

令和 3 年 8 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21971

研究課題名（和文）直接遷移型シリコンスズ創出に向けたボンドエンジニアリング構築への挑戦

研究課題名（英文）A challenge of bond engineering for the creation of direct transition silicon tin

研究代表者

黒澤 昌志（Kurosawa, Masashi）

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：40715439

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：ダイヤモンド構造を好むIV族混晶半導体は、閃亜鉛鉱構造を好むIII-V族半導体と比べ共有結合の自由度が高いため、より精密な結合状態の制御（ボンドエンジニアリング）が必要とされる。本研究では、IV族混晶半導体の中でもあまり理解の進んでいないシリコンスズを題材とした。絶縁性基板上への薄膜形成技術や高濃度ドーピング技術を構築することで、シリコンスズの基礎的な各種物性値（光学物性、電子物性、熱電変換特性）の計測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリコンスズは、シリコン中のスズ固溶限が0.1%と極めて少なく合成が難しく、IV族混晶半導体の中でもあまり理解の進んでいない材料である。本研究遂行により、シリコンスズの高品位形成や基礎物性の計測が可能になったことに加え、新しい分野への応用可能性（熱電変換材料）を示した。本研究がターゲットとするシリコンとスズは、デバイス応用、集積化の観点から最も有力視されているIV族元素で構成されているため、シリコン大規模集積回路や半導体メモリなどへの産業応用上の基盤になりうると期待できる。

研究成果の概要（英文）：Group-IV mixed semiconductors with a diamond structure have a higher degree of covalent bond freedom than III-V semiconductors with a sphalerite structure. Thus, it requires more precise control of the bond state, that is, bond engineering. In this study, we focused on silicon tin, a poorly understood group-IV alloy semiconductor. Through the research, we have succeeded in measuring the fundamental physical properties of silicon tin (optical, electronic, and thermoelectric properties) by developing thin-film formation technology on insulating substrates and high concentration doping technology.

研究分野：半導体工学

キーワード：シリコンスズ 薄膜成長 ボンドエンジニアリング

## 1. 研究開始当初の背景

これまで研究代表者は、シリコン集積回路プロセスとの親和性が高いIV族元素(Si、Ge、Sn)から構成される混晶材料の結晶成長、デバイス応用および新機能探索を進めてきた。IV族混晶の分野のメインストリームは直接遷移型ゲルマニウムスズ( $Ge_{1-x}Sn_x$ )であるが、その発光波長( $\sim 2.5\mu m$ )は伝送損失(Si-O赤外吸収)が生じる帯域と重なってしまう。これを解決すべく、IV族混晶、直接遷移型、近赤外光通信帯域( $1.5\mu m$ )の3条件を理論的に満たすシリコンスズ( $Si_{1-x}Sn_x$ )に着目した。1995年以降、直接遷移型 $Si_{1-x}Sn_x$ に関する理論予測が多数発表されたが、直接遷移化Sn組成は25~90%と計算手法によって大きく異なっており、実験的究明が強く求められてきた。しかしながら、Si中のSnの固溶限が0.1%と極めて低いことから、結晶成長に関する報告は数件にとどまっていた。

## 2. 研究の目的

以上の背景のもと、5年ほど前から $Si_{1-x}Sn_x$ に関する研究を開始した。高Sn組成の多結晶[1]およびエピタキシャル薄膜[2]の実現、バンドギャップおよび価電子帯端オフセットの初観測[2, 3]に加え、理論予測との比較[3-5]などを行ってきた。本研究では、研究代表者が世界をリードしているIV族混晶半導体: $Si_{1-x}Sn_x$ を題材とし、直接遷移化の可能性を探求するために必要不可欠な、 $Si_{1-x}Sn_x$ 薄膜の高品位形成(ボンドエンジニアリング技術の構築)に挑戦することを目指した。

## 3. 研究方法

化学洗浄および超高真空中( $\sim 10^{-7}Pa$ )熱処理によって表面清浄化したSi(001)基板上に $Si_{1-x}Sn_x$ 薄膜を分子線エピタキシー法により堆積した。表面清浄化および堆積中の表面観察を反射高速電子線回折によって行った。作製した試料の膜厚は50nm、設計Sn組成は4~11%、堆積温度( $T_{depo}$ )は180~300°Cとした。

## 4. 研究成果

### (1) 分子線エピタキシー法による薄膜形成

設計Sn組成4%、堆積温度300°Cの試料の結晶構造をX線回折2次元逆格子空間マップにより評価すると、 $Si_{1-x}Sn_x$ 薄膜は下地基板にpseudomorphicにエピタキシャル成長することが判明した(図1)。さらに、堆積温度の低下とともにその格子置換位置Sn組成は0.5%から1.8%( $T_{depo}=260^\circ C$ )まで増加した。これらの試料のSn析出を調査するため面内X線回折の $2\theta_x$ 測定による多結晶評価を行った結果、堆積温度260°Cの試料においては $\beta-Sn$ 由来の回折ピークが観測されなかった。これより、堆積温度の低下がSn析出の抑制および格子置換位置Sn組成の増加を可能にすることを見出した。本条件に基づき、設計Sn組成および堆積温度を変化させ、格子置換位置Sn組成1.8%、2.2%および6.1%の $Si_{1-x}Sn_x$ 薄膜を作製した。フーリエ変換赤外分光法測定より各試料のバンドギャップを評価した結果、Sn組成の増加に伴うバンドギャップの減少が観測された。観測されたバンドギャップは理論計算の結果より0.3eV程小さな値となった。この原因はSnの影響に加えて、圧縮歪の効果も受けてバンドギャップがさらに狭小化したためと考えられる。

Sn組成21%のシリコンスズと格子整合するGaAs基板上へのエピタキシャル成長を試みた。Si基板上でのシリコンスズ形成と同様に、GaAs基板上でのシリコンスズ形成においても設計Sn組成増大に伴い、エピタキシャル成長可能な堆積温度が低下した。さらに、GaAs基板上では、Si基板上に比べ、50°C程度低い温度で成長可能であることが判明した。Sn析出抑制に好適な結果ではあったが、格子置換位置Sn組成は最大で約6%とSi基板上と比較し大幅な増大は達成できなかった。この解決には、ゲルマニウムスズと同様、成膜速度増大によるSn析出抑制が鍵と推察される。

### (2) UVラマン分光法による歪み換算係数の導出

高Sn組成 $Si_{1-x}Sn_x$ 薄膜を作製するには、基板との格子整合が重要であり、また基板と $Si_{1-x}Sn_x$ 薄膜の格子定数差(歪量)はキャリア移動度やデバイス設計に直接影響するため高精度な評価が望まれる。歪量を非破壊測定法として、直接フォノンエネルギーを観測することができるラマン分光法に注目した。しかしながら、 $Si_{1-x}Sn_x$ は $Si_{1-x}Ge_x$ 、 $Ge_{1-x}Sn_x$ と異なりラマンシフトと歪量の関係についてこれまで報告例がなく、それゆえに歪換算係数の値が不明瞭である。そこで、UVラマン分光法によって $Si_{1-x}Sn_x$ の歪換算係数を高精度に導出することを試みた。

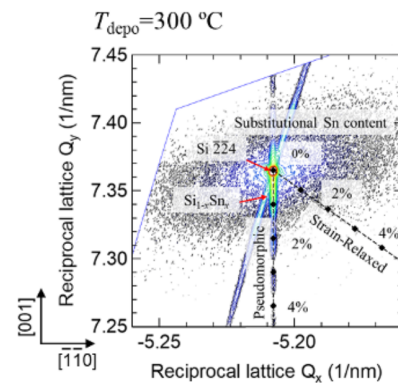


図1 分子線エピタキシャル成長法で形成したシリコンスズ薄膜の逆格子マッピング。

UVラマン分光法で得たSn濃度6.0%の $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜とBulk Siのラマンスペクトル(Si-Siモード)を図2(左)に示す。結果、 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ のSi-SiモードラマンスペクトルはBulk Siと比較して半値幅が広く、低波数側にブロードニングしていることを確認した。このブロードニングはランダムな原子配列によるもので、Si-Si振動が格子位置に置換されたSn原子によって阻害された影響だと考えられる。Si-SiモードのラマンピークシフトとX線回折2次元逆格子マッピングから算出した面内歪量との関係を図2(右)に示す。Si-Siモードのラマンピークシフトに関してはD'Costaらが提唱する無歪ラマンシフト式を用いて算出した[6]。結果、Si-Siモードのラマンピークシフトと等方性面内歪量の間には明確な線形関係を有することを確認した。図2(右)に示した直線の傾きが $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 混晶のSi-Siモードの歪換算係数 $b$ に相当するため、線形近似を行い算出した結果 $b = -732 \text{ cm}^{-1}$ となり、この値は歪Si[7]および $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [8]を用いて導出した過去の報告例とほぼ同等であることが明らかになった。これらの結果を踏まえ、Si-Siモードの歪換算係数 $b$ は混晶状態でもGeやSn原子の影響を受けず、値が変化しないことが示唆され、本研究においてラマン分光法による $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ の歪評価を初めて可能にした。

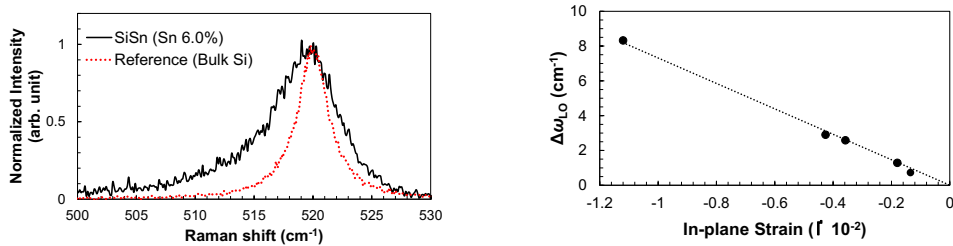


図2 (左)  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜のラマンスペクトル。(右)  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ のSi-Siモードのラマンピークシフトと面内歪みの関係。

### (3) 熱安定性

(1)で形成した $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜に対して熱安定性の調査を行った。500°C、10min間の熱処理で歪み緩和やSn析出は生じないことを確認した。理論的にも検討を行った。具体的には、様々なSn原子配置に対する熱力学安定性を考慮したモンテカルロシミュレーションをクラスター展開法により構築した(図3)。各温度に対する最安定のSn原子配置を明らかにするとともに、高温熱処理でSn原子が泳動しSn組成が周辺より高いナノ粒子が薄膜中に形成される可能性を示した。

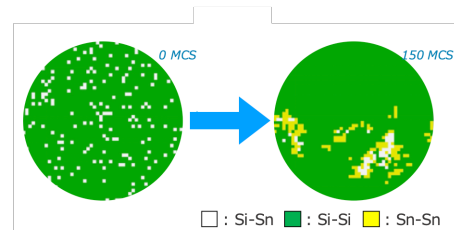


図3 Sn組成7.5%のシリコンスズ薄膜に対して行ったモンテカルロシミュレーション結果の一例。

### (4) 新分野への応用：エネルギーハーベスティング

6%のSn添加で、熱伝導率はSiに比べ95%低減できると理論予測されている[9]。熱伝導率が低いほど、薄膜材料両端の温度差を確保しやすくなるため、熱電変換材料への応用も期待できる。p型 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜のゼーベック係数を図4に示す。図中の破線はp-Si bulkの計算値である。一部の試料において、p-Si bulkよりも2.6~3.5倍程度大きなゼーベック係数が観測された。この理由を探るため、価電子帯端スペクトルを硬X線光電子分光法(Spring-8/BL47XU、 $h\nu = 7939 \text{ eV}$ )により評価した。同程度のHall正孔濃度を有する試料(sample A, B)の価電子帯端スペクトルを比較したところ、sample AはSi基板とほぼ同じ価電子帯端スペクトルの立ち上がりであるのに対し、sample Bでは急峻化していた。つまり、巨大ゼーベック熱電能の要因は、フェルミ準位における電子状態密度の勾配が増大したためであると考えられる。

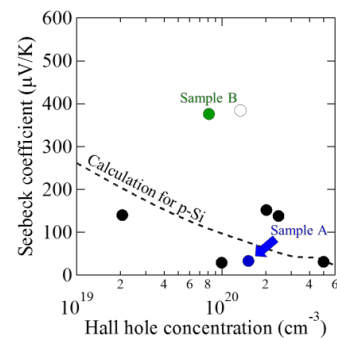


図4 p型シリコンスズ薄膜のゼーベック係数(室温で測定)。

参考文献 [1] M. Kurosawa *et al.*, APL **106**, 171908 (2015). [2] M. Kurosawa *et al.*, APL **111**, 192106 (2017). [3] M. Kurosawa *et al.*, JJAP **58**, SAAD02 (2019). [4] Y. Nagae, M. Kurosawa *et al.*, JJAP **55** 08PE04 (2016). [5] Y. Nagae, M. Kurosawa *et al.*, JJAP **56**, 04CR10 (2017). [6] V. R. D'Costa *et al.*, PRB **76**, 035211 (2007). [7] S. Nakashima *et al.*, JAP **99**, 053512 (2006). [8] F. Pezzoli *et al.*, JAP **103**, 093521 (2008). [9] S. N. Khatami *et al.*, Appl. Phys. Rev. **6**, 014015 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2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 Yokogawa Ryo, Kurosawa Masashi, Ogura Atsushi	4. 巻 98
2. 論文標題 Evaluation of Strain-Shift Coefficients for SiSn by Raman Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 291 ~ 300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09805.0291ecst	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 中塚 理、黒澤 昌志	4. 巻 88
2. 論文標題 ゲルマニウムスズ 族混晶薄膜の結晶成長と電子物性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 597 ~ 603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.88.9_597	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 丹下龍志, 黒澤昌志, 中塚理	4. 巻 -
2. 論文標題 分子線エビタキシー法による Si1-xSnx 薄膜の形成	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 電子デバイス界面テクノロジー研究会 (第25回)	6. 最初と最後の頁 125-128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 K. Sato, O. Nakatsuka, and M. Kurosawa
2. 発表標題 Influence of Dopant on Thermoelectric Properties of Si-rich Poly-Si1-xSnx Layers Grown on Insulators
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials 2019 (SSDM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nagae, M. Kurosawa, and O. Nakatsuka
2. 発表標題 Theoretical Investigation of Self-organization Behavior of Si <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> Nano-particles
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹下龍志, 黒澤昌志, 中塚理
2. 発表標題 分子線エピタキシー法による Si <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> 薄膜の形成
3. 学会等名 電子デバイス界面テクノロジー研究会 (第25回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤啓, 洗平昌晃, 中塚理, 黒澤昌志
2. 発表標題 GaドーピングSi <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> 薄膜で観測した巨大ゼーベック熱電能の理解
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 横川凌, 丹下龍志, 黒澤昌志, 小椋厚志
2. 発表標題 UVラマン分光法による単結晶Si <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> の歪換算係数導出
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020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
研究協力者	中塚 理 (Nakatsuka Osamu)  (20334998)	名古屋大学・工学研究科・教授  (13901)	
研究協力者	小椋 厚志 (Ogura Atsushi)  (00386418)	明治大学・理工学部・専任教授  (32682)	
研究協力者	横川 凌 (Yokogawa Ryo)  (10880619)	明治大学・理工学部・助教  (32682)	

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
---------	---------