき、このポップインは弾性変形から塑性変位への遷移の開始を示していると考えられる。このポップイン信号は、圧子の直径が小さいものから大きいものへと変わるにつれてますます強くなる傾向を示した。これは、圧子の直径が大きくなるにつれて、高圧相への構造変化だけでは機械的負荷を軽減できなくなり、転位が発生しやすくなることを示している[37]。一方、直径が小さい圧子を使用する場合、高圧相は塑性変化とそれに続く初期塑性にのみであり、ダイヤモンド構造 Si(dc-Si)から β-Si 構造への変化しかない。高圧相が生成するか、転位が発生するかの境界となる圧子の臨界サイズは、D=60nm と報告されている。

1.4　ナノインデンテーションに関する研究

ナノ材料の開発に伴い、ナノ材料の構造と物性の関係を明らかにするための評価技術の必要性がますます高まっている。バルクシリコンへのナノインデンテーション技術は、負荷および除荷中のシリコン相変化をより局所的に分析する上で有効である。また、透過型電子顕微鏡技術とインデンテーションを組み合わせることによって、相変化の直接観察が期待出来る。

1.4.1　ナノインデンテーション実験の転位の観察

インデンテーション実験によって材料内で起きている力学的応答を直接的に観察するために、その場 TEM 観察技術によるインデンテーションのリアルタイム観察が行われている。



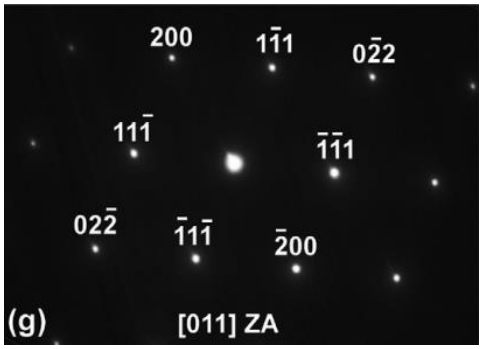


図 1.17(g)　リアルタイムで観察 TEM 像と回折パターン

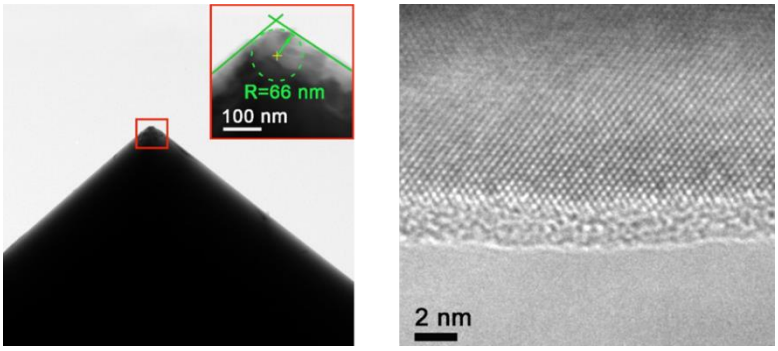
ナノインデンテーションのその場 TEM 観察は、50～200nm の程度の厚さに薄膜化したシリコンサンプルを用いて行われている。インデンテーションが行われる過程で、変形がリアルタイムで観察および記録され、除荷後に回折パターンが直接取得されている。塑性変形は、ダイヤモンド立方格子内の転位の核形成と伝播を介して進行することが観察された。図 1.17 は、インデンテーション中に撮影された一連の像を示している。図 1.17(a)は、インデンテーション前の欠陥のないサンプルである。図 1.17 (b)および(c)は、圧子がサンプルに押し込んだときの弾性ひずみ領域の変化を示している。この時点では、塑性変形の兆候は見られない。弾性ひずみによる輪郭状コントラストの変化は、サンプルに負荷された応力の変化に対応する。図 1.17 (d)と図 1.17 (e)は、変形が進むにつれて、表面からの転位の核形成と伝播が生じていることを示す。インデンテーションによるくぼみの深さは 54nm に達し、図 1.17 (f)に示すように塑性ゾーンが生じた。図 1.17 (g)は、インデンテーションを終えた後に得た残留圧痕領域の制限視野回折パターンである。インデンテーション後の転位密度が高いため、回折スポットがやや広がっている。回折スポットの広がりは、複数のすべり面で生成された高密度転位で予想される結果である。ただし、インデンテーション前の電子回折パターンと比較して、インデンテーション後に、新たな回折スポットやリングを観察することはなかった。これは、異なる結晶相やアモルファス相が形成されなかったことを示す[38]。

このようなインデンテーション実験では、荷重下の薄膜サンプルの形態変化をその場で観察できるが、原子レベルの構造を観察することはできなかった。

1.4.2　ナノインデンテーション実験に対する高圧相の観察

シリコンは、半導体、マイクロエレクトロニクス、オプトエレクトロニクス産業の重要な材料である。これらデバイスのプロセスにおける負荷による脆性破壊によって、デバイス機能に深刻な影響を及ぼす。ナノメカニカル実験は、材料サイズをナノメートルレベルに縮小すると、脆性破壊の発生に関する微視的な観察が可能となる [39]。したがって、ナノスケール材料に直接作用する圧痕実験は、材料の構造特性評価に有用である。

シリコン基板のインデンテーション実験では、先述したように、一般的に使用されている圧子を紹介した、ただし、その場 TEM 観察では、サンプル厚さを 100nm 以下にする必要があるため、バルク用の圧子は適していない。図 1.18(a)を示すように、先端の半径 R で薄膜化サンプル用の圧子サイズを表示するのが適切である。



(a)　　(b)

図 1.18 先端半径 66nm の正方形の圧子とシリコン TEM 構造像

図 1.18(a)は、先端半径 66nm の正方形の圧子を示している。図 1.18(b)はウェットエッチングされた 80nm の楔形シリコン端を示している。

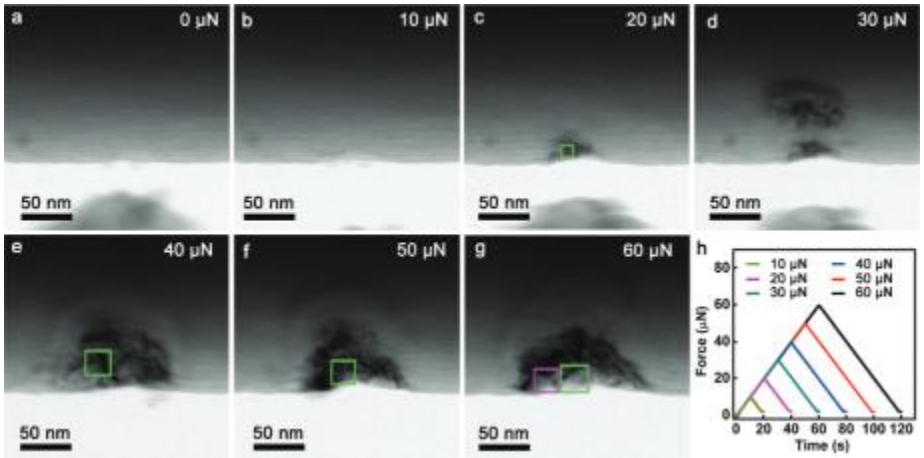
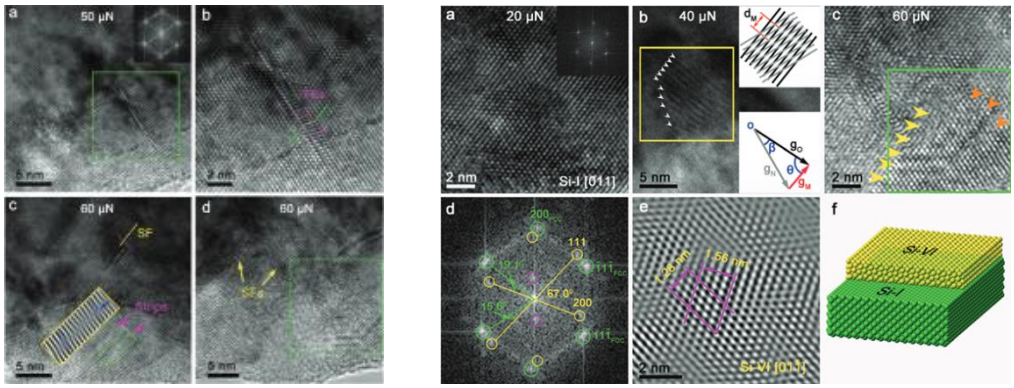


図 1.19　インデンテーション実験の TEM 像

図 1.19(b)–(g)は、それぞれ 10μN から 60μN の範囲の圧力でのインデンテーション実験後の TEM 像である。



(a) (b)

図 1.20　TEM の構造像

図 1.20(a)は、スタッキングフォールトとスリップバンドを観察した。図 1.20(b)は観察される TEM 像から、モアレパターンを観察し、このモアレパターンを分析により、Si-VI 構造がインデンテーションプロセスで形成したと報告している[40]。

この章では、材料の特性評価のための圧痕実験の重要な役割を紹介し、シリコンのいくつかの高圧相構造を紹介する。ラマン分光法と深さ誘起圧痕法の組み合わせや、走査型電子顕微鏡の特性評価、そして最近ではその場透過型電子顕微鏡法まで、シリコン材料の圧痕実験を通して、負荷・除荷条件下でのシリコンの構造変化を報告されている。一方、マイクロインデンテーションで、条件によっては転位や欠陥が形成しやすいという結果が計算によって示されている。しかし、インデンテーション実験に対するシリコンのナノ塑性変形は、転位や欠陥が形成するのか、あるいは、高圧相が形成するのかは明らかになっていない。その場 TEM 観察用に作製したくさび形の薄膜シリコンに対するインデンテーションによる構造変化は観察されている。試験サンプルのサイズ(バルクまたは薄膜化サンプル)、インデンテーション実験で使用した圧子の形状とサイズ、および負荷圧力の大きさはすべて、インデンテーションによる変形プロセスに影響を与えると考えられるため、さらなるその場 TEM 実験とその考察が必要である。

1.5 本研究の目的

ナノ材料の急速な発展により、ナノ材料の構造と機能に対する要件はますます高くなっており、ナノスケールの特性評価技術が課題となっている。ナノ材料の急速な発展に伴い、ナノ材料で作られたデバイスの種類が増えており、ナノ材料の構造特性をより正確に説明する必要がある。加工や使用する時に、材料自体にさまざまな力がかかるため、サイズの異なる物体にさらされた場合のナノ材料の構造特性(歪みや変形または相変換)の変化を理解することが重要である。

バルクシリコン結晶に対し、直径が大きい圧子(D＝50nm)と直径が小さい圧子(D＝10nm)を用いて、インデンテーション実験を行ったシミュレーション結果を得られた。直径が大きい圧子を使用する場合に、転位が形成し易く、直径が小さい圧子を使用する場合に、シリコン高圧相が形成し易いという結論が得られた[37]。これまで厚さ 80nm の楔形のシリコンサンプルに対するインデンテーションも行われているが、圧子サイズ依存性は検討されていない [40]。

インデンテーションのその場 TEM 観察は、多くの場合、1 軸傾斜の TEM 試料ホルダーにインデンテーション機能を組み合わせて用いる。しかし、1 軸傾斜の場合、入射電子線方位を晶帯軸に合わせることが難しいため、高分解能 TEM 像を得ることが難しい。そのため、本研究では、インデンテーションができ、かつ、2 軸傾斜機能がある TEM 試料ホルダーを開発する。また、圧子がサンプルに接触した領域で発生する歪みを測定することを検討しており、このような局所歪みを計測する方法を確立する。

本研究では、二軸傾斜機能を備えた TEM ホルダーを開発し、TEM 観察用に作製した Si(100) 楔形サンプルに対し直径が異なる圧子を押しつけることでナノインデンテーションを行い、それによって生じた、歪みや変形を解析し、考察することで圧子の直径に依存した塑性変形過程を明らかにすることを目的とする。

参考文献

[1] Binnig, Gerd, Calvin F. Quate, and Ch Gerber. Physical review letters 56.9 (1986): 930.

[2] Reimer, Ludwig. "Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis." (2000): 1826.

[3] Long, Derek albert. "Raman spectroscopy." New York 1 (1977).

[4] Fischer-Cripps, anthony C., and D. W. Nicholson. "Nanoindentation. Mechanical engineering series." appl. Mech. Rev. 57.2 (2004): B12-B12.

[5] Takayanagi, K., et al. "Structural analysis of Si (111) -7×7 (b)y UHV-transmission electron diffraction and microscopy." Journal of Vacuum Science & Technology a: Vacuum, Surfaces, and Films 3.3 (1985): 1502-1506.

[6] Nili, Hussein, et al. "In situ nanoindentation: Probing nanoscale multifunctionality." Progress in Materials Science 58.1 (2013): 1-29

[7] Ikeda, Masayuki. "Plastic Deformation of Si Single Crystal by Indentation and Scratching under Light Load." Japanese Journal of applied Physics 7.5 (1968): 551.

[8] Kasper, J. S., and S. M. Richards. "The crystal structures of new forms of silicon and germanium." acta Crystallographica 17.6 (1964): 752-755.

[9] Hagan, J. T. "Micromechanics of crack nucleation during indentations." Journal of materials science 14.12 (1979): 2975-2980.

[10] S. S. Chiang, D. B. Marshall, and a. G. Evans. "The response of solids to elastic/plastic indentation. I. Stresses and residual stresses." J. appl. Phys. 53(1). January 1982

[11] atkins, aGa, and D. Tabor. "Plastic indentation in metals with cones." Journal of the Mechanics and Physics of Solids 13.3 (1965): 149-164.

[12] Hirst, W., and M. G. J. W. Howse. "The indentation of materials by wedges." Proceedings of the Royal Society of London. a. Mathematical and Physical Sciences 311.1506 (1969): 429-444.

[13] Minomura, S., and H. G. Drickamer. "Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III–V compounds." Journal of Physics and Chemistry of Solids 23.5 (1962): 451-456.

[14] A. Kailer, Y. G. Gogotsi and K. G. Nickel"Phase transformations of silicon caused by contact loading." J. appl. Phys. 81 (7), 1 april 1997

[15] Hu, Jing Zhu, et al. "Crystal data for high-pressure phases of silicon." Physical Review B 34.7 (1986): 4679.

[16] Gerbig, Yvonne B., et al. "In situ observation of the indentation-induced phase transformation of silicon thin films." Physical Review B 85.10 (2012): 104102.

[17] Pirouz, P., et al. "The martensitic transformation in silicon—III. comparison with other work." Acta Metallurgica et Materialia 38.2 (1990): 329-336.

[18] Zhao, You-Xiang, et al. "New metastable phases of silicon." Solid state communications 59.10

(1986): 679-682.

[19] Zeng, Zhidan, et al. "Phase transitions in metastable phases of silicon." Journal of Applied Physics 115.10 (2014): 103514.

[20] McMahon, M. I., et al. "Structure of GaSb to 35 GPa." Physical Review B 50.17 (1994): 13047.

[21] Olijnyk, H., and W. B. Holzapfel. "Phase transitions in Si, Ge and Sn under pressure." Le Journal de Physique Colloques 45.C8 (1984): C8-153.

[22] Hanfland, M., et al. "Crystal structure of the high-pressure phase silicon VI." Physical review letters 82.6 (1999): 1197.

[23] Olijnyk, H., S. K. Sikka, and W. B. Holzapfel. "Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa." Physics Letters A 103.3 (1984): 137-140.

[24] Duclos, Steven J., Yogesh K. Vohra, and Arthur L. Ruoff. "Experimental study of the crystal stability and equation of state of Si to 248 GPa." Physical Review B 41.17 (1990): 12021.

[25] Cong Li et.al, A comprehensive study of the high-pressure temperature phase diagram of silicon, J Mater Sci (2018) 53:7475–7485

[26] Libotte, H., and J-P. Gaspard. "Pressure-induced distortion of the β-Sn phase in silicon: Effects of nonhydrostaticity." Physical Review B 62.11 (2000): 7110.

[27] Jian, Sheng-Rui, Guo-Ju Chen, and Jenh-Yih Juang. "Nanoindentation-induced phase transformation in (1 1 0)-oriented Si single-crystals." Current Opinion in Solid State and Materials Science 14.3-4 (2010): 69-74.

[28] Olijnyk, H., S. K. Sikka, and W. B. Holzapfel. "Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa." Physics Letters A 103.3 (1984): 137-140.

[29] Domnich, Vladislav, and Yury Gogotsi. "Phase transformations in silicon under contact loading." Reviews on advanced Materials Science(Russia) 3.1 (2002): 1-36.

[30] Kailer, a., Yu G. Gogotsi, and K. G. Nickel. "Phase transformations of silicon caused by contact loading." Journal of applied physics 81.7 (1997): 3057-3063.

[31] A.P. Gerk and D. Tabor . Nature271 (1978) 732.

[32] Clarke, D. R., et al. "amorphization and conductivity of silicon and germanium induced by indentation." Physical review letters 60.21 (1988): 2156.

[33] Gogotsi, Yury G., et al. "Cyclic nanoindentation and Raman microspectroscopy study of phase transformations in semiconductors." Journal of Materials Research 15.4 (2000): 871-879.

[34] Olijnyk, H., and a. P. Jephcoat. "Effect of pressure on Raman spectra of metastable phases of Si and Ge." physica status solidi (b) 211.1 (1999): 413-420.

[35] Wong, Sherman, et al. "Phase transformation as the single-mode mechanical deformation of silicon." applied Physics Letters 106.25 (2015): 252103.

[36] Wong, Sherman, et al. "The influence of hold time on the onset of plastic deformation in silicon." Journal of Applied Physics 118.24 (2015): 245904.

[37] Sun, Jiapeng, et al. "Investigation of indenter-size-dependent nanoplasticity of silicon by molecular dynamics simulation." ACS Applied Electronic Materials 2.9 (2020): 3039-3047.

[38] andrew Gouldstone, et al. "Indentation across size scales and disciplines: Recent developments in experimentation and modeling. " acta Materialia 55 (2007) 4015–4039

[39] Dehm, Gerhard, et al. "Overview on micro-and nanomechanical testing: New insights in interface plasticity and fracture at small length scales." Acta Materialia 142 (2018): 248-282.

[40] Zhenyu Zhang, et al. "Deformation induced new pathways in silicon. "Nanoscale(2019)

第 2 章　実験装置および手法

2.1　透過電子顕微鏡 JEM-2100plus

本研究では、(JEM-2100plus、JEOL)を用いて、薄膜化シリコンサンプルにその場観察を行う。この装置は 60kV、80kV、100kV、120kV および 200kV で利用ことができる。真空は 8*10^{-6}Pa に達することができる。EDS システムを搭載しているため、元素分析が可能である。

図 2.1　JEM-2100plus の像

2.2　二軸傾斜機構の TEM ホルダー作製

2.2.1　二軸傾斜機構の検討　機構の説明

TEM で原子像を観察するため、サンプルの結晶方位と電子ビームの入射方向を揃えることが重要である[1]。サンプルの結晶方位と電子ビームの入射方向を揃えない場合は、格子縞しか観察できない。特に、サンプルの歪みを求めるには、明確な原子分解能像を撮る必要がある。そのため、TEM 試料ホルダーが二軸傾斜機能[2]が必要である。図 2.2 を示すように、黄色矢印を示す X 軸方向の傾斜はゴニオメーターによって実現できる。赤い矢印を示す Y 軸方向の傾斜が、本研究で検討する機能である。

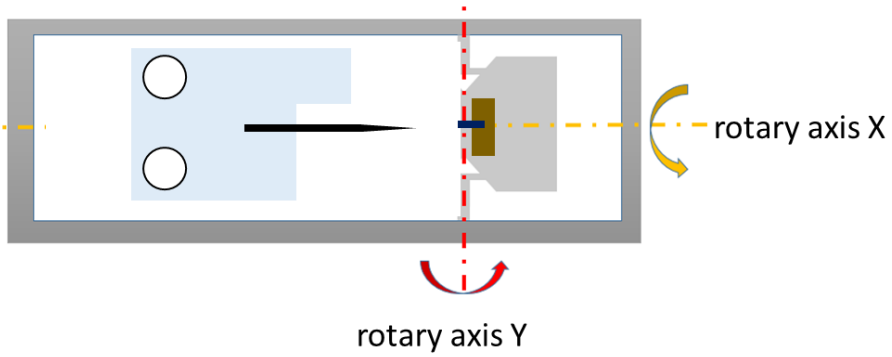


図 2.2　二軸傾斜機構の概略図

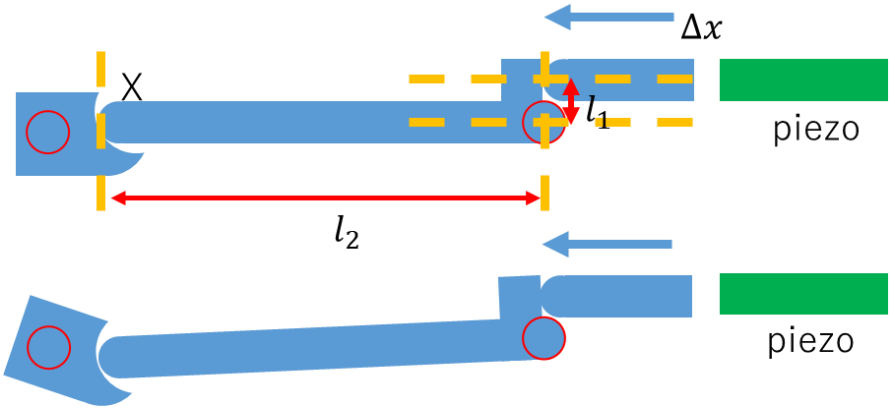


図 2.3　Y 軸方向の回転の概略図

図 2.3 は Y 軸方向傾斜の概略図である。右側のピエゾに電圧を印加するとピエゾが伸張する。この直線運動を回転運動に変換するため、l_1とl_2で示した L 字型のレバー機構を開発した。このレバー機構は、回転運動に変換するだけでなく、その回転角を拡大できる。

図 2.4 の Y 軸傾斜メカニズムを説明する図にあるように、ピエゾに電圧を印加して生成された変位はΔx とする、先ほど説明したl_1とl_2を組み合わせたレバー機構の回転軸は赤点である。この回転軸により、ピエゾ変位Δx は、このレバー機構を傾ける。レバー機構の増幅倍率は、接続ブロック（左端）から回転中心までの距離l_1とレバー機構の長さl_2の比で決まる。つまり、接続ブロック（左端）の変位 X は、直線変位Δx に増幅倍率を掛けた値となる。試料台は、この接続ブロック（左端）に接触しており、変位 X によって Y 軸方向の回転が実現している。l_1とl_2の比率は次の式で与えられる。

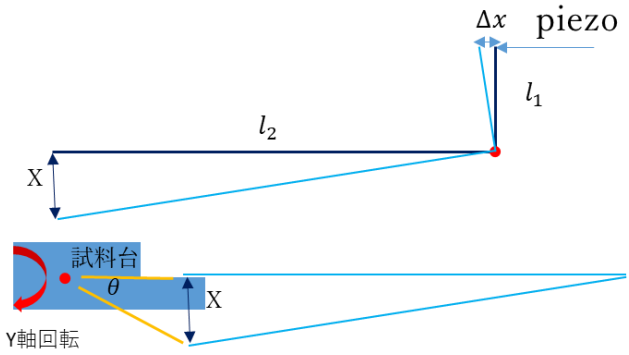


図 2.4　Y 軸傾斜メカニズムを説明する図

$$l_2=15l_1 \qquad \text{式 2.1}$$

$$X=15\Delta x \qquad \text{式 2.2}$$

本研究で開発したレバー機構は、ピエゾ変位を 15 倍増幅できる。

2.2.2　二軸傾斜機構の検討　部品

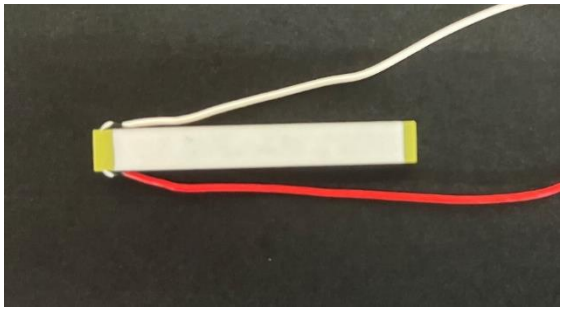


図 2.5　ピエゾの図

図 2.5 は本研究で使用するピエゾの図である。型号 AE0505D44H40DF、許容電圧 0V-150V、最大変位 42μm である。

従来の二軸傾斜ホルダーでは、長い棒(約 300mm)をドライブロッドとして使用する、直線

運動を回転に変換することで、ホルダーの二軸傾斜機能を実現する。しかし、長い棒ドライブロッドを使用する場合、自身の振動によって、原子分解能像を撮れにくい。本研究で、ドライブロッド(54mm)の振動を減少するために、できるだけ短いドライブロッドを使用して、二軸傾斜機能を実現する。

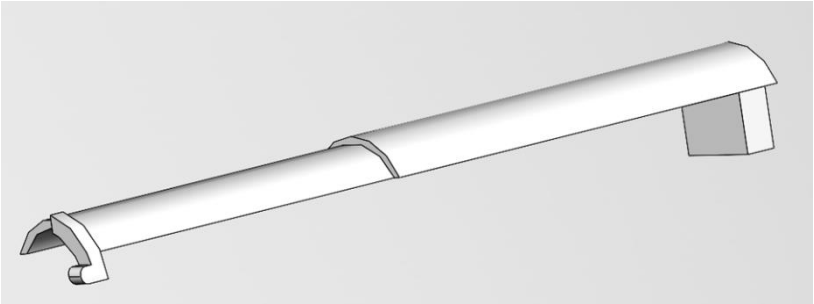


図 2.6　ドライブロッド

図 2.6 は本研究で開発したドライブロッドである。部品自身の振動を減少するため、長さを短くし、さらに剛性をたかめるため形状を変えた。

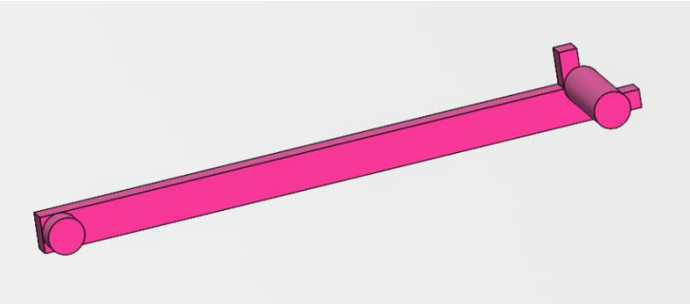


図 2.7　レバー機構

図 2.7 は本研究で開発したレバー機構である。ピエゾ変位を 15 倍拡大できる。

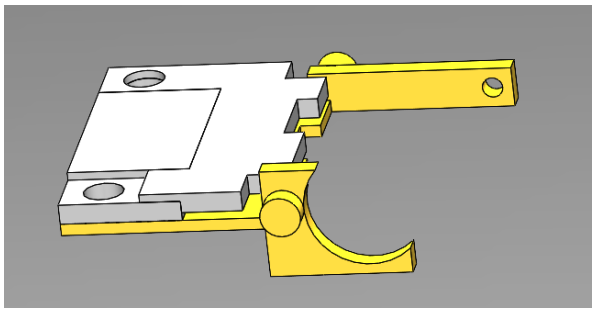


図 2.8　サンプルステージ

図 2.8 はサンプルステージ全体の概略図である。図 2.7 を示すレバー機構の先端部分と繋がって、ピエゾ変位に応じて Y 軸が回転する。

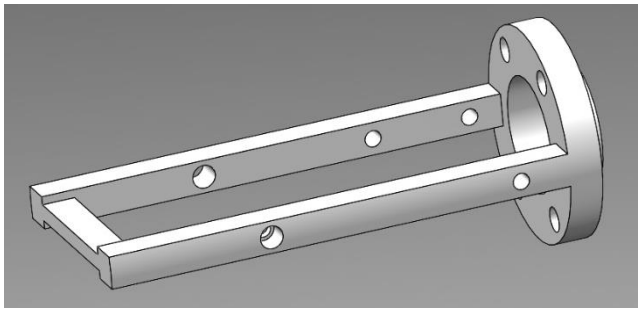


図 2.9　ホルダーフレーム

図 2.9 はホルダーフレームを示している、レバー機構やサンプルステージを支えて、安定して動くことができる。

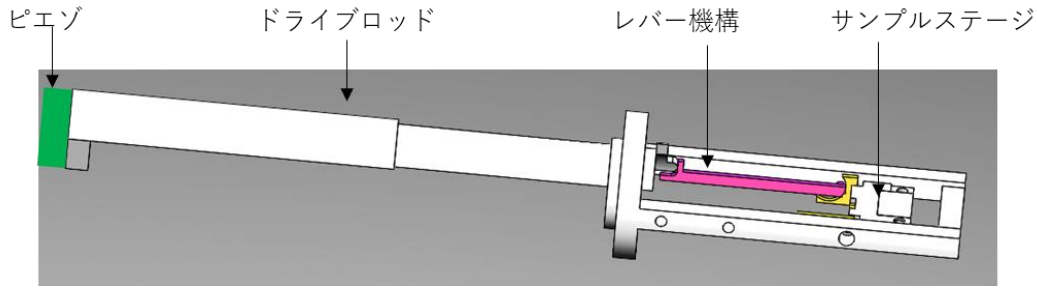


図 2.10　二軸傾斜機構の概略図

図 2.10 は二軸傾斜機構の概略図である。先ほど説明したように、ピエゾに電圧を印加することでピエゾが伸張し、ドライブロッドを介して、レバー機構が変位する。レバー機構はピエゾの変位を増幅し、その直線運動を回転運動に変換することでサンプルステージを回転させる。

2.2.3　作製した二軸傾斜機構の性能評価

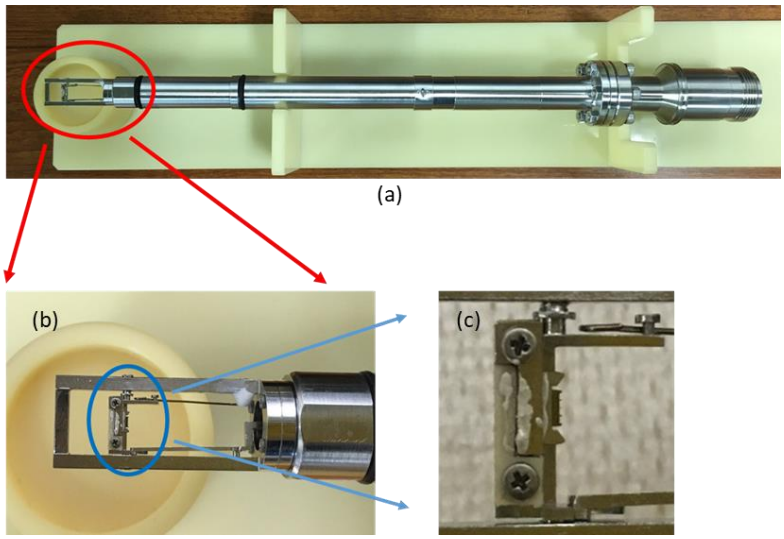


図 2.11　二軸傾斜機構の構成

図 2.11 は、サンプルホルダーの二軸傾斜機構をテストするために作製したホルダー（テストホルダー）の写真である。図 2.11 (a)はテストホルダー全体を表す。図 2.11 (b)は、図 2.11 (a)の赤い円付近の拡大図で、ホルダーの先端である。図 2.11 (c)は、サンプルを貼り付ける位置近傍であり、図 2.11 (b)の一部でマークされた青い円付近の拡大図である。

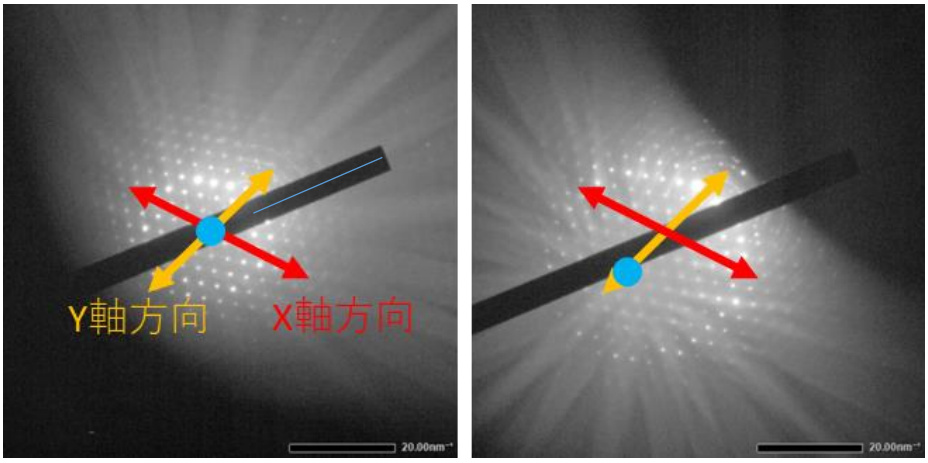


図 2.12　電子回折パターン

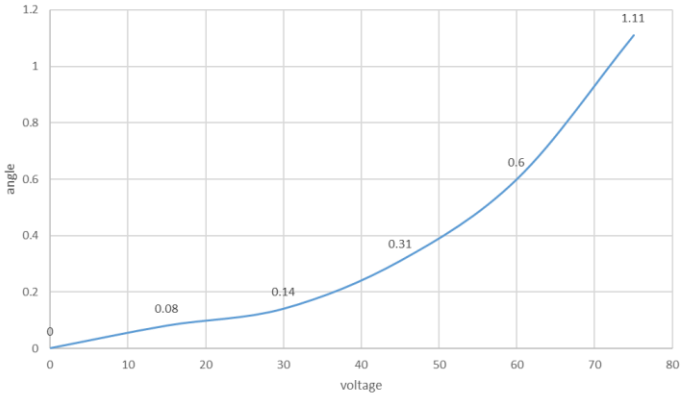


図 2.13　印加電圧と実際の回転角度の関係

試料をステージに取り付け、2 軸ホルダーで TEM 観察をしたところ、図 2.12 のように、シリコン結晶に対し[110]方位から電子線を入射したときの電子回折パターンと多数の菊池線を確認できた。図 2.12(a)は、ピエゾに電圧を印加する前の電子回折パターンであり、図 2.12(b)は、電圧を印加した後の回転後の電子回折パターンである。多数の菊池線が交差している点が晶帯軸である[110]軸に対応し、最も明るいスポットが電子線の入射方位（透過波スポット）に対応する。図 2.12(a)では、透過波スポットが晶帯軸の近くにあるが、図 2.12(b)では、お互いにだいぶ離れている。このことは、Y 軸回転により、入射方位に対してシリコン結晶が傾斜したことを示す。回転角度、および、回転方向は、透過波スポットに対する晶帯軸の位置のシフトから求めた。なお、ホルダーの筒に平行な X 軸の回転に対応する方向

は、赤色の矢印で示す。一方、Y 軸の回転に対応する方向は、黄色の矢印で示す。X 軸の回転と Y 軸の回転が垂直になっていないのは、Y 軸の回転軸が少しずれていることによると思われる。図 2.13 は、ピエゾへの印加電圧と Y 軸の回転角度の関係を示す。回転角度は、予想していた値 (10 度)より小さいが、回転出来ていることを確認できる。回転角度が小さくなってしまった理由として、レバー機構のたわみや回転軸の遊びが考えられる。

2.2.4　インデンテーション機構の組み合わせ

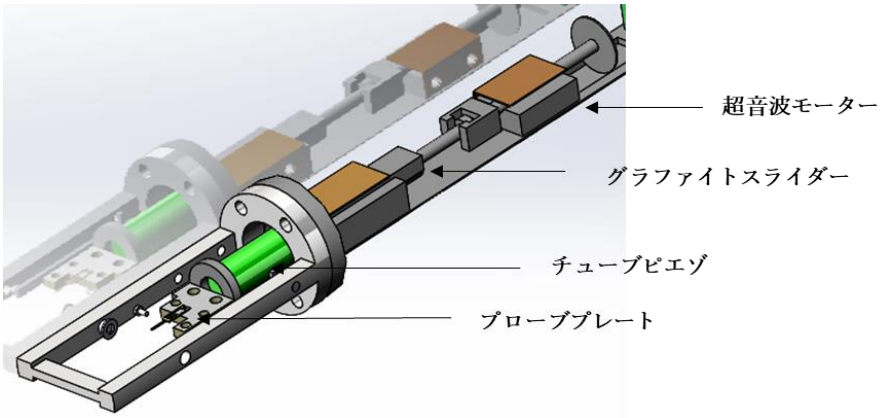


図 2.14　圧子制御メカニズムの概略図

図 2.14 は圧子制御メカニズムの概略図である。図を示すように、超音波モーターはスライダー(グラファイト製)、チューブピエゾ、プローブプレートと順番に接続している。超音波モーターを用いて圧子をホルダー軸に沿って粗動でき、圧子をサンプルの近くに移動できる。チューブピエゾに電圧を印加することで、圧子の位置を 3 次元的に制御できる。

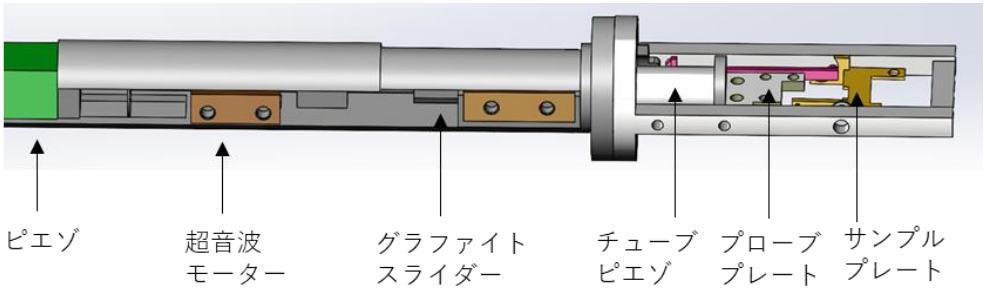
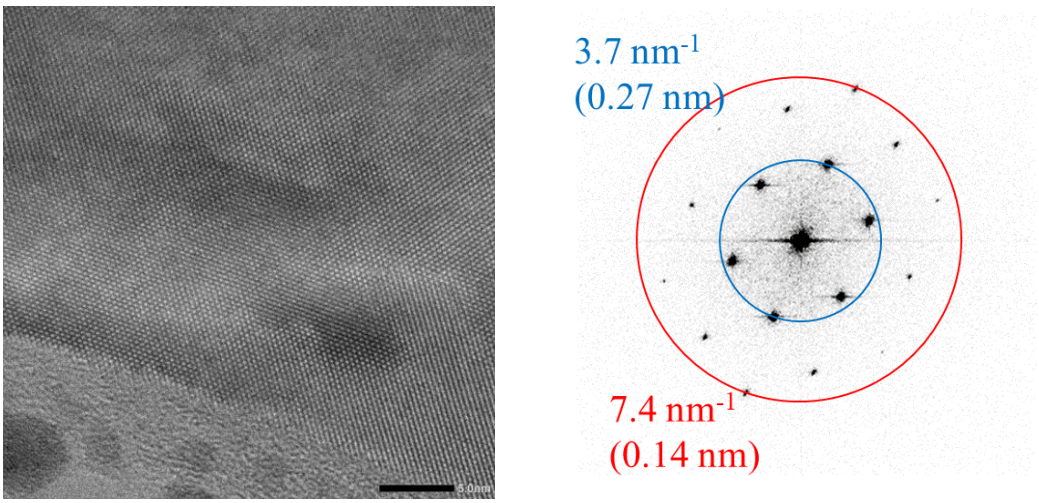


図 2.15　二軸傾斜機構を組み込んだインデンテーション TEM ホルダーの概略図

図 2.15 は、二軸傾斜機構を組み込んだインデンテーション TEM ホルダーの概略図である。先ほど説明したように、ピエゾとレバー機構をホルダーの二軸傾斜機能を実現し、超音波モーターとチューブピエゾはホルダーのインデンテーション機能を実現する。

2.2.5　安定性確認

開発した TEM ホルダーの安定性を確認するため、二軸傾斜を用いて Si 結晶方位を[110]に合わせ、原子分解能 TEM 像を得た。この TEM 像のフーリエパターンで、赤い円で示す 7.4 nm^{-1} あたりまで明瞭な逆格子スポットをみることができており、空間分解能にして 0.14 nm 程度まで情報を得ることができている。したがって、開発した TEM ホルダーの安定性に問題が無いことがわかった。



（a）　　（b）

図 2.16　シリコン原子分解能像と FFT パターン

図 2.16（a）はシリコン原子分解能像である。図 2.16(b)は図 2.16（a）に対する FFT パターンである。赤丸で示すように、分解能は 0.14nm であることを確認した。

2.2.6 圧子変位の校正

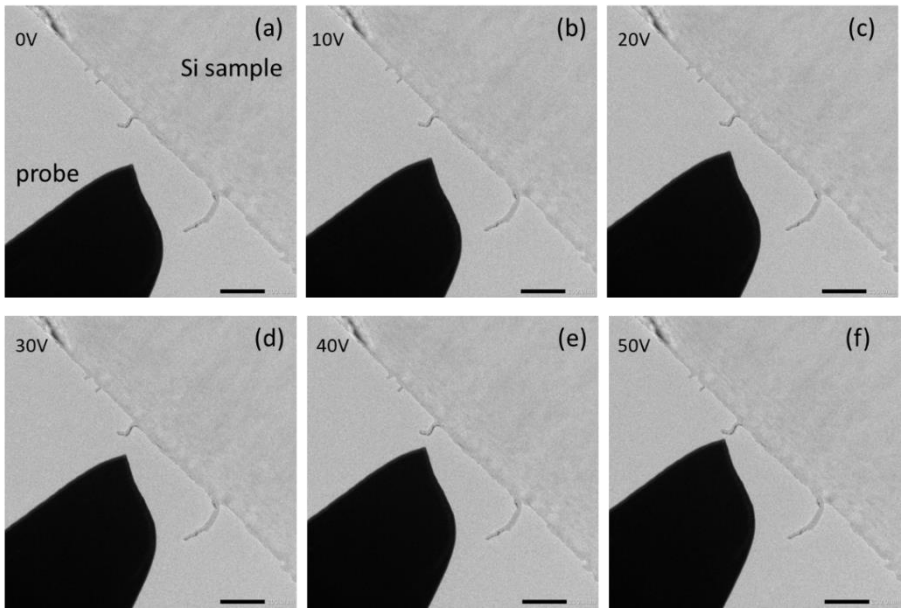
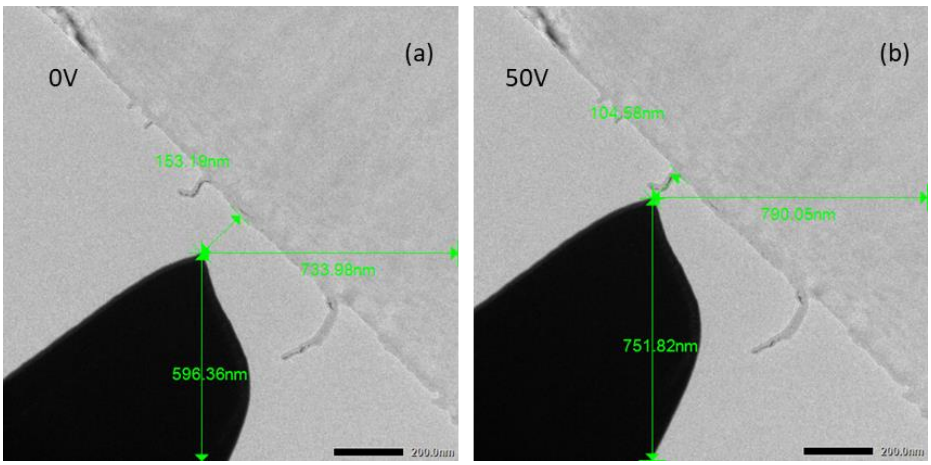


図 2.17　チューブピエゾに印加電圧 0V から 50V までの TEM 像

インデンテーションの方向は、必ずしもサンプル表面に対し垂直でない。インデンテーションの方向が、サンプル表面に対し傾いている場合、サンプルに対し押し込む力とサンプル表面に水平な方向へのせん断力が生じる。厳密には、このせん断的な力による影響により、変形プロセスが異なることが予想される。そこで、開発した TEM 試料ホルダーにおけるインデンテーションの方向と圧子の移動距離を調べた。図 2.17(a)から図 2.17(f)はそれぞれチューブピエゾに印加電圧 0V から 50V までの TEM 像である。得られた TEM 像の先端位置の相対的な変化から、ピエゾへの印加電圧とチューブピエゾの変位の関係を計算できる。

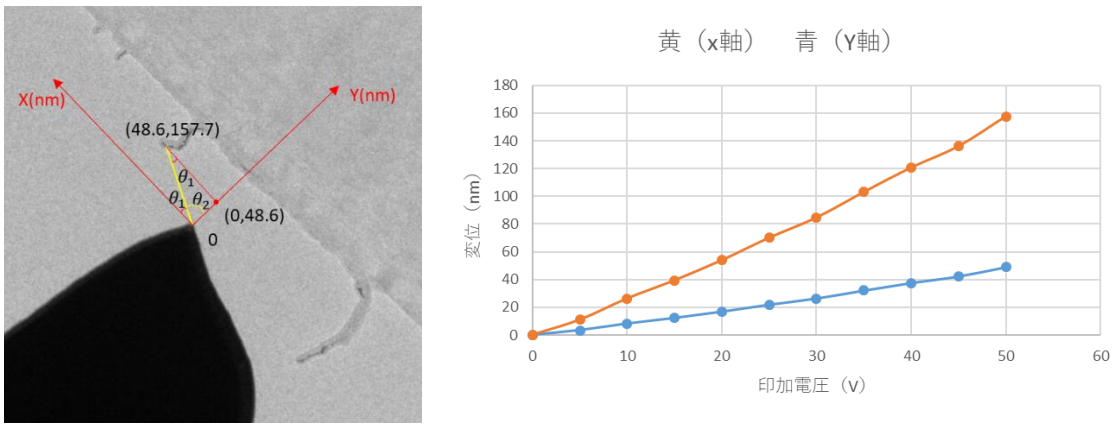


(a)　　(b)

図 2.18　印加電圧と圧子変位の測定の結果

図 2.18 は、印加電圧と圧子変位の測定結果である。図 2.18 (a)、図 2.18 (b)は、それぞれ

0v と 50v の電圧を印加した後の圧子の位置を示している。圧子の先端から像の右と下までの距離、および先端からサンプルまでの垂直距離をそれぞれ測定した。



(a)サンプルに作用する力の方向　　(b)印加電圧と圧子変位の関係

図 2.19

圧子の変位方向から、インデンテーション実験中にサンプルに負荷する力は表面に垂直でなく、垂直応力(サンプル表面と垂直)とせん断応力(サンプル表面に平行)があることが分かった。図 2.19(a)に示すように、サンプル表面に平行な方向と垂直な方向をそれぞれ x 軸と y 軸とした。図 2.19(a)の黄色い線で示すように、50V の印加電圧で圧子は、15 nm 変位した。このことから、圧子は、サンプル表面と垂直な方向（y 軸）に 48.6nm 移動しており、サンプル表面に平行な方向（x 軸）に 157.7nm 移動したことになる。図 2.19(b)に印加電圧に対する x 軸と y 軸の方向の圧子変位を示す。なお、圧子の移動方向は、以下に示すように y 軸に対し角度72.7°であった。

$$\arcsin\theta_1 = \frac{48.6}{165} \qquad \text{式 2.3}$$

$$\theta_2 = \frac{\pi}{2} - \theta_1 \qquad \text{式 2.4}$$

したがって、

$$\theta_1 = 17.3°$$

$$\theta_2 = 72.7°$$

つまり、インデンテーション実験中にサンプルに作用する力はサンプルに72.7°方向に動いており、大きなせん断応力を発生していたことになる。

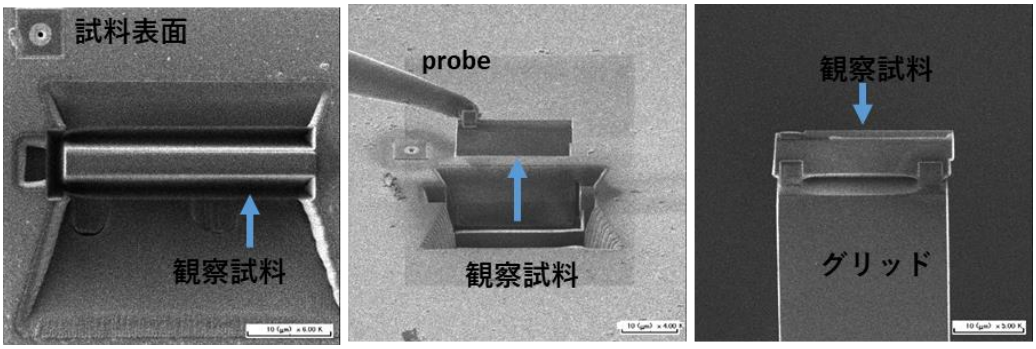
2.3　実験手法

2.3.1　サンプル作成

本研究では、Si(001)のウェーハを［110］入射方向から観察するため断面観察試料を作製した。この観察用試料は、集束イオンビーム(FIB)[3]、SII ナノテク　SMI3050 を用いて行った(図 2.20 を示している。)。SIM(走査イオン像)[4]機能を用いることで、加工を行いながら、サンプルの状態を見ることができる。

図 2.20　FIB 装置

図 2.21 は FIB で観察用試料を作る主な加工手順を示している。
(a)加工面を削って、試料を薄片化する。
(b)FIB 装置のプローブを用いて、観察用試料をピックアップする。
(c) 観察用試料を TEM 用グリッドに貼り付けて、固定する。



(a)　　(b)　　(c)

図 2.21　サンプルを作る主な加工手順

FIB で固定された観察用試料はジェントルミル装置を用いて(図 2.22 に示す)、低加速電圧の Ar イオンビームで研磨することで、厚さを 100nm 以下にした。

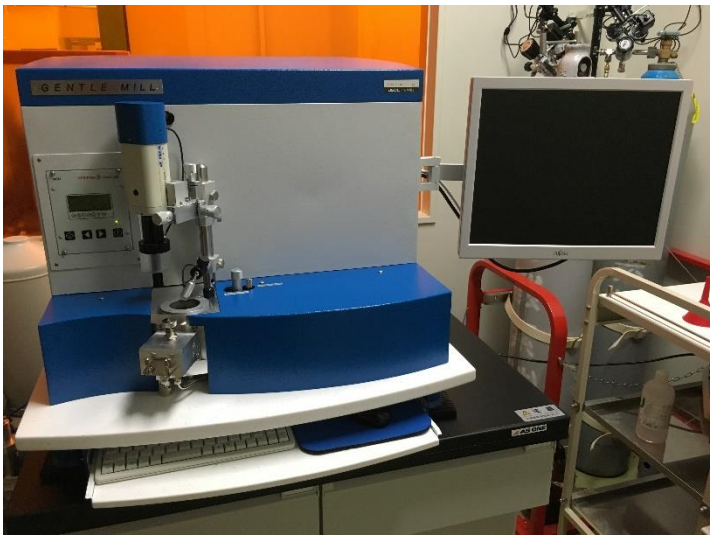


図 2.22　ジェントルミル装置

図 2.23 に示すように、完成した観察用試料（図 2.23(b)）を銀ペーストで試料台に固定する。

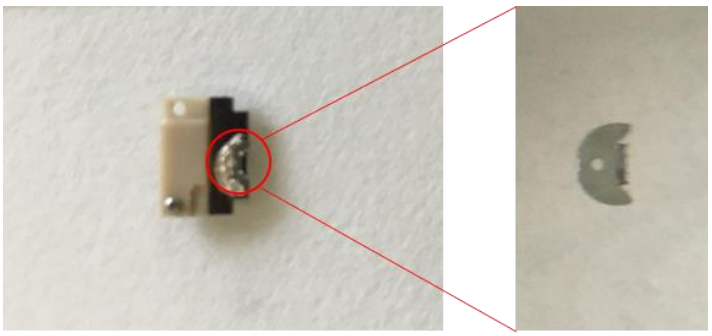


図 2.23　貼り付けたサンプル

インデンテーション実験で使用した圧子を下図 2.24 に示す。FIB で先端を尖らせたタングステン(W)の圧子を銀接着剤で試料台に固定する。

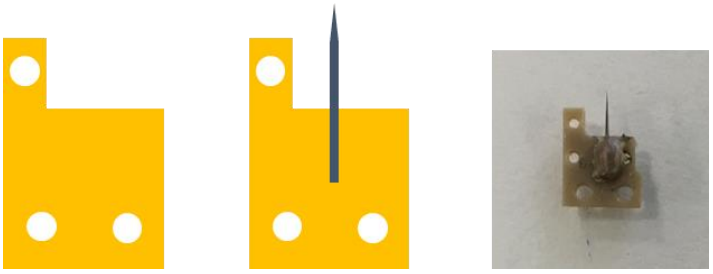
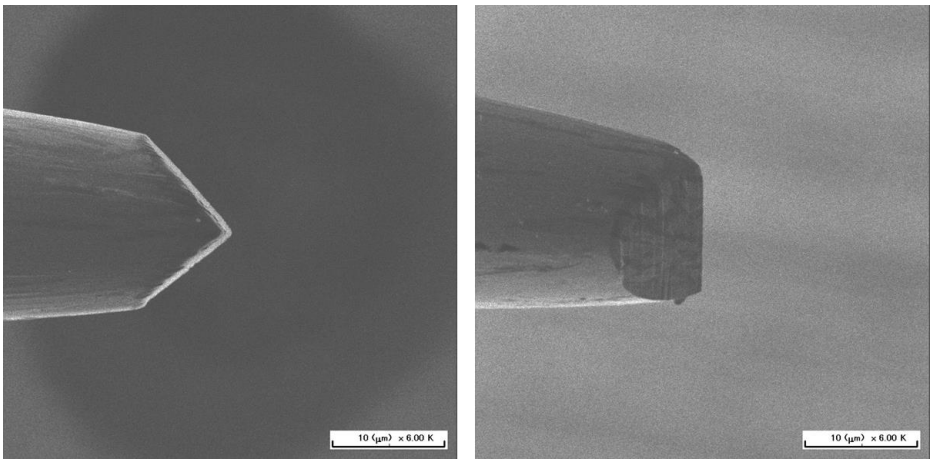


図 2.24　プローブステージとプローブの概略図

圧子の上面図(図 2.25(a))と側面図(図 2.25(b))を以下の図 2.25 のように示している。

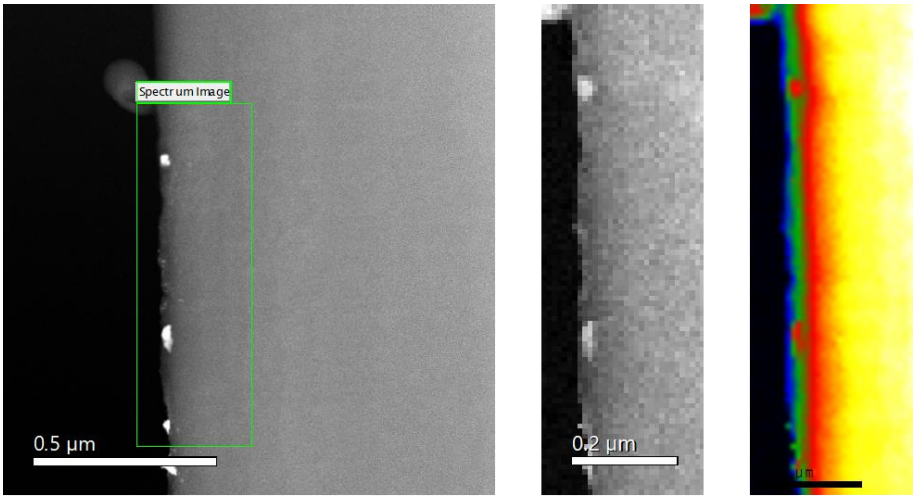


(a) (b)

図 2.25　圧子の上面図と側面図

2.3.2　サンプル厚さ確認

本研究では電子エネルギー損失分光法(EELS)[5]を用いて、観察用試料の厚さを確認した。



(a) (b) (c)

図 2.26　STEM 像と EELS 図と厚さマッピング

図 2.26 は、EELS によって得られた観察用試料の厚さマップである。図 2.26 (a)は観察用試料の STEM-ADF 像を示している。図 2.26(b)は EELS 分析を行うために選択された緑色の領域を示している。図 2.26(c)は図 2.26 (b)の緑領域に対応する厚さマッピングを示している。

$$\frac{t}{\lambda} = -\ln\left(\frac{I_o}{I_t}\right) \qquad \text{式 2.5}$$

式 2.5 は、I_tは EELS スペクトル内の電子の総数であり、I_oはエネルギーを失っていない

電子の数である(ゼロ損失ピーク)。λは平均自由行程である。t は観察用試料の厚さである。本研究では、ARM-200F を用いて、加速電圧は 200kV であり、セミアングル β は 25mrad である場合に、λは 106.9 nm である。

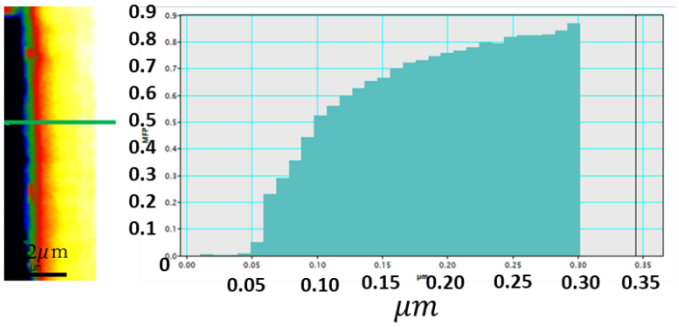


図 2.27　厚さマッピングと観察用試料位置のプロファイル

図 2.27 は得られた厚さマッピングと観察用試料位置のプロファイルである。0.05μmから観察用試料位置を始めて、0.3μmまでの選択範囲は、縦軸の値 $(\frac{t}{\lambda})$ にλ = 106.9 nmを掛けることで、観察用試料の厚さは 20nm から 90nm までなめらかに変化していることがわかる。

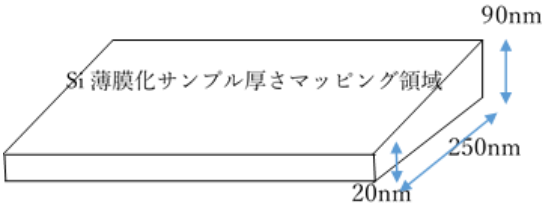


図 2.28　厚さマッピングと観察用試料位置のプロファイル

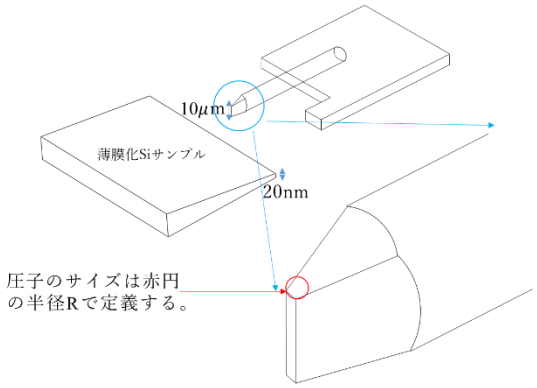


図 2.29　圧子と観察用試料の位置関係

圧子と観察用試料の位置関係は図 2.29 のように示している。W ワイヤーで作製した圧子のサイズは、赤丸で示すように、半径 R で定義する。

2.3.3 実験操作

この実験では、電極コーティング装置(KECE-01)をガス導入ユニット(KGS-01)と組み合わせて、実験前の真空状態を確保するための TEM ホルダーの保管装置として使用する。図 2.30 をこの装置を示している。この装置を使用すると、組み立てられたサンプルロッドを同時にベーキングことができ、ホルダーの真空度は $4.5x10^{-6}$ に達することができる。

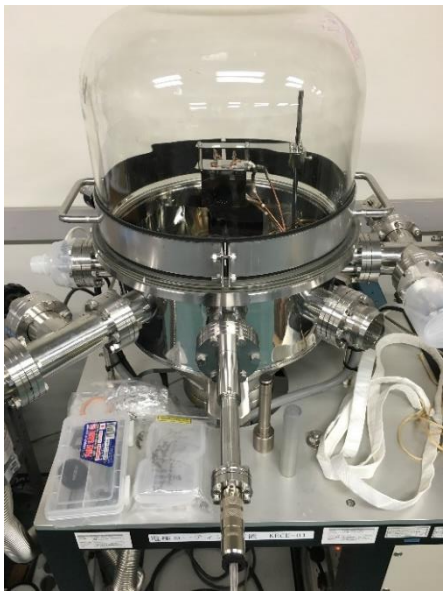


図 2.30　電極コーティング装置をガス導入ユニット

観察用試料が取り付けられた TEM ホルダーに圧子を取り付ける際に、マイクロマニピュレーター(axis Pro、Micro Support Co. ltd)を使用して(図 2.31 に示す)、観察用試料と圧子の位置を調整する。

図 2.31　マイクロマニピュレーター

TEM ホルダーは TEM に入れる前に、下図 2.32 に示すイオンクリーナー装置(JEOL

EC52000IC)を使用して観察用試料に付着しているコンタミネーションを除去する必要がある。この機器は、約 300V の電圧でイオン化されたオゾンイオンを使用して、観察用試料の表面に付着したハイドロカーボンを分解し、蒸発させることが出来る。

図 2.32　イオンクリーナー装置

定電圧電源(TAKASAGO ZX-400L)を使用してチューブピエゾ(Z11H2×4C-EYXN(C-91)5 分割 TYPE-(B)、最大動く電圧 150V)に電圧を供給し、最大 80V、最小ステップ 10mV で電圧を電圧を印加する。

図 2.33　電圧発生器

印加電圧はピエゾドライバー(図 2.34)によって増幅することで、圧子が観察用試料と接触し押しつけられるようにした。ピエゾドライバーは同時に 3 つの電圧を増幅することができ、倍率は 30 倍である。

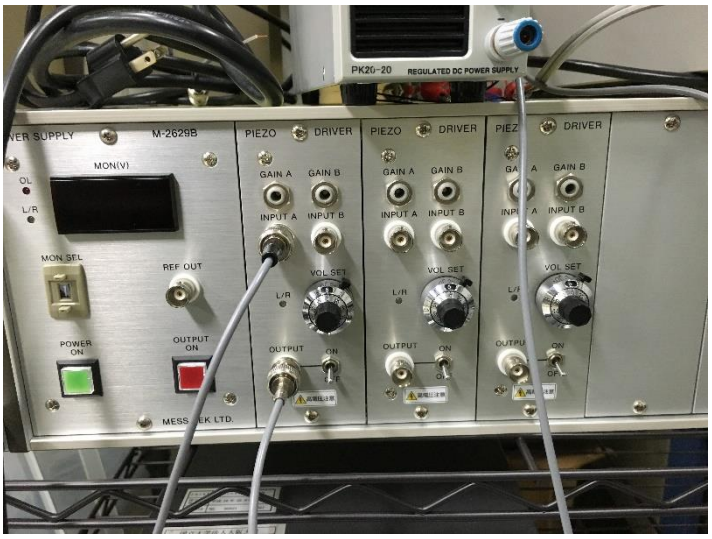


図 2.34　ピエゾドライバー

参考文献

[1] Williams, David B., and C. Barry Carter. "The transmission electron microscope." Transmission electron microscopy. Springer, Boston, Ma, 1996. 3-17.

[2] Hata, S., et al. "High-angle triple-axis specimen holder for three-dimensional diffraction contrast imaging in transmission electron microscopy." Ultramicroscopy 111.8 (2011): 1168-1175.

[3] Li, Jian, T. Malis, and S. Dionne. "Recent advances in FIB–TEM specimen preparation techniques." Materials characterization 57.1 (2006): 64-70.

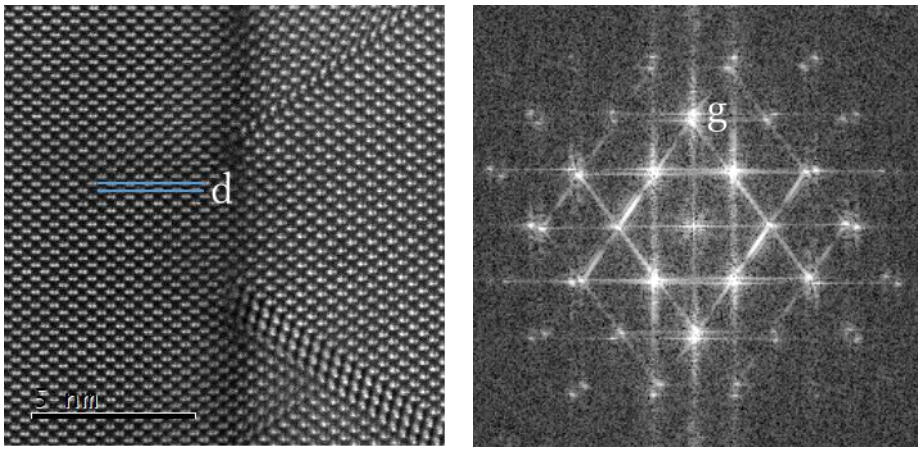
[4] Goldstein, Joseph I., et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer, 2017.

[5] Egerton, Ray F. "Electron energy-loss spectroscopy in the TEM." Reports on Progress in Physics 72.1 (2008): 016502.

第 3 章　解析方法

3.1　幾何学的位相解析(GPA)[1]の原理

材料の格子間隔変化により、歪みを生む。格子間隔を d、変化量を u とすると、歪みは $\partial u/\partial d$ で定義できる。



(a) TEM 構造像　　(b) FFT パターン

図 3.1　TEM 構造像と対応する FFT パターン

図 3.1(a)に示すように、二つ青い線の間隔が面間隔 d である。このような高分解能 TEM 像をフーリエ変換することで図 3.1(b)に示す FFT パターンが得られる。TEM 像の各面間隔に対応する明るい点(スポット)を見ることが出来る。このスポットは、高分解能 TEM 像における面間隔, d, に対する逆格子点 g (=1/d)であり、振幅と位相($p_g(r)$)で表される。もし、高分解能 TEM 像が完全に均一な周期構造であれば､対応するスポットの位相はゼロになる。しかし、局所的に変位があるとそれに応じた位相が生じる。

高分解能 TEM の面間隔, d, に対応する逆格子 g (=1/d)とする。高分解能 TEM 像のある地点 r における変位量を u(r)とすると、この変位量に応じて、位相のずれ, $p_g(r)$,が発生する。

$$p_g(\boldsymbol{r}) = -2\pi \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{u} \qquad \text{式 3.1}$$

異なる方位のベクトルg_1とg_2に対する位相p_gは、以下のようになる。

$$p_{g1}(\boldsymbol{r}) = -2\pi \boldsymbol{g_1}\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) \qquad \text{式 3.2}$$

$$p_{g2}(\boldsymbol{r}) = -2\pi \boldsymbol{g_2}\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) \qquad \text{式 3.3}$$

二次元で考えると、以下の式で表す。

$$p_{g1}(\boldsymbol{r}) = -2\pi[g_{1x} * u_x(\boldsymbol{r}) + g_{1y} * u_y(\boldsymbol{r})] \qquad \text{式 3.4}$$

$$p_{g1}(\boldsymbol{r}) = -2\pi[g_{2x} * u_x(\boldsymbol{r}) + g_{2y} * u_y(\boldsymbol{r})] \qquad \text{式 3.5}$$

マトリックスで表すと、変位量$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$は以下の式になる

式 3.6

$$\begin{pmatrix} u_x \\ u_y \end{pmatrix} = -\frac{1}{2\pi}\begin{pmatrix} g_{1x} & g_{1y} \\ g_{2x} & g_{2y} \end{pmatrix}^{-1}\begin{pmatrix} P_{g1} \\ P_{g2} \end{pmatrix}$$

ここで、逆格子ベクトルg_1とg_2によって定義される実空間に対応するベクトルa_1とa_2は、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{g_1}\cdot\boldsymbol{u_1} &= 1, \\ \boldsymbol{g_1}\cdot\boldsymbol{u_2} &= 0, \\ \boldsymbol{g_2}\cdot\boldsymbol{u_1} &= 0, \\ \boldsymbol{g_2}\cdot\boldsymbol{u_2} &= 1 \end{aligned} \qquad \text{式 3.7}$$

より、

$$\begin{pmatrix} g_{1x} & g_{2x} \\ g_{1y} & g_{2y} \end{pmatrix}^{T} = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} \\ a_{1y} & a_{2y} \end{pmatrix}^{-1} \qquad \text{式 3.8}$$

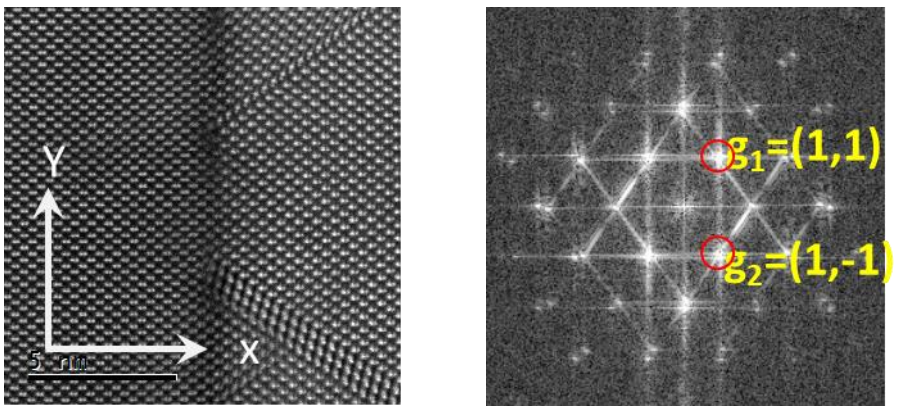
の関係が導かれることから、変位量, u(r),は、以下の式で得られる。

$$\begin{pmatrix} u_x \\ u_y \end{pmatrix} = -\frac{1}{2\pi}\begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} \\ a_{1y} & a_{2y} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} P_{g1} \\ P_{g2} \end{pmatrix} \qquad \text{式 3.9}$$

歪みテンソルは、以下のような偏微分によって得られる。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_x}{\partial y} \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial y} \end{pmatrix} \qquad \text{式 3.10}$$

3.1.1 解析例



(a) TEM 構造像　　(b) FFT パターン

図 3.2　TEM 構造像と対応する FFT パターン

先ほど説明した TEM 像を例として説明する。図 3.2(a)の水平方向と垂直方向を X 軸、Y 軸を定義する。図 3.2(b)は対応する FFT パターンである。二つの逆空間ベクトルg_1とg_2を赤丸で示している。

この場合に、二つのベクトルg_1とg_2に対する位相p_gは以下の式で表すと、

$$p_{g1}(\boldsymbol{r}) = -2\pi \boldsymbol{g_1} \cdot \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$$
$$p_{g2}(\boldsymbol{r}) = -2\pi \boldsymbol{g_2} \cdot \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$$

位相マッピングは得られる。

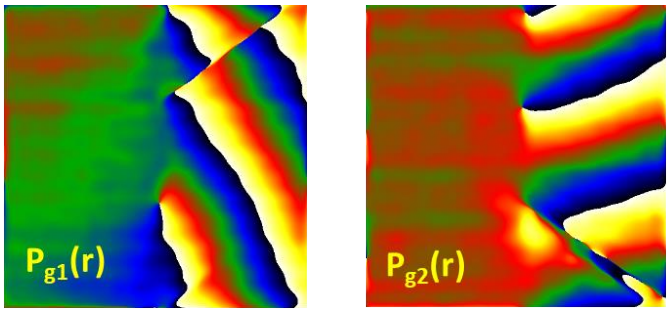


図 3.3　位相マッピング

先ほど説明した式を用いて、変位量$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$は以下の式になる

$$\begin{pmatrix} u_x \\ u_y \end{pmatrix} = -\frac{1}{2\pi} \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} \\ a_{1y} & a_{2y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{g1} \\ P_{g2} \end{pmatrix}$$

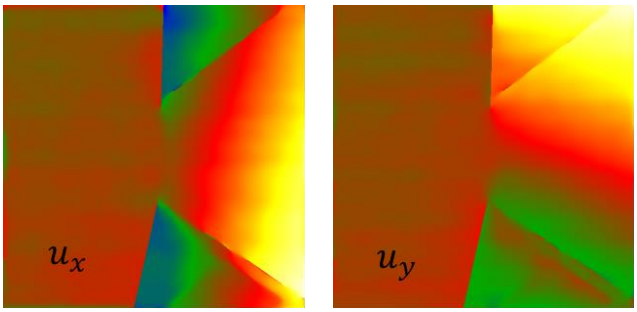


図 3.4　変位マッピング

最後に、変位量$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$を偏微分して、歪みを得られた。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial u_x}{\partial x} & \dfrac{\partial u_x}{\partial y} \\ \dfrac{\partial u_y}{\partial x} & \dfrac{\partial u_y}{\partial y} \end{pmatrix}$$

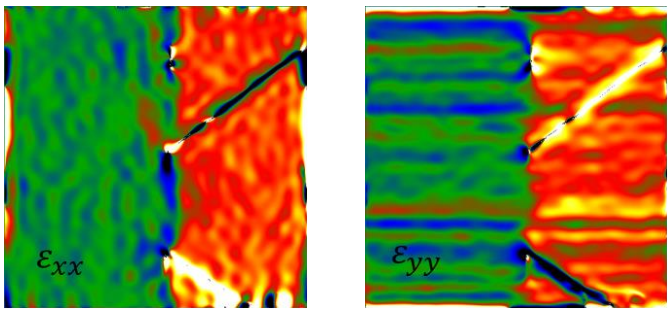


図 3.5　歪みマッピング

3.2 STEM モアレ法による歪み評価

STEM モアレフリンジ法[2]では、STEM を用いて、走査線間隔と格子間隔で形成されるモアレフリンジ像を得て、それを解析することで、歪みを取得する方法である。

STEM 観察では、20000-150000000 倍の拡大ができる。走査線間隔は、各倍率に依存して異なる。前述した GPA で歪みを測定する際、より高い倍率を用いて、構造像を撮る必要がある。この時の走査線間隔は、20-30pm と大変小さく、格子間隔(200-300pm)と大きな違いがある。STEM モアレフリンジ法では、より小さな倍率を用いることで走査線間隔を大きくすることで、格子間隔との間に形成するモアレフリンジを利用する。

$$\frac{1}{d_{SMF}} = \left|\frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_l}\right| \qquad \text{式 3.11}$$

モアレフリンジ間隔d_{SMF}、走査線間隔d_s、格子間隔d_lの関係は式 3.11 で表れる[3]。このモアレフリンジは、歪によるわずかな格子変化によってモアレフリンジの間隔が大きく変化することから、微小な歪を容易に検出できるというメリットがある。

これまでは、STEM(走査型透過電子顕微鏡)を用いて、走査線と格子間隔を生じるモアレフリンジの解析により、InP/InGaAs/InP 界面局所の歪みの測定を行なうことをした。前述した式 3.11 を示すように、走査線間隔と格子間隔は近いほど、モアレフリンジの間隔が大きくなり、歪み測定の感度が上がる。

次に、実験を用いて、STEM モアレ法による歪み評価について具体的に説明する。

3.2.1 ピクセルサイズと走査線間隔の関係

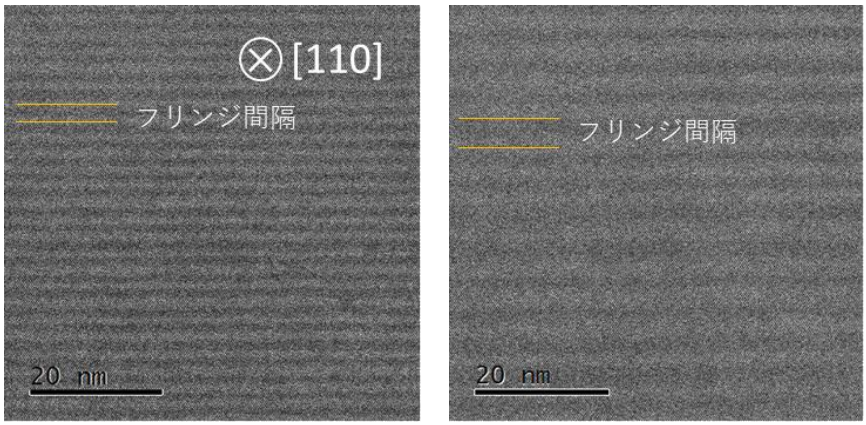
最初に、ピクセルサイズと走査線間隔の関係を述べる。STEM で取得した像は、一般的に 512x512 のピクセル数を持っている。倍率を変えると、このピクセル数は変化せず、像サイズが数ナノメートルから数百ナノメートルとなる。この像サイズとピクセル数の割合をピクセルサイズという。

$$d_p = \frac{I}{N} \qquad \text{式 3.12}$$

d_pはピクセルサイズであり、I は STEM 像のサイズであり、N はピクセル数である。このピクセルサイズは走査線間隔と同一のものである。

3.2.2　ピクセルサイズとピクセル数の関係

次に、ピクセルサイズとピクセル数の関係を計算する。図 3.6 は、同じ倍率 3 M であるが異なるピクセル数で得た STEM 像である。この倍率では、格子縞を観察することは出来ないため、観察された縞はモアレフリンジである。図 3.6(a)は、ピクセル数 512x512 の時に得たモアレフリンジであり、図 3.6(b)はピクセル数 496*496 のモアレフリンジである。このモアレフリンジは走査線間隔と Si(004)面間隔 0.136nm で形成されていることから、ピクセル数によって、走査線間隔を細かく変化することが分かる。



(a)　　(b)

図 3.6　違うピクセル数のモアレフリンジ像

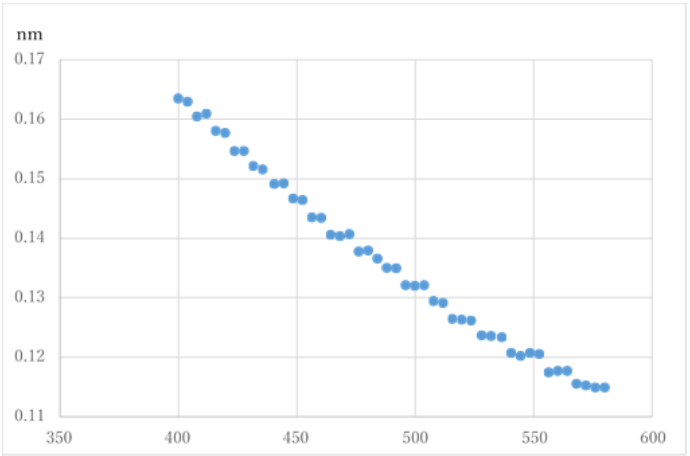


図 3.7　ピクセル数によりピクセルサイズの変化

図 3.7 では、倍率 3 M の STEM 像で、ピクセル数を 400 から 580 まで変化して得られたピクセルサイズの変化を示す。400 から 580 までのピクセル数において、4 ピクセル毎にモアレフリンジ像を撮影し、モアレフリンジの間隔から走査間隔であるピクセルサイズを求めた。このように、同じ倍率でも、走査間隔に対応するピクセルサイズはピクセル数に依存して変化する。したがって、ピクセル数を変化させることで、適当な走査線間隔を

得ることができる。この手法を用いて、InP/InGaAs/InP の格子間隔に近い走査線間隔を用いて、モアレフリンジ像を得た。

3.2.3 実験材料

試料として InP/ $In_xGa_{1-x}As$ /InP 構造を用いた有機金属気相成長法[4]で成長させた。InP(001)基板上に厚さ 300nm の InP バッファ層を成長させ、$In_xGa_{1-x}As$10nm、InP20nm、ｎドープ InP10nm、InP30nm を順に成長させた。In と Ga の分圧と $In_xGa_{1-x}As$ の成長時間を制御することにより、4 つの異なるインジウム濃度(x＝0.44、0.53、0.62 と 0.75)の InP/ $In_xGa_{1-x}As$ /InP 構造を作製した[5]。

3.2.4 STEM モアレフリンジ法による歪みマッピング

集束イオンビーム(FIB)を用いて、それぞれ 4 つの異なる In 濃度(x ＝0.44、0.53、0.62 と 0.75)の InP/ $In_xGa_{1-x}As$/InP の観察用試料を作製した。

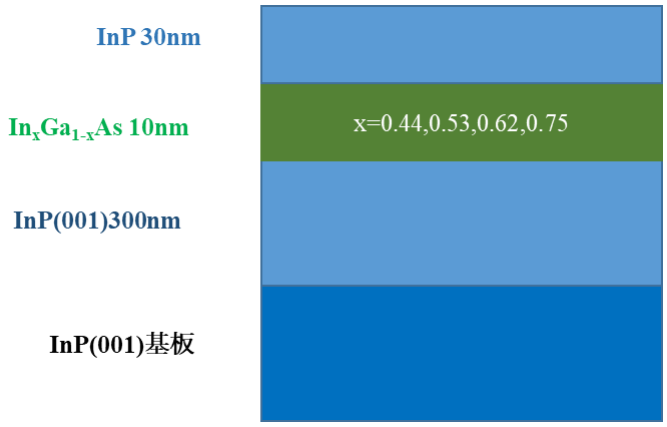
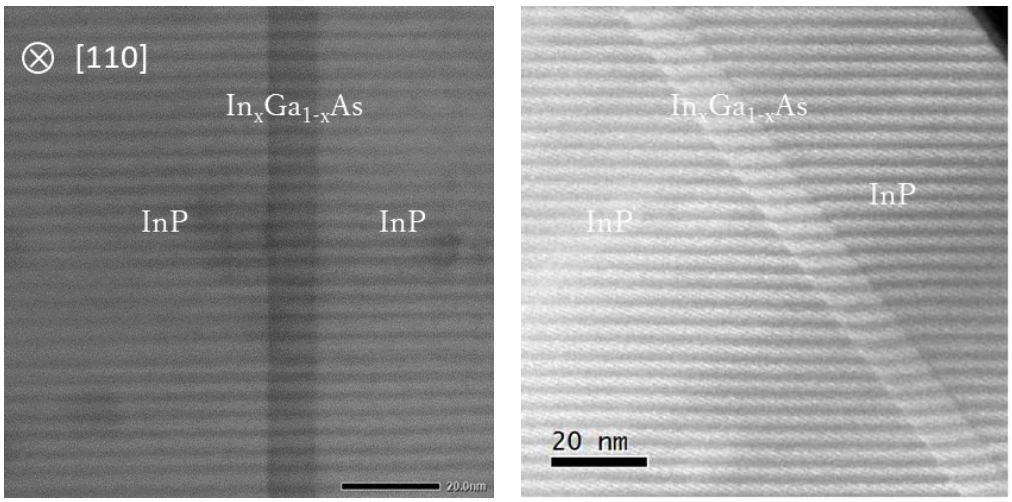


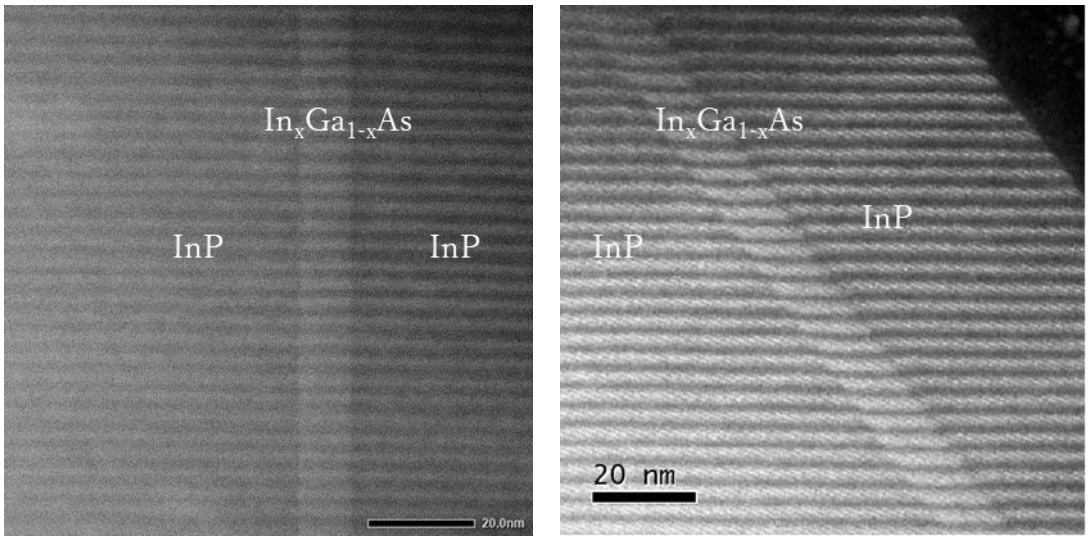
図 3.8　サンプルの概略図

走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いて、各 $In_xGa_{1-x}As$(x ＝0.44,0.53,0.62,0.75)試料の STEM モアレフリンジ像を得た。



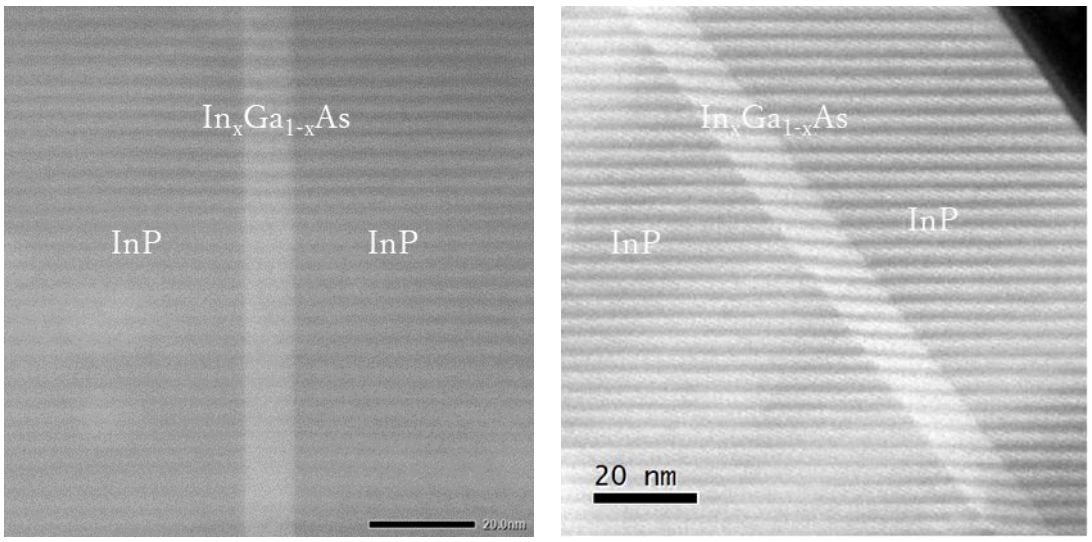
(a) (b)

図 3.9　InP/$In_{0.44}Ga_{0.56}As$/InP 構造から得られたモアレフリンジ像



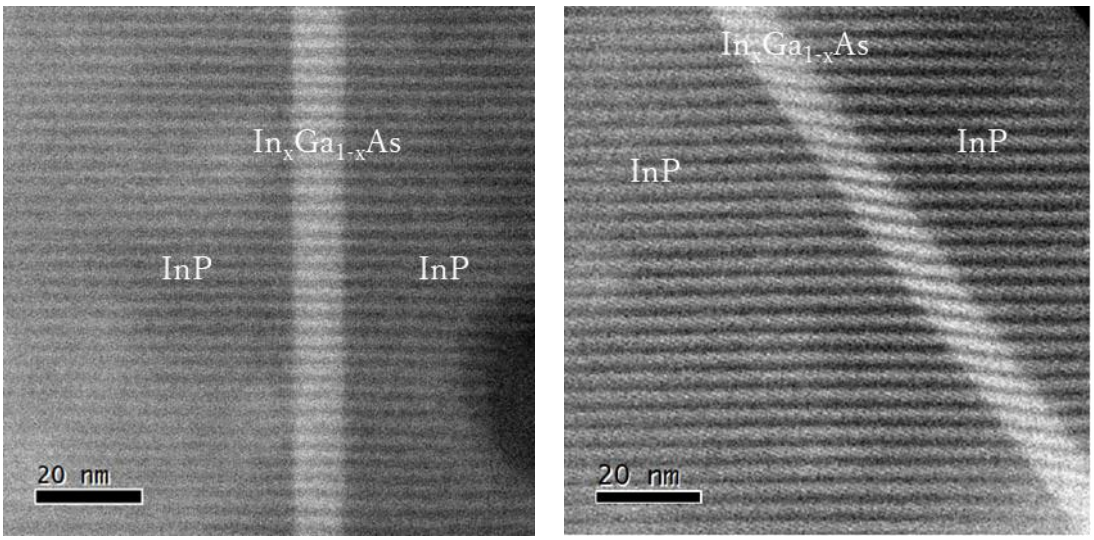
(a) (b)

図 3.10　InP/$In_{0.53}Ga_{0.47}As$/InP 構造から得られたモアレフリンジ像



(a) (b)

図 3.11　InP/$In_{0.62}Ga_{0.38}As$/InP 構造から得られたモアレフリンジ像



(a) (b)

図 3.12　InP/$In_{0.75}Ga_{0.25}As$/InP 構造から得られたモアレフリンジ像

図 3.9-12(a)は、走査線間隔(0.196nm)と試料の(022)面間隔(InP の場合、0.208nm)で形成されるモアレフリンジ像である。InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP の左と右の界面においてフリンジの間隔や向きが同じであることが分かる。これは、この(022)面間隔がこの界面を挟んだ両側で変化していないことを示す。

図 3.9-12(b)は、走査線間隔(0.309nm)と試料の(111)面間隔(InP の場合、0.339nm)で形成されるモアレフリンジ像である。InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP の左と右の界面においてフリンジの向きが変化していることが分かる。これは、この(111)面間隔がこの界面で変化していることを示す。

モアレフリンジ法の原理により、4 つの試料に対し、異なる 2 つの逆格子ベクトル $\boldsymbol{g}_{220}$, $\boldsymbol{g}_{111}$ における変位量 $\boldsymbol{u}_{220}, \boldsymbol{u}_{111}$ を得た。さらに、変位量マップを微分し、歪みテンソルのマップを得た。歪みテンソルのマップは、[001]方向を x とし、[110]方向を y として、ε_{xx}、ε_{yy}、ε_{xy} について求めた。ここでは、ε_{xx}、すなわち結晶が成長した方向に沿った歪みについて検討する。なお、これから示す歪み ε_{xx} は、InP(002)格子間隔(0.294nm)を基準とした歪みである。

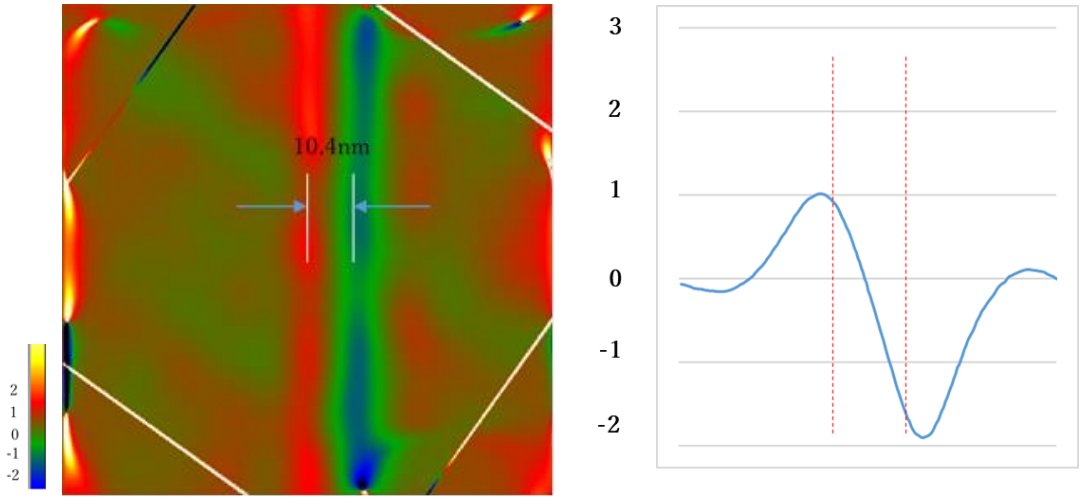


図 3.13　$In_{0.44}Ga_{0.56}As$ の InP(002)格子に対する歪みマッピング

図 3.13(a)は、$In_{0.44}Ga_{0.56}As$ の InP(002)格子に対する歪みマッピングである。白い線の間隔は $In_{0.44}Ga_{0.56}As$ の界面を示している。図 3.13(b)は界面付近のプロファイルである。縦軸は歪み量を示し、赤い点線は $In_{0.44}Ga_{0.56}As$ の界面を示している。

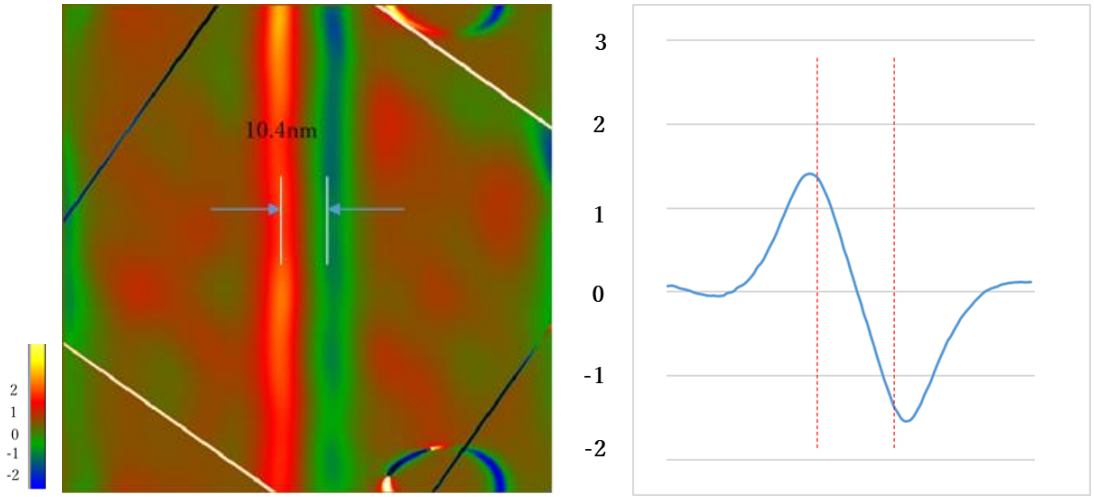


図 3.14　$In_{0.53}Ga_{0.47}As$ の InP(002)格子に対する歪みマッピング

図 3.14(a)は、$In_{0.53}Ga_{0.47}As$ の InP(002)格子に対する歪みマッピングである。白い線の間隔は $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ の界面を示している。図 3.14(b)は界面付近のプロファイルである。縦軸は歪み量を示し、赤い点線は $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ の界面を示している。

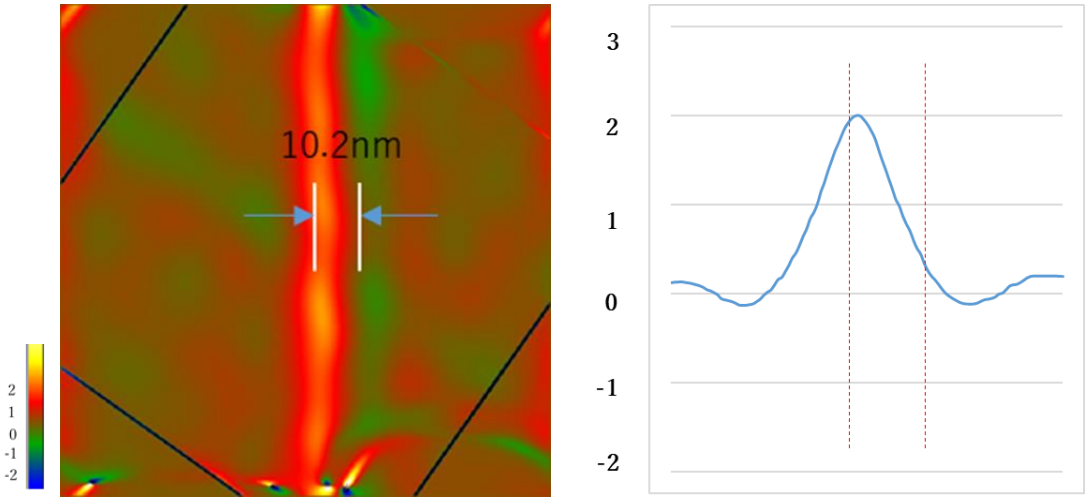


図 3.15　　$In_{0.62}Ga_{0.38}As$ の InP(002)格子に対する歪みマッピング

図 3.15(a)は、$In_{0.62}Ga_{0.38}As$ の InP(002)格子に対する歪みマッピングである。白い線の間隔は $In_{0.62}Ga_{0.38}As$ の界面を示している。図 3.15(b)は界面付近のプロファイルである。縦軸は歪み量を示し、赤い点線は $In_{0.62}Ga_{0.38}As$ の界面を示している。

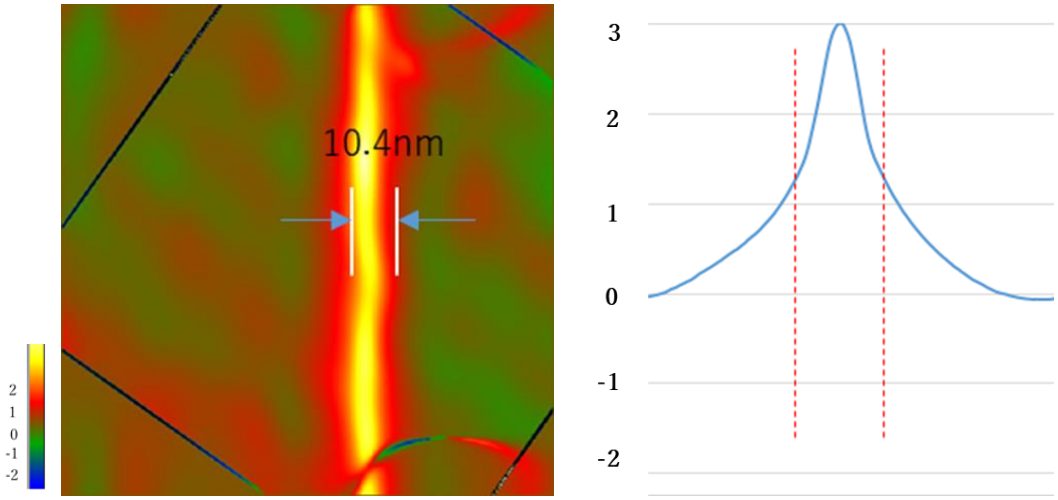


図 3.16　　$In_{0.75}Ga_{0.25}As$ の InP(002)格子に対する歪みマッピング

図 3.16(a)は、$In_{0.75}Ga_{0.25}As$ の InP(002)格子に対する歪みマッピングである。白い線の間隔は $In_{0.75}Ga_{0.25}As$ の界面を示している。図 3.16(b)は界面付近のプロファイルである。縦軸は歪み量を示し、赤い点線は $In_{0.75}Ga_{0.25}As$ の界面を示している。

3.2.5　InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP の成長方向に沿っての組成変化

それぞれ 4 つの異なる In 濃度(x = 0.44、0.53、0.62 と 0.75)の InP/ $In_xGa_{1-x}As$/InP の歪みマッピングにより、InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP 成長方向に沿っての組成変化を分析した。InP に最も近い格子間隔を持つ $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ を比較すると、表は次のようになった。

材料	格子定数 a(Å)	ポアソン比　ν
InP	5.869	0.36
InAs	6.058	0.35
$In_{0.53}Ga_{0.47}As$	5.868	0.33
$In_{0.53}Ga_{0.47}P$	5.672	0.33

表 3.1　各材料の格子定数とポアソン比

InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP 成長方向の歪みを$\varepsilon_{\parallel}$で示し、界面に沿った歪みを$\varepsilon_{\perp}$で示す場合に、$In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 結晶の界面に沿った歪みは、以下のようになる。

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{d_{InP} - d_{InGaAs}}{d_{InP}} * 100\% \qquad \text{式 3.13}$$

$$= \frac{5.869 - 5.868}{5.869} * 100\%$$

$$= 0.014\%$$

物質のポアソン比は以下の式で表す：　$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z}$、ここは、$\varepsilon_x = \varepsilon_{\perp}$、$\varepsilon_z = \varepsilon_{\parallel}$。

したがって、成長方向(001)の歪み$\varepsilon_{\parallel}$は以下の式で表れる。

$$\therefore \varepsilon_{\parallel} = -0.04\% \qquad \text{式 3.14}$$

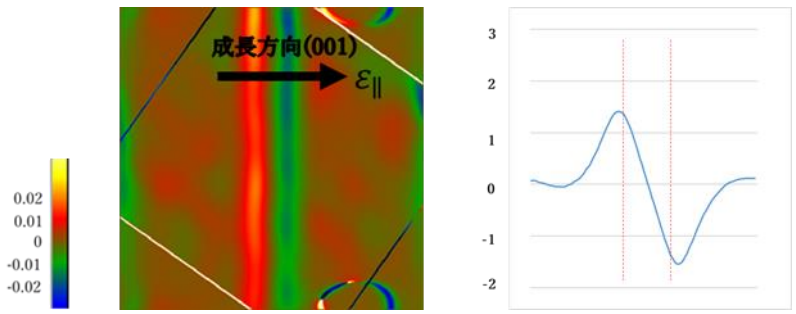


図 3.17　$In_{0.53}Ga_{0.47}As$ の歪みマッピングと対応する歪みプロファイル

図 3.17 を示すように、成長方向(001)の歪みの理論値-0.04％に比べて、左の界面では 1.3％、右側の界面では-1.5％が得られた。さらに、$In_xGa_{1-x}As$ 層内の歪みは一様ではない。成長過程

を考えると、界面付近(InP/$In_xGa_{1-x}As$)では InP から $In_xGa_{1-x}As$ への単純な変化ではなく、InAs と InP がミックスしていると考えられる。また、($In_xGa_{1-x}As$/InP)の界面付近は InGaP と InGaAs がミックスしていると考えられる。そこで、この現象を説明するために成長過程のモデルを検討しました。InP の格子定数は A_0,c_0 で表し、InAs と InP ミックスした格子定数は a,c で表し、成長した後の格子定数は a_1,c_1 で表すと、以下の成長モデルを考えている。

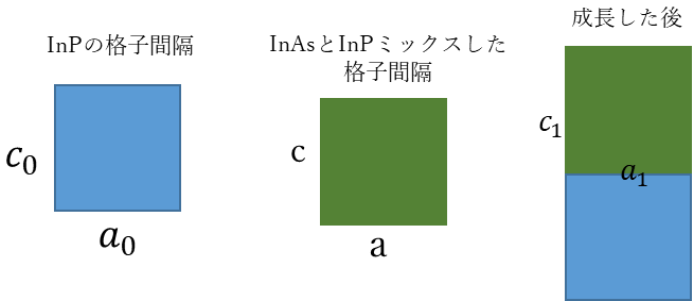


図 3.18　成長前後の格子定数の変化

成長した後の格子定数と InP 基準の格子定数の関係は以下の式で表れる。

$$c_1 = c_0(1 + \varepsilon_{exp}) \quad \text{式 3.15}$$

$$a_1 = a_0 \quad \text{式 3.16}$$

ε_{exp} は実験で得られた(001)方向 InP の格子定数に対するの歪みである。

InP 結晶に整合して成長した後、この結晶構造は a(100)と c(001)方向にそれぞれ$\varepsilon_{\perp}$、$\varepsilon_{\parallel}$歪むとする。そのとき、格子定数の関係は以下のようになる。

$$c_1 = c(1 + \varepsilon_{\parallel}) \quad \text{式 3.17}$$

$$a_1 = a(1 + \varepsilon_{\perp}) \quad \text{式 3.18}$$

一般的に、格子定数は以下の関係が存在する。

$$a_0 : c_0 = a : c \quad \text{式 3.19}$$

ポアソン比は以下の式で表す

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} \quad \text{式 3.20}$$

前述の式 3.17-3.20 を用いて、以下の式を得られる。

$$a(1 + \varepsilon_{\perp}) = a_0 \quad \text{式 3.21}$$

$$c(1 + \varepsilon_{\parallel}) = c_0(1 + \varepsilon_{exp}) \quad \text{式 3.22}$$

したがって、

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{-\nu\varepsilon_{exp}}{1 + \nu + \nu\varepsilon_{exp}} \quad \text{式 3.23}$$

$$a = \frac{a_0}{1 + \varepsilon_{\perp}} \quad \text{式 3.24}$$

得られた a を用いて、InP/$In_xGa_{1-x}As$ /InP 各界面の混晶比率を計算した。

	論理値 (Å)	ε_{exp}	c(Å)	a(Å)	InAs 比率
$In_{0.44}Ga_{0.56}As$	5.832	1.0%	5.927	5.883	15%
$In_{0.53}Ga_{0.47}As$	5.868	1.3%	5.945	5.888	10%
$In_{0.62}Ga_{0.38}As$	5.904	1.8%	5.986	5.898	15%
$In_{0.75}Ga_{0.25}As$	5.951	1.5%	5.957	5.891	12%

表 3.2(A)InP/$In_xGa_{1-x}As$ 界面の実験結果

	論理値 (Å)	ε_{exp}	c(Å)	a(Å)	InGAP 比率
$In_{0.44}Ga_{0.56}As$	5.832	-2%	5.751	5.829	1%
$In_{0.53}Ga_{0.47}As$	5.868	-1.5%	5.781	5.846	11%
$In_{0.62}Ga_{0.38}As$	5.904	0.4%	5.892	5.874	15%
$In_{0.75}Ga_{0.25}As$	5.957	1.5%	5.957	5.891	34%

表 3.2(b)$In_xGa_{1-x}As$/InP 界面の実験結果

表 3.2 の中は、「理論値」は In 組成 0.44,0.53,0.62,0.75 における $In_xGa_{1-x}As$ の格子定数である。「ε_{exp}」は InP(001)に対する各試料の(001)格子間隔の歪みであり、実験から得られた結果である。「c」はこの実験結果(ε_{exp})を用いて計算された界面位置の c 軸の格子((001)面)間隔である。「A」は InAs と InP をミックスした結晶が InP 上に整合して成長した結晶構造の格子定数である。「InAs 比率」と「InGaP」比率は界面付近でミックスした InAs と InGaP の組成量である。

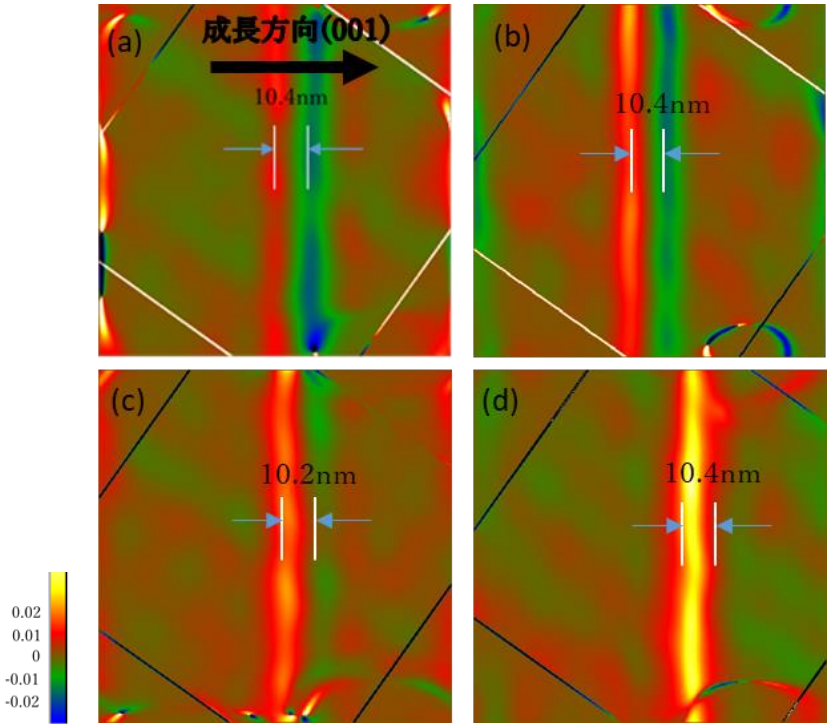


図 3.19　歪みマッピングのまとめ

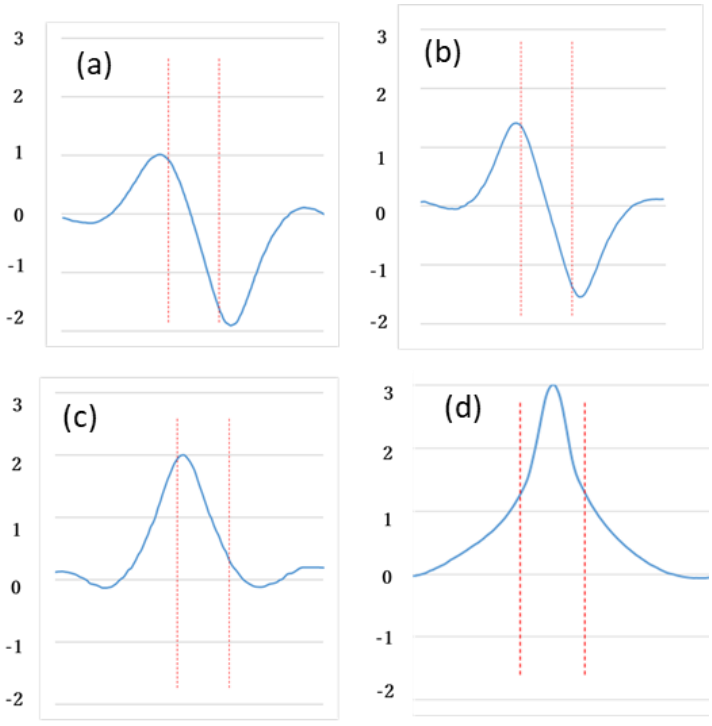


図 3.20　歪みプロファイルのまとめ

図 3.19、3.20 は、サンプルの成長方向に沿った、各 InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP (x = 0.44,0.53,0.62,0.75)の歪みマッピングと対応する歪みプロファイルをまとめたものである。$In_xGa_{1-x}As$ 両側の歪みが一致していないことがわかった。また、$In_xGa_{1-x}As$ 層内 10nm 範囲の歪みも、均一でないことがわかった。これは成長方向に沿って、InP/$In_xGa_{1-x}As$ や $In_xGa_{1-x}As$ /InP の界面付近で InAs や InGaP がミックスしていると仮定することで説明できる。

3.2.6 InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP の成長方向の構造像分析

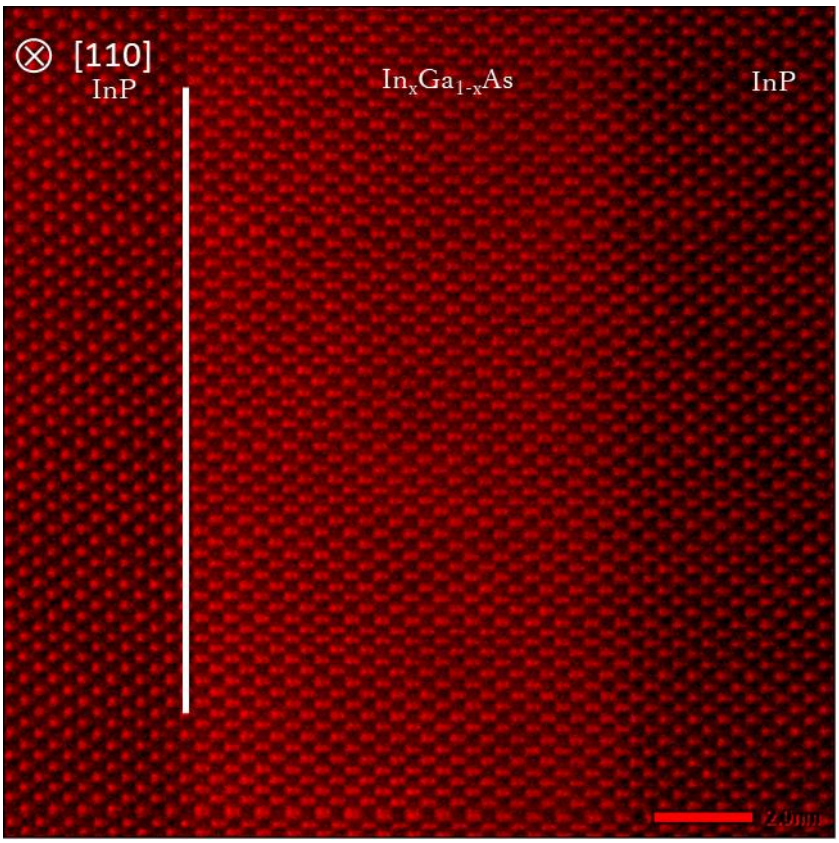


図 3.21　界面付近の構造像

図 3.21 は界面付近の構造像を示している。成長方向に沿って、左から右はそれぞれ InP/$In_xGa_{1-x}As$/InP に対する。InP/$In_xGa_{1-x}As$ の界面において、原子列のコントラストは数原子層内で変調されることがわかった。一方、$In_xGa_{1-x}As$/InP の界面において、コントラストがより広い領域内で変調している。これはこの界面付近では広い範囲で結晶がミックスしたことを示す。これは、$In_xGa_{1-x}As$ 表面の平坦性が悪くなったためと考えられる。

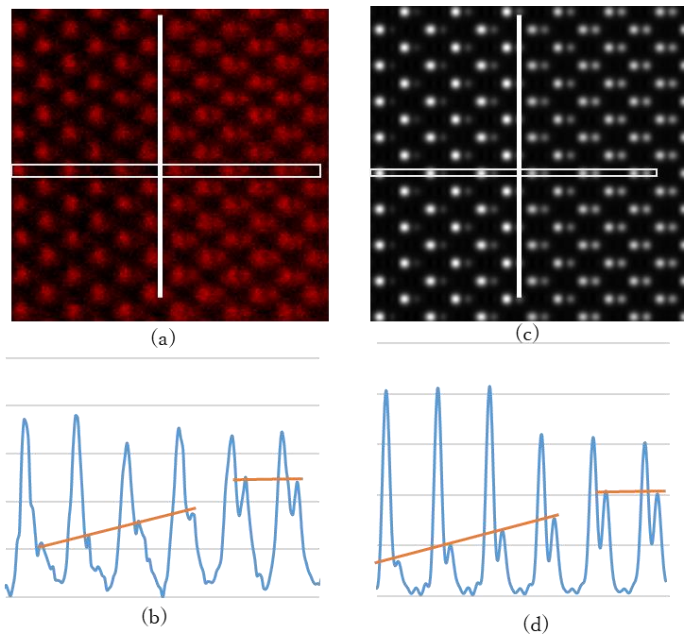


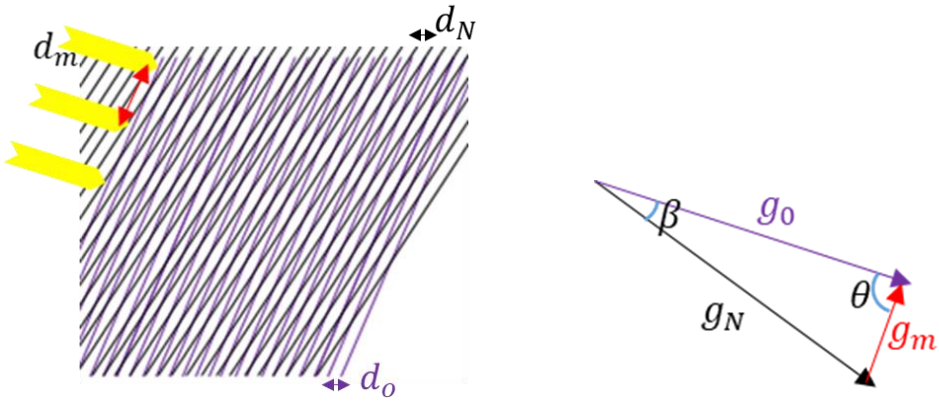
図 3.22　STEM 構造像、シミュレーション像それぞれに対応するプロファイル

図 3.22(a)は図 3.16 のシャープな界面(InP/$In_xG_{1-x}As$)の拡大図である。白線は界面位置を示している。図 3.22(b)は図 3.22(a)の白い箱を示した領域からのコントラストプロファイルである。コントラストが高い方は In 原子サイトに対応しており、ほぼ一定であることがわかる。オレンジ色の線は P、As 原子サイトに対応している。成長方向に沿って、コントラストが大きくなっており、この変化は、P の原子サイトに As がミックスしたためと考えられる。図 3.22(c)は成長方向に沿って、シミュレーションの像である。左から順番に沿って、各原子サイトの P と As の比率は(P：As＝10：0、8：2、6：4、4：6、0：10、0：10)と仮定した。図 3.22(d)は、このシミュレーションで得た、白い箱を示した領域からのコントラストプロファイルである。このプロファイルは、実験結果をよく再現している。つまり、InP/ $In_xGa_{1-x}As$ 界面で、P の原子サイトに As がミックスしていることが直接確認できる。

STEM モアレフリンジ法はひずみを測定に非常に実用的な方法である。この方法を用いて、4 つの InP/ $In_xGa_{1-x}As$ /InP(x ＝0.44,0.53,0.62,0.75)試料の界面付近の歪みを測定し、わずか 10nm の厚さの $In_xGa_{1-x}As$ 層の界面付近の歪みマッピングを正確に得ることができ、得られた歪みマッピングから界面付近の歪み分布は均一ではないことを確認した[6]。

3.3　TEM モアレパターン解析

TEM モアレパターンは二つの格子面間隔で現れる現象である。



(a)TEM モアレパターン概略図　　(b)逆空間ベクトル概略図

図 3.23　TEM モアレパターン

図 3.23(a)に示すように、紫色線に対応する格子面間隔をd_oとし、対応する逆空間ベクトルを$\boldsymbol{g_o}$とする。一方、黒い線に対応する格子面間隔をd_Nとし、対応する逆空間ベクトルを$\boldsymbol{g_N}$とする。そして、二つの格子面間隔で得られたモアレパターン間隔をd_mとし、対応する逆空間ベクトルは$\boldsymbol{g_m}$とする。g_oとg_Nの角度はβとする。$\boldsymbol{g_o}$と$\boldsymbol{g_m}$の角度はθとする。

図 3.23(b)を示すように、逆空間ベクトル$\boldsymbol{g_m}$は$\boldsymbol{g_o}$と$\boldsymbol{g_N}$の関係を以下の式で表す。

$$\boldsymbol{g_m} = \boldsymbol{g_o} - \boldsymbol{g_N} \qquad \text{式 3.25}$$

紫色線に対応する格子面間隔d_oと逆空間ベクトル$\boldsymbol{g_o}$を既知の条件として、黒い線に対応する格子面間隔d_Nと逆空間ベクトル$\boldsymbol{g_N}$を求めたいものとすると、モアレパターン間隔d_mは得られた像で測れる。この場合に、求めたいd_Nは以下の式で表す

$$\frac{1}{d_{N^2}} = \frac{1}{d_{o^2}} + \frac{1}{d_{m^2}} - 2\frac{1}{d_o}\frac{1}{d_m}cos\theta \qquad \text{式 3.26}$$

$$d_N = \frac{d_o d_m}{(d_{o^2} + d_{m^2} - 2d_o d_m)^{0.5}} \qquad \text{式 3.27}$$

この時、g_oと$\boldsymbol{g_N}$の角度はβは以下の式で表す

$$cos\beta = \frac{\frac{1}{d_{o^2}} + \frac{1}{d_{N^2}} - \frac{1}{d_{m^2}}}{2\frac{1}{d_o}\frac{1}{d_N}} \qquad \text{式 3.28}$$

TEM モアレパターンは二つの格子面間隔で現れる現象であり、格子間隔が分かっている構造にたいし、未知の格子定数を測定するのに有効な方法である。

参考文献

[1] Rouviere, Jean-Luc, and E. Sarigiannidou. "Theoretical discussions on the geometrical phase analysis." Ultramicroscopy 106.1 (2005): 1-17.

[2] Theocaris, Pericles S. Moiré Fringes in Strain analysis: The Commonwealth and International Library: applied Mechanics Division. Elsevier, 2017.

[3] Kim, Suhyun, et al. "Scanning moiré fringe imaging for quantitative strain mapping in semiconductor devices." applied Physics Letters 102.16 (2013): 161604.

[4] Stringfellow, Gerald B. Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice. Elsevier, 1999.

[5] M. akabori, T. Quang Trinh, M. Kudo, H. Hardtdegen, T. Schäpers, and T. Suzuki, Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures 42, 1130 (2010).

[6] Chen, Tongmin, Masashi Akabori, and Yoshifumi Oshima. Applied Physics Express 12.10 (2019): 105504.

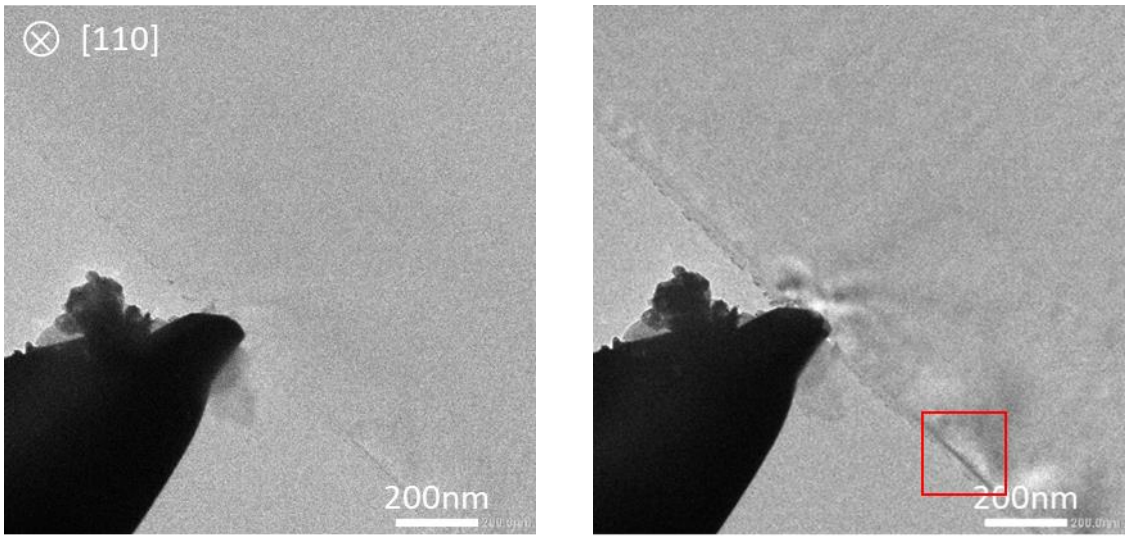
第 4 章　実験結果

これまでに、インデンテーションによるバルクシリコン結晶の構造変形が圧子の形状に依存することが報告されている[1]。計算したインデンテーション実験は、圧子のサイズがシリコンの塑性変形に影響を与えることを示している [2]。

本研究では、半径が大きい W 圧子(R=120nm)と半径が小さい W 圧子(R=15nm)を用いて TEM 観察用に薄膜化したシリコン結晶に対してインデンテーション実験を行い、シリコンナノ塑性変形の圧子サイズ依存性を明らかにした。

4.1　半径が大きいタングステン圧子によるインデンテーション

4.1.1 インデンテーションプロセス前後



(a)　　(b)

図 4.1　インデンテーション実験の TEM 像

図 4.1(a)は、インデンテーション実験開始前のプローブと薄膜化したシリコン試料の TEM 像である。図 4.1(b)は、インデンテーション実験中の TEM 像である。コントラストの変化により薄膜化したシリコン試料が変形したことがわかる。さらに、図 4.1(b)の右下の領域では、インデンテーション実験によって扇形の変形領域が生成した。今回のインデンテーション実験では、0V から 6V まで電圧を増加しており、キャリブレーション(第二章 2.2.3)から、シリコン薄膜(001)表面に対し垂直方向に 5.8nm 押し込んでいった。

4.1.2 圧子のサイズ測定

本研究で、集束イオンビーム(FIB)を用いて、タングステン（W）ワイヤーの先端部分を尖らせて、図 2.25 を示すような圧子を作製した。図 2.25(a)に示すように、上から見ると圧子先端部分が尖っており、図 2.25(b)に示すように、側面から見ると、圧子は、垂直方向に 10μm ぐらい長い形状をしていることがわかる。圧子を観察用試料にインデンテーションを行った場合に、厚さ 20nm の観察用試料と圧子のどの部分が接触するかがはっきりしない。そのため、インデンテーションプロセス後の残留圧痕の形状から、圧子のサイズを測定することにした。

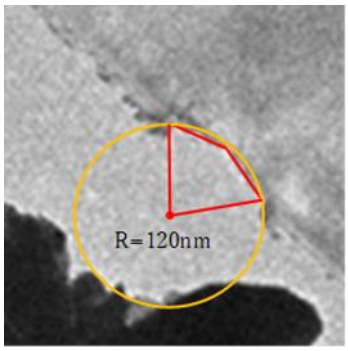
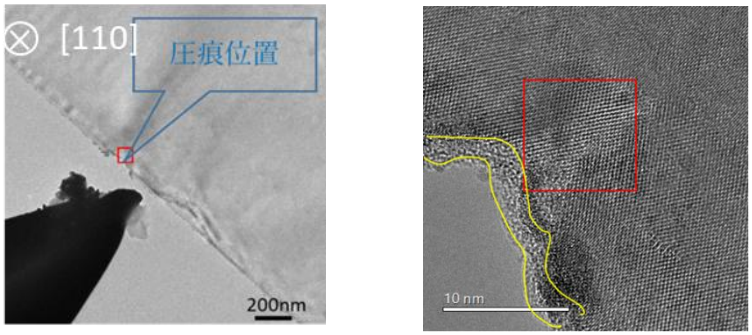


図 4.2　残留圧痕領域の TEM 像

インデンテーションプロセス後、圧子と観察用試料の接する位置に残留圧痕が形成する。この残留圧痕領域の形状を用いて、圧子のサイズを測定する。図 4.2 は残留圧痕領域の TEM 像である、図 4.2 を示すように、圧子の先端半径は R=120nm である。

4.1.3 転位の観察

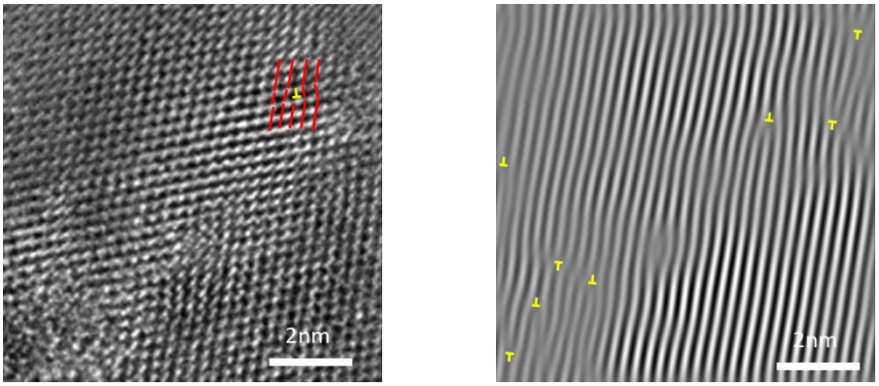


(a)　　(b)

図 4.3　残留圧痕領域の転位 TEM 像

図 4.3(a)はインデンテーションプロセス後の残留圧痕領域の TEM 像である。赤枠の領域は、圧痕位置である。図 4.3(b)は図 4.3(a)の赤枠の領域近傍の TEM 像である。図 4.3(b)の黄色線で囲まれた領域はアモルファスである。このアモルファス（a-Si）は、インデンテー

ションの圧子をシリコン薄膜に押しつけたことによって形成した高圧相の β-Sn(Si-II)構造が除荷によって構造変化した結果と考えている。



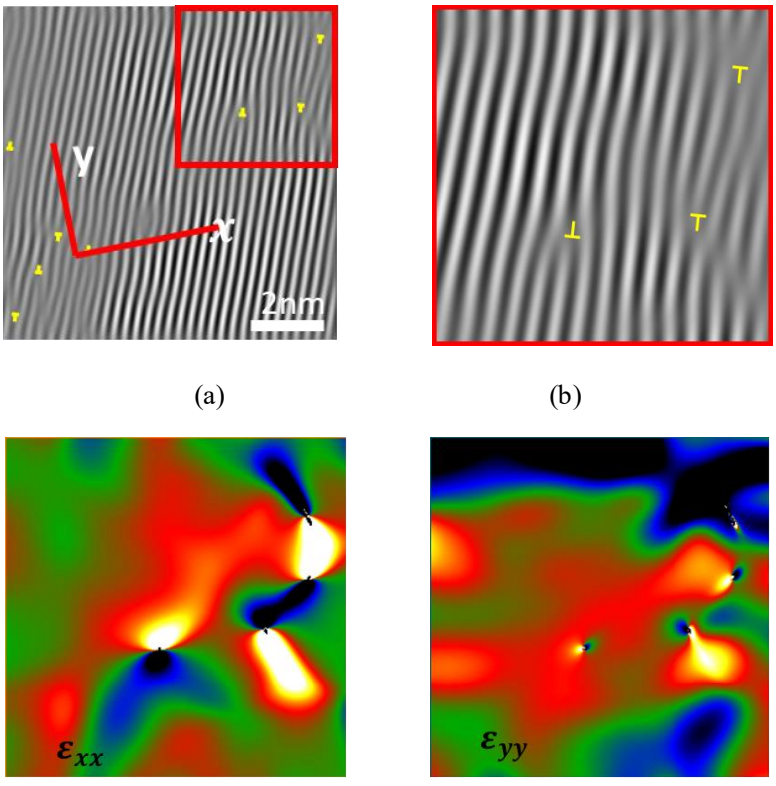
(a) (b)

図 4.4　転位がある領域

図 4.4(a)は図 4.3(b)の赤枠の領域である。赤線と黄色マークは一つの転位を表示している。図 4.4(b)は図 4.4(a)のノイズ除去像である。黄色マークは転位を示している。図 4.4 は残留圧痕領域を TEM 像であり、転位を多数存在していることがわかった。つまり、半径が大きい圧子を使用した場合に、転位が形成し易いことになる。

4.1.3.1　GPA による転位評価

先ほど説明した転位がある領域に対し、GPA を用いて、歪みマッピングを計測した。



(a) (b)

(c) (d)

図 4.5　転位と歪みマッピング

図 4.5(a)は先ほど説明した転位がある領域のノイズ除去像である。図 4.5(b)は図 4.5(a)の赤マーク領域である。黄色マークは三つの転位を示している。図 4.5(c)(d)は図 4.5(b)に対応する歪みマッピングである。それぞれの図 4.5(c)と図 4.5(d)は$\boldsymbol{\varepsilon_{xx}}$と$\boldsymbol{\varepsilon_{yy}}$である。図 4.5(b)の黄色マークで表示している転位は、4.5(c)と図 4.5(d)の歪みマッピングの中で明瞭に確認できる。特に、転位のサイドで歪み分布が逆転することがわかる。

4.1.4 観察用試料の曲がり

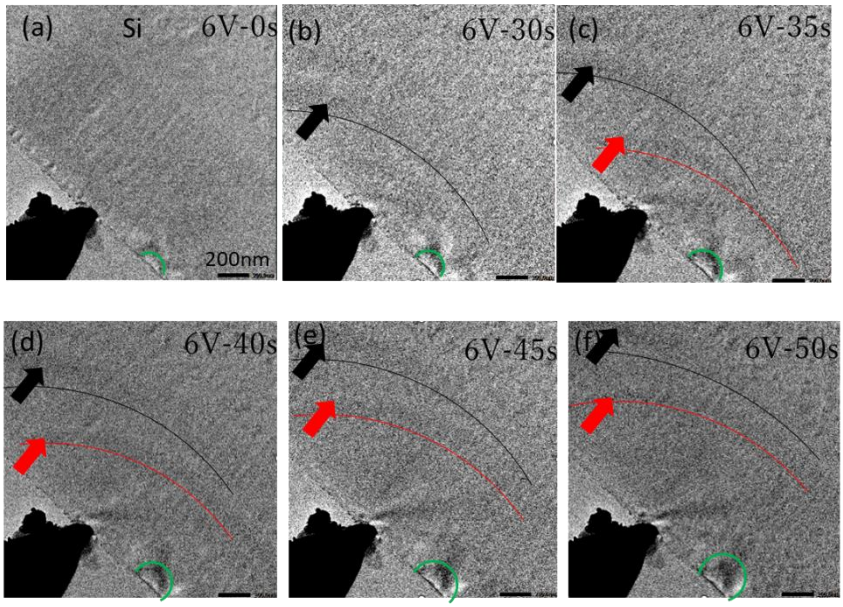


図 4.6　インデンテーションのリアルタイム観察像

図 4.6 はインデンテーションプロセスのリアルタイム観察像である。図 4.6 (a)から図 4.6 (f)までは、チューブピエゾに 60 秒間で 6 V まで電圧を一定の速度で増加することで生じたインデンテーション過程において、0s、30s、35s、40s、45s、および 50s のタイミングで得た TEM 像である。インデンテーションを開始する前に、シリコン試料は、図 4.6(a)の緑色の扇で囲まれた領域でやや暗いコントラストを示している以外、ほぼ一様なコントラストであった。圧子がシリコン薄膜に押し込まれるにつれて、図 4.6(b)に示すように、扇状の暗い縞が現れ、それが矢印で示すように薄膜の奥に向かって移動する様子を観察した。この暗い縞は、圧子によって負荷された力によってシリコン薄膜が湾曲していることを示していると考えている。シリコン薄膜が湾曲すると、湾曲したシリコンのある曲線に沿った領域でブラック反射条件を満たす。そのため、曲線に沿った領域は、散乱強度が大きく、暗視野のコントラストが下がる（暗くなる）と説明できる。この暗い縞を等傾角干渉縞と呼ぶ。図 4.6 (c)で、黒い線で示した扇状の暗い縞は、圧子がシリコン薄膜に圧子の接触点から遠ざかるよ

うに動き、それとともに、赤い線で示した扇状の暗い縞が現れる。実験が進むにつれて、図4.6 (d)(e)(f)のように、黒い線で示した扇状の暗い縞と赤い線で示した扇状の暗い縞は圧子の接触点から遠ざかるように動いた。また、インデンテーションの前に暗いコントラストを示した緑色の扇で囲まれた領域は、圧子を押し込むと共に、その暗いコントラストの領域が拡大しており、この領域の湾曲も大きくなっていたと考えている。

4.1.4.1 結晶性が悪い領域の観察

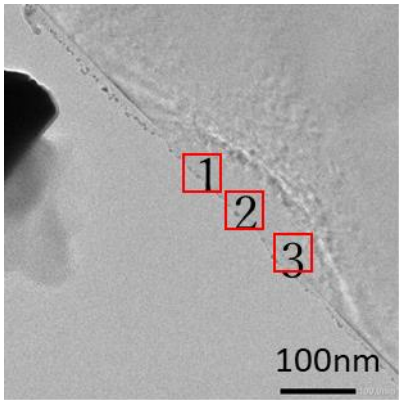
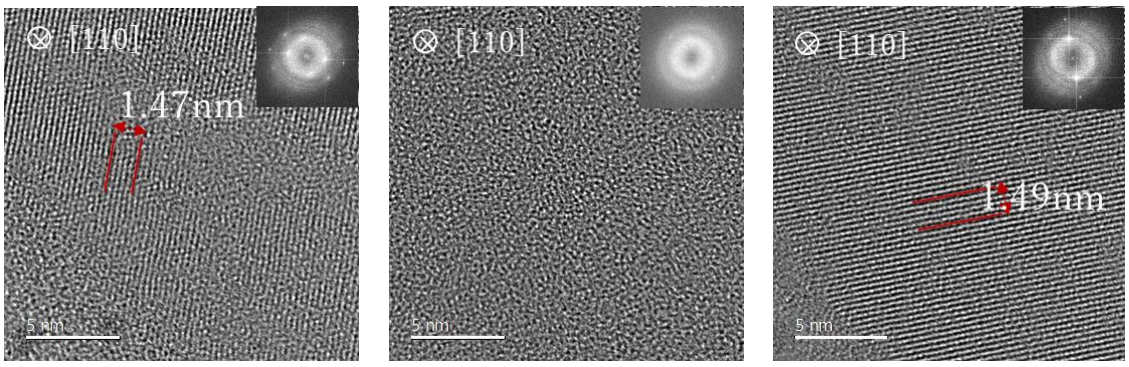


図 4.7　圧子接触点近傍の TEM 像

図 4.7 は、圧子接触点近傍の TEM 像である。図 4.7 の TEM 像において、3 箇所の領域を選択し、左から右へ 1 から 3 の番号を付けた。1 は領域の左端を表し、2 は中央の結晶性が悪い領域を表し、3 右端の領域を表す。



(a)　　(b)　　(c)

図 4.8　図 4.7 の領域 1、2、3 領域に対応する TEM 像

図 4.8 は、図 4.7 の赤枠で示した 1、2、3 領域の高分解能 TEM 像である。図 4.8(a)と図 4.8(c)は、片方の格子縞を観察することができる。いずれも、{111}面の格子に対応する。挿入した FFT パターンでは､TEM 像で観察できる格子縞に対応するスポットが明るい。一方、図 4.8(b)の FFT パターンは、ほぼアモルファスパターンを示している。TEM 像から、中央の結晶性が悪い領域が、表面から 50nm 程度のところまで広がっていた。

4.1.5 面欠陥観察

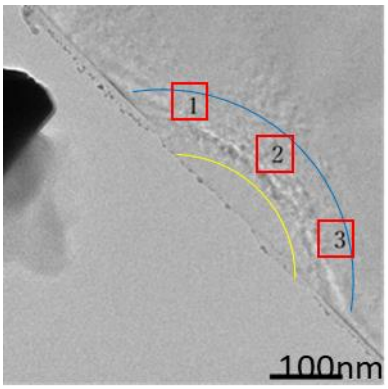
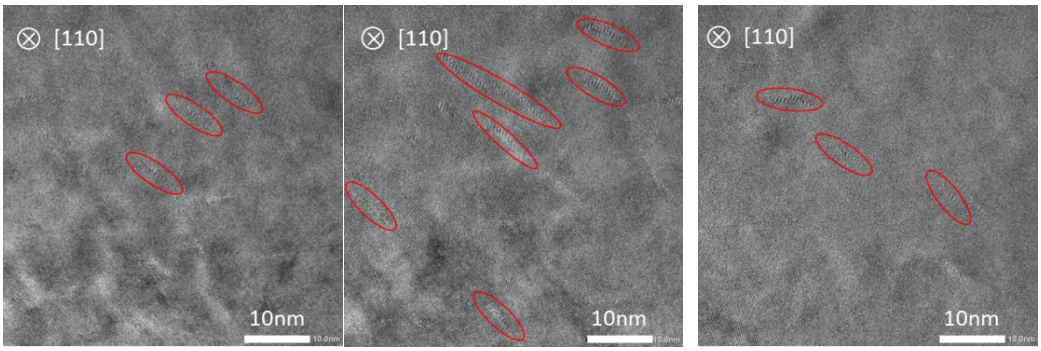


図 4.9　インデンテーション後の TEM 像

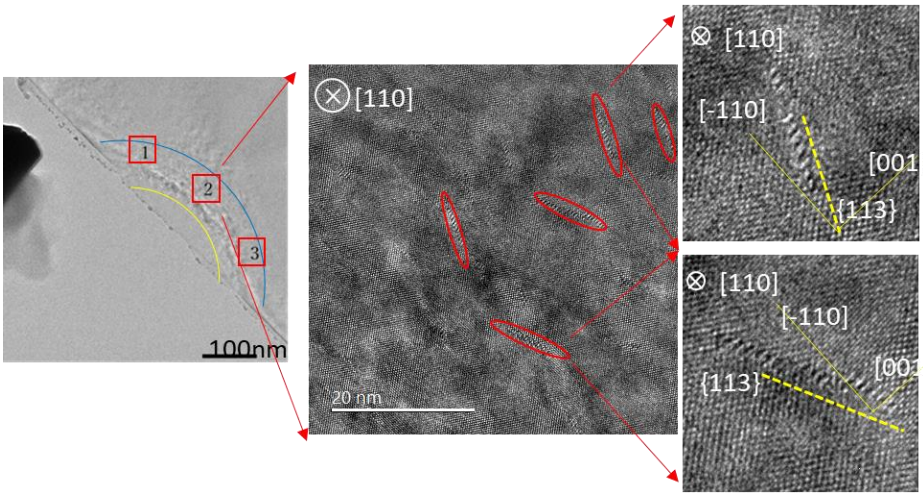
図 4.9 に示すように、インデンテーション後、黄色い線と青い線の間に、特徴的な帯状の構造を観察した。この範囲の左、中央、右に対応する 1～3 の番号が付けられた 3 つの領域で高分解能 TEM 像を得た。



(a)　　(b)　　(c)

図 4.10　図 4.9 の領域 1～3 で得た TEM 像

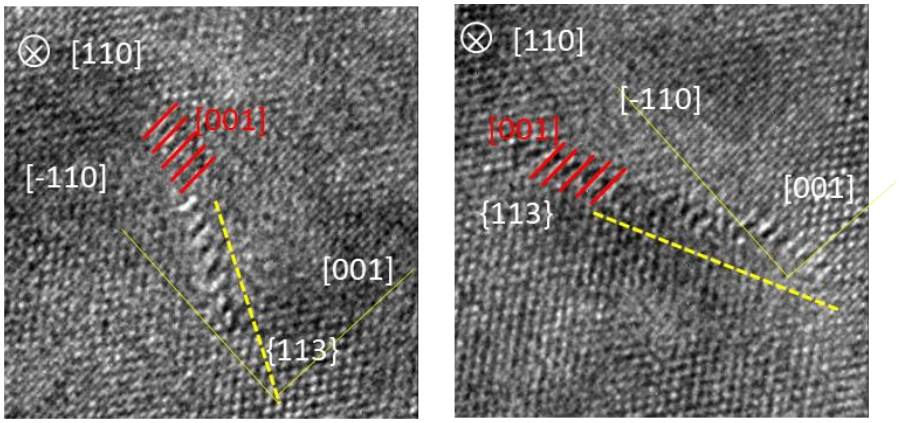
図 4.10(a)と(b)および(c)は、それぞれ図 4.9 の領域 1、2、および 3 の TEM 像に対応している。この領域では、多数の帯状の構造(赤い円でマークされている)を観察した。これらの領域の TEM 像を比較することにより、これらの帯状構造の密度は、両端から中央に徐々に増加していることがわかった。



(a) (b) (c)

図 4.11　帯状の構造像

図 4.11(b)は、図 4.11(a)の赤枠 2 の領域の TEM 像である。図 4.11(b)には、赤マークで表示したようにいくつかの帯状の構造を観察することが出来る。この帯状構造は、基本的に二つの方向を示している。図 4.11(c)は、二つの方向の帯状構造を拡大した TEM 像である。図に示すように、二つの方向を示している帯状構造は、すべてえ｛113｝面に属していた。この帯状構造は、｛113｝面欠陥であることがわかった。



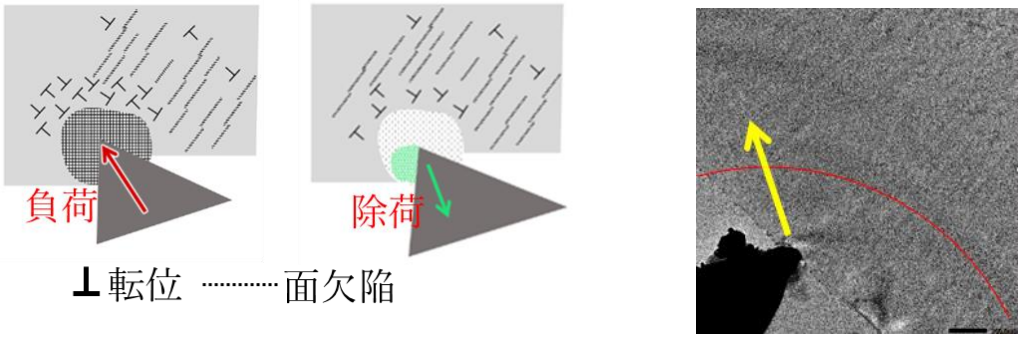
(a) (b)

図 4.12　帯状の構造像

図 4.12(a)、(b)は｛113｝面に所属する面欠陥を示して、この面欠陥の方向は赤い線を示している。この線の方向は［001］方向を確認した。

4.1.5.1　面欠陥形成のせん断応力の影響

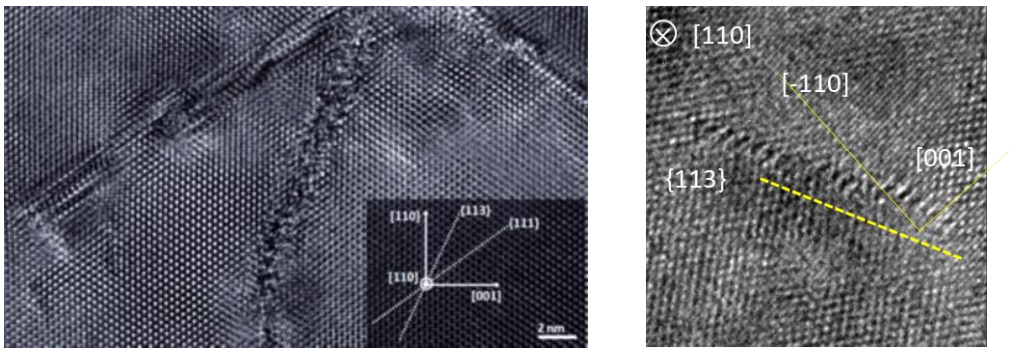
これまでの研究で、{113}面欠陥は、せん断応力によって発生することが報告されている。しかし、今回、インデンテーション実験でも｛113｝面欠陥を観察することができた。



(a)　　(b)

図 4.13　せん断応力の存在

本研究では、図 4.13(a)に示すように、インデンテーションの方向がシリコン薄膜表面に垂直ではなく傾いていたため、せん断応力も発生していた。インデンテーションの方向が傾いた場合、せん断応力によってスリップから面欠陥を発生したと考えられる[3]。図 4.13(b)から圧子が接触した地点近傍でせん断応力が生じていることを示唆するコントラストを観察することができる。黄色い矢印は、圧子の移動方向を示している。



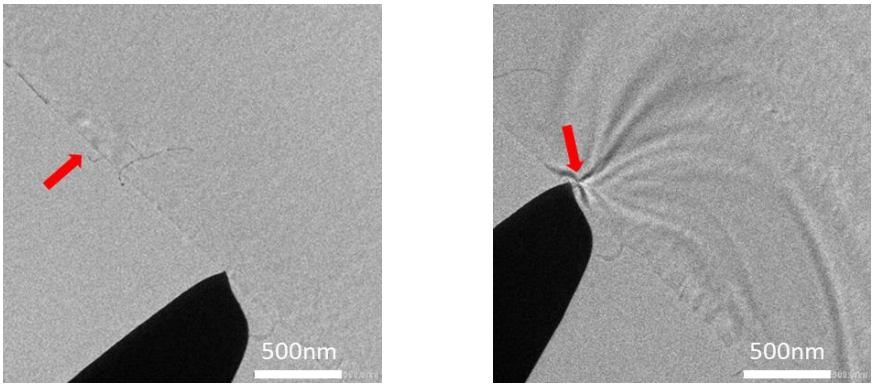
(a)　　(b)

図 4.14　｛113｝面に所属する面欠陥の TEM 像

図 4.14(a)は、せん断応力の影響をうけて形成した(113)面欠陥の TEM 像である[4]。図 4.14(b)は本研究で観察した｛113｝面に所属する面欠陥の TEM 像である。この 2 つの結果を比較すると、本研究で得られた｛113｝面欠陥もせん断応力の影響をうけてから形成したと考えられる。

4.2　半径が小さいタングステン圧子によるインデンテーション

4.2.1　インデンテーション過程の前後



(a)　　(b)

図 4.15　半径が小さいタングステン圧子によるインデンテーションの TEM 像

図 4.15 (a)はインデンテーション前の TEM 像である。圧子左側の赤い矢印で示した位置には、すでにコントラストがあり、転位や欠陥が存在することを示唆する。おそらく、観察用試料を作製する際の加工で生じた、Ga イオンや Ar イオンの照射による影響と考えている。図 4.15 (b)は、圧子がシリコン薄膜に接触して押しつけられた時の TEM 像である。あっしが接触した地点から放射線状のコントラストが発生している。これらも、等傾角干渉縞と考えることが出来る、接触点近傍に高い応力が負荷されていると思われる。

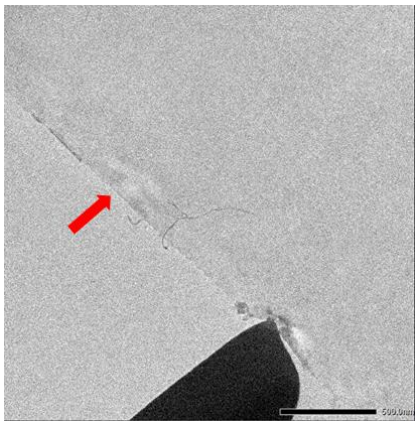
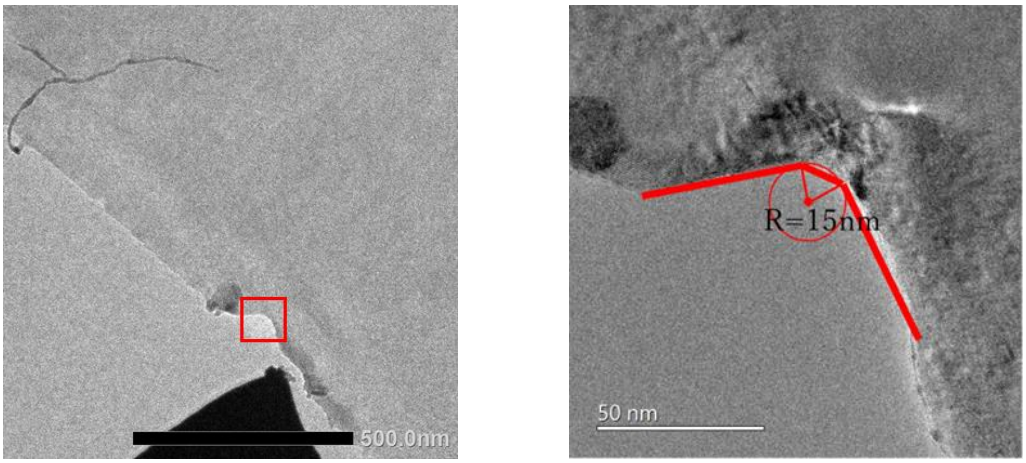


図 4.16　インデンテーションプロセス後の TEM 像

図 4.16 は、除荷した後の TEM 像。インデンテーションプによって、赤い矢印で示す領域のコントラストに大きな変化は見られない。



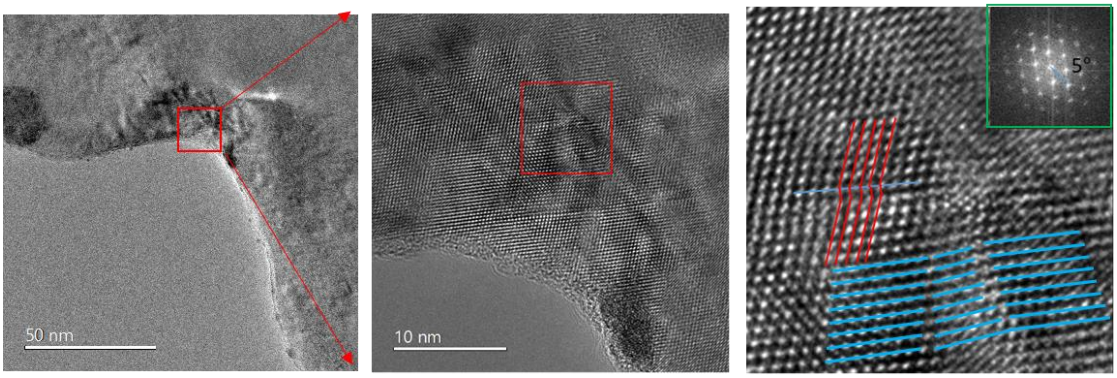
(a) (b)

図 4.17　残留圧痕領域の TEM 像

圧子の先端半径は残留圧痕の形状から測定した。図 4.17(a)は残留圧痕領域の TEM 像である。図 4.17(b)は、図 4.17(a)の赤枠の領域の拡大像で、赤い線は、インデンテーションによって得られた残留圧痕の形状である。この残留圧痕の形状から、圧子の先端半径は、R＝15nm と見積もった。

4.2.2　転位評価

4.2.2.1　積層欠陥観察

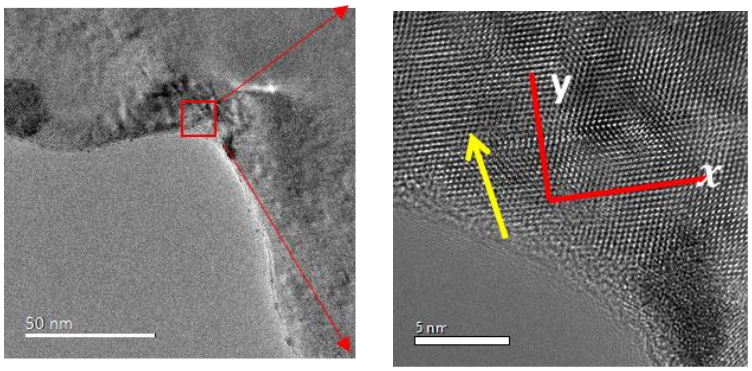


(a) (b) (c)

図 4.18 接触位置の構造像

図 4.18(a)は残留圧痕の位置を示している。図 4.18(b)は、図 4.18(a)の赤枠の領域の拡大像である。図 4.18(c)は、図 4.18(b)の赤枠の領域の拡大像である。(1-11)面に沿った積層欠陥が形成していることを確認できる。インデンテーションによって (111)面に沿った積層欠陥形成することはしばしば報告されている。

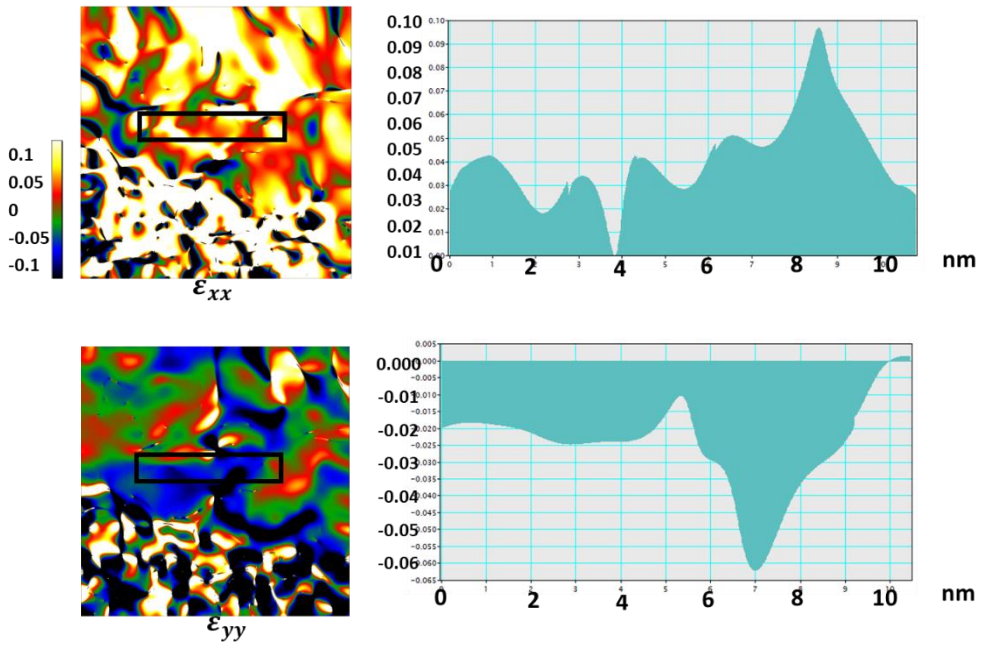
4.2.2.3　GPA による歪み評価



(a)　　(b)

図 4.19　残留圧痕位置 TEM 像

図 4.19(a)は、残留圧痕領域の TEM 像である。図 4.19(b)は図 4.19(a)の赤マーク領域の TEM 像である。図 4.19(b)に対して、GPA を用いて、歪みマッピングを作製し、以下の図 4.20 になる。

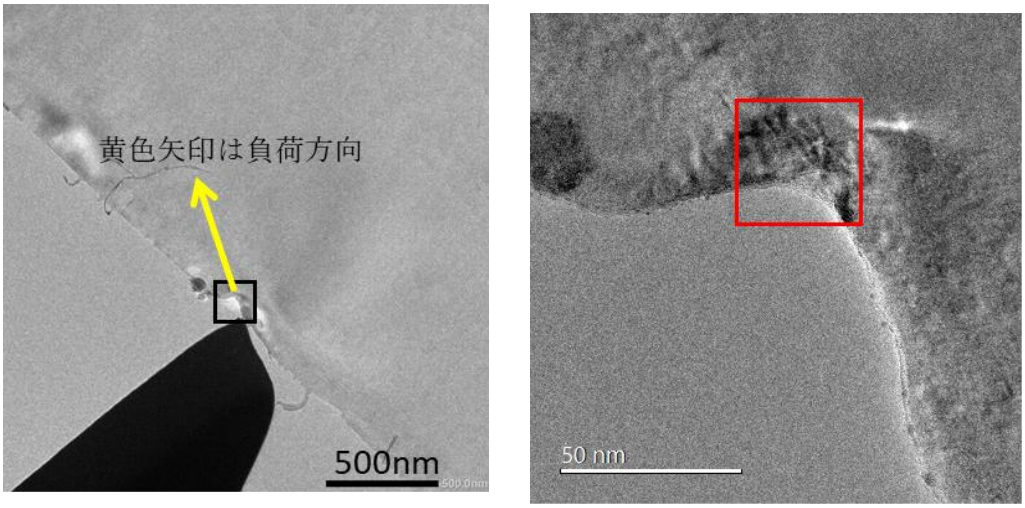


（a）　　(b)

図 4.20　歪みマッピングと対応するプロファイル

図 4.20(a)は図 4.19(b)のそれぞれ x 方向と y 方向の歪みマッピングである。ノイズの影響も有り、複雑なパターンを示している。平均値を取るために、それぞれ歪みマッピングの中で黒い長方形領域を選択し、図 4.20(b)に示すように歪みのプロファイルを作製した。この領域では、平均して y 方向に圧縮し、x 方向に伸びていることがわかる。負荷方向は、図 4.19(b)の黄色矢印で示す。この領域の歪み分布は、負荷方向と合っていると確認した。

4.2.2.3　GPA による回転評価



(a)　　(b)

図 4.21　残留圧痕領域の TEM 像

図 4.21(a)は、インデンテーション後の TEM 像である。黄色矢印は負荷方向を示している。図 4.21 (b)は図(a)の黒枠の領域を拡大した像である。GPA 解析を行ったところ、図 4.22 に示すように、格子が回転していることを示すマップを得ることができた。

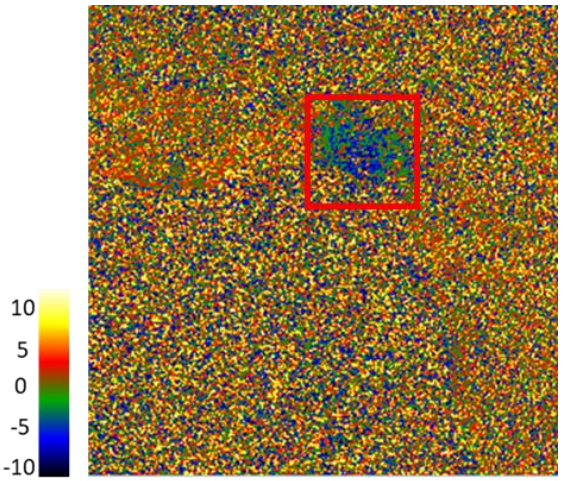
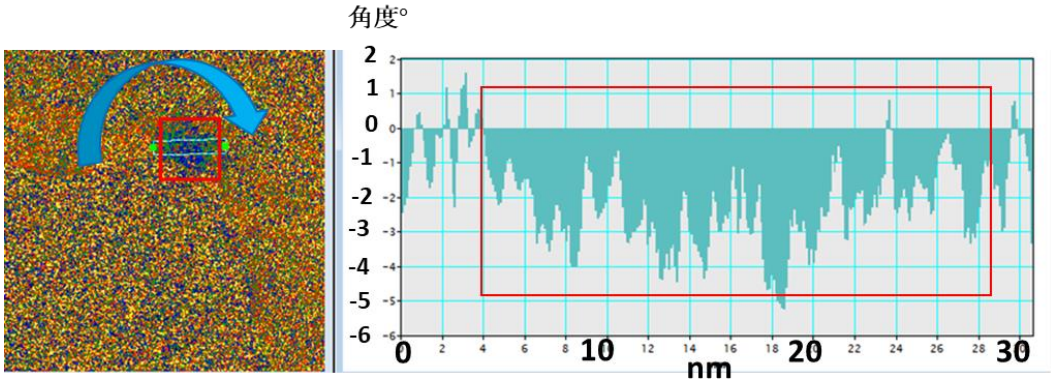


図 4.22 歪みマッピングの回転マッピング

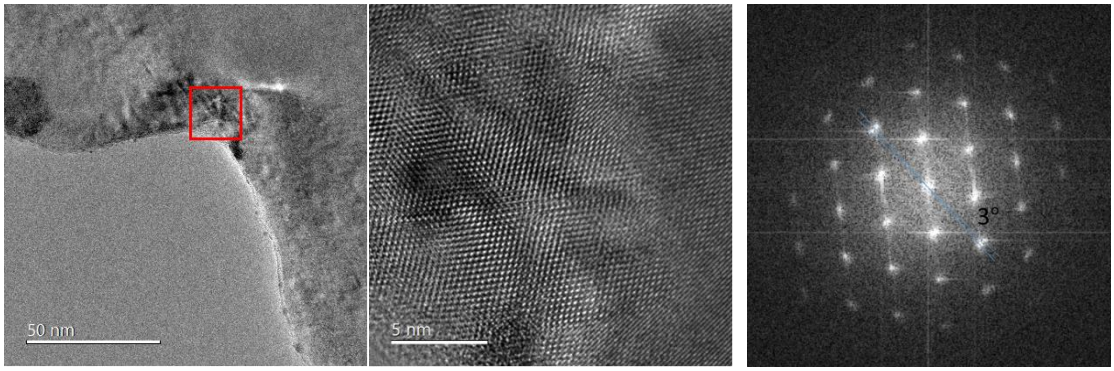
図 4.21(b)と図 4.22 の赤枠の領域は、ほぼ圧子がシリコン薄膜に接触した領域に対応している。この領域で、格子がわずかに回転していることがわかった。図 4.22 の左側のカラースケールバーは違う色に対応する回転角度を示している。正の値は、逆時計方向の回転角度を示し、負の値は、時計方向の回転角度を示す。この赤枠の領域について、回転角度のプロファイルは、図 4.23 のようになった。



(a) (b)

図 4.23 回転マッピングとそれに対応するプロファイル

平均値を取るために、図 4.23(a)の回転マッピングの緑マークを選択し、回転角度のプロファイルを作製した。このプロファイルから、この領域は、平均して約 3 度程度時計回りに結晶が回転していることがわかった。せん断応力の方向に対応して、この時計回り方向の回転を発生すると考えている。

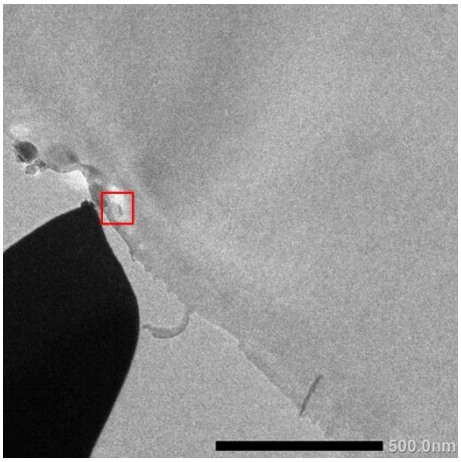


(a) (b) (c)

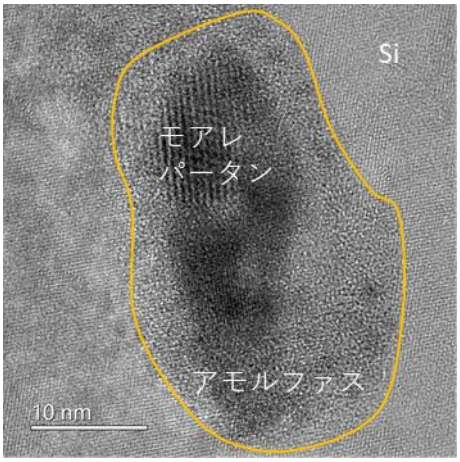
図 4.24 マッピングとそれに対応するプロファイル

図 4.24 (a)はインデンテーション後残留圧痕の位置を示している。図 4.24 (b)は図 4.24 (a)の赤マーク領域の TEM 像を示している。図 4.24(c)は図 4.24 (b)に対応する FFT パターンである。図 4.24(c)の FFT パターンは時計方向に 3°ぐらい回転を示している。つまり、FFT パターンからこの領域の結晶を時計方向に 3°ぐらいの回転を示していることがわかる。幾何学的位相分析(GPA)で得られた回転マッピングとの結果が同じである。

4.2.3 シリコン高圧相分析



(b)



(b)

図 4.25 残留圧痕 TEM 像とモアレパターン

図 4.25 (a)は、インデンテーション後の残留圧痕の TEM 像である。残留圧痕の右側に、コントラストが周辺と違う赤枠の領域を観察した。図 4.25 (b)は図 4.25 (a)の赤枠の領域を拡大した TEM 像である。図 4.25 (b)の周辺はダイヤモンドシリコン結晶である。黄色線で囲まれた領域では、アモルファスとモアレパターンを観察できる。モアレパターン領域を拡大した像を図 4.26 に示した。

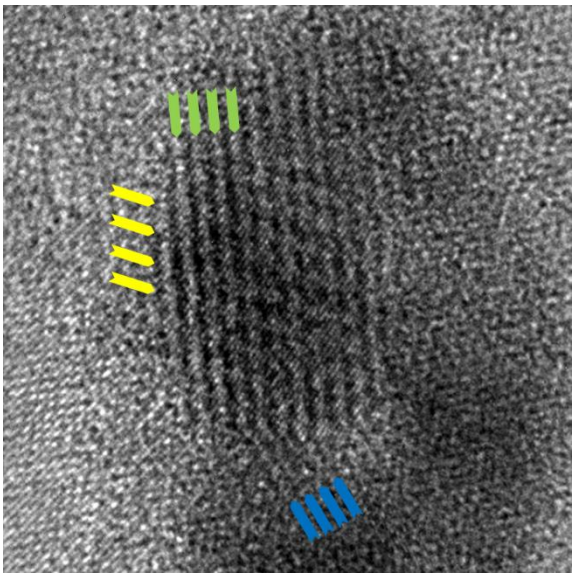
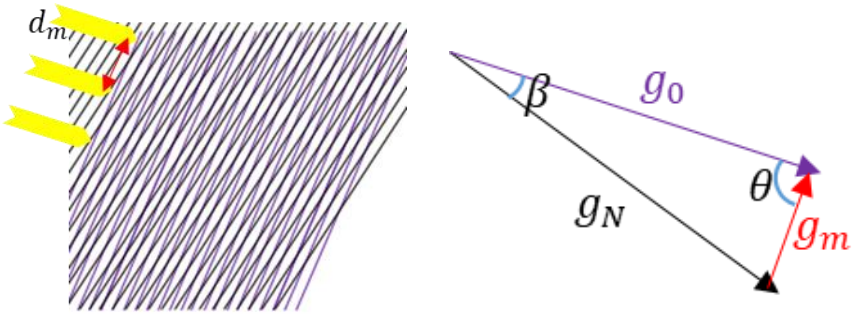


図 4.26　モアレパターン領域の拡大図

図 4.26 は図 4.25(b)のモアレパターン領域の拡大像である。緑、黄、青の矢印でマークした三種類のモアレパターンを観察することが出来る。これらのモアレパターンを以下のような計算方法によって分析した。



(a) (b)

図 4.27　モアレパターン概略図と対応する逆空間ベクトル

図 4.27 (a)はモアレパターンの概略図である。紫色線と黒い線はそれぞれ二つの格子面間隔を示している。紫色線に対応する格子面間隔はd_oとする、黒い線に対応する格子面間隔はd_Nとする、得られたモアレパターンの間隔はd_mとする。それぞれの間隔に対応する逆空間ベクトルは図 4.27(b)に示すように、$\boldsymbol{g_o}$、$\boldsymbol{g_N}$、$\boldsymbol{g_m}$とする。$\boldsymbol{g_o}$と$\boldsymbol{g_N}$の角度はβとする。$\boldsymbol{g_o}$と$\boldsymbol{g_m}$の角度はθとする。以下の式で、それぞれのパラメーターが計算できる。

$$\boldsymbol{g_m} = \boldsymbol{g_o} - \boldsymbol{g_N} \qquad \text{式 4.1}$$

$$\frac{1}{d_{N^2}} = \frac{1}{d_{o^2}} + \frac{1}{d_{m^2}} - 2\frac{1}{d_o}\frac{1}{d_m}cos\theta \qquad \text{式 4.2}$$

$$d_N = \frac{d_o d_m}{(d_{o^2} + d_{m^2} - 2d_o d_m)^{0.5}} \qquad \text{式 4.3}$$

$$cos\beta = \frac{\frac{1}{d_{o^2}} + \frac{1}{d_{N^2}} - \frac{1}{d_{m^2}}}{2\frac{1}{d_o}\frac{1}{d_N}} \qquad \text{式 4.4}$$

得られたモアレパターンは、ダイヤモンド構造の格子とインデンテーションによって生成した高圧相の格子間の干渉縞、あるいは、生成した高圧相どおしの格子間の干渉縞に対応する。しかし、3 つのモアレ縞がそれぞれどのような干渉縞に対応するのかが分からないため、それぞれの干渉縞に対する解析を行った。

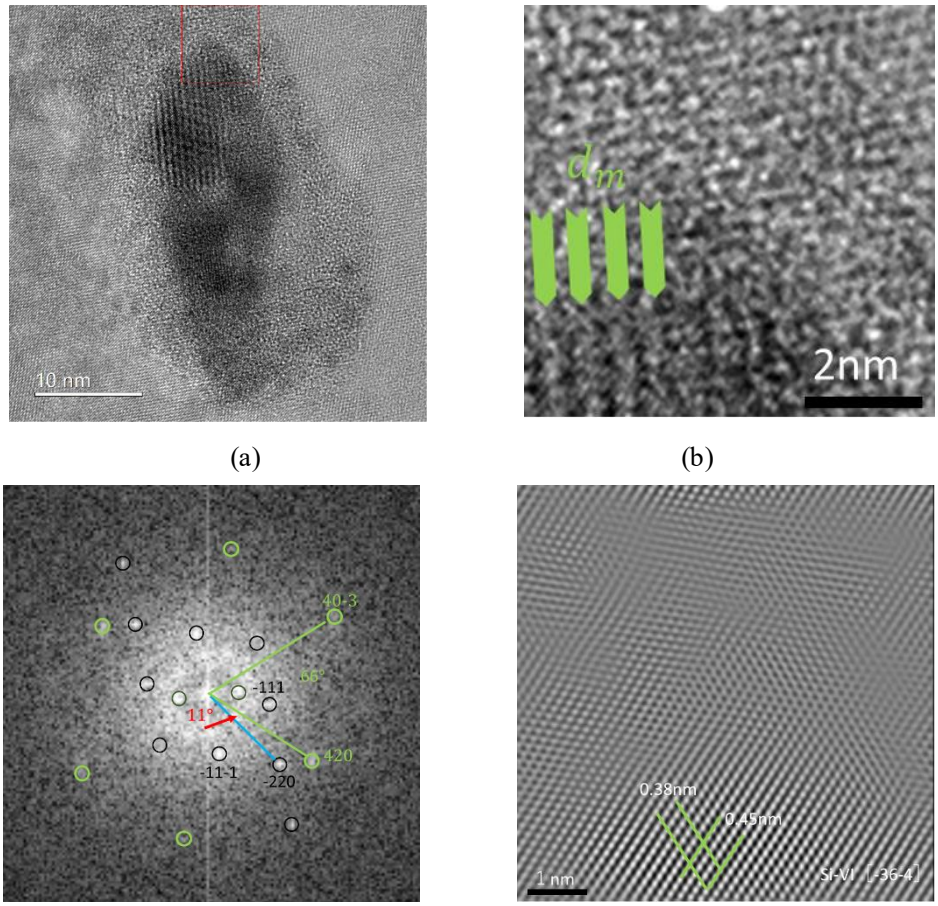


図 4.28　モアレ縞の解析

図 4.28 (a)は、圧子がシリコン薄膜に接触した近傍で観察したモアレパターンである。図 4.28(b)は、図 4.28 (a)の赤枠の領域を拡大した像であり、緑矢印マークはモアレパターンである。図 4.28 (c)は、図 4.28 (b)から得た FFT パターンである。黒丸でマークしたスポットは、ダイヤモンドシリコン、の逆格子点に対応する。一方、緑丸でマークしたスポットは、モアレ縞に対応する逆格子点に対応する。図 4.28 (c)において、シリコン(-220)面間隔を$d_o = 0.19\,nm$とすると、緑矢印でマークされたモアレ間隔d_mと$\boldsymbol{g_o}$、$\boldsymbol{g_m}$間の角度θは、それぞれ 0.61nm、129°であった。先述した式 4.3、4.4 を用いると、d_Nとβは、それぞれ 0.15nm と 11°となる。図 4.28 (d)は、ダイヤモンド相とノイズを除去することによって得たフィルター像である。図 4.28 (d)で測定できる格子面間隔 0.15nm と 0.12nm は、Si-VI 構造の(420)と(40-3)の面間隔 0.15nm と 0.13nm に対応することを見出した。Si-VI 構造のさまざまな入射方向での FFT パターンから、実験で得られた FFT パターンは、Si-VI 構造に［-36-4］方位から入射して得た FFT パターンに最も近いため、Si-VI 構造が形成していることが示唆される。

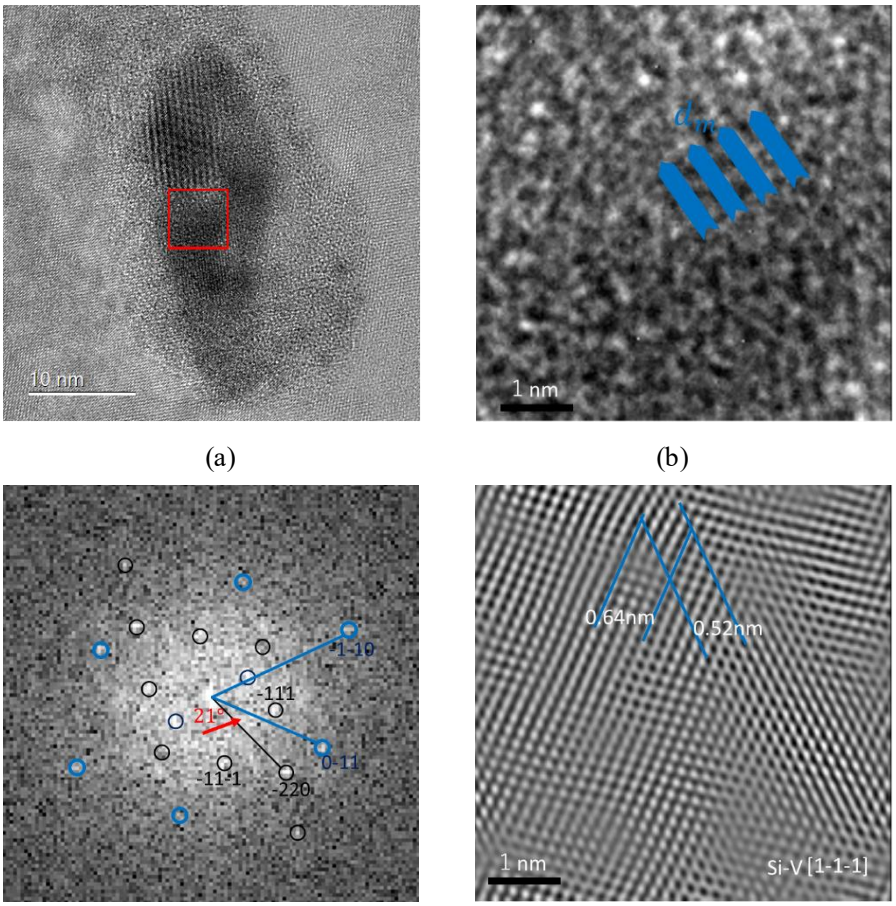


図 4.29　モアレパターン分析

図 4.29 (a)は、圧子がシリコン薄膜に接触した近傍で観察したモアレパターンである。図 4.29 (b)は、図 4.29 (a)の赤枠の領域を拡大した像で、青い矢印マークはモアレ縞を示す。図 4.29 (c)は、図 4.29 (b)に対応する FFT パターンである。黒丸でマークしたスポットは、ダイヤモンドシリコン、の逆格子点に対応する。一方、青丸でマークしたスポットは、モアレ縞に対応する逆格子点に対応する。図 4.29 (c)において、シリコン(-220)面間隔を$d_o = 0.19\,nm$とすると、青の矢印で示したモアレ間隔d_mと$\boldsymbol{g_o}$、$\boldsymbol{g_m}$間の角度θは、それぞれ 0.45nm、78°であった。先述した式 4.3、4.4 を用いて、d_Nとβそれぞれ 0.16nm と 21°を見積もることが出来た。図 4.29 (d)は、ダイヤモンド相とノイズを除去することによって得たフィルター像である。測れる格子面間隔 0.16nm と 0.13nm は Si-V 構造の(0-11)と(-1-10)の面間隔 0.16nm と 0.13nm に対応する。Si-V 構造のさまざまな入射方向での FFT パターンを図 4.29 (c)の FFT パターンと比較し、入射方向［1-1-1］の FFT パターンが最も近いことがわかり、Si-V 構造を［1-1-1］方位から観察したことが示唆された。インデンテーション実験で、SI-V 構造を観察したのは、これが初めてである。

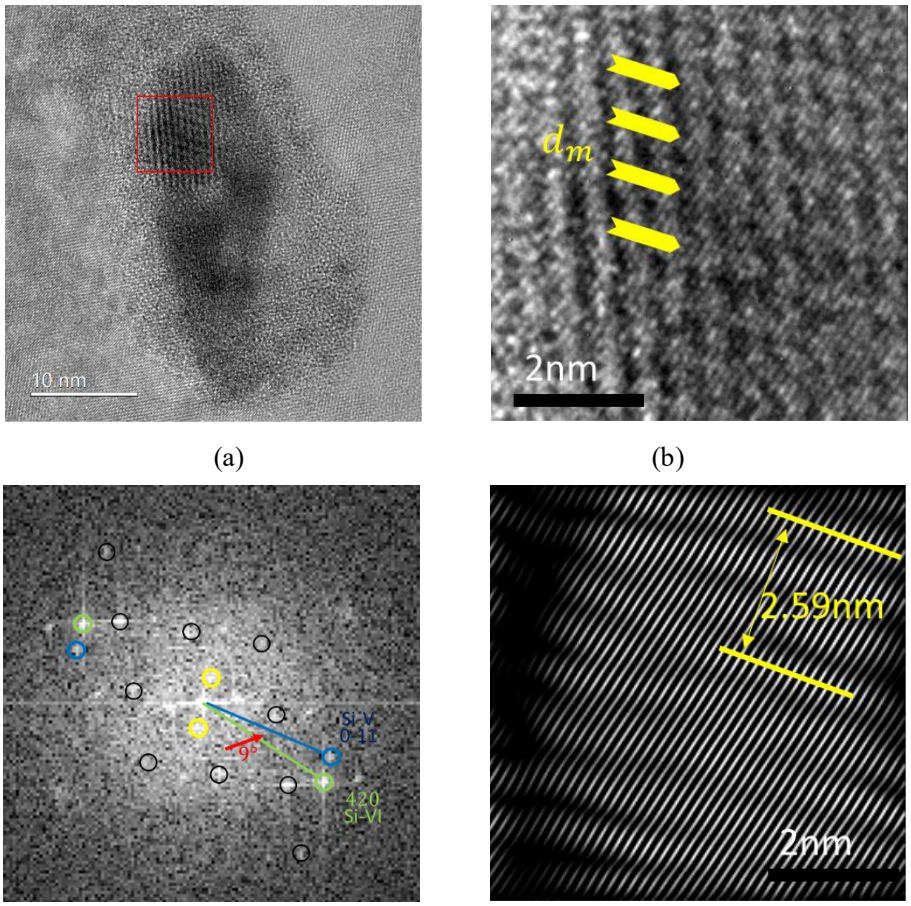


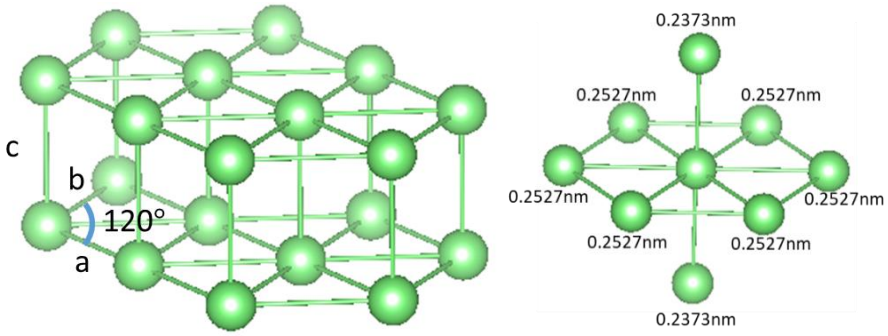
図 4.30　モアレパターン分析

図 4.30 (a)は、圧子がシリコン薄膜に接触した近傍で観察したモアレパターンである。図 4.30 (b)は図 4.30 (a)の赤枠の領域を拡大した像で、黄色い矢印マークはモアレパ縞を示している。図 4.30 (c)は、図 4.30 (b)に対応する FFT パターンである。黒丸でマークしたスポットは、ダイヤモンドシリコンの逆格子点に対応する。一方、黄色い丸でマークしたスポットは、モアレ縞に対応する逆格子点に対応する。なお、この黄色い丸でマークしたスポットは、緑の丸でマークしたと青丸でマークされたスポットの干渉によって形成していることがわかる。図 4.30 (c)において、シリコン(-220)面間隔を$d_o = 0.19\,nm$とすると、黄色い矢印で示したモアレ間隔d_mと$\boldsymbol{g_o}$、$\boldsymbol{g_m}$間の角度θは、それぞれ 0.8nm、72°である。

先述した式 4.3、4.4 を用いて、Si-V 構造の(0-11)面間隔に対応するd_Nは 0.16nm を計算される。この計算された結果は FFT パターンで測る数値とよく一致している。図 4.30 (d)は Si-VI 構造の(420)と Si-V 構造の(0-11)に対応する FFT パターンを選択し、ノイズを除去される図 4.30(b)に対応する TEM 像である。測れるモアレパターンの間隔は 0.86nm であり、FFT パターンで測る数値と一致している。この黄色矢印でマークされたモアレパターンは Si-VI 構造の(420)面と Si-V 構造の(0-11)面の干渉縞と考えている。

4.2.4　Si-V と Si-VI 構造

Si-V 構造は六方晶であり、a=b=0.2527nm、c=0.2373nm、空間群 P6/mmm である[5]。

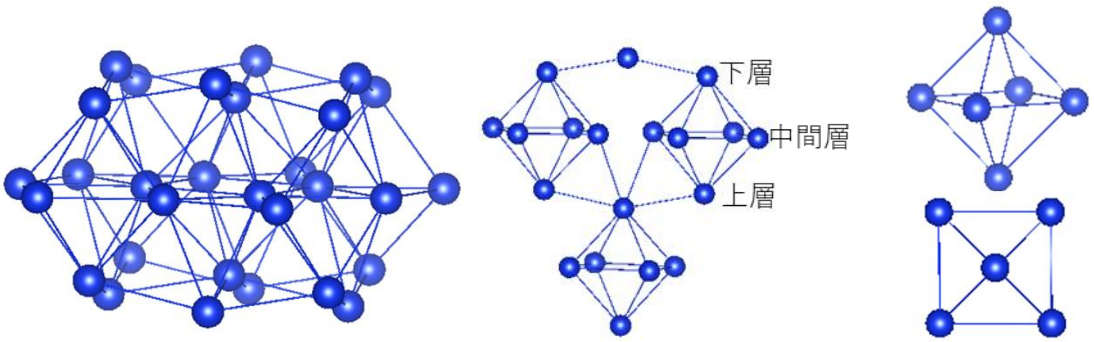


(a)　　(b)

図 4.31　Si-V 構造の概略図

図 4.31 (a)は Si-V 構造を示している。六方晶系(a=b)であり、a と b の角度は 120°である。図 4.31(b)は Si-V 構造に対する各シリコンに原子の周辺を示している。一つのシリコン原子の周り同じ平面に同じ距離(a、b)を持つ 6 個の原子が存在し、垂直方向に同じ距離(c)を持つ二つの原子が存在する。

Si-VI 構造は斜方晶であり、a=0.792nm、b=0.4759nm、c=0.4736nm、空間群 Cmca である[6]。



(a)　　(b)　　(c)

図 4.32　Si-VI 構造の概略図

図 4.32 は Si-VI 構造の概略図を示している。図 4.32 (a)を簡略化すると、次の図 4.32 (b)ようになる。これは、1 つの下層シリコン原子、4 つの中層シリコン原子、および 1 つの上層シリコン原子で構成される八面体のスタックとして理解できる。図 4.32 (c)は八面体の上面図と側面図である。

参考文献

[1] Andrew Gouldstone, et al. "Indentation across size scales and disciplines: Recent developments in experimentation and modeling. "acta Materialia 55 (2007) 4015–4039

[2] Sun, Jiapeng, et al. "Investigation of indenter-size-dependent nanoplasticity of silicon by molecular dynamics simulation." ACS Applied Electronic Materials 2.9 (2020): 3039-3047.

[3] Li, Hangfei, et al. "A microscopic TEM study of the defect layers in cast-mono crystalline silicon wafers induced by diamond-wire sawing." AIP Advances 11.4 (2021): 045103.

[4] Merabet, A., et al. "Low-temperature intrinsic plasticity in silicon at small scales." Acta Materialia 161 (2018): 54-60.

[5] Olijnyk, H., S. K. Sikka, and W. B. Holzapfel. "Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa." Physics Letters A 103.3 (1984): 137-140.

[6] Hanfland, M., et al. "Crystal structure of the high-pressure phase silicon VI." Physical review letters 82.6 (1999): 1197.

第 5 章　結論

本研究では、インデンテーション機能と二軸傾斜機能を組み合わせた TEM ホルダーの開発に成功した。試料台が安定しており、高分解能原子像を取ることが出来た。

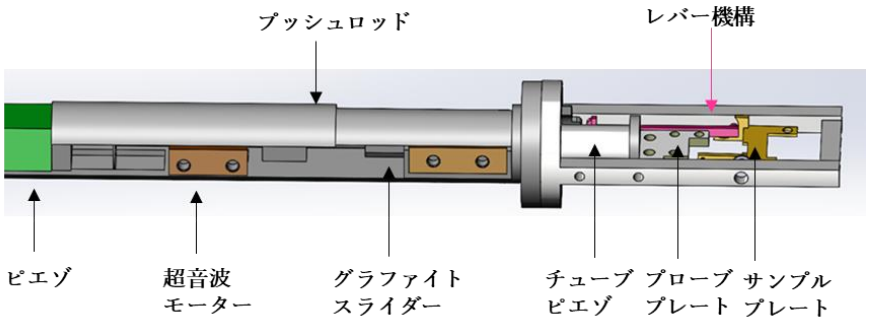


図 5.1　ホルダーの先端部分

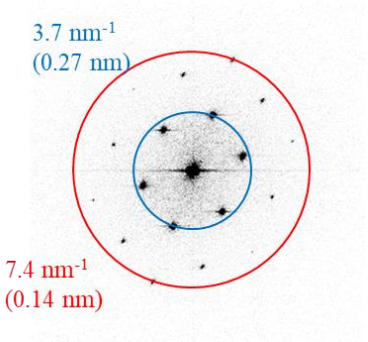


図 5.2　Si[110]入射の FFT パターン

STEM モアレフリンジを用いて、超格子構造の不均一な歪み分布を明らかにした。

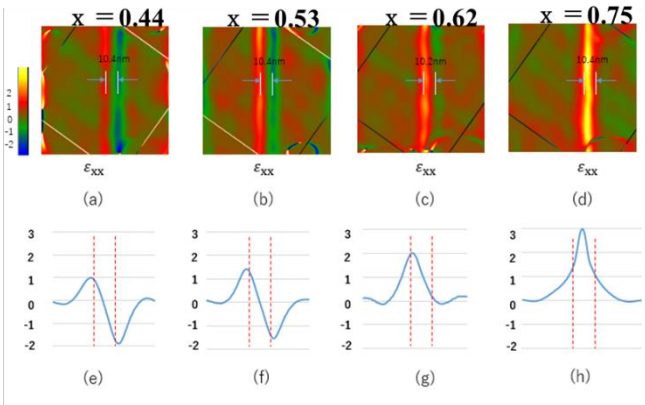


図 5.3　歪みマッピングと界面付近の歪みプロファイル

半径が大きい圧子(R＝120nm)と半径が小さい圧子(R＝15nm)を用いて、同じ厚さのシリコン薄膜にインデンテーション実験を行った

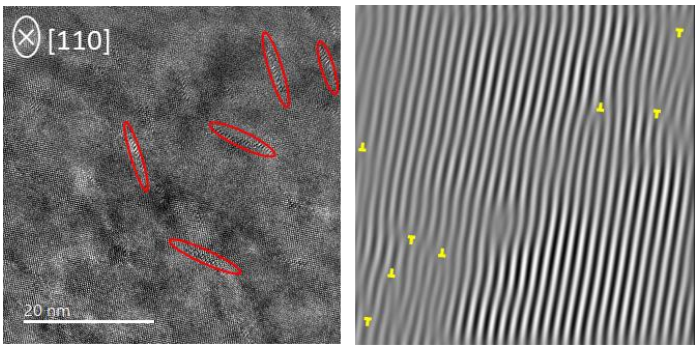


図 5.4　半径が大きい圧子を使用する結果

半径が大きい圧子の場合に、転位と面欠陥を観察した。インデンテーションによる {113} 面欠陥を初めて観察した。

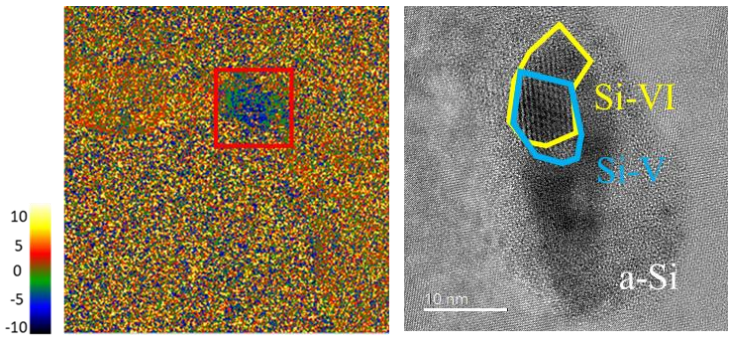


図 5.5　半径が小さい圧子を使用する結果

半径が小さい圧子の場合に、Si-V と Si-VI の高圧相を観察した。特に、Si-V 構造をインデンテーション実験で初めて観察した。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、的確で示唆に富んだご指導と格別のご鞭撻を賜った北陸先端科学技術大学院大学大島義文教授に、深甚なる感謝を捧げます。

副指導教員、冨取正彦教授に実験結果の解釈を的確な指導をいただき、ここに厚く感謝申し上げます。

審査委員、北陸先端科学技術大学院大学高村由起子教授、審査委員、北陸先端科学技術大学院大学水谷五郎教授、審査委員、北陸先端科学技術大学院大学安東秀准教授、審査委員、福井工業大学西竜治教授より、論文の丁寧に意見をいただき、ここに厚く感謝申し上げます。

本研究へのご協力をして下さった北陸先端科学技術大学院大学　大島研究室 Ms. Yang Tingtingに厚く感謝申し上げます。自身の研究も忙しい中、本研究へのご意見を下さったZhang Jiaqi博士、Xie Lilin博士、麻生浩平助教に厚く感謝申し上げます。

本研究に使用した試料を作製していただいた北陸先端科学技術大学院大学、ナノセンター、伊藤真弓さん、東嶺孝一さんに厚く感謝申し上げます。

[研究業績]

(1)　学術雑誌等

1)○Chen, Tongmin, Masashi Akabori, and Yoshifumi Oshima. "Strain mapping at the interface of InP/InxGa1-xAs/InP as measured by the scanning transmission electron microscope-moiré fringe method." Applied Physics Express 12.10 (2019): 105504. (査読有り)

(2)　国際会議における発表

1)○陳桐民，赤堀誠志，大島義文「Measurement of InP / InGaAs interfacial strain distribution by STEM Moiré fringe method」,『10th International Conference on Materials for Advanced Technologies』, No. 191163, Singapore, (June 2019) (ポスター発表)

(3)　国内学会

1)○陳桐民，赤堀誠志，大島義文「STEM モアレフリンジ法による InP/InGaAs/InP 界面歪み分布計測」、10p-S423-4、『第 66 回応用物理学会春季学術講演会』、東京工業大学、2019 年 3 月(口頭発表)

2)○陳桐民，赤堀誠志，大島義文　「STEM Moire 法による InP/InGaAs/InP 構造の歪みと組成分布の評価」、(20a-E318-3) 『第 80 回応用物理学会秋季学術講演会』、北海道大学、2019 年 9 月(口頭発表)

3)○陳桐民，大島義文　「二軸傾斜機能を備えた TEM ホルダー開発と Si ナノインデンテーション観察」、(22p-P04-1) 『第 69 回応用物理学会春季学術講演会』、青山学院大学相模原キャンパス、2022 年 3 月(ポスター発表)

4)○Tingting Yang、Tongmin Chen、Yoshifumi Oshima「Development of TEM-MCBJ method and measurement of piezoresistive effect for semiconductor nanowires」、25p-P10-1、『The 69th JSAP Spring Meeting 2022』、Aoyama Gakuin University Sagamihara Campus、2022.3(ポスター発表)

(4)　その他

・　2020 年丸文交流研究助成金採択　2020 年 3 月

・　北陸先端科学技術大学院大学　次世代特別研究員採択　2021 年 9 月