

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13943

研究課題名(和文)シリコン系二次元八ニカム結晶の創製と電子物性の解明

研究課題名(英文)Growth and Characterization of Silicon-based Two-Dimensional Materials

研究代表者

大田 晃生(Ohta, Akio)

名古屋大学・工学研究科・特任助教

研究者番号：10553620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：SiおよびGeで構成される二次元結晶を主たる対象として、その成長メカニズムを深耕し、新しい二次元結晶成長方法を確立することを目的とした。SiやGeと共晶反応を示すAgを、SiおよびGe基板上にヘテロエピタキシャル成長し、共晶点以下の温度で熱処理することでAg表面にSiやGeを析出できることを明らかにした。また、熱処理温度や時間を調整することで、その析出量を制御可能であることが分かった。その中でも、450度で熱処理したAg/Ge構造では、高分解能の断面TEM分析により、原子レベルで平坦なAg表面上に、二次元結晶に相当する2原子層の周期的なGe原子の配列が認められ、本手法の有効性を示した。

研究成果の概要(英文)：We have studied a new growth technique of Si- or Ge-based two-dimensional crystal. An epitaxial Ag(111) layer was grown on Si(111) (or Ge(111)) substrate, and a segregation of Si (or Ge) on the epitaxial Ag(111) by the annealing in nitrogen ambience was found to be detected. In addition, the amount of the segregated Si (or Ge) could be controlled by the annealing condition such as time and temperature. As a highlight, a periodic structure of bi-layer Ge atom corresponding to a two-dimensional crystal on the atomically flat Ag surface were clearly observed from the high resolution cross section TEM image of the Ag/Ge structure after the annealing at 450 degree.

研究分野：半導体工学

キーワード：二次元結晶 電子状態 結晶成長 IV族半導体 シリコン ゲルマニウム

1. 研究開始当初の背景

新世代の省エネ・超高速デバイスへのパラダイムシフトを実現する新材料として、原子1層分の厚みしか持たない二次元結晶が期待されている。二次元結晶は厚みの点だけで従来を上回る微細・微小素子であるが、さらに幅の設計によって究極的な微細化と物性制御が可能である。様々な二次元結晶の中でも、ノーベル物理学賞の対象となったグラフェンは非常に注目を集めている。蜂の巣(ハニカム)構造状の炭素原子の二次元配列を持つグラフェンは、その構造に起因する特殊な電子状態によって優れたキャリア輸送特性を示すことが知られており、それを利用した電子デバイスの作製が試みられている。その一方で、バンドギャップが小さいことから、スイッチング素子として活用する際にはOFF状態時の電流を抑制できず、消費電力が増大することが懸念されている。グラフェンよりも重いIV族元素から構成されるシリセン(Si)やゲルマネン(Ge)などの二次元結晶もまた、ハニカム構造状の原子配列に起因する特殊な電子状態を有することが知られている。これらの結晶は、グラフェンとは異なり、完全にフラットな構造とはならず、この構造的特徴のおかげで、シリセンやゲルマネンなどの二次元結晶は垂直電場によりバンドギャップ幅の制御が可能であることが理論予測されている[Ezawa, *New J. Phys.* 14, 033003 (2012)]。また、グラフェンに比べ30~800倍強いスピン軌道相互作用を有することが予測されている。そのため、トポロジカル絶縁体として振舞うことも期待されている。シリセンは1994年に理論予測がなされ[Takeda & Shiraishi et al, *Phys. Rev. B* 50, 14916 (1994)]、欧州[Vogt et al., *Phys. Rev. Lett.* 108, 155501 (2012)]と日本[Fleurence et al., *Phys. Rev. Lett.* 108, 245501 (2012)]のグループにより導電性基板(Ag, ZrB₂)上での形成が報告されている。

2. 研究の目的

本申請では、シリコンおよびゲルマニウムで構成される二次元結晶の成長メカニズムを実験と理論の両面から深掘りし、新しい二次元結晶成長プロセスを確立することを第一の目的とした。その後、二次元結晶の基礎的な表面/界面物性を明らかにし、デバイス実現に資する物性制御技術の構築を目指した。

3. 研究の方法

本申請は、三名の研究者が中心となり、実

験と理論の両面から、新奇二次元結晶の形成方法を探求した。

平成27年度は、Siで構成される二次元結晶を主たる対象とし、既に報告されている金属上のSi蒸着による二次元結晶の合成方法とは異なり、共晶反応系の金属を用いて、下地基板からSiの熱拡散により金属表面に二次元結晶を合成する方法を探究した。これまでに、シリセンやゲルマネンの形成が報告された金属は、単結晶の基板を用いており、二元合金状態図(相図)では、SiやGeと共晶反応する金属が多い。液相ではあらゆる濃度で溶け合い、固相ではほとんど溶け合わないのが共晶系の特徴であり、下地基板として、SiやGeを固溶しにくく合金化し難い共晶反応の金属が適していると考えられる。そこで、本研究ではSiやGeと共晶反応を示し、Si基板上でエピタキシャル成長することが知られているAgを金属層に用いた。

平成28年度は、下地Ag表面の平坦性や析出したSiおよびGeの結晶構造を制御することに注力して、SiやGe基板上にエピタキシャル成長したAg層の化学的・熱的安定性や、熱処理によるSiやGe原子の拡散が表面形状に及ぼす影響を調べた。

4. 研究成果

化学溶液洗浄により表面を水素終端したSi(111)基板上に、厚さ60nmのAg薄膜をヘテロエピタキシャル成長した。このとき、電子線後方散乱回折像(Electron Backscatter Diffraction: EBSD)やX線回折(X-ray Diffraction: XRD)より、Σ3粒界などの小角粒界はなく、試料全面で(111)配向していることを確認した。

大型放射光施設(SPring-8)BL47に設置された硬X線光電子分光(hard x-ray photoelectron spectroscopy, HAXPES)を用いて、熱処理前後での元素拡散などの微量分析を行った。Ag/Si(111)構造および400°C熱処理前後のAlO_x/Ag/Si(111)構造におけるSi1sスペクトルを図1に示す。AlO_xは、表面保護膜として形成した。図1(a)において、Si(111)構造上にAgをエピタキシャル成長した直後において、O-Si結合に相当するSi1s信号が明瞭に観測される。HAXPESの分析深度がおよそ30nmであることを考慮すると、この結果はAg堆積中にSi(111)基板よりSi原子がAg表面に拡散したことを示唆する。加えて、Si1sとAg3d信号の光電子脱出角依存性から推測した深さ方向プロファイルからも、このAg表面上のSi原子の存在を確認している。さらに、

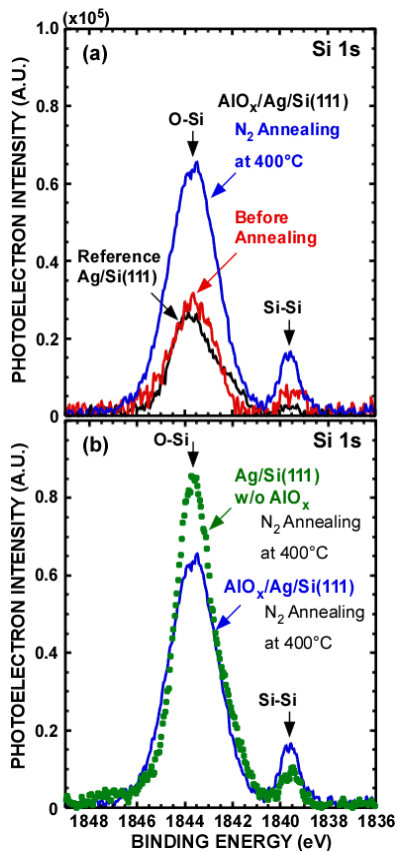


図 1 (a) N_2 雰囲気中熱処理(400 °C, 1 時間)前後で測定した $AlO_x/Ag/Si(111)$ 構造、および (b) N_2 雰囲気中熱処理した $AlO_x/Ag/Si(111)$ と $Ag/Si(111)$ 構造の Si 1s スペクトル。図 1(a)には熱処理を行っていない $Ag/Si(111)$ の Si 1s スペクトルも参考として示す。また、各スペクトルは、光電子脱出角度を 87° に設定し、光電子強度は $Ag(111)$ に相当する $Ag3d_{5/2}$ により行った。

$AlO_x/Ag/Si(111)$ 構造では、400°C 熱処理により Si-Si 結合および Si-O 結合が顕著に増大し、Ag 表面に Si 層の成長が認められる。ここで、O-Si 結合の形成は、熱処理炉内に残留する酸素や試料搬送中に酸化したと考えられる。図 1(b)では AlO_x のキャッピング効果を調べるために、 $Ag/Si(111)$ および $AlO_x/Ag/Si(111)$ の Si 1s スペクトルを比較した。 AlO_x を堆積することで、O-Si 結合は減少し、Si-Si 結合は増大することから、 AlO_x は層交換により成長した Si 層の酸化を抑制することに効果的だと考えられる。しかしながら、O-Si 結合が完全に消失することは観測されないため、酸化抑制が課題となる。

次に、熱処理前後による Ag および AlO_x の化学結合状態について議論する。図 2 に、熱処理前後の $AlO_x/Ag/Si(111)$ 構造の $Ag3d_{5/2}$ スペクトルを示す。結合エネルギー 368.3 eV に Ag-Ag 結合に相当する $Ag3d_{5/2}$ 信号が明瞭に

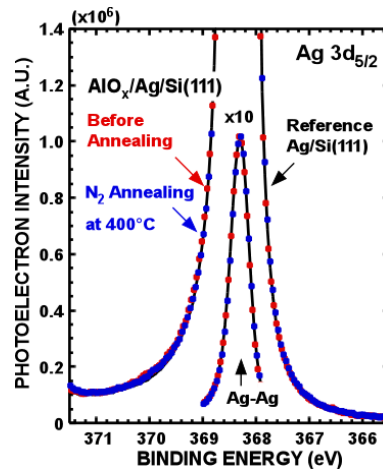


図 2 N_2 雰囲気中熱処理(400 °C, 1 時間)前後で測定した $AlO_x/Ag/Si(111)$ 構造 $Ag3d_{5/2}$ スペクトル。各スペクトルは、光電子脱出角 87° で測定を行い、比較として、 $Ag/Si(111)$ の結果も示す。

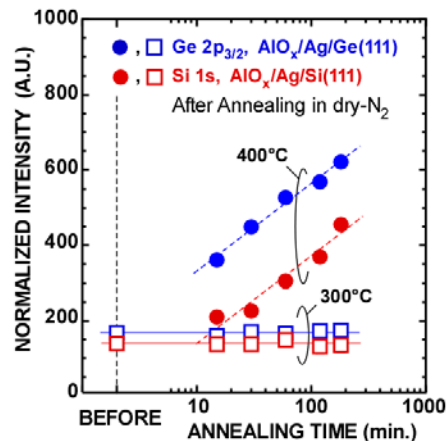


図 3 $AlO_x/Ag/Si(111)$ および $AlO_x/Ag/Ge(111)$ 構造の Si 1s および $Ge2p_{3/2}$ 光電子強度の N_2 熱処理時間依存性。各強度は、光イオン化断面を考慮して、 $Ag3d_{5/2}$ 信号を 1×10^5 で一定とした。

観測され、その形状は AlO_x 形成およびその後の熱処理においては観測されない。したがって、エピタキシャル成長した Ag 膜中への Si 原子の混入は HAXPES 分析の検出限界以下 (<0.1 at.%) であり、このことは Ag-Si 系の相図で表される Ag 中の Si の固溶限が非常に小さいこととも一致する。また、 AlO_x に相当する Al 1s スペクトルにおいても、顕著な変化は認められなかった。

さらに興味深いことに、 $AlO_x/Ag/Ge(111)$ 構造にでも同様の結果が得られた。 $AlO_x/Ag/Ge(111)$ 構造を 400°C で熱処理することにより、大幅な $Ge2p_{3/2}$ 信号の増大が観測され、 $Ag3d_{5/2}$ 信号に大きな結合状態変化が認められないことから、Si と同様に Ag 表面で Ge が成長

していることが分かった。

$\text{AlO}_x/\text{Ag}/\text{Si}(111)$ および $\text{AlO}_x/\text{Ag}/\text{Ge}(111)$ 構造において、HAXPES により観測した Si1s および Ge2p_{3/2} 信号の積分強度を熱処理時間に対してまとめた(図 3)。これらの信号強度は、光イオン化断面積を考慮し、Ag3d_{5/2} の積分強度で補正した。注目すべきは、400°C 以上の熱処理で Ge および Si 原子は Ag 表面に析出することである。また、Ge の析出量が Si よりも大きいことは、Ag 中の Ge の固溶限が Si よりも高いことに起因すると考えられる。図 3 に示す積分強度より、析出した Si および Ge の平均膜厚をおおまかに見積もった。その結果、400°C で 1 時間熱処理した試料の Si および Ge の平均膜厚は、それぞれ、~0.9 nm および~1.6 nm と見積もられる。Si および Ge の光電子強度が熱処理時間に対して線形に増大する結果を考慮すると、熱処理温度と時間を調整することで、基板からの原子の拡散量もしくは Ag 表面への析出量を制御可能であることが分かった。

熱処理による下地基板より Ag 表面への元素拡散が実証できたため、次に、Ag 表面の化学的・熱的安定性と平坦化について原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)により調べた(図 4)。Si(111)上にエピタキシャル成長した Ag において、厚さが 30nm の場合では、室温で保管すると時間経過と共に表面形状が変化し、表面荒れが生じることが分かった。一方、-20 度の低温で保管すると、形状変化を抑えることができた。また、厚さを 90nm では、安定な表面を維持することができた。表面形状が変化した試料の XPS 分析では、顕著な Si 原子の析出や炭素表面汚染、Ag 表面の酸化は認められない。したがって、低温の保管により形状変化が抑制できることから、熱振動による Ag の構造変化に起因する可能性が高い。

そこで、時間に伴う表面形状変化が小さい厚さ 100nm 程度の Ag を Ge/(Si+Ge)組成が異なる Si、SiGe、Ge 基板上に形成し、基板側から Ag 表面へ Si や Ge の拡散を促進するために、450°C で熱処理を行った。その結果、熱処理後の表面形状が Ge の組成の増大と共に劇的に平坦化した。特に、Ge 基板上では、三回対称な構造が明瞭に観察され、その断面プロファイルでは、一層が 0.7nm のステップ・テラス構造であった(図 5 および 6)。このとき、HAXPES 測定より、Ag 表面での Ge 析出が確認できた。さらに、高分解能の断面 TEM 分析では、原子レベルで平坦な Ag 表面上に、Ge の二次元結晶に相当する 2 原子層の

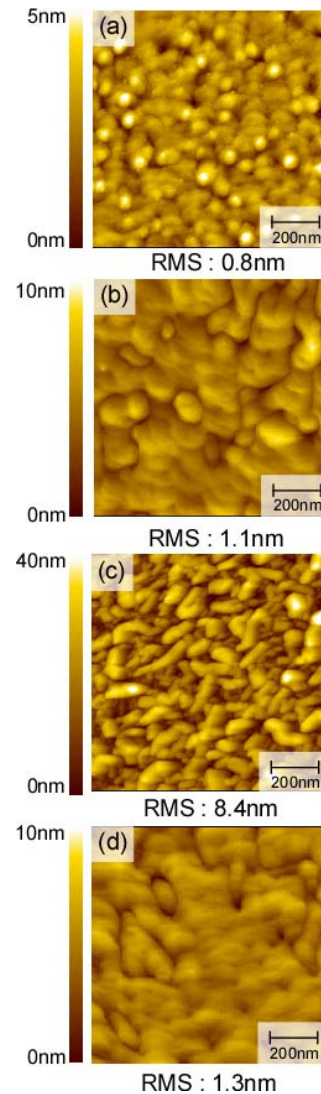


図 4 Si(111)基板上のエピタキシャル成長した Ag ((a),(c)厚さ 30nm および(b),(d)90nm)の (a, b)成長直後および(c, d)減圧下(~0.1Torr、室温)で 1000 時間以上保管後の AFM 表面形状像。

周期的な Ge 原子が配列することが分かった。したがって、Ag 誘起層交換成長法を用いて、熱処理により原子拡散を促すことは、極薄膜や 2 次元結晶の形成に有望であることを明らかにした。

実験に並行して、第一原理電子状態計算手法によりアモルファス Al_2O_3 (a- Al_2O_3)絶縁膜上のシリセン、ゲルマネンの安定構造や電子状態を明らかにした。これまでに、金属上の二次元結晶は金属表面原子との強い相互作用によりその電子状態は著しい変調を受けることが明らかにされている。すなわち、金属上では二次元結晶固有の電子状態を最大限に利用することができない。したがって、二次元結晶の特徴的な電子状態を利用したデバイスの作成に向けて、それらの絶縁膜上

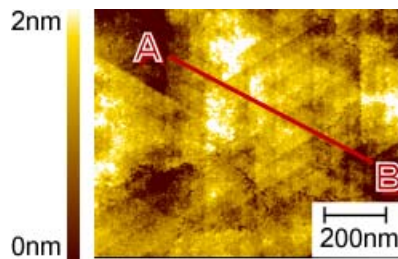


図5 N₂雰囲気中で450°Cで2時間熱処理したAg(111)/Ge(111)構造のAFM表面形状像。

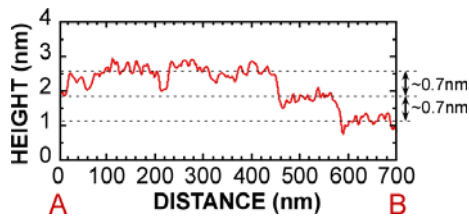


図6 図5に示すN₂雰囲気中で熱処理した試料のA-B間のラインプロファイル。

の性質を知ることが必要不可欠である。計算の結果、 α -Al₂O₃表面上のシリセンならびにゲルマネンは、いずれも α -Al₂O₃ 表面に弱く吸着し、 α -Al₂O₃ 表面との相互作用によって、シリセン、ゲルマネンのバンドギャップが大きくなることが示された。シリセンは α -Al₂O₃ 表面に電子が奪われ、その結果特徴的な電子状態であるディラック点がフェルミエネルギーから上にずれる。一方、ゲルマネンではその様な傾向は見受けられなかった。このことから、ゲルマネンにとって α -Al₂O₃ 絶縁膜は相性の良い下地であることが分かった。

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2件)

- ① **【研究紹介】** 黒澤 昌志、大田 晃生、洗平 昌晃、財満 鎮明、金属誘起層交換法によるAg上Si, Ge極薄膜の形成 — シリセン、ゲルマネンの創製を目指して —、表面科学、査読有、**37** 巻、2016、374-379, doi.org/10.1380/jssj.37.374
- ② **【JJAP Spotlights】** M. Kurosawa, A. Ohta, M. Araidai, and S. Zaima, Surface-segregated Si and Ge ultrathin films formed by Ag-induced layer exchange process, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、vol. **55**, no. 8S1, 2016, 08NB07(5pages)
doi.org/10.7567/JJAP.55.08NB07

〔学会発表〕(計17件)

- ① 洗平 昌晃、黒澤 昌志、大田 晃生、白石 賢二、アモルファス絶縁膜上におけるIV族二次元結晶の電子状態、日本物理学会第72回年次大会(2017年)、2017年3月17日-20日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市)
- ② 伊藤 公一、大田 晃生、黒澤 昌志、洗平 昌晃、池田 弥央、牧原 克典、宮崎 誠一、Ge上にエピタキシャル成長したAg(111)表面の平坦化および化学構造評価、2017年第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14日-17日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)
- ③ K. Ito, A. Ohta, M. Kurosawa, M. Araidai, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Impact of Thermal Annealing on Morphology and Chemical Bonding Features at Epitaxial Ag(111) Surface Grown on Ge(111), 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2016)/9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2016), March 1-5, 2017, Chubu University (Aichi, Japan)
- ④ 洗平 昌晃、黒澤 昌志、大田 晃生、白石 賢二、絶縁膜上のIV族系二次元結晶に関する第一原理計算、第3回「次世代デバイス実現に向けた先端二次元物質の物理と化学」研究会、2017年1月25日、科学技術交流財団 研究交流センター(愛知県・名古屋市)
- ⑤ 黒澤 昌志、大田 晃生、洗平 昌晃、財満 鎮明、絶縁基板上におけるIV族半導体薄膜の結晶方位制御技術：二次元物質への展開、第3回「次世代デバイス実現に向けた先端二次元物質の物理と化学」研究会(科学技術交流財団 研究交流センター、2017年1月25日、科学技術交流財団 研究交流センター(愛知県・名古屋市))
- ⑥ K. Ito, A. Ohta, M. Kurosawa, M. Araidai, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Chemical Analysis of Epitaxial Ag(111) Surface formed on Group-IV Semiconductors, 10th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", February

- 13-14, 2017, Tohoku University (Miyagi, Japan)
- ⑦ M. Araidai, M. Kurosawa, A. Ohta, and K. Shiraishi, First-Principles Study on Germanene and Stanene on α -Alumina, 24rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24), December 14-16, 2016, Hawaii Convention Center (Hawaii, USA)
- ⑧ 【講演奨励賞】伊藤 公一、大田 晃生、黒澤 昌志、洗平 昌晃、池田 弥央、牧原 克典、宮崎 誠一、IV 族半導体上に蒸着した Ag 薄膜の化学構造評価と反応制御、2016 年真空・表面科学合同講演会 (第 36 回表面科学学術講演会、第 57 回真空に関する連合講演会)、2016 年 11 月 29 日-12 月 1 日、名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)
- ⑨ 伊藤 公一、大田 晃生、黒澤 昌志、洗平 昌晃、池田 弥央、牧原 克典、宮崎 誠一、Si および SiGe 上に形成した Ag 表面の化学分析、応用物理学会 SC 東海地区学術講演会 2016、2016 年 10 月 29 日、名古屋大学 (愛知県・名古屋市)
- ⑩ M. Araidai, M. Kurosawa, A. Ohta, and K. Shiraishi, Electronic States of two-dimensional crystals of group IV element on α -Al₂O₃(0001) surfaces, 13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, October 9-15, 2016, Bruno Tuschek Congress Center of Laboratori Nazionali di Frascati (Rome, Italy)
- ⑪ 洗平 昌晃、黒澤 昌志、大田 晃生、白石 賢二、アルミナ表面上のゲルマネンおよびスタネンの電子状態、日本物理学会 2016 年秋季大会 (物性)、2016 年 9 月 13 日-16 日、金沢大学(石川県・金沢市)
- ⑫ 洗平 昌晃、黒澤 昌志、大田 晃生、白石 賢二、絶縁膜上にある IV 族系二次元結晶の電子状態解析、日本物理学会 第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日-22 日、東北学院大学 (宮城県・仙台市)
- ⑬ A. Ohta, M. Kurosawa, M. Araidai, and S. Miyazaki, Characterization of Chemical Bonding Features of Ultrathin Ge Layer Grown by Ag-Induced Layer-Exchange Method, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2016) / 9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2016), March 6-10, 2016, Nagoya University (Aichi, Japan)
- ⑭ M. Kurosawa, A. Ohta, M. Araidai, and S. Zaima, Si and Ge Ultrathin Films by Ag-Induced Layer-Exchange Growth, 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), December 10-12, 2015, Hilton Niseko Village (Hokkaido, Japan)
- ⑮ M. Araidai, M. Kurosawa, A. Ohta, and K. Shiraishi, First-principles study on two-dimensional crystals of group IV element on insulating film, 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), December 10-12, 2015, Hilton Niseko Village (Hokkaido, Japan)
- ⑯ 黒澤 昌志、大田 晃生、洗平 昌晃、財満 鎮明、Ag 誘起層交換成長法による Si 極薄膜の形成、第 35 回表面科学学術講演会、2015 年 12 月 1 日-3 日、つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)
- ⑰ 洗平 昌晃、黒澤 昌志、大田 晃生、白石 賢二、絶縁膜上の IV 族系二次元結晶に関する第一原理計算、第 35 回表面科学学術講演会、2015 年 12 月 1 日-3 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)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他] なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大田 晃生 (OHTA, Akio)
名古屋大学・大学院工学研究科・特任助教
研究者番号：1 0 5 5 3 6 2 0

(2) 研究分担者

黒澤 昌志 (KUROSAWA, Masashi)
名古屋大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：4 0 7 1 5 4 3 9

洗平 昌晃 (ARAIKAI, Masaaki)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
研究者番号：2 0 5 3 7 2 4 7

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし