スピン・角度分解光電子分光による表面 Rashba 効果の研究

宮本 幸治*1・木村 昭夫*2

Study of Surface Rashba Effect by Spin- and Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy

Koji MIYAMOTO*1 and Akio KIMURA*2

*1Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, 2-313 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-0046, Japan

*2Graduate School of Science, Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan

(Received May 1, 2009, Accepted June 25, 2009)

Spin-split energy band structure appears in the surface state due to a broken space inversion symmetry at the surface boundary as well as a strong spin-orbit coupling. Spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy (spin-resolved ARPES) has been applied to the study of the spin-split energy band structures of non-magnetic solid surfaces. First of all, some explanation of the spin-splitting mechanism for free electrons, so-called Rashba effect, will be given. Next, our spin-resolved ARPES system equipped with the compact Mott-type spin polarimeter will be introduced. We will show how the surface Rashba effect is observed from the spin-resolved ARPES with the recent result for the surface states of Bi(111). Here, we have observed strong and anti-symmetric spin polarizations with respect to the center of surface Brillouin zone in the surface states of Bi(111).

1. はじめに

結晶表面は「空間反転対称性の破れた」一つの電子系である。表面に垂直な方向を z 軸にとれば $z \rightarrow -z$ の対称操作に対する反転対称性が破れている。表面がもともと持っている空間反転対称性の破れによって、非磁性体であっても表面電子がスピン分裂することが知られる。その場合、スピン軌道相互作用が電子系に働いていることも必要である。スピン軌道相互作用は $H_{so} = 1/2m^2c^2[\vec{\nabla}V \times \vec{p}] \cdot \vec{s}$ と表せる。ここで $\vec{s}$ はスピン角運動量、 V は一体ポテンシャル、 $\vec{p}$ は運動量を表している。もし結晶に空間反転対称性が存在すれば、電子が感じる一体ポテンシャル V も単位格子内に空間反転対称性をもち、スピン軌道相互作用 H_{so} の単位格子の平均はゼロとなる。一方、 V が空間反転対称性を持たない場合には、その平均は有限の値を持つ。ここで、スピン軌道相互作用のハミルトニアンは $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ の関係を用いて $H_{so} = -1/2m^2c^2[\vec{E} \times \vec{p}] \cdot \vec{s}$ と記述されるが、 $\vec{H}_{eff} = \vec{E} \times \vec{p}$ は一種の磁場（有効磁場）と見なすことができる。その場合、スピン軌道相互作用は $H_{so} \propto \vec{H}_{eff} \cdot \vec{s}$ とゼーマン相互作用の形で表すことができる。いま、Fig. 1 で示すように、固体表面において表面に垂直方向に電位勾配が存在する ($\vec{E}/z$) ことを考えれば、表面内を運動する電子はその進行方向に対して垂直方向に有効磁場を感じる。また電場が大きく（電位勾配がより急峻であり）、電子の速度が大きいほどその有効磁場も大きくなることから、電子スピンの有効磁場 $\vec{H}_{eff}$ を軸として歳差運動（ラーモアの歳差運動と同じ）しながら移動することになる。その様子を Fig. 1 に示している。

二次元自由電子ガスについては Rashba によって解が示されており、ハミルトニアンが $H_{so} = \alpha_R(k_x\sigma_y - k_y\sigma_x)$ 、固有値

は $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m \pm \alpha_R |k_{\parallel}|$ となる。ここで $\alpha_R = \hbar^2 / 4m^2c^2 (\vec{\nabla}V)_z$ で Rashba パラメータと呼ぶことがある。これにより、Fig. 2 (a) に示す様な放物線型の分散形状を持つ自由電子バ

Fig. 1 Schematics of spin precession due to the Rashba effect.

Fig. 2 Energy dispersion curves of 2-dimensional free electron gas (a) without and (b) with a spin-orbit coupling (SOC).

*1 広島大学放射光科学研究センター（〒739-0046 広島県東広島市鏡山 2-313）

*2 広島大学大学院理学研究科物理科学専攻（〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1）

ンドは、面に垂直な電場が印加されることにより、**Fig. 2 (b)**に示す様に、波数方向にスピン分裂することがわかる¹⁾。この場合、 $k_{\parallel}=0$ を基準として $+k_{\parallel}$ と $-k_{\parallel}$ においてスピンの方向が逆転しているのが特徴である。さらに $k_{\parallel}=0$ においては、アップスピンとダウンスピンバンドが縮退している。このアイデアに基づいて、1990年に Datta と Das によってスピン電界効果トランジスタ（スピン FET）が提案された²⁾。彼らは、ソースおよびドレイン電極に強磁性体を使用することでスピン偏極電子を半導体中に注入し、磁界ではなくゲート電圧（電場）により半導体中で運動する電子のスピンを歳差運動させ、その回転角を制御することにより、ソース・ドレイン間の電流を制御できるという原理を示した²⁾。

このように空間反転対称性の破れによってスピン分裂するバンドが、スピン FET などのスピントロニクスデバイスの輸送特性を支配していると考えられ、これらを直接的に観測し、理解することは重要である。

2. スピン分解光電子分光による表面 Rashba 効果の研究

前節で述べたように、Rashba 効果によるスピン分裂バンドの存在については古くから研究されてきたが、半導体量子井戸中での二次元自由電子が示すスピン分裂は非常に小さく、直接的にそれを観測することは困難であった。最近では、光電子分光装置の高度化が飛躍的にすすみ、固体表面におけるスピン分裂バンドの観測が行われるようになってきた。Cu, Ag, Au といった貴金属単結晶 (111) 表面には表面に局在した二次元自由電子が存在する。これはショックレー型表面状態として古くから知られているが、最近 Au(111) のショックレー型表面状態にスピン分裂が現れることが、角度分解光電子分光 (ARPES) により示唆された^{3,4)}。またそれが Rashba 効果によるスピン分裂であることは、スピン角度分解光電子分光により確かめられた⁵⁾。そのスピン分裂の原因は、やはり Au の大きな原子番号にあり、主に原子核付近のスピン軌道相互作用によって、顕著なスピン分裂が起こるというものである⁶⁾。

一方、アンチモン (Sb) やビスマス (Bi) は典型的な半金属であり、電子系には顕著なスピン軌道相互作用が働いている。最近このような半金属単結晶表面に、金属的な表面状態が存在することが実験や理論計算から示されてきた^{7,8)}。さらには、シリコン単結晶基板上の Bi 薄膜に閉じこめられた量子井戸構造や表面状態の存在が角度分解光電子分光により示された⁹⁾。もともと Rashba 効果は、理想的な二次元自由電子ガスに対して示されており、電子は完全な平面波として扱われてきた。一方、実際の固体表面において、電子は周期ポテンシャル中で運動している。すなわち、固体表面におけるスピン分裂バンドを正確に議論するためには、電子は Bloch 関数として扱われなければならない。このような場合には、二次元自由電子ガスに基づいた Rashba 効果とは異なり、波動関数の対称性に依存した特徴が現れることが期待される。そこで我々はスピン分裂バンドの直接観測を行い、そのスピン偏極度やスピン量子化軸の方向を実験的に決定する

ことを目的として、これまで固体表面^{10,11)}、超薄膜^{12,13)}、表面吸着系¹⁴⁾についてスピン分解 ARPES の実験を行ってきた。本解説ではその中でも Bi(111) 単結晶表面において現れるスピン分裂表面状態について得られた最近の研究成果を紹介する。

3. スピン角度分解光電子分光の原理

光電子分光とは、光励起によって原子・分子・固体から放出される光電子強度を運動エネルギーの関数として測定する手法である。最近では、エネルギー分析器の性能が向上したことにより、固体のフェルミエネルギー (E_F) 近傍の電子状態が詳細に議論されるようになった。

エネルギー $h\nu$ をもつ光が入射した後、 E_F 以下の価電子帯の束縛エネルギー (E_B) のところから光電子が放出される場合を考える。いま、光電子の運動エネルギーを E_K 、仕事関数を ϕ と書くと、エネルギー保存則より $h\nu = E_B + \phi + E_K$ が成り立つ。すなわち、光電子の運動エネルギー E_K が直接束縛エネルギー E_B に関連しており、光電子強度 I を E_K の関数として求めれば価電子帯の状態密度を直接観測することができる。

固体表面から放出される光電子の強度を運動エネルギーと角度の関数として測定するのが「角度分解光電子分光 (angle-resolved photoelectron spectroscopy; ARPES)」である。固体の価電子帯について ARPES を適用することによって、エネルギー分散関係 (エネルギー vs. 波数) を実験的に決定することができる¹⁵⁾。最近では、光電子エネルギー分析器が高度化されたことによって、エネルギー分解能、角度分解能がともに格段に向上し、高精度な測定が可能になってきた。

まず、**Fig. 3** に光励起によって光電子が固体内部から真空中に放出される様子を示す。いま、固体内部における電子の運動量の大きさを $\hbar k$ 、その表面に平行および垂直な運動量成分をそれぞれ $\hbar k_{\parallel}$, $\hbar k_{\perp}$ とおく。一方、真空中に放出された光電子の運動量の大きさを $\hbar K$ 、その表面に平行および垂直な運動量成分をそれぞれ $\hbar K_{\parallel}$, $\hbar K_{\perp}$ とおく。いま、表面内には結晶の周期性が保たれているが、垂直方向には保たれていないことを考えると、運動量は表面に平行な成分のみが保存され、垂直成分は保存しないことから、

$$\hbar k_{\parallel} = \hbar K_{\parallel}, \quad \hbar k_{\perp} \neq \hbar K_{\perp} \quad (1)$$

が成り立つ。光電子の運動エネルギーは $E_K = \hbar^2 K^2 / 2m$ と表わせることから、光電子の放出角度を表面法線から測って θ

Fig. 3 Schematic of angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) of solid.

である場合には次のような $\hbar k_{\parallel}$ を決定する式が導かれる。

$$\hbar k_{\perp} = \sqrt{2mE_K} \cdot \sin \theta = \sqrt{2m(hv - E_B - \phi)} \cdot \sin \theta \quad (2)$$

この式を用いて、表面内の二次元のエネルギーバンド分散を決定できる。一方、表面に垂直な波数成分 $\hbar k_{\perp}$ については内部ポテンシャル V_0 を用いて、次のように導かれる。

$$\begin{aligned} \hbar k_{\parallel} &= \sqrt{2mE_K \cos^2 \theta + V_0} \\ &= \sqrt{2m(hv - E_B - \phi) \cos^2 \theta + V_0} \end{aligned} \quad (3)$$

実際に表面に垂直方向の分散関係を求めるためには、一般的に垂直光電子放出 ($\theta=0^\circ$) に限定して、入射光のエネルギーを変化させながら、ARPES 測定を行なうことにより得られる。

次に「電子スピン検出」について述べたい。スピン検出器にも様々な種類のものが存在するが、ここでは比較的取り扱いが容易で、一番ポピュラーな「モット型スピン検出器」について解説する。モット型スピン検出器は、相対論的な電子のモット散乱という物理現象を利用したものである^{16,17}。高速で加速されたスピン偏極電子がターゲット原子で後方散乱された後、左右に検出される散乱電子数（ここではそれぞれ N_L , N_R とおく）に差が生ずるというものである。モット散乱は、ターゲット原子の大きなスピン-軌道相互作用によって引き起こされる。この N_L と N_R の非対称性 $A = (N_L - N_R)/(N_L + N_R)$ を定義すると、入射電子のスピン偏極度 $P = (I_{\uparrow} - I_{\downarrow})/(I_{\uparrow} + I_{\downarrow})$ （ここで、 $I_{\uparrow}$ と $I_{\downarrow}$ はそれぞれアップおよびダウンスピン電子数を示す）は有効シャーマン関数 S_{eff} と呼ばれる装置固有のスピン検出能を用いて $P = A/S_{\text{eff}}$ と表わせる。ここで S_{eff} の値はターゲットに印加される加速電圧が20–100 kV の時に、通常 $S_{\text{eff}} = 0.05\text{--}0.2$ 程度の値を持つ。たとえば $S_{\text{eff}} = 0.1$ の場合、100%のスピン偏極度をもつ電子がターゲットに入射した場合、実験的に観測される非対称度は $A = 10\%$ となる。このターゲット材料としてはなるべく原子番号 Z の大きな重い元素が好まれる。なぜならば、スピン-軌道相互作用の係数は中心力ポテンシャルのもとでは Z に比例することから、重い元素ほど S_{eff} を大きくできるからである。通常、装置ではターゲット材料として金薄膜が用いられている。

4. スピン角度分解光電子分光装置

ここでは、我々が開発を行ったスピン角度分解光電子分光装置について説明する。Fig. 4(a) で示すようにスピン検出器は、Qiao らによって開発された小型モットスピン検出器を採用している^{18,19}。ターゲット材料である金蒸着膜において散乱された電子は内球 (IS) から出たあとに減速され、外球 (OS) の外側に設置された円筒レンズ (CL) および平面グリッド (PG) を経てマルチチャンネル・プレート (MCP) で検出される。通常、ターゲットには25 kV の高電圧を印加する。スピン検出器の性能指数 (ε) は入射電子と散乱電子強度の比 I/I_0 とスピン検出能を表す有効シャーマン関数 S_{eff} を用いて $\varepsilon = (I/I_0) \cdot S_{\text{eff}}^2$ と書き表せる。基本的に S_{eff} の大きさは、弾性散乱電子については散乱角 120° で最大になるが、Qiao によるモンテカルロ・シミュレーションの結果から、非弾性散乱電子も考慮に入れた場合は S_{eff} は小さくなるものの散乱角依存性が少なくなり、検出角を広くとることによ

Fig. 4 (a) Structure of retarding Mott-spin polarimeter. (b) Schematic of Mott spin polarimeter with transport lens and hemispherical electron energy analyzer.

て性能指数を向上させることができることが明らかとなった²⁰。従来のモット型スピン検出器では S_{eff} の大きさが最大になる散乱角 120° のごく近傍の後方散乱電子のみを検出する構造をとっていた。本装置では、エネルギー損失窓 (ΔE) を設けて非弾性散乱電子も検出するため散乱角 120° を中心に $\pm 25^\circ$ の広い範囲で後方散乱電子を検出するようなレンズ設計を施した^{18,19}。Fig. 4(b) には、我々が開発を行ったスピン角度分解光電子分光装置の概略図を示す。半球型の光電子エネルギー分析器（オミクロン社製 EA125）を通過した光電子が、3 段レンズ (L-1, L-2, L-3) によって収束され、Au ターゲットに到達する仕組みになっている。開発した小型モットスピン検出器の性能評価を注意深く行ったところ、 $\Delta E = 1100$ eV の条件で性能指数 $\varepsilon = 1.8 \times 10^{-4}$ と評価され¹⁹、これまで報告されている従来型の100 kV モット検出器 ($\varepsilon = 1 \times 10^{-4}$) や²¹、ライス大学で開発された小型モット検出器 ($\varepsilon = 1.3 \times 10^{-4}$)²² と比べて高い性能指数を示した。このように、我々は小型モットスピン検出器の高効率化に成功したといえる。

5. Bi(111) 単結晶表面におけるスピン分裂バンドの直接観測

先述のように、ビスマス (Bi) は半金属として知られている物質である。Fig. 5 に Bi の結晶構造を示す。Bi は菱面体晶 (rhombohedral) に分類され、その結晶構造は砒素型構造あるいは A7 型構造と呼ばれる。実線で示されているように、菱面体晶としての単位格子には2つの Bi 原子が含まれる。この結晶構造には、点線で示されているように、別に六方晶 (hexagonal) としての単位格子も選び方があることに

注意したい．ここでは菱面体晶の単位格子を用いて話をすすめていく． $[111]$ 軸に垂直な面内には、近接したBi二重層(BL)が存在しているのがわかる．

2004年に Koroteev らの ARPES 実験によって、2本のフェルミエネルギー(E_F)を横切る表面状態が観測された⁸⁾．すなわち、バルクは半金属であるが、表面は金属であることが分かったのである．またこの表面状態がスピン軌道相互作用を取り入れた第一原理バンド構造計算によって良く再現されることから、それらが「空間反転対称性の破れ」に起因するスピン分裂バンドであることを主張している．

Fig. 5 (Color online) Crystal structure of Bi with rhombohedral unit cell (solid line) as well as hexagonal unit cell (dashed line). Two hexagonal layers indicate bi-layer of Bi.

我々は、まず開発したスピン分解 ARPES 装置を用いて、その表面状態のスピン偏極度の直接観測を行うことを試みた．ただし、この表面バンドの底は束縛エネルギー(E_B)が約100 meVで、およそ $k_{\parallel} = \pm 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ のところで E_F を横切っていることから、この表面状態をスピン分離するためには $\Delta E < 100 \text{ meV}$ のエネルギー分解巾とできるだけ高い角度分解巾($\Delta\theta$)をともなった測定が要求される．前節で述べたように、スピン検出器の高度化を行った結果、 $\Delta E = 70 \text{ meV}$, $\Delta\theta = 2^\circ$ ．($h\nu = 21.2 \text{ eV}$ では E_F 近傍で $\Delta k_{\parallel} < 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ の波数分解巾に相当)の条件での測定が可能になった．

Fig. 6にはBi(111)表面についてのスピン分離したエネルギー分布曲線(EDC)を示す．**Fig. 6(a)**と**(b)**にはそれぞれ光電子放出角度(θ)が負と正の結果を示している．またアップスピン及びダウンスピン成分の光電子強度をそれぞれ Δ と ∇ で示している．まず、垂直光電子放出の場合($\theta = 0^\circ$)に注目するとアップスピンおよびダウンスピン成分ともに $E_B = 50 \text{ meV}$ にピーク構造が観測され、それらのピーク位置がほぼ一致していることからスピンの縮退しているのがわかる．放出角が正の領域($\theta > 0^\circ$)に着目すると、 θ が増加するにつれてアップスピン成分の重心が $\theta = 2.0^\circ$ までは少し高 E_B 側に移動し、さらに高い角度($\theta > 2.0^\circ$)になると低 E_B 側に戻っていく様子が捉えられている．一方、ダウンスピン成分の重心は θ が増加すると E_F に向かって移動し $\theta = +1.5^\circ$ 付近で E_F を横切る様子がわかる．次に負の角度領域($\theta < 0^\circ$)を見てみると $\theta > 0^\circ$ の場合と比較して、丁度アップスピンとダウンスピンを逆にした振る舞いを見せている．すなわち $\theta = 0^\circ$ を基準としてスピン偏極度の符号が逆転している．これは先に述べたようなRashba効果によるスピン分裂バンドの特徴と同じである． $\theta < -2^\circ$ の領域では高 E_B 側にシフトしていくダウンスピン成分も観測されているが、これはいま着目しているものとは別のバンドと考えられ、ここで

Fig. 6 (Color online) Spin-resolved energy distribution curves (EDC) of the surface state near the Fermi energy of Bi(111) for (a) negative and (b) positive emission angles.

は特に議論しない。

Fig. 7 には、エネルギー分散 ($E_B - k_{\parallel}$) 関係におけるスピン偏極度をマッピングした結果を示す。正 (負) のスピン

Fig. 7 (Color online) (bottom) Spin polarization map along Γ - $\bar{M}$ direction for the surface state near the Fermi energy of Bi(111). Calculated band structure in Ref. 8 is also depicted for comparison. (top) Momentum distribution curve (MDC) of spin polarizations at the Fermi energy.

偏極度が赤色 (青色) で示されている。Fig. 7 を見て分かるように、表面状態の内側のエネルギーバンドは、 $k_{\parallel} > 0$ ($k_{\parallel} < 0$) の領域では負 (正) のスピン偏極度を持ち、外側のエネルギーバンドについてはそれぞれ正 (負) のスピン偏極度を示している。特に E_F におけるスピン偏極度の運動量分布曲線 (MDC) を上に示しているが、負の波数から正方向にたどっていくと、 $(+) \rightarrow (-) \rightarrow (+) \rightarrow (-)$ とスピン偏極度変化していることも明らかである。さらに、Koroteev らによって行われた相対論効果を取り入れた FLAPW 法によるバンド構造計算結果をスピン偏極度マップ (Fig. 7) と一緒に示している。ここでは計算で予言されているスピン偏極度の正 (負) の符号についても同じく赤 (青) で示している。これを見て分かるように、バンド分散形状及びスピン偏極度の符号について良い一致をしている⁸⁾。以上からこの E_F 近傍の表面電子状態は空間反転対称性の破れに起因したスピン分裂バンドであることが今回のスピン分解 ARPES によって実証された。

次に、もっと深い束縛エネルギーに位置するバンド構造に注目していくことにしよう。**Fig. 8(a)** には $E_B = 0-3.7 \text{ eV}$ の範囲におけるスピン積分型の EDC を示す。ここでは特に $E_B \geq 1 \text{ eV}$ の領域に注目していこう。垂直光電子放出 ($\theta = 0^\circ$) では $E_B = 1 \text{ eV}$ にブロードな構造 (A)、より束縛エネルギーの大きい $E_B = 2.4 \text{ eV}$ には強度の大きいピーク構造 (B) が観測される。これらはともに電子放出角 $|\theta|$ が大きくなるにつれて E_B の大きい方にシフトしているのがわかる。

次に **Fig. 8(b)** で示しているスピン分解 EDC を見ていきたい。ここではアップ (ダウン) スピンのスペクトルをそれぞれ $\triangle$ (∇) で表している。まず、 $E_B = 1 \text{ eV}$ の構造に着目する。 $\theta = 0^\circ$ では、アップスピン成分とダウンスピン成分のピーク位置と強度が同じであり重なっている。光電子の放出

Fig. 8 (Color online) (a) Spin-integrated and (b) spin-resolved energy distribution curves of Bi(111) surface in the wide energy range of 0–3.7 eV.

角 (θ) が正の方向に増加すると、ピーク構造は高 E_B 側に移動していく。Fig. 8(b)に示すように、 $\theta > 0^\circ$ では、アップスピン成分の光電子強度がダウンスピンのそれに比べ大きいことがわかる。さらに、アップスピン成分のピーク位置がダウンスピンのそれに比べ高 E_B 側に位置している。今度は $\theta < 0^\circ$ に着目すると、ダウンスピンスペクトルの強度が大きく、そのピーク位置もアップスピンに比べ高 E_B 側にある。すなわち、光電子放出角が正と負では、丁度アップスピンとダウンスピンの関係が逆になっていることがわかる。

次に $E_B = 2.4$ eV に位置する構造に注目したい。 $\theta > 0^\circ$ では、光電子放出角が正の方向に増加していくと、同じくピークが高 E_B 側に移動していくが、ダウンスピン成分の強度がアップスピン成分に比べ大きい。さらには、ダウンスピンのピークがアップスピンのそれに比べ低 E_B 側に位置している。 $\theta < 0^\circ$ の領域では、 $\theta > 0^\circ$ とはスピン偏極度の符号について逆の関係になっている。すなわちここではアップスピン成分の強度がより大きく、より低 E_B 側に位置しているのが特徴である。

次に、スピン積分型のエネルギー分散関係を Fig. 9(a) に示す。ここでは横軸は表面に平行な波数成分 $k_{\parallel}$ ($\text{\AA}^{-1}$) を、縦軸は束縛エネルギー E_B (eV) を示している。 $\bar{\Gamma}$ 点において $E_B = 1$ eV に位置するバンド A と $E_B = 2.4$ eV のバンド B はともに上に凸の分散形状を示しているが、以下に示すようにスピン依存性において A および B とは異なる特徴を持つ。

Fig. 9(b) のスピン偏極度マッピングに注目すると、バンド A について、 $k_{\parallel} > 0$ ($k_{\parallel} < 0$) ではスピン偏極度が正 (負) になっており、バンド B については負 (正) と逆転している。また Fig. 9(b) には EDC のアップスピン (ダウンスピン) のピーク位置をそれぞれ $\triangle$ ($\blacktriangledown$) を用いてスピン偏極度に重ねて示している。これを見ると、バンド A では、 $k_{\parallel} > 0$ ($k_{\parallel} < 0$) において、ダウン (アップ) スピン成分が低 E_B 側に位置している。また、バンド B でも同じく、ダウン (アップ) スピン成分が $k_{\parallel} > 0$ ($k_{\parallel} < 0$) において低 E_B にある。このように、A と B ではスピン分裂の方向が同じであるものの、スピン偏極度が逆転している。これは、 $k_{\parallel} > 0$ ($k_{\parallel} < 0$) において、バンド A ではアップスピン強度が優性であり全体的に正のスピン偏極度を示しているのに対し、バンド B ではダウンスピン強度が優性で負のスピン偏極度を示している。

次に、理論計算結果と比較をしよう。計算では、表面電子状態を計算するために、Fig. 5 で示した Bi 二重層が 10 層分 (10 BL) の厚さをもつスラブを仮定している。また、光電子放出の終状態も考慮して計算されており、時間反転した低速電子線回折 (time-reversed LEED) として扱われている。計算についての詳細は参考文献に委ねたい²³⁾。Fig. 10 に計算結果を示す。ここで実線はエネルギーバンドを示し、赤 (青) 色で示すバーの長さがそれぞれアップ (ダウン) スピンの光電子放出強度を示す。それぞれの強度の差をそれらの和で割った量がスピン偏極度に対応する。

まず E_F 付近に注目すると、大きくスピン偏極した 4 本のバンドが存在しているのがわかる。内側のバンドが $k_{\parallel} > 0$ ($k_{\parallel} < 0$) の領域において負 (正) にスピン偏極をしており、

Fig. 9 (Color online) (a) Spin-integrated energy dispersion curves and (b) spin polarization map of Bi(111) surface along $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ direction. Intensity maxima of spin-up (spin-down) spectra are plotted with filled (open) triangles.

一方、外側のバンドは $k_{\parallel} > 0$ ($k_{\parallel} < 0$) で正 (負) にスピン偏極している。この計算結果は Fig. 7 で示すスピン偏極度マッピングの実験結果を良く説明しており、Rashba 型スピン分裂をした表面状態がフェルミ面を形成していることがここでも再認識される。

今度は、束縛エネルギーの大きいエネルギー領域に注目する。計算結果を見ると、 $\bar{\Gamma}$ 点を基準として $k_{\parallel} = 0 \sim \pm 0.35$ $\text{\AA}^{-1}$ において $E_B = 1.4$ – 1.8 eV の範囲にエネルギーギャップが存在する。丁度そのエネルギーギャップ中に、上に凸の分散形状を持つエネルギーバンドが見られるが、これが実験で観測されたバンド B に相当する。この計算結果では、基本的に 1 本のバンドのみ現れているが、エネルギー的にその下のバンド (スラブ内部のバンドの境界に相当する) が、対となるエネルギーバンドであると考えられる。特に低 E_B 側に位置するバンドでは、 $k_{\parallel} > 0$ ($k_{\parallel} < 0$) の領域において負 (正) のスピン偏極度が明らかに現れている。計算では $\bar{\Gamma}$ 点

Fig. 10 (Color online) Calculated energy dispersion curves of 10 BL Bi(111) slab along $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ of surface Brillouin zone, where the parameter V_i is assumed as 4.0 eV. Black lines are the bands and red (blue) bars denote the spin-up (the spin-down) intensity predicted with one-step photoemission calculation.

におけるバンド端が実験と比較して低 E_B 側に位置しているものの、スピン偏極度の符号に関して理論計算が実験結果を良く再現していることがわかる。

次にバンド B に注目して、表面から深さ方向の関数とした電子密度分布の計算結果を示す。Fig. 11 には、アップスピン (ダウンスピン) の電子密度 $\sigma_{\uparrow}$ および $\sigma_{\downarrow}$ を表面に垂直な方向に深さの関数として示している。それを波数 $k_{\parallel} = 0 \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲のいくつかの波数について示している。 $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ではアップスピンとダウンスピンの電子密度分布は同じである。これは、 $\bar{\Gamma}$ 点においてスピン縮退していることに対応する。 $k_{\parallel} > 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ になると、電子密度はバルク内部に向かって急激に減衰し、 $\sigma_{\uparrow}$ と $\sigma_{\downarrow}$ の間に顕著な差が現れはじめる。 $k_{\parallel} = 0.16 \sim 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ では、電子は表面最上層から一枚の二重層 (1 BL) 程度の範囲内で局在していることがわかる。またこの波数領域では $\sigma_{\downarrow}$ が $\sigma_{\uparrow}$ よりも大きくなっているのも特徴である。さらに波数が大きい $k_{\parallel} > 0.28 \text{ \AA}^{-1}$ の領域では、再び電子密度がバルク内部まで浸透しはじめる。これは、大きな波数領域において、バンド B がバルクバンド領域に入り $k_{\parallel} = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ では消失することに対応する。ここで電子密度分布をもう少し詳細に見ていくことにしよう。 $k_{\parallel} = 0.12 \sim 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域における電子密度のダウンスピン成分は表面最上層よりも真空側にピークを持ち、さらに最上層と 2 番目の Bi 原子の間にもピークをもつダブルピーク構造をとっている。一方、アップスピン成分

Fig. 11 (Color online) Spin resolved density distribution of the deeper-lying surface state (B) of 10 BL Bi slab. Blue (red) line denotes spin-down (spin-up) density.

は真空側には電子密度を持たず、最上層と 2 番目の原子の間に大きな密度を持つようなシングルピークとなっている。このことは、バンド B が $k_{\parallel} = 0.12 \sim 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ の領域では表面に良く局在しており、アップスピンとダウンスピンが混成していることを示している。特に、ダウンスピンの状態は真空側に多くの電子密度を持っていることから、本実験のような表面敏感性の高い測定の場合には、正の波数領域において大きく負にスピン偏極していることが説明される。また、バンド B は $k_{\parallel} > 0.28 \text{ \AA}^{-1}$ の領域でバルクバンド領域に入ってしまう、共鳴型の表面状態に移り変わることもわかる。

6. さいごに

以上のように、スピン角度分解光電子分光が表面 Rashba 効果の研究に大変有用であることを示した。最近では、量子スピンホール効果を示すトポロジカル絶縁体における金属的な「エッジ状態」の観測にも応用されている²⁴⁾。このようにスピントロニクス分野において新たな脚光を浴びているが、詳細な議論を行うためには、エネルギー分解能や角度分解能のさらなる向上が必要不可欠になってくる。現在、我々を含め世界中の研究グループがスピン分解 ARPES の飛躍的な性能向上をねらって開発をすすめている。

謝辞

本研究は広島大学・放射光科学研究センター・喬山教授 (現中国・復旦大教授) によって開発された装置を利用して

行われた研究を紹介させていただいた。大学院生の伊折数幸君（現キャノンアネルバ）、成田尚司君（現東大物性研・研究員）には開発当初よりご尽力いただいた。Bi 単結晶表面のスピン分解 ARPES の実験研究は西村良祐君の修士論文のテーマとして研究が行われた。Krasovskii 博士（パイス・バスコ大）及び Chulkov 教授（ドノスティア国際物理センター）には共同研究者として理論計算を行って頂いた。また広島大学・大学院理学研究科・光物性研究室の大学院生や学部4年生には実験の面で多大な協力をいただいた。広島大学放射光科学研究センターの生天目博文教授および谷口雅樹教授には本研究の推進に多大なご協力をいただいた。ここに感謝したい。

〔文 献〕

- 1) Y. A. Bychkov and E. I. Rashba: JETP Lett., **39** (1984) 78.
- 2) S. Datta and B. Das: Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 665.
- 3) S. LaShell, B. A. McDougall and E. Jensen: Phys. Rev. Lett., **77** (1996) 3419.
- 4) F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm and S. Hüfner: Phys. Rev. B, **63** (2001) 115415.
- 5) M. Hoesch, M. Muntwiller, V. N. Petrov, M. Hengsbeger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber and J. Osterwalder: Phys. Rev. B, **69** (2004) 24.
- 6) M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou and T. Oguchi: J. Phys. Condens. Matter, **21** (2009) 064239.
- 7) K. Sugawara, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, M. Arai and T. Sasaki: Phys. Rev. Lett., **96** (2006) 046411.
- 8) Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique and Ph. Hofmann: Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 046403.
- 9) T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saitoh and S. Hasegawa: Phys. Rev. Lett., **97** (2006) 146803.
- 10) T. Kadono, K. Miyamoto, R. Nishimura, K. Kanomaru, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, A. Kimura and M. Taniguchi: Appl. Phys. Lett., **93** (2008) 252107.
- 11) R. Nishimura et al., submitted.
- 12) T. Hirahara, K. Miyamoto, I. Matsuda, T. Kadono, A. Kimura, T. Nagao, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, S. Qiao, K. Shiamda, H. Namatame, M. Taniguchi and S. Hasegawa: Phys. Rev. B, **76** (2007) 153305.
- 13) T. Hirahara, K. Miyamoto, A. Kimura, Y. Niinuma, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, T. Nagao, I. Matsuda, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi and S. Hasegawa: New J. Phys., **10** (2008) 083038.
- 14) K. Sakamoto, T. Oda, A. Kimura, K. Miyamoto, M. Tsujikawa, A. Imai, N. Ueno, H. Namatame, M. Taniguchi, P. E. J. Eriksson and R. I. G. Uhrberg: Phys. Rev. Lett., **102** (2009) 096805.
- 15) S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3rd Edition, (Springer, Berlin, Heidelberg 2003).
- 16) J. Kessler: *Polarized Electrons*, 2nd Edition, Springer Ser. Atoms Plasmas, **Vol. 1** (Springer, Berlin, Heidelberg 1985).
- 17) J. Kirschner: *Polarized Electrons at Surfaces*, Springer Tracts Mod. Phys., **Vol. 106** (Springer, Berlin, Heidelberg 1985).
- 18) S. Qiao, A. Kimura, A. Harasawa, M. Sawada, J. G. Chung and A. Kakizaki: Rev. Sci. Instrum., **68** (1997) 4390.
- 19) K. Iori, K. Miyamoto, H. Narita, K. Sakamoto, A. Kimura, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi: Rev. Sci. Instrum., **77** (2006) 013101.
- 20) S. Qiao and A. Kakizaki: Rev. Sci. Instrum., **68** (1997) 4017.
- 21) T. J. Gay and F. B. Dunning: Rev. Sci. Instrum., **63** (1992) 1635.
- 22) D. D. Neufeld, H. Aliabadi and F. B. Dunning: Rev. Sci. Instrum., **78** (2007) 025107.
- 23) E. E. Krasovskii: *Solid State Photoemission and Related Methods*, ed. W. Schattke and M. A. van Hove (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- 24) D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava and M. Z. Hasan: Science, **323** (2009) 919.