

半導体メゾスコピック粒子系電子材料の電気伝導に関する研究

林 真至

神戸大学工学部

電気電子工学科 教授

1 はじめに

メゾスコピック (Mesoscopic) とは、マクロスコピック (Macroscopic) とミクロスコピック (Microscopic) の「中間」を意味する言葉である。本研究が対象とするメゾスコピック粒子とは、ミクロスコピックな原子・分子とマクロスコピックなバルク固体の中間に位置する、数ナノメートルからサブナノメートルの大きさの原子クラスター及び超微粒子を指す。現在世界のいたるところでナノ構造に関する研究が行われており、ナノ構造を応用した種々の光学素子、電子素子等々が実用化されようとしている。電子素子の分野では、光または電子線リソグラフィーにより作製した量子ドット構造を利用して、電子一個一個の流れを制御する単一電子トランジスタやメモリー、さらには電子演算装置の開発が緊急の課題として推進されている。ところが、リソグラフィー技術ではナノ構造とはいうものの、現実には数百からせいぜい数十ナノメートルの構造を作製するのが限界で、真の意味でのナノ構造は実現できていない。従って、単一電子動作も極低温でしか確認されない。単一電子素子を室温で動作させるためには、現在の限界を打ち破り量子ドットのサイズを一桁以上上げることが必要とされている。メゾスコピック粒子を素子に応用すれば、このような限界を打ち破れると予想されるが、現在までにはそのような試みはなされていない。

本研究は、メゾスコピック粒子系の電気伝導現象を明らかにしようとするものである。このような系に特有の量子的な電気伝導メカニズムを探り、機能性電子材料とし

ての応用の基礎を築くことを目的としている。

2 実験方法

2.1 試料作製法

メゾスコピック粒子の作製法は種々存在するが、我々は高周波同時スパッタリングにより、固体マトリックス中にメゾスコピック粒子を埋め込むという手法を用いている。実際には、メゾスコピック粒子となるゲスト物質 (本報告では、Si、Ge、Cの半導体及びAu、Agの金属) と固体マトリックスとなるホスト物質 (本報告ではSiO₂) を同時に高周波スパッタリングする (図1)。そうすると基板の上にゲスト物質とホスト物質が混ざり合った薄膜が形成される。AuやAgの場合はこの時点で、SiO₂マトリックス中に金属のナノ結晶が埋め込まれた試料が得られる。SiやGeの場合は原子集団、いわゆるクラスターとしてホストマトリック

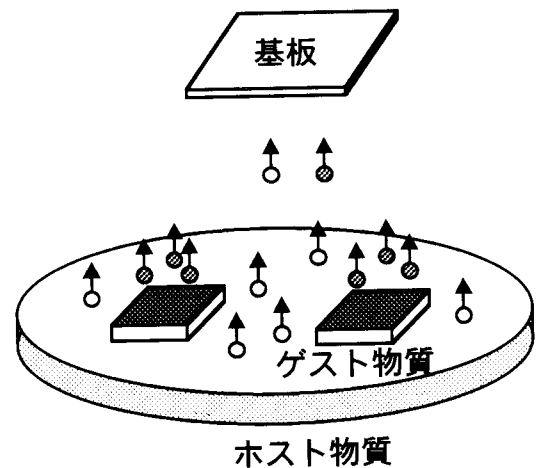


図1 高周波同時スパッタリング法の概念図。基板上にゲスト物質とホスト物質の混合膜が堆積する。

ス中に埋め込まれている。Si、Geのナノ結晶を作製するためには、スパッタリングの後熱処理して結晶成長させる必要がある。

このような薄膜の直流電気伝導特性を調べるために、膜の上下を電極ではさみサンドイッチ構造にした。電極には、通常Al、WSi₂または高濃度ドーピングN形Si基板を使用している。

2.2 測定方法

電気的特性は微小電流計 (Advantest R8340、Keithley 236) を用いて、直流二端子法により測定した。測定温度範囲は連続フロー形クライオスタット (Oxford CF1204) により室温から4.2Kまで、あるいはクローズドサイクル形クライオスタット (Iwatani Cryomini) により室温から12Kまで変化させた。以上の測定システムを用いて、電流-電圧特性および電流-温度特性を測定した。

2.3 電子顕微鏡観察

本研究では、試料の評価を電子顕微鏡により行った。試料中にナノ結晶が成長していることを確認するためには、断面の観察が必要である。透過形電子顕微鏡 (TEM) で観察できるように、試料の断面方向を数十nmの薄さまで加工し、高分解能観察を行った。

3 実験結果と考察

3.1 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡観察の一例として、Geナノ結晶の場合を述べる。図2は、Geナノ結晶を含むSiO₂薄膜をAlおよびWSi₂電極ではさみ込んだ試料の断面TEM像である。スパッタリング膜中には球状の粒子が写っており、一部格子縞が見えているものもある。この格子縞の間隔は、Geの{111}面の間隔3.2Åに対応しており、膜中にGeのナノ結晶が成長していることがわかる。なお、写真中のナノ結晶の粒径は4nm程度である。

類似の観察結果が、Siナノ結晶やAu、Agナノ結晶についても得られている。但し、

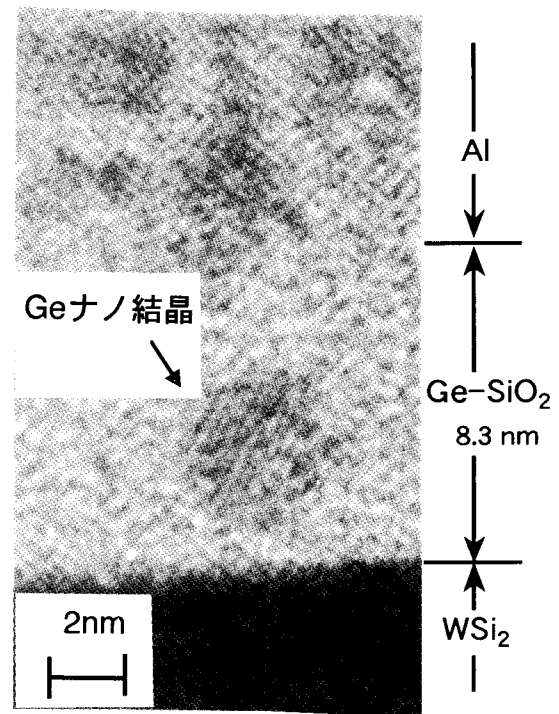


図2 Geナノ結晶を含むSiO₂薄膜をAl、WSi₂電極ではさんだ試料の断面TEM像。

サイズが約2nm以下のSiやGeのクラスターを含む膜では、サイズが小さいこととマトリックスの存在によるコントラスト低下のため、TEM観察でクラスターを確認することは困難であった。

3.2 クラスターを介したホッピング伝導

電気伝導測定の結果として、先ずSiO₂膜中にSi、Ge、Cのクラスターが含まれた場合[1,2]について述べる。前述の方法で作製した約200nmの厚みを持つスパッタ膜を、Alの電極でサンドイッチし、電気的特性を測定した。最も興味ある結果は、図3に示した通りで、電気伝導度 σ の対数 $\ln \sigma$ が温度 T の $-1/4$ 乗に比例するというものである。この特性は、クラスターの種類によらず、Si、Ge、Cクラスターのどれについても共通に得られている。従来から、高濃度にドーピングされた半導体やアモルファス半導体系で、 $-1/4$ 乗則が報告されており、局在した電子状態を介したVariable Range Hopping (VRH)メカニズムで説明されている。今回得られた実験結果も同じように解釈される

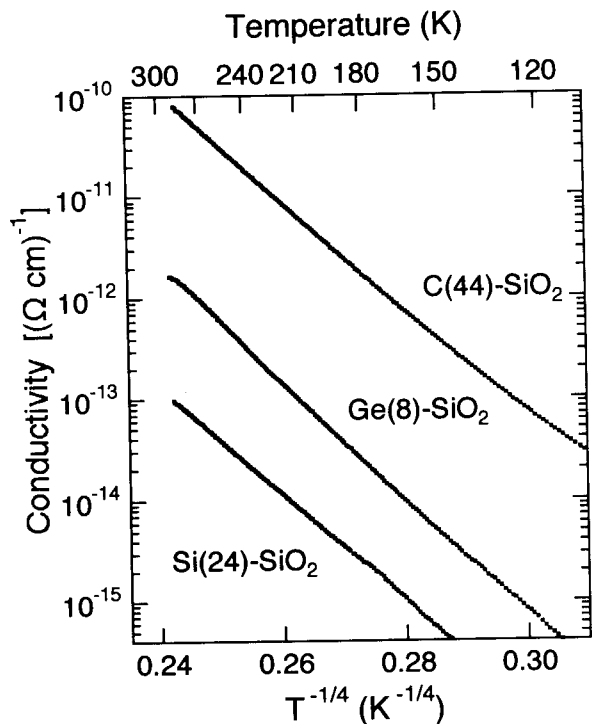


図3 Si、Ge、Cクラスターを含むSiO₂薄膜の伝導度-温度特性。横軸は温度の-1/4乗に取っている。

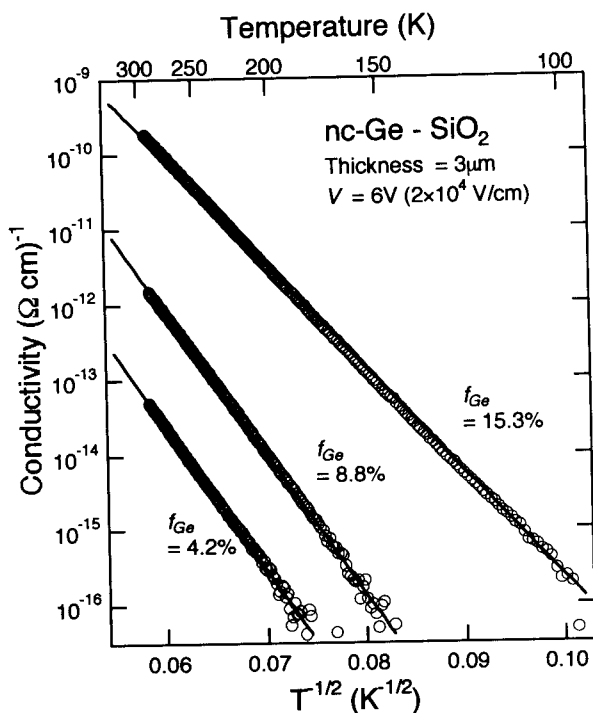


図4 Geナノ結晶を含むSiO₂薄膜(膜厚: 3 μm)の伝導度-温度特性。横軸は温度の-1/2乗に取っている。

と思われる。しかし、従来と全く異なる点は、今回関与している局在電子状態は、単に不純物原子に局在したような原子的なものではなく、数個から数十個の原子からなるクラスターの電子状態であるという点である。半導体クラスターを介したホッピング伝導が観測されたのは、著者の知る限り本研究が始めてである。

3.3 ナノ結晶を介した電気伝導

3.3.1 トンネル伝導

3.2節で述べた試料を熱処理すると、ナノ結晶が成長し、SiO₂膜中にSiやGeのナノ結晶が埋め込まれた試料が得られる。この時、上述の $\ln \sigma$ の-1/4乗則がどのように変化するかは興味ある問題である。Geナノ結晶を含む膜厚3 μmの試料の電気伝導度-温度特性を図4に示す。このプロットでは、横軸を温度Tの-1/2乗にとっている。図にはGe濃度の異なる3種類の試料についてデータを示しているが、どの試料もきれいな直線となっていることがわかる。つまりナノ結晶を含む膜では、 $\ln \sigma$ がTの-1/2乗に比例することが結論される[3]。全く同様の実験結果が、Siナノ結晶を含む膜[4]やAu、Agナノ結晶を含む膜についても得られている。

過去に、絶縁体薄膜に金属微粒子が含まれたような系については電気伝導の研究が多くなされ、上述の-1/2乗則が既に報告されている。しかし、半導体ナノ結晶が絶縁体薄膜に埋め込まれた系についての詳しい測定は今回が始めてである。金属微粒子の場合には、電気伝導のメカニズムとして微粒子間の電子トンネリングが考えられる。この時、ナノメートルサイズの微粒子では、粒子1個に電子1個を与えるのに要する帯電エネルギーが熱エネルギーに比較して大きな値となり、無視できなくなる。このような帯電エネルギーの効果を取り入れた理論解析から、 $\ln \sigma$ がTの-1/2乗に比例することが導かれ、実験と良く一致する。半導体ナノ結晶が含まれた試料でも-1/2乗則

が観測されるので、やはりナノ結晶間の電子トンネリングが電気伝導の支配的なメカニズムだと考えらる。

3.3.2 単電子トンネリング

前節でのべたように、ナノ結晶を含む比較的厚い試料では、ナノ結晶間を電子がトンネリングすることにより、電気伝導が行われていると考えられる。このとき、帯電エネルギーの効果を無視することができない。しかし、前節のデータでは、帯電エネルギーの効果は間接的に $-1/2$ 乗則として観測されたのみで、直接的には観測されていない。これは、ナノ結晶一つ一つは十分に小さいのに反して、電気伝導測定はその集合体であるマクロな大きさの試料について行っていることに由来する。つまり、ナノ結晶個別の特性が平均化され、本来の特性が隠されてしまっていると考えられる。そこで、粒子一つ一つの特性を反映するような試料に対する測定を行えば、帯電エネルギーの効果やその他の量子効果が直接観測にかかるであろうと考えられる。このような予想の下に、我々は非常に薄い膜の電気伝導の観測を試みた。

まず、Auナノ結晶を含むSiO₂薄膜の電気伝導特性[5,6]について述べる。薄膜の厚さが9nm、電極面積100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の試料について2.9Kで測定した電流-電圧特性(I-V特性)を図5に示す。また、結果を微分して得られる微分導電率も併せて示す。この試料の断面は、図2のTEM写真と同様で、電極間の縦方向に高々1個のナノ結晶を含んでいるのみである。図5より、I-V特性が階段状の構造をしているのがわかる。ステップの幅は等間隔で、約125mVである。このような特性は、帯電エネルギーにより抑制される単一電子トンネリング現象として理解される。先ず、電圧を0 voltから上げていくと、最初は電流が流れない。これは、いわゆるクーロンブロッケイドと言われる現象で、帯電エネルギーに打ち勝つまでは、電極からナノ結晶に電子

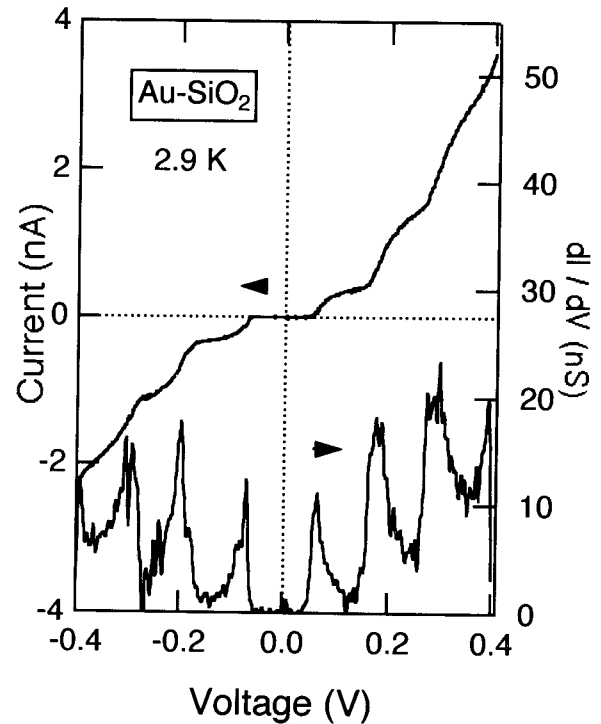


図5 Auナノ結晶を含む非常に薄いSiO₂膜 (9nm)の電流-電圧特性と微分導電率。

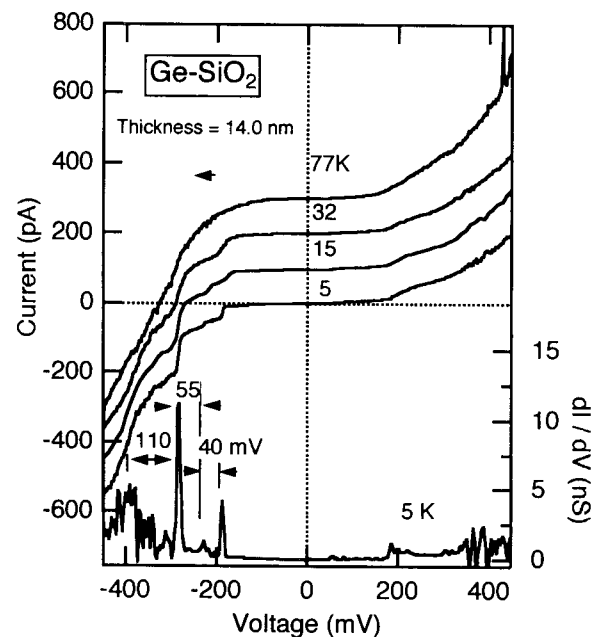


図6 Geナノ結晶を含む非常に薄いSiO₂膜 (14nm)の電流-電圧特性と微分導電率。

が移動しないことに対応している。電圧がある値以上になりブロッケイドが解けて電子が1個づつトンネルするようになると、最初の階段状構造が出る。さらに電圧を上げて、しばらくはその状態が保たれる。電圧を続けて上げて行くと、電子が2個づつ、3個づつ、..... トンネリングするようになり第2、第3、.....の階段状構造が出現する。図5は、このように帯電エネルギーの効果を直接的に示している。

Geナノ結晶を含む非常に薄い試料（膜厚14nm）について、同様な測定を行った結果が図6である[7]。温度を5~77Kの間で変化させて測定したI-V特性と、5Kのデータに対する微分導電率を示している。32K以下の低温ではI-V特性に階段状の構造が現れることが見て取れる。階段のステップ幅は40~110mVである。ただ、図5のAuナノ結晶の場合と異なり、正負バイアスで非対称な特性が見られる。Geナノ結晶の場合も単一電子トンネリング現象が生じていると考えられる。ただし、直径が数nmのGeナノ結晶では、電子準位が離散化しているため単一電子の帯電効果だけでなく、電子準位離散化による共鳴トンネリングの効果も考慮しなければならない。粗い見積もりによると、電子準位の離散化幅は約100meV、一電子を帯電するのに必要な電圧は36.3mVとなった。これらの値は実験データのステップ幅とほぼ一致している。従って、図6に見られるような階段状の構造は、共鳴トンネリング現象と単一電子トンネリング現象が重畳して現れていることが考えられる。なお、階段状の構造は77K程度以上では熱雑音により観測できなくなる。

4 まとめ

我々は、半導体クラスターを埋め込んだSiO₂薄膜、半導体及び金属のナノ結晶を埋め込んだSiO₂膜の電気伝導のメカニズムを明らかにするため、電流-電圧特性、電気

伝導度の温度依存性等を調べた。その結果、半導体クラスターを埋め込んだ膜ではクラスターを介したホッピング伝導が、ナノ結晶を埋め込んだ膜ではナノ結晶を介した単一電子トンネリングが支配的なメカニズムであることが判明した。さらに、ナノ結晶を埋め込んだ膜について、単一電子トンネリングを直接的に証明する電流-電圧特性の階段構造を観測することに成功した。本研究で観測された電気伝導特性は、通常サイズのバルク半導体では観測されない特異なものである。今後これらを応用した種々の電子デバイスの開発が望まれる。現在のところ我々自身も、単一電子動作を室温で実現するところまでは到達していないが、近い将来メゾスコピック粒子の応用により安定な室温動作が達成されるものと予想される。

最後に、本研究を推進するに当たり、多大なご援助を賜った（財）高柳記念電子科学技術振興財団ならびに関係者各位に深く感謝致します。特に、大震災直後のご援助であり、大いに勇気づけられたことを申し添えます。

参考文献

- [1]Y.Inoue, S.Hayashi and K.Yamamoto, "Hopping Conduction in SiO₂ Films Containing Clusters of Group IV Elements," Surface Review and Letters, Vol.3, No.1, 1059-1063, (1996).
- [2]M.Fujii, Y.Inoue, S.Hayashi and K.Yamamoto, "Hopping Conduction in SiO₂ Films Containing C, Si, and Ge Clusters", Appl. Phys. Lett., Vol.68, No.26, 3749-3751, (1996).
- [3]M.Fujii, O.Mamezaki, S.Hayashi and K.Yamamoto, "Current Transport Properties of SiO₂ Films Containing Ge Nanocrystals", J. Appl. Phys. (in press).
- [4]O.Mamezaki, M.Fujii, S.Hayashi and K.Yamamoto, "The Electrical Conduction Properties of SiO₂ Films Containing Si Nanocrystals", J. Phys. Condens. Matter (submitted).
- [5] M. Fujii, T. Kita, S. Hayashi and K.

Yamamoto, "Current Transport Properties of Ag-SiO₂ and Au-SiO₂ Composite Films: Observation of Single Electron Tunneling and Random Telegraph Signals", J. Physics: Condens. Matter, Vol.9, No.41, 8669-8677, (1997).

[6]M.Fujii, T.Kita, S.Hayashi and K.Yamamoto, "Single-electron Tunneling in Granular Ag-SiO₂ Films", Superlattices and Microstructures, (in press).

[7]Y.Inoue, M.Fujii, S.Hayashi and K.Yamamoto, "Single Electron Tunneling through Ge Nanocrystal Fabricated by Cosputtering Method", Solid State Electronics, (in press).