

東京大学大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 29 年度

修士論文

Bi/Cu(111) 界面における酸化状態と
ラッシュバスピンスピン分裂に関する研究

2018 年 1 月 22 日提出
指導教員：大谷 義近 教授

47-166020 : 栗原 暢人

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	スピン流	1
1.1.2	ラシュバ効果	2
1.1.3	エデルシュタイン効果	3
1.2	本研究の目的	4
第 2 章	理論	5
2.1	2次元電子系のスピン関連現象	5
2.1.1	ラシュバ効果	5
2.1.2	エデルシュタイン効果	6
2.2	光電子分光法	6
2.2.1	光電子放出過程の3ステップモデル	7
2.2.2	角度分解	8
2.2.3	励起光電子の脱出深さ	10
2.2.4	測定条件	10
2.2.5	光電子検出方法	11
2.2.6	電子軌道対称性選択則	12
第 3 章	実験	14
3.1	試料作製	14
3.1.1	Cu 基板清浄化	14
3.1.2	Bi 蒸着	14
3.1.3	酸素曝露	16
3.2	測定方法	16
3.2.1	角度分解光電子分光	16
3.2.2	X線光電子分光	17
第 4 章	結果と考察	19

4.1	Bi/Cu(111) 界面におけるバンド構造の Bi 膜厚依存性	19
4.1.1	Bi の膜厚変化によるラシュバ効果への影響	22
4.2	Bi/Cu(111) 界面におけるバンド構造の酸素曝露量依存性	24
4.2.1	酸素曝露量の変化によるラシュバ効果への影響	28
4.3	考えられるラシュバパラメータ変化のメカニズム	31
第 5 章	結論	33
	参考文献	35
	謝辞	38

第 1 章

序論

1.1 研究背景

電子は電荷とスピンの自由度を持っている。現在のエレクトロニクスの根幹を担う半導体演算子やハードディスクなどの磁気記録媒体には、それぞれ電荷とスピンの自由度が利用されている。しかし、これらの自由度は個々に研究され、それぞれ独立の分野が発展してきた。この状況は近年のナノテクノロジーの進展により打ち破られ、電荷とスピンを効果的に結び付けて利用するスピントロニクスという分野が盛んに研究されるようになった。ナノテクノロジーとは、ナノスケールで素子の設計・加工する技術体系である。これにより、スピン依存伝導を反映できる電子の平均自由行程以下の長さスケールで素子作製を行えるようになったため、様々なスピン依存伝導現象が報告され始めた。スピントロニクスの最初の成果は Fert と Grünberg らにより報告された、強磁性金属/非磁性金属/強磁性金属三層構造で観測される、巨大磁気抵抗効果 (Giant Magneto Resistance effect[GMR]) [1] である。強磁性体層の磁化が反平行の時、素子表面に対して平行に流れる電子は強磁性層同士の磁化方向の不一致により、頻繁に散乱されるため抵抗が大きくなる。二つの強磁性体層の磁化が平行の時、散乱が少なくなり抵抗が減少する。抵抗の変化率は室温で 20 %、4.2 K では最大 85 % も大きくなる [1,2]。これは、強磁性体中の異方性磁気抵抗効果 (Anisotropic Magneto Resistive effect) の抵抗変化率が数%だったことを考えると、非常に大きな変化である。GMR の応用により、磁気ハードディスクの高密度化が達成された [3]。スピントロニクスの研究の進歩により、電荷とスピンの両方を応用するデバイスの開発が可能になった。スピントロニクス分野の発展は物性物理の学術的進歩だけでなく、我々に大きな恩恵を与えてくれることが期待できる。

1.1.1 スピン流

電荷の流れは電流と呼ばれるのに対し、角運動量の流れはスピン流と呼ばれる。スピン流には、純スピン流およびスピン偏極電流の 2 種類が存在する。純スピン流とは図 1.1 に示すように、電荷の移動が全体で 0 であり、角運動量のみが伝播する流れである。一方スピン偏極電流

は、強磁性体中でフェルミ準位における up、down のスピンの状態密度の違いにより生じる、スピン偏極した電流である。

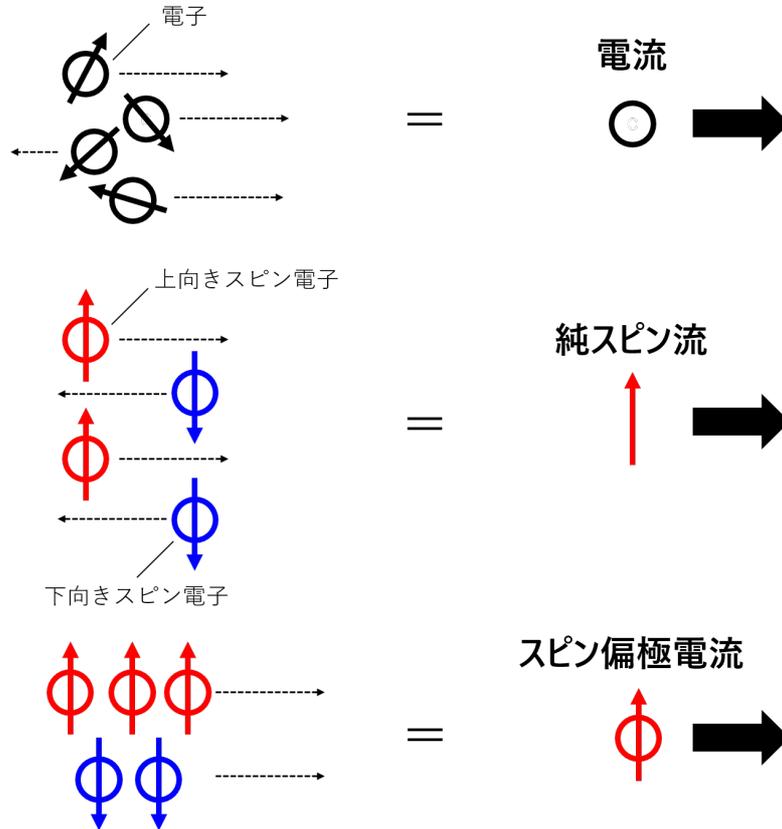


図 1.1. 電流, 純スピン流, スピン偏極電流の概念図

スピン流を生成する方法として、ラッシュバ効果を示す界面やトポロジカル絶縁体を利用したエデルシュタイン効果が知られている。次節においてそれぞれ紹介する。

1.1.2 ラッシュバ効果

ラッシュバ効果とは空間反転対称性の破れに起因した効果で、エネルギーバンドが up スピン電子と down スピン電子に分裂する現象である。この現象は Rashba によって 1960 年に提唱された [4,5]。通常非磁性体では、空間反転対称性と時間反転対称性が保存されているので、up スピンと down スピンのエネルギーバンドは縮退している。しかし空間反転対称性が破られると、図 1.2 で示したようにバンドのスピンの縮退が解ける。半導体中での格子欠陥などに起因してスピン縮退が解ける場合はバルク反転非対称性に分類され、ドレッセルハウス効果と呼ばれる [6]。一方で、物体の表面や界面でスピン縮退が解ける場合は構造反転対称性に分類され、ラッシュバ効果と呼ばれる。ラッシュバ効果による up スピンと down スピンのエネルギーバンドの分裂を図 1.2(a) に示す。(b) はフェルミ準位における波数 k 空間でのエネルギーバンドの分

裂である。

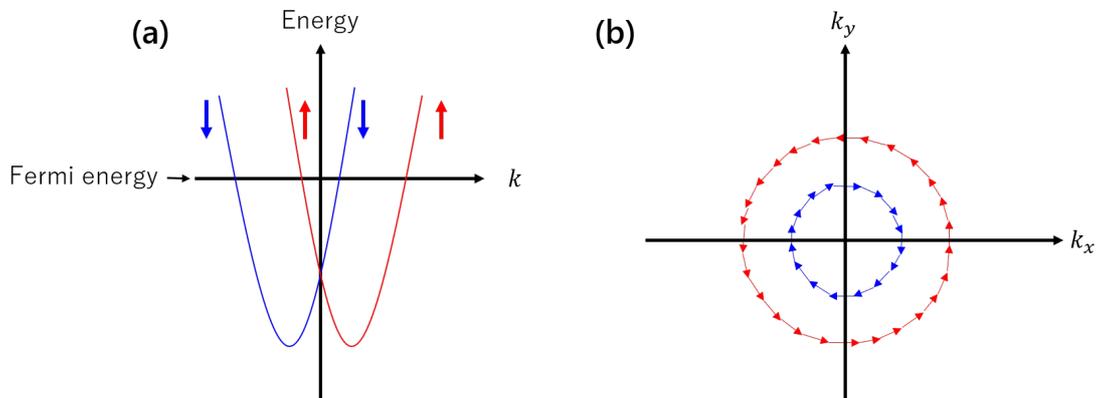


図 1.2. (a) ラシュバ効果による up スピン (赤)、down スピン (青) のエネルギーバンドの分裂 (b) 波数空間での up スピン、down スピンの分裂

ラシュバ効果によるエネルギーバンドの分裂はラシュバ分裂と呼ばれ、その大きさはラシュバパラメータ (α_R) で表される。ラシュバ効果は古典的な解釈で理解することができる。物体の界面には、界面垂直方向にポテンシャル勾配が生じる。図 1.3(a) のように界面に電子が流れるとき、電子を固定した座標で考えると、界面上部の正電荷と界面下部の負電荷が同方向に流れているとみなせる。したがって、(b) で示すように界面の上下に反平行で電流が流れることと同等で、電子の進行方向に垂直かつ界面平行方向に有効磁場が生じ、電子のスピン縮退が解ける。

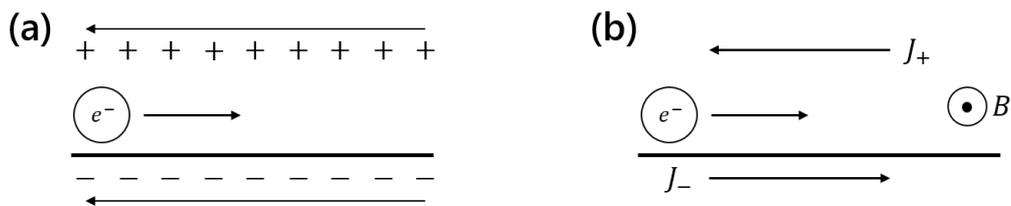


図 1.3. (a) ポテンシャル勾配がかかる界面を移動する電子と相対的に流れる電荷 (b) 電子から見て上下で反平行に流れる電流 J_+ , J_- により生じる有効磁場

1.1.3 エデルシュタイン効果

エデルシュタイン効果とは、エネルギーバンドが分裂している 2 次元界面に電場を印加することで、up スピンと down スピンの数に偏りが生じスピン蓄積が生じる現象である。この現象は、1990 年に Edelstein によって理論的に示唆された [7]。以下、フェルミ円をもちいて現象を理解する。

ラシュバ効果で分裂した up スピンと down スピンのフェルミ円は図 1.4 のように同心円で

表される。up スピンによるフェルミ円は赤、down スピンによるフェルミ円は青で示しており、このときスピンは円の接線方向を向く。バンド分裂している界面と平行に電場を印加する(電流を流す)と、それぞれの同心円は印加された電場方向に Δk だけシフトする。二つの円の直径が異なるため、その分だけスピンの蓄積が起き、界面に接合された金属の面直方向にスピンの流れが拡散される。

またエデルシュタイン効果の逆効果 (inverse Edelstein 効果 [IEE]) による、スピン流から電流への変換 (スピン流-電流変換) も報告されている [8]。バンドが分裂している界面に垂直にスピン流を注入することで、スピン流の偏光方向に応じた電子がスピンと直交に運動量を獲得し、界面平行方向に電流が流れる。

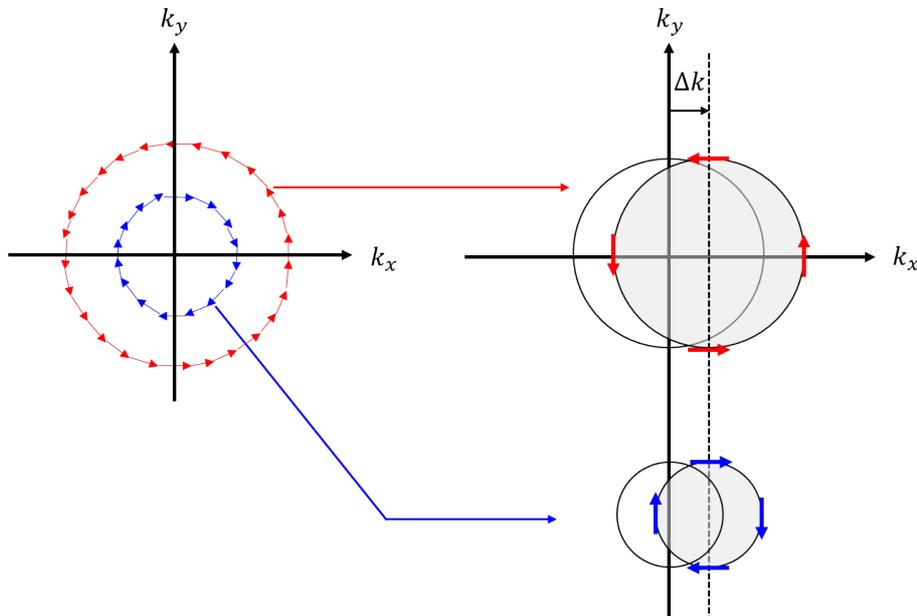


図 1.4. ラッシュバ効果下にあるフェルミ円の偏心の概念図

1.2 本研究の目的

Py/Cu/Bi₂O₃ 界面で行われたスピンプンピングの実験により、Cu/Bi₂O₃ 界面でスピン流-電流変換現象が観測され、その変換係数は Bi/Ag(111) 界面の値の 2 倍であることが報告されている [9]。よって、金属/金属酸化物界面では巨大なラッシュバ分裂が生じていると推察され、高効率なスピン流-電流変換が可能である。しかし、金属/金属酸化物界面でのバンド構造はまだ確認されていない。本研究は角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy [ARPES]) 装置をもちいて、金属/金属酸化物界面におけるラッシュバ効果の存在の裏付けを目的として行った。

第 2 章

理論

2.1 2次元電子系のスピン関連現象

2.1.1 ラシュバ効果

E をエネルギー、 \mathbf{k} を波数ベクトル、 \uparrow と \downarrow は up スピンと down スピンを書き表すとして、反転対称性を有する結晶中での電子状態は、空間反転対称性から $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \uparrow)$ が成り立つ。時間反転対称性より、 $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow)$ となるので、結果 $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(\mathbf{k}, \downarrow)$ となり、up スピンと down スピンは縮退している。しかし、空間反転対称性が破れている結晶界面では、 \mathbf{k} の値が同じでもエネルギーの値が変わる ($E(\mathbf{k}, \uparrow) \neq E(\mathbf{k}, \downarrow)$) [10]。

自由電子近似のもとでの結晶界面において、2次元電子系のハミルトニアンは以下のように表される [11]。

$$H = H_0 + H_{SOC} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \quad (2.1)$$

H_0 、 H_{SOC} はそれぞれ自由電子とスピン軌道相互作用のハミルトニアンである。 \hbar はディラック定数、 $\boldsymbol{\sigma}$ はパウリ行列、 c は光速を表している。 ∇V は界面垂直にかかるポテンシャル勾配、 \mathbf{p} 、 m は2次元電子界面の電子の運動量と有効質量である。空間反転対称性が保存していれば、 H_{SOC} の平均は0になる。運動量 \mathbf{p} を持つ電子にポテンシャル勾配 ∇V がはたらくことで、 $\nabla V \times \mathbf{p}$ で表される有効磁場がはたらくとみなせる。このとき有効磁場 $\nabla V \times \mathbf{p}$ は、表面平行かつ $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ に直交する方向にはたらくので、電子のスピンは面内で波数方向 \mathbf{k} に垂直な方向に量子化され縮退が解ける。ラシュバパラメータは、界面垂直方向のポテンシャル勾配 $\partial_z V$ と2次元電子系の波動関数 $\Psi(z)$ をもちいて

$$\alpha_R = \frac{2}{c^2} \int \Psi^2(z) \partial_z V d^3 r \quad (2.2)$$

で表される [12]。ラシュバパラメータの符号は式 2.2 の積分によって決定される。Au(111) など、真空側に波動関数が偏っている物質表面では、ラシュバパラメータの符号は正になる [13,14]。Au(111) 表面に Xe 原子を積層させた場合、Xe 原子の波動関数が真空側に偏ってい

た波動関数をパウリの排他律によって表面垂直方向に押し込み、束縛エネルギーの最大値が清浄 Au(111) に比べて 150 meV も小さくなる [15]。一方で Bi/Cu(111) 界面や同様に基板側に波動関数が偏っている Bi/Ag(111) 界面では、ラシュバパラメータは負になり、Xe 原子の積層から受ける影響は少ない [16,17]。

表面準位の電子のエネルギーは、

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \alpha_R |k| \quad (2.3)$$

で表される 2 つのエネルギーバンドに分裂する [18]。フェルミ準位でのラシュバパラメータの定義式は、

$$\begin{aligned} E_+(\mathbf{k}) - E_-(\mathbf{k}) = 0 &= \frac{\hbar^2 k_{F+}^2}{2m^2} - \frac{\hbar^2 k_{F-}^2}{2m^2} + \alpha_R k_{F+} + \alpha_R k_{F-} \\ \alpha_R &= -\frac{\hbar^2}{2m^2} (k_{F+} - k_{F-}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

となる。 k_{F+} , k_{F-} はそれぞれ、up スピンのバンドと down スピンのバンドのフェルミ波数である。有効質量とフェルミ準位でのバンド分裂幅を求めることで、ラシュバパラメータを見積もることができる。

2.1.2 エデルシュタイン効果

ラシュバ効果が起きている界面と平行に電場を印加することで、スピン蓄積が生じて界面に接合している金属にスピン流が拡散される現象はエデルシュタイン効果と呼ばれる。一方でラシュバ効果が起きている 2 次元界面に、スピンプンピング法 [19,20] などにより界面垂直方向にスピン流を注入することで、界面平行方向に電圧が生じスピン流-電流変換が起きる。この効果は IEE と呼ばれている。IEE による変換係数の式は

$$\lambda_{IEE} \equiv \frac{j_C}{J_S} = \frac{\alpha_R \tau_e^{int}}{\hbar} \quad (2.5)$$

である [9]。 J_S , j_C はそれぞれ、注入されたスピン流密度と変換により生じた 2 次元界面を流れる 2 次元電流密度であり、単位は A/m^2 と A/m である。 λ_{IEE} はスピン流-電流変換係数、 τ_e^{int} は運動量緩和時間である。Bi/Ag(111) 界面では $\lambda_{IEE}=0.3 \text{ nm}$ であるのに対し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ 界面では $\lambda_{IEE}=0.6 \text{ nm}$ となる [9]。つまり金属酸化物/金属界面では高効率なスピン流-電流変換が期待できる。金属/絶縁体の界面では、絶縁体の誘電率が高いためにゲート電圧により界面のポテンシャル勾配を変調し、スピン流-電流変換を電氣的にコントロールできると期待されている。

2.2 光電子分光法

光電子分光とは、固体に一定エネルギーの光を当て光電効果により放出された光電子のエネルギーを解析することで、固体の電子状態を調べる実験方法である。光電効果は Hertz に

より 19 世紀に発見され、Einstein の光電子仮説によって初めて理論的に説明された。高いエネルギーを持つ X 線を光源としてもちいる分光法は、X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy[XPS]) と呼ばれる。一方で、数 100 eV 以下の紫外光源をもちいる分光法は紫外光電子分光と呼ばれる。また、検出角度を立体角数度以下のみ限定し、光電子の角度とエネルギーを観測する場合は ARPES と呼ばれ、バンド構造を直接観測することができる [21]。ただし、観測できるエネルギーの範囲はフェルミ準位以下である。次節で、光源によって励起された電子が放出される過程を 3 ステップモデルで説明した後、本研究でもちいた光電子分光法について述べる。

2.2.1 光電子放出過程の 3 ステップモデル

光電子が放出される過程を説明する際、よくもちいられるのが以下の 3 ステップモデルである。

1. 物体内の電子が光源のエネルギーによって励起される過程 (光励起過程)
2. 励起された電子が物体表面まで移送される過程 (移送過程)
3. 表面から電子が放出される過程 (脱出過程)

これらについて詳しく説明する。

1. 光励起過程

光源の光が物質内の電子を励起する際、物質の仕事関数 W より光源のエネルギー $\hbar\omega$ が大きい場合、電子は励起状態に遷移する。この仮定を光励起過程と呼ぶ。エネルギー遷移と遷移確率 P を式に表すと、

$$\hbar\omega = E_f - E_i \quad (2.6)$$

$$P \propto |\langle \phi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i \rangle|^2 \quad (2.7)$$

と書ける。 E_f, E_i と ϕ_f, ϕ_i は光電子の終状態と始状態のエネルギーと波動関数である。 \mathbf{A} はベクトルポテンシャル、 \mathbf{p} は光電子の運動量、 ω は励起光の角振動数である。光電子分光でもちいられる光源のエネルギーは約 10 - 1500 eV であり電子準位間の遷移時間は 10^{-15} 秒程度であるため、光電子放出の時間のスケールも同程度であると考えられる。一方で格子振動の時間のスケールは約 10^{-12} 秒なので、光電子放出過程の間、格子はほぼ静止しているとみなせる。これにより光電子の運動エネルギー分布は、格子振動による系の変化の影響を受けることなく、電子の基底状態の情報を反映していると考えられる。

2. 移送過程

励起光のエネルギーが $10 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 1500 \text{ eV}$ の範囲である時、励起光は物質に 10 - 100 nm 侵入する。したがって、電子の励起は主にバルク内で起こっている。電子が励起され表面

まで移動する際、他の電子や格子と衝突しエネルギー散乱が起こる。基底状態の情報を保ったまま光電子を観測するためには、電子が非弾性散乱による損失を受けず、始状態の情報が表面まで移送されなければならない。電子の平均自由行程は、電子のエネルギーが 10 - 1500 eV の場合、約 2 nm である。また、ARPES の場合では光源のエネルギーは $20 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 100 \text{ eV}$ であり、このときの平均自由行程は約 0.5 nm となる。散乱を受けた電子は 2 次電子と呼ばれ、励起電子の中の低エネルギー側になめらかで大きなバックグラウンドとして観測される。ARPES は非常に表面敏感なので、高エネルギー領域の光電子は 2 次電子の影響を受けない。

3. 脱出過程

表面まで移送された電子は、フェルミ準位 (E_F) と真空準位 (E_0) のエネルギー差のポテンシャル障壁を超えたとき、物体外に放出される。このポテンシャル障壁は仕事関数 W と呼ばれる。励起電子の持つ垂直成分のエネルギーが仕事関数 W より小さい場合は、電子は物体外に放出されずバルク内に反射される。光電子の運動エネルギーを E_k とすると、励起電子のエネルギー関係式は

$$\hbar\omega = E_k + W + E_B \quad (2.8)$$

となる。 E_B は束縛エネルギーと呼ばれ、固体中の電子をフェルミ準位から測ったものである。式 (2.9) より光電子の運動エネルギーを測定することによって、束縛エネルギーを求めることができる。

2.2.2 角度分解

前節で、電子の励起から放出までの過程を 3 ステップモデルをもちいて説明した。この節では、ARPES での角度とエネルギーの分解方法について説明する。ARPES では、放出された光電子と物体表面の法線との角度 θ と、波数方向 k_x との角度 ϕ の関数としてエネルギー分解する。図 2.1 に、固体内または表面の電子が励起し、脱出する過程の模式図を示す。

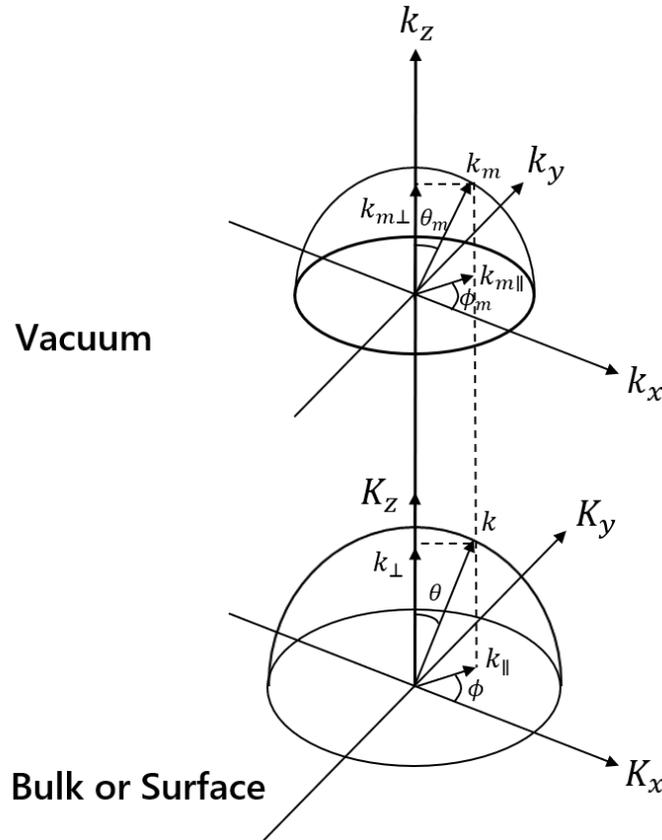


図 2.1. 固体内または表面の電子の励起、脱出過程の模式図

放出される光電子の運動エネルギーは、式 (2.9) より

$$E_k = \hbar\omega - W - E_B \quad (2.9)$$

となる。終状態の光電子が自由電子のようにふるまうと仮定すると、放出された光電子の波数 k_m と運動エネルギーには

$$k_m = \frac{\sqrt{2m_e E_k}}{\hbar} \quad (2.10)$$

の関係が成り立つ。 m_e は電子の質量である。ここで、 k_m と物体内の電子の波数 k の表面平行方向の成分は保存する。これは、単結晶表面で結晶の周期性が保たれているためである。一方で表面垂直方向は表面を挟んで周期性を損なうので、励起電子は表面垂直方向に一様なポテンシャル V がかかる。表面平行、表面垂直方向の波数 k と運動エネルギーはそれぞれ

$$k_{\parallel} = k_{m\parallel} = \frac{\sqrt{2m_e E_k} \sin \theta_m}{\hbar} \quad (2.11)$$

$$k_{\perp} = \frac{\sqrt{2m_e (E_k + V)} \cos \theta}{\hbar} \quad (2.12)$$

の関係式が成り立つ。2次元電子系では、表面平行の方向の波数のみを考えればよい。つまり θ_m と E_k を測定することで、波数 k_{\parallel} と E_B のバンド構造を観測することができる。

2.2.3 励起光電子の脱出深さ

励起された光電子の平均自由行程とエネルギーをプロットしたものは **universal curve** と呼ばれる。バルク内で励起された光電子が、散乱されずに表面まで移動できる深度を脱出深さと呼ぶ。脱出深さは、物質表面から深さ方向への平均自由行程に等しい。

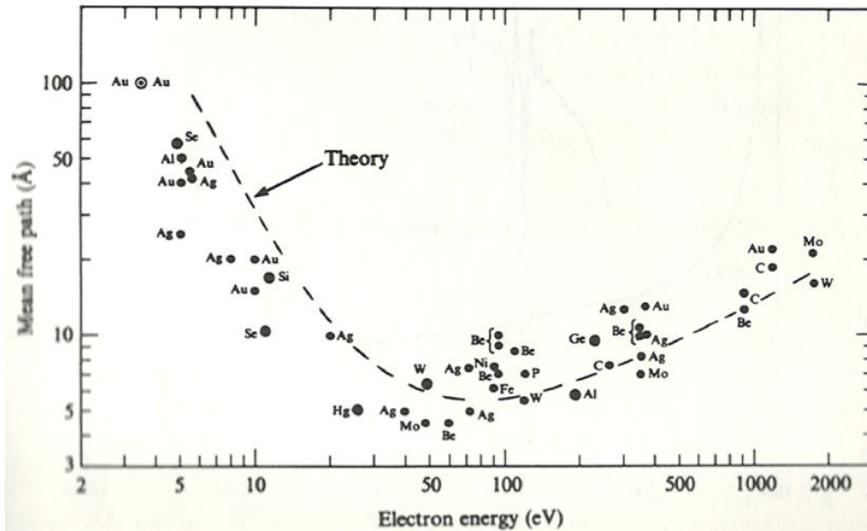


図 2.2. 励起光のエネルギーに対する光電子の平均自由行程 (universal curve)[22]

図 2.2 にあるように、エネルギー 50 - 100 eV 付近で脱出深さは最低となる [22]。黒丸は実験値を、点線は理論値を示している。光電子分光測定は、電子の平均自由行程の特性から表面敏感な方法だと理解できる。

2.2.4 測定条件

ARPES によって試料を測定する際、運動量空間での測定方向を決定する必要がある。試料の運動量空間での測定方向は Low-Energy-Electron-Diffraction (LEED) をもちいてブリルアンゾーンを確認し、試料中心を回転軸として表面平行方向に回転させて設定する。FCC 格子におけるブリルアンゾーンを図 2.3 に示す。FCC 格子には 2 種類の鏡映面がある [23]。(001) 面と (110) 面には 2 種類の鏡映面があるが、(111) 面には一種類しかない。これによって、観測されるバンド構造は Γ 点を挟んで非対称になりうる。

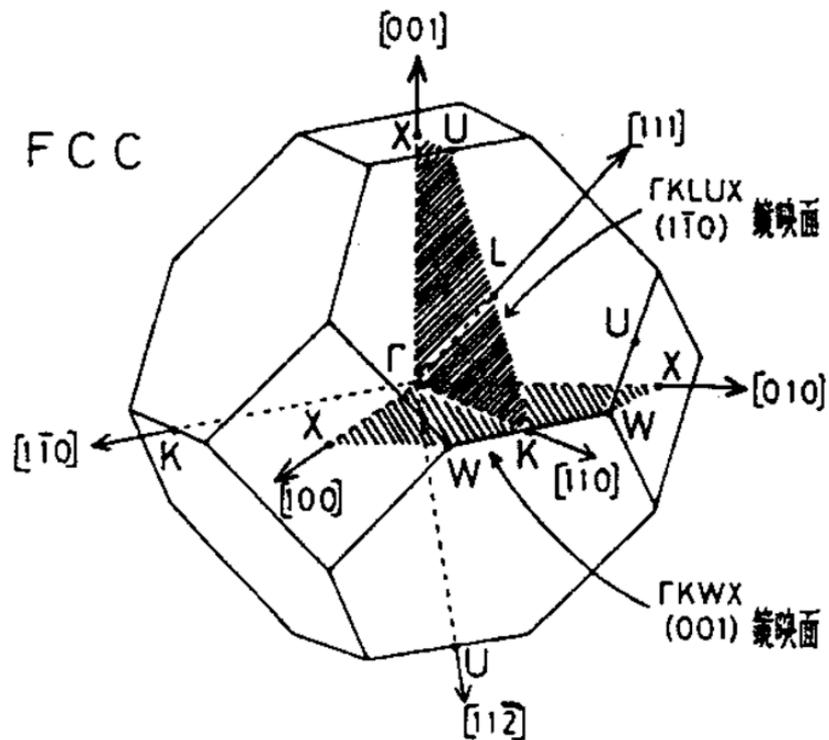


図 2.3. FCC 構造のブリルアンゾーン [24]

励起光にレーザーをもちいた場合、レーザーの持つ偏光性を調整することでバンド構造を構成する電子軌道を解析することができる。

2.2.5 光電子検出方法

試料を観測する際、光電子の検出面や励起光の入射面は以下の設定にすることが望ましい。

(1) 光電子の検出面を鏡映面内にする

検出面を鏡映面にすることで、終状態の波動関数の奇対称成分は常に節点を持つので、強度が 0 になる。なので終状態の波動関数は検出面に対して偶対称でなければならない。

(2) 励起光の入射面を検出面 (鏡映面) に平行、または垂直にする

励起光にレーザーをもちいることで p 偏光と s 偏光を選択できる。p 偏光 (s 偏光) の入射面を、検出面に対して平行または反平行にすることで、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} の試料表面平行方向の成分 \mathbf{A}_{\parallel} を、検出面に対して偶対称 (奇対称) または奇対称 (偶対象) に選択することができる。一方で、表面垂直成分 \mathbf{A}_{\perp} は常に検出面に偶対象である。

2.2.6 電子軌道対称性選択則

励起光に直線偏光性を持たせた場合、観測されるバンド構造は非相対論的な電子軌道対称性選択則を受ける。この選択則は空間対称性についての選択則であり、終状態の波動関数が検出面に対して偶関数であることを踏まえると、励起光のベクトルポテンシャル \mathbf{A} の検出面に対しての偶奇性を選択することで、始状態の電子軌道が検出面に対して偶か奇かを求めることができる。鏡映面における選択則は、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} の偶奇性から、

表 2.1. ベクトルポテンシャルの偶奇性に対する遷移確率の選択則

遷移確率 $P = \langle \text{終状態} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \text{始状態} \rangle ^2$	
$\mathbf{A} \parallel$ 検出面	$\langle \text{偶対称} \text{偶対称} \text{偶対称} \rangle$
$\mathbf{A} \perp$ 検出面	$\langle \text{偶対称} \text{奇対称} \text{奇対称} \rangle$

と表される。下図 2.4 のように、 $\mathbf{A} \parallel$ 検出面 (偶対称配置) の場合、観測された光電子の始状態の波動関数は偶関数であったとわかる。また同様に、 $\mathbf{A} \perp$ 検出面 (奇対称配置) の場合、観測された光電子の始状態の波動関数は奇対称であったと分かる。偶関数の波動関数を持つ軌道として、 p_z 軌道などが挙げられる。また、奇関数の波動関数を持つ軌道として、 p_x, p_y 軌道が挙げられる。先行研究により、Bi/Cu(111) 界面では Cu 原子の s 軌道と Bi 原子の p_z 軌道の混成した sp_z 軌道からなるバンド構造と、Bi 原子の p_x, p_y 軌道からなるバンド構造が観測されている。ラシュバ分裂は sp_z 軌道バンドで生じる。励起光のエネルギーを $\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z)$ として、up スピンのバンドと down スピンのバンドの強度 I_+, I_- はそれぞれ、

$$\begin{aligned} I_+ &= |\langle \phi_f | \mathbf{E}_z \cdot \mathbf{p}_z | \phi_i \rangle + \langle \phi_f | \mathbf{E}_x \cdot \mathbf{p}_x | \phi_i \rangle|^2 \\ I_- &= |\langle \tilde{\phi}_f | \mathbf{E}_z \cdot \mathbf{p}_z | \tilde{\phi}_i \rangle + \langle \tilde{\phi}_f | \mathbf{E}_x \cdot \mathbf{p}_x | \tilde{\phi}_i \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

と表される。簡略化のために T_x, T_z を

$$\begin{aligned} T_x &= \langle \phi_f | \mathbf{E}_x \cdot \mathbf{p}_x | \phi_i \rangle = - \langle \tilde{\phi}_f | \mathbf{E}_x \cdot \mathbf{p}_x | \tilde{\phi}_i \rangle \\ T_z &= \langle \phi_f | \mathbf{E}_z \cdot \mathbf{p}_z | \phi_i \rangle = \langle \tilde{\phi}_f | \mathbf{E}_z \cdot \mathbf{p}_z | \tilde{\phi}_i \rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

と定義することで、

$$\begin{aligned} I_+ &= |T_z + T_x|^2 \\ I_- &= |T_z - T_x|^2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

のように強度の非対称性の式を得ることができる [25]。したがって、 p_x 軌道の遷移確率の影響でスピン分裂したバンドの強度にコントラストが生じ、ラシュバ分裂したバンドの片側だけ観測することが難しい場合がある。得られたバンド構造がどの軌道由来であるかは、励起光の

偏光を p 偏光と s 偏光に変えてそれぞれ観測し、強度を比較することで調べることが可能である。

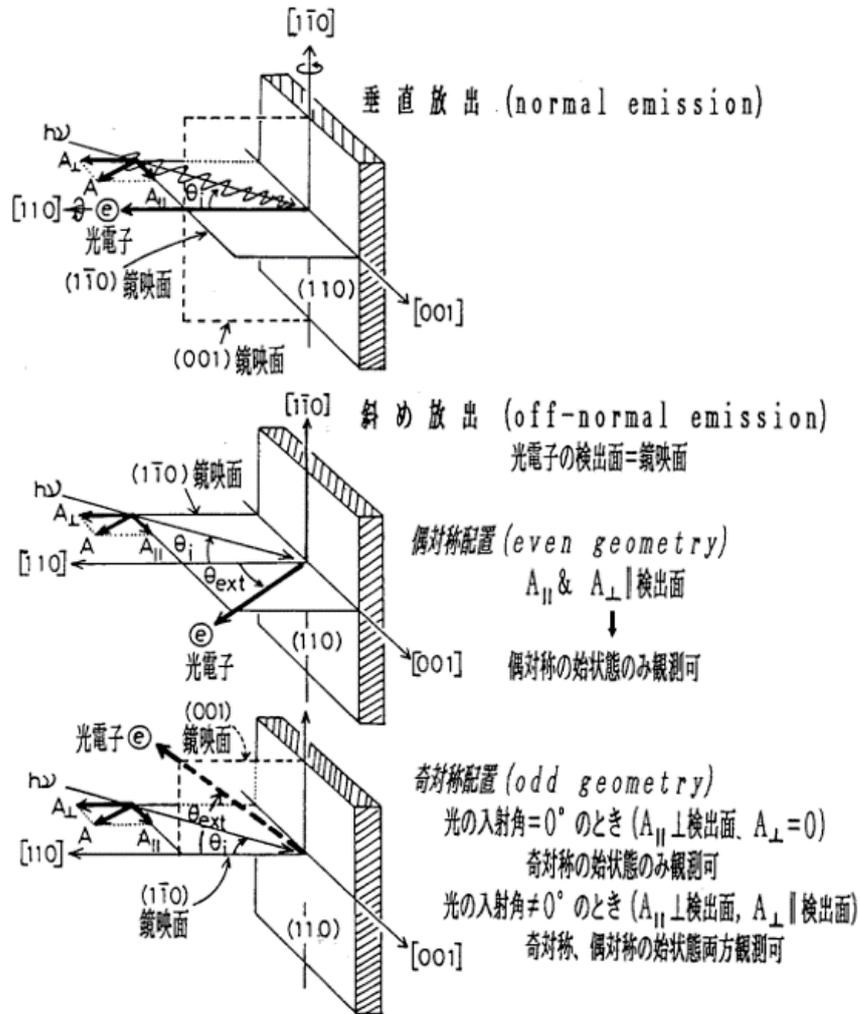


図 2.4. 光電子放出の対称配置 [24]

第 3 章

実験

3.1 試料作製

本実験でもちいた Cu(111) 基板は、Ar⁺ スパッタリングとアニーリングで清浄化した。Bi を抵抗加熱蒸着で Cu(111) 基板に積層させ、Bi/Cu(111) 試料を作製した。Ar⁺ スパッタリングとは、イオンガンで Ar⁺ を基板表面に衝突させ、基板表面に付着している不純物を弾き飛ばす方法である。アニーリングとは、加熱により金属試料の展延性を向上させる方法である。Bi を Cu(111) 清浄表面に積層させる方法として、抵抗加熱蒸着法を採用した。Bi 蒸着源に電流を流し、抵抗加熱で気体に昇華した Bi を Cu(111) 基板上に噴出させて、Bi 膜を 1/3 原子層 (Mono Layer[ML]) 形成する。これらの実験は試料作製から測定まで、全て 1.0×10^{-10} Torr の超高真空チャンバー内で行った。さらに、Bi/Cu(111) 試料をチャンバー内で酸素雰囲気下に曝露し、酸素分圧と曝露時間を制御することで試料界面を酸化させ、金属/金属酸化物試料を作製した。以下に試料作製の詳細を示す。

3.1.1 Cu 基板清浄化

Cu(111) 基板表面の清浄化のために、Ar⁺ スパッタリングとアニーリングを行った。まず真空度 1.0×10^{-10} Torr のチャンバー内に、真空度を 3.5×10^{-6} Torr となるように Ar 気体を流す。試料に向けられたイオンガンを、電圧は 0.5 kV、エミッションカレントを 25 mA に設定する。これにより Ar⁺ が Cu(111) 表面に衝突し、付着していた不純物分子が剥がれる。その後、Cu(111) 基板を通电加熱し、基板温度を 500 °C まで上げてアニーリングを行った。上記のプロセスを 3-5 回繰り返すことにより、表面を清浄化し結晶性を高めた。

3.1.2 Bi 蒸着

Bi 蒸着法として、抵抗加熱蒸着法をもちいた。蒸着時の Bi の温度は 600 °C と見積もられる。Bi を Cu(111) 基板に 8 分間蒸着したのち、作製した Bi/Cu(111) 試料を 300 °C で 5 分間アニーリングをすることで表面の結晶性を高めた。Bi の膜厚によるラシュバパラメータへの影

響を調べるため、Bi の蒸着時間を変えた Bi/Cu(111) 試料を 3 つ作製した。

LEED をもちいて界面の結晶性を評価し、作製した試料の Bi 膜厚を見積もった。Cu(111) 清浄表面の結晶構造を 1×1 と定義する。Bi を Cu(111) 上に $1/3$ ML 積むと、Cu(111) の LEED パターンとは別に、Bi の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ のパターンも観察される [26]。Bi 膜厚が $1/3$ ML より多くなると、LEED パターンは $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ のパターンに加えて [2012] のパターンも現れる。Bi 膜厚が 0.43 ML を超えた場合 LEED パターンは [2012] のみになり、 0.527 ML を超えると界面の Bi の構造が不整合となるので LEED パターンは観測できなくなる [27]。図 3.1 に Bi 膜厚と LEED パターンの相関図を示す。

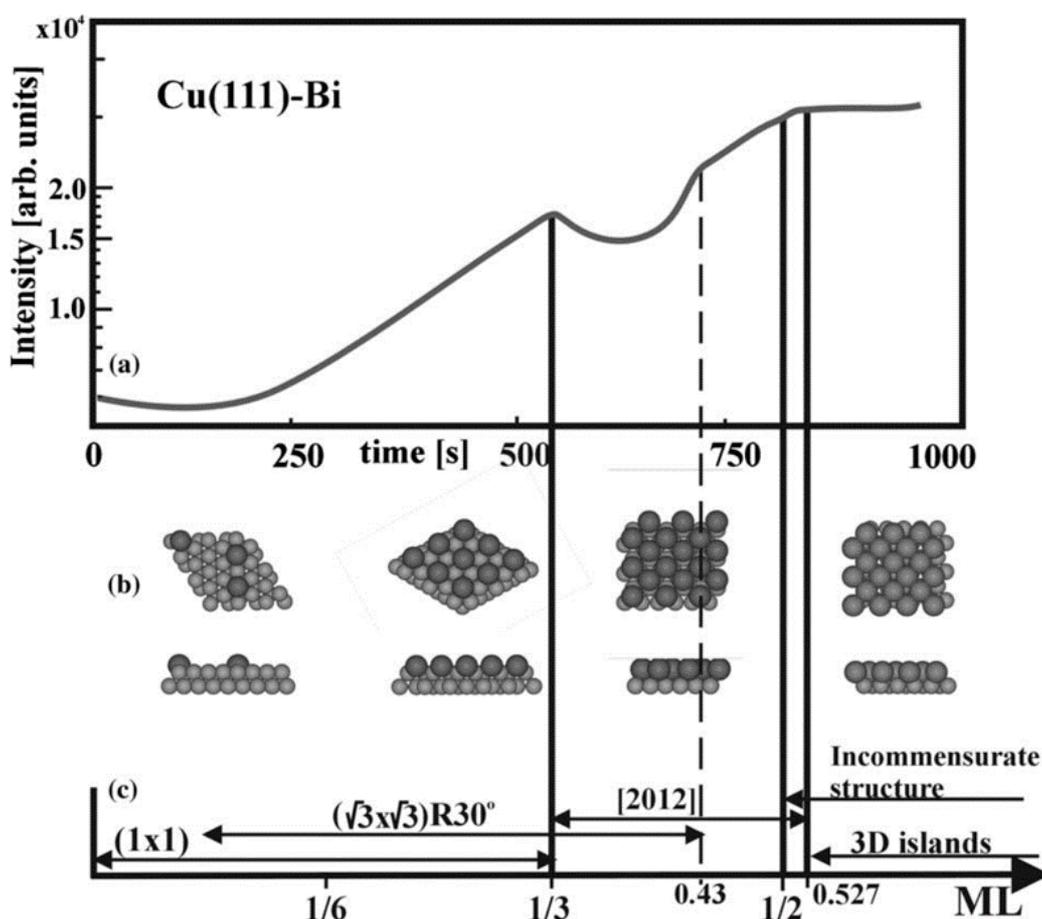


図 3.1. (a)RHEED で測定した (0 0 1.9) 面での Bi 蒸着時間に対する反射光強度の典型的な蒸着曲線 (b)Bi 膜厚ごとの結晶模式図 (c) 室温での Bi 膜厚ごとの結晶性変化 [27]

図 3.1(a) で、蒸着時間と (0 0 1.9) 面での反射強度の関係を典型的な蒸着曲線で示した。Bi 膜厚 0.527 ML 以上では強度は一定となる。これは、Bi 膜厚をこれ以上増やしても表面の Bi の表面構造は変化せず、膜厚 0.527 ML 以降に積層した Bi は 3D アイランドを形成するということを示している。

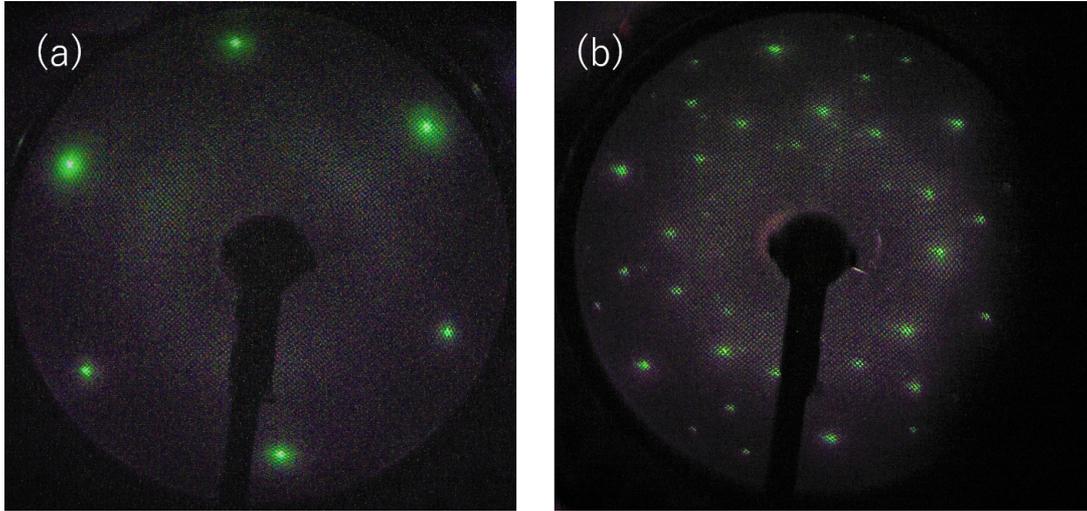


図 3.2. (a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ の LEED パターン (b)[2012] の LEED パターン

図 3.2(a) が $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ の LEED パターンであり、(b) が [2012] の LEED パターンである。(b) では (a) に比べてスポットの数が増えていることがわかる。Bi 蒸着した際、LEED パターンに $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ が現れて、[2012] のパターンが現れなければ、Bi は約 1/3 ML 蒸着されたと判断できる。

3.1.3 酸素曝露

作製した Bi/Cu(111) 試料を酸化させるため、酸素曝露法を採用した。Bi/Cu(111) 試料を酸素雰囲気下に一定時間置くことで、試料に酸素を曝露する。酸素曝露する試料は、Bi を 1/3 ML 積層させた Bi/Cu(111) 試料とした。 1.0×10^{-6} Torr の気体雰囲気下に 1 秒間試料を曝露した際の、試料表面に積層する気体分子層は 1 Langmuir(L) と定義される。バルクの Bi は、酸素曝露量 10000 L で酸化されると報告されている [28]。本実験では、酸素曝露量を 0, 100, 2000, 20000 L に振り分けてラシュバパラメータの酸素曝露量依存性を測定した。酸素曝露量 100 L の試料作製では酸素分圧を 1.0×10^{-7} Torr、曝露時間は 1000 秒とした。酸素曝露量 2000 L の試料作製では酸素分圧を 1.0×10^{-6} Torr、曝露時間は 2000 秒とした。20000 L の試料作製では酸素分圧を 5.0×10^{-6} Torr、曝露時間は 4000 秒とした。酸素曝露後、作製した試料を 100 °C 以下で 5 分間アニーリングして試料表面の結晶性を高めた。

3.2 測定方法

3.2.1 角度分解光電子分光

本実験では、東大物性研附属極限コヒーレント光科学研究 (LASOR) センターと、東大物性研小森研究室の ARPES 装置を使用させていただいた。角度方向の取り込み角は、前者は

$\pm 15^\circ$ [29]、後者は $\pm 8^\circ$ である。ビスマスの膜厚依存性の測定は LASOR センターで行い、測定温度を 30 K に設定し光源にレーザー (2.7 eV) をもちいた。Bi/Cu(111) 試料への酸素曝露量依存性の測定は小森研で行い、測定温度は室温として光源に HeI α ランプ (21.2 eV) をもちいた。どちらも測定範囲は直径 100-200 μm 、検出深さは 1-2 nm である。装置特有の測定範囲のズレは補正してあるので、導出したラシュバパラメータや有効質量への測定系の影響は無視できる。測定の際、LEED をもちいて検出面を Bi の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造の $\bar{\Gamma}\bar{K}$ 方向に設定した。

式 2.4 で表されるラシュバパラメータ α_R を求めるためには、フェルミ準位での波数分裂幅と有効質量を求める必要がある。波数分裂幅は、観測した sp_z バンドのフェルミ準位における運動量分散曲線 (Momentum distribution curve[MDC]) を解析することで求まる。MDC を 2 つのローレンチアンの和

$$L_1(a_1, k_{\theta 1}, \Gamma_1) + L_2(a_2, k_{\theta 2}, \Gamma_2) = \frac{a_1}{\pi} \left(\frac{\frac{1}{2}\Gamma_1}{(k - k_{\theta 1})^2 + (\frac{1}{2}\Gamma_1)^2} \right) + \frac{a_2}{\pi} \left(\frac{\frac{1}{2}\Gamma_2}{(k - k_{\theta 2})^2 + (\frac{1}{2}\Gamma_2)^2} \right) \quad (3.1)$$

でフィッティングしてピークの位置を求めた。 a_1, a_2 はピークの面積、 $k_{\theta 1}, k_{\theta 2}$ はピークの位置、 Γ_1, Γ_2 はピークの幅を示しており、それぞれをフリーパラメータとして計算を行った。この結果から、フェルミ準位における波数の分裂幅が見積もられた。次に有効質量を求めるため、ローレンチアンのフィッティングで求めたバンド構造のピーク位置を、2 次関数 $E(k) = ak^2 + bk + c$ でフィッティングした。2 次関数でのフィッティングでは、係数 a, b, c をフリーパラメータとした。フィッティングによって求めた係数 a が、式 2.3 の k^2 の係数である $\frac{\hbar^2}{2m^*}$ の値に対応し、有効質量 m^* が見積もられた。

3.2.2 X 線光電子分光

酸素曝露による試料の酸化を確認するため、XPS 測定を行った。使用した X 線源は AlK α で、エネルギーは 1486.6 eV である。測定範囲は試料全域であり、測定深さは約 1 nm である。酸素曝露した試料を XPS 測定して O 1s、Bi 4f、Cu 2p のコアレベルを解析することで試料の酸化を確かめた。それぞれのピークが酸化した場合のエネルギーシフトを図 3.3(a)~(c) に示す。

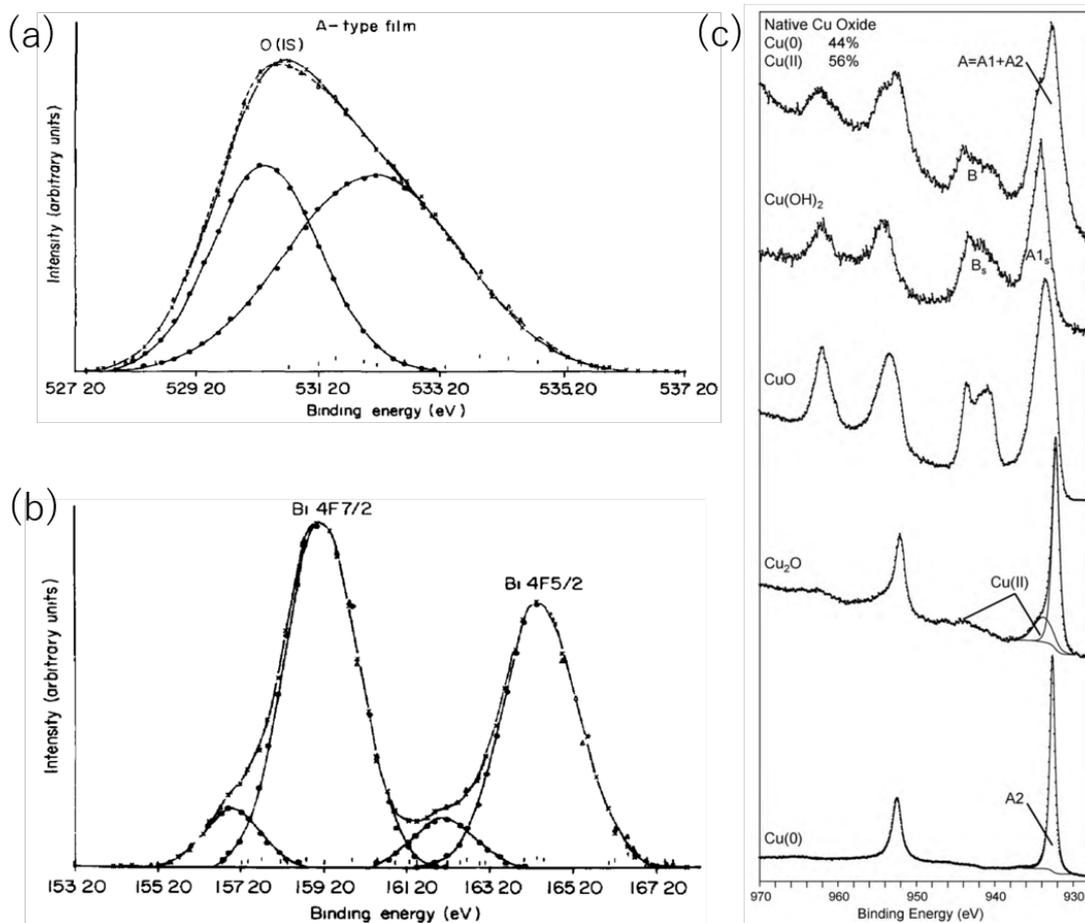


図 3.3. (a)O 1s の XPS[30] (b)Bi 4f と Bi₂O₃ 4f の XPS[30] (c)Cu 2p と CuO_x の XPS[31]

酸素曝露によって試料が酸化された場合、(a)で示したように O 1s ピークが観測される。Bi が酸化された場合、(b)で示したように Bi 4f ピークの左に Bi₂O₃ 4f ピークが観測され、Cu が酸化された場合は (c) 内の CuO か Cu₂O の 2p ピークが観測される。

第 4 章

結果と考察

本研究では ARPES をもちいて、Bi 膜厚を変えて作製した Bi/Cu(111) 界面でのバンド構造と、酸素曝露によって作製した金属/金属酸化物界面のバンド構造を観測した。

4.1 Bi/Cu(111) 界面におけるバンド構造の Bi 膜厚依存性

ラシュバパラメータの Bi 膜厚依存性を、ARPES によって得られた Bi/Cu(111) 界面のバンド構造の解析をすることで調べる。以下に、Bi 膜厚を変化させて測定したバンド構造の図と、それに対応する LEED パターンを示す。図 4.1 の (a), (b), (c) は、Bi 膜厚を変化させて作製した Bi/Cu(111) 界面のバンド構造であり、それぞれ Bi 膜厚は 0.33, 0.33-0.43, 0.43 ML である。赤で囲ったバンドは sp_z 軌道のバンド構造であり、ラシュバ分裂が生じている。(d), (e), (f) はそれぞれ Bi 膜厚 0.33, 0.33-0.43, 0.43 ML の試料界面における LEED パターンであり、スポットの数が増えているので界面の結晶構造が変化していることがわかる。(d) は 45 eV、(e) は 46.3 eV、(f) は 44.4 eV で観察した。

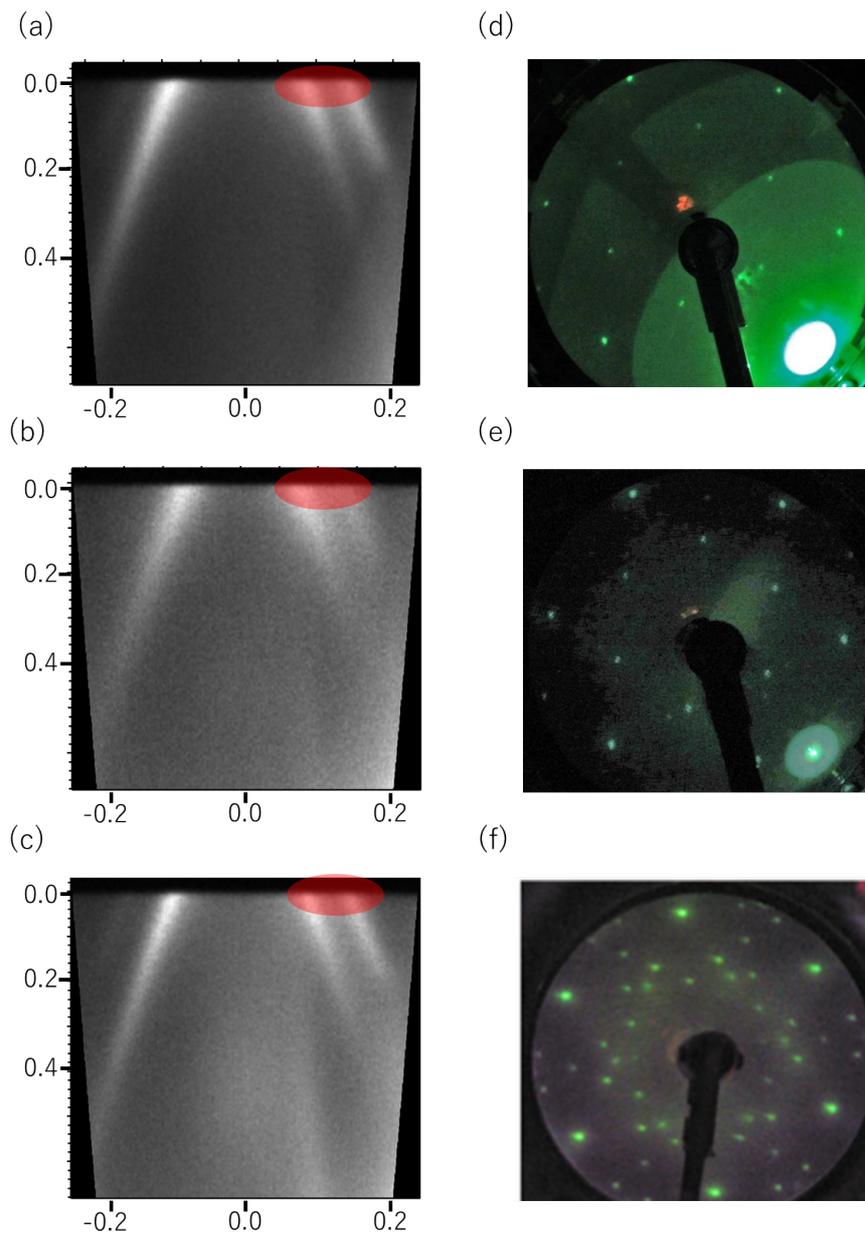


図 4.1. Bi 膜厚を変えて測定した Bi/Cu(111) 界面のバンド構造と LEED パターン.(a)~(c) と (d)~(f) はそれぞれ、Bi 膜厚 0.33, 0.33-0.43, 0.43 ML.

Bi 膜厚毎のフェルミ準位における MDC を図 4.2 に示す。Bi を 0.33 ML 積層させた Bi/Cu(111) 界面のバンド構造を (a) に示す。(b)~(d) はそれぞれ Bi 膜厚 0.33, 0.33-0.43, 0.43 ML の試料における、 sp_z 軌道の MDC であり、それぞれを 2 つのローレンチアの和でフィッティングすることにより、Bi 膜厚ごとのフェルミ準位でのスピン分裂幅が求まった。

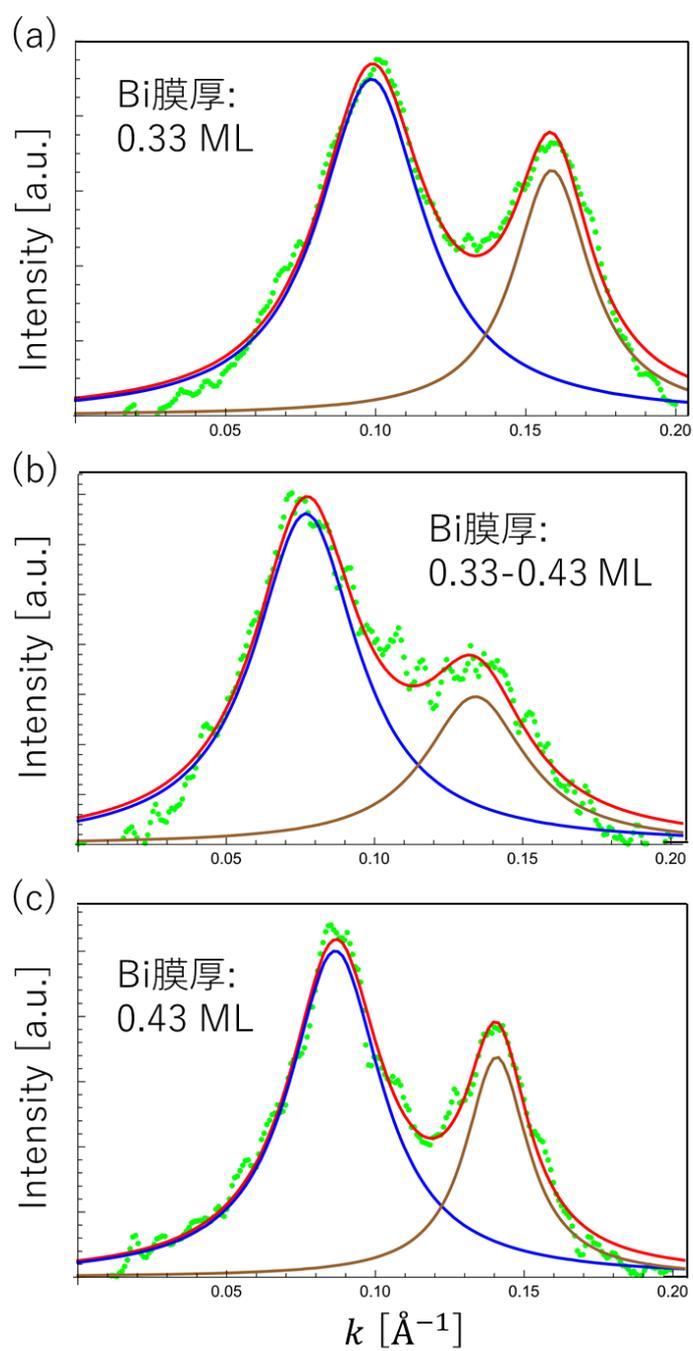


図 4.2. Bi 膜厚毎に測定したフェルミ準位における sp_z 軌道の MDC.(緑点: 測定値, 青, 茶線: 個々のローレンチアンフィッティング, 赤線: 二つのローレンチアンの和).(a)~(c) はそれぞれ Bi 膜厚 0.33, 0.33-0.43, 0.43 ML

4.1.1 Biの膜厚変化によるラシュバ効果への影響

図4.1の(a), (b), (c)を二次関数でフィッティングした結果を、図4.3にまとめた。二次関数のフィッティングは、それぞれのBi膜厚におけるupスピンのバンド分散で行ったため、図4.3ではそれぞれの膜厚で一本のバンドのみ示されている。Bi膜厚毎のバンド分裂を図4.4に示した。解析によって得られたバンド分裂幅と有効質量により見積もったBi膜厚毎のラシュバパラメータを表4.1にまとめた。

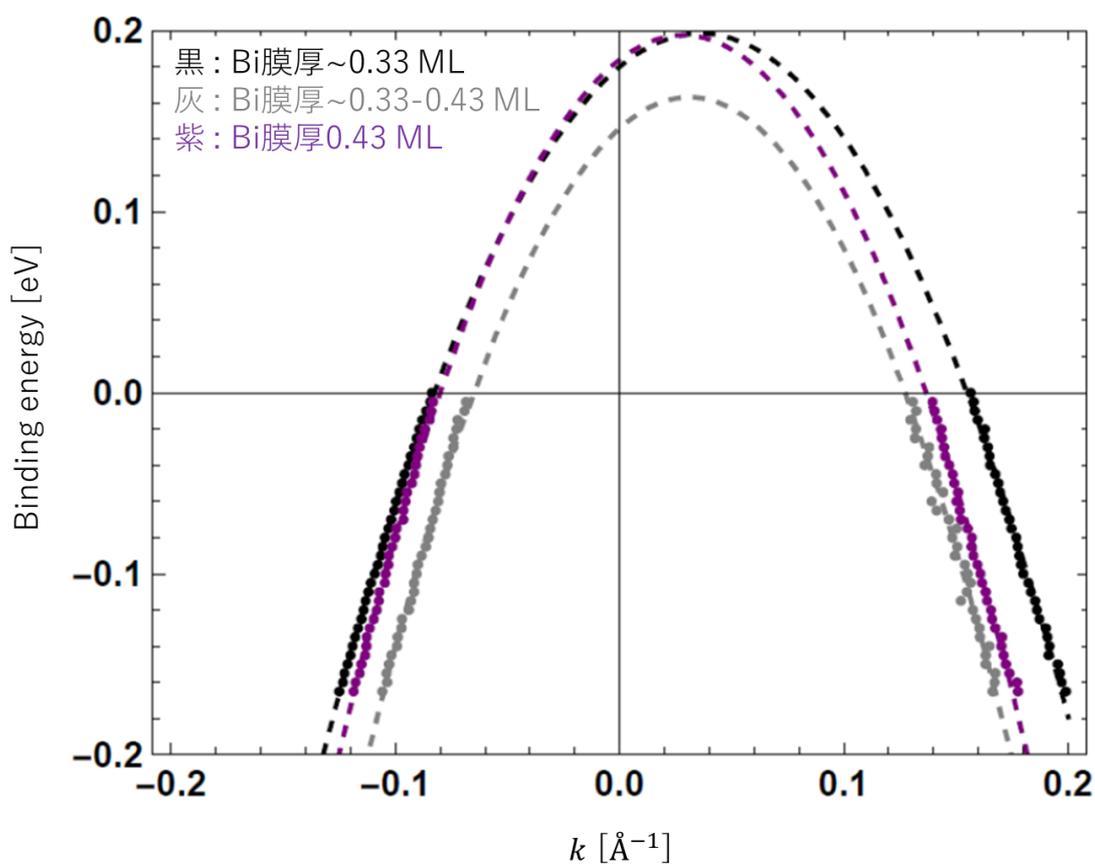


図4.3. Bi膜厚毎のBi/Cu(111)界面におけるバンド構造の曲率変化.(黒: Bi膜厚 0.33 ML, 灰: 0.33-0.43 ML, 紫: 0.43 ML)

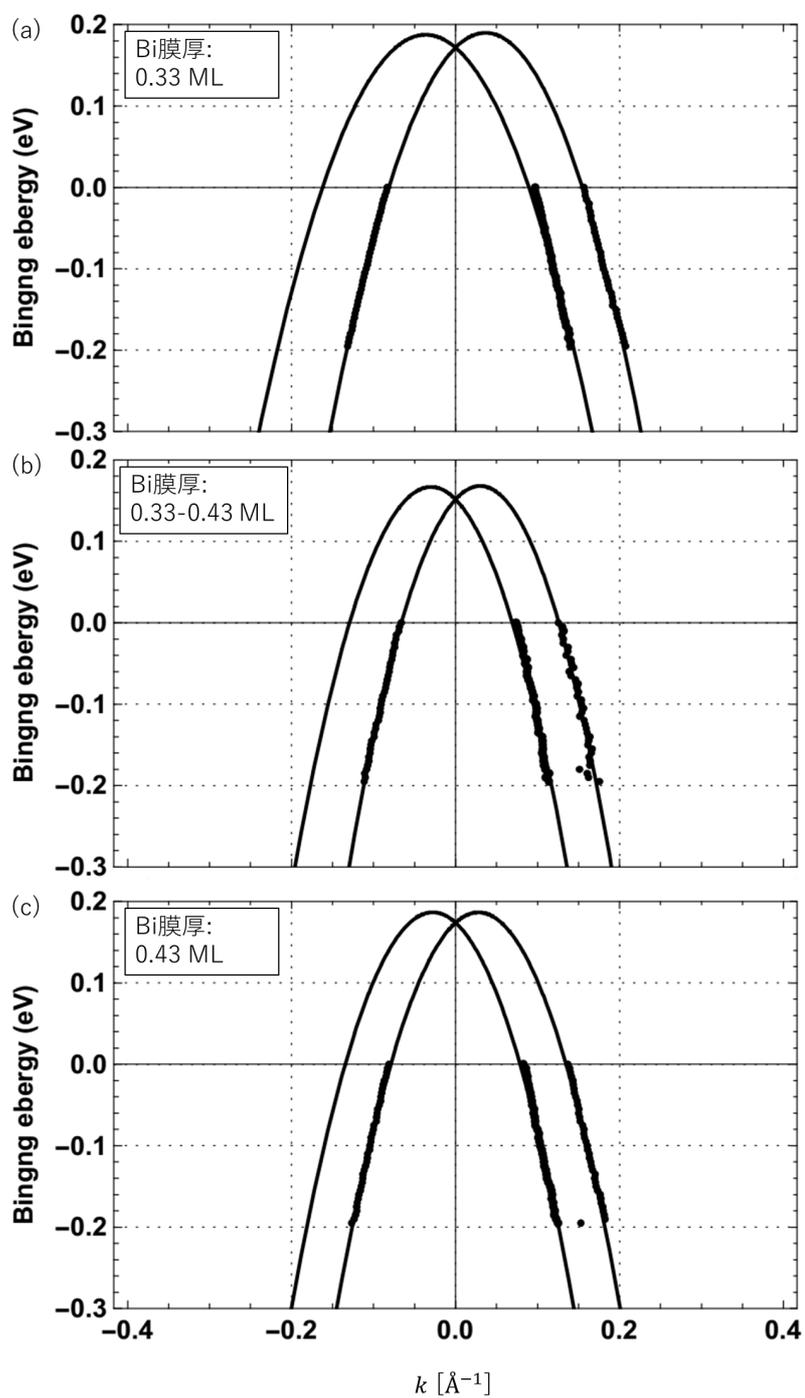


図 4.4. Bi 膜厚毎の Bi/Cu(111) 界面におけるランジュバ分裂.(a)~(c) はそれぞれ、Bi 膜厚 0.33, 0.33-0.43, 0.43 ML.

表 4.1. Bi 膜厚毎のラシュバパラメータと有効質量

Bi 膜厚 [ML]	ラシュバパラメータ $ \alpha_R $ [eV · Å]	有効質量 m^*
0.33	0.807 ± 0.009	$(-0.264 \pm 0.002)m_e$
0.33-0.43	0.870 ± 0.020	$(-0.267 \pm 0.005)m_e$
0.43	0.891 ± 0.011	$(-0.235 \pm 0.002)m_e$

ラシュバパラメータの誤差は、フェルミ準位でのローレンチアンフィッティングにより求めたピークの位置の誤差と、2次関数フィッティング $E(k) = ak^2 + bk + c$ の a の値の誤差をもちいて導出し、その他の誤差は無視できるものとした。図 4.3 で示したように、Bi 膜厚 0.33 ML の試料で測ったバンド構造に比べて 0.33-0.43, 0.43 ML の試料でのバンド構造は、バンドの分散曲率が増大しており広いバンドになっている。つまり、式 (2.3) によると有効質量 m^* が小さくなっていると理解できる。Bi 膜厚を増やすことにより、ラシュバパラメータは増加した。Bi 膜厚 0.33 ML の Bi/Cu(111) 界面で測定したラシュバパラメータは、[32] で報告された Bi/Cu(111) 界面のラシュバパラメータの値 ($|\alpha_R| \sim 0.82 \text{ eV} \cdot \text{Å}$) と近くなり信頼できる結果が得られた。

4.2 Bi/Cu(111) 界面におけるバンド構造の酸素曝露量依存性

金属/金属酸化物界面でのラシュバ効果の存在を裏付けるため、Bi/Cu(111) 試料を酸素雰囲気下に曝露して金属/金属酸化物の界面を作製し、ARPES によって界面のバンド構造を測定した。また、酸素曝露量によるラシュバパラメータへの影響を調べるため、酸素曝露量 0, 100, 2000, 20000 L の試料を作製した。図 4.5 の (a)~(d) は、酸素曝露量を変化させて作製した Bi/Cu(111) 界面のバンド構造であり、それぞれ酸素曝露量は 0, 100, 2000, 20000 L である。(e)~(g) はそれぞれ酸素曝露量 100, 2000, 20000 L の試料界面における LEED パターンである。 sp_z 軌道のバンドを赤枠で囲い、 p_x, p_y 軌道のバンドを黄色の枠で囲った。(a)~(d) から分かるように、酸素曝露量によって明確にバンド構造に変化が生じた。しかし、(e)~(g) の LEED パターンには酸素曝露による変化は見られなかった。(e) は 55.5 eV、(f) は 126 eV、(g) は 123 eV で観察した。酸素曝露量 0 L でのバンドの測定は He I ランプを使用しており、Bi 膜厚変化の実験の際、0.33 ML での測定と合わせて行ったため LEED パターンは図 4.1(d) と同一である。

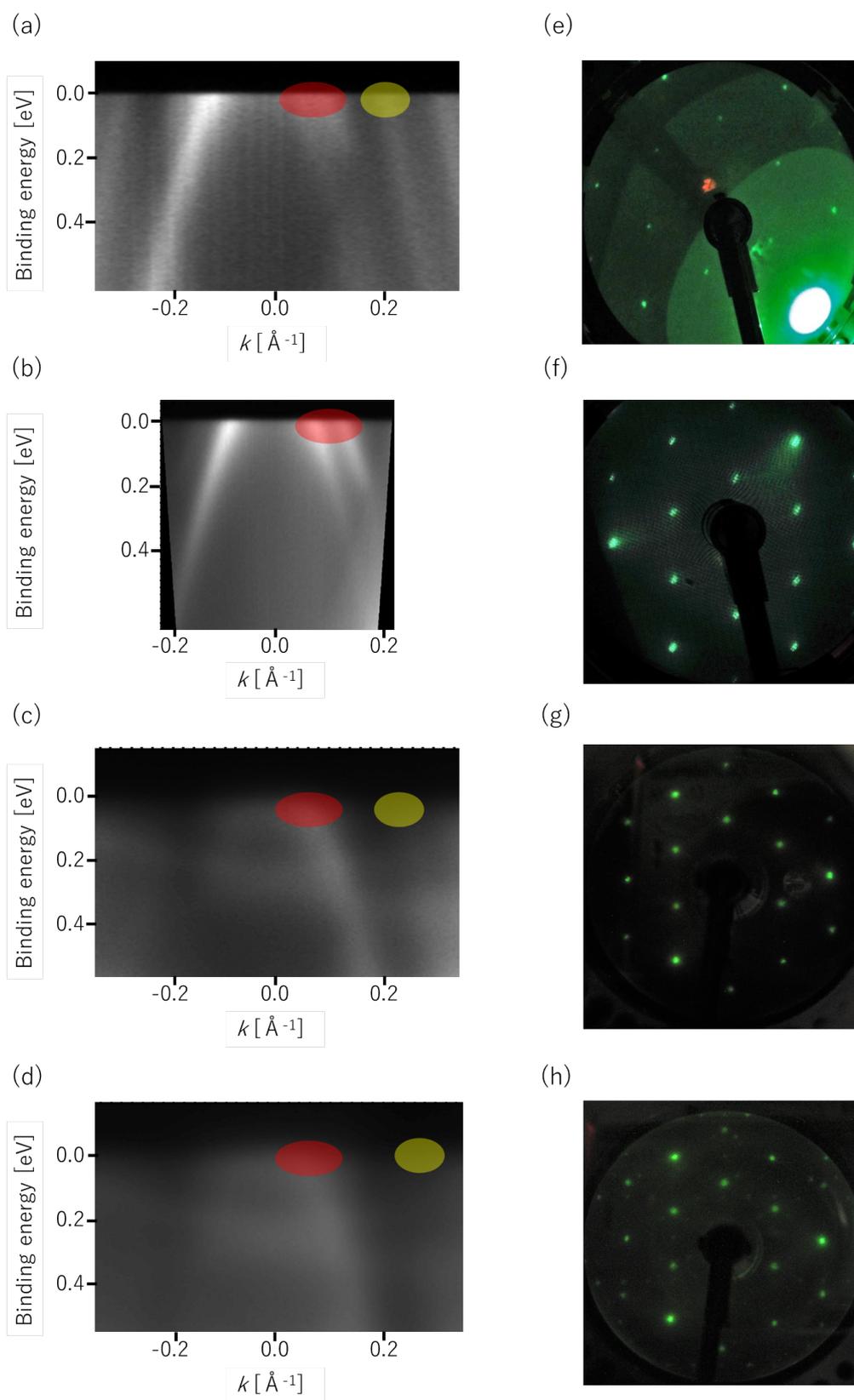


図 4.5. 酸素曝露量を変えて測定した O-Bi/Cu(111) 界面のバンド構造と LEED パターン。(a)~(d) と (e)~(h) はそれぞれ、酸素曝露量 0, 100, 2000, 20000 L.

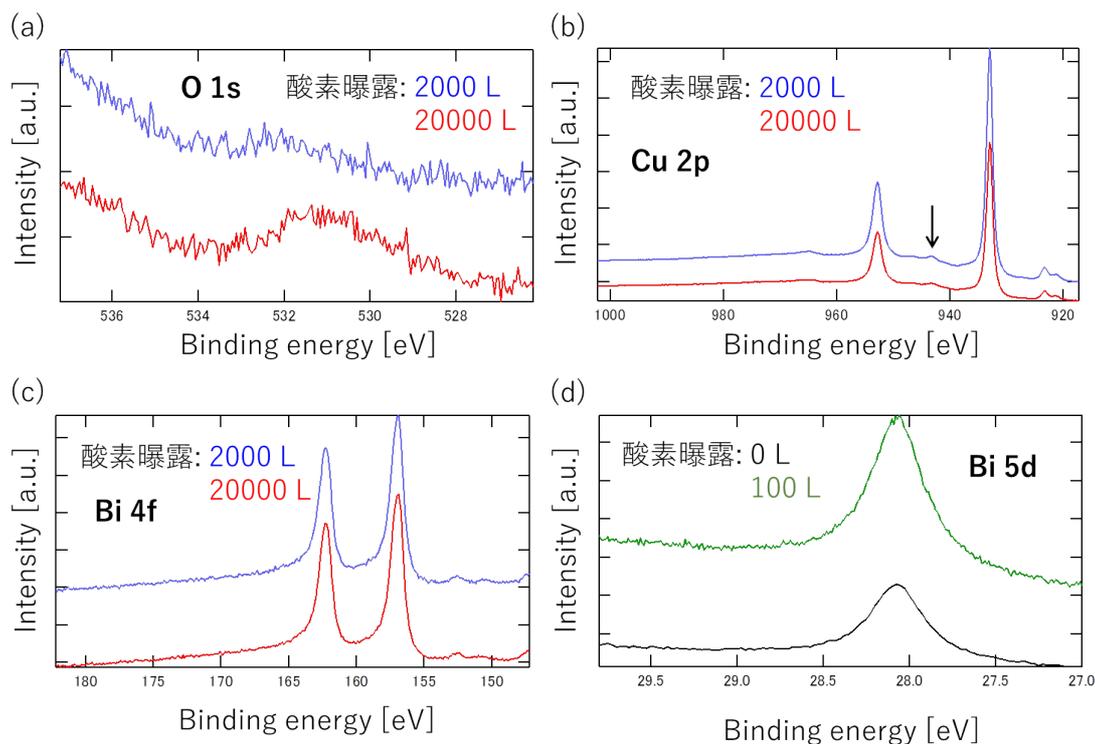


図 4.6. 酸素曝露した O-Bi/Cu(111) 界面における XPS.(a)~(c) はそれぞれ、酸素曝露量 2000, 20000 L での O 1s ピーク, Cu 2p ピーク, Bi 4f ピーク (d) 酸素曝露量 0,100 L での Bi 5d ピーク

酸素曝露による試料の酸化を確認するため、XPS 測定を行い O 1s, Cu 2p, Bi 4f, Bi 5d のコアレベルを観測した。酸素曝露量 2000, 20000 L で O 1s のピークが現れたことが図 4.6(a) より明らかであるので、Bi/Cu(111) 界面は酸素曝露によって酸化したと理解できる。また (b) は酸素曝露量 2000, 20000 L での Cu 2p ピークである。図 3.3(c) と比較すると、Cu 2p_{3/2} と Cu 2p_{1/2} の間の矢印の位置にサテライトピークが確認できるので、酸素曝露によって組成比 Cu₂O の酸化銅が生成されたとわかった。(c), (d) は、酸素曝露量 2000, 20000 L での Bi 4f ピークと、0, 100 L での Bi 5d ピークである。酸素曝露量 0, 100 L の試料は LASOR センターで測定した。LASOR センターのチャンバーでは in situ で XPS 測定が行えなかったため、He II ランプをもちいて Bi 5d ピークを測定した。酸素曝露によって Bi₂O₃ のピークが観測されなかったため、Bi は酸化されていないことが理解できる。XPS 測定によって、酸素曝露法により Bi/Cu₂O(111) 試料が作製されたことがわかった。

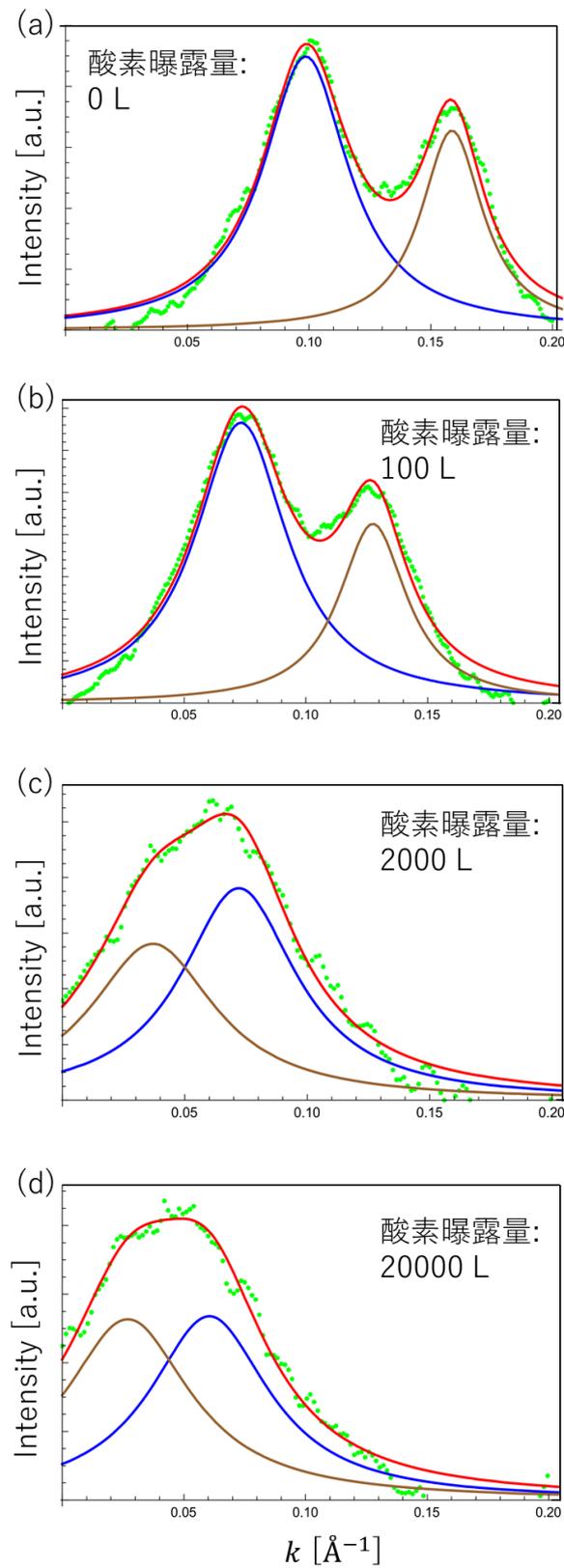


図 4.7. 酸素曝露毎に測定したフェルミ準位における sp_z 軌道の MDC(緑点: 測定値, 青, 茶線: 個々のローレンチアンフィッティング, 赤線: 個々のローレンチアンフィッティングの和). (a)~(d) はそれぞれ、酸素曝露量 0, 100, 2000, 20000 L

Bi/Cu₂O(111) 界面におけるラシュバ分裂を観測するため、フェルミ準位での波数分裂幅と有効質量を解析する。図 4.7 により、フェルミ準位近傍での波数分裂幅が求められる。Bi/Cu(111) 界面での p_x, p_y 軌道バンドでは、ラシュバ分裂は起こらないことが報告されている [12]。(c)~(f) は酸素曝露量毎の、 sp_z 軌道で測定したフェルミ準位における MDC である。2000, 20000 L 酸素曝露して作製した Bi/Cu₂O(111) 界面でラシュバ分裂が観測できた。よって、金属/金属酸化物界面におけるラシュバ効果の存在が裏付けられた。 sp_z 軌道のラシュバパラメータとそれぞれの軌道の有効質量を、Bi 膜厚依存性の実験で行った方法と同様のフィッティングにより求めた。酸素曝露量 100 L の界面における ARPES 測定では、取り込み角の小さいレーザー光源での測定しか行わなかったため、 p_x, p_y 軌道由来のバンド構造を測定できなかった。また酸素曝露量 2000, 20000 L で作製した界面におけるバンド構造では、波数負の領域でピークを観測できなかったため、波数正で観測されたピークのみをもちいて束縛条件を課してフィッティングした。束縛条件は、分裂したバンドの交点が波数 0 となるように設定した。

4.2.1 酸素曝露量の変化によるラシュバ効果への影響

酸素曝露量毎のバンド構造を図 4.8 に示し、 sp_z 軌道のラシュバパラメータとそれぞれの軌道の有効質量を表 4.2 にまとめた。二次関数のフィッティングは、Bi 膜厚依存性の実験と同様にスピン分裂した片方のバンドで行った。したがって図 4.8 には酸素曝露量毎に一本のバンドのみ示した。酸素曝露量毎のバンド分裂を図 4.9 に示した。

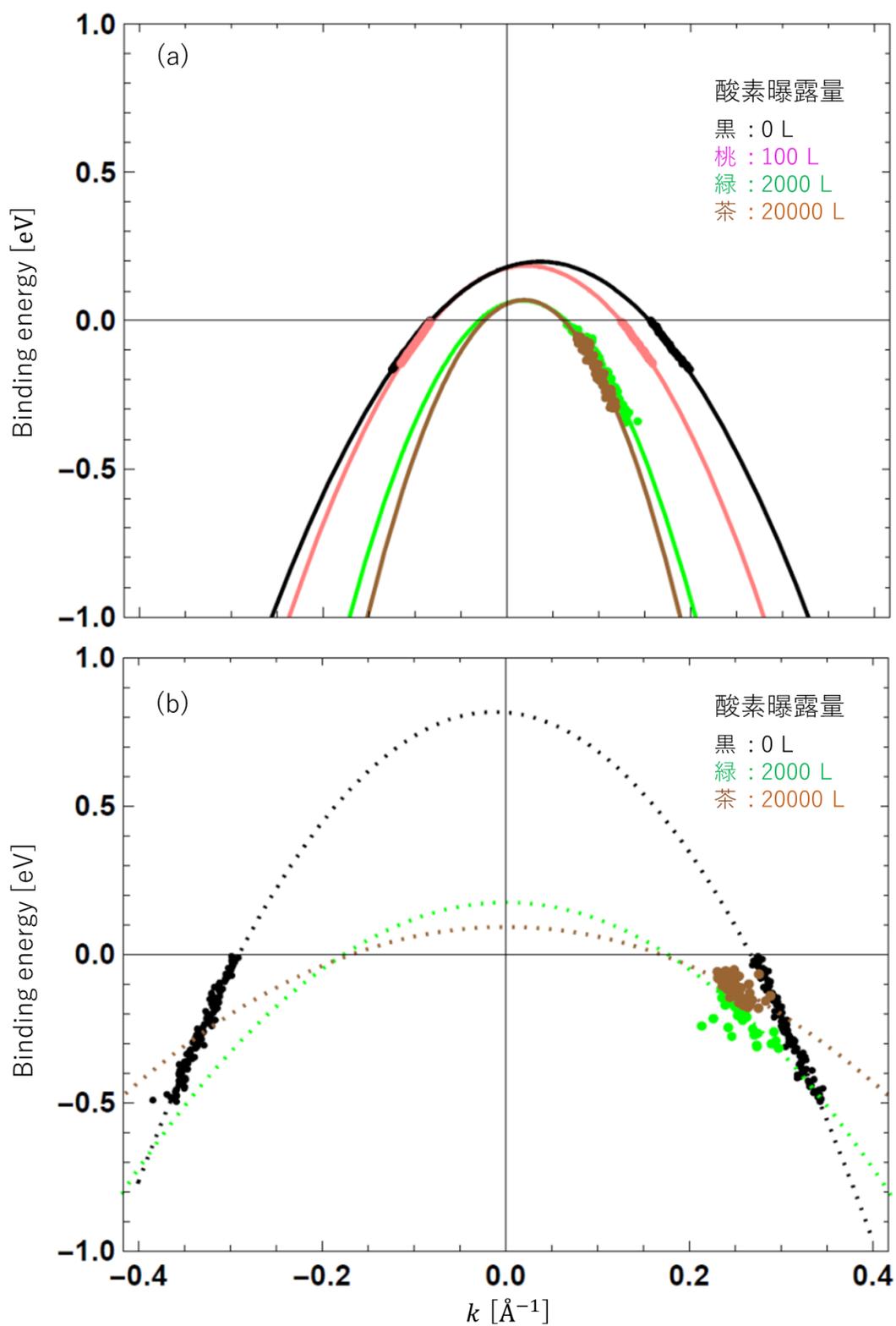


図 4.8. 酸素曝露量毎の Bi/Cu(111) 界面におけるバンド構造の曲率変化 (黒: 酸素曝露量 0 L, 桃: 100 L, 緑: 2000 L, 茶: 20000 L). (a) sp_z 軌道のバンド構造 (b) p_x, p_y 軌道のバンド構造

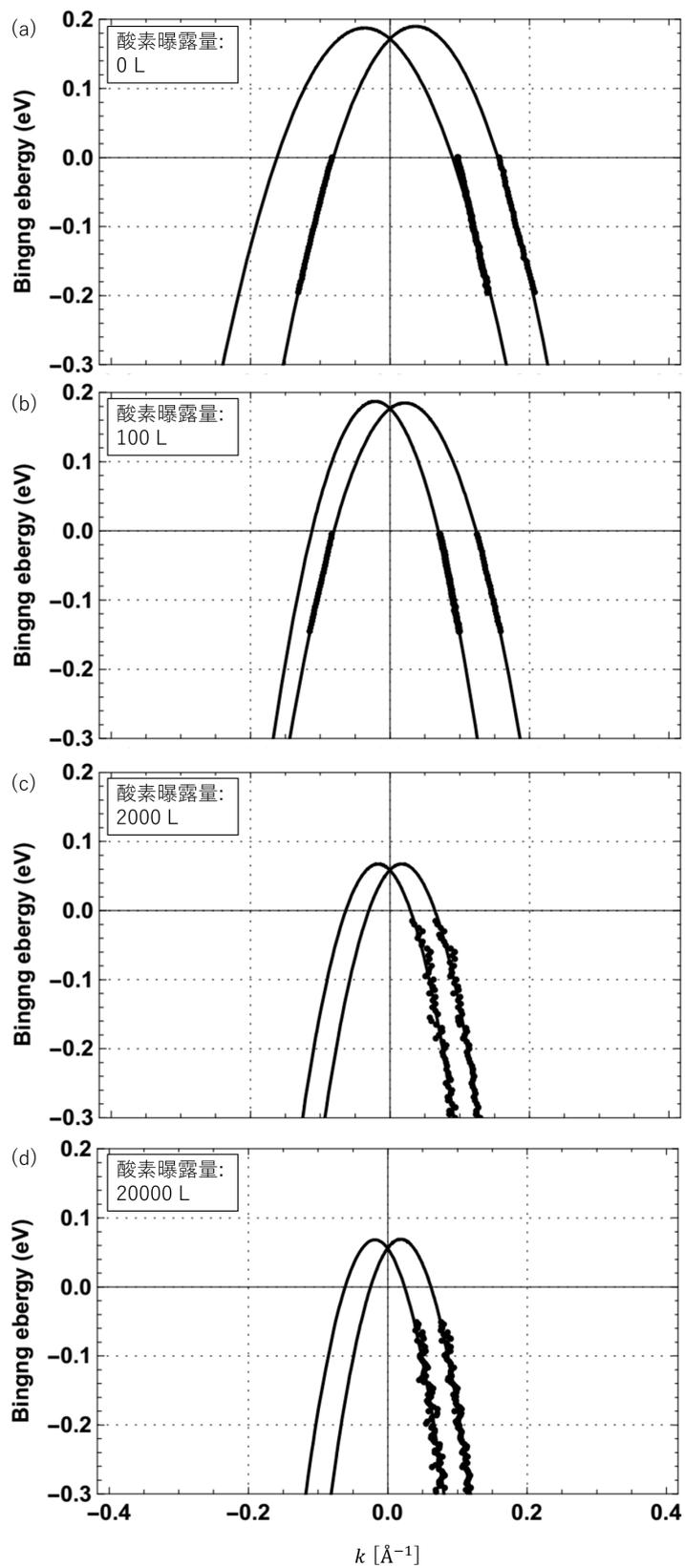


図 4.9. 酸素曝露量毎の Bi/Cu(111) 界面におけるラシュバ分裂. (a)~(d) はそれぞれ、酸素曝露量 0, 100, 2000, 20000 L

表 4.2. 酸素曝露量毎の sp_z 軌道のラシュバパラメータと各軌道の有効質量

酸素曝露量 [L]	ラシュバパラメータ $ \alpha_R $ [eV · Å]	sp_z バンドの有効質量 m^*	p_x, p_y バンドの有効質量
0	0.807 ± 0.009	$(-0.264 \pm 0.002)m_e$	$(0.362 \pm 0.006)*m_e$
100	0.894 ± 0.009	$(-0.242 \pm 0.002)m_e$	—
2000	1.023 ± 0.156	$(-0.126 \pm 0.003)m_e$	$(0.679 \pm 0.098)*m_e$
20000	1.370 ± 0.196	$(-0.103 \pm 0.003)m_e$	$(1.162 \pm 0.250) *m_e$

図 4.8 から、酸素曝露量を増やすことにより sp_z 軌道由来のバンドの分散曲率は増加していることがわかる。一方で、 p_x, p_y 軌道由来のバンドの分散曲率は、酸素曝露量 0 L に比べて 2000, 20000 L の場合で大きく減少している。酸素曝露量の増加に伴って sp_z バンドの有効質量は減少しており、逆に p_x, p_y バンドの有効質量は増加したことが表 4.2 から読み取れる。ラシュバパラメータは sp_z バンドの有効質量の逆数に影響されるので、酸素曝露量 20000 L でラシュバパラメータは最も大きな値となった。

4.3 考えられるラシュバパラメータ変化のメカニズム

Bi 蒸着量によるラシュバパラメータの変化

試料表面の Bi が増えることで、Bi 原子間の距離が縮まり sp_z 軌道の混成が強くなると考えられる。電荷の移動が容易になり、有効質量が減少しバンドの分散曲率が大きくなると理解できる。

酸素曝露によるラシュバパラメータの変化

Bi/Cu(111) 界面に酸素曝露することで Cu 原子が酸化されて、組成比 Cu_2O の酸化銅ができたことが図 4.6(b) から判断できるので、酸素原子は Cu 原子のブリッジサイトに結合していると考えられる。O 1s コアレベルの面積と Bi 4f コアレベルの面積を比較することで、酸素曝露 2000, 20000 L における試料表面の酸素の被覆率はそれぞれ 0.04, 0.1 ML であると見積もられた。よって酸素曝露によって LEED パターンが変わらなかった理由は、酸素の被覆率が低かったため LEED に反映されなかったためだと考えられる。酸素曝露量の増加によって有効質量が、 sp_z 軌道のバンドでは減少し p_x, p_y 軌道のバンドでは増加する理由は以下のように考えた。

酸素曝露法により作製した Bi/Cu₂O(111) の、側面からみた模式図を図 4.10(a) に示す。酸素原子が Cu のブリッジサイトに吸着していることで、負の電荷密度 δ^- を持つ酸素原子が Bi 原子間の波動関数におけるポテンシャルバリアとしてはたらき、黄線で示した Bi 原子同士の p_x, p_y 軌道の混成が弱まる。したがって p_x, p_y 軌道で電子の移動度が減少し、有効質量が増加すると考えられる。 sp_z 軌道のバンドの有効質量が減少する理由は、酸素原子による Cu 原子の電荷密度の変調によるものだと考える。Bi/Cu(111) 界面における電荷分布の側面図を (b) で示した。中心の大きな電荷分布が Bi の p_z 軌道由来であり、左右の小さい電荷分布が Cu の s

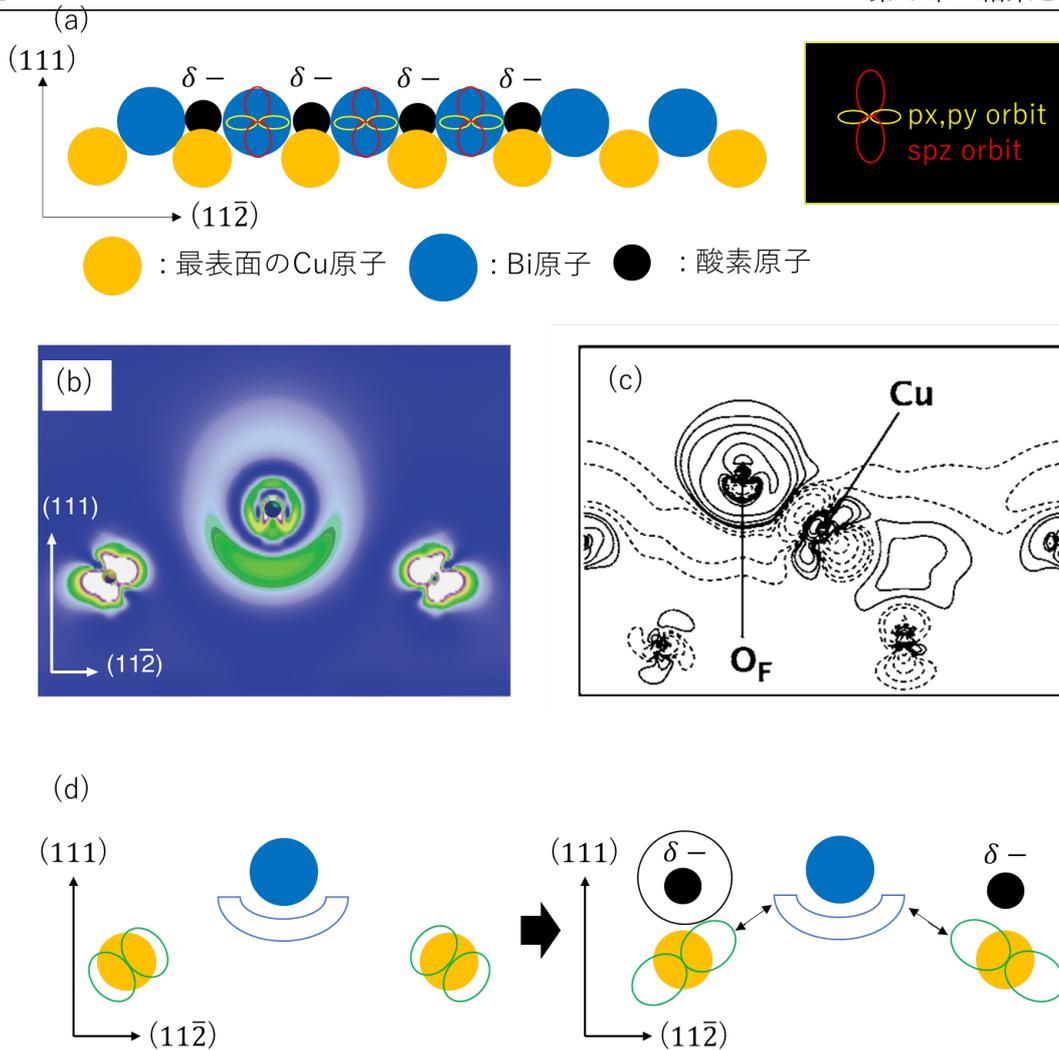


図 4.10. (a) 酸素曝露により形成された $\text{Bi}/\text{Cu}_2\text{O}(111)$ の側面図. (b) $\text{Bi}/\text{Cu}(111)$ 界面での電荷密度の混成図 [12] (c) $\text{Cu}-\text{O}$ 結合による電荷密度の移動.[34] (d) $\text{Cu}-\text{O}$ 結合による、実線で示した Cu と Bi の電荷密度の混成状態の変化.(黒線: 酸素, 赤線: Cu, 青: Bi)

軌道由来である [12]。(c) で示したように酸素原子がブリッジサイトに吸着することで、Cu の s 軌道の電荷密度が酸素原子に移動し、Cu の電荷密度が変調されると理論的に示唆されている [34]。(d) の緑線で示した Cu 原子の s 軌道が歪むことで赤線のような形態となり、青色の半円で示した Bi の p_z 軌道との混成が強まると推察できる。したがって、 sp_z 軌道のバンド構造の有効質量が減少し、ラシュバパラメータは増大する。 sp_z 軌道の混成が強まることで、ラシュバパラメータの式 2.2 の界面における波動関数 $\Psi^2(z)$ の値が大きくなりラシュバパラメータも増大するので、[12] の結果とも一致する。

第 5 章

結論

本研究は、金属/金属酸化物界面におけるラシュバ分裂の測定を目的として行った。さらに Bi/Cu(111) 界面の、界面状態の変化によるラシュバパラメータへの影響を調べた。本研究により得られた結果を以下に示す。

ラシュバ効果の Bi 膜厚依存性

抵抗加熱蒸着法により Bi を Cu(111) 表面に蒸着することで、Bi/Cu(111) 界面を作製した。Bi の蒸着量を変えた試料を 3 つ用意し、ARPES をもちいてそれぞれの界面のバンド構造を観測した。得られたバンド構造の有効質量と、フェルミ準位におけるバンド分裂幅をフィッティングで求めることにより、それぞれの試料のラシュバパラメータを見積もることに成功した。Bi 膜厚を増やすことでラシュバパラメータは増加し、Bi 膜厚 0.33 ML の場合に比べて膜厚 0.43 ML のラシュバパラメータの値は約 10 % 大きくなった。この理由として、界面の Bi 膜厚が増加することにより、Bi 原子間の sp_z 軌道の混成が強まるため、 sp_z バンドの有効質量が減少したことが原因だと推察された。

ラシュバ効果の酸素曝露量依存性

Bi を 0.33 ML だけ Cu(111) 表面に蒸着した試料を用意し、酸素曝露量を 4 点変えて金属/金属酸化物界面を作製した。この酸化方法をもちいることで、Bi/Cu(111) 界面の結晶構造を壊すことなく金属酸化物を作ることに成功し、金属/金属酸化物界面を ARPES で測定可能になった。酸素曝露法では Cu 原子が酸化することがわかり、 Cu_2O ができていることが XPS 測定により明らかになった。ARPES 測定の結果より、2000, 20000 L 酸素曝露した Bi/Cu₂O 界面においてラシュバ効果の存在を裏付けることができた。酸素曝露量毎のラシュバパラメータを見積もり、酸素曝露量の増加に伴ってラシュバパラメータが増加することを発見した。酸素曝露量の増加により、 p_x, p_y 軌道の有効質量は増加し、 sp_z 軌道の有効質量は減少した。 p_x, p_y 軌道の有効質量が増加する理由は、Bi/Cu(111) 界面に負の電荷をもつ酸素原子が積層することで、

酸素原子がポテンシャルバリアとなり平面内の電子の移動が妨げられたためだと考えられる。 sp_z 軌道の有効質量が減少する理由は、酸化によって Cu 原子の電荷密度が酸素原子に移動することで Cu 原子の電荷密度が変動し、Bi の p_z 軌道との混成が強まったためだと推察された。酸素曝露量 0 L の場合に比べ、酸素曝露量 20000 L の試料のラシュバパラメータは約 70 % 増加した。

まとめ

Bi 膜厚の変化により、ラシュバパラメータを増加させることに成功した。酸素曝露法をもちいることで、金属/金属酸化物界面の結晶構造を壊さず ARPES でバンド構造を観測することに成功した。また Bi/Cu(111) 界面のラシュバパラメータを、酸素曝露によって増加させることに成功した。

参考文献

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grnberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,” *Phys. Rev. B*, **39**, 4828 (1989).
- [3] 猪俣浩一郎、「スピネレクトロニクスの基礎と応用」、シーエムシー出版 (2004)。
- [4] E. I. Rashba, “Properties of semiconductors with an extremum loop. 1. Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop,” *Sov. Phys. Solid State* **2**, 1109(1960).
- [5] Y. A. Bychkov, and E. I. Rashba, “Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy,” *JETP Lett.* **39**, 78(1984).
- [6] G. Dresselhaus, “Spin-orbit coupling effects in Zinc blende structures,” *Phys. Rev.* **100**, 580 (1955).
- [7] V. M. Edelstein, “Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems,” *Solid State Commun.* **73**, 233(1990).
- [8] K. Shen, G. Vignale, R. Raimondi, “Inverse Edelstein Effect,” arXiv:1311.651v1(2013).
- [9] S. Karube, K. Kouta, and Y. Otani, ”Experimental observation of spin-to-charge current conversion at non-magnetic metal/Bi2O3 interfaces,” *Appl. Phys. Express.*, **9**, 033001 (2016).
- [10] F. Meier, H. Dil, J. L. Checa, L. Patthey, and J. Osterwalder, ”Quantitative vectorial spin analysis in angle-resolved photoemission: Bi/Ag(111) and Pb/Ag(111),” *Phys. Rev. B*, **77**, 165431(2008).
- [11] 有賀哲也、八田振一郎、「表面系の Rashba 効果」、*J. Vacuum. Soc. Jpn.*, **52** 577(2009)
- [12] H. Bentmann, T. Kuzumaki, G. Bihlmayer, S. Blügel, E. Chulkov, F. Reinert, and K. Sakamoto, ”Spin orientation and sign of the Rashba splitting in Bi/Cu(111),” *Phys. Rev. B*, **84**, 115426 (2011).
- [13] J. Henk, M. Hoesch, J. Osterwalder, A. Ernst, and P. Bruno, ”Spinorbit coupling in the L-gap surface states of Au(111): spin-resolved photoemission experiments and first-principles

- calculations,” *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 7581(2004).
- [14] M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou, and T. Oguchi, ”A first-principles study on the Rashba effect in surface systems,” *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 064239(2009).
- [15] F. Forster, A. Bendounan, J. Ziroff, F. Reinert, ”Systematic studies on surface modifications by ARUPS on Shockley-type surface states,” *Surf. Sci.* **600** 3870(2006).
- [16] H. Bentmann, and F. Reinert, ”Enhancing and reducing the Rashba-splitting at surfaces by adsorbates: Na and Xe on Bi/Cu(111),” *New J. Phys.*, **15**, 115011(2013).
- [17] L. Moreschini, A. Bendounan, C. R. Ast, F. Reinert, M. Falub, and M. Grioni, ”Effect of rare-gas adsorption on the spin-orbit split bands of a surface alloy: Xe on Ag(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Bi” *Phys. Rev. B* **77**, 115407(2008).
- [18] L. Moreschini, A. Bendounan, H. Bentmann, M. Assig, K. Kern, F. Reinert, J. Henk, C. R. Ast, and M. Grioni, ”Influence of the substrate on the spin-orbit splitting in surface alloys on (111) noble-metal surfaces,” *Phys. Rev. B*, **80**, 035438 (2009).
- [19] Y. Tserkovnyak, and A. Brataas. ”Enhanced Gilbert Damping in Thin Ferromagnetic Films,” *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 117601(2002).
- [20] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. W. Bauer. ”Spin pumping and magnetization dynamics in metallic multilayers,” *Phys. Rev. B*, **66**, 224403(2002).
- [21] S. Hüfner, ”Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications,” Springer
- [22] A. Zangwill, ”Physics at surfaces,”
- [23] 匂坂康男、「角度分解紫外光電子分光」、放射光 第3巻第3号 (1990)。
- [24] 幸埴、「角度分解光電子分光」
- [25] H. Bentmann, H. Maa, E. Krasovskii, T. Peixoto, C. Seibel, M. Leandersson, T. Balasubramanian, and F. Reinert, ”Strong Linear Dichroism in Spin-Polarized Photoemission from Spin-Orbit-Coupled Surface States,” *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 106401(2017).
- [26] G. F. Rhead, F. Delamare,”Observation of a Liquid Phase with an Orthorhombic Orientational Order,” *Surf. Sci.* **35**, 185(1973).
- [27] D. Kaminski, P. Poodt, E. Aret, N. Radenovic, and E. Vlieg, ”Surface alloys, overlayer and incommensurate structures of Bi on Cu(111)” *Surf. Sci.*, **575**, 233 (2005).
- [28] T. Hirahara, I. Matsuda, S. Yamazaki, N. Miyata, and S. Hasegawa, ”Large surface-state conductivity in ultrathin Bi films,” *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 202106(2007).
- [29] K. Yaji, A. Harasawa, K. Kuroda, S. Toyohisa, M. Nakayama, Y. Ishida, A. Fukushima, S. Watanabe, C. Chen, F. Komori, and S. Shin, ”High-resolution three-dimensional spin- and angle-resolved photoelectron spectrometer using vacuum ultraviolet laser light,” *Rev. Sci. Instrum.*, **87**, 053111 (2016).
- [30] S. R. Sainkar, S. Badrinarayan, and A. Goswami, ”CHARACTERISATION OF THIN FILMS OF BISMUTH OXIDE BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY,” *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.*, **25**, 181 (1982)

-
- [31] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn," *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 887 (2010)
- [32] H. Bentmann, F. Forster, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, L. Moreschini, M. Grioni, and F. Reinert, "Origin and manipulation of the Rashba splitting in surface alloys," *Europhys. Lett.*, **87**, 37003 (2009).
- [33] N. Yamaguchi, H. Kotaka, and F. Ishii, "First-principles Calculations of Rashba Effect in $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{M}$ (M=Cu,Ag,Au)"
- [34] A. Soon, M. Todorova, B. Delley, and C. Stampfl, "Oxygen adsorption and stability of surface oxides on Cu(111): A first-principles investigation," *Phys. Rev. B*, **73**, 165424 (2006).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、大谷義近教授には非常に貴重な助言をいただいたことを心より感謝申し上げます。実験データに対するご指摘はもとより、未熟な私に対して熱心にご指導いただき、国内学会発表も行うことができ充実した学生生活をおくることができました。

一色弘成助教には、右も左もわからなかった入学当初から、実験データの様々なデータ処理の方法の教示、また学会、年次報告会での発表資料のご指導などをしていただき大変お世話になりました。

大谷教授がチームリーダーを兼任しておられる、理化学研究所の近藤浩太研究員には、研究テーマのアプローチや本実験を遂行する上で様々な助言をいただき、大変お世話になりました。丁寧にご指導誠に感謝いたします。

矢治光一郎助教には、光電子分光について全くの無知であった私に、わかりやすく丁寧にご指導していただいたことを心より感謝しております。矢治助教から教えていただいた研究者の意識の教訓は、この先忘れることは無いと断言できます。

小森研究室の飯盛さんには、大分無理を言って装置を長期間貸していただき、謝罪を申し上げますとともにご厚意に大変感謝しております。丁寧かつ親身にご指導いただいたことを決して忘れません。

本研究室の卒業生である軽部修太郎氏には、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ の界面における物性の議論をしていただき、多くの協力をいただきましたことを大変感謝しております。

小森先生と辛先生には、極限コヒーレント光科学研究センターと小森研究室所有の ARPES、XPS 装置を使用させていただき、本研究を遂行させていただいたことを心より感謝申し上げます。

最後に、実験によって生活が不規則になっていた時、私の健康を気遣い支えていただいた家族や友人に感謝申し上げます。