

世界初！ゲルマニウム結晶から ゲルマニウム単原子層シートの分離創製に成功！ ～作製工程の簡略化とエレクトロニクス新素材の開発に向けて～

この度、名古屋大学大学院工学研究科の 柚原 淳司 准教授、志満津 宏樹(M1)、黒澤 昌志 講師、大田 晃生 助教、洗平 昌晃 助教らは、エクス-マルセイユ大学(仏)の ギー・ルレイ名誉教授らとの日仏国際共同研究で、ゲルマニウム結晶上の銀薄膜試料を真空加熱するだけで、表面偏析効果によりゲルマニウムからなる蜂の巣構造単原子層シート(ゲルマネン)を分離創製することに世界で初めて成功しました。これにより、今後、ゲルマニウム蒸着装置を用いずに簡単に高品質かつ大面積のゲルマネンを創製することができ、作製工程の簡略化とスピントロニクス^{注1)}などの実現のためのナノテク新素材として活用することが大いに期待されます。

最近注目を浴びているポストグラフェン材料^{注2)}には、グラフェン^{注3)}の結晶構造である蜂の巣構造は維持したままで構成元素を炭素からシリコン、ゲルマニウム、スズに置き換えたシリセン、ゲルマネン、スタネンなどがあります。グラフェンやシリセンは、すでに表面偏析効果を利用した簡易な作製技術が開発されています。ゲルマネンやスタネンは実験条件が複雑な物理蒸着法^{注4)}が主流であり、ナノスケールのゲルマネンを職人技で作製していました。今回開発した作製方法は、簡単かつ高品質、大面積(理論的には単結晶ゲルマニウム基板全面に作製可能)ゲルマネンを作製することが可能であり、スピントロニクス等の次世代のエレクトロニクスの新素材の大量生産に向けて大いに期待されています。

本研究成果は、平成 30 年 10 月 31 日付(日本時間)米国化学会科学誌「**ACS NANO** (エーシーエス ナノ) IF=13.709」電子版に掲載されました。

【ポイント】

- ゲルマニウム結晶上の銀薄膜試料を真空加熱することで、表面偏析効果を利用してゲルマニウムからなる蜂の巣構造単原子層シート(ゲルマネン)を分離創製することに世界で初めて成功した。
- 大面積にわたり結晶構造が一様なゲルマネンを簡単に作製できることがわかった。

【研究背景と内容】

炭素の2次元結晶であるグラフェンは、電氣的、熱的、機械的強度の観点から極めて魅力的な材料である。2004年に単層グラフェンの分離に成功して以来、研究・開発競争が世界各国で起こり、現在でも年間20000本を超える学術論文が発表されている。グラフェンは、シリコンに比べて数千倍あるいは一万倍の電子移動度を示すため、極めて魅力的な材料であるが、バンドギャップ^{注5)}を持たない物質だった。最近、注目を浴びているポストグラフェン物質には、グラフェンの結晶構造である蜂の巣構造は維持したままで構成元素を炭素からより重い元素(シリコン、ゲルマニウム、スズ)に置き換えたシリセン、ゲルマネン、スタネンなどがある(図1)。これらの物質は、グラフェンよりもバンドギャップが制御しやすく、次世代のエレクトロニクスの新素材として大いに期待されている。

13族	14族	15族
5 B 硼	6 C 炭素	7 N 窒素
13 Al アルミニウム	14 Si ケイ素	15 P リン
31 Ga ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素
49 In インジウム	50 Sn スズ	51 Sb ヒ素
81 Tl タリウム	82 Pb 鉛	83 Bi ヒ素

今回、ゲルマニウム結晶上の銀薄膜試料を真空加熱し、表面偏析効果を利用して、ゲルマニウムからなる蜂の巣構造単原子層シート(ゲルマネン)の分離創製実験を行った(図2)。

図1 単原子層シートが創製された元素

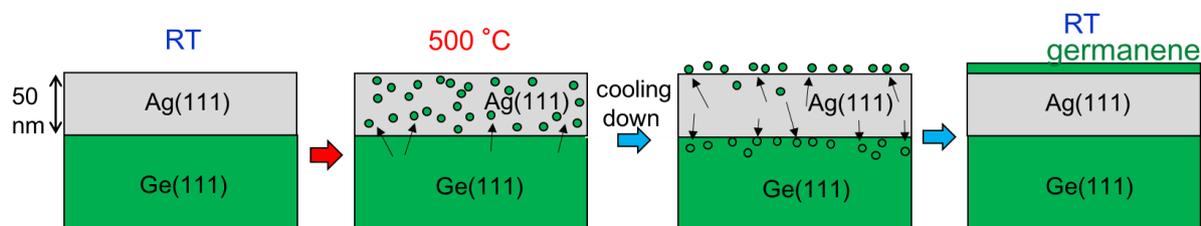


図2 表面偏析法によるAg(111)薄膜表面上のゲルマネンの試料作製の様子

図3に示すように、走査型トンネル顕微鏡(STM)観察により、原子レベルで平坦なテラスが広域で形成されており、その表面に単原子層シートが形成されていることがわかった(図3(a))。高分解能STM像より蜂の巣構造を形成していることがわかり、また、周期的に 0.5 \AA ^{注6)}ほど突出した規則構造を形成していることもわかった。放射光を用いた光電子分光測定からも、3次元のゲルマニウム結晶ではなく、2次元の蜂の巣構造単原子層シート(ゲルマネン)を形成している可能性が高いことも示された(図3(b))。低速電子回折の実験データもゲルマネンの形成に矛盾のない結果を得た。今回の研究で明らかとなったゲルマネンの結晶構造モデルを図3(c)に示す。ゲルマニウム結晶上の銀薄膜試料を真空加熱するだけで、表面偏

析効果^{注7)}によりゲルマニウムからなる蜂の巣構造単原子層シート(ゲルマネン)を分離創製することに世界で初めて成功した。

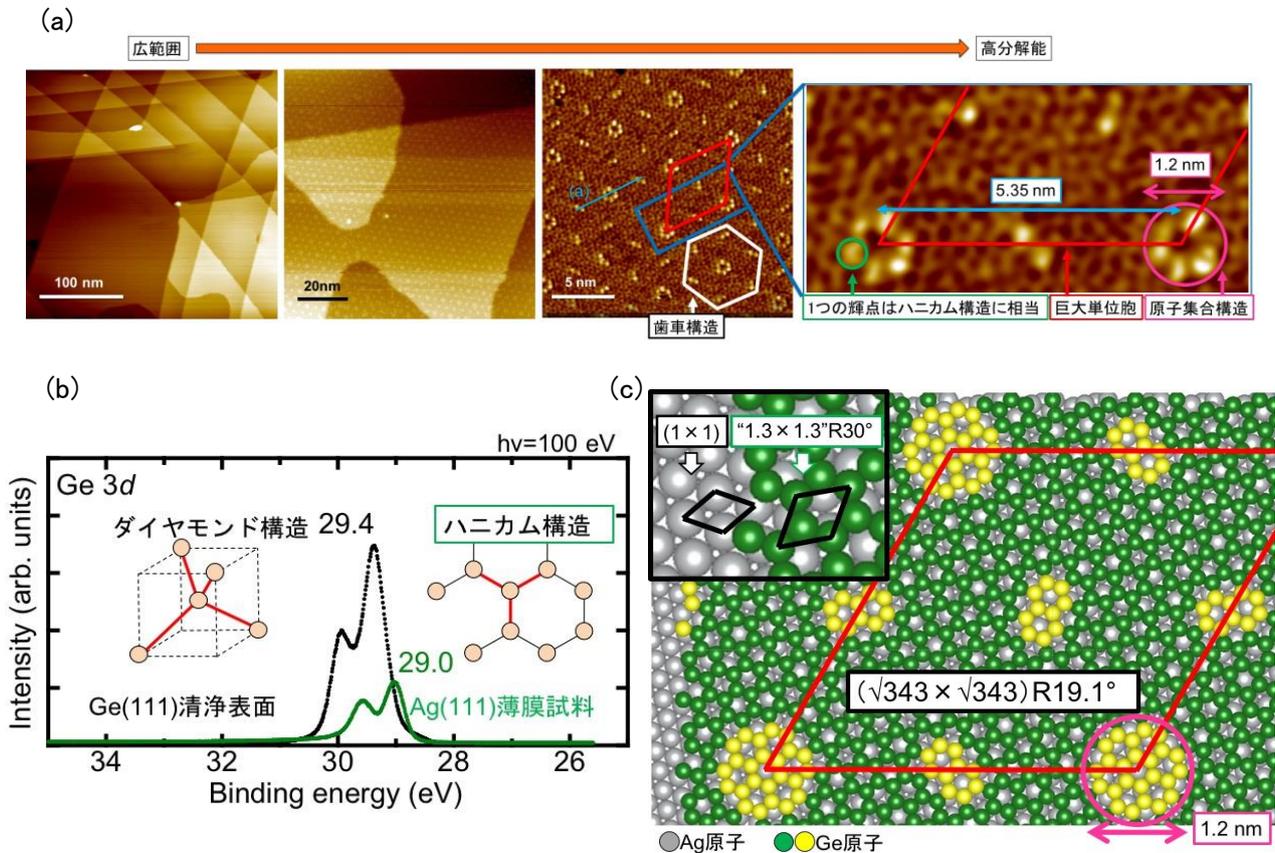


図3 偏析法により作製した Ag(111)薄膜表面上のゲルマネンの広域及び高分解能 STM 像、光電子分光スペクトル、結晶構造モデル

【成果の意義】

ゲルマニウム結晶上の銀薄膜試料を真空加熱するだけで、表面偏析効果によりゲルマニウム単原子層シート(ゲルマネン)を分離創製することに世界で初めて成功した。理論的にはゲルマニウム結晶基板の全表面に作製可能な分離創製技術であり、また、他のポストグラフェン材料も同様の手法で作製できる可能性を示すことができた。ゲルマネンは、グラフェンやシリセンよりも質量数が大きいため、スピン軌道相互作用^{注8)}が大きく、スピントロニクスやトポロジカル絶縁体^{注9)}などの次世代のエレクトロニクス新素材の大量生産法として期待される。

【用語説明】

注1) スピントロニクス: 電子が持つ電荷とスピンの両方の性質を利用した新しい概念のエレクトロニクス

注2) ポストグラフェン材料: グラフェンと同じ蜂の巣構造を持つ単原子層シートのことである。グラフェンを構成している炭素をシリコン、ゲルマニウム、スズで置き換えた物質をシリセン、ゲルマネン、スタネンなどと呼び、最近注目を集めている

注3) グラフェン: 炭素元素からなる蜂の巣構造を持つ単原子層シート。電気伝導率が非常に高く、機械的強度、化学的安定性に大変すぐれた物質であり、バンドギャップがない物質

注4) 物理蒸着法:真空中で物質を加熱して蒸発あるいは昇華させて、試料に直接的に蒸着する方法

注5) バンドギャップ:電子が自由に動ける伝導帯と電子が動けない価電子帯のエネルギーギャップを指す

注6) 1 Å(オングストローム)は、 10^{-10} m = 0.1 nm (ナノメートル) = 100 pm (ピコメートル) と定義

注7) 表面偏析効果:特定の元素が物質の表面に偏って存在すること

注8) スピン軌道相互作用:電子のスピンと電子の軌道角運動量の相互作用のこと。原子番号が大きい原子ほど、スピン軌道相互作用による電子エネルギー準位の分裂効果が顕著に現れる

注9) トポロジカル絶縁体:物質の内部は絶縁体でありながら、量子スピンホール効果^{注10)}により表面やエッジなどの端は金属状態が生じている物質のこと

注10) 量子スピンホール効果:電流を流すと、電流と垂直な方向に電子スピンの偏り、スピンの偏極した端面でスピンホール流の伝導率が量子化^{注11)}される効果

注11) スピンホール流の伝導率の量子化:スピン流(上向きスピンの電子と下向きスピンの電子の流れの差)の伝導率が整数の倍数的に不連続になること

【論文情報】

掲載誌 : *ACS NANO* (アメリカ化学会誌)

論文題目 : Germanene Epitaxial Growth by Segregation through Ag(111) Thin Films on Ge(111)

著者名 : Junji Yuhara, Hiroki Shimazu, Kouichi Ito, Akio Ohta, Masaaki Araidai, Masashi Kurosawa, Masashi Nakatake, Guy Le Lay

DOI: [10.1021/acsnano.8b07006](https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07006)