第82回応用物理学会秋季学術講演会シンポジウム
「薄膜・表面物理研究のトレンドと今後の展望」
（薄膜・表面物理分科会50周年記念シンポジウム）
2021年9月11日（土） 9:45～10:15 (25+5) Online

Surface Transport Lab, UT Hongo

量子物質が加速する表面・原子層科学の新展開

長谷川 修司
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻

空間反転対称性の破れ
→ スピン分裂、Non-collinear スピン

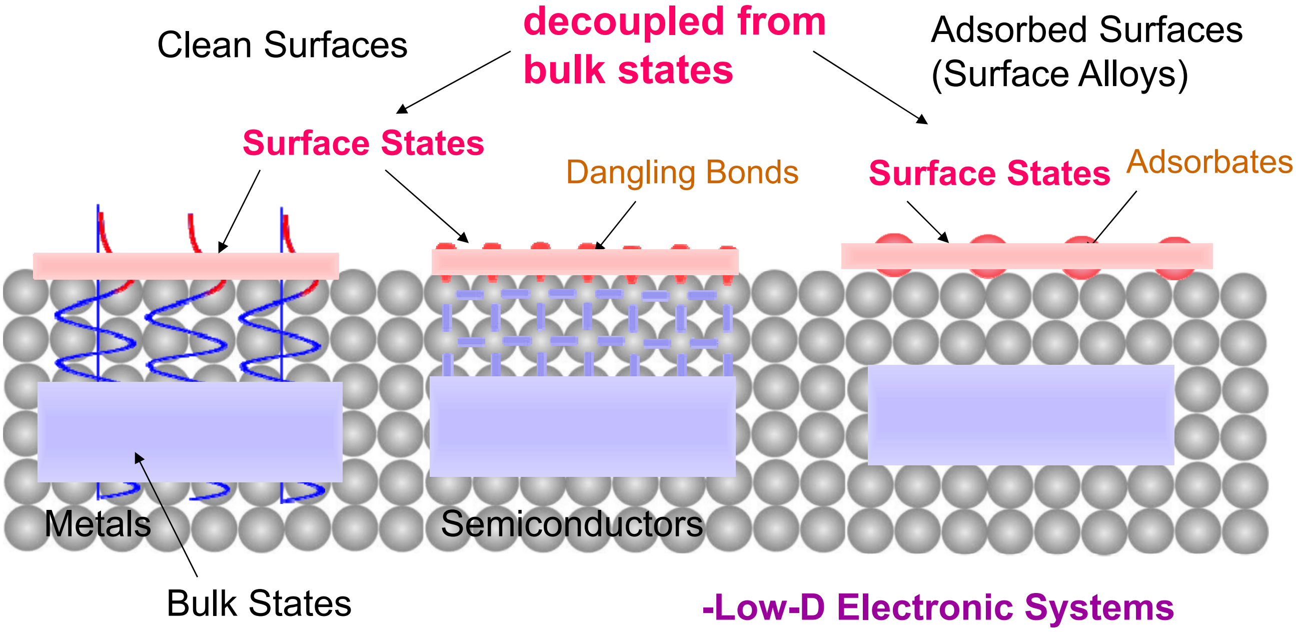
1. 表面・原子層電子状態
2. グラフェン超伝導
3. スピン分裂した表面電子状態：ラシュバ超伝導
4. トポロジカル表面電子状態
   無散逸エッジ伝導、トポロジカルホール効果


BLUE BACKS
トポロジカル物質とは何か
最新・物質科学入門
Hasegawa Shuji
長谷川修司
超伝導、スピン流、量子ホール効果、ベリー位相、マヨラナ粒子……。
物質科学の気になるキーワードが数式なしで、しっかりわかる。
「対称性の破れ」が生んだ新物質！

ブルーバックス
2021年1月21日出版

Surface States — Shockley & Tamm States —

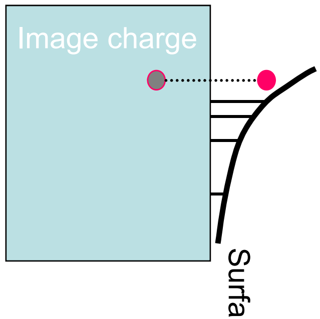
Chemical bonding and Potential at Surfaces


Clean Surfaces
decoupled from bulk states
Adsorbed Surfaces
(Surface Alloys)
Surface States
Dangling Bonds
Surface States
Adsorbates
Metals
Semiconductors
Bulk States

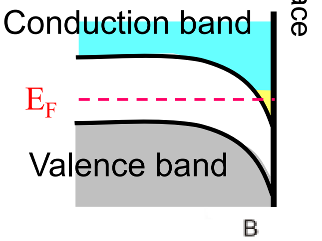
-Low-D Electronic Systems
-New Periodicity
-Broken (Space-Inv.) Symmetry

Surface（Electronic）States

1. Shockley states (extended)
   Tamm states (localized)
   Chemical bonding,
   Surface Potential



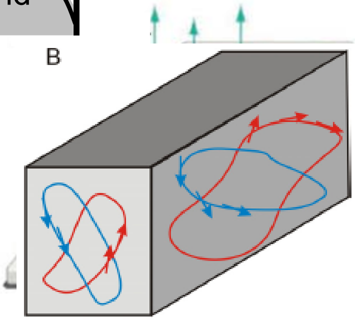
2. Image states
   Image charge



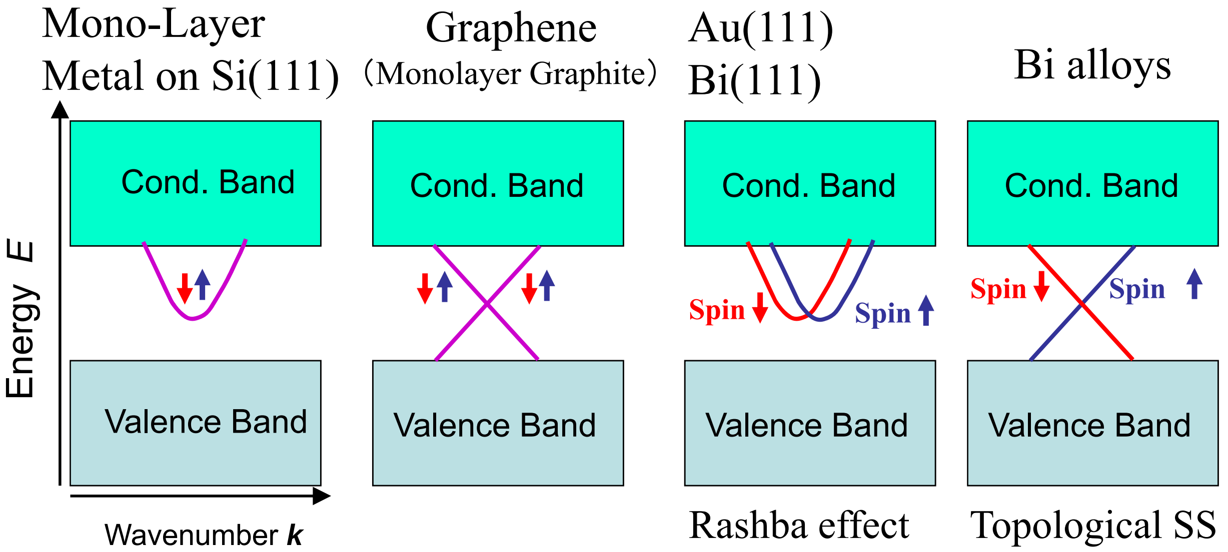
表面空間電荷層

3. Surface space-charge layer
   Bending of bulk bands

4. Topological surface states
   Quantum Hall Effect
   Spin-orbit coupling ← Edge states of Q(S)H phase
   HgTe (QW), $Bi_{1-x}Sb_x$, Bi_2Te_3, Bi_2Se_3,



Various Types of Surface States



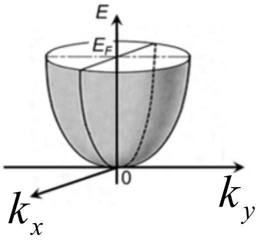
Spin-degenerated

Spin-split

Free-Electron-like

$$E = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

(Non-relativistic)



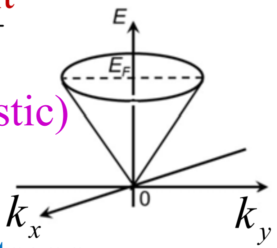
$$E = \sqrt{(mc^2)^2 + (pc)^2}$$

$$\Downarrow \quad m = 0$$

(Relativistic)

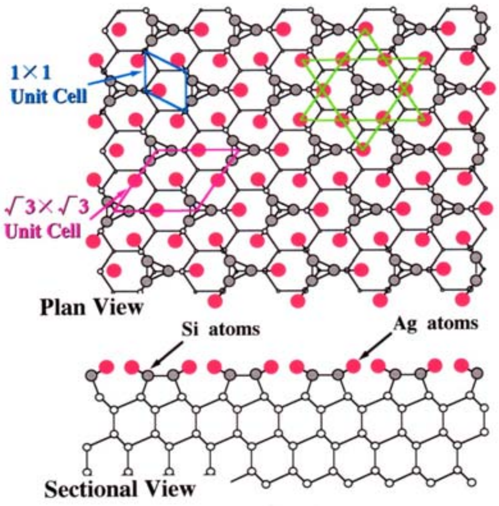
$$E = \pm pc = \pm c\hbar k$$

Massless Dirac Electrons

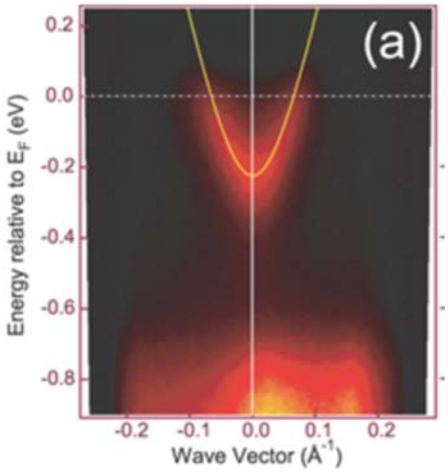


Mono-Layer Ag on Si : Si (111)-√3 × √3-Ag Surface

2D Metal
(Monatomic-Layer Metal)



H. Aizawa, *et al*., Surf. Sci. **429** (1999) L509
T. Hirahara, *et al*., Surf. Sci. **563** (2004) 191
C. Liu, *et al*., Phys. Rev. Lett. **96**, 036803 (2006)

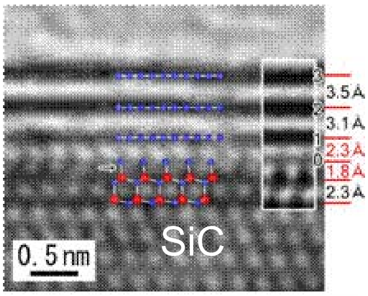


$$E = \frac{p_{//}^{\;2}}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k_{//}^{\;2}}{2m^*}$$

-Inert and atomically flat surface
-Free-electron-like surface state

Parabolic Dispersion：
Free-Electron-Like State

Graphene on SiC crystal surface



(M. Kusunoki @ Nagoya U.)

MonoLayer Graphene
Dirac electron

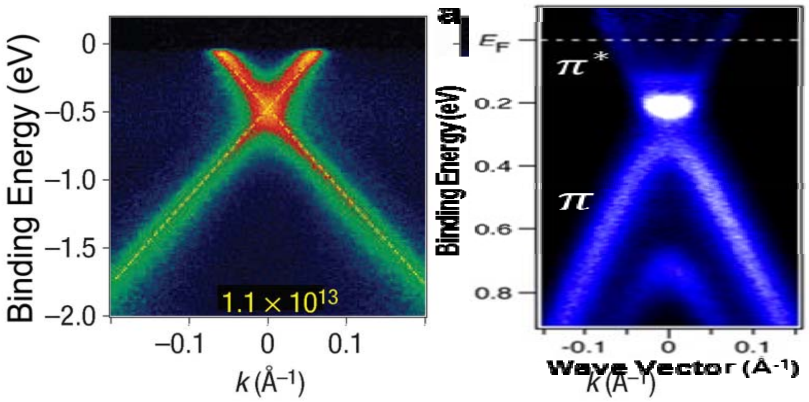
$$E = \sqrt{\left(mc^2\right)^2 + \left(c\hbar k\right)^2}$$

$$m = 0$$ Zero Mass

$$E = \pm c\hbar k$$ High mobility

BiLayer Graphene
Schroedinger electron
(AB stacking)

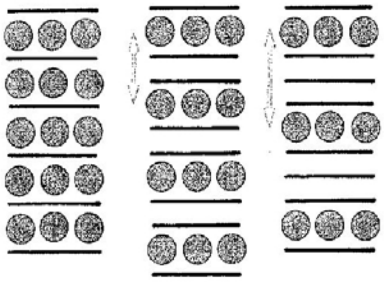
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



A. Bostwick, *et al*.,
B. Nature Physics **3**, 36 (2007).

K. Kanetani, *et al*.,
PNAS 109, 19610 (2012)

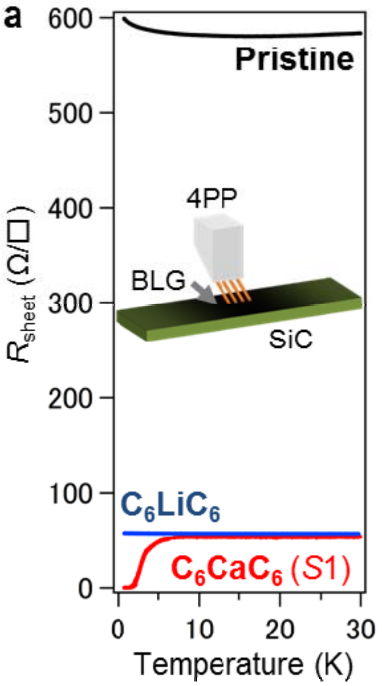
Intercalation in Graphite
Bulk Ca-GIC

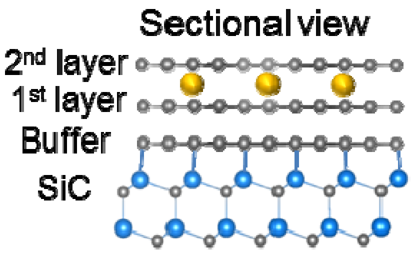


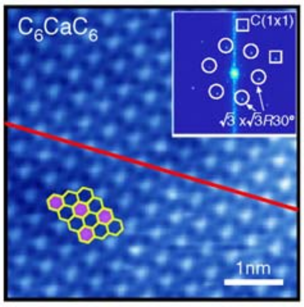
Stage1 Stage2 Stage3
T_C=11.5K non-SC non-SC

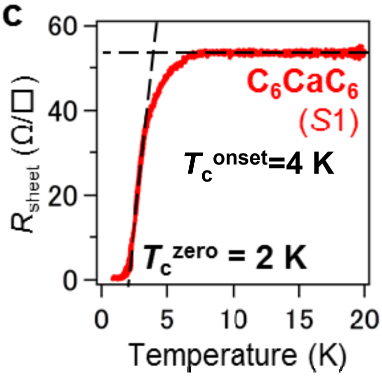
Superconductivity of Bilayer Graphene with Ca intercalation

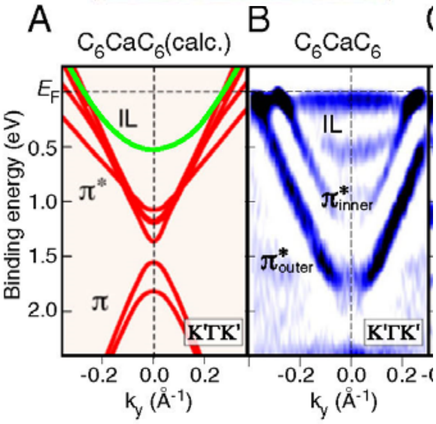
S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, and S. Hasegawa:
"*Superconducting Calcium-Intercalated Bilayer Graphene*" , ACS Nano **10**, 2761-2765 (Jan, 2016) (Times Cited 170)
第２回薄膜表面物理分科会 論文賞受賞（2018.3）





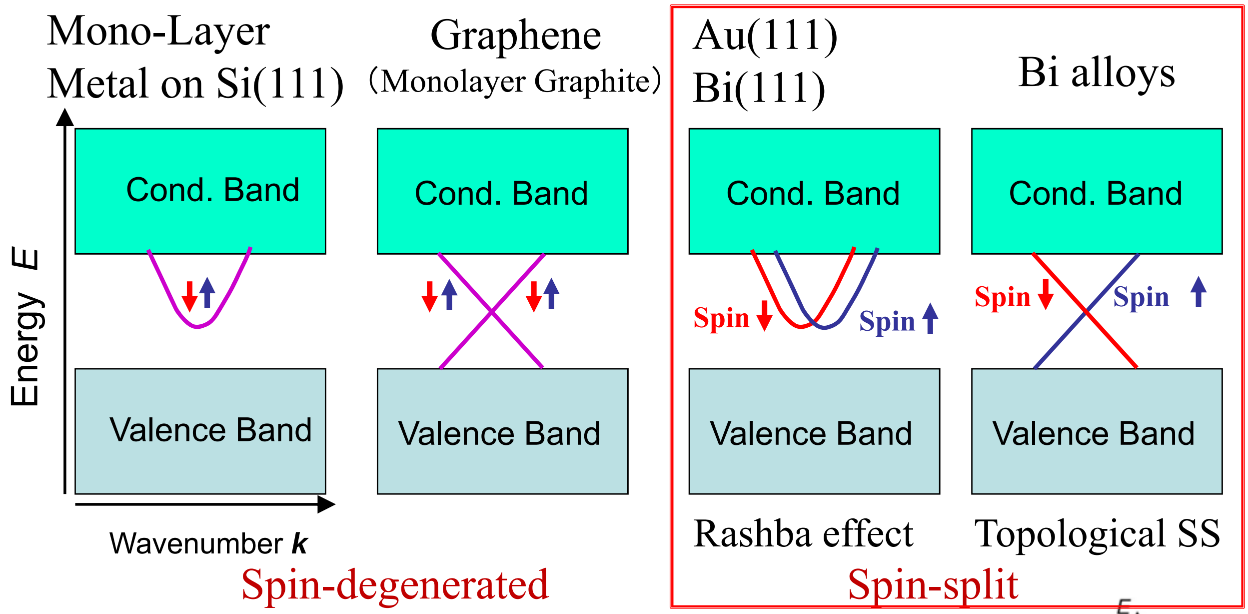






K. Kanetani, *et al.*,
PNAS 109, 19610 (2012)

Various Types of Surface States



Mono-Layer Metal on Si(111)	Graphene (Monolayer Graphite)	Au(111) Bi(111)	Bi alloys
		Rashba effect	Topological SS

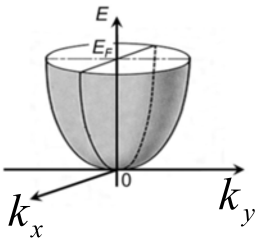
Spin-degenerated

Spin-split

Free-Electron-like

$$E = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

(Non-relativistic)

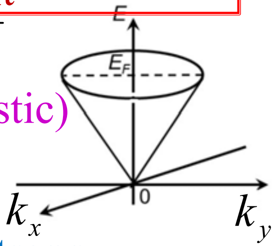


$$E = \sqrt{(mc^2)^2 + (pc)^2}$$

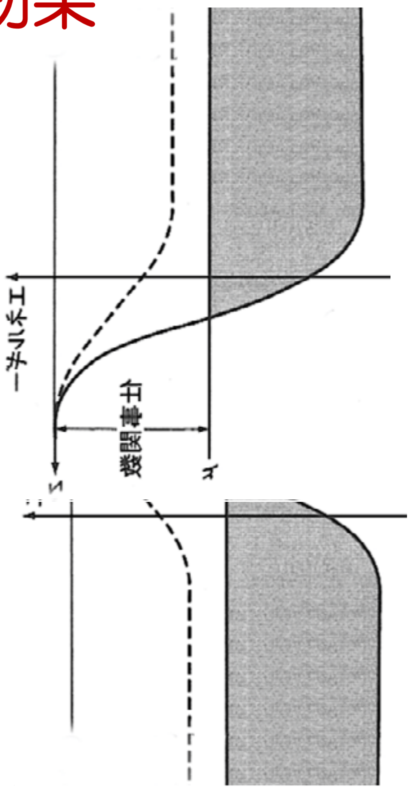
$m = 0$ (Relativistic)

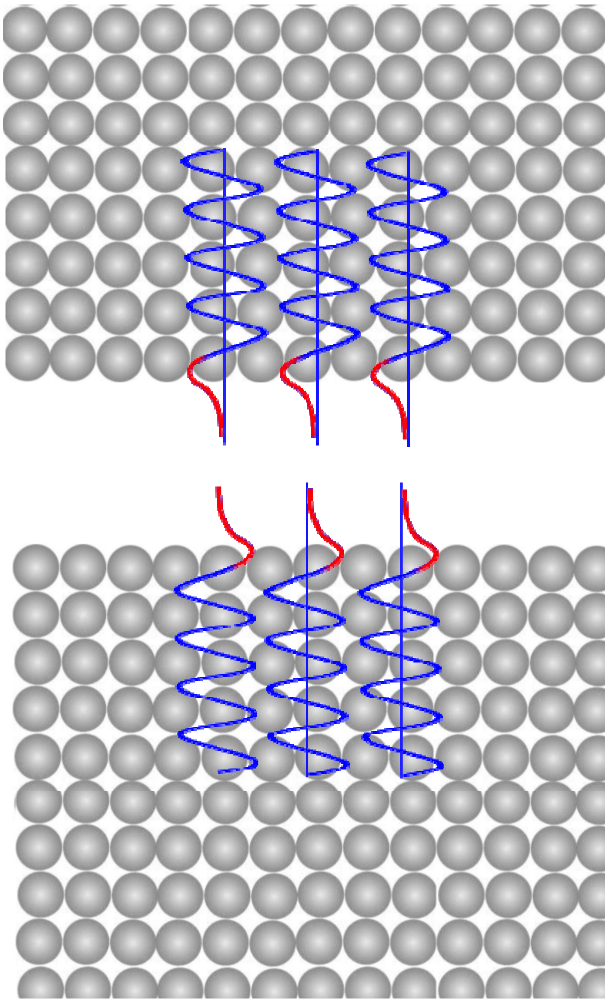
$$E = \pm pc = \pm c\hbar k$$

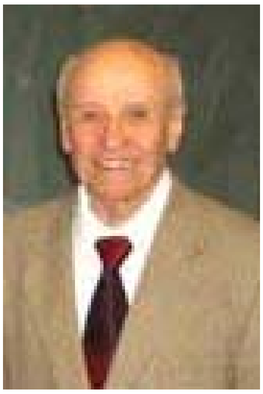
Massless Dirac Electrons



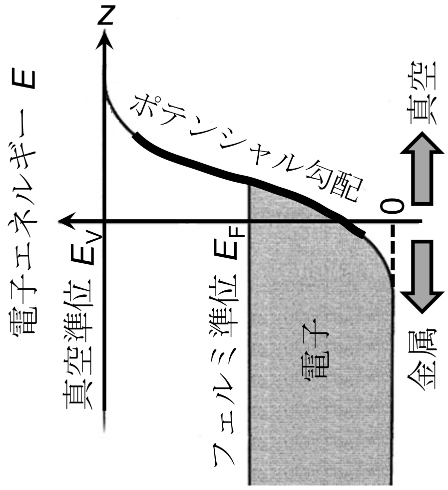
Rashba 効果



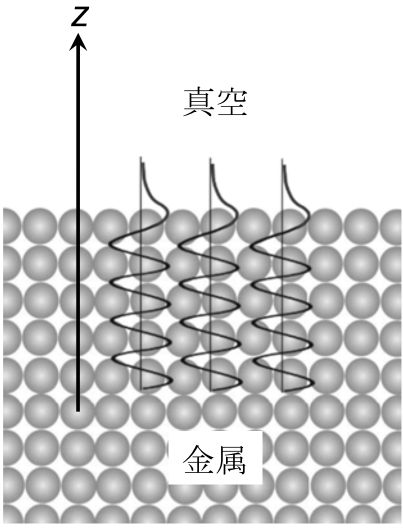




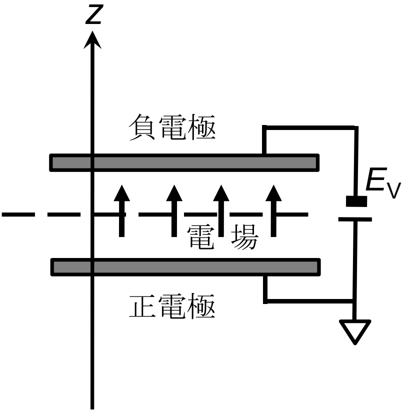
Emmanuel I. Rashba



(a) 結晶表面近くの
ポテンシャル

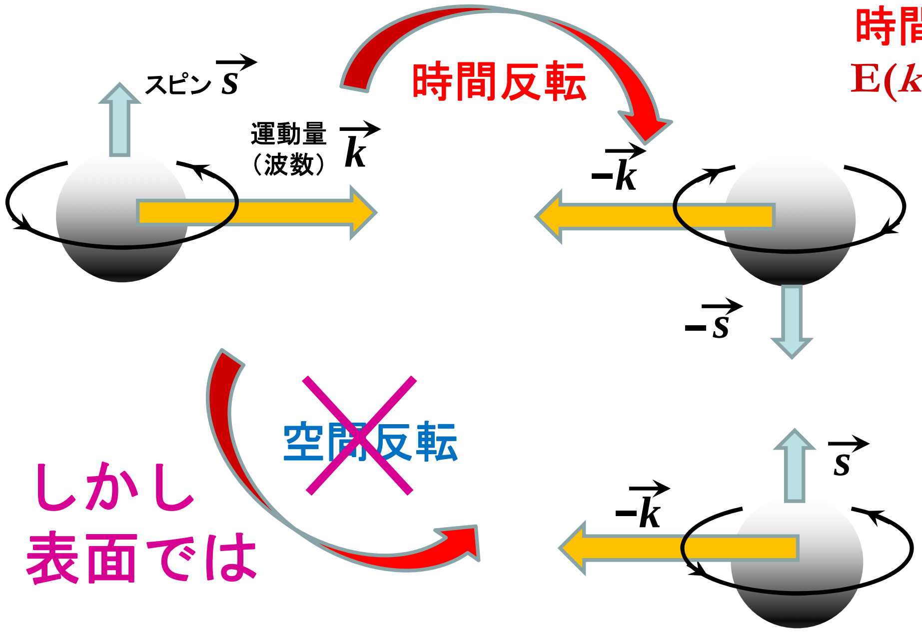


(b) 結晶表面近くの
断面図



(c) 結晶表面近くの
電場

電子のエネルギーは運動量（とスピン）で決まる



時間反転対称性
$E(k,\uparrow)=E(-k,\downarrow)$

しかし表面では

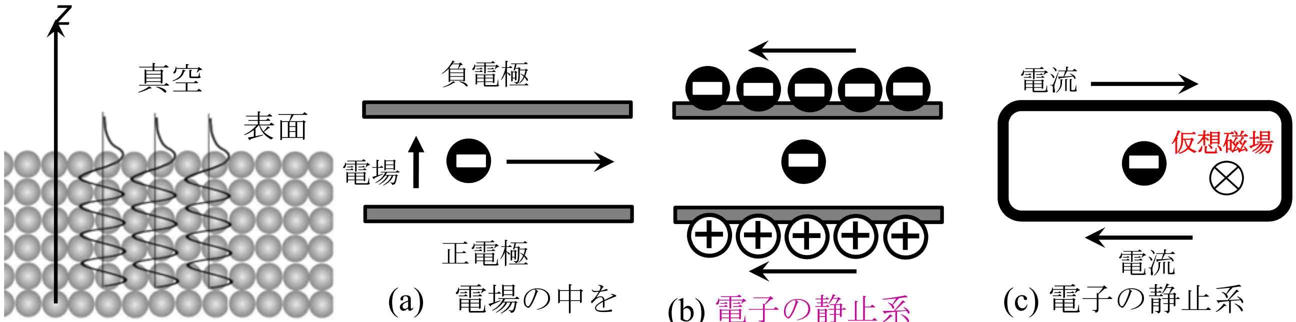
空間反転対称性
$E(k,\uparrow)=E(-k,\uparrow)$

時間反転対称性＋空間反転対称性⇒ スピン（Kramers）縮退

表面電子状態ではスピン分裂 ⇐ $E(k,\uparrow)\neq E(k,\downarrow)$

表面電子の運動によるスピン軌道相互作用

結晶表面近傍で運動する電子には仮想磁場がかかっている。



(a)　電場の中を運動する電子（実験室系）

(b) 電子の静止系で見ると…

(c) 電子の静止系で見ると電流が流れ、磁場が発生

$$H=\frac{1}{2m}p^2+V(x)+\frac{1}{4mc^2}\overset{\text{電子のスピン}}{\sigma}\cdot\underbrace{\left(grad\,V\times p\right)}_{\text{仮想磁場}}$$

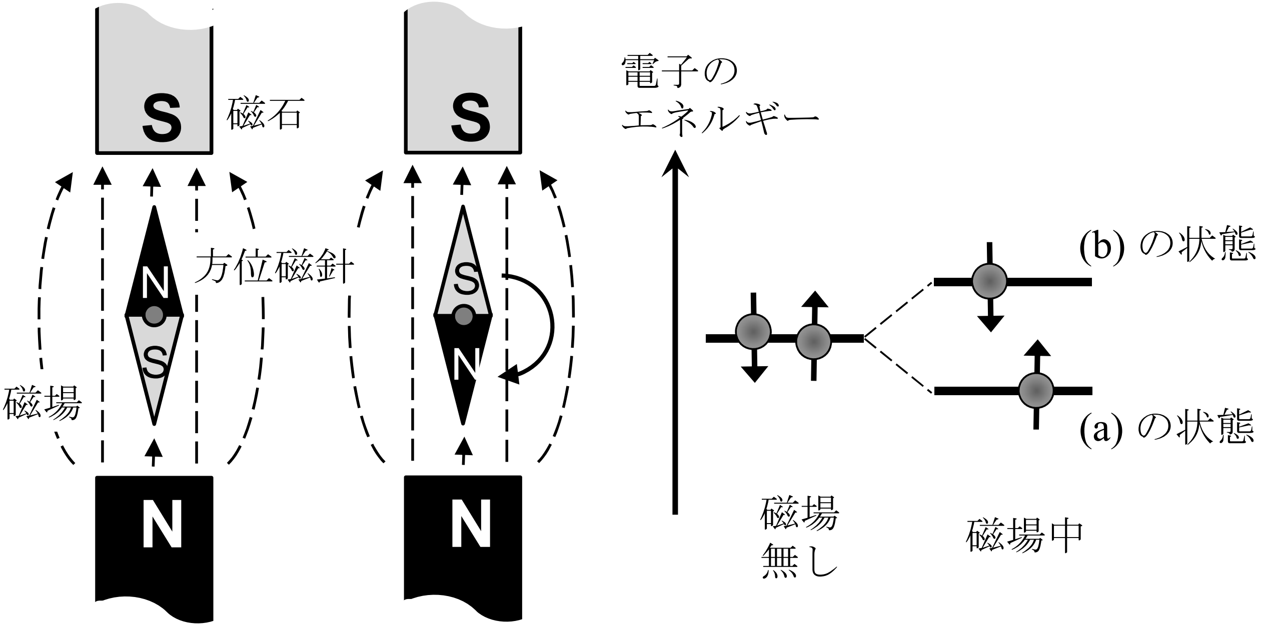
⇒ 仮想磁場は表面に平行方向
しかも、電子の運動方向と直交

仮想磁場と電子のスピンが相互作用
⇒スピンの向きによってエネルギーが異なる

⇒**スピン運動量locking**
spin⊥momentum

Zeeman 効果　スピンが磁場に平行か反平行かでエネルギーが異なる

⇦ リアルな磁場



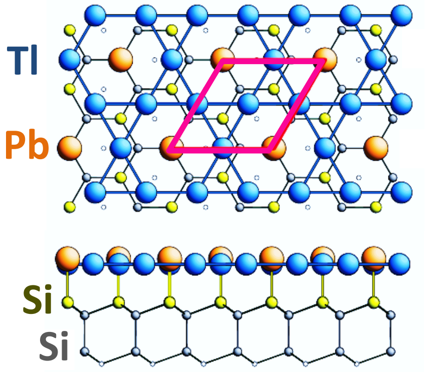
Rashba効果/topological絶縁体

スピン軌道相互作用に起因する仮想磁場

⇨ スピンの向きによってエネルギーが異なる

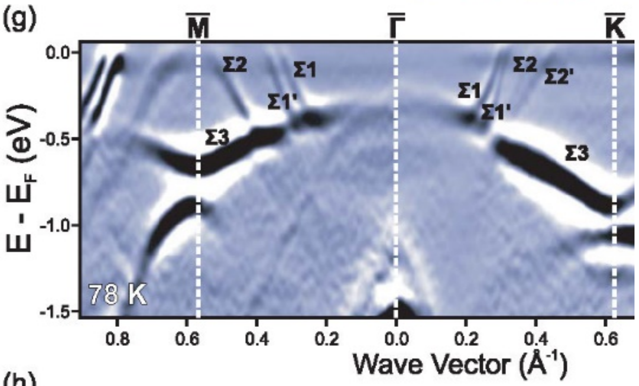
Si(111)–√3x√3-(Tl, Pb) 表面構造でのRashba効果と超伝導

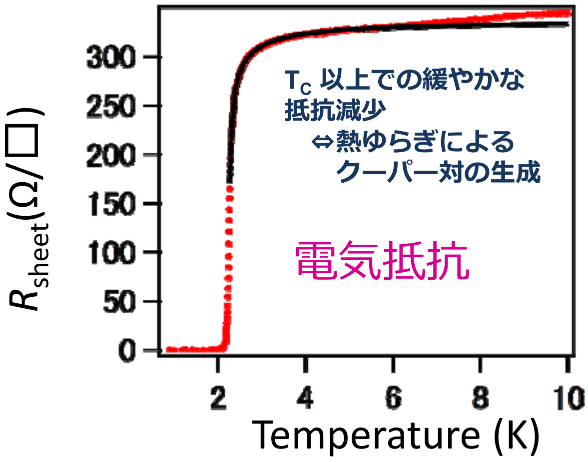
A.V. Matetskiy, *et al.*; PRL **115**, 147003 (2015).



ラシュバ超伝導
→
パリティの破れた超伝導
＝
非BCS超伝導
トポロジカル超伝導

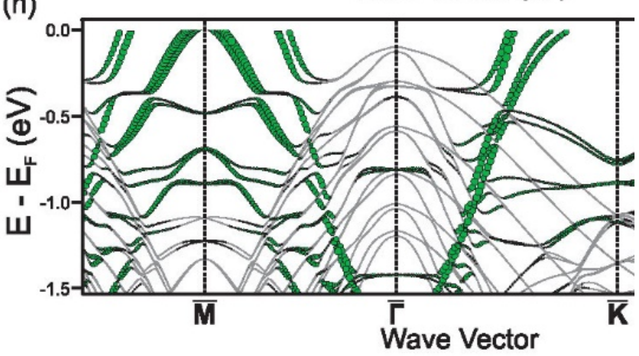
角度分解光電子分光実験 ARPES





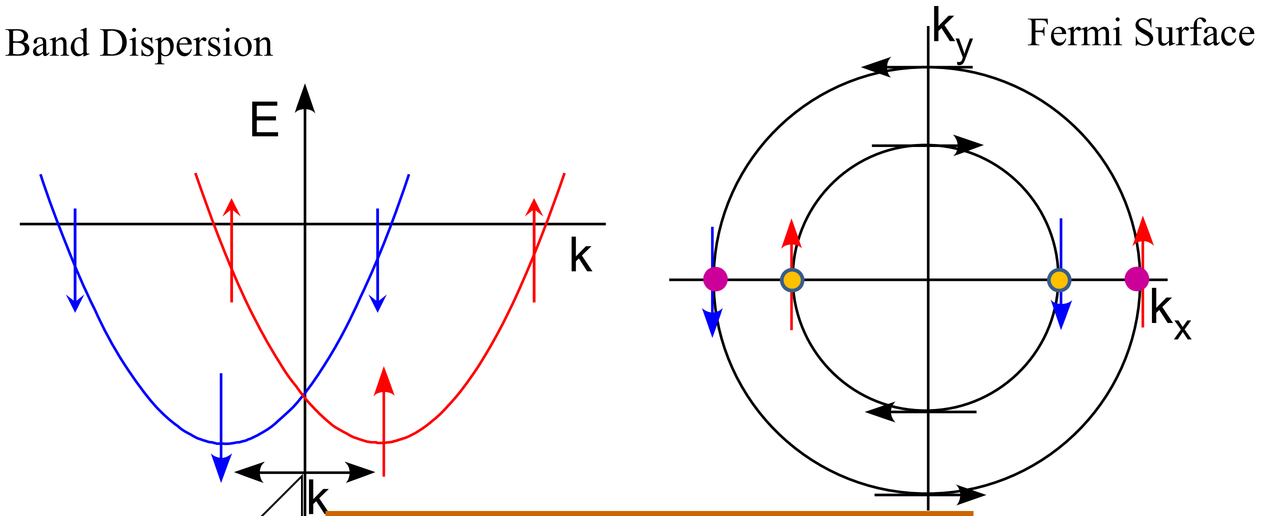
T_C 以上での緩やかな抵抗減少
⇔熱ゆらぎによるクーパー対の生成

電気抵抗



第１原理理論計算

Spin Split and Cooper Pairs in Free-Electron Band

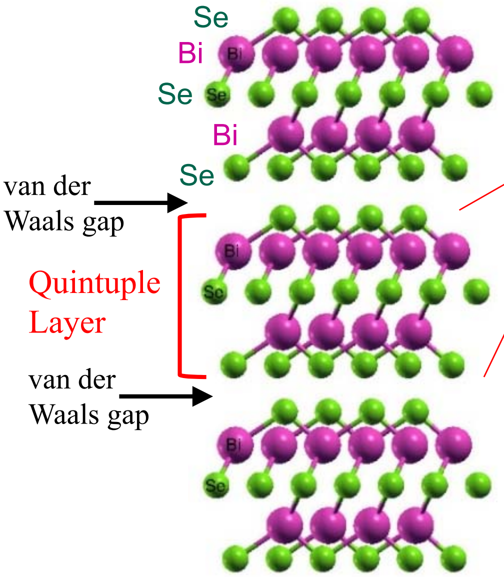


⇒ Parity-Broken Superconductors

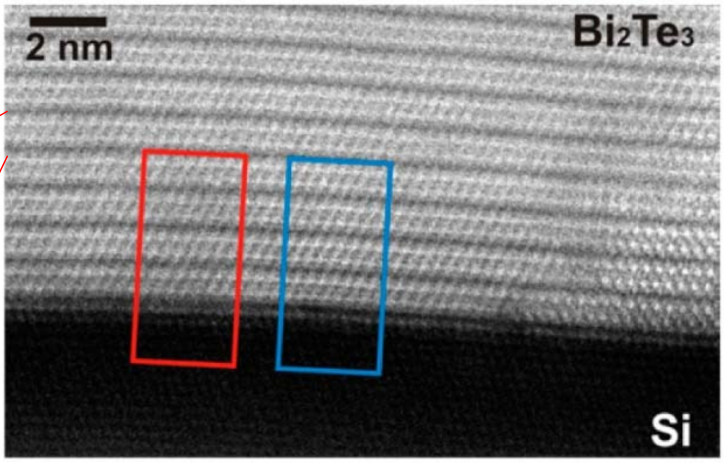
$$\underbrace{|k\uparrow\rangle|-k\downarrow\rangle} = \frac{1}{2}\underbrace{\left(\underbrace{|k\uparrow\rangle|-k\downarrow\rangle}-\underbrace{|k\downarrow\rangle|-k\uparrow\rangle}\right)}_{\text{Singlet}}+\frac{1}{2}\underbrace{\left(\underbrace{|k\uparrow\rangle|-k\downarrow\rangle}+\underbrace{|k\downarrow\rangle|-k\uparrow\rangle}\right)}_{\text{Triplet}}$$

Crystal Structure of Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3)：Topological Insulator

H. Zhang, *et al*., Nature Physics (2009)



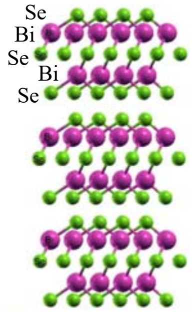
S. Borisova, *et al*.,
Cryst. Growth Des. **12**, 6098 (2012)



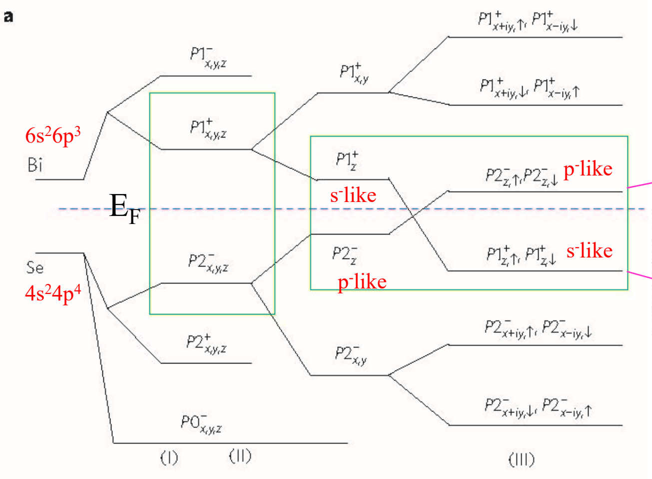
XTEM

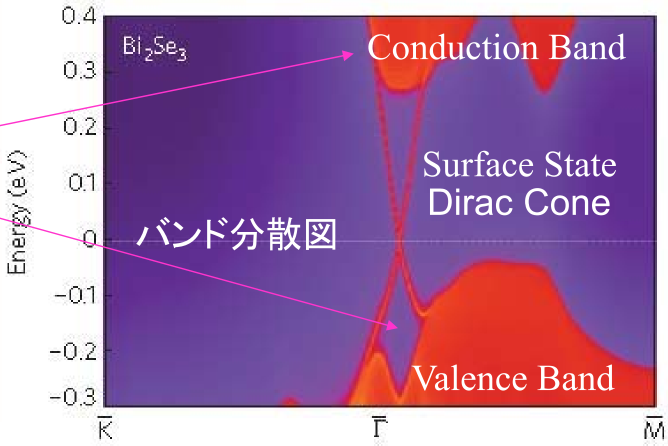
van der Waals Epitaxy

トポロジカル絶縁体: Bi_2Se_3



H. Zhang, et al.,
Nature Physics (2009)





Isolated
Atoms
（Atomic
Orbital）

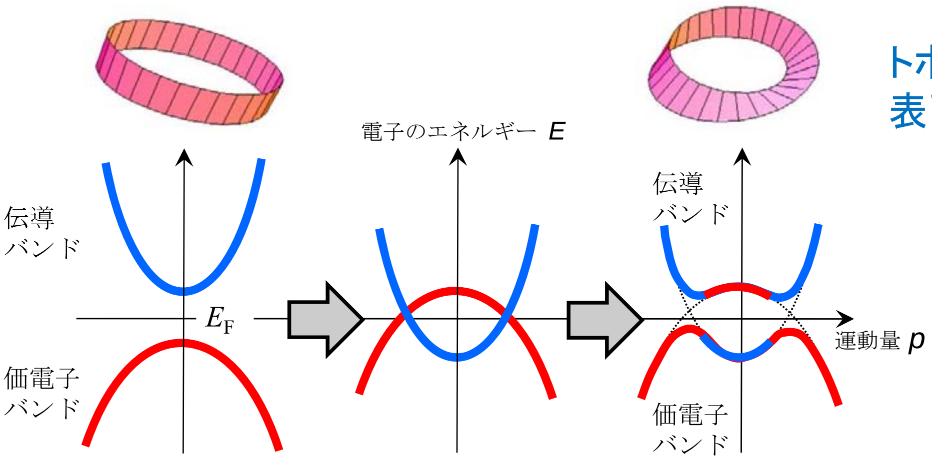
Atomic Bondings

Split by
Crystal Field

**Spin-Orbit
Intercation**

バンド反転（強いスピン軌道相互作用）
⇒ パリティが反転.
⇒トポロジカル物質

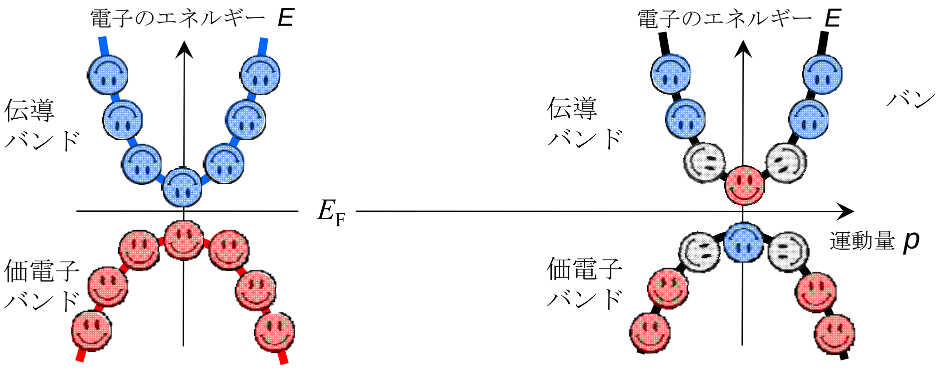
トポロジカル絶縁体と表面電子状態



(a) 通常の絶縁体
真空 (trivial絶縁体)

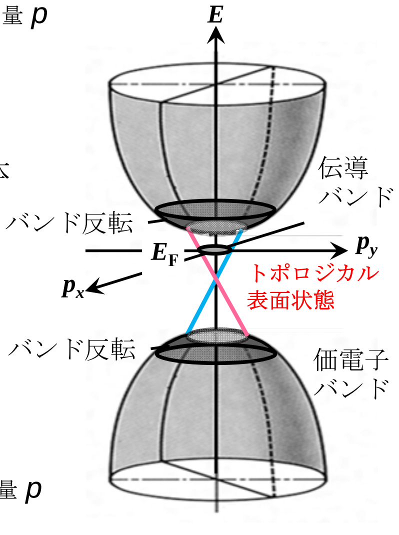
(b) バンド交差
表面・界面

(c) トポロジカル絶縁体
物質内部



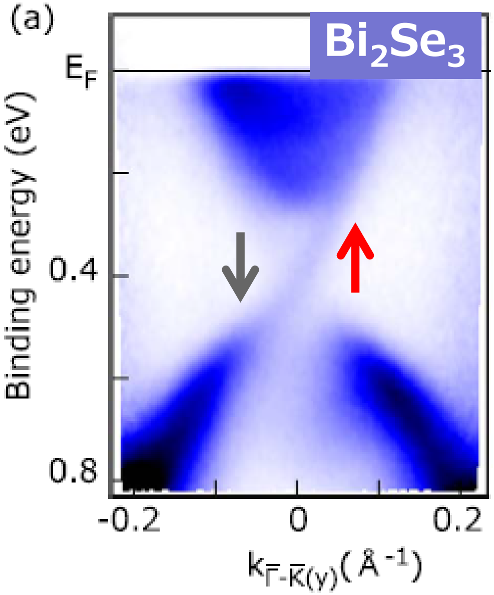
(d) 通常の絶縁体

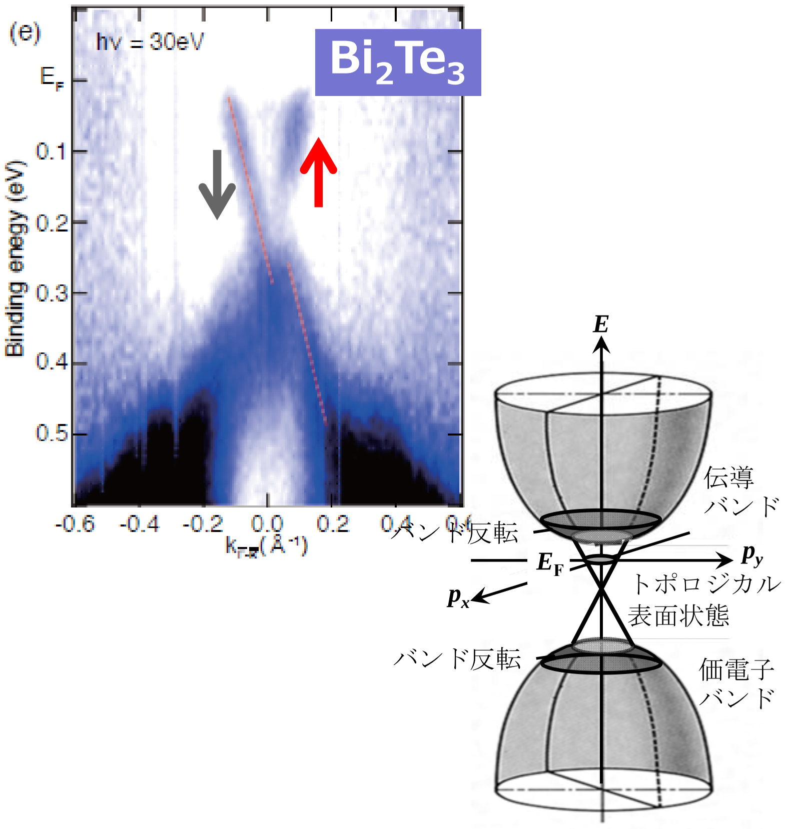
(e) トポロジカル絶縁体



バンドに特異点ができる
→ベリー曲率（位相）が生じる

Dirac Cones of Topological Insulators

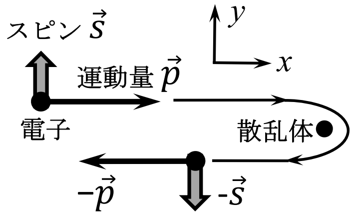




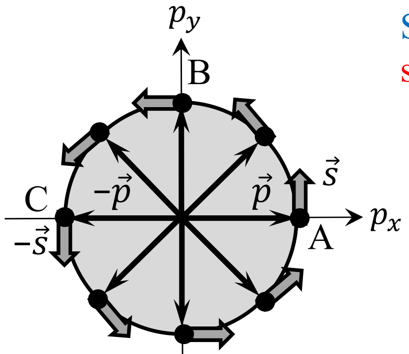
$$H = \frac{1}{2m}p^2 + V(x) + \frac{1}{4mc^2}\sigma\cdot\left(grad\,V\times p\right)$$

Spin ⊥ momentum

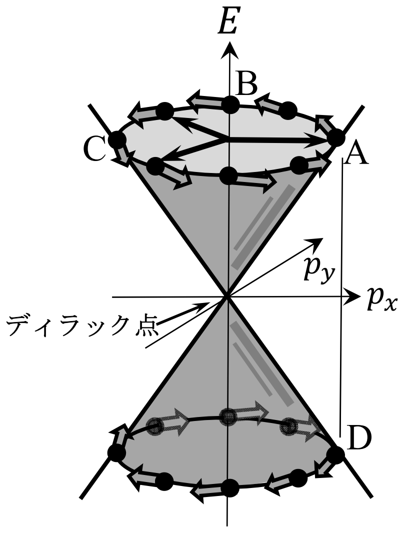
spin-momentum locking



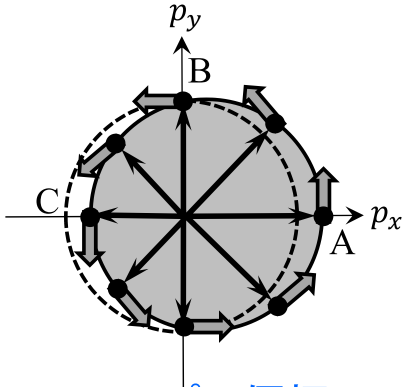
(a) 後方散乱(の禁止)



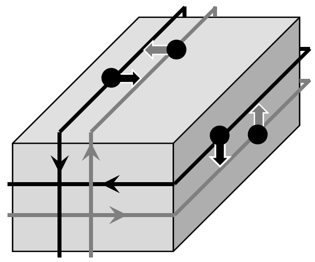
(b) フェルミ面



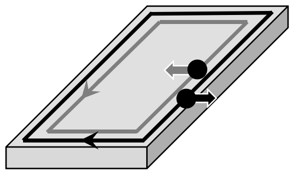
(c) ヘリカル Dirac Cone



(d) スピン偏極電流（Edelstein効果）



(e) 3D-TI: 表面純スピン流



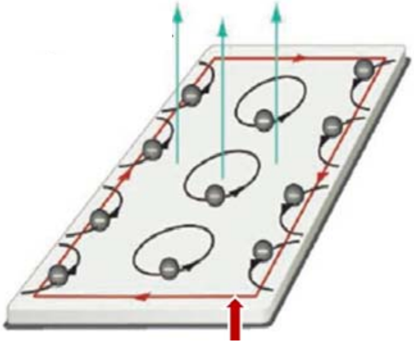
(f) 2D-TI: エッジ純スピン流

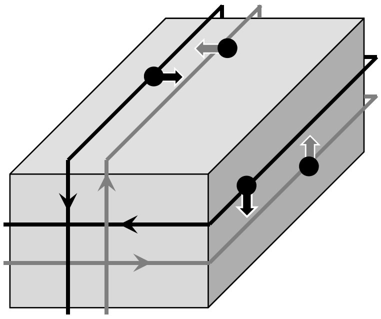
電子波の幾何学的位相：AB位相とベリー位相

量子ホール効果

内部は絶縁体（局在）
エッジ・表面は金属

トポロジカル絶縁体

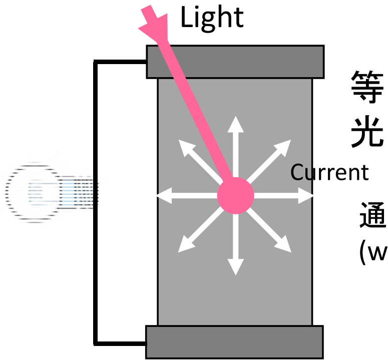




リアル磁場
⇒ AB位相（幾何学的位相）
⇒ 実空間に曲率
⇒ トポロジカルに非自明

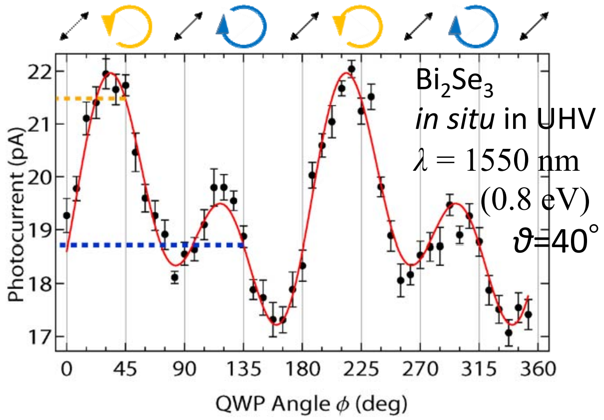
仮想磁場
⇒ Berry位相（幾何学的位相）
⇒ 運動量空間（バンド）に曲率
⇒ トポロジカルに非自明

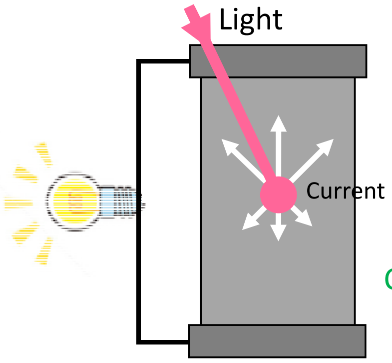
円偏光照射による非相反光電流 Circular Photo-galvanic Effect (CPGE)



等方的
光電流

通常の半導体
(w/o *pn* junction)



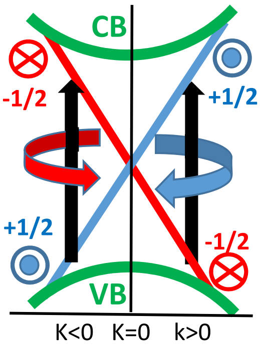


非等方的
光電流

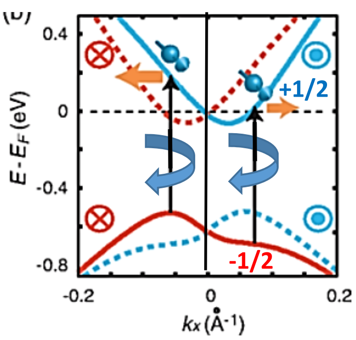
Topo. Ins.
(w/o *pn* junction)

CPGE: Breaking TRS

Topological SS

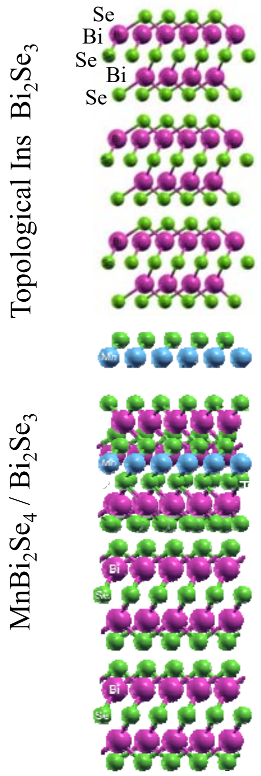


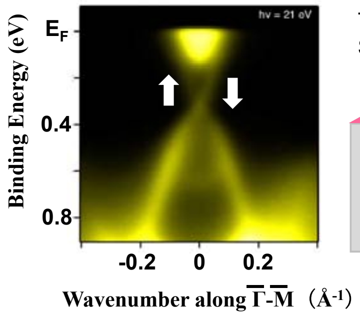
Rashba SS

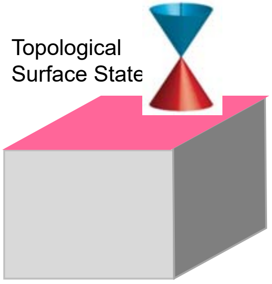


磁性トポロジカル絶縁体：量子異常ホール効果

T. Hirahara, et al., Nano Letters **17**, 3493 (2017)



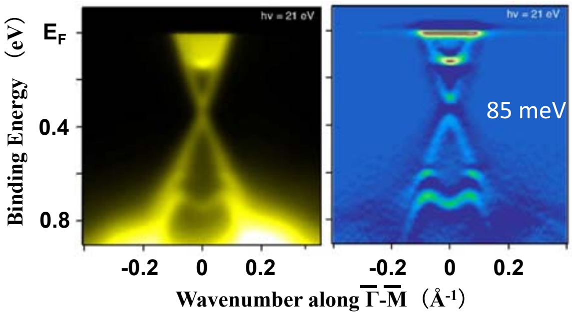


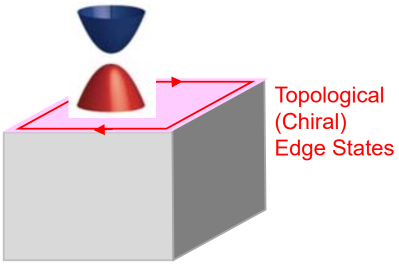


Electrons of opposite spins move around in opposite directions with high mobility.

180° Back scattering is prohibited, while scattering with other angles are allowed.

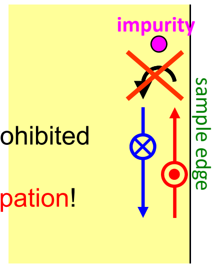
⇒Energy dissipation





磁性トポロジカル層
時間反転対称性を破る
⇒ Dirac 点にエネルギーギャップ
⇒カイラルエッジ状態

Back scattering prohibited
↓
No energy dissipation!



磁性topological 絶縁体表面でのtopological Hall 効果

T. Takashiro, et al., arXiv 2105.13796

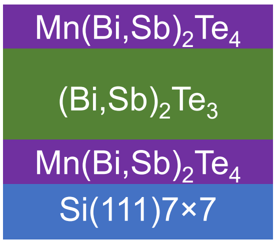
$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j + \sum_{i,j}\vec{D}\cdot(\vec{S}_i\times\vec{S}_j)$$

交換相互作用　　Dzyaloshinskii-Moriya(DM)相互作用

表面界面での空間反転対称性の破れ

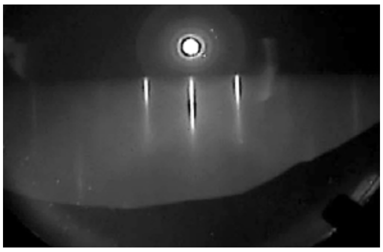
Non-collinearなスピン配置(skyrmions)
↓
Berry位相
↓
Topological Hall効果

分子線エピタキシー法により作製

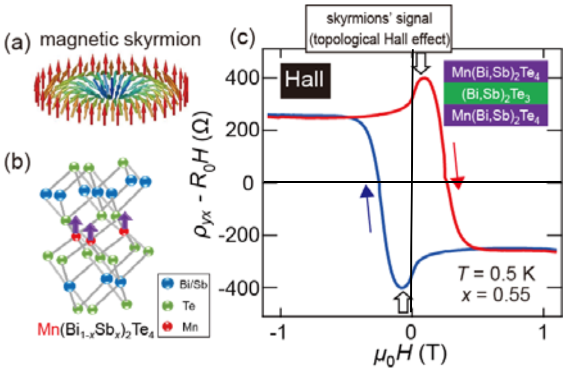


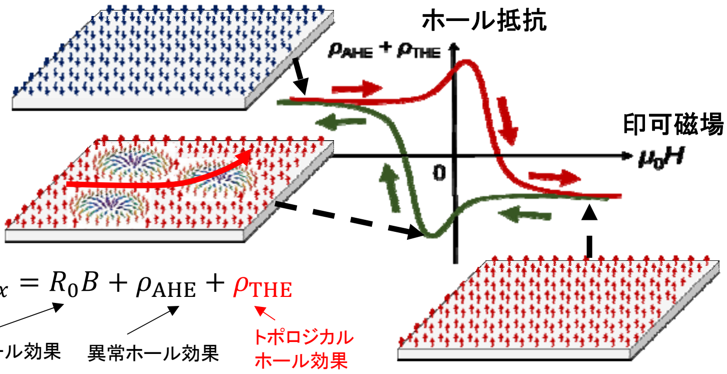
1 SL
4 QL
1 SL

Bi：Sb=0.45：0.55⇒ E_F≈DP



上面$Mn(Bi_{0.45}Sb_{0.55})_2Te_4$成膜後のRHEED pattern





$$\rho_{yx} = R_0B + \rho_{\mathrm{AHE}} + \rho_{\mathrm{THE}}$$

正常ホール効果　異常ホール効果　トポロジカルホール効果

Summary

量子物質が加速する表面・原子層科学の新展開

表面・原子層電子状態での空間反転対称性の破れの影響

- ・スピン軌道相互作用
  - → スピン分裂（ラシュバ効果）・バンド反転（トポロジカル物質）
- ・ジャロシンスキー守谷相互作用→ Non-collinear スピン
  - → Berry 位相

- グラフェン超伝導　　超伝導を担う電子状態？

- スピン分裂した表面電子状態：ラシュバ超伝導
  - 非BCS超伝導か？

- トポロジカル表面電子状態
  - 純スピン流、
  - 無散逸エッジ伝導、非相反伝導
  - トポロジカルホール効果
  - トポロジカル超伝導