

ビスマス超薄膜の電子構造：Rashba 効果と量子サイズ効果及びその協奏

平 原 徹*1

Electronic Structure of Ultrathin Bismuth Films: The Rashba and Quantum-size Effects and Their Interplay

Toru HIRAHARA *1

*1Department of Physics, Graduate School of Science, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

(Received January 15, 2009, Accepted April 11, 2009)

Precise characterization of physical properties in nanometer-scale materials is interesting not only in terms of low-dimensional physics but also in application to devices. Due to the reduced dimensionality and symmetry, these systems possess various interesting properties that cannot be found in the bulk. In this article, focusing on epitaxial ultrathin bismuth films formed on a silicon substrate, we introduce an intriguing interplay of the quantum size and relativistic effects in reciprocal space. Utilizing spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy, we observed clear Rashba-split nature of the surface-state bands in these Bi films which is a relativistic effect. However, the band dispersion did not follow the simple Rashba picture and the spin-splitting was lost where they overlapped with the bulk projection. From first-principles calculations, this is explained as a change in the nature of the band-splitting into an even-odd splitting induced by the quantum size effect.

1. はじめに

半金属ビスマス (Bi) は反磁性効果が強く、すべての金属の中で最も電気抵抗やホール係数が高いなど興味深い性質を持つ。そのためこれまで固体物理学の歴史の中で最もよく研究されてきた元素の一つであるといっても過言ではない。

Fig. 1(a)に Bi のフェルミ面をブリルアンゾーン中に書いた図を示す。小さくて見にくい T 点にホールポケット、L 点に電子ポケットがあり両者は 40 meV とごくわずかなエネルギースケールで重なりを持っている (**Fig. 1(b)**)。 **Fig. 1(c)**と (d)はタイトバインディング法で計算されたバンド分散である¹⁾。 T 点でのホールポケットは有効質量が大きい (**Fig. 1(c)**)、L 点での電子ポケットは直線的な分散をしており有効質量が自由電子の 0.003 倍である (**Fig. 1(d)**)。このような直線的な分散関係は現在精力的に研究されているグラフェンと類似している。このため L 点での電子は massive Dirac Fermion と呼ばれ²⁾、輸送現象においても重要な役割を果たすことが分かっている。

ビスマスが最初に注目されたのはフェルミ波数が小さい ($< 0.05 \text{ \AA}^{-1}$) ためにフェルミ波長が大きく (200~300 Å) なり、量子サイズ効果を観測するのに適した系であるという点であった。量子力学で学習するように膜厚がフェルミ波長と同程度ならば閉じ込め効果によりバルクバンドは量子化され、波動関数の節の数 (量子数) n で特徴づけられるサブバンドと呼ばれる量子井戸状態が形成される (**Fig. 2(a)**)。膜厚を変えると量子化条件が変化し、サブバンドのエネルギー位置が変わる。故に電気伝導度など物理量を測定するとフェルミ波長の半分の周期で振動が起こると Sandomirskii の計算によって言われた。さらに 30 nm 程度まで膜厚を薄くできれば半金属が半導体になることが予言された (半金属半導体

転移)³⁾。そしてすでに 1960 年代から様々な実験が行われ、この理論の妥当性が検証されたが 40 年たった今でもはっきりとした結論は出ていない⁴⁾。その理由の一つは膜質がそれほど良くなかったこと、さらに今までの議論はすべてバルクの電子状態しか考慮していなかったが実際には表面状態などバルク以外のものがあり、その影響が無視できなくなるかもしれない点であった。事実ホール測定ではバルクのキャリア濃度に膜厚を掛けた値から予想されるよりも非常に大きなキャリア濃度が導出された⁵⁾。また Bi の粒状クラスターにおいて超伝導が数 K で起きることが分かったが、これに関してもクラスターの表面で超伝導が実現しているのではないかとということが報告された⁶⁾。このように Bi はバルクからサイズを小さくしていくとバルクバンドの量子サイズ効果が効いてくると同時に表面の効果が無視できなくなるということがこれまでも示唆されていた。

ビスマスのもう一つの大きな特徴は重元素であるために相対論的効果であるスピン軌道相互作用が非常に大きな影響を持つということである。これは原子軌道の $5p_{1/2}$ と $5p_{3/2}$ 状態間の大きなエネルギー分裂 (1.5 eV)、さらに磁場中電気伝導測定において反局在効果が観測されている点⁷⁾などから分かる。さらに Gonze らは第一原理計算を行い、バルク Bi の電子状態計算にはスピン軌道相互作用を考慮に入れなければ正しい分散形状にならずフェルミ準位近傍の微細電子構造が再現できないことを報告した⁸⁾。

このように古くから研究されてきた Bi であるが、最新鋭な観点から注目を集めた。表面では片側が真空、反対側が固体と本質的に反転対称性が破れている環境にある。そのため Bi のようにスピン軌道相互作用が大きい場合は表面状態のバンドが非常に大きなスピン分裂を起こすことが単結晶 Bi を用いて明らかになった⁹⁾。これは Rashba 効果と呼ばれ、バルクが非磁性でも表面のみに波数に依存したスピン偏極した状態が存在する。この効果には表面に垂直方向の電場が重要であり、磁場ではなく電場でスピンを制御できるので

*1 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 (〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)
hirahara@surface.phys.s.u.tokyo.ac.jp

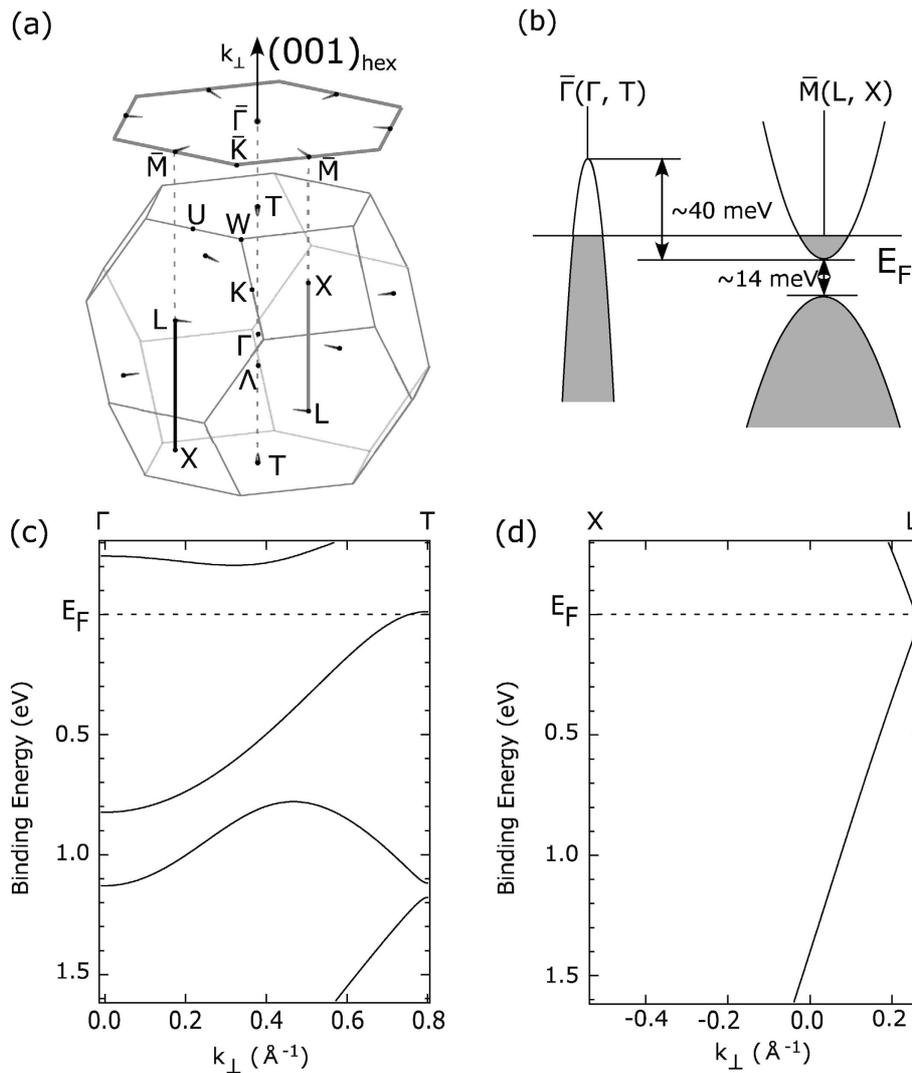


Fig. 1 (a) The Fermi surface of bulk Bi depicted in the bulk and surface Brillouin zone. The high symmetry points are written explicitly. (b) Schematic drawing of the band dispersion of bulk Bi. (c), (d) The band dispersion obtained by the tight-binding method along the Γ -T (c) and L-X (d) directions, respectively¹⁾.

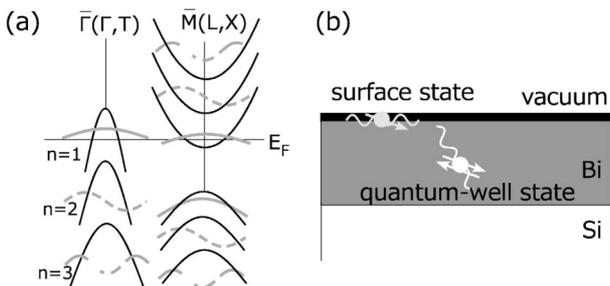


Fig. 2 (a) Schematic drawing of the band structure for thin Bi films. Quantum-well states are formed due to the quantum size effect and are labeled by the subband index n . (b) Schematic drawing of the structure of ultrathin Bi films on a Si substrate studied in the present work.

造, 電子状態, さらにスピン構造を精度良く調べる事が新しいデバイス開発には不可欠である. そのような中でバルクにおいて上記の興味深い性質を持つ Bi に関して, よく定義されたナノ構造を作成したときに各要素が次元・対称性の低下によりどのような新奇物性を発現し, またお互いにどのように影響を及ぼし合うかを調べるのが重要であるとは言ってもない. 本解説ではシリコン (Si) 上に成長させたナノメートルスケールのエピタキシャル Bi 超薄膜を用いて得られた筆者らの最近の成果に関して紹介する. 特に表面状態及び量子井戸状態の電子構造, さらにそのスピン構造に着目し実験と理論を融合して得られた興味深い現象に関して述べる (**Fig. 2(b)**).

2. ビスマス超薄膜のフェルミ準位近傍の電子状態

2.1 シリコン表面上のビスマス超薄膜

超高真空中で Si(111) 表面を清浄化して 7×7 表面を作成し, その上に室温でビスマスを蒸着すると最初は {012} 方向

スピントロニクスへの応用上の観点から熱い視線が注がれている.

昨今ナノテクノロジーやスピントロニクスが大きな発展を見せている. そうした中でナノメートルスケールの物質の構

を向いた立方晶の相が形成されるが、6 BL (25 Å) ほどで膜全体が(001)表面へと興味深い同素変態を起こすことが報告された¹⁰。[指数付けには六方晶を用いており (Fig. 1(a)), また1 BLは(001)面の原子密度 1.14×10^{15} 個/cm²と定義する。1 BLの厚さは3.94 Åである。] 特に(001)面は非常に結晶性が良く、さらに400 K程度で加熱することによりテラスサイズが1000 Å以上に広がる非常に平坦性の高いエピタキシャル超薄膜になることが分かっている¹¹。本解説で用いた試料はこうにして作成された低膜厚かつ高品質のBi超薄膜である。

2.2 角度分解光電子分光及び第一原理計算

角度分解光電子分光は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し、バンド分散を実験的に決定できる非常に強力な手法である¹²。本研究において角度分解光電子分光 (ARPES) 測定はエネルギー・角度の二次元検出ができる半球型の光電子分析機 (VG-Scientia SES-100) を用いた。

相対論的第一原理計算はドイツユーリヒ研で開発されたFLEUR¹⁴コードを用いてFLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method) 法により行った。このコードは密度汎関数法に基づいており交換相関ポテンシャルの記述に局所状態密度近似 (Local Density Approximation, LDA) を採用している。スピン軌道相互作用の効果は自己無撞着的に取り入れられている¹⁵。計算にはBiスラブは片方の界面を水素終端しているものと、終端がなく真空中に孤立して存在するものの二つの場合を用いた。水素終端の効果が何を意味するかは以下で詳しく説明する。

2.3 Bi超薄膜のバンド分散

Fig. 3(a)に17 BLのBi(001)超薄膜の $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} 方向 (Fig. 3(b)の差し込み図参照) のフェルミ準位 (E_F) ごく近傍のバンド分散を示す。斜線を引いた部分はタイトバインディング法で計算されたバルクバンドの射影を表している¹。図から分かる通り、 $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} 方向にはフェルミ準位を横切るバンドが4つあり、射影の外に存在することから表面近傍に局在した表面状態であると結論付けられる。このようなBi(001)面の表面状態はすでに単結晶表面の場合には報告されており^{9,16,17}、今回の測定結果により超薄膜においても単結晶の場合とほぼ同じ分散を持つことが示された。Koroteev等は第一原理計算とARPES測定の分散イメージを比較しこれらの表面状態バンドが反転対称性の破れと強いスピン軌道相互作用に由来するRashba効果によって大きくスピン分裂していることを示した⁹。表面におけるRashba効果の起源に関する詳細は本特集号の有賀の記事などを参照されたい。そのときに用いられた計算がFig. 3(b)と(c)に示してある。これは11 BLの片側を水素で終端したBiスラブに関して行われ、丸印が表面近傍に局在した状態を表しており、斜線部分がバルクバンド射影である。Fig. 3(b)のスピン軌道相互作用を入れない計算では $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} 方向にフェルミ準位を横切る表面状態バンドが2つしかないのに対して、Fig. 3(c)でスピン軌道相互作用を入れるとRashba効果が現れバンド分裂により E_F をよぎるバンドが4つ生じ、実験結果をよく再現する。事実Fig. 3(d)に実験結果と理論計算を重ねてみると、

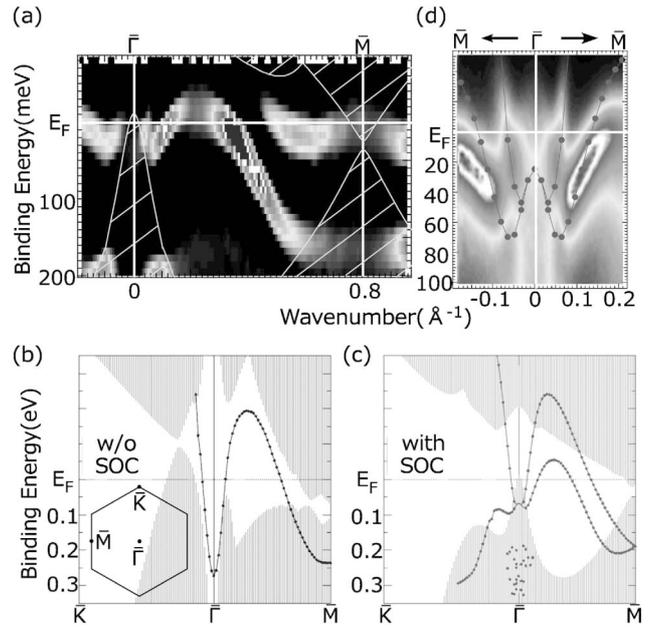


Fig. 3 (a) The band dispersion image obtained by ARPES for a 17 BL ultrathin Bi film along the $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} direction. The hatched area represents the bulk band projection¹. (b), (c) The results of the first principles calculation for H-terminated Bi slabs without (b) and with including (c) spin-orbit coupling, respectively. The hatched areas represent the bulk band projection. (d) The close up of the band dispersion image near the $\bar{\Gamma}$ point in the vicinity of the Fermi level. The overlapped points show the results of the first-principles calculation shown in (c).

$\bar{\Gamma}$ 点近傍においては定量的にも両者が一致していることが分かる¹⁸。しかし両者の一致が明確でない、あるいは両者が一致しない点もある。単純なRashba効果では時間反転対称性 ($E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow)$) と固体の並進対称性 (ブロッホの定理 $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \uparrow)$) を考慮すると $E(\mathbf{G}/2, \uparrow) = E(\mathbf{G}/2, \downarrow)$ となり、 $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点においてバンドが縮退することが要求され、Fig. 3(c)の計算では確かに分裂したバンドが $\bar{\Gamma}$ 及び \bar{M} 点で交差している。一方実験的にはFig. 3(a)と(d)を見る限り $\bar{\Gamma}$ 点における縮退の有無は明確ではない。それは $\bar{\Gamma}$ 点ちょうどのところでは表面状態バンドはバルクの射影と交わり光電子強度が急激に小さくなるためであり、単結晶の場合も同様な報告がある⁹。それに対して \bar{M} 点においてはFig. 3(a)を見るとやはりバルク射影と交わるために光電子強度自体は弱くなるのであるが、二つの表面状態バンドが分裂したままなのは明らかである。これは理論計算においてBiスラブの片側を水素終端したことでスラブの表と裏に存在する表面状態間の相互作用を禁制にしてしまったために起こったと考えられる。半無限系とみなせるバルク単結晶においては現実的にも片側の表面のみを考えればいいが、膜厚がフェルミ波長と同程度の超薄膜においては、基板と真空中に電子が閉じ込められる量子サイズ効果により両表面状態が相互作用をし、定在波 (量子井戸状態) を形成すると考えられる。事実膜厚を変えると明確に量子サイズ効果が重要であると確認できる。Fig. 4(a)の6.8 BL厚さの超薄膜では \bar{M} 点近傍の E_F より下に矢印で記したようにバンドが2

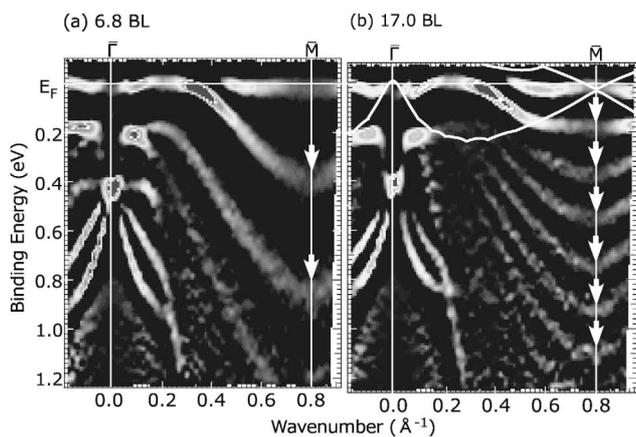


Fig. 4 The band dispersion images obtained by ARPES along the $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} direction for a 6.8 BL (a) and 17 BL thick ultrathin Bi films. The white line in (b) shows the edge of the bulk band projection¹⁾.

つしか見られていないのに対し、(b)の17 BLの超薄膜では6つ状態が観察された¹⁹⁾。このことからBi超薄膜の表面状態バンドの分裂の起源に関してRashba分裂の他に量子サイズ効果も関わっていることが示唆され、実際にバンドのスピンの偏極を直接調べることが重要であると結論付けられる。

3. Bi超薄膜の電子状態のスピンの構造

そこで引き続きBi超薄膜のバンドのスピンの構造をスピン分解ARPES (SARPES) で調べた。測定は広島大学放射光科学研究センターで開発された小型モットスピン検出器を搭載している装置を用いて行った¹³⁾。スピン分解では通常のARPESのエネルギー分析の後、光電子は高速に加速されターゲット原子と衝突し後方散乱される。これは相対論的なモット散乱と呼ばれ、ターゲット原子としては重元素が用いられる。詳細は本特集号の木村の記事などを参照されたい。

Rashbaモデルにおいて、スピンは強磁性体と違って波数によって向きが回転することが分かっており、波数に対して“左”・“右”と定義するのが普通である²⁰⁾。しかし本研究では表面ブリルアン・ゾーンの $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} の一方のみ測定を行ったので、**Fig. 5(a)**に示すように入射光子と出射光電子の形成する検出面に対して“up”・“down”とスピンの向きを定義する。本来ならば実験的にスピンの直交三成分をすべて調べるべきであるが、後で示すようにこのスピン成分において大きな偏極が見られ、また第一原理計算でも他のスピン成分の偏極は導出されていないので本研究においてはこの成分のみを議論する。**Fig. 5(b)**に正の出射角に対するSARPESスペクトルを示した。upスピンを上向きの塗りつぶした三角、downスピンを下向きの塗りつぶさない三角で示している。両スペクトルの間には明確な強度差が見られ、バンドが第一原理計算の予言通りスピン分裂しているのは明白である。出射角が大きいつまきはupスピンのスペクトルにピークが見られているが $\bar{\Gamma}$ 点に近づくにつれて弱くなり、1.25°になるとdownスピンスペクトルにピークが見られ、スピンの反転している様子が分かる。**Fig. 5(c)**に**Fig. 5(b)**のupとdownスペクトルの強度差を全強度で割ったもの $((I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) /$

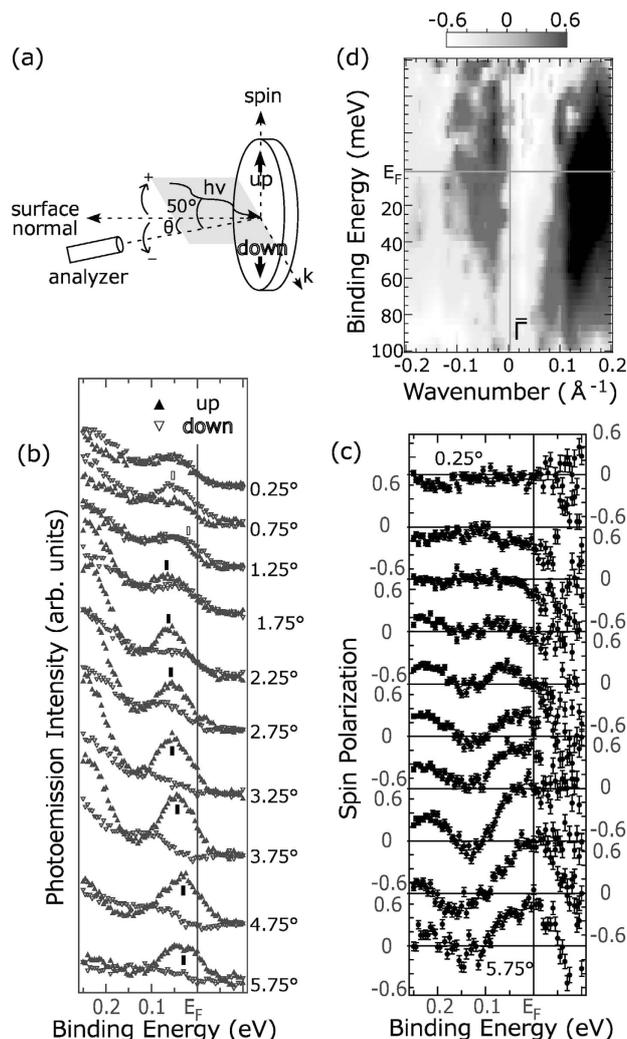


Fig. 5 (a) The schematic drawing of the experimental setup. The “spin-up” and “spin-down” are defined with respect to the detection plane spanned by the incident photons and emitted electrons. (b), (c) Spin- and angle-resolved photoemission spectra near $\bar{\Gamma}$ for positive emission angles (b) and the corresponding spin-polarization curves (c), respectively. (d) The spin polarization map deduced from the spin-polarization curves near the $\bar{\Gamma}$ point.

$(I_{\uparrow} + I_{\downarrow}))$ 、つまりスピン偏極度を示した。最大で75%のスピン偏極度が観測された。理想的なRashbaモデルの場合には100%のスピン偏極度が出るべきであるが、装置の分解能や温度によるピーク幅の広がりによって75%になったと考えられる。

Fig. 5(d)に**Fig. 5(c)**のスピン偏極度スペクトルと、同様に負の出射角度で測定したスピン偏極度を強度分布にしたものを示した。スケールバーにあるように黒が正に偏極している状態、白が負に偏極している状態を表している。波数が正の側から黒、白、黒、白となりスピンの反転している様子が明確に見てとれる。**Fig. 3(d)**の通常のARPESによる分散イメージに比べると分解能が低いので特徴がややぼやけてしまうが、本SARPES装置でBi超薄膜の表面状態バンドの E_F 近傍の微細構造を明らかにでき、理論の予言通り $\bar{\Gamma}$ 点に関して反対称なスピン構造をしていると言える。

では実験結果と第一原理計算のバンド分散が一致しなかった \bar{M} 点近傍のスピン構造はどうなっているのだろうか？

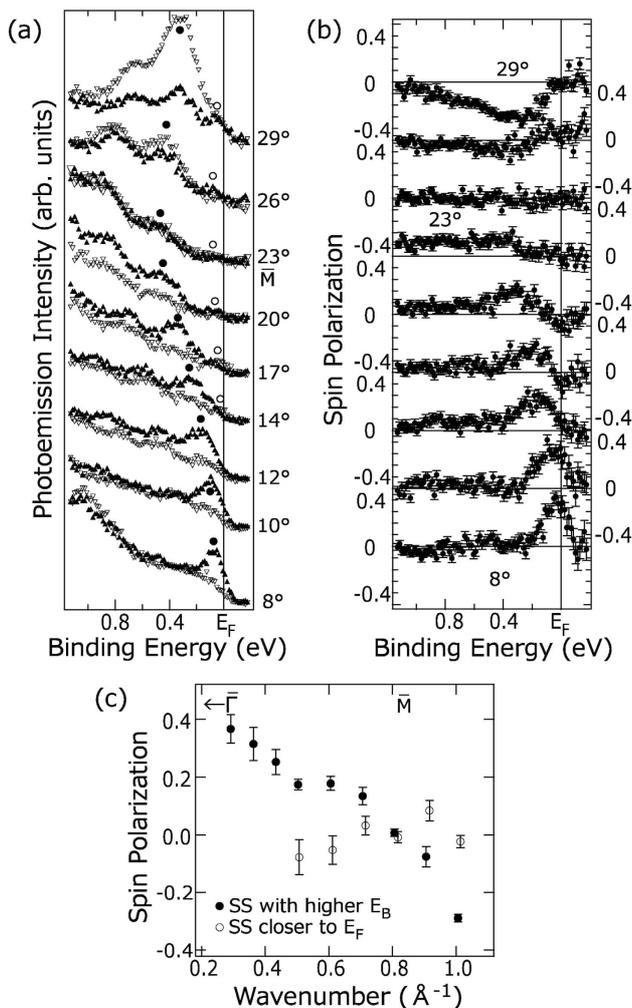


Fig. 6 (a), (b) Spin- and angle-resolved photoemission spectra near \bar{M} for positive emission angles (a) and the corresponding spin-polarization curves (b), respectively. The peak positions are indicated in (a). (c) The change of spin-polarization with momentum. The filled circles show the values for surface states at higher binding energies and the open circles are those for the surface states closer to the Fermi level.

このことを調べるためにより大きな出射角において SARPES 測定を行った。Fig. 6(a)に SARPES スペクトルを、Fig. 6(b)にそのスピン偏極度を示した。8°のスペクトルでは E_F 直下に up スピン状態が存在し、明確にスピン分裂している。このピークは \bar{M} 点に近づくにつれて下向きに分散していく (Fig. 6(a)の黒丸) が、その過程でピーク形状が若干広がる。さらに down スピンのスペクトルの方にも同じエネルギー位置に強度が見られるようになる。これはスピン偏極度が減少していることを意味している。一方14°のスペクトルではもう一つ別なスピン down のピークがフェルミ準位直下に現れる (Fig. 6(a)の白丸)。このピークは非常に強度・スピン偏極度が小さいが、恐らくフェルミディラック分布関数の影響であると思われる。この状態も少し下向きに分散している。さらにもっと高結合エネルギー側には別な量子井戸状態があるがこれもやや正に偏極している様子が見られる。もっと角度をふると23°で \bar{M} 点においては up・down

両スペクトルはほぼ完全に重なっており、すべての状態が無偏極になっていることが分かる。 \bar{M} 点を過ぎると白丸の E_F 直下の表面状態は正に偏極し、より高エネルギーの黒丸の表面状態は負に偏極し、さらに結合エネルギーの大きい量子井戸状態も負に偏極している。このことからスピン構造は \bar{M} 点では無偏極であり、その両側では \bar{M} 点に関して反対称な構造をしていることが分かる。

Fig. 6(c)に Fig. 6(b)のスピン偏極度の波数依存性をあらわに示した。高エネルギー側の表面状態 (黒丸) に関しては偏極度が 0.29 \AA^{-1} では $+0.37$ であるが、 \bar{M} 点 (0.80 \AA^{-1}) では 0 、 1.01 \AA^{-1} では -0.29 へと減少していく。フェルミ準位に近い状態 (白丸) に関しては逆に増える傾向があり (強度が弱いために少しデータがばらつくが)、 0.51 \AA^{-1} では -0.08 、 \bar{M} 点では $+0.03$ 、 0.92 \AA^{-1} では $+0.08$ である。このようにバルクバンド射影に近づくにつれてスピン偏極がなくなっていく様子が明確に観測され、やはり Bi 超薄膜において表面状態バンドは単純な Rashba 分裂では説明できないことが明らかになった。

4. Rashba 分裂から偶奇分裂へ

Fig. 7(a)に前項で得られた SARPES の結果を通常の ARPES で得られたバンド分散イメージに重ねた図を示した。上向きの塗りつぶした三角が up スピンを、下向きの塗りつぶしのない三角が down スピンを表している。白い丸がほぼ偏極度ゼロの状態である。また各マーカーの大きさがスピン偏極の大きさを表している。この図には Fig. 5, Fig. 6 に載せていない SARPES スペクトルの結果も示しており、 $\bar{\Gamma}$ 点付近で結合エネルギーが $0.4\text{--}0.8 \text{ eV}$ の付近にも大きく Rashba 効果によりスピン分裂した表面 (共鳴) 状態が観測されている²¹⁾。全体的な特徴としてスピン構造は $\bar{\Gamma}$ 点及び \bar{M} 点に関して反対称である。フェルミ準位近傍の表面状態バンドは $\bar{\Gamma}$ 点近傍では明確にスピン分裂しているが \bar{M} 点近傍になるとスピン偏極を失っていく。

この偏極度の減少の起源を調べるために得られた実験結果を第一原理計算と比較した。今回は先に述べたような水素終端をせず両界面を真空と接しているような Bi スラブに関して計算を行った。この場合波動関数が超薄膜内部まで広がって両界面での状態が相互作用をして量子井戸状態を形成するので、より現実の超薄膜に近い計算であると言える。Fig. 7(b)にその結果を示した。この計算においては反転対称性が破れていないのでスラブ全体で見ればスピン偏極はないが後に示すように局所的にはスピン偏極があり、片側の界面のみに着目してスピン偏極を示した。用いられている記号の意味は Fig. 7(a)と同じであり、小さな白い点はバルクバンドの射影である。この計算においても確かに \bar{M} 点近傍でスピン偏極がなくなっていく様子が見られ、バンド分散の形状のみならずスピン偏極度の波数依存性も実験結果を概ね良く定性的には再現できることが分かった。そこでさらに深い考察を行うために Fig. 7(b)で丸をつけた4つの状態 (c, d, e, f) の膜厚方向の電荷 (点線) 及びスピン (実線) 密度を調べた結果が Fig. 7(c)–(f)に示してある。まず完全にバルクバンドのギャップ内にある (c) と (d) に注目すると電荷は両

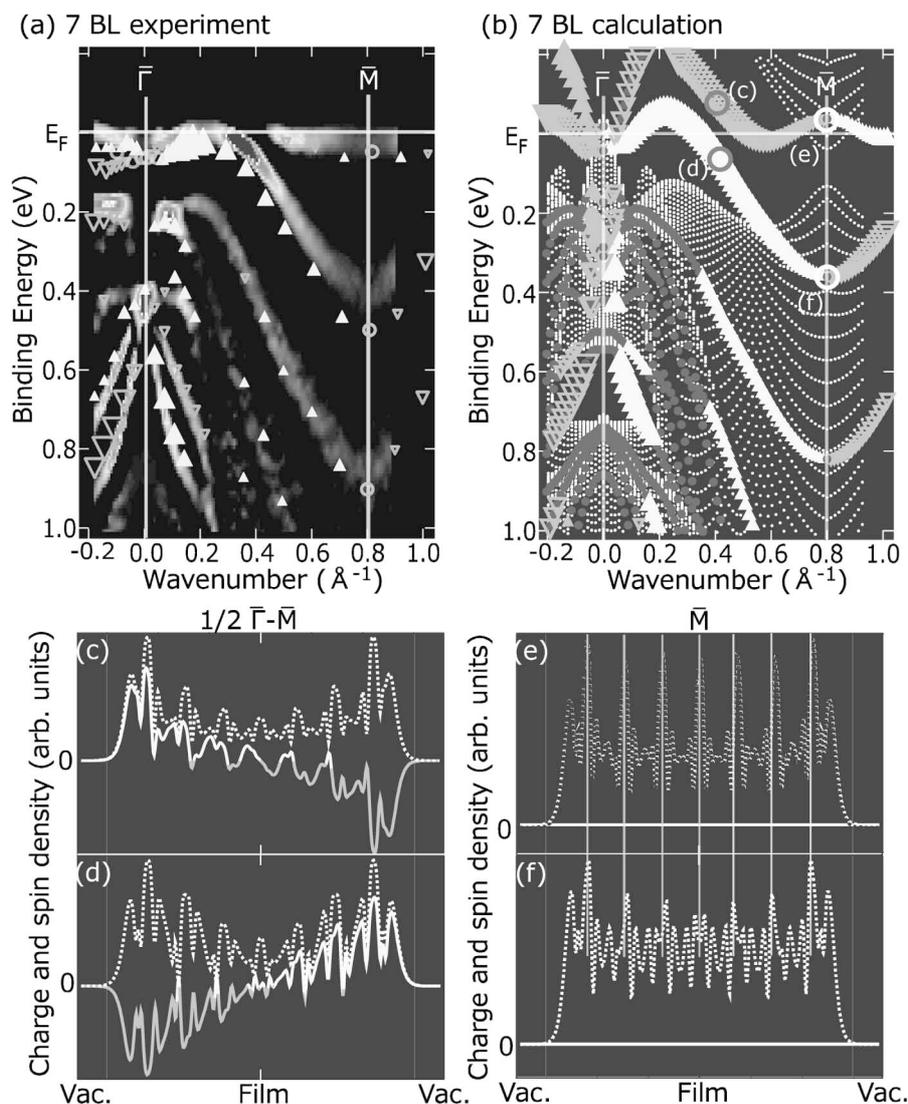


Fig. 7 (a), (b) The spin-split band dispersion of the 7 BL Bi(001) films obtained from SARPES overlapped on the dispersion obtained by non-spin-resolved ARPES (a), and the spin-polarized band structure of the first-principles calculation for free-standing 7 BL Bi slabs (b). The spin-up (-down) channels (in the calculation this refers to one particular surface of the film) are shown by the solid triangle pointing up (empty triangles facing down) and the magnitude of the spin polarization is shown by the size of the markers (the largest ones represent ± 0.75 for (a) and ± 0.94 for (b), respectively). The non-polarized states are shown by open circles in (a) and filled circles in (b). The small dots in (b) represent the bulk band projection. (c-f) The charge (dotted lines) and spin (solid lines) density distribution inside the film for the points indicated by circles in (b). The spin orientation is in-plane and perpendicular to the wave vector (Fig. 5(a)).

界面に偏っており、片側の界面だけに着目すると大きなスピン偏極が見られる。もう一方の界面では逆向きに偏極している。さらに同じ界面で見ると(c)と(d)では互いに逆向きに偏極しており、確かに Rashba 分裂であると言える。一方バルクバンド射影内の \bar{M} 点の(e)と(f)では電荷が膜内に全体的に広がっており、全くスピン偏極はない。これは次のように理解される。 \bar{M} 点ではバルクバンドとの重なりにより両界面でもともと局在していた状態が非局在化することで、両者の相互作用により量子井戸状態が形成される。このとき波動関数が膜の中心で腹になっている状態(e)と節になっている状態(f)を作ることが可能である。このような対称性の違いによりエネルギー差が生じ、バンド分裂が起きる。Fig. 7(e)と(f)に白い縦線であらわに示したように両者では定在波の腹の位置が異なっているのが分かる。つまりこの \bar{M} 点

における状態の分裂は Rashba 効果とは全く関係ないのでスピン偏極も観測されなくて当然である。興味深いのは同じバンドの中で Rashba 分裂から偶奇分裂へと滑らかにその性質が変わっていく点であり、そのために単純な Rashba 効果から期待される \bar{M} 点におけるバンドの交差が観測できなかったのである。しかし一方で今回の結果により相対論 (Rashba 効果) と量子力学の新奇な相互作用を発見することができたと言える²²⁾。今回 Bi においてこのような興味深い現象が観測された理由は従来大きな Rashba 分裂が観測されていた Au 表面などに比べて表面状態の分散がブリルアン・ゾーンの広い領域に渡っているという点である。つまり表面状態バンドの分散の一部がバルクバンドの射影と交わるという非常に特殊な状況下にさらに量子サイズ効果が加わることで上記の新奇な協奏が生まれたと言える。

このように Bi 超薄膜の電子状態及びスピン構造を明らかにすることによって、固体表面及びバルク状態の対称性の破れとバンド（エネルギー）分裂に関して新たな知見を得ることができた。今回触れなかったが、筆者らはバルク Bi が半金属なのに対して、表面状態は非常に金属性が高い状態が実現しており（Fig. 3(a)）、25 Å 程度のエピタキシャルな（001）表面が形成される一番薄い膜においては電流が膜内部よりも表面状態を支配的に流れることも明らかにした^{23）}。つまりスピン分裂した特性を生かして、表面におけるスピンの流れあるいはスピン偏極した電流を生成できる可能性がある。スピンは簡単に緩和してしまうのでスピン拡散長内での測定が求められ、簡単に実現できるわけではないが筆者が所属する研究グループが培ってきたナノメートルスケールでの電気伝導測定技術^{24）}を改良・発展させることでそのような「表面状態スピン流」を生成・検出さらに制御できるのではないかと考えている。また Murakami らの理論的解析によれば単原子層の Bi 膜を作成できれば二次元のトポロジカル絶縁体（量子スピンホール相）が実現し、そのエッジ状態を利用してこれまでと全く違った新奇なスピン流生成が期待できると報告されている^{25）}。一方 Bi のバルク状態に関しても極低温・強磁場下において量子極限状態が実現しており^{26）}、3次元物質であるにも関わらず電荷が分数に量子化される^{27）}など興味深い報告が近年なされている。この「古くて新しい」Bi という元素に関してさらに基礎研究が進み、究極的にはデバイス応用へと役立つことを願ってやまない。

謝辞

本研究は多くの研究者の方々と共同で行われた。ここに記して感謝の意を表す。サンプル作成に関しては物質材料機構の長尾忠昭先生、柳沼晋博士から多くのご助言をいただいた。第一原理計算はドイツユーリヒ研の Gustav Bihlmayer 博士とスペイン DIPC の E. V. Chulkov 先生らが行った結果を提供していただいた。スピン及び角度分解光電子分光は広島大学放射光科学研究センター（HSRC）で開発されたシステムを使わせていただき、広島大学理学系研究科の木村昭夫先生、HSRC の宮本幸治博士、島田賢也先生、生天目博文先生、谷口雅樹先生、Fudan 大学の喬山先生と共同で行った。さらに通常の角度分解光電子分光測定は東京大学理学系研究科の長谷川修司先生、東京大学物性研究所の松田巖先生、さらに長谷川研究室の過去・現メンバーの協力の下で行われた。

- 1) Y. Liu and R. Allen: Phys. Rev. B, **52** (1995) 1566.
- 2) H. Fukuyama and R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn., **28** (1970) 570.
- 3) V. B. Sandomirskii: Sov. Phys. JETP, **25** (1967) 101.
- 4) 例えば Y. F. Ogrin, V. N. Lutskii and M. I. Elinson: JETP Lett., **3** (1966) 71.
- 5) Yu. F. Komnik, E. N. Bukhshtab, Yu. V. Nikitin and V. V. Andrievskii: Sov. Phys. JETP, **33** (1971) 364.
- 6) B. Weitzel and H. Micklitz: Phys. Rev. Lett., **66** (1991) 385.
- 7) F. Komori, S. Kobayashi and W. Sasaki: J. Phys. Soc. Jpn., **52** (1983) 368.
- 8) X. Gonze, J.-P. Michenaud and J.-P. Vigneron: Phys. Rev. B, **41** (1990) 11827.
- 9) Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique and Ph. Hofmann: Phys. Rev. Lett., **93** (2001) 046403.
- 10) T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa and T. Sakurai: Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 105501.
- 11) S. Yaginuma, T. Nagao, J. T. Sadowski, A. Pucchi, Y. Fujikawa and T. Sakurai: Surf. Sci., **547** (2003) L877.
- 12) S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3rd Ed. (Springer-Verlag, 2003).
- 13) K. Iori, K. Miyamoto, H. Narita, K. Sakamoto, S. Qiao, A. Kimura, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi: J. Elec. Spec. Rel. Phen., **144-147** (2005) 997.
- 14) <http://www.flapw.de>.
- 15) C. Li, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen and C. L. Fu: Phys. Rev. B, **42** (1990) 5433.
- 16) C. R. Ast and H. Höchst: Phys. Rev. Lett., **87** (2001) 177602.
- 17) C. R. Ast and H. Höchst: Phys. Rev. B, **67** (2003) 113102.
- 18) T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito and S. Hasegawa: Phys. Rev. Lett., **97** (2006) 146803.
- 19) T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev and S. Hasegawa: Phys. Rev. B, **75** (2007) 035422.
- 20) R. Winkler: *Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*, (Springer-Verlag, 2003).
- 21) T. Hirahara, K. Miyamoto, I. Matsuda, T. Kadono, A. Kimura, T. Nagao, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi and S. Hasegawa: Phys. Rev. B, **76** (2007) 153305.
- 22) 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. Jour. Phys., **10** (2008) 083038.
- 23) T. Hirahara, I. Matsuda, S. Yamazaki, N. Miyata, S. Hasegawa and T. Nagao: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 202106.
- 24) 例えば S. Yoshimoto, Y. Murata, K. Kubo, K. Tomita, K. Motoyoshi, T. Kimura, H. Okino, R. Hobar, I. Matsuda, S. Honda, M. Katayama and S. Hasegawa: Nano Lett., **7** (2007) 956.
- 25) S. Murakami: Phys. Rev. Lett., **97** (2006) 236805.
- 26) L. Li, J. G. Checkelsky, Y. S. Hou, C. Uher, A. F. Hebard, R. J. Cava and N. P. Ong: Science, **321** (2008) 547.
- 27) K. Behnia, L. Balicas and Y. Kopelevich: Science, **317** (2007) 1729.