

タリウム系トポロジカル絶縁体の薄膜作製の試行

平成 30 年 4 月 17 日受付

瀬川 耕 司*

要 旨

ここ数年、トポロジカル絶縁体の実験研究は非常にさかに行われてきた。この論文では、トポロジカル絶縁体で最初に見出された三元系であるタリウム系カルコゲナイドの薄膜作製を試みたのでその第一歩について報告する。

キーワード：トポロジカル絶縁体，薄膜作製，スパッタリング法，半導体，カルコゲナイド

1. はじめに

トポロジカル絶縁体とは、バルクは絶縁体であるが、表面に特殊な金属的状态が生じる物質である [1]。これまでのところ実験的に確認されているトポロジカル絶縁体はすべて、強いスピン-軌道相互作用によってバンド反転している物質である。その金属的表面状態はディラック電子的バンド分散を示し、運動量の向きとスピンの向きが対応したスピン偏極状態であることから、新奇な現象を発現する舞台となると期待され、広く注目を集めている。

2. タリウム系トポロジカル絶縁体

三次元トポロジカル絶縁体の物質系として、最初は $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [2]、2009 年に Bi_2Se_3 [3]、 Bi_2Te_3 [4] が発見され、2010 年には理論予測 [5, 6] を経て TlBiSe_2 が初めての三元系としてトポロジカル絶縁体であることが見出された [7-9]。それ以後も多くの物質がトポロジカル絶縁体として認識されるようになったが、物質のバリエーションは必ずしも多いわけではなく、典型元素カルコゲナイドについては Bi_2Se_3 の構造が基本となったものが多い。例えば、 GeBi_2Te_4 といった系では Bi_2Te_3 の単位構造である Te-Bi-Te-Bi-Te (5 層であるためこれを Quintuple layer と呼ぶ) に GeTe が挟まった Te-Bi-Te-Ge-Te-Bi-Te という 7 層構造が単位構造となっており [10]、物質系として全く別物というわけではない。

一方で TlBiSe_2 をはじめとするタリウム系三元化合物は、他にも TlBiTe_2 、 TlSbTe_2 といった物質がトポロジカル絶縁体になることが知られており [9]、これは構造としては NaCl 型構造の PbTe や PbSe などの Pb^{2+} を Tl^+ と Bi^{3+} で置き換えたものとなっており、NaCl 構造の (111) 方向に歪んだ菱面体構造をなしている。 Bi_2Se_3 などとは単位構造の区切りがない点で異なっている。

* 京都産業大学理学部

しかし、タリウム系のトポロジカル絶縁体としての特長は別のところにある。以下にそれを列挙する。

- 1) 同一構造を持つ通常の絶縁体 TlBiS_2 が存在する
- 2) 関連して、組成を制御することによりトポロジカル量子相転移とディラック半金属が実現できる
- 3) 混合組成パラメーター一つで実現できるバルク絶縁組成がある

まず上記 1) であるが、 TlBiSe_2 の Se を、周期表で一つ上に位置する硫黄で置き換えた硫化物 TlBiS_2 は、理論予測 [5, 6] では当初トポロジカル絶縁体とされていたが、実際に単結晶を作製して光電子分光で見ると表面状態が存在しない通常の絶縁体であることが明らかになった [11, 12]。これは、Se に比べて S は軽い元素であるためにスピン-軌道相互作用が弱く、バンド反転が起きずにトポロジカル絶縁体にならないと考えられる。ここで重要なのは、結晶構造を保ったまま通常の絶縁体 が実現することであり、 TlBiSe_2 と TlBiS_2 で組成を連続的に変えられることにより、トポロジカル絶縁体と通常の絶縁体を行き来するトポロジカル量子相転移がここで実現できる。この量子相転移の際にはバンド反転の有無が変わるため、バルクのバンドギャップが一度閉じなくてはならない。ここではバルクのバンドがディラック的な分散を示すディラック半金属が実現することも知られており [13]、これも重要な点である。ちなみにテトラジマイト系の Bi_2Se_3 では、Se を S で置換して Bi_2S_3 とすると結晶構造が変わって全く異なる化合物になってしまうため、トポロジカル量子相転移が実現できない。よってここにタリウム系の優位性があるといえる。

上記の 3) については、バルク絶縁トポロジカル絶縁体の実現についてまず説明する。 Bi_2Se_3 がトポロジカル絶縁体として見出された当初、実際に単結晶を作製してみると電気的には金属的な性質を示すことがわかった。理論的にはバンドギャップがあればそれは広義の絶縁体と認識されるが、化学ポテンシャルがギャップ内に位置しない場合には電気的性質は金属になる。この場合は Se が欠損することにより Bi_2Se_3 は *n* 型キャリアがドーブされてしまうため、バルクの性質は金属的になる、と解釈することもできる。このままではトポロジカル絶縁体としての特長的な表面状態はバルクの金属状態に隠れて観測できないことになる。

そこで、バルク単結晶には *p* 型キャリアがドーブされる Bi_2Te_3 との固溶体を作ると、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ に近い組成でバルクの絶縁性が高くなることを見出された [14]。バルク絶縁性は Bi-Sb の相互置換も使うことによってさらに高くすることができ、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ (BSTS) [15] という組成でバルクの抵抗率が $10\ \Omega\text{cm}$ にも達する試料が実現された。

同様のバルク絶縁化がタリウム系においても $\text{TlBi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_2$ という組成で実現されている [16]。この系では Bi-Sb の置換のみで実現しているため、制御パラメータの数は 1 つで、BSTS より少ないため、より乱れの少ない状態で物性が観測できると期待される。以上のような優位性をタリウム系トポロジカル絶縁体は持っている。

3. トポロジカル絶縁体における薄膜作製

薄膜を作製することはトポロジカル絶縁体研究にとっては他の分野と違って特別な意味がある。試料を薄膜にすれば、バルク単結晶と比べて表面の体積に対する比を格段に上げることができ、表面状態の物性を観測しやすくなるのが単純に期待される。

実際に、 Bi_2Se_3 において重要な研究が MBE 法で作製された薄膜によってなされた [17]。最近ではそれに加え、バルク絶縁性の高い $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜 [18] において量子ホール効果が観測されるなど素晴らしい進展があり [19]、トポロジカル絶縁体の表面状態の利用についてはこの系がデファクトスタンダードとなっている。

前項で述べたタリウム系トポロジカル絶縁体については、薄膜の作製はほとんど行われていない。一つある例でも配向膜ではないものしかできていない [20]。そこで本研究ではタリウム系トポロジカル絶縁体の薄膜作製を試みたので途中ではあるがその過程を報告する。

4. 実験方法

薄膜作製には様々な手法があるが、本研究ではスパッタリング法を用いた。スパッタリング法は、ターゲットと呼ばれる多結晶体にガスプラズマ粒子を当てて試料を飛び出させ、基板上に薄膜成長させる方法である (図 1)。

スパッタリング法の特徴として、ターゲットから組成がずれにくいというものがある。ターゲットの作製には圧力下で試料粉末を固めて作製する特殊な装置を必要とするため、専門の業者に作製を依頼するのが通常である。しかし本研究では毒性の懸念のあるタリウムを使用するため、作製依頼をすると非常に高額な費用と長い時間 (通常は 3 ヶ月程度) がかかるためターゲットは自作して実験をおこなった。

今回はタリウム系トポロジカル絶縁体のうち、 TlSbTe_2 について実験をおこなった。まず単結晶と同様の手順で試料を作製し、すりつぶして 100 mesh のふるいを用いて多結晶粉末とし、それを直径 50mm、厚さ約 1.5mm のペレットに固めた。ペレットの焼結はアルゴンガスフロー中、 625°C 30 分間の加熱にておこなった。バックングプレートへの接着は EPO-TEK H20E 銀エポキシにておこない、 125°C 、20 分間、アルゴンフロー中の加熱で固化させた。

薄膜成長のための単結晶基板として、サファイア基板の (0001) 面のものを使用した。

スパッタリング成膜装置には、AOV (株) 製の装置を使用した。ターゲットの大きさは 2 インチで、ランプによる基板加熱機能を持つ。最高到達真空度は 2.5×10^{-5} Pa であるが、成

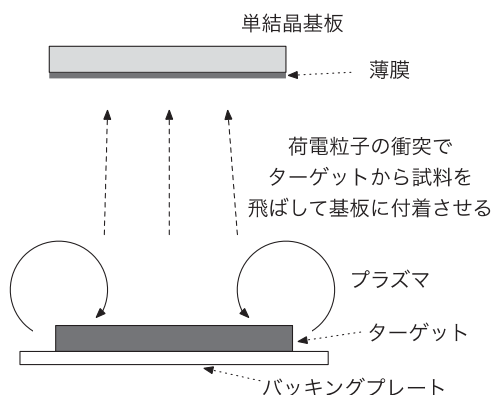


図 1: スパッタリング法による薄膜成長の模式図

膜時には 1×10^{-4} Pa より良い真空度まで真空排気をおこなった。基板加熱時の温度は PbSe センサーを使用する放射温度計にて石英窓を通して制御した。スパッタ時にはアルゴンガスの圧力を 0.8 Pa になるように制御し、成膜をおこなった。逆スパッタも可能であり、それを使った実験もおこなったが詳しくは後述する。

5. 実験とその結果

まず最初に、自作のターゲットが機能するかを調べるため、目的の化合物が基板に付着するかを確かめる実験をおこなった。スパッタリングの際の高周波出力は 180W、時間は 20 分をかけ、様々な基板温度で成長した膜について、X 線回折の結果を図 2 に示す。

TlSbTe₂ 粉末における X 線回折プロファイルと比べると、TlSbTe₂ が成長していることは間違いないと言える。問題はその配向性であるが、(0 0 3n) のピークを見ると、この場合は基板温度 260°C でピーク強度が最大になり、280°C では小さくなっていることがわかる。また、(0 1 -4) のピークで見るとこれは逆に 260°C で最小になっている。つまり、この成長条件では 260°C かその近くに結晶配向に最適な温度がある可能性がある。しかし、本研究ではその方向で最適化をする前に、基板表面を、

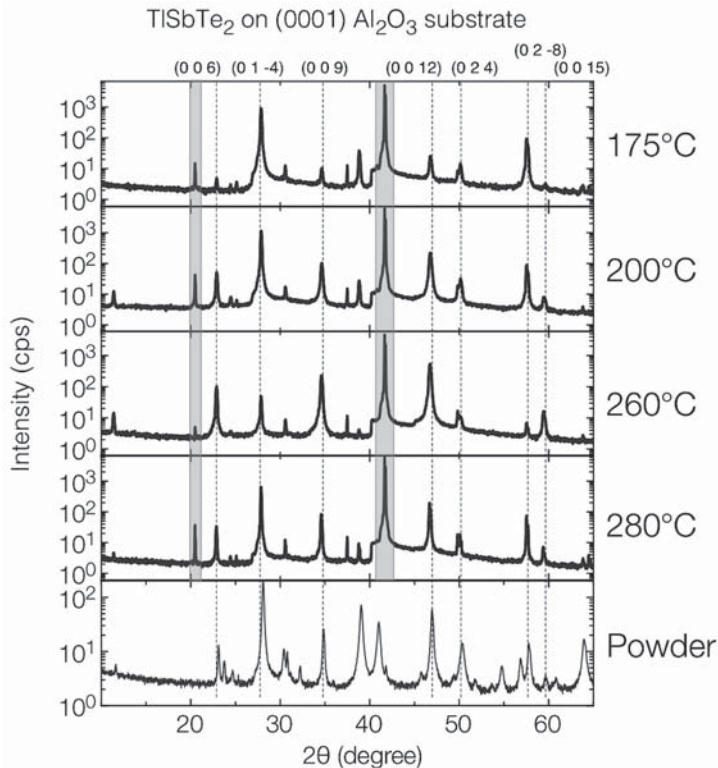


図 2：180W、20 分間成膜した TlSbTe₂ 薄膜の XRD プロファイル。線源は CuK α 線で、サファイア基板由来のピークはハッチされている。

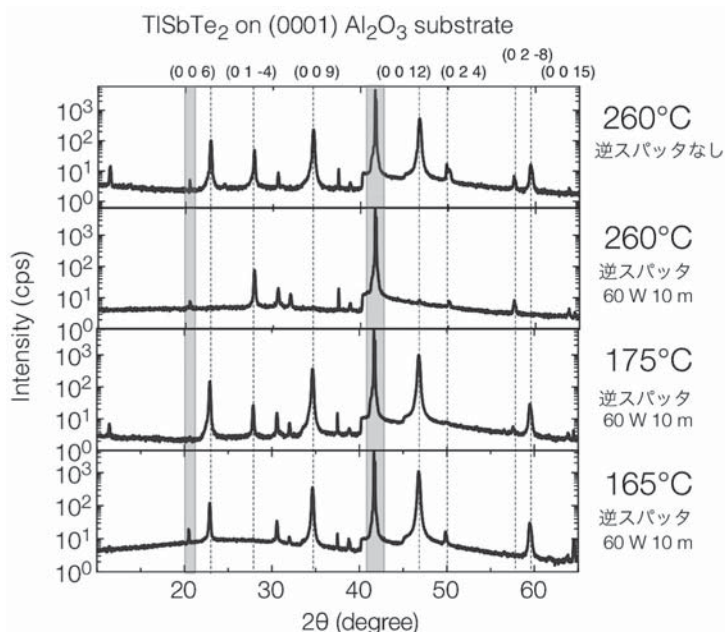


図3：180W、20分間成膜した TlSbTe_2 薄膜の XRD プロファイル。逆スパッタをすると結果が大きく異なっていることがわかる。

いわゆる逆スパッタで清浄化することの効果の検証を試みた。

逆スパッタでは、通常はスパッタリングの際にターゲット周辺に生じさせるアルゴンプラズマを試料周辺に発生させ、アルゴンプラズマ粒子を基板表面にぶつけることで清浄化を試みることができる。逆スパッタを 60W、10 分間おこなった場合の結果を、しなかった場合の 260°C におけるデータと共に図3に示す。同じ 260°C で成膜した場合、逆スパッタ後の基板では挙動が全く異なることがわかった。X 線回折の結果を見ると、多くの $(0\ 0\ 3n)$ ピーク強度が非常に弱くなっている一方で、 $(0\ 1\ -4)$ など、粉末では強度の高いピークは残っている。これは、逆スパッタによる清浄化により、表面への吸着が強くなり、成膜時の試料との熱接触がより強固になったことで試料温度が上がり、融解してしまったためと考えられる。実際、温度を下げても成膜をおこなうと 165-175°C で非常に良い配向が観測されており、最適な温度がこの付近にあることが示唆される。

ここまでの実験で、確かに TlSbTe_2 が単結晶基板上に高い配向性をもって形成されることは確かめられた。しかし、輸送特性を測定できるような試料には、試料表面で全体が繋がった膜になることが重要である。だが、ここで作製した試料では 2 端子抵抗でも導電性が得られなかった。SPM (走査型プローブ顕微鏡) にて表面観察をすると、これらの試料では基板表面に小さな粒がついているのにとどまることが明らかになった。 TlSbTe_2 試料そのままの組成ではなく、今後は組成を変化させたターゲットを使用したり、成長初期に非常に薄い膜をつけて安定化させてから本成長に入るような二段階成長を試みることが、輸送特性を測定するに値する膜を作製するためには必須であると考えられ

る。

6. まとめ

TlSbTe₂の薄膜作製をスパッタリング法によって試みた。TlSbTe₂の2インチターゲットを自作して実験をおこなったところ、目的相が得られることは確かめられた。また、単結晶基板表面の逆スパッタによる清浄化は非常に効果的であることも明らかになった。しかし、TlSbTe₂組成のターゲットを用いた成長では比較的厚い膜の作製を試みたにもかかわらず、試料は粒状のものしか形成されなかった。今後はターゲット組成を変えるなどの改良が必要となる。

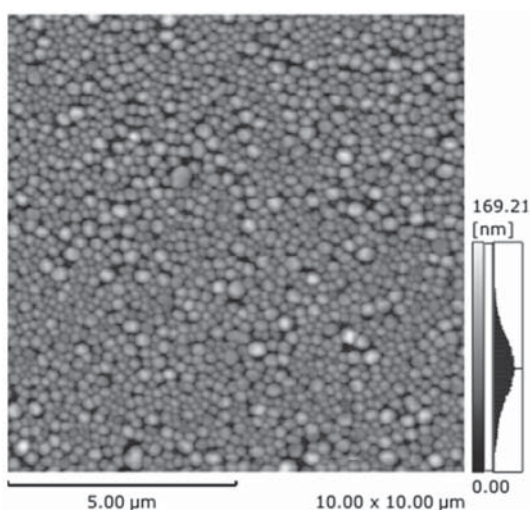


図4：165℃、180W 20分間成膜したTlSbTe₂薄膜のSPM画像。基板は60W、10分間逆スパッタにより表面を清浄化処理されている。

[引用文献]

- [1] 日本語のレビューとして：安藤陽一「トポロジカル絶縁体入門」，講談社（2014）。
- [2] D. Hsieh, *et al.*, Nature **452**, 970 (2008).
- [3] Y. Xia *et al.*, Nat. Phys. **5**, 398 (2009).
- [4] Y.L. Chen *et al.*, Science **325**, 178 (2009); D. Hsieh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 146401 (2009).
- [5] H. Lin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 036404 (2010).
- [6] B. Yan *et al.*, Euro Phys. Lett. **90**, 37002 (2010).
- [7] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 136802 (2010).
- [8] K. Kuroda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 206803 (2012).
- [9] Y.L. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 266401 (2010).
- [10] S.-Y. Xu, *et al.*, arXiv:1007.5111v1 (2010).

- [11] S.-Y. Xu *et al.*, *Science* **332**, 560 (2011).
- [12] T. Sato *et al.*, *Nat. Phys.* **7**, 840 (2011).
- [13] M. Novak *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 041203 (2015).
- [14] Z. Ren *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 241306 (2010).
- [15] A.A. Taskin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 016801 (2011).
- [16] C.X. Trang *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 165123 (2016).
- [17] Y. Zhang *et al.*, *Nat. Phys.* **6**, 584 (2010).
- [18] J. Zhang *et al.*, *Nature Communications* **2**, 1 (2011).
- [19] R. Yoshimi *et al.*, *Nature Communications* **6**, 6627 (2015); R. Yoshimi *et al.*, *Nature Communications* **6**, 8530 (2015).
- [20] D. Deger *et al.*, *Materials Science in Semiconductor Processing* **38**, 1 (2015).

Thin-film growth of a Tl-based ternary topological insulator

Kouji SEGAWA

Abstract

Here I tried thin-film growth of a Tl-based ternary topological insulator with the sputtering method. It turned out that a home-made target of TlSbTe_2 works well and surface cleaning of the single-crystal substrates is very effective for obtaining well-oriented films. However, the grown films seem granular, and further improve is necessary for growing high-quality thin films.

Keywords : Topological insulator, Thin-film growth, Sputtering method, Semiconductors, Chalcogenides