

令和元年6月14日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18224

研究課題名（和文）単結晶グラフェンテンプレートを用いた大面積ゲルマネン合成

研究課題名（英文）Large area germanene growth on the single-crystal graphene template

研究代表者

鈴木 誠也（Suzuki, Seiya）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYS研究員

研究者番号：90590117

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、電子デバイス応用へ向けた界面へのゲルマネン合成を目指した。その結果、Si基板上に積層したグラフェン/Au/Ag/Geを加熱することで、グラフェンとAu-Ag-Geの混晶界面に数原子層のGe薄膜を析出させることに成功した。界面のGeはグラフェンがガスバリア層として機能するために、大気暴露しても酸化されないことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果は、グラフェンとの界面に原子層レベルのGe薄膜を合成した初めての成果である。特に、グラフェンのファンデルワールス相互作用が界面の析出への影響が弱く、他の金属/金属、酸化物/金属界面とは異なる可能性を示唆した点に、材料科学における学術的な意義がある。また今回実証したグラフェンの高いガスバリア性は、他の原子層物質の保護や合成界面にも応用可能である。

研究成果の概要（英文）：In this work, we have aimed to grow germanene at an interface for its electronic device applications. As a result, we have succeeded to segregate the germanene thin film with a few monolayers at the interface between graphene and Au-Ag-Ge solid solution by annealing the graphene/Au/Ag/Ge on Si. We revealed that the top graphene layer protects the germanene thin film at the interface from oxidation in air.

研究分野：物質科学

キーワード：ゲルマネン グラフェン X線光電子分光 チップ増強ラマン散乱分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

IV 族元素のゲルマニウム(Ge)の 2 次元シートであるゲルマネンは特殊な 2 次元トポロジカル絶縁体に分類される。ゲルマネンはシート垂直方向の電界により、

- ・トポロジカル絶縁体からバンド絶縁体に相転移する: バンドギャップ幅を直接制御[1]
- ・伝導状態を面全体にもつ: 通常の 2 次元トポロジカル絶縁体はエッジ伝導[2]

の特徴をもち、グラフェンのエレクトロニクス応用におけるバンドギャップの課題を克服する材料である。

自然に存在しないゲルマネンの合成は非常に難しく、2016 年 11 月までの合成に関する学術論文総数は 10 件未満と少ない。これらのゲルマネン合成は、超高真空下での金属単結晶清浄面(Pt, Al, Au)上のエピタキシャル成長で行われており、装置を含む合成コストの高さから実用化が困難である。また、一旦ゲルマネンを表面に合成しても、超高真空チャンバーから取り出すとゲルマネンが酸化してしまうため、原理的にデバイス応用が困難である。

2. 研究の目的

本研究の最終目的は、超高真空や金属単結晶など高コストな手法に頼らず、デバイス応用へと繋がる合成手法を確立することである。その方法として、グラフェンの界面を用いるゲルマネン析出法を提案した(Fig. 1)。グラフェンはガスバリア性が高いため[3]、Ge が析出する界面を常に清浄に保てる、大気暴露が可能になる、グラフェンとファンデルワールス(van der Waals: vdW)相互作用による Ge のゲルマネン化、などが期待される。本研究では、グラフェン/金属界面の作製手法の確立と界面への Ge 析出を行い、~ の検証を行った。

3. 研究の方法

3.1. 金属薄膜基板(ターゲット基板)の作製: 基板作製の概要を Fig. 2 に示す。Si 基板を HF 洗浄した後、ピラニア溶液(硫酸と過酸化水素水の混合溶液)で表面の有機不純物除去と酸化膜の成膜を行った。次に、真空蒸着法で Ge と金属層を成膜した。Ge の膜厚は 0.2~10 nm で、金属層には Au または Au/Ag の積層膜を用いた。Ge 析出には Au、Ag、Al などが利用できるが、最表面を Au にすることで、後述のグラフェン転写プロセス中の表面酸化を抑える。

3.2. グラフェンの合成と転写: グラフェン合成には銅板(100 μm 厚、純度 99.96%、Nilaco 社製)を基板とした化学気相成長(CVD)法を用いた。CVD は、圧力 0.123~0.128 MPa、温度 1035 °C の条件下で、水素およびアルゴン中で銅板をアニール処理した後、アルゴン希釈メタン(~10 ppm)を用いて表面上にグラフェンを成長させた[4]。

合成したグラフェン/Cu にポリメチルメタクリレート(PMMA)をスピコートした。Cu の除去には電気化学的剥離法を用いた。PMMA/グラフェン/Cu を負極、Pt を正極にして、KOH 中で 3V を印加し、Cu の界面で H₂ を発生させて PMMA/グラフェン層を剥離した。剥離した PMMA/グラフェンを Au/Si または Au/Ag/Si 上に転写し、PMMA をアセトンで除去してゲルマネン作製基板とした。

3.3. 基板の加熱と評価: 基板の加熱には卓上ヒーター(大気中)、赤外線ランプ加熱装置による真空加熱(~2 Pa)、X 線光電子分光(x-ray photoelectron spectroscopy: XPS)チャンバー内でのその場加熱(~1 × 10⁻⁷ Pa)を用いた。加熱した試料を原子間力顕微鏡(Atomic force microscopy: AFM)、ラマン散乱分光法、チップ増強ラマン散乱分光法(tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS)、XPS で評価した。

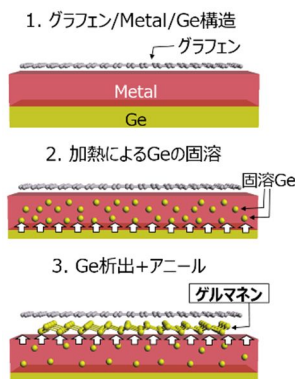


Fig. 1. 提案したゲルマネン合成の概念図。

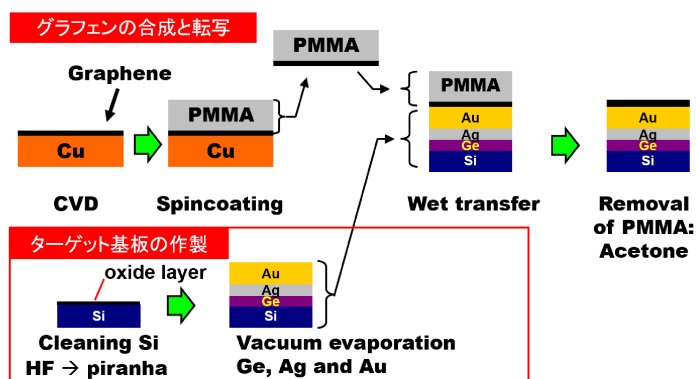


Fig. 2. 基板の作製手順。ターゲット基板が Au/Ag/Ge 基板の場合を示す。

4. 研究成果

4.1. Au からの Ge 析出

まずグラフェン無しで Au を金属層とした場合の Ge 析出を調べた。Fig. 3 に Au/Ge/Si を 350 °C で 1 min 真空加熱した試料表面の(a)AFM 像、(b)拡大した AFM 像、(c) TERS マッピングで得られた(b)の Ge ピーク($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$)の強度像、(d) (c)中の 1~3 の位置での TERS スペクトルを示す。Fig. 3(a)から、粒径の大きな凝集体が確認できた。凝集体の一つを選び (Fig. 3(b))、この範囲で TERS マッピングを行ったところ、Ge 結晶のピークがこの凝集体の縁で強くなっていることが分かった(Fig. 3(c))。Fig. 3(d)の TERS スペクトルに代表的なスペクトルを示す。凝集体の縁に対応する 2 や 3 の箇所では Ge ピークが観察できるのに対して、1 の箇所では Ge ピークは存在しない。これは Ge の結晶化が起っていないか、または Ge 析出自体が起っていない(あるいは析出量が少ない)可能性がある。また大気中加熱でも同様に Ge の結晶化が起こることを確認した。

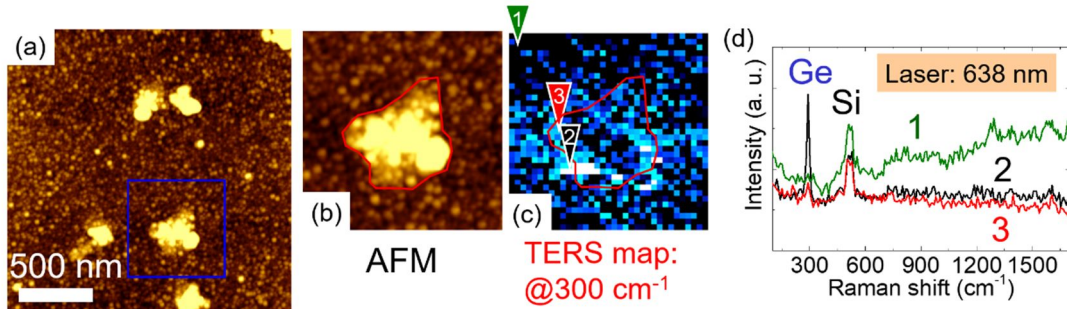


Fig. 3. Au/Ge/Si を 350 °C で 1 min 真空加熱した試料表面の(a)AFM 像、(b)拡大した AFM 像、(c) TERS マッピングで得られた(b)の 300 cm^{-1} の強度像、(d) (c)中の 1~3 の位置での TERS スペクトル。

4.2. 析出金属層の選定 (Au→Au/Ag)

Ge 析出の有無を調べるために Au/Ge/Si の表面の組成を XPS で分析を行ったところ、加熱前の試料表面でも Au 表面に Ge が析出していることが分かった。室温で表面に析出した Ge は酸化しており、ゲルマネン形成が困難になると考えられる。そこで、金属層の膜厚や組成を変更することで、室温で Ge 析出がない構造を調べた。

Fig. 4 に Au (50 nm)/Ge (10 nm)/Si (青色)、Au (200 nm)/Ge (1 nm)/Si (赤色)、Au (50 nm)/Ag(20 nm)/Ge (5 nm)/Si の 3 種類の(a) XPS survey スペクトルと(b) Ge 3d スペクトルを示す。Fig. 4(b)から、前述の通り Au(50 nm)/Ge (10 nm)/Si の試料では 33.2 eV の位置に明瞭な Ge 3d ピークが観察されることから、表面に析出した Ge が酸化していることが分かる。次に、Au 膜厚を 200 nm に厚く、Ge を 1 nm に薄くした試料を作製したところ、表面の Ge 量(表面の元素比で $\sim 4\%$)は低下したものの、析出を完全に防ぐことができなかった。そこで、Au よりも Ge の固溶度が大きい Ag を用いて Au (50 nm)/Ag(20 nm)/Ge (5 nm)/Si 試料を作製した。この試料は室温での Ge 析出がなく(1%未満)、加熱により Ge 析出を制御しやすいと考えられるため、以下の実験では Au/Ag/Ge/Si を基板として用いた。

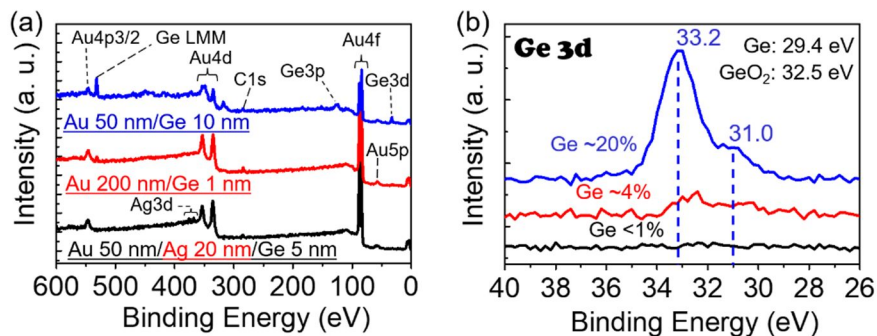


Fig. 4. 加熱前の Au (50 nm)/Ge (10 nm)/Si (青色)、Au (200 nm)/Ge (1 nm)/Si (赤色)、Au (50 nm)/Ag(20 nm)/Ge (5 nm)/Si の XPS (a) survey スペクトル、(b)Ge 3d スペクトル。各ピークの左の%表記は、Ge の元素比を示す。

4.3. Au/Ag/Ge の真空中加熱 ($\sim 2 \text{ Pa}$)

Fig. 5 に真空中加熱した Au (50 nm)/Ag(20 nm)/Ge (5 nm)/Si のラマンスペクトルを示す。各温度での加熱時間は 1 分である。Au のみの場合と同様に 350 °C で Ge 結晶のピークが観察されたことから、Au/Ag 積層膜を用いても Ge の結晶化が可能であることが分かった。一方で、より高温では Ge のピークが消失し、Si のピークが観察される。Ge の消失は真空中の残留酸素による GeO 形成と昇華、またはバルク中への拡散が原因と考えられる。また、より高温では Si が

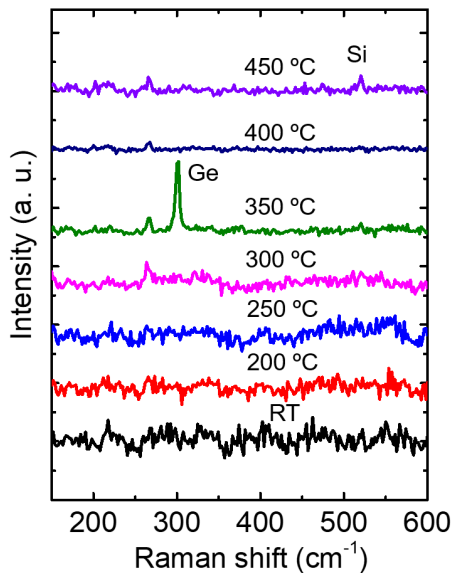


Fig. 5. 真空中加熱した Au/Ag/Ge/Si のラマンスペクトル。膜厚は Au: 50 nm, Ag: 20 nm, Ge: 5 nm。圧力は ~2 Pa、加熱温度は 1 分間。

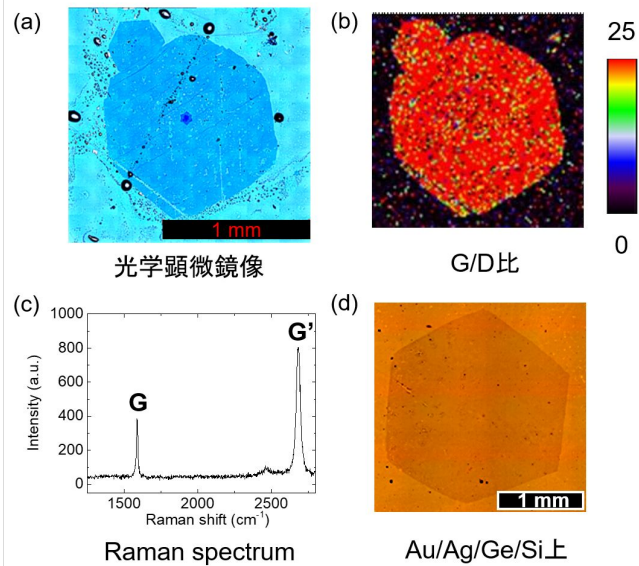


Fig. 6. 転写した CVD グラフェン単結晶の (a)SiO₂/Si 上の光学顕微鏡像。中心は多層領域。左上の~300 μm の六角形は別の単結晶ドメイン。(b)G/D 比マップ、(c)ラマンスペクトル、(d)Au/Ag/Ge/Si 上の光学顕微鏡像

拡散して結晶化するため、Au/Ag/Ge/Si の系を用いた場合は 450 °C を超える温度ではゲルマネン合成できないと考えられる。

4.4. グラフェンの合成と転写

Fig. 6(a,b)に SiO₂/Si 基板上に転写したミリメートルスケールのグラフェン単結晶の光学顕微鏡像とラマンマッピングより得られた G/D 比マップを示す。G/D は単結晶のほぼ全領域で 25 以上であった。Fig. 6(c)に代表的なラマンスペクトルを示す。G ピークより G' ピーク強度比が大きいため、グラフェン層数は単層である。また、欠陥由来の D ピークは非常に小さく、結晶性の良いグラフェンが均一に得られていることが分かる。

一方で、目的となる Au/Ag/Ge/Si 基板表面への転写はグラフェンの破れや、一部の領域が剥がれ落ちるなど転写の再現性が悪かった。これは SiO₂ 表面と比べて Au 表面が凹凸が大きいことや、表面エネルギーが異なることに起因すると考えられる。この問題に対して、①PMMA の膜厚を 1 μm 程度にすること、②wet transfer の際は PMMA/グラフェンのサイズを 3 cm 角程度の大きさ(小さくしない)で転写すること、③PMMA 除去はアセトン少量滴下し、PMMA を一部溶かして基板上で乾燥させた後に、もう一度アセトンで完全に PMMA を除去する、などトライアンドエラーによる改善を試みた。その結果、Fig. 6(d)の光学顕微鏡像に示すように、ミリメートルスケールのグラフェン単結晶の転写に成功した。① ~ ③についての科学的な検証は十分ではないが、再現性良く Au/Ag/Ge/Si 基板表面へ大面積グラフェンを転写することが可能になった。

4.5. その場 XPS

その場加熱 XPS から得られた、グラフェン/Au/Ag/Ge/Si 表面の Ge/Au 元素比の温度依存性を Fig. 7(a)に示す。赤線はグラフェンが無い場所、青線はグラフェンがある場所での元素比を示す。Ge/Au 比の推移は両者ともに、~200 °C まで増加し、200 ~ 380 °C では Ge/Au が ~0.14 で飽和した。Ge/Au の温度依存性がグラフェンの有無による差がないことから、Ge 析出は Au 表面でもグラフェン直下でも同様に進行していると考えられる。また Au 上に膜厚 1 nm の Ge を蒸着した Ge3d 強度を指標にして、380 °C での析出した Ge を膜厚換算すると約 2.7 ML となり、原子層レベルに薄い Ge が析出することが分かった。

Fig. 7(b)に RT、140 °C、380 °C での Ge 3d ピークを示す。380 °C での析出時は主に金属的な Ge が析出していることが分かった。また、深さ分析の結果から、Au/Ag/Ge 層は加熱後に Au-Ag-Ge の混晶になったと考えられる。Fig. 7(c)に加熱に模式図を示す。

Fig. 8(a,b)にグラフェン/Au/Ag/Ge/Si および Au/Ag/Ge/Si (グラフェン無し)の 380 °C 加熱後の Ge3d のピークフィッティングの結果を示す。両者ともに 4 つのガウス/ローレンツ混合関数により良くフィッティングできる。低エネルギー側から、Ge3d5/2、Ge3d3/2、GeO、GeO₂ に由来するピークと考えられる。一見グラフェンの有無により Ge3d5/2 と Ge3d3/2 の強度比に差があるように見えるが、フィッティング条件次第でこの 2 つのピーク比は変わってしまうため、よりエネルギー分解能が高い分光器での検証が必要であることが分かった。また、これらのピークを、Au(111)単結晶上のゲルマネンの Ge3d スペクトル[5]と比較したが、本成果の分光器の工

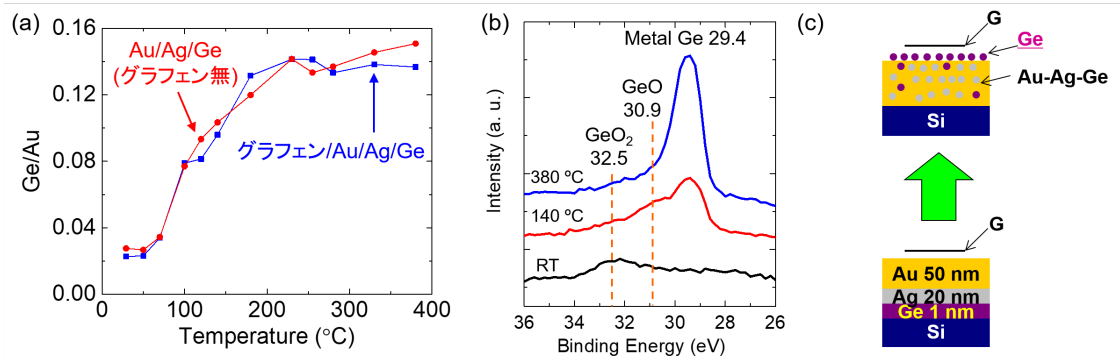


Fig. 7. グラフェン/Au/Ag/Ge/Si のその場 XPS (a) Ge/Au の加熱温度依存性、(b) RT、140 °C、380 °C での Ge 3d ピーク形状の比較、(c) 加熱による Ge 析出の模式図

エネルギー分解能が十分でなく、スペクトルから同一性を判定することは困難であった。析出した Ge の光電子分光については、本研究期間外にはなるが、放射光を使った光電子分光を用いて詳細を明らかにしていく予定である。

4.6. グラフェンのガスバリア効果

グラフェンにガスバリア効果があるかを検証するため、380 °C 加熱後のグラフェン/Au/Ag/Ge/Si (グラフェン/Ge/Au-Ag-Ge/Si) を室温で大気暴露し、析出 Ge の化学状態を XPS で評価した。

Fig. 9(a,b)に1分～25日間大気暴露した後のグラフェン/Ge/Au-Ag-Ge/Si および Ge/Au-Ag-Ge/Si の Ge3d ピークを示す。グラフェンが無い場合は、Fig. 9(b)のように、1分間の大気暴露から Ge ピークの結合エネルギーが高エネルギー側にシフトしていき、最終的には7日間の暴露後には GeO₂ (32.5 eV) ピークのみになった。つまり、表面に析出した Ge が完全に酸化したことが分かる。これは析出した Ge が室温での酸素の拡散長程度に薄いことも示唆する。一方でグラフェンがある場合は、Fig.9(a)のように、20分間のピーク形状の変化は確認できず、7日間の暴露後にわずかな GeO₂ のショルダーピークが現れる。グラフェンはたった一層であるが、析出 Ge に対して高いガスバリア効果を発揮することが分かった。

4.7. まとめ

上述のように、本研究は単結晶単層グラフェン/Au/Ag/Ge/Si の積層構造を作製し、加熱による界面への Ge 析出によるゲルマネン合成を行った。加熱により Au/Ag/Ge/Si からの表面析出と同様に、グラフェン直下に Ge 析出が起こることを明らかにした。このとき、Au/Ag/Ge 層は Au-Ag-Ge の混晶になる。グラフェン直下の界面に析出した Ge は大気暴露でも酸化せず、ゲルマネンのデバイス応用への足掛かりとなる成果が得られたと考える。

また、本成果はグラフェンの vdW 相互作用が界面の析出への影響が弱く、他の金属/金属、酸化物/金属界面とは大きく異なる可能性を示した。面内方向の Ge の結晶成長や、実際に析出した Ge がゲルマネン化したかについては、放射光を使った光電子分光などにより今後詳細に明らかにする必要がある。

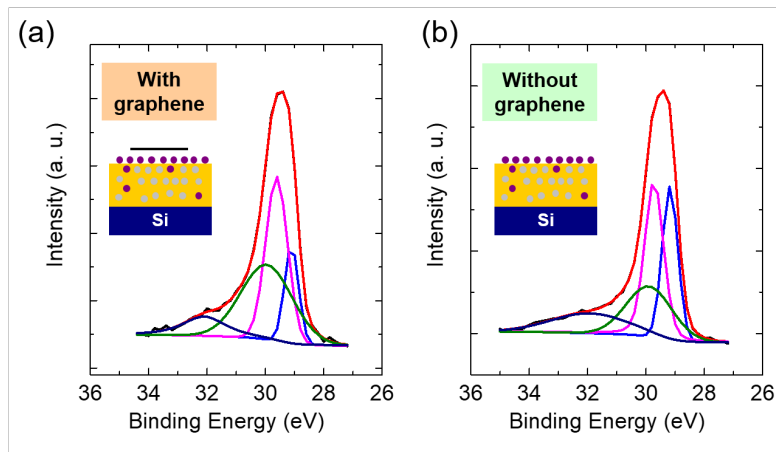


Fig. 8. 380 °C 加熱後の Ge3d ピークフィッティング (a)グラフェン/Au/Ag/Ge/Si、(b) Au/Ag/Ge/Si

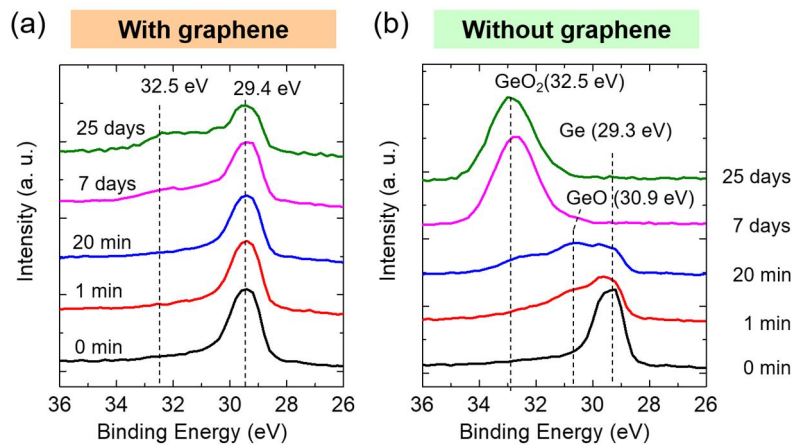


Fig. 9. 1分～25日間の大気暴露後のGe3dピーク
(a)グラフェン/Ge/Au-Ag-Ge/Si, (b) Ge/Au-Ag-Ge/Si

<参考文献>

- [1] Z. Ni et al., Nano Lett. **12**, 113 (2012).
- [2] M. Ezawa, New J. Phys. **14**, 033003 (2012).
- [3] R.K. Singh Raman et al., Carbon **50**, 4040 (2012).
- [4] S. Suzuki et al., Coatings **7**, 206 (2017).
- [5] M. E. Dávila and G. Le Lay, Sci. Rep. **6**, 20714 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計5件)

鈴木 誠也、原 正則、吉村 雅満、「銅上 CVD グラフェンにおける Ta 誘起局所核生成のメカニズム」、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019

Seiya Suzuki, Tatsuro Inaba, Masamichi Yoshimura, “Atomically Thin Ge Layer Segregated through Au/Ag Films”, ACSIN 14 & ICSPM 26, 2018

鈴木 誠也、鷲見 穂高、原 正則、吉村 雅満、「タンタルによる銅板裏面への化学気相成長グラフェンの局所的核生成」、第 79 回 応用物理学会秋季学術講演会、2018

鈴木 誠也、稲葉 達郎、吉村 雅満、「金属薄膜を用いた結晶ゲルマニウムの析出」、第 65 回 応用物理学会春季学術講演会、2018

Seiya Suzuki, Tatsuro Inaba, Masamichi Yoshimura, “Surface segregation of Ge crystal on metal thin films”, The 54th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2018

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

特になし。

6. 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名：吉村 雅満

ローマ字氏名：Masamichi Yoshimura

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。