

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 3 日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25246026

研究課題名(和文) 表面X線回折直接法によるトポロジカル絶縁体超薄膜の電子密度分布精密解析

研究課題名(英文) Analysis of precise electron density of topological insulator thin films by applying direct methods to surface X-ray diffraction

研究代表者

高橋 敏男 (TAKAHASHI, Toshio)

東京学芸大学・教育学部・研究員

研究者番号：20107395

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,500,000円

研究成果の概要(和文)：超高真空中においてエピタキシャル成長したトポロジカル絶縁体超薄膜Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>にCuをドーピングした試料で表面X線回折実験を行い、モデルに依存しない直接的な解析法により原子層分解して超薄膜の構造を電子密度分布として精密に求めた。CuはBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の5層と5層間のファンデアワールス・ギャップに内挿されていること、及びそのギャップ間隔はCuのドーピング量に応じて変わることを示した。さらに、この超薄膜試料は低温で超伝導を示さないというこれまでの知見を覆す結果を得た。一方、表面X線回折データの高度な解析法を用いることにより、長年未解決であったSi(111)-5×2-Au表面構造を最終決定することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Surface x-ray diffraction is a powerful method of studying the atomic-scale structure and morphologies of surfaces and interfaces. We have studied the structure of Cu-doped Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ultra-thin films and the Si(111)-5×2-Au surface. We could analyze the structures as electron density with atomic, or atomic-layer resolution, using highly developed analyzing methods such a holographic method and phase retrieval methods.

We showed Cu is intercalated into van der Waals gaps of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> quintuple layers, and determined the dependence of the gap distance on the concentration of Cu as well. Our resistivity measurements at low temperatures never showed superconductivity. This result, casting a question on a previous report indicating superconductivity, is getting a consensus.

We also determined the surface structure of Si(111)-5×2-Au, that has been in dispute for a long time of about a half-century.

研究分野：回折物理・表面物理

キーワード：表面界面構造 布 原子分解 X線回折 トポロジカル絶縁体 位相問題 ホログラフィ 反復位相回復 電子密度分

### 1. 研究開始当初の背景

近年、トポロジカル絶縁体が注目されている。トポロジカル絶縁体とはバルクは絶縁体であるが表面(エッジ)は金属(ギャップレス)状態である物質であり、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>などが典型的な物質である。この表面の金属状態は外部からの揺籃に対して安定であることから、量子コンピューター、スピントロニクスなどへの応用が期待されており、盛んに研究がなされている。最近、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>にCuをドーピングすると4K以下の低温で超伝導になるという報告[1]に我々は注目した。CuがBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>結晶内のどのような位置に入り込むか、またBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>自身がどのような格子変形をうけるかを、表面X線回折法を用いて調べることにより超伝導を発現する機構を解明できると考えた。

表面X線回折法は、表面・界面・薄膜構造の解析に有効なX線回折法で、我々はこれまでその開発研究に携わり表面X線回折法の有効性を示してきた。一般に、X線回折により構造を決定する際には、「位相問題」を避けて通ることはできない。これは、観測されるデータは散乱X線波の強度であり、波としての振幅は分かっても位相情報は消えてしまうという問題であるが、もし、何らかの方法で位相を求める(回復する)ことができれば、X線回折強度データから、構造モデルを仮定することなくモデルフリーに「直接」的に、散乱体の構造を決定することができる。

3次元周期性のあるバルク結晶の場合には、「直接法」と呼ばれる方法が確立されており、専門外の者でもX線回折強度測定から結晶構造を解析できるようになっている。ところが、基板結晶上にエピタキシャル成長した薄膜やその表面界面のように、2次元周期しかない場合には、直接法に対応するものがこれまで無かった。我々は、ホログラフィの手法で薄膜や表面界面の構造(原子配列)を「直接」的に決定することに成功し、続いて、その原子配列を初期構造として、近年X線散乱の分野で発達した「反復位相回復法」により構造、即ち電子密度を最適化する方法を開発した。その結果、薄膜および表面界面を原子、あるいは原子層単位で電子密度分布として解析できるようになった[2,3]。

### 2. 研究の目的

Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>は層状結晶であり、Se-Bi-Se-Bi-Seの5層(QL: Quintuple Layer)単位で積層構造をとり、QL間はファンデアワールス力で結合している。Cuをドーピングすると低温4K以下で超伝導を示すという報告があり、CuはQLとQL間のファンデアワールス・ギャップに内挿していると予想されるが、実験的に確かめるのが困難でありこれまで調べられていない。本研究では、Cuのドーピング量(x)を変えながらCu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>超薄膜を原子層に分解して電子密度分布として精密解析することにより、Se-Bi-Se-Bi-Seの5層の各原子

層がどのような間隔に変化するか、およびCuがどのような位置を占めるかを調べることにより、超伝導を発現する機構を構造の面から理解することを目的としている。

このような解析を行うにはこれまで開発してきた表面X線回折法をさらに進展させる必要がある。回折強度データの解析には光学のホログラフィの原理と反復位相回復法を利用するが、その適用可能な実例を蓄積することにより解析法をさらに高度に進展させる。

### 3. 研究の方法

表面X線回折法の実験では、高強度のX線が必要であり、測定には放射光X線をもちいる。本研究では、超高真空中で超薄膜試料を作製し、試料を超高真空中に保持したままX線回折実験を行う必要がある。初年度は、このようなことが実現可能な超高真空装置を設計製作する。薄膜試料作製の超高真空チャンバーおよび切り離し移送可能な小型超高真空チャンバーから構成されるようにし、小型超高真空チャンバーは、放射光で利用されている標準的な大型回折計に搭載できるように設計製作する。

表面X線回折法で得られたデータは光学におけるホログラフィの原理を利用することにより直接的に構造を求める。この方法では、基板結晶など構造が分かっている部分で散乱されたX線波を参照波とみなし、構造が未知の表面界面・薄膜などで散乱されるX線波を物体波とみなすと、実験で得られるX線回折強度データはホログラムとみなすことができる。従って、実験で観測されるX線強度データに適切な数学的処理を施すことにより、未知の構造を直接的に求めることができる。このようにして求めた構造をさらに精密化するために、近年発達してきた反復位相回復法を実施することにより最終的に電子密度分布として表面界面・薄膜などの構造を精密決定する。この方法の適用範囲をさらに拡張する。

### 4. 研究成果

#### (1) CuドーピングBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>[3]

トポロジカル絶縁体Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>にCuをドーピングした結晶は4K以下の低温で超伝導転移することが知られており、トポロジカル超伝導体の候補物質として注目されている。我々は超高真空中でSi(111)上に6QL成長させたCu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>薄膜(x=0~0.23)について、表面X線回折実験を行った。

図1(a)は鏡面反射(00ロッド)の回折強度曲線である。縦軸は振幅の絶対値、横軸はCuをドーピングしていないバルクBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の逆格子を単位としている。l=3おきに現れるBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>のBraggピークとその間に4つのサブピークが見られ、基本構造は6層のBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>であることが分かる。l=33のBraggピークを注視すると、xの増加に従ってピーク位置

が小さくなっており Cu の添加によって格子が z 方向（表面垂直方向）に伸びることを定性的に示している。図 1(b)は、このデータにホログラフ法および反復位相回復法を適用して最終的に得られた電子密度プロファイルである。各ピークは原子層を示し、6 つの Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 層と、界面層に Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 原子層が再生されていることが分かる。各ピークをガウス関数でフィッティングすることで、ピーク位置から原子層位置、半値幅から構造ゆらぎ（熱振動と構造不均一性による）積分値から原子数が得られる。なお、Cu は密度が希薄であるため明瞭に現れない。また、表面付近の電子数の減少は表面ラフネスを反映している。図 1(c)は各原子層間隔である。点線は無ドーパ試料 ( $x=0$ ) における平均値である。z1 と z2（左側の構造モデル中に定義）は無ドーパ試料の値とほぼ一致するが、z3 が Cu ドープによって広がっており、Cu が Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 層間に内挿していることが分かった。この結論は Cu の K 吸収端に X 線エネルギーを合わせた測定からも支持されている。この薄膜の電子輸送特性を調べたところ、0.8K まで超伝導転移しないことが明らかになっており、内挿構造が超伝導の起源であるという従来説[1]に疑義が投げられた。この提案は最近の高品質バルク試料を使った報告から支持されている[4]。

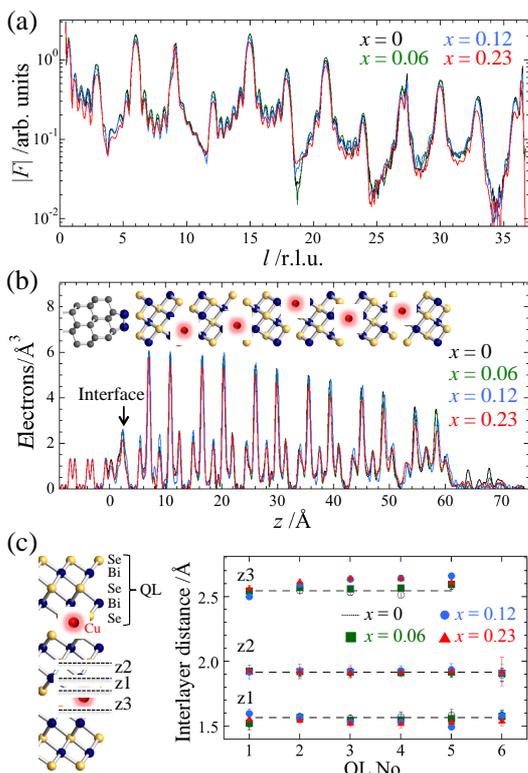


図 1 Cu ドープ Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

(2) Si(111)-5x2-Au[5]

Si(111)-5x2-Au 表面は半導体上の 1 次元金属の典型例として 1969 年に報告されて以来多くの研究が行われてきたが未解決であった。我々は、超高真空中におけるその場観察の表面 X 線回折実験を行った。微小角入射 X 線回折法で 37 個の非整数次反射の測定を行い、さらに複数の逆格子ロッドについて結晶トランケーションロッド (CTR: Crystal Truncation Rod) 散乱の測定を行った。

図 2(b)は微小角入射 X 線回折法で得られた回折強度データから計算した Patterson 図である。強度の強いピーク A~D より、図 2(a)に示す Au-Au 原子間ベクトル A~D が得られるので、Au の原子配列が決定される。一方、Patterson 図からは原子番号が小さく X 線散乱の寄与が少ない Si の原子配列を直接読み取ることは困難である。このため、先に決定した Au の原子配列を参照構造としてホログラフ法を適用することにより図 2(c)の Si 原子配列を示す像が求めることに成功した。Au の原子配列と合わせると図 2(a)に示す面内構造となり、第一原理計算から提案されていた有力モデル[6]と一致した。表面垂直方向の原子位置は CTR 散乱データを最小二乗フィットすること得られた。

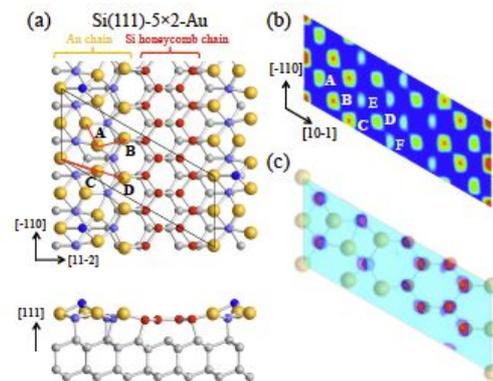


図 2 Si(111)- 21 x 21-(Au+Ag)

以上のように、我々の開発したホログラフ法と反復位相回復法を駆使して、表面界面薄膜構造を精密に電子密度分布として解析することに成功した。さらに、非常に大きな単位格子をもつ長周期構造 Si(111)- 21 x 21-(Au+Ag)の解析にも取り組み一定の成果を得た。

< 引用文献 >

- [1] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong and R. J. Cava: Phys. Rev. Lett., 104 (2010) 057001.
- [2] T. Takahashi, K. Sumitani and S. Kusano, Surf. Sci. 493(2001) 36-41.

- [3] T. Shirasawa, J. Tsunoda, T. Hirahara and T. Takahashi, Phys. Rev. B 87 (2013) 075449(1-5).
- [4] J. A. Schneeloch, R. D. Zhong, Z. J. Xu, G. D. Gu and J. M. Tranquada: Phys. Rev. B 91 (2015) 144506.
- [5] T. Shirasawa, W. Voegeli, T. Nojima, Y. Iwasawa, Y. Yamaguchi, and T. Takahashi, Phys. Rev. Lett. 113 (2014) 165501(1-4).
- [6] S. G. Kwon and M. H. Kang: Phys. Rev. Lett., 113 (2014) 086101.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

白澤徹郎、表面 X 線回折法の新展開、J. Vac. Soc. Jpn 59, 26-34 (2016), 査読有, <http://doi.org/10.3131/jvsj.2.59.26>

N. Uchitomi, H. Toyota and T. Takahashi, Crystalline quality and structure of MBE-grown ferromagnetic semiconductor ZnSnAs<sub>2</sub>: Mn thin films revealed by high-resolution X-ray diffraction measurements, Z. Phys. Chem. 230, 499-508 (2016), 査読有, DOI: 10.1515/zpch-2015-0649

T. Shirasawa and T. Takahashi, Structure Determination of the Gold Atomic Chain on Si(111) by Surface X-Ray Diffraction, PF Activity Report, 2014 #32, Part A Highlights, 18-19 (2015), 査読有, [http://pfwww.kek.jp/acr/2014pdf/part\\_a.html](http://pfwww.kek.jp/acr/2014pdf/part_a.html)

白澤徹郎, 高橋敏男、トポロジカル絶縁体薄膜の構造物性、日本物理学会誌 70, 713-717(2015), 査読有,

秋本晃一、異常分散 X 線回折法を利用した GaN 結晶の極性評価、日本結晶学会誌 57, 263-268(2015), 査読有, <http://doi.org/10.5940/jcrsj.57.263>

T. Shirasawa, M. Sugiki, T. Hirahara, M. Aitani, T. Shirai, S. Hasegawa, and T. Takahashi, Structure and transport properties of Cu doped Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films, Phys. Rev. B 89 (2014) 195311(1-6), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.89.195311

T. Shirasawa, W. Voegeli, T. Nojima, Y. Iwasawa, Y. Yamaguchi, and T. Takahashi, Identification of the Structure Model of the Si(111)-(5 × 2)-Au Surface, Phys. Rev. Lett. 113 (2014) 165501(1-4), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.165501

[学会発表](計 17 件)

高橋敏男、表面 X 線回折による Si(111)-

21 × 21-(Ag+Au)構造、第 29 回日本放射光学会年会、2016 年 1 月 9 日～2016 年 11 日、柏の葉カンファレンスセンター (千葉県柏市)

高橋敏男、表面 X 線回折による Si(111)-21 × 21-(Ag+Au)構造、第 29 回日本放射光学会年会、2016 年 1 月 9 日～2016 年 11 日、柏の葉カンファレンスセンター (千葉県柏市)

T. Shirasawa, Interface structures of tuned topological insulator films, 15th International Conference on Formation of Semiconductor Interfaces, 2015 年 11 月 15 日～11 月 20 日, Hiroshima International Conferenc Center(広島市)

T. Shirasawa, Investigation of superconductivity of CuxBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> using thinfilm samples, Synchrotron Radiation Instrumentation 2015, 2015 年 9 月 16 日～9 月 20 日, Marriott Marquis, Times Square, New York (米国)

高橋敏男、表面 X 線回折法による表面界面構造の研究、日本学術振興会第 161 委員会第 91 回研究会、2015/5/15、東北大学片平キャンパス (仙台市青葉区)

T. Shirasawa, Surface X-ray diffraction as holography to solve the atomic structure of surfaces and interfaces, 588. WE-Heraeus-Seminar on 'Element Specific Structure Determination in Materials on Nanometer and Sub-Nanometer', 2015/4/26～4/30, Conference Centre of the German Physical Society in Bad Honnef Germany (ドイツ)

白澤徹郎、界面の直接的構造解析、物質構造科学研究所 談話会、2015 年 4 月 16 日、高エネ研つくばキャンパス (茨城県つくば市)

K. Akimoto, Quantitative Strain Analysis of Surfaces and Interfaces Using Extremely Asymmetric X-Ray Diffraction, Joint Symposium 2014, Ewha Womans University, Japan Women's University and Ochanomizu University for the promotion nad research for women in science, 2014 年 12 月 03 日、ソウル (韓国)

高橋敏男、X 線回折における位相問題解決-現状と展望、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 09 月 17 日、北海道大学 (札幌市北区)

白澤徹郎、X 線 C T R 散乱における直接的界面構造解析法とトポロジカル絶縁体界面への応用、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 09 月 17 日、北海道大学 (札幌市北区)

白澤徹郎、埋もれた界面の原子配列決定による超薄膜構造物性の研究、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 03 月 29 日、

東海大学湘南キャンパス（神奈川県平塚市）

T. Takahashi, Atomic-layer resolved structure of ultra-thin films studied by X-ray CTR scattering, 3th International Conference on Physics at Surfaces and Interfaces, 2014年02月24日, プリ(インド)

K. Akimoto, Quantitative Strain Analysis of Surfaces and Interfaces Using Extreme Asymmetric X-ray diffraction, 3th International Conference on Physics at Surfaces and Interfaces, 2014年02月24日, プリ(インド)

T. Shirasawa, Atomic level structural characterization of topological insulator films with surface X-ray diffraction. 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, 2013年12月05日, ハワイ島(米国)

高橋敏男, CTR散乱による界面評価と欠陥、2013年度東北大学金属材料研究所ワークショップ：格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発、2013年11月19日、東北大学金属材料研究所（仙台市青葉区）

白澤徹郎, トポロジカル絶縁体の表面界面構造、SPRING-8シンポジウム2013のサテライト研究会：表面界面・薄膜ナノ構造研究会、2013年09月06日、京都大学吉田キャンパス（京都市左京区）

高橋敏男, 次世代光源による表面界面構造への期待、SPRING-8シンポジウム2013のサテライト研究会：表面界面・薄膜ナノ構造研究会、2013年09月06日、京都大学吉田キャンパス（京都市左京区）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 敏男 (TAKAHASHI, Toshio)  
東京学芸大学・教育学部・研究員  
研究者番号：20107395

### (2) 研究分担者

秋本 晃一 (AKIMOTO, Koichi)  
日本女子大学・理学部・教授  
研究者番号：40262852

白澤 徹郎 (SHIRASAWA, Tetsuroh)  
産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員  
研究者番号：80451889