

体/SiC 界面の仕事を引きずっていましたが、表面 X 線回折のパイオニアである高橋先生のもとで、X 線回折による界面構造解析の仕事に集中しました。用いた手法は、X 線 CTR 散乱(X-ray crystal truncation rod scattering)法です。CTR 散乱とはその名の通り、結晶の電子密度が表面で裁断されることで生じるロッド状の散乱です。解析によって、表面界面の原子位置、熱的(または静的)な構造揺らぎ、占有率などの結晶学的パラメータを得ることができ、主に表面吸着層や表面再構成構造を調べるのに使われてきました。伝統的には、実験データを再現する構造モデルを試行錯誤的に見つけ出す方法が用いられてきました。しかし、この方法を薄膜及び界面構造に適用するのは困難です。薄膜内部構造は表面界面から伝搬する格子緩和や、平均位置からの静的ゆらぎが膜厚方向に沿って一様ではなく、これらを正確に知るには、薄膜及び界面に含まれる全ての原子、言い換えると、薄膜+界面の厚みをもつ“単位柱”の結晶学的パラメータを決定しなくてはならないためです。多数の構造パラメータ全てを最小二乗法で大域的最小値に落とし込むのは難しいし、界面に特殊な構造や組成混合(intermixing)が有る場合にこれを試行錯誤的に決定するのは困難です。こうした背景から近年、CTR 散乱データから直接的に薄膜界面構造を解く方法が展開されています。

こうした背景のもと、私は研究室で開発してきたホログラフィの原理に基づいた表面原子像の再生法を界面構造に応用し、さらに最新の位相回復法を組み合わせることで、実験データからモデルフリーに界面原子像を再生する方法に取り組みました。この方法を、まずは比較簡単な Si 基板上の Bi 超薄膜に適用したところ、界面から薄膜表面にかけての電子密度分布の定量解析に成功しました。これにより界面に一原子層程度の界面濡れ層があり、Bi 薄膜が基板 Si との相互作用から切り離されて、ほとんど自立した(free-standing)状態にあることが明らかになりました[3]。Bi は非磁性物質ですが、表面では Rashba 効果によって電子スピン分裂することが知られており、量子井戸状態や界面構造との関係が議論されていました。構造解析で明らかになった薄膜及び界面構造を考えると、それまで観察されていた表面と界面の電子状態の干渉や、量子井戸状態がスピン分裂しない理由を矛盾無く説明することができました。

次に、この方法をトポロジカル絶縁体の代表物質である Bi_2Te_3 薄膜に適用しました。トポロジカル絶縁体は、バルクは絶縁体ですが表面をつくることで必然的にスピン偏極した表面電子状態が現れる新しい量子相です。トポロジカル絶縁体界面の非破壊イメージングは世界で初めてでした。これにより、Bi 薄膜と同様に界面に濡れ層が存在し、薄膜が自立状態にあることが明らかになりました。自立化により表面と裏面が干渉して、トポロジカル表面電子状態が消失する現象を自然と説明することができました。また、界面近傍の構造揺らぎの情報から薄膜成長機構に関する知見を得ることもできました。一方、 Bi_2Te_3 上に Bi 薄膜を成長させるとエピタキシャル格子歪みによって、本来は普通の半金属である Bi がトポロジカル半金属に相転移することが示唆されていました。そこでこの歪んだ Bi 膜の内部歪みを調べると、第一原理計算で示されたトポロジカル相転移が起こるときの値とピタリと一致しました。

以上、まとまりの悪い話になってしまいましたが、今後は、後半にお話した表面界面 X 線散乱の研究に軸足をおいた研究を進めたいと思います。界面イメージングの研究に加え、最近では、ここ数年かけて開発してきた表面 X 線回折迅速測定法が実を結び始め、電池電極界面の充放電過程をその場追跡する実験を始めています。界面の動的過程をその場観察したいという要望は様々な分野で潜在的にあるため、これからいろいろな材料系に適用するのが楽しみです。今回の受賞を励みに今後一層の努力を続けていきたいと思っています。

[1] “Epitaxial Silicon Oxynitride Layer on a 6H-SiC(0001) Surface”

T. Shirasawa, K. Hayashi, S. Mizuno, S. Tanaka, K. Nakatsuji, F. Komori, and H. Tochiohara, Physical Review Letters 98, 136105 (2007).

[2] “Atomic-layer-resolved bandgap structure of an ultrathin oxynitride-silicon film epitaxially grown on 6H-SiC(0001)”

T. Shirasawa et al., Phys. Rev. B 79, 241301(R) (2009).

[3] “Interface of a Bi(001) film on Si(111)-7×7 imaged by surface x-ray diffraction”

T. Shirasawa, M. Ohyama, W. Voegeli, and T. Takahashi, Physical Review B 84, 075411 (2011).

[4] “Structure of a Bi/Bi₂Te₃ heteroepitaxial film studied by x-ray crystal truncation rod scattering”

T. Shirasawa, J. Tsunoda, T. Hirahara, and T. Takahashi, Physical Review B 87, 075449 (2013).

