

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26246021

研究課題名(和文) コアシェルヘテロ接合ナノワイヤへの位置制御ドーピングによるキャリア輸送制御

研究課題名(英文) Control of site selective doping and carrier transport in core-shell heterojunction nanowires

研究代表者

深田 直樹 (Fukata, Naoki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者

研究者番号：90302207

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 27,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、半導体ナノワイヤを利用した次世代高移動度トランジスタ用チャネル実現のための研究を実験および理論の両面から行った。超並列計算機の京を利用したオーダーN法第一原理計算により、約3万原子からなるSi/GeおよびGe/Si内部の電子状態を明らかにした。計算で得た知見に基づき高真空CVD装置により、急峻な界面を持つSi/GeおよびGe/Siコアシェルナノワイヤの成長制御および位置制御ドーピング技術を確立し、コアシェルヘテロ接合を構築することで不純物散乱のない高移動度チャネルが実現できていることを実験的に初めて実証した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to realize next-generation high mobility transistor channels using Si/Ge and Ge/Si core-shell heterostructure nanowires. We performed large-scale first principle calculations on K-computer and clarified electronic states in Si/Ge and Ge/Si core-shell nanowires (NWs) composed of 3 million atoms. Based on the theoretical results, we made it possible to form Si/Ge and Ge/Si core-shell NWs with sharp interfaces. We could also establish site-selective doping in core-shell NWs, resulting in the formation of high mobility channel by separating the carrier transport region from the impurity-doped region.

研究分野：半導体物性工学

キーワード：結晶成長 シリコン ゲルマニウム ナノワイヤ ヘテロ接合 半導体 ラマン分光 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

平面型の金属・酸化膜・半導体電界効果型トランジスタ (MOSFET) において、従来通りのスケール則に従った素子寸法の微細化による高機能・高集積化には限界が指摘されている。なぜなら、従来の素子構造では、微細化した回路素子からのリーク電流による発熱が大きくなるためである。これを打破する次世代デバイスの構造として、縦型立体構造を有するサラウンディングゲートトランジスタ等が提案されている。このトランジスタで最も重要なチャネルに半導体ナノワイヤの利用が考えられているため、半導体ナノワイヤの研究が近年盛んに行われるようになってきている。

現行の平面型 Si MOSFET の素子性能を向上させるためには、材料の観点からも改善を考える必要があり、Si よりも高い移動度を持つ材料への変換が求められている。Ge 中のキャリアの移動度は、Si よりも高いため、Ge ナノワイヤは 1 つの有力な材料である。しかしながら、単元素からなるナノワイヤでは、不純物ドーピングによる不純物散乱の影響は避けられず、ナノワイヤの構造を最大限に生かすことができなかった。

2. 研究の目的

本研究では、京速コンピュータを利用した超大規模理論計算による理論予測に基づいて Si と Ge のコアシェル構造からなる特殊なナノワイヤを気相・液相・固相 (Vapor-Liquid-Solid: VLS) 成長およびヘテロエピタキシャル成長により形成するとともに、バンドオフセットの構造に基づいて位置制御ドーピングを行い、不純物のドーピング領域とキャリアの輸送領域を分離 (不純物散乱の抑制) できる新しい高移動度チャネルを形成することを目的とする。この特殊なコアシェル構造を利用して、ナノワイヤ HEMT ともいえる次世代トランジスタを実現するのが本研究の狙いである。

3. 研究の方法

コアシェルナノワイヤの形成は、高真空化学気相堆積 (CVD 法) を利用して行った。コア領域のナノワイヤは、金属触媒を利用した VLS 成長により行った。ナノワイヤの直径は金属触媒のサイズ、成長温度および成長圧力により制御した。シェル層の形成は、コアのナノワイヤ成長後に成長軸方向の成長から動径方向へのエピタキシャル成長に切り替えることで行った。

成長されたコアシェルナノワイヤの構造評価は透過型電子顕微鏡 (TEM) およびエネルギー分散 X 線分光 (EDX) により、結晶性の評価は X 線回折 (XRD)、3 波長可変ラマン分光法により行った。ナノワイヤ内部の不純物の結合・電子状態の評価にはラマン分光法による不純物の局在振動の観察および光学フォノンピークに観測される Fano 効果を

利用して行った。

Si と Ge のコアシェルナノワイヤにおける原子構造を決定するために、オーダー N 法第一原理計算プログラム CONQUEST を用いた精度の高い大規模第一原理計算を行った。Si と Ge のコア/シェル構造における組み合わせ、コア直径およびシェル層の厚さ等の構造パラメータに依存した歪みの分布を計算した。ナノワイヤ特有の電子状態を明らかにするために、Sakurai-Sugiura 法を用いて、フェルミ準位付近の電子状態 (バンド構造) を求める計算も行った。

4. 研究成果

(1) コアシェルナノワイヤの形成制御と構造評価

図 1 に CVD により形成された i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤの TEM 像を示す。コア、シェルともに内部に格子像がはっきりと観察されており、ヘテロ接合界面も急峻であることが確認できる。EDX の結果からも、Si および Ge の二層構造からなるコアシェルナノワイヤの形成を確認できた。

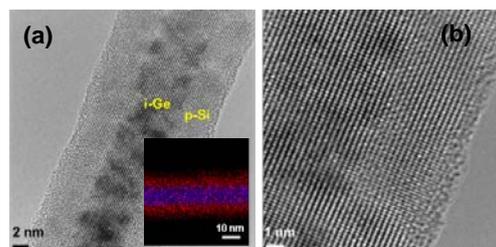


図 1. (a) i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤの TEM 像. (b) 拡大図. 挿入図は EDX 像.

次に、コアシェル構造の結晶性およびヘテロ接合に起因してコアシェル内部に発生する応力に関して XRD による評価を行った。図 2(a)に示すように Ge (111) および Si (111) ピークがはっきりと観測され、図 1 の TEM 観察の結果と同様にコアシェルナノワイヤの高い結晶性が確認できる。p-Si シェル層の形成時間 (厚み) が増大するに伴って、Ge (111) ピークは低角側に、Si (111) ピークは高角側にシフトした。XRD 測定で観測されたピークの解析から、格子定数を求めた結果を図 2(b)および(c)に示す。i-Ge コアの平均的な格子定数はバルク Ge の場合に比べて減少している。これは、p-Si とのヘテロ接合形成による。Si の格子定数は Ge よりも小さいため、p-Si シェル層からの圧縮応力が発生したためである。一方、p-Si シェルの格子定数はバルク Si に比べて増加しており、i-Ge コアからの引っ張り応力が発生していることが分かる。シェル形成時間の増大に伴って、Ge および Si の格子定数はバルクの値に漸近するようになる。これは、p-Si シェル層が増大すると、応力緩和が引き起こされるためである。

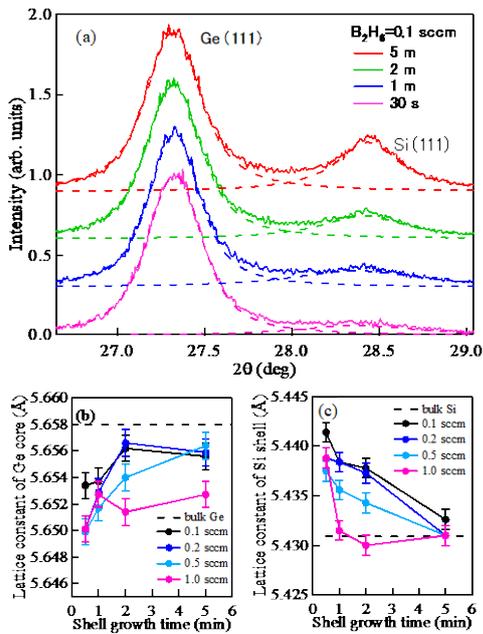


図 2. (a) i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤの XRD ピークのシェル形成時間依存性. (b) i-Ge および(c) p-Si の格子定数のシェル形成時間依存性.

(2) 大規模第一計算によるコアシェルナノワイヤの構造・電子状態計算

オーダーN 法第一原理計算プログラム CONQUEST を利用し、Si/Ge、Ge/Si コアシェルナノワイヤ構造 (約 4 千-3 万原子系) に対する構造最適化計算に成功し、コアシェルナノワイヤ内部の応力分布を明らかにした。また、内部の応力分布はコアシェルナノワイヤの形状に強く依存することも明らかにした。これらは、オーダーN 法第一原理計算プログラム CONQUEST を利用したナノワイヤ系での初めての成果であり、世界最大規模の第一原理計算によって初めて可能になった研究といえる。

さらに、オーダーN 法第一原理計算によって計算された Si/Ge と Ge/Si コアシェルナノワイヤの歪み分布と電子密度を用いて計算されるハミルトニアン行列に対してフェルミ準位付近の一電子状態だけを求める手法 (櫻井杉浦法) を用いた。その結果、フェルミ準位付近の占有状態は主にゲルマニウム側に局在している (図 3) のに対して、非占有状態はシリコン側に局在していることを明らかにした。また、エネルギー範囲によって一電子波動関数の異方性が大きく変わることも明らかにした。

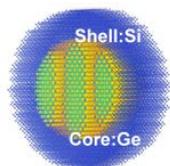


図 3. Ge/Si コアシェルナノワイヤのフェルミ準位付近のある占有軌道の分布.

また、オーダーN 法第一原理分子動力学手法を Si/Ge 界面、そして Si/Ge コアシェルナ

ノワイヤの系に適用することに成功した (図 4)。Si/Ge コアシェルナノワイヤにおいて格子欠陥がない理想界面の構造モデルに対して比較的高温の分子動力学を行なっても、10 ピコ秒程度は安定であることを確認した。さらに、Si/Ge コアシェルナノワイヤにおけるコアとシェルの領域間の界面構造を変化させた時の界面構造の安定性、電子状態の変化も明らかにした。

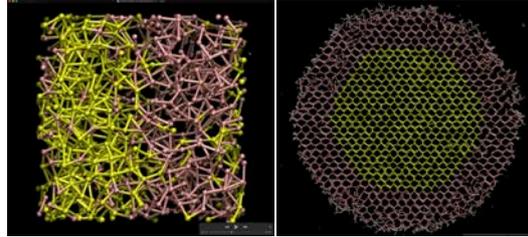


図 4. Ge/Si 界面 (左)、Si/Ge コアシェルナノワイヤ (右) の第一原理分子動力学におけるスナップショット構造

(3) 位置制御ドーピング

3 波長可変ラマン分光を利用することで、ドーパント不純物の電気的活性化を評価できる。方法としては、光学フォノンピークに現れる Fano 効果を利用する。Si 結晶中にボロン (B) が高濃度にドーピングされた場合、高濃度 B ドーピングによる価電子帯内での連続的なレベル間での遷移と、離散的なフォノンのレベルの遷移が干渉し、光学フォノンピークにピークシフトと非対称ブロードニングを引き起こされる。この光学フォノンピークに現れるピークシフトと非対称ブロードニングが Fano 効果によるものであり、Si 結晶中で B が電気的に活性化していることを実証できる。図 5 に、Si および Ge 光学フォノンピークの B_2H_6 ガス流量依存性を調べた結果を示す。 B_2H_6 ガス流量が増大するに伴って、Si 光学フォノンピークが低波数側にシフトし、非対称ブロードニングを起こしているのが分かる。この結果は、Si シェル層にドーピングされた B が電気的に活性化し、p 型の Si シェルが形成できていることを示す結果である。即ち、シェル層への位置制御ドーピングが成功したといえる。

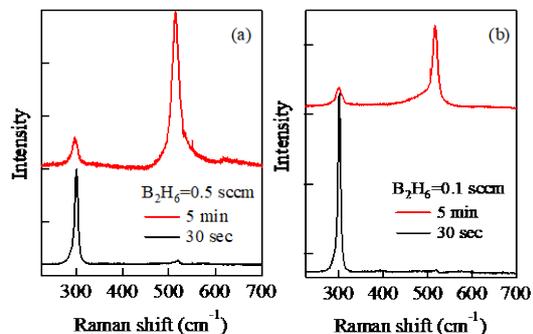


図 5. (a) 0.5 sccm、(b) 0.1 sccm の B_2H_6 ガス流量でシェル層の形成を行った i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤのラマン分光測定の結果.

図 6 に B_2H_6 ガス流量が 0.1 sccm の時の Si および Ge 光学フォノンピークのラマンシフトのシェル形成時間依存性を示す。Si ナノワイヤにおいて観測されたラマンシフトの値はバルクの値よりも低い値になっている。この低波数シフトは、i-Ge コアからの引っ張り応力および B ドーピングによる Fano 効果により説明できる。一方、Ge 光学フォノンピークは一旦高波数シフトし、その後、低波数シフトする。高波数シフトは p-Si シェル層形成による圧縮応力に起因する。その後の低波数シフトは、シェル層の増大による応力が緩和するためである。更にシェル形成時間を増大させると、ラマンシフトの値がバルクの値よりも低い値となった。この低波数シフトは応力緩和効果では説明できず、p-Si シェル層形成による、i-Ge コアナノワイヤ領域へのホールガス蓄積効果として説明できる。

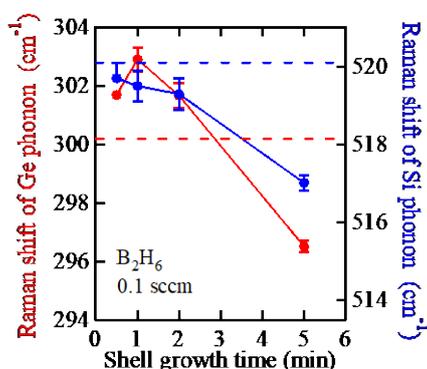


図 6. i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤのラマン分光測定により観測された Si および Ge 光学フォノンピークのラマンシフトのシェル形成時間依存性。

(4) ホールガス蓄積実証

ホールガスの蓄積をより明確に実証するために、シェル層の B 濃度依存性を調べた結果を図 7 に示す。図 7(a) および (c) に示すように、 B_2H_6 ガス流量、即ち、B ドーピング濃度が增大するに伴って、Si 光学フォノンピークは低波数側にシフトし、非対称ブロードニングを起こしている。この結果は、Si シェル層への位置制御ドーピングが成功したことを示す。図 7(b) および (d) に示す Ge 光学フォノンピークにも同様に、 B_2H_6 ガス流量の増大に伴う低波数シフトと非対称ブロードニングが観測された。Ge のコアナノワイヤ領域にはドーピングを行っていないにも関わらず、Si 光学フォノンピークと同様の変化が確認された。この結果は、i-Ge コアナノワイヤ領域へのホールガスの蓄積を示唆する結果といえる。

しかしながら、本研究の対象であるコアシェルナノワイヤの直径は、コア部で約 5nm、シェル部も約 5nm であるため、ラマン分光で観測される光学フォノンピークにはフォノン閉じ込め効果による低波数シフトと低波数側への非対称ブロードニングが現れる。この変化は、Fano 効果による Ge 光学フォ

ンピークに現れる変化と完全に一致する。また、コアシェル構造の場合、ヘテロ接合に起因したピークシフトを考慮する必要がある。

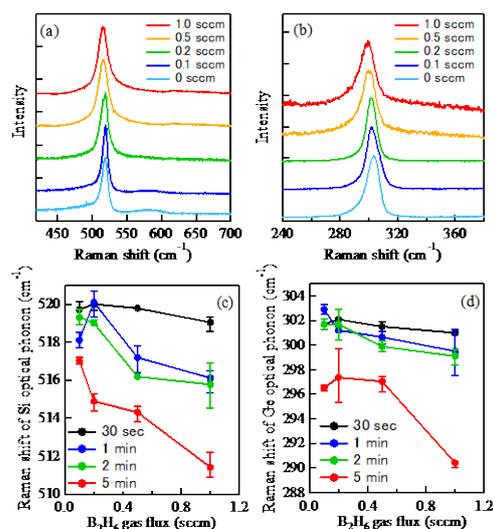


図 7. i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤのラマン分光測定により観測された Si および Ge 光学フォノンピークのラマンシフトの B_2H_6 ガス流量依存性。

そこで、図 8 に示すように、バルク Ge、i-Ge ナノワイヤ、i-Ge/i-Si コアシェルナノワイヤおよび i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤにおいて Ge 光学フォノンピークに現れる変化を詳細に比較した。図 8(a) に示すように、バルク Ge および i-Ge ナノワイヤにおいて観測された Ge 光学フォノンピークを比べると、バルク Ge に比べて i-Ge ナノワイヤにおいて観測された Ge 光学フォノンピークは低波数側にシフトし、更に低波数側へのブロードニングを起こしている。観測に利用した i-Ge ナノワイヤの直径は約 10nm であり、直径が 20nm 以下の場合にはフォノンの閉じ込め効果が発現する。したがって、図 8(a) の下段に示された低波数シフトとブロードニングがフォノン閉じ込め効果によるといえる。次に、i-Ge ナノワイヤの周囲に i-Si シェルを形成した i-Ge/i-Si コアシェルナノワイヤのラマン分光測定を行った。Ge 光学フォノンピークは、高波数側にシフトし、低波数側への非対称ブロードニングを起こした。この高波数側へのシフトは、i-Si シェルからの圧縮応力による。一方、低波数側への非対称ブロードニングに関しては、i-Ge ナノワイヤにおいて観測されたフォノン閉じ込め効果の場合よりもより大きな非対称ブロードニングを示している。この非対称ブロードニングが i-Si シェル層形成に伴う i-Ge コアナノワイヤ領域へのホールガス蓄積による Fano 効果と考えられる。観測されている非対称ブロードニングが Fano 効果であることをよりはっきりと証明するために、Si シェル層への B ドーピング濃度を増大させ、ホールガス濃度を増大させた結果が i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤのラマンスペクトルである。B ドーピング濃

度の増大に伴って、Ge 光学フォノンピークは低波数側にシフトし、低波数側への非対称ブロードニングが観測された。この変化は、Fano 効果によることをより確かなものとする結果といえる。

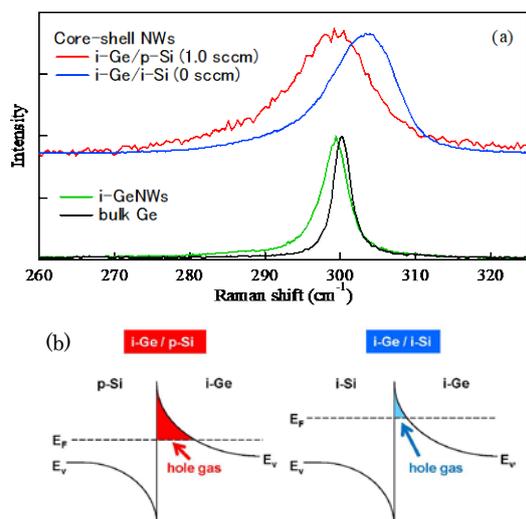


図 8. (a) バルク Ge、i-Ge ナノワイヤ、i-Ge/i-Si コアシェルナノワイヤおよび i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤにおいて観測された Ge 光学フォノンピーク. (b) i-Ge/i-Si および i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤにおける価電子帯付近のバンド図.

以上の結果により、コアシェルナノワイヤ構造により、不純物のドーピング領域とキャリアの輸送領域を分離した HEMT タイプの高移動度トランジスタチャネルを構築できることを明らかにできた。i-Ge/p-Si コアシェルナノワイヤの逆構造である p-Si/ i-Ge コアシェルナノワイヤにおいても実験的に初めて i-Ge コア内にホールガスが形成されていることの完全な実証を得ることができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

1. Naoki Fukata, Thiyagu Subramani, Wipakorn Jevasuwan, Mrinal Dutta, and Yoshio Bando, "Functionalization of Silicon Nanostructures for Energy-Related Applications", *Small* 13, 1701713 (2017). DOI: DOI: 10.1002/sml.201701713
2. A. Nakata, Y. Futamura, T. Sakurai, D. R. Bowler, and T. Miyazaki, Efficient Calculation of Electronic Structure Using O(N) Density Functional Theory, *J. Chem. Theory Comp.* 13 (9) 4146 (2017). DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00385
3. T. Subramani, J. Chen, Y. Sun, W. Jevasuwan, and N. Fukata, "High-efficiency silicon hybrid solar cells employing nanocrystalline Si quantum dots and Si nanotips for energy management", *Nano Energy*, 35, 154-160 (2017). DOI:

10.1016/j.nanoen.2017.03.037

4. Bin Han, Yasuo Shimizu, Jevasuwan Wipakorn, Kotaro Nishibe, Yuan Tu, Koji Inoue, Naoki Fukata, and Yasuyoshi Nagai, "Boron distributions in individual core-shell Ge/Si and Si/Ge heterostructured nanowires", *Nanoscale* 8, 19811-19815 (2016). DOI: 10.1039/C6NR04384D
5. N. Fukata, M. Yu, W. Jevasuwan, T. Takei, Y. Bando, W. Wu, and Z. L. Wang, "Clear experimental demonstration of hole gas accumulation in Ge/Si core-shell nanowires", *ACS NANO* 9, 12182-12188 (2015). DOI: 10.1021/acsnano.5b05394
6. M. Nakata, K. Toko, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Suemasu, "Transfer-free synthesis of highly ordered Ge nanowire arrays on glass by controlling the growth direction", *Appl. Phys. Lett.* 107 (13) 133102 (2015). DOI: 10.1063/1.4932054
7. Kaoru Toko, Mituki Nakata, Wipakorn Jevasuwan, Naoki Fukata, and Takashi Suemasu, "Vertically Aligned Ge Nanowires on Flexible Plastic Films Synthesized by (111)-Oriented Ge Seeded Vapor-Liquid-Solid Growth", *ACS Appl. Mater. Inter.* 7 (32), 18120-18124 (2015). DOI: 10.1021/acsnano.5b05394
8. N. Fukata, W. Jevasuwan, Y. Ikemoto, and T. Moriwaki, "Bonding and electronic states of boron in silicon nanowires characterized by infrared synchrotron radiation beam", *Nanoscale* 7, 7246-7251 (2015). DOI: 10.1039/C5NR00427F
9. A. Nakata, D. Bowler, T. Miyazaki, "Optimized multi-site local orbitals in the large-scale DFT program CONQUEST", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17[47], 31427-31433 (2015). DOI: 10.1039/c5cp00934k
10. M. Arita, D. R. Bowler, T. Miyazaki, "Stable and Efficient Linear Scaling First-Principles Molecular Dynamics for 10000+ Atoms" *J. Chem. Theory Comput* 10, 5419-5425 (2014). DOI: 10.1021/ct500847y
11. M. Arita, S. ARAPAN, D. R. Bowler, T. Miyazaki, "Large-scale DFT simulations with a linear-scaling DFT code Conquest on K-computer" *J. Adv. Simul. Sci. Eng.* 1, 87-97 (2014). DOI:10.15748/jasse.1.87
12. M. E. Koleva, M. Dutta and N. Fukata, "SERS substrate of doped germanium nanowires decorated with silver nanoparticles", *Mater. Sci. Eng. B* 187, 102-107 (2014). DOI:

10.1016/j.mseb.2014.05.008

13. A. Nakata, D. R. Bowler, T. Miyazaki, "Efficient Calculations with Multisite Local Orbitals in a Large-Scale DFT Code CONQUEST" J. Chem. Theory Comput 10, 4813-4822 (2014). DOI: 10.1021/ct5004934

14. N. Fukata, phys. status solidi C 11 (2), 320-330 (2014). "Doping and characterization of impurity atoms in Si and Ge nanowires" DOI: 10.1002/pssc.201300106

15. F. Fabbri, E. Rotunno, L. Lazzarini, N. Fukata, and G. Salviati, "Visible and infrared Light Emission in Boron Doped Wurtzite Silicon Nanowires" Scientific Report 4, 1-7 (2014). DOI: 10.1038/srep03603

[学会発表] (計 10 件)

1. N. Fukata, X. Zhang, W. Jevasuwan, Y. Bando, and Zhong Lin Wang, Optical Characterization of Dopant States in Si/Ge and Ge/Si Core-Shell Nanowires, ICO-24, 2017

2. N. Fukata, X. Zhang, W. Jevasuwan, Y. Bando and Zhong Lin Wang, Selective doping and hole gas accumulation in Ge/Si and Si/Ge core-shell nanowires, ICDS2017, 2017

3. X. Zhang, W. Jevasuwan, Y. Bando, Z. L. Wang and N. Fukata, Hole Gas Accumulation in Selectively Doped Ge/Si Core-Shell Nanowires, IUMRS-ICAM2017, 2017

4. Naoki Fukata, Demonstration of hole gas accumulation of core-shell nanowires using Si and Ge radial heterostructures, E-MRS 2017 FALL MEETING, 2017

5. N. Fukata, K. Nishibe, M. Yu, W. Jevasuwan, T. Takei, Y. Bando, W. Wu, and Z. L. Wang, Demonstration of hole gas accumulation control in Ge/Si core-shell nanowires, CIMTEC2016, 2016

6. N. Fukata, Impurity doping in Ge/Si core-shell nanowires, The 7th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, 2016.

7. N. Fukata, K. Nishibe, W. Jevasuwan, T. Takei, Y. Bando, W. Wu, and Z. L. Wang, Control of growth and impurity doping in Ge/Si core-shell nanowires, 10th Int. Conf. on Plasma-Nano Technology and Science, 2016.

8. N. Fukata, M. Yu, W. Jevasuwan, M. Mitome, Y. Bando, and Zhong Lin Wang, Growth and doping control of Ge/Si and Si/Ge core-shell

nanowires, MNC2015, 2015.

9. Mingke Yu, Wipakorn Jevasuwan, and N. Fukata, Characterization of selective doping and stress in Si/Ge and Ge/Si core-shell nanowires, SSDM2014, 2014.

10. Naoki Fukata, Ryo Takiguchi, Jun Kaminaga, Riccardo Rurali, Wipakorn Jevasuwan, Yoshio Bando, and Kouichi Murakami, Segregation and interaction of boron and phosphorus impurities in silicon nanowires during low temperature ozone oxidation, Nanowire 2014, 2014.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: シリコン (Si) 系ナノ構造材料及びその製造方法

発明者: 深田直樹

権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 2014-173124

出願年月日: 2014年8月27日

国内外の別: 国内

名称: シリコン表面パッシベーション方法及び表面パッシベーション処理されたシリコン

発明者: 深田直樹、ダッタムリナル

権利者: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 2014-198340

出願年月日: 2014年9月29日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

https://samurai.nims.go.jp/profiles/fukata_naoki

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深田 直樹 (Naoki Fukata)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者

研究者番号: 90302207

(2) 研究分担者

宮崎 剛 (Tsuyoshi Miyazaki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者

研究者番号: 50354147