

トポロジカル絶縁体は本当か —実験から見て—

長谷川 修司・平原 徹

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 ☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2011年1月12日受理)

Are Topological Insulators Experimentally Verified?

Shuji HASEGAWA and Toru HIRAHARA

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

(Received January 12, 2011)

By comparing topologically trivial materials (Au, Bi, graphene) and topological insulators ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, Bi_2Se_3), we discuss what the features unique to topological surface states are. The properties reported so far for topological insulators are all explained by Rashba effect due to strong spin-orbit interaction and break down of space-inversion symmetry at surfaces. Topological arguments are not needed. Spin-split surface states with spin-texture Fermi surfaces, however, are very attractive play grounds for exploring spin-flow physics.

KEYWORDS : topological insulators, surface states, Dirac cone, Rashba effect, spin-orbit interaction

1. はじめに

トポロジカル絶縁体の表面に形成される電子状態「トポロジカル表面状態」は、今までに知られてきた表面電子状態とはまったく異なる新しい概念である。Shockley 状態や Tamm 状態といわれる従来の表面状態は、結晶表面での原子結合やポテンシャルがバルク内部と異なるために生じた電子状態であった。半導体表面でのダンダリングボンドや表面再構成構造に起因した電子状態などであったわけで、当然のことながら、表面の汚れや欠陥などに敏感に影響された。しかし、トポロジカル表面状態は、表面構造や不純物・欠陥などの詳細に依らないという。「時間反転対称性」という自然界の最も基本的な性質に起因しているため、表面が汚れているようが欠陥があろうが頑強に存在する電子状態だということ。今までの表面科学の常識では到底受け入れ難い性質である。そのような電子状態が実際の物質表面にほんとうに存在するのか、表面物理の実験屋なら当然確かめたいと思うわけで、不本意ながら流行の尻馬にのって研究を行っている。

実は、この研究を始める前に、我々はビスマス (Bi) 超薄膜結晶の成長と電子状態・電気伝導の研究を細々と続けていた¹⁻⁵⁾。そこに突然、Bi に微量のアンチモン (Sb) を混ぜ込んだ合金がトポロジカル絶縁体となり、その結晶表面上にトポロジカル表面状態が現れるという論文が出てきたので⁶⁾、行きがかり上、研究の手を広げたのである。Bi のバルクは半金属であるが表面状態は金属であり、しかも強いスピン軌道相互作用によって巨大な表面 Rashba 効果を発現して、スピン分裂した表面バンドを形成する^{2,3)}。トポロジカル絶縁体でも、金属的な表面状態とスピン軌道相互作用がキーワードとなっており^{7,8)}、極めて似た現象が引き起こされるので、我々にとっては Bi の延長線上にトポロジカル表面の研究が位置づけられている。

しかしながら、誤解を恐れずに現在までの我々の理解を述べれば、理論家が言うようなトポロジカル表面状態に固有の新しい性質が実験的に確認されているとは言い難い、と結論せざるを得ない。スピン分裂した表面状態やそのフェルミ面での spin texture 構造、後方散乱の消失、ステップ端を電子が高い透過確率で透過することなど、トポロジカル絶縁体の性質として実験的に報告され

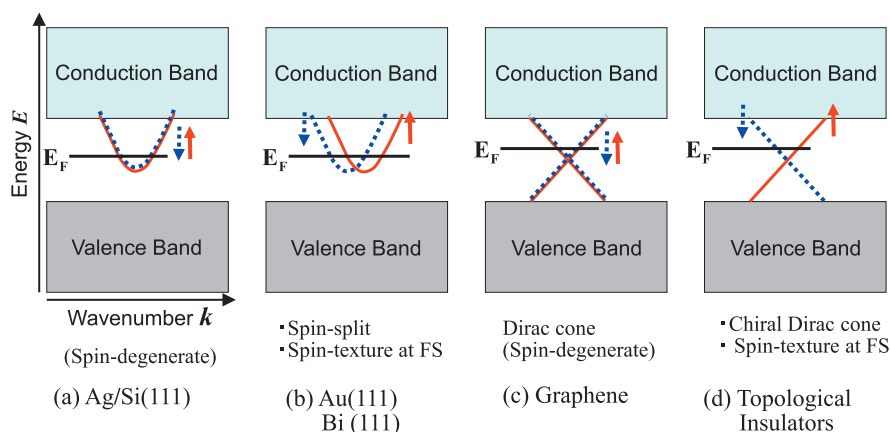


Fig. 1. (color online). Various types of surface states.

ている現象は、トポロジカル絶縁体でない Bi や Au 結晶でも観察されているのである。フェルミ面が奇数枚あるとか、表面バンドがバルクの伝導帯と価電子帯をつないでいるとか、トポロジカル表面状態になる必要条件が実験的に証明されても、「トポロジカルに non-trivial な物質ならでは」の真に新規な現象は、まだ観測されていないと言ってよい。

しかし、トポロジカル表面状態の概念は極めて魅力的であり、その研究からスピン偏極した Dirac cone 状の表面状態など新しい素材が出てきている。さらに、結晶表面での「スピン流」の物理と結びつけば、表面科学やスピントロニクスでの大きなブレイクスルーにつながると期待されるので、しばらくは研究を続けるつもりである。この解説記事では、トポロジカル絶縁体ではない純粋な Bi や Au 結晶の表面状態と、Bi の合金であってトポロジカル絶縁体といわれている物質 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ や Bi_2Se_3) の表面状態を比較しながら、何がトポロジカル絶縁体固有の性質なのか議論する。

2. 表面状態いろいろ

Fig. 1 に示すように、表面状態にはさまざまな分散や特徴を持つものが知られている。これらはすべて、下地バルク結晶の電子バンドのエネルギー・ギャップ中に形成されるので、下地から電子的に分離されている。つまり、表面だけに局在する電子状態である。しかし、面内方向には広がっている 2 次元的な状態である。そのため、表面状態のなかのキャリアはバルク状態には散乱されずに表面平行方向に流れ、その結果「表面状態伝導」が観測される⁹⁻¹¹⁾。低次元電子輸送物理の舞台となっている。

従来の表面状態の代表例として、例えば、Si(111) 結晶表面上に 1 原子層の Ag 原子を吸着させたときに形成

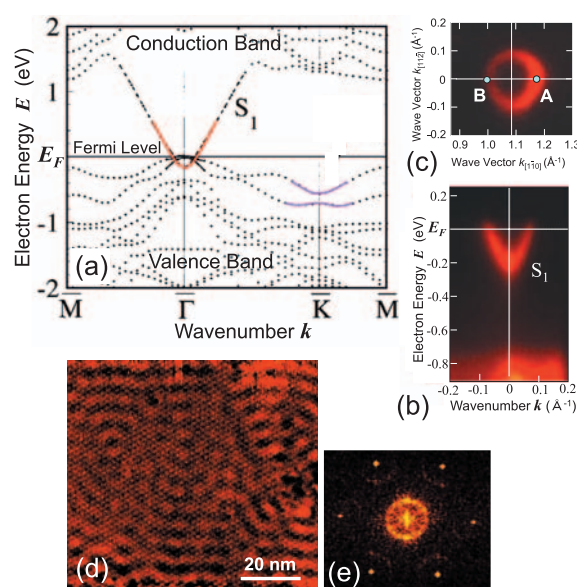


Fig. 2. (color online). The surface states of Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. (a) The band dispersion revealed by the first-principles calculations¹³⁾ and (b) by ARPES measurements. (c) Its Fermi surface.¹⁴⁾ (d) The conductance image taken by STM, and (e) its Fourier-transform pattern.¹⁶⁾

される Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面を取り上げる⁹⁻¹²⁾。Fig. 2 (a) (b) に示すように、第一原理計算および角度分解光電子分光 (Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy, ARPES) 測定によって、放物線的な表面バンドがバルク基板のバンドギャップ中に形成されていることがわかっている^{13,14)}。この S_1 と呼ばれる表面状態はフェルミ準位を横切っており、そのフェルミ面は、ARPES で測定すると、Fig. 2 (c) に示すように、 Γ 点を中心とした半径 k_F (フェルミ波数) の円となっている¹⁴⁾。よって、金属的で等方的な 2 次元自由電子系をなしているといえ

る。この状態は、基板最表面の Si 原子と Ag 原子との反結合状態に由来していることがわかっている¹⁵⁾。当然のことながら、原子配列構造が変われば、このような電子状態は壊されてしまう。次に述べる Fig. 3 の例とともに Schockely 状態といわれる表面状態の代表例である。

この表面を走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) で観測すると、Fig. 2 (d) に示すような、いわゆる「電子定在波」が観察され^{16,17)}、そのフーリエ変換パターンは Fig. 2 (e) に示すように原点を中心とする円となる。これは、たとえば Fig. 2 (c) のフェルミ面上の点 A で示される状態の電子が後方散乱されて点 B に移ったとき、点 A の波と点 B の散乱波の状態の干渉によって電子定在波ができるのである。だから、そのときの散乱ベクトル q は $q = k_F - (-k_F) = 2k_F$ となるので、Fig. 2 (e) は半径 $2k_F$ の円となる。この表面状態ではスピン \uparrow と \downarrow の電子が縮退しているので、電子が散乱されるときにスピン反転が起こっても起こらなくても点 A から点 B に散乱されて干渉する。

類似の放物線的な分散をもつ表面状態は、Fig. 3 に示すように、Au (111) 清浄表面でも知られている。これは、結晶の周期性が途切れて、表面近傍の電子が感じるポテンシャルが結晶内部と異なることによって生じる表面状態である。ここで興味深いのは、このバンドを高分解能 ARPES で観測すると、Fig. 3 (a) に示すように、バンドが 2 本に分裂しているのである¹⁸⁾。これは、強いスピン軌道相互作用に起因する Rashba 効果であり、そのためにスピン縮退が解けて、それぞれのバンドを占有

している電子のスピン向きが逆なのである。

一般に、波数ベクトル k でスピン \uparrow の状態 (k, \uparrow) は、時間反転操作によって両ベクトルとも反転した状態 ($-k, \downarrow$) に変換される。磁場や磁性不純物が無い場合には時間反転対称性が保たれるので、この二つの状態のエネルギーは等しい：

$$E(k, \uparrow) = E(-k, \downarrow) \quad (\text{時間反転対称性}) \quad (1)$$

一方、空間反転操作は、スピンの向きは変えずに波数ベクトル k だけを反転させるので、状態 (k, \uparrow) は状態 ($-k, \uparrow$) に移される。空間反転対称性のある結晶内部では、この二つの状態のエネルギーが等しい：

$$E(k, \uparrow) = E(-k, \uparrow) \quad (\text{空間反転対称性}) \quad (2)$$

よって、時間反転対称性と空間反転対称性が保たれる状況では (1) 式と (2) 式が同時に成り立つ。右辺どうしを比較すると、波数ベクトルが同じならスピンの向きにかかわらず同じエネルギーになるというスピン縮退が導かれる：

$$E(k, \uparrow) = E(k, \downarrow) \quad (\text{Kramers 縮退}) \quad (3)$$

しかし、結晶表面では一般に空間反転対称性が破れているので、(2) 式が成り立っていない。そのため、バルク状態が Kramers 縮退していても、表面状態はその縮退が解けている場合がある； $E(k, \uparrow) \neq E(k, \downarrow)$ 。しかし、反対向きのスピン状態のエネルギーがどれだけ異なるのか、それは、スピン軌道相互作用の強さによって決まる。それは次のハミルトニアン¹⁹⁾の第 3 項 (Rashba 項) によって記述される：

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) + \frac{1}{4mc^2} \sigma \cdot (\text{grad } V(x) \times p) \quad (4)$$

静電ポテンシャル $V(x)$ の勾配 (結晶表面では表面垂直方向に勾配をもつ場合が多い) と電子の運動量ベクトル p との外積 $\text{grad } V(x) \times p$ と、電子のスピン σ の内積に比例する量が、スピンの向きに依存したエネルギー差となる。 $\text{grad } V(x) \times p$ が物質内部の電子だけが感じる有効磁場とみなせ、Rashba 項は、その有効磁場によるゼーマン・エネルギーともみなせる。原子核の周りを回る核外電子、という見方ではなく、電子から見ると、電子の周りを原子核が回っているので、その原子核の運動による円環電流が作り出す磁場が電子にはたらく有効磁場と考えてもよい。一般に、Au や Bi のような原子番号の大きい原子ほど $\text{grad } V(x)$ が大きくなるのでスピン分裂が大きく観測される¹⁹⁾。その結果、Fig. 3 (a) に示すように、同じ波数を持つ状態でもスピンの向きによって異なるエネルギーを持つのである。これが Rashba 効果である。

その結果、Fig. 3 (b) に示すように、ARPES で観測したフェルミ面は二重の同心円となり、それぞれの状態

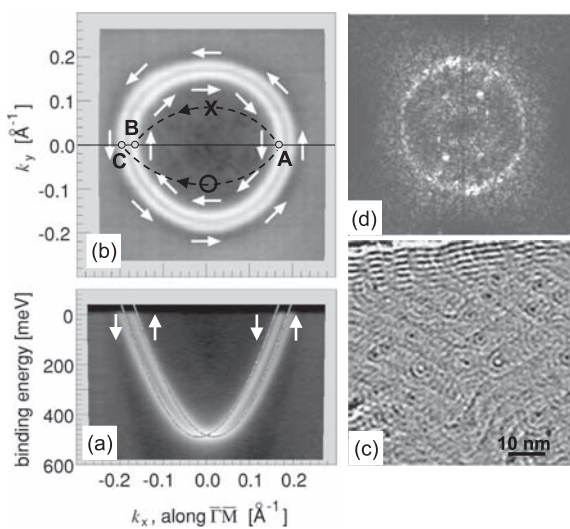


Fig. 3. The surface states of Au (111). (a) The band dispersion and (b) Fermi surface, revealed by ARPES.¹⁸⁾ (c) The conductance image taken by STM, and (d) its Fourier-transform pattern.²¹⁾

の電子のスピン向きは図中の白色の矢印で示した方向となる。これをフェルミ面の「spin texture 構造」という。内側のフェルミ円と外側の円でスピンの向きが逆となり、しかも、スピンの向きは面内で波数ベクトルに常に直角となっている²⁰⁾。

この Au(111) 表面でも STM で観察すると、Fig. 3 (c) に示すような電子定在波が観測される²¹⁾。これをフーリエ変換した結果が Fig. 3 (d) であり、原点を中心とする一重の円となる。この結果は、Fig. 2 で述べた Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面でのスピン縮退した結果と一見同じように見える。つまり、ARPES で観測されたフェルミ面 (Fig. 3 (b)) は二重の同心円であったにもかかわらず、電子定在波像のフーリエ変換パターンは一重の円となっており、スピン分裂した効果が一見すると現われていない。これは、実は、電子定在波ができるときの電子の散乱過程でのスピンの振り舞いを考えると理解できる。つまり、電子がステップや欠陥などによって散乱されるとき、散乱体が磁性不純物でないかぎりスピン反転は起こらない (場合が多い)。そのため、例えば、Fig. 3 (b) の A 点で示される状態にいた電子が後方散乱されたときには、B 点には移れない。なぜなら、B 点でのスピンの向きが A 点での向きと逆だからである。なので、C 点にしか散乱されないのである。このようなことを考えると、二重のフェルミ面のうち、内側の円上の電子は外側の円にしか後方散乱されず、逆に外側の円上の電子は内側の円にしか後方散乱されない。その結果、散乱ベクトル q の大きさは常に内側のフェルミ円の半径 $k_{F(内)}$ と外側のフェルミ面の半径 $k_{F(外)}$ の和となるため、定在波のフーリエ変換は半径 $q = k_{F(内)} + k_{F(外)}$ の一重の円にしかならない。このように、スピン分裂したフェルミ面 (spin texture 構造) の場合、スピンが保存される電子散乱しか起こらないとすると、スピン反転を必要とする散乱が消失するという現象が起こる。その証拠が電子定在波のフーリエ変換パターンに現れる。この「スピン選択的散乱」は、後述するトポロジカル表面でも見られる現象であるが、トポロジカル表面に限った性質ではないことが Au(111) 面の例からわかる。

Fig. 1 (c) に示した直線的なバンド分散は、グラフェンで観測されている²²⁾。Fig. 2 と Fig. 3 の例で示した放物線的な分散関係 $E = (\hbar k)^2 / 2m$ は非相対論的な自由電子状態を表していたが、相対論的な自由電子の分散関係は $E = \sqrt{(mc^2)^2 + (\hbar kc)^2}$ と書ける (c は光速、 \hbar はプランク定数を 2π で割った定数)。ここで、質量 m をゼロとおくと、

$$E = \pm \hbar ck \quad (5)$$

となり、エネルギー E が波数 k に対して線形に比例す

る直線的な分散関係となる。これがまさにグラフェンで観測されたわけで、「質量ゼロの Dirac フェルミ粒子」といわれる所以である。しかし、もちろん、電子がグラフェンのなかを相対論的效果が効くほどの速い (群) 速度で走っているわけではない。それにもかかわらず相対論的粒子の性質を持つというサプライズのために 2010 年のノーベル物理学賞がこの発見に授与されたのである²³⁾。グラファイトから単離されたグラフェンだけでなく、SiC 結晶を加熱してその表面上に形成されたグラフェンでも同じ分散が得られているので、表面状態の一種と言ってよい。

このバンドには、右上がりの分枝と左上がりの分枝の二つが存在して、それぞれ右向きに進む電子と左向きに進む電子を表している。それぞれのバンドにはスピン \uparrow と \downarrow の両方の電子が占めているので、スピン縮退したバンドである。炭素は軽元素なので、スピン軌道相互作用が小さく、Rashba 効果は観察されない。

後述するトポロジカル絶縁体の一つである Bi_2Se_3 結晶表面でも同様の Dirac フェルミ粒子状の表面バンドが存在する。しかし、その場合には、強いスピン軌道相互作用のために、Fig. 1 (d) に示すように、右上がりの分枝と左上がりの分枝が反対向きのスピンを持つ電子バンドとなっている。つまり、結晶表面上で右向きに進む電子と左向きに進む電子のスピンが反対向きなのである。この特性を利用すると、結晶表面上でスピン偏極した電流を流せるのでは、と期待される。Dirac cone 状の分散自体はトポロジカル絶縁体固有の性質ではない。それがスピン分裂しているところがグラフェンと違うのだが、それがトポロジカル的に non-trivial な性質に由来するのか、それとも単に強いスピン軌道相互作用に起因した性質でトポロジカル性とは何の関係もないのか、実のところよくわからない。またグラフェンでも擬スピンという別な自由度があって理想的には後方散乱が起きないということが知られており、必ずしも Dirac cone がスピン偏極していることは特別なことではない²⁴⁾。しかし、スピン偏極した Dirac cone 状態は、基礎的な物性物理だけでなくデバイス応用の観点からも極めて興味深い性質であることは間違いない。

3. ビスマストポロジカル絶縁体の母物質—

トポロジカル絶縁体の話に入る前に、それと極めてよく似た純粋な Bi の性質を述べる。Si(111) 清浄表面上に室温で Bi を蒸着するだけで、ある膜厚以上になると高品質の Bi(001) エピタキシャル超薄膜が形成される¹⁾。それは、Fig. 4 の断面透過電子顕微鏡像に見られるように、基板との界面および表面ともに原子レベルで平坦な

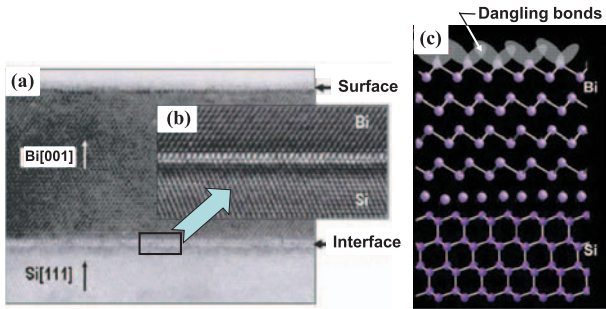


Fig. 4. (color online). (a) Cross-sectional transmission electron micrograph (XTEM) of the Bi(001)/Si(111) interface viewed from the [011] direction of the Si substrate. (b) Magnified image near the Bi/Si interface. (c) Schematics of the atomic structure of Bi film.^{1, 25)}

単結晶性の膜である²⁵⁾。そのため、この超薄膜の電子状態を ARPES で測定すると、Fig. 5 (a) の分散図に示すように、量子井戸状態を示すサブバンドが明瞭に観測される。サブバンド間のエネルギー間隔は、膜厚が厚くなると狭くなるので、価電子帯が量子サイズ効果によって離散化されているのである^{2, 26~28)}。しかし、フェルミ準位を横切る金属的なバンドは膜厚に依存しない。そのバンドは薄膜内部に由来するのではなく、表面に由来しているからである。Bi 膜の最表面には Fig. 4 (c) に模式的に示したように、最表面層の Bi 原子のダングリングボンドに起因する表面状態が存在する。それがフェルミ準位近傍の金属的なバンドとなっているのである。この表面バンドを通る電気伝導も検出されている^{4, 5)}。

この Bi 超薄膜をスピン分解 ARPES で測定してスピンの向きを決定した結果が Fig. 5 (a) 中に三角印で示してある^{3, 28)}。案の定、それぞれのバンドは、スピン↑か↓に分かれている。しかも、それぞれのバンドのスピンの向きは、 $\bar{\Gamma}$ 点に対して対称的に逆転している。これは Rashba 効果によるスピン分裂の特徴である。Fig. 5 (b) は、第一原理計算によって求められたバンド分散図である。細い実線で示した状態がバルクバンドであるが、そのエネルギー・ギャップ中に丸印で示された表面状態バンドが形成されており、しかもスピン分裂していることが再現されている。ARPES ではフェルミ準位以下の状態しか測定できないことを考えると、実験と計算結果は良い一致を示していることがわかる。Fig. 5 (b) から、スピン分裂した表面バンドが伝導帯と価電子帯をつなぐというトポロジカル表面状態と同じ形になっている。ただし、 $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点の間で、表面バンドがフェルミ準位と 4 回交差している。これは、奇数回の交差でなければならないというトポロジカル表面状態の必要条件

を満たしていない。そのために、Bi はトポロジカルに trivial な物質、つまり通常の物質に分類される。

Fig. 6 (b) に、スピン分解なしの ARPES によるフェルミ面測定の結果を示す。 $\bar{\Gamma}$ 点周りに六角形の電子ポケットがあり、その 6 つの頂点方向に楕円形をしたホール・ポケット、さらにその外側に細長いかすかな楕円形の電子ポケットが存在する。それぞれのフェルミ面上での電子スピンの向きをスピン分解 ARPES で調べた結果が Fig. 6 (a) に矢印で示されている。Fig. 3 の Au(111) 表面で見たように、スピンが一定の方向を向いている spin texture 構造となっていることがわかる。

この Bi 表面上でも STM による電子定在波が観測されており、そのフーリエ解析も、トポロジカル絶縁体が登場する前にすでに報告されていた^{29, 30)}。それによると、Fig. 3 の Au(111) 表面で見たように、電子定在波の形成にはスピンが逆転する散乱が禁止されていることが明らかになった。つまり、Fig. 6 (a) に示したように spin texture 構造を持つフェルミ面の電子が散乱されるとき、始状態と同じ向きのスピンを持つ終状態にしか散乱されない「スピン選択的散乱」しか起こっていないのである。

4. トポロジカル絶縁体

4.1 トポロジカル絶縁体とは

トポロジカル絶縁体の厳密な定義は、本特集号の他の記事を参照していただくことにして、ここでは量子ホール効果状態からのアナロジーとして説明してみる。Fig. 7 (b) に示すように、2次元電子ガス系に強磁場を印加すると、電子はローレンツ力によってサイクロトロン運動をする。だから試料の一方の端から他方の端に電流を流そうとしても、この円運動のために電子は流れない。いわば絶縁体状態になっている。これは、ちょうど、原子核の周りをまわる核外電子が隣りのサイトに移れないというバンド絶縁体と同じ状況になっている、実際、エネルギー状態は、Fig. 7 (a) に示すように、無磁場中では連続的で金属的だった状態密度が、強磁場の印加によっていわゆるランダウ準位に離散化し、その間にエネルギー・ギャップを作る。フェルミ準位がそのエネルギー・ギャップの中に位置すると、ちょうど絶縁体（または半導体）と同じ状況となる。よって、金属的であった 2次元電子ガス系が、強磁場によってその内部は絶縁体化したと言える。しかし、その両側の端を見ると、Fig. 7 (b) に模式的に示したように、サイクロトロン周回運動をしようとする電子が端で反射され、それがまた周回運動と端での反射を繰り返して繋がった円弧状の軌道となり、結局、試料の端に沿って電子が一方から他方に流

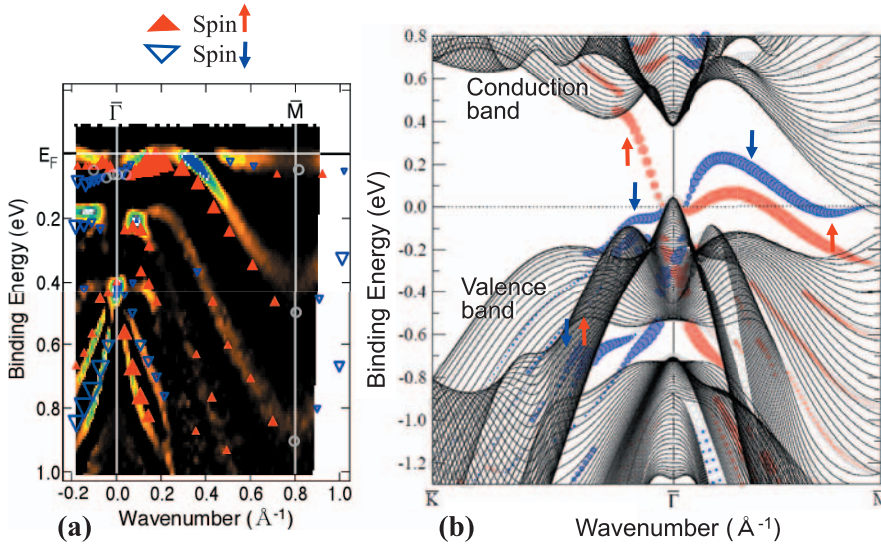


Fig. 5. (a) The spin-split band dispersion of the 7-bilayer Bi (001) films obtained from Spin-Resolved ARPES, overlaid on the dispersion obtained by non-spin-resolved ARPES. (b) The spin-polarized band structure of the *ab initio* calculations for free-standing 7-bilayer Bi slabs.²⁷⁾ Thin solid lines are bulk states, while circles with arrows are surface states.

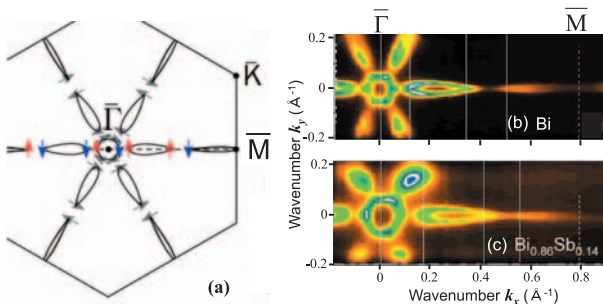


Fig. 6. (a) Schematic drawing of the Fermi surface of Bi (001) ultrathin films in the Brillouin zone, made up of surface states with the spin orientation analyzed by spin-resolved ARPES results. (b) Fermi surface of pure Bi(001) surface mapped by non-spin-resolved ARPES,^{27, 28)} and (c) that of a topological insulator $\text{Bi}_{0.86}\text{Sb}_{0.14}(001)$.³¹⁾

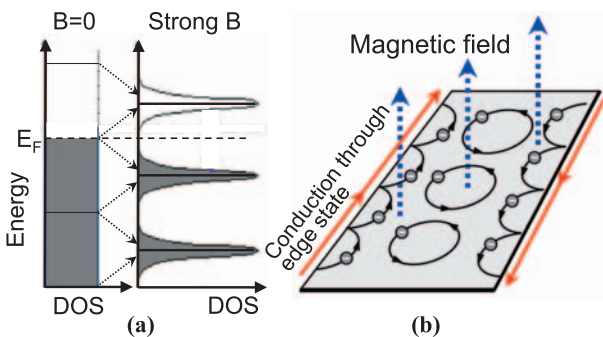


Fig. 7. Quantum Hall regime. (a) Schematic drawing of the energy diagram, showing Landau levels under strong magnetic field. (b) Schematic drawing of cyclotron motion of electrons inside a two-dimensional electron gas system, and skipping orbits at the edges.

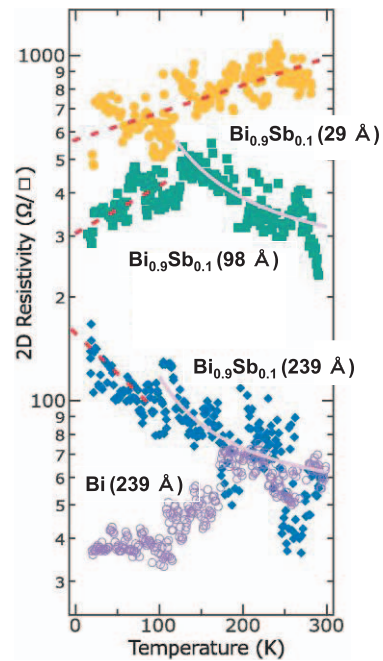


Fig. 8. Temperature dependence of resistivity of ultrathin films of Bi and $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ with different thicknesses.³¹⁾

れることができる (skipping 軌道という)。つまり、内部は絶縁体的だが、端だけは電流が流れる金属状態 (edge 状態) になっているのである。ただし、両側で逆方向の電流が流れるので、ネットの電流はゼロとなる。

この量子ホール効果状態を 3 次元物質に拡張したものがトポロジカル絶縁体であると言える。つまり、スピン軌道相互作用の強い物質中では、外部磁場を印加しなくても、(4) 式で述べた内部有効磁場が存在するため、この量子ホール効果状態と同様の状態になっているとい

う。この内部有効磁場によって伝導電子はくるくると周回運動をするだけで電流を運ぶキャリアとはならない。よって物質内部では絶縁体となる。これがトポロジカル絶縁体である。しかし、その表面では、いわば電子の周回運動が妨げられるために、金属的な電子状態となって電気伝導を担うというのである。だからトポロジカル表面状態は、「物質の端」というだけで生じる電子状態である。また、そのフェルミ面が spin-texture 構造をもっていると、つねに波数ベクトルとスピンの向きが一对一に対応しているため、表面を反対向きに流れる電流は反対向きのスピンを持つことになる。つまりスピン偏極した電流が表面を流れることになる。

従来知られている絶縁体にはいくつかの種類がある。最も一般的な「バンド絶縁体」(結晶内での原子どうしの結合・反結合状態に由来する、または結晶内での電子波の反射に起因するバンド・ギャップを持つ)、少し前まで流行っていた「モット絶縁体」(強い電子相関効果に起因するエネルギー・ギャップを持つ)、汚い物質で見られる「アンダーソン絶縁体」(強い乱れによる電子波の干渉効果によって局在状態となることに起因する)、低次元物質で見られる「パリエルス絶縁体」(電荷密度波の形成に起因する)が知られていた。しかし、トポロジカル絶縁体は、強いスピン軌道相互作用に起因する絶縁体で、全く新しいタイプである。いままでに隠れていて知られていなかった新しい物質の量子相であると言われている。しかも、その物質の表面状態は、上述の説明からわかるように、物質の端である、ということだけで生じる状態であり、表面構造の詳細に依らないことが著しい特徴である。表面物理にとどまらず凝縮系物理全般の分野にわたって興味もたれるのは当然である。

4.2 ビスマス合金系

Bi に Sb を 7-22% 混ぜ込んだランダム合金がトポロジカル絶縁体として知られている⁶⁾。その $\text{Bi}_{0.86}\text{Sb}_{0.14}$ (001) 結晶の薄膜表面から ARPES 測定したフェルミ面を Fig. 6 (c) に示す³¹⁾。Fig. 6 (b) に示された純粋な Bi (001) 結晶のフェルミ面と比べると、 $\bar{\Gamma}$ 点周りの六角形の電子ポケット、その 6 つの頂点方向にある楕円形をしたホール・ポケット、さらにその外側に見える細長い楕円状の電子ポケットすべてがやや大きくなっていることがわかる。つまり、キャリアの数が増えている。しかし、特徴的な形はほとんど変化していない。Spin texture 構造も純粋な Bi 結晶と変わらないこともわかっている。ただ、詳細な解析によると、外側に伸びている細長い電子ポケットのフェルミ面が二重になっており³¹⁾、それによって、 $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点との間にフェルミ面が奇数枚 (5 枚) 存在することが Bi と異なる。この枚数がトポロジ

カルに non-trivial な物質に分類されることの証拠という。

この物質の電気抵抗の温度依存性を測定した結果が Fig. 8 である³¹⁾。239 Å 厚さの Bi(001) 薄膜は、冷却とともに抵抗率が減少しているため、金属的であると言える。これは、半金属であるバルク Bi の性質からも理解できるし、金属的な表面状態からもうなづける。しかし、同じ厚さの $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ (001) 薄膜は、冷却とともに抵抗率が増加するという絶縁体的な性質を示した。確かに Sb を 10% 程度混ぜ込んだだけで絶縁体になったように見える。表面状態は金属的であるが、膜が十分厚ければ、膜内部での電気伝導が支配的となり、金属的な表面状態伝導の寄与が見えていないと考えられる。しかし、この薄膜の膜厚を 29 Å まで薄くすると、冷却によって抵抗率が減少するという金属的な振る舞いに変わった。これは、膜内部の電気伝導の寄与が減少したために、金属的な表面状態が電気伝導に支配的に寄与しているためと解釈できる (29 Å 厚の膜が金属的であるとはいっても、絶縁体的な 239 Å 厚の膜より抵抗率が高いことに注意。ここでプロットしているのは面抵抗率である)。以上のように、電気伝導の測定から、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ の内部は絶縁体であるが表面は金属的であるといえそうだ。もちろん、通常の半導体結晶表面でもバルク内部は半導体 (絶縁体) 的であるが表面状態は金属的である例は多数知られているので、この $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ の結果は珍しいものではない。

混合比は少し異なるが、 $\text{Bi}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ (001) 結晶表面上での電子定在波が観察されており、そのフーリエ変換パターンから電子の後方散乱が消失しているという報告がなされている³²⁾。それが「時間反転対称性によって保護された」トポロジカル表面状態の性質だという主張がされたが、そのような現象は、前節までに述べたようにトポロジカル絶縁体に限った性質ではなく、spin texture 構造をもつフェルミ面で起こる「スピン選択的散乱」が原因となっていることはもはや説明の必要はあるまい。

Bi に Se を混ぜ込んだ規則合金 Bi_2Se_3 もトポロジカル絶縁体といわれている³³⁾。その結晶の薄膜は、(001) 方向に Bi 原子層が 2 枚と Se 原子層 3 枚の合計 5 原子層が成長単位となって (1quintuple layer (QL) と呼ばれる)、Si(111) 表面上にエピタキシャルに層状成長させることができる³⁴⁾。この薄膜の異なる膜厚でのバンド分散を ARPES で測定した結果が Fig. 9 に示されている³⁴⁾。膜厚が薄いときにはエネルギー・ギャップがフェルミ準位の下 0.4 eV 程度のところに開いているが、8 QL の膜厚になると、そのエネルギー・ギャップ中に、交差する直線状の 2 本のバンドが見えてくる。これはまさに、Fig. 1 (d) で模式的に示した Dirac cone 状の表面状態であ

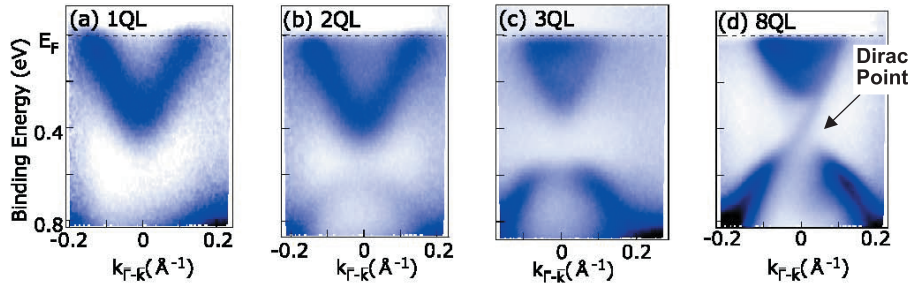


Fig. 9. (color online). Band dispersion images measured by ARPES for (a) 1 QL, (b) 2 QL, (c) 3 QL, and (d) 8 QL ultrathin Bi_2Se_3 films along the $\bar{\Gamma}\text{-}\bar{K}$ direction near the $\bar{\Gamma}$ point, respectively.³⁴⁾

り、バルク Bi_2Sb_3 結晶表面で見られたもの³³⁾と同じである。膜厚が薄い場合、薄膜の表面と裏面（基板との界面）にできるトポロジカル表面状態が相互作用して混成するためにエネルギー・ギャップが開いてしまうと解釈されている。十分厚い膜の表面状態をスピン分解 ARPES 測定すると³⁵⁾, Fig. 1 (d) で述べたように、Dirac cone の右上がりの分枝と左上がりの分枝でスピンの向きが逆になっていることがわかった。そのフェルミ面はやや六角形に近い円形状であり、スピンの向きがその円を周回する方向に向いている spin texture 構造を持つ。

この結晶と非常に近い原子・電子構造を持つ Bi_2Te_3 表面から STM 観察された電子定在波からも、後方散乱が消失していることが報告されている³⁶⁾。やはり、この物質も spin texture 構造のフェルミ面を持っているので当然の現象である。

しかし、その電子輸送特性は不可解な振る舞いを示すことがわかってきた³⁵⁾。低温における磁気抵抗効果が異常を示すが、その原因はわかっていないし、紙数が尽きたので、原著論文³⁵⁾を参照していただきたい。

5. おわりに —スピン流の物理—

トポロジカルに trivial な物質に分類される Bi や Au と、non-trivial な物質に分類される $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ や Bi_2Se_3 を比較しながら、それらの表面状態の性質を述べた。いまままで Rashba 効果によって、スピン分裂した表面バンドと spin texture 構造をもつフェルミ面が形成され、そのためにスピン反転をとまう電子の後方散乱が消失することが知られていた。しかし、トポロジカル絶縁体でもそのような現象が見られ、それこそがトポロジカル絶縁体の性質のように言われてきたが、それは誤解であることが理解されたと思う。トポロジカル絶縁体およびトポロジカル表面状態の真に新しい性質はまだ明らかになっていないと言っていだろう。

しかし、空間反転対称性の破れと強いスピン軌道相互

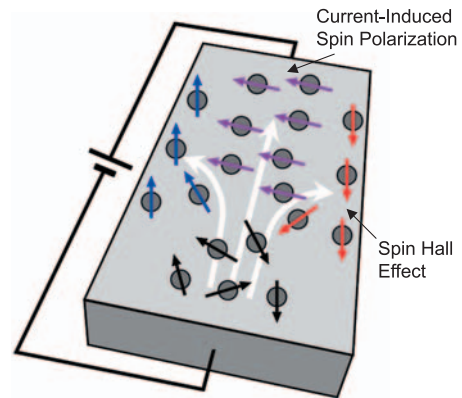


Fig. 10. (color online). Current and spin flows at the surface of a strong spin-orbit-interaction material. Spin Hall effect, which brings about accumulation of spins at both sides, and the current-induced spin polarization effect, which produces spin-polarized current.

作用に起因するスピン分裂した表面状態とフェルミ面での spin texture 構造は、スピン流の物理の研究にとって極めて魅力的な題材である。このような表面状態での電気伝導では、Fig. 10 に示すような現象が期待できる。つまり、(4)式のハミルトニアンから、スピン軌道相互作用に起因する内部有効磁場によって、反対向きのスピンを持つ電子は、反対向きに力を受けて反対方向に曲げられるという「スピン・ホール効果」が起こる。また、spin texture 構造をもつフェルミ面から、スピンの波数ベクトルの向きと一対一に対応しているので、電場をかけてフェルミ面をシフトさせるとスピンのバランスが崩れ電流を流すとスピンの一定方向にそろおうという「電流誘起スピン偏極」という現象も起きうる。このようなスピン流とスピン分布は強磁性探針などを使って「逆スピン・ホール効果」によって電圧信号として検出することも可能となろう。このように、非磁性体の試料でスピン流の現象をさまざまな形で研究することができそうだ。

通常の Rashba 系は Fig. 1 (b), Fig. 3 (a), (b) のように波数空間で正・負の非常に近い場所に反対向きのスピンの存在しているため打ち消し合って正味のスピン伝導現象のシグナルは小さくなってしまふ。一方トポロジカル絶縁体の表面状態は Fig. 1 (d), Fig. 9 (d) のように正の領域と負の領域でスピンの向きが反対のため打ち消されず大きなシグナルが期待できる。しかも、表面科学の常識からすれば、表面構造を変化させることによって、トポロジカル表面状態を多少なりとも制御することができるはずだ。今までに培ってきた表面科学の手法がスピントロニクに応用されることが期待できる。

文 献

- 1) T. Nagao, J.T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa and T. Sakurai : *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105501 (2004); 長尾忠昭, 柳沼 晋, J.T. Sadowski, 齊藤峯雄, 藤川安仁, 大野隆央, 長谷川修司, 櫻井利夫 : *表面科学* **26**, 344 (2005).
- 2) T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E.V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, P.M. Echenique, M. Saito and S. Hasegawa : *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146803 (2006).
- 3) T. Hirahara, K. Miyamoto, I. Matsuda, T. Kadono, A. Kimura, T. Nagao, G. Bihlmayer, E.V. Chulkov, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi and S. Hasegawa : *Phys. Rev. B* **76**, 153305 (2007).
- 4) T. Hirahara, I. Matsuda, S. Yamazaki, N. Miyata, T. Nagao and S. Hasegawa : *Appl. Phys. Lett.* **91**, 202106 (2007).
- 5) 平原 徹, 松田 巖, 山崎詩郎, 長谷川修司 : *表面科学* **30**, 374 (2009).
- 6) L. Fu and C.L. Kane : *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007); D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava and M.Z. Hasan : *Nature* **452**, 970 (2008).
- 7) シャオリヤン・チー, シュウチェン・ザン : *パリテイ* **25**, 4 (2010); X.-L. Qi and S.-C. Zhang : *Physics Today* **63**, 33 (2009).
- 8) 村上修一, 平原 徹, 松田 巖 : *日本物理学会誌* **65**, 840 (2010).
- 9) 長谷川修司 : *日本物理学会誌* **54**, 347 (1999); 長谷川修司 : “見えないものをみる—ナノワールドと量子力学—” UT フィジックス・シリーズ (東京大学出版会, 2008).
- 10) 長谷川修司, 白木一郎, 田邊輔仁, 保原 麗, 金川泰三, 谷川雄洋, 松田 巖, C.L. Petersen, T.M. Hanssen, P. Boggild, F. Grey : *表面科学* **23**, 740 (2002); 勝本信吾, 長谷川修司 : “ナノテクのための物理入門”, 第12章 ナノスケール系の電子状態と電気伝導, 菅原康弘, 粉川良平編 (共立, 2007).
- 11) S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato and T. Nagao : *Progress in Surface Science* **60**, 89 (1999).
- 12) S. Hasegawa, N. Sato, I. Shiraki, C.L. Petersen, P. Boggild, T.M. Hansen, T. Nagao and F. Grey : *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3815 (2000).
- 13) H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato and S. Hasegawa : *Surf. Sci.* **429**, L509 (1999).
- 14) T. Hirahara, I. Matsuda, M. Ueno and S. Hasegawa : *Surf. Sci.* **563**, 191 (2004); T. Hirahara, I. Matsuda and S. Hasegawa : *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2**, 141 (2004).
- 15) H. Aizawa and M. Tsukada : *Phys. Rev. B* **59**, 10923 (1999).
- 16) M. Ono, T. Nishio, T. An, T. Eguchi and Y. Hasegawa : *Appl. Surf. Sci.* **256**, 469 (2009).
- 17) N. Sato, T. Nagao, S. Takeda and S. Hasegawa : *Phys. Rev. B* **59**, 2035 (1999).
- 18) G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner and P. Blaha : *Phys. Rev. B* **65**, 033407 (2001).
- 19) 一般に原子番号の大きいものほど Rashba 分裂は大きい, 例外もいくつかあり, 表面状態の Rashba 分裂の起源としては他にも色々な要素が議論されている. 詳しくは例えば次の文献を参照: 有賀哲也, 八田振一 : *真空* **52**, 577 (2009).
- 20) 単純な Rashba 効果では $\sigma \perp k$ (面内) だが, 現在では面直スピンを持つ系も発見され (例えば 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 : *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096805 (2009).), 理論的にも対称性に基づいた群論的考察がなされている; T. Oguchi and S. Shishidou : *J. Phys. : Cond. Mat.* **21**, 092001 (2009).
- 21) L. Petersen, P. Laitenberger, E. Lægsgaard and F. Besenbacher : *Phys. Rev. B* **58**, 7361 (1998).
- 22) A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg : *Nature Physics* **3**, 36 (2007).
- 23) http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
- 24) F.V. Tikhonenko, A.A. Kozikov, A.K. Savchenko and R.V. Gorbachev : *Phys. Rev. Lett.* **103**, 226801 (2009).
- 25) T. Nagao, S. Yaginuma, M. Saito, T. Kogure, T. Ohno, S. Hasegawa and T. Sakurai : *Surf. Sci.* **590**, L247 (2005).
- 26) 平原 徹 : *真空* **52**, 582 (2009).
- 27) T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E.V. Chulkov, Y.M. Koroteev and S. Hasegawa : *Phys. Rev. B* **75**, 035422 (2007).
- 28) T. Hirahara, K. Miyamoto, A. Kimura, Y. Niinuma, G. Bihlmayer, E.V. Chulkov, T. Nagao, I. Matsuda, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi and S. Hasegawa : *New Journal of Physics* **10**, 083038 (2008).
- 29) T.K. Kim, J. Wells, C. Kirkegaard, Z. Li, S.V. Hoffmann, J.E. Gayone, I. Fernandez-Torrente, P. Häberle, J.I. Pascual, K.T. Moore, A.J. Schwartz, H. He, J.C.H. Spence, K.H. Downing, S. Lazar, F.D. Tichelaar, S.V. Borisenko, M. Knupfer and Ph. Hofmann : *Phys. Rev. B* **72**, 085440 (2005).
- 30) 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 : *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196802 (2004).
- 31) T. Hirahara, Y. Sakamoto, Y. Saisyu, H. Miyazaki, S.

- Kimura, T. Okuda, I. Matsuda, S. Murakami and S. Hasegawa : *Phys. Rev. B* **81**, 165422 (2010).
- 32) P. Roushan, J. Seo, C.V. Parker, Y.S. Hor, D. Hsieh, D. Qian, A. Richardella, M.Z. Hasan, R.J. Cava and A. Yazdani : *Nature* **460**, 1106 (2009).
- 33) Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava and M.Z. Hasan : *Nat. Phys.* **5**, 398 (2009) ; H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang and S.-C. Zhang : *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).
- 34) Y. Sakamoto, T. Hirahara, H. Miyazaki, S. Kimura and S. Hasegawa : *Phys. Rev. B* **81**, 165432 (2010).
- 35) T. Hirahara, Y. Sakamoto, Y. Takeichi, H. Miyazaki, S. Kimura, I. Matsuda, A. Kakizaki and S. Hasegawa : *Phys. Rev. B* **82**, 155309 (2010).
- 36) T. Zhang, P. Cheng, X. Chen, J.-F. Jia, X. Ma, K. He, L. Wang, H. Zhang, X. Dai, Z. Fang, X. Xie and Q.-K. Xue : *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009).