

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286048

研究課題名(和文)単原子層半導体新物質「シリゲルマネン」の創生とその機能制御

研究課題名(英文)A study on synthesis and characterization of Siligermanene

研究代表者

平山 博之(Hirayama, Hiroyuki)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：60271582

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：シリセンやゲルマネンなどのIV族単原子層物質は、基板へのエピタキシャル成長によってのみ形成可能である。しかしシリセン成長基板として使われるAg(111)表面ではシリコン原子と銀原子の交換を伴う複雑な過程により成長が進行すること、および銀基板との強い電子相互作用のため、成長したシリセンのDirac電子状態が破壊されてしまうことが明らかになった。こうした問題を解決するためには、電子相互作用の小さな成長基板を探索することが重要である。これに関して、グラフェンを基板に用いた場合の検証、およびシリコン基板上に直接hBNを形成してこれを基板に用いる可能性の検討を行った。

研究成果の概要(英文)：The graphene cousin of group IV materials; silicene and germane, are possible to be synthesized only by the epitaxial growth on substrate surfaces. However, on the conventional Ag(111) substrate surfaces, we found that the Si atoms are frequently exchanged with the substrate Ag atoms. It results in the complex growth mechanism which hinders the growth of the bilayer silicene. The strong electronic interaction also destroys the intrinsic Dirac electron nature of silicene on the Ag(111) substrate. In these respect, an alternative substrate with a weak interaction is of highly desired. We investigated the possibility of graphene as the substrate for the silicene growth. But, silicene was found not to grow on graphene. We further explored the direct growth of hBN on Si substrates for the versatile application of silicene and germane for their possible applications as the Si compatible electronic materials.

研究分野：表面界面物性

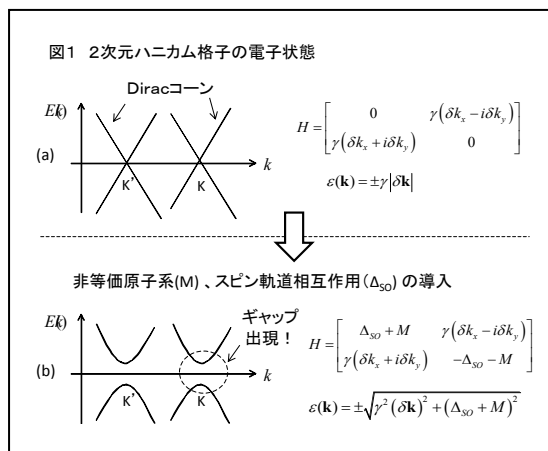
キーワード：シリセン ゲルマネン グラフェン ヘキサゴナル窒化ホウ素 銀 走査トンネル顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

単原子層物質 グラフェンでは、その2次元ハニカム格子構造のために、Dirac cone と呼ばれる直線的な分散関係が、ブリルアンゾーン端の K 点、K' 点に現れる。Dirac 電子と呼ばれるこの特殊な電子状態のため、グラフェンは典型的な半導体材料であるシリコンの 100 倍以上も大きなキャリア移動度を持ち、単原子層という究極の薄さと相まって、プリンタブルかつウェアラブルな近未来電子デバイス実現のためのキーマテリアルとして期待が高まっている。

ただしグラフェンでは、2次元ハニカム格子のユニットセル中に含まれる2つの原子は等価である。このため、電子状態を記述する図 2(a)右の Dirac 方程式のハミルトニアン対角項はゼロとなり、図 2(a)左のように Dirac cone の間に電子デバイス応用上不可欠なギャップが開かない。これに対し、ユニットセルに含まれる原子を非等価にする(M)、あるいはスピン軌道相互作用を導入( $\Delta_{so}$ )した場合には、図 2(b)のようにハミルトニアン対角項はノンゼロとなり、バンドギャップが開くことが理論的に予測されている。

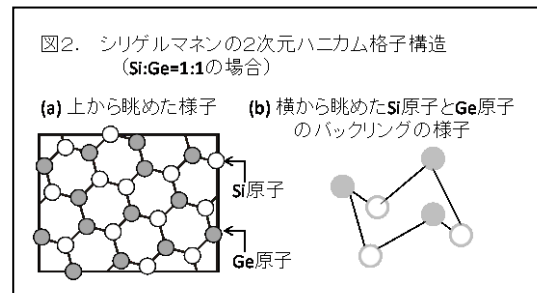
我々はこの可能性に注目し、2次元ハニカム格子を Si 原子で構成した単原子層物質「シリセン」を Ag(111)超薄膜表面上のエピタキシャル成長により作成する研究を行ってきた。シリセンでは単原子面内で原子のバックリングが起こるため、ユニットセル内原子の等価性が破られる。さらにシリセンは炭素原子よりやや大きいスピン軌道相互作用を持つ Si 原子で構成されるため、Dirac cone 間にギャップが生成されることが期待される。実際、我々は適当な成長条件を選べば、表面に Dirac 電子に特徴的な直線的なバンド分散関係を持つシリセンが得られることを明らかにしてきた。しかし理論的に、シリセンにおけるギャップの大きさは高々数



meV 程度しかないと推定されている。さらに、Ag(111)表面上に成長させたシリセンは、基板表面との電子的な相互作用が強く、フリ

ースタンディングな状態に対して期待される Dirac 電子分散や、Dirac 点の回りでのギャップの存在は実験的に確認できていない。

この状況を打開して半導体として十分な大きさのギャップを開く点で、2次元ハニカム格子ユニットセル中の原子の等価性をより強く破り、より大きなスピン軌道相互作用が導入できるシリゲルマネン(図3)は極めて有望な物質である。ただし、この物質はまだ創生されておらず、その物性も現状では全く未知の状態である。



また、シリセンやシリゲルマネンを成長によって実現する際に、これらが本来持っている Dirac 電子系やその Dirac 点の回りのギャップを電子的な相互作用によって変質させることのない、理想的な基板材料を探索・構築することが必要である。

2. 研究の目的

(1) 天然には存在しない、シリコン(Si)とゲルマニウム(Ge)原子で構成された単原子層 2次元ハニカム格子構造を持つ“半導体”新物質「シリゲルマネン」を創生する。

(2) シリコンやゲルマニウムで構成される単原子層膜は、グラフェンの場合と異なり、単原子層膜が積層したグラファイトに相当するような物質が天然に存在しない。このため、これらを作成する場合には、単原子層膜の回転対称性や格子整合に有利な原子配列を持った基板表面にシリコンやゲルマニウム原子を供給して、エピタキシャル成長を行うしか手段がない。具体的に現時点では、Ag(111)表面が、基板材料としてほぼ独占的な地位を占めている。しかし、Ag(111)基板表面上に成長させたシリコン・ゲルマニウム系の単原子層物質は、基板と成長させた単原子層膜間の電子相互作用が強い場合には、これら単原子層物質が本来持つことが期待される電子状態が、壊されてしまうことが明らかになっている。こうした状況を回避するため、シリコン、ゲルマニウム系の単原子物質のエピタキシャル成長に適し、かつ電子的な相互作用が小さい新たな基板材料を探索・開発する。

3. 研究の方法

(1) まず初めに、シリセンの成長基板として広く使われるようになった Ag(111)表面に

おけるシリセンの成長過程を、超高真空実験装置中で、Ag(111)表面に様々な量のシリコン原子を、様々な温度で蒸着し、その際に出来るシリコン物質の構造を走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた原子分解能観察、および STM を利用した走査トンネル分光(STS) による局所電子状態密度の解析により明らかにする。

(2) Ag(111)基板との電子的な相互作用を、この上に2原子層厚さのシリセンを成長させ、その第1層目で基板からの影響を食い止め、最表面の第2層シリセンにおいてフリースタANDINGな単原子層膜に期待される電子状態を実現させる可能性を (STM, STS を用いて探索する。

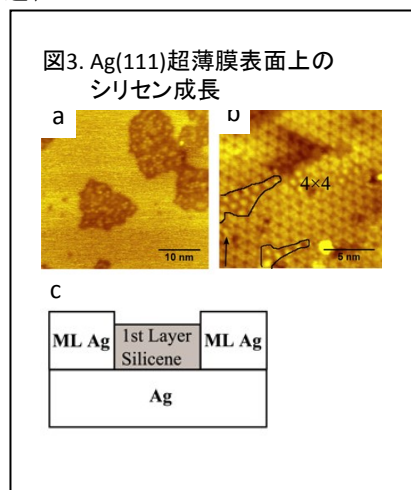
(3) Ag(111)基板が変わる、電子相互作用の少ない基板として、SiC(0001)表面上に形成したグラフェンの可能性を、STM, STS を用いて検証する。

(4) グラフェンよりも成長に有利と予測される単原子層絶縁体物質 hBN を、取り扱いの簡便なアンモニアボランを固体ソースとして、さらにシリコン基板に直接形成する方法を、低速電子線回折(LEED)、STM, STS を用いて検証する。

(5) 超高真空実験装置内にゲルマニウム原子蒸着用の蒸着源を導入し、その性能をオージェ電子分光(AES)により確認した後、シリコンとゲルマニウムの同時蒸着を行い、STM, STS を用いてシリゲルマネン成長の可能性を探索する。

#### 4. 研究成果

(1) Ag(111)超薄膜表面上のシリセン成長過程



Si(111)基板上に10~20原子層 (ML) 程度の厚さのAg(111)超薄膜を成長し、その表面にシリコン原子を供給することにより、シリセンの成長を行った。この場合には、250°C 近辺の成長温度において、図3(a), (b)のSTM像に見られるように、単原子層厚さでハニカム上の格子構造を持ったシリセンが成長する。

ただし、図3(a)、および(c)に示すように、

シリセンでは、Ag超薄膜表面よりも1原子層分低い領域が現われ、その中にシリセンが成長することが明らかになった。これは、成長中に基板表面でAg原子とSi原子の交換が起こり、この結果できた1原子層低い領域内にトラップされたSi原子により、シリセン形成が進行することを意味している。

(2) Ag(111)表面上の2原子層厚さシリセンの成長とその電子状態

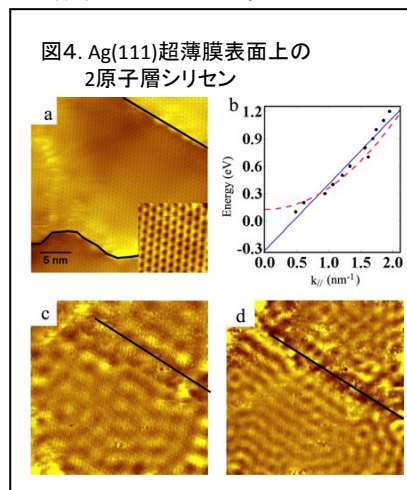
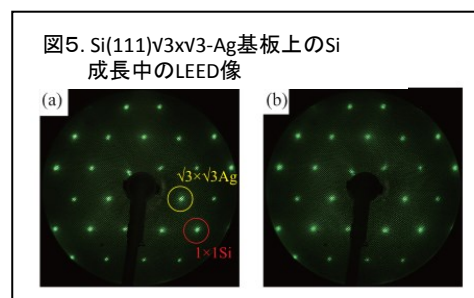


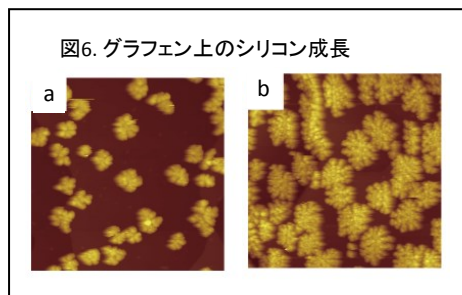
図4に示すように、Ag(111)超薄膜上へのSi原子蒸着量を増やすことで、2原子層高さを持ったシリセンと思われる構造が成長してきた。この“2原子層シリセン”は図4(a)のインセットに示すような $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期のSTM像を持ち、その表面におけるSTSマッピング(図4(c), (d))には電子定在波パターンが観測された。これより、この“2原子層シリセン”の分錯簡系は図4(b)のように求められたが、これがシリセン本来の線形なDirac分散であるか、あるいは非Dirac的な放物線状の分散であるかは、はっきりとは区別できないことも明らかになった。

ただし、Ag(111)表面上のシリセン成長では、Ag原子とSi原子の交換が活発に起こること、また“2原子層シリセン”に現われる $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造が、Si(111)表面にAg原子が吸着した際にできる、シリセンとは別物のSi(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag構造に非常に良く似ている。このため、我々はSi(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面構造を準備し、この上にSi成長を行った場合に、何が起こるかを実験的に検証した。この結果、図5に示すように、成長前に観測されたSi(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag構造のLEED像(図5(a))が、Si成長後も変化することなく



観察される (図 5 (b)) が明らかになった。これは、Si 成長時に、下地の Ag 原子は Si 原子と交換して常にその最表面に segregate していくことを意味する。この観点に経てば、“2 原子層シリセン”は、実は成長基板の Ag 原子がシリコン層の表面に segregate して、Si (111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 構造を作った結果見えているものであり、シリセンではない可能性が極めて高いことを意味している。

(3) グラフェン上のシリセン成長の可能性の探索



(1)、(2)での研究により、シリセンとの相互作用が強すぎる点で、Ag (111) 基板は不適であることが明らかになった。このため、我々は理論的にシリセンとの電子相互作用が弱いことが指摘されたグラフェンを基板に用い、この上に Si 原子を供給することでシリセンの成長が可能であるかを検討した。

具体的に、グラフェンは SiC (0001) 基板の熱処理によって、その表面上の Si を昇華させることにより準備した。この上に Ag (111) 基板上へのシリセン成長と同じ条件で Si 原子を蒸着したところ、図 6. (a), (b) の STM 像に示すような、デンドライト状の厚さ 1nm 程度のシリコン層の成長が観測された。これはグラフェン上では Si 原子の表面拡散速度が非常に早く、シリセンを形成する前に拡散で律速された樹状構造成長が起こってしまうためと考えられる。

(4) シリコン基板上へのアンモニアボラン固体ソースによる hBN の直接成長の検討

(3)における研究から、グラフェンのように相互作用の少ない基板は、電子的相互作用が少ないという点ではシリセン、ゲルマネンなどの成長基板として適当であるが、相互作用が少ない分、表面の原子拡散速度が速く、樹状成長による非シリセン、非ゲルマネン的な物質しか形成できない可能性が明らかになった。この点を打開するためには、グラフェンよりも表面拡散速度が遅く、また絶縁体であるために電子相互作用も弱いことが理論的に期待される hBN 単原子層が有望であると考えられる。

ただし hBN 単原子層膜は、通常ボラジンと呼ばれる液体状の原料を用いて金属表面上に生成されるが、これは原料が液体であるため取り扱いが面倒であり、かつ金属表面上にしか形成されないため、電子デバイスへの実際の使用に際しては、これを転写しなければならないなど、応用上問題が多い。このため、

本研究では、取り扱いが容易である固体状のアンモニアボランを原料に用い、さらにこれによってシリコン基板上に直接 hBN 単原子層薄膜を成長する方法を探索した。

これまでの研究の結果、Cu フォイルの上には、アンモニアボランを原料とした分子線エピタキシャル成長させるための蒸着源を試作し、これを使ってキャリアガスなどを一切用いることなく hBN の生成が可能であることを確認している。

(5) シリゲルマネンの成長

基板表面上にシリコン原子とゲルマニウム原子を同時に蒸着し、シリコンとゲルマニウムが混ざった単原子層物質シリゲルマネンを実現する可能性の検証を行った。シリコン原子は、市販のシリコンウエハーを通电過熱した際にシリコン原子が昇華して飛び出す現象を利用して、基板に簡便に供給できる。しかしゲルマニウムはシリコンに比べて融点が低く、ウエハーが溶ける温度以上にしないと、有効なゲルマニウム原子源とはならないが、ウエハーが溶けてしまうと通电加熱が出来なくなり、この方法は使用できない。このため、我々は固体ゲルマニウムを高融点金属で作成した容器内に封入し、これを高温に過熱することで、そこからゲルマニウム原子を取り出す蒸着源を開発した。また、この蒸着源から有効なゲルマニウム原子線が発生できていることを、シリコン基板上への照射におけるゲルマニウム原子堆積の様子をオージェ電子分光で観察することにより、確認した。ただし、相互作用の弱い基板の開拓が未完のため、シリコンとゲルマニウムが混ざった単原子層物質の生成の確認にはまだ至っていない。

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 3 件)

- ① J. Sone, T. Yamagami, Y. Aoki, K. Nakatsuji, H. Hirayama, "Epitaxial growth of silicene on ultra-thin Ag(111) films", *New Journal of Physics*, 16 (2014) 095004 (15 pages) 査読有  
DOI: 10.1088/1367-2630/16/9/095004
- ② T. Yamagami, J. Sone, K. Nakatsuji, H. Hirayama, "Surfactant role of Ag atoms in the growth of Si layers on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag substrates", *Applied Physics Letters*, 105, pp.151603(1)-(4) (2014). 査読有  
DOI: 10.1063/1.4898063
- ③ J. Sone, T. Yamagami, K. Nakatsuji, H. Hirayama, "Si growth at graphene surfaces on 6H-SiC(0001) substrates" *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 035502 (2016).

査読有  
DOI:10.7567/JJAP.55.035502

齊藤 晋 (SAITOU SUSUMU)  
東京工業大学・理学院・教授  
研究者番号：00262254

[学会発表] (計 6 件)

- ① 山上剛史、曾根準基、青木悠樹、中辻寛、平山博之  
“Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面上のシリコン  
エピタキシャル成長におけるサーファク  
タント効果 “  
日本物理学会秋季大会 2014 年 9 月 7 日～  
9 月 10 日、中部大学
- ② T. Yamagami, J. Sone, Y. Aoki,  
K. Nakatsuji, H. Hirayama;  
“Two-dimensional silicon layer growth on  
Si(111)  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag substrates”  
The 7<sup>th</sup> International Symposium on  
Surface Science (ISSS-7) Nov. 2-6, 2014  
Matuse, Japan
- ③ 曾根準基、山上剛史、中辻寛、平山博之  
“グラフェン上の Si 成長過程 “  
日本物理学会春季大会 2015 年 3 月 21 日～  
3 月 24 日、早稲田大学
- ④ 高木優香、山崎詩郎、中辻寛、平山博之  
“液滴法により作成した単層および多層  
グラフェンの光学顕微鏡、SEM,AFM 観  
察 “  
日本表面科学会第 1 回関東支部講演会  
2016 年 4 月 9 日、東京大学
- ⑤ 高木優香、山崎詩郎、中辻寛、平山博之  
“液滴法によるグラフェンの作成・遠心分離  
の効果 “  
日本物理学会秋季大会 2016 年 9 月 13 日～  
9 月 16 日、金沢大学
- ⑥ 石綿滋、山崎詩郎、中辻寛、平山博之  
“フォールディングしたグラフェンの電子  
状態 “  
日本物理学会秋季大会 2016 年 9 月 13 日～  
9 月 16 日、金沢大学

[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]

ホームページ等

<http://www.materia.titech.ac.jp/~hirayama/2009hirayamalabHP/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平山 博之 (HIRAYAMA HIROYUKI)  
東京工業大学・理学院・教授  
研究者番号：60271582

### (2) 研究分担者

中辻 寛 (NAKATSUJI KAN)  
東京工業大学・物質理工学院・准教授  
研究者番号：80311629