

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04879

研究課題名(和文) プランベン -創製と機能開拓-

研究課題名(英文) Plumbene -synthesis and functional development-

研究代表者

柚原 淳司 (Yuhara, Junji)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10273294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：プランベンのエッジの電子状態、超伝導の有無について調べた。試料は、Pd(111)単結晶を使い、偏析成長により鉛からなるハニカムナノシート(プランベン)を作製した。ステップエッジをまたぐように極低温走査型トンネル顕微鏡・分光にて観察、測定を行ったところ、エッジ近傍において特徴的なピークが観察された。測定位置がエッジから離れるにつれてピークが小さくなっている様子が観察されたことから、このピークはエッジ特有の電子状態であると結論づけた。超伝導性について明らかにするために、測定するエネルギーの範囲を狭めてSTSスペクトルの測定を行った。超伝導ギャップが形成し始めている可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、プランベンのエッジが特異な電子構造を有することや超伝導の可能性が示唆された。プランベンが次世代エレクトロニクスの新素材として、新たな価値が創造され、バルクとは異なる物性を有する二次元物質がさらに注目を浴び、未知なる二次元物質の創製研究へとつながることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We investigated the electronic state at the edge of plumbene and the presence of superconductivity. The sample was prepared using a Pd(111) single crystal for a honeycomb nanosheet (plumbene) made of lead by segregation growth. Observations and measurements were conducted using a low-temperature scanning tunneling microscope and spectroscopy across the step edges. A characteristic peak was observed near the edge. As the measurement position moved away from the edge, the peak decreased in size, concluding that this peak represents an edge-specific electronic state. To clarify the presence of superconductivity, we narrowed the range of the energy measured and performed STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) spectrum measurements. The possibility of a superconducting gap beginning to form was suggested.

研究分野：表面科学

キーワード：14族ポストグラフェン 二次元物質 蜂の巣構造 プランベン

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

炭素元素からなるグラフェンは、二次元ハニカム構造に由来する特異なエネルギーバンド構造を示す。フェルミ準位近傍では、ディラックコーンと呼ばれる特異な性質に起因してキャリア移動度が従来の半導体材料に比べて桁違いに大きいことから、当初は次世代デバイス材料として期待された[1]。しかしながら、バンドギャップを形成することが容易ではないことがわかってきた。

グラフェンを構成する炭素と同じ14族元素で、グラフェンと同じハニカム構造を形成することで、スピン軌道相互作用の効果によりエネルギーギャップが形成されるため、さらには、トポロジカル絶縁体となることが理論的に予想されるため[2, 3]、14族元素からなる二次元ハニカム構造は近年注目されている(図1)。2009年にトルコの理論グループが、SiやGeの二次元ハニカムシートであるシリセンやゲルマネンが安定に存在することを第一原理計算により明らかにした[4]。実験では、2012年のシリセンの創製を始めとして[5-7]、GeやSnの二次元ハニカムシートであるゲルマネン[8, 9]やスタネン[10, 11]の創製が報告された。重い元素ほどスピン軌道相互作用の効果が大きくなることから、14族元素で一番重い鉛原子からなるプランベンの創製は、至高の目標とされてきた。

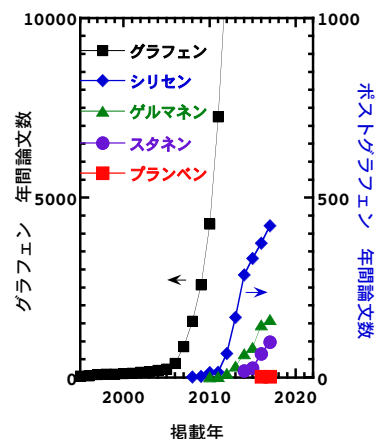


図1 グラフェン及びポストグラフェンの年度別掲載論文数

本応募者は、表面の合金改質法や偏析創製法を組み合わせることで、2019年にプランベンの創製に世界で初めて成功した(Yuhara *et al.*, 2019)。プランベンの創製方法と原子スケールの走査型トンネル顕微鏡(STM)像を図2に示す。Pd(111)基板上的Pd-Pb合金薄膜表面に単原子層のプランベンを形成することはわかったが、その幾何構造や電子物性は明らかにされていない。

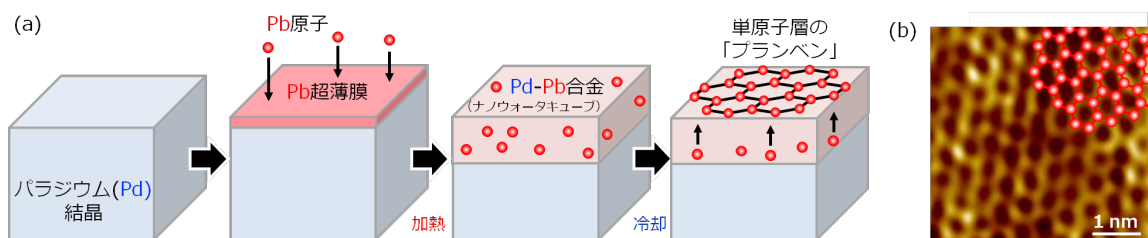


図2 プランベンの(a)創製方法と(b)原子スケールSTM像

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、プランベンの物性解明と機能開拓である。具体的には、以下の2点について明らかにする。

#### (1) プランベンの電子物性の解明

これまでの研究により、プランベンはPd-Pb合金薄膜表面上に形成されることが判明している。そこで、このプランベンの電子状態を明らかにする。さらに、プランベんとPd-P合金薄膜表面との化学的相互作用についても調べる。

## (2) プランベンの化学的安定性

酸素ガスや大気中でのプランベンの安定性について明らかにする。次に、大気下あるいは真空中でプランベンをボロンナイトライドなどの絶縁物や半導体の基板に転写可能であるかどうか明らかにする。

## 3. 研究の方法

試料は、基板として Pd(111) 単結晶を使い、その表面を Pd-Pb 合金薄膜化することで、偏析成長により鉛からなるハニカムナノシート（プランベン）を作製した。プランベンの電子状態は、以下の2つの方法により明らかにする。1つ目は、あいちシンクロトロン光センターの BL7U にて角度分解光電子分光を行うことでフェルミエネルギー近傍の電子状態を明らかにする。2つ目は、東京大学物性研究所の極低温走査型トンネル顕微鏡（STM）・トンネル分光（STS）装置を用いて、フェルミエネルギー近傍の電子状態を STS スペクトルから明らかにする。プランベンの化学的安定性は、作製したプランベンに対して、大気成分である窒素ガス、酸素ガス、さらには、水蒸気を暴露し、プランベンの化学的安定性を明らかにする。また、プランベンの転写を試みた。

## 4. 研究成果

プランベンのエッジの電子状態、超伝導の有無、近接効果による機能発現の可能性について調べた。プランベンのエッジの電子状態の測定は、極低温 STM-STS 装置により測定した。ここで、Pd(111) 基板に由来するステップのエッジに注目し測定を行った。ステップエッジではプランベンの周期性が途切れるため、エッジの電子状態について調べることができる。ステップエッジをまたぐように観察、測定を行ったところ、エッジ近傍において  $V_s = -100$  mV に大きなピークが観察された。測定位置がエッジから離れるにつれてピークが小さくなっている様子が観察されたことから、このピークはエッジ特有の電子状態であると結論づけた。超伝導性について明らかにするために、測定するエネルギーの範囲を狭めて STS の測定を行った。超伝導体の STS スペクトルには、0 V を中心に半値幅にして数 mV のディップが現れるため今回は  $\pm 10$  mV の範囲で測定を行った。0V を中心とするディップが観察され、超伝導ギャップが形成し始めている可能性が示唆された。今後は、試料温度依存性や磁場依存性を調べ、超伝導ギャップなのかどうか明らかにする必要がある。加えて近接効果によるプランベンの超伝導性の向上のために少量の鉛やスズの蒸着を行い三次元島の作製を試みた。どちらの場合も、半径が約 10 nm、高さが 1 層分の大きさの島が形成された。先行研究と比べて島の大きさは小さいものの、プランベンの超伝導性を向上させることができる可能性があると考えられる。

今回作製した Pd(111) 基板上のプランベンは、大気成分である酸素ガスや水蒸気に対しての化学的不安定であることが判明した。あいちシンクロトロン光センターや東京大学物性研究所にて実験を行う際は、研究室の実験装置でプランベンを作製後、鉛によるキャップ層（3ML 程度）で表面を保護した上で、試料を現地に持ち込んだ。現地では、鉛の蒸着源を必要とせず、超高真空加熱で試料を加熱するだけでプランベンの形成ができることがわかった。

### <引用文献>

- [1] A. K. Geim, Science 324 (2009) 1530-1534.
- [2] L. Matthes, O. Pulci, F. Bechstedt, J. Phys. Condens. Matter 25 (2013) 395305.
- [3] X.-L. Yu, L. Huang, J. Wu, Phys. Rev. B 95 (2017) 125113.
- [4] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. 102

(2009) 236804.

- [5] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 155501.
- [6] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura, *Phys Rev Lett* 108 (2012) 244501.
- [7] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai, *Appl. Phys. Express* 5 (2012) 045802.
- [8] M.E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. Le Lay, *New J. Phys.* 16 (2014) 095002.
- [9] J. Yuhara, H. Shimazu, K. Ito, A. Ohta, M. Araidai, M. Kurosawa, M. Nakatake, G. Le Lay, *ACS Nano* 12 (2018) 11632-11637.
- [10] F. Zhu, W. Chen, Y. Xu, C. Gao, D. Guan, C. Liu, D. Qian, S.-C. Zhang, J. Jia, *Nat. Mater.* 14 (2015) 1020-1025.
- [11] J. Yuhara, Y. Fujii, K. Nishino, N. Isobe, M. Nakatake, L. Xian, A. Rubio, G. Le Lay, *2D Mater.* 5 (2018) 025002.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuhara Junji, Matsuba Daiki, Ono Masaki, Ohta Akio, Miyazaki Seiichi, Araidai Masaaki, Takakura Sho-ichi, Nakatake Masashi, Le Lay Guy	4. 巻 738
2. 論文標題 Formation of germanene with free-standing lattice constant	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 122382 ~ 122382
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.susc.2023.122382	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yuhara Junji, Muto Hiroaki, Araidai Masaaki, Kobayashi Masato, Ohta Akio, Miyazaki Seiichi, Takakura Sho-ichi, Nakatake Masashi, Lay Guy Le	4. 巻 8
2. 論文標題 Single germanene phase formed by segregation through Al(111) thin films on Ge(111)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 2D Materials	6. 最初と最後の頁 045039 ~ 045039
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2053-1583/ac2bef	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mizuno Shogo, Ohta Akio, Suzuki Toshiaki, Kageshima Hiroyuki, Yuhara Junji, Hibino Hiroki	4. 巻 14
2. 論文標題 Correlation between structures and vibration properties of germanene grown by Ge segregation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 125501 ~ 125501
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/ac3185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuhara Junji, Ogikubo Tsuyoshi, Araidai Masaaki, Takakura Sho-ichi, Nakatake Masashi, Le Lay Guy	4. 巻 5
2. 論文標題 In-plane strain-free stanene on a $\langle \text{mml:math xmlns:mml="http://www.w3.org/1998/Math/MathML"} \rangle \langle \text{mml:mrow} \langle \text{mml:msub} \langle \text{mml:mi} \rangle \text{Pd} \langle \text{mml:mi} \rangle \langle \text{mml:mn} \rangle 2 \langle \text{mml:mn} \rangle \langle \text{mml:msub} \langle \text{mml:mi} \rangle \text{Sn} \langle \text{mml:mi} \rangle \langle \text{mml:mrow} \langle \text{mml:mo} \rangle \langle \text{mml:mo} \rangle \langle \text{mml:mn} \rangle 111 \langle \text{mml:mn} \rangle \langle \text{mml:mo} \rangle \langle \text{mml:mo} \rangle \langle \text{mml:mrow} \rangle \langle \text{mml:mrow} \rangle \langle \text{mml:math} \rangle$ surface alloy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 053403 01-07
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.5.053403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計19件(うち招待講演 5件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 J. Yuhara
2. 発表標題 Epitaxial Growth of Group 14 Post-graphene by Deposition and Segregation
3. 学会等名 International Conference on Materials for Advanced Technologies 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Seiya Suzuki, Daiki Katsube, Masahiro Yano, Yasutaka Tsuda, Tomo-o Terasawa, Hidehito Asaoka, Junji Yuhara, Akitaka Yoshigoe
2. 発表標題 Effects of the ultra-high vacuum heating on oxidized germanene
3. 学会等名 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroki Hibino, Akio Ohta, Hiroyuki Kageshima, and Junji Yuhara
2. 発表標題 Growth mechanism and vibrational properties of germanene fabricated through Ge segregation
3. 学会等名 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 J. Yuhara, B. He, N. Matsunami, M. Nakatake, G. Le Lay
2. 発表標題 Epitaxial Growth of Plumbene on Pd(111)
3. 学会等名 The 31st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 J. Yuhara
2. 発表標題 Formation of Germanene using Atomic Segregation Epitaxy
3. 学会等名 International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices in Winter 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 J. Yuhara
2. 発表標題 Growth of germanene, stanene, and plumbene on metal surface
3. 学会等名 TPS 2024 Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 J. Yuhara, T. Ogikubo, H. Shimazu, Y. Fujii, A. Ohta, M. Araidai, M. Kurosawa, G. Le Lay
2. 発表標題 Continuous growth of germanene and stanene lateral heterostructures on Ag(111)
3. 学会等名 36th Symposium on Surface Science 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 大野誠貴、大田晃生、宮崎誠一、高倉将一、仲武昌史、Marco Minissale、Thierry Angot、Guy Le Lay、柚原淳司
2. 発表標題 Au(111)薄膜表面上に偏析したゲルマネンの構造転移
3. 学会等名 日本物理学会2023年秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川合康佑、賀邦傑、柚原淳司、仲武昌史、高倉将一、Guy Le Lay
2. 発表標題 Pd(111)表面上におけるブランベンの電子状態
3. 学会等名 第23回日本表面真空学会中部支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大野誠貴、大田晃生、宮崎誠一、高倉将一、仲武昌史、Marco Minissale、Thierry Angot、Guy Le Lay、柚原淳司
2. 発表標題 Au(111)薄膜表面上に偏析したゲルマネンの構造転移
3. 学会等名 第13回名古屋大学シンクロトン光研究センターシンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 柚原淳司
2. 発表標題 14族元素からなるポストグラフェン物質の創出に向けて
3. 学会等名 物性研短期研究会「物質科学シミュレーションと先端実験のデータ連携」(招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 柚原淳司
2. 発表標題 14族ポストグラフェンの創製と構造解析
3. 学会等名 第71回応用物理学会2024年春季学術講演会 シンポジウム: Beyond Graphene (招待講演)
4. 発表年 2024年



1. 発表者名 大野誠貴、大田晃生、宮崎誠一、高倉将一、仲武昌史、Guy Le Lay、柚原淳司
2. 発表標題 偏析法による Ag(100)薄膜表面上のGe超薄膜の創製
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. Yuhara
2. 発表標題 Beyond Silicene, from Germanene to Plumbene
3. 学会等名 The 92nd IUVSTA workshop on Advanced Spectroscopy and Transport for 2D Materials at Surfaces and The 4th Asia-Pacific Symposium on Solid Surfaces (APSSS-4)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Junji Yuhara, Tsuyoshi Ogikubo, Masaaki Araidai, Sho-ichi Takakura, Masashi Nakatake, Guy Le Lay
2. 発表標題 Growth of stanene on a Pd <sub>2</sub> Sn surface alloy
3. 学会等名 Atomic Level Characterization 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. Yuhara
2. 発表標題 Fabrication and characterization of two-dimensional materials on solid surface
3. 学会等名 Aix-Marseille University Invited Professor Lecture
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柚原淳司
2. 発表標題 14族元素からなるハチの巢格子状二次元物質の作製技術
3. 学会等名 日本表面真空学会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松場大樹、荻窪 剛、大田晃生、柚原淳司、Guy Le Lay
2. 発表標題 偏析法によるAg-Al(111)合金薄膜表面上のゲルマネンの創製
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Yuhara, , H. Muto, M. Araidai, M. Kobayashi, A. Ohta, S. Miyazaki, S. Takakura, M. Nakatake, Guy Le Lay
2. 発表標題 Single germanene phase formed by segregation through Al(111) thin films on Ge(111)
3. 学会等名 MRM 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	Aix-Marseille University			
フランス	Aix-Marseille University			
フランス	Aix-Marseille University			