

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02617

研究課題名(和文)黒リン構造ビスマス層状物質の創製と電子状態制御

研究課題名(英文)Creation of bismuth layered materials with black phosphorus structure and control of their electronic structures

研究代表者

中辻 寛(Nakatsuji, Kan)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：80311629

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,000,000円

研究成果の概要(和文)：黒リン(BP-like)構造をもつBi(110)超薄膜は、構造歪や荷電状態に依存した2次元トポロジカル絶縁体転移が予測されている興味深い系である。本研究ではシリコン基板上に作製したBi(110)超薄膜の構造と電子状態を角度分解光電子分光と走査トンネル顕微鏡を用いて系統的に調べ、BP-like構造をもつ超薄膜が基板上の広範囲に均一な膜厚で成長する過程を詳細な原子構造と電子状態の分析から明らかにした。また、基板のドーピングや表面の超構造によって、界面での電荷移動を制御できる可能性があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

黒リン構造のBi(110)超薄膜は、2次元トポロジカル絶縁体の候補として、その電子状態が大変興味深いにもかかわらず、研究例は少ない状態であった。本研究によってその成長過程と電子状態を詳細に明らかにできたことは、薄膜電子物性の観点だけでなく、結晶成長の観点からも学術的な意義が大きいと考えている。また、デバイス整合性のよい半導体基板を用いて将来的に半導体技術で電荷量を制御する可能性が示されたことは、社会的にも意義深いことと考えている。

研究成果の概要(英文)：Bi(110) ultra-thin films with black-phosphorous-like (BP-like) structure attract much interest as a candidate of two-dimensional topological insulator depending on its structural strain and charged states. In the present study, the atomic and electronic structures of Bi(110) ultra-thin films grown on silicon substrates are systematically investigated by angle-resolved photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy. The process of the extremely flat film growth with BP-like structure in a wide area was revealed through precise analysis of atomic and electronic structures. It was also revealed that the charge transfer at the interface of the film and the substrate could be controlled by the substrate doping condition and surface superstructures.

研究分野：表面界面物性

キーワード：表面電子状態 ビスマス超薄膜 光電子分光 走査トンネル顕微鏡

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究の対象である Bi(110)超薄膜については原子構造が 2 種類あることが知られている(図 1)。一つはバルクと同じ A7 構造であり、表面にはダングリングボンドが存在する。もう一つは黒リン(BP-like)構造であり、2 層ごとの層状構造を形成することで、ダングリングボンドを解消し、安定化している。ゆえに 2 つの構造の電子状態は異なり、A7 構造のダングリングボンド由来のディラックコーン状のバンドが、BP-like 構造では消失すると理論予測されている[1]。また BP-like 構造では、2 ないし 4 原子層(ML)厚さで、かつ基板との相互作用によって電子ドーピングされている場合、あるいは最表面原子層における高低差(バックリング: h)が小さい場合には 2 次元トポロジカル絶縁体となることや、バックリングの大きさに応じてスピン偏極エッジ状態や Rashba 型スピン偏極バンドが現れることが理論予測されており[2]、膜厚・キャリアドーピング・格子歪みに依存した大変興味深い多様な電子状態を有すると考えられる。

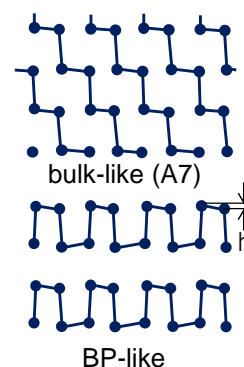


図 1: 4 ML Bi(110)の結晶構造 (side view)

本研究代表者は、Si(111)表面にボロン(B)が $1/3$ ML 吸着した Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 表面を基板として室温で Bi を蒸着し、Bi(110)超薄膜の成長過程[3]、原子構造と電子状態を調べてきた[4]。その結果、Bi(110)島は wetting layer の

上に 6 つの回転ドメインを持って成長すること、島の高さには分布があり、wetting layer からの高さが偶数層の島と奇数層の島が 3:1 程度の比で混在すること、偶数層島は BP-like 構造であるが、奇数層島は A7 ではなく最表面のダングリングボンドが解消された sandwich 構造であること、Bi 島はホールドーピングされていること、100 K 程度の低温に保った基板に Bi を蒸着してから室温までアニールする 2 段階成長を行うと島の高さ分布が減少し、面積が増大するけれども、回転ドメインは解消されないこと、等が明らかとなっている。一方で次の 3 点が解決すべき課題である。1. 膜厚分布と回転ドメインの存在のために、正確なバンド分散関係の解明ができていない。特に前述の多様な電子状態が顕著に現れる X_1 , X_2 点付近を明らかにする必要がある。2. 基板との格子整合性によって誘起される格子歪みや最表面原子のバックリングの様子が分かっていない。特に Bi 島直下の wetting layer の構造・役割を明らかにしたい。3. Bi 島へのキャリアドーピングの機構が不明である。界面での電荷移動の詳細を調べる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、2次元トポロジカル絶縁体転移が理論予測されている黒リン(BP-like)構造のBi(110)超薄膜を半導体基板上に均一に成長させる条件を見出し、その成長過程・原子構造・電子構造を、走査トンネル顕微鏡(STM)と角度分解光電子分光(ARPES)等の実験手法を用いて詳細に明らかにするため、以下の課題に取り組む。(a) Si(111)傾斜基板を用いたり、成長温度や成長速度を制御したりすることで、回転ドメイン数が少なく膜厚の揃った試料を作製し、電子状態の詳細な測定を行う。(b) Bi(110)超薄膜と基板との界面のwetting layerの原子構造ならびに超薄膜最表面の原子構造を明らかにする。(c) 界面における基板との電荷移動の詳細を明らかにし、Bi(110)超薄膜への電荷ドーピング制御の可能性を検討する。

3. 研究の方法

上記の目的の達成のため、以下のように研究を進める。

(a) ARPES を用いた正確なバンド構造の解明のためには、回転ドメインの数を減らすことと、膜厚分布を抑制することが必要である。そこで、これまで用いてきたボロンハイドロの p-type (p^{++} -doped) Si(111)フラット基板だけでなく、微傾斜基板にメタほう酸を蒸着して、テラス幅が制限された Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 表面を作製し、Bi の成長方向を制限することで、回転ドメインの減少を狙う。また、2 段階成長によって膜厚分布を抑制することができるので、その成長プロセスを STM で詳細に調べる。

(b) Bi 島の下に埋もれた wetting layer はアモルファス状ではなく結晶化していることが予想されるが、STM で調べることはできない。そこで放射光表面 X 線回折(XRD)による CTR 散乱の測定から、表面垂直方向の wetting layer の構造や薄膜内の格子歪、最表面のバックリングの大きさを定量的に明らかにする。

(c) これまでのバンド構造測定から、Bi 島は基板との間で電荷移動のためにホールドーピングされていることが分かっている。そこで基板のドーパントの種類と密度を変えたり、あるいはボロン以外の元素を用いて基板の表面超構造を別のものに変えてみることにより、Bi 島のキャリアドーピングを制御できる可能性を調べる。

4. 研究成果

本研究により、以下の成果が得られた。

(a) 回転ドメイン数と膜厚分布の制御：

回転ドメイン数の抑制のためには基板のテラス幅を制限すれば良いと考え、まず<-1-12>方向に 1.5° 傾斜した微傾斜 Si(111)7×7 基板を 1100 K に保ってメタほう酸(HBO₂)を蒸着し、<-1-10>方向に等間隔にステップが並ぶ Si(111)√3×√3-B 基板を作製した。しかしながらテラス幅は広く、回転ドメインの制限には至らなかった。そこでさらにテラス幅の狭い 9.5° 傾斜基板を用いて同様に Bi を成長させたところ、ドメイン数をわずかに減少させることができた。ただし製膜条件を変えても良質な膜を得ることはできず、今後の課題として残った。

一方、膜厚分布の制御については、100 K に保った Si(111)√3×√3-B 基板に Bi を蒸着したのち室温まで数時間かけてアニールする 2 段階成長、および、室温の基板に速い蒸着レートで Bi を蒸着する方法の 2 つにおいて、膜厚の良く揃った Bi(110)超薄膜が得られることを明らかにし、その成長プロセスを STM と XRD を併用して詳細に調べた。まず、室温の基板の場合には蒸着レートを 0.6 ML/min 程度に速くする、すなわち表面での核生成頻度を大きくすると、小さく高さの揃った島が形成され、その周囲への Bi 原子の吸着が促進されるために高さの均一な Bi(110)超薄膜が形成されることが、STM および Monte Carlo simulation から明らかとなった[5]。一方、2 段階成長の場合には図 2 の左上図のように 2 層あるいは 4 層高さのアモルファス島が形成され、昇温により島が融合して面積が 40 nm² を超えると左下図のように Bi(110)島に結晶化する。さらに室温まで昇温すると右上図のように島が融合して高さの揃った Bi(110)超薄膜が形成されることがわかった。平均膜厚が 4.0 ML の場合(右下図)には、基板全面が 4 原子層高さの Bi(110)超薄膜で覆われており、膜厚分布を精密に制御することが可能となった[6,7]。

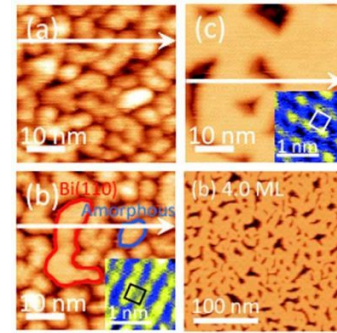


図 2: 2 段階成長過程。左上、左下、右上の順に、蒸着直後、中間温度、室温での STM 像。右下は成長後の 4 原子層厚さの Bi(110)超薄膜[6,7]。

(b) wetting layer の構造と最表面原子のバックリング：

Si(111)√3×√3-B 基板での 2 段階成長によって得られた 4 原子層厚さの Bi(110)超薄膜の内部構造について、外部機関の研究者との XRD 測定の共同研究によって調べた。その結果、wetting layer は面内の周期性は不明であるが、1.5 ML 程度の Bi 原子によって界面に存在していること、超薄膜内部は BP-like 構造であること、最表面 Bi 原子のバックリング(図 1 の h)は 0.2-0.4 Å であることがわかった。このバックリングは、先行研究によれば non-trivial と trivial との境界よりも trivial 側にあり[2]、トポロジカル絶縁体相ではないことが示唆された[7]。また室温における成長では、偶数層では BP-like 構造、奇数層では sandwich 構造であることがわかった[8]。これは STM による結果を支持している[4]。

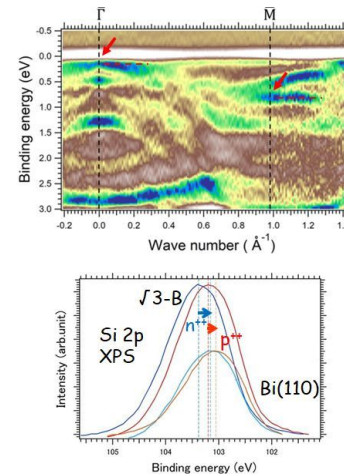


図 3: (上) n⁺⁺-doped 基板を用いた場合の 4 原子層厚さの Bi(110)超薄膜のバンド構造。赤矢印で示したバンドは p⁺⁺-基板の場合よりも高結合エネルギー側に観測される。(下)Bi 蒸着前後の Si 2p 準位のシフトにおける基板ドーピングによる違い。バンドベンディングの変化の違いに相当する。

(c) Bi 島へのキャリアドーピングと界面での電荷移動：

Si(111)√3×√3-B 基板作製時に p⁺⁺-, n-および n⁺⁺-doped の 3 種類の Si(111)基板を用い、それぞれにおいて 2 段階成長した Bi(110)超薄膜の電子状態を、価電子帯のバンド構造および X 線光電子分光(XPS)による Si 2p 内殻準位測定で見積もられる基板のバンドベンディング量から系統的に調べた。図 3 の上図は n⁺⁺-基板を用いた場合の Bi(110)超薄膜のΓ-M 方向のバンド図で、4 原子層厚さの free-standing な BP-like 構造についての第一原理計算によるバンド構造と良く一致しており[1]、Bi(110)超薄膜は均一な 4 原子層厚さの BP-like 構造であることがわかる。基板を n-や p⁺⁺-doped に替えるに従い、バンド図中に赤矢印で示すバンドの結合エネルギーが 50-100 meV 程度小さくなることもわかった。したがって p⁺⁺-はホールドーピングされていることになり、STS の結果と定性的に一致する[4]。一方、図 3 の下図に示す Si 2p XPS スペクトルのエネルギーシフトから基板のバンドベンディングの変化を見積もると、n⁺⁺-, p⁺⁺-ともに Bi 超薄膜側に電子が移動しているが、n⁺⁺-の方が移動量が大きいことが示唆される。wetting layer が形成された時点での XPS 測定結果は、既に電荷が大きく移動していることを示しており、wetting layer がアクセプター的な界面準位となっていることがわかった。これらの結果は、基板のドーピングによって Bi(110)

超薄膜のキャリアドーピングを制御できることを示している。

次に、半導体的な電子状態をもつ Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板に替えて、金属的な表面状態をもつ Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面を基板に用いて Bi(110)超薄膜を作製し、その成長過程と電子状態を STM、ARPES および XPS を用いて明らかにした。 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板上の場合と同様、wetting layer の上に広範囲に均一な膜厚をもつ Bi(110)超薄膜が成長するが、室温蒸着ではうまくいかず、2 段階成長プロセスが必要であることや、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板の場合は 4 原子層厚さを超えると Bi(111)への相転移が始まるのに対し、少なくとも 8 原子層厚さ程度までは相転移が起きないことがわかった。6 原子層厚さの Bi(110)超薄膜のバンド構造は、free-standing な 6 原子層厚さの BP-like 構造で予測されたものと良い一致を示し、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板の場合と同じく BP-like 構造をもつことがわかった。free-standing なものに比べてやや電子ドーピングの状況となっており、表面超構造の違いによっても Bi(110)超薄膜の電子状態を変化させることが可能であることが示された。

- [1] G. Bian *et al.*, PRB 90 (2014) 195409. [2] Y. Lu *et al.*, Nano Lett. 15 (2015) 80-87.
[3] I. Kokubo *et al.*, PRB 91 (2015) 075429. [4] K. Nagase *et al.*, PRB 97 (2018) 195418.
[5] R. Ushioda *et al.*, PRM 6 (2022) 43403. [6] M. Shimura *et al.*, Surf. Sci. 728 (2023) 122210.
[7] K. Nagase *et al.*, APEX 13 (2020) 085506. [8] T. Shirasawa *et al.*, PRM 7 (2023) 33404.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Shimura Maimi, Shirasawa Tetsuroh, Ushioda Ryota, Nakatsuji Kan, Hirayama Hiroyuki	4. 巻 728
2. 論文標題 Growth kinetics of a perfectly flat Bi(110) film during low-temperature deposition and subsequent annealing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 122210 ~ 122210
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2022.122210	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shirasawa Tetsuroh, Voegeli Wolfgang, Arakawa Etsuo, Ushioda Ryota, Nakatsuji Kan, Hirayama Hiroyuki	4. 巻 7
2. 論文標題 Structural transition at the subsurface of few-layer Bi(110) film during the growth	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 33404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.7.033404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ushioda Ryota, Shimura Maimi, Nakatsuji Kan, Hirayama Hiroyuki	4. 巻 6
2. 論文標題 Growth-rate dependence of the structural transition of bismuth islands on Si(111) substrates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 43403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.043403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagase Kentaro, Ushioda Ryota, Nakatsuji Kan, Shirasawa Tetsuroh, Hirayama Hiroyuki	4. 巻 13
2. 論文標題 Growth of extremely flat Bi(110) films on a Si(111) 3 × 3-B substrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 085506 ~ 085506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/aba0df	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20件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 織田孝幸、長尾俊佑、笹川直希、大内拓実、飯盛拓嗣、小森文夫、平山博之、中辻寛
2. 発表標題 Si(111) 3× 3-Ag 基板上的Bi超薄膜の表面構造と電子状態
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 中辻寛
2. 発表標題 Si基板上に成長したBi(110)超薄膜の構造と電子状態
3. 学会等名 日本表面真空学会・九州支部セミナー「半導体表面および2次元物質の新規物性」（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瓜生瞳美、長尾俊佑、平山博之、中辻寛
2. 発表標題 (In,Bi)/Si(111)表面の原子構造
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長尾俊佑、大内拓実、瓜生瞳美、織田孝幸、飯盛拓嗣、小森文夫、中辻寛、平山博之
2. 発表標題 Si(111) 3× 3-Ag 表面上のBi(110)超薄膜の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 志村舞望、潮田亮太、中辻寛、平山博之
2. 発表標題 二段階成長における平坦な黒燐構造Bi(110)超薄膜の成長過程
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大内拓実、長尾俊祐、中村玲雄、竹村晃一、志村舞望、潮田亮太、飯盛拓嗣、小森文夫、平山博之、中辻寛
2. 発表標題 Si(111) 3× 3-B 表面上のBi(110)超薄膜の電子状態における基板依存性
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 志村舞望、潮田亮太、中辻寛、平山博之
2. 発表標題 Si基板上における低温蒸着した黒燐構造Bi超薄膜の室温アニールによる成長過程
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Ouchi, L. Nakamura, K. Takemura, M. Shimura, R. Ushioda, T. Iimori, F. Komori, H. Hirayama and K. Nakatsuji
2. 発表標題 Electronic structure of Bi(110) ultra-thin films grown on n-type Si(111) 3× 3-B substrates
3. 学会等名 13th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC '21) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Maimi Shimura, Ryota Ushioda, Kan Nakatsuji, and Hiroyuki Hirayama
2. 発表標題 Nucleation of ultrathin Bi(110) film on the Si(111) 3× 3-B substrate in the two step growth
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大内拓実、中村玲雄、竹村晃一、志村舞望、潮田亮太、飯盛拓嗣、小森文夫、平山博之、中辻寛
2. 発表標題 Si(111) 3× 3-B 表面上のBi(110)超薄膜の電子状態
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 志村舞望, 潮田亮太, 中辻寛, 平山博之
2. 発表標題 Si基板における低温蒸着した黒燐構造Bi超薄膜の室温アニールによる成長過程
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 諸貫亮太, 大内拓実, 永友慶, 森井七生, 金野達, 白澤徹郎, 平山博之, 中辻寛
2. 発表標題 Si(110)3×2-Bi表面の構造解析
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村玲雄, 勝俣錬, 潮田亮太, 大内拓実, 小森文夫, 飯盛拓嗣, 平山博之, 中辻寛
2. 発表標題 n-type Si(111) 3×3-B表面上のBi(110)超薄膜の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白澤徹郎, 潮田亮太, 中辻寛, 平山博之
2. 発表標題 表面X線散乱による低温蒸着した黒燐構造Bi超薄膜の成長過程観察
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 志村舞望, 潮田亮太, 中辻寛, 平山博之
2. 発表標題 Si(111)表面上における黒燐構造Bi(110)超薄膜の低温蒸着による成長過程
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 潮田亮太, 志村舞望, 笠井大雅, 笹川直希, 長瀬謙太郎, 中辻寛, 平山博之
2. 発表標題 黒燐構造Bi超薄膜の成長過程と構造相転移の蒸着レート制御
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝俣錬, 中村玲雄, 金野達, 木村彰博, 大内拓実, 永友慶, 田中和也, 下川裕理, 小澤健一, 間瀬一彦, 小森文夫, 飯盛拓嗣, 平山博之, 中辻寛
2. 発表標題 Si(111) 3×3-(Bi,In)表面の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金野達, 勝俣錬, 木村彰博, 中村玲雄, 諸貫亮太, 山崎詩郎, 小澤健一, 間瀬一彦, 飯盛拓嗣, 小森文夫, 平山博之, 中辻寛
2. 発表標題 Si(110)3x2-Bi表面の電子状態
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 潮田亮太, 白澤徹郎, 荻野嵩大, 中辻寛, 平山博之
2. 発表標題 Si(111)表面上における黒燐構造Bi(110)超薄膜の低温蒸着による成長過程
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白澤徹郎, Wolfgang Voegeli, 荒川悦雄, 高橋敏男, 潮田亮太, 中辻寛, 平山博之
2. 発表標題 変形黒燐構造Bi超薄膜の原子スケール成長機構解析
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<http://nakatsuji.mat.mac.titech.ac.jp/>

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
研究分担者	平山 博之 (Hirayama Hiroyuki) (60271582)	東京工業大学・理学院・教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------