

# 放射光 ARPES でとらえるトポロジカル絶縁体の表面 Dirac Fermion

木村昭夫 広島大学大学院理学研究科 〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1

**要旨** ごく最近発見されたトポロジカル絶縁体は、中身は電流を生じない絶縁体であるが、その端や表面では金属状態が実現しているという全く新しい概念に基づく物質である。トポロジカル絶縁体の端や表面の電子は質量を持たず、スピンをそろえて動き回るという特殊な Dirac Fermion としての性質を持つ。このことから、トポロジカル絶縁体における Dirac Fermion は欠陥や不純物によって邪魔されることなく伝導ができるというとても魅力的な性質を持ち、超低消費電力スピン・デバイスへの応用や、次世代型のスーパーコンピュータへの開発に向けて大きな期待が寄せられている。中でも、3次元トポロジカル絶縁体の表面電子構造は、放射光と角度分解光電子分光 (ARPES) を組み合わせることで詳細に捉えることが可能である。本解説では、最初にトポロジカル絶縁体の特徴について述べた後、3次元トポロジカル絶縁体の表面 Dirac コーンやフェルミ面形状の観測についての筆者らの最近の研究について紹介する。さらに、トポロジカル絶縁体の新物質開発には放射光 ARPES が最有力ツールであることも述べる。

## 1. はじめに

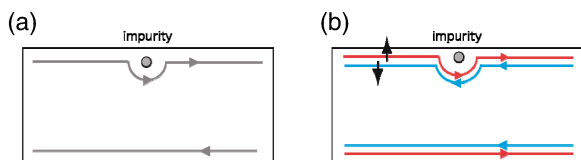
「トポロジカル絶縁体」とは、結晶内部では電流を流さないが、試料の端 (エッジ) や表面では、金属的な伝導を示す特殊な物質である。トポロジカル絶縁体と言っても実は二種類あり、2次元と3次元のものに分類される。2次元トポロジカル絶縁体ではその側面 (端) に一次元的なスピン流が生じ、3次元トポロジカル絶縁体の場合には、その二次元表面にスピン流が生ずる。そもそも「トポロジカル」とか「トポロジー」という言葉がこれらの物質にどのように関わってくるのかは一見明らかでなく戸惑われる読者も多いのではないかと想像するが、実は「通常の絶縁体」と「トポロジカル絶縁体」の違いが系の詳細ではなく、ある種のパラメタ空間 (ここでは波数空間) でのトポロジーの違いから大きく分類されることに気づいた瞬間にその奥深さに魅了されることであろう。そもそもこの「トポロジカル」な性質はここに始まったことではなく、半導体二次元電子系において低温・強磁場下で現れる量子ホール効果がまさにトポロジーを用いて理解されてきた。この場合、試料内部の電子はサイクロトロン軌道に束縛される一方、端付近の電子が自由に流れ、コンダクタンス  $G$  は  $e^2/h$  を単位として量子化される<sup>1)</sup>。このような量子化されたホール伝導度は、トポロジカル不変量 (チャーン数) で記述される。2010年にノーベル物理学賞を受賞した Geim と Novoselov らがグラフェンを剥離法で生成したことは有名だが<sup>2)</sup>、なんとといってもグラフェンにおいて特異な量子ホール効果が観測されたことが特筆されるべき成果であると言える<sup>3,4)</sup>。グラフェンの単位胞内に非等価な2つの炭

素原子が存在することに起因して Dirac 電子が存在し、それが特異な量子ホール効果の原因となっている。一方、3次元トポロジカル絶縁体の表面にも Dirac 電子が存在し特異な物性を引き起こす。本解説記事では、3次元トポロジカル絶縁体の特徴について述べた後、放射光を用いた角度分解光電子分光 (ARPES) による表面 Dirac 電子の観測や新しい3次元トポロジカル絶縁体の探索についての筆者らの最近の研究を紹介する。

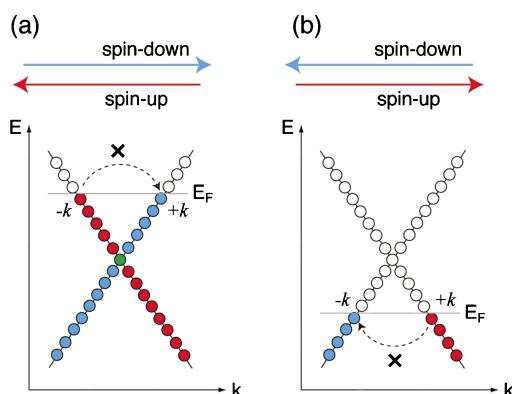
## 2. トポロジカル絶縁体

### 2.1 2次元トポロジカル絶縁体のエッジ状態と電子の後方散乱

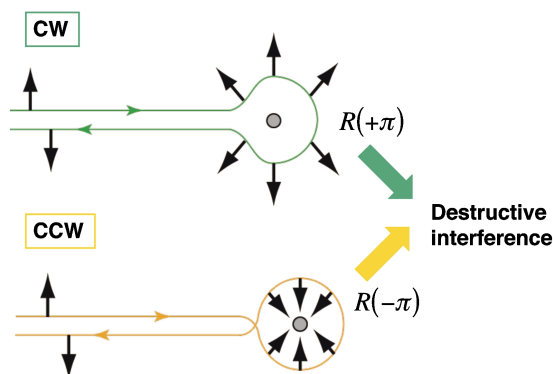
3次元トポロジカル絶縁体の長を述べる際、2次元トポロジカル絶縁体の「端 (エッジ) 状態」をまずは理解しておくと便利である。半導体二次元電子系で現れる量子ホール効果の場合、強磁場下で電子はサイクロトロン運動をするため物質内部では局在化するが、試料の端では金属的伝導が生じる。ここで大事なことは、Fig. 1(a) に示す様に、エッジの電子は一方向に流れるため、不純物に出くわしてもそれを迂回する様にして運動を続けることである。一方、2次元トポロジカル絶縁体の場合、Fig. 1(b) に示す様にスピンの向きが異なる電子が互いに逆向きに等量流れている。これは2次元トポロジカル絶縁体の端では電流は無く純粋なスピン流が生じていることを意味する。この際、スピン流を担う金属的なエッジ状態はバンドギャップ中に存在し、Fig. 2 に見るように線形 (massless) なエネルギー分散関係を示す。これは例えば Fig. 1(b) に示すよう



**Fig. 1** (a) A spatially separated two counter current flows at the edges of sample when a quantum Hall (QH) effect occurs under a strong magnetic field applied perpendicular to the surface plane. (b) Spin current flows along the sample edges in the presence of a quantum spin Hall (QSH) effect without an external magnetic field.



**Fig. 2** Massless energy dispersions at the edges of topological insulators for (a) larger and (b) smaller electron occupations.



**Fig. 3** Two backscattering paths (clockwise and counter clockwise directions) when an edge electron encounters an impurity.

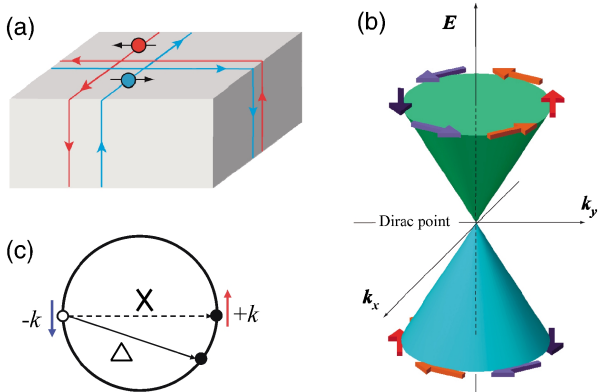
に、アップスピン電子は右へ進み、ダウンスピン電子は左に進むことに対応する。また非磁性不純物が存在してもスピンを反転させることが出来ないため、散乱されずに進み続ける。ここで面白いのは、フェルミエネルギーを自由に調節して、**Fig. 2(a)**と**(b)**の場合のようにスピンの方向を変えることも出来ることである。

このような「完全後方散乱の禁止」について少し見方を変えて説明しよう。仮に後方散乱がおけるとすれば、**Fig. 3**に示す様な2つの散乱経路が考えられる。1つ目は電子が不純物を時計回り (CW) に回る経路、もう1つは反時計

周り (CCW) の経路である。ここで示す様に、スピンの方向はいつでも電子の進行方向に対して垂直に固定されているため、時計回りの場合には散乱前後でプラス180° (+ $\pi$ ) だけスピンの向きが回転し、反時計回りの場合にはマイナス180° ( $-\pi$ ) 回転することになる。ここで量子力学から導かれる大事な事柄として「スピンは2回転してようやく元に戻るが、1回転するとその符号を反転する」ことを思い出そう<sup>5)</sup>。この事実から2つの経路でのスピンの位相差は $2\pi$ になり、**Fig. 3**で示す2つの経路がお互いに干渉した結果、後方散乱パスは完全に打ち消し合うことになる。これがいわば後方散乱が完全に禁止されるという結果につながるわけである。これはエッジ状態がトポロジカルに保護されており、先に述べた量子ホール効果に代わり、外部磁場を必要としない「量子スピンホール効果」をひき起こすことを示している。量子スピンホール効果は、最初グラフェンについて理論的に予測され<sup>6,7)</sup>、その後、CdTe/HgTe/CdTe 量子井戸<sup>8)</sup>やBi 薄膜<sup>9)</sup>についても理論予測がなされた。その中でも、CdTe/HgTe/CdTe 量子井戸では量子スピンの流に対応するコンダクタンスが実際に観測された<sup>10)</sup>。

## 2.2 3次元トポロジカル絶縁体

3次元トポロジカル絶縁体にとってのエッジは二次元的に広がる表面に対応し、**Fig. 4(a)**に示すように表面でスピンの流が生じる。2次元の場合と同様に3次元トポロジカル絶縁体の表面電子も線形のエネルギー分散関係を持ち**Fig. 4(b)**に示すようなDiracコーンを形成する。ここでバンドがクロスする点をDirac点と呼ぶ。グラフェンもDiracコーンを持つが、3次元トポロジカル絶縁体の表面Diracコーンはグラフェンとは以下の点で一線を画すと言えよう。グラフェンの場合は、ブリルアンゾーンのK点およびK'点にそれぞれスピン縮退した合計4つのDiracコーンが存在するが、3次元トポロジカル絶縁体では、最小で単一となり、**Fig. 4(b)**に示すように電子スピンの方向が波数ベクトルに対し垂直に固定された、いわばヘリカルスピンのテクスチャー (helical spin texture) を形成する (2.3参照)<sup>11)</sup>。ここでも、**Fig. 4(c)**で示すような非磁性不純物に対して完全後方散乱 ( $-k$  から  $+k$  への散乱) は禁止される。ただし、2次元の場合とは異なり180°からずれた後方散乱については禁止されないことも同時に注意したい (**Fig. 4(c)**)。いずれにせよ、ヘリカルスピンのテクスチャーをフェルミ面上で形成している限り、通常の2次元電子系と比較すれば不純物散乱は大幅に抑制されるはずである。そのため、エネルギー損失の少ない表面スピンの流が得られるという魅力的な性質を持ち、3次元量子スピンホール効果、さらには磁気単極子の発生、マヨラナフェルミオンの実現など、様々な新奇量子現象が期待され、スピントロニクス研究分野で大きな注目を集めている<sup>12-14)</sup>。



**Fig. 4** (a) Schematic of the 3D topological insulator with spin current flows on the surfaces. (b) Dirac cone on the surface of the 3D topological insulator. Spin directions are denoted with arrows. (c) Schematic of an elastic scattering on the 3D topological insulator surface. The key property is that in the presence of non-magnetic surface impurity the topological surface state is protected from complete backscattering, while it is not protected from scattering by arbitrary angles.

### 2.3 表面 Rashba 効果

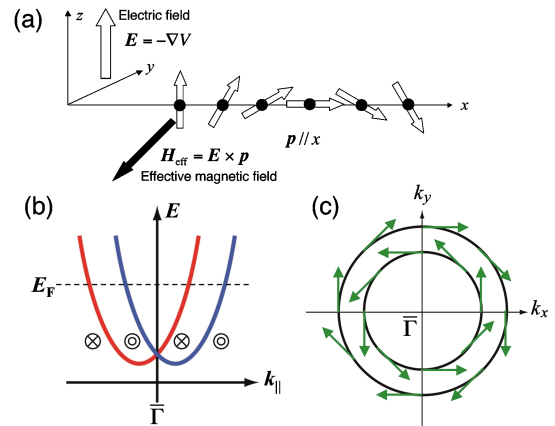
3次元トポロジカル絶縁体表面上の Dirac 電子のスピンドirectionが波数ベクトルに対して垂直に固定されることについて理解するために、結晶表面における Rashba 効果について知っておくと便利である<sup>15-17</sup>。結晶表面は「空間反転対称性の破れた」一つの電子系であり、非磁性体であってもスピノ軌道相互作用が大きければ表面電子がスピノ分裂することが知られる。スピノ軌道相互作用は

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} [\nabla V \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{s} \quad (1)$$

と表せる。ここで  $\mathbf{s}$  はスピノ角運動量、 $V$  は一体ポテンシャル、 $\mathbf{p}$  は運動量を表している。ここで、スピノ軌道相互作用のハミルトニアンは  $E = -\nabla V$  の関係を用いて

$$H_{SO} = -\frac{1}{2m^2c^2} [\mathbf{E} \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{s} \quad (2)$$

と記述できることから  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{E} \times \mathbf{p}$  はスピノに対する一種の磁場（有効磁場）と見なすことができる。その場合、スピノ軌道相互作用は  $H_{SO} \propto \mathbf{H}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{s}$  と書くことができる。いま、**Fig. 5(a)** で示すように、固体表面において表面に垂直方向に電位勾配が存在する ( $\mathbf{E} \parallel z$ ) ことを考えれば、表面内を運動する電子はその進行方向に対して垂直方向に有効磁場を感じる。また電場が大きく（電位勾配がより急峻であり）、電子の速度が大きいくほどその有効磁場も大きくなることわかる。また、運動する電子に有効磁場がかかっているわけだから、電子スピノがその有効磁場  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  を軸として（ラーモア）歳差運動しながら移動することになる。



**Fig. 5** (a) Schematics of spin precession due to the Rashba effect. (b) Energy dispersion curves of 2-dimensional electron gas with a strong spin-orbit coupling as well as a broken space inversion symmetry (Rashba-type spin split bands). (c) Fermi surface contour of the Rashba-type spin split bands with helical spin textures.

その様子を **Fig. 5(a)** に示している。

二次元自由電子ガスについては Rashba によって解が示されており、ハミルトニアンが

$$H_{SO} = \alpha_R (k_x \sigma_y - k_y \sigma_x), \quad (3)$$

固有値は

$$E_k = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} \pm \alpha_R |k_{\parallel}| \quad (4)$$

となる。これにより、放物線型の分散形状を持つ自由電子バンドは、面に垂直な電場が印加されることにより、**Fig. 5(b)** に示される様に、波数方向にスピノ分裂することがわかる<sup>18</sup>。この場合、時間反転対称性から  $k_{\parallel} = 0$  を基準として  $+k_{\parallel}$  と  $-k_{\parallel}$  においてスピノの方向が逆転しているのが特徴である。また  $k_{\parallel} = 0$  など、時間反転対称な点（Time reversal invariant momenta = TRIM）では必ずスピノ縮退がある。さらに、2つのバンドが交差している点よりも上にフェルミエネルギーをおくと、フェルミ面は **Fig. 5(c)** に示す様に2つの同心円となる。先述の様に有効磁場は  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{E} \times \mathbf{p}$  で与えられ、常に電場ベクトルと運動量ベクトルに垂直であることから、有効磁場、すなわち「スピノ」<sup>19</sup> は常に表面内に向き、さらに波数ベクトルに対して垂直である。その結果、スピノの方向は、円形のフェルミ面の接線方向を向いておりヘリカルスピノテクスチャーを形成する。また、内側と外側ではスピノのヘリシティが逆になっているが、これらは3次元トポロジカル絶縁体の Dirac 点を境にした Dirac コーンの上でスピノヘリシティが逆になっていることに対応する。

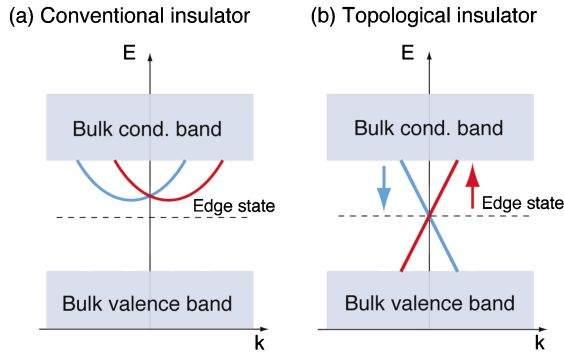


Fig. 6 Schematic band structures of semi-infinite crystals of (a) the conventional and (b) the topological insulators.

## 2.4 トポロジカル絶縁体の判定法と普通の絶縁体との区別

さて、ここではトポロジカル絶縁体と普通の絶縁体をどのようにして区別するかについて述べたい。まず Fig. 6(a) に示す様に、通常の絶縁体ではエッジ状態が存在する場合でも、先述の Rashba 型のスピン分裂バンドの形をとる。一方、トポロジカル絶縁体の場合は Fig. 6(b) のように、伝導帯と価電子帯をつなぐようなエッジ状態となる。どちらの場合でも時間反転対称性があるために、 $k=0$  に対してスピンの反対称になっている。一般には具体的な物質についてスピン軌道相互作用を取り入れた相対論的なバンド構造計算を用いてトポロジカル絶縁体が予測される。トポロジカル絶縁体であるか否かは、物質中の波動関数のパリティによって決まる。パリティは、パラメタ空間（ここでは波数）での波動関数を連続的に変化させても保存されるため、これをトポロジカル不変量として定義することが出来る。このパリティの偶奇性は整数群  $Z$  の商群として  $Z_2$  が用いられる事から、 $Z_2$  トポロジカル不変量と呼ばれ、普通の絶縁体は  $Z_2$  トポロジカル不変量が「偶（あるいは 0）」、トポロジカル絶縁体は「奇（あるいは 1）」として分類される。すなわち Fig. 6(a) で示す通常の絶縁体はトポロジカル不変量が「偶」で、Fig. 6(b) の場合は「奇」に相当しそれぞれ違うクラスに属する。これらの異なるクラスの絶縁体は互いに連続的に遷移することは出来ないことから、異なるクラスの絶縁体の界面では必ずエネルギーギャップが閉じ金属的な状態が現れる。真空は  $Z_2$  トポロジカル不変量が「偶」の普通の絶縁体である。3次元トポロジカル絶縁体は真空と接しているため、その表面で必ず金属状態が現れることになる。

さて具体的な絶縁体について  $Z_2$  トポロジカル不変量を計算することにより、トポロジカル絶縁体を予測出来るが、ここからはその方法を簡単に紹介しよう。ここでは  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  という合金を取り上げる。Bi, Sb とともに V 族元素であり、結晶は Fig. 7(a) に示す様な菱面体晶 (rhombohedral) に分類され、砒素型構造あるいは A7 型構造と呼ばれる。実線で示されているように、菱面体晶としての単

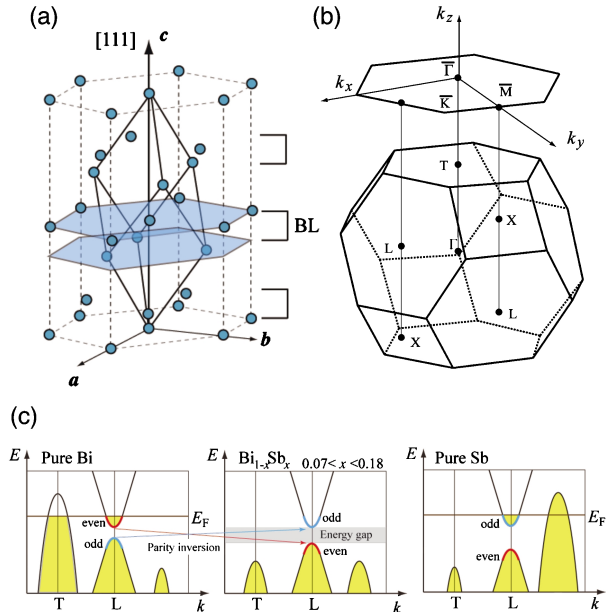


Fig. 7 (a) Crystal structure of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  with rhombohedral unit cell (solid line) as well as hexagonal unit cell (dashed line). Two hexagonal layers indicate bi-layer (BL) of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . (b) Bulk Brillouin zone of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . (c) Schematics of bandstructure of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ .

位格子には 2 つの Bi(Sb) 原子が含まれる。この結晶構造には点線で示されているように、別に六方晶 (hexagonal) としての単位格子の取り方があることに注意したい。ここでは菱面体晶の単位格子を用いて話をすすめていく。[111] 軸に垂直な面内には、近接した Bi(Sb) 二重層 (bilayer = BL) が存在しているのがわかる。非常に興味深い点として、これら両元素の合金  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  は Sb の濃度の増加に従って、結晶構造そのものは変わらないが、半金属 → 絶縁体 → 半金属へと変化し、さらにはトポロジカル不変量も変化する。Fig. 7(b) にバルクと (111) 表面のブリルアンゾーンを示す。バルクのブリルアンゾーンには  $\Gamma, T$  および 3 つの等価な L, X 点の計 8 つの TRIM が含まれる。Fig. 7(c) の左側に示す様に、Bi 単体は L 点にてエネルギーギャップを持つが、T 点における価電子帯頂上エネルギーが L 点での伝導帯底のエネルギーよりも上に来るため半金属となる。Sb 濃度を増加させると、Fig. 7(c) の中央にあるように、次第に T 点の価電子帯頂上のエネルギーが低下し、 $0.07 < x < 0.18$  の範囲では L 点で約 30 meV のエネルギーギャップを持つ絶縁体 (半導体) となる。さらに  $x > 0.18$  では別の点で価電子帯頂上のエネルギーが増加するため半金属に戻る (Fig. 7(c) 右)。ここで注目したいのは、L 点における価電子帯頂上及び伝導帯の底での波動関数のパリティである。Bi 単体の場合、L 点において価電子帯頂上のパリティは「奇」、伝導帯の底では「偶」である (Fig. 7(c) 左)。Sb 濃度が増加すると L 点でのエネルギーギャップが一度閉じ、再度ギャップが開いて行く (Fig. 7(c) の中央と右)。ギャップが閉じた後は価電子帯頂上のパ

Table 1

	$\delta(\Gamma)$	$\delta(L)$	$\delta(T)$	$\delta(X)$	$(v_0; v_1v_2v_3)$
Bi	-1	-1	-1	-1	(0; 000)
Bi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub>	-1	+1	-1	-1	(1; 111)
Sb	-1	+1	-1	-1	(1; 111)

リティーが「偶」、伝導帯の底が「奇」とパリティの逆転が起る。実はこの「パリティの逆転」こそ、普通の絶縁体からトポロジカル絶縁体へと変化する必要条件なのである。

次に Fu と Kane によって定式化されたトポロジカル絶縁体の判別法について簡単に紹介する<sup>20,21)</sup>。この判別法についてはこれまでいくつかの解説記事にて詳細な説明がなされているため、ここでは簡潔に述べるだけにとどめたい<sup>12-14)</sup>。まず、最初にすべきこととして、バルクのブリルアンゾーンの8つのTRIMそれぞれについて占有バンドのパリティを全て調べ上げ、それらの積をとる。いまクラマース縮退したバンドを一つとした $2n$ 番目のパリティ固有値を $\xi_{2n}(\Gamma_i)$  (+1 または -1) とするとパリティ積は次の様に表せる。

$$\delta(\Gamma_i) = \prod_n \xi_{2n}(\Gamma_i) \quad (5)$$

ここでは、バルク結晶には空間反転対称性があり、すべてのバルクバンドはスピン縮退していることを想定している。また $\Gamma_i$ は8つのTRIMのことであり、逆格子ベクトル $\mathbf{a}_j^*$ を用いて $\Gamma_i = (n_1\mathbf{a}_1^* + n_2\mathbf{a}_2^* + n_3\mathbf{a}_3^*)/2$  ( $n_j = 0, 1$ ) と表せる。Table 1には Bi, Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 及び Sb について TRIM である  $\Gamma, L, T, X$  点での  $\delta(\Gamma_i)$  の計算値を示している<sup>22)</sup>。すでに読者はお気づきと思うが、Bi では全ての TRIM について -1 であるのに対し、Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> と Sb では L 点だけパリティ積の符号が逆になっている。次に、これらの TRIM でのパリティ積を表面ブリルアンゾーンの TRIM に射影し積をとる。まず Fig. 7(b) に示す様に  $\Gamma, T$  の2点が表面ブリルアンゾーンの  $\bar{\Gamma}$  点に射影されそれらの積が +1 となる。一方、L, X の2点は  $\bar{M}$  点に射影され -1 となり点とは符号が逆転する。実はこのように表面ブリルアンゾーンにおける2つの TRIM において互いに逆符号のパリティ積を持っている場合には、丁度「奇数枚」の表面のフェルミ面を持つ事がわかっている<sup>22)</sup>。さらに話をすすめると、バルクのブリルアンゾーン中の8つの TRIM について、(1)式で得られたパリティ積を用いて4つの $Z_2$ トポロジカル不変量が定義され、それらは、 $(v_0; v_1v_2v_3)$  と書かれる。

$$(-1)^{v_0} = \prod_{n_j=0,1} \delta_{n_1n_2n_3} \quad (6)$$

$$(-1)^{v_{j=1,2,3}} = \prod_{n_j=0,1; n_i=1} \delta_{n_1n_2n_3} \quad (j=1, 2, 3) \quad (7)$$

これら4つのトポロジカルナンバー $(v_0; v_1v_2v_3)$ の中でも、 $v_0$ が重要な意味を持ち、 $v_0=1$ の時は strong topological insulator,  $v_0=0$ の時は weak topological insulator と呼ばれ分類される。Table 1に示す様に、Biは4つのトポロジカル不変量が全てゼロであるため、通常物質に分類されるが、Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>とSbは $(v_0; v_1v_2v_3) = (1; 111)$  となっていることから strong topological insulator に分類される。ただし、Sbは実際には半金属であるため、Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> ( $0.07 < x < 0.18$ ) が本当の意味での strong topological insulator となる。

### 3. 放射光角度分解光電子分光

#### 3.1 なぜ放射光が必要か

さて第一原理計算でトポロジカル絶縁体が理論予測された後は、実験でそれを検証する必要がある。本解説のメインテーマである角度分解光電子分光 (ARPES) はその検証方法として最も有力な実験手法である。トポロジカル絶縁体であるかどうかを実験的に判定するには次の2点に注目して ARPES 測定を行う。

- (1) 表面ブリルアンゾーンの2つのTRIM間に奇数本の表面バンドが存在するかどうかを調べる。
- (2) バルクの3次元的な電子構造を明らかにする。

3次元トポロジカル絶縁体は表面バンドだけに注目すれば良いと思われている読者は少なからずいるであろう。しかし、バルクのエネルギーギャップの大きさは、局所密度汎関数近似 (LDA) ベースとした第一原理計算で評価すると、実際よりも小さく出てしまう傾向にあることから<sup>23,24)</sup>、バルクバンドの価電子帯頂上及び伝導帯の底のエネルギー位置とブリルアンゾーンにおける波数位置を実験で決定する必要がある。さらに、もし表面バンドがバルクバンドとエネルギー的に重なっている場合には、それら状態間のチャネルを通した不純物散乱を誘発する恐れがある。それを見極めるために、表面バンドとバルクバンドの波数空間における位置関係を観測することも重要である。バルクの3次元的な電子構造を実験的に決定するには、次の3.2で述べる様に入射光エネルギーが可変でなければならない。さらに、後述するように光の偏光性を利用すると、バルクバンドからの光電子強度を抑制し、表面 Dirac cone を選択的に取り出すことが可能になり有効である。このように3次元トポロジカル絶縁体の電子構造の研究には、エネルギー可変性、偏光性をあわせ持つ「放射光」の利用が重要である。

### 3.2 角度分解光電子分光 (ARPES) の原理

エネルギー  $h\nu$  をもつ光が入射した後、 $E_F$  以下の価電子帯の束縛エネルギー ( $E_B$ ) のところから光電子が放出される場合を考える。いま、光電子の運動エネルギーを  $E_K$ 、仕事関数を  $\phi$  と書くと、エネルギー保存則より  $h\nu = E_B + \phi + E_K$  が成り立つ。すなわち、光電子の運動エネルギー  $E_K$  が直接束縛エネルギー  $E_B$  に関連しており、光電子強度  $I$  を  $E_K$  の関数として求めれば価電子帯の状態密度を直接観測することができる。

固体表面から放出される光電子の強度を運動エネルギーと角度の関数として測定するのが「角度分解光電子分光 (angle-resolved photoemission spectroscopy; ARPES)」である。固体の価電子帯について ARPES を適用することによって、エネルギー分散関係 (エネルギー vs. 波数) を実験的に決定することができる<sup>25)</sup>。最近では、光電子エネルギー分析器が高度化したことによって、エネルギー分解能、角度分解能がともに格段に向上し、高精度な測定が可能になってきた。Fig. 8(a) に光電子エネルギー分析器の概略を示している。光励起によって固体中から真空中に放出された光電子は静電レンズによって入射スリット上にフォーカスされ、電子エネルギー分析器に入る。最終的には、運動エネルギーや放出角度の異なる電子が二次元検出器上で増幅され、蛍光スクリーン上で輝点となり CCD カメラでそれを検出するしくみとなっている。このようにエネルギー情報、角度情報が二次元検出器のチャンネルと CCD カメラのピクセルを用いて得られる。

まず、Fig. 8(b) に光励起によって光電子が固体内部から真空中に放出される様子を示す。いま、固体内部における電子の運動量の大きさを  $\hbar k$ 、その表面に平行および垂直な運動量成分をそれぞれ  $\hbar k_{\parallel}$ ,  $\hbar k_{\perp}$  とおく。一方、真空中に放出された光電子の運動量の大きさを  $\hbar K$ 、その表面に平行および垂直な運動量成分をそれぞれ  $\hbar K_{\parallel}$ ,  $\hbar K_{\perp}$  とおく。ここでは、表面内には結晶の周期性が保たれているが、垂直方向には保たれていないことを考えると、運動量は表面に平行な成分のみが保存され、垂直成分は保存しないので、

$$\hbar k_{\parallel} = \hbar K_{\parallel}, \quad \hbar k_{\perp} \neq \hbar K_{\perp} \quad (8)$$

が成り立つ。光電子の運動エネルギーは  $E_K = \hbar^2 K^2 / 2m$  と表わせることから、光電子の放出角度を表面法線から測って  $\theta$  である場合には次のような  $\hbar k_{\parallel}$  を決定する式が導かれる。

$$\hbar k_{\parallel} = \sqrt{2mE_K} \cdot \sin \theta = \sqrt{2m(h\nu - E_B - \phi)} \cdot \sin \theta \quad (9)$$

この式を用いて、表面内の二次元のエネルギーバンド分散を決定できる。一方、表面に垂直な波数成分  $\hbar k_{\perp}$  については内部ポテンシャル  $V_0$  を用いて、次のように導かれ

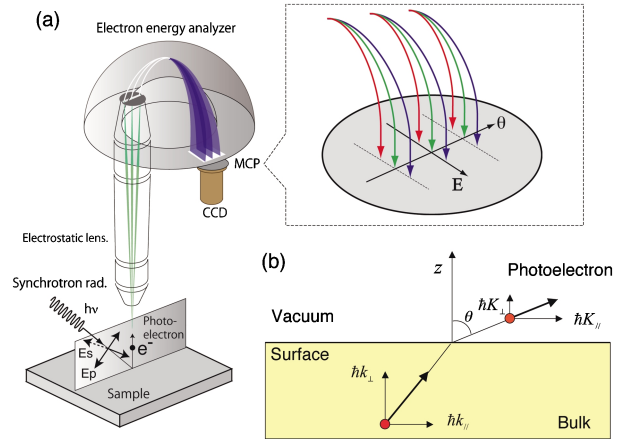


Fig. 8 (a) Electron energy analyzer with multi-channel detection for angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) experiment. (b) Schematic of ARPES of solid.

る<sup>25)</sup>。

$$\begin{aligned} \hbar k_{\perp} &= \sqrt{2m(E_K \cos^2 \theta + V_0)} \\ &= \sqrt{2m} \cdot \sqrt{(h\nu - E_B - \phi) \cos^2 \theta + V_0} \end{aligned} \quad (10)$$

実際に表面に垂直方向の分散関係を求めるためには、一般的に垂直光電子放出 ( $\theta = 0^\circ$ ) に限定して、入射光のエネルギーを変化させながら、ARPES 測定を行なうことにより得られる。

### 3.3 HiSOR における放射光 ARPES

本解説記事で紹介する放射光 ARPES 実験は、広島大学放射光科学研究センタ HiSOR のリニアアンジュレータビームライン BL-1 で行った。BL-1 には球面回折格子を用いたドラゴン型の斜入射分光器が設置されており 22-300 eV の直線偏光放射光が利用できる<sup>26)</sup>。またエンドステーションには軌道半径 200 mm の静電半球型電子エネルギー分析器 (VG SCIENTA R4000) が設置されている。このエネルギー分析器のメーカー仕様上では 0.1 mm 幅の入射スリットを用いた場合、エネルギー分解能比  $E/\Delta E = 4000$ 、角度分解能  $\Delta\theta = 0.1^\circ$  が達成可能な設計となっている。また、BL-1 では、放射光の光軸のまわりに分析器を  $90^\circ$  回転することで、Fig. 8(a) で示しているような s, p 偏光の切り替えが可能である。

## 4. 放射光 ARPES を用いた 3 次元トポロジカル絶縁体の電子構造解明

### 4.1 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の表面 Dirac コーンと等エネルギー面

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  が 3 次元トポロジカル絶縁体となることが理論予測された後、まもなく ARPES を用いて  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  (111) 表面における奇数本の表面バンドが観測され、3 次元トポ

ロジカル絶縁体であることが実証された<sup>27-29</sup>)。超伝導物質や強相関物質など様々な物質についての機能発現機構を調べることを目的として、ARPESを用いた研究はこれまで盛んに行われてきたが、これらは電気抵抗等の輸送測定が先に行われているのに対して、3次元トポロジカル絶縁体の場合は逆にARPESが先行しているところが興味深い。

その後、古くから高い熱電変換効率を持つ材料として知られていたBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>やBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の層状2元化合物が3次元トポロジカル絶縁体であることが理論予測され<sup>30</sup>、ARPESを用いて実証された<sup>31-33</sup>)。Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>やBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のトポロジカル不変量は( $\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3$ )=(1; 000)と導出され、単一のフェルミ面が $\bar{\Gamma}$ 点のみを囲むstrong topological insulatorに分類される(2.4参照)。中でもBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>はBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>に比べ、次に示す様な特長を持つことが明らかにされ、大きな注目を浴びるようになった。それはBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>が0.3 eVとBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>に比べ10倍以上大きなエネルギーギャップを持ち、室温でも十分バルクの絶縁性が保たれるという利点があったからだ。さらにBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>は不規則合金であるが、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>はストイキオメトリックな化合物という点で制御が行いやすいという特長もある。何よりも最大の特長は、先述のように $\bar{\Gamma}$ 点に表面Diracコーンが一つだけ存在するという非常にシンプルな点であろう。

さてBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>結晶は、Fig. 9(a)に示す様に、Se-Bi-Se-Bi-Seという5原子層を一つのユニットとしてそれらが比較的弱い相互作用で積層している構造をとっている。しばしばこの5原子層ユニットはクイントプルレイヤー(quintuple layer=QL)と呼ばれる。Fig. 9(b)と(c)には、我々が放射光を用いて測定したBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(111)表面のARPESスペクトルをそれぞれ表面ブリルアンゾーンの $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 及び $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向について示す<sup>34</sup>)。どちらの方向についても直線的なエネルギー分散関係が得られており、ディラック点は $E_B=450$  meVのところを位置している。Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の場合、フェルミエネルギーはバルクバンドギャップ中のディラック点付近に位置する事が、理論計算から予想されているが<sup>30</sup>、Fig. 9(b)と(c)を見るとわかるように、実験ではディラック点より200 meVだけ高いエネルギー位置よりバルク伝導帯が観測され、フェルミエネルギーを横切っている。これは実際の結晶にはSe原子の欠損が少し存在し、自然に電子ドーピングされたことによりフェルミエネルギーが増加していることを示している。そのためバルクを絶縁化するためには、正孔をドーピングフェルミエネルギーをバルクバンドギャップ中に持ってこなければならない。

ARPESにより得られた、Dirac点からフェルミレベルまでのいくつかのエネルギーにおける等エネルギー面マップをFig. 10(a)-(d)に示す。Dirac点付近では等エネルギー面が円形になっているが、フェルミレベル付近では $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向に頂点を持つような六角形に変形しているのがわかる。このような等エネルギー面の変形は、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>単結晶ではより顕著に現れてることが報告されていたが<sup>31</sup>)、

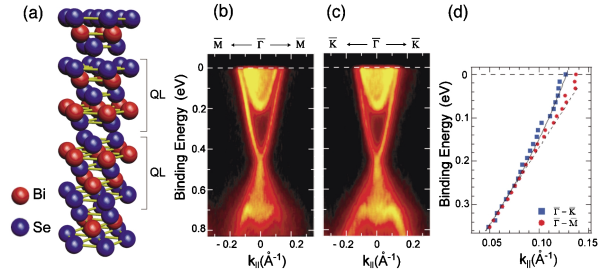


Fig. 9 (a) Crystal structure of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. (b) (c) Experimental energy dispersion curves of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> taken along  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  and  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  directions. (d) Intensity maxima of ARPES spectra along  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  and  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  lines as denoted with boxes and circles, respectively. The solid and dashed lines are a fit with the effective Hamiltonian along the  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  and  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  directions, respectively.

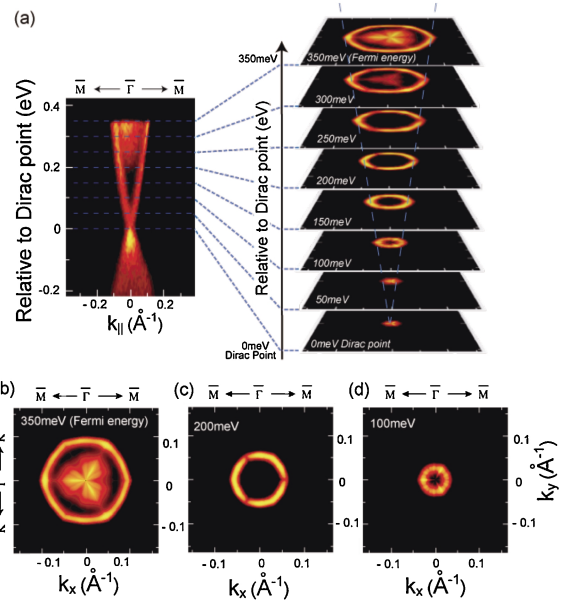


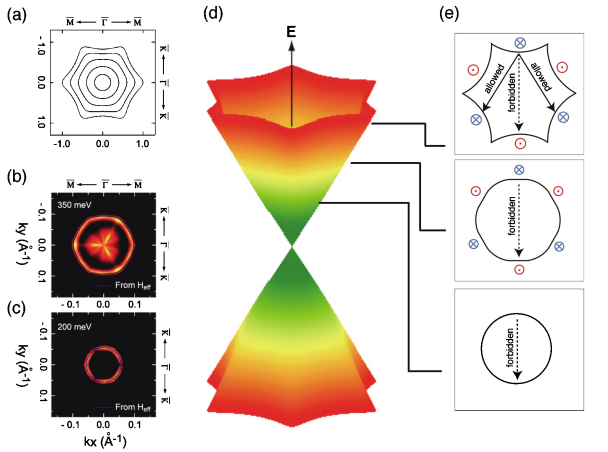
Fig. 10 (a) Energy dispersion curve along along  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  direction (left) and constant energy contours at several energies from 0 (Dirac point) to 350 meV (Fermi surface). Selected constant energy contours at (b) 350, (c) 200 and (d) 100 meV.

Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>については、このような詳細な形状についてはこれまで実験的には明らかになっていなかった。このような六角形の等エネルギー面の変形は次の様な $k \cdot p$ 摂動ハミルトニアンの高次の効果として理解される<sup>35</sup>)。

$$H_{\text{eff}} = k^2/2m^* + v(k_x\sigma_y - k_y\sigma_x) + (\lambda/2)(k_x^3 + k_y^3)\sigma_z \quad (\hbar = 1) \quad (11)$$

ここで $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$ ,  $v$ はフェルミ速度、 $\lambda$ は変形パラメータ、 $\sigma_z$ はパウリ行列ベクトルの $z$ 成分である。(7)式から得られるエネルギー分散関係は、

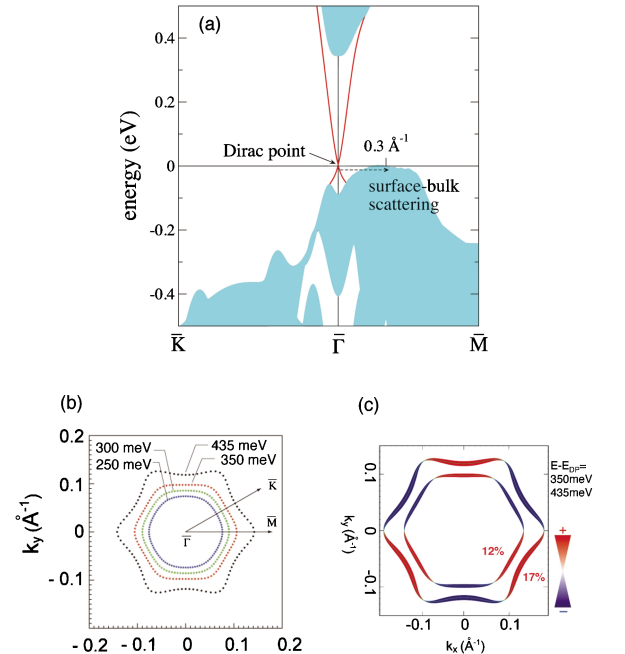
$$E_{\pm} = k^2/2m^* \pm \sqrt{v^2k^2 + \lambda^2k^6 \cos^2(3\theta)} \quad (12)$$



**Fig. 11** (a) Calculated constant energy contours at several energies from the effective Hamiltonian. Selected constant energy contours at (b) 350 and (c) 200 meV shown with calculated constant energy contours with the effective Hamiltonian. (d) Schematic of the warped Dirac cones on the surface of the 3D topological insulator. (e) Illustration of scattering channels for the ideal (bottom) and weakly warped (middle) and heavily warped (top) constant energy contours.

となる。ここで  $\theta$  は  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  方向から計った角度である。いま  $E^* \equiv \sqrt{v^3/\lambda}$  と定義し  $0 < E < E^*$  の範囲において、新たに  $k' \equiv k\sqrt{v/\lambda}$  と取り直した波数について等エネルギー面を  $0.2E^*$  ごとにプロットしている (Fig. 11(a))。実験で得られた結果と比較すると、丁度  $E = 0.6 E^*$  の時にフェルミ面形状が良く一致することが分かった。次に、ARPES 測定で得られたフェルミ速度が  $v = 3.55 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$  であることから変形パラメータは  $\lambda = 128 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3$  と見積もられる<sup>34)</sup>。その結果  $E^* = 600 \text{ meV}$  及び  $E_F = 360 \text{ meV}$  となり、Fig. 11(b) にあるように実験結果を良く再現する。さらに Fig. 11(c) で示す様に  $E = 0.33 E^*$  における計算結果は  $E_B = 200 \text{ meV}$  での実験の等エネルギー面を良く再現する。以上から、ARPES 実験で得られた  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の等エネルギー面の  $E_B$  依存性やその変形は、 $k \cdot p$  摂動ハミルトニアンで良く説明されることが分かった。

さて、このような等エネルギー面の変形は Dirac 電子にどのような影響を与えるかをこれから説明する。Fig. 11(e) には、変形のない円形の等エネルギー面、変形した場合を比較している。理想的な円形の等エネルギー面の場合、前述の様に完全後方散乱は禁止される。一方、変形がある場合には、 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  からずれたところで表面に垂直方向のスピンの成分が現れ、それが  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  方向で最大となる。このスピン面直成分の出現は、(7) 式の  $k \cdot p$  摂動ハミルトニアンの高次項に  $\sigma_z$  がかかっていることから理解されよう。実際に  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  についての第一原理計算を行ったところ<sup>34,36)</sup>、Fig. 12(b) に示す様に、計算結果は実験を良く再現し、Fig. 12(c) に示す様に、ディラック点から 350 meV 上の等エネルギー面 (実験ではフェルミ面に相当) では、 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  方向で 12% のスピン面直成分が現れる事が示されている。非



**Fig. 12** (a) Theoretical surface state dispersion (solid lines) and  $k_{\parallel}$  projected bulk band structure (shaded area). An arrow shows possible surface to bulk scattering channel. (b) Calculated constant energy contours at 250, 300, 350 and 435 meV for a slab of 5 f.u. (c) Predicted surface perpendicular projection of spin polarization for the constant energy contours at 350 and 435 meV.

占有側に移動すると変形がさらに強くなり、スピンの面直成分も 17% とより大きくなることが予想される<sup>34)</sup>。実は、このようなスピン面直成分の出現により、電子散乱チャンネルが新たに増加する。もちろん依然として、 $-k$  から  $+k$  (あるいはその逆過程) の完全後方散乱は禁止されるが、面直スピン成分が平行になる波数の間での散乱チャンネルは許容になることが Fig. 11(e) から伺える。実際に、等エネルギー面の変形パラメータがより大きい  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  表面 ( $\lambda = 250 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3$ ) において走査型トンネル顕微鏡 (STM) により等エネルギー面の変形に起因する不純物やステップでの散乱から生じる定在波が観測されている<sup>31,35,37,38)</sup>。

#### 4.2 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の表面-バルク電子散乱チャンネル

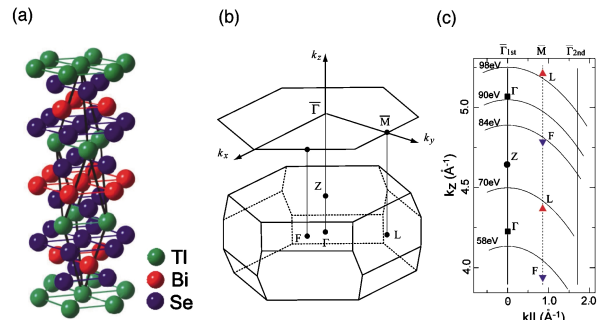
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  についての筆者らの ARPES 測定によって、フェルミ面を含む等エネルギー面の変形が観測された。しかし、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ほど強い変形ではないため、表面電子の不純物散乱はそれほど大きくはないはずである。これまで議論されてきた様に、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  はバンドギャップの大きさが 0.3 eV と他のトポロジカル絶縁体物質に比べ大きなギャップを持っており、フェルミエネルギーの位置さえこのギャップ中に持ってくれば、不純物散乱が大きく抑制された理想的なトポロジカル絶縁体となりうる。一方、Fig. 12(a) に示すような第一原理計算により得られたバンド構造を見て



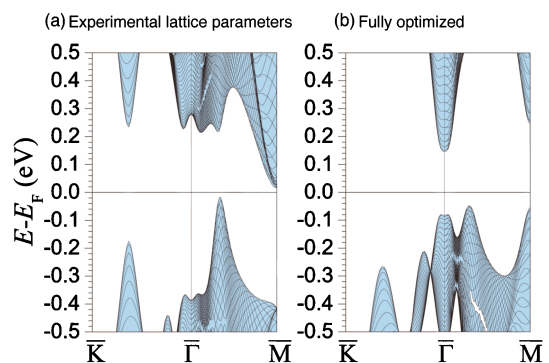
いただきたい。これを見ると確かに  $\bar{\Gamma}$  点近傍で表面 Dirac コーンはバルクバンドのエネルギーギャップ内に存在している。しかし、価電子帯の頂上が  $\bar{\Gamma}$  点からは外れたところにあり、伝導帯の底が  $\bar{\Gamma}$  点に存在する。そのため  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  方向で見るとディラック点より下の表面 Dirac コーンは、バルクの価電子帯とエネルギー的にはほぼ重なっている。バルク状態はすべてスピン縮退しているため、**Fig. 12 (a)** に示すように表面 Dirac コーンとバルク状態とを結ぶ電子散乱チャンネルが存在することになる。特に、フェルミレベルが Dirac 点やそれよりも下のエネルギーに位置する場合には散乱が増強することが予想される。このような表面-バルク電子散乱に起因する電子波干渉パターンが、筆者らの STM 測定により観測された<sup>39)</sup>。もちろん、フェルミエネルギーが Dirac 点よりも上でかつ伝導帯の底のエネルギーよりも下の範囲に位置していれば、表面においてトポロジカルに保護されたスピン流が期待されるが、実用上、試料にバイアスを引加し、Dirac コーンの上部和下部の両方を使用することが必要となる場合には問題となってくる<sup>40)</sup>。さらに、磁性不純物をドーピングして、Dirac 点にフェルミエネルギーを持って行き、そこでエネルギーギャップを開くと表面での特異な量子ホール効果が期待されるが、その場合でも  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  は不適切であることになる<sup>41)</sup>。このように、これまで3次元トポロジカル絶縁体のいわばスター的存在であった  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  にも問題があることがわかってきた。

#### 4.3 放射光を用いたトポロジカル絶縁体の新物質の探索

これまで発見された3次元トポロジカル絶縁体は Bi-Sb 合金、 $\text{Bi}_2\text{Y}_3$  ( $\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$ ) などの2元化合物に限られて来た。その中でも、単一の表面 Dirac コーンを有し、一番理想的なトポロジカル絶縁体として考えられて来た  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  においても4.2で述べたような問題点が明らかとなり、より理想的なトポロジカル絶縁体の物質探索が必要であるという気運が高まってきた。このような状況の中、いくつかのタリウム基 III-V-VI<sub>2</sub> 型の3元カルコゲナイドがトポロジカル絶縁体となることが理論的に予測された<sup>42-44)</sup>。**Fig. 13 (a)** に示すように  $\text{TlBiSe}_2$  の結晶構造は  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と同じ空間群  $D_{3d}^5$  に属し、菱面体の単位胞を持つ。 $\text{TlBiSe}_2$  の結晶は、Tl-Se-Bi-Se-Tl と積層しているが、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の5層ブロック間のそれと比較して、結合がより強く3次元性が増している。また **Fig. 13 (b)** にはバルクと表面のブリルアンゾーンを示している。さて、ここではまず、先に述べた Fu と Kane の手法を用いて、いくつかの物質について第一原理計算の立場からトポロジカル絶縁体であるか否かという判定が行われているのでそれを紹介する。まず、バルク・ブリルアンゾーンの TRIM である  $\Gamma$ , L, F, T について、フェルミエネルギー以下の Bloch 関数のパリティ固有値の積をとって判定する。例えば、Yan



**Fig. 13** (a) Rhombohedral primitive cell of  $\text{TlBiSe}_2$ . The equivalent hexagonal lattice of  $\text{TlBiSe}_2$  with atomic layers stacked in the sequence -Tl-Se-Bi-Se-Tl-. (b) A schematic diagram of the bulk Brillouin zone (BZ) of  $\text{TlBiSe}_2$  and the two-dimensional BZ of the (111) surface. (c)  $k_z$  plot as a function of  $k_{||}$ . In going from  $h\nu = 70$  to  $98$  eV, the whole Brillouin zone is scanned along the  $c$  axis.



**Fig. 14** Theoretical projected bulk band structure of  $\text{TlBiSe}_2$  obtained with ideal atomic positions (a) and with fully optimized geometry (b). Lines show constant  $k_z$  contours.

らによって得られた占有状態の10本のバンドと非占有状態における1本のバンドについてパリティ固有値の計算から、 $\text{TlSbS}_2$  以外のいくつかの物質はすべてトポロジカル絶縁体となることが第一原理計算から示された<sup>42)</sup>。我々はその中でも一番バルクのエネルギーギャップの大きい  $\text{TlBiSe}_2$  に注目した。この  $\text{TlBiSe}_2$  についての第一原理計算の報告が複数なされたが、それらの間で計算されたバンド構造そのものに大きな矛盾があった<sup>42-44)</sup>。**Fig. 14** には、VASP コードを用いた第一原理計算による  $\text{TlBiSe}_2$  の表面ブリルアンゾーンに射影したバルクバンド構造を示している。**Fig. 14 (a)** は実験で得られた格子定数を用いた場合、**Fig. 14 (b)** は第一原理計算上で最適化された格子定数を用いた場合のバンド構造計算結果を示す。実験で得られた格子定数を用いた場合、 $\bar{M}$  点で伝導帯の底がフェルミエネルギー付近まで下がっているのに対し、格子定数を最適化した場合にはフェルミレベルを中心として全体的にエネルギーギャップが大きく開いている。前述の様に、表面 Dirac コーンがバルクバンドとエネルギー的に重ならない方が好都合であるため、**Fig. 14 (b)** の結果がより理想的で

あるといえる。このように、同じ第一原理計算でも格子定数の選び方の違いで大きくバルクの電子状態が異なってしまふのである。

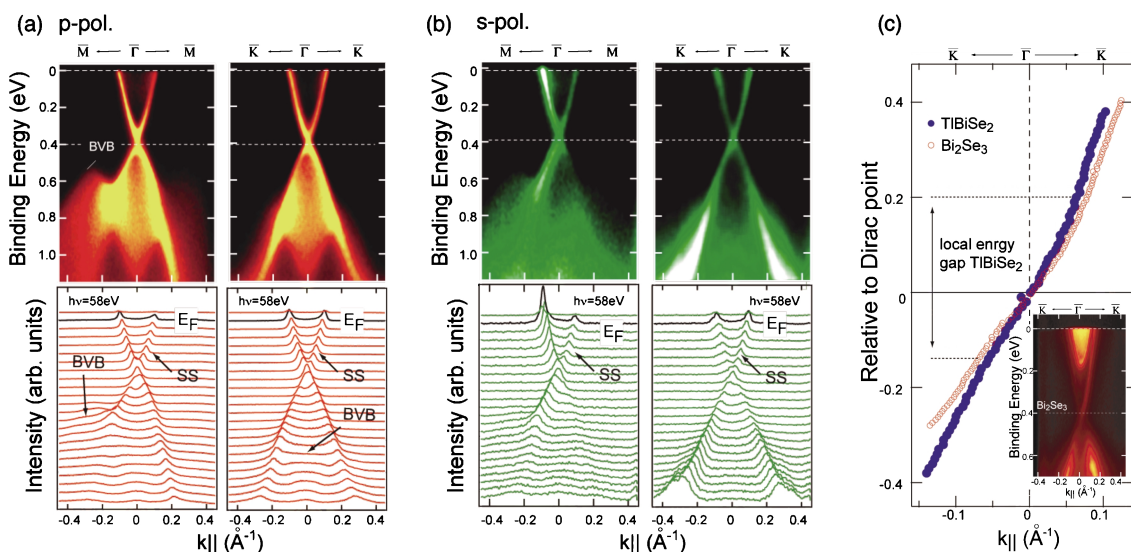
#### 4.4 トポロジカル絶縁体新物質 TlBiSe<sub>2</sub> の電子構造の検証

この様にトポロジカル絶縁体新物質の探索には表面 Dirac コーンだけでなく、バルク電子状態についても調べ、波数空間におけるそれらの位置関係を実験的に明らかにする事が非常に重要である。特に、TlBiSe<sub>2</sub> の場合には、強い3次元性を持つため、面内だけでなくそれに垂直な  $k_z$  方向のバンド分散が重要になる。そのためには、先の ARPES の原理で述べた様に、入射光エネルギー ( $h\nu$ ) の可変性を持つ放射光を用いなければならない。我々は入射光エネルギー22 eV–98 eV の広い範囲で ARPES 測定を行った<sup>45)</sup>。

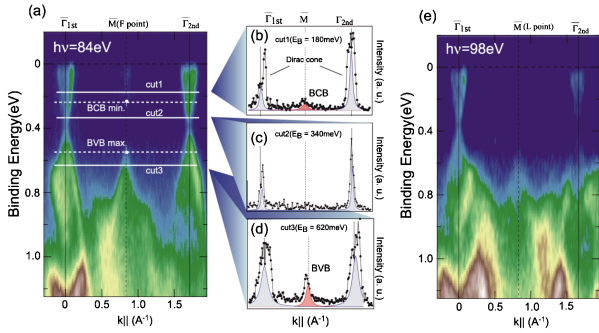
**Fig. 15** に  $h\nu = 58$  eV の放射光を用いて測定した TlBiSe<sub>2</sub> の  $\bar{\Gamma}$  点付近の ARPES 測定の結果を示す。**Fig. 15 (a)** は p 偏光配置で測定した表面 Brillouin ゾーン  $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}$  及び  $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$  方向についての結果をそれぞれ左側と右側に示す。また、上側は ARPES のイメージマップ、下側は、運動量分布曲線 (MDC) をいくつかのエネルギーについて並べたものを示している。**Fig. 15 (a)** を見て明らかな様に、X 型のエネルギー分散関係が明確に観測されている。入射光のエネルギーを変えても、このエネルギー分散関係に変化が見られなかったことから、 $k_z$  方向にエネルギー分散のない二次元的な電子状態、すなわち3次元トポロジカル絶縁体特有の表面 Dirac コーンであることが確信される。また、 $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}$  方向では  $E_B = 540$  meV で  $k_{\parallel} = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  付近にバルク価電子帯がかかっているが、 $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$  方向で

はそれが観測されていない。このことから、バルク価電子帯は Brillouin ゾーン内で異方的であることが伺える。一方、表面 Dirac コーンそのものは等方的であり、フェルミ波数 ( $k_F$ ) は  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  及び  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  方向ともに  $k_F = 0.105 \text{ \AA}^{-1}$  と見積もられた。このことから、TlBiSe<sub>2</sub>(111) 表面では理想的な表面 Dirac コーンが存在することが伺える。またここでは示していないが、 $h\nu = 22$  eV で ARPES 測定を行ったところ、 $E_B = 200$  meV に底をもつバルク伝導帯が観測された。一方、 $h\nu = 58$  eV ではそれが観測されていない。これは、バルク伝導帯の  $k_z$  方向のエネルギー分散に起因していると考えられる。次に s 偏光の入射光で励起した場合のスペクトルを **Fig. 15 (b)** に示す。これを見て分かる様に、今度は、伝導帯だけでなく、バルク価電子帯の寄与も p 偏光の時に比べかなり弱くなっていることがわかる。特に  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  方向では p 偏光の時にバルクバンドに隠れていた表面 Dirac コーンが現れている。このように、入射光のエネルギーや偏光を制御することによって、ARPES スペクトルにおけるバルク状態の寄与を小さくすることができ、表面 Dirac コーンの様子を詳細に調べることが可能である<sup>45)</sup>。

そこで、**Fig. 15 (c)** に示す様に、入射光エネルギー  $h\nu = 58$  eV の s 偏光で測定した TlBiSe<sub>2</sub> の表面 Dirac コーンを Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 表面のものと比較していくことにする。**Fig. 15 (c)** では、両者について Dirac 点を基準としてプロットしている。まず気づくこととして、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の表面 Dirac コーンは、Dirac 点よりも上のエネルギーで、バルク伝導帯に近づくにつれて大きく曲率を持っていることである。一方、TlBiSe<sub>2</sub> の表面 Dirac コーンは比較的直線性が良い。さらに、Dirac 点の近くで、TlBiSe<sub>2</sub> の方が、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> よりもバンドの傾斜が大きくなっている。これはまさに、TlBiSe<sub>2</sub>



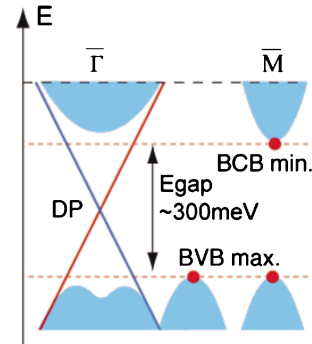
**Fig. 15** ARPES on TlBiSe<sub>2</sub>(111):  $k_{\parallel}$  dispersion (upper) and momentum-space cuts (lower) measured with photon energy of 58 eV with (a) p- and (b) s-polarized light along  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  and  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  lines. (c) Intensity maxima of the surface state along  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  line together with the result for Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (ARPES energy dispersion for Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> is in inset).



**Fig. 16** (a) ARPES energy dispersions for  $h\nu = 84$  eV in the wide  $k_{\parallel}$  range along  $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}$  together with the momentum distribution curves at the binding energies of (b) 180, (c) 340, and (d) 620 meV (cut 1–cut 3). (e) The experimental energy dispersion for  $h\nu = 98$  eV.

の Dirac 電子の群速度が、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  よりも速いことを表している。実際に ARPES 測定の結果から群速度を見積ると、 $\text{TlBiSe}_2$  の Dirac 電子の群速度は  $3.9 \times 10^5$  m/s となり、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の  $2.9 \times 10^5$  m/s よりも 30% 程度大きい<sup>45)</sup>。

このように  $\text{TlBiSe}_2$  の表面 Dirac コーンが、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に比べて等方的でかつ Dirac 点での群速度が大きいことが分かった。ただし、先述のように第一原理計算から、格子定数の取り方によって大きくバルク状態が異なり、場合によっては表面 Dirac コーンにバルク伝導帯がエネルギー的に重なってしまい、不純物が存在すると表面電子がバルク状態に散乱する恐れがある。そこで我々は、入射光エネルギーを  $h\nu = 22\text{--}98$  eV までの広いエネルギー範囲にて ARPES を行うことにより、表面 Dirac コーンだけでなく 3 次元的なバルクバンドについても明らかにした。Fig. 16(a) には  $h\nu = 84$  eV で励起した  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  方向の ARPES 測定の結果を示す。ここでは第一ブリルアンゾーンの  $\Gamma_{1st}$  点から第 2 ブリルアンゾーンの  $\Gamma_{2nd}$  点までの比較的広い波数領域で測定している。まず、Fig. 16(a) を見て分かるように  $\Gamma_{1st}$  点と  $\Gamma_{2nd}$  点では、ともに等価な表面 Dirac コーンが観測されている。Fig. 13(c) に示されている様に、 $h\nu = 84$  eV の励起光では、表面ブリルアンゾーンの  $\bar{M}$  点にバルクの F 点付近の電子状態が観測される。ここでは示していないが  $h\nu = 74$  eV から入射光エネルギーを増加させていくと  $\bar{M}$  点付近に現れる ARPES スペクトルの束縛エネルギーが大きくなっていき、丁度  $h\nu = 84$  eV で折り返す様子が観測された。Fig. 16(b), (c), (d) はそれぞれ  $E_B = 180, 340, 620$  meV での MDC を示している。それを見ると  $E_B = 180$  meV において  $\bar{M}$  点に弱いながらもバルク伝導帯に対応するスペクトル強度が現れ、また  $E_B = 620$  meV においてはバルク価電子帯に対応する状態が観測されている。このように放射光 ARPES によって、 $E_B = 240$  meV にバルク伝導帯の底、 $E_B = 540$  meV にバルク価電子帯の頂上があることが明らかになった。一方、 $h\nu = 98$  eV のエネルギーで励起した場合、Fig. 13(c) を見ると L 点付近のバルク状態



**Fig. 17** Schematic energy diagram of surface and bulk states of  $\text{TlBiSe}_2$  derived from the experimental results.

を観測することになるが、この場合、Fig. 16(e) に示す様に、 $\bar{M}$  点付近のバルク伝導帯の強度が完全に消失しているのがわかる。以上の結果より、バルク電子状態と表面 Dirac コーンの間を模式的に示したのが Fig. 17 である。すなわち、 $\text{TlBiSe}_2$  のバルク価電子帯の頂上は  $\bar{M}$  点と  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  の間にかつ  $E_B = 540$  meV のところに、バルク伝導帯の底は  $E_B = 240$  meV で  $\bar{M}$  点に存在する。さらに重要なこととして、表面 Dirac コーンの上部和下部の両方がこのエネルギーギャップ内に入っている。Dirac コーン下部がバルク価電子帯とエネルギー的に重なっている  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  よりも理想的な電子構造を持っていることがわかった<sup>45)</sup>。

## 5. まとめと展望

本文でも触れたが、3 次元トポロジカル絶縁体の研究は ARPES が出発点となって実験が進んでいるという新しいタイプの研究といえる。本解説で述べた様な、放射光 ARPES を用いた 3 次元トポロジカル絶縁体の研究は世界的に見ても盛んに行われているが、まだ始まったばかりである。ここでは述べなかったが、3 次元トポロジカル絶縁体の表面 Dirac コーンへのヘリカルスピントクスチャーまでを含めて捉えるにはスピン分解型の ARPES が必要であり  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  や  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  については実際にスピン分解測定がなされている<sup>28,32)</sup>。ただし一般的には、3 次元トポロジカル絶縁体の表面 Dirac コーンフェルミ面 (あるいは等エネルギー面) が小さく、群速度が大きいため、高い波数分解能が測定には要求されるが、従来型のスピン検出器を用いた測定では効率が低いと高い精度で表面 Dirac コーンのスピン状態を捉えるのが困難であった。現在、本研究グループでは従来型よりも 100 倍効率の高い新しいタイプのスピン検出器を備えたスピン分解 ARPES 測定装置を放射光ビームラインにて立ち上げている<sup>46,47)</sup>。今後、新しいトポロジカル絶縁体の開発とともに、こういった放射光スピン分解 ARPES の利用がますます必要となってくるであろう。

## 謝辞

本解説でとりあげた研究は、広島大学大学院理学研究科の大学院生の黒田健太、叶茂、金聖憲(現・東大物性研)、呉工業高等専門学校の植田義文博士、広島大学放射光科学研究センターの宮本幸治博士、奥田太一博士、島田賢也博士、生天目博文博士、谷口雅樹博士、バスク大学のKrasovskii 博士、トムスク大学のEremeev 博士、ドノステリア国際物理研究所のChulkov 博士らとの共同で行われた。また本解説で紹介した研究は、HiSOR の共同研究委員会により採択された研究課題のもと実験が行われ(課題番号09-A-52, 10-A-30)、日本学術振興会の科学研究費補助金・基盤研究(B)(課題番号20340092)の支援を受けて行われた。

## 参考文献

- 1) K. v. Klitzing, G. Dorda and M. Pepper: Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
- 2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: Science **306**, 666 (2004).
- 3) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov: Nature **438**, 197 (2005).
- 4) Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. Stormer and P. Kim: Nature **438**, 201 (2005).
- 5) J. J. Sakurai: 現代の量子力学(桜井明夫訳), 吉岡書店(1989).
- 6) C. L. Kane and E. J. Mele: Phys. Rev. Lett. **95**, 226801 (2005).
- 7) C. L. Kane and E. J. Mele: Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
- 8) B. A. Bernevig, T. L. Hughes and S. C. Zhang: Science **314**, 1757 (2006).
- 9) S. Murakami: Phys. Rev. Lett. **97**, 236805 (2006).
- 10) M. König, *et al.*: Science **318**, 766 (2007).
- 11) H. Nielsen and N. Ninomiya: Phys. Lett. **130B**, 389 (1983). ※Dirac コーンが一つしか存在しないことは一見 Nielsen-Ninomiya の定理に反するが、3次元トポロジカル絶縁体の場合、結晶の反対側の面にもう一つ Dirac コーンが存在することを考えれば定理に反しない。
- 12) M. Z. Hasan and C. L. Kane: Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
- 13) 村上修一: 固体物理 **45**, 477 (2010).
- 14) 村上修一, 平原 徹, 松田 巖: 日本物理学会誌 **65**, 840 (2010).
- 15) 奥田太一: 放射光 **20**, 159 (2007).
- 16) 小口多美夫, 獅子堂達也: 固体物理 **44**, 79 (2009).
- 17) 有賀哲也, 八田振一郎: 真空 **52**, 577 (2009).
- 18) Y. A. Bychkov and E. I. Rashba: JETP Lett. **39**, 78 (1984).
- 19) ※電子スピンは有効磁場を中心として歳差運動をすることから、スピンの方向は時間的に変化するが、一般的に、歳差運動の平均すなわち有効磁場の方向をスピン方向として取り扱っている。
- 20) L. Fu and C. L. Kane: Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
- 21) L. Fu, C. L. Kane and E. J. Mele: Phys. Rev. Lett. **98**, 106803 (2007).
- 22) J. C. Teo, L. Fu and C. L. Kane: Phys. Rev. B **78**, 045426 (2008).
- 23) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 2005). ※LDA 近似に基づく計算から Ge のバンドギャップ値がゼロとなってしまう。
- 24) G. B. Bachelet and N. E. Christensen: Phys. Rev. B **31**, 879 (1985). ※LDA 近似では Si のエネルギーギャップの大きさは0.45 eV となり実験値 (1.17 eV) より0.72 eV も小さく出てしまう。
- 25) S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3rd Edition, (Springer, Berlin, Heidelberg 2003).
- 26) 島田賢也: 放射光学会誌 **16**, 213 (2003).
- 27) D. Hsieh *et al.*: Nature **452**, 970 (2008).
- 28) D. Hsieh *et al.*: Science **323**, 919 (2009).
- 29) A. Nishide *et al.*: Phys. Rev. B **81**, 041309(R) (2010).
- 30) H. J. Zhang *et al.*: Nature Phys. **5**, 438 (2009).
- 31) Y. L. Chen *et al.*: Science **325**, 178 (2009).
- 32) Y. Xia *et al.*: Nature Phys. **5**, 398 (2009).
- 33) D. Hsieh *et al.*: Nature **460**, 1101 (2009).
- 34) K. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto, M. Ye, J. Jiang, A. Kimura, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, H. Iwasawa, T. Okuda, K. Shimada, Y. Ueda, H. Namatame and M. Taniguchi: Phys. Rev. Lett. **105**, 076802 (Aug. 2010).
- 35) L. Fu: Phys. Rev. Lett. **103**, 266801 (2009).
- 36) ここでは Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の15QL のスラブについて第一原理計算を行っている。
- 37) T. Zhang *et al.*: Phys. Rev. Lett. **103**, 266803 (2009).
- 38) Z. Alpichshev *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104**, 016401 (2010).
- 39) S. Kim, M. Ye, K. Kuroda, Y. Yamada, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, K. Miyamoto, M. Nakatake, T. Okuda, Y. Ueda, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi and A. Kimura: Phys. Rev. Lett. (2011), in press. [arxiv:1106.2681 (2011).]
- 40) O. V. Yazyev, J. E. Moore and S. G. Louie: Phys. Rev. Lett. **105**, 266806 (2010).
- 41) R. Yu, W. Zhang, H. J. Zhang, S. C. Zhang, X. Dai and Z. Fang: Science **329**, 61 (2010).
- 42) B. Yan, C. X. Liu, H. J. Zhang, C. Y. Yam, X. L. Qi, T. Frauenheim and S. C. Zhang: Europhys. Lett. **90**, 37002 (2010).
- 43) H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, L. Fu, M. Z. Hasan and A. Bansil: Phys. Rev. Lett. **105**, 036404 (2010).
- 44) S. V. Eremeev, Yu. M. Koroteev and E. V. Chulkov: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **91**, 664 (2010) [JETP Lett. **91**, 594 (2010)].
- 45) K. Kuroda, M. Ye, A. Kimura, S. V. Eremeev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, Y. Ueda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Shimada, Y. Ueda, H. Namatame and M. Taniguchi: Phys. Rev. Lett. **105**, 146801 (2010).
- 46) 奥田太一, 武市康男, 柿崎明人: 日本物理学会誌 **65**, 849 (2010).
- 47) T. Okuda, Y. Takeichi, Y. Maeda, A. Harasawa, I. Matsuda, T. Kinoshita and A. Kakizaki: Rev. Sci. Instrum. **79**, 123117 (2008).

---

● 著者紹介 ●



**木村昭夫**

広島大学大学院理学研究科物理科学専攻  
准教授

E-mail: akiok@hiroshima-u.ac.jp

専門：表面物理，磁性物理

**【略歴】**

1995年大阪大学大学院基礎工学研究科  
博士後期課程物理系専攻修了，博士（理  
学）。東京大学物性研究所軌道放射物性  
研究施設 助手，広島大学大学院理学研  
究科・准教授。スピン角度分解光電子分  
光を用いた磁性超薄膜やトポロジカル絶  
縁体のスピン電子状態の研究に従事。

1999年4月より現職

---

## Surface Dirac Fermion captured by synchrotron radiation ARPES

**Akio KIMURA** Graduate School of Science, Hiroshima University  
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

**Abstract** Topological insulators, which are based on the totally new concept of solid state physics, possess gapless states at edges and surfaces while they show insulating behavior without current flows inside. Besides, massless and spin polarized Dirac Fermions exist at the edge and the surface of the topological insulator. These lead to a quite fascinating property such as a suppressed electron backscattering at defects and impurities, which opens a pathway to realize a dissipationless spin-based devices and a next-generation super-computer. Such surface Dirac Fermions can be well traced by the combination of synchrotron radiation and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES). After an instruction of the topological insulator, our recent ARPES experiments on the surface Dirac cones of the 3D topological insulators will be shown. Finally, it is emphasized here that the synchrotron radiation plays an important role in experimental realization of the new family of 3D topological insulators using ARPES.

---