

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04883

研究課題名（和文）アルカリ土類金属介在分子線エピタキシ法の開拓と 族新規低次元構造の構築

研究課題名（英文）Development of Alkaline Earth Metal-Mediated Molecular Beam Epitaxy Method and Construction of Novel Group IV Low-Dimensional Structures

研究代表者

安武 裕輔 (Yasutake, Yuhuke)

東京大学・大学院総合文化研究科・講師

研究者番号：10526726

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：シリコンプラットフォームと高親和性の 族元素としてゲルマニウム(Ge)の電気的・光学的機能探索が要求されている。本研究ではGeの新規結晶構造構築による機能増強を目指し、アルカリ土類金属介在分子線エピタキシ法の開拓による新規Ge低次元構造作製と物性評価に関する研究を推進した。(1)カルシウム介在Ge分子線エピタキシャル成長手法を基幹技術として、トポタクティック反応による化学修飾Ge原子層(ゲルマナン)構造作製手法の確立、(2)ゲルマナンチャンネル電気二重層トランジスタの作製と動作検証、(3)バレー散乱介在Ge系材料の光学評価手法の確立、これらの研究を通して、新規Ge低次元構造の機能探索を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代電子・光学材料として期待されているゲルマニウム(Ge)のさらなる機能探索として、化学修飾ゲルマニウム原子層(ゲルマナン)構造の作製手法の確立と物性評価を行った。作製したゲルマナン結晶はバルク単結晶に匹敵する優れた電気特性を示し、直接遷移型の光学特性を示した。これらの成果はGeのみならずシリコンを含めた 族材料の高い潜在能力を示し、応用デバイス展開のみならず、新規 族低次元に関する学理構築につながるものである。

研究成果の概要（英文）：The search for electrical and optical functions of germanium (Ge), a group IV element with high affinity to the silicon platform, has been required. In this study, we have investigated the fabrication and characterization of novel low-dimensional Ge structures by the Ca-mediated molecular beam epitaxy (MBE) method, aiming to enhance Ge functions by constructing novel crystal structures. Through these researches, we have established (1) a method to fabricate chemically modified Ge atomic layer (germanane) structures by topotactic reaction using calcium-mediated Ge molecular beam epitaxy as a core technology, (2) fabrication and operation verification of germanane channel electric double-layer transistors, and (3) optical evaluation method for inter-valley scattering-mediated Ge-based materials. We have explored the functions of novel Ge low-dimensional structures through these studies.

研究分野：半導体物性

キーワード：ゲルマニウム ゲルマナン 分子線エピタキシー インターカレート トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

原子レベルに及ぶ究極的なシリコン微細加工技術を礎としたシリコン CMOS 集積回路の超高密度化により、現代の高度情報化社会は支えられている。一方で、電子機能性材料としてのシリコンの特性限界が迫っており、新規技術によるシリコンの性能限界の延伸、高機能性材料とシリコンプラットホームとの融合による機能向上が要請されている。特にシリコンと同族元素であるゲルマニウムは、シリコンを凌駕する電子・正孔移動度を示し、通信波長帯適合の直接遷移端活用による光機能発現など、次世代のシリコンプラットフォーム適合の光電子融合材料として期待されている。ゲルマニウムの優れた特性をシリコン基板上で発揮すべく、高品質ゲルマニウム結晶薄膜の異種材料接合技術の洗練とともに、ゲルマニウム自身の新規物性探索に注目が集まっている。

グラフェンに代表される単原子層形成による究極的な低次元化による劇的なバンド改変は、他のありふれた物質による新規物性探索の指針を与えた。近年、ゲルマニウムの単原子層化によりバルク結晶よりも電子・光機能が向上することが予測されているが、原子層構造の成長手法や大気安定性が課題である。

これまで我々は、カルシウムのインターカラント(原子層間挿入剤)としての特性に注目し、カルシウム介在分子線エピタキシャル成長手法を構築してきた。IV 属材料(シリコン・ゲルマニウム)の層間にカルシウムを挿入することで、新規IV 属原子層構造を形成することが可能となり、トポクティブ反応を駆使することで、化学修飾された比較的大気安定なIV 属原子層構造を作製してきた。一方で、作製した新規原子層構造の評価は光学的特性のみと限定的であり、大気安定性も課題であった。そこで、まず研究の基幹材料となる(1)高品質カルシウム挿入ゲルマニウム結晶薄膜成長手法の確立を行い、(2)大気暴露を避けるため、イオン液体中の電気二重層によるゲート効果を利用した伝導特性評価、(3)イオン液体を利用した結晶構造変換、さらに(4)ゲルマニウム低次元構造に最適化した評価手法の確立に関する研究を想起した。

2. 研究の目的

本研究では、シリコン CMOS テクノロジーと親和性が高いIV 族元素、特にゲルマニウム(Ge)の機能向上に向けて、アルカリ土類金属介在分子線エピタキシャル法の開拓とIV 族新規低次元構造の構築を目的とする。カルシウム介在ゲルマニウム分子線エピタキシャル成長手法を基幹技術として、新規ゲルマニウム原子層構造の作製手法の確立を行う。また光学的・電氣的計測手法を駆使して、作製したゲルマニウム原子層・低次元構造の物性評価を行う。また低次元系半導体材料の簡便なバンド分散評価に向けた光学的計測手法の提案と実装を目指す。

3. 研究の方法

ゲルマニウム原子層構造・低次元構造形成によるゲルマニウムの光学的・電氣的特性の機能増強・新機能発現を目的として、結晶成長手法の確立から以下の項目に関する物性研究を推進した。

(1)カルシウム介在分子線エピタキシャルとトポクティブ反応によるトポロジー変換

カルシウムはIV 族材料系へのインターカラント(層間挿入材料)として作用。500°C以上の基板温度でのCa 偏析・脱離を利用し、固体ソース分子線エピタキシャル装置を用いて、RHEED モニタと連携したシャッター制御による交互蒸着を行い、Ca/Ge/Ca/Ge...原子層数を精密制御した積層構造を形成する。Ge 原子層間にCa がインターカレートされたCaGe₂Zintl 相結晶薄膜を溶液処理(低温塩酸処理、フッ素イオン含有イオン液体アニール処理)によりゲルマニウム原子層母材骨格を保持したまま、カルシウムを除去・修飾することで、安定構造を有するゲルマニウム原子層構造を作製する。

(2)水素終端ゲルマニウム原子層構造をチャンネルに有する電気二重層トランジスタの作製と評価

水素終端されたゲルマニウム原子層(ゲルマナン)は直接遷移型バンド構造を示し、バルクゲルマニウム結晶と比較して、高電子移動度を示すことが期待される。そこで(1)の手法で作製したCaGe₂ 結晶薄膜を塩酸処理することで、シリコンまたはゲルマニウム基板上にゲルマナン薄膜を形成する。大気暴露による劣化を防ぐため、グローブボックス中でイオン液体をゲート層とする電気二重層トランジスタを作製し、電気特性の評価を行う。

(3)ゲルマニウム低次元構造のバンド分散評価に向けた光学的評価手法の提案と実証

ゲルマニウムは間接遷移端と直接遷移端のエネルギー差が小さく、主に電子の伝導帯バレー散乱が物性を特徴づける。そこで波数空間上の垂直緩和過程である電子ラマン遷移とその円偏光敏感な過程に着目し、(1)円偏光励起フェムト秒励起相関法の提案と実証によるスピン偏極した電子のバレー散乱追跡、(2)電子ラマン遷移の歴波長依存性の観測によるバンド分散評価、(3)バレー選択励起によるゲルマニウム超薄膜の光学特性の評価に関する研究を行う。

4. 研究成果

(1)カルシウム介在分子線エピタキシとトポタクティック反応によるトポロジー変換

固体ソース分子線エピタキシによる Ca と Ge の交互蒸着法(Ca-mediated epitaxy)を用いて 2 インチシリコン基板上への CaGe_2 結晶成長手法の確立を行った。Ge 層数は RHEED パターンから、Ca は基板温度をある程度高温に設定することで Ca 単層成長が可能である。基板温度制御により 1)基板温度 300 °C 程度の低温成長において、 CaGe 触媒効果によるゲルマニウムウイスカ形成、2)Ca 脱離・偏析が誘発されやすい 500 ~ 700 °C の基板温度領域において Ca サーファクタント・インターカラント効果によるシリコン基板上 CaGe_2 結晶成長に成功した(図 1)。

AFM 像・光学顕微鏡から評価した CaGe_2 結晶サイズとして 20~50 μm 四方程度が得られた。基板温度を高温にするに従い結晶サイズの向上が確認されたが、750°C 以上では反応性エピタキシによる下地 Si への Ca 拡散に注意が必要である。エピタキシャル成長した Si 基板上 CaGe_2 薄膜を塩酸($\text{HCl}@-35^\circ\text{C}$)、ヨードメタン/アセトニトリル二層液相に浸漬することで塩素やヨウ素により Ca をデインタカレートし、Ge 原子層表面が水素やメチル基で終端されたゲルマナン・メチル終端ゲルマナンを作製できる。 CaGe_2 薄膜は酸化されやすいため低温、またはアルゴンガス雰囲気下で反応を行った。バルクゲルマニウムは室温では間接遷移端由来蛍光が 0.66 eV 付近に観測される。一方、化学修飾処理したゲルマニウム原子層膜では 1.5 eV から 1.9 eV に発光ピークが観測され、原子層構造形成と化学終端処理によるバルクからのバンド構造改変を実証した(図 2)。

次に Zintl 相 CaGe_2 と溶液処理技術を基盤に新規構造形成を試みた。フッ素化処理によりインターカレートした Ca を CaF_2 へと変化させることが報告されている。本研究で構築した分子線エピタキシによる精密層数制御技術を用いることで絶縁層 CaF_2 上への新規 IV 族原子層構造作製が期待できる。そこで Si 上 CaGe_2 薄膜を BF_4^- イオン含有液体中で加熱処理を行いカルシウムのフッ化処理を行った。断面透過電子顕微鏡の Z コントラスト像から Si 基板上で CaF_2 絶縁層に挟まれた Ge 層構造(bi-layer, tri-layer)を観測した。Ca のフッ化により不安定となった Ge 層同士が結合することで、2 層ゲルマナン、3 層ゲルマニウム構造を形成したものと考えられる(図 3)。フォトルミネッセンスから CaF_2/Ge 層/ CaF_2 量子構造由来の発光を観測した。

(2)水素終端ゲルマニウム原子層構造をチャンネルに有する電気二重層トランジスタの作製と評価

水 Si(111)、Ge(111)基板上に成膜した CaGe_2 結晶薄膜を塩酸処理することで作製した水素終端ゲルマナン薄膜に、金属マスクを用いて Au/Ti 電極を形成し、電解液として DEME-TFSI、ゲート電極として Pt コイルを用いて、電気二重層トランジスタ(EDLT)動作を検証した。240-K において明瞭な両極性 FET 特性を初めて観測した(図 4)。また、ゲルマナン膜厚は 300nm 程度であったが、より薄膜化(50 nm)することでより正孔移動度が向上することが見いだされた。一方で、金属電極とゲルマナン膜間の高い接触抵抗は課題

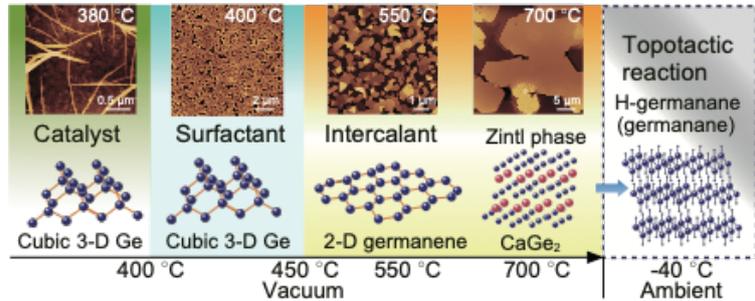


図 1 Ca 介在 Ge エピタキシとトポロジー変換

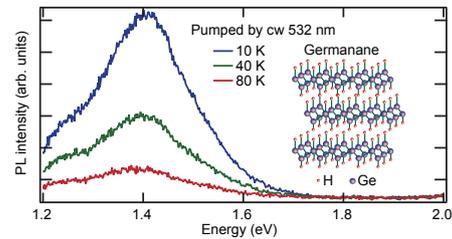


図 2 メチル終端ゲルマナンの発光スペクトル

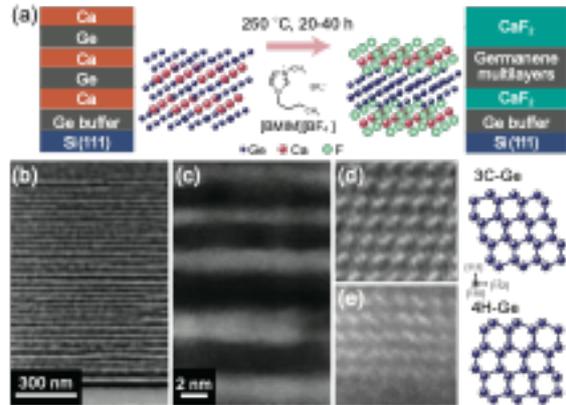


図 3 Ca フッ化処理による新規ゲルマニウム低次元構造形成と透過電子顕微鏡像

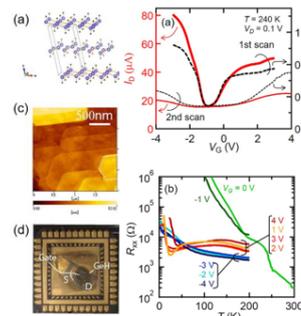


図 4 ゲルマナン EDLT 特性

であり、フェルミ準位ピニング解消とともに、ゲルマニウムと安定した接触を形成できる電極材料の探索が課題である。

また電子の移動度温度依存性を評価し、120-Kにおいて移動度 $6,500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と単結晶に近い値が得られ(図 5)、バンドギャップの広い層状物質としては非常に高い値が観測された。Ca 介在 Ge 分子線エピタキシにより成長した薄膜の品質が高いものであり、多層膜でも層状物質としての特徴を示す化学修飾原子層材料の特徴と半導体・絶縁体界面の欠陥に影響されにくいデバイス構造が高移動度発現の要因となったと考えられる。

(3)ゲルマニウム低次元構造のバンド分散評価に向けた光学的評価手法の提案と実証

間接遷移端と直接遷移端のエネルギー差が比較的小さな(室温の熱揺らぎの 5~10 倍程度(130~260 meV))半導体材料では電子・正孔のバレー散乱が物性に影響を及ぼす。ゲルマニウム系材料では電子の伝導帯バレー散乱が支配的であり、電子の緩和過程の追跡が重要である。1ps 以下の高速緩和過程である電子バレー散乱を追跡するために、フェムト秒励起相関法と円偏光選択則を駆使し、200 fs 程度のスピン偏極電子の緩和過程を円偏光度から追跡することに初めて成功した。

波数空間上の垂直緩和過程である電子ラマン遷移もバレー散乱を介在する光学過程として知られており、ゲルマニウム系材料でも顕著に観測される。そこで励起波長を変化させた際の電子ラマン遷移由来の発光を精密に追跡し、full-zone $k \cdot p$ 摂動法で解析したバンド分散を比較することで、 Γ -L[111]のバンド分散を光学的に検出できることを初めて実証した。

シリコン代替の次世代電子材料を指向する上で、超薄膜(10nm 以下)の特性を評価することは必須である。しかしながら超薄化に伴う光吸収の低減から、IV族超薄膜の光学特性と薄膜化に伴う量子効果の観測に関する報告はほとんどない。そこでこれまで我々が確立してきたバレー散乱追跡に向けた光学的評価手法とバレー選択励起法を駆使することで、5nm 以下のゲルマニウム超薄膜の発光・電子ラマン遷移を観測することに初めて成功し、量子効果由来のエネルギー変調を観測した。

これら一連の光学的評価手法は次世代半導体材料に必ず要求されるバンド分散・膜厚評価に関して簡便かつ高精度な評価手法として応用展開が期待できる。

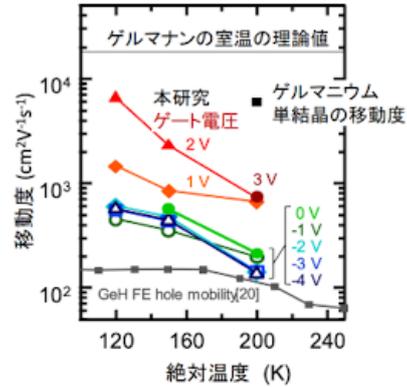


図 5 ゲルマニウム電気二重層トランジスタの移動度の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wang Yue, Ogasahara Koki, Tomihama Daisuke, Mysliborski Radomir, Ishida Masatoshi, Hong Yongseok, Notsuka Yusuke, Yamaoka Yoshihisa, Murayama Tomotaka, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Mori Shigeki, Yasutake Yuhsuke, Fukatsu Susumu, Kim Dongho, Furuta Hiroyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Near Infrared III Absorbing and Emitting Dyes: Energy Gap Engineering of Expanded Porphyrinoids via Metallation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16161 ~ 16166
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202006026	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 該当する

1. 著者名 Wang Yue, Kai Hiroto, Ishida Masatoshi, Gokulnath Sabapathi, Mori Shigeki, Murayama Tomotaka, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Yasutake Yuhsuke, Fukatsu Susumu, Notsuka Yusuke, Yamaoka Yoshihisa, Hanafusa Mamiko, Yoshizawa Michito, Kim Gakhyun, Kim Dongho, Furuta Hiroyuki	4. 巻 142
2. 論文標題 Synthesis of a Black Dye with Absorption Capabilities Across the Visible-to-Near-Infrared Region: A MO-Mixing Approach via Heterometal Coordination of Expanded Porphyrinoid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6807 ~ 6813
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c01824	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 該当する

1. 著者名 Yumiko Katayama, Ryoto Yamauchi, Yuhsuke Yasutake, Susumu Fukatsu, Kazunori Ueno	4. 巻 115
2. 論文標題 Ambipolar transistor action of germanane electric double layer transistor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 122101-1 -5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5094817	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16件（うち招待講演 2件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 公平 拓見、安武 裕輔、張 文馨、石井 裕之、入沢 寿史、内田 紀行、前田 辰郎、深津 晋
2. 発表標題 Ultrathin-body GeOIにおける量子閉じ込め電子ラマン散乱
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安武 裕輔、深津 晋
2. 発表標題 Ge電子ラマン遷移の励起波長依存性
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 公平 拓見、安武 裕輔、張 文馨、石井 裕之、入沢 寿史、前田 辰郎、深津 晋
2. 発表標題 UTB-Ge01の量子化準位の顕微フォトリフレクタンス測定
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 陽、安武 裕輔、深津 晋
2. 発表標題 有機無機ペロブスカイトの光誘起構造相転移
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 公平 拓見、安武 裕輔、張 文馨、石井 裕之、入沢 寿史、内田 紀行、前田 辰郎、深津 晋
2. 発表標題 Ultrathin-body Ge01の円偏光フォトルミネセンス
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 田中 陽、安武 裕輔、深津 晋
2. 発表標題 有機無機ペロブスカイトにおける光誘起局所構造相転移
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 Tetsuya Sakamoto, Yuhsuke Yasutake, Junichi Kanasaki, Susumu Fukatsu
2. 発表標題 Relevance of hidden Valleys in the Dequenching of Room-temperature-emitting Ge Layers
3. 学会等名 AVS 66th International Symposium & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Susumu Fukatsu
2. 発表標題 Hot Carrier Dynamics in Multi-valleyed Semiconductors
3. 学会等名 The 7th International Conference on Small Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安武 裕輔、一色 史雄、深津 晋
2. 発表標題 伸長歪制御した面直ファブリペロー共振器中Geからの発光
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 公平 拓見、安武 裕輔、張 文馨、石井 裕之、入沢 寿史、内田 紀行、前田 辰郎、深津 晋
2. 発表標題 Ultrathin-body GeOI の量子閉じ込め直接遷移端蛍光
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 陽、安武 裕輔、深津 晋
2. 発表標題 有機無機ペロブスカイトのアンチストークス蛍光の温度依存性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ren Zhaoli、安武 裕輔、深津 晋
2. 発表標題 有機無機ペロブスカイト単結晶への光学的スピン注入
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安武 裕輔、一色 史雄、深津 晋
2. 発表標題 一軸伸長歪印加によるGe電子ラマン遷移増強のその場観察
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 山内 遼斗、佐藤 洋平、片山 裕美子、安武 裕輔、深津 晋、上野 和紀
2. 発表標題 電気二重層トランジスタ(EDLT)を用いたゲルマナン薄膜の金属的伝導
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 安武 裕輔
2. 発表標題 Ge直接遷移化の試みと光機能探索
3. 学会等名 第6回フォトニクスのための材料研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuhsuke Yasutake, Susumu Fukatsu
2. 発表標題 Electronic Raman Scattering in Ge Studied by Circular-Polarized Femtosecond Excitation Correlation Photoluminescence
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>グループホームページ http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/fkatz/index.html 申請者Google Scholar個人ページ https://scholar.google.co.jp/citations?user=rGsaSy0AAAAJ&hl=ja 研究成果・情報発信用ホームページ http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/fkatz/ 研究室ホームページ http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/fkatz/members.html</p>
--

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 分 担 者	深津 晋 (Susumu Fukatsu) (60199164)	東京大学・大学院総合文化研究科・教授 (12601)	

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