

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25287070

研究課題名(和文) バレー自由度を有するラシュバ系での特異な電子スピン物性

研究課題名(英文) Peculiar electron spin properties in Rashba systems with valley degree of freedom

研究代表者

坂本 一之 (SAKAMOTO, Kazuyuki)

千葉大学・融合科学研究科・教授

研究者番号：70261542

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：スピン軌道相互作用と空間反転対称性の破れにより発現するラシュバ効果に、対称性を制御することによってバレー自由度を加えたナノ構造体の電子スピン物性の解明を目的に実験と理論の両面より研究を遂行した。その結果、非渦型のスピン構造を有するバレーや、表面垂直方向にスピン100%偏極した金属的なバレーなど、それまでの常識を覆すようなスピン偏極バレー構造を報告するとともに、ラシュバ効果にバレー自由度を加えることで電子スピンの散乱を抑制できることを示した。また、環状チアジルバイラジカル分子を用いた二次元八ニカム構造の作製に成功し、同試料でのディラックフェルミオンの存在の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The electronic structures and physical properties of low-dimensional nano-structures formed on solid surface have been investigated both experimentally and theoretically. The addition of valley degree of freedom by controlling the symmetry of the nano-structures, leads to the observation of extraordinary Rashba effect, such as non-vortical valley spin structure and 100 % spin polarized metallic valley structure. These effects, which are concluded to result from the lack of either the rotational symmetry or the mirror symmetry, suppress the backscattering probability of electron spins and thus open a great avenue to realize semiconductor spintronics devices. We also succeeded to form a two-dimensional honeycomb network with cyclic thiazyl biradical molecules, and showed this honeycomb network to have Dirac fermion and thus to behave like a molecular graphene.

研究分野：表面物理学

キーワード：表面・界面物性 スピン軌道相互作用 バレー自由度 スピン偏極バンド スピントロニクス

### 1. 研究開始当初の背景

固体表面で発現する新奇低次元量子物性の1つに、スピン軌道相互作用(SOC)と空間反転対称性の破れにより発現するラッシュバ効果がある。研究代表者は研究課題申請時まで表面の対称性に起因するそれまでまったく予想されていなかったラッシュバ効果を観測し、ラッシュバ効果に対する表面の対称性の重要性を明らかにした。この研究過程で、Si(111)表面上にTlを1ML強蒸着すると金属的なバレーバンドが現れることを見出した。また、Si(110)表面にTlを1ML吸着したところ、表面ブリルアンゾーンの対称点の周りで閉じていないバレーバンドを観測した。これらバレー構造は特異なスピン構造を有する可能性があることから基礎科学的に興味を持たれるだけでなく、バレーがスピン偏極していれば非磁性不純物による後方散乱を制御するフィルターとなり得るため応用的にも興味深い研究対象である。このように、バレーのスピンに関する詳細な情報を得ることにより、ラッシュバ効果にバレー自由度を組み合わせた二次元スピン偏極電子研究の新展開が期待できる。

### 2. 研究の目的

より詳細なスピンの情報を得られるように現有のスピン・角度分解光電子分光(SARPES)を改良し、Tl吸着Si(111)とSi(110)表面のバレーバンドのスピンの三次元構造(スピンの向きと偏極度)を調べる。走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて表面上での不純物散乱に起因する準粒子干渉パターン(QIP)の観測を行い、バレーバンドから予想される散乱との対応から、電子スピンの反転の有無など局所的な散乱に関する詳細な知見を得る。また、これまで測定したものと異なる周期性・対称性を有する試料の原子構造とスピン偏極電子構造を調べ、新奇物性を発現する低次元ナノ構造体や原子層物質の開拓を目指す。

### 3. 研究の方法

SARPESやSTMを用いて固体表面上の低次元ナノ構造体の物性研究を遂行してきた研究代表者と、電気伝導測定の実験が豊富な研究分担者および独自のSOCコードによる第一原理計算による理論的検証が行える研究分担者によって研究を遂行した。電子物性実験・電気伝導実験・理論研究のチームでそれぞれの専門分野の知識を活かし、緊密に連絡を取り合うことでナノ構造体の対称性に起因する特異なスピン偏極バレーバンドに関する詳細な知見を得ることが初めて可能となった。スピン分解・角度分解光電子分光実験は千葉大学で所有するスピン分解光電子分光装置のみでなく、海外研究協力者の補助のもと海外の放射光施設も利用した。またSTM実験も研

究協力者の補助のもと遂行した。

### 4. 研究成果

ラッシュバ効果によるスピン偏極電子バンドの実験的研究はSARPESによる占有状態のものがほとんどであり、非占有状態に関しては理論計算の結果が使われることが皆無だった。我々は、余剰のTl吸着によりTl/Si(111)表面に現れるバレーバンドの起源を調べるために、ドイツ・ミュンスター大学のM. Donath教授との共同研究で、同教授所有の世界で唯一稼働しているスピン・角度分解“逆”光電子分光装置を用いてTl/Si(111)表面の被占有スピン偏極電子バンドを調べた。この結果と、SARPESによる余剰Tlによって出現するバレーバンドのスピンを調べた結果より、余剰Tlにより試料が電子ドーピングされてバンドがリジッドシフトし、図1に示すように余剰Tl量によってスピン偏極バレーバンド中のフェルミ準位を制御できることを明らかにした。また、図2に示すQIP観測よりバレー間での散乱時にスピンが反転することはなく、例えば図1に示す赤いアップスピンは同時スピンのバレーにしか散乱されないことがわかった。これは100%後方への散乱が抑制されたことを意味し、バレーのスピンフィルターとしての大きな可能性を示している。

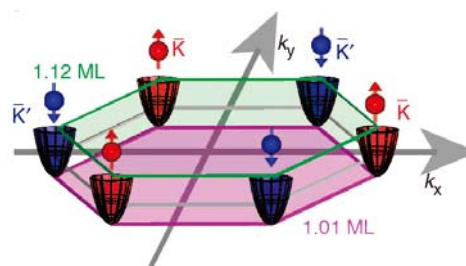


図1：スピン偏極バレーバンドのスピンの向きと余剰Tlの吸着量とフェルミ準位の関係を示す概念図。

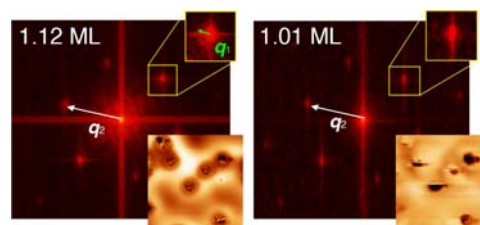


図2：Tlの吸着量が1.12 MLと1.01 MLでのQIPパターン。 $q_1$ と $q_2$ はバレー内とバレー間の散乱ベクトルである。

これまでの表面ラッシュバ効果研究は回転対称性を有する表面でのみ議論されてきたが、その一番の理由は回転対称性のない試料表面が作製できなかったためである。我々は

$p2mg$ 対称性（鏡映面、映進面、回転中心を1つずつ有する対称性）のSi(110)表面上にTlを1層吸着することにより、鏡映面が1つだけで回転中心のない $p1m1$ 対称性となることを見出した。図3にTl/Si(110)表面の $\Gamma-X'$ 方向と $\Gamma-X$ 方向の電子バンドを示す。バルクバンドギャップ中に非対照的な表面準位が観測されており、 $\Gamma-X'$ 方向にバレー構造があるのがわかる。このバレーの等エネルギー面および同面上でのスピンの向きを図4に示す。図4より、この表面ではこれまで観測されたことのない非渦型のスピン構造をとることがわかった。この要因としてブリルアンゾーン内の点での対称性を考えると、ブリルアンゾーン中心の $\Gamma$ 点、 $[001]$ 方向のブリルアンゾーン端の $X'$ 点と $[-110]$ 方向の $X$ 点、および $\Gamma-X'$ 上の全ての点は $C1h$ 対称性をとることがわかる。 $C1h$ 対称性を有する点においてスピンの向きは鏡映面に垂直方向にロックされ、時間反転対称性が無い限り、つまりブリルアンゾーンの $\Gamma$ 、 $X$ 、 $X'$ 以外の点ではスピンの向きは変わることができない。これよりTl/Si(110)表面での特異なスピン構造は $\Gamma-X'$ 上でスピンがロックされていることに起因することを明らかにした。また、ラッシュバスピンの向きや大きさはこれまで $\Gamma$ 点からの影響のみを考えられてきたが、ブリルアンゾーンの異なる対称点からのラッシュバ効果を考えることによってラッシュバ

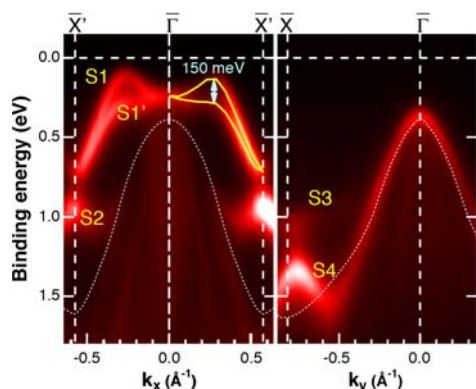


図3 :Tl/Si(110)表面の電子バンド構造。

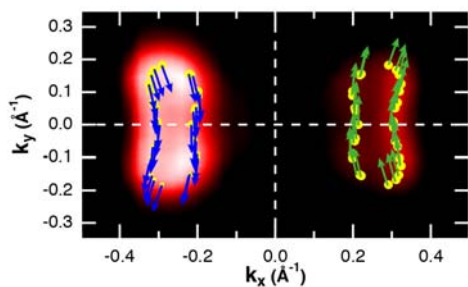


図4 : EB=0.1 eVでのTl/Si(110)表面の等エネルギー面。 $k_x$ は $\Gamma-X'$ 方向、 $k_y$ は $\Gamma-X$ 方向に相当する。

ピンの向きを定性的に議論できることを明らかにした。

新奇物性を発現する低次元ナノ構造体・原子増物質の開拓を目指し、電子スピンを有する環状チアジルバイラジカル分子BDTDAの二次元膜を作製した。図5にCu(111)表面上のBDTDA自己組織膜のSTM像と、局所電子状態を調べるために測定した走査トンネル分光(STS)スペクトルを示す。STM像よりBDTDA分子がハニカム構造を形成していることがわかる。また、STSスペクトルにはCu(111)表面にはないゼロバイアス異常が観測される。理論計算によりBDTDAハニカム構造単原子層薄膜の電子構造を計算したところ、このゼロバイアス異常がディラックフェルミオンの存在を示唆していることがわかった。この結果は環状チアジルバイラジカルを用いて分子グラフェンが作製できることを意味しており、ディラックフェルミオンによって形成されるディラックコーンがスピン偏極していれば新奇分子スピントロニクスデバイスとなり得ることも意味している結果である。

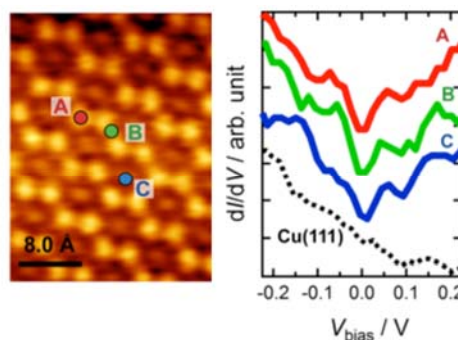


図5 :Cu(111)表面上のBDTDA単分子膜のSTM像とSTSスペクトル。

## 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 26 件)

1. K. Sakamoto (9 番目) (他 11 名), Controlled Modification of Superconductivity in Epitaxial Atomic Layer-Organic Molecule Heterostructures, Nano Lett. **17**, 2287-2293 (2017). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05010>, 査読有
2. T. Sakanoue, J. Li, Hi. Tanaka, R. Ito, S. Ono, S.-i. Kuroda, T. Takenobu, High Current Injection into Dynamic p-n Homo Junction in Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells, Adv. Mater. **19**, 1606392-1-7 (2017). DOI:

- <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201606392>, 査読有
3. T. Oda (21 番目), K. Sakamoto (最終) (他 21 名), Nonvortical Rashba spin structure on a surface with  $C_{1h}$  symmetry, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 16803-1-5 (2016). DOI: <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.016803>, 査読有
  4. J.-T. Sun, W. Chen, K. Sakamoto, Y. P. Feng, A. T. S. Wee, Adsorption-enhanced spin-orbit coupling of buckled honeycomb silicon, *Physica E* **83**, 141-145 (2016). DOI: <http://doi.org/10.1016/j.physe.2016.04.022>, 査読有
  5. M. Belmoubarik, M. Al-Mahdawi, M. Obata, D. Yoshikawa, H. Sato, T. Nozaki, T. Oda, M. Sahashi, Tunneling electroresistance of MgZnO-based tunnel junctions, *Appl. Phys. Lett.* **109** 173507-1-5 (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4966180>, 査読有
  6. S. Ono, K. Miwa, S. Seki, Determination of optimal ionic liquid for organic single-crystal field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 063301-1-4 (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4941667>, 査読有
  7. T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. K. Yoshida, T. Oda, N. Suzuki, Superconducting  $H_3S_2$  phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure, *Scientific Reports (Sci. Rep.)* **6**, 23160 (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep23160>, 査読有
  8. S. Ono, K. Miwa, S. Seki, "Determination of optimal ionic liquid for organic single-crystal field-effect transistors", *Applied Physics Letters* **108**, 063301-1-4, (2016) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4941667>, 査読有
  9. K. Sakamoto, T. Oda, A. Kimura, Y. Taeichi, J. Fujii, R. I. G. Hurberg, M. Donath, H. W. Yeom, Symmetry induced peculiar Rashba effect on thallium adsorbed Si(111) surfaces, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **201**, 88 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2014.09.008>, 査読有
  10. C. Seibel, H. Maaß, H. Bentmann, J. Braun, K. Sakamoto, M. Arita, K. Shimada, J. Minár, H. Ebert, F. Reinert, The Rashba-split surface state of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(0001) and its interaction with bulk states, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **201**, 110(2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2014.12.003>, 査読有
  11. S. D. Stolwijk, K. Sakamoto, A. B. Schmidt, P. Kruger, M. Donath, Spin texture with a twist in momentum space for Tl/Si(111), *Phys. Rev. B* **91**, 245420 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.245420>, 査読有
  12. E. Annese, A. Rosi, J. Fujii, K. Sakamoto, FePc/Metal Interfaces Driven by the Electronic States of Different Low-Dimensional Ag Structures Formed on Si(111), *J. Phys. Chem. C* **119**, 20065 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp512720p>, 査読有
  13. M. Yamamoto, R. Suizu, S. Dutta, P. Mishra, T. Nakayama, K. Sakamoto, K. Wakabayashi, T. Uchihashi, K. Awaga, Self-assembled honeycomb lattice in the monolayer of cyclic thiazyl diradical BDTDA (=4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl)) on Cu(111) with a zero-bias tunneling spectra anomaly, *Sci. Rep.* **5**, 18359 (2015) DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep18359>, 査読有
  14. C. Seibel, H. Bentmann, J. Braun, J. Minár, H. Maaß, K. Sakamoto, M. Arita, K. Shimada, H. Ebert, F. Reinert, Connection of a topological surface state with the bulk continuum in Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(0001), *Physical Review Letters* **114**, 066802-1-5 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.066802>, 査読有
  15. S. D. Stolwijk, K. Sakamoto, A. B. Schmidt, P. Kruger, M. Donath,

- Thin line of a Rashba-type spin texture: Unoccupied surface resonance of Tl/Si(111) along Gamma-M, *Physical Review B* **90**, 161109(R)-1-5 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.161109>, 査読有
16. H. W. Yeom, S. H. Kim, W. J. Shin, K. -H. Jin, J. Park, T. -H. Kim, J. S. Kim, H. Ishikawa, K. Sakamoto, S-H. Jhi, Transforming a surface state of a topological insulator by a Bi capping layer, *Physical Review B* **90**, 235401-1-5 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.235401>, 査読有
  17. K. Sakamoto (21 番目) (他 22 名), Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials, *Progress in Solid State Chemistry* **42**, 1-21 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.02.001>, 査読有
  18. M. Nakamura, M. Obata, T. Morishita, T. Oda, An ab initio approach to free-energy reconstruction using logarithmic mean force dynamics, *The Journal of Chemical Physics* **140**, 184110-1-10 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4874654>, 査読有
  19. D. Yoshikawa, M. Obata, Y. Taguchi, S. Haraguchi, T. Oda, Possible origin of non-linear magnetic anisotropy variation in electric field effect in a double interface system, *Applied Physics Express*, **7**, 113005-1-4 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.113005>, 査読有
  20. K. Sakamoto(1 番目), T. Oda(最終) (他 15 名), Valley spin polarization by using the extraordinary Rashba effect on silicon, *Nature Communications* **4**:2073(2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3073>, 査読有
  21. S. D. Stolwijk, A. B. Schmidt, M. Donath, K. Sakamoto, P. Kruger, Rotating Spin and Giant Splitting: Unoccupied Surface Electronic structure of Tl/Si(111), *Phys. Rev. Lett.* **111**, 116402-1-5 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.176402>, 査読有
  22. S. Suga, K. Sakamoto (2 番目) (他 14 名), Spin-polarized angle-resolved photoelectron spectroscopy of the so-predicted Kondo topological insulator SmB<sub>6</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 014705-1-6 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.014705>, 査読有
- [学会発表] (計 36 件)
1. 和気崇、岡本隆志、大門寛、M. Muntwiler、松井文彦、坂本一之、"X線光電子回折による酸素吸着 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の表面近傍原子構造"、日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年 3 月 17 日～20 日、大阪大学 (大阪府豊中市)
  2. K. Sakamoto, Non-vortical Rashba spin structure induced by the C<sub>1h</sub> symmetry of the surface, Symposium on Surface and Nano Science 2017 (SSNS' 17), 2017 年 1 月 11 日～15 日、新富良野プリンスホテル (北海道富良野市)
  3. (招待講演) T. Oda, Magnetic anisotropy and its electric-field-induced variation in the nano-structures toward a computational modeling of magnetic device, EU-JAPAN Workshop on Computational Materials Design and Realization for Spintronics, Moltronics, Quantronics, Superconductivity and Topotronics, 2016 年 9 月 18 日～30 日, Jülich, Germany.
  4. 大場裕晃、新田淳、吉澤俊介、内橋隆、坂本一之、"CuPc 吸着 In/Si(111)-(√7×√3)表面の電子構造"、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 13 日～16 日、金沢大学 (石川県金沢市)
  5. J. Nitta, K. Miwa, E. Annese, J. Fujii, S. Ono, K. Sakamoto, Electronic structure of high-quality rubrene single crystal, 20th International Vacuum Congress (IVC-20), 2016 年 8 月 21 日～26 日, Busan, Korea.

6. K. Sakamoto (1 番目), T. Oda (最終), (他 15 名),  $C_{1h}$  symmetry induced non-vortical Rashba spin structure, 39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), 2016 年 7 月 3 日~8 日, Zurich, Switzerland.
7. K. Sakamoto, Electronic structure of Au nanoparticles, Core-to-Core /Leverhulme Trust 4<sup>th</sup> Joint Workshop, 2016 年 4 月 10 日~12 日, St. Andrews, UK.
8. 中野博斗, 加藤春紀, 小幡正雄, 小田 竜樹, “相対論的第一原理計算による Si (111) 上タリウム鉛合金吸着表面のラッシュバ効果の研究“, 日本物理学会 第 70 回年次大会, 2016 年 3 月 19 日、東北学院大学 (宮城県仙台市)
9. (招待講演) 小野新平, “イオンを利用した新しいエレクトロニクスの開発“, スピンオービトロニクス研究会, 2016 年 2 月 21 日 (北海道小樽市)
10. (招待講演) K. Sakamoto, Peculiar Electronic Structure of Heavy Element Alloy Formed on a Semiconductor Surface, the 15<sup>th</sup> International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-15), 2015 年 11 月 15 日~20 日, Hiroshima, Japan
11. (招待講演) K. Sakamoto, Two-dimensional electronic structures of materials with strong spin-orbit coupling, the 28<sup>th</sup> Annual MAX IV Laboratory User Meeting (UM15), 2015 年 9 月 21~23 日, Lund, Sweden
12. H. Ishikawa, T. Hazama, T. Hayashida, Y. Oda, Y. Yaoita, K. Sakamoto, Electronic structure of TlBi alloy formed on Si (111), the 31<sup>st</sup> European Conference on Surface Science (ECOSS-31), 2015 年 8 月 31 日~4 日, Barcelona, Spain
13. 林田崇志, 石川裕隆, 八百板裕智, 坂本一之, 半導体表面上の重金属 TlBi 合金の電子構造, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日~10 日、中部大学 (愛知県春日井市)
14. (招待講演) 坂本一之, 対称性に起因したシリコン表面上の特異なラッシュバ効果, 日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日~30 日、東海大学 (神奈川県平塚市)
15. (招待講演) 坂本一之, 対称性に起因する特異なラッシュバ効果, 第 27 回日本放射光学会年会 (JSR14), 2014 年 1 月 11 日~13 日、広島国際会議場 (広島県広島市)
16. (招待講演) K. Sakamoto, Peculiar spin-polarized bands originating from the symmetry of the surface, Taiwan-Japan International Workshop on Spectroscopy and Science, 2013 年 12 月 3 日~4 日、Hsinchu, Taiwan
17. (招待講演) K. Sakamoto, Valley filter by peculiar Rashba spin, Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR) 2013, 2013 年 6 月 24 日~28 日、Jeju, Korea
- [その他]  
ホームページ等  
千葉大学 坂本一之研究室ホームページ  
<http://surfnanophys.adv.chiba-u.jp/welcome.html>
- 千葉大学プレスリリース  
[http://www.chiba-u.ac.jp/general/publicity/press/files/2017/20170407\\_genshi.pdf](http://www.chiba-u.ac.jp/general/publicity/press/files/2017/20170407_genshi.pdf)
- 千葉大学プレスリリース  
[http://www.chiba-u.ac.jp/general/publicity/press/files/2016/20160706\\_2.pdf](http://www.chiba-u.ac.jp/general/publicity/press/files/2016/20160706_2.pdf)
- 千葉大学プレスリリース  
[http://www.chiba-u.ac.jp/general/publicity/press/files/2017/20170407\\_genshi.pdf](http://www.chiba-u.ac.jp/general/publicity/press/files/2017/20170407_genshi.pdf)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
坂本 一之 (SAKAMOTO, Kazuyuki)  
千葉大学・大学院融合科学研究科・教授  
研究者番号：70261542
- (2) 研究分担者  
小田 竜樹 (ODA, Tatsuki)  
金沢大学・理工研究域数物科学系・教授  
研究者番号：30272941
- 小野 新平 (ONO, Sinpei)  
一般財団法人電力中央研究所・  
材料科学研究所・上席研究員  
研究者番号：30371298