JAIST Repository

https://dspace.jaist.ac.jp/

| Title | 計算と実験による新奇基板上二次元材料の探索と創製 | | | | |
|--------------|-----------------------------------|--|--|--|--|
| Author(s) | 新田, 寛和 | | | | |
| Citation | | | | | |
| Issue Date | 2022-03 | | | | |
| Туре | Thesis or Dissertation | | | | |
| Text version | ETD | | | | |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/17769 | | | | |
| Rights | | | | | |
| Description | Supervisor:高村 由起子, 先端科学技術研究科, 博士 | | | | |



Japan Advanced Institute of Science and Technology

博士論文

計算と実験による

新奇基板上二次元材料の探索と創製

新田 寛和

主指導教員 高村 由起子

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [マテリアルサイエンス]

令和4年3月

目次

| 1-1 研究背景 1 1-2 研究目的 5 1 章の参考文献 5 2 第一原理計算 6 2-1. 密度汎関数理論[1-3] 6 2-2 OpenMX 8 2 章. 参考文献 8 3 実験手法 9 3-1. 分子線エピタキシー法 9 3-1.1. 概要 9 3-1-2. 本研究で使用する MBE 装置 10 3-2. 反射高速電子線回折 11 3-2-1. 概要 11 3-2-2. 本研究で使用する RHEED システム 12 3-3. 角度分解光電子分光 13 3-3-1 原理 13 3-3-2 本研究で使用する ARPES 16 3 章の参考文献 17 4. 第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光学特性 18 4-1.第一原理計算条件 18 4-2.4 P phase GaSe の構造安定性 19 4-2-1 単層 GaSe についての構造安定性 19 4-2-2 単層 GaSe についての構造安定性 19 4-2-2 単層 GaSe についての構造安定性 19 4-2-2 単層 GaSe についての構造安定性 20 | 1 | . 序論 | 1 |
|--|---|--|-------------|
| 1-2 研究目的 5 1 章の参考文献 5 2 第一原理計算 6 2-1. 密度汎関数理論[1-3] 6 2-2 OpenMX 8 2 章. 参考文献 8 3 定 該 7 3. 実験手法 9 3-1. 分子線エピタキシー法 9 3-1.1. 概要 9 3-1-2. 本研究で使用する MBE 装置 10 3-2. 反射高速電子線回折 11 3-2-1. 概要 11 3-2-2. 本研究で使用する RHEED システム 12 3-3. 角度分解光電子分光 13 3-3-1 原理 13 3-3-2 本研究で使用する ARPES 16 3 章の参考文献 17 4. 第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光学特性 18 4-1.第一原理計算条件 18 4-2.4 Phase GaSe の構造安定性 19 4-2.4 Yi La GaSe についての構造安定性 19 4-2.4 Yi La GaSe についての構造安定性 21 4-2.3 Xi La A GaSe の構造安定性 21 | | 1-1 研究背景 | 1 |
| 1 章の参考文献 .5 2. 第一原理計算 .6 2-1. 密度汎関数理論[1-3] .6 2-2 OpenMX .8 2 章. 参考文献 .8 3 2 章. 参考文献 .8 3. 実験手法 .9 3-1. 分子線エピタキシー法 .9 3-1-1. 概要 .9 3-1-2. 本研究で使用する MBE 装置 .10 3-2. 反射高速電子線回折 .11 3-2. 反射高速電子線回折 .11 3-2. 反射高速電子線回折 .11 3-2. 友研究で使用する RHEED システム .12 3-3. 角度分解光電子分光 .13 3-3-1 原理 .13 3-3-2 本研究で使用する ARPES .16 3 章の参考文献 .17 4. 第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光学特性 .18 4-1.第一原理計算条件 .18 4-2.4 Phase GaSe の構造安定性 .19 4-2.4 Phase GaSe の構造安定性 .19 4-2.2 単層 GaSe についての構造安定性 .19 4-2-3 バルク GaSe の構造安定性 .21 4-2-3 バルク GaSe の構造安定性 .21 | | 1-2 研究目的 | 5 |
| 2. 第一原理計算 6 2-1. 密度汎関数理論[1-3] 6 2-2 OpenMX 8 2 章. 参考文献 8 3. 実験手法 9 3.1. 分子線エピタキシー法 9 3.1. 分子線エピタキシー法 9 3.1. 分子線エピタキシー法 9 3.1. 分子線エピタキシー法 9 3.1. 放子線エピタキシー法 9 3.1.1. 概要 9 3.1.2. 本研究で使用する MBE 装置 10 3-2. 反射高速電子線回折 11 3-2. 友子の空使用する RHEED システム 12 3.3. 角度分解光電子分光 13 3-3.1 原理 13 3-3.2 本研究で使用する ARPES 16 3 章の参考文献 17 4. 第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光学特性 18 4-1.第一原理計算条件 18 4-2. AP phase GaSe の構造安定性 19 4-2.1 単層およびバルクの P-, AP-phase GaSe の構造モデル 19 4-2.2 単層 GaSe についての構造安定性 | | 1章の参考文献 | 5 |
| 2-1. 密度汎関数理論[1-3] | 2 | . 第一原理計算 | 6 |
| 2-2 OpenMX | | 2-1. 密度汎関数理論[1-3] | 6 |
| 2章.参考文献 8 3. 実験手法 9 3-1.分子線エピタキシー法 9 3-1-1.概要 9 3-1-1.概要 9 3-1-2.本研究で使用する MBE 装置 10 3-2.反射高速電子線回折 11 3-2.2本研究で使用する RHEED システム 12 3.3、角度分解光電子分光 13 3-3-1 原理 13 3-3-2 本研究で使用する ARPES 16 3章の参考文献 17 4.第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光学特性 18 4-1.第一原理計算条件 18 4-2.AP phase GaSe の構造安定性 19 4-2.1 単層 なびバルクの P-, AP-phase GaSe の構造モデル 19 4-2.2 単層 GaSe についての構造安定性 21 4-2.3 バルク GaSe の構造安定性 21 | | 2-2 OpenMX | 8 |
| 実験手法 | | 2章.参考文献 | 8 |
| 3-1. 分子線エピタキシー法 9 3-1-1. 概要 9 3-1-2. 本研究で使用する MBE 装置 10 3-2. 反射高速電子線回折 11 3-2-1. 概要 11 3-2-2. 本研究で使用する RHEED システム 12 3-3. 角度分解光電子分光 13 3-3-1 原理 13 3-3-2 本研究で使用する ARPES 16 3 章の参考文献 17 4. 第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光学特性 18 4-1.第一原理計算条件 18 4-2.1 単層およびバルクの P-, AP-phase GaSe の構造モデル 19 4-2-1 単層 GaSe についての構造安定性 19 4-2-3 バルク GaSe の構造安定性 21 | 3 | . 実験手法 | 9 |
| 3-2. 反射高速電子線回折 | | 3-1. 分子線エピタキシー法 | 9 9 0 |
| 3-3. 角度分解光電子分光 3-3-1 原理 3-3-1 原理 3-3-2 本研究で使用する ARPES 16 3章の参考文献 17 4. 第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光学特性 18 4-1.第一原理計算条件 18 4-2. AP phase GaSe の構造安定性 19 4-2-1 単層およびバルクの P-, AP-phase GaSe の構造モデル 19 4-2-2 単層 GaSe についての構造安定性 21 4-2-3 バルク GaSe の構造安定性 | | 3-2. 反射高速電子線回折 | 1 1 2 |
| 3章の参考文献 | | 3-3. 角度分解光電子分光 1 3-3-1 原理 1 3-3-2 本研究で使用する ARPES 1 | 3 3 6 |
| 4. 第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光学特性…18 4-1.第一原理計算条件 | | 3章の参考文献1 | 7 |
| 4-1.第一原理計算条件 | 4 | . 第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光学特性1 | 8 |
| 4-2. AP phase GaSe の構造安定性 | | 4-1.第一原理計算条件1 | 8 |
| 4-2-2 単層 GaSe についての構造安定性 | | 4-2. AP phase GaSe の構造安定性 | 9 9 |
| | | 4-2-2 単層 GaSe についての構造安定性2 4-2-3 バルク GaSe の構造安定性 29 | 1 |

| | 4-3. AP phase GaSe の電子状態 | 32 |
|----|--|----|
| | 4-3-1 単層 GaSe のバンド構造と状態密度 | 32 |
| | 4-3. AP phase GaSe の電子状態 | 35 |
| | 4-3-1 単層 GaSe のバンド構造と状態密度 | 35 |
| | 4-3-2 バルク GaSe のバンド構造 | 38 |
| | 4-4. AP phase GaSe の光学的性質 | 39 |
| | 4 章まとめ | 44 |
| | 4章 参考文献 | 45 |
| 5. | Ge(111):GaSe の第一原理計算 | 47 |
| | 5-1. モデル構築および計算条件 | 47 |
| | 5-2. Ge(111):GaSe のバンド構造と考察 | 48 |
| | 5-2-1. Ge(111):GaSe のバンド構造 | 48 |
| | 5-2-2. 層数依存性 | 50 |
| | 5-2-3. Ge(111):GaSe 系の各要素のバンド構造 | 51 |
| | 5-2-4. 歪み依存性 | 53 |
| | 5-2-6 半層 GaSe と Ge(111)基板間距離と電子状態の関係 | 57 |
| | 5-3. 基板上終端二次元材料 | 66 |
| | 5-3-1 異種基板終端 GaSe | 66 |
| | 5-3-2. Ge 基板上終端材料 | 69 |
| | 5章まとめ | 72 |
| | 5章 参考文献 | 73 |
| 6. | Ge(111):GaSe の作製および電子状態測定 | 74 |
| | 6-1. MBE による Ge(111):GaSe の作製手順 | 74 |
| | 6-1-2. Ge(111):GaSe 作製における RHEED 観察結果 | 75 |
| | 6-1-3. Se capping の評価および Ge(111):GaSe 加熱の RHEED 観察 | 81 |
| | 6-1-4. Ge(111):Ga の蒸着速度の校正 | 83 |
| | 6-2 . 角度分解光電子分光の測定結果 | 85 |
| | 6-2-1. Se capping 脱離の熱処理 | 85 |
| | 6-2-2. Ge(111):GaSe の電子状態 | 87 |

| 6-2-3. 非対称分散についての考察 | 91 |
|----------------------------------|-----|
| 6-2-4. Ge(111):GaSe の大気暴露に対する安定性 | |
| 6章のまとめ | 111 |
| 6 章の参考文献 | 112 |
| 7. 総括 | 113 |
| 研究業績 | 115 |
| 謝辞 | 118 |
| 付録 A 基底関数の評価 | 119 |
| 付録 B スピン軌道相互作用を考慮した計算 | 126 |
| 研究業績 | 134 |

1. 序論

1-1 研究背景

2004年にNovoselovとGeimらによってグラフェンの単離が報告[1]された ことを契機に、相対論的粒子として振る舞うDirac電子など、二次元材料の持つ 特異な物性に関する研究が爆発的に進展している。その中でもカルコゲナイド 系層状物質は絶縁体~金属までの豊富なバラエティやトポロジカル物性、超伝 導など多彩な物性が発現することから、実験・理論の両面から精力的に研究が進 められている[2]。その一種であるセレン化ガリウム(GaSe)は約 2eV のバンド ギャップを有する層状金属モノカルコゲナイドであり、空間反転対称性の破れ た結晶構造に起因する優れた非線形光学特性[3]を有する半導体層状物質である。 この物質は図 1-1 に示すように、Se-Ga-Ga-Se の順序で結合する4原子層を単層 として、各単層が van der Waals 力で結合することにより層状に積層する。また、 図 1-2 に示すように様々な積層構造のポリタイプが存在し、層数やスタック構造 の変化によりエネルギーバンド構造の変化が起こることから、様々な光・電子デ バイスへの応用が期待されている[4,5]。



図 1-1 単層 GaSe 構造モデル。単位格子を 赤枠で示す。(a)top view, (b)side view およ び(c)bird's-eye view



図 1-2 GaSe の積層構造モデル。単位 格子を赤枠で示す

GaSe は最近では GaAs よりも 10 倍以上強いスピン軌道相互作用が実験的に観 測[6]され、また圧力印加によるトポロジカル絶縁体転移も理論的に予想される [7]など、次世代の電子デバイスを実現しうる材料としても大きな注目を集めて いる。

このような半導体層状物質は GaSe の他にも GaS や InSe などがあり、いずれ も van der Waals 力を介して積層する。GaSe 薄膜は Si や GaAs 等の基板上への van der Waals エピタキシー成長が報告[8,9]されている。

我々のグループでは Ge (111) 基板上に Ga と Se の分子線を供給することで GaSe 薄膜をエピタキシャル成長することに成功しており、その基板界面を詳細 に解析したところ、従来の構造とは異なる新たな結晶多形 GaSe および、Ge 基 板表面が半層の Ga-Se により終端(Ge(111):GaSe)されていることを明らかにして いる[10, 11]。この結晶多形 GaSe および Ge(111):GaSe の構造を図 1-3 および 1-4 にそれぞれ示す。図 1-3 より従来の構造と比較すると、従来構造では Ga-Ga 二 量体に対し Se 原子が三角柱形に配位しているのに対し、新奇結晶多形では反三 角柱形に配位している。この配位の仕方から、従来構造の方を trigonalprismatic(P)-phase GaSe とし、新奇構造を trigonal-antiprismatic(AP)-phase GaSe と 名付ける。このような結晶多形はⅢ-Ⅵ族モノカルコゲナイドの中では高温高圧 下で作製される Boron sulfide (BS)[12]を除き、バルク・薄膜問わず実験的な報告 はない。P-および AP-phase に類似した構造として、図 1-5 に示すような遷移金 属ダイカルコゲナイドにおける三角プリズム型配位と八面体型配位が挙げられ る。遷移金属ダイカルコゲナイドにおける両構造は金属原子の数のみ異なるが、 前述した P phase および AP phase 構造に対応する。例えば MoS₂ ではアルカリ金 属のインターカレーションや電子線による電子供与により、安定相である三角 プリズム型配位から八面体型配位に相転移することが報告されている[13, 14]。 また、三角プリズム型配位では半導体であるのに対し、八面体型配位の MoS2 は 金属的電子状態になるなど、構造転移によって劇的に電子状態が変化すること が報告されている[15,16]。これらの理由により、AP-phase GaSeの電子状態およ び構造安定性は興味深い。

2



図 1-3 単層 GaSe の結晶構造(左)従来相である trigonal-prismatic(P)phase および(右) 新奇結晶多形である trigonal-antiprismatic(AP) phase



図 1-4 半層 GaSe 終端 Ge 基板(Ge(111):GaSe)の構造モデル。モデルは実験結果[10]から構築した。



三角プリズム配位型MX2 八面体配位型MX2 図 1-5 (左)三角プリズム配位型および(右)八面体配位型の遷移金属ダイカ ルコゲナイドの結晶構造

また、Ge(111):GaSe は高角環状暗視野走査透過電子顕微鏡(High-angle annular dark field scanning transmission electron microscope; HAADF-STEM)観察および EELS 測定により、Ge(111)のダングリグングボンドを1対1で埋めるように半 層 GaSe が終端していることが明らかになっている[10]。Ge(111)の面内格子定数 は GaSe よりも 6%ほど大きいため、半層 GaSe は面内方向に約 6%の強い引張歪 をエピタキシャルに受けていながら、安定して存在している。半層 GaSe はバッ クルしたハニカム格子であり、Ge 基板により安定化された 2 次元材料である。 この Ge(111):GaSe は quasi-van der Waals gap[17]が観察されていることから、そ の表面は層状物質の表面と同様にダングリングボンドがない、不活性状態であ ることが示唆される。前述したようにバルク GaSe は面内方向への引張歪みによ りトポロジカル相転移することが理論的に予測されており、この半層 GaSe 終端 した Ge 基板の電子状態は興味深い。このような半層終端層は Si(111)上の GaSe[11]などにおいても複数報告されている。しかしながらその研究目的は van der Waals エピタキシー成長のための不活性化基板に関するものであり、バンド 構造に関する報告は Si(111):GaSe[18]のみである。 1-2 研究目的

本研究では Ge 基板上に成長した GaSe 薄膜中に新たに発見された新奇結晶多形の GaSe(AP-phase GaSe)および基板表面を終端した二次元ハニカム格子である Ge(111):GaSe についての物性を明らかにすることを目的とする。

AP-phase GaSe については第一原理計算によりその構造安定性や電子状態、光 学的性質について明らかにする。Ge(111):GaSe については第一原理計算により 電子状態を明らかにしたのち、角度分解光電子分光測定によるバンド構造によ り、その電子状態を実験的にも明らかにする。

また、第一原理計算により複数の基板と終端層の組み合わせについても探索する。

1章の参考文献

[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos,I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science **306**, 666(2004).

[2] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach *et al.*, ACS Nano 7, 2898 (2013).

[3] A. Segura, J. Bouvier, M. V. Andreas, F. J. Manjoen, V. Munoz, Phys. Rev. B 56, 4075(1997)

[4] X. Li, M.-W. Lin, A. A. Puretzky, J. C. Idrobo, C. Ma, M. Chi, M. Yoon, C.M. Rouleau,

I. I. Kravchenko, D. B. Geohegan, and K. Xiao, Sci. Rep. 4, 5497 (2014)

[5] S. Nagel, A. Baldereschi, and K. Maschke, J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 1625 (1979)

[6] S. Takasuna, J. Shiogai, S. Matsuzaka, M. Kohda, Y. Oyama, and J. Nitta, Phys. Rev. B 96, 161303 (R) (2017)

[7] Z. Zhu, Y. Cheng, and U. Schwingenschlögl, Phys. Rev. Let. 108, 266805 (2012)

[8] W. Jaegermann, R. Rudolphb, A. Klein, C. Pettenkofer, Thin Solid Films, 380, 276 (2000)

[9] K. Ueno, H. Abe, K. Saiki, and A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L 1352 (1991)

[10] T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, Surf. Interface Anal. 51, 95 (2019)

[11] 米澤隆宏, 層状Ⅲ族モノカルコゲナイド薄膜のファンデルワールスヘテロ 界面微細構造に関する研究, 北陸先端科学技術大学院大学, 博士論文(2020).

[12] T. Sasaki, H. Takizawa, K. Ueda, T. Endo, Phys. Stat. Sol.(b) 223, 29 (2001)

[13] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, Nat. Chem. 5, 263 (2013).

[14] Y.-C. Lin, D. O. Dumcenco, Y.-S. Huang, K. Suenaga, Nat. Nanotechnol. 9, 391(2014)

[15] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, and M. Chhowalla, Nano Lett. 11, 5111 (2011).

[16] M. Calandra, Phys. Rev. B 88, 245428 (2013).

[17] A. Koma, Thin Solid Films, **216**, 72(1992)

[18] R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. A. Bostwick, J. A. Adams, F. Ohuchi, M. A. Olmstead, B. Jaeckel, A. Klein, W. Jaegermann, New J. Phys. 7, 108(2005)

2. 第一原理計算

2-1. 密度汎関数理論[1-3]

電子状態を明らかにするためにはシュレディンガー方程式を解く必要がある が、多体問題を厳密に解くことは事実上不可能である。密度汎関数理論はハミル トニアン演算子を電子密度で表したポテンシャル汎関数として考えることによ って多電子系の電子状態を解くことを目的とした理論である。そのアイデアは、 N 個の電子の波動関数とそれに伴うシュレディンガー方程式を、より簡単な電 子密度とそれに関連する計算法に置き換えるというものである。この密度汎関 数理論の基本定理ははじめに Hohenberg と Kohn[4]によって証明された。証明に 含まれていた問題は Gilbert[5]や Levy[6]によって補完された。さらに Kohn-Sham によって具体的な計算手法(Kohn-Sham 方程式)が提案されることで、電子状態計 算において広く用いられるようになった。

Kohn と Sham により、電子間相互作用のない独立粒子系 (Kohn-Sham 系) に おいて現実の相互作用系と同じ電子密度を与えるような有効ポテンシャル中の シュレディンガー方程式 (Kohn-Sham 方程式) の解が定められるとき、多体系の 全エネルギーが決定されることが示されている。図 2-1-1 に Kohn-Sham 方程式 の数学的構造を示す。この Kohn-Sham 方程式はその数学的構造から、自己無撞 着 (Self-Consistent Field: SCF) に解かなければならない。SCF 計算は Kohn-Sham 波動関数や交換相関ポテンシャルや入力電子密度 ρ_{int} を設定した上で各方程式 を解いていき、出力電子密度 ρ_{out} を求める。この出力電子密度と入力電子密度の 大きさ(ノルム)の差が限りなく小さくなることを収束条件とされる。



図 2-1-1 Kohn-Sham 方程式の数学的構造

収束条件を満たさなければ新たな入力電子密度で計算を行う。新たな入力電 子密度は、その前のステップで得られた出力電子密度を参照されるが、実際の SCF 計算では出力された電子密度 ρ_{out} がそのまま次の SCF 計算の ρ_{int} に使われ るのではなく、その計算における $\rho_{int} \ge \rho_{out}$ を適当に混合した電子密度が次の SCF 計算の ρ_{int} となる。また、混合比の下限と上限や混合法におけるパラメータ、 SCF 計算の反復ステップ数など細かく設定することが可能である。

また、交換相関汎関数は系の多体量子効果が含まれており、厳密な形は知られていないため、LDA (局所密度近似) や GGA (一般化勾配近) などによる近似が必要である。

SCF 計算が収束すると、系の全エネルギーや化学ポテンシャル、力等が出力される。

2-2 OpenMX

本研究で行なった密度汎関数理論に基づく第一原理計算は OpenMX(Open source package for Material eXplorer)[7-10]を用いて行なった。本コードはノルム 保存擬ポテンシャルおよび最適化擬原子局在基底関数[11]に基づいている。基底 関数は変分最適化法により最適化され、基底関数および擬ポテンシャルの正確 性はデルタゲージ法によるベンチマーク計算されている[12]。

OpenMX は線形結合擬原子軌道法を基底関数として採用しており、バンド構造 などの得られた計算結果の物理的な解釈が容易という特徴がある。また、オーダ ーN 法との相性も良く、表面を有するスラブモデルやスーパーセルでの大規模 計算が行える。

2章.参考文献

- [1] 常田貴夫, 密度汎関数法の基礎, 講談社(2012), pp. 91-181
- [2] R.G. パール, W. ヤング, 原子・分子の密度汎関数法, シュプリンガー・フェ
- アラーク東京 (1996), pp.49-63
- [3] 里子允敏, 大西楢平, 密度汎関数とその応用, 講談社 (1994), pp.23-34
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864(1964)
- [5] T. L. Gilbert. Phys. Rev. B 12, 2111(1975)
- [6] M. Levy. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 76, 6062(1979)
- [7] T. Ozaki, Phys. Rev. B 67, 155108 (2003).
- [8] T. Ozaki, http://www.openmx- square.org/.
- [9] T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. B 72, 045121 (2005).
- [10] T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. B 69, 195113 (2004).
- [11] I. Morrison, D. M. Bylander, and L. Kleinman, Phys. Rev. B 47, 6728 (1993).
- [12] K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Bjorkman, P. Blaha, S. Blugel, V. Blum, D. Caliste,
- I. E. Castelli, S. J. Clark, A. Dal Corso, et al., Science 351, aad3000 (2016).

3. 実験手法

3-1. 分子線エピタキシー法

3-1-1. 概要

分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy, MBE)法は背圧 10⁻⁸Pa の超高真 空(UHV)中で薄膜の原料となる原子線または分子線を基板に照射し、単体または 化合物薄膜をエピタキシャル成長させる方法である[1-3]。MBE 法の先駆的研究 は 1940 年代後半から始まり[3,4]、1958 年 Guenther がⅢ族およびV族元素の蒸 発源および基板の 3 つの温度を独立に制御する「3 温度法」と呼ばれる手法[5]で Ⅲ-V族化合物半導体を作製[6]した。その後、Arthur による GaAs 基板上で GaSe 薄膜のホモエピタキシャル成長[7]以降、MBE 法が発展してきた。

単結晶基板上に高品質な単結晶薄膜を形成する成長手法として現在では、半導 体だけでなく、金属や窒化物、酸化物や有機物など様々な物質の薄膜形成に応用 されている。

MBE 法の特徴として、以下の点が挙げられる。

- (i) 超高真空下での高純度分子線を清浄基板上に照射することにより、不純物の混入の少ない単結晶薄膜を成長できる
- (ii) 蒸着源セル温度を一定に保つことにより、薄膜の成長速度を精度良く制 御できる。
- (iii) 蒸着源セルシャッターの開閉により分子線の照射自体を制御することにより、成長膜厚や成長方向の組成の変化を原子層尺度で制御できる。高精度で制御されたドーパント分布を持つ薄膜の形成が可能である。
- (iv) 非平衡、準平衡状態下での成長のため、熱平衡状態下では得られない結晶 の作製が可能である。
- (v) 様々な表面分析法と組み合わせることができるため、結晶成長へのフィ ードバック可能である。

3-1-2. 本研究で使用する MBE 装置

本研究において GaSe 薄膜成長は本学ナノマテリアルテクノロジーセンター 所有のエイコーエンジニアリング製超高真空 MBE 装置(図 3-1-1)を用いて行っ た。試料作製を行う MBE チャンバはターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump, TMP)およびロータリーポンプ(Rotary Pump, RP)により真空排気され、通常背圧 は 10⁻⁷Pa 台である。チャンバシュラウド内に液体窒素を流入させることにより チャンバ内壁を-192℃に冷却することができ、その際の背圧は 10⁻⁸Pa 台となる。 チャンバ内の概略図を図 3-1-2 に示す。蒸着源として Ga、Se、In、As が充填し た 4 つの Knudsen-cell(K セル)がある。試料は表面垂直方向 (*φ*₁)と表面並行方向 (*φ*₂)の 2 つの回転軸を有しており、*φ*₂を回転することにより試料裏側に位置する 電離真空計を薄膜成長時の試料位置に移動できる。この電離真空計をビームフ ラックスモニター(Beam Flux Monitor, BFM)として使用し、蒸着源のビーム分圧 (Beam equivalent pressure, BEP)を測定できる。また、MBE チャンバ中には薄膜成 長中の試料表面をその場観察できる反射高速電子線回折(Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED)装置が設置されている。RHEED の詳細は 3-2 で述べ る。

試料はモリブデン(Mo)製のサンプルステージにインジウム(In)ペーストの表 面張力により固定される。固定法の詳細は 4-1.の作成手順に記載する。MBE チ ャンバ内での試料加熱は PBN(Pyrolytic Born Nitride)板に挟まれたタンタル(Ta)リ ボンに通電することで発生する輻射熱が Mo サンプルステージを介して試料に 伝わることで行われる。加熱温度はサンプルステージ裏に設置された熱電対よ り測定する。



図 3-1-1 MBE 装置の外観図



図 3-1-2 MBE チャンバ内の概略図

3-2. 反射高速電子線回折

3-2-1. 概要

反射高速電子線回折(RHEED)は一般に 10kV-30kV に加速された電子線を試料 表面に対し 0-7[°] 程度の浅い角度で入射する[1]。入射した電子は試料表面で反 射回折し、試料前方に置かれた蛍光スクリーンに反射回折図形を投影すること で、表面構造の周期性や表面形態を評価できる。図 3-2-1 に RHEED 装置の概 念図を示す。図からも明らかなように、RHEED 法は試料表面垂直方向の空間が 広く利用できるため、薄膜成長中のその場観察に適した測定手法である。

RHEED では表面すれすれで電子線が入射するため、入射電子線の大部分が 表面近傍で反射回折するため、RHEED の回折パターンは 2 次元回折格子によ る散乱で説明される。その場合、表面垂直方向に一様な強度分布を持つ逆格子ロ ッド群となり、それらとエワルド球との交点方向に回折した電子線が反射する。 逆格子ロッドの直径は表面の周期性の乱れに敏感であり、表面の格子定数の分 布が小さいほど逆格子ロッドの直径は細くなり、エワルド球との交点は小さな 点となる。エピタキシャル薄膜においては 2 次元核成長に伴う単結晶ドメイン が多数存在するため、逆格子ロッドは平均ドメインサイズの逆数に比例して太 くなる。太くなった逆格子ロッドをエワルド球で切断するとその交点は縦に伸 びたストリーク状となるため、RHEED ではストリーク状の回折パターンとな る。



図 3-2-1 RHEED 装置の概念図

3-2-2. 本研究で使用する RHEED システム

本研究では MBE チャンバーに搭載された RHEED システムを使用した。 RHEED 装置はエイコーエンジニアリング製のものを使用し、RHEED パターン の観察・記録および解析には k-Space Analysis 社製の kSA400 を使用した。

3-3. 角度分解光電子分光

3-3-1 原理

光電子分光は外部光電子効果により物質から放出された光電子から、物質内 部の電子状態について調べることができる手法である[8-10]。その中でも角度分 解光電子分光は放出された光電子を角度分解することにより、電子の運動量と 運動エネルギーを同時に測定し、バンド分散を実験的に測定することができる 強力な手法である。

図 3-3-1 に光電子の励起過程および脱出過程の模式図を示す。 $\hbar\omega$ のエネルギーを持つ光子が物質に入射されると、始状態 E_i のエネルギーを持っていた電子は終状態 E_f に励起され、運動エネルギー E_K を持って真空中に脱出する。エネルギー保存則により以下のようなエネルギーの関係になる。

$$\hbar\omega = E_f - E_i$$
$$= E_K + E_B + W$$

ここでWは試料の仕事関数であり、 E_B は結合エネルギーであり、固体中の電子のエネルギーをフェルミ準位を基準として測定した値 $(E_B = E_F - E_i)$ である。また、図中点線で示したブロードな状態は表面に移動中の光電子が他の電子や原子核による非弾性散乱を受けた 2 次電子が作るバックグラウンドである。図中のBを知ることにより、仕事関数を求めることができる。



図 3-3-1 光電子放出における (左)光励起過程および(右)脱出 過程 結晶表面から放出される光電子の方向を図 3-3-2 のように定義する。 θ は結 晶表面法線方向からの角度であり、 $\theta_x \ge \theta_y$ に分離できる。真空中に脱出した 光電子の運動量 K のうち、結晶表面に平行な成分を $K_{//}$ 、垂直成分を K_\perp とす る。また、結晶内で元々電子が持っていた運動量の平行・垂直成分をそれぞれ $k_{//}$ および k_\perp とする。結晶内で運動している電子が光子により励起され、真空中 に脱出する前後において、結晶表面に平行な成分は保存される。これは結晶表 面方向に並進対称性が存在するためである。一方で、表面垂直方向では表面ポ テンシャルの影響を受けて k_\perp は変化するため、保存しない。これは表面垂直方 向で並進対称性が破れているためと言い換えることができる。そのため $K_{//} =$ $k_{//}$ 、 $K_\perp \neq k_\perp$ の関係が成り立つ。つまり、光電子の放出角度 θ を測定すること で、結晶内の電子の表面平行成分の運動量を測定できる。 $E = |\vec{p}|^2/2m$ および 図の関係より、運動量と放出角度についての関係は以下のようになる。

$$K_{//} = k_{//} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_K} \sin \theta$$
$$K_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_K} \cos \theta$$

また、結晶内の電子の表面垂直方向の運動量の関係は以下の関係がある。

$$k_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_K \cos^2 \theta + V_0}$$

ここで V_0 は内部ポテンシャルと呼ばれ、 $V_0 = E_0 + W$ である。 E_0 は励起された光 電子の終状態を自由電子と仮定した場合の自由電子近似されたバンドの底から フェルミ準位までのエネルギー差である。 V_0 は未知の値であり、通常は様々なエ ネルギーの入射光によるバンド構造の励起光エネルギー依存を測定し、 k_\perp 方向 の分散について測定結果にフィッティングさせることにより求める。この方法 は垂直放出法と呼ばれる。

結晶表面から脱出した光電子はエネルギー分析器により運動エネルギー分解 される。ARPES で用いられる分析器は図 3-3-2 示すような静電半球型がよく用 いられる。内球と外球間で静電場を印加することでエネルギー分解を行える。サ ンプルを θ 方向に回転することで、角度分解を行う。最近のエネルギー分析器で はマルチチャンネルプレート(MCP)と CCD カメラを用いた 2 次元検出も可能 となっており、図中に示した θ_x (k_x成分)について、ある一定の幅で同時計測が 可能となる。 さらに、検出器の前に偏向器を設置し、y方向に電場を印加することで $\theta_y(k_y, \vec{k})$ についても分解でき、 k_x - k_y での波数マッピングが可能となる。



図 3-3-2 (左)光電子の角度関係および(右)結晶内・真空での電子の運動量



図 3-3-3 偏向器付きの 2 次元検出静電半球型エネルギー分析器の模式図。 右下に偏向器が動作した際のスリットと光電子の測定領域の関係を示す。

3-3-2 本研究で使用する ARPES

本研究では分子科学研究所の機能性バンド構造顕微分析システムを使用して角 度分解光電子分光測定を行った。本システムはディフレクターがついた静電半 球型アナライザー(scienta omicron 製 DA30)により、バンド構造測定だけでなく 波数マッピングが可能である。光源は電子サイクロトロン共鳴による He プラズ マにより生成された He I および II 光源が主に使用でき、使用する回折格子によ り切り替えることが可能である。測定チャンバーは4×10⁻⁹ Pa 以下の超高真空と なっている。測定チャンバーには低速電子線回折(LEED)装置が付属しており、 試料の表面構造の確認に使用できる。また、測定チャンバーに隣接する試料表面 処理チャンバーには電子衝撃加熱および通電加熱による試料の加熱処理が可能 である。



図 3-3-4 本研究で使用する機能性バンド構造顕微分析システム。

3章の参考文献

- [1] 実用真空技術総覧 編集委員会 編, 最新実用真空技術総覧 初版, エヌ・ティ
- ー・エス, 2019, pp.543-547, pp.838-843, ISBN 978-4-86043-559-2 C3043.
- [2] 矢田雅規, 上田隆三, 表面科学 3, 110(1982).
- [3] A. Y. Cho and J. R. Arthur, Progress in Solid State Chemistry 10, 157 (1975).
- [4] A. J. Elleman, H. Wilman, Proc. Phys. Soc. (Lond) 61, 164(1948).
- [5] H. Freller, K. G. Guenther, Thin Sol. Films 88, 291(1982).
- [6] K. G. Guenther, Z. Naturforsch. 13a, 1081 (1958).
- [7] J. R. Arthur, J. Appl. Phys. 39, 4032(1968).
- [8] 松井文彦, 松下智裕, 大門寛, 光電子分光詳論, 丸善出版, 2020, pp.12-46, ISBN 978-4-621-30537-9 C3042
- [9] 高橋隆, 光電子固体物性, 朝倉書店, 2011, pp. 15-56, ISBN 978-4-254-13783-5 C3342
- [10] 黒田晴雄,池本勲,電子分光,東京大学出版会,96(1977)

4. 第一原理計算による AP-phase GaSe の構造と電子状態および光

学特性

本章では Ge(111)基板上で実験的に観察された新奇結晶多形である trigonalantiprismatic (AP) phase GaSe について、その構造安定性と電子状態、および光 学特性についての第一原理計算結果を従来構造(trigonal prismatic (P) phase GaSe)と比較して議論する。AP-phase GaSe は実験的に GaSe/Ge(111)基板界面 に局所的に単層もしくは 2 層のみ観察[1]されたほか、基板温度によってはほぼ 単相での薄膜成長が報告されている[2]。

4-1 章では計算に用いた P-および AP-phase GaSe の構造モデルと計算条件に ついて記す。

4-2 章では AP-phase GaSe の構造安定性について P-phase GaSe と比較した議論を行い、AP-phase GaSe が基板界面付近にのみ成長した実験事実について考察する。また、バルク AP-phase GaSe についての構造安定性についても同様に議論を行う。

4-3章では対称性の異なる結晶多型である AP-phase GaSe のバンド構造および 状態密度について P-phase GaSe と比較した議論を行う。

4-4 章では単層およびバルク P-および AP-phase GaSe の光学特性について、 線形光学の範囲での光学特性の違いとその起源について議論を行う

4-1.第一原理計算条件

本研究で用いた計算条件を表 4-1-1 に示す。本研究で採用した Ga、Se および Ge の基底関数はデータベース(2019)[3]で公開されているベンチマーク計算をも とに、単層 GaSe およびバルク Ge について様々な格子定数における構造最適化 計算結果から得られた全エネルギーについて、複数の基底関数による計算結果 と比較することで基底関数の収束を確認したものを採用した。また、バルク GaSe の計算では van der Waals 相互作用を DFT-D3 法[4, 5]により取り入れた。

| 交換相関汎関数 | GGA-PBE [6, 7] |
|---------------------------|---|
| 数値積分のための実空間メッシュ | 300 Ry 以上 |
| k 点サンプリングのためのメッシュ(バンド計算) | $7 \times 7 \times 1$ |
| k 点サンプリングのためのメッシュ(DOS 計算) | $12 \times 12 \times 1$ |
| SCF 計算の収束条件 | $U_{\rm ene} < 1.0 \times 10^{-8}$ Hartree |
| 構造最適化における残差フォース | 0.0003 Hartree/Bohr 未満 |
| 基底関数 | Ga 7.0- <i>s</i> 3 <i>p</i> 3 <i>d</i> 3 <i>f</i> 1 |
| | Se 7.0- <i>s</i> 3 <i>p</i> 3 <i>d</i> 2 <i>f</i> 1 |
| | Ge 7.0- <i>s</i> 4 <i>p</i> 4 <i>d</i> 3 <i>f</i> 2 |
| | Н 5.0- <i>s</i> 3 <i>p</i> 2 |
| | Si 7.0- <i>s</i> 2 <i>p</i> 2 <i>d</i> 1 |
| | In 7.0- <i>s</i> 3 <i>p</i> 3 <i>d</i> 3 <i>f</i> 1 |
| | S 7.0- <i>s</i> 3 <i>p</i> 3 <i>d</i> 2 <i>f</i> 1 |

表 4-1-1 本研究で用いた計算条件

4-2. AP phase GaSe の構造安定性

4-2-1 単層およびバルクの P-, AP-phase GaSe の構造モデル

P-および AP-phase の単層 GaSe は最も一般的に存在する ε -type の回折デー タ[10]および STEM 観察結果[1,9]をもとに構築した。また、AP-phase GaSe の バルク構造は先行研究[9]と同様に、本稿でも γ '-type と呼称する。これは APphase のバルク構造が P-phase GaSe の結晶多形の一種である γ -type と対称性 が類似していることに因む。AP-phase のバルクと比較するための P-phase GaSe のバルクは最も一般的に存在するポリタイプである ε -type と γ -type を採用し た。

図 4-2-1 に第一原理計算に用いた単層およびバルクの P-, AP-phase GaSe の 構造モデルを示す。単層 GaSe モデルはスラブモデルとして扱い、スラブ間の相 互作用を無視するため、15Å以上の真空層を取り入れている。また、図中 *a* を 面内格子定数、*c* を面外格子定数とする。



図 4-2-1(a), (b)単層 GaSe の構造モデル。スラブ間相互作用を無視するため、ユニットセルの c 軸には 15Å以上の真空領域を取り入れている。(a)P-phase GaSe および(b)AP-phase GaSe。(c), (d)および(e)バルク GaSe 構造モデル。P phase から構成される(c) ϵ -type(d) γ -type および AP phase から構成される(e) γ '-type。

4-2-2 単層 GaSe についての構造安定性

単層の P-および AP-phase GaSe の構造安定性と平衡格子定数について明ら かにするために、面内格子定数-エネルギーの関係[10]を図 4-2-2 に示す。図に 示した全エネルギーは、それぞれの面内格子定数の構造において行なった構造 最適化計算により得られたものである。単層のため van der Waals 相互作用は取 り入れていない。図より、P-および AP-phase 単層 GaSe の平衡格子定数はそれ ぞれ 3.81Åおよび 3.82Åであり、非常に近いことが明らかになった。平衡格子 定数近傍では P-phase GaSe の方が安定であり、AP-phase GaSe は準安定相であ ることが示された。また、P-phaseの平衡格子定数(3.81Å)における両相のエネ ルギー差は化学式単位(formula unit; f.u.)あたり約 9meV となった。P-と APphase に似た結晶多形の関係にある物質は代表的なもので wurtzite(WZ)構造と zinc-blende(ZB)構造のガリウムナイトライド(GaN)や、trigonal-prismatic およ び octahedral 構造の遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)などが挙げられる。 これらの物質は実験・計算とともに精力的に研究がされており、構造や電子状態 について数多くの報告がされている。また、実験では報告されていないが、イン ジウムカルコゲナイド(InX(X=S, Se および Te))についても単層モデルについて P-と AP-phase と同じ結晶多形について第一原理計算の報告がある[11]。文献中 の表記に倣いそれぞれα-(P-phase)、β-(AP-phase)InX と示す。これらの物質 の結晶多形間のエネルギー差と P-, AP-phase GaSe のエネルギー差について比 較した議論を行う。

GaN は WZ が最安定相、ZB 構造は準安定相であり、そのエネルギー差は 8meV/f.u.[12]から 30meV/f.u.[13]の範囲で報告されている。二流化モリブデン (MoS₂)やニセレン化タングステン(WSe₂)などで代表される TMDC は GaSe と 同様層状物質であり、単層における単位胞あたり 1 つの金属原子が 2 つのカル コゲン原子にサンドイッチされるような構造をしている。GaSe のような層状金 属モノカルコゲナイド(LMC)との違いは単位胞中の金属原子の数のみで、構造 自体は類似する。TMDC では trigonal-prismatic 構造と octahedral 構造をとる ことが知られており、これは P-と AP-phase 構造とそれぞれ類似する。TMDC の多くの物質において trigonal-prismatic 構造が安定相であり、octahedral 構造 は準安定相である。単層における両相のエネルギー差はおよそ 0.5-0.9eV/f.u.と 報告されている[14]。また、同じく単層の α -および β -InSe の凝集エネルギー差

21

は約 13meV/unit cell[11]と報告されており、これは今回得られた P-, APphaseGaSe での結果と近い。結晶多形間のエネルギー差について同じ層状物質 である TMDC と GaSe および InSe で比較すると、TMDC でのエネルギー差は GaSe または InSe での結晶多形間のエネルギー差の約 100 倍も大きい。Ⅲ-VI族 化合物や TMDC の構造安定性については黒田と仁科によって詳細に議論され ており、III-VI族化合物においてはカルコゲン原子と金属原子間の電荷分布と電 気陰性度差のバランスが構造安定性を決定づけると議論され、TMDC について は結合のイオン性が構造安定性に大きく影響されるとされている[15]。また、 TMDC における結晶多形同士の相転移と電子状態の変化は結合を担う d 電子軌 道の分裂の仕方の違いによっても説明される[16, 17]。前述したように TMDC は1つの金属原子が2つのカルコゲン原子により挟まれた構造をしているため、 GaSe や InSe のカルコゲン原子間の距離は TMDC よりも長い。そのため、カル コゲン原子間のイオン反発はTMDCよりも小さいと容易に想像できる。P-, AP phase の違いは適当な原子に注目した場合、第二隣接原子以上離れた原子配置の 違いとなる。これに対し TMDC での結晶多形間の違いは最隣接原子の配置の違 いとなるため、結合状態としては LMC の方が TMDC よりも変化が小さいと考 えることができる。事実、前述したように TMDC では結晶多形間で d 軌道分裂 が変化する。構造や結合状態に関するこれらの違いにより、P-, AP-phase のエ ネルギー差は TMDC の結晶多形間のエネルギー差よりも小さいと考えられる。 上述したように層状物質であり構造も類似する TMDC での結晶多形間のエネ ルギー差や結合に関わる電子状態は GaSe や InSe のような LMC での結晶多形 間の関係とは異なるため、単純に比較して議論を進めるのは難しい。そのため、 層状物質ではないが LMC と同じく価電子が s および p 軌道である GaN と比較 してみると、上述したように WZ-および ZB-GaN 間のエネルギー差は P-, APphase GaSe (または InSe)と近い。また、ZB-GaN は分子線エピタキシー(MBE) による成長において WZ と共存してエピタキシャル成長[18]することが知られ ており、基板温度を低温にする成長条件において ZB 構造 GaN が成長すること が実験的に明らかにされている[19]。このことは準安定相 ZB-GaN の核生成お よび成長のためには非平衡プロセスが必要であることを示唆しており、APphase GaSe が非平衡プロセスである MBE 法により作製された事実と整合する。 AP-phase GaSe は基板温度 500℃では GaSe/Ge(111)基板界面付近に局所的に のみ観察されたのに対し、基板温度を 400℃に下げると単相の AP-phase GaSe が成長することが報告されており[2]、この実験事実も AP-phase GaSe の核生成 および成長には非平衡状態が必要であることを示唆する。



図 4-2-2 P-および AP-phase GaSe の面内格子定数-エネルギープロット。構 造最適化計算の結果得られた P-および AP-phase の平衡格子定数はそれぞれ 3.81 および 3.82 Å である。

次に、P-および AP-phase GaSe の相変態の可能性について、第一原理分子動 力学(MD)計算および Nudged elastic band(NEB)計算結果をもとに議論を行う。 MD 計算は (3×3) のスーパセルを用い、能勢-Hoover 法[20-22]にて設定温度 500°C、1 step あたり3 fs で 500step (計 1.5ps)行なった。図 4-2-3 に MD 計算 前後の構造を示す。P-および AP-phase GaSe のそれぞれの平衡格子定数におけ る MD 計算の結果、両相とも初期構造を中心として振動するように変遷した。 計算終了までそれぞれ元の構造を維持し、相変態は確認されなかった。

また、図 4-2-4 に示す NEB 計算により、P phase から AP-phase GaSe へのエ ネルギー障壁は 0.3eV/f.u.であることが明らかになった。NEB 計算は P-phase GaSe の平衡格子定数である 3,81Åで行い、spring constant は 0.1 を用いた。ま た、P-から AP phase への経路における結晶構造のイメージを下段に示す。 0.3eV/f.u.のエネルギー障壁は MoS₂ での報告[23]よりは小さいものの、温度に 換算すると約 3000℃に相当することから、十分大きいと考えられる。構造解析 を行ったところ、相変態のためには Ga-Se 結合長が 2.5Åから最大で 2.9Åまで 変化する必要があり、それがエネルギー障壁の主な原因と考えられる。MD お よび NEB 計算結果より、P phase から AP phase への相変態には高いエネルギ ーが必要であり、かつ実験的に作製された成長温度においては両相とも元の構 造を維持したことから、相変態する可能性は低いと考えられる。そのため、APphase GaSe は P-phase GaSe からの相変態ではなく、直接核生成することで成 長したものと考えられる。このことは上述した、AP-phase GaSe の作製には低 温での MBE 成長のような非平衡プロセスが適することを示唆する実験事実と 整合する。



図 4-2-3 第一原理分子動力学(MD)計算前後の結晶構造。計算は(3×3)のス ーパーセルにて行い、設定温度 773K にて 500 steps(1.5ps)で実施した。(a)P phase および(b)AP-phase GaSe である。



図 4-2-4 上段: NEB 計算により得られた P-phase(左)から AP-phase(右)
 GaSe への構造転移における相対エネルギー。計算は 3.81Åで行い、P-から
 AP-phase への構造転移のためのエネルギー障壁は化学式単位あたり 0.3 eV
 と見積もられた。構造転移における結晶構造の変化を下段に示す。

400℃での低温成長では AP-phase GaSe が単相成長したことに対し、500℃で の成長においては P-phase GaSe が多くを占めていた実験事実は一見、基板温度 と非平衡度により説明ができそうである。しかしながら、500℃成長における AP-phase GaSe は Ge(111) 基板界面付近にのみ局所的に観察されており、単純 に基板温度の違いのみでは説明しづらいように思える。この点を明らかにする ため、図 4-2-2 の格子定数-エネルギー曲線を詳細にみると、P-と AP-phase GaSe のエネルギー差は面内格子定数が大きくなるほど小さくなり、3.95Å付近でその エネルギー安定性が逆転していることがわかる。平衡格子定数よりも小さな範 囲(圧縮応力範囲)ではこのような傾向は見られず、AP-phase GaSe は面内方向 への引張応力により、P-phase よりも安定化することを示唆する。Ge(111)の面 内格子定数の実験値は 4.0 Å であり、同条件で計算して求めた最安定格子定数は 4.09Åである。これは計算で得られた平衡格子定数よりも 6-7%程度大きい。 Ge(111) 基板界面付近でのみ AP-phase GaSe が観察されたことと、AP-phase が 引張応力によって安定化されること、および Ge(111)基板の面内格子定数が GaSe よりも大きいことを踏まえると、Ge(111)基板界面は引張応力環境下であ る可能性が示唆される。GaSe/Ge(111)は van der Waals エピタキシー法によっ て作製されている。Ge(111)表面は半層 GaSe により終端され、ダングリングボ ンドは塞がれているため、基板と薄膜との格子定数のミスマッチに由来する歪 のほとんどは van der Waals 相互作用により緩和されていると思われる。しかし ながら、上述した実験事実と図 4-2-2 に示した計算結果より、基板上第1、2 層 の領域においては僅かながら基板の格子定数由来の引張歪が印加されていると 考えられる。わずかな引張歪であっても図 4-2-2 より両相のエネルギー差は縮 まるため、平衡格子定数と比べると AP-phase GaSe の核生成に必要な非平衡度 は小さくなり、核生成の確率があがることで基板界面付近にのみ AP-phase GaSe が局所的に成長したのではないかと考えられる。このことは van der Waals エピタキシー法においても、基板-薄膜界面付近においては基板由来の歪が存在 する可能性を示唆する。

基板-薄膜界面付近で基板由来の引張歪が存在することを考慮し、面内歪を加 えた状態での P-から AP-phase GaSe への相転移について NEB 計算を行った結 果を図 4-2-5 に示す。複数の面内格子定数における NEB 計算の結果、面内歪を 加えることで P-から AP-phase GaSe へのエネルギー障壁は減少傾向であるも のの、a=4.0Åにおいてもそのエネルギー差は 0.26eV/f.u.であり、上述した議論

26

と同様、P phase から AP phase への相変態はしにくいと結論づけられる。



図 4-2-5 複数の面内格子定数での NEB 計算結果。P-phase(左)から AP-phase(右) GaSe への構造転移における相対エネルギーを示す。

AP-phase GaSe が引張歪により安定化される機構を明らかにするために、構 造最適化計算後の構造の解析を行なった。図 4-2-6 に各面内格子定数における 層の厚み、Ga-Ga および Ga-Se の結合長を示す。ここで層の厚みとは図 4-2-6(a)中に示したように Se-Se 間の高さの違いとして定義している。また、代表的 な面内格子定数における構造パラメータおよびエネルギー差を表 4-2-1 にまと める。図より、面内格子定数が増大するに従って層の厚みは小さくなる傾向を示 すが、その程度は P phase よりも AP phase の方が大きい。また、どの格子定数 においても AP phase の層は P phase よりも"薄い"。これは P phase では Se 原 子は互いに直列しているのに対し、AP phase では互いに 60° ずれた形で配位し ているため、Se-Se 間のイオン反発が P-phase よりも小さいことに起因している と考えられる。(b)の Ga-Se 結合長をみると、両相とも面内格子定数が大きくな ることにより結合長も増大しており、相による違いは見られない。ところが(c) に示した Ga-Ga 結合長をみると、面内格子定数の増大に従って P-および APphase とも僅かに増大傾向を示しているが、AP phase よりも P phase の方がそ の程度は大きい。

圧縮歪み(a=3.7Å)および引張歪(a=4.1Å)下での層の厚みと Ga-Ga 結合長に ついて平衡格子定数でのパラメータとの変化を図(d)に示す。引張歪下において は両相ともに Se 原子は内側に変位し、Ga 原子は面外方向に広がるように変位 する。面内格子定数が増大すると(b)より Ga-Se 結合長も大きくなるが、Se 原 子と Ga 原子の変位は Ga-Se 結合長の変化を最小限に抑える方向である。Se 原 子の変位の程度は AP-phase GaSe の方が大きいが、これは前述したように Pphase と比べ Se-Se 反発力が小さいためと考えられる。それとは反対に Ga 原子 の変位は P phase の方が大きい。これは前述の理由により AP phase と比べて Se の変位が小さいため、それを補うために Ga-Ga 結合が伸びていると解釈できる。 (c)に示した Ga-Ga 結合長の変化を詳細にみると、平衡格子定数における P phase の Ga-Ga 結合長を基準とした場合、a=4.1 Å における変化率は P phase で 0.8%であるのに対し、AP phase では 0.3%である。この違いは僅かであるが、 4.1Åにおける AP phase の Ga-Ga 結合長は平衡格子定数での P phase のそれと より近いという点を考慮すると、Ga-Ga 結合長の変化が大きくなることが引張 歪下での全エネルギーの増大に寄与していることが示唆される。すなわち引張 歪下での AP-phase の安定化(および P phase の不安定化)は Ga-Ga 結合長の変 化に起因するものであり、その原因は両相での Se 原子の配置の違いによる Se-Se 反発力の大小であると結論づけられる。

表 4-2-1 構造最適化計算から得られた P-および AP-phase GaSe の構造パラメー タ。層の厚みは図 4-2-5(a)挿入図に示したように Se 原子の c 軸高さの差で定義 する。また、AP-phase GaSe に対するエネルギー差も合わせて示す。

| 面内格子 | 層の厚 | 層の厚み[Å] Ga-Se | | Ga-Se 結合長[Å] | | a 結合長[Å] | $\DeltaE^{	ext{P-AP}}$ |
|-------|------|---------------|------|--------------|------|----------|------------------------|
| 定数[Å] | Р | AP | Р | AP | Р | AP | [meV/f.u.] |
| 3.70 | 4.97 | 4.96 | 2.47 | 2.47 | 2.49 | 2.48 | -14 |
| 3.81 | 4.88 | 4.87 | 2.50 | 2.50 | 2.49 | 2.48 | -9 |
| 4.10 | 4.63 | 4.60 | 2.59 | 2.59 | 2.51 | 2.50 | 9 |



図 4-2-6 構造最適化計算から得られた、P-および AP-phase GaSe の構造 パラメータの面内格子定数依存性。(a)層の厚み(b)Ga-Se 結合長および(c)Ga-Ga 結合長。層の厚みは(a)挿入図に示すように、Se 原子の c 軸高さの距離で 定義する。図中黒色および赤色破線はそれぞれ P-および AP-phase の平衡格 子定数を示す。(d)平衡格子定数における構造からの原子の変位の大きさ。黒 色と灰色の矢印はそれぞれ Ga および Se 原子を意味し、矢印の方向と長さは それぞれ変位の方向と大きさを示す。

4-2-3 バルク GaSe の構造安定性

単層 GaSe での計算結果をもとに、4-2-2 では構造安定性の起源について詳細 に議論した。層状物質としての単層の性質を知ることは意義深いが、それと同時 に新奇多形結晶である AP phase GaSe バルクの格子定数を見積もることは電子 状態や光学特性などの種々の物性を計算するためにも必要である。本章では P phase および AP phase のバルク GaSe について、*a*, *c* 軸の格子定数の見積もり を行う。層間の相互作用を考慮するため、DFT-D3 法[4,5]により van der Waals 相互作用を取り入れた計算を行なった。P-phase GaSe のバルクは最も一般的に 存在する ε -type および γ -type の積層多形を採用し、AP-phase GaSe のバルク は複数の実験結果[2,7]から構築したモデルを採用した。AP-phase GaSe から構 成されるバルクモデルはその対称性が γ -type と類似しているため、先行研究[9] に倣い γ '-type と呼称する。

4-2-2 で示した単層での計算は *c* 軸方向に真空層を十分にとることによって *c* 軸方向の周期については考えなかった。立方晶系とは異なり、GaSe は六方晶で あるため、*a* と *c* の格子定数は互いに独立である。そのため、この 2 つの格子定 数を 2 変数としてそれぞれで構造最適化計算を行ない、*a*、*c* および全エネルギ -E で張られる空間上に格子定数-エネルギー曲面を表示する。その結果を図 4-2-7 に示し、本計算によって得られた格子定数 *a*、*c* を表 4-2-2 に示す。

表 4-2-2 より、面内格子定数については単層時の計算結果と同様に両構造で 非常に近い値を示した。また、 ε -type は単位胞あたり 2 層、 γ -および γ '-type は3層含んでいるため単層あたりの面外格子定数 c に直した結果と比較すると、 最安定 c はどの polytype でも類似した結果となった。また、図 4-2-7(c)に最安 定 c 軸格子定数の時の面内格子定数-エネルギー曲線および最安定 a 軸格子定数 の時の*c*軸-エネルギー曲線をそれぞれ示す。図より、それぞれの最安定*c*にお ける a-E プロットの結果、単層での計算と同様に AP-phase GaSe の積層構造で ある γ'-type は面内方向への引張歪により安定化される傾向を示した。また、図 (d)に示すそれぞれの最安定 a における c-E プロットの結果、少なくとも今回行 った計算の範囲では面外方向への歪による構造安定性の逆転は見られなかった。 また、a-Eプロットと比べると c-Eのプロットでは似たような格子定数範囲で も全エネルギーの値は 1/5 以下である。これは a-E の関係と比べると c-E 依存 が小さいことを示しており、層間の van der Waals 相互作用を反映して面直方向 (//c 軸)への弾性率が小さいことを意味する。また、今回の計算では最安定構造 は γ -type となり、平衡格子定数における ϵ -type とのエネルギー差は 2 meV/f.u.となった。また、平衡格子定数における γ -type と γ '-type とのエネルギー差は 約 9meV/f.u.であり、単層 P-および AP-phase GaSe と同様の結果となった。





図 4-2-7 van der Waals 相互作用を取り 入れた構造最適化計算結果から得られた *ac*-E プロット(a)P phase から構成される ε type GaSe (b)P phase から構成される γ type GaSe (c)AP phase から構成される γ 'type GaSe (d)各構造における最安定な面外 格子定数 *c* における面内格子定数 *a*-エネル ギープロット (e)各構造における最安定な 面内格子定数 *a* における単層あたりの面外 格子定数 *c*-エネルギープロット。
| | a [Å] | c [Å] | 単層あたりのc軸 [Å] | | | | |
|---------|-------|-------|--------------|--|--|--|--|
| ε -GaSe | 3.77 | 15.78 | 7.89 | | | | |
| γ -type | 3.78 | 23.50 | 7.83 | | | | |
| γ'-GaSe | 3.78 | 23.61 | 7.87 | | | | |

表 4-2-2 ε -type、 γ -type および γ '-type の平衡格子定数。ユニットセルの c 軸/セル中の層数により単層あたりの面外格子定数 c を示す。

4-3. AP phase GaSe の電子状態

4-3-1 単層 GaSe のバンド構造と状態密度

単層の P-および AP-phase GaSe のバンド構造を図 4-3-1 に示す。それぞれの 平衡格子定数における構造最適化計算後の構造を用いて電子状態の計算を行な った。スピン軌道相互作用(SOC)は考慮していない。また、フェルミ準位は価電 子帯頂上(valence-band maximum: VBM)に合わせている。また、擬原子軌道分 解により得られた各軌道の寄与の大きさを円の色と大きさで表示している。

図より、P phase GaSe のバンド構造は複数の先行研究[24-28]とほぼ同じもの が得られた。P phase と同様に AP phase も間接遷移型の半導体であり、その VBM は Γ 点から僅かに K 点寄りにある。そのため、 Γ 点近傍ではメキシカンハ ットのようなバンド構造をしている。伝導帯の底(conduction-band minimum; CBM)は Γ 点にある。P-および AP-phase GaSe の間接遷移型バンドギャップは それぞれ 1.94 および 1.83eV であり、AP phase の方が約 6%小さい。VBM-CBM 間の間接遷移型バンドギャップ と Γ 点での直接遷移型バンドギャップの値を 表 にまとめる。SOC を考慮したバンド計算においても、バンドギャップの傾 向に違いは見られなかった。ここで、走査トンネル分光(scaning tunneling spectroscopy; STS)およびカソードルミネッセンスにより実験的に測定された 単層 P-phase GaSe のバンドギャップはそれぞれ 3.5±0.05eV[29]および 3.3eV[30]である。

P-および AP-phase 単層 GaSe の価電子帯のバンド構造はよく似ている。しかしながら AP-phaseGaSe の K 点における価電子帯 2 番目および 3 番目のバンドでは縮退が生じている。さらに、M 点の VBM のエネルギーも AP phase の方

32

が P phase よりも約 0.3eV 高い。これらの違いが現れたバンドはいずれも Se p軌道に由来しており、特に VBM は Se p_z 軌道の寄与が支配的であるため、バン ド構造の違いは両相の Se 配置の違いによるものと考えられる。

状態密度(density of states; DOS)および射影状態密度(projected DOS; PDOS) を図 にそれぞれ示す。価電子帯での AP phase の DOS は P phase とよく似て いる。また、両相の VBM における DOS では Se p_z 軌道に由来するシャープな Van Hove 特異性がみられる。これは Γ 点付近での特徴的な VBM のバンド構造 に起因しており、単層 P-phase GaSe、GaS および InSe において報告がされて いる[26]。



図 4-3-1 (a)-(c)P-phase 単層 GaSe の平衡格子定数におけるバンド構造、 DOS および PDOS。(d)-(f)AP-phase の平衡格子定数におけるバンド構造、 DOS および PDOS。SOC は含んでいない。バンド構造には擬原子起動分解 による各擬原子軌道の寄与の種類と大きさを円の色と大きさでそれぞれ示 す。

SOC を取り入れた価電子帯頂上付近のバンド構造を図 4-3-2 に示す。比較のた め SOC なしでの計算結果も重ねて表示している。図(c)および(d)は Γ 点付近の バンド構造を示し、スピンテクスチャを重ねて表示する。(a)と(b)より、SOC あ り/なしによるバンド構造の変化は AP phase ではあまり見られない。また、(c)、 (d)に示した Γ 点付近の VBM を比較すると、前述したメキシカンハット型のバ ンド構造において、P phase では K 点付近の VBM で明らかにスピン分裂してい るが、AP phase においてそれはほとんど無視できるほど小さい。単層の P-phase GaSe では反転対称性が破れているのに対し、AP-phase GaSe では反転対称性が 守られている(a//の面での鏡映対称性が破れている)。これらの対称性の違いが スピン分裂の差異として現れたものだと解釈できる。



図 4-3-2 各平衡格子定数における P-および AP-phase 単層 GaSe のスピン軌道相互作用を考慮したバンド構造。(c)、(d)はそれぞれ Γ 点近傍での P-および AP-phase GaSe のバンド構造であり、 α と β のスピン電子数の差の符号を円の色と大きさでそれぞれ表す。

4-3. AP phase GaSe の電子状態

4-3-1 単層 GaSe のバンド構造と状態密度

単層の P-および AP-phase GaSe のバンド構造を図 4-3-1 に示す。それぞれの 平衡格子定数における構造最適化計算後の構造を用いて電子状態の計算を行な った。スピン軌道相互作用(SOC)は考慮していない。また、フェルミ準位は価電 子帯頂上(valence-band maximum: VBM)に合わせている。また、擬原子軌道分 解により得られた各軌道の寄与の大きさを円の色と大きさで表示している。

図より、P phase GaSe のバンド構造は複数の先行研究[24-28]とほぼ同じもの が得られた。P phase と同様に AP phase も間接遷移型の半導体であり、その VBM は Γ 点から僅かに K 点寄りにある。そのため、 Γ 点近傍ではメキシカンハ ットのようなバンド構造をしている。伝導帯の底(conduction-band minimum; CBM)は Γ 点にある。P-および AP-phase GaSe の間接遷移型バンドギャップは それぞれ 1.94 および 1.83eV であり、AP phase の方が約 6%小さい。VBM-CBM 間の間接遷移型バンドギャップ と Γ 点での直接遷移型バンドギャップの値を 表 にまとめる。SOC を考慮したバンド計算においても、バンドギャップの傾 向に違いは見られなかった。ここで、走査トンネル分光(scaning tunneling spectroscopy; STS)およびカソードルミネッセンスにより実験的に測定された 単層 P-phase GaSe のバンドギャップはそれぞれ 3.5±0.05eV[29]および 3.3eV[30]である。

P-および AP-phase 単層 GaSe の価電子帯のバンド構造はよく似ている。し かしながら AP-phaseGaSe の K 点における価電子帯2番目および3番目のバン ドでは縮退が生じている。さらに、M 点の VBM のエネルギーも AP phase の方 が P phase よりも約 0.3eV 高い。これらの違いが現れたバンドはいずれも Se p軌道に由来しており、特に VBM は Se p_z 軌道の寄与が支配的であるため、バン ド構造の違いは両相の Se 配置の違いによるものと考えられる。

状態密度(density of states; DOS)および射影状態密度(projected DOS; PDOS) を図 にそれぞれ示す。価電子帯での AP phase の DOS は P phase とよく似て いる。また、両相の VBM における DOS では Se p_z 軌道に由来するシャープな Van Hove 特異性がみられる。これは Γ 点付近での特徴的な VBM のバンド構造 に起因しており、単層 P-phase GaSe、GaS および InSe において報告がされて いる[26]。



図 4-3-1 (a)-(c)P-phase 単層 GaSe の平衡格子定数におけるバンド構造、 DOS および PDOS。(d)-(f)AP-phase の平衡格子定数におけるバンド構造、 DOS および PDOS。SOC は含んでいない。バンド構造には擬原子起動分解 による各擬原子軌道の寄与の種類と大きさを円の色と大きさでそれぞれ示 す。

SOC を取り入れた価電子帯頂上付近のバンド構造を図 4-3-2 に示す。比較のた め SOC なしでの計算結果も重ねて表示している。図(c)および(d)は Γ 点付近の バンド構造を示し、スピンテクスチャを重ねて表示する。(a)と(b)より、SOC あ り/なしによるバンド構造の変化は AP phase ではあまり見られない。また、(c)、 (d)に示した Γ 点付近の VBM を比較すると、前述したメキシカンハット型のバ ンド構造において、P phase では K 点付近の VBM で明らかにスピン分裂してい るが、AP phase においてそれはほとんど無視できるほど小さい。単層の P-phase GaSe では反転対称性が破れているのに対し、AP-phase GaSe では反転対称性が 守られている(*a*//の面での鏡映対称性が破れている)。これらの対称性の違いが スピン分裂の差異として現れたものだと解釈できる。



図 4-3-2 各平衡格子定数における P-および AP-phase 単層 GaSe のスピン軌道相互作用を考慮したバンド構造。(c)、(d)はそれぞれ Γ 点近傍での P-および AP-phase GaSe のバンド構造であり、 α と β のスピン電子数の差の符号を円の色と大きさでそれぞれ表す。

4-3-2 バルク GaSe のバンド構造

 ε -type、 γ -type および γ '-type のバルクのバンド構造を図 4-3-3 に示す。す べてのポリタイプについて hexagonal ブリルアンゾーン中の高対称点に沿った バンドを示している。ε-type では先行研究[31-33]と同様、Γ 点に VBM バンド があるが、 γ -および γ '-type では A 点に VBM がある。すべてのポリタイプに ついて直接遷移型の半導体を示しており、そのバンドギャップを表 4-3-1 に示 す。表より、AP-phase GaSe から構成される γ'-type は P-phase GaSe から構成 される ε-type よりも 10%程度小さなバンドギャップを示し、単層における両相 の関係と一致する。 γ -type および γ '-type GaSe の第一原理計算によるバンド 構造は Grzonka ら[9]により既に報告されている。また、Srour ら [34]より、ε -や γ -のみならず β -や δ -type GaSe での第一原理計算によるバンド構造の比較 が報告されている。 ε -type での価電子帯頂上のバンドは Γ 点周辺では放物線状 であるのに対し、A 点ではメキシカンハット状をしている。一方で、γ-および γ'-type では Γ 点周辺ではメキシカンハット状、A 点近傍で放物線状のバンドと なっていることから、積層多形の違いがバンド構造に反映されている。γ'type(および γ -type)の primitive cell は rhombohedral であり、hexagonal cell で のバンドは back fold されているため、P phase と AP phase の違いを詳しく見る ためには同様の積層をしている γ -type との比較が有効である。図(a)、(b)で比 較すると、γ-type とγ'-type ではバンド構造の概形はよく似ているが、K-M 点 やH-L 点付近では両者に違いが現れた。

| | $E_{g}[eV]$ | 実験值[eV] | |
|------------------|-------------|---------|--|
| 単層 P-phase GaSe | 1.94 | 3.3[29] | |
| | | 3.5[30] | |
| 単層 AP-phase GaSe | 1.83 | - | |
| ε -GaSe | 0.76 | 2 [35] | |
| γ-GaSe | 0.74 | 2 [35] | |
| γ'-GaSe | 0.66 | - | |

表 4-3-1 本計算より得られたバンドギャップと実験値



図 4-3-3 各平衡格子定数における(a) γ -type、(b) γ '-type および(c) ε -type のバンド構造。(d) 六方晶ブリルアンゾーンおよび高対称点

4-4. AP phase GaSe の光学的性質

これまでの計算により、AP-phase GaSe の格子定数およびバンド構造は P phase に類似した結果となった。しかしながら対称性の違いを反映してバンド構造の 違いが見られた。バンド構造の違いはバンド間遷移に由来する光学的性質の違 いに反映される。本章では Kubo-Greenwood の公式に基づいた線形応答の範囲 における誘電率、吸収係数および反射率について、単層およびバルクの計算結果 を示す。 P-および AP-phase の単層 GaSe の誘電率、吸収係数および反射率を図 4-1 および 4-2 にそれぞれ示す。電場 $E \ge c$ 軸が垂直 $(E \perp c)$ 関係の時の偏光に対す る応答を"in-plane"とし、並行(E//c)関係を"out-of-plane"として表示する。 GaSe は六方晶であり、a 軸とc 軸が非等価であるため面内方向と面外方向での 光学的性質が異なる。全ての光学定数においても、P-phase GaSe と AP-phase GaSe の違いが明確に現れた。例えば図 4-2 の in-plane における吸収係数にお いては P phase では 4eV 付近に吸収係数のピークがあるのに対し、AP phase では約 1eV 近く高エネルギー側に現れている。反射率でも同様の傾向を示して おり、これは 4eV 以上の領域で P-と AP-phase GaSe の違いを光学測定により 判別できる可能性を示唆する。本計算はバンド構造に基づいているため、バン ドギャップの過小評価も反映されている。表 で示したように、計算で得られ た単層 P-phase GaSe のバンドギャップは実験値よりも 1.3-1.5eV 小さい。そ の点を考慮すると P-と A P-phase GaSe は 5eV 以上の紫外光領域での光学測定 により違いが現れることが予想される。



図 4-1 単層 GaSe の誘電関数(上)P phase(Γ)AP phase でめり(圧) $E \perp c_{s}$ (d) E / / c



図 4-2 単層 GaSe $\mathcal{O}(\underline{L})$ 吸収係数(下)反射係数であり(左) $E \perp c$ 、(d) E / / c

バルク GaSe として、P-phase GaSe からなる ε -type および γ -type GaSe の 誘電関数の計算結果を図 4-3(a)に示す。電場と c 軸は垂直関係($E \perp c$)の結果を 示しており、ポリタイプ間での違いはほとんどない。また、単層と比べるとピー クがブロードになる特徴が現れた。図 4-3(b)に示した ε -と γ -type が混合した 単結晶 GaSe における反射率測定から求められた誘電関数の実験結果[36]と比 較すると、計算結果は実験結果と非常によく一致していることが明らかになる。 実験結果における 3eV 付近の鋭いピークは計算結果では再現されていないが、 これは文献[36]中で励起子に起因するものであると議論されている。励起子に 起因する遷移についての計算は Bethe-Salpeter 方程式を解く必要があり、DFT 計算では含まれていない要素である。誘電関数について横軸(photon energy)を (a)と(b)で比較すると、計算結果は実験結果よりも約 1eV ほど小さい。これは 表 4-3-1 で示したバンドギャップの計算値と実験値との違いに対応する。その ため、計算で得られた光学的性質は実験結果を定性的に再現する他、バンドギャ ップの違いを考慮することにより、ある程度定量的にも議論することが可能で ある。



図 4-3 P-phase GaSe のポリタイプである ε -および γ -type の誘電関数の(a)計 算結果および(b)反射率測定から得られた実験結果[36]

次に、AP-phase GaSe のバルクであるγ'-type の誘電関数を図 4-4 に示す。 P-phase のバルクであるγ-type の結果も同様に示す。単層 GaSe での結果と 同様に、バルクでも P-と AP-phase GaSe で光学的性質に違いが現れ、吸収係 数および反射係数では 2-3eV 以上の領域で違いが現れた。表 4-3-1 より、バル ク GaSe におけるバンドギャップの実験値との差は約 1.2eV であり、その分だ けバンド構造がシフトすると仮定すると、約 3eV 以上の光(紫外光領域)による 測定で両相の光学的性質の違いを明らかにできることが期待される。



図 4-3 バルク GaSe の誘電関数(上) ε -type(下) γ '-type であり(左) $E \perp c$ 、 (右) E//c



図 4-4 バルク GaSe の(上)吸収係数(下)反射係数であり(左) $E \perp c_{s}(d) E / / c$

4章まとめ

Ge(111)基板上で実験的に発見された新奇多形構造である AP-phase GaSe について、構造と電子状態、および光学的性質について第一原理計算を行った。 その結果、以下のことが明らかになった。

・両相とも平衡格子定数はほぼ同じで、AP-phase GaSe は面内方向への引張応 力により安定化される。その機構は Se-Se 間反発力の違いに起因する。

・AP-phase GaSe が Ge(111)基板界面付近に観察された実験事実について、計算により整合する説明を得られた。

・P phase から AP-phase GaSe への相変態は考えにくく、準安定相である APphase は非平衡プロセスにおいて作製されうることが示唆された。

・両相のバンド構造は類似しているが、Se の軌道に由来するバンドにわずかな 違いが見られた。また、バンドギャップは単層においては 6%、バルクでは 15%ほど AP phase の方が小さい。

・線形光学の範囲内で P phase と AP-phase GaSe について、単層およびバルク で紫外光領域で光学特性に違いが現れることを第一原理計算によって明らかに した。

また、単層 AP phase は中心対称性を有しているため、例えば第二次高長波 (second-harmonic generation; SHG)のような二次の非線形光学特性は現れない と思われる。このように対称性の違いに起因して他にも P-phase GaSe とは異 なる特性を有することが予想される。MBE のような非平衡プロセスで作製さ れた GaSe には AP phase が混在している可能性が示唆された。本研究はその ようにして作られた GaSe 薄膜の、特に光学特性の実験結果の理解に貢献でき る。

44

4章 参考文献

[1] T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, Surf. Interface Anal. **51**, 95 (2019).

[2] 米澤隆宏, 層状Ⅲ族モノカルコゲナイド薄膜のファンデルワールスヘテロ 界面微細構造に関する研究, 北陸先端科学技術大学院大学, 博士論文(2020).

[3] https://t-ozaki.issp.u-tokyo.ac.jp/vps_pao2019/

[4] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, J. Chem. Phys. 132, 154104 (2010).

[5] S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, J. Comput. Chem. 32, 1456 (2011).

[6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[7] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77,

3865 (1996).

[8] J. C. J. M. Terhell, V. A. M. Brabers, and G. E. van Egmond, J. Solid State Chem. 41, 97 (1982)

[9] J. Grzonka, M. S. Claro, A. Molina-Sanchez, S. Sadewasser, P. J. Ferreira, Adv. Funct. Mater. 2104965(2021)

[10] H. Nitta, T. Yonezawa, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, Phys. Rev. B 102, 235407(2020)

[11] V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. I. Fal'ko, Phys. Rev. B 89, 205416 (2014).

[12] T. Ito and Y. Kangawa, J. Cryst. Growth 235, 149 (2002)

[13] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, Phys. Rev. B 46, 10086 (1992).

[14] K.-A. M. Duerloo, Y.Li, E. J. Reed, Nat. Commun. 5, 4214(2014)

[15] N. Kuroda and Y. Nishina, Kagaku Sosetsu 42, 202 (1983)

[16] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, Nat. Chem. 5, 263 (2013).

[17] W. Zhao, J. Pan, Y. Fang, X. Che, D. Wang, K. Bu, F. Huang, Chem. Eur. J. 24, 15942(2018)

[18] Y. Zhao, C. W. Tu, I.-T. Bae, and T.-Y. Seong, Appl. Phys. Lett. 74, 3182 (1999).

[19] B. M. Shi, M. H. Xie, H. S. Wu, N. Wang, S. Y. Tong, Appl. Phys. Lett. 89, 151921 (2006).

[20] S. Nosé, J. Chem. Phys. 81, 511 (1984).

[21] S. Nosé, Mol. Phys. 52, 255 (1984).

[22] W. G. Hoover, Phys. Rev. A 31, 1695 (1985).

[23] X. Guo, G. Yang, J. Zhang, X. Xu, AIP Advances 5, 097174(2015)

[24] D. V. Rybkovsky, N. R. Arutyunyan, A. S. Orekhov, I. A. Gromchenko, I. V.

Vorobiev, A. V. Osadchy, E. Y. Salaev, T. K. Baykara, K. R. Allakhverdiev, E. D. Obraztsova, Phys. Rev, B 84, 085314(2011)

[25] S. Demirci, N. Avazli, E. Durgun, S. Cahangirov, Phys. Rev. B 95, 115409(2017)

[26] D. V. Rybkovsky, A. V. Osadchy, E. D. Obraztsova, Phys. Rev. B 90, 235302(2014)

[27] C. Ke, Y. Wu, G.-Y. Guo, W. Lin, Z. Wu, C. Zhou, J. Kang, Phys. Rev. App. 9, 044029(2018)

[28] V. Zólyomi, N. D. Drummond, V. I. Fal'ko, Phys. Rev. B 87, 195403(2013)

[29] Z. Ben Aziza, D. Pierucci, H. Henck, M. G. Silly, C. David, M. Yoon, F. Sirotti,

K. Xiao, M. Eddrief, J.-C. Girard, and A. Ouerghi, Phys. Rev. B 96, 035407 (2017).

[30] C. S. Jung, F. Shojaei, K. Park, J. Y. Oh, H. S. Im, D. M. Jang, J. Park, and H. S. Kang, ACS Nano 9, 9585 (2015).

[31] V. Brudnyi, S. Y. Sarkisov, A. V. Kosobusky, Semicond. Sci. Technol. 30, 115019(2015)

[32] U. Schwarz, D. Olguin, A. Cantarero, M. Hanfland, K. Syassen, Phys. Stat. Sol.(b) 244, 244(2007)

[33] L. Pluncinski, R. L. Johnson, Phys. Rev. B 68, 125304(2003)

[34] J, Srour, M. Badaawi, F. E. H. Hassan, A. Postnikov, J, Chem. Phys. 149, 054106(2018)

[35] R. Clasen, G. Harbeke, A. Krost, F. Lévy, O. Madelung, K. Maschke, G. Nimtz, B. Schlicht, F. J. Schmitte, and J. Treusch, Landolt-Bornstein, in Semiconductors Subvolume f: Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II, edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin, 1983), pp. 18–19.
[36] M. Piacentini, Il Nuovo Cimento B 54, 248(1979)

5. Ge(111):GaSe の第一原理計算

5章では実験的に観察された半層 GaSe 終端 Ge(111)(以下 Ge(111):GaSe)の電 子状態についての第一原理計算結果を示し、そのバンド構造と起源について議 論する。また、Ge 以外の基板種(Si、 α -Sn および InSb)および GaSe 以外の終 端層(GaS および InSe)の組み合わせの基板上二次元材料のバンド構造の計算結 果を示し、Ge(111):GaSe との違いについて議論する。本章での計算は van der Waals 相互作用並びにスピン軌道相互作用(SOC)は考慮せずに行った。SOC を 考慮した計算結果は付録 B に示す。

5-1. モデル構築および計算条件

HAADF-STEM 像[1]を基に構築した Ge(111)上の半層終端 GaSe(Ge(111):GaSe) のモデルを図 5-1-1 に示す。ユニットセル を図中白線で示す。

本計算では表面を考慮するため、バルク とみなせるような分厚い層(スラブ)を構 築した。また、スラブ間の相互作用を無視 するために真空層を 20 Å 挿入している。

スラブは Ge(111)を 10 bilayer(20 原子層) 積層し、片側を半層 GaSe で終端した。ス ラブの反対側にダングリングボンドがあ るとその表面準位が Ge(111):GaSe のバン ド構造に影響を与えることが予想された ため、水素(H)で終端した。Ge(111)の格子 定数は実験値(4.00048 Å)[2]を採用した。半 層終端 GaSe は基板である Ge と 1 対 1 で 終端しており、Ge と同じ面内格子定数で あることが実験結果より示されているた め、半層 GaSe の格子パラメータは Ge と 同じものを用いた。



図 5-1-1 Ge(111):GaSe の構造モデル

また、H 終端側の Ge をバルクとみなすため、水素終端側から数えて 2 bilayer(4 原子層)に対応する Ge および H の原子座標を初期座標に固定し、構造最適化計 算により動かないようにした。

計算条件および基底関数については4章の表4-1-1に示したものと同条件で行った。

5-2. Ge(111):GaSe のバンド構造と考察

5-2-1. Ge(111):GaSe のバンド構造

構築した Ge(111):GaSe モデルに対し構造最適化計算を行った後にバンド構造 計算を行った。計算により明らかになった Ge(111):GaSe のバンド構造を図 5-2-1 に示す。

図より、Γ 点付近の伝導帯下端のバンドが Dirac cone のような線形分散をし ていることが明らかになった。また、フェルミ準位付近のバンドの傾きから、こ の Dirac cone 中の電子の群速度 v_fは 10⁶ m/s(光速の約 1/3)と、グラフェンと同程 度であることが判明した。また、価電子帯でもバルク由来と思われるバンド中に 図中右上の破線で示したように線形らしき分散が確認された。Ge と GaSe はど ちらもバンドギャップを有する半導体であるのに対し、それらの組み合わせた 系ではこのように金属的状態になることは非常に興味深い。



図 5-2-1 Ge(111):GaSe のバンド構造。Γ点付近のバンド構造を図中右上に 示す。破線で示すように価電子帯にも線形らしき分散が確認される。

Ge(111):GaSe に現れた Dirac cone がどの原子、および軌道から構成されているのかを解析するためにバンド構造の擬原子軌道の分解を行った結果を図 5-2-2 に示す。

この結果から、Dirac cone は Ge、Ga、Se の *s*, *p* 軌道から構成されていること が明らかとなった。このバンドを詳細に解析すると、図 5-2-2 右より、 Γ 点から 離れた波数では Ga および Se 由来の軌道の寄与が大きいのに対し、 Γ 点に近づ くにつれ相対的に Ge の寄与が大きくなる傾向が明らかになった。また、 Γ 点で は完全に Ge 由来の軌道から構成されていることが判明した。

価電子帯においても図 5-2-2 右で示した赤色破線で示した Γ 点付近のバンド は Ga、Se および Ge 由来の軌道から構成されている。これは図 に示した価電 子帯中の線形らしき分散と重なっていることから、価電子帯中の線形分散の存 在を否定しない結果である。



図 5-2-2 Γ点付近の Ge(111):GaSe のバンド構造および擬原子軌道分解結 果。擬原子軌道の寄与の大きさは円の直径で表している。(左)M-Γ-K 点で のバンド構造および(右)Γ点近傍のバンド構造。Dirac cone は Ga、Se お よび Ge 由来の電子軌道から構成されている。価電子帯中のΓ点付近のバ ンドも Ga、Se および Ge の電子軌道が混成しており、破線で示すような 線形分散を示唆する。

5-2-2. 層数依存性

5-2-1 で議論した計算結果は Ge(111)スラブ厚さをバルクとみなすために Ge ス ラブを 10 bilayer 積層した系のものである。計算で取り扱ったスラブ厚さが適切 かどうかを判断するため、スラブ厚さが 5~20 bilayer の Ge(111):GaSe について、 構造最適化計算およびバンド構造計算を行い、バンド構造の層数依存性を確認 した。

層数を変化させた Ge(111):GaSe のバンド構造計算結果を図 5-2-3 に示す。ど のスラブ厚さでもバンド構造の概形は同じだが、5 bilayer では Γ 点において約 0.1 eV のギャップが開いている。しかしながら 10 bilayer 以上ではバンド構造に 大きな変化がないため、スラブ厚さは 10 bilayer が適切だと判断する。





スラブ厚さ:20 bilayer

図 5-2-3 Ge(111):GaSe のスラブ厚さ依存性 。Ge(111)を 5~20 bilayer 積層 した Ge(111):GaSe のバンド構造

5-2-3. Ge(111):GaSe 系の各要素のバンド構造

Ge(111):GaSe で現れた Dirac cone の起源を明らかにするために、Ge(111):GaSe を構成する各要素についてのバンド構造計算結果を図 5-2-4 に示す。図 (a)に Ge10 bilayer スラブモデル、(b)に半層 GaSe、(c)に単層 GaSe[3]、そして(d)に半層 GaSe のダングリングボンドに水素終端した系について、構造モデルとバンド構造をそれぞれ示す。どの系も面内格子定数は実験値を採用した。また、(b)および(d)においては初期構造の状態でのバンド構造計算結果である。図(a)に示した Ge10 bilayer スラブモデル(片側は水素終端)のバンド構造は図 5-2-1 に示した Ge(111):GaSe のバンド構造と似ているが、線形分散は存在しない。このことから、Ge(111):GaSe に現れた線形分散以外の分散は Ge 由来のものだとわかる。また、Ge スラブと Ge(111):GaSe にはなかった分散関係を示している。このバンドは Ge(111):GaSe にはなかった分散関係を示している。このバンドは Ge(111)スラブのダングリングボンドに由来する表面準位だと考えられる。

また、(b)-(d)示したどのモデルも 1~2 eV のバンドギャップを有した、 Ge(111):GaSe とは異なるバンド構造である。



図 5-2-4 Ge(111):GaSe を構成する要素のバンド構造 (a)Ge スラブ, (b)半層 GaSe, (c)単層 GaSe, (d)水素終端した半層 GaSe

5-2-4. 歪み依存性

Ge(111):GaSe のバンド構造では価電子帯中にも線形らしき分散が存在し、 Dirac point は価電子帯の頂上に位置する。バルク GaSe は歪みによってバンド構 造が大きく変化する[4]。この特徴を踏まえ、歪みによって Dirac point を制御し、 価電子帯中の線形らしき分散を明らかにすることを目的として Ge(111):GaSe の 面内方向の格子定数を変えた構造でのバンド構造を比較することで、 Ge(111):GaSe バンド構造の歪み依存性について明らかにする。

図 5-2-5 より、Ge(111):GaSe に対して面内方向の格子定数を小さくすることで 圧縮歪みを加えた結果では、圧縮歪みが大きくなるほど伝導帯の Dirac cone 以 外のバンドが高エネルギー側にシフトし、M 点において伝導帯下端が低エネル ギー側にシフトする傾向を示した。これに対し引張歪みを加えると、その歪みが 大きくなるほど伝導帯のバンドが低エネルギー側にシフトすることで価電子帯 と重なり、金属的状態になることが明らかになった。

5-2-3 で議論したように、Ge(111):GaSe で現れた線形分散以外のバンドは Ge 由来であることが示唆されている。以上の結果から、Ge 由来のバンドは圧縮で は高エネルギーに、引張では低エネルギーにシフトするという歪み依存性が明 らかになった。これに対し Dirac cone は歪みによるエネルギーシフトは確認さ れず、歪み依存性は大きく無いと結論する。



図 5-2-5 Ge(111):GaSe の面内方向に対する歪み依存性

5-2-5. 波動関数の描画

Ge(111):GaSe の Dirac cone ついて、波動関数がどのように分布しているのかを 明らかにするため、伝導帯下端の Dirac cone について、波動関数の実部の描画 を行った。描画は伝導帯下端の Dirac cone について、図 5-2-6 に示す各 *k* 点 ((a)-(i))で行った。各 k 点の位置を表 5-2-1 に示す。



図 5-2-6 Γ 点近傍の Ge(111):GaSe のバンド構造および、波動関数の描画を 行った k点

表 5-2-1 図 5-2-6 に示した k 点の規格化座標

| | $	imes \mathfrak{b}_1$, | $	imes b_2$ | $	imes b_3$ | | $	imes b_1$, | $	imes b_2$ | $	imes b_3$ |
|-----|--------------------------|-------------|-------------|-----|---------------|-------------|-------------|
| (a) | 0.10 | 0.0 | 0.0 | (f) | 0.01414214 | 0.01414214 | 0.0 |
| (b) | 0.06 | 0.0 | 0.0 | (g) | 0.02828427 | 0.02828427 | 0.0 |
| (c) | 0.04 | 0.0 | 0.0 | (h) | 0.04242641 | 0.04242641 | 0.0 |
| (d) | 0.02 | 0.0 | 0.0 | (i) | 0.07071068 | 0.07071068 | 0.0 |
| (e) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | | | | |

実験値格子定数(4.00048 Å)を用いた Ge スラブ 10 bilayer の Ge(111): GaSe についての結果を図 5-2-7 に示す。波動関数を描画する際の isosurface level は全て 0.027 を用いた。



図 5-2-7 Ge(111):GaSe の Dirac cone の波動関数の実部の描画結果 Ge スラブ: 10 bilayer。(a)-(i)は図 5-2-6 および表 5-2-1 で示した k 点に対応する。

図 より、Ge スラブ 10 bilayer の Ge(111):GaSe の Dirac cone の波動関数の分布 を見ると、概ねの k 点では波動関数は表面付近に分布しているのに対し、 Γ 点 では表面を除くスラブ全体に分布していることが明らかになった。すなわち、 Γ 点での伝導帯下端バンドへの GaSe からの寄与が無いことを意味する。これ は 5-2-1 で議論したバンド構造の擬原子軌道分解結果において、 Γ 点において Ge 由来の軌道のみの寄与になるという結果を反映している。 この波動関数の空間的分布は図 5-2-8 に示す 20 bilayer の Ge(111):GaSe でも同様の傾向を示した。



図 5-2-8 Ge(111):GaSe の Dirac cone の波動関数の実部の描画結果 Ge スラブ: 20 bilayer。(a)-(i)は図 5-2-6 および表 5-2-1 で示した k 点に対応する。

Ge(111)表面にBiやBr、Tlを原子吸着した系について、価電子帯頂上付近に 現れるバンドが吸着原子種に依らず2次元的電子状態を示しており、そのバン ドがGe(111)表面以下数層~数十原子層のサブサーフェイス領域の原子の電子 軌道によって構成されていることが実験・計算から報告されている[5-7]。この サブサーフェイス領域の原子からの寄与による2次元的電子状態は表面特有の 原子構造に起因するものではなく、表面による3次元結晶の周期性の終端が Geバルク電子に変調をきたした結果であり、Geバルクの電子状態に本質的に 由来するものと結論されている[5-7]。

これに対して Ge(111):GaSe や Ge スラブの伝導帯下端のバンドを解析した結 果を比較すると、 Γ 点付近での波動関数の分布は上述したサブサーフェイス領 域に分布する電子状態と類似している。また、 Γ 点以外の k 点においても最表 面である GaSe だけでなく、表面付近 5 bilyaer (10 原子層)の Ge 原子にも波動関 数は分布している。よって、この Dirac cone は半層 GaSe と Ge バルクのサブサ ーフェイス電子状態が混成することによって新たに生まれた電子状態である可 能性が示唆される。

5-2-6 半層 GaSe と Ge(111)基板間距離と電子状態の関係

Ge(111):GaSe に現れた Dirac cone の起源について考察するため、図 5-2-9 に示 すように Ge-Ga の結合距離 *d* を表面垂直方向に Δz だけ変えた際のバンド構造 を計算した。計算には Ge(111):GaSe の構造最適化計算後の構造を使用し、構造 最適化計算を実施せずに電子状態計算のみを行った。各バンド構造には擬原子 軌道分解結果も合わせて表示している。図 5-2-10 に Γ 点近傍のバンド構造を示 す。また、各 Δz における擬原子軌道ごとに分類した Γ 点付近のバンド構造を図 5-2-11~15 にそれぞれ示す。 $\Delta z = 0$ は Ge(111):GaSe を意味し、 $\Delta z > 4$ Åではバ ンド構造に変化はなかった。

図 5-2-9 より、 Δz = 4Åでは図 5-2-4(a)および(b)に示した Ge(111)スラブとフ リースタンディングな半層 GaSe のバンド構造を単純に重ね合わせた結果とな っており、 $\Delta z \approx 0$ Åまで近づける過程で Ge と GaSe の相互作用によるバンド構 造の変化を確認できる。図 5-2-9 の Δz = 2Åの際のバンド構造より、Ge(111)の表 面準位に Ga および Se の軌道の寄与が反映されている。また、 Δz = 1Åおよび 0Åのバンド構造より、この Ga、Se の寄与を持った Ge(111)表面準位のバンドが Dirac cone に変化していることがわかる。図 5-2-10~15 より、Dirac cone を構成 するバンドは Ge, Ga 及び Se の s および pz 軌道の寄与が大きいことがわかる。 これは sp³ 混成している Ge(111)表面の Ge のダングリングボンド及び半層 GaSe のダングリングボンドの寄与が大きいためと考えられる。また、元々VBM 付近 に存在していた GaSe 由来のバンドは Ge 中の価電子帯中に埋もれる形で残る。 上記の結果より、Dirac cone は半層 GaSe のバンドと Ge(111)の表面準位との相互 作用により生じることが示唆された。 Δz= -1Å は本来の Ge-Ga 結合距離よりも 縮めた構造であり、そのバンド構造は Dirac cone が確認されるものの、その寄与 は GaSe よりは Ge の方がやや支配的になっているように見える。また、cone の 傾きが急峻になっている。



図 5-2-9 (左)Ge(111):GaSe モデル。(右)Ge-Ga 結合距離 dに様々な∆zを加 えた際のバンド構造 58



図 5-2-10 様々なΔzにおけるΓ点近傍のバンド構造



図 5-2-11 Δz=0ÅにおけるΓ点近傍のバンド構造の各擬原子軌道分解



図 5-2-12 $\Delta z = 1$ Åにおける Γ 点近傍のバンド構造の各擬原子軌道分解 60





図 5-2-14 Δz=3ÅにおけるΓ点近傍のバンド構造の各擬原子軌道分解



図 5-2-15 Δz=4ÅにおけるΓ点近傍のバンド構造の各擬原子軌道分解

図 5-2-9 において 2~-3 eV 付近に存在する Se の p 軌道の寄与が大きなバンド は Δ z を変化させても大きな変化は見られない。このバンドは 6 章で議論する角 度分解光電子分光により実験的に確認された。

半層 GaSe-Ge(111)基板間での電子状態の変化を明らかにするため、各 Δz での 全電子密度および差電子密度を図 5-2-16、17 にそれぞれ示す。差電子密度は孤 立原子状態の電子密度の重ね合わせを基準として計算されており、黄色と水色 をそれぞれ孤立原子での電子密度からの増加と減少として描画している。比較 として Ge(111)スラブ、半層 GaSe 及び単層 GaSe の全電子密度も合わせて示す。 図 5-2-16 より、Ge-Ge 間では原子間に電子密度が分布しているのに対し、半層 GaSe では各原子を中心とした分布となっている。これは Ge-Ge の共有結合性及 び Ga-Se のイオン結合性を反映している。 $\Delta z=0$ Åにおける Ge-Ga 結合は共有結 合性とイオン結合性が混合したような電子密度分布である。半層 GaSe について は $\Delta z= 1$ Å以上ではフリースタンディング半層 GaSe の電子密度と同じようにみ える。図 5-2-17 示した差電子密度分布において、Se 原子着目すると Δz が 0Åから4Åになるにつれてその差電子密度が減少している(i.e. 孤立原子状態での電子密度に近づいている)。これについては図 5-2-18 に示す Mulliken population 解析の結果をもとに議論する。また、差電子密度の描画により、 Δz が 1Å以下でGe-Ga 間に電子密度が増加していることが確認できる。



図 5-2-16 各 Δz での Ge(111):GaSe 表面付近の全電子密度。描画に用いた isosurface は 0.06。



図 5-2-17 各Δ*z* での Ge(111):GaSe 表面付近の差電子密度。描画に用いた isosurface は 0.006。

Mulliken 電荷解析による各原子の全電荷について、原子層ごとにプロットし た結果を図 5-2-18 に示す。各 Δz についてプロットし、 $\Delta z = 0$ Å及び $\Delta z = 4$ Å (Ge スラブ+フリースタンディング半層 GaSe の状態)の結果についてプロット間 を線で示している。横軸は図中下部に示すように水素終端側から数えた原子層 であり、21 と 22 がそれぞれ Ga と Se である。縦軸は電子状態計算から得られ た各原子に割り当てられた Mulliken 電荷と中性状態の原子の価電子数(Ge: 4, Ga: 13, Se: 6)との差分から求めた電荷数である。 Δz = 4Åでは Ge(111)スラブと半層 GaSe 間の相互作用はバンド構造計算結果からも無視できるほど小さく、それぞ れ独立した Ge(111)スラブとフリースタンディング半層 GaSe の状態を反映して いる。 $\Delta z = 4$ Aの結果を見ると、Ga と Se は正と負にそれぞれ 0.1 C/atom ずつ帯 電している。これはフリースタンディング状態の半層 GaSe のイオン結合性を意 味し、図 5-16 の結果と整合する。また、20 原子層目の Ge(Ge スラブにおける 最表面) はダングリングボンドの存在のため約 0.9 C/atom のチャージを有して いる。最表面の負の電荷の存在のため、17-19原子層目の Ge は正に帯電する。 一方でΔ*z*=0Å(i.e. Ge(111):GaSe)では最表面となる Ga と Se がΔ*z* = 4Å時と比較 して大きく負の方に帯電している。これは Se が Ge よりもより大きな電気陰性 度を有することに起因すると考えられる。そのため、Δz=4A時では負に帯電し ていた 20 原子層目の Ge は Ge(111):GaSe の状態では反対に正に帯電する。19 原 子層目の Ge も同様に正に帯電しており、これを補償する形で 18 原子層目の Ge はわずかに負に帯電している。これにより、Ge(111):GaSeの表面付近は図 5-2-17 で示した差電子密度分布における $\Delta z = 4$ Åから 0Åへの過程において、Se 上部 の差電子密度が増加している。これは Mulliken 電荷解析の結果を反映しており、 Seの pz 軌道の電子の供与が起きていることを示唆する。



図 5-2-18 水素終端側から数えた各原子の Mulliken 電荷。最表面の Se 原子が 大きく負にチャージしているため、下部に示すような電場が発生している。

5-3. 基板上終端二次元材料

本章では Ge(111):GaSe 以外の基板と終端物質の組み合わせの材料のバンド 構造を比較し、Ge(111):GaSe のような特異な電子状態が現れる基板上終端二次 元材料について探索する。

5-3-1 では終端物質を GaSe として、異なる種類の基板についてのバンド構造 を比較する。基板種と面内格子定数の違いによる影響についても議論する。 5-3-2 では Ge(111)基板上を終端する半層金属モノカルコゲナイドの違いによ るバンド構造の違いについて議論を行う。

5-3-1 異種基板終端 GaSe

Ge(111):GaSe 以外にも Ge と同じIV族の基板 であれば半層 GaSe 終端する可能性は十分考え られ、事実として Si(111)上に半層 GaSe 終端す る 実 験 結 果 が 報 告 さ れ て い る [11]。 Ge(111):GaSe で現れた Dirac cone が基板種に対 して依存性があるのかを明らかにするために、 Si(111)、InSb(111)およびα-Sn(111)を基板とした 系についてバンド構造計算を行った。InSb(111) は Sb 終端(B 面)を採用した。

図 5-3-1 に構造モデルを示す。これまでの計 算と同様に(111)面を 10 bilayer (20 原子層)積層 させ、ユニットセルの c 軸長さも同じ値を使用 した。格子パラメータは表 5-3-1 に示す実験値 を用いた。



a: in-plane lattice constant $X = (Ge, Si, InSb, \alpha-Sn)$

図 5-3-1 異なる基板 X(111):GaSe 構造モデル

表 5-3-1 各基板種の格子定数(実験値)

| 基板種 | 面内格子定数 [Å] |
|------|--------------|
| Ge | 4.00048 [24] |
| Si | 3.84008 [28] |
| InSb | 4.58078 [28] |
| α-Sn | 4.58997 [28] |

図 5-3-2(a)-(c)に Si(111):GaSe、Sn(111):GaSe および InSb(111)B:GaSe のバンド構 造計算結果を示す。どの基板でも Ge(111):GaSe のような特異なバンド分散は現 れず、InSb(111):GaSe および α-Sn(111):GaSe の場合は半金属的性質を示した。

5-2-4 より、バルク由来のバンドは歪みによっても変化することが分かっている。特異なバンドが基板種と歪みのどちらにより強い影響を受けるのかを明らかにするため、各基板種の格子定数と同じ格子定数の Ge(111):GaSe のバンド構造計算結果を図(d)-(f)に示す。

Si(111):GaSe (図 a)とそれと同じ面内格子定数の Ge(111):GaSe(図 b)のバンド構造を比較すると、Ge(111):GaSe は半金属的ではあるが Dirac cone のような線形的な分散が存在する。Si 格子定数での Ge は約4%圧縮応力下であるため、5-2-4の結果より線形分散の特徴が残っているものと考察する。これに対して同じ格子定数である Si(111):GaSe ではΓ点において約2 eV のバンドギャップを有する半導体的なバンド分散を示しており、Ge(111):GaSe のような特異な分散関係は見られなかった。

このことは Ge(111):GaSe で現れた Γ 点付近の特異な分散関係は面内方向の歪 みより、基板の種類に対する影響の方が大きいことを示唆する。

67


図 5-3-2 異なる基板種 X(111):GaSe 系のバンド構造

(a)-(c) それぞれ Si(111):GaSe, InSb(111)B:GaSe, Sn(111):GaSe のバンド構造

(d)-(f) 各基板と同じ格子定数の Ge(111):GaSe バンド構造

5-3-2. Ge 基板上終端材料

5-3-1の結果より、Γ 点付近に現れる Dirac cone は歪みよりも基板種の方に対する依存の方が 大きいこと、および今回行った計算において特 異な分散は基板種依存性が強く、Ge(111)基板に おいてのみ現れることが判明した。

これに対し、Dirac cone が終端層の種類により どのように変化するのかを明らかにするため、 Ge(111)に対する終端層を変化させた計算を行 った。

Ge 基板に対する終端層として GaSe と同様に 13 族カルコゲナイドであり、GaSe と同じ結晶 系でもある GaS および InSe を検討した。構造 モデルを図 5-3-3 に示す。

半層終端 GaSe は格子定数の違いによって Ge(111)基板に対し約6%の引張歪みを受けてい る。各終端層のバルクでの格子定数と、Ge(111) 上に半層終端した場合に基板から受ける歪み を表 5-3-2 にそれぞれ示す。

表 5-3-2 終端層のバルク格子定数および Ge 基 板から受ける歪み(実験値格子定数)

| 終端層 | 格子定数 [Å] | Ge 基板から | |
|------|------------|----------------|--|
| | | 受ける歪み | |
| GaSe | 3.74 [27] | 6.96 % | |
| GaS | 3.585 [28] | 11.6 % | |
| InSe | 4.05 [28] | -1.22 % | |



Ge(111):AB

図 5-3-3 Ge(111)基板に対する異な る終端層の構造モデル Ge(111)基板に対する半層 13 族カルコゲナイド終端層の系について、構造最適 化計算の後のバンド構造計算結果を図 5-3-4 に示す。図より、Ge(111)基板に対す るどのような終端層でもバンド構造は類似していることから、終端層の種類に よるバンド構造の変化は小さいことが推察される。各系の Γ 点近傍のバンド構 造を図中右上に示す。Γ 点付近を詳細に見ると Ge(111):InSe では Γ 点において約 0.01 eV のギャップが開いている。また、各バンド構造を比較すると、伝導帯下 端のバンドの傾きが終端層の種類によって異なることが示されている。このこ とは伝導帯下端のバンドが表面由来である考察を支持する結果である。

また、表 5-3-2 に示したように各終端層は Ge 基板から歪みを受けており、歪みの種類(引張・圧縮)と大きさは終端層の種類によって異なる。半層終端 GaSe は Ge より約 7%の引張歪みを受けているが、InSe は逆に 1%の圧縮歪みを Ge から 受けている。上述したようにどの終端層でもバンド構造の概形は同じであるため、終端層の種類やそれが受けている歪みは伝導帯下端のバンドに対し大きな 影響を与えているわけではないことが推測される。



図 5-3-4 Ge(111)基板上の半層 13 族カルコゲナイド終端(GaSe, GaS, InSe)の バンド構造

5章まとめ

本研究は、実験的に示唆されている半層 GaSe 終端 Ge(111)について、その電 子状態を明らかにするために第一原理計算を行った。その結果、Γ点近傍に Dirac cone が存在することが明らかになった。この Dirac cone について、本研 究で明らかになったことを以下に示す。

・Dirac point は価電子帯頂上に位置しており、価電子帯中にも線形らしき分散 がある。

・Ge(111)スラブや孤立半層 GaSe 系や水素終端した半層 GaSe などでは Dirac cone は現れなかったことから、Ge(111):GaSe の Dirac cone は半層 GaSe とバルク Ge の相互作用に起因するものだと考えられる。

・Dirac point の制御を試みるために面内方向への歪み依存性の計算の結果、バ ルク由来のバンドがエネルギーシフトを起こすが、Dirac cone は歪みに対して 影響を受けない。

・原子軌道分解の結果、Dirac cone は Ga、Se および Ge 原子の電子軌道から構成されている。また、Γ点に近づくほど Ga と Se の寄与は小さくなり Ge の寄与が増大する傾向が得られた。価電子帯中にもΓ点付近に Ga、Se および Ge 由来の軌道の混成から成る線形らしき分散が確認された。

・半層 GaSe と基板間の距離を変えた計算の結果、Dirac cone は Ge(111)の表面 準位と半層 GaSe との相互作用により生じる。

・波動関数描画の結果、Dirac cone は表面近傍の Ge および Ga と Se によって 構成されている。これは半層 GaSe 由来の電子状態と Ge のサブサーフェイス電 子状態の混成によって Dirac cone が生じた可能性を示唆する。

・Si(111):GaSe、InSb(111):GaSe および Sn(111):GaSe では Dirac cone は現れず、 また Ge(111):GaS、Ge(111):InSe では Dirac cone に類似したバンドが現れたこと から、基板依存性が強いことが判明した。

72

5章 参考文献

[1] T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, Surf. Interface Anal. **51**, 95 (2019)

[2] A. S. Cooper, Acta Cryst. 15, 578 (1962)

[3] J. C. J. M. Terhell, V. A. M. Brabers, G. E. van Egmond, J. Solid State Chem.,41, 97(1982)

[4] Z. Zhu, Y. Cheng, and U. Schwingenschlögl, Phys. Rev. Let. 108, 266805 (2012)

[5] Y. Ohtsubo, S. Hatta, K. Yaji, H. Okuyama, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Aruga, Phys. Rev. B 82, 201307(R)(2010)

[6] Y. Ohtsubo, S. Hatta, N. Kawai, A. Mori, Y. Takeuchi, K. Yaji, H. Okuyama, T. Aruga, Phy. Rev. B 86, 165325(2012)

[7] Y. Ohtsubo, K. Yaji, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, Phys. Rev. B 88, 245310(2013)

6. Ge(111):GaSe の作製および電子状態測定

6-1. MBE による Ge(111):GaSe の作製手順

先行研究[1]より、Ge(111)基板上に GaSe 薄膜を成長する初期段階で基板表面 が GaSe 終端され Ge(111):GaSe となることが明らかとなっている。本章では Ge(111):GaSe の作製条件について述べる。

本研究で用いた Ge(111)基板はノンドープ(室温での抵抗率が 50-52 Ω cm)のものを使用した。Ge(111):GaSe の作製プロセスを図 6-1-1 に示す。



図 6-1-1 Ge(111):GaSe 作製プロセス。

MBE 法による GaSe 薄膜成長手順を以下に記す。成長前の下準備として、

- 1. ダイヤモンドペンを用いて Ge(111)基板を 4mm×10mm 程度に切り出す
- 2. 基板の脱脂と洗浄のため、アセトン、エタノール、純水の順でそれぞれ 15分間の超音波洗浄を行い、N2ガスを吹き付けて乾燥させる。
- 3. ホットプレートで約 160℃に加熱したモリブデン(Mo)製のサンプルステージ に粒状インジウム(In)を設置し、In ペーストとした上で基板を密着させる。
- 4. サンプルステージに接着した Ge(111) 基板を MBE 装置に導入する

- 5. MBE 装置の成長室のシュラウドにあらかじめ液体窒素を流し、内壁を-192℃ に冷却する。成長室の背圧は1×10⁻¹⁰ Torr になっていることを確認する。
- 6. 目的分圧となるとなるよう各蒸着源セル温度を昇温し、1時間程度待機する。
- 基板を成長室に輸送し、700℃×30minの熱処理を行うことで表面の脱酸化を 行う。基板温度を 500℃に下げ、30min 待機後、RHEED で Ge(111)清浄表面 を示唆する Ge(111)-(2×2)のストリークを確認する。

次に Ge(111):GaSe 作製手順として、

- 8. 基板温度 500℃において Ga シャッターを開ける。成長中は RHEED でストリ ークの変化を観察する。Ge(111):Ga 由来のストリークを確認する。
- 9. 規定時間後、Ga シャッターを閉じ、基板温度を 400℃に下げ 30min 待機する
- 10. Se シャッターを開け、RHEED パターンが Ge(111):Ga から Ge(111):GaSe-(1×1)へ変化することを確認する。これにより Ge(111):Ga が Se 終端され、Ge(111):GaSe となる。
- 11. Ge(111):GaSe 作製後、隣接する Analysis チャンバにサンプルをトランスファ ーし、各ソースの分圧を測定する。基板温度を 60℃以下に下げ、その間に Se capping のために Se のソース温度を上昇させる。
- 12. サンプルを再び MBE チャンバに輸送し、基板温度 60℃において Se を蒸着 する。RHEED で表面構造を確認し、表面構造が完全に見えなくなるまで Se を蒸着する。
- 13. 成長後は MBE から Mo サンプルステージを取り出したのち、ホットプレートで加熱し In を溶融させ、Mo サンプルステージから試料を取り外す。

6-1-2. Ge(111):GaSe 作製における RHEED 観察結果

図 6-1-1 で示した、Ge(111)脱酸化から Se capping までの RHEED 観察結果を図 6-1-2 に示す。観察時の加速電圧は全て 15kV であり、e⁻//Ge(111)-[112]および e⁻//Ge(111)-[110]の2つの方向で観察した。







Ga蒸着4min10sec後, T_{sub}=500°C

図 6-1-2 Ge(111):GaSe 作製における RHEED 観察結果(1)



 $T_{\rm sub}$ =400°C



Se蒸着後 T_{sub} =400°C



 $T_{\rm sub} < 60^{\circ}{\rm C}$



Se deposition 後, T_{sub} < 60℃ 図 6-1-2 Ge(111):GaSe 作製における RHEED 観察結果(2)

Ge(111)清浄表面は Ge(111)-c(2×8)構造をとることが知られており[2,3]、その LEED パターン[3]を図 6-1-3 に示す。図より考えると RHEED パターンでは Ge(111)-(2×2)のように観察される。そのため、RHEED で Ge(111)-2×2 が観察さ れること Ge(111)の表面清浄化を判定した。図 6-1-2(a),(b)で示した 700℃×30min の加熱による脱酸化処理後では明瞭な 1×1 パターンだが、基板温度を 500℃に 下げると清浄表面の再構成構造に由来する 2×が確認された。

(e)-(i)で示したように Ga の蒸着により Ge(111)-1×1 パターンに変化し、さらに サイドピークが現れた。これは Ge(111):Ga の再構成構造であり、Ga が Ge(111) 上を 0.7ML および 0.9ML の被覆率で現れる γ -および β -phase と呼ばれる再構 成構造であると考えられる。ここで 1ML は Ge(111)の理想表面における最表面 の一原子層と定義する。これらの再構成構造は LEED パターンでも特徴的なサ テライトスポットが得られることが報告されている[4]。それぞれの被覆率で現 れる再構成構造の LEED パターンの模式図を図 6-1-3(b), (c)にそれぞれ示す。図 (e), (g)で確認されたサイドストリークはそれぞれ 0.7ML 被覆の γ-phase および 0.9ML 被覆のβ-phase であると考えられる。この RHEED パターンの変化をもと に行なった Gaの蒸着速度の校正については 6-1-4 で詳細を述べる。校正した Ga 蒸着速度をもとに Ge(111)上に Ga を 1ML 蒸着、すなわち Ge(111):Ga 化したの ち、Se 終端に備えて基板温度を 400℃に下げる。これは Ge(111):Ga に関する先 行研究[4]より、基板温度 500℃において Ga 脱離も同時に起きうることが示され ていることと、この温度では Se の脱離も予想されたためである。(j), (k)で示し たように基板温度を 400℃に下げることにより Ge(111):Ga のストリークがより 明瞭に観察された。(I), (m)で示したように Se 蒸着後では(1×1)構造が確認され た。Se 終端により Ge(111):GaSe ができると基板表面は Ge(111)-(1×1)と同じ周 期構造となるためと考えられる。

GaSe 終端後の試料上に GaSe 薄膜が成長している可能性もあるため、図 6-1-4 に示すように、GaSe 終端前後の RHEED パターンから、終端後の表面周期を求めた。解析には RHEED 解析システム kSA を使用し、1 つの撮像結果から 5 箇所の line profile を行い、平均値を採用した。e⁻// Ge(111)-[112]および e⁻// Ge(111)-[110]の 2 つの方向についての RHEED 観察結果について同様に行い、それぞれ得られた面内格子定数の平均値および標準偏差を表 6-1-1 に示す。Ge 面内格子定数には成長温度である 500℃での値(4.0133Å)で校正した。Ge の 500℃における面内格子定数はその温度における線熱膨張係数[5]から求めた。GaSe 終端後の 基板温度は400℃であるが、500℃での面内格子定数との差は0.003Å未満である ため、解析への影響はほぼ無視できる。



図 6-1-3 Ge(111)の LEED パターン模式図(a)Ge(111)-c(2×8)清浄 表面、(b)Ga 被覆率 0.7ML の再構成構造(γ-phase)および(c)Ga 被 覆率 0.9ML の再構成構造(β-phase)



図 6-1-4 GaSe 終端前後の RHEED パターンの line profile 結果。(上)は Ga 蒸着前(図 6-1-2(c), (d))の Ge(111)、(下)は Se 終端後(図 6-1-2(l), (m))で ある。(左)(右)はそれぞれ e⁻// Ge(111)-[112]および e⁻// Ge(111)-[110]方向か らの観察結果である。また、line profile 横の RHEED 図には解析に用いた line を表示している。

| 入射電子線方位 | 試料 | RHEED から求めた 面内格子定数[Å] | 文献値との差分[Å] |
|---------------------------------|----------|--------------------------|--------------------|
| e ⁻ // Ge(111)-[112] | Ge(111) | 4.01330 ± 0.02 | 0±0.01(校正に使用) |
| | GaSe 終端後 | 3.98909 ± 0.02 | 0.0114 ± 0.02 |
| e ⁻ // Ge(111)-[110] | Ge(111) | 4.01330 ± 0.01 | 0±0.01(校正に使用) |
| | GaSe 終端後 | 4.05535 ± 0.09 | -0.0549 ± 0.09 |

表 6-1-1 RHEED ストリーク間隔から求めた面内格子定数

表に示したように、GaSe 終端前後で格子定数の差は 0.05 Å未満であり、ほとん ど変化していないことを確認した。よって、GaSe 終端プロセス後で Ge(111)-(1 ×1)とほぼ同じ面内格子定数であることから、少なくとも RHEED パターンから は GaSe 薄膜が存在していることは確認されなかった。

Se 終端後、基板温度を 60℃以下に下げ、capping のための Se 蒸着を行なった。 図 6-1-2(n),(o)より、基板温度が 60℃未満でも特に RHEED パターンは変化せず、 より明瞭な(1×1)が観察された。Capping に使用する Se 分圧は Se 終端時の 100 倍大きい分圧で行なった。これは Ge(111):GaSe は大気に対し安定であるかどう かは未知であるため、大気雰囲気からの保護層としての目的と、6-2 章で述べる 角度分解光電子分光測定において真空下で容易に脱離することが期待される物 質であるためである。この温度での Se 蒸着は(1×1)の RHEED ストリークが消 失することからアモルファスであることが示唆される。この Se capping が大気 暴露に対して有効であるのか、および(l)-(o)で示した(1×1)が Ge(111):GaSe 由来 であるかを確認するため、Se capping 後の試料を大気暴露の後に MBE チャンバ 中で加熱し、RHEED 観察を行なった。その詳細を 6-1-3 で述べる。

80

6-1-3. Se capping の評価および Ge(111):GaSe 加熱の RHEED 観察

Ge(111):GaSe 作製後 Se capping した試料について、大気暴露に対する capping の効果について検証した結果を記す。大気暴露 18h 後に再び MBE チャンバに 入れ、100-600℃の熱処理を行い、RHEED 観察を行った。その結果を図 6-1-5 に示す。



 $T_{\rm sub} = 45^{\circ} \rm C$



 $T_{\rm sub}$ =300°C, after 60min

図 6-1-5 大気暴露後に MBE チャンバで加熱した際の RHEED 変化(1)





 $T_{\rm sub}$ =600°C, after 10min

図 6-1-5 大気暴露後に MBE チャンバで加熱した際の RHEED 変化(2)

図(a)-(c)より、100℃の加熱により Se capping が脱離し始め、弱い(1×1)のス トリークが確認された。(b)-(j)より、500℃加熱までは(1×1)の RHEED パター ンが観察されたが、(k)-(m)に示すように、600℃加熱により Ge(111):Ga 由来の ストリークに変化した。これは 600℃加熱により終端していた半層 GaSe から Se が脱離することを示唆する。すなわち Ga および Se 蒸着後に観察された(1× 1)は Ge(111)由来ではなく、表面を GaSe で終端された Ge(111):GaSe 由来である ことを意味する。以上より、Se capping は大気暴露に対し有効であり、作製し た試料は Ge(111):GaSe であることを確認した。

6-1-4. Ge(111):Ga の蒸着速度の校正

Ge(111)上に Ga を 1ML 蒸着するための蒸着速度の校正結果について述べる。 Ge(111):Ga の表面構造は Ga の被覆率に応じて複数あることが報告されており、 走査トンネル顕微鏡(STM)や X 線定在波(XSW)、低速電子線回折(LEED)により その構造について調べられてきた[6, 7]。6-1-2 でも述べたように、その中でも 0.7ML および 0.9ML の被覆率で現れる γ -および β -phase と呼ばれる再構成構造 は LEED パターンでも特徴的なサテライトスポットが現れることが報告されて いる[4]。このサテライトスポットの変化は図 6-1-2 (e), (g)に示したように、 RHEED でのサイドストリークとして区別が可能であることから、Ga 蒸着に伴 うストリークの変化から Ga 蒸着速度の校正を行なった。

基板温度 500℃Ga の K セルを開け、 γ -および β -phase 由来の RHEED ストリ ークが現れるまでの時間を図 6-1-6(a)に示す。Ga 分圧 P_{Ga}が 7.6-9.1×10⁻⁷ Pa で の実験結果 6 点の平均値および標準偏差を用いている。図より、Ga の蒸着速 度は時間経過とともに低下していることがわかる。これは基板上での Ga の吸 着・拡散過程が律速であることを示唆する。そのため、0-0.7ML までの経過時 間から求めた蒸着速度および 0.7-0.9ML までの経過時間から求めた蒸着速度の 外挿により、Ga の蒸着速度を求めた。これによって求めた Ga 蒸着速度を Ga 分圧に対してプロットしたものを図 6-1-6(b)に示す。図より、Ga 分圧に対し Ga 蒸着速度はあまり変化していないことから、Ga の供給律速ではないことが 示唆され、図 6-1-6(a)と整合する。この理由として、Ge(111)上の Ga の拡散が 遅いことや基板上から Ga の脱離が考えられる。Ga 分圧 P_{Ga}が 7.6-9.1×10⁻⁷ Pa での条件における Ga が 1ML 蒸着するまでの時間は 225±25 sec となった。余 分な Ga は脱離すると仮定して Ga 蒸着時間は 250sec を採用した。



図 6-1-6 Ga 蒸着速度の校正結果。(a) Ga シャッターを開けてから 0.7ML お よび 0.9ML 由来の RHEED ストリークが現れた時間。Ga 分圧が 7.6-9.1× 10⁻⁷ Pa での実験結果 6 点の平均値を採用し、標準偏差をエラーバー で示す。 0.7-0.9ML までの Ga 蒸着速度からの外挿を赤色破線で示す。(b) Ga 分圧が 7.6-12.1×10⁻⁷ Pa での Ga 蒸着速度のプロット。Ga の蒸着速度は Ga 分圧の変 化に対し大きくは変化しない。

以上の結果から、本研究で使用した Ge(111):GaSe の作製条件を表 6-1-2 に示す。

| 7.6-9.1×10 ⁻⁷ | | | | |
|--------------------------|--|--|--|--|
| 250 | | | | |
| Ge(111):Ga 終端 | | | | |
| 1.5-3.0×10 ⁻⁸ | | | | |
| 90-150 | | | | |
| Se capping | | | | |
| 1.5-3.0×10 ⁻⁶ | | | | |
| 90-150 | | | | |
| | | | | |

表 6-1-2. 本研究で使用した成長条件

6-2. 角度分解光電子分光の測定結果

6-2-1. Se capping 脱離の熱処理

Ge(111):GaSe 表面は大気雰囲気からの保護のために、MBE 中でアモルファス Se を蒸着している。ARPES 測定前の準備として、capping Se を脱離するための 熱処理を行なった。ARPES 測定系につながるプレパレーションチャンバにて試 料の加熱を行い、MBE チャンバにて LEED および ARPES 測定を行なった。試 料加熱はタングステン(W)フィラメントによる輻射加熱により行い、加熱後の圧 力が 5×10^{-7} Pa 以下に下がるまで行なった。LEED の回折により生じた電子は micro-channel plate(MCP)により増幅される。MCP の印加電圧は全て 0.7kV の もとで行なった。また、ARPES 測定は He I 光源(21.2eV)で行い、pass energy は 10eV、 エネルギーステップは 20meV の条件で行い、Ge(111)-<112>方向 (M- Γ -M 方向)の分散を観察した。

図 6-2-1 に 300-500°C熱処理後の LEED パターンを示す。LEED の Beam energy は図中に示したとおりである。また、300°Cの熱処理では Se 被覆の脱離 がされず、パターンは観察されない。400°C熱処理では 1×1 の LEED パターン が観察され、500°C熱処理では 1×1 周辺にサテライトスポットが観察された。 このサテライトスポットは Ga 終端した Ge(111)表面の Ga moire による LEED パターン[4]と類似しており、半層 GaSe のうち Se のみが熱処理により脱離した ことが示唆される。



 $^{300^{\}circ}C \times 1h$

500°C×50min

図 6-2-1 Se capping 脱離のための熱処理温度による LEED パターンの変化

^{400°}C×30min

より適切な熱処理条件を検討するために、350℃、400℃および 450℃での熱処 理をそれぞれ 30min 行い、LEED 観察および ARPES 測定を行なった。LEED の Beam energy は全て 66.1eV の元で観察した。図 6-2-2 に示すように、どの条件 でも1×1の LEED パターンおよびバンド分散が得られた。ARPES 測定の結果、 どの熱処理温度でもバンド分散の概形は変わらず、そして熱処理温度が高いほ どより明瞭な分散が得られた。特に、400℃と 450℃ではどちらも明瞭なバンド 構造が観察された。そのため、Se 被覆脱離のための熱処理温度は 400℃~450℃ が適切であると判断し、この条件において詳細な測定を行なった。



図 6-2-2 Se capping 脱離のための熱処理による LEED および ARPES 測定 結果。(a)-(c)はそれぞれ 350°C、400°Cおよび 450°Cの LEED 観察結果。(d)-(f)は同熱処理条件でのΓ点付近の光電子の運動エネルギ-波数プロット。

6-2-2. Ge(111):GaSe の電子状態

角度分解光電子分光の光源は He I (21.2eV)を用い、室温にて Ge(111)-<112> 方向(\overline{M} - Γ - \overline{M} 方向)の分散を測定した。pass energy は 10eV で測定を行い、フェ ルミ準位はタンタル(Ta)製試料ホルダの金属部の測定から求めた。また、比較に 用いた第一原理計算の条件は第4章に示したものであり、スピン軌道相互作用 は考慮していない。

450℃熱処理による Se 被覆脱離後の Ge(111):GaSe の角度分解光電子分光測定 結果を図 6-2-3(a)に示す。図中に表面ブリルアンゾーンと結晶方位の関係を示 す。また、Ge(111):GaSe スラブモデルでの第一原理計算から得られたバンド構 造も図 6-2-3(b)に示す。(b)のバンド構造は擬原子軌道分解の結果を加えており、 Ga および Se の各軌道の寄与をそれぞれの色の円で示している。円の大きさは 寄与の大きさを表している。また、計算に用いたモデルは<111>//c 軸となるよ うにとった六方晶の単位胞であるため、その第一ブリルアンゾーンは(f)に示す ような形をしている。実際に計算で用いたスラブモデルの単位胞の c 軸は a 軸

と比べて 10 倍以上大きいため b3 は非常に短いが、説明のため実際とは異なる縮

尺で表示している。図(f)下に示したブリルアンゾーンのΓ点を通る断面は Ge(111)の表面ブリルアンゾーンと同じ形・大きさである。図(b)はこのブリル アンゾーンにおけるΓ-M-Γ方向のバンド構造である。(a)および(b)より、 ARPES 測定から得られたバンド分散の概形は第一原理計算の結果とよく一致す る。次に、(c)、(d)に示したフェルミ準位近傍の測定結果および第一原理計算結 果より、フェルミ準位近傍においても実験と計算のバンド構造はよく一致して いることがわかる。また、フェルミ準位上に価電子帯の頂上があることから、本 試料は正孔ドープされた系であることが示唆される。そのため、第一原理計算で 得られたバンドギャップ中の Dirac cone はこの測定では明らかにはならない結 果となった。Dirac cone の存在を直接的に測定するにはアルカリ金属蒸着など による電子ドープにより明らかにできると考える。

図 6-2-3(c)に示した Ge(111)スラブモデルの価電子帯のバンド構造は(b)の Ge(111):GaSe のバンド構造と類似している。しかしながら大きな違いとして、 図(b)中 a で示すバンドは Ge(111)スラブモデルでは現れない。また、擬原子軌

87



図 6-2-3 Ge(111):GaSe の室温での ARPES 測定結果および第一原理計算結 果 (1)。(a)価電子帯の ARPES 測定結果。(b)Ge(111):GaSe スラブモデルの 第一原理計算から得られたバンド構造。(c)フェルミ準位付近の ARPES 測定 結果。(d)計算から得られたフェルミ準位付近のバンド構造



図 6-2-3 Ge(111):GaSe の室温での ARPES 測定結果および第一原理計算結 果 (2)。(e)Ge(111)スラブモデルの第一原理計算から得られたバンド構造。 (f)第一原理計算で用いた六方晶単位胞の第一ブリルアンゾーン。

道分解の結果を詳細にみると、このバンド a は Ga と Se の寄与が大きいことか ら、Ge(111)表面を終端している半層 GaSe 由来のバンドであることがわかる。 ここで、図(a)の ARPES 測定結果をみると、図(a)中 a で示したバンド分散が上 述した GaSe 由来の分散と一致している。このことから、ARPES で得られたバ ンド分散は Ge バルクのみではなく Ge(111):GaSe の電子状態も存在しており、 計算結果とよく一致していることが明らかになった。

次に、He II 光源(40.8eV)での測定結果を図 6-2-4 に示す。光源の強度が小さい ためバンド構造の詳細は不明瞭となり、第一原理計算との詳細な比較は難しい。 入射光のエネルギが変化すると光電子の試料表面垂直方向の運動量(k_z)も変化 するため、異なる k_z 平面での運動量を測定することに相当する。そのため、バ ルクのように k_z 方向にも分散がある系では、入射光のエネルギが変化するとバ ンド分散が変化する。

ここで、図中に破線で示した分散 a'に注目すると、He I での測定における分散

a と同じ分散である。このことはこの分散が k. 方向に分散していない、すなわち 2 次元電子的に振る舞うことを示唆する。上述したようにこの分散 a は第一原理 計算結果により半層 GaSe 由来であることが示されている。半層 GaSe は表面を 終端する 2 次元シートであるため、GaSe 由来の分散 a が 2 次元電子として振る 舞うことと整合する。この分散 a が真に 2 次元電子系であるかどうかを詳細に 調べるためには放射光を用いてより異なるエネルギーの入射光を用いて測定す る必要があると考えられる。



図 6-2-4 Hell 光源(40.8eV)を用いた ARPES 測定結果。図中 a'で示す分 散は図 7-2-1(a)中 a で示した分散と同じであるとみられる。

図 7-2-1(a)中b で示した分散はΓ点に対し非対称な分散であり、ここで示した 第一原理計算では同定できない。また、図 7-2-2 の He II 光源による測定では焼 失している。この分散については次章 6-2-3 で詳細に議論する。

6-2-3. 非対称分散についての考察

ARPES で得られた Ge(111):GaSe のバンド分散には図 6-2-3 に示すように、 「点に対して非対称な分散 b が確認された。また、図 6-2-2 より、この分散は Ge(111):GaSe の分散が得られた全ての熱処理条件で現れた。また、様々な位置 で測定したところ、試料のほぼ全域で確認された。本 ARPES 測定では図 6-2-3(a)に示した表面ブリルアンゾーンにおいて $\overline{\mathbf{M}} - \overline{\Gamma} - \overline{\mathbf{M}}$ 方向に測定している。ブ リルアンゾーンの対称性から考えると、全ての M 点は互いに等価であるため、 「点に対して非対称な分散は M 点同士の非等価性を示唆し、一見奇妙な結果と いえる。図 6-2-4 より、この非対称な分散 b は He II による測定では消失した。 本章では Ge(111):GaSe の ARPES 測定で得られた Г 点に対し非対称な分散(以 下非対称分散)についての考察を行う。

この非対称分散は、Se 脱離のための熱処理を 460℃で行うと強調されることが 判明した。400℃、450℃および 460℃加熱試料のバンド構造および LEED パタ ーンを図 6-2-5 に示す。図(a)-(c)より、460℃の熱処理を行なった試料で非対称 分散 b が強調されるようにバンド構造が変化し、新たに分散 d が出現した。こ の分散 d は図中に示した分散 c とは Γ 点に対し非対称な関係である。また、半 層 GaSe 由来の分散 a が消失している。LEED 測定結果を比較すると、図(f)よ り、460℃の熱処理によって LEED パターンには Ge(111):Ga を示唆するサテラ イトスポットがわずかに現れた。これらのことから、460℃の加熱により半層終 端している GaSe から Se が脱離し、少なくとも試料の一部が Ge(111):Ga に変 化したことが推測される。

400-460°Cの熱処理後の試料について、He II 光源による紫外光電子分光 (Ultraviolet photoemission spectroscopy; UPS)測定を行なった。Ga 3d 領域での 光電子スペクトルおよびフィッティング結果を図 6-2-6 に示す。また、フィッテ ィングにより求められた Ga 3d_{5/2}および In 4d_{5/2}のエネルギーを表 6-2-1 にま とめる。図および表より、Ge(111):GaSe のバンド構造が得られた 400°Cおよび 450°Cでは①19.04eV および②19.58eV の 2 種のスペクトルが共通して現れた。 LEED にて Ge(111):Ga のサテライトスポットが現れた 460°C試料では① 19.04eV のみとなっている。3 つの熱処理温度で比較すると、①の Ge-Ga の結 合状態は熱処理温度を上げることにより相対的に大きくなり、460°Cで支配的に なる点から、①、②はそれぞれ Ge(111):Ga 中の Ge-Ga 結合と Ge(111):GaSe 中の Ge-Ga-Se 結合状態と推測する。400°C加熱試料の③20.26eV のピークは強 度が低くバックグラウンドも高いため正確な同定はできないが、他の結合状態 よりも結合エネルギーが高いことから酸化状態の Ga であると推測される。ま た、④17.76eV は MBE 作製過程で混入した In に由来する In 4d のスペクトル だと考えられる。①と②をそれぞれ Ge(111):Ga および Ge(111):GaSe 中の結合 状態を反映していると仮定すると、図は 400°Cから 460°Cへの熱処理により半層 GaSe から Se が脱離し、Ge(111):GaSe から Ge(111):Ga へ変化する過程を示し ていると解釈できる。また、どの熱処理温度でも①の結合状態が存在している点 から、どの熱処理温度でも LEED では確認できない程度には Ge(111):Ga が存 在することが示唆される。これは MBE での Se 終端プロセスが十分ではなく、 部分的に Ge(111):Ga のままになった可能性が考えられる。



図 6-2-5 Se capping 脱離のための熱処理温度による ARPES および LEED 観察結果。(a)-(c)はそれぞれ 400℃、450℃および 460℃熱処理の ARPES 測 定結果。(d)-(f)はそれぞれの熱処理における LEED 観察結果。



図 6-2-6 Se capping 脱離のための熱処理温度による Ga 3d 領域の紫外光電 子分光(UPS)測定結果。(a)-(c)はそれぞれ 400°C、450°Cおよび 460°C熱処理 の UPS 測定結果を示す。フィッティングにより明らかになった Ga $3d_{5/2}$ およ び In $4d_{5/2}$ の光電子スペクトルのピーク位置を①-④で示している。①-④の結 合エネルギーは表 6-2-1 に示す。

| ピーク位置 | 400℃加熱 | 450℃加熱 | 460℃加熱 |
|----------------------|--------|--------|--------|
| (1) (Ga $3d_{5/2}$) | 19.04 | 19.04 | 19.04 |
| ② (Ga $3d_{5/2}$) | 19.58 | 19.58 | - |
| (Ga $3d_{5/2}$) | 20.26 | - | - |
| (In $4d_{5/2}$) | 17.76 | - | - |

表 6-2-1. 図 6-2-6 に示した UPS による光電子スペクトルのピーク位置 [eV]

LEED および ARPES 測定結果から、加熱により Ge(111):Ga へ変化し、非対称なバンドが強調される結果が得られた。また、UPS の結果から、Ge(111):Ga は 400°C熱処理試料においても局所的に存在することが示された。以上のことから、非対称分散と Ge(111):Ga の電子状態の関連が示唆される。

非対称分散が強調して測定された 460°C加熱試料において、この分散について 詳細に調べるために等エネルギでの k_x - k_y 面のマッピング(波数空間マッピング) を行った結果を図 6-2-7(b)-(f)に示す。結合エネルギ(E_b)は 2.5-1.0eV の範囲で 行い、表示しているエネルギーの積算幅は 20meV である。描画には Igor マク ロ[8]を用いた。対応する 460°C加熱のバンド分散を図 6-2-7(a)に示し、図中に 波数マッピングを行った結合エネルギーを破線で示す。また、図(b)の右上に表面ブリルアンゾーンと波数マッピング領域の模式図を示す。図(b)および(c)については図(a)中の分散 a、c および b に対応する電子状態をそれぞれ記号で示す。



図(b)および(c)の波数マッピングの結果より、これまで Γ 点に対して非対称に みえたバンド分散は、実際には Γ 点を中心とする三回対称性を有する分散であ ることが明らかになった。この分散は図 6-2-4 に示した He II での測定により消 失することから、 \mathbf{k}_{z} 方向に分散を持つバルク由来の電子状態であることが推測 される。ダイアモンド構造である Ge は<111>方向から見ると 3 回対称性を有 する。以上の点から、3 回対称性を持つバンド分散が Ge バルク由来である可能 性を考え、議論を行う。

これまで示してきた ARPES 測定結果は Ge(111)の表面ブリルアンゾーンを 用いて表示してきた。図 6-2-8(a)に示すように、Ge の(111)面を表面とするよ うなユニットセルは primitive cell ではなく hexagonal cell となる。第一原理計 算で使用した Ge(111)スラブモデルも hexagonal cell であるため、primitive cell と hexagonal cell の第一ブリルアンゾーンの関係の理解が重要となる。

図 6-2-8(a)および(b)にそれぞれのユニットセルおよびブリルアンゾーンを示 す。ブリルアンゾーンの描画には FermiSurfer[9]を用いた。ダイヤモンド構造 (fcc 格子)のブリルアンゾーンは切頂八面体であり、hexagonal ユニットセルの ブリルアンゾーンは六角柱形である。[110]から見たブリルアンゾーン断面を(c) に示す。それぞれのブリルアンゾーンの位置関係を考えたとき、2つのブリルア

ンゾーンは図中の定義における $\overrightarrow{b_3^P} = 0$ ($\overrightarrow{b_3^H} = 0$)かつΓ点を通る平面を共有する

ように重なる。また、 $\overrightarrow{b_3}$ (または $\overrightarrow{b_3}$)に垂直かつГ点を通る断面(以下Г平面)は図 (b)右側に示すように、primitive cell のブリルアンゾーン中に hexagonal cell の ブリルアンゾーン断面がひとまわり小さく収まる形になる。ここで、primitive cell と hexagonal cell のブリルアンゾーンの高対称点を添字 P および H でそれ ぞれ示す。6-2-2 章でも述べたが、Г平面における hexagonal cell のブリルアン ゾーン断面が表面ブリルアンゾーンと合同の関係となり、(111)面での ARPES 測定結果の表示に使用される。



図 6-2-8 (a) primitive cell および hexagonal cell でとった際の Ge 結晶構造。 (b) それぞれのブリルアンゾーンの対応関係。図中右側には $\overrightarrow{b_3^P}$ (または $\overrightarrow{b_3^H}$)に垂 直かつ Γ 点を通る断面(Γ 平面)における各ブリルアンゾーンおよび高対称点 を示す。高対称点の添字 P および H はそれぞれ primitive および hexagonal cell を意味する。(c) (b)を[110]から見た断面図。

逆格子空間内で任意の $\vec{b_3}$ における primitive cell ブリルアンゾーンの断面を考 える。 Γ 点を通る[111]方向の逆格子ベクトルを $\vec{k_c}$ と定義した時、高対称点を通 るようなブリルアンゾーンの断面を図 6-2-9 に示す。また、隣接する第二ブリル アンゾーンの断面も合わせて示す。図より、ブリルアンゾーン断面②,③,⑤お よび⑥は3回対称性を有し、それ以外(①、④および⑦)は6回対称であること がわかる。また、どの断面においても第一ブリルアンゾーン断面のみではこの逆 格子平面を埋め尽くすことはできず、第二ブリルアンゾーン断面を含めること により埋め尽くすことができる。例えば④で示したブリルアンゾーン断面にお いて Γ -M 方向に進む時、図中に示すように計3つの非等価なブリルアンゾーン (②-④-⑤)で1周期となる。



図 6-2-9 [111]と垂直になるように切断した際の primitive cell のブリルアン ゾーン(BZ)の断面図。断面と Γ 点を通る最小のベクトルを $\vec{k_c}(\vec{k_c}//[111])$ と定 義し、高対称点を切る断面を①-⑦とする。各 $\vec{k_c}$ と $\vec{b_3^{H}}$ との関係も図中に示す。 ②、③、⑤および⑥は3回対称である。 Γ -M 方向の場合、どの断面において も非等価な 3 つのブリルアンゾーンにより逆格子平面全体を埋め尽くすこと ができる。

次に、上記のブリルアンゾーン断面と hexagonal cell のブリルアンゾーン底面 との関係について議論する。Ge の primitive cell の実格子ベクトル $\overrightarrow{a^P}$ を以下の ように定義する。

$$\begin{pmatrix} a_1^{\mathbf{p}} \\ \overline{a}_2^{\mathbf{p}} \\ \overline{a}_3^{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = \frac{a^c}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}1)$$

また、Hexagonal cell の実格子ベクトル $\vec{a^{H}}$ を以下のように定義する。

$$\begin{pmatrix} a_1^{\dot{H}} \\ \overline{a_2^{\dot{H}}} \\ \overline{a_3^{\dot{H}}} \end{pmatrix} = \frac{a^c}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & \frac{3}{\sqrt{2}} & \frac{3}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}2)$$

ここで a^c は立方晶系における Ge の格子定数(a^c =5.66Å)である。 また、primitive cell の逆格子ベクトル $\overrightarrow{b^P}$ および hexagonal cell の逆格子ベクトル $\overrightarrow{b^H}$ はそれぞれ以下のようになる。

$$\begin{pmatrix} \overline{b_1^{P}} \\ \overline{b_2^{P}} \\ \overline{b_3^{P}} \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{a^c} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \cdot \cdot \cdot (6-2-3)$$
$$\begin{pmatrix} \overline{b_1^{H}} \\ \overline{b_2^{H}} \\ \overline{b_3^{H}} \end{pmatrix} = \frac{4\pi}{3a^c} \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \cdot \cdot \cdot (6-2-4)$$

まず、hexagonal cell のブリルアンゾーン底面の $\Gamma - \overline{M}$ 方向の長さは以下のよう になる。

$$\left|\overline{\Gamma} - \overline{M}\right| = \frac{1}{2}\overline{b_1^{\mathrm{H}}} \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}5)$$
$$= \frac{2\sqrt{6}\pi}{3a^c}$$

Primitive cell(FCC 格子)のブリルアンゾーンの高対称点の規格化座標は表 6-2-2のように示される。

表 6-2-2 Primitive cell ブリルアンゾーンの高対称点の規格化座標

| | $	imes \overrightarrow{b_1^P}$ | $	imes \overrightarrow{b_2^P}$ | $	imes \overrightarrow{b_3^P}$ | | $	imes \overrightarrow{b_1^P}$ | $	imes \overrightarrow{b_2^P}$ | $	imes \overrightarrow{b_3^P}$ |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Г | 0 | 0 | 0 | U | 5/8 | 1/4 | 5/8 |
| K | 3/8 | 3/8 | 3/8 | W | 1/2 | 1/4 | 3/4 |
| L | 1/2 | 1/2 | 1/2 | Х | 1/2 | 0 | 1/2 |

各断面の大きさを知るために、まず図 6-2-10(b)に示すブリルアンゾーン断面に おける A および B の長さを求める。



図 6-2-10 (a)Primitive cell ブリルアン ゾーン鳥瞰図および(b) [1ī0]から見 た際の断面図。(b)では図 6-2-9 で示し たブリルアンゾーン断面を示す。



$$A = 2|U - L|$$
$$= \frac{\sqrt{6}\pi}{a^c} \cdot \cdot \cdot (6 - 2 - 6)$$
$$B = 2|U - X|$$
$$= \frac{\sqrt{2}\pi}{a^c} \cdot \cdot \cdot (6 - 2 - 7)$$

また、図中で示した角度 α および β を求める。

$$A \cos \alpha = \frac{2}{3} \left| \overrightarrow{b_3^{P}} \right|$$
$$\alpha = \cos^{-1} \left(\frac{2\sqrt{2}}{3} \right) \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}8)$$
$$B \cos \beta = \frac{1}{3} \left| \overrightarrow{b_3^{P}} \right|$$

$$\beta = \cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right) \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}9)$$

また、相似の関係より

$$C = \frac{3}{4}A \cdot \cdot \cdot (6-2-10)$$

次に、図中④の Γ 点を通る断面ブリルアンゾーンの長さ2 $|M - \Gamma|$ を求める。

$$2\left|M-\Gamma\right| = A + 2C\sin\alpha \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}11)$$
$$= \frac{\sqrt{6}\pi}{a^c} \left(1 + \frac{2}{3}\sin\alpha\right)$$

図 6-2-11 に示す通り、④のΓ点を通るブリルアンゾーンの断面は隣接するブ リルアンゾーンも考えると、⑥と②のブリルアンゾーン断面との繰り返しとな っている。Γ-M 方向(すなわち[112]方向)の1周期をDとする。

②のブリルアンゾーン断面の長さ|X-M|は以下のようになる。

$$|X - M| = \frac{1}{4}A\sin\alpha + A + \frac{1}{2}B\sin\beta \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}12)$$
$$= \frac{\sqrt{6}\pi}{a^{c}} \left(1 + \frac{1}{4}\sin\alpha + \frac{1}{2\sqrt{3}}\sin\beta\right)$$

$$a^2 \setminus 4 = 2\sqrt{3}$$

図 6-2-11 より、周期 D は以下のようになる。

$$D = 2 \left| M - \Gamma \right| + 2|X - M| \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}13)$$
$$= \frac{\sqrt{6}\pi}{a^c} \left(3 + 2\sin\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\beta \right)$$

この大きさと hexagonal cell のブリルアンゾーンの大きさの関係を明らかにする ため、D と式 で求めた hexagonal cell のブリルアンゾーンとの比を求める。

$$\frac{D}{2|\overline{\Gamma}-\overline{M}|} = \frac{\frac{\sqrt{6\pi}}{a^c} \left(3+2\sin\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\beta\right)}{\frac{4\sqrt{6\pi}}{3a^c}} \cdot \cdot \cdot (6-2-14)$$
$$= \frac{1}{3} \left(3+2\sin\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\beta\right)$$

$$=\frac{1}{3}\left(3+2\sin\left(\cos^{-1}\frac{2\sqrt{2}}{3}\right)+\frac{1}{\sqrt{3}}\sin\left(\cos^{-1}\sqrt{\frac{2}{3}}\right)\right)$$
$$=3$$

よって、図 6-2-11(b)に示すように、④、②および⑥のブリルアンゾーン断面で構成される平面は hexagonal cell のブリルアンゾーン底面 3 つを 1 周期とする繰り返しに対応する。

同様に、①のL点を通るブリルアンゾーン断面は図 6-2-11(c)に示すように③と ⑤のブリルアンゾーン断面との繰り返しとなる。図中の距離Eを求めるために、 まず|U-L|の距離を求める。図より、

$$|U - L| = \frac{1}{2}\sin\alpha + A + B\sin\beta \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}15)$$
$$= \frac{\sqrt{6}\pi}{a^c} \left(1 + \frac{1}{2}\sin\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\beta\right)$$

となる。

$$E = 2|U - L| + A \cdot \cdot \cdot (6-2-16)$$
$$= \frac{\sqrt{6}\pi}{a^c} \left(3 + 2\sin\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}}\sin\beta\right) = D$$

長さEはΓ点を通るブリルアンゾーン断面④、②および⑥の1周期の長さDと 同じであるため、この平面においても同様に hexagonal cell のブリルアンゾーン 底面3つを1周期とする繰り返しに対応する。すなわち、図 6-2-11(d)のような 対応となる。



図 6-2-11 (a) $\vec{k_c} = 0, \pm \frac{3}{2\sqrt{2}}\vec{b_3^{H}}$ におけるブリルアンゾーン断面。[112]方向の 1 周期に相当する距離を D とする。(b)hexagonal cell のブリルアンゾーン断面 (表面ブリルアンゾーンと合同の関係)との対応関係。逆格子平面は表面ブリ ルアンゾーン 3 つの繰り返しで表現できる。(c) $\vec{k_c} = \pm \frac{9}{4\sqrt{2}}\vec{b_3^{H}}, \pm \frac{3}{4\sqrt{2}}\vec{b_3^{H}}$ にお けるブリルアンゾーン断面。[112]方向の 1 周期に相当する距離を E とする。 (d)表面ブリルアンゾーンとの対応関係。

Primitive cell のブリルアンゾーンの各断面と hexagonal cell のブリルアンゾーンの底面(表面ブリルアンゾーン)との関係が明らかになったことで、Ge バルクモデルにおける各 $\vec{k_c}$ のバンド構造の第一原理計算結果を図 6-2-12 に示す。 Primitive cell ブリルアンゾーンの各 $\vec{k_c}$ での断面と hexagonal cell のブリルアンゾ ーンの底面との対応関係も示す。第一原理計算でのバンド構造はこの hexagonal cell のブリルアンゾーンでの $\overline{b_3^H}$ ベクトルに垂直な断面ブリルアンゾーン上で表示している。これはそのまま Ge(111)の表面ブリルアンゾーンに対応するため、便宜上 Γ , \overline{M} のように表示する。図 6-2-12 のバンド構造はこの表面ブリルアンゾーンにおける $\overline{\Gamma}$ – \overline{M} – $\overline{\Gamma}$ 方向ものであり、図中の各ブリルアンゾーンの色付き 文字で示した Γ – \overline{M} – Γ 方向の破線と対応する。バンド構造から明らかなよう に、3 回対称なブリルアンゾーン断面(②, ③, ⑤, ⑥)のバンド構造は $\overline{\Gamma}$ 点に対し



図 6-2-12 Ge バルクモデルにおける各 $\vec{k_c}$ における $\Gamma - \bar{M} - \Gamma$ 方向のバンド

構造の第一原理計算結果。対応するブリルアンゾーン断面を図中左側に示す。 第一・第二ブリルアンゾーンの断面では hexagonal cell のブリルアンゾーン との対応を示しており、破線がバンド構造と対応する。
図 6-1-12 で得られたバンド構造を重ねると、図 6-2-13(a)に示すように高対称 点を通る $\vec{k_c}$ で積算した形のバンド構造が得られる。各 $\vec{k_c}$ でのバンド分散を色別 で表示している。ブリルアンゾーンの向きが左右反転の関係(e.g. ②と⑥)にある ものは、そのバンドも Γ 点に対し左右反転の関係にあたるため、図のように重ね ると Γ 点に対し対称なバンド構造となる。

図 6-2-14 に示すように、450℃熱処理後 Ge(111):GaSe の ARPES 測定と比較を 行う。6-2-2 で述べたように、Ge バルクと Ge(111):GaSe のバンド構造は類似し ているため、実験で得られた分散は半層 GaSe 由来のバンドを除いて、図に示す Ge バルクのバンド構造とよく一致する。さらに、図(a)に示すように ARPES 測 定結果と $\vec{k_c}$ 分解した Ge バルクのバンド構造を比較すると、ARPES 測定で現れ た非対称バンド a は図中青色で示したバンド(②由来)とよく一致する。②由来の バンドを強調したものを図(c)に示す。また、非対称分散が強調して測定された 460℃熱処理試料の ARPES 測定結果(図(d))とも比較すると、ARPES 測定で得 られた 3 回対称を有するバンド a, c および d はいずれも青色で示したバンド(② 由来)とよく一致する。②のブリルアンゾーン断面は 3 回対称であるため、計算 で得られた青色のバンドも k_x - k_y 平面では 3 回対称となる。これは波数マッピン グにより得られた実験結果と整合する。

以上の点から、ARPES 測定で現れた Γ 点に対し 3 回対称性を有するバンド分散は Ge バルク中の $\vec{k_c} = \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot \vec{b_3^{H}}$ を持つ光電子に由来していることが明らかになった。

Ge(111)基板の ARPES 測定の先行研究は Ge(111):H[10]が報告されているが、非 対称分散は明瞭には見えない。また、Ge(111):As[11]での報告においても明瞭に は見えないが、今回の測定で現れたような k₂ 分散に由来するバンドについての 計算と実験に関する記述がある。

104



図 6-2-13 (a)Ge バルクモデルにおける高対称点を通る $\vec{k_c}$ を積算した Γ –

 $\overline{\mathbf{M}} - \overline{\Gamma}$ 方向のバンド構造の第一原理計算結果。対応するブリルアンゾーン断面を図中下側に示す。(b)450°C加熱試料の ARPES 測定結果。(c)②の $\vec{k_c}$ 由来のバンドを強調して描画したバンド構造。(d)460°C加熱試料の ARPES 測定結果。非対称分散は②の $\vec{k_c}$ 由来のバンドと一致する。

図 6-2-13(a)および(b)を改めて比較すると、(a)中の半層 GaSe 由来の分散以外の バンド分散は、おおよそ(b)に示した Ge バルクのバンド構造と一致している。例 えば(a)中で 4-5eV 付近に存在する分散は①-④および⑥の $\vec{k_c}$ 由来のように見える。 その中で②の $\vec{k_c}$ 由来の非対称分散が特に強調された結果について考察する。

入射光のエネルギと表面垂直方向の光電子の運動量(k_z)の関係は以下の式のようになる。

 $k_z = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m[(E_i + \hbar\omega - W)\cos^2\theta + V_0]} \cdot \cdot \cdot (6\text{-}2\text{-}17)$

ここで \hbar はディラック定数、m は電子の静止質量、 E_i は結晶内の電子の始状態 のエネルギーであり、 ω は入射光の角周波数である。また、W は仕事関数、 θ は 結晶表面法線からの角度であり、 V_0 は光電子が結晶表面から真空中に脱出する 際に結晶内部から受けるポテンシャル(内部ポテンシャル)項である。光電子の面 直方向のエネルギーは V_0 だけ減衰させられるため、検出される光電子の k_2 は始 状態とは異なる。ARPES 測定では一般的に光励起された電子の終状態を自由電 子モデルで仮定しており、その際の自由電子バンドの底とフェルミ準位とのエ ネルギー差を E_0 とすると、 V_0 は以下のようになる。

$V_0 = E_0 + W \cdot \cdot \cdot (6-2-18)$

一般的にV₀は未知の値であり、放射光施設などで複数のエネルギーの入射光を 用いてバンド分散を測定した結果にフィッティングさせる形で決定する。その ため、今回行った実験結果からV₀を求めることは難しい。また、上述の理由によ りV₀は物質や表面状態に依存する。

非対称バンドの起源が Ge バルクの k_z 分散が起源であることと、加熱により Ge(111):GaSe から Ge(111):Ga に変化し、非対称バンドが強調されること、およ び UPS の結果からどの熱処理温度でも Ge(111):Ga の存在が示唆された結果を踏 まえると、非対称バンドと熱処理温度との関係について明らかにできる。ある波 長の光を入射した際の光電子の k_z は式(6-2-17)に示したように、V₀に依存する。 V₀は仕事関数Wに依存することから明らかなように、表面状態にも依存する。そ のため、Ge(111):Ga と Ge(111):GaSe は異なるV₀であることが予想される。その 結果、同じ波長の入射光でも異なる k_zの光電子が発生すると考えられる。これ が 350-450℃熱処理試料において非対称分散が強調して現れた理由である。前述 した理由により内部ポテンシャルを決定することはできないが、二次電子カッ トオフ(Secondary electron cutoff; SEC)とフェルミ準位の測定により仕事関数が求 めることができる。これにより求めた各熱処理後の仕事関数を表 6-2-3 に示す。 表より、熱処理温度が高くなるにつれて仕事関数が減少している。これは Ge(111):GaSe から Ge(111):Ga へ表面状態が変化していることを反映していると ともに、Ge(111):GaSe と Ge(111):Ga で異なる k_z の光電子が放出する上述の説明 を支持する結果である。

表 6-2-3 各熱処理後の試料の仕事関数測定結果

| 熱処理温度 | 仕事関数[eV] |
|-------|----------|
| 400°C | 4.98 |
| 450°C | 4.68 |
| 460°C | 4.33 |

6-2-4. Ge(111):GaSe の大気暴露に対する安定性

GaSe は層状物質であるため、その表面にダングリングボンドはなく、表面不 活性な物質である。GaSe/Ge(111)界面での断面 STEM 観察により、Ge(111):GaSe と一層目の GaSe 層との間に quasi-van der Waals gap が存在していることが報告 [1]されていることから、Ge(111):GaSe の表面も同様にダングリングボンドがな く、表面不活性であることが推測される。Ge(111):GaSe の電子状態が大気に対し 安定かどうかを明らかにするため、大気雰囲気下に暴露した試料の電子状態を 議論する。試料は 450°C 加熱のものを使用し、3.4×10⁻⁶ Pa のロードロックチャン バ(L.L.)中に 10sec および 100sec 維持、および L.L.を大気開放し 10min 暴露の 3 条件で行った。暴露後は速やかに 10⁻⁹Pa の Main チャンバにトラ ンスファーし、 LEED および ARPES、UPS および SEC の測定を行った。すべての条件において LEED のビームエネルギーは 66.1eV で測定した。また、ARPES は Γ 点近傍の電 子状態を測定し、UPS は Ga 3d 近傍のエネルギー領域を測定した。

図 6-2-14 から 6-2-16 に暴露前後での LEED、ARPES および UPS の結果をそれ ぞれ示す。UPS はフィッティングを行い、求めたピーク位置を表 6-2-4 にまとめ る。また、仕事関数の測定結果を表 6-2-5 にまとめた。LEED 観察の結果、どの 条件においても Ge(111):GaSe-1×1 のパターンが現れたが、大気雰囲気下 10min 試料ではスポット強度が弱くなっている。また、ARPES の結果を比較すると、

107

10⁶ Pa下に 100sec 暴露試料までは暴露前のバンド分散と大きな変化は見られないが、大気雰囲気下 10min の試料では全体的にバンド分散の強度が低下し、特にフェルミ準位付近のバンドは不明瞭となっている。UPS の結果を比較すると10⁶ Pa環境下での結果は暴露前とほとんど変化はない。しかしながら大気雰囲気下に 10 min 暴露することにより①および②の Ga 3d のピークが高エネルギー側にシフトしていることや、⑤と⑥のようなより高エネルギー側にピークが現れたことから、表面が酸化していることが推測される。暴露時間によって In 4d 由来と思われるピークが現れているが、これは MBE 作製時に使用した In に由来するものと思われる。



図 6-2-14 暴露前後での LEED 観察結果。(a)暴露前。(b)3.4×10⁻⁶Pa のもとで 10sec 待機後。(c) 3.4×10⁻⁶Pa のもとで 100sec 待機後。(d)大気雰囲気下 で 10min 待機後。



図 6-2-15 暴露前後での ARPES 結果。(a)暴露前。(b)3.4×10⁻⁶Pa のもとで 10sec 待機後。(c) 3.4×10⁻⁶Pa のもとで 100sec 待機後。(d)大気雰囲気下で 10min 待機後。



図 6-2-16 暴露前後での UPS 結果。(a)暴露前。(b) 3.4×10⁻⁶Pa のもとで 10sec 待機後。(c) 3.4×10⁻⁶Pa のもとで 100sec 待機後。(d)大気雰囲気下で 10min 待機後。

表 6-2-4 図 6-2-16 に示した UPS のピーク位置 [eV]

| | | - | | |
|---------------|-------|----------------------------|-----------------------------|-----------|
| ピーク位置 | 暴露前 | 10 ⁻⁶ Pa, 10sec | 10 ⁻⁶ Pa, 100sec | 大気, 10min |
| ⑤ (Ga 3d 2/5) | 19.04 | 19.06 | 19.04 | 19.34 |
| 6 (Ga 3d 2/5) | 19.58 | 19.61 | 19.63 | 19.76 |
| ③ (In 4d 2/5) | - | 17.33 | 17.32 | - |
| ④ (In 4d 2/5) | - | 17.79 | 17.78 | 17.93 |
| ⑤ (Ga 3d 2/5) | - | - | - | 20.52 |
| 6 (Ga 3d 2/5) | - | - | - | 20.98 |

| 暴露条件 | 仕事関数[eV] |
|-----------------------------|----------|
| 暴露前 | 4.68 |
| 10 ⁻⁶ Pa, 10sec | 4.73 |
| 10 ⁻⁶ Pa, 100sec | 4.73 |
| 大気,10min | 4.53 |

表 6-2-5 暴露前後での仕事関数測定結果

以上の結果より、Ge(111):GaSe は 10⁻⁶ Pa 程度の真空下では状態は変化せず、 安定ではあるものの、大気雰囲気に対しては酸化され、電子状態が変化すること が示された。これは、大気雰囲気下での Ge(111):GaSe の輸送や測定のためには 保護層が必要であることを意味する。

6章のまとめ

本章では Ge(111):GaSe の作製および角度分解光電子分光(ARPES)測定によってバンド構造を測定し、第一原理計算と比較した議論を行った。本章で得られた結論を以下にまとめる。

・RHEED パターンにより MBE 法により Ge(111):GaSe の作製を確認した。

・Ge(111):GaSe の大気雰囲気からの保護層としての Se capping の有効性を確認した。

・ARPES 測定により、Ge(111):GaSe の第一原理計算と整合するバンド構造を 得られた。しかしながらフェルミ準位が VBM に位置していたため、Dirac cone を直接確認することはできなかった。また、上記の理由から系はホールドープさ れた状態であることが示唆される。

・UPS の結果より、今回作製した試料は Ge(111):GaSe だけでなく Ge(111):Ga の存在が示唆された。これは作製時の Se 処理が不足していたためと考えられる。 ・ARPES 測定により、Γ点に対し3回対称の分散が確認された。詳細な解析の 結果、これは Ge バルクの & 分散に由来することを明らかにした。また、この非 対称な分散は Ge(111):Ga の表面状態と関連することを明らかにした。

・Capping Se を除去した Ge(111):GaSe は大気暴露によって電子状態が不明瞭 になったことから、大気に対し頑健ではないことが示された。 6章の参考文献

[1] T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima, Y. Yamada-Takamura, Surf. Interface Anal. **51**, 95 (2019)

[2] D. J. Chadi, C. Chiang, Phys. Rev. B 23, 1843(1981)

- [3] H. M. Sohail, J. R. Osiecki, R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B 85, 205409(2012)
- [4] P.Molinas-Mata, et al., phys. stat. sol. (a) 148, 191(1995)

[5] D. Bimberg, R. Blachnik, M. Cardona, P. J. Dean, Th. Grave, G. Harbeke, K. Huebner, U. Kaufmann, W. Kress, O. Madelung, W. von Muench, U. Roessler, J. Schneider, M. Schulz, M. S. Skolnick, Landolt-Bornstein, in Semiconductors Subvolume 17 a: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, edited by O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Springer-Verlag Berlin, 1982)

[6] J. Zegenhagen, P. F. Lyman, M. Bohringer, M. J. Bedzyk, Phys. Stat. Sol. (b) 204, 587(1997)

[7] P.Molinas-Mata, M. Bohringer, J. Zegenhagen, Surf. Sci. 317, 378(1994)

[8] Y. Ishida, S. Shin, Rev. Sci. Instrum. 89, 043903(2018)

[9] M. Kawamura, Compt. Phys. Commun. 239, 197(2019)

- [10] I. Razado-Colambo, H. M. Zhang, R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B 80, 193403(2009)
- [11] R. D. Bringans, R. I. G. Uhrberg, R. Z. Bachrach, Phys. Rev. B 34, 2373(1986)

7. 総括

本研究では基板上新奇二次元材料である trigonal-antiprismatic(AP)-phase GaSe および Ge(111):GaSe について、実験と第一原理計算によってその物性に ついて、以下のことを明らかにした。

AP-phase GaSe

第一原理計算より、以下のことを明らかにした。

・単層、バルクと共に P-phase GaSe と平衡格子定数は非常に近い結果となった。 また、平衡格子定数における両相のエネルギー差は単層で 9meV/f.u.、バルクで 7meV/f.u.と非常に小さい。

・AP-phase GaSe は面内方向への引張歪みにより安定化される傾向を示した。 これは両相の Se-Se 間の反発力の違いに起因して生じる。これにより、AP-phase GaSe が Ge(111)基板界面付近に観察された実験事実について、整合する説明を 得られた。

・両相のバンド構造は類似しているが、単層での結果においては Se p 軌道に由 来するバンドに縮退/非縮退の違いが見られた。また、SOC を考慮した Γ 点近傍 のバンド構造より、P phase では Γ -K 方向にスピン分裂しているのに対し、AP phase では無視できるほど小さい結果が得られた。これは P phase では空間反転 対称性が破れているのに対し、AP phase ではそれが守られていることの違いを 反映していると考えられる。

・バンドギャップは単層においては 6%、バルクでは 15%ほど AP phase の方が 小さい。

・線形光学の範囲内で P phase と AP-phase GaSe について、単層およびバルク では 2-3eV 以上の紫外光領域において光学特性に違いが現れることが予想され る。

Ge(111):GaSe の電子状態

第一原理計算結果より、以下のことを明らかにした。

・ Γ 点近傍に Dirac cone が存在することを明らかにした。Dirac cone は Ga、Se および表面近傍の Ge の軌道由来である。また、 Γ 点に近づくほど Ga と Se の 寄与は小さくなり Ge の寄与が増大する傾向が得られた。価電子帯中にも Γ 点付

近にGa、SeおよびGe由来の軌道の混成から成る線形らしき分散が確認された。

・半層 GaSe と基板間の距離を変えた計算の結果、Dirac cone は Ge(111)の表面準
 位と半層 GaSe との相互作用により生じる。

・波動関数描画の結果、Dirac cone は表面近傍の Ge および Ga と Se によって 構成されている。これは半層 GaSe 由来の電子状態と Ge のサブサーフェイス電 子状態の混成によって Dirac cone が生じた可能性を示唆する。

・Si(111):GaSe や InSb(111)B:GaSe などの異なる基板-終端層の組み合わせによる新規基板上二次元材料の探索を行った。その結果、Ge(111)を基板とした場合、終端層に依存せず Dirac cone 様の分散が現れたが、Ge 基板以外では現れなかった。

角度分解光電子分光により以下のことを明らかにした。

・ARPES 測定により、Ge(111):GaSe の第一原理計算と整合するバンド構造を 得られた。しかしながらフェルミ準位が VBM に位置していたため、Dirac cone を直接確認することはできなかった。また、上記の理由から系はホールドープさ れた状態であることが示唆される。また、価電子帯にある半層 GaSe 由来のバン ドは 2 次元電子的挙動を示唆する結果を得た。これは得られた系が Ge(111)で はなく Ge(111):GaSe であることを支持する。

・ARPES 測定により、Γ点に対し3回対称の分散が確認された。詳細な解析の 結果、これは Ge バルクの & 分散に由来することを明らかにした。また、この非 対称な分散は Ge(111):Ga の表面状態と関連することを明らかにした。

・Capping Se を除去した Ge(111):GaSe は大気暴露によって電子状態が不明瞭 になったことから、大気に対し頑健ではなく、大気からの保護層が必要である。

以上の結果より、Ge(111):GaSe の電子状態について、第一原理計算で得られ た Dirac cone を直接示す実験結果は得られなかった。しかしながら ARPES 測 定から得られた価電子帯は第一原理計算と良い一致を示し、半層 GaSe 由来の 2 次元電子状態を実験的に確認した。

伝導帯上の Dirac cone の存在を確かめる手段として、ARPES 測定においてアル カリ金属等による電子ドープにより伝導帯の分散の直接測定が可能であると考 えられる。本研究で作製した Ge(111):GaSe 試料は部分的に Se 終端化が不十分で Ge(111):Ga 状態であることが明らかとなったため、作製プロセスを最適化する ことが必要となる。

間接的な測定としては例えば電荷輸送特性から Dirac cone 由来の電子状態を確 かめることができると予想する。その場合、Ge(111):GaSe 上に絶縁層を積層さ せ、その上にゲート電極をつけることで"MOS-FET"構造を作製した上でホール 効果測定を行うことが有効だと予想する。上記の構造を作製し、表面垂直方向に 電界を印加することでフェルミ準位を操作し、ホール効果測定を行うことで Dirac cone 中を運動する高移動度の電子の存在を確認できると予想する。そのた めには裏面の In の除去や適切な絶縁層の選定および積層方法の検討、および積 層過程における電極の保護が課題となる。

研究業績

- (1) 学術雑誌等
- ① <u>H. Nitta</u>, T. Yonezawa, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, "Firstprinciples study on the stability and electronic structure of monolayer GaSe with trigonal-antiprismatic structure", Physical Review B **102**, 235407 (1-7), 2020 (査読 あり)
- ② A. K. R. Ang, Y. Fukatsu, K. Kimura, Y. Yamamoto, T. Yonezawa, <u>H. Nitta</u>, A. Fleurence, S. Yamamoto, I. Matsuda, Y. Yamada-Takamura, K. Hayashi, "Time-resolved X-ray photoelectron diffraction using an angle-resolved time-of-flight electron analyzer", Japanese Journal of Applied Physics **59**, 100902 (1-5), 2020 (査 読あり)
- (2) 国際会議における発表
- ①<u>H.Nitta</u>, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, "Electronic structure and optical properties of GaSe with trigonal-antiprismatic structure studied by firstprinciples calculations", Materials Research Meeting 2021, Yokohama, Japan (December 2021) (口頭発表)
- (2) O<u>H. Nitta</u>, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, "Structural stability of monolayer GaSe with trigonal-antiprismatic structure studied by first-principles

calculations"、American Physical Society March Meeting 2021", Online, (March 2021) (口頭発表)

- ③ <u>H.Nitta</u>, T. Yonezawa, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, "First-principles Calculations of Strained Honeycomb GaSe Layer on Substrates", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Sendai, Japan, (October 2018) (ポスター発表)
- ④ OT. Yonezawa, <u>H. Nitta</u>, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima and Y. Yamada-Takamura, "Influence of strain at GaSe/Ge(111) interface formed through Van der Waals epitaxy", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Sendai, Japan, (October 2018) (口頭発 表)
- (3) 国内学会・シンポジウム等における発表
- ○新田 寛和, Antoine Fleurence, 高村 由起子, 尾崎 泰助,"反三角柱構造 GaSe の電子状態に関する第一原理計算", NANOSPEC 2021 SPring-8 ユーザー協同 体 顕微ナノ材料科学研究会 日本表面真空学会 放射光表面科学研究部会 プローブ顕微鏡研究部会 合同シンポジウム, オンライン開催, 2021 年 3 月 (ポスター発表 査読なし)
- ② ○新田 寛和, 米澤 隆宏, フロランス アントワーヌ, 高村(山田) 由起子, 尾崎 泰助, "基板によって安定化された二原層 GaSe の電子状態", 応用物理 学会 2019 年秋季学術講演会, 北海道, 2019 年 9 月 (ポスター発表)
- ③ ○新田 寛和, 米澤 隆宏, 高村(山田) 由起子, 尾崎 泰助, "異なる単層構造 を持つ GaSe の構造と電子状態に関する第一原理計算", 日本物理学会 2018 年秋季大会, 京都, 2018 年 9 月(口頭発表)
- ④ ○新田寛和, 米澤隆宏, 高村(山田)由起子, 尾崎泰助, "Zinc blende-like型構造を持つGaSeについての計算",物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会, P-32, 東京, 2018年4月(ポスター発表)

(4)その他(受賞歴等)

- ① JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JAIST 次世代特別研究員, 2021 年 10 月
- ② 令和3年度北陸先端科学技術大学院大学研究拠点形成支援事業·萌芽的研究

支援·支援区分A(研究代表者:新田寛和), 2021年8月

- ③ 特に優れた業績による返還免除(半額免除),日本学生支援機構 2019年5
- ④ 平成 30 年大学の新技術、研究活動への奨励金(研究代表者:高村由起子), 公益財団法人澁谷学術文化スポーツ振興財団, 2018 年 11 月

謝辞

本研究は北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 高村由起子教授 のご指導のもとに行われました。

本研究を通じて多くの的確なご助言やご指導を戴きましたことを心より感謝 いたします。東京大学物性研究所の尾崎泰助教授には副査委員としてご助言い ただいただけでなく、第一原理計算に対し初学者である私に対し OpenMX 等の 扱いについて、非常に丁寧なご指導を戴きました。また、第一原理計算結果につ いても数多くの貴重なご助言を賜りました。深く感謝いたします。また、尾崎研 究室の福田将大助教ならびに河村三晶助教には物性研滞在の間、第一原理計算 に関する基本的な原理や OpenMX の操作方法など、数多くの疑問や相談に乗っ て頂きました。重ねて感謝申し上げます。

水田博教授には博士前期課程の頃から副指導教員としてご指導いただきました。深く御礼申し上げます。小矢野幹夫教授には副査委員としてご助言をいただき、本論文での大局的な視点を与えてくださりました。深く感謝いたします。副 査委員としてご助言いただいた赤堀誠志准教授に深くお礼申し上げます。お忙 しい中副テーマ研究についてもお世話になりました。

アントワーヌフロランス講師には外部放射光施設での光電子分光実験や、光 電子分光の測定結果の解析について多大なご指導を賜りました。また、英語の発 表資料や論文作成においても幾度となくご助力を賜りました。深く感謝いたし ます。

第6章における角度分解光電子分光の測定は自然科学研究機構 分子科学研究 所の解良聡教授のご協力のもと行われました。測定における相談や数多くのご 指導を戴きました。ここに深く感謝いたします。

ナノマテリアルテクノロジーセンターの村上達也技術職員には真空装置の扱 いや維持管理についての基礎知識からトラブル発生時での対応まで、幅広くご 指導戴きました。親身で熱心なご指導のもと、実践的に行って学ばせていただき ました。心より感謝いたします。

情報社会基盤研究センターの宮下夏苗技術職員には本論文で使用した並列計 算機の維持管理において、管轄外にも関わらず大変親切に対応していただきま した。ここに深く感謝いたします。

付録 A 基底関数の評価

単層 GaSe の構造

GaSeの積層タイプの一つである ε-type 構造の回折データ[1]を基に、単層 GaSe の構造モデルを構築した。

GaSeの面内格子定数を a、面外格子定数を c とする。計算に用いた単層 GaSe スラブモデルの格子定数を表 A-1 に示す。各構造は実験値[1]を基に構築した。 また、結晶構造と格子定数は第4章中の図 4-2-1 に示した。

表 A-1. 単層 GaSe スラブモデルの格子定数。表中の *a* は面内格子定数である。 x, y 及び z は直交座標系であり、単位はÅである。

| | Х | у | Z |
|-----------------------|---------------|-----------------------|----|
| <i>a</i> 1 | $\frac{a}{2}$ | $\frac{\sqrt{3}a}{2}$ | 0 |
| <i>a</i> ₂ | - <i>a</i> | 0 | 0 |
| с | 0 | 0 | 20 |

表 A-2. 単層 P-phase GaSe の規格化座標系で示した初期構造

| | a_1 | a_2 | С |
|----|-------|-------|-------------------|
| Ga | 1/3 | 2/3 | 2.78775/ <i>c</i> |
| Ga | 1/3 | 2/3 | 5.17725/ c |
| Se | 0 | 0 | 1.593/ c |
| Se | 0 | 0 | 6.372/ c |

| | a_1 | a_2 | С |
|----|-------|-------|-------------------|
| Ga | 1/3 | 2/3 | 2.78775/ <i>c</i> |
| Ga | 1/3 | 2/3 | 5.17725/ c |
| Se | 0 | 0 | 1.593/ c |
| Se | 2/3 | 1/3 | 6.372/ c |

表 A-3. 単層 AP-phase GaSe の規格化座標系で示した初期構造

GaSe の基底関数の選択

基底関数として使用される数値擬原子軌道(Pseudo atomic orbitals: PAO)関数は 動径関数 R と実球面調和関数 Y との積として与えられる。この動径関数 R は数 値の表として与えられ、実空間の動径方向に対し有限である。この範囲はカット オフ半径により指定される。プリミティブ動径関数は閉じ込め擬ポテンシャル 下で擬原子の基底状態・励起状態を計算することで生成される。これにより得ら れた PAO 関数はプリミティブ関数と呼ばれ、変分原理に基づき最適化した縮約 形数 (線型結合の係数) で線型結合し、軌道を最適化することにより最適化さ れた PAO 関数が得られる。この最適化された PAO 関数はデータベース ver.2019[2]として保存されており、計算が実行される際にファイルから数値デー タが使用される[3]。

本研究では P-, AP-phase GaSe 間のエネルギー差に着目するため、Ga 及び Se の基底関数は最安定格子定数付近における両相のエネルギー差よりも一桁以下 になることを収束条件として選択した。カットオフ半径(PAO)が 7.0 bohr 及び 8.0 bohr について、表 A-4 に示すような基底関数を用いて様々な面内格子定数 における P-及び AP-phase GaSe の構造最適化計算を実行し、その全エネルギー をプロットした結果を図 A-1,2 にそれぞれ示す。また、格子定数-全エネルギー 計算から得られた P-phase GaSe の最安定格子定数における P-と AP-phase GaSe のエネルギー差をまとめたものを表 A-4,5 に示す。表に示した両相のエネ ルギー差(Δ E)を基底関数ごとに比較すると、基底関数が 19 個以上では 0.7meV/f.u.未満となる。19 個以上の基底関数での計算で得られる両相のエネル ギー差は 8.5meV/f.u.であるため、Ga-*s3p3d3f*1, Se-*s3p3d2f*1の基底関数で収束し ていると判断した。また、前述の基底関数でのエネルギー差について pao7.0 と pao8.0 での差は 0.1meV/f.u.以下であるため、カットオフ半径は pao7.0 で十分に

収束していると判断する。



図 A-1. 様々な面内格子定数における P-, AP-phase GaSe 単層の 構造最適化計算から得られた格子定数-全エネルギープロットの 基底関数依存性。基底関数のカットオフ半径は 7.0 bohr を使用。



図 A-2. 様々な面内格子定数における P-, AP-phase GaSe 単層の 構造最適化計算から得られた格子定数-全エネルギープロットの 基底関数依存性。基底関数のカットオフ半径は 8.0 bohr を使用。

| 基底関数の数 | 基底関数 | | $\Delta E(P-AP)$ | 19 との差分 |
|--------|-----------------|-----------------|------------------|------------|
| | Ga Se | | [meV/f.u.] | [meV/f.u.] |
| 15 | s2p2d2 | s3p3d2f1 | -4.135457617 | 4.37242178 |
| 18 | s2p2d2 | s4p3d3f2 | -3.554293843 | 4.95358556 |
| 19 | <u>s3p3d3f1</u> | <u>s3p3d2f1</u> | -8.507879398 | 0 |
| 21 | s4p3d3f2 | s3p3d2f1 | -7.997288865 | 0.51059053 |
| 24 | s4p3d3f2 | s4p3d3f2 | -8.160560463 | 0.34731893 |

表 A-4. pao7.0 での各基底関数と P-, AP-phase GaSe 単層のエネルギー差の関係

表 A-5. pao8.0 での各基底関数と P-, AP-phase GaSe 単層のエネルギー差の関係

| 基底関数の数 | 基底関数 | | $\Delta E(P-AP)$ | 19 との差分 |
|--------|-----------------------|----------|------------------|------------|
| | Ga Se | | [meV/f.u.] | [meV/f.u.] |
| 15 | s2p2d2 | s3p3d2f1 | -12.5261129 | -3.9151108 |
| 18 | s2p2d2 | s4p3d3f2 | -5.85449230 | 2.75650981 |
| 19 | <mark>s3p3d3f1</mark> | s3p3d2f1 | -8.61100211 | 0 |
| 21 | s4p3d3f2 | s3p3d2f1 | -8.15315762 | 0.4578445 |
| 24 | s4p3d3f2 | s4p3d3f2 | -7.96565384 | 0.64534827 |

Ge の基底関数の選択

Ge の場合は最安定格子定数の基底関数依存性を評価した。計算に用いた結晶 構造を図 A-3 に、初期構造パラメータを表 A-6 にそれぞれ示す。

表 A-6. Ge バルクの格子定数。x, y 及び z は直交座標系であり、単位はÅである。

| | Х | у | Z |
|-----------------------|---|---|---|
| a_1 | а | 0 | 0 |
| <i>a</i> ₂ | 0 | а | 0 |
| <i>a</i> ₃ | 0 | 0 | а |

表 A-7. Ge バルクの初期構造パラメータ

| | a_1 | a_2 | <i>a</i> ₃ |
|----|-------|-------|-----------------------|
| Ge | 0 | 0 | 0 |
| Ge | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| Ge | 1/2 | 1/2 | 0 |
| Ge | 1/2 | 0 | 1/2 |
| Ge | 0 | 1/2 | 1/2 |
| Ge | 3/4 | 1/4 | 3/4 |
| Ge | 1/4 | 3/4 | 3/4 |
| Ge | 3/4 | 3/4 | 1/4 |



図 A-3. Cubic cell Ge の結晶構造

| 格子定 | | | | 基底関 | 國数の数 | | | |
|------|-------------------------|------------|------------|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 数[Å] | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 10 | 11 | 13 |
| | s2p2d1 | s2p2d2 | s2p2d3f1 | s3p3d2f1 | s3p3d3f1 | s2p3d3f2 | s3p3d3f2 | s4p4d3f2 |
| 5.75 | -139.92313 | -139.9998 | -140.02254 | -140.03016 | -140.03647 | -140.05089 | -140.05436 | -140.0579863 |
| 5.76 | -139.92489 | -140.00099 | -140.02339 | -140.03098 | -140.03724 | -140.05141 | -140.05485 | -140.0584315 |
| 5.77 | -139.92642 | -140.00191 | -140.02399 | -140.03159 | -140.0378 | -140.05169 | -140.05511 | -140.0586552 |
| 5.78 | -139.92769 | -140.00258 | -140.02435 | -140.03197 | -140.03815 | <mark>-140.05176</mark> | <mark>-140.05515</mark> | <mark>-140.0586598</mark> |
| 5.79 | -139.92863 | -140.00291 | -140.02437 | -140.03205 | <mark>-140.03819</mark> | -140.05151 | -140.05488 | -140.0583589 |
| 5.80 | -139.92944 | -140.0031 | -140.02428 | -140.03203 | -140.03813 | -140.05116 | -140.05451 | -140.0579691 |
| 5.81 | -139.92998 | -140.00304 | -140.02395 | -140.03174 | -140.03782 | -140.05057 | -140.05391 | -140.0573122 |
| 5.82 | -139.93029 | -140.00275 | -140.02341 | -140.03124 | -140.03729 | -140.04977 | -140.0531 | -140.0564614 |
| 5.83 | <mark>-139.93035</mark> | -140.00225 | -140.02268 | -140.03048 | -140.03652 | -140.04877 | -140.05208 | -140.0553716 |
| 5.84 | -139.93015 | -140.00151 | -140.02172 | -140.02946 | -140.03551 | -140.04754 | -140.05083 | -140.0540483 |
| 5.85 | -139.92974 | -140.00056 | -140.02057 | -140.02823 | -140.03429 | -140.04613 | -140.0494 | -140.0525221 |

表 A-8. Pao7.0 での各基底関数と様々な格子定数における cubic cell Ge の構造 最適化計算から得られた全エネルギー。最安定格子定数を色付きで示す。

表 A-9. Pao8.0 での各基底関数と様々な格子定数における cubic cell Ge の構造 最適化計算から得られた全エネルギー。最安定格子定数を色付きで示す。

| 格子定 | 基底関数の数 | | | | | | | |
|------|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 数[Å] | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 10 | 11 | 13 |
| | s2p2d1 | s2p2d2 | s2p2d3f1 | s3p3d2f1 | s3p3d3f1 | s2p3d3f2 | s3p3d3f2 | s4p4d3f2 |
| 5.75 | -139.88573 | -139.96801 | -140.02041 | -140.0247 | -140.03447 | -140.04916 | -140.05165 | -140.0565318 |
| 5.76 | -139.88736 | -139.96907 | -140.0214 | -140.02589 | -140.03566 | -140.05 | -140.05249 | -140.057289 |
| 5.77 | -139.88873 | -139.96992 | -140.02219 | -140.02684 | -140.03663 | -140.0506 | -140.05315 | -140.0578479 |
| 5.78 | -139.88986 | -139.97053 | -140.02271 | -140.02754 | -140.03733 | -140.05096 | -140.05354 | <mark>-140.0581345</mark> |
| 5.79 | -139.89066 | -139.97077 | <mark>-140.02285</mark> | -140.02787 | -140.03766 | <mark>-140.05099</mark> | <mark>-140.05355</mark> | -140.0580469 |
| 5.80 | -139.89131 | <mark>-139.97087</mark> | -140.02284 | <mark>-140.02806</mark> | <mark>-140.03785</mark> | -140.05089 | -140.05343 | -140.057823 |
| 5.81 | -139.89174 | -139.97078 | -140.02262 | -140.028 | -140.0378 | -140.05055 | -140.05309 | -140.0573743 |
| 5.82 | -139.89196 | -139.97049 | -140.02217 | -140.0277 | -140.0375 | -140.04998 | -140.05254 | -140.0566997 |
| 5.83 | -139.89196 | -139.96997 | -140.02145 | -140.02712 | -140.03692 | -140.04917 | -140.05171 | -140.0557597 |
| 5.84 | -139.89175 | -139.96927 | -140.02053 | -140.02632 | -140.03612 | -140.04814 | -140.0507 | -140.0546233 |

| 5.85 | -139.89134 | -139.9684 | -140.01942 | -140.02529 | -140.03511 | -140.04688 | -140.04949 | -140.0532834 |
|------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
|------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|

表 A-10. Pao9.0 での各基底関数と様々な格子定数における cubic cell Ge の構造 最適化計算から得られた全エネルギー。最安定格子定数を色付きで示す。

| 格子定 | 基底関数の数 | | | | | | | | | |
|------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|--|--|
| 数[Å] | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 10 | 11 | 13 | | |
| | s2p2d1 | s2p2d2 | s2p2d3f1 | s3p3d2f1 | s3p3d3f1 | s2p3d3f2 | s3p3d3f2 | s4p4d3f2 | | |
| 5.75 | -139.8854225 | -139.96024 | -140.02187 | -140.02732 | -140.03316 | -140.048 | -140.05117 | -140.0586121 | | |
| 5.76 | -139.8867789 | -139.96149 | -140.02278 | -140.02828 | -140.03404 | -140.04879 | -140.05196 | -140.0591851 | | |
| 5.77 | -139.8879037 | -139.9625 | -140.02344 | -140.02898 | -140.03468 | -140.04935 | -140.05252 | -140.0595225 | | |
| 5.78 | -139.8888046 | -139.96328 | -140.02387 | -140.02943 | -140.03507 | <mark>-140.04967</mark> | <mark>-140.05283</mark> | <mark>-140.0596342</mark> | | |
| 5.79 | -139.8893833 | -139.96374 | <mark>-140.02396</mark> | <mark>-140.02953</mark> | <mark>-140.03513</mark> | -140.04966 | -140.05283 | -140.0594266 | | |
| 5.80 | -139.8898447 | -139.96407 | -140.02393 | -140.0295 | -140.03505 | -140.04953 | -140.0527 | -140.059107 | | |
| 5.81 | -139.8900922 | <mark>-139.96419</mark> | -140.02368 | -140.02923 | -140.03476 | -140.04918 | -140.05236 | -140.0585817 | | |
| 5.82 | <mark>-139.8901246</mark> | -139.96412 | -140.02322 | -140.02873 | -140.03424 | -140.04864 | -140.05182 | -140.0578642 | | |
| 5.83 | -139.8899529 | -139.96383 | -140.02254 | -140.028 | -140.03351 | -140.04788 | -140.05107 | -140.0569474 | | |
| 5.84 | -139.8895743 | -139.96334 | -140.02166 | -140.02706 | -140.03256 | -140.04693 | -140.05012 | -140.055839 | | |
| 5.85 | -139.8889892 | -139.96265 | -140.02057 | -140.02589 | -140.0314 | -140.04578 | -140.04897 | -140.0545414 | | |

表 A-8 から 10 の結果より、いずれのカットオフ半径でも基底関数の数を大き くすることで最安定格子定数は 5.78 Å に収束する。そのため、基底関数は pao7.0 の Ge- *s4p4d3f*2 が適切であると判断した。

[1] J. C. J. M. Terhell, V. A. M. Brabers, G. E. van Egmond, J. Solid Stat. Chem.41, 97(1982)

[2] Database(2019) of optimized VPS and PAO

https://t-ozaki.issp.u-tokyo.ac.jp/vps_pao2019/

[3] User's manual of OpenMX Ver. 3.9, 基底関数

http://www.openmx-square.org/openmx_man3.9jp/node24.html

付録 B スピン軌道相互作用を考慮した計算

Ge(111):GaSe のスピン軌道相互作用(SOC)を考慮した計算におけるバンド構造を示す。計算に用いた構造は本文中と同じ(スピン軌道相互作用を入れずに構造最適化計算した結果)ものを使用した。SOCを考慮することで、「点においてギャップが開いた。伝導帯の下端は放物線状に変化した。また、このバンドは2本に分裂しており、図 B-5 に示すスピンテクスチャ計算結果により、それぞれ α と β のスピン偏極している。これはラシュバ分裂と類似している。価電子帯頂上のバンドもSOCを考慮することによりややメキシカンハットのように変化しているが、これはスラブ計算由来の可能性も考えられる。擬原子軌道分解の結果や、半層 GaSe-Ge(111)スラブ距離を変えた際のバンド構造の変化は本文中での議論と変わらない。図 B-4 に示す Δz =4Åでの半層 GaSe 由来のバンドは、SOCを考慮することによるスピン分裂の影響が顕著である。



図 B-1. スピン軌道相互作用(SOC)を考慮した Ge(111):GaSeのバンド構造(a)M-Γ-K方向(b)Γ点周辺



図 B-2 (a). スピン軌道相互作用(SOC)を考慮した Ge(111):GaSeのバンド構造の擬原子軌道分解結果



図 B-2 (b). スピン軌道相互作用(SOC)を考慮した Ge(111):GaSe の Γ点近傍におけるバンド構造の擬原子軌道分解結果



図 B-3. スピン軌道相互作用(SOC)を考慮した Ge(111):GaSe のΓ 点近傍におけるバンド構造の擬原子軌道分解結果



図 B-4. 様々な半層 GaSe-Ge(111)基板間距離(Δz)のスピン軌道相 互作用の有無によるバンド構造の比較



図 B-5 Ge(111):GaSeのスピン軌道相互作用を考慮した Γ 点付近のバンド構造。 $\alpha \ge \beta$ のスピン電子数の差の符号を円の色と大きさでそれぞれ表す。



図 B-6 Γ点近傍の Ge(111):GaSe の波動関数の描画を行った k 点



図 B-7 SOC 考慮した Ge(111):GaSe の波動関数の実部の描画結果。描画に用 いた isosurface: 0.027。(a)-(k)は図 B-6 で示した k 点に対応する。(上): LUMO (下)HOMO

研究業績

- (1) 学術雑誌等
- ① <u>H. Nitta</u>, T. Yonezawa, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, "Firstprinciples study on the stability and electronic structure of monolayer GaSe with trigonal-antiprismatic structure", Physical Review B **102**, 235407 (1-7), 2020 (査読 あり)
- ② A. K. R. Ang, Y. Fukatsu, K. Kimura, Y. Yamamoto, T. Yonezawa, <u>H. Nitta</u>, A. Fleurence, S. Yamamoto, I. Matsuda, Y. Yamada-Takamura, K. Hayashi, "Time-resolved X-ray photoelectron diffraction using an angle-resolved time-of-flight electron analyzer", Japanese Journal of Applied Physics **59**, 100902 (1-5), 2020 (査 読あり)
- (2) 国際会議における発表
- ① ○<u>H.Nitta</u>, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, "Electronic structure and optical properties of GaSe with trigonal-antiprismatic structure studied by first-principles calculations", Materials Research Meeting 2021, Yokohama, Japan (December 2021) (口頭発表 査読あり)
- ② 〇<u>H. Nitta</u>, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, "Structural stability of monolayer GaSe with trigonal-antiprismatic structure studied by first-principles calculations", American Physical Society March Meeting 2021, Online, March 2021 (口頭発表 査読なし)
- ③ ○<u>H.Nitta</u>, T. Yonezawa, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, "First-principles Calculations of Strained Honeycomb GaSe Layer on Substrates", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Sendai, Japan, October 2018 (ポスター発表 査読あり)
- ④ OT. Yonezawa, <u>H. Nitta</u>, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima and Y. Yamada-Takamura, "Influence of strain at GaSe/Ge(111) interface formed through Van der Waals epitaxy", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Sendai, Japan, October 2018
- (3) 国内学会・シンポジウム等における発表
- ① 〇新田 寬和, Antoine Fleurence, 高村 由起子, 尾崎 泰助,"反三角柱構造GaSe

の電子状態に関する第一原理計算", NANOSPEC 2021 SPring-8ユーザー協同 体 顕微ナノ材料科学研究会 日本表面真空学会 放射光表面科学研究部会 プローブ顕微鏡研究部会 合同シンポジウム, オンライン開催, 2021年3月 (ポスター発表 査読なし)

- ② ○新田 寛和, 米澤 隆宏, フロランス アントワーヌ, 高村(山田) 由起子, 尾崎 泰助, "基板によって安定化された二原層GaSeの電子状態", 応用物理 学会 2019年秋季学術講演会, 北海道, 2019年9月 (ポスター発表 査読なし)
- ③ ○新田 寛和, 米澤 隆宏, 高村(山田) 由起子, 尾崎 泰助, "異なる単層構造 を持つ GaSe の構造と電子状態に関する第一原理計算", 日本物理学会 2018 年秋季大会, 京都, 2018 年 9 月(ロ頭発表 査読なし)
- ④ <u>新田 寛和</u>, 米澤 隆宏, 高村(山田) 由起子, 尾崎 泰助, "Zinc blende-like 型構造を持つ GaSe についての計算",物性研究所スパコン共同利用・CCMS 合同研究会, 東京, 2018 年 4 月(ポスター, 査読なし)
- (4) その他(受賞歴等)
- JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム 令和3年度 JAIST 次世代特別研究
 員, 2021年 10月
- ② 令和3年度北陸先端科学技術大学院大学研究拠点形成支援事業・萌芽的研究支援・支援区分A(研究代表者:新田寛和),2021年8月
- ③ 特に優れた業績による返還免除(半額免除),日本学生支援機構 2019 年 5
 月
- ④ 平成 30 年大学の新技術、研究活動への奨励金(研究代表者:高村由起子),公益財団法人澁谷学術文化スポーツ振興財団,2018 年 11 月