The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	固体表面上に作製した原子層超伝導体のスピン偏極電子状態
Author(s)	小林, 宇宏
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89590
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

固体表面上に作製した原子層超伝導体のスピン偏極電子状態

小　林　宇　宏

2022 年 6 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　はじめに 11

1.1　低次元物性 11

1.1.1　スピントロニクスの現状 12

1.1.2　ナノサイエンス・ナノテクノロジー 13

1.1.3　原子層物質 13

1.1.4　表面状態 16

1.1.5　Si(111) 面における再構成構造 19

1.1.6　ラシュバ効果 21

1.1.7　構造の対称性に起因する特異なスピン状態 25

1.1.8　原子層超伝導体 27

1.2　逆格子空間 29

1.2.1　フーリエ解析 29

1.2.2　逆格子ベクトル 29

1.2.3　2 次元格子の逆格子空間 30

1.2.4　回折の条件 31

1.3　低速電子線回折 (Low Energy Electron Diffraction; LEED) 32

1.4　光電子分光 (Photoelectron Spectroscopy; PES) 34

1.4.1　角度分解光電子分光 (Angle-Resolved PES; ARPES) 37

1.4.2　静電半球型アナライザー 38

1.4.3　光源 41

1.4.4　光電子の放出角度と波数の変換 43

1.5　スピン分解光電子分光法
(Spin-resolved ARPES; SARPES) 47

1.5.1　スピン検出器 48

1.5.2 回転行列によるスピン偏極度の補正 50
1.6 本博士論文の目的・構成 53

第 2 章 Si 基板上に作製した In2 層で構成された原子層結晶の電子状態 55
2.1 序論 55
2.1.1 In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 55
2.1.2 研究目的 57
2.2 実験方法 57
2.2.1 LOBSTER (Laser-Optics-Based Spin-vecTor Experimental Research) 57
2.2.2 試料作製方法 58
2.2.3 理論計算 59
2.3 実験結果 59
2.3.1 作製した試料の低速電子線回折観察 59
2.3.2 角度分解光電子分光によるフェルミ面近傍の電子状態の測定 . . . 61
2.3.3 スピン分解・角度分解光電子分光によるスピン偏極度の測定 . . . 62
2.3.4 k_y の符号によるスピン偏極度の x 成分の反転 64
2.4 理論計算によるスピン偏極度の検証 65
2.5 結論 69

第 3 章 Ag 基板上に作製した Tl 薄膜の電子状態 71
3.1 序論 71
3.1.1 Tl の電子状態 72
3.1.2 研究目的 73
3.2 実験方法 74
3.2.1 電気伝導特性 74
3.2.2 角度分解光電子分光 74
3.3 実験結果 75
3.3.1 作製した試料の LEED 観察 75
3.3.2 電気伝導特性 77
3.3.3 角度分解光電子分光による $\bar{\mathrm{K}}$ 点周辺の電子状態の測定 79
3.3.4 スピン分解・角度分解光電子分光によるスピン偏極度の測定 . . . 82
3.4 結論 84

第 4 章　PTCDA 蒸着による In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) の電子状態変調 85
4.1　序論 85
4.1.1　研究目的 87
4.2　実験方法 88
4.2.1　佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター BL13 VLS ステーション 88
4.2.2　試料作製方法 89
4.3　実験結果 89
4.3.1　作製した試料の LEED 観察 89
4.3.2　In 3d 軌道の光電子強度を利用した PTCDA 膜厚の算出 90
4.3.3　広い束縛エネルギー範囲での光電子分光スペクトル 91
4.3.4　価電子帯 92
4.3.5　C 1s 軌道 93
4.3.6　O 1s 軌道 94
4.3.7　In 3d 軌道 95
4.3.8　フェルミ面 96
4.4　結論 98

第 5 章　まとめ 100
5.1　原子層超伝導体で現れるスピン偏極した電子状態 100
5.1.1　In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 100
5.1.2　Tl/Ag 101
5.2　有機分子吸着による電子状態の変調 101
5.3　スピントロニクスデバイスへの応用 102
5.4　今後の展望 102
5.4.1　超伝導状態での電子状態の測定 102
5.4.2　他の原子層超伝導体でのスピン偏極電子状態の起源の解明 103

謝辞 104

参考文献 106

図目次

1.1 (a)1 m^3 の物質、(b)1 nm^3 の物質。表面原子を橙色、内部の原子を青色で示している。 11
1.2 グラフェンの K 点に形成されるディラックコーン。占有バンドを水色、非占有バンドを灰色で示している。 14
1.3 ナノグラフェンのジグザグ端で生じるスピン。 15
1.4 ダングリングボンド状態の模式図。孤立原子、バルク原子、表面原子をそれぞれ赤、青、橙色の球で表し、ダングリングボンドと共有結合をそれぞれ赤、青色の線で表している。 16
1.5 量子ホール効果の模式図。 17
1.6 (a)Si 単結晶の単位格子。(b)、(c)、(d)3 つの基本結晶面。それぞれ (100) 面、(110) 面、(111) 面を表している。 19
1.7 (a)Si(100) 面、(b)Si(110) 面、(c)Si(111) 面の原子構造。図中の黄色の線は 2 次元単位格子を表している。 20
1.8 Si(111) 面の DAS モデルの模式図。(a)DAS モデルを上から見た図。(b)DAS モデルを横から見た図。緑色の丸がダイマー、赤色の丸が吸着原子、紫色の丸はレストアトム、水色の実線が積層欠陥、橙色の実線は単位格子を表す。 21
1.9 固体表面でのポテンシャル勾配と表面を運動する電子が感じる有効磁場。 22
1.10 バルクと表面近傍でのポテンシャル勾配の模式図。 23
1.11 (a) バルクでの縮退したバンド。(b) 表面での分裂したバンド。 24
1.12 Tl/Si(111)-(1×1) における $\bar{\Gamma}$ 点および $\bar{M}$ 点周りに形成されるスピン偏極ベクトルの模式図。黒色の実線はブリルアンゾーン 、緑色の破線は鏡映面を表している。 26

1.13 β-Bi/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) における $\bar{\Gamma}$ 点および $\bar{\mathrm{K}}$ 点周りに形成されるスピン偏極ベクトルの模式図。黒色の実線はブリルアンゾーン 、緑色の破線は鏡映面を表している。 27
1.14 スピン偏極した電子状態を有する原子層超伝導体のトポロジカル超伝導体への転移の可能性。(a) ラシュバ型のスピン偏極電子状態。(b) 電荷ドーピングによるフェルミ面の変調。(c) 外部磁場によるゼーマン効果。(d)-(f) それぞれ (a)-(c) でのフェルミ面。 28
1.15 (a) 理想的な逆格子ロッド。(b) 実際の逆格子ロッド。 30
1.16 エワルド球によるラウエ方程式の表現。 31
1.17 低速電子線回折装置の模式図。 32
1.18 エネルギー 85 eV の電子線で撮影した Si(111)-(7×7) 表面の LEED 像。 33
1.19 光電子分光の概念図 [67]。 35
1.20 光電子の出射角をそれぞれ 0°、60° としたときの $h\nu$=130 eV で測定した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) からの Si $2p$ 光電子スペクトル。 36
1.21 (a)ARPES 測定の様子。(b) 固体中と真空中における電子の波数。 . . . 38
1.22 半球型アナライザーとその内部での光電子の運動。 39
1.23 (a)1 回の ARPES 測定で得られるバンド分散。(b) 試料をスリットと垂直に回転させることで得られる 3 次元的なバンド構造。 40
1.24 He 放電管の模式図。 41
1.25 ベンディングマグネットとアンジュレーターの模式図。 42
1.26 試料回転の様子。それぞれ (a)$(\alpha,\beta,\gamma) = (0,0,0)$、(b)$(\alpha,\beta,\gamma) = (10°,0,0)$、(c)$(\alpha,\beta,\gamma) = (0,10°,0)$、(d)$(\alpha,\beta,\gamma) = (0,0,10°)$ の状態を表している。緑色と赤色の破線はそれぞれ tilt、azimuth の回転軸を表している。 43
1.27 試料回転の角度と波数の変換。(α, β, γ)=(20°, 20°, 0) での試料の状態を表している。緑色と赤色の破線はそれぞれ tilt、azimuth の回転軸を表している。 44
1.28 試料の回転角度と波数の対応。(a)、(b) 電子バンドにおけるスリット方向の角度と波数の対応。角度の数値が大きい程明るい赤色で、エネルギーが高い程明るい緑色で示している。(c)、(d)$E_k = 16.8$ eV での等エネルギー面での角度と波数の対応。α が大きい程明るい赤色で、β が大きい程明るい緑色で示している。 45
1.29 モット型スピン検出器の模式図。 48

1.30 VLEED 型スピン検出器の模式図。 49

2.1 In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) の構造の模式図。 56
2.2 In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面の LEED パターンとそのシミュレーション結果。(a)E=85 eV で測定したシングルドメインの LEED 像。(b) シングルドメインのシミュレーション [88]。(c)E=85 eV で測定したトリプルドメインの LEED 像。(d) トリプルドメインのシミュレーション [88]。 60
2.3 ARPES で測定した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面のフェルミ面。 61
2.4 理論計算による In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面のフェルミ面。(a) スピン軌道相互作用を考慮していないフェルミ面。(b) スピン軌道相互作用を考慮したフェルミ面。黒線はブリルアンゾーン を表している。 62
2.5 フェルミ面におけるスピン編極度の模式図。図 2.6(a)-(g) の結果から推定されたスピンの方向を表示している。 63
2.6 (a) 図 2.5 中の A で測定したスピン分解エネルギー分布曲線。(b)-(g) それぞれ図 2.5 中の B、C、D、E、F、G で測定したスピン分解運動量分布曲線。各軸正方向のスピンを赤色、負方向のスピンを青色でプロットしている。図中の x、y、z は、それぞれ Si 基板の $[1\bar{1}0]$、$[11\bar{2}]$、[111] 方向である。 64
2.7 (a)C_{1h} 対称性、(b) 時間反転対称性によるスピンの反転を表す模式図。 . 65
2.8 (a) ラシュバ効果、(b) ドレッセルハウス効果、(c) ゼーマン効果によるスピン偏極ベクトルの模式図。 65
2.9 (a) 理論計算によって得られたフェルミ面でのスピン偏極度 (スピン偏極度は内周側のみ表示)。(b) スピン軌道相互作用を考慮せず計算した軌道角運動量分布。 66
2.10 (a)-(i) 実空間電子確率等値面 (0.008 Å^{-3}) 。(a)-(c)、(d)-(f)、(g)-(i) はそれぞれ図 2.9(b) の丸、四角、三角で示した波数に対応する。(b)[(e)、(h)] は (a)[(d)、(g)] において同じ表示の矢印の方向から見た A - A'(C - C'、E - E') の断面図、(c)[(f)、(i)] は B - B'(D - D'、F - F') の断面図である。(b)、(c)、(e)、(f)、(h)、(i) において、青色の部分は平面での断面、黄色の部分は平面奥側の等値面である。 67

2.11 (a)-(c), (d)-(f), (g)-(i) は、図 2.9(b) の丸、四角、三角で示した波数を有する電子の 1 層目と 2 層目の In 原子、最表面の Si 原子からの軌道の寄与を示している。横軸に記された数字は (j) に示された原子番号に対応する。 68
2.12 (a) 図 2.9(b) の四角で示した点に近い $k_y = -0.15$ Å^{-1} の蝶々型フェルミ面と、(b)$k_y = -0.10$ Å^{-1} の円形フェルミ面のバンド分散。 69

3.1 フリースタンディングな 2 層の原子層物質に誘起される隠れたスピン。 . 72
3.2 (a)Tl の原子構造。(b)Tl のブリルアンゾーン 。 73
3.3 (a) 電子線のエネルギー 52 eV で撮影した Tl/Ag の LEED 像。(b) (a) の LEED 像の模式図。 75
3.4 Tl/Ag(111)-($2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$) の吸着構造のモデル図。 76
3.5 0 磁場での Ag/Si と Tl/Ag/Si の面抵抗の温度依存性。橙色のプロットは Ag/Si 薄膜、水色のプロットは Tl/Ag/Si の面抵抗の温度依存性をそれぞれ表している。 77
3.6 (a)$B = 0.00$、0.01、0.02、0.03、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12 T の面外磁界中で温度を変化させたときの Tl/Ag/Si の面抵抗曲線。(b)$T = 0.86$、0.87、0.89、0.90、0.94、0.98、1.02 K の温度で磁場を変化させたときの Tl/Ag/Si の面抵抗曲線。(c) (a) からプロットした上部臨界磁場の温度依存性。 78
3.7 図 3.4 から求めた Tl/Ag(111) のブリルアンゾーン。Ag のブリルアンゾーンが黒色の実線で、Tl のブリルアンゾーンが緑色と青色の実線である。 79
3.8 (a)、(b)、(c)、(d) はそれぞれ Tl/Ag(111) の 0 meV(フェルミ面)、100 meV、200 meV、300 meV の等エネルギー面を示している。図中の黒色の実線は Ag のブリルアンゾーンを表し、緑色と青色の実線は Tl のブリルアンゾーンを表している。 80
3.9 $\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点を横切る $k_y = 0.09$ Å^{-1} での電子バンド。 81
3.10 (a)$\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点 ($k_x = 1.19$ Å^{-1}、$k_y = -0.09$ Å^{-1}) で測定したスピン分解エネルギー分布曲線。赤色と青色は各軸方向のアップスピンとダウンスピンを表している。(b) $\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点でのスピン偏極度。 82

3.11 (a)Ag 基板上の Tl 2 層薄膜。(b) フリースタンディングと (c)Ag 基板上での Tl 2 層薄膜の電子状態の模式図。Tl 1 層目のアップスピンとダウンスピンをそれぞれ橙色、水色で表し、Tl 2 層目のアップスピンとダウンスピンをそれぞれ赤色と青色で表す。 83

4.1 磁場による超伝導破壊の様子。(a) 常磁性対破壊効果。(b) 軌道対破壊効果。 86

4.2 PTCDA の分子構造。 88

4.3 作製した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) の LEED パターン。電子線のエネルギー $E_B = 98.5$ eV で測定した。 89

4.4 In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着した試料での In 3d スペクトル。励起光のエネルギーは $h\nu = 680$ eV である。橙線が In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)、緑線、青線、紫線はそれぞれ In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を 1 分 (0.43 ML)、2 分 (0.66 ML)、10 分 (3.24 ML) 蒸着させた試料でのスペクトルを表す。 90

4.5 $h\nu$ =680 eV で測定した広い束縛エネルギー範囲での光電子分光スペクトル。赤線が Si 清浄表面、橙線が In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)、緑線、青線、紫線はそれぞれ In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面上に PTCDA を 0.43 ML、0.66 ML、3.24 ML 蒸着させた試料でのスペクトルを表す。 91

4.6 In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着していない試料と 3.24 ML 蒸着した試料での価電子帯スペクトル。励起光のエネルギーは $h\nu = 40$ eV である。 92

4.7 In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着した試料での C 1s スペクトル。励起光のエネルギーは $h\nu = 350$ eV である。橙線が In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)、緑線、青線、紫線はそれぞれ In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を 0.43 ML、0.66 ML、3.24 ML 蒸着させた試料でのスペクトルを表す。黒線はフォークト関数でのフィッティングを表す。 93

4.8 In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着した試料での O 1s スペクトル。励起光のエネルギーは $h\nu = 680$ eV である。橙線が In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)、緑線、青線、紫線はそれぞれ In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を 0.43 ML、0.66 ML、3.24 ML 蒸着させた試料でのスペクトルを表す。黒線はフォークト関数でのフィッティングを表す。 95

4.9 PTCDA の吸着量に依存したフェルミ面。PTCDA を (a)0 ML、(b)0.43 ML、(c)0.66 ML 蒸着したもの。励起光のエネルギーは $h\nu = 40$ eV である。これらのフェルミ面は 0 meV $< E_B <$ 50 meV の光電子強度を積算している。 96

4.10 (a) 図 4.9 で観測されたフェルミ面の模式図。青線は Si による六方格子、赤線は In による正方格子、緑線は In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) によるブリルアンゾーンを表している。(b)In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) のブリルアンゾーンの対称点の座標。a_{Si} は Si の格子定数であり、$a_{Si} = 5.43$ Å である。 97

4.11 図 4.9 での $k_x = 0$ Å^{-1} での運動量分布曲線。運動量分布曲線は、-0.05 Å^{-1} $< k_x <$ 0.05 Å^{-1} での光電子強度を積算している。橙丸、緑丸、水色丸はそれぞれ PTCDA の吸着量が 0 ML、0.43 ML、0.66 ML でのプロットである。黒線はローレンチアン関数によるフィッティングである。 98

表目次

1.1　2 次元格子における対称運動量とその対称性 [62]。 25

4.1　有機分子の LUMO 準位と HOMO 準位。 87
4.2　In 3d 軌道の光電子強度を利用した PTCDA の膜厚の推定。 91
4.3　PTCDA 吸着量に依存した In 層の電子状態の変化。 98

第 1 章

はじめに

1.1　低次元物性

身の回りの空気や水、金属などの物質は非常に小さな原子から構成されている。固体内部では原子は周りの他の原子と 3 次元的に結合しているが、表面ではそれよりも外側に原子が存在しないためそこで結合が切れており、2 次元的な性質を有する。物質の性質は、原子の構造とそれに付随する電子がどのように運動しているかを示す電子状態によって決まる。電子状態は原子同士の結合の様子によって大きく変わるため、固体内部と表面では物質としての性質が異なる。物質の大きさに依存した表面原子の効果を説明するために、

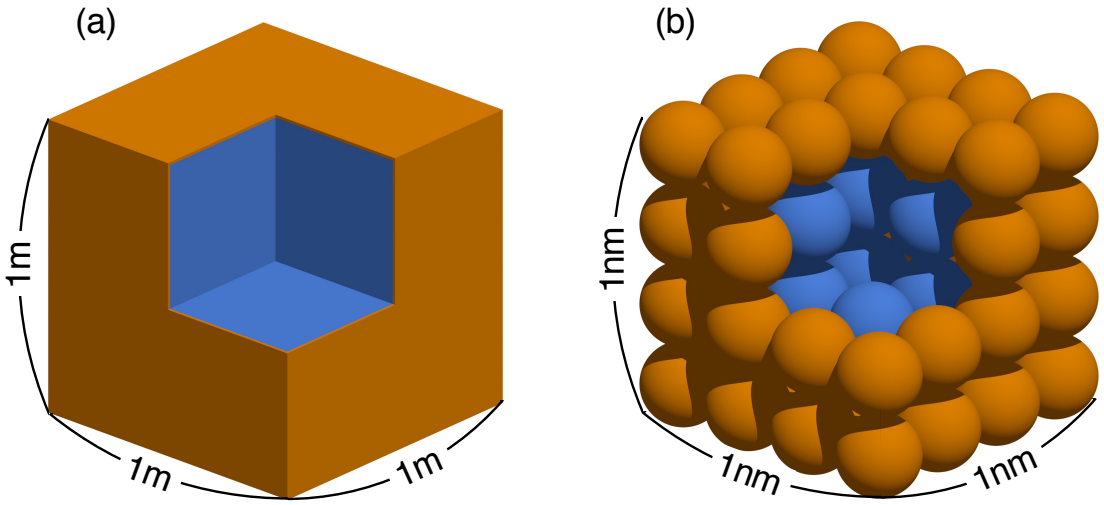

図 1.1　(a)1 m^3 の物質、(b)1 nm^3 の物質。表面原子を橙色、内部の原子を青色で示している。

図 1.1 に示した立方体の物質を考える。立方体の物質の場合、表面は 6 面あり身の回りにある物質 (大きさ: $\sim 1\ \mathrm{m}^3$) では、原子間距離を 2.5 Å とすると固体内部の原子に比べて表面に存在する原子の割合が 1.5×10^{-9} と非常に小さい。そのため固体内部の性質が支配的である。しかし、物質の大きさが小さくなっていくと表面原子の割合は大きくなっていき、1 nm^3 の物質では表面原子の割合は 0.875 となる。このように表面原子の割合が大きくなることで、表面の性質が支配的になる。

前述した表面原子によって発生する物質の性質を低次元物性という。物質の次元性が立方体状の 3 次元系から平面状の 2 次元系、線状の 1 次元系、点状の 0 次元系へと変化すると上記の表面効果のような様々な低次元物性が現れる。物質の表面や界面に作製された薄膜などの 2 次元系では、その薄膜に束縛された電子状態が形成され平面と垂直方向の運動が制限される。このような電子の閉じ込め効果によって、エネルギー準位が離散的に量子化される量子井戸状態が生じることがある。このような量子井戸状態は Si(111) 面上に作製された Ag 薄膜で報告されている [1]。また空間反転対称性が破れることによって、ラシュバ効果と呼ばれる非磁性の元素でもスピン軌道相互作用によりスピン偏極した電子状態が現れることがある [2]。またカーボンナノチューブや基板上に作製されたワイヤー状物質などの 1 次元系では、電子同士の相互作用により低温で電荷とスピンが分離する朝永・ラッティンジャー液体が現れる [3]。さらに 0 次元系では金ナノ粒子が磁性を有したり [4]、量子ポイントコンタクトでは抵抗が試料の形状や物質の種類によらず $2e^2/h$ の自然数倍に量子化される [5]。

1.1.1 スピントロニクスの現状

前節で述べたように低次元物質にはラシュバ効果や朝永・ラッティンジャー液体のような電子のスピンに関する性質が現れることがあり、スピントロニクス材料として期待されることから盛んに研究されている。従来の電子の電荷のみを利用したエレクトロニクスデバイスは、微細加工による高性能化によって情報伝達の高速化を担ってきた。それにより情報量が爆発的に増加し、さらなる情報通信の高速化や情報を記録するデバイスの高容量化が要求されている。しかし、近年リソグラフィーなどの微細加工技術は限界を迎えつつある。そこで注目されているものが、電子のスピンを利用したスピントロニクスデバイスである。磁気抵抗効果を利用したハードディスクドライブの登場により、記録デバイスの容量は飛躍的に増加した。一方で、スピン流を利用した情報伝達デバイスの研究が盛んに行われているものの、未だデバイス化には至っていない。スピン流をデバイスへと応用するためには、物質のスピン状態の詳細な理解と大きなスピン分裂を有するバンド分散や高

いスピン偏極度を有する物質の開発が必要である。

1.1.2 ナノサイエンス・ナノテクノロジー

1959 年にカリフォルニア大学で行われたアメリカ物理学会で、R. P. Feynman 教授が講演の中で使用した「There is plenty of room at the bottom-」という文章がナノサイエンスの概念を作り出したと考えられている [6]。またナノテクノロジーという言葉は、1974 年に当時東工大の谷口教授によって初めて用いられた [7]。そして 2000 年にアメリカ合衆国の Bill Clinton 元大統領が国家ナノテクノロジー・イニシアチブに関する演説の中でナノテクノロジーという言葉を用い、この分野に助成金を出す戦略を発表した。このため、それまではあまり知られていなかったこの分野が広く認知されるようになり、非常に多くの研究が行われるようになった。このようにナノテクノロジーという分野はまだ歴史が浅い分野となっている。最先端のナノテクノロジーでは固体表面上に作製した薄膜の厚さを原子 1 層単位で制御したり、量子ポイントコンタクトのように電気伝導を 0 次元に制限することが可能となっている。現在までに様々な微細加工技術や観測方法が確立されてきたが、さらなる微細化・高性能化にはトンネル効果による電流のリークや次世代デバイスへの材料開発などが課題となっている。

1.1.3 原子層物質

原子層物質とは、厚さが原子数層から構成される 2 次元的な構造を持つ物質である。グラフェンはグラファイトを 1 層だけ分離した理想的な原子層物質であり、図 1.2 に示す特異な線形のバンド分散を持つことから最も多く研究されている原子層物質の 1 つである。K. S. Novoselov らは、スコッチテープでグラファイトを劈開することで単層グラフェンを剥離させ、世界で初めてグラフェンの電気伝導特性を評価し、$10,000\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ という高い移動度を報告した [8]。移動度が $200,000\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ という実験結果も報告されており [9]、これは従来の半導体 Si の $\sim 1,000\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ と比較して約 200 倍の値である。この非常に高い移動度を有する電子の速度は光速の 300 分の 1 にまで達し、この電子状態を説明するためには相対論的効果を考える必要がある。相対論的効果を考慮した電子の波動方程式であるディラック方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi = (c\boldsymbol{\alpha}\cdot\hat{\boldsymbol{p}} + \beta mc^2)\varphi \tag{1.1}$$

と表され、エネルギー固有値は

$$E = \pm\sqrt{c^2\boldsymbol{p}^2 + m^2c^4} \tag{1.2}$$

となる。電子の有効質量 m が 0 のとき $E = \pm c|\boldsymbol{p}|$ となり、図 1.2 に示した線形のバンド分散が形成され、これはディラックコーンと呼ばれる。このようにグラフェンが示す高い移動度は電子の有効質量が無視できる程小さいことに起因し、実際に角度分解光電子分光によって有効質量がゼロである直線的なバンド分散が観測されている [10, 11]。

十分な大きさを持つグラフェンでは、ディラックコーンの交点であるディラック点がフェルミ準位に位置し、フェルミ準位での状態密度は 0 となっている。しかし、グラフェンをナノサイズに加工したナノグラフェンでは、その端の形状に起因する興味深い電子状態が報告されている。ナノグラフェンはアームチェアー型とジグザグ型と呼ばれる 2 つの端を持ち、そのうちジグザグ型では強束縛近似を用いた計算によって端に局在した表面状態がフェルミ準位に現れることが報告されている [12, 13, 14]。エッジに局在した電子状態は、走査型トンネル顕微鏡によって実験的に観測されている [15, 16]。さらにジグザグ端に局在した電子状態は理論計算によってスピン偏極していることが示唆されている [12, 17]。このジグザグ端に現れるスピン偏極した電子状態は、グラフェンの単位格子内に 2 つの炭素原子が存在することに起因する。ジグザグ端は単位格子内の 2 つの炭素原

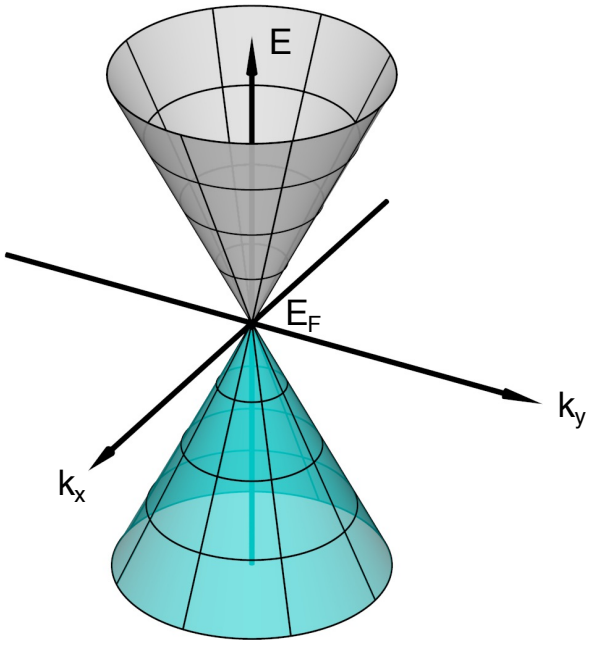

図 1.2　グラフェンの K 点に形成されるディラックコーン。占有バンドを水色、非占有バンドを灰色で示している。

子のうちどちらか 1 つのみで構成されているのに対し、アームチェアー端では単位格子内の 2 つの炭素原子で構成されることからスピンが打ち消しあうことで縮退すると考えられている。

グラフェンを 2 層重ねたバイレイヤーグラフェンでは、面直方向に電場を印加することでバンドギャップ幅を制御することができると報告されている [18, 19]。このことはゼロであった電子の有効質量が面直方向に印加された電場によりゼロでなくなり、式 (1.2) に示したように $\boldsymbol{p} = 0$ 付近でバンド分散が曲率を持った結果であると説明できる。このとき形成されるバンドギャップの大きさは、$\Delta E = 2mc^2$ となる。バンドギャップの形成は価電子帯と伝導帯がディラックコーンによってつながっているグラフェンを、半導体素子として使用できるようにした点で非常に価値がある。さらに 2 層目を 1.1° 回転させることで 1.7 K 以下で超伝導性を発現することが報告されている [20, 21]。

他の原子層物質として、炭素と同じ 14 族元素である Si や Ge で形成されるシリセン [22] やゲルマネン [23, 24]、また B からなるボロフェン [25, 26] が Ag(111) や Al(111) 表面に作製され、これらの系でも有効質量がゼロであるディラックコーンが報告されている。このように原子層物質はディラックコーンの存在などバルクとは全く異なる特異な物性を有するため、新奇物性発現の場として盛んに研究が行われている。

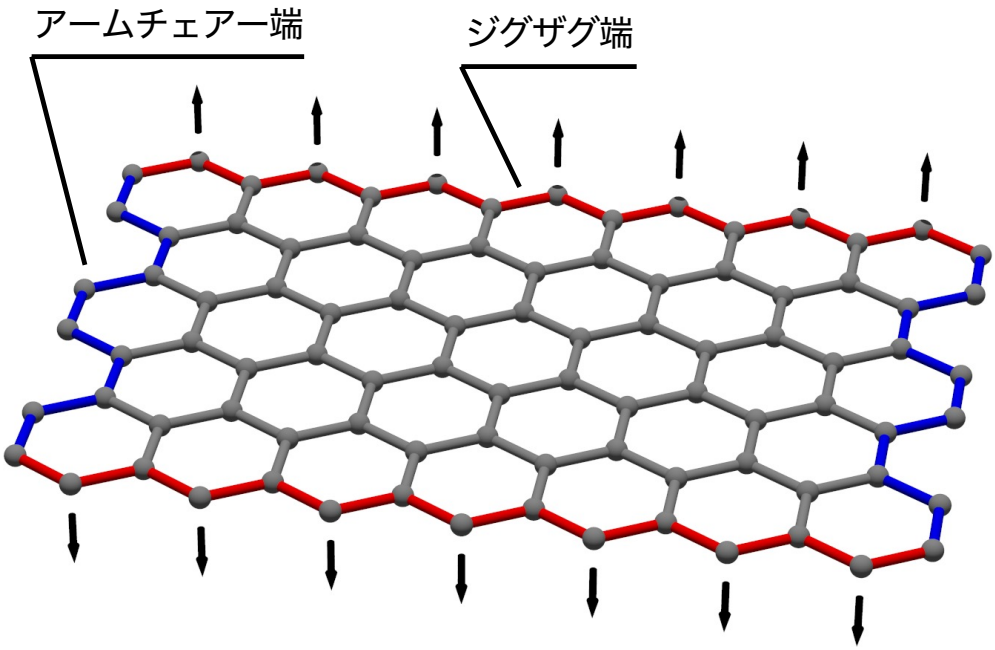

図 1.3　ナノグラフェンのジグザグ端で生じるスピン。

1.1.4　表面状態

前項で述べた原子層物質は、結合が 2 次元方向にしか広がっていないことが原因で 3 次元状のバルクとは異なった性質が発現する。このような低次元物性は、3 次元的な構造を有する固体の表面においても現れる。前述したように固体内部と表面では原子の結合の仕方が異なり、それに起因して固体表面には表面近傍に局在した表面状態と呼ばれる電子状態が形成される。この表面状態はそれが形成される要因によって、ダングリングボンド状

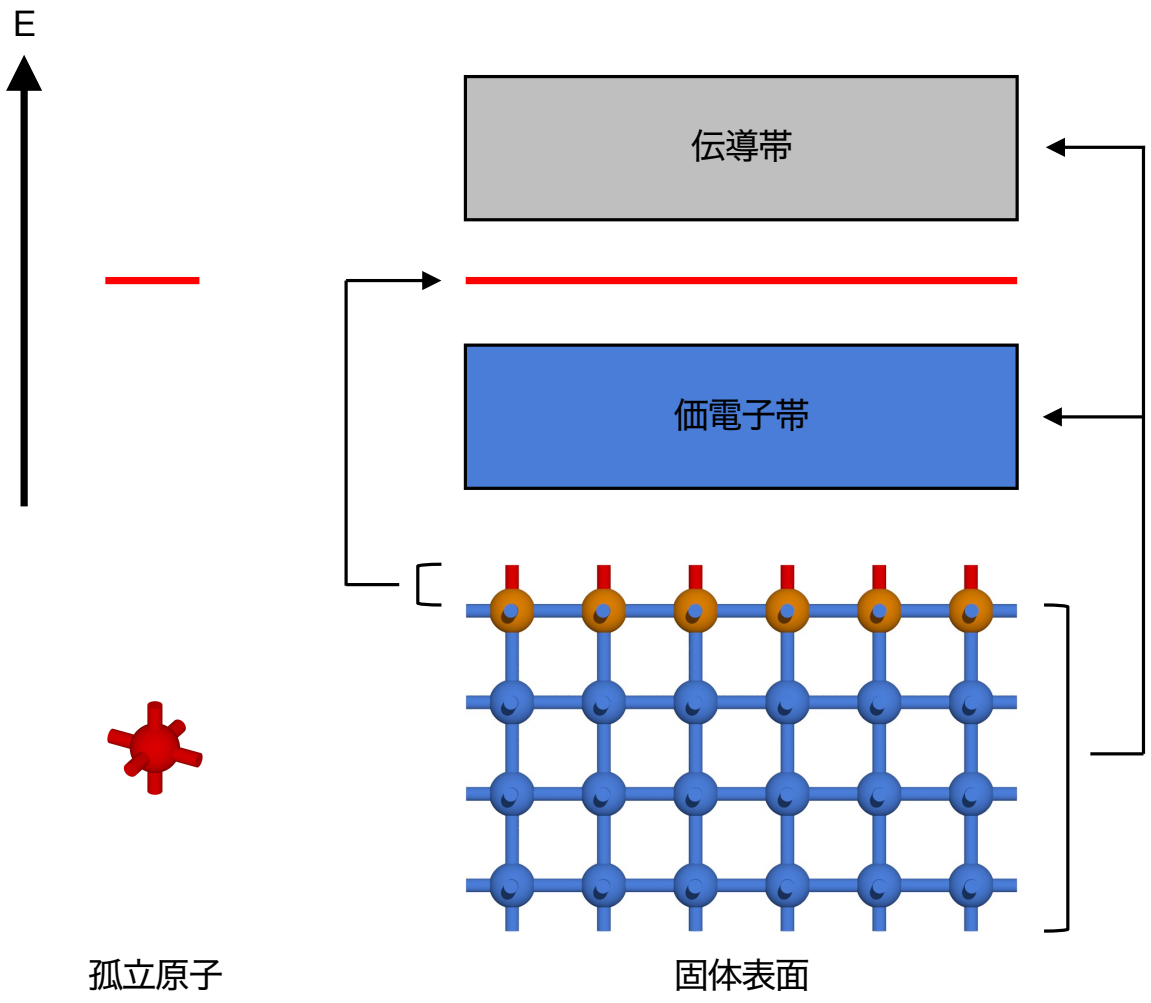

図 1.4　ダングリングボンド状態の模式図。孤立原子、バルク原子、表面原子をそれぞれ赤、青、橙色の球で表し、ダングリングボンドと共有結合をそれぞれ赤、青色の線で表している。

態、タム状態、ショックレー状態、トポロジカル状態などに分類される。

図 1.4 に共有結合性の高い元素の表面に形成されるダングリングボンド状態の模式図を示す。ダングリングボンドが共有結合を形成すると結合性軌道と反結合性軌道に分裂する。さらにバルクのように原子が密集し波動関数の重なりが大きくなると、結合性軌道と反結合性軌道はそれぞれ価電子帯と伝導体を形成する。半導体や絶縁体では価電子帯と伝導体の間にバンドギャップが形成される。一方で表面ではダングリングボンドが生じ他の原子と結合を形成しないため、エネルギー準位が変化せずバンドギャップ中に状態が残る。このような表面状態をダングリングボンド状態と呼ぶ。

タム状態は結合を孤立原子の波動関数の線形結合で表した強束縛系で現れる表面状態である [28]。Cu(100) 面に現れる d 軌道は分散が小さい平坦なバンドを構成し、これらはタム状態に分類される [29, 30, 31]。これに対して、ショックレー状態は金属結合性が強い元素の固体表面で自由電子のように表面近傍を 2 次元的に運動する電子の状態である [32]。Cu(111) 面では、射影バルクバンドギャップ中に sp 混成軌道からなるショックレー状態が観測されている [33]。この Cu(111) 面で観測されるショックレー状態は後の第 1.1.6 項で詳細に説明するように、表面で空間反転対称性が破れているためラシュバ効果によってバンドがスピン偏極を起こしている。

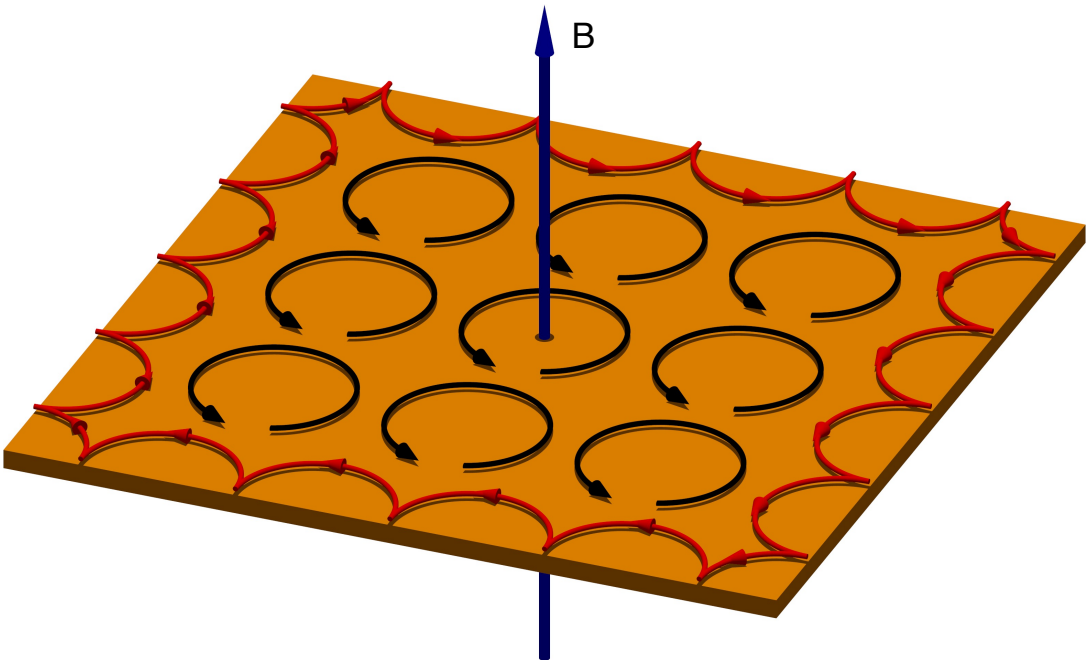

図 1.5　量子ホール効果の模式図。

トポロジカル状態とは電子の波動関数が非自明なトポロジーを持つことで、バルクでは絶縁性を示すのに対し表面では導電性を示すものである。この電子状態を説明するために量子ホール効果を解説する。2 次元自由電子ガスに面直方向に強磁場を印加すると、電子はローレンツ力を受けてサイクロトロン運動をするため局在化する。このため強磁場を印加する前に存在していた金属的な準位は、ランダウ準位に離散化されバンドギャップを形成することで絶縁化する。しかし、試料の端ではサイクロトロン運動をすることができず、試料の端に弾かれるように円弧状の軌道を運動しながら 1 次元的に移動する。このような強磁場によってバルクではサイクロトロン運動によって電子が局在化するが、端では電子が移動する効果を量子ホール効果という。この概念を 3 次元に拡張したものがトポロジカル絶縁体である。トポロジカル絶縁体では強いスピン軌道相互作用が量子ホール効果での外部強磁場の役割を果たし、外部磁場がなくてもバルクは絶縁体でありながら表面では金属的な電子状態を有する。トポロジカル状態は表面のポテンシャル変調ではなく、バルクにおける強いスピン軌道相互作用を有する波動関数に起因して形成されるため、表面の汚染などに対して壊れにくい表面状態である。

1.1.5　Si(111) 面における再構成構造

Si の単位格子を図 1.6(a) に示す。Si の単位格子は立方晶系でダイヤモンド構造をとり、2 つの面心立方格子を対角線方向に 1/4 ずらして重ねた構造になっている。格子定数は 5.43 Å[34] である。図 1.6(b)、(c)、(d) に示したものはそれぞれ (100) 面、(110) 面、(111) 面と呼ばれる原子密度が高い 3 つの基本結晶面であり、表面エネルギーが小さいため Si 単結晶を成長させると表面にはこれらの結晶面が現れる。図 1.7(a)、(b)、(c) はそれぞれ Si(100) 面、Si(110) 面、Si(111) 面の原子構造となっている。

ここからは本実験で使用した Si(111) 面について説明する。図 1.7(c) に示したように、Si(111) 面の単位格子は黄色の菱形で示した六方格子である。Si(111) 面の最表面原子は

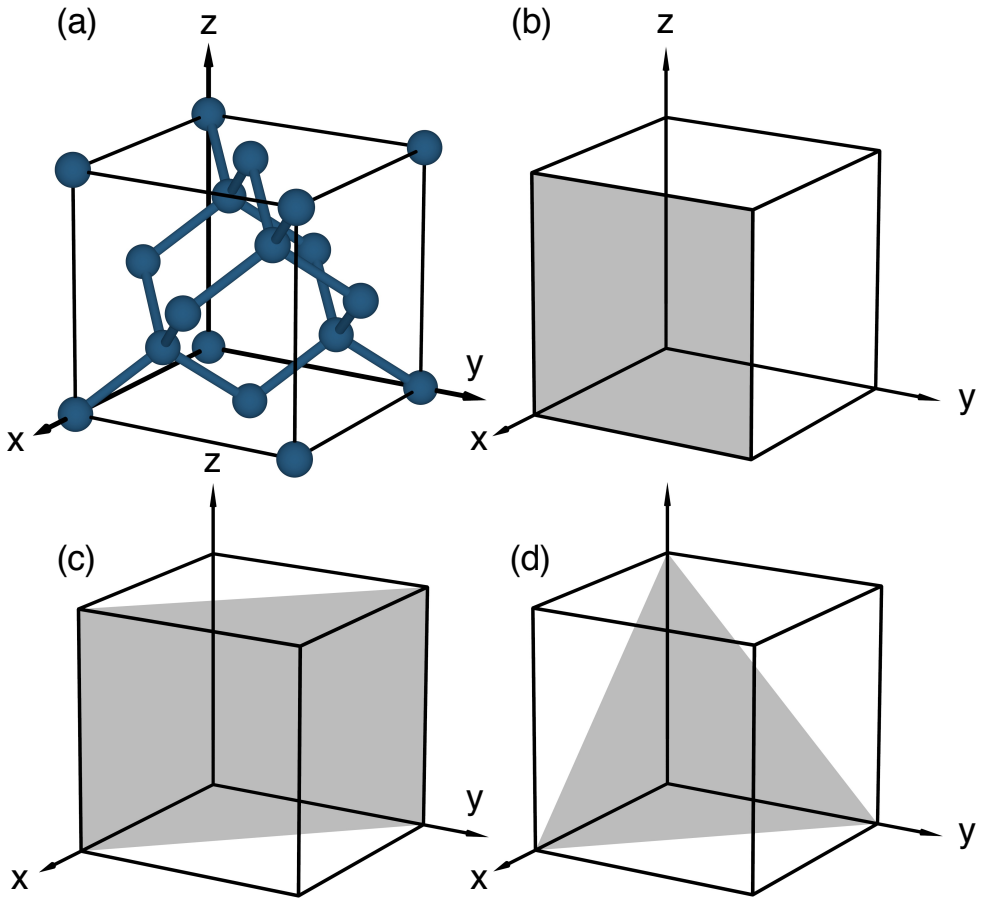

図 1.6　(a)Si 単結晶の単位格子。(b)、(c)、(d)3 つの基本結晶面。それぞれ (100) 面、(110) 面、(111) 面を表している。

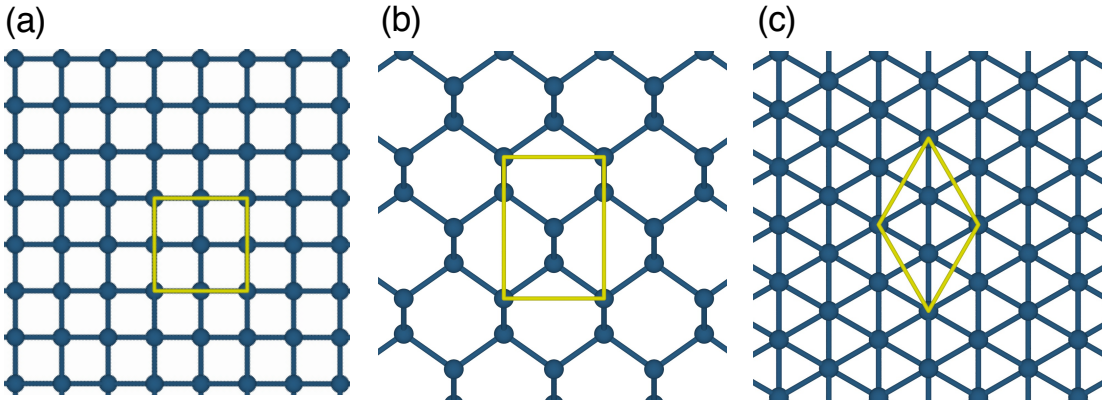

図 1.7　(a)Si(100) 面、(b)Si(110) 面、(c)Si(111) 面の原子構造。図中の黄色の線は 2 次元単位格子を表している。

面直方向外側に伸びる 1 つのダングリングボンドを有する。第 1.1.4 項で述べたように、ダングリングボンド状態はバンドギャップ中に形成されエネルギーが高く不安定である。超高真空中で熱エネルギーを与えるとダングリングボンド同士の結合が形成され、表面構造の再構成が起きることで DAS モデルと呼ばれる最安定構造に変化する [35]。図 1.8 に DAD モデルの模式図を示す。この構造はダイマー (dimer)、吸着原子 (adatoms)、積層欠陥 (stacking fault) から構成されるため、頭文字をとって DAS モデルと呼ばれる。DAS モデルの単位格子は、Si(111)-(1×1) の単位格子の 2 つの辺を 7 倍した構造を持ち、その周期性から (7×7) 構造とも呼ばれる。DAS モデルのユニットセルの中には (1×1) のユニットセルが 49 個含まれており、DAS モデル形成前の (1×1) 構造では 49 個のダングリングボンドが存在する。DAS モデルのユニットセルには 19 個のダングリングボンドが含まれており、図 1.8(a) 中の赤色の丸で示した吸着原子 12 個、紫色の丸で示したレストアトム 6 個、ユニットセルの頂点に位置する原子 1 個となっている。このようにダングリングボンドが約 1/3 に減少することで、DAS モデルは (1×1) 構造よりも安定な表面となっている。

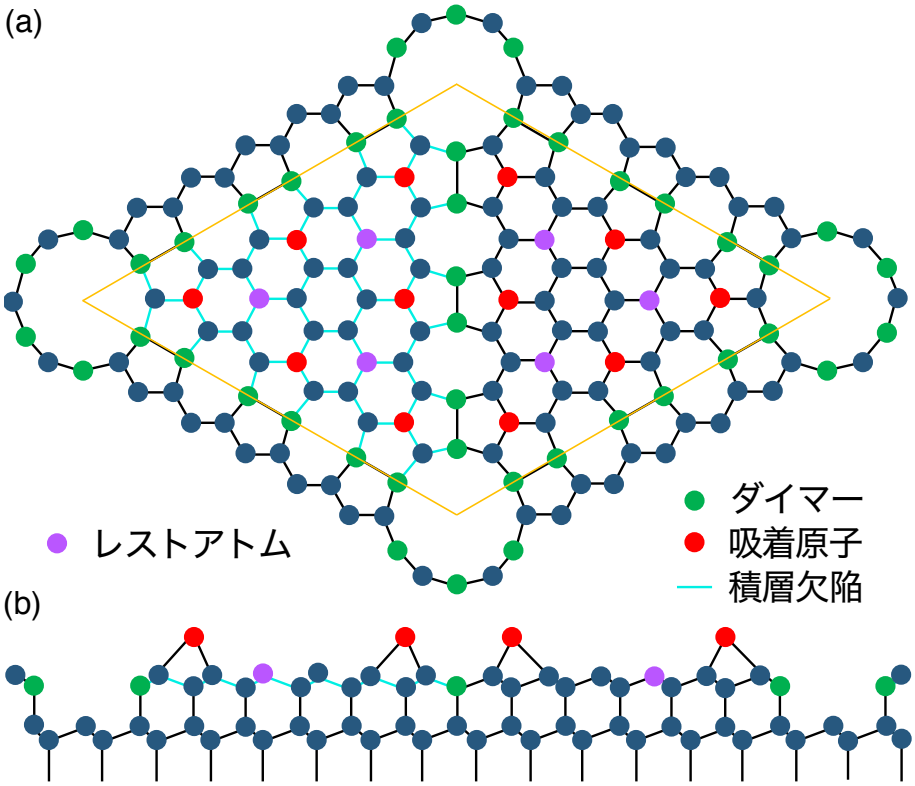

図 1.8　Si(111) 面の DAS モデルの模式図。(a)DAS モデルを上から見た図。(b)DAS モデルを横から見た図。緑色の丸がダイマー、赤色の丸が吸着原子、紫色の丸はレストアトム、水色の実線が積層欠陥、橙色の実線は単位格子を表す。

1.1.6　ラシュバ効果

反転対称性を有する非磁性物質のバルク内部では、空間反転対称性と時間反転対称性によってバンドはスピン縮退している。これは空間反転対称性を有するバルクでは、同じスピン状態で波数が $\boldsymbol{k}$ と $-\boldsymbol{k}$ のように反対向きに運動する電子は同じポテンシャルを感じる。そのため 2 つの状態のエネルギーが等しくなり、$E(\boldsymbol{k},\uparrow) = E(-\boldsymbol{k},\uparrow)$ ($E(\boldsymbol{k},\downarrow) = E(-\boldsymbol{k},\downarrow)$) が成り立つ。一方で時間反転対称性を考える場合、電子を回転しながら移動するコマに例えると、時間反転によって運動の向きと回転による角運動量のどちらも反転する。このため時間反転対称性を有する物質では、異なるスピンを有し波数が $\boldsymbol{k}$ と $-\boldsymbol{k}$ のように反対向きに運動する電子が同じポテンシャルを感じる。よって $E(-\boldsymbol{k},\uparrow) = E(\boldsymbol{k},\downarrow)$ が成り立つ。この結果、2 つの関係式から $E(\boldsymbol{k},\uparrow) = E(\boldsymbol{k},\downarrow)$ となりスピンは縮退する。しかし、表面や界面では空間反転対称性が破れているため

$E(\boldsymbol{k},\uparrow) \neq E(\boldsymbol{k},\downarrow)$ となり縮退が解け、スピン軌道相互作用によりスピン分裂を起こす。このように表面や界面などの空間反転対称性の破れた 2 次元系において、スピンの向きによって電子状態のエネルギーが異なってバンドが分裂することをラシュバ分裂という [2]。ラシュバ分裂を生じさせるラシュバ効果は、表面における空間反転対称性の破れによる表面と垂直方向のポテンシャル勾配 (電場) によって、スピン偏極した電子状態を説明している。このポテンシャル勾配と電子の運動量の外積が電子のスピンに有効磁場として作用することで、バンドがスピン分裂を起こす。電子のスピンは有効磁場の方向に平行方向・反平行方向に向くため、理想的なラシュバ効果ではスピンは表面に平行で運動量に垂直方向に向き、図 1.11(b) に示したようにカイラルなスピン状態を形成する。

以下ではラシュバ効果を定量的に説明するために、2 次元自由電子ガスを考える。自由電子のハミルトニアンは、スピン軌道相互作用を考慮すると式 (1.3) のように表される。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + \frac{\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{\nabla}V \times \boldsymbol{p}) \tag{1.3}$$

ここで $\boldsymbol{\sigma}$ はスピン演算子、$\boldsymbol{\nabla}V$ はポテンシャル勾配、$\boldsymbol{p}$ は電子の運動量である。図 1.10 に示したように空間反転対称性が保たれているバルクでは、ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ も対称性を有していてスピン軌道相互作用 $\hat{H}_{SO}$ の平均は 0 になる。このため第二項の寄与はなく

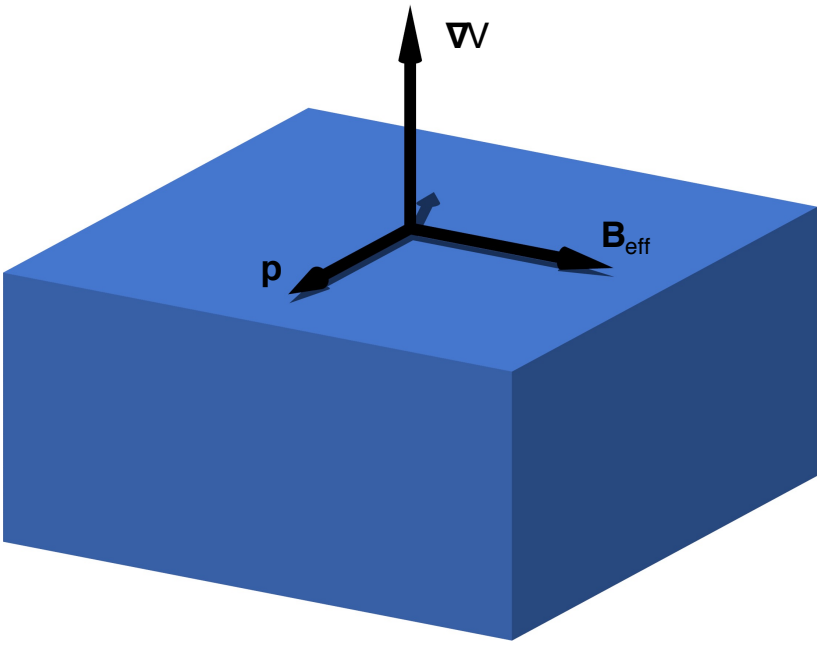

図 1.9　固体表面でのポテンシャル勾配と表面を運動する電子が感じる有効磁場。

なりスピンは縮退する。しかし、表面のような空間反転対称性が破れた系では $\hat{H}_{SO}$ の平均は 0 ではなくなり、第二項の寄与が生じる。スピン分裂は第二項の $\boldsymbol{\nabla} V \times \boldsymbol{p}$ が電子のスピンに有効磁場 $\boldsymbol{B}_{eff}$ として作用することによって生じる。表面垂直方向のポテンシャル勾配を $\boldsymbol{\nabla} V = (0, 0, -E_z)$ とし、運動量を $\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}_{||}$ と表面平行方向の波数ベクトルで表すと式 (1.3) は

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + \frac{\hbar^2 E_z}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{k}_{||} \times \boldsymbol{e}_z) \tag{1.4}$$

と変形できる。ここで $\boldsymbol{e}_z$ は表面垂直方向の単位ベクトルである。これを 2 次元自由電子気体の波動関数に作用させると、スピンの向きにより分散関係は式 (1.5) のようになる。

$$E(k_{||}) = \frac{\hbar^2}{2m}k_{||}^2 \pm \frac{\hbar^2 E_z}{4m^2c^2}k_{||} = \frac{\hbar^2}{2m}k_{||}^2 \pm \alpha_R k_{||} \tag{1.5}$$

このように空間反転対称性の破れた表面では、表面ラシュバ効果もしくは単にラシュバ効果によってバンドがスピン分裂する。ここで第二項の係数 α_R はラシュバパラメーターと呼ばれ、ラシュバ効果によるバンド分裂の大きさを表している。ラシュバ分裂の大きさは

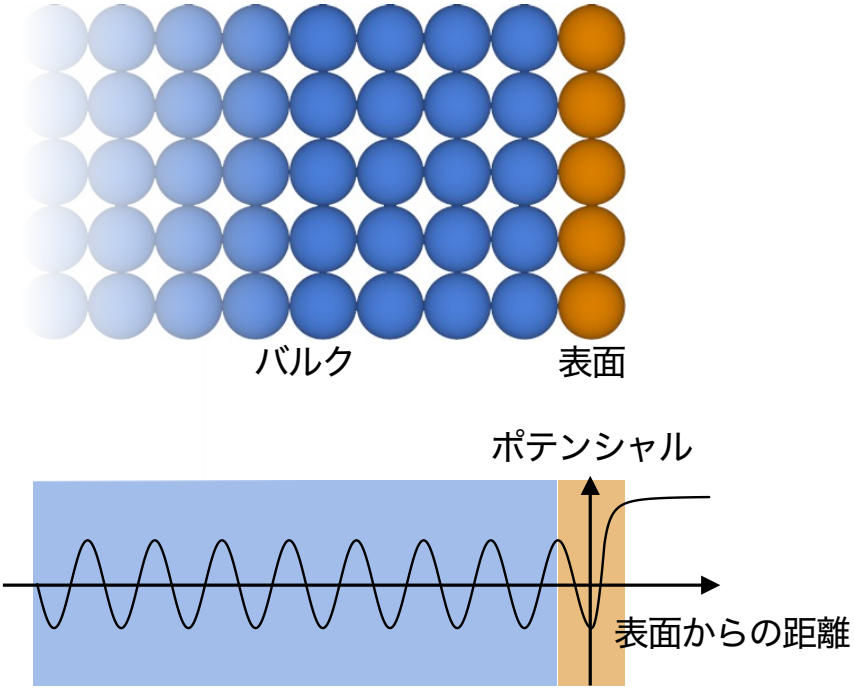

図 1.10　バルクと表面近傍でのポテンシャル勾配の模式図。

式 (1.5) で求めたように波数 $k_{\parallel}$ に比例し、$k_{\parallel} = 0$ Å^{-1} で縮退する。

理論的に予想されたこのラシュバ効果は、実験的には Au(111) 面などで観測されている [36, 37]。Bi などのスピン軌道相互作用が大きい重元素表面では大きなラシュバ効果が観測され [38, 39, 40]、また近年では Au と同族元素である Ag や Cu といった金属表面でもラシュバ効果が観測されている [41, 42]。さらに金属基板や半導体基板に重元素を蒸着することで作製された原子層物質や原子層合金でも、単体の重元素表面と比べて大きいバンド分裂や理想的なラシュバ効果では説明ができないスピンテクスチャが観測されている [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56]。非中心対称バルク物質でも特異なスピンテクスチャが観測されている [57, 58, 59]。カイラルな軌道角運動量はスピン分裂の大きさに影響を与えることが報告されていて [52, 60, 61]、理想的なラシュバ効果からのスピンテクスチャのずれは原子構造の対称性による摂動やスピンと軌道角運動量のもつれのためだとされている。言い換えれば、これらの研究ではスピン偏極したバンドは、いまだにラシュバ効果の枠組みの中で説明されている。

金属表面のポテンシャル勾配は 1 eV/Å 程度であり、これを考えるとラシュバパラメーターは $\alpha_R \sim 10^{-6}$ eVÅ となる。このことから波数 1 Å^{-1} の運動量を持った電子では分裂の大きさが 1 μeV 程度であることを予想されるが、Au(111) 面での分裂は 110 meV であり [36]、5 桁程予想される値が小さい。このように理想的なラシュバ効果は、Au(111) 面に現れるような金属表面に形成されるカイラルなスピン状態を定性的には良く説明しているが、分裂幅などを定量的には説明できていない。

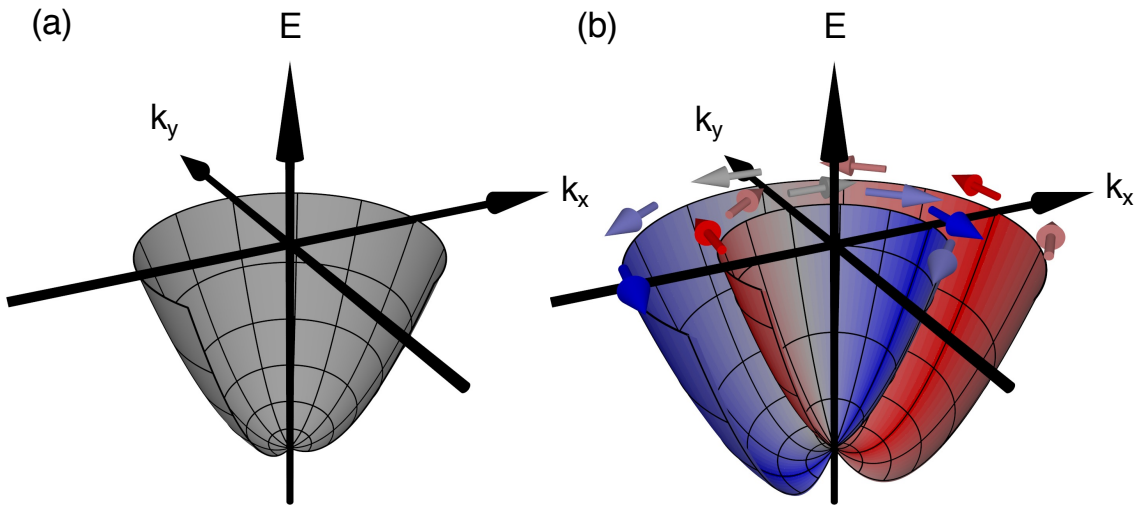

図 1.11　(a) バルクでの縮退したバンド。(b) 表面での分裂したバンド。

1.1.7　構造の対称性に起因する特異なスピン状態

固体表面上に作製した原子層結晶の特異なスピン状態は、第 1.1.6 項で述べたラシュバ効果に加えて原子層結晶が有する対称性を考えることで説明されている。表 1.1 に典型的な 2 次元格子である正方格子 ($p4mm$)、長方格子 ($p2mm$)、六方格子 ($p3m1$)、($p31m$) における対称運動量とその対称性をまとめる [62]。ここでは六方格子における $\bar{\mathrm{K}}$ 点で $\mathrm{C_3}$ や $\mathrm{C_{3v}}$ という対称性を持つ 2 つの原子層結晶のスピン状態について紹介する。

表 1.1　2 次元格子における対称運動量とその対称性 [62]。

平面格子群	対称運動量	対称性
正方格子 ($p4mm$)	$\bar{\Gamma}$, $\bar{\mathrm{M}}$	$\mathrm{C_{4v}}$
	$\bar{\mathrm{X}}$	$\mathrm{C_{2v}}$
長方格子 ($p2mm$)	$\bar{\Gamma}$, $\bar{\mathrm{X}}$, $\bar{\mathrm{M}}$	$\mathrm{C_{2v}}$
六方格子 ($p3m1$)	$\bar{\Gamma}$	$\mathrm{C_{3v}}$
	$\bar{\mathrm{K}}$	$\mathrm{C_3}$
	$\bar{\mathrm{M}}$	$\mathrm{C_{1h}}$
六方格子 ($p31m$)	$\bar{\Gamma}$, $\bar{\mathrm{K}}$	$\mathrm{C_{3v}}$
	$\bar{\mathrm{M}}$	$\mathrm{C_{1h}}$

Si(111) 面上に Tl を 1 層蒸着することで作製される Tl/Si(111)-(1×1) は六方格子（$p3m1$）構造をとり、$\bar{\Gamma}$ 点周辺では表面平行方向のカイラルなスピン状態であるのに対して、$\bar{\mathrm{K}}$ 点では面直方向のスピンが観測されている [47]。波動関数にブロッホ関数を用いると、スピン軌道相互作用ハミルトニアンは次のように変形できる。

$$\hat{H}_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{\nabla}V\times\boldsymbol{p}) + \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}_n(\boldsymbol{k}) \tag{1.6}$$

式 (1.6) の第二項は理想的な 2 次元系では考慮されないゼーマン項であり、電子スピンに対して有効磁場として作用する。この有効磁場は、$\boldsymbol{B}_n(\boldsymbol{k}) \sim (\hbar^2 N/4m_e^2c^2\Omega)\int_{cell} d\boldsymbol{r}(1/r)(dV(\boldsymbol{r})/dr)u^*_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \times (\boldsymbol{l})u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ と表される。図 1.12 に Tl/Si(111)-(1×1) における $\bar{\Gamma}$ 点および $\bar{\mathrm{M}}$ 点周りに形成されるスピン偏極ベクトルの模式図を示す。$\bar{\Gamma}$ 点周りでは反時計回りにスピンが向いているのに対し、$\bar{\mathrm{M}}$ 点周りでは時計回りにスピンが向いている。このことから $\bar{\mathrm{K}}$ 点周りでは時計回りにも反時計回りにもカイラルなスピン状態を形成できないことが分かる。$\mathrm{C_3}$ 対称性を有する $\bar{\mathrm{K}}$ 点では、第

一項のラシュバ効果の寄与が消失しゼーマン効果の寄与が残る。$\bar{\mathrm{K}}$ 点での波動関数の位相は C_3 群の既約表現から $p_x \pm ip_y$ と表すことができ、位相が $\pi/4$ ずれているため電子が表面方向の平面内で円運動をする。そのため表面垂直方向の軌道角運動量が生じる。その結果、電子スピンに作用する有効磁場は面直方向に向き、スピンも面直方向に向く。

Si(111) 面上に Bi を 1 層蒸着することで作製される β-Bi/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) は六方格子（$p31m$）構造をとり、$\bar{\Gamma}-\bar{\mathrm{M}}-\bar{\Gamma}$ の経路でのバンド分散で理想的なラシュバ効果で予想されるスピン状態が観測されたが、一方で時間反転対称性を満たさない $\bar{\mathrm{K}}$ 点周辺でもラシュバ型のスピン分裂が観測された [46]。これは時間反転対称性を必要条件としているラシュバ効果に反する結果である。$\bar{\mathrm{K}}$ 点は $\mathrm{C}_{3\mathrm{v}}$ 対称性を有し、これは $\bar{\Gamma}$ 点の対称性と等しい。$\mathrm{C}_{3\mathrm{v}}$ 群の 2 次元既約表現は、時間反転対称性の有無に関わらずラシュバハミルトニアンが与える等方的なスピン分裂とカイラルなスピン構造を表す [62]。つまり、$\bar{\Gamma}$ 点周辺で観測される分裂はラシュバ型のスピン分裂であるが、$\bar{\mathrm{K}}$ 点周辺の分裂はラシュバ分裂の必要条件と考えられていた時間反転対称性ではなく $\mathrm{C}_{3\mathrm{v}}$ 対称性によって説明される。

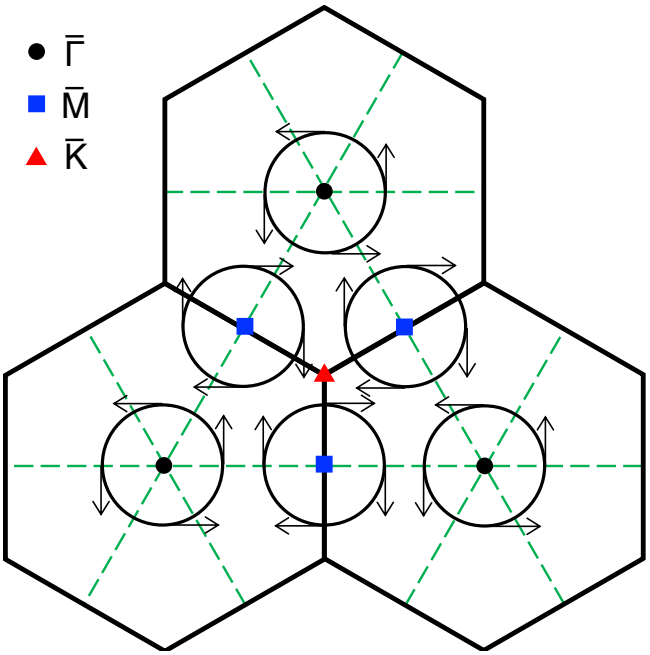

図 1.12　Tl/Si(111)-(1×1) における $\bar{\Gamma}$ 点および $\bar{\mathrm{M}}$ 点周りに形成されるスピン偏極ベクトルの模式図。黒色の実線はブリルアンゾーン 、緑色の破線は鏡映面を表している。

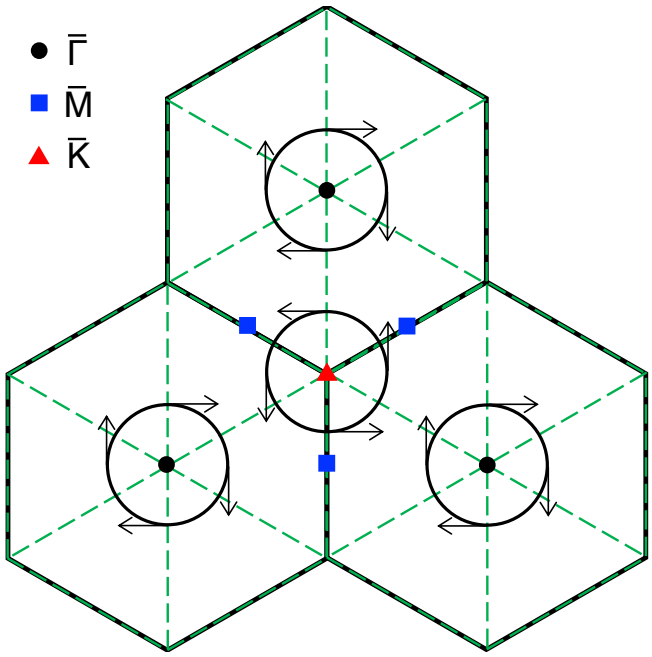

図 1.13　β-Bi/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) における $\bar{\Gamma}$ 点および $\bar{K}$ 点周りに形成されるスピン偏極ベクトルの模式図。黒色の実線はブリルアンゾーン 、緑色の破線は鏡映面を表している。

1.1.8　原子層超伝導体

原子層超伝導体とは、超伝導性を示す原子数層からなる原子層物質である。第 1.1.3 項で紹介した 2 層目を 1.1° 回転させて重ねたバイレイヤーグラフェンは、原子層超伝導体の 1 つである。固体表面上に作製した原子層超伝導体は、空間反転対称性の破れやスピン軌道相互作用、基板との相互作用により新奇物性を発現する。例えば FeSe という超伝導体を $SrTiO_3$ 基板上で単層化することで、超伝導転移温度がバルクの約 10 K から約 100 K へと大幅に上昇することが報告されている [63, 64]。本研究で対象としている Si(111) 面上に In を 2 層蒸着した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) は、約 3 K 以下で超伝導性を示すことが報告されている [65]。

このような原子層超伝導体は、空間反転対称性の破れによるスピン偏極状態と超伝導性が共存することから、トポロジカル超伝導体に転移する可能性が報告されている [66]。図 1.14 にスピン偏極した電子状態を有する原子層超伝導体が、どのようにしてトポロジカル超伝導体になる可能性があるのかを示す。原子層超伝導体がトポロジカル超伝導体に転移

するためには、図 1.14(a)、(d) のラシュバ分裂したスピン偏極状態から (b)、(e) に示すように電荷ドーピングによりフェルミ面をスピン縮退点近傍に調整し、(c)、(f) のように外部磁場印加によってスピン縮退を解きフェルミ面に 1 つのカイラルなスピン偏極状態を形成する必要がある。このようなトポロジカル状態は表面の欠陥や分子吸着のような摂動に対して安定であるため、原子層超伝導体は量子コンピューターでの量子ビットなどのスピントロニクスデバイスとしての応用が期待されている物質である。

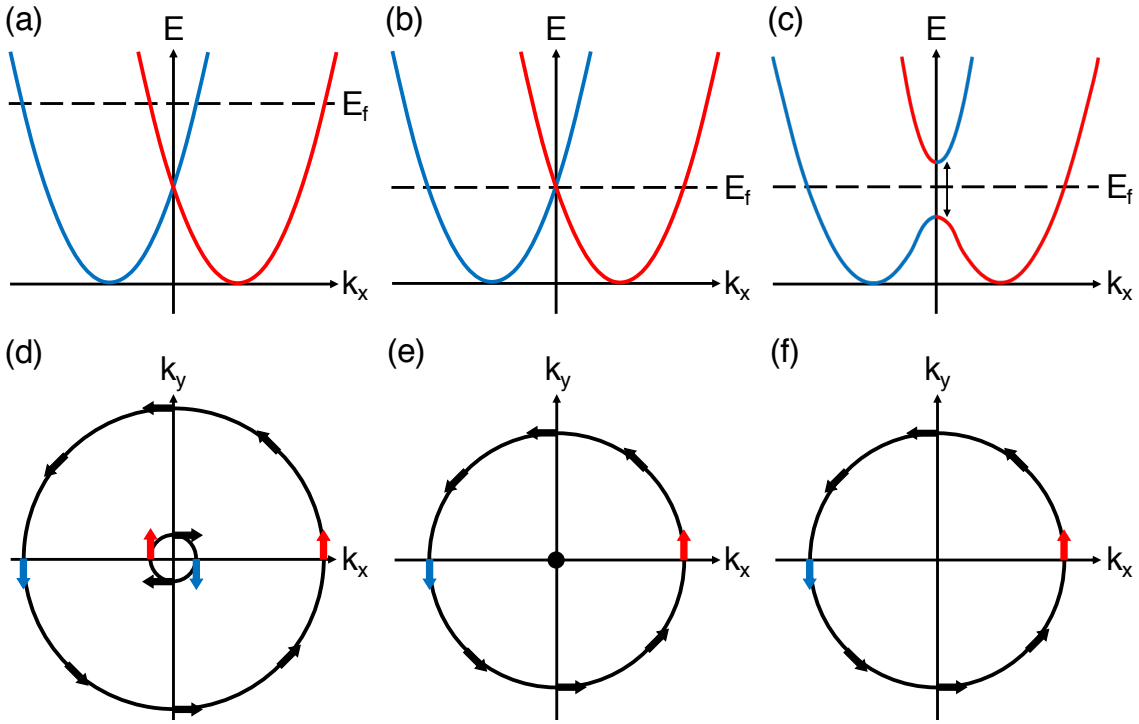

図 1.14　スピン偏極した電子状態を有する原子層超伝導体のトポロジカル超伝導体への転移の可能性。(a) ラシュバ型のスピン偏極電子状態。(b) 電荷ドーピングによるフェルミ面の変調。(c) 外部磁場によるゼーマン効果。(d)-(f) それぞれ (a)-(c) でのフェルミ面。

1.2 逆格子空間

1.2.1 フーリエ解析

結晶の周期構造の最小単位を単位格子と言い、結晶は単位格子が繰り返し並んだ構造を持つ。逆格子空間は結晶の並進対称性を反映したものとなっている。結晶の基本並進ベクトルを $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ とすると、結晶は並進操作

$$\boldsymbol{T} = u_1\boldsymbol{a}_1 + u_2\boldsymbol{a}_2 + u_3\boldsymbol{a}_3 \qquad (u_1、u_2、u_3は整数) \tag{1.7}$$

に対して不変である。電子密度を $n(\boldsymbol{r})$ とすると、これも並進操作 $\boldsymbol{T}$ に対して不変であり

$$n(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) = n(\boldsymbol{r}) \tag{1.8}$$

である。このような周期性を持つ関数はフーリエ変換が可能である。まずは一変数関数 $n(x)$ を考え、これが周期 a を持つとする。これを複素フーリエ変換すると

$$n(x) = \sum_k n_k \exp(\frac{i2\pi k}{a}x) \tag{1.9}$$

となる。これを 3 次元に拡張する。電子密度が $n(\boldsymbol{r}) = n(x)n(y)n(z)$ と表されるとし、それぞれの方向に a_1、a_2、a_3 の周期性を持つとすると

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{k,l,m} n_k n_l n_m \exp(\frac{i2\pi k}{a_1}x + \frac{i2\pi l}{a_2}y + \frac{i2\pi m}{a_3}z) = \sum_i n_i \exp(i\boldsymbol{G_i}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1.10}$$

と変形できる。ここで式 (1.8) より

$$\sum_i n_i \exp(i\boldsymbol{G_i}\cdot\boldsymbol{r})\exp(i\boldsymbol{G_i}\cdot\boldsymbol{T}) = \sum_i n_i \exp(i\boldsymbol{G_i}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{1.11}$$

となる。式 (1.11) を満たすようなベクトル $\boldsymbol{G}$ を逆格子ベクトルという。

1.2.2 逆格子ベクトル

逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ を逆格子基本ベクトル $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ の線形結合で表すと

$$\boldsymbol{G} = v_1\boldsymbol{b}_1 + v_2\boldsymbol{b}_2 + v_3\boldsymbol{b}_3 \qquad (v_1、v_2、v_3は整数) \tag{1.12}$$

となる。式 (1.11) を満たす逆格子基本ベクトルの組 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ は、次のように計算すれば良いことが知られている。

$$\boldsymbol{b}_1 = 2\pi\frac{\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3}, \qquad \boldsymbol{b}_2 = 2\pi\frac{\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1}{\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3}, \qquad \boldsymbol{b}_3 = 2\pi\frac{\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2}{\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3} \tag{1.13}$$

このように $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ を選ぶと

$$\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{1.14}$$

となる。このため

$$\exp(i\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{T}) = exp[i2\pi(v_1u_1 + v_2u_2 + v_3u_3)] = 1 \tag{1.15}$$

となり、式 (1.8) や式 (1.11) が満たされる。逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ によって表される点が逆格子点となり、結晶の格子面の間隔や周期性などの情報を有する。

1.2.3　2 次元格子の逆格子空間

原子層物質の実格子空間が理想的な 2 次元の場合、2 次元面に対して垂直方向には周期性がない ($\boldsymbol{a}_3$ の大きさが無限大と考える) ため、逆格子ベクトルの $\boldsymbol{b}_3$ は大きさが 0 にな

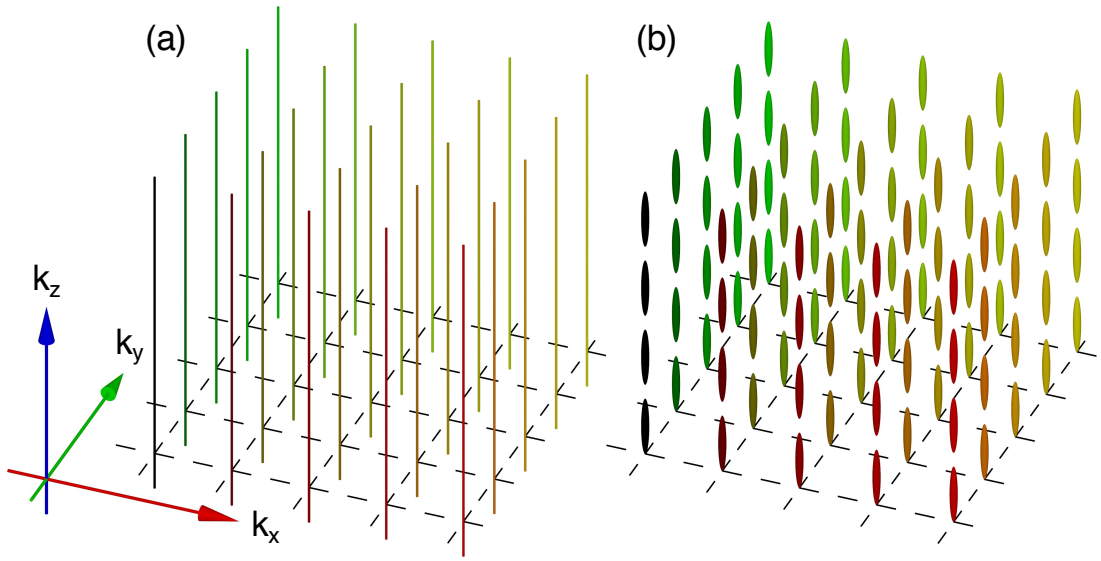

図 1.15　(a) 理想的な逆格子ロッド。(b) 実際の逆格子ロッド。

る。このため逆格子空間は、図 1.15(a) に示すような逆格子ロッドと呼ばれる 2 次元面に垂直な 1 次元の線になる。しかし、固体表面上に作製した原子層物質では理想的な 2 次元系ではなく、原子層物質や固体表面だけでなくその下の 2 層目や 3 層目もバルクと異なる擬 2 次元構造である。これにより逆格子空間でスポットが広がったり、散乱強度に差ができたりなどの逆格子ロッドからの変調が生じる。図 1.15 の逆格子ロッドは見やすさのために、k_x 方向に行く程明るい赤色、k_y 方向に行く程明るい緑色で表している。

1.2.4 回折の条件

固体表面上の原子層物質での回折を考える。波が波数ベクトル $\boldsymbol{k}_0$ で入射し、波数ベクトル $\boldsymbol{k}_1$ で散乱されるとき、散乱強度が大きくなるのはラウエ方程式より

$$\boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}_0 = \boldsymbol{G} \tag{1.16}$$

のときである。式 (1.16) の逆格子空間での描写は、エワルド作図法により表現することができる。電子を固体表面上の原子層物質に垂直入射させる場合、$\boldsymbol{k}_0$ の始点をエワルド球の中心、終点を図 1.16 中に示した $(0,0)$ スポットにとり半径 $|\boldsymbol{k}_0| = 2\pi/\lambda$ の球を描く。このエワルド球が逆格子ロッドと交わるとき回折が起こる。エワルド球の中心を始点とし球面と逆格子ロッドの交点を終点とするベクトルをとると、それが回折波の波数ベクトルとなる。エワルド球の半径を大きくする（波の波数を大きくする）ことによって逆格子ロッドとの交点が増えるため、より多くの回折点を観測することができるようになる。

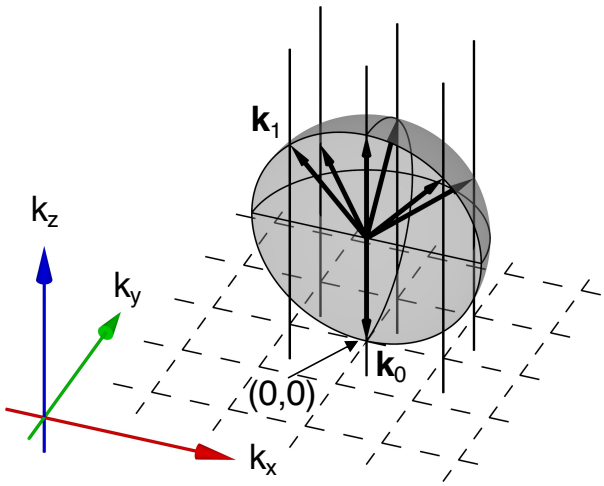

図 1.16　エワルド球によるラウエ方程式の表現。

1.3　低速電子線回折 (Low Energy Electron Diffraction; LEED)

低速電子線回折 (LEED) はエネルギーの低い電子線（数十〜数百 eV）を固体表面に照射し、固体表面の原子によって散乱された電子線の回折像から表面の原子構造に関する情報を得る方法である。電子は光子と同じように粒子性だけでなく波動性も有し、LEED には電子の波動性による固体表面での回折を利用する。電子線の波長 λ は de Broglie の関係式から $\lambda = h/p$ で表される。ここで h はプランク定数、p は電子の運動量である。運

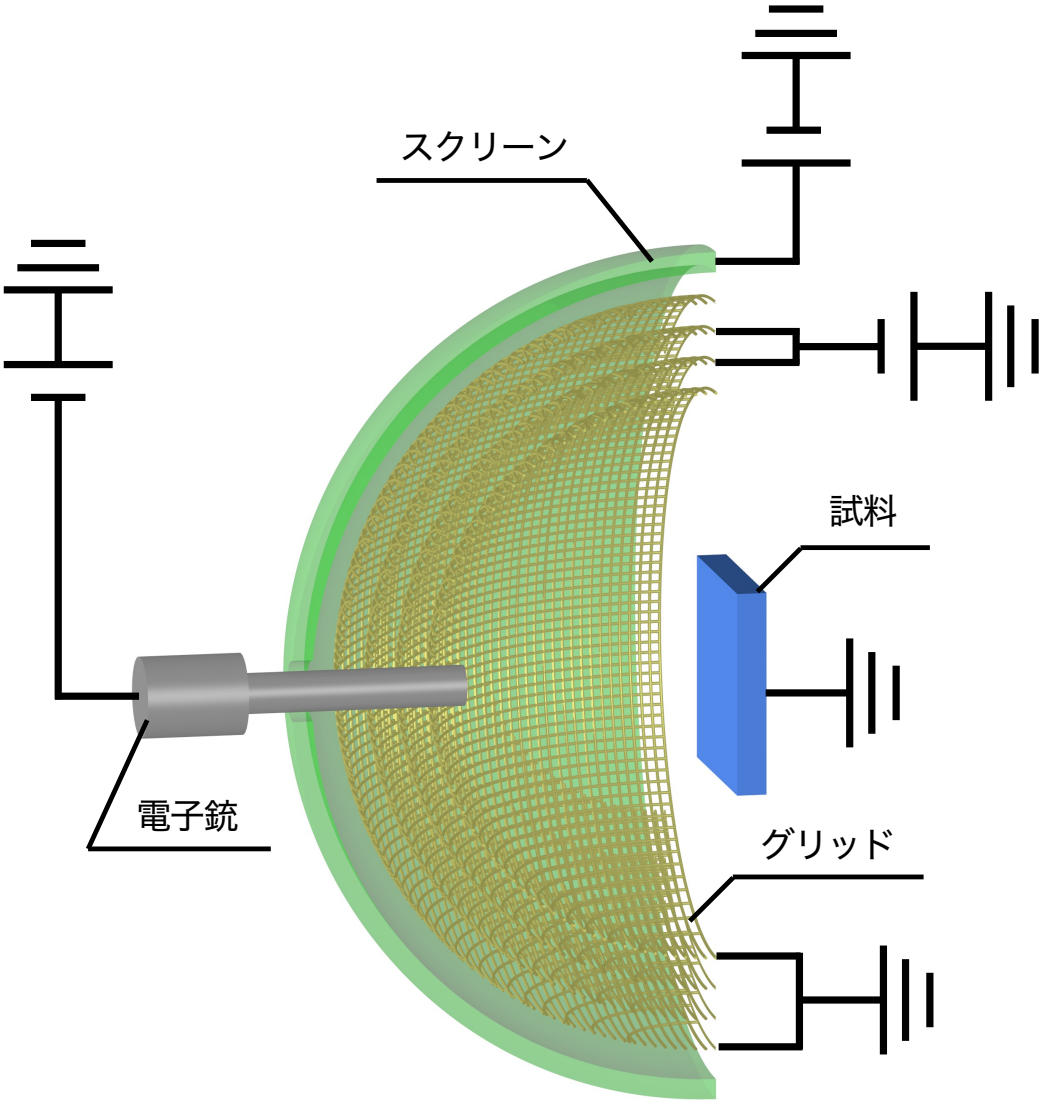

図 1.17　低速電子線回折装置の模式図。

動エネルギー E_k と運動量 p の関係は $E_k = p^2/(2m)$ である。ここで m は電子の質量、e は素電荷量である。従って

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} \tag{1.17}$$

となる。この式に具体的な値を代入すると、波長 λ (Å) は

$$\lambda \sim \sqrt{\frac{150.4}{E_k}} \tag{1.18}$$

となる。ここで運動エネルギー E_k の単位は電子ボルト（eV）である。例えば電子線の運動エネルギーが 150 eV のとき、$\lambda \sim 1$ Å となる。このことから数十〜数百 eV の電子線の波長は格子間隔と同程度もしくは短くなる。

LEED は図 1.17 に示すように電子銃、スクリーン、グリッドなどから構成される。電子銃から放出された電子は電子レンズで収束と加速をされ、試料表面に入射する。試料表面で散乱された電子はグリッドを通過した後、加速され蛍光スクリーンで検出される。4 枚のグリッドのうち、外側の 2 つのグリッドは接地されており中央の 2 つのグリッドには阻止電圧が印加されている。このため試料表面で非弾性散乱しエネルギーを失った電子はグリッドによって進行が阻止される。阻止電圧を超えた電子のみがスクリーンに印加され

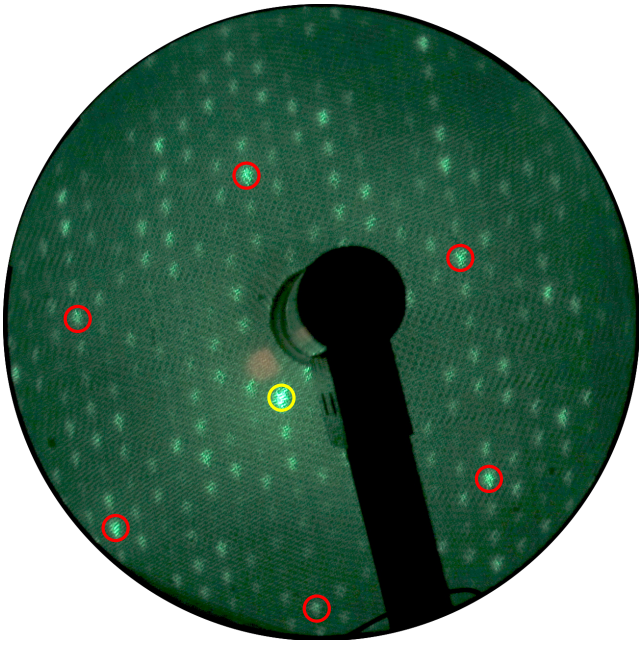

図 1.18　エネルギー 85 eV の電子線で撮影した Si(111)-(7×7) 表面の LEED 像。

ている + 数 kV の電位により加速され、スクリーンに衝突する。これにより表面で弾性散乱された電子のみを観察することができる。

第 1.1.5 項で述べたように、Si(111) 表面では (7×7) 再構成構造が最安定である。図 1.18 はエネルギー 85 eV 電子線で撮影した Si(111)-(7×7) 表面の LEED 像である。図中の黄色の丸は (0,0) スポット、赤色の丸は Si(111)-(1×1) 由来のスポットを表している。(1×1) の逆格子ベクトルを 1/7 倍した 2 つのベクトルで表される格子点でスポットが見えていることから、(7×7) 再構成構造の 7 倍周期を確認することができる。このように LEED では表面における 2 次元単位格子の周期性を知ることができる。(7×7) 由来のスポットに見えていないものがあること、また強度に差があることの原因は、第 1.2.3 項で説明したように Si 表面が理想的な 2 次元系ではないためである。言い換えれば、この LEED スポットの強弱には表面の 3 次元的な構造の情報が含まれている。このため電子線のエネルギーを変化させながらスポットの強度を観測し、これを理論によるシミュレーションの結果と比較することで、単位格子内部の表面数層の原子構造も決定することができる。

1.4 光電子分光 (Photoelectron Spectroscopy; PES)

固体に光を照射すると、電子が光のエネルギーを受け取り励起される。このとき光のエネルギーが一定のエネルギーより高い場合、電子が物質の外部に放出される。これは光電効果と呼ばれ、放出された電子は光電子という。光電子分光 (PES) は、光電効果を利用し光電子の強度と運動エネルギーを測定することで、物質中での電子の束縛エネルギーと状態密度などの情報を調べる方法である。図 1.19 に PES の概念図を示す。物質中の電子の束縛エネルギーと真空中に放出された光電子の運動エネルギーの間には、次のエネルギー保存則が成り立つ。

$$E_k = h\nu - E_B - W \tag{1.19}$$

ここで E_k は光電子の運動エネルギー、$h\nu$ は光のエネルギー、W は仕事関数、E_B は束縛エネルギーである。物質中の電子が光のエネルギー $h\nu$ を受け取り、表面のポテンシャルを通過する際に仕事関数 W のエネルギーを失い、残りのエネルギーが光電子の運動エネルギー E_k になる。

内殻準位の束縛エネルギーは原子核がつくるポテンシャルによって決まるため、元素固有の値となる。そのため高いエネルギーの光を励起光に使用し、広いエネルギー範囲で測定した光電子スペクトルをデータベースと比較することで元素分析を行うことができる。

また内殻準位のピークの値と幅はそれぞれ束縛エネルギーとホールの寿命などに関する情報を含むことから、内殻準位のシフトや半値幅の変化を解析することでその元素の結合状態などに関する情報を得ることができる。

固体中で光電子が非弾性散乱されずに進める平均の距離を、平均自由行程という。平均自由行程は光電子の速度、つまり運動エネルギーと散乱確率によって決まる。光電子の平均自由行程は、運動エネルギーが 100 eV 付近で 5 Å 程度と最小となる [68]。運動エネルギーが 100 eV から高くなると、光電子の速度が速くなることから散乱される前に進む距離が長くなり、一方で運動エネルギーが小さくなると散乱確率が小さくなることから、光電子が長い時間散乱されなくなり平均自由行程が長くなる。平均自由行程は光電子の脱出深さの目安を与え、光電子の平均自由行程が最小となる $E_k \sim 100$ eV で最も表面敏感な測定となる。

光電子の放出角度を斜出射にすることでも固体中での光電子の運動する距離が長くなるため、表面敏感な測定となる。図 1.20 は光電子の出射角を、それぞれ 0°、60° としたと

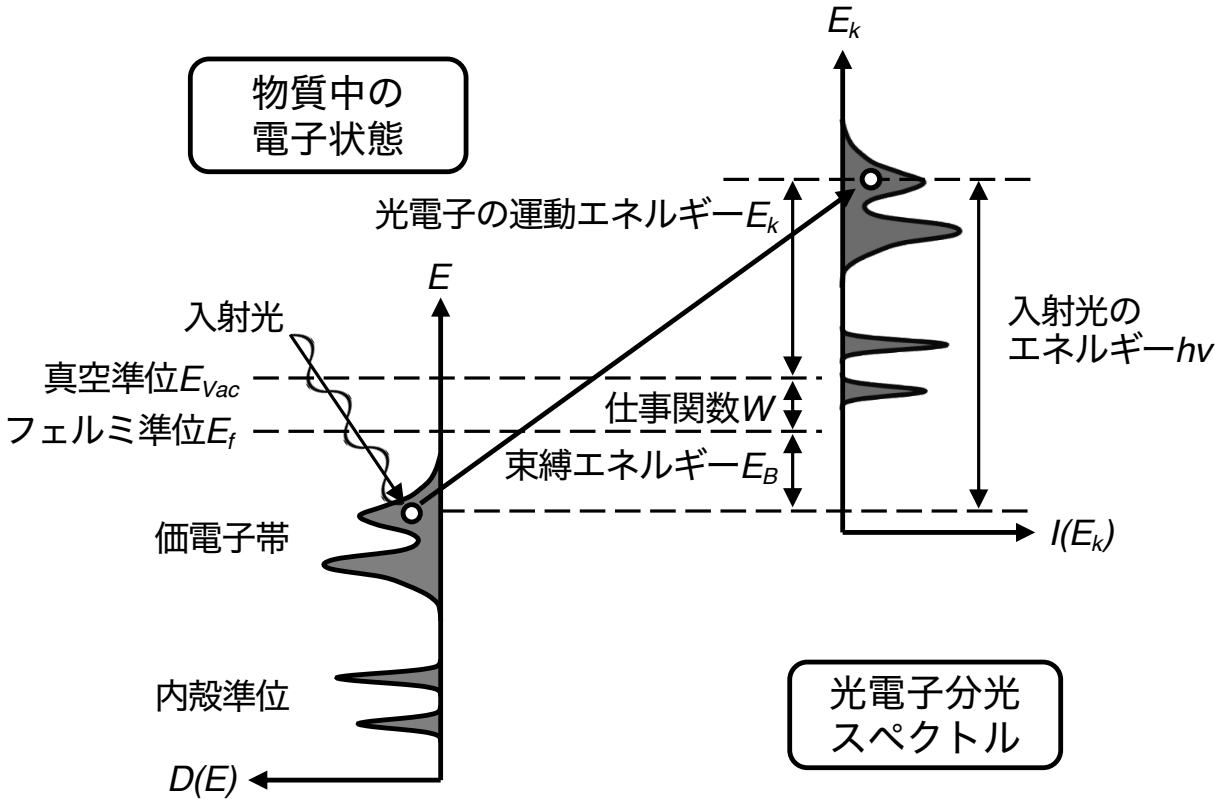

図 1.19　光電子分光の概念図 [67]。

きの $h\nu$=130 eV で測定した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) における Si 2p の光電子スペクトルである。平均自由行程が等しいとき、出射角が 60° では 0° と比較して固体中での表面垂直方向に進む距離は 1/2 になる。出射角が 0° のときのスペクトルは、Si $2p_{3/2}$ と Si $p_{1/2}$ 軌道それぞれ 2 つの成分が観測され、26.63 eV にピークを持つ成分の強度が大きい。出射角が 60° のときのスペクトルでも 0° のスペクトルと同じ運動エネルギーのピークの 2 成分が観測された。しかし、出射角が 60° でのスペクトルでは 26.45 eV にピークを持つ成分の方が強度が大きい。この違いは、それぞれの成分のスペクトルを構成する光電子の脱出深さに起因している。脱出深さが浅くなる出射角が 60° のスペクトルで、強度が大きくなる青色で示した成分が表面成分であると判断することができる。それに対して、出射角が 60° で強度が小さくなる赤色で示した成分はバルク成分である。このようにしてバルク成分と表面成分を分離することができる。

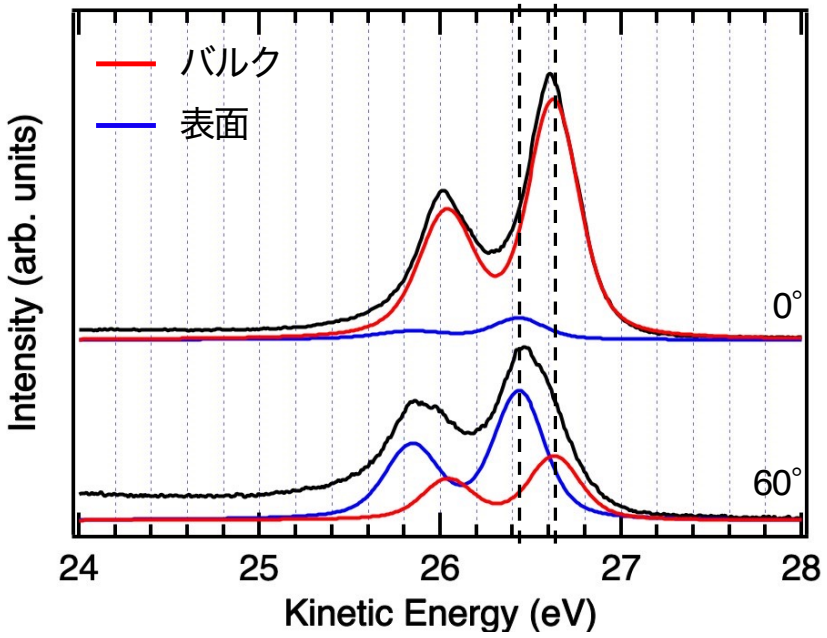

図 1.20　光電子の出射角をそれぞれ 0°、60° としたときの $h\nu$=130 eV で測定した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) からの Si 2p 光電子スペクトル。

1.4.1 角度分解光電子分光 (Angle-Resolved PES; ARPES)

角度分解光電子分光 (ARPES) は、光電子強度の角度分布と運動エネルギー分布を測定することにより固体のバンド構造を直接観測できる方法である。固体中で励起された電子の波数ベクトルを $\boldsymbol{k}$、真空中に放出された光電子の波数ベクトルを $\boldsymbol{K}$ とし、表面に平行方向と垂直方向に分解した成分をそれぞれ $k_{\parallel}$、$k_{\perp}$、$K_{\parallel}$、$K_{\perp}$ とする。真空に放出された光電子を自由電子近似すると、波数 $\boldsymbol{K}$ と運動エネルギー E_k の間には

$$|\boldsymbol{K}| = \frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar} \tag{1.20}$$

という関係がある。放出角 θ を用いて $K_{\parallel}$、$K_{\perp}$ は

$$K_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar}\sin\theta, \qquad K_{\perp} = \frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar}\cos\theta \tag{1.21}$$

と表される。物質の表面では、表面と垂直方向にポテンシャル勾配が存在する。光電子は真空中に放出されるときにこのポテンシャル勾配を通過するため、固体中に比べてポテンシャルが内部ポテンシャル $-V_0$ 分増加する。しかし、表面水平方向には並進対称性を有するため、波数ベクトルの表面水平方向の成分は変化しない。よって固体中で励起された電子の波数は

$$|\boldsymbol{k}| = \frac{\sqrt{2m(E_k + V_0)}}{\hbar} \tag{1.22}$$

$$k_{\parallel} = K_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar}\sin\theta, \qquad k_{\perp} = \frac{\sqrt{2m(E_k\cos^2\theta + V_0)}}{\hbar} \tag{1.23}$$

と表される。このように光電子の放出角と運動エネルギーを測定することで、k_x、k_y、k_z 方向の 3 次元バンド構造を直接観測することができる。

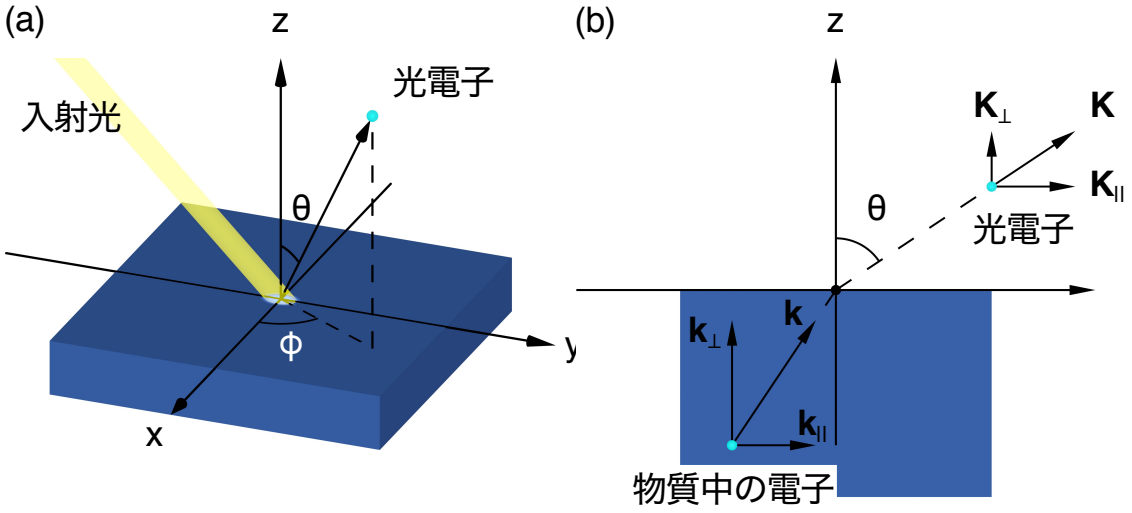

図 1.21　(a)ARPES 測定の様子。(b) 固体中と真空中における電子の波数。

1.4.2　静電半球型アナライザー

現在、光電子分光で利用されている電子エネルギーアナライザーは、半球型のものが主流である。本博士論文で紹介する研究でもこの半球型アナライザーを使用した。図 1.22 に静電半球型アナライザーの模式図を示す。赤、緑、青色の 3 つの軌道は試料から放出された光電子の軌道を表し、色の違いは x 軸方向の放出角の違いを表している。試料表面の法線方向が z 軸方向であるとき、y 軸方向の放出角が $\pm\delta^\circ$ の光電子はスリットを通過するが、それ以外はスリットによって遮断される。y 軸方向の取り込み角 δ は使用するスリットの幅によって決まる。光照射により試料から放出された光電子は取り込み口から電子レンズに入り、スリットを通過した後に半球型アナライザーによって後で述べるように分析される。その後 MCP に到達し、CCD カメラによって検出される。このアナライザーは同心の 2 つの半球である内球と外球から構成されていて、2 つの半球に電位差を与えることで電子の運動エネルギーを分析する。内球と外球の半径を R_i、R_o、与える電位差を V とすると、半球型アナライザーを通過することができる電子の運動エネルギー E_p は

$$E_p = \frac{eV}{\frac{R_o}{R_i} - \frac{R_i}{R_o}} \tag{1.24}$$

と表される。式 (1.24) で表される運動エネルギーを有する電子は、スリットを通過した後アナライザー内を 2 つの半球の平均の半径の R_a $(= (R_o + R_i)/2)$ の円周上を運動する。

運動エネルギーが E_p よりも大きい電子は軌道の半径が R_a よりも大きくなり、運動エネルギーが E_p よりも小さい電子は軌道の半径が R_a よりも小さくなる。このとき MCP に到達できる電子の運動エネルギーの範囲はパスエネルギー E_p に依存し、E_p の $\pm 4\%$ の運動エネルギーを持つ電子が検出される。例えば $E_p = 10$ eV のとき、9.6 eV $< E_k <$ 10.4 eV の電子が MCP に到達する。このように半球型アナライザーを通過した電子は、アナライザーの半径方向に運動エネルギーごとに分解される。一方で放出角はアナライザーの円周方向に分解されているため、MCP 上では電子の放出角と運動エネルギーを軸に取ったバンド分散が直接観測される。スリット長辺方向の電子の取り込み角は測定時のレンズモードによって変化するが、本博士論文で使用した装置では最大で $\pm 15°$ である。

前述したように電子の運動エネルギーによって電子が描く軌道の半径が異なり、MCP に到達する際のエネルギー軸方向の位置が異なる。言い換えれば、スリットを通過するときのアナライザーの y 軸方向の位置が異なることによって、異なる運動エネルギーを持つ電子が MCP の同じ位置に到達する。これがアナライザーのエネルギー分解能に寄与する。エネルギー分解能は、2 つの半球の半径、パスエネルギー、スリットの幅 w に依存し

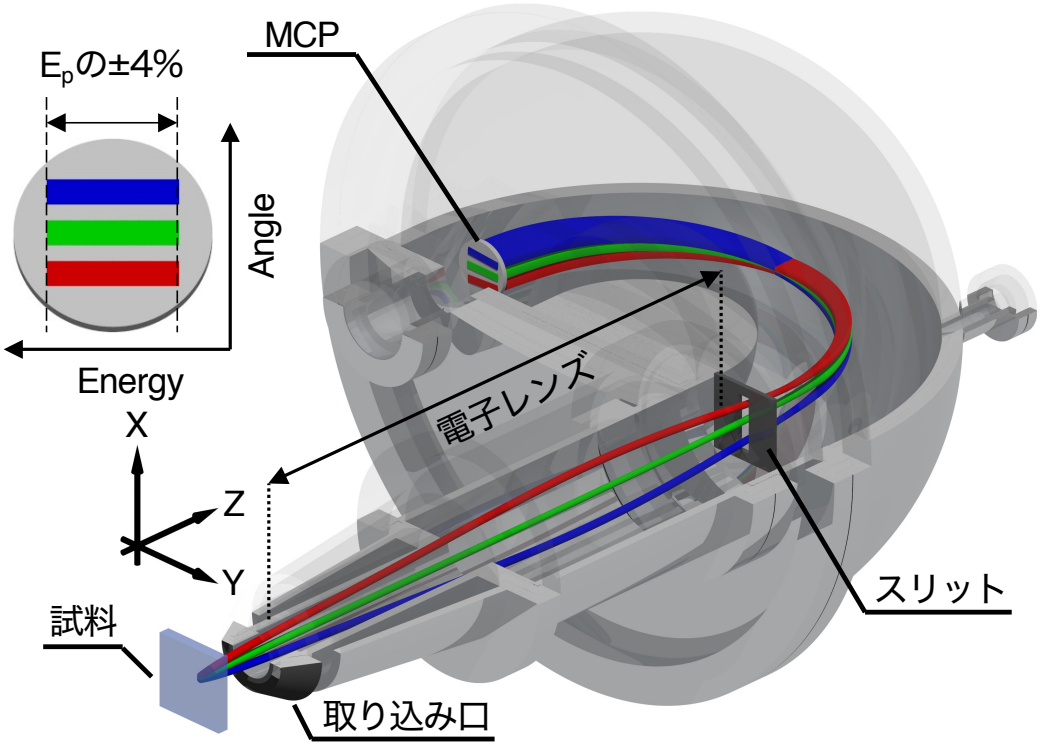

図 1.22　半球型アナライザーとその内部での光電子の運動。

$$\Delta E = \frac{wE_p}{2R_a} \tag{1.25}$$

と表される。

ARPES 測定では図 1.23(a) で示したように、スリット方向の放出角と運動エネルギーについて分解された光電子強度の情報を得ることができる。１回の測定ではスリットと平行方向の角度に対するバンド構造しか観測できないが、試料をスリットと垂直方向に回転させ測定を行うことで図 1.23(b) で示したように、スリットと平行・垂直方向の 2 軸と運動エネルギーに対するバンド構造を観測することができる。この図では、スリットと垂直方向の波数の変化を赤色から緑色のグラデーションで表している。

このようにスリットと垂直方向の波数は、試料を回転させることで変化させることができる。一方で表面垂直方向の波数は式 (1.19) と式 (1.23) から、励起光のエネルギーを変えて同じ束縛エネルギーを測定することで変化させることができる。バルクは 3 次元的な電子状態を有し、k_z 方向の分散を有する。励起光のエネルギーを変化させることで観測される k_z の値が変化し、バルク由来の電子バンドの形状が周期的に変化する。このような測定によって、バンド分散の周期性からブリルアンゾーンの対称点が分かる。一方で表面由来のバンドは、k_z の変化に対してバンドの形状は変化しない。このため異なる励起

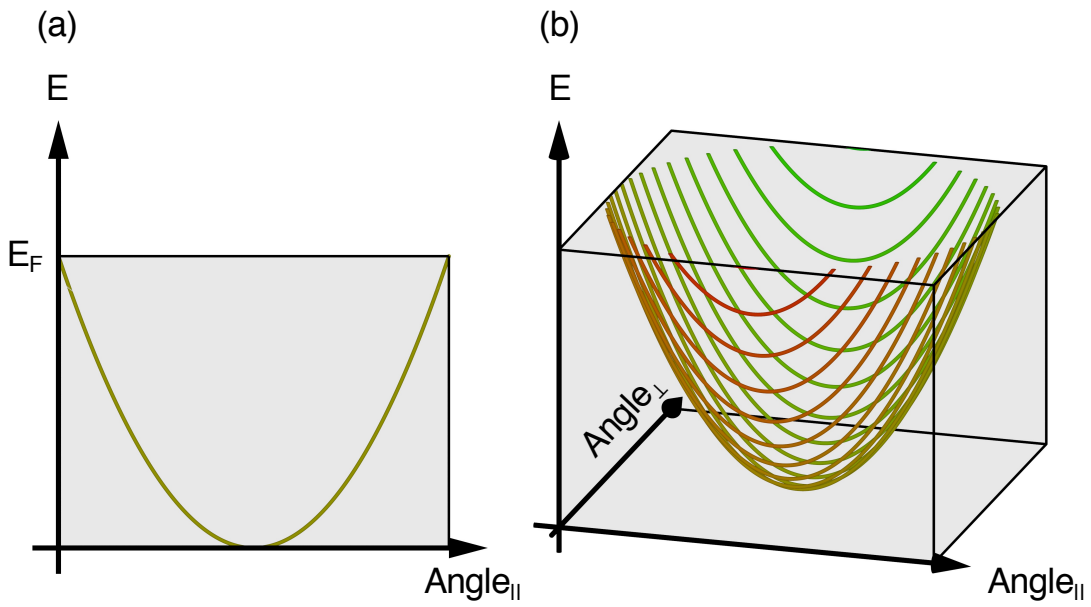

図 1.23　(a)1 回の ARPES 測定で得られるバンド分散。(b) 試料をスリットと垂直に回転させることで得られる 3 次元的なバンド構造。

光のエネルギーで測定しバンドの形状の変化を観測することで、バルク由来の電子バンドなのか表面由来の電子バンドなのかを判断することができる。

1.4.3　光源

ここでは本博士論文で紹介する光電子分光測定で用いた光源について説明する。大学の研究室レベルの実験室で用いられる光源として、He のグロー放電を利用した He 放電管、金属の特性 X 線を利用した X 線管、真空紫外レーザーがあり、そのほか学外で利用できる放射光施設では加速された電子の軌道放射によるシンクロトロン放射光がある。

図 1.24 に He 放電管の模式図を示す。He 放電管はガスポートから流入させた He ガスに電圧を印加し、グロー放電させることで発光する。電圧によって加速された電子が He を励起し、それが緩和するときに共鳴線が放出される。He 放電管では、$h\nu$=21.2 eV の HeI 共鳴線と $h\nu$=40.8 eV の HeII 共鳴線を使用することができる。He 放電管の特徴としては得られる光の半値幅が ∼1 meV と分解能が高く、低エネルギーであるため物質のフェルミ準位近傍の電子状態をエネルギー・波数のどちらについても高分解能で測定が行える。また He 放電管には偏光鏡が装備されているものがあり、これを回転させることで偏光を s 偏光と p 偏光の間で変えることができる。この偏光鏡は、ブリュースター角と呼ばれる角度で光を入射したときに p 偏光の反射率が 0 となることを利用している。一方で He 共鳴線を得るためには He ガスを流入させ放電させる必要があり、He ガスが測定槽に入ることで真空が悪くなるというデメリットも存在する。

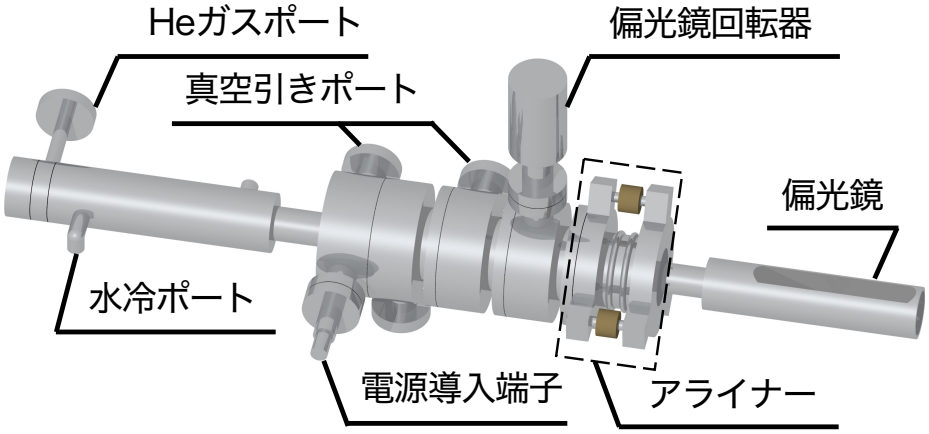

図 1.24　He 放電管の模式図。

レーザーの特徴として大強度であり、単色性、集光性、偏光特性、指向性が良いといった点がある。また He 放電管と異なり、真空を汚すことがない。大強度であることから測定時間の大幅な短縮ができ、これまで分解能を犠牲にして検出効率を上げていた測定も高分解能で測定できるようになる。単色性が良いことから波長のスペクトルの半値幅がとても小さく、エネルギー分解能がとても高い。集光性も良くスポット径を絞ることで角度分解能を上げることができる。偏光板を利用することで容易に偏光を切り替えることもできる。第 2 章で述べる実験で使用した光源は、Nd : YVO_4 の 6 次高調波である 6.994 eV のレーザーを用いた。低エネルギーであることから高分解能ではあるが、一方でフェルミ準位から約 2.5 eV までの浅い準位までしか測定できないというデメリットもある。

シンクロトロン放射光は、蓄積リング内を周回する電子が運動の方向を変えたときに放射される光である。放射光の特徴として、エネルギーを連続的に変化させることができる点、大強度、偏光特性が良いことなどがある。主な放射光の発生方法は電子を蓄積リング内で周回させるために軌道を円形に曲げるベンディングマグネットと、磁石の N 極と S 極を交互に配列し蛇行運動させることで大強度の光を得るアンジュレーターがある。ベンディングマグネットのギャップ（磁石の間隔）は固定であり、放射光のエネルギースペクトルを変えることはできないが、アンジュレーターはギャップを変化させることができ、使用したいエネルギーの光の強度を最大化することができる。このように放射光は連続的なエネルギーの光を得ることができる点で、上述した 3 つの光源と異なっている。これにより表面垂直方向の波数 $k_{\perp}$ を変化させたり、特定の元素の軌道の散乱断面積が大きくなる光のエネルギーを選ぶことで光電子強度を大きくすることができる。

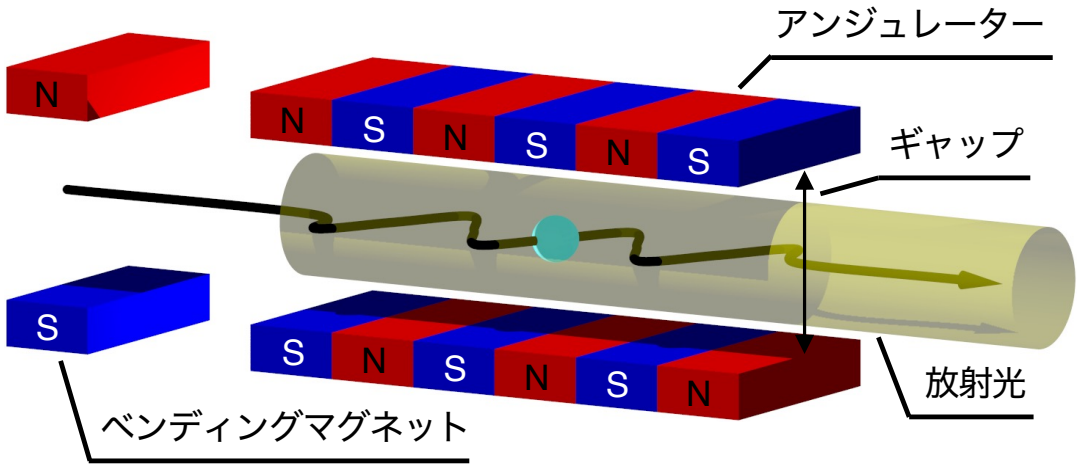

図 1.25　ベンディングマグネットとアンジュレーターの模式図。

1.4.4　光電子の放出角度と波数の変換

実験では試料に対して polar、tilt、azimuth といった回転操作を行う。以下では、それぞれの回転角を polar は α、tilt は β、azimuth は γ とする。図 1.26 に、それぞれの回転の様子を示した。xyz 座標はそれぞれ x 軸が水平方向、y 軸が鉛直方向、z 軸をアナライザーがある方向としている。(a) は polar、tilt、azimuth の全てが回転していない状態

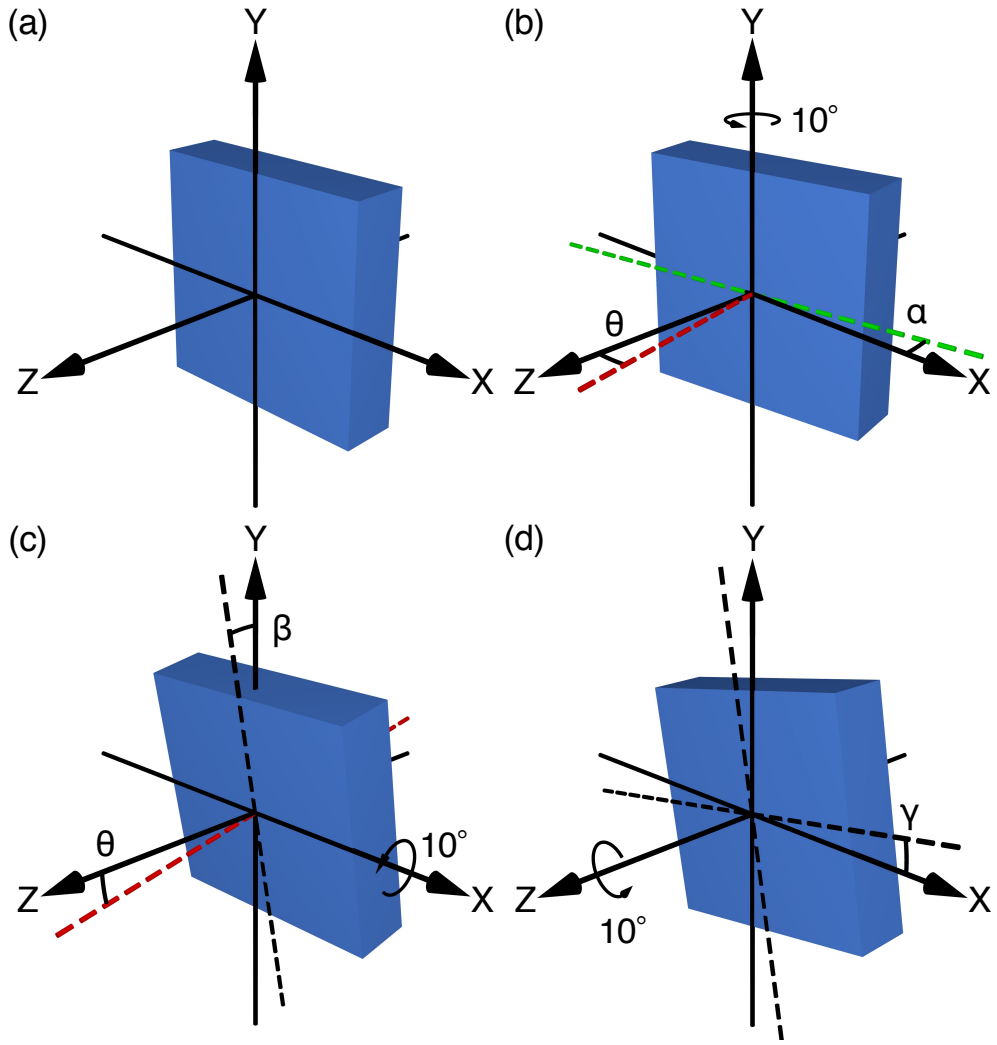

図 1.26　試料回転の様子。それぞれ (a)$(\alpha,\beta,\gamma) = (0,0,0)$、(b)$(\alpha,\beta,\gamma) = (10^\circ,0,0)$、(c)$(\alpha,\beta,\gamma) = (0,10^\circ,0)$、(d)$(\alpha,\beta,\gamma) = (0,0,10^\circ)$ の状態を表している。緑色と赤色の破線はそれぞれ tilt、azimuth の回転軸を表している。

$((\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 0))$、(b) が polar のみを 10° 回転した状態 $((\phi, \theta, \delta) = (10°, 0, 0))$、(c) は tilt のみを 10° 回転した状態 $((\alpha, \beta, \gamma) = (0, 10°, 0))$、(d) は azimuth のみを 10° 回転した状態 $((\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 10°))$ である。緑色と赤色の破線はそれぞれ tilt と azimuth の回転軸を表している。(a) の $(\alpha, \beta, \gamma) = (0, 0, 0)$ の状態では、polar、tilt、azimuth の回転軸はそれぞれ y 軸、x 軸、z 軸となっている。polar の回転軸は常に y 軸で変化しないが、tilt の回転軸は polar の回転によって変化し、図 1.26(b) のように xz 面内で回転する。さらに azimuth の回転軸は polar、tilt の回転によって変化し、常に試料表面垂直方向に向いている。このように polar、tilt、azimuth の 3 つの回転操作は等価ではないことが分かる。以下ではアナライザーのスリットが水平方向 (x 軸方向)、polar の回転軸が鉛直方向 (y 軸方向) に向いていて、スリットと polar の回転軸が垂直の場合の変換方法について紹介する。

azimuth の回転は常に試料表面垂直方向が回転軸のため、azimuth を回転させても試料表面法線ベクトルとアナライザーの関係は変わらない。光電子の試料表面に対する放出角が変わらないため、波数へ変換する際に azimuth は考慮しなくても良い。図 1.27 は polar と tilt をそれぞれ 20° 回転させた状態を示している。アナライザーは常に z 軸方向にあるため、その方向に放出される光電子を検出することになる。そのため図 1.27 中の橙色のベクトルで示した $\boldsymbol{k} = (0, 0, 1)$ を試料表面に対する成分に分ければ良い。波数の試料表面に対する x、y、z 成分を k_x、k_y、k_z とする。まず $\boldsymbol{k}$ を試料表面 x 軸方向と試料表

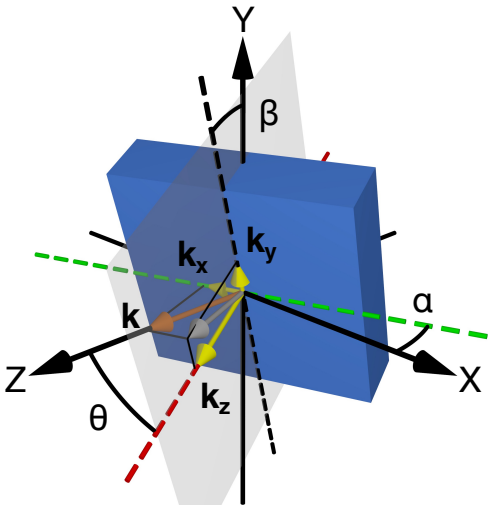

図 1.27　試料回転の角度と波数の変換。(α, β, γ)=(20°, 20°, 0) での試料の状態を表している。緑色と赤色の破線はそれぞれ tilt、azimuth の回転軸を表している。

面 yz 平面に射影すると

$$k_x = k\sin\alpha,\ k_{yz\ plane} = k\cos\alpha\sin\beta \tag{1.26}$$

となる。さらに試料表面 yz 平面に射影されたベクトルを試料表面 y 軸、z 軸方向に分解すると

$$k_y = k_{yz\ plane}\sin\beta = k\cos\alpha\sin\beta,\ k_z = k_{yz\ plane}\cos\beta = k\cos\alpha\cos\beta \tag{1.27}$$

となり、まとめると

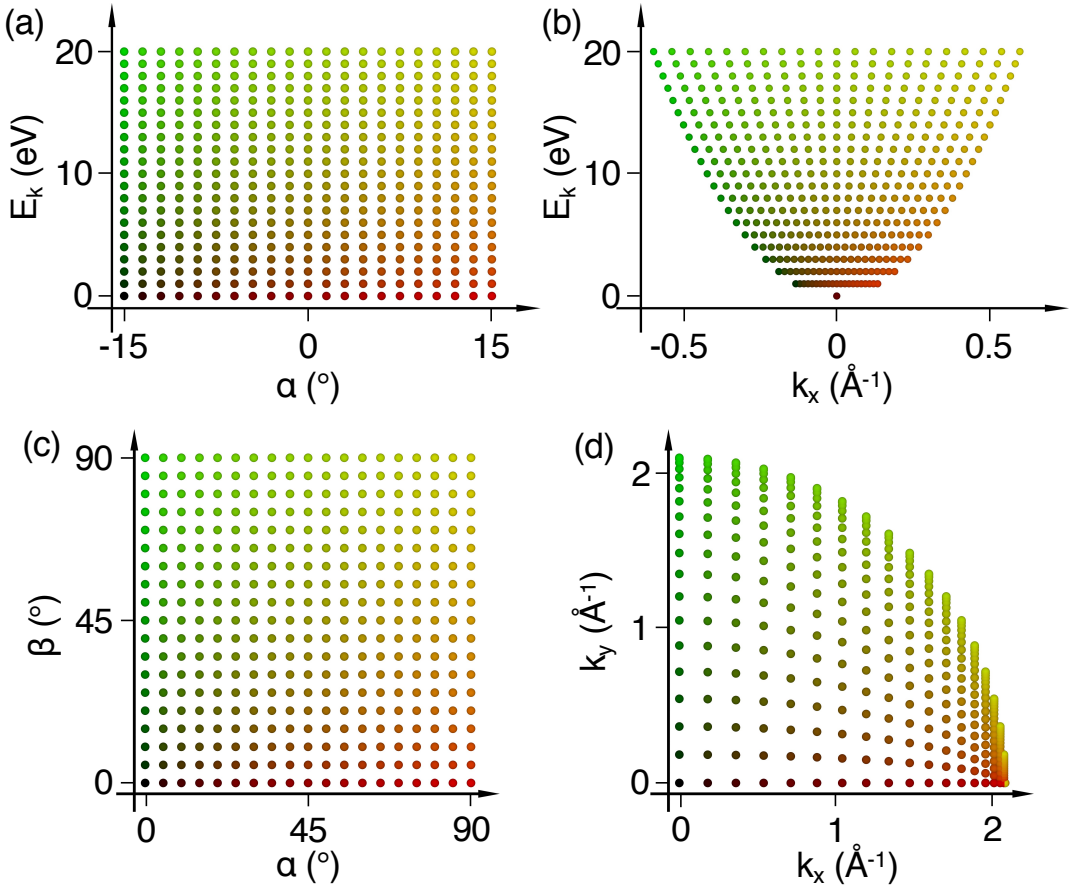

図 1.28　試料の回転角度と波数の対応。(a)、(b) 電子バンドにおけるスリット方向の角度と波数の対応。角度の数値が大きい程明るい赤色で、エネルギーが高い程明るい緑色で示している。(c)、(d)$E_k = 16.8$ eV での等エネルギー面での角度と波数の対応。α が大きい程明るい赤色で、β が大きい程明るい緑色で示している。

$$k_x = k\sin\alpha,\ k_y = k\cos\alpha\sin\beta,\ k_z = k\cos\alpha\cos\beta \tag{1.28}$$

と表せる。

試料の回転角度を波数に変換したものを図 1.28 に示す。(a) は 1 回の ARPES 測定で得られるスリット平行方向の角度 α と運動エネルギー E_k の対応である。(b) は式 (1.21) によって角度 α を波数 k_x に変換したものである。式 (1.21) から分かるように運動エネルギー E_k は波数 $k_{\parallel}$ の二乗に比例するため、(b) では放物線状に変換される。(c) は $E_k = 16.8$ eV での等エネルギー面におけるスリット平行方向の角度 α とスリット垂直方向の角度 β の対応である。(d) は式 (1.28) によって試料の回転角度 α、β を波数 $k_{\parallel}$ に変換したものである。角度 α、β と波数 $k_{\parallel}$ は三角関数によって関係付けられているため、波数 $k_{\parallel} = 0$ Å^{-1} から離れる程 (c) からの変化が大きくなる。

1.5 スピン分解光電子分光法 (Spin-resolved ARPES; SARPES)

スピン分解光電子分光法 (SARPES) は、光電子の運動エネルギーと運動量に加えてスピン偏極度を検出する手段である。ARPES によって光電子のエネルギーと運動量を測定し、その後スピン検出器にて電子のスピン偏極度を測定する。SARPES のスピン検出器として、これまで世界的に利用されてきたものにモット型検出器や、本実験で使用した超低速電子線回折 (Very Low energy Electron Diffraction; VLEED) などがある。VLEED スピン検出器では、スピン偏極した電子線を強磁性体ターゲットに入射させ、ターゲットの磁化方向と光電子のスピンの向きによって反射強度が異なることを利用してスピンを検出する。スピン検出器全体の性能は Figure of merit (FOM) という量で表され、次の式で定義される。

$$\mathrm{FOM} = S_{eff}^2 \frac{I}{I_0} \tag{1.29}$$

ここで I_0 はターゲットへの入射電子の強度、I はターゲットからの散乱電子の強度、S_{eff} は有効シャーマン関数と呼ばれスピン検出器のスピン識別性能を表す。通常 VLEED スピン検出器では S_{eff} が $0.2 \sim 0.4$ 程度、散乱確率 I/I_0 が 0.1 程度とされていて、FOM は 10^{-2} のオーダーである。一方でモット型スピン検出器の FOM は 10^{-4} 程度であり、VLEED スピン検出器はモット型スピン検出器の約 100 倍のスピン検出性能を有している。

ターゲットを $+(-)$ 方向に磁化させて測定したアップ (ダウン) スピンのスペクトルを I_+ (I_-) とすると、次式のように実験の非対称度 $Asym$ が得られる。

$$Asym = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \tag{1.30}$$

有効シャーマン関数を考慮することにより、実際のスピン偏極度 P は

$$P = \frac{Asym}{S_{eff}} \tag{1.31}$$

で与えられる。さらに、この P を用いて

$$I_\uparrow = \frac{1}{2}(1+P)(I_+ + I_-), \qquad I_\downarrow = \frac{1}{2}(1-P)(I_+ + I_-) \tag{1.32}$$

とすることにより、スピン検出器の感度を考慮したスピン分解光電子分光スペクトルが得られる。

1.5.1 スピン検出器

図 1.29 にモット型スピン検出器を示す。モット型スピン検出器は高速 (∼25 keV) に加速した電子を Au のような重元素ターゲットに照射することで、電子のスピンの向きによって各軸方向への散乱強度に差が出るモット散乱を利用しスピンの非対称性を観測する。各軸方向に設置された 2 つの検出器によって散乱強度を検出し、式 (1.30) のように計算することで非対称性を得る。電子の検出器にはチャンネルトロンが利用されている。加速された電子がチャンネルトロンの壁に衝突すると複数の 2 次電子が放出され、この 2 次電子がさらなる電子放出を引き起こす。チャンネルトロンは、このようにして倍増された電子を電流値として検出する。モット散乱の非対称度は ±120° の後方散乱で最も大きくなり、その位置に 4 つのチャンネルトロンが設置されている。これらの 4 つのチャンネルトロンにより、Au ターゲットの表面に平行な 2 つの軸方向のスピンを検出することができる。それに対して、表面垂直方向のスピンは検出することができない。モット検出器では式 (1.30) の I_+ と I_- を同時に測定することができる。しかし、モット散乱はスピン軌道相互作用が起源であり、電子を高いエネルギーまで加速させる必要がある。高速の電子は後方散乱の確率が小さく、検出効率が非常に小さいというデメリットがある。一方で

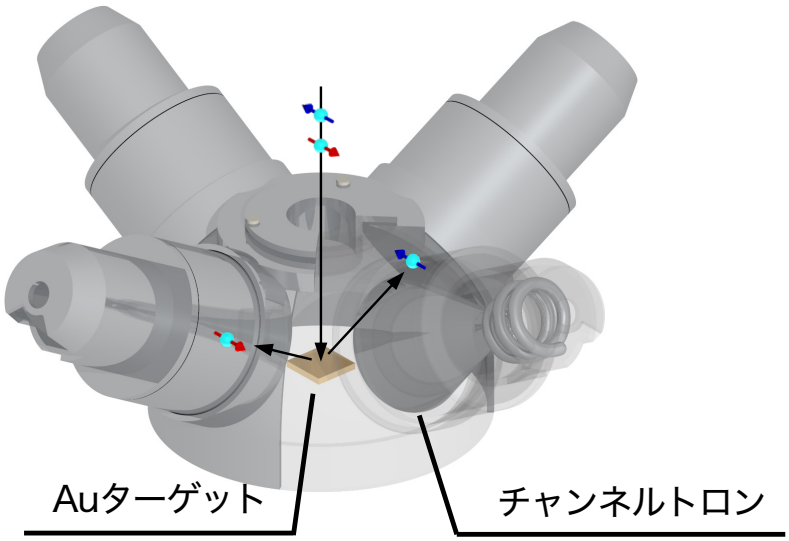

図 1.29　モット型スピン検出器の模式図。

ターゲットの安定性が高く、長時間同じターゲットを使用できる。

図 1.30 に VLEED 型スピン検出器を示す。VLEED スピン検出器は強磁性体ターゲットに超低速 (∼ 数 eV) の電子を照射し、後方散乱された (0,0) の回折スポットの強度を観測する。VLEED 検出器ではチャンネルトロンは 1 つしかなく、式 (1.30) の I_+ と I_- は同時に測定することができない。周りにあるコイルによりターゲットを各軸の $+(-)$ 方向に磁化させることで、$I_+(I_-)$ の測定が行える。モット検出器と同じように O/Fe(100) ターゲットの表面に平行な 2 つの軸方向のスピンを検出することができる。スピンの非対称性は交換相互作用によるもので、電子のエネルギーが小さいことから後方散乱確率が高く、モット検出器よりも効率が良くなっている。このことからモット検出器では分解能を犠牲にして光電子強度を高めていた測定を、VLEED 検出器では短時間かつ高分解能で測定が行える。

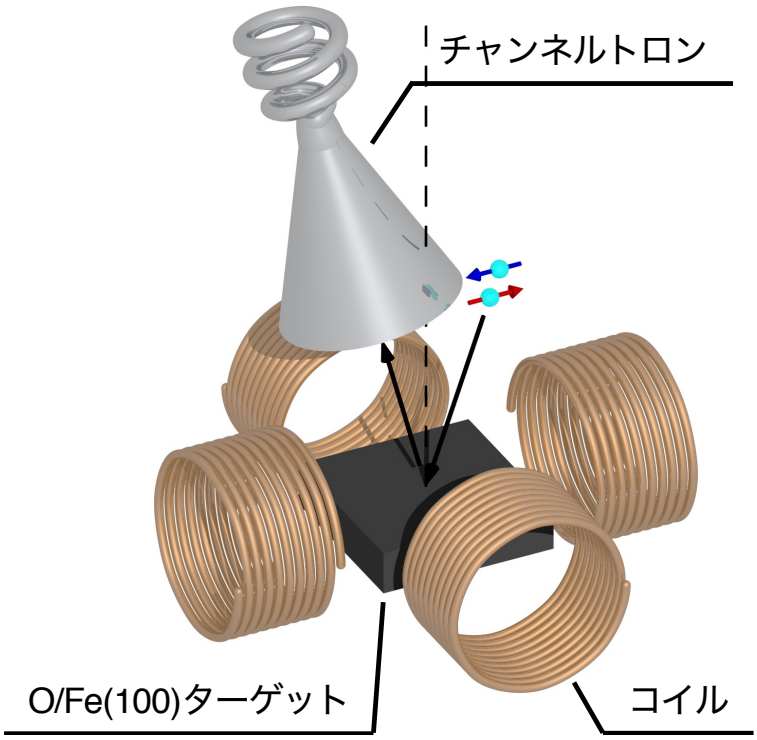

図 1.30　VLEED 型スピン検出器の模式図。

1.5.2 回転行列によるスピン偏極度の補正

SARPES 測定では、まず ARPES 測定によって光電子の運動エネルギーや放出角を測定する。このとき試料を回転させて測定するため、スピン検出器での x 軸、y 軸、z 軸の方向と試料表面での x 軸、y 軸、z 軸の方向がずれてしまう。このためスピン検出器で得たスピン偏極度 P を回転行列によって試料表面の方向に補正する必要がある。そこで、それぞれの回転を表す回転行列を考える。polar、tilt、azimuth の回転軸を表す単位ベクトルをそれぞれ $\boldsymbol{e}_p$、$\boldsymbol{e}_t$、$\boldsymbol{e}_a$ とする。polar の回転軸は tilt や azimuth によらず常に y 軸 ($\boldsymbol{e}_p = (0,1,0)$) である。polar を α だけ回転させるとき、その回転を表す回転行列 R_p は α のみに依存し

$$R_p(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 & \sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix} \tag{1.33}$$

となる。polar を回転させていないとき、tilt の回転軸は x 軸 ($\boldsymbol{e}_{t\ (\alpha=0)} = (1,0,0)$) である。$\alpha = 0$ の状態で tilt を β だけ回転させるとき、その回転を表す回転行列 $R_{t\ (\alpha=0)}$ は β のみに依存し

$$R_{t\ (\alpha=0)}(\beta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\beta & -\sin\beta \\ 0 & \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \tag{1.34}$$

となる。polar を回転させると tilt の回転軸も回転し

$$\boldsymbol{e}_t = R_p(\alpha) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha \\ 0 \\ -\sin\alpha \end{pmatrix} \tag{1.35}$$

に変化する。tilt を β だけ回転させるとき、その回転を表す回転行列 R_t は α、β に依存し

$$R_t(\alpha,\ \beta) = \begin{pmatrix} \mathrm{C}^2\alpha(1-\mathrm{C}\beta)+\mathrm{C}\beta & \mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\beta & -\mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\alpha(1-\mathrm{C}\beta) \\ -\mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\beta & \mathrm{C}\beta & -\mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\beta \\ -\mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\alpha(1-\mathrm{C}\beta) & \mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\beta & \mathrm{S}^2\alpha(1-\mathrm{C}\beta)+\mathrm{C}\beta \end{pmatrix} \tag{1.36}$$

となる。式 (1.36) では $\sin\alpha$、$\cos\alpha$ を $\mathrm{S}\alpha$、$\mathrm{C}\alpha$ と省略して表した。この後も式が長くなる場合はこの省略した表記を用いる。$R_t(\alpha,\ \beta)R_p(\alpha) = R_p(\alpha)R_{t\ (\alpha=0)}(\beta)$ となるため、

polar と tilt はどちらを先に回転させても結果は等しくなる。poalr を α、tilt を β 回転させるときの回転行列 R_{pt} は

$$R_{pt}(\alpha,\ \beta) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha\sin\beta & \sin\alpha\cos\beta \\ 0 & \cos\beta & -\sin\beta \\ -\sin\alpha & \cos\alpha\sin\beta & \cos\alpha\cos\beta \end{pmatrix} \tag{1.37}$$

となる。polar と tilt を回転させていないとき、azimuth の回転軸は z 軸 ($\boldsymbol{e}_{a\ (\alpha=\beta=0)} = (0,0,1)$) である。$\alpha = \beta = 0$ の状態で azimuth を γ だけ回転させるとき、その回転を表す回転行列 R_a は γ のみに依存し

$$R_{a\ (\alpha=\beta=0)}(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos\gamma & -\sin\gamma & 0 \\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.38}$$

polar、tilt を回転させると azimuth の回転軸も回転し

$$\boldsymbol{e_a} = R_{pt}(\alpha,\ \beta) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\alpha\cos\beta \\ -\sin\beta \\ \cos\alpha\cos\beta \end{pmatrix} \tag{1.39}$$

に変化する。azimuth を γ だけ回転させるとき、その回転を表す回転行列 R_a は α、β、γ に依存し

$$R_a(\alpha,\beta,\gamma) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \tag{1.40}$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ a_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathrm{S}^2\alpha\mathrm{C}^2\beta(1-\mathrm{C}\gamma) + \mathrm{C}\gamma \\ -\mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{C}\beta(1-\mathrm{C}\gamma) + \mathrm{C}\alpha\mathrm{C}\beta\mathrm{S}\gamma \\ \mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\alpha\mathrm{C}^2\beta(1-\mathrm{C}\gamma) + \mathrm{S}\beta\mathrm{S}\gamma \end{pmatrix} \tag{1.41}$$

$$\begin{pmatrix} a_{12} \\ a_{22} \\ a_{32} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{C}\beta(1-\mathrm{C}\gamma) - \mathrm{C}\alpha\mathrm{C}\beta\mathrm{S}\gamma \\ \mathrm{S}^2\beta(1-\mathrm{C}\gamma) + \mathrm{C}\gamma \\ -\mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{C}\beta(1-\mathrm{C}\gamma) + \mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\beta\mathrm{S}\gamma \end{pmatrix} \tag{1.42}$$

$$\begin{pmatrix} a_{13} \\ a_{23} \\ a_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\alpha\mathrm{C}^2\beta(1-\mathrm{C}\gamma) - \mathrm{S}\beta\mathrm{S}\gamma \\ -\mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{C}\beta(1-\mathrm{C}\gamma) - \mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\beta\mathrm{S}\gamma \\ \mathrm{C}^2\alpha\mathrm{C}^2\beta(1-\mathrm{C}\gamma) + \mathrm{C}\gamma \end{pmatrix} \tag{1.43}$$

となる。式 (1.40) は長いため、式 (1.41) - 式 (1.43) に分割して表した。ここで、$R_{pt}(\alpha,\beta)R_{a\ (\alpha=\beta=0)}(\gamma) = R_a(\alpha,\beta,\gamma)R_{pt}(\alpha,\beta)$ となるため、polar、tilt、azimuth はどの順番で回転させても結果は等しくなる。polar を α、tilt を β、azimuth を γ 回転させるときの回転行列 R_{pta} は

$$R_{pta}(\alpha,\beta,\gamma) = \begin{pmatrix} \mathrm{C}\alpha\mathrm{C}\gamma + \mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{S}\gamma & -\mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\gamma + \mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{C}\gamma & \mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\beta \\ \mathrm{C}\beta\mathrm{S}\gamma & \mathrm{C}\beta\mathrm{C}\gamma & -\mathrm{S}\beta \\ -\mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\gamma + \mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{S}\gamma & \mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\gamma + \mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{C}\gamma & \mathrm{C}\alpha\mathrm{C}\beta \end{pmatrix} \tag{1.44}$$

となる。このように試料を回転させているとき、アナライザーで検出されるスピン偏極度 P も回転の影響を受ける。アナライザーの各軸を試料表面方向と一致させるため、アナライザーの各軸に R_{pta} を作用させると、得られたスピン偏極度は R_{pta}^{-1} の回転を受ける。試料本来のスピン偏極度を $\boldsymbol{P}_s$、アナライザーで得られたスピン偏極度を $\boldsymbol{P}_a$ とすると

$$\boldsymbol{P}_s = R_{pta}^{-1}(\alpha,\beta,\gamma)\boldsymbol{P}_a \tag{1.45}$$

と表せる。R_{pta} は回転行列でありユニタリー行列である。そのため $R_{pta}^{-1} = {}^tR_{pta}$ であるから

$$\boldsymbol{P}_s = \begin{pmatrix} \mathrm{C}\alpha\mathrm{C}\gamma + \mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{S}\gamma & \mathrm{C}\beta\mathrm{S}\gamma & -\mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\gamma + \mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{S}\gamma \\ -\mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\gamma + \mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{C}\gamma & \mathrm{C}\beta\mathrm{C}\gamma & \mathrm{S}\alpha\mathrm{S}\gamma + \mathrm{C}\alpha\mathrm{S}\beta\mathrm{C}\gamma \\ \mathrm{S}\alpha\mathrm{C}\beta & -\mathrm{S}\beta & \mathrm{C}\alpha\mathrm{C}\beta \end{pmatrix} \boldsymbol{P}_a \tag{1.46}$$

と変換することで試料本来のスピン偏極度を得ることができる。

1.6 本博士論文の目的・構成

本研究では、Si(111) 表面上に In を、Ag(111) 表面上に Tl を、それぞれ 2 原子層蒸着して原子層物質を作製し、それらの構造・周期性を低速電子線回折で確認した後、まずは角度分解光電子分光法によってバンド構造を測定した。またスピン分解光電子分光測定でそれぞれの原子層物質に現れるスピン状態を観測し、それらのスピン偏極状態の要因について考察した。In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) は、約 3 K 以下で超伝導性を示すことが先行研究で報告されており、Ag(111) 上の Tl 原子層は、電気伝導特性の測定から約 0.9 K で超伝導転移することが本研究で分かった。原子層超伝導体は、超伝導性に加えてラシュバ効果によるスピン偏極した電子状態を有する可能性があり、相性の悪い超伝導性と磁性を組み合わせることにより新奇物性が期待されることから、In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) や Tl/Ag は新奇超伝導体の候補物質となっている。原子層超伝導体のスピン物性を完全に理解することは、これらの新奇物性を解明するだけでなく、スピン流を用いる次世代スピントロニクスデバイスの実現への道筋を拓くものである。

In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) は電気伝導特性の測定による超伝導性の確認の他にも、走査型トンネル顕微鏡や X 線回折、理論計算によるシミュレーションなどが行われ構造が決定されている。また角度分解光電子分光による先行研究 [83] において、フェルミ面の線幅がブロードであることからスピン分裂した電子状態を有する可能性があり、研究対象として In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) を選択しそのスピン偏極した電子状態の測定を行なった。

Bi を Ag(111) 基板上に蒸着した Bi/Ag(111) では、表面に Bi と Ag の合金が形成される。この系では $\alpha_R = 3.05$ eVÅ という非常に大きいラシュバパラメーターを有する [45]。このことからバルクで超伝導を示し、かつ重元素である Tl を Ag(111) 基板上に蒸着することで、大きなスピン分裂と超伝導性を合わせ持つ可能性を有することから Tl/Ag を 2 つ目の研究対象として選択しそのスピン偏極した電子状態の測定を行った。

第 2 章では、Si(111) 表面上に形成された In 薄膜の電子状態について述べる。Si(111) 表面上に In を吸着させると、吸着量によって様々な構造が現れる。その中で In が 2.4 ML(Si の原子密度と比較して 2.4 倍で厚さは 2 層) 吸着した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) は、バルクの In と同じように超伝導性を示す。過去に報告された角度分解光電子分光法による同試料の測定では、原子層物質で期待されるバンド分裂は観測されていない。そこで、より高エネルギー・波数分解能での測定が可能である光エネルギー 6.994 eV のレーザーを励起光に用いた超高分解能な角度分解光電子分光測定を行った。その結果、これまで観測されなかった In 由来の電子バンドのスピン分裂の観測に成功した。またスピン分解測

定を行ってフェルミ面における電子のスピンの向きを明らかにしところ、その一部がラシュバ効果では全く説明ができないことが分かった。この特異なスピン状態の起源について述べる。

第 3 章では、Ag(111) 表面上に形成された Tl 原子層物質の電子状態について述べる。Tl はバルク単結晶において 2.4 K で超伝導転移を起こすことが報告されている。また重元素であることから強いスピン軌道相互作用を有するため、新奇物性が期待される元素である。しかし、電子バンド構造は理論計算により H 点に分裂した電子バンドを持つと予想されているが、実験的にそれを観測した例はない。これは角度分解光電子分光を行うための十分な大きさの Tl 単結晶の作成が困難であることが原因の一つである。私は Tl を Ag(111) 基板上に吸着させることで Tl 原子層物質の作製に成功し、同物質の電子バンドを角度分解光電子分光法によって、また分裂した電子バンドのスピン状態をスピン分解光電子分光によって求めた。その結果、ブリルアンゾーンの $\bar{\mathrm{K}}$ 点で分裂したバンドのスピンが表面垂直方向に向いていることが分かった。この面直方向のスピンの要因と、このスピン分裂が層に依存している要因について述べる。

第 4 章では、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 上に有機分子 PTCDA を蒸着した際の In 薄膜の電子状態の変調について述べる。スピン偏極状態を有する原子層超伝導体は電荷ドーピングや磁場印加によって、トポロジカル超伝導体に転移する可能性が報告されている。そこで大きなホールドープが期待できる有機分子として、深い LUMO 準位を有する PTCDA を選択した。In 薄膜上に PTCDA を蒸着した試料での ARPES 測定の結果、わずかなホールドープが確認された。しかし、PTCDA 蒸着によるホールドープ量は深い LUMO 準位から期待されるものよりも少ない結果となった。ここでは吸着した分子が In 薄膜に与える影響を述べる。

第 5 章では、これまでの原子層超伝導体での実験結果をまとめ、本博士論文全体の結論を述べる。またこれらの結果から、新たに生じる課題や今後の展望を示す。

第 2 章

Si 基板上に作製した In2 層で構成された原子層結晶の電子状態

2.1 序論

スピン軌道相互作用と空間反転対称性の破れを組み合わせることで、様々なスピンに関連した興味深い物理現象を引き起こす [70]。それらは基礎科学的にも応用的にも興味深い現象であり、将来の半導体スピントロニクスデバイスの実現に必要なキーコンセプトを含んでいる [71, 72, 73]。固体表面上に作製された原子層物質はスピン偏極した電子バンドを有する可能性があることから、スピン偏極状態を持つ 2 次元材料で形成される新奇スピントロニクスデバイスの実現や、トポロジカルまたは新奇超伝導体の可能性のために必要である [66, 74, 75]。

2.1.1 In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)

Si(111) 面に In を吸着させると、吸着量によってさまざまな構造が報告されている [76, 77, 78]。In の吸着量が少ない順に、(7×7)(Si(111) 清浄表面)、1/3ML で ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)、0.5ML で ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)、1ML で (4×1)、2.4ML で ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) という周期性の構造が現れる。ここで吸着量の単位の ML は、Si(111) 面の最表面原子数に対する吸着した In 原子数の割合であり、1ML のとき Si(111) 面の最表面原子数と吸着した In 原子数が等しくなる。In の吸着量が 2.4 ML で現れる ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) は六方格子の ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-hex と正方格子の ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-rect が報告されていたが、これらは走査型トンネル顕微鏡の測定条件の違いによる見え方の違いであり、どちらも同一の正方格子であることが報告されている

[79]。$(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ の構造は理論計算 [80, 81] や、低速電子線回折、表面 X 線回折 [82] によっても確かめられている。

In/Si(111)-$(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ 表面は図 2.1 に示したように Si 表面上に In 原子が 2 層吸着していて、緑色の平行四辺形で示した構造が単位格子となっている [80, 81]。この構造の平面群は (p1) であり、$(1\bar{1}0)$ 面が鏡映面を持つことから C_{1h} 対称性を有する。この表面において ARPES による電子状態が報告されていて、In 薄膜は 2 次元自由電子的な円形のフェルミ面を有することがわかっている [83]。この円形のフェルミ面がブリルアンゾーンで折り返されることによって、複雑なフェルミ面が生じると考察されている。さらに温度に依存した価電子バンドの線幅から In 薄膜の電子格子相互作用がバルクのものと近い値となっていることが報告され、$T_c = 3.4$ K で超伝導転移することが予想されていた。その後、電気伝導特性の測定により約 3 K 以下で超伝導状態になることが確認された [65]。

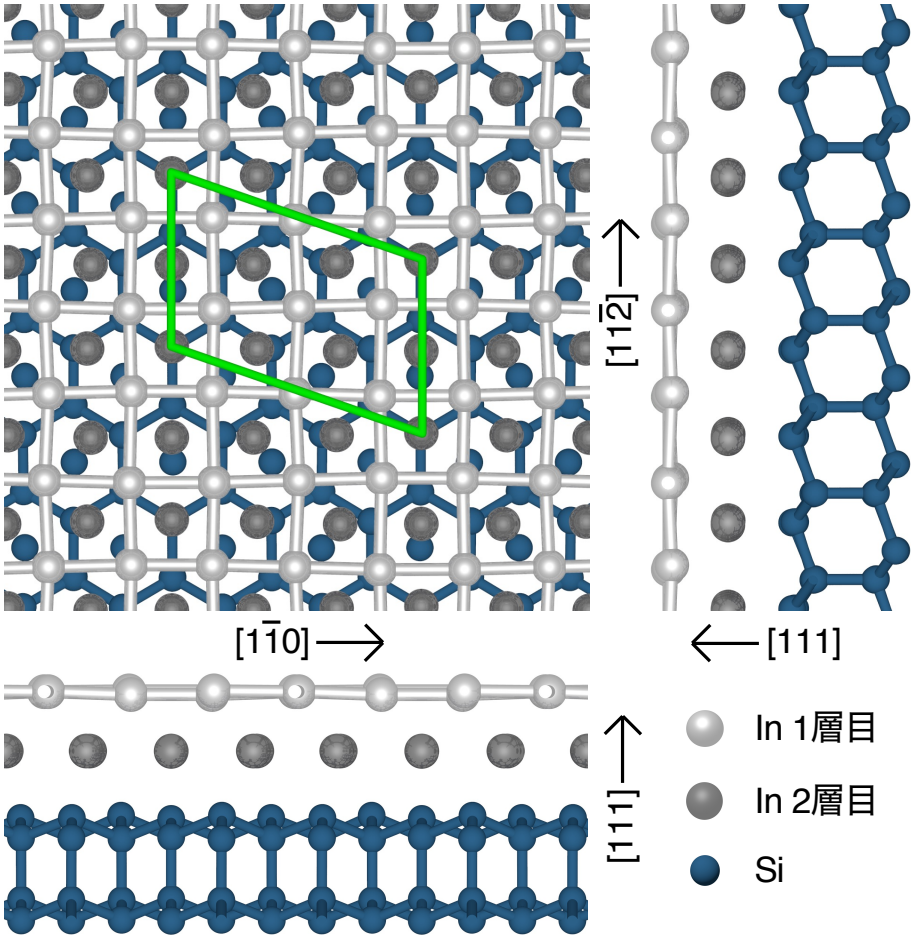

図 2.1　In/Si(111)-$(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ の構造の模式図。

このことから In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面は、In2 層から構成される原子層超伝導体であることがわかっている。

2.1.2 研究目的

第 2 章では、Si(111) 面上に In を 2 層吸着させて作製した In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面のスピン偏極した電子状態について述べる。固体表面上に作製された原子層物質は空間反転対称性が破れているため、ラシュバ効果によってスピン偏極した電子状態を有する可能性がある。In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面がラシュバ効果によってバンドがスピン分裂していれば、トポロジカル超伝導体や新奇超伝導体に転移する可能性がある。しかし、これまでの測定では In/Si 表面ではラシュバ分裂は観測されていない。このことは In 原子のスピン軌道相互作用があまり強くないためにバンドの分裂幅が小さく、これまでの測定の分解能では分裂を分解できなかったためであると考えられる。本実験では In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面のラシュバ分裂やスピン状態を観測するために、レーザーを用いた超高分解能のスピン分解光電子分光測定を行った。またスピンの起源を明らかにするために理論計算によるシミュレーションを行った。

2.2 実験方法

2.2.1 LOBSTER (Laser-Optics-Based Spin-vecTor Experimental Research)

本実験は、東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センターに設置された SARPES である LOBSTER (Laser-Optics-Based Spin-vecTor Experimental Research) 装置 [84] で行った。励起光には He 放電管と Nd : YVO_4 の 6 次高調波である 6.994 eV のレーザーが装備されており、この実験では Nd : YVO_4 レーザーを用いた。光電子アナライザーは、SientaOmicron 社製の DA30-L アナライザーが装備されている。ARPES モードでは、光電子は半球型アナライザーに取り付けられているマルチチャンネルプレートと CCD カメラによって観測される。SARPES モードでは、光電子は半球型アナライザーのアパチャーを通り抜け、VLEED 検出器によって観測される。この装置には電子レンズ部分に電子偏向機能 (DA) が装備されていて、入射スリット平行方向に ±15°、入射スリット垂直方向に ±10° の範囲の光電子を試料を回転させずに観測することができる。このため ARPES モードでは、図 1.23(b) に示したバンド分散や等エネルギー面を試料を回転させずに測定することができる。その後、同様に試料を回転させずにスピン分解の測定が行える。本実験で使用した光源、半球型アナライザー、スリット幅、

アパチャーのサイズ から計算される分解能は、ARPES モードではエネルギー分解能は 3 meV、角度分解能は 0.1°($\Delta k = 1.4 \times 10^{-3}$ Å^{-1}) であり、SARPES モードではエネルギー分解能は 20 meV、角度分解能は 1.5°($\Delta k = 2.1 \times 10^{-2}$ Å^{-1}) となっている。全ての測定は試料温度 35 K、$< 1\times10^{-8}$ Pa の真空度で行われた。

2.2.2 試料作製方法

本実験では、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面のシングルドメインを作製するため、0.5° の微斜面 Si(111) 基板を使用した。微斜面 Si(111) 基板は表面がステップとテラスから構成されており、STM によって階段状の (7×7) 構造が観測されている [85, 86]。フラットな Si(111) 面は 3 回対称性を有していて、0°、120°、240° 方向が等価である。この表面上に原子を蒸着すると、それぞれ 3 つの等価な方向に結晶の成長が進む。このように 3 つの方向に結晶が成長した状態をトリプルドメインという。トリプルドメインの試料では、0°、120°、240° 方向に回転した 3 つの電子状態が重なって観測され、さらに一つのドメインからの光電子強度は 1/3 となる。この理由からトリプルドメインの試料では、電子状態の解析が複雑になる。一方で微斜面 Si(111) はステップテラス構造を有し、ステップはその電子状態からテラスよりも反応性が高い。そのため表面に蒸着された原子は、拡散によりテラスを移動しステップに吸着する。その結果、微斜面基板上ではステップから結晶成長が始まるため、ステップに沿った方向の結晶成長が支配的となる。このように 1 つの方向にのみ結晶が成長した状態をシングルドメインという。シングルドメインの試料ではトリプルドメインのような複雑な解析が必要ないため、正確な議論が可能である。

ここからは In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面の作製手順を示す。微斜面 Si(111) 面基板を真空槽に入れた後、通電加熱により自然酸化膜が脱離しない 1000 K で 2 時間デガスを行なった。その後次の手順に従い Si 基板の清浄化を行なった。

1. 室温から 900 K まで温度を上昇させ、2 分間保持した。
2. 1520 K まで急加熱し、10 秒間保持した。
3. 1000 K まで急冷した。
4. 室温まで 3 分間かけて冷却した。

以上の方法により Si(111) 面を清浄化し、LEED で最安定な再構成構造である (7×7) 表面が作製できていることを確認した。その後、In を 3 層程蒸着し、600 K でアニールすることで Si(111) 基板上に 2 層の In 薄膜を作製した。Si(111) 清浄表面と同様に LEED によって In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面の周期性を確認した。

2.2.3 理論計算

理論計算は共同研究者のウィスコンシン大学ミルウォーキー校の獅子堂達也博士に行っていただいた。HiLAPW コードに実装されている全電子線形化拡張平面波法 [87] を局所密度近似を使用して、理論計算を行った。拡張平面波法では、原子核部分を記述する球対称なポテンシャルを使用するマフィンティン球領域と、それ以外の一定のポテンシャルを使用する格子間領域でそれぞれ異なる基底関数を用いる。マフィンティン球の半径は 1.15 Å に設定し、波動関数とポテンシャルのカットオフはそれぞれ 14 Ry、100 Ry とした。ブリルアンゾーンは自己無撞着サイクルにおいて 6×6×1 の k 点メッシュでサンプリングした。In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 構造は以前の研究 [81] と同様に、In2 層で覆われた 4 つの Si バイレイヤーからなる繰り返しスラブ構造でモデル化した。表面平行方向の格子定数は、バルク Si の対応する値に固定した。全ての In 原子と Si 原子の半分 (界面に隣接する 2 つのバイレイヤー) の原子位置は、その原子力に従って緩和した。フェルミ面は 40×40×1 の k 点メッシュで生成したバンドエネルギーを補間することで求めた。各コーン-シャム軌道について、軌道角運動量はマフィンティン球領域の In の p 軌道の波動関数から評価し、スピン角運動量はユニットセルの全空間における完全スピノルから計算した。ここで相互作用のないフェルミ粒子を仮定したシュレディンガー方程式をコーン-シャム方程式といい、その固有関数をコーン-シャム軌道という。またスピノルとは 1/2 のスピンを持つフェルミ粒子の波動関数を表し、完全スピノルはその基底関数が完全系であることを意味する。

2.3 実験結果

2.3.1 作製した試料の低速電子線回折観察

Si(111) 面は 3 回対称性を持っているため、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) は通常 3 つのドメインを持って成長する。しかし、本実験では 0.5° の微斜面 Si 基板を用いることで、シングルドメインの作製が可能となっている。本実験で用いた Si 基板は通電加熱の際、電流が流れる方向に沿って温度差があり、高温部と低温部で約 50 K の差が生じていた。試料中央から高温部にかけてはシングルドメインの形成に成功したが、低温部ではトリプルドメインが生じていた。これは低温部では Si 基板の清浄化時に温度が上がり切らずステップテラス構造がうまく形成されなかったことや、In 蒸着後のアニール時に In のシングルドメインへの再配列が起こらなかったことが原因として考えられる。図 2.2 に作

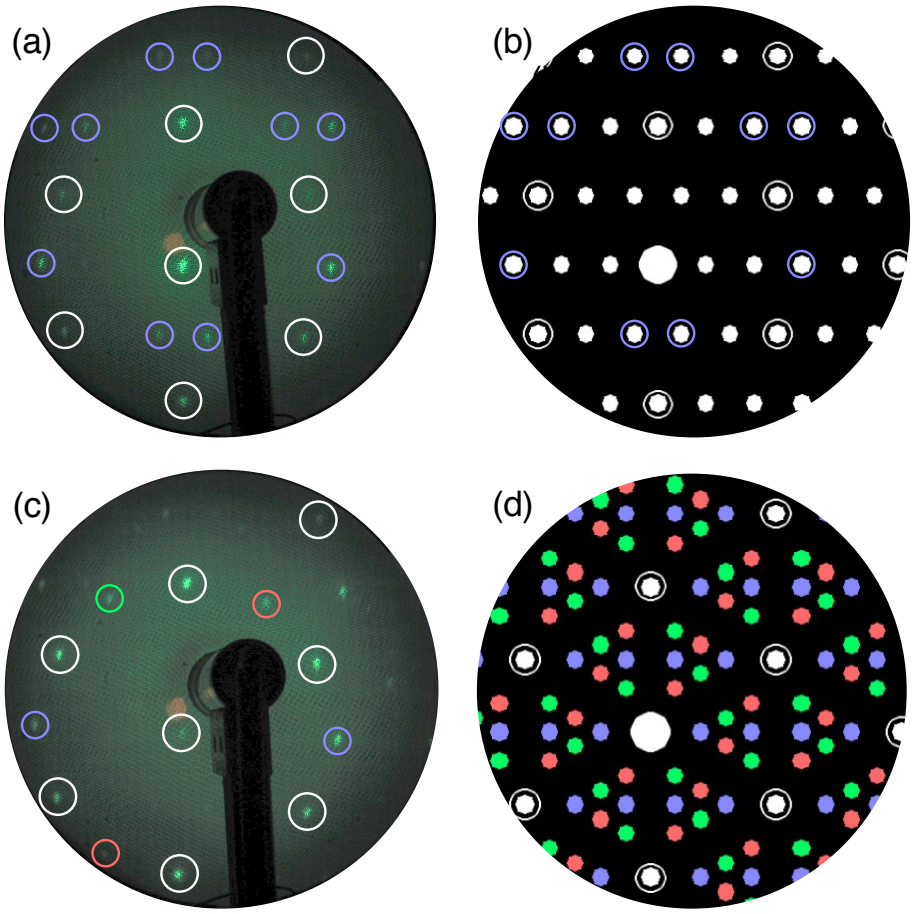

図 2.2　In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面の LEED パターンとそのシミュレーション結果。(a)E=85 eV で測定したシングルドメインの LEED 像。(b) シングルドメインのシミュレーション [88]。(c)E=85 eV で測定したトリプルドメインの LEED 像。(d) トリプルドメインのシミュレーション [88]。

製した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面の LEED パターンと、そのシミュレーション結果を示す。(a)、(c) は電子線のエネルギー 85 eV で測定した LEED 像であり、(b)、(d) は LEED-pat[88] によるシミュレーション結果である。トリプルドメインである (d) は、シングルドメインの (b) を 0°、120°、240° 回転させた 3 つを重ね合わせたものに対応している。また (d) ではそれぞれのドメインを赤、緑、青で色分けをしている。(a)、(c) において白色の円で囲んだスポットは Si(111)-(1×1) のスポットであり、(c) で赤、緑、青色の円で囲んだスポットは (d) の 3 つのドメインに対応している。このように (c) では 3 つのドメインが見えているのに対して、(a) では (d) での青色のドメインしか見えていないことが分かる。このことから本実験で用いた試料でシングルドメインが作製できたと判

断した。またシミュレーション結果にあって LEED 像では見えていないスポットがあるが、これは In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面が理想的な 2 次元系ではなく擬 2 次元系であり、図 1.15(b) のように逆格子ロッドの強度分布に差が生じているためである。

2.3.2 角度分解光電子分光によるフェルミ面近傍の電子状態の測定

図 2.3 に実験で測定した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面のフェルミ面を示す。0 meV $<E_B<$ 5 meV の光電子強度を積算したフェルミ面は先行研究 [83] と良い一致を示すが、一方で $(k_x,\ k_y) = (0.3\ \text{Å}^{-1},\ -0.2\ \text{Å}^{-1})$ 付近や $(k_x,\ k_y) = (0.5\ \text{Å}^{-1},\ -0.1\ \text{Å}^{-1})$ 付近のバンドではっきりとした分裂が観測できている点で異なっている。図 2.4 に理論計算による In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面のフェルミ面を示す。図 2.4(a) はスピン軌道相互作用を考慮していないフェルミ面であり、(b) はスピン軌道相互作用を考慮したフェルミ面である。図 2.4 の (a) と (b) を比較するとスピン軌道相互作用によってバンドが分裂することが分かる。このため図 2.3 で観測されたバンド分裂は、スピン軌道相互作用に起因している可能性が示唆された。

先行研究 [83] では、複雑なフェルミ面は 2 つの金属的なバンドがブリルアンゾーンの境界で折り返された結果であるとしている。言い換えれば、2 次元自由電子に近い金属バンドが円形フェルミ面を形成し、もう 1 つの金属バンドが $\bar{\text{X}}$ 点周りの小さなフェルミ面

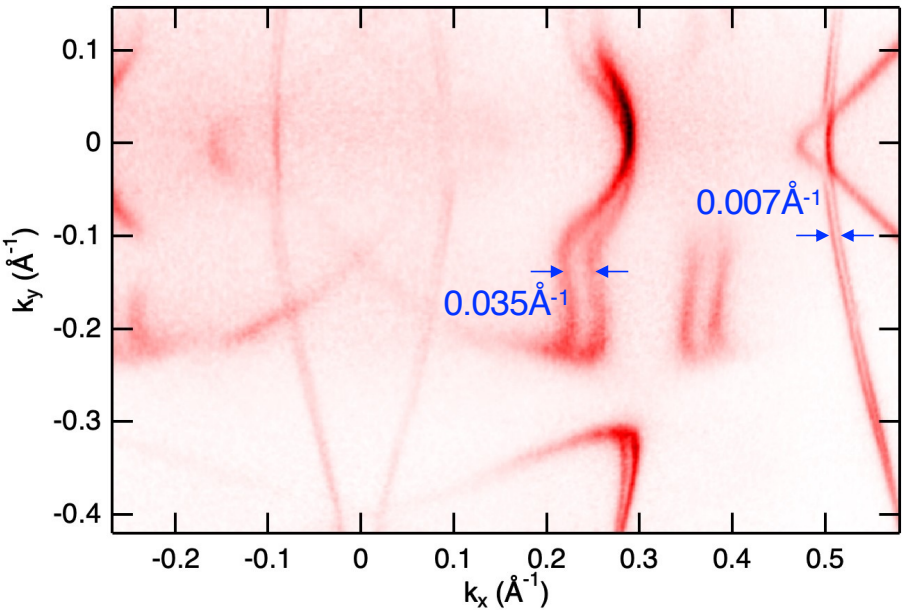

図 2.3　ARPES で測定した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面のフェルミ面。

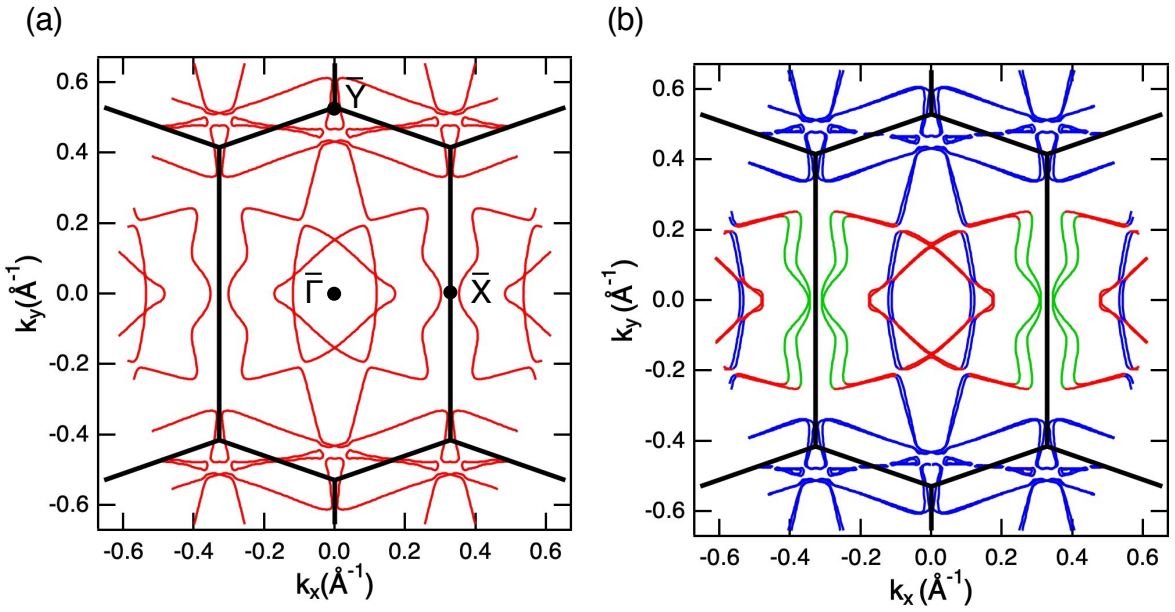

図 2.4　理論計算による In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面のフェルミ面。(a) スピン軌道相互作用を考慮していないフェルミ面。(b) スピン軌道相互作用を考慮したフェルミ面。黒線はブリルアンゾーン を表している。

を形成し、フェルミ面のほとんどは前者によって形成されていると説明している。議論を簡単にするために、以下では図 2.4(b) の青線で示したフェルミ面を「円形フェルミ面」、緑線と赤線で示したフェルミ面をそれぞれ「蝶々型フェルミ面側部」、「蝶々型フェルミ面交差部」と呼ぶ。蝶々型フェルミ面側部の分裂の最大値は 0.035 Å^{-1}、円形フェルミ面の分裂の最大値は 0.007 Å^{-1} である。エネルギー・波数分解能の低い ARPES 測定では分裂したフェルミ面が 1 つのバンドに見えるため、先行研究 [83] で蝶々型フェルミ面と円形フェルミ面のバンド幅が大きく異なる理由の 1 つである。

2.3.3　スピン分解・角度分解光電子分光によるスピン偏極度の測定

前項で述べた分裂したフェルミ面において、スピン偏極度を SARPES によって測定した。図 2.6(a) で示したスピン分解エネルギー分布曲線から分かるように、円形フェルミ面の点 A では主に y 成分がスピン偏極度に寄与し、一方で x 成分からの寄与は非常に小さい。このスピン偏極度は、理想的なラシュバ効果で予想されるフェルミ面の接線方向に向いている。これに対して、図 2.6(b)、(d)、(e)、(f)、(g) で示した蝶々型フェルミ面のカット B、D、E、F、G のスピン分解運動量曲線では、スピン偏極度の主な成分は x 成

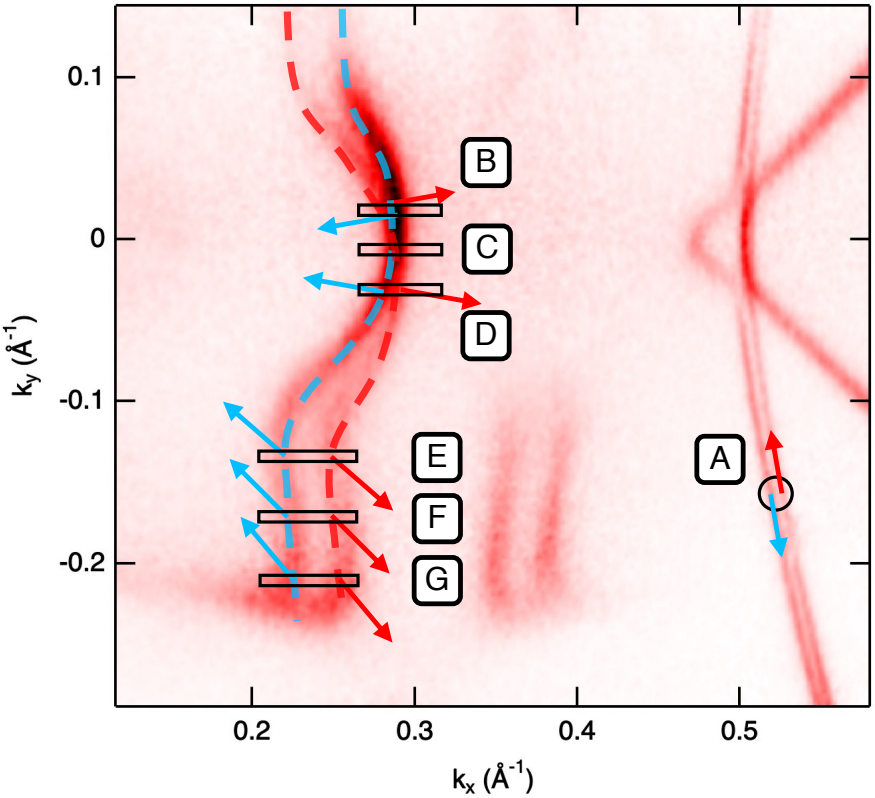

図 2.5　フェルミ面におけるスピン編極度の模式図。図 2.6(a)-(g) の結果から推定されたスピンの方向を表示している。

分である。これらのスピン偏極度はフェルミ面に垂直方向に向いているため、ラシュバ効果でもカイラルな軌道角運動量でも説明することができない。$k_y = 0$ Å^{-1} から少しずれたカット C ではフェルミ面分裂幅が小さく、x と y 成分で k_x 方向の小さな分裂が見られるが、z 成分ではほとんど見られない。さらに k_y の符号が変化すると x 成分の符号も反転することが分かった。図 2.6(e)-(g) で見られるように $k_y < 0$ Å^{-1} では内側と外側のスピンはそれぞれ $-k_x$ と $+k_x$ に沿って反対方向に向き、$k_y > 0$ Å^{-1} では図 2.6(b) で見られるように反転している。

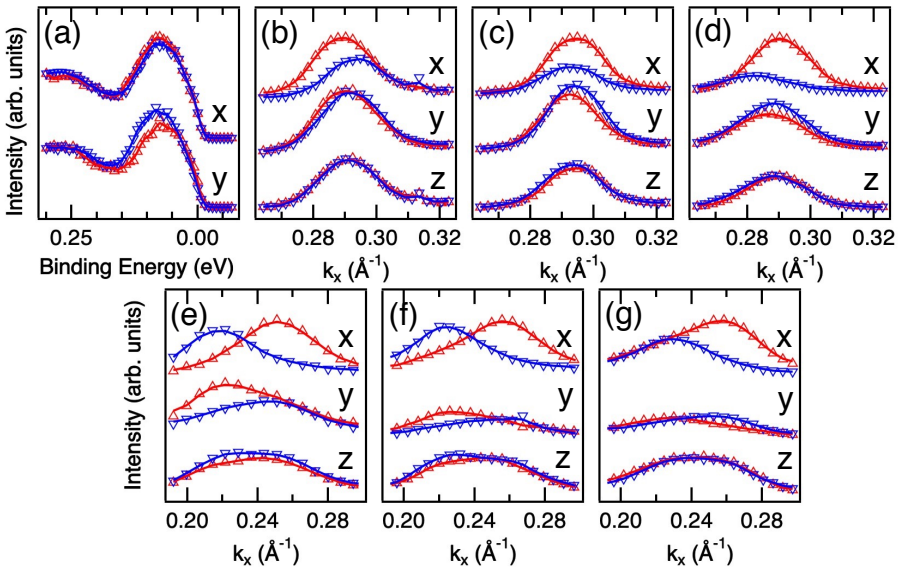

図 2.6　(a) 図 2.5 中の A で測定したスピン分解エネルギー分布曲線。(b)-(g) それぞれ図 2.5 中の B、C、D、E、F、G で測定したスピン分解運動量分布曲線。各軸正方向のスピンを赤色、負方向のスピンを青色でプロットしている。図中の x、y、z は、それぞれ Si 基板の $[1\bar{1}0]$、$[11\bar{2}]$、$[111]$ 方向である。

2.3.4　k_y の符号によるスピン偏極度の x 成分の反転

このような $k_y = 0$ Å^{-1} でのスピン偏極度の x 成分の反転は、In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面が $(1\bar{1}0)$ 面上に鏡映面を持つ C_{1h} 対称性から生じる。図 2.7 に C_{1h} 対称性と時間反転対称性によるスピンの反転を示す。スピン軌道相互作用は $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{S}(\boldsymbol{k})$ の形をとり、$\boldsymbol{S}(\boldsymbol{k})$ は波数 $\boldsymbol{k}$ でのスピン、$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{k})$ はスピン軌道相互作用を表す。yz 平面による鏡映操作は座標の x 成分のみを反転させる。角運動量はそれぞれ $l_x = yp_z - zp_y$、$l_y = zp_x - xp_z$、$l_z = xp_y - yp_x$ と表されるため、図 2.7(a) に示したように yz 平面による鏡映操作によって座標の x 成分が寄与する y、z 方向の角運動量が反転される。$\boldsymbol{k}_1 = (k_x,\ k_y)$、$\boldsymbol{k}_2 = (-k_x,\ k_y)$ とすると、C_{1h} 対称性により $g_x(\boldsymbol{k}_1) = g_x(\boldsymbol{k}_2)$、$g_y(\boldsymbol{k}_1) = -g_y(\boldsymbol{k}_2)$、$g_z(\boldsymbol{k}_1) = -g_z(\boldsymbol{k}_2)$ が成り立つ。また $\boldsymbol{k}_3 = (k_x,\ -k_y)$ とすると $\boldsymbol{k}_2 = -\boldsymbol{k}_3$ であるから、時間反転対称性により $g_x(\boldsymbol{k}_2) = -g_x(\boldsymbol{k}_3)$、$g_y(\boldsymbol{k}_2) = -g_y(\boldsymbol{k}_3)$、$g_z(\boldsymbol{k}_2) = -g_z(\boldsymbol{k}_3)$ が成り立つ。これら 2 つの対称性を合わせることにより、時間反転対称性と C_{1h} 対称性を有する系では $g_x(\boldsymbol{k}_1) = -g_x(\boldsymbol{k}_3)$、$g_y(\boldsymbol{k}_1) = g_y(\boldsymbol{k}_3)$、$g_z(\boldsymbol{k}_1) = g_z(\boldsymbol{k}_3)$ が成り立つ。このため k_y の符号によってスピンの x 成分のみが反転する。

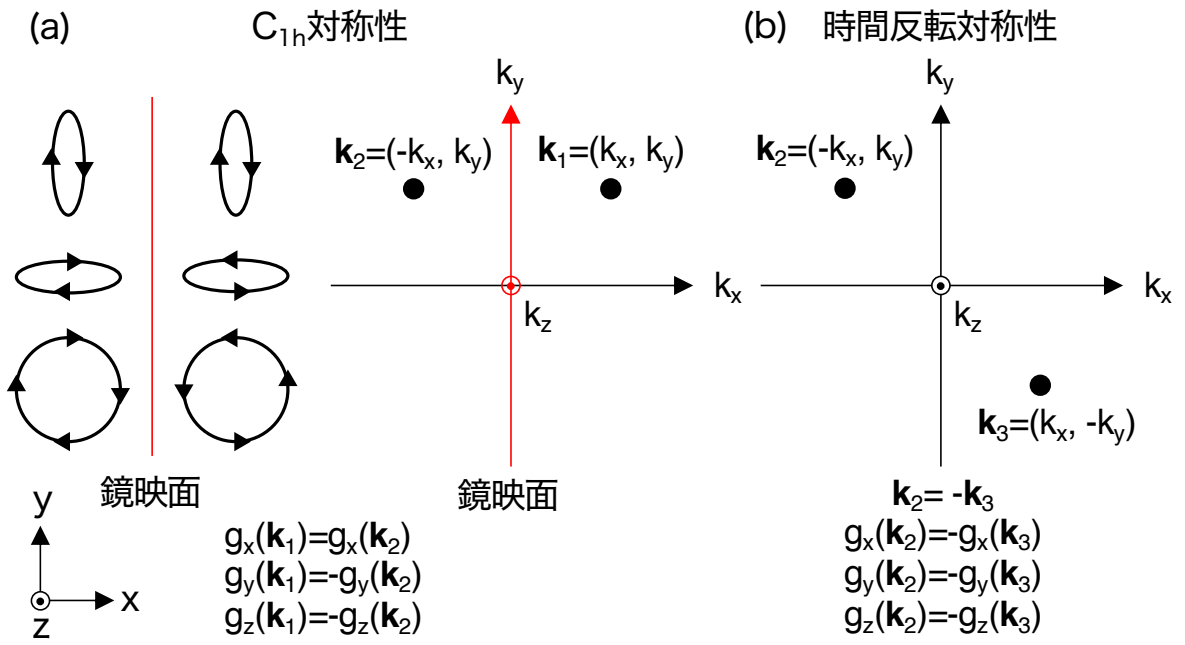

図 2.7　(a)C_{1h} 対称性、(b) 時間反転対称性によるスピンの反転を表す模式図。

2.4　理論計算によるスピン偏極度の検証

蝶々型フェルミ面で観測された波数ベクトルに平行なスピンテクスチャの起源は、図 2.8 に示したラシュバ効果やドレッセルハウス効果 [89]、ゼーマン効果でも説明すること

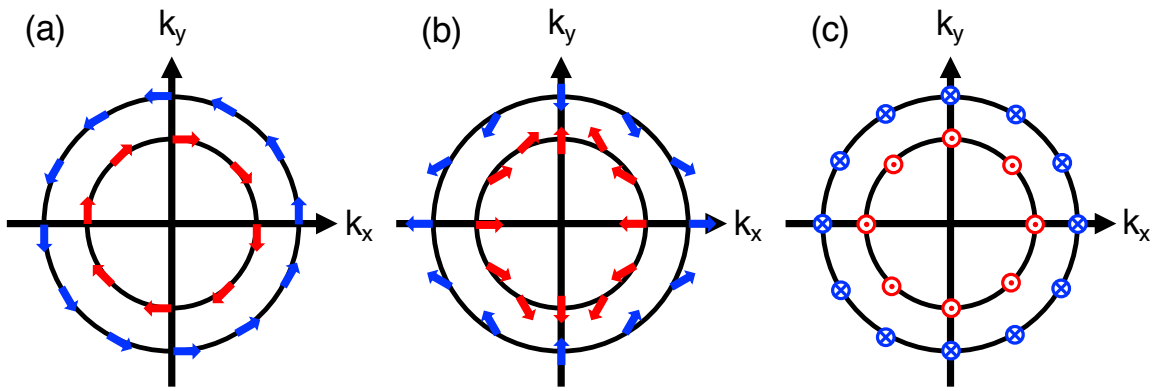

図 2.8　(a) ラシュバ効果、(b) ドレッセルハウス効果、(c) ゼーマン効果によるスピン偏極ベクトルの模式図。

ができない。このスピンテクスチャの起源を理解するために、軌道角運動量によってラシュバスピンが変調を受けるという報告 [90] を受け、スピン軌道相互作用を考慮しない場合の In 5p 軌道に誘起される軌道角運動量を調べた。図 2.9 に示したフェルミ面での軌道角運動量の方向と円形フェルミ面と蝶々型フェルミ面の内側のスピン偏極ベクトルは、良い一致を示した。このことからスピン偏極ベクトルは軌道角運動量によって決定されると推察できる。図 2.10(a)-(c) は図 2.9(b) の円形フェルミ面上の丸で示した波数を有する電子の存在確率等値面を xy、xz、yz 平面で、図 2.10(d)-(f) は図 2.9(b) の蝶々型フェルミ面側部上の四角で示した波数を有する電子の存在確率等値面を表している。円形フェルミ面では図 2.10(b)、(c) に示すように、In1 層目に位置する電子が核を中心に xz 平面上を円運動し、y 軸方向に大きな軌道角運動量を発生させることが分かった。一方で蝶々型フェルミ面側部では、図 2.10(f) に示すように In2 層目に位置する電子が yz 平面上で回転する傾向がある。そのため x 軸方向に大きな軌道角運動量を発生させる。

このような円形フェルミ面と蝶々型フェルミ面側部での違いは、図 2.11 に示した 1 層目と 2 層目の In 原子、最表面の Si 原子からの軌道の寄与からも分かる。丸で示した円形フェルミ面上の波数を有する電子は図 2.11(a)、(b)、(c) に示したように In1 層目、2 層目の s、p_x 軌道からの寄与が大きく、次点で p_z である。一方で Si 最表面からの寄与はほとんどない。このことから In1 層目、2 層目の p_x 軌道、p_z 軌道の寄与から y 方向の軌道角運動量が形成されると考えることができる。それに対して、四角で示した蝶々型フェル

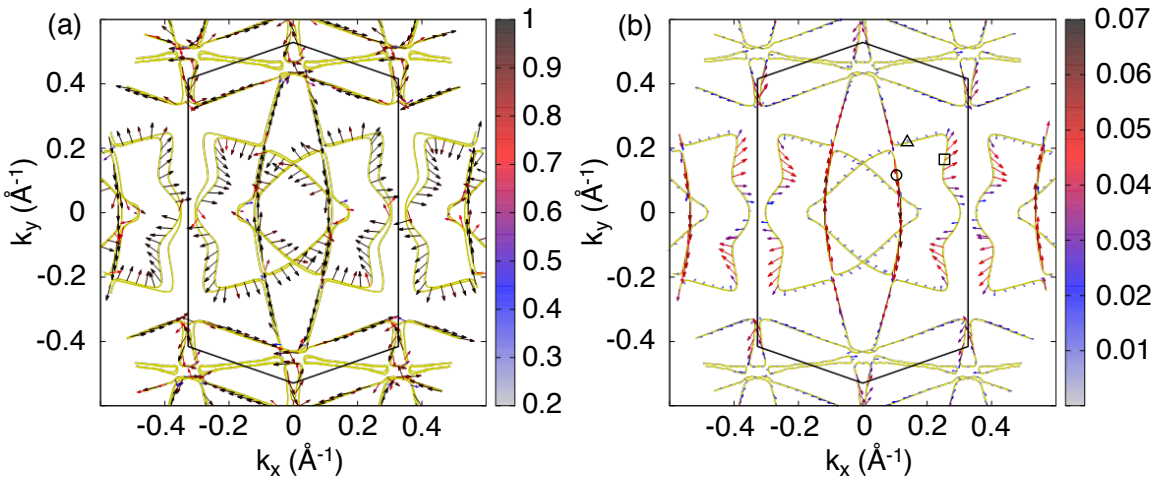

図 2.9　(a) 理論計算によって得られたフェルミ面でのスピン偏極度 (スピン偏極度は内周側のみ表示)。(b) スピン軌道相互作用を考慮せず計算した軌道角運動量分布。

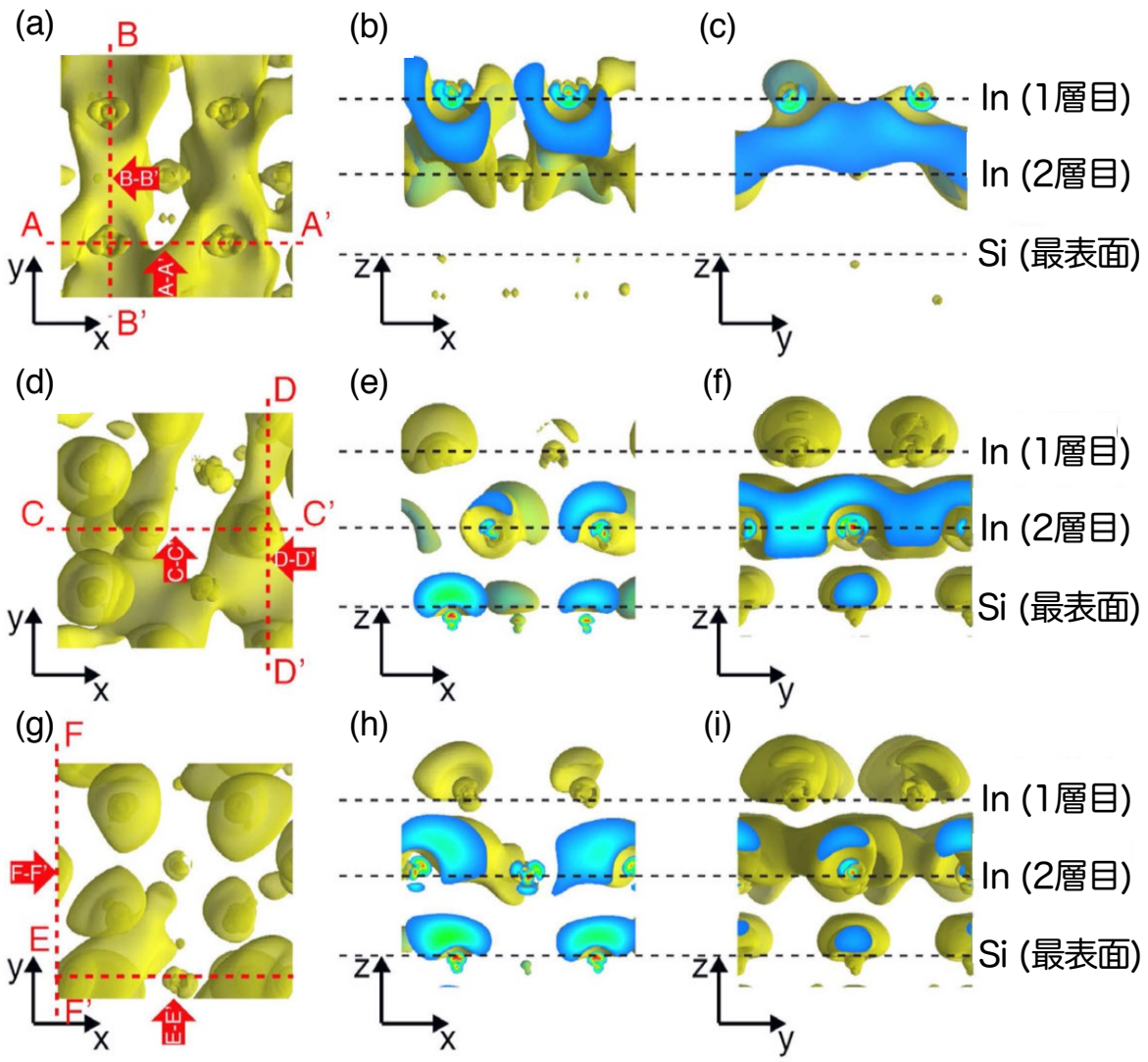

図 2.10　(a)-(i) 実空間電子確率等値面 (0.008 Å^{-3}) 。(a)-(c)、(d)-(f)、(g)-(i) はそれぞれ図 2.9(b) の丸、四角、三角で示した波数に対応する。(b)[(e)、(h)] は (a)[(d)、(g)] において同じ表示の矢印の方向から見た A - A'(C - C'、E - E') の断面図、(c)[(f)、(i)] は B - B'(D - D'、F - F') の断面図である。(b)、(c)、(e)、(f)、(h)、(i) において、青色の部分は平面での断面、黄色の部分は平面奥側の等値面である。

ミ面側部上の波数を持つ電子では図 2.11(d)、(e)、(f) に示したように Si 最表面の p_z の寄与が大きいことが分かる。このことから Si 最表面の p_z 軌道と In2 層目の p_y 軌道の寄与から x 方向の軌道角運動量が形成されると考えることができる。そのため蝶々型フェルミ面側部を形成する電子は円形フェルミ面の場合よりも、Si 基板との相互作用が大きいことが分かる。

図 2.10(g)-(i) に示すように、図 2.9(b) の蝶々型フェルミ面交差部上の三角で示した波数を有する電子は、円形フェルミ面よりも蝶々型フェルミ面側部の存在確率等値面に似ている。このことから蝶々型フェルミ面側部と同様に Si 基板との相互作用が大きく、In2 層目に局在した電子状態であることが分かる。つまり、蝶々型フェルミ面交差部は蝶々型フェルミ面側部と同じ起源を持つはずである。波数方向の分裂に関しては円形フェルミ面ではほとんど変化しない。一方で蝶々型フェルミ面交差部での分裂は側部での分裂よりはるかに小さく、スピン分裂の大きさは軌道角運動量の大きさにほぼ比例することが図 2.9(b) の矢印の長さから分かる。軌道角運動量とスピン分裂の大きさは、蝶々型フェルミ面上の三角で示した波数を有する電子でそれぞれ 0.015 と 17 meV、四角で示した波数を有する電子でそれぞれ 0.058 と 87 meV であった。この挙動は、スピン軌道相互作用の効果がバンド対角の一次効果として支配的であることを示している。

円形フェルミ面上の丸で示した電子の軌道角運動量の大きさは 0.06 であり、蝶々型

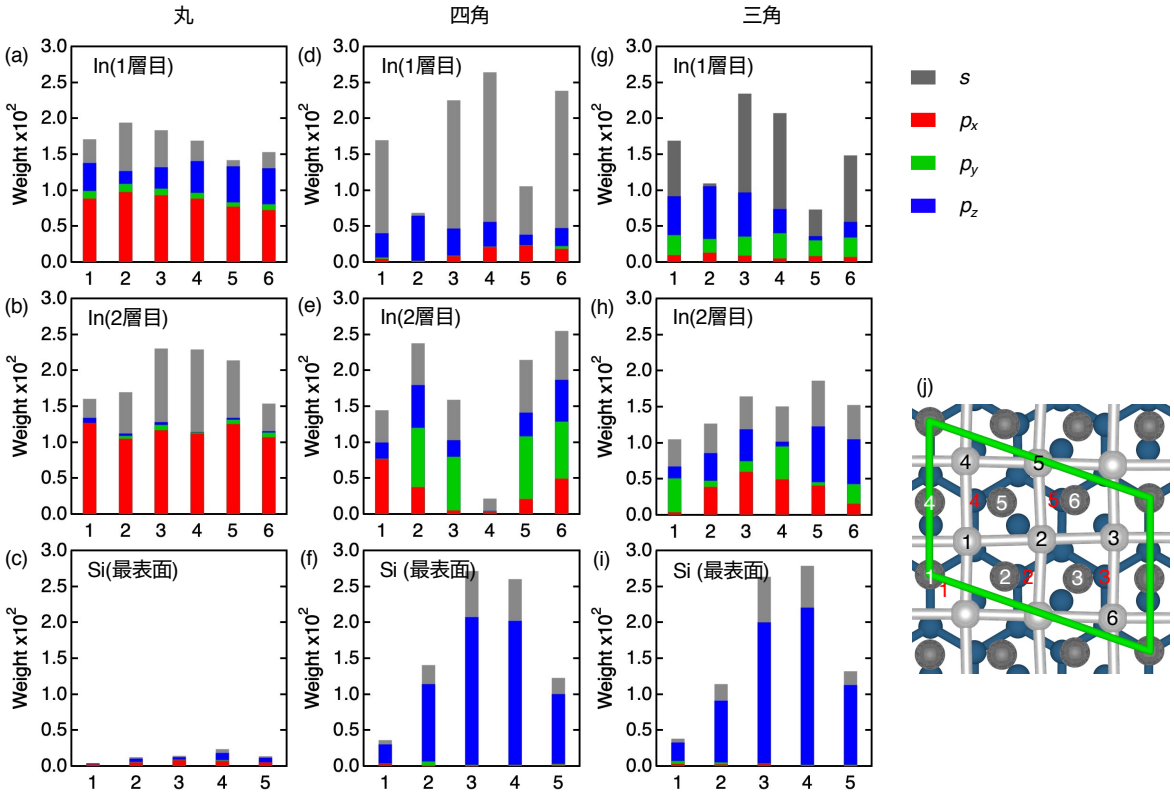

図 2.11　(a)-(c), (d)-(f), (g)-(i) は、図 2.9(b) の丸、四角、三角で示した波数を有する電子の 1 層目と 2 層目の In 原子、最表面の Si 原子からの軌道の寄与を示している。横軸に記された数字は (j) に示された原子番号に対応する。

フェルミ面上の四角で示した点と非常に近い値であるが、この 2 点では波数方向の分裂が大きく異なっていることが分かる。この違いはスピン軌道相互作用がエネルギー方向にスピン分裂を引き起こし、波数方向の分裂はこのエネルギー方向の分裂の結果であるためである。つまり、波数方向の分裂がエネルギー方向に依存することに起因している。波数方向の分裂はバンド分散の傾きに依存し、今回は円形フェルミ面の急峻な分散により図 2.12 に示すように蝶々型フェルミ面側部で示した波数での分裂よりも小さくなる。勾配は図 2.12(a) で約 2.8 eVÅ、図 2.12(b) で 14.7 eVÅ である。これらの結果は、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) のスピン偏極状態の主な起源が軌道角運動量であり、ラシュバ効果ではないことを示している。

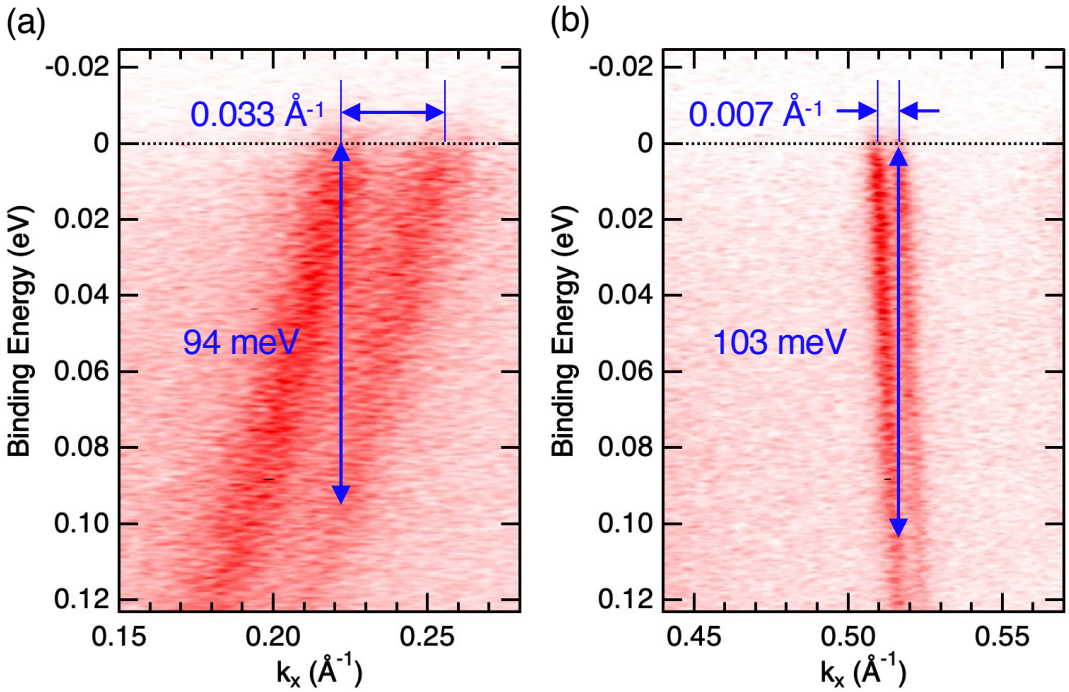

図 2.12　(a) 図 2.9(b) の四角で示した点に近い $k_y = -0.15$ Å^{-1} の蝶々型フェルミ面と、(b)$k_y = -0.10$ Å^{-1} の円形フェルミ面のバンド分散。

2.5　結論

第 2 章では Si(111) 基板上に In 2 層からなる原子層超伝導体を作製し、そのスピン偏極した電子状態を調べた。これまで In/Si 表面では分解能の問題によりスピン偏極した電子状態は観測されていなかったが、本博士論文ではレーザーを利用した超高分解能な

ARPES 測定を行うことにより、In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) において世界で初めてスピン分裂した電子バンドを観測した。SARPES 測定の結果、円形フェルミ面では理想的なラシュバ効果で予想されるスピン偏極ベクトルを有するのに対し、蝶々型フェルミ面ではラシュバ効果だけでなく他のスピン偏極した電子状態を説明するドレッセルハウス効果やゼーマン効果でも説明することができないスピン偏極ベクトルを有することが明らかとなった。さらに蝶々型フェルミ面では k_y の符号が反転すると、スピン偏極ベクトルの x 成分が反転することが分かった。このスピンの反転は、In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) の C_{1h} 対称性から説明される。理論計算によるシミュレーションの結果、これらのスピン偏極ベクトルは軌道角運動量によって決定されることが示唆された。また円形フェルミ面は In 1 層目と 2 層目の波動関数から形成され Si 最表面からの寄与は非常に小さいことに対し、蝶々型フェルミ面は In 2 層に加えて Si 最表面の波動関数からの寄与も大きくなっている。円形フェルミ面と蝶々型フェルミ面のエネルギー方向の分裂幅はどちらも 100 meV 程であり、これは 2 つのフェルミ面でスピン軌道相互作用の大きさが同程度であることを示している。

以上の結果から、軌道角運動量はラシュバ型からラシュバ効果では説明できない電子密度分布に依存した様々なスピンテクスチャを誘起すると結論づけた。このことは In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面だけでなく、他の系でも軌道角運動量が起源である可能性を示唆する。言い換えれば、第 1.1.6 項や第 1.1.7 項で述べた対称性によって説明される特異なラシュバスピンは、軌道角運動量が起源である可能性が高い。この軌道角運動量によるスピン偏極バンドを他の 2 次元原子層材料に拡張し、In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) を用いた密度波超伝導体の生成の可能性は、今後の研究に大きな方向性を示すものである。

第 3 章

Ag 基板上に作製した Tl 薄膜の電子状態

3.1 序論

グラフェンはスコッチテープを利用しグラファイトを劈開することで、簡単に得ることができる。グラファイトから劈開されたグラフェンのような固体表面などの基板を利用せず真空中に孤立した物質の状態を、フリースタンディングな状態という。グラフェンは第 1.1.3 項で述べたように電子状態の次元性からバルクと異なる興味深い物性が報告され、2 層のバイレイヤーグラフェンでは、2 層目を 1.1° 回転させることで超伝導性を示すことが知られている。このようにバイレイヤーグラフェンは原子層超伝導体であるが、軽元素である炭素から構成されるためにスピン軌道相互作用が弱く電子状態はスピン縮退している。スピン偏極した電子状態を形成するためには強いスピン軌道相互作用が必要であり、原子層超伝導体が重元素から構成される必要がある。

しかし、図 3.1 に示したフリースタンディングな 2 層の原子層物質では層と垂直な方向に空間反転対称性が保たれているため、ラシュバ効果によるスピン偏極した電子状態は形成されない。1 層目に注目すると、上は真空であり下には 2 層目の原子がある。このため 1 層目はポテンシャル勾配を感じ、波数 $\boldsymbol{k}$ で運動する電子はスピン偏極する。同じように 2 層目もスピン偏極する電子状態を有する。しかし、フリースタンディングな 2 層全体では平面と垂直方向の空間反転対称性を有しており、1 層目と 2 層目は向きが反対で同じ大きさのポテンシャル勾配を感じることになる。その結果、1 層目のアップスピンと 2 層目のダウンスピンは同じエネルギー状態となり、層ごとに注目すれば局所的にスピン偏極しているが、2 層の全体としてはスピンが縮退する。このような結晶としては反転対称性を

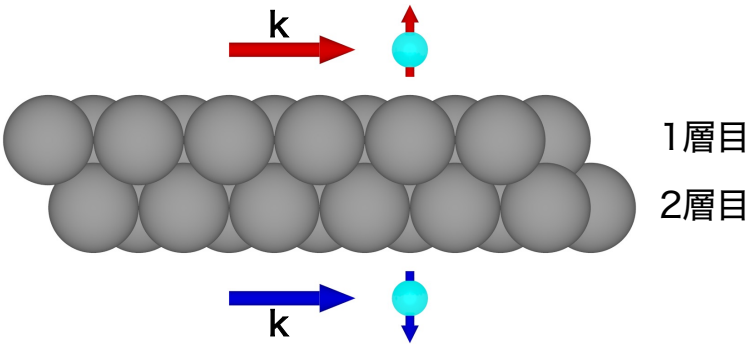

図 3.1　フリースタンディングな 2 層の原子層物質に誘起される隠れたスピン。

有しているが、単位格子内の反転対称性の破れにより局所的に現れるスピン偏極した電子状態を「隠れたスピン (hidden spin)」という [91, 92, 93, 94, 95]。このような層ごとに空間的に局在した隠れたスピンは、光電子の平均自由行程による層ごとの光電子強度の差を利用してスピンが観測されている [96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105]。

3.1.1　Tl の電子状態

Tl 単結晶は 2.4 K で超伝導転移を起こすことが報告されている [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]。超伝導転移のメカニズムの理解に不可欠である電子バンド構造は理論計算によって予想されてはいるが [113, 114, 115, 116]、一方で実験的に求めた例はない。これは ARPES を行うための十分な大きさの Tl 単結晶の作製が困難であることが原因の一つである。また Tl は重元素であることから大きなスピン軌道相互作用を有し、スピン偏極した電子状態の存在が期待できる元素である。第 1.1.8 項でも述べたように、スピン偏極電子バンドを有する 2 次元超伝導体はトポロジカル超伝導体になる可能性が報告されているため [66]、Tl はトポロジカル超伝導体の候補であり、Tl 単結晶のスピン構造を理解することは重要である。

先行研究では、スピン軌道相互作用を考慮した理論計算によって Tl 単結晶のバンドは H 点で分裂することが予想されている [114, 115, 116]。一方で Si(111) 表面や Ge(111) 表面上に蒸着した Tl 単層薄膜が、$\bar{\mathrm{K}}$ 点にてスピン偏極電子バンドを有することが報告されている [47, 48, 50, 51]。しかし、これらの先行研究では Tl 薄膜と基板の相互作用が大きいために、理論計算で予想された Tl 単結晶の電子バンドとは異なっている。さらにこれらの Tl 単層薄膜は、超伝導転移する可能性はないとも述べられている。Si(111) 上に作製した Tl 2 層薄膜は 0.96 K 以下で超伝導になることが報告されているが [117]、スピ

ン偏極した電子状態は報告されていない。一方で Pb や Bi など他元素と Tl の合金の薄膜では、スピン偏極電子状態や超伝導転移が確認されている [118, 119, 120, 121]。

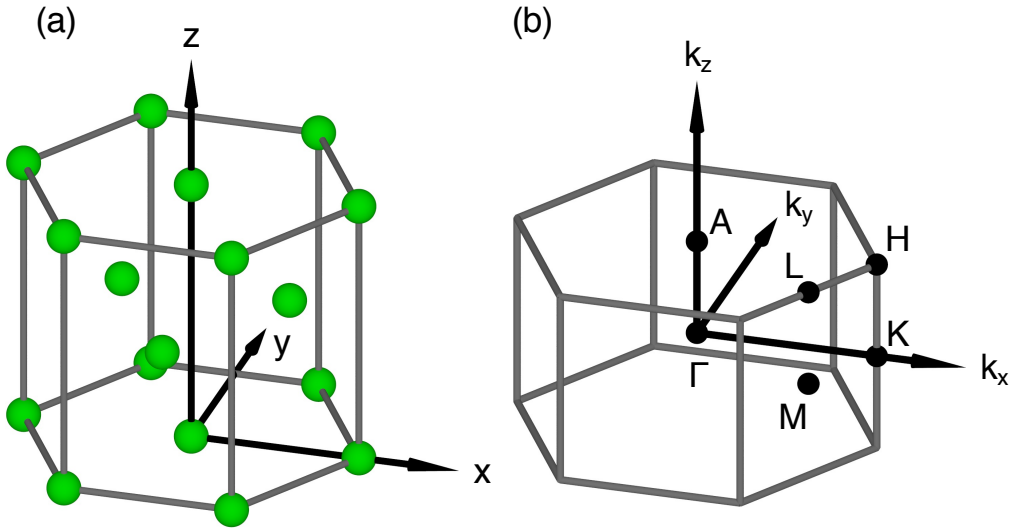

図 3.2　(a)Tl の原子構造。(b)Tl のブリルアンゾーン 。

3.1.2　研究目的

第 3 章では Ag(111) 面上に作製した Tl 単結晶薄膜が超伝導性を示し、またスピン偏極電子バンドを有することを明らかにする。低速電子線回折、反射高速電子線回折、X 線回折により Ag と Tl は相互作用が小さいことが報告されており [122, 123]、Ag 基板上においても Ag のポテンシャルに影響されず、Tl がバルクに近い格子定数で吸着することが期待できる。そのため Si や Ge を基板に用いたときと比較して、より Tl 単結晶に近い電子状態が形成されると考えられる。LEED で得られた情報から Tl/Ag の吸着構造のモデルを提案し、スピン偏極電子バンドの起源を SARPES で議論する。この結果は Tl の超伝導発現の機構の解明につながり、スピン偏極電子と超伝導の協奏関係という新奇物性解明への足がかりとなることが期待される。

3.2 実験方法

3.2.1 電気伝導特性

電気伝導特性の測定は、共同研究者である東京大学長谷川修司教授の研究室の高磁場下サブケルビンマイクロ四端子測定装置によって測定した。測定試料は Si 基板上に Ag(111) 薄膜を作製し、さらにその上に Tl 薄膜を成長させたものである。Si 基板は通電加熱により清浄化を行い、RHEED にて 7×7 構造を確認した。その後、100 K 以下に冷却した状態で Ag を 10 ML 蒸着し、続いて 300 K でアニールすることで Ag(111) 薄膜を作製した [1, 124]。さらに Tl を 2 ML 蒸着しアニールすることで Tl 薄膜を成長させた。使用した Si 基板は n 型で抵抗率は 1.5-5 Ω·cm のものを用いており、50 K 以下では電気抵抗が 10^6 Ω のオーダーまで上昇する。試料や全ての測定は超高真空中で行われた。

3.2.2 角度分解光電子分光

SARPES は、第 2 章と同じく東京大学物性研究所に設置された SARPES である LOBSTER 装置で行った。測定試料は Ag(111) 基板上に Tl 薄膜を作製したものである。Ag(111) 基板は 1 時間 Ar スパッタリングし、720 K で 20 分アニールするという工程を 10 回繰り返すことで清浄化した。Ag(111) 基板は、表面状態を観測することで清浄表面が形成されていることを確認した。その後、Tl を蒸着し 420 K でアニールすることで Ag(111) 基板上に Tl 薄膜を形成した。作製した試料の質は、LEED のシャープなスポットにより確認した。励起光には He1 光源 ($h\nu$=21.2 eV) を使用した。測定中、試料温度は 30 K に維持された。エネルギーと波数分解能は ARPES では 10 meV、3.7×10^{-3} Å^{-1}、SARPES では 20 meV、5.5×10^{-2} Å^{-1} である。

電気伝導特性と ARPES で使用した試料は、それぞれ Tl/Ag/Si、Tl/Ag であり異なっている。電気伝導特性の測定において ARPES で使用した Ag 基板上の Tl では、電流が Ag 基板に拡散してしまい Tl 層のみの抵抗を測定することが難しい。そのため電気伝導特性の測定では、半導体である Si 基板上に Ag 薄膜を作製し、さらにその上に Tl 薄膜を形成した試料を用いた。Tl/Ag/Si と Tl/Ag の 2 つの試料で Tl 由来のバンドに違いがないことを確認した。

3.3 実験結果

3.3.1 作製した試料の LEED 観察

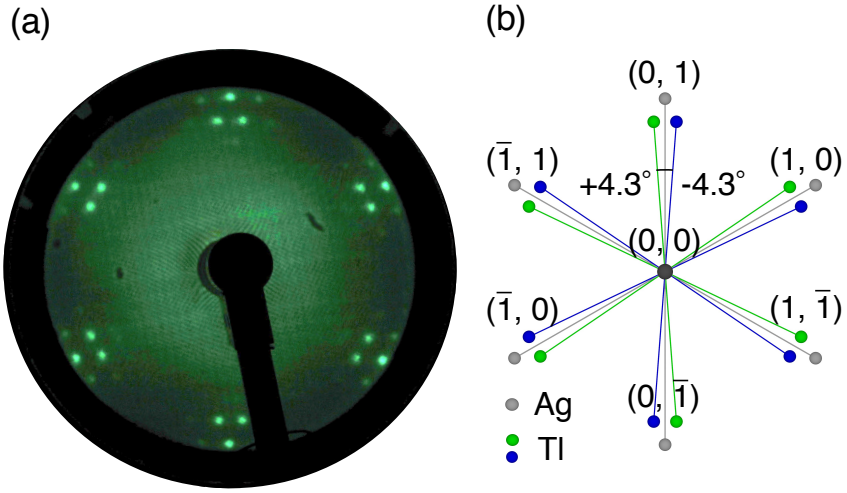

図 3.3 (a) 電子線のエネルギー 52 eV で撮影した Tl/Ag の LEED 像。(b) (a) の LEED 像の模式図。

Tl/Ag(111) の LEED 像とその模式図を図 3.3(a)、(b) に示す。灰色の点が Ag 由来のスポット、緑色、水色の点が Tl 由来のスポットを表している。LEED 観察では Ag(111) 表面の 3 回回転対称性に由来した回折スポットが観測された。外側の 6 個のスポットが Ag 由来のものであり、その内側の 12 個のスポットが Tl 由来のものである。(0,0) スポットから Tl 由来のスポットまでの長さは、(0,0) スポットから Ag 由来のスポットまでの長の約 1.2 倍であった。Ag(111) 面は格子定数が 2.89 Å の六方格子となり、Tl は六方最密充填構造を取り、面内方向の格子定数は 3.46 Å となる。このことから面内方向の Tl の格子定数は、Ag と比べ約 1.2 倍となる。これと LEED のスポット間の距離の比が近い値をとることから、Tl は Ag(111) 表面上でも基板の影響をあまり受けず、バルクに近い格子定数で吸着していると考えられる。よって電子状態もバルクと近いことが推察できる。また Tl 由来の LEED スポットは Ag 由来のものに対して約 ±4.3° 回転した位置に 2 つ現れることから、Tl は Ag(111) 表面上に約 ±4.3° 回転した 2 つのドメインの六方格子を形成すると考えられる。先行研究 [123] では、Tl の結合距離は 1.4-3.0% 縮んでいて、Tl の回転角は蒸着時の条件によって 4-5° の範囲で変化すると述べられている。

本実験で得られた LEED 像の Tl のスポットは Ag のものに対して約 ±4.3° 回転しており、この回転角および Tl と Ag の格子定数の比を考慮すると吸着構造として $(2\sqrt{7}\times2\sqrt{7})$ 構造を考えることができる。吸着構造のモデルを図 3.4 に示す。Ag 表面方向の結晶軸に対する Tl の結晶軸の回転角を θ とすると、$tan(\theta) = \sqrt{3}/23$ となり $\theta = 4.31°$ である。格子定数は Ag が 2.89 Å であり、Tl の格子定数は Ag の $\sqrt{28/19}$ 倍である 3.51 Å であり、バルクの Tl の格子定数と比べ薄膜の Tl は 1.01 倍である。この構造は緑色の実線で示した Ag の 2×4 セルと青色の実線で示した Tl の 2×3 セルの対角線が一致し、これが $(2\sqrt{7}\times2\sqrt{7})$ 構造のユニットセルの 1 辺となる。同様に Ag の 6×(-2) セルと Tl の 5×(-2) セルの対角線が一致し、これが $(2\sqrt{7}\times2\sqrt{7})$ 構造のユニットセルのもう一つの 1 辺となる。

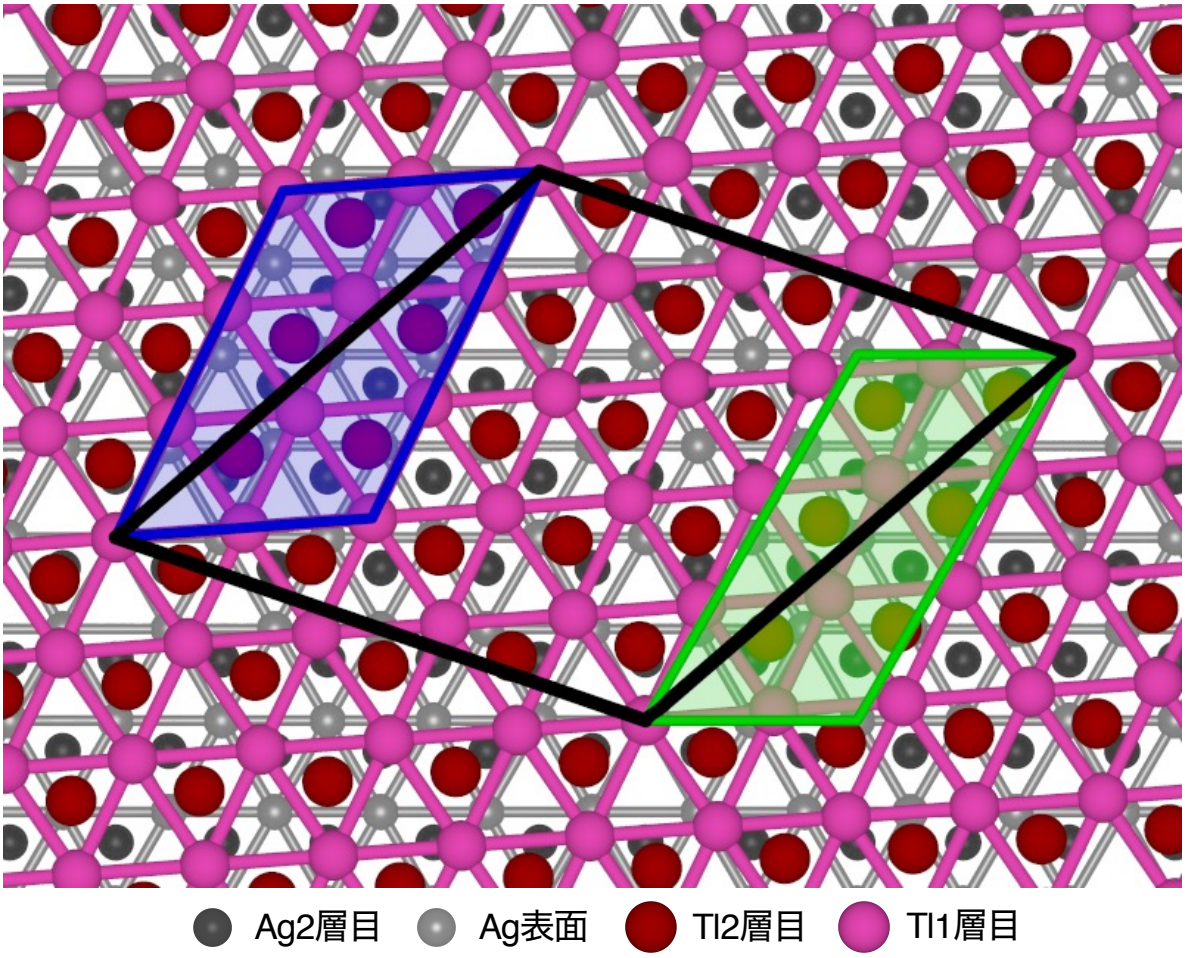

図 3.4　Tl/Ag(111)-$(2\sqrt{7}\times2\sqrt{7})$ の吸着構造のモデル図。

3.3.2　電気伝導特性

電気伝導特性の測定結果を図 3.5 に示す。図 3.5 は 0 磁場での Ag/Si と Tl/Ag/Si の面抵抗の温度依存性を示している。橙色のプロットは Ag/Si、水色のプロットは Tl/Ag/Si の面抵抗の温度依存性をそれぞれ表している。この図から明らかなように Ag/Si では超伝導転移は起こらないが、Tl/Ag/Si は約 0.9 K で抵抗が 0 となり超伝導性を示した。この結果は、バルクでの先行研究で報告されている T_c=2.4 K と比べ非常に小さい値である。この原因としては、金属である Ag を基板として使用しているための近接場効果や、超伝導性を示す元素の薄膜ではデバイ温度が低下することで転移温度もそれに伴い小さくなることが考えられる。抵抗が徐々に下がるのは、2 次元超伝導体で典型的に見られる現象である [64, 65, 118, 120, 125]。図 3.6(a) は面直方向に一定磁場を印加したときの Tl/Ag/Si の面抵抗の温度依存性、図 3.6(b) は温度を一定にしたときの Tl/Ag/Si の面抵抗の磁場依存性を表している。図 3.6(c) は上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}$ の温度依存性を表す。上部臨界磁場 $\mu_0 H_{c2}$ は、常伝導状態での面抵抗 76.7 Ω の半分の値である 38.4 Ω

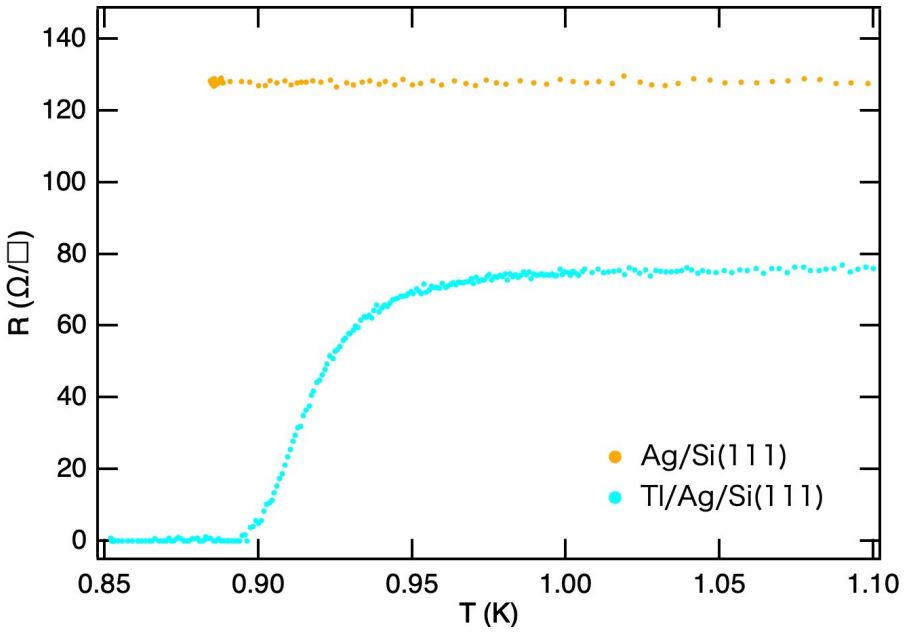

図 3.5　0 磁場での Ag/Si と Tl/Ag/Si の面抵抗の温度依存性。橙色のプロットは Ag/Si 薄膜、水色のプロットは Tl/Ag/Si の面抵抗の温度依存性をそれぞれ表している。

であるときの磁場と定義し図 3.6(a) から求めた。上部臨界磁場の温度に対する線形関係は、Ginzburg-Landau (GL) 理論で $\mu_0 H_{c2} = \phi_0(1 - T/T_c)/2\pi\xi_{GL}(0)^{1/2}$ と表される。図 3.6(c) のフィッティングから、0 K でのコヒーレンス長 $\xi_{GL}(0)$ は 22 nm となる。この値は Tl 2 層の厚さよりも長く、Tl 2 層が 2 次元超伝導体であることを示している。また図 3.6(a) から磁場印加によって転移温度が下がっていることやこの系は Tl 2 層からなる薄膜であることから、第二種超伝導体であると考えられる [126]。

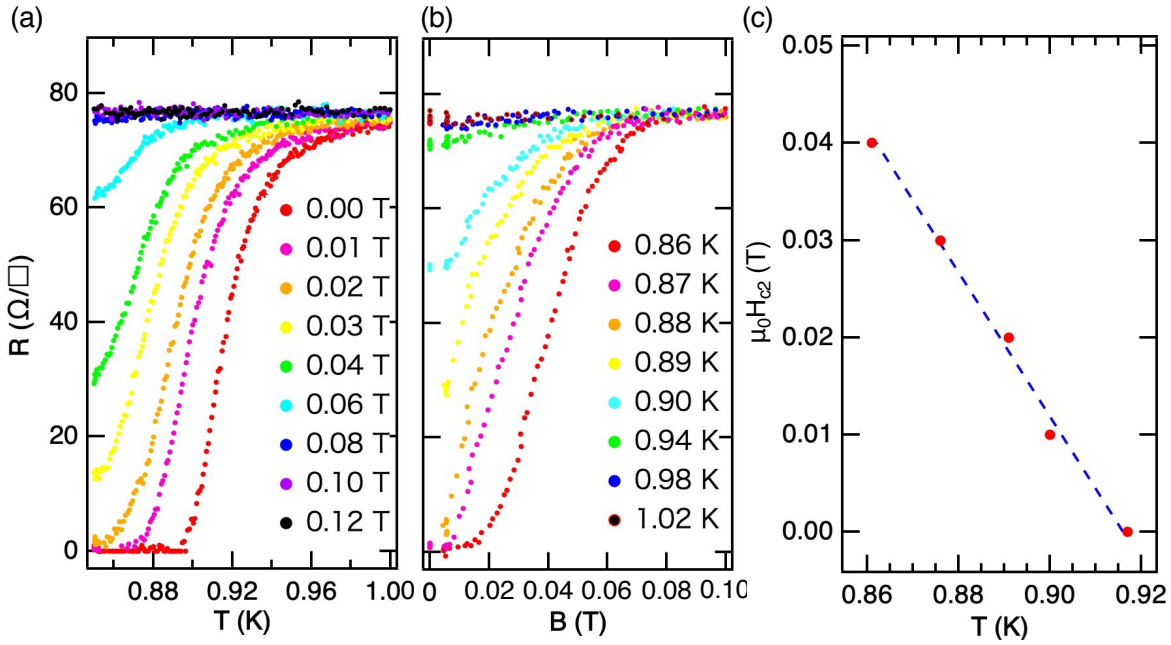

図 3.6　(a)$B = 0.00$、0.01、0.02、0.03、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12 T の面外磁界中で温度を変化させたときの Tl/Ag/Si の面抵抗曲線。(b)$T = 0.86$、0.87、0.89、0.90、0.94、0.98、1.02 K の温度で磁場を変化させたときの Tl/Ag/Si の面抵抗曲線。(c) (a) からプロットした上部臨界磁場の温度依存性。

3.3.3　角度分解光電子分光による $\bar{\mathrm{K}}$ 点周辺の電子状態の測定

図 3.7 に図 3.4 から求めた Tl/Ag(111) のブリルアンゾーンを示す。Ag のブリルアンゾーンが黒色の実線で、Tl のブリルアンゾーンが緑色と青色の実線である。図 3.7 に示したように Tl のブリルアンゾーンは Ag のブリルアンゾーンの内側に形成され、Tl/Ag では Ag に対して ±4.3° 回転している。ARPES によって測定した Tl/Ag の $\bar{\mathrm{K}}$ 点周辺の電子状態を図 3.8 に示す。図 3.8 の (a)、(b)、(c)、(d) はそれぞれ Tl/Ag(111) の束縛エネルギーが 0 meV(フェルミ面)、100 meV、200 meV、300 meV の等エネルギー面を示し、図 3.7 のブリルアンゾーンを重ねて表示している。図 3.8(c)、(d) の束縛エネルギーが 200 meV、300 meV の等エネルギー面では、Γ-K_{Ag} 方向から ±4.3° 回転した方向 ($k_x = 1.19$ Å^{-1}、$k_y = \pm 0.10$ Å^{-1} 付近) に Tl 由来の円形のバンドが観測された。またこれらの Tl 由来のバンドは第一ブリルアンゾーン内だけではなく、$k_x = 1.4$ Å^{-1}、$k_y = \pm 0.2$ Å^{-1} 付近にも 2 つのホールポケットがうっすらと見えている。図 3.9 は $\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点を横切る $k_y = 0.09$ Å^{-1} でのバンド分散である。$k_x = 1.19$ Å^{-1}、$E_B = 300$ meV 付近でエネルギー方向に分裂したバンドが確認できる。これは理想的なラシュバ効果で見られる波数方向の分裂ではなくエネルギー方向の分裂であるため、Si や Ge 基板上で報告さ

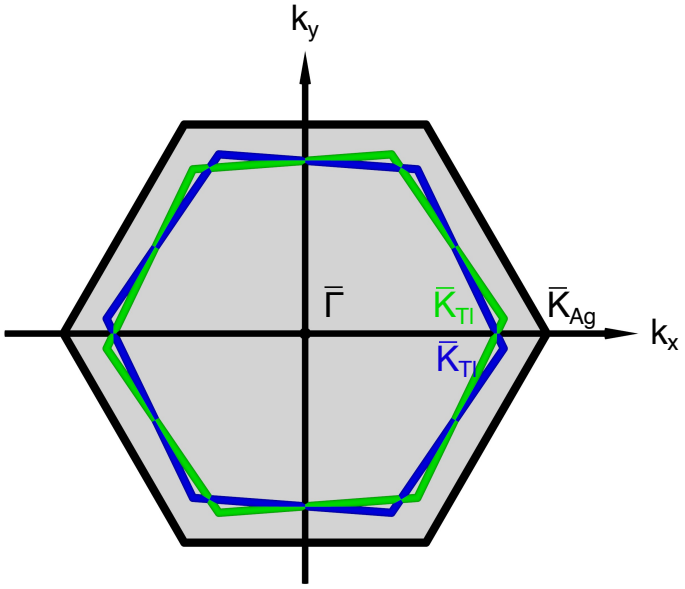

図 3.7　図 3.4 から求めた Tl/Ag(111) のブリルアンゾーン。Ag のブリルアンゾーンが黒色の実線で、Tl のブリルアンゾーンが緑色と青色の実線である。

れているものと同様にゼーマン型の分裂である [47, 48, 50]。この $k_x = 0.93$ Å^{-1} でフェルミ準位を横切る Tl 由来のバンド分散の傾きは 4.56 eVÅ であるのに対して、理論による先行研究では 7.45 eVÅ である [116]。このバンドの傾きは原子の結合距離が長い程、言い換えれば波動関数の重なりが小さい程、小さくなる。このため作製した試料の Tl の結合距離は、先行研究の理論計算で使用された 3.396 Å よりも長いことが予想できる。このことは図 3.4 で提案した吸着構造モデルの格子定数が 3.51 Å であることを支持する。

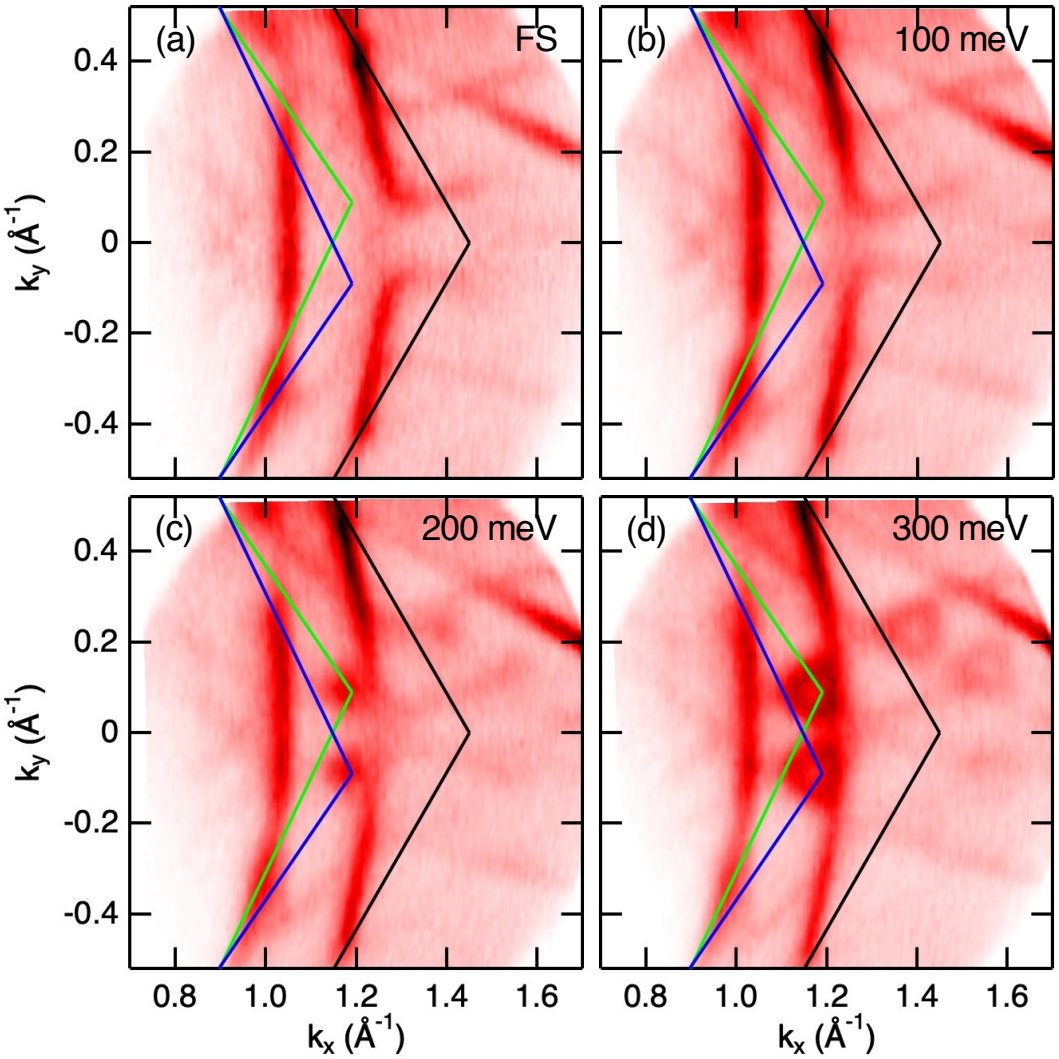

図 3.8　(a)、(b)、(c)、(d) はそれぞれ Tl/Ag(111) の 0 meV(フェルミ面)、100 meV、200 meV、300 meV の等エネルギー面を示している。図中の黒色の実線は Ag のブリルアンゾーンを表し、緑色と青色の実線は Tl のブリルアンゾーンを表している。

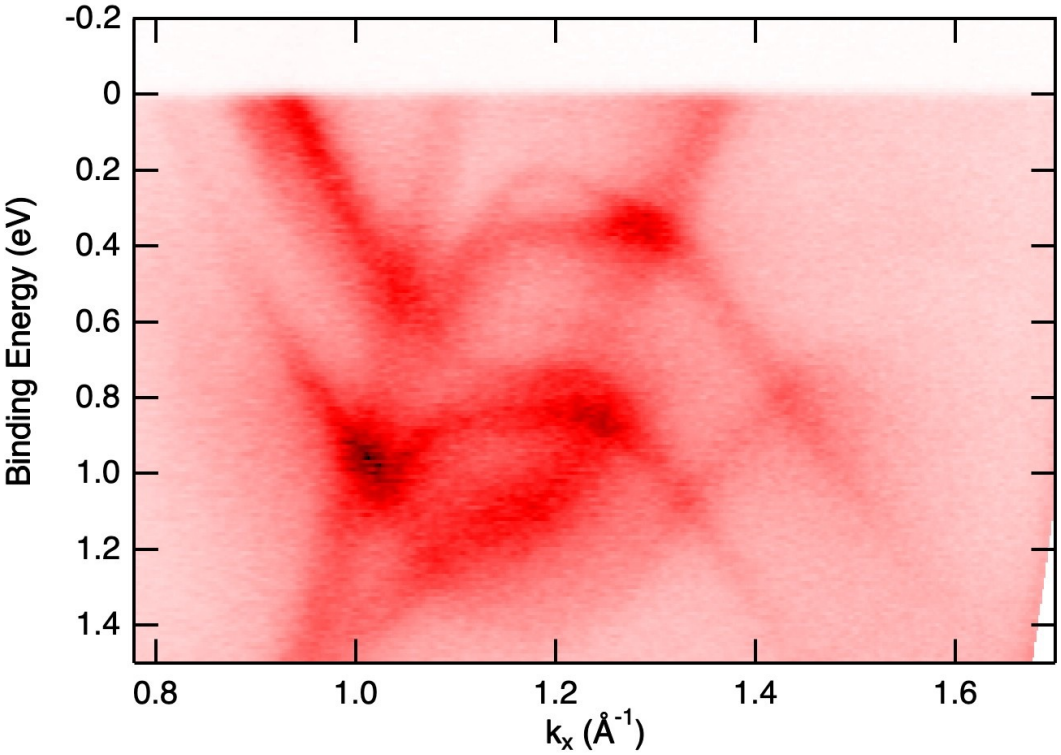

図 3.9　$\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点を横切る $k_y = 0.09$ Å^{-1} での電子バンド。

3.3.4　スピン分解・角度分解光電子分光によるスピン偏極度の測定

SARPES によって測定した $\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点でのスピン偏極度を図 3.10 に示す。図 3.10(a)、(b) は、$k_x = 1.19$ Å^{-1}、$k_y = -0.09$ Å^{-1} で測定したスピン分解エネルギー分布曲線とスピン偏極度である。前項で示した $k_x = 1.19$ Å^{-1}、$E_B = 300$ meV 付近にある分裂したバンドは、スピン分裂していることが明らかとなった。さらにこの測定から、$E_B = 800$ meV 付近の電子バンドもスピン偏極していることが分かった。そしてこれらのスピン偏極ベクトルは、ほとんど z 成分のみを持つことが分かった。C_3 対称性を考える場合、$\bar{\mathrm{K}}$ 点ではラシュバ効果の寄与が消失しスピン偏極度はゼーマン効果の寄与により z 方向に向く。Tl 層のみを考えると C_3 対称性を有しており、スピン分解測定で観測された $\bar{\mathrm{K}}$ 点でのスピン偏極度の z 成分は、Tl/Si(111)-(1×1) 表面と同様に C_3 対称性によって説明で

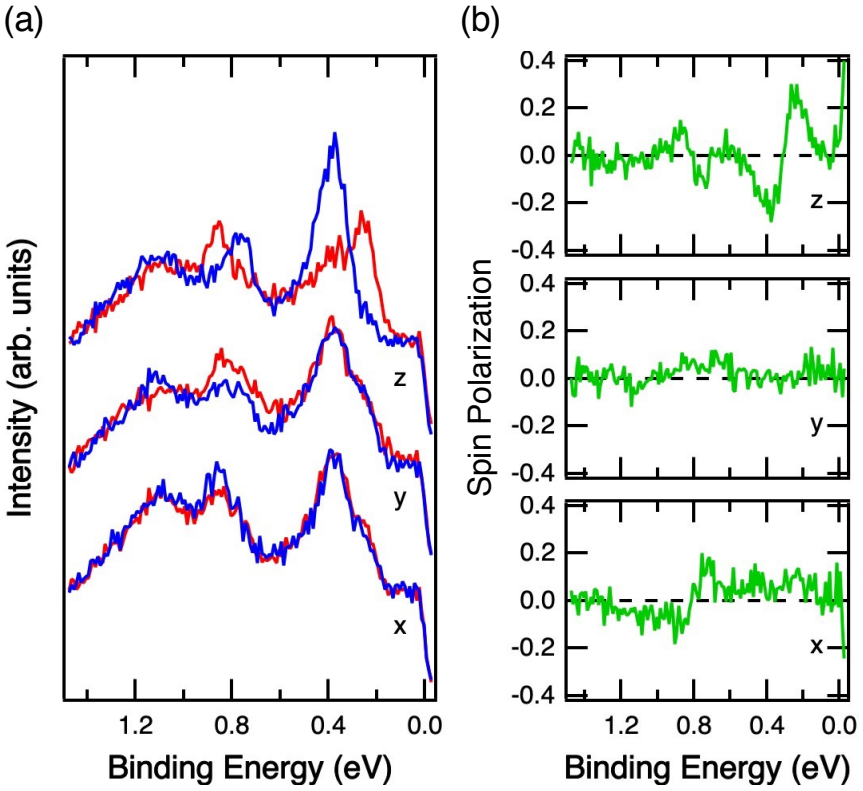

図 3.10　(a)$\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点 ($k_x = 1.19$ Å^{-1}、$k_y = -0.09$ Å^{-1}) で測定したスピン分解エネルギー分布曲線。赤色と青色は各軸方向のアップスピンとダウンスピンを表している。(b) $\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点でのスピン偏極度。

きる。しかし、実際には図 3.4 で示したように Ag 基板も考慮するとこの系は C_3 対称性を持たない。それにもかかわらず $\bar{\mathrm{K}}$ 点で z 成分のみが観測されたことは、この電子バンドを構成する Tl の軌道と Ag 基板の相互作用は小さいことを示唆する。

図 3.11 にフリースタンディングと Ag 基板上での Tl 2 層薄膜の電子状態の模式図を示す。Tl 1 層目のアップスピンとダウンスピンをそれぞれ橙色、水色で表し、Tl 2 層目のアップスピンとダウンスピンをそれぞれ赤色と青色で表している。フリースタンディングな Tl 2 層薄膜では第 3.1 節で述べたように、1 層目のアップスピンと 2 層目のダウンスピンが縮退し、図 3.11(b) に示したスピン縮退したバンド分散を形成する。それに対して Ag 基板上の Tl 2 層薄膜では、Ag 基板によって空間反転対称性が破れ Tl 1 層目と 2 層目でスピン軌道相互作用の大きさに変化が生じ、図 3.11(c) に示したようにフリースタンディングな Tl 2 層薄膜で縮退していたバンドがスピン偏極する。理論計算によるシミュレーションの結果、観測された 4 つのスピン偏極したバンドのうち、E_B =380 meV、820 meV 付近にあるバンドは Tl 1 層目が、E_B =250 meV、750 meV 付近にあるバンドは Tl 2 層目が起源であることが分かった。このようにしてフリースタンディングな Tl 2 層

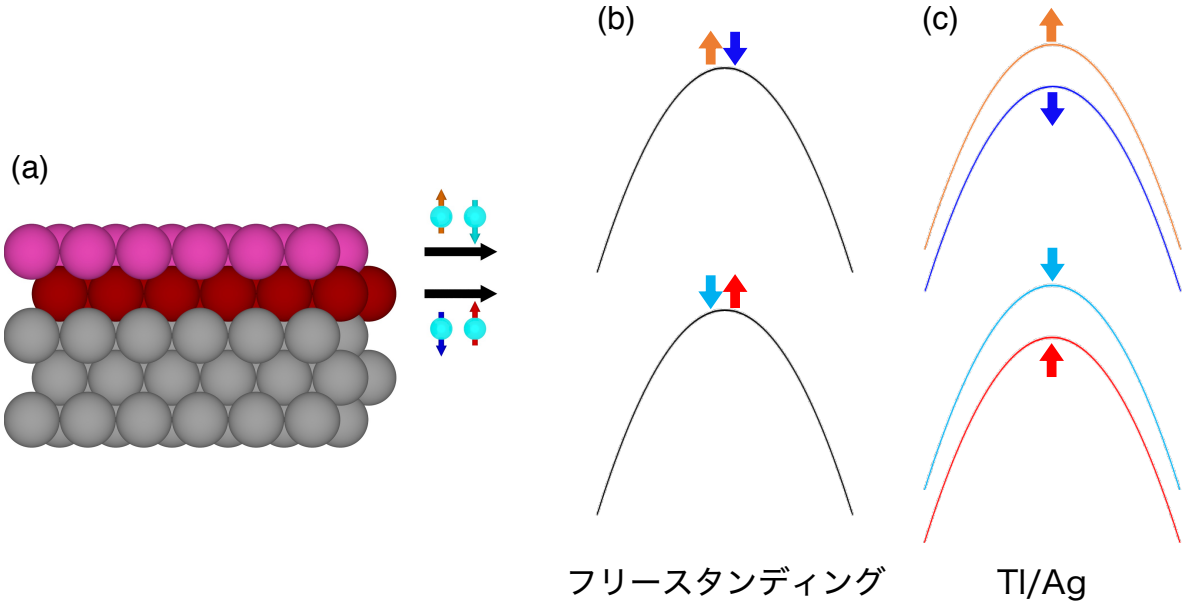

図 3.11　(a)Ag 基板上の Tl 2 層薄膜。(b) フリースタンディングと (c)Ag 基板上での Tl 2 層薄膜の電子状態の模式図。Tl 1 層目のアップスピンとダウンスピンをそれぞれ橙色、水色で表し、Tl 2 層目のアップスピンとダウンスピンをそれぞれ赤色と青色で表す。

薄膜での隠れたスピンを Ag 基板の摂動によって縮退を解くことで、固体表面上に作製した 2 層の原子層物質での隠れたスピンを世界で初めて検出した。

3.4 結論

第 3 章では Ag(111) 基板上に Tl 2 層からなる原子層超伝導体を作製し、そのスピン偏極した電子状態を調べた。作製した試料の LEED パターンから Tl 層は Ag 基板に対して回転して成長し、その回転角度は $\pm 4.3^\circ$ である。電気伝導測定から Tl 層が約 0.9 K で超伝導転移することが明らかとなった。上部臨界磁場の温度依存性から 0 K でのコヒーレンス長は 22 nm となり、このことから Tl 層は 2 次元超伝導体である。またこの系は Tl 2 層からなる薄膜であり、第 2 種超伝導体であると考えられる。理論計算による先行研究で予想されたバンド分散と良く一致した電子状態が ARPES 測定によって $\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点で観測され、$E_B = 300$ meV、800 meV 付近の電子バンドが分裂していることが分かった。SAPRES 測定の結果、2 つの分裂した電子バンドは z 方向のスピン偏極ベクトルを有することが分かった。z 方向のスピン偏極ベクトルは Tl 層の C_3 対称性から説明され、このことはスピン偏極した電子状態を形成する Tl の波動関数と Ag 基板の相互作用が小さいことを示唆する。これらのスピン偏極した電子状態は、フリースタンディングな 2 層 Tl での隠れたスピンが Ag 基板上に作製されることで空間反転対称性が破れることによって現れている。

以上の結果から、Ag 基板による小さな摂動が Tl 2 層薄膜の隠れたスピンの縮退を解いていると結論づけた。また電気伝導特性の測定と SARPES 測定から、Tl 薄膜がスピン偏極電子バンドを有する原子層超伝導体であることを明らかにした。本来、磁性は超伝導を破壊してしまうため、この 2 つの性質が共存することは難しい。しかし、スピン偏極した電子状態を有する原子層超伝導体はトポロジカル超伝導体に転移する可能性を秘めていることから、Ag 基板上に成長した Tl 薄膜は新奇超伝導体の候補物質である。スピントロニクスデバイスへの応用には詳細なスピン構造の解明が不可欠であるため、スピン構造を有する超伝導体のさらなる探求が求められている。

第 4 章

PTCDA 蒸着による In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) の電子状態変調

4.1 序論

In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) は第 2 章で述べたようにスピン偏極した電子状態を有し、さらに 3 K 以下で超伝導性を示す。このようなスピン偏極電子状態を有する原子層超伝導体はトポロジカル超伝導体に転移する可能性が示唆されており、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) は新奇超伝導体の候補物質の 1 つであると言える。原子層超伝導体がトポロジカル超伝導体に転移するには、以下の条件が必要である。

1. スピン偏極した電子状態を有すること。
2. スピン縮退点がフェルミ準位近傍に位置すること。
3. 外部磁場を印加し、ゼーマン効果によってスピンの縮退を解くこと。

このような条件を満たすことで、図 1.14 に示したようにフェルミ面にはカイラルにスピン偏極した 1 つの電子バンドが形成される。この電子状態から超伝導転移を起こすことでトポロジカル超伝導体に転移する可能性がある。この 3 つの条件のうち、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) は条件 1 のスピン偏極した電子状態を有することのみを満たしている。よってトポロジカル超伝導体に転移させるには、電荷をドーピングしフェルミ面を調整すること、外部磁場によって縮退を解くことが必要である。

In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面に有機分子を吸着させることで、わずかな電荷移動と超伝

導転移温度が変化することが報告されている [127, 128, 129]。In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 表面に CuPc を蒸着すると超伝導転移温度が 10% 程上昇し、この効果はホールドープによるフェルミ準位における状態密度の変化に起因すると報告されている [127, 130]。また MnPc[127]、F_{16}CuPc[128]、FePc[129] を蒸着すると、これらの有機分子が持つ磁性の影響により転移温度が低下することが報告されている。このように原子層超伝導体である In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) の電子状態は、有機分子などを蒸着することによって容易に変調を行うことができる。In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) における電荷ドーピングは、トポロジカル超伝導体への可能性を探るだけでなく、超伝導転移温度上昇という応用展開の面もあり非常に興味深い研究である。

条件 3 に関しては外部磁場によってスピン縮退を解く際に、超伝導状態も壊れてしまうといった問題が発生する。超伝導状態の物質に磁場を印加すると、磁場が弱い場合はマイスナー効果により磁場は超伝導体の内側に入り込むことはない。しかし、磁場が強くなっていくと、ある磁場の値で超伝導状態が破壊されてしまう。このような超伝導を破壊する磁場の大きさを臨界磁場という。磁場によって超伝導状態が破壊される効果には常磁性対破壊効果と軌道対破壊効果の 2 つがあり、それぞれの効果での臨界磁場をパウリリミット、オービタルリミットと呼ぶ。図 4.1 に磁場による超伝導破壊の様子を示す。超伝導はそれぞれ ($\boldsymbol{k}$, ↑)、($-\boldsymbol{k}$, ↓) の波数とスピンを有する 2 つの電子が、電子格子相互作用を介してクーパー対を形成することによって発現する。常磁性対破壊効果はクーパー対を形成している電子のスピンが磁場の方向にそろってしまう結果、クーパー対が破壊される効果である。また軌道対破壊効果はクーパー対を形成している 2 つの電子が逆向きのローレンツ力を受け、2 つの電子の距離が離れてしまう結果クーパー対を形成できなくなる効果である。このように超伝導と磁場は相性が悪いものの 2001 年の研究ではスピン縮退した物質と比較して、ラシュバ型スピン分裂を持つ 2 次元超伝導体ではパウリリミットが $\sqrt{2}$ 倍になると報告されている [136]。さらに In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) はそのス

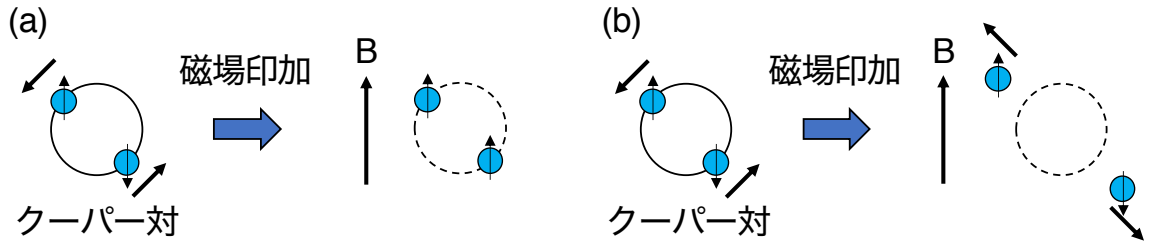

図 4.1　磁場による超伝導破壊の様子。(a) 常磁性対破壊効果。(b) 軌道対破壊効果。

ピン偏極した電子状態に加えて、電子が弾性散乱されるたびにスピンの向きが変化するという電子散乱の影響を考えることで、パウリリミットが 3 倍にまで上昇することが報告されている [131]。この効果は動的なスピン運動量ロッキング効果と呼ばれる。このため In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) の超伝導状態は磁場に対する耐性が高く、トポロジカル超伝導体への転移の可能性を支持するものである。

4.1.1 研究目的

前節で述べたように In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) への電荷ドーピングは、トポロジカル超伝導体への転移や超伝導転移温度の上昇といった興味深い結果につながる。そこで本研究では、図 4.2 に示した有機分子であるペリレンテトラカルボン酸二無水物 (以下では PTCDA という略称を用いる) を In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面に蒸着し、In 層の電子状態の変化を調べた。第 4.3.5 項や第 4.3.6 項での議論を簡単にするために、図 4.2 中に結合の状態が異なる C と O に番号を振っている。C-H 結合、C-C 結合、O=C-O 結合を形成する C をそれぞれ C1、C2、C3 とし、C=O 結合、C-O-C 結合を形成する O をそれぞれ O1、O2 とする。表 4.1 に In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) に蒸着することで転移温度の変化が確認されている有機分子と、PTCDA の LUMO 準位と HOMO 準位をまとめる [132, 133, 134, 135]。このように PTCDA は電子親和力が 4.64 eV[135] と他の有機分子よりも深い LUMO 準位を有する。有機分子を蒸着した際の In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) の超伝導転移温度の上昇は、ホールドープによるフェルミ準位の電子状態の変調だと報告されている。PTCDA は深い LUMO 準位を有し In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) に蒸着すれば大きなホールドープが期待できることから、超伝導転移温度が大きく上昇する可能性がある。そのため In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) に PTCDA を蒸着し、蒸着量に依存した電子状態の変調を調べた。

表 4.1　有機分子の LUMO 準位と HOMO 準位。

有機分子	LUMO (eV)	HOMO (eV)
CuPc[132]	3.02	5.20
F_{16}CuPc[132]	4.11	6.39
FePc[133]	3.18	4.91
MnPc[134]	3.3	4.5
PTCDA[135]	4.64	6.24

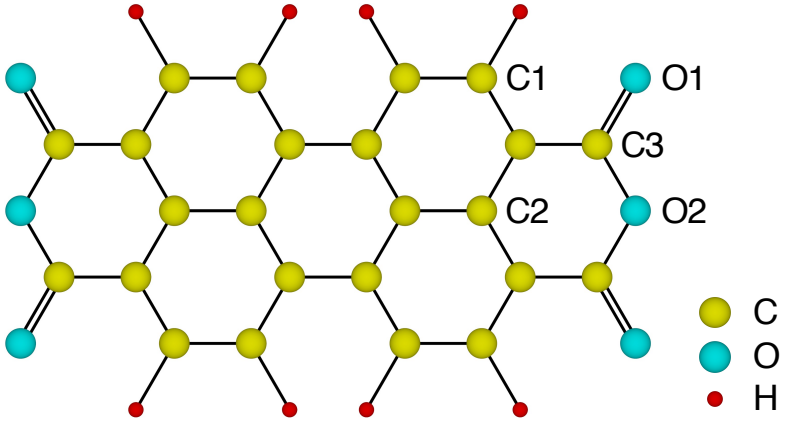

図 4.2　PTCDA の分子構造。

4.2　実験方法

4.2.1　佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター BL13 VLS ステーション

本実験は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター BL13 VLS ステーションで行なった。以下に、このビームラインの特徴をまとめる [137]。光源には平面型アンジュレーターを使用していて、利用できる光のエネルギーは 34-800 eV となっている。分光器には不等間隔刻線平面回折格子が用いられている。アナライザーは MBS 社の A-1 アナライザーを装備している。放射光以外にも励起光として Ti：サファイアレーザーを使用できる。循環型ヘリウム冷凍機が装備されていて試料温度を 10 K まで下げることができる。準備槽にはイオンスパッタ銃や試料破断機構、通電による試料加熱機構が装備されており、試料の清浄表面を得ることができる。また電子線による蒸着材料加熱を利用した蒸着源や水晶振動子が装備されていて、蒸着による薄膜の膜厚制御も可能である。さらに LEED が装備されていて作製した試料の表面観察も行える。ロードロックには試料ストック機構があり、6 個の試料を保管できる。

4.2.2　試料作製方法

第 2.2.2 項と同じように真空蒸着によって Si(111) に In を蒸着し、In/Si-(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) を作製した。その後、In 薄膜上に PTCDA を蒸着した。PTCDA を 1 分、2 分、10 分蒸着した 3 つの試料を作製し、それぞれの電子状態を調べた。3 つの試料の PTCDA の吸着量は第 4.3.2 項で説明する方法に従って、それぞれ 0.43 ML、0.66 ML、3.24 ML と見積もった。

4.3　実験結果

4.3.1　作製した試料の LEED 観察

作製した In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) の LEED 観察を行った。得られた LEED パターンを図 4.3 に示す。第 2.3.1 項と同じように、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) のシングルドメインが得られた。

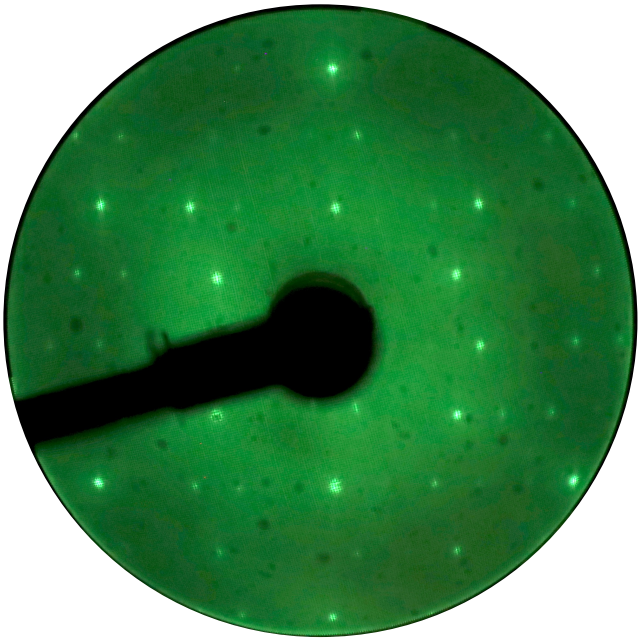

図 4.3　作製した In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) の LEED パターン。電子線のエネルギー $E_B = 98.5$ eV で測定した。

4.3.2　In 3d 軌道の光電子強度を利用した PTCDA 膜厚の算出

図 4.4 に PTCDA の吸着量に依存した In 3d 軌道のスペクトルを示す。PTCDA の吸着量を評価するために、In 3d 軌道の光電子強度を利用する。固体中で励起された光電子は第 1.4 節で述べたように、固体中の原子が作るポテンシャルによって散乱される。光電子が固体中でどれだけ進めるかは運動エネルギーによって決まり、励起された原子から固体表面までの距離によって観測される光電子強度が異なる。これを利用して、In 薄膜の上にどれだけ PTCDA が吸着しているかを見積もることができる。PTCDA を蒸着していない試料での In 3d 軌道の光電子強度を I_0、平均自由行程を λ とすると、PTCDA の膜厚を t としたときの In 3d 軌道の光電子強度を I は

$$I = I_0 exp(-\frac{t}{\lambda}) \tag{4.1}$$

と表される。In 3d 軌道は $h\nu = 680$ eV の光で測定し、このときの光電子の運動エネル

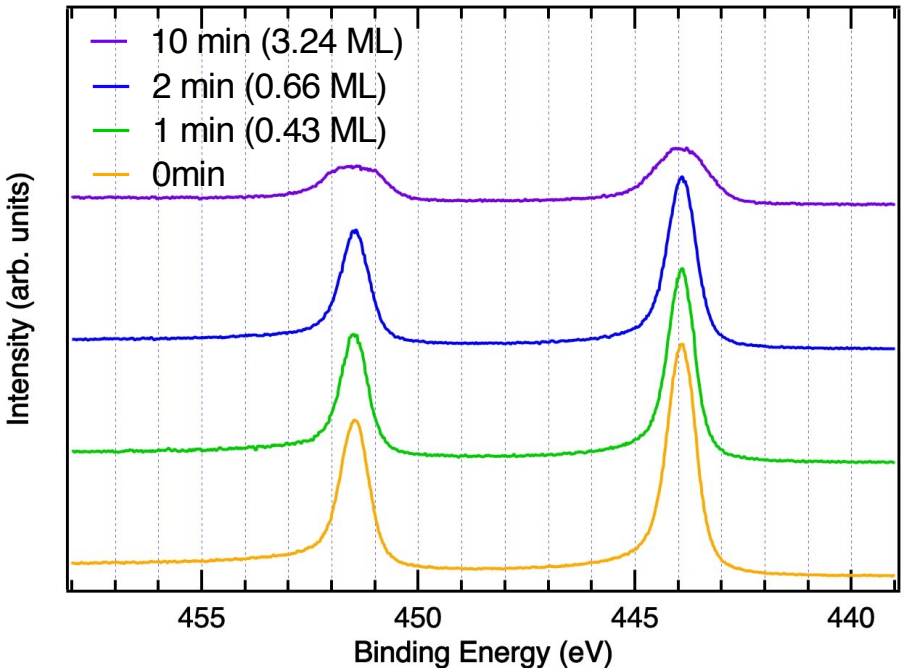

図 4.4　In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着した試料での In 3d スペクトル。励起光のエネルギーは $h\nu = 680$ eV である。橙線が In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)、緑線、青線、紫線はそれぞれ In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 上に PTCDA を 1 分 (0.43 ML)、2 分 (0.66 ML)、10 分 (3.24 ML) 蒸着させた試料でのスペクトルを表す。

ギーは $E_k \sim 230$ eV である。光電子の平均自由行程を $\lambda = 6$ Å、PTCDA1 層の厚さを 3 Å として算出した PTCDA の膜厚を次の表にまとめる。

表 4.2　In 3d 軌道の光電子強度を利用した PTCDA の膜厚の推定。

PTCDA 蒸着時間	I/I_0	t (Å)	換算した PTCDA の膜厚 (ML)
1 分	0.806	1.29	0.43
2 分	0.721	1.96	0.66
10 分	0.198	9.72	3.24

4.3.3　広い束縛エネルギー範囲での光電子分光スペクトル

図 4.5 に $h\nu = 680$ eV で測定した広い束縛エネルギー範囲での光電子分光スペクトルを示す。赤線が Si 清浄表面、橙線が In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)、緑線、青線、紫線はそれぞれ In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 上に PTCDA を 0.43 ML、0.66 ML、3.24 ML 蒸着させた試

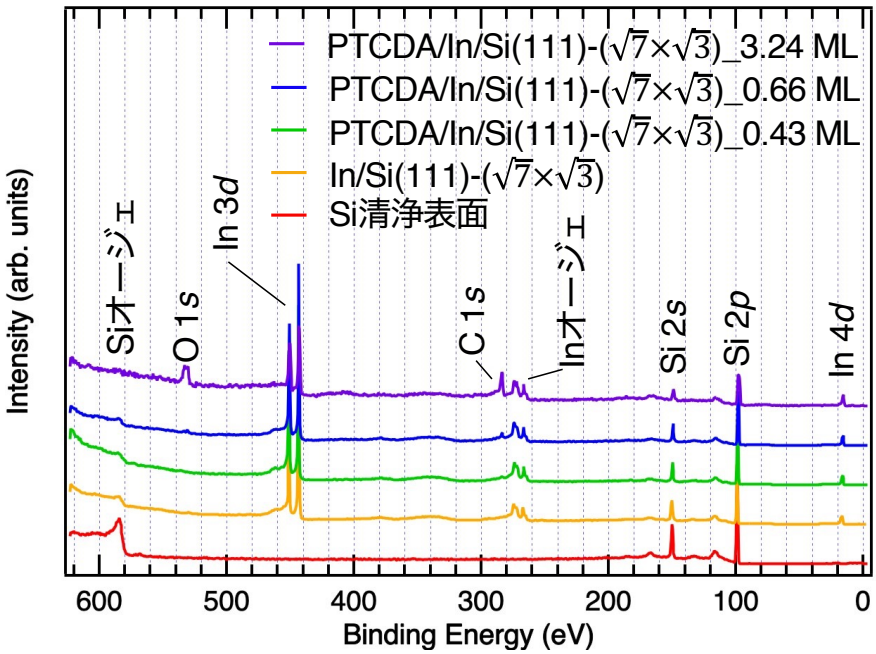

図 4.5　$h\nu$ =680 eV で測定した広い束縛エネルギー範囲での光電子分光スペクトル。赤線が Si 清浄表面、橙線が In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)、緑線、青線、紫線はそれぞれ In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 表面上に PTCDA を 0.43 ML、0.66 ML、3.24 ML 蒸着させた試料でのスペクトルを表す。

料でのスペクトルを表す。赤線で示した Si 清浄表面では Si 由来のピークしか見えず、橙線で示した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) では Si 由来のピークに加えて In 由来のピークが見えている。さらに緑線、青線、紫線で示した PTCDA/In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) では PTCDA 由来の O 1s や C 1s といったピークが見えていて、膜厚が大きくなるにつれてこれらのピークが大きくなることが分かる。

4.3.4 価電子帯

図 4.6 に In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着していない試料と 3.24 ML 蒸着した試料での価電子帯スペクトルを示す。$E_B = 1$ eV 付近にあるピークは赤線で示した In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) でのスペクトルから、In 価電子由来の状態であることが分かる。それに対して、紫で示した PTCDA を 3.24 ML 蒸着した試料で観測された $E_B = 1$ eV 以外のピークは PTCDA の分子軌道であることが分かる。図 4.6 と先行研究 [138] のスペクトルを比較すると、概形が良く一致していることが分かる。このことから PTCDA は In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上でも分子構造を壊さずに吸着していることが分かる。

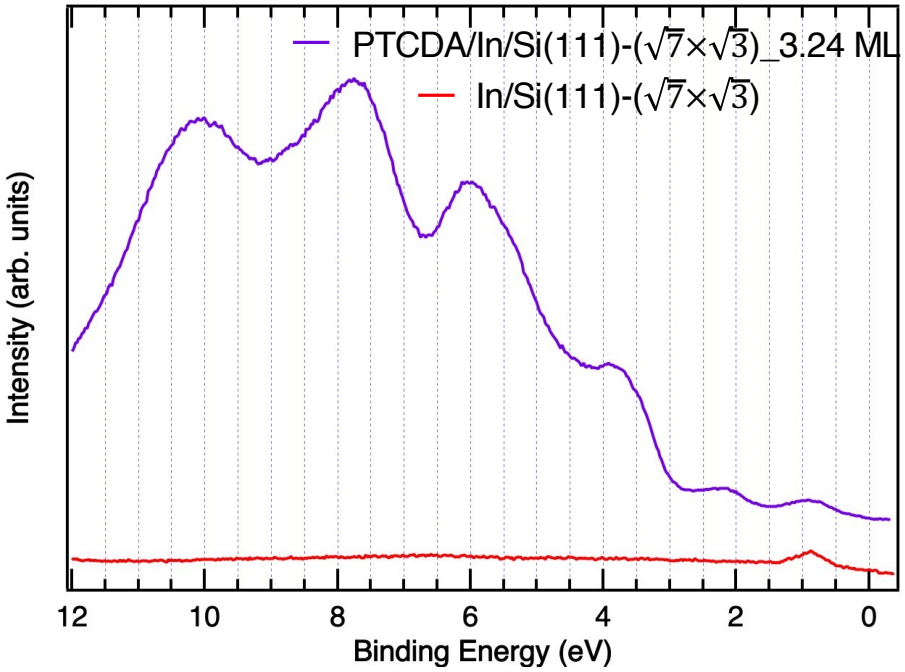

図 4.6　In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着していない試料と 3.24 ML 蒸着した試料での価電子帯スペクトル。励起光のエネルギーは $h\nu = 40$ eV である。

4.3.5　C 1s 軌道

図 4.7 に In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着した試料での C 1s スペクトルを示す。吸着量が小さい試料 (PTCDA の蒸着量が 0.66ML 以下) で測定したスペクトルは、先行研究 [139] で Ag(100) 基板上に PTCDA を蒸着した試料での C 1s のスペクトルと概形が一致している。PTCDA を 3.24 ML 蒸着した試料で測定したスペクトルでは、Ag(100)[139]、Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)[140]、Si(100)[141] 基板上に PTCDA を蒸着した試料での C 1s のスペクトルと概形が一致している。このことから C1、C2、C3 ピークはそれぞれ C-H、C-C、O=C-O 結合を形成する C 1s 由来であり、C2'、 C3' ピークはそれぞれ C2、C3 ピークのシェイクアップピークであると考えられる。

図 4.7 では PTCDA の吸着量が 0.66 ML 以下と 3.24 ML でスペクトルの形状が大きく変化するのに対して、先行研究 [138] で報告された Si(001)-(2×1)-H 上に PTCDA を蒸着

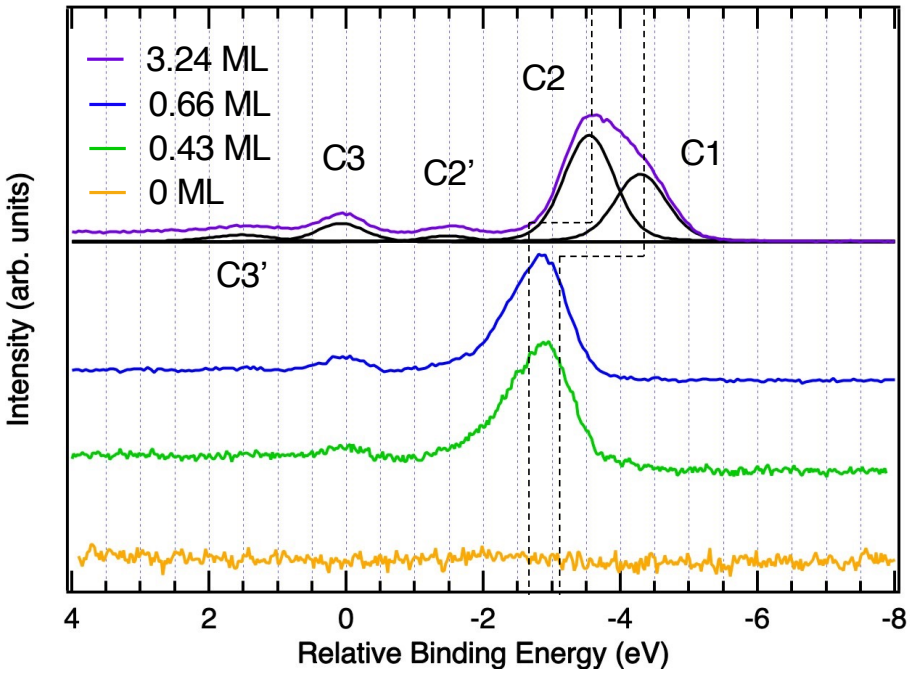

図 4.7　In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着した試料での C 1s スペクトル。励起光のエネルギーは $h\nu = 350$ eV である。橙線が In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)、緑線、青線、紫線はそれぞれ In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を 0.43 ML、0.66 ML、3.24 ML 蒸着させた試料でのスペクトルを表す。黒線はフォークト関数でのフィッティングを表す。

した試料での C 1s スペクトルでは、全ての吸着量でスペクトルの概形は変化しない。この原因として、先行研究 [138] の基板は H 終端された不活性な Si(001) 表面であるため、PTCDA は Si(001) 表面と相互作用が非常に小さいために吸着量を変えても電子状態が変化しないと考えられる。言い換えれば、図 4.7 でスペクトルの形状が変化していることから PTCDA と In 層では相互作用があり、PTCDA の電子状態が変化していると言うことができる。さらに詳しく見ると、Si(001) 表面上の PTCDA での C2-C3 ピーク差は約 3.5 eV であり、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 上に PTCDA を 3.24 ML 蒸着した試料での C2-C3 ピーク差とほぼ等しい。また In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 上の PTCDA の蒸着量が 0.66 ML 以下の試料では C2-C3 ピーク差は約 2.6 eV であり、蒸着量が 3.24 ML の試料よりも小さい値となっている。この変化は、PTCDA の吸着量が小さい試料では PTCDA から In 層にホールがドープされ、吸着量が大きくなると PTCDA と In 層の相互作用が小さくなり PTCDA がニュートラルな状態に戻ると考えることで説明できる。Au(110) 基板上に 2、3、9、10 テトラフルオロペンタセン (以降 F4PEN という略称を用いる) を吸着させた先行研究では、X 線光電子分光と密度汎関数理論による計算から C 1s の $\sim$ 1.15 eV のシフトが F4PEN 分子 1 つあたり 0.75 個のホールドープに対応すると報告している [144]。F4PEN には C が 22 個含まれていることから、C 原子 1 つあたり 0.034 個のホールドープとなる。この値を参考にすると、PTCDA の吸着量が 0.66 ML と 3.24 ML での C2-C3 ピーク差のシフトは 0.9 eV であるから、PTCDA 分子 1 つあたり 0.64 個、C 原子 1 つあたり 0.027 個のホールドープが起こっていると考えられる。

4.3.6 O 1s 軌道

図 4.8 に In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着した試料での O 1s スペクトルを示す。観測したスペクトルは、先行研究と概形が一致している。このことから O1、O2 ピークはそれぞれ C=O、C-O-C 結合を形成する酸素の O 1s 軌道由来であり、O2' ピークは C-O-C からのシェイクアップピークであると考えられる [139, 140, 141, 142, 143]。

Si(001) 表面上の PTCDA の O 1s スペクトルは、C 1s スペクトルと同じように全ての吸着量で概形に変化がない [138]。これは C 1s と同じように、PTCDA の Si(001) 表面との相互作用が非常に小さいことが原因である。一方で図 4.8 では図 4.7 とは異なり、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 上に吸着した PTCDA の O 1s スペクトルは全ての吸着量で概形に変化がなかった。このことから PTCDA の酸素の電子状態は、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) 上に吸着しても変化しないと考えられる。前述した C 1s と O 1s の結果から、電荷移動は PTCDA の C 原子に起因していると考えられる。

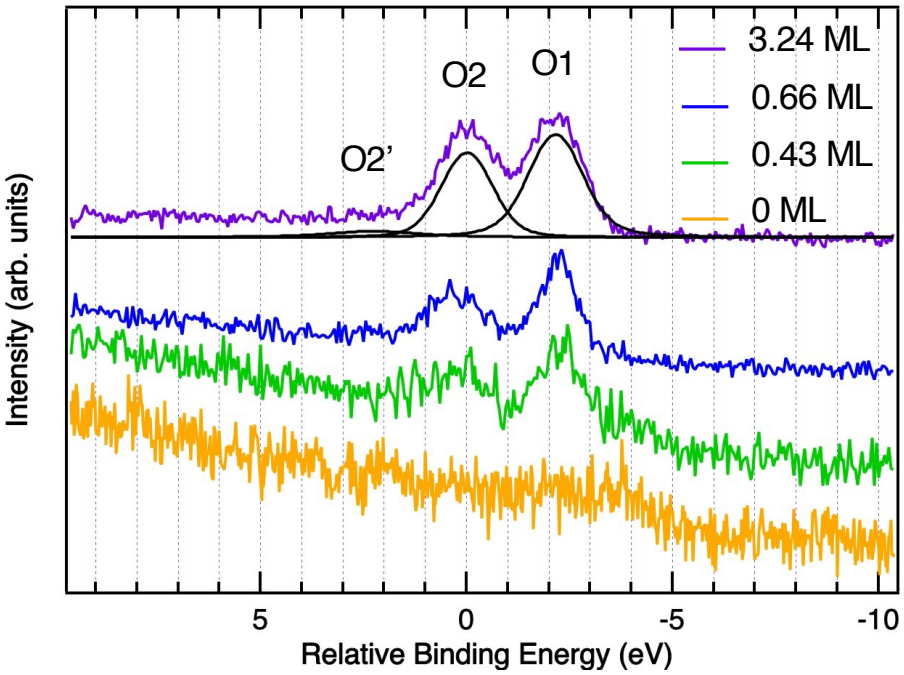

図 4.8　In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を蒸着した試料での O 1s スペクトル。励起光のエネルギーは $h\nu = 680$ eV である。橙線が In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)、緑線、青線、紫線はそれぞれ In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に PTCDA を 0.43 ML、0.66 ML、3.24 ML 蒸着させた試料でのスペクトルを表す。黒線はフォークト関数でのフィッティングを表す。

4.3.7　In 3d 軌道

図 4.4 から分かるように、In 3d 軌道は PTCDA の吸着量に対してピークシフトが観測されなかった。In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) 上に CuPc を吸着させた先行研究 [127] では約 40 meV 高束縛エネルギー側へシフトが起こったことと、異なる。このことから In 層と PTCDA の相互作用は CuPc との相互作用よりも弱いことが分かる。また PTCDA の吸着量が 3.24 ML のスペクトルは、他のスペクトルよりもブロードであることが分かる。この原因として、吸着量が大きくなることにより PTCDA で散乱される電子が増えるためと考えられる。

4.3.8　フェルミ面

図 4.9 に $h\nu = 40$ eV で測定した PTCDA の吸着量に依存したフェルミ面を示す。(a)、(b)、(c) はそれぞれ PTCDA を 0 ML、0.43 ML、0.66 ML 蒸着した試料でのフェルミ面である。またこれらのフェルミ面は、0 meV $<$ E_B $<$ 50 meV の光電子強度を積算している。PTCDA の吸着が In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) に与える影響を調べるために、円形フェルミ面のフェルミ波数を調べた。図 4.10 に図 4.9 で観測されたフェルミ面の模式図を示す。青線は Si による六方格子、赤線は In による正方格子、緑線は In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) によるブリルアンゾーンを表している。図 4.9 で観測された 2 つの円形フェルミ面の位置関係は、図 4.10 に示した模式図のようになっている。図 4.10 中のブリルアンゾーンは In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) の原子構造の周期性によって決まるため、PTCDA を吸着させて

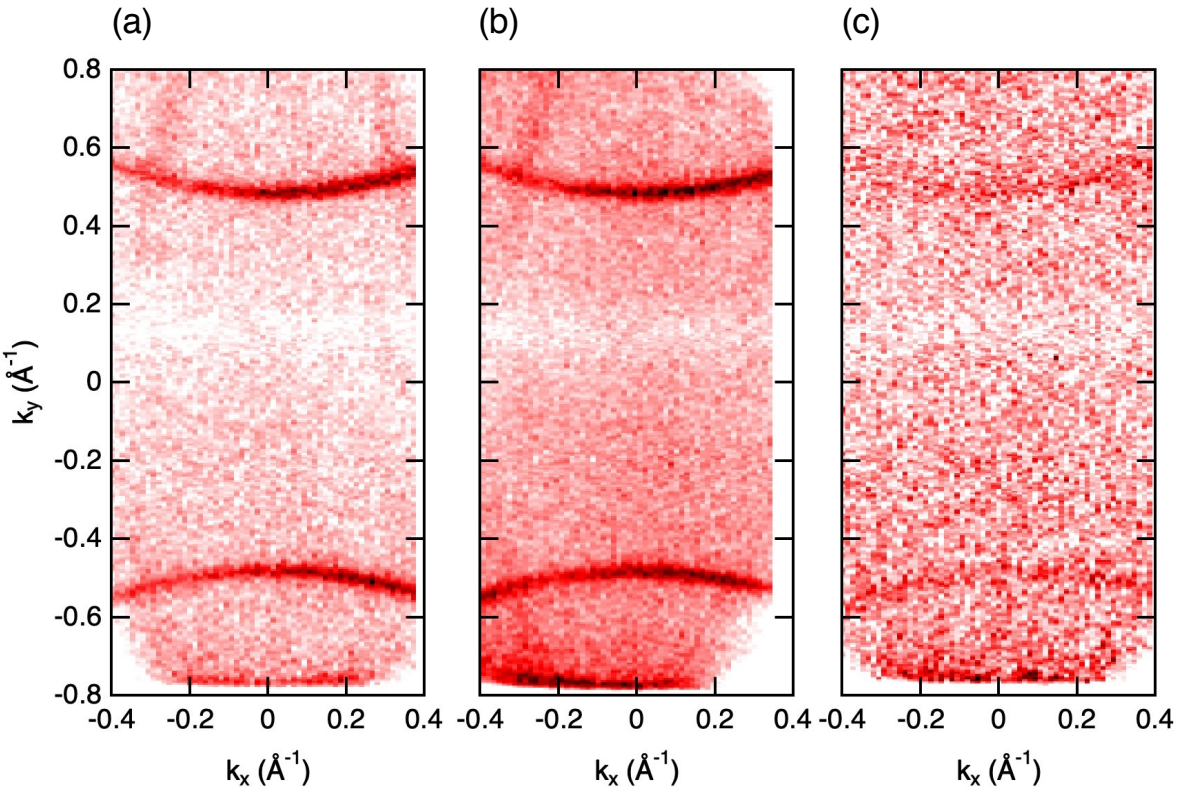

図 4.9　PTCDA の吸着量に依存したフェルミ面。PTCDA を (a)0 ML、(b)0.43 ML、(c)0.66 ML 蒸着したもの。励起光のエネルギーは $h\nu = 40$ eV である。これらのフェルミ面は 0 meV $<E_B<$ 50 meV の光電子強度を積算している。

も変化しない。このことから $2k_F + \Delta k$ は一定であり、$2k_F + \Delta k = 3.7791$ Å^{-1} である。このため円形フェルミ面のピーク間の波数である Δk を求めることで、フェルミ波数 k_F を求めることができる。図 4.11 に図 4.9 での $k_x = 0$ Å^{-1} での運動量分布曲線を示す。運動量分布曲線は、-0.05 Å^{-1} $<k_x<$ 0.05 Å^{-1} での光電子強度を積算している。図 4.11 を見ると PTCDA の吸着量が大きくなる程、Δk が大きくなることが分かる。これは PTCDA 吸着によって円形フェルミ面のフェルミ波数 k_F が小さくなることを意味し、PTCDA から In 層にホールがドープされていることが分かる。

PTCDA の吸着量に依存した Δk、k_F、In 原子 1 つあたりの $4p$ 電子数を表 4.3 にまとめる。ここで In 原子 1 つあたりの $4p$ 電子数は、円形フェルミ面の面積を In の正方格子が作るブリルアンゾーンの面積で割ることで求めた。In の正方格子由来のブリルアンゾーンの面積は 3.7104 Å^{-2} である。表 4.3 で示したように、PTCDA0.66 ML の蒸着により In 原子 1 つあたり 0.0190 ± 0.0051 個のホールがドープされていることが分かった。CuPc では最大 0.043 個のホールがドープされていることから [130]、PTCDA は CuPc よりも In 層との相互作用が弱いということができる。

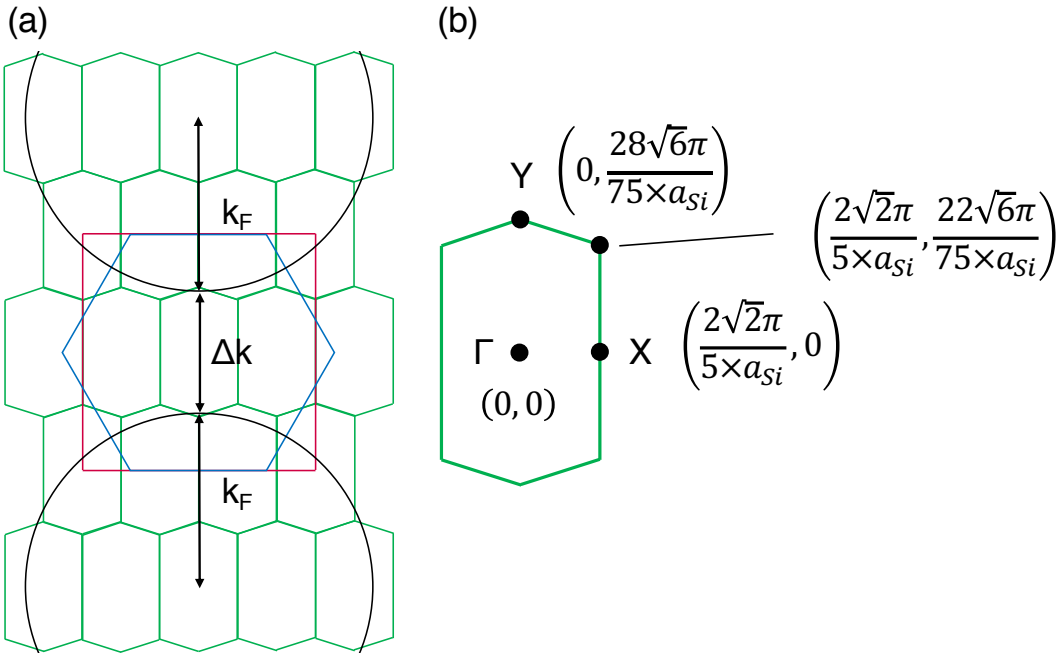

図 4.10　(a) 図 4.9 で観測されたフェルミ面の模式図。青線は Si による六方格子、赤線は In による正方格子、緑線は In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) によるブリルアンゾーンを表している。(b)In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) のブリルアンゾーンの対称点の座標。a_{Si} は Si の格子定数であり、$a_{Si} = 5.43$ Å である。

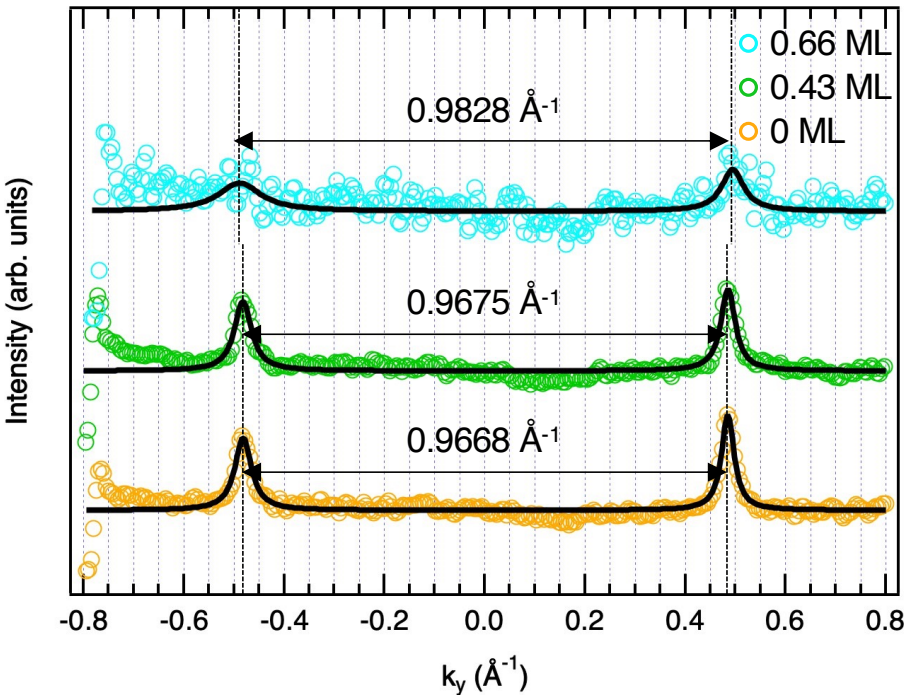

図 4.11　図 4.9 での $k_x = 0$ Å^{-1} での運動量分布曲線。運動量分布曲線は、-0.05 Å^{-1} $< k_x <$ 0.05 Å^{-1} での光電子強度を積算している。橙丸、緑丸、水色丸はそれぞれ PTCDA の吸着量が 0 ML、0.43 ML、0.66 ML でのプロットである。黒線はローレンチアン関数によるフィッティングである。

表 4.3　PTCDA 吸着量に依存した In 層の電子状態の変化。

PTCDA 吸着量	Δk	k_F	In 原子 1 つあたりの $4p$ 電子数
0 ML	0.9668 ± 0.0043 Å^{-1}	1.4061 ± 0.0022 Å^{-1}	1.6741 ± 0.0051 個
0.43 ML	0.9675 ± 0.0043 Å^{-1}	1.4058 ± 0.0022 Å^{-1}	1.6734 ± 0.0051 個
0.66 ML	0.9828 ± 0.0043 Å^{-1}	1.3981 ± 0.0022 Å^{-1}	1.6551 ± 0.0051 個

4.4　結論

第 4 章では 4.64 eV という深い LUMO 準位を有する PTCDA を In/Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) に吸着させ、電子状態の変化を調べた。PTCDA を吸着させた試料での価電子帯の測定からは PTCDA 由来の分子軌道が観測され、PTCDA は真空蒸着によって壊れることなく In 層に吸着していることが分かった。内殻準位の測定から、C 1s 軌道は PTCDA の

膜厚によって 0.9 eV のピークシフトが生じていることが分かった。ピークシフト量から推定される電荷ドープ量は、C 原子 1 つあたり 0.027 個である。ARPES 測定の結果、PTDCA の吸着によって In 由来の円形フェルミ面が収縮することが分かった。このことは In 層へのホールドープが生じていることを意味し、ホールドープ量は PTCDA0.66 ML の吸着によって In 原子 1 つあたり 0.0190 ± 0.0051 個になる。このホールドープ量は、PTCDA よりも LUMO 準位が浅い CuPc の 0.043 個よりも小さく、PTCDA の深い LUMO 準位から期待される大きなホールドープは生じなかった。

以上の結果から、In 層と有機分子間の電荷移動は、LUMO 準位の比較という単純な議論では不十分であること結論づけた。PTCDA は C、O、H 原子から構成される有機分子であり、分子の波動関数は s 軌道や p 軌道から形成される。それに対して MPc は中心に金属元素が配位していて、分子の波動関数には金属元素の d も寄与する。PTCDA と CuPc のホールドープ量の差の原因は、このような構成する元素の軌道の方向性の違いによる可能性がある。そのため電荷移動には分子の吸着面に対して垂直方向に伸びた軌道が不可欠であり、ホールドープ量を大きくするためには In 層と有機分子の波動関数が大きく重なることが重要であると考えられる。

第 5 章

まとめ

5.1 原子層超伝導体で現れるスピン偏極した電子状態

第 2 章、第 3 章では In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) と Tl/Ag の 2 つの固体表面上に作製された原子層超伝導体で SARPES 測定を行い、スピン偏極した電子状態を有することを明らかにし、その起源について考察を行なった。原子層超伝導体がトポロジカル超伝導体に転移するための条件の 1 つとしてスピン偏極電子状態を有する必要があり、この結果はこれら 2 つの原子層超伝導体がトポロジカル超伝導体の候補物質であることを明らかにする。

5.1.1 In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)

これまでの先行研究では ARPES による電子状態の報告はされていたが、In のスピン軌道相互作用があまり大きくないことと測定の分解能の問題からスピン偏極した電子状態は観測されていなかった。そこで私は、レーザーを利用した超高分解能な ARPES 測定を行うことにより、先行研究では測定されていなかったスピン分裂した電子バンドを観測した。SARPES 測定の結果、円形フェルミ面では電子の持つ波数ベクトルと垂直方向のスピン偏極ベクトルが観測され、一方で蝶々型フェルミ面では波数ベクトルと平行方向のスピン偏極ベクトルが観測された。円形フェルミ面のスピン偏極ベクトルは理想的なラシュバ効果で説明できるが、蝶々型フェルミ面のスピン偏極ベクトルはラシュバ効果では説明ができない。さらに蝶々型フェルミ面では k_y の符号が変化すると、スピン偏極ベクトルの x 成分が反転することが分かった。このスピンの反転は In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) の C_{1h} 対称性から説明される。理論計算によるシミュレーションの結果、スピン偏極ベクトルと軌道角運動量が良い一致を示したことから、円形フェルミ面と蝶々型フェルミ面のスピン

偏極ベクトルはどちらも軌道角運動量で説明ができることが明らかとなった。また円形フェルミ面は In 1 層目と 2 層目の波動関数から形成され Si 最表面からの寄与は非常に小さいことに対し、蝶々型フェルミ面は In 2 層に加えて Si 最表面の波動関数からの寄与も大きくなっている。円形フェルミ面と蝶々型フェルミ面はどちらも 100 meV 程のバンド分裂を形成し、これは 2 つのフェルミ面でスピン軌道相互作用の大きさが同程度であることを示している。

5.1.2 Tl/Ag

作製した試料の LEED 観察では、Tl 由来の回折スポットは Ag 由来の回折スポットに対して ±4.3° 回転した方向に観測された。電気伝導特性の測定の結果、Tl 層が約 0.9 K で超伝導転移することが明らかとなった。上部臨界磁場の温度依存性をフィッティングすることで 0 K でのコヒーレンス長は 22 nm と見積もられ、Tl 層は 2 次元超伝導体であることが分かった。このことから Tl/Ag は第 2 種超伝導体であると考えられる。ARPES 測定の結果、$\bar{\mathrm{K}}_{\mathrm{Tl}}$ 点で理論計算による先行研究で予想されたバンド分散と良く一致した電子状態が観測された。またその電子バンドは $E_B = 300$ meV、800 meV 付近に存在し、どちらも分裂していることが分かった。2 つの分裂した電子バンドに対して SAPRES 測定を行い、表面垂直方向のスピン偏極ベクトルが観測された。このスピン偏極ベクトルの起源は Tl 層の C_3 対称性であり、このことはスピン偏極した電子状態を形成する Tl の波動関数と Ag 基板の相互作用が小さいことを示唆する。観測されたスピン偏極した電子状態は、フリースタンディングな 2 層 Tl では縮退していた電子状態が Ag 基板の摂動によって現れている。

5.2 有機分子吸着による電子状態の変調

第 4 章では、PTCDA を吸着させることで In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) への電荷ドープを調べ、In 層と有機分子間の電荷移動は LUMO 準位の比較だけでは説明することができないことを明らかにした。この結果は、原子層超伝導体である In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) と有機分子間の電荷移動の指針を与え、トポロジカル超伝導体への転移の可能性を探るものである。

PTCDA の吸着前後での価電子帯を比較することで、PTCDA 由来の分子軌道が確認され、In 層上に壊れることなく吸着していることが分かった。内殻準位の測定の結果、PTCDA の膜厚に依存して C 1s 軌道で 0.9 eV のピークシフトが観測された。ピークシ

フト量から電荷ドープ量は C 原子 1 つあたり 0.027 個と見積もられた。PTCDA の吸着量に依存したフェルミ面から円形フェルミ面のフェルミ波数を算出した結果、ホールドープが生じていることが分かった。円形フェルミ面の収縮から産出されたホールドープ量は、PTCDA0.66 ML の吸着によって In 原子 1 つあたり 0.0190 ± 0.0051 個と見積もられた。この結果は LUMO 準位が 3.02 eV である CuPc の 0.043 個よりも小さく、PTCDA の 4.64 eV という深い LUMO 準位から期待される大きなホールドープは生じなかった。このことから大きなホールドープ量を得るためには、In 層と有機分子の波動関数が大きく重なることが重要であると考えられる。

5.3 スピントロニクスデバイスへの応用

トポロジカル状態はバルクの波動関数に起因するため、表面の欠陥や汚染といった摂動に対して壊れにくい電子状態である。またトポロジカル超伝導体には、その粒子自身と反粒子が区別できないマヨラナ粒子が存在することが理論的に予想されている。これらの特徴からトポロジカル超伝導体を量子コンピューターに応用することで、ノイズに強い量子ビットの作製が期待されている。In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) や Tl/Ag をトポロジカル超伝導体に転移させることができれば、量子コンピューターや次世代スピントロニクスデバイスへの応用が期待されるところである。

5.4 今後の展望

5.4.1 超伝導状態での電子状態の測定

本研究の測定は全て常伝導状態での測定である。第 2 章、第 3 章で明らかとなったスピン偏極電子状態が超伝導状態に与える影響を調べるために、超伝導状態の電子状態を測定する必要がある。しかし、In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) や Tl/Ag の超伝導転移温度はそれぞれ約 3 K、0.9 K であり非常に低く、その温度まで試料を冷却することが困難であるという問題点がある。この測定を行うことができれば、どの電子バンドが超伝導状態に寄与するのかが明らかとなる。例えば In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) では円形フェルミ面と蝶々型フェルミ面の起源の異なる 2 つのフェルミ面が存在し、スピン偏極電子状態が異なるために超伝導状態に与える影響が異なることが予想される。

5.4.2　他の原子層超伝導体でのスピン偏極電子状態の起源の解明

第 2 章で In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) でのスピン偏極電子バンドの起源が軌道角運動量であることが分かったが、その普遍性に関してはまだ不明であり、他の系についても調べる必要がある。しかし、固体表面上の原子層超伝導体は Si(111) 上の Pb 島状構造などこれまで限られた種類しか報告されていない。それらの構造は、スピン偏極電子バンドを観測するために不可欠である欠陥の少ない高品質な原子層膜となっていることはほとんどないため、新しい原子層超伝導体を創出する必要もある。Pb や Tl にバルク状態で超伝導が発現すること、多くの超伝導体に Bi が含まれることなどから、これら 3 つの重元素の共吸着により新しい原子層超物質を作製する。低速電子線回折などで構造の周期性と品質が確認された試料に関しては SARPES を始めとした測定を行い、スピン偏極電子バンド、原子構造、超伝導転移の有無を明らかにする。さらに理論計算によるシミュレーションを行い、これらの系でも軌道角運動量によってスピン偏極した電子状態が説明できることを示す。このことからスピン偏極ベクトルが軌道角運動量によって決定されるというモデルが In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) だけでなく、他の原子層物質で現れるスピン偏極電子状態に適応できることを立証する。

謝辞

本研究は、坂本一之教授にご指導いただき遂行することができました。本博士論文を作成する上で、多大なご支援をいただきました。大学外の実験施設や学会発表、海外出張など多数の貴重な機会を経験させていただき、誠にありがとうございます。日常生活では気さくに話しかけていただき、学部からの 5 年半の研究室生活を楽しく過ごすことができました。心より感謝申し上げます。

湯川龍助教には、日々の実験からデータの解析、さらに理論計算に至るまで親身にご指導いただきました。心より感謝申し上げます。

秘書の大山陽子様、新井牧子様、永田千賀子様には、種々の事務手続きを行っていただき、研究室生活を円滑に進めることができました。心より感謝申し上げます。

物質・材料研究機構の内橋隆博士、吉澤俊介博士、横田健太氏、東京大学の長谷川修司教授、秋山了太助教には原子層物質の伝導測定と結果の議論でお世話になりました。心より感謝申し上げます。

物質・材料研究機構の矢治光一郎博士、広島大学の黒田健太准教授、東京大学の小森文夫教授、辛埴教授には高分解能スピン分解光電子分光装置を用いた共同研究で大変お世話になりました。（今年お亡くなりになった辛教授におかれましては、心よりご冥福お祈りします。）心より感謝申し上げます。

ウィスコンシン大学ミルウォーキー校の獅子堂達也博士、Daniel Agterberg 教授、Michael Weinert 教授には、実験結果に対する理論からのサポートをいただきました。心より感謝申し上げます。

IOM-CNR の藤井純博士には、ELETTRA の実験において多大なるサポートをしていただきました。心より感謝申し上げます。

佐賀大の山本勇助教、今村真幸助教、東純平准教授、高橋和敏教授には、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの実験において多大なるサポートをしていただきました。心より感謝申し上げます。

分子化学研究所の松井文彦教授、大阪大学の菅滋正招聘教授には、日本で初となる光電子運動量顕微鏡装置を用いた実験に参加させていただきましたこと、心より感謝いたします。

名古屋大学の水津理恵特任助教には、有機分子に関する多くの助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

板谷亮太さん、岩本恵実さん、榎原成則さん、稲垣俊輔さん、芝野佑哉さん、戸市裕一朗さん、馬地蒼士郎さん、中西龍也さん、樋口裕紀さんには色々とサポートをしていただいたおかげで博士課程の 3 年間を楽しく過ごせたこと、心より感謝申し上げます。

これまで長い学生生活の期間、様々な面でご支援いただいた両親に、心より感謝申し上げます。

参考文献

[1] I. Matsuda, T. Ohta, and H. W. Yeom, "In-plane dispersion of the quantum-well states of the epitaxial silver films on silicon.", Phys. Rev. B **65**, 085327 (2002).

[2] Y. A. Bychkov and E. I. Rashba, "Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy.", JETP Lett. 39, 78 (1984).

[3] S. Tomonaga, "Remarks on Bloch's Method of Sound Waves applied to Many-Fermion Problems.", Prog. Theor. Phys. **5**, 544 (1950).

[4] Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H. Hori, "Direct Observation of Ferromagnetic Spin Polarization in Gold Nanoparticles.", Phys. Rev. Lett. **93**, 116801 (2004).

[5] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon, "Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas.", Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988).

[6] R. P. Feynman, "Plenty of Room at the Bottom.", APS annual meeting at California Institute of Technology, (1959).

[7] N. Taniguchi, "On the basic concept of nanotechnology.", Proc. Intl. Conf. Prod. Eng., Part II, (1974).

[8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.", Science **306**, 666 (2004).

[9] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene.", Solid State Commun. **146**, 351 (2008).

[10] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and Eli Rotenberg, "Quasiparticle

dynamics in graphene.", Nat. Phys. **3**, 36 (2007).

[11] M. Sprinkle, D. Siegel, Y. Hu, J. Hicks, A. Tejeda, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, S. Vizzini, H. Enriquez, S. Chiang, P. Soukiassian, C. Berger, W. A. de Heer, A. Lanzara, and E. H. Conrad, "First Direct Obserbation of a Nearly Ideal Graphene Band Structture.", Phys. Rev. Lett. **103**, 226803 (2009).

[12] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, "Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge.", J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996)

[13] K. Nakada, and M. Fujita, "Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence.", Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).

[14] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist, "Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons.", Phys. Rev. B **59**, 8271 (1999).

[15] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of graphite edges.", Appl. Surf. Sci. **241**, 43 (2005).

[16] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges.", Phys. Rev. B **73**, 085421 (2006).

[17] P. Ravat, O. Blacque, and M. Juríček, "Benzo[cd]triangulene: A Spin 1/2 Graphene Fragment.", J. Org. Chem. **85**, 92 (2020).

[18] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, And E. Rotenberg, "Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene.", Science **313**, 951 (2006).

[19] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, "Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene.", Nature **459**, 820 (2009).

[20] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. J.-Herrero, "Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices.", Nature **556**, 43 (2018).

[21] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. S.-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R. C. Ashoori, and P. J.-Herrero, "Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices.", Nature **556**, 80 (2018).

[22] P. Vogt, P. D. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asen-

sio, A. Resta, B. Ealet, and G. L. Lay, “Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon.”, Phys. Rev. Lett. **108**, 155501 (2012).

[23] G. Liu, S. B. Liu, B. Xu, C. Y. Ouyang, H. Y. Song, S. Guan, S. A. Yang, “Multiple Dirac Points and Hydrogenation-induced Magnetism of Germanene Layer on Al (111) Surface.”, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 4936 (2015).

[24] J. Yuhara, H. Shimazu, K. Ito, A. Ohta, M. Araidai, M. Kurosawa, M. Nakatake, and G. L. Lay, “Germanene Epitaxial Growth by Segregation through Ag(111) Thin Films on Ge(111).”, ACS Nano **12**, 11632 (2018).

[25] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, M. J. Yacaman, A. Ponce, A. R. Oganov, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, “Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs.”, Science **350**, 1513 (2015).

[26] B. Feng, O. Sugino, R.-Y. Liu, J. Zhang, R. Yukawa, M. Kawa- mura, T. Iimori, H. Kim, Y. Hasegawa, H. Li, L. Chen, K. Wu, H. Kumigashira, F. Komori, T.-C. Chiang, S. Meng, I. Matsuda, “Dirac Fermions in Borophene.”, Phys. Rev. Lett. **118**, 096401 (2017).

[27] 笠井秀明、坂上護、「表面界面の物理」、朝倉書店 (2013).

[28] I. E. Tamm, “Rukovoyashchie idei v tvorchestve Faradeya.”, Phys. Z. Sowjetunion **1**, 733 (1932).

[29] P. Heimann, J. Hermanson, and H. Miosga, “d-like surface-state bands on Cu(100) and Cu(111) observed in angle-resolved photoemission spectroscopy.”, Phys. Rev. B **20**, 3059 (1979).

[30] C. Baldacchini, L. Chiodo, F. Allegretti, C. Mariani, M. G. Betti, P. Monachesi, and R. D. Sole, “Cu(100) surface: High-resolution experimental and theoretical band mapping.”, Phys. Rev. B **68**, 195109 (2003).

[31] M. A. Valbuena, L. Walczak, J. M.-Blanco, I. Vobornik, P. Segovia, E. G. Michel, “Lateral confinement effects of M-point Tamm state in vicinal Cu(100) surfaces.”, Surf. Sci. **630**, 144 (2014).

[32] W. Shockley, “On the Surface States Associated with a Periodic Potential.”, Phys. Rev. **57**, 317 (1939).

[33] A. Tamai, W. Meevasana, P. D. C. King, C. W. Nicholson, A. de la Torre, E. Rozbicki, and F. Baumberger, “Spin-orbit splitting of the Shockley surface state

on Cu(111).", Phys. Rev. B **87**, 075113 (2013).

[34] 志村史夫、「半導体シリコン結晶工学」、丸善 (1993).

[35] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, "Structure analysis of Si(111)-7 × 7 reconstructed surface by transmission electron diffraction.", Surf. Sci. **164**, 367 (1985).

[36] S. LaShell, B. A. McDougall, and E. Jensen, "Spin Splitting an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Phhotoelectron Spectroscopy.", Phys. Rev. Lett. **77**, 3419 (1996).

[37] M. Hoesch, M. Muntwiler, V. N. Petrov, M. Hengsberger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber, and J. Osterwalder, "Spin structure of the Shockley surface state on Au(111).", Phys. Rev. B **69**, 241401(R) (2004).

[38] S. Agergaard, Ch. Søndergaard, H. Li, M. B. Nielsen, S. V. Hoffmann, Z. Li, and Ph. Hofmann, "The effect of reduced dimensionality on a semimetal: the electronic structure of the Bi(110) surface.", New J. Phys. **3**, 15 (2001).

[39] J. I. Pascual, G. Bihlmayer, Yu. M. Koroteev, H.-P. Rust, G. Ceballos, M. Hansmann, K. Horn, E.V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, and Ph. Hofmann, "Role of Spin in Quasiparticle Interference.", Phys. Rev. Lett. **93**, 196802 (2004).

[40] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E.V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, and Ph. Hofmann, "Strong Spin-Orbit Splitting on Bi Surfaces.", Phys. Rev. Lett. **93**, 046403 (2004).

[41] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner, and P. Blaha, "Spin-orbit splitting of the L-gap surface state on Au(111) and Ag(111).", Phys. Rev. B **65**, 033407 (2001).

[42] K. Yaji, A. Harasawa, K. Kuroda, R. Li, B. Yan, F. Komori, and S. Shin, "Rashba spin splitting of L-gap surface states on Ag(111) and Cu(111)", Phys. Rev. B **98**, 041404 (2018).

[43] K. Yaji, Y. Ohtsubo, S. Hatta, H. Okuyama, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Aruga, "Large Rashba spin splitting of a metallic surface-state band on a semiconductor surface.", Nat. Commun. **1**, 17 (2010).

[44] T. Nakagawa, O. Ohgami, Y. Saito, H. Okuyama, M. Nishijima, and T. Aruga, "Transition between tetramer and monomer phases driven by vacancy configuration entropy on Bi/Ag(001).", Phys. Rev. B **75**, 155409 (2007).

[45] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno,

K. Kern, and M. Grioni, "Giant Spin Splitting through Surface Alloying.", Phys. Rev. Lett. **98**, 186807 (2007).

[46] K. Sakamoto, H. Kakuta, K. Sugawara, K. Miyamoto, A. Kimura, T. Kuzumaki, N. Ueno, E. Annese, J. Fujii, A. Kodama, T. Shishidou, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Sato, T. Takahashi, and T. Oguchi, "Peculiar Rashba Splitting Originating from the Two-Dimensional Symmetry of the Surface.", Phys. Rev. Lett. **103**, 156801 (2009).

[47] 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, "Abrupt Rotation of the Rashba Spin to the Direction Perpendicular to the Surface.", Phys. Rev. Lett. **102**, 096805 (2009).

[48] Y. Ohtsubo, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga, "A metallic surface state with uniaxial spin polarization on Tl/Ge(111)-(1 $\times$ 1).", J. Phys.: Condens. Matter **24**, 092001 (2012).

[49] P. Höpfner, J. Schäfer, A. Fleszar, J. H. Dil, B. Slomski, F. Meier, C. Loho, C. Blumenstein, L. Patthey, W. Hanke, and R. Claessen, "Three-Dimensional Spin Rotations at the Fermi Surface of a Strongly Spin-Orbit Coupled Surface System.", Phys. Rev. Lett. **108**, 186801 (2012).

[50] K. Sakamoto, T.-H. Kim, T. Kuzumaki, B. Müller, Y. Yamamoto, M. Ohtaka, J. R. Osiecki, K. Miyamoto, Y. Takeichi, A. Harasawa, S. D. Stolwijk, A. B. Schmidt, J. Fujii, R. I. G. Uhrberg, M. Donath, H. W. Yeom, and T. Oda, "Valley spin polarization by using the extraordinary Rashba effect on silicon.", Nat. Commun. **4**, 2073 (2013).

[51] E. Annese, T. Kuzumaki, B. Müller, Y. Yamamoto, H. Nakano, H. Kato, A. Araki, M. Ohtaka, T. Aoki, H. Ishikawa, T. Hayashida, J. R. Osiecki, K. Miyamoto, Y. Takeichi, A. Harasawa, K. Yaji, T. Shirasawa, K. Nittoh, W. Yang, K. Miki, T. Oda, H. W. Yeom, and K. Sakamoto, "Nonvortical Rashba Spin Structure on a Surface with C1h Symmetry.", Phys. Rev. Lett. **117**, 016803 (2016).

[52] M. Ünzelmann, H. Bentmann, P. Eck, T. Kißlinger, B. Geldiyev, J. Rieger, S. Moser, R. C. Vidal, K. Kißner, L. Hammer, M. A. Schneider, T. Fauster, G. Sangiovanni, D. D. Sante, and F. Reinert, "Orbital-Driven Rashba Effect in a Binary Honeycomb Monolayer AgTe.", Phys. Rev. Lett. **124**, 176401 (2020).

[53] K. Nakajin, and S. Murakami, "Theory of unconventional spin states in surfaces with non-Rashba spin-orbit interaction.", Phys. Rev. B **91**, 245428 (2015).

[54] C. Brand, S. Muff, M. Fanciulli, H. Pfnür, M. C. Tringides, J.H. Dil, and C. Tegenkamp, "Spin-resolved band structure of a densely packed Pb monolayer on Si(111).", Phys. Rev. B **96**, 035432 (2017).

[55] R. Noguchi, K. Kuroda, K. Yaji, K. Kobayashi, M. Sakano, A. Harasawa, T. Kondo, F. Komori, and S. Shin, "Direct mapping of spin and orbital entangled wave functions under interband spin-orbit coupling of giant Rashba spin-split surface states.", Phys. Rev. B **95**, 041111(R) (2017).

[56] K. Yaji, A. Visikovskiy, T. Iimori, K. Kuroda, S. Hayashi, T. Kajiwara, S. Tanaka, F. Komori, and S. Shin, "Coexistence of Two Types of Spin Splitting Originating from Different Symmetries.", Phys. Rev. Lett. **122**, 126403 (2019).

[57] R. Suzuki, M. Sakano, Y.J. Zhang, R. Akashi, D. Morikawa, A. Harasawa, K. Yaji, K. Kuroda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ishizaka, R. Arita, and Y. Iwasa, "Valley-dependent spin polarization in bulk MoS2 with broken inversion symmetry.", Nat. Nanotechnol. **9**, 611 (2014).

[58] L. L. Tao, and E. Y. Tsymbal, "Persistent spin texture enforced by symmetry.", Nat. Commun. **9**, 2763 (2018).

[59] J. Krempaský, M. Fanciulli, L. Nicolaï, J. Minár, H. Volfová, O. Caha, V. V. Volobuev, J. Sánchez-Barriga, M. Gmitra, K. Yaji, K. Kuroda, S. Shin, F. Komori, G. Springholz, and J. H. Dil, "Fully spin-polarized bulk states in ferroelectric GeTe.", Phys. Rev. Research **2**, 013107 (2020).

[60] S. R. Park, C. H. Kim, J. Yu, J. H. Han, and C. Kim, "Orbital-Angular-Momentum Based Origin of Rashba-Type Surface Band Splitting.", Phys. Rev. Lett. **107**, 156803 (2011).

[61] D. Go, J.-P. Hanke, P. M. Buhl, F. Freimuth, G. Bihlmayer, H.-W. Lee, Y. Mokrousov, and S. Blügel, "Toward surface orbitronics: giant orbital magnetism from the orbital Rashba effect at the surface of sp-metals.", Sci. Rep. **7**, 46742 (2017).

[62] T. Oguchi, and T. Shishidou, "The surface Rashba effect: a k-p per- turbation approach.", J. Phys.: Condens. Matter **21**, 092001 (2009).

[63] Y. J. Song, J. B. Hong, B. H. Min, Y. S. Kwon, K. J. Lee, M. H. Jung, J.-S. Rhyee, "Superconducting Properties of a Stoichiometric FeSe Compound and

Two Anomalous Features in the Normal State.", J. Korean Phys. Soc. **59**, 312 (2011).

[64] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia, "Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO3" , Nature Materials **14**, 285 (2015).

[65] T. Uchihashi, P. Mishra, M, Aono and T. Nakayama, "Macroscopic Superconducting Current through a Silicon Surface Reconstruction with Indium Adatoms: Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In.", Phys. Rev. Lett. **107**, 207001 (2011).

[66] J. D. Sau, R. M. Lutchyn, S. Tewari, and D. Sarma, "Generic New Platform Topological Computation Using Semicondutor Heterostructure.", Phys. Rev. Lett. **104**, 040502 (2010).

[67]「光電子分光装置 (PES：Photoelectron Spectroscopy)」、https://www.mces.titech.ac.jp/authors/hosono/facilities/NewPES.html

[68] C. J. Powell, A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma, and D. R. Penn, "Surface sensitivity of Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.", J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **98-99**, 1 (1999).

[69] 矢治光一郎、「レーザー光励起スピン・角度分解光電子分光装置の開発」、表面科学 **37**、19 (2016).

[70] S. Murakami, "Phase transition between the quantum spin Hall and insulator phases in 3D: emergence of a topological gapless phase.", New J. Phys. **9**, 356 (2007).

[71] S. Datta, and B. Das, "Electronic analog of the electro - optic modulator.", Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).

[72] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanove, and D. M. Treger, "Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future.", Science **294**, 1488 (2001).

[73] D. D. Awschalom, and M. E. Flatté, "Challenges for semiconductor spintronics.", Nat. Phys. **3**, 153 (2007).

[74] M. Smidman, M. B. Salamon, H. Q. Yuan, and D. F. Agterberg, "Superconductivity and spin-orbit coupling in non-centrosymmetric materials: a review", Rep. Prog. Phys. **80**, 036501 (2017).

[75] C. Lei, H. Chen, and A. H. MacDonald, "Ultrathin Films of Superconducting Metals as a Platform for Topological Superconductivity.", Phys. Rev. Lett. **121**,

227701 (2018).

[76] J. Kraft, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, "Surface reconstructions of In on Si(111).", Phys. Rev. B **55**, 5384 (1997).

[77] A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Kishida, Y. Murata, S. Honda, M. Katayama, K. Oura, D. V. Gruznev, A. Visikovskiy, and H. Tochihara, "Reversible phase transitions in the pseudomorphic ($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-hex In layer on Si(111).", Phys. Rev. B **74**, 035436 (2006)

[78] S. Terakawa, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga, "Identification of single-layer metallic structure of indium on Si(111).", J. Phys.: Condens. Matter **30**, 365002 (2018).

[79] J. Woo, H. Shim, and G. Lee, "($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) surface with a double layer of In on Si(111) exhibiting both hexagonal and rectangular features.", J. Phys.: Condens. Matter **31**, 465001 (2019).

[80] J. W. Park, and M. H. Kang, "Double-Layer In Structural Model for the In/Si(111) − ($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$) Surface.", Phys. Rev. Lett. **109**, 166102 (2012).

[81] K. Uchida, and A. Oshiyama, "Identification of metallic phases of In atomic layers on Si(111) surfaces.", Phys. Rev. B **87**, 165433 (2013).

[82] T. Shirasawa, S. Yoshizawa, T. Takahashi, and T. Uchihashi, "Structure determination of the Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In atomic-layer superconductor.", Phys. Rev. B **99**, 100502 (2019).

[83] E. Rotenberg, H. Koh, K. Rossnagel, H. W. Yeom, J. Schafer, B. Krenzer, M. P. Rocha, and S. D. Kevan, "Indium $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ on Si(111): A Nearly Free Electron Metal in Two Dimensions.", Phys. Rev. Lett. **91**, 246404 (2003).

[84] K. Yaji, A. Harasawa, K. Kuroda, S. Toyohisa, M. Nakayama, Y. Ishida, A. Fukushima, S. Watanabe, C.-T. 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).

[85] J. Viernow, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. M. Leibsle, F. K. Men, and F. J. Himpsel, "Regular step arrays on silicon.", Appl. Phys. Lett. **72**, 948 (1998).

[86] J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, J. Viernow, F. K. Men, D. J. Seo, and F. J. Himpsel, "Formation of regular step arrays on Si(111)7×7.", J. Appl. Phys. **84**, 255 (1998).

[87] M. Weinert, G. Schneider, R. Podloucky, and J. Redinger, "FLAPW: applications and implementations.", J. Phys. Condens. Matter. **21**, 084201 (2009).

[88] "LEEDpat4 (LEED pattern analyzer).", http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat/

[89] G. Dresselhaus, "Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures.", Phys. Rev. **100**, 580 (1955).

[90] S. Oh, and H. J. Choi, "Orbital angular momentum analysis for giant spin splitting in solids and nanostructures.", Sci. Rep. **7**, 2024 (2017).

[91] Q. Liu, Y. Guo, and A. J. Freeman, "Tunable Rashba Effect in Two-Dimensional LaOBiS2 Films: Ultrathin Candidates for Spin Field Effect Transistors.", Nano Lett. **13**, 5264 (2013).

[92] X. Zhang, Q. Liu, J.-W. Luo, A. J. Freeman, and A. Zunger, "Hidden spin polarization in inversion-symmetric bulk crystals.", Nat. Phys. **10**, 387 (2014).

[93] L. Yuan, Q. Liu, X. Zhang, J.-W. Luo, S.-S. Li, and A. Zunger, "Uncovering and tailoring hidden Rashba spin-orbit splitting in centrosymmetric crystals.", Nat. Commun. **10**, 906 (2019).

[94] Q. Liu, X. Zhang, and A. Zunger, "Intrinsic Circular Polarization in Centrosymmetric Stacks of Transition-Metal Dichalcogenide Compounds.", Phys. Rev. Lett. **114**, 087402 (2015).

[95] Q. Liu, X. Zhang, H. Jin, K. Lam, J. Im, A. J. Freeman, and A. Zunger, "Search and design of nonmagnetic centrosymmetric layered crystals with large local spin polarization.", Phys. Rev. B **91**, 235204 (2015).

[96] J. M. Riley, F. Mazzola, M. Dendzik, M. Michiardi, T. Takayama, L. Bawden, C. Granerød, M. Leandersson, T. Balasubramanian, M. Hoesch, T. K. Kim, H. Takagi, W. Meevasana, Ph. Hofmann, M. S. Bahramy, J. W. Wells, and P. D. C. King, "Direct observation of spin-polarized bulk bands in an inversion-symmetric semiconductor.", Nat. Phys. **10**, 835 (2014).

[97] W. Yao, E. Wang, H. Huang, K. Deng, M. Yan, K. Zhang, K. Miyamoto, T. Okuda, L. Li, Y. Wang, H. Gao, C. Liu, W. Duan, and S. Zhou, "Direct observation of spin-layer locking by local Rashba effect in monolayer semiconducting $PtSe_2$ film.", Nat. Commun. **8**, 14216 (2017).

[98] M. Gehlmann, I. Aguilera, G. Bihlmayer, E. Młyńczak, M. Eschbach, S. Döring, P. Gospodarič, S. Cramm, B. Kardynał, L. Plucinski, S. Blügel, and C. M. Schneider, "Quasi 2D electronic states with high spin-polarization in centrosymmetric MoS_2 bulk crystals.", Sci. Rep. **6**, 26197 (2016).

[99] K. Denga, M. Yan, C.-P. Yu, J. Li, X. Zhou, K. Zhang, Y. Zhao, K. Miyamoto, T. Okuda, W. Duan, Y. Wu, X. Zhong, S. Zhou, "Crossover from 2D metal to 3D Dirac semimetal in metallic PtTe2 films with local Rashba effect.", Sci. Bull. **64**, 1044 (2019).

[100] D. S.-Cottin, M. Casula, G. Lantz, Y. Klein, L. Petaccia, P. L. Févre, F. Bertran, E. Papalazarou, M. Marsi, and A. Gauzzi, "Rashba coupling amplification by a stag- gered crystal field." Nat. Commun. **7**, 11258 (2016).

[101] J. Tu, X. B. Chen, X. Z. Ruan, Y. F. Zhao, H. F. Xu, Z. D. Chen, X. Q. Zhang, X. W. Zhang, J. Wu, L. He, Y. Zhang, R. Zhang, and Y. B. Xu, "Direct observation of hidden spin polarization in 2H-$MoTe_2$.", Phys. Rev. B **101**, 035102 (2020).

[102] E. Razzoli, T. Jaouen, M.-L. Mottas, B. Hildebrand, G. Monney, A. Pisoni, S. Muff, M. Fanciulli, N. C. Plumb, V. A. Rogalev, V. N. Strocov, J. Mesot, M. Shi, J. H. Dil, H. Beck, and P. Aebi, "Selective Probing of Hidden Spin-Polarized States in Inversion-Symmetric Bulk MoS_2.", Phys. Rev. Lett. **118**, 086402 (2017).

[103] S.-L. Wu, K. Sumida, K. Miyamoto, K. Taguchi, T. Yoshikawa, A. Kimura, Y. Ueda, M. Arita, M.i Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, and T. Okuda, "Direct evidence of hidden local spin polarization in a centrosymmetric superconductor $LaO_0.55F_0.45BiS_2$.", Nat. Commun. **8**, 1919 (2017).

[104] K. Gotlieb, C.-Y. Lin, M. Serbyn, W. Zhang, C. L. Smallwood, C. Jozwiak, H. Eisaki, Z. Hussain, A. Vishwanath, and A. Lanzara, "Revealing hidden spin-momentum locking in a high-temperature cuprate superconductor.", Science **362**, 1271 (2018).

[105] K. Zhang, S. Zhao, Z. Hao, S. Kumar, E. F. Schwier, Y. Zhang, H. Sun, Y. Wang, Y. Hao, X. Ma, C. Liu, L. Wang, X. Wang, K. Miyamoto, T. Okuda, C. Liu, J. Mei, K. Shimada, C. Chen, and Q. Liu, "Observation of Spin-Momentum-Layer Locking in a Centrosymmetric Crystal.", Phys. Rev. Lett. **127**, 126402 (2021).

[106] W. H. Keesom, and J. A. Kok, "Measurements of the specific heat of thallium at liquid helium temperatures.", Physica **1**, 175 (1934).

[107] W. H. Keesom, and J. A. Kok, "Measurements of the latent heat of thallium connected with the transition, in a constant external magnetic field, from the supraconductive to the non-supraconductive state.", Physica **1**, 503 (1934).

[108] J. G. Daunt, A. Horseman, and K. Mendelssohn, "Thermodynamical properties

of some supraconductors.", Phil. Mag. **27**, 754 (1939).

[109] E. Maxwell, and O. S. Lutes, "Threshold Field Properties of Some Superconductors.", Phys. Rev. **95**, 333 (1954).

[110] B. J. C. van der Hoeven, Jr., And P. H. Keesom, "Specific Heat of Mercury and Thallium between 0.35 anti 4.2 K.", Phys. Rev. **135**, 631 (1964).

[111] T. Magome, T. Imamura, and M. Ohtsuka, "Effect of Fluctuations on the Resistive Superconducting Transition in Thallium Films.", J. Phys. Soc. Jpn. **35**, 1555 (1973).

[112] T. Imamura, K. Okamoto, M. Saito, and M. Ohtsuka, "Fluctuation-Induced Conductivity above the Superconducting Transition Temperature in Thallium Films.", J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 1256 (1976).

[113] P. Soven, "Relativistic Band Structure and Fermi Surface of Thallium.", Phys. Rev. **137**, A1706 (1965).

[114] M. A. E. A. Ament, and A. R. de Vroomen, "Electronic structure and optical properties of thallium.", J. Phys. F: Met. Phys. **7**, 97 (1997).

[115] P. M. Holtham, J.-P. Jan, and H. L. Skriver, "Bandstructure of thallium by the LMTO method.", J. Phys. F: Met. Phys. **7**, 635 (1997).

[116] R. Heid and K.-P. Bohnen, "Effect of spin-orbit coupling on the electron-phonon interaction of the superconductors Pb and Tl.", Phys Rev. B **81**, 174527 (2010).

[117] S. Ichinokura, L. V. Bondarenko, A. Y. Tupchaya, D. V. Gruznev, A. V. Zotov, A. A. Saranin and S. Hasegawa, "Superconductivity in thallium double atomic layer and transition into an insulating phase intermediated by a quantum metal state.", 2D Mater. **4**, 025020 (2017).

[118] A. V. Matetskiy, S. Ichinokura, L. V. Bondarenko, A. Y. Tupchaya, D. V. Gruznev, A. V. Zotov, A. A. Saranin, R. Hobara, A. Takayama and S. Hasegawa, "Two-Dimensional Superconductor with a Giant Rashba Effect: One-Atom-Layer Tl-Pb Compound on Si(111).", Phys. Rev. Lett. **115**, 147003 (2015).

[119] T. Nakamura, H. Kim, S. Ichinokura, A. Takayama, A. V. Zotov, A. A. Saranin, Y. Hasegawa and S. Hasegawa, "Unconventional superconductivity in the single-atom-layer alloy Si(111)-$sqrt3 \times \sqrt{3}$Tl, Pb).", Phys. Rev. B **98**, 134505 (2018).

[120] T. Nakamura, A. Takayama, R. Hobara, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin and S. Hasegawa, "superconducting single-atomic-layer Tl-Pb compounds on Ge(111) and Si T (111) surfaces.", Appl. Surf. Sci. **479**, 679 (2019).

[121] D. V. Gruznev, L. V. Bondarenko, A. V. Matetskiy, A. N. Mihalyuk, A. Y. Tupchaya, O. A. Utas, S. V. Eremeev, C.-R. Hsing, J.-P. Chou, C.-M. Wei, A. V. Zotov, and A. A. Saranin, "2D Tl-Pb compounds on Ge(111) surface: atomic arrangement and electronic band structure.", Sci. Rep. **6**, 19446 (2016).

[122] K. J. Rawlings, M. J. Gibson, and P. J. Dobson, "The epitaxial growth of lead and thallium on (111) silver and copper.", J. Phys. D: Appl. Phys. **11**, 2059 (1978).

[123] M. F. Toney, J. G. Gordon, M. G. Samant, G. L. Borges, O. R. Melroy, D. Yee, and L. B. Sorensen, "Underpotentially deposited thallium on silver (111) by in situ surface x-ray scattering.", Phys Rev. B **45**, 9362 (1992).

[124] G. Neuhold, and K. Horn, "Depopulation of the Ag(111) Surface State Assigned to Strain in Epitaxial Films.", Phys. Rev. Lett. **78**, 1327 (1997).

[125] A. W. Tsen, B. Hunt, Y. D. Kim, Z. J. Yuan, S. Jia, R. J. Cava, J. Hone, P. Kim, C. R. Dean, and A. N. Pasupathy, "Nature of the quantum metal in a two-dimensional crystalline superconductor.", Nat. Phys. **12**, 208 (2016).

[126] Y. X. Ning, C. L. Song, Y. L. Wang, X. Chen, J. F. Jia, Q. K. Xue, and X. C. Ma, "Vortex properties of two-dimensional superconducting Pb films.", J. Phys. Condens. Matter **22**, 065701 (2010).

[127] S. Yoshizawa, E. Minamitani, S. Vijayaraghavan, P. Mishra, Y. Takagi, T. Yokoyama, H. Oba, J. Nitta, K. Sakamoto, S. Watanabe, T. Nakayama, and T. Uchihashi, "Controlled Modification of Superconductivity in Epitaxial Atomic Layer − Organic Molecule Heterostructures.", Nano Lett. **17**, 2287-2293 (2017).

[128] N. Sumi, Y. Yamada, M. Sasaki, R. Arafune, N. Takagi, S. Yoshizawa, and T. Uchihashi, "Unsubstituted and Fluorinated Copper Phthalocyanine Overlayers on Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In Surface: Adsorption Geometry, Charge Polarization, and Effects on Superconductivity.", J. Phys. Chem. C. **123**, 8951 (2019).

[129] T. Uchihashi, S. Yoshizawa, E. Minamitani, S. Watanabe, Y. Takagi, and T. Yokoyama, "Persistent superconductivity in atomic layer- magnetic molecule van der Waals heterostructures: a comparative study.", Mol. Syst. Des. Eng. **4**, 511 (2019).

[130] R. Sagehashi, T. Kobayashi, T. Uchihashi, K. Sakamoto, "Tuning the Fermi surface of In/Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) by CuPc adsorption.", Surf. Sci. **705**, 121777 (2021).

[131] S. Yoshizawa, T. Kobayashi, Y. Nakata, K. Yaji, K. Yokota, F. Komori, S. Shin, K. Sakamoto, and T. Uchihashi, "Atomic-layer Rashba-type superconductor protected by dynamic spin-momentum locking.", Nat. commun. **12**, 1462 (2021).

[132] W. Wu, L. A. Rochford, S. Felton, Z. Wu, J. L. Yang, S. Heutz, G. Aeppli, T. S. Jones, N. M. Harrison, and A. J. Fisher, "Magnetic properties of copper hexadecaphthalocyanine (F_{16}CuPc) thin films and powders.", J. Appl. Phys. **113**, 013914 (2013).

[133] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, and J. Jiang, "Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines.", Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. **67**, 1232 (2007).

[134] F. Rückerl, D. Waas, B. Büchner, M. Knupfer, D. R. T. Zahn, F. Haidu, T. Hahn, and J. Kortus, "Charge transfer from and to manganese phthalocyanine: bulk materials and interfaces.", Beilstein J. Nanotechnol. **8**, 1601 (2017).

[135] P. C. Rusu, G. Giovannetti, C. Weijtens, R. Coehoorn, and G. Brocks, "First-principles study of the dipole layer formation at metal-organic interfaces.", Phys. Rev. B **81**, 125403 (2010).

[136] L. P. Gor' kov, and E. I. Rashba, "Superconducting 2D system with lifted spin degeneracy: mixed singlet-triplet state.", Phys. Rev. Lett. **87**, 037004 (2001).

[137] 佐賀大学ビームライン｜研究活動｜佐賀大学シンクロトロン光研究センター、「http://www.slc.saga-u.ac.jp/research/beamline」、2022 年 6 月 15 日

[138] J. B. Gustafsson E. Moons, S. M. Widstrand, M. Gurnett, L. S. O. Johansson, "Thin PTCDA films on Si(001): 2. Electronic structure.", Surf. Sci. **572**, 32 (2004).

[139] G. Mercurio, O. Bauer, M. Willenbockel, N. Fairley, W. Reckien, C. H. Schmitz, B. Fiedler, S. Soubatch, T. Bredow, M. Sokolowski, and F. S. Tautz, "Adsorption height determination of nonequivalent C and O species of PTCDA on Ag(110) using x-ray standing waves.", Phys. Rev. B. **87**, 045421 (2013).

[140] J. B. Gustafsson, H. M. Zhang, E. Moons, and L. S. O. Johansson, "Electron spectroscopy studies of PTCDA on Ag/Si(111)-$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.", Phys. Rev. B. **75**, 155413 (2007).

[141] T. Soubiron, F. Vaurette, J. P. Nys, B. Grandidier, X. Wallart, D. Stiévenard, "Molecular interactions of PTCDA on Si(100).", Surf. Sci. **581**, 178 (2005).

[142] A. Schöll Y. Zou, M. Jung, Th. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, "Line shapes and satellites in high-resolution x-ray photoelectron spectra of large π-conjugated organic molecules.", J. Chem. Phys. **121**, 10260 (2004).

[143] P. J. Unwin, D. Onoufriou, J. J. Cox, C. P. A. Mulcahy, T. S. Jones, "Interfacial chemistry of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride during the initial stages of film growth on InAs(111)A.", Surf. Sci. **482-485**, 1210 (2001).

[144] S.-A. Savu, G. Biddau, L. Pardini, R. Bula, H. F. Bettinger, C. Draxl, T. Chasse, and M. B. Casu, "Fingerprint of Fractional Charge Transfer at the Metal/Organic Interface.", J. Phys. Chem. C **119**, 12538 (2015).