



配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2025年8月20日

報道機関 各位

## スズ含有 IV 族混晶半導体を用いた量子効果デバイスの 室温動作に成功 ～安価かつ環境に優しい量子効果デバイス応用へ新たな道～

### 【本研究のポイント】

- ・IV 族混晶半導体<sup>注 1)</sup>ゲルマニウム錫(スズ)(GeSn)<sup>注 2)</sup>およびゲルマニウムシリコン錫(GeSiSn)<sup>注 3)</sup>からなる二重障壁構造(DBS)<sup>注 4)</sup>を、分子線エピタキシー(MBE)法で、従来よりも高品質にエピタキシャル成長する技術を新規に開発した。
- ・GeSn 層のエピタキシャル成長中にのみ水素(H<sub>2</sub>)ガスを導入することで、平坦かつ急峻界面を有する GeSn/GeSiSn DBS の形成が可能であることを明らかにした。
- ・高品質成長した GeSn/GeSiSn DBS を用いた共鳴トンネルダイオード(RTD)<sup>注 5)</sup>を試作し、従来の動作温度 10 K を大幅に上回る室温(300 K)での動作実証に成功した。

### 【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科の柴山 茂久 助教、鳥本 昇汰 博士前期課程学生、石本 修斗 博士前期課程学生(研究当時)、中塚 理 教授らの研究グループは、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)という IV 族元素のみで構成される GeSn/GeSiSn 二重障壁構造を超高品質に形成する新技術を開発し、テラヘルツ発振に必要な共鳴トンネルダイオード(RTD)を室温で動作させることに世界で初めて成功しました。

超高速大容量無線通信の実現に向けて、テラヘルツ帯の活用が注目を集めており、中でもテラヘルツ波の小型発振器として、RTD が最も有望視されています。現在のテラヘルツ帯で発振可能な小型 RTD は III-V 族化合物半導体で構成されますが、希少かつ有害な元素である In や As などが含まれるため、低コストかつ無毒な IV 族半導体による高出力な RTD 実現が囑望されています。

IV 族半導体の中でも、Sn含有IV族混晶(GeSn、GeSiSn)からなるGeSn/GeSiSn二重障壁構造で構成されるRTDは、III-V族化合物半導体RTDに匹敵する高出力な発振器実現が期待できます。従来、GeSn/GeSiSn RTDの動作温度は 10 K という低温に留まっており、その動作温度の向上が課題でした。

本研究では、GeSn/GeSiSn二重障壁構造を分子線エピタキシー(MBE)法で形成する際、成長雰囲気への適切な水素ガス導入により、GeSn/GeSiSn ヘテロ界面を急峻かつ平坦に形成できることを明らかにしました。さらに、本技術を用いて作製した RTD において、従来の動作温度をはるかに上回る室温(300 K)での動作実証に、世界に先駆けて成功しました。

本成果は、オールIV族混晶半導体による高出力・高性能なRTD実現につながる成果です。今後本成果を基盤として、安価で環境に優しいテラヘルツ帯半導体デバイスなどの創出が期待されます。本研究成果は、2025年8月15日付 ACS Publications 雑誌『ACS Applied Electronic Materials』に掲載されました。

## 【研究背景と内容】

現代社会において、無線通信技術はスマートフォンをはじめとして一つのインフラと言える基幹技術です。次世代の超高速大容量無線通信として、テラヘルツ(THz)帯の利用が期待されています。THz 帯で動作する小型発振器として、共鳴トンネルダイオード(RTD)が最も有望視されています。現在実用化されている THz 帯で発振可能な小型RTD は、インジウムヒ素(InAs)やインジウムガリウムヒ素(InGaAs)等の III-V 族化合物半導体を接合することで、共鳴トンネル効果発現に必要な二重障壁構造(DBS)を実現しています。しかし、希少かつ有害な元素であるInやAsが含まれることや、III-V 族化合物半導体では大面積化が難しいという点が課題として残っています。近年では、低コストかつ無毒なIV族元素(シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn))などで構成されるGeSnとGeSiSnなどのIV族混晶半導体のみでDBS構造(図1(a),(b))を実現できることが明らかになっており、IV族混晶半導体による高出力なRTD実現への注目が高まっています。

当研究グループでは、光電・熱電デバイス応用に向けた GeSn 混晶半導体や、GeSn/GeSiSnヘテロ接合構造の結晶成長と界面制御に関する工学研究で、20年近くにわたり本分野を牽引してきました。これまで、GeSn/GeSiSn DBS 構造形成技術を開発し、RTD を試作したところ、10 K という低温ではあるものの、共鳴トンネル電流に由来した負性微分抵抗(negative differential resistance: NDR)の観測に成功してきました(図1(c))。しかしながら、実用化に向けては、動作温度の増大や動作信頼性の向上など、さまざまな課題が残っていました。

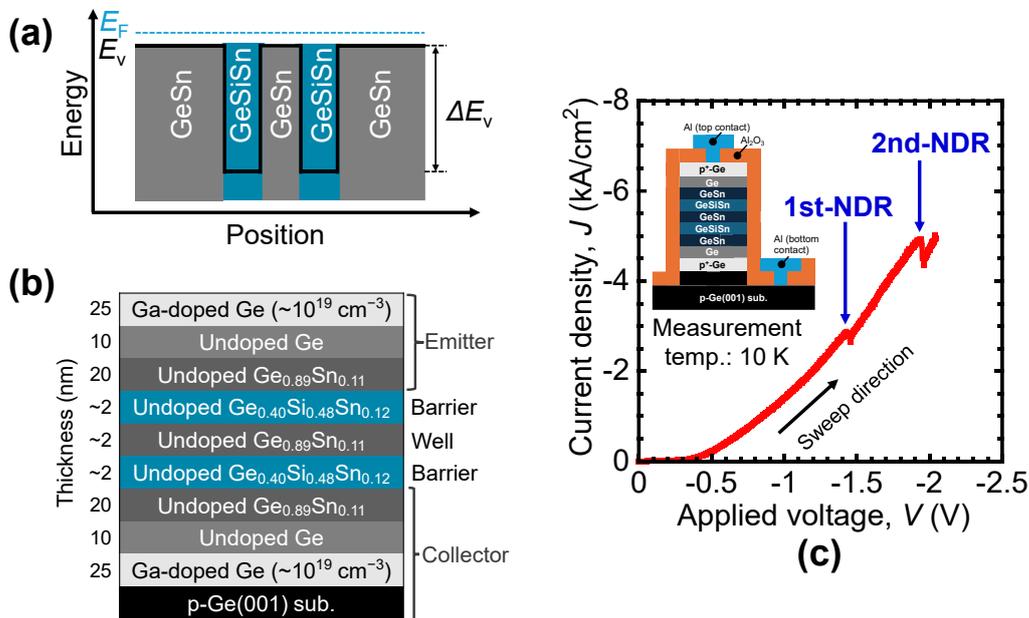


図1: GeSn/GeSiSn 二重障壁構造(DBS)の(a)エネルギーバンド構造および、(b)結晶成長した試料の断面構造の模式図。価電子帯端オフセット、 $\Delta E_v$ を約 0.3 eV と、RTD動作させるのに十分なオフセットを得ることが出来る。(c) 試作した RTD の 10K における  $J$ - $V$ 特性。二箇所の電圧位置で明瞭な NDR の発現が確認できる。しかしながら、RTD 動作温度は10 K に留まっており、動作温度向上が課題である。

今回、既存の GeSn や GeSiSn 結晶成長技術の精錬化に取り組み、GeSn/GeSiSn DBS 構造の高品質形成技術の開発に成功しました。そして、RTD デバイス試作を通して、世界に先駆けて GeSn/GeSiSn RTD の室温動作実証に成功しました。さらに、エネルギーバンド構造とデバイス特性のシミュレーションから、観測された共鳴トンネル電流は、GeSn 量子井戸中に形成される第二量子準位を介した共鳴トンネル電流であることを明らかにし、GeSn/GeSiSn RTD は、近年実用化されたばかりの III-V 族化合物半導体からなる RTD と同等の出力を発揮できる可能性を秘めていることを示しました。

## 【研究成果】

GeSn/GeSiSn DBS 構造の形成には、分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy: MBE) 法を用い、高い結晶・界面品質を実現するため、Ge(001) 基板上に GeSn/GeSiSn DBS 構造を疑似格子整合するように 100°C という低温で結晶成長しています。図 2 に、本研究で作製した DBS 構造の構造模式図と各層の膜厚、成長温度をまとめました。Ge、Sn およびガリウム (Ga) はそれぞれクヌーセンセルに導入した原料を加熱して真空中に昇華させることで Ge 基板に蒸着しています。Si の蒸着では、タブレット形状の Si 原料に電子ビームを照射し、Si を加熱・蒸発させる蒸着を行っています。



図 2: 作製した DBS の断面構造模式図。各層の膜厚、成長時の温度、および成長時の  $H_2$  ガス導入の有無をまとめている。GeSn/GeSiSn 層のすべての層に  $H_2$  を導入した試料 ( $H_2$ All)、 $H_2$  を導入しなかった試料 (w/o $H_2$ )、および GeSn 層にのみ  $H_2$  を導入した試料 ( $H_2$ GeSn) の 3 つの試料を準備した。

本研究では従来の低温成長に加えて、GeSn/GeSiSn 成長中への  $H_2$  ガス導入に注目し、GeSn と GeSiSn の成長中に  $H_2$  ガスを導入した場合、GeSn と GeSiSn に  $H_2$  ガスを導入しなかった場合、GeSn 成長中にのみ  $H_2$  ガスを導入した場合の 3 つの試料を作製しました。本研究で導入した  $H_2$  ガスの分圧は約  $10^{-2}$  Pa です。図 3 に各試料の断面構造を走査型電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscopy: STEM) で観察した結果を示します。観察結果から、GeSn 成長中にのみ  $H_2$  ガスを導入することで、GeSn と GeSiSn が層状成長を維持し、界面での各層のミキシングの発生を抑制できることが分かりました。また、GeSiSn 層への  $H_2$  ガス導入では、島状成長を

誘起し、GeSn/GeSiSn の品質劣化を招くことを明らかにしました。今後、導入する H<sub>2</sub> ガスの分圧に対する GeSiSn 層が層状成長と島状成長の誘起されやすさや、その物理的要因を解明することで、GeSn/GeSiSn のさらなる高品質化も可能であると期待されます。

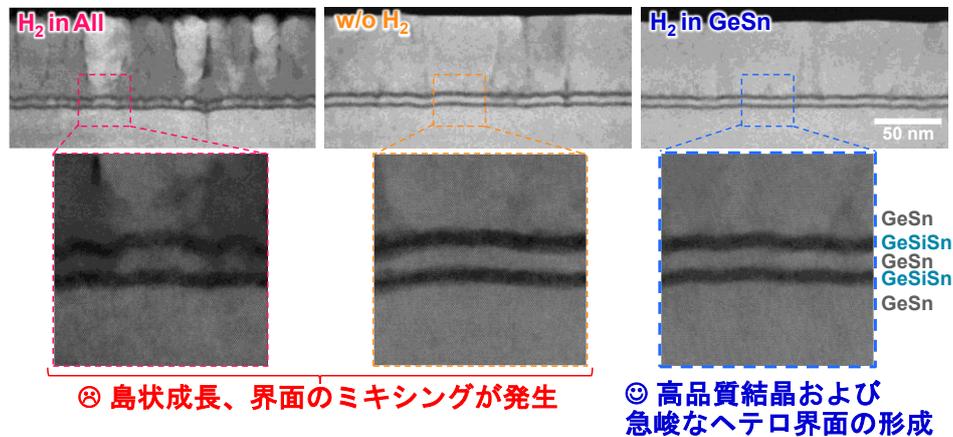


図 3: H<sub>2</sub>inAll, w/oH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>inGeSn の 3 試料の HAADF-STEM 像。H<sub>2</sub>inGeSn 試料で、島状成長や層間ミキシングを抑制した、均質かつ結晶性の高い DBS の形成を実現。

GeSn 層にのみ H<sub>2</sub> ガスを導入して作製した GeSn/GeSiSn DBS から、RTD を試作し、電流密度-電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性をさまざまな測定温度 (10–300 K) で評価しました。その結果、10 K だけでなくさまざまな温度で、約 2 V の電圧位置で NDR の発現を確認し、世界で初めて、室温 (300 K) での NDR 発現に成功しました (図 3(a))。また 200 K で測定した素子では、電圧掃引に対して、NDR が発現する電圧値がシフトしない、即ち信頼性の向上を示唆する結果も得られています (図 3(b))。これらは、結晶・界面品質の向上が GeSn/GeSiSn RTD の動作温度・動作信頼性の向上に有効であることを示しています。

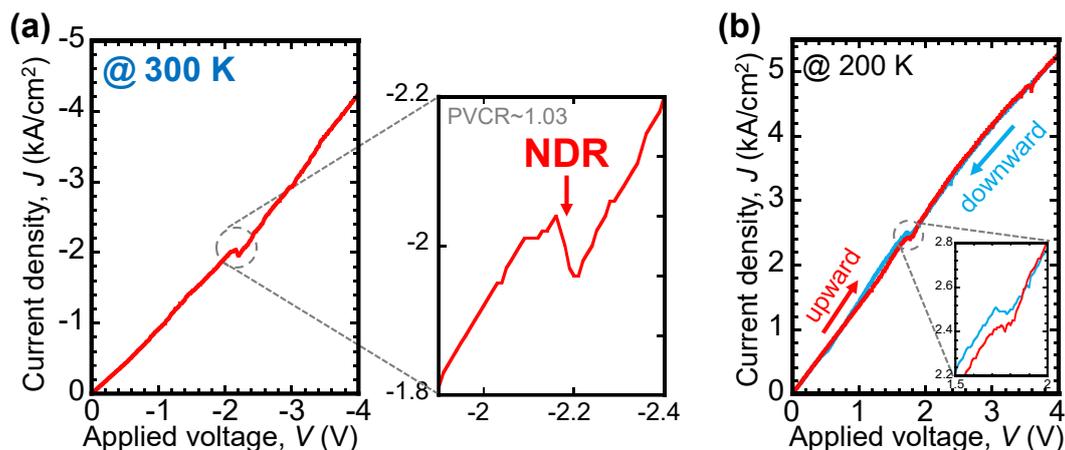


図 4: H<sub>2</sub>inAll 試料から作製した RTD の  $J$ - $V$  特性。(a) 300 K で NDR 発現の観測に成功。(b) 200 K において、行きと帰りの掃引で NDR が発現することを確認。

最後に、試作したGeSn/GeSiSn DBS のエネルギーバンド構造および量子準位構造のシミュレーションを行いました。シミュレーションでは、エミッタおよびコレクタ層の不純物濃度、 $N_A$ を変数としています。図 5(a)に、 $N_A=10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合の、価電子帯端の重い正孔に由来するエネルギーバンド構造を示します。図 5(a)から、GeSn井戸層中に、二ヶ所の量子準位が形成される可能性があることが分かります。

また、デバイス特性シミュレーターの TCAD を用いて、GeSn/GeSiSn RTD の  $J$ - $V$  特性のシミュレーションを行いました。図 5(b)は  $N_A=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  における  $J$ - $V$  特性です。 $J$ - $V$  特性からも、第一および第二量子準位由来の二つの NDR が発現する様子が確認出来ました。そこで、NDR が発現する電圧値の  $N_A$  に対する依存性を調べました(図 5(c))。その結果、第二量子準位は  $N_A$  に対して 1~3 V の広い範囲で発現することが分かりました。今回試作した RTD では、 $N_A \sim 10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と設計されていることから、実験で得られた NDR の発現位置は第二量子準位とよく合致していると言えます。このことから、本研究で試作した GeSn/GeSiSn RTD は、第二量子準位を介した共鳴トンネル電流により動作していると考えられます。

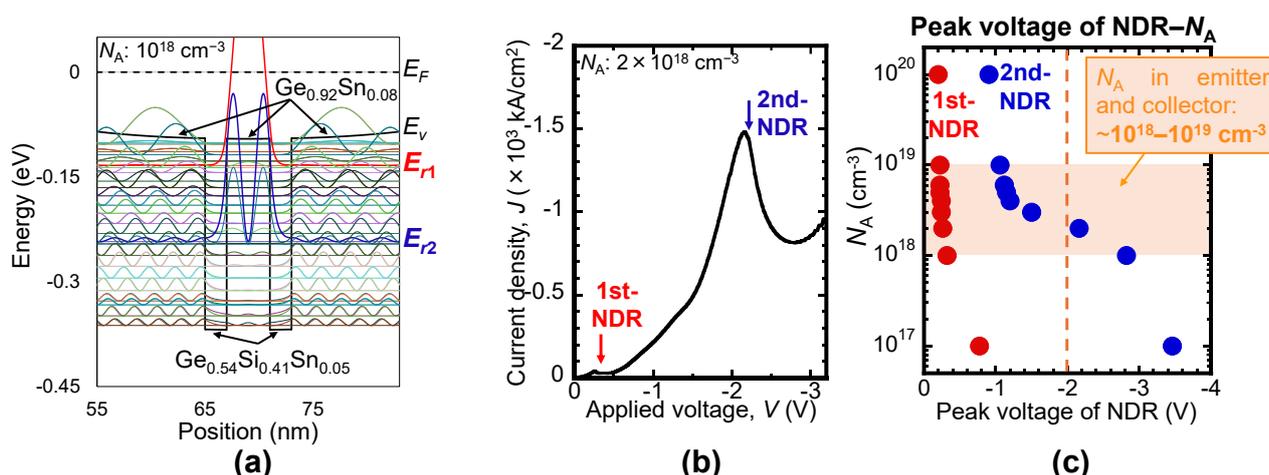


図 5: (a)  $N_A=10^{18} \text{ cm}^{-3}$  における GeSn/GeSiSn のエネルギーバンド構造。GeSn 井戸層(図中真ん中の層)中に、第一量子準位( $E_{r1}$ )と第二量子準位( $E_{r2}$ )の二箇所の量子準位が形成されることを確認。(b)  $N_A=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  における GeSn/GeSiSn の  $J$ - $V$  特性シミュレーション結果。(c) NDR が発現するピーク電圧位置の  $N_A$  依存性。

## 【成果の意義】

GeSn を初めとした Sn 系 IV 族混晶材料や GeSn/GeSiSn 積層構造は従来、狭ギャップな IV 族材料であることを活かして、集積可能な赤外受発光素子応用に向けた研究開発を主に推進されてきました。本研究では、GeSn や GeSiSn を用いた電子デバイス応用の新規開拓を志向し、GeSn や GeSiSn を従来よりも高品質に形成するための技術を新たに開発し、実際に GeSn/GeSiSn RTD が室温で動作可能であることを実証しました。またシミュレーションと実験結果がよく一致することからも、GeSn/GeSiSn RTD は理論に極めて近い動作が可能と期待しています。

理論通りに動作する場合、テラヘルツ発振させる際の出力に直結するピーク電流密度 (peak current density: PCD) は、 $1000 \text{ kA/cm}^2$  を優に超えており、実用化され

ているIII-V族化合物半導体 RTD と同等のPCD値の水準を実現できる可能性があります。実験では依然として数  $\text{kA/cm}^2$  に留まっていますが、本研究で着目した結晶品質向上だけでなく、表面パッシベーション技術の新規開発等により、さらなる改善が可能と期待できます。本研究で得られた結果は、GeSn/GeSiSn RTD という、オールIV族混晶半導体による高出力・高性能なRTD実現につながる重要な成果です。本成果を基盤として、安価で環境に優しいテラヘルツ帯半導体デバイスなどの創出を目指します。

本研究は、科学技術振興機構・さきがけ『非平衡系IV族混晶半導体ヘテロ接合によるテラヘルツ帯デバイスの創出』(2021 年度～、JPMJPR21B6)、および同継続中の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～、JPMJCR21C2)の支援のもとで行われたものです。

## 【用語説明】

注 1)IV族混晶半導体:

周期表において 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、高周波デバイスに用いられるシリコンゲルマニウム(SiGe)混晶や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 2)ゲルマニウム錫(GeSn):

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、さまざまな電子デバイスへの応用が期待されている。

注 3)ゲルマニウムシリコン錫(GeSiSn):

Ge、Si、および 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、Si、Sn の混晶組成比に応じて、バンドギャップや格子定数を独立に制御可能な特徴を持つ。Ge や GeSn と積層することで、二重障壁構造を初めとしたさまざまなエネルギーバンド構造を自由にデザインできる。

注 4)二重障壁構造(Double barrier structure, DBS):

スペーサー層、バリア層、井戸層、バリア層、スペーサー層の 5 層で構成され、バリア層は井戸層に対してエネルギー障壁を有する構造。井戸層はバリア層同士で挟まれるため、量子閉じ込め構造が形成され、井戸層には量子準位が形成される。本研究では、GeSn 層がスペーサー層と井戸層、GeSiSn 層がバリア層に相当する。

注 5)共鳴トンネルダイオード(Resonant tunneling diode, RTD):

DBS を基本構造とし、井戸層中の量子準位を介した電子または正孔の共鳴トンネル効果を利用した半導体デバイス。共鳴トンネル電流に由来した負性微分抵抗領域を有した電流-電圧特性を持つことが特徴である。負性微分抵抗領域を利用して、THz領域で動作する発振器等への応用が期待されている。

## 【論文情報】

雑誌名: ACS Applied Electronic Materials

論文タイトル: Room temperature operation of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$  resonant tunneling diode featured with  $\text{H}_2$ -introduction during molecular beam epitaxy

著者: Shota Torimoto<sup>1</sup>, Shuto Ishimoto<sup>1</sup>, Yoshiki Kato<sup>1</sup>, Mitsuo Sakashita<sup>1</sup>, Masashi Kurosawa<sup>1</sup>, Osamu Nakatsuka<sup>1,2</sup>, and Shigehisa Shibayama<sup>1</sup> (所属:<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University, <sup>2</sup>Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University)

S. Torimoto は本学大学院博士前期課程学生

S. Ishimoto は本学大学院博士前期課程学生(当時)

Y. Kato は本学大学院博士後期課程学生、その他 4 名は本学教員

DOI: 10.1021/acsaelm.5c01049

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaelm.5c01049>



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/>

