

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月6日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26390063

研究課題名(和文) 基板を利用した原子層薄膜の新たな電子物性発現への理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical study for the emergence of new electronic properties in atomically thin films utilizing substrates

研究代表者

小林 功佳 (Kobayashi, Katsuyoshi)

お茶の水女子大学・基幹研究院・教授

研究者番号：80221969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：基板を利用した原子層薄膜の新たな電子物性発現への理論的研究として、2次元トポロジカル結晶絶縁体に関する研究を行った。様々な単原子層薄膜と基板表面との組み合わせについて密度汎関数法を用いた数値計算を行った。その結果、2次元トポロジカル結晶絶縁体の系となる物質や条件を見出した。基板としては、単原子層薄膜と同じ結晶構造をしていて、単原子層薄膜との相互作用が強く、単原子層薄膜の格子定数よりもやや小さな格子定数をもつものが望ましいことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、トポロジカル絶縁体に関する研究は理論、実験ともに盛んに行われており、新たな研究成果が数多く出ている。トポロジカル絶縁体に類似したトポロジカル結晶絶縁体は、2011年に提唱された新しい概念であり、それに関する研究は始まったばかりである。これまでに、3次元のトポロジカル結晶絶縁体は、現実に存在する物質で見つかった。しかし、2次元トポロジカル結晶絶縁体はこれまでに実現していない。2次元トポロジカル結晶絶縁体が発現する物質や条件を理論的に明らかにした本研究の成果は、2次元トポロジカル結晶絶縁体の実現に貢献するものと思われる。

研究成果の概要(英文)：We performed a study on two-dimensional topological crystalline insulators as a theoretical study for the emergence of new electronic properties in atomically thin films utilizing substrates. We performed numerical calculations using the density-functional method for various combinations of monatomic films and substrates. We found the materials and conditions for systems of two-dimensional topological crystalline insulators. The conditions for desirable substrates are (1) they have the same crystal structures as monatomic films, (2) they strongly interact with monatomic films, and (3) lattice constants of substrates are slightly shorter than those of monatomic films.

研究分野：表面物理学

キーワード：薄膜 基板 トポロジカル絶縁体 計算物理

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

### 1. 研究開始当初の背景

最近、トポロジカル絶縁体に関する研究が盛んに行われている。トポロジカル絶縁体とは、絶縁体の新しい分類であり、2005年に理論的に示された。トポロジカル絶縁体には、バルクのバンドギャップ中に価電子帯と伝導帯を結ぶ表面バンドが奇数存在し、この表面状態はスピン偏極しており、時間反転対称性を保つ非磁性の不純物・欠陥による後方散乱を受けない。2次元系においては、試料の両端は異なるスピン状態の表面状態が存在し、量子スピンホール効果が生じる。この性質を利用してスピントロニクスへの応用が期待されている。

これまでに確認されているトポロジカル絶縁体の系は、HgTeの量子井戸、BiとSbの混晶、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ や $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ などである。これに加えて、従来はトポロジカル絶縁体ではないとされていたバルクBiをトポロジカル絶縁体にする試みも行われていた。その一つの方法として、薄膜を基板上に成長させることが提案されていた。結晶中の電子のエネルギーバンドは、結晶の格子定数の変化により変わる。バンドギャップの小さな物質では、少しの格子定数の変化によっても、トポロジカルに自明な絶縁体から非自明な絶縁体に変化する可能性がある。薄膜を格子定数の僅かに異なる基板上に成長させることにより、この格子定数の変化を起こさせ、トポロジカルに異なる状態に変化させようとするものである。このように基板上に薄膜を成長させることにより、薄膜自体の性質を大きく変えるような研究が行われていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、基板表面上に成長した薄膜の電子物性に関する研究を理論的に行う。特に、基板との相互作用を積極的に利用することにより、薄膜自体の性質を変化させ、孤立した薄膜には見られない新たな電子物性を探求する。物質の電子状態に対して、新たに導入された概念であるトポロジカルな性質という視点に立ち、基板による薄膜物性の質的な変化を生じさせる方法を探索する。本研究成果により、新たな薄膜材料のスピントロニクス等への応用の実現を前進させる。

### 3. 研究の方法

本研究は理論的な方法で遂行した。密度汎関数法に基づく第一原理的な方法により、数値計算を行った。計算には本補助金で購入したプログラムパッケージ VASP (Vienna Ab initio simulation package)を用いて計算した。

### 4. 研究成果

本研究では、2次元トポロジカル結晶絶縁体の実現可能性について理論的に研究した。トポロジカル結晶絶縁体とは、結晶の空間対称性に基づくトポロジカル指数によって分類される絶縁体である。時間反転対称性に基づき分類されるトポロジカル絶縁体とは異なる。3次元トポロジカル結晶絶縁体は、SnTe等の系で実現されていることが実験により確かめられているが、2次元のトポロジカル結晶絶縁体は現実の系では実現していない。本研究では、2次元トポロジカル結晶絶縁体を実現する物質や条件について研究を行った。

まず、3次元トポロジカル結晶絶縁体を実現しているSnTeについて、その単原子層を考えて電子状態の計算を行った。計算の結果、単原子層SnTeはトポロジカル結晶絶縁体であることが分かった。また、SnTeと似た物質であるPbTeについても、単原子層の電子状態を計算したところ、トポロジカル結晶絶縁体であることが分かった。ただし、この計算ではSnTeおよびPbTe単原子層は平面構造をしていると仮定しているが、この仮定は正しくない。バルクのSnTeおよびPbTeは、NaCl結晶構造をしている。その(001)面を考えると、正方形の頂点にSnもしくはPb原子とTe原子が互い違いに配置する構造をしている。そのような原子構造をもつ単原子層は、平面構造を保つことが困難であることが予想される。実際に全エネルギー計算を行い、構造を最適化すると、平面構造よりも凹凸のある構造の方が系の全エネルギーが低いことが分かった。したがって、SnTeおよびPbTe単原子層の平面構造を保つためには、それを支えるものが必要である。単原子層を支えるものとして、まず結晶表面を考えた。その際に、格子の整合性の観点からSnTeおよびPbTeと同じ結晶構造をしているアルカリハライド表面を考えた。アルカリハライドの中でも特にNaBrを選んだ。その理由は、NaBrの格子定数がSnTeおよびPbTe単原子層の最適化した格子定数に近いことである。NaBr表面上のSnTeおよびPbTe単原子層の電子状態の計算を行ったところ、2次元状態のバンドギャップ中にエッジ状態が見られない、もしくは、エッジ状態にギャップが開いてしまう結果が得られた。これは、単原子層とNaBr表面との相互作用による。SnTeおよびPbTe単原子層は、結晶平面に関する鏡映対称性を基とするトポロジカル結晶絶縁体である。基板との相互作用により鏡映対称性が破れてしまうため、エッジ状態が現れない、もしくは、ギャップが開いてしまう。したがって、単原子層が鏡映対称性を回復するためには、NaBr表面とは反対側にもNaBr薄膜を載せ、単原子層を両側から挟むサンドイッチ構造を作る必要があると考え、サンドイッチ構造の電子状態を計算したところ、SnTe単原子層をNaBrで挟んだ系ではギャップの無いエッジ状態が生ずる結果が得られ、トポ

ロジカル結晶絶縁体としての性質をもつことが分かった。一方、PbTe 単原子層のサンドイッチ構造の場合は、ギャップの無いエッジ状態は得られなかった。その理由は次の通りである。

トポロジカルに非自明な状態が生ずるためには、価電子帯と伝導帯の一部でバンド反転がおこり、バンドが交差した部分でスピン軌道相互作用によるギャップが開く必要がある。このバンド反転の大きさが SnTe に比べ PbTe は小さいため、NaBr 表面の静電ポテンシャルの影響により、バンド反転の解消が容易におこり、非自明な状態でなくなったと言える。

SnTe 単原子層を NaBr 表面で挟んだ系は、トポロジカル結晶絶縁体になることが理論的に示されたが、この系を実際に作成するのは困難であると考えられる。一つの理由は、SnTe は単原子層であるよりも 2 原子層を構成した方がエネルギー的に安定であるからである。したがって、結晶表面に単原子層が安定に成長するためには、単原子層間の相互作用に比べて、単原子層と結晶表面との相互作用の方が強い必要がある。このため、アルカリハライドに比べ、イオンの価数が大きく、単原子層との相互作用が強いことが期待され、NaCl 結晶構造をもつアルカリ土類カルコゲナイドを基板表面として考えた。また、単原子層としては、SnTe と PbTe だけでなく、様々な IV-VI 族単原子層を考えた。

トポロジカル結晶絶縁体の状態が生ずるためには、バンド反転が必要である。様々な IV-VI 単原子層に対して計算したバンドギャップの値を図 1 に示す。計算は、平面構造を仮定して、面内の格子定数を最適化した構造に対して行った。また、バンドギャップの値を理論的に精度良く求めるために mBJ(modified Becke-Johnson)ポテンシャルを用いた。バンドギャップ値が負の値は、バンドが反転していることを示す。この結果より、Ge, Sn, Pb 系の順にバンド反転の大きさが大きく、トポロジカル結晶絶縁体に適していることがわかる。そこで、Sn もしくは Ge からなる IV-VI 単原子層に対して、その格子定数に近い格子定数をもつアルカリ土類カルコゲナイドを選び、全エネルギー計算を行った。単原子層と表面の組み合わせ数は 24 である。計算はまず、 $1 \times 1$  構造で行った。その結果、アルカリハライド表面に比べ、アルカリ土類カルコゲナイド表面は、確かに、単原子層との相互作用が強く、単原子層の成長を安定化させることが分かった。さらに、IV-VI 単原子層は distorted NaCl (dNaCl) 構造が安定であることが知られている。これは黒リンの結晶構造の基本となる 2 次元構造である。この構造と比較しても、表面上の単原子層が安定に存在する可能性があることも計算により示された。

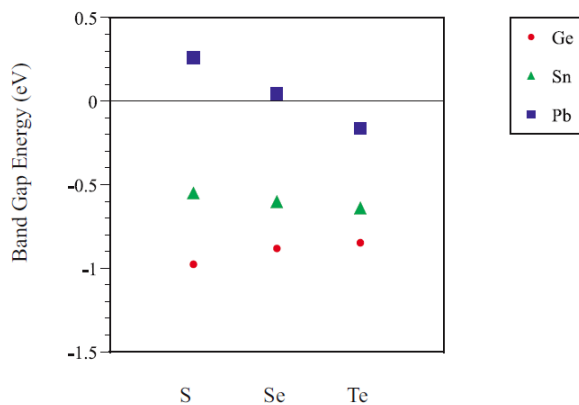


図 1

基板の上に成長した単原子層がトポロジカル結晶絶縁体になるためには、鏡映対称性があること、バンドが反転していることが必要である。IV-VI 単原子層とアルカリ土類カルコゲナイド表面との相互作用はかなり強く、単原子層の電子状態に大きな影響を及ぼす。鏡映対称性を有するためには、基板と反対側の面にもアルカリ土類カルコゲナイドを配し、サンドイッチ構造を構成することが必要である。またサンドイッチ構造中の単原子層は、アルカリ土類カルコゲナイド表面によって平面構造を保たれることも必要である。さらに、バンド反転には、単原子層の格子定数が小さいほうが有利である。IV-VI 単原子層は格子定数の増加とともに価電子帯と伝導帯の分離が大きくなり、バンド反転が解消される傾向にあるからである。また、アルカリ土類カルコゲナイド表面の静電ポテンシャルは、単原子層のバンド反転を解消する方向に作用するため、IV-VI 単原子層のバンド反転は、それに打ち勝つくらい大きくなければならない。

以上のような要件を満たす系を探索した結果、SnS と SnSe 単原子層の系で 2 次元トポロジカル結晶絶縁体が見出された。原子構造最適化の計算の過程で、IV-VI 原子層の新たな構造を見出した。これは、四角形と八角形から構成される構造で VI 族元素の原子層ではその構造が理論的に提案されていた。今回見出したものは、その化合物版にあたる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

Katsuyoshi Kobayashi, Electronic states of SnTe and PbTe (001) monolayers with supports, *Surface Science* **639**, 54-65 (2015), 査読あり  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.04.009>

[学会発表](計 10 件)

Katsuyoshi Kobayashi, IV-VI monolayers with alkaline-earth chalcogenide supports, 13th International Conference on Atomically Controlled Surfaces Interfaces and Nanostructures, Rome, 28.10.9-10.15.

Katsuyoshi Kobayashi, IV-VI monolayers with alkaline-earth chalcogenide supports,

The 32th European Conference on Surface Science, Grenoble, 28.8.28-9.2.

小林功佳, アルカリ土類金属カルコゲナイド表面上の IV-VI 単原子層, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 28.3.19-22.

小林功佳, ビスマスからなるトポロジカル結晶絶縁体, 日本物理学会秋季大会, 関西大学, 27.9.16-19.

Katsuyoshi Kobayashi, Theoretical calculation of electronic structures of SnTe and PbTe monolayers with supports, The 31th European Conference on Surface Science, Barcelona, 27.8.31-9.4.

Katsuyoshi Kobayashi, Electronic States of SnTe and PbTe Monolayers with Supports, 21st International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems and 17th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, Sendai, 27.7.26-31.

Katsuyoshi Kobayashi, Electronic States of Two-Dimensional Topological Crystalline Insulators, Symposium on Surface and Nano Science 2015, Furano, 27.1.14-18.

Katsuyoshi Kobayashi, Electronic States of Two-Dimensional Topological Crystalline Insulators, The 22th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, 26.12.11-13.

小林功佳, 孤立していないトポロジカルクリスタル絶縁体薄膜の電子状態, 第 34 回表面科学会学術講演会, 松江, 26.11.6-8.

Katsuyoshi Kobayashi, Electronic States of Non-freestanding Topological Crystalline Insulator Thin Films, The 7th International Symposium on Surface Science, Matsue, 26.11.2-6.

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者  
なし

(2)研究協力者  
なし

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。