

令和 2 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18757

研究課題名(和文) 重元素結晶表面の擬似液体相におけるRashba型スピン軌道相互作用

研究課題名(英文) Rashba-type spin-orbit interaction in quasi-liquid layers on heavy-element crystal surfaces

研究代表者

大坪 嘉之(Ohtsubo, Yoshiyuki)

大阪大学・生命機能研究科・助教

研究者番号：70735589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：液体金属におけるスピン軌道相互作用の描像を明らかにすることを旨とし、重元素単結晶表面近傍に融点より低い温度で形成される擬似液体層(Quasi-Liquid Layer: QLL)の電子状態およびRashba効果によりそこに生じると予想されるスピン・軌道偏極構造を電子回折及び光電子分光実験により調査した。対象としたビスマス単結晶表面においては3次元結晶の融点近傍においてもQLLが検出できなかったが、一方で高温に保ったビスマス単結晶の表面電子状態の観測からこれまで予測されていなかった温度駆動のトポロジカル相転移と考えられる電子状態の質的な変化を発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では当初予定していた液体金属相の電子状態の追跡は残念ながら困難だったが、一方で研究開始当初は全く予測していなかった温度変化によるトポロジカル相転移を示す電子状態の変化を見出した。温度によるトポロジカル相転移と、それに伴う熱流・スピン流のエネルギー変換技術は持続可能な社会発展に際してスピントロニクス技術が貢献を期待される分野の一つであり、本研究では当初意図した内容とは異なってしまったものの、有意義な新しい知見を得ることができたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, I tried to reveal the role of spin-orbit interaction in the electronic structure of liquid metals. On this purpose, Quasi-Liquid layers of the heavy-element crystals, which is expected to appear slightly below the melting point of the 3D crystals, and its spin and orbital polarization structures were searched by electron diffraction and photoelectron spectroscopy.

Although the target material, single crystal of Bismuth, did not show any signature of QLL even at the melting point, the new, unexpected change in the surface electronic structure indicating temperature-driven topological phase transition was discovered.

研究分野：表面界面電子物性

キーワード：スピン軌道相互作用 液体金属 角度分解光電子分光 低速電子回折 トポロジカル相転移

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

並進対称性の保たれた固体の原子構造や電子状態に関する研究の歴史は長く、近年では3次元結晶に限らない原子層物質やトポロジカル絶縁体表面電子状態等の低次元系の物性についても理論・実験の両面から研究が進められている。ところが、液体などの無秩序相で結晶の周期性が失われると、その理解は途端に困難になり、研究成果も固体試料を対象としたそれと比較して限られてしまっていた。

そのような状況下で、研究開始の少し前に2報の重要な論文が発表された。1つ目は、細管中を流れる液体金属流の渦構造からスピン流を生成・検出することに成功したというもので、既にタービンなどの外部駆動装置の不要な小型・微小電圧で動作する電源装置などへの応用を視野に入れた「流体スピントロニクス」分野の開拓に繋がる重要な進歩であった。2つ目は半金属として知られるビスマス(Bi)単結晶の液相原子構造に関する研究で、X線散乱実験によりBiがパイエルス歪みによる異方的な構造を液相においても維持していることを明らかにした。Biは非放射性元素の中で最も重く、大きなスピン軌道相互作用(Spin-Orbit Interaction: SOI)を持つ。この大きなSOIにより、結晶表面やヘテロ接合界面における面垂直方向のポテンシャル勾配の影響を受けて大きなスピン軌道分裂を示す(Rashba効果)ことや、トポロジカル絶縁体に必要なバンド反転電子構造が実現することなど知られており、Bi及びその化合物は近年特にスピントロニクス分野において極めて多くの研究の対象となっていた。この様に、研究開始当時はそれまで手付かずであった液体金属の電子状態について、特にそのスピントロニクス応用が視野に入る重要な研究が次々と発表されている状況であった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、Bi単結晶表面近傍に融点より低い温度で形成される擬似液体層(Quasi-Liquid Layer: QLL)の電子状態およびRashba効果によりそこに生じると予想されるスピン・軌道偏極構造を角度分解光電子分光(Angle-Resolved PhotoElectron Spectroscopy: ARPES)を中心とした実験的手法により明らかにすることと設定した。

申請者は、固体単結晶表面の2次元電子系では大きなスピン軌道分裂を示すことが知られているBiにおいては、同様にその液相でもRashba効果によるスピン軌道分裂した電子構造が現れ得ると考えた。一般に結晶表面の原子は内部と比べ大きな自由度を持つため、結晶全体の融点より低温で2次元的な液体相(QLL)を作ることが知られている。これをBi単結晶に適用し、QLL相の電子状態をARPESにより明らかにするのが本研究の第一の目的である。さらにQLL電子状態において、空間反転対称性の破れにより生じるRashba型スピン軌道分裂構造を円二色性ARPES及びスピン分解ARPESを用いて明らかにするのが第二の目的である。これらの測定により、これまで手付かずであった2次元液体金属に自発的に生じるスピン・軌道偏極構造についての実験的知見を得、勃興直後の流体スピントロニクス分野の進展に貢献することが本研究の最終目標であった。

### 3. 研究の方法

Bi固体単結晶の表面電子状態に関しては既にARPES等による詳細な研究が行われているため、それを踏襲して清浄化したBi単結晶表面について室温で電子回折による表面原子構造を、ARPESにより表面電子状態を観測して固体相の原子・電子状態を記録した。続いてBi単結晶の温度を融点近くまで上昇させ、原子構造および電子状態の変化を観測した。QLLでは固体とは大きく異なる原子間距離を取ると予想されるため、新たな電子回折スポットあるいはリング状ストリークが観測されると予想していた。一方電子状態についても、QLLのそれは既知の表面電子状態とは全く異なるはずなので、ARPESによりそれを観測してQLL相の検出を試みた。一旦QLL電子状態を検出したならば試料温度を段階的に下げ、そのARPESピーク形状等を追跡することでQLL相の温度による形成・再結晶化過程を定量的に追跡する計画であった。試料加熱中の温度はARPES測定では試料近くに設置したSiダイオードを用いて計測した。電子回折実験ではその場測定が困難だったため、試料加熱用のヒーター出力と赤外線パイロメータで測定した試料温度の較正曲線を作成することで温度コントロールを行った。

### 4. 研究成果

図1はBi単結晶試料の温度変化に伴う電子回折パターンの変化の様子である。220°Cでは室温以下と同様の三角格子状の回折スポットのみが見えているのに対し、250°Cまで昇温すると1分程度で回折スポットが全て消失し、なだらかなバックグラウンドのみが観測される状況になった。これはBi単結晶が3次元的に全て融解したことを示している。この時点で電子線照射位置を数mm程度掃引したところ、融解前と同様の原子構造を保っている場所と、完全に回折パターンが消えた所がほぼ同程度の面積で共存していることがわかった。さらに、試料加熱を停止して試料を室温に

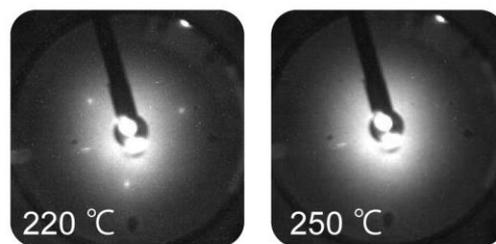


図1 低速電子回折で観測したBi単結晶の表面原子構造。電子エネルギー29 eV。

戻した後に再度電子回折パターンを観測したところ、前者については加熱中と比較して目立った変化が無かった一方で後者については融解前とは方位の異なる回折パターンが観測された。これらの観測結果から、加熱中の試料温度はほぼ融点付近に制御されており、熱伝導効率の違い等により周囲よりわずかに高温になった場所だけが3次的に融解し、再結晶したことがわかった。残念ながら試料加熱中のどの時点においても QLL の存在を示唆するような固体単結晶とは異なる電子回折パターンは観測されなかった。

この結果の解釈としては、

- 1) Bi の QLL において原子間距離は完全に無秩序である、
  - 2) Bi 単結晶は氷等の既知の系とは異なり、融解する際は前駆的な QLL を伴わずに3次元結晶が同時に液体化する、
- という2つの可能性が考えられる。しかしいずれにせよ、電子回折実験で Bi 単結晶の QLL を検出するのは困難であることが明らかになった。

次いで、ARPES により波数空間における電子状態の温度変化を追跡し、こちらで QLL を示唆するような兆候が無いかの探索を行った。しかしながら、220℃まで試料温度を上昇させても既知の表面電子状態と大きく異なるものは観測されず、QLL の検出には失敗した。電子回折実験の結果と合わせて考えると、Bi 単結晶においては結晶融解に前駆する QLL は形成されないと考えられる。

一方、室温よりも高温で ARPES 測定を行った Bi 単結晶表面電子状態において、研究開始当初は予想しなかった奇妙な振る舞いが見られた。図2に低温と高温での表面電子状態バンドの分散の様子を示す。低温では2本の表面状態バンドが判れており、波数空間の高対称点(TRIM)で縮退点(Dirac 点)を持たないのに対し、高温では両者が縮退している。これは固体電子状態のトポロジカル秩序相が温度変化に伴ってトポロジカルに非自明な半金属から通常半金属へと変化した(トポロジカル相転移)ことを示す結果である。温度によるトポロジカル相転移と、それに伴う熱流・スピン流のエネルギー変換技術は持続可能な社会発展に際してスピントロニクス技術が貢献を期待される分野の一つであり、本研究では当初意図した低次元液体金属におけるそれとは異なってしまうものの、有意義な新しい知見を得ることができた。この研究成果をさらに発展させた、熱流・スピン流間のエネルギー変換を実証すべく研究を進めている。

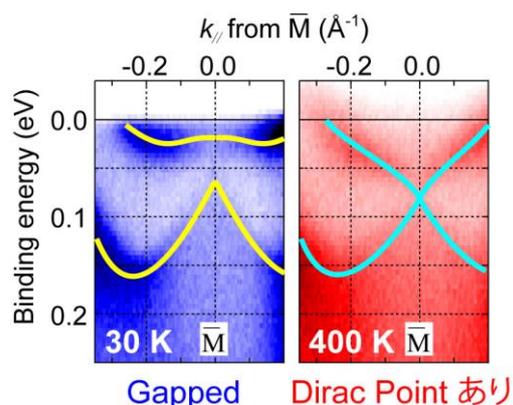


図2 ARPES にて観測した Bi 単結晶表面のトポロジカル相転移の様子。試料温度の変化に伴って表面バンドにギャップが形成されており、トポロジカル相転移発生を示唆する。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 1件）

|                                                                                                                                                          |                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Ohtsubo Yoshiyuki, Hagiwara Kenta, Wang Chengwei, Yukawa Ryu, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Hirano Wataru, Iga Fumitoshi, Kimura Shin-ichi | 4. 巻<br>536           |
| 2. 論文標題<br>Surface electronic structure of SmB <sub>6</sub> (111)                                                                                        | 5. 発行年<br>2018年       |
| 3. 雑誌名<br>Physica B: Condensed Matter                                                                                                                    | 6. 最初と最後の頁<br>75 ~ 77 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.physb.2017.09.033                                                                                                  | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                   | 国際共著<br>-             |

|                                                                                                                                  |                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Kamei Shun, Hibi Jigen, Ohtsubo Yoshiyuki, Watanabe Hiroshi, Kimura Shin-ichi                                          | 4. 巻<br>72                |
| 2. 論文標題<br>Infrared Evaluation of Enantiometric Amount and Application to Racemization at the Interface Between L- and D-Alanine | 5. 発行年<br>2018年           |
| 3. 雑誌名<br>Applied Spectroscopy                                                                                                   | 6. 最初と最後の頁<br>1074 ~ 1079 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1177/0003702818770575                                                                             | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                           | 国際共著<br>-                 |

|                                                                                                                                                                                                                          |                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Nakamura Takuto, Ohtsubo Yoshiyuki, Yamashita Yuki, Ideta Shin-ichiro, Tanaka Kiyohisa, Yaji Koichiro, Harasawa Ayumi, Shin Shik, Komori Fumio, Yukawa Ryu, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Kimura Shin-ichi | 4. 巻<br>98                    |
| 2. 論文標題<br>Giant Rashba splitting of quasi-one-dimensional surface states on Bi/InAs(110)-(2×1)                                                                                                                          | 5. 発行年<br>2018年               |
| 3. 雑誌名<br>Physical Review B                                                                                                                                                                                              | 6. 最初と最後の頁<br>075431 ~ 075431 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1103/PhysRevB.98.075431                                                                                                                                                                   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                                                                   | 国際共著<br>-                     |

|                                                                                                                      |                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Ohtsubo Y, Yamashita Y, Kishi J, Ideta S, Tanaka K, Yamane H, Rault J E, Le F?vre P, Bertran F, Kimura S   | 4. 巻<br>52                    |
| 2. 論文標題<br>Temperature-driven modification of surface electronic structure on bismuth, a topological border material | 5. 発行年<br>2019年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Physics D: Applied Physics                                                                      | 6. 最初と最後の頁<br>254002 ~ 254002 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1088/1361-6463/ab1515                                                                 | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                               | 国際共著<br>該当する                  |

|                                                                                                                                                                                     |                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Yaji Koichiro, Yukawa Ryu, Kim Sunghun, Ohtsubo Yoshiyuki, Le Fevre Patrick, Bertran Francois, Taleb-Ibrahimi Amina, Matsuda Iwao, Nakatsuji Kan, Shin Shik, Komori Fumio | 4. 巻<br>30                    |
| 2. 論文標題<br>Surface electronic states of Au-induced nanowires on Ge(001)                                                                                                             | 5. 発行年<br>2018年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Physics: Condensed Matter                                                                                                                                      | 6. 最初と最後の頁<br>075001 ~ 075001 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1088/1361-648X/aaa526                                                                                                                                | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                              | 国際共著<br>該当する                  |

|                                                                                                                                                                                                        |                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Kishi J., Ohtsubo Y., Nakamura T., Yaji K., Harasawa A., Komori F., Shin S., Rault J. E., Le Fevre P., Bertran F., Taleb-Ibrahimi A., Nurmamat M., Yamane H., Ideta S., Tanaka K., Kimura S. | 4. 巻<br>1                 |
| 2. 論文標題<br>Spin-polarized quasi-one-dimensional state with finite band gap on the Bi/InSb(001) surface                                                                                                 | 5. 発行年<br>2017年           |
| 3. 雑誌名<br>Physical Review Materials                                                                                                                                                                    | 6. 最初と最後の頁<br>064602-1--5 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1103/PhysRevMaterials.1.064602                                                                                                                                          | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                                                 | 国際共著<br>該当する              |

|                                                                                                                                                                                                                              |                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Nakamura Takuto, Ohtsubo Yoshiyuki, Tokumasu Naoki, Le Fevre Patrick, Bertran Francois, Ideta Shin-ichiro, Tanaka Kiyohisa, Kuroda Kenta, Yaji Koichiro, Harasawa Ayumi, Shin Shik, Komori Fumio, Kimura Shin-ichi | 4. 巻<br>3                   |
| 2. 論文標題<br>Giant Rashba system on a semiconductor substrate with tunable Fermi level: Bi/GaSb(110)?(2×1)                                                                                                                     | 5. 発行年<br>2019年             |
| 3. 雑誌名<br>Physical Review Materials                                                                                                                                                                                          | 6. 最初と最後の頁<br>126001~126001 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1103/PhysRevMaterials.3.126001                                                                                                                                                                | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                                                                                                                                       | 国際共著<br>該当する                |

|                                                                                                                                                                                                                            |                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Ohtsubo Yoshiyuki, Yamashita Yuki, Hagiwara Kenta, Ideta Shin-ichiro, Tanaka Kiyohisa, Yukawa Ryu, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Miyamoto Koji, Okuda Taichi, Hirano Wataru, Iga Fumitoshi, Kimura Shin-ichi | 4. 巻<br>10              |
| 2. 論文標題<br>Non-trivial surface states of samarium hexaboride at the (111) surface                                                                                                                                          | 5. 発行年<br>2019年         |
| 3. 雑誌名<br>Nature Communications                                                                                                                                                                                            | 6. 最初と最後の頁<br>2298-2298 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1038/s41467-019-10353-3                                                                                                                                                                     | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)                                                                                                                                                                                     | 国際共著<br>該当する            |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

|                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Yoshiyuki Ohtsubo                                                               |
| 2. 発表標題<br>Quasi 1D surface electronic states with spin-orbit interaction                  |
| 3. 学会等名<br>International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2018年                                                                            |

|                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Y. Ohtsubo, T. Nakamura, Y. Yamashita, K. Yaji, A. Harasawa, S. Shin, F. Komori, R. Yukawa, K. Horiba, H. Kumigashira, S. Kimura |
| 2. 発表標題<br>Giant Rashba-type spin-split electronic states in quasi-1D surface system                                                        |
| 3. 学会等名<br>Magnetic Single Nano-Object Workshop & School (国際学会)                                                                             |
| 4. 発表年<br>2018年                                                                                                                             |

|                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Y. Ohtsubo, Y. Yamashita, K. Hagiwara, S. Ideta, K. Tanaka, R. Yukawa, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Miyamoto, T. Okuda, W. Hirano, F. Iga, S. Kimura |
| 2. 発表標題<br>Topological surface states of the Kondo insulator SmB <sub>6</sub> unveiled from the new crystal orientation                                          |
| 3. 学会等名<br>International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (国際学会)                                                                 |
| 4. 発表年<br>2018年                                                                                                                                                  |

|                                                       |
|-------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>大坪嘉之                                       |
| 2. 発表標題<br>表面電子状態から探るビスマス単結晶のトポロジカル秩序                 |
| 3. 学会等名<br>ISSPワークショップ：スピン軌道強結合伝導系におけるサイエンスの新展開（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2018年                                       |

|                                                |
|------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>大坪嘉之, 中村拓人, 山下雄紀, 出田真一郎, 田中清尚, 木村真一 |
| 2. 発表標題<br>Bi/GaSb(110)-(2×1)表面電子状態の金属化と原子構造変化 |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会 第74回年次大会                     |
| 4. 発表年<br>2019年                                |

|                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>中村拓人, 大坪嘉之, 山下雄紀, 出田真一郎, 田中清尚, 矢治光一郎, 原沢あゆみ, 小森文夫, 辛埴, 木村真一, 湯川龍, 堀場弘司, 組頭広志 |
| 2. 発表標題<br>InAs(110)表面上の擬一次元的Biにおける異方的Rashba効果                                          |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会                                                                       |
| 4. 発表年<br>2018年                                                                         |

|                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山下雄紀, 大坪嘉之, 湯川龍, 堀場弘司, 組頭広志, 宮本幸治, 奥田太一, 平野航, 伊賀文俊, 木村真一 |
| 2. 発表標題<br>SmB6(111)表面電子状態のスピン偏極構造                                  |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会                                                   |
| 4. 発表年<br>2018年                                                     |

|                                      |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>大坪嘉之                      |
| 2. 発表標題<br>固体表面の低次元電子状態における特異な電子相関現象 |
| 3. 学会等名<br>日本放射光学会 (招待講演)            |
| 4. 発表年<br>2018年                      |

|                                                      |
|------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>大坪嘉之, 岸潤一郎, 山下雄紀, 山根宏之, 出田真一郎, 田中清尚, 木村真一 |
| 2. 発表標題<br>Bi(111)表面電子状態の温度依存性とトポロジカル相転移の可能性         |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会                                    |
| 4. 発表年<br>2017年                                      |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|