

Si(111)基板上 CaGe_2F_x 膜のエピタキシャル成長

Epitaxial growth of CaGe_2F_x films on Si(111)

東大院総合(駒場) 〇安武裕輔, 深津 晋

UTokyo 〇Yusuke Yasutake and Susumu Fukatsu

E-mail: cyasutak@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

伸張歪 Ge における間接—直接遷移端変換の試み¹に代表されるように間接遷移型半導体 Ge の直接遷移端活用によるIV族光エミッタが期待されている。また、Ge 直接遷移化のアプローチとしてグラフェンに則った原子層構造形成・低次元化による機能改変がある。水素終端された Ge 単原子層(Germanane)は直接遷移型半導体となることが期待され、また化学修飾基を選択することで自在なバンド構造制御が可能となる²。化学修飾 Ge 原子層は Ge 原子層間に Ca をインターカレートした Zintl 相 CaGe_2 へのトポタクティック反応(Ca デインターカレート)により形成される。さらに、Zintl 相 CaIV_2 結晶へのフッ素イオン拡散による $\text{Si}(\text{Ge})\text{CaF}_x$ 化合物の形成と新規IV族構造(wavy bi-layer Xene)に関する報告³があり、Zintl 相材料を基盤とした新規材料開拓・物性探索が注目されている。一方、材料形状としては粉末試料に限定的であり、応用展開を志向する上でシリコン基板上での薄膜成長手法の確立は重要である。

本研究では、シリコン基板上にエピタキシャル成長した Zintl 相 CaGe_2 結晶薄膜へのフッ素拡散により CaGe_2F_x 化合物形成を試みた。超高真空固体ソース MBE を用いて、 $\text{Si}(111)/\text{Ge}$ バッファ層上に Ca/Ge 交互蒸着により Zintl 相 CaGe_2 をエピタキシャル成長した。その後、アルゴン雰囲気下で 250°C に加熱したイオン液体[BMIM][BF₄]中に成長基板を浸すことで CaGe_2 膜へのフッ化処理を施した。Ge バッファ層付近の試料断面 HAADF-STEM 像(図 1(a))から、Ge 多層膜(明領域)が CaF_x 層(暗領域)に挟まれた層構造が観察できる。一方、結晶表面付近は CaGe_2F_x 凝集体が形成されており層状構造は観察できなかった。HAADF-STM 像の拡大図から、3~6 層 Ge が CaF_2 層に挟まれているのがわかる(図 1(b))。比較的lowフッ化含有領域($\text{CaGe}_2\text{F}_x(0 < x < 0.8)$)では 2~3 層 Ge 構造が支配的になるとの報告³があり、イオン液体加熱処理時間と CaGe_2 エピタキシャル膜厚制御により、より高精度な Ge 層構造構築が可能になると考えられる。405 nm 励起による Ge L バレー選択励起 PL では 1000~1600 nm 領域での広範囲な発光を観測し、Ge 層構造による発光青方シフトの可能性を示唆しているが、詳細な発光起源についてはまだ検討が必要である。

[1] R. E. Camacho-Aguilera *et al.*, *Opt. Express* **20**, 11316 (2012). [2] A. Molle *et al.*, *Nat. Mat.* **16**, 163 (2017).

[3] R. Yaokawa *et al.*, *ChemistrySelect* **1**, 5579 (2016).

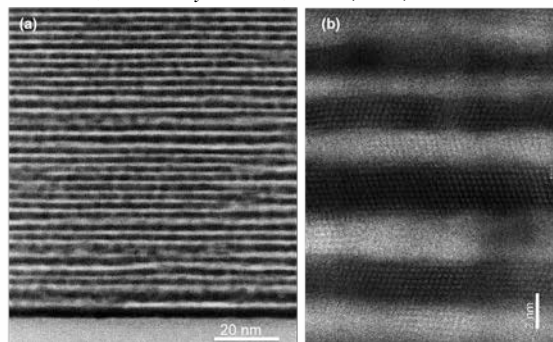


Fig. 1 HAADF-STEM images of CaGe_2F_x film on Si (a) Scale bar = 20 nm (b) Scale bar = 2 nm

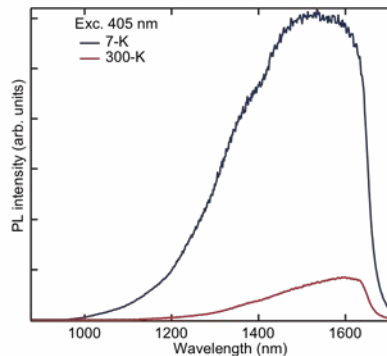


Fig. 2 Photoluminescence spectra of CaGe_2F_x film on Si.