

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740197

研究課題名(和文) 表面吸着種により制御されたスピン偏極ゲルマニウム表面電子状態の研究

研究課題名(英文) Spin-polarized surface states of germanium substrate modified by surface adsorbates

研究代表者

矢治 光一郎 (Yaji, Koichiro)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：50447447

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：半導体表面に重元素を微量吸着した系を人工的に作り出し、その表面近傍に形成された表面電子状態の電子構造、スピン構造の研究を行った。鉛元素をゲルマニウム基板に吸着した系では、ゲルマニウム由来の表面電子が金属的になり、さらにスピン偏極していることが明らかにされた。白金原子をゲルマニウム基板に吸着して作成した表面一次元原子鎖では、一つの表面バンドは理想的な一次元金属状態のあることがわかった。また、スピン偏極した擬一次元金属電子状態の存在も明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Spin-polarized surface states of heavy-element-atoms adsorbed semiconductor substrates have been studied. A monolayer Pb adsorbed Ge(111) surface exhibits two-dimensional electronic states localized in subsurface layers of a Ge(111) substrate. In addition, the surface-state bands are split into two due to the Rashba effect. For Pt-induced nanowires formed on Ge(001) surface, we found several one-dimensional metallic bands. One of the metallic bands is accurately one-dimensional and behaves as the Fermi gas. In addition, another quasi-one-dimensional metallic band shows the Rashba-type spin splitting. These results are essential to a new scientific field such as surface spin transport, filtering and injection into semiconductors.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：スピン軌道相互作用 半導体表面 表面電子 角度分解光電子分光 スピン分解光電子分光

1. 研究開始当初の背景

近年、固体表面・界面において、如何にしてスピン偏極した電子を作り出すかということについて、活発に研究されている。その一つの方法として、ラシュバ効果と呼ばれるスピン軌道相互作用の利用が提案されており、半導体ヘテロ接合界面の二次元自由電子ガス等でよく研究されている。一方、固体表面では、このラシュバ効果によりスピン偏極した表面電子のスピン分裂エネルギー幅は、半導体ヘテロ接合界面に比べてはるかに大きくなることが知られている。これは、固体表面において極めて高くスピン偏極した電子を作り出せる可能性があることを意味している。

固体表面でのラシュバ効果は、これまで国内外の数多くのグループによって盛んに研究されてきた。当初、ラシュバ効果によりスピン偏極した表面電子状態が見つかったのは、金、ビスマス (Bi)、さらには、これらを金属基板上に吸着して作成した表面二次元合金においてであった。しかしながら、いくら表面でスピン偏極した電子状態が実現していても、基板が金属的であると、バルク電子状態からの寄与の方が圧倒的に大きくなり、表面でのスピン偏極電子を打ち消してしまう。従って、応用を目指して物質設計をする際は、基板は半導体的で、表面電子のみがスピン偏極しており、且つその表面電子が電気伝導性を有していることが求められる。

半導体表面上でスピン偏極した電子の創出は、我々の研究グループが世界に先駆けて成功した。我々は、半導体であるゲルマニウム (Ge) 単結晶表面に鉛 (Pb) 原子が1層だけ並んだ表面を作り出し、最表面の鉛原子層が電気伝導性を有し、しかも巨大ラシュバ効果により表面電子がスピン偏極していることを明らかにした。[K. Yaji *et al.*, *Nature Communications* **1**, 17 (2010)] この成果は、2014年5月まで4年間で、被引用回数が46回となっており、その重要性の高さを示している。

(1) スピン偏極した半導体中の電子

このように、半導体表面でのラシュバ効果は、一つの重要な研究分野であることを伺い知ることができる。一方で、これまでの半導体表面でのラシュバ効果の研究は、半導体基板に重元素をした系について、その重元素由来の電子がスピン偏極しているというものであった。ところが、我々は、単層の Bi 原子を吸着した Ge(111)表面 (Bi/Ge(111)) において、基板側の Ge 表面近傍の、いわゆるサブサーフェス領域に、Ge 由来の表面電子状態が存在し、この表面電子がラシュバ効果によりスピン偏極していることを明らかにした。[*Physical Review B* **82**, 201311(R) (2010)]. このスピン偏極電子は、Ge の価電子帯 (VBM) 頂上付近でエネルギー分散している。ここでポイントは、このスピン偏極し

た表面状態の波動関数は Ge 基板側に存在し、表面吸着種側にはほとんどその寄与がないことにある。軽元素である半導体由来の電子が、スピン軌道相互作用という原子固有の性質により自発的にスピン偏極しているという発見は、基礎物理として新奇だけでなく、応用面からも重要なものである。

一般的に、固体表面における表面電子状態の形成は大きく二つに分けることができる。一つは表面に異種元素を吸着することにより表面再構成し、吸着種由来の電子状態が新たに形成されるものである。もう一つは、半無限のバルク電子状態が表面でその周期が打ち切られることによるポテンシャルの変化を受け、バルク電子状態が修飾された形で新たな電子状態が表面で形成されるという機構である。Bi/Ge(111)で見つかった Ge 由来の表面電子状態の形成は後者に該当する。

一方、Bi/Ge(111)のスピン偏極した Ge 由来の表面電子状態は、その電子の結合エネルギーがフェルミ準位よりもやや深い側に位置している。これでは、このスピン偏極した電子は、実際の電気伝導には寄与できない。このスピン偏極電子を電気伝導に寄与させるためには、この電子状態を金属的にすればよい。この表面電子のエネルギーは、最表面の吸着元素を換えて、表面でのバルク周期打ち切りのタイプを換えることにより修飾することができると思われ。

(2) 一次元金属電子とスピン偏極

一次元金属電子系では、朝永-ラッティンジャー液体やパイエルス転移など、低次元特有の物性が現れる。このような表面一次元系に重元素が含まれた場合に、そのスピン構造がどうなるかは重要な問題である。ところが、これまで発見されている固体表面でのラシュバ効果は、そのほとんどが表面二次元電子系に関してであった。

金属元素を半導体表面に吸着させることにより形成される表面一次元原子鎖は、(擬)一次元電子系を研究するための格好のテンプレートとなる。さらに、表面吸着種としてスピン軌道相互作用の大きい重元素を用いれば、その一次元的電子状態もラシュバ効果により大きくスピン偏極することが予想される。ところが、スピン偏極した一次元金属電子状態は、金原子をシリコン基板に蒸着することで作成した一次元鎖で見つかったに留まり、まだまだ未開拓な分野である。

このような一次元電子に関して研究をするために、我々は Ge(001)基板上に白金 (Pt) 原子を微量吸着することにより作製した表面一次元原子鎖 [Pt/Ge(001) NWs] に注目した。Pt/Ge(001) NWs は、欠陥密度が極端に少なく、平均的な鎖の長さが数百 nm と非常に長い。ところが、フェルミ面の形状やバンド構造などの電子状態に関しては明らかにされていない。

2. 研究の目的

(1) Ge(111)基板のスピンの偏極表面電子

本研究では、鉛原子を単原子層吸着したGe(111)表面 (Pb/Ge(111)- β) を人工的に作り出し、Ge(111)基板のサブサーフェス領域に存在するGe表面電子状態を、エネルギー、運動量、スピンに分解して実験的に明らかにする。そして、Ge由来の表面電子状態について、バンドのエネルギー及びスピン構造が、表面吸着種や表面超構造に依存して改変・修飾される機構を明らかにすることを目的とする。

(2) 表面一次元系の電子・スピン構造

表面一次元系の電子・スピン状態について研究するために、Pt/Ge(001) NWsのシングルドメイン試料を作成し、角度分解光電子分光 (ARPES) でフェルミ面やバンド構造を観測し、その電子状態について詳細に調べる。さらに、スピン分解光電子分光 (SARPES) を用いて、そのスピン偏極状態までも実験的に明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料作成

全ての実験は、基本真空度 2×10^{-8} Pa 以下の超高真空環境下で行った。Ge基板は0.8 kVのアルゴンスパッタリングと600°Cでのアニーリングを繰り返すことにより表面清浄化をした。

鉛原子は、アルミナ坩堝を用いて加熱し、Ge(111)清浄表面に蒸着した。Pb/Ge(111)- β ができていのかどうかは、低速電子回折を用いて、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期の回折パターンを観測することにより確認した。

白金原子は、電子衝撃加熱法を用いて加熱し、Ge(001)清浄表面に蒸着した。Pt/Ge(001) NWs ができていのかどうかは、低速電子回折を用いて、 $p(4 \times 2)$ 周期の回折パターンを観測することにより確認した。

(2) 角度分解光電子分光

電子状態の観測にはARPESを用いた。ARPESは、固体中の電子のエネルギーと運動量の関係を直接観測する手法である。実験室でのARPESは励起光源としてHeランプを使用した。また、励起光としてシンクロトロン放射光の波長可変性を利用すれば、表面電子状態とバルク電子状態の識別が可能となる。放射光を利用したARPESは、日本の放射光施設フォトンファクトリー、及びフランスの放射光施設ソレイユで行った。

(3) スピン分解光電子分光

電子のスピンに関する情報は、SARPESを用いて観測した。SARPESは、固体中の電子のスピン・エネルギー・運動量を分離して直接観測することができる優れた実験手法である。現在、世界では、SARPESのためのスピン検出器として、相対論的效果であるモット散乱を利用したモット型スピン検出器が広く使

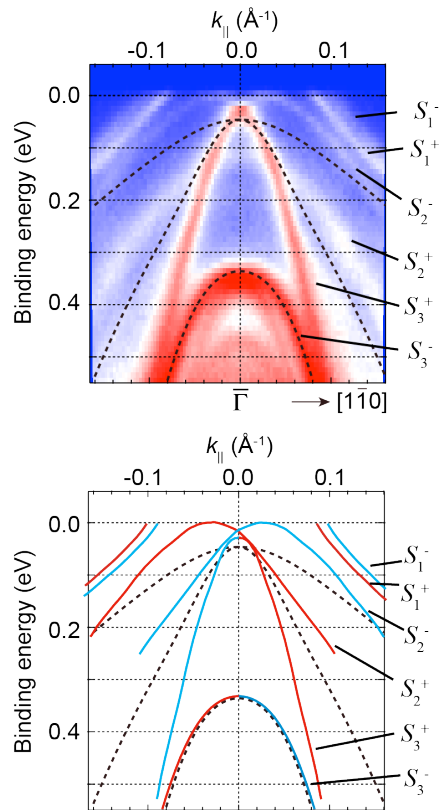


図1. (上図) ARPESで観測されたPb/Ge(111)- β のVBM近傍の電子バンド構造。(下図) バンドのポンチ絵。赤と青は、SARPES及び第一原理計算より得られた電子のスピン構造を示している。

われている。しかしながら、この手法は、その測定効率が、スピンを分解しない通常のARPESの一万分の一と極端に悪い。一方、我々の研究グループでは、このモット検出器とは全く異なる原理を利用した、「超低速電子回折」型のスピン検出器を独自に開発することに成功しており、高効率かつ高分解能でのSARPESが可能になっている。SARPESは放射光施設フォトンファクトリーで行った。

4. 研究成果

(1) Ge(111)基板のスピンの偏極表面電子

図1にARPESにより観測されたPb/Ge(111)- β のVBM近傍の電子バンドのエネルギー分散を示している。また、本研究で注目しているGe由来の表面電子バンドを抽出して描いたポンチ絵が下図である。それぞれのバンドのスピン構造はSARPESと第一原理計算で確認され、 S_1^+ と S_1^- 、 S_2^+ と S_2^- 、 S_3^+ と S_3^- と示したバンドが、それぞれラシュバ効果によりスピン偏極したバンドであることがわかった。それぞれのバンドが非常に明瞭に観測されており、実験的にVBM近傍のバンド構造を決定することに成功した。これまでの研究では、このような明瞭なバンド構造は観測

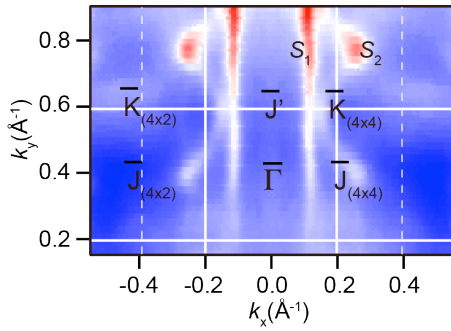


図2. ARPESにより得られたPt/Ge(001) NWsのフェルミ面。[K. Yaji *et al.*, Physical Review B 87, 241413 (2013)]

されていなかった。この結果は、我々が作成している試料のクオリティーの高さ、実験手法・条件の適格性が最適化されたことによるところが大きい。

S_1^+ と S_1^- と示したバンドは、フェルミ準位を横切り金属的になり、さらにそれがスピンの偏極している。半導体であるGe由来の電子状態であるにもかかわらず、表面近傍では、その電子状態がスピンの偏極して金属的になっているという実験事実は注目している。

本研究により、Ge由来のスピンの偏極した表面電子が確かに存在し、そのスピンに依存したバンド構造も明らかにされた。また、Bi/Ge(111)の場合は、その電子状態は半導体的であったが、Pb原子単原子層で表面を覆った場合は、金属的になることがわかった。本研究より、Ge由来のスピンの偏極した表面電子は、基板最表面に吸着した元素の種類によりそのエネルギーを修飾できることが示された。表面吸着種によりスピンの偏極したバンドのエネルギーを制御できることは今後の応用に向けても重要な成果である。

(2) Pt/Ge(001) NWsの一次元金属電子

① フェルミガスの一次元金属電子

図2に、6Kで測定されたPt/Ge(001) NWsのフェルミ面を示している。ここで、光電子分光の測定配置はs偏光の条件になっている。また、横軸の波数 k_x は鎖平行方向、縦軸の波数 k_y は鎖垂直方向に相当する。図より、 S_1 、 S_2 と名付けた二つの金属的表面バンドがあることがわかる。 S_1 バンドは k_y 方向には直線的になっており、鎖垂直方向には分散がなく、鎖平行方向のみにエネルギー分散したバンドであることがわかる。純粋な一次元電子系の場合、ARPESでそのフェルミ面を観測すると直線になる。したがって、 S_1 バンドの電子は、理想的な一次元金属電子であると言える。

図3(a)に、s偏光条件のARPESで観測されたPt/Ge(001) NWsのバンド構造を示している。 S_1 、 S_2 と名付けた二つの金属バンドが観測されている。特に S_1 は急峻なエネルギー分散を示し、バルクバンドギャップ射影中でフ

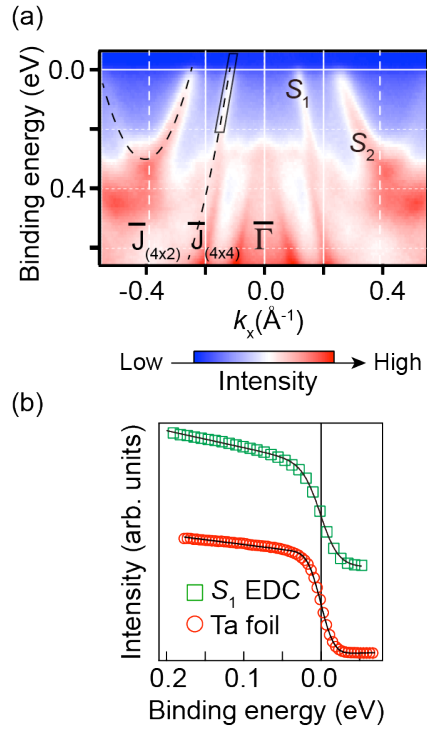


図3 (a) Pt/Ge(001) NWsのバンド構造。(b) フェルミ準位近傍の状態密度。緑プロットはPt/Ge(001) NWsの状態密度、赤プロットがタンタル箔（通常の三次元金属）の状態密度。[K. Yaji *et al.*, Physical Review B 87, 241413 (2013)]

エルミ準位をよぎっている。 S_1 の有効質量は $0.35 m_0$ と見積もられる。

図3(b)は、 S_1 のフェルミ準位近傍での光電子強度を示している。ここで、この光電子強度は電子の状態密度に相当するものである。またタンタル箔（試料押さえとして使用、通常の三次元金属と見なすことができる）からの状態密度も示している。これらの二つの光電子スペクトルの形状はとてもよく似ている。フェルミ準位近傍での S_1 の光電子強度分布は、フェルミ分布関数で説明できる。つまり、フェルミ準位での光電子強度は、厳密に実際のピーク強度の半分になっており、ラッティンジャー液体に見られるエネルギーのべき乗的な光電子強度の減少は観測されていない。したがって、 S_1 の一次元金属電子はフェルミガスとして振る舞っていると結論付けられる。

S_1 バンドは、理想的な一次元金属電子状態であるにも関わらず、ラッティンジャー液体的振る舞いを示さないことが明らかにされた。基本的に金属の電子状態は、パウリの排他律により、電子がフェルミ準位まで詰まっており、エネルギーが高い状態にあると言える。これまでは、一般的な議論として、一次

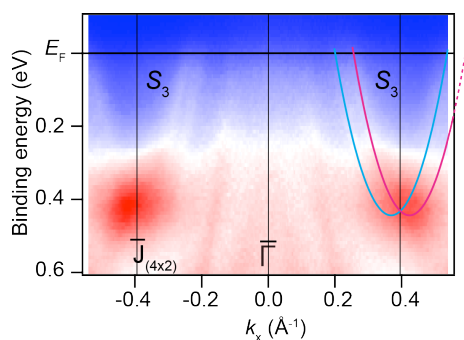


図 4. ARPES(p 偏光)によって得られた Pt/Ge(001) NWs のバンド構造。赤と青の実線は、SARPEsにより決定されたバンドのスピンの偏極を表す。

元電子系は低温にすることで、そのフェルミ面は不安定化し、ラッティンジャー液体状態やパイエルス転移が起こると信じられていた。しかしながら、ここで得られた結果は、これらの予想とは反して、極低温においても一次元金属電子は安定でフェルミガスとして振る舞うというものであった。本研究は、固体表面上に形成された一次元金属の電子状態の研究に関して重要な指針を与えるものとなる。

② 擬一次元電子系のスピンの偏極

図 4 には、p 偏光の実験配置を用いて ARPES 測定された Pt/Ge(001) NWs のバンド構造を示している。S₃と名付けられたバンドは自由電子的なエネルギー分散を示し、二つに分裂していることがわかる。また、フェルミ面マッピングにより、このバンドは擬一次元状態であることがわかった。さらに SARPEs より、これはラッシュバ効果によりスピン軌道分裂した状態であることも確かめられた。

Pt/Ge(001) NWs のような一次元原子鎖は、いわば最も細い導線と言える。このような最細の導線に関して、その伝導に寄与する金属電子が、スピン軌道相互作用により自発的にスピン偏極していることは興味深いところである。今後さらに Pt/Ge(001) NWs の詳細なスピン構造の解明を行い、一次元金属電子系におけるスピン偏極金属電子の理解に繋げていく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 大坪嘉之、矢治光一郎、八田振一郎 他、Two-dimensional states localized in subsurface layers of Ge(111)、Physical Review B、査読有、Vol. 88、2013、245310-1 - 245310-7

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245310

- ② 矢治光一郎、望月出海、金聖憲 他、Fermi gas behavior of a one-dimensional metallic band of Pt-induced nanowires on Ge(001)、Physical Review B、査読有、Vol. 87、2013、241413-1-241413-4.

DOI: 10.1103/PhysRevB.87.241413

- ③ 矢治光一郎、八田振一郎、有賀哲也 他、Structural and electronic properties of the Pb/Ge(111)-β(√3×√3)R30° surface studied by photoelectron spectroscopy and first-principles calculations、Physical Review B、査読有、Vol. 86、2012、235317-1-235317-6

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.235317

[学会発表] (計 11 件)

- ① 矢治光一郎 他、一次元原子鎖 Pt/Ge(001) のスピン偏極した擬一次元金属電子状態と構造相転移、日本物理学会秋季大会、平成 25 年 9 月 26 日、徳島大学
- ② 矢治光一郎 他、Electronic structure of Pt-induced nanowires on Ge(001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy、19th International Vacuum Congress IVC-19、平成 25 年 9 月 12 日、パリ、フランス
- ③ (招待講演) 矢治光一郎、Spin-polarized metallic surface-state bands on germanium surfaces、Collaborative Conference on 3D & Materials Research (2013)、平成 25 年 6 月 25 日、チェジュ島、韓国
- ④ (招待講演) 矢治光一郎、半導体表面上でスピン分裂した金属表面状態の発見、日本物理学会年次大会、平成 25 年 3 月 27 日、広島大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢治 光一郎 (YAJI, Koichiro)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：5 0 4 4 7 4 4 7