

# 表面原子層物質のキャッピング技術の開発

所属：物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

助成対象者：吉澤俊介

## 概要

半導体清浄表面に成長する原子層物質には超伝導転移するものがあり、空間反転対称性の破れに起因する特異な超伝導状態の実現が期待されている。しかし大気暴露に対して脆弱であるため、標準的な低温物性測定装置を利用するためには適切な保護膜の開発が必要である。本研究では、この目的で塩化ナトリウムが使用できるか検討した。極低温走査トンネル顕微鏡観測により、シリコン表面のインジウム原子層の上に塩化ナトリウムが島成長し、島の下でインジウム原子層の超伝導状態が維持されることを明らかにした。

## abstract

Atomic layer superconductors grown on semiconductor surfaces have attracted much attention because they may exhibit novel superconducting states due to the lack of space-inversion symmetry. However, since they are fragile to air exposure, we need to find suitable capping materials to use standard cryogenic systems. Here, we examined sodium chloride for this purpose. Our low-temperature scanning tunneling microscopy experiments have shown that sodium chloride grows as islands on top of the atomic-layer indium on the silicon surface. We found that the superconducting state of the indium layer persists under the sodium chloride islands.

## 研究内容

### 【背景】

半導体清浄表面に成長する金属原子層（表面原子層物質）には超伝導転移を示すものがあり、究極の二次元超伝導物質としてその物性が注目されている。例えば、表面では空間反転対称性が破れているため、電子状態のスピン縮退が解ける「ラシュバ効果」により、スピンの向きが面内に固定される。このことにより超伝導状態が外部磁場に対して強固になり、超伝導を維持できる最大磁場（臨界磁場）が著しく増大する効果が期待される。この臨界磁場の増大は、最近われわれの研究で実験的にも確かめられた[1]。また、ラシュバ効果と超伝導の共存により、スピン三重項クーパー対の混成や、ヘリカル超伝導など、特異な超伝導状態が実現しうることも理論的に予言されている。

一方で、この物質群の最大の弱点は、表面の汚染に弱く、超高真空環境でしか保持できないことである。たとえば先に示した臨界磁場の研究[1]では、超高真空対応の特別仕様の物性測定装置を開発しているが、もし（超高真空の維持が要求されない）一般的な装置が利用できればより広い温度・磁場範囲で研究できる。また、将来的にデバイスへの実用を考えるのであれば、大気中に取り出す技術の開発は必須となる。そのためにはどのように表面保護（キャッピング）を行うかが鍵となるが、保護物質の蒸着により原子層の結晶構造が乱されれば試料の致命的な変質につながる。そのような理由で適切な表面保護の方法が確立されていない状況である。

ところで、表面科学の分野では、走査トンネル顕微鏡（STM）を使って有機分子の測定を行う際、貴金属単結晶基板の表面に塩化ナトリウム（NaCl）を蒸着することがある。NaClは単層レベルの島を形成し、薄い絶縁層として有機分子と基板との結合を弱めるはたらきがある。もし貴金属単結晶基板と同様に、表面原子層物質の上にも NaCl が島成長し原子層の結晶構造や電子状態を変えないのであれば、保護膜の有力候補となりうるので、これを検証することが望まれる。

### 【目的】

従来は超高真空環境でしか取り扱えなかった表面原子層物質を大気中に取り出す技術の開発を念頭に、適当な表面保護物質を探索する。とくに 3 K で超伝導を示すシリコン基板上のインジウム原子層（以降 In/Si）と NaCl に着目し、NaCl 膜が In/Si の超伝導状態に与える影響を極低温 STM 測定により検証する。

## 【結果と考察】

### (1) NaCl 島の構造解析

試料作製と測定はすべて超高真空環境で行った。In/Si 試料は高温フラッシングにより清浄化した Si(111)基板のうえに、室温で In を蒸着し、熱処理することで用意した。次に NaCl を室温で蒸着した。NaCl の被覆率は小さく、大半の領域で In/Si 表面が見えている状況である。STM 測定は 4.5 K で行った。

STM 実験から、NaCl が In/Si 上でも四角形の平坦な島を形成することがわかった。島の横方向の大きさは 10-20 nm であり、島ごとに辺の向きはさまざまであった。In/Si の格子が NaCl 島の縁の間際まで乱されていなかったことから、NaCl 島の下でもその結晶性が維持されていることが推察される。フーリエ変換解析により、既知の In/Si の周期性を基準として NaCl 格子の面方向の格子定数を見積もったところ、バルク NaCl の格子定数より僅かに縮んでいることがわかった。この格子定数をもとに NaCl と In/Si が整合するようなスーパーセルの結晶構造モデルを作り、第一原理計算による構造最適化および状態密度計算を行ったところ、フェルミエネルギー付近で In の部分状態密度は大きく変化しないことがわかった。

### (2) 超伝導ギャップ観測

NaCl 島の存在が In/Si の超伝導状態に与える影響を調べるには、以下の理由で NaCl の被覆率を大きくする必要がある。超伝導状態の変化の空間的なスケールはコヒーレンス長で決まっており、In/Si では 40 nm 程度である[1]。仮に NaCl が超伝導を抑制する働きがあったとしても、10-20 nm の大きさの独立した NaCl 島が点在する状況では抑制の効果が現れないと考えられる。そこで NaCl の被覆率を大きくし、表面のほとんどが NaCl 島で覆われる状況を作り、超伝導転移温度（約 3 K）以下の 0.5 K において STM 測定を行った。

測定の結果、NaCl 島でほとんど覆われた状況であってもトンネルスペクトルには超伝導ギャップが観測された。フィッティングによりギャップを見積もると、同じ In/Si 試料の NaCl 蒸着前の値より 15%程度小さな値となった。二次元超伝導体の超伝導特性は乱れによって抑制されるので、このギャップの減少にも NaCl 膜が(配向の異なる島が融合した結果)多結晶体となっていること起因する可能性がある。NaCl の蒸着条件次第で改善する可能性があると考えている。

### 【今後の展望】

本研究により NaCl が表面保護物質として有望であることが示されたと考える。この内容は、論文としてまとめているところである[2]。現状では NaCl の結晶粒が数十 nm と小さいので、より均質な膜が形成される蒸着条件を見出す必要がある。また、大気中の水分による潮解が問題として残る可能性がある。この点に関しては、さらに強固な保護膜を形成するためのバッファ層の役割を NaCl に担わせるといった策がありうる。NaCl 以外のイオン結晶の探索も含めて研究展開を進めたい。

### 引用文献

[1] S. Yoshizawa, T. Kobayashi, Y. Nakata, K. Yaji, K. Yokota, F. Komori, S. Shin, K. Sakamoto, and T. Uchihashi, “Atomic-layer Rashba-type superconductor protected by dynamic spin-momentum locking.” *Nat. Commun.* **12**, 1462 (2021).

### 本助成に関わる成果物

#### [論文発表]

[2] S. Yoshizawa and K. Sagisaka, 準備中.

#### [口頭発表]

[3] 吉澤俊介, 「シリコン表面インジウム原子層の結晶構造と超伝導状態」 物性研究所ワークショップナノスケール物性科学の最先端と新展開, オンライン, 2020年7月21-22日. (招待)

[4] 吉澤俊介, 「半導体表面原子層の結晶構造・電子構造・超伝導: 走査トンネル顕微鏡から見えるもの」 顕微ナノ材料科学研究会・放射光表面科学研究部会・プローブ顕微鏡研究部会合同シンポジウム(NANOSPEC 2021), オンライン, 2021年3月10-11日. (招待)

[5] 吉澤俊介, 「インジウム原子層超伝導体の走査トンネル顕微鏡観察」 超伝導物質トポロジカル物質ワークショップ, 物質・材料研究機構(茨城県つくば市), 2020年3月25-26日. (招待)