

メチル基終端ゲルマニウム層状半導体のマイクロスケール光電特性の解明

岐阜大学 工学部 電気電子・情報工学科

久保 理

1. はじめに

近年、二次元材料を次世代エレクトロニクス材料や光電変換材料へと応用しようとする試みが国内外で盛んに行われている。中でも、二硫化モリブデンに代表される遷移金属カルコゲナイド(TMDC)は、バンドギャップを有する原子層材料として、薄膜トランジスタや光センサー、太陽電池などへの応用が期待されている。しかし、TMDCは一般にキャリア移動度が $10\sim 100\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1]と低く、光電変換素子としては高い内部抵抗が問題となる。また、光吸収層として多層膜を用いると吸収係数が低下する[2]など、実用化には課題が多い。

最近では、シリコンなどの14族元素単原子層を水素や官能基で終端し、安定性と機能性を両立させた新たな二次元材料群が報告されている[3]。中でも、「メチル化ゲルマナン(GeCH_3)」は六員環状のゲルマニウム構造を両面からメチル基で終端した有機・無機ハイブリッドの層状半導体である(図1)[4]。ダイヤモンド構造の結晶Geが間接遷移型であるのに対し、 GeCH_3 では伝導帯の底が Γ 点に位置する直接遷移型半導体であり(図1(b))、バンド分散が大きいことにより電子移動度が結晶Ge以上となることが予測されている[5]。また、TMDCなど多くの層状半導体が単層の場合のみ直接遷移型となるのに対し、ゲルマナンは多層構造でも約 $1.5\sim 1.7\text{ eV}$ の直接バンドギャップを維持することから、太陽電池や高輝度発光素子への応用も期待されている。一方、 GeCH_3 の光電変換特性に関する実験研究は研究開始時点でわずか1報[6]であり、ほぼ未着手の状況であった。

申請者はこれまでに、 GeCH_3 がp型半導体であり、室温で約 $400\text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い正孔移動度を有することを世界で初めて実証した(図2)[7]。その実験において GeCH_3 中にはトラップ準位が多く形成されており、これが電気伝導特性に大きな影響を与えていることを示唆するデータが得られた。本研究では、 GeCH_3 を用いた光電変換材料の実用化に向けた科学的知見を獲得することを目的として、 GeCH_3 の光電変換特性を実測し、 GeCH_3 中に形成されるトラップ準位との関連について調査した。また、太陽電池利用の可能性を検討するため、 GeCH_3 の光起電力測定も行った。

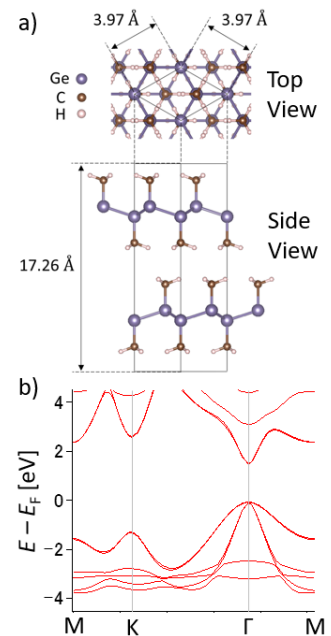


図1 (a) GeCH_3 の構造モデルと(b) HSE06関数を用いて計算したバンド構造(申請者が計算)。

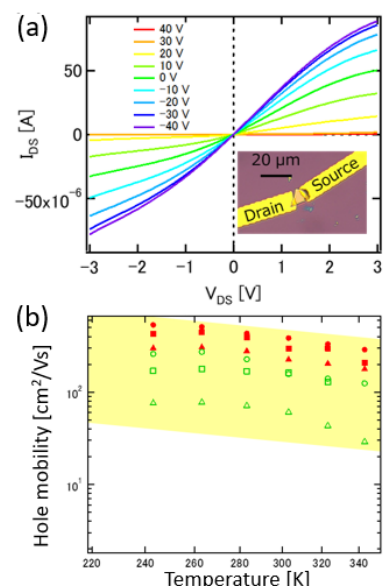


図2 GeCH_3 -FETの室温におけるIV特性(a)、および正孔移動度の温度依存性(b)。赤: Ni電極、緑: Ti電極

2. GeCH₃の作製

GeCH₃の作製法は先行研究に記載の方法を採用した[8]。アセトニトリル (CH₃CN) を溶媒として、前駆体である CaGe₂ (株式会社高純度化学研究所作製: 純度 99%)、ヨードメタン (CH₃I)、水 (H₂O) をモル比が CaGe₂ : CH₃I : H₂O : CH₃CN = 1 : 30 : 10 : 60 となるように、ガラス製の広口瓶に封入し、瓶内に窒素 (N₂) を充填させ、室温、暗所で一週間攪拌した。ろ過後、CH₃CN でリンスし、真空乾燥することで試料を得た。図 3 に得られた試料の走査電子顕微鏡 (SEM) 像、および X 線回折 (XRD) スペクトルを示す。XRD におけるピーク位置[4]から SEM 像で見られる薄膜が GeCH₃であることを確認した。

光電変換特性の計測には、図 3 に示した薄膜をエタノール中で超音波を印加することでさらに剥片化し、酸化膜付きシリコン基板 (SiO₂/Si) 上に散布して用いた。図 4 に GeCH₃ 剥片の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。計測に用いた GeCH₃ の典型的な厚さは 50~150nm であり、剥片のラマン散乱スペクトルから Ge-Ge の E2 振動モード、および Ge-C の非対称面内変角振動[9]を確認した。

3. 実験結果

3.1 GeCH₃の光電流特性

フォトリソグラフィ法、電子ビーム (EB) 蒸着法によって、SiO₂/Si 基板上に堆積した GeCH₃ 剥片に Ni 電極 (180nm) を取り付けた。電極表面の酸化防止のため Ni を蒸着する際に最後に金を 20nm 蒸着した。図 5 の黒線で暗状態で得られた GeCH₃ FET の伝達特性を示す。ゲート電圧は SiO₂ 膜の背面にある高ドープ Si 層によるバックゲート型を採用している。ゲート電圧 (V_g) を負方向に大きくすると電流値が上昇したことから、本研究で用いた GeCH₃ は p 型特性を示すことが分かった。次に GeCH₃ FET に対して、光の照射・遮断を 60 秒サイクルで 3 回繰り返し、その電流変化を測定した (図 6)。照射光には赤外 (波長 850nm) と赤 (同 625nm)、緑 (同 525nm)、青 (同 470nm) を用いており、照射光強度は 5.0 mW/cm²、時間プロット間隔は 1 秒とした。また、図中にある黄色帯の領域は光照射下であることを示している。この結果、赤、緑、青の光照射で GeCH₃ FET が応答し、赤外光では応答が見られないことがわかった。これは赤外光のエネルギー (1.45 eV) が GeCH₃ のバンドギャップ (約 1.8 eV) より小さく、光励起が生じなかったためと考えられる。また、光応答は照射、消灯時の急峻な応答と、その後数十秒間続く緩やかな応答の二種類があることがわかった。

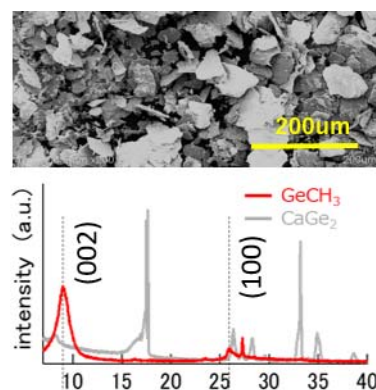


図 3 作製した GeCH₃ の SEM 像 (上) と、XRD スペクトル (下)。

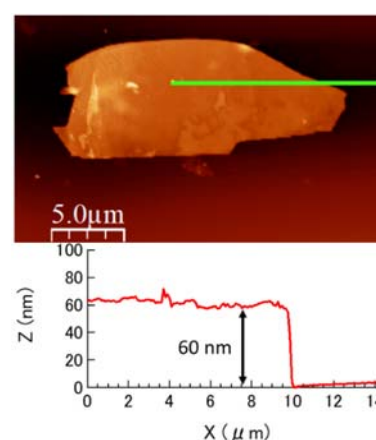


図 4 GeCH₃ 剥片の AFM 像。

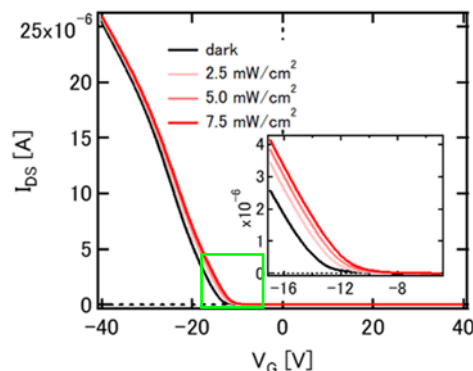


図 5 赤色光照射時の GeCH₃ FET の伝達特性 (挿入図は緑枠部分の拡大図)。

急峻な応答は光照射によって電子正孔対が形成されることでキャリア数が増大するフォトコンダクティブ効果によるものと考えられる。一方、緩やかな応答についてさらに詳しく調べるため、光照射強度を変えたときの伝達特性を取得した（図 5 赤線）。この結果、光強度の増加に対して光電流の変化量はリニアに変化せず飽和傾向にあることがわかった。これは、緩やかな変化がフォトコンダクティブ効果とは異なる原因で生じていることを示唆するものである。我々は図 5 のグラフが伝達特性の閾値シフトを示すものと解釈し、フォトゲート効果が生じていると考えている。そのメカニズムの概略図を図 7 に示す。項目 1 で述べた通り、 GeCH_3 を SiO_2 上に配置したデバイスでは GeCH_3 の正孔がトラップされていることを示唆するデータが得られている。このデバイスでは GeCH_3 は SiO_2 物理吸着しているが、その界面には水などの不純物が存在しており、正孔をトラップするものと考えられる。このトラップは Si バックゲートからの負バイアス印加を阻害するため、p 型動作においてコンダクタンスの減少を引き起こす。一方、光照射した状態はトラップされた正孔が開放されることで、相対的に負バイアスが印加された状態に近づくため、キャリアとしての正孔濃度が増大するものと考えられる。

GeCH_3 を光センサーとして用いる上では、この緩やかな応答は好ましくない。そこで、急峻な応答を増大させることで、緩やかな応答の影響を抑制する条件を検討した。その結果、ゲート電圧を負に印加すると急峻な応答が増強されることが分かった（図 8）。これは、フォトコンダクティブ効果による電子正孔対電流が増加することに起因しているものと考えられる。ゲート電圧がゼロ（図 8(a)）のときには、ソース（ドレイン）電極と GeCH_3 の界面に形成されるショットキー障壁によって、 GeCH_3 中に形成される電子が電極に移動することが妨げられる。これにより、生成電子が再結合してしまい、賞味の電流増加量が減少する。しかし、負のゲート電圧を印加した状態（図 8(b)）では、ショットキー障壁が低減することで、生成電子が電極に到達しやすくなり、フォトコンダクティブ効果由来の電流量が増加する。同様の効果はゲート電圧印加ではなく電極金属の仕事関数の調整でも可能と考えられるので、今後はフォトコンダクティブ効果が増大する電極を検討していく予定である。

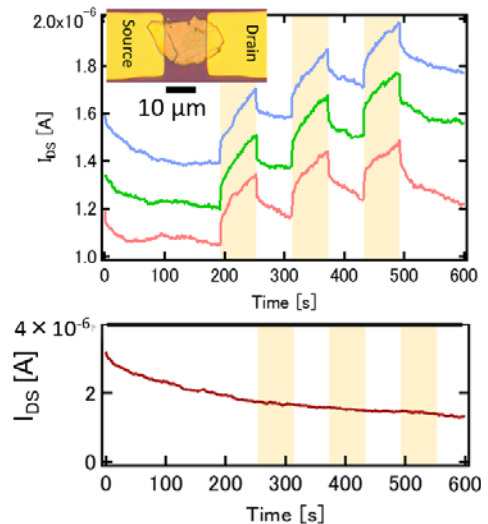


図 6 GeCH_3 剥片の光電流時間応答特性。
（上段：青、緑、赤色光、下段：赤外光）

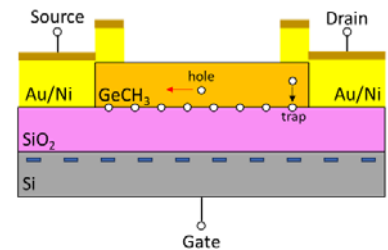


図 7 トラップ準位形成の模式図。

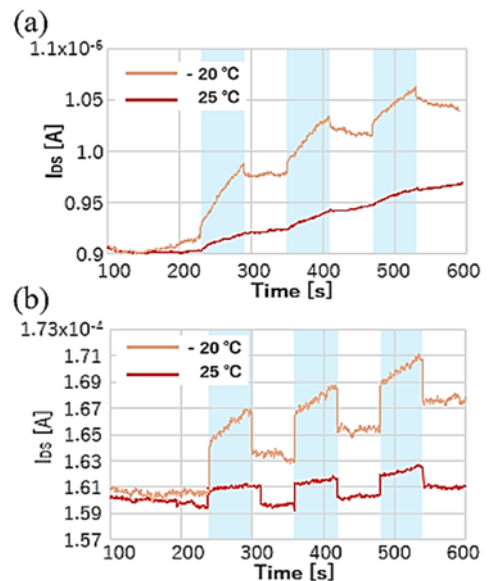


図 8 赤色 LED 照射時（水色帯）の時間応答特性のゲート電圧依存性。
(a) $V_G = 0 \text{ V}$ (b) $V_G = -40 \text{ V}$ 。

3. 2 GeCH₃の光起電力特性

一般的に光起電力は p 型半導体と n 型半導体の接合 (pn 接合) 部に生成された電子と正孔が、接合部の自発電界によって分離されることで発生する。しかし、GeCH₃は p 型特性を示しやすく、現在のところ pn 接合を作製するには至っていない。そこで本研究では、導入実験として金属—GeCH₃のショットキー接合部の自発電界によって電子と正孔を分離する素子を作製し、その光起電力特性を調べた。

測定用デバイスは光電流測定の場合とは異なり、ソース電極に Ti、ドレイン電極に Ni を用いた。このデバイスに対して大気中、室温にて 10 mW/cm² の光照射を行った際の電流—電圧特性を図 9 に示す。照射光を赤、緑、青と変化させた結果、青色光で開放電圧 (V_{oc})、短絡電流 (I_{sc}) とともに最大値を示した。赤外光照射時は、V_{oc}、I_{sc} とともにほぼゼロとなったことから、赤～青色照射時には光起電力が得られていることがわかった。照射強度に対する出力電力 (量子効率) を算出したところ 0.19% と見積もられた。この値は同じ層状半導体である MoS₂ や WSe₂ で報告されている値 (それぞれ 0.40%、0.82%) に比べて低い値であるが[10]、pn 接合の作製が可能となれば改善の余地が十分にある。

4. まとめ

本研究では、メチル基で終端された層状ゲルマニウム材料「GeCH₃」の光電変換特性を詳細に調査し、光電変換材料としての可能性を検討した。光電流応答の評価では、GeCH₃が可視光に対して明確な光電流応答を示す一方で、赤外光には応答しないことから、バンド間遷移による効率的な光吸収が実証された。特に、電子正孔対形成に起因する急峻な光応答に加えて、照射開始から数十秒かけて緩やかに変化する応答が観測され、これがトラップ準位に起因するフォトゲート効果によるものであると考察した。また、ゲート電圧の印加によって急峻な応答が増大することから、光センサーへの応用に向けたデバイス設計の指針も得られた。

さらに、ショットキー接合型デバイスを用いた光起電力測定では、赤～青色光照射時に起電力が発生し、最大で 0.19% の量子効率を得られた。これは MoS₂ や WSe₂ といった既存の層状半導体と比較するとまだ低い値ではあるが、pn 接合の形成など素子構造の高度化により、さらなる効率向上が期待される。

以上の結果より、GeCH₃は高移動度と直接遷移バンドギャップを兼ね備えた有望な光電変換材料であり、今後の光センサーや太陽電池への応用に向けた基礎的知見が得られた。本研究は、GeCH₃を用いたデバイスの実用化に向けた重要な一歩となると考える。

謝辞

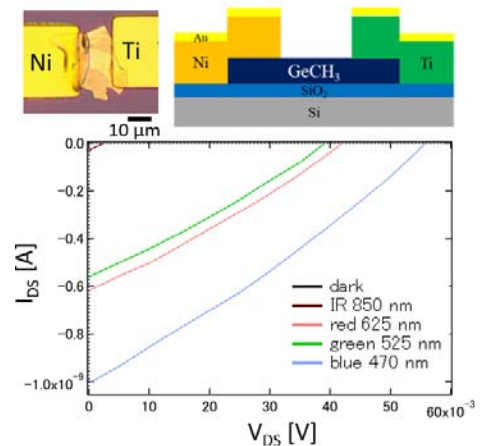


図 9 ショットキー型 GeCH₃ デバイスの光照射時の電流電圧特性 (大気中・室温)。

本研究を遂行するにあたり、貴財団から多大なご支援を頂き、大いに研究を進展させることができました。ここに心から感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Y. Zhang, J. Ye, Y. Matsushashi, Y. Iwasa, "Ambipolar MoS₂ Thin Flake Transistors" *Nano Letters* **12**, 1136 (2012).
- 2) A. Kuc, N. Zibouche and T. Heine, "Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂", *Physical Review B* **83**, 1 (2011).
- 3) H. Nakano, T. Mitsuoka, M. Harada, K. Horibuchi, H. Nozaki, N. Takahashi, T. Nonaka, Y. Seno, and H. Nakamura, "Soft Synthesis of Single-Crystal Silicon Monolayer Sheets", *Angewandte Chemie* **118**, 6451 (2006).
- 4) S. Jiang, S. Butler, E. Bianco, O. D. Restrepo, W. Windl and J. E. Goldberger, "Improving the stability and optical properties of germanane via one-step covalent methyl-termination", *Nature Communications* **5**, 1 (2014).
- 5) Y. Jing, X. Zhang, D. Wu, X. Zhao and Z. Zhou, "High Carrier Mobility and Pronounced Light Absorption in Methyl-Terminated Germanene: Insights from First-Principles Computations", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 4252 (2015).
- 6) C. Livache, B. J. Ryan, U. Ramesh, V. Steinmetz, C. Gréboval, A. Chu, T. Brule, S. Ithurria, G. Prévot, T. Barisien, A. Ouerghi, M. G. Panthani and E. Lhuillier, "Optoelectronic properties of methyl-terminated germanane", *Applied Physics Letters* **115**, 052106 (2019).
- 7) Y. Hiraoka, Y. Suzuki, K. Hachiya, A. Nakayama, H. Tabata, M. Katayama, and O. Kubo, "Temperature dependence of hole mobility in methylated germanane field-effect transistor", *Japanese Journal of Applied Physics* **63**, 030905 (2024).
- 8) S. Jiang, M. Q. Arguilla, N. D. Cultrara and J. E. Goldberger, "Improved Topotactic Reactions for Maximizing Organic Coverage of Methyl Germanane", *Chemistry Materials* **28**, 4735 (2016).
- 9) F. Zhao, Y. Wang, X. Zhang, X. Liang, F. Zhang, L. Wang, Y. Li, Y. Feng and W. Feng, "Few-layer methyl-terminated germanene-graphene nanocomposite with high capacity for stable lithium storage", *Carbon*, **161**, 287 (2020).
- 10) Y. Wang, J. C. Kim, Y. Li, K. Y. Ma, S. Hong, M. Kim, H. S. Shin, H. Y. Jeong and M. Chhowalla, "P-type electrical contacts for 2D transition-metal dichalcogenides", *Nature* **610**, 61 (2022).