

研 究 報 告 書

「酸化物半導体表面における新機能の探索」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研 究 者: 石坂 香子

1. 研究のねらい

半導体表面や界面においては、その不連続性に伴いバンドベンディングによる電荷空乏層や電荷蓄積層がナノスケールで形成されている。これは面直方向への電界が局所的に印加されている状態とみなすことができ、電界効果型トランジスタとも共通した電子構造である。本研究のねらいは、これらの低次元ナノ電子構造を対象とし、スピン・角度分解光電子分光によりエネルギー・運動量・スピンを分解した電子の直接観測を行い、バルクから表面へと接続する電子状態を分光学的に解明することである。その際レーザーや放射光を含む最先端の光源を駆使した高精度かつ網羅的な測定を行うことにより、多様な物質合成や進歩の目覚ましい計算手法との緊密な連携を目指した。本研究では特に、極性構造や三回対称性に代表される「空間反転対称性の破れ」や大きな「スピン軌道相互作用」などの要素を内包する様々なバルク物質を対象とし、その表面近傍に生じる電子構造に着目して研究を進めた。これは、表面における非対称性・不連続性という空間的特徴にこれらのバルク物質自体の持つ個性(物性)が加わることで創られる新しい物性や機能の解明を目指すものである。

2. 研究成果

(1)概要

角度分解光電子分光は、物質中の電子構造をエネルギー・運動量で分解して測定できるほぼ唯一の手法である。本研究では、レーザーの高次高調波を用いた紫外光源を立ち上げることにより、実験室において定常的な高精度測定を行うことを可能とした。また、表面・バルクの分離やスピン成分の分析が必要な際には共用の放射光光源やスピン分解装置を駆使し、速やかに網羅的な実験を行った。これにより、極性層状半導体のバルクと表面におけるラシュバ型のスピン分裂と電子構造を明らかにし、巨大なスピン分裂を作る条件および表面電子蓄積層がバルクの閉じ込めにより形成されるプロセスを明らかにした。また、三回対称性を持つ半導体表面におけるゼーマン型のスピン分裂と電子構造を明らかにし、価電子帯のバレー自由度とスピン自由度が結合し分極した状態を明らかにした。さらに、極性を持つ半導体酸化亜鉛における表面伝導層の電子構造を高精度で観測し、フォノンとの強い相互作用に起因する微細構造を明らかにした。

(2)詳細

研究テーマA「極性半導体のバルクと表面における巨大スピン分裂と電子構造の解明」

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。そのひとつに、空間反転対称性の破れにともない自発的にスピン縮退が解ける現象が挙げられる。特に非対称な一様電場や極性分極によって生じるものはラシュバ型スピン分裂と呼ばれ、

これまでに界面や表面における空間非対称な電子系で主に研究がなされてきた。

ここでは、原子配列による極性分極を持つ半導体 BiTeX ($X=\text{I, Br, Cl}$) を対象とし、角度分解光電子分光 (ARPES) および第一原理計算を用いることにより、巨大なラシュバ型スピン分裂とそれともなうフェルミ面の特徴的な分裂を明らかにした[原著論文5]。 BiTeI のラシュバ効果 ($\alpha_R = 3.8$) は、これまでの接合界面や表面での空間非対称性のみに基づく研究例と比較しても最大級に大きく(図 1)、その後実際に巨大磁気光学応答や室温磁気光電流生成、ペリー位相による角度磁気抵抗、巨大スピントルクの理論的提案などが続々と報告されている。また、バンド構造のハロゲン (I, Br, Cl) 依存性を精査し第一原理計算と定量的に比較することにより、極性の結晶構造に加え、狭いバンドギャップや電子軌道対称性など、巨大なスピン分裂を誘発するうえで必要な微視的条件を明らかにした[原著論文4]。一方伝導帯の電子構造をレーザー ARPES により精査すると、ラシュバ分裂に加え、多数の微細構造が観測された(図2)。これは、表面において自発的な電子蓄積層が形成されることにより2次元量子化されたサブバンド構造である。これらはポアソン-シュレディンガー方程式を用いたシミュレーションにより良く再現される。これら実験と計算との比較をもとに、表面からバルクへとナノメートルオーダーで接続する電子状態を定量的に理解することができた[原著論文4]。さらに、極性の向きが異なる Te 終端面と X 終端面において、それぞれ電子蓄積と電子空乏が生じることを内殻準位測定から確認し、バルク分極モデルによる表面電子蓄積・空乏層形成のメカニズムを明らかにした。

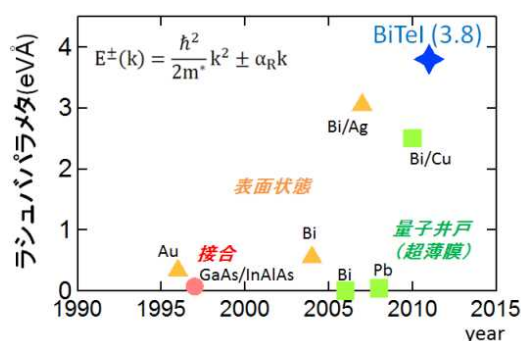


図1: 様々な物質のラシュバ効果の大きさ

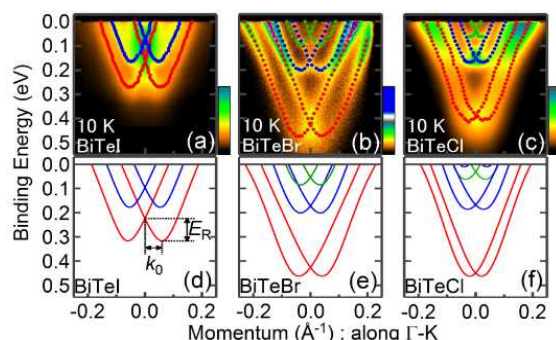


図2: BiTeX ($X=\text{I, Br, Cl}$) におけるレーザー ARPES の結果[上段]とシミュレーション結果[下段]

研究テーマB「面内三回対称性を持つ半導体におけるスピン・バレー分極の解明」

面内三回対称構造を持つ層状ハニカム半導体 3R-MoS_2 を対象とし、スピン・電子構造の調査を行った。極性構造により生じる上述のラシュバ型スピン分裂に対して、3回対称性により誘起される MoS_2 のスピン分裂はその配向から「ゼーマン型」とも呼ばれ、面直スピン分極が運動量空間の K, K' 点(価電子帯のバレー)にロックされ、スピン・バレー分極状態を形成するのが特徴である。このような“三角形”の空間反転対称性の破れを内包する 3R-MoS_2 の表面において、スピン・角度分解光電子分光を用いることにより、世界で初めて「ゼーマン型」スピン分極の直接観測に成功した[原著論文2]。

MoS_2 の価電子帯のバレーは、グラフェンと同様に、 K, K' 点に観測される(図3a)。この価電子帯の頂点付近のバンドはスピン軌道相互作用により0.14 eV 程度分裂し、それぞれが逆向き

の面直スピン分極を持つことが明瞭に確認された(図3b,c)。さらに、K、K'点におけるスピン分

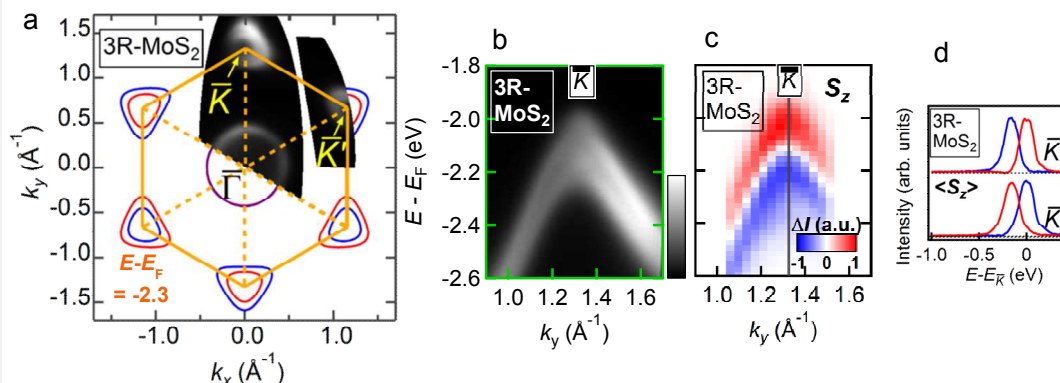


図3: 3R-MoS₂ のスピン・角度分解光電子分光の結果。(a) 価電子帯の等エネルギー切断図、(b,c) K点でのバンド構造とそのスピン成分(赤: up、青: down)、(d) K、K'点でのスピン分解スペクトル

極は互いに逆向きとなっており(図3d)、時間反転対称性と鏡映対称性を満たす。このように、K点 K'点にある価電子帯のバレーが、3回対称なスピン軌道相互作用を介し互いに逆向きのスピン分極を持つことにより、スピン・バレー分極状態を形成する様子を初めて明らかにした。バレー分極は円偏光と結合することが知られており、実際に3R-MoS₂においても層数に依らない励起子発光円二色性が検出された。このような新材料をもとに、スピン・バレー自由度に起因した光・電子物性や機能の開発がますます活気づくことが期待される。

研究テーマC「極性半導体酸化亜鉛の表面伝導層における電子構造の解明」

酸化亜鉛 ZnO は極性を持つウルツ鉱型構造を有するワイドギャップ半導体である。可視光領域で透明であり伝導性を持つことから透明電極などへの応用が期待されるとともに、(Mg,Zn)O/ZnO 界面では酸化物唯一の分数量子ホール効果が観測されるなど、高移動度電子系の実現が報告されている。これらの表面や界面の伝導層における電子構造を分光学的に調べることを目的とし、角度分解光電子分光を行った。まず、ZnO の各極性面(Zn 終端面、O 終端面)について、高真空アニール処理した表面において、表面バンドベンディングによって現れる伝導帯の観測に成功した。観測された伝導帯の形状は Zn 面と O 面で類似しているが、Zn

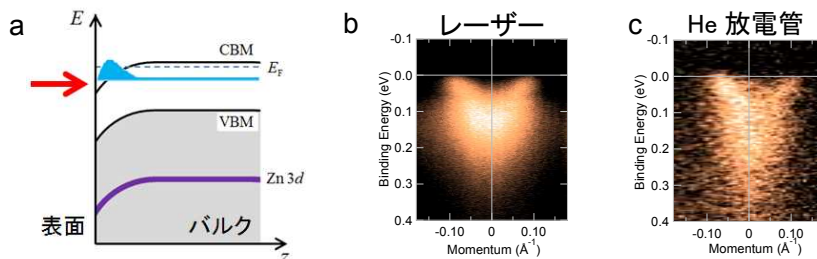


図4:(a) ZnO 表面における伝導層形成、(b)レーザーARPES($h\nu = 5.9$ eV)による Zn 終端面の伝導帯、(c) He 放電管($h\nu = 21.2$ eV)による Zn 終端面の伝導帯

面においては伝導層形成の際に表面再構成が観測され、両極性表面での電子蓄積プロセス

が異なる可能性を示唆している。さらに、レーザーARPESによる高精度・高分解能測定により、表面伝導帯におけるバンドの微細な折れ曲がり構造を初めて観測した。これは、縦光学フォノンとの強い相互作用を示唆しており、表面伝導層の電子の振舞を分光学的に明らかにすることに成功したと言える。

3. 今後の展開

上述のとおり、本研究では極性や三回対称性といった空間反転対称性の破れを内包する半導体群を対象とし、そのバルクと表面近傍の電子構造を明らかにした。今後は本研究で得られた知見をもとに、さらに多様な物質群における表面構造の研究を展開する。特に空間反転対称性の破れた結晶構造と表面・界面構造の相乗効果による ON-OFF スピン制御の可能な新材料探索を視野に入れている。また、本研究で対象とした材料群のうち幾つかはすでに新規な光・電気・磁気機能が確認されるとともにデバイスへと作りこむ研究も進められつつあり、今後新しい原理で動作するデバイスへと繋がることが期待される。なお、本研究を進めるなかで領域内の他研究者とのコラボレーションを何件か開始しており、バラエティに富んだ新しい物質開発に向けて、長期的にさらなる共同研究を進めてゆきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究の重要な成果のひとつであるスピン軌道相互作用による自発スピン分極は、近年スピndevice作製や非従来型(トポロジカルに非自明なものを含む)電気磁気効果を実現するうえで有望視されている物性機能である。しかし、実際に電気制御に適した半導体材料において、室温で動作可能なレベルのエネルギースケールを持つスピン分極やそれにもなう電子構造を明瞭に観測した例はこれまでなかった。本研究では、物質開発者と理論家との密な連携のもと、多様な光源を駆使した ARPES(当研究室のレーザー光源および物性研、KEK-PF、SPring-8 との共同研究)とスピン分解 ARPES(広大との共同研究)を利用して3年半で集中的にこれらの課題に取り組んだ。この結果、上述の半導体材料について世界を牽引することができた点においては当初のねらいを越えた成果が得られたと考えている。また、本研究で開発したレーザー光源を用いることにより、表面電子系における量子化サブバンドやフォノンとの相互作用といった微細構造の観測に成功したことは、当初のねらい通りの成果が得られたと考えている。これらの結果をシミュレーション計算と比較することにより表面特有の電子構造やその形成プロセスについての定量的な議論が可能となり、今後の物質開発への更なるフィードバックができると期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

角度分解光電子分光(ARPES)を駆使して極性をもつ層状構造を有する機能性結晶の電子構造を明らかにした。具体的には、極性半導体 BiTeX を対象に、バルクと表面での大きなスピ

ン分裂を観測。また、新しく構築したレーザーARPESによって、表面で自発的な電子蓄積層の形成による2次元に量子化されたサブバンドに起因することを見出した。この実験とシミュレーションにより、表面からバルクヘナノメートルオーダーで接続する電子状態を定量的に解明した。また、面内3回対称性を有する層状結晶 MoO_2 での特異的なスピン分極の直接観察や極性をもつワイドギャップ半導体 ZnO の表面伝導層の電子状態の解明を行った。

これらの成果は、いずれもレベルの高いジャーナルに掲載され、国際会議での招待講演や文部科学大臣表彰若手科学者賞の受賞に繋がっている。提案書に記載の新機能の探索には踏み込むことができなかったのは残念だが、新物質科学の開拓という面では十分に成果を挙げたといえる。このさきがけ期間内で研究が力強くなっていく様子がよく見て取れたように今が伸び盛りといえよう。これから数年間でどこまでジャンプできるかに注目したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Shimojima, Y. Suzuki, T. Sonobe, A. Nakamura, M. Sakano, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, K. Ono, H. Kumigashira, A. E. Bohmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, H. v. Lohneysen, H. Ikeda, and K. Ishizaka, “Lifting of xz/yz orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe ”, *Phys. Rev. B* 90, 121111(R)-1-5 (2014).
2. R. Suzuki, M. Sakano, Y. J. Zhang, R. Akashi, D. Morikawa, A. Harasawa, K. Yaji, K. Kuroda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ishizaka, R. Arita, and Y. Iwasa, “Valley-dependent spin polarization in bulk MoS_2 with broken inversion symmetry”, *Nature Nanotechnology* 9, 611-617 (2014).
3. T. Shimojima, T. Sonobe, W. Malaeb, K. Shinada, A. Chainani, S. Shin, T. Yoshida, S. Ideta, A. Fujimori, H. Kumigashira, K. Ono, Y. Nakashima, H. Anzai, M. Arita, A. Ino, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Nakajima, S. Uchida, Y. Tomioka, T. Ito, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and K. Ishizaka, “Pseudogap formation above the superconducting dome in iron pnictides”, *Phys. Rev. B* 89, 045101-1-10 (2014).
4. M. Sakano, M. S. Bahramy, A. Katayama, T. Shimojima, H. Murakawa, Y. Kaneko, W. Malaeb, S. Shin, K. Ono, H. Kumigashira, R. Arita, N. Nagaosa, H. Y. Hwang, Y. Tokura, and K. Ishizaka, “Strongly Spin-Orbit Coupled Two-Dimensional Electron Gas Emerging near the Surface of Polar Semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.* 110, 10, 107204-1-5 (2013).
5. M. Sakano, J. Miyawaki, A. Chainani, Y. Takata, T. Sonobe, T. Shimojima, M. Oura, S. Shin, M. S. Bahramy, R. Arita, N. Nagaosa, H. Murakawa, Y. Kaneko, Y. Tokura, and K. Ishizaka, “Three-dimensional bulk band dispersion in polar BiTeI with giant Rashba-type spin splitting”, *Phys. Rev. B* 86, 085204-1-5 (2012).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. “Giant spin splitting in inversion-symmetry broken semiconductors” The Low Energy

Electrodynamics in Solids 2014 (LEES14) 2014.6.29-7.4 (招待講演 2014.7.3 Loire Valley, France)

2. “極性半導体におけるスピン軌道相互作用” 応用物理学会シンポジウム「スピントロニクス材料の新展開」(2012.3.15) 早稲田大学 (シンポジウム講演)
3. H26年4月 文部科学大臣表彰若手科学者賞「レーザー光電子分光を用いた新規物質の電子状態の研究」
4. 石坂香子、M. S. Bahramy、村川寛、有田亮太郎、永長直人、十倉好紀「極性半導体における巨大ラシュバ型スピン分裂」固体物理 3 月号 トピックス Vol. 47, 129-136 (2012)
5. プレスリリース、H26 年 8 月 5 日(東京大学)「バレートロンクス結晶中の電子スピンの直接観測・制御に成功 ―新たな原理に基づく電子デバイスの実現に道―」