

固体表面上で開拓するナノの世界

坂本 一之*



研究室紹介

Exotic nano-world engineered on solid surfaces

Key Words : Nanoscience, Surface physics, Spintronics

はじめに

物質は、その形状を変えながら大きさがナノメートルスケールまで小さく、例えば原子オーダーの厚さの2次元極薄膜や原子オーダーの太さの1次元の原子鎖、径が数ナノメートル以下の0次元ナノ粒子になると全く新しい性質が発現することがあります。このようなナノスケール物質に発現する新奇な性質を探索する基礎科学であるナノサイエンスや、その性質を応用する技術であるナノテクノロジーは、2000年1月に当時のアメリカ大統領であったビル・クリントン氏が教書で国家ナノテクノロジー戦略を提唱したこともあり、今世紀に入ってから最も進展した研究分野の1つだと言えます。また、驚くほど高い電荷移動度や光速の300分の1に達する電荷速度を有する1原子層のシート状物質であるグラフェンが2010年にノーベル物理学賞の受賞対象物質になって以来、ナノ物質の中でも特に原子1層（から数層）からなる原子層物質は大きな注目を浴びるようになりました。しかし、自然界に存在する原子層物質としては、層間がファンデルワールス力で弱く相互作用している層状物質をグラフェンと同様に剥離して得られるものがありますが、このような物質の種類には限りがあります。

我々の研究グループでは、教授の坂本と湯川龍助教が中心となり、図1に示すように固体表面上への

原子層膜作成技術を用いて自然界に存在しない新奇原子層物質を創製し、主にスピン・角度分解光電子分光や走査トンネル顕微鏡という手法を用いてその物性探索を行っています。原子層物質に関する具体的な研究テーマとしては、(1) スピン軌道相互作用の大きい重元素を用いて作製した原子層物質中に現れる電子のスピンと軌道が織りなす複雑なスピン物性の解明とそれを用いた次世代デバイスの創製を視野に入れた応用展開研究 [1]、(2) 層に垂直な方向の空間反転対称性が破れたことに起因する原子層超伝導体のスピン物性探索と同原子層物質への異種原子・分子蒸着による超伝導転移温度などの物性制御 [2] と、(3) 有機分子を用いた原子層物質の作製とその物性研究 [3] です。(2) は2016年のノーベル物理学賞の受賞対象物質であるトポロジカル物質の1つ、原子層トポロジカル超伝導体の創製へつながる基礎研究と位置付けることができ、(3) は例えばハニカム構造を形成する1原子層の厚さの有機分子物質を作製することでフレキシブルかつ伝導性の高い分子グラフェンを創出する可能性を秘めています。また、これら原子層物質研究以外にも、(4) 固体表面近傍に閉じ込められた2次元的な電子状態の物性とそこで量子化された電子状態の応用展開に関する研究 [4] や (5) 高性能有機デバイスの構築に不可欠である有機半導体単結晶中での電荷移動機構の解明を目的とした研究 [5] も遂行しています。以下ではこれらのうち(1)と(4)の最近の研究事例を紹介します。

原子層物質でのスピン物性

スピン偏極電子バンドを有する物質は、電子の電荷の自由度だけでなくスピンの自由度をも利用したスピン電界効果トランジスタ（スピンFET）をはじめとした次世代スピントロニクスデバイスの材料となり得ます。通常、非磁性体試料は時間反転対称

* Kazuyuki SAKAMOTO

1966年12月生まれ
 大阪大学大学院 基礎工学研究科 物理学系専攻博士後期課程 (1994年)
 現在、大阪大学大学院 工学研究科 物理学系専攻 教授 博士(理学)
 表面物性、光電子分光
 E-mail : kazuyuki_sakamoto@ap.eng.osaka-u.ac.jp



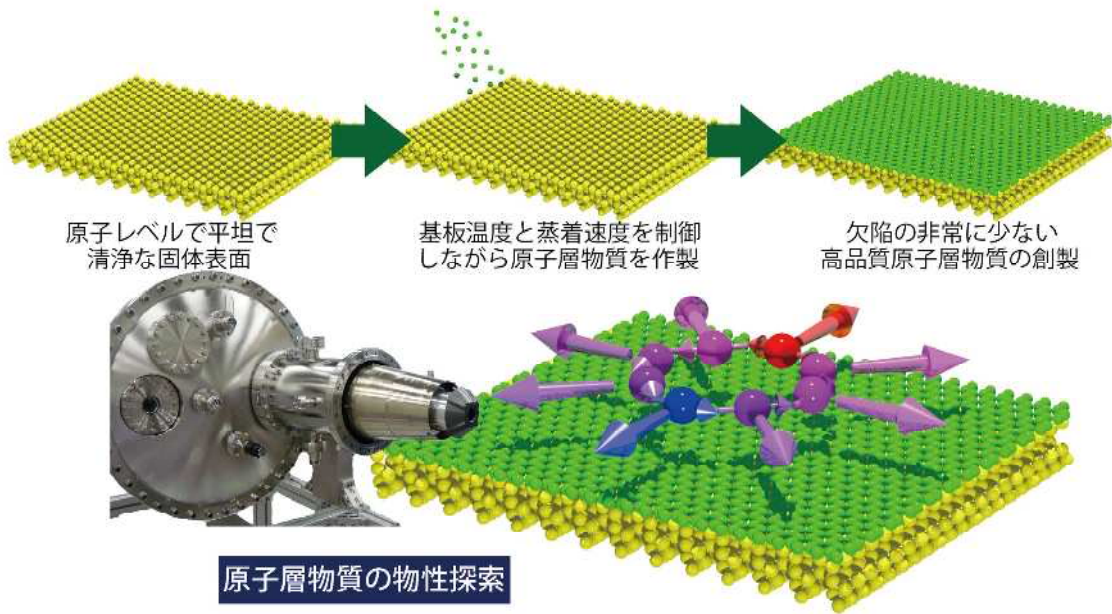


図1 固体表面を利用した原子層物質の作製方法とその物性探索。

性と空間反転対称性の存在によりスピン縮退したバンドのみを有しますが、空間反転対称性が破れている試料の端では同対称性の破れによる電場（ポテンシャル）勾配が生まれ、その結果スピン軌道相互作用の効果によってスピン偏極電子バンドが現れます。固体表面上の原子層物質の場合、層の片方が固体もう片方が真空（もしくは気体や液体）で層表面垂直方向の空間対称性が破れており、本質的にスピン偏極電子バンドが存在します。スピン偏極電子バンドの存在は、原子層物質が電流の代わりにスピン流を用いる半導体スピントロニクスデバイス材料となる可能性を秘めていることを意味しています。ラシュバ効果による分裂はエネルギー方向にバンドが分裂するゼーマン効果とは異なり波数ベクトル (k) 方向へ分裂するため（図2左図）分裂の中心ではバンドは縮退しています。また、図2に示すような2次元自由電子バンドでの理想的なラシュバ効果では、スピン偏極ベクトルは2次元面に平行で k に垂直となって等エネルギー面の2つの円でスピン偏極ベクトルがそれぞれ反対向きに一周するスピントクスチャとなります。このスピントクスチャでは、ある k でのスピン偏極ベクトルと反対向きのスピン偏極ベクトルを有している k が常にあり、ラシュバ効果によってスピン偏極バンドを有しても、試料が非磁性体のままであることがわかります。

理想的な2次元自由電子バンドではこのように単純なスピントクスチャとなりますが、実際の試料では原子の周期的な配列などによってほとんどの場合電子バンドが自由電子の時と大きくことなることや、原子構造によっては面内にも空間反転対称性の破れが存在し得ます。我々のグループでは原子配列による“原子構造の対称性”がラシュバ効果に与える影響、例えば鏡映面や回転対称性の有無がラシュバスピンのどよう寄与するか注目して研究を進めています。鏡映面に関しては、3回対称性を有するシリコン表面にスピン軌道相互作用の大きい重元素であるタリウム単原子層膜とビスマス単原子層膜を作製し、その影響を調べました。例えば、鏡映面を有する3

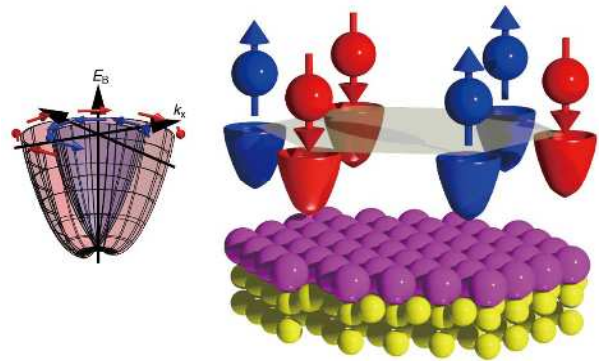


図2 理想的な2次元電子系でのラシュバ効果によるスピン偏極電子バンド（左図）と、原子構造の対称性に起因した特異なスピン偏極電子バンド（右図）。

回対称性の2次元格子には、単位胞の辺が鏡映面と平行な $p31m$ 平面群に属するものと辺と鏡映面の間の角度が30度である $p3m1$ 平面群に属するものがあり、この違いによって逆格子空間（波数空間）の単位格子であるブリルアンゾーン端の \bar{K} 点での対称性が異なってきます。 $p31m$ 平面群に属する場合は \bar{K} 点は C_3 対称性を有し、 $p3m1$ 平面群に属する場合は C_{3v} 対称性を有します。タリウム単原子層膜の原子構造は $p31m$ 平面群に属しており、ビスマス単原子層膜は $p3m1$ 平面群に属しています。ここでは紙面の都合上タリウム単原子層膜の結果のみ紹介します。

スピン偏極電子バンドを測定したところ、ブリルアンゾーンの中心である $\bar{\Gamma}$ 点付近の電子スピンは理想的なラシュバ効果と同様のスピン偏極ベクトルを示していましたが、波数が \bar{K} 点付近まで大きくなるとスピン偏極ベクトルが急激に表面垂直方向を向きました。また、この \bar{K} 点で観測されたスピンはその向きだけでなく、スピン偏極度が100%であることも理想的なラシュバスピンとは大きく違っていました（通常のラシュバスピンは良い量子数ではないため偏極度が100%になることはありません）。そこで、実2次元系として有効スピン軌道相互作用ハミルトニアンを再考した結果、周期的な構造を有する場合には理想的なラシュバ効果のハミルトニアンにはないゼーマン項が現れることがわかりました。つまり実際の試料ではラシュバ効果とともに（その大小はあるものの）常にゼーマン効果が存在していることを明らかにしました。それでは、なぜ \bar{K} 点でスピンは急激に面直方向に立ち上がったかという、実は同点の対称性が原因でした。群論の C_3 群の既約表現の関数の形を考慮すると、 C_3 対称性を有する \bar{K} 点では電子が xy 面内を円運動して z 方向の有効磁場が得られることがわかりました。時間反転対称性がない k ではラシュバ効果は効かずゼーマン項だけがスピンに効いてくるため、（時間反転対称性がない） \bar{K} 点のスピンは100%の偏極度で表面垂直方向を向くこととなります。これは、この現象がタリウム単原子層膜だけで起こるのではなく、 \bar{K} 点が C_3 対称性の物質であればどのような物質でも起こることと、固体表面でのラシュバ効果に「対称性」が大きく寄与することをも意味しています。実際、 \bar{K} 点が C_3 対称性を有する層状物質の MoS_2 で

も同様のゼーマン型のスピン分裂が観測されています。

タリウム単原子層膜での特異なラシュバ効果によるスピンは、原子層物質のスピン트로ニクスデバイス応用への実現への門戸を大きく広げるものであると言えます。図2左図の理想的なラシュバ効果で現れる時計回りと反時計回りの両方向のスピンエクスタは、例えば $+x$ 方向に進んでいた電子スピンの不純物などによって簡単に $-y$ 方向に後方散乱されることを意味していますが、 C_3 対称性の \bar{K} 点では表面垂直方向に100%偏極したスピンが存在し、図2右図に示すように \bar{K} 点と \bar{K}' 点ではその向きが反対になることから後方散乱の問題が解決でき、より高効率のスピン流が期待できます。また、我々は回転対称性のない系においても後方散乱が抑制される結果を得ています。原子層物質の対称性を考えることでスピン트로ニクスデバイス材料としての可能性が広がることを理解していただけたのであれば嬉しく思います。

閉じ込められた2次元電子系

半導体の表面近傍に電子をドープすると、伝導帯端と真空層からなるポテンシャル井戸間に電子が閉じ込められることで、量子化した2次元金属状態が形成されることが昔から知られています。近年の高品質な酸化物半導体の作製技術と表面清浄化技術の高度化に伴い、こうした量子閉じ込めによる2次元金属状態の形成が酸化物半導体表面に於いても可能となり、光電子分光法を用いた電子状態測定により、Siなどの従来の半導体表面では見られない特異な低次元電子物性が明らかになってきました。例えば代表的な酸化物半導体であるチタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$) 表面では対称性の破れに起因した巨大スピン分裂やキャリア密度に依存した2次元電子液体—ガス転移などの基礎科学的に非常に興味深い報告から、国内外に於いて精力的に研究が進められています。こうした低次元での特異な電子物性を利用した高機能ナノデバイスを創製するためには、2次元金属状態におけるキャリア密度の精密制御が必要不可欠です。しかしながら、これまでの酸化物半導体表面への電子ドープ手法は酸素欠陥生成など、制御が困難である結晶構造の乱れを伴う手法に限られていました。そこで我々のグループでは、水素やア

ルカリ金属を試料表面に精密吸着させることで、酸素欠陥生成を伴わずに電子ドーピング量を制御する手法を新たに確立しました。さらに、表面への電子ドーピングを行った試料を光電子分光測定したところ、2次元な電子状態が電子格子相互作用の強いポーラロンの状態からフェルミ液体状態へとクロスオーバーする様子を詳細に捉えることに成功しました。結晶内部では見られない低次元特有の多体間相互作用の存在を示唆する結果も観測されています。我々のグループでは、図3に示すように光電子分光測定装置開発に加えて微小領域電子輸送測定を組み合わせた新しい複合装置の開発を行っており、こうした表面から数ナノメートルの極小領域で量子化した電子状態のエキゾチックな物性を多角的な視点から明らかにする研究も展開しています。

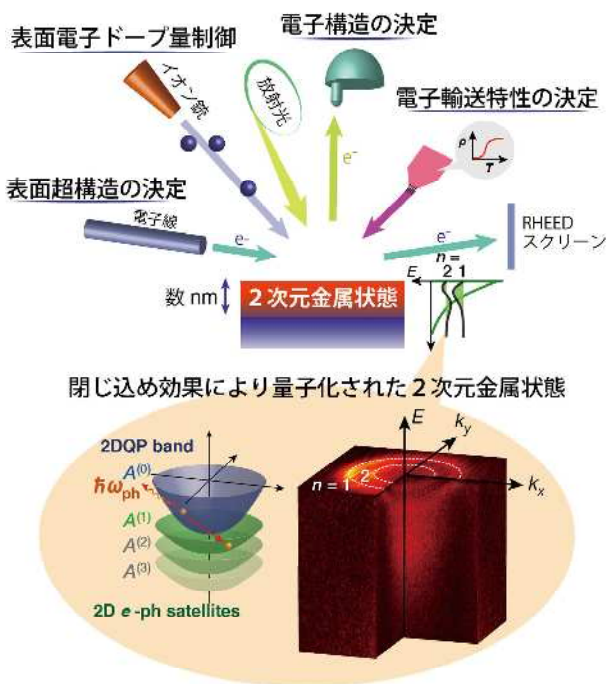


図3 表面電子ドーピングによる2次元金属状態の形成と多体間相互作用モデル。

おわりに

上述のように本研究グループでは、高機能デバイス創製への道筋を念頭に置きながら、自然界に存在

しない原子層物質などのナノ物質を固体表面上に作製してそこで繰り広げられる電子の軌道とスピンの織りなす様々の新奇物性の解明を目指しています。研究は本学のみならず、国内外の大学・研究機関との共同研究や放射光施設をはじめとした共同利用機関を積極的に利用することで、独自性を持ちながらも研究コミュニティを広げ、今後も着実に世界をリードする成果を上げられるようにしたいと思っています。最後になりましたが、本拙文をお読みいただき、ありがとうございました。本グループで行っています研究にご興味を持っていただけ、共同研究が出来そうだと思われましたらお気軽にお声をかけていただければ幸いです。

謝辞

本稿で紹介いたしました成果は、本グループの学生・卒業生・研究員をはじめ、東大、東北大、広島大、金沢大、佐賀大、ミュンスター大学（ドイツ）、ビュルツブルク大学（ドイツ）、リンショーピン大学（スウェーデン）、ポハン工科大学（韓国）などの国内外の大学との共同研究と、KEK-PF、HiSOR、Saga Light Source、MAX-IV（スウェーデン）、ELETTRA（イタリア）、SOLEIL（フランス）、BESSY-II（ドイツ）などの国内外の放射光施設を利用して行われました。ここで関係者の皆様に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 坂本一之、固体物理 **52**, 629 (2018), K. Sakamoto *et al.*, Nat Commun **4**, 2073 (2013) doi:10.1038/ncomms3073.
- [2] S. Yoshizawa *et al.*, Nano Lett. **17**, 2287 (2017).
- [3] M. Yamamoto *et al.*, Sci. Rep. **5**, 18359; doi:10.1038/srep18359 (2015).
- [4] R. Yukawa *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 165428 (2018); Phys. Rev. B **94**, 165313 (2016).
- [5] J. Nitta *et al.*, Sci. Rep. **9**, 9645 doi:10.1038/s41598-019-46080-4 (2019).