

(様式第 5 号)

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{M}_x$  トポロジカル絶縁体の不純物添加サイトの決定  
Determination of impurity site in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{M}_x$  topological insulator

木村耕治・上村健二・出口雄樹・細川伸也・佐々木実<sup>A</sup>

K. Kimura, K. Kamimura, Y. Ideguchi, S. Hosokawa, M. Sasaki<sup>A</sup>

熊本大院自然・山形大理<sup>A</sup>

Kumamoto Univ., Yamagata Univ.<sup>A</sup>

1. 概要

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Mn}_{0.1}$  トポロジカル絶縁体の Mn 不純物の添加サイトを同定するために、Mn K 吸収端付近で XAFS 測定を 30 K から室温までの広い温度範囲で蛍光法で行った。得られた統計精度の良い XAFS 信号を解析した結果、蛍光 X 線ホログラフィー測定から求めた Mn 不純物のまわりの 3 次元原子イメージから推定された原子配置モデルと矛盾しないことがわかった。

(English)

Mn K XAFS measurements were performed in fluorescence mode in a wide temperature range of 30-300 K to confirm the Mn impurity site in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Mn}_{0.1}$  topological insulator. By analyzing the obtained XAFS signals with a good statistical quality, it was found that the local atomic configurations around the Mn impurity atoms do not conflict with the structural model obtained from our previous x-ray fluorescence holography measurements.

2. 背景と目的

以前まで  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は、大きな熱電能を持つ熱電材料としてよく知られていた。ところが最近では、この物質はトポロジカル絶縁体として広く知られるようになり、質量の非常に小さな電子が表面を金属的に伝導する。このため、高速で消費電力の極めて少ない、未来のコンピュータの素材として非常に期待されている。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は、もともとは *p* 型半導体であるが、最近佐々木ら[1]は、遷移金属を不純物添加することにより、トポロジカル絶縁体となり、その性質が極めて優れていることを見出した。まず、寿命が著しく長く、応用面での問題が解消された。また、ディラック電子と呼ばれる質量の小さな電子は、不純物によってほとんど散乱を受けない清浄な電子である。

そこで、遷移金属不純物原子がどの位置に添加されているのか、という構造上の大きな問題が浮かび上がる。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は図 1 のように六方晶の層状構造[2]をしている。大きな可能性は層間であろうが、Bi あるいは Te のサイトに置換型で入る可能性もあり、層内の原子間に入ることも大いに考える。

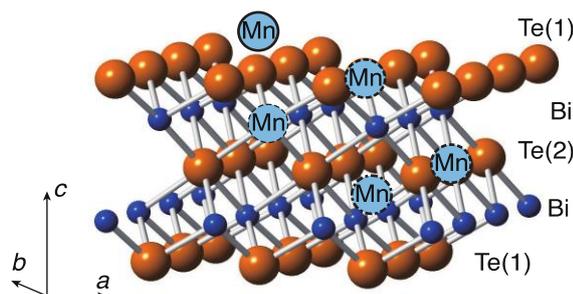


図 1  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の結晶構造

この問題を解決するためにわれわれは  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Mn}_{0.1}$  単結晶を対象として、 $\text{Mn K}\alpha$  蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) 実験を、室温 300 K および低温の 100 K で行った。XFH は、蛍光 X 線を発する特定元素のまわりの原子配列の 3 次元的イメージを特別なモデルなしに描き出すことのできる、最近非常によく発展した原子構造を決定する手段である[3]。図 2 に、XFH により得られた原子イメージから推定される Mn 不純物の原子位置のモデルを示す。太い緑色の丸印は 300 K で安定に Mn 不純物が存在できる位置で、Te(1)原子の層と同じ面内の Te 三角形の中心にある。XFH で見出された注意すべきことは、Mn 不純物はその下の層にある Bi 原子が存在しない Te 三角形に選択的に存在して、短い Mn-Bi 配位を避けていると考えられる。また、100 K で安定的に存在することができるのは、それに加えて細い緑色の丸印の位置で、Te 三角形の辺の位置にある。いずれの場合にも図の縦方向に存在する Te 原子は XFH でもはっきりと観測できるが、横方向の Te 原子は観測できないため、矢印のように横方向に広がっているが、角度方向にランダムになっている、と推定している。

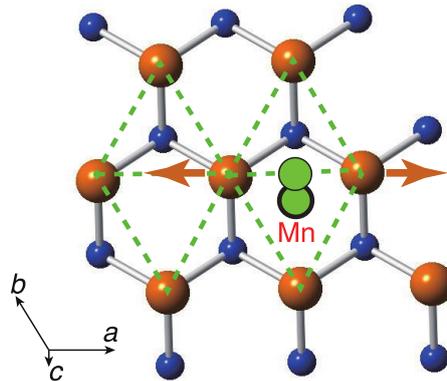


図 2 XFH より得られた原子イメージから推定される Mn 不純物の原子位置のモデル

今回の Mn K XAFS 実験で期待できることは、図 2 のモデルの上下方向に存在する Te 原子およびその斜め下方に存在する Bi 原子がその距離に存在すること、および XFH では観測されない横方向の Te 原子が一定の拡大した原子間距離で存在するかどうかを確認することである。後者の結果、Te が一定の Mn-Te 結合長を持つならば、XFH の結果は Te 原子の位置が角度方向にゆらいでいることを示しており、そのゆらぎの大きさを理論計算との比較により定量的に見積もることができる。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

山形大学において修正したブリッジマン法で結晶成長させた  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Mn}_{0.1}$  単結晶試料、およびそれを粉末化し、BN で希釈した試料について、Mn K (6.977 keV) 吸収端付近での蛍光 XAFS 測定を行った。ビームライン BL11 に設置されているクライオスタットを用いて、30、100、200 および 300 K で XAFS 信号を得た。19 素子 Ge SSD 検出器を用いて蛍光 X 線収量法で測定した。

得られた各検出器素子からのデータのうち、X 線散乱によって歪んだ信号を除いて、残りを平均して XAFS 信号を得た。REX2000 プログラムパッケージに EFEE6 プログラムを結合させて、XAFS 信号のデータ解析を行った。

### 4. 実験結果と考察

図 3 に、例として 30 K で得られた XAFS 信号  $\chi(k)$  に波数  $k$  の 2 乗をかけたスペクトルを示す。高  $k$  領域でややノイズが多く見られるが、十分に解析に耐えるスペクトルが得られた。その振幅は、4 あるいは  $10 \text{ \AA}^{-1}$  付近で大きくなっているが、これは最近接原子が Te や Bi など原子量が大きな元素であることを反映している。

図 4 は、30 K における  $k^2 \chi(k)$  スペクトルのフーリエ変換を示す。2.8 Å 程度の位置にあるピークは、位相シフトを考慮すれば、図 2 のモデルで 3 Å 程度の距離に存在する Te 原子を示していると考えられるが、その配位数は 1 よりはかなり大きいと思われるので、モデルで想定している、XFH で不可視の横に広がった Te 原子が最近接ピークに含まれていると考えられる。また、3.2 Å 程度の位置にある小さなピークは、位相シフトを考慮すれば、3.4 Å の原子間距離を持つと思われる、モデルで想定している、下の層に存在する Bi 原子を反映していると考えられる。

これらの結果より、得られた統計精度の良い XAFS 信号を解析した結果は、蛍光 X 線ホログラフィー測定から求めた Mn 不純物のまわりの 3 次元原子イメージから推定された原子配置モデルと矛盾

しないことがわかった。

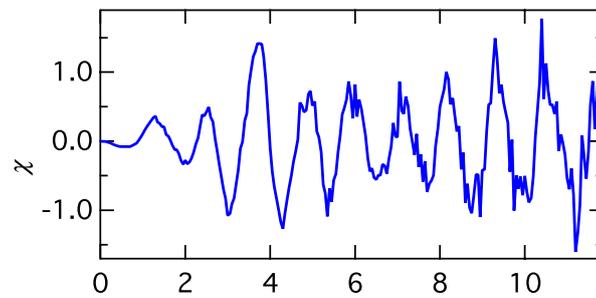


図3 30 Kにおける $k^2 \chi(k)$ スペクトル

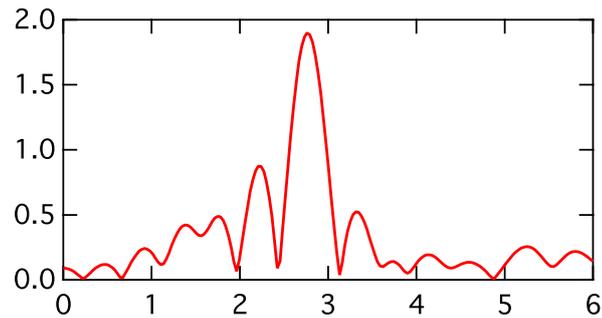


図4 30 Kにおける $|F(R)|$ スペクトル

## 5. 今後の課題

現在のところ、XAFSデータの解析は半定量的な段階にとどまっており、当初の目標を確実に立証することはできていない。今後、 $|F(R)|$ スペクトルに現れているピークについて詳細な検討を加えていきたい。特に、原子の位置ゆらぎの温度変化を詳しく求め、XFHの結果と対比させて、Mn不純物に対するTe原子の位置ゆらぎを動径方向、角度方向に分離して定量的に求めたい。

本研究は、科研費新学術領域「3D活性サイト科学」の計画研究（課題番号26105006）の助成を受けて行われた。

## 6. 参考文献

- [1] H.-J. Kim, M. Sasaki et al., Phys. Rev. B **84**, 125144 (2011).
- [2] Y. Feutelais et al., Mater. Res. Bull. **28**, 591 (1993).
- [3] K. Hayashi et al., J. Phys.: Condens. Matter **24**, 093201 (2012).
- [4] S. Hosokawa et al., Proceedings of 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (25-30 October 2015, Matsue).

## 7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

まだない。

## 8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

トポロジカル絶縁体、XAFS、不純物サイト

## 9. 研究成果公開について

- ① 論文（査読付）発表の報告（報告時期：2016年9月）