

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
Type	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

氏名	新田 寛 和		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 531 号		
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 24 日		
論文題目	計算と実験による新奇基板上二次元材料の探索と創製		
論文審査委員	主査	高村 由起子	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		小矢野 幹 夫	同 教授
		水田 博	同 教授
		赤堀 誠志	同 准教授
		尾崎 泰助	東京大学 教授

論文の内容の要旨

Gallium selenide (GaSe) is a layered post-transition metal monochalcogenide with a 2 eV band gap which is also known to be a good nonlinear optical material owing to the non-centrosymmetry of its trigonal prismatic crystal structure. A GaSe monolayer is composed of four atomic layers in a Se-Ga-Ga-Se sequence. The investigation of the GaSe(0001) thin films our group has recently succeeded the growth on Ge(111) substrates by molecular beam epitaxy (MBE) revealed that the existence of two novel two dimensional (2D) structures. The Ge(111) substrate is terminated by a buckled GaSe two-dimensional (2D) honeycomb structure with the same lattice parameter as the Ge(111) substrate. In addition, separated by a van der Waals gap, a new GaSe polymorph in which the monolayers have a trigonal-antiprismatic structure, was found near the Ge(111)/GaSe(0001) interface. In this thesis, the physical properties of these two novel 2D materials were investigated by means of ab initio calculations and experiments. The study of the GaSe half-layer is motivated by the fact that it is a 2D material with a structure resembling that of silicene and similar 2D materials and giving rise to interesting electronic states. Unlike transition metal dichalcogenides, the physical properties of metal monochalcogenides have to be explored in detail. In particular, it is important to clarify the influence of the crystal symmetry on the fundamental physical properties.

Chapter 1 is a general introduction of the thesis whereas chapters 2 and 3 give descriptions of the computational and experimental methods, respectively.

Chapter 4 presents the investigation by means of first-principles calculations of the difference in structural stability, electronic structure and optical properties between the conventional prismatic phase of GaSe (called P-phase) and the recently discovered antiprismatic phase (AP-phase). Although the equilibrium lattice parameter of AP phase is almost the same as that of the P-phase GaSe, the AP-phase is more stabilized than P phase by tensile stress in the in-plane direction. The stabilization mechanism is attributed to the difference in the Se-Se repulsive interaction between the two phases. Nudged elastic band (NEB) and molecular dynamics (MD) calculations, indicate that the AP-phase GaSe is unlikely formed by a phase transition from the P-phase, but rather by the direct nucleation of the AP-phase during the growth. This suggests that the AP-phase of GaSe can be grown by nonequilibrium processes which is consistent with our previous experimental study. Although the band structures of both phases are similar, small variations in the optical properties are found for photon energies above 2eV, which are due to different inter-band transition.

Chapter 5 addresses the study of the GaSe half layer terminating the Ge(111) substrate. First principles calculations reveal the existence of a Dirac cone-like dispersion near the Γ point. The analysis of the pseudo-atomic orbital contribution shows that the Dirac cone is caused by the interaction between the half-layer GaSe and the surface states of Ge(111). The calculated electronic structures of GaSe half layers on substrates such as Si(111) and InSb(111)B feature no Dirac cone like dispersion which suggests that the Ge (111) surface plays an important role in its emergence.

Chapter 6 presents the preparation of GaSe half-layers samples by MBE and the characterization of their electronic properties. The valence band dispersion was determined by angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES). The experimental spectra are consistent with the results of first-principles calculations shown in chapter 5. The fact that the top of the valence band is located at the Fermi level indicates that the system is p-doped. Although the Dirac point is located above the Fermi level and thus cannot be seen, the band predicted to originate from from the half-layer GaSe was observed. The characterization of the electronic states after exposure to ambient air showed that the GaSe half-layer is not robust against oxidation and needs a protective

layer.

By revealing the physical properties of AP-phase GaSe and GaSe half-layer on Ge(111), this thesis contributes to a new variety in 2D materials. The revelation of the physical properties of AP-phase GaSe is a major step in the exploration of metal monochalcogenides and their polymorphs and will give insightful indications for to the search of similar novel materials. In addition, the discovery of the existence of a AP-phase GaSe possibly coexisting with the the P-phase and possessing different optical properties, is expected to help analyzing the results of the characterization of the optical properties of GaSe thin films. The discovery of the unique electronic structure of GaSe half-layer is expected to guide the design of new two-dimensional materials taking advantage of the interaction with the substrate.

Keywords: GaSe, Layered materials, MBE, DFT, Dirac cone

論文審査の結果の要旨

カルコゲナイド系層状物質は組成や構造の違いにより絶縁体から金属まで多様な性質を示し、さらにトポロジカル物性、超伝導などの多彩な物性が発現することから、理論・実験の両面より精力的に研究が進められてきた。最近では、その単位層単層、あるいは数層が、バルクとは異なる性質を示す二次元材料として注目されている。その一種であるセレン化ガリウム (GaSe) は、セレン 2 原子層の間にガリウム 2 原子層が挟まる 4 原子層を単位層とし、積層構造や層数に依存して光学特性やバンド構造が変化する、次世代光・電子デバイス材料として期待される半導体である。

本論文は、Ge(111)基板上に成長した GaSe 薄膜中で発見された GaSe の新奇結晶多形である反三角柱 (AP) 相 GaSe と Ge(111)表面を終端する半層 (2 原子層) GaSe という、基板上で安定化された二つの新しい二次元材料について、第一原理計算と実験を用いてその構造安定性と電子状態などを明らかにした。カルコゲナイド系層状物質の結晶多形は、二硫化モリブデンに代表される遷移金属ダイカルコゲナイドにおいて理論と実験の両面から盛んに研究される一方で、金属モノカルコゲナイドではほとんど注目されてこなかった。本論文では従来から存在する三角柱 (P) 相および AP 相 GaSe を対象に密度汎関数理論に基づく第一原理計算を系統的に実施し、両相の Se 原子配置の違いに起因する歪下での結合長変化の相違などから、引張歪下では準安定相である AP 相が P 相よりも安定となること、両相間の構造転移には高いエネルギー障壁が存在することなど、その形成機構を明らかにする上で重要な知見を得た。さらに、両相のバンド構造は一見似通っているものの、バンド間遷移に起因する光学特性についての理論計算から、紫外領域での光学測定により両相の区別が可能であることを示唆した。また、実験的に見出された、蜂の巣構造を持つ半層 GaSe によって終端された Ge スラブの電子状態計算を行い、伝導帯の Γ 点にディラックコーン様電子状態が存在することを見出した。これは電子が有効質量ゼロのディラック粒子として振る舞う特異な電子状態であり、分散の傾きから算出したフェルミ速度はグラフェンと同等であった。バンド構造の擬原子軌道分解などを行うことで、ディラックコーン様電子状態は Ga と Se および基板の Ge 由来の電子軌道が混成することにより生じることを明らかにした。さらに、角度分解光電子分光による電子状態測定を行い、価電子帯部分が計算結果と非常に良く一致することを見出した。

以上、本論文は、実験的に基板上に形成された新奇二次元材料について、その構造と電子状態、形成機構を第一原理計算と電子状態測定などの実験により多角的に解析・検討しており、当該分野発展への寄与と学術的な貢献が大きい。よって、博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分に価値あるものと認めた。