

令和元年6月14日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03866

研究課題名(和文) 表面X線回折直接法を用いた精密構造解析による超薄膜化に伴う新規物性発現の解明

研究課題名(英文) Surface X-ray diffraction studies of ultrathin films and their structural changes from bulk crystals

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) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年、基板結晶に薄膜成長するとバルクとは異なる電子特性をもつ物質、たとえば、トポロジカル絶縁体や超伝導体が注目されている。これは、表面や界面の存在により薄膜が格子ひずみを生じバルクとは異なる原子配列をとることに起因すると考えられている。本研究では、典型的なトポロジカル物質であるBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の超薄膜、超伝導を発現するSi(111)基板上的In超薄膜などについて、表面や界面の構造に敏感な表面X線回折法により構造を決定することにより、電子特性発現の起源を考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面や界面は周囲の環境がバルクの中とは異なることから、超薄膜ではバルクでは発現しない機能を有するデバイスを開発できる可能性があり、超薄膜に関する研究が盛んに行われている。本研究では、バルクの構造解析で実績のあるX線回折法を高度に進展させた表面X線回折法により、超薄膜の構造決定を通して機能発現の起源を理解し、さらに高機能省エネルギーデバイスの開発に寄与する。

研究成果の概要(英文)：We have studied the structure of ultrathin films such as topological or superconducting materials by surface X-ray diffraction.

We obtained a thickness dependence of surface and interface structures in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ultrathin films of 1, 2 and 3QL(Quintuple Layer) formed on Si substrate, and found that the structural parameters approach to those of bulk crystals as the thickness increases.

The atomic structure of a superconducting atomic sheet of indium grown on a Si(111) surface, i.e., In/Si(111)-7x3-In, was determined with the aid of low-energy electron diffraction. The structure consists of double layers of In atoms with a rectangular arrangement, verifying a theoretical prediction.

研究分野：回折物理学、表面物理学

キーワード：表面界面物性 超薄膜 強相関係 表面X線回折 CTR散乱 位相問題 トポロジカル物質 超伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

トポロジカル物質や超伝導物質などは新規デバイスへの応用の観点から着目され、これまでバルクにおいて精力的な研究がなされ成果が挙げられてきた。

近年、このような物質でもデバイスへの応用の上で高機能省エネルギーの観点から、バルクから薄膜へと研究が進展している。たとえば、FeSe では、超伝導転移温度がバルクでは 10K 程度であるが、単原子層では 100K もの高温になるという報告もあり着目されている。

### 2. 研究の目的

近年、基板結晶に薄膜成長するとバルクとは異なる電子特性をもつ物質、たとえば、トポロジカル絶縁体や超伝導体が注目されている。これは、表面や界面の存在により薄膜が格子ひずみを生じバルクとは異なる原子配列をとることに起因すると考えられている。本研究では、このような物質に着目し、我々が開発してきた表面 X 線回折法を駆使して原子層分解でその構造を精密解析し、構造の観点から機能発現の起源を探求する。

### 3. 研究の方法

CTR(Crystal Truncation Rod)散乱および微小角入射 X 線回折を主として利用する表面 X 線回折法により、結晶表面に形成される 1 原子層から数原子層程度の超薄膜の構造を決定する。その結果を第一原理計算や電子状態を調べる分光測定などと比較検討し考察する。表面 X 線回折の測定にあたっては、我々のグループが開発してきた波長分散型迅速測定法も利用する。

測定に先立ち、これまで使用していた表面 X 線回折装置では、試料は低温にできなかったため、低温でも測定可能な試料セルを整備する。

### 4. 研究成果

本研究では、超高真空中で試料作製を行い、大気にさらすことなく表面 X 線回折測定を行う必要がある。このため、研究の測定実験に先立ち、超高真空装置から分離可能な小型の超高真空セルを整備した。このことにより、我々のグループが開発してきた波長分散型迅速測定装置での表面 X 線回折測定が可能になった。さらに、低温測定にも対応できるようにした。

#### (1) Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 超薄膜構造の膜厚依存性

Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 超薄膜の膜厚 1, 2, 3QL(Quintuple Layer)の X 線回折データの解析を行い、1QL の構造は、バルク構造に比べて歪んだ構造であり、2, 3QL ではこの構造がバルク構造に漸近することを示唆する結果が得られた。また、波長分散型表面 X 線回折法によって Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 超薄膜の成長中における X 線回折データの取得に成功し、上記の静的測定で得られた結果との整合性を確認した。これらの結果については、国内外の学会において成果発表した。

#### (2) ペンタセン超薄膜の新規構造の発見

Bi 基板上的ペンタセン有機分子薄膜が、バルク相と呼ばれる既知の結晶相と同じ格子定数でありながら、従来と異なる新しい分子配向をもつことを、表面 X 線回折法によって見出した(図 1)。第一原理計算で得たバンド構造は、既知の結晶多形とは異なり、先行報告されていた分光実験データを初めて再現した。この成果を学術誌上発表した。

#### (3) Si(111)- 7x 3-In の構造決定

Si(111)表面上に形成するインジウム原子層である Si(111)- 7x 3-In の構造を表面 X 線回折法により調べた。この構造は原子層構造でありながら、バルクのインジウムと同等の超伝導転移温度をもつことが知られている。構造解析の結果、正方格子状に配列した In 原子層が積層した 2 重原子層構造であることが分かった(図 2(a))。1 層目インジウム層は基板 Si と強く相互作用し、2 層目インジウム層はバルク的な構造を持つことから、2 層目のインジウムで超伝導に関わる自由電子の状態ができていたことが示唆された。さらに、もう 1 つの 7x 3

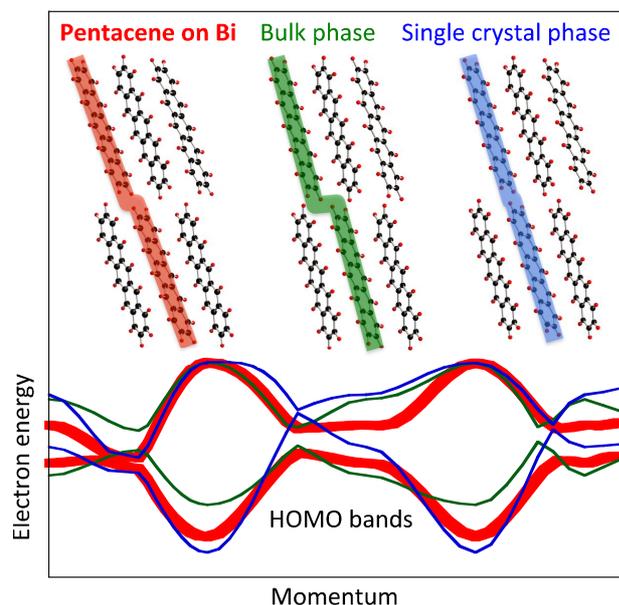


図 1. 表面 X 線回折法により解明した Bi 基板上的ペンタセン薄膜の構造と第一原理計算した HOMO バンド構造。

構造である hexagonal 相の構造を調べた結果、低温相と考えられていた  $7 \times 7$  が室温でも相関長の短い状態で形成しており、それまで提案されていた相転移は、構造相転移ではなく、相関長が徐々に変化するクロスオーバー現象であることを明らかにした。また、 $7 \times 7$  構造の解析に成功して 1 原子層構造であることをつきとめ (図 2(b))、基板 Si との強い相互作用が示唆された。これらの成果をまとめて学術誌上発表した。

#### (4) Bi 超薄膜の成長過程の解明

Bi 超薄膜の成長中構造解析を行った結果、膜厚 1.7 nm 以下においてバルクの Bi では見られない黒燐構造が形成していることを構造解析により明らかにし、黒燐構造の柱状ドメインが表面全体を覆ったときにバルク構造へ相転移するという相転移メカニズムを明らかにした。この成果を国内外の学会において発表した。

#### (5) Si(111)- $21 \times 21$ -(Ag+Au) 構造の部分構造解明

Si(111)- $21 \times 21$ -(Ag+Au) 構造は、Si(111)- $3 \times 3$ -Ag 表面に Au 原子を 0.2ML (MonoLayer) 前後吸着させたときに形成される構造で、電気伝導が急激に増大することから着目されているが、Au の被覆率も不明であり長年その構造は未解決であった。微小角入射 X 線回折法により、Au は単位格子あたり 3 原子で、それらが 3 量体構造をとることを初めて実験的に明らかにした。さらに、Si 基板の Si 第 1 層が作る 3 量体も大きく変位していることを示唆し、それらの成果を学術誌上発表した。

(a)  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  構造 (b)  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  構造

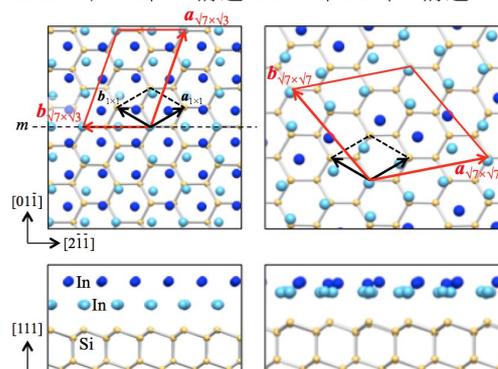


図 2. 表面 X 線回折法により解明した Si(111) 表面上のインジウム原子層構造。(a)  $7 \times 3$  構造。(b)  $7 \times 7$  構造。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計 4 件)

Tetsuroh Shirasawa, Shunsuke Yoshizawa, Toshio Takahashi, and Takashi Uchihashi, Structure determination of the Si(111)- $7 \times 3$ -In atomic-layer superconductor, Physical Review B, 査読有, Vol.99, 2019, 100502(R)

10.1021/acs.jpcc.8b00892

Tetsuroh Shirasawa, Susumu Yanagisawa, Shin-nosuke Hatada, Wolfgang Voegeli, Yoshitada Morikawa, and Toshio Takahashi, A New Pentacene Polymorph Induced by Interaction with a Bi(0001) Substrate, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol.122, 2018, 6240-6245

10.1103/PhysRevB.99.100502

Toshio Takahashi, Yudai Yamaguchi, Tetsuroh Shirasawa, Wolfgang Voegeli, Hiroo Tajiri, Evidence for a gold trimer on the Si(111)- $21 \times 21$ -(Ag + Au) surface, Applied Surface Science, 査読有, Vol.432, 2018, 147-151

10.1016/j.apsusc.2017.03.069

白澤徹郎, Wolfgang Voegeli, 荒川悦雄, 高橋敏男, 松下正, 表面 X 線回折測定の高速度と固液界面構造のその場追跡, 固体物理, 査読有, 55 巻, 2018, 525-530

### [学会発表](計 8 件)

白澤徹郎, 吉澤俊介, 内橋隆, 高橋敏男, インジウム原子層超伝導体 Si(111)- $7 \times 3$ -In の構造決定, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018

白澤徹郎, Wolfgang Voegeli, 溜池裕太, 荒川悦雄, 高橋敏男, X 線 CTR 散乱迅速測定による Bi 超薄膜成長過程の原子レベル追跡, 2018 年第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018

T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Takahashi, T. Matsushita, Investigation of the Photoconversion of Pentacene Precursor Thin Films by Time-Resolved X-ray Reflectivity, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 2018

T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Masuda, T. Takahashi, K. Uosaki, T. Matsushita, Real-Time Monitoring of Interface Processes by Wavelength Dispersive

X-ray CTR Measurements, The 15th International Surface X-ray and Neutron Scattering Conference, 2018

T. Shirasawa, W. Voegeli, E. Arakawa, T. Masuda, T. Takahashi, K. Uosaki, T. Matsushita, Capturing interface processes at the atomic scale by high-speed surface X-ray diffraction, The 9th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia, 2018

白澤徹郎, 柳澤将, Voegeli Wolfgang, 森川良忠, 高橋敏男、Bi 基板に誘起されたペンタセン薄膜の新しい結晶構造、日本物理学会第 73 回年次大会、2018

高橋敏男, 山口雄大, 白澤徹郎, Wolfgang Voegeli, 田尻寛男、Minimal-function による Si(111)- $21 \times 21$ -(Ag+Au)構造の考察、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017

杉木裕人、白澤徹郎、高橋敏男、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 超薄膜表面界面構造の膜厚依存性、日本物理学会第 72 回年次大会、2017

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：白澤徹郎

ローマ字氏名：(SHIRASAWA, Tetsuro)

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：計量標準総合センター

職名：主任研究員

研究者番号(8桁): 80451889

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：フォグリ ヴォルフガング

ローマ字氏名：(VOEGELI, Wolfgang)

研究協力者氏名：荒川悦雄

ローマ字氏名：(ARAKAWA, Etsuo)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。