

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 9 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03564

研究課題名(和文)新規IV族系二次元物質の創製

研究課題名(英文)Synthesis of New Group IV Two Dimensional Materials

研究代表者

白石 賢二 (Shiraishi, Kenji)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：20334039

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：シリセン、ゲルマネンの電子構造と原子構造を第一原理計算で行った。まず、絶縁体であるAl₂O₃上のシリセンとゲルマネンの電子構造を計算した。その結果、バンド構造はK点でディラックコーンを持つフリースタANDINGのシリセン、ゲルマネンのバンド構造を保存することがわかった。しかし、細かく見ると表面への吸着構造に依存してシリセン、ゲルマネンのバンド構造が微妙に変わることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We performed first principles calculations of of silicene and germanene and clarified the atomic and electronic structures. First, we performed electronic structure of silicene and germanene on Al₂O₃ insulators. As a result, band structures of silicene and germanene keep dirac cone characteristic at K point even after it is adsorbed on Al₂O₃. However, band structures are slightly modified dependeng of the adsorbed structures of silicene and gemanene.

研究分野：物性物理学

キーワード：シリセン ゲルマネン スタネン 二次元物質 第一原理計算 物質創製

1. 研究開始当初の背景

本研究課題の代表者の白石が Si を中心とした IV 族元素(Si,Ge,Sn)から構成される低次元物質であるシリセンやシリカン等の予言(K.Takeda and K. Shiraiishi, Phys. Rev. B50 14946 (1994))を行ってから 20 年近くの歳月が経過した最近になって IV 族系二次元物質の研究は急速に活気づいている。これは、2000 年代後半になって従来の常識ではダイヤモンド構造や β スズ構造等の 3 次元構造を持つと信じられてきた IV 族元素 (Si, Ge, Sn) をベースにグラフェン的な二次元構造物質相の実現が試みられるようになり、ついに二次元シリコン物質である平面ジグザグ構造をしたシリセンが日欧のグループで実験的に実現されたことが大きな転機となった(P. Vogt et al., Phys. Rev. Lett. 108, 150501 (2012))。この実験的成功は、代表者が 20 年前に行ったシリセン存在の予言がまさに実験的に実証されたことを意味する。この成功を端緒として、IV 族系二次元物質の電子物性・磁気物性に関する理論的研究も進展してきた。例えば、シリセンにおいてはその端修飾には多様性があることを白石と初貝が明らかにしている。しかし、金属基板上で実現されたシリセン等の IV 族系二次元物質相は本来持つべき機能・特性を発現しないことが理論的に指摘されている(Z-X. Guo et al., J. Phys. Soc. Jpn. 82, 063714(2013))。IV 族系二次元物質相が次世代デバイスにつながる特性を発現するには絶縁体上にこれらを作製することが必要不可欠である。連携研究者の宮崎は絶縁体である SiO_2 上に Si の一次元高分子であるポリシランの合成に成功し(S. Miyazaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 34, 787 (1995))、その研究の中でシリセンや Si の 2 次元高分子であるシリカンの形成のための構成要素となるシリレン(SiH_2)ラジカルが生成されていることを見出しており、絶縁体上に Si 系の二次元物質相を作製する期待が高まっている。これらのことからわかるように、ナノスケールの表面・界面を徹底的に制御することによって、従来の物質科学の概念にはなかった新しい二次元物質の実現が可能となることを示している。さらに、シリセン等の二次元物質相形成の技術と界面・表面制御による界面・表面二次元物質創製の技術を統合して初めて実現されるものがある。その一つの例が混晶二次元物質相であるれ連携研究者の中塚は、これまでに SiGe や GeSn などの IV 族系半導体混晶薄膜の結晶成長、およびエレクトロニクス応用に関わる研究を進めてきた。近年は、GeSn、GeSiSn や GeSnC などの IV 族多元系混晶薄膜による結晶構造およびエネルギーバンド制御による新規半導体層の創製に係る研究を推進している。こ

れまでに培った結晶成長、プロセス技術は、IV 族混晶二次元物質相の創製と物性評価に関する本研究課題にも直接的に活用可能である。IV 族混晶二次元物質相は現在の半導体エレクトロニクスにおける材料選択の幅と性能を著しく広げることになり、我が国の科学技術の発展に大きく資することになる。以上のように、応募者の白石が理論的な研究を行うと同時に、実験グループと共同研究を行うことにより、新しい IV 族系二次元物質の創製、という次世代の科学・技術を切り開く重要なテーマを理論・実験の協働によって遂行するための時期がまさに到来していると考えられる状況であった。

2. 研究の目的

本研究課題では、2つの研究テーマを推進することを目的とした。第一のテーマは IV 族元素から構成される二次元フレイク状物質の形状と次元を制御することで新しい電子物性・磁気物性を設計し、これを実験グループと互いにフィードバックすることによって新しい新規二次元物質を実現する。さらに IV 族系新物質相である利点を生かして従来のシリコンテクノロジーを超える次世代革新技術への展開を図ることである。第二のテーマは Si、SiC、HOPG 基板あるいは III-V 族化合物や酸化物基板上などに Si、Ge、Sn の二次元物質層の形成を試み、その結晶構造を RHEED、STM、TEM 等によって詳細に解明する。従来の超高真空中における分子層成長技術を活用して、(111)面上を中心に検討を行い、ナノフレイクから混晶二次元物質の合成まで行うことである。

3. 研究の方法

テーマ 1 に対しては、シリセン等の二次元物質相におけるシリセンフレイク、シリカンフレイクの形状制御、及びその端修飾・端終端を行うことによって新しい機能を発現する物質を設計する。特にエッジ修飾に多様性のあるシリセンにおいては端修飾と形状制御を同時に行うことによって新機能・新物性を設計する。さらに、これらの研究をゲルマネンやスタネンへも展開する。

テーマ 2 に対しては、IV 族基板上に Ag 層と Al_2O_3 層を堆積し、その後アニールすることによって基板の IV 族原子を Ag 層の中を拡散させて、Ag 層と Al_2O_3 層の間に極薄の IV 族薄膜を作製することをめざす。この手法は Ag 誘起層交換法と名付けられている。Ag 誘起層交換法を用いることで極薄の IV 族系二次元物質を作製することが第二のテーマに対する研究の方法である。具体的にはシリセンとゲルマネンの作製を考えている。

4. 研究成果

4. 1 IV 二次元物質リボンの電子状態

まず理論的にシリセン、ゲルマネン、スタネンからなるナノリボンに対する端修飾の影響を多軌道タイトバインディング近似によって理論的に調べた。その結果、図 1 に示すように、これまでの一軌道計算と多軌道の計算はシリセンナノリボンのエッジ状態に関しては全く異なる結果を与えることがわかった。すなわち、シリセンのエッジ状態の計算には多軌道計算が不可欠であり、これまでの一軌道計算では全く不十分であることが明らかとなった。

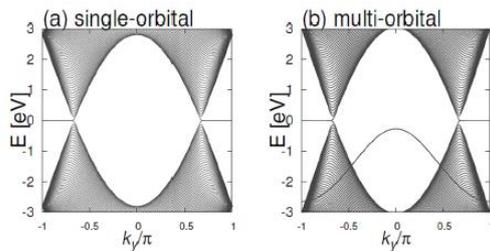


図 1 : タイトバインディング計算によるシリセンのエッジ状態。(a)一軌道計算。(b)多軌道計算。

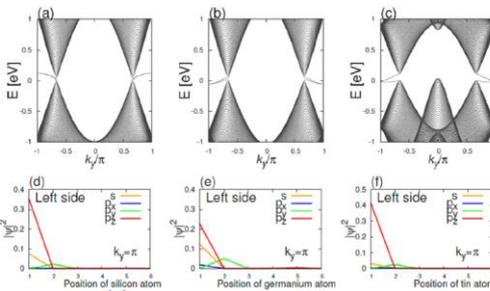


図 2 : 両端を一個の水素で終端したシリセン、ゲルマネン、スタネンのナノリボンの電子状態。(a) シリセンナノリボンのバンド構造、(b) ゲルマネンナノリボンのバンド構造、(c) スタネンナノリボンのバンド構造、(d) シリセンナノリボンの電子密度分布、(e) ゲルマネンナノリボンの電子密度分布、(f) スタネンナノリボンの電子密度分布。

こうして、我々が開発した多軌道タイトバインディング計算によってナノリボンの端の終端のさせ方を変えることでどのようにエッジ状態が変化するかについても詳細に考察した。シリセン、ゲルマネン、スタネンのナノリボンの両端を一個の水素原子で終端したモデルに対して得られた結果を図 2 に示す。この図からわかるようにグラフェンでは平坦バンドであったエッジ状態が少しであるが分散をもつようになってきていることがわかる。またゲルマネン、スタネンにおいてはスピン軌道相互作用による分裂がかなり大きくなることわかる。また電子密度分布からわかるように、電子密度が端の原子に局在していることからこれらのエッジ状態

は藤田状態である。

次に両端を二個の水素原子で終端したモデルに対して得られた結果を図 3 に示す。この図からわかるように図 2 と同じくエッジ状態が少しであるが分散をもつようになっていることがわかる。またゲルマネン、スタネンにおいてはスピン軌道相互作用による分裂がかなり大きくなることわかる。また電子密度分布からわかるように、電子密度が端から 2 番目の原子に局在していることからこれらのエッジ状態はクライン状態である。

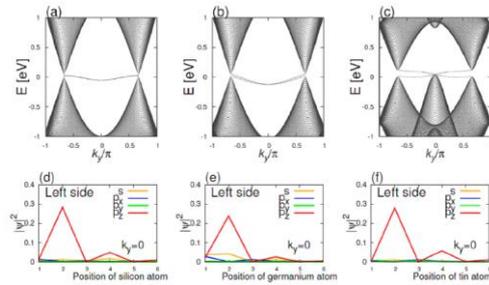


図 3 : 両端を二個の水素で終端したシリセン、ゲルマネン、スタネンのナノリボンの電子状態。(a) シリセンナノリボンのバンド構造、(b) ゲルマネンナノリボンのバンド構造、(c) スタネンナノリボンのバンド構造、(d) シリセンナノリボンの電子密度分布、(e) ゲルマネンナノリボンの電子密度分布、(f) スタネンナノリボンの電子密度分布。

このように、IV 族二次元物質リボンの電子状態の解析には一軌道タイトバインディング法では不十分であり、多軌道タイトバインディング法が不可欠であることがわかった。さらに多軌道タイトバインディング法によって様々な IV 族二次元物質リボンの電子状態を解析した結果、両端の終端の仕方によってバラエティに富んだ電子状態が出現することがわかった。

4. 2 二次元物質の実験的作製

Ag 誘起層交換法を用いて極薄の IV 族系二次元物質の作製を試みた。図 4 に Ag 誘起層交換法の模式図を示す。図 4 からわかるように、Si や Ge 基板上に Ag 層を堆積しその上に Al₂O₃ 膜を積むと Ag 層と Al₂O₃ 層の間に Si や Ge の超薄膜が形成されると予想して行う実験である。

Ag 誘起層交換法を用いて Si 超薄膜の形成を行った後、光電子分光によって評価した実

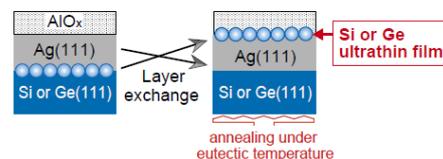


図 4 : Ag 誘起層交換法の模式図。

験結果が図5である。図5からわかるように、Agを堆積した後、アニールすることで、Si基板からSi原子がAg中を拡散し、AgとAl₂O₃

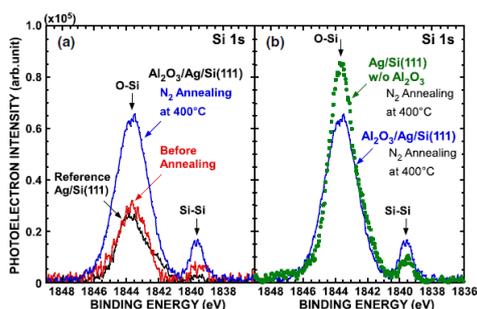


図5：Ag誘起層交換法で作製した試料の光電子分光評価結果。(a)Al₂O₃/Ag/Si資料の400°C1時間アニール前後のSi1sスペクトル。(b)Al₂O₃キャッピング層の有無によるSi1sスペクトルのへ変化。

の間にSi超薄膜を形成したことがわかる。このように、Ag誘起層交換法によってSi超薄膜を作製することに成功した。

同様に、Ge超薄膜の作製にも成功した。図6もAg誘起層交換法によって作製した試料に対する光電子分光スペクトルを示す。図6からわかるように、Agを堆積した後、アニールすることで、Si基板からSi原子がAg中を拡散し、AgとAl₂O₃の間にSi超薄膜を形成したことがわかる。

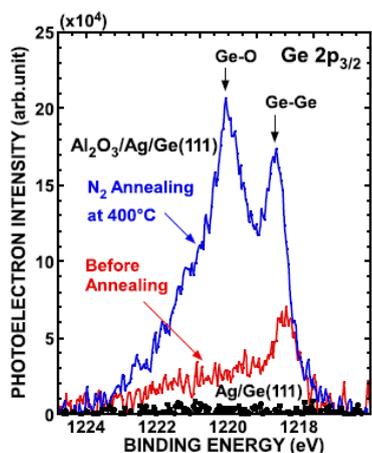


図6：Ag誘起層交換法で作製したAl₂O₃/Ag/Si試料の400°C1時間アニール前後のSi1sスペクトル。

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)

1. M. Araidai, M. Kurosawa, A. Ohta, K. Shiraishi, First-principles study on adsorption structures and electronic states of stanene on α -alumina surface, Japanese Journal of Applied Physics, 56, 2017, 095701~095701.

2. Hattori, S. Tanaya, K. Yada, M. Araidai, M. Sato, Y. Hatsugai, K. Shiraishi, Y. Tanaka, Edge states of hydrogen terminated monolayer materials: silicene, germanene and stanene ribbons, Journal of Physics: Condensed Matter, 29, 2017, 115302~115302.

3. M. Kurosawa, A. Ohta, M. Araidai, S. Zaima, Surface-segregated Si and Ge ultrathin films formed by Ag-induced layer exchange process, Japanese Journal of Applied Physics, 55, 2016, 08NB07~08NB07.

4. 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, 37, 2016, 374~379.

[雑誌論文] (計8件)

[学会発表] (計25件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白石 賢二 (シライシ ケンジ)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
研究者番号：20334039

(2) 研究分担者

財満 鎮明 (ザイマ シゲアキ)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
研究者番号：70158947

(3) 連携研究者

宮崎 誠一 (ミヤザキ セイイチ)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70190759

中山 隆史 (ナカヤマ タカシ)
千葉大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70189075

牧原 克則 (マキハラ カツノリ)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90553561

初貝 安弘 (ハツガイ ヤスヒロ)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：80218495

洗平 昌晃 (アライダイ マサアキ)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・助教
研究者番号：20537427

中塚 理 (ナカツカ オサム)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20334998