

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H05965

研究課題名(和文) 運動量移送で探るトポロジカル絶縁体の電子顕微分光

研究課題名(英文) Momentum-transfer study of topological insulators using electron microscopy and spectroscopy

研究代表者

吉川 純 (KIKKAWA, Jun)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主任研究員

研究者番号：20435754

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究を通して、トポロジカル絶縁体の表面電子物性をナノスケールで計測に不可欠な基礎技術である、表面成分の検出効率を上げるためのナノ薄膜試料の作製、各種分散関係を計測するための線運動量移送依存分光の技術開発、低エネルギー励起を検出可能にするためのエネルギー分解能の向上、角運動量を通じた相互作用を計測するための電子線への軌道角運動量の付与の主に4つの成果を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、トポロジカル絶縁体の表面電子物性をナノスケールで計測する基礎技術を確立する目的で進めたものであるが、得られた基礎技術は、他の低エネルギー励起や磁性を有する材料系にも広く応用できる点で学術的意義がある。国家戦略としても重要視されている量子マテリアルの解析に応用ができる点で社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, I have developed fundamental technology for probing surface electronic properties of topological insulators at the nanometer scale: (i) growth of nanometer-thick specimen for improving detection efficiency of the surface signal, (ii) linear momentum-transfer dependent spectroscopy for measuring dispersion relations, (iii) improvement of energy resolution for detecting low-energy excitations and (iv) generation of electron beams with orbital angular momenta.

研究分野：電子顕微分光

キーワード：電子エネルギー損失分光 電子顕微鏡 運動量移送 トポロジカル絶縁体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

トポロジカル絶縁体は、表面が金属状態で、ヘリカルにスピン偏極した表面電子(ディラック電子)を持つ新しい概念の物質であり、その電子物性が注目を集めている。3次元トポロジカル絶縁体の代表である、セレン化ビスマス(Bi_2Se_3)やテルル化ビスマス(Bi_2Te_3)は、5原子層(Se-Bi-Se-Bi-Se)で構成される極薄膜が互いにファンデルワールス力によって積層した一軸性の結晶構造を有することから、バルク物性としては電子構造や誘電関数も一軸性となる。電子物性計測の観点からみると、例えば角度分解光電子分光法(ARPES)は表面電子のディラック型分散の計測など、著しい成果を収めている。電子をプローブ源とする表面反射型の電子エネルギー損失分光法(EELS)でも、表面電子のプラズマ振動などが計測できることが報告された。これらの計測手法は、エネルギー分解能は高く一様な表面電子物性を計測するには向いているが、空間分解能は μm レベルであるため、ナノメートルスケールの分析はできない。本研究では、透過電子顕微鏡内行うEELS(TEM-EELS)を用いて、表面電子物性をナノメートルスケールで解析する計測手法を確立することを目指した。TEM-EELSは、ARPESや反射型EELSに比べて、空間分解能は高いが、エネルギー分解能が低い点が改善すべき最大の課題である。また、電子線は線運動量に加えて角運動量も持つことが可能であり、電子線とトポロジカル絶縁体表面電子の相互作用を検出するための基礎研究を目指した。

2. 研究の目的

トポロジカル絶縁体の表面電子物性をナノスケールで計測する基礎技術を確立する目的で、表面成分の検出効率を上げるためのナノ薄膜試料の作製、各種分散関係を計測するための線運動量移送依存EELSの技術開発、低エネルギー励起を検出可能にするためのTEM-EELSエネルギー分解能の向上、電子線に軌道角運動量を付与、に関する研究を実施した。

3. 研究の方法

表面情報を効果的に抽出するためのナノ薄膜(厚さ10nm程度)を作製し、TEM-EELS計測において、超高エネルギー分解、線運動量分解、軌道角運動量付与の3点を技術開発するという方法で、上記の研究目的の達成を目指した。

4. 研究成果

の表面成分の検出効率を上げるためのナノ薄膜試料の作製に関して、物理気相成長法によって作製した。原料には Bi_2Se_3 または Bi_2Te_3 粉末(高純度化学)を用いて、非晶質薄膜または孔開き(ポーラス)薄膜付きのTEMグリッドへ成長させた。光学顕微鏡と原子間力顕微鏡を用いて生成物の形態と厚さを調べたうえで、TEM-EELSを実施した。初めは非晶質薄膜を用いたが、非晶質薄膜に加え界面のEELS信号が加わることで、EELSの解釈が複雑になることがわかった。ナノ薄膜が真空中に部分的に自立した計測試料を作製するには、非晶質薄膜上のナノ薄膜をTEMグリッドに転写するか、非晶質のポーラス薄膜上へ直接成長するか、の方法が考えられたが、前者は不純物付着や構造欠陥の導入の懸念があることから、後者を選択した。直径数 μm の孔があっても、非晶質薄膜上で結晶核が形成した後に、真空領域へ結晶成長が続き、結果、数百nm~数 μm サイズの部分自立した厚さ約5~20nmの薄膜を形成することに成功した(図1)。この部分自立ナノ薄膜を用いて、ナノ薄膜のエッジ付近~バルク内部に至るEELS計測を実施した。このナノ薄膜の面内方位はab軸面上に広がっているため、c軸方位への分散関係の計測には、単結晶をc軸垂直方向に薄膜化した試料を作製して計測に用いた。

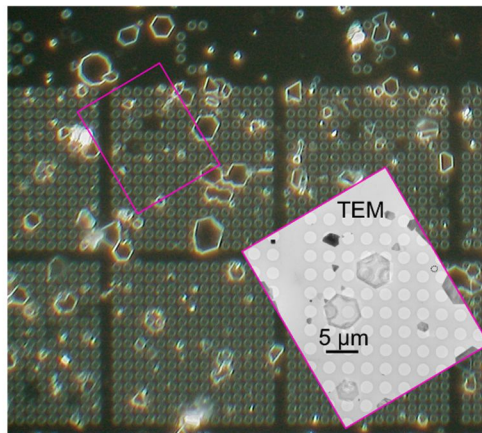


図1. 作製した部分自立ナノ薄膜の光学顕微鏡像とTEM像

の各種分散関係を計測するための線運動量移送依存EELSの技術開発に関して、価電子励起によるプラズマ振動の分散関係を Bi_2Se_3 のc軸、ab軸面方向へ計測した。両方向に対して17eV~20eVの範囲には最も大きくブロードなEELS強度が現れ、波数 1nm^{-1} 以上では波数ベクトル2乗の関数で良くフィッティングできることから、3次元電子系のプラズマ振動が起きていることが確認できた。また、6eV~9eVの範囲にも同様のブロードなEELS強度が現れた。それぞれ σ 結合、 π 結合に寄与する価電子に由来するものと考えられる。波数 1nm^{-1} 以下において2乗からの外れる理由については、今後も継続して取り組む予定である。この線運動量移送依存EELSを、超高エネルギー分解能で実施することで原理的にはディラック電子励起由来の分散関係を計測できる。しかし、現状、超高エネルギー分解能を実現するため、物理的に小さな絞りをに入れてEELS分光器の収差を実効的に小さくしているため、線運動量移送依存EELSを実現するには、逆空間の点分析の繰り返しか、より小さいスリットを用いた一度の線分析かの選択があることがわかった。超高エネルギー分解能での線運動量移送依存EELS計測技術に関して、今後も継続して取り組む予定である。

低エネルギー励起を検出可能にするための TEM-EELS エネルギー分解能の向上に関して、2019 年に新しい TEM-EELS 装置を導入し、エネルギー分解能の最高到達点を確認した。モノクロメータ等の光軸調整により、加速電圧 30kV で 12meV、80kV で 14meV を得ることができた(図 2)。エネルギー分解能の観点からはバンドギャップ (Bi_2Se_3 : 約 250meV、 Bi_2Te_3 : 約 150meV) やディラック電子のプラズモン(約 10~100meV 域)を検出するための準備ができた。この超高分解能 EELS による計測を行い、ゼロロス裾野強度上に微かに幾つかの強度が観測されたが、これらの EELS 信号によるものか断定には至っていない。計測が難しい点として、単にゼロロス裾野強度の影響だけでなく、バンドギャップの場合はそもそも強度の立ち上がりが緩やかであることに加え、 Bi_2Se_3 や Bi_2Te_3 は低加速電圧でもチェレンコフ放射による EELS 信号を無視できない点がある。一方で、ディラック電子に関わる EELS 信号は表面情報であり、表面からの EELS 信号を効果的に抽出しなければならない点である。ナノシートのエッジを用いて、ゼロロス裾野強度に埋もれた EELS 信号強度を抽出する方法については、真空領域の参照スペクトルによる差分と主成分解析の組み合わせが有効であることがわかった。チェレンコフ放射成分の分離や表面信号の抽出に関する課題に対しては、今後も継続して取り組む予定である。

電子線に軌道角運動量を付与に関して、フォーク型スリットを作製した。窒化シリコン膜(厚さ 100nm)の両面にチタンを各々 10nm 真空蒸着後、プラチナを各々 200nm 蒸着し、このプラチナ被膜された総厚さ約 0.5 μm の膜に、集束イオンビーム(FIB)装置を用いて、フォーク型スリットに加工した。透過電子顕微鏡に装着し、このスリットを通過した電子線が作る干渉像から、軌道角運動量を持つ電子線が生成することを確認した。

以上より、本来の研究開始時の目標までは到達できていないが、そのための部分的な計測技術を確認することができた。

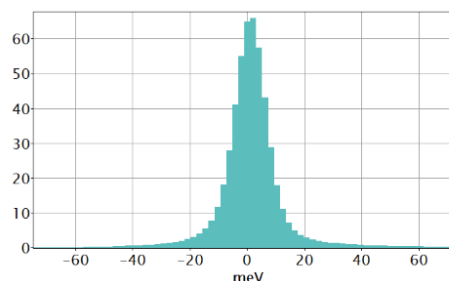


図 2. ゼロロス・ピーク(半値幅 12meV)

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Jun Kikkawa, Teruyasu Mizoguchi, Masao Arai, Takuro Nagai, Koji Kimoto.	4. 巻 98
2. 論文標題 Identifying lithium K edge anisotropy in LiCoO ₂	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 075103 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.98.075103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉川純、木本浩司
2. 発表標題 散乱ベクトル依存EELSによるBi ₂ Se ₃ の誘電応答計測
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉川純
2. 発表標題 最新モノクロメータと分光・検出系による電子顕微鏡計測
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉川 純
2. 発表標題 EELS：波数ベクトル分解と超高エネルギー分解能
3. 学会等名 マテリアルサイエンス分析技術セミナー2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉川 純
2. 発表標題 トポロジカル絶縁体のEELS計測
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Kikkawa, Teruyasu Mizoguchi, Takuro Nagai, Koji Kimoto
2. 発表標題 Anisotropy of lithium K edge in LiCoO ₂ studied by EELS
3. 学会等名 19th International Microscopy Congress
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉川純
2. 発表標題 トポロジカル絶縁体ナノシートの成長と評価
3. 学会等名 MI・計測合同シンポジウム2018
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Jun Kikkawa, Teruyasu Mizoguchi, Takuro Nagai, Koji Kimoto
2. 発表標題 Scattering-vector dependent EELS of LiCoO ₂
3. 学会等名 EDGE2017: Enhanced Data Generated by Electrons
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 吉川純、溝口照康、長井拓郎、木本浩司
2. 発表標題 Li-K吸収端の異方性のEELS計測
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第72回学術講演会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 吉川純、溝口照康、長井拓郎、木本浩司
2. 発表標題 Li-K吸収端異方性の電子エネルギー損失分光
3. 学会等名 共用・計測合同シンポジウム2017
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考