

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03432

研究課題名（和文）層状化合物超薄膜のファンデルワースル界面に局在する2次元電子状態と電気伝導特性

研究課題名（英文）Two-dimensional electronic states localized at van der Waals interfaces of layered compound ultrathin films and its electrical conduction

研究代表者

八田 振一郎 (Hatta, Shinichiro)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：70420396

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：層状化合物のファンデルワールス（vdW）界面の二次元電子状態に着目した研究を主に分子線エピタキシー法および角度分解光電子分光法を用いて実施した。フッ化カルシウム（CaF₂）やビスマスで終端したSi(111)基板を用いてビスマステルライド（Bi₂Te₃）やビスマスセレンライド（Bi₂Se₃）の超薄膜を単層から数層レベルで作製することに成功した。Bi₂Te₃は単結晶で成長し、vdW界面の電子状態による金属伝導を示した。また、Bi(111)/Si(111)基板上の臭化鉄薄膜を研究し、単層まで絶縁体であることを明らかにした。その他、二次元自由電子的な電子状態のインジウム超薄膜についての研究も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体を極めて薄くしたとき、量子効果によってその物性が大きく変化する。その極端な例がグラフェンであり、他の層状化合物においても近年次々に新しい物性の発見が続いており、それらを応用した電子デバイス等の高性能化や技術革新が期待されている。本研究では、半導体や誘電体、トポロジカル絶縁体など、異なる性質を持つ物質のヘテロ構造薄膜が作製できることと、その電子構造を解明した。これらの成果は、層状化合物薄膜の物性についての理解を深めるだけでなく、大面積での精密な構築が可能であることを示しており、今後の応用技術の発展にも寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We conducted experimental research focusing on two-dimensional (2D) electronic states at van der Waals (vdW) interfaces of layered compounds, mainly by using molecular beam epitaxy, angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES). We fabricated bismuth telluride (Bi₂Te₃) and bismuth selenide (Bi₂Se₃) ultrathin films with single- and few-layer thickness on calcium fluoride (CaF₂) and Bi-covered Si(111) substrates. The Bi₂Te₃ films were found to be free from twin structure on CaF₂ and showed metallic transport due to bulk-like conduction bands whose number is in proportion to the number of vdW interfaces. We also studied iron bromide (FeBr₂) thin films, which is a layered magnetic material, on a Bi(111)/Si(111) substrate. The ARPES results showed that FeBr₂ remains insulating even when the film thickness decreased to a single layer. In addition, we investigated ultrathin metallic films of indium with 2D free-electron-like states.

研究分野：表面科学

キーワード：原子層科学 表面科学 分子線エピタキシー ヘテロ構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、遷移金属カルコゲナイドに代表される原子層物質（もしくは層状化合物）について、単原子層もしくはヘテロ構造を作製する手法が広まるとともに、その異方的な構造や対称性由来した特異な物性が注目されている。ピスマスカルコゲイドの一種である Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 は、三次元トポロジカル絶縁体として、スピン偏極したディラックコーン型の分散をもつトポロジカル表面状態 (TSS) について盛んに研究されているが、超薄膜化するとギャップが生じ、別の二次元量子相へ転移することが予想されている。さらに、このような膜厚領域では、バルクでは“内部”の電子状態が、表面状態と同等に二次元的な性質をもち、それらが互いに影響し合うことが考えられる。原子層物質のファンデルワールス力によって弱く結合した原子層の界面＝ファンデルワールス界面に局在した電子状態はそのような“内部”の状態であり、閉じ込め効果や基板とのヘテロ界面の影響によってもバルクとは異なる特徴が付与される可能性がある。このような現象の探究においては、分子線エピタキシー法 (MBE) で層数 (膜厚) を一つずつ変えながら物性計測する方法が有効である。しかしながら、このような結晶成長の精密制御は一般に困難である。

2. 研究の目的

本研究では、代表的な原子層物質トポロジカル絶縁体 (Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3) のファンデルワールス界面に局在する伝導電子状態のバンド構造や電気伝導特性の原子層数による変化を計測し、トポロジカル絶縁体の物性とは別の新しい特徴を見出すことを目的とした。これには、層数の精密制御を可能にする成長条件や基板を見出すことも含まれる。

原子層物質の科学においては原子レベルで急峻なヘテロ界面構造が得られるという自由度の高さも、研究領域の発展に寄与している。そこで、 Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 以外の層状化合物や金属超薄膜に関する研究も同時に行った。具体的には、トポロジカル表面状態との相互作用について関心が持たれている層状磁性物質 FeBr_2 の超薄膜や、単結晶基板として汎用性の高い Si 基板を終端し、原子レベルで平坦な金属原子層を形成する In 超薄膜、それぞれの成長および電子状態の解明も目指した。

3. 研究の方法

原子層物質の MBE による薄膜作製では、ほとんどの場合、複数の蒸着源から構成元素の単体を蒸発させ、基板上で反応させる方法が採用されている。吸着した原子が不活性な薄膜表面を容易に移動し、活性な薄膜のエッジで反応することで二次元的に成長が進む。しかしながら、カルコゲンの単体は蒸気圧が高く、基板からも脱離しやすいため、超高真空槽の内壁や測定機器を汚染する。一方、 Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 は、ファンデルワールス界面が解離の起点となって、組成を保って蒸発 (昇華) することが知られていた。蒸気圧データから、化合物を蒸着源とした場合、カルコゲン単体を蒸着する場合と比べて 2 桁以上低い圧力 (= 高い真空度) で実用的な成膜速度が得られると予想できた。このような成膜法を Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 の他、 FeBr_2 についても試みた。また、これに適した基板の探索も行った。具体的には、Si 基板を金属や CaF_2 で終端もしくは被覆して基板とする実験を実施した。

蒸着量のたまかな見積もりには水晶振動子膜厚計を用いたが、薄膜の成長は、低速電子回折 (LEED) および角度分解光電子分光法 (ARPES) を用いて評価した。LEED では、結晶ドメインサイズの評価や配向の決定を行った。ARPES で得られるバンド構造については、free-standing の薄膜のバンド計算との比較から層数を決定し、その上で層数による電子構造、特にファンデルワールス界面の二次元状態の変化を詳細に解析した。薄膜に伝導性が期待できる場合には、超高真空中でその場計測可能な 4 端子プローブを用いた電気伝導率の計測も行った。

4. 研究成果

(Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 超薄膜の作製と電子状態、電気伝導)

Si(111)上の CaF_2 (111)薄膜を基板とする実験において、良好な結晶性の Bi_2Te_3 超薄膜が得られた。Bi/Si(111)を基板とした先行研究 (*Sci. Rep.* **11**, 5742 (2021)) では、原子層のスタッキングが 180° 反転した関係にある双晶ドメインが形成されていたが、 CaF_2 (111)表面では単結晶ドメインで成長し、面内方位のばらつきもないことが分かった。このような超薄膜は、成膜時の基板温度が約 400 K のときに得られたが、室温では面内方位にばらつきが見られた。LEED パターンの層数による変化を詳しく解析した結果、第二層が成長する段階においてドメインサイズが急拡大し、それとともに単結晶化する様子が確認された。 Bi_2Te_3 のバンド構造は、バンド計算の結果

とよく一致し、層数と蒸着時間の関係を決定することができた。次に、2-7 原子層まで層数を変えながら電気伝導度測定を行った。シート伝導度は、層数に比例して増加する傾向とは別に、4-5 層の間で急激に増加した。TSS の発現によって電子の後方散乱が抑制されたことが、この原因と考えている。一方、ファンデルワールス界面の電子状態による伝導は層数に比例しており、一層ごとの増加量は約 0.4 mS でほぼ一定であることが示された。

Bi_2Se_3 については、Bi 終端 Si(111) 基板上での層状成長を確認した。LEED 観察から、加熱中の基板に蒸着するよりも、室温で蒸着後ポストアニールした方がドメインサイズの大きい超薄膜が得られることが分かった。また、ファンデルワールス界面の数に一致する数の伝導バンドが ARPES によって直接観察できた。また、伝導バンドの底と価電子バンドの頂点で決まるバンドギャップの層数依存も決定することができた。 Bi_2Se_3 は 2 層膜まで単結晶成長の傾向があったが、それ以上では積層に乱れが生じており、成膜条件について今後も検討を続けていく予定である。

(FeBr_2 超薄膜の電子構造と電気伝導)

FeBr_2 については、Si(111) 上の Bi(111) 薄膜を基板とした場合にエピタキシャル成長することが分かった。単層からの LEED パターンは、(11×11) の Bi 格子と (13×13) の FeBr_2 格子の重なりによるモアレパターンの形成を示していた (図 1)。2 層以上ではそのような特徴は見られなくなり、 $\text{FeBr}_2(1\times 1)$ 格子からのシャープなスポットのみ観測された。層状化合物ではファンデルワールス界面の相互作用の弱さからスタッキングの変調が生じやすいが、LEED スポット強度のエネルギー依存性を解析した結果、バルク FeBr_2 と同様 CdI_2 型結晶構造であることが確認された。ARPES 実験では、励起光エネルギーに対する断面積の違いから、Fe の 3d バンドと Br の 4p バンドを同定した。Br のバンドは単層から 2 原子層の間で分散が変化したが、Fe のバンドに大きな変化は見られず、いずれの層数でも絶縁体的な電子構造であることが明らかになった。

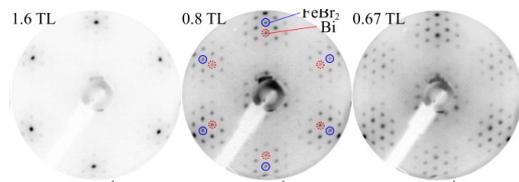


図 1. Bi(111)/Si(111) 基板上の単層レベルの FeBr_2 超薄膜 (Br-Fe-Br の triple-layer: TL で膜厚を表記) からの LEED パターン (*J. Phys. Chem. C* **127**, 14898 (2023) より引用)。

(多原子層インジウム超薄膜の構造と電子状態)

Si(111) 基板上の In は、2 原子層構造 ($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 超構造) を作製した後、約 100 K で追加蒸着を行うことにより層状成長することが分かった。170 K より高い温度では、吸着した In が 3 次元結晶に取り込まれ、平坦な多層膜とならないことも確認した。最初に形成される 3 層構造について、走査トンネル顕微鏡 (STM) も用いて、詳しく解析した。その結果、STM 像や LEED パターンが、(11×11) の Si 格子と (13×13) の In 格子の重なりによる (5.5×5.5) 擬周期のモアレ模様で説明できることが分かった (図 2)。このことは、バルク In は正方晶の結晶構造であるが、Si 上の 3 層構造では fcc(111)-like な構造であることを示唆している。また ARPES 実験によって二次元自由電子的な電子状態が二つ見つかった。これらはそれぞれ層間の結合性・反結合性の状態であると同定された。3 層構造にさらに蒸着を行うと、モアレ模様の LEED パターンは消え、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 超格子パターンへと変化した。STM では 8 層までの層状成長が確認され、この厚さでもまだ最密充填面が積層したような構造が維持されていることが明らかになった。

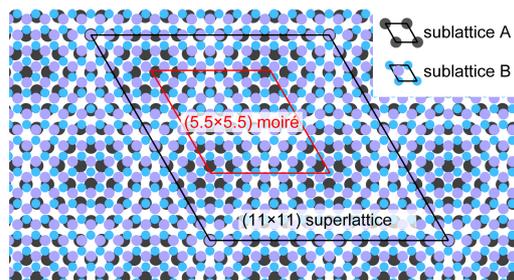


図 2. In の最密充填層と基板 Si(111) 表面原子で作られる擬周期 (モアレパターン) の模式図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Hatta Shinichiro, Kuroishi Kenta, Yukawa Keisuke, Murata Tomoka, Okuyama Hiroshi, Aruga Tetsuya	4. 巻 108
2. 論文標題 Moire superlattice and two-dimensional free-electron-like states of indium triple-layer structure on Si(111)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 45427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.108.045427	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 Terakawa Shigemi, Hatta Shinichiro, Okuyama Hiroshi, Aruga Tetsuya	4. 巻 127
2. 論文標題 Epitaxial Growth and Electronic Properties of Single- and Few-Layer FeBr ₂ on Bi(111)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14898 ~ 14905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c02188	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 Terakawa Shigemi, Hatta Shinichiro, Okuyama Hiroshi, Aruga Tetsuya	4. 巻 105
2. 論文標題 Ultrathin (In, Mg) films on Si(111): A nearly freestanding double-layer metal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.125402	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27件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 八田 振一郎, 深澤 建次郎, 奥山 弘, 有賀 哲也
2. 発表標題 単一蒸着源を用いたMBE法によるBi ₂ Se ₃ 超薄膜の作製と評価
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 黒石健太, 奥山弘, 八田振一郎, 有賀哲也
2. 発表標題 量子井戸準位を介したインジウム超薄膜からのSTM誘起発光
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 深澤 建次郎, 村田 朋香, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上Bi ₂ Se ₃ 超薄膜の成長と電子状態
3. 学会等名 2023年度関西薄膜・表面物理セミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenta Kuroishi, Hiroshi Okuyama, Shinichiro Hata, Tetsuya Aruga
2. 発表標題 STM-induced luminescence mediated via quantum well states of indium ultra-thin films
3. 学会等名 JVSS 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tomoka Murata, Kenta Kuroishi, Keisuke Yukawa, Shinichiro Hata, Hiroshi Okuyama, Tetsuya Aruga
2. 発表標題 Atomic and Electronic Structure of Indium Triple-Layer Structure on Si(111)
3. 学会等名 JVSS 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村田 朋香, 黒石 健太, 湯川 恵介, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也
2. 発表標題 Si(111)上に作製したIn多層膜の成長と電子構造
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村田朋香, 黒石健太, 湯川恵介, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)上のIn多層膜の成長と原子構造
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 黒石健太, 湯川恵介, 奥山弘, 八田振一郎, 有賀哲也
2. 発表標題 走査トンネル顕微鏡を用いたインジウム超薄膜からの発光観測
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川口海周, 森亮, 福島優斗, 八田振一郎, 田中宏明, 原沢あゆみ, 有賀哲也, 近藤猛
2. 発表標題 トポロジカル絶縁体 Bi ₂ Te ₃ 薄膜のスピン偏極電子状態における基板効果
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川口海周, 森亮, 福島優斗, 八田振一郎, 田中宏明, 原沢あゆみ, 有賀哲也, 近藤猛
2. 発表標題 レーザースピ ARPES から解明するトポロジカル絶縁体 Bi ₂ Te ₃ 薄膜におけるスピン偏極電子状態制御
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 八田振一郎, 湯川恵介, 黒石健太, 村田朋香, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上のインジウム3原子層構造の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 黒石健太, 湯川恵介, 奥山弘, 八田振一郎, 有賀哲也
2. 発表標題 インジウム超薄膜中の量子井戸準位を介したSTM誘起発光の観測
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 八田振一郎, 湯川恵介, 黒石健太, 村田朋香, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上のインジウム3原子層構造の電子状態
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 Shigeni Terakawa, Jiabao Yang, Shinichiro Hatta, Hiroshi Okuyama, Tetsuya Aruga, Niels Schroter, and Stuart Parkin
2. 発表標題 Electronic and magnetic properties of ultrathin FeBr ₂ films grown on Bi/Si(111)
3. 学会等名 DPG Spring Meetings (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 八田振一郎, 湯川恵介, 黒石健太, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上におけるインジウム多層膜の低温成長
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenta Kuroishi, Hiroshi Okuyama, Shinichiro Hatta, and Tetsuya Aruga
2. 発表標題 STM-induced luminescence from In/Si(111)- 7 × 3-rect surface
3. 学会等名 The 22nd international vacuum congress IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田朋香, 黒石健太, 湯川恵介, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上におけるInの3原子層構造の作製と電子状態
3. 学会等名 表面・界面分光ロスコピー2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 湯川恵介, 黒石健太, 村田朋香, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上In多層膜の低温成長
3. 学会等名 2022年度関西薄膜・表面物理セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)上の(In, Mg)超薄膜の構造と電子状態: 準自立2原子層金属の形成
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 八田振一郎, 檜垣慎平, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Bi ₂ Te ₃ 超薄膜の電気伝導におけるトポロジカル表面状態の効果
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 八田振一郎, 檜垣慎平, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 CaF ₂ 上におけるBi ₂ Te ₃ 超薄膜の成長と電子物性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 檜垣慎平, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Bi ₂ Te ₃ 超薄膜の電気伝導に対する基板の効果
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 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)上の(Mg, In)表面合金の電子状態
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 八田振一郎, 檜垣慎平, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 CaF ₂ (111)面上に成長させたBi ₂ Te ₃ 薄膜の電子物性
3. 学会等名 2021年表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Mg蒸着によるIn ₂ 原子層金属の構造と電子状態の変化
3. 学会等名 2021年表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 檜垣慎平, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 単結晶Bi ₂ Te ₃ 超薄膜の作成と電気伝導
3. 学会等名 2021年度関西薄膜・表面物理セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 檜垣慎平, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 単結晶Bi ₂ Te ₃ 超薄膜の作成と電気伝導
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコープ2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>京都大学大学院理学研究科化学専攻表面化学研究室HP; http://www.hyomen.kuchem.kyoto-u.ac.jp</p>
--

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
研究協力者	有賀 哲也 (Aruga Tetsuya)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	奥山 弘 (Okuyama Hiroshi)		

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