計算科学的手法による二次元原子層物質の材料設計開発

秋　山　　亨*

Computational design for two-dimensional monolayer materials

Toru AKIYAMA*

We investigated structural stability and electronic properties of two-dimensional monolayers on the basis of computational approach using electronic structure calculations within density functional theory. In particular, we focus on two-dimensional monolayers consisting of group-IV elements such as C, Si, Ge, and Sn. The calculations demonstrate that the excess energy of group-IV alloy monolayers is comparable to that of bulk phase, indicating that the miscibility of group-IV alloy monolayers is similar to that of bulk phase. The analysis of band structures also reveals that an almost linear band dispersion with Dirac cone at the *K* point similar to graphene appears in $Si_xGe_ySn_{1-x-y}$ monolayers over the wide composition range while the energy gap is formed in the other monolayers. These results suggest that the composition control is of importance in tailoring the electronic properties of group-IV ternary alloy monolayers.

１．はじめに

近年、炭素からなる単原子層膜グラフェンが合成され[1]、さらに理論予測されていた Si 原子層膜(シリセン)も作製され[2]、二次元原子層物質の作製とその応用に関する研究が国内外を問わず盛んになされている。そして、最近では Ge および Sn 原子層物質(ゲルマネンおよびスタネン)の作製も報告されている[3,4]。これら原子層物質は、グラフェンと同様に特異な電子状態(ディラックコーン)を持ち、その制御がデバイス応用において重要となることから、さまざまな物性制御法が提案されている。しかしながら、これまでの原子層物質に関する研究は、おもに一種類の原子間ボンド(ホモボンド)のみで構成されるものを対象としており、半導体工学の分野において適用されてきた混晶等(二種類以上の原子間ボンド：ヘテロボンド)での物性制御(混晶エレクトロニクス)という視点での研究は、原子層物質に対しては未だなされていない。今日の混晶半導体の重要性を鑑みれば、ヘテロボンドに注目した原子層物質における新物質創製および新機能探索も、検討されるべき重要な研究項目であると考えられる。本研究では、IV 族元素で構成される原子層物質を対象として、第一原理計算等の計算科学的アプローチにより、C, Si, Ge および Sn 等を構成元素とした原子層関連物質の形成可能性を見極め、形成可能な原子層関連物質の物性予測および特異な電子状態の探索を行う。これらの研究により、二次元原子層物質での新物質創製および新機能をもつ材料設計(マテリアルデザイン)の材料設計手法を構築する。

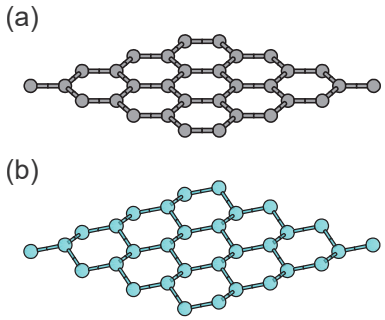

図 1. 二次元原子層物質の模式図。(a) C 原子層物質(グラフェン)および(b) Si 原子層物質(シリセン)。

２．計算方法

計算は、密度汎関数理論に基づく全エネルギー電子状態計算によって実行した。原子核と内殻電子は擬ポテンシャ[5]ルを用いて模し、価電子の交換-相関相互作用に対しては一般化勾配近似(GGA-PBE96[6])を適用した。波動関数は平面波基底によって展開し、電子状態および構造の最適化は共役勾配法によって行った。以上の計算は、密度汎関数電子状態計算コード Tokyo Ab-initio Program Package (TAPP)[7]に本研究用に改良を施したプログラムによって実行した。IV 族元素で構成される原子層物質の計算モデルとして2×2の周期を持つスラブモデルを採用し、原子配列として様々なパターンを考慮して最安定となる原子配列を決定した。また、原子層物質の(特に混晶系)の熱力学的安定性を過剰エネルギーによって評価した。ここで、A, B および C の元素からなる(それぞれの組成をx, yおよび$1-x-y$とする)3 元系における過剰エネルギーΔEは、それぞれ単体での全エネルギーE_{A}, E_{B}およびE_{C}を用いて、

2017年2月24日 受理
* 豊田理研スカラー
三重大学大学院工学研究科物理工学専攻

$$\Delta E = E_{\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y\mathrm{C}_{1-x-y}} - xE_{\mathrm{A}} - yE_{\mathrm{B}} - (1-x-y)E_{\mathrm{C}}, \quad (1)$$

で定義される。さらに、これら原子層物物質の 2 次元バンド構造を計算し、組成の関数としてエネルギーギャップ値をマッピングして混晶系における組成と電子状態との相関を評価した。

3．結果および考察

図 2 は 3 元系混晶原子層物質において式(1)によって定義される過剰エネルギーΔEを組成の関数として示した等高線図である。図 2(a)に示す Si, Ge および Sn によって構成される $Si_xGe_ySn_{1-x-y}$ 原子層物質においては、比較的低い格子不整合度に起因して過剰エネルギーは小さな値(0.1 eV/atom 以下)をとり、その混和性が高いことが示唆される。また、この値はバルク状態(ダイヤモンド構造)のものと同程度であり、バルク状態における場合と同様、広い組成領域で混晶原子層物質が形成可能であることも予測される。一方、図 2(b)に示す Si, Ge および C によって構成される $Si_xGe_yC_{1-x-y}$ 原子層物質においては、C とそれ以外の元素との格子不整合に起因して広い組成領域で過剰エネルギーが大きな値をとり、混和性が低いことが示唆される。しかしながら、$(x, y) = (0.5, 0)$付近の組成においては過剰エネルギーが低くなる。これは安定な Si-C ボンドを形成することにより SiC 原子層物質と同様の原子配置をとることに因るものである。従って、$Si_xGe_yC_{1-x-y}$ 原子層物質においては C 組成の低い組成領域あるいはその組成が SiC 原子層物質に近い領域において原子層物質の創成が期待できる。

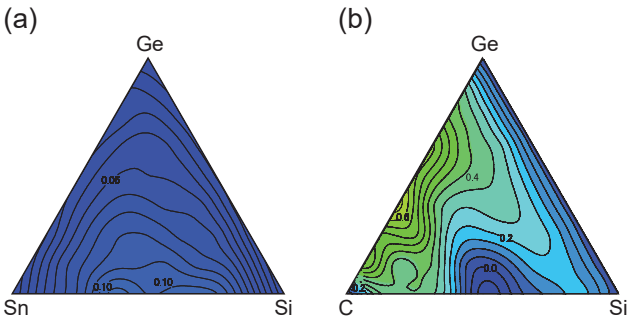

図 2. 二次元混晶原子層物質(a) $Si_xGe_ySn_{1-x-y}$および(b) $Si_xGe_yC_{1-x-y}$における過剰エネルギーの三角形等高線図。$Si_xGe_ySn_{1-x-y}$ および $Si_xGe_yC_{1-x-y}$ における等高線間隔はそれぞれ 0.02 および 0.05 eV/atom である。

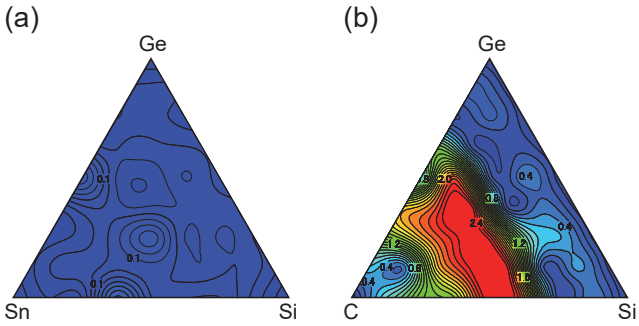

図 3. 二次元混晶原子層物質(a) $Si_xGe_ySn_{1-x-y}$および(b) $Si_xGe_yC_{1-x-y}$におけるエネルギーギャップの三角形等高線図。$Si_xGe_ySn_{1-x-y}$ および $Si_xGe_yC_{1-x-y}$ における等高線間隔はそれぞれ 0.01 および 0.1 eV である。

図 3 は、図 2 に示す 3 元系混晶原子層物質でのエネルギーギャップを組成の関数として示した等高線図である。図 3(a)に示す $Si_xGe_ySn_{1-x-y}$ 原子層物質においてはそのエネルギーギャップは(0.1 eV 以下で)小さくなり、広い組成領域においてディラックコーンが形成する。従って、$Si_xGe_ySn_{1-x-y}$ 原子層物質はディラックコーンを活用した電子デバイスへの利用が期待できる。一方、図 3(b)に示す $Si_xGe_yC_{1-x-y}$ 原子層物質においては、C 組成が 0.375 以上の領域で直接遷移型の大きなエネルギーギャップ(1.5 eV 以上)を持ち、この混晶系においてはディラックコーンの存在は認められない。図 2 に示す過剰エネルギーの結果を考慮すると、$Si_xGe_yC_{1-x-y}$ 原子層物質では直接遷移型のエネルギーギャップを活用した光デバイスへの利用が期待できる[8]。

4．まとめ

密度汎関数理論にもとづく全エネルギー計算にもとづき IV 族系原子層物質の形成可能性およびその物性を検討した。2 元系および 3 元系原子層物質における過剰エネルギーはバルク状態のものと同程度であり、$Si_xGe_ySn_{1-x-y}$ 原子層物質においては全組成領域で混晶原子層物質が形成可能であることを予測した。また、$Si_xGe_ySn_{1-x-y}$ 原子層物質においては特異な電子状態(ディラックコーン)が出現する可能性があることを見出した。一方、$Si_xGe_yC_{1-x-y}$ 原子層物質では混和性が低く、直接遷移型のエネルギーギャップを持つことを明らかにした。これらの結果は、IV 族原子層物質での物性制御における組成制御の重要性を示している。

REFRENCES

[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov: Nature **438** (2005) 197.
[2] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Leandri, B. Ealet, G. L. Lay: Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 183102.
[3] Z. -L. Liu, M. -X. Wang, J. -P. Xu, J. -F. Ge, G. L. Lay, P. Vogt, D. Qian, C. -L. Gao, C. Liu, J. -F. Jia: New J. Phys. **16** (2014) 07500.
[4] F. Zhu, W. -J. Chen, Y. Xu, C. Gao, D. Guan, C. Liu, D. Qian, S. -C. Zhang, J. Jia: Nature Mater. **14** (2015) 1020.
[5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
[6] N. Troullier and J. L. Martins: Phys. Rev. B **43** (1991) 1993.
[7] M. Tsukada *et al.*: Computer program package TAPP (The University of Tokyo, Tokyo, 1983-2017).
[8] T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 04EP01; T. Akiyama, G. Yoshimura, K. Nakamura, T. Ito: J. Vac. Sci. Tech., submitted.