JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	エピタキシャルシリセンの界面制御
Author(s)	高村，由起子
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-6
Issue Date	2018-06-19
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/15401
Rights	
Description	基盤研究(A)（一般），研究期間：2014～2017，課題番号：26246002，研究者番号：90344720，研究分野：材料科学

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　３０　年　　６　月　１９　日現在

機関番号：　１３３０２
研究種目：　基盤研究(A)（一般）
研究期間：　2014～2017
課題番号：　２６２４６００２

研究課題名（和文）エピタキシャルシリセンの界面制御

研究課題名（英文）Interface control of epitaxial silicene

研究代表者

高村　由起子（山田由起子）（Takamura, Yukiko）

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：９０３４４７２０

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　31,400,000円

研究成果の概要（和文）：基板との相互作用の小さいシリセンを形成すること，また，シリセンの性質を保持した上でその酸化を防止する保護膜を形成することを目的として，二ホウ化ジルコニウム薄膜上シリセンにケイ素，ゲルマニウム，酸化物，窒化物などを蒸着し，シリセンと基板の間の相互作用，シリセンと蒸着物の間の相互作用の性質を明らかにするために，放射光施設における光電子分光を行い，多くの知見を得た．二ホウ化ジルコニウム薄膜上単原子層六方晶窒化ホウ素にケイ素を蒸着し，シリセンの形成を試みた結果，シリセンが窒化ホウ素の下に形成され，窒化ホウ素がシリセンの性質を変えずに酸化防止膜として機能することが実験的に明らかとなった．

研究成果の概要（英文）：In order to form a free-standing-like epitaxial silicene, and to form a capping layer which keeps the properties of silicene but prevents oxidation of silicene, the interfaces formed between silicene and substrates, silicene and capping layers were studied using high-resolution photoelectron spectroscopy at synchrotron radiation facility. By depositing silicon on zirconium diboride thin film terminated by monolayer hexagonal boron nitride (h-BN), silicene was formed in between h-BN and diboride. Photoelectron spectroscopy revealed that this silicene sheet formed through intercalation has similar electronic properties to the spontaneously formed ones, and monolayer h-BN successfully prevents oxidation of silicene for at least an hour in air.

研究分野：　材料科学

キーワード：　ナノ材料　二次元材料　シリセン　薄膜　走査プローブ顕微鏡　放射光実験　角度分解光電子分光

１．研究開始当初の背景

「シリセン」は，Si 版グラフェンともいえる，一原子厚みの Si 原子のハニカム構造からなる究極のナノマテリアルである．1994 年に発表された NTT グループの論文[K. Takeda, K. Shiraishi, Phys. Rev. B 50, 14916 (1994)]では，「自立（freestanding）」シリセンが安定であることが理論的に予測されていたが，実験的には銀などの単結晶金属[P. Vogt *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 155501 (2012)]，あるいは，単結晶配向金属薄膜上[A. Fleurence *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012)]に形成される Si 超薄膜として，世界でも我々を含む幾つかのグループがその創製に成功しているのみである．

シリセンはグラフェンに類似する電子状態を有し，さらにはトポロジカル絶縁体的な性質をも併せ持つことが理論的に予測されている．しかしながら，現在実験的に得られている基板上のシリセン，いわゆる「エピタキシャル」シリセンは，基板との相互作用から，自立シリセンについて理論的に予測されている構造や電子状態を示すことはなく，異なる基板上には，構造の異なるシリセンが形成される．また，これらのシリセンは，共通してグラフェンとは異なり，反応性が高く，大気中で酸化されるという問題を抱えている．

２．研究の目的

本研究では，研究代表者がこれまで連携研究者らとともに世界に先駆けて実験的に合成・評価してきた二ホウ化ジルコニウム（ZrB_2）薄膜上シリセンに関する成果を発展させ，シリセンと基板との間の相互作用の性質を明らかにし，付与原子・分子などでその相互作用を弱める，または，相互作用の弱い基板の上にシリセンを形成し，シリセン本来の性質を引き出すことと，シリセンの大気中での酸化を防ぐために，シリセンと反応・相互作用せずに酸素の透過を防止する保護層をシリセン上に形成することを目的とした．

３．研究の方法

本研究には，Si(111)ウェハ上にエピタキシャル成長した ZrB_2(0001)薄膜上に自発的に形成されるエピタキシャルシリセンを用いた．ZrB_2 薄膜の成長には，独自設計の超高真空化学気相エピタキシー装置を用いた．原料ガスにはテトラヒドロボレートジルコニウム（$Zr(BH_4)_4$）を用いた．Si(111)基板の酸化膜を通電加熱による 1250℃のフラッシング加熱により除去し，基板温度を 950℃に設定した後，原料ガスをチャンバー圧力が 1.5×10^{-4} Pa となるまで導入して二時間薄膜を成長した．この薄膜を成長装置から大気中に取り出すとシリセンは瞬時に酸化されてしまうが，超高真空下で 800℃に加熱することで酸化膜を除去し，シリセンを再形成することができる．

このエピタキシャルシリセンに対して，(1)蒸着実験（ケイ素，ゲルマニウム，鉄フタロシアニン），(2)保護膜形成実験（酸化アルミニウム，窒化アルミニウム，塩化ナトリウム，セレン），(3)半導体・絶縁性層状物質（六方晶窒化ホウ素，セレン化ガリウム）へのケイ素蒸着によるシリセン形成実験を行い，それらの表面に対して電子線回折による表面構造解析，走査トンネル顕微鏡（STM）による表面微細構造観察，放射光施設（Photon Factory，UVSOR，Diamond Light Source など）における高分解能内殻光電子分光による結合状態評価，及び，角度分解光電子分光（ARPES）による電子状態評価を行った．

また，これらの実験結果を理解するために，結晶構造の安定性や電子状態について第一原理計算を行った．特に，実験結果と計算結果を詳細に比較することで，初めて ZrB_2 薄膜上シリセンの構造の特定と電子状態の理解が可能となった．（発表論文④⑥⑧）

４．研究成果

(1) 金属的な二次元 Si 層の形成

ZrB_2 薄膜上シリセンの上に，二層目の，基板との相互作用の小さいシリセンを形成することを目的として，ZrB_2 薄膜上シリセンに Si を蒸着する実験を行った．その結果，以下の知見が得られた．

基板からの Si の拡散により ZrB_2 薄膜上に自発形成されたシリセンは縞状ドメイン構造を有するが，210～370℃の温度範囲に保った表面に Si を蒸着すると Si 原子がドメイン境界に取り込まれてドメイン構造が消失し，単一ドメインのシリセンシートとなることが明らかとなった． ARPES の結果を比較すると，単一ドメインのシリセンと縞状ドメイン構造を持つシリセンはほぼ同じ電子状態を有することから，ドメイン境界以外の部分での結合長やバックリング角度などの変化はなく，依然，基板と強く相互作用していると考えられる．（発表論文⑦）

さらに Si の蒸着を続けると，三角形ドメイン構造を有し，金属的な電子状態を有する二次元 Si 層が形成された．電子線回折パターンには，もとのシリセンに由来するスポットは消えて新たなスポットが現れるのが観測され，基板との整合を無視した，格子定数のわずかな増大が見られた．このことは，もとのシリセンと付加された Si 原子がこの新しい Si 層を形成し，その層の中では Si 原子同士が強く結びつき，基板との相互作用を弱めた結果であると考えられる．

Ag(111)上多層シリセンで議論のあるダイヤモンド構造の Si の形成を疑ったが，この新しくできた Si 層と単一ドメインのシリセンは，STM で観察した結果，隣り合って安定に存在しており，いまのところ，それを示唆する評価結果は得られていない．（発表論文⑤，プレスリリース②）

当初の目的である ZrB_2 薄膜上シリセンの上の自立様シリセン，多層シリセンを形成することはできなかったが，基板との相互作用がより弱く，金属的な性質を持つ新奇二次元 Si 層を形成することができた．この二次元 Si 層については，実験と計算からその結晶構造を明らかにしようと試みたがなかなか双方の結果が一致せず，構造の直接的な測定を今後の課題としている．

(2) シリセンと二次元 Ge 層のヘテロ構造の形成

ZrB_2 薄膜上シリセンに室温で Ge を蒸着し，加熱条件を ZrB_2 薄膜上シリセンが構造を持たない層に転移する温度（650°C）と ZrB_2 薄膜上 Ge 層が構造を持たない層に転移する温度（450°C）の間の温度とすると，ZrB_2 上のシリセンの一部が排除されて Ge がエピタキシャル二次元層を形成し，シリセンと Ge 層が一次元の界面を形成するのが STM により観察された．この実験結果は，Ge 層の方がより強く ZrB_2 薄膜表面と相互作用し，安定な界面を形成することを示している．

Ge の蒸着量と加熱処理温度を変えて実験し，基板からの Si の拡散を利用することで，相互作用の強い Ge 層上へのシリセン形成を試みたが，電子状態を含めてその試みに成功したと言える結果を得るに至っていない．二次元的な Si-Ge ヘテロ構造に関しては，現在，投稿論文を準備中である．

(3) 酸化アルミニウム保護膜の形成

単結晶 Ag 上シリセンでは効果があるとされている酸化アルミニウムによる保護膜の形成を ZrB_2 薄膜上シリセンへの Al の蒸着と酸素分子への曝露により試みた．その過程を放射光施設における内殻光電子分光により詳細に調べた結果，Al とシリセンの相互作用は小さく，Al の蒸着によるシリセンの微細構造の変化は認められなかったが，蒸着した Al の酸化を目的として酸素に曝露した結果，Al が存在しないときには反応しなかった曝露量でシリセンが酸化されてしまった．Al が触媒的な働きをするものと考えられる．（発表論文⑩）

シリセンを酸化せずに Al の酸化物を形成するには，シリセンを覆うのに十分な厚みの Al の連続膜を蒸着する必要があるが，厚すぎると界面に金属 Al が反応せずに残る可能性が存在するため，制御が難しいことが予想される．

(4) 六方晶窒化ホウ素によるシリセンの封入と酸化防止

ZrB_2 薄膜を窒素プラズマにより窒化し，900°Cに加熱するとその表面に原子層六方晶窒化ホウ素（h-BN）が形成されることが知られている．h-BN は絶縁体であり，別名「白いグラフェン」とも呼ばれることのある不活性な層状物質である．ZrB_2 薄膜上 h-BN に Si を蒸着し，その上にシリセンを形成することを試みた．STM 観察の結果，自発形成されるシリセンと同様の格子定数を持つ島の形成が観察され，Si の蒸着量の増大とともにこの島の面積が大きくなった．しかしながら，島と島の隙間が完全に埋まることはなく，二層目の形成も観察されず，約一層の形成が終わると，それ以上 Si 原子を取り込む様子は観察されなかった．

STM からは，この層が果たして h-BN 層の上に形成されているのか，下に形成されているのか明らかではなかったが，ARPES の結果，ZrB_2 薄膜上シリセンと全く同じバンド分散が観測されたため， h-BN 層と ZrB_2 薄膜表面の間に挿入された Si 原子によりシリセンが形成されたと結論した．また，この測定結果から，h-BN がシリセンの電子状態に全く影響せずに界面を形成していることが明らかとなった．理論的には予測されていたことだが，実験的に確かめられたのは，初めてである．h-BN 層が単原子厚みであることから，今回世界で初めて，被覆されたシリセンの電子状態の測定が可能となった．

また，この h-BN 層と ZrB_2 薄膜に挟まれたシリセンを大気暴露し，内殻光電子分光により酸化の度合いを評価した．ZrB_2 薄膜上に自発形成したシリセンや単一ドメインのシリセンは，大気に暴露して 5 分間で完全に酸化されてしまったが，h-BN 単原子層で覆われたシリセンは少なくとも一時間は酸化されなかった．単原子層厚みの h-BN 層でも酸化保護膜として機能することが実験的に証明された．

この一連の実験の結果，不活性な h-BN 層の上にシリセンを形成するのは難しいものの，h-BN 層がシリセンとほとんど相互作用しない保護膜として有効であることが明らかとなった．このシリセンの性質に影響を及ぼさない，良好な界面を形成する h-BN 層上にさらに厚く別の酸化防止層を保護膜として形成することができれば，シリセンが大気中でその性質を保持できる時間がより長くなることが期待できる．これらの成果については，現在，投稿論文を準備中である．

(5) セレン化ガリウム薄膜の成長とシリセン形成の試み

ヒ化ガリウム薄膜の成長に利用されていた既設の分子線エピタキシー装置にセレン源を導入し，Ge(111)ウェハを基板として，

シリセンとの格子整合性に優れ，約 2eV のバンドギャップを持つ半導体であり，層状物質であることから相互作用が小さいことが期待されるセレン化ガリウム（GaSe）薄膜のエピタキシャル成長を試み，それに成功した．（発表論文①）

この単結晶配向した GaSe 薄膜表面を機械的剥離により平坦化し，さらに超高真空下で加熱処理を施して Si を蒸着した結果，二次元状の島構造が STM により観察された．その後，GaSe と蒸着した Si との結合状態を評価するために放射光施設で同様の実験を行い，内殻光電子分光測定を行った．その結果，加熱処理温度の最適温度範囲がかなり狭いことが明らかとなり，温度が高すぎると GaSe 層から Se が抜け，Ga 層が形成されてしまうことが明らかとなった．得られた知見をもとに，Si の蒸着を行う GaSe 基板表面の状態を最適化しているのが現状である．

また，h-BN 同様，GaSe も層状物質であることから保護膜としてシリセン上に形成することを検討した．放射光施設において，シリセンに Se を蒸着して内殻光電子分光測定を行った結果，シリセンと Se が反応し，化合物を形成することが明らかとなった（発表論文②）．そのため，GaSe 層の蒸着形成による封止は難しいことが予想され，h-BN の場合と同様，既に形成されている GaSe 層下への Si 原子の挿入によるシリセン形成を目指す必要がある．

(6) 有機分子とシリセンの形成する界面の性質を解明

申請時に計画になかった実験として，鉄フタロシアニン（FePc）をシリセンに蒸着することを行った．FePc は，グラフェンや h-BN 層などの表面に少量蒸着すると，その相互作用の小ささから，室温下では拡散するのみでひとところに留まることはない．ところが，縞状ドメイン構造を持つシリセンに蒸着した場合には，ドメイン境界部分に位置する，シリセンシートから突出している Si 原子と FePc 分子の中心に位置する Fe 原子が強固な結合を形成し，線状に固定されることが STM 実験と第一原理計算から明らかとなった．また，その結合と分子のフロンティア軌道が強く相互作用しないために，シリセン上に固定された FePc 分子が分子本来の性質を保っていることが分かった．（発表論文③，プレスリリース①）

その一方で，縞状ドメインの中央部には分子の吸着が観察されることはなく，単一ドメインのシリセン上においては，有機分子はグラフェン上などと同様，局所的に結合を形成して固定されることはないと予想される．このことは，有機分子の蒸着量を増やしていけば，シリセン上に分子が二次元的な層を形成しうることを示唆しており，ダイヤモンド構造の Si 表面とは全く異なる結合状態，低い反応性を有するシリセンの特性を良く示す結果である．この性質を利用すれば，適切な有機分子を選ぶことにより，分子膜によるシリセンとの相互作用の小さい酸化防止膜，保護膜の形成も期待できる．

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１４件）

① T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima, and Y. Yamada-Takamura, Atomistic Study of GaSe/Ge(111) Interface Formed through van der Waals Epitaxy, Surf. Interface Anal., 2018, accepted for publication. 査読有

② F. B. Wiggers, Y. Yamada-Takamura, A. Y. Kovalgin, M. P. de Jong, Selenidation of epitaxial silicene on ZrB_2, Appl. Surf. Sci. 428, 793-797, 2018. 査読有
DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.167

③ B. Warner, T. G. Gill, C. Vasile, A. Nicolae, A. Fleurence, Y. Yoshida, Y. Hasegawa, S. Bluegel, Y. Yamada-Takamura, C. F. Hirjibehedin, Guided Molecular Assembly on a Locally Reactive 2D Material, Adv. Mater. 29, 1703929, 2017. 査読有
DOI: 10.1002/adma.201703929

④ 高村（山田）由起子，尾崎泰助，２次元材料の電子状態解析－シリセン研究における実験と計算の協奏，応用物理 80，488-492，2017．査読無

⑤ T. G. Gill, A. Fleurence, B. Warner, H. Prueser, R. Friedlein, J. T. Sadowski, C. F. Hirjibehedin, and Y. Yamada-Takamura, Metallic atomically-thin layered silicon epitaxially grown on silicene/ZrB_2, 2D Mater. 4, 021015, 2017. 査読有
DOI: 10.1088/2053-1583/aa5a80

⑥ C.-C. Lee, J. Yoshinobu, K. Mukai, S. Yoshimoto, H. Ueda, R. Friedlein, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, Single-particle excitation of core states in epitaxial silicene, Phys. Rev. B 95, 115437, 2017. 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.115437

⑦ A. Fleurence, T. G. Gill, R. Friedlein, J. T. Sadowski, K. Aoyagi, M. Copel, R. M. Tromp, C. F. Hirjibehedin, and Y. Yamada-Takamura, Single-domain epitaxial silicene on diboride thin films, Appl. Phys. Lett. 108, 151902, 2016. 査読有
DOI: 10.1063/1.4945370

⑧ C.-C. Lee, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki and R. Friedlein, Band structure of silicene on zirconium diboride(0001) thin-film surface: Convergence of experiment and calculations in the one-Si-atom Brillouin zone, Phys. Rev. B 90, 075422, 2014. 査読有
DOI:10.1103/PhysRevB.90.075422

⑨ Y. Yamada-Takamura and R. Friedlein, Progress in the materials science of silicene, Sci. Technol. Adv. Mater. 15, 064404, 2014. 査読有
DOI:10.1088/1468-6996/15/6/064404

⑩ R. Friedlein, H. Van Bui, F. B. Wiggers, Y. Yamada-Takamura, A. Y. Kovalgin, and M. P. de Jong, Interaction of epitaxial silicene with overlayers formed by exposure to Al atoms O_2 molecules, J. Chem. Phys. 140, 204705, 2014. 査読有
DOI:/10.1063/1.4878375

〔学会発表〕（計２９件）

① T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima, and Y. Yamada-Takamura, Atomistic study of GaSe/Ge(111) interface formed through van der Waals epitaxy, Atomic Level Characterization (ALC)'17, 2017.12.5, カウアイ（アメリカ）

② 高村(山田)由起子，単元素二次元材料の形成と評価：シリセンを越えて，日本物理学会第 72 回年次大会，2017.3.18，大阪大学豊中キャンパス（大阪府・豊中市）

③ 米澤 隆宏，村上 達也，東嶺 孝一，アントワーヌ フロランス，大島 義文，高村(山田) 由起子，MBE 法による Ge(111)基板上への GaSe 成長，第 64 回応用物理学会春季学術講演会，2017.03.16，パシフィコ横浜（神奈川県・横浜市）

④ F. B. Wiggers, A. Fleurence, K. Aoyagi, T. Yonezawa, Y. Yamada-Takamura, H. Feng, J. Zhuang, Y. Du, A. Kovalgin, M. P. de Jong , Electronic and structural properties of epitaxial silicene on h-BN-terminated ZrB_2, American Physical Society March Meeting 2017, 2017.03.13, ニューオリンズ（アメリカ）

⑤ Y. Yamada-Takamura, Formation and Characterization of Elemental 2D Materials Beyond Graphene, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016), 2016.11.10, ANA クラウンプラザ京都（京都府・京都市）

⑥ Y. Yamada-Takamura, Silicene, Germanene, and something in between, 13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures (ACSIN-13), 2016.10.14, ローマ（イタリア）

⑦ Y. Yamada-Takamura, Group-IV two-dimensional materials beyond graphene, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), 2016.08.11, 名古屋国際会議場（愛知県・名古屋市）

⑧ 粟谷悠人，A. Fleurence，高村（山田）由起子，エピタキシャルシリセンへの Ge 蒸着によるシリセン・ゲルマネンヘテロ構造の形成，日本物理学会第 71 回年次大会，2016.03.22，東北学院大学泉キャンパス（宮城県・仙台市）

⑨ 高村(山田)由起子，シリセンの素子材料としての可能性，2015 年真空・表面科学合同講演会（第 35 回表面科学学術講演会第 56 回真空に関する連合講演会），2015.12.1，つくば国際会議場（茨城県・つくば市）

⑩ 青柳 航平，ライナー フリードライン，アントワーヌ フロランス，フローリアン ジャンベール，尾崎 泰助，高村(山田) 由起子，Si(111)上 ZrB_2 薄膜の窒化による単原子層 hBN の形成，第 75 回応用物理学会秋季学術講演会，2014.09.18，北海道大学（北海道・札幌市）

〔その他〕
ホームページ等

① プレスリリース「シリセン上へ分子を線状に集積－分子の性質を損なわずに固定することに成功－」2017.10.12.
https://www.jaist.ac.jp/whatsnew/press/2017/10/12-1.html

② プレスリリース「シリセン上へのケイ素

の蒸着により金属的な二次元状ケイ素を形成 －シリセンと良好な界面をもつ金属的な新コンタクト材料として期待－」
2017.2.21.
https://www.jaist.ac.jp/whatsnew/press/2017/02/21-1.html

６．研究組織

(1) 研究代表者
高村　由起子（山田由起子）
(YUKIKO TAKAMURA)
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授
研究者番号：９０３４４７２０

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
フロランス　アントワーヌ
(FLEURENCE ANTOINE)
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教
研究者番号：３０６２８８２１

尾崎　泰助
(TAISUKE OZAKI)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号・７０３５６７２３

(4)研究協力者
リー　チチェン
(LEE CHI-CHENG)

ジャンベール　フローリアン
(GIMBERT FLORIAN)