

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2011～2014

課題番号：23224010

研究課題名(和文)超高分解能3次元スピン分解光電子分光による新機能物質の基盤電子状態解析

研究課題名(英文)Electronic states of novel functional materials studied by ultrahigh-resolution three-dimensional spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy

研究代表者

高橋 隆 (Takahashi, Takashi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：00142919

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 162,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、スピントロニクス関連物質などの新機能物質における電子状態を高精度で決定する「超高分解能3次元スピン分解光電子分光装置」の開発を行った。装置の基幹部分である低速電子線回折3次元スピン検出器の開発・改良によって、従来型のスピン検出器に比べて2桁も高い光電子強度を得ることに成功し、スピン分解光電子分光装置として世界最高のエネルギー分解能5 meVを達成した。本装置などを用いて、トポロジカル絶縁体、ラッシュバ金属、鉄系超伝導体などの新機能物質における角度分解光電子分光実験を行った結果、特異物性や新奇量子現象の起源となるフェルミ準位近傍の基盤電子構造を直接決定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have constructed an ultrahigh-resolution three-dimensional spin- and angle-resolved photoemission spectrometer to elucidate the electronic states of novel functional materials such as spintronics-related materials. By developing a three-dimensional spin detector based on the very-low-energy-electron-diffraction method, we have obtained spin-resolved photoemission intensity two-orders-of-magnitude higher than that of the previous spin-resolved system. We have also achieved the energy resolution of 5 meV in the spin-resolved ARPES measurement, which is the world best at present. By using this spin-resolved system as well as synchrotron radiation, we have performed ARPES measurements on novel functional materials such as topological insulators, Rashba metals, and iron-based superconductors. We have succeeded in directly determining the fine electronic states in the vicinity of Fermi level responsible for the anomalous physical properties and novel quantum phenomena.

研究分野：数物系科学

キーワード：スピン分解光電子分光 トポロジカル絶縁体 スピントロニクス 鉄系高温超伝導体

1. 研究開始当初の背景

1988年の巨大磁気抵抗効果の発見を契機に、物質のスピン自由度に着目したスピントロニクスの研究が急速に展開している。スピントロニクスを利用したデバイスは、高集積・高速・省エネルギー化などといった多くの利点を兼ね備えており、将来欠く事の出来ない基盤技術として期待視されている。その一方で、スピンを自在に制御する事の技術的困難さから、本格的なデバイス応用には未だ数多くの課題が残されていた。とりわけ、スピンの自在制御のためには、電子のスピンをいかにして検出するかという問題を解決する必要があった。「スピン」の自由度に加えて「エネルギー」「運動量」を同時に決定して、電子がもつ全物理量を完全決定する事は、スピントロニクス関連物質の基盤電子状態の確立、及びそのデバイス応用に向けて非常に重要である。これを実現するための有力な実験手法の一つがスピン分解光電子分光である。これまでの装置でスピンを決定しようとすると、非常に低い検出効率のため、エネルギー分解能を100 meV程度にまで落として測定せざるを得ないという問題点があった。スピン分解光電子分光の分解能をスピントロニクス関連物質の研究に適用可能なレベルまで押し上げるには、検出・測定原理の全く異なる新しい装置の開発が望まれていた。

次世代スピントロニクスデバイスの創成には、スピン軌道相互作用を利用した電場によるスピン制御が重要となる。とりわけトポロジカル絶縁体やラシュバ金属は、強いスピン軌道相互作用によってスピン分裂したバンドが特異な物性を生み出し、その特殊な電子状態を活用する事により、低消費電力デバイスや量子コンピュータなどへの応用が期待されている。そのような新機能物質が次々と発見されていく中で、未解決の問題も数多く残されていた。例えば、これまで報告されたトポロジカル絶縁体のバンドギャップは比較的小さく、室温で安定動作するデバイスの実現には、よりバンドギャップの大きいトポロジカル絶縁体の探索が不可欠となる。また、ラシュバ金属では、特異物性の発現に十分な大きさのスピン流を生成するために、より巨大なラシュバ分裂を示す物質が必須となる。これらの物質の探索には、スピンにまで分解した電子構造の直接観測と、それに基

づいた戦略的物質開発が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、スピントロニクス関連物質などの新機能物質における基盤電子状態を直接決定できる「超高分解能3次元スピン分解光電子分光装置」の建設を目的とした。散乱断面積が飛躍的に高い10 eV以下の低速電子散乱(VLEED法)をスピン検出部に用いる事でスピン検出効率の格段の向上を図り、さらに電子スピンの3次元完全決定を可能とするシステムの実現を目指した。これらの装置開発により、スピン分解時において世界最高のエネルギー分解能を目指した。

本研究ではさらに、建設した装置などをフルに活用し、以下に示す点を目的として研究を展開した。(i)トポロジカル絶縁体のディラック電子的表面電子状態の精密決定と、その結果の新物質開発へのフィードバックに基づく、新しいタイプのトポロジカル絶縁体の探索。(ii)半導体基板上に成長させた種々の金属やその多層膜・合金における、より巨大なラシュバ分裂を示す物質の探索。(iii)巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物や強磁性材料などのヘテロ構造、およびハーフメタル候補物質におけるスピン依存電子状態を完全決定する事で、デバイス応用に資する基盤電子状態を確立。これらを中心に据えた研究を強力に推進することにより、スピントロニクス関連新機能物質の基盤電子構造、およびその特異物性発現機構の総合的解明を目指した。

3. 研究の方法

超高分解能3次元スピン分解光電子分光装置の建設・改良を行った。高いスピン検出効率と世界最高のエネルギー分解能を達成するため、VLEED検出器と3次元スピン移送システムをベースとした電子スピン分析システムを中心に据えて開発を行った。開発した装置を用いて、スピントロニクス関連物質を中心とした新機能物質、とりわけ、トポロジカル絶縁体、ラシュバ金属、鉄系超伝導体において、その電子構造(表面およびバルクのエネルギーバンド構造、フェルミ面形状、スピン偏極率とスピンベクトル)を、精度良く測定した。これにより、フェルミ準位近傍における微細電子構造と、特異物性や新奇量子現象の発現機構との関連を電子状態の立場から明らかにした。

4. 研究成果

(1) 超高分解能 3 次元スピン分解光電子分光装置の建設・改良

図 1 に、開発した装置の写真を示す。装置は主に、励起光源系、試料測定槽、二次元電子分析器、スピン検出システムと、その超高真空排気系から構成される。

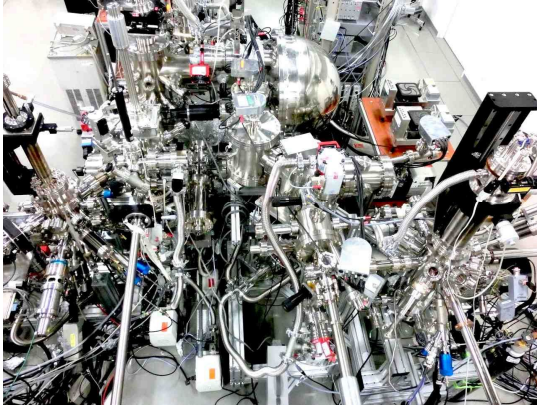


図 1: 建設した超高分解能 3 次元スピン分解光電子分光装置の写真

光電効果により真空中へ放出された電子は、電子エネルギー分析器においてエネルギーと運動量が測定された後に、その後段に設置された VLEED スピン検出器へ移送される。1 台のスピン検出器はスピンベクトルを 2 成分まで測定する事から、電子スピンの 3 次元完全決定を行うために、電子ビームスプリッタを製作して電子移送レンズ内に設置することで、電子エネルギー分析器より 2 台の VLEED スピン検出器へと電子を振り分ける。高効率のスピン検出を実現するために、MgO 基板上に高品質の鉄単結晶薄膜ターゲットを育成し、その表面を酸素処理した結果、長時間のスピン分解測定に十分耐えうるターゲットの寿命(2 週間以上)を実現した。また、スピン検出器内でのターゲットの精密配置やスピン移送レンズ系の電子軌道調整、ターゲットの散乱エネルギーの最適化を行った結果、従来型スピン検出器に比べて 2 桁高い光電子シグナル強度を実現した。また、ターゲットを磁化させた測定により、Bi においてラシュバ分裂した表面バンドのスピン偏極を明確に観測したことから、スピン検出システムが正常に動作していると結論した。さらに、金のフェルミ端からスピン分解時のエネルギー分解能を評価したところ、5 meV の世界最高のエネルギー分解能を得た(図 2)。

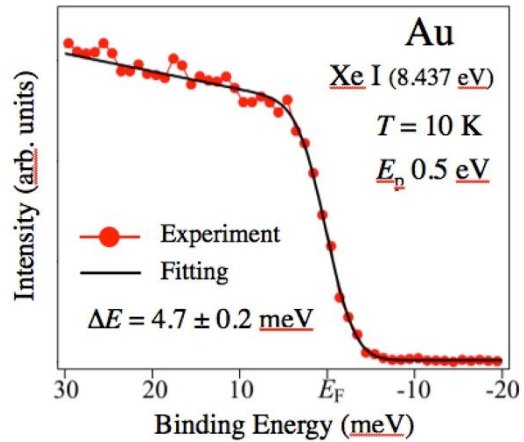


図 2: スピン検出器で測定した Au のフェルミ端の光電子スペクトル

(2) 新機能物質の電子状態解析

開発した装置などを用いて、種々の新機能物質の ARPES 測定を行い、フェルミ準位近傍の電子状態を決定する事に成功した。以下では、主な成果を物質系毎に述べる。

【トポロジカル絶縁体】トポロジカル絶縁体の研究の大きな課題の一つが、無数に存在する物質の中から如何にして特殊なトポロジ的性質を有する物質を発見するかという点である。物質の分類には対称性が大きな手掛かりになるが、最近、「鏡面对称性」を有する物質においてトポロジカルな性質が発現する事が理論的に予言された。「トポロジカル結晶絶縁体」と命名されたこの物質では、既存のトポロジカル絶縁体とは異なる物性が期待されるため、その実験的確認が急務とされていた。本研究では、IV-VI 族半導体 SnTe の ARPES 実験を行い、そのトポロジカル電子状態は、表面ブリルアンゾーンにおいて(110)鏡映面に中心を持つ「二重ディラックコーン」表面状態で特徴付けられることを明らかにした(図 3)。

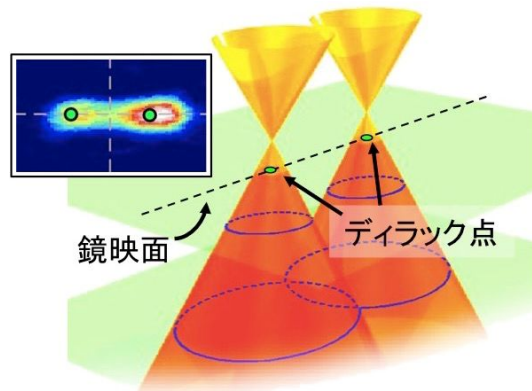


図 3: SnTe の二重ディラックコーンと、そのフェルミ面 (挿入図)

さらに、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 固溶系における系統的な ARPES 測定を行った結果、 $x = 0.25$ においてバルクバンドが反転してトポロジカル量子相転移が起きている事を明らかにした。またトポロジカル相において、組成変化に伴って表面ディラックコーンの位置が波数空間上で移動するという新しい現象を見出した。

トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 層の間に PbSe 層を挟んだヘテロ構造を有するバルク物質 $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, \infty$) の電子状態を ARPES で調べた結果、ディラックコーンの形状が Bi_2Se_3 の層数 m に依存して劇的に変化することを見出した(図 4)。このことから、トポロジカル絶縁体におけるディラック電子の質量獲得には、バルクにおけるヘテロ構造の制御が有効であると結論した。

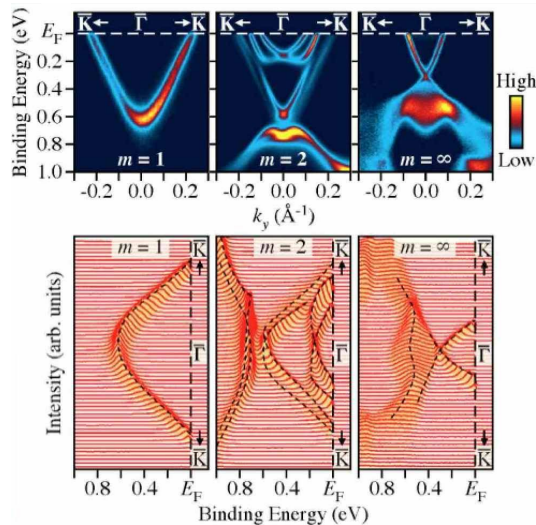


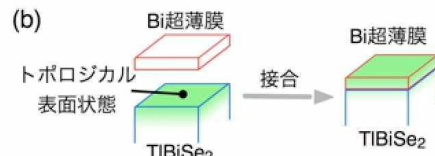
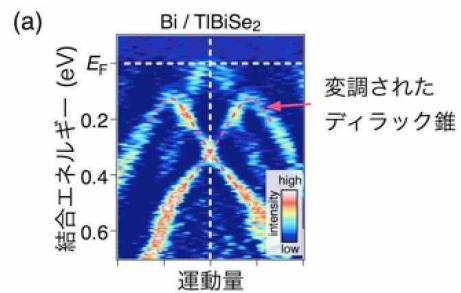
図 4: $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{3m}$ ($m = 1, 2, \infty$) の ARPES 強度(上)と ARPES スペクトル(下)

トポロジカル絶縁体 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ について、系統的に組成 (x, y) を変化させた実験を行い、この物質がトポロジカル数を保ちながら高いバルク絶縁性を示し、且つディラック電子状態のエネルギー位置が制御可能な物質である事を見出した。また、同様のディラックコーン制御が可能なトポロジカル絶縁体として、 $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ を新たに見出した。

タリウム系 3 元カルコゲナイド TlBi^iX_2 トポロジカル絶縁体について、 $\text{X}(\text{S}, \text{Se})$ を系統的に変化させて電子構造を詳しく調べた結果、トポロジカル量子相転移によりディラック表面状態にギャップが形成される事を見出した。時間反転対称性を明示的に破っていない事から、新たなギャップ形成機構の存在を提唱した。

TlBi^iX_2 上に 2 原子層の Bi 超薄膜を成長し、フェルミ準位近傍のバンド構造およびフェルミ面を決定した結果、 Bi のエネルギーバンドとの強いスピン選択的な混成効果によって、 TlBiSe_2 のトポロジカル表面状態が接合によって大きな変調を示し、本来トポロジカルな性質を持たない Bi の電子状態にトポロジカルな性質を移動させる事に成功した(図 5)。「トポロジカル近接効果」とも呼べるこの特殊な物理現象は、ありふれた金属にトポロジカルな性質を付与することによって、スピントロニクス分野での応用への可能性を拓くものである。

図 5: (a)変調されたディラックコーン



(b)トポロジカル近接効果の概念図

【ラシュバ金属】典型的ラシュバ効果を示す Bi 超薄膜の作成を行い、低エネルギー励起光によりブリルアンゾーンの M 点近傍における表面バンドのエネルギー分散とスピン状態を調べた結果、 Bi 薄膜の膜厚が薄くなるほどスピン偏極度が減少し、16 原子層においてスピン偏極度が完全に消失することを見出した。この結果から、これまで主に表面において報告されていたラシュバ効果が、界面でも存在する事が明らかになった。

また Bi において、エッジ構造に起因する一次元的なバンド構造を決定することに初めて成功した。この一次元バンドはラシュバ型のスピン分裂をしており、その分裂幅は二次元的な表面バンドのものよりも遥かに大きいことを見出した。またスピン分解 ARPES 測定の結果、表面に平行なスピン成分とほぼ同程度のスピン垂直成分を観測し、面外だけでなく面内のポテンシャル勾配がエッジにおけるスピンの方向を特徴付けると結論した。この成果は、スピン軌道相互作用の強い

一次元電子系を研究する上で、Biのエッジ状態が非常に有用なターゲットであることを示している。

【鉄系超伝導体】鉄系超伝導体の中で最も単純な結晶構造を持つ FeSe 単結晶において、その低温秩序相における高分解能 ARPES を行った結果、ブリルアンゾーンの端付近において顕著なバンド分裂を観測し、高温常伝導相ではこの分裂が消失することを見出した。このことから、FeSe の低温秩序相は電子ネマティック相に起源をもつと結論した。

FeSe では、単層薄膜においてバルクを遙かに上回る超伝導転移温度が報告され、現在その超伝導機構が盛んに議論されている。本研究では、鉄系超伝導体の分子線エピタキシー装置を建設し、高品質の単層および多層 FeSe 薄膜の作成に成功した。In-situ における電子状態測定の結果、キャリアドーピングが困難とされてきた多層薄膜においても K 蒸着によって十分な電子ドーピングを実現できることを明らかにした。さらに、2-4 層 FeSe 薄膜の超伝導化に世界で初めて成功し(図 6)、磁気的な相互作用が超伝導に密接に関連していると結論した。

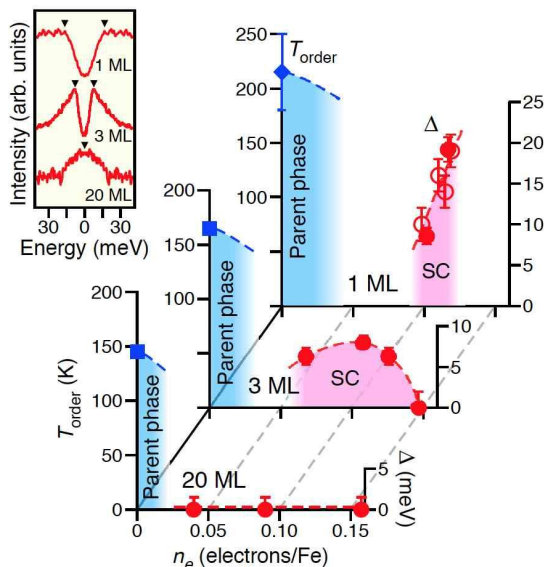


図 6:ARPES で決定した FeSe 薄膜の電子相図と超伝導ギャップの膜厚依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 43 件)すべて査読有り。

1. “High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin film”, Y. Miyata, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Sato, and Takahashi
Nature Mater. *in press*.
2. “Charge-density wave in Ca-intercalated

bilayer graphene induced by commensurate lattice matching”, R. Shimizu, T. Sato (5 番目), T. Takahashi (6 番目), 他 3 名
Phys. Rev. Lett. **114**, 146103-1-5 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.146103.

3. “Topological proximity effect in a topological insulator hybrid”, T. Shoman, A. Takayama, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, T. Oguchi, K. Segawa, and Y. Ando
Nature Commun. **6**, 6547-1-6 (2015). DOI: 10.1038/ncomms7547.
4. “One-dimensional edge states with giant spin splitting in bismuth thin film”, A. Takayama, T. Sato, S. Souma, T. Oguchi, and T. Takahashi
Phys. Rev. Lett. **114**, 066402-1-5 (2015). DOI:10.1103/PhysRevLett.114.066402.
5. “Reconstruction of band structure induced by electronic nematicity in FeSe superconductor”
K. Nakayama, T. Sato (4 番目), T. Takahashi (7 番目), 他 4 名
Phys. Rev. Lett. **113**, 237001-1-5 (2014). DOI:10.1103/PhysRevLett.113.237001.
6. “Band gap tuning of monolayer graphene by oxygen adsorption”, T. Takahashi, K. Sugawara, E. Noguchi, T. Sato, and T. Takahashi
Carbon **73**, 141-145 (2014). DOI:10.1016/j.carbon.2014.02.049.
7. “Fermiology of Strongly Spin-Orbit Coupled Superconductor $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ and its Implication to Topological Superconductivity”, T. Sato (1 番目), S. Souma (4 番目), T. Takahashi (5 番目), 他 7 名
Phys. Rev. Lett. **110**, 206804-1-5 (2013). DOI:10.1103/PhysRevLett.110.206804.
8. “Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe ”, Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando
Nature Phys. **8**, 800-803 (2012). DOI:10.1038/NPHYS2442.
9. “Manipulation of Topological States and the Bulk Band Gap Using Natural Heterostructures of a Topological Insulator”, K. Nakayama, K. Eto, Y. Tanaka, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando
Phys. Rev. Lett. **109**, 236804-1-5 (2012). DOI:10.1103/PhysRevLett.109.236804.
10. “Ca intercalated bilayer graphene as a thinnest limit of superconducting C_6Ca ”, K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi, and T. Takahashi
Proc. Natl. Acad. Sci. **109**, 19610-19613 (2012). DOI:10.1073/pnas.1208889109.
11. “Spin Polarization of Gapped Dirac Surface States Near the Topological Phase Transition

- in $\text{TlBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ”, S. Souma (1 番目), T. Sato (4 番目), T. Takahashi (6 番目), 他 6 名
Phys. Rev. Lett. **109**, 186804-1-5 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.186804.
12. “Tunable spin polarization in bismuth ultrathin film on Si(111)”, A. Takayama, T. Sato, S. Souma, T. Oguchi, and T. Takahashi
Nano Lett. **12**, 1776-1779 (2012). DOI: 10.1021/nl2035018.
13. “Tunable Dirac cone in the topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ”, T. Arakane, T. Sato (2 番目), S. Souma (3 番目), T. Takahashi (7 番目), 他 6 名
Nature Commun. **3**, 636-1-5 (2012). DOI: 10.1038/ncomms1639.
14. “Topological surface states in lead-based ternary telluride $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ ”, S. Souma, K. Eto, M. Nomura, K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando
Phys. Rev. Lett. **108**, 116801-1-5 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.116801.
15. “Unexpected mass acquisition of Dirac fermions at the quantum phase transition of a topological insulator”, T. Sato (1 番目), S. Souma (4 番目), T. Takahashi (9 番目), 他 6 名
Nature Phys. **7**, 840-844 (2011). DOI:10.1038/NPHYS2058.
16. “Direct Measurement of the Out-of-Plane Spin Texture in the Dirac Cone Surface State of a Topological Insulator”, S. Souma (1 番目), T. Sato (3 番目), T. Takahashi (6 番目), 他 6 名
Phys. Rev. Lett. **106**, 216803-1-5 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.216803.
17. “Giant out-of-plane spin component and the asymmetry of spin-polarization in surface Rashba states of bismuth thin film”, A. Takayama, T. Sato, S. Souma, and T. Takahashi
Phys. Rev. Lett. **106**, 166401-1-4 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.166401.

[学会発表] (計 75 件)

1. “Topological insulators studied by spin-resolved ARPES” (invited), T. Takahashi, Topology in the New Frontiers of Materials Science (April 1-2, 2014), Tsukuba.
2. “High-resolution ARPES study of novel topological insulators” (invited), T. Sato, International workshop for young researchers on topological quantum phenomena in condensed matter with broken symmetries (Oct. 22-26, 2013), Okinawa.
3. “Spin-resolved ARPES study of topological insulators and superconductors” (invited), T. Takahashi, 10th International Conference on Spectroscopies and Novel Superconductors (June 24-28, 2013), Berkeley.

4. “Topological insulators studied by spin-resolved ARPES” (invited), T. Takahashi, The AIMR International Symposium (Feb. 18-21, 2013) Sendai.
5. “Dirac fermion systems studied by spin-resolved ARPES” (invited), S. Souma, IMR-CMRI Symposium (Jan. 21-22, 2013) Sendai.
6. “Spin-resolved ARPES study of graphene and topological insulators”, T. Takahashi, 10th RIEC International Workshop on Spintronics: New Directions in Materials for Nanoelectronics, Spintronics and Photonics (Jan. 15-16, 2013) Sendai.
7. “High-resolution ARPES of Topological insulator with synchrotron radiation light source” (invited), S. Souma, CMRC Workshop on Recent progress in correlated electron systems using ARPES, neutron scattering, and μSR (Dec. 6-7, 2012) Tsukuba.
8. “ARPES studies of Dirac-cone surface states in topological insulators”, T. Sato, 5th Indo-Japan Conference on New functionalities in Electronic and Magnetic Materials (Oct. 18-20, 2012) Bangalore, India.
9. “Novel electronic states of topological insulators studied by ARPES”, T. Sato, International Conference on Low-Energy Electrodynamics of Solids (July 23-27, 2012, Napa, USA).

[その他]

新聞報道:

「新型トポロジカル絶縁体の発見」, 「2層グラフェン層間化合物の作成に成功」, など計 19 件

ホームページ:

<http://arpes.phys.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 隆 (TAKAHASHI Takashi)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授
研究者番号: 00142919

(2) 研究分担者

佐藤 宇史 (SATO Takafumi)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 10361065

(3) 研究分担者

相馬 清吾 (SOUMA Seigo)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授
研究者番号: 20431489