

原子吸着に伴うトポロジカル絶縁体表面に於けるスピニ構造転移の研究

湯川 龍

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター(SRIS)

1. はじめに

電子デバイスの高効率化や高速化のため、従来の手法とは異なる機構で駆動する電子デバイスの開発が重要となる。そのなかで、電流によるエネルギー消費を極限まで抑制しスピニ流を情報伝達へ用いるスピントロニクス材料の開発が期待されている。特に結晶内は絶縁体であるが表面のみにスピニ流が存在するトポロジカル絶縁体は高効率スピントロニクスデバイス材料の有力候補である。トポロジカル絶縁体表面にはディラック・コーンと呼ばれるスピニ偏極した質量ゼロのバンド分散構造が存在することから、デバイスの高速化も期待されている。トポロジカル絶縁体の表面状態に外部摂動を印加することで任意にスピニ偏極した電子状態を作製することが可能となれば、新奇量子物性の探索という観点からだけでなくデバイスの高機能化にも繋がる。表面への異種原子吸着により表面スピニ状態を制御することで散乱体となる不純物が試料内にドープされないため、高い電子輸送効率を保ちながら外部摂動でスピニ状態を変調する機構となることが予想されている。しかしながら、こうした表面のスピニ流制御手法が確立されたとはまだ言えない。主な理由として実験のみから詳細な電子構造やスピニ構造を決定することが困難であるという点が挙げられる。角度分解光電子分光法(ARPES)は表面電子状態を直接的に決定する強力な実験手法として知られるが、本手法を用いてもスピニ偏極した電子状態の詳細な電子構造や深さ分布構造、さらにその起源を正確に決定することは困難である。特に、表面に異種原子を吸着させることで光電子が結晶内部から真空へ移動する際に非弾性散乱を受けやすくなるため、

ARPES スペクトルがブロードになりやすい。こうした理由のため、表面の電子構造変化を正確に捉えるには ARPES 測定に加えて、大規模計算機システムを用いた高精度な電子構造計算が必要となる。

そこで、本研究では放射光を用いた高精度な ARPES 測定と高精度計算とを組み合わせることで、トポロジカル絶縁体結晶表面に異種原子を吸着させるという試料外部からの摂動により生じる表面近傍の電子状態やスピニ構造の変化を解明することを目的として研究を実施した。このことで ARPES 測定のみでは解明しきれない電子状態の変化も明らかにする。

具体的には、ARPES 測定では電荷の深さ分布構造を決定できないが、密度汎関数理論に基づく計算(DFT 計算)ではスピニ偏極した電子の局所分布構造まで高精度で明らかにすることが可能である。計測と計算の両者を比較することで深さ分布の変化に関して新たな知見を得ることを目的とした。

2. 大規模計算機システムを用いた高精度計算

本研究では DFT 計算のパッケージ Quantum ESPRESSO¹ を用いてバンド構造やスピニ構造の大規模計算を行った。Quantum ESPRESSO は、第一原理計算を行うためのオープンソースのソフトウェアパッケージであり、特に、電子構造計算や材料の物性を計算するために広く利用されている。密度汎関数理論に基づいており、様々な結晶における電子状態を高精度で計算可能である。本研究では周期構造を用いて表面状態を計算するため、図 1 に示すような 6 ナノメートル以上の結晶層と真空層の周期構造であるスラブ構造

を用いて計算した。また、本研究では、スピン軌道相互作用を取り入れた計算手法を用いて、スピニ偏極した表面状態の解析を行った。計算では、一般化勾配近似(GGA)のPerdew-Burke-Ernzerhof(PBE)式交換相関関数²を使用した。各電子状態の空間分布を計算するため、Kohn-Sham軌道を逆空間から実空間へと変換するコードであるwfck2r.xを用いた。公式サイトで提供されているこのコードには一部誤りがあったため、修正して使用した。

計算はサイバーメディアセンターの大規模並列計算システム OCTOPUS(Osaka university Cybermedia cenTer Over-Petascale Universal Supercomputer)を用いて実施した。異種原子吸着量の少ない状態の電子構造も計算するため、深さ方向だけでなく面内でも最大3×3の周期構造を有する比較的大きいスラブ構造を用いた。そのため最大で270原子以上からなる周期構造で計算した。各結晶モデルにおける計算で使用した大凡の計算資源は以下の通りである。

CPU数：120

メモリ量：2 TB

計算時間：240 時間

ディスク容量：2 TB

トポロジカル絶縁体表面に原子吸着を行った際に生じる電子状態を計算するため、*p*型のトポロジカル絶縁体である Antimony telluride (Sb_2Te_3)を用いた。吸着原子としてはBiを用いた。

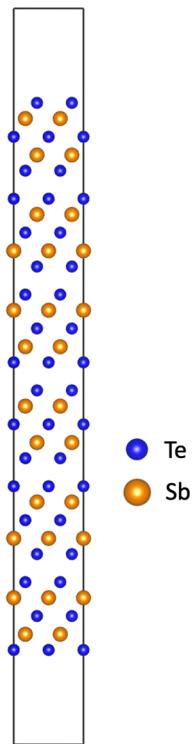


図1：計算に用いた Sb_2Te_3 のスラブ構造例。

3. 放射光を用いた ARPES 測定

電子状態の決定に欠かせない放射光を用いたARPES測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光実験施設、Photon FactoryのビームラインBL-2Aで実施した。本ビームラインでは真空紫外光から軟X線領域の広いエネルギー帯域の放射光を利用してARPES測定を実施できる。エンドステーションでは超高真空中で劈開した Sb_2Te_3 試料表面に対して Bi 吸着前後で ARPES 測定を実施した。高分解測定を行うため、試料を20 K以下に冷却しながら測定を行った。Biの吸着量は水晶振動子膜厚計を用いて調整した。

4. 実験・計算結果

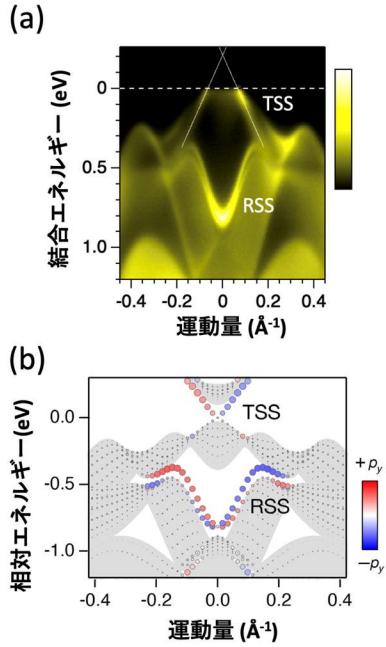


図 2 : 習開した Bi_2Te_3 上で測定した ARPES 測定結果(a)と Bare 表面で計算された表面状態(b)。

図 2(a)に Sb_2Te_3 習開面で測定した Γ 点における ARPES 測定結果を示す。明瞭なバンド構造が観測されることが分かった。それぞれの状態を明らかにするため、スラブ構造を用いた DFT 計算結果[図 2(b)]と比較した。ここではバルクバンドの射影を灰色で示し、表面第一層から深さ -1 \AA ~ 10 \AA の範囲で状態密度を積分した強度を丸の大きさに対応させて表示している。また、 y 方向($\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 方向)のスピン偏極度を赤と青の色で示している。本 DFT 計算結果から、0 eV 付近にはスピン偏極した直線的な電子状態、トポロジカル表面状態(TSS)が存在し、-0.8 eV ~ -0.5 eV 付近にはスピン偏極したパラボリックな電子状態、Rashba 表面状態(RSS)が存在することが分かった。ARPES 測定結果ではこれらの表面状態が明瞭に観測されている。DFT 計算では RSS がバルクバンド射影に隣接しているという点も ARPES 測定と一致している。また本試料では TSS が計算結果に対して低結合エネルギー側に位置しているため、 p 型となっていることも確認された。

本習開試料に Bi を吸着後に測定した結果を図

3(b)に示す。明瞭な TSS や RSS が観測されており、全体的に高結合エネルギー側へシフトしている。このことは Bi 吸着により、表面へ電子ドープされたことを示しており、 Sb_2Te_3 表面に対して吸着 Bi 原子が電子ドナーとして働くことがわかった。このエネルギーシフトは DFT 計算結果[図 3(c)~(e)]でも再現されている。一方、Bi 吸着後の ARPES 測定結果[図 3(b)]をよく見ると、RSS の分裂が消滅しているように見える。興味深いことに、この分裂が消える様子も DFT 計算で再現されている[図 3(e)]。表面状態の深さ分布に関して詳細な解析を行った結果、高結合エネルギー側の分裂した RSS の深さ分布が大きく変化していることが DFT 計算で明らかになった。本結果は同じ起源を有するスピン分裂した表面状態においても、異種原子吸着（電子ドープ）で異なる変化を引き起こすことを示している。

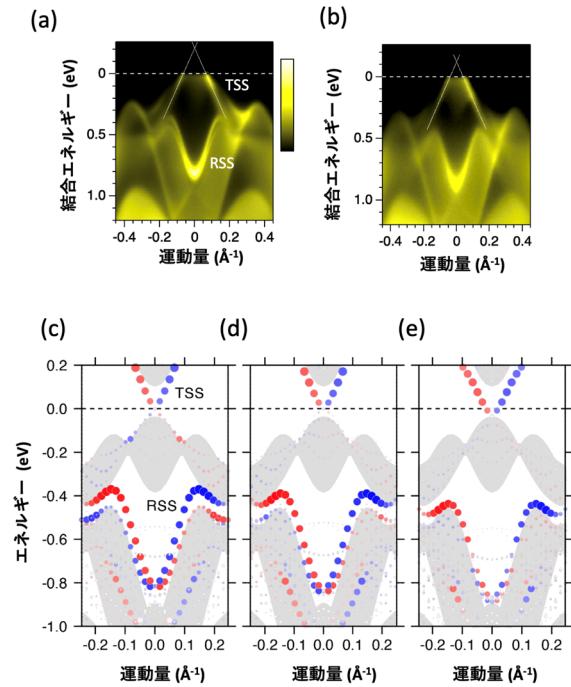


図 3 : (a) 習開した Bi_2Te_3 上で測定した ARPES 測定結果[図 2(a)と同じ]と、(b)同じ表面において Bi 吸着後に測定した結果。清浄面(c)と Bi を 6 \AA (d)、4 \AA (e)隣接させたときの DFT 計算結果。

5. おわりに

本研究では ARPES 測定のみでは分からぬ表面電子状態の変化を DFT 計算を用いることで解明することに成功した。こうした原子吸着による表面状態の計算には多くの原子を有するスラブ構造を用いる必要があり多くの CPU とメモリを必要とする。そのため、様々なパターンにおいて最適解を得るには、大規模計算機システムの利用が非常に重要であった。

最後に、このような大規模計算の機会をいただき、かつ計算に関して多くの助言をいただいたサイバーメディアセンターの皆様に謝意を示したい。

参考文献

- (1) P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougaussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- (2) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)