

博士論文

Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位に
関する研究

濱崎 拓

目次

第一章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 トポロジカル絶縁体	3
1. 1.2.1 概要	3
2. 1.2.2 ベリー位相	6
3. 1.2.3 ブロッセ波数をパラメータとするベリー曲率	9
4. 1.2.4 トポロジカルナンバ	11
1.3 転位	14
5. 1.3.1 概要	14
6. 1.3.2 結晶のすべり変形	15
7. 1.3.3 転位の観察	19
8. 1.3.4 トポロジカル絶縁体中の転位	22
1.4 Bi-Sb 結晶	29
9. 1.4.1 概要	29
10. 1.4.2 結晶構造	30
11. 1.4.3 エネルギーバンド構造	35
12. 1.4.4 転位	37
1.5 本研究の目的及び方法	39
参考文献	40
第二章 マクロスコピックな系における Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の電気伝導に関する研究	43
2.1 緒言	43
2.2 結晶育成	45
13. 2.2.1 実験方法	45
14. 2.2.2 結果および考察	46
15. 2.2.3 まとめ	52
2.3 塑性変形による転位の導入	53
16. 2.3.1 実験方法	53
17. 2.3.2 結果および考察	55
18. 2.3.3 まとめ	63
2.4 転位の TEM 観察	64
19. 2.4.1 実験方法	64

20. 2.4.2	結果および考察.....	65
21. 2.4.3	まとめ.....	73
2.5	電気的特性の測定.....	74
22. 2.5.1	実験方法.....	74
23. 2.5.2	結果および考察.....	75
24. 2.5.3	まとめ.....	81
2.6	小括.....	82
	参考文献.....	83
第三章	メゾスコピックな系における Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の電気伝導に 関する研究.....	85
3.1	緒言.....	85
3.2	結晶育成.....	87
25. 3.2.1	育成方法.....	87
26. 3.2.2	結果および考察.....	89
27. 3.2.3	まとめ.....	96
3.3	塑性変形による転位の導入.....	97
28. 3.3.1	実験方法.....	97
29. 3.3.2	結果および考察.....	99
30. 3.3.3	まとめ.....	104
3.4	転位の TEM 観察.....	105
31. 3.4.1	実験方法.....	105
32. 3.4.2	結果および考察.....	108
33. 3.4.3	まとめ.....	119
3.5	電気抵抗測定.....	120
34. 3.5.1	実験方法.....	120
35. 3.5.2	結果および考察.....	123
36. 3.5.3	まとめ.....	138
3.6	小括.....	139
	参考文献.....	140
第四章	総括.....	141
Appendix 1	145
Appendix 2	149
Appendix 3	151
謝辞	157

第一章 序論

1.1 緒言

トポロジカル絶縁体とは、バルク内部はバンドギャップを有する絶縁体であるが、二次元ではエッジ、三次元では表面に、トポロジカルに保護された伝導状態を有する特異な物質である。このエッジ・表面状態は、非磁性の摂動に対して強固である、ヘリカルスピン偏極と呼ばれる特殊なスピンの状態を持つなどの特筆すべき性質を有している。2005年の理論的な提唱[1]を皮切りに精力的に研究が進められ、2007年には二次元系において、実験的に存在が実証された[2]。三次元系においても、さまざまな物質で、実際にギャップレス表面状態が観測されている[3-10]。トポロジカルに保護された表面・エッジ状態は、その性質を生かして、スピントロニクスや高速動作の電子デバイスなどへの応用が期待されている。また、トポロジカル絶縁体に分類される物質群には、以前より高い熱電変換性能を有する材料として研究されてきたものが多い。この点に着目して、エッジ・表面状態を利用して熱電変換性能をさらに向上させようという研究などもなされている[11-23]。

三次元トポロジカル絶縁体は表面に二次元的な伝導状態を有し、二次元トポロジカル絶縁体はエッジに一次元的な伝導状態を有する。これらの伝導状態は、電子のスピンの向きと運動方向が相互に関連付けられており、弾性散乱によって運動方向を 180° 変える場合には、スピンの向きも反転する必要がある。つまり、トポロジカル絶縁体の表面/エッジ上の伝導状態においては、スピンの向きおよびエネルギーを変えないような完全後方散乱は起こりえない。三次元トポロジカル絶縁体の表面状態は二次元的であるので、完全後方散乱以外の弾性散乱は起こりうるが、一次元的なエッジ状態においては、非磁性の不純物による弾性散乱のすべてが禁止されることになる。通常、このような一次元伝導状態を実現するためには、量子井戸構造などの特殊な構造を用いて二次元トポロジカル絶縁体を作成する必要があったが、近年、三次元トポロジカル絶縁体中の一定の条件を満たす転位に沿っても、このような一次元伝導状態が実現されることが、理論的に予測された [24]。具体的には、次の式を満たした場合である。

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{M} = \pi \pmod{2\pi}, \quad \mathbf{M} = \frac{1}{2}(v_1 \mathbf{G}_1 + v_2 \mathbf{G}_2 + v_3 \mathbf{G}_3)$$

ここで、 \mathbf{b} は転位のバーガースベクトル、 \mathbf{G}_i は基本逆格子ベクトル、 ν_i はトポロジカル不変量と呼ばれる量である。トポロジカル不変量とは、絶縁体を分類する数であり、三次元の場合には、 $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$ の4つがある。前式によれば、ギャップレスな一次元状態を作る転位は、 ν_1, ν_2, ν_3 のうち少なくとも1つが0でないような物質中にのみ導入され得る。これに加えて、2013年には、Slagerらによって行われた新たな理論的研究により、上式を満たさないような転位であっても、 $\mathbf{K} - \mathbf{b} - \mathbf{t}$ ルールと呼ばれる新たなルールを満たせば、伝導状態を持ちうることが予想された[25]。

二次元トポロジカル絶縁体のエッジ状態と比較したとき、転位上の伝導状態のメリットとしては次のようなことが考えられる。

- ・三次元結晶に塑性変形を加えることにより導入可能であるため、二次元トポロジカル絶縁体よりも作成が容易である。
- ・エッジ状態とは異なり、転位密度を増やすことでチャネル数を増やすことができる。
- ・バルク内部に存在するため、酸化などによる影響が小さい。

しかしながら、そもそも伝導転位が導入されうるトポロジカル絶縁体の数が少ないことや、伝導状態の形成条件を満たすようなバーガースベクトルを持った転位が結晶構造的に導入されにくいこと、加えてトポロジカル絶縁体のバルク絶縁性の低さや、表面のギャップレス状態との競合などの問題から、転位上の伝導状態の実験的な確認は未だなされていない。

本研究では、三次元トポロジカル絶縁体中に導入される転位のギャップレス状態の存在の実験的証明を目的とした。物質として、トポロジカルナンバー $(\nu_0; \nu_1 \nu_2 \nu_3) = (1; 111)$ に分類される三次元トポロジカル絶縁体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.07 < x < 0.22$)を用いた。Slagerらの分類に従えば、この物質は $T - r\bar{3}_L$ に分類される。

1.2 トポロジカル絶縁体

1.2.1 概要

トポロジカル絶縁体とは、物質の電子状態から計算されるトポロジカル不変量ないしトポロジカルナンバーと呼ばれる整数値が、通常の絶縁体とは異なる物質のことである。

トポロジカル不変量とは、形を連続変形させても変わらない量であり、例えば、穴の数がそれに当たる。Fig. 1-1 に示した青の立体同士は、粘土のように形を連続変形させることにより互いに移り変わることができ、赤の立体同士も同様に連続変形によって同じ形になりうる。しかしながら、青の立体と赤の立体は、穴を開ける（穴をふさぐ）という不連続な変形を行わなければ、互いに移り変わることができない。つまり、青の立体と赤の立体は、穴の数というトポロジカル不変量によって隔てられている。他の例として、輪の表裏を区別できるか否かをトポロジカル不変量として考えると、通常の輪（トポロジカル不変量：0）とメビウスの輪（トポロジカル不変量：1）は、トポロジカルに異なるものであるといえる。メビウスの輪を一度切断し、もう一度同方向に半ひねりを加えて再度接続した場合、表裏の区別がつくようになるため、そのトポロジカル不変量は0となる。同様に半ひねりを三回加えた場合は1、四回加えた場合は0となる。一般に、半ひねりを加えた回数が偶数の時、トポロジカル不変量は0、奇数の時1となり、0か1の二つの値で全ての場合を表すことができる。このような場合のトポロジカル不変量は、 Z_2 指数と呼ばれる。

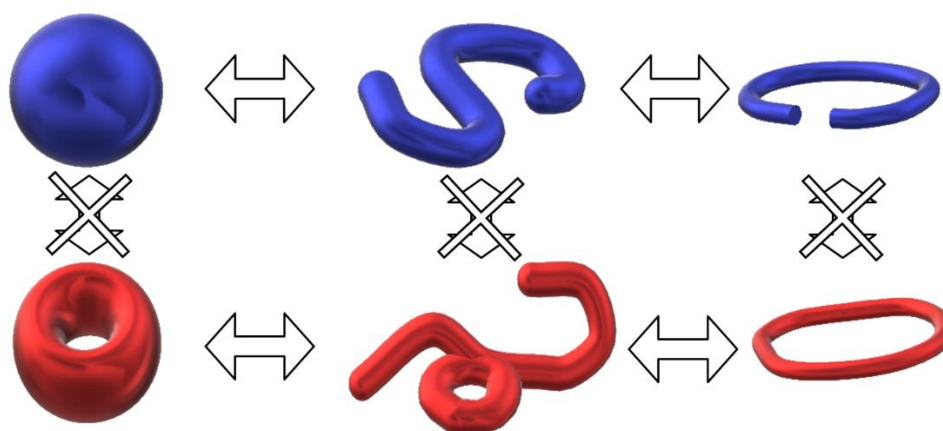


Fig. 1-1 穴の数というトポロジーによって隔てられた二種類の立体

トポロジカル絶縁体のトポロジカルナンバーは、波動関数のパリティに基づいて計算されるため、偶奇性に対応した二つの値で表される。このため、トポロジカル絶縁体においても、トポロジカルナンバーは Z_2 指数である。通常の絶縁体とトポロジカル絶縁体は、バルクのギャップを閉じずにハミルトニアンを連続変形させても互いに移り変わることができないため、トポロジカルに異なる相である。二次元の場合、トポロジカルナンバーは、 $\nu=0$ か $\nu=1$ の二つの値をとり、 $\nu=0$ が通常の絶縁体、 $\nu=1$ がトポロジカル絶縁体に対応している。 $\nu=1$ の場合には、少なくとも一つ、エッジにギャップレス状態の対ができるが、 $\nu=0$ の場合には、ギャップレス状態の対は、0か偶数である (Fig. 1-2)。また、 $\nu=0$ の場合には、偶数対のギャップレス状態は、非磁性の摂動によってギャップを開けることが分かっている[26]。対して、 $\nu=1$ の場合には、ギャップレスエッジ状態はトポロジカルに保護されているため、非磁性の摂動によってギャップを開けることはない。このように、トポロジカル絶縁体のギャップレスエッジ (表面) 状態は、バルクのトポロジカルな性質を反映したものであるため、エッジ (表面) の詳細に依らない。

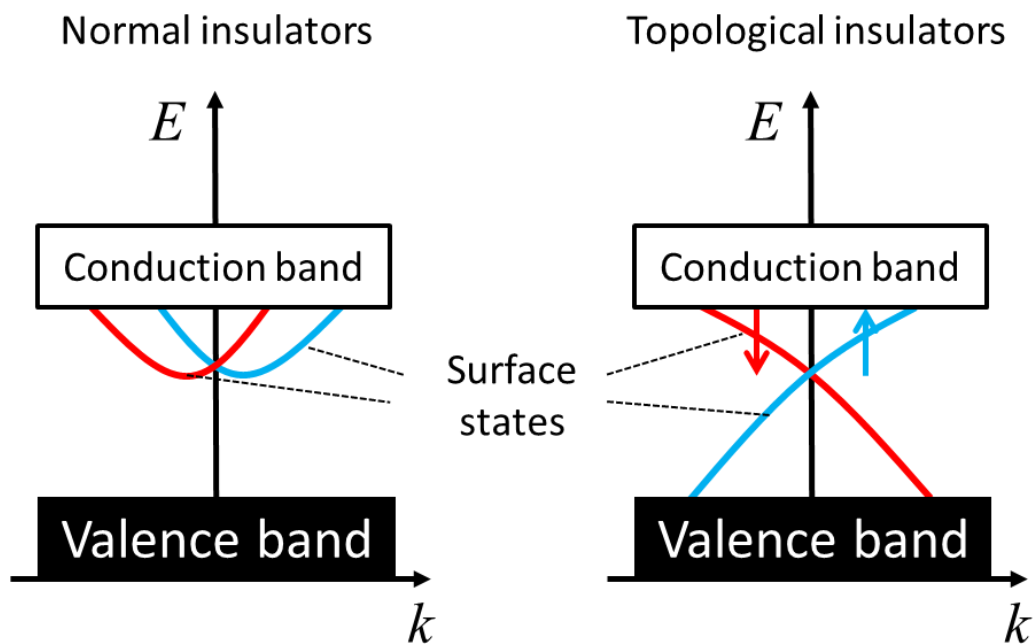


Fig. 1-2 通常の絶縁体とトポロジカル絶縁体の表面状態

トポロジカル絶縁体のエッジ・表面に表れるトポロジカルに保護されたギャップレス状態は、2つの大きな特徴を持っている。一つは、ギャップレス状態の分散関係が、グラフェンに見られるような直線的な X 字型になっていることである。これは、ディラック方程式において、粒子の静止質量が 0 の時に見られる分散関係で近似できる。このことは、トポロジカル絶縁体のギャップレスエッジ・表面状態が、静止質量 0 のディラック方程式によって有効的に記述できることを意味している[27]。そのため、トポロジカル絶縁体のエッジ・表面を運動する電子は、高い移動度を有すると考えられる。

第二の特徴は、ギャップレスエッジ・表面に表れる電子が、特殊なスピン配向を有していることである (Fig. 1-3)。ギャップレスエッジ・表面上の電子のスピンは、常に運動方向に直交しており、運動方向の符号が反転すると、スピンの向きも反転する。非磁性不純物による散乱では、スピンを反転させることができないため、エッジ状態は、非磁性不純物による後方散乱を受けない[28]。表面状態においても、完全後方散乱 (180° 向きを変える散乱) は禁止されている。トポロジカル絶縁体のエッジ・表面では、平衡状態でも常にスピン流が流れており、ここに電流を流せば、特定方向へのスピン偏極を作り出すことができる。


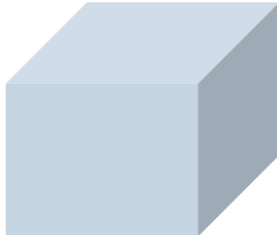
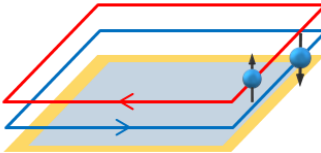
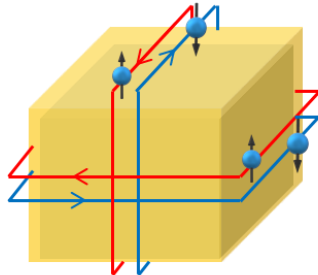
	2D	3D
Normal Insulators		
Topological Insulators		

Fig. 1-3 二次元および三次元の通常の絶縁体とトポロジカル絶縁体

1.2.2 ベリー位相

ベリー位相[29]とは、複数のパラメータに依存するハミルトニアン $H(\mathbf{R}(t))$ の固有状態が、どのようにパラメータに依存するかに着目した時、定義される量である。

時間に依存するパラメータ群 $\mathbf{R}(t)$ を考える。このパラメータ群 $\mathbf{R}(t)$ に依存するハミルトニアン $H(\mathbf{R}(t))$ の固有エネルギー $E_n(\mathbf{R}(t))$ と固有状態 $|\varphi_n(\mathbf{R}(t))\rangle$ も $\mathbf{R}(t)$ に依存する。 t を、系が別の固有状態に飛び移らない程度にゆっくり変化させる場合を考え、状態 $|\Phi(t)\rangle$ の時間発展を計算する。

$|\Phi(t=0)\rangle = |\varphi_n(\mathbf{R}(t=0))\rangle$ とする。時間に依存するシュレディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle = H(\mathbf{R}(t)) |\Phi(t)\rangle$$

t に依存する位相を $\theta(t)$ とおくと、

$$|\Phi(t)\rangle = e^{i\theta(t)} |\varphi_n(\mathbf{R}(t))\rangle$$

時間に依存するシュレディンガー方程式に代入して、

$$\hbar e^{i\theta(t)} \left(-\frac{d\theta(t)}{dt} |\varphi_n(\mathbf{R}(t))\rangle + i \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_n(\mathbf{R}(t))\rangle \right) = E_n(\mathbf{R}(t)) e^{i\theta(t)} |\varphi_n(\mathbf{R}(t))\rangle$$

$\langle \varphi_n(\mathbf{R}(t)) |$ を左からかけて、

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = i \langle \varphi_n(\mathbf{R}(t)) | \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_n(\mathbf{R}(t))\rangle - \frac{1}{\hbar} E_n(\mathbf{R}(t))$$

よって、

$$\begin{aligned} \theta(t) &= -\frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' E_n(\mathbf{R}(t')) + i \int_0^t dt' \langle \varphi_n(\mathbf{R}(t')) | \frac{\partial}{\partial t'} |\varphi_n(\mathbf{R}(t'))\rangle \\ &= -\int_0^t dt' \frac{E_n(\mathbf{R}(t'))}{\hbar} + \gamma(t) \end{aligned}$$

ただし

$$\gamma(t) = i \int_0^t dt' \langle \varphi_n(\mathbf{R}(t')) | \frac{\partial}{\partial t'} | \varphi_n(\mathbf{R}(t')) \rangle$$

$\theta(t)$ の第一項は、時間に依存するシュレディンガー方程式で必ず表れる位相部分である。第二項 $\gamma(t)$ は、 \mathbf{R} が t に依存する場合にのみ表れる位相であり、ベリー位相と呼ばれる。

固有状態の位相の選び方には自由度があるので、任意の位相を付け足しても良い。このような変換をゲージ変換と呼ぶ。観測可能量は、任意の位相の付け足しでは変化しないため、ゲージ変換によって不変である。ベリー位相は、一般にゲージ変換によって不変ではないため、観測可能量ではない。しかし、積分範囲 0 から T で、 $\mathbf{R}(0) = \mathbf{R}(T)$ の時、ベリー位相は、パラメータ空間上の同一点間の位相差を見ているため、観測可能量であり、ゲージ不変となる。このとき、

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= i \int_0^t dt' \langle \varphi_n(\mathbf{R}(t')) | \frac{\partial}{\partial t'} | \varphi_n(\mathbf{R}(t')) \rangle \\ &= i \oint_c d\mathbf{R} \langle \varphi_n(\mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} | \varphi_n(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \oint_c d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

と表される。ただし、 $\mathbf{A}_n(\mathbf{R})$ は、

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = i \langle \varphi_n(\mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} | \varphi_n(\mathbf{R}) \rangle$$

で定義されるベクトル場である。 $\mathbf{A}_n(\mathbf{R})$ の回転を $\mathbf{B}_n(\mathbf{R})$ と定義すると、ストークスの定理より、

$$\gamma(t) = \oint_c d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = \int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_n(\mathbf{R})$$

\mathbf{A}_n と \mathbf{B}_n は、電磁気学のベクトルポテンシャルと磁束密度にそれぞれ類似しており、 \mathbf{A}_n はベリー接続、 \mathbf{B}_n はベリー曲率と呼ばれる。三次元において完全反対称テンソルを用いると、

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) &= \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times (i \langle \varphi_n(\mathbf{R}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} | \varphi_n(\mathbf{R}) \rangle) \\
&= i \sum \varepsilon_{ijk} \nabla_j \langle \varphi_n(\mathbf{R}) | \nabla_k | \varphi_n(\mathbf{R}) \rangle \\
&= i \sum \varepsilon_{ijk} \sum_l \frac{\partial}{\partial R_j} (\varphi_{n,l}^*(\mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial R_k} \varphi_{n,l}(\mathbf{R})) \\
&= i \sum \varepsilon_{ijk} \sum_l (\frac{\partial}{\partial R_j} \varphi_{n,l}^*(\mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial R_k} \varphi_{n,l}(\mathbf{R}) + \varphi_{n,l}^*(\mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial R_j \partial R_k} \varphi_{n,l}(\mathbf{R}))
\end{aligned}$$

第二項はjとkの入れ替えでキャンセルするので、

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = i \langle \frac{\partial \varphi_n}{\partial \mathbf{R}} | \times | \frac{\partial \varphi_n}{\partial \mathbf{R}} \rangle$$

である。成分表示すると、

$$\mathbf{B}_{n,i}(\mathbf{R}) = i \varepsilon_{ijk} \langle \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_j} | \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_k} \rangle = i \varepsilon_{ijk} \sum_m \langle \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_j} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_k} \rangle$$

mに関する和のうち、 $m = n$ の項は0となるので、 $m \neq n$ の項について考える。 $H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$ を R_k で微分して、左から $\langle \varphi_m |$ をかける。

$$\langle \varphi_m | \frac{\partial H}{\partial R_k} | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_m | H | \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_k} \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial R_k} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_m | E_n | \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_k} \rangle$$

$$\langle \varphi_m | \frac{\partial H}{\partial R_k} | \varphi_n \rangle + E_m \langle \varphi_m | \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_k} \rangle = E_n \langle \varphi_m | \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_k} \rangle$$

$$\langle \varphi_m | \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_k} \rangle = \frac{\langle \varphi_m | \frac{\partial H}{\partial R_k} | \varphi_n \rangle}{E_n - E_m}$$

同様に、

$$\langle \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_j} | \varphi_m \rangle = \frac{\langle \varphi_n | \frac{\partial H}{\partial R_j} | \varphi_m \rangle}{E_n - E_m}$$

よって $\mathbf{B}_{n,i}(\mathbf{R})$ は、

$$\mathbf{B}_{n,i}(\mathbf{R}) = i\varepsilon_{ijk} \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle \varphi_n | \frac{\partial H}{\partial R_j} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \frac{\partial H}{\partial R_k} | \varphi_n \rangle}{(E_n - E_m)^2}$$

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = i \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle \varphi_n | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}} | \varphi_m \rangle \times \langle \varphi_m | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}} | \varphi_n \rangle}{(E_n - E_m)^2}$$

これが、一般的なパラメータ \mathbf{R} についての、ベリー曲率の表式である。 φ_n, φ_m ともにブラとケットが対になって現れているため、位相を付け足しても、 $\mathbf{B}_n(\mathbf{R})$ は変化しない。つまり、 $\mathbf{B}_n(\mathbf{R})$ はゲージ不変であることが分かる。また、着目しているバンドに、他のバンドが接近する時、 $\mathbf{B}_n(\mathbf{R})$ が増大することが分かる。

1.2.3 ブロッチ波数をパラメータとするベリー曲率

ベリー曲率は、一般のパラメータ \mathbf{R} について定義される量であり、 \mathbf{R} の選び方によって様々なベリー曲率が存在する。トポロジカル相の起源となるベリー曲率として、ブロッチ波数 \mathbf{k} をパラメータに選んだ場合を考える[30]。

結晶中のポテンシャルが、基本並進ベクトル \mathbf{a} に関して周期的である時、ハミルトニアン H の固有状態は、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

で表される。シュレディンガー方程式 $H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ に、上記の固有状態を代入すると、

$$He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ee^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$H_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

このようにして、 \mathbf{k} に依存する $H_{\mathbf{k}}$ を考えると、 \mathbf{k} 空間でのベリー接続 $\mathbf{A}_n(\mathbf{k})$ およびベリー曲率 $\mathbf{B}_n(\mathbf{k})$ を定義できる。この $\mathbf{A}_n(\mathbf{k})$ や $\mathbf{B}_n(\mathbf{k})$ は、種々のホール効果などの物理現象に現れてくることが知られている。

例えば、二次元系におけるホール伝導度は、

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{h} \int \frac{dk^2}{2\pi} \sum_n f(E_{n\mathbf{k}}) B_{n,z}(\mathbf{k})$$

となることが知られている。二次元系を考えているので、ベリー曲率はz成分だけが現れている。 $f(E_{n\mathbf{k}})$ はフェルミ分布関数である。

絶対零度のバンド絶縁体を考えると、

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{h} \sum_n \int_{E_{n\mathbf{k}} < E_F} \frac{dk^2}{2\pi} B_{n,z}(\mathbf{k}) = -\frac{e^2}{h} \sum_{n:\text{filled}} Ch_n, \quad Ch_n \equiv \int_{BZ} \frac{dk^2}{2\pi} B_{n,z}(\mathbf{k})$$

と表される。 Ch_n は、ベリー曲率のブリルアンゾーン積分を 2π で割ったものであり、チャーン数と呼ばれるトポロジカルナンバーの一種である。ホール伝導率は、 $-\frac{e^2}{h}$ に、充填されているバンドのチャーン数の総和をかけたものになっている。チャーン数を $A_n(\mathbf{k})$ で表すと、

$$Ch_n = \oint_{\partial BZ} A_n(\mathbf{k}) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{2\pi}$$

となり、ベリー接続をブリルアンゾーンの周上で積分したものである。ブリルアンゾーン周上での線積分は、ブリルアンゾーンの周期性から、同一線上を往復して積分することと等価なため、通常はゼロになる。つまり、チャーン数が値を持つためには、ブリルアンゾーン内で、波動関数に特異点が存在しなければならない。その場合、特異点周りの波動関数を、ゲージ変換で結び付いた、その領域で特異性を持たないような波動関数で置き換えて、チャーン数を計算する必要がある。つまり、チャーン数は、

$$\begin{aligned} Ch_n &= \oint_C (A^H(\mathbf{k}) - A^I(\mathbf{k})) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{2\pi} = \oint_C i(\langle u_{\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{\mathbf{k}} \rangle - \langle e^{i\theta(\mathbf{k})} u_{\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | e^{i\theta(\mathbf{k})} u_{\mathbf{k}} \rangle) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{2\pi} \\ &= -\oint_C i(\nabla_{\mathbf{k}}(i\theta(\mathbf{k})) \langle u_{\mathbf{k}} | u_{\mathbf{k}} \rangle) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{2\pi} = \oint_C \nabla_{\mathbf{k}} \theta(\mathbf{k}) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{2\pi} \end{aligned}$$

となり、波数空間を一周した時の位相変化を 2π で割ったものになる。波動関数の一価連続性から、この位相変化は 2π の整数倍となる必要があり、つまり、チャーン数は整数になる。二次元バンド絶縁体のホール伝導率は $\frac{e^2}{h}$ のチャーン数倍であるため、とびとびの値しかとることができない。このことから、磁場中の二次元電子系において観測される整数量子ホール効果が説明される。このホール伝導率が、磁場や電子密度のわずかな

変化（ハミルトニアン連続変形）によらず一定値をとるのは、チャーン数というトポロジカルナンバーに関係しているためである。

1.2.4 トポロジカルナンバー

各種のホール効果の式には、チャーン数と呼ばれるトポロジカルナンバーが現れ、伝導度の量子化などの特異な物性の起源となっている。トポロジカル絶縁体においても、チャーン数は重要な役割を果たしており、エッジや表面にできる状態の数と対応している。

トポロジカル絶縁体におけるチャーン数は、あらゆる整数値をとり得るが、チャーン数 N が偶数値の場合は、 $N = 0$ に帰着され、 N が奇数値の場合には、 $N = 1$ に帰着されることが分かっている。エッジ状態が偶数の場合には、摂動によってギャップが開き、エッジ状態が 0 になり得るが、奇数の場合には、摂動がかかっても、少なくとも1つのエッジ状態が残るためである（Fig. 1-4）。二次元の絶縁体の場合には、一つのトポロジカルナンバー ν が定義され、 $\nu = 0$ が通常の絶縁体、 $\nu = 1$ がトポロジカル絶縁体と呼ばれる。 $\nu = 0$ のときエッジ状態の数は偶数、 $\nu = 1$ のとき奇数となる。三次元トポロジカル絶縁体の場合には、トポロジカルナンバーは $(\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3)$ の4つ定義され、そのすべてが 0 となるものを通常の絶縁体、一つ以上が 1 となるものをトポロジカル絶縁体と呼ぶ。 $\nu_0 = 1$ の場合にはどの方位の面にも表面状態が存在し、強いトポロジカル絶縁体とよばれる。 $\nu_0 = 0$ であり $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ のうち一つ以上が 1 のときには、表面状態が現れる面が限られる。 $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ は、結晶のどの方位に表面状態が現れるかという情報を持った量であり、例えば弱いトポロジカル絶縁体の場合、 $(\nu_1\nu_2\nu_3) = (100)$ のときには、 $[100]$ 方向に二次元トポロジカル絶縁体が積層したものと考えることができる。しかし、これは $[100]$ 方向に数原子層程度に薄い場合の話であり、系が厚い場合には、二次元トポロジカル絶縁体の積層体とは異なる性質を示すことが指摘されている[31]。

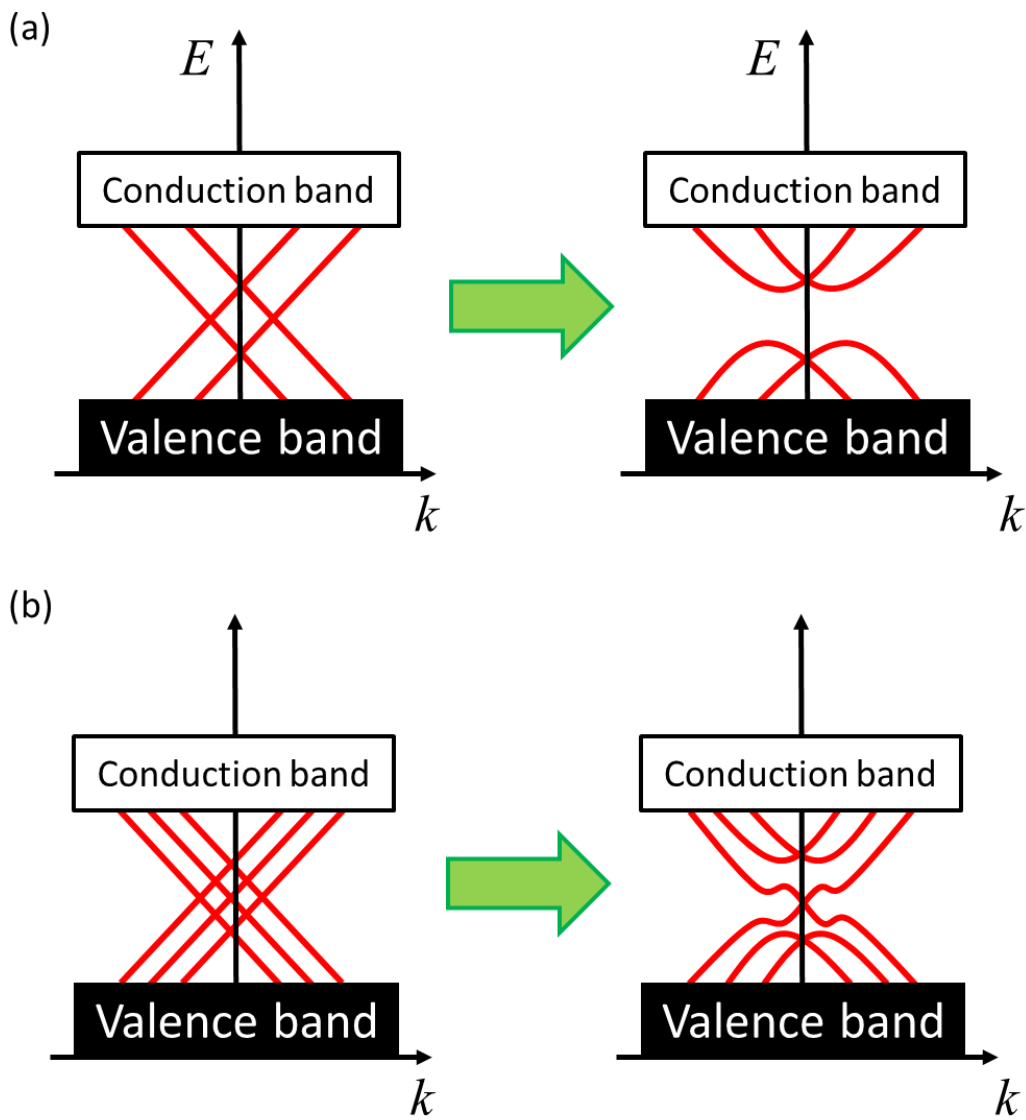


Fig. 1-4 エッジ状態が(a)偶数の場合と(b)奇数の場合のバンド構造の摂動による変化

トポロジカルナンバを計算する方法はいくつかあるが、固有状態のパリティ固有値から求める方法が簡便である。ブリルアンゾーン中には、その周期性のために、 $k = 0$ の他にも、 \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ が等価になる波数が存在する。これを、時間反転不変運動量 (time-reversal invariant momentum : TRIM) と呼ぶ。つまり、 \mathbf{G} を基本逆格子ベクトルとした時、 $\mathbf{k} \equiv -\mathbf{k}(\text{mod } \mathbf{G})$ となる波数である。二次元の場合には4つあり、 $\Gamma_i = 0, \frac{\mathbf{G}_1}{2}, \frac{\mathbf{G}_2}{2}, \frac{\mathbf{G}_1+\mathbf{G}_2}{2}$ である。各 TRIM Γ_i での、 m 番目の状態のパリティ固有値を $\xi_m(\Gamma_i)$ と書く。クラマース対になっている二状態のパリティ固有値は等しいので、そのうち一つを選び、フェルミエネルギーまでの状態のパリティを掛け合わせたものを、 $\delta(\Gamma_i) = \prod_n \xi_{2n}(\Gamma_i)$ とする。二次元の4つの TRIM で、 $\delta(\Gamma_i)$ の積をとると、 $\prod_{i=1}^4 \delta(\Gamma_i) = (-1)^\nu$ となり、この ν が二次元のトポロジカルナンバである。つまり、 $\delta(\Gamma_i)$ が奇数個の TRIM で-1となる時、物質がトポロジカル絶縁体となっていると言える。チャーン数が非自明な値をとるためには、ブリルアンゾーン内に特異点を持つ必要があるが、これは、バンド反転によって生じ得る。バンド反転を起こした場合、フェルミエネルギー付近の状態のパリティ固有値も変化するため、このような方法でトポロジカルナンバを計算し得るのである。

三次元ブリルアンゾーン内には、 $\Gamma_i = \frac{1}{2}(n_1\mathbf{G}_1 + n_2\mathbf{G}_2 + n_3\mathbf{G}_3), n_i = 0, 1$ の8つの TRIM が存在する。4つのトポロジカルナンバ $(\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3)$ のうち、 ν_0 は、二次元トポロジカル絶縁体と同様に、8つ全ての TRIM における $\delta(\Gamma_i)$ の積の指数で表現される。他の3つは、特定方向の4つの TRIM における $\delta(\Gamma_i)$ の積の指数で表現される。つまり、

$$(-1)^{\nu_0} = \prod_{i=1}^8 \delta(\Gamma_i) \quad , \quad (-1)^{\nu_j} = \prod_{n_j=1; n_{i \neq j}=0,1} \delta(\Gamma_i)$$

である。前に述べたとおり、 $\nu_0 = 0$ の時には、ある方位の面には表面状態が存在せず、 $\nu_0 = 1$ の時には、どの方位にも強固な表面状態が存在する。そのため、 $\nu_0 = 0$ のトポロジカル絶縁体を、弱いトポロジカル絶縁体 (weak topological insulator : WTI)、 $\nu_0 = 1$ のトポロジカル絶縁体を、強いトポロジカル絶縁体 (strong topological insulator : STI) と呼ぶ。 $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ は、値が非自明であっても、強固な表面状態の存在を保証するものではないため、通常は ν_0 の値が最重要視されるが、転位に沿った一次元ギャップレス状態の発現においては、欠かすことのできない重要な量である。

1.3 転位

1.3.1 概要

多くの物質は、ガラスなどの特殊な例を除けば、原子が規則正しく格子状に並んだ構造を単位としてできている。 10^{23} 個という膨大な数の原子の配列が、一つの間違いもなく続いているというのは、直感的にも考えにくく、物質中にはいくつもの欠陥が導入されていると考えるのが普通である。実際、結晶中には、ゼロ次元、一次元、二次元などの多種の欠陥が含まれていることが知られている。ゼロ次元欠陥としては、完全結晶では存在しないはずの位置に原子が入り込んだ格子間原子や、存在するべき場所から原子が抜けている原子空孔などがある。これらの欠陥は、まとめて点欠陥と呼ばれ、熱力学的な安定性から、結晶内に必ず存在している。一次元の欠陥は転位と呼ばれ、例えば Fig. 1-5(a)の赤線部のような構造である。二次元の欠陥には、方位の異なる結晶と結晶の境界である粒界や、二つの結晶の一定角度での接合面である双晶 (Fig. 1-5(b))、物質の表面などがある。

これらの欠陥は、物質の機械強度や光・電気特性など、さまざまな物性に影響を持つ。また、材料の変形において重要な役割を演じる。

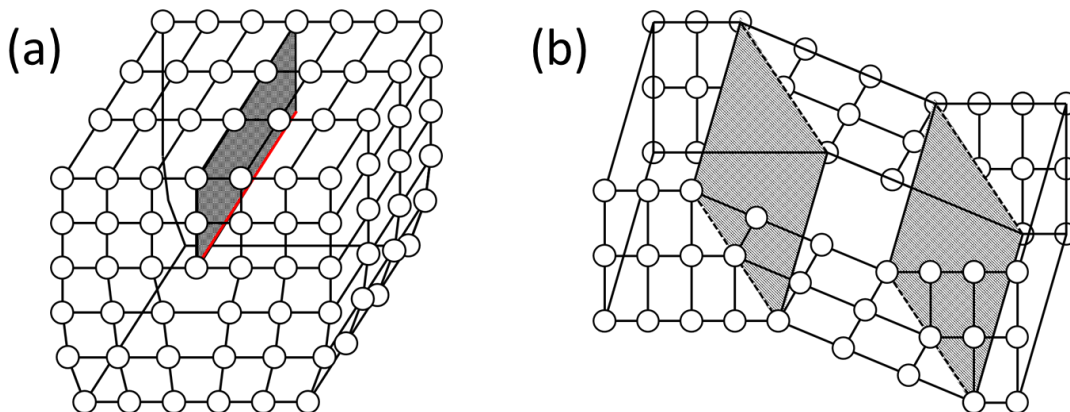
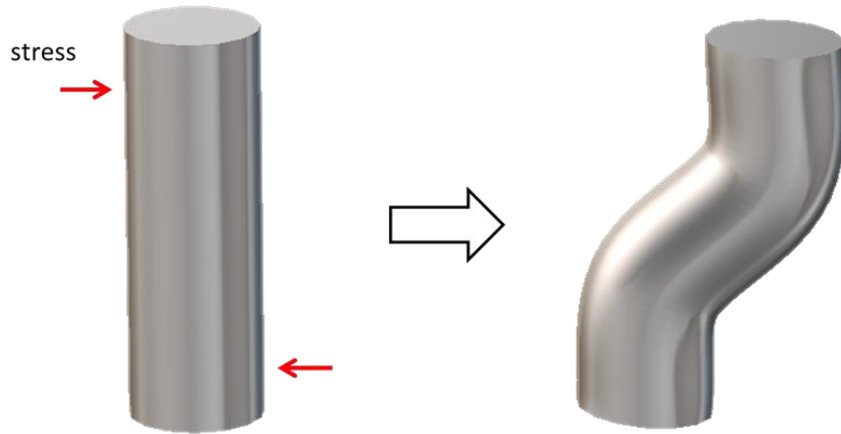


Fig. 1-5 結晶欠陥の模式図 (a)転位、(b)双晶

1.3.2 結晶のすべり変形

ばねに力をかけて引き伸ばす際、引き伸ばす長さが充分短い場合には、力を取り除くと、ばねは元の長さに戻る。引き伸ばす長さがある一定値を超えると、力を取り除いても、ばねは永久変形してしまい、元に戻らなくなる。元に戻るような範囲の変形を弾性変形、元に戻らないような範囲の変形を塑性変形と呼ぶ。塑性変形は原子面のすべりによって進行し、原子面のすべりは原子間の結合が一度切れて、結合の相手が変わった場合に起こると考えることができる。しかしながら、原子面上の全ての結合が一度に切れて変形すると考えた場合に計算される塑性変形に必要な力は、実際の金属材料などで測定される力よりも桁違いに大きく、塑性変形は別の機構で起こっているものと考えるのが妥当である。そこで考えられたのが、転位線の移動による変形機構である (Fig. 1-6)。この変形機構では、同時に結合を切る原子はすべり面全体の一部のみであり、塑性変形に必要な応力は非常に小さくて済む。結晶は、すでにすべった部分と、まだすべっていない部分に分けられ、その境界に応力がしわ寄せされる。この部分が転位線である。Fig. 1-6 の転位では、転位線と、転位線の運動方向が直交している。このような転位は刃状転位とよばれる。転位線と、転位線の運動方向が平行であるような転位は、らせん転位と呼ばれる。この二つが代表的な転位であるが、転位線とすべり方向は任意の角を成していても構わないし、転位線が直線である必要もない。そのような、らせん転位と刃状転位の両方の成分を持つ転位は、混合転位と呼ばれる。転位は、転位線の向きと、すべり方向によって指定されるが、このすべり方向は、バーガースベクトル (Burgers vector) と呼ばれ、転位の一般的性質を特徴づける重要な量である。バーガースベクトルは、次のようにして定義される。

(a)



(b)

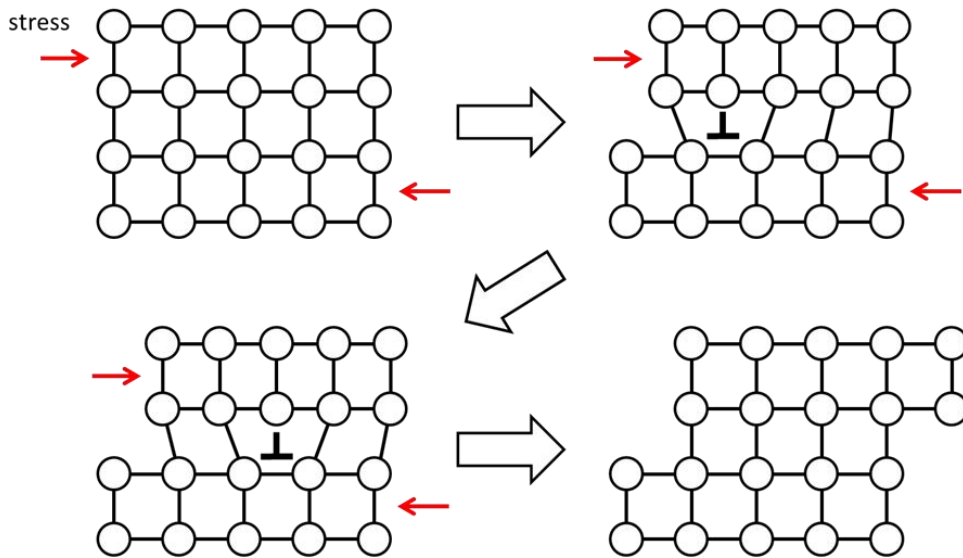


Fig. 1-6 結晶の塑性変形 (a)マクロスコピック、(b)ミクросコピック

Fig. 1-7(a)のように、転位線の方角を見ている方向にとり、転位を囲うような反時計回りの回路を考える。転位を含まない理想結晶中で同じ回路を考えると、理想結晶中での対応回路は、始点と終点が一致せず、閉じることができない。この回路を閉じるのに必要なベクトル（対応回路の終点Fから始点Sへのベクトル）を、バーガースベクトルと定義する。Fig. 1-7(b)中に青色で示した矢印がバーガースベクトルである。図は刃状転位であるが、らせん転位や混合転位でも同じように定義される。図の赤色の回路をバーガス回路と呼ぶ。バーガス回路を転位線に沿って動かしても、バーガースベクトルが変化することはない。つまり、転位線が結晶中で終端することはなく、直線的に、あるいは曲線を描いて結晶端へ抜けたり、結晶中でループを描いたりしている。バーガス回路中に転位を複数含む場合、その回路のバーガースベクトルは、個々の転位のバーガースベクトルの和になるので、一本の転位線が、そのバーガースベクトルの和が元の転位線のバーガースベクトルに等しいような複数の転位線に枝分かれすることは起こり得る。同様に、複数の転位線が集まって一本の転位線に変わるということも、実際の結晶中で起こっている。

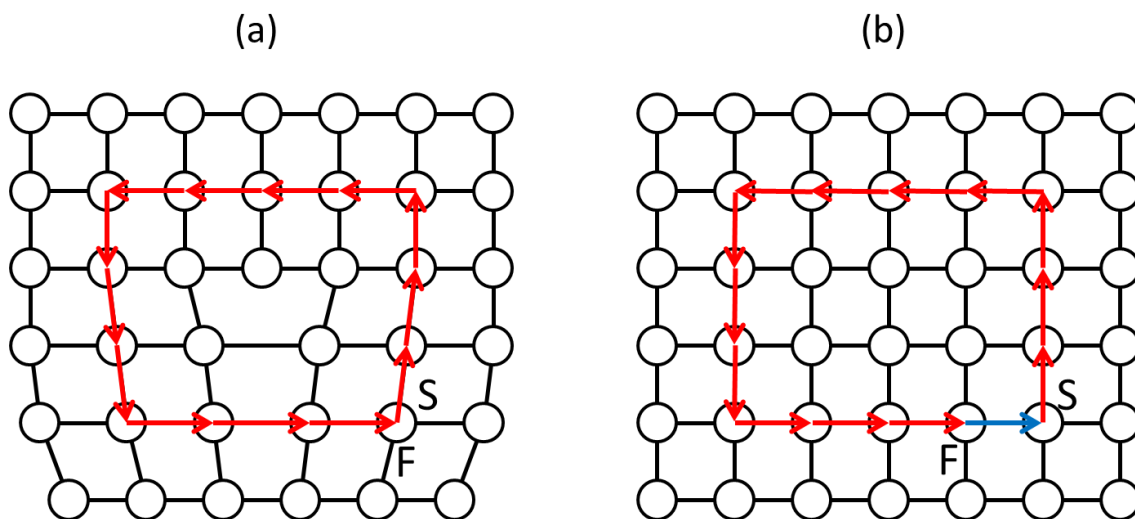


Fig. 1-7 バーガースベクトルの定義 (a)転位を囲う回路
(b)理想結晶中の(a)の対応回路

Fig. 1-6(b)に示したように、結晶中での転位の運動は基本的に決まった原子面上で起こる。その結果、転位の運動による結晶の変形は、特定の面が、特定の方向にすべるような機構で起こる。このような変形をすべり変形と呼び、すべりが起こる面をすべり面、方向をすべり方向と呼ぶ。すべり変形は、すべり面とすべり方向の組み合わせで特徴づけることができる。これらをまとめてすべり系と呼ぶ。Fig. 1-8にすべり変形の模式図を示す。図から分かるように、すべり変形後の試料側面は、すべった面の端によって階段状になっている。変形前の側面が充分平坦である場合、実際のすべり変形後の試料側面を光学顕微鏡などで観察することによって、この階段状構造に由来する縞状の模様を見ることができる。これをすべり線という。すべり線は、すべり面と試料表面の交線であるため、すべり線の観察によって活動したすべり面を推定することができる。また、図から分かるように、変形後の応力軸は、変形前の軸と比較して僅かに傾いている。傾きの方向は、すべった方向に対応しているので、変形前後の試料軸の移動から、活動したすべり方向を推定することができる。つまり、これらの巨視的な観察から、結晶のすべり系を知ることが可能である。しかしながら、これらの方法では、活動した転位のうちの刃状転位とらせん転位の割合や、導入された転位の密度などを見積もることはできない。これらの情報を得るためには、エッチピット法による観察や、TEMによる転位の直接観察などの手法が必要となる。

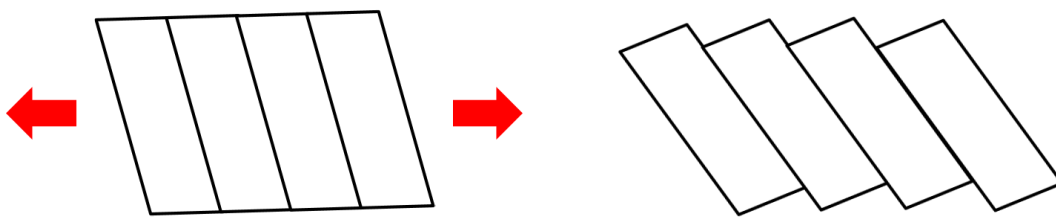


Fig. 1-8 すべり変形の模式図。左が変形前、右が変形後。矢印は応力方向

1.3.3 転位の観察

結晶欠陥の存在する領域は完全結晶と比較して化学的に反応しやすいため、適切なエッチング液を用いて結晶表面をエッチングすると、転位の存在する箇所が、そうでない箇所と比較して速くエッチングされる。その結果、エッチング表面に転位に由来するくぼみが生じることがある。これをエッチピットと呼び、エッチピットによって転位を評価する手法をエッチピット法と呼ぶ。エッチピット法は、エッチング条件さえ定まれば、非常に簡便に転位密度等を見積もることができる便利な方法である。しかしながら、エッチピットが現れる面が限られていること、転位が高密度に導入されている場合、正確な密度の見積もりができないこと、バーガスベクトルが決定されないことなどの問題点がある。Fig. 1-9にBi-Sbの硝酸エッチング後の(111)へき開表面光学顕微鏡像を示した。Fig. 1-9(a)は塑性変形を加える前、Fig. 1-9(b)は塑性変形を加えた後のエッチング表面である。Fig. 1-9(a)では表面にはっきりとした三角形の溝が現れており、これが転位の位置に対応しているものと考えられる。実際、変形後では明らかにピットの密度が増加しており、これらのピットが転位に由来するものであることを示唆している。ピットが三角形であるのは、Bi-Sbの(111)面が三回対称な面であることを反映している。ピットの色に差異が見られるのは、ピットの底の構造の違いであると考えられ、つまり転位線の向きによるものであると推察できる。しかしながら、前述したとおりこれらの像だけで転位のバーガスベクトルを求めることはできないし、Fig. 1-9(b)からわかるように、転位密度が高くなったとき、その密度を見積もることも困難である。

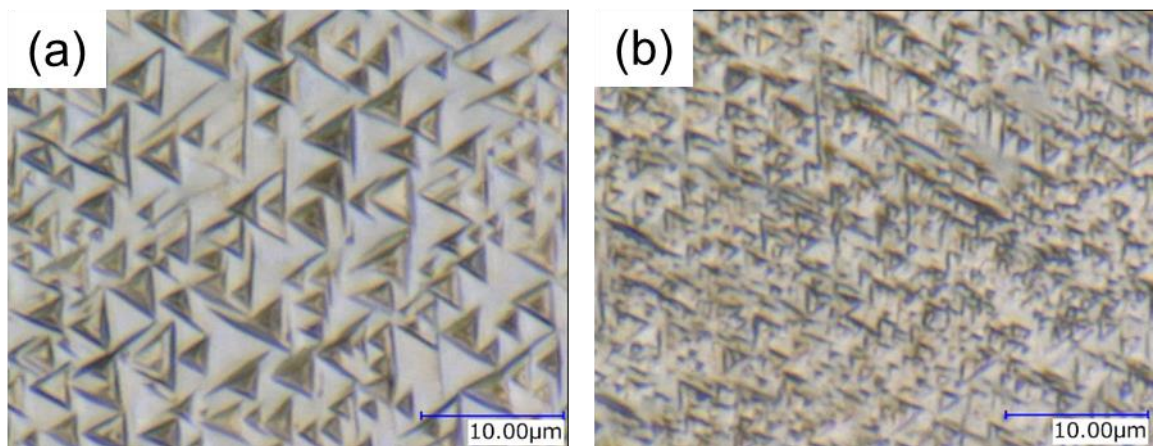


Fig. 1-9 Bi-Sb(111)へき開面上のエッチピット (a)変形前 (b)塑性変形後

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた転位の直接観察では、これらの問題は解決される。すべり線を目安にして、すべり面に沿って切り出すことで、すべり面上の転位線を観察することができ、刃状転位とらせん転位の割合や、転位組織なども直接的に知ることが可能である。また、TEMを用いると、転位のバーガスベクトルの向きと符号を決定することができる。Fig. 1-10のように、転位のバーガスベクトルに垂直な方向に重なった面の面間隔は、転位によって全く変化しないか、あるいは、僅かにしか変化しない。そのため、これらの面からの回折波を強く励起させた像を観察しても、転位が見えることはない。励起させた回折ベクトルを \mathbf{g} とすると、

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$$

のとき、らせん転位では転位が消失する。刃状転位では、条件によっては転位が完全に消失するが、条件によっては残留コントラストが残る。転位のコントラストが完全に消失するか、あるいは残留コントラストを示すような二つの回折ベクトル \mathbf{g}_1 、 \mathbf{g}_2 が分かれば、二つのベクトルの外積 $\mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2$ が、観察転位のバーガスベクトルの方向であると決定される。

TEMは転位の性質を決定する上で非常に強力な手段であるが、試料準備に手間のかかることや、二波条件による転位の観察が容易でないことなどの短所がある。また、TEMによって得られる結果は、非常に局所的な情報であることに留意する必要がある。

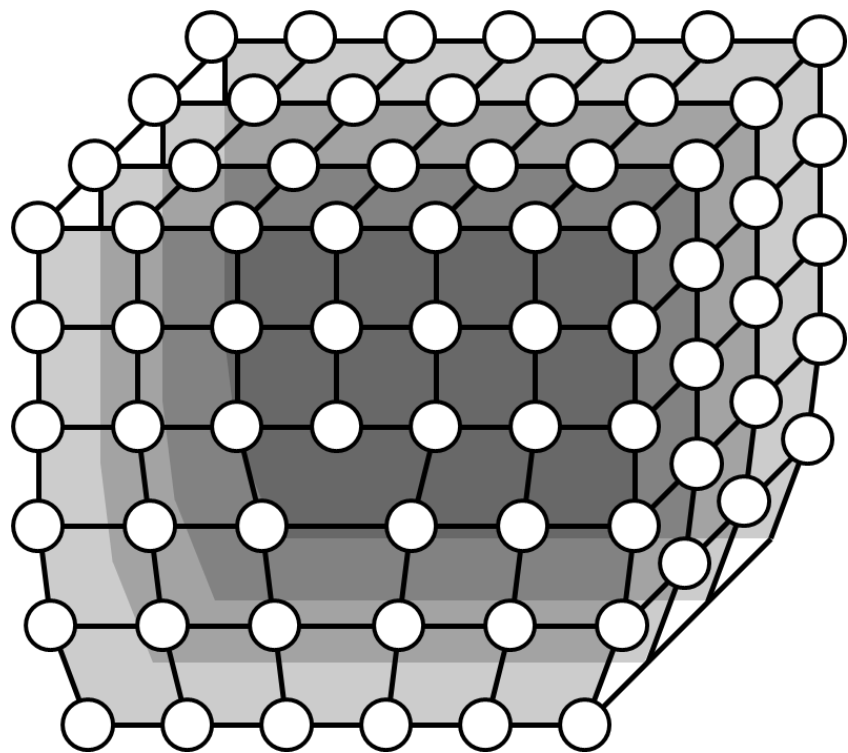


Fig. 1-10 刃状転位が作る歪み場によって面間隔を変えることのない面

1.3.4. トポロジカル絶縁体中の転位

2009年に、三次元トポロジカル絶縁体中のある条件を満たす転位に沿って、ギャップレスな一次元状態ができるという理論予測がなされた[24]。具体的には、次の式を満たした場合である。

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{M} = \pi \pmod{2\pi}, \quad \mathbf{M} = \frac{1}{2}(v_1 \mathbf{G}_1 + v_2 \mathbf{G}_2 + v_3 \mathbf{G}_3)$$

ここで、 \mathbf{b} は転位のバーガスベクトル、 \mathbf{G}_i は基本逆格子ベクトル、 v_i はトポロジカルナンバーである。 $v_{i=1,2,3}$ は、結晶のどの方位に表面状態が現れるかという情報を持った量であり、例えば、弱いトポロジカル絶縁体において系が原子層サイズに薄く、 $(v_1 v_2 v_3) = (100)$ の場合には、 $[100]$ 方向に二次元トポロジカル絶縁体が積層したものと考えることができる。積層している層の数が奇数の時には、二次元トポロジカル絶縁体のエッジに当たる部分にギャップレス状態が生じるが、層の数が偶数の時には、ギャップレス状態がカップリングしてギャップが開く[31]。

Fig. 1-11(a)に示すように、刃状転位は、バルク中に余分な原子面が挟まってできるものと考えることができる。転位線は、余分な原子面のエッジにあたり、余分な原子面の法線ベクトルと転位のバーガスベクトルは平行である。また、Fig. 1-11(b)のように、らせん転位は、法線ベクトルが転位のバーガスベクトルと平行な面の一部の結合を切り、一つ下(あるいは上)の結合の切り口とつなぎ合わせたものと考えることができる。上下の表面に残る二つのエッジをつなぐように、バルク中に一次元状態が残り、これが転位線に対応すると考えることができる。上式の $\mathbf{b} \cdot \mathbf{M}$ が値を持つということは、二次元トポロジカル絶縁体の積層方向に平行なバーガスベクトルを持った転位が存在することに相当する。つまり、二次元トポロジカル絶縁体のエッジ状態が、転位線としてバルク中に存在することであると、感覚的には理解できる。これが 2π を法として π と合同であるという条件は、積層した二次元トポロジカル絶縁体の層の数が、奇数であることに相当する。

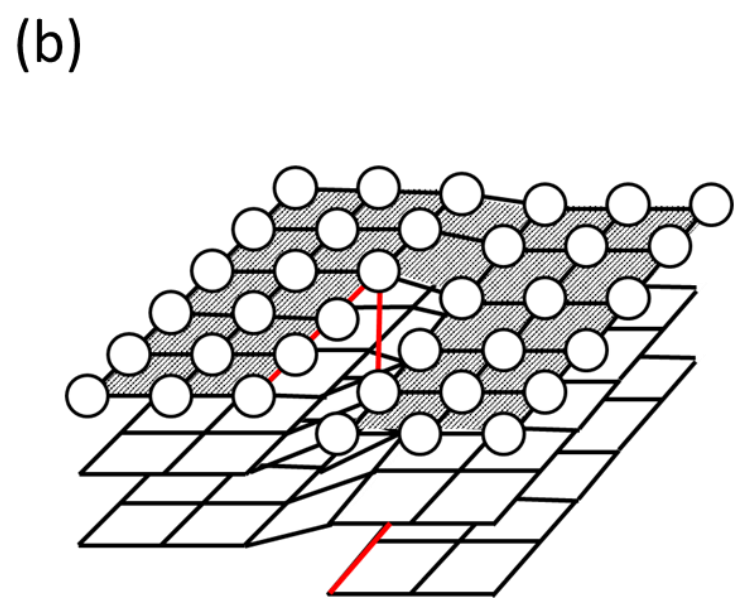
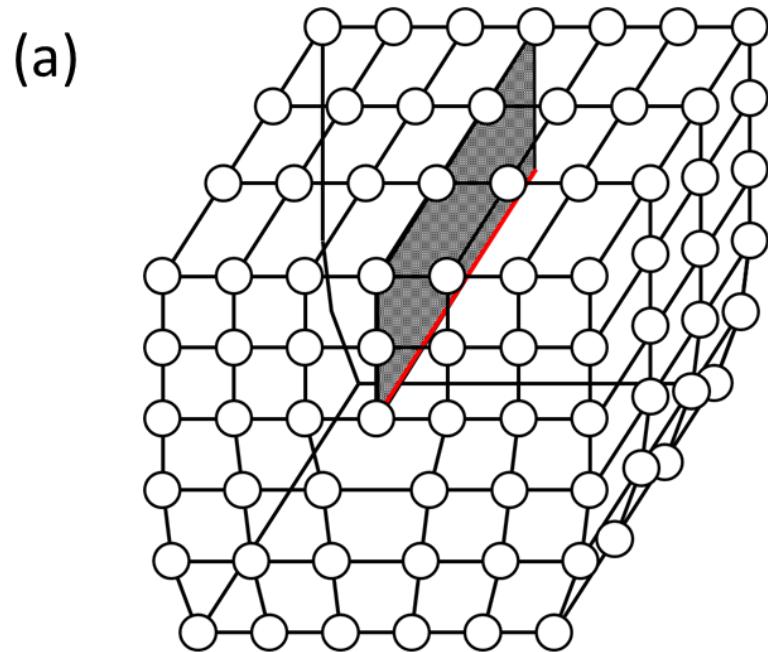


Fig. 1-11 (a)刃状転位、(b)らせん転位によってできるバルク中の1Dエッジ

完全結晶中に転位を導入する場合、例えば結晶内部のある面に沿って結合を切り、格子ベクトル分ずらして貼り合わせるということを行う。貼り合された面は結晶の並進秩序のために完全結晶と見分けがつかなくなり、ずらした分の影響はずらした面とずらさなかった面の境界にのみ残る。この境界が転位線であり、そのバーガスベクトルはずらした格子ベクトルに一致する。今、対象にしている結晶が、ある格子ベクトル \mathbf{a} の二倍に一致する周期でなんらかの性質を入れ替えるものとする (Fig. 1-12(a))。このような結晶中に、先ほどのような手順で、例えばバーガスベクトル \mathbf{a} の転位を導入すると、転位の周りで A と B の入れ替わり構造に整合性が取れない部分が発生する。刃状転位の場合を Fig. 1-12(b)に、らせん転位の場合を Fig. 1-12(c)に示した。このフラストレーションがギャップレス状態形成の起源となる。入れ替わり構造の例としては、スピニアイスなどが知られている[32]。

トポロジカル絶縁体においてこの A と B の入れ替わり構造に対応するものが、ディラックコーンの波数であると考えることができる。トポロジカル絶縁体の表面ディラックコーンは、時間反転対称運動量 TRIM に存在する。三次元ブリルアンゾーン内には、 $\frac{1}{2}(n_1\mathbf{G}_x + n_2\mathbf{G}_y + n_3\mathbf{G}_z), n_i = 0, 1$ の 8 つの TRIM が存在する。 $\mathbf{G}_x, \mathbf{G}_y, \mathbf{G}_z$ はそれぞれ x, y, z 方向の基本逆格子ベクトルである。今、 $n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 0$ の TRIM にディラックコーンが生じるときのことを考えると、その波数は $\mathbf{G}_x/2$ であり、これは実空間において x 方向の格子定数の 2 倍を周期とする平面波となる。すなわちその位相は Fig. 1-12(a)に示したような入れ替わり構造を持つ。このような結晶に、x 方向の基本格子ベクトルをバーガスベクトルとする転位を導入する。まず、結晶中のある面に沿って結合を切ると、その面は表面となり、二次元ディラックコーンが生じる。この表面をそのまま貼り合わせれば、表面は消失し、二次元ディラックコーンも消失する。ではここに刃状転位を導入するために、一方の面に余分な原子面を一層加えて貼り合わせるとする。生じた表面の端からお互いに位相を合わせて貼り合わせていくと、完全結晶の場合とは異なり片方に余分な原子面が存在するために、二つの表面は完全に位相を合わせて貼り合わせることができず、必ず消失しない状態が現れることになる。これが転位上のギャップレス状態に対応する。

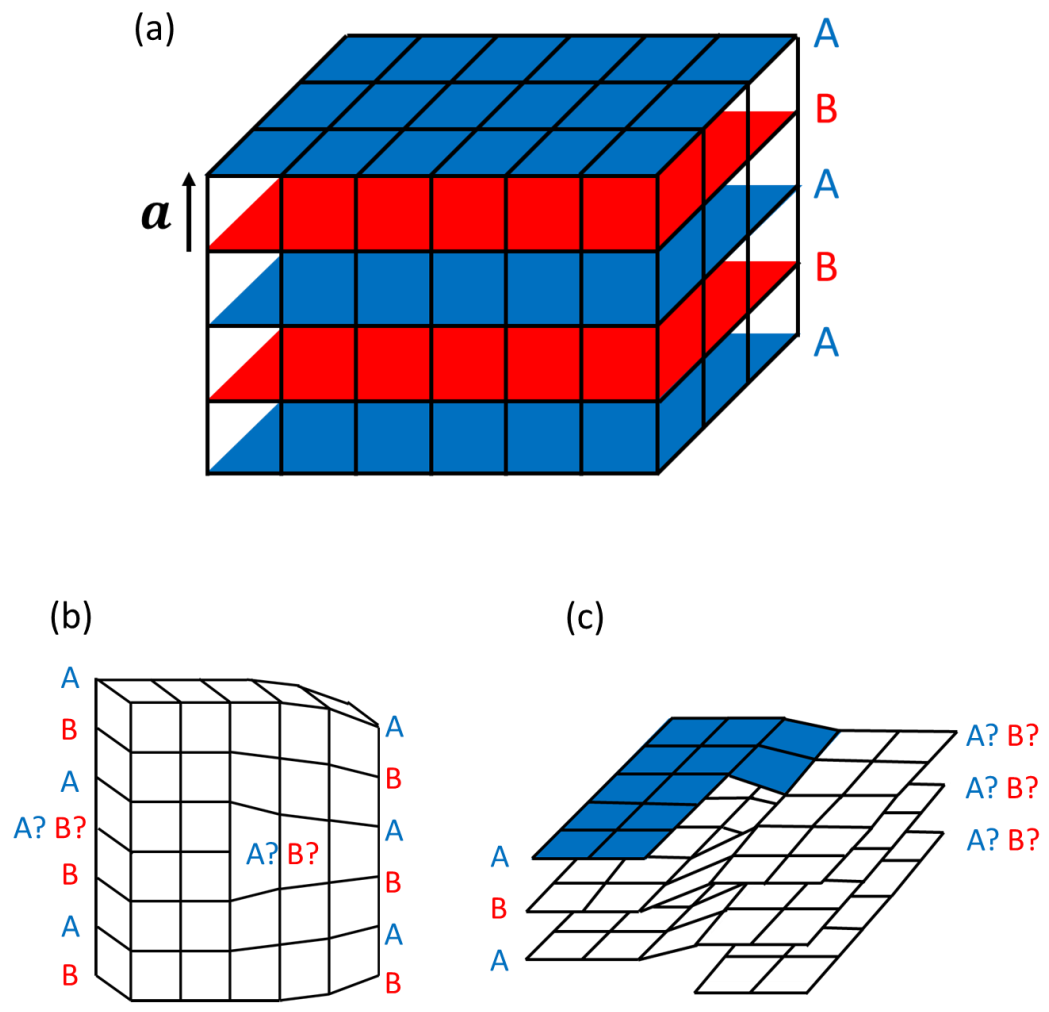


Fig. 1-12 (a)格子ベクトル a の二倍周期でなんらかの性質を入れ替える格子
 (b)刃状転位(c)らせん転位周りのフラストレーション

結晶内部に表面を作るという操作は、tight binding 模型で考えると、ある面に沿った hopping amplitudes を 0 にすることに相当する。表面を貼り合わせるという操作は、hopping amplitudes を 0 から元の値へ戻すことに相当する。結晶内部に表面を作る⇒表面を貼り合わせるという操作によって、ディラックコーンが生じる⇒消失するという一連の現象は、hopping amplitudes を変化させたとき、ある値でチャーン数が変化するためにおこる。条件を満たす転位を導入したとき転位上にディラックコーンが生ずるのも同様の理由である。

では、実際に tight binding 模型のハミルトニアン中に転位を導入したときのことを考える。今の場合、転位はらせん転位であるとする。Fig. 1-13 に示すような粒子数 $N_x \times N_y \times N_z$ の単純立方格子を考え、その中の一部の面の結合を切って z 方向に一原子分ずらし貼り合わせることで、らせん転位を導入する。

Fig. 1-13(b) はある x-y 平面を表している。x-y 平面上の (m, m) から (n, m) までの直線と、(m, m+1) から (n, m+1) までの直線の間（Fig. 1-13(b) の赤破線部分）を切り、片方を z 方向に一つずらして貼り合わせるとする。

ずらす前の結晶の実格子空間におけるハミルトニアンは、on site の M と最近接サイトへの hopping amplitudes $t_{x,y,z}$ を用いて以下のように書ける。

$$\begin{aligned}
 H = \sum_{x,y,z} & |x, y, z\rangle M(x, y, z) \\
 & + |x + 1, y, z\rangle t_x \langle x, y, z| + |x - 1, y, z\rangle t_x^* \langle x, y, z| \\
 & + |x, y + 1, z\rangle t_y \langle x, y, z| + |x, y - 1, z\rangle t_y^* \langle x, y, z| \\
 & + |x, y, z + 1\rangle t_z \langle x, y, z| + |x, y, z - 1\rangle t_z^* \langle x, y, z|
 \end{aligned}$$

ある x-y 平面上における二次元のハミルトニアンを取り出して行列形式で書き下すと以下のようなになる。

位上のギャップレス状態は導入されない。

上記の議論では転位による歪の影響を考えなかったが、転位の歪が存在する結晶においても、歪が無視できる領域では上記の議論は成り立ち、転位の導入によってチャーン数が増える境界が必ず導入されるため、同様に転位導入によるハミルトニアンの変化に由来したギャップレス状態が生じるものと考えられる。

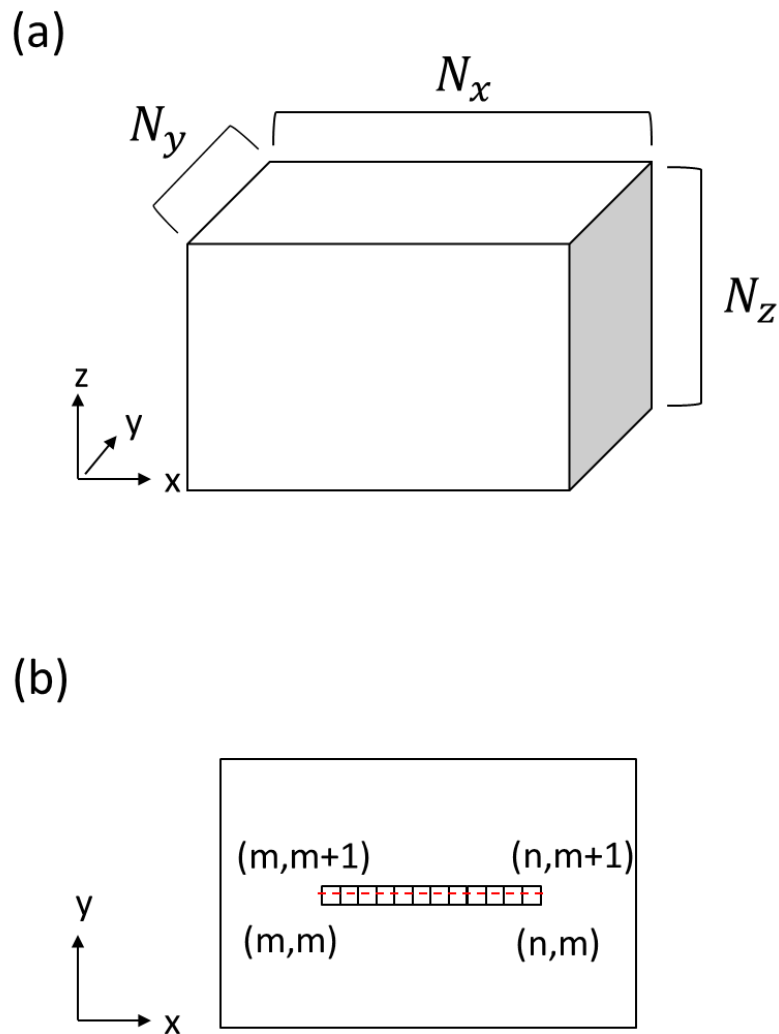


Fig. 1-13 (a) 粒子数 $N_x \times N_y \times N_z$ の単純立方格子
(b) 単純立方格子の x-y 平面

1.4 Bi-Sb 結晶

1.4.1 概要

単体の Bi 及び Sb は、価電子帯と伝導帯が僅かに重なりを持つ半金属であり、状態密度にギャップを持たない。しかしながら、Bi と Sb は全率固溶し[33]、Bi と Sb の比を変えることで、バンド構造を変化させることができる。特に、Sb 濃度が 7 から 22 原子パーセントではフェルミ面が消失し、バンドギャップが数十ミリエレクトロンボルトの半導体になることが知られている[34]。Bi-Sb 合金は、低温で高い熱電変換性能を持つ物質として有名であり、1960 年代、半導体を用いた熱電冷却の研究が盛んであった際、その熱電的性質について良く研究された。

また、Bi は、固体物理の黎明期から盛んに研究されてきた元素であり、Shubnikov-de Haas 効果[35]や、de Haas-van Alphen 効果[36]など、いくつもの重要な物理現象が発見される舞台となった。ゲルマニウムを始めとする半導体物性研究の手段が Bi に応用され、各種物性やエネルギーバンドの構造などが良く解明されている。Fu と Kane は、2007 年、詳細に調べられていた Bi と Sb のバンド構造のデータを用いて、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.07 < x < 0.22$)が、トポロジカルナンバ($\nu_0; \nu_1 \nu_2 \nu_3$) = (1; 111)をとるトポロジカル絶縁体となることを理論的に予言した[37]。この予言は、Hsieh らによって実験的に確認され、三次元トポロジカル絶縁体における最初の実験的実証例となった[38]。

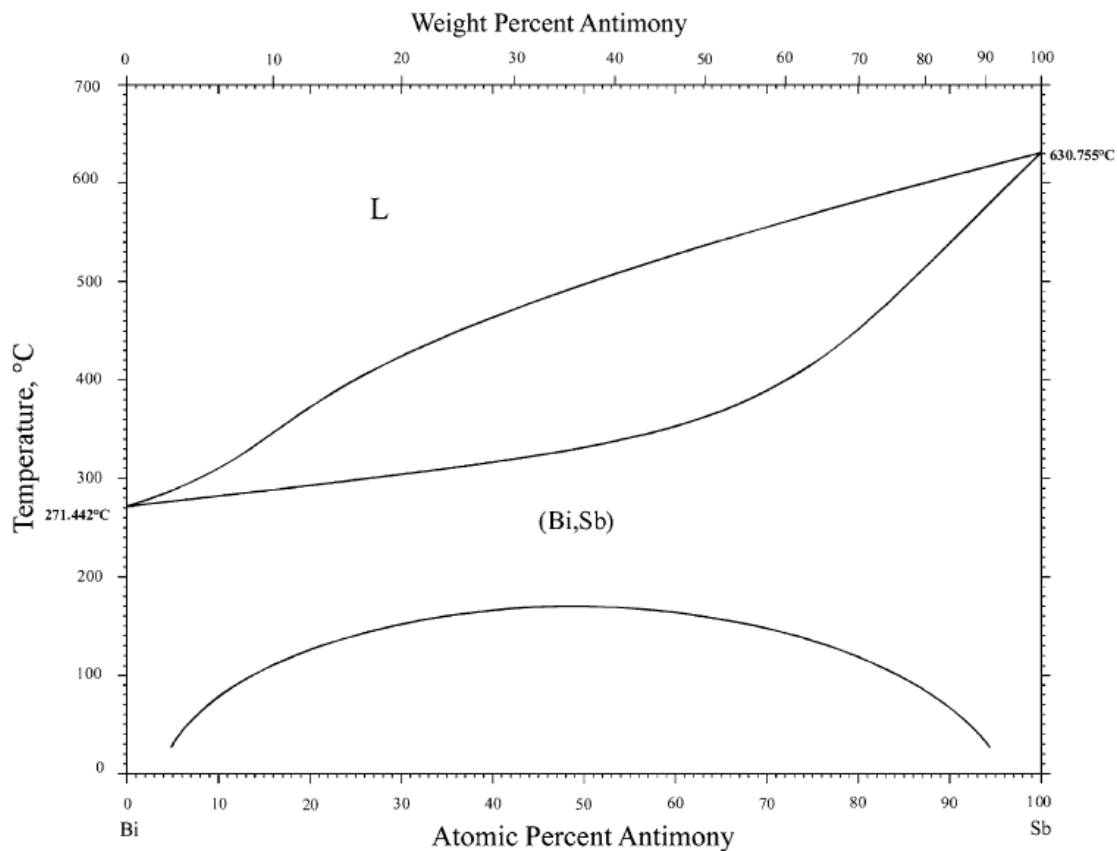
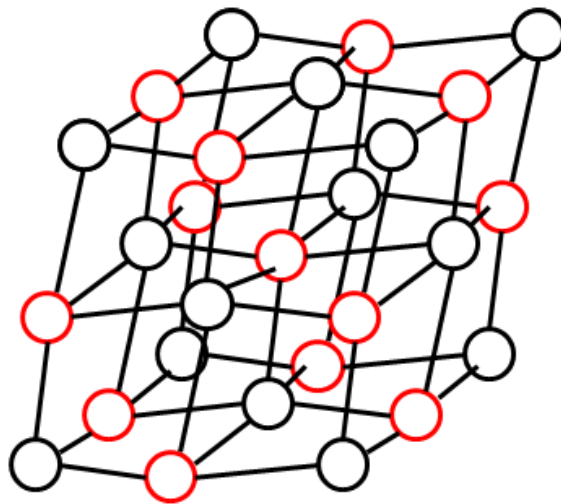


Fig. 1-14 Bi-Sb 二元系状態図
(文献[33]より引用)

1.4.2 結晶構造

Bi 及び Sb の結晶構造を Fig. 1-15 に示す。二元素の全率固溶合金である $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ も同じく菱面体晶系の A7 型構造である。この結晶構造は、2つの面心菱面体が組み合わさってできている。面心立方格子の稜線方向に3つのベクトルをとり、その方向の格子定数を a とした時、 $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a)$ の位置にもう一つの面心立方格子の原点を置くと、二つの面心立方格子が重なった格子は、格子定数 $\frac{1}{2}a$ の単純立方格子になる。Bi の場合、この位置が僅かに体心位置からずれ、 $(\frac{1-\Delta}{2}a, \frac{1-\Delta}{2}a, \frac{1-\Delta}{2}a)$ の位置に、もう一つの面心菱面格子の原点がある (Fig. 1-15(b))。Bi および Sb の a, Δ , 上記の3つのベクトルの

(a)



(b)

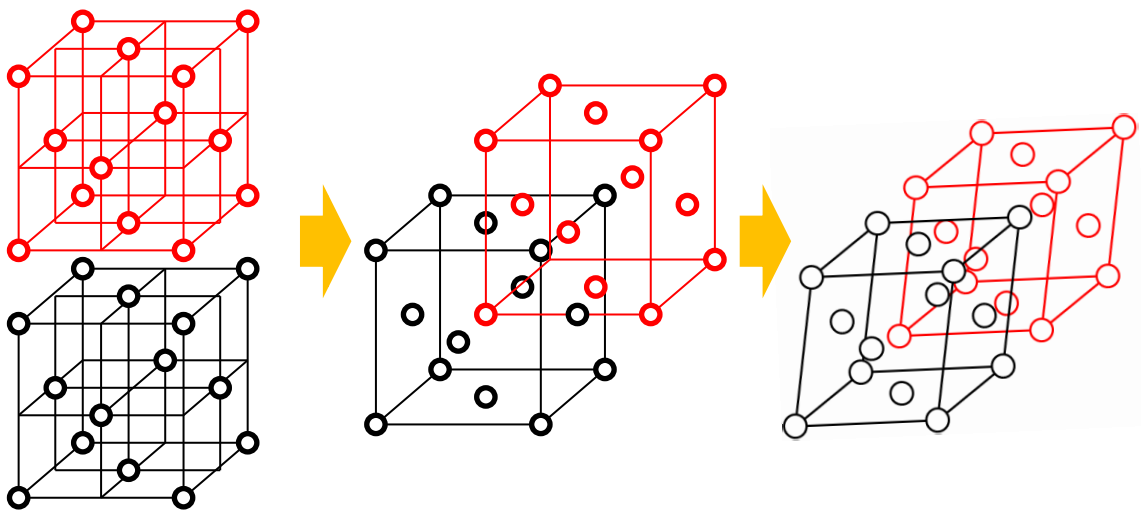


Fig. 1-15 (a) Sb、Bi、Bi-Sb の結晶構造 (b) 結晶構造の説明図

Table 1-1 Bi および Sb の a, Δ, α の値[39]

物質	a [Å]	Δ	α
Sb	6.226	0.223	87° 24'
Bi	6.578	0.237	87° 34'

なす角 α の値を Table 1-1 に示す[39]。 α が 90° に近いこと、X線、電子線回折や、転位の方向を考える際には、面心菱面体を基準とした単位格子をとるのが、面心立方格子との対応を考えやすく便利である (F. C. R. [Face-Centered Rhombohedral]表示 (Fig. 1-16(a)))。他の単位格子の取り方としては、S. R. [Simple Rhombohedral]表示や Hexagonal 表示などがある (Fig. 1-16(b), (c))。本論文では、簡便さのため、基本的に F. C. R. 表示で記述するが、F. C. R. 表示および Hexagonal 表示のベクトルは、基本ベクトルではないため、トポロジカルナンバーなどを考える際には、単純菱面体の稜線方向を基本ベクトルにとった S. R. 表示を用いる。

Bi や Sb 結晶中の原子配置は、単純立方格子に近いが、 Δ が 0 でないために、単純立方格子の最近接原子 6 個が対称ではなくなる。つまり、6 個のうち 3 つが中心原子に僅かに近付き、3 つが僅かに遠ざかっている。Bi、Sb 結晶中では、各原子は、最近接している 3 原子に共有結合ボンドを伸ばし、起伏のある原子面を作り上げている。原子面は[111]方向に積み重なり、面間は、金属結合あるいはファンデルワールス結合で結び付いていると考えられている (Fig. 1-17)。そのため、(111)面に平行な方向にカッターの刃などを押し当て、衝撃を与えると、容易にへき開して光沢のある面を現す (Fig. 1-18)。 $[111]$ 方向は 3 回対称軸であり、Trigonal 軸 (Z 軸) と呼ばれる。Z 軸に垂直な、2 回対称性を持つ軸を Binary 軸 (X 軸)、Z 軸および X 軸に垂直な軸を Bisectrix 軸 (Y 軸) と呼ぶ。結晶格子は、立方格子を $[111]$ 方向に引き伸ばした形をしているため、例えば $[110]$ 方向と $[1\bar{1}0]$ 方向は等価ではない。立方晶系では $\langle 110 \rangle$ で表される 12 の等価な方向は、 $\langle 110 \rangle$: $[110], [101], [011]$ と $\langle 1\bar{1}0 \rangle$: $[1\bar{1}0], [10\bar{1}], [01\bar{1}]$ の 2 つのグループに分けられる (逆方向を含めて 12)。立方晶系で $\langle 111 \rangle$ と表される方向は、 $\langle 111 \rangle$ と $\langle 11\bar{1} \rangle$ に分けられる。原子面に関しても同様であり、 $\{111\}$ と $\{11\bar{1}\}$ は等価でない。

Bi、Sb、Bi-Sb 結晶の(111)面を希硝酸などでエッチングすると、転位に由来した三角形のエッチピットが現れる (Fig. 1-19)。三角形の各辺は F. C. R. 表示で $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に平行である [40]。エッチピットを用いると、比較的簡便に結晶方位を同定することができる。また、エッチピットの観察は、転位密度等の測定にも有用である[41]。

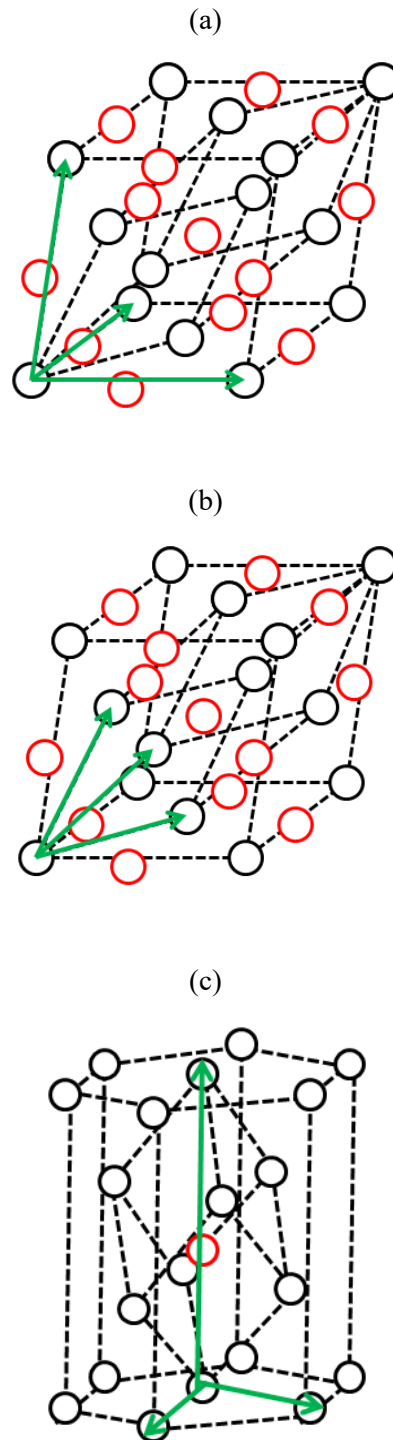


Fig. 1-16 Bi、Sb、Bi-Sb の基本格子ベクトルの取り方 (a) F. C. R. [Face-Centered Rhombohedral]表示、(b) S. R. [Simple Rhombohedral]表示、(c) Hexagonal 表示

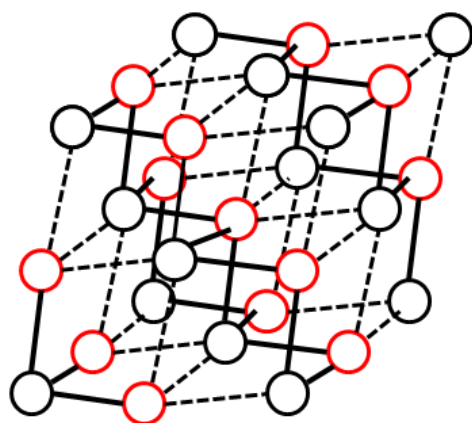


Fig. 1-17 Bi、Sb、Bi-Sb 結晶中の結合（太線は共有結合、破線は金属結合 or ファンデルワールス結合）



Fig. 1-18 Bi-Sb 結晶の(111)へき開面写真

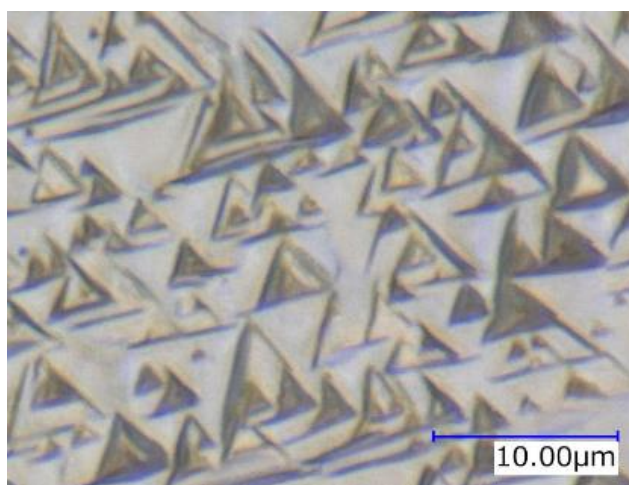


Fig. 1-19 Bi-Sb 結晶(111)面上のエッチピット

1.4.3 エネルギーバンド構造

Bi、Sb、Bi-Sbの結晶構造は、[111]方向に引き伸ばした2つの面心立方格子をずらして重ねたものである。そのためブリルアンゾーンは、面心立方格子のブリルアンゾーンをZ軸方向に押しつぶしたものになる。

Biのエネルギーバンド構造に関しては、多数の実験的、理論的研究がなされており、現在では正確なバンド構造が得られたものとされている。Biでは、ブリルアンゾーン上のT点で、価電子帯がフェルミ準位よりも高い位置にあり、L点で伝導帯がフェルミ準位よりも低い位置にあることが分かっている。そのため、低温においてもキャリアが消失せず、室温時と大きく変わらない電気伝導性を示す。ブリルアンゾーン内に、T点は2つ、L点は6つあるので、電子のフェルミ面は合計3つ、正孔のフェルミ面は合計1つある。Sbの場合、電子のフェルミ面はBiと同じくL点にあるが、正孔ポケットは、対称性の低い点であるH点に位置している。BiにSbを添加していくと、Fig. 1-20に示したような変化が起きることが分かっている[34]。まず、 $x = 0.04$ 付近で、L点の上下のバンドが近付き、反転する。これらのバンドは、互いに異なるシンメトリーを持っているため、バンド反転によってトポロジカルナンバーが変化する。xを増加させて行くと、T点の価電子帯のエネルギーが下がり、 $x = 0.07$ 付近で、L点の伝導帯との重なりがなくなり、半導体となる（半金属 - 半導体転移）。xの増加に従って、T点の価電子帯は下がり続け、 $x = 0.09$ 付近で、L点の価電子帯を下回り、直接遷移型の半導体となる。Sbの添加量が増加するほど、合金のバンド構造は、Sbの性質を反映したものとなり、H点の価電子帯が持ち上がってくる。xが0.15~0.17で、H点の価電子帯はL点の価電子帯を上回り、再び間接遷移型の半導体になる。x = 0.22付近で、H点の価電子帯がL点の伝導帯を超え、系は再び半金属になる。

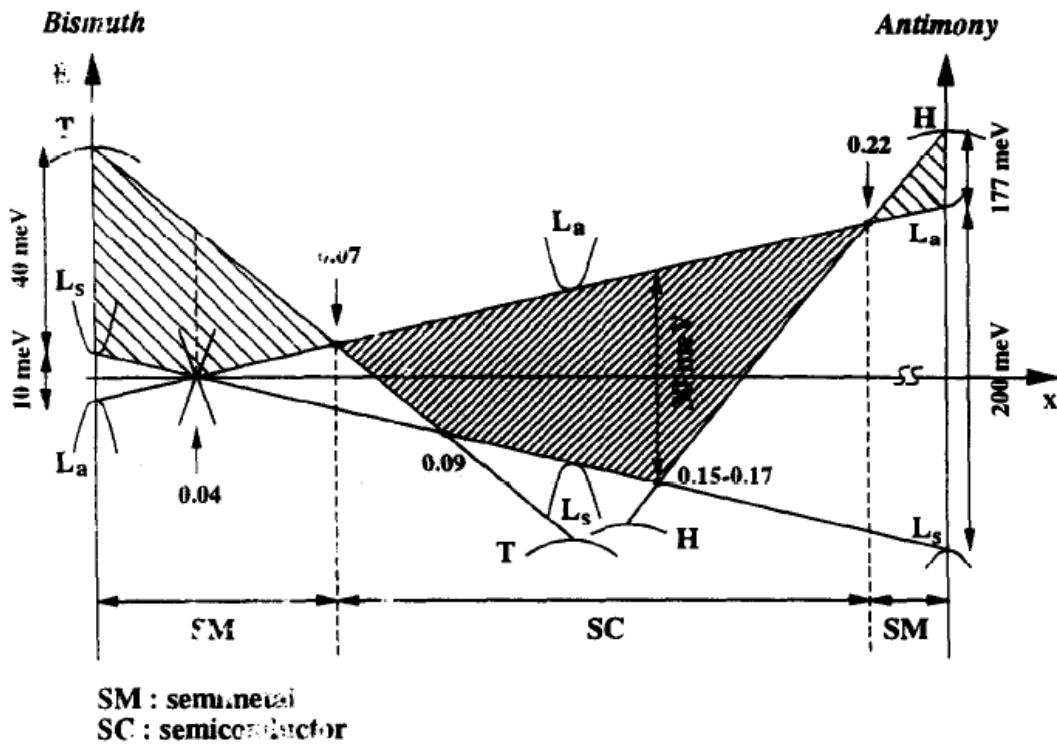


Fig. 1-20 Sb濃度を変化させたときのBi-Sbのバンド構造の変化
(文献[34]より引用)

トポロジカル絶縁体のトポロジカルナンバーは、フェルミエネルギー以下の状態のTRIM（時間反転不変運動量）におけるパリティ固有値 $\xi_m(\Gamma_i)$ の積から計算される。Table 1-2に、Bi、Sb、Bi-Sbの8つのTRIMにおける $\delta(\Gamma_i) = \prod_n \xi_{2n}(\Gamma_i)$ の値およびそれから計算されたトポロジカルナンバーを示す[42]。Biは、トポロジカルナンバーが全て0の半金属であるが、上述の通り、Sbを添加して行くと、L点でバンド反転が起こる。これによってL点での波動関数のパリティが変化し、トポロジカルナンバー(1;111)を持つ半金属となる。Sbの添加量が7から22原子パーセントのとき、バンドギャップを開け、トポロジカル絶縁体化する。論文[3]では、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ のバンド分散がARPESにより調べられている。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ は、バンドギャップが最大で30 meV程度の狭ギャップ半導体であるが、結晶を高純度化することにより、比較的容易にキャリア密度を低減することができる。多くのトポロジカル絶縁体においては、格子欠陥などによりフェルミ準位がバンドに近付き、バルク絶縁性を得ることが難しいが、高純度 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ においては、電気伝導度の温度依存性が絶縁体に近い振る舞いを示すことが観測されている。

Table 1-2 Bi、Sb、Bi-Sb の各 TRIM における $\delta(\Gamma_i)$ [42]

	$\delta(\Gamma)$	$\delta(L) \times 3$	$\delta(T)$	$\delta(X) \times 3$	$(\nu_0; \nu_1 \nu_2 \nu_3)$
Bi	-1	-1	-1	-1	(0;000)
Sb	-1	1	-1	-1	(1;111)
Bi _{1-x} Sb _x	-1	1	-1	-1	(1;111)

1.4.4 転位

Bi 系の結晶は、層内は共有結合、層間は金属結合（あるいはファンデルワールス結合）という特異な結合様式をとっており、また、結晶構造についても、面心菱面体を $\frac{1}{2}$ 位置から僅かにずらして重ねた特徴的なものである。この点が興味を集め、塑性変形によって導入される転位についても、いくつかの論文で調べられている[41, 43-46]。また、転位に由来するエッチピットに関しても、先行研究がなされている[47-49]。Bi 結晶中の結合には、共有結合と金属結合があるので、金属結合だけを切るようなすべり系が、最も臨界せん断応力の小さい系であると考えるのが妥当である。実際、Bi の最も容易なすべりは、共有結合を切らない(111)面の、原子間距離が最も短い $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に起こることが知られている。Bi 系の結晶は、 $\langle 111 \rangle$ 方向に引っ張られるように歪んでいるため、 $\{111\}$ 面と $\{11\bar{1}\}$ 面は等価ではなく、 $\{111\}$ 面の方が面間隔が大きい。同様に、 $[110]$ 方向と $[1\bar{1}0]$ 方向は等価ではなく、 $[1\bar{1}0]$ 方向の方が原子間距離が短い。そのため、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle\{11\bar{1}\}$ や $\langle 011 \rangle\{11\bar{1}\}$ よりも $\langle 1\bar{1}0 \rangle(111)$ の方がパイエルス応力が小さく、容易にすべりが起こる。 (111) 面の次に原子が密な面は、 $\{100\}$ 面であり、この面の $\langle 011 \rangle$ 方向におこるすべりが、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle(111)$ の次に起こりやすい。しかし、室温においては、 $\langle 011 \rangle\{100\}$ 系のすべりの臨界せん断応力は、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle(111)$ よりも一桁以上高いことが知られている。その他のすべり系としては、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle\{11\bar{1}\}$ 、 $\langle 011 \rangle\{11\bar{1}\}$ 、 $\langle 01\bar{1} \rangle\{100\}$ 、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle\{112\}$ などが報告されている。また、室温以下での塑性変形で、 $\langle 0\bar{1}0 \rangle(101)$ 系の双晶変形が起こることも観察されている。

ギャップレス転位が生じる条件は、以下の式で表される。

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{M} = \pi \pmod{2\pi}, \quad \mathbf{M} = \frac{1}{2}(v_1 \mathbf{G}_1 + v_2 \mathbf{G}_2 + v_3 \mathbf{G}_3)$$

Bi-Sb は、トポロジカルナンバー $(v_1 v_2 v_3) = (111)$ であるため、最も臨界せん断応力の小さいすべり系である $\langle 1\bar{1}0 \rangle (111)$ では、必要なバーガスベクトルを持った転位は導入されない。しかしながら、次にすべりが起こりやすい $\langle 011 \rangle \{100\}$ 系で導入される転位は、S. R. 表示で考えると $\langle 001 \rangle$ のバーガスベクトルを持っており、上式を満たす。変形方向を工夫することによって、必要なバーガスベクトルを持った転位を導入することが可能であると考えられる。

1.5 本研究の目的及び方法

本研究では、以下の式を満たすバーガースベクトルを持ったトポロジカル絶縁体中転位に沿って、トポロジカルな原因で現れると理論的に予測されているギャップレス状態を、実験的に観測することを目的とする。

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{M} = \pi \pmod{2\pi}, \quad \mathbf{M} = \frac{1}{2}(v_1 \mathbf{G}_1 + v_2 \mathbf{G}_2 + v_3 \mathbf{G}_3)$$

物質として、歴史的にその物性について深い研究がなされてきた Bi-Sb 合金を用いる。Bi-Sb は、トポロジカルナンバー $(v_1 v_2 v_3) = (111)$ であり、上式を満たす転位を導入し得る。また、同じ結晶構造を持つ Bi において、上式を満たすバーガースベクトルを持った転位が導入されることが確認されている。加えて、低温において電気抵抗が絶縁体的な振る舞いを示すことが知られている。

方法として、塑性変形により高密度の転位を導入する。TEM 観察によって、導入された転位が必要なバーガースベクトルを持っていることを確認し、正確な転位密度の見積もりを行う。その後、ギャップレス転位の導入によって起こると期待される電気抵抗値の減少を実験的に観測する。

参考文献

1. C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 226801.
2. M. König *et al.* Science **318** (2007) 766.
3. D. Hsieh *et al.* Nature **452** (2008) 970.
4. Y. Xia *et al.* Nature Phys. **5** (2009) 398.
5. Y. L. Chen *et al.* Science **325** (2009) 178.
6. Y. Jiang *et al.* Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 016401.
7. Z. Ren *et al.* Phys. Rev. B **82** (2010) 241306.
8. Z. Ren *et al.* Phys. Rev. B **84** (2011) 165311.
9. S. Souma *et al.* Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 116801.
10. S. V. Eremeev *et al.* Nature Commun. **3** (2012) 635.
11. H. Shi *et al.*, Phys. Rev. Appl. **3** (2015) 014004.
12. Y. Xu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112** (2014) 226801.
13. O. A. Tretiakov *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 113110.
14. P. Ghaemi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 166603.
15. V. Goyal *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 133117.
16. Y. S. Hor *et al.*, Phys. Rev. B **79** (2009) 195208.
17. F. Rittweger *et al.*, Phys. Rev. B **89** (2014) 035439.
18. Y. L. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 266401.
19. Te-Chih Hsiung *et al.*, Nanoscale **7** (2015) 518.
20. H. Tang *et al.*, Nanoscale **7** (2015) 6683.
21. H. Osterhage *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105** (2014) 123117.
22. R. Takahashi and S. Murakami, Phys. Rev. B **81** (2010) 161302(R).
23. R. Takahashi and S. Murakami, Semicond. Sci. Technol. **27** (2012) 124005.
24. Y. Ran *et al.*, Nat. Phys. **5** (2009) 298.
25. R.-J. Slager *et al.*, Nat. Phys. **9**, 98 (2013).
26. L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B **76** (2007) 045302.
27. 安藤陽一（著）：トポロジカル絶縁体入門（講談社、2014）。
28. 村上修一：トポロジカル絶縁体とスピンホール効果 物性研究・電子版 **3**, No. 3, 033205（2014年8月号）。
29. M. V. Berry: Proc. R. Soc. London **A392** (1984) 45.
30. 齊藤英治・村上修一（著）：スピン流とトポロジカル絶縁体（共立出版、2014）

31. K. Kobayashi *et al.*, arXiv:1409.1707.
32. J. Drisko *et al.*, Nat. Commun. **8** (2017) 14009.
33. H. Okamoto, J. Phase Equilibria and Diffusion **33** (2012) 493-494.
34. B. Lenoir *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **57** (1996) 89.
35. L. Shubnikov and W. J. de Haas : *Commun* (Phys. Lab. Univ. Leiden, 1930) 207c, 207d, 210d.
36. W. J. de Haas and P. M. van Alphen : Proc. Acad. Sci. Amst. **33** (1930) 1106.
37. L. Fu and C. Kane, Phys. Rev. B **76** (2007) 045302.
38. D. Hsieh *et al.*, Nature **452** (2008) 970.
39. Hall
40. 半導体と半金属 基礎と応用 日本金属学会編、アグネ技術センター<金属物性基礎講座>、1990年
41. 大竹周一、本橋嘉信：日本金属学会誌 **37** (1973) 44.
42. J. C. Y. Teo *et al.*, Phys. Rev. B **78** (2008) 045426.
43. 本橋嘉信、大竹周一：日本金属学会誌 **37** (1973) 978.
44. C. Steegmuller and J. S. Daniel, J. Less-Common Metals **27** (1972) 81.
45. S. Otake *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 433.
46. R. E. Slonaker *et al.*, J. Less-Common Metals **8** (1965) 327.
47. J. J. Frawley and W. J. Childs, J. Appl. Phys. **41** (1970) 1862.
48. L. C. Lovell and J. H. Wernick, J. Appl. Phys. **30** (1959) 234.
49. V. P. Bhatt and G. R. Pandya, J. Phys. C : Solid State Phys., **6** (1973) 36.

第二章 マクロスコピックな系における Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の電気伝導に関する研究

2.1 緒言

転位の導入と運動によって塑性変形が進むとき、転位密度は、降伏点を越えると急速に増加する。Si や Cu などの元々の転位密度が非常に低い結晶を用いた実験では、1%の変形で $10^7 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、10%の変形で $10^8 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度の転位が導入されることが知られている[1]。すべり変形に必要な高密度の転位がどのようにして結晶中に導入されるのかという問いに対する答えとして考えられたのが、フランク・リード源による転位の増殖機構である[2]。塑性変形によって導入される転位の多くは結晶中のフランク・リード源から発生したものであり、その多くが元来ループ構造を作っている。発生後の転位の運動様式は物質によってさまざまであるが、一般的に言って、ミリメートル以上のマクロスコピックなサイズの試料内部を転位が貫通している確率は低いと考えられる。

つまり、マクロスコピックなサイズの試料に導入された転位の電気伝導は、バルクと完全に並列なものにはならず、直列と並列が入り混じったようなものであると考えられる。このような状況においても、転位による伝導がバルクによる伝導と比較して同程度以上のものであるならば、伝導転位の伝導の効果は検出可能なはずである。以下にその見積もりを示す。

Landauer-Büttiker の式によれば、散乱がないときの一次元的な伝導の電気抵抗値は

$$R = \frac{h}{2e^2}$$

である。これはスピン縮退の効果を含んでいるため、アップスピンとダウンスピンが空間的に隔絶されている転位上の伝導においては、

$$R = \frac{h}{e^2}$$

である。トポロジカルに保護された一次元状態では弾性散乱は起こらないため、起こりうる散乱は非弾性のものである。非弾性散乱長を l_{in} 、試料の長さを L とすると、 $L \gg l_{in}$ のとき電気抵抗率は、[3, 4]

$$R = \frac{h}{e^2} \frac{L}{l_{in}}$$

転位密度を n 、試料の断面積 S をとすると、試料内に存在する転位の本数は nS なので、すべての転位による電気抵抗値は

$$R_{dist} = \frac{h}{e^2} \frac{L}{l_{in}} \frac{1}{nS} = \frac{h}{nl_{in}e^2} \frac{L}{S}$$

つまりすべての転位による電気抵抗率は

$$\rho_{dist} = \frac{h}{nl_{in}e^2}$$

となる。

2DTI である HgTe の一次元エッジ伝導においては $l_{in} > 1 \mu\text{m}$ at 1.8 K[5]、InAs/GaSb の一次元エッジ伝導においては $l_{in} \approx 2 \mu\text{m}$ at 300mK[3]であるため、 $l_{in} = 1 \mu\text{m}$ とし、転位密度 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の状況を考えて、

$$\rho_{dist} = 26 - 2.6 \Omega\text{cm}$$

である。これは液体ヘリウム温度付近の Bi-Sb の電気抵抗率と同程度の値である。つまり、転位密度 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度の伝導転位を導入した試料をごく低温まで冷却したとき、マクロスコピックなサイズの試料においても伝導転位の効果が検出されると期待されるのである。

第二章では、ミリメートルサイズの Bi-Sb トポロジカル絶縁体試料に塑性変形によって転位を導入したときの電気抵抗の変化について調べた結果を報告する。研究に用いた試料の育成方法を述べたのち、育成結晶の評価、塑性変形による転位の導入、転位の TEM 観察、そして転位が導入された試料の電气的特性について述べる。

2.2 結晶育成

2.2.1 実験方法

Bi-Sb 合金は、トポロジカル絶縁体となる Sb 濃度 7~22 at.%の領域では、凝固点が 400°C以下と低温であり、また、比較的結晶を作りやすい物質である。観察の結果、融解 Bi-Sb 合金を室温中で冷却することによって、表面に数mm²オーダーの単結晶が析出することが分かった。これは空冷による急速成長であるため、結晶中で十分に拡散が進まず、均一濃度の Bi-Sb 結晶が得られているのではないかと考え、検討した。この方法を改善し、Bi-Sb 融液の下部を融点以上の温度で加熱しつつ、上部を空冷するという方法を用いて、Bi-Sb 単結晶を作製した (Fig. 2-1)。このような温度状況を作ることにより、液相は熱対流によって常に攪拌され、液相内の Sb 濃度の不均一性がおおむね解消されると考えられる。

実験は、秤量した単体 Bi、Sb を石英管内に真空封入し、恒温炉で融解させた試料を室温中に取り出した後、融点以上に加熱したホットプレート上に載せて行った。母合金の Sb 濃度は9 at. %、ホットプレートの温度は、350~400 °Cである。結晶成長後、Sb 濃度の均一性を向上させるために、270°Cで一週間ほどアニールを行った。

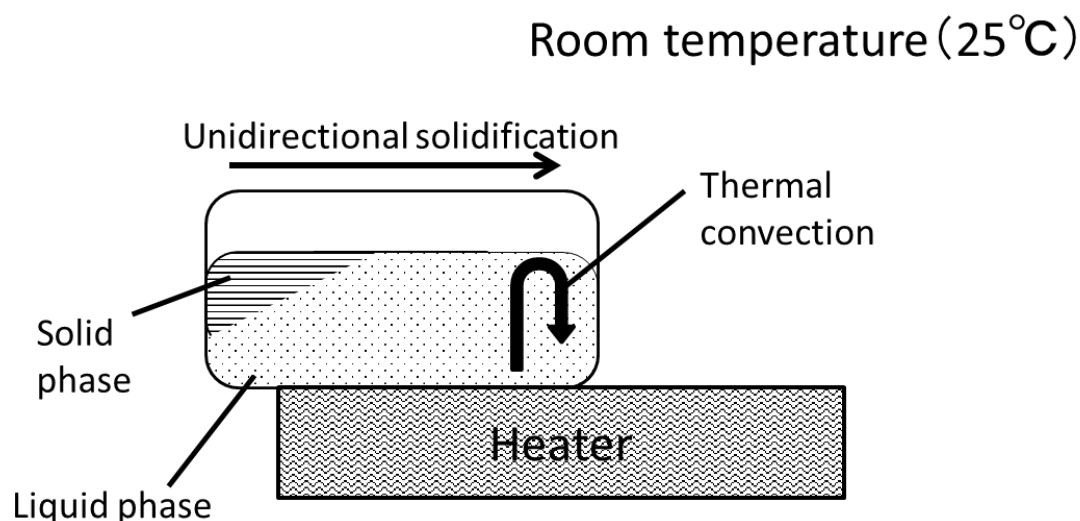


Fig. 2-1 結晶育成方法

2.2.2 結果および考察

得られた結晶表面の光学顕微鏡像を Fig. 2-2 に示す。Fig. 2-2 下部の三回対称的な構造は、表面がへき開した痕跡であり、(111)面上の $\langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$ 方向に対応している。(111)面内の結晶方位は Fig. 2-2 に示した通りである。一軸凝固の方向は $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ 方向におおむね一致している。

液相表面は、表面張力によって大きく湾曲しているため、成長結晶の表面も丸みを帯びているが、僅かな曲面であれば(111)面が方向を保ったまま曲面に沿うよう成長するため、単結晶領域はミリメートルオーダーで大きい。Fig. 2-2 に見える $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ 方向に沿った縞状の構造が、(111)面の縁にあたり、エッジをずらして重なり合うことによって、液面の曲面に沿って成長しているものと考えられる。しかしながら、結晶全体がそのように単結晶となっているわけではなく、Fig. 2-3 に示すように、表面の湾曲を解消するようにところどころに粒界が導入されている。Fig. 2-4 に示すように、粒界を挟んだ結晶面のなす角は5度程度であるため、これらの粒界は転位が集合してできた小傾角粒界である。この小傾角粒界をなす転位の詳細な解析は行っていないが、Bi-Sb 結晶中に最も導入されやすい $\mathbf{b} = \langle\bar{1}\bar{1}0\rangle$ の転位であろうと思われる。

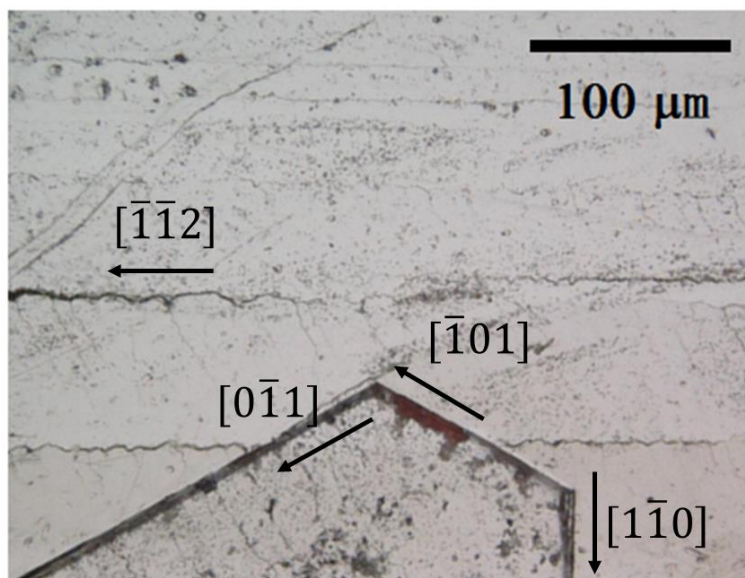


Fig. 2-2 育成結晶表面の光学顕微鏡像

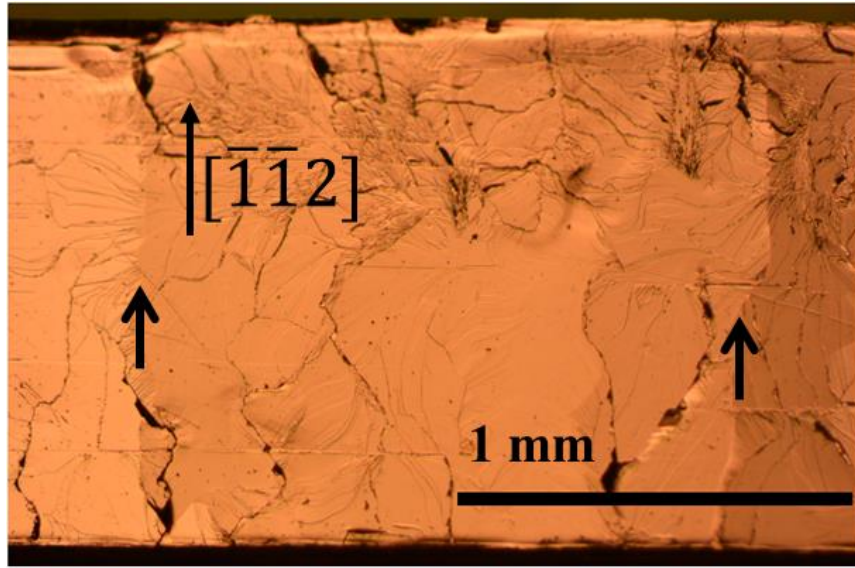


Fig. 2-3 育成結晶のへき開面 ((111)面) 光学顕微鏡像

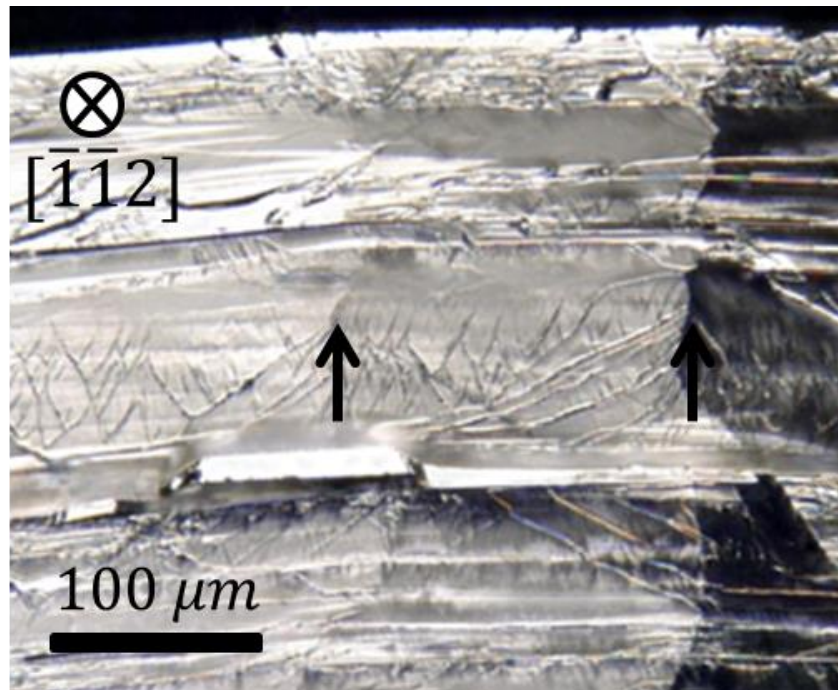


Fig. 2-4 育成結晶の $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ 方向から見た光学顕微鏡像

表面から内部へと成長する界面には、三角錐状のファセットがいくつも見られた。これらは、成長速度が速いために生じたものだと考えられる。ファセットの光学顕微鏡像を、Fig. 2-5(a)に示す。Fig. 2-5(b)は、Fig. 2-5(a)のファセットの高さ像を横から見たものである。より大領域の観察から、同じ向きを向いた三角錐のファセットが、平方メートルオーダーで広がっていることが分かった。このことから、その程度のサイズの単結晶が得られていることが分かる。ファセットが見られる面を、50%硝酸でエッチングした結果を、Fig. 2-5(b)に示す。硝酸によるエッチングの度合いはSb濃度によって変化し、Sb濃度が濃いほどエッチングされにくい。Fig. 2-5(c)の色合いの変化から、ファセット部分は周りよりも高いSb濃度を持っていることがわかる。

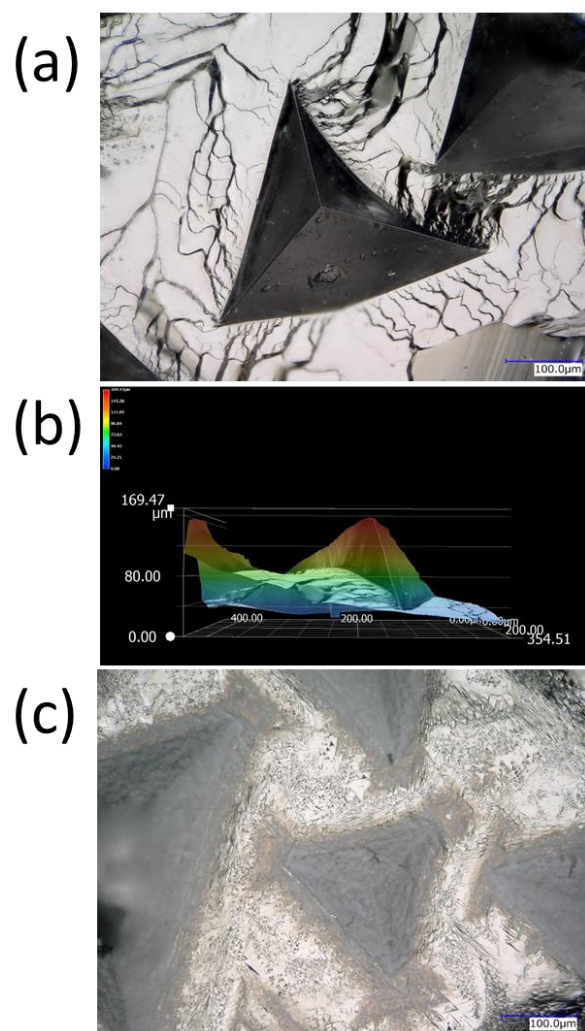
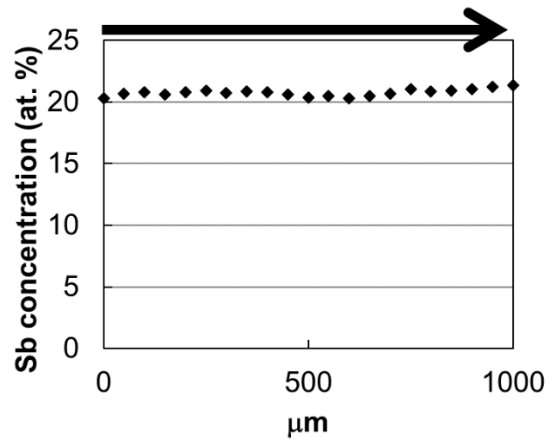
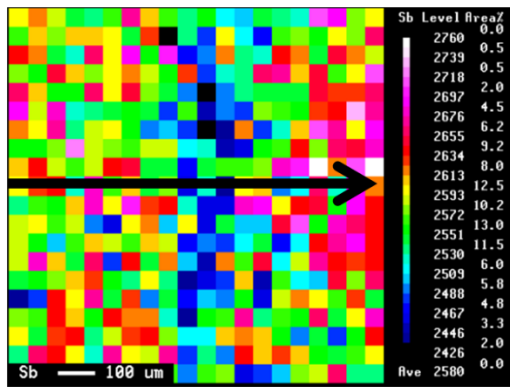


Fig. 2-5 (a) ファセットの光学顕微鏡像 (b) ファセットの高さ像
(c) 硝酸エッチング後のファセットの光学顕微鏡像

次に、成長結晶の Sb 濃度分布を電子線マイクロアナライザー（EPMA）によって調べた。成長表面（(111)面）および、成長表面から厚さ方向（[111]方向）に500 μm 地点の面の Sb 面分布と線分布を Fig. 2-6(a), (b)にそれぞれ示した。標準試料として、単ロール法で作製した Sb-15 at%の Bi-Sb を用いた。1 ピクセルが50 \times 50 μm^2 、20 \times 20ピクセルの測定を行ったため、測定面積は1.0 \times 1.0 mm^2 である。Fig. 2-6(b)の左端に見えている濃度の低い領域は、結晶の端を含む領域で測定されたものであり、表面の傾斜のために検出される X 線強度が小さくなっているため、実際の濃度分布を表すものではない。

成長表面は、非常に平坦な Sb 分布が得られているが、表面から500 μm の面では、Sb 濃度の均一性は、悪くなっていることが分かった。また、全体として表面から500 μm の面の方が、Sb 濃度が低くなっているのが分かった。この傾向を調べるために、成長表面から[111]方向へ向かう方向の Sb 濃度分布を測定した。この結果を Fig. 2-7 に示す。1 ピクセルが50 \times 50 μm^2 、25 \times 25ピクセルの測定を行ったため、測定面積は1.25 \times 1.25 mm^2 である。線分布は、面分布の測定領域を抜けて測定している。位置 0 の濃度が Fig. と一致していないのは、試料端を含んだ測定になっているためだと考えられる。大まかな傾向として、[111]方向へ成長が進むにつれて Sb 濃度が低下し、分布が均一でなくなっている。これは、成長速度が速いために、Fig. に示したようにファセット成長がおこり、成長界面が平坦でなくなるためであると考えられる。

(a)



(b)

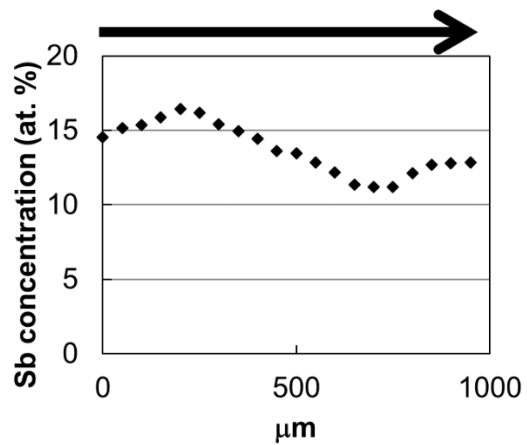
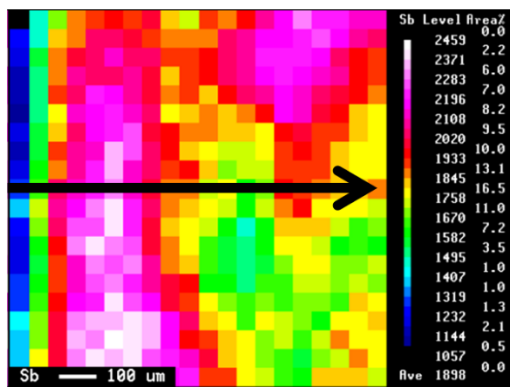


Fig. 2-6 (a) 育成試料表面の Sb 濃度マッピングおよび矢印方向への Sb 濃度点分析結果 (a) 育成試料表面から厚さ方向 ([111]方向) に500 μm 地点の面の Sb 濃度マッピングおよび矢印方向への Sb 濃度点分析結果

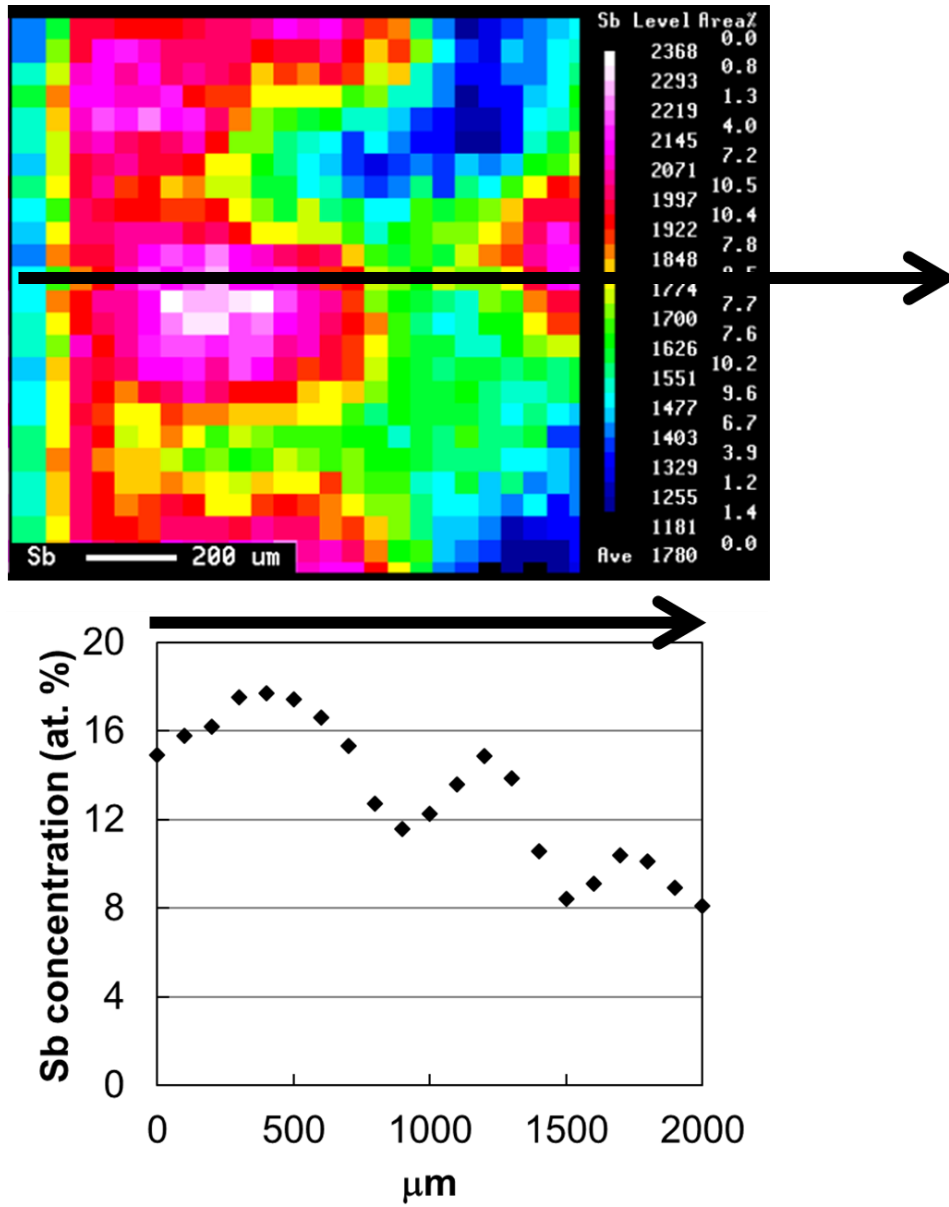


Fig. 2-7 育成試料表面から[111]方向へ向かう方向の Sb 濃度マッピングおよび矢印方向への Sb 濃度点分析結果

2.2.3 まとめ

Bi-Sb の Sb 濃度が均一な結晶を育成するうえで問題となる組成的過冷却の影響を小さくするために、温度勾配を利用した熱対流により液相を攪拌させながら、結晶成長を行った。

結晶成長は表面張力により丸みを帯びた表面に沿って起こったため、丸みに沿うように結晶中に小傾角粒界が導入された結晶が成長した。EPMA によって Sb 濃度の分布を調べたところ、表面に近い領域では均一な組成の結晶が得られているが、表面から離れるにつれて全体の Sb 濃度および Sb 濃度の均一性が低くなっていくことがわかった。大まかな目安としては、表面から約 0.5 mm までの範囲の結晶であれば全体がトポロジカル絶縁体となる Sb 濃度域に収まっていると考えられる。それ以上であれば結晶内に半金属領域が入り込み、バルクの電気抵抗率に大きく影響するものと思われる。結晶の方位としては、(111)面が表面とおおむね平行になっている。

以上のことから、Bi-Sb トポロジカル絶縁体中の伝導転位の電気的な特性を測定するのに適した、高いバルク絶縁性を有する試料を得るためには、育成した結晶の表面に近い領域から切り出した、(111)へき開面内方向に広く、へき開面に垂直な[111]方向に 0.5 mm よりも薄い試料が適しているものと考えられる。

2.3 塑性変形による転位の導入

2.3.1 実験方法

作製した Bi-Sb 結晶を、必要なバーガスベクトルが導入されると考えられる方位に圧縮変形した。本論文では、簡便さのため、ミラー指数を F. C. R. [Face-Centered Rhombohedral]表示で記述するが、F. C. R. 表示のベクトルは、基本ベクトルではないため、トポロジカルナンバーなどを考える際には、単純菱面体の稜線方向を基本ベクトルにとった S. R. [Simple Rhombohedral]表示を用いる。変形は、一軸圧縮によって行い、文献[6]を参考にして、すべり系{100}{011}が単独で活動する方向に行った。具体的には、[111]方向から $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向へ向かって 3° ほど傾斜させた方向 A、 $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ 方向に平行な方向 B のどちらかである (Fig. 2-8 および Fig. 2-9)。変形方向が[111]方向である場合、等価な三つのすべり系が活動する三重すべりになるが、 $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向へ向かってわずかに傾けることにより、ひとつのすべり系のシュミット因子が他の二つよりも大きくなり、単すべりになると考えられる。硝酸エッチングによって(111)面に生じたエッチピットから結晶方位を特定し、ワイヤーソーによって角度をつけてカッティングすることにより試料を切り出した。

A, B 両方向の変形によって導入されると考えられるバーガスベクトルは、S. R. 表示で(001)方向であり、トポロジカルナンバー $(v_1v_2v_3) = (111)$ である Bi-Sb 結晶中において伝導転位形成の条件式を満たす。

変形温度は室温であり、ひずみ速度は $5 \times 10^{-5} / \text{sec}$ 以下となるように選んだ。

応力-ひずみ曲線は、アナログデータとして出力されたものを、フリーソフト「Spectrum Converter」[7]を使用してデジタルデータに直した。

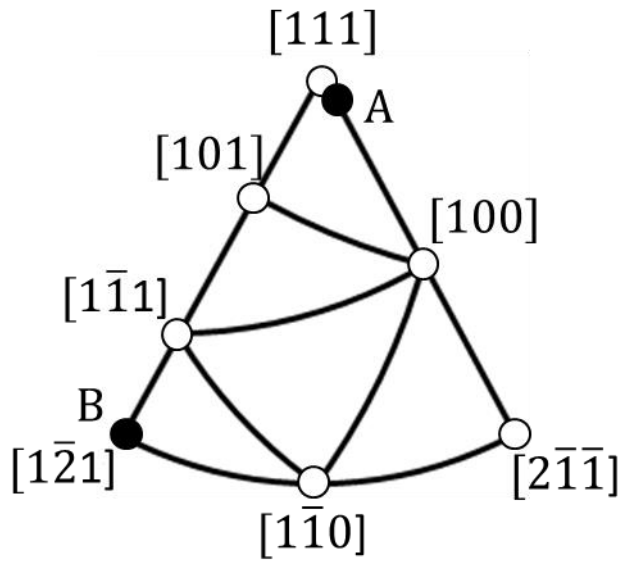


Fig. 2-8 一軸の圧縮応力を加えた方位 A および B

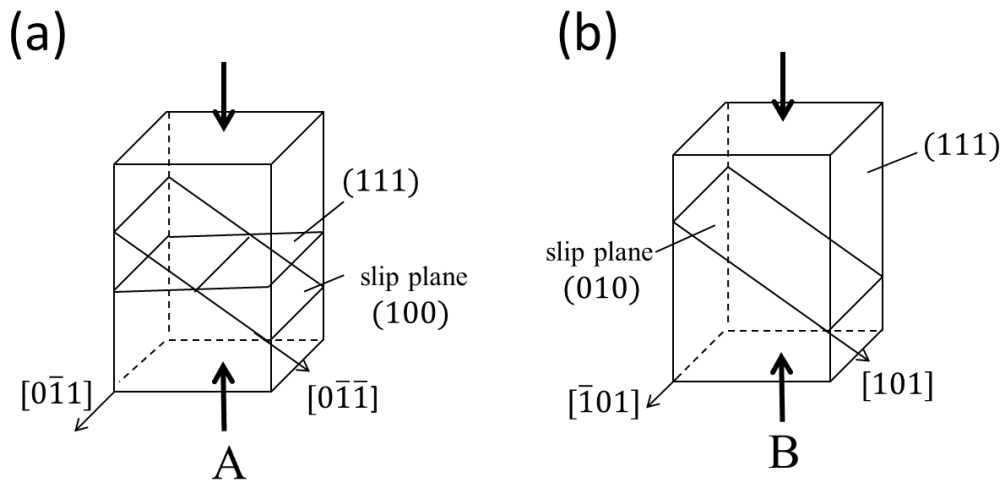


Fig. 2-9 (a) 方位 A で変形した時のすべり方向およびすべり面
 (b) 方位 B で変形した時のすべり方向およびすべり面

2.3.2 結果および考察

Fig. 2-10 に方位 A で変形させたときの応力-ひずみ曲線を示した。Fig. 2-10(a)は 10%まで変形を加えたときの結果であり、ひずみ速度は 3.6×10^{-5} /sec、変形前後の試料長さから算出した塑性変形量は 9%であった。Fig. 2-10(b) は 46%まで変形を加えたときの結果であり、ひずみ速度は 4.5×10^{-5} /sec、変形前後の試料長さから算出した変形量は 37%であった。応力-ひずみ曲線には明確な降伏点が見られず、変形の進展とともに応力はわずかに蛇行しながら上昇していつているのがわかる。これは試料のアスペクト比があまり大きくない（立方体に近いような直方体である）ために、すべり面が試料側面から試料側面まで抜けきれず、明確な降伏が起こらなかったためであろうと思われる (Fig. 2-11)。しかしながら、試料の変形前後の外形の変化は、Fig. 2-9(a)における[011]方向にすべりが起こった時の変化と一致しており、これらの試料において望む転位が導入されているであろうことが期待される。Fig. 2-12(a)に、方位 A で 37%変形させた試料の、変形後のへき開面の光学顕微鏡像を示す。Fig. 2-12(b)は[111]方向に変形させた試料の変形後のへき開面の光学顕微鏡像である。Fig. 2-12(a)では明らかにへき開面上の段差が一方方向にそろっているのに対して、Fig. 2-12(b)においては、三回対称的な段差が現れているのがわかる。これらの段差は変形前の試料のへき開面上には現れないものであり、おそらく変形によって導入された転位の密集した面でへき開が阻害され生じたものだと考えられる。そうであるならば、これらの段差はへき開面とすべり面が交差する線上で生ずるはずである。実際、単すべり系が活動すると考えられる方位 A で変形させた試料においては、Fig. 2-12(a)に示したように(111)へき開面とすべり面の交線である $[0\bar{1}1]$ 方向 (Fig. 2-9(a)参照) に沿って段差が生じており、三重すべりとなる[111]方向に変形させた試料においては、Fig. 2-12(b)に示したように三方向に段差が生じている。このことから、方位 A で変形させた試料においてはほとんど単一のすべり系が活動しており、望む転位が導入されているであろうことが期待される。

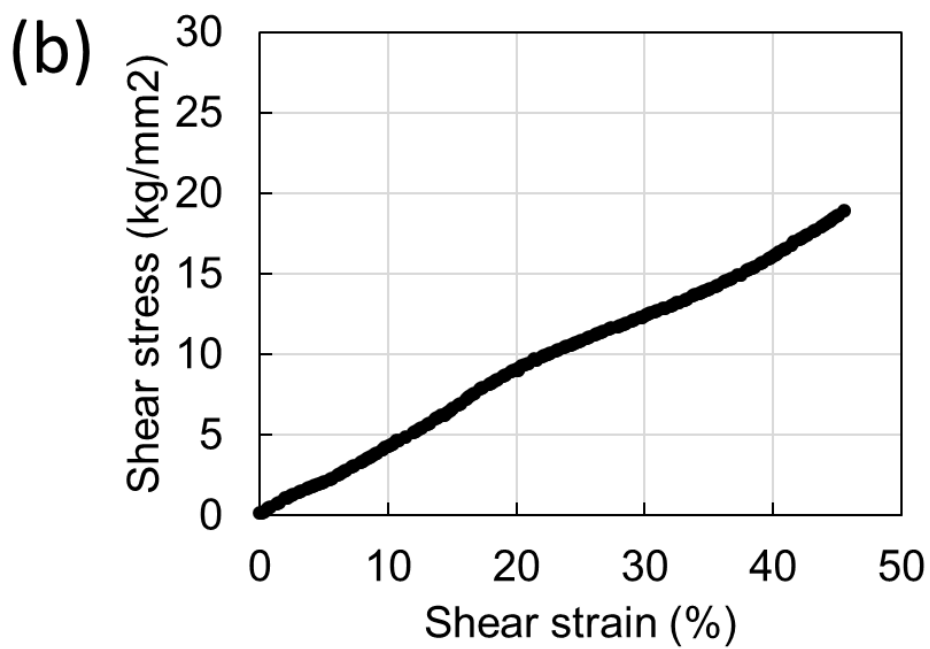
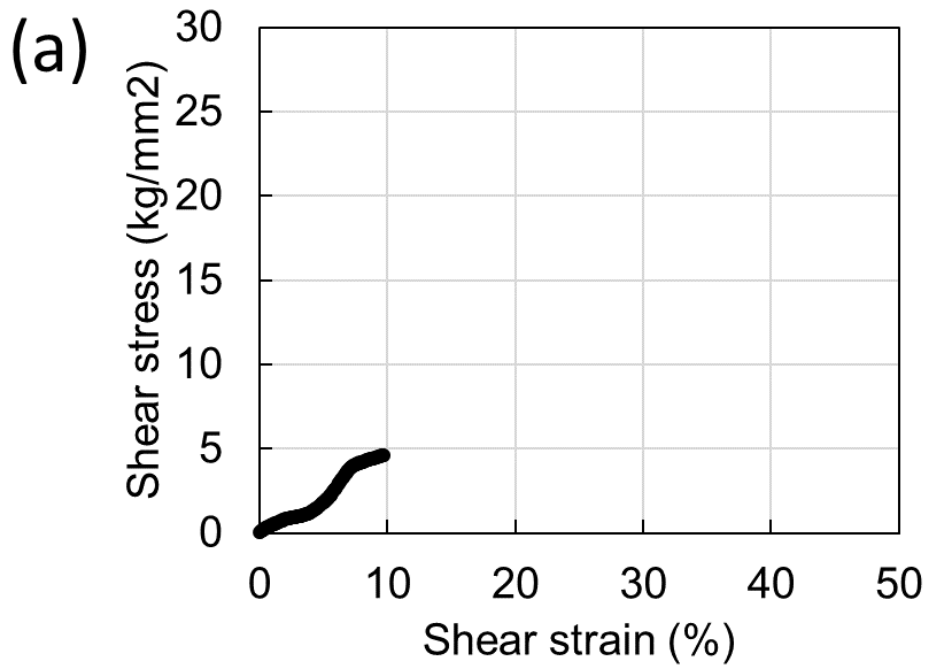


Fig. 2-10 方位 A で変形させたときの応力-ひずみ曲線
 (a) 塑性変形量 9% (b) 塑性変形量 37%

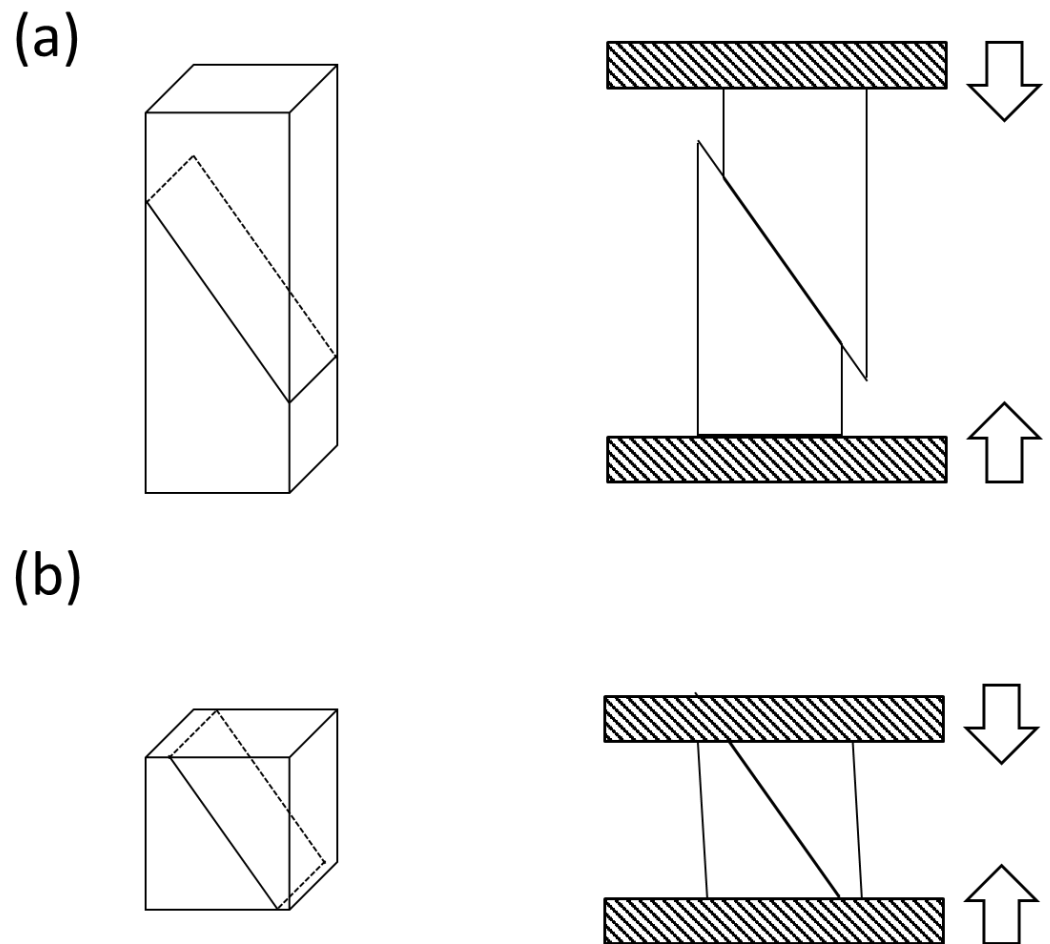


Fig. 2-11 (a) 圧縮試験における理想的な試料の形状
(b) 本実験における圧縮変形試料の形状

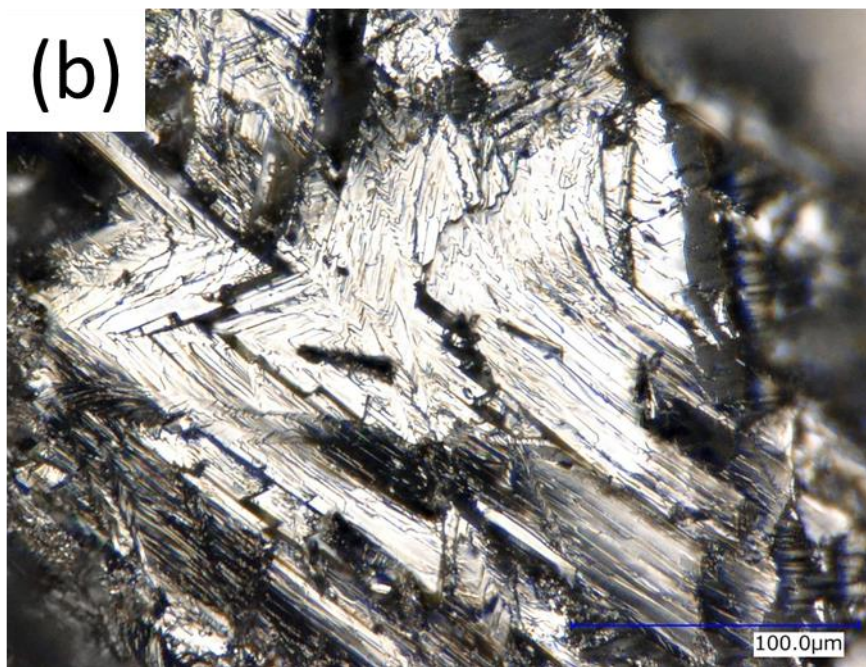


Fig. 2-12 (a) 方位 A で 37%変形させた試料の変形後のへき開面の光学顕微鏡像
(b) $[111]$ 方向に変形させた試料の変形後のへき開面の光学顕微鏡像

Fig. 2-13 に方位 B で変形させたときの応力-ひずみ曲線を示す。Fig. 2-13 (a), (b), (c)はそれぞれ異なる試料を 5%, 10%, 20%変形させたときの応力-ひずみ曲線である。ひずみ速度は 5%, 10%, 20%変形試料において等しく、すべて $4.2 \times 10^{-5} / \text{sec}$ である。変形前後の試料長さから算出した変形量は 5%, 10%, 20%変形試料においてそれぞれ、2.8%, 7.6%, 17.6%であった。方位 A で変形させたときとは異なり、明確に降伏点が現れているが、これは方位 A で変形させたときよりも試料形状のアスペクト比が大きいため (Fig. 2-11(a))、すべり面が側面から側面へ抜けうるためであろうと思われる。Fig. 2-13(c)の 15% 付近に現れている応力の不連続的な落ちは、試料のへき開に伴うものと考えられる。

Fig. 2-14 に、変形後のそれぞれの試料の実体顕微鏡像を示した。変形量の増大とともにすべり線の密度が濃くなっているのがわかる。それぞれの面に対するすべり線の角度は、すべり面が(010)面であると考えたときの角度と一致しており、また変形前後の試料サイズ、形状の変化からみても、(010)[101]のすべり系が活動したと考えるのが妥当である。

Fig. 2-15(a)に、同条件で 20%変形させた試料を、変形後へき開させたときのへき開面の光学顕微鏡像を示した。Fig. 2-15(b)に比較用に無変形 Bi-Sb のへき開面を示した。方位 A で変形させたときと同様に $[\bar{1}01]$ 方向に沿って、無変形試料では現れないような段差が生じているのがわかる。

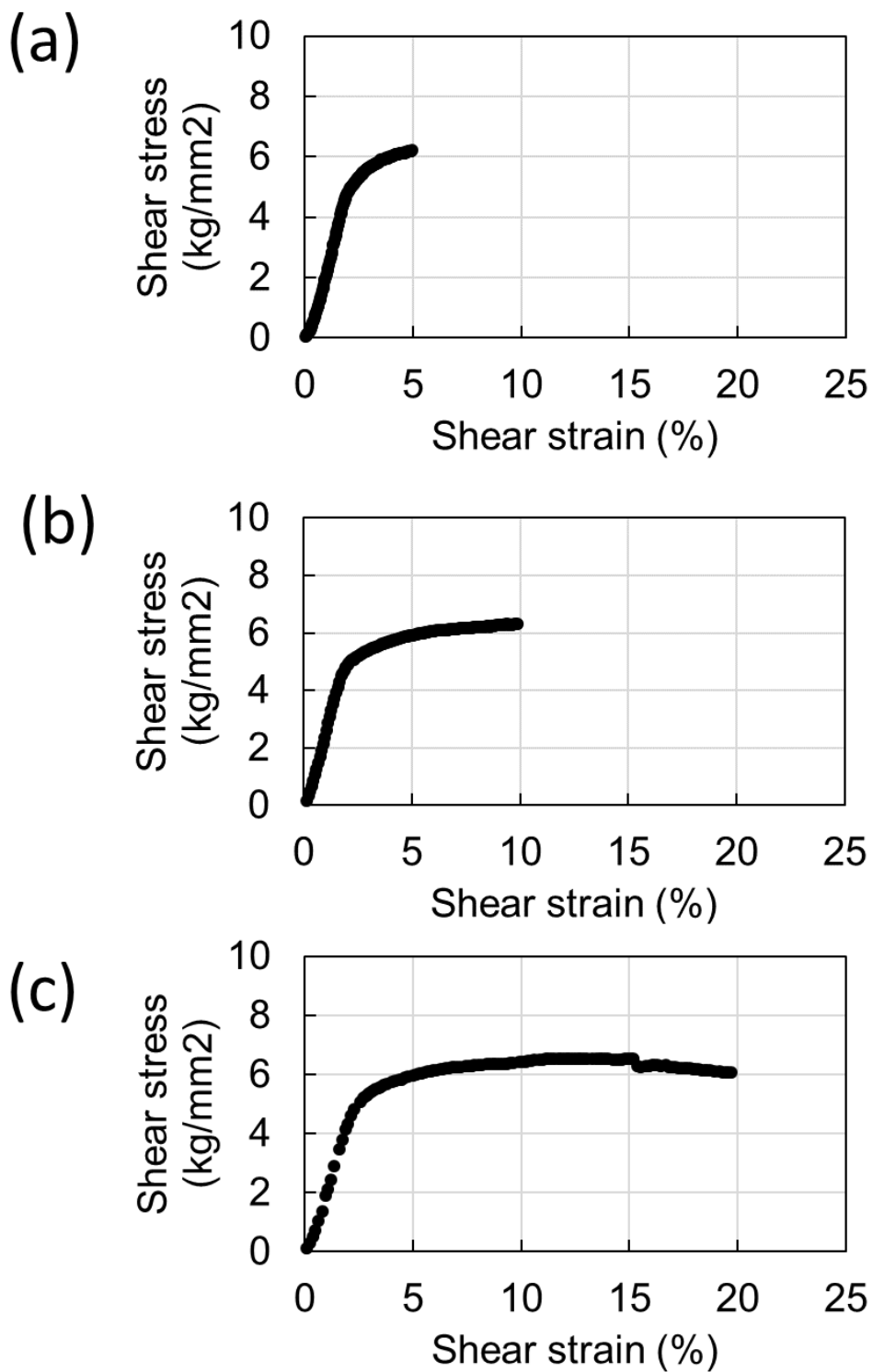


Fig. 2-13 方位 B で変形させたときの応力-ひずみ曲線
 (a), (b), (c)はそれぞれ 5%, 10%, 20%変形時

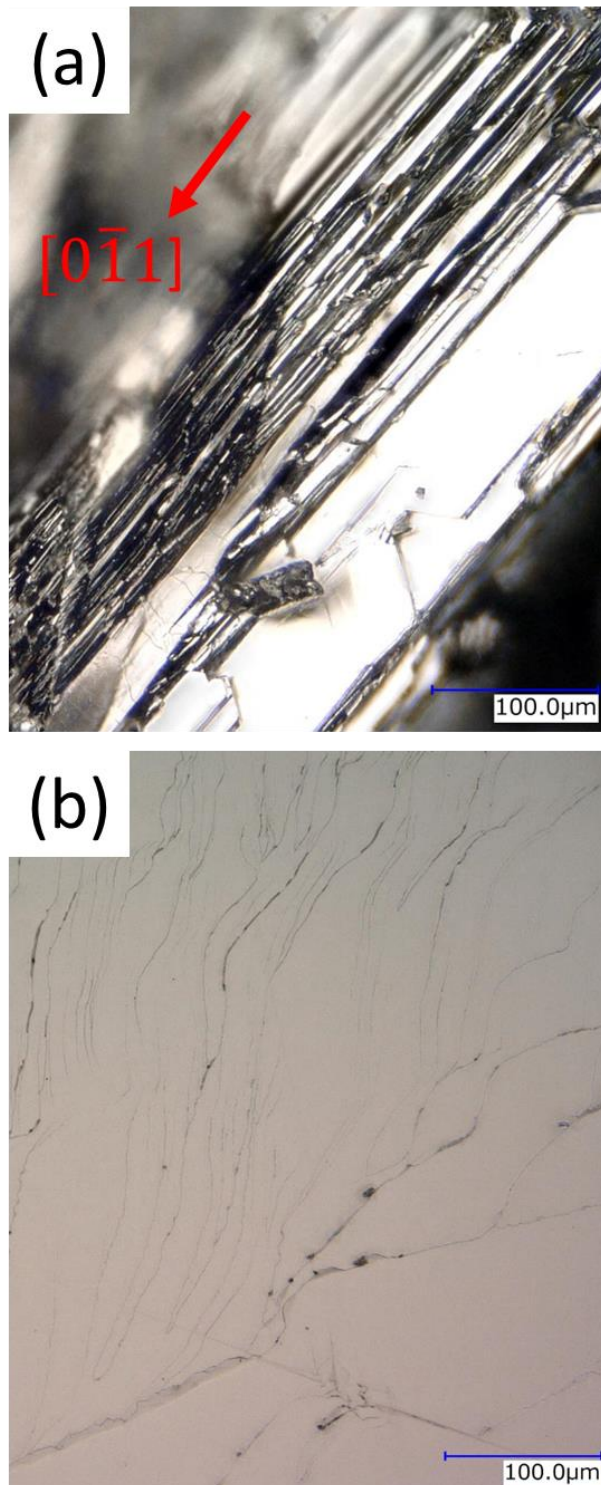


Fig. 2-15 (a) 方位 B で 20%変形させた試料の変形後のへき開面の光学顕微鏡像
(c) 無変形試料のへき開面の光学顕微鏡像

2.3.3 まとめ

[111]方向から $(2\bar{1}\bar{1})$ 方向へ向かって 3° ほど回転させた方向 A、 $(1\bar{2}1)$ 方向に平行な方向 B の 2 種類の方向に圧縮変形を行い、Bi-Sb 中に転位を導入した。

方位 B に変形を施した場合においては、明確な降伏点を持った応力-ひずみ曲線が得られ、また変形前後の試料形状の変化から見ても、当初の期待通り(010)[101]のすべり系が活動したと考えられる。変形後の試料をへき開してえられたへき開面上には、(111)へき開面とすべり面の交線である $[\bar{1}01]$ 方向に沿って、非変形試料のへき開面上には見られないような段差が生じるのが分かった。これはすべり面上の転位密度が濃い地点においてへき開が阻害された結果であろうと考えられ、試料内部で当初期待された通りのすべりが生じたことの証左であるといえる。

方位 A に変形を施した場合においては、明確な降伏点を持った応力-ひずみ曲線が得られなかったが、これは圧縮変形を施す試料の形状に問題があったためであると思われる。変形後の試料をへき開してえられたへき開面上には、方位 B で変形させた試料と同様に、(111)へき開面とすべり面の交線である $[0\bar{1}1]$ 方向に沿って段差が生じるのが分かった。また、変形前後の試料形状の変化も(100)[011]のすべり系が活動するときの変化と一致しており、方位 A においても、方位 B と同様に期待される転位が導入されたものと考えられる。

現在得られている結晶は、2.2 節で述べたように、成長結晶の表面付近約 0.5 mm までの範囲を越えるとトポロジカル絶縁体でない Sb 濃度の結晶が混じってくるため、バルクの絶縁性の高い試料を得るためには、育成した結晶の表面に近い領域から切り出した、(111)へき開面内方向に広く、へき開面に垂直な[111]方向に 0.5 mm よりも薄い試料を切り出して用いる必要がある。方位 B によって変形させた試料は変形後に(111)面が大きく湾曲し (Fig. 2-14)、(111)面内にひろい結晶を取り出すのが難しい。そのため、バルク絶縁性の高い試料を得る際には方位 A で変形させた試料を用いるのがよいと思われる。

2.4 転位の TEM 観察

[111]方向から $\langle 2\bar{1}\bar{1}\rangle$ 方向へ向かって 3° ほど回転させた方向 A、 $\langle 1\bar{2}1\rangle$ 方向に平行な方向 B の 2 種類の方向に圧縮変形を行い、Bi-Sb 中に転位を導入した。導入された転位の組織、密度およびバーガスベクトルを確認するために、変形試料を機械研磨およびイオンミリングによって薄膜加工し、TEM 観察を行った。

2.4.1 実験方法

方位 A で変形させた試料に関しては、10%変形試料のすべり面および40%変形試料の方位 A に垂直な面において TEM 観察を行った (Fig. 2-16(a))。

方位 B で変形させた試料に関しては、5, 10, 20%変形試料において、刃状転位に垂直な面において TEM 観察を行った (Fig. 2-16(b))。

TEM 観察用試料は、片側をメカノケミカル研磨によって鏡面にしたのち、鏡面側を G2 樹脂によってメッシュに張り付け、反対側を機械研磨によって $10\ \mu\text{m}$ ほどまで薄くしたのち、アルゴンイオンによるイオンミリングで試料の一部に穴があくまで加工し、薄膜化した。

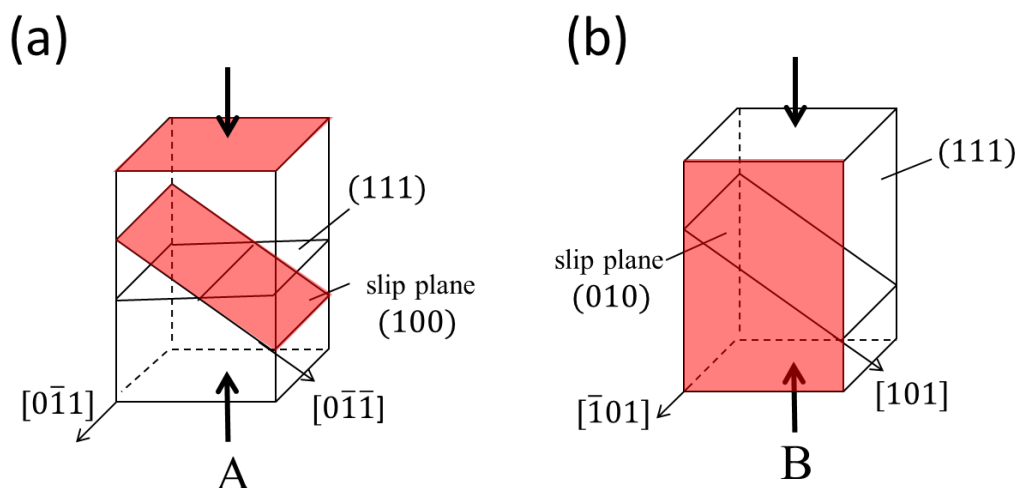


Fig 2-16 TEM 観察用試料を作成した面

2.4.2 結果および考察

Fig. 2-17 に方位 A で 10%変形させた試料のすべり面上で観察された転位ループの暗視野像を示した。Fig. 2-17(a)はバーガースベクトルに平行な方向である $[011]$ 方向の回折波から得られた暗視野像であり、Fig. 2-17(b)はバーガースベクトルに垂直な方向 $[0\bar{1}1]$ の回折波から得られた暗視野像である。Fig. 2-17(b)においては、Fig. 2-17(a)に見えるシャープなコントラストが消失しているのがわかる。Fig. 2-17(a)において観察される転位ループは、バーガースベクトル方向に短く、バーガースベクトル垂直方向に長く伸びている。これは、らせん転位成分の運動速度よりも刃状転位成分の運動速度のほうが小さいために、ループの広がり方に異方性が生じた結果であると考えられる。

Fig. 2-18 に、同試料の別の場所における転位の明視野像を示した。これらの場所においても、Fig. 2-17 と同様にバーガースベクトル $1/2[011]$ に対して垂直な方向 $[0\bar{1}1]$ に長く転位線が残っており、これらの転位の一般的な性質であるように思われる。

Fig. 2-19 に、40%変形試料の方位 A に垂直な面で行った TEM 観察結果を示した。この試料においても、バーガースベクトル $1/2[011]$ に対して垂直な方向 $[0\bar{1}1]$ に長く転位線が残っているのがわかる。Fig. 2-19(a)は特に転位密度の濃い場所での観察像であり、Fig. 2-19(b)は一般的な転位密度の場所での観察像である。試料内には他に、転位が見つからない場所も存在した。転位が密に導入されている領域は、主に TEM 観察試料の厚さが大きい場所であり、試料厚さが小さい領域では、転位が見つからないことが多かった。このことから、試料厚さが小さい領域では、導入されていた転位がすべり面に沿って運動し、表面から抜けている可能性がある。転位が導入されている領域から大まかに見積もられる転位密度は、 $10^{10}\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度である。

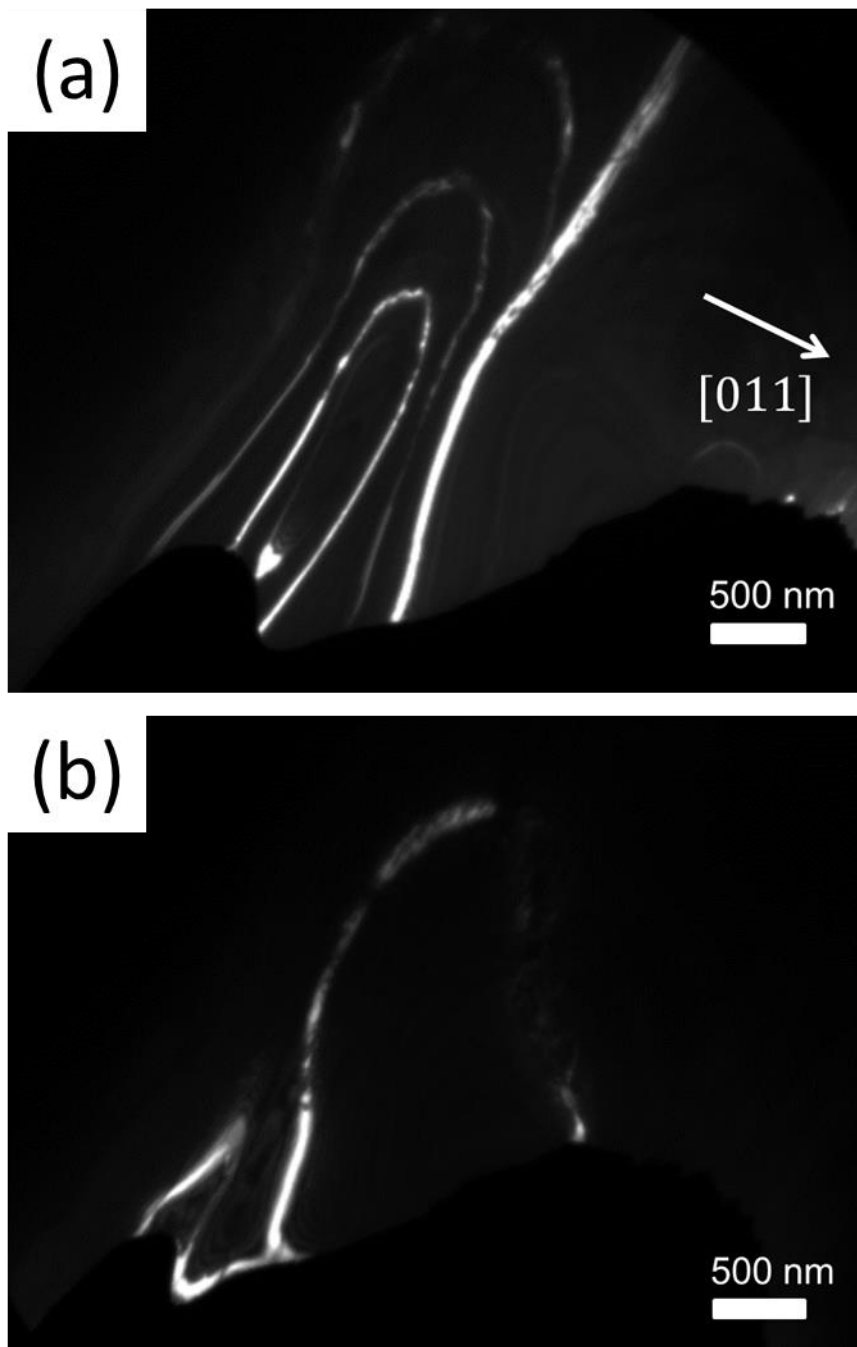


Fig. 2-17 方位 A で 10%変形させた試料のすべり面上で観察された転位ループの暗視野像

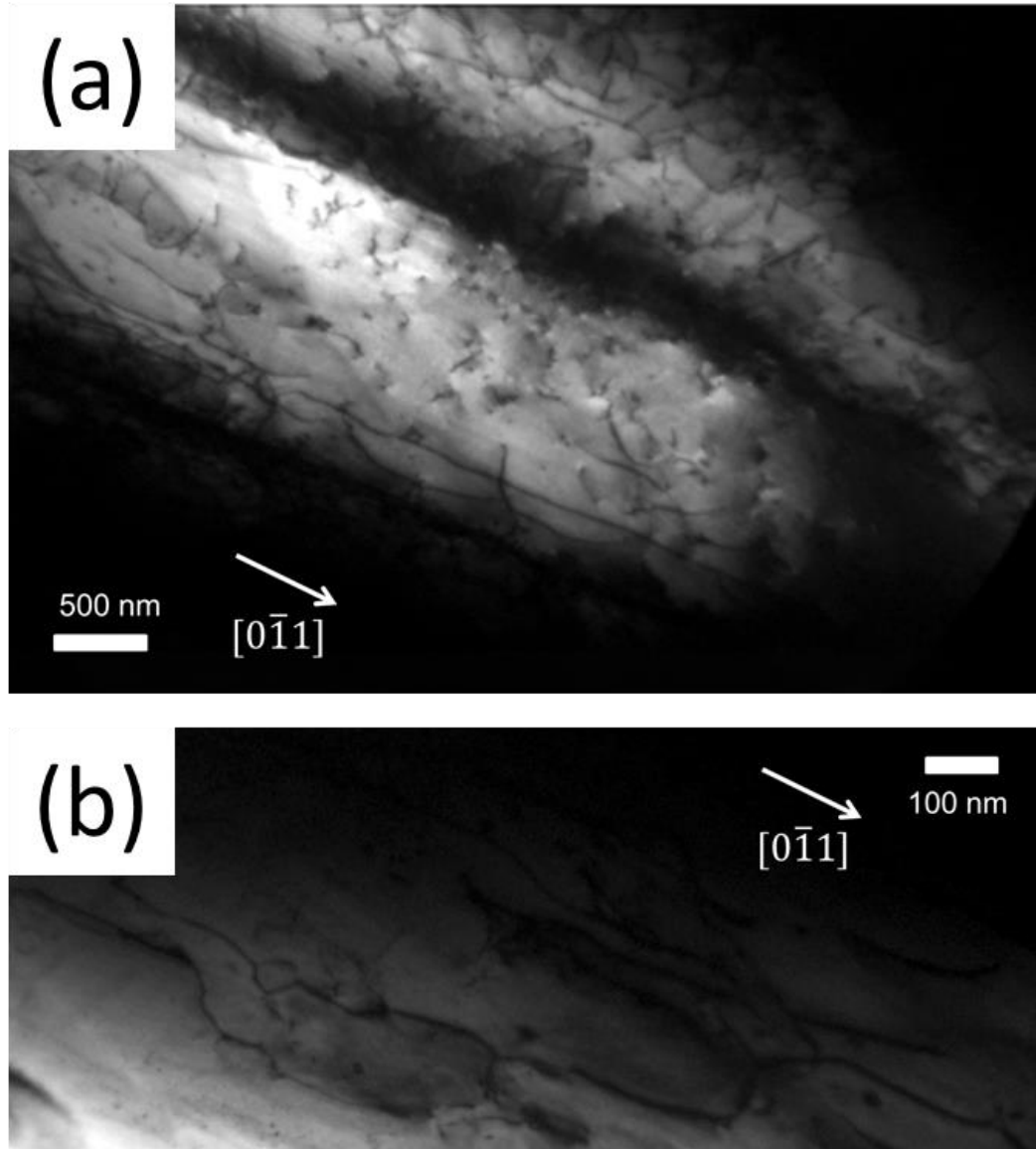


Fig. 2-18 方位 A で 10%変形させた試料の別の場所における転位の明視野像

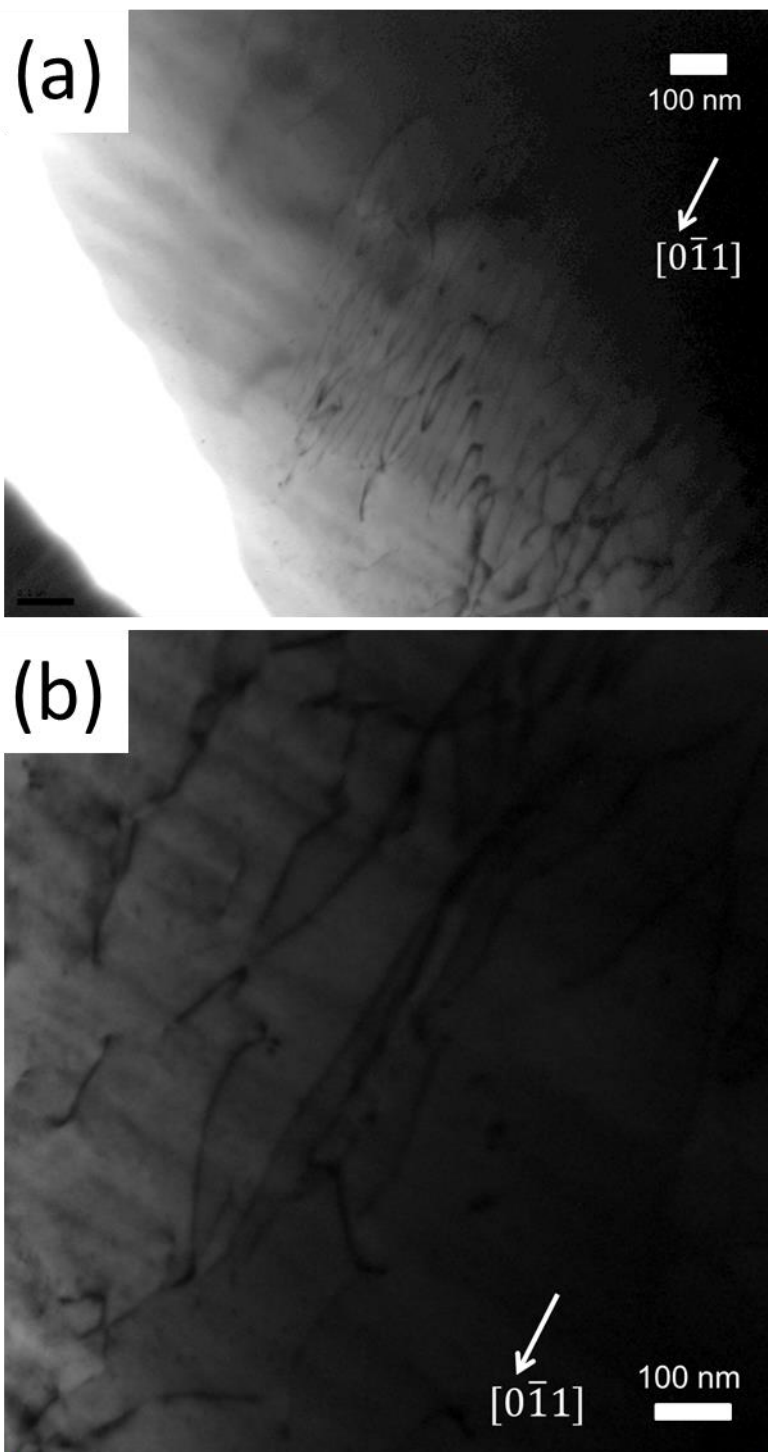


Fig. 2-19 方位 A で 40%変形させた試料の方位 A に垂直な面で行った TEM 明視野像

Fig. 2-20~2-22 に、方位 B で変形させた 5, 10, 20%変形試料において、刃状転位に垂直な面で TEM 観察を行った結果を示す。

Fig. 2-20(a), (b)は 5%変形試料の異なる領域から得られた TEM 明視野像である。左はバーガースベクトルに平行な回折波を励起した時の明視野像であり、右はバーガースベクトルに垂直な回折波を励起したときの明視野像である。(a), (b)ともに、左の図で観察されている黒い点状の構造が、右図では消失しているのがわかる。このことから、これらの黒点は期待されるバーガースベクトルを持つ刃状転位であろうと考えられる。

Fig. 2-21(a), (b)は 10%変形試料の異なる領域から得られた TEM 明視野像である。どちらにおいても、バーガースベクトルに平行な[101]方向を軸として回転させたときの像である。図の赤線に沿って刃状転位と思しき転位が整列しているのがわかる。赤線は、刃状転位の転位線方向およびバーガースベクトル方向におおむね垂直な方向であり、これらの転位は刃状転位周りの歪エネルギーを緩和するために、赤線方向に列をなしているものと考えられる。塑性変形によってこのような構造が導入されたと考えられるよりは、TEM 観察用試料作製のために薄膜加工された結果、転位長さが短くなり、ひずみを緩和する構造に並びなおしたと考えるほうが自然であろうと思われる。TEM 観察用試料作製に伴う転位の再配列に関しては、第 2 章および第 3 章に共通する問題であるため、Appendix 3 に述べた。整列している転位以外の黒い点に関しては、素性は不明であるが、第 3 章で述べる FIB によって加工した Bi-Sb 中には観察されない構造であるため、アルゴンイオンミリングによって導入された点欠陥が集合したものであろうと考えている。しかしながら同様の方法で加工した 5%変形試料中には見られない構造であるため、断定はできない。もともとの転位の密度により、点欠陥の集合のしやすさが変化するためであるかもしれないと考えている。

Fig. 2-22(a), (b)は 20%変形試料の異なる領域から得られた TEM 明視野像である。どちらにおいても、バーガースベクトルに平行な[101]方向を軸として回転させたときの像である。10%変形試料のときと同様に、図の赤線に沿って刃状転位と思しき転位が整列しているのがわかる。上述したようにこれらの転位が試料の薄膜加工に伴って再配列したものであるならば、転位の分布は、TEM 観察用試料と通常バルク試料では異なっていると考えられ、ひずみ緩和によって安定化したもの以外の転位は試料の端から抜け出ている可能性もある。よってこれらの観察から転位密度を見積もることはできない。

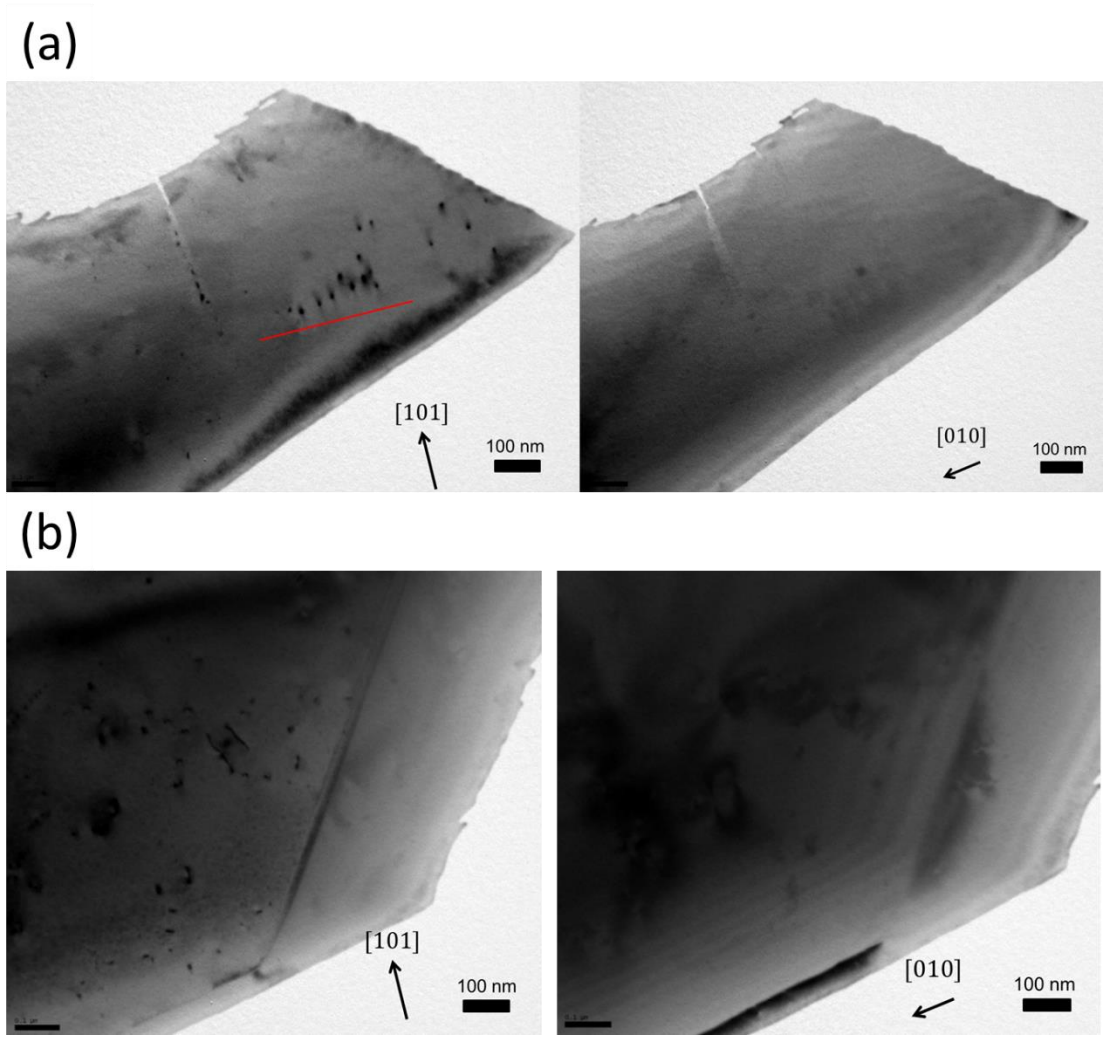


Fig. 2-20 5%変形試料の異なる領域から得られた TEM 明視野像

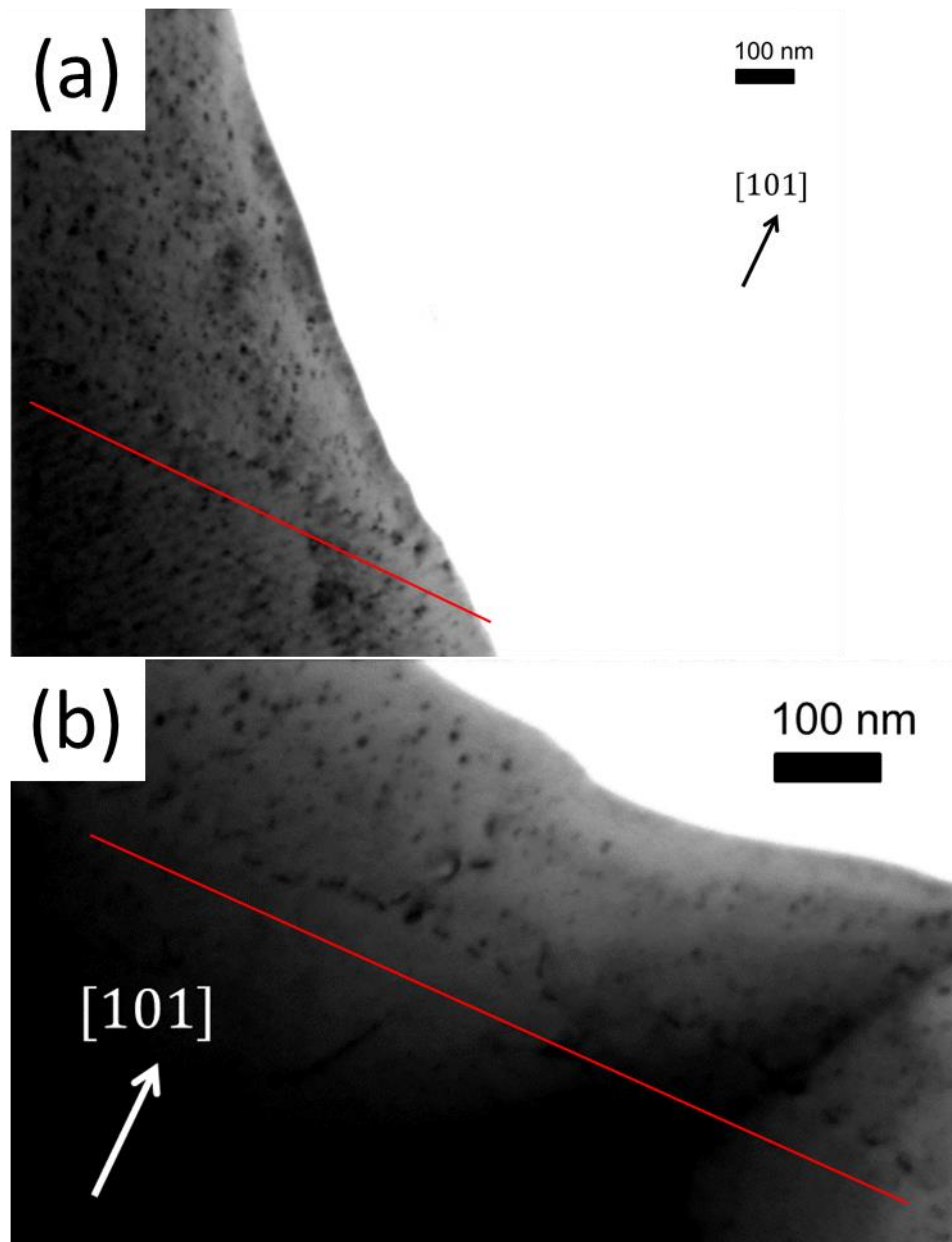


Fig. 2-21 10%変形試料の異なる領域から得られた TEM 明視野像

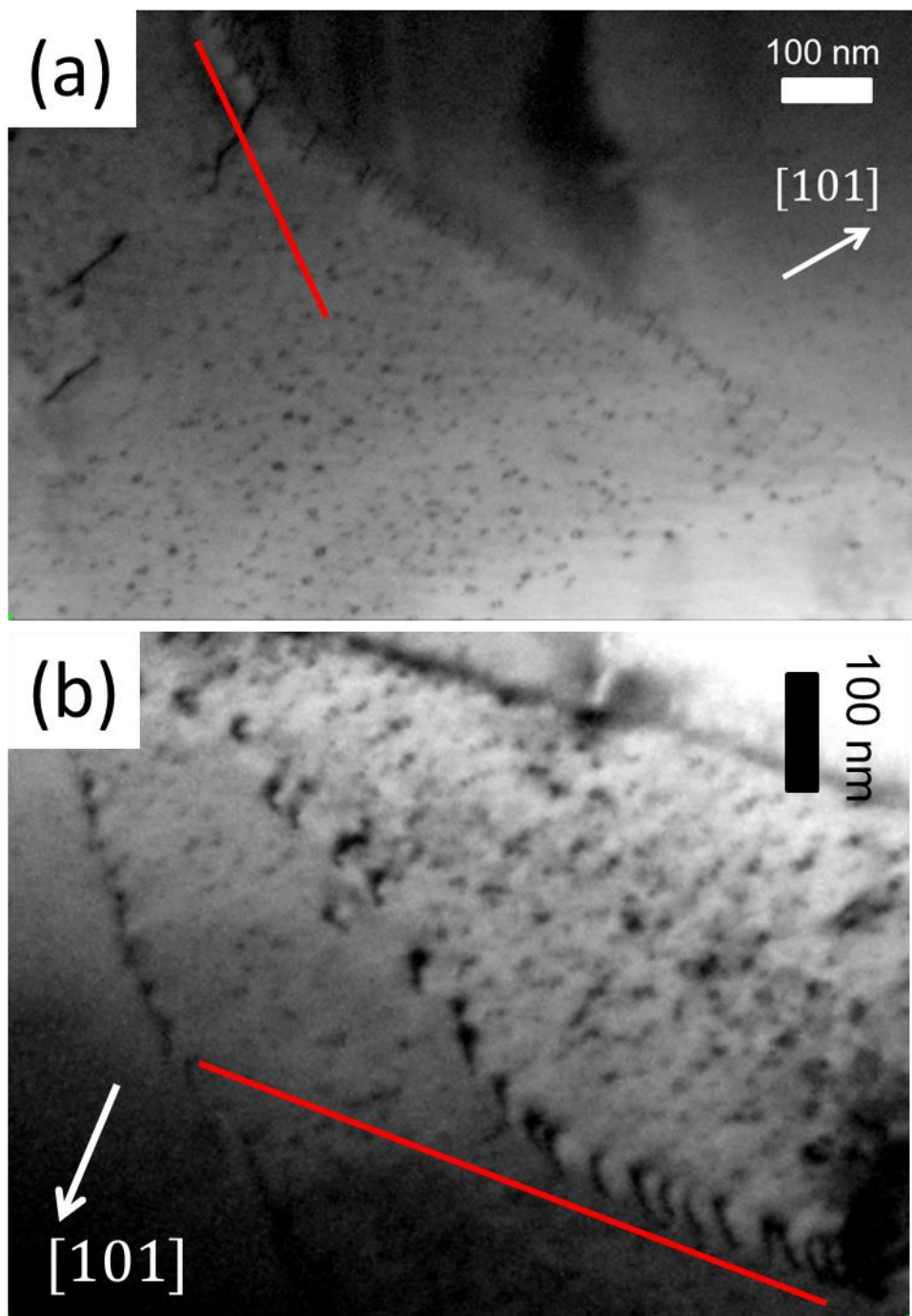


Fig. 2-22 20%変形試料の異なる領域から得られた TEM 明視野像

2.4.3 まとめ

[111]方向から $(2\bar{1}\bar{1})$ 方向へ向かって 3° ほど回転させた方向 A、 $(1\bar{2}1)$ 方向に平行な方向 B の 2 種類の方向に圧縮変形を行い、Bi-Sb 中に転位を導入した。導入された転位の構造を確認するために、変形試料を薄膜加工し、TEM 観察を行った。

どちらの試料においても、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ の解析と矛盾しない転位の像が得られた。このことから、方向 A, B ともに期待されるバーガースベクトルを有する転位が導入されているものと考えられる。方位 A で変形させた試料における TEM 観察から、このようなバーガースベクトルを持つ転位は、刃状転位成分が長く結晶中に導入されることがわかった。転位密度は、40%変形試料において、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度であろうと見積もられる。方向 B に変形を施した試料において、より正確な転位密度を求めるために、刃状転位線に対して垂直な面で TEM 観察を行った結果、導入された刃状転位の多くは歪エネルギーを緩和する方向に列をなしているのがわかった。これは、これらの転位が結晶中で比較的動きやすいものであることを示唆しており、TEM 観察用試料内の転位と通常バルク試料内の転位の分布や密度が必ずしも同じでないことに留意する必要があることがわかった。このような理由から、正確な転位密度は求まらなかった。

2.5 電気的特性の測定

これまでの結果から、方位 A, B で変形させた試料において、トポロジカルに保護された伝導転位形成の条件を満たすバーガスベクトルを持つ転位が導入されることがわかった。これらの転位は、結晶中での運動速度の違いから、刃状転位線方向に長く導入されていることがわかった。導入された伝導転位の効果を調べるために、電気的特性を調べた。

2.5.1 実験方法

方位 A によって 40%変形を施した試料をワイヤーソーや機械研磨によって加工し、およそ $1.3 \times 1.3 \times 0.08 \text{ mm}^3$ のサイズの薄い正方形にした。比較のために、塑性変形を施していない試料も同様のサイズに加工した。正方形の試料の四隅に銀ペーストにより四つの端子を配線し、van der Pauw 法により、試料の電気抵抗の異方性を測定した (Fig. 2-23)。試料サイズの測定不確かさをキャンセルするために、測定された抵抗値は 300 K の値によって規格化した。また、通常の実験法により、刃状転位並行方向の電気抵抗率およびホール抵抗を測定した。

比較のために、方位 A とは異なり、 $[111]$ 方向から $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向へ向かって回転させていない方向 ($[111]$ 方向) に圧縮変形を施した試料について、変形量を変化させながら電気抵抗率を測定した。

2.5.2 結果および考察

方位 A に 40%の圧縮変形を施した試料および無変形試料の電気抵抗異方性を測定した (Fig. 2-24)。正方形の板状試料の四隅に端子を付け、正方四端子法によって伝導転位線に平行および垂直に電流を流した時の V/I を測定した。Fig. 2-24 の A は、Fig. 2-23 における V_A/I_A であり、Fig. 2-24 の B は、Fig. 2-23 における V_B/I_B である。黒は非変形試料、赤は変形試料の結果を表している。測定値は、サイズによる不確かさを除くために室温の値で規格化してある。

Fig. 2-24 の A においては、転位の導入によって、100K 付近での抵抗値の増加および低温での抵抗値の減少が見られる。これと比較して、転位線に垂直に電流を流した B の場合、100 K 付近から 2K までの全ての温度域において、転位の導入により抵抗値が増加しているのが分かる。これは、伝導転位に沿った電気伝導の寄与が失われたために、転位導入によるバルクバンドへの移動度端の導入、バルクキャリアの移動度の減少の効果が現れているものと考えられる。

通常の四端子法により、刃状転位並行方向の電気抵抗率を測定した結果を Fig. 2-25 の左に示した。無変形試料と比較して、変形試料では原点付近の立ち上がり大きいことが分かる。

転位に沿った伝導の抵抗値の見積もりを行う。転位チャンネル上の伝導キャリアが散乱されないようなメゾスコピックな系では、ギャップレス転位一本の電気抵抗は h/e^2 になる。電圧端子間距離 L が、転位チャンネルの非弾性散乱長 l_{in} よりも十分に長いとき、ギャップレス転位一本の電気抵抗は、 $\frac{L}{l_{in}} \frac{h}{e^2}$ となる[3, 4]。転位密度を n 、測定面積を S とすると、測定面積内に伝導転位は nS 本存在するので、ギャップレス転位による電気抵抗は、

$$R_{dislocation} = \frac{h}{e^2} \frac{L}{l_{in}} n S$$

と表される。ここで、 S と L は、通常の電気抵抗測定における測定面積と測定長さに対応しているので、ギャップレス転位による電気抵抗率は、

$$\rho_{dislocation} = \frac{h}{e^2} \frac{L}{l_{in}} n$$

と書くことができる。2DTI である HgTe の一次元エッジ伝導においては $l_{in} > 1 \mu\text{m}$ at 1.8 K[5]、InAs/GaSb の一次元エッジ伝導においては $l_{in} \approx 2 \mu\text{m}$ at 300mK[3]

であるため、 $l_{in} = 1 \mu\text{m}$ とすると、転位密度 $n = 10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の時、 $\rho_{dislocation} = 26 \sim 2.6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この値は、本研究における Bi-Sb 結晶の電気抵抗率 (Fig. 2-25 における充分低温での電気抵抗率) と比較し得るオーダーである。そのため、位相コヒーレンス長が十分に大きな値を持つ低温においては、転位密度が $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の領域で、ギャップレス転位による伝導が観測されうると考えられ、刃状転位並行方向の測定で得られた低温における電気抵抗率の減少の原因をここに見ることができる。

同電流方向で、2K において Hall 測定を行った結果を Fig. 2-25 の右に示した。原点付近の Hall 係数からキャリア密度を見積もると、無変形試料で $7.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、変形試料で $3.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。転位上のキャリアは一次元的に束縛されているため、ローレンツ力によって運動方向を変えることはなく、そのため Hall 測定によって得られたキャリア密度は、ほとんどがバルクの影響であると考えられる。無変形試料と比較して、変形試料のバルクキャリアは半分以下になっており、これは高密度の結晶欠陥の導入によりバンド端のキャリアの局在が起こったためであると解釈できる。この結果は、刃状転位並行方向の測定で得られた低温における電気抵抗率の減少の原因が、変形に伴う欠陥の導入などの理由によってドーピングされたバルクキャリアの影響ではないことを示している。Hall 移動度は、無変形試料で $1.2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、変形試料で $3.6 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。移動度の向上は、直接的には転位導入によるキャリア密度の低下および電気伝導率の向上の効果である。

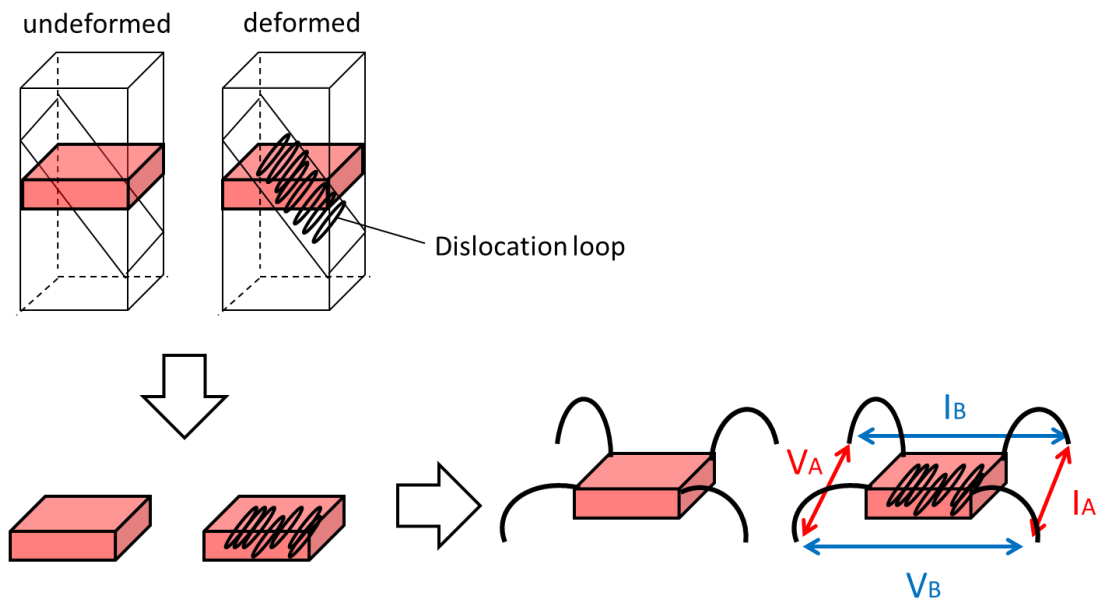


Fig. 2-23 電気抵抗異方性測定のための試料準備

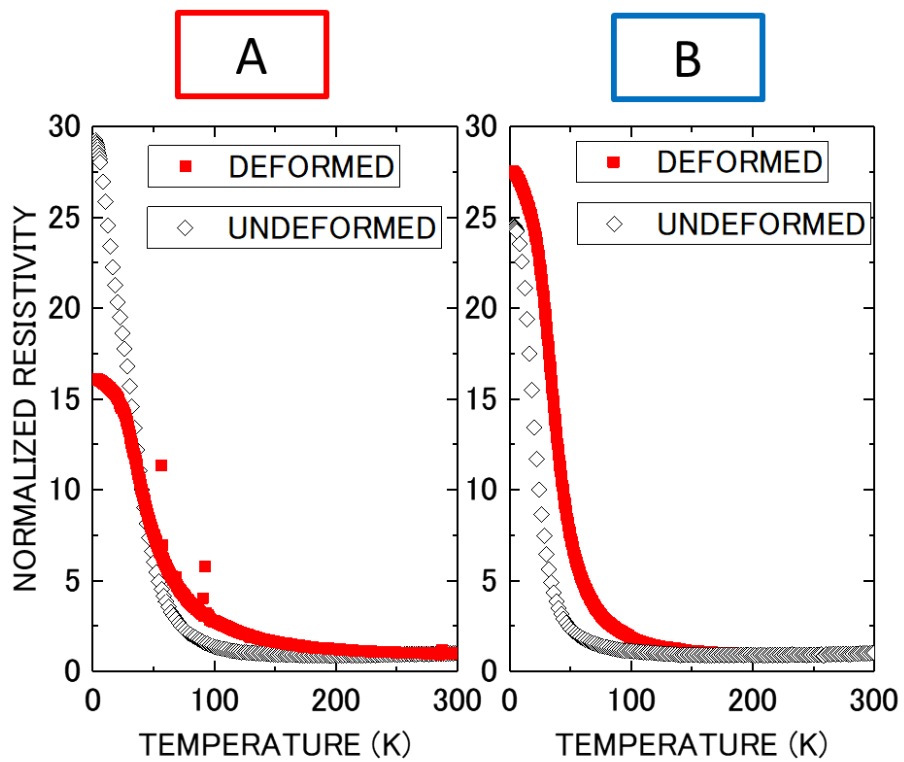


Fig. 2-24 規格化電気抵抗率温度依存性の異方性測定結果
 A : Fig. 2-23 における V_A/I_A B : Fig. 2-23 における V_B/I_B

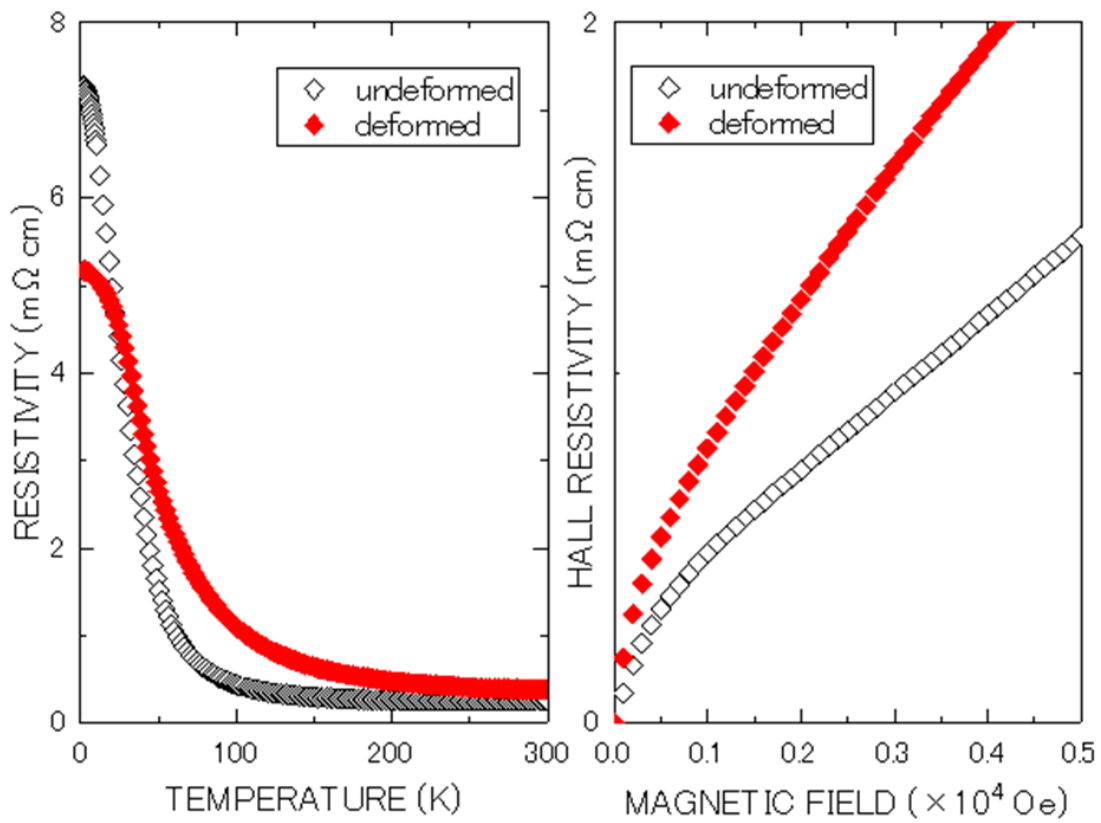


Fig. 2-25 変形/非変形試料の刃状転位並行方向への電気抵抗率温度依存性および Hall 抵抗率測定結果

Fig. 2-26(a)(b)に、変形量を変化させた時の刃状転位平行方向の電気抵抗率温度依存性を示す。圧縮方向は $\langle 111 \rangle$ 方向であり、この方位では等価な三つのすべり系が活動し、三方向の異なるバーガスベクトルを持つ転位が導入される[6]。電気抵抗率の測定は、導入された三方向の刃状転位のうちの一つに平行な方向に行われた。

Fig. 2-26(a)において、変形量の増加に伴い室温から 50K 付近までの温度域で電気抵抗率の増加が見られる。また、50K から 100K 付近の温度域で見られる抵抗率の立ち上がりについても、変形量の増加とともに高温側へシフトしているのが分かる。抵抗率の立ち上がりは、バンドギャップを越えて熱励起されるキャリアの減少に対応しており、立ち上がりの高温側へのシフトは、実効的にバンドギャップが増大していることを示している。これは、転位の導入によるバンド端キャリアの局在に起因する結果であると考えられる。変形量増加に伴う抵抗率の増加に関しては、欠陥の導入によるバルクキャリア移動度の低下の効果も関係しているものと思われる。50K よりも低い温度では、0 から 4% までの変形量では、高温側と同様に変形によって抵抗率が増加しているが、変形量が 8% 以上になると、抵抗率が減少に転じている。これは、変形量の増加によって導入された転位密度が十分な大きさに至り、転位に沿ったトポロジカルに保護された伝導状態の効果が現れたものと考えられる。Fig. 2-26(b)は、Fig. 2-26(a)よりも絶縁性を高めた試料において、同様の測定を行ったときの結果である。低抵抗サンプルの 12% 変形試料で見られた低温での抵抗率の降下がより顕著にみられ、転位導入後の試料の抵抗率は、転位導入前の試料を下回る結果となった。

単すべり系と三重すべり系で電気伝導率の増大に大きな違いが生じなかったことから、電気伝導率の増大は、貫通転位の影響ではないと考えられる。

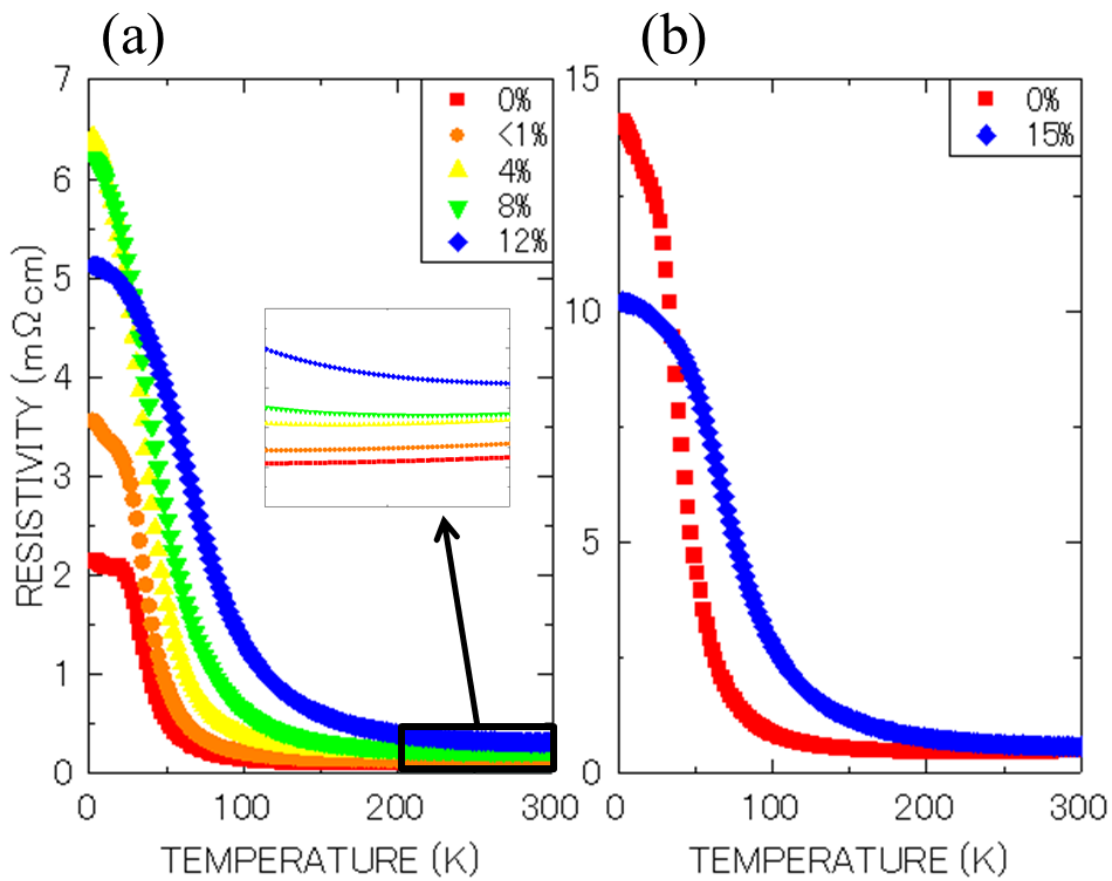


Fig. 2-26 変形量を変化させた時の刃状転位平行方向の電気抵抗率温度依存性
 (圧縮方向は(111)方向)
 (a), (b)は無変形時の試料の電気抵抗率が異なる

2.5.3 まとめ

圧縮方位 A の単すべり系で転位を導入した試料と導入していない試料において、電気抵抗の異方性を調べた。刃状転位線に平行方向では、転位導入試料の抵抗値は非導入試料の抵抗値を下回ったが、垂直方向では逆の結果となった。

同試料で転位を導入した試料と導入していない試料の電気抵抗率温度依存性を比較した。また、Hall 測定によりキャリア密度を求めた。転位を導入することによって低温における電気抵抗率の低下およびバルクキャリア密度の減少が観測された。

三重すべり系で転位を導入した試料において、転位密度の違いによる電気抵抗率温度依存性の変化を調べた。変形量の増加に伴い転位密度が増大すると、低温における電気抵抗の低下が観測された。バルク絶縁性を向上させた試料で同様の測定を行ったところ、低温において、転位を導入した試料の抵抗値は、導入していない試料の抵抗値を下回る結果となった。

以下に要点をまとめる。

- ・ 導入された転位線方向に、電気抵抗率の減少が観測された。
- ・ 導入された転位線垂直方向には、電気抵抗率の減少は観測されなかった。
- ・ Hall 測定によりキャリア密度を見積もった結果から、電気伝導率の増大（電気抵抗率の減少）はバルクキャリアによるものではないことがわかった。
- ・ 上記の結果から、電気伝導率の増大は、転位の伝導による効果であると考えられる。
- ・ 単すべり系と三重すべり系で電気伝導率の増大に大きな違いが生じなかったことから、電気伝導率の増大は、貫通転位の影響ではないと考えられる。

2.6 小括

ミリメートルサイズの Bi-Sb 結晶に転位を導入し電気抵抗率を測定することにより、理論的に予測されているトポロジカルに保護された転位上の伝導状態の実験的な検出を目指した。

熱対流により液相内拡散を促進しながら Bi-Sb 結晶を成長させ、Sb 濃度がトポロジカル絶縁体領域に収まっているような試料を得た。これに、伝導転位の条件を満たすようなバーガースベクトルを持つ転位が導入されるようシュミット因子を工夫し、一軸圧縮変形を施した。変形試料の TEM 観察を行った結果、実際に期待されたバーガースベクトルを持つ転位が導入されていることが確認された。

この転位は刃状成分が長く導入されることがわかったため、刃状転位並行方向および垂直方向に電気抵抗の測定を行った。その結果、刃状転位並行方向では非変形試料よりも低い電気抵抗をもち、刃状転位垂直方向では非変形試料よりも高い電気抵抗をもつことが分かった。この結果は、転位が伝導性を持つという理論予測に一致するものであった。変形試料および非変形試料において、刃状転位並行方向に電気抵抗率、Hall 抵抗の測定を行った。その結果、刃状転位並行方向には、電気抵抗率およびバルクキャリア密度の低下が観測された。この結果は、転位を導入した試料の電気伝導率の向上が、バルクキャリアによるものではないことを示している。

三重すべりを施した試料において、刃状転位線方向に電気抵抗率を測定したところ、転位密度の増加に伴って低温での電気抵抗率の減少が観測された。しかしながら、単すべり系と三重すべり系で電気伝導率の増大に大きな違いが生じなかったことから、電気伝導率の増大は、貫通転位の影響ではないと考えられる。

参考文献

1. 鈴木秀次：転位論入門、(アグネ、1967)
2. Frank, F. C. and Read, W. T., *Phys. Rev.*, 79 (1950) 722-723.
3. I. Knez, R. R. Du and G. Sllivan, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 136603.
4. L. Du *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 096802.
5. M. König *et al.* *Science* **318** (2007) 766.
6. 本橋嘉信、大竹周一：日本金属学会誌 **37** (1973) 978.
7. <http://www.vector.co.jp/soft/win95/edu/se349903.html>

第三章 メゾスコピックな系における Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の電気伝導に関する研究

3.1 緒言

前章ではミリメートルオーダーの結晶に導入された転位の効果について調べ、転位の伝導によるものと考えられる電気抵抗率の変化を検出した。本章ではそれをおし進め、転位が試料全体を貫通していると考えられるメゾスコピックな結晶において、伝導転位の効果をより直接的に観測することを目指した。

試料全体を転位が貫通している状況を得る方法として、大まかに二つが考えられる (Fig. 3-1)。

一つは、試料サイズはそのままに転位の直線性を改善する方法である。このための手段としては、転位導入方法を改善する、導入後転位の処理によって直線性を改善するなどがある。塑性変形進行中、転位は結晶中でパイエルスポテンシャルによる抵抗を感じながら運動する。塑性変形温度を低温にする、ひずみ速度を増加させるなどの方法によって、転位線をパイエルスポテンシャルの谷に沿うように導入し、転位の直線性を改善するという方法がとられている。また、転位線の弾性歪エネルギーは転位線長さに比例するため、理想的には完全に直線的な転位がエネルギー最小となる。転位導入後の結晶をアニールすることによって転位の直線性を得るという方法も取られている[1]。他に、塑性変形ではなく結晶成長中に導入された転位を用いるという方法も考えられる。塑性変形によって高密度に転位が導入された結晶を種結晶として結晶成長を進めることにより、転位密度および転位の直線性が高い結晶が得られる可能性がある。しかしこれらの方法はすべて相当回数のトライアンドエラーを必要とする上に、本実験で必要であると考えられる $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ という高い転位密度の状況で得るには不向きであるといえる。

二つ目として、試料サイズを小さくするという方法が考えられる。導入されている転位の形や分布はそのままに、試料サイズを平均的な転位の長さよりも小さく加工することによって、転位が試料全体を貫通している状況を作るという方法である。この方法には、現状得られている試料をそのまま用いることができる、メゾスコピックなサイズの

試料が量子的な効果を測定するのに適している、局所的な測定ができるため転位密度や Sb 濃度などのマクロなばらつきを考慮する必要がないなどのメリットがある。デメリットとしては、試料加工時の影響を考慮する必要があること、試料がメゾスコピックであることそのものの効果（伝導におけるバウンダリーの影響、表面伝導の効果、接触抵抗の効果など）を考慮する必要があることなどが考えられる。

本章では以上のことを鑑みて、試料のメゾスコピックサイズへの加工という方法を用いて伝導転位導入の効果の直接的な検出を目指した。本来であれば上記二つの方法の折衷が最良であるが、転位の直線性を改善するという試みは、今回は行われていない。

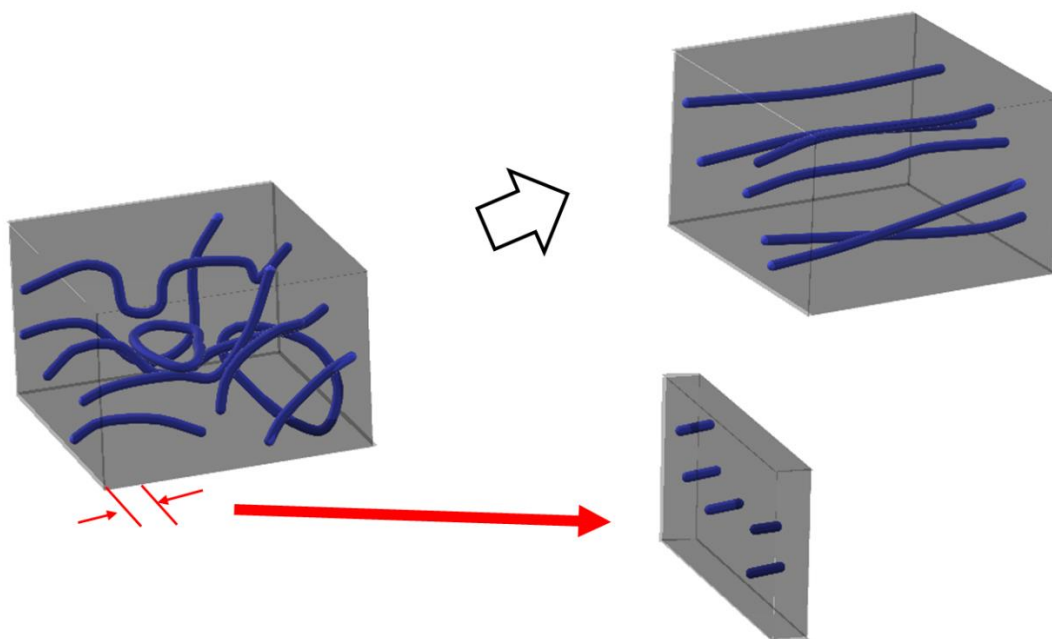


Fig. 3-1 結晶中の転位

3.2 結晶育成

3.2.1 育成方法

前章の単結晶育成法よりも均一な Sb 濃度領域を安定して得るために、以下に述べる方法で Bi-Sb 結晶を成長させた。

Bi-Sb 二元系の相図において、求める Sb 濃度以下の Bi-Sb 結晶が析出しないような温度に系を保つことによって、高 Sb 濃度の Bi-Sb 結晶が得られると考え実験を行った。具体的には、Fig. 3-2 に示した通りである。ある Sb 濃度の母合金を融解させ、徐々に温度を降下させると、どこかの温度で液相線と交わる。その温度で最もエネルギー的に安定な結晶は、固相線上の組成を持ったものであるため、相図に従った組成の結晶が析出する。そこからさらに降温を続けると、固相線に沿った濃度の結晶が続いて析出する。Bi の融点に至る前に降温を止めると、高 Sb 濃度の固相と、低 Sb 濃度の液相が平衡した状態になるため、その時点で固相を取り出すと、望む濃度の Bi-Sb 結晶が得られると考えられる。実験は、秤量した純度 99.9999% の単体 Bi および Sb を石英管内に真空封入し、恒温炉で温度を調節して行った。

作製した結晶は母合金の濃度によって三種類ある。

Sb 濃度 15 at.% の母合金の場合、母合金を 350°C で融解させ、10 min で 320°C まで降温したのち、10 min 温度を保持してから結晶を取り出した。

Sb 濃度 11 at.% の母合金の場合、母合金を 330°C で融解させ、10 min で 298°C まで降温したのち、30 min 温度を保持してから結晶を取り出した。

Sb 濃度 6 at.% の母合金の場合、母合金を 320°C で融解させ、10 min で 279°C まで降温したのち、30 min 温度を保持してから結晶を取り出した。

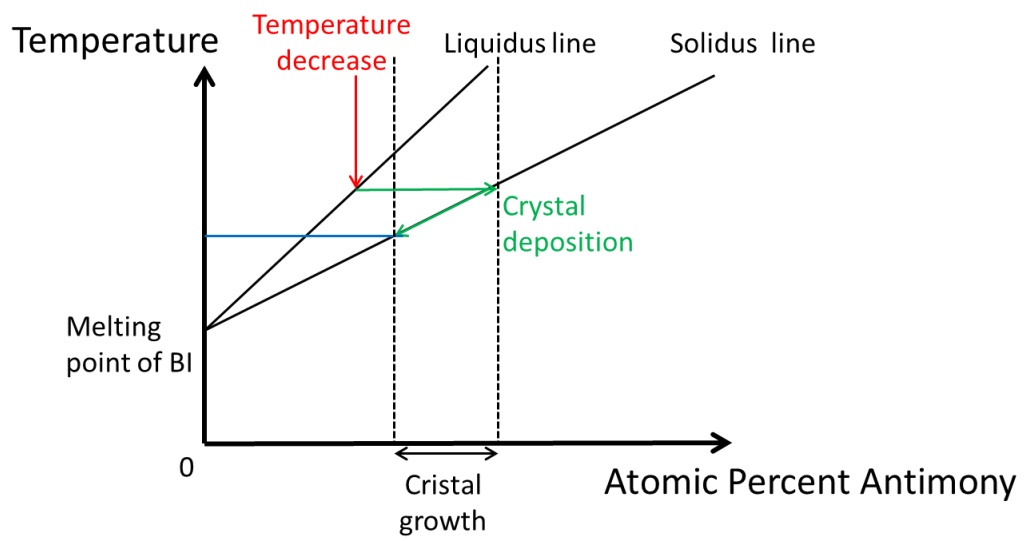


Fig. 3-2 Bi-Sb 二元系状態図を用いた結晶試料育成方法説明図

3.2.2 結果および考察

得られた試料の破片を 50%硝酸でエッチングし、三角錐型のエッチピットが現れるか否かを調べた。その結果を、Fig. 3-3 に示した。エッチピットの方から、成長結晶は(111)面内に広い結晶となっていることが分かった。面上には三角錐型のエッチピットが現れ、またエッチピットにはいくつかの種類があることが分かる。Fig. 3-3 の中心部にあるピットと、その左下にあるピットでは、ピットの底の位置が違っている。中心のピットは、穴の底が正三角形の頂点側へ移動しているのに対し、中心左下のピットは、正三角形の辺側へ移動している。これは、転位線の方の違いが現れているものと推測できる。転位構造の違いによりピットの見え方が変わるという報告は、文献[2]などでなされている。

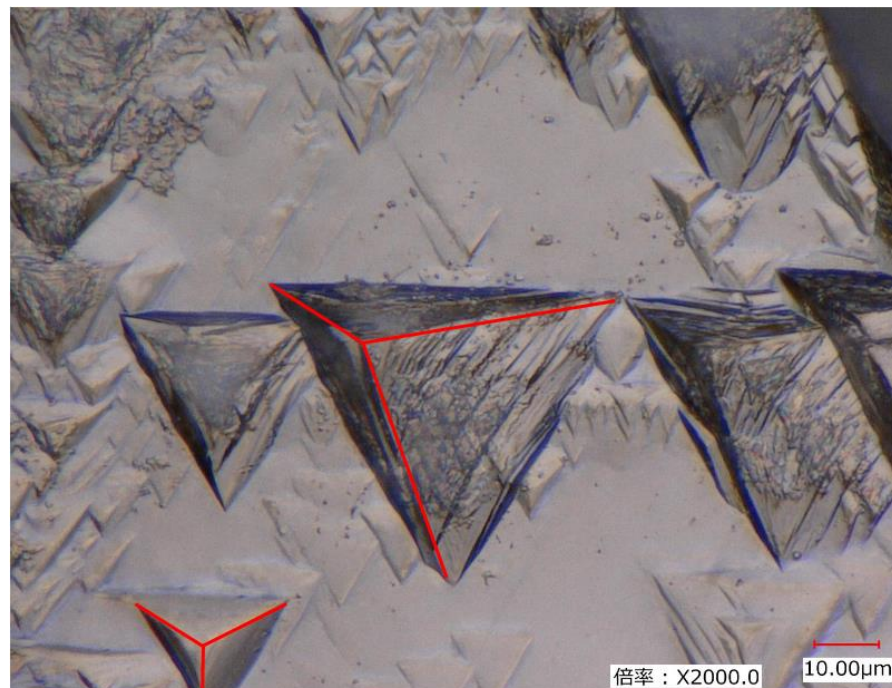


Fig. 3-3 50%硝酸でエッチングした Bi-Sb へき開面の光学顕微鏡像

さらにエッチング時間を長くすると、母合金 Sb 濃度 15 at.%の試料のへき開表面に Fig. 3-5, 3-6 に示すような模様が現れた。Fig. 3-5 は成長結晶の表面に近い部分のへき開面であり、Fig. 3-6 は成長結晶の表面から遠い部分のへき開面である。Bi-Sb 結晶は液相よりも固相の密度が小さく、生成結晶は液相の表面に浮くため、結晶成長は表面から起こると考えられる。つまり、Fig. 3-5 部分は初期に成長した結晶であり、Fig. 3-6 部分は後期に成長した結晶部分であると考えられる (Fig. 3-4)。Bi-Sb は Sb 濃度の高い部分のほうが硝酸によってエッチングされにくい。Fig. 3-5 および 3-6 の模様は、Sb 濃度の違いによるエッチング速度の差異を反映しているものと考えられる。成長初期には、(111)面内の $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向にデンドライト的な成長が進み、高い Sb 濃度の結晶が成長し、その間に取り残された Sb 濃度の低い液相が、試料取り出し時に個体となって残ったものと考えられる。成長後期には、すでに成長した(111)面内方向に広い結晶を起点として、(111)面に垂直な方向へも成長が進み、同様の理由で優先成長した高 Sb 濃度部分と、とりのこされた低 Sb 濃度部分ができたものと思われる。

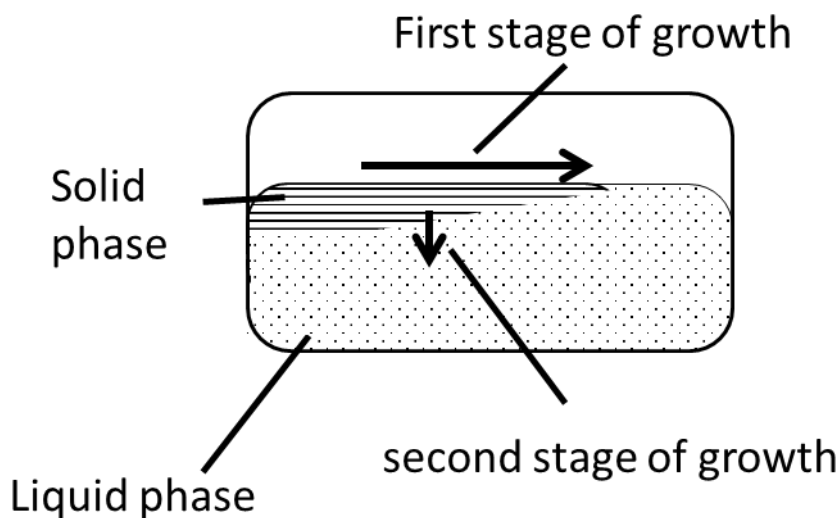


Fig. 3-4 結晶成長の模式図



Fig. 3-5 初期に成長した結晶の硝酸エッチング後の(111)面



Fig. 3-6 後期に成長した結晶の硝酸エッチング後の(111)面

次に、EPMA によって成長結晶の Sb 濃度分布を調べた。

Sb 濃度 15 at.%の母合金の(111)面上の EPMA 測定結果を Fig. 3-7 および 3-8 に示す。Fig. 3-7 は成長結晶の表面に近い部分、Fig. 3-8 は成長結晶の表面から遠い部分の結果であり、左上が Sb 濃度マッピング、左下が Secondary Electron Image(SEI)、右が Sb 濃度マッピング上の黒矢印に対応した部分の Sb 濃度ラインプロファイルである。Fig. 3-5, 3-6 に示したエッチング後に現れた模様に対応するように、Sb 濃度の高い部分が存在している。定量分析の結果、成長初期の結晶の高濃度部分は約 46 at.%の Sb 濃度を持ち、成長後期の結晶の高濃度部分は約 38 at.%の Sb 濃度を持つことがわかった。低濃度部分に関しては、どちらも 10 at.%以下まで減少していた。

Sb 濃度 11 at.%の母合金の(111)面上の EPMA 測定結果を Fig. 3-9 および 3-10 に示す。Fig. 3-9, 3-10 とともに測定試料、測定箇所は同じであるが、測定スケールが異なっている。左上が Sb 濃度マッピング、左下が Secondary Electron Image(SEI)、右が Sb 濃度マッピング上の黒矢印に対応した部分の Sb 濃度ラインプロファイルである。定量分析結果によれば、高濃度部分は約 30 at.%の Sb 濃度を持ち、低濃度部分は 0 at.%まで減少している。

Sb 濃度 6 at.%の母合金の(111)面上の EPMA 測定結果を Fig. 3-11 および 3-12 に示す。Fig. 3-11, 3-12 とともに測定試料、測定箇所は同じであるが、測定スケールが異なっている。左上が Sb 濃度マッピング、左下が Secondary Electron Image(SEI)、右が Sb 濃度マッピング上の黒矢印に対応した部分の Sb 濃度ラインプロファイルである。定量分析結果によれば、高濃度部分は約 13 at.%の Sb 濃度を持ち、低濃度部分は 0 at.%まで減少している。

以上の測定から、トポロジカル絶縁体濃度域に収まった濃度揺らぎの少ない結晶領域を得るためには、母合金の Sb 濃度 6 at.%の試料を用いるのがよいことが分かった。

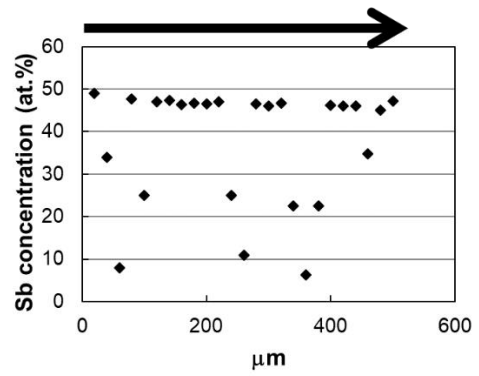
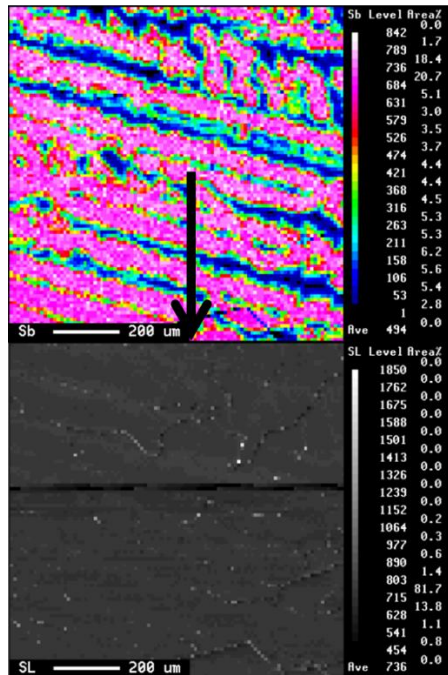


Fig. 3-7 Sb 濃度 15 at.% の母合金の(111)面上の EPMA 測定結果
(成長結晶の表面に近い部分)

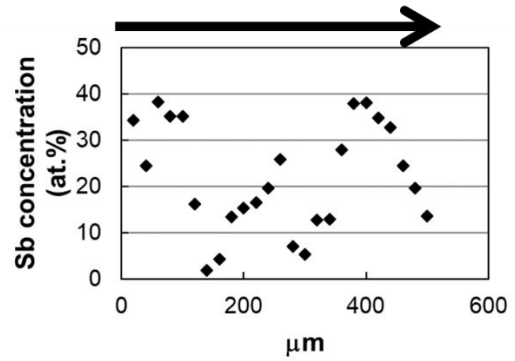
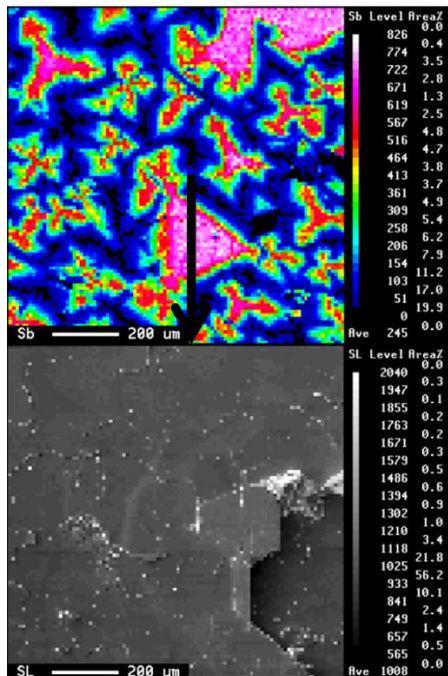


Fig. 3-8 Sb 濃度 15 at.% の母合金の(111)面上の EPMA 測定結果
(成長結晶の表面から遠い部分)

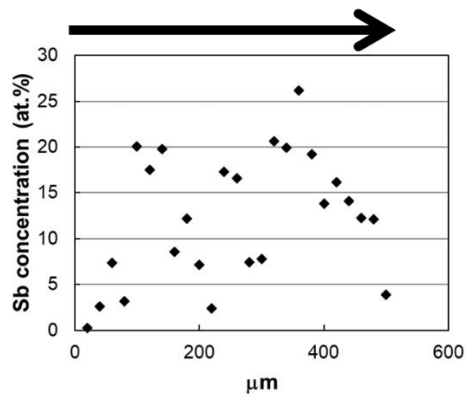
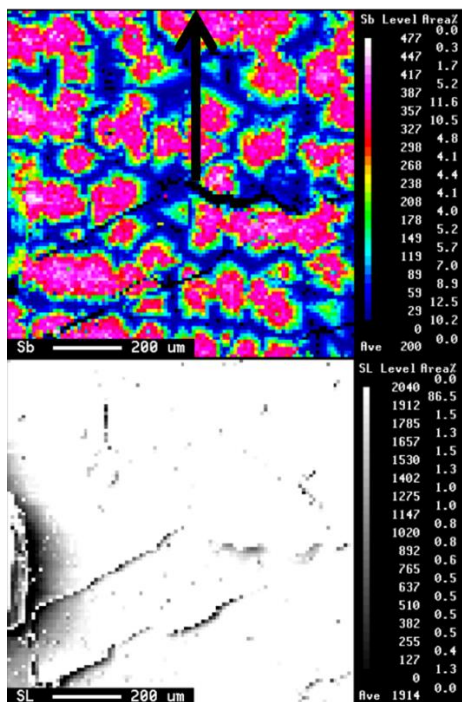


Fig. 3-9 Sb 濃度 11 at.%の母合金の(111)面上の EPMA 測定結果 (1000 × 1000 μm²)

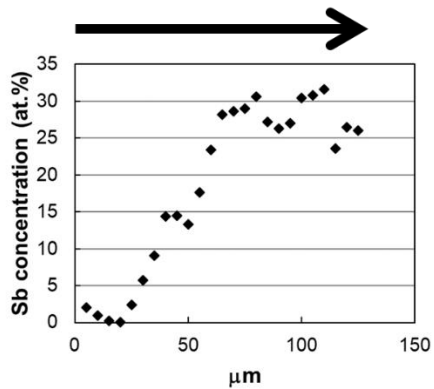
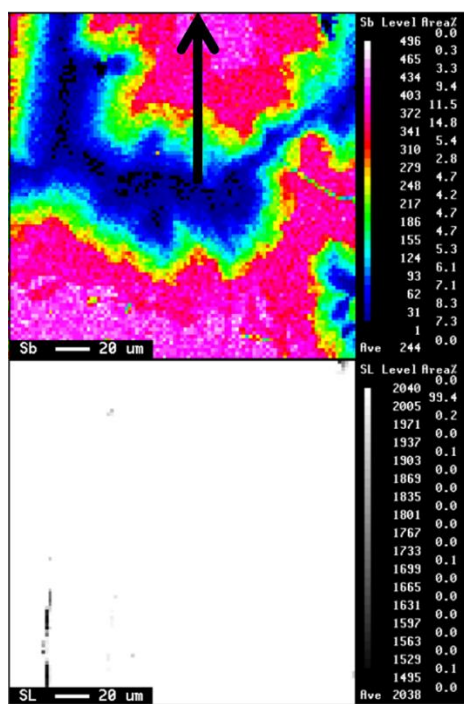


Fig. 3-10 Sb 濃度 11 at.%の母合金の(111)面上の EPMA 測定結果 (200 × 200 μm²)

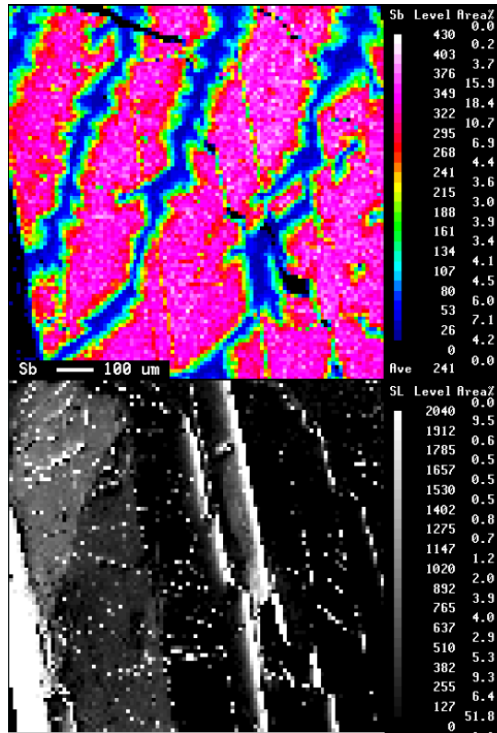


Fig. 3-11 Sb 濃度 6 at.%の母合金の(111)面上の EPMA 測定結果 (1000 × 1000 μm²)

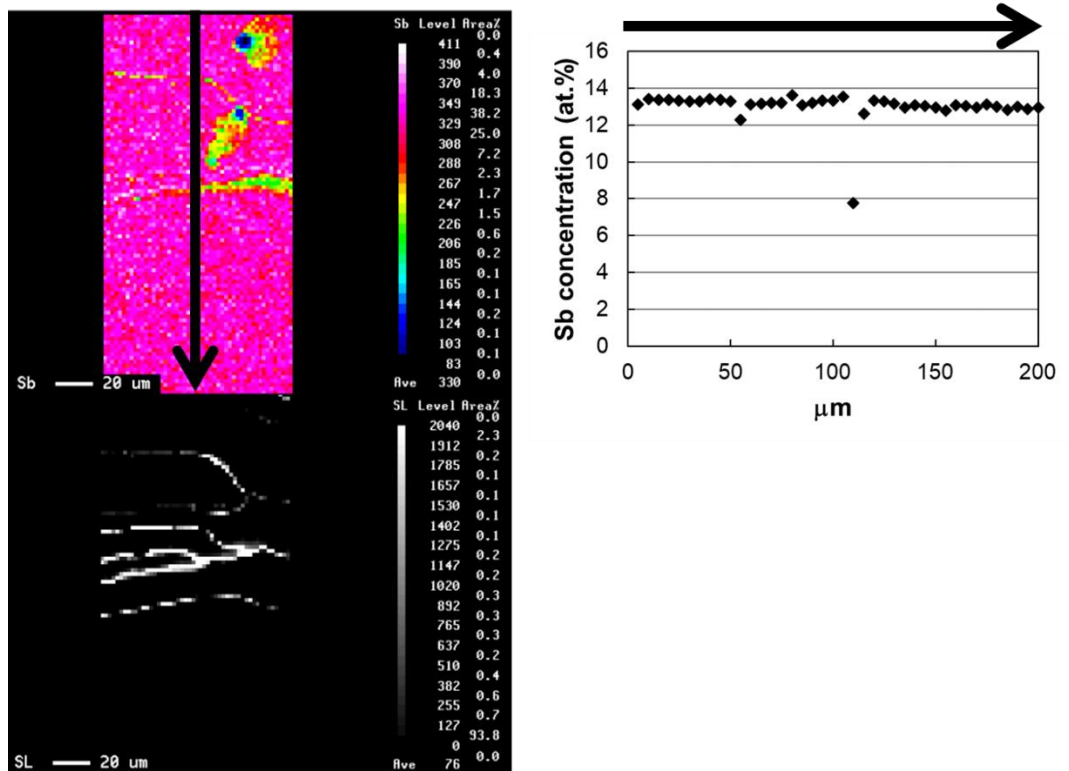


Fig. 3-12 Sb 濃度 6 at.%の母合金の(111)面上の EPMA 測定結果 (200 × 100 μm²)

3.2.3 まとめ

Bi-Sb 二元系状態図においてトポロジカル絶縁体濃度域の結晶が析出する温度で結晶成長を進め、Bi-Sb の結晶を得た。得られた結晶の濃度分析を行った結果、状態図から期待されたような、全域がトポロジカル絶縁体濃度域に収まっている結晶は得られなかったが、母合金濃度 6 at.% の試料から、数十マイクロメートルスケールの均一な Sb 濃度領域を持つ結晶が得られた。均一領域における Sb 濃度は約 13 at.% であった。メゾスコピックなサイズにおける電気抵抗測定のための試料としては十分な大きさであるため、この試料を用いて次の実験に移った。

3.3 塑性変形による転位の導入

作成した Bi-Sb 結晶に転位を導入するため塑性変形を施した。後の 3.5 節で転位の電気抵抗率の比較をするために、トポロジカルに保護された伝導状態が形成されるバーガースベクトルを持った転位とそうでない転位、二種類の転位に関する塑性変形による導入実験を行った。

3.3.1 実験方法

変形は一軸の圧縮変形であり、圧縮方向は B 方向および C 方向の二方向である (Fig. 3-13, 3-14)。B 方向の変形では主すべり系である $(111)\langle 1\bar{1}0 \rangle$ すべり系のシュミット因子が 0 になり、 $\{100\}\langle 011 \rangle$ 系が活動するものと期待される [3]。C 方向の変形では、 $(111)\langle 1\bar{1}0 \rangle$ すべり系のシュミット因子は大きな値を持つため、 $(111)\langle 1\bar{1}0 \rangle$ すべり系が活動するものと考えられる [4]。B 方向の変形によって導入される転位のバーガースベクトルはトポロジカルに保護された伝導状態形成の条件を満たす一方、B 方向の変形によって導入される転位のバーガースベクトルは条件を満たさない [5]。

変形は B, C どちらも室温で行われた。B 方向の変形においては、クロスヘッド速度 $3 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$ であり、B 軸方向の試料長さ 1.80 mm であるため、ひずみ速度は $2.8 \times 10^{-5} / \text{sec}$ である。120 min 間変形を行い、およそ 20% の歪を加えた。C 方向の変形においては、クロスヘッド速度 $5 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$ であり、C 軸方向の試料長さ 1.78 mm であるため、ひずみ速度は $4.7 \times 10^{-5} / \text{sec}$ である。72 min 間変形を行い、およそ 20% の歪を加えた。C 方向変形試料に関しては、試料厚さが 0.5 mm 程度と薄く、変形中に倒れることが多かったため、一方の端をワックスによって固定して変形を行った。圧縮面の正確な面積測定値が残っていないが、試料 B では数平方ミリメートル程度、試料 C ではサブ平方ミリメートル程度である。

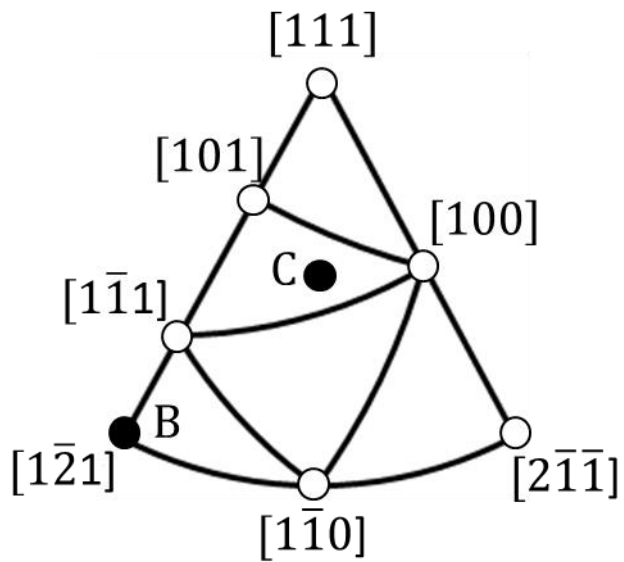


Fig. 3-13 一軸圧縮方向 B および C

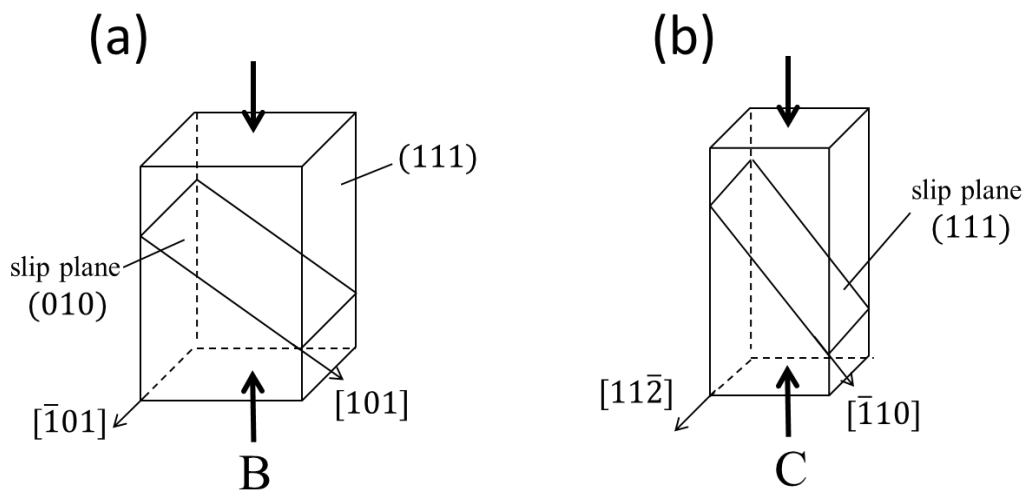


Fig. 3-14 (a) B 方向および(b) C 方向に一軸圧縮応力を加えたときに活動すると期待されるすべり系

3.3.2 結果および考察

Fig. 3-15 に B 方向および C 方向に変形した時の加重 - ひずみ曲線を示す。グラフは、アナログデータとして出力されたものを、フリーソフト「Spectrum Converter」[6]を使用してデジタルデータに直した。圧縮面の正確な面積測定値が残っていないため、縦軸は応力ではなく重量キログラムである。圧縮面の面積はおおよそ、試料 B では数平方ミリメートル程度、試料 C ではサブ平方ミリメートル程度である。

試料 B では変形量が 20%に至った時点で除荷し圧縮試験を終了したが、試料 C では変形量が 20%に至る前に(111)面でへき開が進展し、最後は試料が完全にへき開して変形が終了した。

試料 B の加重 - ひずみ曲線 (Fig. 3-15 (a)) では、降伏直後に緩やかな応力の増加が起こった後、再び緩やかに応力が減少し、その後ほとんど横ばいになっている。このふるまいは文献[3]で調べられている単体 Bi の同すべり系における応力 - ひずみ曲線においても観察されるものであり、試料 B 内では単体 Bi と同様の変形が起きているものと考えられる。つまり、試料 B の変形においては 3.2 節で述べた高 Sb 濃度領域と低 Sb 濃度領域が織り交ざったような構造の影響はあまりないものと考えられる。また、短時間で明確な応力の増減が見られないこと、および変形の進展に伴う加工硬化が見られないことから、双晶変形が起こっていないこと、および変形がほとんど単一のすべり系で進んでいることがそれぞれ推測される。

試料 C においては降伏後、直線的な硬化が起こっているのがわかる。この原因については不明であるが、論文[4]では、エッチピットの観察から、形成された転位の配列が Cu[]などの容易すべり領域に類似していることをあげて、fcc の容易すべり段階に近い変形が起こっていることを示唆している。論文[4]における実験では、その後、急な硬化率の上昇を見せて変形が進展しており、これは同(111)面上の別のバーガースベクトルを持ったすべりが起こるためであると述べている。本研究においては、そのような硬化を見せることなく試料がへき開し、変形が終了した。早い段階でへき開が起こった原因としては、変形用試料作成時にへき開を誘発するような傷が残っていたためであろうと考えられる。文献[4]と同様に(111)($1\bar{1}0$)すべり系の単一すべりが起こったのち、複数すべりへと移行するよりも前に、応力増加に伴って、へき開の進展が開始したのではないかと推測される。

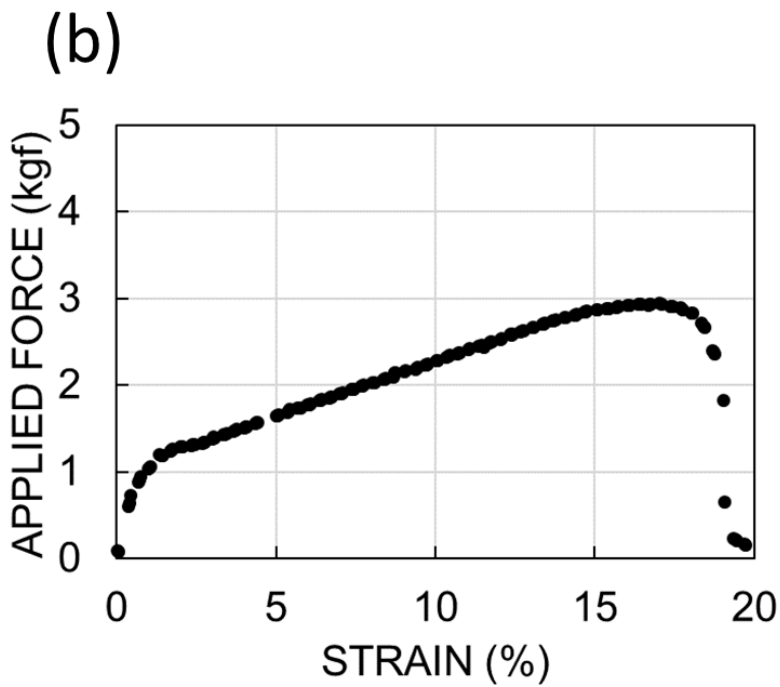
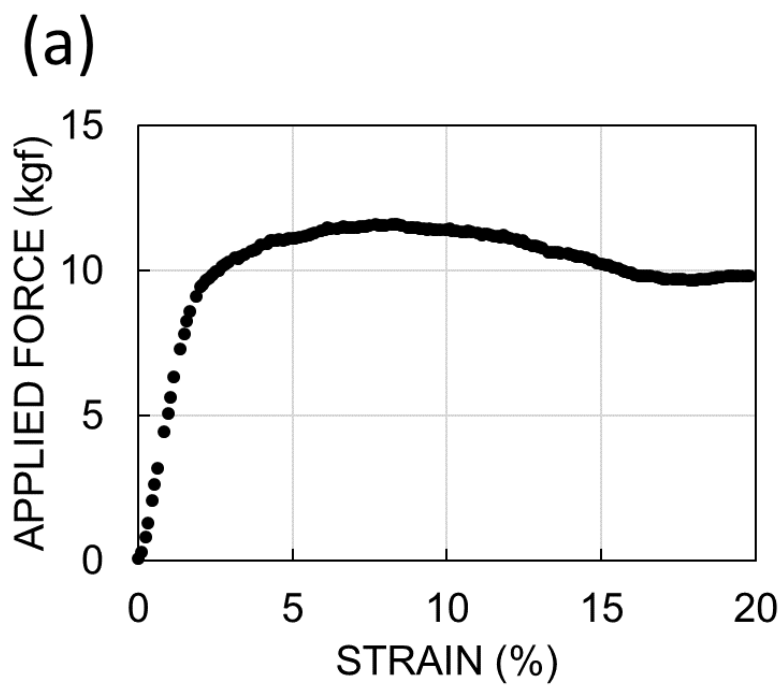


Fig. 3-15 (a) B 方向および(b) C 方向に変形した時の加重 - ひずみ曲線

Fig. 3-16 に、試料 B の変形後の(111)面上 SEM 観察結果を示す。Fig. 3-16(a), (b)は紙面右側に向かって 52° 傾いた方向から見た像であるので、スケールバーは縦方向に参照したときのみ正しく、横方向に見たときは $\cos 52^\circ$ で割る必要がある (Fig. 3-16(c)参照)。Fig. 3-16 (a)はすべり線が比較的疎な領域の像である。(111)面上にすべり線が現れていることから、このすべりは(111)面上で起こったものではないことがわかる。また横方向に走っているすべり線は Fig. 3-16 (c)に示したように $[\bar{1}01]$ 方向に沿っており、このすべり線が(010)[101]すべり系によって導入されたものであることを支持している。Fig. 3-16 (b)はすべり線がより密である箇所の SEM 像である。密に集まったすべり線により表面が湾曲しており、その影響で一部が破断しているのがわかる。

Fig. 3-17 に、試料 C の変形前および変形後の光学顕微鏡像を示す。変形前試料の斜め方向にはいつている線は試料断面の(111)面に対応する段差である。試料の変形が進んでもこの段差が湾曲していないことから、この変形は(111)面をすべり面とする塑性変形であることがわかる。変形後試料の下部はへき開によって失われている。へき開している部位において最も塑性変形が進展しているように見えることを考えると、塑性変形の進展に伴ってすべり面上の転位密度が増加し、転位の運動が阻害されて直線的な加工硬化を示したのち、硬化が一定の閾値に達してへき開が起こったものと考えられる。Fig. 3-18 は変形によるへき開表面の SEM 像である。紙面上側に向かって 38° 傾いた方向から見た像であるので、スケールバーは横方向に参照したときのみ正しく、縦方向に見たときは $\cos 38^\circ$ で割る必要がある。(111)面に平行でないすべり面ですべりが起こった試料では、へき開面上に転位による硬化に由来すると考えられる段差が生じるが、この場合には、そのような段差は見られなかった。このことから、試料 C のすべりが(111)面をすべり面とするものであることが支持される。

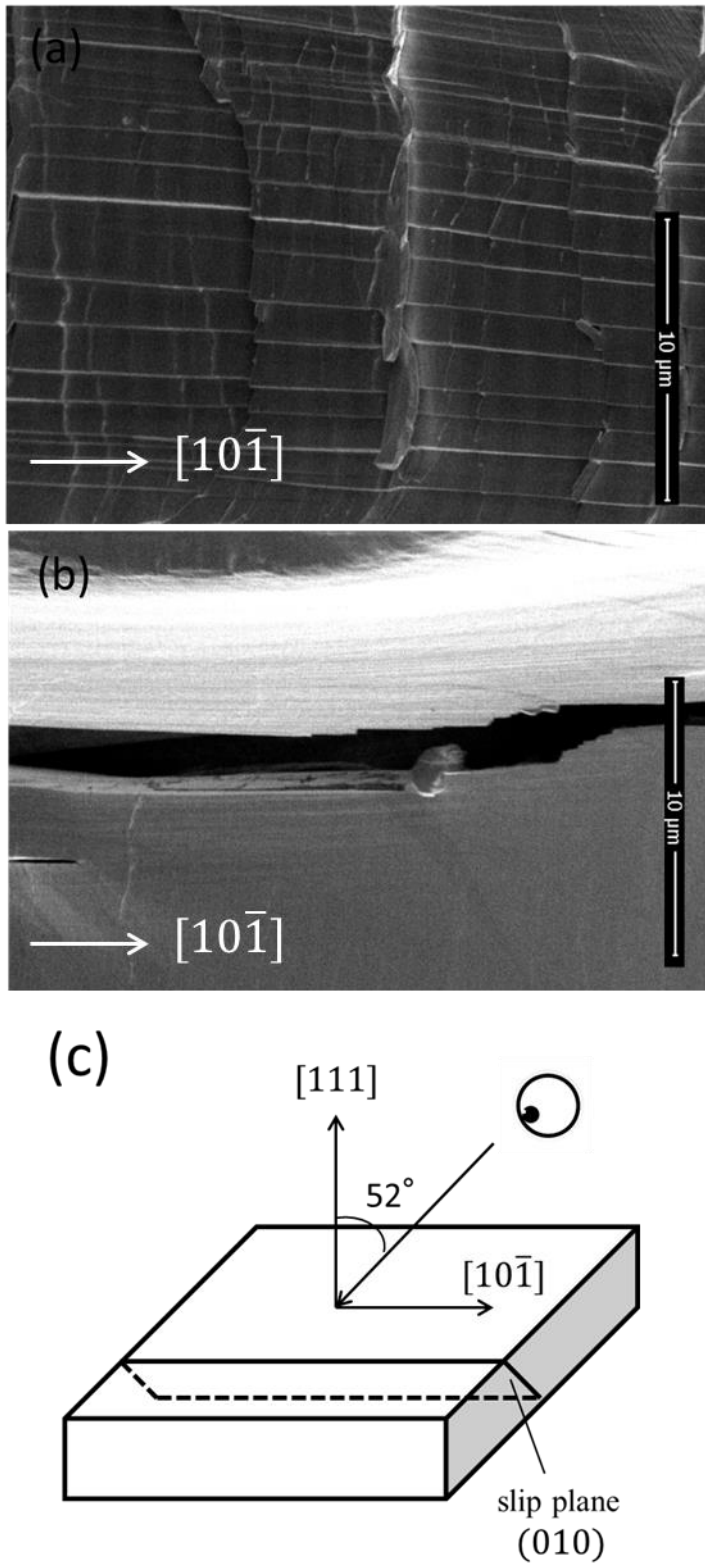


Fig. 3-16 試料 B の変形後の(111)面上 SEM 像

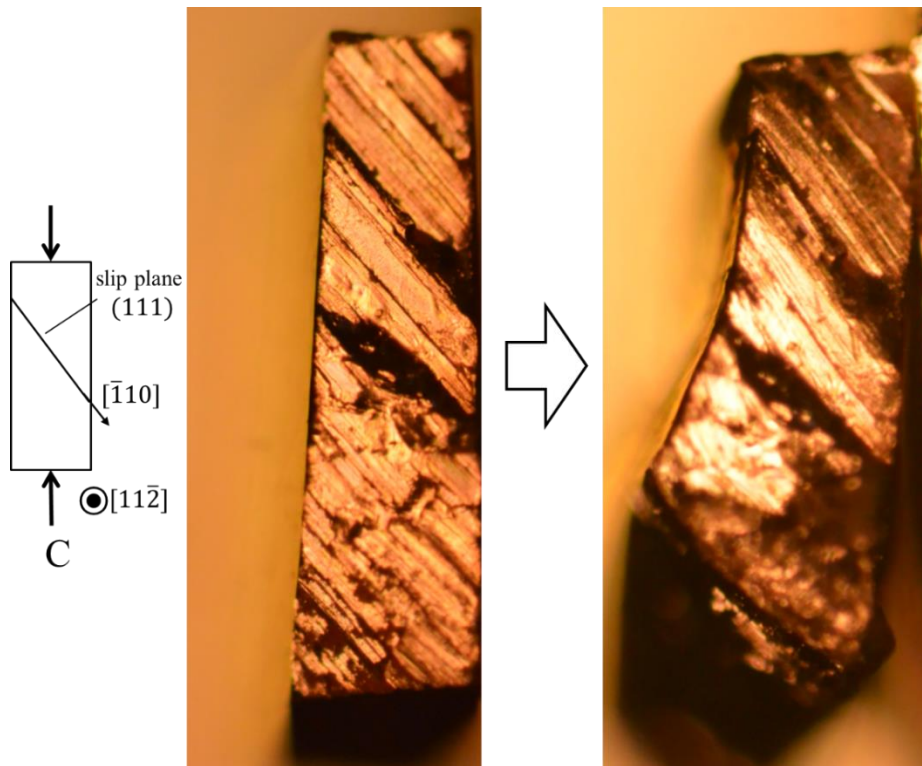


Fig. 3-17 試料 C の変形前および変形後の光学顕微鏡像

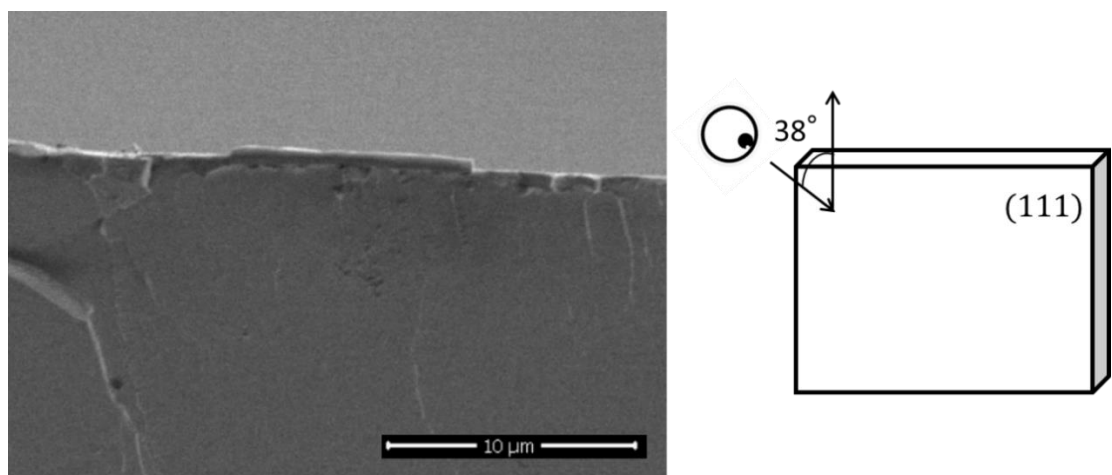


Fig. 3-18 変形によるへき開表面の SEM 像

3.3.3 まとめ

作成した Bi-Sb 結晶に単軸の圧縮を加えて塑性変形させ、転位を導入した。圧縮方向は二種類あり、方位 B ではトポロジカルに保護された伝導状態形成の条件を満たすバーガスベクトルを持った転位が導入され、方位 C では条件を満たさない転位が導入されるはずである。塑性変形時の応力-ひずみ関係は単体 Bi における塑性変形時のもの [3, 4] と似通っており、おおむね一つのすべり系によって変形が進んだものと考えられる。変形後試料の変形方向やすべり線などの観察から、方位 B, C とともに望みのバーガスベクトルを持った転位が活動し、試料内に導入されたものと考えられる。

3.4 転位の TEM 観察

3.4.1 実験方法

3.3 節において塑性変形によって転位を導入した試料 B および C から、Focused Ion Beam(FIB)によって試料を切り出し、薄膜加工して TEM 観察を行った。また、塑性変形を加えていない試料 A に関しても同様に薄膜加工し TEM 観察を行った。

試料 A においては、一か所から試料を切り出した。試料 B においては、すべり線が観察される領域の三か所および、表面に亀裂が入っている領域の一か所から、刃状転位に垂直な面 (Fig. 3-14(a)における $(\bar{1}01)$ 面) の TEM 試料を切り出した。具体的な手順を以下に示す (Fig. 3-19 参照)。

1. TEM 試料切り出し位置に 0.5 μm 厚さの Pt を堆積させる。
2. 切り出し位置周りをイオンビームによって取り除く (30 kV, 2.5 nA)。
3. ピックアッププローブを挿入し、切り出し試料を Pt によってプローブに固定する。
4. イオンビームによって試料を切り離し、タングステンメッシュまで輸送後、メッシュに Pt で固定する。
5. イオンビームによって試料を加工し、薄膜化する (16 kV, 23 pA)。

試料 C においては、へき開した試料の片方を TEM 観察用のメッシュに張り付け、三か所を薄膜化してすべり面に平行な面 (Fig. 3-14(b)における(111)面) の TEM 観察用試料を作成した。具体的な手順を以下に示す (Fig. 3-20 参照)

1. へき開により分離した二試料のうち、小さいほうの三角柱型の試料のへき開面を銅メッシュの上に G2 樹脂によって張り付けた。G2 樹脂硬化のために、100°C で一時間加熱した。
2. メッシュを FIB-SEM 内に導入し、三角柱のへり部分をイオンビームによって削り、数百マイクロメートル離れた三か所を薄膜化した。

FIB-SEM 装置は筑波大学微細加工プラットフォームの FEI 社製 Helios NanoLab 600i を用いた。薄膜加工は、試料厚さ 100 nm~200 nm に設定した。JEM-2010F を用いて TEM 観察を行った。

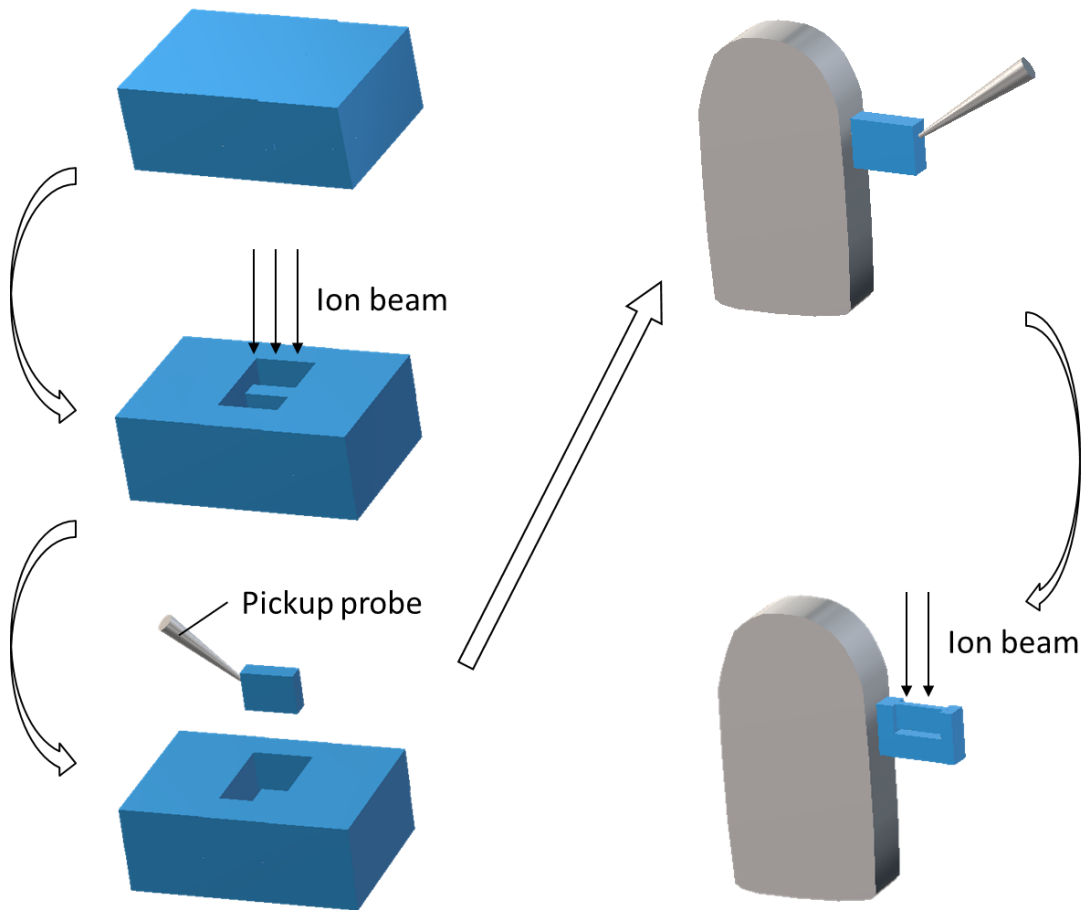


Fig. 3-19 FIBによるTEM試料作製手順(試料B)

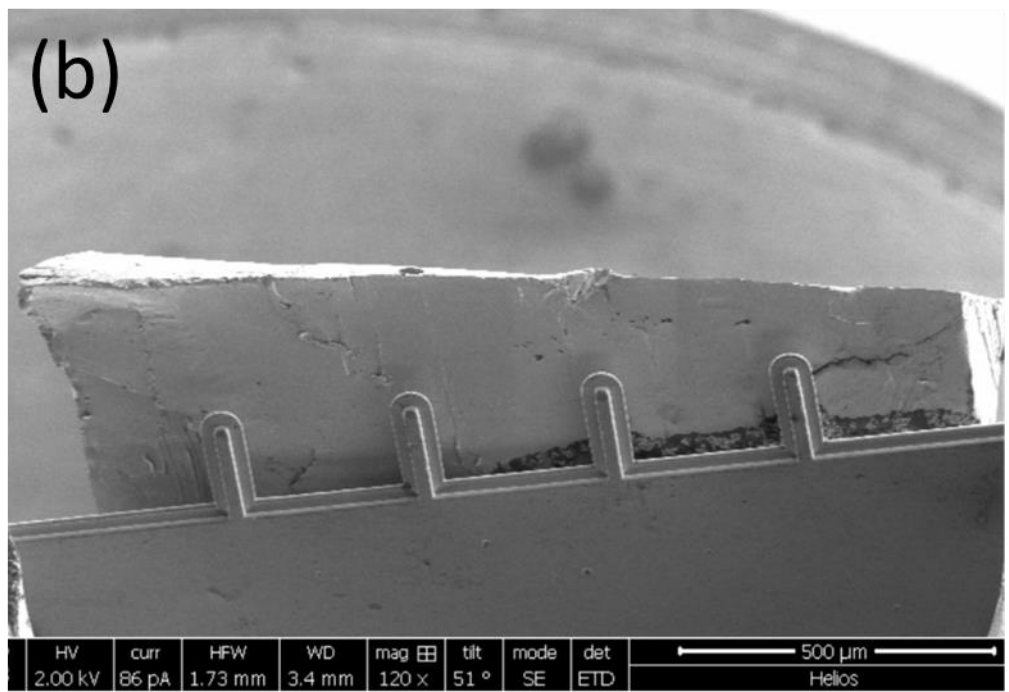
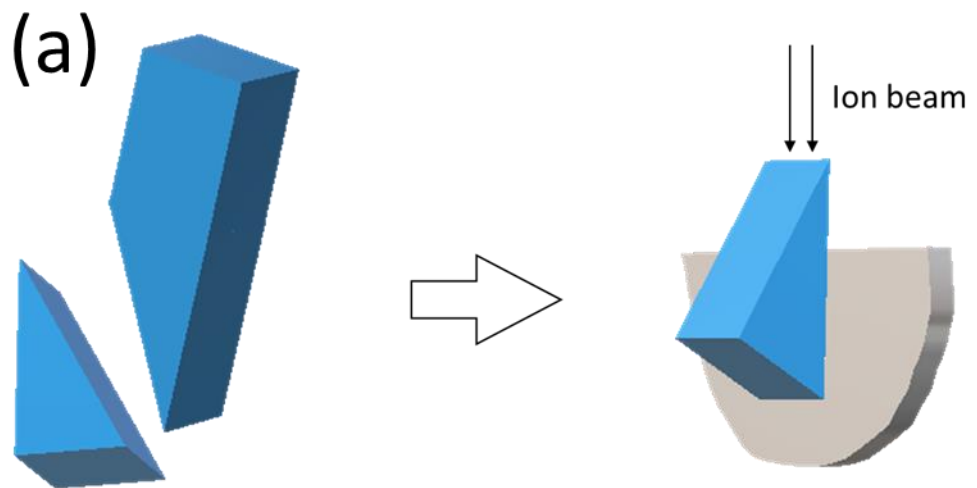


Fig. 3-20 FIBによるTEM試料作製手順(試料C)

3.4.2 結果および考察

Fig. 3-21 に非変形試料 A の TEM 観察結果を示す。Fig. 3-21(a)は $[\bar{1}01]$ 方向から電子線を入射させたときの明視野像であり、Fig. 3-21(b)は $[101]$ 方向を軸として回転させたときの明視野像である。一面に見られるぼやけた縞模様はイオンビームによって削ったときの痕によって厚さむらが生じているものと思われる。全面にわたって転位のような構造は見当たらず、試料 A に関しては、数マイクロメートルのサイズにおいては転位の影響がほとんど無視できるものと考えられる。

Fig. 3-22~3-26 に変形試料 B の TEM 観察結果を示す。Fig. 3-22 および 3-23 は、Fig. 3-16(a)に示したような密度のすべり線が表面に見られる、異なる 2箇所から切り出した試料の観察結果である。Fig. 3-24~26 は、Fig. 3-16(b)に示したような、変形により生じたクラック付近から切り出した試料の TEM 観察結果である。Fig. 3-22~3-25 の TEM 試料は変形により導入されると考えられる刃状転位に垂直な面に平行に薄膜化している。Fig. 3-26 の TEM 試料は、刃状転位に平行な面（すべり面ではない）で薄膜化している。

Fig. 3-22 (a)は $[10\bar{1}]$ 方向から電子線を入射させたときの明視野像、Fig. 3-22 (b)は $[1\bar{1}1]$ 方向を軸として回転させたときの明視野像、Fig. 3-22 (c)は $[0\bar{1}0]$ 方向を軸として回転させたときの明視野像である。試料 A とは異なり、一面に転位に由来するコントラストが観察される。また、多くの転位は列をなしているように見える。Fig. 3-22 (c)においては、 $[0\bar{1}0]$ 方向を軸として試料を回転させ、 $\mathbf{g} = [0\bar{1}0]$ の二波条件にしているため、 $\mathbf{b} = 1/2[101]$ をもつ転位のコントラストが薄くなっているのがわかる。転位のコントラストは薄くなっているが、転位が列をなすことにより粒界を形成し、粒界を挟んでコントラストが変化しているのがわかる。

Fig. 3-23 (a)は $[\bar{1}01]$ 方向から電子線を入射させたときの明視野像、Fig. 3-23 (b)は $[101]$ 方向を軸として回転させたときの明視野像、Fig. 3-23 (c)は $[010]$ 方向を軸として回転させたときの明視野像である。Fig. 3-22 と同様に、 $[010]$ 方向を軸として試料を回転させ、 $\mathbf{g} = [010]$ の二波条件にすると、 $\mathbf{b} = 1/2[101]$ をもつ転位のコントラストが薄くなっているのがわかる。

Fig. 3-24 は、Fig. 3-16 (b)に示したような、変形により生じたクラック付近から切り出した試料の TEM 観察結果である。Fig. 3-24 (a)は $[\bar{1}01]$ 方向から電子線を入射させたときの明視野像、Fig. 3-24 (b)は $[010]$ 方向を軸として回転させたときの明視野像であり、そのときの回折像をそれぞれの右上に示した。回折像は明らかにわずかに回転しており、これは結晶中に小傾角粒界や小ねじれ角粒界が存在することを示している。Fig. 3-24 (b)に示したように、 $\mathbf{g} = [010]$ 系の回折波だけを励起させると、転位のコントラストが薄くなり、 $[010]$ 方向に沿った粒界のような構造が見える。 $[010]$ 方向は、今回の塑性変形によって導入された刃状転位のバーガースベクトルおよび転位線方向に垂直な方向で

あり、刃状転位はこの方向に整列することで転位周りの歪エネルギーを緩和させているものと考えられる。実際、粒界を拡大して観察すると、Fig. 3-25(a)および(b)に示したように、転位が集まっているのがわかる。このような緩和が起こったタイミングとしては、変形時や変形応力除去時、TEM 観察のための薄膜加工時などが考えられる。薄膜加工に伴う転位の移動は、第2種および第3章に共通する問題であるため、Appendix 3において詳しく述べる。導入された転位密度は、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度であろうと考えられる。Fig. 3-26 に刃状転位線方向に平行な面での TEM 明視野像を示した。図中に白矢印で示した方向が刃状転位線方向であり、それに沿った方向に転位がよく配列しているのがわかる。観察面は $(11\bar{2})$ 面であり、これはすべり面ではないため、転位線は TEM 試料作製のために薄膜化した過程で、試料内部を移動した可能性がある。

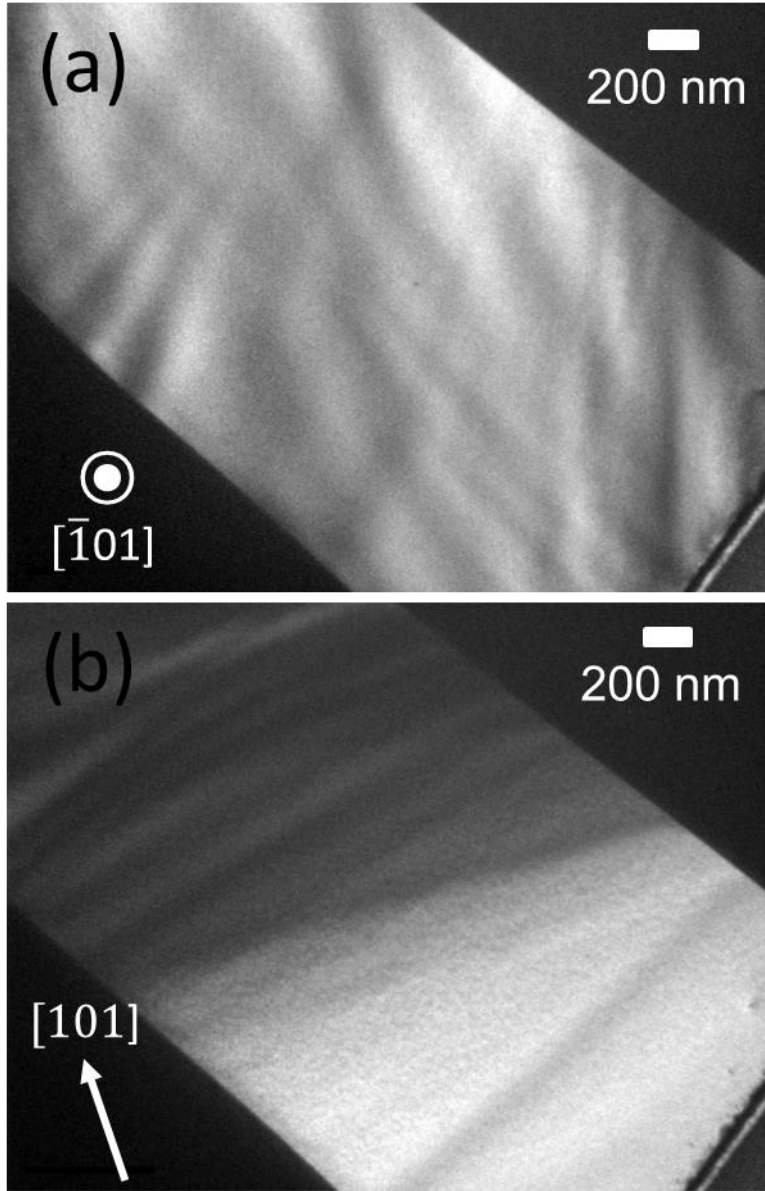


Fig. 3-21 非変形試料 A の TEM 明視野像

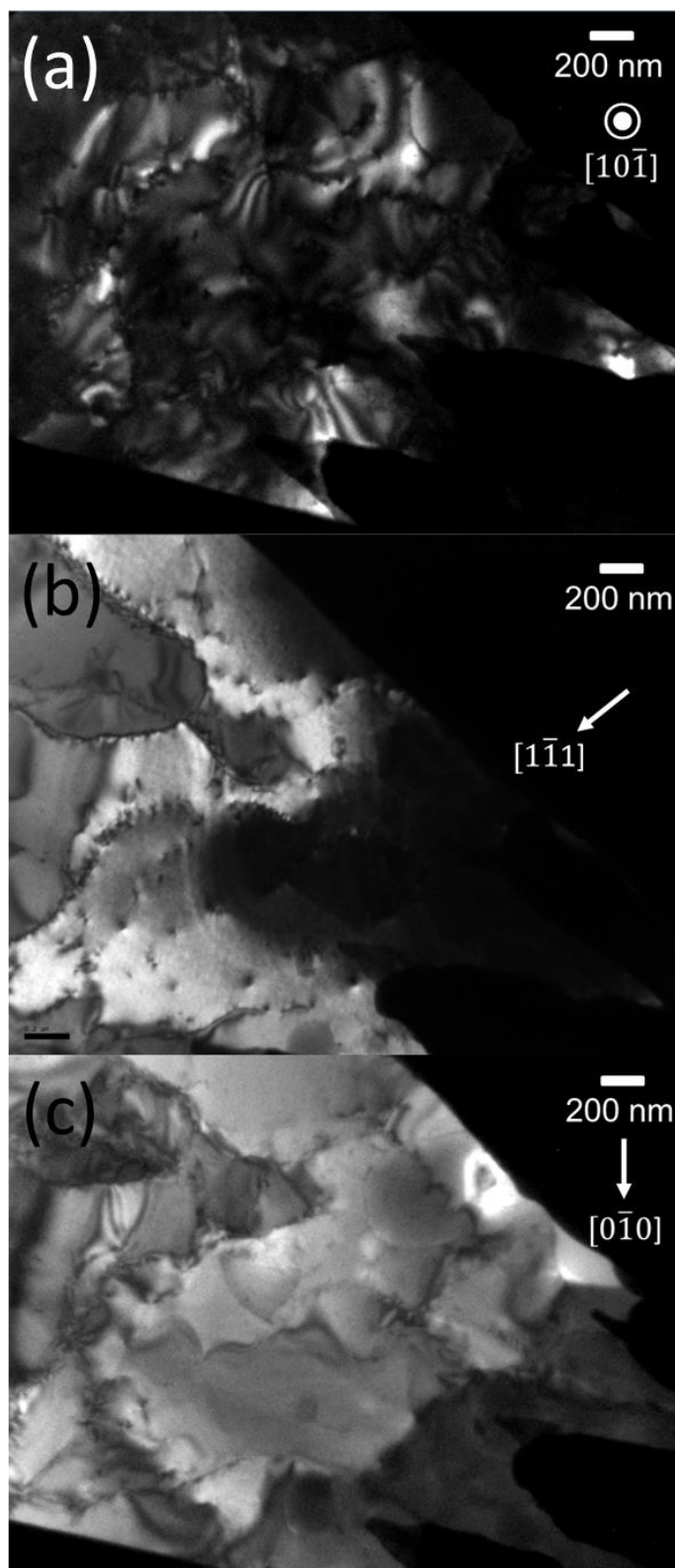


Fig. 3-22 Fig. 3-16(a)に示したような密度のすべり線が表面に見られる領域から切り出した試料の TEM 明視野像

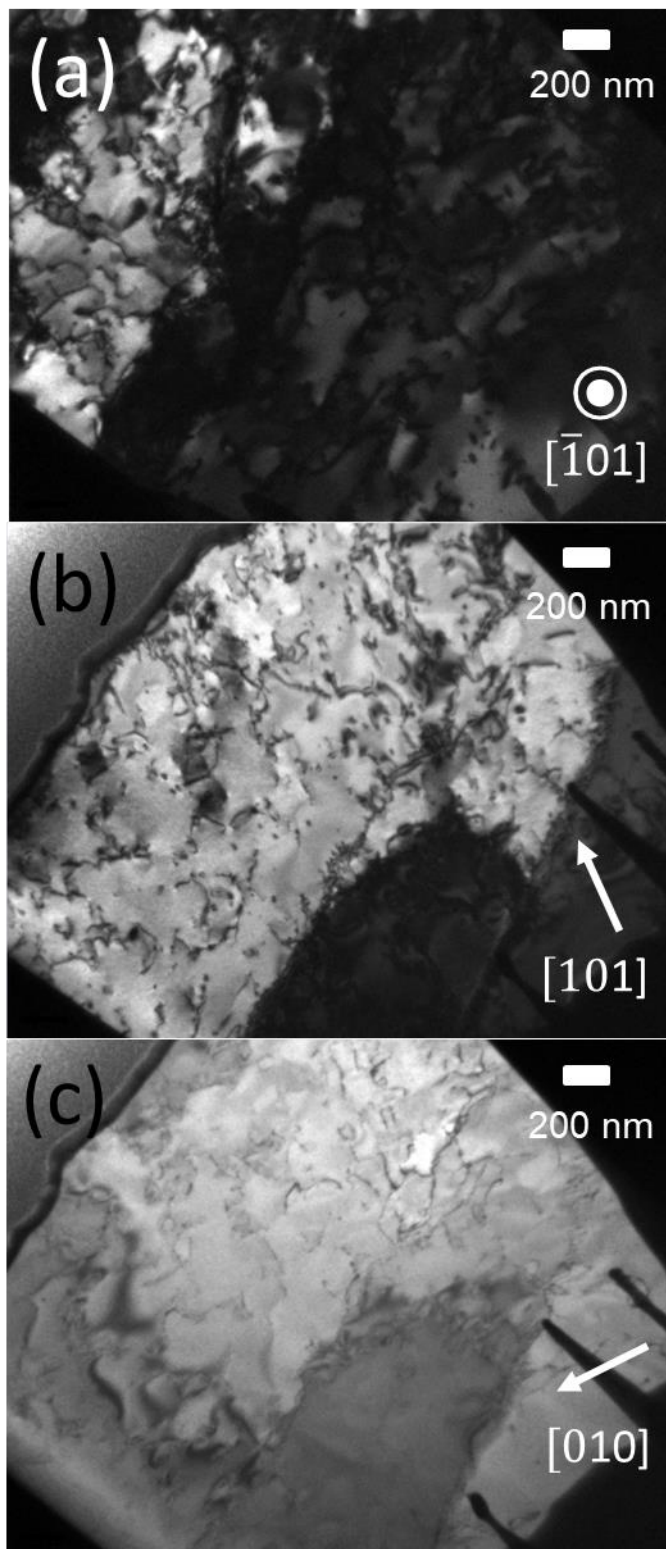


Fig. 3-23 Fig. 3-16(a)に示したような密度のすべり線が表面に見られる領域から切り出した試料の TEM 明視野像 (Fig. 3-24 とは別の領域)

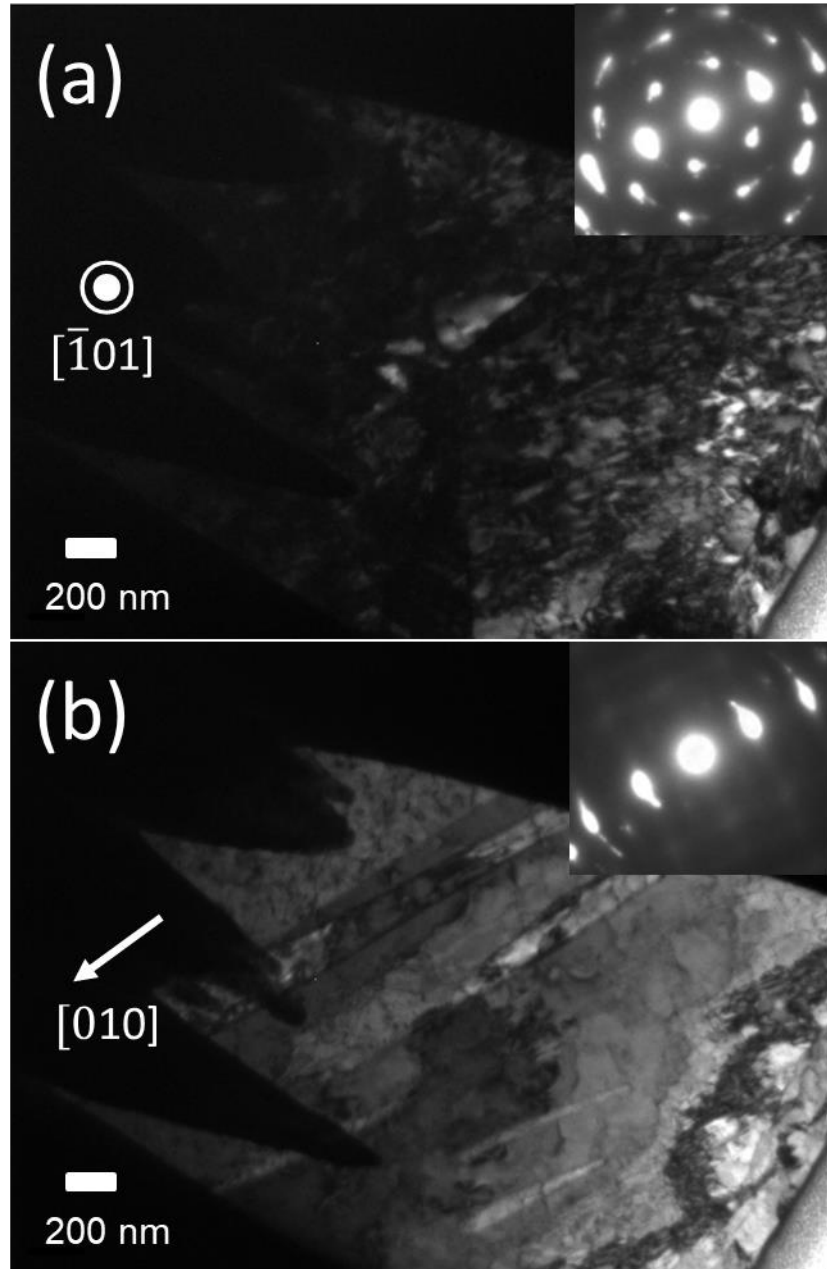


Fig. 3-24 Fig. 3-16 (b)に示したような変形により生じたクラック付近から切り出した試料の TEM 明視野像 ($\{101\}$ 面)

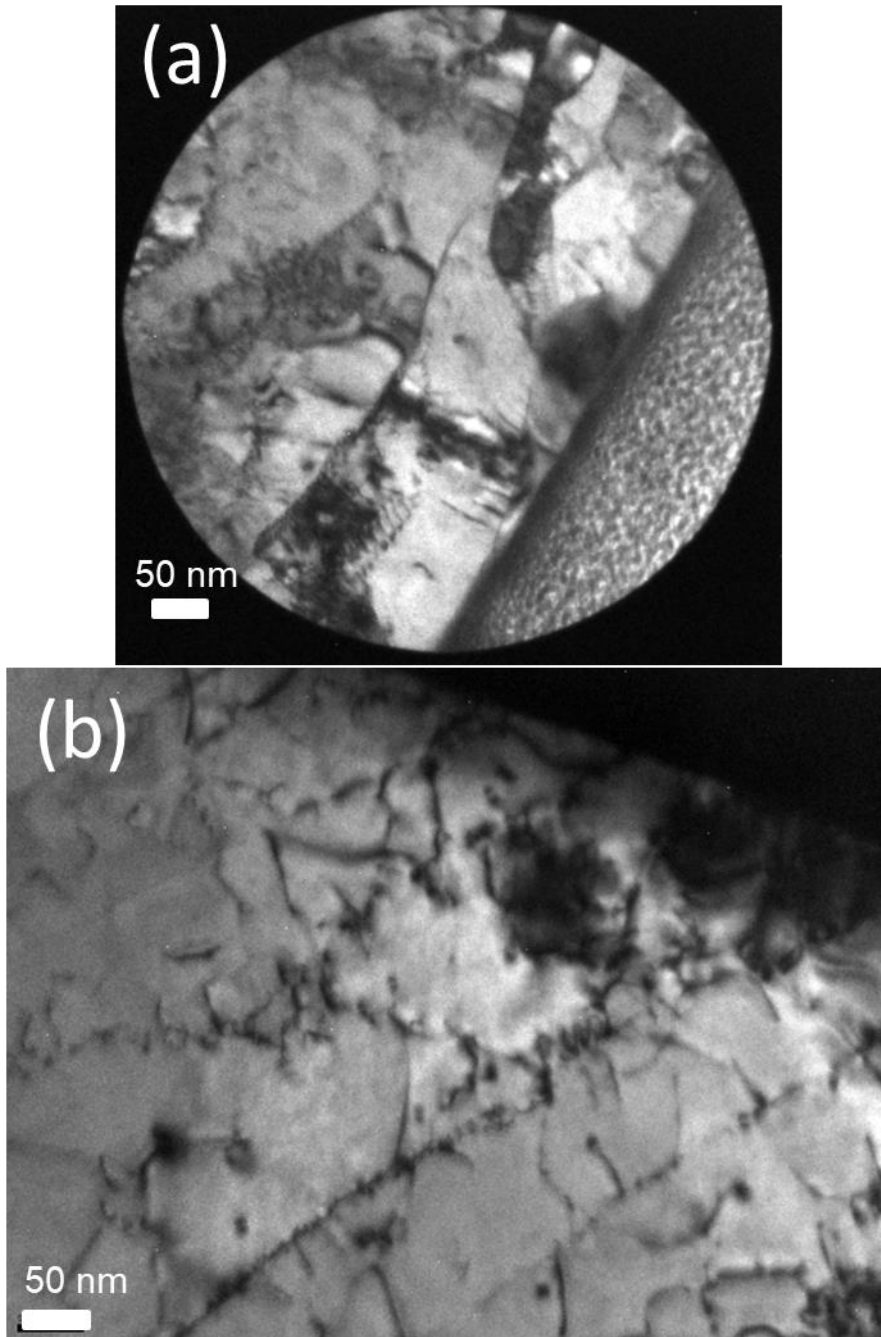


Fig. 3-25 Fig. 3-24 の一部を高倍率で観察した像

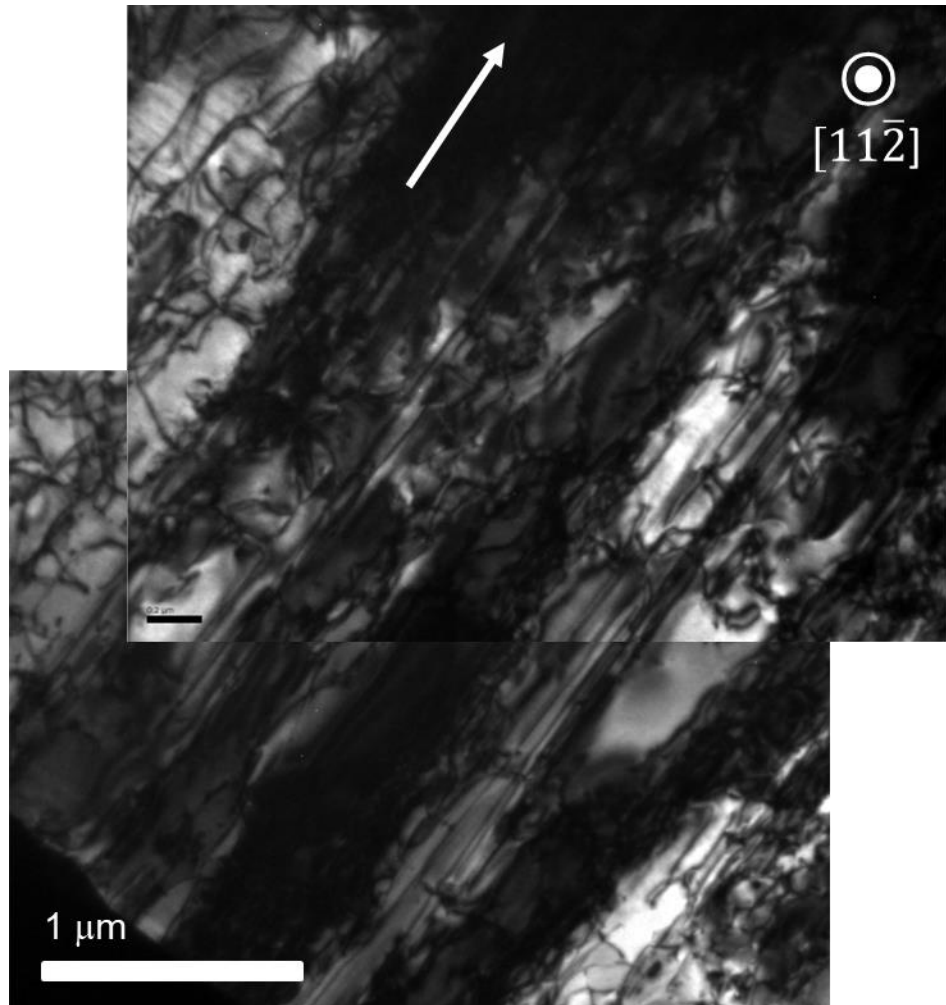


Fig. 3-26 Fig. 3-16 (b)に示したような変形により生じたクラック付近から切り出した試料の TEM 明視野像 ($\{11\bar{2}\}$ 面)

Fig. 3-27 に試料 C の TEM 観察用試料の外形を示す。Fig. 3-27 (a), (b) は同一試料上の異なる 2 箇所 の SEM 像である。試料 A, B においては、TEM 観察用試料を切り出しピックアップするという手法をとったため実験時間等の関係で大きい面積の観察試料は作成できなかったが、試料 C においてはメッシュに張り付けた試料をそのまま削るという手法をとったため、百平方マイクロメートル程度の比較的大きな観察試料が複数得られた。Fig. 3-28(a), (b) に、TEM 明視野像を示す。右上から左下にかけて存在している線上のコントラストは、イオンビームによる削り痕である。Fig. 3-28(a) は Fig. 3-27(a) の位置に、Fig. 3-28(b) は Fig. 3-27(b) の位置にそれぞれ対応している。どちらの観察位置においても、百平方マイクロメートル程度におよぶ全観察域において、Fig. 3-28 に示したような密な転位が導入されていた。Fig. 3-28(b) においては、コンターラインが存在する部分のみはっきりとした転位のコントラストが観察されるが、試料を回転させてコンターラインを動かすと、それに応じて試料全域に導入された転位の構造が観察された。Fig. 3-28(a) に示した矢印方向が、試料 C のすべり方向であると思われる $[\bar{1}10]$ 方向であるが、全体として転位はいずれかの方向にそろっているようには見えず、わずかに $(\bar{1}10)$ 系の方向に指向性があるように見えるのみである。導入された転位密度を正確に見積もるのは難しいが、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度であろうと考えられる。

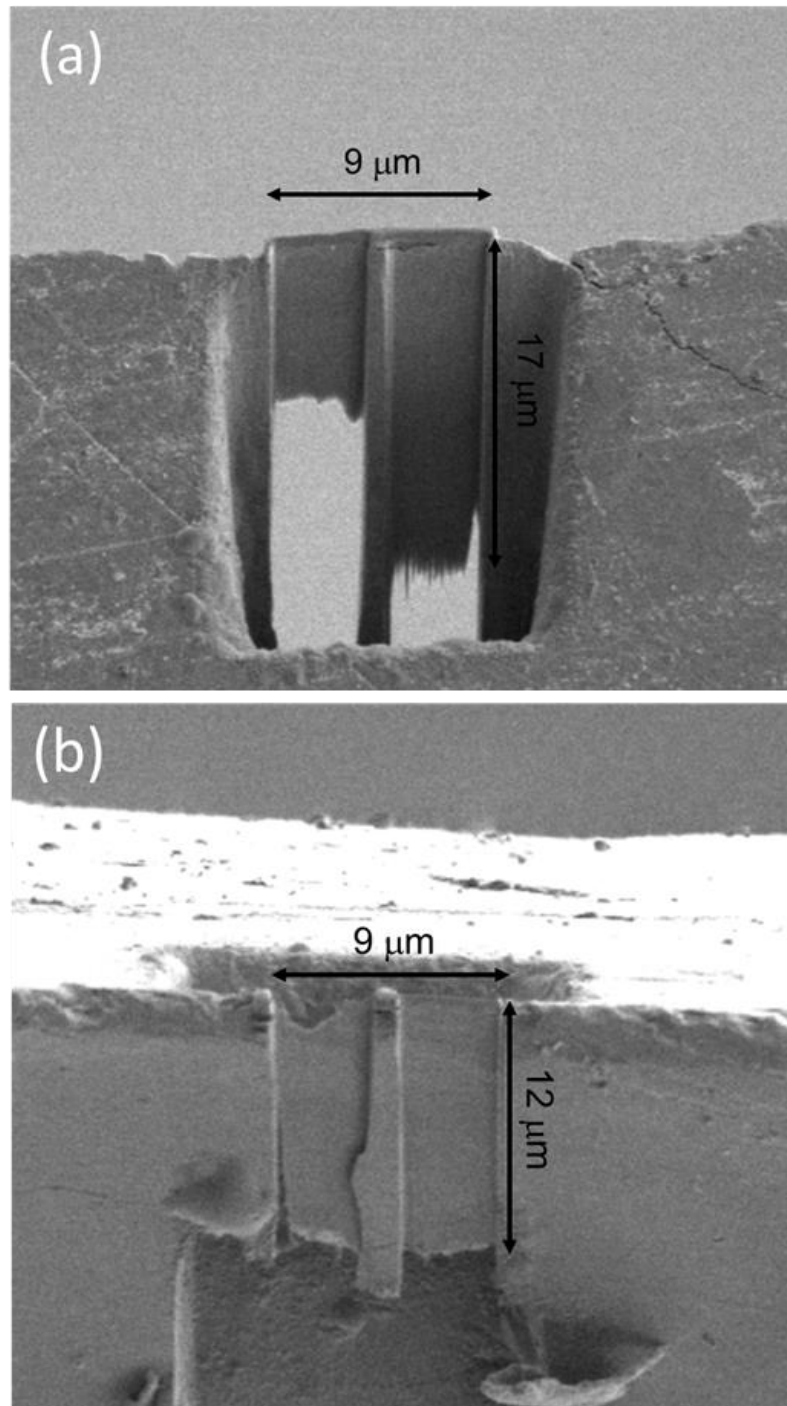


Fig. 3-27 試料 C の TEM 観察用試料の SEM 像
(a), (b)は異なる二点

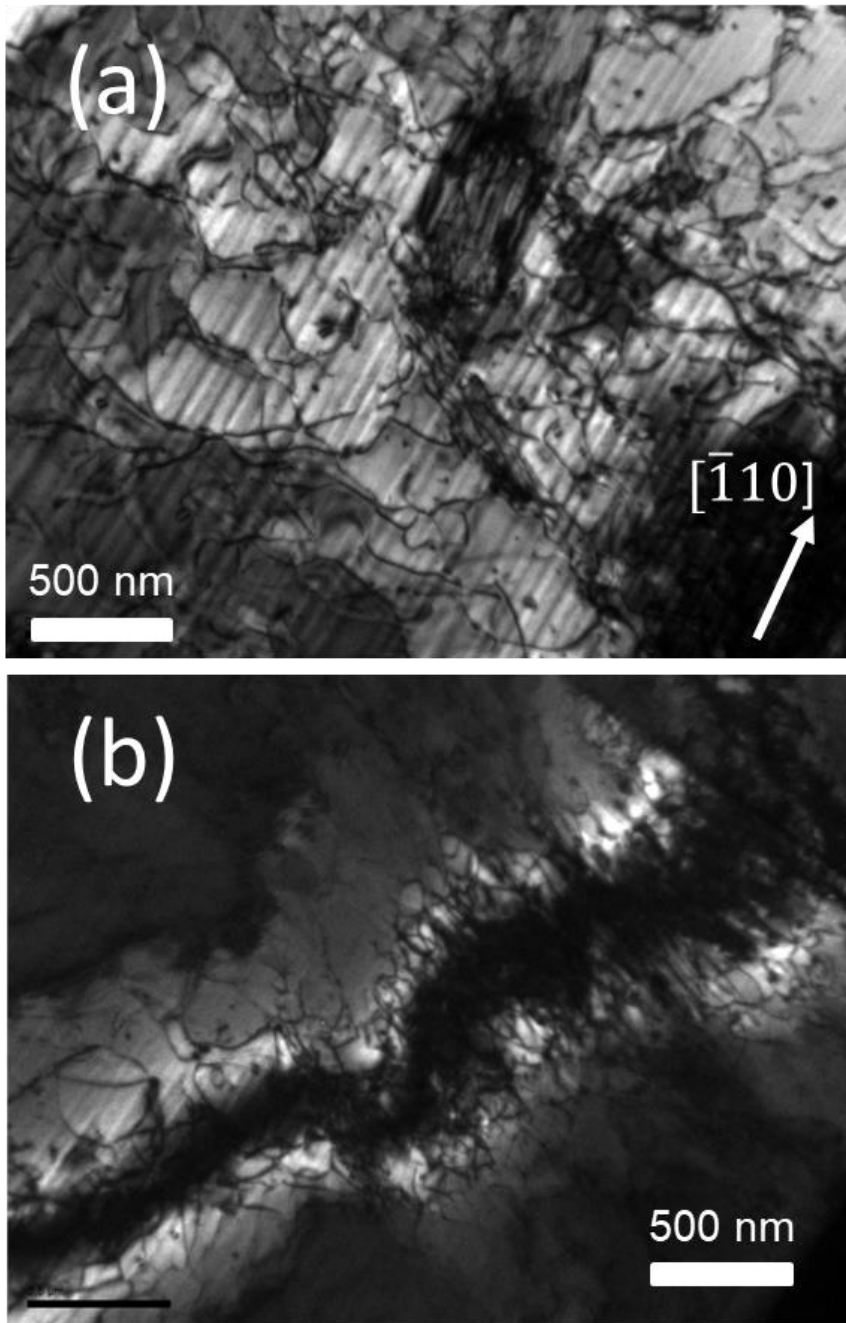


Fig. 3-28 試料Cのすべり面((111)面)上のTEM明視野像
(a), (b)は異なる二点 (Fig. 3-27の(a), (b)にそれぞれ対応)

3.4.3 まとめ

変形を加えていない試料 A、伝導転位が導入されると考えられる方向に変形させた試料 B、および伝導しない転位が導入されると考えられる方向に変形させた試料 C において、イオンビームにより試料を加工して TEM 観察用試料を作成し、TEM 観察を行った。

試料 A においては、無変形試料の一か所から観察用試料を切り出し TEM 観察を行った。観察される範囲に転位のような構造は見られなかった。

試料 B においては、すべり線がマイクロメートル間隔で並んでいる箇所から 3 つ、変形によって生じたクラックの近くから 1 つの観察用試料を切り出し TEM 観察を行った。すべり線がマイクロメートル間隔で並んでいる箇所の試料について、試料 A とは明らかに異なり、一面に転位が導入されていた。変形によって生じたクラックの近くの試料については、前述の箇所よりもさらに密に転位が導入されており、刃状転位が歪エネルギーを緩和させるために整列し、多くの小傾角粒界を形成していた。転位密度は $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度と考えられる。

試料 C においては、百平方マイクロメートル程度の比較的大きな 2 か所の観察域において TEM 観察を行った。その結果、観察域全域において、密に導入された転位が観察された。転位密度は $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度と考えられる。

3.5 電気抵抗測定

試料 A, B, C において、転位組織の観察を行った結果、試料 A には観察範囲において転位は見つからず、試料 B, C においては観察範囲において密に転位が導入されていることが分かった。TEM 観察範囲と条件の近い領域から試料を切り出し電気抵抗測定を行った場合、試料 A は通常の Bi-Sb に近い電気抵抗率を示し、試料 B は伝導転位の影響により低い電気抵抗率をしめし、試料 C は伝導しない転位の影響により通常の Bi-Sb よりも高い電気抵抗率を示すことが予測される。これを確かめるため、メゾスコピックサイズの試料を切り出し電気抵抗測定を行った。

3.5.1 実験方法

試料 A、B および C の、Sb 濃度がトポロジカル絶縁体領域で一定になっている箇所からイオンビームによって台形柱型の試料を切り出し、Pt をデポジションすることで、電気抵抗測定用の四端子の端子付けをおこなった (Fig. 3-29)。

試料 A は TEM 観察試料を切り出した場所の隣から切り出した。試料 B は、最も転位密度の高かった、変形によって生じたクラック付近の、TEM 観察試料を切り出した場所の隣から切り出した。C は TEM 観察試料を切り出した面の対面にあたるへき開面から切り出した。試料サイズは、台形柱の断面積を $S \mu\text{m}^2$ 、長さを $h \mu\text{m}$ 、電圧端子間距離を $L \mu\text{m}$ として、(S, h, L) = A:(22.4, 10.1, 5.0), B:(19.8, 9.1, 4.7), C:(24.0, 8.8, 4.1)である。断面部分が台形であるのは、イオンビームの入射最大角度が 52° であることによる。切り出した試料を、金配線を施した基板上へピックアップし、Pt を堆積させて固定および端子付けした。FIB によって堆積させた Pt は数十%のカーボンを含むため、比較的高い電気抵抗率を持つ[8]。電流が極力試料全体を均一に流れるようにするため、I 端子部分にイオンビームで切り出した Cu を取り付けた。以前の TEM 観察から伝導転位の条件を満たす転位は刃状転位方向に長く残ることが分かっているため、試料 A および B においては、試料の長手方向が刃状転位線方向である $[\bar{1}01]$ 方向に一致するように加工した。試料 C においては、伝導性を持たない転位の電気抵抗率に与える効果を測定し比較するため、試料 B と同じ刃状転位線方向に電気抵抗を測定するべきであるとの考えから、長手方向が $[11\bar{2}]$ 方向に一致するように加工した。このとき、試料 A および B と、試料 C の電気抵抗率測定方向は異なっているが、 $[\bar{1}01]$ 方向および $[11\bar{2}]$ 方向はともに三重回転対称面である(111)面上の方位であるため、そのバルクの電気抵抗率は等しい。ま

た、比較のために、試料 B の刃状転位垂直方向 ($[1\bar{2}1]$ 方向) が長手方向に一致するように切り出した試料においても同様に配線を施した (Fig. 3-30 参照)。今後、この試料を試料 D と表記する。この試料はすべり線が密に観察される領域 (クラック近くではない) から切り出され、試料サイズは(S, h, L) =(21.8, 9.5, 3.2)である。

2-300K までの温度範囲で電気抵抗測定を行った。2K (および一部の試料では 300K) において、-100~100 μA の範囲で電流値を変えて抵抗値を測定し、測定値がおおむね一様となるような電流値で電気抵抗測定を実行した。

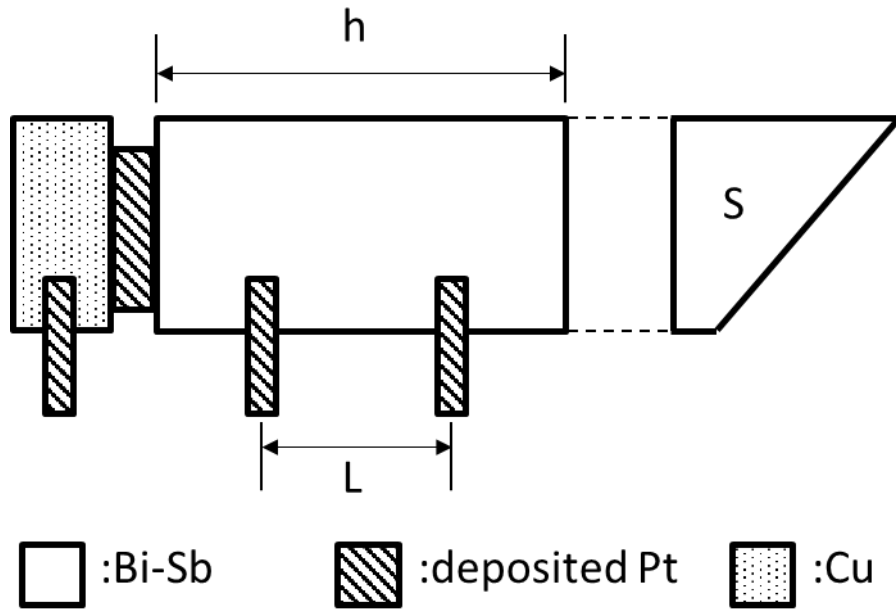


Fig. 3-29 電気抵抗測定用試料の模式図

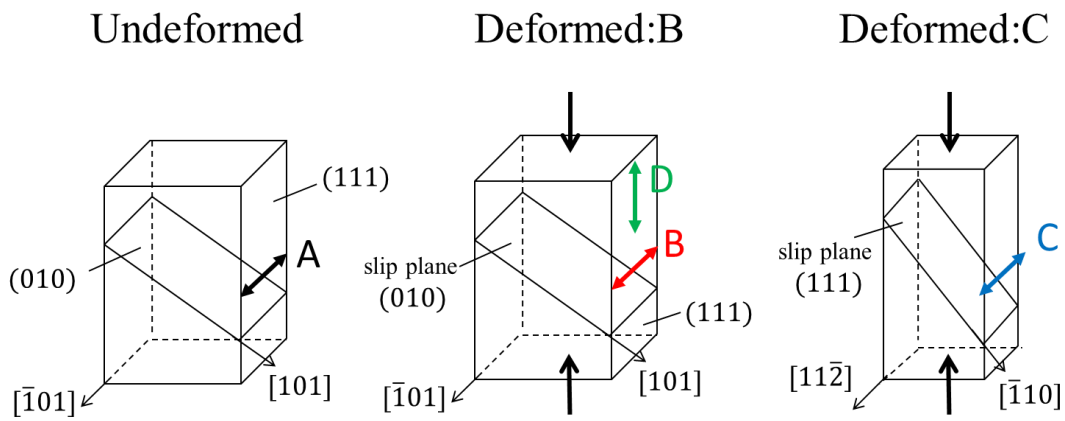


Fig. 3-30 試料 A~D の電気抵抗率測定方向

3.5.2 結果および考察

Fig. 3-31 に試料 A の SEM 像を示す。Fig. 3-31(a)は TEM 観察用試料と電気抵抗測定用試料に切り分ける前の試料を真上からみた SEM 像である。Fig. 3-31(b)は切り分けた後の電気抵抗測定用試料を真上からみた SEM 像である。Fig. 3-31(c)は切り分ける前の試料の側面を 52° の角度から見た像である。Fig. 3-31 (a)の赤色部分が Fig. 3-31 (b)の試料にあたり、また青色部分を三分割し、そのうちの一つで TEM 観察を行ったときの像が Fig. 3-21 に対応している。Fig. 3-31(c)上に表記されている長さは、傾き分がすでに補正されたものである。電気抵抗率を算出するとき用いた試料サイズは Fig. 3-31 に表記されている値そのままではなく、のちに同画像から再計測した値を用いている。電極は断面積 S 部分の全体についているわけではないため、電気抵抗率にはその部分の不確かさがのっている。

Fig. 3-32 に試料 B の SEM 像を示す。Fig. 3-32 (a)は TEM 試料、電気抵抗測定用試料を切り出した領域の SEM 像である。青色部分で TEM 観察を行ったときの像が Fig. 3-24 に対応している。赤色部分から切り出した試料を基板上に固定したときの真上からみた SEM 像が Fig. 3-32(b)である。同試料の側面を 52° の角度から見た像が Fig. 3-32(c)であり、表記されている長さは、傾き分がすでに補正されたものである。電気抵抗率を算出するとき用いた試料サイズは Fig. 3-32 に表記されている値そのままではなく、のちに同画像から再計測した値を用いている。

Fig. 3-33(a)に試料 C の TEM 観察用試料、電気抵抗測定用試料の切り出し位置の関係を示した図を示す。変形の最後に起こったへき開面の片方で TEM 観察を行い、その対面から電気抵抗測定用試料を切り出している。Fig. 3-33 (b)は切り出した試料を基板上に固定したときの真上からみた SEM 像である。同試料の側面を 52° の角度から見た像が Fig. 3-33 (c)であり、表記されている長さは、傾き分がすでに補正されたものである。電気抵抗率を算出するとき用いた試料サイズは Fig. 3-33 に表記されている値そのままではなく、のちに同画像から再計測した値を用いている。

Fig. 3-34 に試料 D 加工の SEM 像を示す。Fig. 3-34(a)は試料 D を切り出した位置の SEM 像である。試料長手方向に垂直に、密なすべり線が導入されているのがわかる。Fig. 3-34(b)は切り出した試料を基板上に固定したときの真上からみた SEM 像である。同試料の側面を 52° の角度から見た像が Fig. 3-34 (c)であり、表記されている長さは、傾き分がすでに補正されたものである。電気抵抗率を算出するとき用いた試料サイズは Fig. 3-34 に表記されている値そのままではなく、のちに同画像から再計測した値を用いている。試料 D の電気抵抗率測定方向は導入された刃状転位に対して垂直であるが、らせん転位や混合転位に対しては垂直でないことに留意する必要がある。

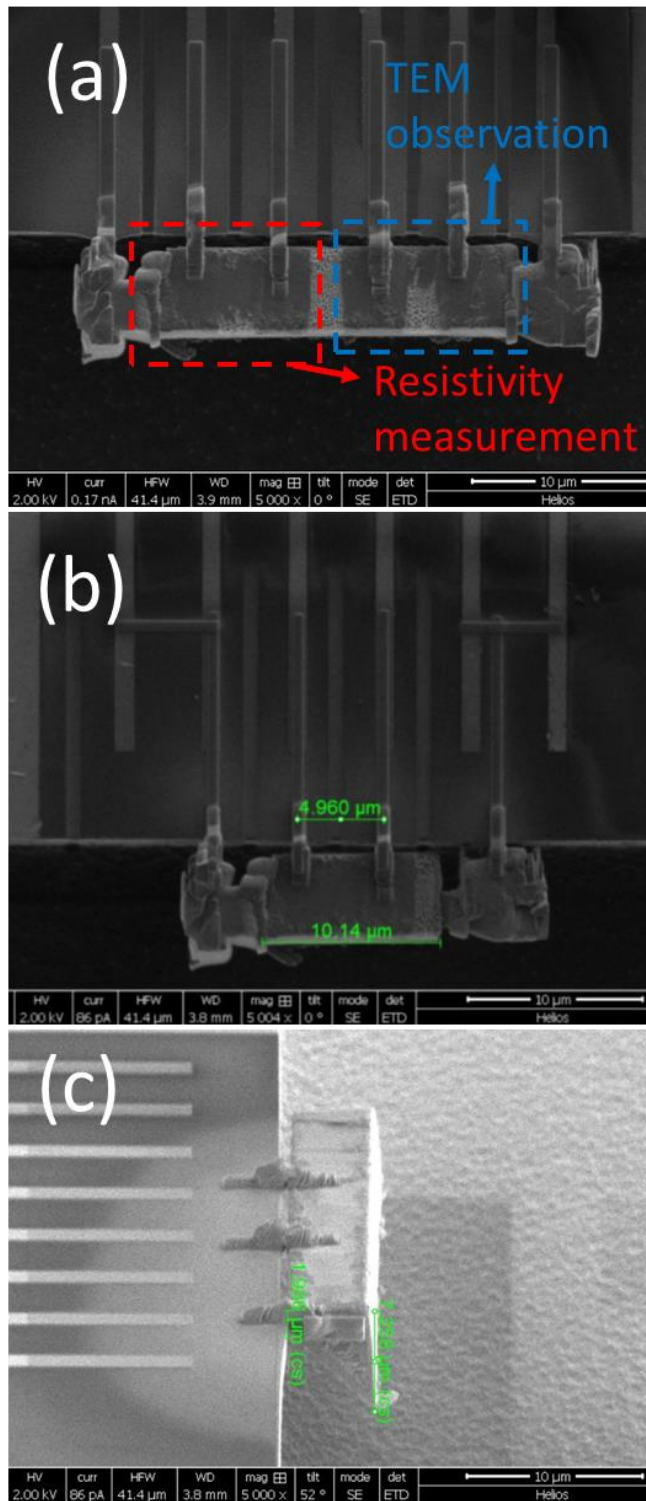


Fig. 3-31 試料 A の SEM 像

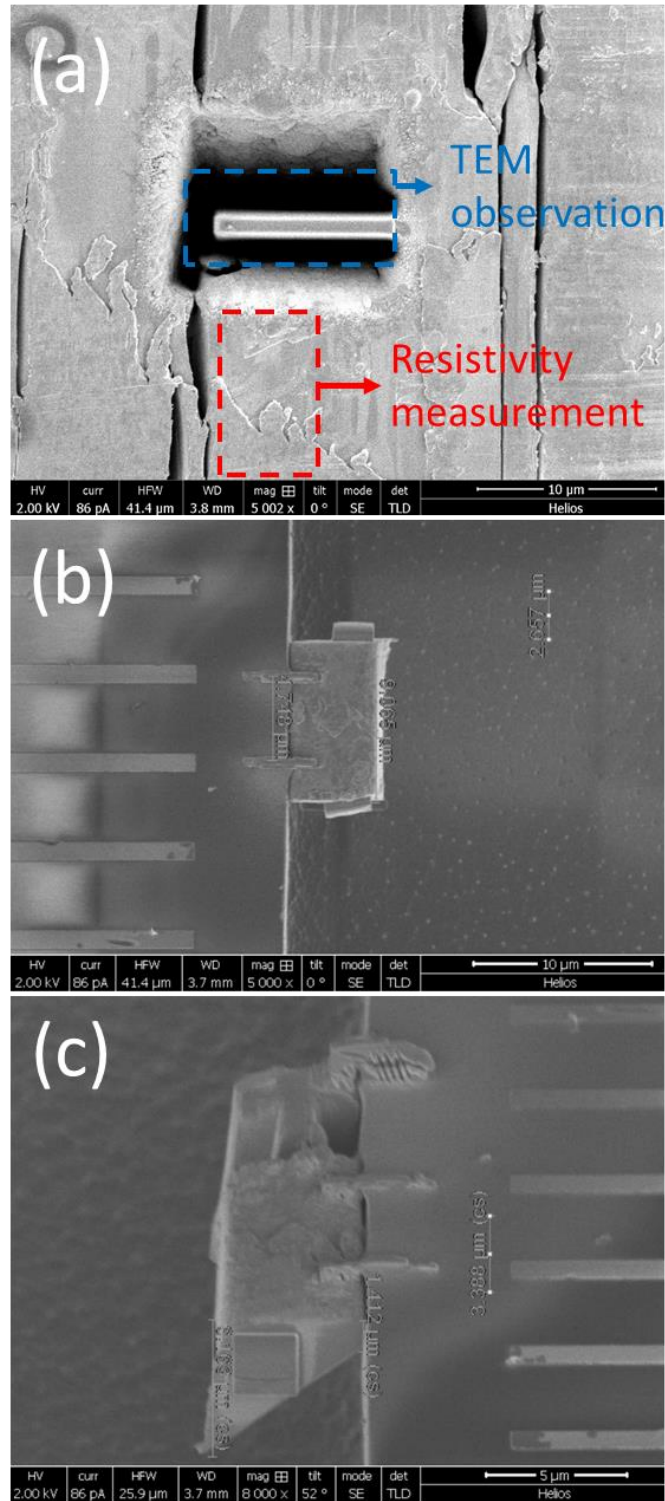


Fig. 3-32 試料 B の SEM 像

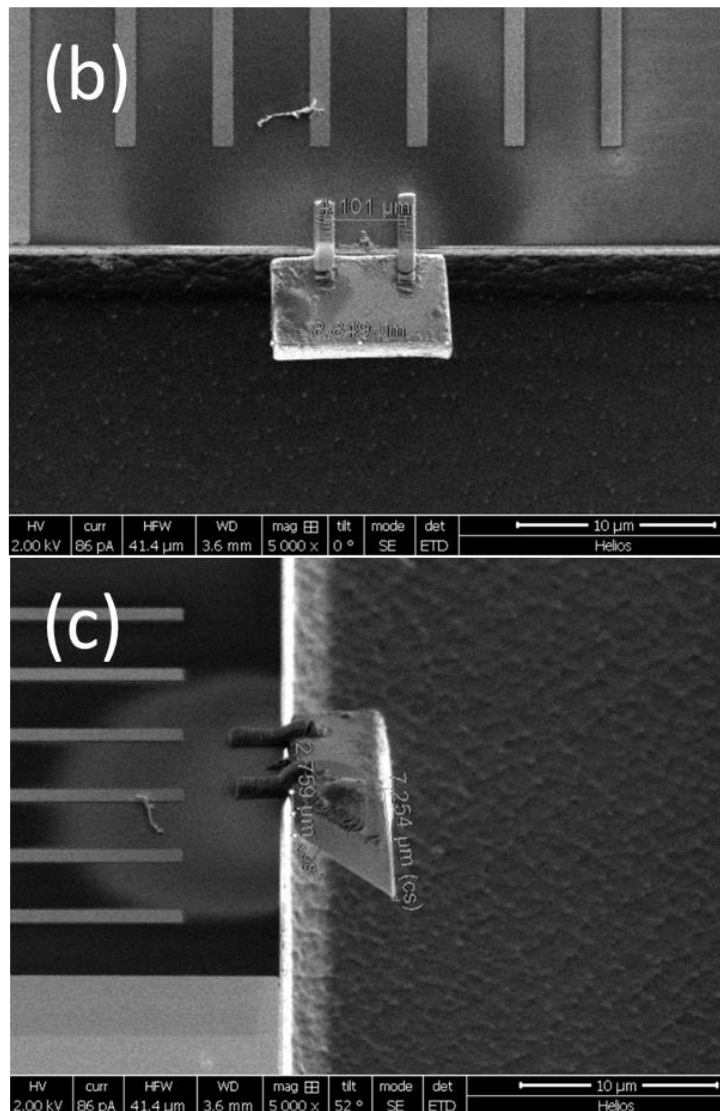
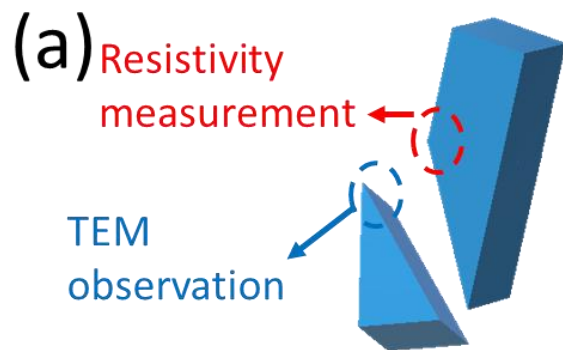


Fig. 3-33 試料 C の SEM 像

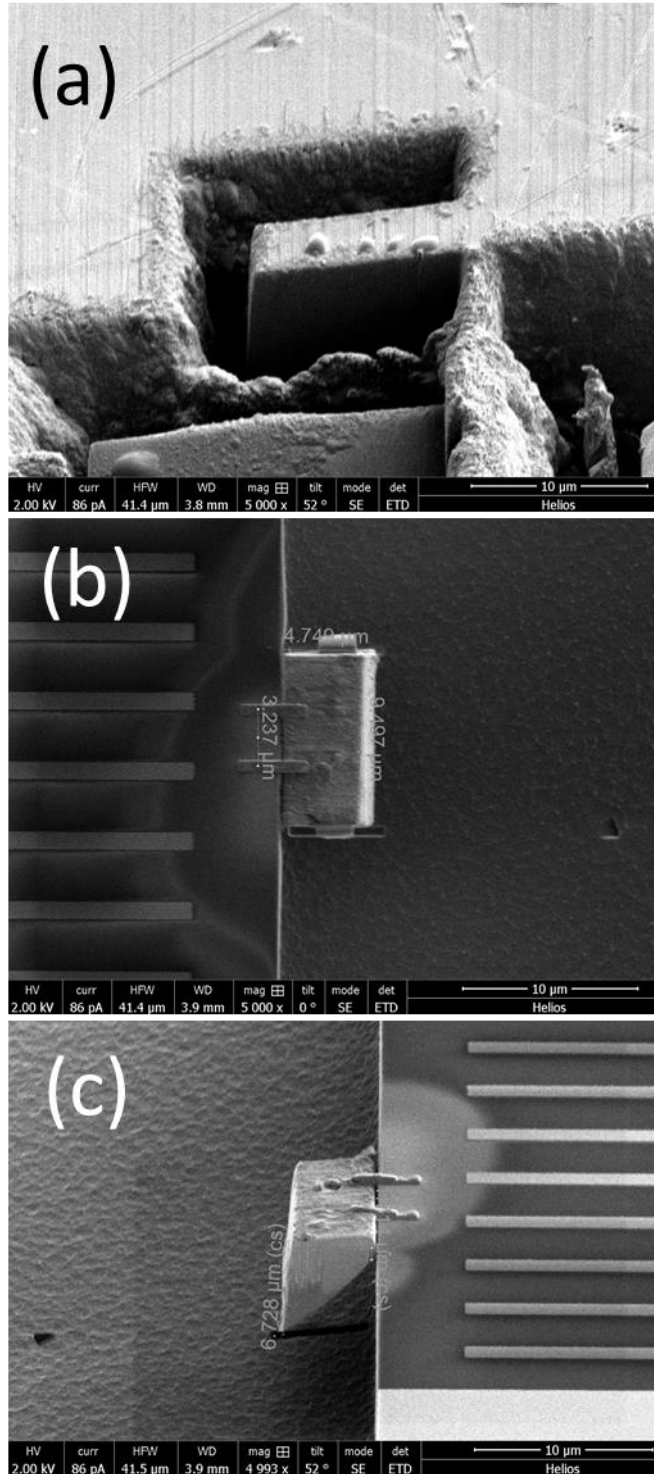


Fig. 3-34 試料 D の SEM 像

Fig. 3-35 に、試料 A~D の 2K における電気抵抗-電流値の測定結果を示す。縦軸は測定された抵抗値そのままであり、試料サイズによって比較可能な値に直されていないので、値の比較にあまり意味はない。どの試料においても測定電流値が 0 に近づくと、測定電気抵抗に比較的大きな変化が見られた。これは計測される電圧降下が小さくなるために測定の不確かさが大きくなることの影響や、電極-試料間の接触の問題が現れるためであろうと考えられる。逆に、A において比較的顕著にみられるように、測定電流値を大きくする方向に動かしても、測定される電気抵抗はわずかに変化しているのがわかる。他の試料において測定電流値 0~500 μA で同様の測定を行ったところ (Fig. 3-36(a))、電流値の増大に伴って電気抵抗の値が増減し、その増減の仕方が温度変化時のものと類似していることがわかった (Fig. 3-36(b))。このことから、あまり大きな電流を流すと試料付近で測定に影響を及ぼす程度の熱が発生してしまうことがわかった。熱源として考えられるのは、試料、Pt 電極、銅電極、金電極およびそれらの接触部分などがあるが、定量的に考えると、Pt 電極もしくは接触部分が熱を発生させているものと考えられる。

測定電流に関して、あまり小さすぎると測定の不確かさや接触抵抗の問題が現れ、あまり大きすぎると抵抗による熱の発生が問題となることがわかった。Fig. 3-35 の測定データからいって、中間部分の電流値で測定を行えば、エラーは測定温度 2 K において最大でも 10% 程度に抑えられると考えられる。それぞれの試料に関して、A: 30 μA , B: 75 μA , C: 50 μA , D: 80 μA の測定電流で電気抵抗率温度依存性の測定を行った。

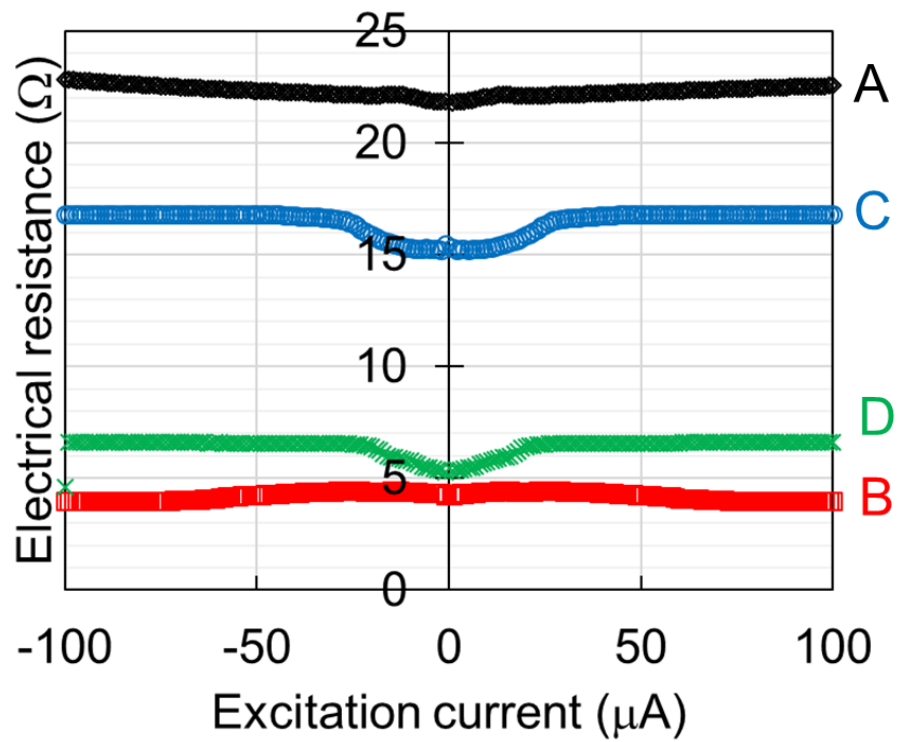


Fig. 3-35 試料 A~D の 2K における電気抵抗-電流値関係

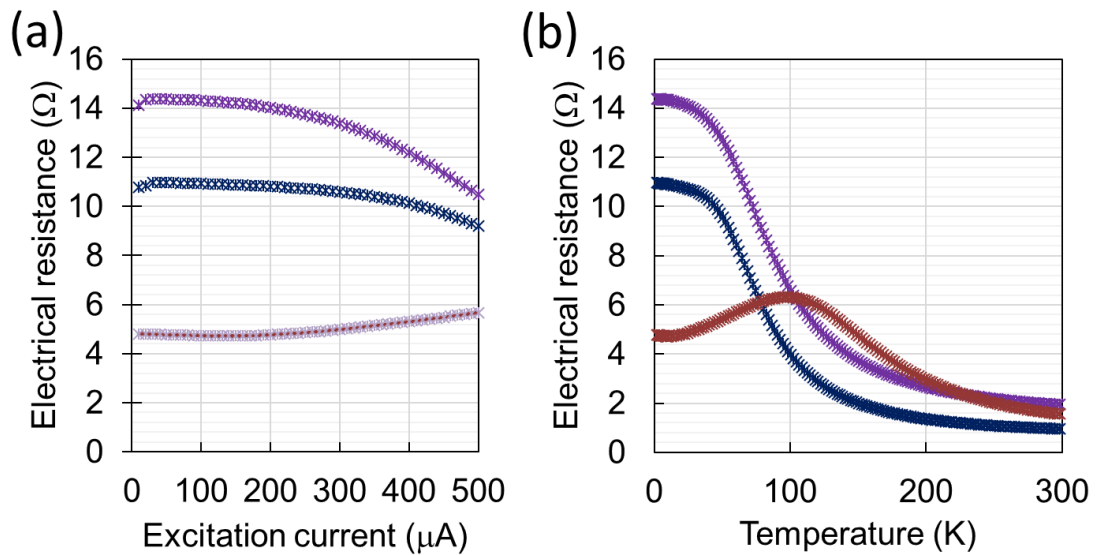


Fig. 3-36 電気抵抗の(a)測定電流値、(b)測定温度依存性

TEM 観察により転位の状態が分かっている試料 A~C について、2~300 K で電気抵抗率測定を行った結果を Fig. 3-37 に示した。

試料 A の電気抵抗率は、300 K でおよそ $0.3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ を示したのち、温度の低下とともにわずかに減少、その後、上昇に転じ、20 K 付近でピークを示したのち、2 K におけるおよそ $10.0 \text{ m}\Omega\text{cm}$ まで減少している。20-300 K までの電気抵抗率の変化に関しては、最初に温度低下により熱励起キャリアの移動度が増加し電気抵抗率が減少、その後熱励起キャリアの減少により電気抵抗率が増加したものと考えられ、これまでに行われた Bi-Sb の電気抵抗率測定の結果と一致するものである。Fig. 3-38 に、試料 A の電気抵抗率のアレニウスプロットを示した。試料 A の電気抵抗率温度依存性がおおむねキャリアの熱励起に依存するものとし、バンドギャップの大きさを活性化エネルギーの二倍であると考え、Fig. 3-38 の直線部の傾きがバンドギャップの大きさに対応する。バンドギャップの大きさは 27 meV 程度であり、この値は文献値[9]とおおむね一致している。20 K 付近以下における電気抵抗率の減少の原因に関しては定かではないが、Bi-Sb のごく低温における電気抵抗率が発散する様子を見せないという振る舞いは先行研究においても同様にみられるものである。先行論文によれば、不純物の影響であるとするもの[9]や、表面状態とバルクキャリアの影響であるとするもの[10]、また表面状態の影響を否定するもの[11]などがある。本研究においては、Sb 濃度のばらつきによる効果ももっとも大きいであろうと考えてきたが、本試料においては、EPMA の分解能の範囲では Sb 濃度のばらつきは見られなかったため、やはり不純物の影響であると考えるのが妥当であろうと思われる。つまり、一般的な方法で作成された Bi-Sb には Sb 濃度のばらつきによる残留抵抗と不純物の影響による残留抵抗が存在し、Sb 濃度のばらつきを極力取り除いた場合においても、不純物の影響による残留抵抗が現れるものと思われる。他のトポロジカル絶縁体において、表面伝導の効果が観察されるのはバルクの電気抵抗率が数 Ωcm の試料をへき開等により薄膜化した場合であり[12]、それよりも電気抵抗率が $1/1000$ ほど小さい Bi-Sb において、数マイクロメートル程度の厚さで表面伝導が電気抵抗率に影響を与えるとは考えにくい。よって、2 K における電気抵抗率 $10.0 \text{ m}\Omega\text{cm}$ は、おおむねバルクを流れる残留キャリアの寄与であろう。この値は、これまでに報告されている Bi-Sb の極低温における電気抵抗率の値[9, 10]と比較してかなり大きなものであり、本章における加工法によって得られた試料は、かなり質の良いものであるといえる。

試料 B の電気抵抗率は、300 K でおよそ $0.6 \text{ m}\Omega\text{cm}$ を示したのち、温度の低下とともに減少することなく上昇し、40 K 付近でわずかなピークを示したのち、2 K におけるおよそ $1.7 \text{ m}\Omega\text{cm}$ まで減少している。試料 A では見られた 300 K 以下付近の電気抵抗率のわずかな減少は試料 B においては観察されず、300 K から 40 K 付近まで温度の減少とともに電気抵抗率は増加している。これは転位の導入によりキャリアの散乱が増え、温度下降によるキャリア移動度増加の効果が小さくなったため、および転位の導入によりバンド端の状態が局在し、実効的にバンドギャップが大きくなったためであると考えら

れる。このような理由により、50 K 付近までは試料 A よりも高い電気抵抗率をしめしているが、それよりも低い温度では、試料 A に見られるような電気抵抗率の立ち上がりが見られず、2 K における電気抵抗率は、試料 A のおよそ 6 分の 1 となっている。TEM 観察の結果から、試料 A と B の最大の違いは転位の有無であるといえるため、この電気伝導率の増加（電気抵抗率の減少）の原因は導入された転位にあると考えるのが自然である。

試料 C の電気抵抗率は、300 K でおよそ 0.5 mΩcm を示したのち、温度の低下とともにわずかに減少、その後、上昇に転じ、20 K 付近でピークを示したのち、2 K におけるおよそ 10.4 mΩcm まで減少している。大まかな温度依存性は試料 A と同じであるが、20 K から 2 K までの電気抵抗率の減少に関して多少違いが見られ、試料 A は直線的な減少を示しているが、試料 C ではある温度から電気抵抗率の減少が緩やかになるような振る舞いを見せている。これは転位による残留キャリアの散乱の効果が表れているものと考えられる。試料 C の 100 K 付近以上における転位による電気抵抗率増大の効果は、試料 B と比較して小さいように見える。これは、試料 C の転位密度が試料 B と比較して多少小さいことや、試料 C に導入された転位のバーガスベクトルが試料 B に導入された転位のバーガスベクトルと比較して小さいために、転位のつくる歪が試料 B よりも小さいことなどを反映しているものと思われる。

以上、試料 A~C において、電気抵抗率温度依存性の大きなふるまいについて述べた。塑性変形による転位導入を行っていない試料 A は通常の Bi-Sb に近いふるまいを示し、伝導条件を満たさない転位を導入した試料 C もまた、試料 A に近いふるまいを示した。伝導条件を満たす転位を導入した試料 B のふるまいは他の二つの試料とは大きく異なり、低温側において大きな電気抵抗率の減少が観測された。この電気抵抗率の減少がトポロジカルに保護された転位上の伝導状態によるものであれば、その効果は以下のように定量的に見積もられる。

Landauer-Büttiker の式によれば、散乱がないときの一次元的な伝導の電気抵抗値は

$$R = \frac{h}{2e^2}$$

である。これはスピン縮退の効果を含んでいるため、アップスピンとダウンスピンが空間的に隔絶されている転位上の伝導においては、

$$R = \frac{h}{e^2} \cong 2.6 \times 10^4 \Omega$$

転位密度を $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ とすると、試料 B の断面積はおよそ $20 \mu\text{m}^2$ であるので、転

位が直線的に伸びている場合（転位密度を転位の本数とみなせる場合）、試料 B 中の転位の本数は2000~20000本程度と見積もられる。電圧端子間距離4.7 μm よりも転位上キャリアの平均自由行程が大きければ、試料中の全転位による電気抵抗値 R_{disl} は、

$$R_{disl} = 1.3 \sim 13 \Omega$$

これがバルクと並列に接続されていると考えることができる。バルクの電気抵抗として試料 C の 2K での値（試料 B サイズに換算したもの）を用いると、全チャンネルによる抵抗値 R_{total} は、

$$R_{total} = 1.2 \sim 8.4 \Omega$$

試料 B の測定サイズで電気抵抗率に直すと

$$\rho_{B,2K} = 0.5 \sim 3.7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$$

測定値である1.7 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ は、この見積もりとコンシステントであることがわかる。

上記の議論では、電圧端子間距離4.7 μm の間でキャリアの散乱が起こらないと仮定した。この仮定が妥当であるか否かを検討する。トポロジカルに保護された転位上の伝導状態は、二次元トポロジカル絶縁体の一次元エッジ状態と近い性質を持つ。一次元エッジ状態の非弾性散乱長は、転位とは異なり電圧端子を直接つけることができるので、伝導実験から求めることが可能で、例えばバンドギャップが 16 meV である InAs/GaSb においては、300 mK において2 μm 以上であると報告されている[13]。同じ InAs/GaSb 系における別の実験では、非弾性散乱長は4.4 μm であり、さらにこの長さは 20 mK から 4 K までの温度域で温度に依存しないと報告されている[14]。この系よりも大きなバンドギャップを有する Bi-Sb が、2K において同様に数 μm のオーダーの非弾性散乱長を持つと考えるのは妥当であるといえる。しかしながら、キャリアの散乱回数が 0 であると考えられるほど電圧端子間距離と平均自由行程の値に開きはなく、数回の散乱が起こることは充分考えうる。散乱が一度起これば、一次元の量子化抵抗 h/e^2 は二倍の値になる。このとき全体の抵抗率は

$$\rho_{B,2K} = 1.0 \sim 5.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$$

二度の散乱があれば

$$\rho_{B,2K} = 1.5 \sim 6.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$$

となる。つまり、測定値である $1.7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ は、数度の散乱を許しても矛盾しないことがわかる。

上記の見積もりから翻って考えると、転位に由来する一次元の伝導による電気抵抗率の変化が Fig. 3-37(a)に示した程度観測されるためには、その伝導がマイクロメートル程度の平均自由行程を持たなければならないことがわかる。そのため、トポロジカルな要因とは無関係な転位の伝導状態、例えば刃状転位のダングリングボンドや歪に由来する伝導が存在したとしても、それらの効果は定量的にいて観測されるとは考えにくい。

以上のことから、試料 B の低温における電気抵抗率の変化は、トポロジカルに保護された長い平均自由行程をもつ一次元状態によるものであると考えられる。

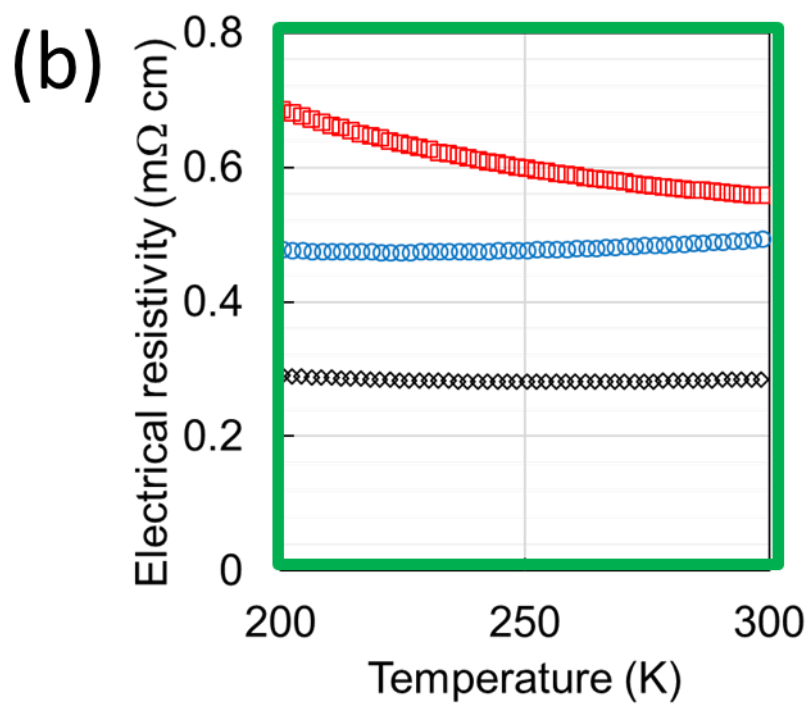
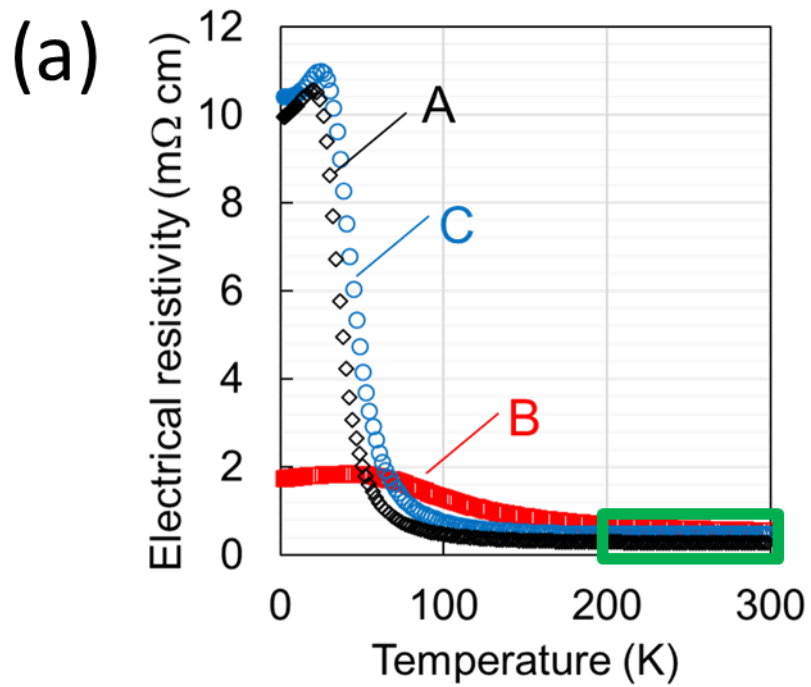


Fig. 3-37 試料 A, B, C の 2~300 K における電気抵抗率

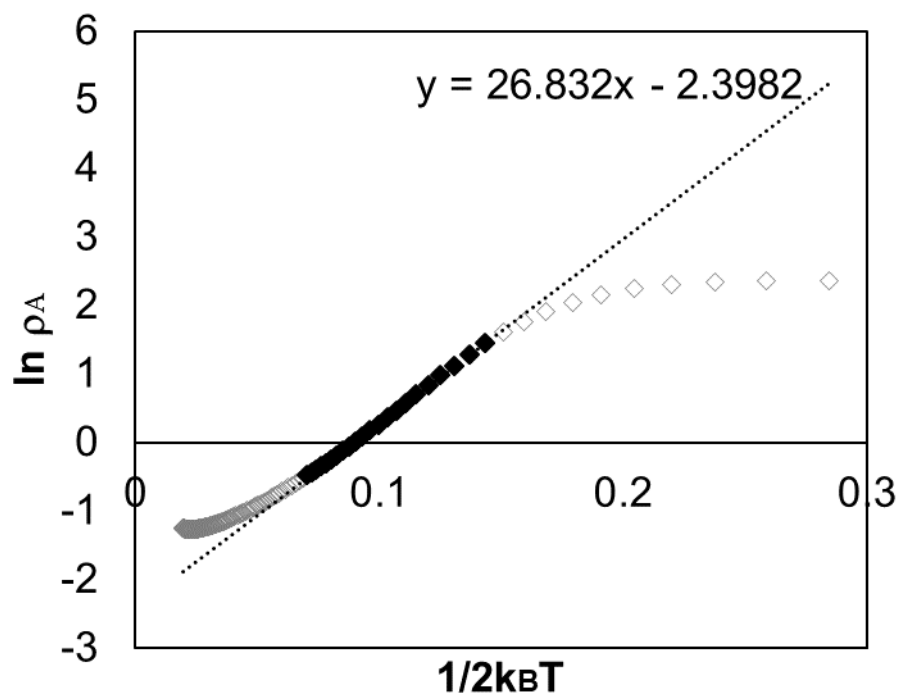


Fig. 3-38 試料 A の電気抵抗率のアレニウスプロット

Fig. 3-39 に、試料 A, B, D の 2~300 K における電気抵抗率測定を行った結果を示した。試料 A, B に関しては、Fig. 3-37 と同じ結果である。試料 D においては、付近の転位組織の観察を行っていないため、Fig. 3-37 の試料 A~C の結果とは分けて示した。試料 D は、100 K 以上ではおおむね試料 B と同じ電気抵抗率の温度依存性を示すが、それ以下においては、試料 B ほどの減少は見せず、2 K におけるおよそ $4.5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ まで緩やかに電気抵抗率が増加している。これは、試料 D の電気抵抗率測定方向が導入された刃状転位に垂直方向であるために、刃状転位からの伝導の寄与がなくなったためであろうと考えられる。試料 D は試料 A と比較すると低い電気抵抗率を示しており、これは 2 章で記したマクロスコピックなサイズの試料における同様の測定とは逆の結果である。この原因については定かではないが、考えられる要因を以下に三つ述べる。

一つ目の要因として、測定方向に対して垂直ではない転位線の効果が考えられる。試料 D の電気抵抗率の測定方向は、刃状転位に対して垂直であるが、らせん転位や混合転位に対しては必ずしも垂直ではない。これらの伝導の寄与が結果に現れている可能性がある。マクロスコピックなサイズの試料において同様の効果が現れなかった理由としては、メゾスコピックサイズ試料においては転位密度が特に高いと考えられる領域から試料を切り出しているために、運動を阻害されたらせん転位が交差すべりを起こし、電気抵抗率測定方向に垂直でない転位線が多くなっているのではないかと考えられるが、確たる証拠はない。

二つ目の要因としては、変形による格子回転に伴って、他のすべり系のシュミッド因子が大きくなり、結晶学的には等価な、別のバーガスベクトルをもった転位（主なバーガスベクトルを [101] 方向としたときの、[011] 方向や [110] 方向）が導入されているのではないかというものがある。マクロスコピックなサイズの試料における変形では、第 2 章で述べたように今回の試料 B とは圧縮方位が異なっており、この違いにより変形が進展したときのシュミッド因子の変化の仕方に違いが生じ、試料 B よりも他のバーガスベクトルを持った転位の導入が少ないために刃状転位垂直方向の抵抗が増加したのではないかと考えられるが、これに関しても確たる証拠はない。

三つ目の要因としては、導入されたトポロジカルに保護された伝導転位状態同士の相互作用の影響が考えられる。文献[15]において、伝導転位同士が小傾角粒界をなすほどに距離を近づけた場合、一次元ギャップレス状態のカップリングが起こり、小傾角粒界に沿って二次元的なギャップレス状態が生じることが予測されている。今、試料 B 中には先に示した通り無数の小傾角粒界が導入されており、この粒界に沿って二次元のギャップレス状態が生じている可能性がある。この二次元粒界は測定方向に対して垂直ではないために、その効果が結果に現れている可能性が考えられる。

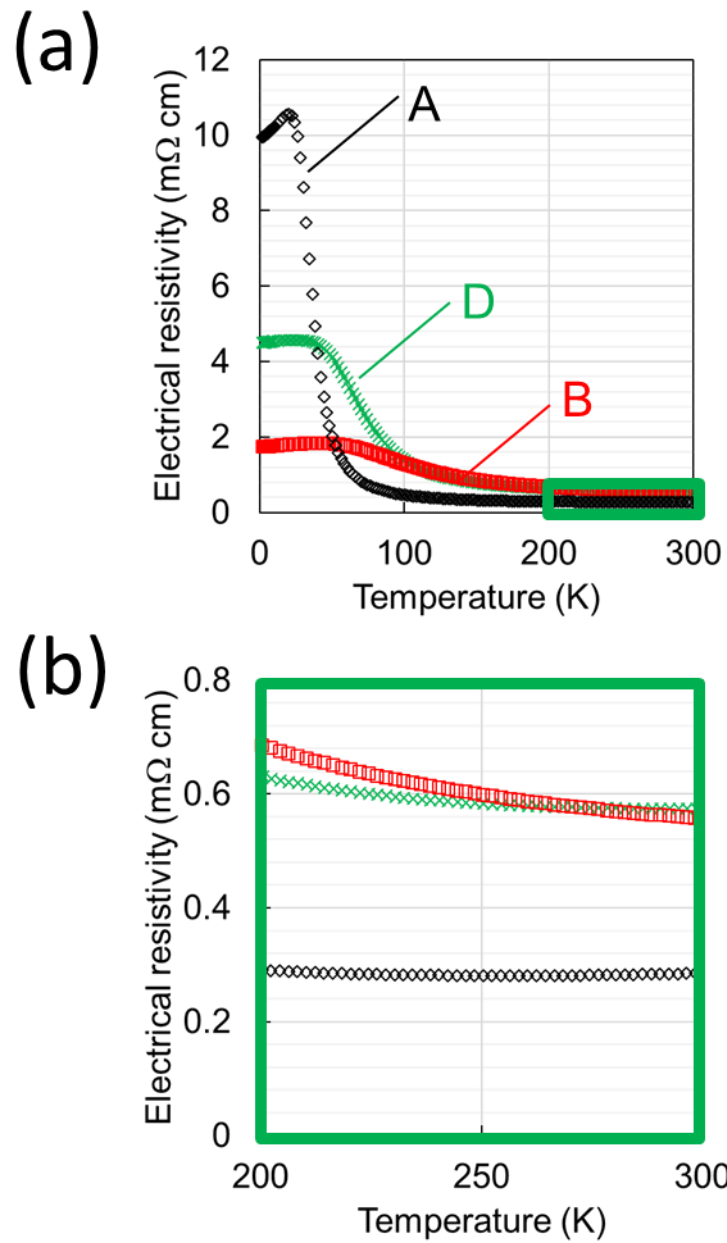


Fig. 3-39 試料 A, B, D の 2~300 K における電気抵抗率

3.5.3 まとめ

転位をほとんど含まない試料 A、バーガースベクトル $1/2[101]$ の転位を密に有する試料 B、バーガースベクトル $[1\bar{1}0]$ の転位を密に有する試料 C およびバーガースベクトル $1/2[101]$ の転位の刃状転位方向に垂直な試料 D を用意し、電気抵抗率の温度依存性を測定した。すべての試料の電流端子間距離は約 $10\ \mu\text{m}$ である。

理論予測[5]通りに試料 B の転位が伝導性を有し、試料 C の転位が伝導性を有さないならば、試料 A は通常の Bi-Sb と同じ電気抵抗率を持ち、試料 B は試料 A よりも低い電気抵抗率を持ち、試料 C, D は試料 A よりも高い電気抵抗率をもつと予測される。

結果として、試料 A はほとんど先行研究と同様の電気抵抗率温度依存性を示し、試料 B は 2 K において試料 A の約 6 分の 1 程度の電気抵抗率を示し、試料 C は試料 A よりもわずかに高い電気抵抗率を示した。これらはすべて転位にトポロジカルに保護された伝導状態が生じると考えたときの予測結果と一致している。試料 D においては、予測とは異なり、試料 B よりも高く試料 A よりも低い電気抵抗率を示した。この原因は不明であるが、らせん転位の交差すべりや他のバーガースベクトルを持った転位の影響ではないかと考えている。

3.6 小括

転位が試料全体を貫通していると考えられる全長およそ10 μm の Bi-Sb 単結晶において、伝導転位の効果をより直接的に観測することを目指した。

数百マイクロメートル四方のサイズで Sb 濃度が均一な領域を有する Bi-Sb 結晶を作成し、変形を加えない試料を A、変形により $\mathbf{b} = 1/2\langle 110 \rangle$ の転位を導入した試料を B、変形により $\mathbf{b} = \langle 1\bar{1}0 \rangle$ の転位を導入した試料を C とした。Simple Rhombohedral 表示では、試料 B の転位は $\mathbf{b} = \langle 100 \rangle$ であり伝導転位形成の条件を満たし、試料 C の転位は $\mathbf{b} = \langle 1\bar{1}0 \rangle$ であり伝導転位形成の条件を満たさない。

試料 A~C を全長およそ10 μm サイズに加工し、電気抵抗率測定用に端子付けを行った。この試料の付近で TEM 観察を行った結果、試料 A 中には目に見える転位は存在せず、試料 B および試料 C 中には転位密度 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度の密な転位が導入されていることがわかった。電気抵抗率の温度依存性を測定した結果、試料 A は先行研究の結果に合致するような結果を示し、試料 B は 2 K において試料 A の約 6 倍もの電気伝導率を示した。また、試料 C は全温度域において試料 A よりもわずかに高い電気抵抗率を示した。これらの結果はすべて伝導転位導入による効果と一致している。

別に、(111)面内において試料 B に垂直な方向に切り出した試料においても同様の測定を行った。この試料の電気抵抗率は 2 K において試料 A と試料 B の中間的な値を示した。この原因は不明であるが、他のバーガースベクトルを持った転位や刃状転位ではない転位の影響ではないかと考えられる。

参考文献

1. A. Nakamura *et al.*, *Acta. Mater.* **53**, 455-462 (2003).
2. F. W. Young, Jr., *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 192.
3. 本橋嘉信、大竹周一：日本金属学会誌 **37** (1973) 978.
4. 大竹周一、本橋嘉信：日本金属学会誌 **37** (1973) 44.
5. Y. Ran *et al.*, *Nat. Phys.* **5** (2009) 298.
6. <http://www.vector.co.jp/soft/win95/edu/se349903.html>
7. J. D. Livingston, *Acta. Met.*, **10** (1962) 229.
8. R. M. Langford *et al.*, *Microelectronic Engineering* **84** (2007) 784-788.
9. B. Lenoir *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 89.
10. A.A. Taskin and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **80**, 085303 (2009).
11. T. Hirahara *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 165422 (2010).
12. A. A. Taskin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 016801 (2011).
13. I. Knez, R. R. Du and G. Sllivan, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 136603.
14. L. Du *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 096802.
15. R.-J. Slager *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 245406 (2016).

第四章 総括

トポロジカル絶縁体とは、バンドギャップを有するバルクと、ヘリカルにスピン偏極したディラックコーンのような分散を有する表面/エッジ状態によって特徴づけられる物質である。三次元トポロジカル絶縁体は表面に二次元的な伝導状態を有し、二次元トポロジカル絶縁体はエッジに一次元的な伝導状態を有する。これらの伝導状態は、電子のスピン向きと運動方向が相互に関連付けられており、弾性散乱によって運動方向を 180° 変える場合には、スピンの向きも反転する必要がある。つまり、トポロジカル絶縁体の表面/エッジ上の伝導状態においては、スピンの向きおよびエネルギーを変えないような完全後方散乱は起こりえない。三次元トポロジカル絶縁体の表面状態は二次元的であるので、完全後方散乱以外の弾性散乱は起こりうるが、一次元的なエッジ状態においては、非磁性の不純物による弾性散乱のすべてが禁止されることになる。通常、このような一次元伝導状態を実現するためには、量子井戸構造などの特殊な構造を用いて二次元トポロジカル絶縁体を作成する必要があったが、近年、三次元トポロジカル絶縁体中の一定の条件を満たす転位に沿っても、このような一次元伝導状態が実現されることが、理論的に予測された。

本研究の目的は、三次元トポロジカル絶縁体中の転位に沿った一次元伝導状態の発現を実験的に証明することである。このような転位は、多く層状構造からなるトポロジカル絶縁体には、構造的に導入されにくいものであると予測される。そのため、層内の結合と層間の結合の差が比較的小さい物質である **Bi-Sb** トポロジカル絶縁体を研究物質として用いた。実在する三次元トポロジカル絶縁体中に条件を満たす転位が導入されること、およびその転位が特殊な伝導状態を伴うことを証明するために、透過型電子顕微鏡によって結晶中に導入された転位の構造を観察し、物理特性測定装置により転位が導入された結晶の電気的な性質を調べた。

第二章 マクロスコピックな系における Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の電気伝導に関する研究

塑性変形によって導入される転位の多くは結晶中のフランク・リード源から発生したものであり、その多くが元来ループ構造を作っている。発生後の転位の運動様式は物質によってさまざまであるが、一般的に言って、ミリメートル以上のマクロスコピックなサイズの試料内部を転位が貫通している確率は低いと考えられる。つまり、マクロスコピックなサイズの試料に導入された転位の伝導は、バルクと完全に並列なものにはならず、直列と並列が入り混じったようなものであると考えられる。このような状況においても、転位による伝導がバルクによる伝導と比較して同程度以上のものであるならば、伝導転位の伝導の効果は検出可能なはずである。Landauer-Buttiker の式によって導入された転位の電気抵抗率を見積もると、バルクの電気抵抗および伝導転位上のキャリアの非弾性散乱長が充分大きくなる液体ヘリウム温度付近においては、転位密度が $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度の場合、転位による電気抵抗率とバルクの電気抵抗率が同程度になることがわかった。以下に行われた実験の要点をまとめる。

- ・塑性変形を施した試料の組織を透過型電子顕微鏡により観察したところ、伝導転位の条件を満たす転位の導入が確認された。
- ・同転位は、刃状転位方向に長い形で導入されていることが分かった。
- ・導入された刃状転位線方向に、電気抵抗率の測定を行ったところ、電気抵抗率の減少が観測された。
- ・導入された刃状転位線垂直方向には、電気抵抗率の減少は観測されなかった。
- ・Hall 測定によりキャリア密度を見積もった結果から、電気伝導率の増大（電気抵抗率の減少）はバルクキャリアによるものではないことがわかった。
- ・上記の結果から、電気伝導率の増大は、転位の伝導による効果であると考えられる。
- ・単すべり系と三重すべり系で電気伝導率の増大に大きな違いが生じなかったことから、電気伝導率の増大は、貫通転位の影響ではないと考えられる。

第三章 メゾスコピックな系における Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の電気伝導に関する研究

第二章では、ミリメートルオーダーの結晶に導入された転位の効果について調べ、転位の伝導によるものと考えられる電気抵抗率の変化を検出した。本章ではそれをおし進め、転位が試料全体を貫通していると考えられるメゾスコピックな結晶において、伝導転位の効果をより直接的に観測することを目指した。以下に行われた実験の要点をまとめる。

- ・塑性変形による転位を導入していない試料 A、塑性変形により伝導転位の条件を満たす転位を導入した試料 B、塑性変形により伝導転位の条件を満たさない転位を導入した試料 C を作成した。

- ・試料 A, B, C からそれぞれ、イオンビームによって透過型電子顕微鏡による観察のための試料を切り出し、透過型電子顕微鏡によって組織の観察を行ったところ、試料 A 内では転位が観察されず、試料 B 内では $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度の密度の転位が観察され、試料 C 内では $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度の密度の転位が観察された。

- ・透過型電子顕微鏡による観察場所とほとんど同等の転位が導入されていると考えられる位置から、試料 A, B, C それぞれにおいて、電気抵抗率測定用のおよそ $10 \mu\text{m}$ サイズの試料を切り出し、電気抵抗率を測定した。

- ・試料 A は、通常の Bi-Sb に類似した電気抵抗率温度依存性を示した。

- ・試料 B は、低温域において大きな電気抵抗率の減少が観測された。この電気抵抗は、定量的に見積もられる伝導転位の電気抵抗とオーダーで一致していた。

- ・試料 C は、試料 A と似た電気抵抗率温度依存性を示したが、全温度域において試料 A よりも高い電気抵抗率を示した。

以上、第二章と第三章に述べた結果から、Bi-Sbに塑性変形によって一定の条件を満たす転位を導入した場合、全体の電気伝導率が大きく向上することがわかった。転位の導入によってバルクのキャリア密度が減少すること、電気伝導度の向上には異方性があることから、これがバルクを流れるキャリアの影響でないことは明らかである。定量的な見積もりから、トポロジカル絶縁体の表面状態の寄与である可能性も否定され、したがって転位の影響で電気伝導率が向上していると考えるのが妥当である。バーガースベクトルが伝導転位形成の条件を満たさないような同程度の密度の転位を導入したとき、伝導率の向上は観測されなかったことから、この効果は、転位のバーガースベクトルとバルクのバンド反転の条件が重なったことによって現れるトポロジカルに保護された転位上の伝導状態によるものであると考えられる。実験結果は、マイクロメートルオーダーの非弾性散乱長を用いた一次元的な電気伝導率の定量的な見積もりとも一致しており、この伝導状態が時間反転対称性によって保護された長い平均自由行程を持つことを示唆している。

Appendix 1

第三章では、トポロジカル絶縁体試料のメゾスコピックサイズへの加工という方法を用いて伝導転位導入の効果を直接的に検出することを目的とした。トポロジカル絶縁体領域のメゾスコピックサイズへの加工方法として、結晶育成の観点からこれをなそうという試みを行ったため、それについて述べる。なお、今回の試みはどれも成功には至らなかったため、付録としてここに記す。

メゾスコピックなサイズの **Bi-Sb** を作成する目的は、**Bi-Sb** に取り付けられた電極間を転位が貫通しているような状況を作り出すことである。つまり、絶縁体領域のみがメゾスコピックなサイズであればよく、必ずしも全体の試料サイズがメゾスコピックである必要はない。**Bi-Sb** は **Sb** 濃度によって絶縁性が変わり、トポロジカル絶縁体領域外の濃度においてはバンドギャップを持たない半金属である。この半金属領域を電極として用いれば、望む測定ができるのではないかと考え、試料作製を行った。具体的には、**Fig. A1-1** に示したような、トポロジカル絶縁体濃度域に収まったメゾスコピックな厚さの結晶が、半金属濃度域の結晶に挟まれているような構造である。

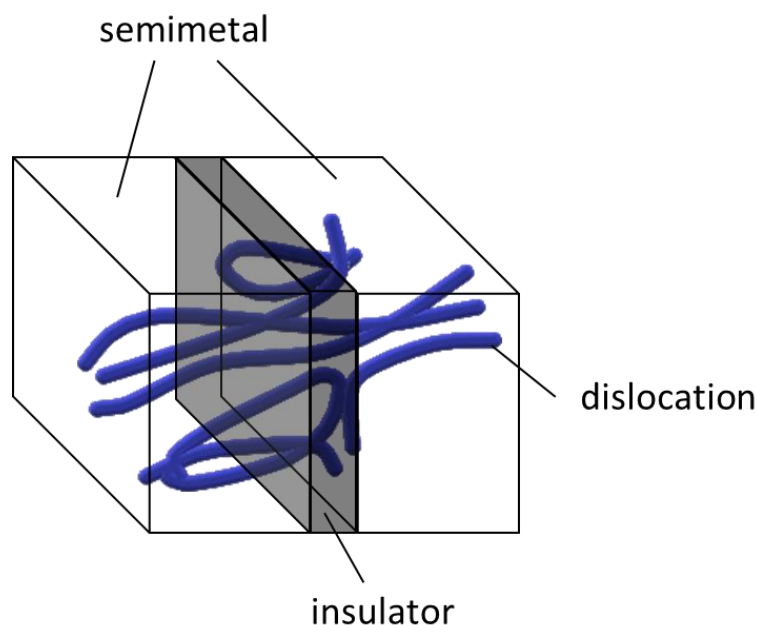


Fig. A1-1 絶縁体領域を転位が貫通しているような試料

Fig. A1-1 のような構造ができれば、絶縁体中の伝導転位は接触抵抗のない二つの半金属電極間を貫通することになる。つまり、転位が導入されていない試料では絶縁体領域に阻まれていた伝導が、伝導転位によって絶縁体領域を通過できるようになるため、電気抵抗に大きな違いが現れるはずである。このような構造作製のために試みた方法は主に二つある。

一つは、これまでの結晶育成によってできた高 Sb 濃度領域と低 Sb 濃度領域が交互に現れるような構造を利用し、高 Sb 濃度領域の Sb 濃度を 22 at.%以上に、低 Sb 濃度領域の Sb 濃度を 7 at.%以下にするという方法である。この場合、高 Sb 濃度領域と低 Sb 濃度領域の間ではある程度連続的に Sb 濃度が増加していると考えられ、そこには極狭いトポロジカル絶縁体領域が存在しているはずである。縞状の構造は、 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向に沿って優先成長が起こることにより生じるため、転位線方向 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ の転位は狭いトポロジカル絶縁体領域を横切るように導入される。

もう一つの方法は、Sb 単結晶を種結晶として Bi を成長させ、その境界に生じると考えられるトポロジカル絶縁体領域を利用するという方法である。

一つ目の方法に関しては、新たに試料を作成する必要はなく、3.2.2 節に述べた母合金濃度 11 および 15 at.%の試料について、Sb 濃度の空間的な傾斜を調べた。その結果を Fig. A1-2 に示す。Fig. A1-2 は、母合金濃度 15 at.%の試料の EPMA による Sb 濃度マッピングおよび定量分析の結果である。トポロジカル絶縁体濃度域に収まっている範囲は、およそ $20 \mu\text{m}$ 程度であり、Fig. 3-10 に示した母合金 Sb 濃度 11 at.%の試料の場合と、トポロジカル絶縁体濃度域の範囲に大きな違いはみられない。母合金濃度を上げれば高濃度領域の Sb 濃度は上がるが、高濃度領域と低濃度領域の狭間の空間的な Sb 濃度傾斜はそれほど変わらず、単に狭間領域の空間的な広がりが大きくなるものと思われる。以上より、幅 $20 \mu\text{m}$ 程度のトポロジカル絶縁体試料を得たが、この方法で得られた結晶にはいくつかの問題点がある。まず、Fig. A1-2 からわかるように、マクロにみると、Sb 濃度の縞状の構造は、同じ(111)面内においても同一方向にのみ導入されているわけではない。また、マイクロメートルスケールで観察すると、この試料のトポロジカル絶縁体領域はあまり直線的ではないことがわかる。加えて、[111]方向に成長が進むと、前節で述べたように縞状の構造は消え去り、ファセット成長に対応した高 Sb 濃度分布が現れるため、[111]方向にあまり大きなサイズの試料を得ることができない。Fig. A1-3 に、母合金濃度 15 at.%で作成した試料の無変形および 14%変形試料の電気抵抗温度依存性の測定結果を示した。電気抵抗は室温の値を 1 として規格化してある。変形試料の変形量に関しては、変形前後の比で記したが、変形後は試料が大きく傾いたため、値はあまり正確ではない。試料サイズはミリメートルオーダーであるが、半金属と絶縁体の繰り返し構造になっている場合、低温における電気抵抗はほとんど絶縁体部分によって決定されるため、十分な密度の伝導転位が絶縁体領域を貫通して入れば顕著な効果が観測され

るはずである。しかしながら、測定結果には顕著な違いは見られなかった。この原因としては、上に述べたような試料の問題点がかかわっているものと考えられる。

上記試料の問題点を解決するため、二つめの試料育成方法で結晶試料の作成を行った。純度 99.9999%の Sb を原料として Sb 単結晶を育成した。これに塑性変形を加え、転位を導入した。真空封入後、600°Cで 5 min アニールし、表面を清浄にした。Sb の融点は大気圧で 630.6°Cであるが、真空中で 600°Cで 3 h アニールすると、Sb の単結晶は消失していた。5 min のアニールでも表面に凸凹ができていたため、融点以下の温度でも表面から気化したものと思われる。アニールによって清浄表面を得た Sb の(11 $\bar{2}$)面に、融解した Bi を接触させ、冷却、凝固させた。Sb のアニールから Bi との接触、凝固までは真空中で行われたため、Bi/Sb 界面の清浄性はある程度保たれているはずである。その後、試料を取り出しゾーンメルティング炉の中へ設置した。ゾーンメルティング炉の中で Sb に付着した Bi を融解させ、一方向に引き上げて結晶成長させた。取り出した結晶を観察した結果、Bi の成長方向は種結晶である Sb と一致していないことが分かった。格子定数の差異が大きすぎるものが原因であると考えられるため、単体 Sb の代わりに Sb リッチな Bi-Sb を用いれば成功する可能性はあるが、あまり効率的な試料作製方法ではないと考え断念した。

以上の方法は、上に述べた理由により本研究では成功に至らなかった。方法を改善すれば成功の余地はあると考えるが、Sb 濃度の異なる結晶域と格子整合することによってかかる歪の影響など、留意すべき点は多い。

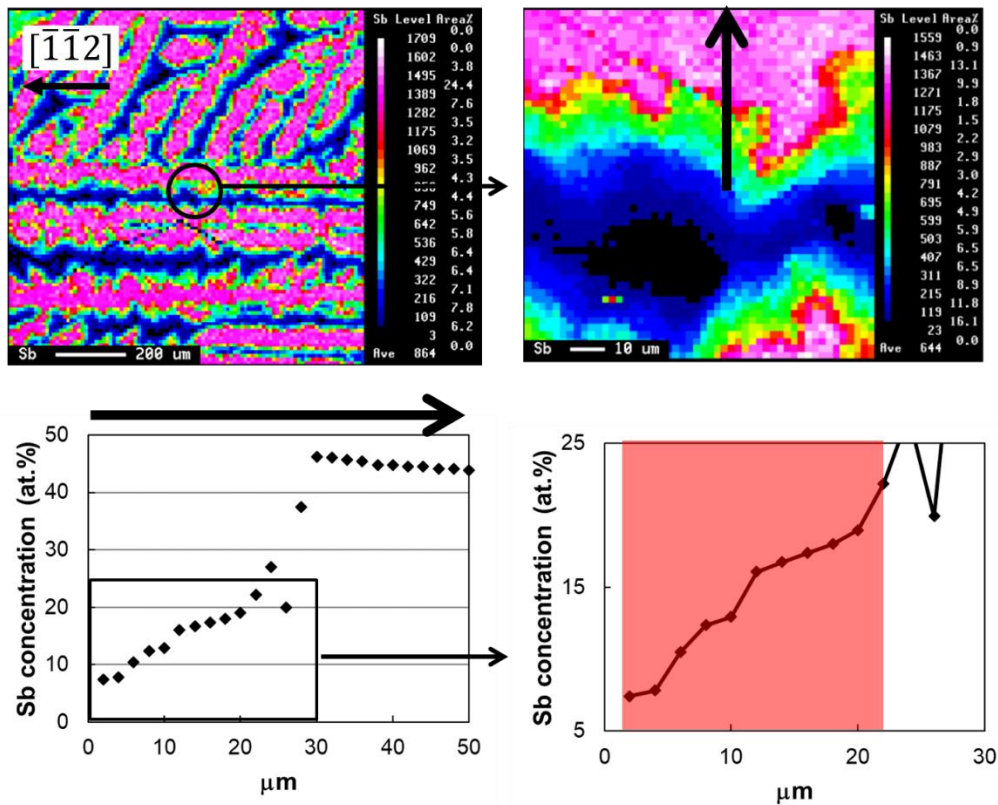


Fig. A1-2 母合金濃度 15 at.%の試料の Sb 濃度マッピング

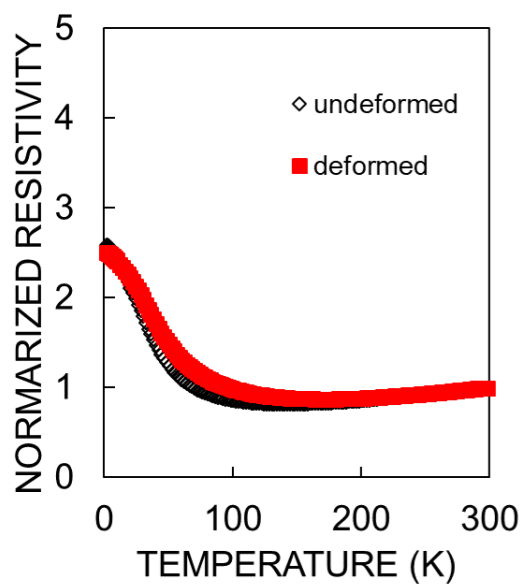


Fig. A1-3 母合金濃度 15 at.%で作成した試料の無変形および 14%変形試料の電気抵抗温度依存性

Appendix 2

本編ではトポロジカル絶縁体組成の **Bi-Sb** に転位を導入し、その電気特性を調べた。トポロジカル絶縁体組成にないときの同結晶構造の転位の効果を調べるために、単体 **Bi** に転位を導入し電気抵抗の温度依存性を調べたときの結果をここに記す。

単体 **Bi** に、Fig. 3.13 の B 方向に圧縮変形を加えた。0%, 5%, 10%の圧縮歪を加えた三種類の試料を用意し、それぞれの試料について、導入された刃状転位と平行および垂直方向に電気抵抗の温度依存性測定を行った。測定試料は数ミリメートルサイズのマクロスコピックなものである。

Fig. A2-1 に測定結果を示した。縦軸の電気抵抗値は、サイズ測定に伴う不確かさをキャンセルするために 300 K の値で規格化してある。どの測定試料においても、**Bi-Sb** の場合と比較して、測定温度域での測定不確かさが大きく、温度依存性曲線が滑らかではない。これは、**Bi** が半金属であるために電気抵抗の値が小さく、使用した測定装置での電圧降下測定に不向きであったためである。測定結果に関して、最も加えた歪の大きい 10%試料が、最も大きな電気抵抗を示しているように思われるが、その差は測定誤差に対して明白なものとはいえない。

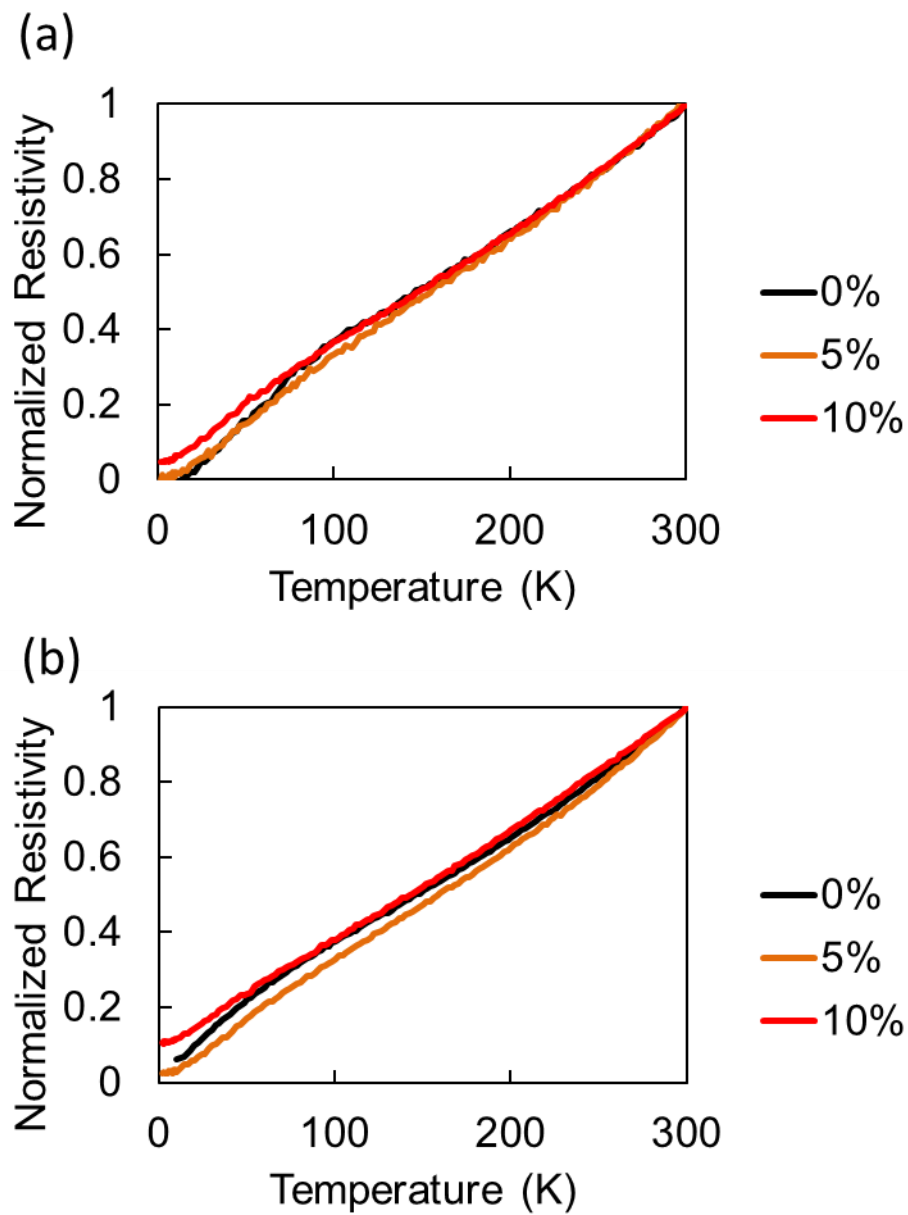


Fig. A2-1 塑性変形を施した単体 Bi の規格化電気抵抗温度依存性
 (a)刃状転位に平行な方向、(b)刃状転位に垂直な方向

Appendix 3

第2章および第3章で言及したように、TEM 観察用試料作製段階での試料の薄膜化に伴って、転位の再配列が起こっている可能性がある。ここに、薄膜化によって転位の移動が起こっていると考える根拠となる結果を示す。

Fig. A3-1 に示したように、およそ $8.5\ \mu\text{m}$ 離れた位置から TEM 観察用試料 1 および 2 を FIB によって切り出し、それぞれ異なる厚さに加工して TEM 観察を行った。試料厚さは、FIB-SEM 付属の SEM によって観察し決定したが、角度調節や分解能、場所による厚さの変化等の問題から、精度はあまりよくない。試料 1 および試料 2 の厚さは、それぞれ大まかに $200\ \text{nm}$ および $100\ \text{nm}$ 程度であると見積もられた。

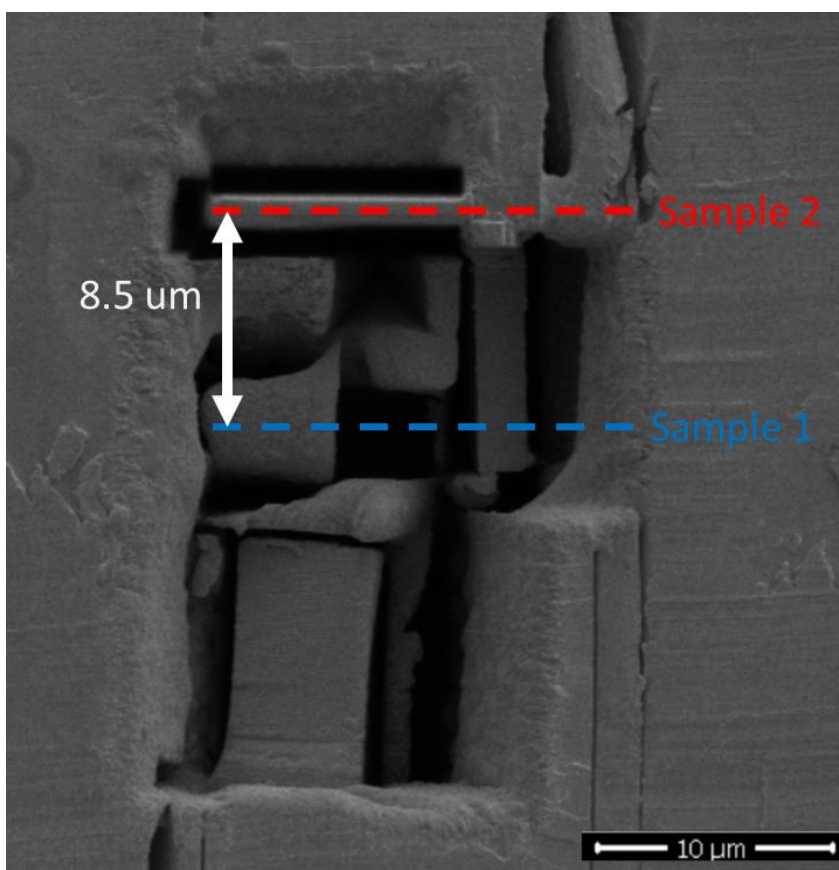


Fig. A3-1 $8.5\ \mu\text{m}$ 離れた位置から切り出された TEM 観察用試料 1 および 2

試料 1 および 2 の TEM 観察結果を Fig. A3-2 および Fig. A3-3 に示した。導入された刃状転位に垂直な面を薄膜化し、TEM 観察を行っている。Fig. A3-2(a)と(b)の明視野像を比較すると、試料厚さが大きい試料 1 の方が、観察される粒界の密度が高いことがわかる。これらの粒界の向きは、刃状転位線方向および刃状転位のバーガースペクトル方向に垂直な方向であり、刃状転位が転位周りの格子歪を緩和するために最安定な位置関係を取り、小傾角粒界をなしているものと考えられる。試料厚さの大きい試料 1 の方が高い小傾角粒界の密度を持つことは、Fig. A3-2 および Fig. A3-3 の回折像からも見て取れる。どの回折像においても、格子のわずかな回転に対応する回折像の回転が観察されるが、試料 1 と 2 を比較すると、明らかに試料 1 においてより多くのスポットが回転しているのがわかる。これらの結果は、試料厚さを薄くすることで小傾角粒界の密度が減少すること、つまり小傾角粒界をなす転位の密度が減少することを示しており、試料の薄膜化によって転位の移動が促進されていることを示唆している。

Fig. A3-4 に試料 2 の FIB 加工端近くの TEM 明視野像を示した。電子線がほとんど透過していない黒い部分は、イオンビームによって TEM 観察可能な厚さまで薄膜化していない領域である。つまり黒い領域は、イオンビームによる加工によって生じた構造であるが、Fig. A3-4(b)に示したように、転位は明らかにこの試料端に沿って配列しているのがわかる。この観察結果は、転位が試料加工後に試料内を移動していることを示している。

以上述べた通り、TEM 観察用試料内の転位の構造と、電気抵抗測定を行った試料内の転位の構造が同一ではない可能性に留意する必要がある。この原因としては、薄膜化により転位の長さが短くなり運動の摩擦が小さくなること、および試料表面が近いために転位が移動し表面から抜け出しうることが考えられる。

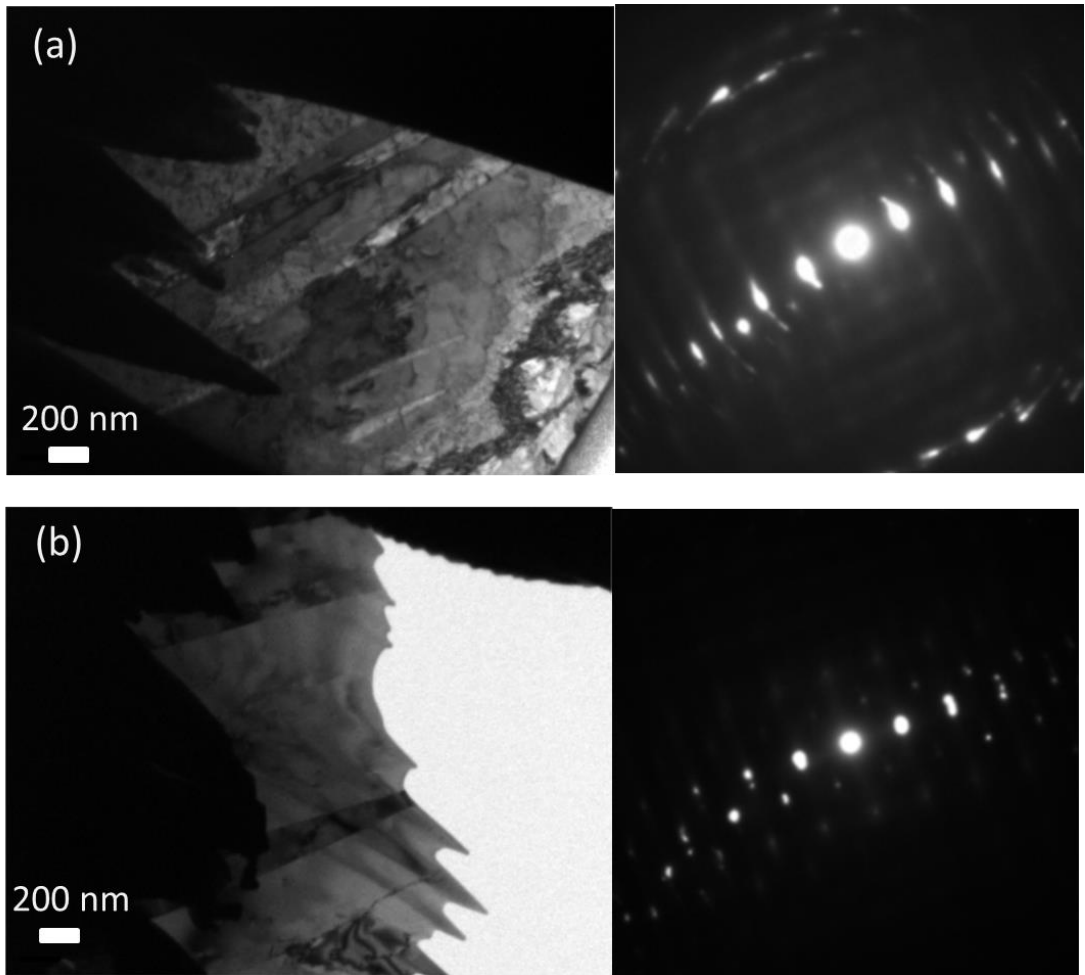


Fig. A3-2 (a)試料 1 および(b)試料 2 の TEM 明視野像とそのときの回折像

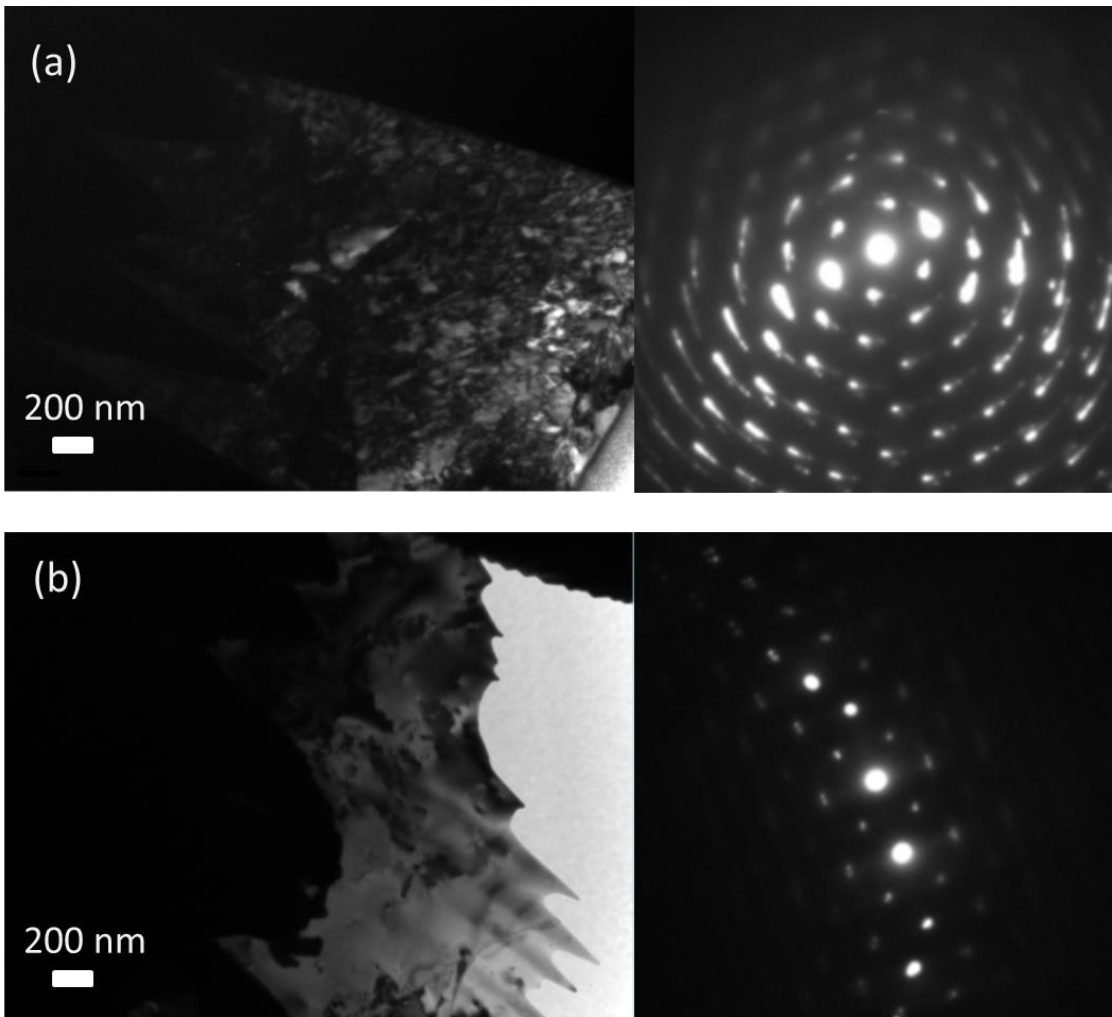


Fig. A3-3 (a)試料 1 および(b)試料 2 の TEM 明視野像とそのときの回折像

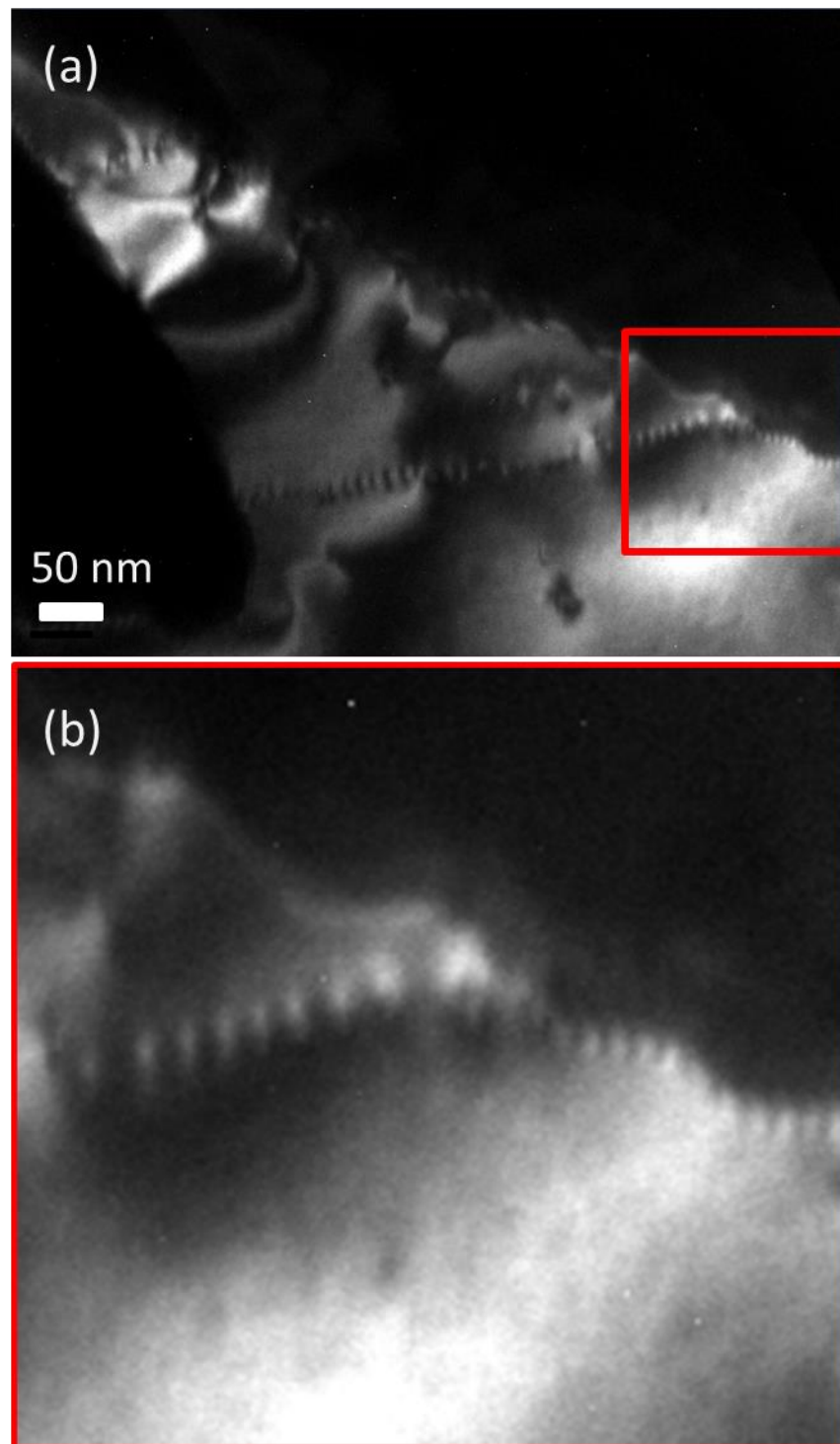


Fig. A3-4 試料 2 の一部の TEM 明視野像

謝辞

本研究の遂行にあたり、熱心な指導と有益な助言を賜りました東京大学生産技術研究所枝川圭一教授、徳本有紀講師に心より御礼申し上げます。

本論文の副査として有益な助言を賜りました東京大学幾原雄一教授、木村薫教授、梅野宜崇准教授、長汐晃輔准教授に心より御礼申し上げます。

実験装置の御指導、研究に関する助言などを賜りました枝川研究室上村祥史助教授、研究室内外における活動を支えてくださいました片倉智技官に、心よりの感謝を申し上げます。

研究室における活動を支えてくださった、東京大学枝川研究室の服部裕也君、藤川裕恭君に厚く御礼申し上げます。

この研究は、東京大学低温センター共同利用研究室を使用して実施されました。また、本研究は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（筑波大学微細加工プラットフォーム）の支援を受けて実施されました。心よりお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、独立行政法人日本学術振興会より特別研究員（DC2、工学 18J13570）として財政的なサポートを賜りました。深く感謝いたします。

本実験の遂行にあたり、お世話になりました全ての皆さまに、心より御礼申し上げます。