

IV族二次元結晶の成長メカニズム解明とスイッチング動作実証

Elucidation of Growth Mechanism of Group-IV Two-Dimensional Materials and Demonstration of Switching Operation

H27助自41

- 代表研究者 黒澤昌志 名古屋大学 大学院工学研究科 結晶材料工学専攻 講師
Masashi Kurosawa Lecturer, Department of Crystalline Materials Science, Graduate School of Engineering, Nagoya University
- 共同研究者 大田晃生 名古屋大学 大学院工学研究科 量子工学専攻 特任助教
Akio Ohta Designated Assistant Professor, Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University
- 共同研究者 洗平昌晃 名古屋大学 未来材料・システム研究所 助教
Masaaki Araidai Assistant Professor, Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University

Two-dimensional (2D) honeycomb sheet of Si and Ge, known as silicene and germanene, respectively, is a promising material for next-generation group-IV electronics. Most researchers have synthesized them by deposition of Si or Ge atoms on metal substrates. On the other hand, this study proposes a unique technique for synthesizing these 2D honeycomb sheets on Ag-covered (111)-oriented Si or Ge substrate by using Ag-induced layer exchange (ALEX) process. Our method enables surface segregation of Si or Ge atoms from the underlying substrate by tuning annealing condition during ALEX. We believe that the present study is a first step towards creation of 2D honeycomb sheets on a Si chip.

研究目的

本研究では、次世代の省エネ・超高速デバイスの新材料として期待されているIV族元素(シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge))から成る新奇二次元物質(シリセン、ゲルマネン)に対して、その結晶成長技術の確立を目指した。自立した(freestanding)シリセンは、バンドギャップの形成やトポロジカル絶縁性の発現など、グラフェンにはない新たな自由度を有すると予測されている。実験的な報告も相次いでおり、ここ数年の物質創製合戦は凄まじい。先行研究を踏まえ、(1)結晶成長基板に多くのバリエー

ションがあること、(2)結晶成長方法の違い(原料供給源の違い)があることに我々は興味を持った。本研究課題においては、「何を基準に下地基板を選べば良いのか？」という観点から、金属膜上へのシリセンおよびゲルマネンの形成とその成長メカニズムの解明を目的とした。

概要

本研究遂行により、シリセンやゲルマネンの成長機構を考察する上で重要な「下地基板を選ぶ基準」および「結晶成長方法の違い」について知見を得た。

1. 何を基準に下地基板を選べば良いのか？

シリセンの成長基板は、Ag(111), Ag(110), $ZrB_2(0001)/Si(111)$, Ir(111) など、金属が主である。ゲルマネンの成長基板も、Pt(111), Au(111), Al(111) などと金属が主であるが、シリセンと同じ金属は選ばれていない。なぜこれらの金属が選択されたのか、明確な理由は見当たらなかった。そこで、これらの金属上でシリセンが存在しうる理由を二元合金状態図(相図)から探ってみた。前述の成長基板を見返すと、SiやGeと共晶反応する金属(Ag, Al, Au)が多いことに気づく。液相ではあらゆる濃度で溶け合うが、固相ではほとんど溶け合わないのが共晶系の特徴である。互いにどの程度固溶し合うのか？は温度の関数であり、相図の固相領域の大きさで判断できる。Ag-SiやAu-Si系では、このスケールでは固相領域を確認できないほど小さい。Al-Si系では、Al-rich側に幾ばくか固相領域を確認できる。どの組み合わせにおいても、室温では互いの固溶度はゼロに近づくため、金属上にシリセンが形成しうると推測できる。共晶系に当てはまらないIr-Si系でも、Ir-richおよびSi-rich側に共晶系と似た固相状態が存在しうるが、シリサイド反応が生じIrやSiとは違う相(Ir_3Si_5)が形成される場合もある。以上から、シリセンやゲルマネンを形成する下地基板は、SiやGeと互いに固溶しにくい金属、すなわちSiやGeと共晶反応する金属(Ag, AlまたはAu)が適していると考えられる。

2. 成長方法の違い：「蒸着型」と「拡散型」

シリセンの成長方法は、原料供給で分類すると「蒸着型」と「拡散型」に二分される。ほとんどの研究グループが前者に当てはまる。加熱された金属基板上にSiを蒸着し、シリセンを形成する。蒸着レート、基板加熱温度によるSi原子の表面マイグレーションの精密制御が肝要と容

易に想像できる。一方、北陸先端大学のグループが行っている $ZrB_2(0001)/Si(111)$ の構造が後者に当てはまる。基板加熱により、基板から ZrB_2 薄膜表面にSiが拡散し、自発的にシリセンが形成されるという。加熱による金属薄膜中のSi拡散のみ精密制御すれば良いことに前者に対するメリットを感じた。「Si基板上のAg薄膜のエピタキシャル成長」に関する研究は山ほどあるが、Ag/Si界面で生じる拡散現象を利用したシリセン形成の報告は見当たらない。 $ZrB_2(0001)/Si(111)$ の系と何が違うのだろうか？Ag中のSiの最大固溶度は $4 \times 10^{-4} \text{ at. \% @ } 1350^\circ\text{C}$ であるから、Siの固溶や表面拡散は原理上生じるはずである。 $ZrB_2(0001)$ 上のシリセン発見の経緯と同様に、Ag/Siの系でも実はSiの表面拡散が生じているのではないかと結論に至り、Ag(111)/Si(111)構造を用いて、シリセンの形成を試みた。その結果、 $ZrB_2(0001)/Si(111)$ 系と同様に、Ag(111)/Si(111)系やAg(111)/Ge(111)系においても、熱処理によるSiやGe原子の表面拡散が生じることが判明した。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、 $\sim 0.9 \text{ nm}$ および $\sim 1.6 \text{ nm}$ 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加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り、本手法は二次元結晶の合成方法として展開できる可能性が高い。

— 以下割愛 —