

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560296

研究課題名（和文）

ナノ結晶シリコン列における準弾道輸送現象の解明

研究課題名（英文）

Study of Quasi-ballistic Electron Transport in Silicon Nanodot Array

研究代表者

森 伸也 (MORI NOBUYA)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70239614

研究成果の概要（和文）：ポラス シリコンダイオードにおける高エネルギー弾道電子放出の物理的機構を理解するためのモデルを提案した。モデルは、原子論的強結合近似法と半古典的モンテ・カルロ法を結合にして構築した。弾道電子放出に関する測定結果の本質的な部分をよく再現した。モデルを拡張し、ナノ結晶シリコンを活性層に持つ金属半導体ダイオードで観測された、非常に大きな光導電利得の物理的機構の解明を行った。一様なナノ結晶シリコンでは、圧縮歪みにより光導電利得が増加することを、また、原子配置乱れがある場合、バンド端付近の準位の縮退が解けることにより、光導電利得が増加することを見いだした。

研究成果の概要（英文）：A model to describe the underlying physics of high-energy ballistic electron emission from a porous silicon diode consisting of nanometer-size Si nanodot (SiND) is presented. The model is based on an atomistic tight-binding method combined with semiclassical Monte Carlo simulation. It well reproduces essential features of experimental findings. The model is extended to be applicable to metal-semiconductor diodes consisting of SiND films. Strain effects on avalanche multiplication in a one-dimensional SiND array have been theoretically studied. Larger carrier multiplication factor is observed under compressive strain condition. Impacts of atomic disorder on avalanche multiplication have been theoretically studied. The disorder lifts the degeneracy of the energy levels and reduces the impact-ionization threshold. This leads to a larger carrier multiplication factor in the disordered SiND array compared to an ideal SiND array without disorder or strain.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：半導体物性

科研費の分科・細目：電気電子工学，電子・電気材料工学

キーワード：半導体，シリコン，ナノ結晶，量子輸送，シミュレーション，トンネル，弾道輸送，インパクトイオン化

1. 研究開始当初の背景

直径数 nm 以下の結晶シリコン（ナノ結晶シリコン, nc-Si）はキャリアの強い量子閉じ込めに起因する特徴的な電氣的・光学的特性を示し、種々のデバイスに応用されている。それらのデバイスの一つに、面電子放出ダイオードがある。その活性領域は、ナノ結晶シリコンがネットワークを組んだ、ポーラスシリコンで構成されている。このダイオードに強いバイアス電界を印加すると、ダイオードの表面から弾道電子が放出される。高エネルギー弾道電子放出が実際に観測されているにも関わらず、その物理的機構に関しては、十分に解明されてこなかった。この高エネルギー弾道電子放出の理論解析を困難にしている理由は、ナノ結晶シリコンにおける強い量子閉じ込めと、高バイアス下における半古典的高エネルギー電子輸送とが共存しているという、これまで十分に研究されてこなかった領域にダイオードの輸送モードが位置するためである。

ナノ結晶シリコンの他の重要な応用として、高感度イメージセンサーがある。ナノ結晶シリコンを活性層を持つ金属半導体ダイオードで構成されたデバイスにおいて、非常に大きな光導電利得が観測されている。ナノ結晶シリコン層厚が 72 nm のダイオードにおいて、印加電界 $F=0.9$ MV/cm, 室温のもと、2,400 %に達する非常に大きな利得が報告されている。しかし、このような大きな利得が得られる詳細な物理的機構については不明であった。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ結晶シリコン列における準弾道電子輸送に対する完全3次元理論を構築し、準弾道輸送現象の解明を行うことを目的とする。従来の単純化した1次元モデルを、① 3次元空間における電子輸送、② 一般的な配列のナノ結晶シリコン列、③ インパクトイオン化散乱の取り込みという点において一般化する。この一般化により、準弾道輸送現象の物理的なメカニズム解明すると同時に、ナノ結晶シリコンデバイス応用に向けて、電子放出の量子効率や放出電子の角度分布など、デバイス設計に必要な物理量の理論値を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

ナノ結晶シリコン列における準弾道電子輸送の解析は、① ナノ結晶シリコン列のモデル化、② ナノ結晶シリコンにおける電子状態解析、③ ナノ結晶シリコン結晶における散乱機構解析、④ ナノ結晶シリコン結晶列を通る電子輸送解析の4段階で行なう。①、②、③は強結合近似、④はモンテ・カルロ法

を用いた。実際のデバイス構造や測定結果等に関して、越田信義教授（東京農工大学）から必要な情報を適宜受けた。

4. 研究成果

(1) 準弾道輸送現象の解明

図1に示したポーラスシリコンダイオードを考察した。活性層は、ナノ結晶シリコンがSiO₂酸化膜を介して結合した結合している（厚さ1 μm程度）。ナノ結晶シリコンの典型的な直径は4 nm程度である。また、酸化膜厚は、1 nm程度である。Si基板にたいして、正のバイアス V_{ps} を、表面金電極に印加すると、電子が表面から放出される。ポーラスシリコン領域は高抵抗であるため、バイアスは、おもに、ポーラスシリコン部に印加される。異なるプロセス条件で作製された、種々のデバイス構造において、放出電子のエネルギー分布が測定されている。測定されたエネルギー分布において、金電極の仕事関数を考慮することにより、エネルギー損失 E_{loss} が得られる。 E_{loss} より、電子が活性層を準弾道的に運動していることが確認されている。

実験的に得られたエネルギー損失 E_{loss} の特徴は以下の通りである。

1. 印加バイアス V_{ps} が 10 V から 30 V の範囲では、 E_{loss} は 10 eV 程度であり、 V_{ps} に依存しない。
2. E_{loss} の値はサンプルにより異なるが、個々のデバイスに対しては一定である。
3. 室温から 100 K 程度まで温度を下げると、 E_{loss} は小さくなる。

以下で構築する、ポーラスシリコンダイオードにおける準弾道輸送モデルは3つの部分からなる。

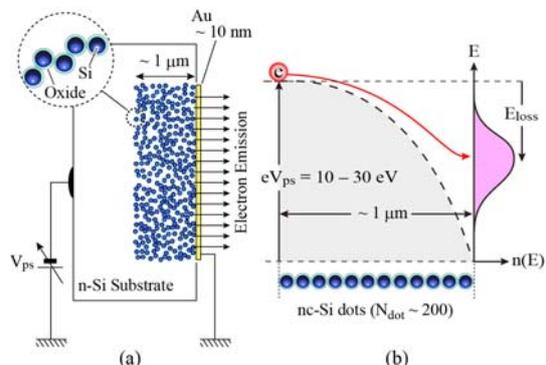


図1 (a) ポーラスシリコン面電子放出ダイオードの模式図。正の電圧 V_{ps} を印加すると、表面より電子が放出される。(b)伝導帯プロファイル（破線）と電子分布 $n(E)$ 。基板フェルミ準位と電子分布のピークエネルギーとの差をエネルギー損失 E_{loss} と定義する。

1. 個々のナノ結晶シリコンにおける、電子状態とフォノン散乱確率を求めるための、原子論的強結合近似法
2. 隣り合うナノ結晶シリコン間のトンネル過程を記述するための Kronig-Penny モデル
3. ダイオード内の電子運動を記述するためのモンテ・カルロ法

電子はナノ結晶シリコンに強く閉じ込められているため、電子状態の計算にはフルバンド構造を取り込むことが必須である。本研究では、半経験的 $sp^3s^*d^5$ 強結合近似法を用いて、ナノ結晶シリコン内の量子準位 E_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) を求めた。図 2(a)に直径 $d = 4.1$ nm のナノ結晶シリコンにおける E_i を示す。Si/SiO₂ 界面は水素終端モデルを用いた。量子閉じ込めにより 1.2 eV 以下の低エネルギー領域において、エネルギー準位間隔が大きくなる。しかし、高エネルギー領域では、エネルギー間隔は狭い ($\Delta E < 10$ meV)。以下で示すように、低エネルギーの離散状態と、高エネルギーの準連続状態の出現が、ポーラスシリコンダイオードにおける電子放出において重要な役割を演じる。

シリコン原子あたりの状態密度は、 E_i から計算でき、その結果を図 2(b)に示す。ここで、各準位の状態密度の幅が音響フォノン散乱で定まるとした。図 2(b)には、バルク Si の状態密度も比較のために示した。低エネルギー領域では、量子閉じ込めのため、状態密度

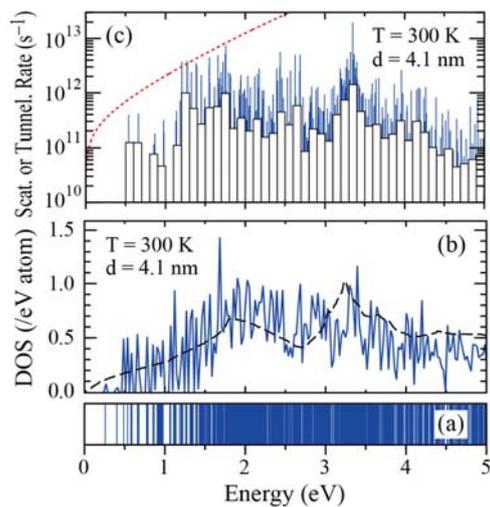


図 2 (a) 直径 $d = 4.1$ nm のナノ結晶シリコンのエネルギー準位. (b) ナノ結晶シリコンドットの状態密度 (実線) とバルクシリコンの状態密度 (破線). (c) 光学フォノン放出レート (垂直な実線). 箱は、100 meV 間隔で平均化した値を示す. 比較のために、隣り合うナノ結晶シリコンドット間のトンネルレートを破線で示した.

は離散的であるが、高エネルギー領域では準連続的となり、バルク Si 状態密度に近づく。

状態密度から、光学フォノン放出確率を、Fermi の黄金則を用いて計算した。その際、光学フォノンの変形ポテンシャル D_{op} を、格子変位 δa による量子準位変化 δE_i の強結合近似計算から見積もった ($D_{op} = \delta E_i / \delta a$)。図 2(c)に、光学フォノン放出確率を示す。低エネルギー領域では、準位の離散性により、光学フォノン放出過程が抑制されることが分かる。

量子ドットにおける滞在時間 τ_d を 1次元の Kronig-Penny から求めた。トンネル脱出率 τ_d^{-1} を図 2(c)に示す。SiO₂ 障壁が高いため、低エネルギー領域のトンネル時間は長い。しかし、低エネルギー領域では、光学フォノン散乱の抑制により、光学フォノン散乱時間の方が、トンネル時間よりさらに長い。したがって、低エネルギー領域の電子は、ドット内でエネルギー緩和する前に、隣のドットにトンネルする。後で示すように、この初期加速過程が、準弾道電子放出において重要な役割を演じる。高エネルギー領域では、 τ_d^{-1} は大きくなり、弾道極限 v_{free} / L に近づく。ここで、 v_{free} は自由電子の速度、 L はナノ結晶シリコン列の周期である。

ポーラスシリコンにおける電子運動をモンテ・カルロ法を用いて計算した。ナノ結晶内にいる電子は、光学フォノンを放出して低エネルギー状態に遷移する確率と、隣のドットにトンネルする確率を持つ。乱数により、光学フォノン放出過程かトンネル過程かを選び、モンテ・カルロ計算を実行した。電子の軌跡の例を、図 3 (a)に示す。図には計算に用いたポテンシャル分布も同時に示した。200 個のナノ結晶シリコンが並んだ系を考えた。図 3(b)に示したように、ダイオードの表面において、明瞭な準弾道電子放出分布が確認できた。なお、図 3(b)の分布関数では、金の仕事関数によるエネルギーシフトを考慮していない。

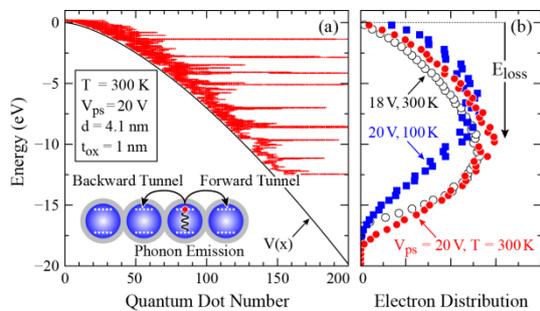


図 3 (a) 電子の軌跡 (点) の例と、ポテンシャル分布 (実線). 挿入図は、モンテカルロシミュレーションの模式図. (b) 直径 $d = 4.1$ nm, 酸化膜厚 $t_{ox} = 1$ nm のナノ結晶シリコン列のデバイス表面における電子分布.

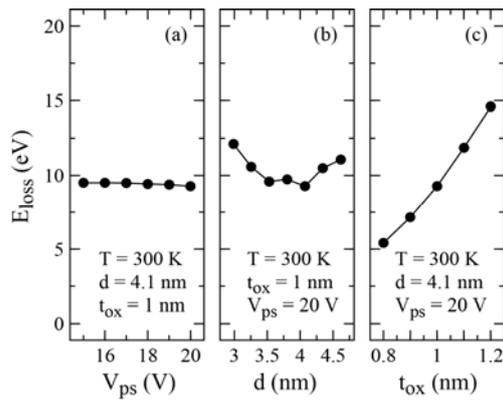


図4 (a) エネルギー損失 E_{loss} の印加 V_{ps} 依存性. ナノ結晶シリコンの直径 $d=4.1$ nm, 酸化膜厚 $t_{\text{ox}}=1$ nm, 温度 $T=300$ K の場合. (b) 直径 d 依存性. (c) 酸化膜厚 t_{ox} 依存性.

エネルギー損失 E_{loss} の印加 V_{ps} 依存性を, 図 4(a) に示す. E_{loss} が, ほとんど V_{ps} に依存しないことがわかる. 本研究のモデルでは, E_{loss} は, 初期加速領域における光学フォノン放出によるエネルギー散逸に相当する. このことから, E_{loss} の V_{ps} 依存性の弱さが理解できる. 図 4(b) に示したように, E_{loss} は, ドットの直径 d に弱く依存し, $d=4$ nm 付近で極小となる. 直径が小さい領域では, 量子閉じ込めエネルギーの増大によりトンネル時間が短くなるため, E_{loss} が増大する. 逆に, 直径が大きい領域では, 量子準位間隔が狭くなり, 光学フォノン放出確率が増大するため, E_{loss} が増大する. 図 4(c) に示したように, E_{loss} は酸化膜厚 t_{ox} に強く依存する. これらの, E_{loss} の d および t_{ox} 依存性が, 測定結果にみられた, デバイス間における E_{loss} の違いの原因のひとつと考えられる.

測定結果に見られた電子分布の温度依存性も本研究のモデルで説明できる. 音響フォノン散乱により状態密度の幅 Γ は, 低温になると小さくなる. 例えば, 直径 4nm のドットの場合, 300 K において, $\Gamma=7$ meV, 100 K の場合, $\Gamma=4$ meV となる. 低エネルギー状態の離散性のため, この小さな変化が, 低エネルギー領域における状態密度に大きな影響を及ぼす. 低温になると, 状態密度の離散性が強くなり, 光学フォノン放出確率が減少する. そのため, 初期加速が増強され, E_{loss} が小さくなる. 低温における電子分布の計算結果を図 3(b) に示す.

(2) 大きな光導電利得の解明

金電極/ナノ結晶シリコン層/ n^+ シリコン基板からなる金属-半導体ダイオードを考えた. SiO_2 を介して結合している直径 3nm 程度のナノ結晶シリコン列が, 活性層である. 負のバイアスを表面金電極に印加した状態が逆バイアス状態である. 単色光 ($h\nu=3.1$ eV) を表面金電極側から照射すると, 光励起

された電子 (正孔) は, 逆バイアス条件のもと, 基板 (表面) 側電極に流れる. 流れている間に, キャリアのエネルギーが十分高くなると, インパクトイオン化が起こる. これが, 観測されている光導電利得の起源である.

強結合近似法を用いて計算した, 直径 3 nm のナノ結晶シリコンにおけるエネルギー準位 E_i を図 5 に示す. 無歪み ($\Delta a/a=0\%$), 一様な圧縮歪み (-4%), 一様な引張り歪み (4%) の場合を示した. a は格子定数, Δa は格子定数の変化を表す. 伝導帯最低準位をエネルギー原点に選んだ. 圧縮 (引張り) 歪みの場合, 禁止帯幅 E_g が狭く (広く) なり, 準位間隔が広く (狭く) なる.

強結合近似を用いて計算したエネルギー準位と波動関数よりインパクトイオン化率を計算した. 電子間クーロンポテンシャルの行列要素を計算し, Fermi の黄金則からインパクトイオン化率を計算した. 短距離における遮蔽効果補正効果を取り入れるため, クーロンポテンシャルとして, 一般化した Penn モデルを用いた (S. Ogut *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 1770 (1997)).

インパクトイオン化の終状態における電子-正孔間クーロン引力による励起子束縛エネルギー E_{ex} の計算は, 簡単化のため, 有効質量近似を用いて求めた, 無限障壁球形量子ドットの電子状態から算出した.

インパクトイオン化率の電子エネルギー依存性を図 6 に示す. インパクトイオン化率は, 急峻に立ち上がり, バルクシリコンの値より大きい. これらの様子は, ナノドットにおいて, 運動量保存則が破れることと, 弱い遮蔽効果による. 圧縮歪みでは, 禁止帯幅が

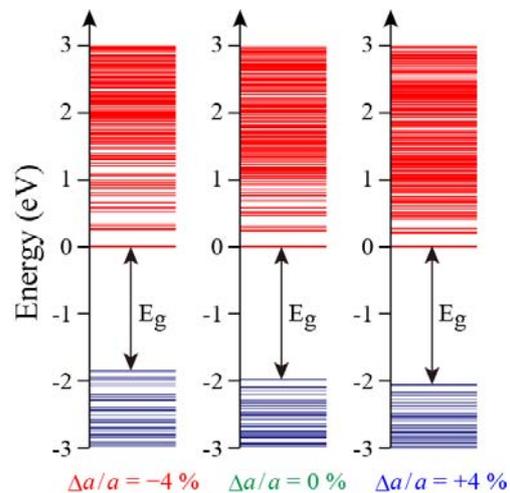


図5 直径 $d=3$ nm のナノ結晶シリコンにおけるエネルギー準位. 一様な圧縮歪み ($\Delta a/a=-4\%$), 無歪み ($\Delta a/a=0\%$), 一様な引張り歪み ($\Delta a/a=4\%$) の場合. 赤い線が伝導帯, 青い線が価電子帯準位を表す. 伝導帯最低準位をエネルギー原点に選んだ.

狭くなるため、インパクトイオン化のしきい値も低下する。他方、高エネルギー領域では、インパクトイオン化率は圧縮歪みにより低下する。これは、圧縮歪みにより、エネルギー準位間隔が狭く（状態密度が低下）なるためである。

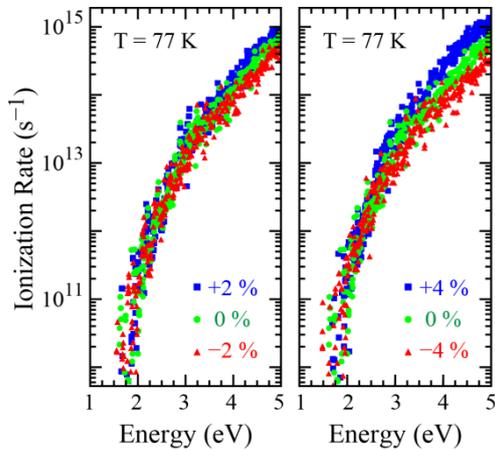


図 6 窒素温度における、インパクトイオン化率の電子エネルギー依存性。ナノ結晶シリコンの直径 $d = 3 \text{ nm}$ の場合。エネルギーは、伝導帯最低準位から測った値。

計算したインパクトイオン化率と、1次元 Kronig-Penny モデルから求めた滞在時間とを用いて、モンテ・カルロ法から電子運動をシミュレートした。一様電界を仮定し、ドット間トンネルとインパクトイオン化過程のみ考慮した。正孔の運動や、フォノン散乱などの他の散乱過程は無視した。

以上の結果を用いて、種々のドットサイズ、酸化膜厚のもとでのキャリア増倍率のデバイス厚さ依存性を計算した。デバイスサイズ揺らぎがキャリア増倍率に与える影響は小さいことがわかった。これは、電子は、ナノドット間を順次トンネルするためである。また、キャリア増倍率はデバイス厚さに関して指数関数的に増加することがわかった。デバイス厚さ 70 nm において、キャリア増倍率が $1,000 \%$ と大きな値となることがわかった。しかし、増倍率の値は、測定値 ($2,400 \%$) の半分程度である。圧縮歪みにより、キャリア増倍率が増加するが、測定結果との違いを埋めるほどは、増加しないことがわかった (4% 圧縮歪みの場合、キャリア増倍率は $1,440 \%$)。圧縮歪みにより、禁止帯幅が狭くなり、準位間隔が広がる。前者は、しきい値付近のインパクトイオン化率を増加させ、後者は、高エネルギー領域におけるインパクトイオン化率の抑制を導く。圧縮歪みによりキャリア増倍率が増加したことから、しきい値付近の低エネルギー領域におけるインパクトイオン化率が、キャリア増倍率に、よ

り大きな影響を及ぼすことがわかる。ナノドットにおけるインパクトイオン化率は、しきい値から急峻に立ち上がり、大きな値を示す。このため、しきい値に達した電子は速やかにインパクトイオン化を起こす。そのため、しきい値付近の低エネルギー領域におけるインパクトイオン化率重要な役割を演じる。

実際のナノ結晶シリコンでは、原子配置の乱れが存在すると考えられる。そこで、つぎに、分子動力学法を用いて構築したナノ結晶シリコンモデルを用いて、原子配置乱れが、キャリア増倍率に与える影響を調べた。

本研究では、分子動力学法を用いて、乱れたナノ結晶シリコンのモデルを構築した。球状シリコンモデルから酸化シミュレーションを開始した。以下の2ステップにより SiO_2 殻を作成した。(1) 最外殻の Si-Si 結合の中間点に O 原子を挿入する、(2) 分子動力学法を用いてアニールする。

エネルギー準位を計算した。理想的なナノ結晶シリコンの禁止帯幅 $E_g = 1.94 \text{ eV}$ に比べて、乱れた系は小さな禁止帯幅 $E_g = 1.65 \text{ eV}$ となることがわかった。また、エネルギー準位間隔は、乱れにより小さくなることもわかった。乱れたナノ結晶シリコンにおける平均のボンド長は、理想的な系より、 0.5% 長い。先に示したように、一様な引張り歪みの場合、禁止帯幅は大きくなる。乱れた系において、禁止帯幅が狭くなり、また、準位間隔が狭くなったことは、乱れにより準位縮退が解けることによる。準位縮退のため、理想的なナノ結晶シリコンでは、エネルギー準位の指数依存性が、プラトー状の変化を示す。乱れは、準位縮退を解き、エネルギー準位の指数依存性は、なめらかになる。解けた縮退準位は、高エネルギーおよび低エネルギー側へと分裂するため、禁止帯が狭くなる。また、縮退が解けることにより、準位間隔が狭くなる。

インパクトイオン化率の電子エネルギー依存性を計算した。原子配置乱れによりしきい値付近のインパクトイオン化率が大きくなる。これは、乱れにより禁止帯幅が小さくなるためである。高エネルギーでは、両者の差は小さくなる。これらの様子は、原子配置の対称性に起因しているため、原子配置の詳細には依存しないと予想される。

キャリア増倍率のデバイス厚さ依存性を計算した。原子配置乱れによりキャリア増倍率が約 2 倍大きくなることがわかった。この増強は、しきい値付近の低エネルギー領域におけるインパクトイオン化率がキャリア増倍率に大きな影響を及ぼし、原子配置乱れがしきい値付近のインパクトイオン化率を増強するためである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. N. Mori, M. Tomita, H. Minari, T. Watanabe, and N. Koshida, Disorder-induced enhancement of avalanche multiplication in a silicon nanodot array, Japanese Journal of Applied Physics, 52 (2013) 04CJ04 (1-4)
2. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta, and N. Koshida, Strain effects on avalanche multiplication in a silicon nanodot array, Japanese Journal of Applied Physics, 51 (2012) 04DJ01 (1-5).
3. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta, and N. Koshida, Theory of quasiballistic transport through nanocrystalline silicon dots, Applied Physics Letters, 98 (2011) 062104 (1-3).

[学会発表] (計 9 件)

1. N. Koshida, N. Ikegami, A. Kojima, R. Mentek, B. Gelloz, and N. Mori, Ballistic electron emission from nanostructured Si diode and its applications, 8th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, 2013年6月2~7日, Fukuoka, Japan.
2. T. Ohta, R. Mentek, B. Gelloz, N. Mori, and N. Koshida, Liquid-phase deposition of thin Si and Ge films based on ballistic electroreduction, 222nd Meeting of the Electrochemical Society, 2012年10月7~12日, Hawaii, USA.
3. N. Mori, M. Tomita, H. Minari, T. Watanabe, and N. Koshida, Disorder-induced enhancement of impact ionization rate in silicon nanodots, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012, 2012年9月23~28日, Yokohama, Japan.
4. N. Mori, M. Tomita, H. Minari, T. Watanabe, and N. Koshida, Disorder-induced enhancement of avalanche multiplication in a silicon nanodot array, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2012年9月25~27日, Kyoto, Japan.
5. N. Mori, M. Tomita, H. Minari, T.

Watanabe, and N. Koshida, Effects of atomic disorder on impact ionization rate in silicon nanodots, 31st International Conference on the Physics of Semiconductors, 2012年7月29日~8月3日, Zurich, Switzerland.

6. 森 伸也, 富田将典, 三成英樹, 渡邊孝信, 越田信義, 乱れたナノ結晶シリコンにおけるインパクトイオン化率, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月15~18日, 早稲田大学早稲田キャンパス.
7. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta, and N. Koshida, Strain effects on avalanche multiplication in a silicon nanodot array, 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2011年9月28~30日, Nagoya, Japan.
8. 森 伸也, 三成英樹, 宇野重康, 水田博, 越田信義, ナノシリコン列における光励起キャリアの雪崩増倍, 第72回応用物理学会学術講演会, 2011年8月29日~9月2日, 山形大学小白川キャンパス.
9. N. Mori, H. Minari, S. Uno, H. Mizuta, and N. Koshida, Impact ionization and avalanche multiplication in a silicon nanodot array, 17th International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and Nanostructures, 2011年8月8~12日, Santa Barbara, California, USA.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 伸也 (NOBUYA MORI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70239614

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者