

# 高感度スピン角度分解光電子分光で探る新奇超伝導体 $LnO_{1-x}F_xBiS_2$ の隠れたスピン偏極電子状態

奥田太一

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

Wu Shilong

広島大学理学研究科物理学専攻 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

宮本幸治

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

## 要旨

ラシュバ効果に代表される、結晶の対称性が破れた系において強いスピン軌道相互作用により非磁性体でもスピン偏極した電子状態が現れる現象は、スピンを利用した次世代エレクトロニクス（スピントロニクス）への応用が期待されることから近年盛んに研究されている。しかし、最近、系全体の対称性は守られていても局所構造の対称性が破れていれば、局所的なスピン偏極状態が現れる可能性が理論的に示唆され、その実験的検証が期待されていた。我々は、最近発見された新奇超伝導体  $LnO_{1-x}F_xBiS_2$  ( $Ln=La, Ce, Pr, Nd$ ) が、その様な局所スピン偏極状態を有することを、放射光を用いた高感度スピン・角度分解光電子分光測定により初めて明らかにした。

## 1. はじめに

### 1.1 局所ラシュバ効果, 局所ドレッセルハウス効果

鉄などの強磁性体では、磁化方向に反平行な多数スピンと平行な少数スピンを持つ電子数が異なり、物質全体として電子のスピンが偏った状態（スピン偏極状態）が生じている。一方、結晶全体の対称性（空間反転対称性）が保たれた非磁性体バルク結晶は、いわゆるクラマースの定理\*によりスピン偏極電子状態を持たないが、結晶の並進対称性が破れている表面や界面の二次元電子や、半導体ヘテロ構造に形成された二次元電子ガスに対し垂直方向に電場をかけた系では、クラマース縮退が解けスピン軌道相互作用による面内有効磁場の効果で二次元電子状態にスピン偏極が生じ得る。この様なスピン軌道相互作用と空間反転対称性の破れに起因するスピン偏極現象は、ラシュバ効果と呼ばれ、スピンを電場により制御するスピン電界効果トランジスタなど、次世代スピントロニクスに利用できる可能性

\* 結晶の対称性が空間的に保たれていれば（空間反転対称性が保たれていれば）、結晶中の電子のエネルギーは運動方向が反転しても同じエネルギーを持つという  $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \uparrow)$  という関係式と、非磁性体では時間を巻き戻しても系のエネルギーが等しい（時間反転対称性）という  $E(-\mathbf{k}, \uparrow) = E(\mathbf{k}, \downarrow)$  という関係式から、空間反転対称性と時間反転対称性が保たれている系では  $E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(\mathbf{k}, \downarrow)$  が成立する。そのため系全体に対称性がある非磁性体の結晶では上向きスピンと下向きスピンのエネルギーは等しくなりスピンは縮退する。これをクラマースの定理という。一方結晶の対称性が破れていれば、 $E(\mathbf{k}, \uparrow) \neq E(-\mathbf{k}, \uparrow)$  となるため  $E(-\mathbf{k}, \uparrow) \neq E(\mathbf{k}, \downarrow)$  となってスピンは縮退しなくても良い。

があることから、今世紀に入り精力的に研究されている。

Fig. 1 に示すように理想的な二次元電子ガスにおけるラシュバ効果では、自由電子的なパラボリックバンドのスピン縮退が解け、波数方向に分裂した二本のスピン偏極バンドが生じる。そしてスピネクスタチャはフェルミ面（等エネルギー面）の接線方向に向き、内側のフェルミ面と外側のフェルミ面ではスピンの向きが反転したアンチ・ヘリカル構造を持つ。またバルク結晶であっても GaAs のように

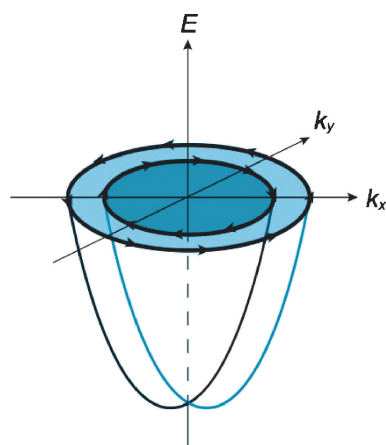


Fig. 1 Schematic of splitting band caused by Rashba effect in an ideal two-dimensional electron gas. Parabolas colored with dark blue and light blue are electronic bands possessing opposite spin. Spin points tangential direction at each  $k$ -points of Fermi surfaces (or constant energy contours) and the spin directions are opposite each other between inner and outer Fermi surfaces (i.e. anti-helical spin texture).

結晶構造に反転対称性の破れがあれば、同様の議論からスピン偏極状態が生じ得て、このスピン偏極現象は、ラッシュバ効果とは区別され、ドレッシェルハウス効果と呼ばれる。ドレッシェルハウス効果の場合には、観測されるスピントクスチャは結晶構造の対称性とバンドを作る電子軌道の対称性などに関係し、さらに観測する結晶方位にもよるため、単純なヘリカルスピン構造とはならず複雑になる。

以上述べたように、これまでラッシュバ効果やドレッシェルハウス効果によるスピン偏極状態の発現には、スピン軌道相互作用と結晶全体の空間反転対称性の破れが必要であると考えられてきた。しかし、Zhang らはスピン軌道相互作用自身は局所的な効果であることから、結晶全体としてグローバルに空間反転対称性が守られていても局所的に空間反転対称性が破れている系であればラッシュバ効果やドレッシェルハウス効果によるスピン偏極電子状態（以下、局所ラッシュバ効果、局所ドレッシェルハウス効果と呼ぶ）が存在し得ることを理論的に予想した<sup>1)</sup>。例えば Fig. 2 に局所ラッシュバ効果の模式図を示す。図のように層状構造を示す  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の結晶は全体を見ると中心対称性を保っているが、上面 ( $\alpha$ ) と下面 ( $\beta$ ) だけを取り出して見ると構造の対称性が破れている。したがってこの上面と下面においてそれぞれ局所ラッシュバ効果が生じスピン偏極電子状態が生じ得る可能性がある。しかし上面と下面のスピンの向きは反平行になっており、系全体を見ると隣り合うスピン偏極はキャンセルしあい、結晶全体では偏極度はゼロとなることがわかる。したがって系全体を見ればクラマース縮退は守られており、従来の議論を覆すものではない。しかし、局所構造の電子状態のみをそれぞれ独立に取り出すことができれば、スピン偏極した電子状態が観測される可能性があり、Zhang らの提案は従来のラッシュバ効果やドレッシェルハウス効果の概念を拡張するものと考えられる。

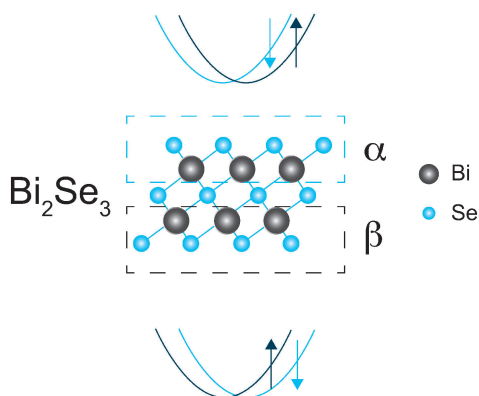


Fig. 2 Illustration of the crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Although the overall crystal structure holds space inversion symmetry, the symmetry is locally broken at the layers labeled  $\alpha$  and  $\beta$  and can cause local Rashba effect. Since the spin directions at the  $\alpha$  and  $\beta$  layers are opposite each other the net spin polarization of overall crystal will be zero.

## 1.2 $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ (Ln=La, Ce, Pr, Nd)

上述したように、局所ラッシュバ効果やドレッシェルハウス効果の存在が理論的に示唆されたが、それではどのような物質で実際に観測が可能だろうか？ Zhang らは第一原理計算をもとに幾つかの具体的な候補物質について提案をしている。それによると上述の  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  は、上面 ( $\alpha$ ) と下面 ( $\beta$ ) の距離が短く電子状態に混成が生じ、実際には局所効果は現れない。したがって局所ラッシュバ効果やドレッシェルハウス効果が生じるためには、局所的に空間反転対称性が破れた各層が、ある程度の距離を持って存在していることが必要条件になる。そのような条件を満たす物質として Zhang らが提案した物質の一つに2012年に水口らにより発見された  $\text{BiS}_2$  層を含む新しい超伝導体<sup>2)</sup>の派生物質である  $\text{LaOBiS}_2$  を挙げている<sup>1)</sup>。Fig. 3 の結晶構造の模式図のように、この物質は層状物質であり、2枚の  $\text{BiS}_2$  層が  $\text{La}_2\text{O}_2$  層を挟んだような構造になっている。 $\text{BiS}_2$  層間は弱いファンデルワールス力により結合している。バッファーレイヤーとなっている  $\text{La}_2\text{O}_2$  層から見て二枚の  $\text{BiS}_2$  層が対称的な構造になっており全体としては中心対称性を保っているが、各  $\text{BiS}_2$  層（図中破線の四角で囲った部分）を見るとその局所的空間反転対称性は破れた構造になっている。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  とは異なりこの物質では間に程よい厚さの  $\text{Ln}_2\text{O}_2$  層が存在することにより  $\alpha$ - $\beta$  層間の混成が抑えられるため、各層に局所的なラッシュバまたはドレッシェルハウス効果によるスピン偏極電子状態が生じる可能性が示唆されていた。Fig. 4 (a) に示すように Zhang らの第一計算によるとこの物質は約0.5 eVのギャップを持つバンド絶縁体である。このバンドギャップはブリルアンゾーンの X 点近傍にあり、バンドギャップを挟んでホールのな価電子帯と電子的な伝導帯がある。そしてスピン軌道相互作用を考慮した計算の結果、この二つのバンドが局所ラッシュバ（ド

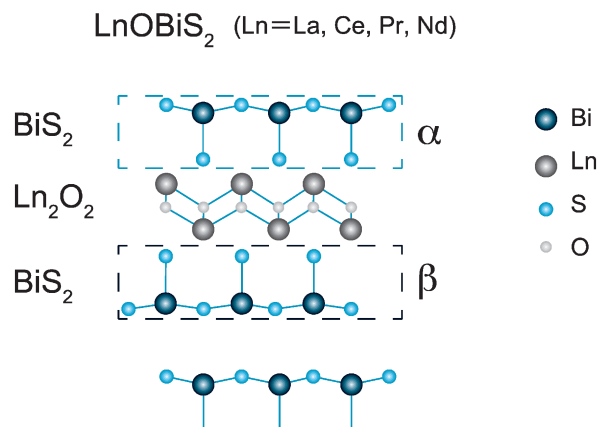
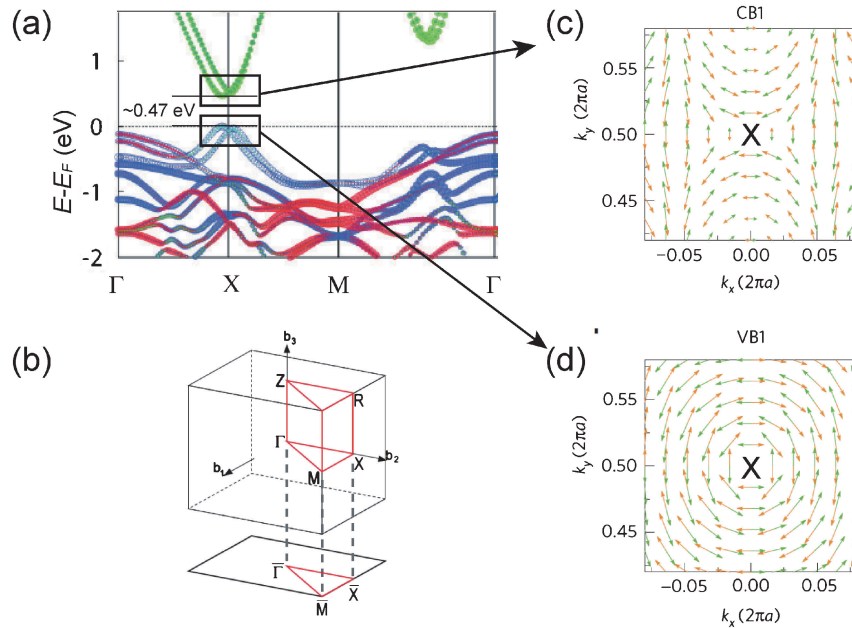


Fig. 3 Schematic crystal structure of  $\text{LaOBiS}_2$ . The crystal consists of two  $\text{BiS}_2$  layers ( $\alpha$  layer and  $\beta$  layer) and  $\text{Ln}_2\text{O}_2$  layer that is like a buffer layer. Although the whole structure has space inversion symmetry local structure of each  $\text{BiS}_2$  layer has no inversion symmetry.



**Fig. 4** (Color online) (a) Electronic band structure of LaOBiS<sub>2</sub> obtained by first-principles calculation by Zhang *et al.* including spin-orbit interaction and (b) the Brillouin zone of LaOBiS<sub>2</sub>. The calculation indicates that the sample is band insulator having the band gap of 0.5 eV at X point. Because of the spin orbit interaction and local space inversion symmetry, the band at X point is splitting. Dresselhaus like spin texture and Rashba like spin texture are predicted in the conduction band (c) and in the valence band (d). (All the figures are from the paper of Zhang<sup>1)</sup>)

ドレッシェルハウス) 効果によりスピン分裂してバンドの縮退が解けた形になっている。そのスピントクスチャは電子的な伝導体は等エネルギー面の角の所でスピンの発散するドレッシェルハウスのようなスピンの構造 (Fig. 4(c)), ホールの価電子バンドは時計回りと反時計回りが対となったラッシュバ的なヘリカル構造 (Fig. 4(d)), になっていることが予想されている。なお, X 点はブリルアンゾーンの対称性からクラマースの定理によりスピンの縮退する点 (時間反転対称点) であり, スピン軌道相互作用で分裂したバンドはこの X 点では交差し, 異なるスピンのバンドは Fig. 4(a) を見てわかるように縮退している。

さて, この LaOBiS<sub>2</sub> という物質は O を F で置換して電子ドーピングをしていくと超伝導が現れる。希土類元素を La ではなく Ce, Pr, Nd などに置換しても同様の結晶が得られ, O の F 置換によりすべての試料で超伝導が出現することが知られている。また, 結晶を加圧して焼鈍すると超伝導転移温度が高くなることも知られている。現在までのところ最高の超伝導転移温度は希土類元素を Nd にした試料で, F の置換量 x が約 0.5 のときに約 11 K が得られている。電子構造的には電子ドーピングにより BiS<sub>2</sub> 層の Bi6p と S3p の混成バンドがフェルミ面を形成し, この電子バンドが低温で超伝導状態を示す。計算では x=0.5 の場合, X 点周りの小さなフェルミ面に加え Γ 点周りの大きなそして異方的なフェルミ面の存在が示唆されており, この直線的な形状を持つフェルミ面が強いネスティングを起こし, それによるフォノンのソフト化が生じ超伝導状態がエンハ

ンスされるといった理論的な予想もある<sup>3,4)</sup>。しかし, これまで報告されている角度分解光電子分光 (ARPES) では La 系で x~0.5 の試料で大きなフェルミ面を示唆する状態が観測されているが<sup>5,6)</sup>, それ以外の系では予想されるドーピングよりも小さなフェルミ面しか観測されていない<sup>7,8)</sup> など, 電子構造と超伝導の関係は十分理解されていない。今のところ, BCS 理論で理解出来る通常の超伝導状態ではないかという報告が多いが, Nd 系で高分解能 ARPES により異方的な超伝導ギャップが観測されたという報告もあり<sup>9)</sup>, その超伝導の機構はまだ完全には明らかにされていない。また, 面白いことに Ce 系では超伝導と強磁性状態が共存しているという報告もある<sup>10)</sup>。X 線回折 (XRD) や X 線吸収分光 (XAS) などの測定によりドーピングとともに BiS<sub>2</sub> と Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 層との面間距離や Bi-S ボンドの長さが変化し, x=0 で Ce<sup>3+</sup> と Ce<sup>4+</sup> の混合電子状態であったものが Ce<sup>3+</sup> が優勢な状態になり Ce-S-Ce の二重交換相互作用がエンハンスされて強磁性を生じるという機構が提案されているが, 結論はでていない。

以上のような背景のもと, 本研究では次節で説明するスピン角度分解光電子分光法を用いて, LnO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd) の電子状態をスピンを明瞭に分離して観測し, 局所ラッシュバ (ドレッシェルハウス) 状態を実験的に観測することを試みた。その結果 LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> (x=0.45) の伝導バンドにおいて明瞭なスピン偏極電子状態を観測することに成功した。観測されたスピントクスチャは理論的に予測されていたドレッシェルハウスのようなテクスチャ

だけでなくラシユバ的なスピントクスチャも共存していることがわかった。本研究結果は、理論的に予想されていたスピン軌道相互作用と局所的な構造対称性の破れによるスピン偏極状態の存在を実験的に明らかにしたもので、スピンを利用したスピントロニクス材料の候補物質の幅を大きく広げるものであると同時に、 $\text{BiS}_2$  系の新奇超伝導体において、超伝導を発現している  $\text{BiS}_2$  層のバンドがスピン偏極していることを示しており、スピン偏極状態が超伝導の機構にどのように影響しているのかという興味深い問いを新たに与えるものである。

## 2. 高感度スピン角度分解光電子分光

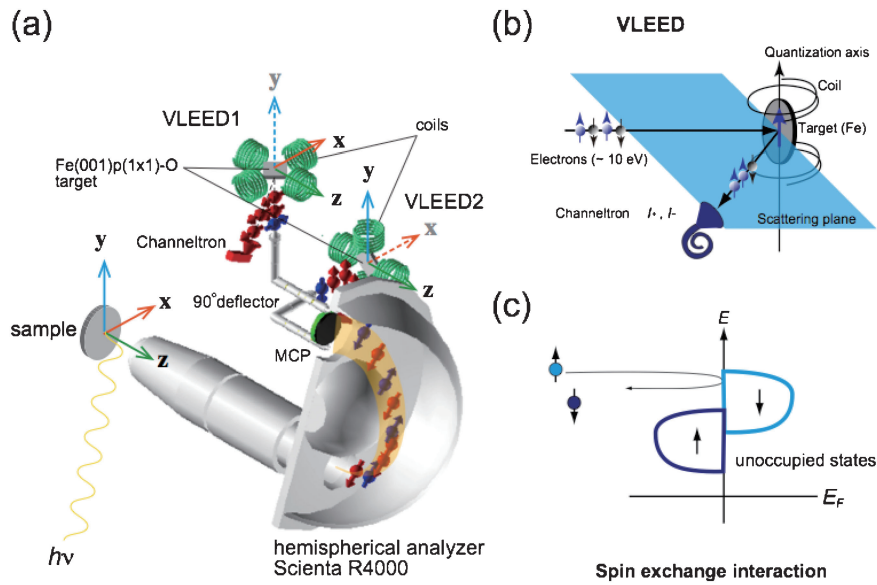
通常の角度分解光電子分光法 (Angle-Resolved Photo-Electron Spectroscopy: ARPES) では光電子の運動エネルギーと放出角度を観測することにより固体内の電子の束縛エネルギーと運動量 (波数) の関係を知ることが出来る。つまり固体内の電子のバンド構造 (束縛エネルギー vs 波数の関係) を知ることが出来る。スピン角度分解光電子分光法はこの通常の ARPES 測定に加えて、スピン検出器により光電子のスピン情報も観測することで、上向きスピンと下向きスピンの情報を分けてバンド分散を得ることができる実験手法である。したがって Fig. 1 で示したように上向きスピンと下向きスピンの波数によって異なる束縛エネルギーを持つようなラシユバ効果やドレセルハウス効果により分裂したバンド分散を観測するにはうってつけの実験手法である。しかしながらこれまで一般に用いられてきたスピン検出器であるモット検出器<sup>10)</sup>はその測定効率が通常の電子検出器の $10^{-4}$ 程度と極端に低く、現実的な測定時間で実験を行うためには分解能を落として測定する必要があるため、高いエネルギーおよび波数分解能でのスピン分解 ARPES 測定は困難であった<sup>11)</sup>。

一方、Fig. 5(b) の模式図に示す低速電子回折型 (Very Low Energy Electron Diffraction: VLEED) スピン検出器<sup>12)</sup>は、強磁性体のスピン交換分裂バンドへのスピンの依存した電子の遷移確率の違いを利用したもので (Fig. 5(c) 参照)、スピン検出感度がモット検出器の 2~4 倍程度高く、検出効率も 100 倍程度高い。この高い感度と検出効率により、最新の半球型光電子アナライザーと組み合わせることで、従来に比べて約 10 倍高い分解能 ( $\Delta E \sim 10\text{--}30\text{ meV}$  程度,  $\Delta k \sim 0.007\text{ \AA}^{-1}$  @  $h\nu = 20\text{ eV}$  程度) でスピン分解 ARPES 測定が可能となった<sup>11,13)</sup>。Fig. 5(b) に示すようにこの検出器では、電子の検出面に対するターゲットの磁化方向を変えることにより検出するスピンの方向を変化させることが可能で、Fig. 5(a) に示すように 90 度向きを変えた二台のスピン検出器 (VLEED1, VLEED2) を利用することにより x, y, z 方向のすべてのスピン成分を観測することができ、スピンベクトルの 3 次元解析も可能になっている<sup>14)</sup>。

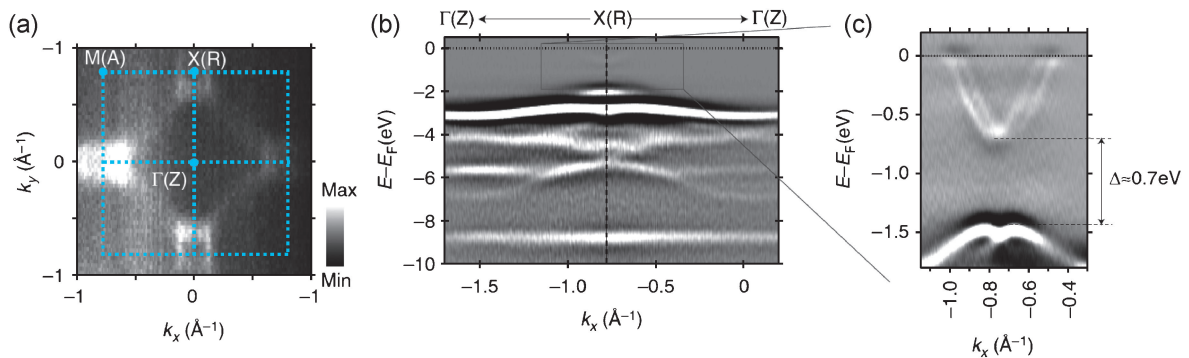
なお、本稿で紹介する研究結果は、我々が広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) のアンジュレタ放射光ビームライン BL9B において開発した上述の高感度 VLEED スピン検出器を用いた高分解能スピン角度分解光電子分光装置<sup>13)</sup>を用いて得られた結果である。また測定に使用した試料は、山梨大学クリスタル科学研究センターでフラックス法により成長された高品質の単結晶試料で、清浄表面は超高真空中で劈開することにより得た。スピン分解 ARPES 測定は試料温度 50 K の常伝導相で行った。

## 3. 結果・考察

まず最初に、スピンを分離観測しない通常の ARPES 測定を行った。Fig. 5(a) に示したように装置には通常の ARPES 装置で使われる二次元電子検出器 (Micro Channel Plate: MCP) が備えられており、スピン情報を含まないバンド構造は普通の ARPES 装置と同様の効率で観測可能である。Fig. 6 に  $h\nu = 70\text{ eV}$  (水平偏光) で観測した  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  ( $x = 0.45$ ) のフェルミ面 (a) と  $\Gamma$ -X 方向のバンド分散 (b) を示す。フェルミ面は  $E_F$  の前後  $\pm 20\text{ meV}$  の波数空間における光電子の強度分布を平均したものである。X 点を囲むように長方形の小さなフェルミ面が観測されていることがわかる。また長方形の頂点を結ぶように強度は弱い  $\Gamma$  点を囲む大きなフェルミ面も観測されている。観測されたフェルミ面の形状は  $x = 0.5$ <sup>5)</sup> および  $0.45$ <sup>6)</sup> の試料で報告されている ARPES 結果と良い一致を示している。次に  $\Gamma$ -X- $\Gamma$  対称点に沿ったバンド分散を見ると X 点を中心に対称的なバンド構造が観測されている。このうち  $E_F < E_B < 2\text{ eV}$  のバンドは主に  $\text{BiS}_2$  層の  $\text{Bi}6p\text{S}3p$  の混成バンドである。  $2\text{ eV} < E_B < 8\text{ eV}$  のバンドは主に  $\text{La}_2\text{O}_2$  層に起因するバンドであり、 $E_B \sim 9\text{ eV}$  付近のフラットなバンドはドーピングされた F のシャローコアである。フェルミ面をなしている X 点周りのバンドは  $h\nu = 70\text{ eV}$  では強度が弱くはっきりしないように見えるが、Fig. 6(b) の四角で囲った部分を  $h\nu = 18\text{ eV}$  の光で観測すると Fig. 6(c) のように電子的なバンドとホールのバンドがはっきりと観測されている。これらのバンドは第一原理計算でも再現されているが、母物質の  $\text{LaOBiS}_2$  の計算では非占有状態にあった電子バンドが、O の F 置換による電子ドーピングにより実験ではフェルミレベルより約  $0.7\text{ eV}$  シフトして観測されている。また計算で示されていた電子バンドとホールバンドのギャップサイズは実験では約  $0.7\text{ eV}$  と計算よりもやや大きな値を示している。興味深いことに、 $h\nu = 18\text{ eV}$  で観測されたデータでは波数分解能が高いため電子的な伝導バンドが波数方向に分裂していることを見て取ることができる。この分裂がスピン軌道相互作用によるものであると考えられるが、果たしてスピン偏極しているだろうか? そのことを直接実験的に調べるためにスピン分解光電子分光を行った。



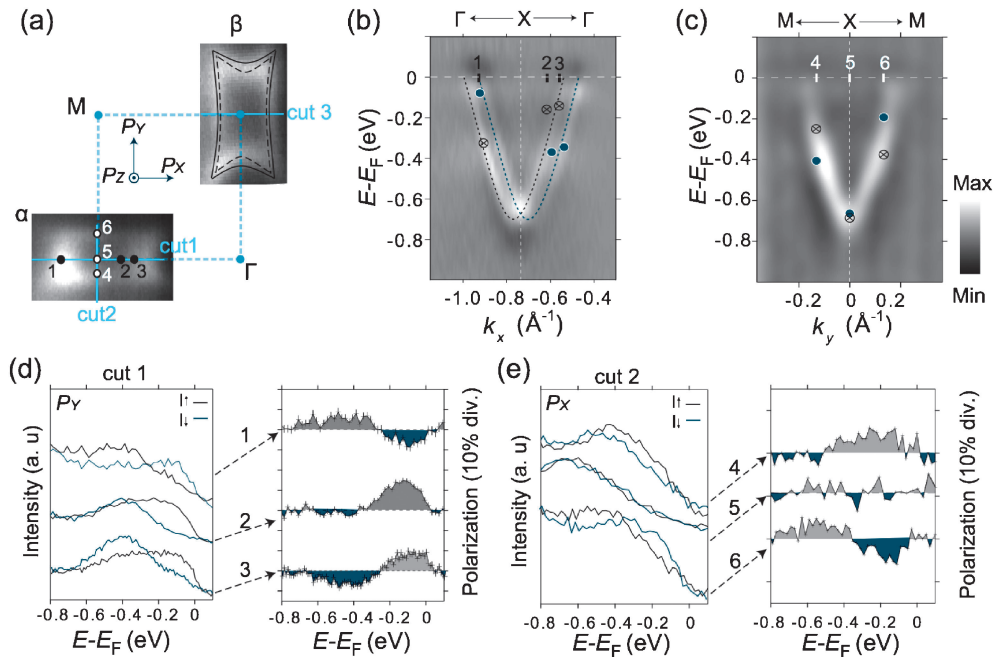
**Fig. 5** (Color online) Schematic of spin-resolved photoelectron spectrometer utilizing very low energy electron diffraction (VLEED) spin detectors. One VLEED spin detector can measure spin polarization along two orthogonal spin quantization axes. Thus, by using two spin detectors all the spin components along x-, y- and z-axes can be observed. (b) Principles of spin polarization measurement using VLEED. The intensity of reflected electrons by a ferromagnetic target is observed by channeltron. By observing the reflected electron intensity of positively and negatively magnetized ferromagnet one can obtain the intensity asymmetry between two which is proportional to the spin polarization of impinging electron. (c) The different electron transition probability into the unoccupied states of ferromagnet whose energy are different between spin up and down states (majority and minority states) by the exchange interaction is used for the spin detection.



**Fig. 6** (a) Fermi surface of  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  ( $x=0.45$ ) measured with p-polarized synchrotron radiation at  $h\nu=70$  eV. A large Fermi surface surrounding  $\Gamma$  point connecting small Fermi surfaces in a rectangular shape surrounding X point are observed. (b) Electron band dispersion along  $\Gamma$ -X direction taken with p-polarized synchrotron radiation at  $h\nu=70$  eV. Brighter area indicates the higher photoelectron intensity. Although the metallic electronic band centered at X point is faint in the measurement at  $h\nu=70$  eV, it is observed much more clearly in the measurement at  $h\nu=18$  eV as in (c). Because of the higher momentum resolution in the measurement at  $h\nu=18$  eV, split of the band is also clearly observed.

**Fig. 7(a)** は  $h\nu=18$  eV で観測した X 点回りのフェルミ面のデータであるが、その上にスピン分解光電子分光測定を行った波数点を丸と番号で示した。まず図中  $\alpha$  と名付けたフェルミ面の cut1 のラインに沿って黒丸で示した波数点 (1, 2, 3) でスピン分解測定を行った結果を **Fig. 7(d)** に示す。**Fig. 7(d)** の左図は、横軸が束縛エネルギー、縦軸が光電子強度を示しており、黒 (青) で示したスペクトルが **Fig. 7(a)** で示した  $P_Y$  の方向のスピン偏極度が正 (負)

の状態である。また **Fig. 7(d)** の右側にスピン偏極度の束縛エネルギー依存性も示している。この図を見ると X 点を中心として対称的な波数点 1 と 3 でスピン偏極度の正負が逆転していることがわかる。またスピン分解スペクトルの黒と青で示したスペクトルのピーク位置が波数点 3 と 1 では反対になっており、波数点 2 では波数点 3 よりも X 点に近いので、アップスピン状態 (黒) が高束縛エネルギー側にシフトしていることがわかる。このようなスピン偏極



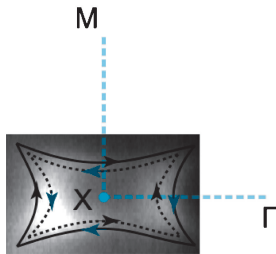
**Fig. 7** (a) Fermi surface around X point observed at  $h\nu = 18$  eV and band dispersion along (b)  $\Gamma$ -X- $\Gamma$  line and (c) M-X-M line. While the split of the band is clearly observed in (b) but it is not clearly resolved in (c). (d) the spin-resolved spectra (left panel) and its polarization along  $P_y$  direction (right panel) taken at the k-points 1, 2, 3 that are indicated with black marks along cut 1 in (a). (e) the same as (d) but at the k-points 4, 5, 6 indicated with white marks along cut 2 in (a). The observed spin component is  $P_x$  direction indicated in (a). Spin polarization reversal with respect to X point is observed both in (d) and (e) which is in good agreement with the spin polarization caused by the Rashba or Dresselhaus effect. The spin polarization at the X point is almost zero since the point is time-reversal symmetry point.

度の変化は **Fig. 1** で示したスピン軌道相互作用により誘起されるラシュバ（もしくはドレセルハウス）効果によるスピン偏極の特徴をよく表している。続いて、同じく  $\alpha$  で示したフェルミ面の cut2 のライン（M-X-M）に沿った白丸印の波数点（4, 5, 6）で同様にスピン分解光電子分光測定を行った結果が **Fig. 7(e)** である。図の見方は **Fig. 7(d)** と同様で左側にスピン分解光電子スペクトル、右側にスピン偏極度の波数依存性を示している。ただし、この測定では観測したスピンの方向は **Fig. 7(a)** 中に  $P_x$  で示した方向である。**Fig. 7(e)** を見てわかるようにやはり X 点（波数点 5）を挟んで波数点 4、波数点 6 でスピン偏極度が反転しており、上向きスピンと下向きスピンのピーク位置が入れ替わっていることがわかる。そして時間反転対称点である X 点の近傍の波数点 5 ではスピン偏極度がほぼゼロになっている。これらの結果をバンド分散の上に重ねたものが **Fig. 7(b)(c)** である。それぞれ  $\Gamma$ -X- $\Gamma$  と M-X-M 方向のバンド分散を  $h\nu = 18$  eV で観測した結果の上に  $P_y$  および  $P_x$  方向のスピン分解スペクトルのピーク位置を黒丸（アップスピン）、青丸（ダウンスピン）で示している。 $\Gamma$ -X- $\Gamma$  方向はすでに **Fig. 6(e)** で示したように通常の ARPES で得られたバンド分散にはっきりとした分裂が見られているが、スピン分解測定で得られたアップスピンやダウンスピンのピーク位置がこれらの分裂バンドの上におおむね乗

っており、ARPES で観測された分裂バンドがスピンの違いに起因していることがわかる。一方 M-X-M 方向は ARPES では一本の分裂していないバンドとして観測されているが、スピン分解測定を行うことで一本に見えていたバンドが実はスピンに依存して小さく分裂していることがわかる。以上の結果をもとにスピンの向きをフェルミ面上にプロットしたものが **Fig. 8** である。**Fig. 8** を見るとスピンはヘリカル構造をしており、外側の長方形上のフェルミ面は時計回り、内側は逆に反時計回りのヘリカル構造になっていることがわかる。したがって測定結果は、このスピントクスチャが全体としては **Fig. 1(a)** で模式的に示したラシュバタイプのスピントクスチャになっていることを強く示唆している。また、ここでは示さないが高束縛エネルギー側のホール的なバンドについてもスピン分解光電子分光測定を行い、やはりラシュバ型のヘリカルスピントクスチャの特徴を有していることも確認された<sup>15)</sup>。このホールバンドのラシュバ型スピントクスチャは **Fig. 4(d)** に示された Zhang らの理論計算による予測と一致している。

しかし **Fig. 8** で示した電子的な伝導バンドにおいて観測されたヘリカルスピントクスチャは、Zhang らの理論の予測と矛盾しているように見える。つまり、**Fig. 4(c)** に示したように Zhang らの理論計算では、フェルミ面をなしている電子的なバンドのスピントクスチャはスピンの向き

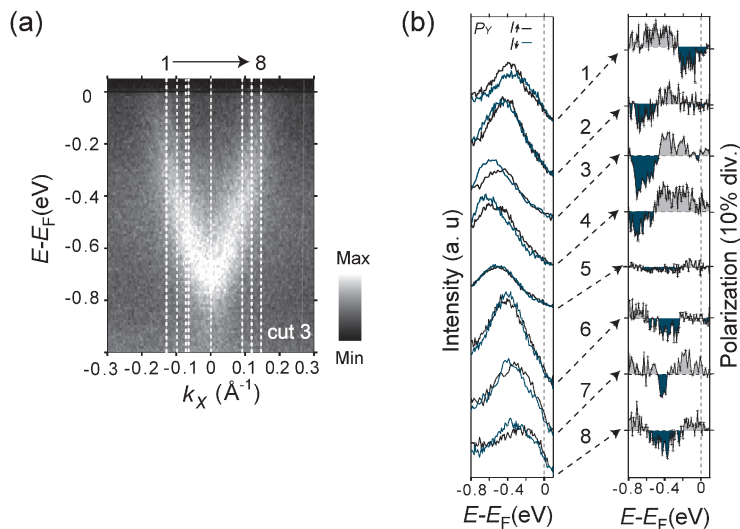
が四角いフェルミ面の角で向き合ったドレッシェルハウス型のスピンの構造が予測されていた。したがって今回実験的に観測されたラシュバ型のスピントクスチャは計算と一致していないように見える。そこで、この問題を精査するために我々は電子バンドのスピ分解光電子分光測定を測定点を増やして再度行った。今度は Fig. 7(a) に示した  $\beta$  で示したフェルミ面の cut3 の方向に沿って  $P_Y$  方向のスピ分解光電子スペクトルを小さな角度ステップで観測した。その結果が Fig. 9 である。Fig. 9(a) の 1 で示した波数点から 8 で示した波数点まで測定点を細かく変化させながらスピ分解スペクトルを測定した結果が Fig. 9(b) であるが、波数点 1 ではフェルミレベルの近くから負から正へと変化していたスピ偏極度が波数点 2~4 では逆に正から負へと変化している。そして時間反転対称点である波数点 5 ではほぼ偏極度が 0 になったのち、波数点 6 では、負から



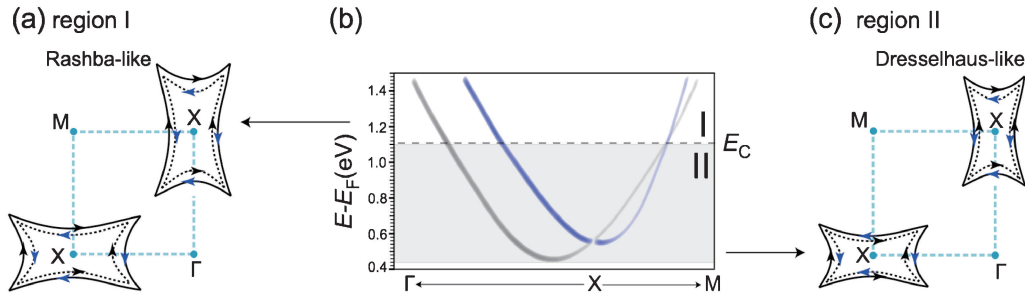
**Fig. 8** Schematic of obtained spin texture of the electron like conduction band superimposed on the Fermi surface image around X point taken at  $h\nu = 18$  eV. The arrows indicate the spin directions of the bands, which show anti-helical spin texture suggesting the Rashba origin of the states.

正の状態になっているが、再び波数点 7, 8 では正から負の状態になっているのがわかる。この結果は M-X-M 方向の電子バンドでは、時間反転対称点近傍のスピ偏極状態と対称点から離れた点でのそれが反転していることを示している。一方  $\Gamma$ -X- $\Gamma$  方向では通常の ARPES のデータから明らかな様にバンドは時間反転対称点から離れていても常に分裂した状態になっており、波数に依存したスピンの反転は起こり得ない。以上の結果を模式的にまとめた図が Fig. 10(b) である。X-M 方向ではスピ分裂バンドが交差し、II で示した X 点近傍の領域と、I で示した X 点から M 点側に離れた領域でスピ偏極の反転が起きている。しかし X- $\Gamma$  方向はバンドは交差せず常に分裂しており、スピンの反転は起きないのである。この結果から考えられるスピントクスチャは Fig. 10(a) と 10(c) に示した様に、領域 I ではラシュバ的なヘリカルスピ構造に、領域 II では Zhang らによって予測されたドレッシェルハウスのスピ構造となる。従って我々の測定結果は Zhang らの理論計算に矛盾するものではなく、今回測定した  $x = 0.45$  の  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  場合、フェルミ面でのスピントクスチャは領域 I のラシュバ的な状態になっており、X 点に近い  $E_B > \sim 0.4$  eV の領域 II では理論計算で予測されたドレッシェルハウスのスピ構造になっていることを示していると考えられる。

以上の様に、今回の研究によって新奇超伝導体  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  ( $x = 0.45$ ) においてフェルミ面をなす電子状態が明瞭なスピ偏極状態を示していることが実験的に観測された。ただ、今回観測されたスピ偏極状態は局所構造の対称性の破れによる局所ラシュバや局所ドレッシェルハウス



**Fig. 9** (a) Band dispersion taken along cut3 of the Fermi surface labeled  $\beta$  in Fig. 7(a). (b) Spin-resolved photoelectron spectra and its spin-polarization taken at the k-points (1~8) indicated in (a). The observed spin polarization is  $P_Y$  component. The spin polarization reversal from k-point 1 to k-points 2,3,4 is observed. At k-point 5 where is near X point, the spin polarization is almost zero and up spin (black) and down spin (blue) states are almost overlapping. At k-point 6 the spin polarization that is opposite to the one at k-points 2,3,4 is observed. Then at k-points 7 and 8, the reversal of spin polarization from the one at k-point 6 is again observed.



**Fig. 10** (Color online) Summary of the spin texture obtained in this study. The experimental results suggest that the crossing of the spin-split band along X-M line as in (b), which results in the switching of the spin texture from Rashba-like in the region I (a) to Dresselhaus-like in the region II (c).

効果ではなく、表面での対称性の破れによる通常のラッシュバ効果によるものではないかと考える読者もいるかもしれない。しかし、我々は今回観測されたスピン偏極電子状態は局所ラッシュバ（ドレッシェルハウス）効果によるものと考えている。その理由の一つとして、今回  $h\nu = 18 \text{ eV}$ ,  $70 \text{ eV}$  で観測されたフェルミ面の形状が、先行研究で報告されているよりバルク敏感な軟 X 線 ARPES ( $h\nu = 880 \text{ eV}$ ) により観測されたフェルミ面と良い一致を示していることがある。また、観測されたフェルミ面や観測されたバンド分散が第一原理計算の結果と良い一致を示していることももう一つの理由である。そして、観測されたスピントクスチャがラッシュバ的なものだけでなくドレッシェルハウスのスピントクスチャも有していること自体が、今回測定された状態が通常の表面ラッシュバ効果ではなく、バルクの電子状態を反映していることを何より証明していると言えるだろう。

とはいうものの、今回の測定結果がバルクのスピン偏極状態を観測したものであるなら、隣り合う層のスピン偏極が反転しており、それらが相殺しあいスピン偏極状態は観測されないはずである。それではなぜ局所的なスピン偏極状態が観測できるのであろうか？この疑問に対する答えは、光電子分光という手法の持つほどほどの表面敏感性にあると考えられる。一般に光電子分光法における電子の脱出深さは数オングストロームから数10オングストローム程度である。そして、その光電子強度は表面からバルクに向かうにつれて指数関数的に減少する。したがってたとえ隣り合う層のスピン偏極度が反転していたとしても各層からの光電子強度は表面からの距離が延びれば延びるほど急激に小さくなっていく。そのため観測される光電子のトータルでのスピン偏極度は、隣り合う層で完全にはキャンセルされないため 0 にならず、有限なスピン偏極が実験的に観測されると考えられる。

この様な観測例はいわゆるバレー電子状態<sup>†</sup>がスピン偏極している層状遷移金属ダイカルコゲナイド  $2H\text{-WSe}_2$  の測定でも最近報告されている<sup>16)</sup>。東京大学の岩佐グループ、石坂グループと我々の共同研究で層状遷移金属ダイカ

ルコゲナイド  $\text{MoS}_2$  のバレースピン偏極状態を始めて観測した際には、各層でスピン偏極度が相殺することを懸念してバルク全体の中心対称性の破れたポリタイプ<sup>‡</sup>である  $3R\text{-MoS}_2$  をもちいて実験を行い、バレーに依存するスピン偏極状態の存在を明らかにしたが<sup>17)</sup>、その後の Riley らの報告でバルクの中心対称性は破れていない  $2H$  タイプの試料でもスピン偏極が観測されることが示され、上述の光電子分光における程よく短い脱出深度による解釈が示されている。ただし、 $2H$  のポリタイプの層状ダイカルコゲナイドの場合には上向きスピンを持った面と下向きスピンを持った面の両方が劈開面になる可能性があるため、たとえ光電子の脱出深度を考えても表面に両方の劈開面が同量存在するとやはりスピン偏極は観測されないはずである。実際我々の  $\text{MoS}_2$  の観測時には、 $2H$  のポリタイプの試料では非常に小さなスピン偏極度しか観測されなかった。一方 Riley らの測定では明瞭なスピン偏極が観測された。この違いは実は観測に用いた放射光ビームの大きさに起因している。Riley らの実験では  $100 \times 600 \mu\text{m}^2$  程度の放射光ビームを用いて測定が行われており、劈開面に存在する 2 種類のドメインのうち片方のドメインを選択的に観測することにより有限なスピン偏極度が観測されたと考えられる。今回の  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$  の測定では、サブ mm 程度の比較的大きなサイズのビームで観測を行ったが、この試料では Fig. 3 で示した  $\alpha$  層と  $\beta$  層で反対のスピン偏極度を持っているものの、劈開面は常に  $\alpha$  層となるので、 $\alpha$  層からの寄与が常にドミナントになり、有限なスピン偏極度の観測につながったと考えられる。

<sup>†</sup> 半導体や半金属では、電子のエネルギーの極小点（極大点）が複数現れる場合があり、それぞれの極小点近傍をバレー（谷）と呼ぶ。 $\text{MoS}_2$  などの遷移金属ダイカルコゲナイドでは異なる二種類のバレーがあり、それぞれが異なるスピン偏極状態を持つ。

<sup>‡</sup> 遷移金属ダイカルコゲナイドは、二次元的な  $\text{TX}_2$ （T：遷移金属 X：カルコゲン）層が van der Waals 力により結合した構造を持つが、各層の積層の仕方により様々な多型（ $1T$ -,  $2H$ -,  $3R$ -など）が生じ得る。



## 4. まとめと展望

本稿では、我々が最近行った局所構造の空間反転対称性の破れによるスピン偏極電子状態の実験的検証結果について紹介した。本研究で観測された局所構造の対称性の破れによるスピン偏極状態は、上述した遷移金属ダイカルコゲナイドに加え PtSe<sub>2</sub> など貴金属ダイカルコゲナイドなどにおいても最近報告されている<sup>18)</sup>。これらの新物質群におけるスピン偏極状態の発見は、これまで主にラッシュバ系物質やトポロジカル絶縁体に限られていたスピン偏極電子状態が層状物質の界面（つまりバルク内の状態）にも存在することを示しており、スピントロニクス材料のバラエティを大きく広げるものである。また、従来の物質の様な表面ではなく、この状態は固体内部の界面に存在することから、スピン偏極電子状態が外界からの影響を受けにくいことが期待され、スピントロニクスへの応用面においても重要である。実際 LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> は、単層の状態でも安定で存在し、電場を表面と裏面に垂直方向にかけることにより、従来のダッタ・ダス型のスピン電界トランジスタよりも高性能な動作が可能であることが理論的に示唆されている<sup>19)</sup>。

既に述べたようにこの局所スピン偏極状態は、隣り合う界面でスピンの反転しているため観測が極めて困難であった。今回この状態の観測ができたのは、光電子分光という手法の持つ程よい表面感性に加え、スピン偏極度に対し高い検出感度をもつ新型スピン検出器を用いたことが大きかったと思われる。また上述のように、異なるスピン状態を持つドメインが存在する物質では、光電子を励起する光ビームが微小であることも重要になってくる。高輝度光源やレーザーを用い、よく集光されたビームを用いることも今後重要になってくると思われる。また今回の測定では波数空間内の対称性の高いライン状に沿った測定を行ったが、フェルミ面全体にわたる詳細なスピンテクスチャを知るためには、もっと多くの波数点を網羅的に調べる必要がある。そのためにはさらに高効率のスピン検出器を用いた測定が必要で、最近世界で開発が進んでいるマルチチャンネルスピン検出器<sup>20,21)</sup>などを用いた測定が今後ますます重要になってくるだろう。

一方、本研究で観測した LnO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd) は超伝導物質であるが、本研究によりこの物質では超伝導を生じている BiS<sub>2</sub> 層の電子状態がスピン偏極していることが明らかになった。本稿では紙面の制約もあり紹介しなかったが、希土類元素を La から Ce, Pr, Nd に変化した際のスピン角度分解光電子分光測定も最近行い、すべての試料でスピン偏極したフェルミ面が形成されていることも明らかになった<sup>22)</sup>。またフェルミ面でのスピンテクスチャは希土類の種類や F 置換量を変えると変化している可能性も見出された<sup>22)</sup>。これらの結果についてはまた別の機会に紹介したい。何れにしても本研究により

LnO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> の超伝導状態を形成している電子は常伝導相においてスピン偏極していることが明らかになった。スピン偏極した電子がどのようにクーパ対を形成し、本物質の超伝導が発現しているのかなど、本物質の超伝導発現機構とスピン偏極状態の関わりという面でも今後の研究の進展が望まれる。

## 謝辞

本研究で測定した良質の LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub> (x = 0.45) 単結晶試料は山梨大学クリスタル科学研究センターの長尾雅則先生、綿打敏司先生、田中功先生からご提供いただいた。またスピン ARPES 測定に於いては広島大学の有田将司技官、修士課程の学生である角田一樹君、吉川智己君、田口一暁君に手伝っていただいた。また広島大学大学院理学研究科の木村昭夫教授と森吉千佳子教授にも有益なディスカッションをしていただいた。ここに感謝の意を表する。

## 参考文献

- 1) X. Zhang, Q. Liu, J.-W. Luo, A. J. Freeman and A. Zunger: Nat. Phys. **10**, 387 (2014).
- 2) Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa and O. Miura: Phys. Rev. B **86**, 220510(R) (2012).
- 3) X. Wan, H. C. Ding, S. Y. Savrasov and C. G. Duan: Phys. Rev. B **87**, 115124 (2013).
- 4) H. Usui, K. Suzuki and K. Kuroki: Phys. Rev. B **86**, 220501(R) (2012).
- 5) M. Xia, J. Jiang, X. H. Niu, J. Z. Liu, C. H. P. Wen, H. Y. Lu, X. Lou, Y. J. Pu, Z. C. Huang, X. Zhu, H. H. Wen, B. P. Xie, D. W. Shen and D. L. Feng: J. Phys. Condens. Matter **27**, 285502 (2015).
- 6) L. K. Zeng, X. B. Wang, J. Ma, P. Richard, S. M. Nie, H. M. Weng, N. L. Wang, Z. Wang, T. Qian and H. Ding: Phys. Rev. B **90**, 054512 (2014).
- 7) K. Terashima, J. Sonoyama, T. Wakita, M. Sunagawa, K. Ono, H. Kumigashira, T. Muro, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, H. Okazaki, Y. Takano, O. Miura, Y. Mizuguchi, H. Usui, K. Suzuki, K. Kuroki, Y. Muraoka and T. Yokoya: Phys. Rev. B **90**, 220512(R) (2014).
- 8) T. Sugimoto, D. Ootsuki, C. Morice, E. Artacho, S. S. Saxena, E. F. Schwier, M. Zheng, Y. Kojima, H. Iwasawa, K. Shimada, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Takahashi, N. L. Saini, T. Asano, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki and T. Mizokawa: Phys. Rev. B **92**, 041113 (2015).
- 9) Y. Ota, K. Okazaki, H. Q. Yamamoto, T. Yamamoto, S. Watanabe, C. Chen, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, Y. Takano and S. Shin: Phys. Rev. Lett. **118**, 1 (2017).
- 10) N. F. Mott: Proc. R. Soc. A **135**, 429 (1932).
- 11) T. Okuda and A. Kimura: J. Phys. Soc. Japan **82**, 021002 (2013).
- 12) D. Tillmann, R. Thiel and E. Kisker: Z. Phys. B **77**, 1 (1989).
- 13) T. Okuda, K. Miyamoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame and M. Taniguchi: Rev. Sci. Instrum. **82**, 103302 (2011).
- 14) T. Okuda, K. Miyamoto, A. Kimura, H. Namatame and M. Taniguchi: J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **201**, 23 (2015).

- 15) S.-L. Wu, K. Sumida, K. Miyamoto, K. Taguchi, T. Yoshikawa, A. Kimura, Y. Ueda, M. Arita, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka and T. Okuda: *Nat. Commun.* **8**, 1919 (2017).
- 16) J. M. Riley, F. Mazzola, M. Dendzik, M. Michiardi, T. Takayama, L. Bawden, C. Granerod, M. Leandersson, T. Balasubramanian, M. Hoesch, T. K. Kim, H. Takagi, W. Meevasana, P. Hofmann, M. S. Bahramy, J. W. Wells and P. D. C. King: *Nat. Phys.* **10**, 835 (2014).
- 17) 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: *Nat. Nanotechnol.* **9**, 611 (2014).
- 18) 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: *Nature Communications* **8**, 14216 (2017).
- 19) Q. Liu, Y. Guo and A. J. Freeman: *Nano Lett.* **13**, 5264 (2013).
- 20) F. Ji, T. Shi, M. Ye, W. Wan, Z. Liu, J. Wang, T. Xu and S. Qiao: *Phys. Rev. Lett.* **116**, 177601 (2016).
- 21) D. Vasilyev, C. Tusche, F. Giebels, H. Gollisch, R. Feder and J. Kirschner: *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **199**, 10 (2015).
- 22) S. Wu: Doctoral thesis, Hiroshima University (2018).

## 著者紹介

**奥田太一**

広島大学放射光科学研究センター 教授  
E-mail: okudat@hiroshima-u.ac.jp

専門：表面界面物性，放射光光電子分光，  
スピン分解光電子分光

**【略歴】**

1997年3月大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了，博士（理学）。1998年4月理化学研究所基礎科学特別研究員，1999年9月東京大学物性研究所助手，2007年4月同助教。その間2005年3月から2006年2月まで文科省在外研究員（スイスチューリヒ大学）。2009年4月広島大学放射光科学研究センター准教授，2017年4月より現職。

**宮本幸治**

放射光科学研究センター 助教

E-mail: kmiyamoto@hiroshima-u.ac.jp

専門：固体物性，スピン正・逆分解光電子  
分光，表面物性

**【略歴】**

2008年3月広島大学大学院理学研究科博士課程修了，博士（理学）。2008年4月広島大学放射光科学研究センター，研究員。2010年4月広島大学放射光科学研究センター助教。2014年6月ミュンスター大学物理学研究所客員研究員。2015年5月から現職。

**Wu Shilong**

広島大学大学院理学研究科 D3

E-mail: d151028@hiroshima-u.ac.jp

専門：固体物性，スピン分解光電子分光

**【略歴】**

2015年7月中国科学院 大学大学院修士課程修了。2015年10月より広島大学理学研究科博士後期課程進学 現在に至る。

---

# Hidden spin-polarized electronic states on novel superconductor $LnO_{1-x}F_xBiS_2$ studied by spin- and angle-resolved photoelectron spectroscopy

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

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

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

---

**Abstract** Spin-polarized states, such as Rashba effect, caused by a strong spin-orbit interaction and a breaking of space inversion symmetry have been attracted much attention because of the great potential of application for the spintronics devices.

Although it has been considered that the breaking of global space inversion symmetry is necessary for the emergence of Rashba effect, the possibility of the spin-polarized electronic states caused by a breaking of inversion symmetry at a local structure has been theoretically suggested recently. In this paper, we report the experimental evidence of the hidden spin-polarized electronic states caused by the local Rashba (or Dresselhaus) effect on the novel superconductor  $LnO_{1-x}F_xBiS_2$  ( $Ln=La, Ce, Pr, Nd$ ) which is observed by spin- and angle-resolved photoelectron spectroscopy. The results not only expand the candidates of the materials for the spintronics device applications but also suggest that the peculiarity of the novel superconductor in which spin-polarized electronic states and the superconducting states are coexisting.