

# 研 究 報 告 書

## 「革新的多機能センサモジュール実現に向けた新しい IV 族混晶熱電物質の創製」

研究タイプ：通常型

研究期間：2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者：黒澤 昌志

### 1. 研究のねらい

本研究の最終目標は、モノのインターネット(Internet of Things: IoT)を利用した「安全・安心で豊かな社会」の実現に向けた革新的多機能センサモジュールの創製である。本さがけ(2015～2018 年度)期間においては、上記を具現化するための要となる IV 族元素からなる新しい熱電変換物質(ゲルマニウムスズ:  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ )に対して、その物性制御技術の確立および熱電性能の圧倒的向上を目指した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  の潜在的な熱電変換性能を見極めるべく、研究代表者が培ってきた(1)結晶成長技術の高度化に加え、先端的な(2)計測技術(高分解能光電子分光)や(3)理論予測(第一原理計算)も駆使し、各物性値(熱伝導率、電気伝導率、ゼーベック係数)の独立制御範囲の明確化を試みた。同時に、Ge 系材料で困難と言われている高濃度 n 型ドーピング技術開発、熱平衡固溶限を凌駕するシリコンスズ( $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ )薄膜形成にも挑戦した。このような一連の取り組みを通じて、新しい IV 族混晶薄膜における普遍的な原理原則の構築に資する研究を目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

国内外で数多く行われていた  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  研究のほとんどは、電子機能・光機能の向上を目指すにとどまっており、熱電変換素子を目指した基礎研究は見当たらなかった。よって、本さがけでは、熱電変換材料としての理解が進んでいない(1)エピタキシャル  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜の基礎物性を実験・理論的に明らかにし、その限界を見極めることを最重要課題として取り組んだ。同時に、Ge 系材料で困難とされていた(2)高濃度 n 型ドーピング技術の開発を進めた。本領域内での様々な連携を図り、(3)デバイス試作や(4)他の新しい IV 族混晶材料(超高 Sn 組成  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ )に関する研究開発にも取り組んだ。

#### (2) 詳細

##### 研究テーマ1 「エピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の熱電物性解明」

エピタキシャル  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜(ドーピングなし)の熱伝導率に関してさがけ申請時に明らかとなっていたのは、「Sn 導入( $\text{Sn}=0\% \rightarrow 12.3\%$ )で熱伝導率が大幅減少する( $23.6 \rightarrow 2.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )」ことであった。この値は、ガラス( $\sim 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )やナノ Si( $0.78 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [Nakamura et al., Nano Energy 12, 845 (2015).] に迫りつつある値であり、熱発電には優位な方向にはたらく。Ge 母相中の重い Sn 原子がフォノン散乱体になり得ることを考慮すると、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  の熱伝導率が Ge の熱伝導率( $60.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )に比べて低くなることは定性的には理解できたが、定量性を議論した研究は皆無であった。そこで、本さがけでは、熱伝導率の決定要因を明ら

かにすべく研究を推進した。具体的には、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜の Sn 組成や膜厚、下地基板の格子定数などを意図的に変化させ、様々な結晶欠陥密度を有するエピタキシャル膜を形成し、その熱伝導率を調査した。結晶欠陥密度の定量化には、X 線回折2次元逆格子マッピングの  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  224回折ピーク位置とその半値幅から求められる面内相関長さ(薄膜中に存在する貫通転位などの結晶欠陥の間隔、つまり、ドメインサイズに相当)を適用した。その結果、同じ Sn 組成においても、面内相関長さが短い試料ほど熱伝導率が低くなることが判明した。多結晶膜中のランダム粒界と同様、エピタキシャル膜中に存在する結晶欠陥がフォノン散乱体になり得ることを示唆する重要な結果であると考えている。以上より、エピタキシャル  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜の熱伝導率が Sn 組成と面内相関長さでユニークに決定されることが明らかとなった。加えて、不純物(Sn) 散乱、ウムクラップ散乱、粒界散乱を考慮した数値計算と合わせることで、エピタキシャル  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜の熱伝導率の定量化も可能となった。

当初、Ge 基板の上にエピタキシャル成長した  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜のゼーベック係数抽出に苦慮したが、Floating Zone 法で形成した Si 基板や半絶縁性の III-V 族基板を用いれば良いことが分かり、電気特性評価にはこれら高抵抗基板上に形成した薄膜試料により行った。一例として、p 型  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  薄膜(ガリウムドーピング)の結果を図1に示す。強調すべき点は、ドメインサイズが 10 nm 未満と非常に小さくても(図中の青色に近いプロット点に対応)、ゼーベック係数や電気伝導率には悪影響を及ぼさないことである。熱伝導と電気伝導の独立制御の可能性を示す、非常に興味深い結果である。また、 $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  薄膜のゼーベック係数はバルク Ge の値にほぼ一致すること、電気伝導率はバルク Ge の約 45%となることが明らかとなった。電気伝導率がバルク Ge に比べ低かった主な要因は、分子線エピタキシーの成長温度が 150°Cと低く結晶中に多数の空孔欠陥が存在するためと考えられる。成長温度を 250°Cまで上昇させると電気伝導率が約 1.4 倍になることが確認できている。現状では、最大で $\sim 10 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ @室温のパワーファクタ(ゼーベック係数の2乗に電気伝導率を乗じた値、 $1 \text{ cm}^3$  の立方体の対向面に 1 K の温度差を加えた際に生み出すことができる電力)が得られている。この値は、宇宙探査機の Radioisotope Thermoelectric Generator (RTG)に用いられた p 型 SiGe バルクのパワーファクタ( $\sim 14 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$  @室温)[G. Joshi et al., Nano Letter 8, 4670 (2008).]と比べると、まだ小さな値である。 $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  薄膜の移動度を Ge バルクと同程度に引き上げることができれば、SiGe-RTG と同程度のパワーファクタが見込めるため、引き続きその方策を練っていきたい。

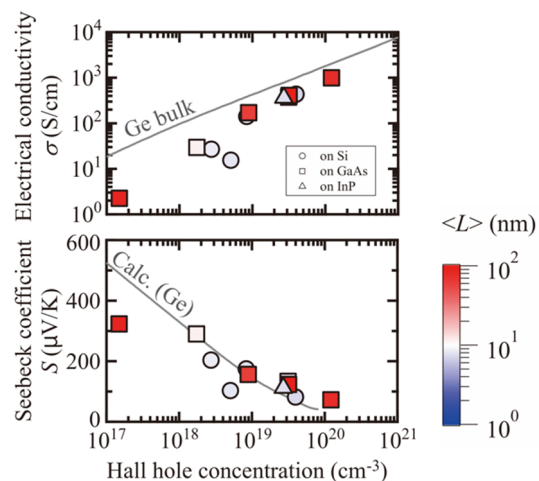


図1 エピタキシャル  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  薄膜結晶の面内相関 $\langle L \rangle$ とゼーベック係数・電気伝導率の関係(キャリアタイプ:p 型、測定温度:室温)

研究テーマ2「多結晶  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜への高濃度 n 型ドーピング技術の開発」

Ge 系材料にとって、高濃度 n 型ドーピング技術は重要な研究開発要素の一つである。熱電素子で求められるような高濃度 ( $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) の n 型ドーピングを実現するには、以下の二点を踏まえ、新しいプロセス技術を開発する必要があった。第一に、Ge は空孔欠陥が作る準位により p 型化しやすいことが知られており、n 型ドーピングには欠陥密度の低い高品質な結晶形成が求められる。第二に、バルク Ge 中の n 型ドーパントの最大平衡固溶限が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えるものは存在しない。リン(P)をドーブした非晶質 Ge 薄膜の結晶成長および不純物活性化技術としてフラッシュランプアニール (flash laser annealing: FLA) 法が提案されているが、電子濃度は  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度で飽和する。Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> の熔融結晶化においては、偏析による P や Sn の掃き出しが知られており、熔融・結晶化の短時間化が高濃度ドーピングの鍵と考えられる。そこで、FLA 法に比べてアニール時間が 3 桁程度短く、高品質な多結晶 Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 薄膜形成に有利な水中 PLA 法[M. Kurosawa et al., Applied Physics Letters **104**, 061901 (2014)] を高濃度ドーピング技術に展開することを考えた。図2に纏めた通り、従来 (0.05~13%) に比べ非常に高い活性化率 (64%) を達成した。その結果、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  のキャリア濃度においても電子移動度が  $120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と良好であった。本成果は、Applied Physics Letters (2018)、Japanese Journal of Applied Physics (2018)に掲載されるとともに、JJAP Spotlights 論文としてハイライトされた。また、2016 年秋季応用物理学会、第 22 回電子デバイス界面テクノロジー研究会での奨励賞受賞 (学生) に加え、取材記事が Nature Photonics(2017)に掲載された。

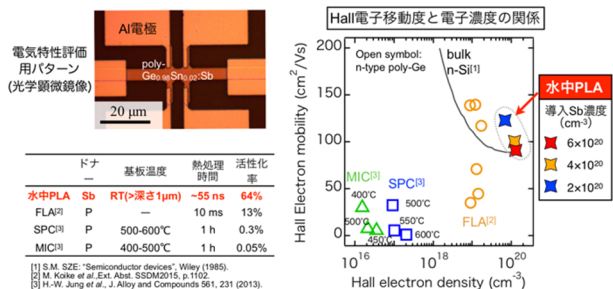


図2 水中 PLA 法により形成した多結晶 n 型 Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 薄膜の電気特性。比較のために、金属誘起固相成長法 (MIC)、固相成長法 (SPC)、および FLA 法で形成した多結晶 n 型 Ge 薄膜やバルクの n 型 Si の値も示した。

研究テーマ3 「薄膜を用いた熱電変換素子の試作」

研究テーマ2で確立した水中 PLA 法を用いれば、n 型だけでなく p 型においてもバルク Si の移動度を凌駕する高品質な多結晶  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜が得られたため、デバイス試作を行った(図3(a))。温度差をつける長軸方向の寸法を 5 mm と長く設計したため、薄膜の抵抗が高くなり発電量自体はあまり大きくなかったが、当該材料を用いたデバイス動作は世界初である(論文準備中)。理論計算上、この発電量は長軸方向の長さの2乗に反比例して増大する。後半ステージにおいて、微細化による発電密度増大効果の検証を行う予定である。他にも、面内組成傾斜を有する  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜の結晶成長とデバイス化も行った(図3(b)、早大・渡邊孝信先生の CREST との共同研究)。これらの成果は Electron Device Technology and Manufacturing Conference (2018)などで報告した。

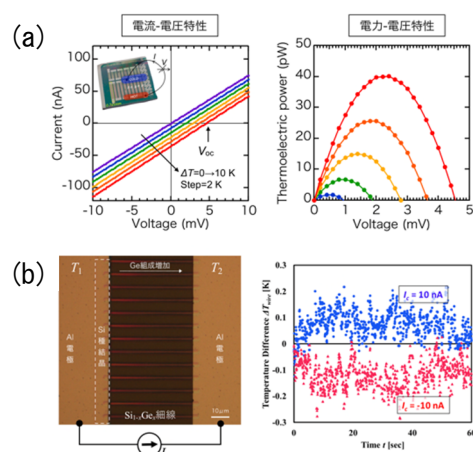


図3 試作した熱電変換素子の一例:(a) 水中 PLA 法で形成した多結晶  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜を用いた熱発電素子。(b)溶融成長法で形成した面内組成傾斜  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  薄膜のペルチェ冷却素子。

#### 研究テーマ4 「他の新しい IV 族混晶 ( $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ) への展開

さきがけ研究を進めていく途上、IV 族(Si, Ge, Sn)二元混晶の中で2つの原子間の質量差が一番大きな  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  は、格子熱伝導率が  $\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$  で最小値をとるとの理論予測が報告された[S. N. Khatami and Z. Aksamija, Physical Review Applied **6**, 014015 (2016)]. オプティクス応用向けに多結晶  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜の結晶成長[M. Kurosawa et al., Applied Physics Letters **106**, 171908 (2015)]を行っていた経緯もあり、本さきがけでは熱電応用に向けて重要な高濃度ドーピングやエネルギー電子状態などの基礎物性の解明を進めた。具体的には、熱平衡 Sn 固溶限(0.1%)を凌駕する超高 Sn 組成(20%および 40%)  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜のエピタキシャル成長に加え、価電子帯端オフセット(VBO)の初観測、第一原理計算による VBO の Sn 組成依存性の解明(本研究領域のアドバイザーの一人である名大・白石賢二先生との共同研究)、高濃度 p 型ドーピングなどに成功した。本成果は、Applied Physics Letters (2017)、Japanese Journal of Applied Physics (2017)、Japanese Journal of Applied Physics (2019)などに掲載された。これらの成果を受け、新規参入する米国・欧州の研究者もおり、引き続き、当該材料に関する研究開発を進め、その有用性をアピールし続けることが重要であると考えている。

### 3. 今後の展開

Si を中心とするナノエレクトロニクスは、大量のエネルギーを必要としない機器やセンサと融合することで、今後も多様なアプリケーションを生み出し、安全・安心で豊かな社会を構築して行くことを期待されている。その実現には、半導体デバイスの桁違いの省エネ化に加え、創エネが必要不可欠であり、本研究では「熱発電」にフォーカスした。本さきがけでは、Si と同じ IV 族元素から成る混晶薄膜の代表として、多機能性に優れる  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  を選択した。結晶成長、高濃度ドーピング技術、デバイス試作などのプロセス技術開発を通し、未解明であった熱電物性



の解明に努めた。現在は、ハイパワーファクターが得られる  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  の結晶成長法を確立しつつある。当該材料は Si 集積回路プロセスとの整合性に優れるため、製造コストを大きく上昇させることなく、自立発電システムを混載した新しい世代の Si 集積回路や薄膜エネルギーハーベスタの製造が可能になると推測される。IoT 社会は「Trillion Sensors Universe」とも呼ばれているが、これは1兆個を上回るペースでセンサが毎年出荷されることを予測したものである。原料枯渇の心配のない材料(クラーク数)や素子構造(薄膜 or バルク)の選択も重要であることは自明である。本研究で開発した新しい IV 族混晶薄膜群がその一端を担えるのか？ その可能性を示すことが重要であり、社会実装に少しでも早く繋げるべく引き続き研究開発を進めていきたい。

#### 4. 自己評価

さがけ開始当初、Ge 基板上にエピタキシャル成長した  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  薄膜のゼーベック係数抽出に苦慮したが、薄膜の情報を正確に抽出する方法を確立した結果、当初の目標はおおむね達成したものと考えている。また、本さがけで新たに創出した超高 Sn 組成  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  に関しては、新規参入を誘起するなど新たな潮流をつくれる可能性がある。研究の進め方としては、研究領域内の研究者との連携(3年4ヶ月間で8件)を積極的に進めた点が特徴として挙げられる。その結果、薄膜の熱物性やエネルギーバンドなどに関する評価や理論計算手法を取得するなど、私自身の守備範囲が大幅に広がった。今後の長い研究人生を生き抜く上で、とても大切な財産を得たと感じている。具体的に目に見える連携の成果としては、論文2件、学会発表10件、予算獲得1件に結実した。加えて、パーマネントのポジションを取得し、キャリアアップにもつなげることができた。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1. [研究紹介] 墨澤昌志, “エネルギーハーベスティング応用に向けた IV 族混晶( $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ )薄膜の結晶成長,” 日本熱電学会学会誌 15, 26-31 (2018).
2. [Spotlights] K. Takahashi, M. Kurosawa, H. Ikenoue, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Dopant behavior in heavily doped polycrystalline  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  layers prepared with pulsed laser annealing in water,” Japanese Journal of Applied Physics 57, 04FJ02-1~6 (2018).
3. K. Takahashi, M. Kurosawa, H. Ikenoue, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “High n-type Sb dopant activation in Ge-rich poly- $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  layers on  $\text{SiO}_2$  using pulsed laser annealing in flowing water,” Applied Physics Letters 112, 062104-1~5 (2018).
4. M. Kurosawa, M. Kato, K. Takahashi, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Self-organized lattice-matched epitaxy of  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys on (001)-oriented Si, Ge, and InP substrates,” Applied Physics Letters 111, 192106-1~4 (2017).
5. Y. Nagae, M. Kurosawa, M. Araidai, O. Nakatsuka, K. Shiraishi, and S. Zaima, “Evaluation of energy band offset of  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  semiconductors by numerical calculation using density functional theory,” Japanese Journal of Applied Physics 56, 04CR10-1~5 (2017).

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. [招待講演] M. Kurosawa, Y. Imai, T. Iwahashi, K. Takahashi, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Composition and strain engineering of new group-IV thermoelectric materials,” Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid-State Science (AiMES 2018), Cancun (Mexico), #1059, 2018/09/30–10/04 (口頭発表).
2. [招待講演] 黒澤昌志, “革新的多機能センサモジュール実現に向けた新しい IV 族混晶熱電物質の創製 〜ド素人が熱電の分野に飛び込んで〜,” 日本熱電学会 第 23 回研究会「注目の熱電プロジェクト」, 東工大(東京), No.1, 2018/05/18 (口頭発表).
3. [基調講演] M. Kurosawa, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Crystal growth of GeSn-based materials and its application for thin-film thermoelectric generators,” 2017 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2017), Taipei (Taiwan), No. 202-2, 2017/12/21–24 (口頭発表).
4. [招待講演] M. Kurosawa, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Growth and applications of  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  thin films,” 232nd Electrochemical Society Meeting, National Harbor (USA), G03-1151, 2017/10/01–06 (口頭発表).
5. [招待講演] 高橋恒太, 黒澤昌志, 池上浩, 坂下満男, 中塚理, 財満鎮明: “水中パルスレーザアニールを用いた多結晶  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  への高濃度ドーピング,” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜(神奈川), 14a-318-9, 2017/03/14–17 (口頭発表). (取材記事が Nature Photonics に掲載: N. Horiuchi, “View from... JSAP Spring Meeting: A marriage of materials and optics,” Nature Photonics 11, 271–273 (2017).)