

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：32682

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14201

研究課題名（和文）温度可変ラマン分光法によるSiGe混晶の微視的な熱伝導機構解明に関する研究

研究課題名（英文）Study on thermal transport mechanism at nanoscale of SiGe alloys using variable temperature Raman spectroscopy

研究代表者

横川 凌（Yokogawa, Ryo）

明治大学・理工学部・助教

研究者番号：10880619

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題ではシリコンゲルマニウム(SiGe)混晶のラマン分光法による熱特性評価手法確立を目指し、飛躍的な熱伝導率低減を可能とするフォノン散乱機構を模索する。ラマン分光法で観測されるラマンシフト(フォノンエネルギー)に着目し、これまで困難だったSiGeの低次元系における熱伝導メカニズムを解明することを目的としている。温度可変ラマン分光法とバルクSiGeで導出したラマンシフトと温度の関係を導出した結果、Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge振動モード全てがGe組成によらず一定の値を有することが明らかになった。これらの関係式を用いることにより高精度でSiGe微小領域の温度を測定できると考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題により、温度可変ラマン分光法と高品質無歪単結晶バルクシリコンゲルマニウム(SiGe)を組み合わせることで、これまで不明瞭であったシリコンゲルマニウム(SiGe)のラマンシフト(フォノンエネルギー)と温度の関係を明らかにした。これらの係数は各振動モードに対してGe組成によらずおよそ一定であることが分かった。SiGeの各光学フォノンモードのラマンシフトと温度の関係式を用いることでSiGe混晶内で熱の伝搬を抑制、および促進しているか原子オーダーで把握することができ、これまでの熱特性評価技術に加え、熱伝導率をフォノン輸送的観点から予測できると考える。

研究成果の概要（英文）：In this study, a method for evaluating thermal properties of silicon-germanium (SiGe) using Raman spectroscopy was established. In addition, reduction of thermal conductivity for SiGe fine structures was explored from the viewpoint of phonon scattering process. By investigating the relationship between the Raman shift and temperature using variable temperature Raman spectroscopy and bulk SiGe crystals, it was revealed that the Si-Si, Si-Ge, and Ge-Ge vibrational modes have constant values regardless of the Ge fractions. In conclusion, it will be possible to measure the temperature of SiGe fine structures by Raman spectroscopy.

研究分野：半導体工学

キーワード：温度可変ラマン分光法 ラマンシフト フォノン シリコンゲルマニウム

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

今日、情報端末が急速に普及し、今後は情報端末のみではなくあらゆる「モノ」がワイヤレス通信により情報交換や制御できるモノのインターネット(IoT: Internet of Things)社会が到来すると期待されている。しかし、IoT社会に向けてウェアラブル機器、センサデバイスが発達すると共に超小型化・軽量化され電源からの供給が難化し、未だエネルギー収支の観点で課題が残っている。今後、電子デバイスの高密度化、低消費電力化のみならず、熱・光・振動などの環境エネルギーを用いた発電を可能とし、半永久的に動作できるよう自立運用を達成するための新たな発電デバイスの確立が急務となる。特に、消費されたエネルギーの大部分が熱となることから、排熱の有効活用が求められている。熱電発電はこの廃熱エネルギーを有効に再利用でき、新たな再生エネルギーデバイスとして近年注目を集めている技術の一つである。今後、ウェアラブルデバイス・センサを発展・応用していく上で重要な課題の一つは温度勾配の確保であり、常温付近動作達成へ向け、外部から印加される温度差は数 K から数十 K ほどになると考えられ、極限に低い熱伝導率が求められる。

IV 族半導体元素からなるシリコンゲルマニウム(SiGe)混晶は合金効果で熱伝導率が大きく低減することから、近年新たな熱電発電材料として注目されている。さらに Si 電子デバイスとの親和性もあり、既に宇宙空間の無人探査機用熱電発電デバイスに実用化されている。現在、SiGe の更なる飛躍的な熱伝導率低減へ向け、欠陥、微細化、多結晶化など熱の伝導を担うフォノンの散乱機構を積極的に導入することが提案されている。ゆえに、微小な温度差を発電素子部分に集中させるための熱・フォノンエンジニアリングが今後重要になり、ナノオーダーにおける SiGe 混晶内のフォノン散乱機構の正しい理解が急務となる。

既に最先端電子デバイスへ向け、電荷キャリア伝導メカニズムは明らかになっており、高キャリア移動度を達成すべく歪の制御を目的とした緩和 SiGe 層やストレッサー等のデバイス構造は概ね最適化されている。しかしながら一方、熱輸送を考える上で重要なフォノンの振舞いは評価技術が未発達で、未だ理論的予測に留まっている。これまで熱電特性評価はマクロな温度・熱伝導率が大部分を占めており、場当たりのデバイスプロセスの局所的最適化がほとんどで、そもそもなぜ SiGe が飛躍的な熱伝導率低減を有するのか理論的かつ包括的に分かっていない。ゆえに、今後熱特性評価技術確立および科学的な考察に基づくプロセス開発、理論構築がより重要であり、それによって SiGe 熱電発電デバイスの更なる発展が期待できる。

2. 研究の目的

本研究課題では、光学フォノンエネルギーを直接観測することができるラマン分光法に着目した。ラマンスペクトルから得られる情報を基に SiGe 極微小領域における熱特性評価を確立することを目的とした。そして微視的な熱伝導機構を明らかにし、飛躍的な熱伝導率低減を可能とする SiGe 混晶のフォノン散乱機構を実証することで SiGe 熱電発電デバイスの性能を大幅に向上させ、混晶という複雑な系におけるフォノン物性を明らかにする。

3. 研究の方法

研究方法を以下に列挙する。

- (1) SiGe ラマンスペクトルと温度に関する関係式導出
- (2) ラマン分光法による SiGe 混晶の微視的な熱伝導メカニズム解明
- (3) 微細構造を有する SiGe の熱特性評価、構造最適化

各項目について説明する。

- (1) 0.1 cm^{-1} オーダーの高波数(エネルギー)分解能を有する顕微ラマン分光装置を用い、SiGe ラマンスペクトルの温度可変測定を実施することで、ラマンシフトと温度の関係($d\omega/dT$)の導出を試みた。これまで、Si の $d\omega/dT$ 値に関する研究は活発に行われており、フォノン散乱を誘発する構造(表面ラフネス、ナノワイヤ等)を意図的に導入しても、Si の光学フォノンに関する $d\omega/dT$ は一定になると結論付けられている[1, 2]。一方で、SiGe については Burke らが唯一光学 Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge 振動モード全てに関するラマンスペクトルの温度依存性を報告しているものの[3]、多結晶 SiGe 試料かつレーザパワーが高い条件で実験を行っている関係上、粒界によるフォノン散乱およびレーザから誘起される熱影響を排除できず $d\omega/dT$ 値の精度に議論の余地があった。さらに各振動モードの $d\omega/dT$ 値につき、Ge 組成依存性を有するか未だ明らかになっていない。本研究課題では高品質単結晶バルク SiGe の温度可変ラマン測定を実施し、全振動モードの $d\omega/dT$ 値の高精度算出および Ge 組成依存性を有するか実験を行った。
- (2) 各振動モードに関するラマンスペクトルの温度依存性を取得し、SiGe の熱伝導メカニズムについて検討した。これらの温度依存性を比較検討することで、どの振動モードが SiGe 混晶内で熱の伝搬を抑制、および促進しているか原子オーダーで把握することができ、これまでの熱特性評価技術では捉えることのできない新たなアプローチであり、これは他の混晶材料にも応用できると考えた。

- (3) 現在熱電発電デバイス構造として提案されているナノワイヤ、ナノドット構造等を有する SiGe に対し(1)、(2)で導出した $d\omega/dT$ 、各振動モードの温度依存性を用いて、SiGe 微小領域の温度差に関して測定を行った。SiGe 内に温度分布が生じるように入射光のレーザーパワーを意図的に高く設定し、ラマンシフトから温度を求め、バルク結晶と比較して温度上昇が生じているか検討した。

4. 研究成果

主要結果について以下に列挙する。

- (1) SiGe の全光学フォノンモードに関する $d\omega/dT$ 値導出
 - (2) レーザパワー掃引ラマン分光法による SiGe ナノワイヤの熱伝導特性評価
 - (3) 室温における SiGe ラマンスペクトルの無歪ラマンシフト導出
- 各項目について説明する。

- (1) 試料はチョクラルスキー法[4]で作製された Ge 組成 16, 61, 70, 72% のバルク SiGe および飽和溶解帯移動法[5]で作製された Ge 組成 32, 45% のバルク SiGe を用いて温度可変ラマン分光測定を実施した。併せて参照試料として単結晶 Si, 単結晶 Ge も測定を個なした。測定温度は室温、および 50-300°C (50°C刻み)に設定した。

結果の一例として、Si-Si および Ge-Ge 振動モードにおけるバルク SiGe ラマンスペクトルの温度依存性を図 1 に示す。結果、温度上昇に伴い Si-Si モードのラマンスペクトルが低波数側へシフトした。このピークシフトは温度上昇に伴い結晶が熱膨張し格子振動(フォノンエネルギー)が低下したことによると考えられる(非調和効果)。これは Si-Ge モードでも同様の傾向が確認された。温度可変ラマン分光法で導出した全光学フォノンモードにおける $d\omega/dT$ の Ge 組成依存性を図 2 に示す。結果、全光学振動モードにおいて $d\omega/dT$ 値(直線の傾き)は概ね Ge 組成に依存しないことが明らかになり、先行研究で報告されている値と比較して Ge 組成にほとんど依存せず一定値とみなされることが分かった。これは Si および Ge 原子のランダムな配列による非調和振動の変化がないことが示唆され、Si-Si 振動モードは単結晶 Si、Ge-Ge 振動モードは単結晶 Ge と同等の値となることが明らかになった。

- (2) 単結晶バルク SiGe で導出した $d\omega/dT$ 値とレーザーパワー掃引ラマン分光法を組み合わせることで SiGe ナノワイヤの熱伝導特性評価を行った。試料は Ge 組成 85% の SiGe を(001)Ge 基板上にエピタキシャル成長させた後、電子線リソグラフィと反応性イオンエッチングによりメサ構造(ワイヤ幅: 100, 200, 500 nm)に加工した。可変 ND フィルターでレーザーパワーを調整し、異なる局所加熱条件下でのラマン測定を行った。レーザーパワーの増加に伴いラマンピークは低波数側にシフトすることを確認した。バルク SiGe の温度可変測定時と同様にレーザーから誘起される局所加熱によって試料内の温度が上昇し、結晶が熱膨張することで格子振動(フォノンエネルギー)が低下したことによると考えられる。

レーザーパワーに対する SiGe ナノワイヤおよび Ge 基板の温度変化を図 3 に示す。試料の絶対温度は Ge-Ge 振動モードの $d\omega/dT$ 値を用いて算出した。ワイヤ幅 100 nm の SiGe ナノワイヤは他試料と比較して温度上昇が顕著であることが確認された。これはワイヤ幅が狭い試料ほどサイズ効果による熱伝導率低下の影響で熱拡散が抑制されていると考えられ、ラマン分光法を適用することで SiGe 微細構造の熱特性評価に応用可能であることを示した。

- (3) ラマンスペクトルは歪、欠陥、熱、組成等様々な要因でシフトする。ゆえにラマンスペクトル(ラマンシフト)から SiGe の物性評価を行う際、基準となる無歪ラマンシフト ω_0 を高精度に決定する必要があり、 $d\omega/dT$ 値を算出する際にも参考となるため、全光学フォノンモード(Si-Si, Ge-Ge, Si-Ge モード)の ω_0 を無歪単結晶バルク SiGe のラマン測定を室温で実施した。(1)と同様に、試料はチョクラルスキー法[4]で作製された Ge 組成 16, 61, 70, 72% のバルク SiGe および飽和溶解帯移動法[5]で作製された Ge 組成 32, 45, 90, 94% のバルク SiGe を用い、X 線回折法で全ての試料が単結晶であることを確認した。図 4 にバルク SiGe から得られた全モードの ω_0 の Ge 組成依存性を示す。先行研究と比較して全体的に高波数側にシフトしている傾向であることが分かった。過去の研究例[6]では主にバッファ層上へのエピタキシャル成長で得た SiGe を用いて得られた結果が多く、それゆえにエピタキシャル SiGe 膜に残留歪が印加された影響で ω_0 が低波数側にシフトしていると考えられる。バルク SiGe で導出した ω_0 を適切に用いることで、SiGe 薄膜の等方性二軸歪および Ge 組成を先行研究より高精度に算出できることを確認した。

<参考文献>

- [1] D. Fan, H. Sigg, R. Spolenak, and Y. Ekinci, Phys. Rev. B **96**, 115307 (2017).
- [2] G. S. Doerk, C. Carraro, and R. Maboudian, Phys. Rev. B **80**, 073306 (2009).
- [3] H. H. Burke and I. P. Herman, Phys. Rev. B **48**, 15016 (1993).
- [4] I. Yonenaga, J. Cryst. Growth **275**, 91 (2005).
- [5] K. Kinoshita, Y. Arai, O. Nakatsuka, K. Taguchi, H. Tomioka, R. Tanaka, and S. Yoda, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 04DH03 (2015).
- [6] F. Pezzoli, E. Bonera, E. Grilli, M. Guzzi, S. Sanguinetti, D. Chrastina, G. Isella, H. von Känel, E. Wintersberger, J. Stangl, and G. Bauer, J. Appl. Phys. **103**, 093521 (2008).

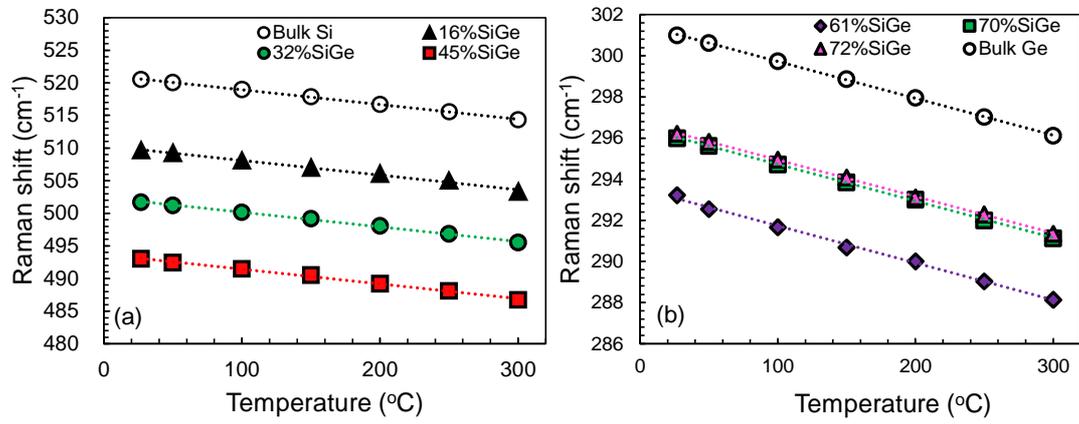


図1 単結晶バルク SiGe の(a)Si-Si および(b)Ge-Ge 振動モードのラマンシフトにおける温度依存性(バルク Si、Ge の結果も含んでいる)。全 Ge 組成において概ね直線的な振舞いを示し、傾きが $d\omega/dT$ に対応する。

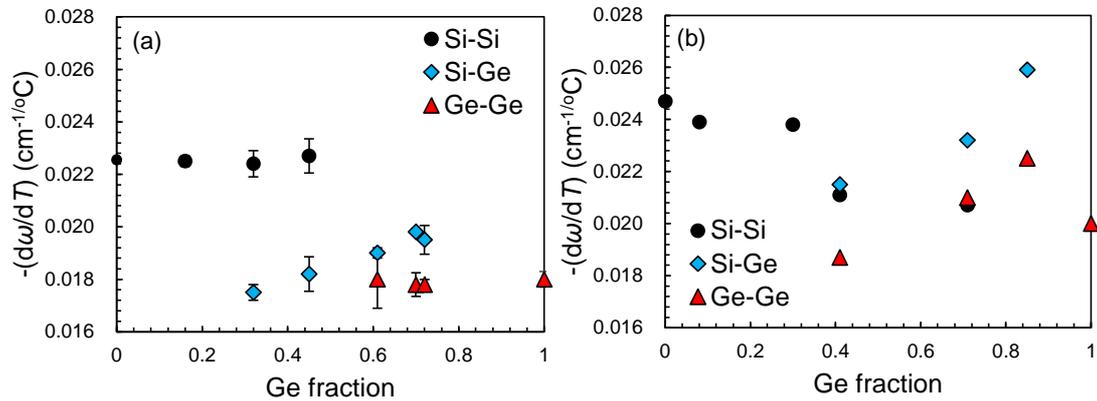


図2 SiGe の全光学振動モードにおける $d\omega/dT$ (図中では $-d\omega/dT$ として表記)の Ge 組成依存性、(a)単結晶バルク SiGe を用いて導出した $d\omega/dT$ 値および(b)先行研究例(参考文献[3])。各振動モードの $d\omega/dT$ は高品質単結晶バルク SiGe を用いることで先行研究より Ge 組成に依存しない(分散が少ない)ことが分かり、粒界や欠陥などの影響を排除できていることが分かる。

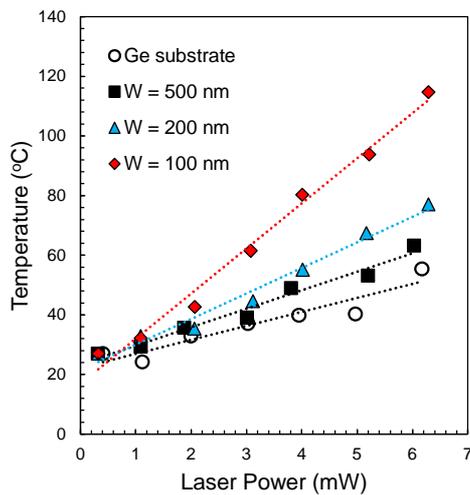


図3 レーザパワー掃引ラマン分光法により導出された SiGe 中の温度とレーザパワーの関係。Ge 基板領域より SiGe ナノワイヤ中の方が明らかに温度上昇していることが分かる。

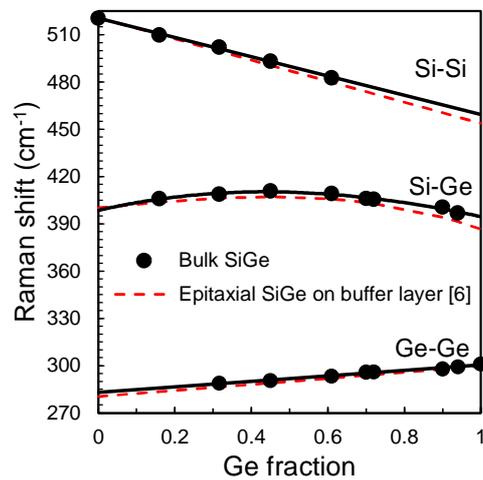


図4 バルク SiGe から求めた室温における ω_0 の Ge 組成依存性。Si-Si および Ge-Ge 振動モードは直線、Si-Ge 振動モードは3次関数的振舞いを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugawa Sho, Yokogawa Ryo, Yoshioka Kazutoshi, Arai Yasutomo, Yonenaga Ichiro, Ogura Atsushi	4. 巻 12
2. 論文標題 Temperature Dependence of Raman Peak Shift in Single-Crystalline Silicon-Germanium	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 064004 ~ 064004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/acdfra	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugawa S., Yokogawa R., Ogura A.	4. 巻 63
2. 論文標題 Local thermal conductivity properties of a SiGe nanowire observed by laser power sweep Raman spectroscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 02SP68 ~ 02SP68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ad1bc0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yokogawa Ryo, Sugawa Sho, Yonenaga Ichiro, Arai Yasutomo, Ogura Atsushi	4. 巻 63
2. 論文標題 Determination of Ge-fraction-shift coefficients for Raman spectroscopy in all vibration modes investigated by single-crystalline bulk SiGe and its application to strain evaluation in SiGe film grown on substrate	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 035503 ~ 035503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ad29db	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 横川 凌
2. 発表標題 SiGe混晶のフォノン物性解明へ向けて
3. 学会等名 第6回フォノンエンジニアリング研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寿川 尚, 横川 凌, 荒井 康智, 米永 一郎, 小椋 厚志
2. 発表標題 Ge-rich SiGeバルク単結晶におけるラマンピークの温度依存性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Yokogawa, Chia-Tsong Chen, Kasidit Toprasertpong, Mitsuru Takenaka, Shinishi Takagi, Atsushi Ogura
2. 発表標題 Evaluation of Strained Group IV Semiconductor Devices by Oil-Immersion Raman Spectroscopy
3. 学会等名 242nd ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sho Sugawa, Ryo Yokogawa, Yasutomo Arai, Ishiro. Yonenaga, Atsushi Ogura
2. 発表標題 Temperature Dependence of Raman Peak Shift in Single-Crystalline Si-Rich SiGe
3. 学会等名 242nd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Yokogawa
2. 発表標題 Phonon properties of bulk silicon-germanium analyzed by inelastic X-ray scattering
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横川 凌, 寿川 尚, 柴山 裕貴, 荒井 康智, 米永 一郎, 小椋 厚志
2. 発表標題 バルクSiGeを用いた無歪ラマンシフト全振動モードの導出
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横川 凌, 寿川 尚, 荒井 康智, 米永 一郎, 小椋 厚志
2. 発表標題 高Ge組成バルクSiGeにおける局在振動モードラマンスペクトルの温度依存性
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寿川 尚, 横川 凌, 荒井 康智, 米永 一郎, 小椋 厚志
2. 発表標題 Si-rich SiGeバルク単結晶におけるラマン散乱の温度依存性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田 唯葉, 横川 凌, 小椋 厚志
2. 発表標題 液浸ラマン分光法による高Ge濃度SiGe薄膜のラマンスペクトルに現れるブロードピークの温度依存性評価
3. 学会等名 第7回フォノンエンジニアリング研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寿川 尚, 横川 凌, 小椋 厚志
2. 発表標題 レーザパワー掃引ラマン分光法によるSiGeナノワイヤの熱伝導特性評価
3. 学会等名 第7回フォノンエンジニアリング研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横川 凌, 寿川 尚, 前田 唯葉, 伊藤 佑太, 山下 雄一郎, Wen Wei-Chen, 山本 裕司, 小椋 厚志
2. 発表標題 3次元自己組織化多層SiGeナノドットのフォノン散乱評価
3. 学会等名 第7回フォノンエンジニアリング研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横川 凌, 寿川 尚, 前田 唯葉, 伊藤 佑太, 山下 雄一郎, Wen Wei-Chen, 山本 裕司, 小椋 厚志
2. 発表標題 3次元自己組織化多層SiGeナノドットの熱物性
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寿川 尚, 横川 凌, 小椋 厚志
2. 発表標題 ラマン分光法によるSiGeナノワイヤの熱伝導測定
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Sugawa, R. Yokogawa, A. Ogura
2. 発表標題 Local Thermal Conductivity Properties of SiGe Nanowire Observed by Laser Power Sweep Raman Spectroscopy
3. 学会等名 36th International Microprocess and Nanotechnology Conference 2023 (MNC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横川 凌, 寿川 尚, 前田 唯葉, 荒井 康智, 米永 一郎, 小椋 厚志
2. 発表標題 SiGeラマンスペクトルの非対称ブロードニングに関する考察
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関