

	キム テヨブ
氏 名	金 泰 燁
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成23年9月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	誘電体マトリックス中シリコン量子ドットの[その場] 形成に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 末光 眞希
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 末光 眞希 東北大学教授 尾辻 泰一 東北大学教授 上原 洋一

論 文 内 容 要 旨

Si nanocrystals (Si-NCs) have shown great potential for developing new generations of devices. Si-NCs behave as quantum dots with various energy states that can be tuned using the carrier confinement in all three dimensions. These quantum properties of Si-NCs or Si quantum dots (Si-QDs) are best enjoyed when they are embedded in a wide-gap dielectric matrix, which structure is quite intriguing in the field of Si optoelectronics and the third-generation photovoltaics due to the CMOS compatibility, the high conversion efficiency, the thermal stability and the low cost of fabrication. This thesis has focused on realization of in-situ formation of Si-NCs during growth of three insulating matrix films: two types of Si-nitride and Si-(oxy)carbide. Reduction of the deposition rate is considered key to the in-situ formation of Si-NCs because it facilitates the creation of the nucleation site. Low deposition rates were acquired by using a low plasma power and a high dilution of the source gases. This dissertation describes the achievement of this study, consisting of six chapters.

Chapter 1 is a general introduction.

Chapter 2 describes in-situ formation of Si-NCs in Si-nitride films. The Si-nitride film was formed by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using N₂ gas as the nitrogen source. Good correlation was observed between the quantum confinement effect and the crystal size of the Si-NCs, obtained from photoluminescence (PL) and High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), respectively. It is shown that a Si nitride matrix can provide a good emission state in small Si-NCs. Figures 1 (a) presents HRTEM images of the Si-NCs embedded in a silicon nitride film and Fig. 1(b) shows the photoluminescence peak energy of Si-NCs as a function of the crystal size.

Chapter 3 describes the impacts of the nitrogen source on the in-situ formation of Si-NCs in Si-nitride. By

comparison of two types of precursors, SiH_4+N_2 and SiH_4+NH_3 gases, the nitrogen source is shown to play a decisive role in determining the location of the nucleation sites of Si-QDs within the dielectric matrix film. For SiH_4+NH_3 , the Si-QDs mainly nucleate on the Si substrate, in sharp contrast to the case of SiH_4+N_2 , in which Si clusters nucleate in the bulk of the Si-nitride matrix (Figures 2(a)-(f)). In Fig. 2, possible surface reactions of the N_2 and NH_3 gases on the Si(100) substrate are also presented.

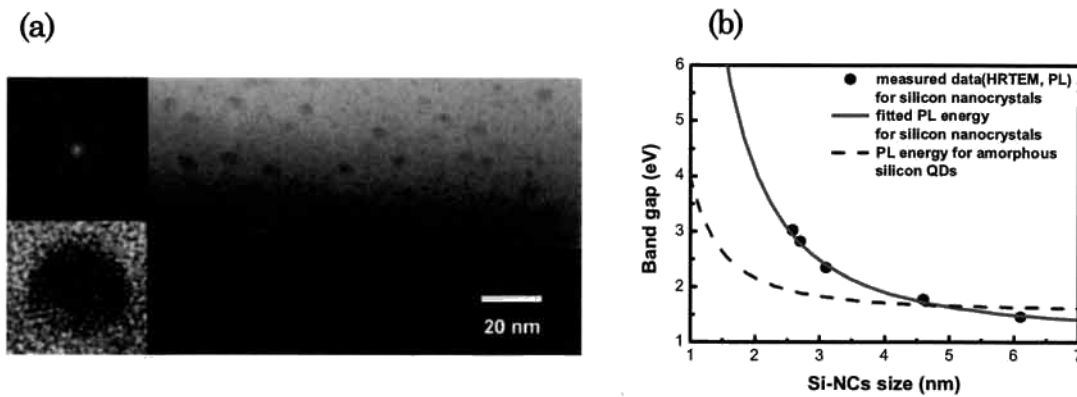


Figure 1. (a) Cross-sectional high-resolution transmission electron microscopic (HRTEM) images of Si-NCs embedded in a silicon nitride film. The average size and the dot density of Si-NCs are 4.6 nm and $6.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, respectively. The insets are the crystal image and the transmission electron diffraction pattern, showing that the silicon dots are crystalline. (b) Photoluminescence peak energy of Si-NCs as a function of the crystal size. The solid line was obtained from the effective mass theory for three-dimensionally confined Si-NCs. The dashed line was obtained from the effective mass theory for amorphous silicon quantum dot structure.

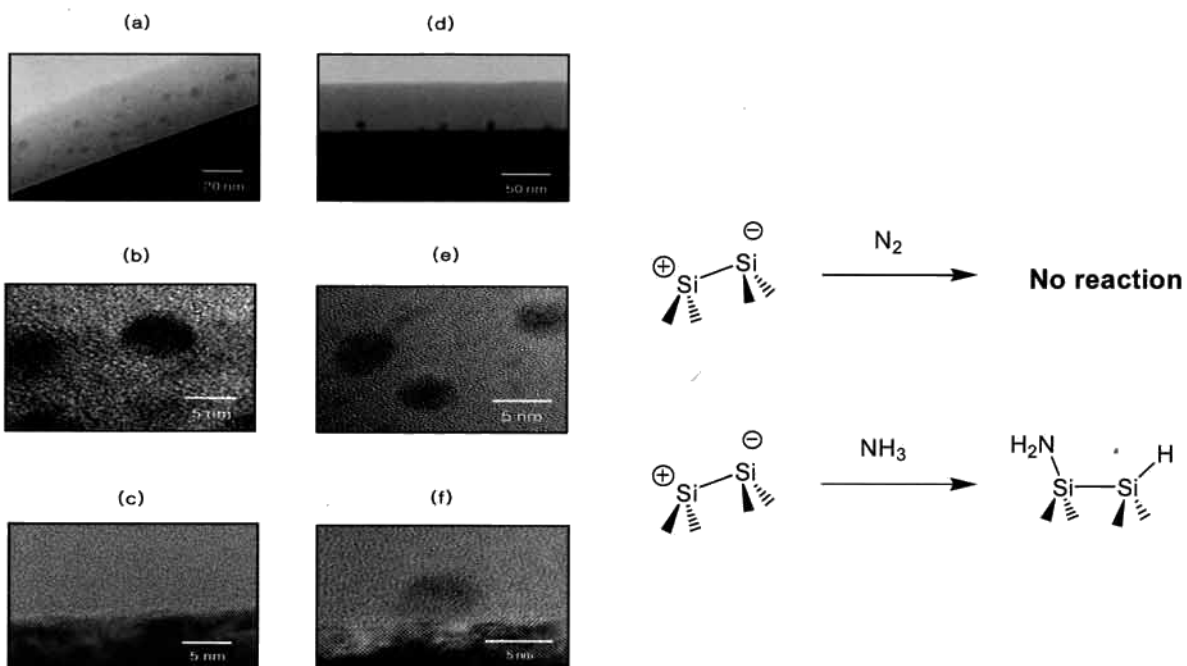


Figure 2. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of the Si-QDs embedded in a silicon nitride film and possible surface reactions of the N_2 gases and NH_3 gases on the Si(100) substrate; (a), (b), and (c) Si-QDs grown using SiH_4+N_2 gas, and (d), (e), and (f) Si-QDs grown using SiH_4+NH_3 gas. (a), (c), (d), and (f) are cross-sectional images and (b) and (e) are plan view images

Chapter 4 is focused on the electrical properties of the Si-QD light-emitting diodes (LEDs), in its dependence on the nitrogen source used in the silicon nitride (SiN_x) matrix growth. By locating Si-QDs in the vicinity of the boundary between the Si-nitride matrix and the p-type Si substrate, it is shown that a high hole injection efficiency is attained through reduction of the tunnel barrier width. Both p-type and p+-type Si substrate were tested to clarify the role of hole tunneling in the LED performance. Figure 3 (a) shows Si-QD LED band diagrams for the two silicon nitrides. Figure 3(b) compares current-voltage (I-V) curves of the Si-QD LEDs for SiH_4+NH_3 (circles) and SiH_4+N_2 (squares) source gases.

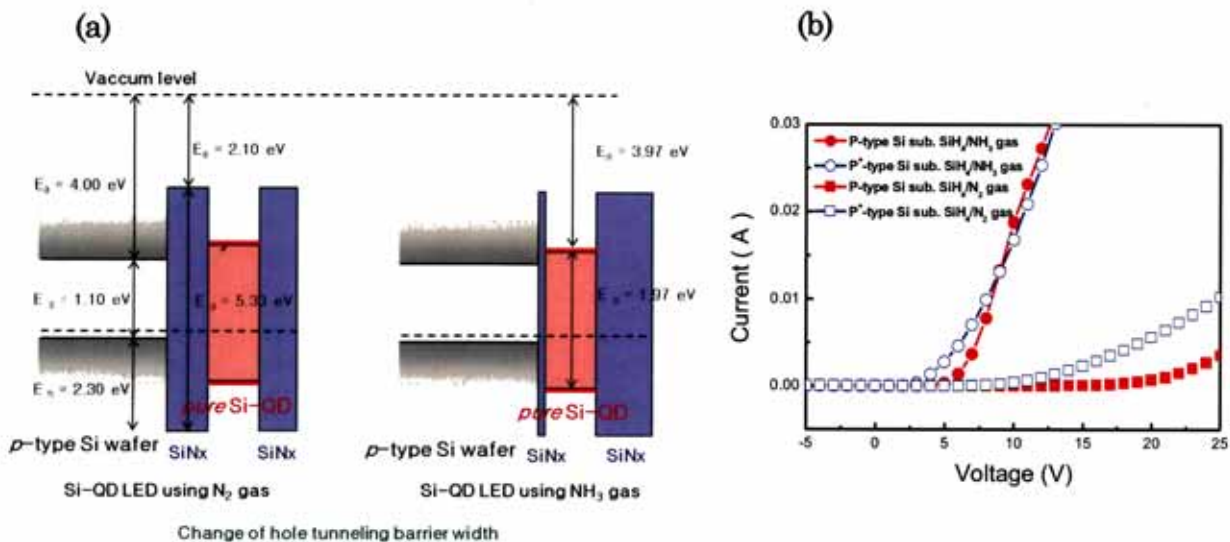


Figure 3. (a) Si-QD LED band diagrams for the two silicon nitrides. From the band gaps (E_g) of silicon and silicon nitride (1.10 and 5.30 eV) and the electron affinities (E_a) of silicon and silicon nitride (4.00 and 2.10 eV), the hole tunneling barrier height (E_h) is calculated to be 2.30 eV. The hole barrier width has the strong dependence on the applied voltage and the distance between Si-QDs and p-type Si substrate. (b) Typical current-voltage (I-V) curves of Si-QD LEDs using the Si-QD grown by SiH_4+NH_3 gas (circles) and grown by SiH_4+N_2 gas (squares) on the p- and p+-type Si substrate.

Chapter 5 describes the study on in-situ formation of Si-NCs during growth of Si oxycarbide films by PECVD using methane (CH_4) and silane (SiH_4). HRTEM indicates that these nanocrystallites are embedded in an amorphous silicon oxycarbide matrix and shows the hexagonal silicon phase structure. The peak position of the PL is controlled by adjusting the flow rate of the silane gas. This phenomenon is attributed to the quantum confinement effect of hexagonal Si-NCs in silicon oxycarbide film with the change of the NCs size and the emission states. Figures 4 (a) and (b) show cross-sectional HRTEM image of the Si-NCs embedded in the silicon oxycarbide film and selected area electron diffraction patterns of the hexagonal silicon phase.

Chapter 6 is the general conclusion.

To summarize, this dissertation describes the in-situ formation of Si-NCs embedded in dielectric matrix, whose results clearly demonstrate the viable potential of the in-situ grown Si QDs for the fabrication of silicon-based optoelectronics and third-generation photovoltaics.

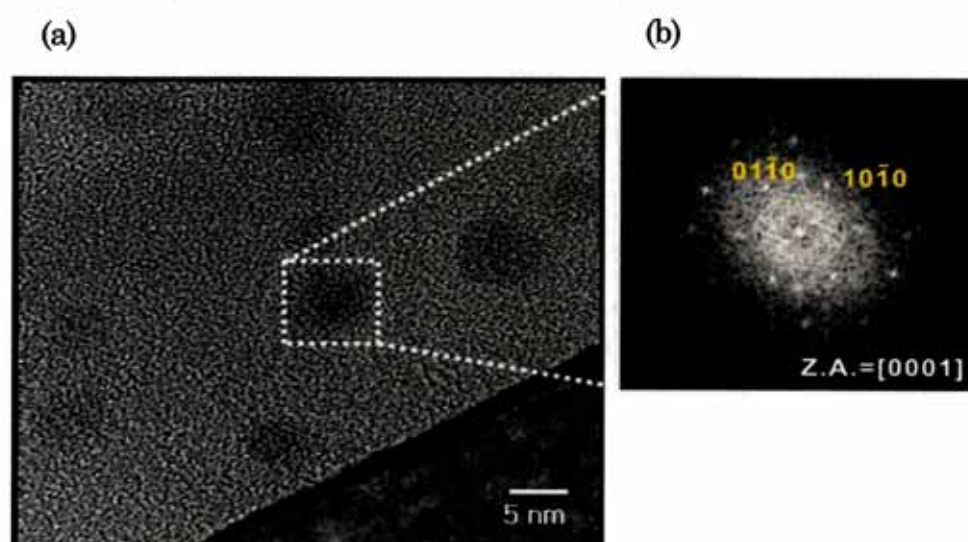


Figure 4. a) Cross-sectional high-resolution transmission electron microscopic (HRTEM) image of the Si-NCs embedded in the silicon oxycarbide film. The size and the location of the Si-NCs can easily be identified in this image. (b) Selected area electron diffraction patterns from (0001) oriented crystallites of the hexagonal silicon phase.

論文審査結果の要旨

不連続なエネルギー状態によるキャリアの量子閉じ込めを実現する Si 量子ドットは、次世代デバイス用材料として期待が高まっている。とくに大きなバンドギャップを有する誘電体マトリックス中に置かれた Si 量子ドットは量子閉じ込め効果が高く、Si 系オプトエレクトロニクスや第3世代太陽電池の実現にとり、きわめて有用な材料である。しかし同構造の実現には、従来、結晶化のための高温(1100℃)ポストアニールが必要であり、プロセス温度の低減が課題であった。本論文は、プラズマ化学気相成長(CVD)法を用いることにより、ポストアニールなしに、誘電体マトリックス堆積と同時にシリコン量子ドットを「その場」形成することに初めて成功した成果をまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章は、モノシランと窒素ガスによる低圧プラズマ CVD 法を用いた窒化 Si 薄膜の堆積中に Si 量子ドットを「その場」形成する方法について述べている。低パワーのプラズマを用いて窒化 Si 薄膜の低速堆積を行うことにより、従来必要だった 1100℃ポストアニールなしに 250℃という低温で膜中に Si 量子ドットが「その場」形成されること、形成された Si 量子ドットからの発光特性が量子閉じ込め効果によって説明され、かつ高い制御性を有することが示されている。これは既存の Si プロセスを用いた Si 量子ドット利用を可能とする重要な成果である。

第3章は、プラズマ CVD に用いる窒素源の効果について述べている。窒素源としてアンモニアを用いた場合は Si 量子ドットが窒化 Si 薄膜と Si 基板の界面付近に形成されるのに対し、窒素源として窒素ガスを用いた場合は Si 量子ドットが窒化 Si 薄膜内に均一に形成されることを明らかにし、窒素源による Si 量子ドット形成機構の違いを議論している。窒素源の選択により Si 量子ドットの形成位置の制御を可能とするこの知見は工学的にきわめて有用である。

第4章は、第3章で明らかにされた Si 量子ドットの形成位置が Si 量子ドット発光ダイオード(LED)の発光特性に与える影響について述べている。アンモニアを窒素源に用いた場合は、Si 量子ドットが窒化 Si 薄膜と Si 基板の界面付近に形成されるため、Si 基板から Si 量子ドットへのトンネルによるキャリア注入が効率よく行われ、そのため、発光の印加電圧閾値が窒素ガスの場合の4分の1にまで低減されることを明らかにしている。これは工学的に重要な成果である。

第5章は、第3世代太陽電池形成に有用な、オキシ炭化 Si マトリックス中 Si 量子ドットの「その場」形成について述べている。高品質の Si 量子ドットがオキシ炭化 Si 膜中に「その場」形成可能であること、また、形成される Si 量子ドットが六方晶 Si であることを明らかにしている。これらは工学的、及び結晶学的にきわめて有用、かつ興味深い知見である。

第6章は、結論である。

以上要するに本論文は、誘電体マトリックス堆積中におけるシリコン量子ドットの「その場」形成に関する研究成果をまとめたものであり、250℃という低温プロセスで Si 量子ドット形成に成功し、これを用いた Si 系量子ドット LED を実現するなど、本研究の成果は半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。