

博士論文

高分解能スピン分解光電子分光装置の建設と
トポロジカル結晶絶縁体の研究

田中 祐輔

平成27年

目 次

第 1 章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	トポロジカル絶縁体の概要	2
1.2.1	バンド反転とトポロジカル数	6
1.2.2	空間反転対称性を有する系のトポロジカル数	9
1.2.3	トポロジカル絶縁体の有効模型	10
1.3	トポロジカル絶縁体の実験的進展	14
1.3.1	量子スピンホール絶縁相	14
1.3.2	トポロジカル絶縁体	15
1.3.2.1	第 1 世代トポロジカル絶縁体: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金	15
1.3.2.2	第 2 世代トポロジカル絶縁体: Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3	17
1.3.2.3	トポロジカル量子相転移	18
1.4	本研究の目的	20
第 2 章	光電子分光法とスピン検出器	21
2.1	光電子分光の概要	21
2.1.1	光電子分光の基礎理論	21
2.1.2	光電子の平均自由行程	22
2.1.3	角度分解光電子分光	23
2.1.4	光電子スペクトル関数	24
2.1.5	光電子スペクトル強度	26
2.1.6	エネルギー分布関数と運動量分布関数 (EDC と MDC)	28
2.1.7	2 階微分によるバンド分散の決定	29
2.2	スピン検出器	30
2.2.1	スピン偏極	30
2.2.2	スピン偏極電子ビームと強磁性体の散乱	31
2.2.3	スピン偏極度の算出法	31

2.2.4	Mott 検出器	33
2.2.5	VLEED 型スピン検出器	33
第 3 章	高分解能スピン分解光電子分光装置	35
3.1	高分解能スピン分解光電子分光装置の概要	35
3.2	光電子分光装置	36
3.2.1	電子分析器	36
3.2.2	試料測定槽	37
3.2.3	励起光源系	38
3.2.4	電子検出系	39
3.3	VLEED 型スピン検出器	40
3.4	強磁性体薄膜作製槽	41
3.4.1	強磁性体薄膜作製槽の概要	42
3.4.2	強磁性薄膜試料の評価	42
3.5	MBE 薄膜作製槽	43
3.5.1	MBE 薄膜作製槽の概要	43
3.5.2	Bi/Si(111) 薄膜の作製・評価	44
3.6	性能評価	45
3.6.1	Au のフェルミ端による分解能評価	46
3.6.2	有効シャーマン関数の校正とスピン分解測定	47
第 4 章	トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の角度分解光電子分光	49
4.1	トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の理論予測	49
4.1.1	SnTe と PbTe のミラーチャーン数	50
4.1.2	SnTe と PbTe のバンド計算	53
4.1.3	SnTe のトポロジカル表面電子状態	53
4.2	SnTe(001) の角度分解光電子分光	55
4.2.1	実験条件	55
4.2.2	SnTe のバンド分散とフェルミ面	56
4.2.3	ディラック錐型バンド分散の起源	59
4.2.4	ディラック錐が構成するフェルミ面の形状	60
4.2.5	PbTe のトポロジカル相の同定	62
4.2.6	本節のまとめ	64

4.3	$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の角度分解光電子分光	65
4.3.1	実験方法	65
4.3.2	$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ におけるバンド分散とフェルミ面	65
4.3.3	励起光依存 ARPES: k_z 分散	67
4.3.4	バンド分散の x 依存性	68
4.3.5	(Pb, Sn)Te の相図	71
4.3.6	本節のまとめ	72
4.4	トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の表面電子状態の面方位依存性	73
4.4.1	実験方法	73
4.4.2	SnTe(111) 面の価電子帯の電子構造とフェルミ面	73
4.4.3	SnTe(111) 面の $\bar{\Gamma}$ 点近傍の電子構造	75
4.4.4	SnTe(111) 面の \bar{M} 点近傍の電子構造	76
4.4.5	SnTe(111) 面と SnTe(001) 面の表面状態	77
4.4.6	本節のまとめ	79
第 5 章	総括	80
	謝辞	90
	発表論文	92
	学会発表	95

第1章 序論

1.1 緒言

絶縁体のように電子状態にギャップを持つ物質は、波動関数のトポロジーにより分類可能である、という新たな物質概念を基にして、物質の電子状態をトポロジーの見地から検証し、新物質相と新物性の発見・確立を目指す研究が精力的に行われている。物質におけるトポロジーとは、二つの異なる物質の電子状態が(仮想的な)ギャップを潰すことの無い連続変形(断熱変形)でお互いに移行変ることができる、その二つを同じ分類の物質とする位相幾何的な概念である。これにより、全ての絶縁体はトポロジカル不変量という離散数により指標付けされる。絶縁体が非磁性である場合、すなわち時間反転対称性を有するときには、 $\nu = \mathbb{Z}_2$ の2値が、物質を分類するトポロジカル不変量となる。ディラックの真空状態も粒子-反粒子の間にギャップが開いていることから絶縁体と見なせ、真空は $\nu = 0$ をもつ。絶縁体のうち断熱変形により真空状態へ接続可能なものは $\nu = 0$ の自明な絶縁体という。これと対照的に真空と断熱変形で接続しない絶縁体は $\nu = 1$ のトポロジカルに非自明な絶縁体と呼ばれ、通常の絶縁体にはない特異な物性を示す。歴史的な経緯から、トポロジカルに非自明な絶縁体の呼称は、系の次元性によって異なり、3次元の場合はトポロジカル絶縁体、2次元では量子スピンホール絶縁体として、それぞれ知られている。そのようなトポロジカル物質は、電子状態にギャップがある物質系であれば良いため、その提案は絶縁体だけにとどまらず、フェルミ面上にギャップを開く超伝導体や、 ^3He の超流動相にも適用され、現代の物性物理学の大きな潮流となっている。

トポロジカルに非自明な物質の際立った特徴として、「ギャップレスの低エネルギー励起状態が物質の境界に現れる」点が挙げられる。これは、3次元トポロジカル絶縁体においては、バルクの伝導帯と価電子帯の間のギャップ中に、これらを連続的につなげるバンド分散が、3次元物質の境界である表面において現れる、ということに対応する。この表面状態は空間反転対称性の破れにより、一般にスピン縮退が解けており、その偏極方向が結晶運動量に依存しているため、この性質を積極的にスピントロニクスへ活用しようという研究が行われている。トポロジカル絶縁体の発見は、物質の電子状態を直接的に観測できる角度分解光電子分光 (*Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy*: ARPES) により主導的になされてきた。ARPESは価電子のもつエネルギーと波数を分解しバンド分散を決定する強力な手法であり、実際 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 、 Bi_2Se_3 、 TlBiSe_2 をはじめ多

くの物質のギャップレス表面状態を決定してきた。さらに光電子のスピン偏極度を決定するスピン分解 ARPES により、表面状態が実際にスピン偏極していることも明らかにされている。

対称性により真空の波動関数が変化するため、物質のもつ様々な対称性の下での真空と断熱変形で繋がる自明な相、繋がらない非自明な相という分類が可能となる。これまでトポロジカル物質は、時間反転対称性、粒子-正孔対称性、カイラル対称性に対して分類されてきたが、結晶においては絶縁体の分類に結晶特有の対称操作 (点群) が加えられ、その中で非自明なトポロジをもつトポロジカル結晶絶縁体が理論的に提案された。トポロジカル絶縁体は時間反転対称性を有する系に限定されていたが、トポロジカル結晶絶縁体ではその制限は無く、結晶は多種多様な構造が存在し様々な対称性を有するため、これまでトポロジカル的に自明な絶縁体と考えられてきた系についてもトポロジカル結晶絶縁体となる可能性を秘めている。

本研究では、新たなトポロジカル相であるトポロジカル結晶絶縁体として予測された SnTe の高分解能 ARPES を行った。SnTe は鏡映対称性の下で定義される不変量をもつトポロジカル結晶絶縁体であり、鏡映対称性に保護されたトポロジカル表面状態をもつことが予測されているため、高分解能 ARPES によって表面およびバルクの電子構造の研究を行った。また本研究と並行して新型の高分解能スピン分解 ARPES 装置の開発も行った。トポロジカル物質で生じるギャップレスな境界状態は空間反転対称性の破れによりスピン縮退が解けておりスピントロニクスへの応用が期待されているため、フェルミ準位近傍の微細なスピン依存電子構造を大域的に決定する必要がある。またトポロジカル絶縁体と自明な絶縁体の中間に位置付けられるワイル半金属 (Weyl semimetal) はバルク・表面ともにスピン偏極している物質であるためスピンまで含めて電子構造を明らかにすることが、基礎物理の観点から重要であると考えられる。微細なスピン依存電子構造を決定可能なエネルギー分解能を実現するため、超低速電子線回折 (*Very-Low Energy Electron Diffraction: VLEED*) をスピン分解の原理とした VLEED 検出器を搭載したスピン分解 ARPES 装置の開発を行った。

1.2 トポロジカル絶縁体の概要

凝縮系物理学における量子ホール効果の研究から、絶縁体 (半金属) の相を占有状態のヒルベルト空間のねじれ (ゲージの一意性) の有無、つまりトポロジによって分類することが有用とわかり、現代物理学の大きな潮流として様々な対称性の下で新たなトポロジカル相の実現を目指す研究が行われている。トポロジカル相の顕著な特徴として、真空と物質の間に生じたヒルベルト空間のねじれを解消するために、物質境界でギャップレス状態が現れることが挙げられる。この特徴はバルクの波動関数のみから決定されるためバルク-境界対応と呼ばれているが、境界条件によらず常に存在が保証されているためアンダーソン局在の起こらない系としても知られている。最初に発見

されたトポロジカル相は、Klitzing によって発見された量子ホール絶縁相であった [1]。量子ホール効果は、伝導度が $\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h} (n \in \mathbb{Z})$ と量子化される物理現象である。Thouless、Kohmoto、Nightingale、den Nijs は、伝導度の量子化値の比例係数 n が、ブロッホ関数から定まるベリー曲率を閉曲面上で積分した値に等しいことを示した [2]。この値は発見者の名前から TKNN 数と呼ばれるものであるが、量子力学における幾何学的位相に対応するベリー位相と同等の量である。また、数学的にはチャーン数 (Chern number) としても知られる量である (本論文ではチャーン数と表記する)。チャーン数は、エネルギー準位間で交差のない断熱変形を行い、再び初期状態に戻した時、波動関数が獲得する位相 $2\pi n$ に対応する。結晶中での断熱変形は、価電子帯の頂点と伝導帯の底のエネルギー差が常に有限に存在する連続的なパラメータ変化を意味する。例えば、パラメータとして波数を選べば、波数を微小に変化させた時に、各波数においてエネルギーギャップが常に有限に存在することを意味する。このため、ブリルアンゾーンにわたってギャップが開いている絶縁体は、断熱変形が可能である。また、波数以外の一般のパラメータ $\lambda(s)$ についても断熱変形は可能であり、断熱変形で結ばれる 2 つの系 $\mathcal{H}(\lambda(s_1)) \rightarrow \mathcal{H}(\lambda(s_2))$ は同じチャーン数をとることが知られている。量子ホール絶縁相のトポロジカル性の現れとして伝導度が $n \rightarrow n \pm 1$ と変化する時に、ランダウ準位が一度フェルミ準位を交差する点やカイラルなエッジ状態の存在等があげられる。

ホールカレントは電場と磁場に直交しているためエネルギー散逸が無いことが知られている。しかし、一般にホール伝導度は時間反転に対して奇であるため、時間反転対称な絶縁体ではホール伝導度がゼロである。村上、Zhang、永長は時間反転対称性を有する系で無散逸のカレント (スピンホールカレント) が生じることを p 型の GaAs で示した [3]。スピン軌道相互作用によって分離した「重い」正孔と「軽い」正孔がそれぞれ異なるヒルベルト空間の歪みから生じた有効磁場を受けてスピンホール効果が生じる。この系では、スピンホールカレントを生成する為には、ホールバンドとフェルミ準位が交差する必要があるので、 p 型の GaAs はトポロジカル相とは区別される。しかし、量子ホール絶縁相のようにホール伝導度の量子化がトポロジカルな性質に由来するならば、そのアナロジーからスピンホール伝導度が量子化された系は、トポロジカルな性質をもつことが予測される。

Kane と Mele は、絶縁体において量子スピンホール効果の実現することを、Haldane 型のスピン軌道相互作用を取り入れることでギャップの開いたグラフェン模型で示した [4]。Haldane 型のスピン軌道相互作用はスピンが保存するため、スピンの上下を独立に考えることができ、その量子化はスピンの異なる部分空間で定義できるチャーン数 (スピンチャーン数と呼ばれる) を用いて説明される。Kane と Mele は、さらに境界を考えるとスピンの上下で逆向きに伝搬するヘリカルエッジ状態が生じることを示した。こうして量子スピンホール効果がスピンチャーン数を用いて表

されたことで、そのトポロジカル性が明らかにされた。彼らはさらにスピンの保存しない Rashba 型スピン軌道相互作用を導入しても元々のギャップが消失しない限りヘリカルエッジ状態が存在することを示した。その後彼らは、時間反転対称性のあるグラフェンの模型を用いてスピンの保存しない系においてもトポロジカル数が存在し、その値が \mathbb{Z}_2 で与えられることを示した [5]。尚、スピンの保存系ではないため、もはやスピンホール伝導度は量子化されないがヘリカルエッジ状態の有無が $\{0, 1\}$ の 2 値で表されることから量子スピンホール効果と呼称されている。

Fu と Kane は、グラフェンを二次元の時間反転対称性を保つ系に一般化して、その系のトポロジカル数が \mathbb{Z}_2 であることを示している [6]。最初に予測された量子スピンホール絶縁相としてのグラフェンは、スピン軌道相互作用が小さいため、そのギャップの温度スケールよりも低温での量子スピンホール効果の検証が困難であった。グラフェンより現実的な系として、スピン軌道相互作用の大きな二原子層ビスマス (Bi) [7] や半導体の量子井戸構造 [8, 9] において量子スピンホール絶縁相が実現可能であると提案された。特に Bernevig らは、II-VI 族半導体 HgTe の量子井戸構造の厚みを変化させることでバンド反転がおき、量子スピンホール絶縁相へ転移することを示した。König らは半導体 HgTe の量子井戸構造を実際に作製し、ホールバーの実験を行い量子スピンホール絶縁相を実証した [10]。彼らは、まず量子ホール効果によるランダウ準位の測定からバンド反転が生じている厚みを決定し、その次にバンド反転のしている厚みの試料について、ゲート電圧でフェルミ準位をギャップ中に調整して、その状態の伝導度を測定した。その値は、量子化された伝導度を示しており、ヘリカルエッジ状態の存在が示唆されるため、量子スピンホール絶縁相が実証されたと考えられている。

トポロジカル数の表式の 2 次元から 3 次元の拡張は、Fu ら [11] や Moore [12] らによってなされた。3 次元の絶縁体では 4 つの \mathbb{Z}_2 でそのトポロジカル性が定まることが示された。この 4 つの指数は $\nu_0; (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ と表記され、 $\nu_0 = 1$ の強いトポロジカル絶縁体、 $\nu_k = 1$ ($k \neq 0$) の弱いトポロジカル絶縁体、 $\nu_k = 0$ ($k = 0 \sim 3$) の自明な絶縁体と分類されている。強いトポロジカル絶縁体の際立った特徴には表面にギャップレスな表面状態が生じる点が挙げられる。この表面状態は、系に備わった時間反転対称性の要請からクラマース縮退しており、特に表面ブリルアンゾーンの時間反転対称運動量 (*Time Reversal Invariant Momenta*: TRIM) では 2 重縮退する。そしてギャップレス表面状態は、全ての TRIM 間でフェルミ準位を奇数回切る (極大 (小) 点は 0 と数える) ことが知られている。

Fu と Kane は、より簡便なトポロジカル指数の決定法として空間反転対称性が加わった系では TRIM におけるパリティ固有値の積を用いる方法を提案し、様々な具体例においてその実現可能性を議論している [13]。Bi_{1-x}Sb_x 合金では、Bi は自明な半金属で Sb は非自明な半金属であるものの、中間の x の領域 ($0.07 < x < 0.22$) でトポロジカル絶縁体となることが示唆された。この物

質についてプリンストン大学の Hsieh らによって ARPES がなされフェルミ準位近傍にいくつもの表面状態が存在し、表面バンドがフェルミ準位を交差する回数が奇数であることから $\nu_0 = 1$ のトポロジカル絶縁体であることが実証された [14]。トポロジカル絶縁体の表面は、空間反転対称性の破れによりスピン偏極した電子状態をとるが、Hsieh らにより $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金におけるスピン分解 ARPES 測定によって実際にスピン偏極が観測されている [15]。

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金は、奇数回 (少なくとも 5 回以上) 表面バンドがフェルミ準位を交差する物質であり、その電子構造は複雑である。Zhang らは Bi_2Se_3 や Bi_2Te_3 、などで単一の表面状態をもつトポロジカル絶縁体の実現していることを理論的に予測し [16]、表面状態の分散形状が k の微小な領域で円錐状であり、グラフェンで観測されているディラック錐と類似した電子構造をしていると予測した。その後、ARPES により Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 は Γ 点に単一のディラック錐をもつトポロジカル絶縁体であることが示された [17, 18]。またヘリカルなスピン偏極構造を有していることもスピン分解 ARPES 測定によって明らかにされた [14]。さらにその後、三元化合物 TlBiSe_2 、 TlBiTe_2 がトポロジカル絶縁体であると理論予測がなされ [19, 20]、ARPES 測定により実験的に実証された [21–23]。

以上のように物質のトポロジカル相はギャップが開いた絶縁体において定義されるが、超伝導相も Bogoliubov 準粒子のスペクトルを考えることでフェルミ準位に開いたギャップを絶縁体と似たアナロジーで記述できる為トポロジーによって分類できることが示唆される。量子ホール効果は時間反転対称性の破れたトポロジカル相であり、量子スピンホール絶縁体やトポロジカル絶縁体は時間反転対称性のあるトポロジカル相である。それに対して超伝導体は粒子-正孔対称性を有していることに関連して、系のハミルトニアンが時間反転対称性、粒子-正孔対称性、カイラル対称性の有無により 10 もの異なるトポロジカル相が存在することが理論的に示唆された [24, 25]。この中でもトポロジカル超伝導体では、ギャップレス境界状態の低エネルギー準粒子がマヨラナ粒子と等価な性質をもつことが予測されており、その非可換統計性を利用した量子ビットへの応用可能性がある。現在でも様々な対称性におけるトポロジカル相の探索が続けられている。

本研究では、新たなトポロジカル相であるトポロジカル結晶絶縁体として予測された SnTe 電子状態を解明するため高分解能 ARPES を行った。トポロジカル結晶絶縁体を特徴付ける対称性は、結晶ならではの対称性であり、回転や鏡映操作等がその例として挙げられる。 SnTe は「鏡映対称性」によって保護されたトポロジカル表面状態をもつことが予測されており、ARPES によってトポロジカル結晶絶縁体の存在を明らかにできれば、結晶の多様性からトポロジカル相の基礎研究の裾野を劇的に広げることができると考えられる。以下では、本研究テーマに関連するバンド反転やトポロジカル数の概念について説明した後、ARPES によるトポロジカル絶縁体の実験的発見やトポロジカル量子相転移の観測結果について説明する。

1.2.1 バンド反転とトポロジカル数

この節ではバンド反転という概念について簡単に説明する [26]。絶縁相の中でも最も単純な絶縁体は閉殻原子が連なった絶縁体である (図 1.1)。希ガス原子間の距離が接近して電子間相互作用が強くなると、それを緩和するため電子が原子間を移動し運動エネルギーが減少する。この時、閉殻原子を考えているため、パウリの排他原理から移動が起こるエネルギー準位は、占有状態の最もエネルギーの高い状態と非占有状態の最もエネルギーが低い状態間になる。原子の時に離散的なエネルギー準位は、格子間隔の減少に従って非占有準位と混成の度合いが増大することでエネルギー方向に広がりをもったエネルギーバンドに変化する。しかし原子の時の準位間のエネルギー差は数 eV であるため希ガス固体では波動関数の軌道成分がブリルアンゾーン中で反転することが無い。ところが現実の半導体や半金属では、格子間隔やスピン軌道相互作用の大きさによって波数空間のある領域で価電子帯と伝導帯の波動関数を特徴付ける成分が反転する可能性がある。軌道成分の反転をバンド反転と呼称するが、バンド反転が起きている状況では、原子的極限 $a \rightarrow \infty$ (a は格子定数) をとると、ある臨界点 $a = a_c$ でバンドギャップが潰れ、通常エネルギー準位へと戻る。バンド絶縁体は、原子的極限 (連続変形) のもとでギャップが潰れないトポロジカルに自明な絶縁体と、ギャップが潰れるトポロジカルに非自明な絶縁体 (トポロジカル絶縁体) という分類ができる。断熱変形で結ばれるハミルトニアンは同値であるため、希ガス固体、原子的極限状態および真空は同値であり、これらは自明な絶縁体に属している。トポロジカルに自明/非自明な相の分類を与える連続変形として格子定数を無限大とする原子的極限をとった。物質には格子定数以外の相互作用の大きさ等、様々なパラメータがある。これらも連続変形が可能であり各パラメータの連続変形によりギャップが潰れない限り、軌道成分の反転した波数がブリルアンゾーン中を移動する程度の影響しか与えない為、トポロジカルに同相とみなせる。また逆にトポロジエーを変化させるには連続変形でギャップを潰せば良い。但し系を特徴付けた基本的な対称性を壊すパラメータを導入する際は、プロッホ波動関数や真空を特徴付けていた軌道成分が不連続に変化するため連続変形とはみなされない。

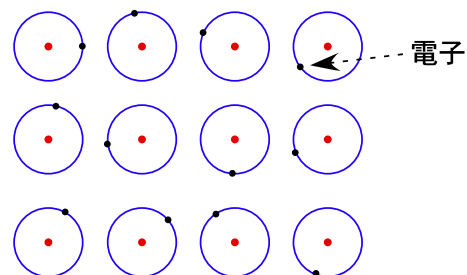


図 1.1: 原子的絶縁体. 各電子はイオン核にトラップされているため、電磁応答は局所的である。

トポロジカルに非自明な物質の顕著な性質として、物質の境界にギャップレスな電子状態が生じることが挙げられる。この性質は物質の内外でトポロジエーが異なるため、それらを連続的に接続する為には境界においてギャップを潰す必要があることから理解できる。あるいは、エネルギーギャップ近傍の 2 バンドに着目した場合ハミルトニアンは 2×2 のディラック方程式で表せ、バン

ド反転はディラック方程式の質量項の正負が反転している状況と対応する。境界でギャップレス電子状態が生じることは質量項の正負が物質の内外で反転しているため、その境界においては質量項がゼロになる領域があり、そこではゼロエネルギーの解が許されることから理解できる。

量子ホール効果のトポロジカル性は Thouless らによって導入された TKNN 数 (チャーン数) によって明らかにされた [2]。量子ホール効果で伝導度が平坦な時、フェルミ準位はランダウ準位のギャップ中にあり絶縁体とみなせるが、カイラルなエッジ状態が存在する。これは正に上で説明したトポロジカル物質の性質である。量子ホール絶縁相は時間反転対称性のない 2 次元のトポロジカル相に属しているが、時間反転対称性を有する系への拡張は、Kane と Mele らによってなされた [4]。彼らはグラフェンに (Haldane 型の) スピン軌道相互作用を導入すると量子スピンホール効果が生じることを示した。グラフェンはゼロギャップ半金属であるがスピン軌道相互作用によりブリルアンゾーン中の K, K' 点でギャップが開き絶縁化する。Haldane 型のスピン軌道相互作用はスピンの保存されるため、基底を選べばスピンのアップ、ダウンでブロック対角化されたハミルトニアンを構成できる。

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & 0 & 0 \\ H_{12}^* & -H_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -H_{11} & H_{12} \\ 0 & 0 & H_{12}^* & H_{11} \end{pmatrix} \begin{matrix} A \uparrow \\ B \uparrow \\ A \downarrow \\ B \downarrow \end{matrix} \quad (1.1)$$

ここで、 $H_{11} = d_{15}$ 、 $H_{12} = d_1 + id_{12}$ 、 $d_1 = t(1 + 2\cos x \cos y)$ 、 $d_{12} = -2t \cos x \sin y$ 、 $d_{15} = \lambda_{SO}(2\sin 2x - 4\sin x \cos y)$ 、 $x = k_x a/2$ 、 $y = \sqrt{3}k_y a/2$ であり、 λ はスピン軌道相互作用の強さ、 t はホッピングを表す [5]。このブロック対角化された 2×2 のディラック方程式は、同スピンの異なる軌道 (A、B) 間で構成されたものである。同スピンの部分空間に着目すると、各部分空間は A、B 軌道間でバンド反転する為に有限のチャーン数をもつ (スピンに依存したチャーン数をスピンチャーン数という)。異なるスピン空間を比較して、質量項が符号反転していることを考慮すると、アップスピン、ダウンスピンの部分空間では絶対値 1 で異符号のチャーン数をもつ。アップ・ダウンスピン空間での軌道のねじれを境界で解消するように、スピンのアップ・ダウンでそれぞれ逆向きに進行する状態 (ヘリカルエッジ状態) が形成される。逆向きに伝搬するのはチャーン数が符号反転していることから理解できる。このモデルのエッジ状態はジグザグエッジについて計算されていて、その結果を図 1.2 に示す。

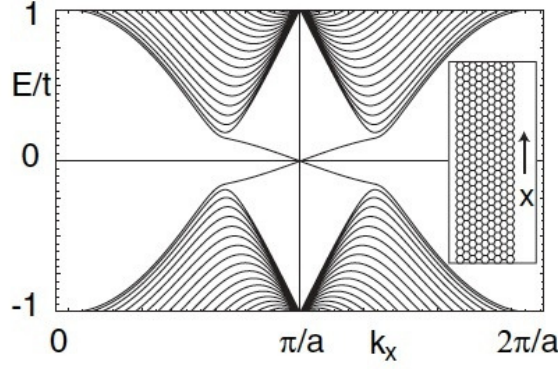


図 1.2: グラフェンに Haldane 型スピン軌道相互作用を導入した時のバンド分散 [4]. ΓK 方向に平行なバルクバンドが射影されている. スピン軌道相互作用によって K, K' 点でギャップが開いているが、その内側にギャップレスな線形のエッジモードが現れている.

図に示すように K, K' 点でギャップが開いているが、ギャップを接続するスピン偏極したエッジ状態が 2 本現れている。この相は量子ホール絶縁相と類似しているため量子スピンホール絶縁相とよばれる。量子スピン伝導度については、Haldane 型のスピン軌道相互作用ではスピンの z 成分が保存するため量子化されるが、Rashba 型のスピン軌道相互作用を導入するとスピン成分の保存則が破れるため、スピン伝導度はもはや量子化されない。しかしブリルアンゾーン中でギャップが潰れない限りはエッジ状態の存在は保証されることが示されている [4]。ここからこの系を特徴付ける基本的な対称性がスピンの保存する対称性でないことがわかる。

Kane、Mele、Fu は、この系をスピンが保存しない一般的な場合に拡張して、系に備わったトポロジカル不変量は時間反転対称性の下で定まる 2 値の数であることを示した [5, 6]。彼らは量子スピンホール絶縁相のトポロジカル不変量 ν が

$$\delta_i = \frac{\det[w(\Gamma_i)]}{\text{Pf}[w(\Gamma_i)]} \quad (1.2)$$

を用いて

$$(-1)^\nu = \delta_{00}\delta_{01}\delta_{10}\delta_{11} = \prod_{i=(n_1n_2)} \delta_i \quad (1.3)$$

と表されることを示した。ここで w はユニタリー行列 $w_{ij}(\mathbf{k}) = \langle u_i(-\mathbf{k}) | \Theta | u_j(\mathbf{k}) \rangle$ 、 Γ_i は $\mathbf{k} = 1/2\mathbf{G} = 1/2(n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2)$ (ただし、 $n_j = 0, 1$) で表される TRIM を表す。 ν は式 1.3 から明らかのように、 \mathbb{Z}_2 であり、時間反転対称性を有する 2 次元の絶縁体は 2 種類に分類されることがわかる。この結果は直ちに Fu、Kane、Mele により 3 次元に拡張され、3 次元の場合はトポロジカル数が 4 つの \mathbb{Z}_2

$$(-1)^{\nu_0} = \prod_{n_j=0,1} \delta_{n_1n_2n_3} \quad (1.4)$$

$$(-1)^{\nu_i} = \prod_{n_j \neq i=0,1;n_i=1} \delta_{n_1n_2n_3} \quad (1.5)$$

で表され、 $\nu_0; (\nu_1\nu_2\nu_3)$ で指定される 8 個の異なる絶縁相が存在することが示されている。 $\nu_0 = 1$ の絶縁体を「強い」トポロジカル絶縁体といい、 $\nu_0 = 0, \nu_{j \neq 0} = 1$ の絶縁体を「弱い」トポロジカル絶縁体という。トポロジカル物質を特徴付けるギャップレス境界状態は、強いトポロジカル絶縁体では任意の結晶表面で存在するのに対し、弱いトポロジカル絶縁体では特定の結晶表面でのみ存在する。

グラフェンはスピン軌道相互作用が小さいため、量子スピンホール絶縁相の実現が困難とされるが、村上はビスマスの二原子層で、また Bernevig らは CdTe-HgTe の量子井戸で量子スピンホール絶縁相が実現する可能性を指摘している [7, 9]。 \mathbb{Z}_2 は時間反転対称性のみがある系では、時間反転対称演算子のブロッホ波動関数の基底の行列要素から計算されるが、系に空間反転対称性が加わると \mathbb{Z}_2 は TRIM 上での価電子帯のもつパリティ固有値の積で与えられることが Fu と Kane によって示された [13]。現在までに実験で発見されているトポロジカル絶縁体は時間反転対称性を有しているため、このトポロジカル数の計算法について次に説明する。

1.2.2 空間反転対称性を有する系のトポロジカル数

Fu は時間反転対称性に加えて空間反転対称性を有する系でのトポロジカル数が TRIM における占有状態のパリティ固有値の積で与えられることを示した [13]。空間反転対称性があるときは TRIM においてブロッホハミルトニアンと空間反転演算子が可換であるためパリティ固有値が良い量子数となる。このパリティ固有値をすべての占有状態について掛け合わせたものが式 (1.2) の δ_i と一致することが示されている。

$$\delta_i = \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i) \quad (1.6)$$

但し、同じ準位のクラマース対のパリティ固有値は同じであるため、クラマース対の片方のパリティ固有値 ξ_{2m} が考慮されている。この δ_i という値はトポロジカルに非自明な絶縁体のギャップレス境界状態が波数空間においてどのような配置で生じるかの指針を与える。 δ_i から境界状態が、フェルミ準位をどのように交差するのかを説明するため、以下の (図 1.3) の (0; 011) の場合のように δ_i が配置されている場合について考える。

1. 考えるべき境界に対してブリルアンゾーンを射影し、次元縮小したブリルアンゾーンを作成 (図 1.3(b) の正方形に相当)
2. Λ_i に射影されたバルクの TRIM(2 点) の δ_i を掛けた値 π_i を計算 (図 1.3(b) の正方形頂点の白丸・黒丸に相当)
3. $\Lambda_i\Lambda_j$ 間で、 π_i, π_j の符号が異なる場合は奇数回、同じ場合は偶数回フェルミ準位を交差するようにフェルミ面を作成 (図 1.3(b) の太線に相当)

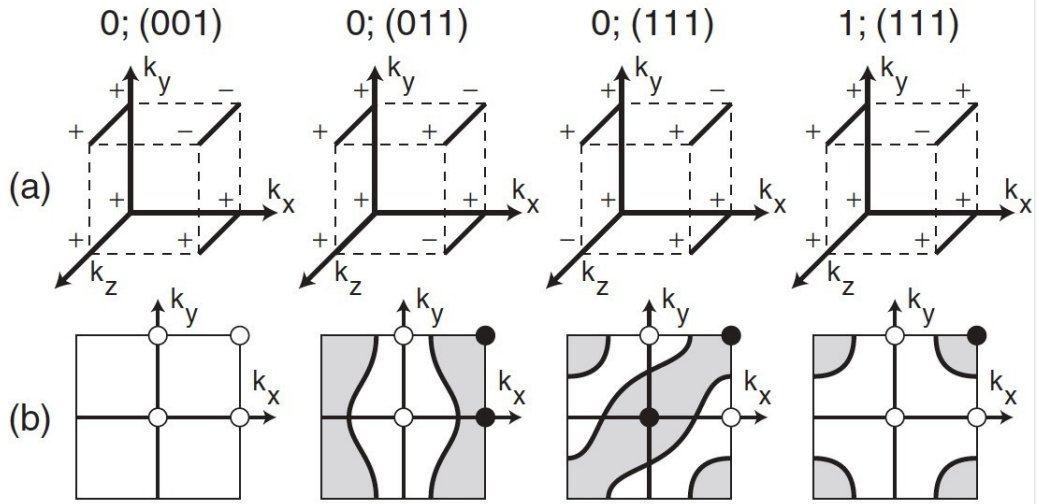


図 1.3: 3 次元の \mathbb{Z}_2 トポロジカル数 $\nu_0; (\nu_1\nu_2\nu_3)$ による 4 つの異なる絶縁相 [13]. (a) 立方体の頂点が TRIM に対応し、 Γ_i における δ_i の符号を頂点に示している. (b) (001) 方向に射影された境界における TRIM 上のパリティ固有値の積の正負を白丸・黒丸でそれぞれ示している. 図の太線で示すのは異なる符号間で現れたフェルミ面.

以上のように δ_i が与えられた時、この値はどのように境界状態が生じるかを考える指標となることが理解できる。式 (1.6) で重要なことは、強いトポロジカル絶縁体になるためには奇数個の TRIM においてパリティ反転が必要であることである。これまで発見された量子スピンホール絶縁相、トポロジカル絶縁体は全て奇数回バンド反転が起きている物質である。トポロジカル絶縁体の有効模型を説明する為に、 Γ 点を中心とした単一のディラック錐型の表面状態が現れるトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 の理論予測について次節で説明する。

1.2.3 トポロジカル絶縁体の有効模型

ブリルアンゾーン全体にわたるギャップレス境界状態の分散形状を詳細に議論するには、第一原理計算が用いられる。表面状態の計算には、表面に垂直な方向に長く伸びた 1 ユニットセルに、数～十数層の結晶格子と十分な長さの真空層を含んだスラブについて計算を行う。さらに表面グリーン関数を求めその虚部を局所状態密度に対応させることで計算によって得られた分散がバルク・表面に帰属するかを判断する方法が用いられている [16]。しかし、低エネルギー励起状態を扱う限り、バンド反転の起きている波数の近傍のみを考えれば良い場合が多い(この方法を用いる際も具体的なパラメータの値は第一原理計算で求める必要がある)。この節では代表的なトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 の低エネルギー有効模型 [16] について説明する。図 1.4 に示すように、 Bi_2Se_3 は Γ 点に単一のディラック錐型の表面状態をもつと予測された。

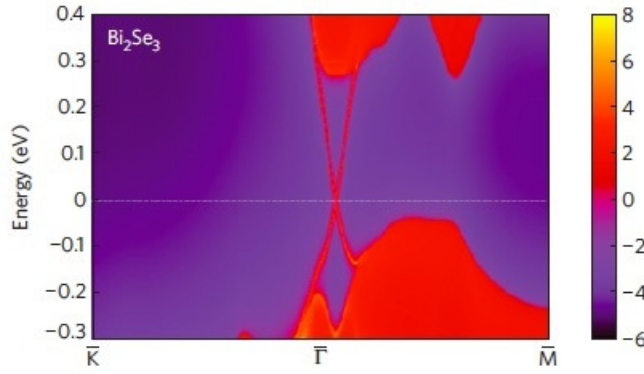


図 1.4: $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$ 表面のエネルギー/運動量の局所状態密度 [16]. バルクバンドギャップの内側に $\bar{\Gamma}$ 点付近において分散する表面状態が生じている.

低エネルギー極限では、フェルミ準位近傍の電子状態のみを考えれば十分であり、特にバンド反転の起きている Γ 点ではパリティが偶の価電子帯 $|P1_z^+, \uparrow\rangle$, $|P1_z^+, \downarrow\rangle$ と奇の伝導帯 $|P2_z^-, \uparrow\rangle$, $|P2_z^-, \downarrow\rangle$ の計 4 つの状態から構成される (図 1.5).

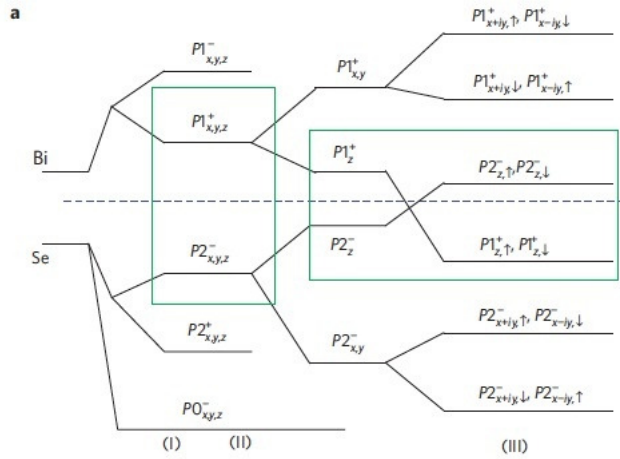


図 1.5: Bi_2Se_3 における Bi と Se の軌道 (p_x , p_y , p_z) のエネルギー準位の模式図 [16]. (I) は化学結合によるエネルギー利得. (II) と (III) は Γ 点における結晶場分裂とスピン軌道相互作用の効果がそれぞれ考慮されている.

Γ 点近傍の有限の k におけるエネルギーバンドは、系の対称性から決定されたハミルトニアンを対角化して得られる。その対称性は、時間反転対称性 (\mathcal{T})、空間反転対称性 (\mathcal{I})、 z 軸周りの C_3 対称性である。基底を ($|P1_z^+, \uparrow\rangle$, $|P2_z^-, \uparrow\rangle$, $|P1_z^+, \downarrow\rangle$, $|P2_z^-, \downarrow\rangle$) と選べば、3 つの対称操作の演算子は $\mathcal{T} = \mathcal{K} \cdot i\sigma_2 \otimes I$, $\mathcal{I} = I \otimes \tau_3$, $C_3 = \exp(i(\pi/3)\sigma_3 \otimes I)$ と表現できる (ここで、 \mathcal{K} は複素共役演算子、 σ_i と τ_i は Pauli 行列を表し、それぞれスピン空間、軌道空間に作用する)。この対称性に関する不変性からハミルトニアンを k^2 のオーダーまで書き下すと、

$$\mathcal{H} = \epsilon_0(\mathbf{k}) + \begin{pmatrix} \mathcal{M}(\mathbf{k}) & A_1 k_z & 0 & A_2 k_- \\ A_1 k_z & -\mathcal{M}(\mathbf{k}) & A_2 k_- & 0 \\ 0 & A_2 k_+ & \mathcal{M}(\mathbf{k}) & -A_1 k_z \\ A_2 k_+ & 0 & -A_1 k_z & -\mathcal{M}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

となる。ここで、 $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$ 、 $\epsilon_0 = C + D_1 k_z^2 + D_2 k_{\perp}^2$ 、 $\mathcal{M} = M - B_1 k_z^2 - B_2 k_{\perp}^2$ である。ここで現れたパラメータは第一原理計算から求めることができる。トポロジカル絶縁体になるための条件は、パラメータ M, B_1, B_2 が全て正の時であり、これらのパラメータの符号により、占有状態のパリティが Γ 点と有限な k で反転している、即ちトポロジカルに非自明な構造を表している様子がわかる。

このハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \epsilon_0 I \otimes I + \mathcal{M} I \otimes \tau_3 + A_1 k_z \sigma_3 \otimes \tau_1 + A_2 (k_x \sigma_1 + k_y \sigma_2) \otimes \tau_1 \quad (1.8)$$

と書き直すことができる。 $z > 0$ の半無限境界条件のもとで表面の有効ハミルトニアンを求めるために、まず $k_x = k_y = 0$ とした固有状態を求める。 $k_x = k_y = 0$ では

$$\mathcal{H} = \epsilon_0 I \otimes I + \mathcal{M} I \otimes \tau_3 + A_1 k_z \sigma_3 \otimes \tau_1$$

であるが、ハミルトニアンはブロック対角化

$$\mathcal{H} = (\epsilon_0 I + \mathcal{M} \tau_3 + A_1 k_z \tau_1) \oplus (\epsilon_0 I + \mathcal{M} \tau_3 - A_1 k_z \tau_1) \quad (1.9)$$

されているため、 $k_z \rightarrow -i\partial_z$ と変換し、表面に局在した解として

$$|\Psi_1\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{\lambda z}, |\Psi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} e^{\lambda z}$$

の2つの試行関数を仮定する。 $|\Psi_1\rangle$ のみに着目すると、特性方程式から

$$\lambda_{1,2}^2 = \frac{1}{2B_+ B_-} \left(F \pm \sqrt{F^2 - 4B_+ B_- (M^2 - E'^2)} \right)$$

を得る (ここで $B_{\pm} = B_1 \pm D_1$ 、 $F = A^2 - (M + E')B_- - (M - E')B_+$ 、 $E' = E - C$ である)。結晶表面に局在する解は

$$|\Psi_1\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \left(e^{-\lambda_1 z} - e^{-\lambda_2 z} \right)$$

となり、また固有ベクトルは

$$a_1/b_1 = \frac{iA_1 \lambda_1}{M + B_- \lambda_1^2 - E'} = \frac{iA_1 \lambda_2}{M + B_- \lambda_2^2 - E'}$$

の関係がある。ここから表面状態の Γ 点におけるエネルギーが

$$\begin{aligned} E' &= M - B_- \lambda_1 \lambda_2 \\ &= \frac{B_+ - B_-}{B_+ + B_-} M \\ \Leftrightarrow E &= C + \frac{D_1}{B_1} M \end{aligned} \quad (1.10)$$

と定まる。また減衰を特徴付けるパラメータは

$$\lambda_1 \lambda_2 = \frac{M}{B_1} > 0$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \sqrt{\frac{A^2}{B_+ B_-}} > 0$$

の関係を満たす。これはバンド反転を表す条件 $M, B_1, B_2 > 0$ と矛盾せず、またバルク ($z > 0$) で減衰することから表面状態を記述できている。こうして、 Γ 点における表面状態の波動関数を

$$|\Psi_1\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \left(e^{-\lambda_1 z} - e^{-\lambda_2 z} \right)$$

$$|\Psi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a_1 \\ -b_1 \end{pmatrix} \left(e^{-\lambda_1 z} - e^{-\lambda_2 z} \right)$$

のように求めることができる。この基底を用いて、有限の波数における表面の有効ハミルトニアンを摂動論的に扱えば、以下のように表面状態の有効ハミルトニアンを求めることができる。

$$\mathcal{H} \doteq \sum_{i,j} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \mathcal{H} |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| = \sum_{i,j} |\Psi_i\rangle H_{\text{surf}} \langle \Psi_j|$$

$$H_{\text{surf}} = \left(C + \frac{D_1}{B_1} M \right) + v_{\text{eff}} (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma})_z \quad (1.11)$$

式 (1.11) は 2+1 次元のディラック方程式となっており、その分散はディラック錐とよばれる形状をしている。ここで $v_{\text{eff}} = \sqrt{1 - D_1^2/B_1^2} A_2$ はディラック速度である [27]。実際に Bi_2Se_3 の第一原理計算から得られる値を用いて、有効モデルから求まったバルクバンドと表面バンドを図 1.6 に示す。破線はスピン軌道相互作用の無い時の $k_z = 0$ のバルクバンドの分散を表していて、伝導帯の底と価電子帯の頂点のエネルギー差が負でありバンド反転している様子がわかる。ここにスピン軌道相互作用を考慮すると太線のようにギャップが開くが、その間に線形なディラック表面状態が現れる。

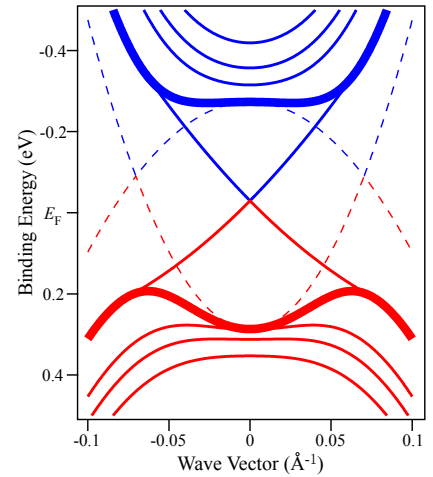


図 1.6: Bi_2Se_3 の有効モデルによるバルクバンドと表面バンド。太線はバルクの伝導帯と価電子帯。そのバンドギャップ内にディラック錐型表面状態が現れる。破線はスピン軌道相互作用が無い時の $k_z = 0$ のバルクバンドの分散。パラメータは [16] 中の値を用いた。

1.3 トポロジカル絶縁体の実験的進展

1.3.1 量子スピンホール絶縁相

量子スピンホール効果の実現すると予測されたグラフェンは軽い元素 (C) のみで構成された物質であるため、スピン軌道相互作用が弱くエネルギーギャップの値が非常に小さく金属的である。これまで量子スピンホール効果を実際の物質内で実現するために、重い元素から構成される物質についての理論的探索がなされている。Bernevig、Hughes、Zhang は (Hg,Cd)Te からなる量子井戸構造を考え、この系において量子スピンホール効果の実現する可能性を理論的に示した。Hg_{1-x}Cd_xTe は強いスピン軌道相互作用をもつ半導体である。このため、CdTe のバンド構造は他の半導体同様に Γ 点で伝導帯が s 軌道成分、価電子帯が p 軌道成分の対称性を有するが、HgTe ではこれらが反転している。彼らは HgTe を CdTe で挟んだ量子井戸構造を考え、HgTe の厚さがある臨界長を超えると量子井戸状態の価電子帯のパリティが反転することを示した (図 1.7)。

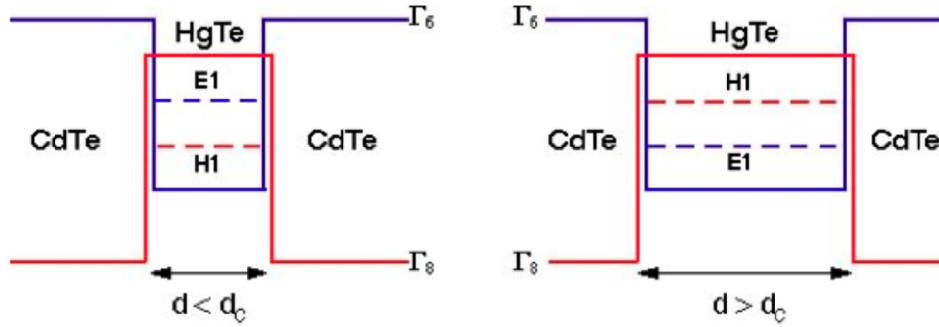


図 1.7: HgTe-CdTe 量子井戸のバンド反転の概念図 [9]. HgTe の厚み d が大きくスピン軌道相互作用が十分強い場合に伝導帯と価電子帯のエネルギー $E1, H1$ が反転する。

量子井戸状態のバンド反転により自明な絶縁体から量子スピンホール絶縁相への転移が実現することが提案されたが、その理論的提案から 1 年も経たないうちに輸送実験によって量子スピンホール効果の最初の証拠が示された [10]。König らは端状態の伝導度の測定を行い、低温におけるバリスティックな輸送が Landauer-Büttiker 理論 [28] の枠組みで理解できる事を示した。図 1.8 は、ゲート電圧の関数としての縦抵抗測定の結果を示している。ここでゲート電圧は量子井戸状態のエネルギーギャップ中にフェルミ準位が位置するように調節する目的がある。試料 I は巨大な抵抗値を示し、量子井戸構造が薄く通常の半導体と同じ自明な絶縁体であることを反映している。試料 II-IV はより厚い量子井戸構造をしていて、バンド反転して量子スピンホール絶縁相が実現している領域である。試料 III と IV は量子化された伝導度 $2e^2/h$ を示しておりギャップ内にエッジを伝搬するモードが存在することを示唆している。

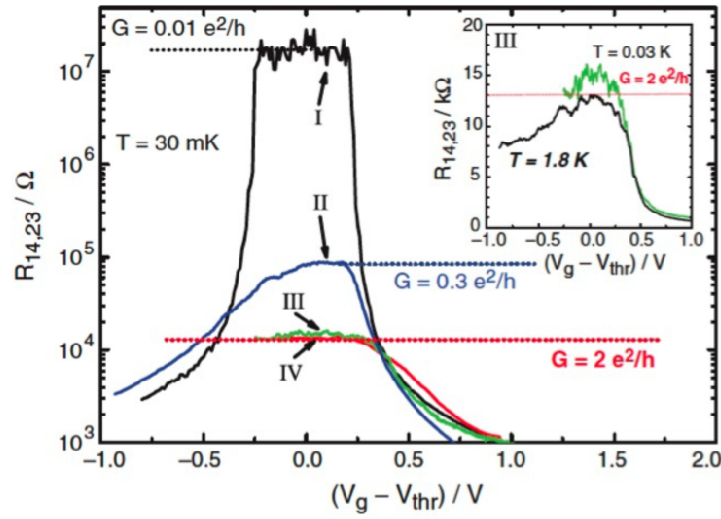


図 1.8: HgTe-CdTe 量子井戸における縦抵抗のゲート電圧依存性 [10]. バンド反転している II-IV ではギャップ中のエッジ状態が電流を生じるが、通常のバンド絶縁体 I ではエッジ状態が無いため抵抗値が発散している。

電気伝導の検出はスピンを積算してみるため、スピン偏極したヘリカルエッジ状態が実際に実現しているのかは定かではないが、絶縁領域であるにも拘らず伝導度が発散せず量子化されることは、量子スピンホール効果が実現している強い証拠であると考えられている。現在ではタイプ II 半導体の量子井戸構造 InAs/GaSb/AlSb で量子スピンホール効果が実現することが理論的に示されていたが [29]、実験でも量子化された伝導度が観測され、量子スピンホール効果が HgTe 以外の系で実現されていることが実証された [30]。

1.3.2 トポロジカル絶縁体

2006 年に 2 つの理論グループにより独立に量子スピンホール絶縁相の 3 次元への一般化がなされ、それは「トポロジカル絶縁体」と名付けられた [11, 12]。Fu、Kane、Mele はバルクのもつトポロジカル秩序とギャップレス表面状態の存在を結びつけた。トポロジカル絶縁体は、具体的に、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金や一軸方向に歪められた HgTe、 $\alpha\text{-Sn}$ において予言された [13]。そして 2008 年、Hsieh らが、ARPES により最初の 3 次元トポロジカル絶縁体として $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金を報告し [14]、2009 年には第 2 世代のトポロジカル絶縁体として Bi_2Se_3 等の物質が理論的に予測され [16]、ARPES により第 2 世代トポロジカル絶縁体の発見が相次いで報告された [17, 18]。以降ではその説明を行う。

1.3.2.1 第 1 世代トポロジカル絶縁体: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金

最初の 3 次元トポロジカル絶縁体は実験的に $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金で同定された。その特異な表面バンドは ARPES によって明らかにされた [14]。ビスマス (Bi) やアンチモン (Sb) 単体は強いスピン

軌道相互作用をもつ半金属であるが、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金は熱電素子として研究されていた。図 1.9 に $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金のフェルミ準位近傍のバンド構造の模式図を示す。

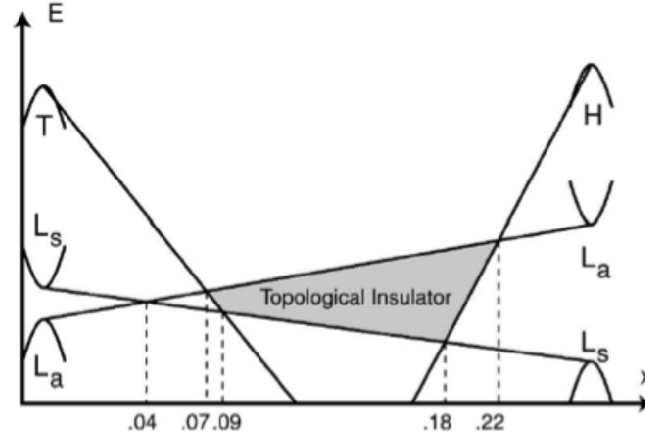


図 1.9: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金のバンドダイアグラム [13]. Bi/Sb 置換によりバンド反転がおき、かつ絶縁的な領域 $0.07 < x < 0.22$ においてトポロジカル絶縁相が実現している。

この物質では、 T 点付近でホールポケットが形成され、3 つの等価な L 点近傍で電子ポケットが形成される。 L 点における伝導帯と価電子帯はパリティが奇の L_a 軌道と偶の L_s 軌道からそれぞれ構成されており、 L_a と L_s の間に小さなエネルギーギャップが開いている。Bi/Sb の置換を行うとバンド構造は図 1.9 のように変化する。

Sb の量が増加するに従って L_a と L_s の間のギャップが狭まり、 x が 0.04 付近で L_a と L_s ギャップが閉じて質量ゼロの 3 次元ディラック錐が形成される。さらに x が増加して再びギャップが開くと同時にバンドが反転する。置換量をさらに増やした $x > 0.07$ では T 点の価電子帯の頂点が L 点の伝導帯の底より下に移動し、半金属から絶縁体へと転移する。 $x \geq 0.22$ では、再び半金属的な状態となる。

Bi、Sb 単体は半金属であるが、伝導帯と価電子帯は波数によらず常に有限のバンドギャップで隔てられており、かつ空間反転対称性を有するため、トポロジカル数は TRIM 上のパリティの積で与えられる。表 1.1 は、バルクブリルアンゾーンの 8 つの TRIM における占有状態のパリティ固有値について記したものである [31]。

Fu と Kane はこれから、Bi が (0; 000) の自明な半金属相、Sb が (1; 111) の非自明な半金属に属することを示唆した。従って、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金の $0.07 < x < 0.22$ ではバンド反転が起き、(1;111) に属するトポロジカル絶縁相が実現すると预言された [13]。

Bismuth			
1 Γ	$\Gamma_6^+ \Gamma_6^- \Gamma_6^+ \Gamma_6^+$	Γ_{45}^+	-
3 L	$L_s L_a L_s L_a$	L_a	-
3 X	$X_a X_s X_s X_a$	X_a	-
1 T	$T_6^- T_6^+ T_6^- T_{45}^+$		-
	Z_2 class		(0;000)
Antimony			
1 Γ	$\Gamma_6^+ \Gamma_6^- \Gamma_6^+ \Gamma_6^+$	Γ_{45}^+	-
3 L	$L_s L_a L_s L_a$	L_s	+
3 X	$X_a X_s X_s X_a$	X_a	-
1 T	$T_6^- T_6^+ T_6^- T_{45}^+$		-
	Z_2 class		(1;111)

表 1.1: Bi,Sb における TRIM 上のパリティ固有値 [31]。

その実験的検証は Hsieh らによる $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ のバルクおよび表面電子構造の ARPES 測定によりなされた。図 1.10 は ARPES スペクトルの強度プロットであり、 $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} 方向に沿った波数と結合エネルギーの関数として表示している。

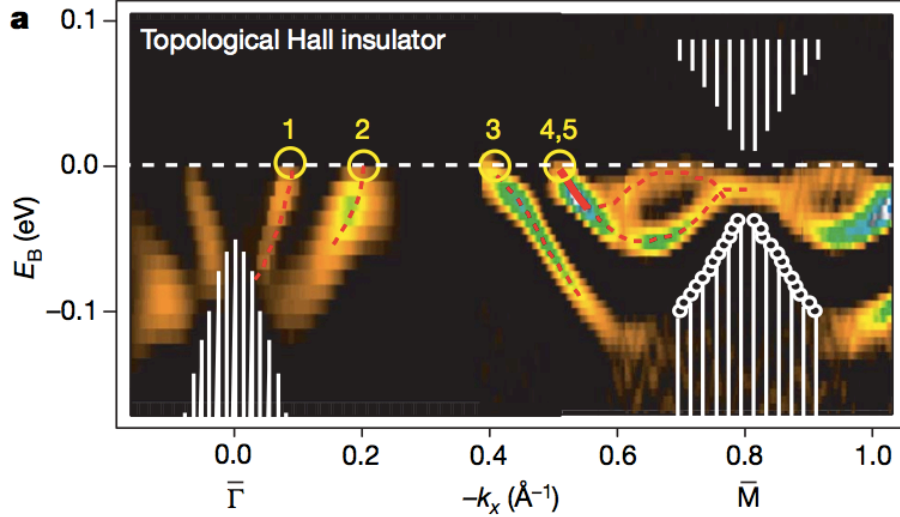


図 1.10: $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ における $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向のバンド分散 [14]. E_F を奇数回切っていることはトポロジカルに非自明な相が実現している事を示唆している。

$\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ で観測された表面状態は Bi 単体の表面状態 [32–36] と類似した特徴がある。Bi でもみられるように、バルクバンドから生じた 2 つのバンドが $\bar{\Gamma}$ 点付近で電子面を作り、Rashba 効果によって分裂していることが分かる。Bi 単体と異なる点として \bar{M} 点付近の分散が挙げられる。クラマースの定理によって、TRIM の $\bar{\Gamma}$ 点と 3 つの等価な \bar{M} 点では 2 重に縮退する。フェルミ準位以下にそのような状態が実際に観測されていて、強いスピン軌道相互作用から期待されるように、 \bar{M} 点から離れると縮退が解ける。観測された表面バンドは $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 線上でフェルミ準位を 5 回交差していることから、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ の表面バンドはトポロジカル絶縁体における表面状態の性質を反映していると考えられる。

1.3.2.2 第 2 世代トポロジカル絶縁体： Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金の発見以降、大きなバンドギャップをもち、単純な表面状態をもつトポロジカル絶縁体の理論的・実験的探索が続けられた。トポロジカル絶縁体の第 2 世代として、2008 年に Bi_2Se_3 等が理論的に予測された [16]。その後 ARPES によってブリルアンゾーン中に単一のディラック錐が観測され、トポロジカル絶縁体であると同定された [17, 18]。この系は (1;000) に属する強いトポロジカル絶縁体であるが、トポロジカル相の研究や応用を考えた場合、以下の 3 つの点で $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金より優れている [37]。(i) 表面状態は ARPES・理論から理想的な単一のディラック錐をもつ (図 1.11)、(ii) 組成比が化学量論的である、(iii) 0.3 eV 程度の大きなバンドギャッ

プが開いている。

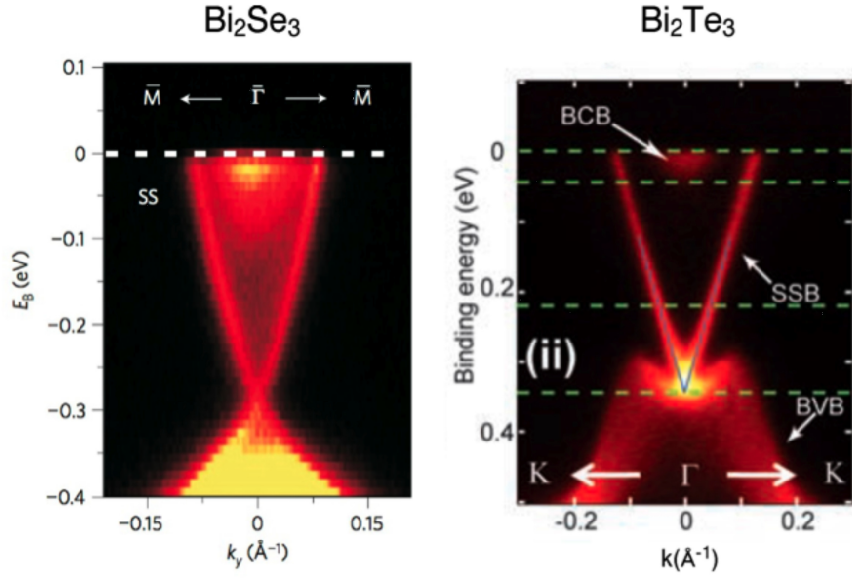


図 1.11: ARPES によって決定された Bi_2Se_3 の表面状態 (左) [17] と, Bi_2Te_3 の表面状態 (右) [18].

1.3.2.3 トポロジカル量子相転移

トポロジカル絶縁体は、格子定数 a について原子的極限 $a \rightarrow \infty$ をとると、臨界点 $a = a_c$ でバンドギャップが閉じ、 $a > a_c$ ではバンド反転が解消されるため、自明な絶縁体に相転移する。このため、格子定数やスピン軌道相互作用をパラメータとしたトポロジカル絶縁体から自明な絶縁体へのトポロジカル量子相転移が起きることが予測される。最初に発見されたトポロジカル絶縁体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金ではバンドギャップの閉じるエネルギー位置が非占有側であるため ARPES によってその様子を直接観測することは困難であった。3 元化合物の第 3 世代トポロジカル絶縁体 TlBiSe_2 、 TlBiTe_2 は $\bar{\Gamma}$ 点に単一のディラック錐をもち、バンドギャップが最大で 0.35 eV 程度開いている物質である [21–23]。この系において、カルコゲンを硫黄 (S) に置換するとトポロジカルに自明な絶縁体に転移することが理論計算で予測されており、実際に $\text{TlBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ においてトポロジカル絶縁体から自明な絶縁体へのトポロジカル量子相転移が発現することが佐藤 [38]、Xu [39] らによって明らかにされた。ここでは佐藤らによる $\text{TlBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の x の系統的な変化による電子状態の研究結果に従って、トポロジカル量子相転移とバンド反転について説明する。

まず、終端組成である $\text{TlBiSe}_2 (x=1.0)$ と $\text{TlBiS}_2 (x=0)$ の $\bar{\Gamma}$ 点のフェルミ準位近傍の ARPES スペクトルの強度プロットを図 1.12 に示す。図 1.12 の左がトポロジカル絶縁体 TlBiSe_2 、右が自明な絶縁体 TlBiS_2 の電子構造である。バルクの伝導帯と価電子帯はどちらの物質でも観測されているが、 TlBiSe_2 ではバルクバンドギャップ中に “X” 字型のトポロジカル表面状態が観測されている。

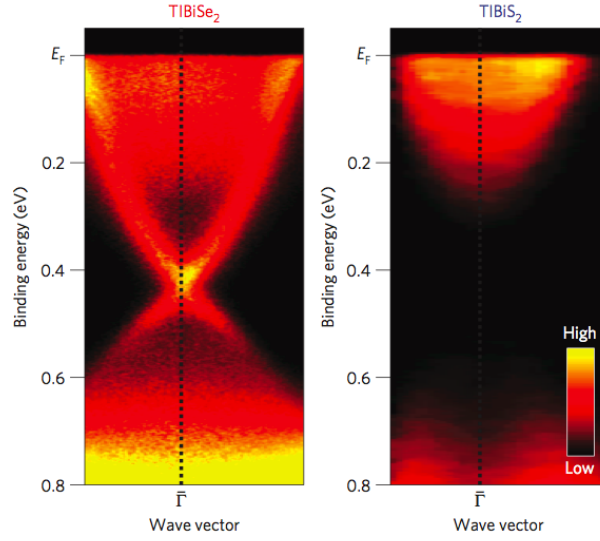


図 1.12: TlBiSe₂ と TlBiS₂ における $\bar{\Gamma}$ 点のフェルミ準位近傍の ARPES スペクトル強度プロット [38]. TlBiSe₂ がトポロジカル絶縁体であることを反映してバンドギャップ中にギャップレス表面状態が観測されている.

この系の固溶系は系統的に作製されており、その $\bar{\Gamma}$ 点近傍の ARPES スペクトルの強度プロットについて図 1.13 に示す.

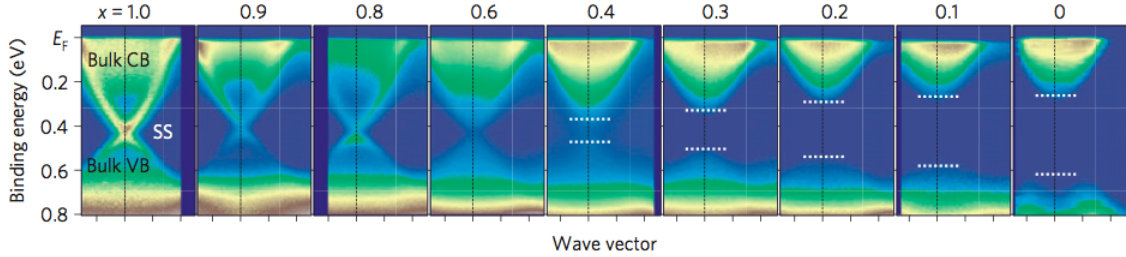


図 1.13: TlBi(S_{1-x}Se_x)₂ における $\bar{\Gamma}$ 点のフェルミ準位近傍の ARPES スペクトル強度プロット [38]. 白い点線はバルクの価電子帯の頂点と伝導帯の底のエネルギー位置を示している.

$x \geq 0.6$ ではトポロジカル表面状態が観測されているのに対し、 $x \leq 0.4$ ではそれが消失していることから、 $x_c \approx 0.5$ でトポロジカル量子相転移が起きることが示唆される。バルクのバンドギャップがどちらの終端組成から出発しても $x_c \approx 0.5$ に向かってギャップが減少していることから、この相転移はバルクバンドの反転を伴っていることを示唆している。この系の特異な振る舞いとして時間反転対称性を破らないにも拘らず表面状態にギャップが開いている点が挙げられる。

ARPES によって決定された TlBi(S_{1-x}Se_x)₂ の電子相図は図 1.14 のようになっており、トポロジカル絶縁体から自明な絶縁体への転移はバルクのバンドギャップが閉じる 3 次元ディラック半金属相 $x_c \approx 0.5$ を経て起こることが明らかにされた。3 次元ディラック半金属相は量子臨界点に位置するため、磁性の導入によって時間反転対称性を破ることで Weyl 半金属相に相転移することが理論的に予測されている。

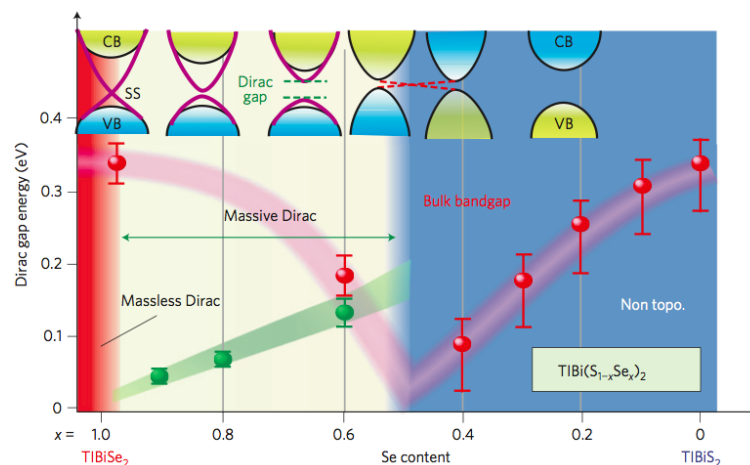


図 1.14: ARPES により決定された $\text{TlBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ の相図. バルクバンドギャップ (赤丸)、表面状態のギャップ (緑丸) [38].

1.4 本研究の目的

ここまで述べたように、時間反転対称性に基づく $\mathbb{Z}_2 = 1$ のトポロジカル絶縁体を最も特徴付けているのは、バルクバンドギャップ内に現れるスピン偏極したトポロジカル表面状態である。トポロジカル絶縁体の発見は、物質内の電子状態を直接観測することができる ARPES 測定により主導されてきた。トポロジカル絶縁体の表面状態は空間反転対称性の破れによりスピン偏極をしているため、スピン偏極度まで含めた電子構造を解明することは、トポロジカル絶縁体の基礎物性の解明に役立つため重要である。本研究では、電子スピン検出の困難を克服し、精密なスピンを含む電子構造の解明を可能にする「高効率」な超低速電子線回折をスピン検出原理としたスピン検出器を搭載したスピン分解光電子分光装置を建設した。また装置建設と並行して、本研究では、新たなトポロジカル相であるトポロジカル結晶絶縁体として予測された SnTe とその関連物質の高分解能 ARPES を行い、トポロジカル結晶絶縁体の実証を目指した。

第2章 光電子分光法とスピン検出器

2.1 光電子分光の概要

物質が光を吸収すると外部光電効果により物質表面から自由電子が放出される。この放出した電子(光電子)を検出して、そのスペクトル、つまり運動エネルギー分布を測定する実験手法が光電子分光法である。この手法により物質内部の電子状態を直接的に観測する事ができ、物質特有の物性の起源を微視的な水準で解明するための情報を得る事ができる。光電子分光法は「物質の電子状態を測定する事で、物性の起源を明らかにする」強力な実験手法の一つである。

光電子分光は、用いる励起光によって大きく2つに分類できる。一つはX線を用いるX線光電子分光(*X-ray Photoemission Spectroscopy: XPS*)であり、もう一つは紫外線を用いる紫外線光電子分光(*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy: UPS*)である。現在ではシンクロトロン放射の発展に伴って両者の違いがなくなりつつあるが、比較的エネルギーの高いX線を用いるXPSは測定対象が主に内殻準位であり、エネルギーの低い紫外線を用いたUPSは価電子帯であるなどと、主な測定対象の違いによって区別する事もできる [40]。

また、光電子分光は光電子の検出方法の違いによっても2つに分類できる。一つは放出した光電子を全立体角で集めて検出する角度積分型、もう一つは検出する光電子を微小立体角に分割して検出する角度分解型である。前者はブリルアンゾーン中の全ての点にわたり積分された電子状態、つまり状態密度を検出するのに対し、後者はブリルアンゾーンのある特定の波数の電子状態を選択的に検出する事ができる。ブリルアンゾーン上で測定する波数を変化させる事で、電子の波数とエネルギーの関係(バンド分散)を決定する事ができる。

2.1.1 光電子分光の基礎理論

光電子の放出過程は図 2.1 に示すように説明できる。図 2.1 における左図は測定試料中の電子状態を示しており、縦軸はエネルギー、横軸は状態密度を表している。また、 $h\nu$ は励起光のエネルギー、 E_V は試料の真空準位、 E_F はフェルミ準位、 ϕ は仕事関数を表している。試料が光を吸収する事で光電子が放出されるが、その際の光電子の結合エネルギーは E_{kin} 、放出した電子が試料に結合していた際の結合エネルギーは E_B で示してある。そして、放出された光電子の分布が図 2.1 における右図である。

図中に示した物理量の間には、エネルギー保存則により次式が成立する。

$$h\nu = E_{\text{kin}} + \phi + E_B \quad (2.1)$$

この式において、 ϕ は試料固有の値で測定が可能であり、 $h\nu$ は励起光のエネルギーであるため既知の物理量である。従って E_{kin} を決定する事ができれば E_B を明らかにする事ができる。この事を利用して実験的に E_{kin} を測定する事で E_B を決定し、試料の電子状態を明らかにする実験手法が光電子分光法である。

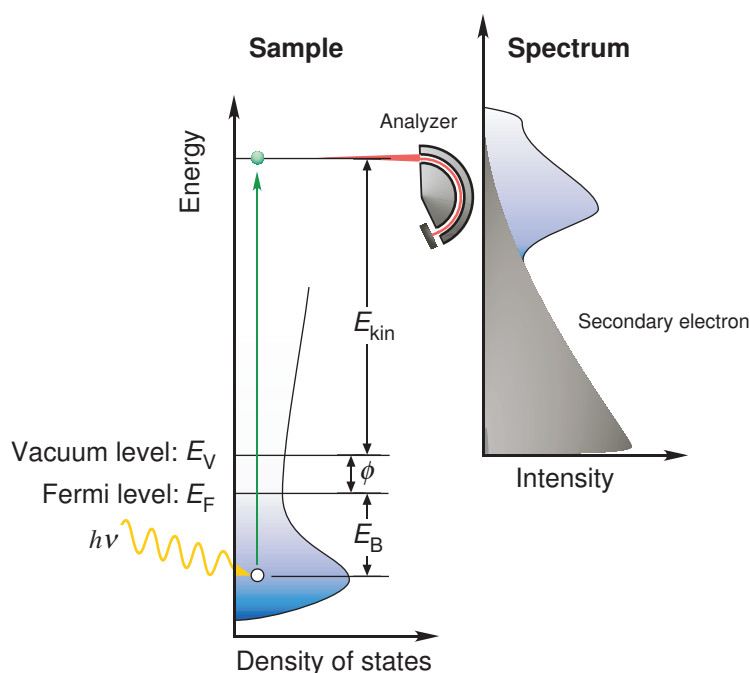


図 2.1: 光電子放出過程図. 物質がエネルギー $h\nu$ の光を吸収する前後での電子のスペクトルの関係を示している [40].

2.1.2 光電子の平均自由行程

光電子分光法は表面敏感な実験手法である。図 2.2 に試料内部での光電子の平均自由行程のエネルギー依存性を示す。図より、平均自由行程は電子自身の運動エネルギーに大きく依存する事がわかる。試料内部で散乱を受けた後真空中に放出される電子に対しては式 (2.1) が成立しないため、光電子を検出しても本来の電子状態を反映した情報は失われている。この散乱された電子はスペクトルの低エネルギー領域にバックグラウンドを形成する。つまり、本来の電子状態を反映している電子は、試料表面から平均自由行程分の深さに存在していた電子である。ここで、図 2.2 を見ると、広いエネルギー範囲において平均自由行程が 20\AA 以下であることがわかり、電子エネルギーが $50\text{--}500\text{ eV}$ の領域に至っては数 \AA 程度である事がわかる。数 \AA 程度は、試料の表面の極近傍に対応するが、表面の電子状態は試料内部 (バルク) の電子状態とは異なる事が多いため、光電

子分光を測定する際はこの平均自由行程を常に考慮して、バルクの電子状態を測定しているのか表面近傍を測定しているのか注意する必要がある。また、試料表面が分子の吸着・酸化・変形などによりバルクの状態と大きく異なる場合は、スペクトルから本来の情報を得る事が困難となるため、試料表面の状態にも注意を払う必要がある。

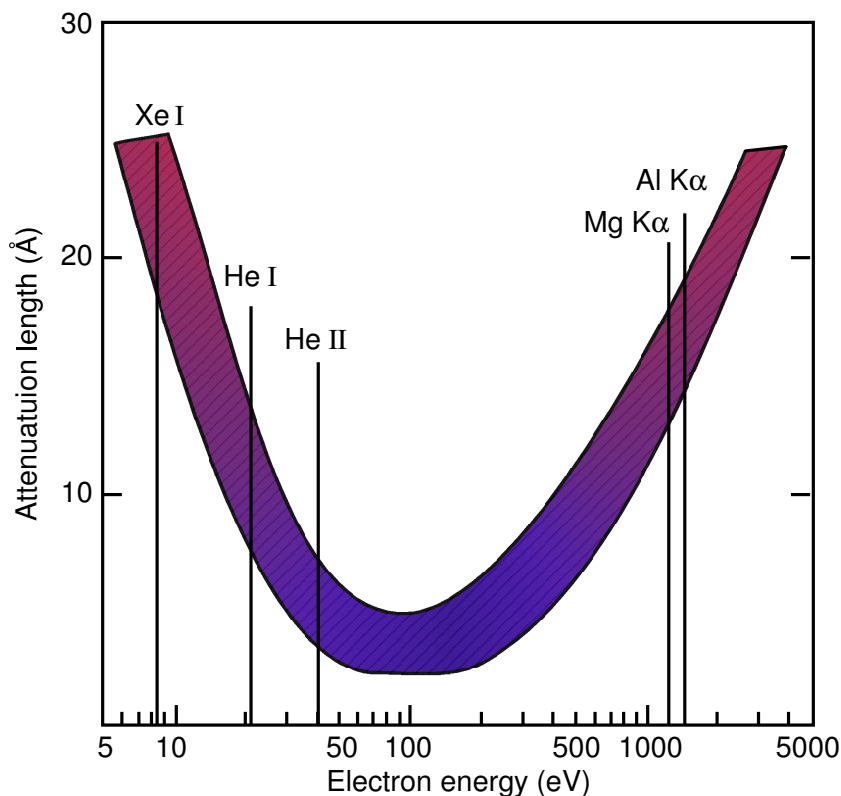


図 2.2: 光電子の平均自由行程の励起光依存性 [41].

2.1.3 角度分解光電子分光

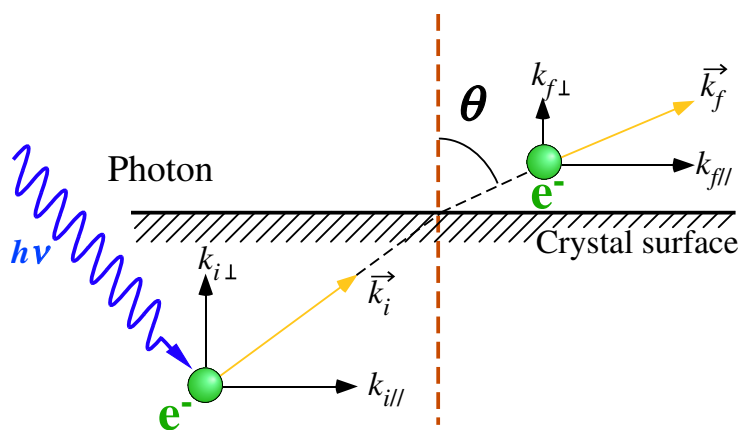


図 2.3: 光電子放出過程図

光電子分光法には、前述のように角度積分型と角度分解型が存在する。本研究で主に用いた手法は角度分解型であるため、本節ではこの手法について説明する。角度分解型の光電子分光法は、

一般に角度分解光電子分光 (*Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy*: ARPES) と呼ばれている。ARPES は光電子の試料表面に対する放出角を測定する事により、試料中の電子の結合エネルギーのみでなく、運動量 $\hbar k$ を観測する事ができ、最終的に電子の分散関係を明らかにする事ができる。

光電子放出過程の概念図を図 2.3 に示した。バルクでの電子の運動量を $k_i = (k_{i\perp}, k_{i\parallel})$ 、真空での電子の運動量を $k_f = (k_{f\perp}, k_{f\parallel})$ と表している。励起光に紫外線を用いる場合、光子の運動量は電子の運動量に比べ無視できるほど小さいため、電子は励起の前後で運動量が保存すると仮定する事ができる。励起した電子が真空準位を越え放出される際は、運動量の水平成分はポテンシャルの並進対称性が成立しているため保存される。よって次式が成立する。

$$k_{i\parallel} = k_{f\parallel} \quad (2.2)$$

また、真空に放出された後の光電子の運動エネルギーは電子の質量を m_e として、

$$E_k = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_e} \quad (2.3)$$

となる。以上、式 (2.1)(2.2)(2.3) より、次式が導かれる。

$$\hbar k_{i\parallel} = \sqrt{2m_e(\hbar\omega - \phi - E_B)} \sin \theta \quad (2.4)$$

この式において、 m_e 、 $\hbar\omega$ 、 ϕ 、 \hbar は既知であるため、光電子の放出角 θ と光電子スペクトルを測定する事で、2 次元的なバンド分散 $E_B(k_{i\parallel})$ を求める事ができる。

一方試料表面に垂直な運動量成分は、表面垂直方向にはポテンシャルの並進対称性が成立しないため運動量が保存しないが、真空に放出後のバンドを自由電子で近似する事によって次式で表す事ができる。

$$\hbar k_{i\perp} = \sqrt{2m_e(\hbar\omega - \phi - E_B) \cos^2 \theta + U_0} \quad (2.5)$$

ここで、 U_0 は内部ポテンシャルと呼ばれる量であり、通常の解析では励起光のエネルギーを連続的に変化させ、その周期性から定めることが多い [40]。

2.1.4 光電子スペクトル関数

本節では、光電子分光法によって得られるスペクトル、光電子スペクトルが何を表しているのかについて述べる。一般に、電子間のクーロン力が重要な役割を果たす強相関電子系では通常一電子描像が成り立たない。そのため単純な電子や正孔の代わりに、相互作用の情報を持った電子や正孔である「準粒子」が基底状態の素励起として定義できる。したがって、光電子スペクトルは一電子描像では記述できない電子相関の効果が顕著に現れてくる。つまり、光電子スペクトル

は単なる状態密度を表しているのではなく、電子相関や終状態の効果を含んだスペクトル関数を表している。

ある運動量 k における光電子・逆光電子スペクトルを表すスペクトル関数は次式で表される。

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \omega) &= A^+(\mathbf{k}, \omega) + A^-(\mathbf{k}, \omega) \\ A^-(\mathbf{k}, \omega) &= f(\omega) A(\mathbf{k}, \omega) \\ A^+(\mathbf{k}, \omega) &= [1 - f(\omega)] A(\mathbf{k}, \omega) \end{aligned} \quad (2.6)$$

ここで $f(\omega)$ はフェルミ-ディラック分布関数、 $A^-(\mathbf{k}, \omega)$ は光電子スペクトル関数、 $A^+(\mathbf{k}, \omega)$ は逆光電子スペクトル関数を表している。ここで、一粒子グリーン関数 $G(\mathbf{k}, \omega)$ を用いると、スペクトル関数は、

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.7)$$

と書く事ができる。ここで、グリーン関数は次式で表される。

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, \omega) &= \sum_f \left| \langle \Psi_f^{N+1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_i^N \rangle \right| \left(\frac{P}{\omega + E_f^{N-1} - E_i^N} - i\pi \delta(\omega + E_f^{N-1} - E_i^N) \right) \\ &+ \sum_f \left| \langle \Psi_f^{N+1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_i^N \rangle \right| \left(\frac{P}{\omega + E_f^{N-1} - E_i^N} - i\pi \delta(\omega + E_f^{N+1} - E_i^N) \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

ここで P は積分主値、 Ψ_i 、 Ψ_f 、 E_i 、 E_f はそれぞれ始状態、終状態の波動関数、固有エネルギーを表す。この式から、スペクトル関数は求まり次式となる。

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \omega) &= \sum_f \left| \langle \Psi_f^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_i^N \rangle \right| \delta(\omega + E_f^{N-1} - E_i^N) \\ &+ \sum_f \left| \langle \Psi_f^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_i^N \rangle \right| \delta(\omega + E_f^{N+1} - E_i^N) \end{aligned} \quad (2.9)$$

この式で第1項が光電子スペクトル関数 $A^+(\mathbf{k}, \omega)$ で、第2項が逆光電子スペクトル関数 $A^-(\mathbf{k}, \omega)$ に対応する。また、グリーン関数は相互作用を考慮した場合、一電子近似からのずれを表す物理量である自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ を用いて、

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (2.10)$$

と表される (ダイソン方程式)。ここで、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ は電子・正孔のエネルギーである。これからスペクトル関数は自己エネルギーを用いて、

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{-\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega))^2 + (\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega))^2} \quad (2.11)$$

となる。またグリーン関数はスペクトル関数を用いて、クラマース-クロニッヒの関係より、

$$\text{Re } G(\mathbf{k}, \omega) = \int d\omega' \frac{A(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \omega'} \quad (2.12)$$

となる。また次の関係式

$$\begin{aligned} \text{Im } \Sigma(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{\text{Im } G(\mathbf{k}, \omega)}{\text{Re } G(\mathbf{k}, \omega)^2 + \text{Im } G(\mathbf{k}, \omega)^2} \\ \text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, \omega) &= \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \frac{\text{Re } G(\mathbf{k}, \omega)}{\text{Re } G(\mathbf{k}, \omega)^2 + \text{Im } G(\mathbf{k}, \omega)^2} \end{aligned} \quad (2.13)$$

が成立するため、 $G(\mathbf{k}, \omega)$ がわかりスペクトル関数が既知であれば自己エネルギーが導出でき、また逆に自己エネルギーが既知であればスペクトル関数を計算できる。ここで、準粒子の寿命は $1/|\text{Im } \Sigma(\mathbf{k}, \omega)|$ に比例し、準粒子のピーク幅は $2|\text{Im } \Sigma(\mathbf{k}, \omega)|$ で表される。また、 $\text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ は、相互作用を考慮した場合のピーク位置の $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ からのずれに対応している。また鋭い準粒子ピーク（コヒーレントパート）や他にブロードな構造を持つインコヒーレントパートが、準粒子より高エネルギー側およびフェルミ準位より上の非占有状態に生じる（図 2.4） [41]。

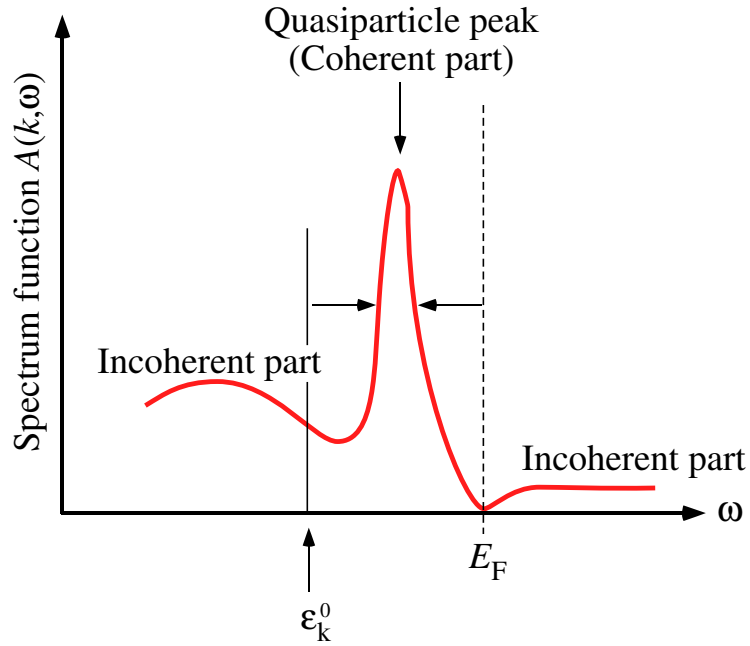


図 2.4: 光電子スペクトル関数の模式図 [41].

2.1.5 光電子スペクトル強度

本節では実験的に得られた光電子スペクトルの強度について述べる。実験的に測定した強度は次式で表す事ができる。

$$I(\mathbf{k}, \omega) = \int d\tilde{\omega} d\tilde{\mathbf{k}} I_0(\tilde{\mathbf{k}}, \omega, \mathbf{A}) f(\tilde{\omega}) A(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) R(\omega - \tilde{\omega}) Q(\mathbf{k} - \tilde{\mathbf{k}}) + B \quad (2.14)$$

ここで、 ω はフェルミ準位からの電子のエネルギーで、 I_0 はベクトルポテンシャルによるマトリックス要素の2乗に比例する量である。また、 R はエネルギー分解能関数、 Q は運動量分解能関数、 B はバックグラウンドを表している。式 (2.14) における $I_0(\tilde{\mathbf{k}}, \omega, \mathbf{A})$ の大きさを決めるマトリックス要素について述べる。マトリックス要素を $M_{f,i}^{\mathbf{k}}$ で表すと、 $I_0(\tilde{\mathbf{k}}, \omega, \mathbf{A}) \propto |M_{f,i}^{\mathbf{k}}|^2$ と表される。また、 $M_{f,i}^{\mathbf{k}}$ 自体は次式で表す事ができる。

$$|M_{f,i}^{\mathbf{k}}|^2 \propto \left| \langle \phi_f^{\mathbf{k}} | (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{x}) | \phi_i^{\mathbf{k}} \rangle \right|^2 \quad (2.15)$$

ここで、 $\vec{\varepsilon}$ は励起光の偏光ベクトル、 $\phi_i^{\mathbf{k}}$ は光電子放出における光電子の始状態の波動関数、そして $\phi_f^{\mathbf{k}}$ は光電子の終状態の波動関数を表している。つまり、 $M_{f,i}^{\mathbf{k}}$ は光電子スペクトルの強度に大きく影響を与え、励起光の偏光方向と光電子の始状態、終状態に依存する量である。より具体的に説明するため、図 2.5 に $d_{x^2-y^2}$ 軌道からの光電子放出の概略図を示す。簡単のため、鏡映面内に放出された光電子を観測するとする。式 (2.15) から、スペクトル強度がゼロにならないためには、積分する関数が鏡映面に対して偶関数である必要がある。まず、終状態の波動関数を考えると、終状態は自由電子バンドであるため鏡映面に対しては常に偶関数となる。つまりこのことから、 $(\vec{\varepsilon} \cdot \vec{x}) | \phi_i^{\mathbf{k}} \rangle$ が偶になる必要がある。このためには以下の2つが考えられる。ベクトルポテンシ

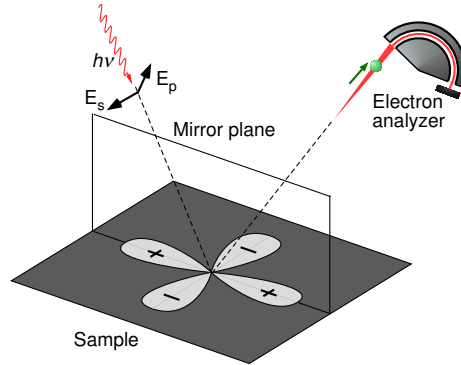


図 2.5: $d_{x^2-y^2}$ 軌道から鏡映面に対する光電子放出の概略図 [41].

ル \mathbf{A} の偏光が鏡映面に対して偶である場合は、始状態 $\phi_i^{\mathbf{k}}$ も偶関数である必要があり、一方 \mathbf{A} が鏡映面に対して奇である場合は、逆に $\phi_i^{\mathbf{k}}$ は奇関数である必要がある。以上をまとめると次式のようになる。

$$\langle \phi_f^{\mathbf{k}} | (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{x}) | \phi_i^{\mathbf{k}} \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \begin{cases} \vec{\varepsilon} : \text{even} \text{ かつ } \phi_i^{\mathbf{k}} : \text{even} \\ \vec{\varepsilon} : \text{odd} \text{ かつ } \phi_i^{\mathbf{k}} : \text{odd} \end{cases} \quad (2.16)$$

このように、光の偏光によって観測できる電子状態が異なっている。この事を利用し、光の偏光方向を変化させて ARPES スペクトルの強度の変化を調べる事で、波動関数の始状態の対称性を

決定することができるため、原子軌道の決定にはしばしばこの光電子スペクトルの偏光依存性を用いられる。

2.1.6 エネルギー分布関数と運動量分布関数 (EDC と MDC)

ARPES スペクトルは、波数を一定にしてエネルギーを変化させて描いた、エネルギー分布曲線 (*Energy Distribution Curve*: EDC) を指すが、エネルギーを固定して波数を変えて描く事も可能で、その場合のスペクトルは運動量分布曲線 (*Momentum Distribution Curve*: MDC) と呼ばれる (図 2.6)。伝統的には、ARPES スペクトルの解析はほとんど全て EDC 表示を用いて行われており、MDC を用いた議論はほとんどなかったが、装置の性能が向上し、一度に多くの運動量のスペクトルが測定可能になった現在では、MDC を用いた解析も盛んに行われるようになった。もし自己エネルギーとマトリックス要素の項の波数依存性の変化が、対象とする波数範囲で無視できるくらい小さい場合、MDC はローレンツ関数で良く近似できるため、ピーク幅 (波数の広がり) を正確に見積もることができる。さらにそれをバンド分散から決定されたフェルミ速度で割ることにより寿命を導きだすこともできる [40]。EDC 表記は、測定波数点が少ない場合や、分散が非常に小さい場合に有効であるのに対して、MDC 表記は、(i) フェルミ-ディラック分布関数の影響を取り除く事ができる (ii) 波数に依存しないバックグラウンドを除外できる、(iii) 分散が大きい場合に有効である、などといった利点を持つ。

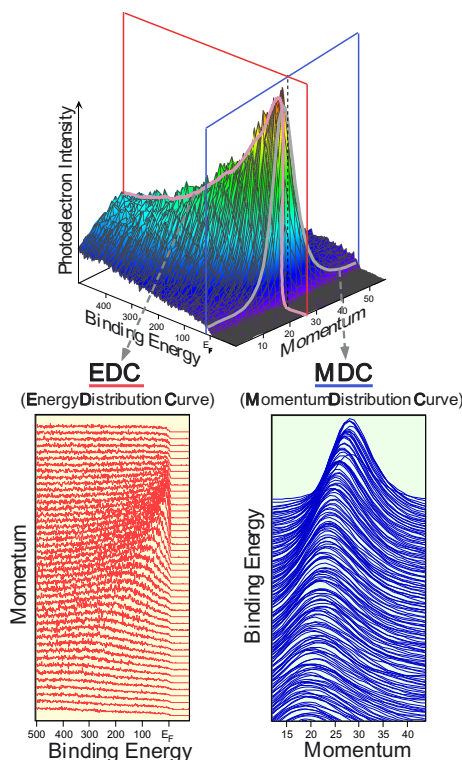


図 2.6: 角度分解光電子分光における EDC と MDC.

2.1.7 2階微分によるバンド分散の決定

得られた ARPES スペクトルからバンド分散を決定する際は、EDC や MDC のピーク位置を用いる場合が一般的である。また、構造比較を行い易くするために、スペクトル強度を色の濃淡で描く方法（強度プロット）をしばしば用いる。この際に問題になってくる事がある。それはバックグラウンドや他のピークに比べ、強度の小さいピークが存在する場合、強度プロットをした際に見かけ上バンドが存在していないように見えてしまう点である。そこで、よりスペクトルのピーク位置を明確にするために、スペクトルを2階微分する方法がある。本研究においても、バンド分散を決定する際にこの方法をしばしば用いた。以下にその方法について述べる。図 2.7 にスペク

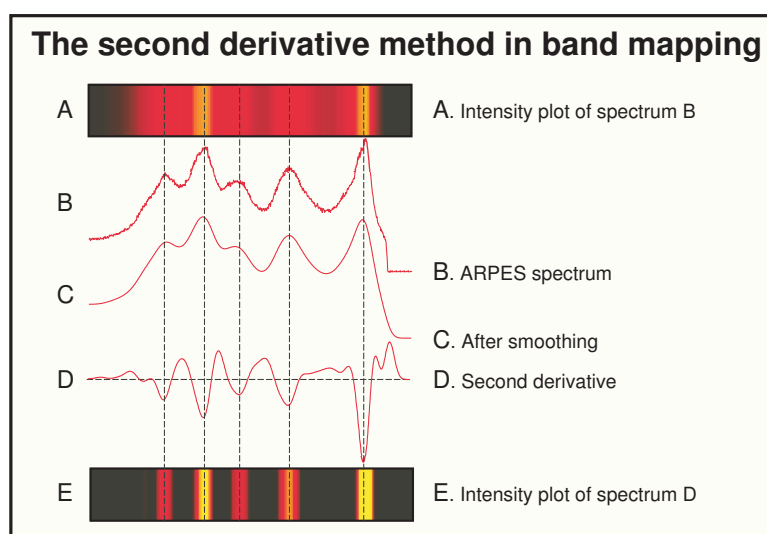


図 2.7: 2 階微分による ARPES スペクトルの強度プロットの方法.

トルの2階微分の方法について示す。まず得られたスペクトルがBであり、それを強度プロットした結果がAである。これを2階微分するためにまず、得られた光電子スペクトルBをピークの情報が見失われない程度に平滑化を行う。平滑化を行う理由は、ノイズが存在するとピーク的位置を導き出す事が難しくなるためである。平滑化の結果がCのスペクトルであり、このスペクトルをエネルギーに関して2階微分したものが、Dのスペクトルである。本来のスペクトルのピーク位置は、2階微分を行うと極小値となる。Dのスペクトルを強度プロットした結果がEである。以上の手順で2階微分を行う事ができる。ここで、2階微分の前後的強度プロット、つまりAとEの結果を見比べると、Eの方がよりピーク位置をはっきり見る事ができている。Aではバックグラウンドや他のピークに比べ強度が弱く、不明瞭であったピークも2階微分により位置を明確に観測する事ができる。

2階微分による強度プロットには以上のような利点が存在しており、しばしば用いられる手法であるが、一方で問題点も存在する。一つは、ノイズの存在や平滑化を過度に行う事によって本質

的でない構造を反映してしまう可能性である。しかし、この点については実際のスペクトルと比較を行う事によって解決する事ができる。また、他の問題点として、エネルギー方向に早い分散を持つバンドは、角度分解能が低いと EDC がブロードになってしまう事がある。このような場合は、エネルギー方向に2階微分を行ってもピーク位置を正確に導き出す事が難しくなる。しかし、このような場合は、運動量方向に2階微分を行う事によって、明確にピーク位置を見積もる事ができる事が多い。バンドの分散の大きさに応じて、EDC 方向と MDC 方向の2階微分を使い分ける事で、この問題も解決する事ができる。

2.2 スピン検出器

前章では、固体の電子状態を解明するための強力な手法である ARPES について説明した。ARPES は光電子の運動エネルギーと運動量を測定することでバンド分散やフェルミ面のトポロジーを観測することができ、またスペクトル幅の解析から多体効果による準粒子の寿命を明らかにすることができる。しかし強磁性体のようにスピンの依存してバンドが分裂する物質や、スピントロニクス応用が期待される多くの機能性物質では空間反転対称性の破れに起因したスピン縮退の解けた電子状態が発現する。そのため、物質の電子状態の完全解明にはエネルギーと波数に加えてスピンの偏極方向まで分解して測定する必要がある。スピンを検出するにはスピンの偏極方向に依存した相互作用を利用するが、Stern-Gerlach 実験のような磁場勾配では電子が軽質量のためスピンを分離できないことが知られている。スピン分解の原理としてスピン軌道相互作用を利用したものと、交換相互作用を利用したものがあり本節では強磁性体を用いた超低速電子線回折 (VLEED) 型スピン分析器について概説する。

2.2.1 スピン偏極

光電子分光において測定できるスピン偏極度は、真空中に放出された電子ビームのスピンの偏極方向である。このスピン偏極ビームをスピン依存した微分散乱断面積をもつターゲットと散乱させることで計測数の差が生まれるため、強度の非対称性を用いて固体中の電子のスピン偏極度を推定することができる。ここではスピン偏極ビームの偏極度について略述する。

電子の集合は、スピン偏極ベクトル $P = \langle \sigma \rangle_{stat.}$ という平均値で特徴付けられ、パウリ行列の平均であるため、 $0 \leq |P| \leq 1$ を満たす。スピン偏極ベクトルについて

- $|P| = 1$ の時、完全偏極している。特定の固有状態に属し、純粋状態である
- $P = 0$ のとき無偏極である

- $0 \leq |P| \leq 1 = 0$ の時、部分偏極である

という性質がある。上で述べたように、スピン偏極ビームのスピン偏極ベクトルは量子力学的期待値ではなく、統計平均で定められる。このためスピン偏極ベクトルは、 i 番目に測定した粒子のスピンを $|\chi^i\rangle$ で表すと、以下のように全ての測定の平均値

$$P = \frac{\sum_i \langle \chi^i | \sigma | \chi^i \rangle}{\sum_i \langle \chi^i | \chi^i \rangle} \quad (2.1)$$

から求めることが可能である。 $|\chi^i\rangle$ を規格化すると $P = \sum_i w_i \langle \chi^i | \sigma | \chi^i \rangle$ のように書くことができる。ここで w_i は $\langle \chi^i |$ が測定される確率である。スピン偏極ベクトルはスピン偏極電子ビームの密度行列を用いて表すことができる。混合状態の密度行列は純粋状態の密度行列 $\rho_i = |\chi^i\rangle \langle \chi^i|$ を用いて $\rho = \sum_i w_i \rho_i$ となるため、スピン偏極ベクトルは

$$P = \frac{\text{tr}(\sigma \rho)}{\text{tr} \rho} = \text{tr}(\sigma \rho) \quad (2.2)$$

となる [42]。ここで二番目の等号の導出は $|\chi^i\rangle$ が規格化されていることを用いた。すなわち、スピン分解光電子分光は多数の光電子のスピンを観測しその平均値 P を得る手法である。次節ではスピン偏極電子ビームと強磁性体のターゲットとの微分散乱断面積を説明し、交換相互作用を用いた VLEED スピン検出器による電子計測数からスピン偏極度をいかに算出するかを説明する。

2.2.2 スピン偏極電子ビームと強磁性体の散乱

スピン軌道相互作用は高エネルギー領域で顕著になるが、低エネルギーの散乱における同種粒子の散乱でスピンに依存した主要項は交換相互作用となる。入射粒子、ターゲットがそれぞれスピンの期待値 s_1, s_2 をもつとすると、微分散乱断面積のスピンの依存した項は $s_1 \cdot s_2$ というスカラー量で表現される。微分散乱断面積の形は $d\sigma/d\Omega = a + b s_1 \cdot s_2$ と表されることが知られており、実際の測定に合わせてスピン偏極度 P と強磁性体の磁化 M を用いると

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) = a + b \mathbf{M} \cdot \mathbf{P} \quad (2.3)$$

と表される [43]。これにより、スピン偏極電子ビームと強磁性体との散乱は、強磁性体の磁化方向を反転した時に元々のビームの偏極度に応じて非対称な強度差が現れる。スピン偏極度のわかっている電子ビームと強磁性体ターゲットとの散乱から有効シャーマン関数を決定することで、未知の電子ビームのスピン偏極率を決定することができる。

2.2.3 スピン偏極度の算出法

ここでは、前節で述べた計測器からの計数から、如何にスピン分解したスペクトルが得られるかについて簡単に説明する。ターゲットに強磁性体薄膜を用いた VLEED 検出器では、低速のた

めスピン軌道相互作用が無視できるほど小さく、スピンに依存した相互作用で主要な項は交換相互作用であるため、散乱強度は $I(\theta) = I_0(\theta)[1 + PS(\theta) \operatorname{sgn}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{M})]$ と書かれる。そのため図 2.8 に示すように、コイルにより強磁性体薄膜の磁化方向の反転を繰り返しながら散乱された電子を計測することでスピン検出が可能となる。予めスピン偏極度 (P_0) のわかっている電子ビーム源をもちいれば、磁化とスピン偏極ベクトルが平行の時と反並行の時とで観測する散乱強度がそれぞれ $N^{\sigma\uparrow} = I_0(1 + P_0S)$ 、 $N^{\sigma\downarrow} = I_0(1 - P_0S)$ と表されるように差が生じる (ここで二重の矢印は強磁性薄膜ターゲットの磁化方向を表すものとする)。

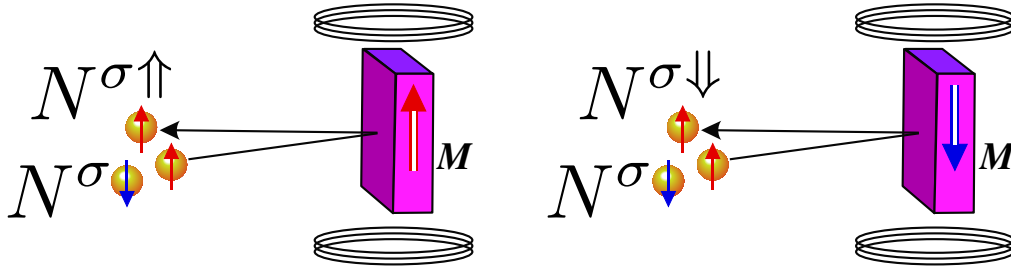


図 2.8: VLEED 検出器の概要図. 左から入射した低速電子と強磁性ターゲットと散乱させ、その反射強度を磁化を反転させながら検出器で電子を計測する。

ここから有効シャーマン関数を実験的に

$$S_{\text{eff}} = \frac{1}{P_0} \cdot \frac{N^{\sigma\uparrow} - N^{\sigma\downarrow}}{N^{\sigma\uparrow} + N^{\sigma\downarrow}} \quad (2.4)$$

と校正できる。この値を用いれば未知の電子ビームのスピン偏極度の、ターゲットの磁化方向 (M) と並行な成分を求めることができる。以下のように表される。

$$P = \frac{1}{S_{\text{eff}}} \cdot \frac{N^{\sigma\uparrow} - N^{\sigma\downarrow}}{N^{\sigma\uparrow} + N^{\sigma\downarrow}} \quad (2.5)$$

スピン偏極度を用いるとスピンのアップ・ダウンに分解したスピン分解スペクトルに変換することができるため、その方法も簡単に説明する。未知のスピン偏極度 ($\sigma = \frac{N^{\uparrow} - N^{\downarrow}}{N^{\uparrow} + N^{\downarrow}}$) をもった電子と強磁性体の磁化 (\uparrow, \downarrow) による観測された散乱強度をそれぞれ $N^{\sigma\uparrow}, N^{\sigma\downarrow}$ とすると、

$$\begin{aligned} N^{\sigma\uparrow} &= \sum_{\sigma} N^{\sigma} I^{\sigma\uparrow} = N^{\uparrow} I(1 + S_{\text{eff}}) + N^{\downarrow} I(1 - S_{\text{eff}}) \\ N^{\sigma\downarrow} &= \sum_{\sigma} N^{\sigma} I^{\sigma\downarrow} = N^{\uparrow} I(1 - S_{\text{eff}}) + N^{\downarrow} I(1 + S_{\text{eff}}) \end{aligned}$$

となる。これを、 $N^{\uparrow}, N^{\downarrow}$ について逆にとけば

$$\begin{pmatrix} N^{\uparrow} \\ N^{\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{N^{\sigma\uparrow} + N^{\sigma\downarrow}}{4I} \begin{pmatrix} 1 + P \\ 1 - P \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

が得られるので、偏極度 P を式 (2.5) から求めておけば、上の式 (2.6) からスピン分解されたスペクトルが得られることがわかる。以上がスピン偏極度の算出法の概要である。本章の最後に実際に稼働している一般的なスピン分析器の構造について説明する。

2.2.4 Mott 検出器

Mott 散乱はスピン $1/2$ の荷電粒子と核子との散乱問題として Mott により提案された散乱機構で、高速に加速された電子の相対論的效果から生じたスピン軌道相互作用によって、スピン偏極度に応じた非対称性が散乱強度に生じる。これを用いる Mott 検出器は、スピン偏極度の測定方法として確立されている。また高速電子の散乱のため、ターゲットの表面によらず安定して動作することが知られている。図 2.9 に Mott 検出器の概略図を示す。構造は電子加速用のディフレクター、ターゲット、散乱電子の収束用ディフレクター、そしてチャンネルトロンである。Mott 検出器を光電子分光で用いられる静電半球型アナライザーの後部に接続することで、エネルギー、運動量、スピンの決定が可能となっている。広く利用されている Mott 検出器であるが、欠点として電子の検出効率の低さがあげられる。これは高速に加速された電子が散乱されずほとんどが透過してしまうことが原因であるが、その障害を克服するため高輝度な光源である放射光のビームラインを使用するか、あるいは高輝度なレーザー、希ガス放電管を用いている。分解能と検出効率の間にはトレードオフが存在するため、Mott 検出器よりも高い検出効率をもつ VLEED 検出器の建設が急務となっている。次節では VLEED の建設に関する先行研究について説明する。

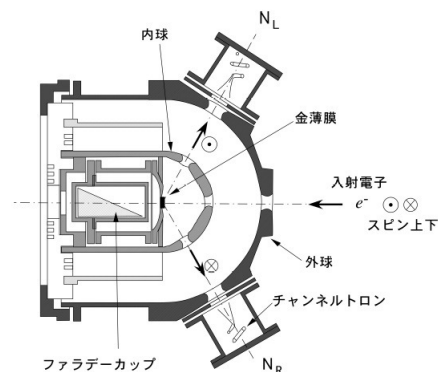


図 2.9: Mott 検出器の概要図 [44]. 右から入射した電子と金薄膜ターゲットとが Mott 散乱し $\pm 120^\circ$ 方向に設置したチャンネルトロンで電子の計測を行っている.

2.2.5 VLEED 型スピン検出器

低エネルギー電子と薄膜からの低速電子線回折を利用するスピン検出器はターゲットとして重金属を用いるものと、強磁性体を用いるものの二種が存在する。前者では、スピンに依存した強度差を $(0, m), (0, \bar{m})$ や $(m, 0), (\bar{m}, 0)$ 回折スポットの組に対して測定するが、後者では $(0, 0)$ 回折スポットの強度差をターゲットの磁化方向を反転させて測定する。低速電子を用いているためどちらの検出器でも反射率は高いが、スピン軌道相互作用を利用している前者ではシャーマン関数が小さいため測定能力が低くなる。一方、強磁性体

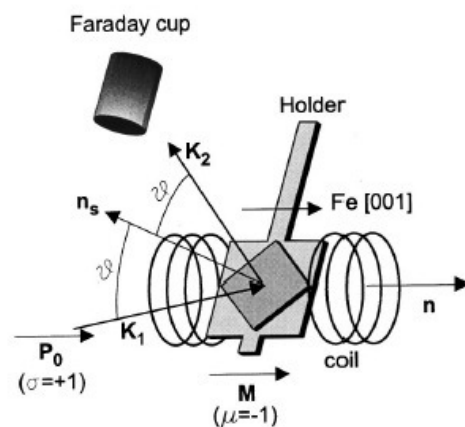


図 2.10: VLEED 検出器内部の概略図 [45].

を利用した後者では、超低速電子線を利用することで Ewart 球が小さくなることから (0, 0) 回折以外のスポットが抑制されるため、(0, 0) 回折強度を大きく増幅できる利点と、交換相互作用から生じるシャーマン関数が大きい利点を併せ持つため装置の測定能力が格段に上昇することが見込まれる。図 2.10 は VLEED 検出器の装置内部を示したものである。左方向からスピン偏極した電子ビームが鉄薄膜ターゲットへ入射した後、(0,0) 方向に回折された電子をファラデーカップを用いて観測している。ターゲットの磁化は [001] 軸に平行な磁場をコイルにより発生させて行っている [45]。GaAs を用いたスピン偏極電子源を用いて、ターゲット Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O からの反射強度と、スピンに依存した非対称性を測定した例を図 2.11 に示す。

図 2.11 中の上段のパネルは、スピン分裂した鉄のバンド計算結果である [46]。この図中のバンドギャップのエネルギーの付近で反射強度が極値をとっていることがわかる (中段のパネル)。検出器の性能を決定する非対称性パラメータ (S_{eff}) は予めスピン偏極度が校正された電子ビームで行っており、最大で 48% であることが報告されており実際に測定効率が向上していることが実験的に明らかである。

スピンの自由度を広い波数空間領域にわたって精密に観測することは新奇トポロジカル物質の性質を探る上で重要な意義をもつため、高エネルギー分解能と三次元スピン分解を両立する VLEED 検出器を搭載した超高分解能スピン分解光電子分光装置の建設が急務となっている。次章では建設した高分解能スピン分解光電子分光装置の概略を説明し、ターゲットの作製方法やスピン検出器の概要を述べ、最後にスピン非分解時およびスピン分解時のエネルギー分解能を示し、さらにスピン分解のデモンストレーションとして Bi 薄膜のスピン偏極した電子構造の実験結果について説明する。

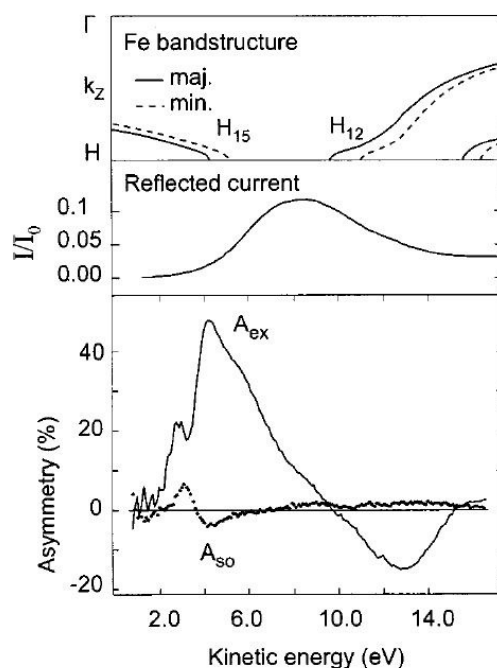


図 2.11: 上から順に鉄 [001] のバンド構造 [46], スピン偏極電子と Fe(001)- $p(1 \times 1)$ O との反射強度およびスピンに依存した非対称性 [45].

第3章 高分解能スピ分解光電子分光装置

本章では、VLEED 型スピ検出器を搭載した高分解能スピ分解光電子分光装置の全体について説明する。本装置の設計は相馬准教授が担当し、スピ検出器に組み込む強磁性薄膜ターゲットの作製は菅原助教授が担当し、私は装置建設と性能評価を行った。本章の構成は以下の通りとなっている。まず装置全体の概要について説明し (3.1)、次いで本装置を構成する、光電子分光装置 (3.2)、VLEED 検出器 (3.3)、強磁性体薄膜作製槽 (3.4)、薄膜作製槽 (3.5) について説明する。最後に本装置の性能評価を行った結果について説明する (3.6)。

3.1 高分解能スピ分解光電子分光装置の概要

図 3.1 に、建設したスピ分解光電子分光装置の概略図を示す。

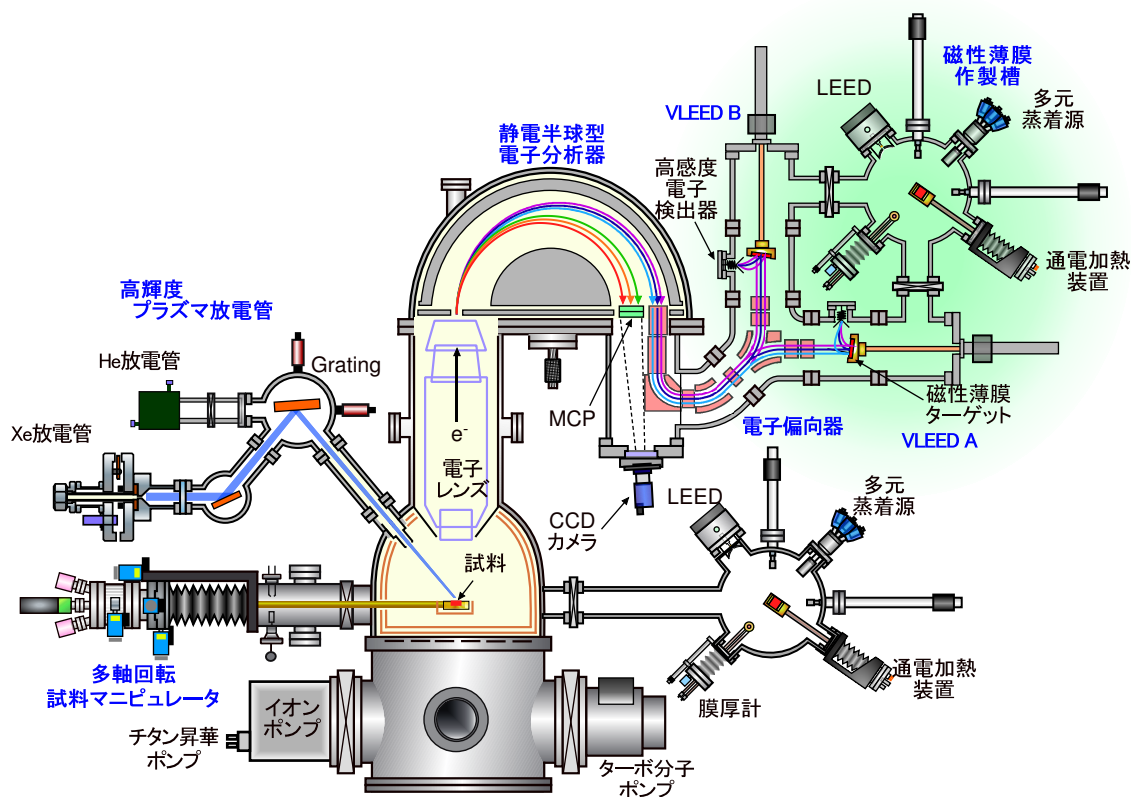


図 3.1: 高分解能スピ分解光電子分光装置の概略図。

光電子分光装置は基本的に従来のものと同じ構成をしており、静電半球型アナライザー/電子レ

ンズと試料測定槽からなる。アナライザーの後段には 90° および 45° 電子偏向器、ビームスプリッターを配置してスピン検出器へ電子を振り分けている。VLEED 型スピン検出器では、前章でも説明した通りスピンの検出効率を格段に高めた結果エネルギー分解能の向上が見込まれる。アナライザーの後段からの偏向器や検出器は MB Scientific 社と共同で新たに設計・製作したものである。スピン検出器 1 台につき電子計測用のチャンネルトロン 1 台を備えており、ターゲットの磁化を反転させながら測定を繰り返すことで VLEED A と B で偏極ベクトルの P_y , P_z 成分と P_x , P_y 成分の測定がそれぞれ可能となっている。本装置では、2 次元電子検出器を静電半球型アナライザーの内球側に移動させることで ARPES 測定とスピン分解測定が同時に可能である。光源系は、励起光源として He 放電管と Xe 放電管 [47] を備えており、分光器により単色化して測定することが可能となっている。強磁性薄膜ターゲット作製/評価槽は、タングステン (W) ホルダー上の MgO(001) 基板上へ強磁性体薄膜試料の作製及び酸素雰囲気中でのアニールが可能なシステムである。強磁性薄膜ターゲット作製槽と VLEED 検出器は超高真空下で接続されているので、作製したターゲットを大気に曝すことなく、*in situ* でスピン検出器へ輸送が可能である。また薄膜試料作製槽では、Bi や Pb などの重金属と Se などのカルコゲンを共蒸着でき、基板上の温度、蒸着源の温度や蒸着時間などを制御することで単結晶試料のエピタキシャル成長が可能となっている。作製した試料は RHEED や LEED で測定することで結晶表面の品質や構造を評価することができる。

3.2 光電子分光装置

光電子分光装置は主に、測定槽、試料準備槽、電子エネルギー分析器、光源系およびそれらを超高真空に保つ真空排気系からなる。より質の高い光電子分光測定を実現するためには、光電子分光装置の高分解能化、超高真空化が必要不可欠である。以下では装置の各部について詳しく説明する。

3.2.1 電子分析器

光電子の運動エネルギーを測定する装置が静電半球型アナライザーと電子レンズであり、本装置の心臓部でもある。アナライザーシステムは真空中に配置された幾つかの電極によって構成されている。この電極に静電場をかける事で真空中を運動する電子の軌道をコントロールして光電子の運動エネルギーを分析する。真空中に放出された光電子は、電子レンズによって集められアナライザーの入射スリットに集光される。集光された電子はアナライザーを通過する事でエネルギーを振り分けられ検出器に到達する。高エネルギー分解能化のためには、この静電場を如何に高精度で制御できるかが決定的に重要である。このため、各々の電極の電位を独立した電圧印加

モジュールにより制御する事で電極間の干渉を抑えている。また、各電極の内部表面はグラファイトでコーティングすることで電場の均一性を保っている。さらに、電極間とモジュールの全てのケーブルにシールドを施し、電磁波吸収などによるノイズを防いでいる。

電源のふらつき等による分解能の低下も考慮し、電圧系配線の整備にも以下のような注意が払われている。アースループにより発生する誘導電流は電圧を不安定にし、分解能を悪化させる一因である。また、電圧プラグの極性なども分解能に影響することがある。上記を考慮しつつ電圧配線整備を行い、冷却系(冷却水循環装置)、真空排気系(ターボ分子ポンプ、チタンサブリーメーションポンプ)、測定系(パーソナルコンピュータ、モニター)、マイクロ波発生装置、高電圧印加装置の電圧はそれぞれ異なる電源からとっている。

電子分析アナライザーに静電半球型を用いている理由は、①入射スリットにおける電子分布を検出器においてイメージングできる、②電子の入射方向に対する電子軌道の収束性が非常に良い、ということが挙げられる。特に①による二次元的電子検出によってスリット入射時の電子分布を取り込む事で、高分解能・高強度を達成できるという利点がある。静電半球型アナライザーのエネルギー分解能 ΔE (eV) は、アナライザーを通過する際の電子のエネルギー(パスエネルギー)、アナライザーのスリット幅、アナライザーの平均半径をそれぞれ、 E_p (eV)、 ω (mm)、 R (mm) とすると、近似的に

$$\Delta E = E_p \frac{\omega}{2R} \quad (3.1)$$

で表される。従って原理的には R を大きくすれば幾らでも高い分解能が得られるが、あまりに大きいと半球の加工精度が問題となる。現時点では $R = 200$ mm までが加工精度の限界として知られており、本装置ではこれを用いている。スリット幅を狭くする、あるいはパスエネルギーを小さくしても高分解能が得られるが、検出される光電子強度は減少する。これを補うために、励起光源には高輝度放電管を用いる(3.2.3 参照)。高輝度放電管における励起光の自然幅は、従来型の高電圧印加型に比べ格段に改善されているので、超高分解能達成の一助となっている。

3.2.2 試料測定槽

高分解能化、超高真空化のために、以下の事に留意した試料測定槽の設計がなされている。まず、高分解能化のためには測定槽内に入り込む地磁気を軽減する必要があり、真空槽が高透磁率のミューメタルで作製されている。実験室内では $2 \sim 300$ mG 程度の地磁気があるが、ミューメタル真空槽によりこれは数 mG 程度に抑えられる。また、測定槽の超高真空化については、コンダクタンスをなるべく高めつつ、地磁気を抑えることが重要視され、測定槽の直下に大型のターボ分子ポンプやイオンポンプを配置している。図 3.2 に、装置全体の真空排気システムの概略図を示す。

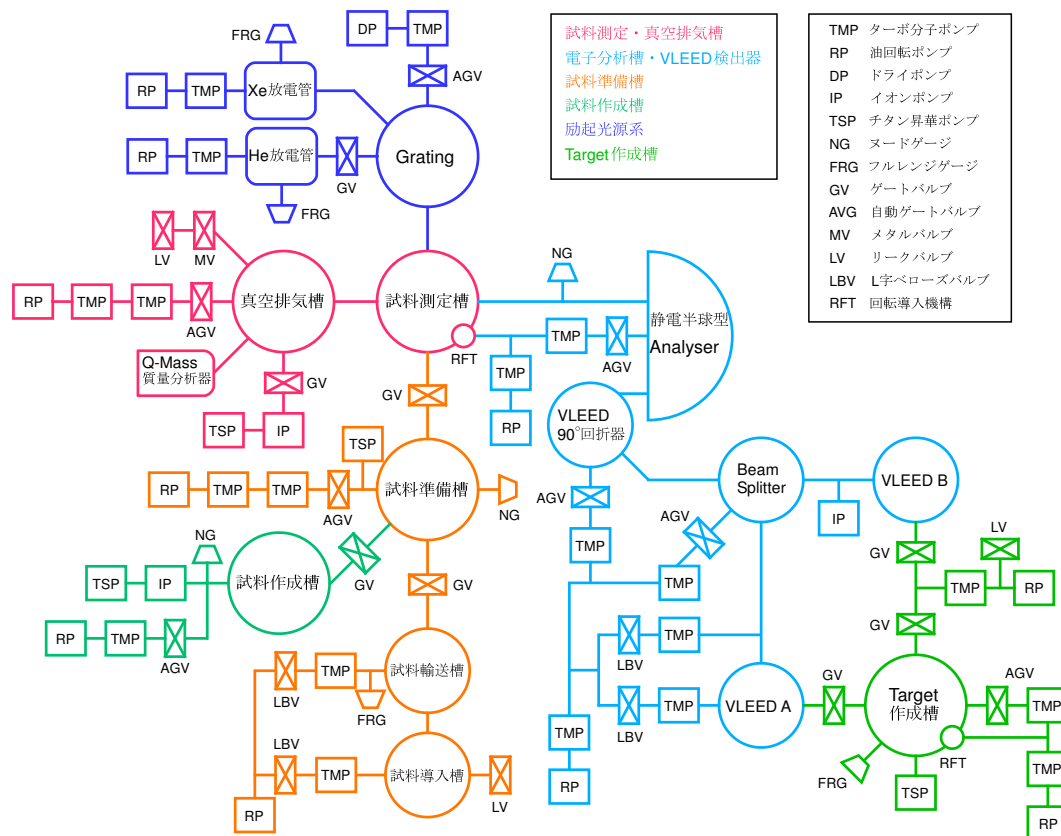


図 3.2: 高分解能スピ分解光電子分光装置の真空排気システムの概略図.

3.2.3 励起光源系

最終的なエネルギー分解能は、アナライザーの分解能 $\Delta_{\text{instrument}}$ と励起光のエネルギー幅 Δ_{lamp} を用いて、次のように表される。

$$\Delta E = \sqrt{\Delta_{\text{instrument}}^2 + \Delta_{\text{lamp}}^2} \quad (3.2)$$

従って、励起光のエネルギー幅以上にアナライザーの分解能を上げてあまり効果的でなく、室内光源による超高分解能化のためには自然幅の出来るだけ狭い光を使う必要がある。これには、励起した希ガス原子から発生される数 meV の非常に狭いエネルギー幅の共鳴線を利用した希ガス放電管が最も適している。本装置では、光源として電子サイクロトロン共鳴型の高輝度プラズマ放電管を用いている。最大の特徴は、高強度、狭エネルギー幅である。希ガスの準位間遷移はいくつかあるが、本研究での測定は主に、He I α 線 (21.218 eV) と Xe I 線 (8.437 eV) を用いた。現在、 Δ_{lamp} は装置改良などにより、He I α 線で 1.2 meV、より質量が重く光のドップラー幅が狭い Xe I 線では $\sim 600 \mu\text{eV}$ が達成されている。また、表面劣化の原因となる放電管からの残留不純ガスの流入については、He 放電管では Al フィルターを用いることで装置内へのガスの流入を防ぐこ

とができる。Xe 放電管においては、11 eV 以下の光を透過する MgF_2 を窓材にすることで防いでいる。励起光源の単色化はグレーティングを用いて行っている。He 放電管ではトロイダルグレーティングを、Xe 放電管には球面型グレーティングを設けており、光源のエネルギーを選択して試料に当てることができる。モノクロメーターを通して単色化された光は、exit stage を経て試料に入射される。トロイダル/球面型グレーティングは二つの焦点をもっており、一方を発光点に、もう一方を試料点に位置するように配置されている。試料上でのスポットサイズを小さくし、また測定時の真空度を向上させる目的で、exit stage の先端は試料の位置から 30 mm のところまで接近している。さらに、光によって帯電 (チャージング) するのを防ぐため、この先端部をグラファイトでコーティングしている。

3.2.4 電子検出系

本装置ではアナライザーを通過した電子の 2 次元分布を micro channel plate (MCP) によって検出できる。検出面において、半球の直径方向 (スリットの幅の方向) がエネルギー分布に、接線方向が入射スリット上の電子分布にそれぞれ対応する。電子レンズの集光モードにより、入射スリット上での電子分布は、光電子放出時の「空間分布」に対応するモードと「角度分布」に対応するモードがある。特に、「角度分布」モードではスリット上の最大取込み角を以下の約 36° 、 30° 、 14° 、 7° 、 3° 度とする 5 種類のレンズモードを設け、広い運動量空間にわたる大局的な電子構造測定から、高角度分解能による精密測定までを可能としている。

二次元検出のために、アナライザーの終端には 2 枚の MCP と蛍光板がついている。MCP 間には 1400 ~ 1700 V の高電圧が印加され、MCP に到達した電子は 10^6 倍に増幅される。MCP と蛍光板の間にも 3800 V の高電圧が印加され、MCP で増幅された電子はこの電圧でさらに加速して蛍光板に衝突し蛍光板を局所的に発光させる。このようにして入射スリット上の電子分布のイメージが、蛍光板上の光の分布に変換される。特に、MCP と蛍光板はこの装置の中で最も繊細な部分であり塵や水に非常に弱く、常に超高真空中に保っておく必要がある。この光はビューポートを通り、真空の外に取り付けてある CCD カメラにより検出され、それを電気信号に変換して測定系に送る。従って、如何に電子の二次元イメージを精密に取り込むかが、高エネルギー分解能、高角度分解能にとって重要となる。本装置ではスピン検出器を配置するため静電半球型アナライザーの後段に電子偏向器を搭載している。このため CCD カメラを通常時より後段に配置している。CCD カメラの焦点が蛍光板上に合うように、長距離用レンズを取り付け、電子偏向器と CCD カメラ間に筒を取り付けて調整した。

3.3 VLEED 型スピン検出器

バンド分散とスピン偏極を同時に決定するために通常の角度分解光電子分光装置を用いてバンド分散の測定を行い、さらに VLEED 型スピン検出器によってスピン偏極度をエネルギー・角度に分解して測定する。本研究では VLEED 検出器を搭載した高分解能スピン分解光電子分光装置の開発を行った。ARPES 測定とスピン分解測定を同時に実現するために、 $\phi 40$ mm の MCP の位置を内球側にずらし [48, 49]、空いたスペースに $\phi 4$ mm のスピンホールを配置した。MCP 上では通常の高分解能 ARPES を行うことができる。アナライザーに入射する電子の運動エネルギーを減速電圧を制御することによって MCP 上の任意のエネルギーの電子をスピンホールへ入射することができる。そのときの波数は、MCP の実験データから正確に知ることができる。すなわち、MCP とスピンホールの同時測定により従来のスピン検出器のみをもつ装置よりも格段に高い精度でスピン検出を行う電子のエネルギーと波数を選定することができる。このときのエネルギー・運動量分解能は MCP 上の分解能にスピンホールの大きさを畳み込んだものとして得られる。図 3.3 はアナライザーの後段に配置した電子偏向器と VLEED 検出器の概略図である。

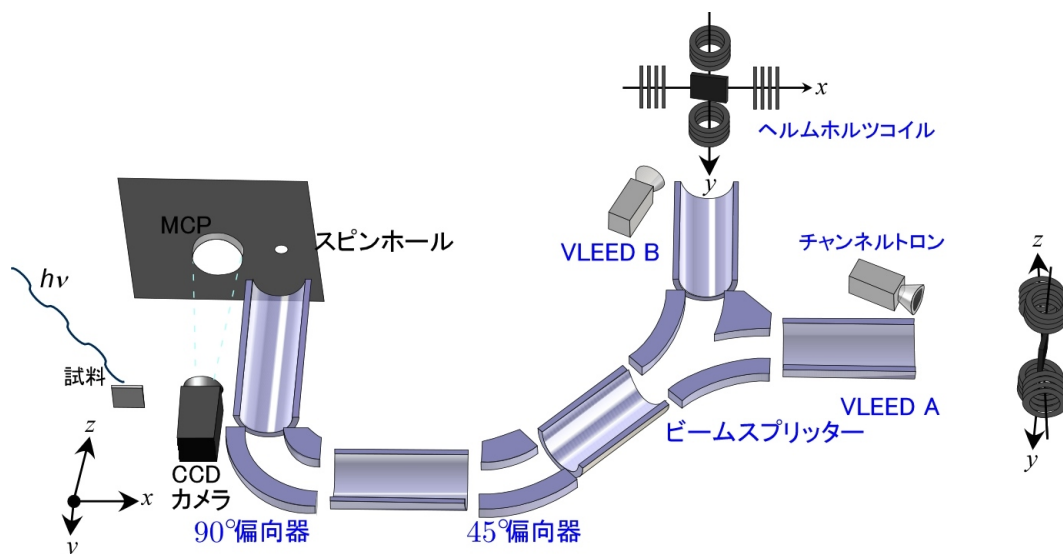


図 3.3: 電子偏向器と VLEED 検出器の概略図. アナライザーを通過した電子は MCP とスピンホールへと入射し、前者で通常の高分解能光電子分光を行い、後者では各種電子偏向器を通過した後、強磁性薄膜ターゲットと散乱させてスピン分解測定を行う。VLEED A と B ではスピン偏極度の P_y , P_z 成分 P_z , P_x 成分をそれぞれ測定することができる。

VLEED 検出器で三次元スピン成分を測定するために、VLEED 検出器を二台直交して配置した。(i) 二つの検出器への電子軌道の対称性、(ii) 電子偏向器やレンズ系の調整の容易さ、および、(iii) 同一の磁性薄膜作製槽からターゲットを搬送する必要性等を考慮して、電子軌道は全て同一平面にしたものを採用している。VLEED A と B に電子を振り分ける際に電子軌道が対称となるように 90° 偏向器の後に 45° 偏向器を挟むことで対称な電子軌道を実現している。電子ビームスブ

リッターでは 10 kHz で電子を VLEED A と B に振り分けることで、試料の劣化等でスピン偏極度が少なく見積もられてしまう可能性を防いでいる。また電子軌道シミュレーションにより、各電子偏向器の手前で電子を収束させながら電子を輸送することでターゲット上で 4 mm に電子ビームが収束されていることを確認している。実際にはチャンネルトロンの計数を確認しながら 90° 偏向器、45° 偏向器、ビームスプリッター、各レンズ系の印加電圧を調整し、レンズパラメータの最適化を行っている。ターゲットは入射方向からわずかにずらした角度で配置し低速電子線回折を起こし、その (0, 0) スポットをチャンネルトロンの計測する。ターゲットのアジマス角はトランスファーロッドによって変えられるようになっており、電子がチャンネルトンへ反射される向きとそれと直交する回転角では 30 倍もの強度差があることから、ターゲット上で低速電子線散乱した電子をチャンネルトロンの計測できていることを確認した。またスピンの分解能力を定める有効シャーマン関数は入射する電子の運動エネルギーに依存するため、ターゲットに入射するエネルギーが可変なシステムとした。このためスピン分解測定の前には有効シャーマン関数の見積もりを行い、電圧の最適化を行っている。

3.4 強磁性体薄膜作製槽

交換相互作用を利用したスピン検出法の先行研究として、磁化した強磁性体と低速電子のスピンに依存した透過率・反射率を利用したものがあり、強磁性体として鉄 (001) 面や (110) 面を用いたもので高い非対称性を実現した報告がある [50–52]。しかし、高い非対称性を維持する為には鉄表面の清浄化と頻繁なアニールが必要なため、VLEED 検出器は Mott 検出器に比べて発展が遅れてきた背景がある。初期の研究における鉄の清浄表面を用いた VLEED 検出器では、表面の汚染によって非対称性が低下する致命的な問題が指摘されていた。この問題を解決するために、鉄 (001) 面を酸素修飾し (1×1) 構造を作製することで表面が保護されることによってシャーマン関数の急速な減衰が抑制できるという報告 [45] を参照して、本研究ではターゲットとして Fe(001)-p(1×1)O を採用している。

強磁性体薄膜作製槽は、基板表面の清浄化および薄膜の作製を行うため、加熱機構や蒸着源を設置している。また、作製した試料は LEED・Auger 電子分光装置によって評価できる。強磁性体薄膜作製槽はスピン分解光電子分光装置と連結されており、作製したターゲットは真空を *in-situ* で輸送できる。特にターゲットのスピン分解能力は表面の劣化に強く依存するため小型イオンポンプを備えることで真空槽は 1×10^{-10} Torr 台の高真空を達成している。

3.4.1 強磁性体薄膜作製槽の概要

図 3.4 に、強磁性体薄膜作製槽の概略図を示す。一つの真空槽内に、電子衝撃加熱型の蒸着源や蒸着レートを決定する水晶発振式膜厚計、LEED・Auger 電子分光装置が設置されている。本装置では、回転導入機を備えたマニピュレータの先端部分に試料保持部を設置し、位置の微調整を行っている。基板の直下にタングステンフィラメントを配置しており、輻射加熱によって基板を加熱することができる。

本研究で使用した基板は MgO であるが、高融点材料を使用する際の清浄表面出しは電子線加熱法を採用可能なシステムとなっている。基板の清浄化やターゲット表面を O_2 修飾する為の酸素ボンベが、レギュレータと超高真空バリアブルリークバルブを通して接続されている。基板のアニールは直流型ズーム電源でフィラメントへの電流を調整して行う。また、電流導入のための銅線とアニール機構は、漏電を防ぐため高純度アルミナビーズで被覆することで、確実な絶縁性を保っている。

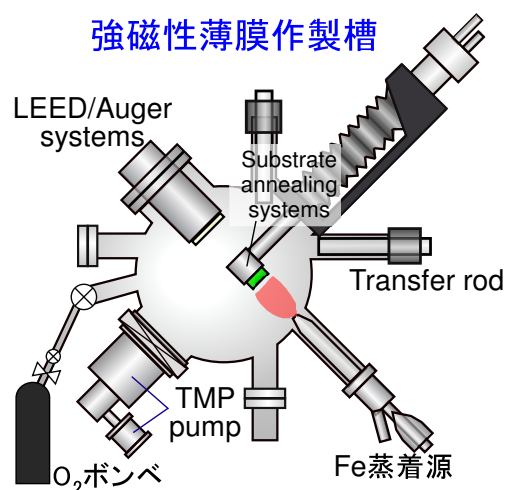


図 3.4: 強磁性薄膜作製槽の概略図。

3.4.2 強磁性薄膜試料の評価

ターゲットの作製法は Bertacco らの先行研究 [45] を参考しており、作製手順は以下の通りである [図 3.5]。 (i) 600°C で $\text{MgO}[001]$ 基板を清浄化、 (ii) Fe を蒸着 ($\sim 1000 \text{ \AA}$)、 (iii) 600°C でアニールし Fe を平坦化、および表面への不純物ガスを析出させて、その後酸素雰囲気中で 150°C 程度で鉄をアニールする。その後酸素フローを止めて 600°C にアニール、 (iv) O_2 雰囲気中でフラッシュアニール (600°C) し、作製したターゲットは LEED/Auger 電子分光によって評価する。使用している装置は Scienta Omicron 社製 LEED-オージェ分光装置 (SPECTALEED) で、チャンバ外のケーブル類を繋ぎかえるだけで、各モードを切り替えることができる。LEED によって、表面数層の 2 次元的な周期性が反映された回折像を解析することで、試料表面の結晶性を調べることができる。図 3.5 に試料の作製手順と各段階における LEED 像を示す。回折像は、試料表面の状態によって変化する。VLEED のターゲットに用いた $\text{Fe}-p(1 \times 1)\text{O}$ は菅原助教授に作製して頂いた。酸素雰囲気中のアニールでは細心の注意を払い LEED 像を観察しながらアニール条件を変えることで高品質ターゲットが得られた。

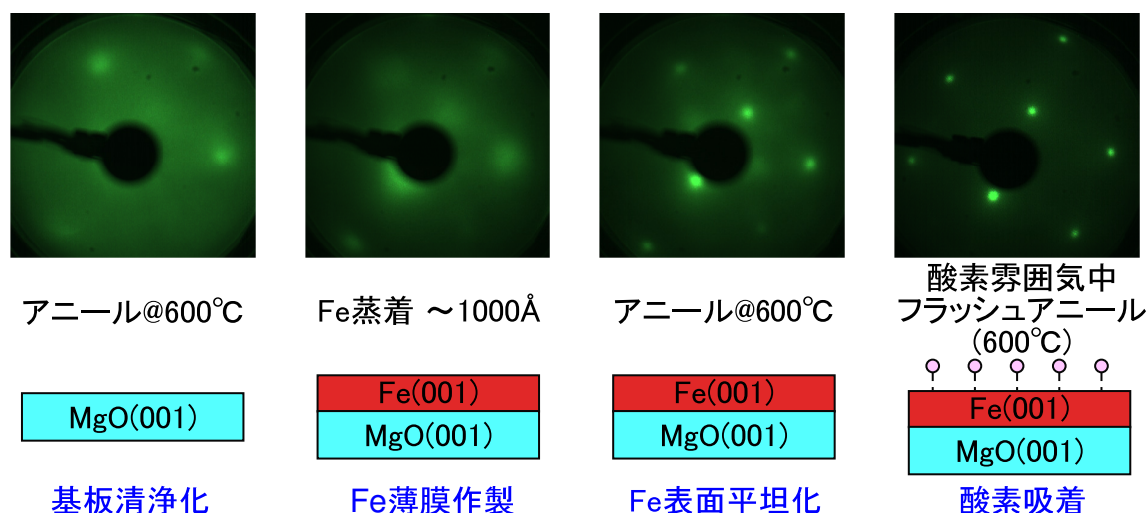


図 3.5: Fe(001)- $p(1 \times 1)O$ の作製手順と各段階の LEED 像.

3.5 MBE 薄膜作製槽

建設した高分解能スピン分解光電子分光装置は、スピン軌道相互作用の強いビスマス、鉛などの重金属とカルコゲンの共蒸着が可能な MBE 薄膜作製槽と真空中で接続しており、作製した試料を大気に暴露すること無く測定することができる。トポロジカル物質の薄膜は、膜厚によって価電子帯と伝導帯の量子井戸準位が交差しトポロジカル量子相転移をおこすことが示唆されており、電子状態を直接観測できる高分解能スピン分解光電子分光装置により新奇物性を明らかにすることができると考えられる。本研究でスピン分解 ARPES のデモンストレーションで使したビスマス薄膜は、光電子分光装置に併設された MBE 薄膜作製槽で MBE 成長したものを使用している。ここでは MBE 薄膜作製槽の概要を説明し、次にスピン検出器の性能評価するための Bi/Si(111) 薄膜の作製・評価について説明する。

3.5.1 MBE 薄膜作製槽の概要

図 3.6 に、試料作製槽ならびに試料評価槽の概略図を示す。試料作製槽では、MBE 法を用いて超高真空中で薄膜試料を作製するとともに、反射高速電子線回折 (RHEED) を用いてリアルタイムに試料表面の単結晶性を確認し、さらに成長時の膜厚を制御することが可能である。また、試料評価槽では、LEED・Auger 電子分光を用いて、試料表面の単結晶性や元素分析を行うことができる。このようにして作製・評価した試料は、*in-situ* で高分解能 ARPES 装置の測定槽に輸送できる設計となっている。試料作製槽・評価槽内を高真空に保つため、図 3.6 に示した装置の他に、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、チタン昇華ポンプ、イオンポンプという 4 種類の真空排気

装置が取り付けられている。これらの排気系によって、最高到達真空度 2.0×10^{-10} Torr に達する超高真空を得ている。

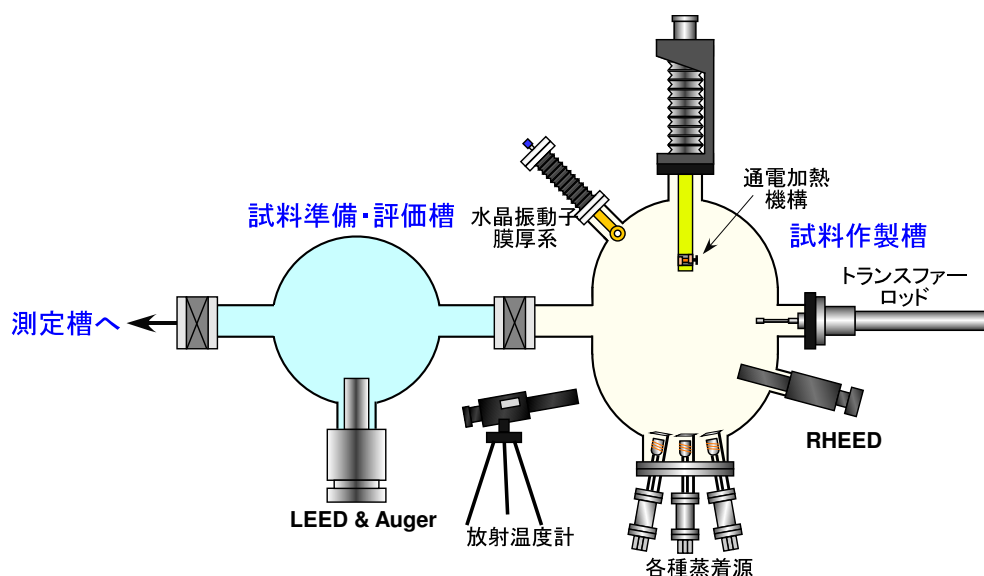


図 3.6: MBE 薄膜作製槽の概略図。

3.5.2 Bi/Si(111) 薄膜の作製・評価

測定に使用した Bi 薄膜試料は、Si(111) 基板の 7×7 構造上に Bi 蒸着することで作製した。これらの行程は前節で説明した試料作製槽内で全て行い、*in situ* で高分解能 ARPES 測定を行った。本節では、試料の作製方法について述べる。本研究で使用した Si 基板は、キャリアドーパ量が多く、抵抗値が低い N 型 (Sb ドープ、抵抗率 $0.02 \Omega\text{cm}$ 以下) の Si(111) ウェハを、長さ 12 mm、幅 3 mm に切り出したものである。電流変化に対する温度勾配が比較的緩やかな低抵抗の Si 基板を用いることで、精密な温度調整を容易に行うことができる。この Si 基板を用いて、大きく分けて以下の 2 つの手順で Bi 薄膜を作製した。

(1) Si(111) 基板を 1100°C で繰り返しフラッシュアニールし、Si(111)- 7×7 表面超構造を作製する。(2) 基板の温度を 350°C に保ちながら Bi を 40 分間蒸着する。フラッシュアニールの詳細なサイクルを以下に示す。Si (111)- 7×7 清浄表面は、通電加熱法により次の手順で加熱を行うことで作製した。まず 500°C 程度で試料ホルダーや Si 基板の十分な脱ガスを行った後、 $750 \sim 800^\circ\text{C}$ まで加熱し Si の自然酸化膜を蒸発させ取り除く。脱ガスがある程度落ち着いてきたら表面のフラッシュアニール操作を行う。フラッシュアニールは、(i) 3 秒で 750°C から 1100°C まで上昇させ、(ii) そのまま 5 秒間加熱し、(iii) 3 秒で 850°C まで降温し、(iv) 30 秒かけて 750°C までゆっくり高温させる、という 4 つの行程を 1 サイクルとし、これを 10 回程度繰り返して行う。Si を長時間高温で保つと割れや融解がおきやすいため、高温保持の時間を短くし、フラッシュ回数を増

やすことで、十分な脱ガスを行っている。また、最後に 750 °C から室温まで降温する際は、10 分程度かけて室温まで冷やすことで、清浄な Si (111)-7 × 7 表面を得ることができる [44]。Bi 薄膜は、Si(111)-7 × 7 清浄表面の上に室温で Bi を蒸着することで作製した。蒸着レートは水晶発振式膜厚計により確認し、裏面との混成によってスピ分解率が低減しない充分厚い膜厚まで蒸着を行った。図 3.7 に示すように、Si(111)-7 × 7 のスポットが消え、Bi(111)-1 × 1 のスポットのみが観測された。また、この 1 × 1 スポットは 3 回対称の強度比をもっていることから、このスポット強度を指標として試料の方向を決定することができる。

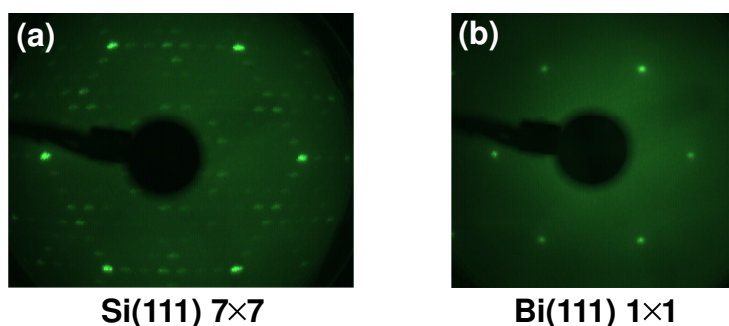


図 3.7: (a) Si-7×7 清浄表面の LEED 像. (b) Bi(111)-1×1 の LEED 像

3.6 性能評価

前節までにスピ分解光電子分光装置の基幹をなす VLEED 検出器と強磁性薄膜作製槽について説明した。図 3.8 に、建設した装置の概略図と全景写真を示す。建設した装置の性能を見積もる為に、スピ分解時のエネルギー分解能とスピ分解時のエネルギー分解能を Au のフェルミ端を用いて決定した。また、スピ分解光電子分光装置のデモンストレーションとして Bi/Si(111) の表面 Rashba バンドのスピ分解光電子分光測定を行ったので以降、その結果について説明する。

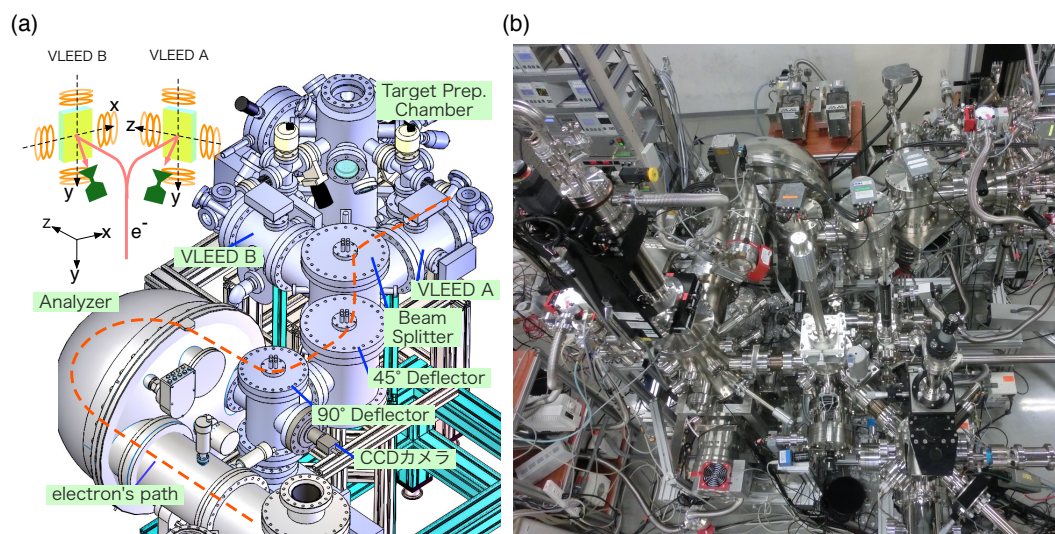


図 3.8: 高分解能スピ分解光電子分光装置の (a) 概略図と (b) 全景写真.

3.6.1 Au のフェルミ端による分解能評価

スピン非分解時のエネルギー分解能

通常の角度分解モードにおける分解能の評価をするために標準試料として、明瞭なフェルミ端をもつ蒸着された新鮮な金を用いて測定を行った。実験条件はパスエネルギー 1 eV、スリット 0.2 mm、Xe I (8.437 eV) に設定し、9 K で測定を行った。図 3.9 に、得られたフェルミ準位近傍の光電子スペクトルを示す。この図から、温度の効果も含めた実質分解能として、 ~ 4 meV を達成していることが

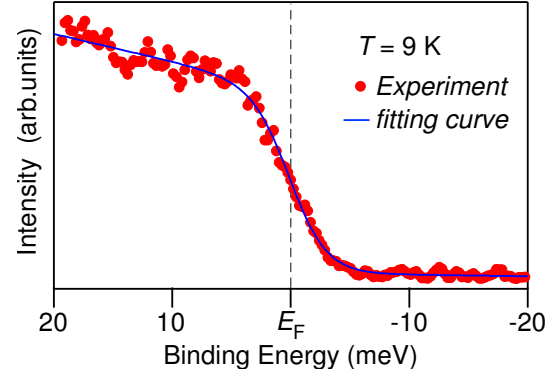


図 3.9: Au のフェルミ準位近傍の光電子スペクトル.

わかる。さらに以下の式に示すように、直線のスペクトル状態密度を仮定して、それにこの温度におけるフェルミ分布関数をかけ、さらに装置の分解能関数であるガウス関数をコンボリューションし、その半値幅を変数としてフィッティングを行った結果も共に示す (実線)。

$$I(k, \omega) = I_0(k) \sum_{\delta k} \int d\omega' A(k'\omega') f(\omega') R(\sigma, \omega')$$

ただし、 $I(k, \omega)$ は光電子スペクトル強度、 $A(\omega) = a \cdot \omega + b$ は直線で近似したスペクトル状態密度、 $f(\omega) = (\exp(\omega/k_B T) + 1)^{-1}$ はフェルミ-ディラック分布関数、 $R(\sigma, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\omega^2/2\sigma^2}$ はガウス関数で表された装置分解能関数である。装置分解能 (ここでは放電管からの光のエネルギー幅も含んでいる) はガウス関数の半値全幅で与えられるため、分解能は $\sqrt{8 \ln 2} \sigma$ で与えられる。その結果、装置分解能として 2.0(2) meV を実現していることがわかった。

スピン分解時のエネルギー分解能

次に本装置のスピン分解時の分解能を評価するために、VLEED 検出器を用いてフェルミ準位近傍のスペクトルを測定した。実験条件は、励起光 Xe I (8.437 eV)、パスエネルギー 0.5 eV、スリット 1.6 mm、測定温度 12 K である。測定の結果得られた光電子スペクトルを図 3.10 に示す。温度の効果も含めた実質分解能が 10 meV を達成していることがわかる。装置の分解能を見積もるために同様のフィッティングを行った

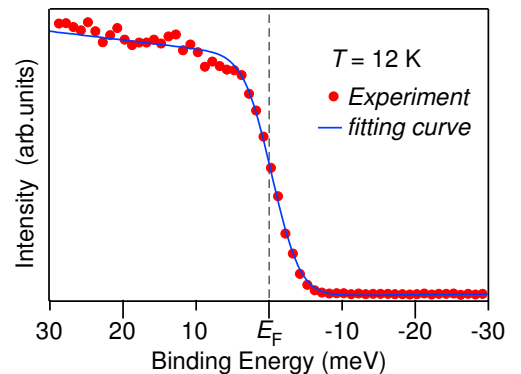


図 3.10: VLEED で観測した Au のフェルミ準位近傍の光電子の反射強度.

結果、VLEED 検出器は 5.3(3) meV という高エネルギー分解能を達成していることがわかった。この値はスピンホール値 (4 mm) を考慮した理論値とよく合っている。

3.6.2 有効シャーマン関数の校正とスピ分解測定

スピ分解測定を行うためにスピ偏極している Bi 薄膜の表面 Rashba バンドを用いて VLEED 検出器の有効シャーマン関数の校正を行ったので、この結果について説明する。図 3.11 に、Bi/Si (111) の電子状態の $\bar{\Gamma}$ 点周辺のフェルミ面および $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向におけるフェルミ準位近傍のバンド構造の強度プロットを示す。フェルミ面を形成しているバンドは、表面 Rashba 効果によりスピ偏極したバンドであり、そのスピの向きは面内成分は波数に垂直な方向のみを持つことが知られている、特に $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 上では、面直成分は鏡映対称性から存在せず、面内方向のみのスピ成分をもつことが先行研究から明らかになっており、このバンドを用いて本検出器の有効シャーマン関数の見積もりを行った。まず磁化の反転によって強度の非対称性が最も大きくなる入射電子のエネルギーの見積った結果について説明する。図 3.11 (b) は、フェルミ準位の強度プロット (a) 中の波数 A を横切るカットで測定した ARPES スペクトルの強度プロットである。このときの電子レン

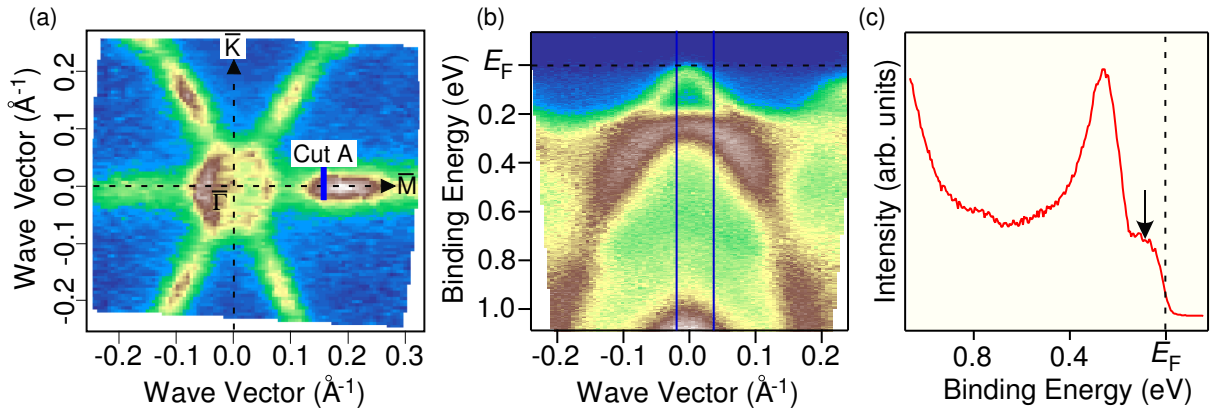


図 3.11: (a) Bi(111) 表面ブリルアンゾーン $\bar{\Gamma}$ 方向に測定した ARPES スペクトルのフェルミ準位における強度プロット. (b) (a) の Cut A を通る波数で測定したフェルミ準位近傍のバンド分散. (c) (b) の青線で囲われた領域について積算したスペクトル.

ズモードは取込み角 30° としており、スピホールの大きさを考慮すると、スピ分解測定では MCP の中央から 3° の領域 [(b) 中の青線領域] について積算したスペクトルが得られる (c). (c) 中の矢印で示した結合エネルギーの光電子を用いて、励起光 Xe I (8.437 eV)、測定温度 300 K、エネルギー分解能 50 meV の条件で非対称パラメータの測定を行った。図 3.12 の上段は、磁化を 1 スキャン毎に反転させながら VLEED で測定した反射強度と入射エネルギーの関係である。強度の極値は鉄のスピ分裂したバンドギャップ中に入射電子のエネルギーとが一致していることを示している。図 3.12(下段) は非対称性 $A = (N^{\sigma\uparrow} - N^{\sigma\downarrow}) / (N^{\sigma\uparrow} + N^{\sigma\downarrow})$ の電子運動エネルギーに対するプロットである。この結果から、電子の入射エネルギーを $E_k = 6$ eV に設定して Sherman 関数の見積もりを行った。Sherman 関数の見積もりも同様に図 3.11(a) のカット A において、同条件で行った。この波数点付近においてはスピ偏極度が 0.4~0.5 であることが報告されている [44]。こ

の値を用いて有効 Sherman 関数を校正すると ~ 0.15 程度であると見積もることができる。図 3.13 に示すのは生のスペクトル (左) と Sherman 関数 0.15 を用いてスピナップとスピンドアウンに分解したスペクトル (右) である。以上より、明確にスピンドecompositionが分離できていることから、VLEED 検出器が問題なく動作し、高分解能で測定できていることが明らかになった。

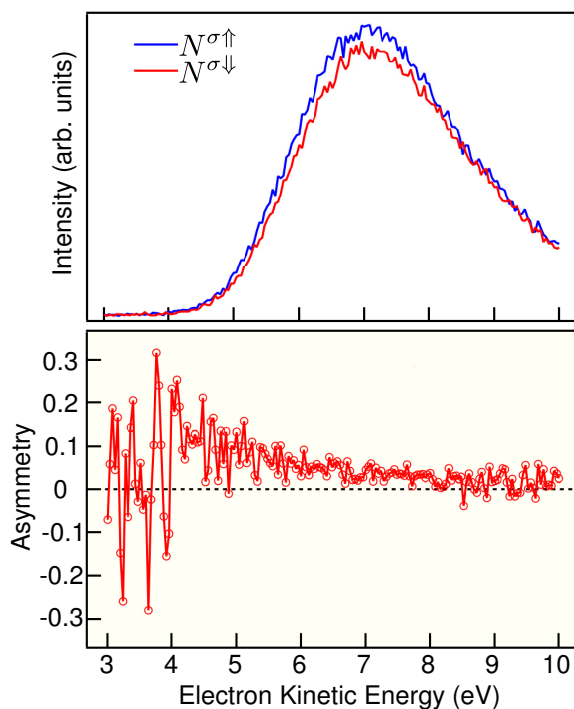


図 3.12: 強磁性薄膜ターゲットによる光電子の回折強度 (上) と非対称性 (下) の入射エネルギー依存性.

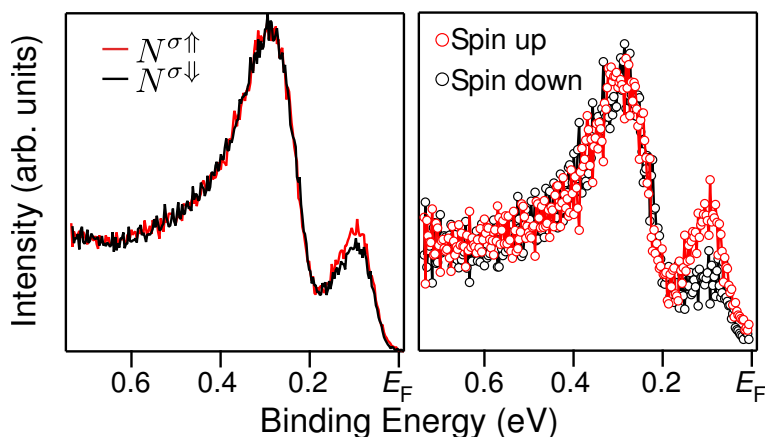


図 3.13: VLEED で測定した Bi の表面状態の回折強度の生データ (左) とアップスピンとダウンスピンに分解したスペクトル (右).

第4章 トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の角度分解光電子分光

時間反転対称性をもつ絶縁体は \mathbb{Z}_2 で定まる相が存在し、 $\mathbb{Z}_2 = 0$ の自明な相である普通の絶縁体と $\mathbb{Z}_2 = 1$ の非自明な相であるトポロジカル絶縁体が理論的に予測され、 $\mathbb{Z}_2 = 1$ の相は量子スピンホール絶縁相やトポロジカル絶縁体の実験的発見によって実証された。時間反転対称性に加えて、点群を考慮すると非自明な絶縁相が存在することが Fu によって予言され [53]、その新しい相はトポロジカル結晶絶縁体と呼称された。トポロジカル結晶絶縁体は IV-VI 族半導体である SnTe において実現していることが第一原理計算によって予測された [54]。SnTe を特徴付けるトポロジカル数は鏡映対称性の下で定義されるミラーチャーン数 ($\in \mathbb{Z}$) である。

本章は以下に述べる構成となっている。4.1 節では、トポロジカル結晶絶縁体候補物質の SnTe の理論的側面を説明し、この系のトポロジカル数について説明する [54]。4.2 節では SnTe がトポロジカル結晶絶縁体である可能性を検証するために行った ARPES 測定結果について説明する。4.3 節では、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ においてトポロジカル量子相転移が予測されており臨界点 x_c 前後でバルクの電子状態やトポロジカル表面状態の変化を明らかにするため系統的に組成を変化させた $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の試料を用いて ARPES 測定した結果について説明する。4.4 節では、SnTe の理論予測 [54] から (001) 面以外に現れるトポロジカル表面状態を観測するため SnTe(111) 面について行った ARPES 測定結果について説明する。

4.1 トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の理論予測

絶縁体は物質の電子状態を通常用いられる秩序パラメータではなく、価電子帯と伝導帯のヒルベルト空間の捩れで定義されるトポロジーによって分類できる。時間反転対称性を有しスピン軌道相互作用のある系において \mathbb{Z}_2 指数で特徴付けられる量子スピンホール効果 [5, 6] やトポロジカル絶縁体 [11, 12] が理論的に提案され、実験的にも様々な物質でこれらの相が実現していることが ARPES 実験などによって明らかとなってきた [10, 14, 17, 18, 21–23]。時間反転対称性、粒子-正孔対称性やカイラル対称性の有無によって、ギャップの開いた系は 10 もの異なるトポロジカル相に分類できることが理論的に示されている [24, 25]。結晶中には上記の基本的な対称性以外にも、対称操作として鏡映・回映操作が存在する。このような対称性を有する系においては、これ

までの枠組みに該当しない新たなトポロジカル相が存在する。Fu は結晶の回転対称性 (C_4, C_6) に基づいたトポロジカル相が存在できることを理論的に示した [53]。結晶の点群に基づく新たなトポロジカル相はトポロジカル結晶絶縁体 (*topological crystalline insulator*) と命名された。この物質の表面状態は、フェルミ準位を交差することが結晶の対称性から定まるトポロジカル数によって保証されているという特徴がある。トポロジカル結晶絶縁体は最初簡単なモデルでその存在が示されたが、同グループから具体的な IV-VI 族半導体の SnTe においてトポロジカル結晶絶縁体の実現している可能性が指摘された [54]。この系は鏡映対称性の下で定義可能なミラーチャーン数がゼロでない値をもつため、トポロジカルに非自明な絶縁体に属している。この節では鏡映対称性に基づくトポロジカル結晶絶縁体の理論的側面について略述する。

4.1.1 SnTe と PbTe のミラーチャーン数

トポロジカル物質探索の基本戦略として、エネルギーギャップが有限であることが必要のために、絶縁体か半金属に絞る中で価電子帯と伝導帯の軌道成分を波数空間で反転している物質を探していく方法がある。IV-VI 族半導体 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ は、光学伝導度の測定により組成比に依存したバンドギャップをもち、中間の組成においてギャップレスになることが示唆されていた [55]。そのため PbTe あるいは SnTe いずれかの終端組成において価電子帯と伝導帯の軌道成分が波数空間で反転しトポロジカル絶縁体になることが期待できる。実際 SnTe や PbTe においてバンドギャップが最小となる波数点はブリルアンゾーンの L 点 (図 4.1) であり、価電子帯のパリティが反転していることがバンド計算で示されている。そこでパリティから定まるトポロジカル数を計算すると、

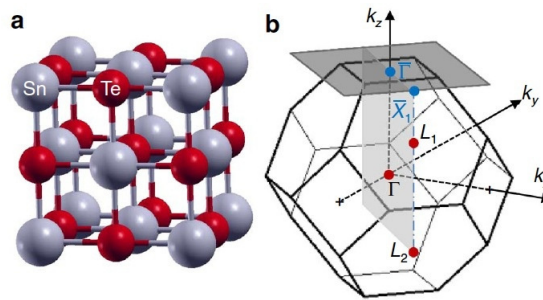


図 4.1: SnTe の結晶構造と対応するブリルアンゾーン [54].

面心立方格子の TRIM が $\Gamma, 3X, 4L$ であることから、バンド反転の起きている L 点のパリティを 4 回掛けるために SnTe と PbTe どちらの物質も時間反転対称性に基づくトポロジカル絶縁体ではないことが示される。

一方で、このバンド反転の起きている L 点は (110) 面で定められた鏡映面 ($\Gamma L_1 L_2$ 平面) 上に存在するため、鏡映対称性に基づくトポロジカル相が定義可能となる (バルクブリルアンゾーン図

4.1(b) を参照)。 $k \cdot p$ 理論により、 L 点付近の有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = m \cdot I \otimes \sigma_z + v(k_1 s_2 - k_2 s_1) \otimes \sigma_x + v_3 k_3 \cdot I \otimes \sigma_y \quad (4.1)$$

となる。ここで、 $k_1 \sim k_3$ は右手系をなして、 k_1 は鏡映面に垂直な軸、 k_3 は ΓL 線と平行な軸である。 σ は軌道空間に作用するパウリ行列であり、 L 点に位置する価電子帯の頂点の軌道成分が $\sigma_z = 1$ のとき、 $\sigma_z = -1$ のときは陽イオン (Sn, Pb) の p 軌道、陰イオン (Te) の p 軌道から構成されていることを示している。また、 $s_3 = \pm 1$ は ΓL 軸上周りの全軌道角運動量 $j = \pm 1/2$ である。 L 点から離れた波数において価電子帯は主に Te の p 軌道から構成されているため $\sigma_3|_{k \rightarrow \text{TRIM} \neq L} \rightarrow -1$ である。一方で L 点では $k = 0$ とした時、 $\mathcal{H} = mI \otimes \sigma_z$ となるため、価電子帯の頂点の軌道成分は $-\text{sgn}(m)$ である。 L 点とそれ以外の波動関数の軌道成分の振る舞いから、 $m > 0$ ならばバンドは反転せず、 $m < 0$ ならばバンドが反転している状況を表現していることがわかる。この基底のもとで鏡映対称演算子 \mathcal{M} は、鏡映操作による軌道成分の変化 $\sigma_i \rightarrow \sigma_i$ と全軌道角運動量の変化 $s_1 \rightarrow s_1, s_i \rightarrow -s_i$ ($i \in 2$ または 3)、さらにスピン $1/2$ のとき $\mathcal{M}^2 = -1$ の性質を考慮して、鏡映対称演算子が $\mathcal{M} = -is_1 \otimes I$ と表現できる。

鏡映面 ($k_1 = 0$) ではハミルトニアン (式 4.1) が還元ハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{\text{reduced}} = mI \otimes \sigma_z - vk_2 s_1 \otimes \sigma_x + v_3 k_3 I \otimes \sigma_y \quad (4.2)$$

となる。還元ハミルトニアンは、 $s_1 = \pm 1$ の固有状態から作られる部分空間でブロック対角化されている。これは実際に $s_1 \otimes I$ を対角化するユニタリー行列 ($\frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 + s_3) \otimes I$) で変換すれば、還元ハミルトニアンをブロック対角化できる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{reduced}} &\Rightarrow \mathcal{H}^+ \oplus \mathcal{H}^- \\ \mathcal{H}^\pm &= m\sigma_z \mp vk_2 \sigma_x + v_3 k_3 \sigma_y \end{aligned} \quad (4.3)$$

ここでは全軌道角運動量の第 1 成分が $s_1 = \mp 1$ を満たす部分空間のハミルトニアンを \mathcal{H}^\pm で表している。 s_1 の固有状態は全軌道角運動量の固有状態であると同時に鏡映対称演算子の固有状態である。ここから鏡映面では \mathcal{M} の固有値 $\pm i$ によって分離し、 4×4 のハミルトニアンが 2×2 のミラー固有値の異なる 2 つの部分空間に分解される。このため、 $\mathcal{M} = \pm i$ をとるそれぞれの部分空間で L 点において陰イオン、陽イオンの軌道成分が反転しているかを検討すれば良い。

このハミルトニアンは 2×2 の質量項のあるディラック方程式であるから、そのトポロジカル数はチャーン数によって与えられる。ディラック方程式 $\mathcal{H} = \mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ のチャーン数は、波数空間からパラメータ空間上の単位球 $\{\mathbf{R}(\mathbf{k})/R\}$ への射影をする際、波数空間を一度覆った時にその射影がパラメータ空間の原点を何回覆うかで与えられるため整数値をとることが知られている。今の場合

は二次元の鏡映面 k_2 - k_3 から単位球 $\{\mathbf{R}(k_2, k_3)/R\}$ への射影を考えれば良い。まずバンド反転が起きていない場合は、波数空間の任意の点で $-1 < R_z/R \leq 1$ を満たすため、 $\{\mathbf{R}/R\}$ は南極を通らないことを意味する。そのためこの場合にはどちらの部分空間でも単位球を一度も覆わないことがわかり、すなわちトポロジカルに自明な構造をもっているといえる。ところがバンド反転が起きている場合には \mathcal{H}^\pm の各部分空間でチャーン数 ∓ 1 を獲得する。チャーン数の絶対値が 1 となる理由は、 $|R_z|/R \leq 1$ となり球面を一度覆うからである。その相対符号については、パラメータ空間の単位球上のヤコビアン $J = \sin \theta d\theta d\phi$ に依っており、例えば $R_z \rightarrow -R_z$ の変換は $\theta \rightarrow \pi - \theta$ を意味し $J \rightarrow -J$ と変換される。今の場合、2 つの異なる部分空間では、パラメータ空間のアジマス角が $\phi \rightarrow -\phi$ と変換されることに対応し、ヤコビアンの符号が反転する為である。直感的には、波数空間の原点から球面への写像を考えて、その像を北極にとる。そして波数空間の動径方向に動かしながら半時計回りに移動した時に球面を時計回りに覆うかあるいは半時計回りに覆うかに依存してチャーン数の符号が定まる。こうして各ミラー固有値の部分空間でチャーン数が $n_{\pm i} = \mp 1$ であることがわかった。時間反転対称性のある系ではホール伝導度が生じないためチャーン数は 0 となるが、スピンの保存する系では、ハミルトニアンがスピンの上下の部分空間にブロック対角化され、それぞれの部分空間でチャーン数が ± 1 をもつとき、チャーン数の差により量子スピンホール絶縁相となる。今考えている鏡映対称な系はスピンの保存した系と類似した構造をしていて、ミラー固有値が異なる 2 つの状態がエッジ上 (鏡映対称線上) を逆向きに伝搬していることがわかる。

ところで、バンド反転の起きている L 点は (110) 面上で 2 点あり、それらは $[1\bar{1}0]$ 軸に対する C_2 回転で関係している。この回転によりミラー固有値や (k_2, k_3) 軸がそれぞれ、 $s_1 \rightarrow -s_1$ 、 $(k_2, k_3) \rightarrow (-k_2, -k_3)$ と変換される。 C_2 回転でミラー固有値が反転し、ヤコビアンを考えればチャーン数の符号もそれに伴って反転する。その結果 $n_{\pm i}(L_1) = -n_{\mp i}(L_2) = n_{\pm i}(L_2)$ となり、同じミラー固有値の部分空間では L_1 、 L_2 点で同符号のチャーン数をもつことが示された。鏡映対称な面上で定義できるトポロジカル数は、ミラー固有値の異なる部分空間から計算したチャーン数の差で定義されるミラーチャーン数 $n_M \in \mathbb{Z}$

$$n_M \equiv \frac{n_{+i} - n_{-i}}{2}$$

である。この系においては非自明な値 -2 をもつ。つまり SnTe と PbTe は鏡映対称性のもとでトポロジカルに区別される相に属していることを意味する。

4.1.2 SnTe と PbTe のバンド計算

SnTe と PbTe における密度汎関数法によるバンド計算の結果を図 4.2 に示す [54]。 (a) と (b) はそれぞれ SnTe と PbTe の電子構造であり、赤い点の大きさに Te 軌道成分の割合を表している。 PbTe においては波数空間全体にわたって有限の Te 電子によって構成されているため、PbTe の波動関数はバンド反転の無い自明なトポロジーをもつ。一方で SnTe においては、 L 近傍で Te と Sn の軌道成分が入れ替わっている、すなわちバンド反転していてトポロジカルに非自明な構造をもつ。バンドギャップの正負は格子定数に依存しているが、最適化された格子定数や実験値による

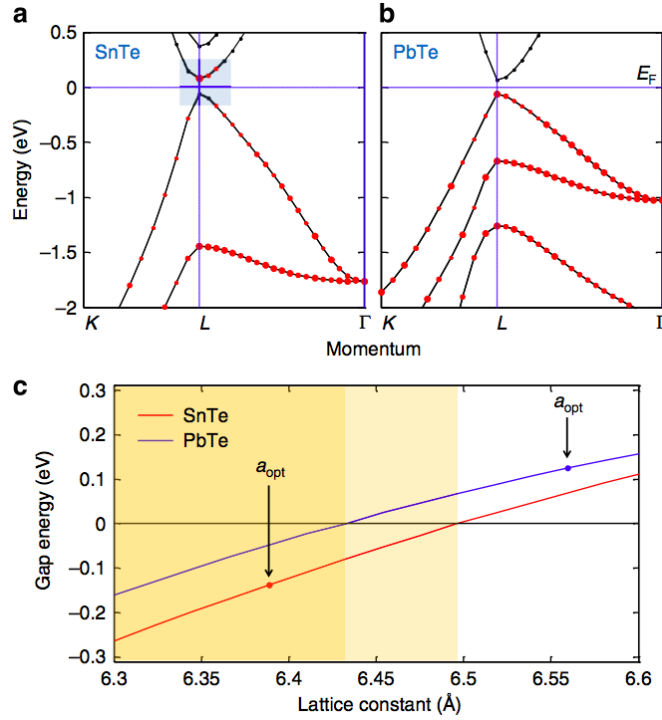


図 4.2: (a), (b) はそれぞれ SnTe と PbTe のバンド計算の結果 [54]。価電子帯は主に Te の電子から構成されるが、SnTe では L 点付近は Sn の軌道で構成されている。 (c) SnTe と PbTe のバンドギャップの格子定数依存性。最適化された格子定数では SnTe がバンド反転している一方で PbTe はバンド反転していない。

と、SnTe はトポロジカル結晶絶縁体、PbTe は自明な絶縁体であることが示唆される。

4.1.3 SnTe のトポロジカル表面電子状態

SnTe はミラーチャーン数が -2 のトポロジカル相であるため、バルク-境界対応によってエッジ状態の存在が示唆される。その波数位置は鏡映面 (110) の結晶表面への射影で定義される鏡映対称線上である。この表面状態は鏡映対称性によってギャップレス性が保証されているが、結晶表面で鏡映対称な面は、鏡映面 (110) に対して (001) 表面、鏡映面 $(\bar{1}\bar{1}0)$ に対して (111) 表面、 (110) 面である。以降では、この中で (001) 面に現れる表面電子状態について説明する。

(001) 面での鏡映面は表面ブリルアンゾーンの $\bar{\Gamma}-\bar{X}_1$ 線上に射影され、特にバンド反転の起きた L_1, L_2 点は同時に \bar{X}_1 点に射影される。このため $\bar{X}_1-\bar{\Gamma}-\bar{X}_1$ 線上ではミラーチャーン数 $n_M = -2$ に対応し、ギャップレスで互いに逆向きに伝播する電子によるスピン偏極したバンド分散が二対存在することが示唆される。また C_4 対称性から $\bar{X}_2-\bar{\Gamma}-\bar{X}_2$ にも同様の分散が現れる。鏡映不変な直線から外れると、ミラー固有値はもはや良い量子数でないため混成してギャップが生じる。この偶数個のトポロジカル表面状態は、 \mathbb{Z}_2 数で特徴付けられるトポロジカル絶縁体における奇数個の表面状態と明確な差異があり、トポロジカル結晶絶縁体の有力な証拠となる。第一原理計算によって [001] 軸方向にスラブが配置された系における表面状態が計算されており、図 4.3 に示すようにバルクバンドギャップを繋ぐギャップレス表面状態が存在し、その数は $\bar{\Gamma}-\bar{X}_1$ 上で 1 対であることから先ほどのミラーチャーン数の議論と矛盾しない計算結果が得られている。

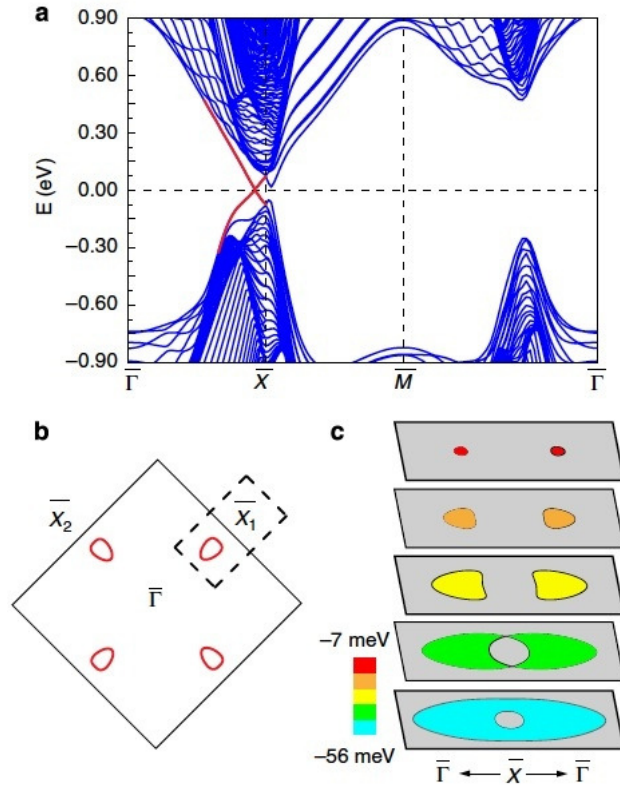


図 4.3: (a) SnTe(001) 面のスラブ計算と (b) 等エネルギーカット [54].

以上がトポロジカル結晶絶縁体 SnTe の理論的予測であるが、この系が実際にトポロジカル相であるなら時間反転対称性で区分されたトポロジカル絶縁体の枠組みを大きく広げることになるため、ミラーチャーン数に基づくトポロジカル結晶絶縁体の存在を実験的に検証する必要がある。以降では、SnTe の電子状態を高分解能 ARPES によって測定しトポロジカル結晶絶縁体であることを実証した結果について説明する。

4.2 SnTe(001) の角度分解光電子分光

SnTe がトポロジカル結晶絶縁体であるとの理論予測がなされたが、この相を実験的に発見することは物質の相をトポロジによって分類する領域を大きく広げることになる。本節では、この相が実際に実現しているのかどうかを検証する為に、IV-VI 族半導体 SnTe および PbTe の高分解能 ARPES 測定を行った。その結果、PbTe は自明な絶縁体であるものの SnTe では \bar{X} 点近傍に 2 重のディラック錐状の表面状態を観測し、理論との比較によって SnTe がトポロジカル結晶絶縁体に属していると結論した。以降では実験の詳細について説明する。

4.2.1 実験条件

ARPES 実験に用いた試料は全部、大阪大学産業技術研究所の安藤陽一教授 (現ケルン大学) の研究グループに作製して頂いた単結晶を使用している。高純度の元素 (Sn99.99%、Pb99.998%、Te99.999%) をクォーツガラス管に封入し、ブリッジマン法によって作製された純良な単結晶試料 SnTe・PbTe を高分解能 ARPES 測定に用いた。まず SnTe の試料作製法と試料特性について述べる。SnTe でのホールドープの原因となる Sn 欠損を最小限とするため、仕込値を Sn:Te=51:49 とした。高温において各元素を融解させた後、770 °C (融解点から 20 °C だけ下の温度) までゆっくり冷却し、その後冷水で急冷した。ホール係数の測定結果から、キャリア濃度が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であるが見積もられ、この値は通常の方法で作製された SnTe のものより低キャリア濃度を実現している [56, 57]。次に PbTe の試料作製法と試料特性について述べる。仕込値を Pb:Te=1.005:1 とし融解させ、980 °C から 700 °C まで 2°C h^{-1} の速さで冷やし、その後 700 °C で 12 時間保った。ホール係数の測定結果から、低キャリア濃度 $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を実現している。また X 線ラウエ解析によって SnTe・PbTe の双方で結晶軸が一つの良い結晶性を示していることが明らかとなった。

ARPES 測定の実験条件を以下にまとめる。ARPES 測定は、東北大学の装置と、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー (PF) のビームライン 28A の 2 箇所で行った。東北大学では電子分析器に MBS-A1 を据えて建設改良を進めてきた ARPES 装置を、BL-28A では電子分析器に VG-Scienta SES2002 を据えた ARPES 装置を用いた。励起光源には東北大学では単色化した He I α 共鳴線 ($h\nu = 21.218 \text{ eV}$)、BL-28A では 50-100 eV の円偏光を用いた。エネルギー分解能と角度分解能を、それぞれ 10-30 meV と 0.2° に設定した。清浄試料表面を得るために、試料の (001) 面を $1 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ の超高真空下において劈開した。劈開の結果、鏡面のような試料表面が得られた。これは作製された試料が高品質であることを示唆している。試料のフェルミ準位は、電氣的に試料と等電位するために試料台に蒸着した金のフェルミ端を参照した。

4.2.2 SnTe のバンド分散とフェルミ面

SnTe の価電子帯のバンド構造を決定するため、 $h\nu = 92$ eV の励起光における広い結合エネルギー (E_B) 領域にわたって ARPES 測定を行い、EDC 及びスペクトル強度を結合エネルギーと波数の関数としてプロットしたものを図 4.4 に示す。

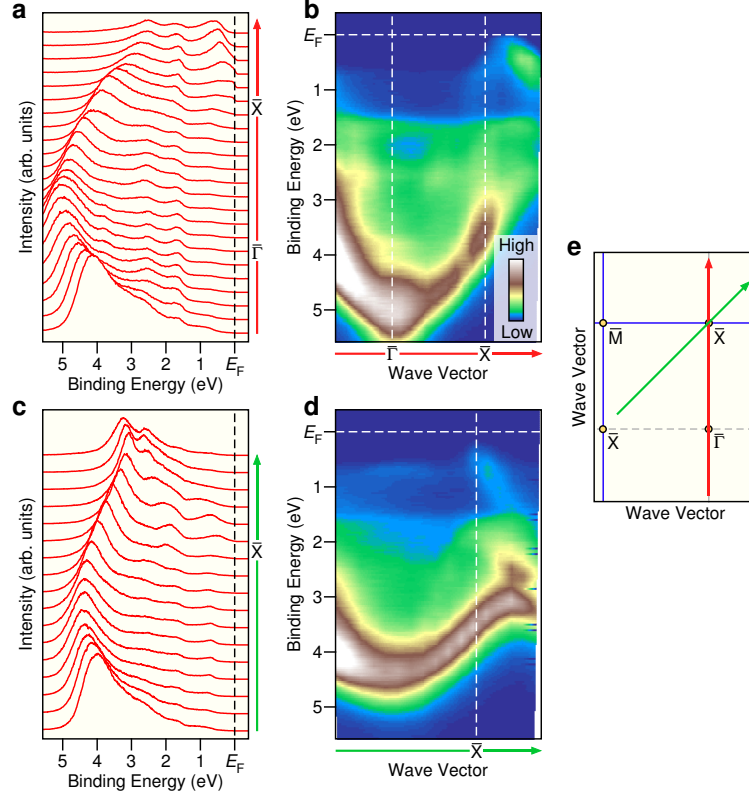


図 4.4: (a), (b) $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向で測定した SnTe の価電子帯の (a)EDC と (b) その強度プロット. (c), (d)SnTe の $\bar{X}\bar{X}$ 方向の価電子帯の EDC(c) とその強度プロット (d). (e) 表面ブリルアンゾーン. カット (a), (c) の方向はそれぞれ赤, 緑の矢印で示した.

表面ブリルアンゾーンの $\bar{\Gamma}\bar{X}$ と $\bar{X}\bar{X}$ カット [図 4.4(a)-(d)] から分かるように、大きく分散する複数のバンドを観測し、この分散は Littlewood らによる先行研究で求められた Te の $5p$ 軌道のバルク価電子帯の計算 [58] と一致する。また、 \bar{X} 点近傍でのみフェルミ準位 (E_F) へ接近していく分散を観測した。 \bar{X} 点はブリルアンゾーンの L 点を (001) 面に射影した点と同一であるが [図 4.5(a)]、 \bar{X} 点近傍での強度の振る舞いはバルクのバンドギャップが L 点で最小となることと一致している。SnTe がトポロジカル結晶絶縁体であるならば、 \bar{X} 点近傍に E_F を切るバンド分散が存在するはずである。これを検証する目的で、励起光 21.2 eV を用いて $\bar{\Gamma}\bar{X}$ および $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向について高分解能 ARPES 測定し、実験的に SnTe のフェルミ面を決定した。フェルミ準位での強度マッピングを 2 次元の波数の関数として示す [図 4.5(b)]。 \bar{X} 点近傍において $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向に伸びた「亜鈴型」の強度が観測された。

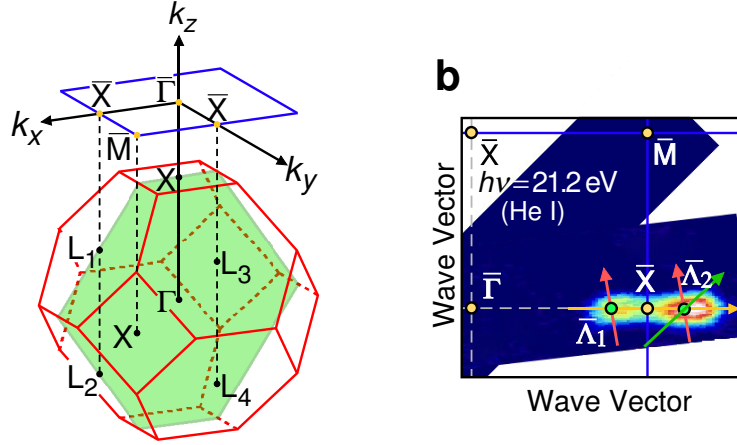


図 4.5: (a) SnTe のバルクブリルアンゾーンと (001) 表面ブリルアンゾーン. 鏡映面 (110) は緑色の網掛け面で示した. (b) ARPES で決定した SnTe のフェルミ面. \bar{X} 点付近にのみ強度が観測される.

この強度に対応したバンド分散が E_F を交差しフェルミ面を形成しているかどうかを検証するため、励起光 21.2 eV を用いて $T = 30$ K で図 4.5(b) 内の赤い矢印で示した二つのカットで ARPES 測定を行い、得られたバンド分散を結合エネルギーと波数の関数としてプロットした結果を図 4.6 に示す. この図からディラック錐に類似した直線的な分散形状をもつバンドが存在し、そのバン

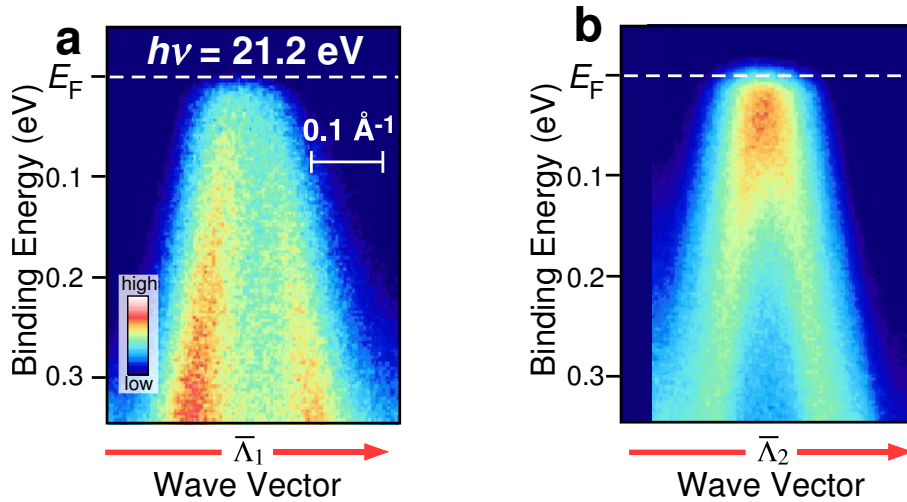


図 4.6: (a), (b) はそれぞれ $\bar{\Lambda}_1, \bar{\Lambda}_2$ を横切るカットで測定した ARPES スペクトルの強度プロット.

ドが E_F を交差しフェルミ面を形成していることが明らかになった. さらに、このバンドの頂点が位置する波数 (以降この波数を $\bar{\Lambda}$ 点と呼ぶ) は、表面ブリルアンゾーンの TRIM である \bar{X} 点から僅かに $\bar{\Gamma}$ 点側に寄っていることが明らかとなった. 以上の実験から表面の第 1 ブリルアンゾーンにおいて \bar{X} 点近傍に 4 つのホール面が存在して、そのホール面は線形のバンド分散により形成されることがわかった.

次に、励起光 21.2 eV を用いて $\bar{\Gamma}\bar{X}$ に沿って測定した EDC と、ARPES 強度を結合エネルギーと波数の関数としてプロットしたものを示す [図 4.7(a), (b)].

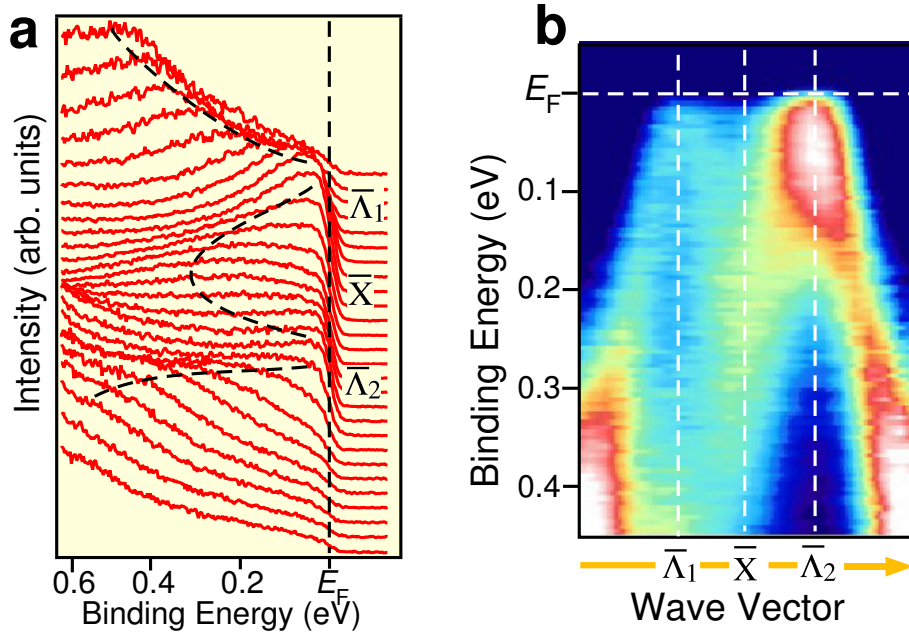


図 4.7: (a), (b) はそれぞれ $\bar{\Gamma}\bar{X}$ に沿って測定した SnTe の ARPES スペクトルの EDC とその強度プロット.

図 4.7(a) 内の点線はピーク位置に対応したガイドラインであるが、ピーク位置に注目すると \bar{X} 点を挟んでその両側にバンドの最大値があることが確認できる。この特徴的な “M” 字型のバンド分散は、先行研究によるバルクのバンド計算で求められた L 点周りのバンド分散では再現しない [58–60]。一方、スラブ計算から得られた表面バンド [54] と実験から得られた M 字型バンドを比較したものが図 4.8 であるが、これらは比較的よい一致を示すため、観測されたディラック錐の起源は表面状態であることが示唆される。

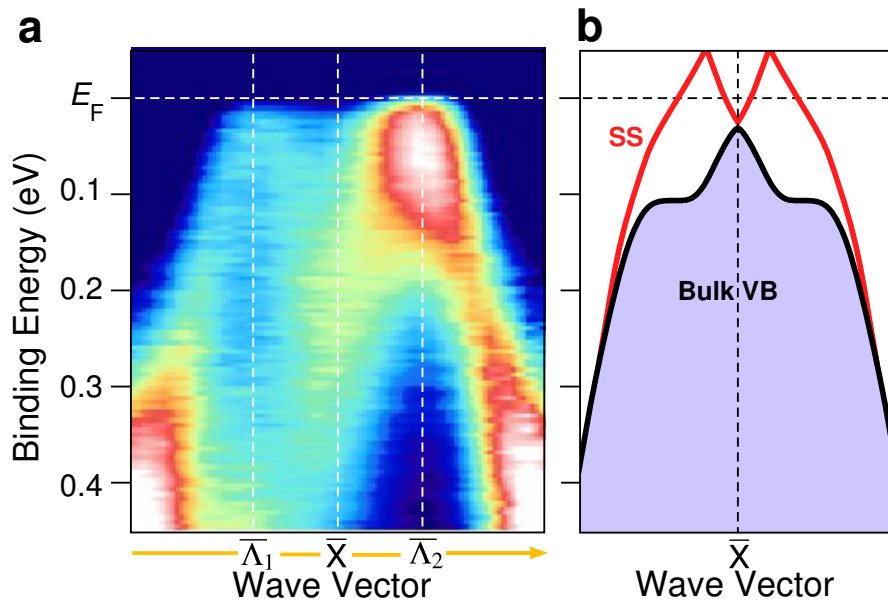


図 4.8: (a), (b) 実験的に決定した SnTe の \bar{X} 点近傍の (a) バンド分散と (b) 理論的に求められた表面分散 [54]. M 字型の分散は表面バンドを比較的良く再現している。

4.2.3 ディラック錐型バンド分散の起源

ディラック錐型バンド分散はスラブ計算との比較から表面状態の可能性が高いと考えられる。このバンドが表面・バルクのどちらに起源をもつかを明らかにするため、 $\bar{\Lambda}$ 点を通るカットで励起光のエネルギーを変化させた ARPES 測定を行い、得られた ARPES スペクトルを波数と結合エネルギーの関数としてプロットしたものを図 4.9(a)-(d) に示す。励起光のエネルギーを変化させる事

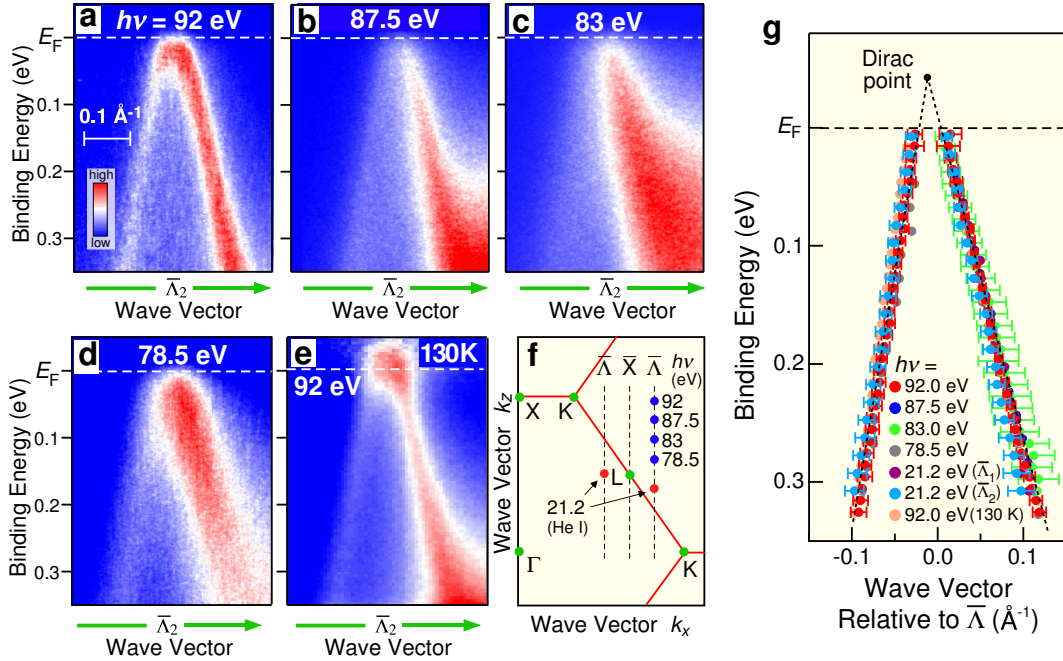


図 4.9: (a)-(d) $T = 30$ K で測定した $\bar{\Lambda}_2$ 点付近におけるディラック錐の励起光依存性. (e) $T = 130$ K において測定したディラック錐. (f) $k_x k_z$ 面を掃引する波数の励起光依存性. (g) (a)-(e) から見積もったピーク位置を抜き出してプロットしたもの.

は試料面に垂直な波数 k_z を変化させる事に対応している [図 4.9(f)]. 一見して、バンドのエネルギー位置は励起光依存性を示さないことが認識できる。より詳細に分散形状を決定するため、各励起光における ARPES スペクトルからピーク位置を見積り、それらを結合エネルギーと $\bar{\Lambda}$ 点を中心とした波数の関数としてプロットした結果が図 4.9(g) である。これらは、実験的な測定誤差の範囲、具体的には E_F 付近では ~ 0.05 eV 高結合エネルギー側では ~ 0.1 eV の範囲内で重なっている。これによって、ディラック錐型分散は試料の面直波数方向には分散しないため、2 次元的なバンド、つまり、表面を起源とするバンドであることが明らかになった。図 4.9(a)-(e) のバンド分散の高結合エネルギー側におけるスペクトルは $\bar{\Lambda}$ 点の右側では広がっていることがわかる。これは、ARPES 測定に付随して起こる k_z のぼやけによって、 k_z 依存するバルクのバンド分散が積分された結果であると考えられる。 E_F 直上の電子構造を解明するために、高温 ($T = 130$ K) でのフェルミ-ディラック分布関数の広がりを利用して ARPES 測定を行った。測定した ARPES スペクトルを装置の分解能を考慮したフェルミ-ディラック分布関数で割り、結合エネルギーと波数

の関数としてプロットした結果が図 4.9(e) である。 $\bar{\Lambda}_2$ 点の左右の分枝は E_F 直上で交わり、ディラック点のエネルギーは図 4.9(g) に示した分散形状を直線で外挿することによって E_F の上 0.05 eV に位置すると見積られる。さらに、ディラック錐の群速度は左右の分枝でそれぞれ 4.5, 3.0 eVÅ という異なる値をとることが明らかになり、表面状態は異方的な分散をもつディラック錐を形成している事を示している。

4.2.4 ディラック錐が構成するフェルミ面の形状

ディラック錐に起因したフェルミ面形状を解明するため、2 次元運動量空間におけるバンド分散の全体像を決定した。励起光エネルギー 92 eV では、マトリクスエレメントにより $\bar{\Lambda}_1$ 点の強度が抑制される一方 $\bar{\Lambda}_2$ 点の強度が残るため、片側のディラック錐のみ選択的に測定できる。図 4.10(f) 中に示した $\bar{\Lambda}_2$ 点まわりのカット A, B, C, D, E に沿って高分解能で測定した結果を図 4.10 に示す。

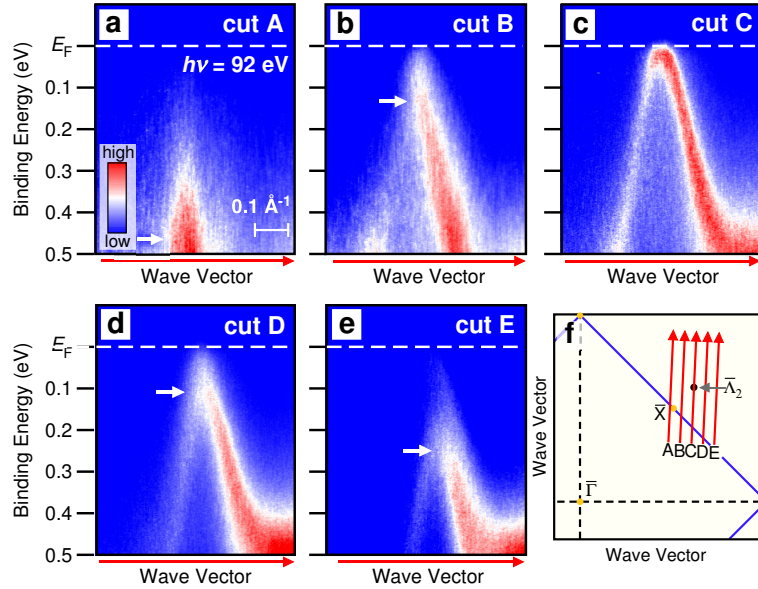


図 4.10: (a)-(e) 表面ブリルアンゾーン (f) 中に示したカットで測定した ARPES スペクトルを結合エネルギーと波数の関数とした強度プロット.

図 4.10(a), (b), (c), (d), (e) はそれぞれカット A, B, C, D, E の波数で測定した ARPES スペクトルの強度プロットである。カット A [図 4.10(a)] では表面バンドの頂点は結合エネルギー 0.45 eV に位置するが、バンドの頂点が E_F に接近し (カット A-B)、 E_F を交差し (カット C)、再び高結合エネルギーへと戻る (カット D-E) 様子が観測された。これは表面バンドが二次元運動量空間におけるコーン形状をした分散を有することと整合する結果である。以上の結果から、SnTe は $\bar{X}\bar{\Gamma}\bar{X}$ 軸上に 4 つのギャップレスな分枝をもつことから $|n_M| = 2$ のトポロジカル結晶絶縁体であると結論した。

次に結合エネルギーに依存した等エネルギー面の変化を決定するために、 $E_B = E_F, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60$ eV における ARPES 強度を 2 次元的な波数の関数として強度プロットしたものを図 4.11(a) に示す。

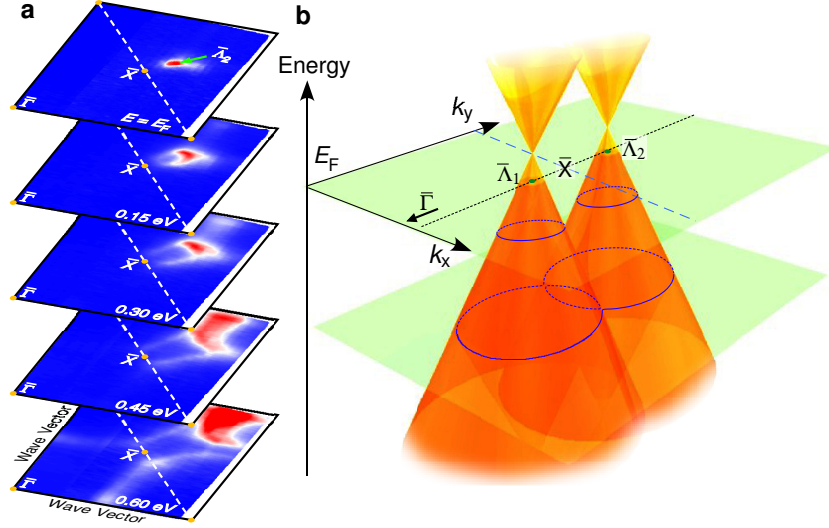


図 4.11: (a) 等結合エネルギーにおける ARPES スペクトルの強度を 2 次元波数の関数としてプロットしたもの. (b) 実験的に得られた SnTe の表面バンドの模式図.

SnTe のディラック錐は異方的で、わずかに $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向に伸びている。また、 $E_B = 0.15$ eV ではフェルミ面は第 1 ブリルアンゾーン内で閉じているが、0.3 eV では繋がっておりバンドの占有率によってリフシツ転移が起きることを示唆している [図 4.11(a)]。さらに高結合エネルギー領域の $E_B > 0.45$ eV ではバルクバンドの強度が強くなり、表面状態が不鮮明となっている。リフシツ転移は二重のディラック錐が一体となっていることの証拠であり、トポロジカル結晶絶縁体の基本物性以外にも興味深い現象が起こる可能性がある。図 4.11(b) には実験的に得られた二重のディラック錐の模式図を示す。このような二重ディラック錐の特異性はディラック点の現れる波数位置にみられ、時間反転対称性から生じたトポロジカル絶縁体においてはディラック点の波数位置はクラマースの定理から TRIM に限定される。一方、トポロジカル結晶絶縁体では、鏡映対称線上の任意な波数でバンドが縮退できる。

図 4.11 から推察されるフェルミ面のトポロジー変化によるリフシツ転移をより詳細にみるために、様々な結合エネルギーでの 2 次元波数空間におけるピーク位置を見積もった (図 4.12)。この解析結果も $E_B = 50$ meV, 150 meV において、ディラック錐が $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向に引き延ばされて異方的であることを示唆している。結合エネルギー E_B が増大するにつれ、フェルミ面は $\bar{\Lambda}$ 点中心の二つのホール面から、 \bar{X} 点付近で交わった大きなホール面へ変化する。その転移点は $E_B = 200$ meV である。このリフシツ転移はバンド計算の結果 [54] と一致している。

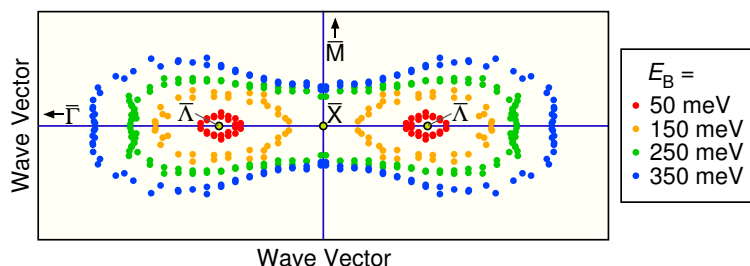


図 4.12: 等結合エネルギーにおける ARPES スペクトルの強度のピーク位置を抜き出して 2 次元波数の関数としてプロットしたもの。

4.2.5 PbTe のトポロジカル相の同定

IV-VI 型の半導体における SnTe の特異性を明らかにするため、SnTe と同じ結晶構造をもつ PbTe の ARPES 測定を行った。まず価電子帯の電子構造を決定するために、 $h\nu = 21.2$ eV を用いて $\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\bar{\Gamma}\bar{M}$ の 2 方向について ARPES 測定を行い、結合エネルギーと波数の関数としてプロットした結果を図 4.13 に示す。

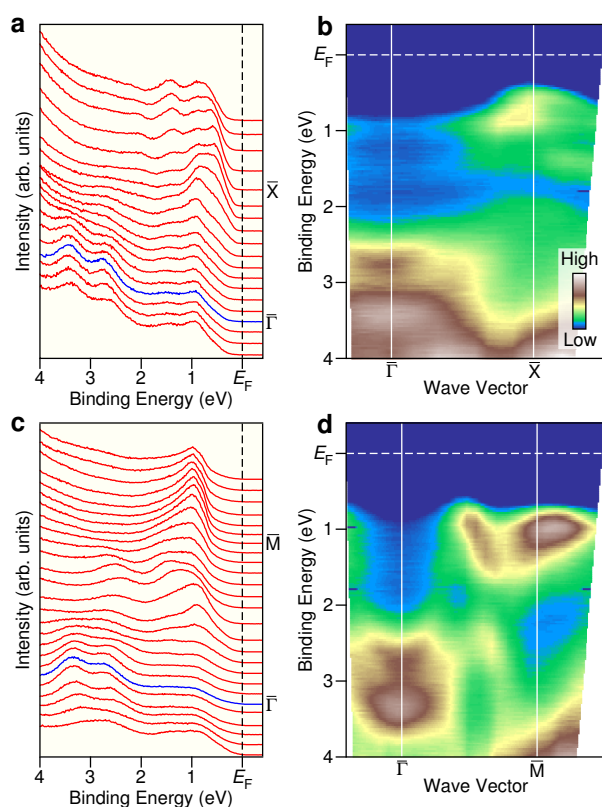


図 4.13: (a),(b) PbTe の $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向に沿って測定した ARPES スペクトルの (a)EDC と、(b)ARPES 強度を結合エネルギーと波数の関数としてプロットしたもの。 (c),(d) PbTe の $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向に沿って測定した ARPES スペクトルの (c)EDC と (d)ARPES 強度を結合エネルギーと波数の関数としてプロットしたもの。

Te の 5p 軌道に由来する複数のバンドを明確に観測し、その分散は以前の ARPES 測定による

報告 [61] とよい一致を示している。 $\bar{\Lambda}$ 点周辺について、 E_F 近傍について PbTe と SnTe の高分解能 ARPES 測定を行い、得られた ARPES 強度を結合エネルギーと波数の関数としてプロットしたものを図 4.14 に示す。

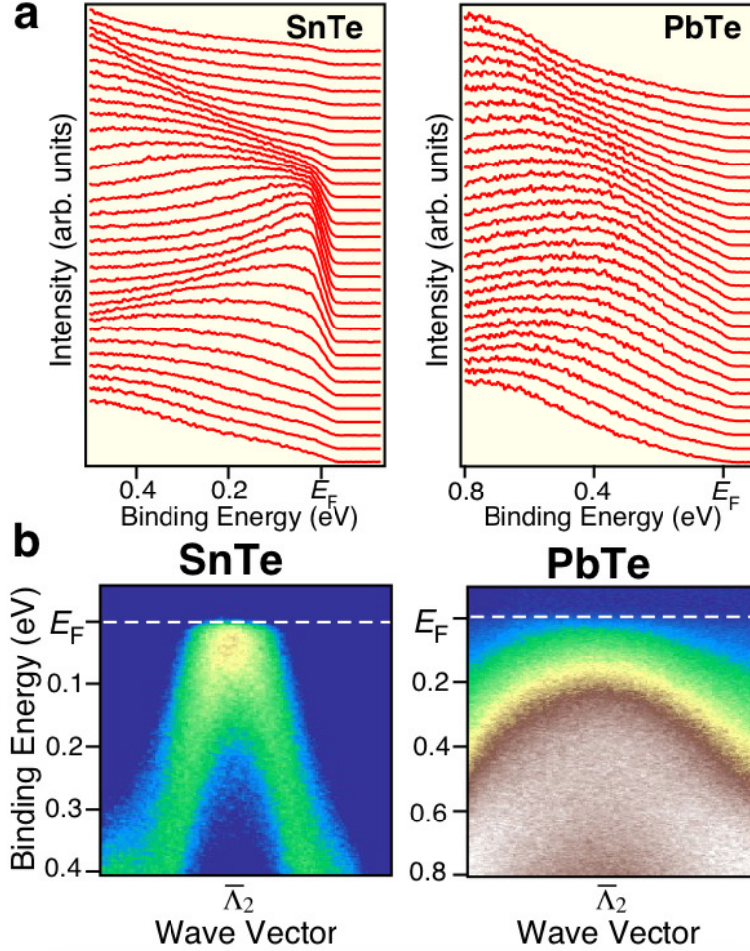


図 4.14: (a),(b) SnTe の $\bar{\Lambda}$ 点周辺について測定した ARPES スペクトルの (a)EDC と, (b)ARPES 強度を結合エネルギーと波数の関数としてプロットしたもの. (c),(d) PbTe の $\bar{\Lambda}$ 点周辺について測定した ARPES スペクトルの (c)EDC と, (d)ARPES 強度を結合エネルギーと波数の関数としてプロットしたもの.

PbTe の ARPES スペクトルには E_F を横切るバンドが観測できず、高結合エネルギーに価電子帯由来の広がったピークを観測した。これにより、PbTe はトポロジカルに自明な絶縁体であることが示唆される。以上の結果から、(Pb, Sn)Te 混晶系では図 4.15 に示すようなトポロジカル量子相転移が起こることが示唆される。PbTe がバンド反転しない理由については、価電子の Te-5p 軌道と陽イオンの s 軌道のエネルギー間隔が SnTe に比べて大きいため PbTe では s-p 結合による準位間反発が小さいためである。このため伝導帯とのギャップが PbTe では SnTe よりも大きく開いておりスピン軌道相互作用を取入れてもバンド反転に至らないことが理論計算によって示されている [62]。このことからバンド反転には従来から取入れられてきたスピン軌道相互作用の他、原

子における軌道のエネルギー位置が近接していることも重要であると考えられる。

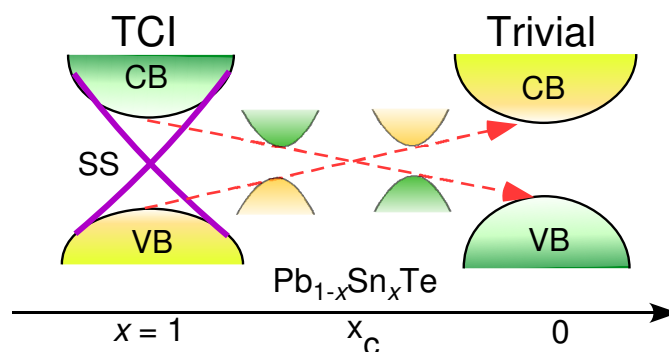


図 4.15: 実験的に予想される (Pb, Sn)Te の相図.

4.2.6 本節のまとめ

SnTe の電子状態の研究によって亜鈴型のフェルミ面と二重ディラック錐型の表面バンドを観測した。この二重ディラック錐は、トポロジカル結晶絶縁体の理論予測と矛盾の無い結果であったため、トポロジカル結晶絶縁体の概念の妥当性が実験的に明らかとなった。また、SnTe と同じ結晶構造を有する PbTe の電子状態についても ARPES 測定を行い、PbTe はトポロジカル的に自明な絶縁体に属することを明らかにした。以上の結果は論文 [63] 中で発表した。

追記: IV-VI 族半導体の ARPES による検証は本研究と独立にほぼ同時期に 2 グループで行われている。Pb_{1-x}Sn_xTe ($x = 0.2, 0.4$) の実験では $x = 0.2$ では自明な絶縁体、 $x = 0.4$ でトポロジカル結晶絶縁体となることが示されている [64]。また、Te と Se が置換された Pb_{0.77}Sn_{0.23}Se の実験では、温度に依存して格子定数が変化しギャップの反転が起き自明な絶縁体からトポロジカル結晶絶縁体への相転移が観測されている [65]。これらの研究もトポロジカル結晶絶縁体の存在を実証したものとなっている。

4.3 Pb_{1-x}Sn_xTe の角度分解光電子分光

前節では、SnTe ($x = 0.0$) がトポロジカル結晶絶縁相に属しており、TRIM である \bar{X} 点から離れた位置にディラック錐があることが明らかにした。また、第1ブリルアンゾーンに全部で4つディラック錐があるが、これは従来のトポロジカル絶縁体の表面状態との決定的な違いである。さらに、 \bar{X} 点を挟んでディラック錐が対となって現れるため、リフシツ転移が高結合エネルギー側で起こることを示唆した。これとは対照的に、同じ結晶構造をもつ PbTe ($x = 1.0$) が自明な絶縁相に属している事を明らかにした [63]。このため、固溶系 Pb_{1-x}Sn_xTe では自明/非自明なトポロジカル量子相転移 [38, 39] が発現することが示唆される。光学測定から決定されたギャップサイズから $x \sim 0.3$ でバンド反転が起こる事が示唆されており [55]、またバンド計算によってもバンド反転が起こることが示されている [54, 66]。しかし、 x の変化によって表面状態とバルクバンドがどのように変化するかは未だに明らかになっていない。そこで、系統的に組成を変化させた試料 Pb_{1-x}Sn_xTe ($x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) における ARPES 測定を行った。

4.3.1 実験方法

母物質 ($x = 0.0, 1.0$) の高品質な単結晶試料は、ブリッジマン法によって作製された試料を用い [63]、固溶系の試料 ($x = 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8$) は化学気相成長法によって作製された試料を用いた。全ての Pb_{1-x}Sn_xTe は単結晶であり、良い結晶性を示すことを X 線ラウエ回折によって確認した。ARPES 測定の実験条件を以下にまとめる。ARPES 測定は、東北大学と高エネルギー加速器研究機構の PF のビームライン 28A(BL-28A) の2箇所で行った。励起光源には東北大学では単色化した He I α の共鳴線 ($h\nu = 21.218$ eV)、BL-28A では 75-100 eV の円偏光を用いた。エネルギー分解能と角度分解能を、それぞれ 10-30 meV と 0.2° に設定した。清浄試料表面を得るために、 1×10^{-10} Torr の超高真空中において試料の (001) 面を劈開した。

4.3.2 Pb_{1-x}Sn_xTe におけるバンド分散とフェルミ面

Pb_{1-x}Sn_xTe ($x = 1.0, 0.5, 0.3, 0.0$) について、 \bar{X} 点 [図 4.16(b) 参照] 周辺のフェルミ面マッピングを $h\nu = 21.218$ eV の励起光で行った。図 4.16(c) に、得られたフェルミ面を2次元の波数に対して強度プロットしたものを示す。 $x = 1.0$ において、一見して分かるように $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向 (k_x 軸) に伸びた亜鈴型の強度パターンがあり、強度が最大となる波数は \bar{X} 点から離れて位置している。これは強度が最大になる波数 ($\bar{\Lambda}$ 点) にディラック点をもつ二重ディラック錐型の表面状態が存在する結果生じるフェルミ面であり、前章で観測したものと一致している [63]。 $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向に沿った E_F 近傍のバンド分散を図 4.16(d) に示す。バンドの最大値は \bar{X} 点の両側にあることがわかる。この

“M” 字型バンドはバルクのバンド計算では出現せず [54, 58–60, 64]、表面バンドに起源をもつと考えられる。 $x = 0.5$ においても、 $x = 1.0$ のものと比べて弱いものの M 字型の分散と亜鈴型のフェルミ面が観測された。この結果は、 $x = 0.5$ の組成がトポロジカル結晶絶縁体に属する事を示唆している。しかし、 $x = 0.3$ においては、亜鈴型のフェルミ面も M 字型バンドの両方とも明確には観測されなかった。これは、バルクの寄与が主要になり表面の成分が不明瞭となった事によるものと考えられる。その場合でも、 k_x 方向に 2 階微分をとることでピーク位置を追う事ができ、M 字型バンドが認識できる [図 4.16(e)]。これによって、 $x = 0.3$ の組成はトポロジカル結晶絶縁体に属しつつもトポロジカル量子相転移の近傍であると考えられる。 $x = 0.0$ においては、 E_F 上の強度が劇的に弱くなり、ディラック錐型表面状態が観測されなかった。このことは前章において明らかとなったように、PbTe ($x = 0.0$) が自明な絶縁相に属する事を反映している [63]。図 4.16 において最も興味深い事は、トポロジカル結晶絶縁相における表面状態の変化である。特に、図 4.16(e) において、ブリルアンゾーン中のディラック点の波数 ($\bar{\Lambda}$ 点) が x の減少とともに系統的に \bar{X} 点に向かって移動していく点である [図 4.16(e) 中の白矢印]。バンド分散からピーク位置を抜き出し、組成間で比較したものが図 4.16(f) であるが、ディラック錐の傾き (フェルミ速度) は変化しないものの、ディラック点の波数位置が系統的に移動していく様子が明らかとなった。

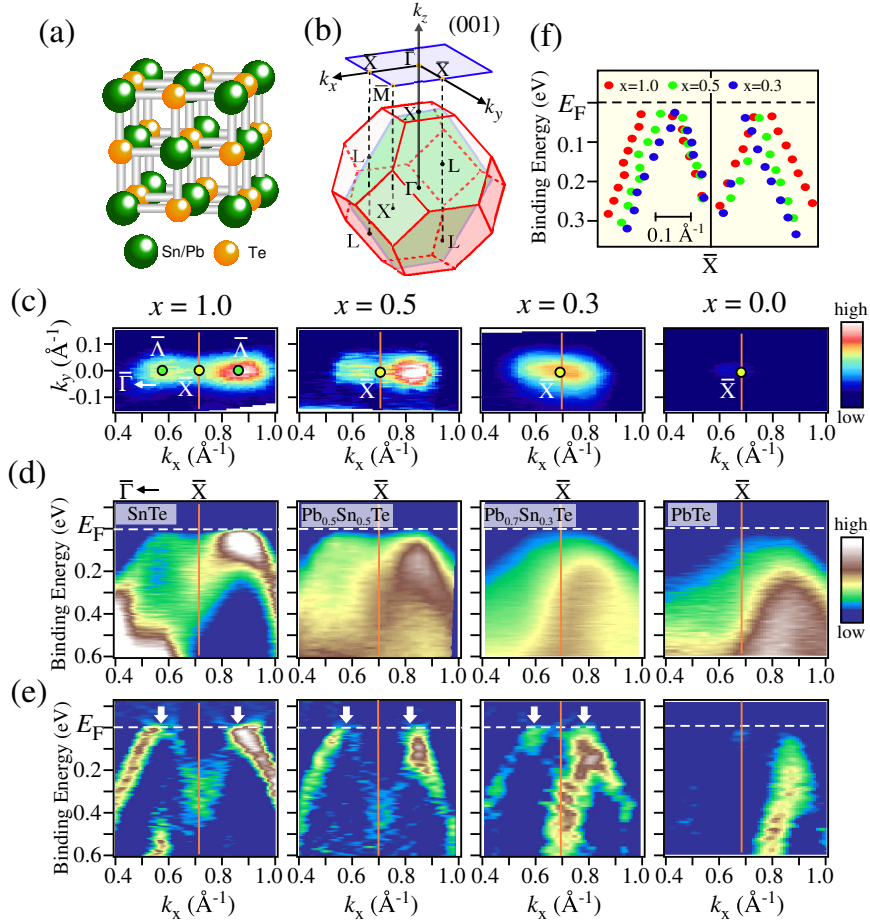


図 4.16: (a) (Pb, Sn)Te の結晶構造. (b)fcc の表面及びバルクブリルアンゾーン. (c)-(e) は各組成 ($x = 1.0, 0.5, 0.3, 0.0$) における (c) フェルミ面の強度プロットと (d) バンド分散, および (e) (d) を k_x 方向に 2 階微分したもの.

4.3.3 励起光依存 ARPES: k_z 分散

トポロジカル量子相転移はバルクバンドギャップが一度閉じることで起こるため、ARPES はその特徴を直接捉えることができると考えられる。そこで、励起光依存 ARPES 測定を各 x について行い、表面に垂直方向の波数 k_z に沿ったバルクバンド分散を決定した。 $\bar{\Lambda}$ 点付近の k_y に沿って、代表的な組成 $x = 0.2, 0.5, 0.8$ について測定を行った結果を図 4.17(a)-(c) に示す。 $x = 0.2$ において、励起光のエネルギーによってホール型のバンド分散の頂点が大きく分散した [$h\nu = 92$ eV では $E_B = 0.22$ eV に位置していたが $h\nu$ の減少とともに E_F へ接近していく (図 4.17(a) 中の白矢印)]。各 $h\nu$ の $k_y = 0$ における EDC を同じパネル内に重ねた図 4.17(d) から、このピークシフトが確認できる。 $x = 0.5$ についても、バンドのエネルギー位置が異なるものの同様の傾向が観測された [図 4.17(b)]。 $x = 0.2$ の時と同様に $x = 0.5$ での主要なバンドはバルクの価電子帯であり、このバンドが有限の k_z 分散をもつことを示している [図 4.17(e)]。一方、 $x = 0.8$ においては k_z 分

散は明確には観測されなかった [図 4.17(c),(f)]。これは、後に考察するように表面状態の寄与が主要となりバルクの寄与が抑制されているためと考えられる。

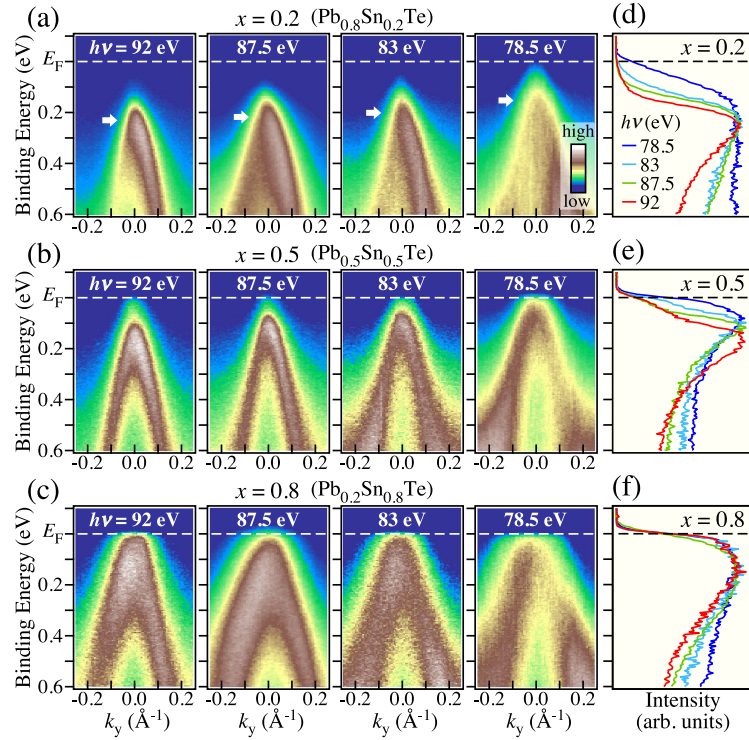


図 4.17: (a)-(c) $\bar{\Lambda}$ 点周辺において測定した $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8$) の ARPES スペクトルの強度と, (d)-(f) $k_y = 0$ における EDC の比較。

4.3.4 バンド分散の x 依存性

$h\nu \sim 78.5$ eV がバルクブリルアンゾーンの L 点付近の k_z を掃引することが明らかとなったので [63]、この励起光を用いて全ての組成 x について ARPES 測定を行い、バルクの価電子帯の頂点を観測した。図 4.18(a),(b) に、 E_F 近傍の ARPES 強度と対応する EDC を示した。より高結合エネルギー側のバンドのピーク位置は x によらずほぼ同程度の結合エネルギーであったため、この結果は実験的な誤差の範囲内で化学ポテンシャルは x によらず一定とし、価電子帯の頂点の位置のみを比較して良い事を示唆している。 $x = 1.0$ において、大きく分散するホール型のバンドを観測した。実験データはバルクと表面のバンドが混合したものから成るが、 E_F 近傍では表面の寄与が主要であることを反映している [63, 67]。実際、 $x = 1.0$ における EDC でトポロジカル表面状態の存在する証拠となるフェルミ端を明確に確認できた。このフェルミ端は $0.5 \leq x \leq 1.0$ においても $k_y = 0$ の EDC で確認できるが、 $x = 0.3$ では急激に強度が落ち、 $x = 0.2$ ではそのほとんどが消失する [図 4.18(c)]。そのため、トポロジカル量子相転移が $x_c \approx 0.25$ において起こる事が示唆され、このことは E_F 上の強度が $x_c \approx 0.25$ において不連続な振る舞いを示すことから示

唆される [図 4.18(d)]。この強度の減少によって、小さな x の領域ではバルクの価電子帯が分離して見えると考えられ、そのため EDC 中のピークはバルクの価電子帯によるものと考えられる [図 4.18(c) 中の黒矢印]。 $h\nu = 78.5$ eV の励起光を用いて測定されたデータから、価電子帯の頂点のエネルギー位置が図 4.18(c) で与えられるように x に大きく依存する事が分かった。特に $x = 1.0$ から x_c まで減少するにつれて価電子帯の頂点が E_F に接近し、 x_c を通過し、さらに x が減少すると再び E_F から離れる。この傾向は、価電子帯の頂点と E_F との差 ΔE_{VB} を示した図 4.18(d) にも反映されていて、バンド反転とトポロジカル量子相転移はともに $x_c \approx 0.25$ で起こることを示唆している。この結果から、 x_c 付近で表面バンドの強度が減少するのは、バルクバンドが表面バンドと近接することによってバンド間散乱が強められるためであると考えられる事ができる。

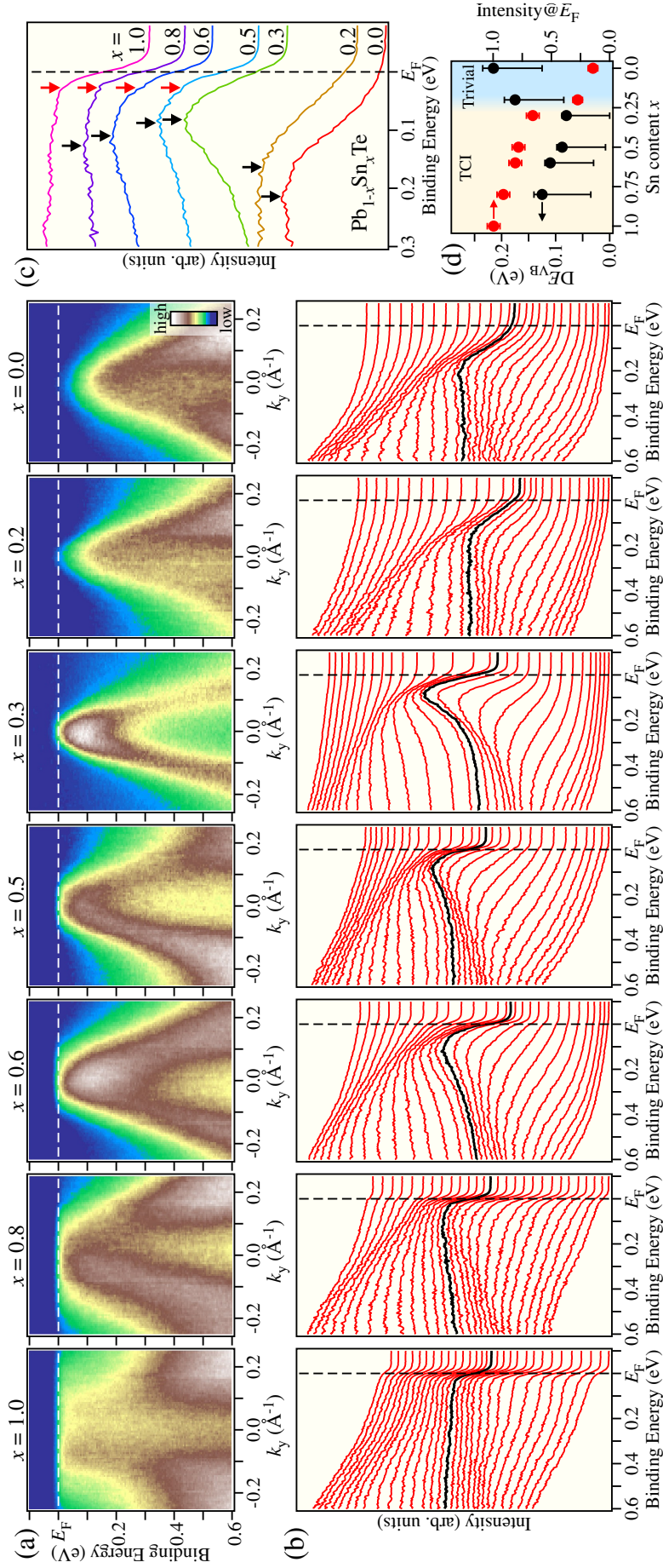


図 4.18: (a, b) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の各組成における (a) ARPES 強度プロットと, (b) EDC. (c) $k_y = 0$ における EDC の各組成間の比較. 黒/赤矢印は、それぞれ、バルクの価電子帯の頂点と表面状態のエネルギー位置を示す. (d) ARPES によって決定したバルクの価電子帯の頂点と E_F の差および E_F 上のスペクトル強度を Sn 濃度の関数として示したもの

4.3.5 (Pb, Sn)Te の相図

本研究の結果に基づけば、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ のバンド構造の組成依存性の概念図は図 4.19 のようになる。バンド反転とトポロジカル量子相転移は $x_c \approx 0.25$ において起こり、トポロジカル結晶絶縁相において二重ディラック錐型表面状態は x に依存して変化することがわかる。以下では、実

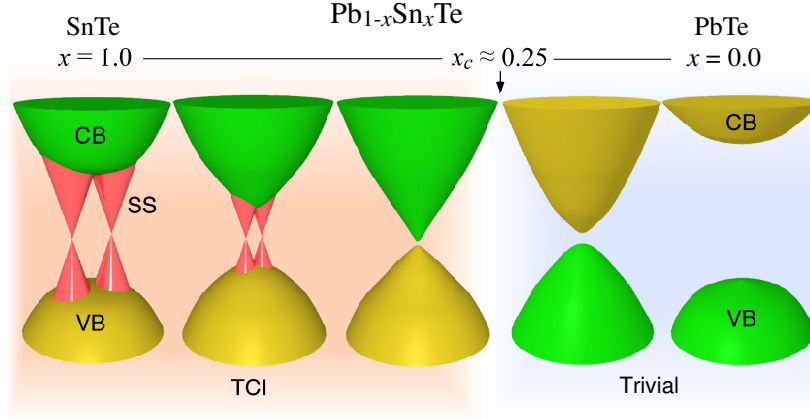


図 4.19: $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ のバンド相図の概念図.

験結果の考察を行う。光学伝導 [55] やトンネル障壁 [68] の実験から Dimmock らは SnTe と PbTe では、 L 点においてバンドの軌道成分が互いに反転していることを示唆した [55]。彼らは間接的にバンド反転を推測したが、ARPES により $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ で観測されたトポロジカル表面状態は、バンド反転が確かに起きていることを示している。さらに、彼らはバンドギャップが消失する組成はバンドギャップが組成 x に対し線形であると仮定することで $x \sim 0.4$ と見積もった [55]。トポロジカル表面状態が本研究では $x = 0.3$ においても観測されているため、バンド反転している組成はより Sn が少ない領域にまで及んでおり、ここからバンドギャップと組成 x の相関は線形ではないことが示唆される。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ のディラック錐の位置は k 空間中を移動していたが、このような自由度は鏡映対称性によって保護されているトポロジカル結晶絶縁体に特有のものである。従来の時間反転対称性によって規定されたトポロジカル絶縁体の場合、ディラック点はクラマースの定理からの要請から TRIM に束縛されている。直感的には、トポロジカル結晶絶縁体における二重ディラック錐構造は二つのディラック錐の混成の結果生じると考えられる。つまり、(001) 面では二つの L 点が表面の \bar{X} 点に射影され、二つのディラック錐の混成によってエネルギー方向に分裂した結果、二重ディラック錐構造が観測されたと考えられる。現段階ではこの混成の強さを決定する物理的起源は明らかでないが、今回得られた結果からバルクのバンドギャップの大きさに関係がある事が示唆されるため、トポロジカル結晶絶縁体において特異な二重ディラック錐構造ができる機構を理解するうえで非常に重要な結果といえる。また、応用面について述べると、 x 依存したディラック運動量は組成によって調整できることから、特に他の物質とのフェルミ面の

合致が要求される応用に役立つと期待できる。例えば、トポロジカル表面状態と強磁性体のフェルミ面の合致があれば効果的なスピン注入を達成できる可能性がある [69]。またディラック錐を調整すれば、特定の強磁性体とディラック錐のフェルミ波数を一致させられる可能性がある。

4.3.6 本節のまとめ

本章では、バルクと表面状態が Sn 組成 x によってどのように変化するかを解明するため、系統的に組成を変化させた $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の ARPES 実験を行った。トポロジカル結晶絶縁体と自明な絶縁体間のトポロジカル量子相転移が $x_c \approx 0.25$ で起こることを見出し、バルクの価電子帯の頂点のエネルギー位置を追うことで x_c でバンド反転が起こることと矛盾の無い結果が得られた。さらに、トポロジカル結晶絶縁相において \bar{X} 点において分離していた二重ディラック錐が、トポロジカル量子相転移点に近づくにつれて互いに接近していくことを明らかにした。以上の結果は論文 [70] 中で発表した。

4.4 トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の表面電子状態の面方位依存性

前節までに IV-VI 族半導体 SnTe(001) の高分解能 ARPES 実験から SnTe はトポロジカル結晶絶縁体であることを示し、また混晶系 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ではトポロジカル表面状態の消失とバンド反転を伴うトポロジカル量子相転移を観測した。トポロジカル結晶絶縁体は鏡映面に対して対称な結晶表面上で非自明な表面状態をもつ性質から、これまで実験で示した (001) 面以外にも (110) 面や (111) 面においてもトポロジカル表面状態が存在すると考えられる。これまで実験的に明らかにされたトポロジカル結晶絶縁体の表面は (001) 面に限られていたが [64, 65]、(001) の他に (111) でも劈開性があることを新たに見出したので、SnTe(111) の高分解能 ARPES 測定を行った。その結果、(111) 面では (001) 面と異なり $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点に中心をもつ二種類のディラック錐が存在することを明らかにした。

4.4.1 実験方法

ARPES 測定には、高純度の Sn (99.99%) and Te (99.999%) を使用した化学気相成長法によって作製された高品質な SnTe 単結晶試料を用いた [67]。全ての結晶は自然なファセット面をもち、また X 線ラウエ回折により結晶性が良いことを確認している。ARPES 測定は放射光施設 UVSOR BL-7U、PF BL-28A の二ヶ所で行い、電子分析器はそれぞれ MBS-A1、VG-Scienta SES2002 を使用した。励起光のエネルギーは UVSOR では 12-40 eV (直線偏光) を使用し、PF では 50-100 eV (円偏光) を使用した。測定ではエネルギー分解能と角度分解能を 10-30 meV, 0.2° に設定した。測定に必要な (111) 清浄試料表面は 1×10^{-10} Torr の超高真空中で劈開することによって得た。劈開後の表面は (001) 面と同様 [63] の鏡面をしていた。劈開前後の試料の方向は X 線ラウエ回折を行って確認し、スポットの 3 回対称性から確かに (111) 面の ARPES 測定が行えていることを確認した。全ての測定は $T = 30$ K で行っており、また、劈開後 7 時間以内に全ての ARPES データの測定を行っており、測定中における試料表面の劣化は観測されなかった。

4.4.2 SnTe(111) 面の価電子帯の電子構造とフェルミ面

図 4.20 (a) に、SnTe のバルクブリルアンゾーンおよび (111) 方向に射影した表面ブリルアンゾーン、(110) 鏡映面を示す。鏡映面は (111) 表面ブリルアンゾーンに射影されると鏡映対称線 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ に対応する。バンド反転の起きている L 点は表面の $\bar{\Gamma}$ 点に一つ射影され、他の 3 つの L 点は 3 つの異なる \bar{M} 点に射影される。図 4.20(b) は、 E_F における SnTe(111) 表面の ARPES 強度を面内波数の関数としてプロットしたものである (励起光のエネルギーは $h\nu = 23$ eV であり、対応する波数は図 4.20(c) 中の太線で表している)。

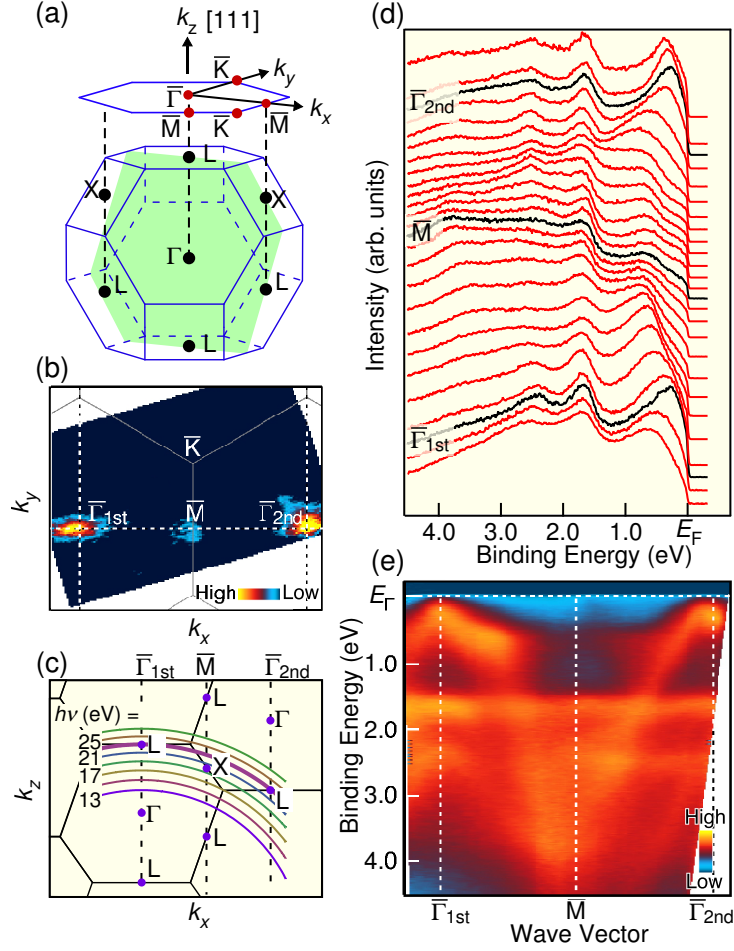


図 4.20: バルクの fcc 結晶構造のブリルアンゾーンと (111) 面に射影した表面ブリルアンゾーン. 緑の網掛けは (110) 鏡映面を表している. (b) (111) 表面の ARPES 強度マッピング. E_F 近傍の ± 10 meV を積分して表示している. (c) k_x - k_z 面のバルクブリルアンゾーンと各励起光 $h\nu = 13$ -27 eV で測定する波数領域. 垂直放出法から内部ポテンシャルの値を 6.9 eV と見積もった. (d), (e) ΓM 軸に沿って $h\nu = 23$ eV で測定した価電子帯の EDC と ARPES の強度プロットを波数と結合エネルギーの関数として表示したもの.

このエネルギーで測定する波数領域は、 k_x - k_z 面において第 1 ブリルアンゾーンの L , X 点付近と第 2 ブリルアンゾーンの L 点付近を通過する。図 4.20(b) に示すように、ARPES 強度が強い場所は第 1 および 2 ブリルアンゾーンの $\bar{\Gamma}$ 点に位置し、相対的に弱い強度が \bar{M} 点に位置していることがわかる。観測された ARPES 強度は E_F 近傍のホール型のバンドに起源をもつことが図 4.20(d, e) に示す価電子帯の EDC と ARPES 強度プロットから明らかであり、表面状態と Te の $5p$ 軌道からなるバルクの価電子帯に帰属される [58–60, 71, 72]。以降、それぞれの波数点近傍で詳細な実験を行った結果について説明する。

4.4.3 SnTe(111) 面の $\bar{\Gamma}$ 点近傍の電子構造

E_F 近傍の電子状態をより詳細に解明するため、第 1 ブリルアンゾーン中の $\bar{\Gamma}$ 点を含む 5 つのカットで ARPES 測定を行い、その結果を図 4.21(a)-(e) に示す (カットの対応する波数領域は図 4.21(f) に示している。)。

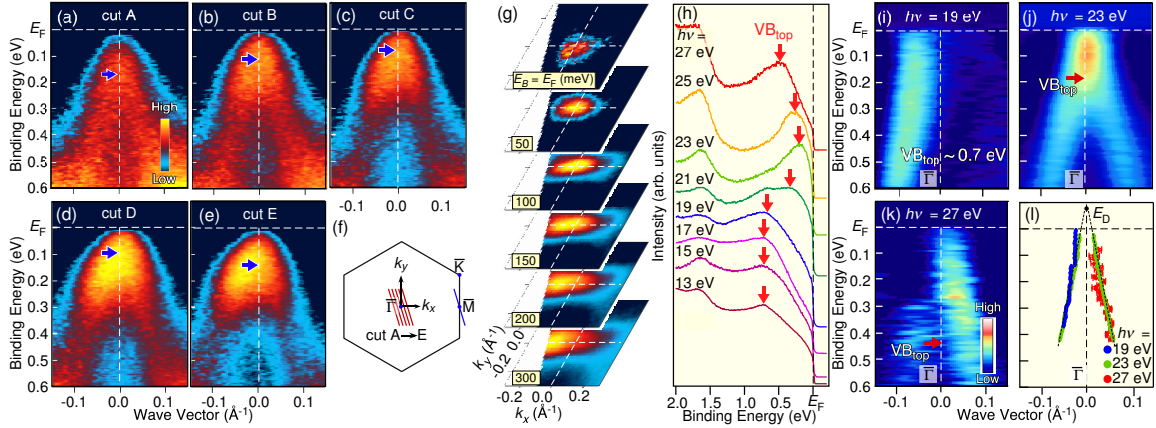


図 4.21: (a)-(e) $h\nu = 23$ eV で測定した E_F 近傍の ARPES 強度を波数と結合エネルギーの関数としてプロットしたもの. 測定した波数 (A-E) は $\bar{\Gamma}$ 点近傍で表面ブリルアンゾーン (f) 中の赤い矢印で示した. 図中青い矢印は価電子帯の極値を示している. (g) $h\nu = 23$ eV で $\bar{\Gamma}$ 点近傍において測定した ARPES 強度のマッピングを様々な結合エネルギーにおける二次元波数の関数としてプロットしたもの. (h) 垂直放出法によって得られた EDC. ピークのエネルギー位置を赤矢印で示した. (i)-(k) $\bar{\Gamma}$ 点を通るカットにおいて励起光 $h\nu = 19, 23, 27$ eV で測定した ARPES スペクトルを MDC 方向に二階微分して得られた強度プロット. 赤矢印は (h) で決定したバルクの価電子帯の極値を示している. (l) 異なる励起光によって得られたスペクトルのピーク位置の比較. (i)-(k) の MDC のピーク位置をローレンツ関数でフィッティングすることによって見積もっている. 実験誤差は運動量分解能と MDC のピークの標準偏差から見積もった.

カット A において価電子帯の極値 (図中の青矢印) は $E_B = 0.17$ eV に位置するが、A から C に進むにつれ、極値が E_F に一度近づき、D-E で再び高結合エネルギー側に移動している。さらに様々な結合エネルギーの等エネルギー面における ARPES 強度マッピング [図 4.21(g)] の結果は高結合エネルギー側に進むに従いホールバンドの広がりに対応した強度の増加を示しており、これらの結果は $\bar{\Gamma}$ 点中心の円錐状の分散が存在することを示唆している。この円錐状の分散がバルクバンドか表面バンドのどちらに帰属しているかを判断する為に、励起光エネルギーを変化させた ARPES 測定を行った。対応する垂直放出された電子の EDC を図 4.21(h) に示す。一見して励起エネルギーに依存して図中の赤矢印で示したピーク位置が変動していることがわかる。この変化はバルクの価電子帯の極値の変化と対応している。主要なピーク構造の他に E_F 近傍に励起光によらず常に E_F を通過する構造が存在し、表面構造由来の寄与であると考えられる。 $h\nu = 19, 23, 27$ eV で測定した ARPES スペクトルの MDC 方向の二階微分の強度プロットを図 4.21(i)-(k) に示す。ここから線形のバンド分散をしていることがわかり、ディラック点がフェルミエネルギーよりも

非占有側に存在することが示唆される。ARPES 強度は $\bar{\Gamma}$ 点を境に非対称となっており、マトリックスエレメントにより (001) 表面 [63] と同様に強く変調されている。より詳細にバンド構造を調べる為に 2 つのローレンツ関数によって MDC のフィッティングを行い、ピークのエネルギー・波数位置を見積りプロットしたものを図 4.21(f) に示す。これらは実験的な誤差の範囲内で互いによく重なっており、 $\bar{\Gamma}$ 点で観測された線形の分散は表面由来のディラック錐であることを強く示唆している。

4.4.4 SnTe(111) 面の \bar{M} 点近傍の電子構造

次に \bar{M} 中心の分散が、バルク・表面どちらに帰属するのかを決定するために、 \bar{M} 点を通るカット [図 4.21(f)] において $h\nu = 15, 19, 23$ eV の励起光を用いて測定した ARPES スペクトルについて MDC 方向に 2 階微分を施し、分散をより明瞭にした強度プロットを 図 4.23(a) に示す。

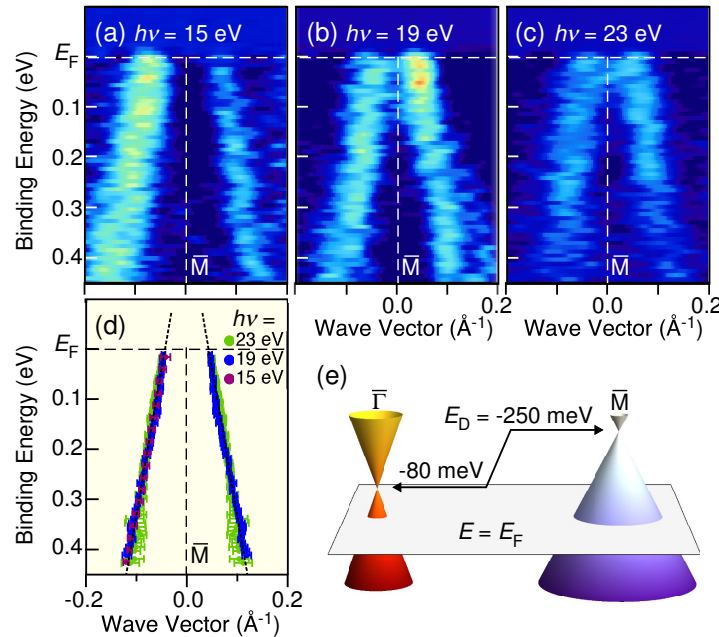


図 4.22: (a)-(c) \bar{M} 点を通るカット [図 4.21(f)] において励起光 $h\nu = 15, 19, 23$ eV で測定した ARPES スペクトルを MDC 方向に二階微分して得られた強度プロット. (d) 異なる励起光によって得られたスペクトルのピーク位置の比較. (a)-(c) の MDC のピーク位置をローレンツ関数でフィッティングすることによって見積もっている. 実験誤差は運動量分解能と MDC のピークの標準偏差から見積もった. (e) $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点のディラック錐の模式図. ディラック点は非占有側に位置しており、それぞれ 80 meV, 250 meV である

図から明らかなように、ホール型の線形バンド分散はエネルギー依存を示さない。これを明瞭に見る為に、各エネルギーの ARPES スペクトルのピーク位置をフィッティングにより見積り重ねてプロットしたものを図 4.22(d) に示す。 E_F 近傍のバンド分散は互いに良く重なることから、観測されたバンドの二次元性が示唆される (図 4.22(a)-(c) のピーク位置とフィッティングによるピー

ク位置とが微妙に異なるが、これは二階微分によって運動量方向に付加的なぼやけが生じた為である)。さらに、測定している面直方向の波数がこの励起光では L 点から十分離れていること [図 4.20(c)] から \bar{M} 点中心の線形バンド分散は $\bar{\Gamma}$ の線形バンドと同様に表面由来であると考えられる。これは表面ブリルアンゾーンに 4 つのディラック錐が存在し、中心が $\bar{\Gamma}$ 点のものと 3 つの \bar{M} 点に位置するものが存在することを示唆している。

ディラック点のエネルギー位置 E_D は図 4.21(l) と 4.22(d) のデータを直線で外挿することで $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点それぞれで $E_D = -80$ meV、 $E_D = -250$ meV と見積もられる。これら二つのディラック錐を同時に図 4.22(e) に示す。このようにホール型のディラックバンド分散は異なる占有率であることがわかる。SnTe [71] や $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$ [72] の SnTe(111) 表面のバンド計算においても $\bar{\Gamma}$, \bar{M} 点において異なる表面ディラック錐が存在し、それらは鏡映対称線 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 上で定まるミラー固有値の異なる分枝で構成されておりトポロジカルに保護されているが、今回 ARPES で得られた結果を矛盾無く説明できる。得られた表面状態が Sn 終端表面、Te 終端表面どちらの表面に帰属するかを明らかにする為に、バンド計算結果との比較を行った。Sn 終端表面ではディラック点が価電子帯の極値の縁と近接しているが、Te 終端では価電子帯の極値の極近傍には表面状態が存在しない [71, 72] ため、Sn 終端の表面を観測したものであると考えられる。(111) 面における高結合エネルギー側へのバンドベンディングは、共有結合性の他にイオン結合性の影響を受けることが関連していると考えられる [73]。

4.4.5 SnTe(111) 面と SnTe(001) 面の表面状態

以下では、本研究の結果得られた SnTe(111) 面のディラック錐と (001) 面のディラック錐 [63] について比較を行う。異なる面方位に現れるディラック錐を比較した模式図を図 4.23 に示した。(001) 面の表面状態は TRIM である \bar{X} 点から外れた点で縮退する二重のディラック錐であった。この二重のディラック錐の起源は二つのディラック錐が混成した結果生じたと考えることができる。バルクのバンド反転が起きている異なる L 点が同時に \bar{X} 点に射影されるため、エネルギー的に一致した二つのディラック錐が \bar{X} 点に現れるが、これらは同じミラーチャーン数 -1 をもつため、同じミラー固有値をもつバンドどうしが混成しディラック錐はエネルギー方向に上下に分裂する。さらに鏡映対称な軸から外れると、ミラー固有値が良い量子数でないため、2 つのディラック錐が混成し結局 $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 線上でのみギャップの閉じた二重のディラック錐が形成される。一方で (111) 面においてはバンド反転の起きている L 点は $\bar{\Gamma}$ あるいは \bar{M} のいずれかに射影されるために混成が起こらず TRIM を中心とする単一のディラック錐が形成される。

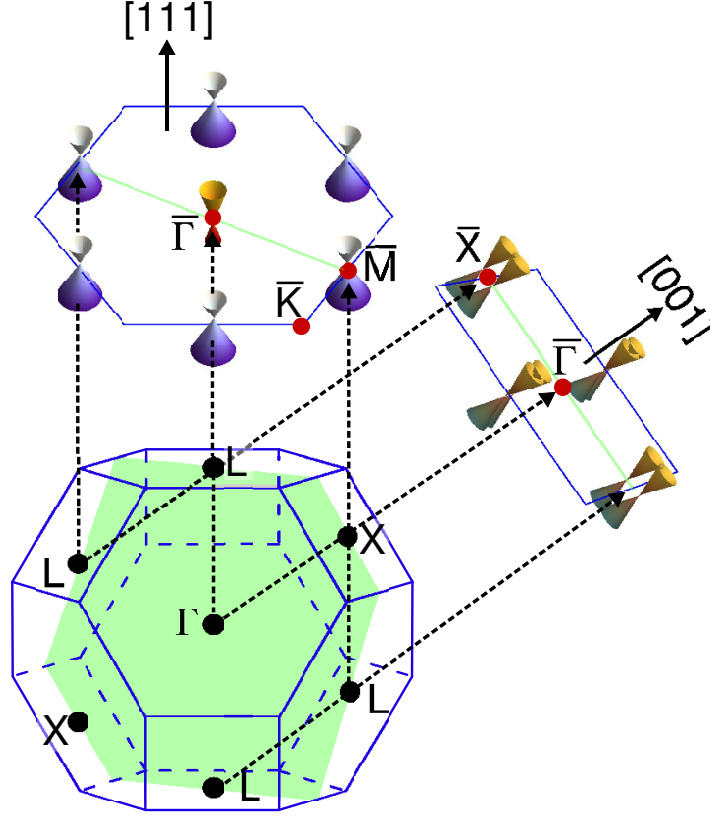


図 4.23: SnTe において (001) 面, (111) 面に現れるディラック錐の模式図. 緑の網掛けで示した領域が (110) 鏡映面に対応し、緑線は表面ブリルアンゾーンにおける鏡映対称軸である.

次に、(111) 面の表面ディラック錐のディラック速度を見積った。ディラック速度 v_D については図 4.21(l) と 4.22(d) で得られた分散を線形バンドで外挿して、 $\bar{\Gamma}$ 点、 \bar{M} 点においてそれぞれ $v_D = 8.4 \pm 0.6 \text{ eV\AA}$ 、 $v_D = 5.8 \pm 0.4 \text{ eV\AA}$ を得た。 $\bar{\Gamma}$ 点における v_D の値はトポロジカル絶縁体の中でも最大であり、グラフェンにおけるディラック速度のオーダーと同じである [74, 75]。 $\bar{\Gamma}$ 点中心のディラック速度が大きい理由について考察する。SnTe の等エネルギー面はバルクブリルアンゾーンの L 点を含む面と垂直方向が長軸に一致した回転楕円体の形をしている [71, 72]。そのため、 $\bar{\Gamma}$ 点では回転楕円体は垂直方向を向いたものが射影され、短軸 (有効質量の小) が面内波数方向に射影されるが、一方 \bar{M} 点では回転楕円体が傾いたものが射影されるため長軸・短軸が同時に射影され有効質量が重くなり、また面内波数において有効質量に異方性が生じる。表面ディラック錐はバルクバンドから滑らかに接続するため、バルクバンドの有効質量の異方性から表面ディラック錐においてディラック速度の差が生じたと考えられる。この点は理論計算による予測とも定性的に一致している [71, 72]。

4.4.6 本節のまとめ

SnTe(111) の高分解能 ARPES により、 $\bar{\Gamma}, \bar{M}$ 点中心のディラック錐型の表面状態を観測した。この表面状態はバルクバンドの反転の起きる L 点が $\bar{\Gamma}, \bar{M}$ に射影された結果生じており、クラマース対の個数からミラーチャーン数 $n_M = -2$ のトポロジカル結晶絶縁体と整合する結果が得られた。ディラック点のエネルギー位置やディラック速度が 2 つのディラック錐で異なることを明らかにした。また、(001) 面の ARPES 結果とを併せて総合的に考えると、鏡映対称を有する絶縁体はそのミラーチャーン数で定義されるトポロジカル結晶絶縁体と自明な絶縁体とに分類できることが確からしいことが示唆される。以上の結果は論文 [76] 中で発表した。

第5章 総括

本研究では、スピン依存した電子構造を精密に決定するため、電子スピン検出効率を向上が期待される VLEED 検出器を備えた高分解能スピン分解光電子分光装置の建設を行った。また並行して、新型トポロジカル物質であるトポロジカル結晶絶縁体を実証するため、SnTe の角度分解光電子分光を行った。以下に結果をまとめる。

1. 超高分解能スピン分解光電子分光装置の建設

スピン分析器の高エネルギー分解能化を達成するために、高分解能スピン分解光電子分光装置の建設を行った。具体的には以下に示すように光電子分光装置の高分解能化、超高真空化、VLEED 型スピン検出器の建設を行った。

光電子分光装置の高分解能化

ブリルアンゾーンの大域的な電子構造が決定可能な取込み角が最大で 36° の電子レンズを搭載した静電半球型アナライザーをもつ光電子分光装置を建設した。ミュンヘンシールド測定槽の設計と取り付け、電源系の改良、電磁波遮蔽、検出器の微調整、高輝度 Xe プラズマ放電管の取り付けなどを行った。その結果、スピン非分解時のエネルギー分解能 2.0 meV を達成した。

超高真空化

測定槽の直下に大型のターボ分子ポンプやイオンポンプを配置して真空排気系を最適化することで測定時の真空度 $9.0 \times 10^{-11} \text{ Torr}$ を達成した。

VLEED 型スピン検出器の建設

MCP を静電半球型アナライザーの内球側へ微調整し、 $\phi 4 \text{ mm}$ の穴を設けて電子偏向器へ電子を振り分けることで、同じ試料ジオメトリーでの ARPES 測定とスピン分解光電子分光測定を可能にした。3次元スピン偏極度を決定するため VLEED 型スピン検出器を 2 台直交する配置で設計・建設を行った。蒸着した金を用いて電子偏向器の電圧値の調整を行った。

VLEED 型スピン検出器の性能評価

蒸着した金のフェルミ端を用いて、スピン分解時のエネルギー分解能 5 meV を達成した。さ

らに、MBE 成長によって得られたピスマス薄膜の表面状態の測定から、装置の有効 Sherman 関数を $S_{\text{eff}}=0.15$ と決定した。

2. トポロジカル結晶絶縁体 SnTe の高分解能 ARPES

2.1 トポロジカル結晶絶縁体 SnTe(001) の高分解能 ARPES

新たなトポロジカル相であるトポロジカル結晶絶縁体の存在を実証するために、その候補物質である SnTe の高分解能 ARPES 測定を行った。その結果、 \bar{X} 近傍に二重ディラック錐型のバンド構造が形成する \bar{X} 点中心の亜鈴形状のホール面を観測した。二重ディラック錐が表面に帰属することを明らかにした。表面状態の形状や出現する波数位置、個数等が理論予測した理論的提案と一致したため、SnTe がトポロジカル結晶絶縁体であると結論した。以上の結果は論文 [63] 中で発表した。

2.2 トポロジカル結晶絶縁体 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (001) の高分解能 ARPES

トポロジカル結晶絶縁体で発現するトポロジカル量子相転移に伴う電子構造の変化を明らかにするため、トポロジカル結晶絶縁体 SnTe と自明な絶縁体 PbTe の混晶系 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の高分解能 ARPES 測定を行った。その結果、 $0.25 < x \leq 1$ がトポロジカル結晶絶縁相であることを明らかにした。また、表面状態が消失しバルクバンドギャップの閉じる振る舞いを観測したことから、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ではトポロジカル量子相転移が $x_c \approx 0.25$ で発現することを示唆した。以上の結果は論文 [70] 中で発表した。

2.3 トポロジカル結晶絶縁体 SnTe(111) の高分解能 ARPES

トポロジカル結晶絶縁体の表面状態は鏡映対称線上に現れるため (111) 表面にも存在することが可能である。トポロジカル表面状態の結晶方位依存性を明らかにするため、ARPES 測定を行った。バンド反転の起こる L 点の射影である $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点近傍においてフェルミ面上でホールポケットによるスペクトル強度を観測した。励起光を変化させた ARPES により $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点に現れた線形なバンド分散が表面バンドであることを明らかにした。これらの結果から、面方位によってディラック錐どうしの混成の有無とバンド反転の起こる波数が同時に一点に射影されるか否かに表面バンドの現れ方が関連することを明らかにした。以上の結果は論文 [76] 中で発表した。

3. 本研究のまとめ

VLEED 型スピン検出器を搭載した高分解能スピン分解光電子分光装置の建設を行い、スピン分解時のエネルギー分解能として 5 meV を達成した。また、装置建設と並行して SnTe の電子構造を高分解能 ARPES 測定で決定し、結晶の保有する鏡映対称性によって定義されたトポロジカル結晶絶縁体であることを実証した。また $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ において $x \approx 0.25$ でトポロジカル量子相転移が発現することを示唆した。トポロジカル結晶絶縁相において Sn 濃度に依存してディラック点の波数位置が鏡映面を移動する現象を観測した。SnTe(111) 面の電子構造を決定し表面ブリルアンゾーンの $\bar{\Gamma}$ 点と \bar{M} 点にそれぞれ中心をもつディラック錐を見出した。以上の結果から、SnTe において確かにトポロジカル結晶絶縁相が実現していると結論した。

4. 今後の展望

本研究では、フェルミ準位近傍の微細電子構造やスピン偏極度を決定できるスピン分解光電子分光装置を開発したが、今後この装置を用いることで、トポロジカル量子相転移に伴う微細なスピン構造の変化を捉えることができるようになることが期待される。さらに、最近注目されているディラック・ワイル半金属などのスピン依存電子状態の研究などへの適用も期待される。また本研究では、SnTe がトポロジカル結晶絶縁体であることを明らかにしたが、今後は、トポロジカル結晶絶縁体を薄膜化することで量子サイズ効果を発現させ、さらに結晶歪みなどによって意図的に鏡映対称性を破ることで、ディラック錐の質量制御などの研究の進展が期待される。

参考文献

- [1] K. von Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, “New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance”, *Physical Review Letters* **45**, 494 (1980).
- [2] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, “Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential”, *Physical Review Letters* **49**, 405 (1982).
- [3] S. Murakami, N. Nagaosa, and S. C. Zhang, “Dissipationless Quantum Spin Current at Room Temperature”, *Science* **301**, 1348 (2003).
- [4] C. L. Kane and E. J. Mele, “Quantum Spin Hall Effect in Graphene”, *Physical Review Letters* **95**, 226801 (2005).
- [5] C. L. Kane and E. J. Mele, “ Z_2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect”, *Physical Review Letters* **95**, 146802 (2005).
- [6] L. Fu and C. L. Kane, “Time reversal polarization and a Z_2 adiabatic spin pump”, *Physical Review B* **74**, 195312 (2006).
- [7] S. Murakami, “Quantum Spin Hall Effect and Enhanced Magnetic Response by Spin-Orbit Coupling”, *Physical Review Letters* **97**, 236805 (2006).
- [8] X.-L. Qi, Y.-S. Wu, and S.-C. Zhang, “Topological quantization of the spin Hall effect in two-dimensional paramagnetic semiconductors”, *Physical Review B* **74**, 085308 (2006).
- [9] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S. C. Zhang, “Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells”, *Science* **314**, 1757 (2006).
- [10] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, “Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells”, *Science* **318**, 766 (2007).

- [11] L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, “Topological Insulators in Three Dimensions”, *Physical Review Letters* **98**, 106803 (2007).
- [12] J. E. Moore and L. Balents, “Topological invariants of time-reversal-invariant band structures”, *Physical Review B* **75**, 121306(R) (2007).
- [13] L. Fu and C. L. Kane, “Topological insulators with inversion symmetry”, *Physical Review B* **76**, 045302 (2007).
- [14] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, “A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase”, *Nature* **452**, 970 (2008).
- [15] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, “Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators”, *Science* **323**, 919 (2009).
- [16] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, “Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface”, *Nature Physics* **5**, 438 (2009).
- [17] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, “Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface”, *Nature Physics* **5**, 398 (2009).
- [18] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi_2Te_3 ”, *Science* **325**, 178 (2009).
- [19] H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, L. Fu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, “Single-Dirac-Cone Topological Surface States in the TlBiSe_2 Class of Topological Semiconductors”, *Physical Review Letters* **105**, 036404 (2010).
- [20] B. Yan, C.-X. Liu, H.-J. Zhang, C.-Y. Yam, X.-L. Qi, T. Frauenheim, and S.-C. Zhang, “Theoretical prediction of topological insulators in thallium-based III-V-VI₂ ternary chalcogenides”, *EPL (Europhysics Letters)* **90**, 37002 (2010).
- [21] K. Kuroda, M. Ye, A. Kimura, S. V. Eremeev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, Y. Ueda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, “Experimental

- Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator Phase in Ternary Chalcogenide TlBiSe₂”, *Physical Review Letters* **105**, 146801 (2010).
- [22] T. Sato, K. Segawa, H. Guo, K. Sugawara, S. Souma, T. Takahashi, and Y. Ando, “Direct Evidence for the Dirac-Cone Topological Surface States in the Ternary Chalcogenide TlBiSe₂”, *Physical Review Letters* **105**, 136802 (2010).
- [23] Y. L. Chen, Z. K. Liu, J. G. Analytis, J.-H. Chu, H. J. Zhang, B. H. Yan, S.-K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, I. R. Fisher, S. C. Zhang, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Single Dirac cone topological surface state and unusual thermoelectric property of compounds from a new topological insulator family”, *Physical Review Letters* **105**, 266401 (2010).
- [24] A. Kitaev, arXiv:0901.2686.
- [25] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, “Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions”, *Physical Review B* **78**, 195125 (2008).
- [26] M. Z. Hasan and C. L. Kane, “Colloquium: Topological insulators”, *Reviews of Modern Physics* **82**, 3045 (2010).
- [27] W.-Y. Shan, H.-Z. Lu, and S.-Q. Shen, “Effective continuous model for surface states and thin films of three-dimensional topological insulators”, *New Journal of Physics* **12**, 043048 (2010).
- [28] M. Büttiker, “Absence of backscattering in the quantum Hall effect in multiprobe conductors”, *Physical Review B* **38**, 9375 (1988).
- [29] C. Liu, T. L. Hughes, X.-L. Qi, K. Wang, and S.-C. Zhang, “Quantum Spin Hall Effect in Inverted Type-II Semiconductors”, *Physical Review Letters* **100**, 236601 (2008).
- [30] L. Du, I. Knez, G. Sullivan, and R.-R. Du, “Robust Helical Edge Transport in Gated InAs/GaSb Bilayers”, *Physical Review Letters* **114**, 096802 (2015).
- [31] Y. Liu and R. E. Allen, “Electronic structure of the semimetals Bi and Sb”, *Physical Review B* **52**, 1566 (1995).
- [32] F. Patthey, W. D. Schneider, and H. Micklitz, “Photoemission study of the Bi(111) surface”, *Physical Review B* **49**, 11293 (1994).

- [33] C. R. Ast and H. Höchst, “Fermi Surface of Bi(111) Measured by Photoemission Spectroscopy”, *Physical Review Letters* **87**, 177602 (2001).
- [34] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Y. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito, and S. Hasegawa, “Role of Spin-Orbit Coupling and Hybridization Effects in the Electronic Structure of Ultrathin Bi Films”, *Physical Review Letters* **97**, 146803 (2006).
- [35] P. Hofmann, “The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties”, *Progress in Surface Science* **81**, 191 (2006).
- [36] A. Takayama, T. Sato, S. Souma, and T. Takahashi, “Giant Out-of-Plane Spin Component and the Asymmetry of Spin Polarization in Surface Rashba States of Bismuth Thin Film”, *Physical Review Letters* **106**, 166401 (2011).
- [37] Y. Ando, “Topological Insulator Materials”, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 102001 (2013).
- [38] T. Sato, K. Segawa, K. Kosaka, S. Souma, K. Nakayama, K. Eto, T. Minami, Y. Ando, and T. Takahashi, “Unexpected mass acquisition of Dirac fermions at the quantum phase transition of a topological insulator”, *Nature Physics* **7**, 840 (2011).
- [39] S.-Y. Xu, Y. Xia, L. A. Wray, S. Jia, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, B. Slomski, A. Bansil, H. Lin, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, “Topological Phase Transition and Texture Inversion in a Tunable Topological Insulator”, *Science* **332**, 560 (2011).
- [40] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* Advanced Texts in Physics (Springer, 2003).
- [41] A. Damascelli, “Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES”, *Physica Scripta* **2004**, 61 (2004).
- [42] J. R. Taylor, *Scattering Theory -The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions* (DOVER, 1972).
- [43] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *QUANTUM MECHANICS -NON-RELATIVISTIC THEORY* (PERGAMON PRESS, 1981).

- [44] 高山あかり, スピン分解光電子分光装置の建設と Bi 薄膜におけるラシュバ効果の研究, PhD thesis, 東北大学大学院, 2013.
- [45] R. Bertacco, D. Onofrio, and F. Ciccacci, “A novel electron spin-polarization detector with very large analyzing power”, *Review of Scientific Instruments* **70**, 3572 (1999).
- [46] E. Tamura and R. Feder, “Theory of spin-polarized secondary-electron emission from ferromagnets”, *Physical Review Letters* **57**, 759 (1986).
- [47] S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, and P. Baltzer, “High-intensity xenon plasma discharge lamp for bulk-sensitive high-resolution photoemission spectroscopy”, *Review of Scientific Instruments* **78**, 123104 (2007).
- [48] S. Souma, A. Takayama, K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi, “Ultrahigh-resolution spin-resolved photoemission spectrometer with a mini Mott detector”, *Review of Scientific Instruments* **81**, 095101 (2010).
- [49] M. H. Berntsen, P. Palmgren, M. Leandersson, A. Hahlin, J. Åhlund, B. Wannberg, M. Månsson, and O. Tjernberg, “A spin- and angle-resolving photoelectron spectrometer”, *Review of Scientific Instruments* **81**, 035104 (2010).
- [50] Y. Lassailly, H.-J. Drouhin, A. J. van der Sluijs, G. Lampel, and C. Marlière, “Spin-dependent transmission of low-energy electrons through ultrathin magnetic layers”, *Physical Review B* **50**, 13054 (1994).
- [51] M. S. Hammond, G. Fahsold, and J. Kirschner, “Absorption and elastic and inelastic reflection of spin-polarized low-energy electrons from Fe(110)”, *Physical Review B* **45**, 6131 (1992).
- [52] D. Tillmann, R. Thiel, and E. Kisker, “Very-low-energy spin-polarized electron diffraction from Fe(001)”, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **77**, 1 (1989).
- [53] L. Fu, “Topological Crystalline Insulators”, *Physical Review Letters* **106**, 106802 (2011).
- [54] T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, and L. Fu, “Topological crystalline insulators in the SnTe material class”, *Nature Communications* **3**, 982 (2012).
- [55] J. O. Dimmock, I. Melngailis, and A. J. Strauss, “Band Structure and Laser Action in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ ”, *Physical Review Letters* **16**, 1193 (1966).

- [56] J. R. Burke Jr., R. S. Allgaier, B. B. Houston Jr., and J. Babiskin, “Shubnikov-de Haas Effect in SnTe”, *Physical Review Letters* **14**, 360 (1965).
- [57] R. S. Allgaier and B. Houston, “Weak-Field Magnetoresistance and the Valence-Band Structure of SnTe”, *Physical Review B* **5**, 2186 (1972).
- [58] P. B. Littlewood, B. Mihaila, R. K. Schulze, D. J. Sarik, J. E. Gubernatis, A. Bostwick, E. Rotenberg, C. P. Opeil, T. Durakiewicz, J. L. Smith, and J. C. Lashley, “Band Structure of SnTe Studied by Photoemission Spectroscopy”, *Physical Review Letters* **105**, 086404 (2010).
- [59] Y. W. Tung and M. L. Cohen, “Relativistic Band Structure and Electronic Properties of SnTe, GeTe, and PbTe”, *Physical Review* **180**, 823 (1969).
- [60] J. S. Melvin and D. C. Hendry, “Self-consistent relativistic energy bands for tin telluride”, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12**, 3003 (1979).
- [61] K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, and H. Murakami, “Doping Induced Evolution of Fermi Surface in Low Carrier Superconductor Tl-Doped PbTe”, *Physical Review Letters* **100**, 227004 (2008).
- [62] Z. Y. Ye, H. X. Deng, H. Z. Wu, S. S. Li, and S. H. Wei, “The origin of electronic band structure anomaly in topological crystalline insulator group-IV tellurides”, *npj Computational Materials* **1**, 15001 (2015).
- [63] Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando, “Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe”, *Nature Physics* **8**, 800 (2012).
- [64] S.-Y. Xu, C. Liu, N. Alidoust, M. Neupane, D. Qian, I. Belopolski, J. D. Denlinger, Y. J. Wang, H. Lin, L. A. Wray, G. Landolt, B. Slomski, J. H. Dil, A. Marcinkova, E. Morosan, Q. Gibson, R. Sankar, F. C. Chou, R. J. Cava, A. Bansil, and M. Z. Hasan, “Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ”, *Nature Communications* **3**, 1192 (2012).
- [65] P. Dziawa, B. J. Kowalski, K. Dybko, R. Buczko, A. Szczerbakow, M. Szot, E. Łusakowska, T. Balasubramanian, B. M. Wojek, M. H. Berntsen, O. Tjernberg, and T. Story, “Topological crystalline insulator states in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ”, *Nature materials* **11**, 1023 (2012).

- [66] X. Gao and M. S. Daw, “Investigation of band inversion in (Pb,Sn)Te alloys using *ab initio* calculations”, Physical Review B **77**, 033103 (2008).
- [67] T. Sato, Y. Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, S. Sasaki, Z. Ren, A. A. Taskin, K. Segawa, and Y. Ando, “Fermiology of the Strongly Spin-Orbit Coupled Superconductor $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$: Implications for Topological Superconductivity”, Physical Review Letters **110**, 206804 (2013).
- [68] L. Esaki and P. J. Stiles, “New Type of Negative Resistance in Barrier Tunneling”, Physical Review Letters **16**, 1108 (1966).
- [69] T. Harada, I. Ohkubo, M. Lippmaa, Y. Sakurai, Y. Matsumoto, S. Muto, H. Koinuma, and M. Oshima, “Spin-Filter Tunnel Junction with Matched Fermi Surfaces”, Physical Review Letters **109**, 076602 (2012).
- [70] Y. Tanaka, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, Z. Ren, M. Novak, K. Segawa, and Y. Ando, “Tunability of the \mathbf{k} -space location of the Dirac cones in the topological crystalline insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ”, Physical Review B **87**, 155105 (2013).
- [71] J. Liu, W. Duan, and L. Fu, “Two types of surface states in topological crystalline insulators”, Physical Review B **88**, 241303(R) (2013).
- [72] S. Safaei, P. Kacman, and R. Buczko, “Topological crystalline insulator (Pb,Sn)Te: Surface states and their spin polarization”, Physical Review B **88**, 045305 (2013).
- [73] A. A. Taskin, F. Yang, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, “Topological surface transport in epitaxial SnTe thin films grown on Bi_2Te_3 ”, Physical Review B **89**, 121302(R) (2014).
- [74] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, Nature **438**, 197 (2005).
- [75] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, “Quasiparticle dynamics in graphene”, Nature Physics **3**, 36 (2007).
- [76] Y. Tanaka, T. Shoman, K. Nakayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, M. Novak, K. Segawa, and Y. Ando, “Two types of Dirac-cone surface states on the (111) surface of the topological crystalline insulator SnTe”, Physical Review B **88**, 235126 (2013).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、大変多くの方々に御指導、御協力を頂きました。心より感謝申し上げます。

指導教官である高橋隆教授には、本研究テーマを与えていただくとともに、研究に対する姿勢・心構えから論文の書き方、口頭発表の仕方にいたるまで、あらゆることを懇切丁寧にご教授いただき、また、学会やシンポジウム、国際会議などに参加し口頭発表をする機会を与えていただきました。さらに、国内外の放射光施設へ出張の機会を与えて頂くなど、その終始熱心なご指導のもとで、博士論文を書き上げることができたことを深く感謝致します。

佐藤宇史准教授には、固体物理に関する基礎的な事柄から、光電子分光の原理、実験装置の仕組み、実験装置の扱い方、実験準備、実験方法、データの解釈、さらには得た実験結果を論文や学会で発表することに至るまで、本研究を行う上で必要なあらゆることを熱心にご指導して頂きました。また多くのトポロジカル絶縁体の基礎的な知識をご教授いただき多くの知見を得ることができました。さらにトポロジカル結晶絶縁体の実験結果の解釈やスピン分解光電子分光装置について深く議論して頂きました。深く感謝致します。

相馬清吾准教授には、光電子分光装置の仕組み、実験技術の基礎、実験装置の仕組み、実験装置の扱い方などを教えていただき、また、光電子分光や固体物理の基礎、トポロジカル絶縁体・トポロジカル結晶絶縁体の研究に有益な物理的知識や研究に対する心構えなどをご教授頂きました。国内外の放射光施設へ出張した際には実験や日常生活において様々なご支援して頂きました。スピン分解光電子分光装置建設に際し多大なご協力を頂きました。深く感謝致します。

菅原克明助教には、装置の使い方や実験の進め方に関して幾多の有益なアドバイスを頂き、スピン分解光電子分光装置建設に関してターゲット作製評価槽の建設やターゲットの作製・処理方法等に御協力頂きましたことを深く感謝致します。

中山耕輔助教には、光電子分光の基礎知識や実験装置の仕組み、実験装置の扱い方、実験準備、データの解析方法などを教えて頂き、また、実験結果を学会で発表のための準備の際に数多くの助言や議論をして頂きました。国内外の放射光施設へ出張した際には実験や日常生活において様々なご支援して頂きました。深く感謝致します。

高山あかり助教には、電子分光の基礎知識や実験装置の仕組み、実験装置の扱い方を教えて頂

き、装置建設の際に多くの御助言を頂きました。また、実験結果を学会で発表のための準備の際に数多くの助言を頂きました。深く感謝致します。

福谷圭祐助教、Ang Ran 氏、荒金俊行博士、Guo Hua 氏、川原卓磨氏、梅澤浩太郎氏、金谷康平氏、高坂研一郎氏、James Kleeman 博士、角藤一君、小松誠君、家城英君、高橋徹君、野村円香さん、正満拓也君、本間康平君、野口英一君、宮田康成君、Giao Phan 君、鈴木克郷君、君塚平太君、Trang Xuan Chi さん、三橋太一君、山田敬子さん、中田優樹君、金山将大君、山村典史君、嶋村奈津美さん、高根大地君、久野雅人君、佐藤基樹君には、研究生活において実験を手伝って頂いたり、日常生活の様々な場面でお世話になりました。WPI-AIMR 本館で実験をしていた後輩の皆様には装置建設に際し多くの御協力を頂きました。深く感謝致します。

また、齊藤研の大沼悠一君、高橋遼君、田代隆治君には、学部時代から遠慮のない議論に付き合ってもらいました。切磋琢磨し合える友人が居たからこそ研究に集中できたので、大沼君、高橋君、田代君には深く感謝致します。

大阪大学産業技術研究所の安藤陽一教授には、トポロジカル結晶絶縁体 SnTe 関連物質の試料を提供して頂いたり、実験結果の解釈や論文の書き方に幾多の有益な助言を頂きましたことを深く感謝致します。

筑波大学数理研究グループの門脇和男教授には、試料を提供して頂いたり、実験結果の解釈への幾多の有益な助言を頂きましたことを深く感謝致します。

MB. Scientific 社の Peter Baltzer 氏、松木満都世氏には、スピン分解光電子分光装置の開発や建設において多大なご協力を頂きましたことを深く感謝致します。

フォトンファクトリーでの実験の際には、組頭広志教授、小野寛太准教授、井波暢人助教をはじめ多くのスタッフの方々にお世話になりました。深く感謝致します。

分子科学研究所 UVSOR での実験では、木村真一准教授、松波雅治助教、酒井雅弘さんをはじめ多くのスタッフの方々にお世話になりましたことを深く感謝致します。

金工場の方々には、実験に必要な精密部品を製作して頂きましたことを感謝致します。極低温センターの方々には、測定に必要な液体ヘリウムを用意して頂きましたことを感謝致します。

最後に、大学および大学院に進学する希望を受け入れ、大学 9 年間の学生生活を精神的にも経済的にも支えていただいた、私の両親と祖父母に深く感謝致します。

発表論文

- (1) “Switching of Dirac-fermion mass at the interface of ultrathin ferromagnet and Rashba metal”
K. Honma, T. Sato, S. Souma, K. Sugawara, Y. Tanaka, and T. Takahashi,
Phys. Rev. Lett. **115** (2015) 266401-1-5
- (2) “Observation of two-dimensional bulk electronic states in superconducting topological insulator heterostructure $\text{Cu}_x(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$: implications for unconventional superconductivity”
K. Nakayama, H. Kimizuka, Y. Tanaka, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando,
Phys. Rev. B **92** (2015) 100508(R)-1-5.
- (3) “Spin- and valley- coupled electronic states in monolayer WSe_2 on bilayer graphene”
K. Sugawara, T. Sato, Y. Tanaka, S. Souma, and T. Takahashi,
Appl. Phys. Lett. **107** (2015) 071601-1-4.
- (4) “Two types of Dirac-cone surface states on the (111) surface of topological crystalline insulator SnTe ”
Y. Tanaka, T. Shoman, K. Nakayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, M. Novak, K. Segawa, and Y. Ando,
Phys. Rev. B **88** (2013) 235126-1-5.
- (5) “Fermiology of the Strongly Spin-Orbit Coupled Superconductor $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$: Implications for Topological Superconductivity”
T. Sato, Y. Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, S. Sasaki, Z. Ren, A. A. Taskin, K. Segawa, and Y. Ando,
Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 206804-1-5.
- (6) “Tunability of the k -space location of the Dirac cones in the topological crystalline insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ”

- Y. Tanaka, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, Zhi Ren, M. Novak, K. Segawa, and Y. Ando,
Phys. Rev. B **87** (2013) 155105-1-5.
- (7) “Manipulation of topological states and the bulk band gap using natural heterostructures of a topological insulator”,
K. Nakayama, K. Eto, Y. Tanaka, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando
Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 236804-1-5.
- (8) “Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe”,
Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando,
Nature Phys. **8** (2012) 800-803.
- (9) “Real-Space Coexistence of Melted Mott phase and Superconductivity in Fe-Substituted $1T$ -TaS₂”,
R. Ang, Y. Tanaka, E. Ieki, K. Nakayama, T. Sato, L. J. Li, W. J. Lu, Y. P. Sun, and T. Takahashi,
Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 176403-1-5.
- (10) “Angle-resolved photoemission spectroscopy of Co-based boride superconductor LaCo₂B₂”,
K. Nakayama, E. Ieki, Y. Tanaka, T. Sato, T. Takahashi, T. Kuroda, H. Mizoguchi, S. W. Kim, and H. Hosono,
Phys. Rev. B **86** (2012) 0145031-5.
- (11) “Isotropic superconducting gaps with enhanced pairing on electron Fermi surfaces in FeTe_{0.55}Se_{0.45}”,
H. Miao, P. Richard, Y. Tanaka, K. Nakayama, T. Qian, K. Umezawa, T. Sato, Y.-M. Xu, Y. B. Shi, N. Xu, X.-P. Wang, P. Zhang, H.-B. Yang, Z.-J. Xu, J. S. Wen, G.-D. Gu, X. Dai, J.-P. Hu, T. Takahashi, and H. Ding,
Phys. Rev. B **85** (2012) 094506-1-6.
- (12) “Evolution of electronic structure upon Cu doping in the topological insulator Bi₂Se₃”,
Y. Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Sato, N. Xu, P. Zhang, P. Richard, H. Ding, Y.

Suzuki, P. Das, K. Kadowaki, and T. Takahashi,
Phys. Rev. B **85** (2012) 125111-1-5.

学会発表

- (1) 「新型スピン分解 ARPES 装置による Bi 系トポロジカル絶縁体薄膜の電子状態の研究」
田中祐輔, 君塚平太, 菅原克明, 相馬清吾, 佐藤宇史, 高橋隆
日本物理学会 (2014 年秋季大会), 関西大学, 2014 年 9 月.
- (2) 「超高分解能スピン分解光電子分光装置の開発」
田中祐輔, 相馬清吾, 菅原克明, 君塚平太, 本間康平, 正満拓也, 佐藤宇史, Peter Baltzer, 高橋隆
日本物理学会 (第 70 回年次大会), 早稲田大学, 2015 年 3 月.
- (3) “Manipulation of topological states in a topological-insulator heterostructure”
Y. Tanaka, K. Nakayama, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, K. Eto, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando
APS March Meeting 2015, San Antonio.
- (4) 「超伝導体 Tl_5Te_3 の電子構造: 高分解能 ARPES」
田中祐輔, 正満拓也, 中山耕輔, 相馬清吾, 佐藤宇史, 高橋隆, 鳥羽俊伸, 佐々木聡, 瀬川耕司, 安藤陽一
日本物理学会 (2014 年秋季大会), 中部大学, 2014 年 9 月.
- (5) 「トポロジカルクリスタル絶縁体 $SnTe$ の電子構造の面方位依存性」
田中祐輔, 正満拓也, 中山耕輔, 相馬清吾, 佐藤宇史, 高橋隆, M. Novak, 瀬川耕司, 安藤陽一
日本物理学会 (第 69 回年次大会), 東海大学, 2014 年 3 月.
- (6) 「トポロジカルクリスタル絶縁体 $(Pb, Sn)Te$ の電子状態: 高分解能 ARPES」
田中祐輔, Z. Ren, 佐藤宇史, 中山耕輔, 相馬清吾, 高橋隆, 瀬川耕司, 安藤陽一
日本物理学会 (2013 年秋季大会), 徳島大学, 2013 年 9 月.
- (7) “High-resolution ARPES study of topological crystalline insulator $SnTe$ ”
Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando

International workshop on strong correlations and angle-resolved photoemission spectroscopy (COPEs13), Hamburg, 2013.

(8) 「トポロジカルクリスタル絶縁体 SnTe の高分解能 ARPES」

田中祐輔, Zhi. Ren, 佐藤宇史, 中山耕輔, 相馬清吾, 高橋隆, 瀬川耕司, 安藤陽一
日本物理学会 (第 68 回年次大会), 広島大学, 2013 年 3 月.

(9) 「 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における多体相互作用: 高分解能 ARPES」

田中祐輔, 中山耕輔, 相馬清吾, 佐藤宇史, N. Xu, P. Zhang, H. Ding, 鈴木悠介, P. Das, 門脇和男, 高橋隆
日本物理学会 (2012 年秋季大会), 横浜国立大学, 2012 年 9 月.

(10) “Unusual doping dependence of electronic structure on $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ revealed by ARPES”

Yusuke Tanaka, K. Nakayama, S. Souma, T. Sato, N. Xu, P. Zhang, P. Richard, H. Ding, Y. Suzuki, P. Das, K. Kadowaki, and T. Takahashi
2012 International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High-Temperature Superconductors, Washington, D.C., 2012.

(11) 「 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の高分解能 ARPES: Cu 濃度依存性」

田中祐輔, 中山耕輔, 相馬清吾, 佐藤宇史, N. Xu, P. Zhang, H. Ding, 鈴木悠介, P. Das, 門脇和男, 高橋隆
日本物理学会 (第 67 回年次大会), 関西学院大学, 2012 年 3 月.

(12) 「 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 超伝導体の高分解能 ARPES」

田中祐輔, 梅澤浩太郎, 中山耕輔, 相馬清吾, 佐藤宇史, 鈴木悠介, Pradip Das, 門脇和男, 高橋隆
日本物理学会 (2011 年秋季大会), 富山大学, 2011 年 9 月.

(13) 「 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ の高分解能 ARPES: Se 濃度依存性」

田中祐輔, 中山耕輔, 梅澤浩太郎, 川原卓磨, 佐藤宇史, H. Miao, T. Qian, P. Richard, H. Ding, H.H. Wen, G.D. Gu, 高橋隆
日本物理学会 (第 66 回年次大会), 新潟大学, 2011 年 3 月.