

平成 30 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03535

研究課題名(和文)パイポーラデバイス動作環境における炭化シリコン中の転位のすべり運動と電子状態

研究課題名(英文)Glide motion and electronic structure of partial dislocations in 4H-SiC under electronic excitation conditions

研究代表者

大野 裕 (Ohno, Yutaka)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80243129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：4H-SiC結晶中の30度-Si部分転位の電子励起転位すべり効果を理解するため、透過電子顕微鏡(TEM)内でのサブギャップ光照射により電子励起環境を形成し、光誘起されたすべり運動をその場TEM観察した。高品質結晶に意図的に導入したフレッシュな転位で、2.71eVと3.06eVのレーザー光照射によるすべり運動を確認した。運動の起源は深さ0.55eV以下に存在する転位の局在電子準位の光イオン化と結論づけた。運動を支配するのは転位上でのキンクのドリフト運動、運動の駆動力は転位が取り囲む積層欠陥のエネルギーと転位にかかる線張力と仮定し、キンク移動のための活性化エネルギーを0.6eV以下と見積もった。

研究成果の概要(英文)：Photo-induced glide of 30degrees-Si partial dislocations in 4H-SiC was induced by the illumination of laser light with a sub-gap energy (2.71 eV and 3.06 eV) in a transmission electron microscope (TEM), and the glide was observed in-situ by TEM under photo-illumination. It was concluded that the glide was enhanced by the photo-ionization of the dislocations with a localized energy level below 0.55 eV in depth. Under the hypothesis that 1) the glide velocity was determined by the drift motion of kinks on the dislocations and 2) the driving force of the glide was related to the energy of the stacking faults bound by the dislocations as well as to the line tension of the dislocations, the activation energy for the kink motion was estimated to be below 0.6 eV.

研究分野：ナノ構造物性

キーワード：炭化シリコン 電子励起 転位すべり

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素排出量の削減に対する社会的な要求が高まる中、再生可能エネルギーの導入量増大に対応する電力系統の安定化と電気利用効率向上の観点から、高絶縁破壊電界や高熱伝導度などの優れた物性を持つ 4H-SiC 結晶を用いた低損失パワーデバイスの適用が期待されている。1kV 級の省エネ家電製品向けのショットキーダイオードや FET などユニポーラデバイスは実用化が進んでいる。一方で、標準原子炉 6 基分以上のエネルギー損失(約 500kWh)を伴う送配電系統や燃費に直結する効率・重量に改善の余地があるハイブリッド・電気自動車用の電力変換素子に向けた、10kV 以上の耐圧の PIN ダイオードやサイリスタなどのバイポーラデバイスは、損失を 50% 以上も削減できるポテンシャルを持つが、実用化には多くの課題が残る。

4H-SiC を利用したバイポーラデバイスの問題の一つとして、継続的な順バイアス印加(通電)によるデバイス特性の劣化(オン抵抗と漏れ電流の増加)がある。この劣化の起源は、内在する基底面転位であることが知られる。この転位はショックレー型の積層欠陥(SSF)を挟んだ 2 本のショックレー部分転位として存在し、順バイアス印加で SSF と部分転位が増殖して劣化が生じる[1]。増殖の起源は、1) 順バイアスの印加で形成された電子・正孔対が SSF に捕獲されて実効的 SSF エネルギーが負(SSF を拡大させる駆動力)となり、同時に 2) 電子励起効果で 30°-Si 部分転位のすべり運動が促進されると考えられた。1)はフォトルミネセンス(PL)測定[2,3]や理論計算[4,5]で統一的に説明され、捕獲の起源となる SSF に付随する局在電子準位(伝導帯下端より約 0.3eV 下)も評価されている[6,7]。一方 2)は PL 励起強度依存性[3,8]や理論考察[9]などより、30°-Si 転位線上におけるキンクの光イオン化によるすべり運動の促進(キンクに付随する局在準位を介した電子励起による移動・形成エネルギーの減少)と示唆されている。実際、研究代表者らによるキンクが存在する 30°-Si 転位線のその場 TEM 観察から[10]、電子照射による電子励起下における移動エネルギーの減少が初めて実験的に確認された。しかし、局在電子準位の位置など光イオン化を支配する物理的パラメータの多くは不明である。

劣化を回避するには、1)SSF エネルギーの負への符号転換および 2)転位のすべり運動の少なくとも一方を止める必要がある。少数キャリア注入による非平衡状態で電子・正孔対捕獲は不可避なため、バイポーラデバイスでは 1)の抑制は原理的に困難である。一方、2)に関しては、部分転位を不純物や空格子点などの点欠陥と相互作用させてすべり移動を抑制(ピン止め効果)できる可能性がある。実際に、何らかのピン止め効果によるすべり運動の阻害が一部の転位では観察されるが、その原因はよく分かっていない。解明には、電子励起下での転位すべりの微視的な起源

(キンクの形成・移動および励起効果)を理解した上で、点欠陥との相互作用による効果を評価する必要がある。

転位すべり運動の微視的理解には、個々の転位の形状・構造、運動過程の直視的評価に加えて、電子状態の評価が必須である。研究代表者らは、透過電子顕微鏡(TEM)の中で光励起・発光分光(カソードルミネセンス、PL)する装置を開発し[11]、転位の形状・構造とその電子状態を調べてきた。バンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーの光(サブギャップ光)を転位に照射すると転位に付随する局在電子準位を介した光吸収(転位の光イオン化)の効果ですべり運動が誘起できる。サブギャップ光照射下の TEM その場観察で ZnSe 中の 90°-Se 転位(0.2-0.5eV,[12])と ZnO 中の底面らせん転位(0.3eV,[13])の光誘起運動を見出し、それらの転位に付随する局在電子準位を初めて同定した。さらに、TEM 内での局在近接場光照射で、選択的に個々の転位を電子励起できる技術も開発した(空間分解能 60nm,[14])。これらの手法を 4H-SiC に適用し電子励起状態における転位すべりを微視的に理解できれば、すべり運動の抑制法の提案につながるであろう。

### 2. 研究の目的

4H-SiC 結晶中における 30°-Si 部分転位の電子励起転位すべり効果を微視的に理解し、運動抑制の指針を示す。TEM 内のサブギャップ光照射で電子励起環境を形成して転位すべり運動を誘起し、電子励起条件に依存する転位すべりのその場 TEM 観察および解析を通じ電子励起状態での局在電子準位と励起効率を評価する。

### 3. 研究の方法

PL 実験にて電子励起転位すべり効果を示す、高品質 4H-SiC 結晶(8°-off(0001)基板、膜厚 17mm、無添加(窒素  $10^{14}\text{cm}^{-3}$ )、電力中研提供)にナノインデント法(エリオニクス・ENT-1100)で意図的に室温にてフレッシュな(点欠陥の汚染が少ない)転位を導入し、TEM 観察可能な約 500nm 厚以下まで薄膜化する。イオン研磨法や収束イオンビーム法で作成した試料は点欠陥の影響によりすべり効果の定量評価ができないため、独自の化学機械研磨法により点欠陥密度を抑制した試料を作成する[10]。

TEM(JEOL・JEM-2000EX)の観察下で TEM 内その場光学・電気測定装置[14]と波長可変パルスレーザー(LOTIS TH・LS-2211S)でサブギャップ光を照射し、転位の挙動をその場 TEM 観察する[12,13]。試料内への点欠陥導入を防ぐため、加速電圧 120keV 以下の電子線により暗視野 TEM 観察する。また、電子線照射による電子励起の効果を分離するため、高感度の TEM 用 CCD カメラを用いて弱い(プローブ径を広げた)電子線ですべり運動を観察する。

#### 4. 研究成果

TEM内その場光学測定装置[11, 14]を改造し、TEM観察状態で試料にCWアルゴンレーザー(エネルギー2.7~2.4eV)と波長可変のパルスレーザー(<3.5eV)から放射したサブギャップ光を照射できるようにした(図1)。その装置を用い、2.71eV(図2)と3.06eV(図3)のレーザー光照射による転位すべり運動を確認した。転位関連の局在電子準位の光励起(光イオン化)によって電子励起転位すべり効果を誘起したと考える。転位移動の駆動力は転位が取り囲む積層欠陥の実効的な負の積層欠陥エネルギーおよび転位セグメントによる線張力と仮定し、転位のすべり速度からキクの移動に必要な活性化エネルギーについて議論した。

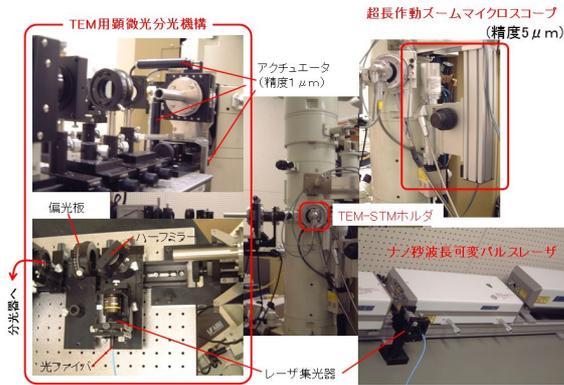


図1 TEM内へのパルスレーザー光導入機構 [15]。

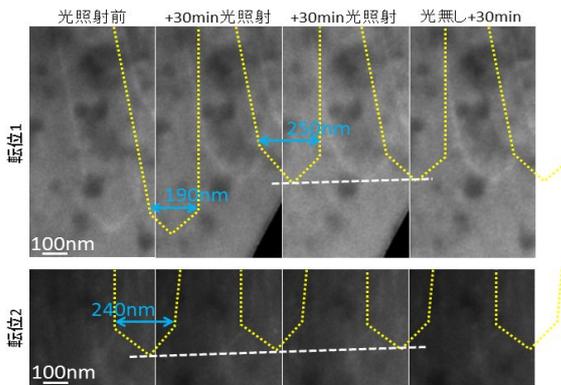


図2 CWレーザー光(光子エネルギー:2.71eV、強度:数 mW、照射領域:φ50μm)照射による30°-Si部分転位の移動。転位線は白線として観察されるが、そのモフォロジーを像の右に黄色点線で記載した。弱い電子線で継続的に暗視野TEM観察した。

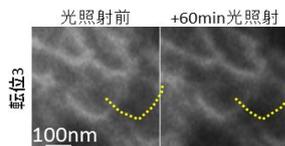


図3 パルスレーザー光(エネルギー:3.06eV、強度:~1mW、照射領域:φ200μm)照射による30°-Si部分転位の移動。点線の意味は図1と同様。断続的に(レーザー光照射中は電子線を遮断して)暗視野TEM観察した。

サブギャップ光照射下のTEMその場観察により、積層欠陥を取り囲む30°-Si部分転位の一部ですべり運動が観察された。積層欠陥が拡張・縮小する2種のすべりの向きが確認された。拡張する方の転位は光を遮断してもTEM観察下で拡張する方向に移動し続けることから、TEM観察のための電子線の影響が優勢だと考えられる。一方で、縮小する方の転位は光照射下でのみすべり運動することを確認した(図1)。転位の光イオン化を介した(転位による局在電子準位を介した電子遷移による)電子励起すべり運動だと考えられる。すべりは光子エネルギーが2.71eV(図2)と3.06eV(図3)の光照射で確認され、転位に関連する局在電子準位の深さはバンドギャップエネルギー( $E_g=3.26\text{eV}$ )とのエネルギー差として0.55eV以下と考えられる。これは過去の報告(0.68eV)と矛盾しない。

光イオン化による30°-Si部分転位のすべり運動はそれらの転位に接する30°-C部分転位対の間隔の狭いハーフループの先端付近でのみ観察され、間隔が狭いほど速度が速い(図1)。負のSSFエネルギー $\gamma_{SF}$ に加え、転位セグメントによる張力も転位運動の駆動力であることを示唆する。

電子励起転位すべり効果は、電子励起下におけるキクのドリフト運動の促進(移動のための活性化エネルギーの低下)による[10]。本実験結果のように、転位セグメント長 $l$ が短い場合、キクのドリフト運動による転位すべりの移動速度 $v$ はキクに働く駆動力 $F$ 、キクの拡散定数 $D_k$ 、キク高さ $h$ を用いて $v=2hFD_k/lkT$ となる[16]。すべり運動する30°-Si部分転位につながる30°-C部分転位による張力を考慮し、30°-C部分転位対間隔 $\sim l$ 、バーガスベクトルの大きさ $b$ 、剛性率 $G$ を用いて $F$ は $bh\{Gb/l+\gamma_{SF}/b\}$ と近似できる[16]。また、 $D_k$ は指数前因子 $D_{k0}$ およびキク移動のための活性化エネルギー $E_m$ を用いて $D_{k0}\exp(-E_m/kT)$ と表せる。図1において、30°-C部分転位対の間隔が約250nmで転位1、2共ほぼ同じすべり速度であった(30-40nm/h $\sim 10^{-11}$ m/s)。4H-SiCに対する妥当な物理定数などを考慮すると、活性化エネルギー $E_m$ は0.6eV程度と見積もられた。

電子線照射ですべり運動できる30°-Si部分転位も未照射状態では室温で不動の事実[10]、非再構成構造におけるキク移動のための活性化エネルギー( $E_m=0.08/0.06\text{eV}$ )は再構成構造のエネルギー( $E_m=2.47/2.17\text{eV}$ )より高い理論的考察[17]などより、電子励起状態ではキクは非再構成構造を取ると考えられる。見積もられた活性化エネルギーの約0.6eVは計算値よりもかなり高い。本実験において、大部分の30°-Si部分転位は光照射のみならず電子線照射でもすべり運動を示さなかった。試料作成手法を工夫してすべり運動を阻害する点欠陥の導入は可能な限り抑えたはずだが、まだ何かの運動阻害サイトが存在するようである。その存在を考慮すると本質的な

すべり速度はより速い可能性があり、従って活性化エネルギーは 0.6eV 以下と考えられる。

本研究の結論として、4H-SiC 中の Si-30° 部分転位の光誘起転位すべりは光イオン化によって起こり、すべりを支配するキンクの移動に関する活性化エネルギーは 0.6eV 以下と見積もられた。このエネルギーは理論的に予想される値よりも高く、何らかの移動障害サイトの存在を示唆する。障害サイトの実態および電子励起状態の(光イオン化している)キンクと障害サイトとの相互作用の理解が進めば、電子励起下における転位すべり機構解明さらには動作環境における転位すべりを介したデバイス劣化の抑制・制御へ繋がるかもしれない。

#### 参考文献

- [1] M. Skowronski and S. Ha, J. Appl. Phys. **99** (2006) 011101.
- [2] T. Miyahagi, H. Tsuchida, I. Kamata, and T. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 062104.
- [3] K. Maeda, R. Hirano, Y. Sato, and M. Tajima, Mater. Sci. Forum **725** (2012) 35.
- [4] M. S. Miao, S. Limpijumnong, and W. L. Lambrecht, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 4360.
- [5] K. D. Hobart, J. Appl. Phys. **108** (2010) 044503.
- [6] B. Chen, T. Sekiguchi, T. Ohyanagi, H. Matsuhata, A. Kinoshita, and H. Okumura, J. Appl. Phys. **106** (2009) 074502.
- [7] U. Lindefelt, H. Iwata, S. Öberg, and P. R. Briddon, Phys. Rev. B **67** (2003) 155204.
- [8] R. Hirano, Y. Sato, H. Tsuchida, M. Tajima, K. M. Itoh, and K. Maeda, Appl. Phys. Express **5** (2012) 091302.
- [9] T. A. G. Eberlein, R. Jones, A. T. Blumenau, Öberg, and P. R. Briddon, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 082113.
- [10] Y. Ohno, I. Yonenaga, K. Miyao, K. Maeda, and H. Tsuchida, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 042102.
- [11] Y. Ohno and S. Takeda, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 4866.
- [12] Y. Ohno, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 181909.
- [13] Y. Ohno, T. Taishi, and I. Yonenaga, Phys. Stat. Sol. A **206** (2009) 1904.
- [14] Y. Ohno, Appl. Phys. Express **5** (2012) 125204.
- [15] 大野裕, JSPS 科学研究費補助金・挑戦的(萌芽)研究「リチウムイオン電池の充放電その場評価にむけた透過電子顕微鏡内近接場ラマン分光法」報告書(平成 26 - 27 年度、課題 No.26600038).
- [16] 東大名誉教授・前田康二先生との private communication.
- [17] G. Savini, M. I. Heggie, and S. Öberg, Faraday Discuss. **134** (2007) 353.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- (1) "Recombination activity of nickel, copper and oxygen atoms segregating at grain boundaries in mono-like silicon crystals", Y. Ohno, K. Kutsukake, M. Deura, I. Yonenaga, Y. Shimizu, N. Ebisawa, K. Inoue, Y. Nagai, H. Yoshida, S. Takeda, Appl. Phys. Lett. **109** (2016) 142105/1-4.
- (2) "Impact of local atomic stress on oxygen segregation at tilt boundaries in silicon", Y. Ohno, K. Inoue, K. Fujiwara, K. Kutsukake, M. Deura, I. Yonenaga, N. Ebisawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, H. Yoshida, S. Takeda, S. Tanaka, M. Kohyama, Appl. Phys. Lett. **110** (2017) 062105/1-5.

〔学会発表〕(計 13 件)

- (1) (Invited) "Three-dimensional evaluation of segregation ability at grain boundaries in Si by atom probe tomography combined with TEM", Y. Ohno, European Materials Research Society 2016 Spring Meeting, 5/2-6 2016, Lille, France.
- (2) (Invited) "半導体の粒界・転位機能-Si 粒界とワイドギャップ半導体転位を中心に-", 大野裕, 日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部 第 7 1 回若手材料研究会, 3/24 2017, 安保ホール, 名古屋.
- (3) (Invited) "Grain boundary segregation in Si studied by atom probe tomography combined with TEM & ab-initio calculations", Y. Ohno, 20th International Conference on Microscopy of Semiconducting Materials, 4/9-14 2017, Oxford, UK.
- (4) (Invited) "シリコン結晶における不純物の粒界偏析 - 微視的描像と機能-", 大野裕, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 9/5-8 2017, 福岡国際会議場, 福岡.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況(計 0 件)
- 取得状況(計 0 件)

〔その他〕(計 0 件)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

大野 裕 (OHNO, Yutaka)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 8 0 2 4 3 1 2 9

(2)研究協力者

前田 康二 (MAEDA, Koji)  
東京大学・名誉教授  
研究者番号: 1 0 1 0 7 4 4 3