

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246054

研究課題名(和文)シリコン系スーパーアトムの高密度配列と量子物性制御

研究課題名(英文)Alignment Control and Electrical Coupling of High-density Si-based Quantum Dots

研究代表者

宮崎 誠一(Seiichi, Miyazaki)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70190759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,100,000円

研究成果の概要(和文)：本年度は、PをデルタドーピングしたGeコアを有するSi量子ドットを形成し、Geコア内へのイオン化不純物添加が発光特性に及ぼす影響を評価した結果、GeコアSi量子ドットからのPLは、Geコアでの電子-正孔再結合が支配的であり、GeコアへのPのデルタドーピングにより、Pドナー準位を介した発光再結合が顕著に増加することがわかった。さらには、Si系量子ドットの6層集積構造からの電子放出において、電子放出エネルギー分布を測定した結果、2eV付近にピークを有し高エネルギー側に裾を引いたスペクトルが得られ、エネルギーバンド図を用いた解釈から、上層2層目の放出が支配的であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Si-QDs with doped Ge core were self-assembled on thermally grown SiO₂. PL spectra peaked at ~0.70 eV were observed, even at room temperature. The observed PL band suggested that radiative recombination of photo-generated carriers through quantized states of the Ge core is the dominant pathway for the emission from the dots, reflecting the type II energy band discontinuity between the Si clad and Ge core. We also found that, for P-delta doping to the Ge core, an ionized P donor is responsible for the efficient PL from the P-doped Ge core Si-QDs. In addition, multiple-stacked Si-QDs with ultrathin SiO₂ interlayers were formed on ultrathin SiO₂ layers. The kinetic energy of emitted electrons shows a peak at ~2.5 eV and less dependent on applied bias but a bias dependent tail toward the higher energy side. These results suggest that ballistical tunneling from the second and/or third topmost Si-QDs is mainly responsible for observed electron emission.

研究分野：半導体工学

キーワード：Si系量子ドット スーパーアトム

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、これまでに、Ge コアを持つ Si 量子ドットを世界に先駆けて作成し、電子は Si クラッドに、正孔は Ge コアに安定保持されることを明らかにすると共に、P (および B) をデルタドーピングした場合は、イオン化ドナー (およびイオン化アクセプター) に起因して、正帯電状態 (および負帯電状態) が、極めて安定であることを明らかにした。また、自己組織化形成した Si 量子ドットをフローティングゲートとしてゲート絶縁膜中に埋め込んだ MOS キャパシタおよび MOS トランジスタにおいて、特異な電子注入・保持特性を室温で観測した。本研究では、上記の研究成果を基盤として、コア/シェル構造を持つシリコン-ゲルマニウム系半導体量子ドットを高密度・近接規則配列することで、ドット間の電子相関を起源とする、新奇な電子物性や機能を備えた多重連結シリコン系スーパーアトム構造を新たに創出する。

2. 研究の目的

コア/シェル構造を持つシリコン-ゲルマニウム系半導体量子ドット (シリコン系スーパーアトム構造) の多重連結によって生じる電子相関現象と機能を実験的に探索することを目標・目的とし、スーパーアトムを一次元、二次元および三次元に高密度・近接規則配列するためのプロセス技術の開発によって、スーパーアトム間の結合状態・強度の制御技術を確立する。具体的には、原子状水素ビームやナノインプリント技術を活用して、極薄シリコン酸化膜表面を高空間精度で局所的に化学修飾改変することで、初期核発生位置を高精度制御する。さらに、多重連結スーパーアトム系のキャリア輸送やダイナミクスを精査して、孤立した量子ドットにはみられない電子相関機能を明らかにする。これにより、従来理論検討に留まっているセルオートマトンに代表される量子情報処理デバイスの開発指針を得る。

3. 研究の方法

Ge コア Si 量子ドットは、下記手順により形成した。n-Si (100) 基板の上に 1000°C で膜厚 ~4nm の SiO₂ 膜を形成し、希釈 HF 処理を施した後、pure SiH₄ ガスおよび 5%He 希釈 GeH₄ ガスを用いた LPCVD により、Ge コア Si 量子ドットを自己組織化形成した。その後、リモート He 希釈 1%O₂ プラズマにより ~2nm のラジカル酸化膜をドット表面に形成した。また、GeH₄ CVD 中に He 希釈 1% PH₃ をパルス導入し、P のデルタドーピングを行った。さらには、100mmφの石英管に配置した 1ターンのコイル状アンテナで励起したリモート型 ICP プラズマを用いて、Ar プラズマおよび H₂ プラズマを順次用いて SiO₂ 表面を処理することで、反応活性サイトとなる表面 OH 結合の密度を制御し、Si 量子ドットを高密度・一括形成した後、ドット表面をリモ-

ート O₂ プラズマにより約 2nm 酸化した。この一連のドライプロセスを 6 回繰り返して、Si 量子ドット/SiO₂ 多重集積層構造を形成した。また、SiH₄-LPCVD 時に 1%PH₃ および 1%B₂H₆ をパルス供給することで Si 量子ドット内への P あるいは B 添加を行い、P、B および B (電極側 3 層)/P (基板側 3 層) 添加ドット多重集積構造も形成した。

4. 研究成果

Ge コア Si 量子ドットのフォトルミネッセンス特性評価

作成した試料の表面形状像 (Fig. 1) において、ドット (面密度: ~10¹¹cm⁻²、平均ドット高さ: ~8.0nm) の形成が認められる。各 LPCVD 後における表面形状像において、ドットの面密度に変化は認められず、第一段階目の SiH₄-LPCVD および GeH₄-LPCVD を行った後では、個々のドット高さが ~2nm 増大し、その後、SiH₄-LPCVD を行った結果、ドットサイズの増加が確認されたことから、Ge コア Si 量子ドットが高密度一括形成できていることが示唆される。尚、Ge コア形成時における P デルタドーピングの有無によるドット面密度およびサイズの違いは認められなかった。形成した真性および P 添加 Ge コア Si 量子ドットの室温 PL スペクトルは、いずれも 0.6~0.8eV のブロードなスペクトルであり、真性ドットからの PL スペクトルは、4 成分 (Comp. 1: ~0.695eV, Comp. 2: ~0.726eV, Comp. 3: ~0.751eV, Comp. 4: ~0.656eV) で分離することができた (Fig. 2(a))。一方、P 添加 Ge コア Si 量子ドットでは、真性ドットの 4 成分に加え、新たな成分 (Comp. 5: ~0.684eV) が認められる (Fig. 2(b))。これらのスペクトル成分は、低温 (~77K) PL スペクトルにおいても、同様のエネルギー成分で波形分離することができ、PL の温度依存性から、Comp. 1~3 は、温度の低下とともに、いずれも同様に積分強度が増大することから、これらの成分は、Ge コアの量子準位間での電子-正孔再結合で説明できる。また、P 添加 Ge コア Si 量子ドットで新たに認められた発光成分は、第一量子準位間での発光より僅かに低エネルギー側であることから、P ドナー準位-Ge 価電子帯

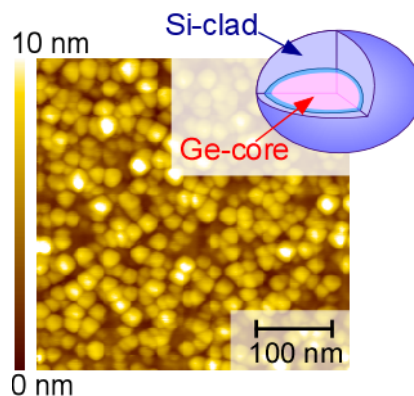


Fig. 1 Topographic image and schematically illustration of Ge core Si-QDs.

での発光再結合であると解釈できる。また、各成分の温度依存性を評価した結果、Comp. 4はComp. 1と同様に温度依存性が弱いことから、第一量子準位とエネルギーカップリングしたオージェ発光と考えられる。

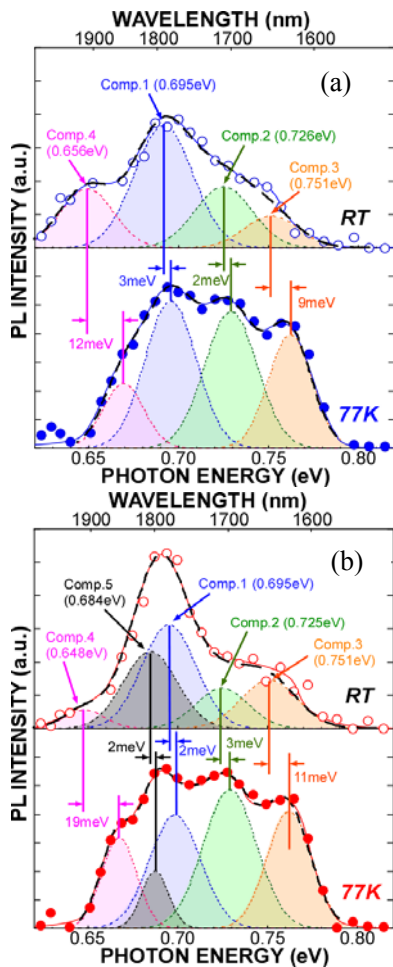


Fig. 2 PL and deconvoluted spectra from undoped (a) and P-doped (b) Ge core Si-QDs at room temperature and 77K.

不純物添加 Si 量子ドット多重集積構造の電ロトルミネッセンス

P、B および B(電極側 3 層)/P(基板側 3 層) 添加 Si 量子ドット/SiO₂ 多重集積層構造を形成し、最後に上部電極として、半透明 Au 電極(~10nm)を真空蒸着した LED 構造において、電流-電圧特性を評価した結果、いずれの試料においても、基板と上部電極との仕事関数差を反映した整流特性が認められ、順方向バイアス印加時に n-Si(100)基板からの電子注入と、Si 量子ドットから Au 電極への価電子放出による正孔注入に起因した近赤外域 EL が観測され、17Hz の交流電圧印加(V_{pp}~7.0V)でも、DC 測定と同様な近赤外域 EL が観測された(Fig. 3)。得られた EL スペクトルの積分強度を投入電力依存性でまとめた結果(Fig. 4)、いずれの試料においても EL 強度は、べき乗則に従うものの、その傾きは、P および B 添加 Si 量子ドットの場合、~0.9 であるのに

対し、P/N 制御 Si 量子ドットでは~1.7であった。また、P 添加ドットの EL 強度は、投入電力に依らず B 添加に比べ低い。P 添加 Si 量子ドットでは、基板側からの電子注入効率が向上し、B 添加 Si 量子ドットにおいては、上部電極側からの正孔注入が促進されると考えられるため、この結果は、Si 量子ドットへの正孔注入効率の増加が顕著に EL 強度の増大に寄与することを示している。また、P/N 制御 Si 量子ドットにおける傾きの増大は、電子および正孔がともに高効率に注入されることに起因して発光効率が向上していると解釈できる。

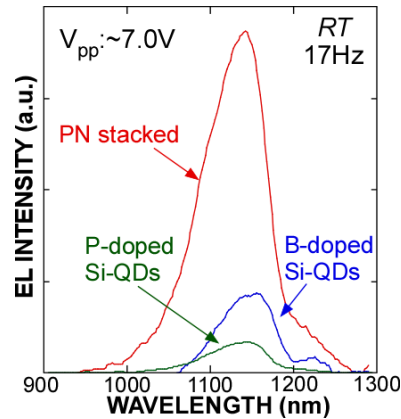


Fig. 3 EL spectra from Au-top electrode LEDs with impurity doped Si-QDs.

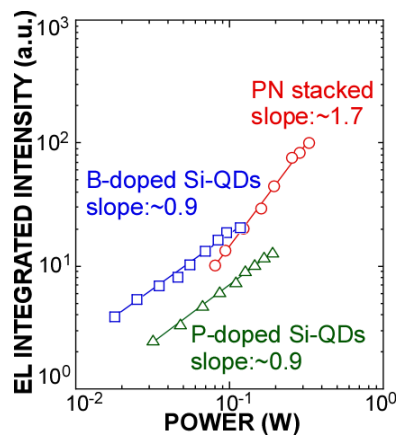


Fig. 4 Input power dependence of EL integrated intensities of impurity doped Si-QDs.

Si 量子ドット多重集積構造の電界電子放出特性

接触測定した真性およびP添加Si量子ドット6層集積構造の表面形状像および探針-試料間距離~200nm で非接触測定した DC バイアス印加(-10V:上部 Au 電極接地電位)時の二次元電流像を Fig. 5 に示す。二次元電流像は、電流密度の高い領域が白色に表示されている。いずれの試料においても、電子放出に起因した高伝導領域が明瞭に観測され、その電流レベルは、真性 Si 量子ドットでは~1nA であるのに対して、P をデルタドーピングした

場合では $\sim 3\text{nA}$ であり、表面全体から均一に電子放出が起きていることが分かる。これらの結果は、P デルタドーピングではP ドナーから生じた伝導電子が Au 上部電極に放出され、P ドナーの正電荷が顕在化するため、n-Si(100)基板からの電子注入効率が向上すると考えられる。また、P 添加 Si 量子ドット集積構造において電子放出に起因する電流レベルを印加電圧に対してまとめた結果(Fig. 6)、電子放出のしきい値電圧は、 $\sim 6\text{V}$ であり、印加電圧の増大に伴い、電流レベルは指数関数で増加することが分かった。これは、基板から注入された電子が、P 添加 Si 量子ドット集積構造内を弾道伝導し、極薄 Au 電極を貫いて大気へ放出していると解釈できる。形成した Si 量子ドット 6 層集積構造からの電子放出メカニズムに関する知見を得るため、Fig. 7 挿入図のように電圧を印加し、超高真空中($\sim 10^{-8}\text{Torr}$)で放出電子のエネルギー分布を測

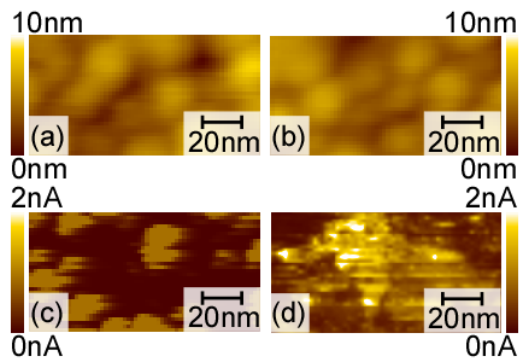


Fig. 5 Topographic (a, b) and current images (c, d) of multiply-stacked undoped (a, c) and P-doped (b, d) Si-QDs structures covered with a semitransparent Au electrode. The current images were taken by applying DC bias to the Al back contact with respect to the top Au electrode at -10V .

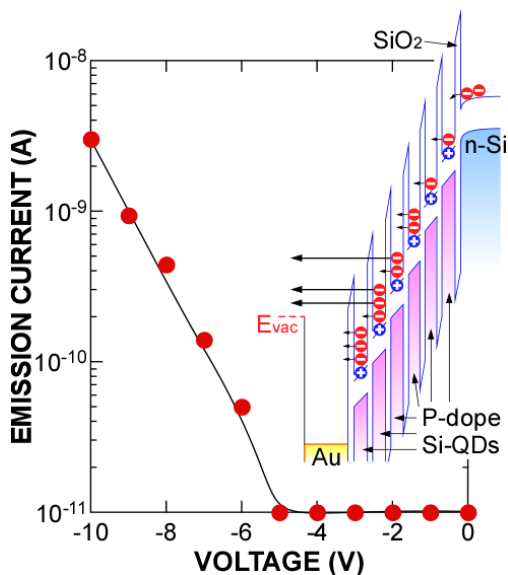


Fig. 6 Emission current from a multiply-stacked P-doped Si-QDs structure as a function of applied bias. Energy band diagram of the sample, in which -10V was applied to Al back contact with respect to the top Au electrode, was shown in the inset.

定した結果 (外部加速電圧(V_{ex})は -15V で一定とし、試料への印加電圧(V_{eff})を変化させた)、 $V_{\text{eff}} = -10\text{V}$ で 2eV 近傍にピークを有し、高エネルギー側に裾を引いたスペクトルが観測できた。さらに V_{eff} を増大させた結果、ピーク位置に大きな変化は認められないものの、放出電子数は飛躍的に上昇し、その積分強度は V_{eff} に対して指数関数的に上昇することが確認できた。Fig. 8 に基板バイアス -15V において Si 量子ドット 6 層集積構造に均等な電界が印加された場合のエネルギーバンド図を示す。Si 量子ドット内の第一量子化準位の伝導電子が放出するためには、上部極薄酸化膜 2 層をトンネルする必要があるため、放出できると仮定すると放出電子のエネルギー分布は 10eV を越えて広がると考えられる。従って、上層量子ドットに 2~3 層に、平均電界より高い電界が集中し電界放出に至っていると考えられる。

5. 主な発表論文等

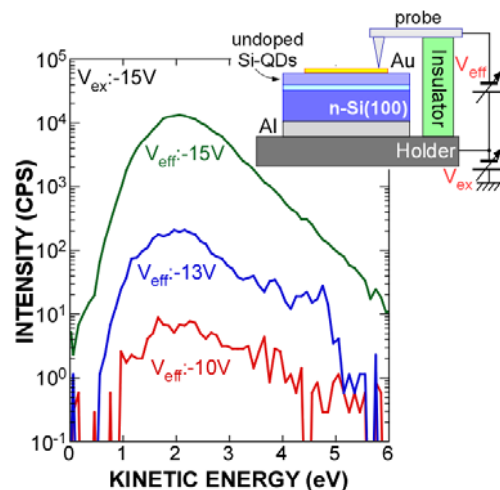


Fig. 7 Energy distribution of 6-stacked Si-QDs structure with negative bias application to sample holder and Al back contact with respect to Au top electrode, respectively. The schematic view of the measurement setup is shown in the inset.

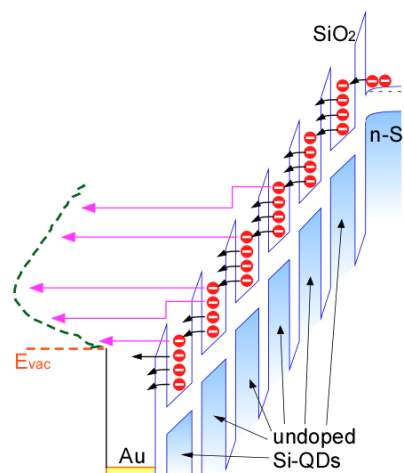


Fig. 8 Energy band diagram of the sample at -15V applied to Al back contact with respect to the top Au electrode.

(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 14 件)

1. D. Takeuchi, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, "Characterization of Electron Emission from High Density Self-Aligned Si-Based Quantum Dots by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy", ECS Trans., Vol. 64, No. 6, 2014, pp. 923-928.
2. K. Makihara, K. Kondo, M. Ikeda, A. Ohta and S. Miyazaki, "Photoluminescence Study of Si Quantum Dots with Ge Core", ECS Trans., Vol. 64, No. 6, 2014, pp. 365-370.
3. K. Makihara, M. Ikeda and S. Miyazaki, "Selective Growth of Self-Assembling Si and SiGe Quantum Dots", IEICE Trans. on Electronics, Vol. E97-C, No. 5, 2014, pp. 393-396.
4. D. Takeuchi, K. Makihara, M. Ikeda, S. Miyazaki, H. Kaki and T. Hayashi, "High-Sensitive Detection of Electronic Emission through Si-Nanocrystals/Si-Nanocolumnar Structures by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy", IEICE Trans. on Electronics, Vol. E97-C, No. 5, 2014, pp. 397-400.
5. S. Miyazaki, M. Ikeda and K. Makihara, "Study on Charge Storage and Optical Response of Hybrid Nanodots Floating Gate MOS Devices for Their Optoelectronic Application", ECS Trans., Vol. 58, No. 9, 2013, pp. 231-237.
6. N. Tsunekawa K. Makihara, M. Ikeda and S. Miyazaki, "Temporal Changes of Charge Distribution in High Density Self-aligned Si-based Quantum Dots as Evaluated by AFM/KFM", Trans. of MRS-J., Vol. 38, No. 3, 2013, pp. 393-396.
7. S. Miyazaki, "Formation and Characterization of Hybrid Nanodots Floating Gate for Optoelectronic Application", MRS Proceedings Vol. 1510, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.272>
8. H. Takami, K. Makihara, M. Ikeda and S. Miyazaki, "Characterization of Electroluminescence from One-dimensionally Self-Aligned Si-based Quantum Dots", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 52, No. 4, 2013, 04CG08 (4 pages).
9. M. Ikeda, K. Makihara and S. Miyazaki, "Photoexcited Carrier Transfer in a NiSi-Nanodots/Si-Quantum-Dots Hybrid Floating Gate in MOS Structures", IEICE Trans. on Electronics, Vol. E96-C, No. 5, 2013, pp. 694-698.
10. D. Takeuchi, K. Makihara, M. Ikeda, S. Miyazaki, H. Kaki and T. Hayashi,

"Characterization of Local Electronic Transport through Ultrathin Au/Highly-dense Si Nanocolumnar Structures by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy", IEICE Trans. on Electronics, Vol. E96-C, No. 5, 2013, pp. 718-721.

11. K. Makihara, M. Ikeda and S. Miyazaki, Study of Electron Transport Characteristics Through Self-Aligned Si-Based Quantum Dots, J. Appl. Phys., Vol. 112, 2012, 104301 (5pages)
12. K. Makihara, M. Fukushima, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, Characterization of Resistance-Switching Properties of SiOx Films Using Pt Nanodots Electrodes, ECS Trans., Vol. 50, No. 9, 2012, pp. 459-464.
13. K. Makihara, H. Deki, M. Ikeda and S. Miyazaki, Evaluation of Charge Trapping Properties of Microcrystalline Germanium Thin Films by Kelvin Force Microscopy, J. Non-Cry. Solids, Vol. 358, Issue 17, 2012, pp. 2086-2089.
14. K. Makihara, H. Deki, M. Ikeda and S. Miyazaki, Electroluminescence from One-dimensionally Self-Aligned Si-based Quantum Dots with High Areal Dot Density, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 4, 2012, 04DG08 (5 pages).

[学会発表] (計 76 件)

1. [Invited] S. Miyazaki, K. Kondo and K. Makihara, "Study on Light Emission from Si Quantum Dots with Ge Core", The 9th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, (Montreal, May., 2016).
2. [Invited] K. Makihara, T. Yamada, K. Kondo and S. Miyazaki, "Luminescence Studies of High Density Si-based Quantum Dots", JSPS Core-to-Core Program Workshop "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Leuven, Belgium, November 12-13, 2014, 4.3.
3. [Invited] K. Makihara and S. Miyazaki, "Formation of One-Dimensionally Self-Aligned Si-Based Quantum Dots and Its Application to Light Emitting Diodes", 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC), (Hokkaido, Nov., 2013), 6D-3-1.
4. [Invited] S. Miyazaki, K. Makihara and M. Ikeda, "Formation and Characterization of Hybrid Nanodots Floating Gate for Optoelectronic Devices", JSPS Core-to Core Program Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Fukuoka, June 6, C1-4
5. [Invited] K. Makihara and S. Miyazaki, "High-density Formation and Characterization of Nanodots for Their

- Electron Device Application”, 6th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration" (Sendai, Feb., 2013), A-2.
6. D. Takeuchi, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, “Characterization of Electron Emission from High Density Self-aligned Si-Based Quantum Dots by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy”, 226th Meeting of The Electrochemical Society (ECS), Cancun, Mexico, October 6-9, 2014, 1850.
 7. T. Yamada, K. Makihara, M. Ikeda and S. Miyazaki, “Electroluminescence from Multiply-Stack of Doped Si Quantum Dots”, 2014 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2014), Tsukuba, September 8 - 11, 2014, B-1-3.
 8. K. Makihara, N. Tsunekawa, M. Ikeda and S. Miyazaki, “Characterization of electronic charged states of self-aligned coupled Si quantum dots by AFM/KFM Probe Technique”, 2014 International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM2014), (Singapore, June, 2014) P37.
 9. Y. Suzuki, K. Makihara, M. Ikeda and S. Miyazaki, “Transient Characteristics of Electroluminescence from Self-aligned Si-based Quantum Dots”, 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2013), Fukuoka, September 24 - 27, 2013, PS-7-21.
 10. N. Tsunekawa, K. Makihara, M. Ikeda and S. Miyazaki, “Temporal Changes of Charge Distribution in High Density Self-Aligned Si-Based Quantum Dots as Evaluated by AFM/KFM”, International Union Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, Sep. 23-28, 2012, B-1-027-009.
 11. H. Takami, K. Makihara, M. Ikeda, and S. Miyazaki, “Characterization of Electroluminescence from One-dimensionally Self-Aligned Si-based Quantum Dots”, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), (Kyoto, Sept., 2012) A-2-3.
 12. K. Makihara, C. Liu, M. Ikeda and S. Miyazaki, “Study of Electron Transport Characteristics Through Self-Aligned Si-Based Quantum Dots”, 2012 International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM2012), (Berkeley, CA, June, 2012) pp. 182-183.
 13. [招待講演] 牧原克典、池田弥央、宮崎

誠一, 「一次元縦積みシリコン系量子ドットの形成と発光ダイオードへの応用」, シリコン材料・デバイス研究会 (SDM) / 電子デバイス研究会 (ED) / 電子部品・材料研究会 (CPM) [結晶成長, 評価及びデバイス (化合物, Si, SiGe, 電子・光材料)], (於 豊橋、豊橋技術科学大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー), ED2012-17, 5月2012年

[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

<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/miyazakilab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

宮崎 誠一 (Seiichi Miyazaki)
名古屋大学大学院・工学研究科 教授
研究者番号：70190759

(2)研究分担者

牧原 克典 (Katsunori Makihara)
名古屋大学大学院・工学研究科 准教授
研究者番号：90553561

(3)連携研究者

村上 秀樹 (Hideki Murakami)
広島大学大学院・先端物質科学研究科 助教
研究者番号：70314739