ZrB2(0001) 薄膜表面上の二次元 Ge 二重三角格子

深谷有喜¹, 吉信淳², アントワーヌ・フロランス³, 高村(山田)由起子³

1日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター,2東京大学物性研究所,

3北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス系

Two-dimensional Ge bitriangular lattice on a ZrB₂(0001) thin film surface

Yuki FUKAYA¹, Jun YOSHINOBU², Antoine FLEURENCE³, Yukiko YAMADA-TAKAMURA³ ¹Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, ²Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, ³School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)

Abstract

Ge(111)単結晶を基板として成長した ZrB₂(0001)薄膜表面には、基板材料からの拡散・表面偏析により二次元 Ge 層が自発的に形成される。本稿では、PF における高分解能内殻光電子分光、SPF における全反射高速陽電子回折、及び、第一原理計算を協奏的に用いることでその結晶構造が明らかとなった二次元 Ge 二重三角格子の研究を紹介する。二重三角格子にはフラットバンドが発現することが理論的に予測されているが、本研究により、そのような構造が実存しうることが初めて実験的に示された。

1. はじめに

近年,原子1つ分程度の厚みしか持たない二次元物質が 精力的に研究されている。炭素原子が sp² 混成軌道により 結合したグラフェンはその代表である。黒鉛から機械的に 剥離して得られるグラフェンはその電子状態に線形のエ ネルギー分散関係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や熱伝導度,優れた機械剛性など, 従来のバルク物質には見られない特異な物性を発現する。 2010年にグラフェンの研究に対してノーベル物理学賞が 授与されてからこの 10 年余りで自然界に存在しない二次 元物質の創製研究が進んだ。例えば、グラフェンの炭素原 子を Si, Ge または Sn の原子で置き換えた二次元物質は それぞれシリセン、ゲルマネン、スタネンと呼ばれる。こ れらの二次元物質では、グラフェン様の性質はもちろんの こと, sp³ 混成軌道に伴う座屈(バックリング) 配置に起 因する電場誘起トポロジカル相転移や強いスピン軌道相 互作用に伴う二次元トポロジカル絶縁体の発現などが期 待されている。最近では、電子状態にディラックコーンを 有するハニカム構造に留まらず、カゴメ格子やリープ格子 などディラックコーンと対極をなすフラットバンドの出 現が予測される二次元格子を骨格とする多彩な構造を持 つ二次元物質へと研究対象が広がりつつある[1]。

2012年に著者であるフロランス及び高村らは,Si(111) 基板上に成長した ZrB₂(0001)単結晶配向薄膜表面でシリ センが実在しうることを示した[2]。ここでのシリセンの 作製方法は特徴的であり,基板からのSiの表面偏析によ り自発的にシリセンが形成される。ZrB₂(0001)上のシリセ ンはバックルしたハニカム構造であることが判明してい る [2]。Si より格子定数が 4.5% 大きい Ge(111) 基板上でも ZrB₂(0001) 単結晶配向薄膜を成長することが可能であり, 同様に表面偏析により二次元 Ge 層が形成される [3]。し かし,その構造はシリセンとは大きく異なっていた。本稿 では,この二次元 Ge 層が,フラットバンド発現が期待さ れる特異な結晶構造を持つことを明らかにした経緯を紹介 する。

2. 実験

高分解能内殻光電子スペクトルは、高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所放射光実験施設(PF)のBL-13 ビームライン(当時)に設置された半球型アナライザー(SCIENTA SES200)で測定した。

全反射高速陽電子回折(TRHEPD)実験は,物質構造科 学研究所低速陽電子実験施設(SPF)にて実施した。実験 の詳細はレビュー論文を参照されたい[4]。入射陽電子ビ ームのエネルギーは 10 keV に設定した。ロッキング曲線 の測定では,視射角を 0.1°ステップで 6°まで変化させた。 測定は全て室温で行った。

試料となる ZrB₂(0001) 単結晶配向薄膜は,北陸先端大の 超高真空化学気相エピタキシー装置を用い,加熱により自 然酸化膜を除去した後に 650℃ に保たれた Ge(111) 表面に Zr(BH₄)₄ ガスを供給して成長した。作製した薄膜試料は各 実験施設に搬送され,超高真空下での加熱により酸化膜の 除去と二次元 Ge 層の再生が行われた。Fig. 1(a) と 1(b) は それぞれ,[1100] と [1120] 方位で測定した TRHEPD パタ ーンである。回折パターンの観測から,最表面に形成され た二次元 Ge 層は,ZrB₂(0001) 表面の単位格子に対して(





Figure 2 High resolution core-level spectra of (a) Zr3d, B1s, and O1s and (b) Ge3d from 2D Ge bitriangular lattice on ZrB₂(0001) surface. The vertical bars at energies of 29.56, 29.40, 29.07, and 28.92 eV indicate calculated energies and the relative theoretical spectral weights of the Ge3d peaks of the structure of Fig. 4. Figure and caption adapted from ref. [3].

Figure 1 TRHEPD patterns for 2D Ge bitriangular lattice on $ZrB_2(0001)$ surface at (a) the [1 $\overline{1}00$] and (b) [11 $\overline{2}0$] azimuths. The glancing angle is set at 5.0°.

√3 × √3) 周期を持つ超構造を形成していることが見て取れ る。この超構造は著者の一人により走査トンネル顕微鏡で も観察されている [3]。

3. 結果と考察

Fig. 2(a) および (b) は, それぞれ PF で測定された Zr3d と Ge3d の光電子スペクトルである。超高真空チェンバー に導入した直後のスペクトルでは酸化された Zr や B が観 測され, Ge の信号強度は非常に弱い (黒のスペクトル)。 この試料を超高真空チェンバーにおいて 770℃ で 2 時間加 熱したあとに測定すると (赤のスペクトル),酸化物に由 来するピークは無くなり,B1s は単一成分,Zr3d は 2 つの 成分を持つスペクトルとなる。178.89 eV のピークは ZrB₂ バルク,179.05 eV のピークは Ge 層と界面を形成する,Zr で終端された表面と同定した。一方,Ge3d のピークは非 常に大きくなり,加熱後,Ge が表面に析出したことを示 している。

下地となる ZrB₂ 表面が Zr 終端面である点はシリセンの 場合と同様である [2]。Zr3dのスペクトルは見かけ上単純 であるが,ピーク形状はやや非対称である。シリセンの場 合,Si2p スペクトルには ZrB₂(0001)上のバックルしたハ ニカム構造由来の3組のスピン分裂した2重項ピーク成分 が観測された [2]。Siと Ge の化学的類似性から今回の二 次元 Ge 層においてもハニカム格子を基本構造とした原子 配置が予想されたが,高分解能内殻光電子分光の結果は, シリセンの場合とは大きく異なる,より単純な構造の形成 を示唆している。したがって,同じ ZrB₂(0001)上の二次 元構造であっても,Si と Ge の場合では異なる構造モデル ZrB₂(0001) 上二次元 Ge 層の構造に関する先行研究は存在しない。そこで、考慮すべき構造パラメータの数をできるだけ少なくするため、最表面すなわち二次元構造に敏感な TRHEPD を用いてその詳細な原子配置の決定を試みた。 Fig. 3(a) と 3(b) の白丸はそれぞれ、[1100] と [1120] 方位における TRHEPD ロッキング曲線の測定結果である。Ge の平均内部ポテンシャルを 15.6 eV と仮定すると、スネルの式により全反射の臨界角は 2.3° と見積もられる。すなわち、視射角 2.3° 以下の回折強度は、下地の ZrB₂(0001) を除く最表面の二次元 Ge 層からのものに対応する。

を考える必要があった。

上記の高分解能内殻光電子分光測定の結果を基にして, TRHEPD による構造解析を実施した。強度計算は動力学 的回折理論に基づいて行った [5]。いくつかの異なった構 造モデルを仮定して強度計算を行ったところ、比較的単純 な二次元構造であるカゴメ格子が有力な構造モデルの一つ と考えられた。そこでカゴメ格子に着目し、実験で得られ たロッキング曲線を再現しうる最適な原子位置を探索し た。しかし TRHEPD による構造解析では、真空側に少な くとも高さが 1.8 Å程度緩和した Ge 原子が存在すること と,実験値に一致させるためにはカゴメ格子から大きな面 内の原子変位を必要とすることから、単純なカゴメ格子の 可能性が排除された。この構造解析結果を第一原理計算に フィードバックしたところ, ZrB2(0001)上では二重三角格 子が安定構造であることが判明した。Fig. 4 は第一原理計 算により決定された ZrB2(0001) 上の二次元 Ge 二重三角格 子の結晶構造である。二次元 Ge 二重三角格子は、Zr 終端 面上に形成されたベースとなる三角格子と (√3×√3) 周期 を持つアドアトムから構成され、それぞれの Ge 原子は下 地のB原子とZr原子の直上に位置する。

この第一原理計算で得られた二重三角格子構造をさら に TRHEPD の構造解析にフィードバックしなおすと, Fig. 3(a) と 3(b) で見られる複雑なロッキング曲線のピーク位置



Figure 3 TRHEPD rocking curves for 2D Ge bitriangular lattice on $ZrB_2(0001)$ surface along (a) the [1100] and (b) [1120] directions. Open circles indicate the experimental curves. Solid lines are the curves calculated using the optimum atomic positions. Figure and caption adapted from ref. [3].



Figure 4 Structure model of 2D bitriangular lattice on ZrB₂(0001) surface determined by first-principles calculations ((a) top view and (b) side view). Gray, brown, and purple circles denote Ge, Zr, and B atoms, respectively.

を再現できることがわかった。そこで,第一原理計算で得られた構造を基にして,信頼度(R)因子[6]を用いて実験と計算のロッキング曲線が一致するように各原子位置を最適化した。Fig. 3(a)と3(b)の実線は最適な原子位置を用いて計算したロッキング曲線である。各パラメータの詳細は,原著論文を参照されたい[3]。一部ピーク強度がずれているところはあるものの,全体的なロッキング曲線の形

状をよく再現していることが見て取れる。今回の構造解析 で決定した各原子位置の値は,第一原理計算で得られたも のと実験誤差範囲内でよく一致することがわかった。さら に,この二重三角格子を用いて計算した Ge3d の結合エネ ルギーの絶対値は,実験結果と良く対応することもわかっ た(Fig. 2(b))。本稿では紹介しなかったが,この二重三角 格子を用いて計算した電子バンド構造は,角度分解光電子 分光(ARPES)の測定結果ともよく一致している[3]。

4. まとめ

現在,二次元物質研究は急速に進展・拡大しており,グ ラフェン様のハニカム格子以外の構造を持つ二次元物質群 もこれまで以上に注目されている。本稿で紹介した二次元 Ge 層の二重三角格子構造には,これまで研究されてきた フラットバンドを有する二次元格子にはないアドアトムが あり,二次元フラットバンド物質研究の対象を一気に拡大 した [7]。

今回,実験と計算の両方を駆使することにより未知の結 晶構造を突き止めることが可能となった。実験科学者と計 算科学者の間の協奏的研究がうまくかみ合って成果に結び ついた一例といえる。

5.謝辞

本稿で紹介した成果は、李啓正、ライナー・フリードラ イン、吉本真也、向井孝三、山根宏之、小杉信博、尾崎 泰助の各氏との共同研究によるものである。本研究は PF-PAC 課題番号 2009S2-007、2017G639、2019G684 のもとで 行われた。また、本研究の一部は JSPS 科研費 JP20H00328 の助成を受けたものである。

引用文献

- C.-C. Lee, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, Phys. Rev. B 100, 045150 (2019).
- [2] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012).
- [3] A. Fleurence, C.-C. Lee, R. Friedlein, Y. Fukaya, S. Yoshimoto, K. Mukai, H. Yamane, N. Kosugi, J. Yoshinobu, T. Ozaki, and Y. Yamada-Takamura, Emergence of nearly flat bands through a kagome lattice embedded in an epitaxial two-dimensional Ge layer with a bitriangular structure, Phys. Rev. B 102, 201102(R) (2020), https://doi. org/10.1103/PhysRevB.102.201102.
- [4] Y. Fukaya, A. Kawasuso, A. Ichimiya, and T. Hyodo, J. Phys. D: Appl. Phys. 52, 013002 (2019).
- [5] A. Ichimiya, Jpn. J. Appl. Phys. 22, 176 (1983).
- [6] Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Hayashi, and A. Ichimiya, Phys. Rev. B 70, 245422 (2004).
- [7] T. Ogata, M. Kawamura, and T. Ozaki, Phys. Rev. B 103, 205119 (2021).

(原稿受付日:2021年9月27日)

著者紹介

深谷有喜 Yuki FUKAYA



日本原子力研究開発機構先端基礎研究 センター 研究主幹

〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字 白方 2-4

e-mail: fukaya.yuki99@jaea.go.jp 略歷:2003年日本原子力研究所(現 日本原子力研究開発機構)入所。博士 (理学)。

最近の研究:新規二次元物質の創製と構造解析

吉信淳 Jun YOSHINOBU



東京大学物性研究所 教授 〒 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 e-mail: yoshinobu@issp.u-tokyo.ac.jp 略歴:1997 年東京大学物性研究所助 教授として着任,2007 年同教授。理 学博士。

最近の研究:表面におけるハイドロジ ェノミクス。モデル触媒の作製と反応。

オペランド光電子分光。輻射場による表面反応の駆動。

アントワーヌ・フロランス Antoine FLEURENCE



北陸先端科学技術大学院大学マテリア ルサイエンス系 講師 〒 923-1292 石川県能美市旭台 1-1 e-mail: antoine@jaist.ac.jp 略歴: 2009 年から現所属にて研究に 従事。2018 年から現職。博士(物理学)。 最近の研究:二次元材料の表面科学的 な手法による解析

高村(山田)由起子 Yukiko YAMADA-TAKAMURA



北陸先端科学技術大学院大学マテリア ルサイエンス系 教授 〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1 e-mail: yukikoyt@jaist.ac.jp 略歴:2006 年から現所属にて研究室 を主宰。博士(工学)。 最近の研究:基板上二次元材料の創製