

放射光技術を利用した 次世代熱電発電デバイス用IV族半導体の 微小領域熱特性評価

転載不可

○横川 凌、小椋 厚志
(明治大学、明治大MREL)

第9回SPring-8 次世代先端デバイス研究会
第72回SPring-8 先端利用技術ワークショップ
「半導体プロセス開発の現状と放射光の役割」

共同研究者

- Dr. Hiroshi Uchiyama (SPring-8)
- Dr. Ichiro Hirosawa (SAGA-LS)
- Dr. Takeshi Watanabe (SPring-8)
- Dr. Koji Usuda (KIOXIA)
- Dr. Satoshi Tsutsui (SPring-8)
- Prof. Ichiro Yonenaga (Tohoku Univ.)
- Dr. Yasutomo Arai (JAXA)
- Prof. Takanobu Watanabe (Waseda Univ.)
- Dr. Motohiro Tomita (Waseda Univ.)
- Ms. Sylvia Yuk Yee Chung (Waseda Univ.)

研究費



(20K22418 and 21K14201)



(JPMJCR15Q7 and JPMJCR19Q5)

- IoT社会、熱電発電デバイスについて
- IV族半導体のフォノン物性評価(SiGe, BL35XU)
- IV族半導体表面・界面における熱物性評価の検討(Si, BL19B2)
- IV族半導体微細構造の歪評価(GeSn, BL19B2)

■ IoT社会、熱電発電デバイスについて

■ IV族半導体のフォノン物性評価(SiGe, BL35XU)

■ IV族半導体表面・界面における熱物性評価の検討
(Si, BL19B2)

■ IV族半導体微細構造の歪評価(GeSn, BL19B2)

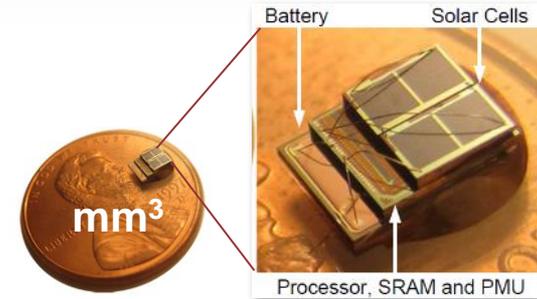
研究背景1-Internat of Things (IoT)

IoT 社会実現に向けて

Remote control

超低消費電力デバイス

mm³ class sensor node



Y. Lee, D. Blaauw et al., ISSCC 2012

Sensors

環境発電技術

デバイスの小型化・独立電源化に伴い

省電力化技術 (超低消費電力) + 環境発電技術 (無給電自立型電力源)

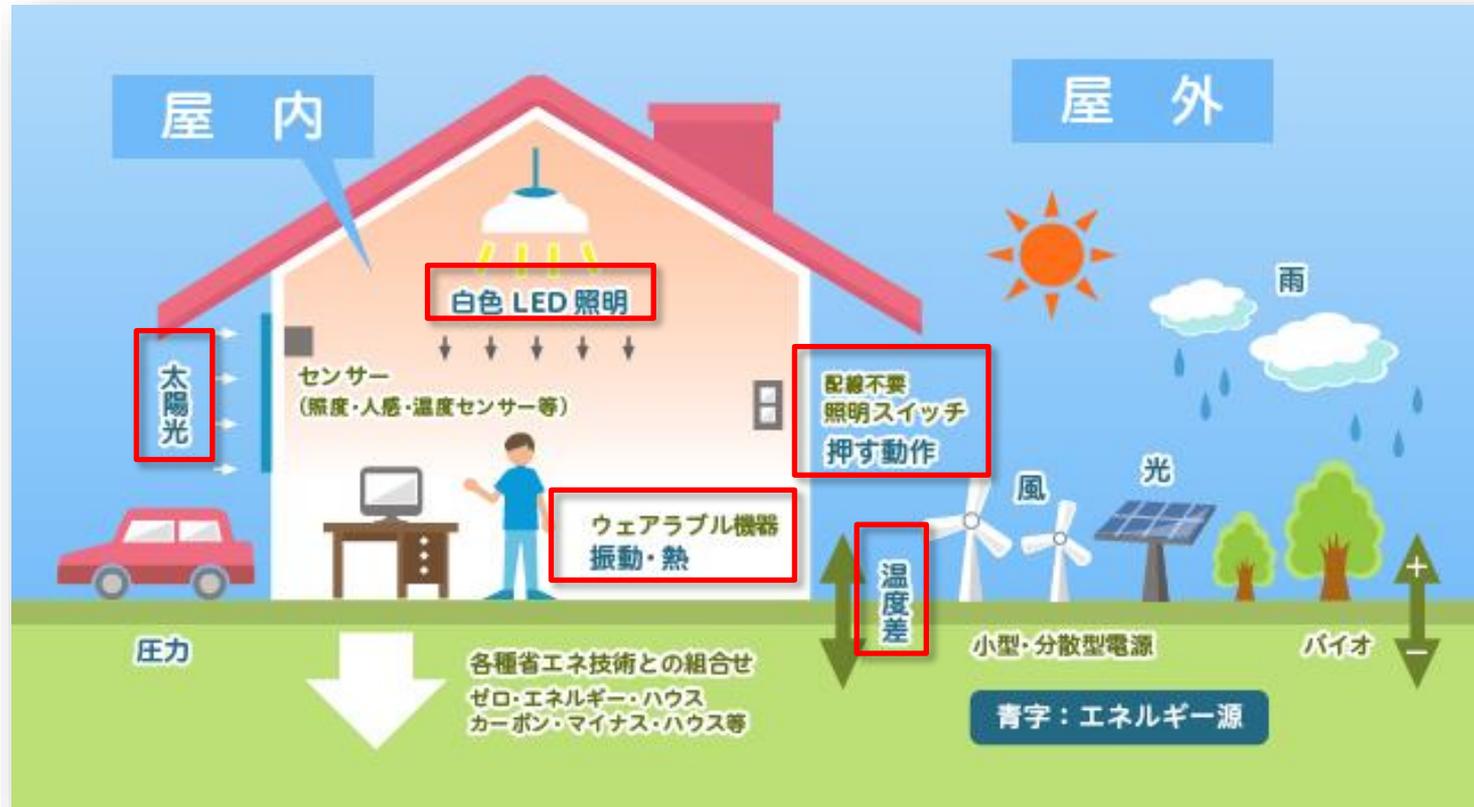
が重要となる

<https://www.youtube.com/watch?v=JDuYUKx6Ly8>

研究背景2-エネルギーハーベスティング技術

エネルギーハーベスティング技術

身の回りにはあふれる熱・光・振動・電波などの環境エネルギーを発電技術へ応用



<https://www.nttdata-strategy.com/ehc/about/index.html>

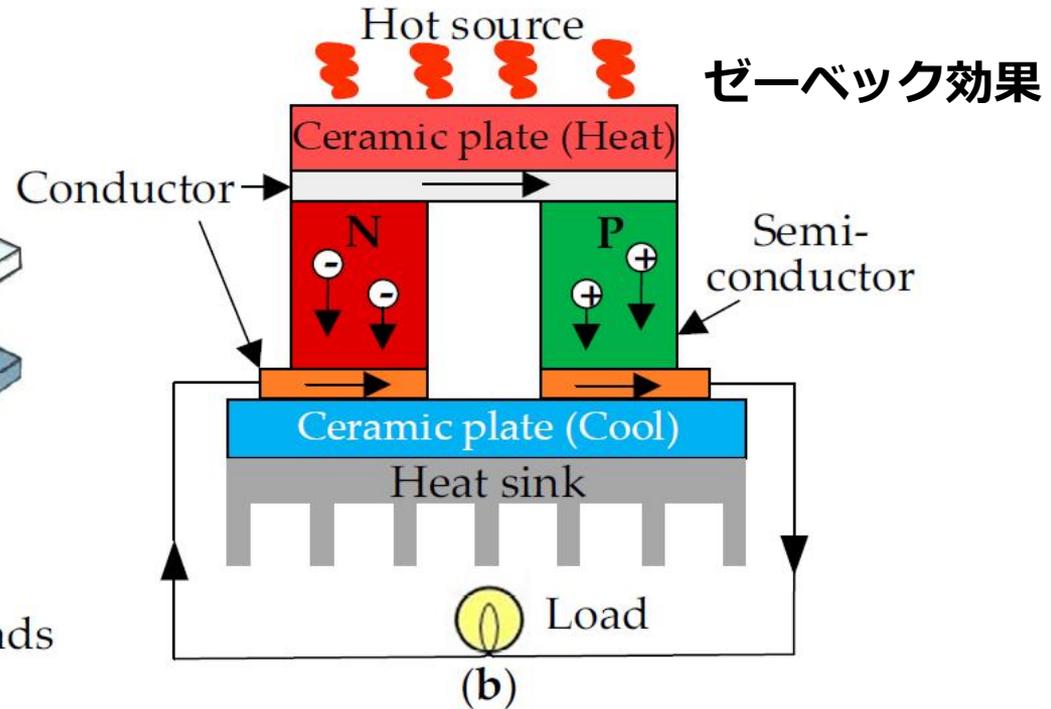
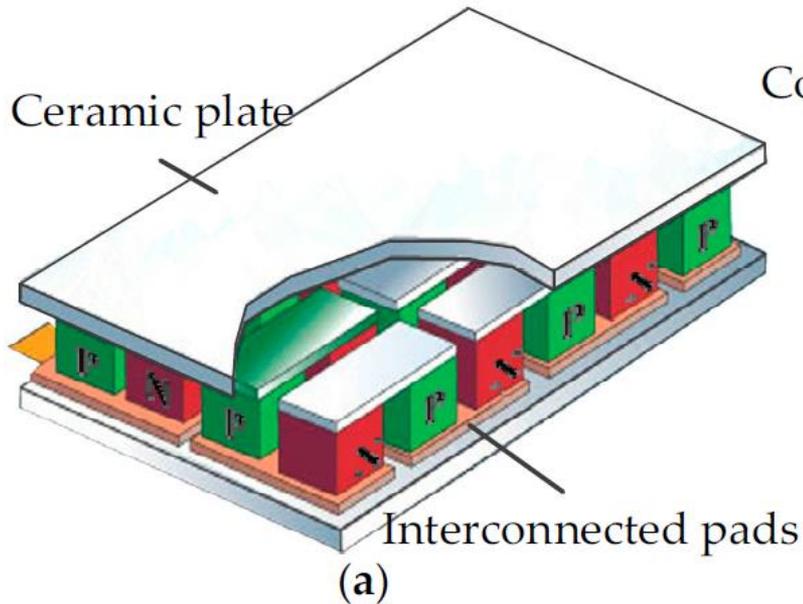
- エネルギーハーベスティングにより得られる電力：数 μ W~Wのオーダー
- 環境エネルギーによって得られる電力量：バラつきあり、発電量が未だに不安定

研究背景3-熱電発電技術

熱電発電の原理

温度差がある2点間で熱が移動する際生じる電圧を利用

熱電変換モジュール



X. Tang *et al.*, Sensors 2018 **18**, 4113 (2018)

- 効率良く電気を取り出すために**モジュール**を利用
- **ゼーベック効果**: p型、n型半導体中に温度勾配に沿って正孔、電子が流れる現象
- 熱電発電で得られる発電量は**非常に小さい**

研究背景4-無次元性能指数ZT

無次元性能指数ZT

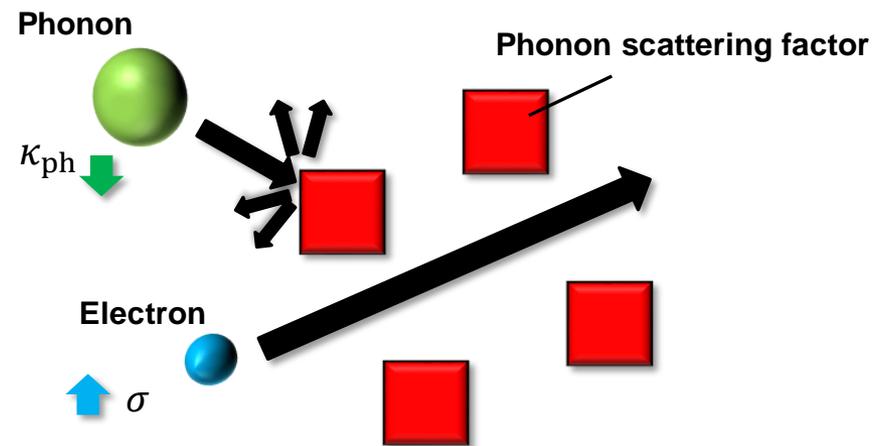
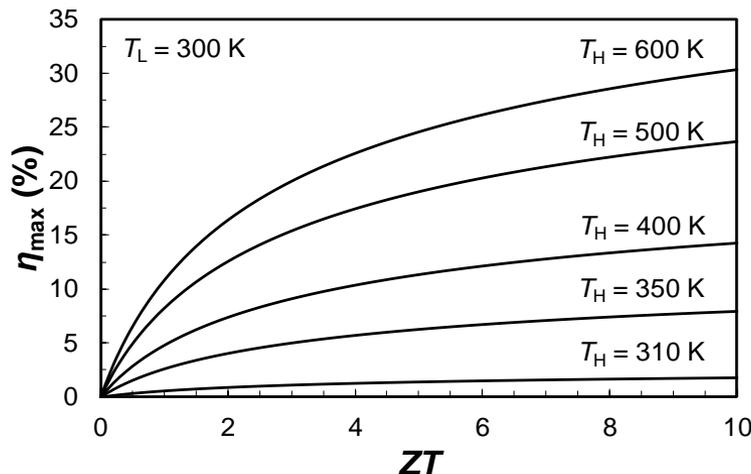
$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{ph} + \kappa_{el}} \frac{T_H + T_C}{2}$$

S: ゼーベック係数, κ_{ca} : 熱伝導率(carrier),
 σ : 電気伝導率, κ_{ph} : 熱伝導率(phonon)
T: 温度差,

熱電性能向上へ向けて...

1. ゼーベック係数Sの向上
2. 電気伝導率 σ の向上
3. 熱伝導率 κ の低下

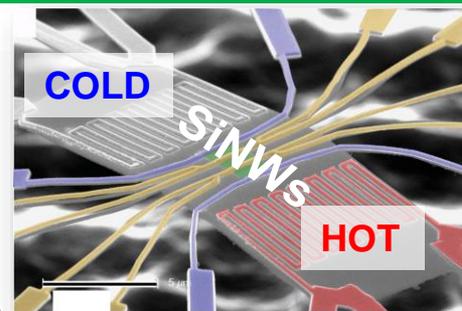
「電子の高速移動は許容して熱伝導(フォノン)を妨げる」
性質を有する材料が望まれる



研究背景5-IV族半導体の導入(Si)

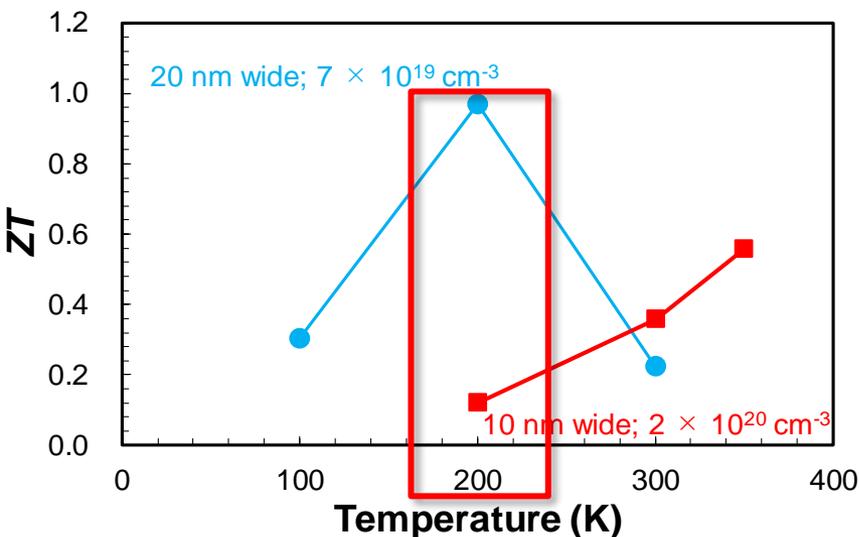
Si ナノワイヤ(SiNW)

- キャリア移動度: Bulk Siと同等
 - 熱伝導率 : Bulk Siと比べ、約1~2桁程低下
 - 従来のCMOSプロセスで作製可能
- ⇒次世代熱電発電デバイスへ応用



A. I. Boukai *et al.*, Nature, 451.7175 (2008)

ZT

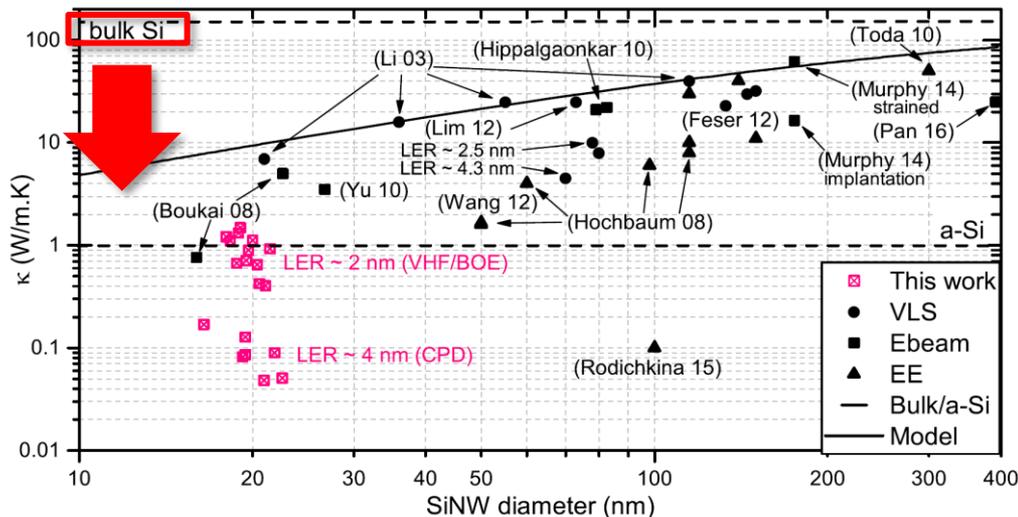


A. I. Boukai *et al.*, Nature, 451.7175 (2008)

- 200 Kで $ZT = 1.0$ を達成

- フォノン閉じ込め効果, ラフネス, etc... ⇒ 低熱伝導率の実現($\kappa = 0.1 \sim 10$)

Thermal conductivity



D. Fan *et al.*, Phys. Rev. B, 96, 115307 (2017)

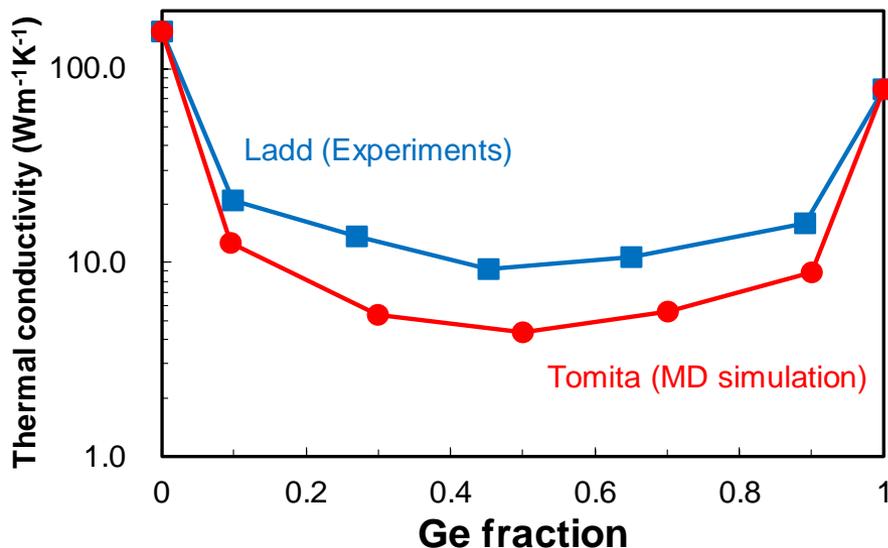
研究背景6-IV族半導体の導入(SiGe)

SiGe混晶

- 高キャリア移動度、低熱伝導率を実現
 - 組成制御が容易(全率固溶型)
 - 600-1000°C域で優れた熱電性能を有する
- ⇒室温域での熱電発電デバイス応用へ拡張



D.M. Rowe, *CRC Handbook on Thermoelectrics*.
CRC Press, (1995)



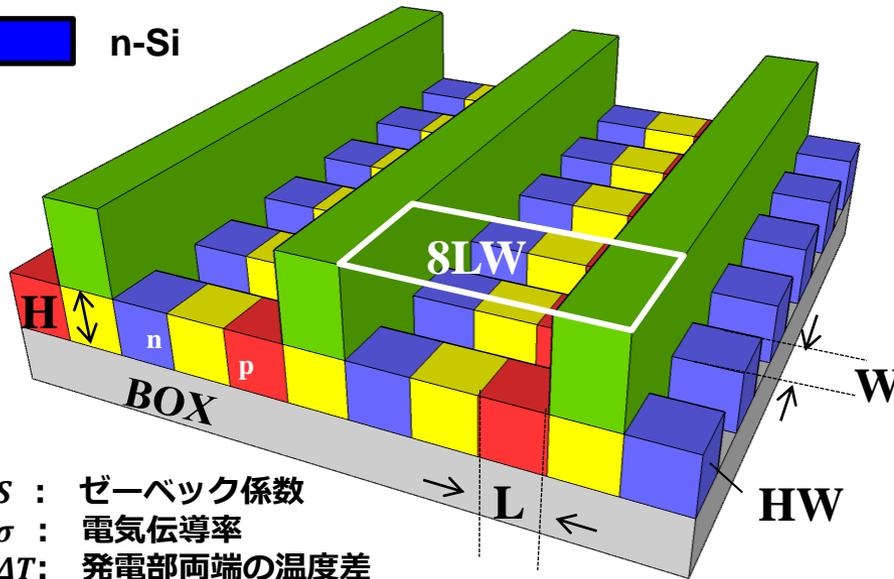
J. C. Ladd, *et al.*, *Phys. Rev. B* **34**, 5058 (1986)
M. Tomita, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 04FB04 (2018)

- 無人探査機ボイジャーへ搭載された経験有り
- 明確な熱伝導率のGe組成依存性を有する：Bulk Si, Geよりも熱伝導率が低い

研究背景7-IV族半導体熱電デバイスの現状

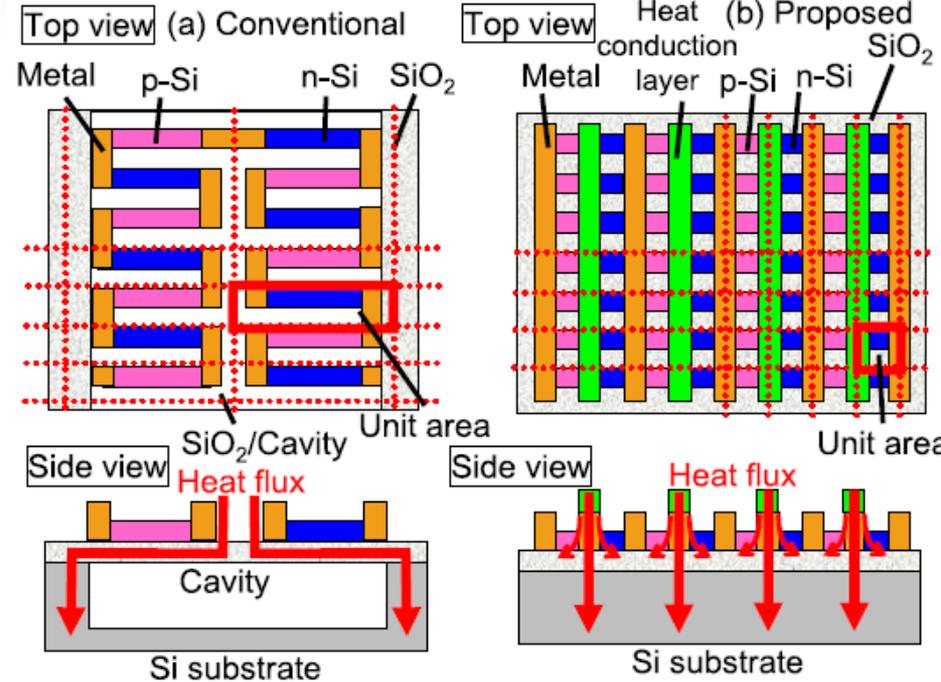
熱電発電デバイスの微細化

■ p-Si ■ electrical conductive ■ thermal conductive
■ n-Si



$$P_{max} \approx \frac{S^2(HW)\sigma\Delta T^2}{4L} \frac{1}{8LW} = \frac{S^2 H \sigma \Delta T^2}{32L^2}$$

- 微細化により発電性能が向上
- CMOSコンパチブルプロセスにより、コスト削減
- キャビティ(中空)構造を必要としない



渡邊孝信, 徐泰宇, 橋本修一郎, “熱電発電装置”
特願 2016-170003, 2016.8.31

M. Tomita, *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, **65** [11], 5180(2017)

研究背景8-フォノン物性の理解

フォノン物性の理解

熱電性能向上へ向け、今後

- 微細化(ナノ構造化)
 - 混晶化
- は進行

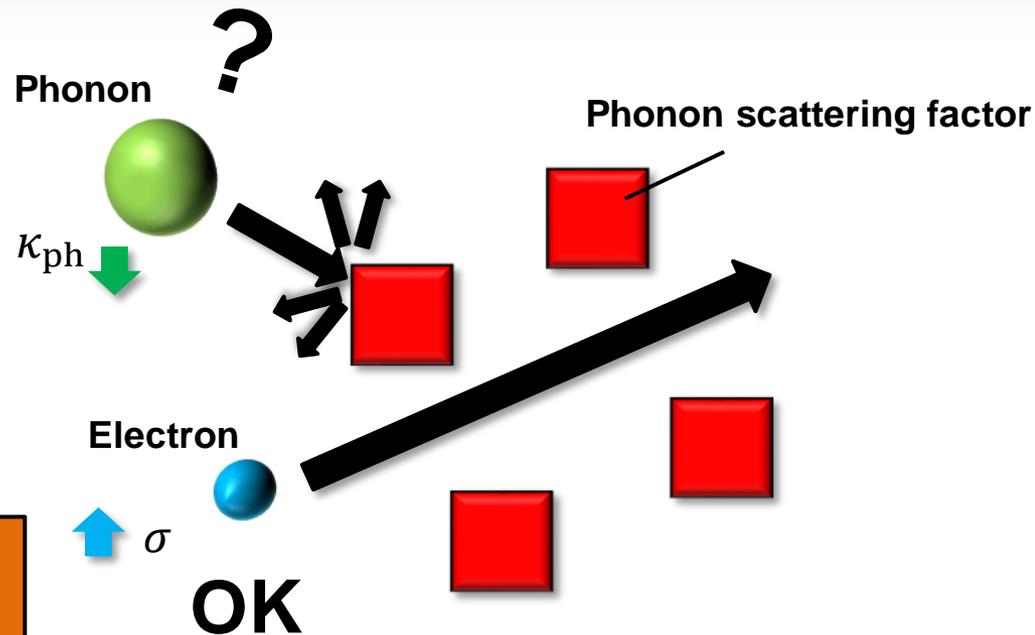


フォノン散乱機構が一層複雑化、
熱伝導の解明が困難に

現状の評価対象

- デバイスや材料の電気特性(移動度、電気抵抗等)
- 巨視的な熱特性(熱伝導率、界面熱抵抗等)

フォノン(格子振動)物性、微視的な熱輸送に注目した研究例は理論計算に留まり、
評価・実測は少ない



SPring-8の利点、本発表にて

SPring-8

- 加速エネルギー: 8 GeV
- 高エネルギー、高輝度なX線
- 高い指向性
- 広い波長域



幅広い用途に用いることができ、種々の
評価へ応用可能(回折、散乱、吸収等...)

SPring-8 (兵庫県)



http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/

本発表では...

次世代熱電発電デバイス応用に期待されるIV族半導体(Si, GeSn, SiGe)の熱特性について、
放射光X線を用いた評価例を紹介

- IoT社会、熱電発電デバイスについて
- **IV族半導体のフォノン物性評価(SiGe, BL35XU)**
- IV族半導体表面・界面における熱物性評価の検討 (Si, BL19B2)
- IV族半導体微細構造の歪評価(GeSn, BL19B2)

フォノンエネルギー測定技術

ラマン分光法

- ・ 高空間分解能
- ・ 高エネルギー分解能 (数 cm^{-1} レベル)
- ・ 原理上、 Γ 点のみ($\Delta k \sim 0$)

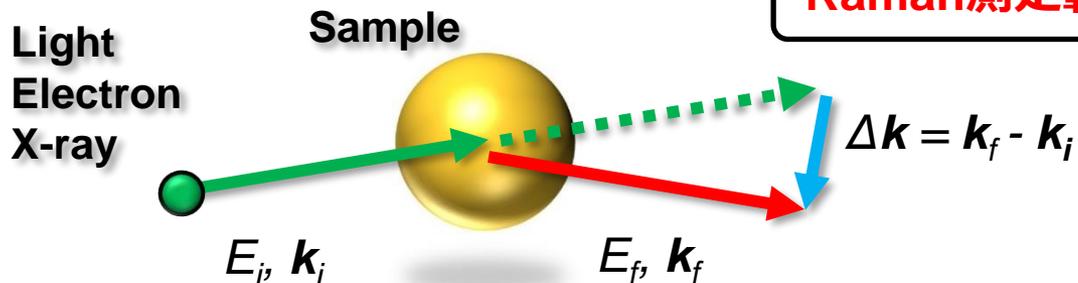
中性子散乱(INS)

- ・ 低空間分解能 (100 mmオーダー)
- ・ ブリルアンゾーン全て ($\Delta k \neq 0$)

X線非弾性散乱(IXS)

- ・ 高空間分解能 (μm オーダー)
- ・ 高エネルギー分解能 (meVレベル)
- ・ ブリルアンゾーン全て ($\Delta k \neq 0$)

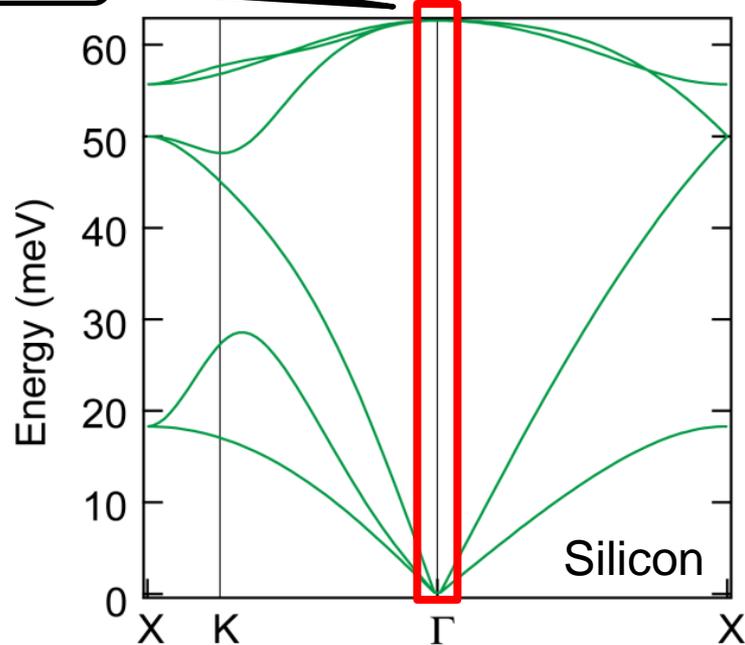
Raman測定範囲



光をプローブとする場合(Raman)、
波長が長すぎて運動量変化分($k_f - k_i$)が常に0



$\Delta k = 0$ は逆格子空間上の Γ 点に対応し、
可視光ではフォノンバンド構造を見ることが不可能



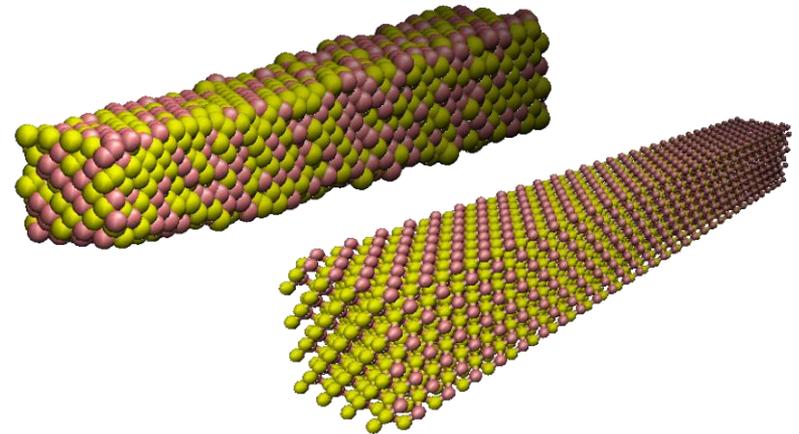
X線非弾性散乱の利用

本研究では(IXS)

meV分解能でフォノンスペクトルが観測可能なX線非弾性散乱(IXS: Inelastic X-ray scattering)法を用い、フォノン物性が不明瞭なBulk SiGeのフォノン分散および熱特性の関係について検討



Simulation (Molecular dynamics)



汎用的なSi, Geと比べて複雑なフォノン散乱機構を有するSiGeの熱伝導メカニズム解明に貢献

測定試料概要

Cz法

■ Grown-in欠陥⇒X線トポグラフィーにより確認、 $10^3 \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 程度

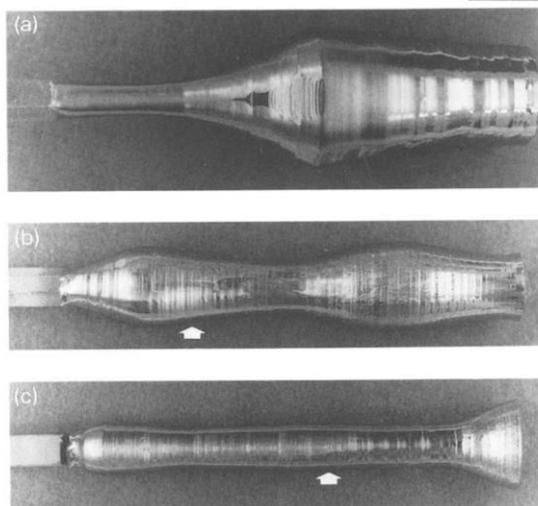
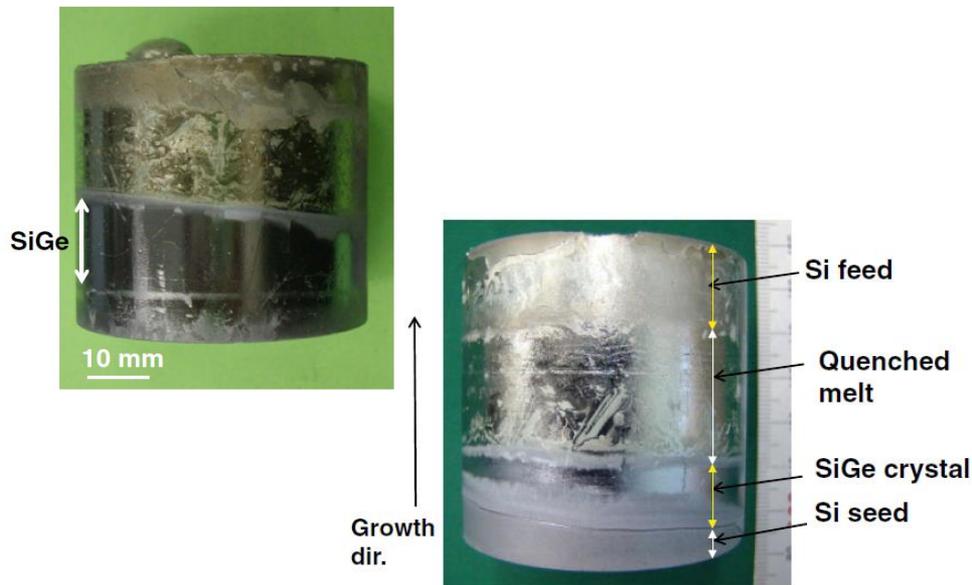


Fig. 1. $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ alloy crystals grown by the Czochralski method. Compositions at the start of growth are (a) $x_0 = 0.03$ and (b), (c) 0.25, respectively. Arrows indicate the position of new grain generation.

TLZ法

■ Ge中間組成でも結晶成長可



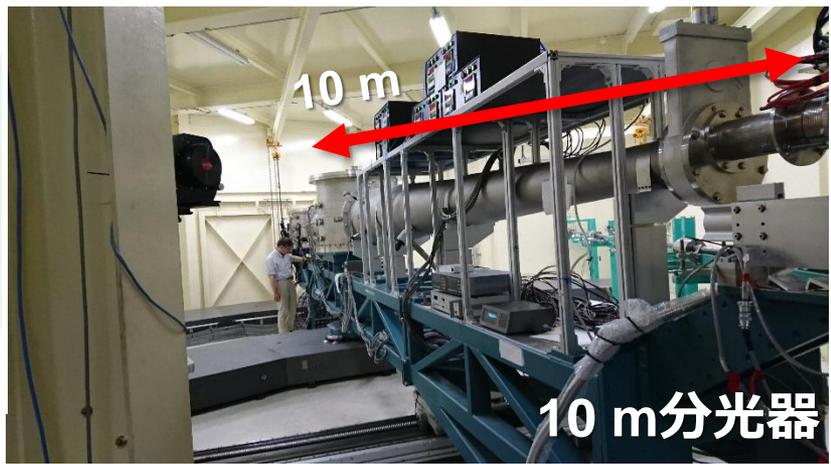
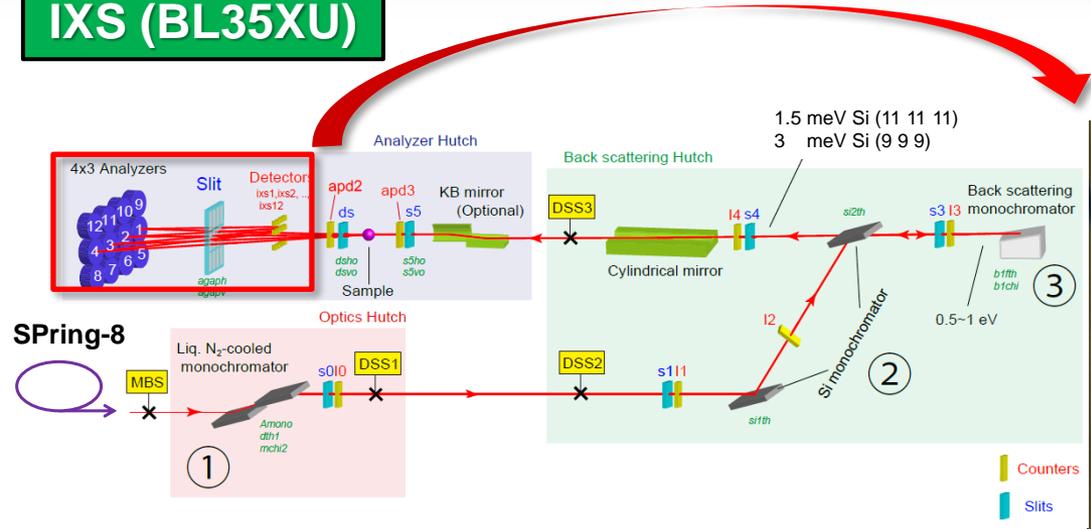
I. Yonenaga *et al.*, J. Crystal Growth **154**, 275 (1995)

K. Kinoshita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 04DH03 (2015)

Ge fraction (%)	Fabrication method	Crystal orientation
16	Cz	(001)
32	TLZ	(001)
45	TLZ	(001)
72	Cz	(111)

X線非弾性散乱法概要

IXS (BL35XU)



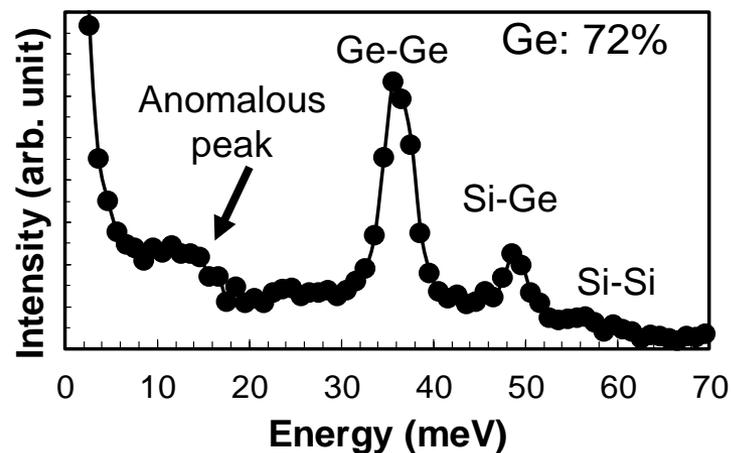
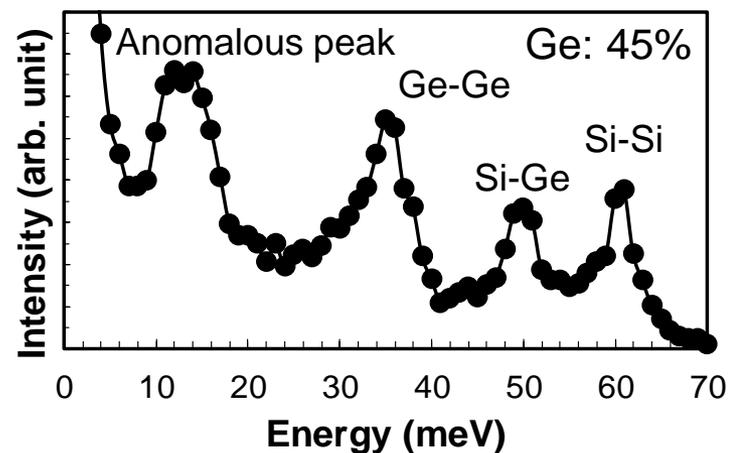
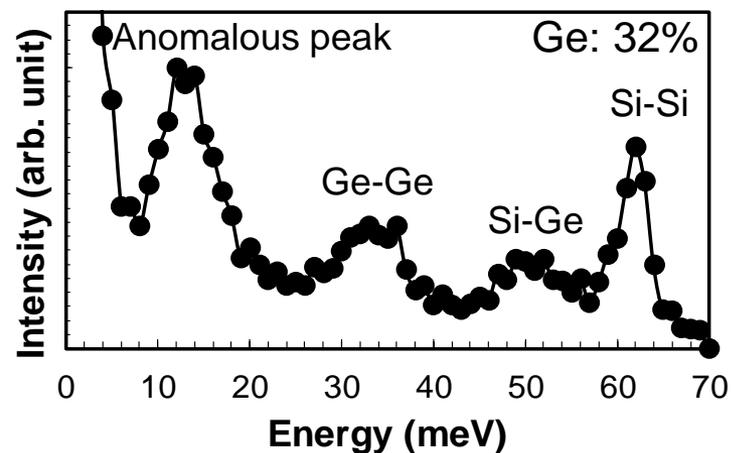
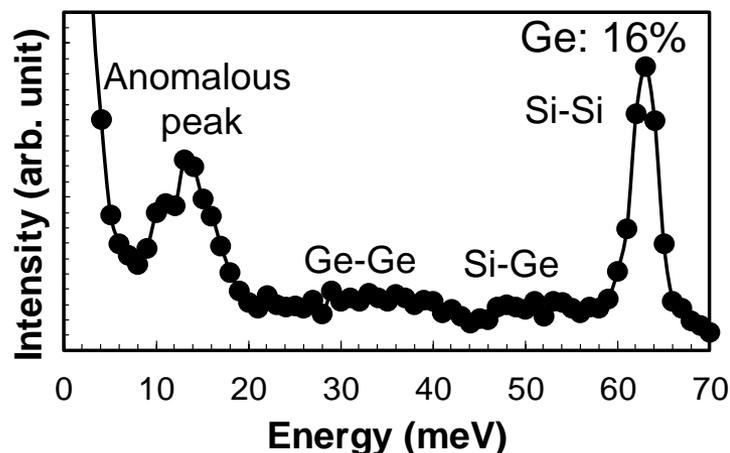
A. Q. R. Baron *et al.*, J. Chem. Phys. Solids **61**, 461 (2000)

- 逆格子空間測定範囲: Γ -X間 (LO, TO, LA, TA)
- 室温

Reflection	Incident X-ray energy (keV)	Energy resolution (meV)
(8 8 8)	15.8	6
(9 9 9)	17.8	3
(11 11 11)	21.7	1.5

IXSスペクトル(Γ 点)

IXSスペクトル(Γ 点、LTOモード)



R. Yokogawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **116**, 242104 (2020)

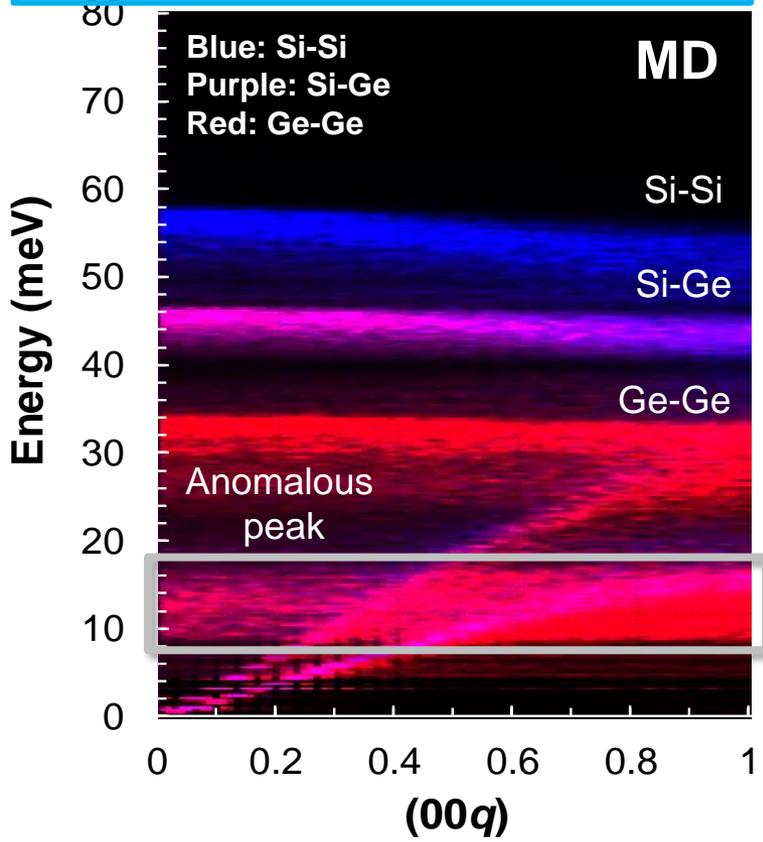
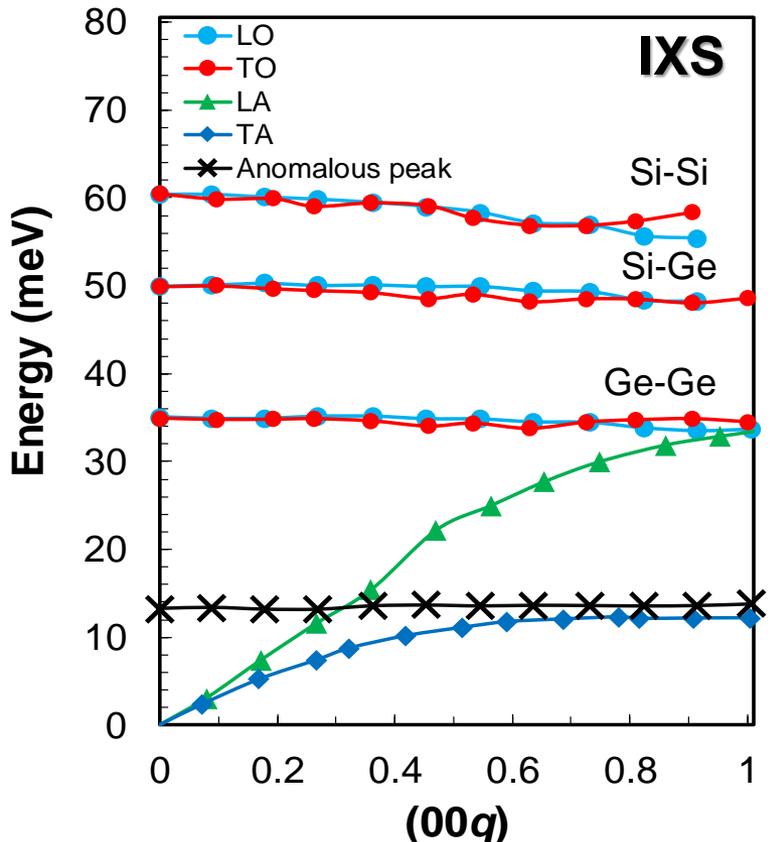
- 低エネルギー側からGe-Ge、Si-Ge、Si-Si振動モードを確認
- 約13 meV付近に特異なピークを観測

フォノン分散とMDシミュレーション

MDシミュレーションと比較
(Ge: 45%、Γ-X間)

Stilinger-Weber Potential

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j\neq i} \sum_{\substack{k>j \\ k\neq i}} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})$$

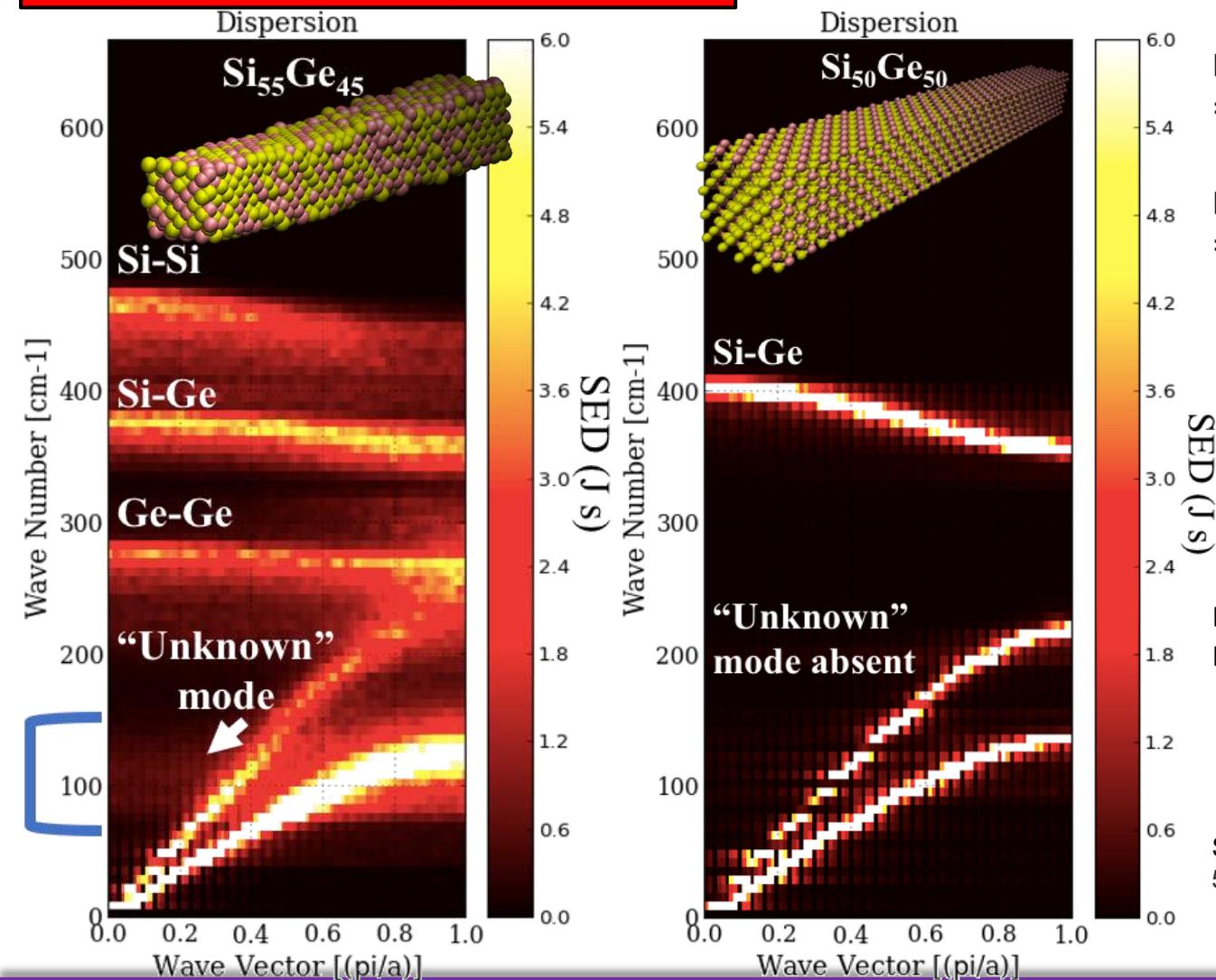


R. Yokogawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **116**, 242104 (2020)

■ MDシミュレーションでも低エネルギー側のフォノン分散を再現
⇒低エネルギー側に存在する特異なピークはGe原子振動由来であることを示唆

MDシミュレーションによるモデル比較

Alloy mode vs Compound model



■ Alloy model
⇒ Anomalous peakあり

■ Compound model
⇒ Anomalous peak無し



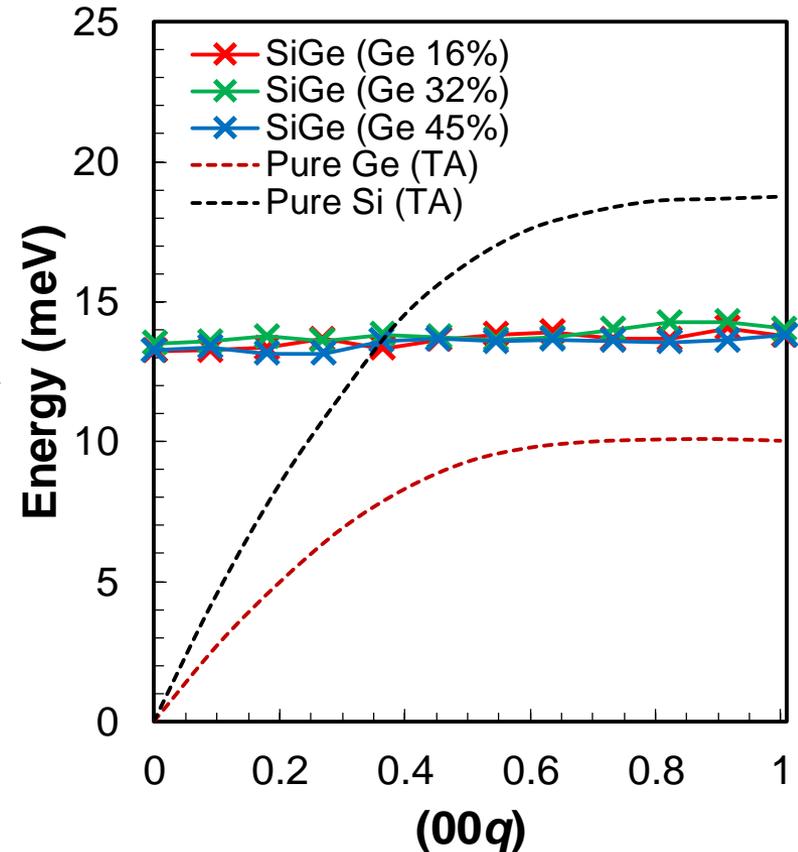
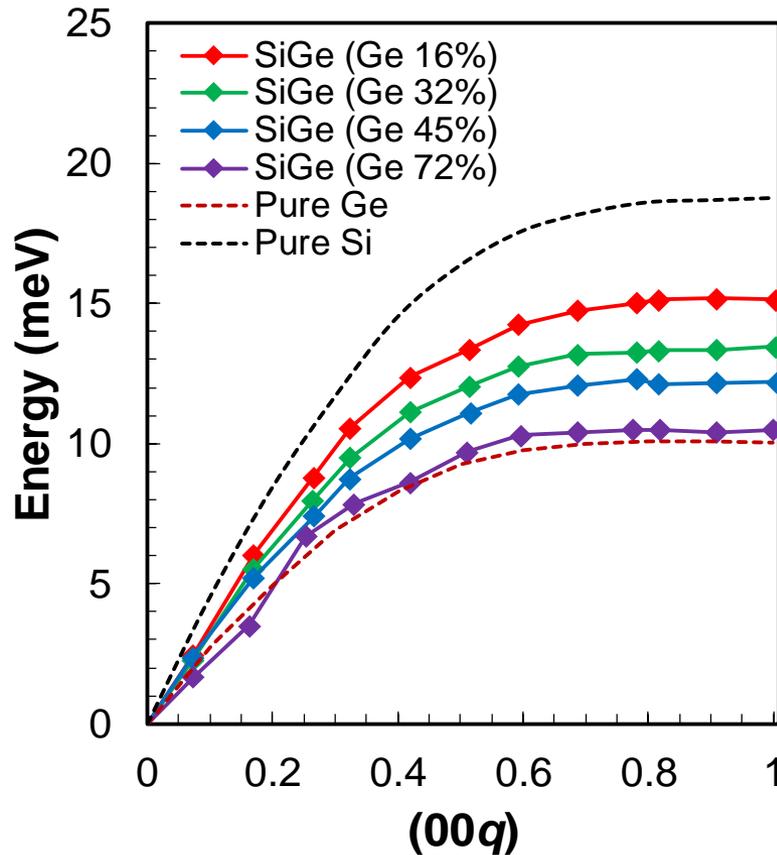
低エネルギー側ピークは
Alloy構造に起因

■ Alloy特有の振動モード
■ ジンクブレンド構造では生じない

S. Y. Y. Chung *et al.*, ECS Trans. **98**(5), 533 (2020)

低エネルギー側ピークの起源と熱伝導率との相関その1

TAモードと低エネルギー側フォノン分散曲線の比較 (Ge組成依存性)

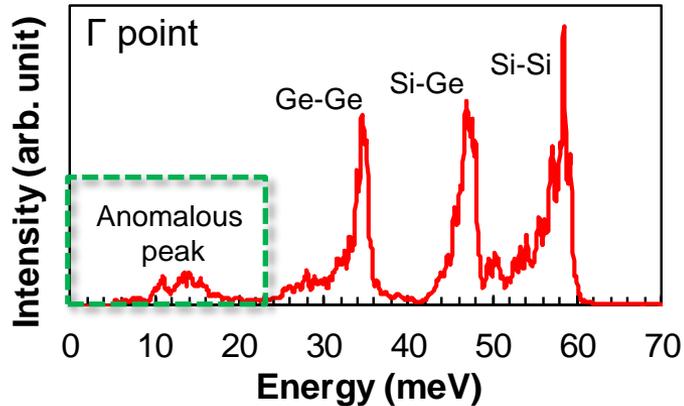


R. Yokogawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **116**, 242104 (2020)

- TAモード ⇒ Ge組成増加に伴い、Pure Geのフォノン分散に漸近
- 低エネルギー側ピーク ⇒ Ge組成に依存しない

低エネルギー側ピークの起源と熱伝導率との相関その2

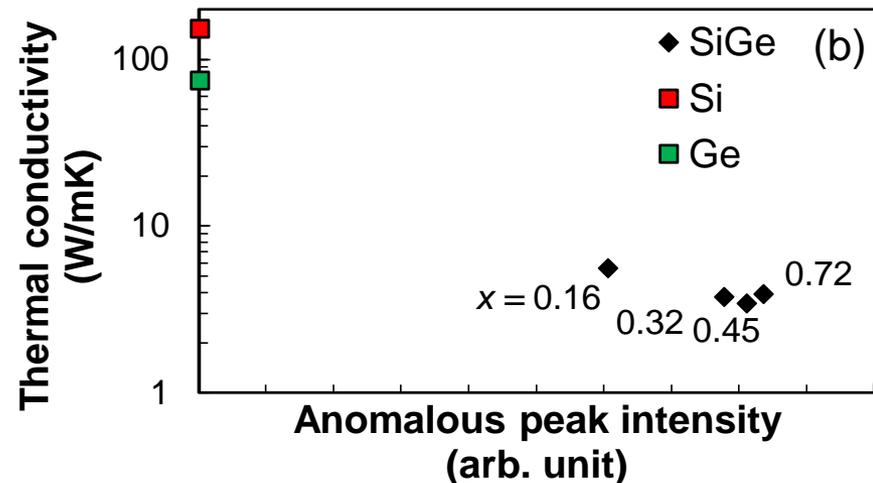
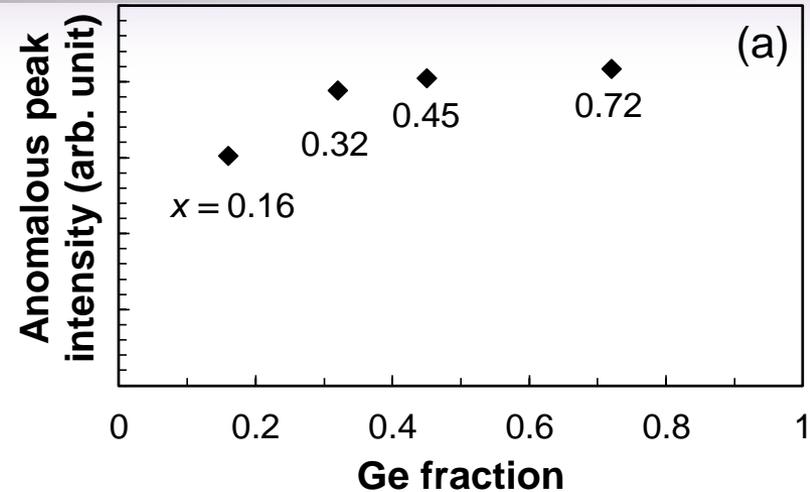
熱伝導率と低エネルギー側ピークの関係 (MDシミュレーション)



Gamma点の低エネルギー側ピーク強度を抽出

グリーン・久保公式

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle q_\alpha(s) q_\beta(s+t) \rangle_s dt$$



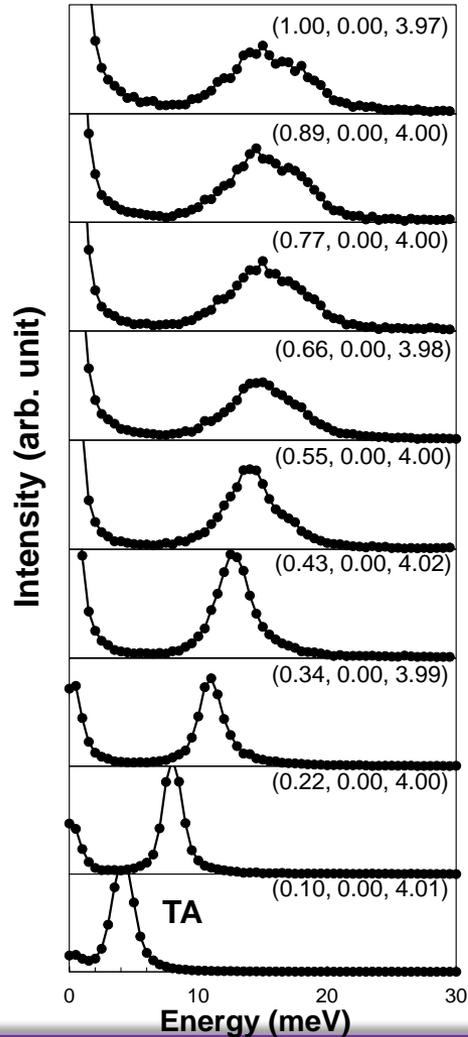
R. Yokogawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 242104 (2020)

- 低エネルギー側ピーク強度とGe組成、熱伝導率と相関
⇒ SiGe混晶の顕著な熱伝導率低下に関連している可能性あり

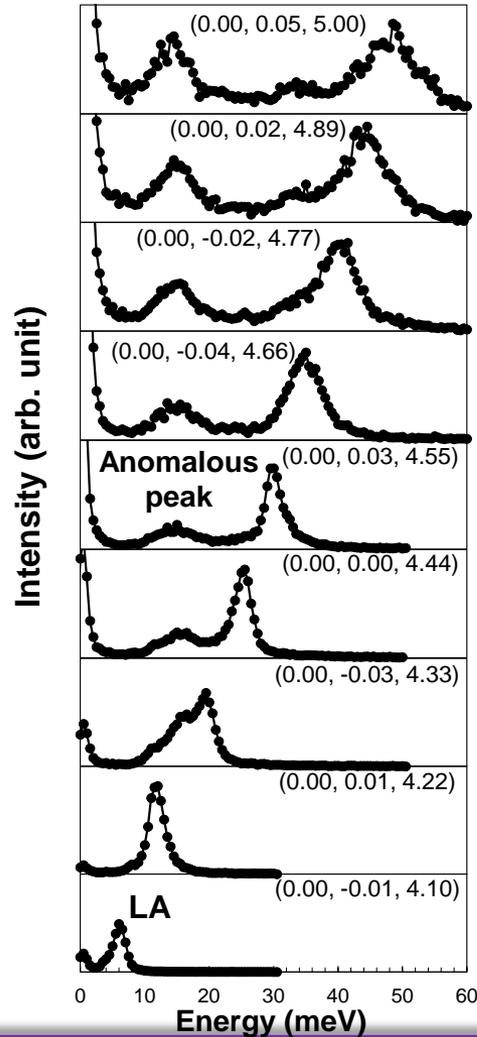
IXSスペクトル(音響モード)線幅

Ge: 16% (Si (11 11 11))

TA mode



LA mode



X point
(0 0 1)



- X点に移動するにつれIXSスペクトルが顕著にブロードニング
⇒フォノン寿命が短くなることを示唆
(Bulk Si, Geでは生じない)

Γ point
(0 0 0)

- IoT社会、熱電発電デバイスについて
- IV族半導体のフォノン物性評価(SiGe, BL35XU)
- **IV族半導体表面・界面における熱物性評価の検討(Si, BL19B2)**
- IV族半導体微細構造の歪評価(GeSn, BL19B2)

X線回折とCTR散乱

X線回折 (XRD)

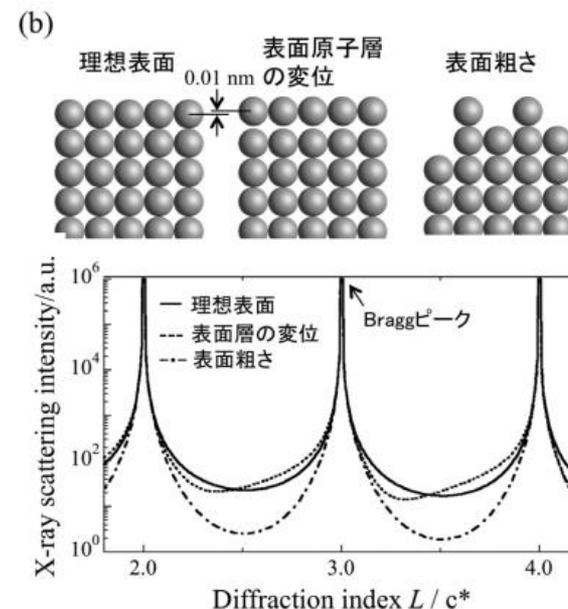
- 結晶構造、格子定数(歪)などに敏感
- 低空間分解能(デバイス微小領域の測定に不向き)

CTR (Crystal truncation rod)散乱

- 材料の電子密度が表面・界面で裁断されることで生じるX線散乱
- 表面の原子位置や表面粗さに対して極めて敏感
- Bragg peakと比べ極めて微弱
⇒ 高輝度X線源が必要 (放射光技術)



http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/

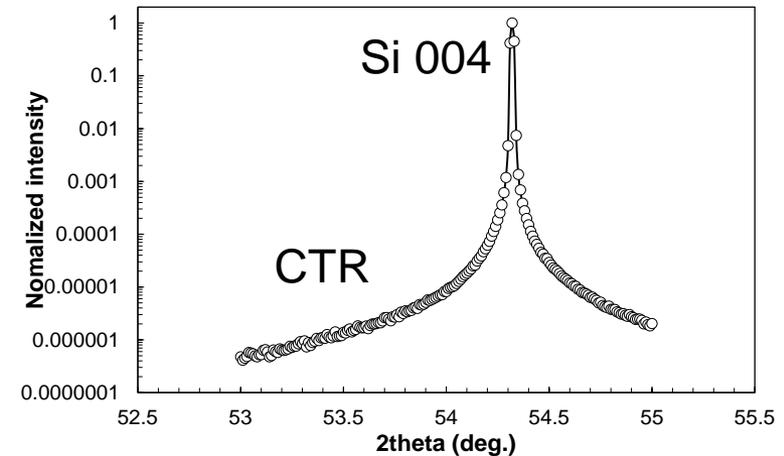


T. Shirasawa *et al.*, AIST Bulletin of Metrology **10**, 87 (2019) in Japanese

CTR散乱の利用

本研究では(XRD)

放射光XRDで得られる表面・界面に敏感なCTR散乱を利用し、
Si表面および界面近傍の熱特性導出を検討



理論計算に留まっているSi微小領域の熱伝導メカニズム解明に貢献

XRD概要、試料構造

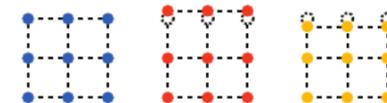
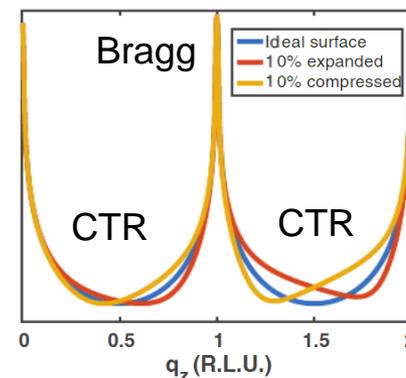
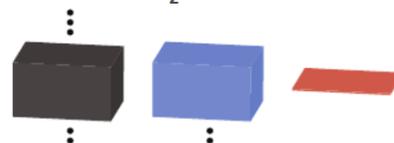
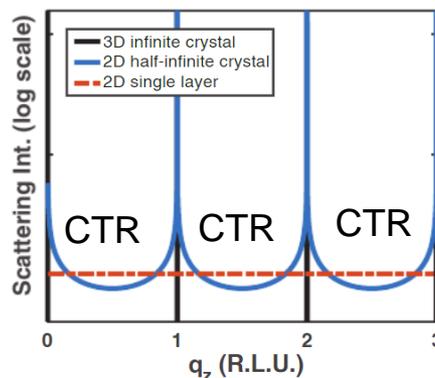
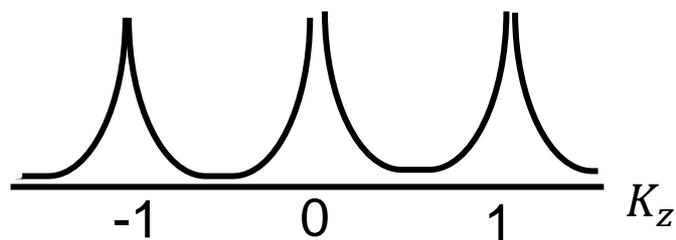
XRD (BL19B2)

- 入射X線波長：10 keV
- 入射光形状(試料位置)：0.1 × 0.2 mm
(散乱面方向が0.1 mm 両方向集光)
- 受光側開口：0.2 × 0.5 mm
- 温度：室温、600 K
- 00L方向に沿ってX線散乱プロファイルを取得



CTR散乱プロファイル一例

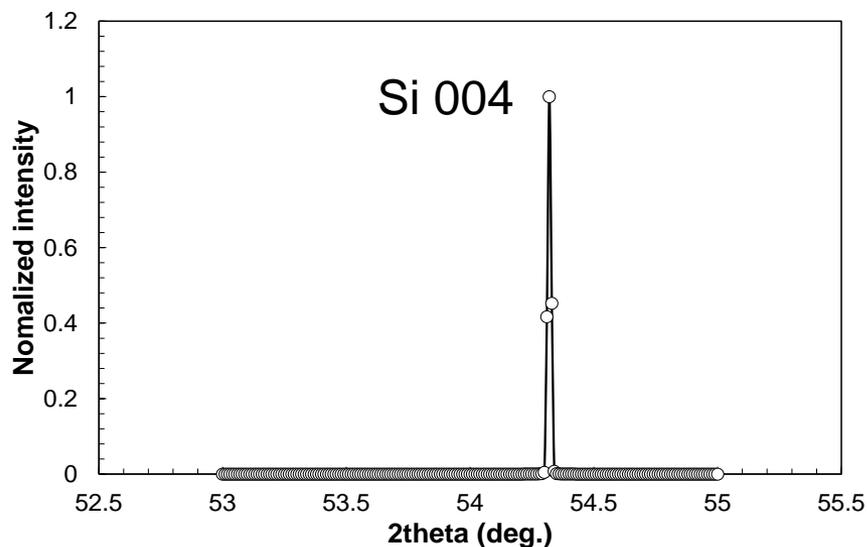
$$I_{\text{CTR}}(\mathbf{K}) = f^2 \sum_{n_x} \delta\left(K_x - \frac{1}{a}n_x\right) \sum_{n_y} \delta\left(K_y - \frac{1}{b}n_y\right) \left| \frac{1}{1 - e^{2\pi i \cdot K_z c}} \right|^2$$



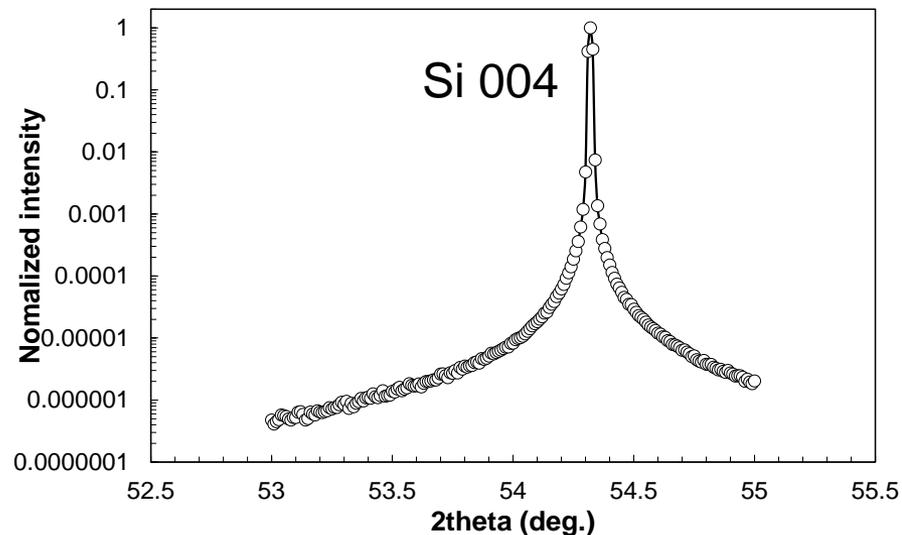
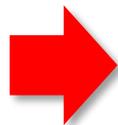
A. S. Disa *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* 7, 1901772 (2020)

【結果例】 Si004 profile

Si 004近傍の散乱プロファイル(θ - 2θ scan, bulk Si)



Log



- Log表記でプロファイルを確認すると、**明瞭なCTR散乱強度を確認**
⇒温度可変XRD測定と組み合わせることで、表面・界面の熱特性評価に期待
(デバイワーラー因子を考慮)

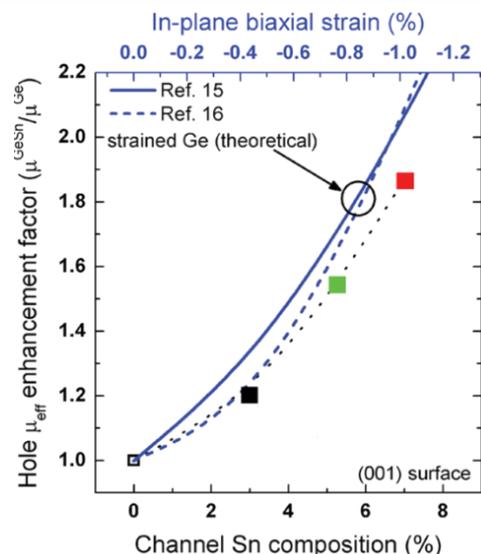
- IoT社会、熱電発電デバイスについて
- IV族半導体のフォノン物性評価(SiGe, BL35XU)
- IV族半導体表面・界面における熱物性評価の検討(Si, BL19B2)
- **IV族半導体微細構造の歪評価(GeSn, BL19B2)**

歪技術の適応

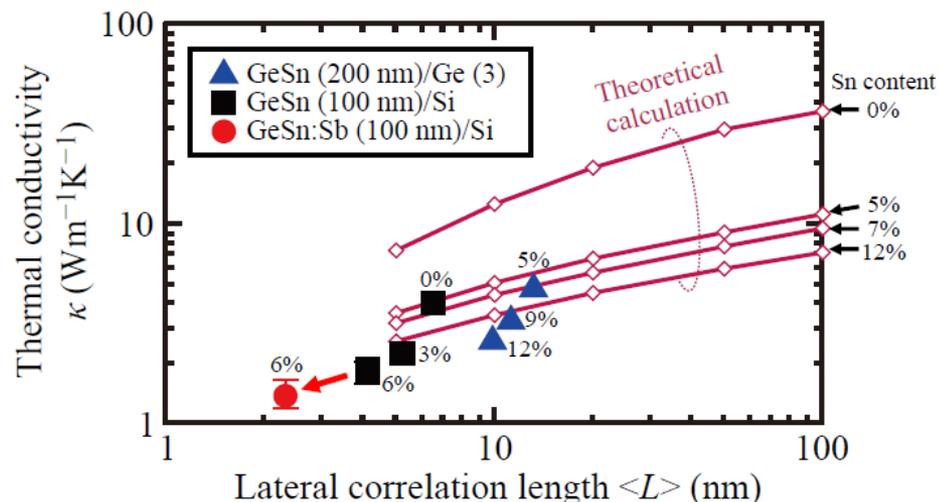
例：GeSn

- 電子・正孔共に高移動度
- 合金散乱より熱伝導率が顕著に低下

- 熱電発電デバイス
- 次世代電子デバイスへの応用



S. Gupta *et al*, IEEE Electron Device Lett. **34**, 831(2013)



M. Kurosawa *et al.*, ECS Trans. **86** [7], 321(2018)

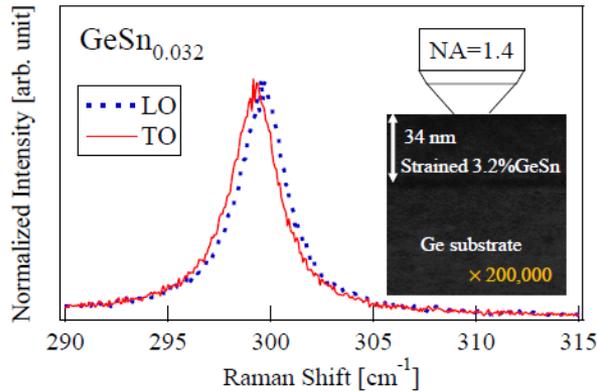
課題：微細加工による歪緩和、歪の不均一化

- キャリア散乱
- 電子・熱電デバイス設計

高精度な歪評価技術が必要

歪評価技術の一例

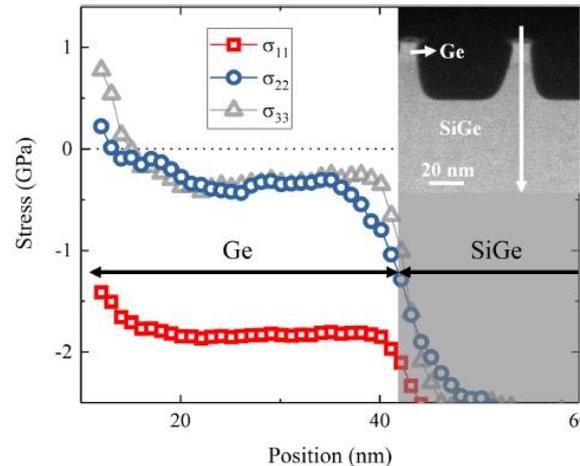
ラマン分光法 (Raman spectroscopy)



K. Takeuchi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**(9), 091301 (2016)

- 非破壊・高空間分解能
- 歪・濃度換算係数が未決定 (特にGeSn, SiGe)

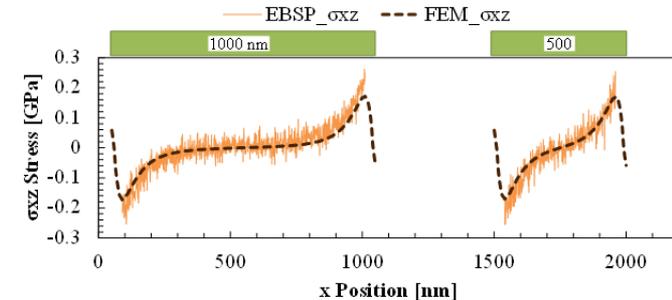
Nano Beam Diffraction (NBD)



T. Nuytten *et al.*, APL Materials **6**, 058501 (2018)

- 高空間分解能
- 試料加工時に歪緩和が生じる

Electron Backscattering Pattern (EBSP)



M Tomita *et al.*, ECS Trans. **53** (1), 207 (2013)

- 高空間分解能
- せん断応力も計測可能
- 立体構造によりシャドーイングが起こり計測困難

本研究では(XRD)

格子定数に敏感な放射光XRDを用いてGeSn微細構造の歪計測を実施

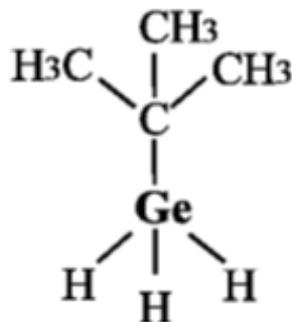
試料概要1

GeSn/Ge基板

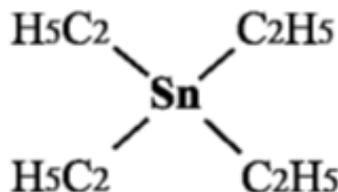
MOCVD法を用いて、Ge(001)基板上にGe_{1-x}Sn_x膜を成膜

Sn 濃度 (%)	Ge _{1-x} Sn _x 膜厚 (nm)	成膜温度 (°C)	成膜圧力 (Torr)	成膜時間 (min)	成長雰囲気
3.2	34	320°C	30 Torr	120 min	N ₂
1.3	45	360°C	30 Torr	50 min	N ₂

K. Suda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**,110301(2014)



Tertiary-butyl-german

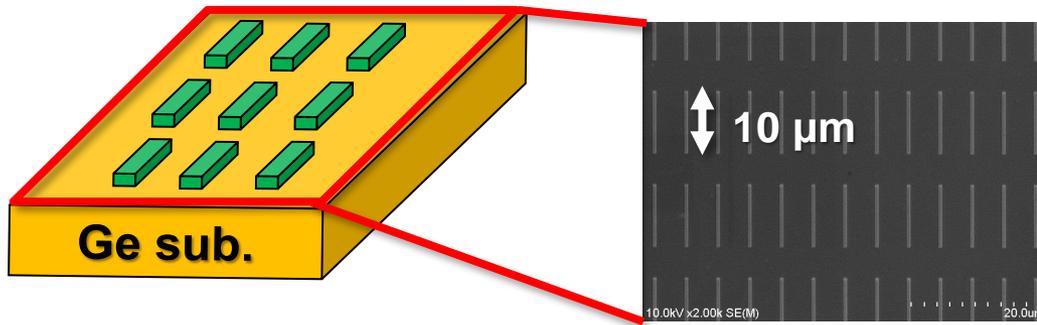


Tetra-ethyl-tin

- RBS(ラザフォード後方散乱), XPS (X線光電子分光)により**Sn濃度を確認**
- 断面TEM観察によりGe_{1-x}Sn_x膜厚を確認 (パターン加工前に測定)

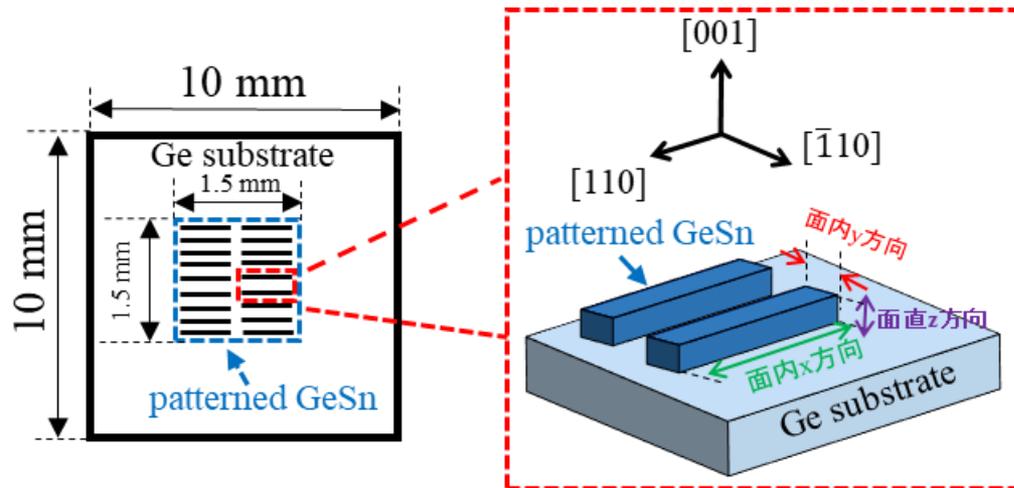
試料概要2

パターン形状



Strain?

- Length: $10\ \mu\text{m}$
- Width: 500, 200, and 100 nm
- Sn fraction: 1.3 and 3.2 %

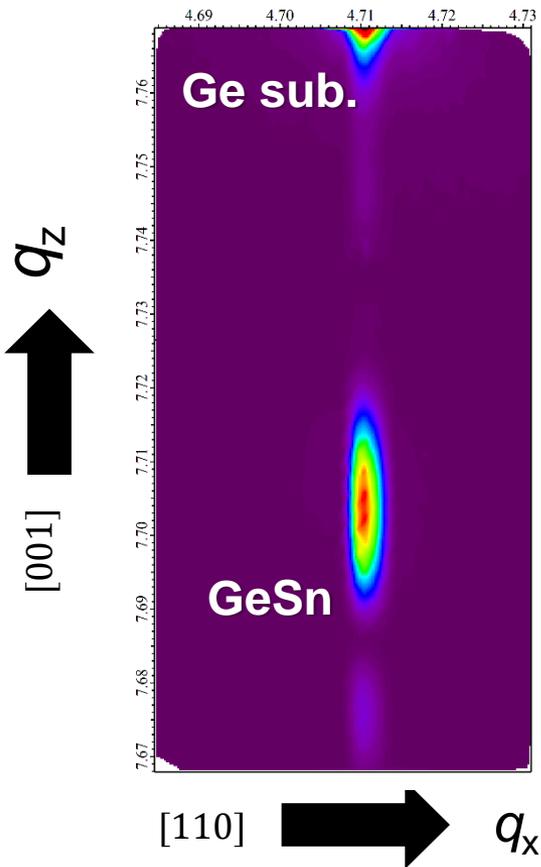


多数の同一のパターンを作製することでXRD測定の見折強度が増加

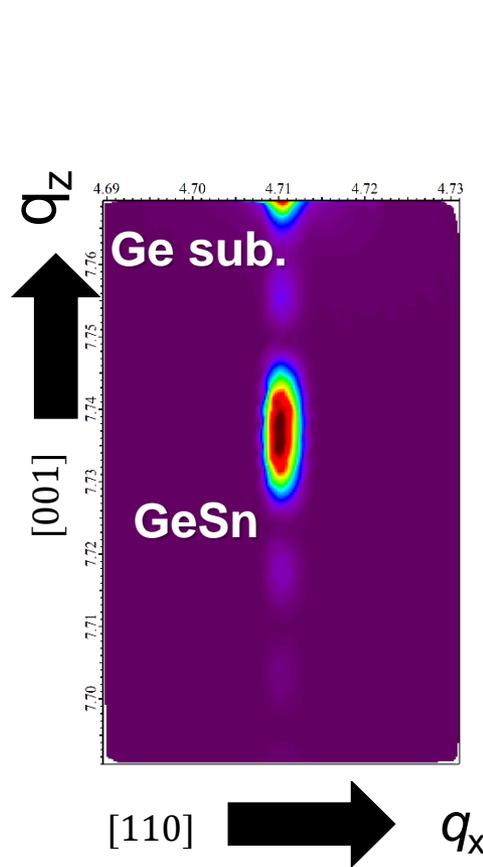
逆格子マッピングによる歪緩和測定1

逆格子マッピング測定結果【GeSn薄膜(パターン加工前)】

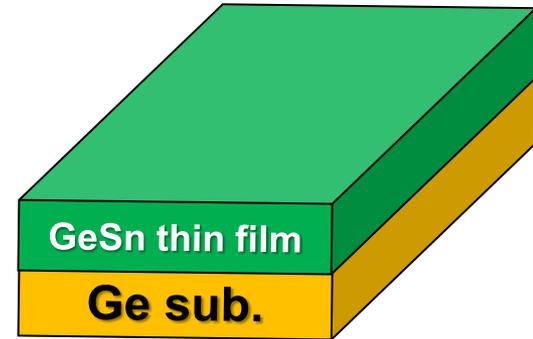
Sn fraction 3.2% 337



Sn fraction 1.3% 337



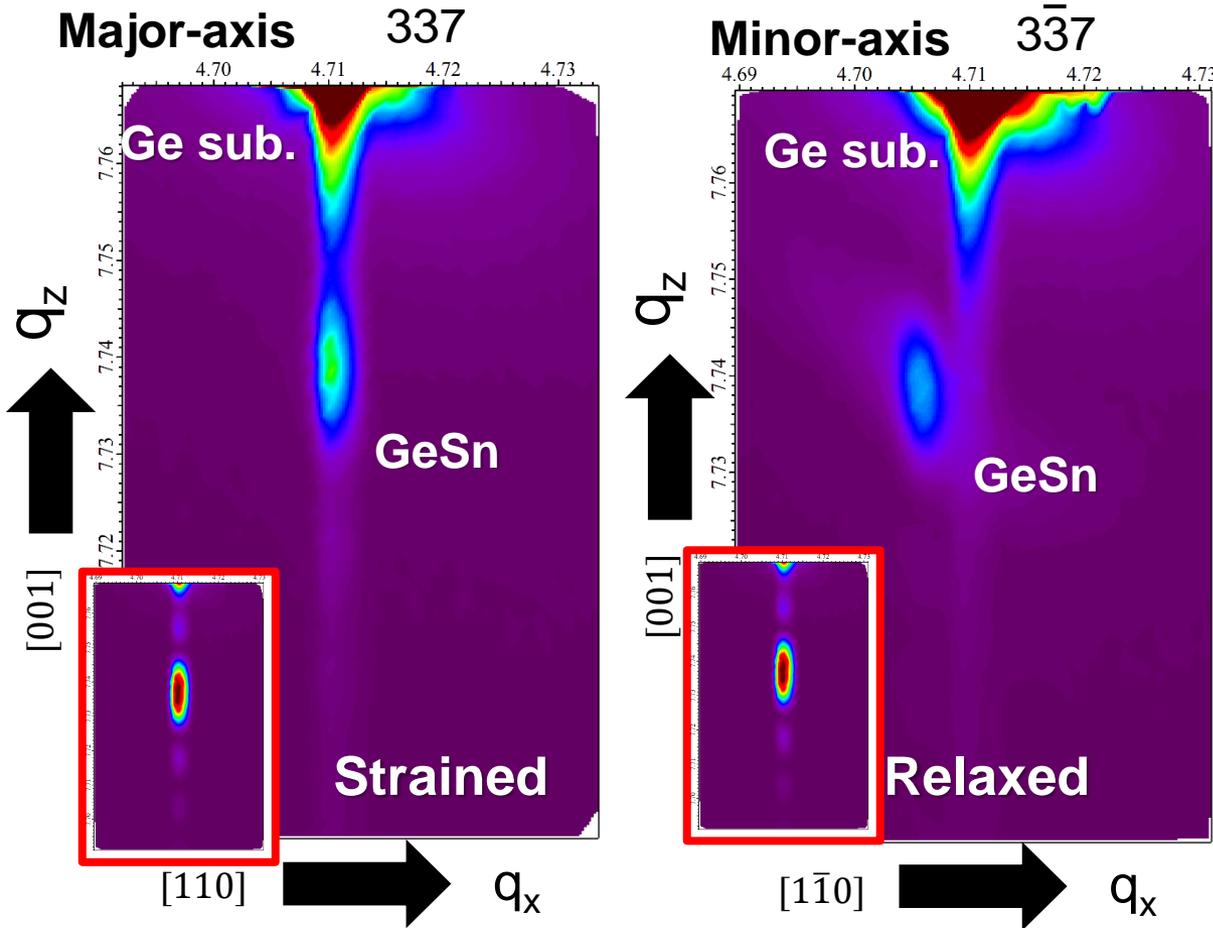
試料構造



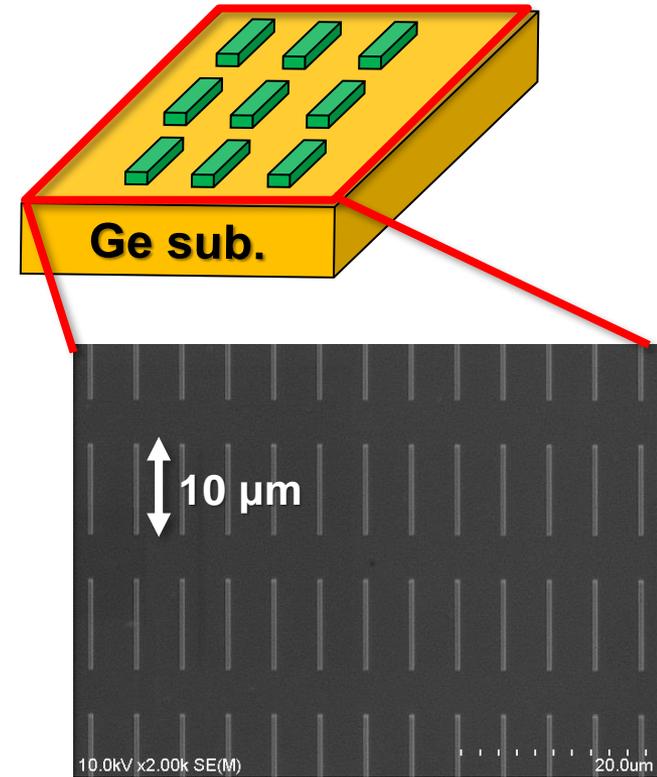
K. Suda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**,110301 (2014)

逆格子マッピングによる歪緩和測定2

逆格子マッピング測定結果【GeSnナノワイヤ(パターン加工後)】



試料構造

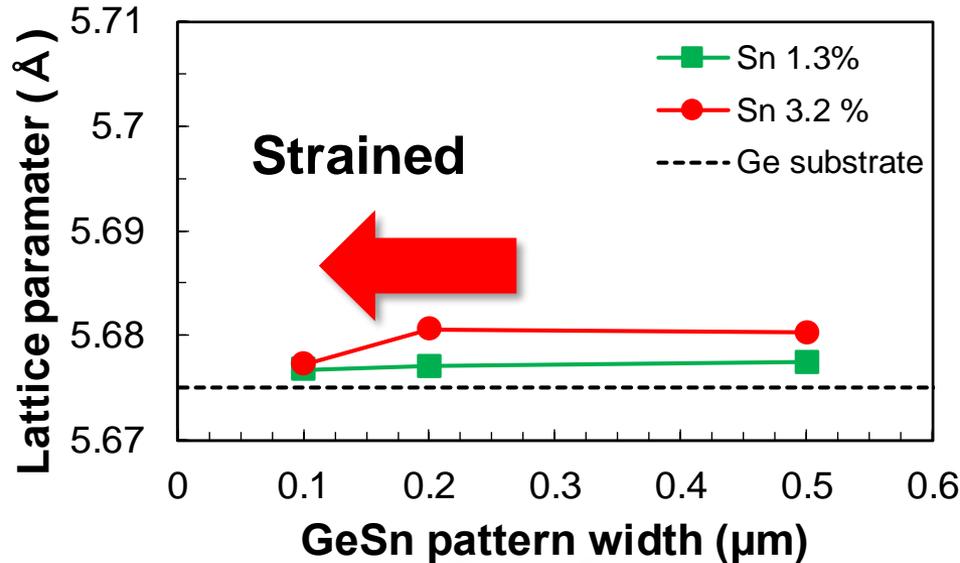


- Length: 10 μ m
- Width: 500, 200, and 100 nm

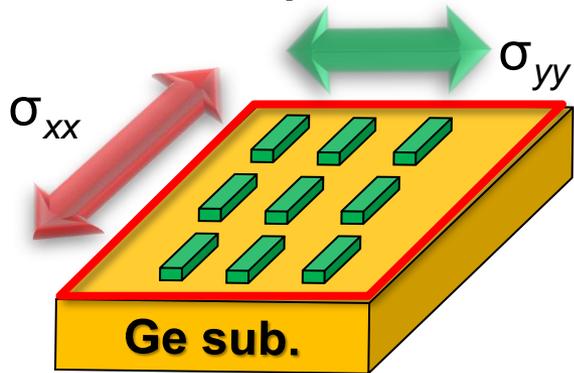
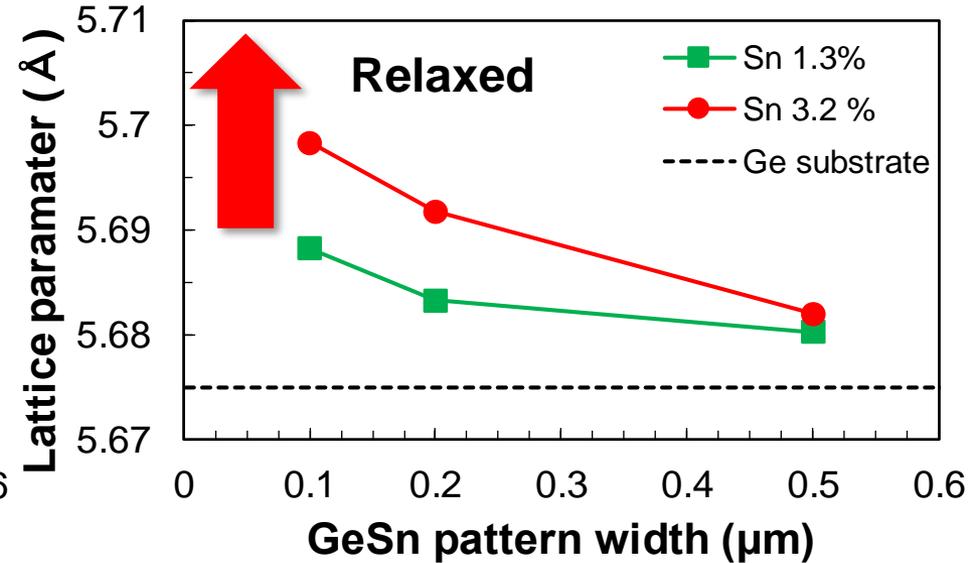
逆格子マッピングによる歪緩和測定3

各軸の格子定数

Major-axis (σ_{xx})



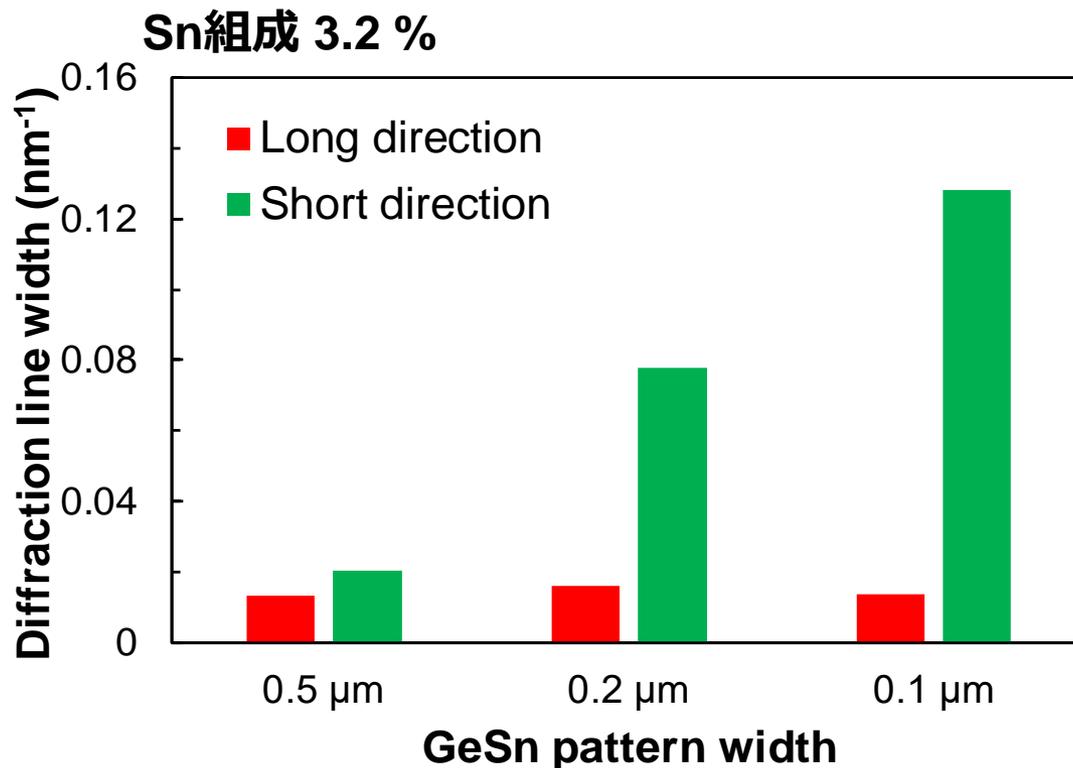
Minor-axis (σ_{yy})



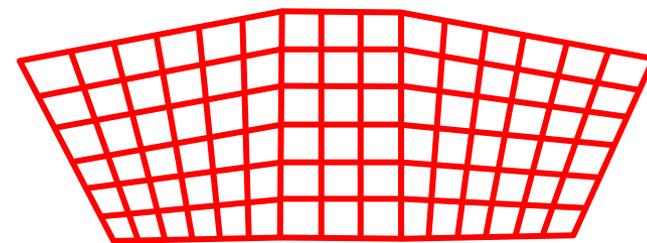
- Sn組成に依らず、パターン幅が狭くなるにつれ短軸方向(σ_{yy})で緩和を確認

逆格子マッピングによる歪緩和測定4

回折線幅面内異方性



格子面の傾きが影響？



- 長軸と比べ、短軸方向は回折線幅が顕著に広がる傾向
- 回折線幅の広がり：格子面の傾きなどが考えられる