

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286052

研究課題名(和文)カルコゲナイド基板上でのシリセン作製と電気伝導機構の解明

研究課題名(英文)Growth of silicene on chalcogenide substrate for elucidation of its electric conduction system

研究代表者

久保 理 (KUBO, OSAMU)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70370301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：シリセンはグラフェンに匹敵する高キャリア移動度を持つ上、バンドギャップが電界によって変調できる等、単層グラフェンにはない物性が理論的に予測されている。しかし、導電性基板上以外の作製報告がなく、必要な基礎データである電気伝導特性が実測されていなかった。本研究では、シリセン成長用基板として二硫化モリブデン、およびセレン化ガリウムを用いた。前者ではシリコンの単層および多層膜が形成され、双方とも金属的な性質を示すことがわかり、後者でもシリコン単層膜が形成されることが確認できた。また、多探針走査プローブ顕微鏡を用いてリボン状シリセンの電気伝導特性計測を行い、グラフェンに比べて低いシート抵抗を実測した。

研究成果の概要(英文)：It is predicted that silicene has not only high carrier mobility comparable to that of graphene, but also physical properties that are not found in graphene, such as, band gap can be modulated by external electric field. However, there were no reports of silicene formation other than on conductive substrates, and the necessary basic data of electric transport property was not experimentally determined. In this study, we used molybdenum disulfide and gallium selenide as a substrate for silicene growth. In the former case, monolayer and multilayer films made of Si was formed, and it was confirmed that both films showed a metallic property. It was also confirmed that a monolayer Si film was formed in the latter case. In addition, we performed electrical transport measurements of ribbon-shaped silicene using a multiple-probe scanning probe microscope, and obtained its sheet resistance as lower than that of graphene.

研究分野：薄膜・表面界面物性

キーワード：シリセン カルコゲナイド ワイドバンドギャップ ナノリボン 多探針走査プローブ顕微鏡 走査トンネル顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

高電子移動度チャンネル材料や、可塑性、透明導電性電極材料として電子デバイスへの利用が始まりつつあるグラフェンは、炭素原子間の  $sp^2$  結合に起因した独特な電子構造を持つ。従来の半導体デバイス材料として用いられているシリコン (Si) でも、 $sp^2$  結合性を示す単原子層のシート構造が作製できることが実験的に示され、近年注目を集めている。これらはシリセンと呼ばれるが、シリセンでは隣あった Si 原子が同一面上にはなく、比較的大きなスピン軌道相互作用を持つため、従来型の電界効果トランジスタ (FET) の動作原理であるバンドギャップ中のフェルミレベル位置の変調ではなく、垂直電界によってバンドギャップ自身の大きさを調整できることが理論的に示唆された。これらは単層グラフェンにはない性質であり、シリセンはテラヘルツ帯域動作の FET や、スピントロニクス素子など様々な応用が期待できる材料である。最近では実験研究も増えているが、電子構造以外のシリセンの実験データの報告例はほとんどない。グラフェンで行われているようなデバイス応用研究に発展するには、シリセンの基礎データの早期蓄積が課題となっている。しかし、上述した既報のシリセンの作製基板は全て金属、あるいは半金属であるため、FET 動作はおろか電子デバイス応用に向けて最も必要な基礎データである電気伝導特性に関する実験報告は皆無であり、これを実験的に解明する必要があった。

### 2. 研究の目的

非導電性基板上にシリセンを作製し、その物性を解明することを目的とした。特に、多探針走査プローブ顕微鏡を用いてこれまで報告例がほとんどないシリセンの電気伝導特性を実測し、デバイス応用に向けた基礎データを構築する。

### 3. 研究の方法

(1) シリセンが基板との間で電荷移動などの相互作用を起こすと理想的なシリセンの形成が困難と考えられるため、層状半導体である金属カルコゲナイドを基板としたシリセンの作製を行った。具体的には、二硫化モリブデン、およびセレン化ガリウムを成長用基板として使い、Si 原子の真空蒸着によってシリセンの作製を試みた。さらに作製された Si 原子膜に対して、走査トンネル顕微鏡を用いてその表面形状や電子状態密度の層数依存性を計測し、形成された膜の電子構造を評価した。

(2) 金属カルコゲナイド以外のシリセン成長用基板探索のため、いくつかのワイドバンドギャップ半導体基板に対して密度汎関数理論計算を用いてシリセン作製が可能な表

面構造を検討した。また、イオン散乱分光法で実際にその基板表面構造の検証を行った。

(3) 既報であるシリセンについても未解明な点が多く残されている。そこでシリセンとして実験的に報告された最初の系である銀基板 (Ag(110)) 上のシリセンナノリボンに着目し、走査トンネル顕微鏡による電子状態密度計測や多探針走査プローブ顕微鏡を用いた電気伝導計測を行い、シリセンに特有の電子構造であるディラックコーンの発現機構の解明を試みた。さらに、シリセンと同族元素のゲルマニウムによる層状材料であるゲルマネンの作製、特性評価も行った。

### 4. 研究成果

(1) 二硫化モリブデン ( $MoS_2$ ) 基板上では本研究開始と同時期に Si 単層膜の形成が報告された。この単層膜は Si 原子で構成されながら金属的な性質を示すがディラックコーン (DC) は持たないことが示唆されていた。我々は真空中で  $MoS_2$  の基板温度を変えながら Si 原子を蒸着して、形成された膜の表面形状を走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて調べた。その結果、基板温度 200 °C では、Si 原子が単層の規則配列構造を形成し、蒸着量を増やすとこれまで報告例のない多層構造が形成されることを見出した。走査トンネル分光 (STS) 法による電子状態密度計測の結果、単層膜、多層膜ともに金属的な性質を示すことがわかった (図 1)。単層膜では基板の  $MoS_2$  との相互作用が大きく、多層膜では  $MoS_2$  との相互作用は減少することが示唆されたが、STS スペクトルの形状と理論計算から DC は持たないと判断した。これは、 $MoS_2$  の格子定数 (3.16 Å) と理想シリセンの格子定数 (3.87 Å) のミスマッチが原因と考えられる。一方、表面格子定数が理想シリセンに近いセレン化ガリウム (格子定数: 3.76 Å) 基板上でのシリセン形成を試みた。その物性を確定するには至っていないが、同基板上でも Si 原子のシート構造の形成が確認された。

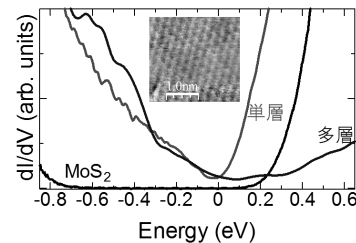


図 1  $MoS_2$  上とその上に作製した Si 原子膜の走査トンネル分光スペクトル。

(2) ワイドバンドギャップ半導体の中でも、理想シリセンと格子整合性のよい硫化亜鉛 ( $ZnS(111)$ : 格子定数 3.81 Å) およびセレン化亜鉛 ( $ZnSe(111)$ : 格子定数 3.98 Å) をシリセンの成長用基板としてまずは取り上

げ、密度汎関数理論によりそれぞれの基板上にシリセンが形成された場合の最安定構造とそのバンド計算を行った。なお、計算には汎用プログラムである Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) を用いた。その結果、双方の基板上で形成される Si 単原子膜は DC を持たないことが示唆された。そこで次に、コランダム構造を持つ金属酸化物基板を候補として、酸化アルミニウム ( $\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001): 格子定数 4.76  $\text{\AA}$ ) および酸化鉄 ( $\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001): 格子定数 5.04  $\text{\AA}$ ) 上でのシリセンの作製可能性を、前述と同様に理論計算により検討した。なお、これらの格子定数は理想シリセンの格子定数 (3.87  $\text{\AA}$ ) とは明らかに違うため、超周期構造で格子整合のよいものについて検討した。その結果、「金属 - 酸素 - 金属 - 」の順に終端されている表面では DC を持つシリセンが形成されるのに対し、それ以外 (酸素 - 金属 - 金属 - 、金属 - 金属 - 酸素 - ) の終端面の上で形成される Si 原子膜は DC を持たないことが示唆された。さらに、これらのコランダム基板表面がシリセンの成長環境下 (真空) で実際にどの終端層を持つかを決定するため、直衝突イオン散乱分光法で表面構造解析を行った。その結果、表面終端層は「金属 - 酸素 - 金属 - 」の順であることがわかり (図 2)、シリセン作製用基板として利用できる可能性を示すことができた。

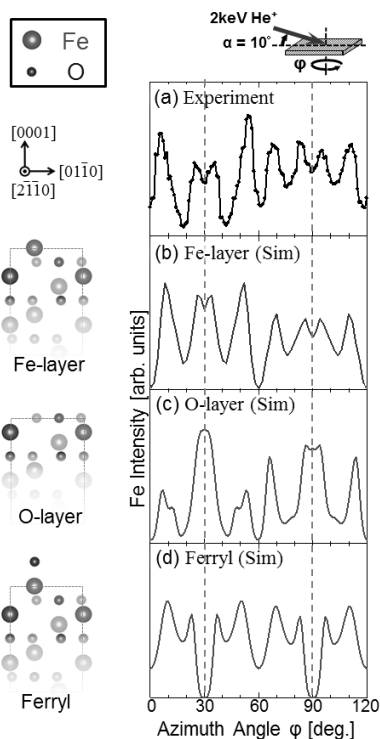


図 2 (a) コランダム基板表面 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0001)) で取得した直衝突イオン散乱分光法による金属原子からの散乱強度の方位角依存性. (b-d) 各終端層をモデルとした方位角依存性のシミュレーション結果 (b が実験値とよく一致).

(3) Ag(110)基板上のシリセンナノリボン (SiNR) の端 (エッジ) はジグザグ構造を持つとされていたが、類似構造を持つグラフェンナノリボンでは DC は発現しない。その理由を解明するべく、STM によって SiNR の電子状態密度の空間分布を計測したところ、フェルミレベルの上下にエッジ状態が発現していることがわかった (図 3)。強束縛近似による計算の結果、このエッジ状態は SiNR が隣接したことにより現れることが示唆され、それに伴って DC が発現することがわかった。この結果は第 62 回応用物理学春季学術講演会で報告し、Poster Award を受賞した。

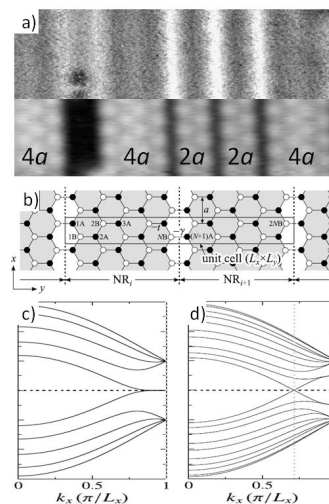


図 3 (a) SiNR 上で取得した STM 像と規格化  $dI/dV$  マップ (局所状態密度を反映). (b) 原子配置のモデル. (c) 孤立した SiNR のバンド構造の計算結果. (d) SiNR が隣接して形成された場合のバンド構造の計算結果.

また、多探針走査プローブ顕微鏡を用いてこの SiNR の電気抵抗計測を行った。その結果、幅 7nm の SiNR に対して約 50  $\Omega/\text{sq}$  のシートの抵抗が得られた。これは、先行して報告された Ag(111)基板上に形成されたシリセン多層膜のシート抵抗 6.5k  $\Omega/\text{sq}$ . (Appl. Phys. Lett. 104, 021602 (2014)) に比べるとはるかに低い値であり、グラフェンに比べても低い値であった。

さらに、当初の計画に加えてゲルマニウム (Ge) による層状材料であるゲルマネンの作製、特性評価も行った。ゲルマネンはシリセンよりもスピン軌道相互作用が大きいので、電界によるバンドギャップ変調も起こりやすいと考えられる。これまでの報告では主に金や白金など遷移金属表面上でゲルマネンが形成されていたが、我々は Al(111)基板上でこれまで報告例のない周期性を持つ Ge シート構造の作製に成功した。STM・STS 測定と密度汎関数理論計算による解析の結果、このシート構造は確かに Ge 原子の蜂の巣状配列によるものであることが確かめられた。

## 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 11 件)

Futo Hashimoto, Nobuya Mori, Osamu Kubo, Mitsuhiro Katayama, Electronic States of Coupled Graphene Nanoribbons, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.56, 2012, 045001 1 - 8

DOI: 10.7567/JJAP.56.045001

Shun Osaka, Osamu Kubo, Kazuki Takahashi, Masaya Oda, Kentaro Kaneko, Hiroshi Tabata, Shizuo Fujita, Mitsuhiro Katayama, Unpredicted Surface Termination of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0001) Film Grown by Mist Chemical Vapor Deposition, Surface Science, 査読有, Vol.660, 2017, 9-15

DOI: 10.1016/j.susc.2017.02.002

Daiki Tamba, Osamu Kubo, Masaya Oda, Shun Osaka, Kazuki Takahashi, Hiroshi Tabata, Kentaro Kaneko, Shizuo Fujita, Mitsuhiro Katayama, Surface Termination Structure of  $\alpha$ -Ga2O3 Film Grown by Mist Chemical Vapor Deposition, Applied Physics Letters, 査読有, 108, 2016, 251602 1 - 5

DOI: 10.1063/1.4954673

Toshiyuki Kakudate, Shigeru Tsukamoto, Osamu Kubo, Masato Nakaya, Tomonobu Nakayama, Electronic Structures of Quaterthiophene and Septithiophene on Cu(111): Spatial Distribution of Adsorption-Induced States Studied by STM and DFT Calculation, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 120, 2016, 6681 - 6688

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00566

Jianxun Xu, Yoshitaka Shingaya, Yuling Zhao, Tomonobu Nakayama, In Situ controlled and reproducible attachment of carbon nanotubes onto conductive AFM tips, Applied Surface Science, 査読有, 335, 2015, 11 - 16

DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.12.200

Yoshihiro Sugiyama, Osamu Kubo, Ryosuke Omura, Masaaki Shigehara, Hiroshi Tabata, Nobuya Mori, Mitsuhiro Katayama, Spectroscopic Study of Graphene Nanoribbons Formed by Crystallographic Etching of Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Applied Physics Letters, 査読有, 105, 2014, 123116 1 - 5

DOI: 10.1063/1.4896594

### [学会発表](計 39 件)

遠藤聡、久保理、中島規晴、久家隆太郎、岩熊征也、田畑博史、片山光浩、 7 ×

7 周期をもつ Al(111) 上 Ge 単層膜の構造評価、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 03 月 16 日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

Satoshi Endo, Noriharu Nakashima, Ryutaro Kuga, Seiya Iwaguma, Hiroshi Tabata, Osamu Kubo, Mitsuhiro Katayama, Electronic Density of States of germanene formed on Al(111) substrate, The 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2016 年 12 月 14 日、Hawaii Convention Center (ホノルル・アメリカ合衆国)

Osamu Kubo, Nobuya Mori, Hiroshi Tabata, Mitsuhiro Katayama, Electronic Properties of Nanoribbons: Graphene and Silicene, 13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2016 年 10 月 13 日、National Laboratory of Frascati (イタリア・ローマ)

橋本風渡、森伸也、久保理、片山光浩、弱く結合したジグザグ端ナノリボン列の電子状態解析、第 63 回応用物理学春季学術講演会、2016 年 03 月 21 日、東京工業大学大岡山キャンパス (東京都)

重原正明、久家隆太郎、中島規晴、田畑博史、久保理、片山光浩、 $\text{MoS}_2$  上に作製したシリコンナノシートの構造および電子状態の層数依存性、2015 年真空・表面科学合同講演会、2015 年 12 月 3 日、つくば国際会議場 (茨城県)

Osamu Kubo, Ryosuke Omura, Noriharu Nakashima, Masaaki Shigehara, Ryutaro Kuga, Hiroshi Tabata, Nobuya Mori, Mitsuhiro Katayama, Mapping of Local Electronic Density of States of Silicene Nanoribbons Using Scanning Tunneling Microscope, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2015 年 11 月 12 日、富山国際会議場 (富山県)

Shun Osaka, Kazuki Takahashi, Daiki Tamba, Masaya Oda, Kentaro Kaneko, Hiroshi Tabata, Osamu Kubo, Shizuo Fujita, Mitsuhiro Katayama, CAICISS Analysis of Surface Structure of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0001) Film Grown on Sapphire by Mist CVD, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, 2015 年 10 月 27 日、くびきメッセ (島根県)

尾坂駿、丹波大樹、高橋一暉、織田真也、金子健太郎、田畑博史、久保理、藤田静雄、片山光浩、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上にミスト CVD 成長させた  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の表面緩和構造、第 75 回応用物理学会秋季学術

講演会、2015年09月13日、名古屋国際会議場（愛知県）

大村良輔、久保理、中島規晴、重原正明、田畑博史、森伸也、片山光浩、Ag(110)上シリセンナノリボン上の電子状態密度分布、第62回応用物理学春季学術講演会、2015年3月12日、東海大学湘南キャンパス（神奈川県）

Osamu Kubo, Yoshihiro Sugiyama, Ryosuke Omura, Masaaki Shigehara, Hiroshi Tabata, Nobuya Mori, Mitsuhiro Katayama、Scanning Tunneling Spectroscopy Study of Graphene Nanoribbons Formed by Crystallographic Etching of HOPG Surface、22nd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy、2014年12月12日、熱川ハイツ（静岡県）

Yoshitaka Shingaya, Difei Miao, Jianxun Xu, Rhiannon Creasey, Masakazu Aono, Tomonobu Nakayama、Development of compact 4 probe AFM/KFM for investigation of electrical property in nanoscale、27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference、2015年11月6日、ヒルトン福岡シーホーク（福岡県）

大村良輔、重原正明、田畑博史、久保理、片山光浩、Ag(110)上シリセンナノリボンの電子状態評価、第75回応用物理学会秋季学術講演会2014年09月19日、北海道大学札幌キャンパス（北海道）

Osamu Kubo, Paola De Padova, Guy Le Lay, Masakazu Aono, Mitsuhiro Katayama, Tomonobu Nakayama、Spectroscopy and transport measurement on multi-layered silicene nanoribbons、Superstripes 2014、2014年07月30日、Ettore Majorana Centre（イタリア・エリス）

〔その他〕

ホームページ等

[http://nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp/index\\_j.html](http://nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp/index_j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久保理（KUBO, Osamu）

大阪大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70370301

### (2) 研究分担者

田畑博史（TABATA, Hiroshi）

大阪大学大学院工学研究科・助教

研究者番号：00462705

中山 知信（NAKAYAMA, Tomonobu）

国立研究開発法人物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：30354343

片山 光浩（KATAYAMA, Mitsuhiro）

大阪大学大学院工学研究科・教授

研究者番号：70185817

### (3) 連携研究者

石井 宏幸（ISHII, Hiroyuki）

筑波大学大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：00585127

### (4) 研究協力者 なし