

熊谷研究助成表彰報告書 (令和5年度 助成分)

令和 7年 3月31日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

寺澤知潮・日本原子力研究開発機構

所属学部学科・所属部課室・役職

先端基礎研究センター・表面界面科学研究 Gr・研究副主幹

氏名 寺澤知潮

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（中間・最終）報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

研究テーマ: その場分光および顕微同時観察によるゲルマネンの結晶成長の機構解明

研究期間: 令和6年3月～令和7年3月

2. 共同研究者名

氏名

所属機関・職名

3. 成果の概要

【研究背景】単原子厚さの物質である原子層物質の一つにGeの単層ハニカム格子からなるゲルマネンがある(図(a))。ゲルマネン中では伝導電子があたかも質量を持たないかのように振る舞い極めて高いキャリア移動度を示すため高速動作トランジスタとしての期待が持たれている[Phys. Rev. B 84, 195430 (2011)]。ゲルマネンを用いた電子デバイスの実現のためには、高品質なゲルマネンの結晶成長手法の開拓が必須である。ゲルマネンの作製手法としてはAg表面へのGe析出が研究されてきた。Ge基板にAgを蒸着し500℃で加熱するとGeがAgを拡散して表面に到達し、室温まで急冷するとAg表面のGeがAgに固溶できず取り残され自発的に単原子厚さのゲルマネンを形成する[ACS Nano 12, 11632-11637 (2018).]。このGe原子の挙動はX線光電子分光法で追跡され、Ge原子のハニカム格子の原子配列は低速電子線回折によって明らかにされた。しかし、Ge原子がGe-Ge結合からなるハニカム格子を持つことで初めてゲルマネンと言えるにも関わらず、これまでの研究はGe-Ge結合の存在まで示した研究は少数にとどまる。

そこで本研究では、試料の冷却時にゲルマネンが析出する様子を光学顕微鏡によってその場観察し、Ag薄膜表面におけるGe原子の挙動を観察する。さらに、析出し拡散したGe原子がいつどの温度でハニカム格子を形成するかをラマン分光法によって考察する。

【研究成果の要約】Ag(150nm)/Ge(111)基板を加熱すると、300-400℃ではGeの三次元島が成長する一方、500℃まで加熱した試料を300℃まで冷却するとGeの二次元単原子層膜であるゲルマネンが生成することを、光学顕微鏡、ラマン散乱分光、およびX線光電子分光によるその場観察によって明らかにした。さらに、三次元島が成長するかゲルマネンが成長するかは、Ag薄膜中のGe原子の拡散長および固溶度の温度依存性が支配していることを明らかにした。すなわち、Ag上ゲルマネンの結晶成長機構を解明した。

【研究内容】Ge(111)基板に膜厚150nmのAg薄膜を分子線エピタキシー法によって蒸着した。その後、Ag/Ge(111)試料を真空中で加熱しながら、光学顕微鏡、ラマン散乱分光、X線光電子分光によるその場観察によってそれぞれ試料表面の形状、化学結合状態、元素分析の測定を行った。

図(b)に350℃での加熱中の試料表面の光学顕微鏡像を示す。加熱温度が300℃を超え400℃までは黒い塊が形成することがわかった。この塊はGeの三次元島であることが図(c)のラマン散乱分光によって明らかになった。Ge(111)基板のGeがAg薄膜中を拡散して表面に現れたと考えられる。

この試料を500℃まで加熱すると、光学顕微鏡像における塊は消失した。このとき、ラマン散乱分光ではGe-Ge結合が観測されなかった。X線光電子分光法によって、Ag薄膜表面にはGe原子が滞在していることが確認された。以上から、500℃において、Geは特定のGe-Ge結合を持たない状態でAg表面に存在していると考えられる。

この試料を300℃まで冷却すると、Ge三次元島の出現は観測されなかった。一方、ラマン散乱分光の結果から、300℃においてゲルマネンの形成が明らかになった。X線光電子分光においても、表面に約1層分のGeが存在していることが示唆された。

これらの結果を総合した結晶成長の模式図が図(d)である。すなわち300℃への加熱ではGeの三次元島が成長すること、500℃から300℃への冷却ではGeの二次元単層膜であるゲルマネンが形成することが明らかになった。Ag中でのGeの拡散長は300℃において10nm以下であるのに対し、500℃では数百nm

に及ぶ。このことから、300℃への加熱ではAg中のGeの拡散が十分ではなくAgがGeで飽和しないためGeのAg表面への析出が十分ではなく、三次元島を形成するのに対し、500℃ではAgがGeで飽和し、300℃への冷却によって過飽和となったGeが表面に析出することでGe濃度が高まりゲルマネンを形成するというモデルが考えられる。

【結言・今後の展望】以上のように、本研究では光学顕微鏡、ラマン散乱分光、X線光電子分光を用いてゲルマネンの結晶成長をその場観察し、500℃から300℃への冷却時にゲルマネンが形成すること、ゲルマネンの形成はAg中のGe拡散とGe固溶度によって支配されていることを明らかにした。さらに、300℃でもゲルマネンが安定に存在できる環境を見出したことは、ゲルマネンと他の物質の化学反応などを研究する場としても有用であることを示唆する。本研究の成果により、ゲルマネンについての研究が進展することが期待できる。

4. 研究成果の発表状況（予定を含む）

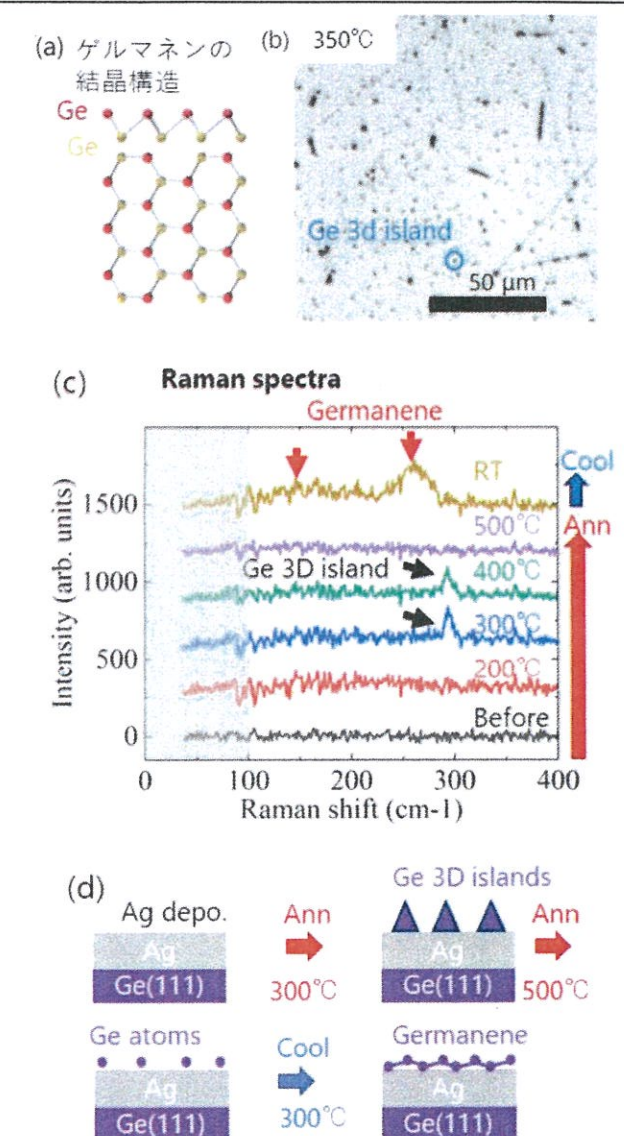
<論文発表>

T. Terasawa, *et al.*, "Growth mechanism of germanene segregated on Ag(111) thin films revealed by in-situ X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy", under preparation for submission.

<学会発表>

寺澤知潮他、応用物理学会秋季学術講演会、19a-A31-6 (2024)

T. Terasawa *et al.*, Vacuum and Surface Science Conference in Asia and Australia (VASSCAA-12), Taipei, (2024). Poster Award "1st prize".



図(a) ゲルマネンの結晶構造。(b) 350℃で取得した Ag/Ge(111) 試料の光学顕微鏡像。灰色のAg表面に黒いGe三次元島のコントラストが見える。(c) 加熱中の各温度におけるラマンスペクトル。(d) 提案した結晶成長の模式図。