ゲルマニウム単原子シート「ゲルマネン」の原子配置 の非対称化

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 深谷 有喜 極限コヒーレント光科学研究センター 松田 巌

最近、グラフェンのハニカム構造の骨格をそのままに、 炭素原子を同じ周期表 IV 族のより重い元素で置き換えた新 奇原子シートの創製が試みられている。このうち、シリコ ンとゲルマニウム原子で置き換えられた原子シートは、二 重結合の接尾辞を意味する"ene"をつけて、それぞれ "silicene (シリセン)"と"germanene (ゲルマネン)"と呼ばれ る。シリセン、ゲルマネンもまたグラフェンと同様に線形 のエネルギー分散を持つディラックコーンを有し、極めて 高いキャリア移動度を発現することが理論的に予想されて いる[1,2]。これに加え、重元素由来の強いスピン軌道相互 作用と、*sp*³ 混成軌道に伴うバックリング配置(座屈構造)の 相乗効果により、二次元トポロジカル絶縁体や量子スピン ホール効果等の新奇なスピン物性の発現も期待されている[3]。

グラフェンはグラファイト(黒鉛)から剥離したものであ り、元来自然界に存在するものである。しかしシリセンや ゲルマネンでは、グラフェンにおけるグラファイトのよう な母材が存在しないため、それらは人工的に合成するほか ない。1994 年にはシリセン、ゲルマネンの先駆的理論研 究[1]が報告されていたものの、試料合成の困難さからこ れらは理論的な研究対象としてみなされていた。しかし、 2012 年の Ag(111)表面[4,5]および ZrB₂(0001)薄膜表面上 [6]でのシリセンの合成の成功を契機に、自然界には存在 しない人工的な原子シートの研究分野が一気に開花した。 2014 年にはゲルマネンも合成され[7]、現在では様々な基 板上でのシリセン、ゲルマネンの報告が相次いでいる。

今回研究対象とした Al(111)表面上のゲルマネンは 2015 年に報告された[8]。80°C に保たれた Al(111)表面上に Ge 原子を1原子層分蒸着すると、広く均一なゲルマネンが自 己組織化する。このゲルマネンは、理想的な Al(111)の単 位格子に対して3×3の超周期構造をとる。当初、走査型ト ンネル顕微鏡(STM)と第一原理計算を用いた複合的な解析 から、ゲルマネンの単位格子に含まれる 8 個の Ge 原子当 たり 2 個が真空側に緩和したバックリング構造を形成する と考えられていた(図 1(a))。この構造モデルでは、<110> に対して鏡面対称性をもつことが特徴である。しかし、ゲ ルマネンの物性を決定する重要な構造パラメータである バックリングの大きさや基板との間隔などの詳細は不明な ままであった。そこで我々は、表面敏感な構造解析手法で ある全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法を用いて詳細な 原子配置の決定を試みた[9]。



図1 Al(111)基板表面上のゲルマネンの構造モデル((a):これま でに予想されていたもの、(b):今回の新たに提唱したもの)。オレ ンジと黄色の丸はいずれも Ge 原子を表しているが、真空側に突出 したものを黄色で強調している。灰色の丸はAl原子である。

本研究で用いた TRHEPD 法は反射高速電子回折 (RHEED)の陽電子版である(図 2)[10]。陽電子は電子の 反粒子であり、電子と同じ質量、電荷、スピンを持つが、 電荷の符号は電子とは逆のプラスである。したがって、全 ての物質の結晶ポテンシャルは陽電子に対して障壁として 働くため、陽電子ビームの物質中への侵入深さは電子に比 べて低く抑えられる。特に、低視射角入射の場合には全反 射が起こり、その時の侵入深さは1Å以下(原子1個分)に なる。この表面敏感性が TRHEPD 法が原子シートの構造 解析に有用たるゆえんである。

結果として、Al(111)表面上のゲルマネンの構造はそも そも対称的ではなく非対称なものであることがわかった。 ロッキング曲線(視射角に対する回折スポット強度)の実験 値を図3の白丸で示す。先に提案された対称的な構造モデ ルが正しいとすると、[112]と[110]の両入射方位で測定し た一対のロッキング曲線(例えば、図3(b)における-1/31/3 と 1/3 -1/3 スポット)は同じ形状になるべきであるが、実 際の測定ではそうはならなかった。したがってゲルマネン

の構造は、<110>に対して鏡面対称性を持たないことが実 験結果から直ちに推測された。動力学的回折理論に基づく 詳細な強度解析から、単位格子内の8個のGe原子当たり 1 個 (図 3(b)の 7 番) だけが真空側に緩和した非対称なバッ クリング構造であることが判明した(図1(b))。ゲルマネン の構造の非対称化は、下地である Al(111)の対称性を引き ずった結果と考えられる。今回の結果は、先の STM 像の 結果と矛盾するが、探針の電界効果によりあたかも対称的 な像として観測されたことがその原因と考えられる。した がって、今回決定した構造モデルがエネルギー的に最安定 な基底状態であるが、それと鏡像関係にある原子配置(図 3(b)の7番が下がり2番が突出したもの)や、先に提案さ れた対称的な構造(図3(a))が準安定構造として存在する可 能性がある。今回、新材料ゲルマネンの骨格がわかったこ とにより、それがもたらす新奇物性の深い理解が進展する ものと期待される。



図 2 TRHEPD 法の実験配置図。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視射角で入射させ、スクリー ン上で回折パターンを観測する。ロッキング曲線の測定では、視 射角を変えながら目的の回折スポットの強度を測定する。



図 3 Al(111)基板表面上のゲルマネンからの TRHEPD ロッキン グ曲線((a):[112]入射、(a):[110]入射)。丸は実験値を、実線 は構造パラメータ最適化後の計算値を示す。それぞれの曲線の右 側に回折スポットの指数を示す。

謝辞

本研究は、Baojie Feng(東大)、望月出海、兵頭俊夫(以上、 KEK)、社本真一(原子力機構)各氏との共同研究の成果で ある。本研究は、PFPAC 課題番号 2014S2-004 のもとで 実施された。

参考文献

- K. Takeda and K. Shiraishi, Phys. Rev. B 50, 14916 (1994).
- [2] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. **102**, 236804 (2009).
- [3] C.-C. Liu, W. Feng, and Y. Yao, Phys. Rev. Lett. 107, 076802 (2011).
- [4] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, Phys. Rev. Lett. 108, 155501 (2012).
- [5] C. -L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, Appl. Phys. Express 5, 045802 (2012).
- [6] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012).
- [7] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, and G. Le Lay, New J. Phys. 16, 095002 (2014).
- [8] M. Derivaz, D. Dentel, R. Stephan, M. -C. Hanf, A. Mehdaoui, P. Sonnet, and C. Pirri, Nano Lett. 15, 2510 (2015).
- [9] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, I. Mochizuki, T. Hyodo, and S. Shamoto, 2D Mater. 3, 035019 (2016).
- [10] A. Ichimiya, Solid State Phenom. 28&29, 143 (1992).