

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15134

研究課題名(和文) h-BN層間へのゲルマネン直接合成と電子輸送特性の評価

研究課題名(英文) Direct growth of germanene between h-BN layers

研究代表者

鈴木 誠也 (Suzuki, Seiya)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・任期付研究員

研究者番号：90590117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、2次元材料の最適基板として知られる六方晶窒化ホウ素(h-BN)層間にゲルマネンを直接合成する手法を研究し、デバイス化によるゲルマネンの電子輸送特性評価を目的としている。ゲルマネンの直接合成に関しては、h-BNより試料が取り扱いやすいグラフェンを用いて、ファンデルワールス(vdW)物質層間でのゲルマニウム(Ge)の結晶化を研究した。透過型電子顕微鏡によるその場観察を利用して、Geの結晶化やマイグレーションなど、基礎的な結晶化の現象を原子レベルのスケールで捉えることに成功した。一方で、h-BN界面への均一なゲルマネン形成とデバイス化には至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、グラフェン層間でのGeの結晶化を初めて捉えた。Geが融点以上の温度でもグラフェン層内にとどまって結晶化するため、原理的にグラフェン層内でのゲルマネンの結晶成長が可能であることを示した。また、本研究で開発したグラフェン/Ge/グラフェンのサンドイッチ構造作製技術は、他のvdW物質のサンドイッチ構造にも適用可能である。このため、本成果は原子層物質のプロセス技術の拡張につながり、近年多数発見されている新原子層物質全般への適用やデバイス応用の促進が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aim to grow germanene at the interface of hexagonal boron nitride (h-BN), which is an ideal substrate for two-dimensional materials, and fabricate devices to measure its electronic transport properties. In order to investigate Ge crystallization at the interface of vdW (van der Waals) materials, we used graphene, which has easier handling properties, as the vdW material instead of h-BN. In situ observation using a transmission electron microscope successfully revealed fundamental crystallization phenomena such as Ge crystallization and migration in atomic scale at vdW interface. On the other hand, fabrication of germane devices and uniform growth of germane at the h-BN interface have not been achieved.

研究分野：原子層材料

キーワード：ゲルマネン 六方晶窒化ホウ素 グラフェン 透過型電子顕微鏡

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ゲルマネン (ゲルマニウム(Ge)版グラフェン) は、高キャリア易動度と電界によるバンドギャップの直接制御性を併せもち、グラフェン応用のギャップレス問題を解決すると理論予測されている。しかし、ゲルマネンの電子輸送特性は未だに一件も報告されていない。これはゲルマネンが化学的に不安定であり、既存の表面へのゲルマネン合成法では、高品質なゲルマネンの電子デバイス化が困難なためである。

### 2. 研究の目的

この課題に対して、本研究は六方晶窒化ホウ素(h-BN)の層間へゲルマネンを直接合成することを考えた。物質層間へのゲルマネン合成に h-BN を使う利点は、(1)大気中でもゲルマネンが酸化しないこと、(2)h-BN がグラフェンなどの原子層物質に対しての(輸送電子の散乱を低減できる)最適基板であるため、ゲルマネンの理想的な輸送特性が期待できること、(3)h-BN がファンデルワールス(vdW)物質の中で最もバンドギャップの大きい絶縁体であり、純粋なゲルマネンチャネルを形成できることである。しかし、vdW 物質内へ Ge を閉じ込める手法や、vdW 物質内で Ge がどのように結晶化するかは明らかではないため、ゲルマネンの結晶化手法を探索する必要がある。

### 3. 研究の方法

本研究では、vdW 物質内へ Ge を閉じ込める手法の開発と vdW 物質内で Ge がどのように結晶化するかを調べた。vdW 物質としては、h-BN より取り扱いが容易かつ、大面積の単結晶を利用できるグラフェンを使用した。グラフェンの合成には大気圧化学気相成長(CVD)法を用いた。この CVD グラフェンと湿式転写法を用いて、グラフェン/Ge/グラフェンの挟み込み構造を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)とその場加熱ホルダーを用いて原子レベルで Ge の結晶化を調べた。研究計画段階では h-BN を用いた挟み込み構造の作製にも取り組む予定であったが、グラフェン/Ge/グラフェンの挟み込み構造の作製に難航したため、vdW 層内での基礎的な Ge 結晶化研究はグラフェンのみに絞って研究を進めた。一方で、Ag からの Ge 析出を利用して、グラフェンや h-BN と Ag の界面にゲルマネンを形成する手法についても研究した。

### 4. 研究成果

#### (1) グラフェン/Ge/グラフェン挟み込み構造の作製

図1にグラフェン/Ge/グラフェン挟み込み構造の作製方法を示す。グラフェン/Ge/グラフェン構造を作製するために、上下のグラフェン層をそれぞれ4層(合計8層)にした。グラフェンを4層にした理由は、Cuのエッチングの際に、CuエッチャントがGeにまで浸透してしまい、Geの挟み込み構造がうまく形成できなかったためである。まずグラフェン4層の積層構造を作製するため、図1(a)に示すグラフェンの転写を4回行った。続いて図1(b)に示すように、4層グラフェン/Cu基板上にGe薄膜を20nm蒸着し、その上にグラフェン4層を転写した。最後にCu基板をエッチングして、グラフェン4層/Ge/グラフェン4層をその場加熱TEMホルダーで掬い上げて試料を作製した。

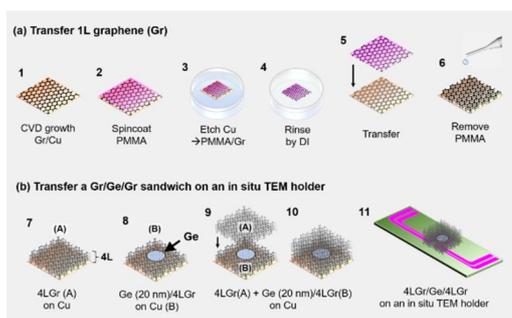


Figure 1. Sample preparation of encapsulated Ge between graphenes onto an in situ TEM holder. (a) Transfer 1L-graphene onto 1L-graphene/Cu for increasing number of layers. (b) Encapsulation of Ge and transfer onto the in situ TEM holder.

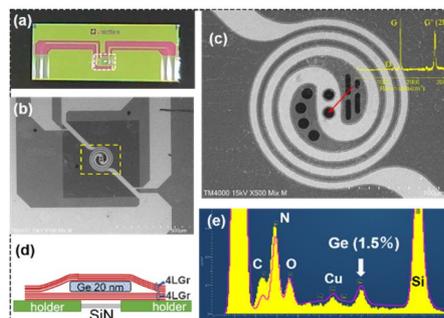


Figure 2. (a) Photograph of the in situ TEM holder. (b) The SEM image of the heater part after the graphene/Ge/graphene transfer. (c) Magnified SEM image and the Raman spectrum recorded inside the lower hole (red arrow). (d) Schematic view of the fabricated sample from the cross section. (e) EDS spectrum obtained at the center of the lower hole.

図 2 に TEM ホルダー上に転写したグラフェン/Ge/グラフェンの光学写真(図 2(a))、走査型電子顕微鏡(SEM)像(図 2(b,c))及びラマンスペクトル(図 2(c)内)、試料の模式図(図 2(d))、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)スペクトル(図 2(e))を示す。EDS の結果から、Ge が確認された。ラマンスペクトルから、欠陥の少ないグラフェンが残存していることが分かった。この結果から、図 2(d)の模式図のようにグラフェン/Ge/グラフェン構造が TEM ホルダー上に作製されていることが確認できた。

図 3 に試料の加熱に用いた加熱プログラムの模式図、テーブル 1 にこの試料の全ての加熱プロセスのまとめを示す。テーブル 1 に示す T、及び、 $t_{HT}$  の合計 16 プロセスを図 3 の模式図に示すプログラムで加熱し、加熱中または冷却後に TEM 観察を行った。

(2) グラフェン層間での Ge 結晶化と Ge の挙動

図 4 は 1025 °C、10 min 加熱 (Table 1-process#13) 前後の TEM 観察結果である。図 4(a,c)は加熱前、図 4(b,d)は加熱後の TEM 観察結果である。Ge と考えられる濃いコントラストについて、図 4(a,c)のグラフェンカバーの内外を比較すると、グラフェンのカバー外で濃いコントラストが少ないことが分かる。これは、Ge の融点を超える 1000 °C 以上の加熱によって、グラフェンでカバーされていない領域の Ge がほとんど蒸発してしまったためと考えられる。この Ge の蒸発については、図 4(b,d)でも確認できる。特に図 4(b)の下側部分で、グラフェンカバー外のみで顕著に黒いコントラストが消失したことが分かる。

続いて図 4(b,d)のグラフェンカバー内に存在している Ge(黒いコントラスト)に注目すると、さらにコントラストが濃くなった領域があると分かる。また、粒子状の構造のコントラストがより濃くなり、はっきりと観察された。図 4(e)は粒子状構造の HRTEM 観察結果、図 4(f,g)は図 4(e)の点線部分で取得した FFT 像である。FFT の結果から、Ge 結晶に対応する輝点(逆格子点)が明瞭に観察され、これらの粒子が結晶化した Ge であることが分かった。

図 5 は 1050 °C でその場 TEM 観察で取得した動画(process #14)から抜き出した連続静止画である。右上の時間は切り取った動画の開始時間からの経過時間を示す。図 5 には中央にある粒子が、変形したり動いたりしながら、右側の粒子と合体する様子が観察されている。これは室温では完全な固体の結晶である Ge が 1050 °C の高温下では液化していることを示している。他の金属微粒子などでは結晶固体のまま複数の粒子が合体することが報告されているが、この場合は Ge の粒子が楕円に近い形状などに大きく変形している(図 5 45s など)ため、1050 °C の粒子は液化した Ge と考えられる。

図 6(a-f)は 1025 °C のその場 TEM 観察の動画から抜き出した静止画である。各図の右下に、温度と加熱開始からの経過時間を示す。黄色の楕円で囲まれた箇所に注目すると、図 6(a-c)の昇温時にはコントラストに大きな変化がなく、図 6(d,e)の 1025 °C の高温保持時にコントラ

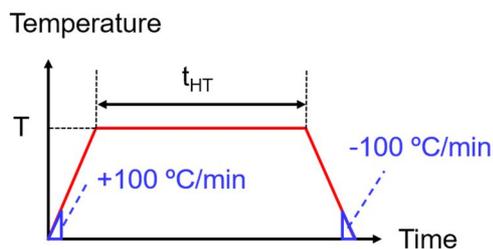


Figure 3. Schematic of the heating profile for the graphene/Ge/graphene sample for each annealing process.  $t_{HT}$  is heating time.

Table 1. All annealing conditions for this sample.

process #	T (°C)	$t_{HT}$ (min)
1	RT	-
2	650	10
3	700	10
4	750	10
5	800	10
6	900	0.5
7	950	0.5
8	1000	0.5
9	1025	0.5
10	1050	0.5
11	1050	3
12	1025	0.5
13	1025	10
14	1050	20
15	1075	12
16	1075	10

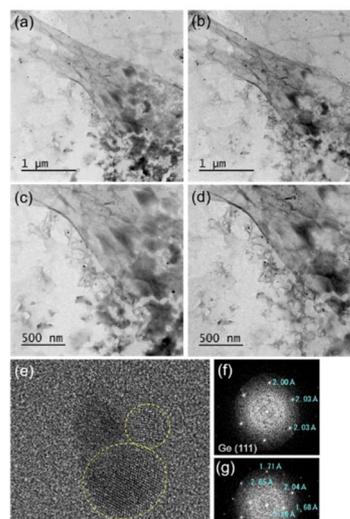


Figure 4. TEM images of the sample obtained at room temperature (RT) before (a,c) and after (b,d) annealing at 1025 °C. (e) HRTEM image of the sample after annealing. FFT images obtained in the upper (f) and lower (g) circle.

ストが薄くなっていることが分かる。コントラストは主にグラフェン層間にある Ge 由来と考えられるため、グラフェン内部で Ge が流動していると分かる。

図 7(a-d)は図 6 の楕円付近の拡大図である。昇温途中の 750 の時点で、図 7(a)の矢印に示す位置に球状の Ge が確認できる。図 7(b)では新たにもう一つ球状 Ge が現れ、図 7(b)-(d)でサイズが徐々に大きくなっていることが分かる。また、このとき同時に図 7(a)の点線部分に示した濃いコントラストが、だんだんと薄くなっていった。これは、結晶核の Ge が周りのアモルファスの Ge を取り込みながら、結晶成長していると考えられる。この結果は、Ge や Si のバルクの結晶成長で用いられる Cz 法をグラフェン層間内でも行うことが可能であることを示している。Cz 法では 3 次元的な結晶成長が発生するため、vdW 層内でシリセンやゲルマネンなどの 2 次元的な結晶の成長を行うには工夫が必要と考えられる。例えば、初期の膜厚を原子層厚にして原料の取り込みが起こる方向を二次元空間に束縛することや、金属などの単結晶表面に 1 層の vdW 層を介してリモートエピタキシーを引き起こすなどのアイデアが考えられる。今後、理論計算や精緻な合成実験を行っていくことで、合成手法を探究していくことが重要である。

本研究では、CVD グラフェンと転写法を使ってグラフェン/Ge/グラフェン構造を作製し、その場 TEM 観察によってグラフェン層内の Ge の挙動を研究した。その結果、グラフェン間の Ge は Ge の融点 (938 ) 以上でも存在し、グラフェン層が Ge 層を包みこむことで Ge の蒸発が抑制されることが分かった。融点を超える高温でのその場 TEM 観察により、高温では球状 Ge がグラフェン層内を移動し、周囲にある他の球状 Ge と合体している様子が観察された。原子分解能の TEM 観察では、一部の球状 Ge は高温で明確な格子縞を持たず、グラフェン層間に液体の Ge が存在することが分かった。また、高温(1025 )でのその場 TEM 観察から、球状 Ge が周りのアモルファス Ge を取り込み、そのサイズを大きくしていることが分かった。これはグラフェン層間での Cz 法による結晶成長が可能であることを示しており、結晶成長を 2 次元方向に限定する工夫が成功すれば、vdW 層間に直接ゲルマネンを結晶成長できることを示唆している。

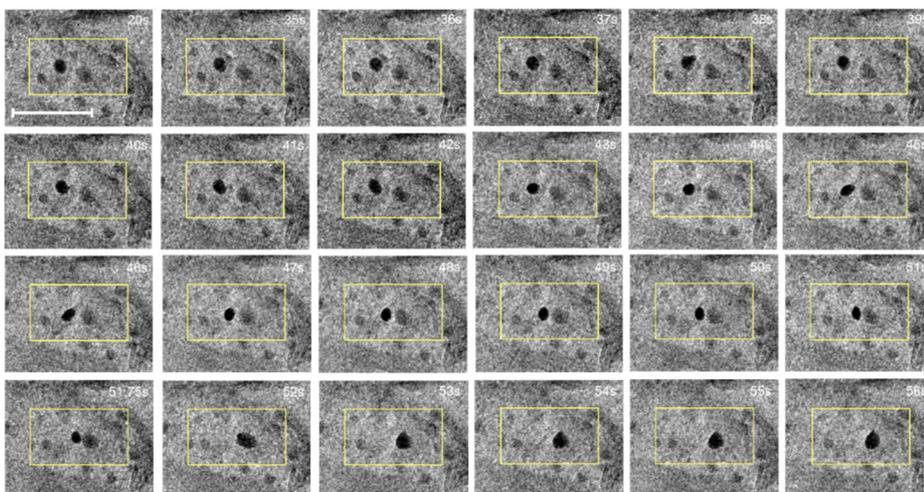


Figure 5. Extracted TEM images from the movie at 1050 °C. The time in the upper right corner indicates the time elapsed from the start time of the clipped movie.

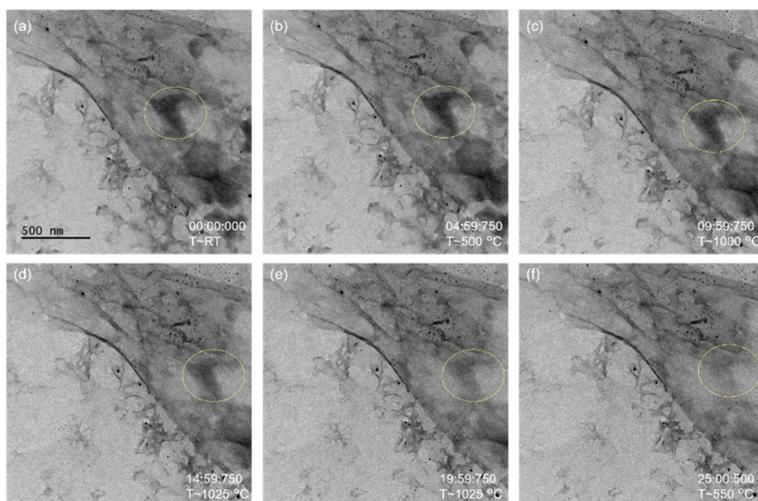


Figure 6. (a-f) HRTEM images extracted from the movie obtained during the heating at 1025 °C. Time and temperature are shown at the left lower in each image.

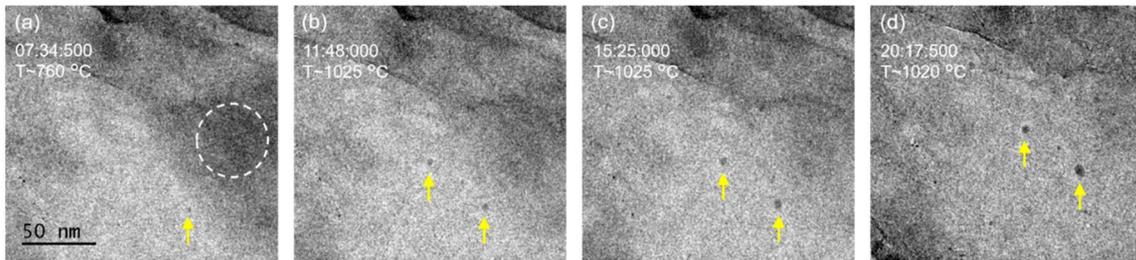


Figure 7. (a-d) Magnified TEM images at high temperatures. Nuclei and its domain growth were observed at the arrowed points.

### (3) vdW 物質/Ag 界面でのゲルマネン合成

上記のように、グラフェン層間に均一性の高いゲルマネンを合成することは難しいことが分かったため、上記とは別の手法で vdW 物質と金属界面へのゲルマネン合成にも取り組んだ。vdW 物質/金属界面への合成では、2018 年に報告された Ag(111)/Ge(111)基板からのゲルマネンの表面析出[1]に着想を得て実験を進めた。

図 8 に、本研究で達成したグラフェンや h-BN と Ag 界面へのゲルマネン析出合成の模式図を示す。この手法では、Ge(111)基板上に vdW 物質/Ag(111)構造を作製し、これを不活性ガスや還元ガス雰囲気中で 550 前後で加熱することで、vdW 物質/Ag(111)界面にゲルマネンを合成することができる。また、この界面のゲルマネンは大気中でも安定であり、ラマン散乱分光によりゲルマネンを同定できることも示した[2,3]。さらに、本成果を軸にして、同様の析出機構を絶縁体基板上で行うことで、ゲルマネンが合成できることも分かった。今後のゲルマネンのデバイス化研究にこれらの知見が活用されることが期待できる。

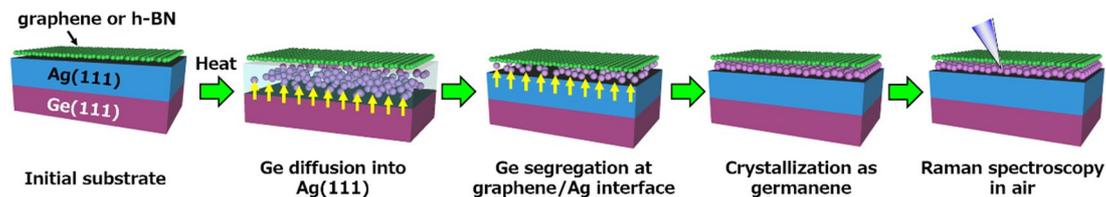


Figure 8. Illustration of germanene growth at vdW material/Ag(111) interface and its characterization by Raman spectroscopy in air. [2]

### < 引用文献 >

- [1] J. Yuhara *et al.*, ACS Nano **12**, 11632 (2018).
- [2] S. Suzuki, T. Iwasaki, K. K. H. De Silva, S. Suehara, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Moriyama, M. Yoshimura, T. Aizawa, T. Nakayama, "Direct growth of germanene at interfaces between van der Waals materials and Ag (111)" Adv. Funct. Mater. **31**, 2007038 (2021).
- [3] 鈴木 誠也 「ファンデルワールス材料/Ag(111)界面へのゲルマネン直接成長」 表面と真空 64 巻 8 号 p. 358 (2021 年).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Suzuki Seiya, Iwasaki Takuya, De Silva K. Kanishka H., Suehara Shigeru, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi, Moriyama Satoshi, Yoshimura Masamichi, Aizawa Takashi, Nakayama Tomonobu	4. 巻 31
2. 論文標題 Direct Growth of Germanene at Interfaces between Van der Waals Materials and Ag(111)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2007038 ~ 2007038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202007038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 鈴木 誠也	4. 巻 64
2. 論文標題 ファンデルワールス材料/Ag(111)界面へのゲルマネン直接成長	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 358 ~ 363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.64.358	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 鈴木 誠也, 岩崎 拓哉, K. Kanishka H. De Silva, 末原 茂, 渡邊 賢司, 谷口 尚, 森山 悟士, 吉村 雅満, 相澤 俊, 中山 知信
2. 発表標題 ファンデルワールス材料/Ag(111)界面へのゲルマネン直接合成
3. 学会等名 第81回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Seiya Suzuki
2. 発表標題 Segregation growth of germanene at interfaces between van der Waals materials and Ag(111)
3. 学会等名 2020 Seoul A3 Workshop (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 誠也, 岩崎 拓哉, K. Kanishka H. De Silva, 末原 茂, 渡邊 賢司, 谷口 尚, 森山 悟士, 吉村 雅満, 相澤 俊, 中山 知信
2. 発表標題 ファンデルワールス材料/Ag(111)界面へのゲルマネン析出合成
3. 学会等名 2020年 日本表面真空学会 学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 誠也, 岩崎 拓哉, K. Kanishka H. De Silva, 末原 茂, 渡邊 賢司, 谷口 尚, 森山 悟士, 吉村 雅満, 相澤 俊, 中山 知信
2. 発表標題 Direct Growth of Germanene at Interfaces between Van der Waals Materials and Ag(111)
3. 学会等名 MANA International Symposium 2021 jointly with ICYS. 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 誠也
2. 発表標題 Direct growth of germanene at interfaces between van der Waals materials and Ag (111)
3. 学会等名 International Conference on Advanced Functional Materials and Devices (AFMD-2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 誠也, 岩崎 拓哉, K. Kanishka H. De Silva, 末原 茂, 渡邊 賢司, 谷口 尚, 森山 悟士, 吉村 雅満, 相澤 俊, 中山 知信
2. 発表標題 Direct growth of germanene at the interface between a van der Waals material and Ag(111)
3. 学会等名 Clustering and Global Challenges online conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 誠也
2. 発表標題 Growth and post-annealing of Germanene at the interfaces between an van der Waals material and Ag(111)
3. 学会等名 The 8th International Workshop on 2D Material. 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 誠也
2. 発表標題 ファンデルワールス材料/金属界面へのゲルマネン合成
3. 学会等名 電子情報通信学会 システムナノ技術に関する特別研究専門委員会主催 第1回 SNT ワークショップ (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関