



東京大学  
THE UNIVERSITY OF TOKYO



平成 28 年 9 月 13 日

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

国立大学法人東京大学

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構

## 新材料ゲルマネンの原子配置に対称性の破れ — 省エネ・高速・小型電子デバイス実現に向けた素子開発へ道 —

### 【発表のポイント】

- 全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) 法を用いて、グラフェンのゲルマニウム版であるゲルマネンの原子配置の解明に成功
- ポストグラフェンとなる新材料ゲルマネンを利用した次世代電子デバイス開発に貢献

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(理事長 児玉敏雄、以下「原子力機構」)先端基礎研究センターの深谷有喜研究主幹らは、東京大学物性研究所(総長 五神真)の松田巖准教授らと高エネルギー加速器研究機構(機構長 山内正則、以下「KEK」)物質構造科学研究所の兵頭俊夫特定教授らのグループとの共同研究により、<sup>1)</sup>全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法を用いて単原子層状物質グラフェンのゲルマニウム版である<sup>2)</sup>ゲルマネンの原子配置を決定しました。

ゲルマネンはポストグラフェンとして期待されるナノテクのための新材料です。ゲルマネンはグラフェンとは異なり自然界に存在しませんが、最近の金属基板上での合成の報告を契機に、世界中で精力的に研究されています。これまで、ゲルマネンの原子配置についてはいくつか提案はされてきましたが、まだ実験的な構造決定の報告はありませんでした。今回本研究グループは、表面敏感な TRHEPD 法を用いて、アルミニウム基板上でのゲルマネンについて調べました。その結果、これまでの予想に反し、原子配置の対称性が破れていることが明らかになりました。今回、基礎となる原子配置がわかったことにより、ゲルマネンを用いた省エネ・高速・小型の新しい電子デバイスの設計・開発の促進が期待されます。

本研究成果は、9月8日に、英国物理学会(IOP)が発行する「2D Materials」誌のオンライン版に掲載されました。

## 【研究開発の背景】

最近、ポストグラフェンへの期待から、周期表で炭素と同じ第 14 族元素に属するシリコンやゲルマニウムなどで構成された、1 原子層の厚みしかない原子シートの合成及び物性探査が行われています。これらは、グラフェンに倣って、それぞれシリセン、ゲルマネンと呼ばれます。理論的にはグラフェンと同様にこれらも極めて高い電子移動度などの優れた電気特性が予測されてきましたが、シリコンやゲルマニウムが炭素に比べて重いことや、結合性の違いによる<sup>3)</sup>バックリング(座屈)構造の出現などから、シリセンやゲルマネンでは、グラフェンとは異なる<sup>4)</sup>バンドギャップの発現やスピン特性の存在も期待されています。しかしながら、シリセンやゲルマネンはグラフェンとは異なり自然界には存在しないため、これらの原子配置や物性は実験的にはわかっていませんでした。しかし、2012 年には銀の基板上でシリセンの合成、2014 年には金とイリジウムの基板上でゲルマネンの合成が報告され、これらの構造物性研究が世界中で精力的に進められています。合成が可能になった一つ一つの場合について、詳しい物性解明のためには、その基礎となる原子配置の実験的解明が必要です。これまで本研究グループは、原子 1 個分の厚みしかない極薄物質の構造決定を得意とする全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) 法を用いて、金属表面上のグラフェンとシリセンの原子配置を決定してきました。

今回本研究グループは、アルミニウム基板上のゲルマネンに着目しました。このゲルマネンは約 1 年前に合成されたばかりであり、その原子配置はさまざまな手法を用いて調べられてはいるものの、まだよく分かっていませんでした。そこで、TRHEPD 法を用いて、ゲルマネンの原子配列を実験的に明らかにすることにしました。

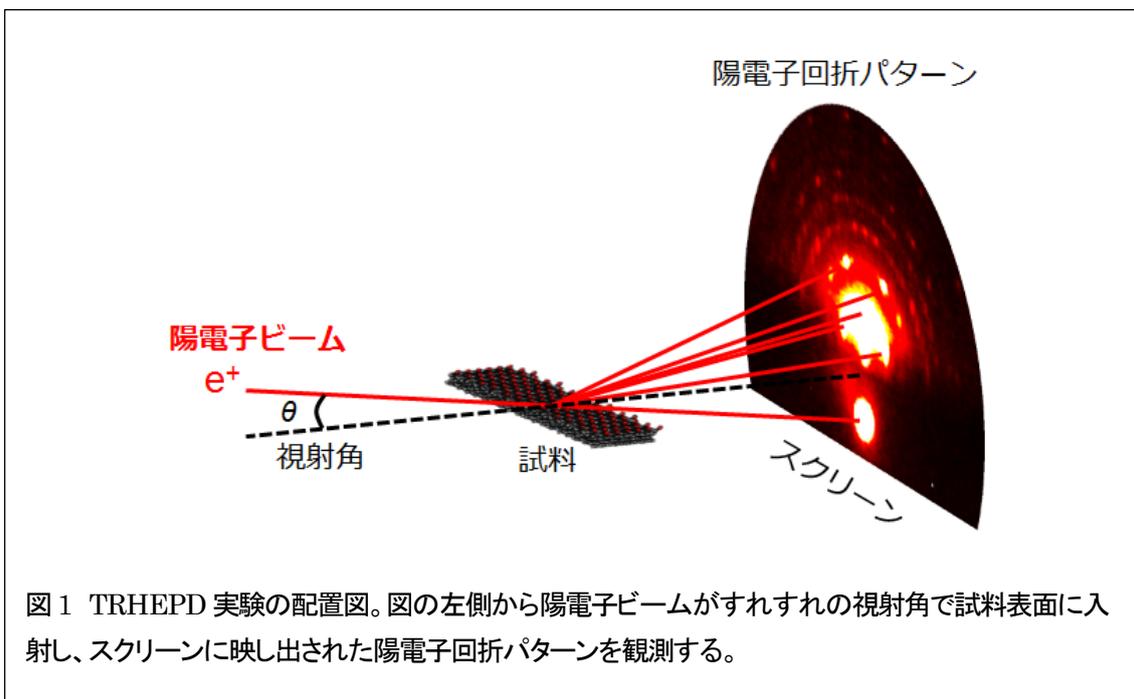
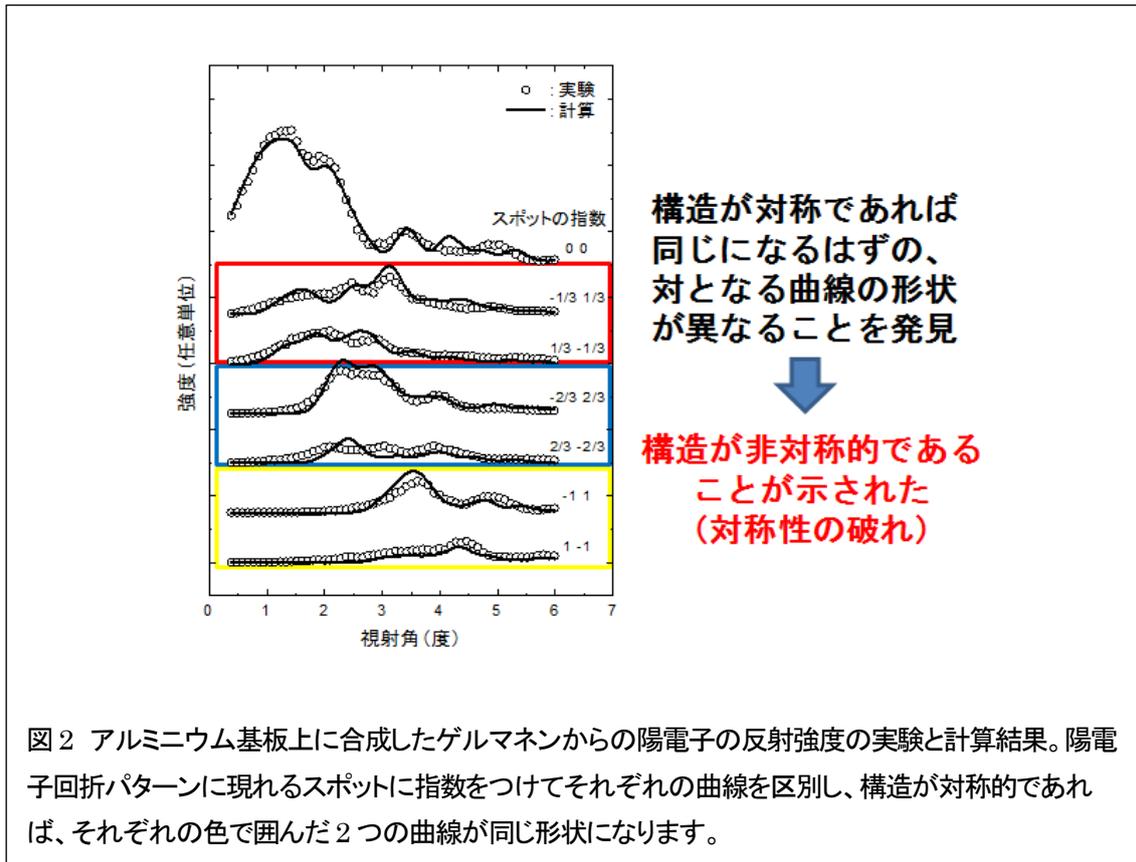


図 1 TRHEPD 実験の配置図。図の左側から陽電子ビームがすれすれの視射角で試料表面に入射し、スクリーンに映し出された陽電子回折パターンを観測する。

## 【研究の手法】

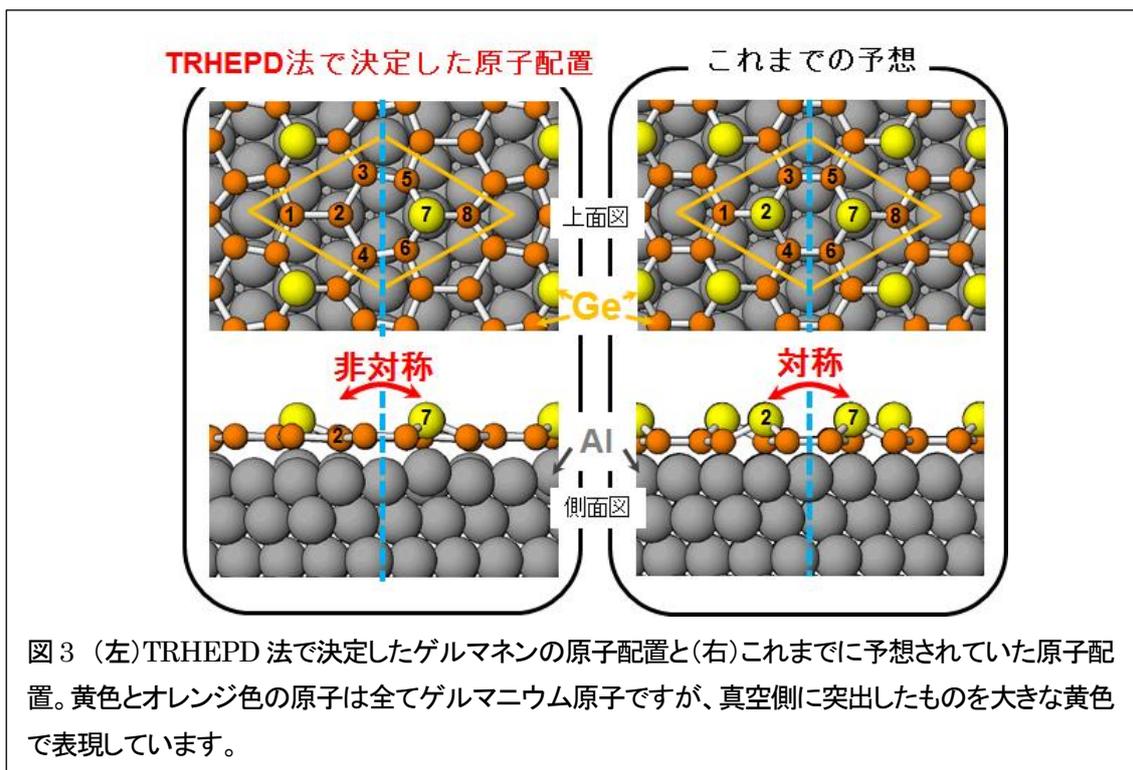
本研究で用いた TRHEPD 法では、10 keV 程度のエネルギーを持つ陽電子ビームを試料表面にすれすれの<sup>5)</sup>視射角で入射させ、試料表面で反射した陽電子を回折パターンとして観測します(図 1)。電

子の反粒子である<sup>+</sup>陽電子は、電子とは逆のプラスの電荷をもつため、陽電子ビームが物質に入射すると物質表面から反発力を受けます。このため、陽電子ビームを物質の表面にすれすれの角度で入射させると、陽電子が物質へ侵入する深さを表面から 1-2 原子層程度の極めて浅い領域に抑えることができます。ゲルマネンのような極めて薄い物質の場合、基板の内部といったような不必要な情報をできるだけ排除しなければ正確な構造決定をすることができません。今回は、この陽電子の表面敏感性を最大限に利用し、1 原子層分の厚みしか持たないゲルマネンの原子配置を決定しました。



### 【得られた成果】

今回本研究グループは、アルミニウム基板上にゲルマネンを合成し、TRHEPD 実験を行いました。さまざまな陽電子の回折スポット強度を測定し、図 2 のように回折スポット強度を視射角に対してプロットした曲線(ロッキング曲線)を、正しく説明する構造を得ました。特に、対となる回折スポット強度のロッキング曲線の形状が異なることを見出しました。陽電子ビームはゲルマネンの領域を主に見ているため、この結果はゲルマネンの構造が非対称化(対称性の破れ)していることを示しています。詳細な強度解析の結果、単位胞(図 3 中のひし形)中のゲルマニウム原子(番号 7)が 1 個真空側に突出したため、構造の対称性が破れていることが判明しました(図 3 の左)。これまでに予想されている原子配置では、ゲルマニウム原子が 2 個(番号 2 と 7)真空側に突出しているため、左右対称的な構造を持つとされていました(図 3 の右)。今回の結果は、これまでの予想に反したものとなりますが、これまでに構造以外について報告されている実験結果とは矛盾しないこともわかりました。



### 【波及効果、及び、今後の展開】

ゲルマネンは、省エネ・高速・小型の次世代電子デバイスを実現させるための新材料として期待されています。今回、アルミニウム基板上のゲルマネンが発現する物性の基礎となる原子配置が明らかになったことにより、ゲルマネンの特性の理解が急速に進むと考えられます。さらに、今回実験的に決定した原子配置を理論計算にフィードバックすることにより、グラフェンにはないゲルマネンが発現する新奇物性の予測が進むことも考えられます。

### 書籍情報

雑誌名: 2D Materials

タイトル: Asymmetric structure of germanene on an Al(111) surface studied by total-reflection high-energy positron diffraction

著者: Yuki Fukaya<sup>1</sup>, Iwao Matsuda<sup>2</sup>, Baojie Feng<sup>2</sup>, Izumi Mochizuki<sup>3</sup>, Toshio Hyodo<sup>3</sup>, and Shin-ichi Shamoto<sup>1</sup>

所属: <sup>1</sup>日本原子力研究開発機構、<sup>2</sup>東京大学、<sup>3</sup>高エネルギー加速器研究機構

## 【用語説明】

### 1) 全反射高速陽電子回折 (Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction、略して TRHEPD)

10 keV のエネルギーを持つ陽電子ビームを試料表面にすれすれの角度(6° まで)で入射させ、試料表面で反射した陽電子を蛍光スクリーン付のマイクロチャンネルプレートと CCD カメラで観測する。この反射した陽電子には原子配置の情報が含まれるため、陽電子の強度を解析すると物質の構造を決定できる。電子とは逆のプラスの電荷を持つ陽電子が物質に入射すると、原子から強い反発力を受けるため、陽電子ビームは物質内部へ侵入することはできない。このため、反射した陽電子には物質の表面から 1-2 原子層の極めて薄い領域の原子配置のみの情報を含むため、TRHEPD 法を用いると物質内部の情報に邪魔されることなく最表面近傍の構造を精度よく決定できる。

実験は、原子力機構と KEK が共同で開発した、KEK 低速陽電子実験施設に設置されている電子線形加速器を利用した TRHEPD 装置で行った。本装置では、従来の線源法に比べ約 100 倍増の高強度の陽電子ビームが得られ、高精度な構造決定を可能にしている。

### 2) ゲルマネン

グラフェンのゲルマニウム(Ge)版。グラフェンは炭素(C)原子が蜂の巣状に配列した原子 1 個分の厚みしか持たない原子層物質である。ゲルマネンはグラフェンの炭素原子をゲルマニウム原子で置き換えたものである。ゲルマネンは、グラフェンとは異なり自然界には存在しないが、2014 年に金やイリジウムの金属基板上でその合成が報告されて以来、さまざまな基板上で合成されるようになってきている。ゲルマネンは、グラフェンと同様に、極めて高い電子移動度や熱伝導度など、応用上有用な多くの物性を発現することが期待されている。また、ゲルマニウムは炭素に比べ重い元素であるため、グラフェンにはない、重元素由来の新たな物性の発現も期待されている。

### 3) バックリング(座屈)構造

グラフェンでは、炭素(C)原子がお互いに 120° の角度を保って結合するため、全ての原子が同じ高さに位置した平坦な構造を形成する。一方、シリセンやゲルマネンでは、シリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)原子間の結合性の違いから、原子間の結合角が 120° から小さくなることにより一部の原子が真空側に突出することが予想される。このように、平坦な構造からずれた、高さの違いを持つ凹凸構造をバックリング(座屈)構造と呼ぶ。

### 4) バンドギャップ

電子が占有された状態と空の状態のエネルギーの差であり、物質中での電子の移動のしやすさを決めるもの。絶縁体ではバンドギャップが大きいので、電子は移動できないが、半導体ではバンドギャップが小さいため、あるエネルギーを与えると電子は移動することができる。金属ではバンドギャップがないため、電子は移動しやすく、配線として利用されている。現在の電子デバイスでは、半導体のバンドギャップを利用して電流の ON、OFF などのスイッチが作られている。

#### 5) 視射角

物質の表面から測った陽電子ビームのなす角を視射角と呼ぶ。一般的に使われる入射角は、表面の法線方向から測ったビームのなす角を指す。

#### 6) 陽電子

電子の反粒子。電子と同じ質量、電荷、スピンを持つが、電荷の符号が電子とは逆のプラスである。陽電子は電子と出会うと対消滅を起こすことが知られているが、その確率は  $10^{-6}$  と小さいため、TRHEPD 実験においてはその効果は考えない。陽電子の発生方法はいくつかあるが、今回の実験では、加速器を利用し、電子・陽電子対生成により発生した高強度の陽電子をビームとして利用している。