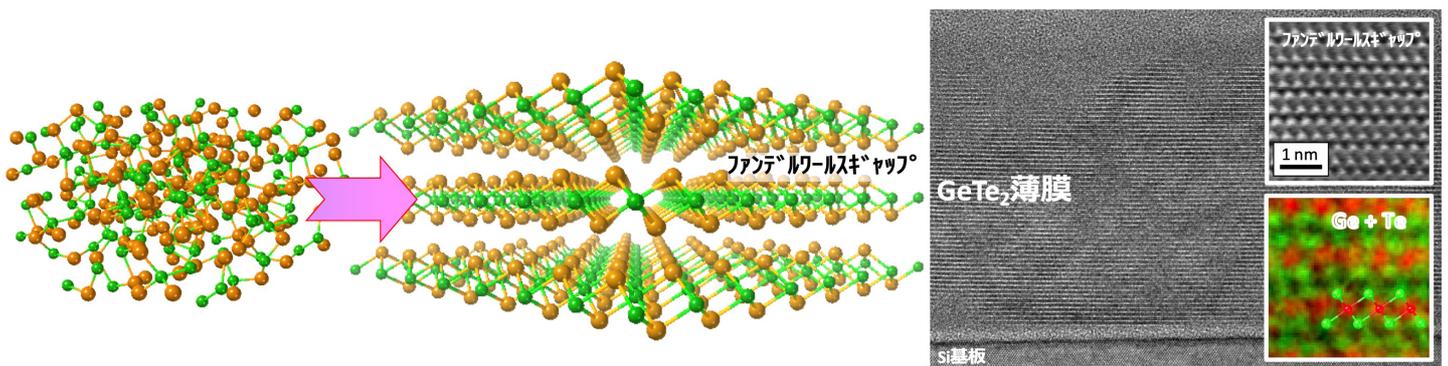


未知の層状半導体物質を世界で初めて発見 究極の電子デバイス実現に向けた準安定層状物質の開拓に期待

ポイント

- アモルファス薄膜を特定条件で加熱することで準安定な結晶薄膜を形成
- 三原子層を単位とする層状物質であることを世界で初めて発見
- 半導体特性を示すことから次世代の電子デバイス向けの新材料として期待



原子配置がランダムなアモルファス（左）から準安定層状物質（中央）への結晶化の模式図。

（右）断面透過電子顕微鏡法による GeTe_2 薄膜の組織。拡大図と組成分析により原子レベルでの分布。

※原論文「Discovery of a metastable van der Waals semiconductor via polymorphic crystallization of amorphous films」の図を引用・変更したものを使用しています。クリエイティブ・コモンズ・ライセンス (CC BY)

概要

国立研究開発法人 産業技術総合研究所（以下「産総研」という）デバイス技術研究部門 齊藤 雄太 研究グループ 付、畑山 祥吾 産総研特別研究員らは、国立大学法人 東北大学（以下「東北大」という）工学研究科 須藤 祐司 教授らと共同で、自然界には通常存在しない準安定な層状物質 GeTe_2 を発見しました。

アモルファス薄膜に熱処理を加えて準安定な結晶相を作製する技術の確立に成功し、それが Te-Ge-Te の三原子層を基本単位とする層状物質であることを世界で初めて発見しました。電気特性や光学特性を評価したところ、半導体としての特徴を持つことがわかり、トランジスタといった基本的な電子デバイスとしての動作も確認しました。層状物質は原子レベルの極限の薄さでも優れた特性を示すことができるため、究極の電子デバイス材料としての応用が期待されます。また、従来の定説では安定な結晶相が存在しない組成であっても、アモルファス状態から「準安定層状物質」が出現するというこれまでにない材料の発見は、まだ見ぬ多くの新材料開拓に新たな光を当てるもので、材料探索の点でも新たなパラダイムを構築するものと考えられます。

なお、この技術の詳細は、2023年4月6日に英国王立化学会 Royal Society of Chemistry (RSC)が発行する国際誌「*Materials Horizons*」に掲載されます。

下線部は【用語解説】参照

開発の社会的背景

近年、半導体デバイスの微細化やフレキシブルな電子デバイスが注目される中、IoT 社会の実現には革新的な材料技術が必要です。層状物質は、数オングストロームといった二次元原子層の厚さでも高機能を有するため、極限の薄さのトランジスタや、曲げても劣化しにくいという特性を利用したフレキシブル電子デバイスへの応用に期待が持たれています。これまで、炭素（グラファイト）の一原子層であるグラフェンを皮切りに、遷移金属ダイカルコゲナイド、六方晶窒化ホウ素などの材料開発が精力的に続けられてきました。

しかし、従来型の層状物質の多くは単結晶の塊（数 mm 程度）からテープで剥離した剥片を基に実験が行われることから、研究室での実証実験には適しているても、実用化には全く適さないという問題がありました。また、最近では半導体プロセスと同じ成膜手法で、薄膜を形成する研究も盛んに行われてきましたが、薄膜で作製した材料は単結晶から作製したデバイスよりも特性が劣化する課題がありました。さらに、ほとんどの層状物質の研究は、既知の材料（例えば材料データベース等に掲載された物質）を対象としており、未知の層状物質探索の研究は行われてこなかった現状がありました。

研究の経緯

産総研と東北大は、次世代の半導体デバイス向け新材料の開発を行う中で、様々な Te 系アモルファス材料薄膜を スパッタリング法で作製し、その成膜挙動や、結晶化現象、不揮発性メモリやトランジスタといった電子デバイス特性の評価を行ってきました。今回、アモルファス薄膜を結晶化させる実験を繰り返す中で、自然界には通常存在しない準安定な層状物質 GeTe_2 を発見しました。

なお、本研究成果は、JSPS 科研費(課題番号「18K14306」「19H02619」「21H05009」)および国立研究開発法人情報通信研究機構の委託研究(03701)により得られたものです。

研究の内容

今回、自然界には安定的に存在しない準安定化合物で、さらに層状結晶構造を有する新材料を創製する方法を考案しました。図 1 に Ge と Te の二元状態図を示します。この図から、これら 2 種類の元素を組み合わせると GeTe という Ge と Te の比が 1:1 の化合物しか安定的に存在しないことがわかります。私たちは、本来であれば安定には存在しない $\text{Ge}_{33}\text{Te}_{67}$ という 1:2 の化合物を、はじめアモルファスという原子の配置がランダムな準安定の固体の薄膜として作製しました。薄膜の作製には、スパッタリング法と呼ばれる材料となる元素をガスの状態で基板表面に飛ばす方法を用いました。この方法を用いることで、アモルファス状態を実現することができます。図 1 の状態図によれば、本来 $\text{Ge}_{33}\text{Te}_{67}$ という比の化合物は自然界には存在し得ないため、図 1 右に示した GeTe と Te の結晶が混

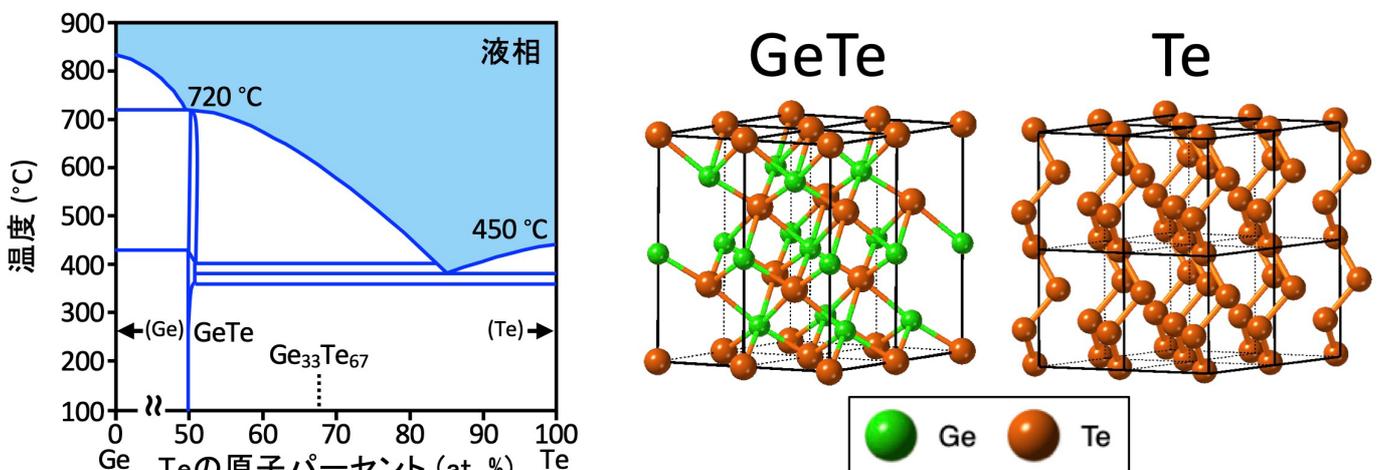


図 1 (左) Ge-Te 二元状態図。(右) GeTe と Te の結晶構造。

※原論文「Discovery of a metastable van der Waals semiconductor *via* polymorphic crystallization of amorphous films」の図を引用・改変したものを使用しています。クリエイティブ・コモンズ・ライセンス (CC BY)

ざった状態になるのが普通です。しかし、注意深く加熱条件の探索を行なった結果、GeTe と Te が混ざり合った安定状態へと変化する前に GeTe₂ という準安定な結晶化合物になることを見出しました。このような準安定な結晶相の存在は以前より示唆されていましたが、詳しい構造は知られておらず、また、電子デバイス等への応用も検討されてきませんでした。今回私たちのグループでは、作製した GeTe₂ 薄膜の透過電子顕微鏡による原子レベルの観察を行ない、Te-Ge-Te という三原子層を基本ユニットとし、それらが弱いファンデルワールス結合で結びついた層状結晶構造であることを発見しました（概要図）。X線回折法によって推定した GeTe₂ の結晶構造(図 2 左)を見ると、2つの Te 層が Ge 層を挟み込んだ構造をしていることがわかります。Te 層と Te 層の間には強い化学結合があるわけではなく、ファンデルワールスギャップと呼ばれる比較的距離の離れた空間が生じています。提案した結晶構造は、遷移金属ダイカルコゲナイドと呼ばれる材料にも見られる構造ですが、遷移金属ダイカルコゲナイドが安定な層状物質であるのに対し、今回発見した GeTe₂ は準安定相という通常自然界には存在しない物質です。

GeTe₂ 薄膜の光学的な特性を測定した結果を図 2 中央に示します。入射した光のエネルギーを横軸、材料による吸収の成分を縦軸にプロットした結果、この材料はエネルギーのバンドギャップを持つことがわかりました。一般に、電気を流す金属はバンドギャップが 0 eV で、逆に電気をほとんど流さない絶縁体では 4 eV 以上程度の値を示すことが知られています。今回得られた 1.77 eV というのは、代表的な半導体である Si の 1.1 eV に近い値であり、GeTe₂ は半導体的な性質を持っていることの一つの証拠となりました。この GeTe₂ 薄膜を電気の通り道のチャネルとして用いたトランジスタデバイスを作製し、電気特性を評価しました（図 2 右）。その結果、ゲート電圧を印加することで、ソースドレイン間を流れるドレイン電流が 3 桁程度変化することがわかりました。これは典型的なトランジスタ特性であり、光学特性から示唆されたように、GeTe₂ 薄膜は半導体材料であることが確認できました。

トランジスタの微細化が物理的な限界を見せる中で、原子数層でも特性の劣化が少ない層状物質が、将来的には現在の Si を置き換えるものと期待されています。これまでの層状物質を用いた電子デバイスの研究は、単結晶である塊からの剥離等によって作製されてきましたが、基本的には安定に存在する物質に注目した研究ばかりでした。本研究は、準安定相という本来であれば自然界には存在しない物質を作製する手法を提案しただけでなく、層状物質という次世代の電子デバイスに求められる特徴も有した材料の開拓に全く新しい指針を提案するものです。本研究によって、これまで全く知られてこなかった多くの層状物質の発見を加速することが期待されます。今回開発した GeTe₂ 薄膜は半導体としての基本的な特性が確認できました。今後さまざまな特性が求められる電子デバイス材料開発において、本成果が多くの優れた準安定層状物質が発見に繋がると考えられます。

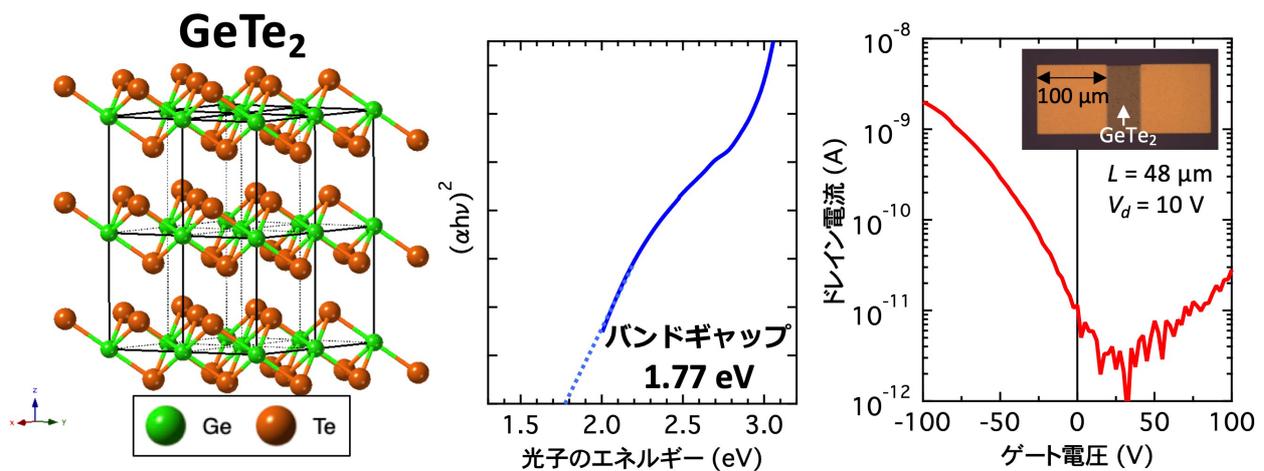


図 2 (左) X線回折法によって推定された GeTe₂ の結晶構造模式図。(中央) GeTe₂ 薄膜の光学特性。(右) GeTe₂ をチャネルとして用いた時のトランジスタデバイスの特性。挿入図は作製したデバイスの光学顕微鏡写真。

※原論文「Discovery of a metastable van der Waals semiconductor *via* polymorphic crystallization of amorphous films」の図を引用・改変したものを使用しています。クリエイティブ・コモンズ・ライセンス (CC BY)

今後の予定

今後は GeTe₂ の更なる薄膜化等により、デバイス特性の向上を目指します。また、他の材料系においても準安定層状物質が形成できないか、材料探索空間の拡大を目指します。電子デバイスの種類や用途によって、求められる材料特性は異なります。そのため、単一の材料ですべてをまかなうわけではなく、様々な応用に応じた多くの新材料を開発していく計画です。

論文情報

掲載誌：Materials Horizons

論文タイトル：Discovery of a metastable van der Waals semiconductor *via* polymorphic crystallization of amorphous films

著者：Yuta Saito,* Shogo Hatayama, Wen Hsin Chang, Naoya Okada, Toshifumi Irisawa, Fumihiko Uesugi, Masaki Takeguchi, Yuji Sutou, and Paul Fons

DOI:10.1039/d2mh01449a.

用語解説

準安定

熱力学では、温度や圧力、元素の構成が決まると、物質の状態はエネルギーが最も低い安定状態になる。準安定状態はエネルギー的に最も安定であるわけではないが、安定状態へと変化する時間が長く、外部からのエネルギー無しには安定状態にはならない。

層状物質

結合力が弱いファンデルワールス力（後述）によって原子や分子の層が積層してできた固体物質。一つ一つの層の中では共有結合やイオン結合といった強い化学結合で原子が結びついているが、層と層の間には弱い力しか働かず、簡単に剥離することができる。鉛筆の芯に使われる黒鉛（グラファイト）は代表的な層状物質。

アモルファス

固体の物質において、原子の長距離的な配列に規則性がない状態。対比として、原子が規則的に並んだ状態は結晶と呼ぶ。広義の意味でのガラスもアモルファス状態である。すべてのアモルファス状態は上記の準安定状態であり、加熱したり、圧力を加えることで安定状態の結晶へと変化する。

トランジスタ

半導体等には流れる電流の大きさを制御することで、信号の増幅や、オンとオフをスイッチすることができる素子。電界効果トランジスタでは、ソースとドレインという2つの電極に挟まれた半導体チャンネルと呼ばれる部分に流れる電流を、第3の電極であるゲート電極によって制御する。現代のスマートフォンやパソコンには、トランジスタは数十億個搭載されており、半導体チャンネルである Si の微細化によって実現してきた。

微細化

半導体において、回路を構成する各種部材を小さく、細くすることで、同じ面積あたりのトランジスタ数を増やすことができる。トランジスタの数が増えれば増えるほど、半導体デバイスの性能は向上するため、これまでのトランジスタは微細化を追求することで進化してきた。

フレキシブルな電子デバイス

薄く、柔軟な素材を用いて作製した電子デバイスで、曲げたり、巻いたりすることができるため、形状の自由度が極めて大きい。曲がるディスプレイやセンサ等、様々な形に対応した幅広い応用が期待されている。

グラフェン

層状物質である黒鉛（グラファイト）を極限まで薄くしてできる炭素1原子の厚みしかない物質。二次元物質とも呼ばれる。原子一層にすることで、元々のグラファイトとは異なる物理的、化学的特性を有することから、広範な分野で研究が盛んに行われている。2010年のノーベル物理学賞受賞はグラフェンに関する革新的実験によるもの。

遷移金属ダイカルコゲナイド

代表的な層状物質の一つ。遷移金属元素 M とカルコゲン元素 X（硫黄：S、セレン：Se、テルル：Te）からなる物質で、 MX_2 という組成を持つ。MoS₂ や WSe₂ など。上記グラフェンと同じように、原子数層の厚さまで薄くしても優れた特性を維持したり、新機能を示したりするため、これまでの微細化の限界を超える材料として期待されている。

六方晶窒化ホウ素

化学式 BN と表される物質で、六方晶という結晶構造を示す。グラフェンは電気が流れるのに対し、六方晶窒化ホウ素は電気を流さない絶縁体で、二次元材料のデバイスを作る際に重要な役割を果たす。

単結晶

結晶材料は、通常は結晶の軸がさまざまな方向を向いた小さな結晶（結晶粒）の集まりからできており、それを多結晶と呼ぶ。この結晶の軸の向きが全て同じで、一つの結晶粒からできているものを単結晶と呼ぶ。半導体の基礎となるシリコンウェハは、単結晶のシリコンの塊をスライスすることで作られる。

Te

テルル。原子番号 52 で、カルコゲン元素（元素周期表第 16 族）の一つである。Ge（ゲルマニウム）や Sb（アンチモン）との合金は、レーザーで反射率が変わるため DVD や Blu-ray の書き換えができる光ディスクとして用いられている。

スパッタリング法

物質の薄膜を形成するための成膜手法で、物理気相蒸着法（Physical Vapor Deposition：PVD）の一種。真空の装置内で、薄膜として作りたい材料ターゲットに高電圧をかけ、イオン化した Ar（アルゴン）を衝突されることで、ターゲットの表面原子が弾き飛ばされ、基板に膜として形成される。

結晶化

準安定状態であるアモルファスが、加熱などによって安定な結晶状態へと変化する現象。

不揮発性メモリ

コンピュータで使われるメモリのうち、電源を供給しなくても記憶を保持することができるメモリのこと。対照に、電源がないと記憶が保持できないのが揮発性メモリ。電源が不要なため持ち運びができ、最近では SSD（Solid State Drive）として、ハードディスクドライブに変わってパソコンの記憶装置として用いられている。

状態図

相図とも呼ばれる。物質における様々な状態 (=相) が、構成する元素の組成や温度、圧力といったパラメータに対してどのように変化するかを示したもの。基本的には安定状態の情報を反映している。

透過電子顕微鏡

観察したい対象に電子線を照射し、透過してきた電子線を用いて観察する顕微鏡。光の反射を使った光学顕微鏡に比べて非常に高い倍率まで観察でき、近年は原子レベルの観察も可能となった。

ファンデルワールス結合

ファンデルワールス力によって結びついた結合。一般的な化学結合である共有結合やイオン結合、金属結合などに比べて非常に弱い結合である。分子同士や、層状物質の各層をつなぎとめたりするのに働いている。

X線回折法

原子配列が規則的な結晶に X 線を照射した時に、ある特定の方向に波が強め合った X 線が散乱される (回折)。この手法を用いることで、原子がどのような間隔で配列しているかといった結晶に関する情報が得られる。

バンドギャップ

物質において電子はエネルギーが低い状態から詰まっていくが、電子が存在できる最も高いエネルギーと、電子が詰まっていない最も低いエネルギーの間に、電子が存在することができない領域が存在する場合、そのエネルギーの差をバンドギャップと呼ぶ。単位は電子ボルト (eV) が用いられる。一般に、この値が大きいほど電気が流れにくくなり、金属にはバンドギャップは存在しないため電気をよく通すが、 SiO_2 でできたガラスは 8 eV 程度の値を示し、電気を流さない。電子デバイスに使われる Si は 1.1 eV 程度で半導体と呼ばれる。

本件に関する問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

デバイス技術研究部門 システムティックマテリアルズデザイングループ

研究グループ長 齊藤 雄太

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2

029-861-8013 yuta-saito@aist.go.jp

国立大学法人 東北大学

大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻

教授 須藤 祐司

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1018

022-795-7338 ysutou@material.tohoku.ac.jp