

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05493

研究課題名(和文) ビスマス原子による黒リン構造層状物質の電子状態

研究課題名(英文) Electronic states of bismuth layered materials with black-phosphorus-like structure

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) 3,500,000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、2次元トポロジカル絶縁体の電子物性が予測され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、8原子層程度以下の薄膜内部の構造がBP-likeであること、基板からの電荷移動によりホールドーピングされていること、Biを100 K程度で蒸着後に室温まで加熱する2段階成長によって高さの揃った超薄膜を広範囲に作製可能で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、基板との相互作用や電荷移動によるトポロジカル絶縁体転移が予想されており、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。本研究により、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を担保したうえで、Bi(110)超薄膜の成長過程と電子状態についての系統的な知見を得ることができたことは、学術的にも社会的にも大変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. 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. It was revealed that the internal atomic structure of the film below 8 atomic layers is BP-like. The films are hole-doped by charge transfer from the substrate. The two-step growth in which the Bi atoms are deposited at 100 K followed by annealing to room temperature resulted in the films with unique height in a wide area.

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

1. 研究開始当初の背景

本研究の対象である Bi(110)超薄膜には図 1 に示すような 2 種類の原子構造、すなわちバルクと同じ A7 構造と黒リン(BP-like)構造が知られている。BP-like 構造では 2 層ごとの層状構造を形成することでダングリグボンドを解消するため、ダングリグボンド由来のディラックコーン状の金属的なバンドが BP-like 構造では消失すると理論予測されている[1]。2 ないし 4 原子層(ML)厚さの BP-like 構造では、基板との相互作用(電荷移動)に応じて 2 次元トポロジカル絶縁体になりうることが理論予測されており[2]、大変興味深い電子状態を有している。しかしながら、Bi(110)超薄膜は基板との適切な格子整合がなければ安定的に成長させることが難しく、実験研究例が少ない状態であった。

本研究では成長基板として、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 表面を用いた。研究開始時点では、図 2 に示すように、走査トンネル顕微鏡(STM)観察から、成長過程がいわゆる SK 成長であり、1 ML 分の wetting layer の上に Bi(110)島が成長すること、基板との格子整合性により、島には 6 つの面内回転ドメインが存在すること、島の高さには分布があり、偶数原子層高ささと奇数原子層高さの島が 3:1 程度の比で成長することが分かっていたが[3]、それぞれの島の内部原子構造や電子状態は不明であった。

[1] G. Bian et al., Phys. Rev. B 90 (2014) 195409.

[2] Y. Lu et al., Nano Lett. 15 (2015) 80-87.

[3] I. Kokubo et al., Phys. Rev. B 91 (2015) 075429.

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の可能性が理論予測されている BP-like 構造をもつ Bi(110)超薄膜を、半導体基板上に広範囲に均一に成長させる条件を見出し、その電子バンド構造を詳細に明らかにすることを目的とする。前項で述べた Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板上の Bi(110)超薄膜のほか、Si(111)微傾斜基板を用いたいくつかの表面を基板に用いた場合について、それぞれの成長過程と電子バンド構造を実験的に明らかにし、これまで研究例の少なかった黒リン構造 Bi(110)についての系統的な知見を得る。

3. 研究の方法

本研究では、いくつかの半導体基板を用いて BP-like 構造をもつ Bi(110)超薄膜を作製し、走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)、低速電子回折(LEED)および角度分解光電子分光(ARPES)を用いて、超薄膜の成長過程と原子構造および電子状態を明らかにする。ただし LEED や ARPES ではマクロな領域の情報が含まれるので、回転ドメインがないことや、Bi(110)島の高さがそろっていることが重要である。そこで、成長基板としてはフラットな Si(111)のほか、狭いテラス幅をもつ<-1-12>方向に 1.5°オフの Si(111)微傾斜面をもとに、以下の 4 種類を用いる。

(1) フラットな Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板：ボロンハイドロプの Si(111)基板を加熱してボロンを最表面に析出させて作製。

(2) Si(111)微傾斜面に作製した Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板：メタほう酸(HBO₂)の蒸着により作製。テラス幅が制限されることでドメイン数の低減が期待できる。

(3) 同微傾斜面に作製した Si(111)7×7 基板：フラット基板ではランダムな回転ドメインとなるのに対し、配向性が期待できる。

(4) 同微傾斜面に作製した Si(111)1×1-H 基板：化学的に不活性であり、基板との相互作用が小さくなることを期待できる。

以上に対し、室温で Bi(110)超薄膜を成長させる。また、100 K 程度に保った基板に Bi を蒸着後に室温までゆっくりとアニールする 2 段階成長により、膜厚分布の減少を試みる。

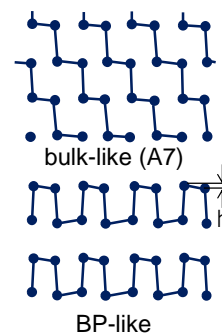


図 1: 4 ML Bi(110)の結晶構造 (side view)

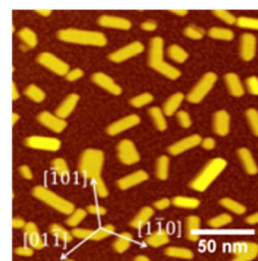


図 2: Bi の初期成長

4. 研究成果

前項(1)のフラットな $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-B}$ 基板を用いた場合については、 $\text{Bi}(110)$ 島の成長過程、原子構造、電子状態について様々な知見を得ることができた。まず、室温成長の場合は偶数原子層と奇数原子層の島が 3:1 程度の割合で成長し、膜厚にも分布がみられたのに対し、100 K 程度に保った基板に Bi を蒸着後に室温までアニールする 2 段階成長では膜厚の良く揃った偶数原子層、特に 4 原子層の島が基板の広い領域を覆うこと、その内部構造は BP-like と考えられることが STM 観察(図 3)と表面 X 線回折実験で明らかとなった。ただし 6 つの回転ドメインは解消されなかった。室温成長および 2 段階成長で作製したいくつかの平均膜厚の試料について ARPES を用いて表面電子状態を詳細に調べたところ、A7 構造では M 点付近に存在するはずのディラックコーン状のバンドは測定されず、BP-like 構造(偶数原子層)で計算されたものと良い一致を示すこと、膜厚に分布はあるが、それぞれの膜厚で計算されたバンド構造の組み合わせとして理解できること、ただし、フリースタンドイングの $\text{Bi}(110)$ 薄膜について計算されたバンド構造に対して 100 meV 程度のエネルギーシフトを示すことが明らかとなった(図 4)。Si 2p 内殻準位を X 線光電子分光(XPS)で測定し、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-B}$ 基板上的 $\text{Bi}(110)$ は基板からの電荷移動によってホールドーピングされていることがわかった(図 5)。これらの結果と STM 観察の結果とを考慮し、 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-B}$ 基板上に成長した $\text{Bi}(110)$ 島のうち偶数原子層高さのものは BP-like 構造をとると結論付けることができた。STS 測定による局所状態密度も偶数層の島では BP-like 構造で予測されるものとよく一致し、ホールドーピングされていることも ARPES の結果と一致した。一方、奇数原子層島およびそれと隣接する偶数原子層島との原子配置を詳細に調べたところ、奇数原子層島は A7 構造ではなく、基板と接する 2 層分と最表面の 2 層分が BP-like で中間層は A7 のままになっている sandwich 構造であることも明らかとなった。今後は回転ドメインの分布を低減したうえで、2 次元トポロジカル絶縁体の場合に重要な X 点付近のバンド構造や、基板との電荷移動の詳細を明らかにする必要がある。

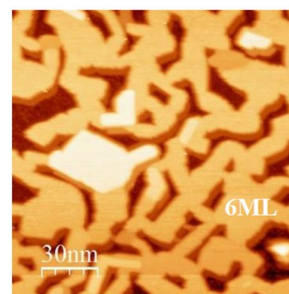


図 3: 2 段階成長による $\text{Bi}(110)$ 偶数原子層島の広範囲の成長

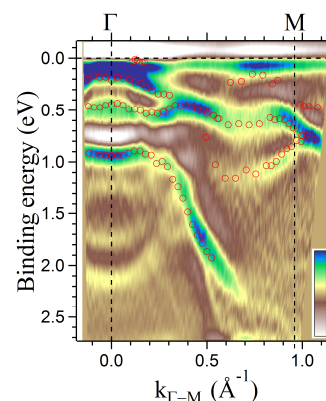


図 4: $\Gamma\text{-M}$ 方向のバンド構造

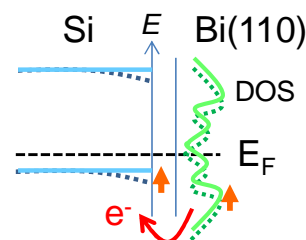


図 5: $\text{Bi}(110)$ へのホールドーピング

前項(2)の微傾斜 $\text{Si}(111)$ 面を用いた $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-B}$ 基板作製については、850 K に保った基板に HBO_2 を暴露することで実現することができた。しかしながら、 1.5° オフの基板ではテラス幅が $\text{Bi}(110)$ の成長様式を変えられるほどには狭くなっておらず、回転ドメインは 6 つのままであった。これは前項(3)の微傾斜 $\text{Si}(111)7\times 7$ 基板でも同様で、 $\text{Bi}(110)$ 島の配向はみられなかった。また前項(4)の微傾斜 $\text{Si}(111)1\times 1\text{-H}$ 基板では $\text{Bi}(110)$ 島の成長自体がみられなかった。そこで $\langle -1-12 \rangle$ 方向に 9.5° オフの $\text{Si}(111)$ 傾斜面($\text{Si}(557)$ 面)を用いて HBO_2 暴露により傾斜 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-B}$ 基板を作製して Bi を室温蒸着したところ、結晶性は悪いもののドメイン数が 4 つに減少している様子が LEED 観察により確認された。詳細の分析は今後の課題である。

ドメイン数を低減する試みとして、(1)-(4)の基板とは対称性の異なる構造として、(5) $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ 表面、および(6) $\text{Si}(110)$ 表面、の 2 つについても Bi の成長を行ったが、いずれも $\text{Bi}(110)$ 構造の成長を確認することはできなかった。しかしながら、本研究の目的からはやや外れるものの、以下のことを明らかにした。

まず(5)については、 $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$ 基板に室温で Bi を 1 ML 程度蒸着すると $2\sqrt{3}\times 3$ 構造となり、さらに 300 K でアニールすると $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造が得られた。これらは Bi と In による Bi-In 表面合金と考えられ、電子状態を測定したところ、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造には M 点付近にラシュバ分裂によるスピン偏極バンドと思われる分散関係がみられた。このほか、 Bi 蒸着時の基板温度、蒸着量および蒸着後のアニール温度を変化させることにより、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 、 2×2 、 5×5 、 $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ といったいくつかの Bi-In 表面合金相を見出し、それぞれの電子状態を ARPES 及び XPS で測定した。今後

は STM を用いて詳細な原子構造を明らかにしたい。

(6)については、1 ML 以下の Bi 量にて現れる Si(110)3×2-Bi および 3×4-Bi 構造を調べた。表面電子状態を ARPES で測定し、3×2-Bi の原子構造についてはこれまでに提案された原子構造モデルよりも Bi 量の多い新たなモデルが必要であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 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 -

1. 著者名 Nagase Kentaro, Kokubo Ikuya, Yamazaki Shiro, Nakatsuji Kan, Hirayama Hiroyuki	4. 巻 97
2. 論文標題 Structure and growth of Bi(110) islands on Si(111) 3 × 3-B substrates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.195418	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17件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

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 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 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、長瀬謙太郎、荻野嵩大、車尾ヴァレンティン基、中辻 寛、白澤 徹郎、平山 博之
2. 発表標題 Si(111)7x7 基板上における奇数層高さBi(110)島の出現
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金野達、勝俣錬、木村彰博、中村玲雄、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 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中辻寛
2. 発表標題 シリコン基板上に成長したBi超薄膜の構造と電子状態
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名	K. Nakatsuji, Y. Shimokawa, T. Fujiwara, K. Nagase, S. Yamazaki, Y. Watanabe, K. Mase, K. Takahashi and H. Hirayama
2. 発表標題	Electronic structure of Bi(110) ultra-thin films grown on a Si(111) 3× 3-B substrate
3. 学会等名	21th International Vacuum Congress (IVC-21) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	長瀬謙太郎、山崎詩郎、中辻寛、平山博之
2. 発表標題	Si(111) 3× 3-B基板上に低温蒸着したビスマス超薄膜の室温アニールによる構造変化
3. 学会等名	日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	K. Nagase, S. Yamazaki, K. Nakatsuji and H. Hirayama
2. 発表標題	Structural change of Bi ultrathin films in the two-step growth on Si(111) 3 x 3-B substrates
3. 学会等名	12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC-19) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	田中和也、金野達、下川裕理、佐藤圭介、山崎詩郎、飯盛拓嗣、小森文夫、間瀬一彦、平山博之、中辻寛
2. 発表標題	Si(111)基板上におけるBi-In表面合金の構造と電子状態
3. 学会等名	日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 長瀬謙太郎、山崎詩郎、中辻寛、平山博之
2. 発表標題 Si(111) 3x 3-B基板上に低温吸着したピスマス超薄膜のアニールによる構造変化
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nagase, I. Kokubo, S. Yamazaki, K. Nakatsuji and H. Hirayama
2. 発表標題 Atomic Structure and Growth of Bi(110) Islands on Si(111) 3x 3-B Substrates
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nakatsuji, Y. Shimokawa, T. Fujiwara, K. Nagase, S. Yamazaki, Y. Watanabe, K. Mase, K. Takahashi and H. Hirayama
2. 発表標題 Electronic Structure of Bi(110) Islands Grown on a Si(111) 3x 3-B Substrate
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下川裕理、田中和也、佐藤圭介、渡邊瞳、山崎詩郎、飯盛拓嗣、小森文夫、間瀬一彦、平山博之、中辻寛
2. 発表標題 Bi/Si(111)4x1-In表面の構造と電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下川裕理、藤原翼、長瀬謙太郎、山崎詩郎、渡辺義夫、仲武昌史、間瀬一彦、高橋和敏、中辻寛、平山博之
2. 発表標題 Si(111) 3x 3-B表面上に成長した数層Bi(110)薄膜の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長瀬謙太郎、山崎詩郎、中辻寛、平山博之
2. 発表標題 低温蒸着によるBi超薄膜の構造と電子状態
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Shimokawa, T. Fujiwara, K. Nagase, S. Yamazaki, Y. Watanabe, M. Nakatake, K. Mase, K. Takahashi, K. Nakatsuji, H. Hirayama
2. 発表標題 Electronic structure of Bi(110) ultra-thin films grown on Si(111) 3x 3-B surfaces
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://hirayama.phys.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