Bi₂Te₃超薄膜の電子構造と電気伝導

Electronic structure and electrical conduction of ultrathin Bi₂Te₃ films

八田振一郎 京都大学大学院理学研究科 Shinichiro Hatta ¹Graduate School of Science, Kyoto University

We have investigated electronic structure and electrical conduction of ultrathin (111)-oriented Bi₂Te₃ films epitaxially grown on Si (111). Layer-by-layer growth of Bi₂Te₃ was confirmed by electronic band structure depending on the number of quintuple layers (QLs). *In situ* four-point probe conductivity measurements showed metallic conduction of the films at 1–5 QL. A large increase in conductivity from 1 to 2 QL is related to a bulk-like conduction band (CB) state. Although the partial occupation of the CB is attributed to antisite defects at the Bi site, scattering by the defects is expected to be insignificant because the CB electrons are localized at the Te atoms forming the van der Waals interface.

1. はじめに

近年,種々の層状物質の単層,超薄膜およびヘテロ構造などの物性が盛んに研究されている.層状 物質は強い化学結合(主に共有結合による)によって構成される二次元構造が,ファン・デル・ワール ス(vdW)相互作用に例えられる弱い結合によって積層した構造をもつ.この異方的な結合様式は結 晶成長にも影響し,原子層数の均一な結晶性薄膜が容易に得られる.さらに,格子整合や配向の制約 をあまり受けることなくヘテロ構造が作製できる.この高い自由度が,新規な物性や機能を創成する 上でとても役立つ.一方,低次元物性の観点からは,層数を明確に作り分け可能な点が興味深い.対 称性や強い電子相関の効果によって,わずか1層の違いでも物性が大きく変化しうるからである.

本稿では,最近筆者らが行った Bi₂Te₃ 超薄膜の研究成果について紹介する [1]. Bi₂Te₃ はナロー ギャップ半導体や熱電材料として半世紀以上前からよく研究されてきた層状物質である. 2000 年 代以降でも,人工格子による熱電能の向上 [2] や特異なスピンテクスチャをもつ表面状態 (トポロ ジカル表面状態: TSS) [3] といった,界面や表面に関わる新しい物性が見出されている.しかし, 機械的剥離などによる単層分離には向いておらず,数 nm 以下の極めて薄い膜の実験研究はあまり 行われていない.我々は,Si (111) 基板上に分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて Bi₂Te₃ 超薄膜を 結晶成長させ,電子バンド構造や電気伝導特性をその場測定した.また,電気伝導度の層数変化 について第一原理計算を用いて解析し,この超薄膜の高い電気伝導性と vdW 界面に由来する電子 状態の関係を考察する.

2. Bi₂Te₃の結晶構造と電子バンド構造

Bi₂Te₃の結晶構造を図1(a)に示す.各元素はそれぞれ二次元三角格子を構成しており、それら



図1 Bi₂Te₃の(a)結晶構造と(b)フェルミ準位近傍のバンド構造(膜厚5QLの理論計算,[111] 方向への射影図).(c)(111)面のブリルアンゾーン.(ここまで[1]より引用)(d)トポロジカ ル表面状態の分散関係,等エネルギー面(水色,緑色)とスピン(赤矢印)の模式図.

が菱面体格子 (図中の赤線の平行六面体)の [111] 方向に積層している.積層は Te-Bi-Te-Bi-Te の5 層 = quintuple layer (以下,QL)を単位としており,外側の Te (図中の Te (1)) が隣接する QL との 接合面 (vdW 界面)を構成する.劈開を行うと,この Te 原子面が (111) 表面として露出する.1 QL は約 1.0 nm の厚みがあり, Bi₂Te₃ 薄膜の厚みはこの QL を単位として表すことも多い.

Bi₂Te₃は三次元トポロジカル絶縁体であるため,結晶表面には金属的な電子状態(TSS)が形成される.これはバルクの電子構造によって決まるため,原理的には結晶面によらないが,実験的には(111)表面のTSSに限られる.図1(b)は5QLの薄膜についてのバンド計算の結果である(対称性の高い点を示す記号は図1(c)を参照のこと).有限の厚みのためバルクバンドは離散的になっているが,上下の灰色のトーンをかけた範囲のフェルミ準位に近い電子状態が伝導帯バンド(CB)の下端と価電子帯バンド(VB)の上端を構成している.TSSはこれらを結ぶバンド(赤線)である.直線的な分散のバンドが交差する点はディラック点と呼ばれる.Bi₂Te₃の場合,ディラック点がVB 側に偏っているため,V字型の印象になる.等エネルギー面上でTSSのスピンは接線方向に右回りもしくは左回りしている(図1(d)).このため180°後方散乱($k \rightarrow -k$)はスピン禁制となる.この禁制の効果は走査トンネル顕微鏡による準粒子干渉の観察によって確認されている[4].この後方散乱の抑制は高い電気伝導性を予測させる.しかし,バルク試料では狭いバンドギャップ(~0.2 eV)や欠陥由来のキャリアによってバルクの伝導度が高いため,表面伝導の寄与が隠されてしまう.その有力な解決策として薄膜化がある.しかし、4QL以下では両面の相互作用によってギャップが生じ、もはやTSSではなくなることが理論的に予想された[5].そのため、5QL以上ではたくさんの実験報告がある一方,それより薄い薄膜についてはその数が非常に限られる[5,6].

3. MBE 法による Bi₂Te₃ 薄膜の作製と評価

MBE 法による Bi₂Te₃ 薄膜の作製は, ビスマスとテルルをそれぞれ基板上に蒸着し, 反応+結晶 成長させる方法がよく用いられている [5]. しかし, テルルは脱離しやすい性質があるため, この 成膜方法ではテルル過剰な条件が必須である. そのようなレートを得るにはテルルを高温に加熱



図 2 Bi₂Te₃ 薄膜の成長による LEED パターンの変化 (Ep=75 eV).

する必要があり、結果的に、テルルはガス状に近い形で供給される.これにより試料以外の部分にも堆積する.成膜専用真空槽を用意すればこの問題は回避できるが、既存の測定機器の利用が難しくなることや、試料移動機構を含む実験設備の複雑化・大型化というデメリットがある.本研究では、合成した多結晶 Bi₂Te₃を真空中で昇華させる方法での成膜を試みた.るつぼの温度を700 K以上に加熱すると、雰囲気ガス中に熱分解もしくは合成時の余剰によると考えられる、テルルの増加が確認されたため、700 Kを上限温度とした.また、4 端子法による測定を前提として、膜厚の偏りが $10 \times 4 \text{ mm}^2$ の基板表面において無視できるほど小さくするため、蒸着源の開口 (ϕ 3)から基板表面まで約 50 mm の距離をとった.実際、るつぼ温度 700 K で、蒸着中の真空度が 5×10⁸ Pa 以下を維持したまま、約 0.2 QL/min の膜成長速度を得た.

基板には、テラス幅が広い結晶面を得ることが容易なうえ、室温以下でほぼ絶縁体的である高抵抗 Si (111) 基板を用いた.ただし、清浄シリコン表面は、表面再構成による原子レベルの凹凸及び ダングリングボンド (未結合手) があるため、均一な膜成長には不利と考えられた.そこで、ビスマス単原子層による表面終端 (√3×√3 超構造 [7]、図 2 左端) を前処理として行った.蒸着中、基板は室温のままとし、蒸着後に約 370 K でアニールを行った.

作製した Bi₂Te₃ 薄膜からの低速電子回折 (LEED) パターンを図 2 に示す. 膜厚 0.7 QL では, Si (111) 基板と Bi₂Te₃ (111)の(1×1)スポットがどちらも確認できる. スポットは円弧上に伸びているので,面内方位には±5°程度の分布がある.しかし,中心に鋭いピークがあることから,Si 基板 に方位をそろえたドメインが支配的である.また,面内格子定数はバルク結晶の 4.38 Å と測定精度の範囲で一致した.1 QL 以上の膜厚では Bi₂Te₃ (111)のスポットが徐々にシャープになる以外の 顕著な変化はなかった.

作製した薄膜の QL 数およびその均一性は、QL 数に敏感な電子バンド構造から検証した.図3 に角度分解光電子分光法 (ARPES) を用いたバンド分散測定の結果を示す. この図は、[111] 結晶軸に対して 30°回転させて測定した 2本のデータを、二次元ブリルアンゾーンの対称性の高い点 (図1(c)参照)を結ぶ線上に沿って再構成している.また、光電子強度のピークを強調するため、スペクトルをエネルギーに沿って二回微分し、白い帯としてバンド分散の視認性を高めている.重ねて示した破線は、第一原理計算によるバンドである.1QL および 2QL、どちらの膜厚でもブリルアンゾーン全体で実験と計算がよく一致する.また、それぞれの膜厚のバンド構造の特徴が明確に異なるため (特にフェルミ準位近傍)、膜厚の混在がないことも分かる. LEED 観察において 1QL で Si 基板からのスポットが見えないことも考慮すると、今回の作製法において Bi₂Te₃ 薄膜は 1QL から QL-by-QL 成長し、正確に QL 数を制御して作製可能なことが確認された.

図3からフェルミ準位を横切る金属的なバンドが2つあることが分かる.一つはバルク結晶表面



図 3 (a) 1 QL および (b) 2 QL の Bi₂Te₃ 超薄膜のバンド分散 (ARPES). 破線は理論計算により 得たバンド. ([1] より引用)

において TSS に帰属される表面状態 (SS) であり、この膜厚では VB との間にはギャップが存在する. もう一つは伝導帯バンド (CB) であり、2 QL 以上の膜厚で観測されている. バルクの研究によって、ビスマスサイトにテルルが入るアンチサイト欠陥の生成エネルギーが低く [8, 9]、この欠陥から n 型キャリアが生成され、CB を部分占有すると考えられる.

4. Bi₂Te₃ 薄膜の電気伝導度の膜厚変化

Bi₂Te₃ 薄膜を作製した真空装置には4つの電極端子 (タンタル製)を薄膜に接触させる機構が備 わっており [10], これを用いて1, 2, 3 および5 QL の超薄膜について電気伝導度測定を行った. 図4(a) にシート抵抗率 ρ の温度変化をまとめた. どの膜厚においても, 50 K 以上で ρ が温度に 比例して増加する一方,低温側では温度変化が小さくなるという金属伝導の特徴が見られる. ここ に示した低温域では Si 基板の抵抗率は3 桁以上高い. 実際, ρ -T 曲線には温度低下による Si 基 板のキャリア数減少の影響が見られない. したがって,測定された抵抗率は Bi₂Te₃ 薄膜のものであ る.最低測定温度 (9 K) における ρ を残留抵抗とし,その逆数を残留伝導度 σ_0 とする. 図4(b) に, σ_0 の膜厚変化をプロットした. σ_0 は膜厚増加によって単調に増加しているが, 1–2 QL かけての 変化 (0.67 mS) がもっとも大きい.

図 4 (c) に 1 QL および 2 QL で測定したフェルミ面測定の結果を示す. 1 QL における SS バンド のフェルミ面は正六角形に近いが, 2 QL では辺の部分が Γ 点に向けて引っ張られたように変形し ている. これは Dresselhaus 型スピン軌道相互作用の効果 (hexagonal warping effect [11]) に対応する. この歪みによってフェルミ面のサイズは少し縮小したように見えるが, 伝導に寄与する状態密度の 減少は高々 3% と見積もられた. 一方, CB のフェルミ面はその半径が小さいため円盤状に見える. この図では相対的に強度の弱い SS バンドを強調した階調で色づけしているので分かりにくいが, 分散測定からフェルミ波数を 0.034 Å⁻¹ と見積った. ボルツマン方程式に基づいた二次元電気伝導 度の表式と,得られたバンド分散および電気伝導度を用いて緩和時間 τ および平均自由行程 1 ϵ , それぞれのバンドに対して計算した. SS バンドについては τ =17 fs / l=7.4 nm, CB については τ =120 fs / l=49 nm であった. この大きな差は,SS バンドに特異的な散乱要因があることを示し ている.



図 4 Bi₂Te₃ 超薄膜の(a) 抵抗率の温度依存性,(b) 残留伝導度の膜厚依存生,および(c) 1 QL と 2 QLのフェルミ面の比較(ARPES).([1]より引用)

5. 表面状態電子の散乱因子と CB 電子状態の vdW 界面への局在

図5に第一原理計算による各膜厚におけるSS(TSS)とCB下端の状態の電子密度分布を示す. 5QLのTSSは、中間のQLにおいてほぼ密度を持たず、最外のQLに局在している.最外QLの 内部で電子はビスマスとテルルのどれかに偏ることなく分布している.一方、CBの電子状態は、 vdW 界面(Te(1)原子)に集中しつつ複数のQLをまたいで広がる、バルク状態らしい分布を示して いる.図1(b)においてCBバンドは4本あるが(Г点から離れると分離されて分かりやすい)、そ れぞれどのvdW 界面に集中するかが異なるだけである.QL数が増えればこれらはいずれバルク の[111]方向のバンド分散を再現する.逆に、QL数が減るとCBは1本ずつ減る.2QLの電子分 布では、vdW 界面は1つとなり、CBの電子はそこに強く局在する(図5(c)).SSの電子は2QL 膜全体に広がっているので、「バルク的な」CBの方がより二次元的という逆転が生じている.また、 1QLの金属状態は、明らかにTSSと同じ軌道構成をもつ.

3節で述べたように、CBを占有しているのはアンチサイト欠陥からの電子と考えられる.測定 された ρ -T 曲線において CB のキャリアが凍結するような温度依存性は見られないことから、こ の欠陥は 9K においてもイオン化したままである.これはドナー準位がギャップ中ではなく、CB 下端と重なるエネルギー範囲にあるという最近の理論研究と整合する [8]. SS の電子分布はビスマ スにも広がっていることから、イオン化したドナーによる散乱を強く受ける.その一方、CB の電 子はテルル原子で構成される vdW 界面に集中しているため、アンチサイト欠陥による影響は小さ い.アンチサイト欠陥の密度は CB の電子占有が全てそれによると仮定して、ブリルアンゾーンに 対する CB のフェルミ面の面積比から n_{D} =1.8×10¹² cm⁻²と推定できる.均一に分布するとすれば、 アンチサイト欠陥は $\sqrt{(1/n_{D})}$ ~ 7 nm の平均距離で存在することになる.この距離は、実験から定量 的に評価した平均自由行程 (7.4 nm) にとても近い.電気伝導測定から得られる平均自由行程はドメ



図5 第一原理計算による SS (TSS) および CB 下端の電子状態の電子密度分布. ([1] より引用)

インやステップによる境界散乱など他の効果も含んでいるため直接対応するわけではないが,アン チサイト欠陥が SS の伝導電子の主要な散乱要因の一つであることは間違いない.

ー方、CBの伝導電子は vdW 界面に集中し、電子密度は小さいながらも高い電気伝導性を示す. その移動度は μ =2300 cm²/Vs になる. 近いキャリア密度の高品質の Bi₂Te₃ 薄膜 (厚さ 500 nm) について計測された移動度 (300 cm²/Vs[12]) と比べると、2 QL 超薄膜の CB の移動度はかなり高い. バルク単結晶の n型 Bi₂Te₃ を用いた測定でも (111) 面内の高い伝導性が示されているが [13]、面外方向についても CB は分散 (~0.1 eV) がある. 膜厚が大きくなれば、伝導度にはその寄与が含まれ、平均化される. しかし、2 QL の薄膜では完全に二次元状態であるため、今回得られた移動度は純粋な (111) 面内成分に相当すると考えられる.

厚さわずか2nmの超薄膜に存在するこのCBの電子状態は両側のQLによって"保護"されているため、吸着物質などによる外因性の散乱を受けにくいことが予測される.このような性質は金属の超薄膜にはない.今回の成果は、Bi₂Te₃に限らず vdW 界面をもつ層状物質薄膜の微細配線や極薄導電シートへの応用に活かせる知見かもしれない.

6. まとめと今後の展望

以上の実験結果および解析から,vdW 界面に局在した伝導パスの存在とその高い電気伝導性が 明らかになった.この研究は当初,膜厚を1QL ずつ増やし,4QL 以上で急激に伝導度が増加す ることを検知できれば,TSS による伝導を捉えたことになるのではないか,という別(本来?)の狙 いもあった.しかし,期待したような結果ではなかった.今回の薄膜試料は LEED パターンが6回 対称であることから,ダブルドメイン,すなわち積層が逆のドメインが共存している.TSSのスピ ンの向きは表裏で反転しているため,逆積層ドメイン間の境界を伝導電子が通過するとき,スピン が反転しなければならない.そこで起こる強い境界散乱によって,TSS による伝導度の向上が捉え られなかった可能性が高い.このことを踏まえ、シングルドメインの Bi₂Te₃ 薄膜が成長する基板お よび成長条件を探ってきた.実際の実験は、昨年3月コロナ禍が始まった頃に開始したが、幸いな ことにこちらは光明が見えている.新しい成果を対面でご紹介できる機会を待ち遠しく思う.

謝辞

本研究は,理学研究科化学専攻表面化学研究室の有賀哲也教授,奥山弘准教授,大林嵩氏との 共同研究です.蒸着源に用いた多結晶 Bi₂Te₃ 試料の作製には,同じ化学専攻の金相学研究室のご協 力と,施安路氏および飯田龍氏の貢献がありました.この場を借りて感謝申し上げます.また,本 研究は JSPS 科研費 (No. 15H03675, 15K21112, 18K03491, 19H01825)の助成を受けて遂行されました.

参考文献

- [1] S. Hatta, K. Obayashi, H. Okuyama and T. Aruga, Sci. Rep. 11, 5742 (2021).
- [2] R. Venkatasubramanian et al., Nature 413, 597 (2001).
- [3] Y. L. Chen et al., Science 325, 178 (2009).
- [4] T. Zhang et al., Phys. Rev. Lett. 103, 266803 (2009).
- [5] Y.-Y. Li et al., Adv. Mater. 22, 4002 (2010).
- [6] Y. Liu et al., Phys.l Rev. B 85, 195442 (2012).
- [7] T. Kuzumaki et al., Surf. Sci. 604, 1044 (2010).
- [8] A. Hashibon and C. Elsässer, Phys. Rev. B 84, 144117 (2011).
- [9] D. Scanlon et al., Adv. Mater. 24, 2154 (2012).
- [10] 八田振一郎,有賀哲也,応用物理学会誌 88,613 (2019).
- [11] L. Fu, Phy. Rev. Lett. 103, 266801 (2009).
- [12] S. Cho et al. Appl. Phys. Lett. 75, 1401 (1999).
- [13] R. Delves, A. Bowley, D. Hazelden and H. Goldsmid, Proc. Phys. Soc. 78, 838 (1961).

著者略歴



八田振一郎 (Shinichiro Hatta)

- 2005年 京都大学大学院理学研究科化学専攻 博士課程修了,博士(理学)取得
- 2005年 京都大学大学院理学研究科 助手(2007年より助教)