

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686078

研究課題名(和文) SiC積層欠陥制御によるバルク量子井戸熱電半導体の実現

研究課題名(英文) Realization of quantum well structure in bulk thermoelectric semiconductor by control of the formation of stacking fault in SiC

研究代表者

原田 俊太 (Harada, Shunta)

名古屋大学・グリーンモビリティ連携研究センター・助教

研究者番号：30612460

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：熱エネルギーと、電気エネルギーの相互変換を可能にする熱電変換材料は、エネルギー有効利用の観点から、注目を集めている。最近の研究で、量子井戸構造による電子の閉じ込めによって、飛躍的に熱電変換特性が向上する事が理論的に予測されている。本研究ではSiC結晶の積層欠陥形成を制御することにより、バルク半導体中に量子井戸構造を形成することを目的としている。

窒素ドーピングによる結晶成長により、六方晶SiC結晶中に立方晶型の積層欠陥が導入された。立方晶SiCは六方晶SiCよりもバンドギャップが小さいため、形成した積層欠陥は量子井戸となり、バルク結晶中に量子井戸構造を形成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Thermoelectric materials which convert heat energy to electric energy attract great attention due to the efficient use of limited energy sources. Recently, Drastic improvement in the thermoelectric properties were expected by the quantum well structures. In the present study, by controlling the stacking fault formation in SiC crystal, we attempted to form the quantum well structure in the bulk semiconductors.

By the addition of nitrogen in SiC, cubic-type stacking faults are introduced to the hexagonal SiC crystal. The stacking fault would be quantum-well because the band-gap energy of cubic SiC is smaller than that of hexagonal SiC.

研究分野：工学

キーワード：格子欠陥 量子井戸構造 熱電変換 シリコンカーバイト

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーと、電気エネルギーの相互変換を可能にする熱電変換材料は、エネルギー有効利用の観点から、注目を集めている。しかし、その性能は未だ低いのが現状であり、劇的な性能向上が求められている。最近の研究で、量子井戸構造による電子の閉じ込めによって、飛躍的に熱電変換特性が向上する事が理論的に予測され、実際に、人工超格子薄膜を用いた実験で、通常のバルク試料を遥かに凌ぐ高い性能指数が報告されている。

量子井戸構造は、実験的に人工超格子薄膜で非常に高性能の熱電変換材料となりうる事が示されているが、エネルギーは示量変数であり、薄膜はバルクに比べて圧倒的に不利である。したがって、二次元的な量子井戸構造をバルク材に付与する事が、高効率の熱電発電を実現するために必須である。申請者は、これまでに、複雑なナノ構造を有するシリサイドや、酸化物半導体の結晶構造と熱電変換特性の相関に関する研究を行ってきた。その中で、ナノ構造を変化させ、熱伝導率を低減し、熱電変換特性を向上させることに成功している。本研究では、更に高度に格子欠陥を制御し、量子的効果をバルク材で発現させる事を目的としている。

一般的に、格子欠陥は結晶中で原子配列の乱れた部分であると理解されるが、見方を変え、局所的に異なる構造が挿入されているとみなすことができる。したがって、格子欠陥を制御できれば、サブナノスケールで局所的に構造を変化させる事ができ、量子井戸構造をバルク中に形成する事が原理的に可能である。SiC は結晶多形と呼ばれる、幾種類もの異なる結晶構造を有する化合物である。代表的な SiC の多形には 3C、4H、6H といったものが挙げられ、それぞれ異なる物理的な性質を示すことが知られている。これらの結晶構造は、積層がわずかに異なるだけである。例えば、バンドギャップの広い 4H-SiC や 6H-SiC といった六方晶 SiC 結晶中に立方晶型の積層欠陥を導入することができれば、バルク結晶中に量子井戸構造を形成することが可能である。

2. 研究の目的

本研究では、SiC 結晶中に積層欠陥を導入することにより、量子井戸構造をバルク結晶中に形成することを目的としている。

3. 研究の方法

SiC 結晶成長方法として、溶液法に着目し、成長過程における積層欠陥の形成の条件と、積層欠陥の構造評価を行い、バルク結晶中への量子井戸構造形成に関する検討を行った。

積層欠陥の評価方法としては、溶融 KOH エッチング、X 線トポグラフィといったマクロスケールの評価と、透過電子顕微鏡法による原子スケールの評価を横断的に用いて行った。

4. 研究成果

(1) 貫通転位変換に伴い形成する基底面転位の部分転位分解による積層欠陥形成

SiC 溶液成長過程において、成長方向と同一方向に伝播する貫通型の転位欠陥は基底面転位に変換する事が明らかとなっている。SiC は積層欠陥エネルギーが低いため、これらの基底面欠陥は部分転位に分解することにより、積層欠陥を形成することが予想される。透過電子顕微鏡法による転位芯構造の観察の結果、バーガスベクトルが c である 4H-SiC 結晶中の貫通らせん転位の変換により形成する基底面欠陥は、バーガスベクトルが $1/4c$ である 4 つの部分転位とその間に積層欠陥を有し、拡張転位を形成していることが明らかとなった。積層欠陥の構造は、立方晶の積層順序が続くものが必ずしも形成するわけではなく、貫通転位変換により形成する基底面転位中の積層欠陥は、量子井戸にはならないことが予想される。

(2) 窒素ドーピングによる積層欠陥形成

結晶成長過程において、窒素ドーピング (n 型) を行うと、積層欠陥が形成することが昇華法や CVD において報告されている。本研究では、溶液成長雰囲気窒素ガスを混合することにより、窒素ドーピングを行い、積層欠陥の形成を調査したところ、下記の結果を得た。

(i) 窒素添加 4H-SiC 溶液成長を行うと 3C-SiC と同一の積層順序が 6 レイヤー (1.5nm) 続く、Double Shockley 型の積層欠陥が導入される。

(ii) 窒素雰囲気下で 6H-SiC 溶液成長を行うと、3C-SiC と同一の積層順序が 9 レイヤー (2.3nm) 続く、Triple Shockley 型の積層欠陥が導入される。

(iii) 添加する窒素量が増加すると、積層欠陥の量が増加する。

(iv) (0001) から微傾斜を設けた種結晶上での成長では、積層欠陥はある点を起点として形成し、成長に伴い拡大する。

4H-SiC、6H-SiC のバンドギャップはそれぞれ 3.26eV、3.02eV であるが、それらと比較して、積層欠陥部分に形成する 3C-SiC のバンドギャップは 2.23eV と小さく伝導帯の底のエネルギーは 3C-SiC の方が低いため、積層欠陥部分は量子井戸構造を有していることが予想される。

(3) アルミドーピングによる積層欠陥形成

前節までの結果から、窒素ドーピングにより、 n 型の SiC 結晶において、量子井戸構造

を形成することに成功した。熱電変換のためには、n型とp型の半導体が両方必要であるため、溶媒中へのアルミニウム添加により、p型成長を行った場合に、積層欠陥が形成するかを検討した。その結果、多量のアルミドーピングを行った場合に、窒素ドーピングと同じ、3C型の積層欠陥が導入されることが明らかとなった。この結果から、アルミドーピングによりp型結晶においても量子井戸構造が形成できることが示唆された。

以上の様に、溶液成長過程における積層欠陥形成と積層欠陥の種類を検討することにより、量子井戸構造を有するバルク結晶の実現に成功した。

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)

S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, T. Ujihara, "Reduction of Threading Screw Dislocation Utilizing Defect Conversion during Solution Growth of 4H-SiC" Materials Science Forum, 740-742, 189-192 (2013) (査読有)

S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, M. Tagawa, T. Ujihara, "Evolution of Threading Screw Dislocation Conversion during Solution Growth of 4H-SiC" APL Materials, 1, 022109 (2013) (査読有)

S. Harada, Y. Yamamoto, S. Xiao, T. Ujihara, "Surface Morphology and Threading Dislocation Conversion Behavior during Solution Growth of 4H-SiC Using Al-Si Solvent" Materials Science Forum, 778-780, 67-70 (2014) (査読有)

S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, M. Tagawa, T. Ujihara, "Different Behavior of Threading Edge Dislocation Conversion during the Solution Growth of 4H-SiC Depending on the Burgers Vector" Acta Materialia, 81, 284-290 (2014) (査読有)

S. Harada, Y. Yamamoto, S. Xiao, D. Koike, T. Mutoh, K. Murayama, K. Aoyagi, T. Sakai, M. Tagawa, T. Ujihara, "Different Behavior of Threading Edge Dislocation Conversion during the Solution Growth of 4H-SiC Depending on the Burgers Vector" Materials Science Forum, 821-823, 3-8 (2015) (査読有)

[学会発表](計23件)

S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, C. Zhu, M. Tagawa, T. Ujihara, "Possibility for

elimination of dislocations in SiC crystal: conversion of threading edge dislocations by solution growth" The 9th European Conference on Silicon Carbide & Related Materials (ECSCRM-2012), Hotel Saint Petersburg, Saint-Petersburg, Russia, September 2-6(2012)

S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, C. Zhu, M. Tagawa, T. Ujihara, "Direct Observation of Defect Evolution during Solution Growth of SiC by Synchrotron X-ray Topography" International Union of Materials Research Societies International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012), PACIFICO YOKOHAMA, Yokohama, Japan, September 23-28(2012)

原田俊太, 関和明, 楠一彦, 田川美穂, 宇治原徹, "SiC溶液成長における窒素ドーピングによる積層欠陥の形成" 第42回結晶成長国内会議(NCCG-42), 九州大学, 2012年11月9日-11日

原田俊太, 國松亮太, 田川美穂, 山本悠太, 荒井重勇, 田中信夫, 宇治原徹, "透過電子顕微鏡法によるSiC溶液成長における欠陥挙動解析" SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第21回講演会, 大阪市中央公会堂, 2012年11月19日-20日

原田俊太, 山本祐治, 関和明, 田川美穂, 宇治原徹, "溶液成長過程における貫通転位変換を利用した高品質4H-SiCの実現" SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第21回講演会, 大阪市中央公会堂, 2012年11月19日-20日

原田俊太, 國松亮太, 田川美穂, 山本悠太, 荒井重勇, 田中信夫, 宇治原徹, "4H-SiC溶液成長過程における貫通らせん転位変換により形成する欠陥の微細構造" 2012年春季第60回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2013年3月27日-30日

S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, M. Tagawa, T. Ujihara, "Evolution of threading screw dislocation conversion during solution growth of 4H-SiC" 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), University of Warsaw, Warsaw, Poland, August 11-16(2013)

S. Harada, Y. Yamamoto, S. Xiao, A. Horio, M. Tagawa, T. Ujihara, "Control of Dislocation Conversion during Solution Growth by Changing Surface Step Structure" the International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2013 (ICSCRM2013),

Phoenix Seagaia Resort, Miyazaki, Japan, September 29 - October 4(2013)

原田俊太, 山本祐治, 肖世玉, 堀尾篤史, 田川美穂, 宇治原徹, "4H-SiC 溶液成長過程における貫通転位変換挙動と成長表面モフォロジーの相関" 日本結晶成長学会 第 43 回結晶成長国内会議 (NCCG-43), 長野市生涯学習センター (TOiGO 内), 長野県, 2013 年 11 月 6 日-8 日

原田俊太 "SiC 溶液成長における欠陥変換挙動と高品質結晶成長" 表面技術協会 関東支部・第 86 回講演会「ひらめき・未来材料～進化する選択的物質貯蔵・輸送・分離・変換材料～」, 信州大学, 長野県, 2013 年 11 月 29 日

原田俊太, 山本祐治, 肖世玉, 堀尾篤史, 田川美穂, 宇治原徹, "4H-SiC 溶液成長における成長表面のステップ構造と貫通転位変換挙動の相関" SiC 及び関連半導体研究 第 22 回講演会, 埼玉会館, 埼玉県, 2013 年 12 月 9 日-10 日

S.Harada, R.Kunimatsu, Xiao Shiyu, Y.Yamamoto, M.Tagawa, Y.Yamamoto, S.Arai, N.Tanaka, T.Ujihara, "Structure of basal plane defects formed by threading screw dislocation conversion during high quality SiC solution growth" ISETS '13, Nagoya university, Nagoya, Japan, December 13-15(2013)

原田俊太, 肖世玉, 原奈都美, 勝野弘康, 田川美穂, 宇治原徹, "SiC 溶液成長における貫通らせん転位変換の弾性エネルギーによる考察" 神奈川県, 2014 年 3 月 17 日~20 日, 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会

S. Harada, M. Tagawa, T. Ujihara, "Defect evolution in high-quality 4H-SiC grown by solution method" International Union of Crystallography 2014, Quebec, Canada, August 5-12(2014)

S. Harada, S. Xiao, N. Hara, D. Koike, T. Mutoh, M. Tagawa, T. Ujihara, "Correlation between Surface Morphology and Threading Dislocation Conversion in Solution Growth of SiC" International Union of Materials Research Societies- International Conference in Asia 2014, Fukuoka, Japan, August 24-30(2014)

S. Harada, S.Y. Xiao, M. Tagawa, Y. Yamamoto, S. Arai, N. Tanaka and T.Ujihara, "Defect evolution in high-quality 4H-SiC grown by solution method" Solid State Devices and Materials 2014, Tsukuba International Congress Center, Ibaraki, Japan, September 8-11(2014)

原田俊太, 山本祐治, 村山健太, 青柳健大, 酒井武信, 田川美穂, 宇治原徹, "高品質 4H-SiC 溶液成長における多形変化抑制メカニズム" 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 北海道, 2014 年 9 月 17 日-20 日

S. Harada, Y. Yamamoto, S. Xiao, N. HARA, D. Koike, T. Mutoh, M. Tagawa, T. Sakai, T. Ujihara, "Dislocation conversion during SiC solution growth for high-quality crystal" 10th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials(ECSCRM 2014)

原田俊太, 肖世玉, 村山健太, 青柳健大, 酒井武信, 田川美穂, 宇治原徹, "SiC 溶液成長過程における貫通転位変換現象の弾性論的考察" 第 44 回結晶成長国内会議(NCCG-44), 学習院創立百周年記念会館, 東京都, 2014 年 11 月 6 日-8 日

原田俊太, 肖世玉, 村山健太, 青柳健大, 酒井武信, 田川美穂, 宇治原徹, "SiC 溶液成長過程における貫通転位変換現象の成長表面との相互作用による考察" 先進パワー半導体分科会 第 1 回講演会 1st Meeting on Advanced Power Semiconductor 「未来を創る先進パワーエレクトロニクスと低炭素社会」, ウィンクあいち, 愛知県, 2014 年 11 月 19 日-20 日

① 原田俊太 "SiC 溶液成長における欠陥伝播挙動と高品質化" 第 2 回グリーンエネルギー材料のマルチスケール創成研究会, 松江市, 島根県, 2015 年 1 月 12 日

② 原田俊太 "シンクロトロン X 線トポグラフィによる溶液成長 SiC 結晶の欠陥評価と高品質化" 第 4 回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム, 名古屋大学, 愛知県, 2015 年 1 月 22 日

③ 原田俊太, 肖世玉, 青柳健大, 村山健太, 酒井武信, 田川美穂, 宇治原徹, "SiC 溶液成長における貫通転位変換と成長表面のマクロステップの関係" 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 神奈川県, 2015 年 3 月 11 日-14 日

〔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〕

ホームページ等

<http://shuntaharada.web.fc2.com/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田俊太 (HARADA SHUNTA)

名古屋大学・グリーンモビリティ連携研究センター・助教

研究者番号：30612460