

トポロジカル絶縁体・半金属の電子構造

東北大学材料科学高等研究所 佐藤宇史

1. はじめに

約 10 年前のトポロジカル絶縁体(Topological insulator: TI)の発見を契機にして、新しい TI や、その枠組みを超える新しいトポロジカル物質の探索、さらにそれらを用いたトポロジカル量子現象発現やデバイス応用のための研究が精力的に行われている。トポロジカル物質群の中核をなす TI は、エッジ(2 次元では端, 3 次元では表面)に特殊な金属状態をもつ物質であり、3 次元 TI では、**ディラックコーン**と呼ばれる線形のエネルギーバンド分散が表面に現れる。近年、表面ではなくバルク自体がディラックコーンを有する**トポロジカル半金属**が注目を集めている。その代表である**ディラック半金属**は、スピン縮退した三次元ディラックコーンバンドを有し、高移動度や非飽和直線磁気抵抗など、TI とは異なる物性を示す。一方、ディラック半金属において空間あるいは時間反転対称性を破ることによってスピン縮退を解いた場合に、**ワイル半金属**相が実現する。ワイル半金属では、電子があたかも質量ゼロのワイル粒子のように振る舞い、**フェルミアーク**と呼ばれる特殊な表面状態が現れる。より最近では、バルクバンドが波数空間において線接触する**線ノード半金属**と呼ばれる物質が注目され、加えて、新しいノーダル準粒子を有する物質や高次 TI などの新奇なトポロジカル物質の提案・実証も進んでいる。本ゼミでは、TI の発見から今までに実証されたトポロジカル物質のなかでも代表的なものを、電子状態を決定できる強力な実験手法である**角度分解光電子分光(ARPES)**実験の観点から概観し、トポロジカル物質研究の今後の展開についても述べる。

2. 角度分解光電子分光とは？

トポロジカル物質の実証に威力を発揮している角度分解光電子分光は、極めて単純な実験手法である。物質に真空紫外線や軟 X 線を照射すると、**外部光電効果**によって、物質中に束縛されていた電子は光からエネルギーを得て励起状態にあがり物質外に放出される(図 1a)。物質外に放出

された光電子のエネルギー分布を測定することで、物質の電子状態を決定することができるのが、光電子分光である[1,2]。物質内で電子の持っていたエネルギーを E_B とする。 E_B は、物質のフェルミ準位 (物質内で電子の占めている一番高いエネルギー準位。 E_F と書く) から測ったエネルギー

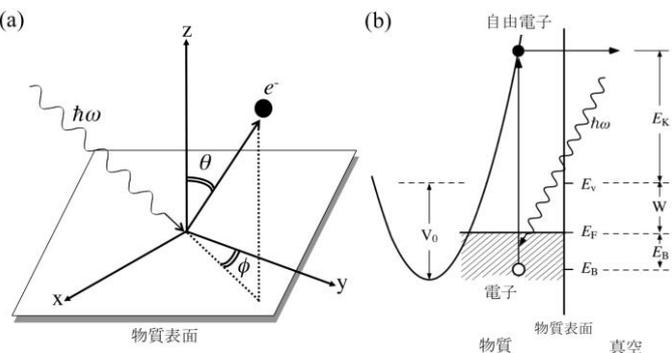


図 1: (a)光電効果と(b)エネルギーダイアグラム

で、結合エネルギー(binding energy, E_B) と呼ばれる。物質外に放出された光電子の運動エネルギーを E_k とすると、以下のエネルギー保存則が成り立つ(図 1b)。

$$\hbar\omega = E_k + W + E_B \quad (1)$$

ここで、 $\hbar\omega$ は入射した光のエネルギー、 W は物質の仕事関数である。入射した光のエネルギー ($\hbar\omega$) は既知のため、物質外に放出された光電子のエネルギー (E_k) を測定すると、仕事関数 (W) がわかれば、電子が物質内部にいたときのエネルギー (物質の電子状態) がわかる。光電子は物質表面から真空中のあらゆる方向 (立体角 2π) に放出されるが、測定ではそれらを大きな立体角で集め、そのエネルギー分析を行っている。測定試料に多結晶を用いた場合や、単結晶を用いた場合でも光電子を大きな立体角で集めて測定する場合を、**角度積分光電子分光**と呼ぶ。この場合、測定した光電子スペクトルは物質内の電子の**状態密度**分布を表している。

角度分解光電子分光では、光電子のエネルギーに加えて光電子が放出された方向も測定する。放出方向は、結晶表面法線からの角度 (θ : polar angle) と結晶表面内の角度 (ϕ : azimuthal angle) で指定される(図 1a)。光で励起状態が上がった光電子は、表面のポテンシャルで屈折を受けて真空中に放出される。光電子の真空中での運動エネルギーを E_k 、運動量を $p = \hbar K$ とすると(図 2a)、 $E_k = p^2/2m$ より、 $\hbar K = \sqrt{2mE_k}$ となる。運動量を結晶表面に平行な成分 ($\hbar K_{//}$) と垂直成分 ($\hbar K_{\perp}$) に分解すると、それぞれ、運動エネルギーと放出角度 (θ) との関係は、以下ようになる。

$$\hbar K_{//} = \sqrt{2mE_k} \sin\theta \quad (2)$$

$$\hbar K_{\perp} = \sqrt{2mE_k} \cos\theta \quad (3)$$

光電子は結晶表面から脱出する際に表面ポテンシャルにより屈折を受けるため、光電子励起前後での電子の運動量は保存しない。(2)および(3)式で求められる運動量は結晶外に放出された光電子の運動量であり、固体内の電子の運動量と同じではない可能性がある。しかし、結晶表面に平行な方向には**並進対称性**が存在(図 2a)するため、表面平行方向の運動量は保存する。つまり、

$$\hbar k_{//} = \hbar K_{//} = \sqrt{2mE_k} \sin\theta \quad (4)$$

となり、真空中の光電子の運動エネルギー (E_k) と固体中の電子の運動量 ($\hbar k_{//}$) の関係を実験的に決定できることになる。結晶表面に垂直な方向の運動量は保存しないので、 $\hbar k_{\perp} \neq \hbar K_{\perp}$ であるが、光によって励起された固体中の電子が自由電子的なエネルギー状態にあると仮定すると(図 1b)、

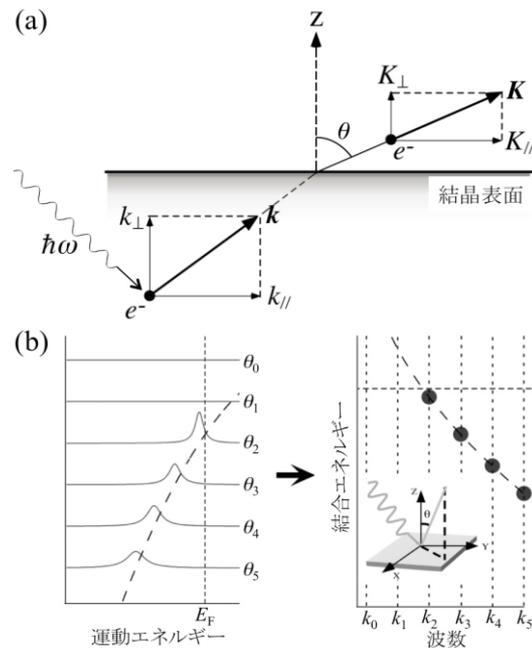


図 2: (a)ARPES の運動量保存則と (b)バンド分散の描画方法

エネルギー保存の関係を用いて以下の式が得られる。

$$\hbar k_{\perp} = \sqrt{2m(E_k \cos^2 \theta + V_0)} \quad (5)$$

ここで、 V_0 は内部ポテンシャルと呼ばれ、真空準位と固体内の自由電子エネルギー分散の底とのエネルギー差である(図 1b)。ここで、(1) (4) (5)式により、真空中に放出された光電子のエネルギー (E_k)と角度 (θ)を測定することで、結晶中の電子のエネルギー (E_B) と運動量 ($\hbar k_{\parallel}$ および $\hbar k_{\perp}$) の関係、つまりバンド構造を実験的に描き出すことが出来ることがわかる(図 2b)。これが、角度分解光電子分光の基本原理である。

3. トポロジカル絶縁体

3.1 2次元および3次元トポロジカル絶縁体

TI の最も大きな特徴は、強いスピン軌道相互作用によって、エネルギーバンドが反転していることである(図 3)[3]。このバンド反転の有無は、 Z_2 というトポロジカル不変量(1:バンド反転有り or 0:バンド反転無し)で区別することができる。 Z_2 は 0 と 1 以外の値はとらず、TI と普通の絶縁体を連続変形させて繋ぐことはできない。よく知られているように、これは、実空間のトポロ

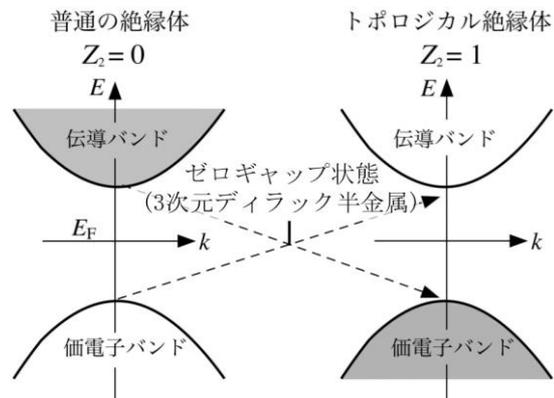


図 3: トポロジカル絶縁体と普通の絶縁体のバンド図の比較

ジーでは、ドーナツ(穴の数 1)が球(穴の数 0)に連続変形できないことに対応している。これらを繋げようとする、一度穴を壊す必要があり、絶縁体の場合一度絶縁体を壊す必要が生じる。すなわち、TI と普通の絶縁体の間には、トポロジカルな要請から、必ず、絶縁体でない状態、すなわち金属状態が生じることになる。ここで、普通の絶縁体とみなせる真空と TI の境界を考えた場合、平面上の 2次元 TI では境界が一次元的なエッジになる(図 4a 左)、厚みのあるバルクの 3次元 TI では境界が 2次元表面になり(図 4b 左)、これらの両方が金属的な伝導を示す。ここで大事なのは、エッジ/表面が金属になるかどうかは、バルクのトポロジーで決まっていることである。このことを、バルク-エッジ対応と呼ぶ。波数空間における電子状態の観点からは、前者はバルクのバンドギャップを横切る X 字型のスピン偏極バンド(図 4a 右)を形成

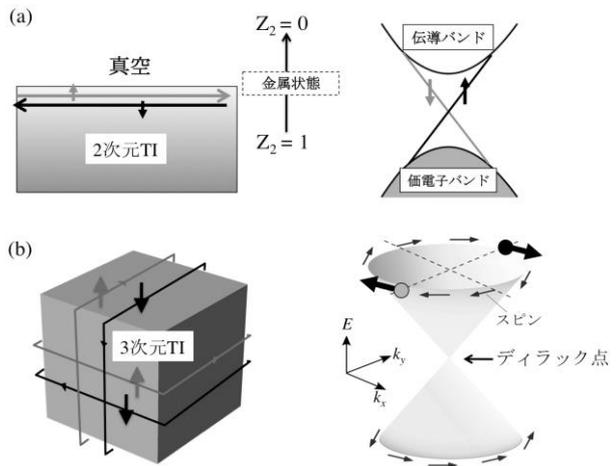


図 4: 2次元および3次元 TI におけるエッジ・表面状態とバンド分散

し、後者はヘリカルスピ構造を持つディラックコーン(図 4b 右)と呼ばれる構造をとる。このディラックコーンを形成する電子は、ディラック電子と呼ばれ、その運動は質量ゼロの相対論的ディラック方程式で記述される。3次元 TI におけるディラックコーン表

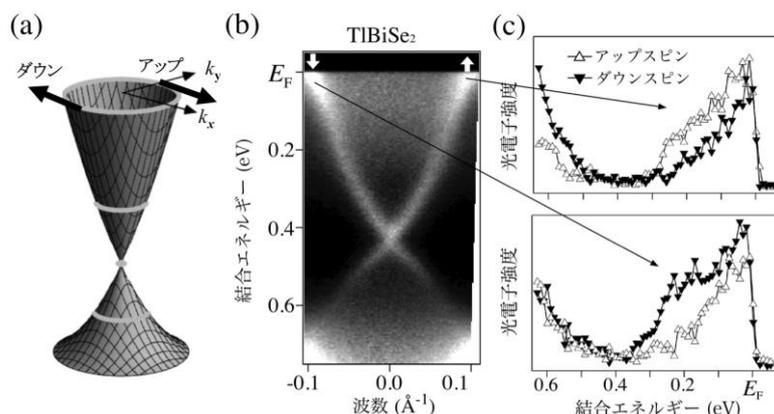


図 5: ARPES による TI 表面におけるディラックコーン観測の例

面状態は、ARPES が表面敏感でかつディラックコーン分散を直接観測できるという特徴をフルに活かして、これまで徹底的に研究されている。図 5 に示す TlBiSe₂[4]の例では、ディラックコーンを運動量空間で「輪切り」にしたときに見られる X 字型のバンドが明瞭に観測され(図 5b)、さらに、スピン分解 ARPES によって、理論で予想されるスピンヘリカル構造の妥当性も明らかにされている(図 5c)。ディラック電子は、TI だけでなく、有機導体、グラフェン、トポロジカル半金属、鉄系超伝導体母物質など多くの物質に見られることがわかっており、物性との関連に大きな注目が集まっている。

3.2 トポロジカル結晶絶縁体

TI におけるディラックコーンは時間反転対称性(Time-reversal symmetry; TRS)によって保護されており、磁場や磁気秩序によって TRS が壊れない限りは、ディラック点におけるバンド縮退(すなわち質量ゼロ)が保証される。一方最近になり、このバンドの縮退が、TRS ではなく結晶のもつ対称性によって保護された表面ディラック電子をもつ物質も発見されている。その代表例が、トポロジカル結晶絶縁体である。トポロジカル結晶絶縁体は、古くから研究されていた狭ギャップ半導体 SnTe や(Sn,Pb)Se(結晶構造; 図 6a)において最初に実証された[5-8]。SnTe を例にとると、この物質は、Z₂トポロジカル不変量の観点からは普通の絶縁体に分類される。これは、面心立方格子(fcc)のブリルアンゾーン(図 6b)において時間反転対称点である4つのL点でバンド反

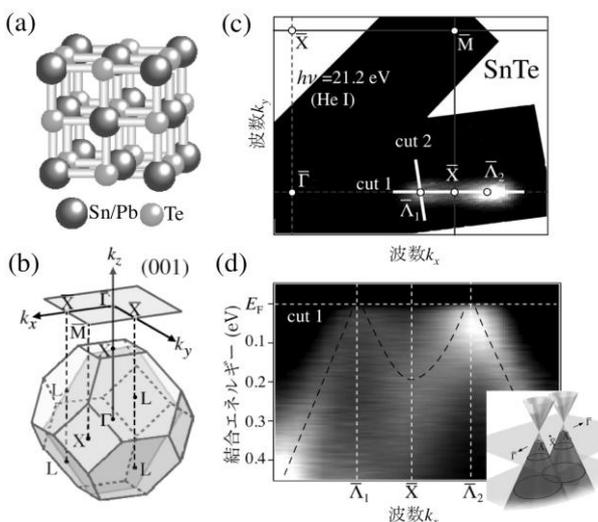


図 6: トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の(a)結晶構造, (b)ブリルアンゾーン, および(c)-(d)電子構造

転が生じたためである。一方で、ミラーチャーン数という結晶の鏡映操作に関係したトポロジカル指数は有限の整数値をとる。このことは、表面バンドの縮退が結晶の鏡映面では解けない、すなわち、表面バンドにおけるディラックコーンが鏡映対称性によって保護されることに対応している。SnTeのバンド計算では、(100)面において2つのバルクのL点が同時に表面の \bar{X} 点に投影されるため、 \bar{X} 点を挟んで2重ディラックコーン構造が現れることが予想され、実際にARPESによってそのような電子構造が観測されている[6-8](図6c,d)。

4. トポロジカル半金属

4.1 ディラック半金属

TIでは、2次元的な波数(k_x, k_y)に対して線形な分散を示す2次元ディラックコーンが表面に現れるのに対して、表面ではなくバルクバンド自体が3次元的な波数(k_x, k_y, k_z)に対して線形な分散を示す3次元ディラックコーンを有

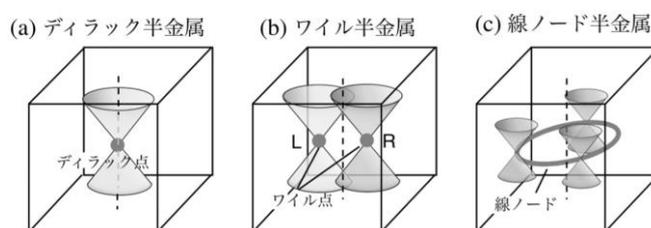


図7: トポロジカル半金属の種類

する物質を、2次元ディラック半金属の代表格であるグラフェンに対比して、3次元ディラック半金属と呼ぶ。電子数とホール数が完全に補償した金属という従来の半金属の定義とは異なり、このディラック半金属は価電子バンドと伝導バンドが波数空間の点で接触するゼロギャップ半導体(ゼロギャップ金属とも呼ぶ)のことを指す(図7a)。このようなディラック半金属は、トポロジカル相転移を利用することで実現する。図3で述べたように、TIと普通の絶縁体を繋ごうとした場合、その間で価電子および伝導バンドが瞬間的に接触することになり、ちょうどトポロジカル相転移点でのみディラック半金属相が出現する。相転移点からわずかにずれると、ディラック点(ディラックノード)にエネルギーギャップが開くため、このディラック半金属状態は不安定であり、結晶の化学組成の厳密な制御なくしては、ゼロギャップ状態は実現しない。一方、ディラック点におけるバンドの点縮退を結晶の対称性によって保護することで、安定したディラック半金属相を実現できることも知られている。有名な具体例が、 C_3 の回転対称性によって保護されたディラックコーンをもつ Na_3Bi や、 C_4 対称性に起因した Cd_3As_2 である[9,10]。これらの物質では、ディラック点は必ず回転軸上に現れるはずであり、実際、放射光を利用した3次元ARPESによって、その妥当性が確かめられている[11-13]。

4.2 ワイル半金属

3次元ディラック半金属では、TIの表面状態とは異なり、空間反転対称性(Space-Inversion Symmetry: SIS)が破れていないため、バルクバンド自体はスピン縮退してスピン偏極を示さない。一方で、ディラック半金属におけるSISあるいはTRSを破ることで、ディラックコーンのスピン縮退

が解けてワイル半金属が実現できることが知られている(図 7b)。ワイル半金属中の電子は、ディラック方程式において質量をゼロとした時に得られるフェルミ粒子「ワイル粒子」のように振る舞うと考えられる。図 8a に示すように、ワイル半金属では、スピン縮退の解けたワイルコーンが必ずペアで存在し、その縮退がバルクバンドのトポロジーによって保護されている。ワイルノードのペアは、波数空間におけるベリー曲率のモノポールとアンチモノポールとして働き、これは、運動量空間において電子が見かけ上感じる磁場が湧き出す点と吸い込まれる点と直感的に考えればよい。ワイルノードの持つ特殊な性質

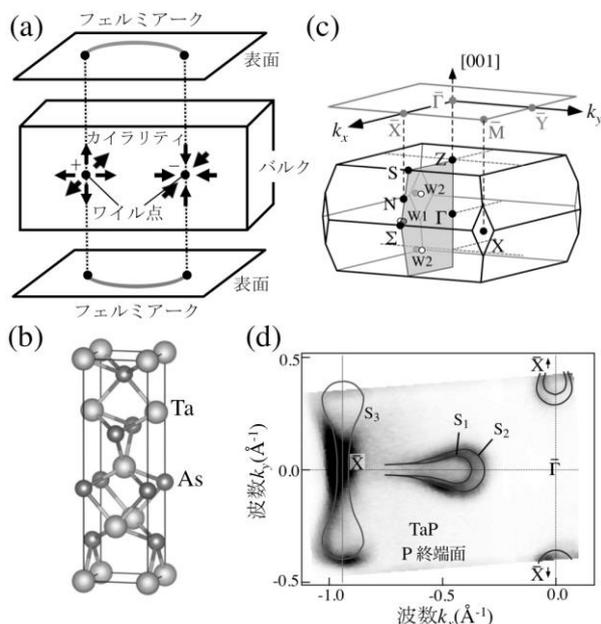


図 8: (a)ワイル半金属におけるワイルノードとフェルミアーク。(b)-(d) TaP における ARPES の観測例

は**カイラル異常**として知られ、負の磁気抵抗、異常ホール効果、カイラル磁気異常といったディラック半金属とは違った物性を引き起こすことが予言されている。ワイル半金属では、ワイル点を表面に射影した点同士をつなぐ**フェルミアーク**とよばれる特殊な表面状態が現れる。このフェルミアークの出現は、バルク状態が持つ非自明なトポロジーを反映したバルク-エッジ対応の結果として生じるため、結晶表面の状態にかかわらず、その始点と終点の位置は変化しないと期待される。ワイル半金属として最初に実証されたのが、SIS が破れた結晶構造を持つ TaAs をはじめとする遷移金属モノプニクタイト(図 8b)[14,15]である。この物質は、Ta 層と As 層が積み重なったような構造をしており、結晶構造に反転中心がない。Ta 原子を同族の Nb 原子に置き換えた系や、As 原子を同族の P 原子に置き換えた系も含め、この系では数多くの ARPES 結果が報告されている(例えば、[16-19])。この物質群の特徴は、ブリルアンゾーンに二種類のワイルノード(W_1, W_2)からなる合計 12 個のワイルノードのペアが現れることである(図 8c)。そのため、フェルミアーク表面状態は複雑であり、図 8d に示す TaP の P 終端面の場合は、 \bar{X} 点中心に 2 枚のプロペラ形状をしたフェルミ面が観測されており、これらがバルクワイルノードの射影点を繋ぐように存在すると考えられている。

4.3 線ノード半金属

ディラック半金属とワイル半金属は、価電子バンドと伝導バンドが、波数空間における「点」で接触するのに対して、波数空間における一次元的な「線」でこれらのバンドが接触するような半金属のことを**線ノード半金属**と呼ぶ(図 7c)。一般的に、線ノード半金属は以下の三パターンで実現でき

ることが知られている。1) 線ノードが結晶の鏡映対称性によって保護されている場合、2) 線ノードが結晶のノンシンモルフィック対称性によって保護されている場合、3) 系がTRSとSISを保っており、かつスピン軌道相互作用が無視できる場合。ここで、対称性と点/線ノードの実現との関係について少し触れておこう。図9に

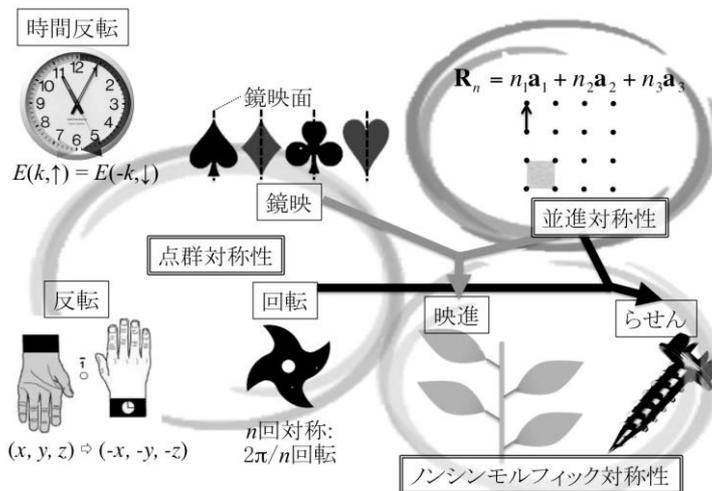


図9: 対称性を基軸とした新奇トポロジカル物質探索の指針

示すように、上述のトポロジカル物質は、結晶の持つ点群対称性である、鏡映・反転・回転対称性のいずれかがディラックコーンの形成に密接に関係してきた(ディラック半金属→回転対称性、トポロジカル結晶絶縁体→鏡映対称性、など)。より新しいトポロジカル物質の実現のためには、点群対称性以外の結晶の対称性もフル活用することが有効である。とりわけ、並進対称性と点群対称性を両方考慮することで、例えば、鏡映対称性と並進対称性を組み合わせた映進(glide mirror)対称性や、回転対称性と並進対称性を組み合わせたらせん(screw)対称性という二種類の対称

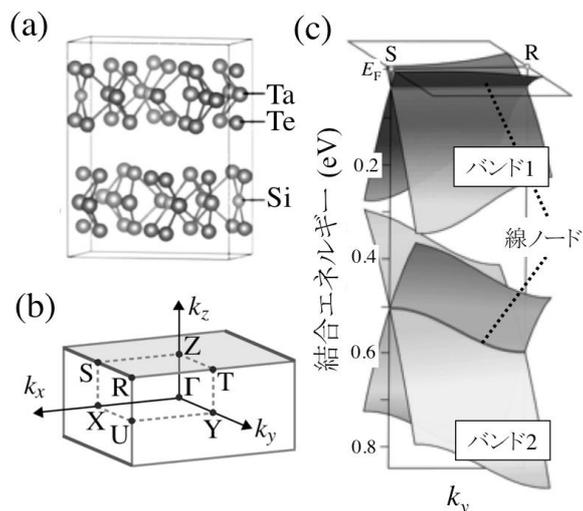


図10: ノンシンモルフィック対称性によって保護された線ノードの観測例(Ta_3SiTe_6)

操作が実現する。このような対称性は、ノンシンモルフィック対称性(非共形対称性)と呼ばれ、現在、トポロジカル物質を探索するための有効な対称性と考えられている。例えば、図10に示す Ta_3SiTe_6 という層状物質の例[20]では、バルクブリルアンゾーンのSR軸上において常にバンド縮退を示す、映進対称性によって保護された二種類の線ノードが観測されている。

4.4 次世代のトポロジカル半金属

トポロジカル半金属として、物質内に「ディラック粒子」をもつディラック半金属と、「ワイル粒子」をもつワイル半金属がこれまでに実証されているが、最近になり、ディラック・ワイル粒子を超えた、質量ゼロの新しいノーダル準粒子を内包するトポロジカル物質の理論提案がされ始めており、そ

の実験的検証が急務となっている。探索においては、前節で述べた結晶の対称性に加えて、結晶のもつ 230 種類の空間群をフルに考慮することで、より“変わった”ノーダル準粒子を見つけ出そうとする試みがされており、例えば理論では、ノードにおいて 6 重縮退を示すノーダル準粒子(空間群 206, 230 をもつ結晶)や、さらに縮退度が上がった、8 重縮退ノーダル準粒子(空間群 130, 135 の結晶)などが予言されている [21](ディラックおよびワイル粒子は、ノードにおいてそれぞれ 2 重および 4 重

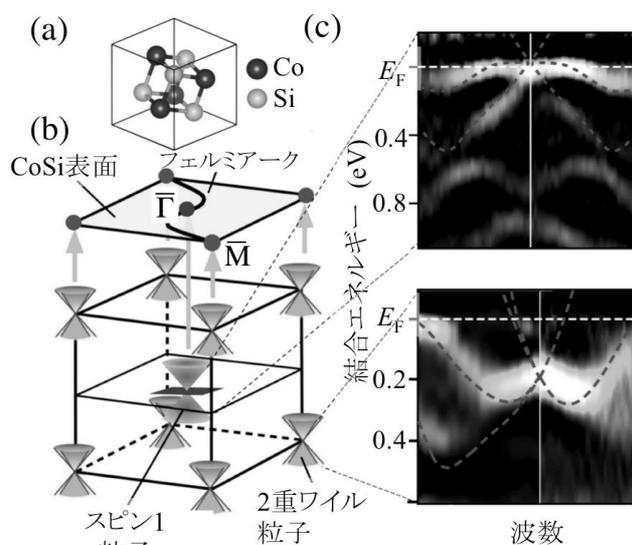


図 11: CoSi における「スピン 1 粒子」および「2 重ワイル粒子」の実証例

縮退)。このような多重縮退を示すノーダル準粒子は、以前から素粒子分野で予測されているディラック・ワイル粒子とは違って、真空中で存在し得ないものであり、固体結晶の持つ原子配列と周期性そのものが、新しい準粒子探索の強力な手立てとなるのである。ここでは、最近実証された新しい準粒子を内包する物質の例として、CoSi を紹介する。CoSi は鏡映対称性を持たないカイラルな結晶構造をしている(図 11a)。2017 年に、この物質がカイラルな構造に起因して粒子の内部自由度がディラック粒子とワイル粒子の間にある「スピン 1 粒子」や、2 つのワイル粒子が複合した「2 重ワイル粒子」といった高次の自由度をもつ新型のノーダル準粒子を内包することが理論的に予測された [22]。この理論予測を受けて CoSi の ARPES 実験を行った結果 [23]、図 11c に示すように、スピン 1 粒子の特徴である平らなバンドと山型のバンドが一点で交差するバンド分散と、2 重ワイル粒子の特徴である入れ子になった X 字型バンド分散が、それぞれ明確に分離して観測された。さらに詳細な表面状態の観測の結果、これらの準粒子が形成するノードどうしをつなぐ表面フェルミアーク電子状態も観測された。これは、「スピン 1 粒子」と「2 重ディラック粒子」が、それぞれ異なるカイラリティを持つことを示しており、これらの粒子がトポロジカルに頑強な性質を持つことの有力な証拠となる。これらの準粒子においては、磁場と同じ方向に電流が生ずるカイラル磁気異常や、円偏光によりカイラルな電流を誘起する光ガルバニ効果といった興味深い現象が理論的に予想され、今後その実験的観測が期待される。

5. まとめと今後の展望

以上、物質の電子状態を波数にまで分解して観測することのできる ARPES が、トポロジカル絶縁体やトポロジカル半金属(ディラック・ワイル・線ノード半金属など)などの新型トポロジカル物質を実

証する上で強力な実験手法であることを示してきた。理論予測されながらも実証されていないトポロジカル物質はまだ数多く存在しており、今後そのような物質の実証が強く望まれる。また、これまでの枠組みを超える新たなトポロジカル物質の発見も期待できる。加えて、トポロジカル物質が内包する新しいノーダル準粒子を利用した特異な電子物性の発現や新奇量子現象の開拓が進むと期待される。

6. 参考文献

- 1) 高橋 隆、佐藤宇史「基本法則から読み解く物理学最前線 ARPES で探る固体の電子構造:高温超伝導体からトポロジカル絶縁体まで」共立出版 (2017).
- 2) 高橋 隆 「現代物理学シリーズ: 光電子固体物性」朝倉書店 (2011).
- 3) 安藤陽一「トポロジカル絶縁体入門」講談社 (2014).
- 4) T. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 136802.
- 5) T. H. Hsieh *et al.*, Nature Commun. **3** (2012) 982.
- 6) Y. Tanaka *et al.*, Nature Phys. **8** (2012) 800.
- 7) P. Dziawa *et al.*, Nature Mater. **11** (2012) 1023.
- 8) S.-Y. Xu *et al.*, Nature Commun. **3** (2012) 1192.
- 9) Z. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **88** (2013) 125427.
- 10) Z. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **85** (2012) 195320.
- 11) Z. K. Liu *et al.*, Science **343** (2014) 864.
- 12) M. Neupane *et al.*, Nature Commun. **5** (2014) 3786.
- 13) S. Borisenko *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113** (2014) 027603.
- 14) H. Weng *et al.*, Phys. Rev. X **5** (2015) 011029.
- 15) S.-M. Huang *et al.*, Nature Commun. **6** (2015) 7373.
- 16) S.-Y. Xu *et al.*, Science **349** (2015) 613.
- 17) B. Q. Lv *et al.*, Phys. Rev. X **5** (2015) 031013.
- 18) L. X. Yang *et al.*, Nature Phys. **11** (2015) 728.
- 19) S. Souma *et al.*, Phys. Rev. B **93** (2016) 161112(R).
- 20) T. Sato *et al.*, Phys. Rev. B **98** (2018) 121111(R).
- 21) B. Bradlyn *et al.*, Science **353** (2016) 6299.
- 22) P. Tang, Q. Zhou, and S.-C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **119** (2017) 206402.
- 23) D. Takane *et al.*, Phys. Rev. Lett. **122** (2019) 076402.