

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 15 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05056

研究課題名(和文) ボンドエンジニアリングによる 族系混晶原子層物質のマテリアルデザイン

研究課題名(英文) Material design of group-IV alloy monolayers using bond engineering concept

研究代表者

秋山 亨 (Akiyama, Toru)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40362363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：SiGe等の二元系混晶原子層膜およびCSiGeおよびSiGeSn等の三元系原子層物質において、これらの混晶における混和性は成長基板による格子拘束により大きく変化し、組成によっては混和性が改善することを見出した。これら原子層物質のバンド構造も計算し、組成に依存して直接遷移型の半導体あるいはグラフェンと同様のディラックコーンを持つゼロギャップ半導体になり得ることを明らかにした。さらに、III-V族およびII-VI族等の化合物半導体を対象とした検討も行い、特に窒化物半導体において膜厚が薄い場合ではバルク状態では準安定構造であるヘキサゴナル構造が安定となることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果によって、組成制御によるバンドエンジニアリングの実現と新物質創製および新規物性の提案がなされた。これらの成果は、混晶原子層新物質によるバンドエンジニアリング、スピントロニクス等へと発展する可能性が高く、これら各研究分野におけるデバイス開発および素子応用へと波及していくことが考えられる。また本研究課題の成果は混晶原子層科学・エレクトロニクスの学理の構築に寄与しており、原子層科学ならびにナノ構造科学の進展に大きく貢献する意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we found that the miscibility of alloy monolayer thin films such as SiGe and ternary monolayer thin films such as CSiGe and SiGeSn is greatly changed by lattice constraint by the growth substrate. The miscibility is improved depending on the composition. The band structures of these monolayer thin films were also examined. They possess a direct bandgap or a zero gap semiconductor with Dirac cone like graphene depending on the composition. Furthermore, we investigated the structures of compound semiconductors such group III-V and group II-VI materials, and clarified that the hexagonal structure, which is one of metastable structure in bulk phase, becomes stable when the thickness of a nitride semiconductor is small.

研究分野：計算物性物理学

キーワード：原子層物質 第一原理計算 2層八二カム構造 トポロジカル絶縁体 混晶 混和性 III-V族 II-VI族

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

炭素からなる単原子層膜グラフェン[1]が合成され、さらに理論予測[2]されていた Si 原子層膜(シリセン)も作製[3]されて、近年、IV 族元素で構成される原子層物質の作製とその応用に関する研究が国内外を問わず盛んになされている。そして、最近では Ge および Sn 原子層物質(ゲルマネンおよびスタネン)も作製されている。[4, 5] これら原子層物質は、グラフェンと同様にディラックコーンが存在し得る特異な電子状態を持ち、その制御がデバイス応用において重要であることから、さまざまな物性制御法が提案されている。しかしながら、これまでの(h-BN や IV 族)原子層物質に関する研究は、主に一種類の原子間ボンド(ホモボンド)のみで構成されるものを対象としており、半導体工学において適用されてきた混晶(二種類以上の原子間ボンド:ヘテロボンド)半導体での物性制御(混晶エレクトロニクス)という視点での研究は、原子層物質に対しては未だなされていない。今日における混晶半導体の重要性を鑑みれば、ヘテロボンドに注目した原子層物質における新物質創製および新機能探索も、検討されるべき重要な研究項目であると考えられる。

### 2. 研究の目的

これまでに申請者は「半導体物性は原子種に依存するのではなく原子間ボンド種に依存する」という考え方にもとづくボンドエンジニアリング概念[6]を III-V 族混晶半導体薄膜に適用し、ヘテロボンドに注目することでその特異な物性および安定性等を系統的に予測し、さらに組成および原子配列の制御指針を提案してきた。[7] 本研究課題では、このボンドエンジニアリング概念を、IV 族元素で構成される混晶原子層物質へと適用する。この概念を考慮した計算科学的アプローチにより、

(1) 全組成領域においてグラシリゲルスタネン関連物質の形成可能性を見極める

(2) 形成可能な関連物質の物性予測および特異な電子状態を探索する

以上の2点を本研究課題の具体的な目的とする。これらの目的を達成して、混晶原子層物質での新物質創製および新機能をもつ材料設計(マテリアルデザイン)の研究地盤を構築することを本研究課題の到達点とする。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、IV 族元素(C, Si, Ge および Sn)で構成される混晶原子層物質(二元系および三元系を含む)を対象として、密度汎関数(DFT)計算および原子間ポテンシャル等の計算科学的手法により、

(1) 単層膜における混和性および構造安定性の解明とその支配因子の抽出

(2) 基板拘束および膜厚を考慮した混和性および構造安定性の解明

(3) 電子状態解析にもとづく特異な電子構造の探索(電子物性予測)

を行う。(1)および(2)の構造安定性および混和性の検討は主に DFT 計算および原子間ポテンシャルを用いる。(3)において通常の DFT 計算に加え、スピン-軌道相互作用を考慮した DFT 計算およびハイブリッド DFT 計算を実行する。

### 4. 研究成果

(1) IV 族混晶単層膜での混和性および構造安定性

IV 族混晶単層膜の形成可能性に関する研究に焦点を絞り、IV 族混晶単層膜での混和性および構造安定性の検討、実際の原子層膜を作製する上で用いられる成長基板を考慮した IV 族混晶単層膜関連物質の混和性および構造安定性を DFT 計算(GGA 近似)により検討した。具体的には、SiGe 等の二元系混晶原子層膜および CSiGe および SiGeSn 等の三元系原子層膜において、Ag(111) 成長基板の構造安定性および電子状態におよぼす影響を第一原理計算に基づき検討した。図 1 は、 $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-x-y}$  原子層膜(単原子層)における過剰エネルギーを組成  $x$  および  $y$  の関数として示した三角等高線図である。基板拘束を考慮すると、過剰エネルギーは全体的に自立した場合に比べて増大する傾向があるものの、 $\text{Ge}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$  (図 1 の●)においては最小値を取り、混和性が高くなる。

これは、 $\text{Ge}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$

と Ag(111) 基板との格子不整合度が約 2% となっていることに起因している。従って、基板による格子拘束により混和性が大きく変化し組成によっては混和性が改善することが期待できる。また、ハイブリッド DFT 計算により、これら原子層物質のバンド構造

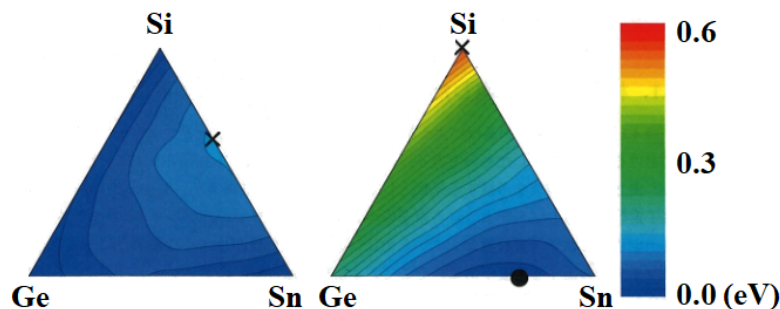


図 1. (a) 自立状態および(b) Ag(111) 基板の格子拘束を考慮した場合での  $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-x-y}$  混晶の単原子層における過剰エネルギー。

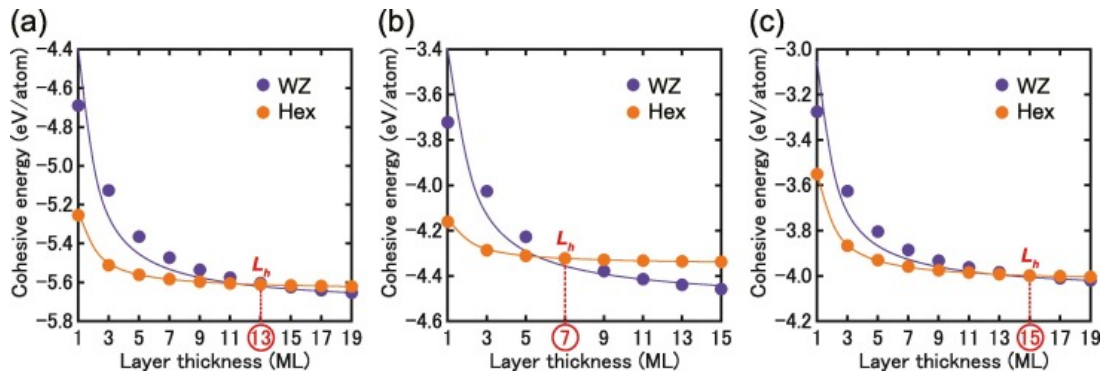


図 2. ウルツ鉱構造(WZ)およびヘキサゴナル構造(Hex)における (a) AlN, (b) GaN および (c) InN の凝集エネルギーの膜厚依存性。

も計算し、組成に依存して直接遷移型の半導体あるいはグラフェンと同様にディラックコーンを持つゼロギャップ半導体になり得ることを明らかにした。特に  $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-x-y}$  においては、 $\text{Si}_{0.125}\text{Ge}_{0.875}$  および  $\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$  に近い組成においてグラフェンと同様の電子状態を取り得ることを見出した。

### (2) 化合物半導体における原子層物質の形成可能性

混晶原子層物質の形成可能性に関して、主に化合物半導体を対象とした検討を行い、特に窒化物半導体(ホウ素を含む BAIn および B GaN 混晶)に注目し、Ag(111)成長基板の構造安定性および電子状態におよぼす影響を DFT 計算に基づき検討した。そして、B を除く窒化物半導体においても、膜厚が小さい場合にはバルク状態では準安定構造であるヘキサゴナル構造が安定となることが確認された。図 2 は、AlN, GaN および InN における凝集エネルギーを膜厚の関数として示したものである。この図から、膜厚が小さい場合にはバルク状態での結晶構造(ウルツ構造)での凝集エネルギーに比べて原子層物質の一種と見なせるヘキサゴナル構造の凝集エネルギーが低くなり、ヘキサゴナル構造が安定となることが解る。また、これらの系においては Ag(111) 基板による影響がなく、15 分子層 (ML) 以下の膜厚においては原子層物質が形成する。また、B を含む混晶原子層物質においては、その混和性が B の組成に依存することも見出した。さらに、他の III-V 族および II-VI 族化合物半導体に対しても原子層物質の形成可能性を検討し、この場合はグラフェンや窒化物とは異なる 2 層ハニカム (DLHC) 構造が形成され得ることを見出した。第 2 周期元素ではグラフェン的な平坦な構造となるものと考えられるものの、SiC においては DLHC 構造が安定となることから、DLHC 構造の物的起源は単に元素の周期のみでは説明できず、イオン性も関係するものと考えられる。これら原子層物質の物性予測および特異な電子状態の探索に関しては、DLHC 構造においてトポロジカル絶縁体と判断され得るバンド構造を持つ物質 (GaAs, InAs, InSb, GaSb) が見出された。

### (3) 化合物半導体における新奇原子層物質の形成可能性

窒化物半導体混晶 (BAIn および B GaN) に注目して構造安定性およびその膜厚依存性を、原子間ポテンシャルを用いた大規模計算により検討し、B 組成と膜厚の関数とした構造状態図を作成し、膜厚が薄い場合 (4 層以下) においては全 B 組成領域で原子層物質としてのヘキサゴナル構造が安定となり得ることを見出した。また、B 組成の増大に伴いヘキサゴナル構造が安定となる膜厚が増大することも明らかにした。さらに、他の III-V 族および II-VI 族化合物半導体に対しても原子層物質の形成可能性を詳細に検討し、全 16 種類の化合物に対してその安定性を DFT 計算により決定した。全ての材料において 2 層の膜厚ではハニカム (DLHC) 構造 [図 3(a)] が安定となり、膜厚の増大に伴い 8 員環と 4 員環で構成されるヘケライト構造 [図 3(b)] が安定となることを見出した。特異な電子状態の探索に関しては、スピン-軌道相互作用を考慮した DFT 計算およびハイブリッド DFT 計算を実行し、これまでに

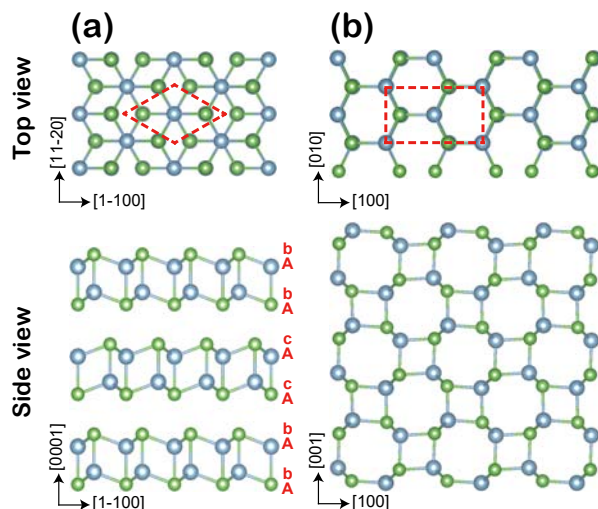


図 3. (a) 2 層ハニカム (DLHC) 構造および (b) ヘケライト構造の上面図および断面図。破線領域はユニットセルを示す。DLHC 構造においては積層順 (AbAb/AcAc) も記す。

提案されている化合物 (GaAs, InAs, InSb, GaSb) に加え図に示す AlSb においてトポロジカル絶縁体と判断され得るバンド構造を持つことが見出された。デバイス応用を目指した計算として、DLHC 構造の相変化メモリへの適用を検討し、DLHC 構造を含む超格子構造の安定性を決定した。格子不整合度の小さい系においては超格子が安定となり、その候補として GeTe/AlSb および GeTe/InSb 超格子がその候補となり得ることを見出した。

<引用文献>

- [1] K. S. Novoselov, K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov: Nature **438** (2005) 197.
- [2] K. Takeda and K. Shiraishi: Phys. Rev. B **50** (1994) 14916.
- [3] B. Aufray, A. Kara, S Vizzini, H. Oughaddou, C. Leandri, B. Ealet, and G. Le Lay: Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 183102.
- [4] Z. -L. Liu, M. X. Wang, J. P. Xu, J. F. Ge, G. Le Lay, P. Vogt, D. Qian, C. -L. Gao, C. Liu and J. -F. Jia: New J. Phys. **16** (2014) 075006.
- [5] F. Zhu, W. -J. Chen, Y. Xu, C. -L. Gao, D. -D. Guan, C. -H. Liu, D. Qian, S. -C. Zhang, J. -F. Jia: Nature Mater. **14** (2015) 1020.
- [6] T. Ito: J. Appl. Phys. **77** (1995) 4845.
- [7] T. Makihara, T. Akiyama, K. Nakamura and T. Ito: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **12** (2014) 171.

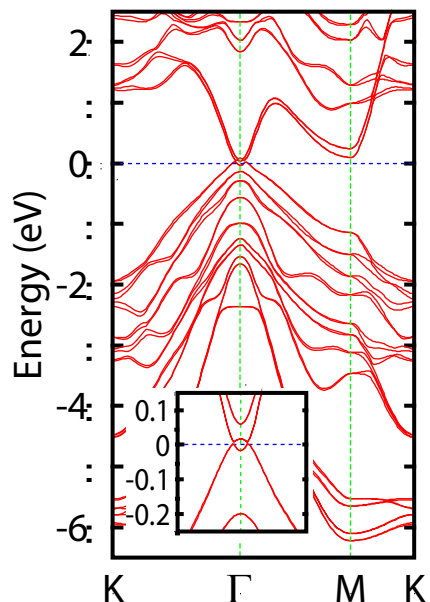


図 4. スピン-軌道相互作用を考慮した DFT 計算により得られた DLHC 構造の AlSb (4 原子層) でのバンド構造。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計24件（うち査読付論文 23件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hasegawa Yuya, Akiyama Toru, Pradipto Abdul-Muizz, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 58
2. 論文標題 Theoretical investigations on the structural stability and miscibility in BAIN and BGaN alloys: bond-order interatomic potential calculations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SCCB21 ~ SCCB21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab06af	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akiyama Toru, Hasegawa Yuya, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 12
2. 論文標題 Realization of honeycomb structures in octet $A^N B^{8-N}$ binary compounds under two-dimensional limit	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 125501 ~ 125501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab524c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hasegawa Yuya, Akiyama Toru, Pradipto Abdul Muizz, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 504
2. 論文標題 Empirical interatomic potential approach to the stability of graphitic structure in BAIN and BGaN alloys	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 13 ~ 16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2018.09.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akiyama Toru, Tsuboi Yuma, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 511
2. 論文標題 An ab initio study for the formation of two-dimensional III-nitride compound ultrathin films: Effects of Ag(111) substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 89 ~ 92
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2019.01.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toru Akiyama, Kohji Nakamura, Tomonori Ito	4. 巻 11
2. 論文標題 Effects of lattice constraint on structures and electronic properties of BAlN and BGaN alloys: A first-principles study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 025501-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 0.7567/APEX.11.025501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toru Akiyama, Go Yoshimura, Kohji Nakamura, Tomonori Ito	4. 巻 35
2. 論文標題 Theoretical investigations on the stability and electronic structures of two-dimensional group-IV ternary alloy monolayers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology B	6. 最初と最後の頁 04F103-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1116/1.4980048">https://doi.org/10.1116/1.4980048</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toru Akiyama, Takato Komoda, Kohji Nakamura, Tomonori Ito	4. 巻 8
2. 論文標題 Effects of polytypism on the thermoelectric properties of group-IV semiconductor nanowires: A combination of density functional theory and boltzmann transport calculations	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Applied	6. 最初と最後の頁 024014-1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.024014">https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.024014</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuboi Yuma, Akiyama Toru, Nakamura Kohji, Ito Tomonori	4. 巻 255
2. 論文標題 Systematic Theoretical Investigations for Crystal Structure Deformation in Group-III Nitrides: A First-Principles Study	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1700446 ~ 1700446
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1002/pssb.201700446">https://doi.org/10.1002/pssb.201700446</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計30件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 24件）

1. 発表者名 Toru Akiyama, Yuya Hasegawa, Kohji Nakamura, Tomonori Ito
2. 発表標題 Theoretical investigations on structural stability of two-dimensional ultrathin films in group III-V materials
3. 学会等名 The 2019 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toru Akiyama, Yuya Hasegawa, Kohji Nakamura, Tomonori Ito
2. 発表標題 Structures and stability of two-dimensional materials composed of growth III-V and II-VI elements
3. 学会等名 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋山亨, 長谷川裕也, 中村浩次, 伊藤智徳
2. 発表標題 二元系ANB <sub>8</sub> -N 化合物における二次元原子層物質の構造安定性に関する理論的検討
3. 学会等名 2019 年秋季第80 回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤智徳, 秋山亨, 中村浩次
2. 発表標題 計算材料科学で識る窒化物半導体のナノ構造・エピタキシャル成長
3. 学会等名 第48 回結晶成長国内会議 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuya Hasegawa, Toru Akiyama, Abdul-Muizz Pradipto, Kohji Nakamura, Tomonori Ito
2. 発表標題 Empirical Interatomic potential approach to the stability of graphitic structure in BAlN and BGaN
3. 学会等名 The 19th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toru Akiyama, Yuma Tsuboi, Kohji Nakamura, Tomonori Ito
2. 発表標題 An ab initio study for the formation of two-dimensional III-nitride compound ultrathin films: Effects of Ag(111) substrate
3. 学会等名 The 20th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toru Akiyama, Yuma Tsuboi, Kohji Nakamura, Tomonori Ito
2. 発表標題 Stability of graphitic structure in BAlN and BGaN alloy semiconductors
3. 学会等名 Advances in Functional Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Toru Akiyama, Yuma Tsuboi, Kohji Nakamura, Tomonori Ito
2. 発表標題 Structural stability and electronic structure of BAlN and BGaN alloy semiconductor: A first-principles study
3. 学会等名 International Workshop of UV Materials and Devices 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 秋山亨, 中村浩次, 伊藤智徳
2. 発表標題 BAINおよびBGaN混晶における結晶構造および電子状態: 基板拘束の影響
3. 学会等名 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Toru Akiyama, Tomonori Ito, Yoshihiro Kangawa, Takashi Nakayama, Kenji Shiraishi	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 132
3. 書名 Epitaxial Growth of III-Nitride Compounds Computational Approach	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>三重大学卓越型リサーチセンター特異構造の結晶科学  <a href="http://www.ex.rc.tokui.qm.mach.mie-u.ac.jp/">http://www.ex.rc.tokui.qm.mach.mie-u.ac.jp/</a></p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	伊藤 智徳  (Ito Tomonori)  (80314136)	三重大学・工学研究科・教授    (14101)	