

平成30年 6月13日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13674

研究課題名(和文) ポストグラフェンを目指した新規二次元Al-C物質AlCeneの実験的・理論的研究

研究課題名(英文) Experimental and theoretical study on the two-dimensional Al-C material AlCene

研究代表者

乗松 航 (Norimatsu, Wataru)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30409669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、二次元炭化アルミニウムの成長に挑戦した。理論計算の結果、二次元炭化アルミニウム(AlCene、アルセン)は、約2.18eVの間接ギャップを持つ半導体であることがわかった。また実験の結果、パルスレーザー堆積法によってSiC(000-1)基板の上に、結晶性の高い極薄の炭化アルミニウム膜をエピタキシャル成長できることがわかった。その界面の高分解能透過型電子顕微鏡観察の結果、SiC最表面の炭素原子と、炭化アルミニウムにおけるAl<sub>2</sub>C層のアルミニウムが結合していることも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, growth of two-dimensional aluminum carbide was demonstrated. As a result of the first-principles calculation, two-dimensional aluminum carbide (AlCene) was a semiconductor with a indirect gap of about 2.18 eV. On the other hand, highly crystalline and extremely thin aluminum carbide was successfully grown on the SiC (000-1) substrate by the pulsed laser deposition technique. At the interface, the carbon atoms of the topmost SiC surface and the aluminum atoms of the aluminum carbide made bonds, which was revealed by high-resolution transmission electron microscope observations.

研究分野：固体物理

キーワード：二次元物質

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンに端を発した2次元材料は様々な広がりを見せている。その中で、本研究提案者はこれまでに、SiC単結晶上に成長させたグラフェンの構造および物性について、実験・計算の両側面から世界に先駆けて明らかにしてきた。グラフェンは有望な材料ではあるものの、バンドギャップがないなどの問題も抱えている。それを取って代わる新物質の開発が必要であった。

### 2. 研究の目的

新たな2次元物質の候補として本研究では、炭化アルミニウムに注目した。炭化アルミニウムは、バルクでは半導体であり、その構造中に、AlおよびCのみから成りグラフェンと同じ六員環構造を持つ層が存在する。この層のみを取り出して、新物質としての結晶成長実現とその電子状態解明を目指した。

具体的には、まず炭化アルミニウム薄膜を単結晶基板上に結晶成長させ、高品質な薄膜が得られる条件を探索し、その後膜厚を薄くしていくことで2次元的新物質とする。平行して2次元炭化アルミニウムの安定な構造および電子状態について、第一原理計算によって調べ、高分解能透過型電子顕微鏡観察および角度分解光電子分光測定の結果と対応させながら、期待される物性について明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、新規2次元Al-C物質をアルセン (AlCene) と命名し、その結晶成長と物性解明を目指し、以下のような実験的および理論的アプローチに基づいて研究を進めた。

- (1) 二次元 Al-C 六員環構造物質の実験的結晶成長
- (2) 二次元 Al-C 六員環構造物質の理論的電子状態解明

結晶成長については、グラフェン成長に用いてきた真空炉中での物理気相蒸着法、パルスレーザー堆積 (PLD) 法、および真空蒸着法を用いて薄膜作製を行い、膜厚を極限まで薄くしていくことで行った。得られた試料に対し、高分解能透過型電子顕微鏡観察による炭化アルミニウムおよび界面の原子配列解析、X線光電子分光測定による結合状態解明、原子間力顕微鏡による表面形態観察、Hall効果測定による電気伝導測定、および角度分解光電子分光測定によるエネルギーバンド構造の観察を行った。

理論的側面としては、第一原理計算による構造最適化、バンド構造および状態密度計算を通して、その特徴を明らかにした。具体的にはまず、アルセンのエネルギーバンド構造計算を行った。続いて、成長した炭化アルミニウム薄膜と基板との界面構造について、構

造モデルを立てた後に第一原子計算による構造最適化を行って実験結果と比較することにより明らかにした。

### 4. 研究成果

まず第1年度には、真空炉を用いた物理気相堆積法とPLD法の2種類の手法で結晶成長に取り組んだ。実際、PLD法により、SiC基板上に均一性の高い炭化アルミニウム薄膜が得られることがわかった。その際、基板温度500度ではアモルファスの炭化アルミニウムが得られ、1200度では図1のように結晶性の高い炭化アルミニウム薄膜が得られた。また、界面付近で得られた電子回折図形を解析したところ、炭化アルミニウムとSiC基板の方位関係は、SiC(0001)//Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(0001)、およびSiC[11-20]//Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>[11-20]であることがわかった。この時点では、膜厚は30nm程度の薄膜であり、これを薄くすることをこの後の目標とした。

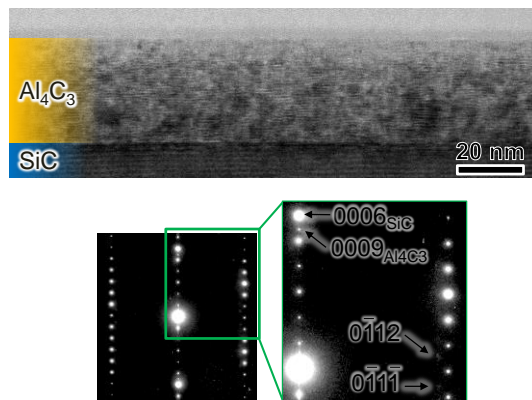


図1 炭化アルミニウム薄膜の電子顕微鏡像および界面における電子回折図形

平行して行った第一原理計算の結果としては、まずバルク炭化アルミニウム結晶に含まれるAl-C六員環構造(アルセン)部分のみを取り出して計算を行った。このAl-C六員環構造単位は、アルミニウムと炭素が完全な同一平面上にはなく、わずかにバックルしている。エネルギーバンド計算の結果、バンドギャップが約2.18eVの間接ギャップ半導体であることがわかった。

第2年目には、炭化アルミニウムとSiC基板の界面構造について、高分解能透過型電子顕微鏡観察によって明らかにした。ここで、実験結果を理解するために、界面構造モデルを構築し、第一原理計算による構造最適化を行ったあとで、高分解能電子顕微鏡像のシミュレーションを行い、実験結果と比較した。その結果、SiC最表面の炭素原子と、炭化アルミニウムAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>におけるAl<sub>2</sub>C層のアルミニウム原子が直接結合していることがわかった。また、炭化アルミニウムと炭化ケイ素の格子定数ミスマッチは約7%と大きく、前者におけるアルミニウム原子間距離13個分と、後者の炭素原子間距離14個分がほぼ等

しい。実際、高分解能電子顕微鏡像中の界面には、これらに対応する長周期構造が観察された。

続いて、膜成長に際し、成長時間を短縮することで、図2のような膜厚約3nmの炭化アルミニウムを形成することが出来た。炭化アルミニウムの格子定数 $c$ は約2.5nmであることから、ほぼ単位格子1個分の極薄膜が形成されたことを意味している。この試料からは、反射高速電子回折図形でもシャープなストリークが観察され、原子間力顕微鏡像でも原子レベルで平坦な表面が得られていることがわかった。炭化アルミニウム極薄膜試料を、グローブバッグを用いて一度も大気に触れないように輸送し、角度分解光電子分光測定を行ったところ、明瞭なバンドは観察されなかった。これは、アルゴン置換したグローブバッグ内のわずかな酸素によって表面が酸化してアモルファス構造に覆われたためであると考えられる。

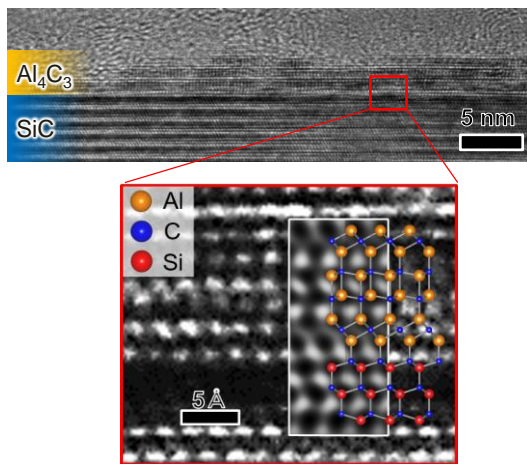


図2 極薄炭化アルミニウム薄膜

また、形成された炭化アルミニウム薄膜を

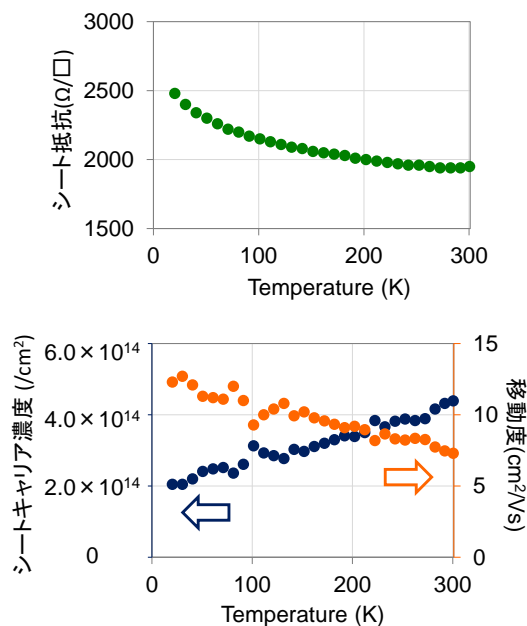


図3 炭化アルミニウム薄膜から形成したグラフェンのHall効果測定結果

真空中で加熱することで、熱分解によるグラフェン化についても合わせて行った。その結果、真空中 1450 度で加熱すると、表面にグラフェンが形成されることがわかった。このグラフェンはp型伝導を示し、図3に示すように、室温での移動度は約7cm<sup>2</sup>/Vs、シート抵抗は1950Ω/sqであった。X線光電子分光測定の結果、アルミニウムが検出されたことから、グラフェン中にアルミニウムがドーピングされていることが示唆される。

以上の結果から、SiC基板上に非常に参加しやすい極薄の炭化アルミニウム膜を形成できることが明らかになった。炭化アルミニウム極薄膜の結晶成長およびグラフェン化について、現在論文にまとめているところである。

### 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 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

(1) “エピタキシャル炭化アルミニウム薄膜の成長及びその熱分解によるグラフェン形成”

松田敬太、福井舞、乗松航、楠美智子、第65回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、新宿、2018.3.19.

(2) “Epitaxial Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> growth on SiC substrate and subsequent graphenization”

Keita Matsuda, Mai Fukui, Wataru Norimatsu, Tomo-o Terasawa, and Michiko Kusunoki, International Symposium on Epitaxial Graphene 2017 (ISEG-2017), Nagoya University, Japan, 2017.11.23.

(3) “Graphene growth by thermal decomposition of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> on SiC”

Wataru Norimatsu, Mai Fukui, Keita Matsuda, Tomo-o Terasawa, and Michiko Kusunoki, Graphene Week 2017, Athens, Greece, 2017.9.25.

(4) “SiC上へのAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>薄膜の作製とグラフェン化”

福井舞、乗松航、楠美智子、第16回表面科学会中部支部学術講演会、名古屋大学、名古屋、2016.12.17.

[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.low-d.imass.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

乗松 航 (NORIMATSU, Wataru)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：30409669

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

楠 美智子 (KUSUNOKI, Michiko)  
寺澤 知潮 (TERASAWA, Tomo-o)  
松田 敬太 (MATSUDA, Keita)  
福井 舞 (FUKUI, Mai)