

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709023

研究課題名(和文)一次元連結ハイブリッドドットのキャリア輸送・保持制御と高効率発光デバイス創成

研究課題名(英文)Control of carrier transport properties of one-dimensionally aligned-hybrid nanodots and their application to light emitting devices

研究代表者

牧原 克典(Makihara, Katsunori)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90553561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：GeコアSi量子ドットからのPLでは、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、Geコアの量子準位間の発光再結合に起因するPLの強度は、励起光強度 $\sim 6\text{W/cm}^2$ 以上で、オージェ再結合が顕在化するため飽和することが分かった。また、SiO<sub>2</sub>上の極薄Pt/Fe積層膜をリモートH<sub>2</sub>プラズマ処理することで、規則合金FePtナノドットを高密度一括形成でき、保磁力の異なるナノドットの二層構造の局所電気伝導特性では保磁力差を反映して、ドットの磁化状態に起因する電子輸送変化が室温で観測できた。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated PL properties for Si-QDs with undoped and P-doped Ge cores on thermally grown SiO<sub>2</sub>/n-Si(100) and characterized their temperature dependence. The observed PL signal in the region of 0.6-0.8eV was caused by radiative recombination through the 1st and higher quantized states in the Ge core and radiative recombination between the quantized states in the conduction band of Si clad and the valence band of the Ge core. We also found that P-doping to the Ge core can open a new pathway for radiative recombination between the quantized states in the valence band of the Ge core and P donor levels. In addition, we also demonstrated formation of Fe-Pt NDs by exposing a metal bi-layer stack to remote-H<sub>2</sub>-plasma. For doubly-stacked FePt-NDs with different coercivities between lower and upper NDs, we confirmed a clear change in the current level through the doubly-stacked NDs depending on the relative direction of magnetizations between the upper and lower dots.

研究分野：半導体工学

キーワード：Si量子ドット 磁性ドット

## 1. 研究開始当初の背景

IV 族半導体 (Ge-Si 系) 量子ドットを活性層に用いて、室温・低電圧 (1V 程度) で駆動できる極薄の高効率・高速 EL デバイスが実現できれば、飛躍的な進歩を遂げているシリコン ULSI 技術をベースに Si 系量子ドットトランジスタやフローティングメモリデバイスを組み合わせて、将来の少数電子・少数光子を使った大規模な高度情報処理へと発展する可能性が高い。

## 2. 研究の目的

本研究では、サイズおよび価電子を精密制御した IV 半導体ナノ結晶 (ドット) を自己整合的に一次元縦積み連結することで、一次元トンネル接合シリコン/ゲルマニウム量子ドットを創成し、接合ドット系固有の電子物性やこれに付随する新規機能を実験的に明らかにすることを第一の目標・目的とする。さらには、申請者が独自考案した金属ナノドット手法を用いて、金属ナノドットと半導体ナノドットが極薄酸化膜を介して一次元トンネル接合したハイブリッドドットを新たに創成し、このハイブリッドドットにおけるキャリアダイナミクスを精査することで、高効率キャリア注入とキャリア閉じ込めを両立できる高輝度エレクトロルミネッセンス (EL) の実現を目指す。

## 3. 研究の方法

Ge コア Si 量子ドットは、下記手順で形成した。n-Si (100) 基板の上に 1000°C で膜厚~4nm の SiO<sub>2</sub> 膜を形成し、希釈 HF 処理後、pure SiH<sub>4</sub> ガスおよび 5%He 希釈 GeH<sub>4</sub> 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、He 希釈 1%O<sub>2</sub> のリモートプラズマにより~2nm のラジカル酸化膜をドット表面に室温で形成した。また、GeH<sub>4</sub> CVD 中に He 希釈 1% PH<sub>3</sub> をパルス導入することで、P をデルタドーピングした Ge コアを含有する Si 量子ドットを作成した。尚、AFM 表面形状像から、P 添加の有無に依らず Ge コア Si 量子ドットが面密度~10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup>(平均ドット高さ ~8.0nm) で形成されていることを確認している。PL 測定は、検出器に PbS フォトダイオード、励起光源に半導体レーザー(波長:979nm)を用い 72K で行った。尚、レーザー出力は 0.5~15W/cm<sup>2</sup> で変化させた。

また、金属ナノドットは、FePt に着目し、研究を推進した。形成手法は、p-Si(100)基板を 1000°C、2%O<sub>2</sub> 中で酸化して形成した熱酸化膜(膜厚~2.0nm)上に、膜厚~1.4nm の Fe 薄膜、膜厚~1.7nm の Pt 薄膜を EB 蒸着により連続堆積した後、60MHz 高周波電力の誘導結合により励起・生成した高密度水素プラズマを用いて Pt/Fe 積層膜表面に外部非加熱でリモートプラズマ処理(H<sub>2</sub>-RP)を施すことで、平均高さ~5.1nm の規則化合金 FePt ナノドットを面密度 4.5×10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup> で一括形成した。

## 4. 研究成果

## (1) Ge コア Si 量子ドットの PL 特性

作成した試料の AFM 表面形状像から、P 添加の有無に依らず Ge コア Si 量子ドットが面密度~10<sup>11</sup>cm<sup>-2</sup> (平均ドット高さ ~8.0nm) で形成されていることを確認した。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. 1(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. 1(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 価電子帯での発光

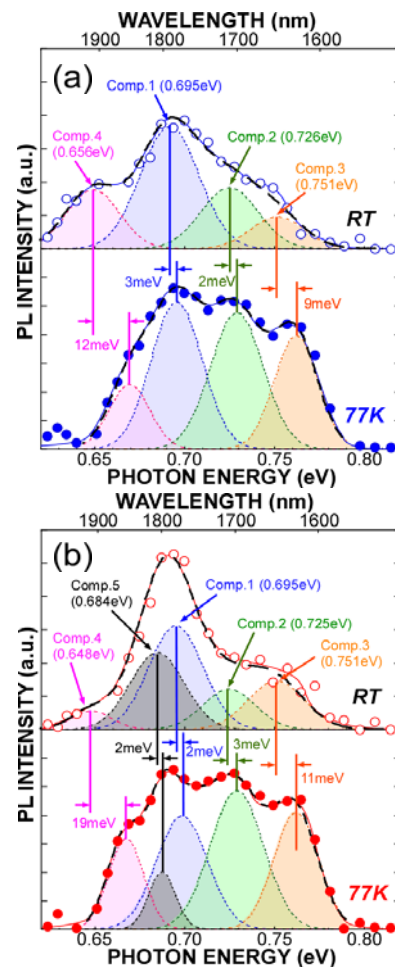


Fig. 1 PL and deconvoluted spectra from undoped (a) and P-doped (b) Ge core Si-QDs at room temperature and 77K.

再結合であると解釈できる。また、Comp. 4の室温での発光強度は、P 添加により大幅に低減していることから、Si-Ge 界面における P ドナー準位より深い準位が寄与していると考えられる。また、72K において、各成分における発光強度の励起光強度依存性をまとめた結果、いずれの成分も励起光強度の増大に伴い、発光強度の増大が認められるが、Ge コアの量子準位間の発光再結合に起因する Comp. 1-3 の発光強度は、励起光強度 $\sim 6\text{W}/\text{cm}^2$  以上で飽和することが分かった。これは、光励起キャリア密度の増大によりオージェ再結合が顕在化する結果として説明できる。

## (2) FePt ナノドットの高密度一括形成および磁気伝導特性

SiO<sub>2</sub> 膜上の Pt/Fe 積層膜に H<sub>2</sub>-RP 処理を施した後の AFM 表面形状像からナノドットの形成が認められ、表面形状像から算出した面密度は、 $2.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  であった。Pt 箔で覆った熱電対を用いて Pt 箔の温度変化測定した結果、 $\sim 570^\circ\text{C}$  まで温度の上昇が認められたことから、H<sub>2</sub>-RP による表面形状変化は、Pt 極薄膜表面で原子状水素の再結合に起因した局所加熱によって金属原子の表面拡散・凝集が生じ、ナノドットが形成したとして解釈できる。H<sub>2</sub>-RP 処理後の Pt/Fe 積層膜を XRD 評価した結果、FePt(001)および(002)ピークが明瞭に認められたことから、L1<sub>0</sub> 相の形成が示唆される。FePt 合金ナノドットの面内および面直方向に外部磁場を印加し、磁化特性を評価した結果、L1<sub>0</sub>-FePt 相に起因する垂直磁気異方性が室温で認められ、磁化曲線から算出した面内および面直方向の保磁力は各々 $\sim 0.9\text{kOe}$ 、 $\sim 4.8\text{kOe}$  であった。また、初期膜厚を制御することで、ナノドットのサイズおよびこれに付随する保磁力が制御できることが分かったため、これらの結果を基に、保磁力の異なる FePt ナノドット 2 層積層構造を形成し、外部磁場印加が電流電圧特性に及ぼす影響を評価した(Figs.2 and 3)。尚、室温の M-H カーブ測定から、形成した上部および下部 FePt ナノドットの膜法線方向の保磁力は、それぞれ $\sim 2.5\text{kOe}$  および $\sim 0.5\text{kOe}$  であることは別途確認している。作成した試料の I-V 特性は、試料直下に表面磁束密度 0.5~4.5kOe の磁石を配置することで着磁を行った後、ゼロ磁場、室温において測定した。4.5kOe 着磁後、Al 電極に負バイアスを印加して測定した FePt ナノドット二重積層構造の電流-電圧特性は、印加電圧の増大に伴い電流レベルの大幅な増大を示す。その後、初期印加磁場と逆方向の磁場 0.5kOe を印加した場合、僅かに電流レベルが低減しただけであったが、0.6kOe 印加では大幅な電流レベルの低下が認められた。さらに、印加磁場強度を 1.5kOe に増大させても、顕著な変化は認められないが、逆方向磁場 4.5kOe を印加した場合では、再び初期の 4.5kOe 着磁直後における電流レベルに

戻ることが分かった。さらに、4.5kOe 着磁後、逆方向・同方向に繰り返し 0.6kOe 印加した場合の、0.6V における電流レベルをまとめた結果、明瞭な抵抗変化（抵抗比：1 桁）が認められた。これらの結果は、I-V 特性が上下のドットにおける磁化の相対的方向（平行および反平行）により大きく変化し、保磁力の小さなドットの磁化状態を制御することで抵抗値の制御が可能であることを示している。

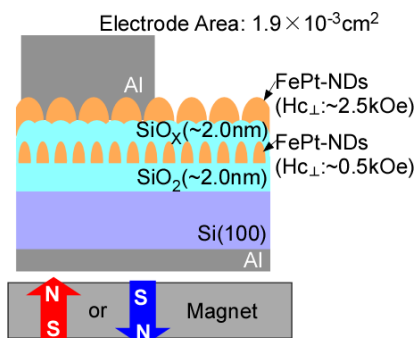


Fig. 2 Schematic illustration of a diode with a doubly-stacked FePt-NDs structure.

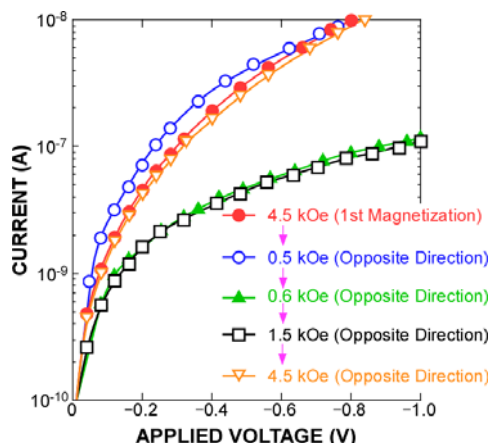


Fig. 3 Room temperature I-V characteristics of the doubly-stacked FePt-NDs structure shown in Fig. 1 just after magnetization with magnetic field application (0.5~4.5 kOe) opposite to the initial magnetization (4.5 kOe) direction.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

- [1] K. Kondo, K. Makihara, M. Ikeda and S. Miyazaki, Photoluminescence study of high density Si quantum dots with Ge core, J. Appl. Phys. Vol. 119, 2016, 033103 (4 pages) (査読有)
- [2] T. Yamada, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, Valency Control of Si Quantum Dots and Their Application to Light Emitting Diodes, Thin Solid Films, Vol. 602, 2016, pp. 48-51 (査読有)
- [3] H. Zhang, K. Makihara, A. Ohta, M. Ikeda and S. Miyazaki, Formation and characterization of high-density FeSi nanodots on SiO<sub>2</sub> induced by remote H<sub>2</sub>

plasma, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 55, 2016, 01AE20. (査読有)

- [4] R. Fukuoka, K. Makihara, H. Zhang, A. Ohta, T. Kato, S. Iwata, M. Ikeda and S. Miyazaki, High Density Formation of FePt Alloy Nanodots Induced by Remote Hydrogen Plasma and Characterization of their Magnetic Properties, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, Vol. 40, No. 4, 2015, pp. 347-350. (査読有)
- [5] 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. (査読有)

[学会発表] (計 153 件)

- [1] **[Invited]** K. Makihara and S. Miyazaki, Plasma-enhanced Self-assembling Formation of High-density Metallic Nanodots on Ultrathin SiO<sub>2</sub>, Nagoya University (NU) & Sungkyunkwan University (SKKU) Joint Symposium 2014, Suwon, Korea, November 26-27.
- [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] **[招待講演]** 牧原克典、宮崎誠一、金属合金化反応制御による強磁性ナノドットの高密度・自己組織化形成、名古屋大学ナノテクノロジープラットフォーム第1回合同シンポジウム～中部ものづくりは名大から～, (名古屋大学), 2月2014年
- [4] **[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.
- [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.

[その他]

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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