

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13786

研究課題名(和文) 多種フォノン散乱機構の複合導入による多元系IV族半導体混晶の飛躍的熱伝導率低減

研究課題名(英文) Drastic reduction in thermal conductivity of binary or ternary group-IV alloy by introduction of multiple phonon scattering centers

研究代表者

志村 洋介 (Shimura, Yosuke)

静岡大学・電子工学研究所・助教

研究者番号：40768941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：熱電変換素子の高効率化に向け、絶縁膜上の多結晶シリコンゲルマニウムスズ(SiGeSn)三元混晶における結晶粒界および重いSn原子による熱伝導率の低減を目指し、スズナノドット(Sn-ND)をテンプレートに用いた多結晶ゲルマニウムスズ(GeSn)および多結晶SiGeSnの作製プロセスの構築とその熱電特性評価を行った。Sn導入により他の特性を劣化させることなく熱伝導率のみを低減可能と期待され、その物理的原因が混晶化に伴って新たに形成される局所構造の振動がSnによって変調されることにあると見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた、Sn導入によって混晶中の局所構造の振動が変調されることを実験的に観測した結果は、混晶の熱電変換素子への応用に向けた材料設計指針の基礎となる知見である。また、安全なSi、Ge、およびSnからなる混晶を組成を制御しながら絶縁膜上に形成する手法は、論理回路など同一基板上への熱電変換素子の組み込みに不可欠であり、IoTデバイスなどへの本成果の応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the efficiency of thermoelectric device, impact of introduction of Sn atoms into a polycrystalline SiGe alloy on thermal conductivity was investigated. The crystallization of the SiGeSn polycrystalline was mediated by Sn nanodots formed on SiO₂. It was found that introduction of Sn is expected to reduce thermal conductivity without degrading other properties, such as electric conductivity and Seebeck coefficient. Inelastic X-ray scattering revealed that the reduction in thermal conductivity is due to the modulation of the local structure, which is observed only in alloy, vibration by Sn atoms.

研究分野：結晶成長

キーワード：ゲルマニウム スズ 熱電変換 結晶成長 多結晶 薄膜 X線非弾性散乱

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

産業の発展は同時にエネルギー資源の大量消費を招き、しかしながら消費されたエネルギーのうち 7 割は熱として捨てられている。この廃熱エネルギーの再利用が熱電変換デバイスによって実現可能である。継続可能な再生エネルギーへの要求は年々高まってきており、安全で安価な大量の高効率熱電変換デバイスが必要不可欠である。現在熱電変換材料として、高い効率を実現可能なビスマステルライド(BiTe)系材料や層状酸化物、ペロブスカイト化合物等が注目を集めているが、材料の毒性・価格、複雑な製造プロセスなど、材料に起因する問題を抱えている。一方で、IV 族半導体元素からなるシリコンゲルマニウム($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$)は、上記の熱電変換材料と比較して現在はその性能に劣っているものの、安全性、コストの観点からは IV 族半導体元素よりも優れた元素はなく、IV 族半導体元素をベースにした熱電変換材料の特性向上を簡便なプロセスで達成することが今後のエネルギー問題の解決に不可欠である。

熱電変換材料の特性向上には熱伝導率の低減が必須であり、上記 BiTe 系材料などは、その結晶構造に起因した低い熱伝導率を有している。一方で IV 族半導体からなる熱電変換材料においては、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でこれに対抗してきた。他材料を凌駕する低熱伝導率を実現するには、多様な散乱機構を複合的に導入するほかにない。しかし、その導入手法は確立されておらず、また複合的導入のフォノン散乱への効果、構造・組成依存性等は未解明である。

2. 研究の目的

本研究では上記課題の解決に向け、ナノ界面、ナノ構造物、および第三元素としてのスズ(Sn)を複合的に導入することによって $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の熱電変換特性を大幅に向上させることを目的とする。

これまでに熱電変換デバイス応用に向けた多結晶 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ パウダーへの Sn 導入による熱伝導率低減技術に関する研究を行ってきた。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 粉末の格子位置への Sn 原子の導入を、機械的合成手法による固相反応によって実現し、高温熱処理による Sn 析出と併せミリメートルサイズ之多結晶 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ において熱伝導率が低減可能であるとの成果が得られている。

また、Si や Ge は金属-絶縁体-半導体型電界効果トランジスタ(MOSFET)の材料としての長年に渡る研究によって知見が蓄積されており、さらに近年 Ge と Sn を基本とした発光デバイス、光電子デバイスが開発されている。Si、Ge、Sn は熱電変換デバイス応用に向けて有望だけでなく、これらの電子デバイス、光電子デバイスとの互換性および親和性が高く、一つのチップ上に一つの材料のみでこれらデバイスを複合的に集積することが可能な唯一の材料と言って差し支えない。Si 基板上へ IV 族半導体元素からなるナノ構造を作りこむことは、熱電変換デバイスの電子デバイスおよび光電子デバイスとの親和性を一段と向上させる。これまでに蓄積してきた Sn 系材料の結晶成長および基礎物性に関する知見に加え、熱電変換材料の基礎物性に関する知見を積み上げることで、研究の多角的推進が可能となり、将来の新規複合デバイス創製への展望を画策する点に本研究の展開性がある。

3. 研究の方法

物理気相堆積(PVD)装置を用い酸化シリコン(SiO_2)上に Sn 膜を堆積し、熱処理を施すことで Sn 膜が凝集し自己整合的に Sn ナノドット(多結晶)が形成される。その結果個々に分離したドット間に、新たにアモルファス薄膜を堆積し、ナノドットを種とした固相成長によって多結晶薄膜を形成した。

本研究では、(1)Sn ナノドット上への Ge および Si の堆積により多結晶 GeSn、SiSn、および SiGeSn 薄膜を形成し、堆積温度および固相成長条件が、多結晶薄膜の Sn 組成、そしてグレインサイズを主とした結晶性に与える効果を調査した。評価には X 線回折による格子位置 Sn 組成の解析、ラマン分光法および電子顕微鏡によるナノドットおよびドット間薄膜の結晶構造評価を行った。次に、(2)様々な Sn 組成および結晶化度を有する GeSn 多結晶薄膜の熱伝導率を評価した。評価には Time-domain thermoreflectance(TDTR)法を用いた。熱電変換素子応用に向け(3)熱伝導率以外の熱電特性、つまりゼーベック係数および電気伝導率も併せて評価した。加えて、(4)熱伝導率を支配するフォノンの分散をシンクロトロンにおける X 線非弾性散乱法で評価し、Sn 導入が結晶の振動に与える効果の解明を目指した。

4. 研究成果

(1) Sn ナノドットを介した GeSn、SiSn および SiGeSn 多結晶薄膜の形成

熱酸化によって形成した SiO_2/Si 基板上に Sn ナノドットを形成し、Sn ナノドット上に Ge を堆積したところ固相反応により GeSn 多結晶合金が形成された。基板温度の低下に伴い固溶限の低い Sn の掃き出しが抑制され、最大 7.85%の Sn 組成を有する GeSn 多結晶薄膜を絶縁膜上に形成することに成功した。 SiO_2/Si 基板上に形成した Sn ナノドット上に Si を堆積した場合にも Si と Sn の固相反応が確認された。一般的に Si の固相成長に用いられる成長温度が 600 度であるのに対し、本研究で用いた Si 堆積時の基板温度は 250 度と非常に低く、Sn による結晶化温度の低減が認められた。また、結晶化温度の低減によって、Si 中への Sn の平衡固溶限である 0.1%の 20 倍以上である 2.2%の格子位置 Sn 組成を実現した。

一方で Sn ナノドット上へ Si および Ge を同時に堆積した場合、Ge と Sn が優先的に結晶化することが明らかになった。その結果、当初の目標であった絶縁膜上への SiGeSn 多結晶薄膜の形

成には至っていない。一方で、単結晶 SiGeSn 薄膜において、Sn 原子が形成する局所的な歪が Si-Ge-Sn の局所構造によって緩和されることは異なる結果が得られたことは興味深い。今後は Si と Ge の供給タイミングの制御などによって SiGeSn 多結晶薄膜の形成を目指していく。

(2) Sn 導入による熱伝導率低減の実証

作製した GeSn 多結晶薄膜の熱伝導率を TDTR 法によって測定し、同程度の結晶化度を有する多結晶 Ge 薄膜よりも低い熱伝導率を有していることを明らかにした(図 1)。結晶化度はラマン分光法を用いて評価している。これは、熱電変換効率増大に不可欠な熱伝導率低減を重い Sn 原子導入によって実現可能であることを示した初めての報告である。

(3) その他の熱電特性に対する Sn 導入の効果

作製した GeSn 多結晶薄膜は p 型の伝導型を示し、Sn 組成に依らず $10^{18} / \text{cm}^3$ オーダーのキャリア濃度を有していた。これは多結晶粒界が支配的なキャリア発生源であることを示している。ゼーベック係数に対しても Sn 組成の影響は認められず、成長温度に依存した結晶性により変化するキャリア濃度に依存していた。(2)の結果と併せると、成長温度を適切に選択して Sn を導入することで、一般的に相反関係にあるキャリア濃度、ゼーベック係数、および熱伝導率のうち、熱伝導率の低減を独立して実現することが期待できる。

(4) Sn 導入のフォノン分散への影響

Sn 導入による熱伝導率低減の物理的原因を明らかにするため、X 線非弾性散乱 (IXS) 法によって Sn 導入がフォノン分散に与える効果を調査した。現時点で薄膜の IXS 測定手法は確立されておらず、ボールミリング法で合成した SiGeSn 多結晶バルク体 (Sn=0 or 1.88%) を使い、SPRING-8 BL35XU で利用可能な高分解 IXS 装置によるフォノン分散測定を実施した。本 SiGeSn 多結晶バルク体においても Sn 導入により熱伝導率が低減することを確認済である。

多結晶 SiGeSn としては初めて、LA、LO、TA、TO といった通常観測されるフォノンモードに加え、それらのどれにも属さないフォノンモードの観測に成功した。この新たなフォノンモードはエネルギーの波数依存性がほとんどなく、混晶化による局所構造に起因する振動モードであることが共同研究者によって提唱されているが、現在その詳細を調査中である。加えて、Sn 導入は通常観測されるフォノンモードには影響しない一方で、新たなフォノンモードを変調することが本実験により明らかとなった(図 2)。本成果は混晶化による熱伝導率低減の原因解明に資するものである。IXS によるフォノン分散の評価はその解釈手法が確立されているとは言えず、また原因不明な結果も得られたため、様々な結晶構造や組成を有する試料に対する追加調査を実施する予定である。

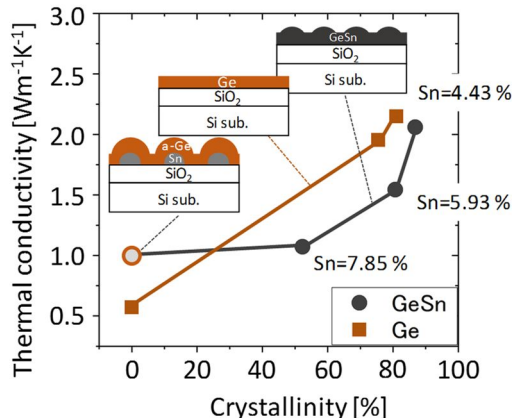


図 1 多結晶 Ge および多結晶 GeSn の熱伝導率の結晶化度依存性

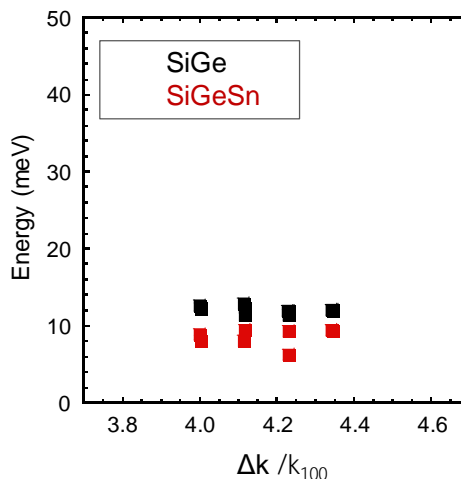


図 2 多結晶 SiGe および多結晶 SiGeSn の新たなフォノンモードの分散。横軸は SiGe および SiGeSn の格子定数から求めた<100>ブリルアンゾーン端で規格化した波数

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Utsumi Junya, Ishimaru Tomokuni, Hayakawa Yasuhiro, Shimura Yosuke	4. 巻 33
2. 論文標題 Reduced thermal conductivity of a Ge _{1-x} Sn _x layer formed on a self-assembled Sn nanodot template	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Semiconductor Science and Technology	6. 最初と最後の頁 124004 ~ 124004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1088/1361-6641/aadc00	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6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Junya Utsumi, Tomokuni Ishimaru, Yasuhiro Hayakawa, and Yosuke Shimura
2. 発表標題 Reduced Thermal Conductivity of Ge _{1-x} Sn _x layer Formed on Self-assembled Sn Nanodots Template
3. 学会等名 Joint ISTDM/ICSI 2018 Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yosuke Shimura, Junya Utsumi, Tomokuni Ishimaru, and Yasuhiro Hayakawa
2. 発表標題 Polycrystalline GeSn Layer Formed on Self-assembled Sn Nanodots
3. 学会等名 5th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内海隼也、石丸知邦、早川泰弘、志村洋介
2. 発表標題 熱伝導率低減に向けた自己整合Snナノドット上多結晶Ge _{1-x} Sn _x 層形成
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yosuke Shimura, Junya Utsumi, Masaki Okado, Kako Iwamoto, and Hirokazu Tatsuoka
2. 発表標題 Group-IV Alloys Containing Sn
3. 学会等名 1st Joint Workshop on Nanostructures (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junya Utsumi, Hirokazu Tatsuoka, and Yosuke Shimura
2. 発表標題 The impact of crystallinity and Sn composition of Ge _{1-x} Sn _x on various thermoelectric properties
3. 学会等名 1st Joint Workshop on Nanostructures (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kako Iwamoto, Masaki Okado, Junya Utsumi, Hirokazu Tatsuoka, and Yosuke Shimura
2. 発表標題 Evaluation of Phonon Density of State by Inelastic X-ray Scattering
3. 学会等名 1st Joint Workshop on Nanostructures (国際学会)
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----