

の光学的性質はすべて励起子で記述されることを示した。1999年安藤恒也らは、CNTやグラフェンの6方格子の単位胞内の2つの炭素原子AとBの間の対称性から、ブリルアン領域の角のK点を^{さいてん}騰点として波動関数にベリー位相があること、それによって後方散乱が消失し、巨大磁気抵抗が現れることを予言した。このAとBの原子の対称性は、グラフェンやCNTの特異な物性と密接に関連する。たとえば励起子に対し、発光が禁制の暗励起子の存在や波数ゼロの電子-電子相互作用の消失などが理論的に予想されている。CNTの物理は、合成も測定も困難であったので、理論が先行し実験が検証するという展開になっている。

CNTは応用でも、タッチパネルの透明伝導膜として中国で実用化され、年間1000万台を超える生産が実現している。またCNTを用いたFET(電界効果トランジスター)を用いた集積回路は実験室レベルで実現していて、さらに電流を流す回路の部分も炭素でできたオールカーボンデバイスがまったく透明な膜上に透明なデバイスとして大野雄高によって実現されている。

■ グラフェン

2004年ガイム(A. Geim)とノボセロフ(K. Novoselov)は、層状物質のグラファイトをスコッチテープでへき開することで1原子層のグラフェンを実現した。へき開によって1原子層ができていることを光学顕微鏡の濃淡の像で確認した(1層につき約2.3%の光吸収がある)。さらにグラフェンの量子ホール効果が室温でも観測できることを示すなど、一気にグラフェンに関する研究がフィーバーした。ガイムらは2010年にノーベル物理学賞を受賞した。グラフェンは、上記のAとBの原子の対称性によって、ブリルアン領域のK点でエネルギーバンドが波数 k に線形なバンドであり、価電子帯と伝導帯がK点(K'点)1点で接するディ

ラックコーンとよばれる特殊な形をもつ。この線形バンドは、有効質量がゼロ、エネルギーギャップがゼロ、磁性が大きな軌道反磁性、ゲート電圧をかけてもトンネル確率が1(クライントンネル効果)など常識を覆すエキゾチックな物性を示した。有効質量がゼロと関連して、グラフェンの電子の移動度が従来の化合物半導体と比べても大きな値をもち、しかも常温でも大きな値を維持するなど、高速デバイスへの応用が強く期待する結果を得た。一方、エネルギーギャップがゼロであることやクライントンネル効果は、従来のFET構造でデバイスをつくるのが困難であることを示しており、その解決策に関していろいろな提案があるが、決定打がまだないのが実情である。非常に高い移動度を得るには、グラフェンが六方晶窒化ホウ素(h-BN)原子層上に置かれていることが必要であり、NIMSの谷口尚らが供給するh-BN結晶が世界中のグラフェンのトップデータを支えている。さらに遷移金属ダイカルコゲン原子層物質(半導体)や酸化物原子層(絶縁体、金属)など、原子層数層の物質の特性が現在精力的に測定されていて、今後このような原子層物質をどのように積み上げるとかという物質設計が、いろいろな問題

解決の糸口になることが期待されている。

■ まとめ

このようにナノカーボン物質は着実に大きな進歩を遂げ、すでに応用が実用化段階にきている。今後CNTの応用やグラフェン、さらに原子層の物理は新しい物質の参入とともにまったく異次元の近未来社会をつくっていくものと考えられる。

参考文献

- 1) 齋藤理一郎:「フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学」基礎から学ぶ物理学最前線5, 共立出版(2015). 最新の本, 参考図書もすべて紹介している. 高校生以上対象の比較的読みやすい入門書.
- 2) R. Saito et al.: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998). 数式が中心で専門的であるが、グラフェンの電子状態の説明もあるので、現在もよく引用されている.
- 3) <http://flex.phys.tohoku.ac.jp/japanese/index.html>. 著者のWebページ. いろいろな情報やリンクがある. また新学術領域研究「原子層科学」のTopページ<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/gensisou/>やFacebook(原子層科学)でも最新情報を得ることができる.

表面物理学

長谷川修司

筆者が大学院修士課程に入学して「表面科学」の世界に足を踏み入れたのが1983年、およそ30年前のことになる。表面科学は、物理、化学、分析、デバイス、触媒など複数の分野がかかわる学問領域

であり、その学際性(interdiscipline)が強調されてきたが、物理的な側面をとり出せば、この30年で「表面物理学」という確固たる領域が確立し、いまでは物性物理の重要な一分野(discipline)となっ

た。そしていま、ナノ科学や環境・エネルギー科学といった新たな学際領域を生み出す母体となっている。

■ 構造から機能・物性へ

1985年、高柳らは、発見から20年にもわたって研究者を引きつけ論争されていたシリコン結晶表面の原子配列を、電子回折法でみごとに解き明かした。この成果が、初期の表面物理分野での金字塔といえるだろう。それに至る過程で、さまざまな実験および理論の研究手法が開発されて試され、今日の表面物理の源流をつくったといえる。このシリコン結晶表面の解明を境にして、表面物理はそれ以前の構造解析・分析を中心とした揺籃期から、物性物理としての色彩を濃くしていく成熟期に徐々に移っていく。1986年のノーベル物理学賞になった走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscopy, STM)による原子配列の直視から、2007年ノーベル化学賞になった光電子顕微鏡による固体表面上での触媒反応の直視に象徴されるように、構造から機能・物性へと研究が広がっていった。STMなどの探針による「原子・分子操作」や原子層のエピタキシャル成長に代表される構造制御によって、表面だけでなくナノ構造体の物性物理という方向にも大きく発展した。

■ 研究手法の進化

研究の進展には、研究手法の発明・進化とともに、魅力的な研究対象となる物質系の出現が欠かせない。その2つが両輪となって歴史をつくっていく。STMに代表される原子尺度の空間分解能をもつ実験手法の発明から始まり、エネルギー、波数、スピン、時間分解の計測法がつぎつぎと開発されてきた。特筆すべきはSTMに代表される走査プローブ顕微鏡法と光電子分光法の格段の進歩と普及であろう。後者は、2次元電子検出器の開発によってバンド分散がきわめて容易に

短時間で測定できるようになった。最近では電子スピン検出器やパルス光による励起と組み合わせ、スピン・時間・角度分解光電子分光測定も特別なことではなくなっている。STMでは、磁性探針を使って個々の原子のスピン状態が解析可能となり、また、パルスレーザー光と組み合わせたりパルスバイアス電圧を印加したりしてポンププローブ型STMが開発され、キャリアスピンダイナミクス現象が、原子尺度の空間分解能とフェムト秒(fs)に至る時間分解能を併せもって観測されている。原子間力顕微鏡(atomic force microscopy, AFM)では、個々の原子や分子の外形のみでなく、最近では分子内の原子結合までも可視化できることが示された。これらの実験テクニックが特定のグループだけに独占されることなく広く研究者コミュニティに広がっていることがその重要性をますます高めている。一方、表面系は第1原理理論計算の格好の題材となり、計算機性能の格段の向上に支えられて大きな成果を挙げてきた。最近では、真空中での固体表面だけでなく、溶液中での固体表面と溶液分子との相互作用や反応までもシミュレートされるようになり、電気化学現象などを物理の目で見ることが可能となった。

■ 新しい研究対象の出現

新しい研究対象としては、トポロジカル絶縁体の出現がもっとも大きなインパクトを与えたであろう。ここ10年での爆発的な研究によって表面物理を物性物理の中心舞台へと押し上げるようになった。それ以前から、物質表面での空間反転対称性の破れに起因して、強いスピン軌道相互作用をもつ物質ではスピン分裂した表面電子状態が形成され(ラシュバ効果)、スピン分解光電子分光法の実用化と相まって大きな研究トレンドをつくり始めていた。そこに、スピン軌道相互作用によるバンド反転が起こっているト

ポロジカル物質が見いだされ、その表面にはスピン分裂したカイラルディラックコーン状の金属的な表面状態ができることが示された。この「トポロジカル表面状態」は、従来から知られていた「タム-ショックレー型表面状態」のように、物質表面での化学結合やポテンシャルの変化、あるいは結晶格子の周期性の途絶に起因するものではなく、パリティの異なる2つの領域の界面に必ず出現するというまったく異なる成因による。まさに時代を画する発見であった。上述のラシュバ効果によってスピン分裂した表面状態は、表面の汚染や欠陥の導入によって壊されてしまうが、トポロジカル表面状態はそのような表面構造・組成の変化や欠陥・汚染によって消し去ることはできない。そのような頑強な性質のためにデバイスへの応用の可能性もさかんに研究され始めている。

表面物理にとってもう1つの重要な研究対象は、グラフェン、およびその同形のシリセンなど単原子層物質である。その2次元性と同時にトポロジカル性が興味深い物理の研究対象となり、デバイス応用だけでなく物性物理の重要なトピックとなっている。それら2次元物質や2次元トポロジカル絶縁体の端状態は、興味深い電子・スピン輸送の舞台となる。

■ 表面輸送

ここ15年間、表面状態による電子輸送などの電子物性的な研究が徐々に進んでいくようになってきた。表面状態バンドは、基板結晶のバルク状態でのエネルギーギャップ中に形成されることが多いので、電子的には基板と直接つながっていない。そのため、結晶最表面の1, 2原子層だけに局在し、しかし、面内には広がった2次元電子系を形成する。しかも、表面特有の原子配列構造によって特徴あるバンド構造をもつこともある。特定方向に原子が列構造をつくって擬1次元的な電子状態となり、その結果、パイエル

*1 高温状態での金属では電子密度が様に分布しているが、低温に冷却すると電子密度が周期的な濃淡をもつ分布に変化し、電子が動けなくなって絶縁体状態に転移することがある。これは金属絶縁体転移の一種であり、低次元系で起こりやすい。起源として、電子格子相互作用やクーロン斥力効果がある。とくに1次元的な金属状態をもつ物質ではバイエルス不安定性に起因する格子ひずみに伴って

フェルミ波長の半分の周期をもつ電荷密度波が低温で形成される。

ス不安定性による電荷密度波転移^{*1}が観察されている。1次元金属系で予想されている朝永-ラッティンジャー液体の探索も結晶表面系で長年行われている(が、まだ発見されていない)。

このような低次元電子系という観点だけでなく、最近では、上述の空間反転対称性の破れに起因する種々の物理が表面物理の研究トピックスとして注目されている。表面は、その片側が電子で満ちている物質であり、もう片側が真空なので、非対称な状況下に存在する。そのため、どんな物質でも表面では空間反転対称性(パリティ)が破れている。そうすると、たとえば、超伝導のクーパー対のパリティが破れ、スピン1重項と3重項が混合した状態となる。実際、最近、半導体結晶表面上に1, 2原子層の金属が吸着して形成される表面構造で超伝導が発見

され、パリティの破れた超伝導ではないかと予想されている。また、上述のラッシュバ効果表面状態やトポロジカル表面状態において、そのスピン繊維構造をもつフェルミ面のために、スピン偏極した電流を表面状態に流せるのではないかと考えられている。さらに、電流を伴わない「純スピン流」を生み出すスピンホール効果の検出も表面状態を利用して行われつつある。

表面物理で培われてきた膨大な蓄積が、いまようやく物性物理として利用され始め、さらにスピントロニクスやデバイスおよびセンサーへの応用が語れる段階になってきた。今後、表面系に特有な物性を人為的に制御したり、逆にバルク結晶では不可能な構造を表面上で人為的に実現したりして、新規な物性物理の題材を提供するものと期待できる。

まったく異なる異常なふるまいを示す。フラストレーションがない場合には起きる相転移や磁気長距離秩序が消失し、マクロな残留エントロピーが出現することが、ワニエ(G. H. Wannier)や庄司一郎による厳密解で1950年代に明らかにされた。また、ある種のスピネル化合物では、フラストレーションのため低温までスピンが長距離秩序をもたずゆらぐ可能性が、アンダーソン(P. W. Anderson)によって議論された。

■ スピングラス研究の歴史

本稿のもう1つのターゲットである「スピングラス」も、じつはフラストレーションを有しており、その意味で「フラストレート系」の1種である。ただしフラストレーションの原因は、幾何学的フラストレーションというより強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合にある。もう1つの要因として、スピングラスでは系の乱れ(ランダムネス)が重要である。スピングラス状態では、スピンは空間的にはランダムに、しかし時間的には凍結した状態になっている。強磁性や反強磁性とは異なる、磁性体の1つの熱力学相である。非常に遅いガラス的な緩和や特徴的な非平衡ダイナミクスを示し、「ガラス(ガラス)」という言葉で象徴されるように、分子ガラスや構造ガラスの問題とも共通した面をもつ^{4)~6)}。

スピングラス研究が活発化したのは、1972年、マイドゥッシュ(J. A. Mydosh)らにより、後にカノニカルスピングラスとよばれるようになる一連の希薄磁性合金の帯磁率に、相転移の存在を示唆するような鋭いカスプ状の異常が観測されたことが契機である。じつは「フラストレーション」という言葉は、このような状況下、スピングラス挙動を生む重要な要因としてトゥールーズ(G. Toulouse)により使われたのが最初である。カノニカルスピングラスに続いて、金属・絶縁体、結晶・非晶質、さまざまな異方性ク

スピングラスとフラストレーション

川村 光

「スピングラス」研究と「フラストレーション」研究は、ともに主として磁性分野を主舞台に展開されてきたが、概念的な興味が研究を主導してきた面も強く、広い普遍性をもつ。物性物理における「フラストレーション」とは、系を最適化するいくつかの条件がおたがいに競合した「あちらを立てれば、こちらが立たず」といった状況を指す。幾何学的フラストレート磁性体とよばれる一連の磁性体が典型例である。〈図1〉に示すように、三角形上で反強磁性カップルしたスピンでは、スピンの秩序化が抑制され、大きなゆらぎが発生する。これがフラスト

レーションである。フラストレーションは、三角形をユニットとした結晶格子——2次元三角格子やカゴメ格子、3次元パイロクロア格子など——において、マクロスケールで発現する^{1)~3)}。

■ フラストレーション研究の歴史

フラストレーション研究の歴史は長い。「フラストレーション」という言葉が一般化するのには後になるが、すでに1950年代に萌芽が出されている。たとえば、フラストレーションを有する三角格子やカゴメ格子上の反強磁性イジングモデルは、フラストレーションがない場合は