

二ホウ化物薄膜上に自発的に形成される 二次元フラットバンドマテリアルの研究

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 高村(山田)由起子

Study on Two-dimensional Flat Band Material Spontaneously formed on Diboride Thin Films

Yukiko Yamada-Takamura

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology

Ge (111) 基板の上に成長した二ホウ化ジルコニウム薄膜上に自発的に形成される二次元的な Ge 層の構造が、フラットバンドの発現しうる二重三角格子構造であることを実験的に明らかにした。電子状態について実験と計算の両面から調べた結果、二ホウ化物薄膜表面との無視できない相互作用にも関わらず、内包されるカゴメ格子に由来した「ほとんどフラットなバンド」が存在することが示された。このバンドはフェルミ準位近傍に存在し、Ge 二重三角格子に金属的な性質を与えている。

Ge atoms segregated on ZrB_2 (0001) thin film surface grown on Ge(111) wafer substrate were found to spontaneously crystallize into a two-dimensional bitriangular lattice which was predicted to become a flat band material through embedded kagome lattice. Angle-resolved photoemission spectroscopy together with theoretical band structure calculations revealed the existence of a nearly flat band at the Fermi level, despite the interaction between the Ge layer and the top Zr layer terminating the ZrB_2 thin film surface.

1. はじめに

バルク材料と異なる性質を示す二次元材料の代表といえば、炭素の蜂の巣格子であるグラフェンである。黒鉛からの機械的剥離によるグラフェンの単離と、その中を電子が質量のない相対論的粒子の様に高速移動する特異な物性の測定を行った一連の研究¹⁾は、大いに注目されたが、この特異物性は、蜂の巣格子に発現する「ディラック・コーン」と呼ばれる電子状態に起因する。グラフェンに関する研究成果が驚きをもって迎えられたのは、仮想の二次元格子にのみ発現すると考えられていた電子状態が現実存在したことによる。このディラック・コーン状電子状態を有する二次元格子は、蜂の巣格子の他にもいくつか存在する。その中でも蜂の巣格子と対称性が近いものとして「カゴメ格子」がある。この格子の電子状態で注目すべきは、ディラック・コーンとともに波数空間で全くエネルギー分散を示さない平坦なバンド「フラットバンド」が存在する点である。

フラットバンドがその電子状態に発現する仮想二次元格子は、1980年代後半から、遍歴電子系の強磁性の起源を調べるために精力的に研究されてきた²⁾。波数空間全域に渡って平坦なバンドでは、状態密度が特異的に大きくなる。このバンドがフェルミ準位近傍に位置し、半分満たされた状態では強磁性が発現するとされ、フラットバンド強磁性と呼ばれる。フラットバンドは、また、超伝導の発現にも関わっているとされる³⁾。グラフェンの

場合と同様に、現実の物質・材料にこれらの二次元格子に由来するフラットバンドが現れるのか、そしてこのフラットバンドに起因する強磁性や超伝導が見出されるのか、は、興味深い問題である。しかしながら、このような格子を理想的な形で内包する結晶は少ないため、実験的な報告は少ないのが現状である。

我々は、一見カゴメ格子とはかけ離れた構造の「二重三角格子」にカゴメ格子と起源を同じくするフラットバンドが発現することを理論的に示した⁴⁾。本研究では、Ge (111) 基板上に成長した二ホウ化ジルコニウム (ZrB_2) 薄膜上に基板から拡散した Ge 原子がつくる二次元材料の構造を詳細に調べた結果、Ge の二重三角格子が自発的に形成されていることを明らかにした。二次元フラットバンドマテリアルとして期待できる Ge 二重三角格子の電子状態とそのフラットバンドへの二ホウ化物薄膜表面との相互作用の影響を明らかにすることを本研究の目的とした⁵⁾。

2. 実験方法

ZrB_2 薄膜の成長は、 $Zr(BH_4)_4$ を気体原料として超高真空薄膜成長装置を使用して行った。Ge (111) 基板は電子工業用のアセトン、エタノール、及び超純水を使用して超音波洗浄し、ロードロックチャンバーを介して薄膜成長チャンバーに導入した後、超高真空下で一晩 650°C に加熱することで基板表面の自然酸化膜を除去した。原料気体の圧力と成長時の基板温度を最適化することで、単結晶配向エピタキシャル ZrB_2 (0001) 薄膜を Ge (111) 基板上に成長できる。この薄膜試料を大気に曝すと表面が酸化されるが、再び超高真空チャンバーに導入し、800°C に加熱すると酸化膜が除去される。

ZrB_2 薄膜最表面の原子分解能実空間観察には超高真空走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた。表面近傍の結晶構造解析には、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の低速陽電子実験施設のビームライン SPF-A3 に設置されている陽電子回折装置を使用した。また、表面電子状態を調べるための角度分解光電子分光 (ARPES) は、分子科学研究所の極端紫外光研究施設のビームライン BL6U で行った。

これらの実験結果から得られた情報から構築した結晶構造モデルをもとに、第一原理電子状態計算ソフトウェア OpenMX⁶⁾ を用いた一般化勾配近似に基づく密度汎関数理論計算を行い、安定構造と電子状態を求めた。計算には、北陸先端科学技術大学院大学の超並列計算機を使用した。

3. 結果と考察

ノンドープの Ge (111) ウェハを基板として ZrB_2 (0001) 薄膜を成長し、室温まで冷却すると、その表面に ZrB_2 (0001) - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 再構成構造が形成される。この薄膜試料を大気中に取り出すと表面は酸化されて再構成構造が失われるが、再び超高真空チャンバーに導入して 800°C に加熱し、室温に冷却すると、自然酸化膜が除去されて ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 再構成構造が現れる。Fig. 1 (a) 内枠はその表面に対して低速電子線回折 (LEED) を行った結果得られた回折パターン、Fig. 1 (b) は STM 観察して得られた高分解能像であり、両方で ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 再構成構造が観測されている。この表面に対して内殻光電子分光を行うと Ge の内殻準位に由来するエネルギーを持つ光電子が観測され、Ge 原子の薄膜表面への拡散と再構成構造への寄与が示唆された。

ZrB_2 (0001) 薄膜上に形成される Ge 原子による再構成構造をヒントに、蜂の巣格子を含

めていくつもの結晶構造モデルを検討した。その際、 $\text{ZrB}_2(0001)$ 表面は安定と言われる Zr 終端とした。Fig.2 (a) に示す全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) の結果得られた情報を構造モデルにフィードバックすることで、Fig.2 (b) および (c) に示すような、蜂の巣格子ともカゴメ格子とも異なる二重三角格子構造を着想し、より詳細な解析を行った結果、TRHEPD のロッキングカーブ測定結果と計算結果がよく一致することが明らかとなった。最もよく一致した構造は、高い位置にある水色の Ge 原子と紺色の Ge 原子層との間の垂直距離 (h_1) が 0.185 nm で、紺色の Ge 原子層と ZrB_2 の緑色の Zr 原子層の層間距離 (h_2) が 0.225 nm のものであった。

この結晶構造を初期構造として第一原理計算を行い、その構造を最適化した結果、 h_1 は 0.181 nm、 h_2 は 0.233 nm であった。この構造を用いてバンド分散の様子を計算で求めたところ、ARPES による ZrB_2 薄膜上 $\text{ZrB}_2(0001)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 再構成構造表面の測定結果と良い一致を示した。Ge の軌道に由来するバンドはいくつか存在したが、その中でもフェルミ準位を横切る、わずかに分散するバンドがこの Ge 二重三角格子の金属的性質を示唆している。

Ge 二重三角格子の電子状態を理解するために、自立した Ge 二重三角格子と $\text{ZrB}_2(0001)$ 上のそれとを理論計算の側面からさらに調べた。Fig.3 (a) は、自立した二重三角格子について Fig.3 (b) のモデルを用いてある条件のもと強束縛近似により求めたバンド構造だが、埋め込まれたカゴメ格子に由来するフラットバンド (赤いバンド) が存在する。一方、Fig.3 (c) は Ge 二重

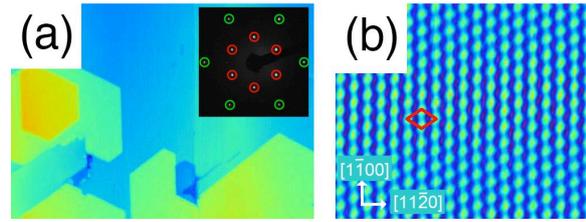


Fig.1 Surface of oxide-free ZrB_2 thin film grown on Ge(111) substrate. (a) and (b): STM images ($150 \times 100 \text{ nm}^2$, $V=0.95 \text{ V}$, $I=116 \text{ pA}$ and $5 \times 4.3 \text{ nm}^2$, $V=0.55 \text{ V}$, $I=56 \text{ pA}$) recorded after annealing. The $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ unit cell is marked by a red rhombus. The inset in (a) shows LEED pattern recorded with electron energy of 70 eV. (1×1) and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ spots are indicated by green and red circles, respectively. Figures and caption adapted and reproduced from ref. 5 under CC BY 4.0.

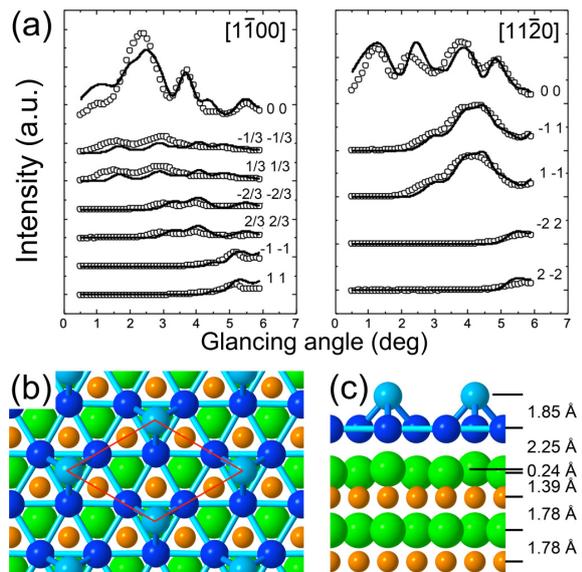


Fig.2 The Ge bitriangular lattice on ZrB_2 thin films as determined from TRHEPD. (a): TRHEPD rocking curves plotted with open circles and calculated curves plotted with solid lines for various integer- and fractional-order diffraction spots in two major crystallographic direction incidences. (b) and (c): Top and side views of the Ge bitriangular structure resulting from the fitting of the TRHEPD rocking curves. Top and bottom Ge atoms are light blue- and dark blue-colored, Zr and B atoms are in green and orange, respectively. The red rhombus emphasizes the $\text{ZrB}_2(0001)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ unit cell. Figures and caption adapted and reproduced from ref. 5 under CC BY 4.0.

三角格子を ZrB_2 表面から分離して密度汎関数法による第一原理電子状態計算を行なって求めたバンド構造である。赤いフラットバンドが Ge 軌道間の混成によりギャップが開いた状態になっているものの、Fig.3 (a) の条件がほぼ満たされていることが見てとれる。Fig.3 (d) は ZrB_2 も含めて計算した Ge 二重三角格子のバンド構造であり、ARPES の測定結果とも良い一致を示したものである。Zr 層からの電荷移動により、高いエネルギー状態にあった赤いバンドは満たされ、フェルミ準位近傍に位置するようになり、Ge 二重三角格子の金属的性質のもととなっているのは、もともと二重三角格子に内包されていたカゴメ格子に由来するフラットバンドであったことが示唆された。

4. 結論

Ge 基板に ZrB_2 (0001) 薄膜を成長した結果、その表面に自発的に Ge の二重三角格子が形成されることを詳細な構造解析実験から示すことができた。また、この二重三角格子に内包されるカゴメ格子に由来するフラットバンドが ZrB_2 表面との相互作用にも関わらず、ほとんどフラットなバンドとしてフェルミ準位近傍に存在することが実験的に観測された。

半金属元素である Ge の超薄膜に、フラットバンドに由来する強磁性や超伝導などの物性が発現するのか？この問いに答えるために我々はこの金属的な二次元材料の性質を低温で調べており、電荷密度波相へと相転移することを突き止めている^{7,8)}。フェルミ準位近傍のフラットバンド由来のバンドがこの相転移にどう寄与しているのかについて現在調べており、また同時に、超伝導相の存在可能性を探っているところである。

5. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものです。

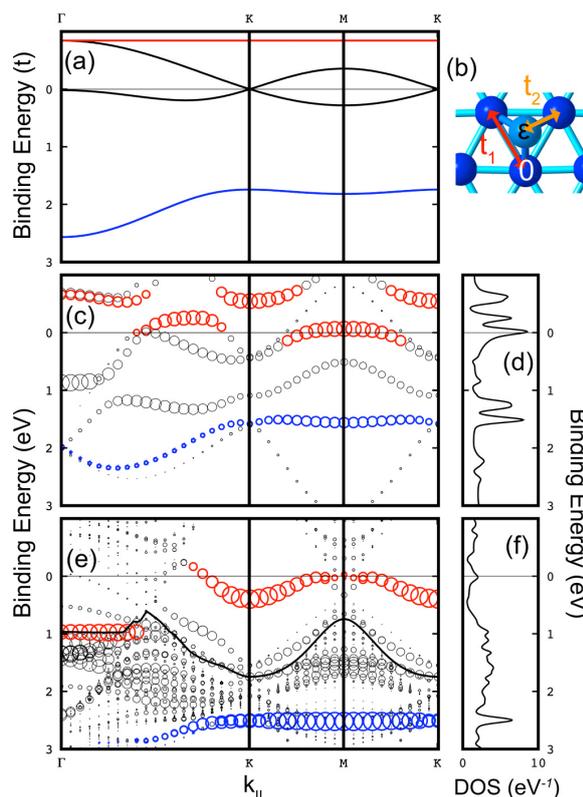


Fig. 3 Comparison of calculated band structures for the freestanding Ge bitriangular lattice and the one in contact with the ZrB_2 surface. (a): Band structure originating from the tight-binding model shown in (b) for $t_2^2 = \epsilon t_1 + 3t_1^2$ with $t_1 = -0.281t$, $t_2 = -0.7t$, and $\epsilon = -0.9t$. The site energy of the bottom Ge atom is set to zero, which leads the energy of the flat band to $-3t_1 = 0.843t$. The flat band and the bottom band are colored in red and blue, respectively. (c)–(f): Contribution of the Ge p_z orbitals to (c) the band structure and (d) the DOS of free-standing Ge bitriangular lattice and to (e) the band structure and (f) the DOS of epitaxial Ge bitriangular lattice on ZrB_2 (0001). Bands colored in red and blue in panels (c) and (e) indicate the bands that are derived from those indicated by the same colors in panel (a). Figures and caption adapted and reproduced from ref. 5 under CC BY 4.0.

同助成会に心より感謝いたします。本研究助成に申請するにあたり共同研究者となることをご了承いただいた東京大学物性研の尾崎泰助教授、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センターの深谷有喜研究主幹、北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科のアントワヌ・フロランス特任准教授に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) K. S. Novoselov, *et al.*, Nature, 438, 197 (2005).
- 2) H. Tasaki, Prog. Theor. Phys., 99, 489 (1998).
- 3) M. Imada and M. Kohno, Phys. Rev. Lett., 84, 143 (2000).
- 4) C.-C. Lee, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, Phys. Rev. B, 100, 045150 (2019).
- 5) A. Fleurence, *et al.*, Phys. Rev. B, 102, 201102 (R) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.201102
- 6) T. Ozaki, Phys. Rev. B, 67, 155108 (2003).
- 7) Y. Fukaya, *et al.*, The 9th International Symposium on Surface Science, Online (2021).
- 8) A. Fleurence, *et al.*, The 22nd International Vacuum Congress, Sapporo & Online (2022).