

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03821

研究課題名（和文）エピタキシャル歪みによるビスマス原子層のトポロジカル電子状態制御

研究課題名（英文）Control of topological electronic state of bismuth atomic layer using epitaxial strain

研究代表者

高橋 和敏（Takahashi, Kazutoshi）

佐賀大学・シンクロトロン光応用研究センター・教授

研究者番号：30332183

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、格子ひずみが導入されたビスマス原子層について、物質の中での電子の振る舞い方を決定するバンド構造を知ることができる実験手法である光電子分光法を用いて研究した。その結果、グラフェン、酸化カドミウム、銀、ゲルマニウムの結晶表面において格子定数が異なるビスマス原子層を製作することに成功し、格子ひずみが導入されたビスマス原子層の電子状態を解明することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1原子層厚さの炭素シートであるグラフェンの発見を端緒として、さまざまな2次元材料群の研究が進められている。原子量が大きな元素は大きなスピン軌道相互作用を持つために、スピン分裂した電子バンド構造を示すなどの特徴がある。本研究では、原子組成、結晶構造、キャリア特性などの従来からのナノ材料開発での走査軸に加えて、格子歪みによる電子状態制御の実証に向けた基礎的な知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：Using photoemission spectroscopy, an experimental technique that can reveal the band structure that determines how electrons behave in a material, we have studied the electronic structure of bismuth atomic layers with lattice strain. We have succeeded in fabricating bismuth atomic layers with different lattice constants on the crystal surfaces of graphene, cadmium oxide, silver, and germanium, and elucidated the electronic states of strained bismuth atomic layers.

研究分野：表面物理

キーワード：角度分解光電子分光 放射光 レーザー

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンの発見を端緒として2次元材料群の電子状態に対する研究は拡大し、特有の電子特性が多数報告され続けている。とりわけ、スピン軌道相互作用が大きい重元素の結晶は、バルク結晶表面での対称性の破れに起因したラシュバ効果によるスピン分裂した表面状態に加え、原子層厚においては格子歪みや電界効果に依存して2次元トポロジカル絶縁体相への転移に伴いスピン偏極エッジ状態が発現することが理論的に示されており、特に興味深い対象である。重元素の原子層材料に対して、原子組成、結晶構造、キャリア特性などを制御することによって、その電子系のトポロジカル特性を人為的に強化し制御することは、トポロジカル物性の理学と光スピントロニクス応用の両面から重要な課題である。

物質が有する電子構造を直接決定するためには、シンクロトロン放射光を励起光源とした高エネルギー分解能での内殻光電子分光測定や価電子帯光電子分光測定が有力な実験手法の1つである。物性発現機構の理解や超高速デバイスなどへの応用のためには通常の光電子実験からの静的特性に加えて、非占有電子状態及び励起電子のダイナミクスまで含めた励起状態に対しての知見を得ることが必要である。

2. 研究の目的

本課題の目的は、層数と面内格子定数を制御したBi(110)原子層膜を、種々のエピタキシャルひずみの導入が期待される基板を用いて作製し、その2次元バンド構造を広範囲の波数分解で実験的に直接測定することにより、ビスマス原子層での格子歪みによるトポロジカル電子状態制御を実証することである。本課題で新たに得られる格子歪みを導入した試料での電子状態との比較から、格子歪みの効果を抽出する。

3. 研究の方法

(1) ひずみ無しでの成長が期待されるエピタキシャルグラフェン膜を基板としてBi(110)原子層膜を作製し、広波数範囲についての2次元バンド分散を解明する。続いて、(2) CdO(001)上でのBi原子層膜の成長条件を確立する。特に、基板温度、成長速度、ポストアニーリング条件をパラメータとして注目し、最適の成長条件を探索する。(3) Bi原子層での占有・非占有2次元バンド分散を解明する。さらに、(4) CdO基板とは異なるひずみの導入効果を探索するため、金属単結晶基板や、表面ダイマーとの相互作用が期待される半導体基板などを用いて、Bi原子層の成長と電子状態の直接観測を行う。

4. 研究成果

(1) V属半金属であるビスマス(Bi)は、数原子層以下の膜厚においては、黒リン型の上下2層のジグザク鎖からなる直方体構造である α 相、またはバククルしたハニカム格子からなる β 相が最安定構造もしくは準安定構造となる。低温に保持した3層グラフェン上に低速度でBiを成長させ、適切なアニール処理をすることにより、グラフェンのアームチェア方向に対してBiのジグザク方向がほぼ平行となる面内方位関係で α 相ビスマセンを成長させることができる。光子エネルギー15eVの放射光を用いたARPES測定により、1bilayer (BL)から3BL厚さの α 相ビスマセンでのフェルミ面マッピングと Γ - X_1 方向、 Γ - X_2 方向および X_2 点周りでのバンド分散を明らかにした。1BL厚さでは、 X_2 点において、0.30eVにDirac点を持ち Γ - X_2 - Γ 方向と M - X_2 - M 方向で大きく異なる分散を示す異方的なDirac状態の分散が明瞭に観測され、大きなスピン軌道相互作用と α 相の非共型結晶構造に起因するものと結論した。

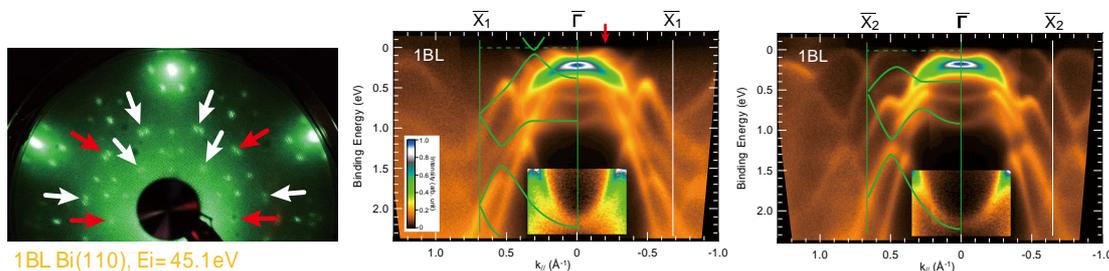


図1. グラフェン上に成長させた α 相ビスマセンのLEED像とバンド構造。

(2) 赤外用光学素子やひずみSiを成長させる基板などとして注目されている Si_xGe_{1-x} は、全率固溶の不規則合金であり、その組成比によって格子定数が制御できるために、人為的に制御したひずみをエピタキシャル膜に対して導入できることが期待される。 $SiGe$ 合金の電子状態については光学的な測定からの価電子帯上端付近や伝導帯下端付近の知見があるのみで、無ひずみの

SiGe バルク単結晶についての広いエネルギー及び波数範囲でのバンド構造は明らかにされていない。そこで、三次元バンド分散を実験的に決定することができるシンクロトロン光を用いた角度分解光電子分光法と高分解能内殻光電子分光法によって、Traveling Liquidus Zone 法で作製された SiGe バルク単結晶の価電子帯バンド全体と表面構造を調べた。実験では $\text{Si}_{0.14}\text{Ge}_{0.86}$ と $\text{Si}_{0.60}\text{Ge}_{0.40}$ 単結晶を(001)面に研磨し化学洗浄した後、超高真空中でのアニールより清浄表面を得た。低速電子線回折では、非対称ダイマーの形成に対応する(2×1) double domain の再構成表面の回折スポットが観測された。Si2p および Ge3d 内殻スペクトルにおいては、非対称ダイマーの上側原子に由来する構造は Ge3d のみで観測されることから、SiGe(001)表面の非対称ダイマーの上側原子は Ge で占められていると結論した。角度分解光電子分光測定では、 Γ 点に対応する波数位置を観測できる励起エネルギーを選択することにより、軽い正孔、重い正孔、スプリットオフバンドを明瞭に分離して解明することができた。

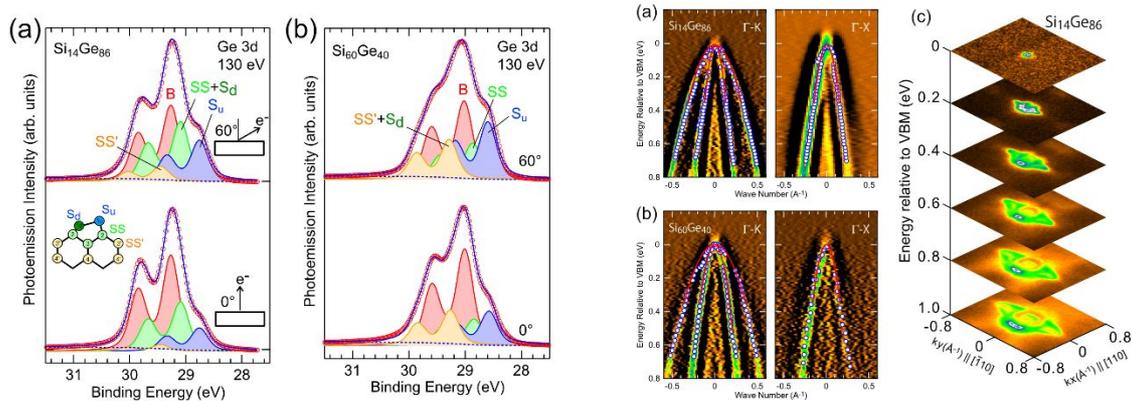


図 2 . SiGe バルク単結晶清浄表面の Ge3d スペクトルと価電子帯上端付近のバンド構造

(3) Bi 超薄膜は、Si(111)基板を用いた場合、5BL 以上の比較的厚い膜厚で Bi(111)膜が安定し、5BL 以下の膜厚で Bi(110)膜が安定すると報告されている。また、Si(001)基板を用いた場合は、6BL 以上の膜厚で Si(001)の(1×2)および(2×1)再構成したテラス上での成長に対応したダブルドメインの Bi(111)膜が成長しており、薄い領域ではエピタキシャルに成長しないことが報告されている。そこで、Si(001)基板よりも Bi と格子整合性が高く(2×1)再構成したテラスが優先的に形成される Ge(001)の微傾斜基板を用いることで、シングルドメインの Bi(111)超薄膜を作製し、低速電子線回折(LEED)と角度分解光電子分光(ARPES)によって構造と電子状態を明らかにすることを目的とし実験を行った。LEED 測定からは Bi(111)膜に対応した六角形のスポットが見られ、シングルドメインで成長していることが確認できた。また、Bi 膜の(00)スポットは Ge 基板の(00)スポットとは異なる角度に観測されており、Ge 基板の(001)テラス面と Bi(111)薄膜の法線ベクトルは異なることが示された。ARPES 測定では、Bi 膜は 3BL の薄さまで量子化準位が観測され、均一な膜厚であることが確認できた。フェルミ面マッピングでは、Bi(111)表面と類似の Γ 点周り近傍でのほぼ円形なフェルミ面と、その外側に六回対称的な長円のフェルミ面が形成されていることが観測された。フェルミ面の強度分布には大きな異方性があり、ステップに平行な方向ではホールバンドがフェルミ準位を横切っており Bi(111)バルク表面での分散と類似しているに対して、ステップを横切る方向ではホールバンドが高結合エネルギー側に位置することがわかった。このシフトは、Bi(111)超薄膜のバンド構造がステップによる変調を受けたことによると考えられる。

(4) 低温の Ag(111)表面に Bi を成長させると平坦な八ニカム型の Bi 原子層が成長することが STM 測定の結果から見いだされ、バンド計算では大きなバンドギャップを持つ電子状態を形成することが Sun らによって報告された。そこで、平坦 Bi のバンド構造を角度分解光電子分光(ARPES)によって明らかにすることを目的として実験をおこなった。化学洗浄を行った高濃度ボロン(B)ドーパの p 型 Si(111)基板として用い、-170°C に保持した基板上に Ag を 110ML, 11ML, 4ML 蒸着した。その後、室温でのアニールを行って結晶性を高めた。さらに、Bi を基板温度-170°C で蒸着することによって、平坦八ニカム型 Bi と同一の周期性を有する Ag(111)上(2×2)-Bi 超構造を作製した。低速電子線回折(LEED)による構造の確認と、角度分解光電子分光(ARPES)によるバンド構造の測定を行った。ARPES により測定したバンド構造では、K 点の-1.2eV のエネルギー位置に上に凸のバンド分散や、 Γ 点の-1.7eV と-3.0eV のエネルギー位置のバンドを見いだされた。これらは、平坦八ニカム型 Bi と考えられる(2×2)-Bi 超構造の成長によって出現するものであり、これらのエネルギー位置は、3 原子層の Ag と平坦 Bi の電子状態の結合を考慮したバンド計算の結果とよく一致している。また、Ag の厚さを 110ML から 4 ML まで変化させても同じエネル

ギー位置に確認されたことから、Bi 由来の波動関数の広がり、Ag の数原子層以内であると示唆される。

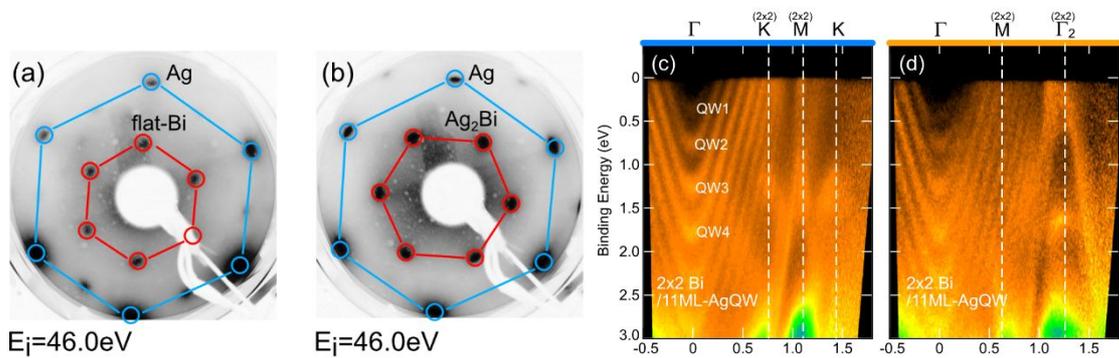


図 3 . Ag(111)超薄膜上に成長させた Bi 超構造の LEED 像と(2×2)-Bi 超構造でのバンド構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takahashi Kazutoshi, Imamura Masaki, Yamamoto Isamu, Azuma Junpei	4. 巻 34
2. 論文標題 Thickness dependent band structure of Bi_2Te_3 -bismuthene grown on epitaxial graphene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 235502 ~ 235502
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ac5e06	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 Takahashi Kazutoshi, Umeda Yuki, Imamura Masaki, Takaira Marina, Ikoma Yoshifumi, Arai Yasutomo	4. 巻 11
2. 論文標題 Three-dimensional angle-resolved photoemission study of bulk SiGe single crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 041114 ~ 041114
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0144426	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋和敏, 今村真幸, 山本勇, 東純平
2. 発表標題 Bi(110)超薄膜の異方的ディラック状態
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 今村真幸, 長山佑哉, 高橋和敏
2. 発表標題 試料制御ステージの電動化によるグラフェンの空間分布の可視化
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 高橋和敏, 今村真幸, Hyo Chang Jang, 田中徹, 山本勇, 東純平
2. 発表標題 Bi203/CdO界面の量子化サブバンド
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梅田裕稀, 今村真幸, 山本勇, 東純平, 高井良真里奈, 生駒嘉史, 荒井康智, 高橋和敏
2. 発表標題 SiGeバルク単結晶の三次元バンド構造
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 和敏
2. 発表標題 佐賀大学ビームラインにおける電子材料研究
3. 学会等名 第15回九州シンクロトン光研究センター研究成果報告会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梅田裕稀, 今村真幸, 山本勇, 東純平, 高井良真里奈, 生駒嘉史, 荒井康智, 高橋和敏
2. 発表標題 SiGeバルク単結晶の三次元バンド構造
3. 学会等名 令和3年度日本表面真空学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小山諒祐、池田晴人、今村真幸、山本勇、東純平、高橋和敏
2. 発表標題 角度分解光電子分光によるGe(001)微傾斜面上Bi(111)超薄膜の研究
3. 学会等名 2023年度日本表面真空学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Angle-resolved photoemission study of Bi_2Se_3 -bismuthene grown on graphene
K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, and J. Azuma
Activity Report Saga University Synchrotron Light Application Center

Growth of Bi_2Se_3 -bismuthene on tri-layer graphene
K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, and J. Azuma
Activity Report Saga University Synchrotron Light Application Center

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

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