

整理番号	2019-J-101	報告者氏名	片山 裕美子
------	------------	-------	--------

研究課題名 電気二重層トランジスタをもちいたゲルマニウム二次元層状物質の物性制御

<代表研究者> 機関名：東京大学大学院総合文化研究科 職名：助教 氏名：片山 裕美子

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、グラフェン類似物質であるゲルマニウム二次元層状物質の電子物性を、電気二重層トランジスタを用いて制御、明らかにすることを目的とした。具体的には、直接遷移半導体である水素終端されたゲルマニウム二次元層状物質であるゲルマナン(GeH)の高い移動度の観測および半導体-金属転移の実現を目指した。

本研究では、GeH への III,V 族元素ドーピングの効果を DFT 計算によりバンド構造計算を行った。また、アルカリ金属電解液により EDLT 作成および CaGe₂ 薄膜および HCl, CH₃I 浸漬生成物の輸送測定を行った。

LDA 近似を用いて4格子に一つのドーパントを仮定したバンド計算により、ドーパント元素に水素終端がある場合には、n ドープ系、p ドープ系でそれぞれ伝導帯、価電子帯にフェルミエネルギーがある半導体のバンド構造が得られた。一方、ドーパントに終端水素がない場合には、ドーパントの p 軌道が不安定化しバンドギャップ内に局在準位を作ることが予想された。

アルカリ金属電解液による GeH-EDLT はゲート電圧印加によるドレイン電流の変化が見られず、GeH 薄膜の経時変化により表面劣化によって EDLT が動作しなくなったことが示唆された。よって、新たに MBE による CaGe₂ 薄膜の作成し、HCl 浸漬による GeH 薄膜の調整、GeH に比べ熱安定性の高いことが知られる GeCH₃ を得ることを目的として、CH₃I 浸漬反応を試みた。得られた試料について XRD 測定により構造決定および輸送特性評価を行った。CaGe₂ および GeH は、XRD により目的の六方晶層状物質となっていることが確認された。一方、CH₃I 浸漬物は、GeCH₃ に相当する回折ピークは見られなかった。抵抗の温度依存性測定、Hall 測定によるキャリア濃度、移動度の算出により、本研究で調整した GeH は残留する CaGe₂ 層が存在し金属相と半導体層の二層伝導となっていることが分かった。GeH 単層を得るためには CaGe₂ 薄膜の膜厚調整が必要であることが分かった。また、CH₃I 浸漬物は、縮退半導体となっていることが明らかとなった。本物質は、2K まで伝導性を有することから、電極として用いることにより、GeH/Ti/Au の接合では実現できなかった低温輸送特性を可能にする材料であることが示唆された。本研究により GeH の金属相低温物性測定への足がかりが得られたといえる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

土田寛人, (2021). ゲルマナン類似物質を用いたデバイスの作成とその電気特性, 東京大学総合文化研究科修士論文

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

I. 研究の目的

本研究では、グラフェン類似物質であるゲルマニウム二次元層状物質の電子物性を、電気二重層トランジスタを用いて制御、明らかにすることを目的とした。具体的には、直接遷移半導体である水素終端されたゲルマニウム二次元層状物質であるゲルマナン(GeH)の高い移動度の観測および半導体-金属転移の実現を目指した。

II. 実験実施概要および経過

当初予定していた MBE を用いた n 型ドーパ GeH の新規作成および -40°C の置換反応条件を得ることが難しい状況となったため、次のような実験 A-C を行った。

A. III,V 族元素置換 GeH のバンド構造計算

n 型、p 型ドーパされた GeH としてゲルマナン 4 格子中一つの Ge を III 族(N, P, As, Sb)および V 族(B, Al, Ga, In)に置き換えた構造を仮定し、ドーパントに水素終端している場合、していない場合について Quantum Espresso を用いて LDA 近似の汎関数を用いて DFT 計算を行った。図 1 に GeH の構造および Brillouin zone を示す。

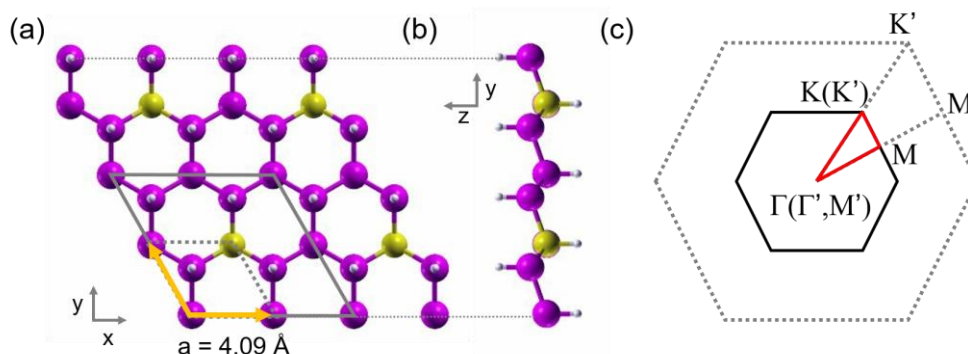


図 1 (a) Top and (b) side views of GeH mono layer with lattice constant, $a = 4.09 \text{ \AA}$, Ge-H distance of 1.56 \AA and buckling distance of 0.73 \AA . Dotted and solid rectangles denote one and four unit cell, respectively. The violet, gray and yellow balls denote Ge, dopant, and H atoms, respectively. (c) Brillouin zone of GeH with four lattice(solid) and one lattice(dotted). Red lines denote Γ -K-M- Γ path for four lattice.

B. アルカリ金属電解液を用いた EDLT 作成

薄膜作成時に Ge 層に As などのドーピングをすることを当初の目的としていたが、実験の制約が生じ実行が困難となったため、アルカリ金属を含有する電解液を用いた EDLT を作製しゲート電圧を印加することにより静電的、電気化学的に電子ドーパができないかと考え実行した。具体的には、ポリエチレングリコール(PEG, $M=200$)にアルカリ金属イオン($A=\text{Li, K, Cs}$)を含有する AClO_4 :PEG 電解液を作成し、これを用いて GeH の EDLT を作製した。電解液のカチオン濃度は、 $[\text{A}]:[\text{O}]$ in PEG=1:100 となるように調製した。実験に用いた GeH 薄膜は、本実験時をさかのぼること半年前に MBE 法により得た CaGe_2 薄膜に HCl 浸漬処理を行うことにより得たものである。

C. CaGe_2 薄膜および HCl, CH_3I 浸漬生成物の輸送測定

CaGe_2 薄膜は、Si(111)および Ge(111)基板上にバッファ層 Ge を用いて、基板温度 700°C で Ca および Ge を 60 min 共蒸着し、MBE 法により作成した(設計膜厚 100 nm)。XRD 測定により、Ge,Si どちらの基板上に製膜した膜も CaGe_2 ができていることが確認された。HCl 浸漬は -18°C で最適条件を XRD(002)回折ピーク強度から 3 日と決定した。また $\text{CaGe}_2/\text{Si}(111)$ を CH_3I に浸漬し、 CH_3 化を試みた。得られた試料について、PPMS を用いて抵抗の温度依存性および Hall 効果測定を行った。

III. 結果および考察

A. III,V 族添加および、ドーパントへの水素終端の有無によるバンド構造変化

図 2 に LDA 近似により計算した non-doped GeH および n-, p-doped GeH のバンド構造と各軌道の部分状態密度を示す。図 2(a) に示したように、フェルミエネルギーに状態がなく、G 点に直接遷移型のギャップを持つバンド構造が得られた。図 1(c) に示したように、4 格子の Brillouin zone 内導帯下端は Ge の 4s, 4p 軌道から、価電子帯上端は Ge の 4p_{xy} 軌道から主に形成されている。伝導帯下端は sp³ 混成軌道の反結合性軌道からなると考えられる。また、本計算では、スピン軌道相互作用は考慮していないため、4p_{xy} 軌道は G 点で縮退しており分裂は見られない。バンドギャップはおよそ 1.2 eV となった。LDA 近似においてバンドギャップの正確な見積りは難しいため以降バンドギャップの大きさについては議論しない。図 2(b),(c) に、n 型ドーパの例として As ドープの結果を示している。(b) は As に終端水素がある場合、(c) は終端水素がない場合である。H 終端ありの As ドープの場合、フェルミエネルギーが伝導帯内に入り、金属化している。また、およそ -6eV の価電子帯内に分散の小さい局在した As の 4p のバンドが現れた(図 2(b) 赤線)。一方、As に終端 H がいない場合、As の 4p バンドは不安定化し、フェルミエネルギーに状態を持つことが分かった。H 終端がない場合、キャリアは As4s 軌道に局在することが示唆された。不純物準位の安定性とフェルミ準位の関係は P, Sb ドープにおいても同様であった。N ドープにおいては、終端 H がある場合に K 点でバンドが閉じ金属化がみられた。LDA 近似を用いたためバンドギャップが小さく見積られる傾向があるため、より詳細な議論は Hybrid 汎関数を用いた計算が必要だと考えられる。

図 2(d,e) に p ドープの例として Ga ドープの計算結果を示す。Ga ドープの場合、H 終端ありではフェルミ準位は価電子帯の下になり、金属となった。Ge に比べ価電子の一つ少ない Ga の 4p 軌道はおよそ -1eV 付近に位置し、希薄濃度の Ga ドープによって p 型半導体となることが示唆された。一方、Ga に水素終端がない場合、As ドープの場合と同様に、バンドギャップ内のフェルミ準位まで Ga4p 軌道が不安定化し、正孔は局在することが分かった。

以上の結果から、n, p ドープどちらにおいてもドーパントへの水素終端がある場合に、キャリア数をドーピング濃度により制御できることが示唆された。

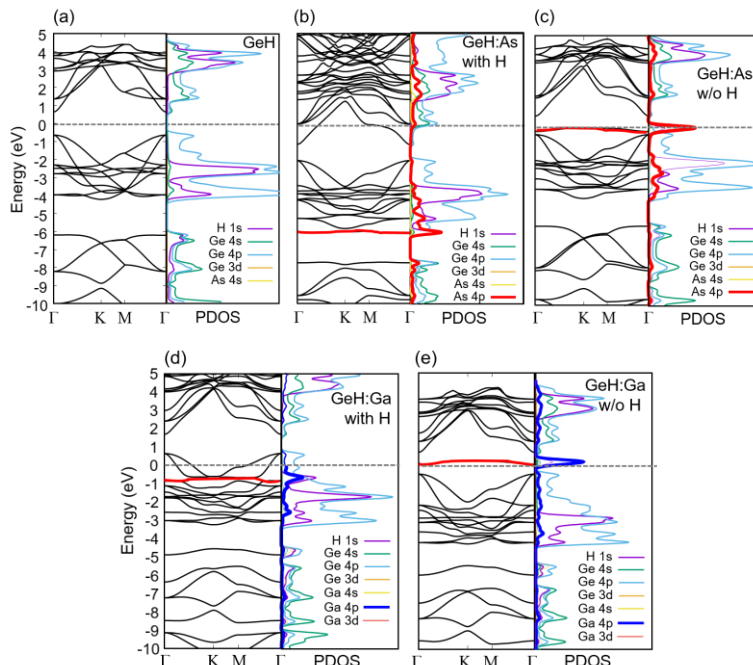


図 2 The band structure and partial DOS of GeH structures (a) without doping, with (a) As doping, (b) As doping without H termination, (d) Ga doping, and (e) Ga doping without H termination.

B. アルカリ金属電解液を用いた EDLT 作成

図 3 に GeH-EDLT のドレイン電流 I_D のゲート電圧 V_G 依存性を示す。ドレイン電圧 0.1 V において、240K で測定したイオン液体 DEME-TFSI を用いた以前の測定では、

両側動作が見られ、電子ドープ側で $30\mu\text{A}$ 程度の I_D の立ち上がりが見られた。一方、 $\text{KClO}_4\text{-PEG}$ を用いた EDLT では、 $V_G = 3$ に至るまで I_D の変化がほとんど見られなかった。Cs, Li 電解液についても同様の結果が得られ、GeH 薄膜が酸化など経時劣化したことが示唆された。

そこで、以下 C において、新たに CaGe_2 薄膜の作成および GeH の調整、また、大気安定性の高い CH_3 化などの可能性を検討した。

C. CaGe_2 薄膜および HCl, CH_3I 浸漬生成物の輸送測定

図 4 に作成した薄膜の面外 X 線測定結果を示す。28.43 度および 27.31 度に、基板($\text{Si, Ge}(111)$)と bufer 層 Ge の回折ピークが見られ、加えて各薄膜ピークが観測された。MBE により作成した CaGe_2 薄膜は、Si, Ge 基板上、どちらの試料も 17.4 度に hexagonal CaGe_2

の(002)ピークが観測された。得られた c 軸長は 10.18 \AA となり、バルク既報値と一致した。Si 上試料の回折ピークは Ge 基板上に比べ小さくなった。このことから Ge 基板を用いると CaGe_2 と基板の格子マッチングがとりやすく高い結晶性の薄膜を得られることが示唆された。-18 度における HCl 浸漬処理を三日間行った試料(GeH/Ge, GeH/Si)は、ともに GeH の(002)ピークが 15.18 度に見られた。これにより、-18 度の浸漬によって H と Ca のインターカレーション反応が起こっていることが確認された。得られた GeH の c 軸長は 11.57 \AA となりバルク既報値(11.04 \AA)に比べ大きくなった。一方、 CH_3I に浸漬し GeCH_3 化を試みた試料は、基板、buffer 層および CaGe_2 の(002)ピークのみが観測された。GeH の回折ピークは見られなかった。XRD から GeCH_3 を同定することはできなかったが、以下 CH_3I 浸漬試料を GeCH_3 と呼ぶ。図 5 に各試料のシート抵抗の温度依存性を示す。 CaGe_2 は全温度範囲で 10Ω 程度の金属的伝導を示した。一方、GeH(-40°C)は、温度低下と共に抵抗が上昇し絶縁体的であった。-18°C で調整した GeH は、170K までは抵抗が減少し、それ以下の温度域において抵抗が上昇する傾向を示した。シート抵抗は 300K で 45Ω と -40°C で調整した GeH のに比べ小さくなった。Hall 測定の結果から、 CaGe_2 に由来する移動度およそ $100\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の金属キャリアが確認された。これにより、本研究で得られた -18°C で調整した GeH は残留 CaGe_2 層があることが示唆された。よって、今後、 CaGe_2 の膜厚調整や浸漬温度の検討を行う必要がある。一方、 GeCH_3 は、300K におけるシート抵抗は $1\text{ k}\Omega$ 、2K で $5\text{ k}\Omega$ と、温度低下と共に徐々に抵抗が増加する振る舞いを示した。図 6 に Hall 測定から得られた GeCH_3 のキャリア濃度と移動度の温度依存性を示す。キャリアは正孔であり、全温度範囲において 10^{13} cm^{-2} の桁であった。また、移動度は 150K 付近に最大値 $120\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示し、温度減少と共に低下した。これらの結果から、 CH_3I 浸漬により得られた薄膜が縮退半導体であることが分かった。 GeCH_3 は 2K の低温に至るまで抵抗の測定が可能であったことから、 GeCH_3 を電極として用いることにより、これまで接触抵抗の問題で測定ができなかった低温領域における GeH 薄膜の輸送特性が測定できる可能性が示された。

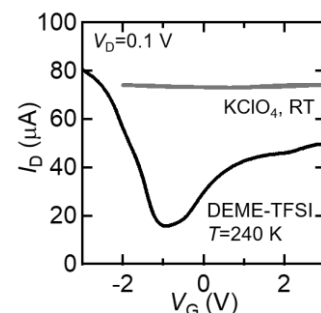


図 3 Gate vias (V_G) dependence of the two terminal drain current (I_D) of the GeH EDLT devices with DEME-TFSI and KClO_4 electrolytes.

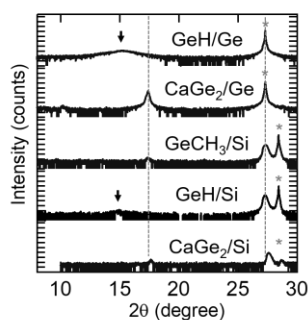


図 4 XRD patterns of $\text{CaGe}_2/\text{Ge}(111)$ and $\text{GeH}/\text{Ge}(111)$ which was obtained hydrogen intercalation reaction at -18°C .

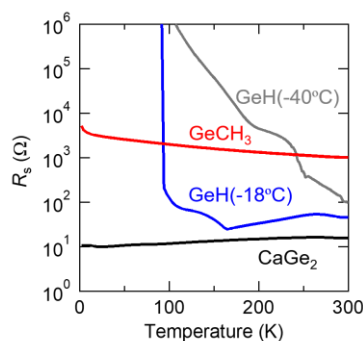


図 5 Temperature dependence of sheet resistances of GeH/Ge fabricated at -40°C , -18°C , GeCH_3/Si and CaGe_2/Ge thin films.

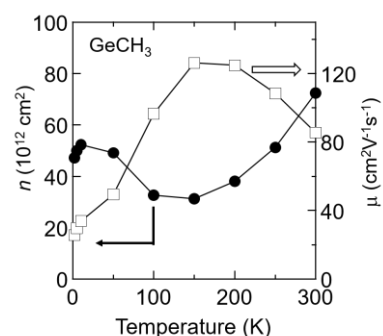


図 6 Temperature dependence of hole carrier density and mobility of GeCH_3 thin film.