

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540372

研究課題名(和文) 金属及び半導体上に形成する同一性酸化シリコン単分子層の構造とバンドギャップ

研究課題名(英文) Structures and band gaps of similar silicon oxide monolayers formed on a metal and a semiconductor

研究代表者

栃原 浩 (TOCHIHARA, Hiroshi)

福岡大学・工学部・研究員

研究者番号：80080472

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)： SiC面とMo面に形成する同一性エピタキシャル酸化シリコン単分子膜の構造とバンドギャップに関する研究である。走査トンネル顕微鏡(STM)で観察したところ、酸化シリコン単分子膜の上にSiO₂ナノ粒子が、SiCとMoどちらの表面にも完全に覆っていた。SiC面の場合、適切な加熱温度でナノ粒子だけを取り除くことができ、酸化シリコン単分子膜の原子配列をSTMで観測できた。ポイントトンネル分光により、そのバンドギャップが 5.5 ± 0.5 eVであり、バルクの酸化シリコンの8.9 eVよりも大幅に小さいことを見出した。Moではナノ粒子を取り除けず、SiCとの比較はできなかった。

研究成果の概要(英文)： The purpose of the present study is the comparison of the structure and band gap between similar epitaxial crystalline silicon oxide monolayers formed on SiC and Mo. First, their surfaces were observed by scanning tunneling microscopy (STM), but it was found that many nano-sized particles of SiO₂ cover the silicon oxide monolayers entirely both the surfaces. We failed to remove the nano-particles from the Mo surface. However, the nano-particles formed on the SiC surface can be removed by heating the substrate at an adequate temperature. Clear atomic images of the silicon oxide monolayer can be observed on the SiC surface, and they support the previously proposed structure. The band gap of the silicon oxide monolayer could be determined by measuring point tunneling spectroscopy to be 5.5 ± 0.5 eV, which is much smaller than that of bulk SiO₂, 8.9 eV.

研究分野：数物系科学

キーワード：シリコン酸化物 超薄膜 シリコンカーバイド エピタキシャル単分子層 走査トンネル顕微鏡 バンドギャップ

1. 研究開始当初の背景

当初、我々は以下の2つの表面接合系を研究しており、さらに文献により別の2つの類似の接合系があるのを知っていた。我々の2つは、(1) SiC(0001)面上の結晶性酸化シリコン単分子膜と(2) Mo(112)面上の結晶性酸化シリコン単分子膜である。(1)の最上面には、化学式 Si₂O₅ の結晶性酸化シリコン単分子膜が存在し、それと(2)の化学式 Si₂O₅ の結晶性酸化シリコン単分子膜は、化学式の上から同じであり、半導体と金属の表面上に同一性の結晶性酸化シリコン単分子膜が形成されていることに興味を抱いた。一方、文献 [Benhardt et al. Appl. Phys. Lett. 74, 1085 (1999)] からは、SiC(0001)面には Si 面と呼ぶ化学式 Si₂O₅ の結晶性酸化シリコン単分子膜が形成するのに対して、Si(000-1)面-C面と呼ぶには化学式 Si₂O₃ の結晶性酸化シリコン単分子膜の形成が構造決定とともに示されていた。

2. 研究の目的

前項で述べた4種類の結晶性酸化シリコン単分子膜のうち、化学組成が Si₂O₅ である Mo(112)と SiC(0001)とについてその構造と電子状態を調べて比較することをまず目的とした。金属と共有結合性半導体という非常に異なった構造と電子状態をもつ基板の上に、同じ化学組成の結晶性酸化シリコン単分子膜ができているとすると、基板の影響が結晶性酸化シリコン単分子膜にどのような影響を与えているかなどの具体的な興味深い点の他に、結晶性酸化シリコン単分子膜というグラフェンにも似たような単分子層は、表面新物質として捉えることができるのではないかと考えた。

3. 研究の方法

まず最初に、各サンプルの低速電子回折(LEED)パターンの観察を行なった。

- 1-1. Mo(112)上の結晶性酸化シリコン単分子膜: c(2x2)パターンが文献と同じく観察された。この表面接合系を Mo(112)/Si₂O₅-c(2x2)と呼ぶ。この c(2x2) 構造の LEED スポット強度を入射電子線エネルギー(I-V カーブと呼ぶ)に対して測定した。得られた実験 I-V カーブと、一方、構造模型を仮定して散乱強度の動力学計算をして理論 I-V カーブを得、複数の構造模型の中から両者の一致度の一番良いものを選んだ。その結果は、当初仮定していた構造と同じであった。
- 1-2. SiC(0001)上の結晶性酸化シリコン単分子膜: (√3x√3)R30°の LEED パターンを文献と同じように示した。この表面接合系を SiC(0001)/Si₂O₅-(√3x√3)R30°と呼ぶ。
- 1-3. SiC(000-1)上の結晶性酸化シリコン単分子膜: (√3x√3)R30°の LEED

ターンを文献と同じように示した。この表面接合系を SiC(000-1)/Si₂O₃-(√3x√3)R30°と呼ぶ。こちらのほうが、1-2. の結晶性酸化シリコン単分子膜の LEED パターンよりもシャープなスポットを示し、バックグランド強度も低く、Si₂O₃ 膜の結晶性は Si₂O₅ 膜のそれよりも、良いことがわかった。この構造の LEED I-V カーブを測定した。得られた I-V カーブは、文献と良い一致を示したので、文献で提案されている構造であることが確認できた。

1-2. と 1-3. の構造模型を図1に示す。

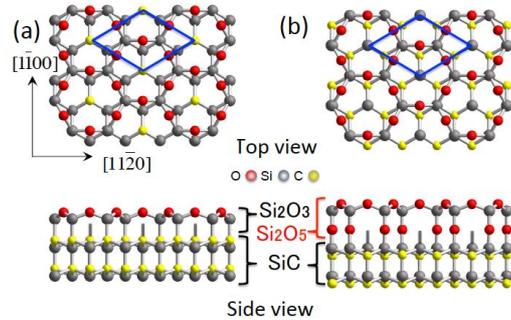


図1 .SiC上の2つの結晶性酸化シリコン単分子膜の構造模型。菱形は、(√3x√3)R30°の単位格子を示す。(a) SiC(000-1)/Si₂O₃-(√3x√3)R30°、(b) SiC(0001)/Si₂O₅-(√3x√3)R30°。

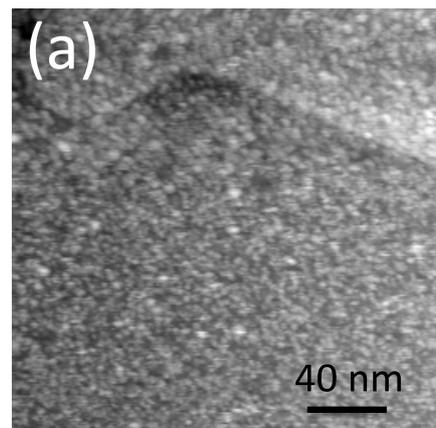


図 2(a). SiO₂ ナノ粒子に全表面を覆われた SiC(000-1)/Si₂O₃-(√3x√3)R30° の STM トポ像。V_s = -9.9 V

次に、STM による表面構造の観察を行なった。上記3つの構造: Mo(112)/Si₂O₅-c(2x2)、SiC(0001)/Si₂O₅-(√3x√3)R30°、SiC(000-1)/Si₂O₃-(√3x√3)R30°はともに、上に述べたように、明瞭な LEED スポットを示したので、表面はほぼこれらの結晶性酸化シリコン単分子膜で覆われていると判断していた。しかるに、3つとも数 nm サイズのナノ粒子で完全に覆われているのが STM によって図 2(a)のように見出された(1-3.)。

したがって、結晶性酸化シリコン単分子膜の上に反応余剰のシリコンが酸化されて、 SiO_2 ナノ粒子を形成し、それらが表面全体を覆ったと考えられた。このため、当初予定した Spring-8 での元素識別（今回は酸素）軟 X 線吸収分光と元素識別軟 X 線発光分光による、上記 3 つの結晶性酸化シリコン単分子膜に空間限定したバンドギャップを求めることができなくなった。 SiO_2 ナノ粒子が共存するので、限定できなくなったからである。

次に、 SiO_2 ナノ粒子を結晶性酸化シリコン単分子膜から取り去ることを考えた。ともに物質としては SiO_2 であるので、 SiO_2 ナノ粒子だけを取り除くのは不可能と思われた。しかし、結晶性酸化シリコン単分子膜は、基板の SiC 表面にエピタキシャル結合しているため、Si-O 結合しかない SiO_2 ナノ粒子（アモルファス構造）よりも壊れたり昇華する温度はいくらかは高いと考え、 $900\text{--}100^\circ\text{C}$ の間を約 10°C ごとに 900°C から加熱し、その後室温で加熱後の表面を観察した。

一方、 $\text{SiC}(0001)/\text{Si}_2\text{O}_5\text{-(}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{)R}30^\circ$ でも状況はまったく同じであったので、同様に加熱温度を変え、ナノ粒子を取り除く実験を行った。しかし、膜の形状が大きく変化した。

さらに、 $\text{Mo}(112)/\text{Si}_2\text{O}_5\text{-c}(2\times 2)$ の場合も、STM により多数の SiO_2 ナノ粒子が存在していた。しかし、この場合、基板が金属であるために加熱制御が現存の装置では難しいために、実験が困難になった。

4. 研究成果

サンプル $\text{SiC}(000-1)/\text{Si}_2\text{O}_3\text{-(}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{)R}30^\circ$ を約 10°C 毎に加熱温度をあげながら、室温で STM 像を観察した。図 2(b) に 970°C まで加熱した後の STM トポ像を示す。白く大きな塊ができていたが、原子分解像（ハニカム構造）が見えるフラットな領域が出現した。予想に違わず、 SiO_2 ナノ粒子を選択的取り除くことが 970°C での加熱により、成功した。図 2(b) のなかで黒線で囲った領域の下部を拡大したハニカム像を図 2(c) に示す。占有準位像なので、輝点は酸素原子と予想された。構造決定された結晶性酸化シリコン単分子膜の $\text{Si}_2\text{O}_3\text{-(}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{)R}30^\circ$ の構造模型を図 2(c) のハニカム像に重ねた。酸素原子は輝点の位置に存在していることがわかり、STM から、図 1(a) の構造をサポートできた。

このように、実空間での原子レベルでの構造を出現させることができたので、そこでのポイントトンネル分光により、バンドギャップを測定した。トンネル分光スペクトル (STS) により、 $\text{SiC}(000-1)/\text{Si}_2\text{O}_3\text{-(}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{)R}30^\circ$ のバンドギャップは、 $5.5 \pm 0.5 \text{ eV}$ が得られた。この値は、バルクの SiO_2 の 8.9 eV よりもかなり小さくなっていった。

$\text{SiC}(000-1)/\text{Si}_2\text{O}_3\text{-(}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{)R}30^\circ$ の結晶性酸化シリコン単分子膜のバンドギャップの測定に成功した。

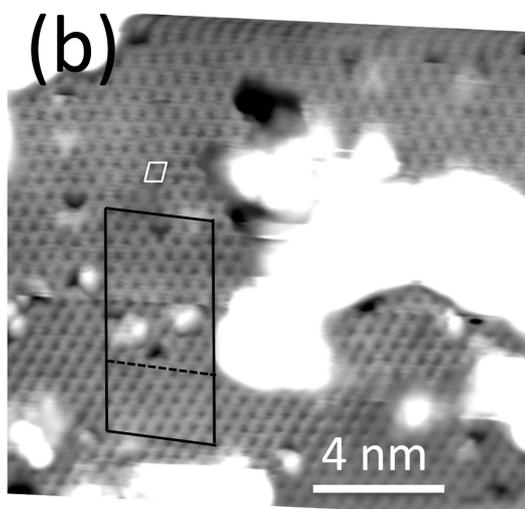


図 2 (b) fig. 2(a) のサンプルを 970°C に加熱したあとの $\text{SiC}(000-1)/\text{Si}_2\text{O}_3\text{-(}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{)R}30^\circ$ の STM トポ像。 $V_s = -6.0 \text{ V}$ 。ハニカム格子像がフラットな領域に見える。

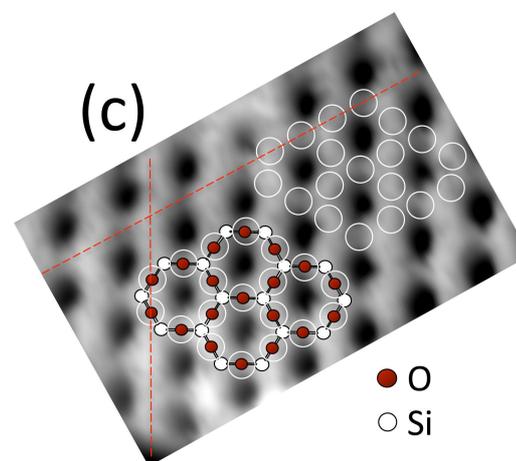


図 2 (c) 970°C に加熱したサンプル $\text{SiC}(000-1)/\text{Si}_2\text{O}_3\text{-(}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{)R}30^\circ$ の STM 拡大トポ像。図 2(c) で囲った部分の下部を拡大した。 $V_s = -6.0 \text{ V}$ 。図 1(a) の構造模型を重ねた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

H. Tochiyama, T. Shirasawa, T. Suzuki, T. Miyamachi, T. Kajiwara, K. Yagyu, S. Yoshizawa, T. Takahashi, S. Tanaka, F. Komori, Scanning tunneling microscopic and spectroscopic studies on a crystalline silica monolayer epitaxially formed on hexagonal $\text{SiC}(000-1)$ surfaces, Appl. Phys. Lett. 査読有、104 (2014) 051601

(1-4).

〔学会発表〕(計4件)

H. Tochihara, T. Suzuki, K. Yagyū, T. Shirasawa, T. Kajiwara, T. Miyamachi, T. Takahashi, F. Komori, S. Tanaka, Ultrathin Crystalline Silica Films Formed Epitaxially on SiC Basal Planes, The 9th International Forum on Advanced Materials Science and Technology, 2014年12月2日, Xiamen, Xiamen University, China.

H. Tochihara, T. Suzuki, K. Yagyū, T. Shirasawa, T. Kajiwara, T. Miyamachi, T. Takahashi, F. Komori, S. Tanaka, Scanning Tunneling Microscopy Studies of Epitaxial Silica Monolayers on C- and Si-Faces of Hexagonal SiC Basal Planes, IUMRS-ICA2014, 2014年8月2日、福岡大学(福岡県福岡市)。

柘原浩、白澤徹郎、鈴木孝将、宮町俊生、梶原隆司、柳生数馬、吉澤俊介、高橋敏男、田中悟、小森文夫、P. Krüger, J. Pollmann、SiC上の結晶性シリカシートのSTM観察とそのバンドギャップ、日本物理学会第69回年次大会、2014年3月27日、東海大学(神奈川県平塚市)。

H. Tochihara, T. Shirasawa, T. Suzuki, T. Miyamachi, T. Kajiwara, K. Yagyū, S. Yoshizawa, T. Takahashi, F. Komori, S. Tanaka, STM Studies of an Ultrathin Silica Film Epitaxially Formed on the C-Face of 4H-SiC Basal Planes, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2013年11月5日、つくば国際会議場(茨城県つくば市)。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柘原 浩 (TOCHIHARA, Hiroshi)
福岡大学・工学部・研究員
研究者番号：80080472

(2) 研究分担者

白澤 徹郎 (SHIRASAWA, Tetsuroh)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：80451889

水野 清義 (MIZUNO, Seigi)
九州大学・総合理工学研究院・教授
研究者番号：60229705

小森 文夫 (KOMORI, Fumio)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号：60170388

鈴木 孝将 (SUZUKI, Takayuki)
福岡大学・工学部・教授
研究者番号：10580178

(3) 研究連携者
なし