

ゲルマネンの非対称な構造

Asymmetric structure of germanene

深谷 有喜

Yuki Fukaya

ナノスケール構造機能材料科学研究グループ

Research Group for Nanoscale Structure and Function of Advanced Materials



概要

最近、ポストグラフェンへの期待から、グラフェンの炭素原子をより重い元素で置き換えた新しい原子シートの創製が試みられています。本研究では、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD)¹ と呼ばれる表面敏感な構造解析手法を用いて、グラフェンのゲルマニウム版である“ゲルマネン”の原子配置を調べました。その結果、これまでの予想に反し、ゲルマネンの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。

本研究は、東京大学物性研究所 (松田巖氏、Dr.Baojie Feng)、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 (望月出海氏、兵頭俊夫氏) との共同研究で行われました。本成果は、英国物理学会 (IOP) の学術誌である 2D Materials の 9 月 8 日付電子版に掲載されました。

1. 研究の背景・経緯

近年、炭素原子が蜂の巣状に配列したグラフェンが注目されています。グラフェンは、原子 1 個分の厚みしかない究極に薄い物質であるだけでなく、電流を高速で流せることや極めて頑丈であるなど、これまでの物質には見られない有用な性質を多く持っています。最近では、ポストグラフェンへの期待から、グラフェンの炭素原子をケイ素やゲルマニウム原子などで置き換えた“シリセン”や“ゲルマネン”と呼ばれる新しい原子シートの合成も進められています。炭素原子より重い元素で原子シートを作製すると、相対論効果によりスピン軌道相互作用²が強く働き、グラフェンでは見られない新奇なスピン物性の発現が期待されます [1]。さらにシリセンやゲルマネンでは、結合性の違いから平坦なグラフェンとは異なり凹凸があるバックリング (座屈) 構造³を形成することが予想されています。バックリング構造が形成されると、スピン軌道相互作用がさらに強められ、室温付近で安定に動作するスピントロニクス材料としての期待も高まります [1]。

グラフェンは、鉛筆の芯として知られる黒鉛 (グラファイト) から一枚剥離したものに相当するため、いわば太古の昔から自然界に存在するものです。しかし、ケイ素やゲルマニウムはダイヤモンド構造しか形成しないため、シリセンやゲルマネンの母材となる物質が自然界には存在しません。そのため、シリセンやゲルマネンは理論的な研究対象でしかありませんでした [2]。しかし、2012 年に銀や二ホウ化ジルコニウムの表面上でシリセンが合成できることが発見され [3-5]、これを契機にグラフェン以外の原子シートの研究が世界中で実施されるようになりました。最近ではシリセンだけでなく、ゲルマネンもいくつかの基板上で合成できることがわかり [6,7]、その基本情報である原子配置の解明が待たれてい

Abstract

Recently, in expectation of post-graphene, one has tried to fabricate novel atomic sheets that consist of heavier elements with keeping the honeycomb framework. In this study, we investigated the atomic configuration of "germanene", germanium version of graphene, using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) technique. As a result, contrary to the previous results, we found that germanene has an asymmetric structure.

This work has been done in collaboration with Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo (Dr.I. Matsuda and Dr.B. Feng) and Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK) (Dr.I. Mochizuki and Dr.T. Hyodo). The result was published in 2D Materials, Institute of Physics (IOP) publishing, on 8th September 2016.

1. Background

Nowadays, graphene, a honeycomb structure of carbon, has attracted increasing attention. Graphene is extremely thin (one atomic layer) and has many promising features such as very high carrier mobility and robust mechanical property. Very recently, silicon and germanium counterparts of graphene, which are respectively called "silicene" and "germanene", have been synthesized and investigated for post-graphene. Due to the strong spin-orbit coupling in the relatively heavier elements and the expected buckled configurations for the sp^3 bonding character, silicene and germanene are expected to possess more fascinating properties such as topological insulator [1].

In a sense, graphene exists in ancient times because graphite corresponds to a stack of graphene. For silicene and germanene, however, there are no parent materials like graphite for graphene because silicon and germanium form only the diamond structure. Hence, it was merely a theoretical subject [2]. In 2012, silicene has been successfully fabricated on the surface

ました。

グラフェンと同様に、シリセンやゲルマネンも原子1個分の厚みしか持たないため、これらの原子配置を決定するには、極めて薄い領域に高い感度を持つ実験手法が必要になってきます。しかし通常の実験手法では、プローブする深さが原子10個以上に達するため、目的とする原子シートだけでなく、その下の支持基板からの情報も多く含んでしまいます。このため、原子シートの原子配置を高精度に決定することは容易なことではありません。そこで私たちは、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) [8] と呼ばれるプローブ領域を極限に抑えた構造解析手法を開発し、様々な基板上的グラフェンとシリセンの原子配置を実験的に解明してきました [9,10]。今回は、最近合成が可能となったアルミニウム基板上的ゲルマネンに着目しました [7]。

アルミニウム基板上的ゲルマネンは、8個のゲルマニウム原子が1つのユニットとなって広く均一に敷き詰められています [7]。これまでの報告では、ユニット内の8個の原子の内、2個の原子が突出した左右対称な構造モデルが提案されていました (Fig. 1の右)。しかしこれはあくまで理論的な予想であり、実験的にはまだ確かめられていませんでした。そこで私たちは、TRHEPD法を用いて詳細な原子配置を実験的に確定しようと考えました。

of silver crystal and ZrB_2 thin film [3-5]. Its discovery opens a new field of atomic sheets. To date, germanene has been also fabricated on various substrates [6,7]. However, the atomic configurations of germanene had yet to be determined experimentally.

Because silicene and germanene have the thickness of only one atomic layer as well as graphene, there needs to be extremely high surface-sensitivity to determine the atomic configurations. However, conventional methods see not only the atomic sheet but also the underlying layer of the substrate. Thus, it is difficult to accurately determine atomic configurations of the atomic sheets without any effect from the substrate. We developed total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) technique having extremely high-surface sensitivity [8] and experimentally verified the atomic configurations of graphene and silicene on various substrates [9,10]. In this study, we focused on germanene on an aluminum substrate, which was just synthesized [7].

A uniform large-area germanene covers an aluminum substrate [7]. Eight Ge atoms are included in the unit cell (Fig. 1). In the previous studies, it was suggested that two Ge atoms in the unit cell are shifted upwards, leading to a symmetric structure (right of Fig. 1). However, the detailed atomic positions remained unknown. Thus, we tried to experimentally determine the atomic positions using the TRHEPD technique.

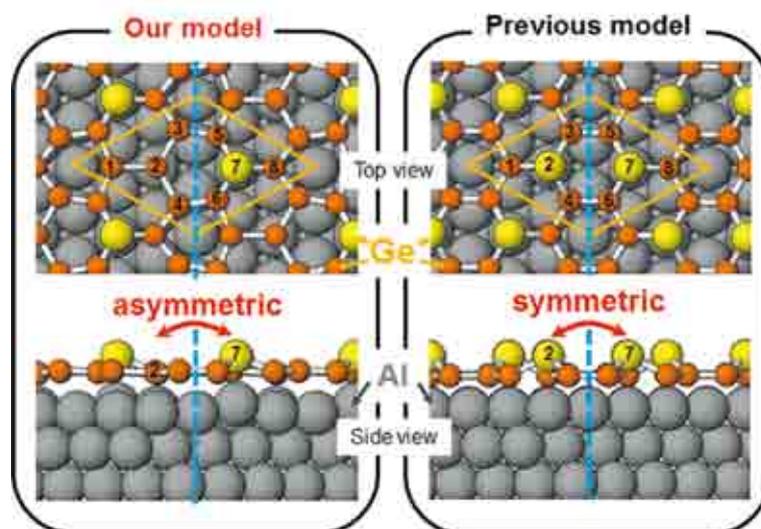


Fig. 1

今回決定したアルミニウム基板上的ゲルマネンの原子配置 (左) とこれまでに予想されていた原子配置 (右)。黄色と橙色の丸はどちらもゲルマニウム原子であり、灰色の丸はアルミニウム原子である。原子配置の対称性を強調するために、上に突出したゲルマニウム原子を大きな黄色の丸で描いている。

Fig. 1

(left) Atomic configuration of germanene on an aluminum substrate determined in this study and (right) the previous structure model. Yellow and orange circles denote the Ge atoms. Gray ones are the Al atoms. To highlight the symmetry of the atomic configuration, the Ge atoms shifted upwards are denoted by large yellow circles.

2. 研究の内容

今回実験に使用した TRHEPD 法では、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で入射させ、そこから反射した陽電子の強度分布を回折パターンとして観測します (Fig. 2)。陽電子の強度分布を解析すると、試料の原子配置を決定することができます。ここで、陽電子は電子とは逆のプラスの電荷を持つため、同じプラスの電荷を持つ原子核から強い反発力を受けます。したがって、陽電子が物質に入射すると常に押し返される力が働くため、物質中の深い領域には侵入することができません。特に、すれすれ入射の場合には全反射⁵が起き、その時の強度分布には物質の最表面だけの原子配置の情報が反映されます。全反射の臨界角を少し超えた場合には、最表面直下の原子層の情報も得られます。いずれの場合にも、物質内部の情報は含まれません。このため、ノイズの原因となる物質内部の情報に邪魔されることなく、最表面近傍の原子配置を高精度に決定できます。今回私たちは、先行研究で報告されたレシピ [7] に倣って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 [11]。

その結果、これまでの予想に反して、ゲルマネンの原子配置が左右対称でないことがわかりました [11]。これまでの報告のような左右対称な原子配置 [7] だとすると、陽電子ビームの入射方向に対して左右それぞれに反射した陽電子の強度分布は同じ形状になります (Fig. 3 の青線)。しかし実際に測定した結果では、左右の強度分布が同じではありませんでした (Fig. 3 の白丸)。詳細な強度解析の結果 (Fig. 3 の黒線)、ユニット内の 8 個の原子の内、1 個の原子だけが突出した左右非対称な構造であることがわかりました (Fig. 1 の左)。

今回、原子シートの構造決定を得意とする TRHEPD 法により、ゲルマネンの原子配置の詳細が初めて明らかになりました。なお、今回の結果は、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矛盾しないこともわかりました。

2. Contents of the study

For TRHEPD, the positron beam with an energy of 10 keV is incident on a sample surface at grazing angle, and the diffraction pattern is observed on a screen (Fig. 2). The spot intensities in the diffraction pattern contain information about atomic configurations of the sample. Therefore, by means of the intensity analysis, we are able to determine the atomic positions of the sample. Since the positron, antiparticle of the electron, has a positive charge, opposite to that of the electron, it feels an intense repulsive force from nuclei of a point charge. Owing to the repulsive force, the positron beam cannot penetrate deeper region of the sample. Especially, the total reflection takes place at low glancing angles. Under the total reflection condition, the diffraction intensity contains information about only the outermost layer of the material. Therefore, the TRHEPD method enables us to perform accurate structure determinations without any effect from the deeper bulk region. In this study, we fabricated the germanene on an aluminum substrate after the recipe [7] and conducted TRHEPD experiments [11].

As a result, we found that the germanene on the aluminum substrate has an asymmetric structure, contrary to the symmetric one of the previous report [7]. Assuming the symmetric structure as reported in the previous studies (right of Fig. 1), the intensity distributions of positrons scattered to left and right should show the same shape (blue lines in Fig. 3). However, the intensity distributions measured in this study show the different shapes (open circles in Fig. 3). From the intensity analysis based on the dynamical diffraction theory (black lines in Fig. 3), it was found that one Ge atom in the unit cell is shifted upwards, giving rise to an asymmetric structure (left of Fig. 1).

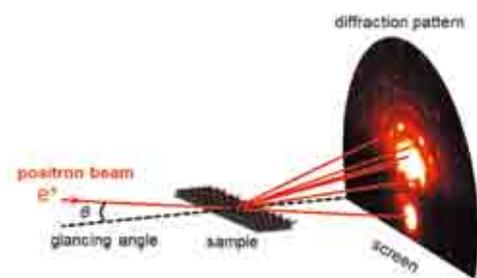


Fig. 2

TRHEPD 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入射し、スクリーン上で回折パターンを観測する。

Fig. 2

Experimental setup of TRHEPD. The positron beam with an energy of 10 keV is incident on the sample surface and the diffraction pattern is observed on a screen.

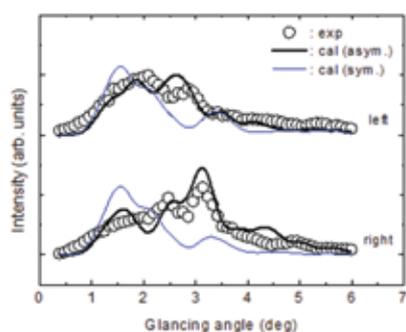


Fig. 3

アルミニウム基板上のゲルマネンからの陽電子の反射強度。上と下の曲線は、陽電子ビームの入射方向に対してそれぞれ左と右に反射した陽電子の強度分布である。丸は今回の実験値である。黒線と青線はそれぞれ非対称な原子配置 (図 1 の左) と対称な原子配置 (図 1 の右) を用いた計算値である。

Fig. 3

Diffraction intensity of positrons for germanene on an aluminum substrate. Top and bottom curves show the intensity distributions of positrons scattered to left and right, respectively. Open circles indicate the experiment. Black and blue lines are the calculations using the asymmetric (left of Fig. 1) and symmetric (right of Fig. 1) structures of germanene, respectively.

3. 成果の意義と波及効果

原子配置は、物質の性質を決める最も基本的なパラメータです。今回、ゲルマネンの原子配置の詳細が実験的に明らかになったことにより、これまで不明であったゲルマネンの物性の理解が急速に進むことが期待されます。また、ゲルマネンはスピントロニクス材料としても有望視されています。今後は、省エネ・小型・高速デバイスの開発に向けた、ゲルマネンの応用研究が進むことも期待されます。

4. 今後の予定

最近では、周期表でゲルマニウムの一つ下に位置するスズの原子シート（スタネンと呼ばれている）の合成の可能性も報告されています。また超伝導研究においても、鉄系超伝導体（FeSe）の原子シートの合成が可能となり、転移温度が著しく上昇するといった非常に興味深い報告もされています。今回の研究のように、原子シートの原子配置は予期せぬ変位をし、それが物性変化の重要な起源となる可能性が十分にあります。今後は、原子シートの構造決定を得意とする TRHEPD 法を用いて、これらの興味深い原子シートの原子配置を実験的に明らかにしていく予定です。

In this study, we verified the asymmetric structure of germanene on the aluminum substrate with the aid of the surface sensitivity of the TRHEPD technique. Moreover, it was found that our model can also explain the previous experimental data.

3. Importance of the result and its impact

Atomic positions are the most fundamental parameter to determine the properties of matter. Our result will promote a better understanding of the properties of germanene. As mentioned in the background section, germanene has a potential application for spintronics materials. Developments towards the realization of energy-saving and high-speed devices will make progress.

4. Perspectives

Very recently, a tin counterpart of graphene, which is called “stanene”, has been successfully synthesized. Moreover, the atomic sheet of FeSe superconductors leads to a dramatic increase in the transition temperature (up to about 60 K). In the near future, we will experimentally verify the atomic positions of such atomic sheets using the TRHEPD technique.

参考文献 References

- [1] C.-C. Liu, et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 076802 (2011).
- [2] K. Takeda and K. Shiraishi, Phys. Rev. B **50**, 14916 (1994).
- [3] P. Vogt, et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 155501 (2012).
- [4] C.-L. Lin, et al., Appl. Phys. Express **5**, 045802 (2012).
- [5] A. Fleurence, et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 245501 (2012).
- [6] M. E. Dávila, et al., New J. Phys. **16**, 095002 (2014).
- [7] M. Derivaz, et al., Nano Lett. **15**, 2510 (2015).
- [8] Y. Fukaya, et al., Appl. Phys. Express **7**, 056601 (2014).
- [9] Y. Fukaya, et al., Carbon **103**, 1 (2016).
- [10] Y. Fukaya, et al., Phys. Rev. B **88**, 205413 (2013).
- [11] Y. Fukaya, et al., 2D Mater. **3**, 035019 (2016).

用語の説明

1. 全反射高速陽電子回折 (TRHEPD)

TRHEPD は、Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction の略称。TRHEPD 法は、1992 年に理論的に提唱 (A. Ichimiya, Solid State Phenom. **28-29**, 143 (1992)) され、1998 年に放射性同位体の陽電子線源を用いた装置が開発 (A. Kawasuso and S. Okada, Phys. Rev. Lett. **81**, 2695 (1998)) された、原子力機構発の実験手法である (当時は、RHEPD 法と呼ばれていた)。2012 年に高エネルギー加速器研究機構と共同で、電子線形加速器を用いた新しい TRHEPD 装置を開発した。これにより、これまでの約 100 倍増の陽電子ビーム強度を得ることに成功し、実験精度が飛躍的に向上した。

2. スピン軌道相互作用

電子は、電流の担い手となる電荷と磁気の源となる“スピン”の特性を持つ。最近、スピンを積極的に利用したスピントロニクスが注目されており、そこではスピン軌道相互作用が重要な駆動力となる。一般的に重い原子になるほど、相対論効果によりスピン軌道相互作用が強く働く。

3. バックリング (座屈) 構造

炭素原子はお互いに 120° の結合角を持って結合しやすいため、グラフェンは平坦な構造となる。一方、ケイ素やゲルマニウム原子では 120° より小さい角度で結合しやすいため、シリセンやゲルマネンでは部分的に原子が突出したバックリング (座屈) 構造を形成することが予想される。

4. 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、電荷の符号は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するが、その確率は 100 万分の 1 と極めて小さいため、TRHEPD 実験では対消滅の効果を考えなくてよい。

5. 全反射

光や粒子が物質の表面で透過することなく全て反射されること。特に陽電子の全反射では、 $0.5\text{-}1.0\text{\AA}$ 程度の極めて浅い領域 (原子 1 個分に相当) にしか侵入しない。