

平成30年6月8日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03683

研究課題名(和文) 運動量にロックされたスピン分極を持つ物質における電子構造の解明と新現象の探索

研究課題名(英文) Investigation of electronic structures and new functions in materials with spin-momentum locking

研究代表者

石坂 香子 (Ishizaka, Kyoko)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：20376651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体中の電子に働く相対論効果であるスピン軌道相互作用は、トポロジカル絶縁体やスピントロニクス機能を創出する鍵となっており、新しい量子状態や電気磁気効果を開拓するうえで注目されている。本研究では、固体中の電子のエネルギー、運動量、およびスピンを分解して測定できるスピン分解角度分解光電子分光という手法を用いることにより、超伝導体やトポロジカル半金属の候補物質の電子構造とスピン軌道相互作用の役割を解明した。

研究成果の概要(英文)：There has been increasing interest in the spin-orbit interaction of electrons in solids, that plays an essential role on realizing a variety of topological materials and spintronic functions. In this study, we investigated the electronic structures and the roles of spin-orbit interactions in various superconductors and topological semimetal candidate, by utilizing the spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy that can directly obtain the information on energy, momentum, and spin of electrons.

研究分野：物性物理実験

キーワード：スピン軌道相互作用 トポロジカル物質 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

固体中の電子に働く相対論効果であるスピン軌道相互作用は、トポロジカル絶縁体やマルチフェロイクスを創る鍵となっており、新規電気磁気効果の創出の見地から注目されている。トポロジカル絶縁体においては、スピン軌道相互作用によるバンド反転が重要な役割を担うことが知られており、これにより真空との境である表面においていわゆる「表面エッジ状態」が出現する。エッジ状態においてはスピンの運動量と結合して分極していることから、これを利用した量子情報伝達やスピン流源への応用も期待されている。また、空間反転対称性の破れた物質においては、スピン軌道相互作用により自発的にスピン縮退が解けるラシュバ効果やドレッシェルハウス効果があり、運動量にスピンがロックされた状態が実現する。このような系は、電流・電場によるスピンの制御を可能とするとともに、ワイル半金属などの新しいトポロジカル物質相を作るうえでも重要となる。一方、鉄系超伝導体などの軌道自由度が顕在化した物質群においても、スピン軌道相互作用による軌道混成が特異な電子構造を形成し、超伝導機構と強く関連する可能性が考えられる。

我々はこれまでに、スピン・角度分解光電子分光および第一原理計算を用いることにより、空間反転対称性の破れた極性構造を持つ半導体 BiTeI のバルクにおける巨大なラシュバ型スピン分裂を見出した。この物質では、室温で観測可能な磁気光電流生成なども報告されており、様々な電気磁気効果の実現に向けた研究が行われている。さらに、ポストグラフェン、スピン・バレートロニクス系として注目される層状ハニカム半導体 MoS₂ について、空間反転対称性の破れを維持した 3R 型結晶を用いることにより、「ゼーマン型」スピン分極の直接観測に成功した。このような先進的なスピン分解角度分解光電子分光+第一原理計算の組み合わせは、結晶構造や対称性を反映したスピン軌道相互作用によるバンド構造やスピン・運動量ロッキングの解明と、それに基づく新現象の探索に強い威力を発揮するものである。

2. 研究の目的

本研究では、スピン分解角度分解光電子分光を用いることにより、多様な物質中のスピン軌道相互作用を反映したバンド構造やスピン分極を明らかにし、新しい量子物性や機能を探索することを目的とする。具体的には、強いスピン軌道相互作用を持つ超伝導体 PdBi₂ や空間反転対称性の破れを伴う構造相転移を示すワイル半金属候補物質 MoTe₂、軌道秩序とスピン軌道相互作用の共存・競合が期待される鉄系超伝導体 FeSe などを対象とし、それぞれについてスピン軌道相互作用が

電子構造果たす役割を明らかにするとともに、そこから期待される量子物性について考察を行った。

3. 研究の方法

実験手法としては、主にスピン分解角度分解光電子分光を用いる。この手法は、電子構造をエネルギー、運動量、およびスピンで分解し観測することができるうえ、偏光解析を用いれば軌道成分についても知見を得ることができる。本研究で目的とするバンド構造におけるスピン軌道相互作用の解明やスピン・運動量ロッキングの観測を行ううえで、極めて強力な手法である。具体的には、当研究室で保有する光電子分光装置（レーザー光源 + He 放電管光源）による高分解能実験を主力としつつ、スピン分解実験については、広島大学放射光科学研究センターや東京大学物性研究所との共同研究にて行った。

4. 研究成果

○トポロジカルな電子構造を持つ超伝導体 PdBi₂ [発表論文]

PdBi₂ は空間群 I4/mmm の空間反転対称な結晶構造を持つ層状物質であり、超伝導転移温度 5.4 K を示す超伝導体であることが知られている。大きなスピン軌道相互作用を持つ Bi が主な伝導電子を供給すること、また、Pd の d 軌道と Bi の p 軌道のパリティ反転を伴うバンド反転も期待されることから、トポロジカルに非自明な電子構造を持つ可能性に着目して実験を行った。

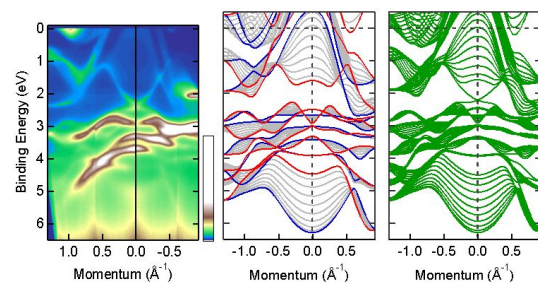


図 1 : (左) PdBi₂ の角度分解光電子分光イメージ、(中) バルクの第一原理バンド計算、および (右) 11 層を取り込んだスラブ計算。

図 1 に角度分解光電子分光および第一原理計算、スラブ計算により得られたバンド構造を示す。実験結果 (左) を見ると、フェルミ準位近傍は大きな分散を示す Bi の p 軌道によるバンドが支配的であり、結合エネルギー 3-4 eV において Pd の d 軌道に由来する平坦なバンドが存在する様子が分かる。この振る舞いは、(中) のバルクの計算結果ともよく一致しており、この物質がおよそ第一原理計算によりよく再現できことを示している。しかし、実験で観測された結合エネルギー 2.5

eV 付近で交差するディラックコーン型のバンド構造はバルクの計算結果では現れず、表面状態を反映するスラブ計算結果（右）でのみ現れている。このことから、このディラックコーン型のバンドは、トポロジカル絶縁体と類似したトポロジカル表面状態であることが示唆される。

これを確認するため、スピン分解実験（広島大学放射光科学研究センターとの共同研究）を行い、運動量空間におけるスピン偏極を観測した。図2にその結果を示す。（左）はディラックコーンバンドの角度分解光電子分光像、（右）はそのスピン分解像であり、運動量に対して垂直な方向に量子化軸と取ったスピン成分（赤色がアップ、青色がダウン）を示す。これを見て明らかのように、このバンドはトポロジカル絶縁体の表面状態と同様のヘリカルスピン分極を持つことから、同じようにバンド反転にともない出現した表面エッジ状態であることを示唆している。

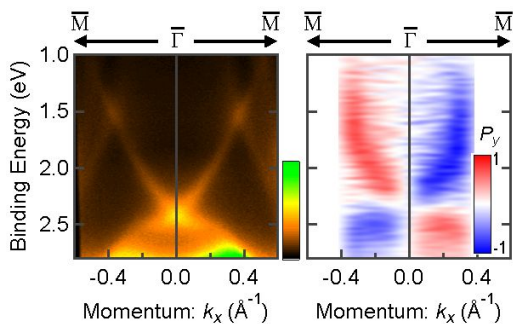
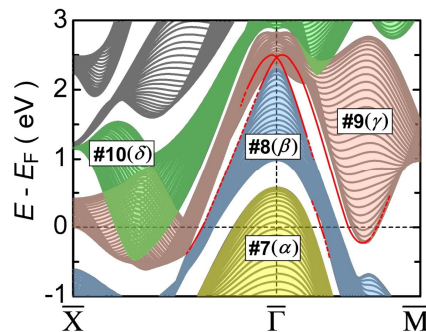


図2：(左) PdBi₂の角度分解光電子分光イメージ、(右) スピン分極を青（ダウン）と赤（アップ）で示したイメージ。

これらのスピン分解角度分解光電子分光の結果をもとに、上述のディラックコーンバンドを含め、複数のスピン偏極した表面状態の存在を明らかにした。そのうち2本は、フェルミ準位を過ることから、超伝導状態にも関与することが期待される。これらの表面状態が真にトポロジカルに守られたものであるかどうかを確認するため、時間反転対称な運動量におけるパリティ固有値を第一原理計算から求め、Z₂トポロジカル数の解析を行った。その結果、上述の2.5 eV 付近のディラックバンドに加え、図3のバルクバンド#8と#9の間でフェルミ準位を過る表面状態Sがトポロジカルに守られたものであることが明らかになった。また、これらを発現するバンド反転の起源についても解析を行った。表面状態Sがスピン軌道相互作用による#8と#9のバンド反転にともない生じるのに対し、2.5 eVのディラックバンドはスピン軌道相互作用によらないもともとのPdのd軌道とBiのp軌道の混成に伴うバンド反転で生じていることが明らかになった。フェルミ準位を過

てフェルミ面を形成しているトポロジカル表面状態が転移温度以下においてどのような超伝導状態を形成しているか、今後極低温測定を行うことによって明らかにできると考えられる。

図3：PdBi₂のフェルミ準位近傍におけるバ



ルクと表面のバンド構造の模式図。赤い曲線が表面状態である。

○鉄系超伝導体 FeSe における軌道秩序とスピン軌道相互作用 [発表論文]

FeSeは超伝導転移温度9 Kを示す鉄系超伝導体の一種であり、90 K以下で正方晶から斜方晶への構造相転移を示すことが知られている。この構造相転移において、もともと縮退していた鉄のd_{yx}とd_{xz}軌道のエネルギーに数10 meV程度という大きな差が生じ、極めて異方的な電子構造が実現することが報告されている。このような状態は軌道秩序やネマチック電子状態と呼ばれ、超伝導機構との関連やその起源の可能性について長く議論されてきた。一方この物質で予想されるFeのスピン軌道相互作用の大きさはやはり数10 meV程度であり、軌道秩序と同程度のエネルギースケールを持つことから、それらの役割を直接的に実験で解明することが望ましい。

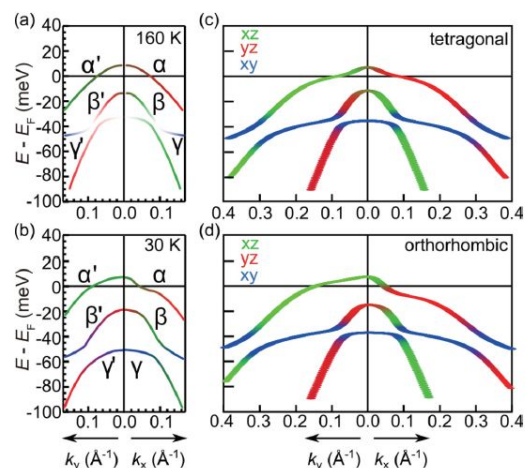


図4：(a,b)角度分解光電子分光により得られたFeSeの高温相（160 K）と低温相（30 K）におけるバンド構造の模式図。(c,d)それぞれの実験結果をもとに、適切な軌道秩序およびスピン軌道相互作用パラメータを導入して行った計算結果。

軌道秩序とスピン軌道相互作用という数 10 meV スケールの微細構造を明らかにするため、真空紫外レーザー光源を用いた高分解能角度分解光電子分光実験を行った。また、レーザー光源の偏光制御性を活用した偏光解析を行うことにより、xz, yz 軌道を分離した観測を行った。図 4 (a,b)に角度分解光電子分光より得られた高温相 (160 K) および低温相 (30 K) のバンド構造の模式図を示す。160 K [図 4 (a)]においては xz, yz 軌道は縮退しており、4 回対称な電子構造が実現している。しかしながら α, β, γ バンドはいずれも分裂しており、これはスピン軌道相互作用によるものであると考えられる。一方 30 K においては、xz 軌道が yz 軌道よりも高いエネルギー位置に移動しており、2 回対称な電子構造になっている様子が分かる。高温相と比較することにより、温度依存しないスピン軌道相互作用による分裂と低温で生じる xz, yz 軌道のエネルギー差とを分離して解析したところ、それぞれ 20 meV と 10 meV 程度であると見積もられた。これらの実験値を再現するようなスピン軌道相互作用と軌道秩序のパラメータを導入した計算結果が図 4(c,d)である。これを見ると、FeSe においてスピン軌道相互作用と軌道秩序の共存によりバンド構造に特殊な軌道分布が生じるとともに、 Γ 点 k 近傍でフェルミ準位を過りフェルミ面を作るのが 1 本のバンドのみであることが分かる。

得られた結果をもとに再現した FeSe のフェルミ面の模式図を図 5 に示す。高温では 4 回対称なフェルミ面であるのに対し、低温では軌道成分に偏りを持つ楕円形のフェルミ面が形成される様子が分かる。これらの結果から、鉄系超伝導体の半金属的なフェルミ面の詳細な形状を議論するうえで、軌道秩序に加えてスピン軌道相互作用を適切に取り入れることが極めて重要であることが明らかになった。

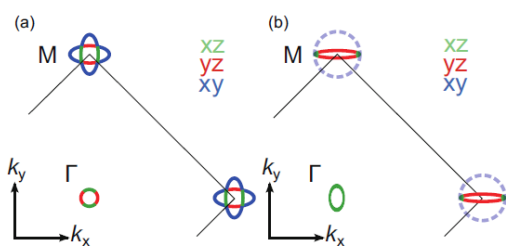


図 5 : 実験により得られた FeSe におけるフェルミ面の模式図。(a)は高温相、(b)は低温相のものである。

○ワイル半金属候補 MoTe₂ の極性ドメイン構造と表面状態 [発表論文]

本研究で対象とした 1T'-MoTe₂ は 250 K において特徴的な非極性-極性構造相転移を示

す非常に珍しい伝導物質である。低温相において積層方向への極性を有するため、ラッシュバ効果と同様のスピン分裂がバルクの電子構造において生じることが期待される。2014 年に同型の極性 WTe₂ において、翌年には MoTe₂ においてもトポロジカルワイル半金属状態が実現している可能性が理論的に予言された。ワイル半金属とはフェルミ準位近傍でスピン縮退の解けたバルクのバンドがワイルノードを作り交差することによりワイルコーンを作った状態であり、表面においてはワイルノードを結ぶような弧状のバンド (フェルミアーク) が現れるという特徴がある。これを踏まえ、MoTe₂ の表面とバルクの電子およびスピン構造を調べることにより、ワイル半金属状態を解明すべく研究を行った。

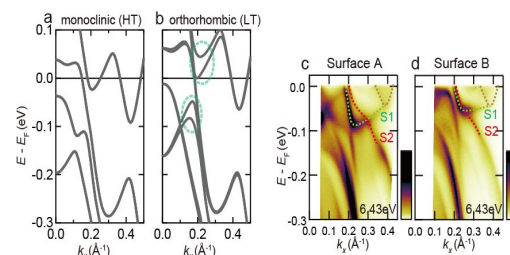


図 6 : a, b 高温単斜晶 (非極性) 相および低温斜方晶 (極性) 相の構造パラメータを用いて計算した MoTe₂ の ΓX 方向におけるバンド計算。c, d MoTe₂ の ΓX 方向の角度分解光電子分光像。試料表面の位置により 2 種類の異なるバンド分散が観測された (それぞれ Surface A, B とする)。

図 6 a, b に高温単斜晶 (非極性) 相および低温斜方晶 (極性) 相の構造パラメータを用いて計算した MoTe₂ の ΓX 方向におけるバンド計算を示す。両者ともホールバンドと電子バンドが存在する半金属的な電子構造となっているが、低温極性相ではバンドがスピン分裂する様子 (緑線で囲った部分) がみられる。これにともない、スピン縮退の解けたバンドがこの近傍でワイル型バンド構造を形成することが予測されている。このエネルギーおよび波数領域に注目し、高分解能 (~ 1 meV) と狭スポット径 (~ 100 μm) を持つ紫外レーザー光源を用いて測定を行った角度分解光電子分光像を図 6 c, d に示す。同一の単結晶試料表面を注意深く空間的に走査することにより、2 種類のバンドが常に観測された (それぞれ Surface A, B とする)。いずれもバンド計算と近い位置にホールバンドや電子バンドが見られるが、これとともにホールバンドと電子バンドを繋ぐようなバンド計算にはない特徴的な構造 (S1, S2) が存在する。これらは表面状態であると考えられる。Surface A (図 6 c) においてはフェルミ準位の下 80 meV 程度に S1 の平坦なバンドが見られるのに対し、Surface B (図 6 d) においては 50 meV

程度となっている。我々は、これらが低温極性相にある試料中に混在する2種類の極性ドメインを反映したものであると考え、実際にスピン分解光電子分光実験(東京大学物性研究所との共同研究)によりこれを確認した。

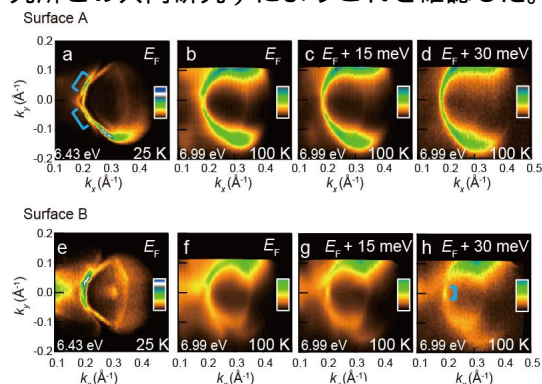


図7: a, Surface Aにおいて得られた25 Kのフェルミ準位(E_F)における等エネルギー強度イメージ。b,c,d, Surface Aで得られた100 Kの E_F 、 $E_F + 15$ meV、 $E_F + 30$ meVにおける等エネルギーイメージ。e-h, Surface Bにおいてa-dと同様にして得られた実験結果。青線はフェルミアークを示唆する構造を示している。

極性ワイル半金属では、表と裏の端面において共通のワイルノードをつなぐ異なる形状の表面状態(フェルミアーク)が出現することが期待される。Surface AおよびBにおける表面状態の観測を目指し、レーザー光源を用いた運動量空間のマッピングを行った。なお、バンド計算によると MoTe_2 のワイルノードはフェルミ準位より6–40 meV上の非占有側に存在するとされているため、25 Kの低温に加え100 Kにおける測定も行った。100 Kにおいては、フェルミディラック分布関数の広がり効果により、フェルミ準位より30–40 meV程度上のエネルギー領域まで情報を得ることが可能となる。Surface A [(0 0 1)表面]において得られた結果を図7 a-dに示す。図7 aを見ると、青線で示すようなアーク状のバンドが存在する様子が分かる。これはワイル半金属状態の(0 0 1)表面のスラブ計算で得られるフェルミアークと非常によく類似しており、Surface Aにおけるトポロジカル表面状態が2対の異なるワイルノードW1とW2を繋ぐ2片のフェルミアークとなっていることを示唆している。一方Surface B [(0 0 -1)表面]においては図7 eに示すように、同条件のSurface Aの測定で見られたような2片のフェルミアークは観測されない。温度を100 Kに上げるによりフェルミ準位より15, 30 meV上のエネルギーにおいて測定を行ったところ、図7 g,hに示すような1片のアーク状のバンド(青線で示す)が観測された。これは(0 0 -1)表面のスラブ計算とよく一致しており、この表面ではワイルノードW1の対をつなぐようなフェルミアークが出現していることが示唆される。

以上の結果から、 MoTe_2 の低温極性相におけるバンド構造とスピン偏極を明らかにするとともに、極性ドメインを切り分けた測定により(0 0 1)および(0 0 -1)表面を分離して観測することに成功した。これらの実験結果を第一原理バンド計算と注意深く比較することにより、 MoTe_2 の表と裏の端面において異なる形状のフェルミアークが存在することを強く示唆する結論を得た。今後、温度変化により極性構造相転移をまたいだ際のバンド構造やスピン偏極の変化を追うことにより、トポロジカル相転移やこの近傍で現れる超伝導や異常な熱電効果についての知見を得ることができると考えられる。

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7件)

M. Sakano, K. Okawa, M. Kanou, H. Sanjo, T. Okuda, T. Sasagawa, K. Ishizaka, “Topologically protected surface states in a centrosymmetric superconductor $\beta\text{-PdBi}_2$ ”, Nat. Commun. 6, 8595/1-7 (2015).

Y. Suzuki, T. Shimojima, T. Sonobe, A. Nakamura, M. Sakano, H. Tsuji, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, T. Watashige, R. Kobayashi, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, Y. Yamakawa, H. Kontani, and K. Ishizaka, “Momentum-dependent sign inversion of orbital order in superconducting FeSe”, Phys. Rev. B 92, 205117-1-5 (2015).

A. Nakamura, T. Shimojima, T. Sonobe, S. Yoshida, K. Ishizaka, W. Malaeb, S. Shin, S. Iimura, S. Matsuishi, and H. Hosono, “Multiple-pseudogap phases in the hydrogen-doped LaFeAsO system”, Phys. Rev. B 95, 064501/1-7 (2017).

M. Sakano, M. S. Bahramy, H. Tsuji, Araya, K. Ikeura, H. Sakai, S. Ishiwata, K. Yaji, K. Kuroda, A. Harasawa, S. Shin, and K. Ishizaka, “Observation of spin-polarized bands and domain-dependent Fermi arcs in polar Weyl semimetal MoTe_2 ”, Phys. Rev. B 95, 121101(R)/1-6 (2017).

T. Shimojima, W. Malaeb, A. Nakamura, T. Kondo, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, S. Ishida, M. Nakajima, S. Uchida, K. Ohgushi, K. Ishizaka, and S. Shin, “Antiferroic electronic structure in the nonmagnetic superconducting state of the iron-based superconductors” Sci. Adv. 3, e1700466/1-6 (2017).

Y. Fujishiro, N. Kanazawa, T. Shimojima, A. Nakamura, K. Ishizaka, T. Koretsune, R. Arita, A. Miyake, H. Mitamura, K. Akiba, M. Tokunaga, J. Shiogai, S. Kimura, S. Awaji, A. Tsukazaki, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Tokura, “Large magneto-thermopower in MnGe with topological spin texture”, Nat. Commun. 9, 408/1-7 (2018).

T. Sonobe, T. Shimojima, A. Nakamura, M. Nakajima, S.Uchida, K. Kihou, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, K. Ohgushi, K. Ishizaka, “Orbital-anisotropic electronic structure in the nonmagnetic state of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ superconductors”, Sci. Rep. 8, 2169/1-8 (2018).

[学会発表](計 11件)

K. Ishizaka, “Observation of valley-dependent spin-polarization in bulk 3R-MoS_2 ” International Conference on Materials for Advanced Technologies of the Materials Research Society of Singapore (ICMAT2015) (招待講演 2015.7.1)

K. Ishizaka, “Observation of Topologically Protected Surface States in $\beta\text{-PdBi}_2$ Superconductor” 28th International Symposium on Superconductivity (ISS2015) (招待講演 2015.11.17)

K. Ishizaka, “Observation of huge spin splitting in non-centrosymmetric semiconductors” The 15th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-15) (招待講演 2015.11.18)

K. Ishizaka, “Electronic structures of non-centrosymmetric compounds with spin-orbit coupling”, Workshop on Engineering Quantum Matter: From Understanding to Control (EQM2016), (招待講演 2016.6.8)

K. Ishizaka, “Electronic structure of noncentrosymmetric semimetal MoTe_2 ”, 14th Bilateral Jpn.-Ger. Symposium, (招待講演 2016.9.26)

石坂香子, “トポロジカルな金属/半金属におけるバルクと表面の電子構造” 物性研究所短期研究会「光で見る・操る電子物性科学の最前線 ~ 強相関, トポロジー, 低次元, ダイナミクス ~」, (招待

講演 2017.6.12)

K. Ishizaka, “Topological electronic structures in transition metal dichalcogenide”, International Workshop on Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (CORPES17), (招待講演 2017.7.4)

K. Ishizaka, “Spin and electronic structures in transition metal dichalcogenide”, CEMS 2D Topical Meeting, (招待講演 2017.7.21)

K. Ishizaka, “Topological electronic structures in transition metal dichalcogenide” 23rd NSRRC User’s meeting and Workshops III. High resolution x-ray spectroscopy of quantum materials (招待講演 2017.9.8)

石坂香子, “超伝導・金属におけるトポロジカルな電子構造” PF 研究会「次世代光源で拓かれる光電子分光研究の将来展望」 (招待講演 2017.10.6)

K. Ishizaka, “Pseudogaps and symmetry-broken electronic states in iron-pnictide superconductors” Korean Physical Society meeting, Pioneer symposium: Pseudo-gaps in High T_c Superconductors (招待講演 2017.10.26)

[その他]

ホームページ等

<http://ishizaka.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

研究代表者

石坂 香子 (ISHIZAKA, Kyoko)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号: 20376651