

(千葉大学審査学位論文)

半導体 pn 接合における
共鳴が誘起するトンネル電流の理論研究

2023 年 2 月

千葉大学大学院融合理工学府

趙 祥勲

目次

第1章	研究背景・目的	3
1.1	TFET について	3
1.1.1	TFET のデバイス構造と動作原理	3
1.1.2	TFET の課題	4
1.2	複合不純物に関する実験	7
1.3	複合不純物の電子構造	9
1.4	電場下におけるバンド間トンネルの先行理論	13
1.4.1	Kane によるトンネル電流の理論	13
1.4.2	WKB 法によるトンネル電流の理論	17
1.5	本論文の目的と構成	18
第2章	不純物を介したトンネル電流特性:1次元モデルによる解明	20
2.1	モデルと計算方法	20
2.1.1	1次元強束縛近似モデル	20
2.1.2	波束時間発展法	24
2.2	結果と議論	27
2.2.1	直接・間接バンドギャップ系におけるトンネル電流	27
2.2.2	不純物によるトンネル電流増大の起源	29
2.2.3	トンネル電流の不純物特性依存性	32
2.3	ドナー-アクセプタ不純物とヘテロ界面構造が誘起する共鳴	34
2.4	第2章のまとめ	41
第3章	不純物を介したトンネル電流特性:3次元モデルによる解明	43
3.1	モデルと計算方法	43
3.1.1	3次元強束縛近似モデル	43
3.1.2	トンネル電流の計算方法	47
3.2	結果と議論	49
3.2.1	Al-N 不純物によるトンネル電流の増大	49
3.2.2	Al-N 不純物状態の占有電子数	53
3.3	第3章のまとめ	54

第 4 章	等電子 N 原子ドーピングによるトンネル電流の増大; 直接・間接バンドギャップ系の比較	55
4.1	モデルと計算方法	55
4.2	結果と議論	57
4.2.1	Ge、GaP の間接バンドギャップ系の場合	59
4.2.2	InP,GaAs の直接バンドギャップ系の場合	62
4.2.3	不純物が帯電した時のトンネル電流に関するコメント	65
4.3	第 4 章のまとめ	67
第 5 章	量子井戸によるトンネル電流の増大	69
5.1	モデルと計算方法	69
5.2	結果と議論	72
5.2.1	量子井戸によるトンネル電流増大の起源	72
5.2.2	トンネル電流の量子井戸特性依存性	77
5.2.3	実験におけるトンネル電流の増大	79
5.3	第 5 章のまとめ	80
第 6 章	まとめと課題	81
6.1	本論文のまとめ	81
6.2	今後の課題	82
付 録 A	本研究で用いた強束縛近似モデルでのパラメータ	84
付 録 B	非平衡グリーン関数と電流の式の導出	88
B.0.1	非平衡グリーン関数について	88
B.0.2	電流の式の導出	90
付 録 C	離散的な不純物状態と連続状態の共鳴について	93
C.0.1	対称性に基づく共鳴条件の考察	93
C.0.2	Fano 共鳴に関する考察	93
付 録 D	間接・直接バンドギャップ系のバンド構造の違いに関する考察	97
参考文献		101

第1章 研究背景・目的

この章では、本研究の背景とバンド間遷移が引き起こすトンネル電流に関する先行研究を紹介し、本研究の目的について述べる。

1.1 TFET について

1.1.1 TFET のデバイス構造と動作原理

将来の半導体集積システムにおける重要な課題の1つは、低電力・低電圧で動作するデバイスの実現である。現在最も主流である MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) は、デバイス技術の微細化と共に発展してきたが、現在、その原理的な限界に近づいているため、MOSFET を代替するトランジスタが必要とされている。その中で特に、TFET(Tunnel Field-Effect Transistor) は、MOSFET に代わる有望な次世代のトランジスタの1つとして注目されている。図 1.1 に、n-type の MOSFET・TFET のデバイス構造と動作原理の模式図を示す。図 1.1 に示す典型的な n-type の MOSFET は、ソース・チャネル・ドレインがそれぞれ n・p・n 型の半導体であり、中央の p 層にゲート電圧をかけることでトランジスタの ON/OFF を制御しデバイスが動作する。MOSFET の OFF 状態の時は、ソース側の電子が感じるポテンシャルバリアが高く電流が流れないが、ゲート電圧をかけることによってトランジスタが ON になると、電子が感じる p 層のポテンシャルのバリアが減少し、熱によって励起された電子がバリアを超えてドレイン側に拡散することで電流が流れる。

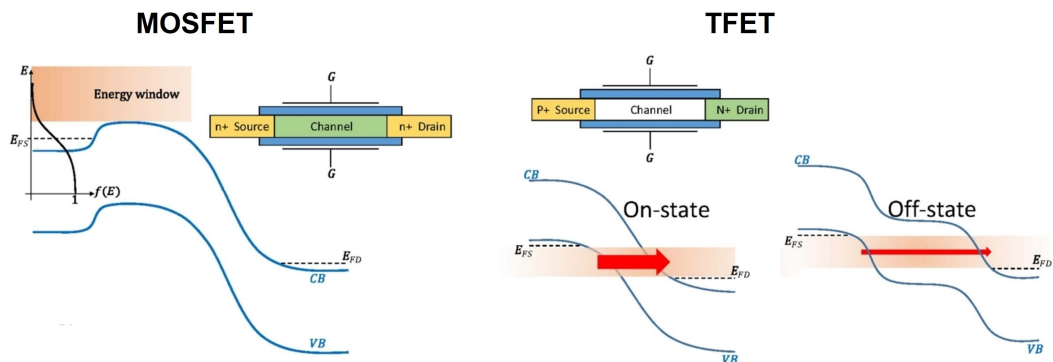


図 1.1: MOSFET と TFET のデバイス構造と動作原理の模式図。文献 [1] より引用。

一方で、n-type の TFET は、ソース・チャネル・ドレインがそれぞれ p・i・n 型の半導体であり、トランジスタが OFF の時はソースとドレインの間にあるバンドギャップが大きなバリアとして働き電流が流れない。そこでゲート電圧をかけてトランジスタが ON になると、中央の i 層のポテンシャルが下り傾きをもつことで、p 層の価電子帯と n 層の伝導帯が近づいてエネルギーが重なる。その結果、価電子帯から伝導帯へバンド間遷移が発生することでトンネル電流が流れる。

これらの FET の特性を示す指標の 1 つに S 値 (Subthreshold Swing) というものがある。(図 1.2 も参照) S 値はドレイン電流が 1 桁増大するのに必要なゲート電圧値を示すものであり、S 値が小さいほど電流の立ち上がりが急峻で、トランジスタは低電圧・低電力での動作が可能となる。MOSFET の場合、S 値は式 (1.1) で表される。

$$S = \frac{\partial V_g}{\partial \log_{10} I_d} = \ln 10 \frac{k_B T}{e} \left(1 + \frac{C_s}{C_{ox}}\right). \quad (1.1)$$

ここで、 V_g と I_d は、ゲート電圧とドレイン電流であり、 C_s , C_{ox} , k_B , T , e は、それぞれ半導体のチャネル部分の空乏層の容量、ゲート酸化膜容量、ボルツマン定数、温度、電荷素量である。MOSFET の室温における S 値の理論限界値は、 $\frac{C_s}{C_{ox}} \rightarrow 0$ とすることで室温 (300 K) では $\ln 10 \frac{k_B T}{e} = 60 \text{ mV/dec}$ と得られ、この限界値は拡散電流の主体であるソース側の電子がボルツマン分布にによって支配されることから決まる。一方で、TFET では、トンネル電流は価電子帯と伝導帯の状態密度が重なるかどうかで流れるため、ボルツマン分布に制限されない。しかも、ゲート電圧により pn 接合部の電場が変化すると、価電子帯と伝導帯間の距離が変化するが、その間のトンネル電流は距離に敏感であるため、トンネル電流はその大きさがゲート電圧と共に急に変化する。そのため、TFET は MOSFET の S 値の限界値である 60 mV/dec を下回る低い S 値が実現でき、低消費電力での動作が可能となる。

1.1.2 TFET の課題

しかし、TFET の実用化には、多くの課題が存在する。その中で大きな課題の 1 つは、図 1.2 に示すようにトランジスタが ON 時の電流値が MOSFET に比べて小さく、OFF 状態と ON 状態とで十分な電流比が得られないことである。図 1.3 に III-V・IV 族半導体における単位時間・単位体積当たりのバンド間トンネル確率の電場強度依存性の計算値を示す。様々なタイプの TFET の中で、特に Si を用いた TFET は、Si に関する現在の半導体技術との整合性が優れるメリットがある。しかし、Si を用いた TFET は、図 1.3 から分かるように GaAs や InAs のような他の直接バンドギャップ物質を用いた TFET より電流が小さいことが課題となっている。Si-TFET においてトンネル電流が小さい理由は、Si のバンド構造が間接バンドギャップ構造であることに起因し、次のように理解されている。

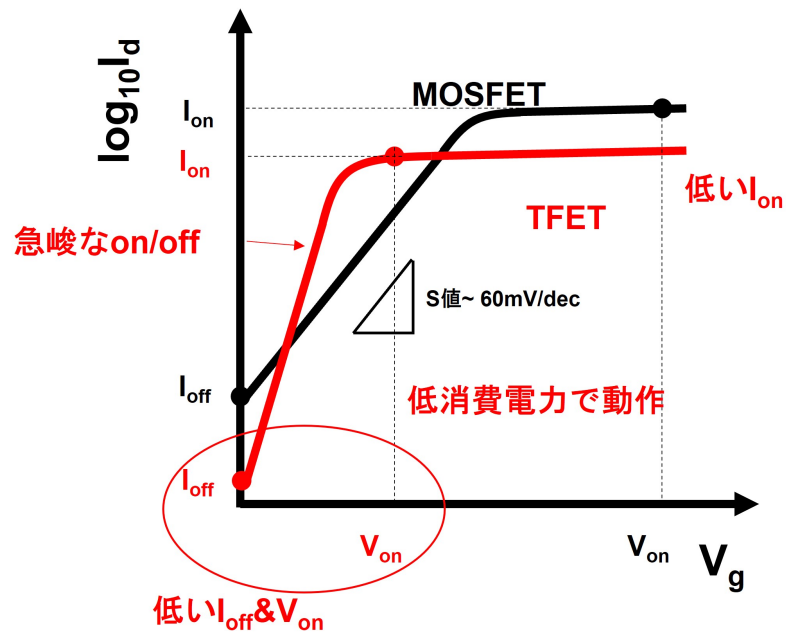


図 1.2: MOSFET と TFET のドレイン電流 I_d のゲート電圧 V_g 依存性の模式図。縦軸の電流 I_d は対数スケールで示した。

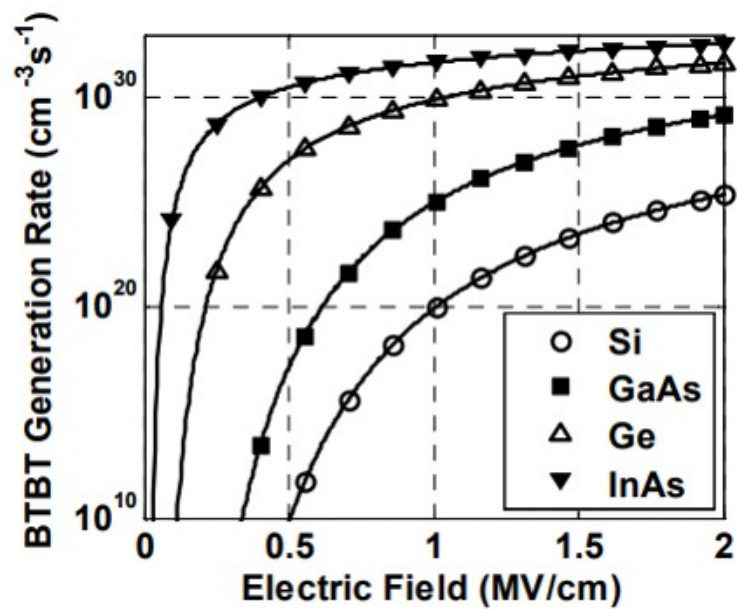


図 1.3: 様々な半導体における単位時間・単位体積当たりのトンネル確率の電場強度依存性。文献 [2] より引用。

トンネル電流は後ほど 1.4 節で示すように価電子帯と伝導帯のバンド間遷移行列の 2 乗に比例する。電場のかかった半導体 pn 接合中におけるバンド間遷移の行列成分は、 $\langle \Psi_c | Fx | \Psi_v \rangle$ となる。ここで Ψ_c と Ψ_v は、初期状態の価電子帯と終状態の伝導帯のブロッホ関数で、 F と x は、それぞれ電場強度と電場方向の位置である。結晶中のブロッホ関数 $|\Psi\rangle$ は、原子軌道を基底とすると、ブロッホ波数 $\mathbf{k}$ を持つ平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ と原子軌道 $u(\mathbf{r})$ のそれぞれに関係する 2 つの項の積 $|\Psi\rangle \sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})$ で記述され、バンド間遷移行列は $\langle \Psi_c | Fx | \Psi_v \rangle \sim \langle e^{i\mathbf{k}_c\cdot\mathbf{r}} | e^{i\mathbf{k}_v\cdot\mathbf{r}} \rangle \cdot \langle u_c(\mathbf{r}) | Fx | u_v(\mathbf{r}) \rangle$ と近似される。図 1.4 に典型的な直接・間接バンドギャップ構造のバンド構造の模式図を示す。直接バンドギャップ構造の場合は、図 1.4 に示すようにバンド間遷移の初期状態と終状態の波数 $\mathbf{k}_v$ と $\mathbf{k}_c$ が Γ 点で等しく行列成分が大きい。さらに、原子軌道の項に関しても、初期状態の価電子帯と終状態の伝導帯がそれぞれ p, s 軌道であり、バンド間遷移が選択測によって可能であるためトンネル電流が大きいと考えられる。一方で、多くの間接バンドギャップ物質は、伝導帯の下端が X/L 点付近にあり、初期状態と終状態の波数が異なるため pn 接合の電場により波数の保存測が少し破れたとしてもバンド間遷移が小さい。また、間接バンドギャップ物質の場合、価電子帯と伝導帯がどちらも p 軌道であり、選択測によってバンド間遷移の行列成分の大きさが小さくトンネル電流が小さいと考えられている。

間接バンドギャップ物質におけるトンネルは以下のような仕組みで起こると理解されている。1. 半導体界面付近で発生する電場によって、電場方向の並進対称性 (つまり、波数保存則) が破れ、バンド間遷移が可能となる。つまり、上式のブロッホ波数の項と原子軌道の項に分けて行列要素を考えることが完全にはできない。また、電場があると原子軌道の形も混成して変化する。2. 電子が格子振動による散乱によって運動量を得て、波数が変化することでトンネルが発生する。

このような理由で、間接バンドギャップ物質である Si においてはトンネル電流が小さく、Si-TFET の課題となっている。

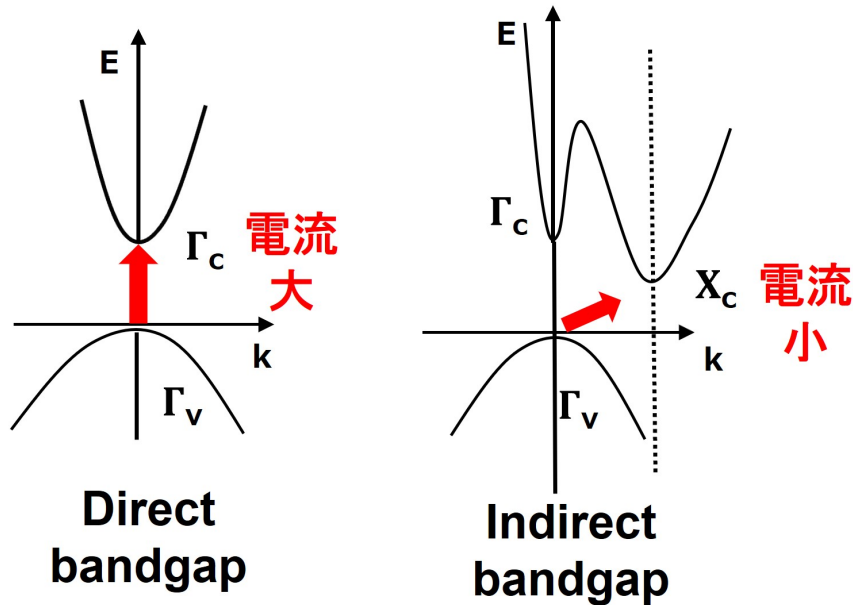


図 1.4: 直接・間接バンドギャップ物質の典型的なバンド構造。

1.2 複合不純物に関する実験

Al,N 不純物ドーピングによるトンネル電流増大の実験 近年、産総研の森らの研究グループは、Si の pn 接合に Al と N の不純物を同時にドーピングする実験を行い、トンネル電流の増大を発見した。[17-23]。図 1.5 に森らが作成したトンネルダイオードの TEM 顕微鏡の写真と模式図を示す。森らは p-Si 基盤の上に n-Si を結晶成長させ、上下方向のダイオードを作成した後、n-Si の上から Al と N イオンを注入した。図 1.6 に実験でドーピングされた Al と N の濃度分布を n-Si からの距離の関数として示す。このグラフから Al と N 原子がダイオードの中に存在し、特にトンネル電流が起こる空乏層 (図の黄色い部分) の中には、Al と N 原子がそれぞれ $10^{17} \sim 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ の濃度でドーピングされていることが確認できる。

図 1.7 に Al,N の不純物が同時にドーピングされたダイオードにおける電流の温度依存性と Al と N 原子の濃度依存性を示す。ここで示す電流の温度依存性は、ダイオードに逆方向の印加電圧-3 V をかけた時の結果である。図 1.7 から分かるように、Al と N を同時にドーピングしたことで、電流は不純物がない control に比べて約 3 桁増大している。特に、電流増大が低温では温度に依存しないことから、電流は格子振動とは関係ない純粋なバンド間遷移で増大したと考えられる。また、電流はドーピングする Al と N の濃度に比例して増加することから、電流増大の原因は Al と N の同時ドーピングによるものであることが分かる。ちなみに、図 1.7 において Al だけをドーピングしても電流が増大したのは、Si 基板中に元々 N 原子が含ま

れていたためと解析されている。一方、Nだけをドーピングすると、 N_2 等の欠陥が作りられ、電流が小さくなったと考えられる。

以上のような電流の増大は、森らが作成したSi-TFETでも確認できる。図1.8に彼らが作成した(a)デバイスの模式図と(b)TFETにおけるドレイン電流のゲート電圧依存性を示す。ダイオードと同様にTFETにおいても、AlとNをpn接合(図1.8(a)のN+とP+の間)にドーピングしたことで、トンネル電流が1-2桁増大したことが分かる。森らは、このような電流の増大の原因を、AlとNの不純物がSiのバンドギャップ中に局在準位をつくり、その局在準位を介して電流が増大したと考えた。しかし、Al,Nの不純物によってそのような局在準位が本当に発生するのか、AlとNの不純物がSiの中でどのような形態で存在するのかは明らかではなかった。

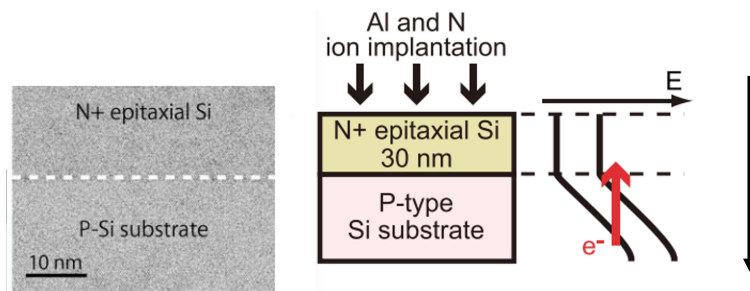


図 1.5: トンネルダイオードの TEM 顕微鏡の写真と模式図。文献 [19] より引用。

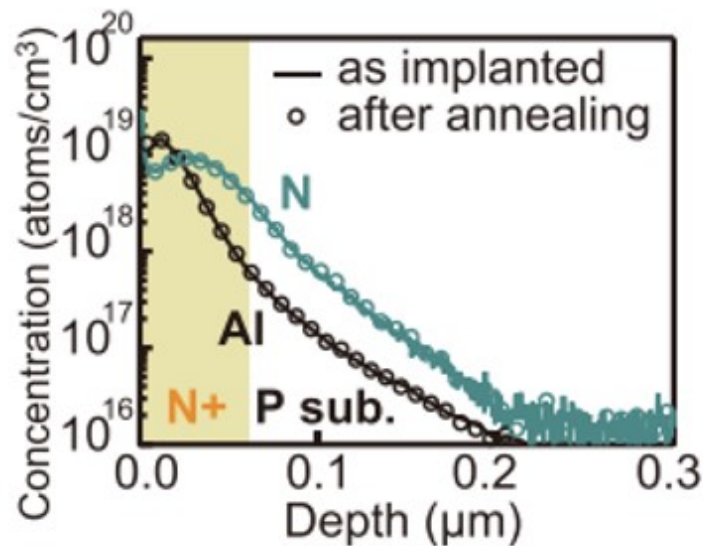


図 1.6: ダイオード中の Al と N の不純物濃度。文献 [19] より引用。

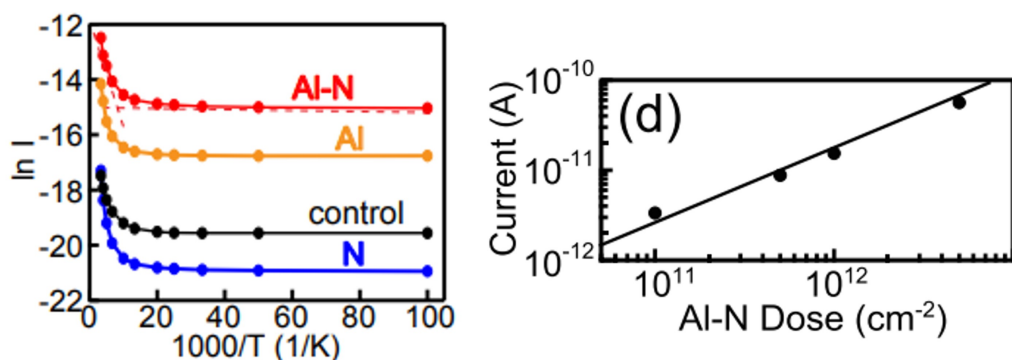


図 1.7: Al-N, Al, N 不純物がドーピングされたダイオードの温度依存性と電流の Al-N 濃度依存性。control はドーピングのない場合に相当する。文献 [19] より引用。

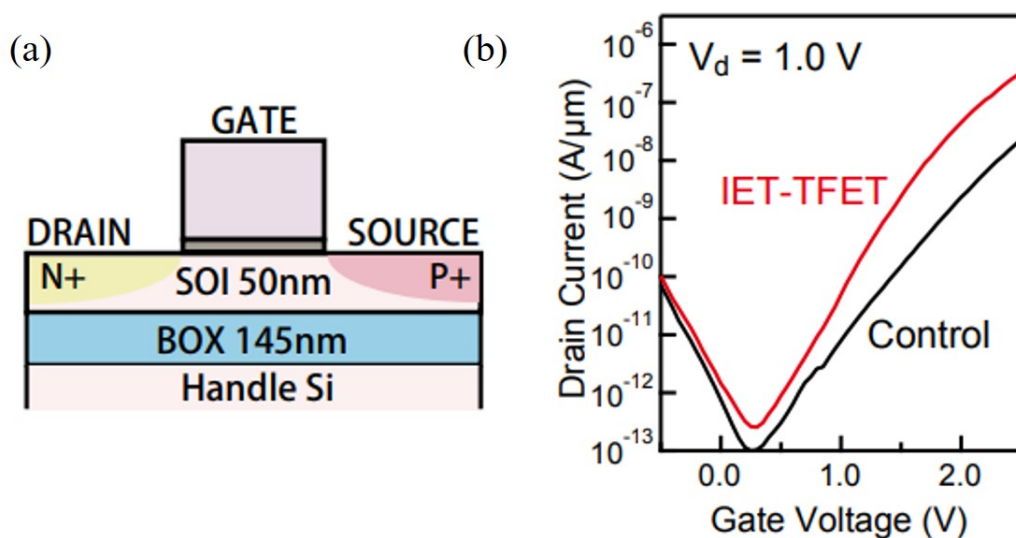


図 1.8: (a) 森らが作成した TFET のデバイス構造、(b) 森らが作成した TFET のドレイン電流のゲート電圧依存性。文献 [22] より引用。

1.3 複合不純物の電子構造

複合不純物の電子構造に関する先行研究 Si 中の Al と N がつくる不純物の形態やその電子構造を明らかにするために、飯塚らは第一原理計算を行った。まず、彼らは Al と N が最近接サイトにある時に、不純物原子が Si 原子を置換した場合と Si 原子の格子間にある場合に対して、エネルギーの安定性を比較した。図 1.10 に 4 種類の Al と N の配置の模式

図とそれに対応する形成エネルギーを示す。エネルギーは (Al,N) 原子が (a)(置換、置換), (b)(置換、格子間), (c)(格子間、置換), (d)(格子間、格子間) の配置にある時の形成エネルギーを (置換、置換) の場合を 0 eV として示している。ここで形成エネルギーは小さいほどその配置が安定であることを意味し、このエネルギー比較から Al,N の不純物は両方とも Si 原子を置換した場合が最も安定であることが分かる。

次に、Al と N の不純物が Si 原子を置換した場合に対して、図 1.10 に系の全エネルギーを Al-N 原子間距離関数として示す。エネルギーは Al と N が最近接サイトにある場合のエネルギーを 0 eV としている。ここから Al と N は最近接のサイトにある時に最も安定であり、Si 中でペアで存在することが分かる。Al+N のペアが安定な理由は、Al と N の電気陰性度の差が大きく、Al と N が Si 中でイオン結合を形成しエネルギーが安定化するためである。

図 1.11 に Al+N ペアがドーピングされた Si のバンド図を示す。まず、このバンドで Si のバンドギャップは約 0.7 eV である。これは計算に用いた密度汎関数理論 (DFT) では、半導体のバンドギャップを正確に再現できないためである。Si 中の Al+N ペアは Si の伝導帯の下に電子非占有な不純物状態をつくり、その波動関数は N 原子周辺で局在していることが分かる。この不純物準位は、図 1.12 に示す Al と N 原子の射影状態密度 (PDOS) のエネルギー分布から分かるように、主に N 原子の電子非占有な 3s 軌道によってつくられたものである。この結果は、森らの PL (Photoluminescence) の実験結果とも合致するものである。図 1.11 に森らが行った Al-N がドーピングされたダイオードの PL 計測の結果を示す。縦軸が PL 強度で、横軸が光子のエネルギーである。PL 測定から、Si のバンドギャップ (~ 1.14 eV) より 0.02 eV ほど下に、不純物がないダイオードでは観測されなかった鋭いピークが発生している。この実験結果は、Al と N 不純物に起因する不純物準位が Si の伝導帯の下に存在することを示唆するものであり、飯塚らの第一原理計算の結果と定性的に一致する。

以上の結果から、不純物準位が Al と N 不純物のドーピングによって Si のギャップ中に発生することが分かった。しかし、なぜそのような不純物準位によってトンネル電流が大きくなったのか、また不純物の局在性や不純物の位置等の不純物特性がトンネル電流にどのように関係するのかは明らかでない。

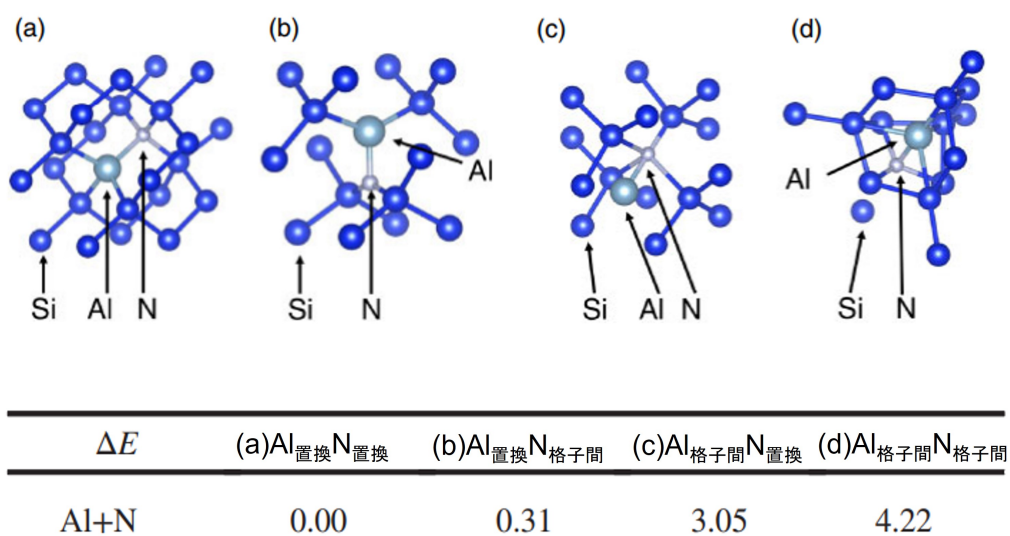


図 1.9: Al+N ペア複合不純物の 4 種類の配置と各々に対応する形成エネルギー。単位は eV である。文献 [25] より引用。

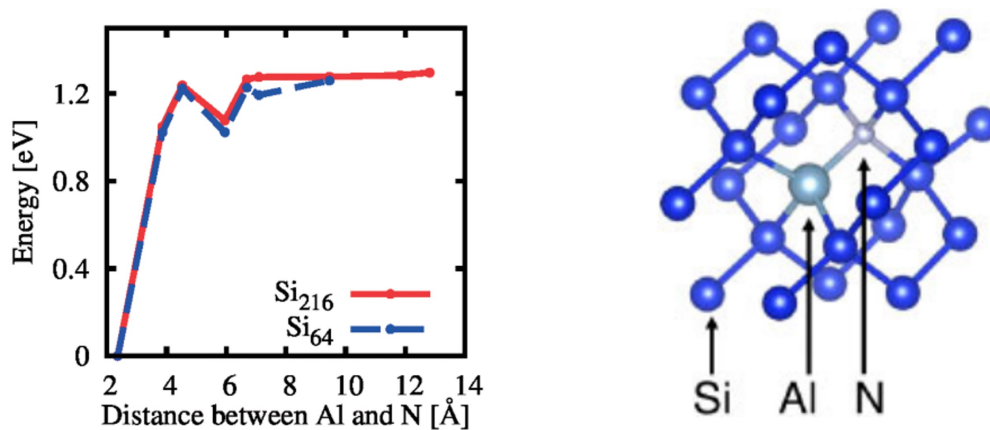


図 1.10: Al,N をドーブした Si の全エネルギーの Al-N 間距離依存性と Si 中の Al+N ペアの安定な原子配置。文献 [24, 25] より引用。

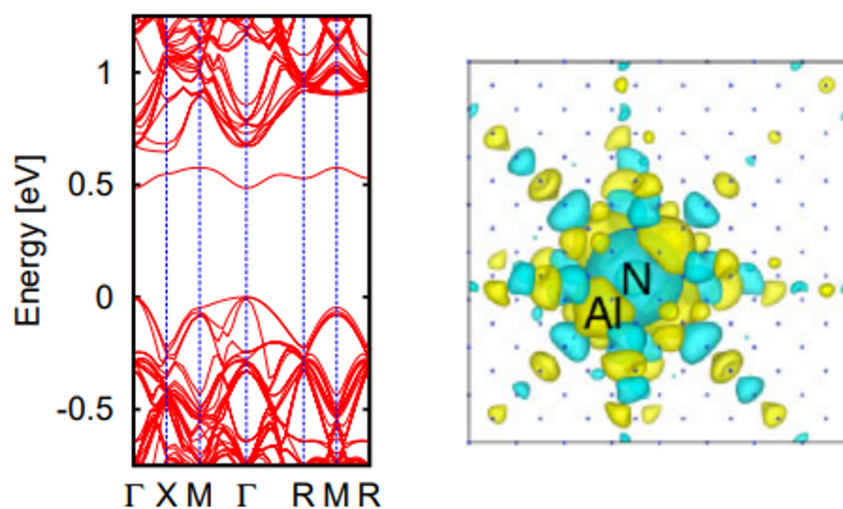


図 1.11: Al+N ペアをドーピングした Si のバンド構造と Al+N ペアがつくる不純物準位の電子密度。文献 [24] より引用。

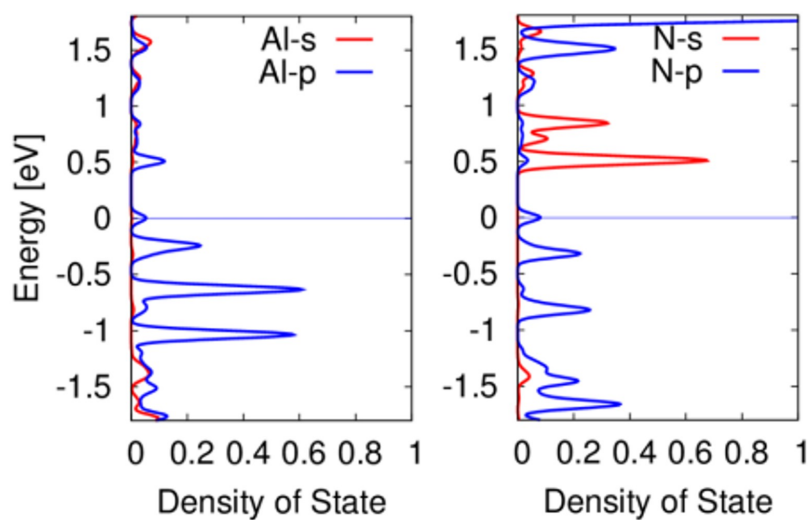


図 1.12: Si 中にドーピングされた Al+N ペアの Al と N 原子の PDOS (Projected Density Of States)。0.5 eV 付近にあるのが Al+N ペアのつくる準位である。文献 [27] より引用。

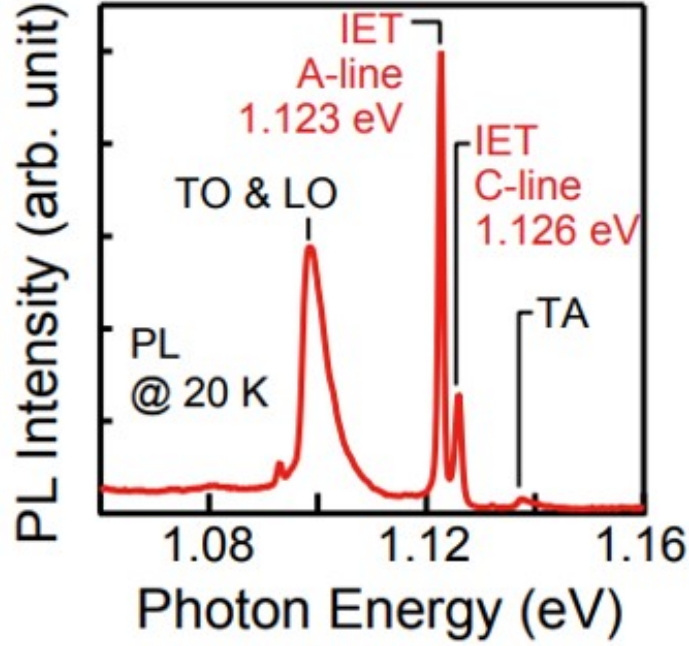


図 1.13: Al と N がドーブされたダイオードの PL(Photoluminescence) 強度。文献 [22] より引用。

1.4 電場下におけるバンド間トンネルの先行理論

1.4.1 Kane によるトンネル電流の理論

電場下におけるバンド間トンネルに関する理論は、1959 年 Kane により提案された。Kane は電場の項を摂動として扱い、トンネル確率をフェルミの黄金律を用いて導いた。以下にその内容を簡単に紹介する [31, 32]。一様な電場下における時間に依存しない電子のシュレーディンガー方程式は、式 (1.2) のように表される。

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

$$H = H_0 + H', \quad (1.3)$$

$$H' = eFx. \quad (1.4)$$

ここで、 H_0 、 H' 、 E は、それぞれ全体のハミルトニアン、摂動項、エネルギーであり、 e 、 F 、 x は、電気素量、電場強度、電場方向の電子の位置である。一様系ではない

ので、結晶中の波動関数 ψ は、一般に次のようなブロッホ関数の和で展開できる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n \int d\mathbf{k} a_n(\mathbf{k}) \phi_n(\mathbf{k}), \quad (1.5)$$

$$H_0 \phi_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \phi_n(\mathbf{k}). \quad (1.6)$$

波動関数 ψ を式 (1.2) に代入して、ブロッホ関数の規格直交性を用いることで、シュレーディンガー方程式は、以下のように表される。

$$[E_n(\mathbf{k}) - iF \frac{\partial}{\partial k_x}] a_n(\mathbf{k}) - \sum_{n'} F X_{nn'} a_{n'}(\mathbf{k}) = E a_n(\mathbf{k}), \quad (1.7)$$

$$X_{nn'} = i \int u_n^*(\mathbf{k}) \frac{\partial}{\partial k_x} u_{n'}(\mathbf{k}). \quad (1.8)$$

ここで、位置演算子 x は、バンド内演算子 $\frac{\partial}{\partial k_x}$ とバンド間演算子の行列要素 $X_{nn'}$ に分かれている。式 (1.7) でバンド間演算子の行列要素 $X_{nn'}$ が小さいとして無視すると、固有関数の係数 a_n は次のように求まる。

$$a_n(\mathbf{k}) \simeq K^{\frac{1}{2}} \exp\left\{ \frac{i}{F} \int_0^{k_x} [E - E_n(\mathbf{k}')] dk'_x \right\}. \quad (1.9)$$

ここで、 K は x 方向の逆格子の基本ベクトルの長さである。この固有関数とフェルミの黄金律を用いて、バンド n から n' への遷移行列 $M_{nn'}$ 、単位時間当たりの遷移確率 P 、トンネル確率 T は、次のように記述される。

$$M_{nn'} = -\frac{F}{K} \int X_{nn'}(\mathbf{k}) \times \exp\left\{ \frac{i}{F} \int_0^{k_x} [E_n(\mathbf{k}') - E_{n'}(\mathbf{k}')] dk'_x \right\} dk_x. \quad (1.10)$$

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{nn'}|^2 \rho(E), \quad (1.11)$$

$$T = P t_B, \quad (1.12)$$

$$t_B = \frac{2\pi\hbar}{eFa}. \quad (1.13)$$

ここで、 ρ 、 t_B 、 a は、それぞれ終状態の状態密度、ブロッホ振動の周期、 x 軸方向の格子定数であり、ブロッホ振動の周期 t_B は一様な電場下で価電子帯の電子がバンド内を振動する周期となっている。Kane は簡単な 2 つのバンドモデルにおけるトンネル確率をいくつかの近似を用いて評価することで、トンネル確率が WKB 描像に近い形で記述できることを示した [31]。以下では、Kane が評価したトンネル確率について簡単に述べる。まず、式 (1.14) に、Kane が採用した 2 つのバンドモデルのハミルトニアンを示す。

$$H = \begin{pmatrix} E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & \frac{\hbar}{m} k p \\ \frac{\hbar}{m} k p & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

ここで、 E_G はバンドギャップ、 p は運動量演算子の行列要素、 $\hbar$ はプランク定数、 m は電子の質量であり、価電子帯上端が 0 となっている。このハミルトニアン固有値問題を解くと、固有値は次式 (1.15) となる。

$$E^v(k) = \frac{E_G}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{2}\eta, \quad (1.15)$$

$$E^c(k) = \frac{E_G}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{1}{2}\eta, \quad (1.16)$$

$$\eta = \sqrt{E_G^2 + \frac{E_G \hbar^2 k^2}{m_r}}. \quad (1.17)$$

ここで、 E^v と E^c はそれぞれ価電子帯と伝導帯のエネルギー、 $m_r = (m_v^{-1} + m_c^{-1})^{-1}$ は換算質量、 $m_v = (\frac{2p^2}{m^2 E_G} - \frac{1}{m})^{-1}$ 、 $m_c = (\frac{2p^2}{m^2 E_G} + \frac{1}{m})^{-1}$ は、それぞれ価電子帯と伝導帯の有効質量である。また、運動量演算子の行列要素 p は $p = \frac{m}{2} \sqrt{\frac{E_G}{m_r}}$ として用いた。一方で、バンドギャップ中においては、電場方向の波数 k_x を複素数として扱うことで、複素バンドを定義することができる。バンドギャップ中の複素バンド E^{gap} は、次式のように表される。

$$E^{gap}(\kappa) = \frac{E_G}{2} + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{E_G \hbar^2 \kappa^2}{m_r}}. \quad (1.18)$$

ここで、 $\kappa^2 = -k^2 = [Im(k_x)^2 - k_\perp^2]$ 、 $k_x^2 = -Im(k_x)^2$ である。また、 $\pm$ 符号は、与えられた 1 つの κ に対して、それに対応するエネルギーが 2 つであることを表す。

次に、ハミルトニアンの固有状態、特に Γ 点 ($k = 0$) における価電子帯と伝導帯の固有状態 ψ_v, ψ_c は、単位胞の周期関数 u_v, u_c を用いて、次式のように求まる。

$$\psi_v = \frac{1}{\sqrt{2\eta}} [(\eta - E_G)^{\frac{1}{2}} u_c - (\eta + E_G)^{\frac{1}{2}} u_v], \quad (1.19)$$

$$\psi_c = \frac{1}{\sqrt{2\eta}} [(\eta + E_G)^{\frac{1}{2}} u_c + (\eta - E_G)^{\frac{1}{2}} u_v]. \quad (1.20)$$

ここで、 ψ_v と ψ_c は、価電子帯上端と伝導帯下端におけるブロッホ状態の周期関数である。これらの波動関数を用いて、式 (1.8) のバンド間演算子の行列要素 X_{cv} は次のように計算

される。

$$\begin{aligned}
X_{cv} &= i \int \psi_c^* \frac{\partial}{\partial k_x} \psi_v d\mathbf{r} \\
&= i \int \frac{1}{\sqrt{2\eta}} [(\eta + E_G)^{\frac{1}{2}} u_c^* + (\eta - E_G)^{\frac{1}{2}} u_v^*] \\
&\quad \times \frac{\partial}{\partial k_x} \frac{1}{\sqrt{2\eta}} [(\eta - E_G)^{\frac{1}{2}} u_c - (\eta + E_G)^{\frac{1}{2}} u_v] \\
&= i \int \frac{1}{\sqrt{2\eta}} [(\eta + E_G)^{\frac{1}{2}} u_c^* + (\eta - E_G)^{\frac{1}{2}} u_v^*] \\
&\quad \times \frac{E_G \hbar^2 m_r^{-1} k_x}{2\sqrt{2}\eta^{\frac{3}{2}}} [(\eta - E_G)^{-\frac{1}{2}} u_c - (\eta + E_G)^{-\frac{1}{2}} u_v] \\
&= i \frac{E_G^{\frac{1}{2}} \hbar}{2m_r^{\frac{1}{2}} \eta}. \tag{1.21}
\end{aligned}$$

このバンド間パラメータ X_{cv} を用いて、バンド間遷移行列 M_{cv} は次式のように計算される。

$$\begin{aligned}
M_{cv} &= -\frac{F}{K} \int X_{cv} \times \exp\left\{\frac{i}{F} \int_0^{k_x} [E_c - E_v] dk'_x\right\} dk_x \\
&= -\frac{F}{K} \int X_{cv} \times \exp\left\{\frac{i}{F} \int_0^{k_x} \eta dk'_x\right\} dk_x \\
&\simeq \frac{\pi \sqrt{m_r E_G} F}{3\hbar q_x K} \exp\left(\frac{-\pi \hbar |q_x|^2 |E_G^{\frac{1}{2}}|}{4F m_r^{\frac{1}{2}}}\right). \tag{1.22}
\end{aligned}$$

ここで、 $q_x = \pm i \sqrt{\frac{m_r E_G}{\hbar^2} + k_z^2 + k_y^2}$ は、 $\eta = 0$ とする複素数の波数である。ここで、式 (1.22) の最後は、その詳細はここには示さないが、積分項の $\int dk_x$ を評価するために、 $k_x \simeq q_x$ 周辺の積分、つまり $\eta \simeq 0$ の時の積分項が最も大きく寄与するとして近似を行った。単位時間・単位体積当たりのトンネル確率 $G_T(F)$ は、単位時間当たりのトンネル確率 P の式 (1.11)、に単位体積当たりの電子数 $2K dk_y dk_z$ (2 はスピンを考慮したもの) をかけて、次のように求まる。

$$\begin{aligned}
G_T &= \frac{2K}{(2\pi)^3} \int P dk_y dk_z \\
&= \frac{F E_G m_r}{36\pi \hbar^3} \int \frac{1}{|q_x|^2} \exp\left(\frac{-\pi \hbar |q_x|^2 |E_G^{\frac{1}{2}}|}{2F m_r^{\frac{1}{2}}}\right) dk_y dk_z \\
&\simeq \frac{F^2 m_r^{\frac{1}{2}}}{18\pi \hbar^2 E_G^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{-\pi m_r^{\frac{1}{2}} E_G^{\frac{3}{2}}}{2\hbar F}\right). \tag{1.23}
\end{aligned}$$

ここで、式 (1.23) の状態密度は $\rho(E) \sim \frac{1}{\Delta E} = \frac{K}{2\pi F}$ とし、式の最後は $k_y = k_z = 0$ 、 $\frac{1}{|q_x|^2} \simeq \frac{\hbar^2}{m_r E_G}$ を仮定した。

1.4.2 WKB 法によるトンネル電流の理論

一方で、バンド端をポテンシャルとした WKB 近似からスタートしても、Kane の理論と同様な結果を導けることが知られている [4]。ここでは、WKB 近似から始めて、Kane のトンネル確率の式 (1.23) を導けることを示す。式 (1.12) と (1.23) から、単位時間・単位体積当たりのトンネル確率 G_T は、トンネル確率 T を用いて次のように表される。

$$\begin{aligned} G_T &= \frac{2K}{(2\pi)^3} \int P dk_y dk_z \\ &= \frac{2K}{(2\pi)^3 t_B} \int T dk_y dk_z \\ &= \frac{eF}{4\pi^3 \hbar} \int T dk_y dk_z. \end{aligned} \quad (1.24)$$

WKB 近似法では、トンネル確率 T は次のように扱う。図 1.14 に、pn 接合における WKB 法の模式図を示す。ここで、 $x_i = 0$, $x_f = \frac{E_G}{eF}$ は、それぞれ、伝導帯と価電子帯における古典的転回点であり、伝導帯から価電子帯へのバンド間遷移に注目している。この図から分かるように、伝導帯内 $x < x_i$ から pn 接合に向かって入射する波動関数は、ポテンシャルがつくるバリアのため、伝導帯の古典的転回点よりバンドギャップ中で減衰していく。この時、入射する波動関数の確率を 1 にすると、トンネル確率は T は次式のように表される。

$$\begin{aligned} T &= \exp \left(-2 \int_{x_i}^{x_f} \text{Im}(k_x) dx \right) \\ &= \exp \left(-\frac{\pi \sqrt{m_r} E_G^{\frac{3}{2}}}{2 \hbar e F} \right) \exp \left(-\frac{\pi \hbar (k_y^2 + k_z^2)}{2 e F} \sqrt{\frac{E_G}{m_r}} \right), \end{aligned} \quad (1.25)$$

$$\text{Im}(k_x) = \sqrt{\frac{m_r}{E_G \hbar^2}} \sqrt{E_G^2 + E_G \frac{\hbar^2 (k_y^2 + k_z^2)}{m_r} - 4 \left(e F x - \frac{E_G}{2} \right)^2}. \quad (1.26)$$

この時、 $\text{Im}(k_x)$ は、バンドギャップ中の波数の虚数部分であり、式 (1.18) で $\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$ の項を無視して求めた。また、ここでは伝導帯から価電子帯へのトンネルを考えたが、価電子帯から伝導帯へのトンネルも同様に考えることができる。次に、式 (1.25) のトンネル確率 T を式 (1.24) に代入して、単位時間・単位体積当たりのトンネル確率 G_T が次のように求まる。

$$G_T = \frac{F^2 m_r^{\frac{1}{2}}}{2\pi^3 \hbar^2 E_G^{\frac{1}{2}}} \exp \left(\frac{-\pi m_r^{\frac{1}{2}} E_G^{\frac{3}{2}}}{2 \hbar F} \right). \quad (1.27)$$

WKB 法より求めたこの式 (1.27) は、Kane の摂動論による式 (1.23) と比べると、係数 $\frac{\pi^2}{9}$ の違いがあるが、これに関しては Kane の論文の中で議論されている [31]。最後に、この

トンネル確率 G_T を用いて、トンネル電流 I は次式のように計算される。

$$I = e \int G_T dr. \quad (1.28)$$

以上のように、WKB 近似から始めて、Kane のトンネル確率と同等な式を導出することができる。

現在のところ、応用分野におけるデバイスシミュレーションでは、上記の Kane の理論または WKB 近似による理論が使われていることが多い。しかし、Kane の理論は摂動論であるため、強電場の状況には使えないという問題がある。また、これらの理論は一様な pn 接合だけを仮定していて、pn 接合内の不純物によって電流がどのように変化するかを調べることはできない。

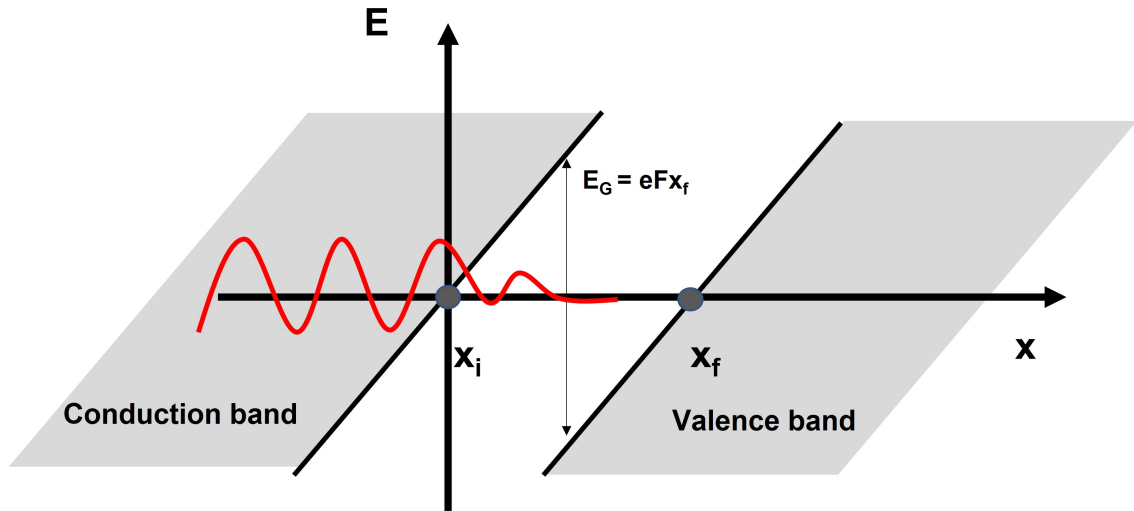


図 1.14: pn 接合における WKB 近似法の模式図。

1.5 本論文の目的と構成

以上に説明したように、最近の実験において Si の pn 接合に Al-N 不純物をドーピングするとトンネル電流が増大することが観測された。しかし、なぜ不純物によってトンネル電流が増大するかは未だ明らかになっていない。さらにその原因を調べる際に、従来のトンネル理論は不純物をドーピングした場合には使えないため、不純物ドーピング時のトンネル電流を計算する新たな手法が必要である。そこで、強束縛近似モデルを用いたトンネル電流の計算法（1次元、3次元）を開発し、なぜ Si-pn 接合にドーピングされた不純物がトンネル電流を増大させるかを解明ことが本研究の第 1 の目的である。そのために、第 2 章では、まず簡単な 1 次元モデルを用いて、トンネル電流増大のメカニズムを明らかにする。さらに、第 3 章では、明らかにしたメカニズムが正しいかを現実的な 3 次元モデルを用いて調べ、実験と電流の増大率を比較してその妥当性を確認する。

次に、不純物によるトンネル電流の増大は、他の半導体でも起こるかには興味湧く。特に、第2章の結果から、N原子の電子非占有準位がSiのバンドギャップ端近くに発生することが電流増大には重要であることが分かるが、Si以外の半導体でもN原子に起因する不純物準位はバンドギャップ端近くに発生する。そこで、様々な半導体を対象に、N原子不純物がトンネル電流を増大させるかを解明することが第2の目的である。そのために、第4章では、間接ギャップ系のGeとGaP、直接ギャップ系のGaAsとInPを取り上げ、N原子をドーピングしたpn接合におけるトンネル電流の振る舞いを明らかにする。

ところで、Al,N原子のような不純物原子のドーピングでは、不純物原子の空間的な位置や不純物原子がつくる準位のエネルギー位置を実験で制御することは難しい。そこで本研究では、実験において不純物より位置制御に有利な量子井戸に注目する。特に、pn接合に埋め込まれたSiGe量子井戸によって、トンネル電流の増大が可能であるかを検討することが第3の目的である。そのために第5章では、SiGe量子井戸が埋め込まれたSi-pn接合のトンネル電流を計算し、どのような因子が電流増大に寄与するかを明らかにする。また、この計算結果に対応して行われた最近の実験結果も紹介する。

最後の第6章では、本論文のまとめと残された課題・展望について述べる。

第2章 不純物を介したトンネル電流特性:1次元モデルによる解明

この章では、不純物がドーピングされた Si-pn 接合におけるトンネル電流増大の原因を解明するために、まずもっとも簡単な 1 次元モデルを採用する。2.1 節のモデルと計算方法では、1 次元強束縛近似モデルと、トンネル電流を計算するために新たに開発した波束時間発展法について説明する。2.2 節の結果と議論では、pn 接合にドーピングされた不純物によるトンネル電流増大の原因、トンネル電流の不純物特性依存性について議論し、2.3 節では、ドナーとアクセプターの不純物が共存する場合とヘテロ界面が pn 接合に埋め込まれた場合のトンネル電流についても同様の電流増大が期待できることを示す。

2.1 モデルと計算方法

2.1.1 1次元強束縛近似モデル

ハミルトニアンと pn 接合モデル Si(100) の pn 接合におけるトンネル確率を計算するために、ここでは図 2.1 に示すような、ワニア関数を基底としたもっとも簡単な 1 次元モデルを採用する。本研究の 1 次元強束縛近似モデルでは、3 次元 Si の primitive unit cell(原子 2 個) を 1 サイトで近似し、さらにその 1 サイト上に 2 つの軌道を仮定する。モデルのハミルトニアンは次の式 (2.1) で表される [35]。

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \hat{H}_L + \hat{H}_{pn} + \hat{H}_R \\
 &= \sum_{n=-M}^{-1} \sum_{b=v,c} [\gamma_b(\hat{a}_{n,b}^\dagger \hat{a}_{n+1,b} + h.c.) + \epsilon_{n,b} \hat{a}_{n,b}^\dagger \hat{a}_{n,b}] \\
 &\quad + \sum_{n=0}^N \sum_{b=v,c} [\gamma_b(\hat{a}_{n,b}^\dagger \hat{a}_{n+1,b} + h.c.) + \epsilon_{n,b} \hat{a}_{n,b}^\dagger \hat{a}_{n,b}] + eFX \sum_{n=0}^N (\hat{a}_{n,v}^\dagger \hat{a}_{n,c} + h.c.) \\
 &\quad + \sum_{n=N+1}^{N+M} \sum_{b=v,c} [\gamma_b(\hat{a}_{n,b}^\dagger \hat{a}_{n+1,b} + h.c.) + \epsilon_{n,b} \hat{a}_{n,b}^\dagger \hat{a}_{n,b}] \tag{2.1}
 \end{aligned}$$

ここで $\hat{H}_L, \hat{H}_{pn}, \hat{H}_R$ は、それぞれ p-Si 層・pn 接合・n-Si 層のハミルトニアンに対応し、 M と N は、p-Si(n-Si) と pn 接合のサイト数 ((100) 方向の厚さ) である。 $\hat{a}_{n,b}^\dagger$ と $\hat{a}_{n,b}$ は、 n サイトにおける価電子帯 ($b = v$) と伝導帯 ($b = c$) の生成・消滅演算子であり、 e と F は電気素

量と pn 接合に加わる電場強度である。ハミルトニアン中のパラメータ γ_b 、 $\epsilon_{n,b}$ 、 X は各々 b バンドの電子の n サイトから $n+1$ サイトへのトランスファーエネルギー、 n サイトの b バンドの電子のオンサイトエネルギー、電場がつくるポテンシャル中の位置演算子 x の期待値で、 n サイトにおける b バンドの基底関数 $\phi_{n,b}$ を用いて、次式の (2.2)~(2.4) で表される。

$$\gamma_b = \langle \phi_{n,b} | \hat{H} | \phi_{n\pm 1,b} \rangle, \quad (2.2)$$

$$\epsilon_{n,b} = \langle \phi_{n,b} | \hat{H} | \phi_{n,b} \rangle, \quad (2.3)$$

$$X = \langle \phi_{n,v} | x | \phi_{n,c} \rangle. \quad (2.4)$$

トランスファーエネルギー γ_b を用いると、価電子帯と伝導帯のバンド幅 W_v, W_c は $W_v = 4\gamma_v, W_c = 4\gamma_c$ となる。また、トランスファーエネルギーの符号を変えて伝導帯のバンドを反転させることで、間接・直接バンドギャップ構造をつくることができる（間接： $\gamma_v > 0$ 、 $\gamma_c > 0$ 、直接： $\gamma_v > 0$ 、 $\gamma_c < 0$ ）。そこで、この反転を用いて間接・直接バンドギャップ系におけるトンネル電流を比較する。オンサイトエネルギー $\epsilon_{n,b}$ は、次式 (2.5) のように変えることで pn 接合のポテンシャルを再現する。

$$\epsilon_{n,b} = \begin{cases} \epsilon_b & (-M \leq n < 0) \\ \epsilon_b - nFd & (0 \leq n \leq N) \\ \epsilon_b - NFd & (N < n \leq N+M) \end{cases} \quad (2.5)$$

ここでは、pn 接合を再現するために p(n) 領域と pn 接合にそれぞれ M 、 $N+1$ 個サイトを用意し、系の両端の境界条件としては途中で切れた自由端の境界条件を採用する。この時、トンネル電流はサイトの数 M に依存するが、 M を十分大きくとれば境界条件に依存しなくなる。

電圧を印加しない時の pn 接合での電場強度 F_0 と、外部電圧を加えて電場が F となった時に、トンネル電流に寄与する電子がもつエネルギーの幅 ΔW は、次のように表される。

$$F_0 = \frac{(\epsilon_c - \frac{W_c}{2} - \epsilon_v - \frac{W_v}{2})}{eNd} = \frac{E_g}{eNd} \quad (2.6)$$

$$\Delta W = (\epsilon_v + \frac{W_v}{2}) - (\epsilon_c - \frac{W_c}{2} - NFd) \quad (2.7)$$

ここで d 、 E_g は、近接サイト間の距離とバンドギャップである。最後に、 X はトンネル電流を引き起こすバンド間遷移の大きさを示すパラメータであり、次のような近似を行うことでその大きさを評価する。価電子帯と伝導帯の基底関数 ϕ_v, ϕ_c を、それぞれ次のような

水素原子の $1p$ と $1s$ 軌道の波動関数で近似する。

$$\phi_v = N_p \exp(-r/a_B) \quad (2.8)$$

$$\phi_c = N_s \exp(-r/a_B) \quad (2.9)$$

$$N_p = \sqrt{\frac{1}{a_B^5 \pi}}$$

$$N_s = \sqrt{\frac{1}{a_B^3 \pi}}$$

ここで、 N_s 、 N_p 、 a_B は、規格化定数とボーア半径である。これらの波動関数を用いて、パラメータ X は次のように計算される。

$$\begin{aligned} X &= \langle \phi_{n,v} | x | \phi_{n,c} \rangle \\ &= N_s N_p \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi x^2 \exp[-2r/a_B] \\ &= a_B \end{aligned} \quad (2.10)$$

本研究では、Si の価電子帯と伝導帯の基底は、1つの Si 原子ではなく、2個の Si の入った単位格子上での関数と考えているので、式 (2.10) におけるボーア半径はむしろ単位格子の大きさ程度にするのが望ましい。そこで、 $X \sim 5 \text{ \AA}$ とした。また、異なるサイト間でのバンド間遷移を考えないのも、1 単位格子が大きいためである。本研究では、以上に示したパラメータは、Si のバンドを再現するように選んだ。具体的には、 $\epsilon_v = -4 \text{ eV}$, $\epsilon_c = 5 \text{ eV}$, $\gamma_v = 2 \text{ eV}$, $\gamma_c = 2 \text{ eV}$, $d = 0.5 \text{ nm}$, $X = 5 \text{ \AA}$ であり、この時 $W_v = W_c = 8 \text{ eV}$, $E_g = 1 \text{ eV}$ となる。また、 $N = 20$, $M = 1500$ とした。

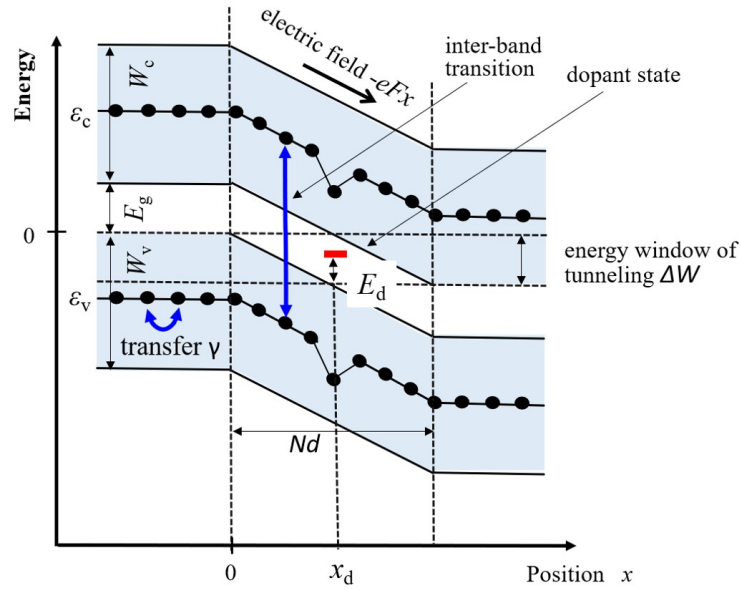


図 2.1: 1次元強束縛近似モデルの模式図。

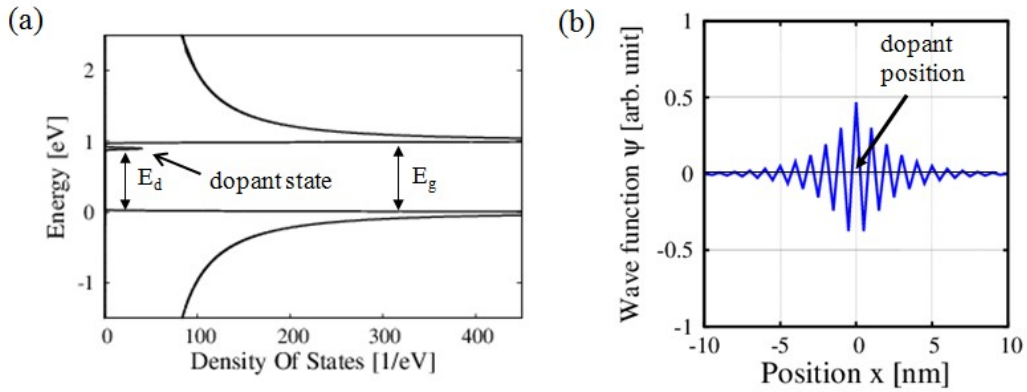


図 2.2: (a) 不純物がドーピングされた系の状態密度と (b) 不純物準位の波動関数。M=1500, N=20 の系。

不純物準位の作成 次に不純物の作り方について説明する。不純物はハミルトニアン
のオンサイトエネルギーを変えることでつくる。図 2.1 に示すように、不純物準位を特徴
づけるために、バンドギャップ中の価電子帯上端からのエネルギー位置を E_d 、pn 接合中の
不純物の pn 接合の左端 ($n = 0$) からの空間的位置を x_d とする。

pn 接合中では、後に示すように不純物準位は変形を受けるので、まずここでは、電場の
ないバルク Si 中の不純物準位の様子を示す。図 2.2(a),(b) に、バルク Si のバンドギャップ
中の $E_d = 0.9$ eV の位置に不純物準位が発生するようにオンサイトエネルギーを調整した

時の状態密度と不純物準位の波動関数を示す。価電子帯 ($E \leq 0$ eV) と伝導帯 ($E \geq 1$ eV) は、各々その上端、下端で発散していて、1次元の状態密度が現れている。不純物準位は伝導帯の下 $E_d = 0.9$ eV に発生し、その波動関数は図 2.2(b) に示すように不純物の位置を中心に局在していることが分かる。この波動関数は、不純物のエネルギー準位が深くなるほど、不純物の位置周辺で強く局在化する。また、間接バンドギャップのバルク Si の伝導帯下端の状態は有限のブロッホ波数を持ち、この状態と不純物準位が混成しているため、不純物準位の波動関数は、その波数の振動を示している。

2.1.2 波束時間発展法

本研究では、不純物がある場合のトンネル電流を計算するために、波束を時間に依存するシュレーディンガー方程式に従って時間発展させて、そのトンネル確率を調べる波束時間発展手法を開発した。以下では、トンネル確率・電流の計算方法と時間発展演算子の近似法の詳細について説明する [36,37]。

トンネル確率・電流の計算方法

図 2.3(a) に本研究で開発した波束時間計算法をの模式図に示す。本研究の計算では、最初に p-Si の価電子帯に初期波束 (incident) を用意し、時間に依存するシュレーディンガー方程式に従って波束を時間発展させることで波束を pn 接合に衝突させる。波束は散乱後には、反射して価電子帯に跳ね返る波束 (reflected)、価電子帯をそのまま透過する波束 (transmitted)、伝導帯にトンネルした波束 (tunneled) が発生するが、トンネルした波束を用いてトンネル確率と電流を計算することができる。

初期波束としては、価電子帯のバンドの 1 サイトに局在しているものを採用し、 $t = 0$ ($\hbar/\text{eV}$)、 $x = -80\text{site}(-40 \text{ nm})$ から時間発展させる。図 2.3(b) に初期波束を Si の価電子帯の固有状態に射影したエネルギー分布を示す。この分布は、バルク Si の価電子帯の状態密度に比例している。その理由は、初期波束は 1 サイトに局在しているため、価電子帯のすべての状態を一様に含むためである。この初期波束を用いることで、1 回の波束の計算で、価電子帯のすべての状態を合わせた散乱を知ることができ、様々な電場強度・不純物配置の場合に対して、効率よくトンネル電流を計算することができる。

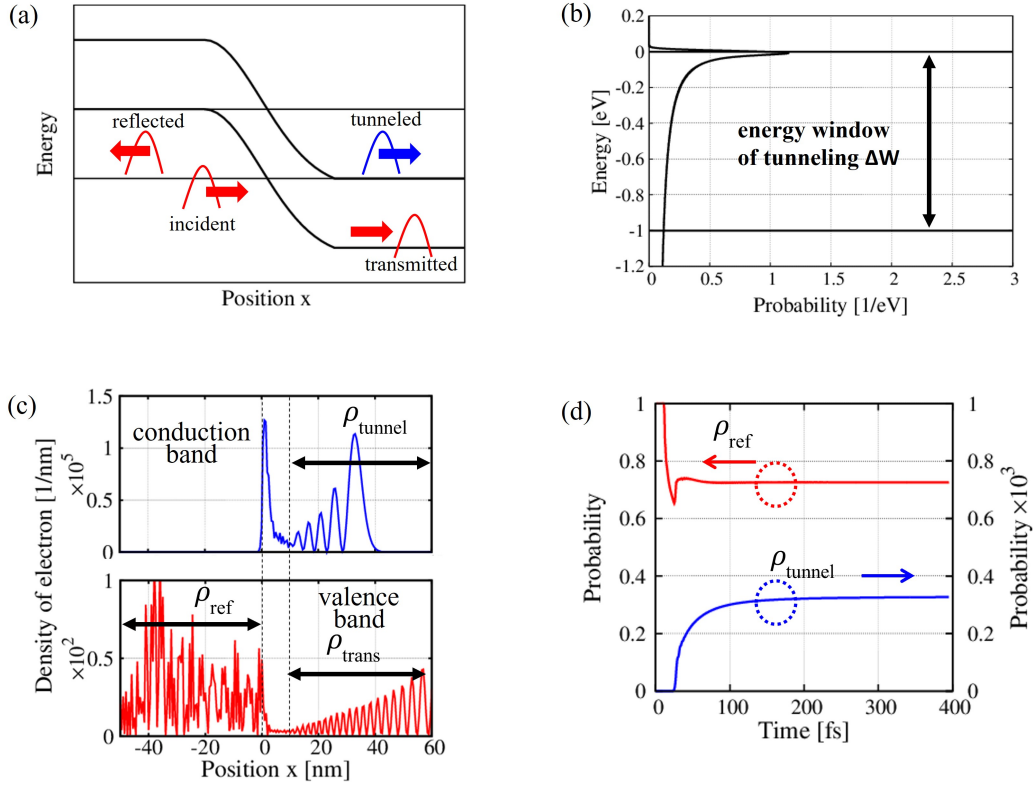


図 2.3: (a) 波束時間発展計算の模式図、(b) 初期波束のエネルギー分布、(c) 波束時間発展計算の例、(d) トンネルした波束と反射した波束の電子密度の時間依存性。

計算例として 図 2.3(c) に、電場強度 $F = 3 \text{ MV/cm}$ 場合の $t = 40 \text{ fs}$ の波束のスナップショットを示す。図の縦軸は波束の電子密度、横軸が pn 接合周辺の位置であり、赤と青がそれぞれ価電子帯と伝導帯の電子密度に対応する。価電子帯の電子密度からは反射と透過した波束が、伝導帯の電子密度からはトンネルした波束が確認できる。特に、反射とトンネルした波束の電子密度 ρ_{ref} 、 ρ_{tunnel} は、pn 接合周りに局在した波束を排除するために、 $x < -5 \text{ nm}$ と $x > 10 \text{ nm}$ における電子密度の和として次式のように定義する。

$$\rho_{\text{ref}}(t) = \sum_{x < -5 \text{ nm}} |\psi(x, t)|^2, \quad (2.11)$$

$$\rho_{\text{tunnel}}(t) = \sum_{x > 15 \text{ nm}} |\psi(x, t)|^2. \quad (2.12)$$

これらの ρ_{ref} と ρ_{tunnel} を時間の関数として示したのが図 2.3(d) である。最初に大きさが 1 で規格された初期波束が $t = 25 \text{ fs}$ で pn 接合に衝突すると、p-Si の価電子帯の電子密度は減少し、散乱した波束が反射し $t = 300 \text{ fs}$ では数値的に一定値に収束した ρ_{ref} (相対誤差 0.0004) が得られる。一方で、トンネルした波束の電子密度は $t = 25 \text{ fs}$ 付近から徐々に増大し、 ρ_{ref} と同様に $t = 300 \text{ fs}$ では一定値に収束する。

次にトンネル確率と電流の計算方法について説明する。トンネル確率スペクトル $T(E)$ (E は電子のエネルギー) とトンネル電流 I は、時間が十分に経過した $t = 400$ fs のトンネルした波束の波動関数 ψ_{tunnel} を用いて、次式のように得られる。

$$T(E) = \frac{\sum_i |\langle \psi_{tunnel} | \phi_i^n \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_i^n)}{\frac{1}{2} \sum_j \delta(E - \epsilon_j^p)}, \quad (2.13)$$

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E) dE. \quad (2.14)$$

ここで、 ψ_{tunnel} は大きさが1で規格化された初期波束がトンネルした波束であり、 ϕ_i^n 、 ϵ_i^n 、 ϵ_j^p は、それぞれ n-Si の固有関数、その固有値、p-Si の固有状態の固有値である。分母の $\frac{1}{2}$ は、初期波束中の半分の状態だけが右方向速度を持ち、pn 接合に入射することを考慮したものである。また分母のデルタ関数は p-Si の状態密度であり、初期波束が p-Si の状態密度に比例するため、初期波束を規格化するために導入した。本研究では、このデルタ関数は幅 0.01 eV のガウス関数と近似したが、この近似で p-Si と n-Si の状態密度が再現できることを確認している。つまり、この $T(E)$ は価電子帯の1つの状態が伝導帯にトンネルする確率をエネルギー E の関数として表している。トンネル電流は、Landauer 形式にならってトンネル確率を p-Si の価電子帯と n-Si の伝導帯のエネルギーが重なるエネルギーウィンドウで積分することで得られ、2 はスピンの自由度を考慮して導入した。

時間発展演算子の近似 次に、波束の時間発展を計算する手法について説明する。波束の時間発展は、時間発展演算子 U を用いて次式のように表される。

$$\psi(x, t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t) \psi(x, t). \quad (2.15)$$

今ハミルトニアンは時間に依存しないため、時間発展演算子は $\hat{U} = \exp(-i \frac{\Delta t}{\hbar} \hat{H})$ と書け、 Δt の1次まで展開すると次式のように表される。

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = (1 - iH\Delta t)|\psi(t)\rangle + O((H\Delta t)^2). \quad (2.16)$$

しかし、この式で右辺の第1項だけでは誤差が大きく、時間発展演算子はユニタリでなくなるため、本研究ではCrank-Nicolson(CN)法を用いて時間演算子を次の式(2.17)のように近似し、この時、時間発展の最初のステップで波動関数は次の式(2.18)のように計算される [38]。

$$\hat{U}(\Delta t) = \frac{(1 - \frac{i\hat{H}\Delta t}{2\hbar})}{(1 + \frac{i\hat{H}\Delta t}{2\hbar})} + O((H\Delta t)^3), \quad (2.17)$$

$$|\psi(t = \Delta t)\rangle = \frac{(1 - \frac{i\hat{H}\Delta t}{2\hbar})}{(1 + \frac{i\hat{H}\Delta t}{2\hbar})} |\psi(t = 0)\rangle + O((H\Delta t)^3), \quad (2.18)$$

$$(1 + \frac{i\hat{H}\Delta t}{2\hbar}) |\psi(t = \Delta t)\rangle = (1 - \frac{i\hat{H}\Delta t}{2\hbar}) |\psi(t = 0)\rangle + O((H\Delta t)^3). \quad (2.19)$$

CN 法では、時間発展演算子がユニタリであり、計算精度は $(H\Delta t)^2$ まで保証される。しかし $(1 + \frac{i\hat{H}\Delta t}{2\hbar})^{-1}$ の逆行列の計算は、数値計算をする際に計算コストが大きいため、本研究

では逆行列を計算する代わりに式 (2.19) の連立方程式を解くことで波動関数を求める。また時間発展の 2 番目のステップからは、さらに計算コストを削減するために、次の式で表す Multi-Step Differencing(MSD) 法を用いる [38]。

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle - |\psi(t - \Delta t)\rangle = -2i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{H}|\psi(t)\rangle + O((H\Delta t)^3). \quad (2.20)$$

数値計算プログラムの開発にあたっては、Intel Math Kernel Library に実装されたルーチンを利用し、行列演算には疎行列演算用の Spharse BLAS と Spharse Solver PARDISO を用いた。

2.2 結果と議論

2.2.1 直接・間接バンドギャップ系におけるトンネル電流

図 2.4 に、直接・間接バンドギャップ系におけるトンネル電流の電場強度依存性を示す。トンネル電流は電圧を印加しない時の電場強度 F_0 が 1 MV/cm であることから、電場強度 1 MV/cm の付近より指数関数的に増加し、間接ギャップ系の場合のトンネル電流は、直接ギャップ系の場合に比べて 3-4 桁小さい。図 2.5 に電場強度 2 MV/cm 場合の間接ギャップ系 (図 2.5(a)) と直接ギャップ系 (図 2.5(b)) におけるトンネル確率スペクトルを示す。トンネル確率は、バンド間遷移行列の 2 乗と初期状態の状態密度と終状態の状態密度の積となるので、1 次元の状態密度がバンド端で発散することを反映して $E = 0, -1$ eV 付近で大きくなっている。また、間接ギャップ系のトンネル確率は、電流と同様に直接ギャップの場合に比べて 3-4 桁ほど小さいことが分かる。

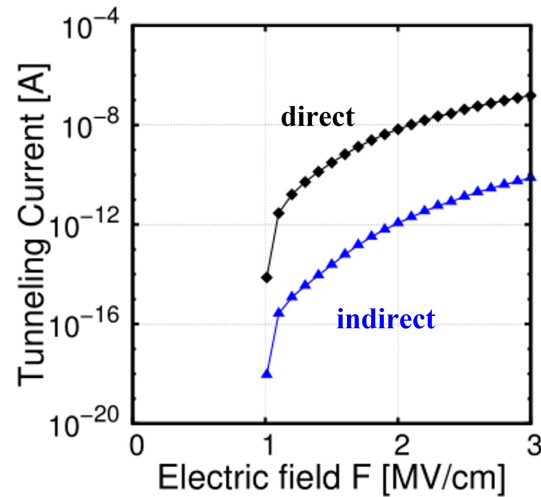


図 2.4: 間接バンドギャップ系と直接バンドギャップ系におけるトンネル電流の電場強度依存性。

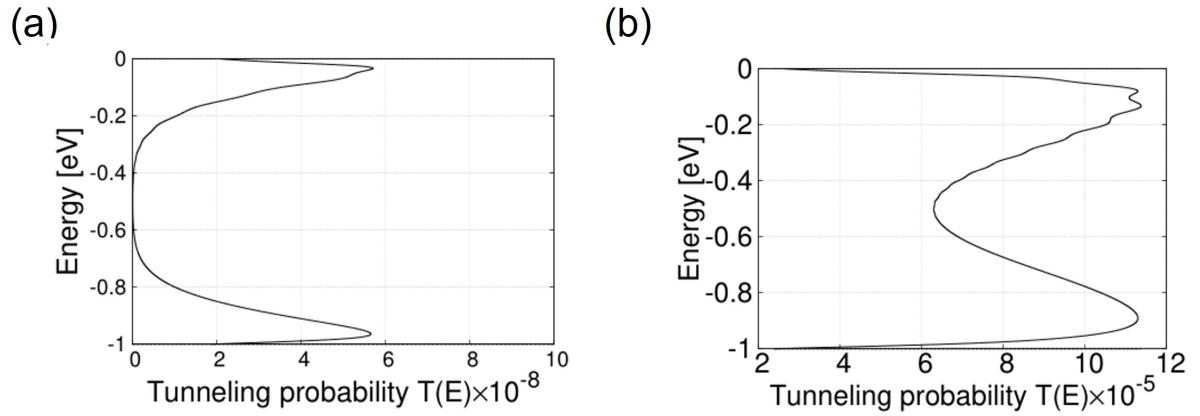


図 2.5: エネルギーウィンドウ内のトンネル確率のエネルギー分布。(a) 間接バンドギャップ系、(b) 直接バンドギャップ系の場合。

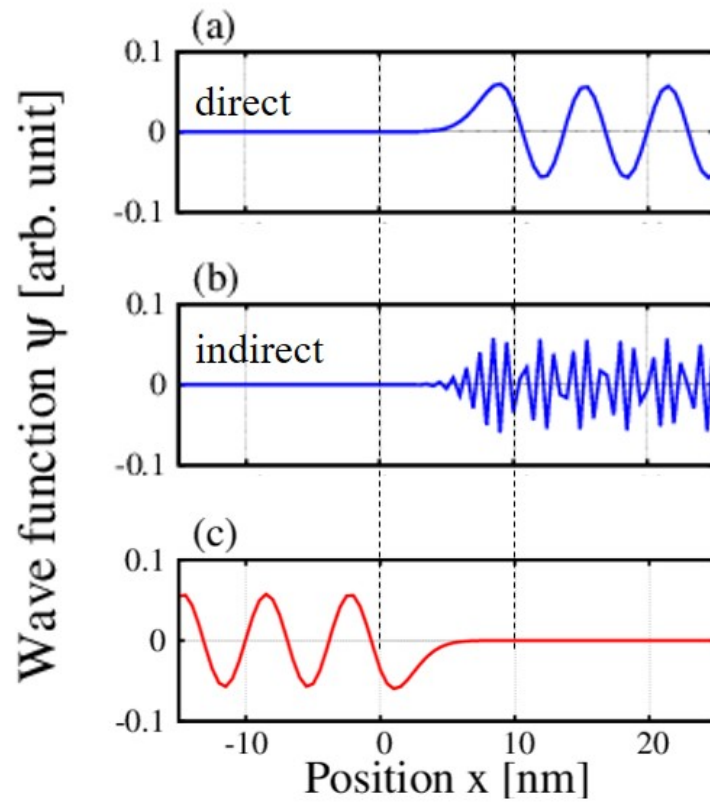


図 2.6: 価電子帯および伝導帯状態の波動関数。(a) 直接ギャップ系の伝導帯下端近く、(b) 間接ギャップ系の伝導帯下端近く、(c) 価電子帯上端近くの状態。

次に、間接ギャップ系でトンネル確率が小さい理由を説明する。図 2.6(b) と 2.6(c) に、電場下の間接ギャップ系における n-Si の伝導帯下端の波動関数と p-Si の価電子帯上端の波動関数の典型的なものを示す。これらの波動関数はハミルトニアンバンド間トンネルのパラメータ X をゼロとして得たものである。まず 2.6(c) の波動関数に注目すると、価電子帯上端はブリルアンゾーンの Γ 点であり、波動関数の包絡関数の波数が 0 に近いいため、波動関数は p-Si 層ではゆっくり振動し pn 接合付近で徐々に減衰していく。一方で、伝導帯下端は X 点に近いところにあり、ブロッホ波数が有限の値をもつため、図 2.6(b) の波動関数は n-Si 層で激しく振動し pn 接合の付近で徐々に減衰する。

参考のために、図 2.6(a) に電場下の直接ギャップ系における n-Si の伝導帯の波動関数も示した。直接ギャップ系では、伝導帯下端が価電子帯上端と同様にブリルアンゾーンの Γ 点にあるため、価電子帯の波動関数 2.6(c) と同じような形をしている。電場により誘導されるトンネル確率は、このような価電子帯と伝導帯の状態の重なりに比例して発生するため、Si のような間接ギャップ系では重なりが正負がキャンセルし、直接ギャップ系と比べてトンネル確率が小さい値を持つ。つまり、直接バンドギャップと間接バンドギャップ系におけるトンネル確率の大きな差は、ブリルアンゾーンのブロッホ波数の違いによって発生することが分かる。

2.2.2 不純物によるトンネル電流増大の起源

次に、不純物が pn 接合にドーピングされた場合に、トンネル電流がどのように変化するかについて議論する。図 2.7 に、不純物がある場合のトンネル電流の電場強度依存性を示す。参考のために不純物がない場合の結果も一緒に示した。直接と間接ギャップの両方の系において、不純物がある場合は不純物がない場合に比べてトンネル電流が 3-4 桁増大することが分かる。

増大の原因を明らかにするために、図 2.8(a),(b) に間接ギャップ系の pn 接合に不純物がない場合 (図 2.8(a)) とある場合 (図 2.8(b)) のトンネル確率のエネルギー分布を示す。電場強度は $F = 2 \text{ MV/cm}$ で、エネルギーウィンドウの幅は、 $\Delta W = 1 \text{ eV}$ の場合である。pn 接合に不純物がある場合、トンネル確率にはエネルギー $E = -0.4 \text{ eV}$ で大きなピークが発生する。このピークの起源を調べるために、電子状態の解析を行った。図 2.8(c),(d) に不純物がない場合 (図 2.8(c)) と不純物がある場合 (図 2.8(d)) のエネルギー $E = -0.4 \text{ eV}$ 付近の波動関数を示す。不純物がない場合の波動関数は、pn 接合の右側と n-Si 層でほとんど同じような振幅をもつ。また、バルクの単位格子点ごとに正負に振動している。これは、間接ギャップの伝導帯下端はブロッホ波数 $k = \frac{\pi}{a}$ の状態であるため、ほとんどこの状態がトンネル先の状態になっているためである。一方、緩やかな振幅の振動は、pn 接合によるポテンシャル変調で、伝導帯下端の状態に小さい波数も加わったためである。

一方で、不純物がある場合の波動関数は、不純物の位置に大きな振幅をもち、右側の伝導帯の状態につながった状態であることが分かる。この結果は、孤立した不純物準位と n-Si 伝導帯の連続状態が混成して、共鳴状態が発生したことを意味する。この共鳴状態によって電子は価電子帯から伝導帯へのトンネル長を短くしてトンネルしやすくなり、トンネル確

率と電流が増大したと考えられる。一方、直接ギャップ系の場合の同様の結果を図 2.9 に示す。直接ギャップの場合は、トンネルの伝導帯状態のブロッホ波数は $k = 0$ なので、細かいの振幅の振動はなく、ポテンシャル変調による緩やかな振動があるだけである。図 2.9(d) に見るように、この伝導帯状態は不純物準位に混成して共鳴状態をつくり、この共鳴状態により図 2.9(b) の $E \sim -0.3$ eV にピークが発生して、トンネル電流は大きくなっている。この結果から、直接ギャップ系においても、バンドギャップ内に不純物準位があれば、pn 接合の電場下では共鳴状態となってトンネル電流を大きくすることが分かる。

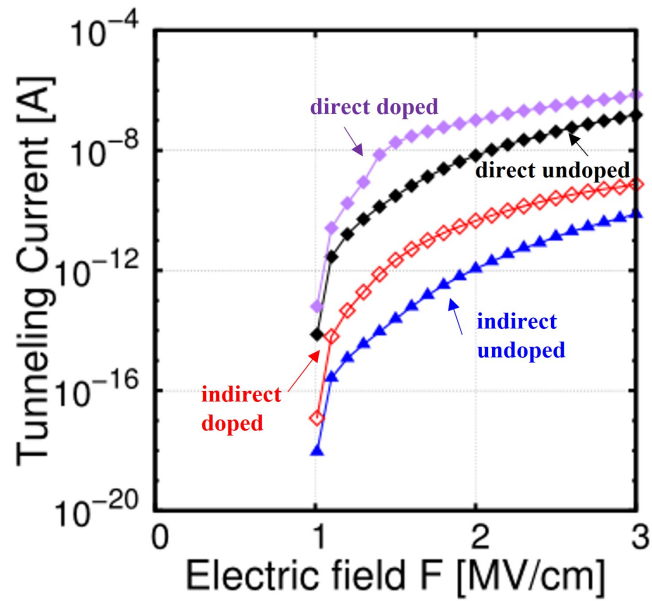


図 2.7: 不純物がドーピングされた pn 接合におけるトンネル電流の電場強度依存性。間接・直接ギャップ系のそれぞれの場合について示した。不純物は pn 接合の位置 $x = 5$ nm にあり、そのバルクにおけるエネルギー位置は $E_d = 0.7$ eV の場合。

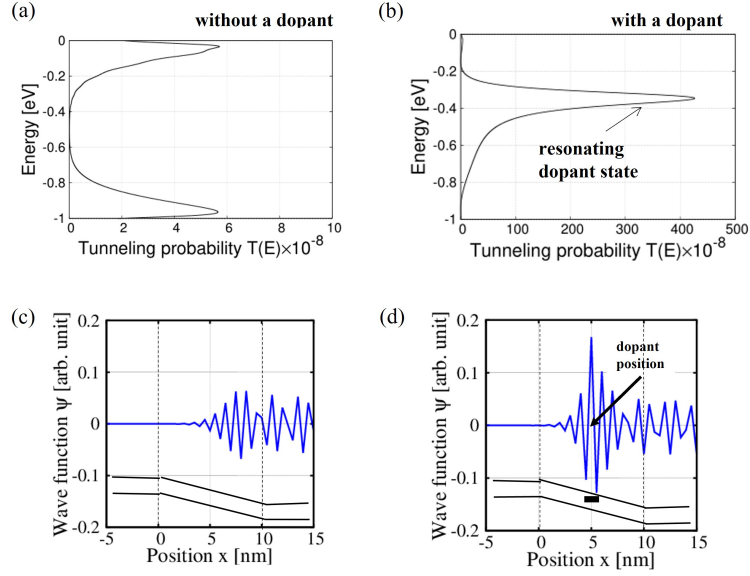


図 2.8: 不純物がドーピングされた pn 接合におけるトンネル確率とその時のトンネル先の代表的な伝導帯状態の波動関数。間接ギャップ系の場合であり、(a)、(c) が不純物なし、(b)、(d) は不純物ありの場合。

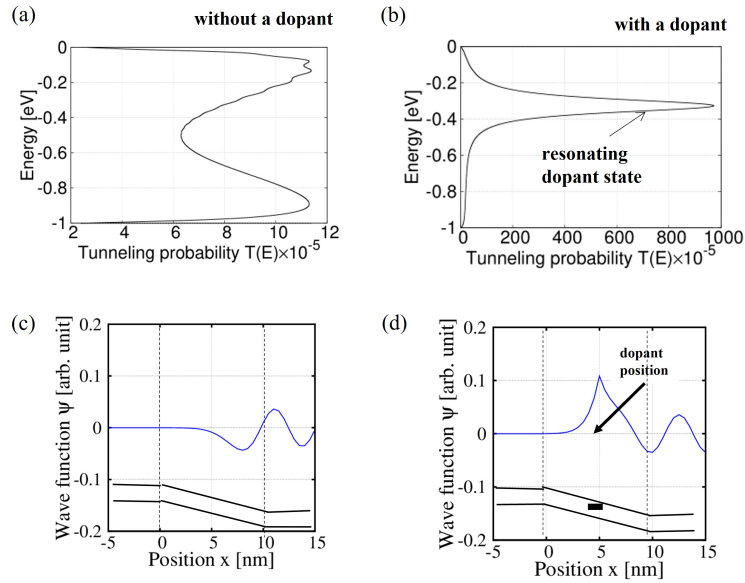


図 2.9: 不純物がドーピングされた pn 接合におけるトンネル確率とその時のトンネル先の代表的な伝導帯状態の波動関数。直接ギャップ系の場合であり、(a)、(c) が不純物なし、(b)、(d) は不純物ありの場合。

2.2.3 トンネル電流の不純物特性依存性

次に、トンネル電流が不純物のエネルギー準位位置や pn 接合中における空間的位置によってどのように変化するかを調べる。図 2.10(a) にトンネル確率を不純物準位のギャップ中のエネルギー位置 E_d の関数として示す。この結果は pn 接合中の不純物位置 x_d が 5, 6, 7 nm の場合であり、この時の電場強度は $F = 1.2$ MV/cm、エネルギーウィンドウの幅は 0.2 eV である。 $x_d = 6$ nm の場合に注目すると、トンネル確率は $E_d = 0.6$ eV で一番大きい値を持つことが分かる。その理由は、図 2.10(b) の模式図に示されているように、この場合に共鳴状態がトンネルのエネルギーウィンドウの中央に発生し、トンネル確率に大きく寄与するためである。一方、 E_d が 0.7 eV より大きくなると (または小さくなると)、図 2.11(b) に示すように、共鳴状態が徐々にエネルギーウィンドウから離れるため、トンネル確率は減少する。

このような共鳴状態のエネルギー位置の変化は、pn 接合の LDOS(Local density of states) から確認できる。図 2.11(a)-(c) に $x_d = 6$ nm、 $E_d = 0.2, 0.6, 0.9$ eV の場合の LDOS を示す。まず $E_d = 0.2$ eV の時は不純物状態は $E = -0.5$ eV 付近で強く局在し、そのエネルギーはエネルギーウィンドウから大きく離れているため、トンネル確率は小さい。次に $E_d = 0.6$ eV の時は、共鳴状態が -0.1 eV の周りに発生しエネルギーウィンドウの内側に存在するため、トンネル確率が大きく増大する。最後に $E_d = 0.9$ eV の時は、共鳴状態のエネルギー位置が高くなり、エネルギーウィンドウの外にあるためトンネル確率がまた減少する。 $x_d = 5, 7$ nm の場合の結果も、このような LDOS の解析をすることで同様に理解することができる。

次に、トンネル確率の不純物の空間位置 x_d 依存性を調べる。図 2.12(a) に、トンネル確率を pn 接合中の不純物位置 x_d の関数として示す。電場強度とエネルギーウィンドウの幅は、それぞれ $F = 1.2$ MV/cm と $\Delta W = 0.2$ eV であり、 $E_d = 0.7, 0.8, 0.9$ eV の場合の結果について示した。 $E_d = 0.8$ eV の場合に注目すると、トンネル確率は $x_d = 6.5$ nm で最も大きい。その理由は図 2.12(b) の模式図に示されているように、共鳴状態がエネルギーウィンドウの中に発生するため、価電子帯から伝導帯へのトンネル距離が小さくトンネルしやすくなったからである。 x_d が 6.5 nm より大きくなると (または小さくなると)、共鳴状態は図 2.12(b) のようにエネルギーウィンドウから離れるため、トンネル確率は減少する。

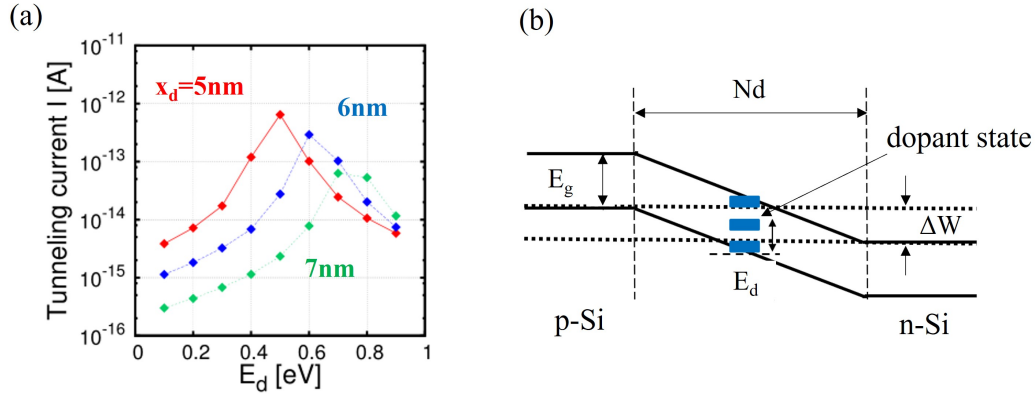


図 2.10: (a) トンネル確率の不純物準位のエネルギー位置 E_d 依存性と (b) E_d を変えた時の pn 接合周りのエネルギー準位の模式図。

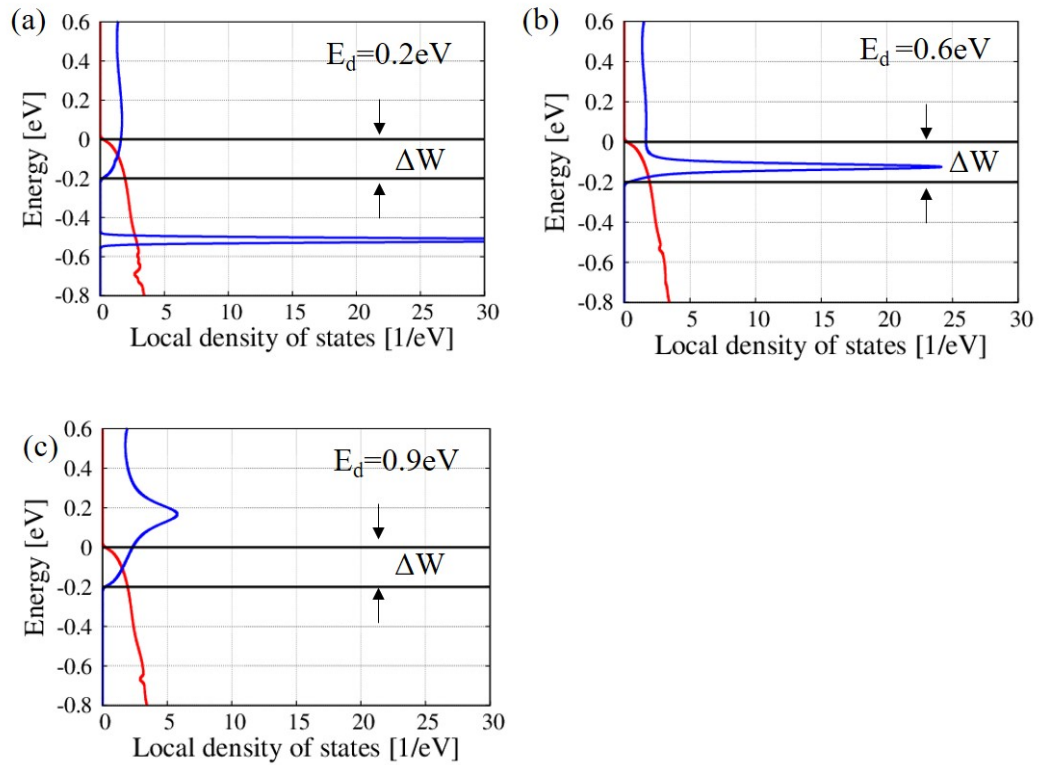


図 2.11: pn 接合中の局所状態密度。赤が p-Si 層の価電子帯の状態密度、青が n-Si 層の伝導帯および不純物位置での状態密度である。(a) $E_d = 0.2$ eV, (b) $E_d = 0.6$ eV, $E_d = 0.9$ eV の場合である。

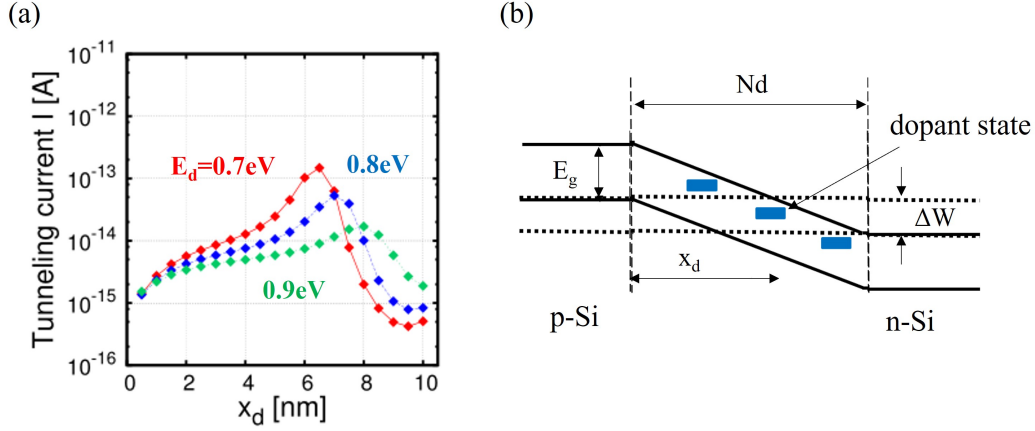


図 2.12: (a) トンネル確率の pn 接合中の不純物位置 x_d 依存性と (b) x_d を変えた時の pn 接合周辺のエネルギー準位の模式図。

2.3 ドナー-アクセプタ不純物とヘテロ界面構造が誘起する共鳴

以上の結果は、間接ギャップ系であっても、pn 接合に適切なポテンシャル変調を加えて共鳴を誘起すると、トンネル電流が大きくなることを意味する。そこで、この節では、pn 接合のポテンシャル変調によって、トンネル電流増大が可能であるかを調べる。特に本研究では、pn 接合にドナーとアクセプターが共存する場合とヘテロ界面が埋め込まれた場合 (以下では、これらをそれぞれ DD(Double dopant) 接合と HI(Hetero interface) 接合と呼ぶことにする。) に着目して、トンネル電流がどのように変化するかについて議論する。

DD 接合と HI 接合のポテンシャルモデル 図 2.13 に、DD と HI 接合モデルの模式図を示す。まず、DD 接合中のドナードーパントとアクセプターの不純物は、それぞれ伝導帯と価電子帯のオンサイトエネルギーを変化させることで実現する。また不純物は、pn 接合中での位置 x_d と x_a 、価電子帯上端からのギャップ中のエネルギー位置 E_d と E_a で特徴づけられる。特に、 E_d と E_a は電場のない平らなポテンシャルの場合に、不純物が十分に大きな系の中にある時のエネルギー位置で定義する。さらに、共鳴を特徴づけるために、図 2.13(a) に示すような 2 つの不純物間の空間位置 Δx とエネルギー位置の差 $\Delta \epsilon$ を、次式のように定義する。

$$\Delta x = x_d - x_a, \quad (2.21)$$

$$\Delta \epsilon = E_d - E_a - eF\Delta x. \quad (2.22)$$

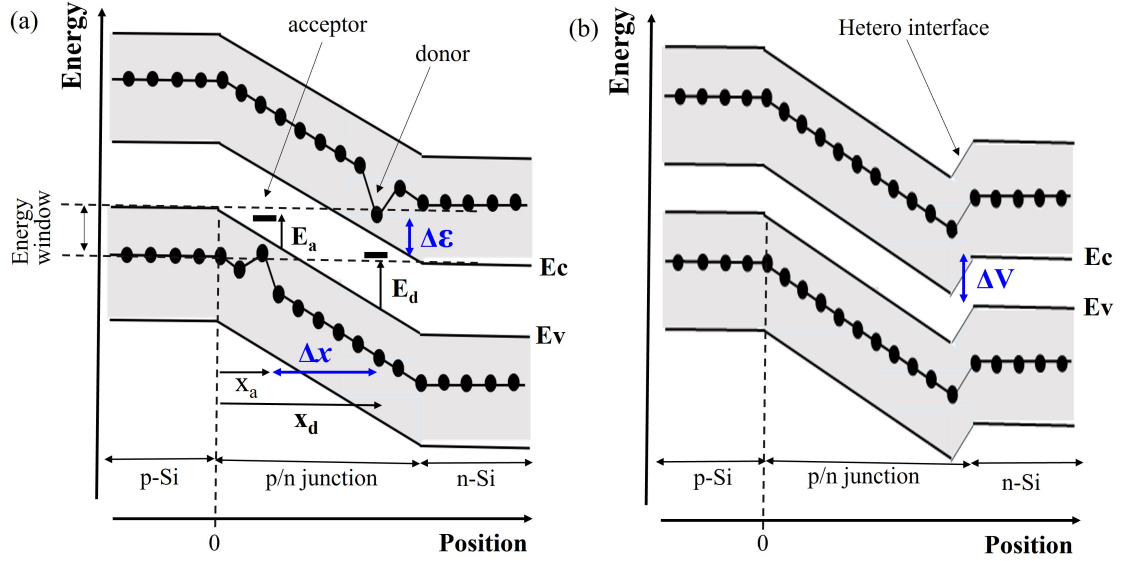


図 2.13: ポテンシャルモデルの模式図。(a)DD 接合と (b)HI 接合の場合。

次に、図 2.13(b) に示すように、HI 接合の場合は、pn 接合の n-Si 層側に三角形の量子井戸のようなポテンシャル変調がある場合について考える。このようなポテンシャル変調は、実験では例えば双極子を持つカチオン-アニオンペア分子 C-A を x 方向に並べたデルタドーピングのような手法で実現できると考えられる。HI 接合では、モデルの特徴づけるパラメータとして、図 2.13(b) のような界面におけるバンドオフセット ΔV を定義し、トンネル電流の ΔV 依存性を調べる。

ドナー-アクセプタ不純物が誘起する共鳴 図 2.14 に DD 接合におけるトンネル電流を電場強度の関数として示す。ここで、不純物のパラメータは、 $E_a = 0.2$ eV、 $x_d = 3$ nm、 $E_d = 0.8$ eV、 $x_d = 7$ nm である。参考のために、不純物がない Plain な pn 接合の場合と 1 つのドナー不純物がドーピングされた SD (Single dopant) 接合の場合も一緒に示した。SD と DD 接合におけるトンネル電流は、Plain な pn 接合に比べてそれぞれ $10^1 - 10^2$ 、 $10^0 - 10^4$ 倍増大することが分かる。

これらの電流増大の原因を理解するために、図 2.15(a) と (b) に、SD 接合と DD 接合における接合周辺の局所状態密度 (LDOS) を示す。電場強度は $F = 1.2$ MV/cm の場合である。まず最初に、SD 接合においてトンネル電流が増大する理由を説明する。2.2.2 節でも議論したように、SD 接合において不純物状態と n-Si の伝導帯状態が混成し、図 2.15(a) のような共鳴状態が発生する。その共鳴状態によって、p-Si の価電子帯から n-Si の伝導帯への有効的なトンネル長が減少し、トンネル電流が増大する。

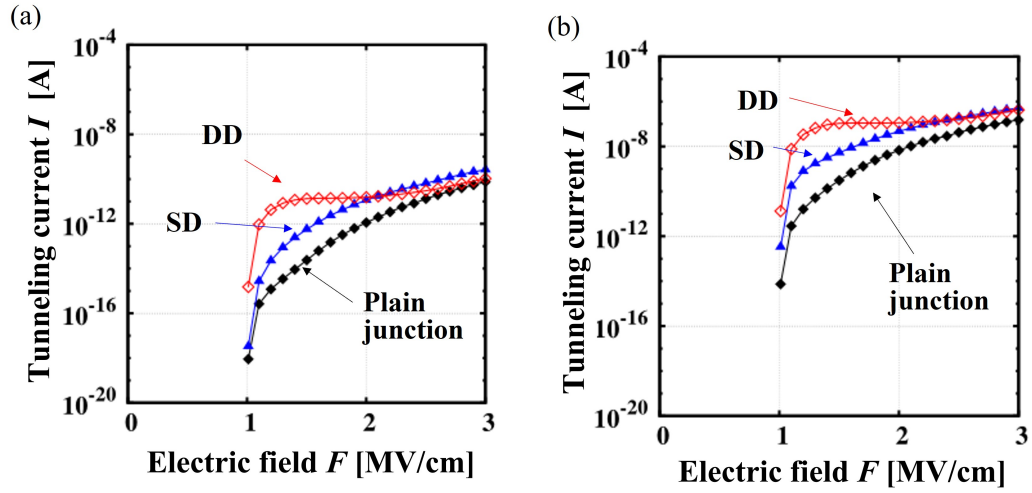


図 2.14: DD 接合におけるトンネル電流の電場強度依存性。(a) 間接ギャップ系と、(b) 直接ギャップ系の場合。参考のために SD 接合とポテンシャル変調のない Plain な pn 接合の結果も示されている。

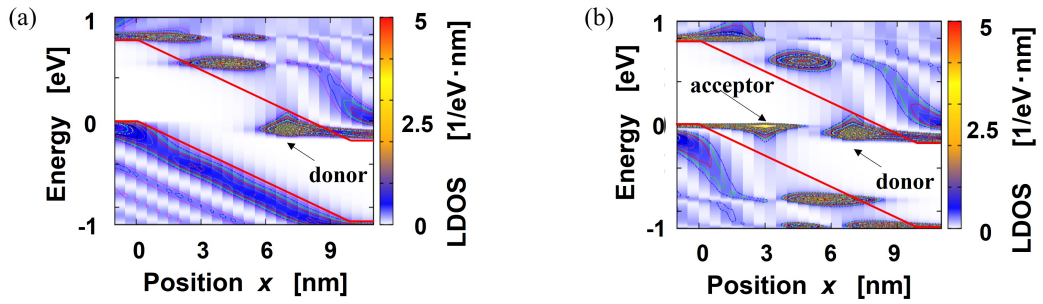


図 2.15: pn 接合周辺の局所状態密度。(a)SD 接合と (b)DD 接合の場合。

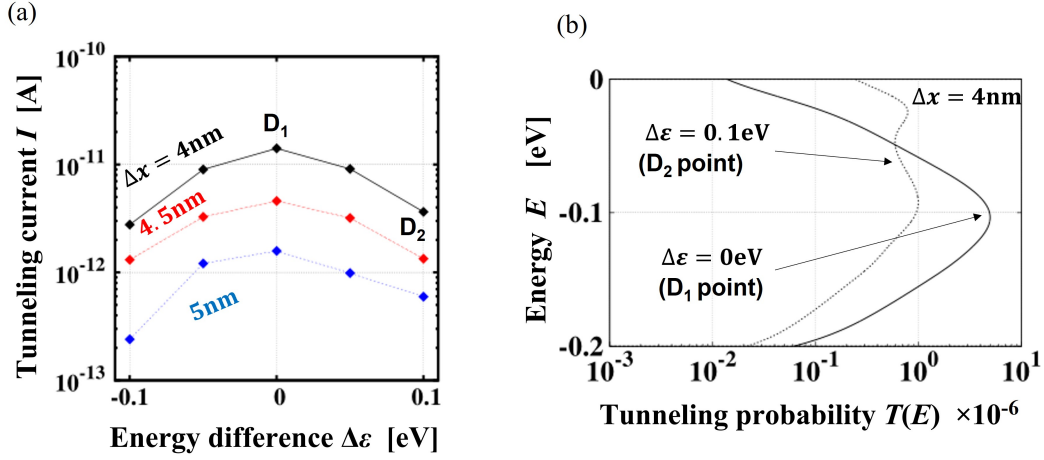


図 2.16: (a) トンネル電流のドナーとアクセプターの不純物のエネルギー差 $\Delta\epsilon$ 依存性。(b) トンネル確率のエネルギー分布、 D_1, D_2 は (a) の中に表した点に対応する。

次に、DD 接合においてトンネル電流が増大する原因について説明する。図 2.15(b) から、ドナーとアクセプターの不純物は、それぞれギャップ中に右側の伝導帯、左側の価電子帯と共鳴した不純物状態を発生させる。これらの共鳴した不純物状態の間に共鳴が発生する。特に、電場強度が 2MV/cm より小さい低電場の場合では、さらに、トンネル長が図 2.15(a) の場合より短くなるため、トンネル電流が SD 接合に比べて大きい。不純物状態間の共鳴の様子を明らかにするために、ドナーとアクセプターの不純物状態のエネルギーの差 $\Delta\epsilon$ を変えて、トンネル電流の変化を調べた。図 2.16(a) に、トンネル電流の $\Delta\epsilon$ 依存性を $\Delta x = 4, 4.5, 5$ nm の場合について示す。さらに、図 2.16(b) には、 $(\Delta x, \Delta\epsilon) = (4 \text{ nm}, 0 \text{ eV})$ と $(4 \text{ nm}, 0.1 \text{ eV})$ 場合のトンネル確率 $T(E)$ を、エネルギーウィンドウ内でエネルギーの関数として示す。図 2.16(a) から、エネルギー差 $\Delta\epsilon$ が 0 eV に近づくほど、電流が大きくなることから、電流増大の起源が不純物状態間の共鳴であることが分かる。この共鳴の様子は、図 2.16(b) から確認できる。 $\Delta\epsilon$ が 0 eV の場合、ドナーとアクセプターの不純物のエネルギー位置は $E = -0.1$ eV であり、トンネル確率が 2 つの不純物が共鳴する $E = -0.1$ eV 周辺で大きい。一方で、 $\Delta\epsilon$ が 0.1 eV の場合は、ドナーとアクセプターの不純物のエネルギー位置はそれぞれ 0.0 eV と -0.1 eV であり、両方の不純物状態はそれぞれトンネル確率の増大に寄与するが、その大きさは $\Delta\epsilon$ が 0 eV の場合より小さい。

最後に、図 2.14 の DD 接合におけるトンネル電流の電場強度依存性について簡単に述べる。DD 接合の直接と間接ギャップの両方の系において、トンネル電流は SD 接合や Plain 接合の場合に比べて、電流の立上り部分を除いて、弱い電場強度依存性を示す。この特徴は次のように理解できる。図 2.14 の電場強度 $F = 1.3 \text{ MV/cm}$ の周辺では、トンネル電流は SD と Plain 接合の場合と同様に増加すると共に、ドナーとアクセプターの不純物が共鳴して大きな電流のピークが発生する。さらに電場強度が大きくなって共鳴の位置から離れると、前者の一般的なトンネル電流は増加するが、共鳴によるトンネル電流は共鳴が弱

くなって減少するため、全トンネル電流は電場に対して弱い依存性を示す。

ヘテロ界面構造が誘起する共鳴

次に、HI 接合におけるトンネル電流について議論する。図 2.17 に、それぞれ間接ギャップ系 (a) と直接ギャップ系 (b) の HI 接合におけるトンネル電流を電場強度の関数として示す。ここでは、ヘテロ界面のオフセットパラメータとして、 $\Delta V = 0.6, 0.25$ eV の場合を示した。また参考のために、Plain な pn 接合の場合も一緒に示した。

まず $\Delta V = 0.6$ eV の場合、トンネル電流は Plain 接合に比べて、間接ギャップ系では $10^1 - 10^2$ 、直接ギャップ系では $10^0 - 10^2$ 倍増大する。また、電場強度 $F = 1.3$ と 2.0 MV/cm の付近に小さなピークが発生し、これらのピークは特に間接ギャップ系において強調されている。これらのトンネル電流特性の起源を明らかにするために、図 2.18(a) と (b) に、それぞれ接合周辺の局所状態密度と透過関数 $T(E)$ のエネルギー分布を示す。計算結果はオフセットが $\Delta V = 0.6$ eV で、電場強度は $F = 1.3$ MV/cm の場合の結果である。また図 2.18(c) には、 $\Delta V = 0.6$ eV、 $F = 2.0$ MV/cm 時の局所状態密度の結果も示した。図 2.18(a) から、エネルギー $E = 0.0, 0.3, 0.7$ eV の位置に、共鳴状態が発生していることが分かる。これらの共鳴状態は、そのエネルギー位置が n-Si 伝導帯の連続状態のエネルギースペクトルの中に埋め込まれているが、pn 接合内の Si の伝導帯下端付近の空間位置で大きな状態密度をもつ。つまり、三角形ポテンシャル内の離散的な状態と n-Si 層の連続状態が共鳴したものである。さらに、n-Si 層左端の三角形ポテンシャルの下には、局在した束縛状態が伝導帯下のエネルギー $E = -0.5$ eV の位置に発生している。この束縛状態は、pn 接合内の Si の価電子帯端の周辺には存在しないため、ヘテロ界面が引き起こす三角形ポテンシャルが量子井戸のように働き、発生したことが分かる。

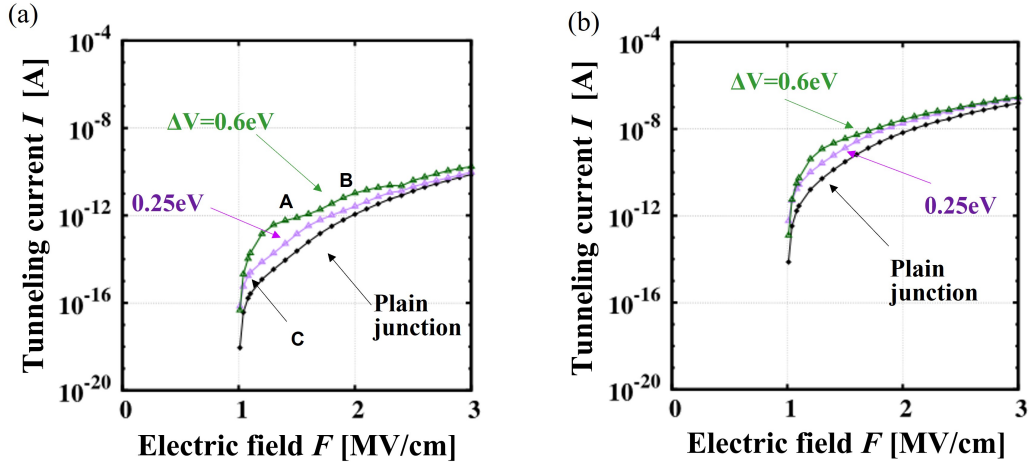


図 2.17: HI 接合におけるトンネル電流の電場強度依存性。(a) 間接ギャップ系と、(b) 直接ギャップ系の場合。 $\Delta V = 0.25, 0.6$ eV の場合である。

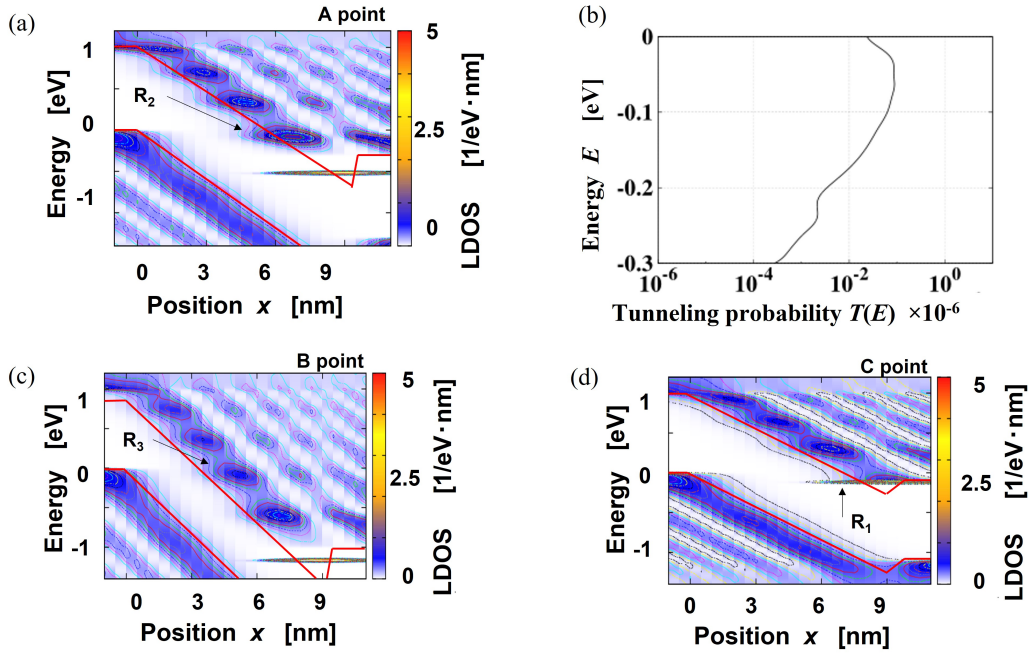


図 2.18: $\Delta V = 0.6$ eV, $F = 1.3$ MV/cm の場合の (a)HI 接合周辺の局所状態密度と (b) トンネル確率エネルギー分布。 (c)HI 接合周辺の局所状態密度、 $\Delta V = 0.6$ eV, $F = 2.0$ MV/cm の場合と (d) $\Delta V = 0.25$ eV, $F = 1.1$ MV/cm の場合。A,B,C は図 2.17(a) の中に表した点に対応する。

また図 2.18(b) から、トンネル確率は $E = 0.0$ eV 付近で大きいことが分かる。これは、主に p-Si の価電子帯から図 2.18(a) の R_2 で表したウィンドウ内にある共鳴状態への遷移によって、トンネル確率が大きくなっているためである。実際、そのような共鳴状態の状態密度は、バンドギャップのある左方向に伸びているため、価電子帯と共鳴状態間のトンネル長が減少し、トンネル確率が Plain な pn 接合の場合より大きくなったためである。

一方、図 2.18(c) に示すような $F = 2.0$ MV/cm の場合には、 R_3 で表した 2 番目の共鳴状態がエネルギーウィンドウの中に入るため、この電場強度でトンネル電流のピークが図 2.17(a) のように現れる。このように HI 接合におけるトンネル電流増大と複数の電流のピークの存在は、共鳴状態によって発生するものであることが分かる。

次に、HI 接合におけるトンネル電流の直接ギャップ系と間接ギャップ系の違いについて説明する。両方の系において、HI 接合の場合のトンネル電流は、それぞれの Plain 接合の場合に比べて増大する。しかし、トンネル電流の増大率は、間接ギャップ系の場合が直接ギャップ系に比べて比較的に大きくて顕著である。その理由の 1 つは、次のような共鳴状態の性格であると考えられる。量子井戸のような三角形ポテンシャルにより発生する共鳴状態は、本来の伝導帯状態の性格とは異なる電子状態になる。間接ギャップ系の場合、伝導

帯の電子状態は X 点ような性格であるが、共鳴状態には Γ 点の直接遷移成分が入るため、バンド間遷移の大きさが大きくなる。一方で、直接ギャップ系の場合は、間接ギャップ系の場合とは逆に、共鳴状態に入っている X 点の間接遷移成分により、バンド間遷移の大きさが小さくなる。このような伝導帯の混成は、しばしば Γ -X 混成と呼ばれ、一般的にバルクの $\langle 100 \rangle$ 方向の並進対称性が破れることで引き起こされる。 Γ -X 混成に関する多くの先行研究は、半導体の光学特性について議論するものであり、Si/Ge、GaAs/AlAs の超格子や Si 薄膜などに対して研究が行われている [56–58]。また Si-pn 接合の場合は、 Γ -X 混成に関して議論した第一原理計算による先行研究があり [59, 60]、本研究の計算結果も、そのような混成を反映している。

次に、HI のオフセット ΔV が減少すると、トンネル電流がどのように変化するかを議論する。図 2.17(a) と (b) から分かるように、 $\Delta V = 0.25$ eV の場合は、電場強度が弱い $F = 1.1$ MV/cm 付近でもトンネル電流が大きい。図 2.18(d) にその時の間接ギャップ系における接合周辺の LDOS を示す。この場合、束縛状態は発生せずに図 2.18(d) のように、 $E = 0.0, 0.3$ eV 付近に共鳴状態が発生する。特に、前者の共鳴状態の状態密度だけが、バンドギャップがある左方向に伸びていて、ウィンドウに入っているため、トンネル電流にはこの 1 つの共鳴状態しかトンネル電流に寄与しない。この結果から ΔV が小さい時は、電流が増大するが、トンネル電流の増大率は小さい。したがって、共鳴状態によるトンネル電流を実現するためには、ある程度以上の ΔV が必要である。

最後に、HI 接合において、どのように複数の共鳴状態が発生するかについて説明する。共鳴状態は、一般に、井戸の束縛状態が周辺ポテンシャルの連続状態のエネルギーの中に埋め込まれた時に発生する。電場がない場合、井戸の深さが適当に深いと、束縛状態は井戸の中で離散的に存在する。しかし、図 2.18 の赤い線で示すように、電場下では井戸の右側の深さが n-Si 層によって有効的に小さくなったため、束縛状態が共鳴状態に変わって R_1, R_2, R_3 のような共鳴状態が発生する。一方で、SD と DD 接合の場合、不純物が電場がない平らなポテンシャルの中にある時は、束縛状態が発生する。しかし、そこに電場が印加されると、例えばドナーの不純物状態のエネルギーと n-Si の連続状態のエネルギーが一致して、その間に混成が起きるため束縛状態が共鳴状態に変化する。そのような束縛状態と連続状態との相互作用の大きさは、HI 接合では図 2.17(a),(b) に示すように ΔV が深いほど強く、SD, DD 接合では電場強度が大きいほど強いと考えられる。このように、SD, DD 接合と HI 接合において、共鳴の特徴は似ているが、その起源は異なる。

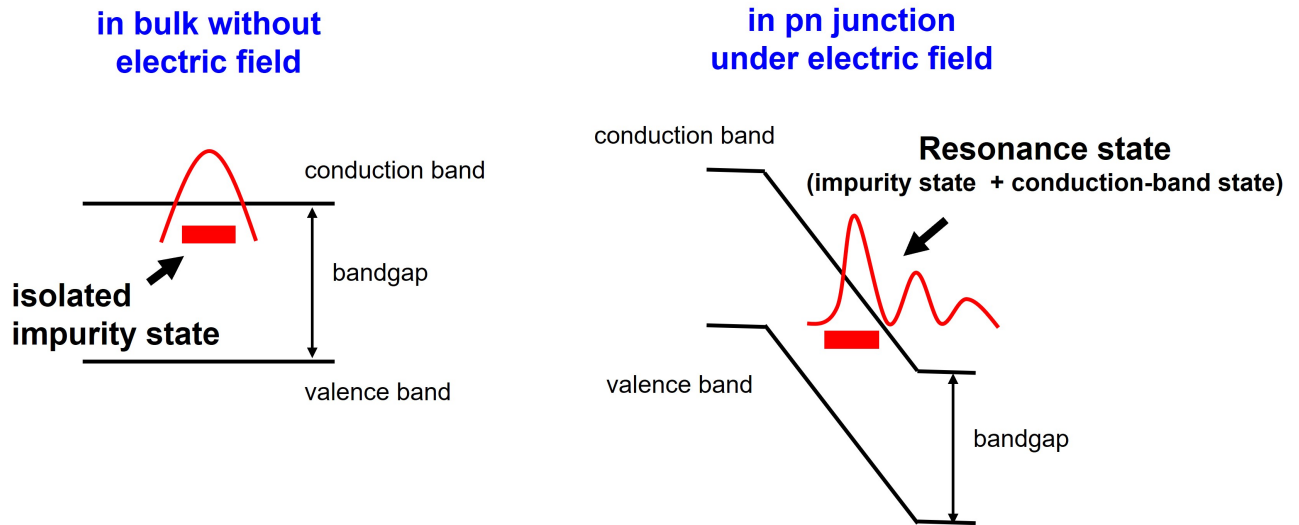


図 2.19: 電場が誘起する不純物状態と伝導帯状態間の共鳴の模式図。

2.4 第2章のまとめ

本章では、1次元強束縛近似モデルと本研究で新たに開発した波束時間発展法を用いて、様々な不純物とヘテロ界面によってポテンシャルが変調されたpn接合において、トンネル電流がどのように変化するかを調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 間接ギャップ系におけるトンネル電流は、直接ギャップ系の場合に比べて小さい。その原因は、バンド間遷移が起こる価電子帯上端の状態(始状態)と伝導帯下端の状態(終状態)のブロッホ波数のミスマッチである。

2. 図2.19の模式図に示すように、バルク半導体中のバンドギャップ内に離散的な準位を持つ局在した不純物状態は、電場下では連続したn-Si層の伝導帯(またはp-Si層の価電子帯)状態と混成し、共鳴状態になる。この共鳴状態は、不純物中心の局在性を持つので、間接ギャップ系でもブロッホ波数のミスマッチは弱まり、バンド間遷移が可能となる。さらに、この共鳴状態によって、電子の価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移のトンネル長が減少し、トンネル電流が増大する。トンネル電流は、共鳴状態がエネルギーウインドウの中に入った時に大きくなり、pn接合中の不純物位置とギャップ中のエネルギー位置に強く依存する。

3. 以上で示した共鳴状態による電流の増大は、一般的な特性であることを示すために、次の2つの場合を考えた。(1)ドナーとアクセプターの不純物がpn接合に共存する場合、それぞれの不純物状態はn-Si伝導帯状態とp-Siの価電子帯状態と共鳴しトンネル電流が大

きくなる。さらに、その不純物の間に共鳴が発生すると、1つ不純物が単独で存在する場合より、トンネル電流が増大する。一方、(2) 量子井戸のような三角形ポテンシャルを発生させるヘテロ界面がpn接合にある場合、その界面付近に複数の共鳴状態が発生し、これらの共鳴状態によってトンネル電流は大きくなる。これらのトンネル電流の増大は、特に間接ギャップ系において顕著に現れる。その理由は、共鳴状態には様々な波数成分が入っているため、バンド間遷移の直接ギャップ成分が大きくなるからである。

第3章 不純物を介したトンネル電流特性:3次元モデルによる解明

第2章では、不純物がドーピングされたpn接合におけるトンネル電流増大のメカニズムを1次元モデルを用いて解明した。しかし、1次元モデルでは、不純物濃度を定義することができない等の問題がある。また、実際の実験は3次元であり、1次元と3次元では共鳴の様子が異なると考えられる。そこで、この章では1次元モデルを3次元モデルに拡張し、より現実的な3次元モデルと非平衡グリーン関数法を用いて、1次元モデルで示した電流増大起源の妥当性を正当化する。3.1節のモデルと計算方法では、3次元強束縛近似モデルと非平衡グリーン関数法について説明する。3.2節の結果と議論では、Al-N不純物がドーピングされたpn接合におけるトンネル電流増大の原因をより現実的な3次元モデルに基づき議論し、実験結果との比較を行う。

3.1 モデルと計算方法

3.1.1 3次元強束縛近似モデル

ハミルトニアン 本研究では、Siの電子状態の計算をするために、従来の $sp^3d^5s^*$ 強束縛近似モデル [39] を採用する。Si-pn接合におけるハミルトニアンは式 (3.1) のように表される。

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_L + \hat{H}_{pn} + \hat{H}_R \\ &= \sum_n \sum_{\mu} \epsilon_{n\mu} \hat{a}_{n\mu}^{\dagger} \hat{a}_{n\mu} + \sum_{\langle m,n \rangle} \sum_{\nu\mu} t_{m\nu,n\mu} (\hat{a}_{m\nu}^{\dagger} \hat{a}_{n\mu} + \hat{a}_{n\mu}^{\dagger} \hat{a}_{m\nu}).\end{aligned}\quad (3.1)$$

ここで、 $\hat{H}_L$, $\hat{H}_{pn}$, $\hat{H}_R$ は、それぞれ左の p-Si 層、pn 接合、右の n-Si 層のハミルトニアンであり、 $\hat{a}_{n\mu}^{\dagger}$ と $\hat{a}_{n\mu}$ は、それぞれ原子サイト n における μ 軌道電子の生成と消滅の演算子、 $\epsilon_{n\mu}$ は n サイトにおける μ 軌道のオンサイトエネルギー、 $t_{m\nu,n\mu}$ は m サイトの ν 軌道と n サイトの μ 軌道の間の最近接のトランスファーエネルギーである。原子軌道は、各原子に対して、1 個の s 、3 個の p 、5 個の d 、および 1 個の s^* 軌道の合計 10 個の原子軌道を採用した。[39]。その理由は、10 個の原子軌道を採用することで、Si の価電子帯だけでなく、伝導帯状態もかなり正確に再現できるためである。エネルギーパラメータ $\epsilon_{n\mu}$ と $t_{m\nu,n\mu}$ は、文献 [40–44] のものを使用した。

不純物状態のパラメータ 次に、Al₃N 不純物原子のエネルギーパラメータを決める方法について説明する。まず、Al-N 不純物の結合のトランスファーエネルギーは、zincblende 構造を持つバルク AlN のパラメータを採用する [41]。また、Si-N 結合のトランスファーエネルギーは、第 1 近似として Si-Si 結合と Al-N 結合のパラメータの平均値を使用する。一方で、Al と N 原子のオンサイトエネルギーは、不純物準位のギャップ中のエネルギー位置を再現するように調整する。不純物準位のエネルギー位置は、ハイブリッド密度汎関数理論 (Hybrid-DFT) に基づく第一原理計算より評価する。その計算には VASP (Vienna ab initio simulation package) コードを使用した。不純物原子のエネルギーパラメータを決める際に、不純物原子と周りの原子間の結合距離が変化するため、原子位置と結合距離を Hybrid-DFT 計算で最適化し Harrison の d^{-2} 則 (d は結合長) を適用した [45]。このような方法を用いることで、不純物がドーピングされた系の電子状態を再現できる。具体的なパラメータは、付録 A に示した。図 3.1 に Hybrid-DFT と強束縛近似法で計算したバンド図を示す。バンド図は $2 \times 2 \times 2$ の cubic 単位胞で計算し、左側に Hybrid-DFT、右側に強束縛近似法の結果をバンドギャップ周辺で示した。この図から現在の強束縛近似法のモデルが、不純物がドーピングされた系のバンド構造を概ね再現できていることが分かる。特に、不純物準位の中心のエネルギー位置と分散に関しては、ここでの計算のエネルギーの誤差は $0.1 - 0.2$ eV である。

本研究では、計算コストを削減するために以下の電流計算で 2×2 セルも用いるので、図 3.1 のバンド図においても $2 \times 2 \times 2$ cubic の単位胞を使用した。この時、fcc ブリルアンゾーンの Γ, X, L 点は、図 3.1 の Γ 点に折り返されている。多くの半導体の伝導帯下端は Γ, X, L のいずれかにあり、これらのバルクでのエネルギー位置を明確にするために、図 3.1 では価電子帯からのエネルギー位置に Γ, X, L の記号を用いて明記した。また、ここの単位胞の大きさでは、不純物による Γ, X, L 点の間の相互作用が最小限に繰り込まれているが、実際の非周期的なデバイスにおける散乱効果を十分に取り入れるにはまだ単位胞の大きさが小さく、単位胞のサイズを大きくすると本研究の計算結果は定量的に変わる可能性がある。

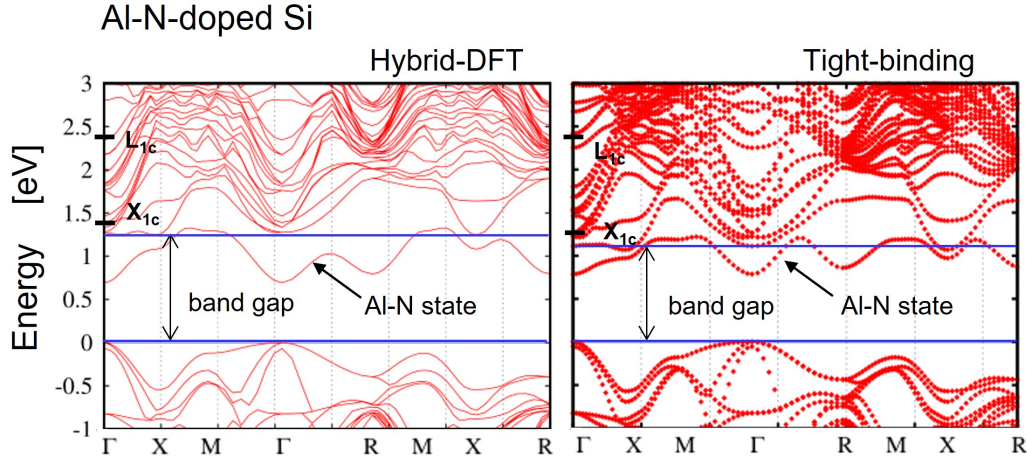


図 3.1: Al-N 不純物がドーピングされた Si のバンド構造。左が Hybrid-DFT 法、右が強束縛近似法の結果。Si の Γ_{15c} は、各々 3.36, 3.43 eV の位置にある。

実際に、単位胞の大きさを 4×4 と 6×6 に変えて、電場強度 $F = 1.7 \text{ MV/cm}$ 時の不純物がドーピングされた pn 接合におけるトンネル電流密度を調べると、現在の 2×2 のトンネル電流密度は、 4×4 と 6×6 にくらべてそれぞれ 2.2、2.0 倍大きい。その理由は、現在の小さい単位胞においては、不純物効果が過剰に評価されているためだと考えられる。しかし、以下で議論するトンネル電流の増大は、これに比べて遥かに大きい変化であるので、本研究の議論は変わらないと考えられる。

pn 接合モデル 本研究では、Si(100) 面の pn 接合を計算するために、図 3.2(a) に示すような単位胞を採用する。この単位胞は 104 原子層からなり、トンネル電流が流れる (100) 面の x 方向に約 14.2 nm の厚さである。また、 x 軸に垂直な y, z 方向は (2×2) で、1 原子層あたり 8 個の原子があり、単位胞内の総原子数は 832 個である。この単位胞は、左の p-Si 層、中央の pn 接合、右の n-Si 層に分かれ、それぞれ 2.2, 9.8, 2.2 nm の厚さ、128, 576, 128 個の Si 原子がある。p-Si と n-Si 層は、半無限の厚さをもつ電極と考えて、この単位胞の x 方向の左と右に半無限の Si 層を接続する。一方で、 y と z 方向は周期境界条件を果たした。図 3.2(a) のように、Al と N の不純物原子は pn 接合に挿入する。

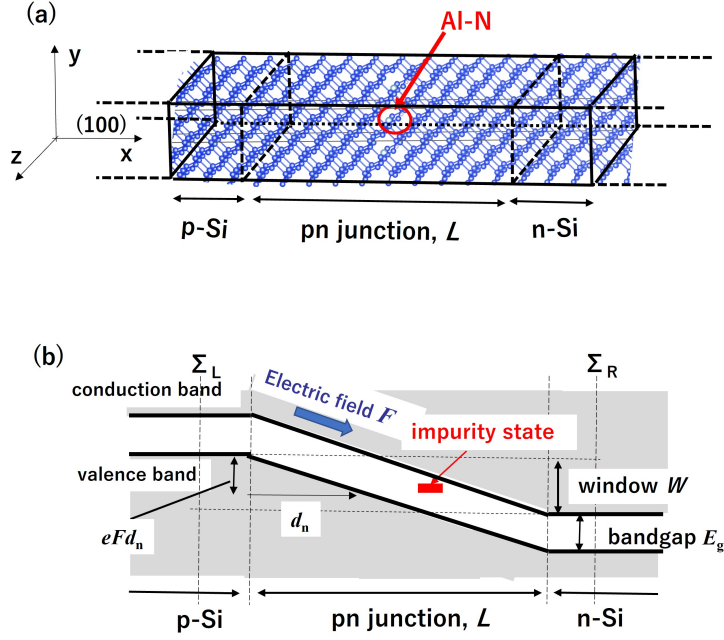


図 3.2: 本研究で使用された Si-pn 接合の模式図。(a)pn 接合部分周辺を含む単位胞、(b)pn 接合まわりのエネルギー図。

図 3.2(a) に示した単位胞のハミルトニアンは、式 (3.1) で表したように、 $\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_{pn} + \hat{H}_R$ であり、p-Si 層, pn 接合, n-Si 層のハミルトニアンの 3 つに分かれている。図 3.2(b) に、pn 接合周辺のエネルギーの模式図を示す。ここで p-Si と n-Si 層は平らなポテンシャルを持つとし、pn 接合のポテンシャルは一定の電場強度 $F(> 0)$ で傾いていると仮定した。このようなポテンシャルを実現するために、オンサイトエネルギーを次のようにした。

$$\epsilon_{n\mu} = \begin{cases} (\text{バルクでの値}) & (\hat{H}_L \text{の中}) \\ (\text{バルクでの値}) - eFd_n & (\hat{H}_{pn} \text{の中}) \\ (\text{バルクでの値}) - eFL & (\hat{H}_R \text{の中}). \end{cases} \quad (3.2)$$

ここで、 e 、 L は、それぞれ電気素量、pn 接合の厚さであり、 d_n は図 3.2(b) に示すように p-Si 領域から n 原子サイトまでの距離である。ポテンシャル降下 eFL は、外部電圧 W が印加されていない時は p-Si と n-Si の間で E_g であるが、図 3.2(b) に示すように、外部電圧 W が印加された時は $eFL = E_g + W$ となる。ところで、電場強度 F は、pn 接合周辺の電子状態をバルク時の電子状態から変化させるので、現在のモデルでは、トンネル電流は電場 F によって発生するということができる。つまり、トンネル電流は電場が誘起するバンド間遷移で発生し、p-Si の価電子帯と n-Si の伝導帯状態が重なるエネルギーウィンドウ W (=外部電圧) の中を流れるものとして計算される。

実際の pn 接合の場合は、電場強度は一定でなく、ポテンシャルは p-Si と n-Si 層に近い領域においてドーパントの電荷分布 (空乏層) を反映して滑らかな放物線の形になる。しか

し、ここでは第1近似として、ポテンシャルが線形に変化すると仮定した。さらに、デバイス構造によっては、外部電圧はpn接合だけではない部分にもかかり、デバイスの中で電場は一様でない。このため、実験の電圧とこのモデルの電圧を直接対応させることは難しい。しかし、現在のモデルはp-Siとn-Si層は平らなポテンシャルと電子占有だけで定義されているため、デバイスの電場が集中している領域には、本モデルの適用が可能であると考えられる。

3.1.2 トンネル電流の計算方法

トンネル電流の計算方法 次に、pn接合におけるトンネル電流の計算方法について説明する。トンネル電流は、非平衡グリーン関数 (NEGF) 法を用いて計算する [46–48]。非平衡グリーン関数と電流の式の導出については、付録Bで説明する。本研究で、電子状態は強束縛近似モデルの軌道関数 $\Phi_{n\mu}$ を基底として表される。ここで、 $\Phi_{n\mu}$ は n サイト原子の μ 軌道の状態である。また、現在のモデルでは、 y, z 軸方向に対して周期境界条件が課されているため、 y, z 方向は記号 n の代わりにブロッホ波数 $\mathbf{k}_t$ を使用することができ、 $\mathbf{k}_t$ ごとに独立に扱うことができる。したがって、以下では、行列を y, z 方向の波数ベクトル $\mathbf{k}_t$ と電子のエネルギー E の関数として扱う。この時、行列は軌道の記号 μ と、 x 方向の原子サイトの記号 n を行列要素の成分とする。

非平衡グリーン関数法では、まず左右の境界条件を自己エネルギー $\Sigma_{L(R)}(\mathbf{k}_t, E)$ として取り入れる。つまり、半無限電極の効果を表面グリーン関数を用いた自己エネルギーとして記述し、それをpn接合部分に接続する。ここで、L,R はそれぞれ p-Si と n-Si 層に対応し、 $\mathbf{k}_t$ と E は波数ベクトルと電子のエネルギーである。自己エネルギーの計算には、Sancho-Rubio 法を用いた [54]。

次に、pn接合の左から右への透過関数は次式のように計算される。

$$T(\mathbf{k}_t, E) = \text{Tr}[\Gamma_L(\mathbf{k}_t, E)G(\mathbf{k}_t, E)\Gamma_R(\mathbf{k}_t, E)G^\dagger(\mathbf{k}_t, E)]. \quad (3.3)$$

$G(\mathbf{k}_t, E)$ は単位胞の遅延グリーン関数であり、 $G(\mathbf{k}_t, E) = [E - H(\mathbf{k}_t) - \Sigma(\mathbf{k}_t, E) + i\epsilon]^{-1}$ で定義され、ここで $\Sigma(\mathbf{k}_t, E) = \Sigma_L(\mathbf{k}_t, E) + \Sigma_R(\mathbf{k}_t, E)$ は全自己エネルギーであり、pn接合の左右端の電極接合部で値を持つ。 $H(\mathbf{k}_t)$ はpn接合の単位胞のハミルトニアン、 ϵ は正の無限小量、 $\Gamma_{L(R)}(\mathbf{k}_t, E) = \Sigma_{L(R)}(\mathbf{k}_t, E) - \Sigma_{L(R)}^\dagger(\mathbf{k}_t, E)$ は広がり関数と呼ばれ、pn接合と電極の接合時の電極の状態密度と透過の変化(接合抵抗)を表す。 Tr は行列要素の対角成分に対して和を取ることを意味する。ここでは、有限の ϵ を用いることで、グリーン関数は逆行列を計算することで求めた。

次に、トンネル電流密度 J は次式のように得られる。

$$J = \frac{2e}{\hbar A} \frac{1}{N_{\mathbf{k}_t}} \sum_{\mathbf{k}_t} \int \frac{dE}{2\pi} T(\mathbf{k}_t, E) [f_L(E) - f_R(E)]. \quad (3.4)$$

ここで $\hbar$ はプランク定数、 A は単位胞の x 方向に垂直な面の断面積、2 はスピンの縮退度、 $N_{\mathbf{k}_t}$ は $\mathbf{k}_t$ 点の数である。ここでは、温度 $T = 0$ K を仮定しているため、トンネル電流は

図 3.2(b) で示すようなエネルギーウィンドウ W 中の電子だけで計算される。つまり、式 (3.4) の積分はエネルギーウィンドウ W 中で実行される。

トンネル電流を解析するために、ここでは、次式のような局所状態密度 $n(E, x)$ と透過関数のエネルギー分布 $T(E)$ を用いる。

$$n(E, x) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{N_{\mathbf{k}_t}} \sum_{\mathbf{k}_t} \text{Im}\{Tr_x[G(\mathbf{k}_t, E)]\}, \quad (3.5)$$

$$T(E) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}_t}} \sum_{\mathbf{k}_t} T(\mathbf{k}_t, E). \quad (3.6)$$

ここで、 x は x 方向の位置であり、 Tr_x は $x = n$ サイト上のすべての軌道に限定して行列要素の対角成分の和をとることを意味する。つまり、 $n(E, x)$ は y と z 方向に対して平均された局所状態密度である。この $n(E, x)$ からは pn 接合周辺の電子状態の変化を、 $T(E)$ からはトンネル電流に寄与するキャリアのエネルギー分布が分かる。

計算精度の確認 現在の単位胞には 832 個の Si 原子があり、各原子上の軌道は 10 個なので、行列のサイズは 8320×8320 である。数値計算をする際には、式 (3.4) の積分のエネルギー間隔は $\Delta E = 10^{-3}$ eV、2 次元ブリルアンゾーンでの $\mathbf{k}_t$ の和は $N_{\mathbf{k}_t} = 9 \times 9$ 点で、グリーン関数中の無限小量の値は $\epsilon = 10^{-3}$ eV を用いた。これらのパラメータは、数値計算にかかる計算コストを削減するために採用した。ここでの計算のように数値計算に有限の ϵ を使用する場合、一般には、(1) $\mathbf{k}_t$ 点の数 $N_{\mathbf{k}_t}$ は、バンドの連続状態を再現するために、隣接する $\mathbf{k}_t$ 間のエネルギーが ϵ より小さくなるように十分多い $N_{\mathbf{k}_t}$ をとる必要がある。また、(2) 積分エネルギー間隔 ΔE は、被積分関数 (特にグリーン関数の大きさ) を精度よく計算するために ϵ より小さい値を使用しなければならない。そこで、 $\epsilon = 10^{-3}$ eV と固定して、 ΔE , $N_{\mathbf{k}_t}$ の値を変えて、電流の収束性を調べた。

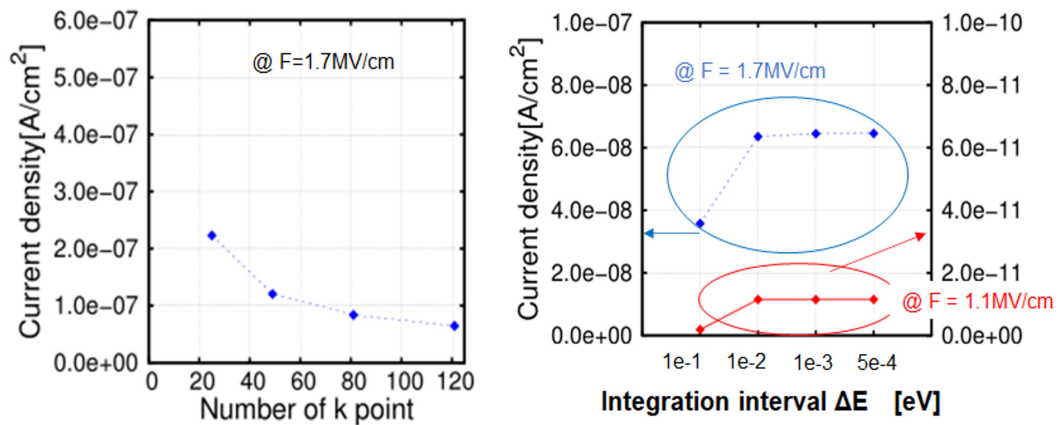


図 3.3: トンネル電流密度の $N_{\mathbf{k}_t}$ と ΔE の依存性。

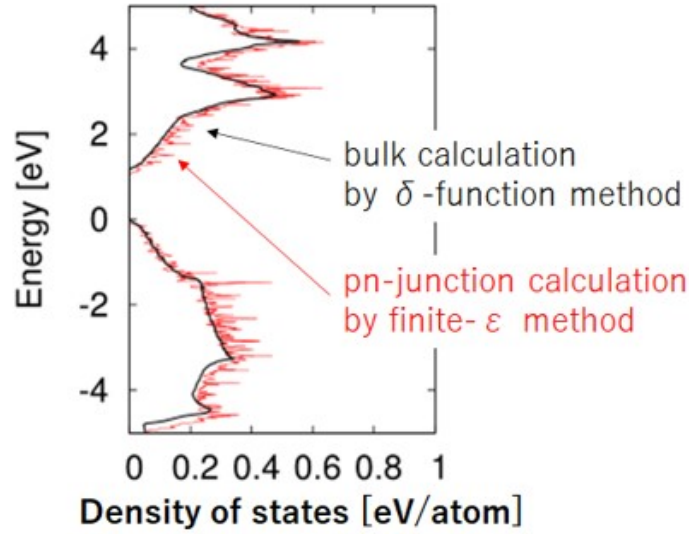


図 3.4: 非平衡グリーン関数法で計算した pn 接合内の n-Si 層の Si 原子の状態密度 (赤) とデルタ関数法で計算したバルクの Si 原子の状態密度 (黒)。

図 3.3 にトンネル電流密度の N_{kt} と ΔE 依存性を示す。 N_{kt} の依存性は電場強度 $F = 1.7 \text{ MV/cm}$ の場合で、 ΔE 依存性は電場強度 $F = 1.1, 1.7 \text{ MV/cm}$ の場合である。不純物がドーピングされていない系で、 N_{kt} と ΔE をそれぞれ 9×9 と $1 \times 10^{-3} \text{ eV}$ 11×11 と $5 \times 10^{-4} \text{ eV}$ に変えた時に、数値の相対誤差は 0.3 と 0.02 であった。しかし、本研究における電流密度の変化は数桁オーダーであるため、これらの誤差が本研究の結果に与える影響は小さいと考えられる。さらに、採用した ϵ の大きさの妥当性を示すために、図 3.4 に現在の有限の ϵ を用いて pn 接合中の n-Si バルク層の Si のグリーン関数から計算した状態密度を赤い線で示す。比較のために、 $\epsilon \rightarrow 0$ としてデルタ関数を用いたプログラムより計算したバルク Si の状態密度を黒い線で一緒に示した。pn 接合から離れた n-Si 層では、Si の電子状態はバルクの電子状態に近づくと予想され、この図から相対誤差 0.2 の精度で現在の有限の ϵ を用いた計算方法で bulk の状態密度が良く再現されていることが分かる。

3.2 結果と議論

3.2.1 Al-N 不純物によるトンネル電流の増大

図 4.3 に、計算したトンネル電流の電場強度依存性を示す。ここでは、Al-N ペア不純物がある場合とない場合を一緒に示した。N 原子は、p-Si 層から 9.34 nm の距離、すなわち n-Si 層に近い位置にドーピングした。不純物の位置は、不純物がトンネル電流に与える効果を明らかにするために、不純物準位がエネルギーウィンドウの中に入るような位置を選んだ。

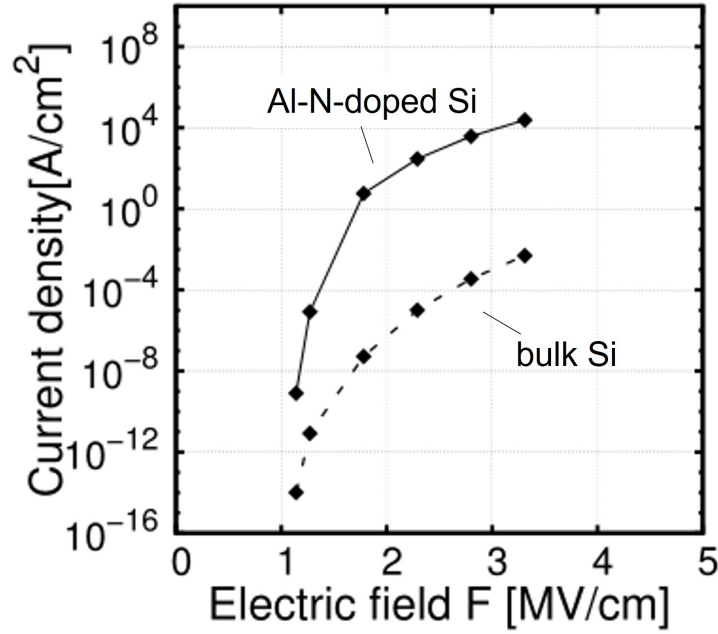


図 3.5: pn 接合中に Al-N 不純物がある場合とない場合のトンネル電流の電場強度依存性。

不純物ドーピング時のトンネル電流は、不純物がない場合に比べて $10^4 - 10^8$ 倍大きくなっている。この電流増大の原因を調べるために、次に透過関数と LDOS の解析を行った。

まず、電場強度 $F = 2.3$ MV/cm における透過関数のエネルギー分布を図 3.6 に示す。赤い線と黒い線は、それぞれ不純物がある場合とない場合の透過関数に対応する。不純物がある場合の透過関数は、不純物がない場合と比べて $10^4 - 10^8$ 倍大きくなっている。特に、 $E = -0.66$ eV の付近では、大きいピークが発生していることが分かる。次に、この透過関数の増大を理解するために、図 3.7(a) に pn 接合周辺の局所状態密度を位置とエネルギーの関数として示す。この図から N 不純物位置の $x = 9.34$ nm に、伝導帯下端の状態が連続的に変形し、状態密度が低いエネルギーに伸びていることが分かる。Al-N の不純物状態は図 3.1 に示したように、Si の伝導帯の下に存在するため、このような変形は電場下の pn 接合で、Al-N 不純物と n-Si の伝導帯状態間の強い混成が発生したことを表す。これを確認するために、図 3.7(b) に、 $E = -0.66$ eV の状態密度を位置 x の関数として示す。黒い線が不純物がない場合、赤い線が不純物がある場合である。不純物がない場合は、価電子帯上端と伝導帯下端は、それぞれ 5.0, 10.5 nm の位置にあり、これらの状態の間でバンド間遷移が起こる。一方で、不純物がある場合は、 $x = 9.34$ nm にある Al-N の不純物状態が、右の n-Si 層の伝導帯状態と混成していることが分かる。

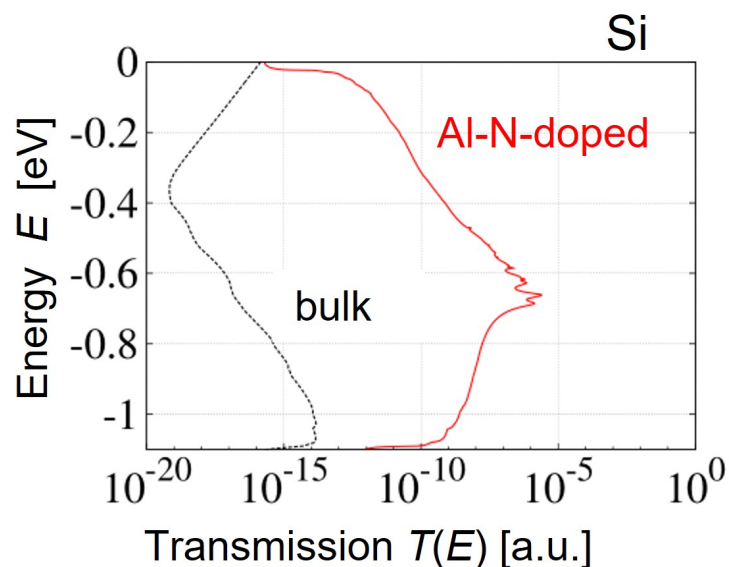


図 3.6: 透過関数のエネルギー分布。黒が pn 接合中に不純物がないバルクの場合、赤が pn 接合中に Al-N 不純物がある場合。

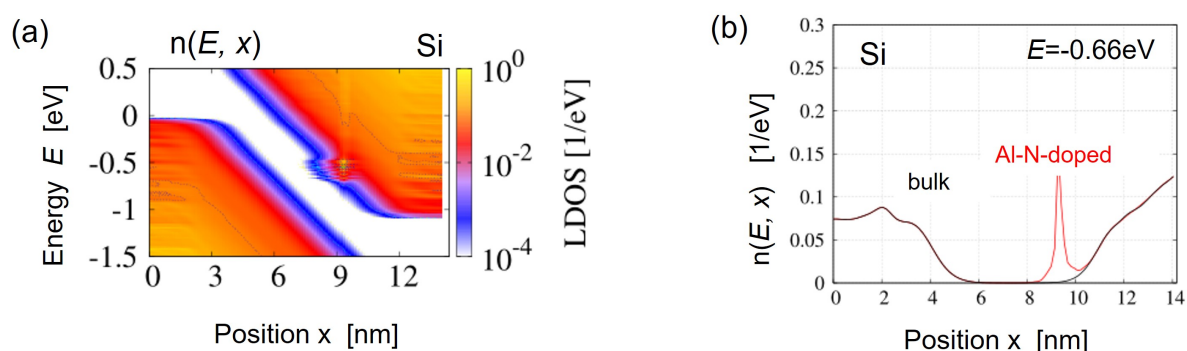


図 3.7: pn 接合周辺の局所状態密度の (a) エネルギーと位置依存性。 (b) $E = -0.66$ eV の局所状態密度の位置依存性。

この混成の様子は、第一原理計算からも確認できる。図 3.8 に Si 薄膜にドーピングされた Al-N ペア不純物状態の電子密度を示す。図 3.8(a) は電場がない場合、図 3.8(b) は電場下の場合であり、Si 薄膜の厚さは 3 nm、電場強度は $F = 3.6$ MV/cm である。電場がない時は、電子密度が N 原子を中心に局在しているが、そこに電場を印加すると、電子密度が右に伸びて Si の伝導帯状態と混成していることが分かる。

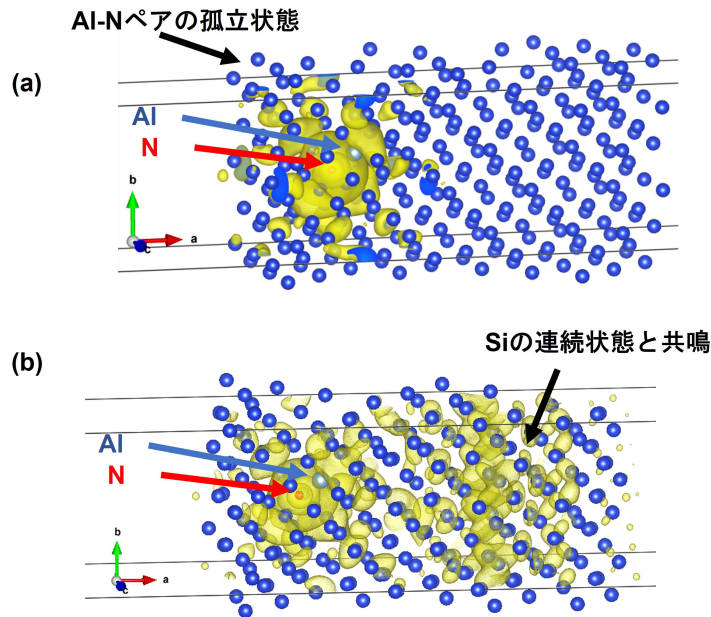


図 3.8: 第一原理計算による Si 薄膜中の Al-N の不純物状態の電子密度。(a) 電場なしと (b) 電場ありの場合。

以上のように、Al-N の不純物状態と n-Si の伝導帯状態が混成すると、電子は Al-N 状態を飛び石のように使い、左の価電子帯状態から右の伝導帯状態へ短いトンネル長で遷移できるので、トンネル電流が増大する。さらに、図 3.1 で示すように、Al-N 不純物状態は、N 原子を中心に広がっているために様々な波数の状態から構成されている。したがって、不純物がない時は、価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移が主に間接ギャップ遷移成分で起こったことに対して、不純物があると、価電子帯状態から不純物状態へのバンド間遷移では、直接遷移成分が大きくなりトンネル電流が増大すると考えられる。

他方で、上記のような混成は、不純物状態と伝導帯の状態が電場下で同じエネルギーになる時に発生する。つまりエネルギー的な共鳴である。この観点から、トンネル電流増大の起源は、電場が誘起する共鳴ということもでき、この結果は第 2 章の 1 次元モデルによる結果と定性的に一致する。

最後に、電流密度の計算結果と実験結果の比較を試みる。実際の実験では、電場は本研究のモデルのように pn 接合部分だけにかかったり、その部分で一様であるわけではないので、電流密度の絶対値を比較することは難しい。したがって、ここでは Al-N 不純物ドーピングによるトンネル電流の増大率を比較する。森らは Si-pn ダイオードにおいて、Al-N の不純物のドーピングによって、トンネル電流が 3 桁大きくなることを示した。一方で、図 4.3 で示したように、現在の計算結果では Al-N 不純物ドーピングによって、トンネル電流は平均すると約 6 桁増大している。現在の計算での不純物濃度 (約 10^{20} cm^{-3}) が実験の不純物濃度 ($10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) より 2-3 桁多いことを考えると、現在のモデルで予想される増大率は

3-4 桁であり、実験結果とコンシステントであるといえる。

3.2.2 Al-N 不純物状態の占有電子数

以上の結果は、Al-N 不純物状態のエネルギー位置が伝導帯に近く共鳴状態をつくったことから、Al-N 不純物状態は伝導帯の一部として扱い、つまり、電子に占有されない状態と仮定した時の結果である。しかし、不純物によっては、電子が不純物状態を占有し、不純物状態やその周辺の電子構造が変化すると、電子占有の効果がトンネル電流を変える可能性がある。そこで、この節では、本研究で仮定したモデルと計算結果の妥当性を確認するために、非平衡時の Al-N 不純物状態を占有する電子数について調べた。

非平衡時の不純物状態の電子数は、次のように計算される。まず、非平衡時の pn 接合全体の電子数 N は、単位胞の Lesser グリーン関数 $G^<(\mathbf{k}_t, E)$ を用いて、次式のように計算される。

$$N = \frac{-2i}{N_{\mathbf{k}_t}} \sum_{\mathbf{k}_t} \int \frac{dE}{2\pi} \text{Tr}[G^<(\mathbf{k}_t, E)], \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} G^<(\mathbf{k}_t, E) &= i[f_L(E)G(\mathbf{k}_t, E)\Gamma_L(\mathbf{k}_t, E)G^\dagger(\mathbf{k}_t, E) \\ &\quad + f_R(E)G(\mathbf{k}_t, E)\Gamma_R(\mathbf{k}_t, E)G^\dagger(\mathbf{k}_t, E)]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

ここで、式 (3.8) の右辺の第 1 項と第 2 項は、それぞれ左電極と右電極からの寄与である。つまり、非平衡時の pn 接合内の電子数は、2 つの電極の適当な平均として計算される。本研究では、Al-N 不純物状態のバンドギャップ中の様々なエネルギー位置における、占有電子数を計算するために、Al,N 不純物のオンサイトエネルギーを仮想的に変えて、pn 接合全体の電子数 N を比較することで求めた。具体的には、Al-N 不純物状態の占有電子数 N_{imp} は、pn 接合全体の電子数 N を用いて、 $N_{imp}(E_{imp}) = N(E_{imp}) - N_{ref}$ のように計算される。ここで、 E_{imp} は Al-N 不純物状態の価電子帯上端からのギャップ中のエネルギー位置、 N_{ref} は基準とする定数の電子数であり、Al-N 不純物状態が伝導帯の中に入った時の電子数を用いた。

図 3.9(a) に計算の例として、あるオンサイトエネルギーにした時の Al-N 不純物がドーピングされた pn 接合周りの LDOS を示す。この時、pn 接合の長さは 3 nm、印加電圧は 1.1V、pn 接合中の不純物位置は ~ 7 nm、Al-N 不純物のエネルギー位置 E_{imp} は 0.85eV である。このような電場下の非平衡時における不純物状態の占有電子数 $N_{imp}(E_{imp})$ を、図 3.9(b) に、不純物状態のエネルギー位置 E_{imp} の関数として示す。ここで、 $E_{imp} = 0$ eV は価電子帯上端、 $E_{imp} = 1.12$ eV は伝導帯下端のエネルギー位置に対応する。この図から、不純物状態のエネルギー位置が価電子帯に近い時は、不純物状態の占有電子数はほぼ 2 であり、価電子帯には電子が詰まっていることを表している。この時は、不純物状態を価電子帯の一部として扱っても良いということを示唆する。

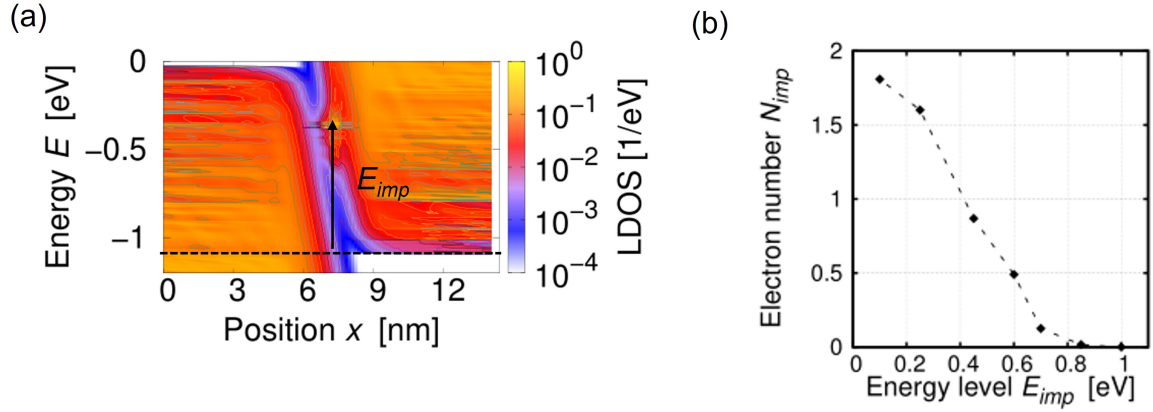


図 3.9: (a) オンサイトエネルギーを変えた Al-N 不純物がドーピングされた pn 接合周辺の LDOS、(b) 非平衡時における Al-N 不純物状態の占有電子数の不純物状態のエネルギー位置依存性。

また、電場がないバルク Si の中にドーピングされた Al-N 不純物状態には、電子が入っていないことを考えると、この時の不純物状態は $-2e$ に帯電していることになる。したがって、この場合のトンネル電流を正確に計算するためには、不純物の帯電効果を考慮した新たな手法を開発する必要がある。

一方で、不純物状態のエネルギー位置が伝導帯下端に近い時は、占有電子数はゼロに近い。実際の Al-N 不純物状態のエネルギー位置は伝導帯下端に近くあり、本研究の伝導帯状態は電子非占有であり Al-N 不純物状態と共鳴していたので、Al-N 不純物状態を伝導帯の一部として扱った本計算の仮定は、妥当であったことが確認された。

3.3 第3章のまとめ

本章では、第2章で用いた1次元モデルをより現実的な3次元モデルに拡張し、3次元強束縛近似モデルと非平衡グリーン関数法を用いて、1次元モデルで示した電流増大の起源の妥当性を調べた。その結果、3次元でも1次元と同様に、Al-N 不純物状態が n-Si の伝導帯状態と混成することで共鳴状態が発生する。その共鳴状態が飛び石のように働き、電子の価電子帯から伝導帯へのトンネル長が減少し、トンネル電流が増大する。特に、計算結果から予想されるトンネル電流の増大率は、実験結果ともコンシステントである。

第4章 等電子N原子ドーピングによるトンネル電流の増大; 直接・間接バンドギャップ系の比較

第3章では、現実的な3次元を用いて、Al-N不純物によってSi-pn接合におけるトンネル電流が増大することを示した。ところで、第1章と2章で示したように、InPのような直接ギャップ系のIII-V族半導体のpn接合では、間接ギャップ系のSiよりトンネル電流が大きいため、多くの実験では直接ギャップ系の半導体をTFETの製造に使うことが多い。一方、第2章でも議論したように、直接バンドギャップ半導体においても、不純物ドーピングによってトンネル電流の増大が期待できる。また、GeはSiと同じ間接ギャップのIV族半導体であるが、Siよりバンドギャップが小さいため、TFETの製造に有望な物質として注目されている。こうしたSi以外の間接ギャップ物質でも、同様にトンネル電流増大が可能であるかは興味深い。

そこで本章では、特に、不純物としてN原子がつくる等電子不純物状態に注目する。その理由は、N原子は以下で示すように電気陰性度が大きく、電子が占有しないNの3s軌道が多く半導体の伝導帯付近に発生するため、伝導帯状態との共鳴が期待できるためである。そこで本章では、N不純物がドーピングされたSi以外の間接ギャップや直接ギャップ半導体のpn接合において、トンネル電流がどのように変化するかを検討する。

4.1 モデルと計算方法

本章では、間接バンドギャップ半導体としてGeとGaPを、直接バンドギャップ半導体としてInPとGaAsを選び、これらの半導体のpn接合におけるトンネル電流を計算する。具体的なモデルと計算方法は第3章と同様であるので、ここでは不純物状態の電子構造について簡単に述べる。

不純物状態の電子構造 本章では、N原子がつくる等電子不純物として、GeにおいてはSiと同じAl-N最近接ペア、GaP, InP, GaAsにおいては孤立したN原子を採用する。ここでN原子はhost半導体の原子を置換すると仮定し、特にGaP, InP, GaAsにおいては、アニオン原子を置換する場合を考える。Al-N, Ga-N, In-N結合のトランスファーエネルギーは、zincblende構造を持つ(Ga, Al, In)Nバルクのパラメータを採用する。Ge-AlとGe-N結合のトランスファーエネルギーは、第1次近似としてGe-Ge, Al-Nのパラメータの平均値を使用する。不純物原子のオンサイトエネルギーは第3章と同様に不純物状態のエネル

ギーを再現するように調整し、原子位置と結合長は Hybrid-DFT で最適化を行ったものを用いた。

図 4.1 に (a) Al-N 原子がドーピングされた Ge、(b) N 原子がドーピングされた GaP のバンドギャップ周辺のバンド構造を示し、図 4.2 には、(a) N 原子がドーピングされた InP と (b) N 原子がドーピングされた GaAs のバンド構造を示す。ここでのバンド図は $2 \times 2 \times 2$ の単位胞の場合の結果であり、左が Hybrid-DFT、右が強束縛近似法で計算した結果である。これらの図から現在の強束縛近似モデルが、ドーピングされた半導体のバンド構造を良く再現できていることが分かる。一方、これらのバンド図から、間接バンドギャップ半導体では、N 不純物はバンドギャップ中に局在準位をつくることに対して、直接バンドギャップ半導体では、N 不純物は伝導帯内に準位をつくることと分かる。これについては、付録 D で議論する。

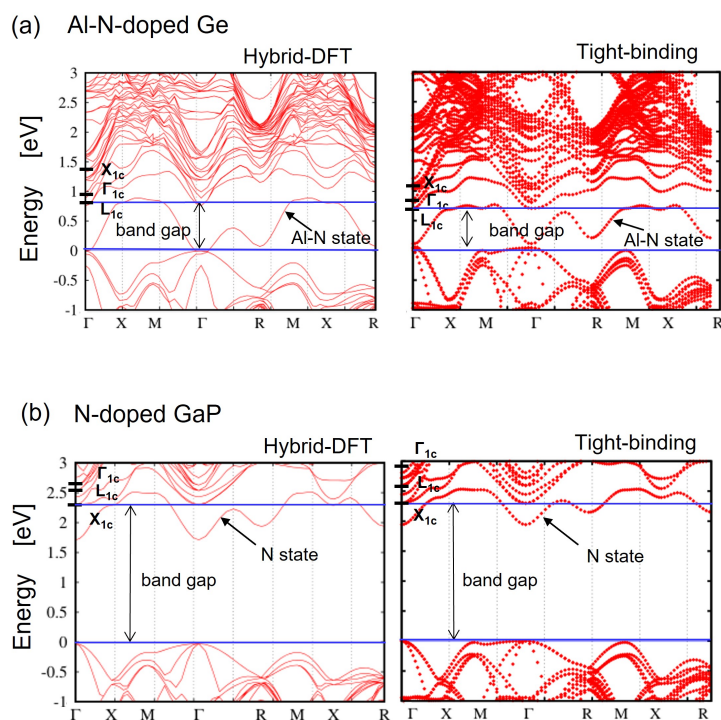


図 4.1: Al-N/N 原子がドーピングされた (a) Ge と (b) GaP のバンド構造

。

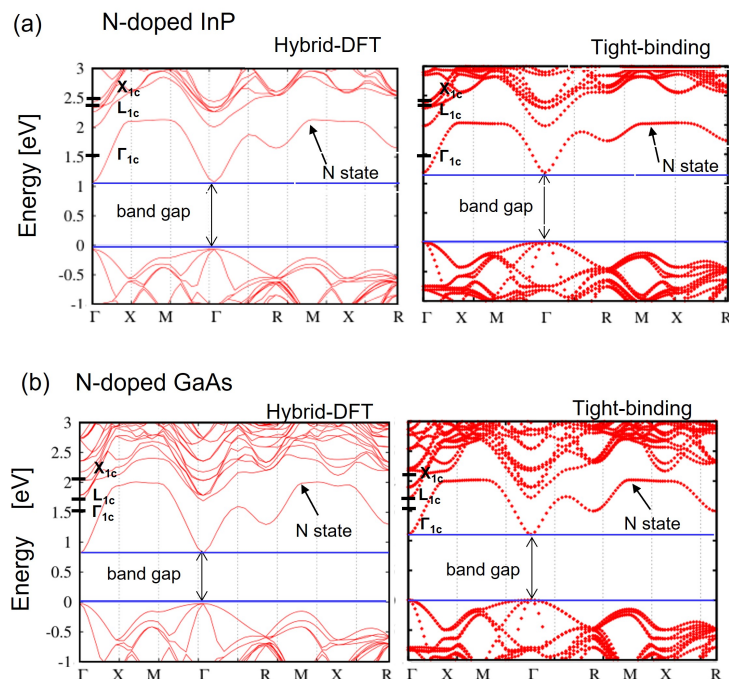


図 4.2: N 原子がドーピングされた (a)InP と (b)GaAs のバンド構造。

4.2 結果と議論

図 4.3(a),(b) に、それぞれ Ge と GaP、InP と GaAs の pn 接合におけるトンネル電流を電場強度の関数として示す。図 4.3(a) には参考のために Si の結果も示し、不純物がある場合とない場合の両方の結果を示した。ここで、Ge, GaP, InP, GaAs の pn 接合中の不純物位置は、それぞれ p 型層から 7.49, 9.92, 10.3, 10.7 nm である。これらの不純物位置は、不純物がトンネル電流に与える効果を調べるために、不純物状態のエネルギー位置がエネルギーウィンドウの中に入るような位置を選んだ。またトンネル電流が始まる電場強度の値は、現在のモデルで pn 接合の長さが固定されているため、バンドギャップに比例する。

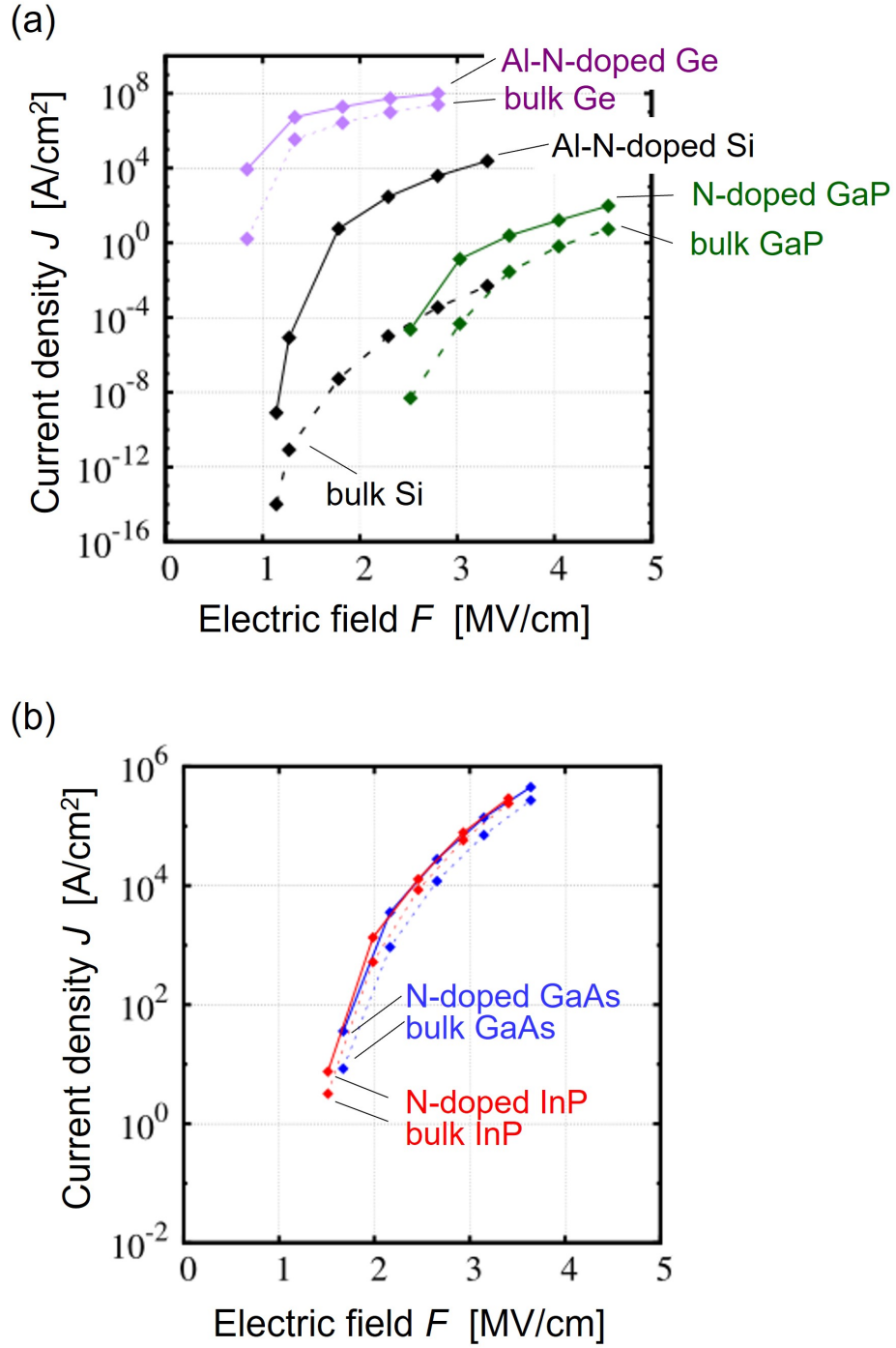


図 4.3: pn 接合中に Al-N/N 原子がある場合とない場合のトンネル電流の電場強度依存性。
(a)Si, Ge, GaP の間接ギャップ系の場合、(b)InP, GaAs の直接ギャップ系の場合。

まず、不純物がない場合、間接ギャップ系におけるトンネル電流は、Ge の場合を除いて、直接ギャップ系の場合に比べて小さい。その原因は電場が誘起する価電子帯状態と伝導帯の状態間の遷移強度が、間接ギャップ系の方が小さいためである。その理由は次の 2 つである。1 つは、価電子帯状態と伝導帯状態のブロッホ波数のミスマッチである。間接ギャップ系では、価電子帯上端の状態は fcc ブリルアンゾーンの Γ 点、伝導帯下端の状態は fcc ブリルアンゾーンの X/L 点周辺にあり、バンド間遷移の行列要素の大きさが小さい。もう 1 つは、価電子帯と伝導帯状態の類似した原子軌道の特性である。間接ギャップ系では、上に示した価電子帯上端と伝導帯下端の状態はどちらも主に構成原子の p 軌道 $|p\rangle$ の性格をもつため、電場が誘起するバンド間遷移の行列要素 $\langle p|eFx|p\rangle$ の大きさが小さい。これらの特徴は、直接ギャップ系では逆の傾向を示す。直接ギャップ系においては、バンド間遷移は価電子帯上端と伝導帯下端の Γ 点の状態の間で発生すると共に、原子軌道の性格は価電子帯上端が p 軌道、伝導帯下端が s 軌道で、行列要素 $\langle p|eFx|s\rangle$ の大きさが大きい。

また間接ギャップと直接ギャップの両方の系において、バンドギャップが小さい半導体ほどトンネル電流は大きい。その理由は、バンドギャップが小さいほど価電子帯と伝導帯の間のトンネル長が短いためである。最後に、Ge の場合、後でも示すように、伝導帯の Γ 点が伝導帯下端である L 点より 0.15 eV 上の近いところにあり、直接ギャップ系のような性格をもつため、トンネル電流は大きくなっている。

次に、不純物ある場合、間接ギャップ系においてはトンネル電流が、不純物がない場合に比べて $10^1 - 10^7$ 倍大きい。一方で、直接ギャップ系においては不純物のドーピングによって、トンネル電流がほとんど変化しない。以下では、間接ギャップと直接ギャップ系を比較して、なぜそのような N 原子ドーピングの効果の違いが起こるのかについて議論する。

4.2.1 Ge、GaP の間接バンドギャップ系の場合

電流増大の原因を解明するために、Ge と GaP の pn 接合における透過関数のエネルギー分布を図 4.4 に示す。電場強度 F は Ge と GaP の場合において、それぞれ $F = 1.8, 3.5$ MV/cm である。赤い線と黒い線は、それぞれ不純物がある場合とない場合に対応する。不純物がある場合の透過関数は、不純物がない場合と比べて数桁大きくなっている。特に Ge と GaP の透過関数において、それぞれ $E = -0.40, -0.57$ eV 付近で、大きいピークが発生していることが分かる。

この透過関数の増大を理解するために、図 4.5(a1) と (b1) に、それぞれ Ge と GaP の pn 接合周辺の局所状態密度を位置とエネルギーの関数として示す。図 4.5(a2) と (b2) には、それぞれ Ge と GaP のエネルギー $E = -0.34, -0.40$ eV における LDOS を位置の関数として示した。また後者は、不純物がある場合とない場合について、それぞれ赤と黒の線で示した。まず、Ge の場合、図 4.1(a) から分かるように、Al-N 不純物状態は Ge のバンドギャップの中央にあり、図 4.5 の (a1) でも Al-N 不純物の状態密度が Al-N 不純物位置の $x = 7.49$ nm のバンドギャップ中に存在する。図 4.5 の (a2) から分かるように、この不純物状態は右の n-Ge 層の伝導帯状態と共鳴し、その共鳴状態によってトンネル長が減少す

るため、図 4.4(a) の $E = -0.40$ eV 付近にピークがつかられ、図 4.3 に示したようにトンネル電流が増大した。

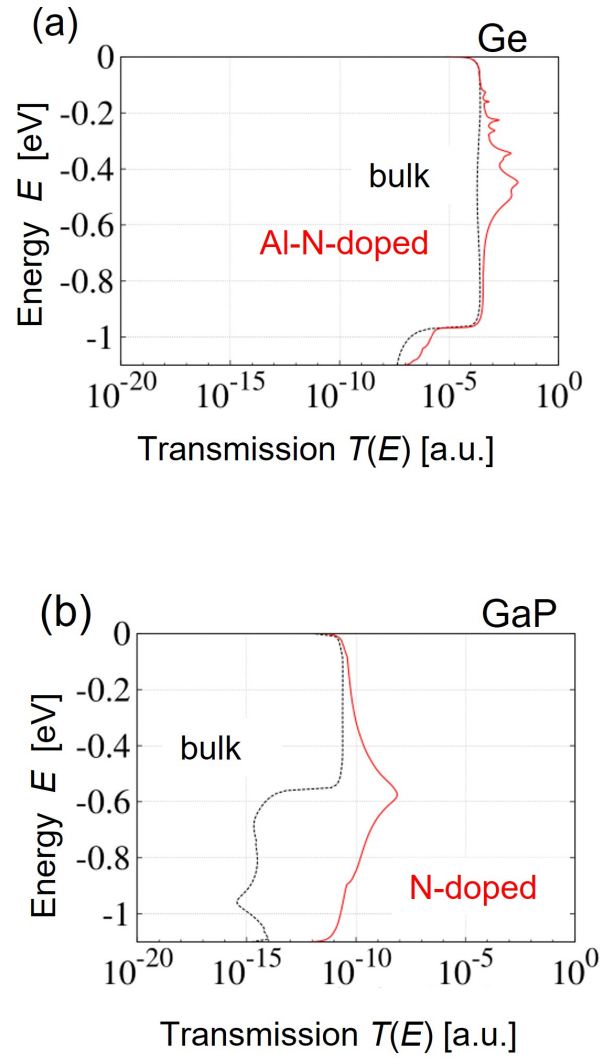


図 4.4: pn 接合における透過関数のエネルギー分布。黒が pn 接合中に不純物がないバルク、赤が pn 接合中に Al-N/N 不純物がある場合。(a)Ge, (b)GaP の場合。

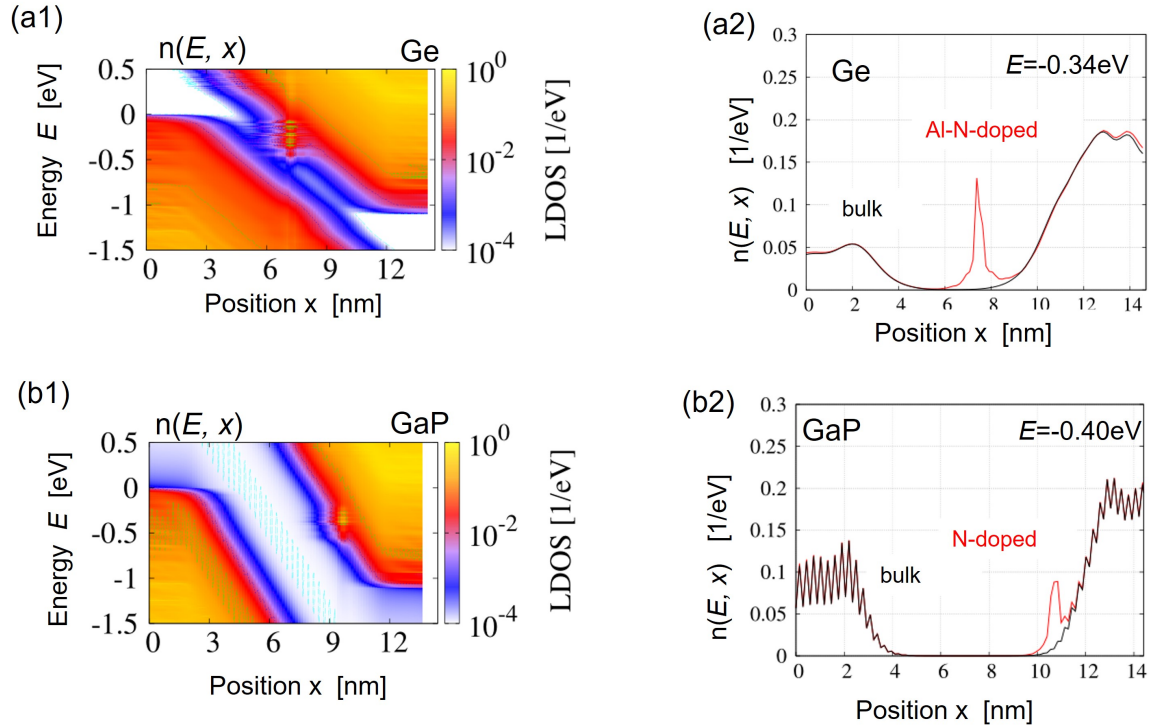


図 4.5: pn 接合周辺の局所状態密度のエネルギーと位置依存性。(a1)Ge、(b1)GaP の場合。局所状態密度の位置依存性。(a2)Ge の $E = -0.34$ eV、(b2)GaP の $E = -0.40$ eV の場合。

ところで、図 4.4(a) において、不純物がない場合の透過関数は $E = 0 \sim -0.95$ eV の範囲においてほとんど様な値を示している。また上記で説明した $E = -0.40$ eV 周辺以外のエネルギー領域では、不純物ドーピングによってトンネル電流はあまり変化しない。この特徴は Ge が直接ギャップ型の遷移の特徴も持っているためである。つまり、Ge は伝導帯の Γ 点が伝導帯下端の L 点より 0.15 eV より高いエネルギー位置にあるために、価電子帯上端の Γ 点から伝導帯下端の Γ 点状態への直接ギャップ型の遷移も起こる。次節で示すように、直接ギャップ系では、不純物のドーピングによる透過関数の変化が小さいため、Ge の場合は Si-pn 接合の場合に比べて不純物のドーピングによるトンネル電流の増大は小さいことになった。

次に、GaP の場合を考える。図 4.4(b) をみると、 $E = -0.2$ eV より小さいエネルギー領域で透過関数が増大し、特に $E = -0.57$ eV 付近にピークが発生していることが分かる。この透過率の増大も、Si や Ge の場合と同様に、図 4.5(b1) と (b2) に示すような N の不純物状態と n-GaP 層の連続状態の共鳴によって誘起されたものである。ところで、図 4.5(b2) では、Si と Ge の時はなかった小さい振動が見えるが、この振動は GaP 層が Ga 層と P 層の異なる 2 種類の原子層で構成されているためである。また、GaP は Ge の場合と同様に、伝導帯の Γ 点が伝導帯下端である X 点より 0.5 eV より高い位置にあり、その結

果 $E = -0.55$ eV より高いエネルギー領域では Ge と同様に直接ギャップ型の遷移が発生する。したがって、GaP の場合も Si の場合と比べて、不純物ドーピングによるトンネル電流の増大は小さい。

ここで、図 4.5(b2) に示した N 不純物の状態密度 ($E = -0.40$ eV) は、透過関数のピーク ($E = -0.57$ eV) より少し高いエネルギー位置で示したことに注意したい。高いエネルギーを選んだ理由は、GaP の pn 接合においては、N 不純物に関する状態が Si と Ge の pn 接合の場合より高いエネルギー位置で大きい密度を持つためである。何故高いエネルギー位置になったかの理由の 1 つは、おそらく GaP は 2 元系であり、N 不純物に関する状態と伝導帯状態との共鳴の様子が、Si や Ge とは異なるためであると考えられる。一方で、透過関数のピークのエネルギーは、低いエネルギー位置に現れるが、この理由は低いエネルギー位置では状態密度が小さいにも関わらず、p-GaP の価電子帯からのトンネル距離が短くなるため、透過関数が大きくなったからだと考えられる。

4.2.2 InP, GaAs の直接バンドギャップ系の場合

次に、直接ギャップ系において、不純物ドーピングによってトンネル電流がどのように変化するかについて説明する。図 4.6(a) と (b) に、それぞれ InP と GaAs の pn 接合における透過関数のエネルギー分布を示す。電場強度 F は InP と GaAs の場合において、それぞれ $F = 2.5, 2.7$ MV/cm である。ここで、黒い線が不純物がない場合、赤い線が不純物がある場合に対応する。不純物がない pn 接合の場合は、透過関数はエネルギーに依存しない平らな形である。一方で、不純物がドーピングされた pn 接合の場合は、透過関数は不純物がドーピングによって少し変調され、 R_1 と表された $E = -0.4 \sim -1.0$ eV (InP) と $E = -0.5 \sim -1.0$ eV (GaAs) のエネルギー領域では透過関数が増大し、 R_2 と表された $E = 0.0 \sim -0.4$ eV (InP) と $E = 0.0 \sim -0.5$ eV では減少する。この R_1 における透過関数の増大が、図 4.3(b) のトンネル電流の増大した原因である。

上記の透過関数の変調を理解するために、まず、N 原子のドーピングがもたらす InP と GaAs の電子構造の変化について説明する。N 原子がドーピングされた GaInAs のような直接ギャップ系では、N 原子の電子非占有の $3s$ 軌道の状態と伝導帯の Γ 点付近の s 軌道の状態が強く相互作用することが知られている [61–66]。その相互作用によって、host 半導体の一番低い伝導帯は 2 つの状態に分かれる。その中の 1 つの状態は host 半導体のバンドギャップを有効的に小さくするようにエネルギーが下がり、もう 1 つの状態は伝導帯の中で強く局在したほとんど平らなバンドとして存在する。この伝導帯の変化は、図 4.2 に示した本研究のバンド構造の計算結果にもよく現れている。この電子構造の変化は、しばしば N 原子が誘起するバンドの anti-crossing と呼ばれ、実際に希薄窒化物半導体の光吸収や光反射の実験でよく観測される [61, 62, 67–69]。このバンドの anti-crossing は、GaInAs のような多くの直接ギャップ系で発生するが、その理由は Γ 点付近の一番下の伝導帯状態が、N の $3s$ 状態より低いエネルギーを持つためである。一方で、Si のような間接ギャップ系においては、一番低い伝導帯の Γ 点の状態は N の $3s$ よりエネルギーが高いため、N の不純物準位はバンドギャップ内に発生した。

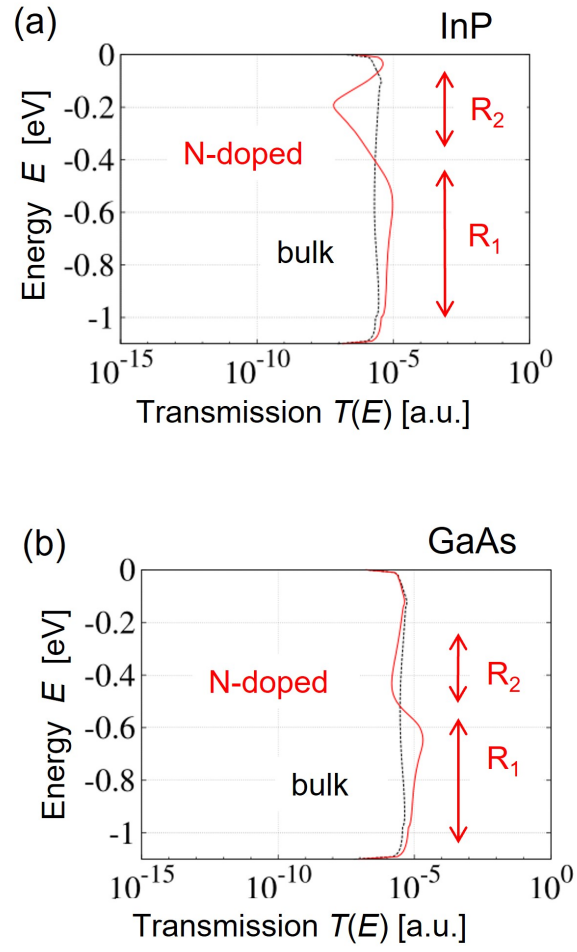


図 4.6: pn 接合における透過関数のエネルギー分布。黒が pn 接合中に不純物がないバルク、赤が pn 接合中に N 不純物がある場合。(a)InP, (b)GaAs の場合。

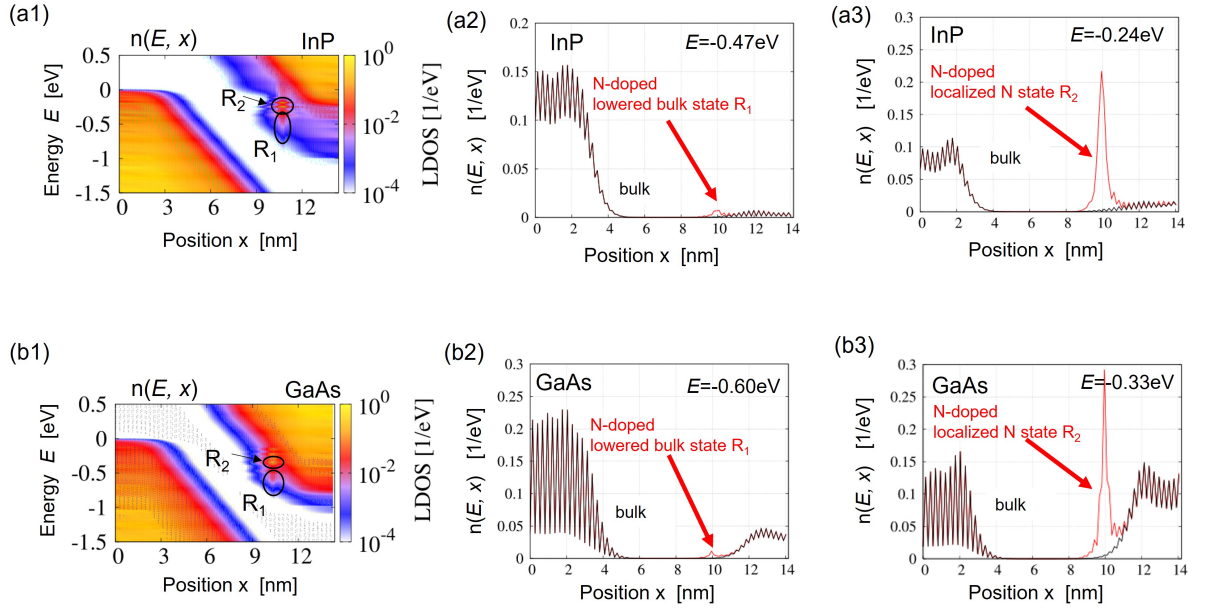


図 4.7: pn 接合周辺の局所状態密度のエネルギーと位置依存性。(a1)InP、(b1)GaAs の場合。局所状態密度の位置依存性。InP の (a2) $E = -0.47$ eV、(a3) $E = -0.24$ eV、および GaAs の (b2) $E = -0.60$ eV、 $E = -0.33$ eV の場合。

次に、N 不純物がドーピングされた InP と GaAs の pn 接合における電子構造について議論する。図 4.7(a1) と (b1) に、それぞれ N 不純物がドーピングされた InP と GaAs の pn 接合周辺の局所状態密度を示す。図の中に丸い円で表した R_1 をみると、N 原子の周辺で、伝導帯下端状態のエネルギー位置が低くなっていることが分かる。さらに、別の丸い円で表した R_2 みると、伝導帯下端の上に、空間的に分離された状態が存在していることが分かる。これらの R_1 と R_2 領域の特徴をより明白にするために、図 4.7(a2) と (a3) にそれぞれ InP の pn 接合における $E = -0.47, -0.24$ eV の状態密度を、図 4.7(b2) と (b3) にそれぞれ GaAs の pn 接合におけるエネルギー $E = -0.60, -0.33$ eV の状態密度を位置の関数として示す。図 4.7 の (a2) と (b2) の R_1 領域における状態は、n 型層の伝導帯状態に繋がっている。しかし、図 4.7 の (a3) と (b3) の R_2 領域における状態は、ドーピングされた N 原子の周辺に強く局在していることが分かる。この結果は、N 不純物がドーピングされた系で観測されるバンドの anti-crossing が、電場下の pn 接合でもそのままの形で存在していることを示している。

R_1 領域中の状態は bulk 時の伝導帯下端より低いエネルギー位置にある。さらに状態の左端が N 原子の位置であるため、p 型層の価電子帯からへのトンネル長が少し減少し、図 4.6(a) と (b) の R_1 エネルギー領域における透過関数が少し増大した原因となる。一方で、 R_2 領域中の状態は、ドーピングされた N 原子の周辺で強く局在し、伝導帯下端より高いエネルギー位置にある。したがって、トンネル長が R_1 領域の場合より長くなるため、図 4.6(a) と (b) の R_2 エネルギー領域においては、透過関数が減少する。

4.2.3 不純物が帯電した時のトンネル電流に関するコメント

ここでは Si 以外の間接ギャップ系における不純物状態の帯電数についてまず述べる。図 3.9(b) から分かるように、不純物状態のエネルギー位置が価電子帯に近い時は、電流が流れている時の不純物状態の占有電子数は 2 に、伝導帯状態に近い時は 0 に近づく。GaP 中の N 不純物は Si 中 Al-N 不純物の場合と同様に、N 不純物準位は伝導帯に近い位置にあるため、不純物状態の占有電子数は 0 に近いと考えられる。一方で、Ge 中の Al-N 不純物準位はバンドギャップの真ん中に発生するため、不純物状態は電子によって占有されると考えられる。図 4.8 に電流が流れている時の Ge 中 Al-N 不純物状態の占有電子数 N_{imp} を不純物準位のエネルギー位置の関数として示す。ここで、 $E_{imp} = 0$ eV は価電子帯上端、 $E_{imp} = 0.75$ eV は伝導帯下端のエネルギー位置に対応する。平衡時の Ge 中の Al-N 不純物状態のエネルギー位置は、価電子帯から約 0.55 eV であるため、Ge 中の Al-N 不純物状態は非平衡時に電子によって約 0.7e 占有されると考えられる。つまり、この時は不純物が帯電しているために、電流計算の際に帯電効果を考慮しなければならない。

不純物状態が帯電すると、(1) まず、不純物内の電子間に働くクーロン斥力より、不純物状態自身のエネルギー位置が変化する。さらに、(2) 不純物状態の帯電によって、不純物の周りをトンネルする電子にはクーロン斥力が働くと考えられる。これらの不純物の帯電効果を取り込んだ電流の計算は、未だ行われていない。まず (2) のクーロン散乱は、どのくらいの距離まで重要となるかを見積もる。そのためには、電流のキャリアがある時のクーロン力の遮蔽長を見積もれば良い。ここでは遮蔽長を見積もるために、平衡時の Thomas-Fermi 近似を援用する。この近似では、遮蔽波数 $k_{TF} = \sqrt{\frac{4\pi n}{\epsilon_0 E_F}}$ (n は電子密度、 ϵ_0 は真空の誘電率、 E_F は Si の伝導帯を金属のバンドと見なした時の伝導帯からのフェルミエネルギー) となる。

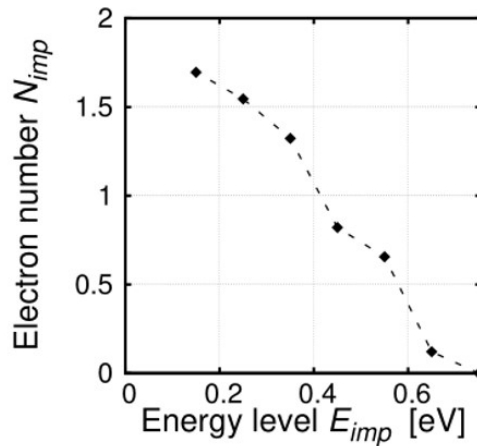


図 4.8: 非平衡時における Ge 中の Al-N 不純物状態の占有電子数の不純物状態のエネルギー位置依存性。

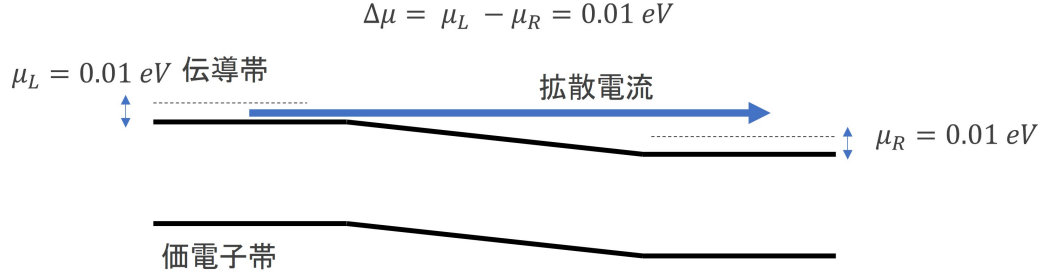


図 4.9: 平衡状態から少しだけずれた非平衡状態におけるエネルギーの模式図。

通常の図 4.9 に示すような Si 伝導帯に拡散電流が流れている状況では、電流が $I \simeq 10^{-10} A$ で、電子密度は $n = 1.3 \times 10^{18}$ (個/cm³) となり、遮蔽長は約 11.4 nm $\simeq$ 100 Å である。しかし、トンネル電流は多くの場合、 $I \simeq 10^{-19} A$ と非常に小さいため、不純物濃度が異常に高くない限りキャリア密度は小さく、普通の拡散電流の場合より長距離でのクーロン力を考慮しなければならないということが分かる。

(2) のクーロン散乱がある場合のトンネル電流への効果を定性的に調べるために、当研究室の加藤らは、大胆な近似をしてトンネル電流を計算した [80]。つまり、 $AsGa$ がドーパされた GaAs-pn 接合を考え、このドーパントが +1 価に帯電した時、クーロンポテンシャルがの単位胞の $26 \times 2 \times 2$ の中だけに発生するとした。つまり、 x 方向にはある程度長距離だが、 y, z 方向には短距離のポテンシャルを考えた。この時の透過関数スペクトルを図 4.10 に示す。ここで、黒が不純物がない bulk の場合、赤が不純物がある場合である。また透過関数は不純物状態がトンネルするエネルギーウィンドウの外にある場合の結果を示した。つまり、不純物状態を介さないトンネル電流の効果を調べた。この図から、不純物状態の帯電が引き起こすクーロン散乱により、不純物がある場合のトンネル電流は bulk の場合に比べて数倍小さくなっていることが分かる。

クーロン散乱を正確に計算するには、スクリーニングが弱いので、ポテンシャルを波数空間で扱うのが望ましい。一方、pn 接合は空間的に限られた領域なので、実空間で扱うのが便利である。この相反する特徴をどのように解決してトンネル電流を計算するかは今後の課題である。

ところで、クーロン散乱が計算できる場合は、占有電子数に対する平均場近似を使えば良い。つまり、まずは不純物状態の占有電子数を仮定し、不純物状態の帯電による不純物状態のエネルギー位置の変化や他の電子に対するクーロン散乱の効果を計算モデルに取り入れる。その後、非平衡時における不純物状態の占有電子数を計算し、最初に仮定した不純物状態の占有電子数と一致するかどうかを判断する。この手順を不純物状態の占有電子数が一致するまで繰り返せば、非平衡時の電子数と電流をコンシステントに求めることができる。

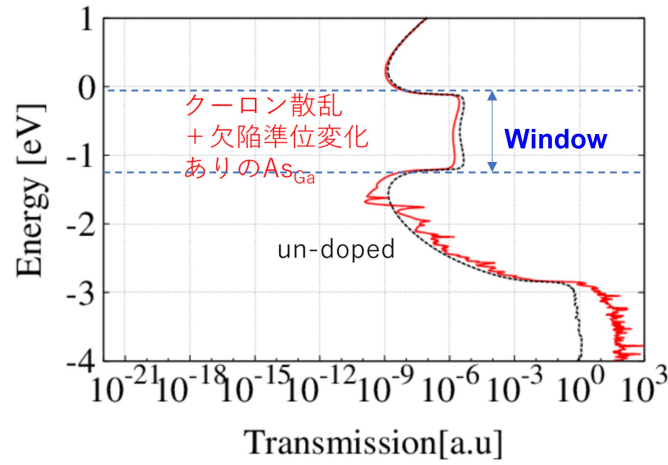


図 4.10: As_{Ga} がドーピングされた GaAs-pn 接合における透過関数のエネルギースペクトル。[80] から引用。

4.3 第4章のまとめ

本章では、3次元強束縛近似モデルと非平衡グリーン関数法を用いて、Si 以外の Ge, GaP, InP, GaAs 半導体の pn 接合におけるトンネル電流の Al-N/N 原子のドーピングの効果を調べ、間接ギャップ系と直接ギャップ系の相違を検討した。その結果、以下のことが明らかになった。これらを模式図で表したものが図 4.11 である。

1. Ge, GaP のような間接ギャップの半導体の場合は、図 4.11(a) に示すように、Si の場合と同様に、Al-N/N 原子のドーピングによって、不純物状態がバンドギャップ中に発生する。その不純物状態は pn 接合の電場下では n 型層の伝導帯状態と混成して共鳴状態をつくる。この共鳴状態は電子の飛び石として働き、p 型層の価電子帯から n 型層の伝導帯へのトンネル長を短くするため、トンネル電流が増大する。

2. 一方で、InP, GaAs のような直接ギャップの半導体の場合は、図 4.11(b) に示すように、N 原子のドーピングによって、伝導帯の中に局在した N の不純物状態が発生すると共に、伝導帯下端はバンド反発で下がる。後者の変化によって、有効的なバンドギャップが小さくなり、トンネル電流は少し増大する。しかし、N の不純物状態はトンネル電流の変化にほとんど寄与しない。

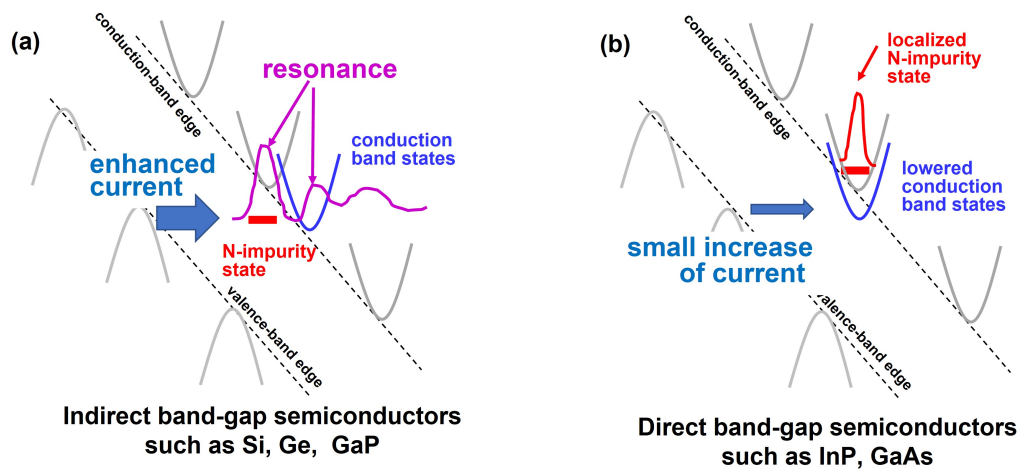


図 4.11: pn 接合におけるトンネル電流の Al-N/N 不純物がドーピングの効果の模式図。(a)Si, Ge, GaP のような間接ギャップ半導体、(b)InP, GaAs のような直接ギャップ半導体の場合。

第5章 量子井戸によるトンネル電流の増大

第2章と3章では、間接ギャップ系のpn接合に様々な不純物をドーピングすると、電場によって共鳴が誘起され、トンネル電流が増大することを明らかにした。この結果は、不純物ドーピング以外の方法でも、バンドギャップ中に共鳴準位をつくり、キャリアのトンネル長を短くできれば、トンネル電流の増大が可能であることを示唆する。

他方で、そのような不純物のドーピングによってトンネル電流は増大するが、第2章で示したように、トンネル電流はpn接合中の不純物の空間位置に強く依存する。しかし、実験において、pn接合中の不純物位置を正確に制御するのは非常に困難であり、デバイスの特性がばらついてしまうことが問題となる。そこで、この問題を解決するために、本研究では、不純物より位置制御に有利な量子井戸構造に注目する。特にここでは、SiGe量子井戸に着目する。その理由は、SiGeはSi上に比較的容易に結晶成長しやすく、歪みや欠陥が少ない清浄なSi/SiGe界面をつくることのできるためである。また、SiGeの組成やSiGe量子井戸の位置・厚さを変えることで、共鳴準位のエネルギー位置を制御することができる。そこで本章では、量子井戸が埋め込まれたSi-pn接合でのトンネル電流の振る舞いを、3次元の $sp^3d^5s^*$ 強束縛近似モデルと非平衡グリーン関数法を用いて調べる。特に、量子井戸の位置や厚さを変えると、トンネル電流がどのように変化するかも系統的に調べる。

5.1 モデルと計算方法

まず、SiGe量子井戸の電子構造の計算方法について説明する。本研究では、SiGeの組成として、 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ を採用し、SiGeの電子構造を仮想結晶近似 [70] を用いて計算する。SiGe量子井戸が埋め込まれた(100)のSi-pn接合を対象として、図5.1(a)に示す単位胞を考える。この単位胞は104原子層からなり、トンネル電流が流れる(100)面の x 方向に約14.2 nmの厚さである。また、 x 軸に垂直な y, z 方向は (1×1) の大きさと、1原子層あたり2個の原子があり、単位胞内の総原子数は208個である。この単位胞は、左のp-Si層、中央のpn接合、右のn-Si層に分かれ、それぞれ128, 576, 128個のSi原子がある。p-Siとn-Si層は、半無限の厚さをもつ電極と考えて、この単位胞の x 方向の左と右に半無限のSi層を接続する。一方で、 y と z 方向は周期境界条件を果した。また、SiGe層は図5.1(a)のようなSiの基板に合わせて歪んでいるモデルを採用した。

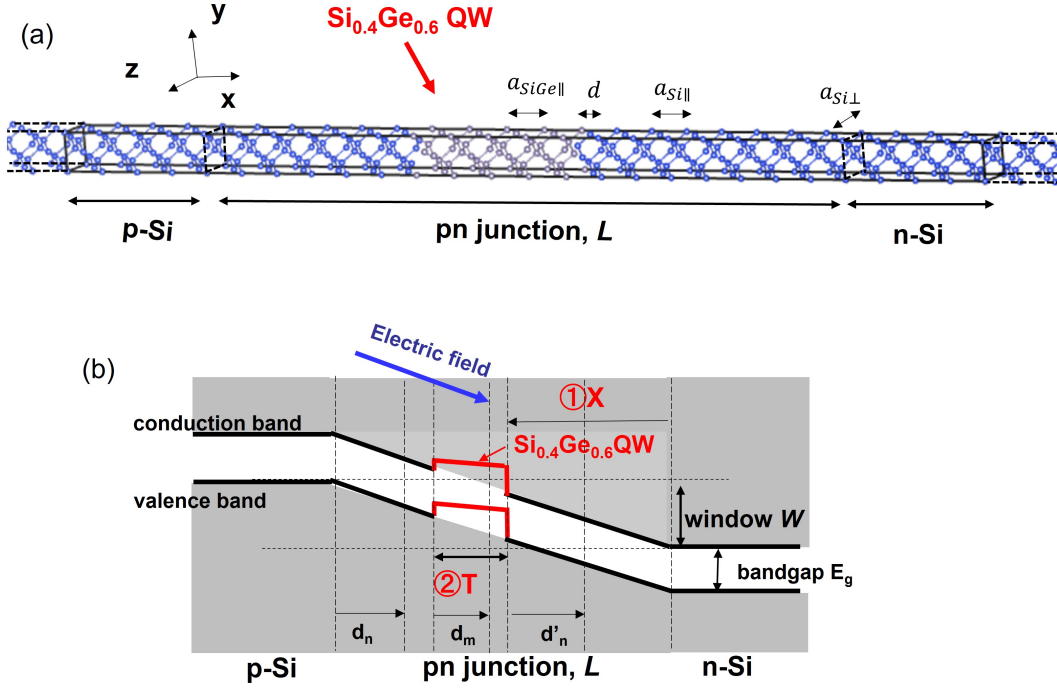


図 5.1: 本研究で使した Si-pn 接合の模式図。(a) SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合部分の周辺を含む単位胞、(b) pn 接合まわりのエネルギー図。

ここで $a_{Si||} = a_{Si} = 5.43 \text{ \AA}$, $a_{Si\perp} = a_{Si} = 5.43 \text{ \AA}$, $a_{SiGe||} = 0.4a_{Si||} + 0.6a_{Ge||} = 5.66 \text{ \AA}$, $d = \frac{a_{Si||} + a_{SiGe||}}{8} = 1.39 \text{ \AA}$ は、それぞれ x 方向の Si の格子定数、 y, z 方向の Si の格子定数、 x 方向の SiGe の格子定数、Si 層と SiGe 層の間の距離である。ここで、 $a_{Si} = 5.43 \text{ \AA}$ はバルク Si の格子定数、 $a_{Ge||} = 5.82 \text{ \AA}$ は x 方向の Ge の格子定数であり、SiGe 層は Ge が Si 基板に合わせて歪んだことを考慮して、バルク Ge の格子定数 $a_{Ge} = 5.65 \text{ \AA}$ より長くなった $a_{Ge||} = 5.82 \text{ \AA}$ を使った [71]。

SiGe 量子井戸の SiGe-SiGe 結合のトランスファーエネルギー t_{SiGe} とオンサイトエネルギー ϵ_{SiGe} は仮想結晶近似に従い、次式のように決めた。

$$a_{SiGe}^2 t_{SiGe} = 0.4a_{Si}^2 t_{Si} + 0.6a_{Ge}^2 t_{Ge}, \quad (5.1)$$

$$\epsilon_{SiGe} = 0.4\epsilon_{Si} + 0.6(\epsilon_{Ge} + \Delta E_v^{Ge}). \quad (5.2)$$

ここで $t_{Si}, t_{Ge}, \epsilon_{Si}, \epsilon_{Ge}$ は、それぞれ Si のトランスファーエネルギー、Ge のトランスファーエネルギー、Si のオンサイトエネルギー、Ge のオンサイトエネルギーであり、文献の値を使用した [72]。 $\Delta E_v^{Ge} = 0.84 \text{ eV}$ は、Si の価電子帯と Si 基板に合わせて歪んだ Ge の価電子帯間のバンドオフセットであり、Ge のオンサイトエネルギーに加えた [71]。特に、結晶の歪みの効果を考慮するために、トランスファーエネルギーには Harrison の d^{-2} 則 (d は結合長) を適用したので、式 (5.1) では格子定数を反映させた平均値となっている [70]。ま

た、SiGe-Si 結合のトランスファーエネルギーは、第 1 近似として Si-Si 結合と SiGe-SiGe 結合の平均値を使用した。また、ここでの強束縛近似モデルにおいては、簡単のために、スピン軌道相互作用は入っていない。

図 5.2 に、強束縛近似法で計算した歪んだ SiGe の $1 \times 1 \times 1$ cubic 単位胞におけるバンド図を示す。ここで、バンド図のエネルギーは、バルク Si の価電子帯上端のエネルギーを 0 eV として示した。まず、SiGe の価電子帯上端のエネルギー位置は 0.504 eV であり、先行研究の値を再現している [71]。特に、バルク Si で 3 重に縮退していた価電子帯上端が、SiGe では 2 重と 1 重のバンドに分かれていることが分かる。これは SiGe が Si 基板に合わせて歪んでいるため、単位胞の x 方向と y, z 方向の異方性によって現れる。また、バンドギャップ値 $E_g^{SiGe} = 0.92$ eV は $Si_{0.4}Ge_{0.6}$ のバンドギャップで、Si のバンドギャップ $E_g^{Si} = 1.12$ eV と Ge のバンドギャップ $E_g^{Ge} = 0.75$ eV の間の値を取っている。

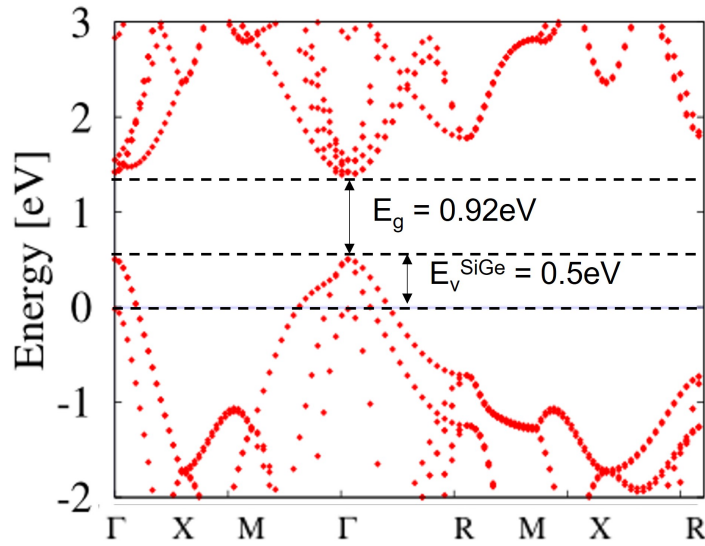


図 5.2: Si 基板に合わせて歪んだ $Si_{0.4}Ge_{0.6}$ のバンド構造。

pn 接合モデル 次に、本研究で採用したポテンシャルのモデルについて説明する。図 5.1(b) に pn 接合周辺のエネルギーの模式図を示す。ここで、p-Si と n-Si 層は第 3 章と同様に平らなポテンシャルを持つとし、pn 接合のポテンシャルは Si 中の電場強度 $F_{Si}(> 0)$ と SiGe 中の電場強度 $F_{SiGe}(> 0)$ で傾いていると仮定した。このようなポテンシャルを実

現するために、オンサイトエネルギーを次のようにした。

$$\epsilon_{n\mu} = \begin{cases} (\text{バルクでの値}) & (p-Si \text{ 層の中}) \\ (\text{バルクでの値}) - eF_{Si}d_n & (pn \text{ 接合の中の左側の } Si \text{ 層}) \\ (\text{井戸右端での値}) - eF_{Si}d'_n & (pn \text{ 接合の中の右側の } Si \text{ 層}) \\ (pn \text{ 接合の右端での値}) & (n-Si \text{ 層の中}), \end{cases} \quad (5.3)$$

$$\epsilon_{m\mu} = (\text{井戸左端での値}) - eF_{SiGe}d_m \quad (SiGe \text{ 層の中}). \quad (5.4)$$

ここで、 $\epsilon_{n\mu}$ 、 $\epsilon_{m\mu}$ は、式 (3.1) に示すような原子サイト n と m における μ 軌道のオンサイトエネルギー、 e は電気素量である。pn 接合の厚さを L とする。 d_n と d'_n は図 5.1(b) に示すように p-Si 領域から n 原子サイトまでの距離、井戸の右端から n サイトまでの距離である。pn 接合全体にわたるポテンシャル降下は、井戸の厚さを T とすると、 $eF_{Si}(L-T) + eF_{SiGe}T$ となり、外部電圧 W が印加されていない時は p-Si と n-Si の間のエネルギー差、つまり Si のバンドギャップ E_g であるが、外部電圧 W が印加された時は $eF_{Si}(L-T) + eF_{SiGe}T = E_g + W$ となる。トンネル電流は、p-Si の価電子帯と n-Si の伝導帯状態が重なるエネルギーウィンドウ W (=外部電圧) の中を流れるものとして計算される。SiGe 量子井戸層にかかる電場強度 F_{SiGe} は、 $Si_{0.4}Ge_{0.6}$ の誘電率 ϵ^{SiGe} を $\epsilon^{SiGe} = 0.4\epsilon^{Si} + 0.6\epsilon^{Ge}$ と仮定して、電束密度が連続となるように $F_{SiGe} = F_{Si} \frac{\epsilon^{Si}}{\epsilon^{SiGe}}$ とした。また、量子井戸を特徴づけるために、n-Si 層から量子井戸の右端までの距離を X 、量子井戸の厚さを T とした。

5.2 結果と議論

5.2.1 量子井戸によるトンネル電流増大の起源

図 5.3 に、SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合におけるトンネル電流を印加電圧の関数として示す。ここで、井戸の位置 X と厚さ T は、それぞれ $X = 4.4$ nm、 $T = 2.3$ nm の場合であり、赤い線が井戸がある場合のトンネル電流、黒い線が参考のための井戸がない単純な pn 接合の場合である。この井戸の位置と厚さは、SiGe の量子井戸がトンネル電流に与える効果を明らかにするために、井戸内の準位がエネルギーウィンドウ内に入るように選んだ。この図から、SiGe の量子井戸がある場合のトンネル電流は、井戸がない場合に比べて $10^3 - 10^6$ 倍大きくなっている。

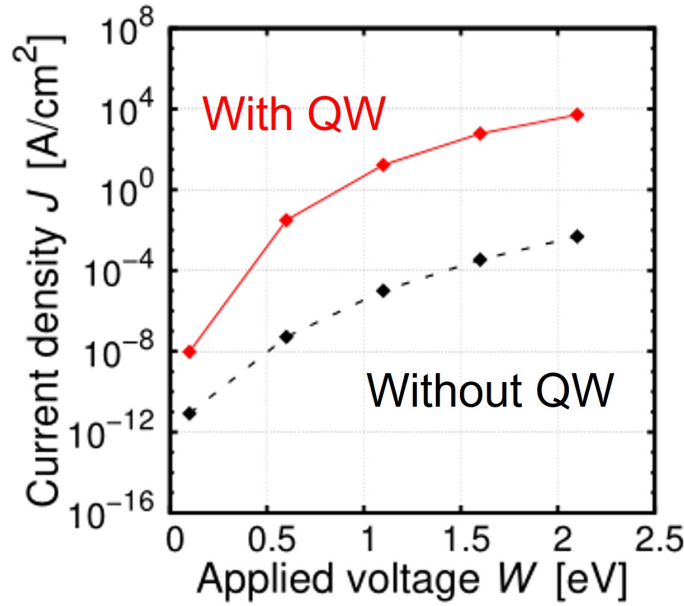


図 5.3: SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合におけるトンネル電流の印加電圧依存性。

電流増大の原因を調べるために、透過関数のエネルギースペクトルの解析を行った。印加電圧 $W = 0.6\text{V}$ における透過関数のエネルギー分布を図 5.4 に示す。赤い線と黒い線は、それぞれ井戸がある場合とない場合の透過関数に対応する。井戸ある場合の透過関数は、井戸がない場合よりエネルギーに依存して $10^2 - 10^9$ 倍大きくなっている。ここでは、この透過関数の増大をエネルギー領域 R と M に分けて考える。

まず、エネルギー領域 $R(E \leq -0.28\text{ eV})$ の場合、量子井戸がある時は $E = -0.3\text{ eV}$ に透過関数の大きなピークが発生し、 $E \leq -0.3\text{ eV}$ では、透過関数が指数関数的に減少する。この透過関数の増大原因を調べるために、LDOS の解析を行った。図 5.5(a) に、SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合周辺の LDOS をエネルギーと位置の関数として示す。この図から、井戸がある位置 $x = 5.5 \sim 7.8\text{ nm}$ 付近のエネルギーウインドウ内に (丸い点線で囲ったところ)、井戸によって発生した準位が、井戸がない時のバンドギャップの中に存在することが分かる。これらの状態を詳しく調べるために、図 5.5(b) に、井戸の中央位置 $x = 6.6\text{ nm}$ における原子軌道に分解した LDOS をエネルギーの関数として示す。赤い線が p_x 、黒い線が p_y, p_z 軌道の状態密度に対応する。この図から、 $E = -0.3, -0.5\text{ eV}$ のエネルギー位置に、井戸によってつくられた p_y, p_z 軌道の成分をもつ状態、つまり x 方向に対して重い正孔が井戸で量子化されたような状態が 2 つ存在していることが分かる。図 5.5(c) に $E = -0.3\text{ eV}$ における LDOS を位置の関数として示す。この図から、井戸内の状態が p-Si 層の価電子帯の状態と混成して、共鳴していることが分かる。この共鳴状態によって、p-Si 層の価電子帯から n-Si 層の伝導帯へのトンネル長が減少し、図 5.4 の R において透過率のピークが発生しトンネル電流が増大した。

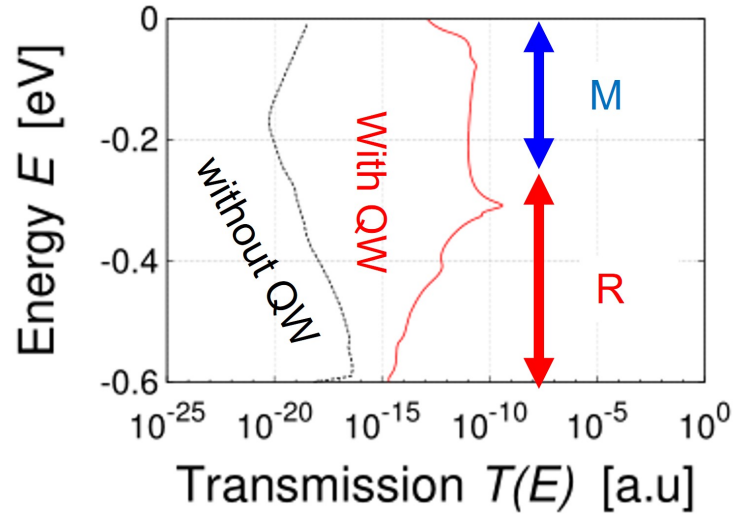


図 5.4: SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合における透過関数のエネルギー分布。

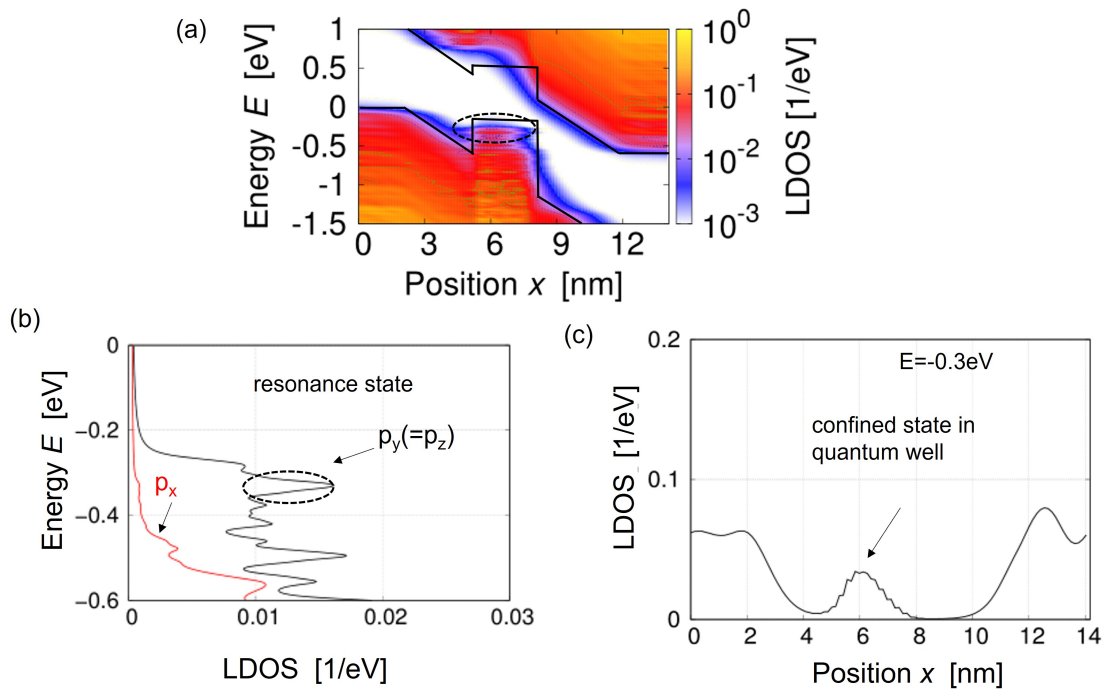


図 5.5: (a) SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合周辺の LDOS、(b) 位置 $x = 6.6$ nm における原子軌道に分解した LDOS のエネルギー分布、(c) $E = -0.3$ eV における LDOS の位置依存性。

一方で、 $E = -0.5$ eV の井戸準位は、図 5.4 の R に透過関数のピークをつくらないが、その理由は次のように考えられる。 $E = -0.5$ eV の井戸準位は、後で図 5.8 に示すように、 $E = -0.3$ eV の井戸内準位より p-Si 層との共鳴強度が強いため共鳴幅が大きい。また、価電子帯からのギャップ中のエネルギー位置が浅いため、トンネル長が長く透過関数の大きさが小さい。これらの理由によって、図 5.4 において、 $E = -0.5$ eV の井戸準位がつくる透過関数のピークは、 $E = -0.3$ eV が井戸準位による透過関数に埋もれて現れないと考えられる。

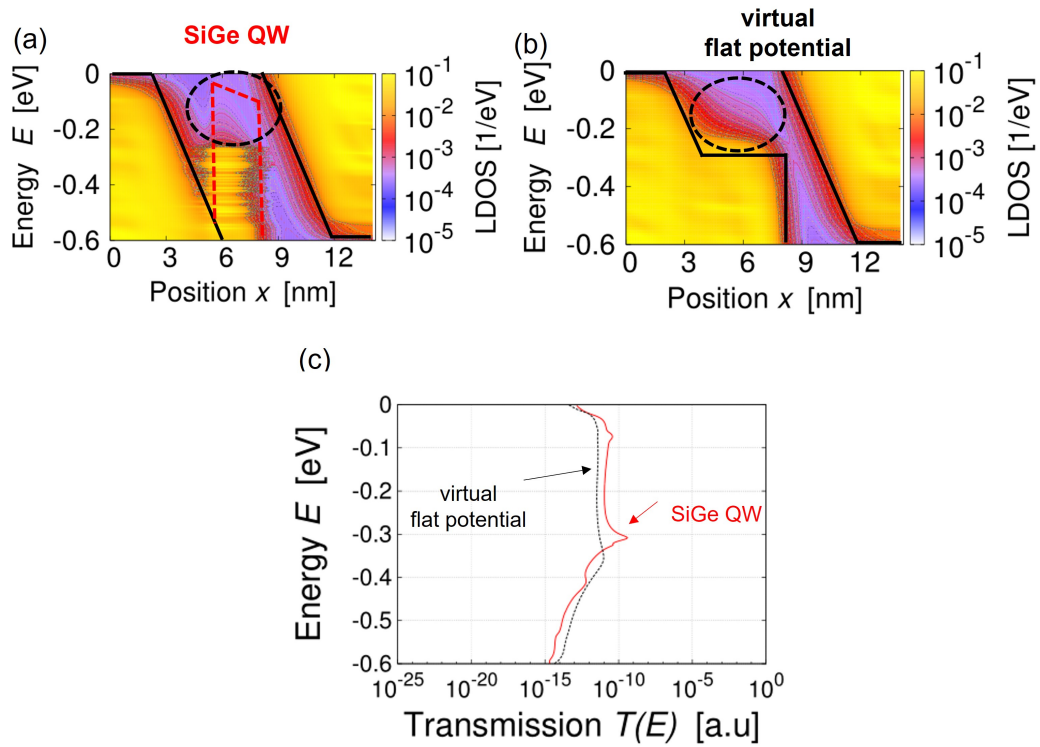


図 5.6: (a) SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合周辺の LDOS の拡大図、(b) 仮想的につくった平らなポテンシャルがある pn 接合周辺の LDOS、(c) 仮想的につくった平らなポテンシャルがある pn 接合における透過関数のエネルギー分布。

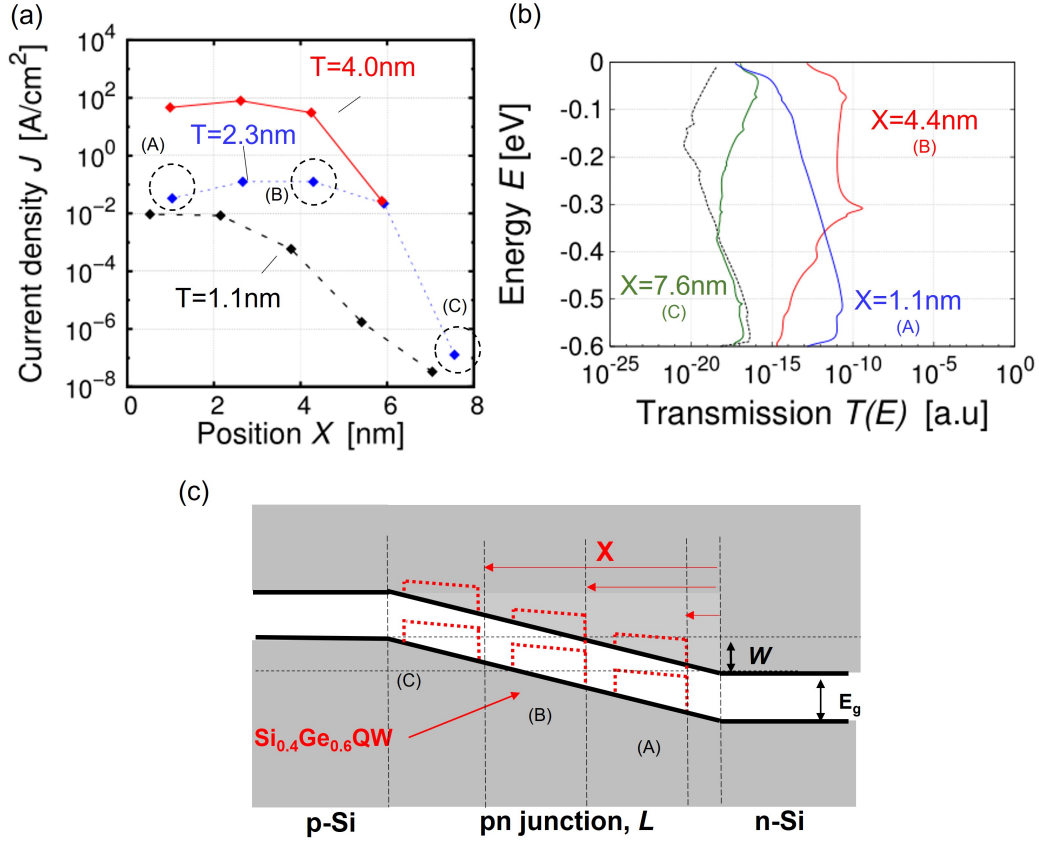


図 5.7: (a) トンネル電流の量子井戸の位置 X 依存性、(b)(a) の (A),(B),(C) の場合における透過関数のエネルギー分布、(c) 量子井戸の位置 X を変えた時の pn 接合周辺のエネルギーの模式図。

一方、図 5.4 のエネルギー領域 $M(E > -0.28 \text{ eV})$ では、透過関数は弱いエネルギー依存性を示し、その大きさは $E = -0.35 \sim -0.6 \text{ eV}$ での透過関数より大きい。領域 M における透過関数増大の原因を調べるために、図 5.6(b) に黒線で示すように pn 接合の $x = 3 \sim 8 \text{ nm}$ の位置に、高さ $E = -0.28 \text{ eV}$ の平らなポテンシャルを仮想的につくって、p-Si 層の価電子帯から n-Si 層の伝導帯へのトンネル電流を考えた。この仮想的なポテンシャルは、トンネルする電子のトンネルバリアを下げた状況を想定して考えた。図 5.6(c) に、仮想的なポテンシャルの場合のトンネルの透過関数を示す。参考のために、図 5.4 の量子井戸がある場合の透過関数を一緒に示した。図 5.6(c) から、領域 $M(E > -0.28 \text{ eV})$ において、仮想的なポテンシャルの時の透過関数が、量子井戸がある場合の透過関数を再現していることが分かる。この結果は、pn 接合のポテンシャルが変調され、p-Si 層の価電子帯から n-Si 層への有効的なトンネルバリアが減少し、透過関数が増大したことを意味する。

トンネルバリアが減少したことを、波動関数の染み出しの観点から説明すると、次のようになる。pn 接合内のバンドギャップ内には、p-Si, n-Si から染み出した波動関数が存在

する。この状態は、金属/半導体界面では、金属に誘起されたギャップ状態 (Metal Induced Gap State) MIGS という。この MIGS は、価電子帯や伝導帯の実バンドから繋がった複素バンドがつくる [73]。実際、図 5.6(c) の点線で囲ったところに見えるように、ギャップ中にも状態が存在する図 5.6 に示すように、量子井戸の場合でも、あたかもその部分はバンドギャップが小さくなったように働き、有意な密度を持つギャップ状態を発生させる。このギャップ状態が p-Si から n-Si 層への波動関数のトンネルとしての繋がりを強くして、トンネル電流を増大させた。

5.2.2 トンネル電流の量子井戸特性依存性

次に、トンネル電流の、量子井戸の pn 接合中の位置 X と厚さ T 依存性について議論する。まず、図 5.7(c) の模式図 (A) (C) に示すように、量子井戸の位置を n-Si 層に近い位置から、p-Si 層の近い位置へ変えた時に、トンネル電流がどのように変化するかを調べる。図 5.7(a) に、トンネル電流の量子井戸の位置 X 依存性を示す。ここで、井戸の厚さ T は、黒、青、赤い線がそれぞれ $T = 1.1, 2.3, 4.0$ nm の場合に対応し、 $T = 2.3$ nm の (A),(B),(C) は、それぞれ図 5.7(c) 中の (A),(B),(C) の位置に対応する。量子井戸の厚さ $T = 2.3$ nm の場合に注目すると、量子井戸の位置 X が大きくなると、 $X < 4.4$ nm まではトンネル電流は少し増大し、 $X \geq 4.4$ nm では大きく減少する。このトンネル電流変化の原因を理解するために、図 5.7(b) に位置 (A),(B),(C) における透過関数のエネルギー分布を示す。参考のために、井戸がないバルクの時の透過関数も一緒に示した。まず、量子井戸の位置が n-Si 層に近い $X = 1.1$ nm の場合は、量子井戸によるポテンシャル変調で、トンネルバリアが減少して透過関数は一様に増え、トンネル電流が井戸がないバルクの時より大きくなる。次に、量子井戸の位置が pn 接合の中央付近にある $X = 4.4$ nm の場合は、トンネルバリアの減少と共に、井戸内の準位が p-Si 層の価電子帯と共鳴することで、p-Si 層の価電子帯から n-Si 層の伝導帯へのトンネル長が短くなり、エネルギー $E = -0.3$ eV で透過関数のピークをつくり、トンネル電流が大きくなる。最後に、量子井戸の位置が p-Si 層に近い $X = 7.6$ nm の場合は、共鳴状態がエネルギーウィンドウから離れると共に、トンネルバリアも井戸がないバルクと比べてあまり変化しない。そのため、トンネル電流は大きく減少し、井戸がないバルクのトンネル電流に近づく。

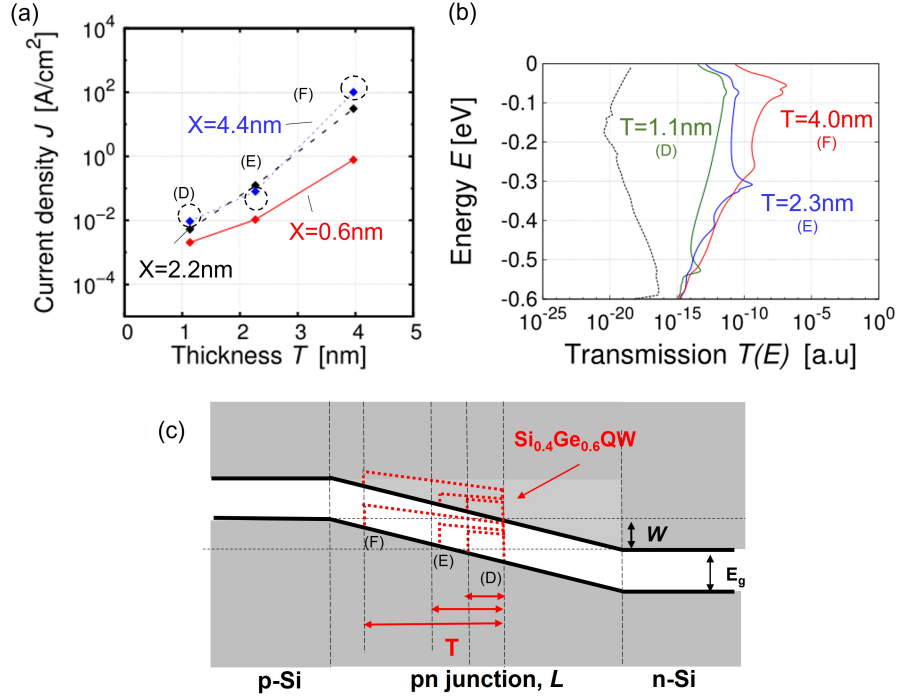


図 5.8: (a) トンネル電流の量子井戸の厚さ T 依存性、(b)(a) の (D),(E),(F) の場合における透過関数のエネルギー分布、(c) 量子井戸の厚さ T を変えた時の pn 接合周辺のエネルギーの模式図。

次に、図 5.8(c) の模式図に示すように、量子井戸の位置 X を固定し、井戸の厚さ T を変えた時に、トンネル電流がどのように変化するのかについて調べる。図 5.8(a) に、トンネル電流の井戸の厚さ依存性を示す。ここで、トンネル電流は、量子井戸の位置 $X = 0.6, 2.2, 4.4$ nm の場合について示し、 $X = 4.4$ nm の (D),(E),(F) は、図 5.8(c) の (D),(E),(F) に対応する。 $X = 4.4$ nm の場合に注目すると、量子井戸の厚さが厚くなると、トンネル電流は増大することが分かる。電流増大を理解するために、図 5.8(b) に、厚さ (D),(E),(F) における透過関数のエネルギー分布を示した。参考のために、井戸がないバルクの時の透過関数も一緒に示してある。

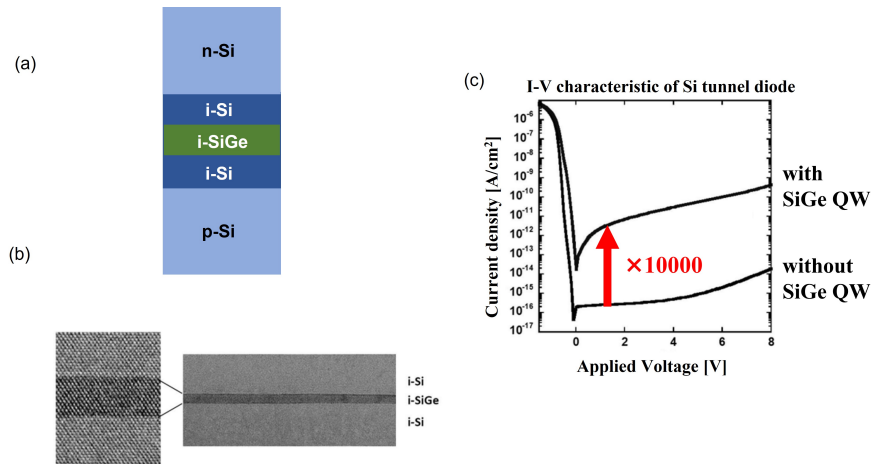


図 5.9: (a) 産総研の加藤らが作成した SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si トンネルダイオードの模式図、(b) SiGe 層周辺の TEM 顕微鏡の写真、(c) 量子井戸が埋め込まれた Si ダイオードの電流電圧特性。文献 [74] より引用。

まず、量子井戸の厚さ $T = 1.1$ nm の場合、井戸準位がつくる共鳴状態のエネルギー位置は $E = -0.55$ eV であり、この共鳴状態によるトンネル長の減少で、透過関数は井戸がないバルクの場合と比べて増大する。しかし、この場合はトンネル長が井戸がないバルクの時とあまり変わらないため、 $E > 0.5$ eV に見えるトンネルバリア減少による透過関数の増大が、共鳴状態より透過関数の増大に効いている。次に、量子井戸の厚さ $T = 2.3, 4.0$ nm の場合は、厚さ $T = 1.1$ nm の場合より、トンネルバリアがさらに減少すると共に、井戸準位のエネルギー位置が $E = -0.3$ eV 付近へと高くなる。その結果、共鳴状態から n-Si 層の伝導帯へのトンネル長が短くなり、透過関数が増大する。さらに、 $T = 4.0$ nm の場合は、 $E = -0.05, -0.25$ eV に、それぞれ井戸内の準位がつくる共鳴のピークが現れることが確認でき、これらの共鳴状態によって透過関数が増大する。

以上のように、量子井戸の場合は、井戸の位置や井戸の厚さを変えることで電流の値を設計することができる。

5.2.3 実験におけるトンネル電流の増大

最後に我々の計算結果を参考に行われた、SiGe 量子井戸を pn 接合に埋め込んだ Si トンネルダイオードに関する最近の実験結果について紹介する。図 5.9(a) に、産総研の加藤らが制作した SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si トンネルダイオードの模式図を示す。彼らは、i-SiGe 層を i-Si 層の間に挟み、SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合をつくった。図 5.9(b) に、その TEM 顕微鏡の写真を示す。TEM 顕微鏡の写真から、厚さ約 6 nm の i-SiGe 層が、i-Si 層の中に埋め込まれていることが確認できる。図 5.9(c) に、加藤らがつくったダイオードのトンネル電流の電流電圧特性を示す。量子井戸が埋め込まれたデバイスでは、電流密度

が井戸がないデバイスより約 4 桁増大していることが分かる。この結果は、本研究の計算結果と定性的に一致し、実験におけるトンネル電流の増大が、井戸が誘起する共鳴やトンネルバリアの減少により起こっている可能性を示唆する。特に、第 3 章で示した Al-N 不純物による電流増大より理論計算も実験も大きくなっていて、コンシステントである。

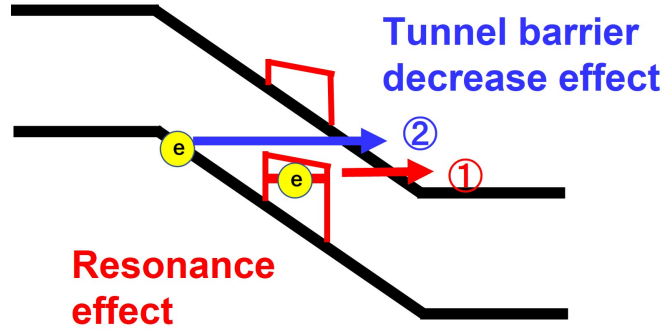


図 5.10: 井戸が誘起する共鳴とトンネルバリア減少による電流増大の模式図。

5.3 第 5 章のまとめ

本章では、SiGe 量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合でのトンネル電流のふるまいを 3 次元 $sp^3d^5s^*$ 強束縛近似モデルと非平衡グリーン関数法を用いて、系統的に調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

1. pn 接合中の SiGe 量子井戸によって、トンネル電流は増大する。そのトンネル電流増大の起源は、図 5.10 の①に示すように、井戸内の状態と p-Si 層の価電子帯状態が混成して発生した共鳴状態によって、p-Si 層の価電子帯から n-Si 層へのトンネル長が減少し、トンネル電流が増大することにある。

2. 量子井戸は共鳴状態による増大だけでなく図 5.10 の②に示すような増大も引き起こす。つまり、量子井戸が誘起するポテンシャル変調によって、電子が感じるトンネルバリアが減少する。この現象は、p-Si 層の価電子帯状態の波動関数が、バンドギャップ中により深く浸み込むことで、トンネルしやすくなるためである。

3. トンネル電流は量子井戸の pn 接合中の位置や厚さに強く依存し、エネルギーウィンドウ内で、図 5.10 の①、②の現象が起こる時に、トンネル電流が大きくなる。

第6章 まとめと課題

6.1 本論文のまとめ

近年、省電力な電子デバイスとして、半導体の pn 接合を流れるトンネル電流 (バンド間遷移による電流) を使った素子が期待されているが、その電流値は電子回路に使うには小さいという課題がある。最近、Si の pn 接合に Al-N 不純物をドーピングすると、電流が数桁増大する現象が発見されたが、未だその原因は分かっていなかった。本論文は、その原因の解明を最初の目的として研究を行った。以下では、各章で明らかにしたことを順にまとめる。

不純物ドーピングによる電流増大の物理描像を得るために、まず最も簡単な 1 次元モデルを採用し、電子波束の時間発展によりトンネル確率を求める計算法を開発して、トンネル確率への不純物効果を調べた。(第 2 章)

その結果、Si のバンドギャップ中で孤立した不純物状態は、pn 接合の電場下では、連続した n-Si 層の伝導帯状態と混成して共鳴状態をつくる。この共鳴状態は、不純物側では不純物を中心に局在しているため、Si のような間接ギャップ系でも価電子帯と伝導帯状態の間のブロッホ波数のミスマッチが弱まり、バンド間遷移が可能となる。さらに、この共鳴状態によって、バンド間遷移のトンネル長 (空間距離) が減少し、トンネル電流が増大することが明らかになった。また、このトンネル電流は、pn 接合中の不純物位置と不純物状態のギャップ中のエネルギー位置に強く依存し、共鳴状態がエネルギーウインドウの中に入った時に大きくなる。

以上の「不純物がつくる共鳴状態によるトンネル電流増大のメカニズム」の妥当性を示すために、モデルを現実的な原子軌道を考えた 3 次元モデルに拡張し、非平衡グリーン関数法のプログラムを開発して、Si-pn 接合におけるトンネル電流への Al-N 不純物の効果を調べた。(第 3 章)

1 次元モデルの場合と同様に、3 次元でもバンドギャップ中の Al-N 不純物状態は、pn 接合の電場下では n-Si 層の伝導帯状態と混成して共鳴状態をつくった。その共鳴状態によって、p-Si 層の価電子帯状態から n-Si の伝導帯状態へのバンド間遷移のトンネル長は減少し、トンネル電流が増大することが実証された。また、Al-N 不純物によるトンネル電流の増大率の計算結果は、不純物濃度を考慮すると、実験結果と概ね一致する。

以上で示した不純物がつくる共鳴状態によるトンネル電流の増大は、他の半導体でも起

きるかは興味深い。そこで、不純物原子として、伝導帯近くに電子非占有な原子軌道を持つ N 原子を取り上げ、他の半導体の pn 接合でのトンネル電流を調べた。(第 4 章)。

その結果、Ge、GaP のような間接ギャップ系においても、Si の場合と同様にバンドギャップ中の Al-N/N 不純物状態によって共鳴状態が発生し、その共鳴状態によってトンネル電流が増大することが明らかになった。一方で、InP や GaAs のような直接ギャップ系においては、N 不純物は伝導帯内に局在した不純物状態をつくと共に、半導体のバンドギャップを有効的に小さくする。そのために、前者はトンネル電流にほとんど寄与しないが、後者はトンネル長を少し減少させるため、トンネル電流は少し増大することが分かった。

また、Ge, GaP のように Γ 点の伝導帯のエネルギー位置が低い間接ギャップ系では、高電場下では、この伝導帯はあたかも直接ギャップ系のようにトンネル電流に寄与する。そのために、Ge や GaP は Si より大きな電流を流すことも明らかになった。

一方で、半導体内で不純物の空間位置やエネルギー位置を制御することは難しい。そのために、作成されたデバイスには特性のバラつきが発生する。この問題点を解決するために、SiGe の量子井戸が埋め込まれた Si-pn 接合のトンネル電流を検討した。(第 5 章)

その結果、pn 接合中に埋め込まれた量子井戸は、トンネル電流を増大させることが分かった。増大の原因の 1 つは、井戸内準位がつくる共鳴効果であり、井戸内の準位が p-Si の価電子帯と混成することで共鳴状態が発生し、その共鳴状態によってトンネル長が短くなるためである。もう 1 つの原因は、トンネルバリアの減少効果である。量子井戸が誘起するポテンシャル変調によって、電子が感じるトンネルバリアが減少し、p-Si 層の価電子帯状態の波動関数がバンドギャップ中に深く浸み込むため、トンネル電流が増大する。トンネル電流は、量子井戸の位置と厚さに強く依存し、エネルギーウィンドウ内で共鳴効果とトンネルバリアの減少効果が起こる時に大きくなる。量子井戸による電流増大の本計算結果は、最近の実験より確認された。

6.2 今後の課題

最後に、本研究の今後の課題について述べる。

1. 本研究では、電子非占有な Al-N 不純物状態のエネルギー位置が伝導帯に近い場合、電流が流れている非平衡時でも Al-N 不純物状態を電子非占有な状態であると仮定し、n-Si の伝導帯状態の一部として扱った。この仮定の妥当性は、電流のある時の Al-N 不純物準位における電子占有数を調べて示した。つまり、電流が流れる時でも、Si 中の Al-N の不純物状態は電子非占有の状態にある。しかし、Al-N 以外の不純物種では、不純物状態のエネルギー位置はバンドギャップ中の様々な位置に発生し、不純物状態が電流が流れている時には、電子に占有されることも考えられる。この時のトンネル電流を正確に計算するためには、不純物状態の帯電効果を考えなければならない。

その 1 つの方法として、例えば、次のようなアプローチが考えられる。最初に、不純物

状態の帯電数を仮定し、その帯電による不純物状態のエネルギー位置の変化や他の電子に対するクーロン散乱の効果をモデルに取り入れる。その後、非平衡グリーン関数法を用いて、非平衡時の不純物状態の電子数を計算し、最初に仮定した不純物状態の電子数と一致するかどうかを判断する。ここで電子数が一致すれば、その電子数を用いてトンネル電流を計算するという self-consistent な計算である。これは、非平衡時の平均場近似と言える。

2. 本研究では、N 原子の $3s$ 軌道がつくる不純物状態と半導体の伝導帯の連続状態の間の共鳴は、電場下でお互いのエネルギー位置が近づく時に発生することを明らかにした。この共鳴は、 $3s$ 軌道と伝導帯の p 軌道の混成が電場下では可能であるために発生した。しかし、バンドギャップ内で不純物準位をつくる不純物は多くあり、その軌道は p や d であることもある。このように不純物状態の軌道の対称性が p や d 軌道に変わった時に、共鳴の様子がどのように変化するかは興味深い。また、Si の伝導帯下端の状態は、主に p 軌道から構成されるが、host 半導体の伝導帯が GaP, GaAs のように s 軌道由来の場合に、共鳴の様子がどのように変化するかも興味深い。そのためには、直接ギャップ半導体のバンドギャップ中に不純物状態をつくる不純物種を考える必要がある。

3. 本研究では、1 次元モデルと現実的な 3 次元モデルを用いて、不純物状態の共鳴によるトンネル電流の振る舞いを解明した。しかし、両者はモデルが異なるので、特に定量的な比較はしていない。ところで、最近では、薄膜の半導体をつくることもできるため、共鳴やトンネル電流の次元依存性を調べるのも興味深いテーマである。次元が 3 次元から 2,1 次元へ変わると、不純物状態のエネルギー位置・局在性・対称性、host 半導体の電子状態の対称性など、不純物状態と半導体の電子構造が同時に変化するため、共鳴の様子も変わると考えられる。

以上のように非平衡時の不純物状態の帯電効果、共鳴の不純物種や半導体種依存性、共鳴の次元依存性の解明は、今後の興味深いテーマである。

付 録 A 本研究で用いた強束縛近似モデルでのパラメータ

この付録では、本研究で使われた $sp^3d^5s^*$ 強束縛近似パラメータの具体的なパラメータを示す。パラメータの決め方などに関する詳細は、[83] を参照すればよい。

表 A.1: 様々な半導体と不純物の強束縛近似パラメータ。(a)Al-N がドーピングされた Si, (b)Al-N がドーピングされた Ge, (c)N がドーピングされた GaP, (d)N がドーピングされた InP、および (e)N がドーピングされた GaAs におけるオンサイトおよびトランスファーエネルギーのパラメータ。単位は eV である。またトランスファーエネルギーは、バルク Si(2.368 Å)、Ge(2.447 Å)、GaP (2.361 Å)、InP (2.541 Å)、および GaAs (2.448 Å) の結合長に合わせた値である。ドーピングされた系の計算では、Al,N 不純物とそれらの周りの原子間の結合長は異なる。例えば、Si と Ge における Al-N 結合は、それぞれ 2.129 Å, 1.988 Å である。したがって、トランスファーエネルギーの入力パラメータを導くためには、Harrison の d^{-2} 則を用いて計算する必要がある。

(a) Al-N がドーピングされた Si におけるパラメータ														
	E_s	E_p	E_d	E_{s*}										
Si	-2.152	4.229	13.754	19.573										
Al	-4.351	2.516	12.076	17.403										
N	-12.672	-1.532	26.297	25.125										
	$V_{ss\sigma}$	$V_{s*s*\sigma}$	$V_{ss*\sigma}$	$V_{sp\sigma}$	$V_{s* p\sigma}$	$V_{sd\sigma}$	$V_{s*d\sigma}$	$V_{pp\sigma}$	$V_{pp\pi}$	$V_{pd\sigma}$	$V_{pd\pi}$	$V_{dd\sigma}$	$V_{dd\pi}$	$V_{dd\delta}$
Si-Si	-1.9593	-4.2414	-1.5223	3.0256	3.1557	-2.2849	-0.8099	4.1036	-1.5180	-1.3555	2.3848	-1.6814	2.5888	-1.8140
Al-N	-2.6261	-4.4940	-2.9127	3.9269	1.7190	-1.0331	-1.5559	4.3117	-1.2842	-1.2470	3.1629	-1.0791	6.4201	-4.5012
N-Al	-1.6959	-2.9021	-1.8809	2.5359	1.1101	-0.6671	-1.0048	2.7844	-0.8293	-0.8053	2.0425	-0.6968	4.1459	-2.9067
Si-Al	-1.6959	-2.9021	-1.2123	2.4246	2.4638	-2.4851	-1.4140	2.3541	-0.7458	-1.3759	1.6365	-0.6968	4.1459	-2.9067
Al-Si	-1.8645	-3.5520	-1.3823	2.7570	2.8346	-2.4939	-1.2197	3.1510	-1.0869	-1.4175	2.0002	-1.1225	3.6632	-2.5679
Si-N	-1.8645	-3.5520	-1.8034	2.8270	1.9821	-1.3491	-0.9620	3.4219	-1.1394	-1.0582	2.2558	-1.1225	3.6632	-2.5679
N-Si	-1.8645	-3.5520	-1.3823	2.7570	2.8346	-2.4939	-1.2197	3.1510	-1.0869	-1.4175	2.0002	-1.1225	3.6632	-2.5679

(b) Al-N がドーピングされた Ge におけるパラメータ														
	E_s	E_p	E_d	E_{s*}										
Ge	-2.652	4.614	12.885	18.600										
Al	-4.151	2.716	12.276	17.603										
N	-13.972	-2.832	24.997	23.825										

[次のページへ続く。](#)

[illegible]

付 録 B 非平衡グリーン関数と電流の式の導出

ここでは、非平衡グリーン関数を導入する必要性を明らかにし、文献 [53] にならって、非平衡グリーン関数を用いた電流の式の導出を行う。以下では簡単のために、系が 1 次元の場合を考える。

B.0.1 非平衡グリーン関数について

今、全系は第 3 章のように、中央 (pn 接合部分) に置いた試料、試料の左側に置いた電極 (L)、右側に置いた電極 (R)、の 3 つの部分からなるとする。全系のハミルトニアン H_{tot} は次のように表わされる。

$$H_{tot} = H_L + H_R + H_{pn} + H_c, \quad (\text{B.1})$$

$$H_\alpha = \sum_{ij \in \alpha, (\alpha=L,R,pn)} \left\{ \epsilon_i^\alpha \delta_{ij} c_i^\dagger c_i + t_{ij}^\alpha c_i^\dagger c_j \right\}, \quad (\text{B.2})$$

$$H_c = -v_L [c_{pn}^\dagger c_L + h.c.] - v_R [c_R^\dagger c_{pn} + h.c.]. \quad (\text{B.3})$$

ここで、 $H_{\alpha(\alpha=L,R,pn)}$ は、それぞれ左右の電極、試料の部分のハミルトニアン、 H_c は各部分をつなぐカップリング・ハミルトニアン、 i, j は各領域におけるサイトを表す。

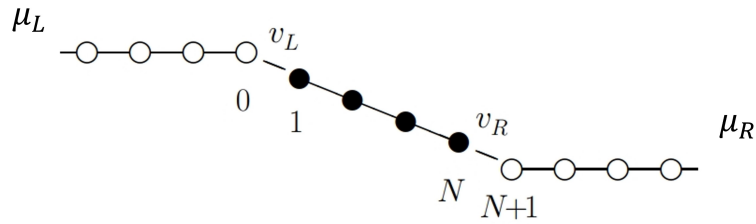


図 B.1: 試料に一定の電場がかかった時の全系におけるポテンシャルの概略図。黒い丸は試料、白い丸は電極内のサイトを表す。

参考のために、図 B.1 に全系のエネルギーの概略図を示す。求めたいのは、外部から試料の両端に電圧 V が与えられた非平衡状態の場合の左から右への電流である。左右の電極は

理想的な金属である場合を考え、化学ポテンシャル μ_L, μ_R は一定とすると、 $eV = \mu_L - \mu_R$ である。

さて、求めたいのは、左右の電極の化学ポテンシャルが異なる時に、左から右に流れる非平衡時の電流である。この非平衡時には、空間的に一様な化学ポテンシャル μ を用いては系を記述できないという問題がある。そこで、Caroli らはその問題を解決するために、初期条件として $t = -\infty$ で試料と電極が孤立している状態を考え、それらの連結を断熱的に入れていくことを考えた。つまり、カップリングハミルトニアン H_c を $H_c(t) = e^{-\epsilon|t|} H_c$ として入れていく。ここで ϵ は正の無限小量である。この時、 $t = -\infty$ での全系の密度行列は、

$$\rho^I(-\infty) = \frac{e^{-\beta\{H_L - \mu_L N_L\}} e^{-\beta\{H_{pn} - \mu_{pn} N_{pn}\}} e^{-\beta\{H_R - \mu_R N_R\}}}{Tr [e^{-\beta\{H_L - \mu_L N_L\}} e^{-\beta\{H_{pn} - \mu_{pn} N_{pn}\}} e^{-\beta\{H_R - \mu_R N_R\}}]} \quad (B.4)$$

$$N_{\alpha(\alpha=L,R,pn)} = \sum_{i \in \alpha} c_i^\dagger c_i \quad (B.5)$$

となる。

密度行列は、次の運動方程式に従い、その解 $\rho^I(t)$ は次式で与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^I(t) = -i [H_c^I(t), \rho^I(t)], \quad (B.6)$$

$$\rho^I(t) = U(t, t_0) \rho^I(t_0) U(t_0, t), \quad (B.7)$$

$$U(t, t_0) = T \exp \left[-i \int_{t_0}^t dt' H_c^I(t') \right]. \quad (B.8)$$

ただし、演算子 A^I は演算子 A の相互作用表示、 $U(t, t_0)$ は時間発展演算子である。 μ_{pn} は、試料部の化学ポテンシャルがであるが、最後の式では、 μ_{pn} 依存性は消える。特に、 $t = 0$ では、摂動項 H_c は完全に入ることになる。

したがって、物理量の統計平均 $\langle O(t) \rangle$ は、 $t = 0$ における密度行列 $\rho(0)$ を用いて、次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \langle O(t) \rangle &\equiv Tr [\rho^H(0) O^H(t)] \\ &= Tr [\rho^I(-\infty) U(-\infty, +\infty) U(+\infty, t) O^I(t) U(t, -\infty)]. \end{aligned} \quad (B.9)$$

ここで、 A^H は演算子 A の Heisenberg 表示であり、通常のように $t = 0$ において Schrodinger 表示、相互作用表示、Heisenberg 表示が等しくなるようにそれぞれを定義した。

式 (B.9) において、通常の平衡時の場合、 $t = -\infty$ と $t = +\infty$ の状態が位相を除いて同じ状態になることを示せるため (Gellmann-Low 定理)、 $U(-\infty, +\infty)$ は式 (B.9) において分離して計算することができる。しかし、非平衡時の場合は、一般には $t = -\infty$ と $t = +\infty$ の状態は異なる (電流が流れる前と後では、状態が異なる) ため、この分離はできず図 B.2 のように、行きと帰りの2つの経路を同時に考えなければならない。この時間経路は Keldysh 経路と呼ばれる。このため、式 (B.9) を計算する時に、その中の時間演算子 U をグリーン関数を使って摂動展開するが、グリーン関数 $G(t, t') = -i \langle c(t) c^\dagger(t') \rangle$ は時間 t と t' が図 B.2

の時間経路のどこの軸にあるかによって異なるため、4種類の非平衡グリーン関数を導入しなければならないことになる。4つのグリーン関数は、目的に応じて様々な形式で表されるが、多くの場合は、例えば遅延グリーン関数 G 、先進グリーン関数 $G^\dagger$ 、Lesser グリーン関数 $G^<$ 、Greater グリーン関数 $G^>$ が使われる。

Keldysh は、4つのグリーン関数を

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} 0 & G^\dagger \\ G & F \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

$$F = G + G^\dagger + G^< + G^> \quad (\text{B.11})$$

と並べると、通常と同じ Dyson 方程式

$$\hat{G} = \hat{g} + \hat{g} \hat{\Sigma} \hat{G} \quad (\text{B.12})$$

が成立し、物理量のグリーン関数による展開も通常のように行えることを示した。ここで、全系の厳密なグリーン関数は大文字 G で、左右の電極と試料が孤立している場合 (つまり、カップリングハミルトニアン $H_c = 0$) のグリーン関数は小文字 g で表した。

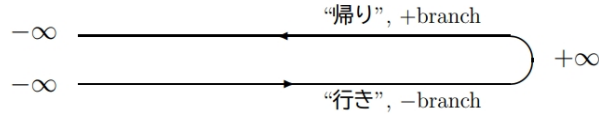


図 B.2: Keldysh 経路の模式図。[51] から引用。

B.0.2 電流の式の導出

次に、非平衡グリーン関数を用いて、非平衡時での電流の式を導く。ここで、状態は定常状態にあると仮定する。この時、左の電極から試料へ流れ込む電流 J_L は、

$$J_L = ie \left[v_L^\dagger c_{pn}^\dagger c_L - v_L c_L^\dagger c_{pm} \right] \quad (\text{B.13})$$

となり、時間に依存しない Lesser グリーン関数 $G^<$ を用いて求め、 $G^<$ をフーリエ変換によって次のエネルギー積分に変えると、

$$\langle c_i^\dagger c_j \rangle = -i G_{j,i}^<(0,0) = -i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} G_{ji}^<(E) \quad (\text{B.14})$$

$$\langle J_L \rangle = 2e \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} \left[v_L^\dagger G_{01}^<(E) - v_L G_{10}^<(E) \right] \quad (\text{B.15})$$

となる。試料から右の電極へ流れ出る電流 J_R も同様に得られ、今定常状態を考えているので、電流の値は $\langle J_L \rangle = \langle J_R \rangle$ を満たす。以下では、これらの電流値を $\langle J \rangle$ と記す。

さらに今、電子間相互作用を無視しているので(つまり、位相が保たれる散乱だけが起こる場合を考えているので) 電流の式 (B.15) は透過関数 $T(E)$ を用いて、より簡単な形の次式で表される。

$$\langle J \rangle = 2e \int \frac{dE}{2\pi} T(E) [f_L(E) - f_R(E)]. \quad (\text{B.16})$$

ここで、 f_L, f_R は、それぞれ左と右電極のフェルミ分布関数である。これが第3章で用いた式である。

以下では、式 (B.15) から式 (B.16) の導出を行う。まずは、その下準備として、電流の式を導く時に必要な3つの式、(1) $G^< = i [f_L G \Gamma_L G^\dagger + f_R G \Gamma_R G^\dagger]$ 、(2) $G - G^\dagger = -i G^\dagger (\Gamma_L + \Gamma_R) G$ 、(3) $G_{01} = -g_{00}^< v_L G_{11}^\dagger - g_{00} v_L G_{11}^<$ について説明する。

まず式 (1) について説明する。定常状態の場合、式 (B.12) の Dyson 方程式はエネルギーの関数としても成立する。この時、 $G^<$ の Dyson 方程式は、 $G^<$ に関する Langreth の定理 [52, 53] を用いると、次のように表される。

$$\begin{aligned} G^< &= g^< + g^< \Sigma^< G^< \\ &= g^< + g \Sigma G^< + g \Sigma^< G^\dagger + g^< \Sigma^\dagger G^\dagger \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

ここで、 Σ と Σ^L は、それぞれ遅延自己エネルギー、Lesser 自己エネルギーである。また、簡単のために演算子の行列要素の index は省略した。この $G^<$ を右辺の第2項に再帰的に無限次まで入れることで、次式が成り立つことが知られている [55]。

$$G^< = (1 + G \Sigma) g^< (1 + \Sigma^\dagger G^\dagger) + G \Sigma^< G^\dagger \quad (\text{B.18})$$

この式の第1項は初期状態に関する項である。初期状態 $t = -\infty$ において左右の電極と試料がそれぞれ独立している系で、かつ定常状態を考えている場合は第1項はゼロになることが示せる [55]。したがって、 $G^<$ は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} G^< &= G \Sigma^< G^\dagger \\ &= i \left[f_L G \Gamma_L G^\dagger + f_R G \Gamma_R G^\dagger \right] \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

次に、式 (2) について説明する。試料の遅延グリーン関数 G に関する方程式は、次式のように与えられる。

$$(E - H_{pn} - \Sigma)G = I, \quad (\text{B.20})$$

$$G^\dagger(E - H_{pn} - \Sigma^\dagger) = I. \quad (\text{B.21})$$

式 (B.20) と (B.21) の両辺にそれぞれ左から $G^\dagger$ を右から G をかけ、2つの式の差を取ることで、次式が得られる。

$$\begin{aligned} G - G^\dagger &= G^\dagger (\Sigma - \Sigma^\dagger) G \\ &= -i G^\dagger (\Gamma_L + \Gamma_R) G \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

最後に、式 (3) は Dyson 方程式から次式のように得られる。導出の詳細は [50] に書いてあるため、ここでは省略する。

$$G_{01}^< = -g_{00}^< v_L G_{11}^\dagger - g_{00} v_L G_{11}^<, \quad (\text{B.23})$$

$$G_{10}^< = -G_{11} v_L^\dagger g_{00}^< - G_{11}^< v_L^\dagger g_{00}^\dagger. \quad (\text{B.24})$$

さて、電流の式 (B.15) は、式 (B.24) と (B.24) を代入することで、次式のように表される。

$$\begin{aligned} \langle J \rangle &= 2e \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} \left[v_L^\dagger G_{01}^<(E) - v_L G_{10}^<(E) \right] \\ &= 2e \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} \left[\left\{ G_{11}(E) - G_{11}^\dagger(E) \right\} v_L^\dagger g_{00}^<(E) v_L \right. \\ &\quad \left. - G_{11}^<(E) v_L^\dagger \left\{ g_{00}(E) - g_{00}^\dagger(E) \right\} v_L \right] \\ &= 2e \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} \left[\left\{ G_{11}(E) - G_{11}^\dagger(E) \right\} \Sigma_L^<(E) + i G_{11}^<(E) \Gamma_L(E) \right] \\ &= 2e \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} \Gamma_L(E) \left[i f_L \left\{ G_{11}(E) - G_{11}^\dagger(E) \right\} + i G_{11}^<(E) \right]. \quad (\text{B.25}) \end{aligned}$$

ここで、 $\Gamma_L = v_L^\dagger \left\{ g_{00}(E) - g_{00}^\dagger(E) \right\} v_L$ 、 $\Sigma_L^< = v_L^\dagger g_{00}^<(E) v_L = i f_L \Gamma_L$ であることを利用した。

式 (B.25) に、式 (B.19) と (B.22) を用いると、電流の式は次のように得られる。

$$J = 2e \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} [\Gamma_L(E) G(E) \Gamma_R(E) G^\dagger(E)] (f_L - f_R). \quad (\text{B.26})$$

この式の [] 部分が透過関数のエネルギースペクトル $T(E)$ となる。

この式 (B.26) は、直観的にも導出できるが、本論文で行うように、非平衡時における試料の中での電子数や電流分布を求める場合には、こうした非平衡グリーン関数の方法に基づき、物理量の表式を求める必要がある。

ところで、このやり方で求めた電流は、摂動展開の代わりに、Dyson 方程式から系の厳密なグリーン関数を求めているため、「左右の電極は μ_L, μ_R で特徴づけられる平衡系である」という仮定と「定常電流を求める」という仮定のもとでは、厳密なものである。また、具体的に電流が計算できるのは、試料部分のグリーン関数を求める Dyson 方程式やグリーン関数自身を現す基底 (原子軌道) の数が有限であるため、逆行列等を計算できるためである。すなわち、巨視的な電極に挟まれたミクロな系の非平衡性を見ているために、非平衡時の計算が可能となった。巨視的な系自身の非平衡を扱うことは、現段階ではできていない、現在の物理学の課題になっている。

付 録 C 離散的な不純物状態と連続状態の共鳴について

C.0.1 対称性に基づく共鳴条件の考察

ここでは、不純物状態と連続状態が x 方向の電場下で共鳴する条件について、対称性に基づいて考察する。不純物状態と連続状態が共鳴 (つまり混成) するためには、 $|\langle \text{不純物状態} | Fx | \text{連続状態} \rangle|^2 > 0$ を満たさなければならない。ここで、電場演算子 Fx は x 方向に対して奇パリティを持つため、共鳴は選択測によってパリティが異なる状態どうしでのみ起こることになる。

以下では、Si を具体例として考える。まず、連続状態である Si の伝導帯下端の状態は現在の強結合近似モデルの範囲では s, p, d, s^* の原子軌道の重ね合わせで記述されるが、簡単のために最も大きい軌道成分を持つ p 軌道に注目して、連続状態が p 軌道だけからつくられる場合を考える。バルク Si の空間群は O_h であり、 p_x, p_y, p_z 軌道は等価に存在する。しかし、伝導帯下端はブリルアンゾーンの X_x, X_y, X_z 点近くにあるため、各々が p_x, p_y, p_z 軌道から主につくられると考えられる。 X_x の p_x 軌道は x 方向に対して奇パリティなので、この時は、共鳴する不純物準位は x 方向に偶パリティでなければならない。一方、 X_y の p_y と X_z の p_z 軌道は x 方向には偶パリティなので、不純物準位は x 方向に対しては奇パリティ、 y, z 方向に対してもそれぞれ奇パリティでなければならない。

以下では不純物状態が s, p, d 軌道のそれぞれの場合について、どの状態が伝導帯の連続状態と共鳴するかを考える。まず、不純物状態が s 軌道の場合は、 x, y, z 方向に偶関数なので、 p_x 軌道からなる X_x 点近くの連続状態と強く共鳴すると考えられる。不純物状態が p 軌道の場合は、いずれかの方向だけに必ず奇パリティになってしまうため、 X_x, X_y, X_z 周りの連続状態とは共鳴しにくい。最後に、 d 軌道の場合は、結晶場によって5つの d 軌道はエネルギー的に T_2 と E 状態に分かれているが、 $E(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$ 状態は X_x 点の p_x 軌道と共鳴する。一方、 $T_2(xy, yz, zx)$ 状態は、 xy 軌道は X_y 点の p_y 軌道と zx は X_z 点の p_z 軌道と共鳴できるが、 yz 軌道は y, z 方向のパリティのために共鳴できない。

C.0.2 Fano 共鳴に関する考察

ここでは、本研究の計算結果と Fano 共鳴との関係について説明する。Fano はヘリウムガスの吸収スペクトルに現れる非対称な形状が、原子の自動イオン化を引き起こす (Auger 効果を伴う) 電子の離散状態と光の直接散乱によって真空中に放出された電子の連続状態間

の相互作用によって生成されることを説明した [78, 79]。この離散状態と連続状態の相互作用でスペクトルに現れる離散状態のピークが非対称性となることを Fano 共鳴と呼ぶ。本トンネル電流の研究においても、不純物の離散状態と伝導帯の連続状態の共鳴がこれに似ていると考えられる。

Fano 共鳴を特徴づけるパラメータとして、 q パラメータがある。 q は共鳴状態 $|\psi_r\rangle = T_d|\psi_d\rangle + T_c|\psi_c\rangle$ が発生した時に、 $q \sim \frac{T_d}{T_c}$ で定義される。(実際は T_c は連続状態の和なので、 $\int dc$ のような積分した量となる。) 図 C.1 に、エネルギー幅を持つ基底状態 $|\psi_g\rangle$ から共鳴状態 $|\psi_r\rangle$ への遷移スペクトル形状の q パラメータ依存性を示す。 $|q| \rightarrow \infty$ の場合は、基底状態 $|\psi_g\rangle$ と共鳴状態 $|\psi_r\rangle$ 間の遷移は基底状態 $|\psi_g\rangle$ と離散状態 $|\psi_d\rangle$ への遷移が支配的で、スペクトルの形状はローレンツ型の関数になる。一方で、 $|q| \rightarrow 0$ になると、基底状態 $|\psi_g\rangle$ から連続状態 $|\psi_c\rangle$ への遷移が支配的となり、スペクトルの形状は対称的な反共鳴 (anti-resonance) の形になる。一般の $0 < q < \infty$ の場合は基底状態から離散状態と連続状態へのそれぞれの遷移が同時に発生し、スペクトルの形状は左右非対称な形状になる。

Fano 共鳴のスペクトルにおいて、ピークが非対称となる (つまり、 q パラメータが生じる) 原因は、連続状態が離散状態により散乱を起こした時、散乱に伴う位相のずれが、共鳴するエネルギー位置からのエネルギーのずれ ϵ の正負で大きく変化する (通常 0 から π のように) ため、散乱された波は符号を変え、元の波は増減されるためである。このように共鳴エネルギーの上下で非対称性が発生すると考えられる。

Fano 共鳴の観点から、本研究で扱っているバンド間トンネル電流の透過関数スペクトルを考察することは興味深い。電子が p 層の価電子帯状態にいる時の状態を Fano 共鳴での基底状態に、電子が pn 接合中の不純物状態と n 層の伝導帯状態をそれぞれ Fano 共鳴での離散状態と連続状態に対応させることで、バンド間トンネルと Fano 共鳴が対応づけられる。図 C.2 に Si-pn 接合中の Al-N 不純物と GaAs-pn 接合中の As_{Ga} 不純物によるトンネル電流の透過関数スペクトルを linear スケールで示す。Si と GaAs の単位胞はそれぞれ $26 \times 6 \times 6$ 、 $26 \times 2 \times 2$ の大きさの場合の計算結果であり、参考までに図の inset として log スケールの透過関数も一緒に示した。また間接ギャップ系と直接ギャップ系を比較するために、不純物として Si と GaAs の各々のバンドギャップ中に不純物状態をつくる Al-N ペアと As_{Ga} を選んだ。

図 C.2 から間接ギャップと直接ギャップ系の両方の系において、透過関数スペクトルの形状は非対称になっていることが分かる。特に、log スケールの透過関数から、直接ギャップ系の場合が間接ギャップ系の場合に比べて、形状の非対称性が大きいことが分かる。つまり、間接ギャップ系での形状パラメータ q_{indir} と直接ギャップ系での形状パラメータ q_{dir} の大きさは $q_{indir} > q_{dir}$ であるように見える。その理由は次のように考えることができる。間接ギャップ系では、p-Si 価電子帯状態から不純物状態へのバンド間遷移は直接遷移となり、 T_d 成分を使ってトンネル電流が増大する。 T_d が大きいほど電流は大きくなるので、この系はあたかも q の大きい系ととらえることができる。一方で、直接ギャップ系では、p-Si 価電子帯状態から不純物状態へのバンド間遷移は、本来の n-Si 伝導帯状態への直接遷移成分を減らす。つまり、 T_d が大きいほど電流は小さくなるので、この系では T_d と T_c の役割

は逆転して、不純物はあたかも $q \sim \frac{T_c}{T_d}$ のように働き、 q の小さい系ととらえることもできる。このようにして、直接ギャップ系の q_{dir} は、間接ギャップ系の時より小さくなると考えられる。

一方、いずれの計算のスペクトルも低エネルギー側の値が大きい。これは、伝導帯の下端に近い状態は、運動エネルギーが小さいために、N 原子の $3s$ 軌道がつくる球対称ポテンシャルから s 波散乱を受けるが、その時の位相のずれは低エネルギー側の方が小さいため、低エネルギー側では入射波と散乱波が同じ符号で重なり、波が大きくなるためだと考えられる。

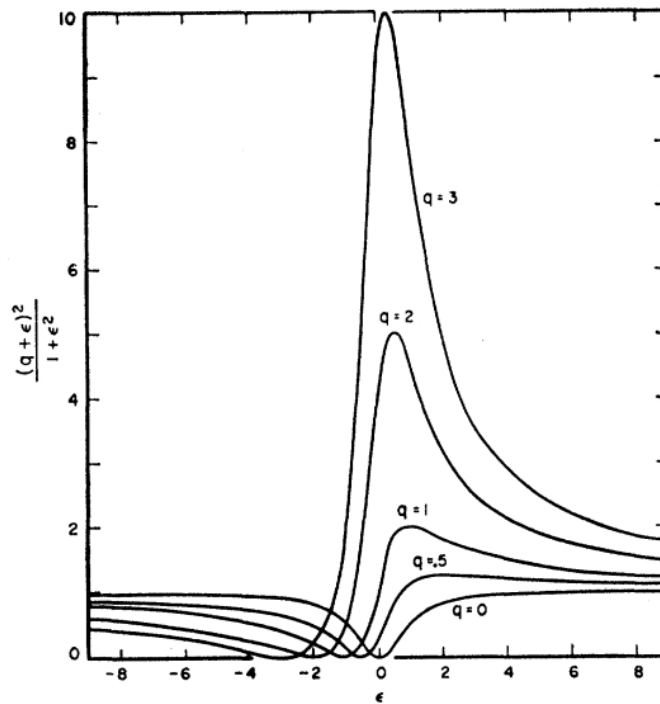


図 C.1: Fano 共鳴におけるスペクトル形状の q パラメータ依存性。[79] から引用。

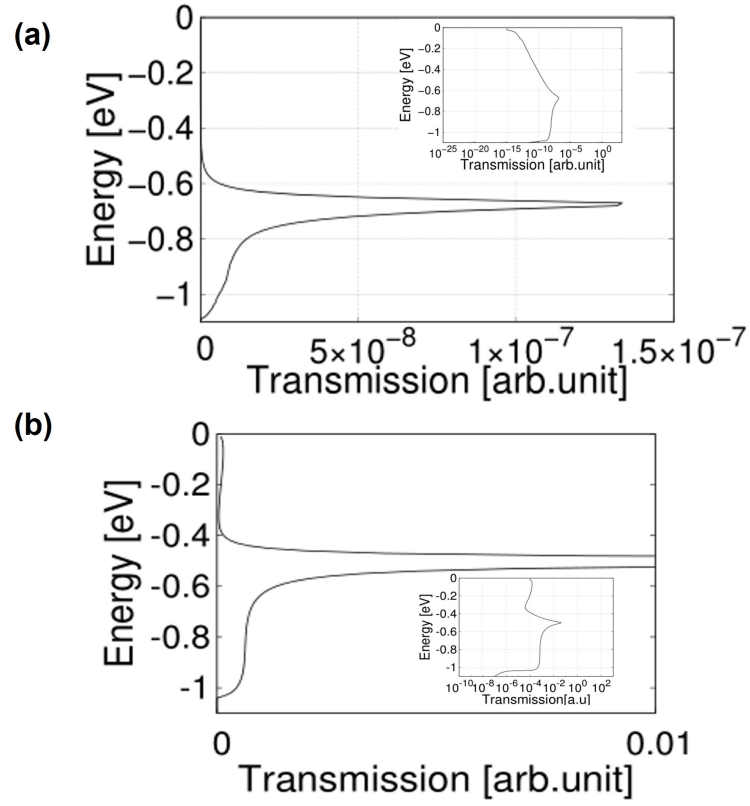


図 C.2: (a)Si-pn 接合中の Al-N 不純物と (b)GaAs-pn 接合中の As_{Ga} 不純物によるトンネル電流の透過関数スペクトル。

付 録 D 間接・直接バンドギャップ系のバンド構造の違いに関する考察

本文の図 4.1 と図 4.2 で示したように、間接バンドギャップ半導体の Si、Ge、GaP では、N 不純物は半導体のバンドギャップ中に局在準位をつくることに対して、直接バンドギャップ半導体の GaAs、InP では、N 不純物は伝導帯内に局在準位をつくるのが分かった。しかし、直接バンドギャップ半導体では N 不純物状態が伝導帯内に、間接バンドギャップ半導体ではバンドギャップ中に発生することの原因は、これまでの研究でもまだ明らかになっていない。そもそも不純物がない系でも、どういう系が直接バンドギャップ系 (または間接バンドギャップ系) になるかもはっきりと議論している文献は少ない。

GaP と GaAs での N 不純物状態に関しては、Kent らは次のように自分たちの計算結果を説明している [77]。図 D.1 は彼らが描いた N 不純物がドーピングされた GaP と GaAs のバンドの模式図である。この図で $a_1(N)$ と表された N 不純物状態は GaP の伝導帯の下に発生するが、GaAs 中では伝導帯内に不純物状態をつくる。GaP と GaAs での N 不純物状態と X 点のエネルギー位置の差は、それぞれ $\sim 0.15\text{eV}$ と $\sim 0.1\text{eV}$ と小さく、GaP と GaAs のオフセットを考えると N の不純物状態は系に依らずほぼ同じ位置にある。一方、 Γ 点のエネルギー位置は $\sim 0.8\text{eV}$ と大きく両者で異なる。つまり、N 不純物状態は系に依らず同じ位置にあると考え、ホストの半導体のバンド構造の違いが間接・直接バンドギャップ系での N 不純物のエネルギー位置の違いを生んでいると推測できる。そこで、様々な半導体のバンド構造の配列を図 D.2 に示し、ここに N の $3s$ 状態のエネルギー位置を一定の高さで記入してみる。すると、この図のように N- $3s$ の不純物状態は間接バンドギャップ半導体ではバンドギャップの中に出やすく、直接バンドギャップ半導体では伝導帯内に入りやすいことが分かる。つまり、間接ギャップと直接ギャップ半導体での N 不純物状態のエネルギー位置の違いは、元々のホスト半導体のバンド構造における伝導帯の Γ 点のエネルギー位置 (具体的には Γ, X, L 点のエネルギー位置とその順序) が原因であると考えられる。

次に、そもそも間接バンドギャップ系と直接バンドギャップ系ではバンド構造に、どのような違いがあるのかを強束縛近似のパラメータの観点から説明する。様々な II-VI・III-V・IV 族半導体の中で、間接バンドギャップ半導体は C, Si, SiC, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaP であり、それ以外の半導体は直接バンドギャップ構造を持つ [76]。この違いは、強束縛近似パラメータ $V_{ss\sigma}$ の大きさ (絶対値) と関係していると思われる。図 D.1 から、 Γ 点の伝導帯下端の位置 (Γ_{1c}) が重要だと思われるが、この Γ_{1c} は、原子の s 軌道の反結合状態である。一方、 Γ 点の価電子帯下端の Γ_{1v} は s 軌道の結合状態なので、 s 軌道の結合・反結合が強いほど結合の反発で、 Γ_{1c} の位置は高くなる。この結合・反結合の強さを主に表すのが $V_{ss\sigma}$

である。つまり、 $V_{ss\sigma}$ が大きくなるほど、伝導帯の Γ 点のエネルギー位置は高くなる傾向を示す。この傾向は文献 [40] でも確認できる。図 D.3(a) に文献 [40] を参考にして作成した様々な半導体の $V_{ss\sigma}$ の値を半導体の cubic の格子定数の関数として示す。参考のために図 D.3(b) と図 D.3(b) と (c) には、それぞれ様々な半導体の $V_{pp\pi}$ と $V_{pp\sigma}$ についても示した。ここで、青い点が間接バンドギャップ系、赤い点が直接バンドギャップ系を表す。この図から $V_{pp\pi}$ と $V_{pp\sigma}$ の大きさは、半導体の格子定数とバンド構造とは相関がないことに対して、 $V_{ss\sigma}$ の場合は、 $V_{ss\sigma}$ の大きさ (絶対値) が小さいと直接バンドギャップ系となり、 $V_{ss\sigma}$ の大きさ (絶対値) が大きいほど間接バンドギャップ系になる傾向があることが分かる。さらに、格子定数すなわち原子間距離が小さいほど、 $V_{ss\sigma}$ の大きさは大きい傾向があることが分かる。つまり、原子間距離が小さくなると原子上の波動関数間の重なりが大きくなり、 $V_{ss\sigma}$ が大きくなったと考えられる。以上の間接バンドギャップ構造と直接バンドギャップ構造の違いを図 D.4 に模式図として示す。N 不純物状態のエネルギー位置がほとんど変わらないとすると、不純物準位がバンドギャップ中に発生するかどうかは、ほとんど host 半導体のバンド構造によって決まることが分かる。また、host 半導体のバンド構造は、強結合近似のパラメータからすると $V_{ss\sigma}$ (または原子間距離) が重要であることが示唆される。

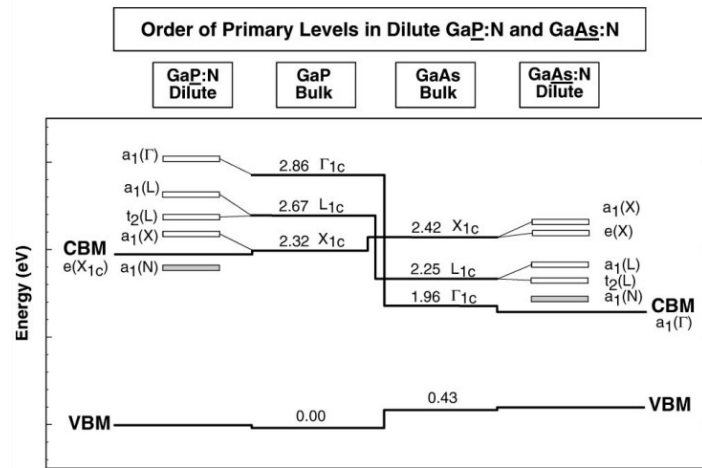


図 D.1: N 不純物がドーピングされた GaP と GaAs のバンドの模式図とその間のバンドオフセット。文献 [77] より引用。

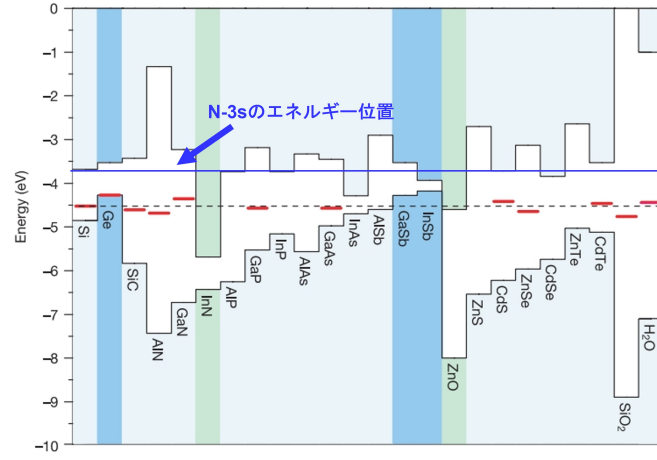


図 D.2: 様々な半導体のバンド配列。文献 [75] より引用し、図に N-3s のエネルギー位置を加えた。

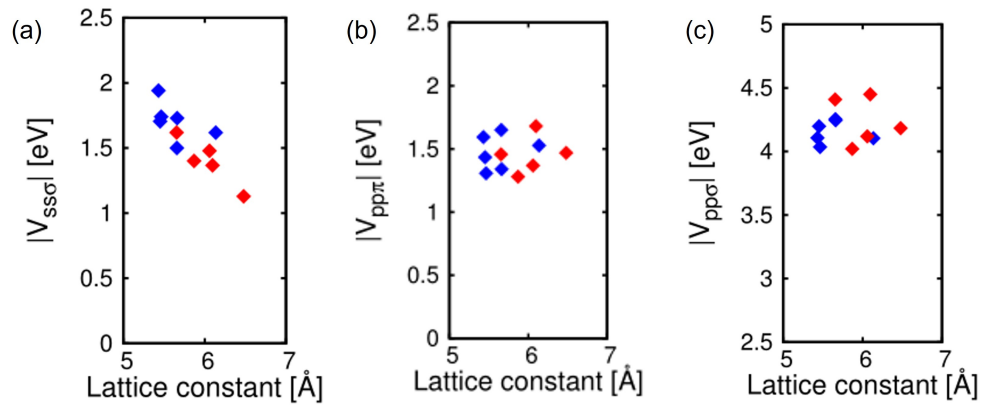


図 D.3: 様々な半導体の強束縛近似パラメータ (a) $V_{ss\sigma}$, (b) $V_{pp\pi}$, (c) $V_{pp\sigma}$ の格子定数との相関関係。

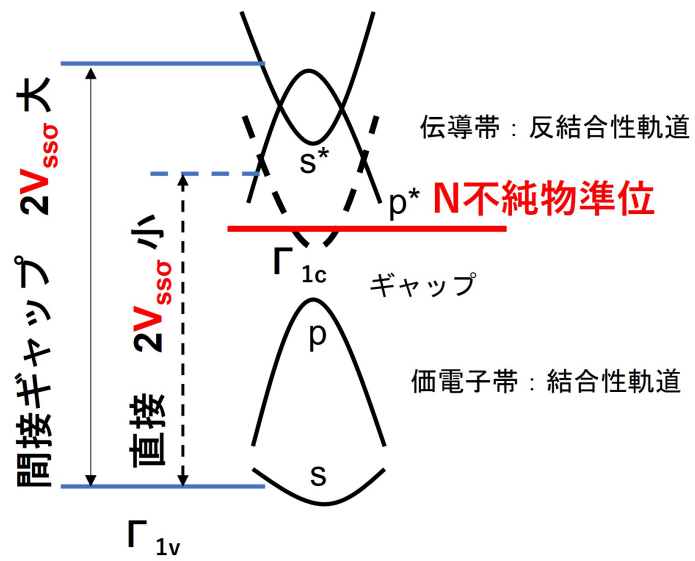


図 D.4: 強結合近似パラメータから解析した間接バンドギャップと直接バンドギャップ系の違いの模式図。

参考文献

- [1] David Esseni et al., *Semicond. Sci. Technol*, 32 083005 (2017).
- [2] D. Kim, T. Krishnamohan, Lee Smith, H. . -S. P. Wong and K. C. Saraswat, "Band to Band Tunneling Study in High Mobility Materials : III-V, Si, Ge and strained SiGe", 65th Annual Device Research Conference, pp. 57-58 (2007).
- [3] A. M. Ionescu and H. Riel, *Nature* 479, 329 (2011).
- [4] A. C. Seabaugh and Q. Zhang, *Proc. IEEE* 98, 2095 (2010).
- [5] H. Lu and A. Seabaugh, "Tunnel Field-Effect Transistors: State-of-the-Art," in *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, vol. 2, no. 4, pp. 44-49, July 2014.
- [6] D.-H. Ahn, S. -M. Ji, M. Takenaka, and S. Takagi, *J. Appl. Phys.* 122, 135704 (2017).
- [7] D.-H. Ahn, S.-H. Yoon, M. Takenaka, and S. Takagi, *Appl. Phys. Express.* 10, 084201 (2017).
- [8] K. Tomioka, M. Yoshimura, and T. Fukui, Presented at 2012 Symp. on VLSI Technology (VLSIT), Honolulu, HI, 2012 , Presented at 2012 Symp. on VLSI Technology (VLSIT), Honolulu, HI, 2012 47.
- [9] G. Dewey et al., *Int. Electron Devices Meeting, Washington, Int. Electron Devices Meeting, (Washington DC, 2011) , Int. Electron Devices Meeting, Washington, Int. Electron Devices Meeting, (Washington DC, 2011) 33.6.1.*
- [10] R. Iida et al., *JAP* 110, 124505, 2011.
- [11] S. Mookerjee et al., *IEDM Tech. Dig.*, 2009, , *IEDM Tech. Dig.*, 2009, 949.
- [12] D. K. Mohata, R. Bijesh, V. Saripalli, T. Mayer, and S. Datta, *Proc. Device Res. Conf. Dig.*, 2011, , *Proc. Device Res. Conf. Dig.*, 2011, 203.
- [13] H. Zhao, Y. Chen, Y. Wang, F. Zhou, F. Xue, and J. Lee, *IEEE Electron Device Lett.* 31, 1392 (2010).
- [14] H. Zhao, Y. T. Chen, Y. Wang, F. Zhou, F. Xue, and J. C. Lee, *Appl. Phys. Letter.* 98, 093501 (2011).

- [15] Y. Zhu, N. Jain, S. Vijayaraghavan, D. K. Mohata, S. Datta, D. Lubyshev, J. M. Fastenau, A. K. Liu, N. Monsegue, and M. K. Hudait, J. Appl. Phys. 112, 094312 (2012).
- [16] U. E. Avci, D. H. Morris, S. Hasan, and R. Kotlyar, IEDM Tech. Dig., 2013, IEDM Tech. Dig., 2013 33.4.1.
- [17] T. Mori, T. Yasuda, T. Maeda, W. Mizubayashi, S. O ' uchi, Y. Liu, K. Sakamoto, M. Masahara, and H. Ota, Jpn. J. Appl. Phys. 50, 06GF14 (2011).
- [18] T. Mori, Y. Morita, N. Miyata, S. Migita, K. Fukuda, M. Masahara, T. Yasuda, and H. Ota, Symp. VLSI Tech. Dig., 2014, , Symp. VLSI Tech. Dig., 2014, 86.
- [19] T. Mori, W. Mizubayashi, Y. Morita, S. Migita, K. Fukuda, N. Miyata, T. Yasuda, M. Masahara, and H. Ota, Appl. Phys. Express 8, 036503 (2015).
- [20] T. Mori, Y. Morita, N. Miyata, S. Migita, K. Fukuda, W. Mizubayashi, M. Masahara, T. Yasuda, and H. Ota, Appl. Phys. Lett. 106, 083501 (2015).
- [21] T. Mori, S. Iizuka, and T. Nakayama, MRS Commun. 7, 541 (2017).
- [22] T. Mori, H. Asai, K. Fukuda, and T. Matsukawa, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 04FA04 (2018).
- [23] T. Mori, Y. Morita, and T. Matsukawa, AIP Adv. 8, 055024 (2018).
- [24] S. Iizuka and T. Nakayama, Appl. Phys. Express. 8, 081301 (2015).
- [25] S. Iizuka and T. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 101301 (2016).
- [26] S. Iizuka and T. Nakayama, Mater. Sci. Semicond. Processing. 70, 279 (2017).
- [27] S. Iizuka, Doctor thesis (2016).
- [28] S. purwiyanti, R. Nowak, D. Moraru, T. Mizuno, D. Hartanto, R. Jablonski, and M. Tabe, Appl. Phys. Lett. 103, 243102 (2013).
- [29] R. Nowak, D. Moraru, T. Mizuno, R. Jablonski, and M. Tabe, Appl. Phys. Lett. 102, 083109 (2013).
- [30] M. Tabe, H. N. Tan, T. Mizuno, M. Muruganathan, L. T. Anh, H. Mizuta, R. Nuryadi, D. Moraru, Appl. Phys. Lett. 108, 093502 (2016).
- [31] E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids 12, 181 (1960).
- [32] E. O. Kane, J. Appl. Phys. 32, 83 (1961).

- [33] W. Vandenberghe, B. Sorée, W. Magnus, and G. Groeseneken, J. Appl. Phys. 107, 054520 (2010).
- [34] W. Vandenberghe, B. Sorée, W. Magnus, and M. V. Fischetti, J. Appl. Phys. 109, 124503 (2011).
- [35] A. Ping and R. Jorgen, Phys. Rev. B 44, 11494 (1991).
- [36] Y. Masugata, H. Iizuka, K. Sato, and T. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 081601 (2016).
- [37] H. Iizuka and T. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 021601 (2016).
- [38] T. Iitaka, Phys. Rev. E 49, 4684 (1994).
- [39] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498(1954).
- [40] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, and F. Bassani, Phys. Rev. B 57, 6493(1998).
- [41] J. M. Jancu, F. Bassani, F. Della Sala, and R. Scholz, Appl. Phys. Lett. 81, 4838 (2002).
- [42] A. Sawamura, J. Otsuka, T. Kato, T. Kotani, and S. Souma, Opt. Mater. Express 8, 1569 (2018).
- [43] T. B. Boykin, G. Klimeck, and F. Oyafuso, Phys. Rev. B 69, 115201 (2004).
- [44] Y. Tan, M. Povolotskyi, T. Kubis, Y. He, Z. Jiang, G. Klimeck, and T. Boykin, J. Comput. Electron. 12, 56 (2013).
- [45] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow, J. Phys. Chem. Solids 44, 365 (1983).
- [46] R. Lake, G. Klimeck, R. C. Bowen, and D. Jovanovic, J. Appl. Phys. 81, 7845 (1997).
- [47] M. Luisier, A. Schenk, W. Fichtner, and G. Klimeck, Phys. Rev. B 74, 205323 (2006).
- [48] S. Datta, 訳：森藤、森、鎌倉、「量子輸送 応用編 ナノデバイスの物理」 (丸善、2008).
- [49] 石井宏幸 (2006). Quantum transport and Optical properties of Nanostructure network systems 千葉大学大学院自然科学研究科博士論文。
- [50] M. P. Anantram, M. S. Lundstrom, D. E. Nikonov, Proceedings of the IEEE 96, 1511-1550 (2008).
- [51] 小栗 章, 微小な系の電気伝導：多体効果と非平衡電流に関する理論 (第 43 回物性若手夏の学校 (1998 年度), 講義ノート). 物性研究 71, 449-462 (1998).

- [52] D. Ryndyk, *Theory of Quantum Transport at Nanoscale* (Springer, New York, 2016).
- [53] M. Pourfath, *The Non-Equilibrium Green 's Function Method for Nanoscale Device Simulation* (Springer-Verlag, Wien, 2014).
- [54] M. P. Lopez Sancho, J. M. Lopez Sancho and J. Rubio *J. Phys. F: Met. Phys.* 14, 1205, (1984).
- [55] Haug, H., Jauho, A.P.: *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*. Springer, Berlin (1996).
- [56] R. People and S. A. Jackson, *Phys. Rev. B* 36, 1310 (1987).
- [57] Z. H. Lu, D. J. Lockwood, and J. -M. Baribeau, *Nature* 378, 258 (1995).
- [58] H. Kamimura and T. Nakayama, *Comments Cond. Mat. Phys.* 13, 143 (1987).
- [59] S. Saito, D. Hisamoto, H. Shimizu, H. Hamamura, R. Tsuchiya, Y. Matsui, T. Mine, T. Arai, N. Sugii, K. Torii, S. Kimura, and T. Onai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, L679 (2006).
- [60] Y. Suwa and S. Saito, *Phys. Rev. B* 79, 233308 (2009).
- [61] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1221 (1999).
- [62] P. H. Jefferson, T. D. Veal, L. F. J. Piper. B. R. Bennett, C. F. McConville, B. N. Murdin, L. Buckle, G. W. Smith, and T. Ashley, *Appl. Phys. Lett.* 89, 111921 (2006).
- [63] P. R. C. Kent and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 64, 115208 (2001).
- [64] L. Ballaiche, S. -H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 54, 17568 (1996).
- [65] M. Ishikawa and T. Nakayama, *Phys. Status Solidi C* 8, 352 (2011).
- [66] M. Ishikawa and T. Nakayama, *Phys. Status Solidi C* 10, 1385 (2013).
- [67] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82, 3312 (1999).
- [68] X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick, and W. Seifert, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1451 (1990).
- [69] X. Liu, M.-E. Pistol, and L. Samuelson, *Phys. Rev. B* 42, 7504 (1990).
- [70] D. Shen, F. Lu, K. Zhang, and X. Xie, *Appl. Phys. Lett.* 52, 1599-1601 (1988).

- [71] C. G. Van de Walle and R. M. Martin, Phys. Rev. B 34, 5621 (1986).
- [72] T. B. Boykin, G. Klimeck, and F. Oyafuso Phys. Rev. B 69, 115201 (2004).
- [73] T. Nakayama, Y. Kangawa Y, and K. Shiraishi, 「Comprehensive Semiconductor Science and Technology」, p.149-166 (2011).
- [74] 加藤公彦、森貴洋、飯塚将太、中山隆史、趙祥勲、”トンネル電流駆動素子(トンネル電界効果レジスタ及びその製造方法)”、特願 2022-019819、出願日: 令和4年2月10日 (2022).
- [75] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, Nature 423, 626-628 (2003).
- [76] M. Murayama and T. Nakayama, Phys. Rev. B 49, 4710-4724 (1994).
- [77] P. R. C. Kent and Alex Zunger, Phys. Rev. B 64 115208 (2001).
- [78] U. Fano, Il Nuovo Cimento 12, 154-161 (1935).
- [79] U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866-1878 (1961).
- [80] 加藤 珠良偉 (2022). 半導体 pn 接合における不純物・欠陥によるトンネル電流の揺らぎの理論研究 千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻物理学コース修士論文。
- [81] S. Cho, S. Iizuka, and T. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 58 061004 (2019).
- [82] S. Cho and T. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 60 054002 (2021).
- [83] S. Cho and T. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 61, 124002 (2022).

謝辞

本研究を遂行するに当たって、指導教員の中山先生には研究について丁寧なご指導をいただき、大変お世話になりました。具体的には研究のアイディアから研究の進め方、データ解析方法、研究結果をまとめて学会に発表したり論文を執筆する過程まで、一連の研究プロセスについて教えていただきました。さらに、経済的面でも学振の特別研究員や千葉大の全方位プロジェクト、様々な奨学金制度などを申請する際に色々手助けをして下さいました。また、これら以外にも感謝しきれないほど様々な面で中山先生には助かり教えていただきました。この場を借りて深く感謝を申し上げます。そして、産総研グループの森氏、飯塚氏、加藤氏には、共同研究という成長の場をいただきました。共同研究をするに当たって研究に対する有益な議論、多くの助言と暖かい激励をいただき、無事に学位論文を完成させることができましたので、深く感謝を申し上げます。また、岡本国際奨学交流財団と綿貫国際奨学財団からは5年間の大学院生活の間に経済的なご支援を賜り、アルバイトの時間を減らして研究に集中することができました。誠にありがとうございます。

最後に、いつも遠くから応援してくれた愛する両親、家族、友達、一番近くで私の研究を見守ってくれたボルムには、大変お世話になりました。彼らの暖かい応援と協力がなかったら、本研究を無事に遂行することは不可能でした。この恩は一生忘れずに、これから返していきます。この場を借りて改めて心から感謝いたします。