

分子線エピタキシー法による 原子層物質の創製と電子状態の解明

研究ノート

寺川 成海*

Electronic properties and growth of 2D materials using molecular beam epitaxy

Key Words : ARPES, MBE, 2D material, ultrathin film, surface science



はじめに

原子層物質は原子数層分の厚さしかない究極に薄い物質であり、3次元物質(バルク)とは異なる様々な興味深い物性を示す。さらに超伝導体、強磁性体、強誘電体など異なる原子層物質を積み重ねることで自然界には存在しない物質を設計し創製することができる。こうした特色から原子層物質研究は新物質・物性探索といった基礎研究からデバイスへの応用研究まで幅広く行われている。原子層物質は、その元となるバルクが層状構造を持つ場合(van der Waals(vdW)型)と非層状構造を持つ場合(非vdW型)に大別できる。グラフェンに代表されるvdW型原子層物質は共有結合・イオン結合といった強い結合で構成される単位層が、層垂直方向に弱いvdW力で積層した構造を持ち、バルクを機械的に剥離することで比較的容易に作製できる。一方、非vdW型原子層物質は、金属や酸化物など異方性の小さい結合を持つバルクを1~数原子層の厚さまで薄くした物質であり、一般的に固体表面を基板としてその上に作製される。本稿では筆者の最近の研究から非vdW型とvdW型の新しい原子層物質の創製とその電子状態について紹介する。

(In, Mg) 原子層金属~nearly freestanding 2 原子層金属~

まず、非vdW型原子層物質としてシリコンSi(111)表面上のインジウム(In)とマグネシウム(Mg)で構成される原子層金属を紹介する。Si(111)表面上のIn 2原子層(2次元単位格子のSi(111)基板に対する関係から $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 相と呼ばれる)は、バルクIn(001)面とほぼ同じIn正方格子を2層重ねた構造¹⁾(図1(b))と自由電子的な円形フェルミ面を持つ²⁾ことから2次元金属のモデル系として広く研究されている。バルクと同様の構造と自由電子的な電子状態を持つことから、一見このIn 2原子層金属にはSi基板の影響があまりないように思えるが、実は大きな影響がある。基板のない“freestanding”In 2原子層を考えると、そのフェルミ面は主にIn $5p_x$, $5p_y$ 軌道で構成され、2層間の結合性と反結合性状態に対応する大小2つの同心円からなる。一方、Si基板上的In 2原子層の場合は、フェルミ面は2層間の結合性状態に対応する1つの円の表面ブリル

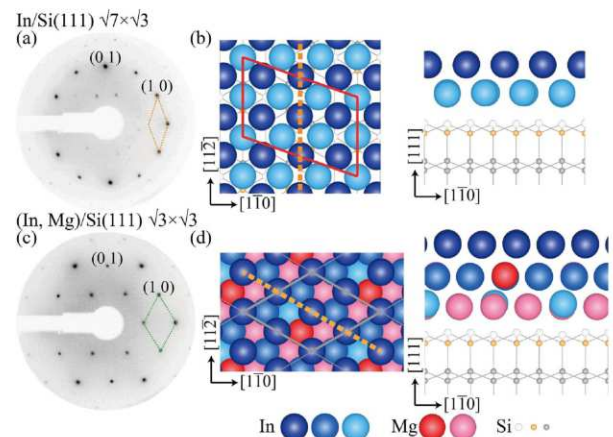


図1. In/Si(111) ($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)相の(a) LEEDパターンおよび(b)原子構造。(In, Mg)/Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)相の(c) LEEDパターンおよび(d)原子構造。(a)の橙点線、(b)の赤実線、(c)の緑点線、(d)の灰実線はそれぞれ $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 実格子・逆格子、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 実格子・逆格子を示す。(b, d)の太破線は図2(d)の断面の方向に対応する。



* Shigemi TERAKAWA

1994年10月生まれ
京都大学大学院 理学研究科 化学専攻
博士後期課程修了(2022年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 附属
フューチャーイノベーションセンター
/物理学系専攻 応用物理学コース 表面
ナノ物性領域 助教 博士(理学)
専門/表面物性科学
TEL : 06-6105-6990
FAX : 06-6105-6994
E-mail : sterakawa@ap.eng.osaka-u.ac.jp

アンゾーン (SBZ) による折り返しで概ね説明でき (図 2(c, d))、Si 基板との結合によって電子状態が大きく変化していることがわかる。

筆者は、この Si(111) 表面上の In 2 原子層上に、In より Si と強く結合する Mg を蒸着する方法で、In と Si の界面を変調させ、その原子構造と電子状態を大きく変えられることを見出した。図 1(a, c) に Mg を約 1 原子層分蒸着した時の低速電子回折 (LEED) パターンの変化を示す。単位格子は $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ から $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ へと変化した。第一原理計算を用いて決定した原子構造を図 1(d) に示す。赤色と桃色の丸で描いた Mg 原子は In 層の上に吸着するのではなく、Si 基板と In 層の間に入り込み、また、In 正方格子は六方格子へと変化することがわかった。六方晶 In は高圧下でのみ存在が予測されているものであり、特殊な結合状態の In 超薄膜が生成したことがわかる。

図 2(a) に、(In, Mg) 3 原子層のフェルミ面を角度分解光電子分光法 (ARPES) で調べた結果を示す。フェルミ面は $\bar{\Gamma}$ 点を中心とするフェルミ波数 $k_{//} = 1.29 \text{ \AA}^{-1}$ (黒実線) と 1.46 \AA^{-1} (赤破線) の 2 つの同心円を $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ SBZ に従って折り返した特徴を持ち、その模式図を図 2(b) に示した。実験で観察されたバンド分散は、第一原理計算で再現された。大小の円形フェルミ面はいずれも主に In $5p_x, 5p_y$ 軌

道で構成される。その電荷密度分布 (図 2(d)) は、大きい円 (U_3) では金属層全体に広く分布しているが、小さい円 (U_1) では表面から数えて第 1 層と第 2 層の間に節面が存在している。つまり、大小の円形フェルミ面は、表面第 1 層と第 2 層の間の結合性と反結合性状態に対応する。この特徴は、“freestanding” In 2 原子層と一致しており、主に Mg で形成された第 3 層 (図 1(d) の桃色と水色の層) が緩衝層として働き、In のみで構成されているわけではないものの、現実の系において “nearly freestanding” 2 原子層金属の創製に成功したことを意味する。さらに、“freestanding” In 2 原子層では正方格子よりも六方格子の方が安定であることが第一原理計算からわかっており、本研究の “nearly freestanding” 2 原子層金属が六方格子構造を持つことと対応する。原子層金属と基板との結合は、構造以外にもバンドのスピンスplitや超伝導特性など様々な物性に影響している。従来、界面を変調させる方法として Si 基板の未結合手を水素などの別元素で終端する方法が試みられていたが、そもそも高結晶性の終端表面を作ることは難しく、さらにその上に 1~数原子層の高結晶性の金属超薄膜を作製することは困難であった。本研究で見出した新たな界面変調方法は他の原子層金属への応用も可能であり、半導体基板上の “nearly freestanding” 金属超薄膜にお

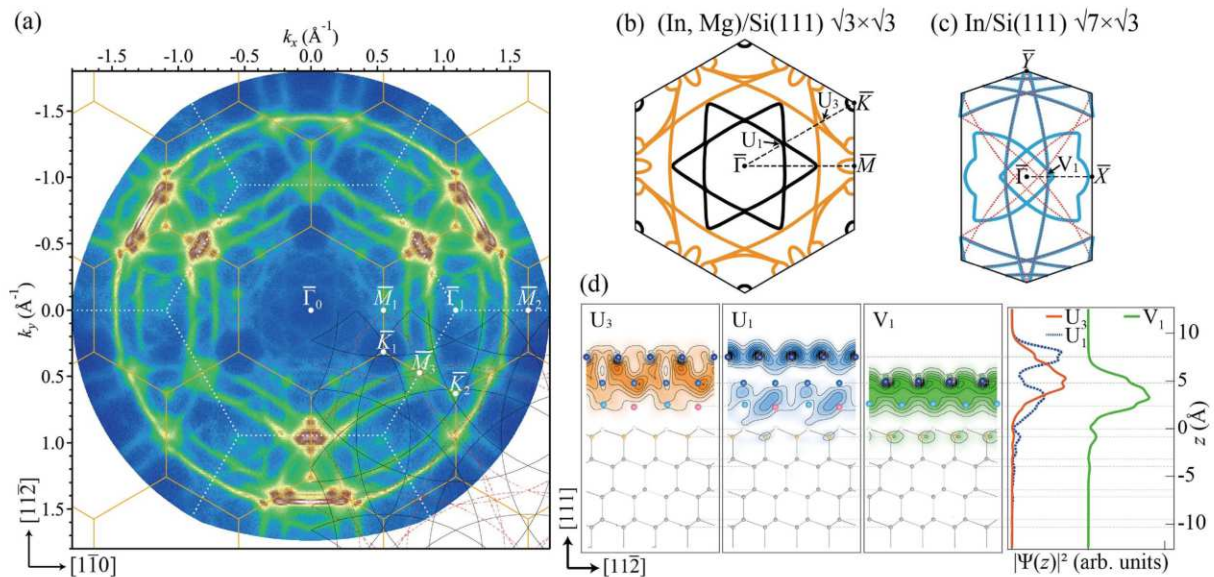


図 2. (a) (In, Mg)/Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 相の ARPES で測定したフェルミ面。黒実線と赤破線は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ SBZ の $\bar{\Gamma}$ 点を中心とする波数 $k_{//} = 1.29 \text{ \AA}^{-1}$ と 1.46 \AA^{-1} の円。(b) (In, Mg)/Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 相、(c) In/Si(111) $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ 相のフェルミ面の模式図。(c) の赤点線は波数 $k_{//} = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ の円を $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ SBZ に従って折り返したものである。(d) (In, Mg)/Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 相の U_3 と U_1 、In/Si(111) $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ 相の V_1 状態の電荷密度分布とその面内平均。3) より引用。

ける物性開拓が進むことが期待される。

FeBr₂～原子層磁性体候補物質～

次に vdW 型原子層物質として FeBr₂ を紹介する。原子層物質の中でも磁性体はデバイスに必須な構成要素であり特に重要であるが、原子層強磁性体が初めて報告されたのは 2017 年と比較的最近のことであり、バルク結晶から剥離した単層 CrI₃⁴⁾ と 2 層 Cr₂Ge₂Te₆⁵⁾ においてである。この発見以降、新しい原子層磁性体の探索が活発に行われている。これまで主に 3 価の遷移金属トリハライドおよび遷移金属カルコゲナイドにおいて探索が進められてきたが、最近では 2 価の遷移金属ダイハライド (TMDH) も注目され始め、単層 NiI₂ におけるカイラル磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイック原子層物質⁶⁾ などが発見されている。筆者は TMDH の中で、臭化鉄 (II) FeBr₂ に着目した。FeBr₂ は、六方格子 Fe 原子層が上下から Br 原子層で挟まれた 3 原子層 (TL) で構成される単位層が vdW 力で積層した構造を持つ (図 3(a))。磁気モーメントは層垂直方向に並び、層内では強磁性的、層間では反強磁性的に結合している⁷⁾。単層 FeBr₂ については理論的に調べられており、強磁性体になることが予想されているが、電子状態についてはハーフメタルか絶縁体かで見解が一致していない。また、実験的にはその電子バンド構造は調べられていなかった。

筆者は、分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて FeBr₂ 超薄膜を単層からピスマス Bi(111) 薄膜上に作製することに成功した。図 3(b) に LEED パターンの膜厚依存性を示す。蒸着前は Bi(111) 格子に対応したスポットが見られた。FeBr₂ を 1 TL 分蒸着すると多数の新たなスポットが出現し、2, 3 TL と蒸着量を増やすと 6 点のスポットが強くなった。青丸で囲ったスポットの格子定数 3.78 Å は、バルク FeBr₂ の面内格子定数に一致する。1 TL で見られたサテライトスポットは、面内格子定数の異なる Bi(111) (赤丸) と FeBr₂(0001) (青丸) の重ね合わせで生じた $(13 \times 13)_{\text{FeBr}_2} = (11 \times 11)_{\text{Bi}}$ モアレ超構造に由来する。

図 3(c) に 1, 2, 3 TL の FeBr₂ 超薄膜の ARPES で測定したバンド分散を示す。いずれの膜厚においても明瞭なバンドが観察されており、高結晶性の超薄膜の作製によりバルク FeBr₂ を含めてこれまで

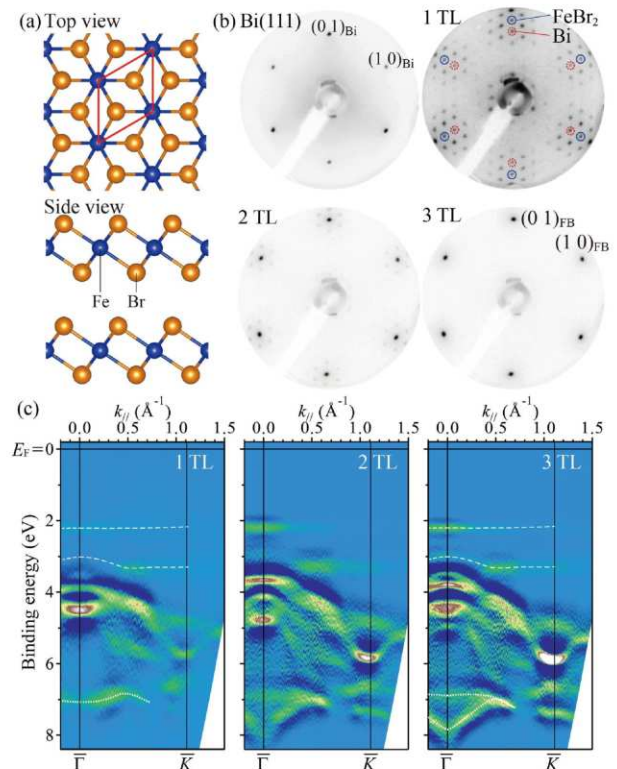


図 3. (a) FeBr₂ 結晶の原子構造。(b) Bi(111) 薄膜および 1, 2, 3 TL の FeBr₂(0001) 超薄膜の LEED パターン ($E_0 = 46$ eV)。(c) 1, 2, 3 TL の FeBr₂ 超薄膜の ARPES で測定したバンド分散の 2 階微分像。8) より引用。

測定されていなかったバンド分散を捉えることに成功した。3 TL のバンドを見ると 2.2 eV と 3.2 eV に Fe 3d 軌道に由来するフラットなバンドがあり、その下に Br 4p 軌道が寄与する分散の大きいバンドがある。価電子帯のトップは 2.2 eV のフラットバンドであり、膜厚を 2, 1 TL と薄くしても変化しない。つまり、単層 FeBr₂ はバルクと同様に絶縁体であることがわかる。バンド分散の膜厚による変化は主に $\bar{\Gamma}$ 点付近のバンドに見られ、特に点線で示した 7-8 eV あたりのバンドは、2, 3 TL では 2 本あるのに対して、1 TL では 1 本になった。この変化は 1 TL 膜における Br-Br 層間相互作用の消失に対応し、先述の明瞭なモアレ LEED スポットと併せて、結晶性の高い単層 FeBr₂ 超薄膜の創製に成功したことを示している。

筆者は最近、同じ単位層構造を有する塩化鉄 (II) FeCl₂ 超薄膜の成長にも成功し、それが単層まで絶縁体であることを明らかにした。加えて、Bi と FeCl₂ の間の電荷移動とモアレポテンシャルによって生じた界面状態の存在を明らかにした。さら

に、その磁性を解明し、磁化容易軸が2層ではバルクと同様に層垂直方向であるのに対して、単層では層平行方向に変化することがわかった。金 Au(111) 基板上の単層 FeCl₂ では層垂直方向の磁化容易軸が維持されることが報告⁹⁾されており、今回の発見は非磁性基板との相互作用によって原子層磁性体の磁気異方性が変化することを初めて実験的に捉えた結果であり、近日中にご紹介できることを楽しみにしている。

おわりに

本稿では、筆者が最近進めてきた Si(111) 基板上の (In, Mg) “nearly freestanding” 原子層金属 (非 vdW 型) と原子層磁性体候補物質 FeBr₂ (vdW 型) の作製と電子状態の解明について紹介した。各物質系について、確立した手法を用いて物質開拓を進めるとともに、電子バンド構造に加え、超伝導特性や磁性など多角的に物性解明を進める予定である。加えて、非 vdW 型と vdW 型を組み合わせることで原

子層磁性体と原子層金属のヘテロ積層構造などにも研究を広げていくことを計画している。

参考文献

- 1) J. W. Park, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 166102 (2012).
- 2) E. Rotenberg, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 246404 (2003).
- 3) S. Terakawa, *et al.*, Phys. Rev. B **105**, 125402 (2022).
- 4) B. Huang, *et al.*, Nature **546**, 270 (2017).
- 5) C. Gong, *et al.*, Nature **546**, 265 (2017).
- 6) Q. Song, *et al.*, Nature **602**, 601 (2022).
- 7) M. A. McGuire, *et al.*, Crystals **7**, 121 (2017).
- 8) S. Terakawa, *et al.*, J. Phys. Chem. C **127**, 14898 (2023).
- 9) A. Aguirre, *et al.*, Adv. Mater. **36**, 2402723 (2024).



コサギ