名古屋大学
NAGOYA UNIVERSITY

配布先：文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2024 年11 月26日

報道機関 各位

超自然的な高錫組成14族半導体結晶薄膜を合成

～中・遠赤外光電子デバイス、超高速・超省電力電子デバイス創出へ期待～

【本研究のポイント】

・熱平衡固溶限界を数十倍超えて 52%に達する極めて高い錫(スズ)組成を有するゲルマニウム錫混晶[注1)]単結晶薄膜の合成を実証した。
・数μm の波長を超える中・遠赤外領域に到達する極狭ギャップの 14 族混晶半導体の単結晶薄膜創製技術に向けた指針を示した。
・ゲルマニウム-錫の原子結合構造の分析から、従来にない規則的結晶構造を有するゲルマニウム錫混晶の形成を示唆する結果を得た。

【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科の中塚 理 教授、柴山 茂久 助教らの研究グループは、従来組成を大きく超えた 50%以上の極めて高い錫組成を有する 14 族ゲルマニウム錫単結晶(エピタキシャル)薄膜の創製に成功しました。

シリコンをはじめとする14 族元素は世界で最も活用されている半導体材料の一つであり、スマートフォンを含む各種情報処理機器に不可欠の超々大規模集積回路(ULSI)や、太陽光から直接電気エネルギーを生み出す太陽電池の製造に必要不可欠な役割を占めています。

従来、14 族元素を用いた半導体混晶では、高い錫組成を有する単結晶薄膜の合成には限界があり、遠赤外線のような数μm の長い波長の光(電磁波)に対応する、ゲルマニウム錫混晶半導体の製造には限界がありました。今回、当研究グループは、結晶成長技術を駆使し、通常、自然界には存在しない 52%に達する極めて高い錫組成を有するゲルマニウム錫単結晶薄膜の創製を世界に先駆けて実証しました。

今回創製されたゲルマニウム錫単結晶薄膜は、従来の錫含有 14 族混晶の錫組成・膜厚を大きく超えるものです。さらに、従来のシリコンゲルマニウム混晶で見られるような乱雑(disordered)構造ではない、全く新しい閃亜鉛鉱型のような規則系14族混晶の形成を示唆する実験結果も得られています。

これらの成果は、シリコン集積回路に好適に融合可能な狭バンドギャップ 14 族混晶半導体の製造に繋がるものです。本成果を基盤として、既存のシリコン集積回路に効果的・効率的に混載可能な、中・遠赤外の長波長領域に対応する半導体受光・発光デバイスや超高速・超省電力の半導体電子デバイスなどの創出が今後、期待されます。

本研究成果は、２０２４年11月２６日付 IOPscience 社発行の国際学術誌『Applied Physics Express』に掲載されます。

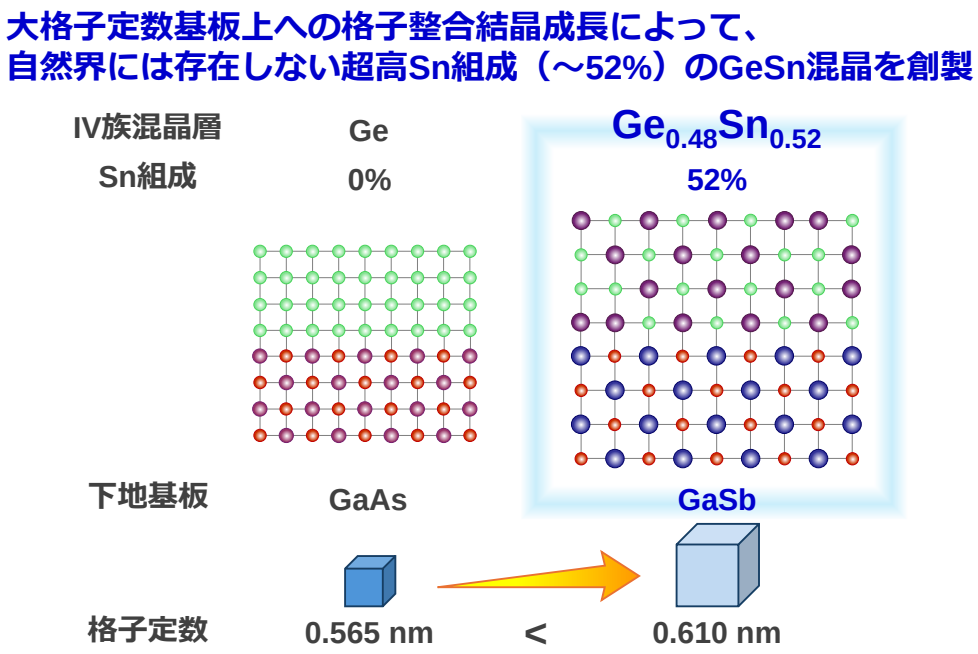

図 1. 大格子定数 GaSb 基板上への $Ge_{0.48}Sn_{0.52}$ 混晶エピタキシャル層形成の概念図。

【研究背景と概要】

新世代の半導体集積回路として、光電半導体素子の集積回路への融合による光電集積デバイスの高速化、省電力化、多機能化、小型化が期待されています。従来、光電デバイス、特に発光デバイスは、直接遷移型の電子物性（エネルギーバンド構造）を持つガリウムヒ素（GaAs）等の III-V 族化合物半導体で形成されることが一般的でした。一方で、錫（Sn）を含む一部のゲルマニウム錫（GeSn）やシリコン錫（SiSn）などの混晶半導体は、IV 族半導体[注2)]でありながら直接遷移型の電子物性を持ち、なおかつ世界で最も多用されている Si 系集積回路の製造プロセスにも親和性が高いことから、新規 IV 族混晶半導体として今世紀に入り注目が高まっています。これらの GeSn、SiSn 混晶半導体は、赤外線 LED あるいはレーザーダイオード、フォトダイオードなど次世代の赤外発光・受光デバイスに向けた半導体材料として、光配線集積回路、多波長赤外線 LiDAR や各種赤外線センサーなどへの応用、展開が期待されています。

当研究グループは、電子・光電・熱電デバイス応用に向けた GeSn 混晶半導体の結晶成長と界面制御に関する基礎・応用研究に関して、20 年近くにわたり本分野を牽引してきました。今回、世界に先駆けて、52%の超高 Sn 組成に達する GeSn の単結晶薄膜の創成に成功しました。さらに、今回創製された GeSn 混晶は、不定比組成で乱雑な構造を持つ従来の GeSn 混晶（Sn 組成 1%～25%程度）とは異なり、組成比 Ge:Sn=1:1 となる Sn 組成 50%において、規則的な Ge-Sn 結合構造を有する新規 GeSn 混晶材料である可能性が実験的に示されました。

【研究成果】

今回の成功の要点は、目的とする高 Sn 組成の GeSn 混晶に一致する格子定数を有するガリウムアンチモン(GaSb)単結晶基板を用いた点にあります。Ge よりも大きな格子定数を有する GaSb 結晶基板を下地とし、水素雰囲気中熱処理によって GaSb 清浄表面を形成した上で、融点の低い GeSn 混晶の結晶構造が破壊されない低温成長(70℃)を実施することで、基板に格子整合する単結晶成長(エピタキシャル成長)を促進し、Ge 中の熱平衡固溶限界である Sn 組成(約 1%)の 50 倍に達する、極めて高い Sn 組成を持った GeSn 単結晶薄膜の創製を実現しました。

GeSn 層を成長させる下地として、0.6095 nm の格子定数を持つ GaSb(111)基板を用いました。化学溶液処理および水素雰囲気中の熱処理によって GaSb 基板の表面を清浄化後、超高真空中において、分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy: MBE)法を用いて、設計膜厚 15 nm、設計 Sn 組成 50%の GeSn 層を成長させました。成長時の基板温度は 70℃に設定しました。クヌーセンセルに導入した Sn および Ge 原料をそれぞれ加熱し、GaSb 基板上へ蒸着、堆積することで、GeSn 薄膜を形成しました。

図 2 は、GeSn 層を堆積後、大気中に試料を取り出して、X 線回折(X-ray diffraction: XRD)法[注3)]によって測定された(a) GaSb224Bragg 反射点近傍の X 線回折二次元逆格子空間マップ(XRD two-dimensional reciprocal space map: XRD-2DRSM)および(b) GaSb111Bragg 反射点近傍の 2θ-ω/XRD プロファイルです。図 2(a)においては、GaSb 基板に起因する強い回折信号ピークの上下に、小さな回折ピークが規則的に並ぶ様子が観測されます。図 2(b)においても同様に、実験から得られた XRD プロファイル(青い実線)において、GaSb 基板の強い回折線の左右に周期的に並ぶ弱いピークが観測されます。GeSn 薄膜/GaSb 基板構造をモデルとしてシミュレーションから予測される回折プロファイル(赤い実線)はこの規則的なピークを再現しています。これらの結果は、GaSb 基板上に格子整合した GeSn 層のエピタキシャル成長を示唆しています。

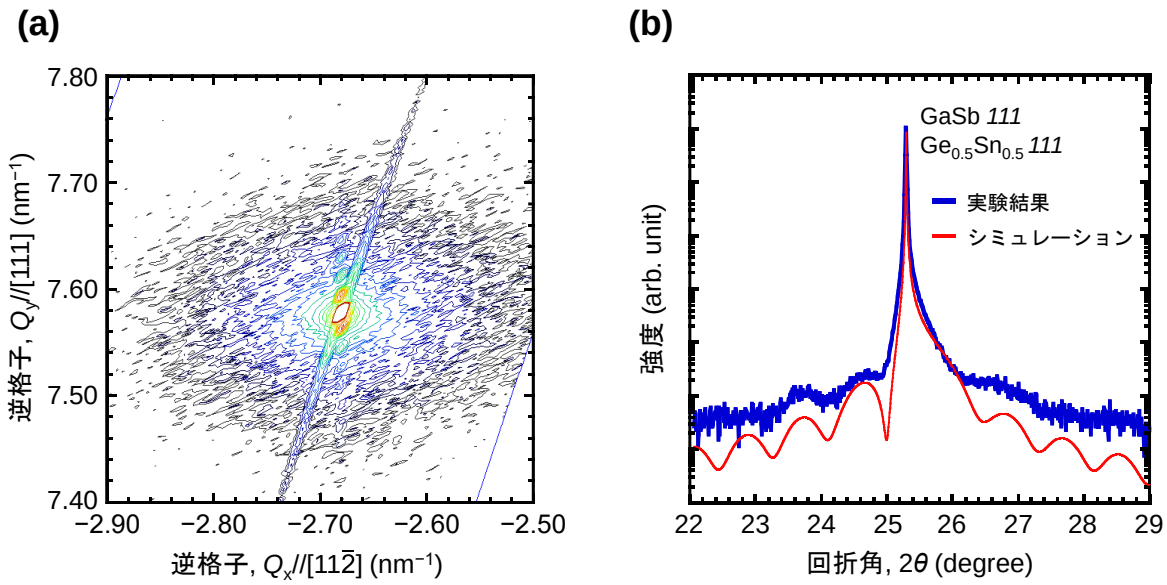

図 2. $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$ 薄膜/GaSb 基板試料から得られた、(a) GaSb224 Bragg 反射点近傍の XRD-2DRSM、および(b)GaSb 111Bragg 反射点近傍の 2θ-ω/XRD プロファイル。

さらに作製した GeSn/GaSb 試料に対して追加の堆積後熱処理(post deposition annealing: PDA)を行い、各試料中における Ge および Sn の原子結合構造を Raman 散乱分光(Raman scattering spectroscopy)法[注4)]によって評価しました。図 3 に熱処理なし(結晶成長直後、PDA 処理なし)、150、200、および 250℃で PDA 処理を施した試料から測定された Raman 散乱分光スペクトルを示します。

熱処理なしの試料から得られた Raman 散乱スペクトルにおいて、GeSn 結晶中の Ge-Ge 結合、Ge-Sn 結合、Sn-Sn 結合に対応する Raman 散乱に関連付けられる信号ピークがそれぞれ観測されます。同試料における Ge-Ge 結合に関連するピークは、Sn 組成に応じて、Sn 組成 50%および 18%の GeSn 混晶に関連付けられることがわかりました。すなわち、XRD や反射高速電子線回折(reflection high-energy electron diffraction: RHEED、掲載省略)などの分析も合わせて、50%の超高 Sn 組成を有する GeSn 混晶のエピタキシャル成長が実証されました。この結果からは、試料中一部の領域において GeSn 混晶から Sn の析出が起こることで、設計 Sn 組成からの組成低下が生じ、Sn 組成 18%の GeSn 混晶が形成されていることが推測されます。また、200℃以上の熱処理によって、Sn 組成 50%に対応する Ge-Ge 結合は消失し、より Sn 組成の低い GeSn 混晶に対応する、Ge-Ge 結合が残ることがわかりました。これは、熱処理により Sn 析出が促進され、GeSn 層中の Sn 組成が低下するためと推測されます。

一方で、今回作製された GeSn 混晶においては、250℃の高温熱処理後も Ge-Sn 結合の強いピークが残存することがわかります。また、そのピークは Ge-Ge や Sn-Sn のピークと比べても半値幅の狭い、鋭いものです。この鋭いピークは、Ge-Sn 結合の周囲でその結合が連続する規則的結合が生じており、結合エネルギーに対応する Raman シフトのばらつきが極めて小さいことを推測させます。また、Ge-Ge や Sn-Sn 結合に比較して、この Ge-Sn 結合は 250℃熱処理後も安定に存在することがわかります。

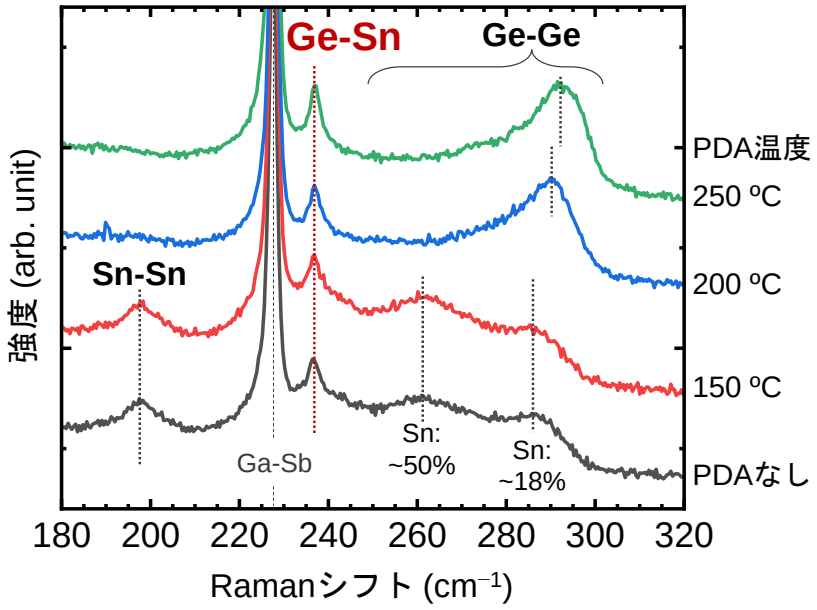

図 3. PDA 処理なし、および 150、200、250℃で PDA 処理を施した $Ge_{0.5}Sn_{0.5}$/GaSb 試料から測定された Raman 散乱分光スペクトル。

【成果の意義】

結晶材料学的には、Ge-Sn 系は共晶系であり、Ge 中への Sn の熱平衡固溶限界が 1%程度と低いことから、より Sn 組成の高い自由な組成比での GeSn 混晶の形成は容易ではないことが知られています。これまで様々な技術を用いても Sn 組成が最大でも 30%程度に留まっていた GeSn 混晶薄膜形成に関して、従来存在しなかった 50%を超える超高 Sn 組成の GeSn 混晶エピタキシャル薄膜の創製技術を構築した点に本研究成果の意義があります。大格子定数 GaSb 基板の活用によって GeSn 薄膜中の結晶歪を制御したことで、その膜厚も 10nm を超える厚さに達し、様々な材料物性評価や現実的な固体デバイス試作につながることが期待されます。これらは新しい IV 族半導体材料の応用可能性を切り拓く成果です。

加えて、今回、Sn 組成 52%に達した GeSn 混晶においては、Ge-Sn 結合の特徴的な熱的安定性が見出されました。従来、高 Sn 組成 GeSn 混晶は、その熱的安定性が課題であり、Ge-Sn 系の共晶温度である 231℃前後において GeSn 混晶からの Sn 析出が起こり、単元素からなるβ-Sn 相が形成され、GeSn 混晶の Sn 組成の低下が生じる問題がありました。今回、Raman 散乱分光の分析からは、形成された GeSn 混晶において、250℃の熱処理後も、Ge-Sn 結合が維持されることが見出されました。今後、さらなる検証が必要ですが、特定の高 Sn 組成 GeSn 混晶における特異な熱的安定条件の存在を示唆するものと推測されます。

熱処理後の GeSn/GaSb 試料の Raman 散乱スペクトルにおいて、この Ge-Sn 結合ピークは鋭く、強い状態を維持することから、規則的な Ge-Sn 結合の形成が推測されます。典型的な IV 族混晶である SiGe 混晶は Si-Si、Si-Ge、Ge-Ge の 3 種類の結合が、乱雑(disordered)に混在するダイヤモンド型の結晶構造をとります(図 4(a))。また、従来の GeSn 混晶においても、巨視的スケールでは Ge-Ge、Ge-Sn、Sn-Sn の結合構造は、SiGe 混晶と同様に周期性に乏しい乱雑な混晶構造を取ると考えられてきました。

一方で、今回 Raman 散乱分光から観測された先鋭化した Ge-Sn 結合構造は、Ge と Sn 原子が相互に最近接原子となって規則正しく並ぶ状況を推測させるものであり(図 4(b))、IV 族混晶において Ge:Sn=1:1 となる定比組成の規則的(ordered)な結晶構造、例えば閃亜鉛鉱(zinc-blend: ZB)型構造の顕在化を示唆しています(図 5)。これまでにも、理論計算からは、ZB 型の GeSn 化合物の存在が予言されており、今回の結果は、その形成可能性を実験的にも示唆するものです。III-V 族化合物半導体の GaAs や窒化ガリウム(GaN)において見られる ZB 構造やシリコンカーバイド(SiC)において見られる種々の定比化合物的、規則的結晶構造が、GeSn 混晶の薄膜で形成される実験的事例は報告がなく、材料学的観点からも従来にない新規結晶材料を創製できる可能性が得られことには大きな意義があります。

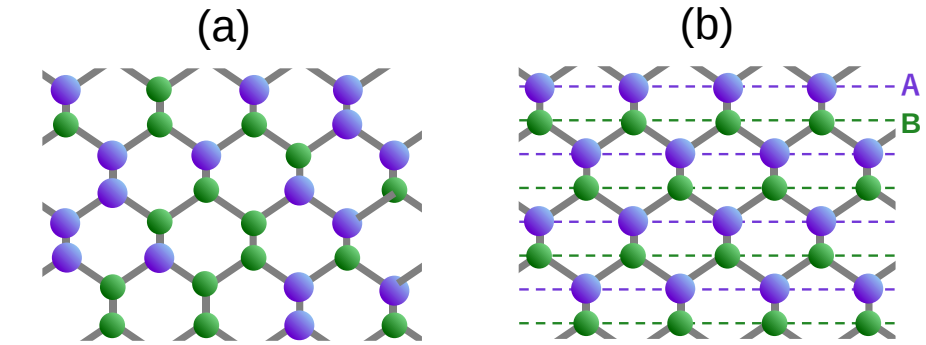

図 4.（a）不規則系と（b）規則系の結晶構造の違いを示す概観図。

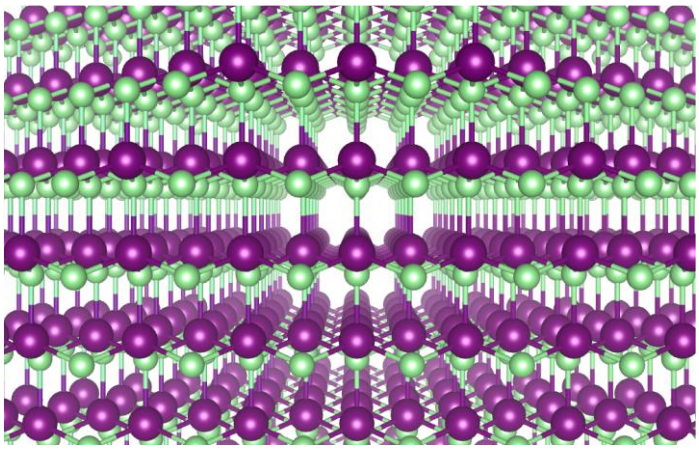

図 5. 規則系 ZB 構造が形成された場合に期待される GeSn 混晶の立体概観図。

今回、創製された超高 Sn 組成 GeSn 混晶薄膜は、従来にない高い Sn 組成から極狭ギャップの半導体として機能することが予想され、中・遠赤外線受発光デバイスや高移動度トランジスタなどの諸電子デバイスへの応用も期待されます。また、もしも規則系かつ定比組成の GeSn 混晶を形成できれば、IV 族混晶半導体の物質科学、結晶材料工学に新たな展開がもたらされる可能性もあります。今後は、その結晶形成方法や結晶構造の制御技術を確立するとともに、その結晶構造や電子・光電物性などのより詳細な解明、デバイス作製技術の構築と多様な応用展開を目指していきます。

本研究の一部は、日本学術振興会・科学研究費基盤研究（B）『非平衡系Ⅳ族混晶薄膜の規則/不規則構造制御に基づくバンドデザイン』（2021～2023年度）および科学技術振興機構・CREST『狭ギャップⅣ族混晶による赤外多帯域受発光集積デバイス』（2021年度～）の支援のもとで行われました。

【用語説明】

注1）ゲルマニウム錫（GeSn）混晶：

Ge と Sn が混ざりあった結晶。通常、常温・常圧で Si、Ge、SiGe 混晶などと同様のダイヤモンド型の結晶構造を取る。Ge よりも狭いバンドギャップ、10%程度以上の

Sn 組成で直接遷移化する特徴を持ち、近年、赤外線受発光デバイスをはじめ、様々な電子デバイスへの応用が期待されて、世界中で研究開発が進められている。

注2)IV 族半導体:
周期表における 14 族元素から形成される半導体材料。集積回路や太陽電池で広く用いられるシリコン(Si)をはじめとして、パワーエレクトロニクスで用いられるシリコンカーバイド(SiC)化合物、高周波デバイスなどに用いられるシリコンゲルマニウム(SiGe)混晶、赤外線検出器などに用いられるゲルマニウム(Ge)などが含まれる。

注3)X 線回折法:
波長 0.1nm 程度の X 線を用いて、結晶中における回折、干渉現象を利用して、試料内部の結晶構造や歪構造を評価する材料分析手法。

注4)Raman 散乱分光法:
赤外線や可視光レーザーを試料に照射し、Raman 効果の原理に従って生じる散乱光の波長(エネルギー)変化の検出によって、試料内部の原子結合構造や元素組成、歪構造を評価する材料分析手法。

【論文情報】

雑誌名:Applied Physics Express
論文タイトル:Epitaxial growth of $Ge_{1-x}Sn_x$ thin film with Sn composition of 50% and possibility of Ge-Sn ordered bonding structure formation
著者:Shigehisa Shibayama[1], Kaito Shibata[1], Mitsuo Sakashita[1], Masashi Kurosawa[1], and Osamu Nakatsuka[1,2] (所属:[1]Graduate School of Engineering, Nagoya University, [2]Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University)
S. Shibata は本学大学院博士前期課程学生、その他 4 名は本学教員
DOI: 10.35848/1882-0786/ad9190
URL:https://iopscience.iop.org/article/10.35848/1882-0786/ad9190

MAKE NEW STANDARDS.
東海国立大学機構
東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。
東海国立大学機構 HP https://www.thers.ac.jp/