

## I. 概要

## 表面電子状態

## —タム・ショックレー状態からトポロジカル状態—

東京大学大学院理学系研究科 長谷川修司

## §1 はじめに

結晶表面の電子状態が最近注目を集めている。それは、トポロジカル絶縁体が発見され、その研究が世界中で盛んに行われようになって、改めて表面電子状態が物性物理のメインテーマの一つになってきたからであろう。しかし、多くの論文で、表面の物性を調べるのは再現性に乏しく難しいという記述を見かける。それは当たり前で、表面の清浄性や平坦性などを制御しなければトポロジカル絶縁体の表面といえども再現性のある実験結果を得ることはできない。よく、トポロジカル表面状態は時間反転対称性を破らない不純物や欠陥に対して頑強であるという記述を見かけるが、これが、表面がどんなに汚れていたり酸化されたりしても、あるいは表面がザラザラになっていても同じ特性を示すという意味ではないことはよく認識すべきである。いわゆる「バルク・エッジ対応」によってトポロジカル表面状態が消えることはないが、その特性が劣化することは普通の物質と同じようにみられる。

トポロジカル表面状態研究の隆盛以前に、バルク結晶の内部とは違った電子状態が結晶表面にできることが知られていた。その成因は、結晶の周期性の切断のため、あるいは電子が表面近傍で感じるポテンシャルが内部と違うためであり、「タム状態」とか「ショックレー状態」と呼ばれていた。それらは、ポテンシャルや化学結合といった局所的な状況の特異性に起因しているので、当然、表面の汚れや酸化、欠陥などに敏感に影響を受ける。そのため、その表面電子状態の性質を調べるためには、超高真空などの極めてよく制御された

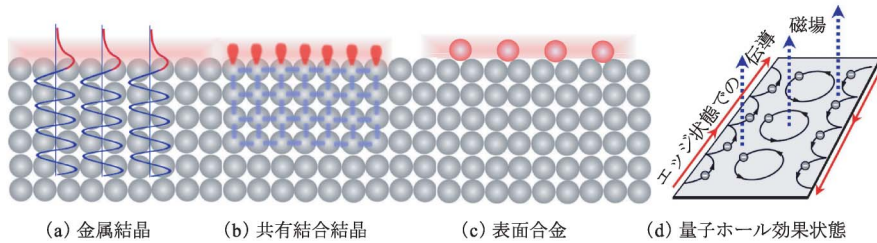
環境で試料表面を準備し、それを空気に曝さずに「その場」で測定することが必須であった。実は、成因のまったく違うトポロジカル表面状態といえども、表面での化学結合やモルフォロジーなどに影響を受けるので、タム・ショックレー状態の性質も併せ持っていることを忘れてはいけない。

表面電子状態は、成因にかかわらず、2次元電子系となっている。また、表面近傍での原子配列の対称性・周期性がバルク結晶と異なる場合が多いので、それに起因する特異な現象・特性が現れる。また、表面の片側は何もない真空なので、表面近傍だけをみると、結晶構造に関わらず常に空間反転対称性が破れている。そのため、スピン軌道相互作用が強い場合にはスピンの向きに依存したエネルギー状態をとる(ラシュバ効果)。

このように、結晶表面は、低次元性、バルク結晶とは異なる対称性・周期性、対称性の破れ、そして異なるトポロジが接するところという特異性に起因して、3次元バルク結晶とは異なる意味で多彩な物理の舞台となっている。本稿では、表面電子状態の基礎事項を復習したのち、筆者のグループが関係した最近の話題をいくつか紹介する。

## §2 表面電子状態の成因

金属結晶の表面では、ブロッホ波として振る舞っている電子が一部、真空側に染み出す[第1図(a)]。この模式図からも、表面近傍で電子が感じるポテンシャルが、結晶内部でのポテンシャルと異なることは容易に想像できるだろう。また、結晶の3次元周期性のうち表面平行方向の周期性は維持されるが、表面垂直方向の周期性が途切れる



第1図 (a)-(c) 結晶表面での現象と表面電子状態. (d) 量子ホール効果状態でのエッジ状態.

ので、表面近傍でブロッホ波が大きく変調される。

共有結合性結晶の半導体や絶縁体では、最表面原子層には結合の相手がない未結合手(ダングリングボンド, 不対電子)が存在し[第1図(b)], 当然, そのエネルギー状態は結晶内部での結合・反結合状態とは違う。

結晶表面上に異種原子が吸着したりすると[第1図(c)], それとの化学結合ができ, ときには規則的な合金原子層ができたりして, これまたバルク結晶にはない電子状態となる。

このように, ポテンシャルや化学結合, 結晶周期性の切断などの観点から見ると, 結晶表面では内部と異なる電子状態をとることが理解できる。また, 表面平行方向には周期的な結晶構造をとるので, 表面だけに局在する2次元バンド構造を作る。このような表面電子状態を, タムは強束縛近似の考え方で, ショックレーは自由電子近似の考え方で導き出した。このようなタム状態・ショックレー状態が伝統的な表面電子状態の考え方である。

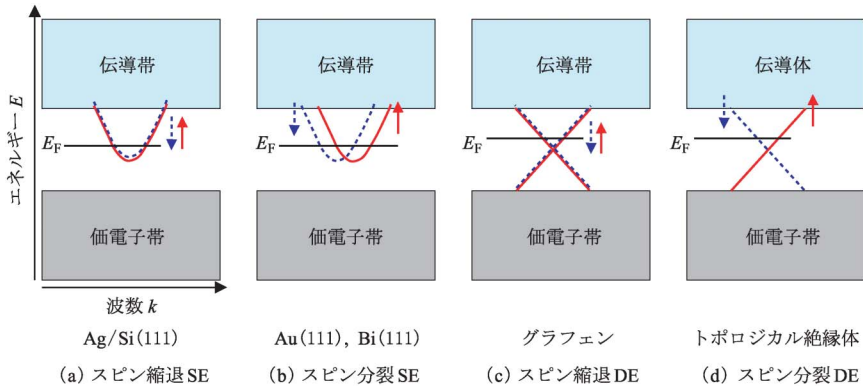
これに対して, トポロジカル表面状態はまったく異なる概念から出てきている。まず, バルク結晶のバンド構造において, 強いスピン軌道相互作用のため, 軌道によってエネルギー準位が大きく変化し, その結果, 価電子バンドの頂上と伝導バンドの底が入れ替わる「バンド反転」が起こっている物質がある。たとえば, 価電子バンドが $p$ 軌道由来で, 伝導バンドが $s$ 軌道由来の場合, 両者が入れ替わるとパリティが逆転する。なぜなら,  $p$ 軌道のパリティが奇で,  $s$ 軌道は偶のパリティをもつためである。

そうすると, バンド反転が起こっている物質と, バンド反転が起こっていない物質を接続すると, それぞれの伝導バンドのパリティが違うので, 電

子的に素直には接続しない。そのような界面には, パリティの異なる価電子バンドと伝導バンドをつなぐ金属的な電子状態ができて, 2つの異なる物質の間を橋渡しすることになる。バンド反転を起こしている物質が「トポロジカル絶縁体」であり, バンド反転を起こしていない物質は通常の絶縁体, 「トリビアル絶縁体」と呼ばれている。真空はトリビアルな絶縁体とみなせるので, 真空との界面, つまり, トポロジカル絶縁体の表面には, 上述の金属的な電子状態が常に存在することになる。これが「トポロジカル表面電子状態」である。

つまり, この表面状態の起源は, バルク結晶のバンド構造の反転に起因しているので, タム・ショックレー表面状態と異なり, 結晶表面での化学結合やポテンシャルの特異性などとはまったく関係ない。つまり, バルク結晶のバンド構造が「ひねられて」いるために結晶表面に現れる電子状態であり, これをもって「バルク・エッジ対応」と呼ばれている。それゆえ, バルクのバンド構造の「ひねり」が解消されない限り, この表面電子状態は消えることはない。タム・ショックレー表面状態は, 表面を汚したり酸化させたりすると容易に消滅してしまうので, この対比から, トポロジカル表面状態は表面の汚れや欠陥に対して頑強(robust)であると言われ, ときには「トポロジーによって保護」されているとも言われる。

トポロジカル表面状態は, 2次元電子系の量子ホール効果状態とのアナロジーから定性的に説明されることが多い。第1図(d)に示すように, 強磁場を2次元電子系に垂直に印加すると, 古典的描像でいえば, 系の内部にいる電子はサイクロトロン円運動をして局在してしまうが(絶縁体化), 端(エッジ)に近い電子は, 端に反射されてスキッ



第 2 図

表面電子状態のさまざまなバンド分散. 点線がダウンスピン, 実線がアップスピンの電子を表わす [文献 1) より]. SE: シュレディンガー電子, DE: ディラック電子,  $E_F$ : フェルミ準位.

プするように伝導する金属的なチャネルを作る. しかも, 端での電子の動きは磁場によって引き起こされているので, 電子は仕事をされていない. その結果, エッジチャネルでの伝導は無散逸となる. これは, 端の構造や化学状態によらずに起こる. この概念を 3 次元結晶に拡張したのがトポロジカル絶縁体といえる. そこでは, 磁場をかけなくとも, 強いスピン軌道相互作用による「仮想磁場」がはたらいて, 同様に物質内部では電子が局在して絶縁体になるが, 表面には金属的な表面電子状態ができる. それがトポロジカル表面状態であるという説明になる. このときの仮想磁場を記述するために, リアルな磁場のベクトルポテンシャルに相当する「ベリー位相」という概念が使われる. このような議論から, ホール効果は磁場によって引き起こされるのではなくベリー位相に起因するという, 深い物理が認識されてきた.

表面電子状態のバンド分散には, 第 2 図に示すようにさまざまなタイプがある<sup>1)</sup>. バンド端近傍が放物線となる「シュレディンガー電子」の場合 [第 2 図(a), (b)], 直線的な分散をもつ質量ゼロの「ディラック電子」の場合 [第 2 図(c), (d)], しかも, それぞれについて, スピンの向きに依存してエネルギーが異なる「スピン分裂」した場合 [第 2 図(b), (d)], 両方のスピンの電子のエネルギーが等しい「スピン縮退」した場合 [第 2 図(a), (c)] がある. スピン分裂した表面電子状態は, ラッシュバ効果のあるトリビアル物質の表面 [第 2

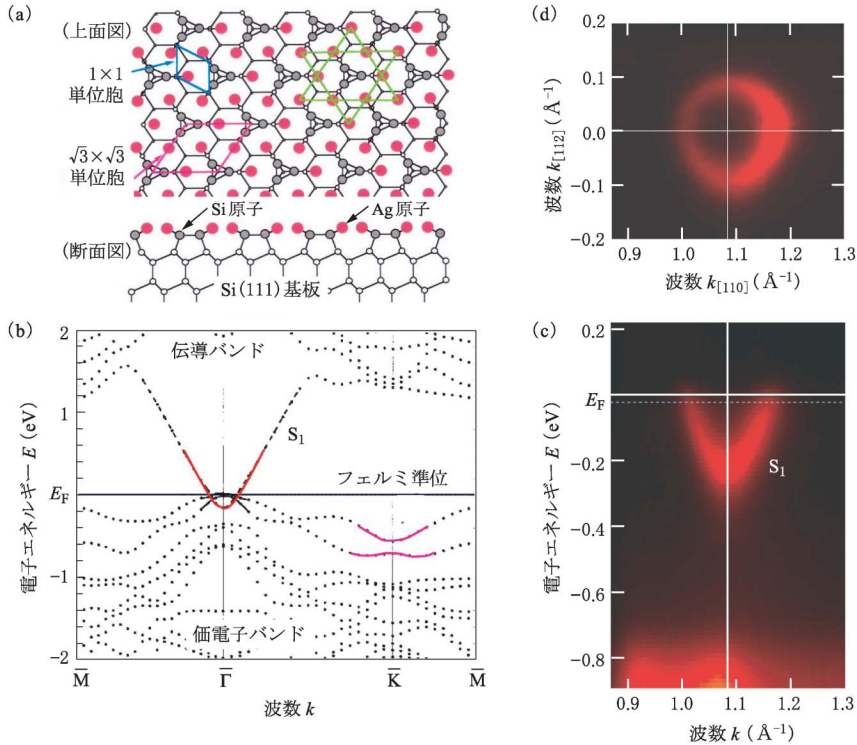
図(b)] やトポロジカル表面電子状態 [第 2 図(d)] で見られる. とともに強いスピン軌道相互作用に起因する.

また, ある向きのスピンをもつ電子バンドに着目すると, 一般に, トポロジカル絶縁体では奇数本の表面電子バンドがバルクバンドギャップ間を横切るが, トリビアル物質では必ず偶数本の表面電子バンドがバンドギャップを横切る. このルールによれば, 第 2 図(a)–(c) はトリビアル物質の場合を示し, 第 2 図(d) はトポロジカル絶縁体の場合を示している. 以下の節でそれぞれの例を紹介する.

### §3 タム・ショックレー表面状態

従来のタム・ショックレー型の表面状態の代表例として, Si(111)- $7 \times 7$  清浄表面や Si(001)- $2 \times 1$  清浄表面のダングリングボンド状態が知られている. 前者ではおよそ half-filled の金属的な表面バンドとなり, 後者では占有状態と非占有状態に分かれて半導体的な表面バンド ( $\pi$  および  $\pi^*$  バンド) を形成する.

Si(111) 表面上に 1 原子層の Ag 原子を吸着させたときに形成される Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 再構成表面 [第 3 図(a)] の表面状態も長年研究されてきた代表例である. 第 3 図(b), (c) 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



第3図

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag表面. (a) 原子配列の模式図. (b) 理論計算によるバンド分散 [文献2)より]. (c) 角度分解光電子分光法によって求められた表面電子バンドの分散図, および (d) フェルミ面 [文献3)より].

定によって, 放物線的な表面バンドがバルク Si 基板のバンドギャップ中に形成される<sup>2,3)</sup>. 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, 第3図(d)に示すように,  $\Gamma$  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<sup>3)</sup>. 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表面電子状態といえる. 実際, STM によって, いわゆる電子定在波(準粒子干渉パターン)が観察でき, そこから求められた有効質量 ( $m^* = 0.13m_e$ ) は第3図(c)の放物線の形状から求められた値と一致している<sup>3)</sup>. また, この表面状態ではスピン軌道相互作用が小さいためスピン縮退しているとみなせる [第2図(a)]. 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ので, 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. したがって, 表面の汚れや酸化, 欠陥等に敏感であり, 超高真

空中でのみ保持される.

#### §4 空間反転対称性の破れ —表面ラッシュバ効果—

貴金属 Au, Ag, Cu の (111) 結晶表面では, 上述の例と同様の放物線型のバンド分散をもつジョックレー表面状態ができることが知られている. さらに, 特に重元素の Au(111) 表面では, 強いスピン軌道相互作用のために, 電子のスピンの方に依存してバンドが分裂することが知られており, 「表面ラッシュバ効果」と呼ばれている.

まず, スピン縮退と分裂に関する基礎事項を復習する. 一般に, 波数ベクトル  $\mathbf{k}$  でアップスピン  $\uparrow$  の電子の状態 ( $\mathbf{k}, \uparrow$ ) は, 時間反転操作によって両ベクトルとも反転した状態 ( $-\mathbf{k}, \downarrow$ ) に変換される. 磁場や磁性不純物がない場合には時間反転対称性が保たれるので, この2つの状態のエネルギー



ギーは等しい。

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

一方、空間反転操作をすると、波数ベクトル(極性ベクトル) $\mathbf{k}$ の向きは変わらないので反転した座標系では $-\mathbf{k}$ と表わされるが、スピン(軸性ベクトル)は座標とともに反転するので反転した座標系でも向きは変わらないように見える。よって、状態 $(\mathbf{k}, \uparrow)$ は状態 $(-\mathbf{k}, \uparrow)$ に変換される。よって、空間反転対称性のある結晶内部では、この2つの状態のエネルギーが等しい。

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

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ので、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関わらず同じエネルギーになるというスピン縮退(Kramers 縮退)が導かれる。

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

しかし、結晶表面では、片側が物質で反対側が真空という非対称な状況なので、どんな結晶でも一般に空間反転対称性が破れている。そのため、(2)式が成り立っていないことになり、その結果、バルク電子状態がスピン縮退していても、表面電子状態はその縮退が解ける。

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) \neq E(\mathbf{k}, \downarrow) \text{ (スピン分裂)} \quad (4)$$

これが表面ラッシュバ効果である。上述の議論は物質に依存しない極めて一般的な原理であるが、実際に観測されるアップスピン状態とダウンスピン状態のエネルギー差はスピン軌道相互作用の大きさによって決まり、すべての物質の表面電子状態で有意なスピン分裂が観察されるわけではない。スピン分裂の大きさは下記のハミルトニアン(第3項(ラッシュバ項)で記述される。

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) + \frac{1}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\text{grad } V(\mathbf{x}) \times \mathbf{p}) \quad (5)$$

静電ポテンシャル $V(\mathbf{x})$ 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 $\mathbf{p}$ との外積 $\text{grad } V(\mathbf{x}) \times \mathbf{p}$ と、電子のスピン $\boldsymbol{\sigma}$ 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。 $\text{grad } V(\mathbf{x}) \times \mathbf{p}$ が電子が感じる“仮想磁場”とみなせ、Rashba項は、その仮想磁場によるゼーマン分裂ともみなせる。この仮想磁場は、常に電子の運動量に直交する方

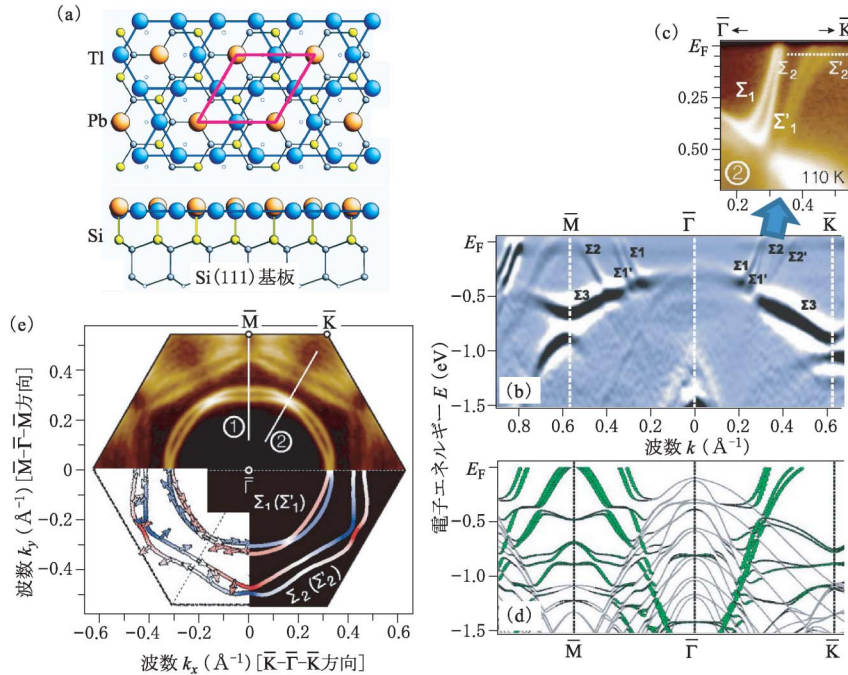
向にかかっているため、実空間でも運動量空間でも一定方向に向いているわけではない奇妙な磁場である。

原子核の周りを回る核外電子、という「実験室系」の見方ではなく、核外電子の静止系から見ると、その電子の周りを原子核が回っているため、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仮想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 $\text{grad } V(\mathbf{x})$ が大きくなるのでスピン分裂が大きく観測される。実際には $\text{grad } V(\mathbf{x})$ だけでなく、電子波動関数の分布の非対称性も分裂幅に効いてくる<sup>4)</sup>。

ラッシュバ効果を示す例が第4図である。Si(111)表面に1原子層のTlと1/3原子層のPbを蒸着すると、第4図(a)に示すように $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期を示すTlとPbの1原子層の規則合金層が形成される<sup>5)</sup>。それをARPES測定すると第4図(b)に示すようなバンド分散図が得られる<sup>5)</sup>。 $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ 方向と $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$ 方向ともに、フェルミ準位 $E_F$ を横切る分散の大きい金属的なバンドが見られる。しかも、それらは二重に分裂しているように見える。一部を拡大したものが第4図(c)に示されているが、確かにバンドが二重になっている。第4図(d)は、第4図(a)の原子配列に基づく第一原理計算の結果であり、ARPES測定結果をよく再現している。計算によると、二重にみえるバンドの電子スピンの向きは互いに反対向きであることがわかった。スピンの向きの違いによるエネルギー分裂の幅は150 meV程度にも達する。

第4図(e)の上半分は、ARPES測定によって得られたフェルミ面であり、下半分は第一原理計算によって得られたフェルミ面である。円形に近いフェルミ面と六角形に近い形のフェルミ面の2つがあり、それぞれが二重に分裂していることがわかる。この分裂は、第4図(b)-(d)でみた金属的なバンドの分裂に対応している。また、小さい矢印はフェルミ電子のスピン(面内成分)を示しており、クラマースペアだった2つのバンドの間でスピンの向きが互いに反対向きになっているのがわかる。

このように表面ラッシュバ効果によってスピン分



第4図 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Pb+Tl)表面 [文献5]より. (a) 原子配列の模式図. (b) ARPES 測定によって求められたバンドの分散図, および(c) その拡大図. (d) 第一原理計算によるバンド分散図. 緑色の太線が表面電子バンドを表わす. (e) ARPES(上半分)および第一原理計算(下半分)によるフェルミ面.

裂した表面電子状態は, Pb と Tl が作る合金原子層の電子状態であり, Pb と Tl 原子の価電子からなるショックレー表面状態である. §6 で述べるように, この表面状態が超伝導になる.

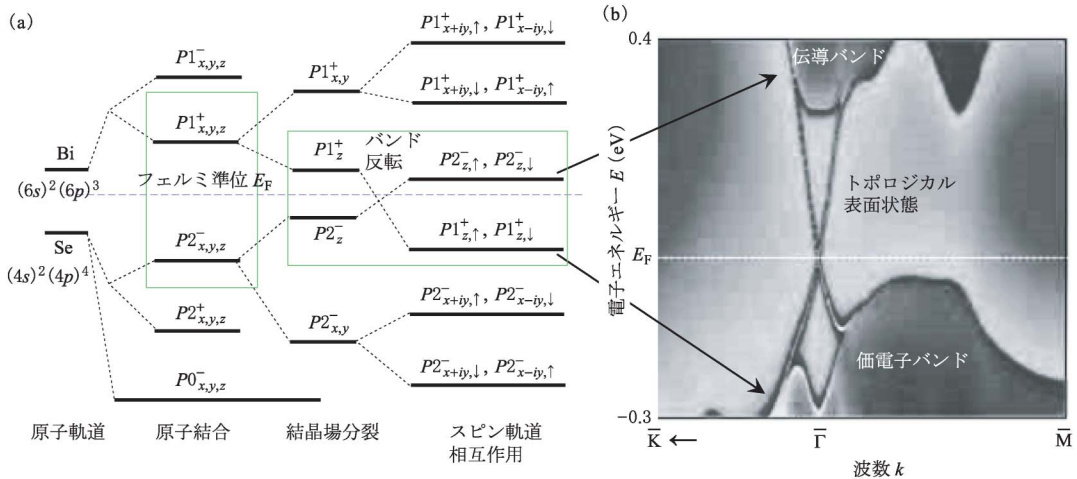
## §5 トポロジカル表面状態

§2 で簡単に述べたトポロジカル表面状態を, トポロジカル絶縁体の代表例である  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  結晶を例にして具体的に説明する. 第5図(a)は, 孤立 Bi 原子と Se 原子の価電子状態から出発し, それらが  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  結晶を組むとどのような結合・反結合状態のエネルギー準位になるか示したエネルギー準位図である<sup>6)</sup>.

スピン軌道相互作用を考慮しない場合, Se 原子由来の奇パリティを持つ  $P2_{\frac{1}{2}}$  軌道が最高占有状態となり, Bi 原子由来の偶パリティを持つ  $P1_{\frac{1}{2}}$  軌道が最低非占有状態となる. しかし, この物質ではスピン軌道相互作用が大きく, それを考慮に入れると, 両者のエネルギー準位の上下関係が逆

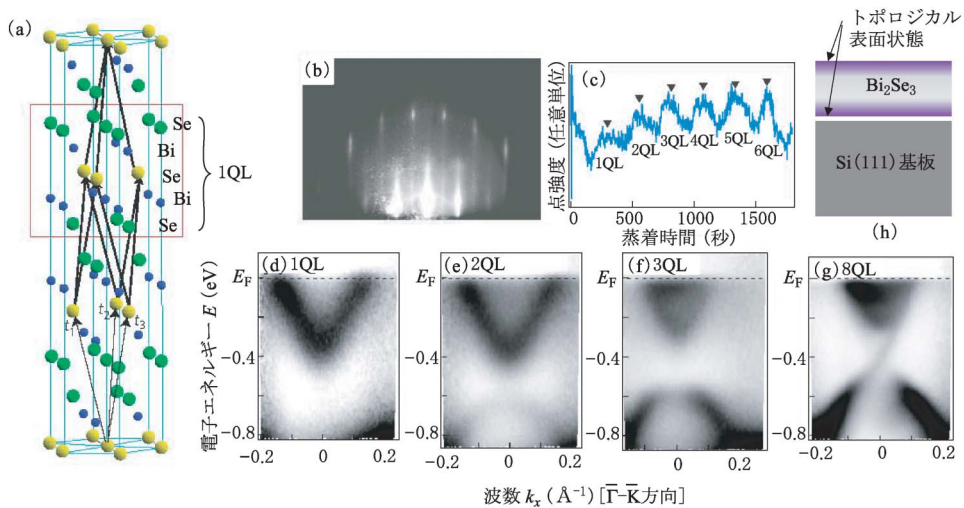
転する. つまり, 価電子バンドの頂上付近と伝導バンドの底付近の状態が入れ替わる「バンド反転」が起こる. これによって, 占有状態のパリティが反転する. つまり, 1つの価電子バンドのなかでパリティが異なる状態となり, それは波数空間において波動関数が「ひねられ」, トポロジカルに非自明な状態となる.

そのとき, 結晶表面にだけ価電子バンドと伝導バンドをつなぐような分散をもつ表面電子状態がバンドギャップ中にできる. 第5図(b)は第一原理計算によって求められた  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$  結晶表面の電子状態である<sup>6)</sup>. バルクバンドギャップのなかに, 直線的な分散をもつ(「ディラックコーン」と呼ばれる)表面電子状態が現れている. しかも, ディラックコーンの右側の分枝と左側の分枝でスピンの向きが逆向きになっている. これは前述のラシュバ効果の場合と同じであるが, 波動関数の「ひねり」のために, クラマースペアだった反対向きの電子がまったく違った分散をもつ. ひねられた波動関数をもつ物質内の電子が, ひねられてい



第5図

バンド反転と表面状態 [文献6]より]. (a) Bi および Se 原子の価電子準位が、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  結晶のなかに入るとどのように変化するか示したエネルギー準位図. (b)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$  のバンド分散の理論計算結果.



第6図

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜. (a)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  結晶の単位格子 [文献6]より]. (b) Si(111) 基板上に成長させた  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$  超薄膜の RHEED パターン, および, (c) その成長中の RHEED 強度振動. (d) 1 QL, (e) 2 QL, (f) 3 QL, および (g) 8 QL 厚の  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$  超薄膜の ARPES 測定結果 [文献7]より]. (h) 断面構造の模式図.

ない(トリビアルな)外の世界, つまり真空とつながるためには, スピン分裂した金属的な表面状態を介して接続されると考えてよい. これがトポロジカル表面状態である.

トポロジカル絶縁体でもスピン軌道相互作用が大きな役割をしており, その意味でラッシュバ効果と同じであるが, バンド反転を起こしてパリティを反転させるところが違う. また, ラッシュバ効果

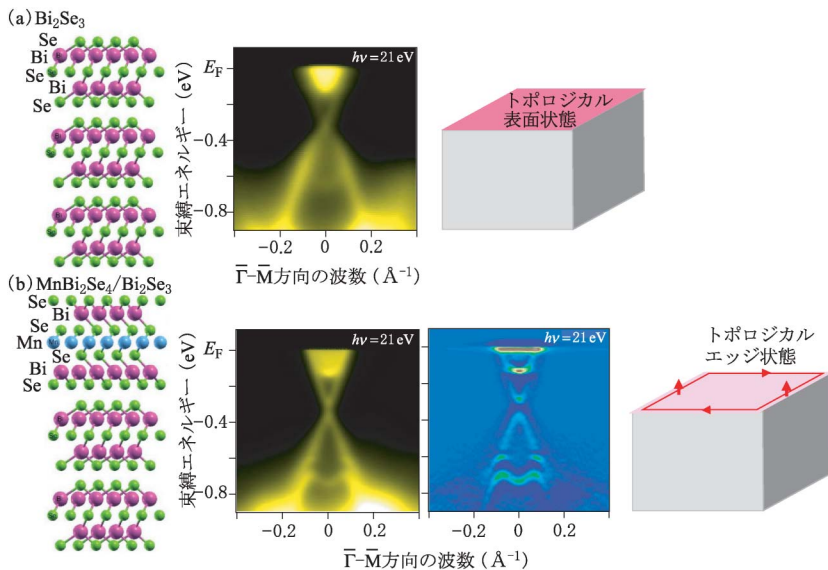
物質でもトポロジカル絶縁体でも, 磁性原子を含んでいないにもかかわらず, スピンの向きによって異なるエネルギー状態をとることになる. 前にも述べたスピン軌道相互作用による仮想磁場のためである.

第6図は,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  超薄膜の成長と ARPES 測定の結果である<sup>7)</sup>. Si(111) 表面上に Bi と Se を共蒸着していくと, その最中で反射高速電子回折パタ

ーン[第6図(b)]の鏡面反射点の強度が第6図(c)のように振動する．これは、第6図(a)に示した $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 結晶の単位格子(Se-Bi-Se-Bi-Seの5原子層, quintuple layer, QL)を単位として層状成長していることを示している．1, 2, 3 QL厚の超薄膜を作成して $\bar{\Gamma}$ 点近傍のバンド分散をARPES測定すると、第6図(d)-(f)に示すように、伝導バンドと価電子バンドの間にバンドギャップが開いている．しかし、8 QL厚になるとバンドギャップにディラックコーン状の直線的な分散をもつバンドがうっすらと見えてくる．これがトポロジカル表面状態である．膜厚が薄すぎると[(d)-(f)], 超薄膜の上面(真空との界面)と下面(基板との界面)に存在する2つのトポロジカル表面状態[第6図(h)参照]が混成してエネルギーギャップが開いてしまうが、膜厚が十分厚くなると[(g)], 両者が分離して、上面に存在するディラックコーン状の表面状態がARPESで観測されるのである．

トポロジカル表面状態では、(1)式に示すように時間反転対称性が保証されているが、そこに磁気秩序を導入することで時間反転対称性を破ると興味深いことが起こる． $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 結晶薄膜[約15 QL厚、第7図(a)]上にMnとSeを共蒸着すると、

第7図(b)に示すように、表面最上層の1 QLが、Se-Bi-Se-Mn-Se-Bi-Seという7原子層(septuple layer, SL)に再構成されることを発見した<sup>8)</sup>．この試料をARPES測定すると、ディラック点に約80 meVのエネルギーギャップが開いていることがわかった．SQUIDおよび磁気円二色性の測定によって表面最上層のSLが強磁性となっていることがわかった．つまり、ディラックコーン状の金属的なトポロジカル表面状態が、磁気秩序の導入によって絶縁体化したことになる．これは、第1図(d)に示した量子ホール効果状態に似た状態である．そうすると、量子ホール効果状態でのエッジ状態に相当する「トポロジカルエッジ状態」が $\text{MnBi}_2\text{Se}_4/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 表面にできていることが期待でき、無散逸の(スピン偏極した)伝導が期待できる．これを「量子異常ホール効果」といって、外部磁場のない状況で量子ホール効果状態になる．実際、いくつかの磁性トポロジカル絶縁体表面・界面で観測されている．このエッジ状態は、時間反転対称性の維持された2次元トポロジカル絶縁体のヘリカルエッジ状態(反対向きのスピンの電子がエッジに沿って反対向きに流れている)と異なり、一方のスピンの電子だけがエッジに沿って



第7図

(a)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  および (b)  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ヘテロ構造の結晶構造モデルと ARPES 測定結果 [文献 8) より]. (b) では ARPES データをエネルギー方向に 2 階微分した分散図も示した.



一方向に流れているので、カイラルエッジ状態という。トポロジカル表面状態といえども、その表面状態での伝導は無散逸とはいかないが、トポロジカルエッジ状態での伝導は無散逸伝導を示すので、応用も含めて盛んに研究されている。

## §6 表面状態超伝導

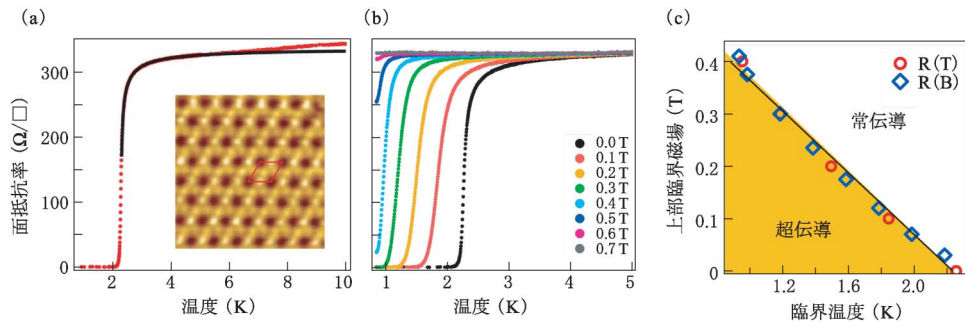
表面状態が超伝導転移することが最近発見され、「表面状態超伝導」または「原子層超伝導」と呼ばれて研究が盛んになってきた。単原子層厚から数原子層厚の2次元超伝導としてさまざまな物理の観点から研究されている。

第4図を用いて紹介した  $\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(\text{Pb}+\text{Tl})$  表面を超高真空中で極低温までに冷やして電気抵抗を測定した結果が第8図に示されている<sup>9)</sup>。臨界温度2.3 K程度で超伝導に転移している。磁場を表面垂直方向に印加しながら電気抵抗の温度依存性を測定すると第8図(b)に示すように磁場の強さとともに転移温度が低下し、0.7 T程度で超伝導転移が見られなくなる(上部臨界磁場)。その結果を第8図(c)のようにまとめると、Ginzburg-Landau コヒーレンス長が20 nm程度と求められ、この値は1原子層厚よりはるかに長いので2次元超伝導といえる<sup>9)</sup>。転移温度近傍での抵抗の温度依存性がAslamazov-Larkin-Maki-Thompson理論で記述される緩やかな変化であることから、2次元超伝導に顕著にみられるゆらぎが大きいといえる。つまり、転移温度以上

で、ゆらぎによってクーパー対が部分的に形成されて抵抗減少を引き起こしているために緩やかな抵抗変化となっている。また、転移点近傍での電流電圧特性が、ここでは示していないが特徴的なべき乗則に従い、それはBerezinskii-Kosterlitz-Thouless(BKT)理論によると超伝導渦糸と反渦糸の生成消滅と解離過程がゆらぎのなかで起こっていることを示し、BKTメカニズムによる超伝導転移であるといえる。

さらに、この電子状態は、第4図に示したラッシュバ効果によるスピン分裂を起こしているので、それが超伝導状態になると通常のBCS超伝導とは異なる可能性がある(ラッシュバ超伝導)<sup>10)</sup>。つまり、BCS理論でいうスピン一重項のクーパー対だけでなく、スピン三重項の成分が混合する可能性がある。実際、極低温での走査トンネル顕微鏡・分光測定によると、超伝導渦糸の構造などに異常がみられることがわかってきた<sup>10)</sup>。

トポロジカル表面状態が超伝導に転移すると(トポロジカル超伝導)、ラッシュバ超伝導と同様に非従来型超伝導になる。さらに、そこでは「粒子」と「反粒子」が同一となる「マヨラナ粒子」状態が出現すると理論的に予言されており、いくつかの実験報告も出され始めている。複数のマヨラナ状態を操作することによって量子コンピュータを実現できるとの話もあり、世界中で研究が盛んに行われている。



第8図

$\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(\text{Pb}+\text{Tl})$  の表面状態超伝導 [文献9]より]. (a) 無磁場中での面抵抗率の温度依存性. 黒の曲線は、2次元超伝導のAslamazov-Larkin-Maki-Thompson理論によるフィッティング結果.

(b) 面直磁場中での抵抗率の温度依存性. (c) 臨界温度および上部臨界磁場の相図.

## §7 おわりに

—表面状態からエッジ・ヒンジ・  
コーナー状態—

以上のように、結晶の表面電子状態はさまざまな物理の舞台となっている。とくに、トポロジカル表面状態の出現によって従来のタム・ショックレー表面状態では考えられなかった現象が見いだされ、しかも未知の現象もまだまだたくさんあると思われる。さらに最近、「高次トポロジカル絶縁体」のアイデアが出され、さらに研究の幅が広がってきている<sup>11)</sup>。これは、今まで知られてきたトポロジカル結晶絶縁体という鏡映対称性に起因するトポロジカル物質の考え方を拡張したものであり、表面状態、エッジ状態のほかに、結晶の陵にできる「ヒンジ(hinge)状態」や結晶の角にできる「コーナー状態」と呼ばれる電子状態が出現し、従来のバルク・エッジ対応に相当する概念をつかって「トポロジカルに保護」されるという理

論が展開されている。結晶には陵が3つ交差する箇所があるので、そこで3つのヒンジ状態が合流することになり、これによって演算機能を持たせる無散逸デバイスも考えられる。このようにトポロジカル物質群と応用の可能性がさらに広がり、物性物理学の新たなページが開かれつつある。

### 〔参考文献〕

- 1) 長谷川修司, 平原徹: 表面科学 **32** (2011) 216.
- 2) H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato and S. Hasegawa: Surf. Sci. **429** (1999) L509.
- 3) T. Hirahara, *et al.*: Surf. Sci. **563** (2004) 191; T. Hirahara, I. Matsuda, and S. Hasegawa: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **2** (2004) 141.
- 4) 有賀哲也, 八田振一: 真空 **52** (2009) 577.
- 5) D. V. Gruznev, *et al.*: Sci. Rep. **4** (2014) 4742.
- 6) H. Zhang, *et al.*: Nat. Phys. **5** (2009) 438.
- 7) Y. Sakamoto, *et al.*: Phys. Rev. B **81** (2010) 165432.
- 8) T. Hirahara, *et al.*: Nano Letters **17** (2017) 3493.
- 9) A. V. Matetskiy, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **115** (2015) 147003.
- 10) T. Nakamura, *et al.*: Phys. Rev. B, 印刷中.
- 11) F. Schindler, *et al.*: Science Advances **4** (2018) eaat0346.

## 本特集号〈表面を舞台とした固体物理〉 のご購入にあたって

小誌「固体物理」は予約注文制をとっていますので、書店の店頭には並べておりません。しかし、ご注文いただければ、一般書店・大学生協の書店などからご購入いただけます。

本特集号をお買い求めいただくには、お近くの書店に注文して取り寄せるか、当社にご注文ください。当社に直接ご注文いただきました場合(メール、FAXなど)は、折り返し品物をお送りいたしますので、受け取った後、代金を郵便振替などでお支払いください。当社に直接のご注文では送料を負担していただきます。

### 固体物理 直接予約購読のおすすめ

小誌「固体物理」の確実でお得な入手方法として当社直接の予約購読をおすすめいたします。毎月当社よりお手もとに郵送させていただきます。

**直接予約購読料 36,500円** (消費税・送料を含む)  
(1年間: 特集号も含めた12冊)

ただし、予約購読期間は、1月(No.1)から、あるいは4月(No.4)から開始の2通りに限らせていただきます。どちらかをお選びください。

小誌の通常号は各冊定価(本体3,800円+税)、特集号は増頁のために特別定価とさせていただきます。特集号は年1回の発行予定ですが、発行する月は定まっておりませんので、購読期間によっては特集号が含まれないことも、また特集号が2冊になることもあります。この場合でも購読料金は同じです。ご了承ください。

お申し込みは当社ホームページ <https://www.agne.co.jp/> から(ホームページでは「固体物理」既刊号のすべての目次をご覧ください)。あるいはFAXやハガキなどで、購読を開始する号No.1かNo.4(既刊号にさかのぼっての購読開始でも結構です)。および送本先住所・氏名を明記のうえ、「固体物理」購読係宛にお申し込みください。