

## ■第22回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

### 固体表面の低次元電子状態における特異な電子相関現象

大坪嘉之 (大阪大学大学院生命機能研究科/理学研究科)

#### 1. はじめに

固体結晶内部 (バルク) の電子物性に関しては, 結晶の3次元の並進対称性を利用したバンド理論に基づいて多くの研究が行われ, 現在に至るまでに様々な成果が得られている。一方, 結晶表面においてはバルクとは全く異なる多くの興味深い現象が現れることが知られている<sup>1)</sup>。固体結晶が3次元の周期性を持つのに対し, 表面は基本的に2次元系であり, さらに原子修飾や微傾斜面の利用により1次元の原子鎖構造が一定間隔で整列した擬1次元系を実現することもできる<sup>2)</sup>。さらに, 結晶表面は単なる低次元系であるだけでなく, 結晶内部と真空中に挟まれることで空間反転対称性の破れた界面としても興味深い電子物性を示す。特にスピン軌道相互作用 (Spin-Orbit Interaction; SOI) と結晶周期性の打ち切りの相乗効果によって現れる Rashba 型のスピン分裂表面状態やトポロジカル表面状態などにおいては, 磁性元素の関与無しで波数に依存した特有のスピン・軌道偏極構造をとることが知られており, スピントロニクス分野等の応用面・Majorana 粒子探索等の基礎科学的側面の双方において近年大きな注目を集めている<sup>3,4)</sup>。

以上のように豊富かつ特異な低次元電子物性を示すことが知られている結晶表面であるが, その作製方法については殆どの物質において単純に単結晶を超高真空中で劈開する方法が支配的であった<sup>5)</sup>。例外として Si, GaAs 等の半導体や単体金属 (Cu, Ag, Au, W 等) の単結晶表面と, それらを基板とした上に単原子層程度の他元素を吸着した系については真空中での加熱や希ガススパッタ, ホモ/ヘテロエピタキシャル成長等の豊富な手段を用いた表面試料作製が行われてきた歴史があるが, それ以外の化合物一般に視野を広げると表面試料の物質探索および作製方法の試行錯誤についてはまだ多くの研究が行われる余地が残されていた。

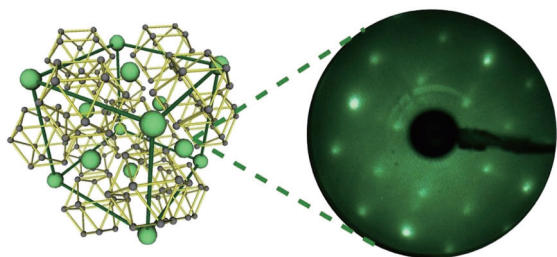
本研究では特異な電子物性を示す2種類の新たな結晶表面について作製方法を確立し, その電子状態について角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy; ARPES) を中心とした手法により明らかにした。1つ目は強い電子相関が実現する新しい種類のトポロジカル絶縁体の候補物質であった YbB<sub>12</sub> 単結晶の表面電子状態について<sup>6,7)</sup>, もう1点は化合物半導体 InSb 基板上に作製した異方的な Bi 原子構造による理想的な1次元金属状態と, そこで実現した朝永・ラッティンジャー液体状態に関する研究<sup>8,9)</sup>である。本稿では両者について簡単に紹介

したい。

#### 2. 近藤絶縁体 YbB<sub>12</sub> 単結晶 (001) 表面のトポロジカル電子状態

前述の様に結晶表面においては磁性によらないスピン偏極電子状態が現れることが知られているが, その中でも特にトポロジカル絶縁体 (Topological Insulator; TI) と呼ばれる物質群の表面電子状態に関する研究がここ10年ほど極めて盛んに行われている<sup>10)</sup>。TIの表面電子状態 (トポロジカル表面状態) はバルク電子状態の対称性 (トポロジー) により保護されており, 必ず絶縁体的なバルク電子状態のバンドギャップを連続的に横切る, 金属的な2次元状態として現れる。このような TI に関する研究は当初は通常のバンド絶縁体において行われていたが, ここ数年でこの TI の特異な電子状態を強い電子相関を持つ物質において実現し, トポロジーと電子相関の協奏効果による新たな電子物性を発現・理解することを目的とした研究が行われるようになった。その典型例の1つが, 近藤効果により低温で絶縁体化する近藤絶縁体が同時に TI となる, トポロジカル近藤絶縁体 (TKI) である<sup>11)</sup>。TKI 候補物質として理論的にはいくつかの物質が挙げられたが, 多くの候補物質は劈開面を持たなかったため, 表面電子状態の実験的研究は唯一劈開により清浄面を得られる SmB<sub>6</sub> (サマリウム6硼化物) に集中して行われた。しかし ARPES およびスピン分解 ARPES による先行研究では, 複数のグループが金属的かつスピン偏極した表面電子状態の存在を報告したものの<sup>12)</sup>, SmB<sub>6</sub> はトポロジカル絶縁体ではないと主張する報告もある<sup>13)</sup>等, 統一した見解は得られておらず, TKI の表面電子状態に関する議論が続いていた。

本研究では, SmB<sub>6</sub> と同様に低温で近藤効果により絶縁体化することが知られていた YbB<sub>12</sub> (イッテルビウム12硼化物) の (001) 清浄面作製方法の確立と, その表面電子状態の観測を行った。YbB<sub>12</sub> は SmB<sub>6</sub> と同様の TKI, あるいはトポロジカル近藤結晶絶縁体 (TKCI) であるとの理論的予測<sup>11,14)</sup>があり, その表面電子状態に関しては注目が集まっていた。しかし YbB<sub>12</sub> 単結晶には劈開面がなく, 清浄面作製方法が知られていなかったために, その表面電子状態に関する研究は限られていた<sup>15)</sup>。そこで筆者等は YbB<sub>12</sub> 単結晶が非常に高温まで安定であることに注目し, 超高真空中で強熱することでその清浄面作製を試みた。その結果, 超高真空中で1400°C程度まで加熱することにより, Fig. 1 に示すような鋭くバックグラウンドの低

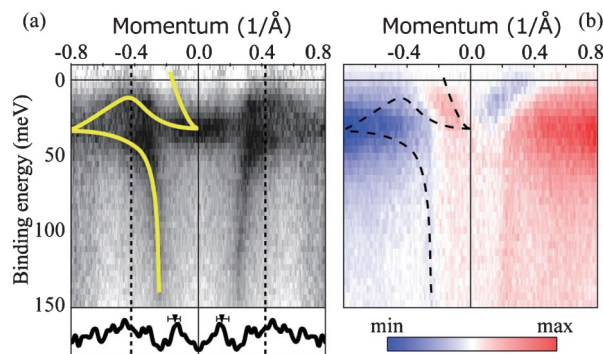


**Fig. 1** (Color online) (left) Atomic structure of  $\text{YbB}_{12}$  crystal. Green (grey) circles are Yb (B) atoms. (right) Electron diffraction pattern from the  $\text{YbB}_{12}$ (001) clean surface. Sharp and bright spots indicate clean and well-ordered surface. Figures are from ref. 6).

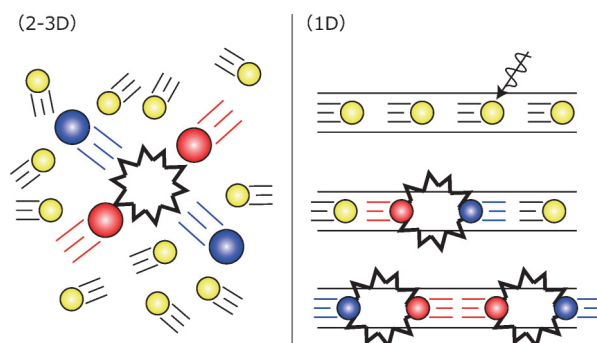
い良質な電子回折パターンを示す、 $\text{YbB}_{12}$  単結晶の (001) 清浄表面を作製することに成功した。得られた清浄面の原子構造について走査トンネル顕微鏡等を用いて詳細に観察したところ、原子レベルで概ね平坦なテラス構造が広い面積に渡って作製できていることが確かめられた<sup>16)</sup>。

このようにして得られた  $\text{YbB}_{12}$ (001) 清浄面の電子状態について、ARPES および円二色性 ARPES を用いて観測した結果を **Fig. 2** に示す。**Fig. 2(a)** は ARPES により得られたフェルミ準位近傍のバンド分散であり、実線のガイドで示されているようにフェルミ準位を横切る金属的な電子状態が観測された。このような金属的な電子状態はバルク電子構造においては観測されておらず、また同様の電子状態が複数の励起光エネルギーで観測されたことから、これは 2 次元的な表面電子状態であることがわかる。さらに、この金属的な表面電子状態について、円二色性 ARPES によりそのスピン偏極構造の追跡を試みた結果を **Fig. 2(b)** に示す。磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism; MCD) と同様の機構により、ARPES においても円二色性により始状態の軌道角運動量 (Orbital Angular Momentum; OAM) 偏極構造に関する情報を得ることができるが、OAM 偏極は多くの場合にスピン偏極とよく対応することが知られている。そこで **Fig. 2(b)** をみると、丁度通常の ARPES で観測された金属的な表面電子状態のバンド分散と重なる位置に円二色性の信号が現れており、しかもその符号は SBZ (Surface Brillouin Zone) 中央を境に逆転するという特徴が明らかになった。これはトポロジカル表面状態に特有のヘリカルなスピン・OAM 偏極構造とよく一致するものである。また、並行して行ったスピン分解 ARPES 実験においても、この金属的表面状態がヘリカルなスピン偏極構造を持つことが裏付けられた。

以上のように、本研究によって  $\text{YbB}_{12}$ (001) 表面電子状態の分散とスピン・OAM 偏極構造を明らかにすることができた。得られた表面電子状態の特徴はトポロジカル表面状態のそれとよく一致し、 $\text{YbB}_{12}$  が TKI であることが明らかになった。これまで TKI において期待される新奇電子物性の研究には試料が限られるという大きな実験的制約



**Fig. 2** (Color online) (a) Angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) intensity plot of the  $\text{YbB}_{12}$  clean surface. Dark area shows the surface-state dispersion and the lower window is the momentum distribution curve at 0 meV. (b) Orbital angular momentum polarization structure obtained by circular dichroism of ARPES. Dashed line represents the surface-state dispersion in (a). Figures are from ref. 6).



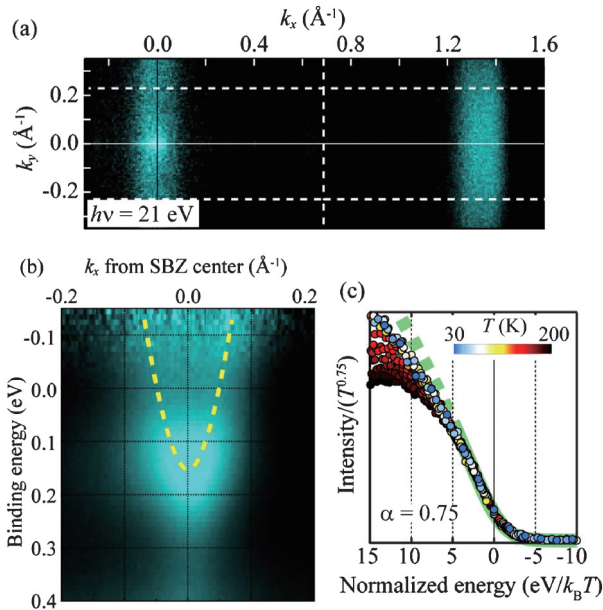
**Fig. 3** (Color online) Schematic pictures of particles in 2-3D and 1D in collision. In 1D, particles cannot “pass each other” and chain collision occurs inevitably.

があったが、本研究により新たな物質および清浄表面作製方法が示されたことで、今後の研究が加速するものと期待される。

### 3. Bi/InSb(001) 表面 1 次元金属電子状態の量子液体相

低次元 (1・2 次元系) 系においては通常の 3 次元系とは全く異なる様々な物性の発現が知られているが、特に 1 次元系では運動の自由度が 1 方向に限定される事により、粒子同士の相互作用、つまり電子系の場合ならば電子相関の効果が非常に顕著に現れる (**Fig. 3**)。例えば摂動に基づくフェルミ液体模型が破綻して朝永・ラッティンジャー液体 (TLL) 等の特異な量子液体相が現れる等、1 次元系においては様々な独自の物性の発現が予想されている<sup>17-19)</sup>。

この様な 1 次元電子系を探索するにあたり、本研究では広く原子層薄膜の作製基板として用いられる Si, Ge 等の 14 族半導体を避け、より対称性の低い化合物半導体



**Fig. 4** (Color online) (a) Fermi surface image measured by ARPES, showing the one dimensionality of the surface electronic states. (b) The ARPES intensity plot of the 1D state along a conducting direction. The ARPES intensities above the Fermi level is visualized thanks to the thermal broadening of the Fermi distribution function. (c) Photoelectron spectral intensities measured at various temperatures from 30 to 200 K. A green line is the prediction from theory for Tomonaga-Luttinger liquid. (Figures are from ref. 8).

InSb を用いることで、これまで詳細に調査されていなかった 1 次元表面原子構造を作製することに成功した。InSb を含む閃亜鉛鉱型の結晶はダイヤモンド型の 14 族半導体結晶格子と原子配置はほぼ同様だが、結晶格子中に 2 種類の異なる原子が入るために対称性の低下が起きる。このような InSb 基板上に単原子層程度の Bi を蒸着することにより、1 次元表面原子構造が形成された。

**Fig. 4** に得られた Bi/InSb (001) 表面の電子状態を ARPES により観測した結果を示す。**Fig. 4(a)** に示されるように、表面電子状態は明らかに 1 次元フェルミ面を形成した。1 次元構造に平行な方向では **Fig. 4(b)** のような放物線状の金属的な分散を示す一方、1 次元構造に垂直な方向にはバンド分散は全く観測されず、この表面において理想的な 1 次元金属状態が実現していることが明らかになった。

この 1 次元金属状態が 1 次元系特有の物性を示しているか否かを検証するため、フェルミ準位近傍のスペクトル形状を 30–200 K の複数温度で測定し、各スペクトルを温度及び TLL 相を特徴づける冪乗則の指数によってノーマライズして並べた結果が **Fig. 4(c)** である。全てのスペクトルはフェルミ準位近傍で測定温度を問わずに 1 本に重なり、この電子状態が単一の表式により表されることを裏付

けた。さらに、有限温度の TLL において光電子スペクトル強度が従うべき理論式 (**Fig. 4(c)** 中の太破線) と比較したところ、両者は良い一致を示した。

以上のように、本研究では比較的対称性の低い化合物半導体 InSb 基板上に新しい 1 次元表面構造を作製し、そこで 1 次元系に特有の量子液体相である TLL が実現している理想的な 1 次元金属状態を発見することができた。

#### 4. まとめと今後の展望

本稿では特異な電子物性を示す 2 種類の新たな結晶表面について作製方法を確立し、その電子状態について角度分解光電子分光 (ARPES) を中心とした手法により明らかにした研究成果を紹介した。今後は新たな放射光施設の建設に伴い ARPES をはじめとする計測手法も顕微・時間分解等さらなる高度化が期待される。このような将来の手法の性能を十全に活かすためには、測定技術そのものの進歩と並行して、その測定で明らかにすべき特異な電子物性が期待されるような試料の作製技術の発展も必要となる。筆者は、本稿で紹介したような結晶表面における低次元試料の探索と作製により、今後も特異な低次元物性を呈する表面試料を作製し、その電子状態を明らかにしていきたいと考えている。

#### 謝辞

本研究は多くの方々のご支援のおかげで遂行できました。ARPES およびスピン分解 ARPES 測定に際しては Taleb-Ibrahimi 博士、Le Fevre 博士、Bertran 博士、Rault 博士 (Synchrotron SOLEIL)、組頭教授、堀場准教授、小林助教、湯川研究員 (KEK-PF)、田中准教授、出田助教、松波助教、山根助教 (分子研)、奥田教授、宮本助教 (広大放射光センター)、角田氏 (広大院理)、等の多くの放射光施設・ビームライン担当の皆様のご協力のおかげで良質な実験データを多く収集することができました。近藤絶縁体単結晶試料は伊賀教授 (茨城大) に提供していただき、作製した YbB<sub>12</sub>(001) 表面の原子構造観察に際しては小森教授と宮町助教 (東大物性研) の協力を得て詳細な原子構造を明らかにできました (所属・役職は全て実験当時)。また、研究全般にわたって共に実験・考察に励んだ大阪大学光物性研究室の学生である萩原氏、岸氏、山下氏、王氏らの協力と、何より研究室主宰の木村教授の全般的なご支援・ご指導に深く感謝申し上げます。皆様、ありがとうございました。

#### 参考文献

- 1) H. Ibach: Physics of Surfaces and Interfaces, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2006).
- 2) M. Gironi, S. Pons and E. Frantzeskakis: J. Phys.: Condens. Matt. **21**, 023201 (2009).
- 3) T. Okuda and A. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021002

- (2013).
- 4) A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov and R. A. Duine: *Nature Mater.* **14**, 521 (2015).
  - 5) 大気圧下ではほとんどの結晶表面は即座に酸化、水吸着等により汚染されてしまうため、結晶表面を対象とした研究は基本的に超高真空条件で行う必要がある。
  - 6) K. Hagiwara *et al.*: *Nature Commun.* **7**, 12690 (2016).
  - 7) K. Hagiwara *et al.*: *J. Phys. Conf. Ser.* **807**, 012003 (2017).
  - 8) Y. Ohtsubo *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **115**, 256404 (2015).
  - 9) Y. Ohtsubo *et al.*: *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* **220**, 37 (2017).
  - 10) M. Z. Hasan and C. L. Kane: *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
  - 11) M. Dzero, K. Sun, V. Galitski and P. Coleman: *Phys. Rev. Lett.* **104**, 106408 (2010).
  - 12) H. Miyazaki *et al.*: *Phys. Rev. B* **86**, 075105 (2012), N. Xu *et al.*: *Phys. Rev. B* **88**, 121102 (2013). 他多数
  - 13) P. Hlawenka *et al.*: arXiv: 1502.01542 (2015).
  - 14) H. Weng, J. Zhao, Z. Wang, Z. Fang and X. Dai: *Phys. Rev. Lett.* **112**, 016403 (2014).
  - 15) Y. Takeda *et al.*: *Phys. Rev. B* **73**, 033202 (2006).
  - 16) 宮町, 小森, 大坪, 他: 日本物理学会第72回年次大会, 20pL42-4 (2017).
  - 17) S. Tomonaga: *Prog. Theor. Phys.* **5**, 544 (1950).
  - 18) J. M. Luttinger: *J. Math. Phys.* **4**, 1154 (1963).
  - 19) J. Voit: *Rep. Prog. Phys.* **58**, 977 (1995).

## ● 著者紹介 ●

**大坪嘉之**

大阪大学大学院生命機能研究科/理学研究科 助教

E-mail: y\_oh@fbs.osaka-u.ac.jp

専門: 表面電子物性, 角度分解光電子分光

**【略歴】**

2012年3月京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了, 博士(理学)取得。  
2012年4月-2014年3月 Synchrotron SOLEIL ポスドク研究員, 2014年4月より現職。