

博士論文

$\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  トポロジカル絶縁体の  
バルク絶縁体化と表面状態に関する研究

服部 裕也

# 目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 整数量子ホール効果の発見と歴史的進展.....	1
1.1.1 整数量子ホール効果の発見.....	1
1.1.2 ベリー位相・ベリー曲率・ベリー接続.....	3
1.1.3 ホール伝導率 $\sigma_{xy}$ の量子化と TKNN 数.....	5
1.2 トポロジカル絶縁体の発見と他分野との関係.....	8
1.2.1 1 次元 TI の端状態.....	8
1.2.2 2 次元・3 次元での Z2 指数.....	12
1.2.3 トポロジカル絶縁体と他分野の関係.....	15
1.3 トポロジカル絶縁体の応用研究.....	16
1.3.1 スピン流発生物質としての TI.....	16
1.3.2 TI 表面状態を利用した磁化反転デバイス.....	17
1.4 バルク絶縁体化の実例および Pb 系トポロジカル絶縁体.....	18
1.4.1 BSTS 系 TI のバルク絶縁体化と輸送測定が与える情報.....	18
1.4.2 Pb 系トポロジカル絶縁体の長所と短所.....	20
1.5 本研究の目的および本論文の構成.....	23
参考文献.....	24
第 2 章 Pb(Bi,Sb) <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> 単結晶作製法およびバルク絶縁体化.....	26
2.1 緒言.....	26
2.2 実験方法.....	26
2.3 結果および考察.....	29
2.3.1 ストイキオメトリック凝固による結晶合成.....	29
2.3.2 ノンストイキオメトリック凝固による Pb(Bi,Sb) <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> 単結晶作製.....	35
2.3.3 抵抗測定解析からのバルクバンド構造・伝導機構の考察.....	35
2.4 まとめ.....	43
参考文献.....	44
第 3 章 ナノフレーク測定による表面バンドの評価.....	45
3.1 緒言.....	45
3.2 実験方法.....	45
3.3 結果および考察.....	47
3.3.1 電気抵抗率のサンプル厚さ $t$ 依存性.....	47
3.3.2 ナノフレークにおいて観測された弱反局在.....	48

3.3.3 量子振動解析による諸輸送特性の解明.....	55
参考文献.....	60
第4章 STSによる表面・バルク分散関係の決定.....	61
4.1 緒言.....	61
4.2 実験方法.....	61
4.3 結果および考察.....	64
4.3.1 Pb(Bi <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> (x=0.79)サンプルでの表面バンドの評価.....	64
4.3.2 バルクバンドに関する情報.....	71
4.3.3 バンド描像のまとめ.....	73
4.4 まとめ.....	75
参考文献.....	77
第5章 更なるバルク絶縁体化にむけた Se オーダリング構造の実現と構造評価.....	79
5.1 緒言.....	79
5.2 実験方法.....	80
5.3 結果および考察.....	82
5.3.1 走査型透過電子顕微鏡による構造決定.....	82
5.3.2 粉末 X 線回折による Se オーダリング構造の定量評価.....	86
5.4 まとめ.....	89
参考文献.....	91
第6章 総括.....	92
謝辞.....	96
付録.....	97
他のサンプルで観測された量子振動の一例.....	97
弱反局在の解析に用いたプログラム (python2.7).....	98
STEM 像の分解能向上に用いた Richardson-Lucy 法.....	100
パッケージのバージョン情報.....	101

## 第1章 序論

2005年に理論的提唱がなされ [1]、2007年に実験的に存在が確認された [2] トポロジカル絶縁体 (Topological Insulator, TI) は現在物性物理分野で最も盛んに研究されている物質のうちの1つである。トポロジカル絶縁体の名前が示すようにバルクバンドには 0.1 ~ 0.4 eV 程度のギャップが存在するが、この値は他の半導体と比べると小さい値である。実際、トポロジカル絶縁体の長所はバルクバンド構造ではなく、特異な表面バンドにある。この表面状態は  $E$ - $k$  分散関係において線形な、つまり  $E = \hbar v_F k$  関係をもつ。これはディラック方程式において  $m_D = 0$  としたときの解と相似であるため、ディラック電子系といわれる。TI と同様に近年注目を集めるグラフェンもディラック電子系の1種であるが、トポロジカル絶縁体の表面状態はスピン縮退をしていないという点でグラフェンと異なる。そのためトポロジカル絶縁体表面状態に電場や磁場をかけることで、スピン偏極した電流を発生させることが容易にできる。この性質を利用したスピンドバイスへの応用は、TI の応用技術の中で特に有望な技術であると考えられる。

また TI は非常に面白い学術テーマであるが、その数学的・物理的難解さから敷居が高いテーマに思われることが多い。そこで本章では 1.1 物性物理の歴史的見地、1.2 TI と他分野のアナロジーに着目する見地、1.3 応用研究的見地の3つの立場から TI を記述する。つまり TI には歴史的、分野横断的、応用的な面白さがある。「非自明なトポロジー」や「ドーナツの穴」といった抽象的な概念が、トポロジカル絶縁体の電子物性とどう関係しているのかを明らかにする。そして 1.4 節では本研究で扱う  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  TI の性質を紹介する。

### 1.1 整数量子ホール効果の発見と歴史的進展

#### 1.1.1 整数量子ホール効果の発見

Fig. 1-1 に 1980 年に Klitzing らが発見した整数ホール量子効果を示す。ここで縦軸はホール電圧(V)、横軸はゲート電圧である。彼らは

$$\sigma_{xy} = -N \frac{e^2}{h}$$

となっていることを示しただけでなく、この量子化が各ランダウインデックスに属する電子の縮退によって起こることを示した。各ランダウレベルの縮退度は

$$N_L = \frac{eB}{h}$$

であり、ホール伝導率と電子数の間には  $\sigma_{xy} = -\frac{Ne}{B}$  の関係があるので、代入してランダウ準位 1 つ辺り

$$\sigma_{xy} = -\frac{e}{B} \times \frac{eB}{h} = -\frac{e^2}{h}$$

の伝導率への寄与がある。i 番目までのランダウ準位が占有されていると考えると合計で

$$\sigma_{xy} = -i \frac{e^2}{h}$$

となり実験を再現した。ホールプラトーでは  $\sigma_{xx} = 0$  となるため、 $\sigma_{xy}$  の測定は  $\sigma_{xx}$  で乱されることがなく有効数字 5,6 桁の精密な測定ができた。このことから彼らは整数量子ホール系が微細構造定数

$$\alpha = \frac{\mu_0 c e^2}{2h}$$

の精密決定に重要な役割を果たすと考えた。元論文のタイトルが "New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance" [3] である通り、微細構造定数の精密決定に重きを置いた論文であった。

しかしこの論文をきっかけに、物質科学におけるトポロジーの重要性が認知され始めることとなり、2005 年のトポロジカル絶縁体の発見につながっていく。

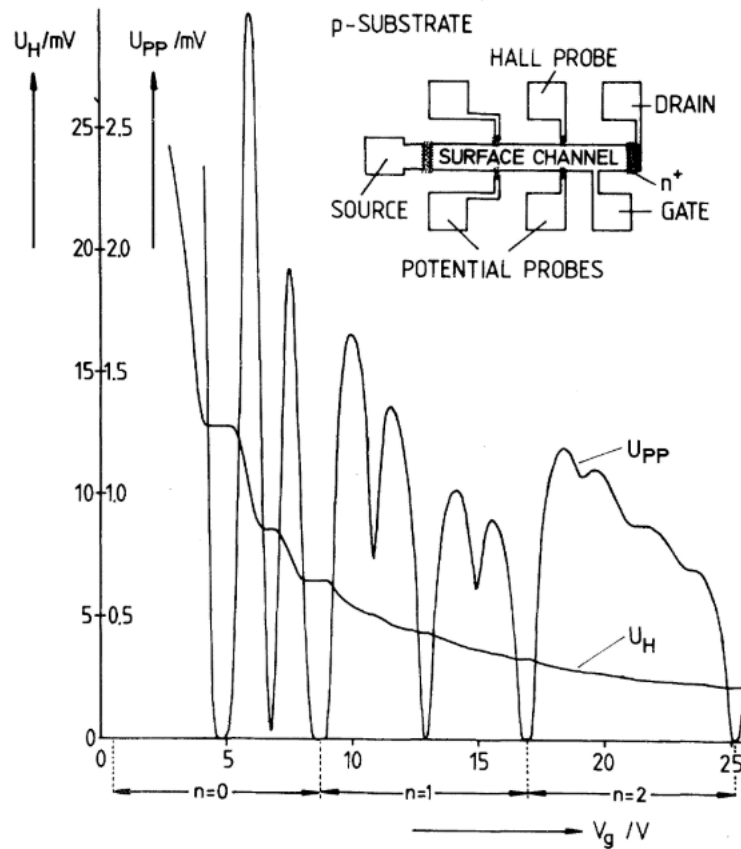


Fig. 1-1 整数量子ホール効果の初出論文 [3]より  $\sigma_{xy}$  が量子化されていることがわかる

## 1.1.2 ベリー位相・ベリー曲率・ベリー接続

1.1.1 項では実験でホール伝導率 $\sigma_{xy}$ が $e^2/h$ を単位に整数倍に量子化されているのをみた  
が、この問題を久保公式から出発して定式化したのが Thouless ら [4]である。この功績か  
ら

$$\sigma_{xy} = -N \frac{e^2}{h}$$

における $N$ は彼ら (Thouless, Kohmoto, Nightingale, Nijss) の頭文字をとって TKNN 数と呼ば  
れている。この $N$ も一種のトポロジカル数であり $N = 0$ の真空との間にエッジ状態を生じ  
るため、整数量子ホール系は最初のトポロジカル絶縁体と考えることもできる。以下では  
ホール伝導率の導出を行うが、そのうえでベリー位相とベリー曲率が重要となるため、最  
初にそれらについて説明する。

まず、とあるパラメーター群 $R(t) = (R_1, R_2, \dots)$ に依存するハミルトニアン $H(R)$ を考え  
え、それが以下のように解けていると仮定する。

$$H(R)|\phi_n(R)\rangle = E_n|\phi_n(R)\rangle$$

ただし $|\phi_n(R)\rangle$ は縮退していないものとする。このときパラメーター群 $R(t)$ を断熱的に変  
化させたときの $|\phi_n(R)\rangle$ の位相変化を求める。 $t = 0$ のときの初期状態を

$$|\Psi(t = 0)\rangle = |\phi_n(R_0)\rangle$$

とする。時間に依存したシュレーディンガー方程式は

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

である。 $|\Psi(t)\rangle$ はパラメーター $R(t)$ が変化しても  $n$  番目の固有状態にとどまるとして、位  
相のみ変化すると仮定すると

$$|\Psi(t)\rangle = e^{i\theta(t)} |\phi_n(R(t))\rangle$$

となる。ここで $e^{i\theta(t)}$ が関心のある位相項である。これをシュレーディンガー方程式に代入す  
ると

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

となる。 $\langle \phi_n(R(t)) |$ を左からかけると、直交性から

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

$$\therefore \frac{d\theta(t)}{dt} = -\frac{E_n}{\hbar} + i \langle \phi_n(R(t)) | \frac{\partial}{\partial t} |\phi_n(R(t))\rangle$$

時間  $t'=0$  から  $t$  まで積分して

$$\theta(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' E_n(R(t')) + i \int_0^t dt' \langle \phi_n(R(t')) | \frac{\partial}{\partial t'} |\phi_n(R(t'))\rangle$$

を得る。第一項は通常の時間に依存するシュレーディンガー方程式の解としてありふれたものであるが、第二項はパラメーターが時間変化する性質から生まれた項である。これをベリー位相 $\gamma(t)$ と呼ぶ。つまり

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

である。ところである量 $A$ が波動関数に対する任意の位相の付け加え、すなわち

$$|\phi'_n(R(t))\rangle = e^{i\theta_n(R)} |\phi_n(R(t))\rangle$$

に対し変化しないならば、ゲージ不変である。この場合観測可能な物理量となる、もしくは何らかの物理的意味を持つ量と期待できる。ここでは $\gamma(t)$ はゲージ不変ではないため、対応する物理量は存在しない。しかし  $t=0$  から  $t$  でパラメータ $R$ が1周する、すなわち  $R(0) = R(t)$  であるとき $\gamma(t)$ はゲージ不変となり、物理的意味合いが生じる。このようなループにおいて

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= i \int_0^t dt' \langle \phi_n(R(t)) | \frac{\partial}{\partial t} | \phi_n(R(t)) \rangle \\ &= i \oint_C dR \langle \phi_n(R) | \frac{\partial}{\partial R} | \phi_n(R) \rangle \\ &= i \int_C dR A(R) \end{aligned}$$

と、ベリー位相 $\gamma(t)$ はベリー接続 $A(R)$ を用いて簡潔に書ける。さらにストークスの定理を用いるために

$$B_n(R) = \nabla_R \times A_n(R) = i \langle \phi_n(R) | \times | \phi_n(R) \rangle$$

という量（ベリー曲率 $B_n(R)$ ）を考えるとベリー位相 $\gamma$ は

$$\gamma = i \oint_C dR A(R) = \int_S dS B_n(R)$$

と書ける（Fig. 1-2 参照）。電磁気学ではベクトルポテンシャル $A$ と磁場 $B$ のあいだに

$$\oint_C dC A = \int_S dS B$$

の関係があるため、数式的な形式はベクトルポテンシャル $A \Leftrightarrow$ ベリー接続 $A_n(R)$ 、磁場 $B \Leftrightarrow$ ベリー曲率 $B_n(R)$ と相似な形となっている。

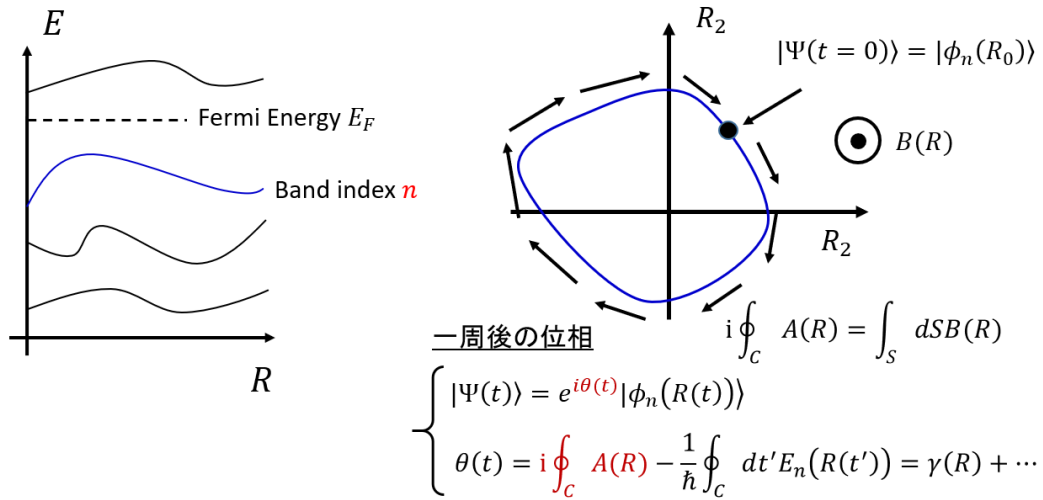


Fig. 1-2 バンドインデックス  $n$  の意味と、ベリー位相  $\gamma(R)$  の図形的意味

ここでベリー曲率  $B_n(R)$  を成分表示すると、完全対象テンソル  $\epsilon_{ijk}$  を用いて

$$B_{n,i}(R) = i\epsilon_{ijk} \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial R_j} \left| \frac{\partial \phi_n}{\partial R_k} \right. \right\rangle = i\epsilon_{ijk} \sum_m \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial R_j} \left| \phi_m \right. \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial \phi_n}{\partial R_k} \right. \right\rangle$$

この和の中の  $m=n$  である部分は 0 となるので除外する。また  $\left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial R_j} \left| \phi_m \right. \right\rangle$  などに対して

$H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$  から

$$\frac{\partial H}{\partial R_k} |\phi_n\rangle + H \left| \frac{\partial \phi_n}{\partial R_k} \right\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial R_k} |\phi_n\rangle + E_n \left| \frac{\partial \phi_n}{\partial R_k} \right\rangle$$

であり、 $\langle \phi_m |$  をかけて

$$\left\langle \phi_m \left| \frac{\partial \phi_n}{\partial R_k} \right. \right\rangle = \frac{1}{E_n - E_m} \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial H}{\partial R_k} \right| \phi_n \right\rangle$$

したがって

$$B_{n,i}(R) = i\epsilon_{ijk} \sum_m \frac{1}{(E_n - E_m)^2} \left\langle \phi_n \left| \frac{\partial H}{\partial R_k} \right| \phi_m \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial H}{\partial R_k} \right| \phi_n \right\rangle$$

が得られる。この表式によって後述するホール伝導率  $\sigma_{xy}$  が非常に簡潔に書き表せることをみる。

### 1.1.3 ホール伝導率 $\sigma_{xy}$ の量子化と TKNN 数

さて  $L \times L$  の二次元電子系に対し垂直な向き (+Z 方向) に磁場が印加されている状況を考える。このとき二次元電子ではランダウ量子化が生じ、その固有関数はランダウインデックスを用いて  $|n\rangle$  で表される。そのような系に対し +y 方向に電場をかけて、その際に生じるホール伝導率  $\sigma_{xy}$  を求めたい。このとき



$$\sigma_{xy} = \frac{\langle j_x \rangle}{E}$$

であるため  $x$  方向に生じる電流密度の期待値  $\langle j_x \rangle$  を求めればよい。

電場  $E$  を摂動と考えると 1 次までとると、摂動後の固有状態  $|n\rangle_E$  は

$$|n\rangle_E = |n\rangle + \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle m|-eEy|n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle$$

と書けるので、 $\langle j_x \rangle$  は以下のようにかける。

$$\begin{aligned} \langle j_x \rangle &= \sum_n f(E_n) \langle n|_E \left( \frac{ev_x}{L^2} \right) |n\rangle_E \\ &= \frac{1}{L^2} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \left( \frac{\langle n|ev_x|m\rangle \langle m|-eEy|n\rangle}{E_n - E_m} + \frac{\langle n|-eEy|m\rangle \langle m|ev_x|n\rangle}{E_n - E_m} \right) \end{aligned}$$

ここで  $E$  の 2 次の項は無視した。ここでハイゼンベルクの運動方程式を位置  $y$  に対して適応して得られる

$$\langle m|v_y|n\rangle = \frac{E_n - E_m}{i\hbar} \langle m|y|n\rangle$$

を用いて更に変形すると

$$\langle j_x \rangle = -\frac{i\hbar e^2}{L^2} \sum_{n,m} f(E_n) \frac{\langle n|v_x|m\rangle \langle m|v_y|n\rangle - \langle n|v_y|m\rangle \langle m|v_x|n\rangle}{(E_n - E_m)^2}$$

ここでランダウ状態  $|n\rangle$  および  $|m\rangle$  はバンド指標とブロッホ波数の組で表すと  $|n\rangle =$

$|n, k\rangle, |m\rangle = |m, k\rangle$  であり、 $v_i = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial k_i}$  なので、

$$\begin{aligned} \langle j_x \rangle &= -\frac{ie^2}{\hbar L^2} \sum_k \sum_{n,m} f(E_n) \frac{\langle n, k | \frac{\partial H}{\partial k_x} | m, k \rangle \langle m, k | \frac{\partial H}{\partial k_y} | n, k \rangle - c.c.}{(E_{n,k} - E_{m,k})^2} \\ &= -\frac{e^2}{\hbar L^2} \sum_k \sum_n f(E_{n,k}) B_n(k) = -\frac{e^2}{h} \int \frac{d^2 k}{2\pi} \sum_n f(E_{n,k}) B_n(k) \end{aligned}$$

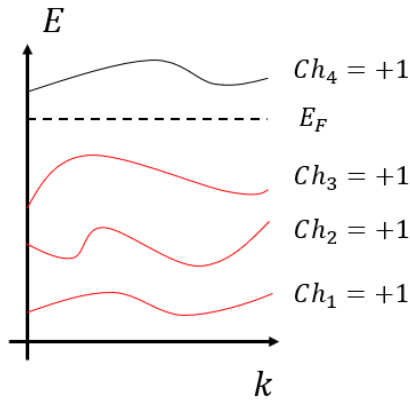
実際に量子振動が観測されるのは、極低温・強磁場中なのでフェルミ分布関数はステップ状に変化すると考えて

$$\langle j_x \rangle = -\frac{e^2}{h} \int \frac{d^2 k}{2\pi} \sum_{n(E_n < E_F)} B_n(k) = -\frac{e^2}{h} \sum_{n(E_n < E_F)} \int_k \frac{d^2 k}{2\pi} B_n(k) = -\frac{e^2}{h} \sum_{n(E_n < E_F)} Ch_n$$

つまり  $\sum_{n(E_n < E_F)} Ch_n$  はフェルミ準位以下にある各ランダウバンド  $|n\rangle$  に対してベリー曲率を積分し、それを足し合わせたものであり、チャーン数  $Ch_n$  と TKNN 数  $N$  の関係は

$$\sum_{n(E_n < E_F)} Ch_n = N$$

である (Fig. 1-3 参照)。



ホール伝導率 $\sigma_{xy}$ とバンドの関係

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{h} N = -\frac{e^2}{h} \sum_{E < E_F} Ch_n$$

左の図の場合

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{h} \sum_{E < E_F} Ch_n = -\frac{e^2}{h} (1 + 1 + 1) = -\frac{3e^2}{h}$$

Fig. 1-3 TKNN 数とフェルミ準位 $E_F$ の関係および $\sigma_{xy}$ の具体例

最後にチャーン数が整数であることを示す。

$$Ch_n = \int_{BZ} \frac{d^2k}{2\pi} B_n(k) = \oint_{BZ} \frac{dk}{2\pi} A_n(k)$$

であるので、ブリルアンゾーン境界で線積分すると 0 となってしまう。しかしブリルアンゾーン中で波動関数が一意に表されない場合、すなわち同じバンドインデックス  $n$  中で領域ごとに波動関数が異なる場合、Fig. 1-4 のように領域を I と II と表すと

$$Ch_n = \int_{region I} \frac{d^2k}{2\pi} B_n(k) + \int_{region II} \frac{d^2k}{2\pi} B_n(k) = \oint_C \frac{dk}{2\pi} (A^{II}(k) - A^I(k))$$

となる。ここで領域 I と II の波動関数 $u_k^I$ ,  $u_k^{II}$ はゲージ変換

$$u_k^I = u_k^{II} e^{i\theta(k)}$$

で結びついていて、ベリー接続 $A(k)$ は

$$A^{II}(k) = i \left\langle u_k^{II} \left| \frac{\partial}{\partial k} \right| u_k^{II} \right\rangle$$

$$A^I(k) = i \left\langle u_k^I e^{-i\theta(k)} \left| \frac{\partial}{\partial k} \right| u_k^I e^{i\theta(k)} \right\rangle = A_k^I + \frac{e\theta}{dk}$$

と書けるので、

$$Ch_n = \oint_C \frac{dk}{2\pi} (A^{II}(k) - A^I(k)) = \oint_C \nabla_k \theta(k) \frac{dk}{2\pi} = \frac{\Delta\theta_C}{2\pi}$$

ここで $\Delta\theta_C$ は  $k$  空間を一周したときに変化する位相であるが、波動関数の一価連続性の条件が課されているため

$$\Delta\theta_C = 2\pi \times m$$

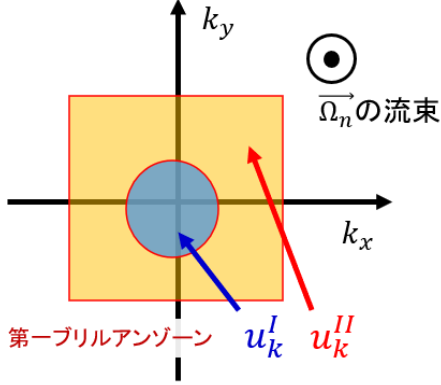
となる。すなわち

$$Ch_n = m$$

である。したがってすべてのランダウインデックスに対しチャーン数  $Ch_n$  は整数となり、その和である TKNN 数  $N$  も整数で

$$\sigma_{xy} = -N \frac{e^2}{h}$$

と量子化されることになる。



$$u_k^I = u_k^{II} e^{i\theta(k)} \text{ とおくと}$$

$$A^I(k) = i \left\langle u_k^{II} e^{-i\theta(k)} \left| \frac{\partial}{\partial k} \right| u_k^{II} e^{i\theta(k)} \right\rangle = A_k^{II} + \frac{e\theta}{dk}$$

なので

$$Ch_n = \oint_C \frac{dk}{2\pi} (A^{II}(k) - A^I(k))$$

$$= \oint_C \nabla_k \theta(k) \frac{dk}{2\pi} = \frac{\Delta\theta_C}{2\pi} = m \text{ (整数)}$$

(波動関数の一価連続性の条件より)

Fig. 1-4 第一ブリルアンゾーンが1つの波動関数で記述できない場合

## 1.2 トポロジカル絶縁体の発見と他分野との関係

### 1.2.1 1次元 TI の端状態

本項では時間反転対称性をもつ 1次元原子列がクラマース対と言われるバンドのペアを持つことをまず示し、次にアップスピンドアウンスピンに対応するバンドの分極を計算し時間発展を調べることで異なるトポロジカル相が現れることをみる。そのうちアップスピンとダウンスピンで流れる方向が逆である場合が 1次元 TI である。最後にトポロジカルナンバーの表現としてベリー接続での表現、ゲージ変換位相での表現、パリティ固有値での表現があることをみる。

まずクラマース対について述べる。スピン 1/2 の系に対して時間反転演算子は  $\Theta = i\sigma_y K$  である。このとき  $\sigma_y$  はパウリ行列、 $K$  は複素共役演算子である。系のハミルトニアン  $\hat{H}$  が時間反転対称であるとする、 $[\hat{H}, \Theta] = 0$  であり、

$$\Theta \hat{H} \Theta^{-1} = \hat{H}$$

である。ここでブロッホ関数に対するハミルトニアン  $H_k$

$$H_k u_{n,k} = E_{n,k} u_{n,k}$$

と  $\hat{H}$  は  $H_k = e^{-ikr} \hat{H} e^{ikr}$  なので、代入して時間反転演算子を作用させると

$$\Theta H_k \Theta^{-1} = H_{-k}$$

が得られる。また  $H_k u_{n,k} = E_{n,k} u_{n,k}$  に時間反転対称操作  $\Theta$  を行ったものに対して

$$\begin{aligned} \Theta H_k u_{n,k} &= E_{n,k} \Theta u_{n,k} \\ \therefore \Theta H_k \Theta^{-1} \Theta u_{n,k} &= E_{n,k} \Theta u_{n,k} \\ \therefore H_{-k}(\Theta u_{n,k}) &= E_{n,k}(\Theta u_{n,k}) \end{aligned}$$

が得られる。したがって時間反転対称性をもつ系では、とある固有状態状態  $u_{n,k}$  に着目すると、時間反転対称にある状態  $\Theta u_{n,k}$  は同じ固有値をもつ。したがってバンド構造は  $k \leftrightarrow -k$  の変換に対して対称で、それぞれアップスピンとダウンスピンをもつ (Fig. 1-5, Fig. 1-6 の赤線青線に対応)。またここで  $k=0, \pi$  などの  $k = -k$  である波数に対しては、同じ固有値同じ波数  $k$  を持つため  $E-k$  バンド構造において縮退点となる。これがクラマース点であり、縮退している 2 つの状態  $u_{n,k}, \Theta u_{n,k}$  をクラマース対と呼ぶ (Fig. 1-5)。

### 場合① $\Delta = 0$

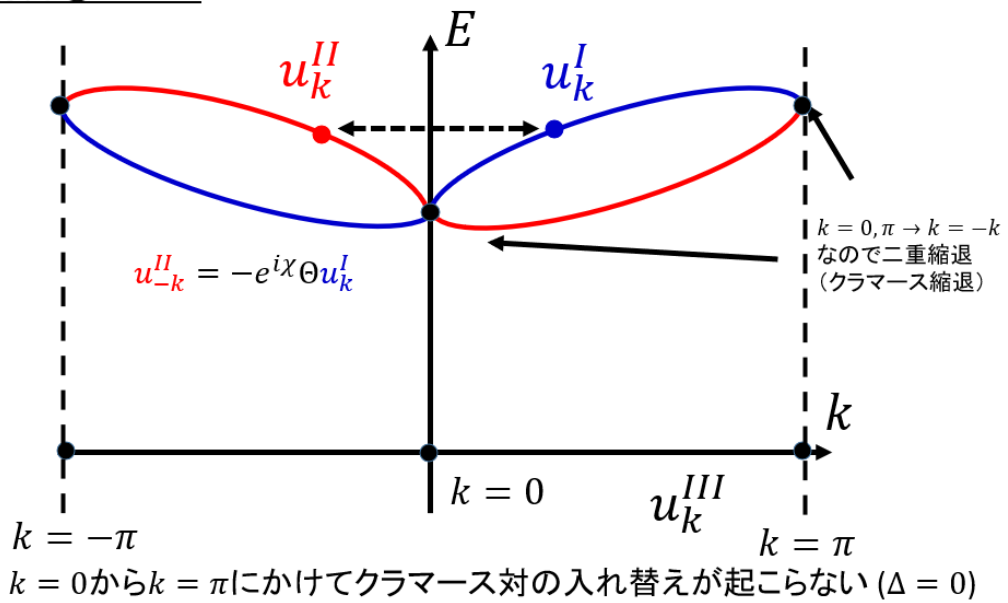
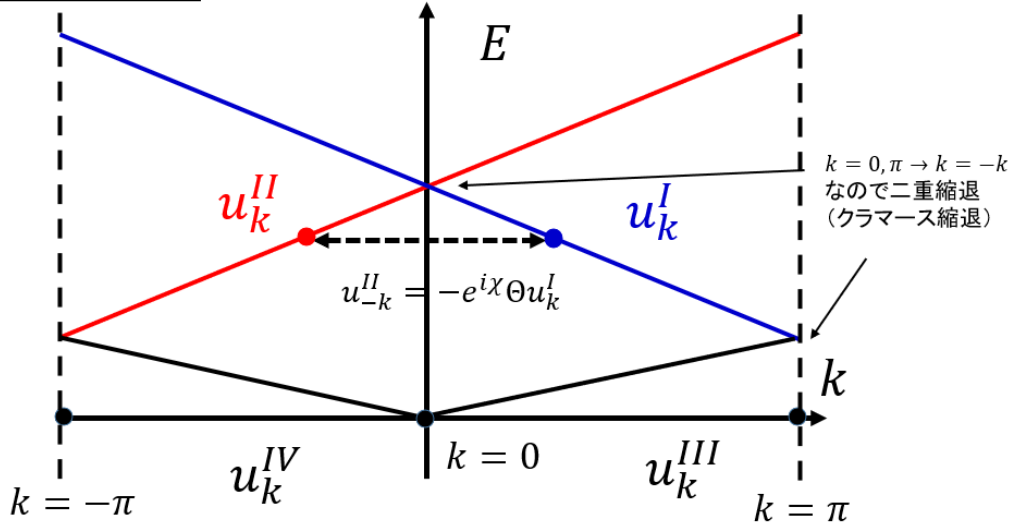


Fig. 1-5 通常の絶縁体 ( $\Delta = 0$ ) におけるバンド分裂の様子

場合②  $\Delta = 1$



$k = 0$ から $k = \pi$ にかけてクラマース対の入れ替えが起こる ( $\Delta = 1$ )

Fig. 1-6 トポロジカル絶縁体 ( $\Delta = 1$ ) におけるバンド分裂

さて次に格子間隔 1 で  $L$  の長さに 1 次元的に  $N$  個配置された原子群を考え、その電子分布を計算する。電子分布の時間発展を計算し、時間発展でクラマース対のペアチェンジが生じるとトポロジカルに非自明な相が見つかったことになる。まず  $k$  空間で規定されている波動関数  $|\psi_k\rangle = e^{ikx}|u_k\rangle$  を実空間にフーリエ変換で戻したワニエ関数は

$$|R\rangle = \sum_{k=-\pi}^{k=\pi} \frac{e^{-ikR}}{\sqrt{L}} e^{ikx} |u_k\rangle = \sum_{k=-\pi}^{k=\pi} \frac{e^{ik(x-R)}}{\sqrt{L}} |u_k\rangle$$

とかける。これを用いて空間的な電子分布を得ることができる。すなわち

$$P_\rho = -\langle R=0|x|R=0\rangle$$

$$P_\rho = -\left( \sum_{k'=-\pi}^{k'=\pi} \langle u_{k'} | \frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{L}} \right) x \left( \sum_{k=-\pi}^{k=\pi} \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L}} |u_k\rangle \right)$$

$$= -\left( \sum_{k'=-\pi}^{k'=\pi} \langle u_{k'} | \frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{L}} \right) \left( \sum_{k=-\pi}^{k=\pi} -i \frac{\partial}{\partial k} \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L}} |u_k\rangle \right)$$

$$= -\left( \sum_{k'=-\pi}^{k'=\pi} \langle u_{k'} | \frac{e^{-ik'x}}{\sqrt{L}} \right) \left( \sum_{k=-\pi}^{k=\pi} \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L}} \left[ i \frac{\partial}{\partial k} |u_k\rangle \right] \right)$$

$$= -\frac{1}{L} \sum_{k'=-\pi}^{k'=\pi} \sum_{k=-\pi}^{k=\pi} \langle u_{k'} | e^{-i(k'-k)x} i \frac{\partial}{\partial k} |u_k\rangle$$

また三番目の等号は部分積分を用いた。

$$\begin{aligned} \langle u_{k'} | e^{-i(k'-k)x} i \frac{\partial}{\partial k} | u_k \rangle &= \int_0^L u_{k'}^* e^{-i(k'-k)x} i \frac{\partial}{\partial k} u_k dx \\ &= \sum_{m=0}^{N-1} \int_0^L u_{k'}^*(m+x) e^{-i(k'-k)(m+x)} i \frac{\partial}{\partial k} u_k(m+x) dx \\ &= \delta_{k,k'} \int_0^L u_{k'}^*(x) i \frac{\partial}{\partial k} u_k(x) dx = \delta_{k,k'} \langle u_k | i \frac{\partial}{\partial k} | u_k \rangle \end{aligned}$$

したがって電気分極

$$P_\rho = -\frac{1}{L} \sum_{k=-\pi}^{k=\pi} \langle u_k | i \frac{\partial}{\partial k} | u_k \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} a(k)$$

がベリー接続 $a(k)$ で表現できた。これをさきほどの時間反転対称関係にあるバンド I, II に拡張すると

$$P_\rho = P^I + P^{II} = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} a^I(k) + a^{II}(k)$$

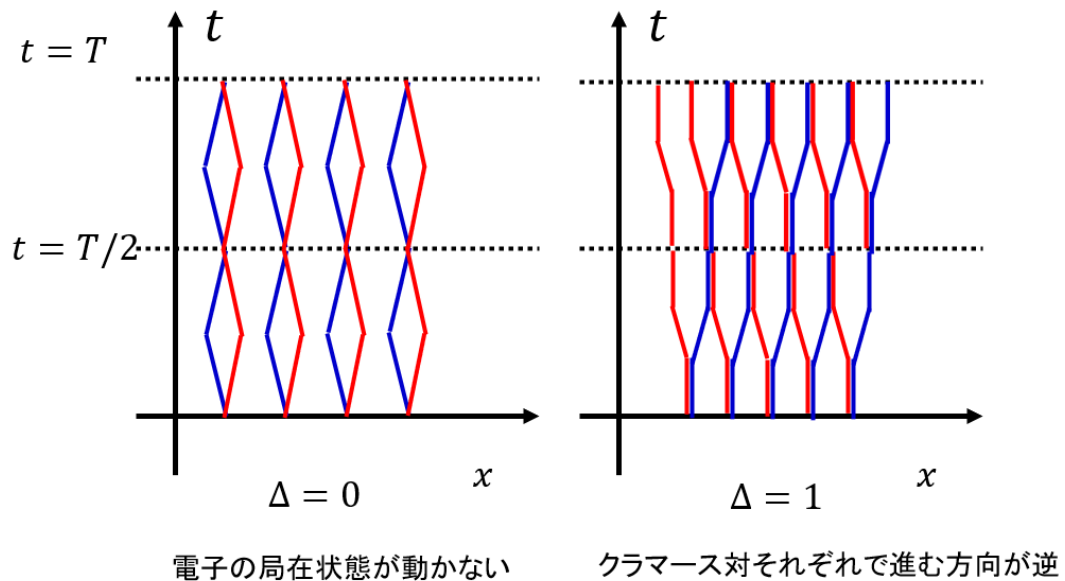
が全体の電荷分布である。一方バンド I, II の差を取った量

$$P_\theta = P^I - P^{II}$$

はアップスピンとダウンスピンの空間分布の違いを表す量なので、クラマース対の組み換えが起こる際、値が変化する重要な量である。実際 $P_\theta$ の時間発展を表す量

$$\Delta = P_\theta(T/2) - P_\theta(0)$$

はトポロジカル数で、 $\Delta = 0$ のときに通常の絶縁体、 $\Delta = 1$ のときにトポロジカル絶縁体となる (Fig. 1-7)。赤線と青線は異なるバンドインデックスをもつ状態で、アップスピンとダウンスピンに対応する。アップスピンとダウンスピンが逆方向に流れる 2 次元 TI と相似な構造となっている。



電子の局在状態が動かない

クラマース対それぞれで進む方向が逆

Fig. 1-7 異なるトポロジカル数 $\Delta = 0, \Delta = 1$ における電荷の時間発展

また詳細は込み入っているため省くが $\Delta$ の別表記として、二次元ブリルアンゾーン (Brillouin Zone, BZ) 中で $k = -k$ となる Time Reversal Invariant Momenta (TRIM)  $\Gamma_i = (0,0), (\pi, 0), (0, \pi), (\pi, \pi)$ において、ゲージ変換に関連する行列 $w(\Gamma_i)$ の値を用いて

$$(-1)^\Delta = \prod_{i=1}^4 \frac{\sqrt{w(\Gamma_i)}}{\text{Pf}[w(\Gamma_i)]}$$

と表される。ここで $w(\Gamma_i)$ は $2n \times 2n$ の正方行列であるが、例えば

$$w_{12}(\Gamma_i) = \langle u_{\Gamma_i,1} | \Theta | u_{\Gamma_i,2} \rangle = e^{-ix(\Gamma_i)}$$

のように、時間反転対称関係にある $u_{n,k}$ ,  $\Theta u_{n,k}$ のゲージ変換に関する情報をもつ行列である。

## 1.2.2 2次元・3次元での $Z_2$ 指数

1.2.1 項では最後にトポロジカル数がゲージ位相によって表記できることをみたがその計算は複雑である。一方、空間反転対称性を有する物質の場合その表式は簡単になる。空間反転対称性をもつ物質の場合、クラマース点だけではなくすべての $k$ でバンドが縮退している。 $2N$ のバンドがある場合を考えると、このとき二次元では以下の式がトポロジカル数を与える。

$$(-1)^\Delta = \prod_{i=1}^4 \frac{\sqrt{w(\Gamma_i)}}{\text{Pf}[w(\Gamma_i)]} = \prod_{i=1}^4 \delta(\Gamma_i) = \prod_{i=1}^4 \prod_{n=1}^N \xi_{2n}(\Gamma_i)$$

ただし $\xi_{2n}(\Gamma_i)$ はバンド $2n$ の波数 $\Gamma_i$ におけるパリティであり、これをフェルミ準位まで全てかけ合わせ( $\delta(\Gamma_i)$ )、さらに4つのTRIMで積をとったものが最終的な値 $(-1)^\Delta$ となる ( $\Delta=0$  or  $1$ )。

これを言い換えると次のようになる。例えば Fig. 1-8 では原点 ( $k = 0$ ) でスピン軌道相互作用によるバンド反転が生じ、 $\delta(\Gamma_0) = -1$ となっている。一方他のTRIMでは異なるパリティ $\delta(\Gamma_{1,2,3}) = 1$ である。そのため途中でパリティを変化させるために、バンド反転を生じなければいけない。波数を $\Gamma_0$ から $\Gamma_1$ へ徐々に変化させることを考える。 $\Gamma_0$ でスピン軌道相互作用ギャップのあったバンドが徐々に閉じていき、一度伝導帯と価電子帯がタッチする。そして $\Gamma_1$ に移る手前でまたバンドが開き通常の絶縁体のパリティとなる。バンドの閉じることが表面状態の出現に対応している。 $\Gamma_2, \Gamma_3$ も $\Gamma_0$ からみて違うパリティを持つため、このようなバンド反転が起こる。そのため $\Gamma_0$ を囲うように (Fig. 1-8) 表面状態が現れると条件を満たすことが分かる。こうして考えると表面状態が必ず出現する条件が、パリティ積が $-1$ であることがわかる ( $\Delta = 1$ )。

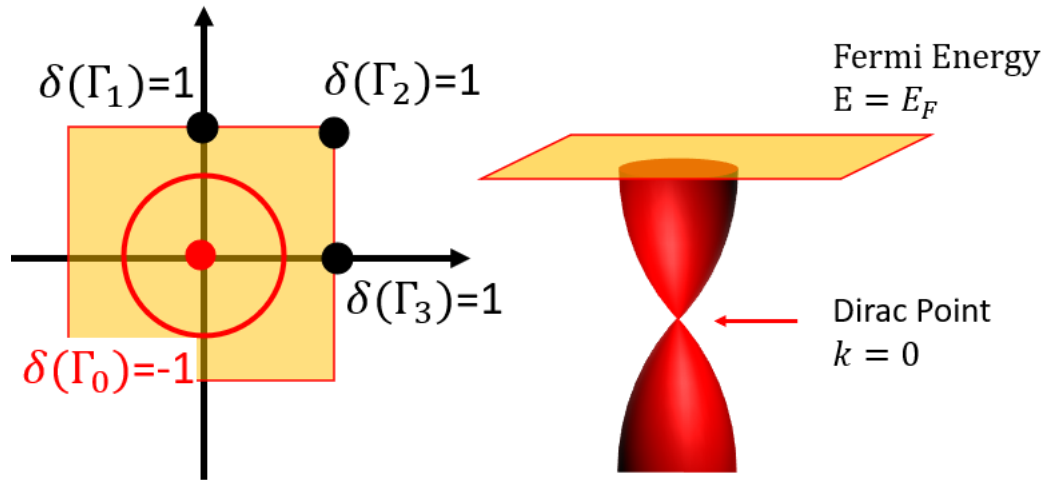


Fig. 1-8 3D-TIにおける表面投影 BZ (2D TI でも同様) と E-k 分散関係の関係

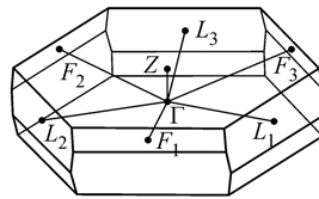


Fig. 1-9 多くの TI の空間群である  $R\bar{3}m$  における第一 BZ と TRIM ( $Z, \Gamma, F, L$ )

三次元の場合も基本的に同様である。3次元 TI の表面状態に関する情報を得るには、知りたい表面方向に BZ を投影する。Fig. 1-9 に多くのトポロジカル絶縁体が属する空間群  $R\bar{3}m$  (三方晶系) の第一ブリルアンゾーン (BZ) を示す。この構造をもつ物質の(001)面 ( $\Gamma Z$  方向) 表面状態を知るには、 $\Gamma Z$  方向に投影する。このとき  $\delta(Z) = -1, \delta(\Gamma) = 1$  であれば、表面投影 BZ におけるパリティは  $\delta(\Gamma_0) = \delta(Z) \times \delta(\Gamma) = -1$  となる。一方他の二次元 TRIM が  $\delta(\Gamma_{1,2,3}) = 1$  であれば、間に表面状態が現れる。つまり二次元 TI と全く同じ論法で表面状態の有無が分かる。三次元の場合、TRIM が 8 つになるので、それを全て掛け合わせ -1 となればトポロジカル絶縁体となる ( $\Delta = 1$ )。

$$(-1)^\Delta = \prod_{i=1}^8 \prod_{n=1}^N \xi_{2n}(\Gamma_i)$$

Fig. 1-10 に  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  などの物質に対して行われた第一原理計算の具体例を示す。8 つの TRIM があるが、各物質のパリティが+-で表されている (+のときに  $\delta(\Gamma) = -1$ , -のときに  $\delta(\Gamma) = +1$ )。多くの物質が Z 点でのみバンド反転をしているため、ト



ポロジカル絶縁体である。一方  $\text{YbSb}_2\text{Te}_4$  や  $\text{SnBi}_2\text{Se}_4$  はすべての TRIM で  $\delta(\Gamma) = +1$  であるからトポロジカル絶縁体ではない。

	$\Gamma$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$Z$	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$\mathbb{Z}_2$
$\text{GeBi}_2\text{Te}_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$\text{SnBi}_2\text{Te}_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$\text{PbBi}_2\text{Te}_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$\text{YbBi}_2\text{Te}_4$	+	-	-	-	-	-	-	-	1
$\text{GeSb}_2\text{Te}_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$\text{SnSb}_2\text{Te}_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$\text{PbSb}_2\text{Te}_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$\text{YbSb}_2\text{Te}_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	0
$\text{SnBi}_2\text{Se}_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	0
$\text{PbBi}_2\text{Se}_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1

Fig. 1-10  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  を含む物質群に対して計算された TRIM でのパリティ [5]

このような表面状態は、ARPES で実際に観察されている。Fig. 1-11 は三次元 TI の等エネルギー面での断面で  $k_x, k_y$  平面に投影したものである。円形の表面状態が生じていることが分かる上に、スピン偏極も明らかになっている [6]。

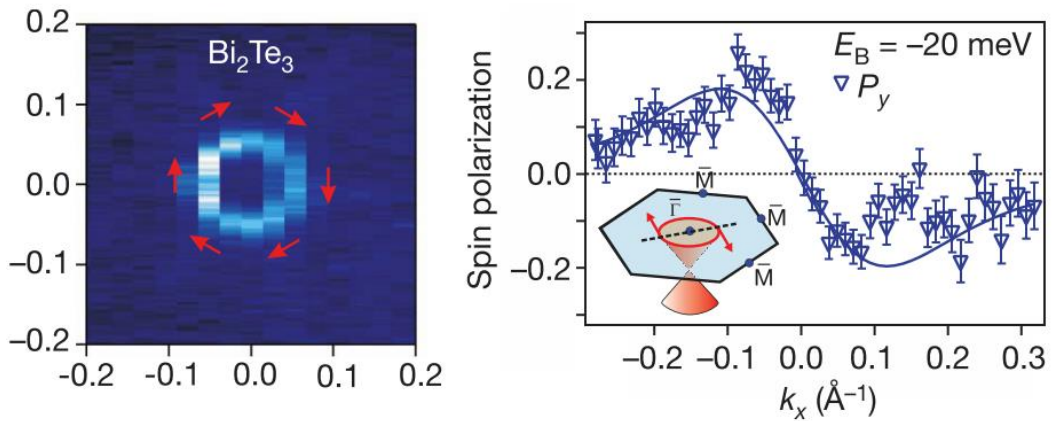


Fig. 1-11 ARPES で観察された TI 表面状態およびスピン偏極 [6]

量子スピンホール系や 2 次元 TI の理論的研究は 2005 年ごろから増加し始めたが、実験的研究は多くなかった。しかし 2008 年以降 TI 分野が急速な発展を遂げた理由はトポロジカル数  $\Delta$  が、ベリ一位相やベリ一曲率といった表現でなく、波動関数のパリティ積という簡単な量で計算できるようになったという点が最も大きいように思える。実際 TI の実験研究は、

$$(-1)^\Delta = \prod_{i=1}^8 \prod_{n=1}^N \xi_{2n}(\Gamma_i)$$

の導出 (2007 年、Fu ら [7] と Moore ら [8] が独立に) 以降爆発的に増加した。この計

算は通常のバンド計算の枠組みでできるため、最近では Wannier Tools [9]のようなトポロジカル物質に特化したバンド計算ソフトウェアも現れている。

### 1.2.3 トポロジカル絶縁体と他分野の関係

本項ではトポロジカル絶縁体と他分野の関係性やアナロジーを紹介するが、トポロジカル絶縁体と最も密接に結びついている分野は、数学でトポロジーを扱う位相幾何学という分野であると思われる。1.1.3 項では電気伝導率 $\sigma_{xy}$ が量子化され、その値はチャーン数 $Ch_n$ とよばれる量の和で表されることをみた。チャーン数は抽象的な概念で、ブロッホ波動関数 $|u_k\rangle$ に対して計算できる

$$\vec{\Omega}_n = i \left\langle \frac{\partial u_{nk}^i}{\partial k} \right| \times \left| \frac{\partial u_{nk}^i}{\partial k} \right\rangle$$

というベリー曲率をブリルアンゾーン中で面積分した値である。一方位相幾何学の分野では、曲面各点に対して計算できるガウス曲率を平面上で計算すると、平面が持つ穴の数  $g$  と Fig. 1-12 に示すような関係があり、チャーン数の式と非常によく似た構造をもつことがわかる。さらにチャーン数や穴の数は、連続変形においても整数の離散値しかもてないという類似性をもつ。

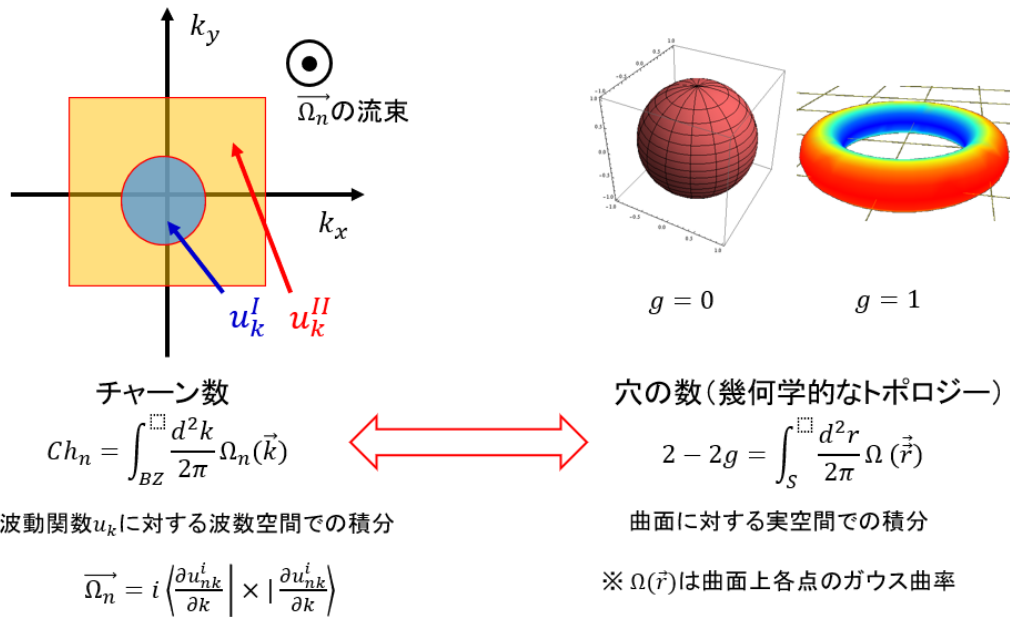


Fig. 1-12 量子ホール系やトポロジカル絶縁体と、位相幾何の相似性

整数量子ホール系ではチャーン数が0でないため、ブリルアンゾーン中全域で波動関数を1つの関数で定義することが出来ず[10]、エッジ状態の発現に至った。2次元トポロジカル絶縁体は最も単純な場合、チャーン数+1と-1の状態が重なったような状態となっているため、ブリルアンゾーン中での不連続性が現れると思われる。実際、 $Z_2$ 指数が0でな

いため同様にブリルアンゾーン中全域を 1 つの波動関数で表すことができないことが Fu  
ら [11]によって指摘されている。このように量子ホール系とトポロジカル絶縁体は密接に  
関連した分野である。さらに彼らは 1.2.2 項のトポロジカル不変量 $\Delta(= 0 \text{ or } 1)$  が

$$\Delta = D = \oint_{\partial\tau_1} dl (A^{\parallel} - A^{\perp})$$

と整数量子ホール系の不変量と同等な形で書けることを示した。ブリルアンゾーン中の不  
連続な領域は、トポロジカル絶縁体においてはスピン軌道相互作用によって局所的にバン  
ド反転した構造が対応する。

他にもベクトルポテンシャル $A \Leftrightarrow$ ベリー接続 $A_n(R)$ 、磁場 $B \Leftrightarrow$ ベリー曲率 $B_n(R)$ の關係に  
みるように電磁気学との類似性を持つなど、多くの分野と結びついている。トポロジカル  
絶縁体の発見を発端として、今後さらに多くのトポロジカル不変量やゲージ不変量が発見  
され、それに対応する物理現象が続々と発見されると思われる。しかし興味深いことは、  
トポロジカル絶縁体の基礎的な理論的枠組みは、単純な 1 粒子波動関数の記述できるた  
め、Bloch の定理が発表された 1928 年以降ずっと発見の余地があったことである。それ  
にもかかわらずトポロジカル絶縁体の理論的発見まで 70 年以上の開きがあったことは物性  
物理学の奥深さを物語っている。

## 1.3 トポロジカル絶縁体の応用研究

### 1.3.1 スピン流発生物質としての TI

トポロジカル絶縁体 (TI) が他のディラック電子系と最も異なる点は、表面バンドが  
スピン縮退していない点である。TI 表面状態の等エネルギー面断面図は Fig. 1-13 (a)原  
点を中心とする灰色の円となるが、電場 $E$ を $-x$  方向に印加するとフェルミ円が $+x$  方向に  
移動する。この移動量は定常状態である $\delta k$ に収束し電流を生み出すが、この電流はスピン  
偏極していることが TI 定常電流の特徴である (Fig. 1-13a)。

さらにスピンホール効果 [12] [13]では半古典運動方程式は

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(k)}{\partial k} - \dot{k} \times \Omega_n(k) \\ \dot{k} = -eE \end{cases}$$

と表される。第 1 式の第 2 項がスピンホール効果を生み出す項であるが、スピン軌道相互  
作用をもち時間反転対称性が保たれている系ではアップスピンとダウンスピンで $\Omega_n(k)$   
が反対向きになるため、アップスピンとダウンスピンの分離が生じる (スピンホール効果,  
Fig. 1-13b)。結果、アップスピンとダウンスピンが電流と直角な方向に分離し、エッジに  
蓄積する。このことは Scanning Photovoltage Microscope を用いた実験などで実証され  
ている (Fig. 1-14 [14])。

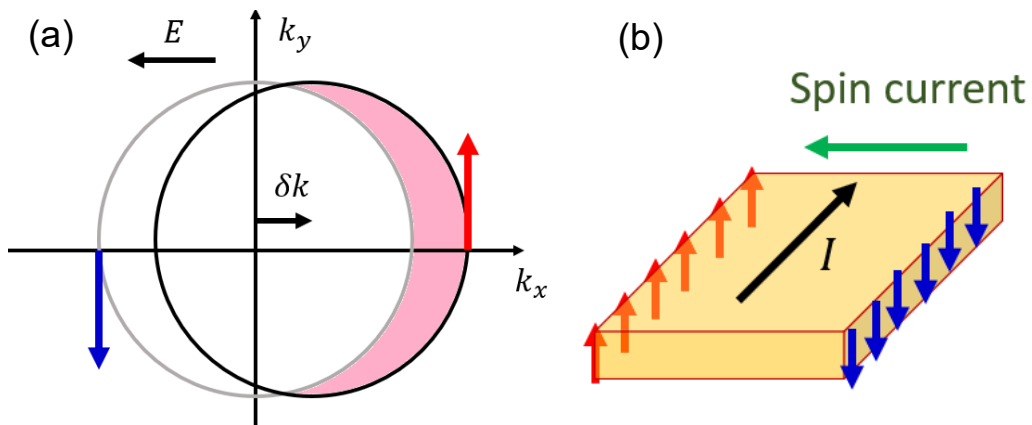


Fig. 1-13 (a)TI 表面状態のスピンの偏極 (b) スピンホール効果に誘起されるスピンの流

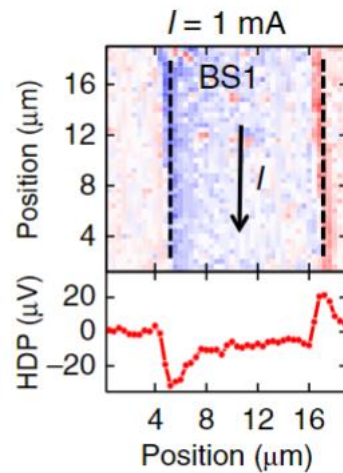


Fig. 1-14 Scanning Photovoltage Microscope によって可視化されたエッジへのスピンの蓄積 [14]

### 1.3.2 TI 表面状態を利用した磁化反転デバイス

スピンホール効果の電流からスピンの流への変換効率は印加した電流密度  $j_c$  と生じたスピンの流密度  $j_s$  を用いて  $q = j_s/j_c$  と表される。トポロジカル絶縁体のスピン変換効率は非常に大きく、既存の Pt や W といった材料と比べて大きな値をとることが報告されている [14] [15]。そこで TI と強磁性体を接合させ、TI から発生したスピントルクを磁化反転に用いるという研究 [15] [16] [17] が注目を集めている。この効果は室温で動作が可能であるため、超低消費電力の不揮発メモリに利用できると考えられている。

Fig. 1-15 に基本素子を示す。電流方向に直行に生じたスピンの流が隣接する強磁性体膜に注入し、強磁性体の磁化にスピントルクを与える。実験的にはこのようなデバイスが TI/NiFe 合金 (Py) 接合で実現されている。Fig. 1-16 に実際のデバイスを示すが、電流の印加方向によって磁化が反転することが磁気光学カー効果によりイメージングされている。

このデバイスを応用するうえで重要となるのが  $q = j_s/j_c$  で表される電流-スピンの流変

換効率であるが、これは $j_c$ が TI 表面伝導のみで占められるとき最大となる。共存するバルク伝導は変換効率 $q$ 低下の原因となる [18]ため、バルク絶縁体化は工業応用でも重要なポイントとなる。次節 1.4 節では、TI バルク絶縁体化と Pb 系 TI の有用性をみる。

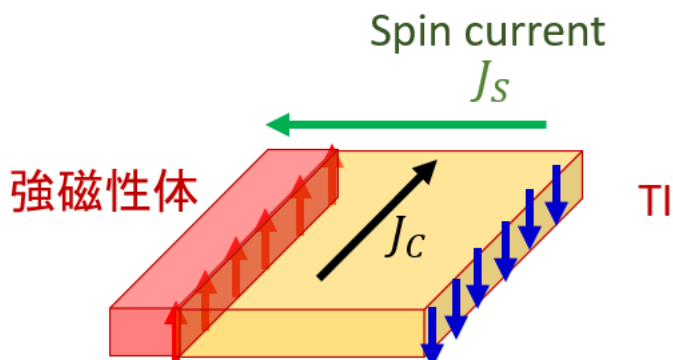


Fig. 1-15 TI/強磁性体接合を利用した磁化反転デバイスの模式図

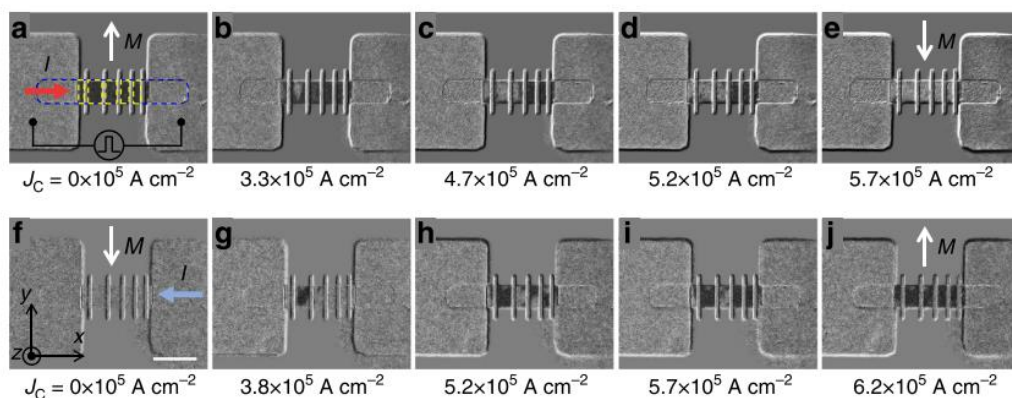


Fig. 1-16 TI/強磁性体薄膜接合を用いた磁化反転デバイス [18]

## 1.4 バルク絶縁体化の実例および Pb 系トポロジカル絶縁体

TI 表面状態物性の基礎的理解・デバイス応用を行う上で、表面伝導と共存するバルク伝導を低減させることが重要となる。1.4.1 項では TI の一種である $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  (BSTS) 系で行われたバルク絶縁体化、およびその結果判明した表面状態の性質を紹介する。1.4.2 項では $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ を母構造とする Pb 系 TI を BSTS 系 TI と比較し、その利点と短所をみる。

### 1.4.1 BSTS 系 TI のバルク絶縁体化と輸送測定が与える情報

$(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  系 TI はトポロジカル絶縁体の一種で、Fig.1-17 に示すような 5 層のユニットがファンデルワールス力により積層している物質である。輸送測定による TI 表面状態の研究は Qu ら[15]の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  マクロフレークに対して行われたものが先導的役割を果た

したが、バルク抵抗率は $\rho_{xx} = 12m\Omega cm$ 程度で、全伝導に占める表面伝導の割合は0.3%程度であった。これに対し、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ を母構造にSb, Se置換した $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ の組成を最適化することでバルク絶縁性を高める研究が多くのグループで行われた [20] [21] [22]。このときSbはBiサイトに置換しフェルミ準位を降下させる働きを持ち、Seはバンドギャップを増大させる効果がある [22]。

ここでSeは図に示すような非等価な占有位置Se(Te) IとSe(Te) IIのうち内側のSe(Te) IIに優先的に占有され (Fig. 1-17)、このSeオーダーリング構造が高バルク絶縁性の起源となっている。このとき(i) Se原子は隣接するBiと強力に結合するためSe空孔の発生が抑制される、(ii)Bi-Se結合により $\text{Te}_{\text{Bi}}$ ,  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ アンチサイト欠陥の形成が抑制される、(iii)オーダーリング構造により $\text{Se}_{\text{Te}}$ ,  $\text{Te}_{\text{Se}}$ アンチサイト欠陥形成が抑制されると考えられている [21] [23]。実際BSTS系では内側のSe(Te) IIがSeのみで占められ、外側Se(Te) IがTeのみとなるときに最も高いバルク絶縁性を示し、Seオーダーリングがバルク絶縁体化に重要な役割を果たしていることがわかる。

バルク絶縁体化に成功したサンプルでは表面伝導に起因した量子振動が観測され、フェルミ波数 $k_F$ やサイクロトロン質量 $m_c$ および緩和時間 $\tau$ などの各種輸送物性値の推定が可能となる (Fig. 1-18)。特に輸送測定ではARPESやSTMでは観測できない緩和時間 $\tau$ の測定が可能となる点が長所である。1.3.1項でみたようにTI表面電流では電場によるフェルミ円のシフト量

$$\Delta k = \frac{e\tau E}{\hbar}$$

に比例したスピンの流れが得られる。TI表面状態の研究においてはARPESが強力なツールとなっているが、輸送測定では緩和時間 $\tau$ の測定が可能であるため、スピントロニクス応用上重要な情報を提供する。

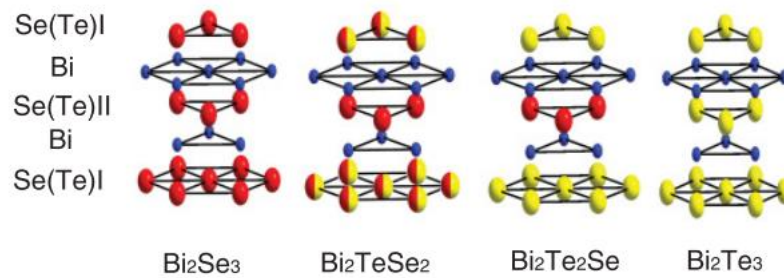


Fig. 1-17 BSTS系におけるSe占有位置 Seオーダーリング構造が生じる [20]



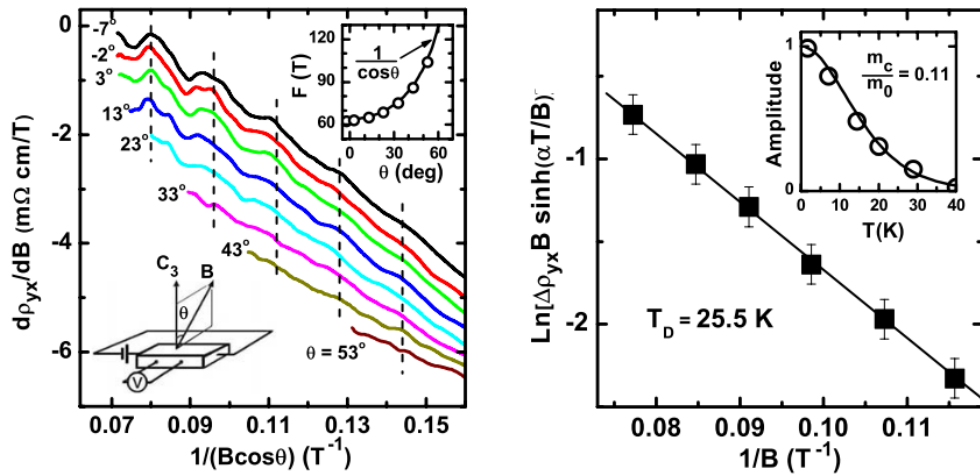


Fig. 1-18 バルク絶縁体的な BSTS 系 TI で観測された量子振動 [21]

### 1.4.2 Pb 系トポロジカル絶縁体の長所と短所

本項では  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  TI (Pb 系 TI) を BSTS 系 TI と比べたときの長所と短所をまずまとめ、次に Pb 系 TI おいて Se 分率を増加させることでバンドギャップが大幅に増加することをみる。

まず  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  のバンド構造の差異について述べる (Fig. 1-19)。いずれも  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  TI,  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  TI の端成分である。  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  で顕著なのはディラック点 (Dirac Point, DP) 近傍がバルク価電子帯に完全に埋もれていることであり、このことは ARPES による観察でも明らかにされている [24]。近年 TI に磁性元素を添加し DP 近傍にギャップをあけることで異常量子ホール効果の発現を狙った研究が多くなされているが、  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  では DP がバルク状態と分離できないためこのような効果は輸送物性に現れない。さらにディラックコーンがドレッセルハウス相互作用 [25] により円形から星形に変形しているため、表面状態内での散乱が通常の TI より生じやすい [25]。そしてバンドギャップが  $165\text{meV}$  と小さい。つまり DP の位置、ディラックコーンの変形、小さいバンドギャップという 3 つのデメリットがある。

一方  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  ではバルク価電子帯がエネルギー的に降下している (Fig. 1-19)。ARPES でのバンド観察の結果、DP は価電子帯トップより  $20\text{meV}$  ほど上方に位置している。本研究では  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  寄りの組成のサンプルを使用するが、Sb 分率が高くなることで DP のバルクバンドからの独立性がさらに期待できる [22]。またドレッセルハウス相互作用によるディラックコーンの変形は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に比べ小さく、表面散乱が生じにくい理想的な実験環境となる。またバンドギャップは  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の  $165\text{meV}$  と比べ  $230\text{meV}$  と大きい。

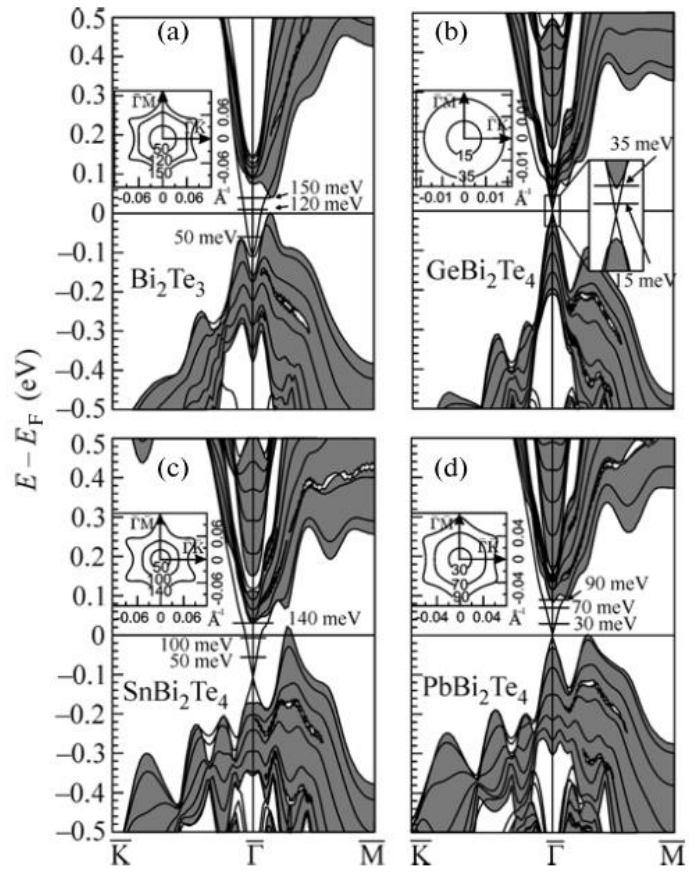


Fig. 1-19  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  TI と他の TI のバンド構造の比較



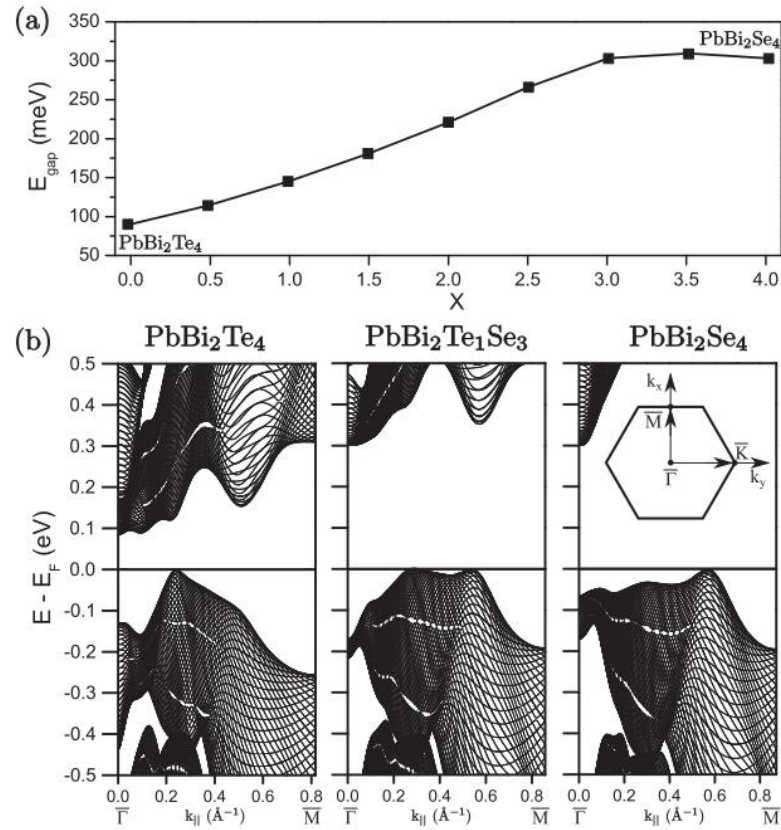


Fig. 1-20  $\text{PbBi}_2(\text{Te,Se})_4$  系 TI の Se 分率増加によるバンドギャップの増大

これは  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  だけでなく、 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  に対応する  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  一般に言える傾向である [26]。そのため  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  系 TI は、既存の BSTS 系 TI をしのぐバルク絶縁性を達成するポテンシャルを秘めた物質である。実際 Shvets ら [26] によれば  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  において特定の結晶サイトに Se が優先占有するときバンドギャップが最大となり、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  をしのぐバンドギャップをもつことが第一原理計算により示した (Fig. 1-20)。しかしドーパントである Se がどの結晶サイトに位置するかはこれまで分かっていなかった。

このように有望な性質をもつ Pb 系 TI であるが、これまでバルク絶縁性を達成した研究がない理由は、BSTS 系と比べ複雑な状態図をもつため単相単結晶を得るのが困難であったことが一番の理由と考えられる。バルク絶縁性については、理論的には  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  に占める Bi/Sb 比を調整することでフェルミ準位をバンドギャップ中に位置させ、バルク絶縁性を確保できるはずだが、実験的にはかなり精密な Sb 濃度のコントロールが求められる。輸送測定による先行研究によってバルク絶縁体化は  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  寄りの組成で起こると予想されていたが [27]、 $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  ではフェルミ準位がバルク価電子帯の位置にある p 型 TI であるため ARPES では表面状態の観測が行えない。また包晶反応を含む複雑な状態図から単相および単結晶の作製は困難で、先行研究では不純物相の

混入が報告されていた [28]。

## 1.5 本研究の目的および本論文の構成

以上の背景をふまえ、本研究では  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  系においてバルク絶縁体化を行うこと、そしてそれにより TI 表面状態解析を行うことを目標とする。第 2 章では  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  系においてバルク絶縁体化を行った。さらなるバルク絶縁体化を行うために、残存するバルク伝導に関する考察を行った。第 3 章ではバルク絶縁体化したサンプルをナノフレーク化することで、表面伝導支配となる条件で抵抗測定を行った。シュブニコフ・ドハース振動や弱反局在の解析により表面電子の各種輸送特性を明らかにした。第 4 章では STS による表面状態の解析を試みた。これにより表面状態の分散関係を把握するだけでなく、輸送測定では把握が困難な各種散乱プロセスを明らかにすることに成功した。第 5 章では Se をドーパントとして導入する際にどの結晶サイトを占めるかを、走査型透過電子顕微鏡と粉末 XRD 回折を用いて明らかにした。可能な占有サイトは 3 通りあったが、バンドギャップが最大となると予想されているサイトに Se が占有していることが分かった。これは今後の更なるバルク絶縁体化のために有利な条件である。

## 参考文献

- [1] M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [2] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science* **318**, 766 (2007).
- [3] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
- [4] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405 (1982).
- [5] T. V. Menshchikova, S. V. Eremeev, Y. M. Koroteev, V. M. Kuznetsov, and E. V. Chulkov, *JETP Lett.* **93**, 15 (2011).
- [6] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **460**, 1101 (2009).
- [7] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [8] J. E. Moore and L. Balents, *Phys. Rev. B* **75**, 121306(R) (2007).
- [9] Q. S. Wu, S. N. Zhang, H. F. Song, M. Troyer, and A. A. Soluyanov, *Comput. Phys. Commun.* **224**, 405 (2018).
- [10] M. Kohmoto, *Ann. Phys. (N. Y.)* **160**, 343 (1985).
- [11] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **74**, 195312 (2006).
- [12] S. Murakami, *Science (80-. )* **301**, 1348 (2003).
- [13] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126603 (2004).
- [14] Y. Liu, J. Besbas, Y. Wang, P. He, M. Chen, D. Zhu, Y. Wu, J. M. Lee, L. Wang, J. Moon, N. Koirala, S. Oh, and H. Yang, *Nat. Commun.* **9**, 2492 (2018).
- [15] N. H. D. Khang, Y. Ueda, and P. N. Hai, *Nat. Mater.* **17**, 808 (2018).
- [16] K. Kondou, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, Y. Fukuma, J. Matsuno, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, Y. Tokura, and Y. Otani, *Nat. Phys.* **12**, 1027 (2016).
- [17] A. R. Mellnik, J. S. Lee, A. Richardella, J. L. Grab, P. J. Mintun, M. H. Fischer, A. Vaezi, A. Manchon, E. A. Kim, N. Samarth, and D. C. Ralph, *Nature* **511**, 449 (2014).
- [18] Y. Wang, D. Zhu, Y. Wu, Y. Yang, J. Yu, R. Ramaswamy, R. Mishra, S. Shi, M. Elyasi, K.-L. Teo, Y. Wu, and H. Yang, *Nat. Commun.* **8**, 1364 (2017).
- [19] D. X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Science (80-. )* **329**, 821 (2010).
- [20] S. Jia, H. Ji, E. Climent-Pascual, M. K. Fuccillo, M. E. Charles, J. Xiong, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **84**, 235206 (2011).
- [21] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **82**, 241306(R)

- (2010).
- [22] T. Arakane, T. Sato, S. Souma, K. Kosaka, K. Nakayama, M. Komatsu, T. Takahashi, Z. Ren, K. Segawa, and Y. Ando, *Nat. Comm.* **3**, 636 (2012).
  - [23] Y. Ando, *J. Phys. Soc. Japan* **82**, 102001 (2013).
  - [24] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Science* (80-.). **325**, 178 (2009).
  - [25] L. Fu, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009).
  - [26] I. A. Shvets, I. I. Klimovskikh, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, J. Sánchez-Barriga, M. Krivenkov, A. M. Shikin, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **96**, 235124 (2017).
  - [27] S. Souma, K. Eto, M. Nomura, K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 116801 (2012).
  - [28] K. Kuroda, H. Miyahara, M. Ye, S. V. Ereameev, Y. M. Koroteev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, S. Hiramoto, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Miyamoto, T. Okuda, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Ueda, and A. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 206803 (2012).

## 第 2 章 Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 単結晶作製法およびバルク絶縁体化

### 2.1 緒言

PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> における表面状態は黒田らの ARPES 観測 [1]により明らかにされたが、バンドギャップ中で等エネルギー面でのフェルミ円が TI 中最大で他の TI と比べ 2 倍ほど大きいことが判明した [1]。したがって表面電子密度  $n_s = S(E)/4\pi$  も大きな値をもつ。第 1 章で述べたように TI はスピンドバイスに 응용が期待されている物質群である。スピン偏極は電場 0 で原点を中心としていたフェルミ円が電場により  $\Delta k$  シフトすることにより生じるため、スピン偏極密度は  $\langle \sigma_s \rangle = ne\tau E / (2v_F m)$  とキャリア密度  $n$  と緩和時間  $\tau$  に比例する。

黒田らと同時期に、相馬らのグループも PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> が TI であると実証している [2]。彼らはさらに PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> の Bi を Sb で置換することによってフェルミエネルギーをバルク伝導帯から価電子帯の間で調整できることを示した。しかしながら絶縁性を示すサンプルを作製するには至らなかった。Pb 系 TI における表面輸送特性を理解するにはバンド構造だけでなく、緩和時間  $\tau$  などの輸送量を測定することが望ましいが、これまで得られたサンプルではバルク絶縁性が悪く表面伝導の評価はできなかった。

本章では Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> トポロジカル絶縁体に対し、ブリッジマン法による単結晶作製法を確立するとともに、バルク絶縁体化を行った。これまで行われてきたストイキオメトリック凝固では初相が目的化合物 Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> ではないため単結晶の作製は困難であった。これに対し本研究ではノンストイキオメトリック凝固による単結晶作製法を確立した。さらに成長方向に対し微量に上昇する Sb 濃度に着目し、これを利用することでバルク絶縁体化することを目標とした。

### 2.2 実験方法

#### 結晶合成方法および粉末 XRD および EPMA による相評価

ブリッジマン法 (Bridgman method) は 1 方向に長い形状をもつ高温炉を用いて結晶成長を行う単結晶作製法の 1 つである (Fig. 2-1a)。炉内の長手方向には温度勾配が生じていて、高温側から低温側へチューブ中金属融体を引き下げることで結晶の成長が進行する。ブリッジマン法のバリエーションは主に、①炉内温度を保ったままサンプルを降下させる、②サンプル位置一定のもと炉内温度を徐冷する方法 (modified Bridgman method) が挙げられるが、本研究で使用した結晶は①の通常のブリッジマン法で作製した。

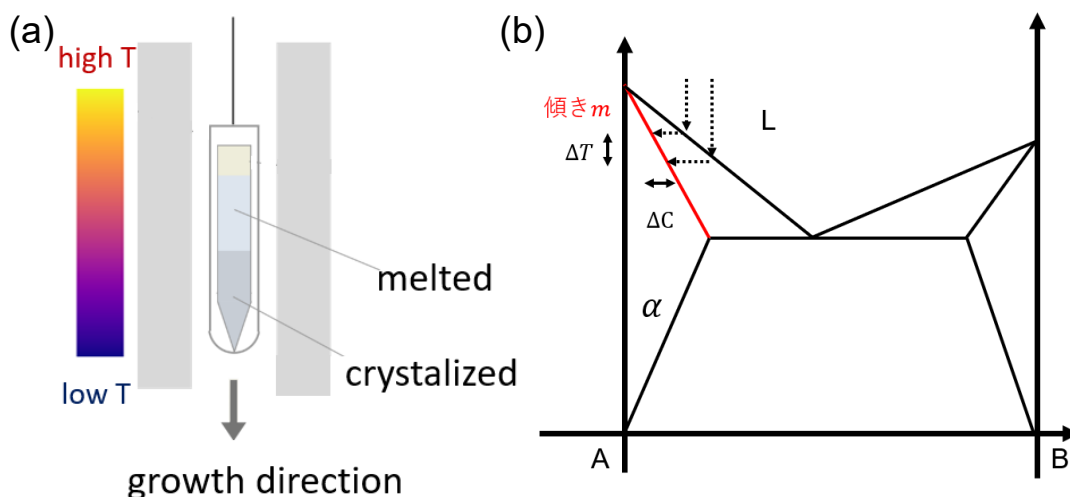


Fig. 2-1 (a) ブリッジマン法の概略図 (b)温度変化が溶質濃度に与える影響を示す状態図

凝固過程は界面温度に非常に敏感である。Fig2-1(b)のような単純な状態図を基に考えると、温度変化 $\Delta T$ に対し $\Delta C = \Delta T/m$  ( $m$ は状態図における固相線の傾き)程度の結晶組成変化が生じる。 $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ の熱力学的安定領域 $\Delta T = 5\text{K}$  [3]における Sb 濃度差は 1at%程度 [4]固相線の傾きは  $m=5\text{ K/at\%}$ 程度であると見積もられる。そのため $\Delta T = 1\text{K}$ 程度のゆらぎでも $\Delta C=0.2\text{at.}\%$ 程度のずれが生じる。本系  $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$ においてバルク絶縁性を得るためには 1%未満の Sb 濃度のコントロールが求められる [4]ため、入念な温度制御が必要である。本実験では炉の中心温度を  $1000^\circ\text{C}$ に上げた後、温度分布が定常になるまで 24h~48h ほど放置し、外気温はエアコンによる制御で一定に保つように取り図った。

結晶合成のため用いた原料元素の純度はそれぞれ Pb(レアメタリック 99.9999%)・Bi(同 99.9999%)・Sb(同 99.9999%)・Te(同 99.9999%)であった。最初の結晶合成では目的物質のストイキオメトリック組成  $\text{Pb}:(\text{Bi}+\text{Sb}):\text{Te}=1:2:4$ となるように秤量した。その後先端を尖らせたガラス管に入れ、真空引きを行い、他端を閉じた。真空封入は油拡散ポンプで行い、真空度は  $10^{-5}\text{Pa}$ 程度であった。熔融した際の液相組成を均質にするため、一度封入した金属を  $800^\circ\text{C}$ で溶かして攪拌した。このとき液相の表面張力が大きく、ただ熔融させるだけでは石英るつぼの先端まで金属がいきわたらず、ブリッジマン法で求められるような鋭利な先端は得られなかった。そのため単結晶作製時には、金属を溶かした状態で何度か攪拌させ、ガラス先端部分まで金属が行きわたるよう取り図った (Fig. 2-2)。これを水

冷し固化させた（母合金）。Te,Se は蒸気圧が高く有害であるため、安全上石英管を二重に封入した。石英管にカンタル線（カンタル AF、坂口電熱）を巻き付け、縦型ブリッジマン炉につりさげ、炉の中心温度が 1000°Cになるまで加熱した。炉内の温度分布が一様になるまで 24-48h ほど放置し、その後ろつばを降下させた。降下速度は 2-3mm/h 程度とし、凝固点付近（587°C, 炉中心から 25cm 程度）の温度勾配は 2.5°C/mm であった（Fig. 2-3 参照）。単結晶を鉛直方向に十分に降下させたあと最後に炉の温度を下げた。



Fig. 2-2 結晶成長前の母合金および封入に用いた石英管

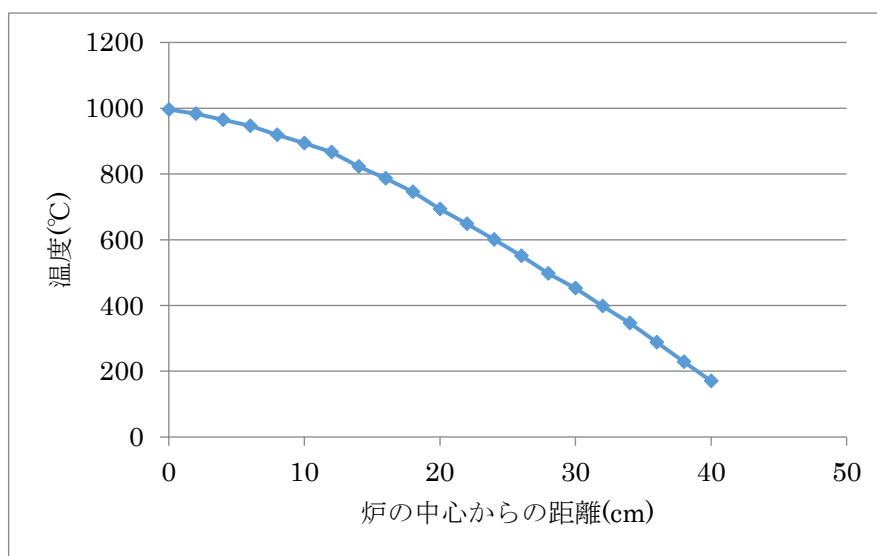


Fig. 2-3 炉内の温度分布

EPMA による組成分析においては JEOL JXA-8800RL を使用した。EPMA はサンプルの微小領域（1.5 $\mu$ m）程度に電子線を当て、励起した原子から発生する特性 X 線をもとに元素組成を求める装置である。本実験では特性 X 線として Pb  $Ma_1$ , Bi  $Ma_1$ , Sb  $La_1$ , Te  $La_1$  を使用した。定量分析には濃度既知（Pb:Bi:Sb:Te=1:1:1:4）の単ロール試料を標準試料とし、定量性を向上させた。

また粉末 X 線回折（pXRD）はリガク X 線回折装置 RINT2500V を用いて行った。各相

の pXRD シミュレーションパターンの計算、およびリートベルト解析には RIETAN-FP [5] を用いた。

## バルクサンプルに対する抵抗測定

バルクサンプルに対する抵抗測定を行うため、ガラス基板上に 6 か所に熱硬化性銀ペースト（京セラ CT285LT）を載せ、銀線を Fig. 2-4a のように接触させた。180°C 1.5h 加熱させることで銀ペーストが固化し、これを抵抗測定用の 6 端子基盤とした。次に得られた Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 単結晶をカッターナイフで劈開させ 1mm×2mm×0.2mm 程度の長方形にサンプルを整形し、6 端子基盤に固定した。その後銀線をサンプルに圧着したのち接合部を銀ペーストで固定し、PPMS ホルダにマウントさせた。

次にサンプル-銀線間のオーミック性を調べるために、抵抗の電流依存性を調べた (Fig. 2-4b)。温度 T=2K において Excitation Current を -5000μA~+5000μA まで変化させたが、抵抗値は Excitation Current に依存せず、おおむねオーミック接触を形成しているとみられる。以後のバルク測定では SN 比向上のため大電流側の I=+5000μA で測定を行った。

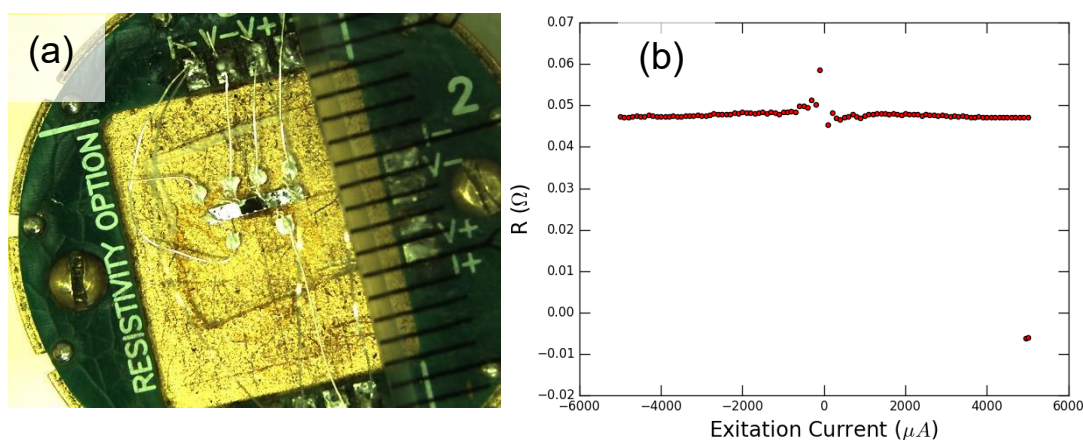


Fig. 2-4 (a) バルク抵抗率測定に用いた 6 端子基盤 (b)抵抗の電流依存性

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 ストイキオメトリック凝固による結晶合成

#### EPMA による金属組織評価・組成評価

Fig. 2-5 にブリッジマン法で作製したサンプルの模式図を示す。左端の鋭利になっている部分が成長開始点、反対側が成長末端である。Pb(Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>0.6</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 組成から成長させた結晶



に対し、成長開始点(a)・中間領域(b)・成長末端(c)において EPMA Pb 濃度マッピングを行った図を Fig. 2-6a,b,c に示す。右下にある黒スケールバーの長さは  $300\mu\text{m}$  を示す。成長開始点付近での金属組織は、Fig. 2-6a のようにピンク色の Pb rich 相 ( $\text{PbTe}$ ) と水色の Pb poor 相 ( $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$ ) に分かれる。中間領域 (Fig. 2-6b) ではピンク色の  $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$  相のみであり他相の混入はみられず、単相領域が数 mm 程度はあることが確認できる。また黒色部はサンプルの端、中央付近の Pb 強度が低い部分は凹みであることを同時取得した SEM 像で確認している。Fig. 2-6c では  $50\mu\text{m}$  間隔で  $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$  と  $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$  が交互に重なる共晶組織のような金属組織を示した。

Fig. 2-7 に Shelimova らが作成した  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  の状態図 [3]を示す。本研究で用いたサンプルの多くは  $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  の Sb rich 側 ( $x=0.6-0.9$ ) であるのでこの状態図で代用できると考えられる。実際ストイキオメトリック組成  $\text{Pb}:\text{Sb}:\text{Te}=1:2:4$  から出発した融液は、状態図によるとまず  $\text{PbTe}$  を晶出し、次に  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ 、最後に  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の共晶が起こると思われるが、これは Fig. 2-6a-c の金属組織と整合する。

またこの状態図の論文で Shelimova は  $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$  相の存在を明確に否定している [3]が、熱電分野では  $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$  相が多くの研究のテーマとなっている [6] [7]。矛盾しているように見えるが、実はこれはどちらも正しいといえる。Shelimova は  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  と結晶構造が同一であること、 $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{Te}_{11}$  相とは結晶構造が異なるから  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  相と名付けた。一方熱電分野では組成分析の結果  $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$  に近い値がでたため  $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$  と名付けた。名前は違うが同じ物質である。根本的原因は  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  という化合物が非常にノンストイキオメトリックであることである。特に Pb は本来  $1/(1+2+4)=14.3\%$  ほどと思われるが、実際の組成分析では  $10\%-11\%$  であり、Pb サイトの残りの部分を Sb や Te が占めていると思われる。本論文では Shelimova らに従って  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  と表記する。

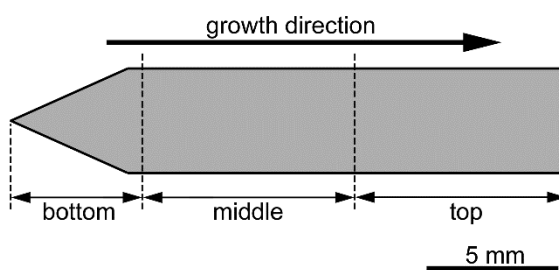


Fig. 2-5 ブリッジマン法で得たサンプルの形状

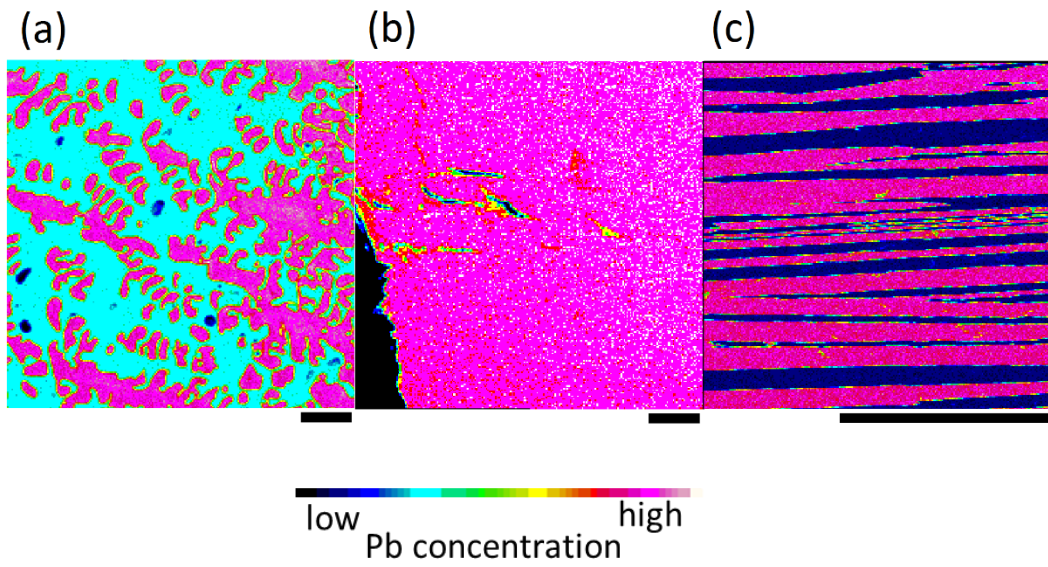


Fig. 2-6 EPMA Pb マッピング (a)成長開始点付近 (b)中間領域 (c)成長末端

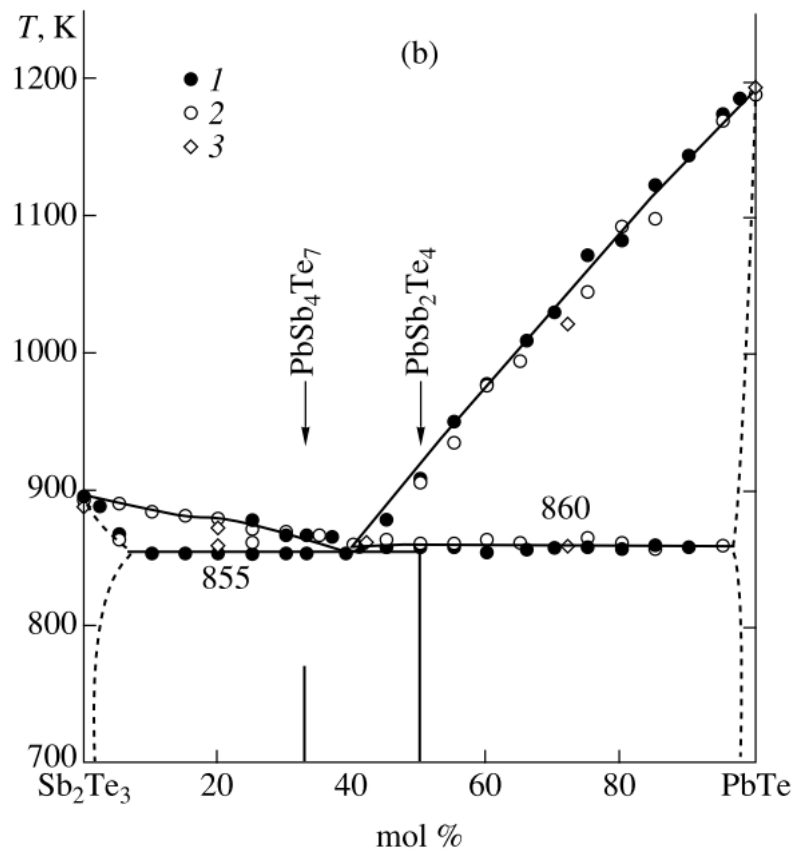


Fig. 2-7 PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系擬二元系状態図 [3]

次に  $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$  相単相領域において、結晶成長方向に測定した Sb 定量分析結果

を示す (Fig. 2-8)。Sb 濃度の測定誤差はおよそ 0.2 at% 程度であり、成長方向末端 (Position 正) 方向にかけて Sb 濃度が徐々に上昇していることが分かる。少量の溶質元素を含む合金系において成長方向の溶質分布は末端にかけて上昇することが多いが、ここでも同様な物理が生じていると思われる。しかしここではその物理には深入りせず、バルク絶縁体化の手段として用いたい。Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 相において Bi100% でフェルミ準位がバルク伝導帯にあり、Sb100% でバルク価電子帯にあることは先行研究で報告されている [2]。そのため Bi/Sb 比を精密に調整できれば、フェルミ準位をバンドギャップ中に位置させバルク絶縁体化させることが可能であると考えられる。この Sb 勾配をもつサンプルをもつサンプルを、成長方向に細かく切り分ければ組成が微妙に異なるサンプルを多量に作成することができる。例えばこの領域を 10 個に切り分けるとして濃度が 0.1% 異なるサンプルが 10 個手に入ることになる。TI 分野において分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy) はブリッジマン法と同様によく使用される方法であるが 1 回の結晶成長で 1 つの組成しか得られないため、バルク絶縁組成の決定においてはブリッジマン法に分がある。具体的なバルク絶縁体化については 2.3.3 について詳しく書くが、このような冶金学的な知識が量子物理の解明につながることは興味深いことである。

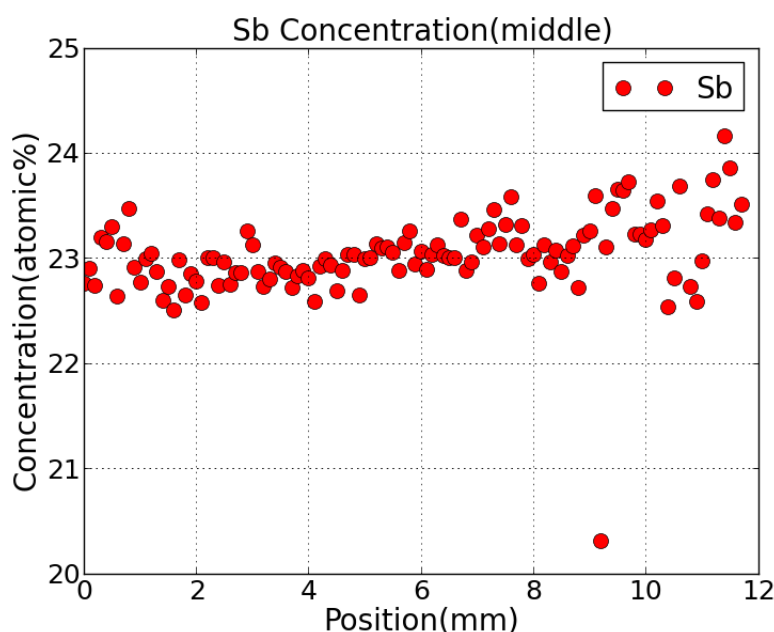


Fig. 2-8 成長方向沿って測定した Sb 濃度(at%) 成長末端にかけ Sb 濃度が増加する

### pXRD による結晶評価

Fig. 2-9 に(a)成長開始点、(b)成長中期領域、(c)成長末端領域を切り出して pXRD パターンを測定した結果を示す。既存の結晶構造データから RIETAN-FP [5]を用いて得たシミュレーションパターンを参考に各ピークを各種化合物で印をつけた。pXRD でも(a)領域は Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>相と PbTe 相の混合物、(b)は Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>単相、(c) Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>相と (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

の混合物となっており、EPMA での分析結果と一致している。(b)の部分を切り出すことで  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  単相を得ることが可能である。

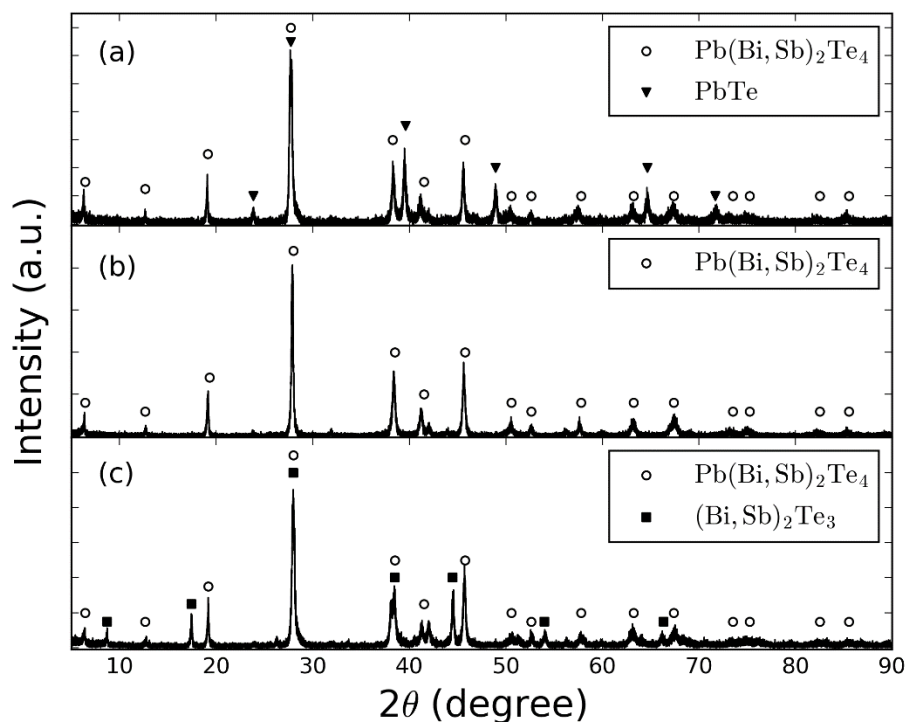


Fig. 2-9 成長試料各領域から得られた pXRD パターン

次に  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  相に関する結晶構造情報を得るために、先述の RIETAN-FP によるリートベルト解析を試みた。結果を Fig. 2-10 に示すが、実験パターンが赤線・フィッティングおよび期待されるピーク位置が緑線、残差が青で示してある。このときフィッティングの良さを表す R 因子は  $R_{wp} = 10.312$ ,  $R_e = 7.531$ ,  $S = 1.3693$  であった。Izumi によると  $R_{wp}$  は測定条件やサンプル依存が大きいため  $R_{wp}/R_e=S$  で表される goodness of fit indicator が解析妥当性の指標としてふさわしい。S=1.3 程度で解析が成功したとみてよいとしている [8] [9] [10]。Fig. 2-10 のフィッティング結果を見ても、残差ピークは期待ピーク位置（緑線）にしかみられないので他相の混入はほぼないと思われる。

さらにフィッティングで得られた結晶構造パラメーターを Table 2-1~4 に示す。特に lattice parameters の a は、3 方格子の稠密面 (001) での原子間距離に対応する。本物質では (001) 面で劈開し STM を用いて表面状態をみるが (第 4 章)、a が基本逆格子ベクトルを与えるので波数を定量的に決定するうえで最も大切な量である。

またリートベルト解析では当初 site occupancy や原子変位パラメーターの推定も行う予定であったが、この値を可変量とすると Rietveld 解析が上手く進まなかった。原因としては劈開による選択配向で特定のブラッグピークが大きくなってしまったことが考え

られる。実際、選択配向の程度を表す $r_1$ は、理想的な無配向 $r_1 = 1.0$ に比べ大きく下回っていた。したがって劈開面の強いサンプルでそれらの値を精密に求めたい場合、単結晶を利用した結晶構造解析を行うべきかもしれない。

lattice parameters	a	c
	$4.349 \pm 0.006 \text{ \AA}$	$41.66 \pm 0.04 \text{ \AA}$

Table 2-1 Fig.2-10 のリートベルト解析で得られた格子定数

preferred orientation	$r_1$
	$0.795 \pm 0.001$

Table 2-2 選択配向の程度を示すパラメーター $r_1$

label	site	x	y	z
Pb	3a	0	0	0
M(Sb+Bi)	6c	0	0	$0.42825 \pm 0.00004$
Te1	6c	0	0	$0.13441 \pm 0.00004$
Te2	6c	0	0	$0.28771 \pm 0.00005$

Table 2-3 各結晶サイトの分率座標

R-factors	$R_{wp}$	$R_p$	$R_e$	S
	10.312	7.934	7.543	1.3671

Table 2-4 フィッティングの一致度を表す R 因子

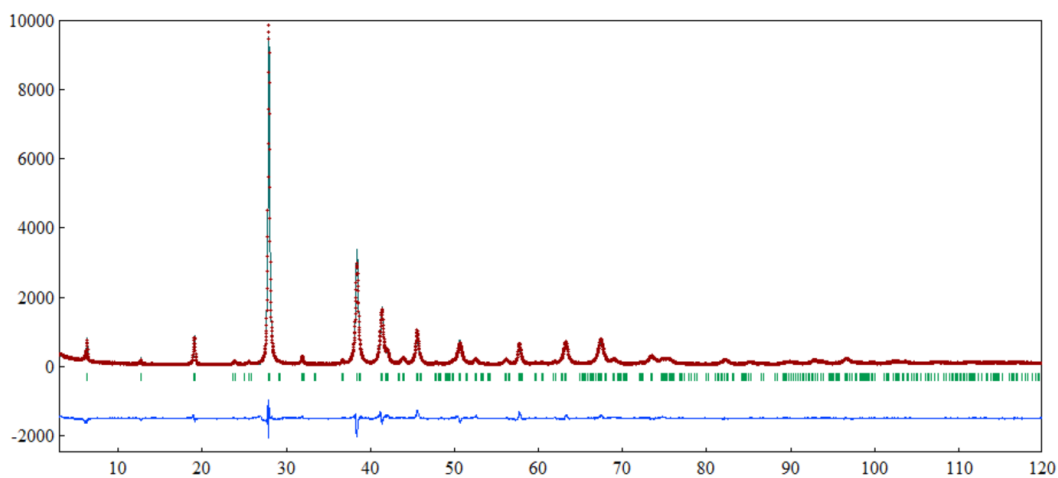


Fig. 2-10  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  単相領域におけるリートベルト解析

### 2.3.2 ノンストイキオメトリック凝固による $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ 単結晶作製

さきほど結晶構造解析において site occupancy を求めるには単結晶 XRD を行う必要があると述べたが、物質の特性を解明するにあたって単結晶を作製できることは大きなアドバンテージとなる。本研究ではトポロジカル表面状態の電子物性を解明するにあたって第3章で量子振動の解析を行うが、多結晶では結晶方位にたいする磁場の方位がバラバラになってしまい明瞭な量子振動を示さず解析は困難となる。第4章ではSTMによる表面状態の解析を行うが、単結晶ではSTMチャンバー内での劈開が容易であるのに加えサンプル傾きの効果を考えずに済むので適した実験条件が整えられる。

単結晶作製法を Fig. 2-11 にまとめた。2.3.1 項でみたように青のストイキオメトリック組成 ( $\text{Pb}:\text{Bi}+\text{Sb}:\text{Te}=1:2:4$ ) では初相が不純物相である。そのため単相領域の結晶性は悪い (Fig. 2-11)。一方  $\text{PbTe}$  の晶出がなくなるまで  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  側に組成 (赤線) を変えると、初相で  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  が晶出する。Fig. 2-11 サンプル写真の青点線の間隔はいずれもおおよそ  $0.5\text{mm}$  であるが、ストイキオメトリック組成のもの比べてノンストイキオメトリック凝固の結晶性が大きく向上していることがわかる。単結晶領域のサイズはストイキオメトリック凝固で  $0.5\text{mm}$  以下程度、ノンストイキオメトリック凝固で  $6\text{mm}$  以上の単結晶を得ることが可能となった。

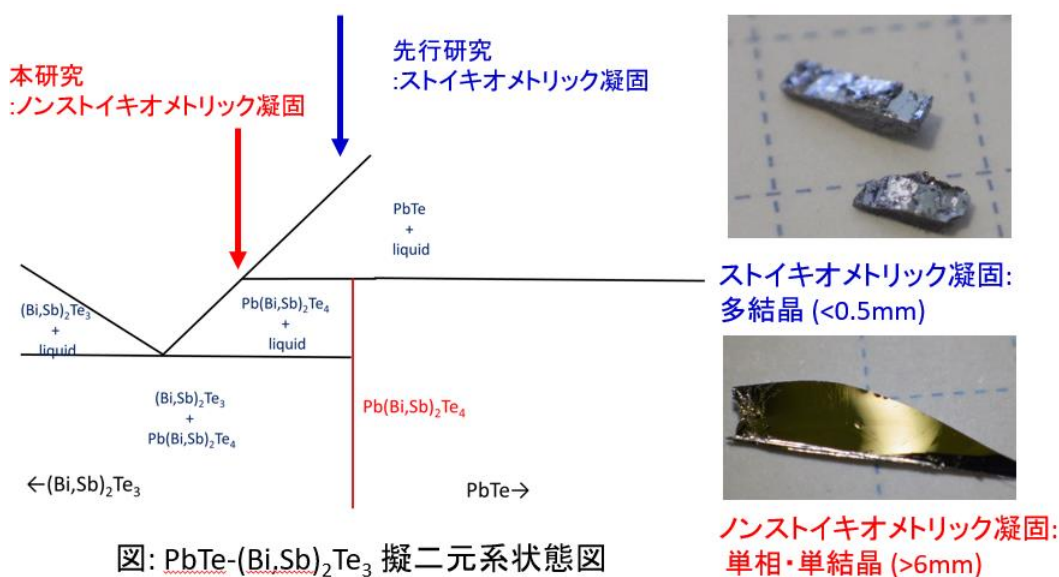


Fig. 2-11 単結晶作製の概略図および各出発組成から得られたサンプルの結晶性の比較

### 2.3.3 抵抗測定解析からのバルクバンド構造・伝導機構の考察

#### 抵抗の Sb 濃度依存性および温度依存性

Fig. 2-12 に  $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  サンプルに対して温度  $2\text{K}$  で測定した電気抵抗率の Sb 組成

x 依存性を示す。ただしサンプル厚みの大きいバルクサンプルに対する測定であるため、ここでは表面伝導の効果は表れていない。主要キャリアが n 型の場合に青点、p 型の場合に赤点でプロットを行っている。低 Sb 濃度 x では主要キャリアが n 型、高 Sb 濃度では p 型である傾向は先行研究と合致している。また np 転移点は x=0.8 付近であり、このときのバルク抵抗率はノンドープサンプルの数百倍の抵抗率を示した。

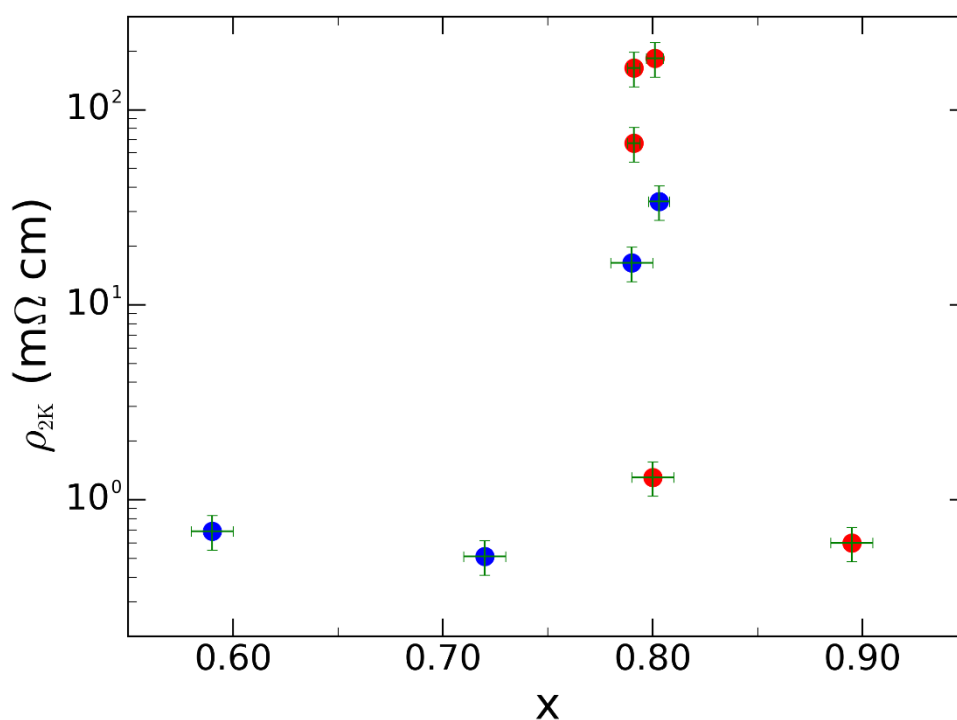


Fig. 2-12 抵抗率 $\rho_{xx}$  (T=2K)の Sb 濃度  $x=[\text{Sb}]/([\text{Sb}]+[\text{Bi}])$ 依存性

次に抵抗率の温度依存性を示す (Fig.2-13)。x=0.79A や 0.79C では T=300K から低温にかけて抵抗率が上昇する半導体的なふるまいを示す。この領域に対して熱活性化プロットを行った結果を Fig. 2-14 に示す。

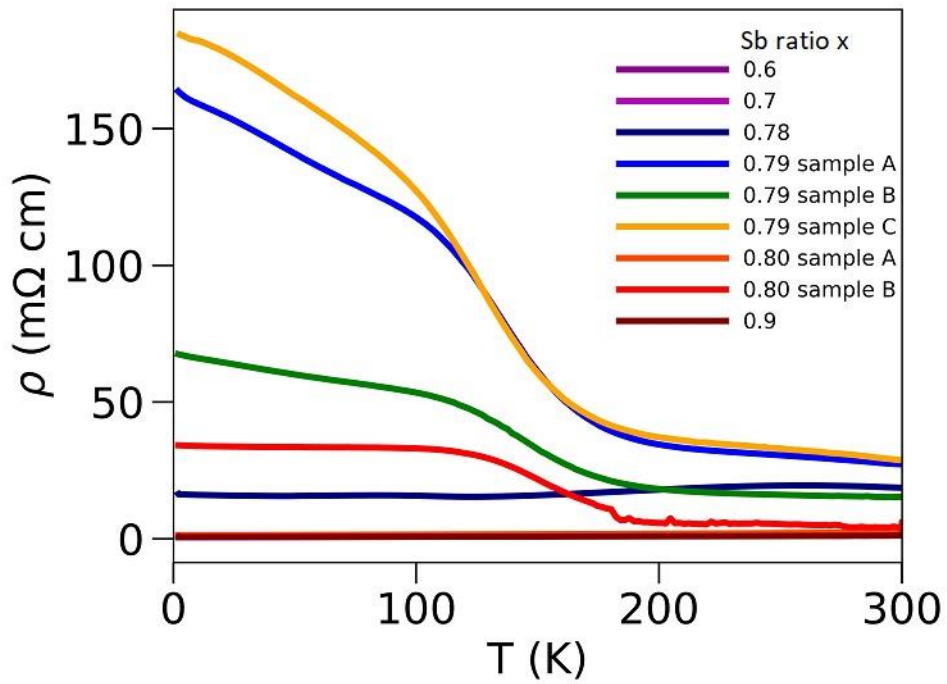


Fig. 2-13 抵抗率 $\rho_{xx}$ の温度依存性

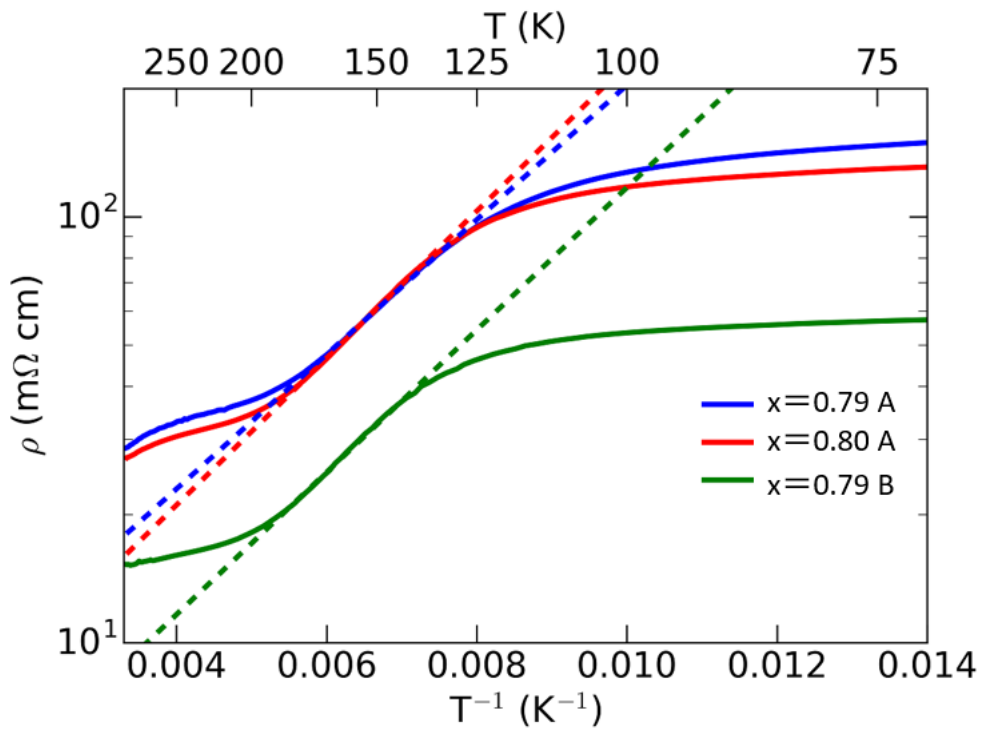


Fig. 2-14 抵抗率 $\rho_{xx}$ に対して行ったアレニウスプロット



このとき横軸は温度の逆数 $T^{-1}$ 、縦軸はログスケールで示した抵抗率である。温度  $T=200\text{K}$  から  $130\text{K}$  程度の領域において、活性化過程が生じており

$$\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$$

の形となっている。図の点線による線形フィットで $\Delta = 31, 32, 34 \text{ meV}$  程度の値を示した。BSTS系 TI でも同程度の値が多く報告されている[29][12]が、バンドギャップは Pb系 TI, BSTS系 TI ともに  $200\text{-}300\text{meV}$  程度であるので、バルク価電子-伝導帯間の遷移ではない。合わせて行ったホール測定で主要キャリアが正であったことから考えると、価電子帯-不純物間の遷移であると予想される。その描像にたつと、高温 ( $300\text{K}\text{-}200\text{K}$ ) の弱い抵抗率の上昇は補償半導体の出払い領域に対応しており、 $200\text{K}\text{-}130\text{K}$  の領域は価電子帯-アクセプタ間の熱活性化過程に対応していると考えられる。出払い領域直後低温側の勾配は

$$\rho \propto \exp\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right)$$

で表されるため、価電子帯直上  $60\text{-}68\text{meV}$  程度の領域に不純物バンドが存在しているとみられる。バルク抵抗測定からはこの結論のこれ以上の正当化および傍証はできないが、第3章の量子振動および第4章のSTMによるバンド構造解析から、正当性を再び検証する。現時点でのバンド描像を模式的に表すと以下の図のようになる。ここで青の領域がバルクバンド、赤がフェルミ準位 $E_F$ 位置である。ディラックコーン状の表面バンドも黒線で併記しているが、その構造についてはバルク抵抗測定からは何も述べられない。

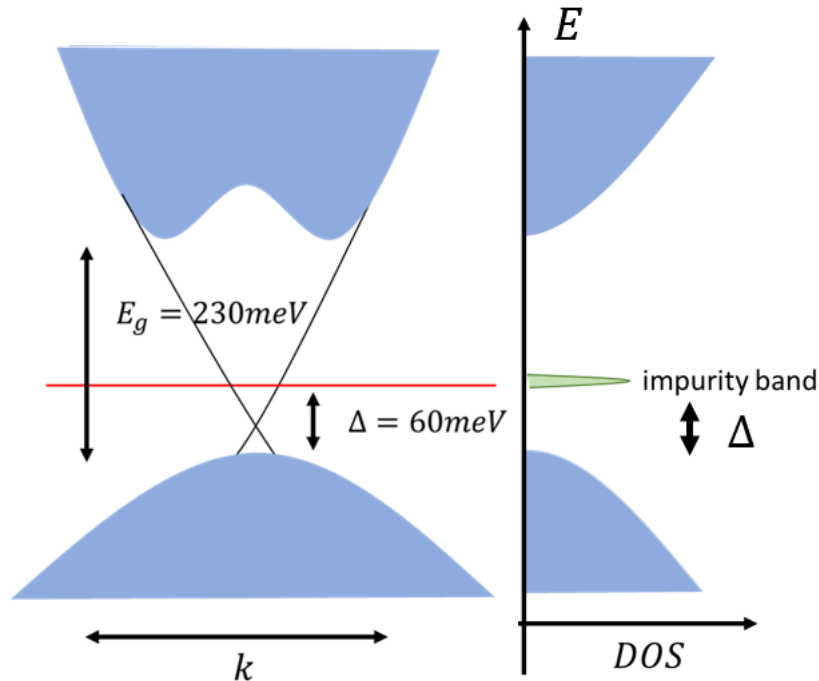


Fig. 2-15 抵抗測定から予想されるバンド描像

## 低温での特殊な磁気抵抗と不規則ポテンシャル

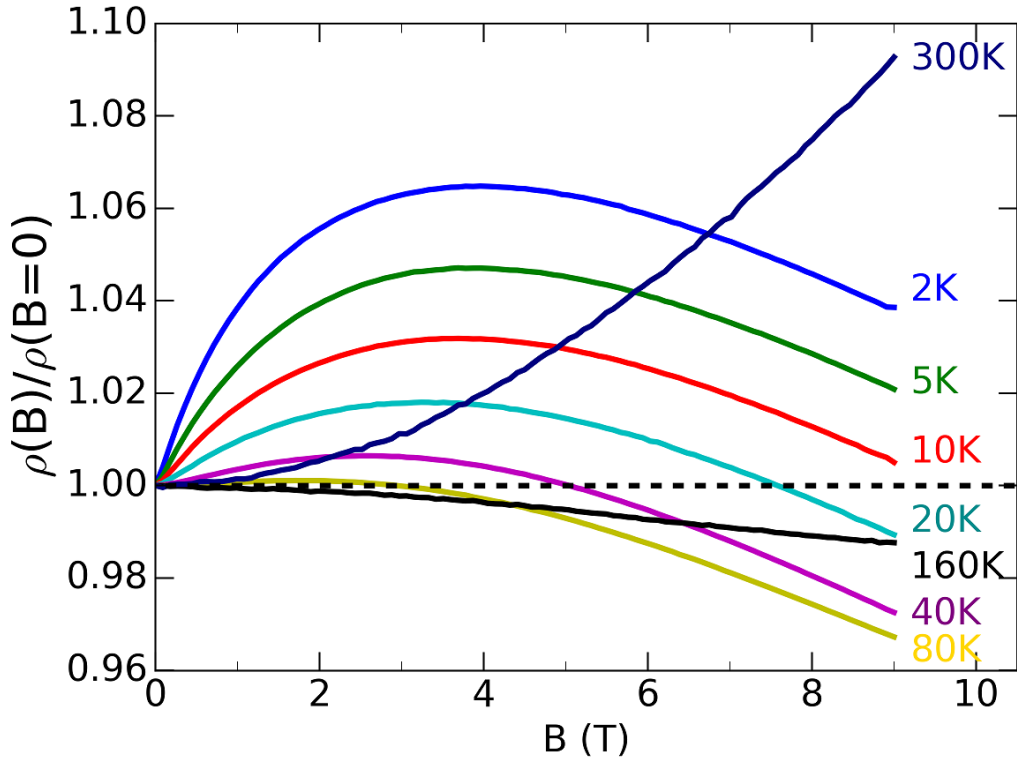


Fig. 2-16 バルク磁気抵抗の温度依存性 低温側で特徴的な磁気抵抗が見られる

次に低温で観測された特殊な磁気抵抗について述べる (Fig. 2-16)。磁場の印加にともない、抵抗が一度上昇し  $B=4$  Tesla 付近で下降に転じるふるまいで、 $T=300\text{K}$  での  $R \propto B^2$  の通常の金属の磁気抵抗と明瞭に異なる。トポロジカル絶縁体薄膜は弱反局在を示すことで知られているが、本章の測定試料は厚さ  $0.2\text{mm}$  程度のマクロスコピックなサンプルであるため表面成分の寄与は  $1\%$  以下であり、これはバルク磁気抵抗である。またこの磁気抵抗は組成敏感であり、バルク絶縁組成から少しでも外れると通常の金属のような磁気抵抗となった。

このふるまいを 3 次元の弱反局在で解釈することを試みた。Kawabata らは、スピン軌道相互作用の強い 3 次元電子系が不規則ポテンシャルにより散乱されるモデルを用いて、磁気抵抗が

$$\Delta\sigma_{\text{WAL-WL}}(B) = -\alpha \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \sqrt{\frac{eB}{\hbar}} \left\{ \frac{1}{2} f_3 \left( \frac{B}{B_\phi} \right) - \frac{3}{2} f_3 \left( \frac{B}{B_\phi + (4/3)B_{\text{SO}}} \right) \right\} \quad (2-1)$$

と書けることを示した [13]。ただし  $\alpha$  は prefactor であり理論上は  $1$ 、 $B_\phi$  と  $B_{\text{SO}}$  は位相コヒー

レンス長  $L_\varphi$  およびスピン軌道フリップ長  $L_{SO}$  と以下の式で関連付けられる量である。

$$\begin{cases} B_\varphi = \frac{\hbar}{4eD\tau_\varphi} = \frac{\hbar}{4eL_\varphi^2} \\ B_{SO} = \frac{\hbar}{4eD\tau_{SO}} = \frac{\hbar}{4eL_{SO}^2} \end{cases} \quad (2-2)$$

ここで  $D$  は拡散定数、 $f_3(x)$  は

$$f_3(x) = \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ 2 \left( \sqrt{N+1+\frac{1}{x}} - \sqrt{N+\frac{1}{x}} \right) - \frac{1}{\sqrt{N+\frac{1}{2}+\frac{1}{x}}} \right\}. \quad (2-3)$$

と定義される特殊関数である。式(2-1)の  $\alpha$ ,  $L_\varphi$ ,  $L_{SO}$  をパラメーターに磁気抵抗をフィットすると Fig. 2-17 のようになる。

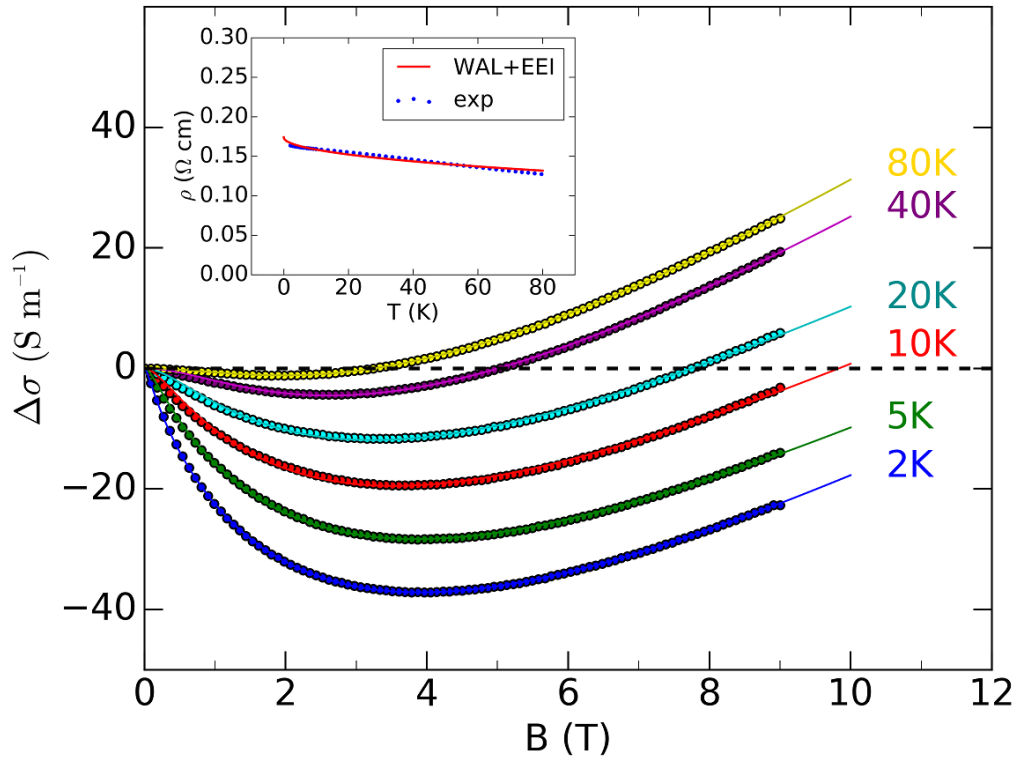


Fig. 2-17 3D 弱反局在の式による磁気抵抗のフィッティング [13]

ここで各色丸は実験データを表し、実線はフィッティングカーブである。フィッティングはすべての温度域・磁場において満足のおける結果にある。さらにそこで得たパラメーター  $L_\varphi$ ,  $L_{SO}$  の温度依存性を示したのが Fig. 2-18 である。

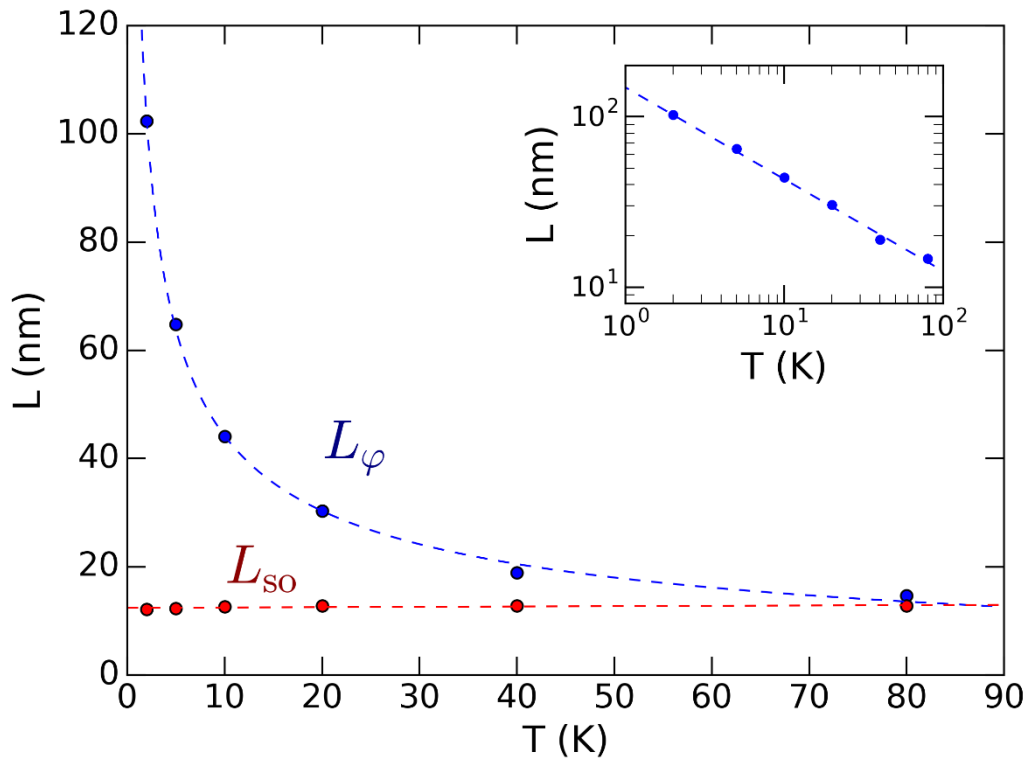


Fig. 2-18 3D 弱反局在の式(2-1)のパラメーターの温度依存性

$L_{SO}$  が温度依存性を示さないのは理論実験共に指摘されていることと一致する [14]。さらにパラメーター  $L_\varphi$  の温度依存性からデコヒーレンスのメカニズムがわかる。Lin らによると三次元電子系の位相消失は、フォノンによる場合  $L_\varphi \propto T^{-0.5}$  であり電子電子散乱の場合  $L_\varphi \propto T^{-1.0}$  とされている [15]。実験値から得られるフィットは  $L_\varphi \propto T^{-0.54}$  であるので、本系のバルク電子の位相消失メカニズムはフォノンによるものと考えられる。

Kawabata ら [13]の式(2-1)は、3次元電子がいくつかの不規則ポテンシャルにより散乱を受けるパスを考え、その時間反転対称されたパスとの量子干渉効果を計算したものだ。そのため平均自由行程  $L_\varphi$  がスピントロップの起こる距離  $L_{SO}$  より大きくなる条件で、Kawabata モデルがなりたつ。したがって  $L_\varphi > L_{SO}$  の関係がなりたつ T=80K 未満で弱反局

在が観察されていることはリーズナブルな結果である。

最後に不規則ポテンシャルの起源について述べたい。本物質  $\text{Pb}(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_4$  の端成分である  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  の結晶構造解析はトポロジカル絶縁体発見以前になされていたが、アンチサイト欠陥をメインとした defect が多いと指摘されていた [3]。狭ギャップ半導体でこのようなローカルなノンストイキオメトリーが生じると、バンドが空間的に変調する (Fig. 2-19)。このような場合、結晶中に charge puddle が生成され、プラスやマイナスのチャージが空間的に分布する。Fig. 2-20 は BSTS 系で測定されたバンド変調 [16] であるが、本系においても同様の構造が観察された。本系の 3 次元電子は、このような不規則ポテンシャルの散乱を受け、干渉を起し特殊な磁気抵抗を生むに至ったと思われる。

このような空間的なバンド変調は 3 次元弱反局在を生むだけでなく、バルク絶縁体化を阻害する要因となると考えられる。実際絶縁体的なサンプルの抵抗温度依存性において、抵抗の exponential な増加が 130K 付近で飽和した (Fig. 2-13) が、その原因はこのようなナノスコピックなバンド変調にあるものと思われる。この結果をうけて、第 5 章では Se 添加によるバンドギャップ増大と、Se オーダリング構造による欠陥形成抑制を試みた。

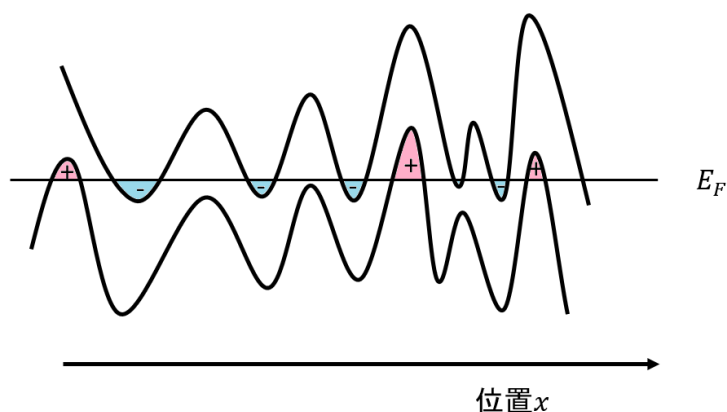


Fig. 2-19 空間的なバンド変調の概念図

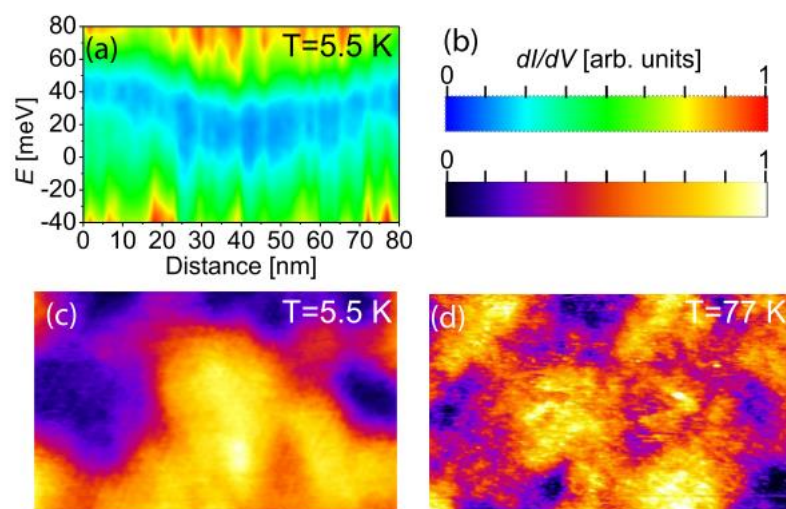


Fig. 2-20 BSTS 系において測定されたバンド変調構造 [16]より引用

## 2.4 まとめ

第 2 章ではまず一般的なストイキオメトリック組成でのブリッジマン法結晶成長を行った。その結果、

- ・ 結晶成長中期に  $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$  の単相領域が数 cm にわたり存在していること
- ・ 結晶成長開始時は不純物相である  $\text{PbTe}$  が晶出すること
- ・  $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_4$  単相領域では Sb 濃度が 1%/cm 程度の割合で単調増加していることがわかった (2.3.1)。

これを受けて出発組成を  $\text{PbTe}$  poor なノンストイキオメトリック凝固にすることで単結晶の作製が可能となった。ストイキオメトリック凝固では単結晶領域が 0.5mm 以下であったが、5mm 以上の単結晶を作製することが可能となった (2.3.2)。

さらに成長方向の Sb 濃度勾配を利用することで、Sb 濃度が僅かに異なるサンプルを多く用意することが可能となった。これらサンプルに対しホール測定を行うことで、主要キャリアの np 転移点の同定、そしてバルク絶縁体化に成功した。バルク絶縁性の指標である電気抵抗率  $\rho_b$  はドーブ前の数百倍程度となり、最大のサンプルでは  $\rho_b = 160\text{m}\Omega\text{cm}$  となった。抵抗率のアレニウスプロットとホール測定を踏まえると、不純物準位がバルク価電子帯から 60meV 程度の位置にあることが示唆された。低温 ( $T=2\text{K}-80\text{K}$ ) では抵抗率の上昇が鈍化し、特殊な磁気抵抗が見られた。磁気抵抗は 3 次元の弱反局在のモデルで精度よくフィッティングできパラメーターの振る舞いも妥当なものであったが、これは 3 次元電子が不規則ポテンシャルによる散乱を受けていることを示唆する。TI では空間的にバンドが湾曲するために charge puddle とよばれる静電ポテンシャルが生成されると考えられているが、このようなポテンシャルにより 3 次元電子が散乱されていると考えられる (2.3.3)。

## 参考文献

- [1] K. Kuroda, H. Miyahara, M. Ye, S. V. Eremeev, Y. M. Koroteev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, S. Hiramoto, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Miyamoto, T. Okuda, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Ueda, and A. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 206803 (2012).
- [2] S. Souma, K. Eto, M. Nomura, K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 116801 (2012).
- [3] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, T. E. Svechnikova, E. S. Avilov, M. a. Kretova, and V. S. Zemskov, *Inorg. Mater.* **40**, 1264 (2004).
- [4] Y. Hattori, Y. Tokumoto, and K. Edagawa, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 074201 (2017).
- [5] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [6] T. Ikeda, S. M. Haile, V. A. Ravi, H. Azizgolshani, F. Gascoin, and G. J. Snyder, *Acta Mater.* **55**, 1227 (2007).
- [7] T. Ikeda, L. A. Collins, V. A. Ravi, F. S. Gascoin, S. M. Haile, and G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **19**, 763 (2007).
- [8] 泉中井 and 富士夫泉, *粉末X線解析の実際—リートベルト法入門* .
- [9] Y. Il Kim, J. K. Jung, and K. S. Ryu, *Mater. Res. Bull.* **39**, 1045 (2004).
- [10] E. Akiba, H. Hayakawa, S. Hayashi, R. Miyawaki, S. Tomura, Y. Shibasaki, F. Izumi, H. Asano, and T. Kamiyama, *Clays Clay Miner.* **45**, 781 (1997).
- [11] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **82**, 241306(R) (2010).
- [12] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **85**, 155301 (2012).
- [13] A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Japan* **49**, 628 (1980).
- [14] D. D. S. P. J, editor , *Quasicrystals: The State of Art* (World Scientific Pub Co Inc, 1999).
- [15] J. J. Lin and J. P. Bird, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 201 (2002).
- [16] T. Knispel, W. Jolie, N. Borgwardt, J. Lux, Z. Wang, Y. Ando, A. Rosch, T. Michely, and M. Grüninger, *Phys. Rev. B* **96**, 195135 (2017).

## 第3章 ナノフレーク測定による表面バンドの評価

### 3.1 緒言

第2章では  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  TI をバルク絶縁体化することに成功した。このようなサンプルを薄く劈開したナノフレークに対し電気抵抗測定を行うことで、表面伝導支配の伝導特性を評価することができる。第3章では 3.3.1 で異なる厚さを持つサンプルの電気抵抗率の温度依存性を定性的に比較することで、薄いサンプルほど表面伝導が支配的になることをみる。さらに TI 表面状態はベリー位相 $\pi$ をもつために弱反局在が生じると予想される。3.3.2 節ではこの解析を行い、位相コヒーレンス長 $L_\phi$ の見積もりやデコヒーレンスメカニズムの考察を行う。最後に 3.3.3 節ではナノフレークにおいて観測された量子振動を解析し、各種輸送物理量 $m_c, v_F, k_F, \tau$ などの導出を行う。 $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  において行われた ARPES 測定との整合性をみるとともに、ここから得られるバンド描像を示す。

### 3.2 実験方法

まずナノフレークの作製するため、スコッチテープ法によりサンプルを 20 回程度劈開し、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基板に転写した。これを筑波大学微細加工プラットフォーム所有の FIB 装置 (Helios Nanolab 600i, FEI) に導入し、Pt デポジションにより電流電圧 4 端子を蒸着した (Fig. 3-1)。装置から取り出したのちに銀ペーストでリード線を延長し、PPMS パッケージと銀線で接続した。Fig. 3-1 でサンプルから細く伸びている長方形が Pt で幅は  $2\mu\text{m}$  である。Pt 蒸着時に Pt が長方形から外側へ  $2\mu\text{m}$  程度はみ出ることが、EPMA (Fig. 3-2) Pt マッピングや導通確認でわかったため、端子間の距離はそれ以上となるようにした。また  $\text{SiO}_2$  膜の掘削などによって基板の Si を通した導通は起こらないことも確認している。

当初は Pt/ $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  間でショットキー接触が発生し抵抗測定が困難であった。Fig. 3-3a に示すように抵抗の電流依存性が低電流側で発散するような振る舞いがみられ、抵抗測定精度も良くなかった。これに対し、作成したサンプルを  $250^\circ\text{C}20\text{s}$  アニールすることで、抵抗が電流に依存しないオーミック接触を形成することに成功した (Fig. 3-3 b)。これによって有効数字 4,5 桁程度の精密な抵抗測定が可能となった。なお酸化による影響を取り除くためアニールは真空中で行った。



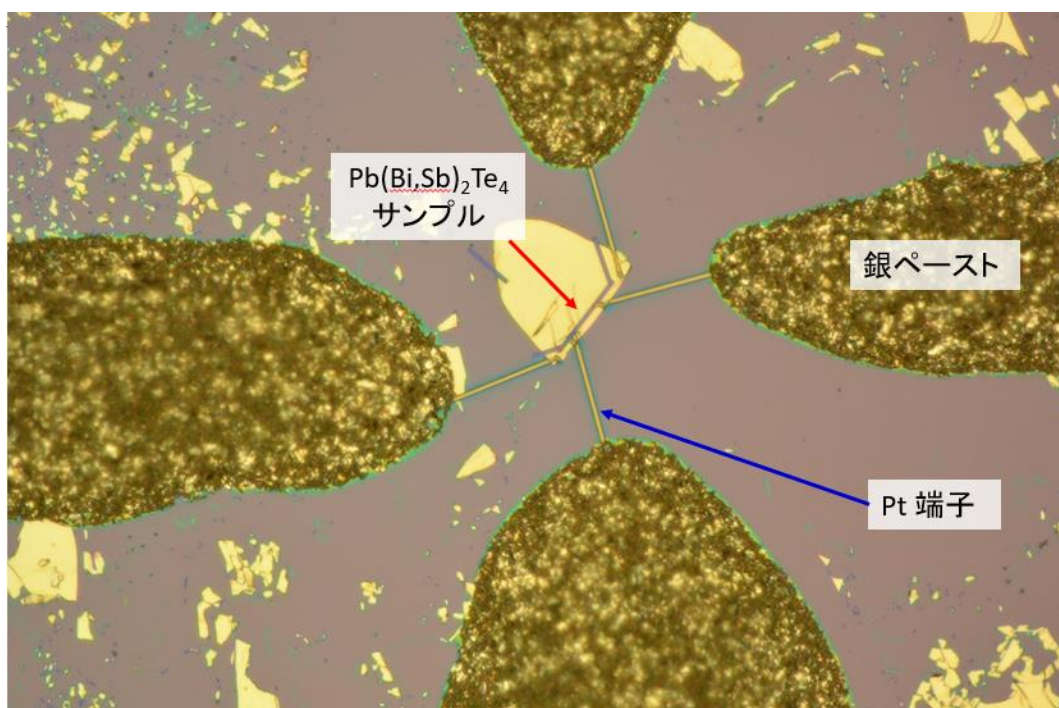


Fig. 3-1 ナノフレイク抵抗測定での端子例

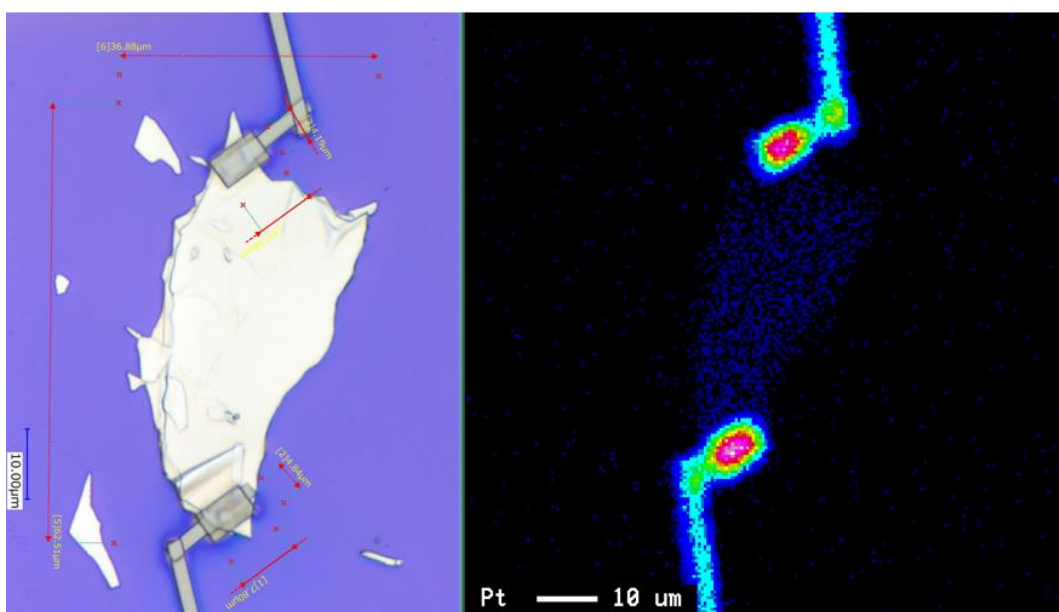


Fig. 3-2 FIB で作製した Pt ワイアの広がり

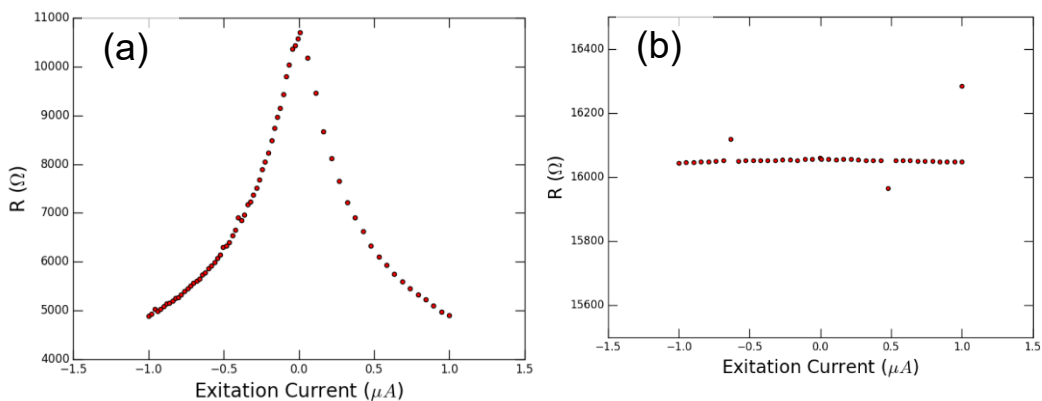


Fig. 3-3 (a)アニール前のデバイスの抵抗温度依存性(2端子, DC 電流)  
 (b)アニール後のデバイスの抵抗温度依存性(同じく 2 端子, DC 電流)

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 電気抵抗率のサンプル厚さ $t$ 依存性

Fig. 3-4a にサンプル厚みを変えて抵抗温度依存性をプロットした図を示す。ここで抵抗は 300K で の値に規格化している。サンプル厚みが大きい  $t=200\mu\text{m}$  のサンプルでは、温度減少にともない抵抗率が增加する半導体的なふるまいを示す。一方厚みが最も小さい  $t=80\text{nm}$  のサンプルでは、金属的なふるまいを示す。  $t=400\text{nm}$  程度のサンプルでは、一旦抵抗が上昇に転じたあと、減少するちょうど中間的なふるまいとなっている。

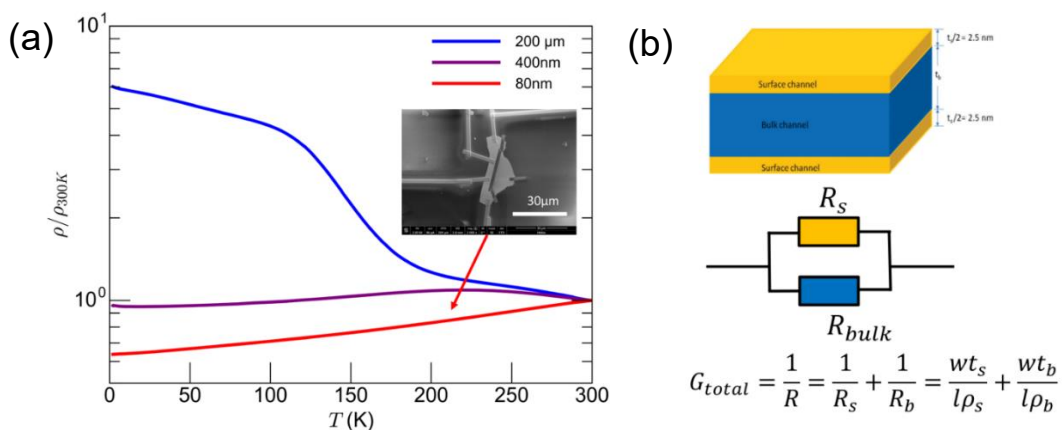


Fig. 3-4 (a) サンプル厚さによる電気抵抗率 ( $T=300\text{K}$  で規格化) の温度依存性の違い  
 (b) 2 バンドモデルの模式図 サンプル厚みが小さいほどバルク寄与が減る

トポロジカル絶縁体の全伝導は表面伝導とバルク伝導の和で表される (Fig. 3-4b)。具体

的には Xia ら [1]の

$$\rho_{xx} = \frac{\rho_s \rho_b (t_b + t_s)}{t_s \rho_b + t_b \rho_s} = \begin{cases} \rho_b & (t_b \gg t_s) \\ \rho_s & (t_s \approx t_b) \end{cases}$$

の2バンドモデルが解析で多く使用される。サンプル厚さ  $t$  が十分小さいときには  $\rho_{xx} = \rho_s$  となる。また温度依存性についても  $t_b \gg t_s$  のときにはバルク伝導の温度依存性を示すが、ナノフレークでは表面伝導を反映した温度依存性となる。Fig. 3-4 (a)は、厚さ変化により共存するバルク・表面伝導の割合が変化した様子を示しているものと考えられる。

またこれらサンプルの低温  $T=2\text{K}$  での抵抗率の値は、 $t=200\mu\text{m}$  で  $160\text{m}\Omega\text{cm}$ 、 $t=400\text{nm}$  で  $5\text{m}\Omega\text{cm}$ 、 $t=80\text{nm}$  で  $1.8\text{m}\Omega\text{cm}$  となっていた。これに加え他のサンプルでも  $t$  の小さい極限では  $\rho_{xx}$  が  $1.8\text{m}\Omega\text{cm}$  程度に漸近していく傾向が確認された。BSTS系 TI での Xia らの見積もりでは表面電気抵抗率  $\rho_s$  は  $\rho_s = 2.2\text{m}\Omega\text{cm}$  程度と見積もられている。Pb系 TI の表面電子は、BSTS系 TI と同程度の  $\rho_s = \frac{1}{n_s \mu_s e}$  を持つと考えられる。これについては3.3節の SdH 解析からの結果と照らし合わせて再検証する。

### 3.3.2 ナノフレークにおいて観測された弱反局在

#### 磁気抵抗の温度依存性および角度依存性

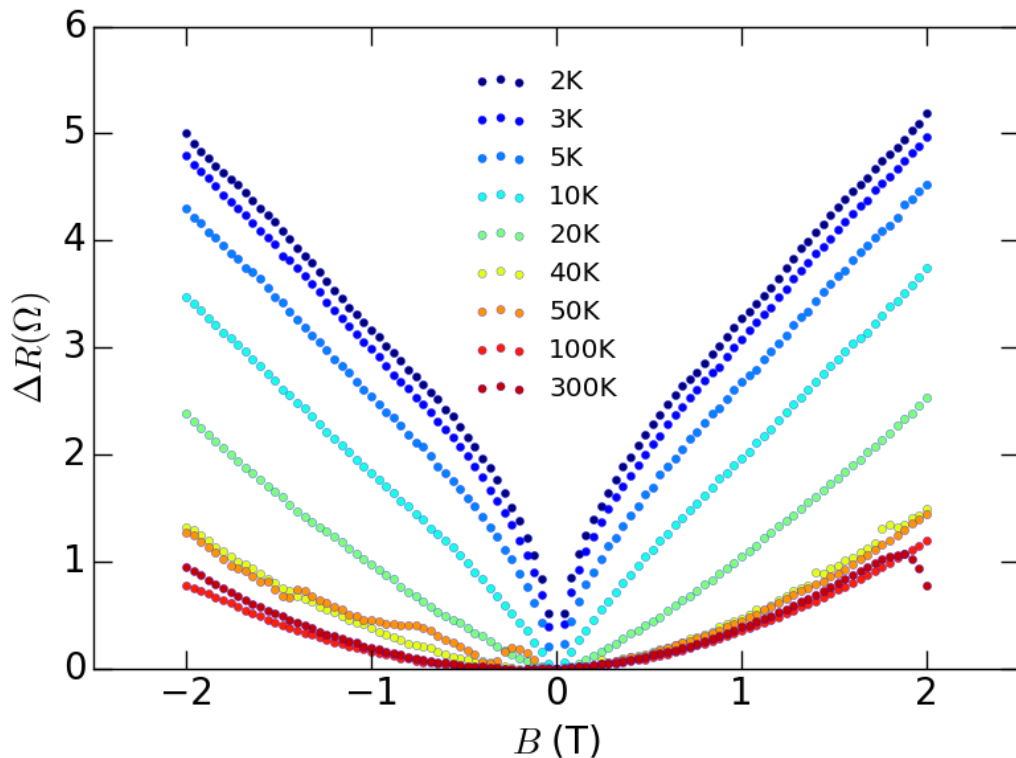


Fig. 3-5 Pb(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (x=0.79)ナノフレークで観測された磁気抵抗

Fig. 3-5 に TI ナノフレークサンプル ( $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ ,  $x=0.79$ ) で測定された磁気抵抗をしめす。測定は 10 個程度のサンプルでなされたが、おおむねこのような概形であった。 $T < 10\text{K}$  程度の低温では、磁場の弱い印加 ( $B < 0.2\text{T}$ ) に伴い磁場が急峻に上昇するふるまいがみられた。一方高温側の  $T > 40\text{K}$  では、磁気抵抗が  $R(B) \propto B^2$  と通常の金属でみられるものと相似であり、ボルツマン方程式に磁場によるローレンツ力を加味した古典的な描像で説明できるものと考えられる。一方、低温では電子の位相コヒーレンス長が増大するため、弱局在・弱反局在の物理が現れ始めると考えられる。また 2.3.3 項でのバルク磁気抵抗は組成敏感であったが、ナノフレークでの磁気抵抗はどの組成でも生じ、Sb 濃度を  $\pm 10\%$  程度変えても同様の磁気抵抗が見られた。そこでまず電子の次元性を把握するために磁気抵抗の角度依存性を測定した。

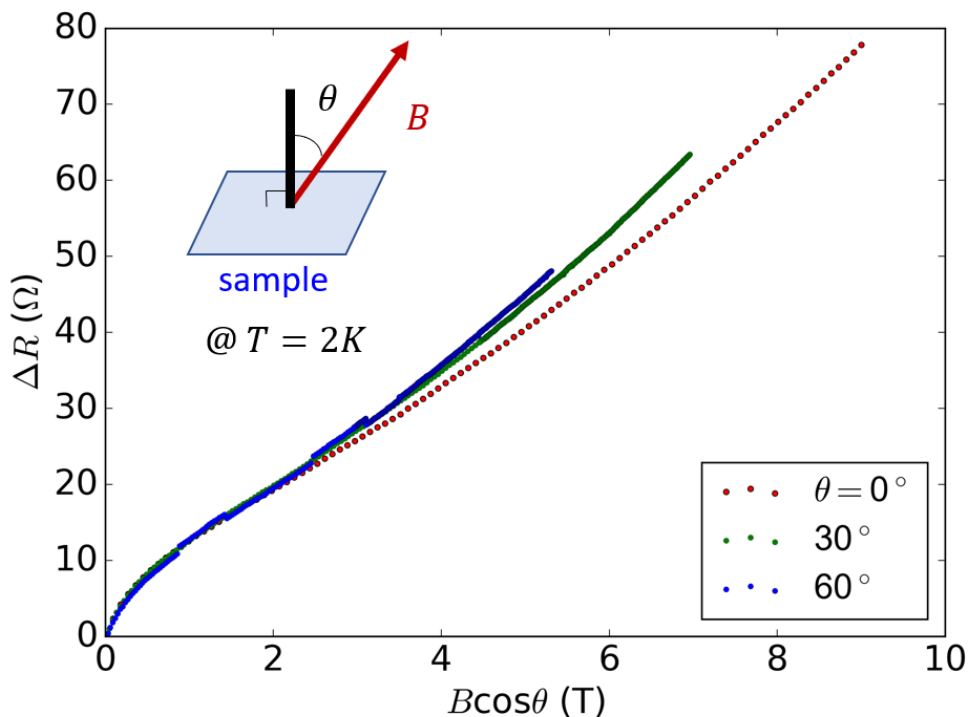


Fig. 3-6 磁気抵抗の角度依存性

Fig. 3-6 に磁気抵抗の角度依存性を示す。角度 $\theta$ は、Fig. 3-6 に示すようにサンプルの面直方向と磁場がなす角と定義した。サンプル上面に対する面直磁場は $B\cos\theta$ であるが、いずれの角度においても低磁場の磁気抵抗は面直磁場 $B\cos\theta$ にのみ依存する。この結果は 2 次元電子の存在を強く示唆し、本系の場合は TI 表面に現れる二次元電子が弱反局在を起こしたと考えられる。

## 2D 磁気抵抗の理論的背景と実験値の解釈

トポロジカル絶縁体 (TI) 表面状態が弱反局在を生じることをまず述べる。TI 表面ディ

ラックコーンは  $\Gamma$  点に中心をもつ。この付近を記述するハミルトニアンは質量 0 のディラック方程式であり、

$$H_0 = \hbar v_F \sigma \cdot \hat{k}$$

とかける。これに対し不純物ポテンシャル

$$\begin{pmatrix} V(r) & 0 \\ 0 & V(r) \end{pmatrix}$$

の摂動を考えたとき、弱反局在が生じることは Ando らによって示された [2]。導入される T 行列は

$$T = V + V \frac{1}{\epsilon - H_0} V + V \frac{1}{\epsilon - H_0} V \frac{1}{\epsilon - H_0} V + \dots$$

と書ける。ここで散乱が  $p$  回起こるとき、 $p+1$  次の T 行列の項は、摂動計算により

$$\begin{aligned} & \langle s, -k | T^{p+1} | s, +k \rangle \\ &= \frac{1}{LA} \sum_{s_1, k_1} \frac{1}{LA} \sum_{s_2, k_2} \frac{1}{LA} \dots \sum_{s_p, k_p} \frac{1}{LA} \times \frac{V(-k - k_p) \dots V(k_2 - k_1) V(k_1 - k)}{[\epsilon - \epsilon_{s_p}(k_p)] \dots [\epsilon - \epsilon_{s_2}(k_2)] [\epsilon - \epsilon_{s_1}(k_1)]} \\ & \times e_s^{-i\phi_s(-k)} \langle s | R[\theta(-k)] R^{-1}[\theta(k_p)] | s_p \rangle \dots \langle s_2 | R[\theta(k_2)] R^{-1}[\theta(k_1)] | s_1 \rangle \langle s_1 | R[\theta(k_1)] R^{-1}[\theta(k)] | s \rangle e_s^{i\phi_s(k)} \end{aligned}$$

となる。ある散乱ベクトルの組  $(k_1, k_2, \dots, k_p)$  にたいして  $V$  の項は定数、 $e_s^{i\phi_s(k)}$  などの項は互いに打ち消しあうため重要でない。

問題は

$$S^{(p+1)} = \langle s | R[\theta(-k)] R^{-1}[\theta(k_p)] | s_p \rangle \dots \langle s_2 | R[\theta(k_2)] R^{-1}[\theta(k_1)] | s_1 \rangle \langle s_1 | R[\theta(k_1)] R^{-1}[\theta(k)] | s \rangle$$

とその時間反転対称の項

$$\begin{aligned} & S^{(p+1)'} \\ &= \langle s | R[\theta(-k)] R^{-1}[\theta(-k_1)] | s_1 \rangle \dots \langle s_{p-1} | R[\theta(-k_{p-1})] R^{-1}[\theta(-k_p)] | s_p \rangle \langle s_p | R[\theta(-k_p)] R^{-1}[\theta(k)] | s \rangle \\ & \text{の関係である。} \\ & S^{(p+1)''} \\ &= \langle s | R[\theta(-k) - 2\pi] R^{-1}[\theta(-k_1)] | s_1 \rangle \dots \langle s_{p-1} | R[\theta(-k_{p-1})] R^{-1}[\theta(-k_p)] | s_p \rangle \langle s_p | R[\theta(-k_p)] R^{-1}[\theta(k)] | s \rangle \\ &= -S^{(p+1)'} \end{aligned}$$

という量を考え、 $\theta(-k) = \theta(k) + \pi$ ,  $\theta(k) = \theta(-k) - \pi$  と置き換えると、

$$\begin{aligned} & S^{(p+1)''} = \\ & \langle s | R[\theta(k) - \pi] R^{-1}[\theta(k_1) + \pi] | s_1 \rangle \dots \langle s_{p-1} | R[\theta(k_{p-1}) + \pi] R^{-1}[\theta(k_p) + \pi] | s_p \rangle \langle s_p | R[\theta(k_p) + \pi] R^{-1}[\theta(-k) - \pi] | s \rangle \\ &= S^{(p+1)*} \end{aligned}$$

となる。 $S^{(p+1)}$  は偶なので、 $S^{(p+1)} = -S^{(p+1)'} = S^{(p+1)''}$  となる。したがって時間反転にある散乱経路同士は打ち消しあい、弱反局在が起こることになる (Fig. 3-7 参照)。

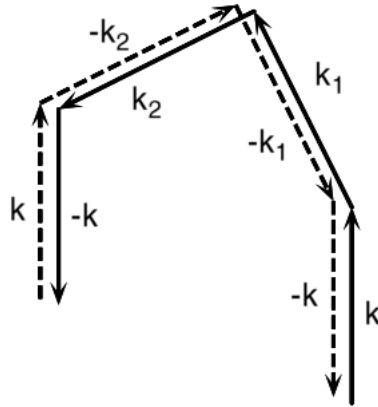


Fig. 3-7 干渉によって互いに打ち消しあう散乱パス [2]より引用

この導出にあたって最も重要な仮定はスピンに対して  $R(\theta + 2\pi) = -R(\theta)$  であることである。そのためこの考えはトポロジカル表面状態だけでなく、不純物でスピン回転が可能なスピン軌道相互作用が大きい系にも応用できる。2次元弱反局在の Hikami の式が導出されたのは 1979 年で、当時はスピン軌道相互作用が強い二次元電子系の磁気抵抗を説明することを目的としていた。これがトポロジカル表面状態に適応できるのは以上のような背景があるからである。

一方トポロジカル絶縁体においては完全後方散乱の禁止は以下のようにシンプルに説明することが可能である。まず二次元ディラック方程式の固有関数に対応する以下のような波動関数を考える。

$$\psi_s(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -is \\ e^{i\theta(k)} \end{pmatrix}$$

この波動関数が、波数空間中で断熱的に時計回りに 1 回転して得る位相  $\varphi$  を考える。これが 1.1.2 項のベリー位相  $\varphi$  であり、以下のように求められる。

$$\varphi = -i \oint_C \psi_s^*(k) \frac{d}{dk} \psi_s(k) dk = \pi$$

波数ベクトル  $+k$  をもつ電子が不純物ポテンシャルによる小角散乱を複数回うけて  $-k$  ベクトルへと散乱される後方散乱過程を考えると、その時間反転に対応する散乱過程が存在する。これらの過程を合わせると、先ほど計算した  $k$  空間をちょうど 1 周するようなサイクルに対応する。したがってベリー位相  $\pi$  による量子干渉効果によって散乱確率が小さくなり、系の抵抗率は減少し、弱反局在となる [3]。一方磁場を印加するとベクトルポテンシャルが位相を変化させ、弱反局在が急激に崩れる。実際トポロジカル絶縁体薄膜では、磁場印加とともに抵抗率がカスプ型に急激に上昇するふるまいが観察されている。

こうした弱反局在の定量的記述は Hikami らによってなされた [4]。量子干渉効果による電気抵抗の補正項はボルツマン方程式では生じないため、久保公式から出発する。各不純

物からの散乱が独立に生じるとの仮定の下、この摂動項を無限次まで足し合わせることで量子補正が計算できる。これは Ando らの計算の定量的記述で、特にその磁場依存性は

$$\Delta\sigma(B) = \alpha \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[ \Psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4eL_\phi^2 B} \right) - \ln \left( \frac{\hbar}{4eL_\phi^2 B} \right) \right] \quad (3-1)$$

である。ここで $\alpha$ は伝導チャンネルごとの係数を表し、一つの独立チャンネルごとに $\alpha = -\frac{1}{2}$ を与える。 $\Psi$ はディガンマ関数、 $L_\phi$ は電子が位相を保つ位相コヒーレント長を意味する。したがって磁気抵抗を測定することで、二次元電子系の位相コヒーレント長 $L_\phi$ を知ることが出来る。さらに位相コヒーレント長の温度依存性から、電子が位相を失うメカニズムが明らかになるが、トポロジカル表面電子の物理的描像を与えるものとして興味深い。

そこで Fig. 3-8 に二次元電子系に対する磁気抵抗の式によるフィッティングを行った。Fig. 3-8 inset に Hikami の式でのフィッティングを示している ( $T = 2\text{K}, 3\text{K}, 5\text{K}, 10\text{K}$ ) が、実験結果をうまくフィッティングしていることがわかる。定性的には、ゼロ磁場で時間反転な 2 つの散乱波がベリ一位相 $\pi$ のため destructive に干渉し低抵抗に抑えられていたが、貫通磁束による位相変化で抵抗率が急速に増加するという描像である。また低温ほど顕著な磁気抵抗の増大を示す原因であるが、低温ほど位相コヒーレント長 $L_\phi$ が大きく、スケールリング則でいうところの量子効果を示すサイズ  $L$  が大きくなり、量子的性質が巨視的物質量に大きく影響を及ぼすようになるからと考えられる。

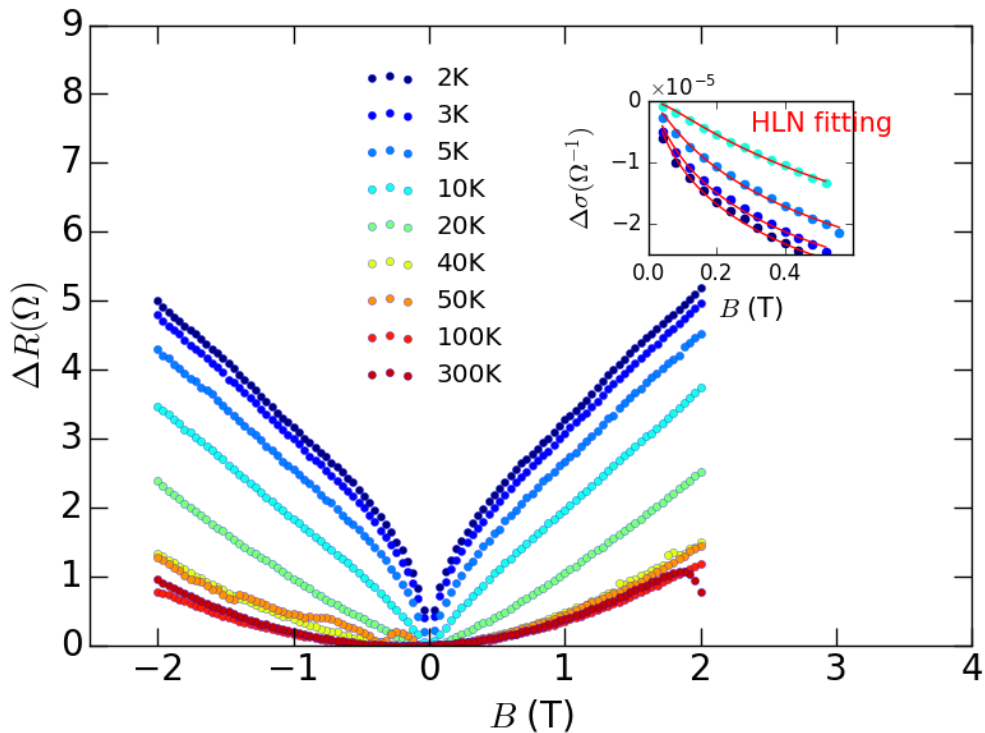


Fig. 3-8 磁気抵抗の 2D 弱反局在の式(3-1)によるフィッティング (inset)



次にフィッティングパラメータの物理的意味および実験結果の解釈を示す。パラメータは $\alpha$ と $L_\phi$ であるが、まずパラメータ $\alpha$ について述べる。 $\alpha$ は独立な2次元電子系のチャンネルの数に対応し、1つのチャンネルごとに $\alpha = -\frac{1}{2}$ を与える。厚さ10nm程度のトポロジカル絶縁体薄膜などでは、上下の二次元電子系同士が混成し一つのチャンネルとして存在し、 $\alpha = -\frac{1}{2}$ が得られる。一方比較的サンプルが厚く、上下表面状態の混成が起こらない場合 $\alpha = -\frac{1}{2} \times 2 = -1.0$ となる。Fig. 3-9 inset に示した $\alpha$ は低温側で-0.8~-1.2程度の値に収まっており、トポロジカル表面状態は上下のものが独立に磁気抵抗に寄与していることがわかる。また $T=50\text{K}$ での $\alpha = -1.6$ や $T=100\text{K}, 300\text{K}$ などの $\alpha = -0.5, -0.2$ といった特殊な値も見られるが、 $T>40\text{K}$ では $R(B) \propto B^2$ と通常の金属的な磁気抵抗であり弱反局在が支配する領域でない。 $\alpha$ の値が-0.5や-1.0からずれているのはそのためであり、 $L_\phi$ においても $T>40\text{K}$ では物理的な意味をもたない。

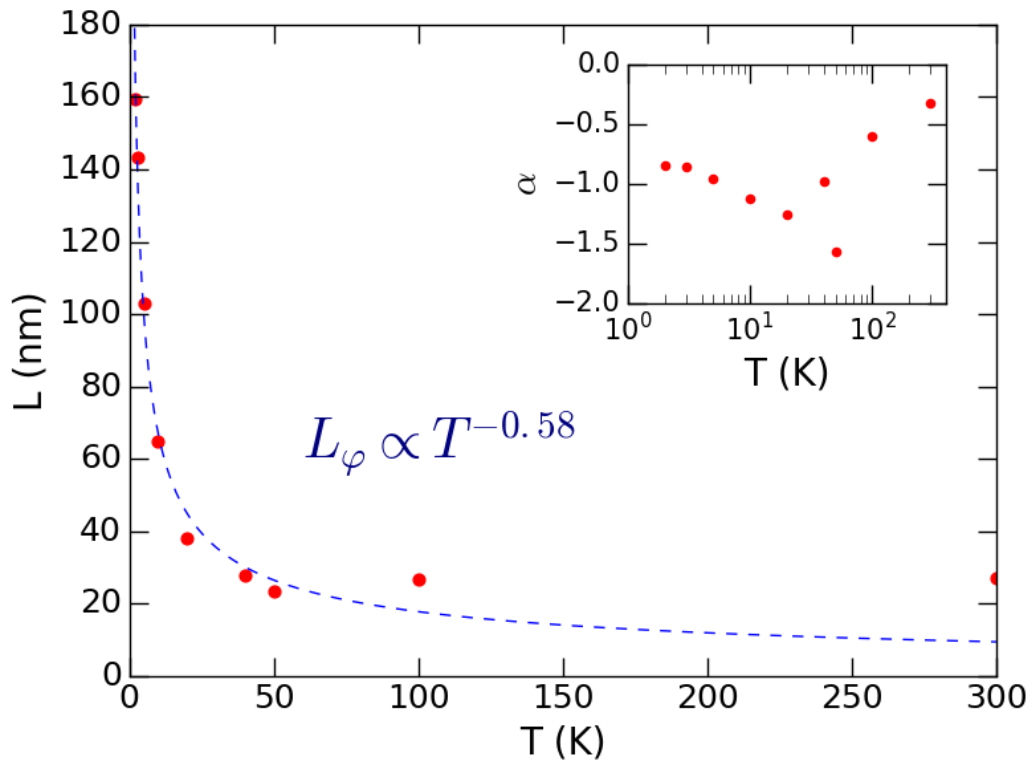


Fig. 3-9 フィッティングパラメーター $L_\phi$ ,  $\alpha$ の温度依存性

次に $L_\phi$ について述べる。 $L_\phi$ の温度依存性は Fig. 3-9 に示すように  $T$  のべき乗則に従い、低温ほど値が大きくなる。 $T=2\text{K}$  での $L_\phi$ の値は  $L_\phi = 160 \text{ nm}$  と混晶系の TI では大きな値をもち [5]、トポロジカル表面状態のロバスト性を示している。また低温での温度依存性のフィッティングから $L_\phi \propto T^{-0.58}$ が得られる。3次元電子系の弱反局在 (2.3.3 項) のように、電子が位相を失う (デコヒーレンス) メカニズムによって温度依存性が異なることが分かっている。デコヒーレンスメカニズムとしては、電子電子散乱によるものと電子フォ



ノン散乱によるものがある。二次元電子系では電子電子散乱によるもので  $L_\phi \propto T^{-0.5}$  (ナイキスト電子電子散乱 [6])、電子フォノン散乱によるもので  $L_\phi \propto T^{-1.0-2.0}$  [7] [8] とされている。したがって本系でのデコヒーレンスは、ナイキスト電子電子散乱によるものと考えられる。これは熱的に fluctuate した周りの電子が発する電磁気力により電子位相が失われることを示している。

本節では  $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  ( $x=0.79$ ) ナノフレークに対して測定した磁気抵抗をもととして、角度依存性から表面起源であることを実証し、Hikami の式でのフィットからトポロジカル絶縁体表面電子系のふるまいとして矛盾なく説明できることを確認した。さらに Hikami の式のパラメーター  $\alpha, L_\phi$  の解析から、2つの独立した2次元電子系が存在すること、そして表面電子が電子電子相互作用により位相を失うことを明らかにした。

### 3.3.3 量子振動解析による諸輸送特性の解明

Fig. 3-10 に  $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  ( $x=0.79$ ) ナノフレークで測定された抵抗の量子振動 (Shubnikov-de Haas 振動、SdH 振動) を示す。インセットにはフーリエ変換をほどこしたスペクトルを示す。

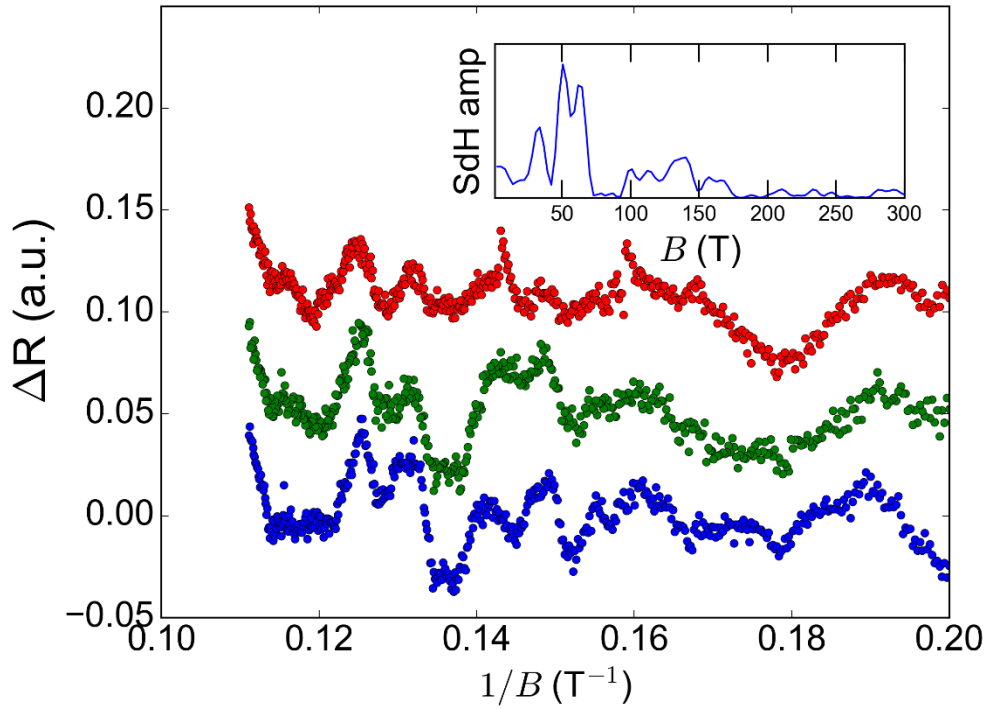


Fig. 3-10 ナノフレークで観測された SdH 振動 および FFT スペクトル (inset)

いくつかの細かいピークがみられるものの、50-60 テスラに対応するピークがメインピークであり、同組成の他サンプルでも繰り返し同一の周期が見られた (付録参考)。FFT でのピーク  $F$  (Tesla) と二次元電子系のフェルミ波数  $k_F$  のあいだには

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} \pi k_F^2$$

の関係があるため Fig. 3-10 の SdH 振動は  $k_F = 0.039 - 0.043 \text{ \AA}^{-1}$  に対応し、表面二次元密度は  $n_s = \frac{1}{(2\pi)^2} \pi k_F^2 = 1.21 - 1.45 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  となる。Souma ら [9] の ARPES 観察によると、 $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  中 Sb 率  $x$  を増加させた際フェルミエネルギーが降下するが、表面バンドの形状は rigid で変化しないことが報告されている ( $x=0 \sim 0.4$ )。表面バンド分散を  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  [10] で報告されているものとして考えると、 $k_F = 0.039 - 0.043 \text{ \AA}^{-1}$  はディラック点基準で  $E_F = 35 - 42 \text{ meV}$  に対応する。第 2 章ではフェルミエネルギー  $E_F$  が価電子帯トップから 60meV 程度の位置にあることを推定したが、これとあわせると価電子帯からデ

イラック点は 20meV 程度離れていると推定できる。

また SdH 振動に関する Lifshitz-Kosevich(LK)理論によると、SdH 振動の振幅は以下のようになる。

$$A \propto [(2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c) / \sinh(2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c)] e^{-2\pi^2 k_B T_D / \hbar \omega_c} \quad (3-2)$$

したがって一定磁場で温度を変化させた場合  $A$  は  $[(2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c) / \sinh(2\pi^2 k_B T / \hbar \omega_c)]$  に従って変化し、この解析から  $\omega_c = eB/m_c$  およびサイクロトロン質量  $m_c$  が得られる。

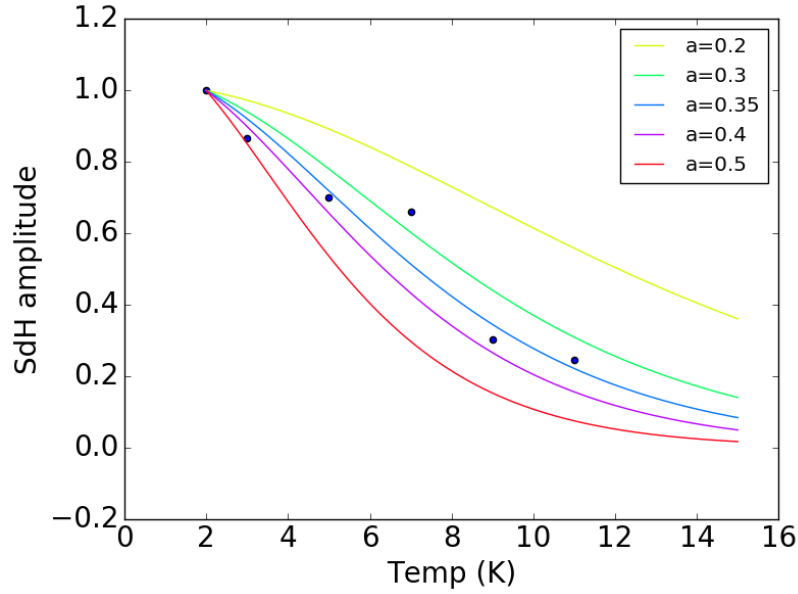


Fig. 3-11 SdH 振動 amplitude の温度依存性  $m_c = am_0$

Fig. 3-11 に SdH 振幅の温度依存性と、様々なサイクロトロン質量での減衰の様子を示している。 $m_c = 0.3m_0$  付近で実験結果との整合が良く、詳しいフィッティングの結果サイクロトロン質量は  $m_c = 0.32m_0$  と決定された。他の TI での SdH 解析では  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  系で  $m_c = 0.11m_0$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  では  $m_c = 0.18m_0$ 、 $\text{TlBiSe}_2$  では  $m_c = 0.03m_0$  と報告されており、本研究での有効質量は他と比べて大きい。ディラック電子系に特有な  $E = \hbar v_F k$  の分散関係を仮定すれば、ディラックコーンの等エネルギー面  $E = E_F$  での断面積  $A$  は

$$A = \pi k_F^2 = \pi E_F^2 / (\hbar v_F)^2$$

であるため、

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \left( \frac{\partial A(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} = \frac{E_F}{v_F^2} = \frac{\hbar k_F}{v_F}$$

となる。

そのため SdH 振動からフェルミ速度  $v_F$  を求めることができる。本物質では  $v_{F,SdH} = 1.5 \times 10^5$  m/s となる。これは Kuroda ら、Souma ら ARPES での値  $v_{DP,ARPES} = 1.4 \times 10^5$

m/s,  $1.5 \times 10^5$  m/s と一致する。先行研究の ARPES 観察では、ディラック点での群速度は  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  で  $1.4 \times 10^5$  m/s と、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  で  $2.9 \times 10^5$  m/s に比べて半分程度小さいことが報告されていた [10]。これを踏まえると、SdH 振動で観測された比較的大きい  $m_c$  は、ディラック点近傍の小さい群速度  $v_F$  に起因すると考えられる。以上のとおり、SdH 解析による表面バンド解析は ARPES 測定と極めてよく一致しており、振動が表面状態起源であることを支持している。

$m_c$  が求まったため、式(3-2)からディンクル温度  $T_D$  および緩和時間  $\tau$  に関する情報が得られる。これらは  $T_D = \frac{\hbar}{2\pi\tau k_B}$  の関係にあり、SdH 振幅の磁場依存性を調べることで得られる。Fig. 3-12 は温度 2K における SdH amp の 1/B 依存性であり、LK 理論により計算された振幅も併記している。実験値は  $T_D = 4\text{K}$  のとき最もフィッティングが良く、緩和時間は  $\tau = 3.0 \times 10^{-13}\text{s}$  に対応している。得られた SdH 振動のピーク数が少ないため荒い議論になってしまうが、これは平均自由行程  $L = v_F\tau = 43$  nm,  $\mu_s = e\tau/m_c = 1600$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  に対応する。平均自由行程  $L$  の値は 3.3.2 項の弱反局在と、表面移動度は 3.3.1 節の電気抵抗率と比較して妥当性を検証できる。

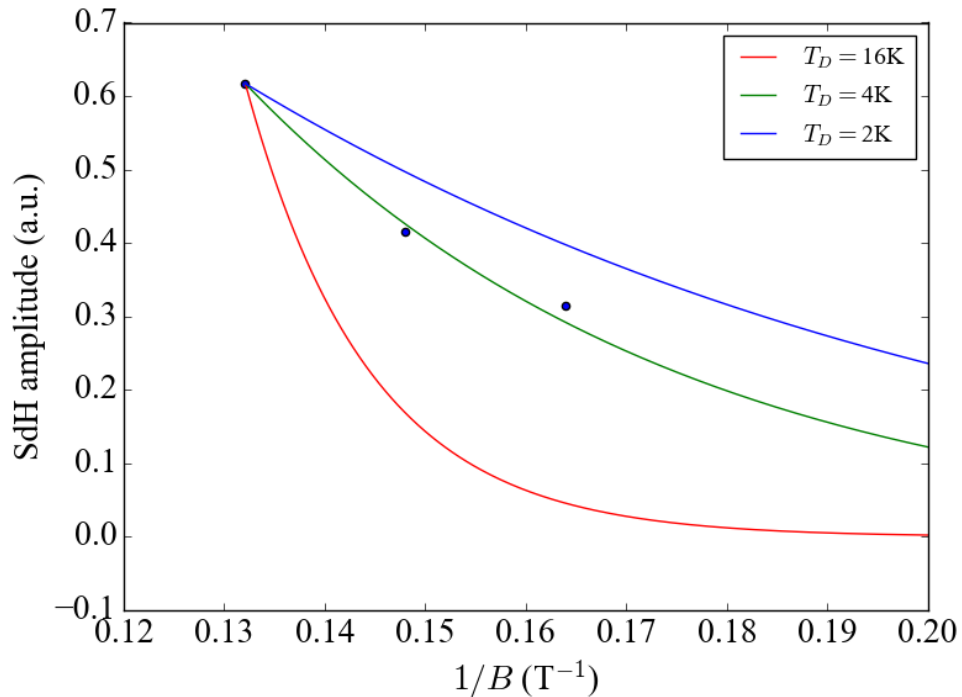


Fig. 3-12 SdH 振動 Amplitude の 1/B 依存性 式(3-2)によるフィッティングも併記している

まず平均自由行程であるが、反局在では系の位相コヒーレント長  $L_\phi$  が平均自由行程  $L$  と比べて  $L_\phi \geq L$  であるときに電子波の干渉が起こり始める。Fig. 3-5 に示した磁気抵抗の図から、弱反局在が生じ始めたのは  $T=20\text{K}$  程度であり、そのときの位相コヒーレント長は

$L_\phi = 38\text{nm}$  である。この結果は SdH の解析結果  $L = v_F\tau = 43\text{ nm}$  と矛盾しない。

次に表面移動度 3.3.1 節ではサンプル厚さ  $t$  を減少させた際、抵抗率が減少し一定値に収束することをみた。この表面抵抗率  $\rho_s$  は  $\rho_s = \frac{1}{\sigma_s} = 1/n_s e\mu_s$  であり、 $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  で測定されたものは BSTS と同程度と見積もられた。実際  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  では SdH 解析から  $n_s = 1.21 - 1.45 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ ,  $\mu_s = e\tau/m_c = 1600\text{ cm}^2/\text{Vs}$  と見積もられたが、対照の BSTS の  $n_s = 2.5 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ ,  $\mu_s = e\tau/m_c = 1767\text{ cm}^2/\text{Vs}$  と同程度とであった。以上の結果から、SdH 解析で得られた  $n_s$ ,  $\mu_s$  などの物理量は輸送測定の結果とおおむね一致する。

### 3.4 まとめ

第3章では第2章で得たバルク絶縁サンプル  $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  ( $x=0.79$ )を用いて、ナノフレーク抵抗測定を行った。厚さの異なるサンプルでは表面伝導が全伝導に占める割合が異なると期待されるが、厚さ  $200\mu\text{m}$ のサンプルでは低温にかけバルク抵抗率が7倍程度上昇する絶縁体的ふるまい、厚さ  $400\text{nm}$ のサンプルでは  $250\text{K}$ まで抵抗がわずかに上昇し低温にかけて減少するふるまい、厚さ  $80\text{nm}$ のサンプルでは  $300\text{K}-2\text{K}$ の全域で抵抗が減少する金属的ふるまいを示し、薄いサンプルほど表面伝導支配となっていることが示唆された (3.3.1)。

表面電子特性をさらに調べるため、厚さ  $80\text{nm}$ のサンプルに対し低温  $2\text{K}$ における磁気抵抗の測定を行った。まず低磁場の磁気抵抗は磁場の面直成分にのみ依存することが観察された。この結果は磁気抵抗が二次元電子系から生じていることを強く示唆している。トポロジカル表面状態ではベリー一位相による弱反局在が生じることが期待されるため、磁気抵抗を  $2\text{D}$  弱反局在モデルでフィッティングを行った。このモデルは精度よく実験結果をフィットし、パラメータの解釈によりフレーク上面・下面に存在する  $\text{TI}$  二次元電子系が独立に磁気抵抗に寄与すること、また表面電子のデコヒーレンスは電子電子相互作用により生じることが示唆された (3.3.2)。

また厚さ  $100\text{nm}$ 程度のナノフレークでは特定の周波数をもつ量子振動 (SdH 振動) が繰り返し観測された。この解析からフェルミ波数  $k_F = 1.21 - 1.45 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  が得られた。 $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  の分散関係を用いるとディラック点から  $35-42\text{meV}$  上方にフェルミ準位があることに対応する。さらに SdH の温度依存性からサイクロトロン質量  $m_c$  が見積もられ、 $m_c = 0.32m_0$  と推定された。ディラック点近傍では線形なバンド分散であるとの仮定の下フェルミ速度を求めると、 $v_{F,\text{SdH}} = 1.5 \times 10^5 \text{m/s}$  となり。ARPES で  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  において測定されたディラック点でのフェルミ速度  $v_{F,\text{ARPES}} = 1.5 \times 10^5 \text{m/s}$ ,  $1.4 \times 10^5 \text{m/s}$  と一致した。この結果から量子振動は表面電子に起因するものと考えられる。さらに SdH 振動の解析から移動度が見積もられたが、 $\mu = 1600 \text{cm}^2/\text{Vs}$  と他の  $\text{TI}$  と同程度の値となった (3.3.3)。 $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  や  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  は熱電物質として研究されていた歴史からバルク輸送に関する報告は豊富にあるものの、表面輸送特性に関する研究はこれまで報告されていなかった。本章の結果は、 $\text{Pb}$ 系表面電子の輸送特性を初めて与えるものである。熱電分野において  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  は最も優れた熱電物質の1つであるが、これを母相として固相固相反応で生じる析出物 ( $\text{PbTe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) を利用することで  $ZT$  向上が行われている [11] [12]。 $\text{PbTe}$  はトポロジカル結晶絶縁体、 $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  はトポロジカル絶縁体なので、界面に表面状態が現れ、系全体の  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$  が向上すると考えられる。そのため本系で得られた表面電子に対する知見は、今後  $\text{TI}$  分野だけでなく熱電分野でも役立つと期待できる。

## 参考文献

- [1] B. Xia, P. Ren, A. Sulaev, P. Liu, S. Q. Shen, and L. Wang, *Phys. Rev. B* **87**, 085442 (2013).
- [2] T. Ando, T. Nakanishi, and R. Saito, *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 2857 (1998).
- [3] Y. Ando, *J. Phys. Soc. Japan* **82**, 102001 (2013).
- [4] S. Hikami, A. I. Larkin, and Y. Nagaoka, *Prog. Theor. Phys.* **63**, 707 (1980).
- [5] T.-C. Hsiung, D.-Y. Chen, L. Zhao, Y.-H. Lin, C.-Y. Mou, T.-K. Lee, M.-K. Wu, and Y.-Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 163111 (2013).
- [6] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, and D. E. Khmel'nitsky, *J. Phys. C Solid State Phys.* **15**, 7367 (1982).
- [7] J. J. Lin and J. P. Bird, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 201 (2002).
- [8] A. V. Butenko and E. I. Bukhshtab, *Sov. Phys. JETP* **1063**, 618 (1985).
- [9] S. Souma, K. Eto, M. Nomura, K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 116801 (2012).
- [10] K. Kuroda, H. Miyahara, M. Ye, S. V. Ereameev, Y. M. Koroteev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, S. Hiramoto, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Miyamoto, T. Okuda, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Ueda, and A. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 206803 (2012).
- [11] T. Ikeda, L. A. Collins, V. A. Ravi, F. S. Gascoin, S. M. Haile, and G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **19**, 763 (2007).
- [12] Y. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin, and G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 241 (2011).

## 第 4 章 STS による表面・バルク分散関係の決定

### 4.1 緒言

第 4 章では走査トンネル分光 (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) を利用したバンド構造の推定および散乱メカニズムに対する描像を得ることを目的とする。歴史的には STS による表面状態の観察は Ni, Cu, Ag (111) 面において行われ、表面電子由来の電子定在波を観測することにも成功している [1] [2]。さらにそのエネルギー依存性から E-k 分散関係を得ることも可能となった [1]。同じく表面電子を持つトポロジカル絶縁体においても、 $dI/dV$  マッピングによる表面電子状態解析は強力なツールとなっている [3]。実際、(Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> 系 TI では STM で得られたバンド分散と、角度分解光電子分光 (ARPES) で得たバンド分散関係が一致することが分かっている [4]。また STM ではバイアス電圧を正にふることで、 $E > E_F$  の非占有状態の表面電子状態を解析することが可能である。これはフェルミ準位以下のバンド分散のみ観測できる ARPES に対してアドバンテッジな性質である。とくに本物質 Pb(Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> はバルク価電子帯側にフェルミ準位が位置しているため、STM はバンド解析において非常に有効なツールとなる。本章では  $dI/dV$  像を解析することにより E-k 分散関係を推定するとともに、散乱メカニズムに対する知見を得ることを目的とした。散乱メカニズムについて、当初は表面-表面散乱のみの情報を得ることを目標としていたが、表面バルク散乱に関する知見も得た。本章最後には第 2 章での抵抗率の活性化過程、第 3 章での SdH 解析、第 4 章の STM によるバンド解析を合わせることで、妥当なバンド描像を提示する。

### 4.2 実験方法

#### 測定法・測定条件

サンプルは第 2 章で作製した Pb(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (x=0.79) 単結晶を利用した。サンプルを STM マウント台に固定し、極低温・高磁場走査型トンネル顕微鏡 (ユニソク、VLT-STM) 内に導入した。10<sup>-8</sup> 程度の超高真空のもと(001)面で劈開することで清浄表面を得た。測定温度は T=4.5K、トンネル電流  $I_t = 100$  pA のコンスタントカレントモード、その他のパラメーターは ( $V_{mod} = 10$  mV,  $f = 830$  Hz) であった。またこのときのエネルギー分解能は  $\Delta E = 4$  meV 程度となる。

#### STM・STS によるバンド構造評価の原理

IBM 研究所の Binnig らによって開発 [5]された走査型トンネル顕微鏡 (Scanning



Tunneling Microscope, STM) は、表面構造解析や欠陥解析に強力なツールとなっている。STM tip とサンプル表面を流れるトンネル電流  $I$  は

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_{tip}(E_F + E + eV)T(E, V)\rho_{sample}(E_F + E)dE$$

で表される。 $\rho_{tip}$  や  $T$  がエネルギーに依存しないとすると、 $I$  は  $\rho_{sample}(E_F + E)$  だけによる関数となり、測定サンプルのバンド構造を反映した情報となる。特にこれをバイアス  $V$  微分した量は

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_{sample}(E_F + E)$$

となるようにサンプルの各エネルギー面  $E$  での状態密度を与える。この測定をサンプル表面で実空間マッピングすることによって、各エネルギーにおける状態密度がどの原子に起因するものかを決定することができる (Fig. 4-1)。トポロジカル絶縁体の一種である  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  においては  $\text{Se}_{\text{Bi}}$  アンチサイト欠陥がバルク価電子帯に状態密度の極大を持つことが示されている。このように STM は原子構造・局在状態を可視化する強力なツールであるが、応用は実空間情報に留まらない。

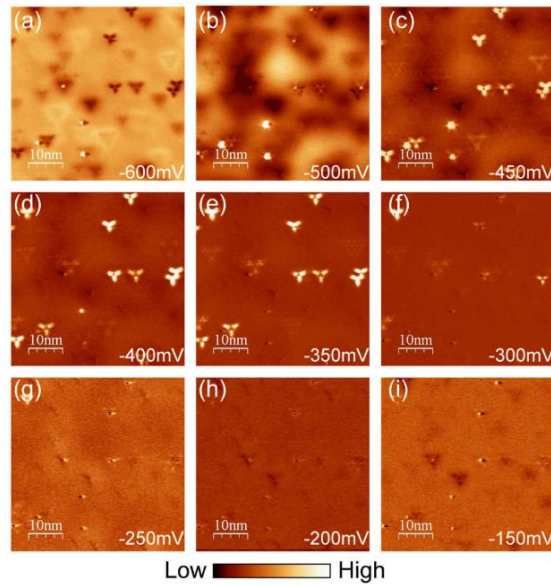


Fig. 4-1  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  において観察された  $\text{Se}_{\text{Bi}}$  アンチサイト欠陥

もし 2 次元電子系を持つ結晶表面がステップも欠陥も持たない理想的な結晶であれば、そのブロッホ状態は

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r)$$

であり、状態密度は

$$\rho(r, \omega) = \sum_k |\psi_k(r)|^2 \delta(\omega - \epsilon_k)$$

と原子位置の情報のみしか与えない。

しかし現実の結晶表面にはステップや空孔・アンチサイト欠陥などの多くの非周期要素を持つ。この非周期性が電子の散乱を生み、STM  $dI/dV$  値の空間マッピングにさざ波のような変調が生じることがある [6]。Fig. 4-2 に示したのは Cu(111)表面  $50\text{nm} \times 50\text{nm}$  の領域で得られた  $dI/dV$  マッピングである [2]。ステップ付近にはステップに平行な波が見られるほか、テラス上の点欠陥の周りには同心円状の波が観測できる。ステップ付近の波の発生は以下のように理解できる。ステップを量子力学的ポテンシャル障壁と考えると、入射波は  $e^{ikx}$ 、反射波は  $re^{-i(kx+\delta)}$  と近似できる。そのため

$$\Psi = e^{ikx} + re^{-i(kx+\delta)}$$

$$|\Psi|^2 = (1+r)^2 + 2r\cos(2kx+\delta)$$

となる。そのため STM で観測される散乱ベクトル  $q$  は  $2k$  となる。点欠陥の場合は Crommie らによると

$$\Delta|\Psi|^2 \propto \frac{1}{k_0\rho} \left[ \cos^2\left(k_0r - \frac{\pi}{4} + \delta_0\right) - \cos^2\left(k_0r - \frac{\pi}{4}\right) \right]$$

であり同様に  $q=2k$  となる。Au(111)や Ni(111)では、様々なバイアス電圧で電子定在波解析を行うことで E-k 分散関係を求めることに成功している。

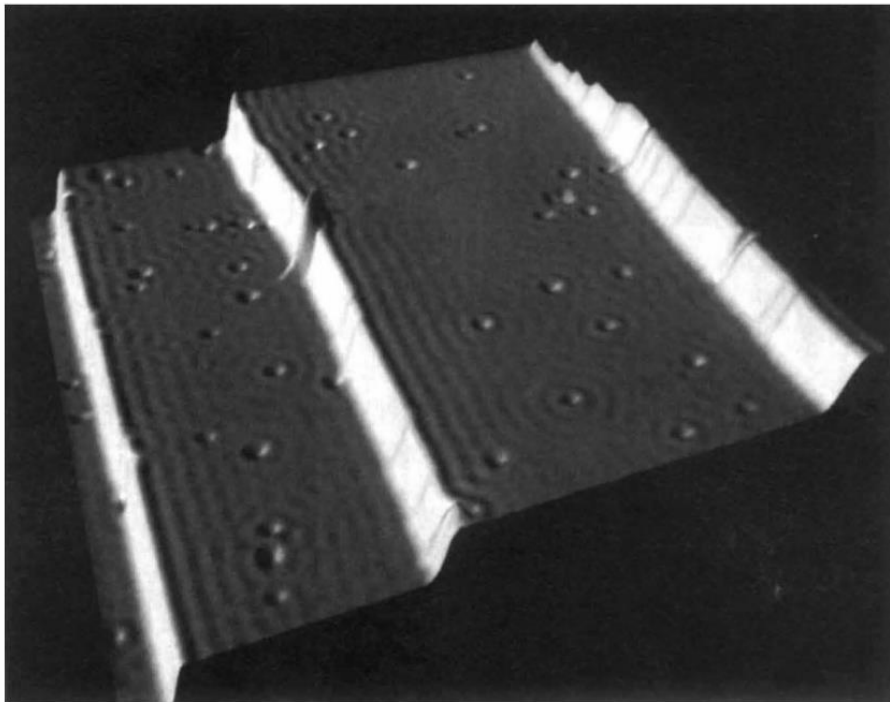


Fig. 4-2 Cu (111)面上で観測された電子定在波

TI に対しても STS は、電子状態を解明するために強力なツールである。式(4-1)はトポロジカル絶縁体表面状態  $A(k)$  に対し、散乱確率を計算するモデルであり、結果は二次元  $q$

空間の  $P(q)$  マッピングとなる。あるエネルギー面におけるディラックコーンの断面  $A(k)$  に対し、散乱確率  $P(q)$  は以下の式で求めることができる。

$$P(q) = \int_k A(k)T(q,k)A(k+q)dk \quad (4-1)$$

これを具体的な TI 表面状態に対し計算したのが Fig. 4-3 である。左の列から  $A(k)$  の  $k$  空間表示、 $T(q,k)$  を考慮したときの  $P(q)$  の  $q$  空間マッピング、 $T(q,k)=1$  としたときの  $P(q)$  の  $q$  空間マッピングとなっている。第 2 列では  $\langle \phi(-k, \uparrow) | \phi(k, \downarrow) \rangle = 0$  といった完全後方散乱の禁制則を考慮に入れている。さきの Cu(111) 上などの表面状態ではフェルミ円がスピンの縮退しているため  $-k$  から  $+k$  への散乱が可能であり  $q=2k$  となるが、トポロジカル表面状態では完全後方散乱が禁止されるため  $q < 2k$  となるといわれている [4]。実験で  $P(q)$  に対応する量は  $dI/dV$  実空間 2 次元マッピングの FFT 変換によって得られ、この解析から  $E_k$  分散関係を得ることが可能である [3] [4] [7]。

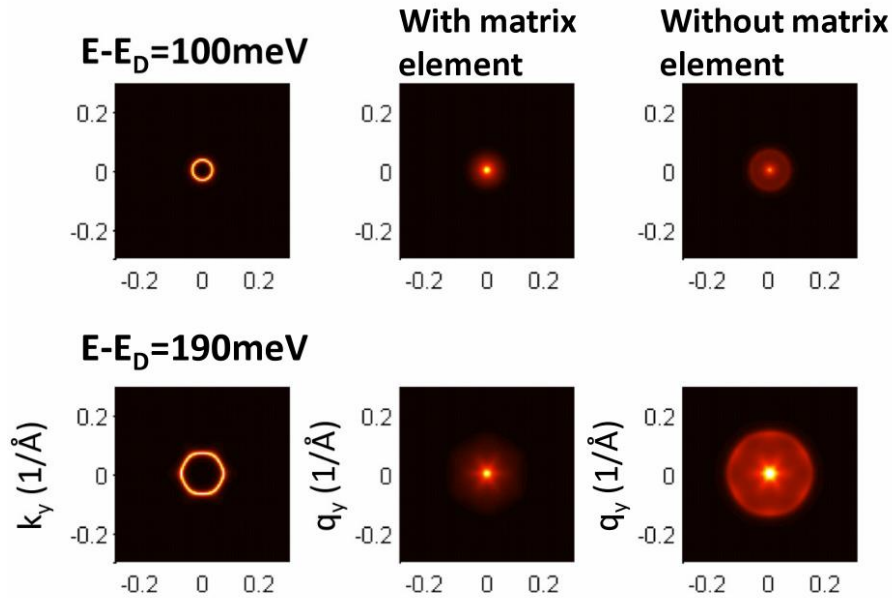


Fig. 4-3 電子密度マップ  $A(k)$  および STM 像  $dI/dV$  FFT 像で得られる散乱ベクトル  $P(q)$

## 4.3 結果および考察

### 4.3.1 $Pb(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_4$ ( $x=0.79$ ) サンプルでの表面バンドの評価

#### 表面ブリルアンゾーンと STM tip の効果について

Fig. 4-4 に  $Pb(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_4$  ( $x=0.79$ ) サンプルに対し得た (a) STM topo 像、(b)  $dI/dV$  像を示す (サンプルバイアス  $V=150\text{meV}$ )。  $dI/dV$  像は状態密度 LDOS の空間的なマッピングに対応している。貴金属 2 次元電子で観察されるような電子定在波は見られないが、この像にも散乱ベクトル  $q$  に関する情報は入っており、FFT 解析を行うことで 2

次元バンド分散を推定することが可能である [3] [4]。サンプル面は劈開面(001)面であり、Fig. 4-4 いずれも投影方向は三方晶系逆格子空間 (Fig. 1-9) の $\Gamma Z$ 方向である。Fig. 4-5 は  $dI/dV$  像の FFT 変換像だが、像の中心から 6 方に鋭いスポット上の輝点がみられる (Fig. 4-5a 赤丸)。これは表面原子配列の周期に対応するブラッグピークであり、原点の  $\Gamma$  点からこれら 6 つのスポット ( $\Gamma'$  点) に引いた線分の垂直二等分線を引くことで第 1 ブリルアンゾーンを得ることができる (Fig. 4-5a 六角形内部)。六角形の線分と  $\Gamma \Gamma'$  線が交わる部分が M 点、六角形の頂点が K 点に対応している (Fig. 4-5a)。また 3 方晶系における逆格子ベクトルと実格子ベクトルの関係

$$\Gamma\Gamma' = \frac{2\pi}{a} \times \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.67\text{\AA}^{-1}$$

を用いて、逆格子空間中の長さを Fig. 4-5b のように見積もった。また格子間隔  $a$  は 2.3.1 項のリートベルト解析結果に基づいている ( $a = 4.35\text{\AA}$ )。また同様の計算を先行研究 [7] [8] に対して行い、妥当性を確認した。

また Fig. 4-4a の topo 像は  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  などのストイキオメトリック化合物の STM topo 像と比べ、低い原子分解能である。しかし  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  のような混晶系は、 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  も含め原子分解能を得ることは稀である [3] [4] [9]。一般に混晶系ではストイキオメトリック組成の化合物に比べアンチサイト欠陥や空孔をといった 1 次元欠陥を多く含むため、電子状態が一様でない。定電流モードの STM では  $I$  を一定にするため tip 先端が上下するが、電子状態分布が一様でないサンプルにおいては波動関数のブレが高さ像に反映され、ピントがボケたような像が観測される。しかしこれは欠陥の電子状態分布を示すという点で本質的なボケである。また実験では STM tip が表面にクラッシュするなどして tip の電子状態が変化した際、原子分解能像が得られる場合があったが (Fig. 4-6)、これは正しい  $dI/dV$  像を表すとは限らない。 $dI/dV$  像や FFT 解析を行うにあたっては、チップの DOS が既知であるフレッシュな STM tip を用いるのが望ましい。以後の以後では、フレッシュな探針で得たデータを用いて解析を行っている。



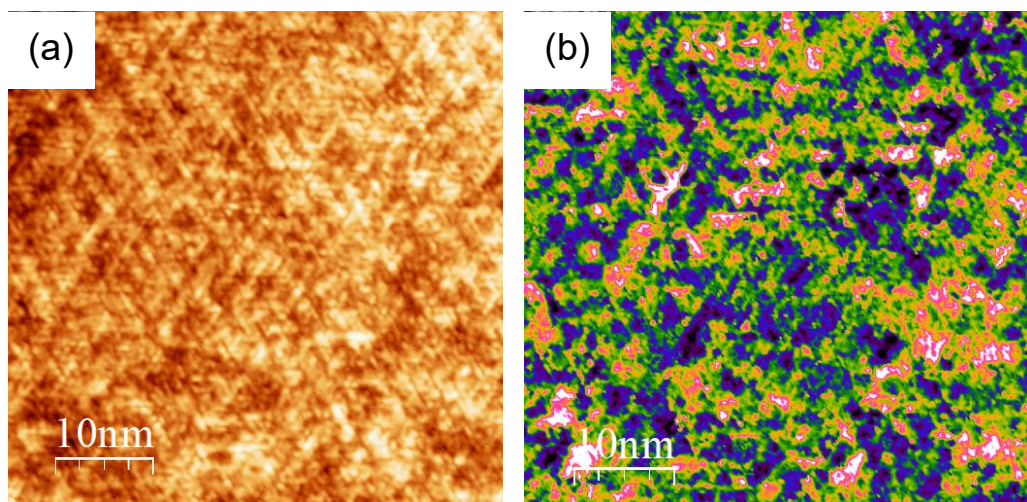


Fig. 4-4 Pb(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (x=0.79) サンプルの (a)STM topo 像および(b)dI/dV 像

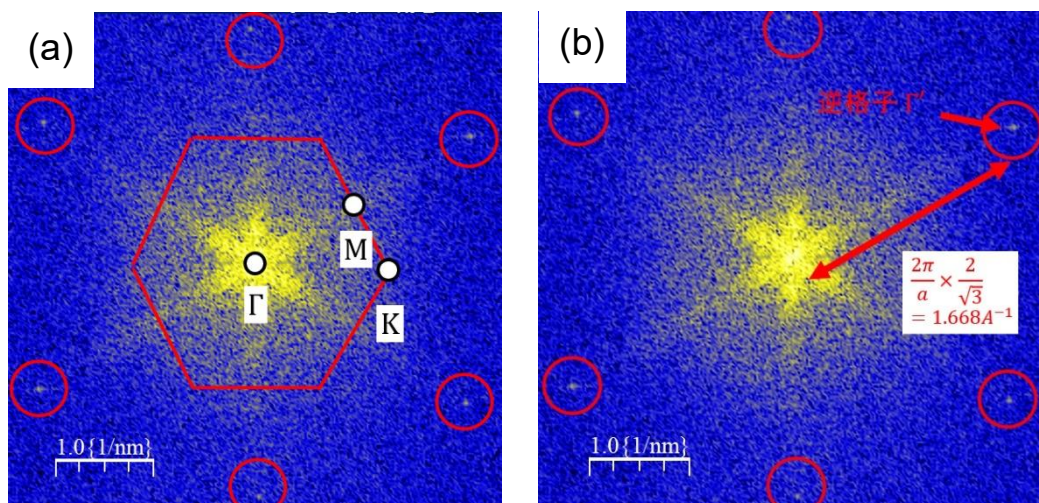


Fig. 4-5 Fig4-4b の FFT 像 (a)第一ブリルアンゾーンと主な TRIM (b)逆格子空間上の長さ

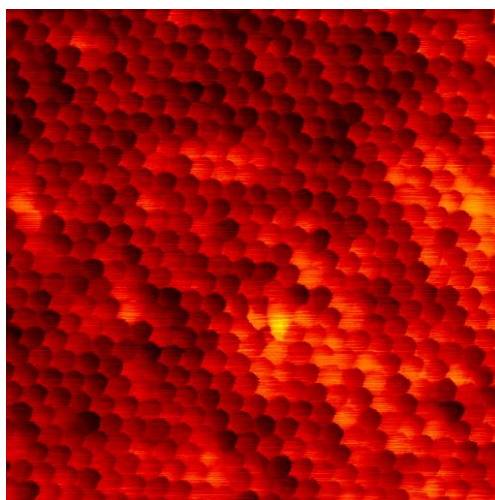


Fig. 4-6 STM tip と表面がクラッシュしたあとに得られた原子分解能 STM-topo 像

### FFT 像から得られる表面バンドの情報

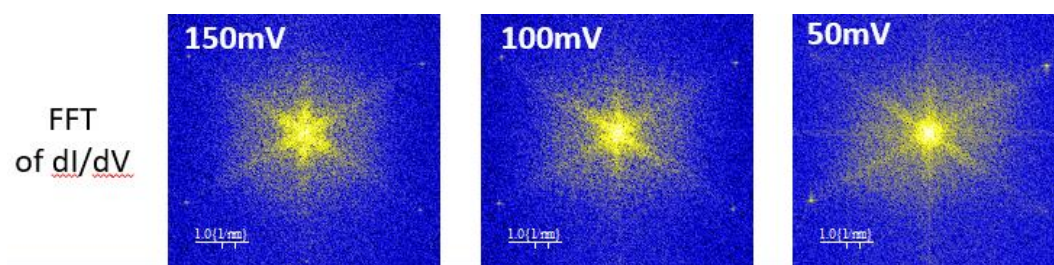


Fig. 4-7 各サンプルバイアス  $V$  における  $dI/dV$  像の FFT マップ

Fig4-7 に各サンプルバイアスで得た  $dI/dV$  像の FFT マップを示す。サンプルバイアス  $V$  mV の FFT マップは、バンド分散の  $E_F + V$  meV での等エネルギー面の情報に対応し、この場合バルク伝導帯側の情報を反映している。Ni(111)表面 [1]や Au(111)表面二次元電子系 [2]での表面定在波の研究では、STM  $dI/dV$  の FFT イメージで得た波数  $q$  は ARPES による波数  $k$  とおおむね  $q=2k$  の関係にある [6]。理論的には、チップ-表面間の相互作用を無視した Bardeen 近似のもとで散乱問題を解くことでこの関係が得られる。具体的には電子定在波パターン  $S(r)$  は

$$S(r) = \sum_{k,k'} |\Psi_k(r) \cdot V(r) \Psi_{k'}(r)|^2$$

であり自由電子的な分散関係では以下のように  $q=2k$  の周期が現れる。



$$S(r) \sim \frac{1}{kr} \left( \cos^2(kr + \frac{\pi}{4} + \delta_0) - \cos^2(kr - \frac{\pi}{4}) \right)$$

しかし一部の STM 実験では  $q = 2k$  として得た  $k$  の値が、ARPES での  $k$  の値より最大 20% 程度大きいことが指摘されている [1][10]。このため  $k$  の定量性には 10-20% の誤差が見込まれるが、以下ではまず  $q = 2k$  が成立するものとして解析を行った。

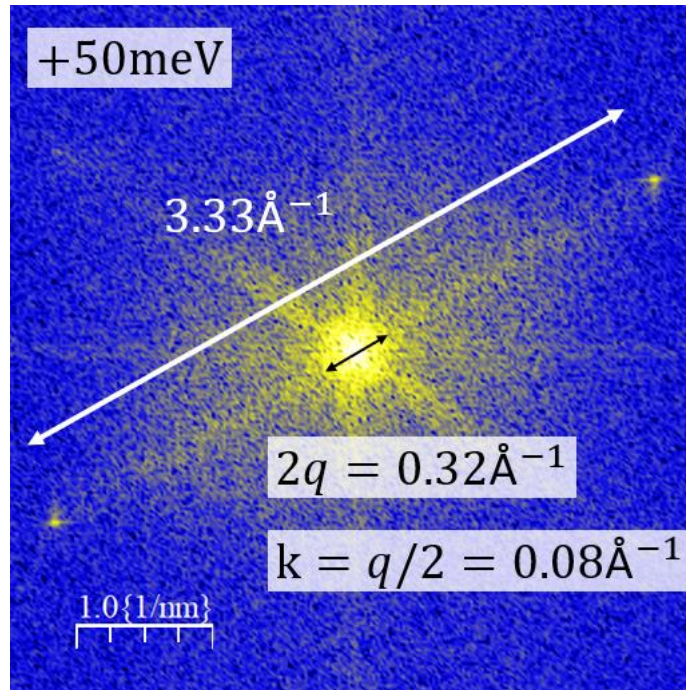


Fig. 4-8 サンプルバイアス  $V=+50\text{meV}$  における散乱ベクトル  $q$  の求め方

FFT 像から散乱ベクトル  $q$  の絶対値を求めるために、Fig. 4-8 のように FFT 図形に現れる円の直径  $2q$  を求めたい。表面原子間隔が  $a=4.34\text{\AA}$  であるから、FFT 像中の輝点間の距離は  $2\Gamma\Gamma' = 4\Gamma\Gamma'$  は  $2 \times \frac{2\pi}{a} \times \frac{2}{\sqrt{3}} = 3.33\text{\AA}^{-1}$  となる。これをもとに FFT 像の円の直径  $2q$  を求め、

$$k = q/2$$

を用いて波数  $k$  を計算した。  $E = +50\text{meV}, +100\text{meV}, +150\text{meV}$  において同様の計算を行うと、Fig. 4-9 に示す  $E$ - $k$  分散関係が得られる。また  $0\text{meV}$  の波数  $k$  は第 3 章の SdH 解析 (3.3.3 項) で得られたデータを用いている。また点線のフィッティングはディラック

点 (Dirac Point, DP) 付近で  $E = \hbar v_F k$  の分散関係、  $k$  が大きい範囲で  $E = \hbar v_F k + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$  程度の補正因子が加わる [11] ことを念頭に、原点付近で直線近似  $k$  が大きい領域で放物線近似を行っている。

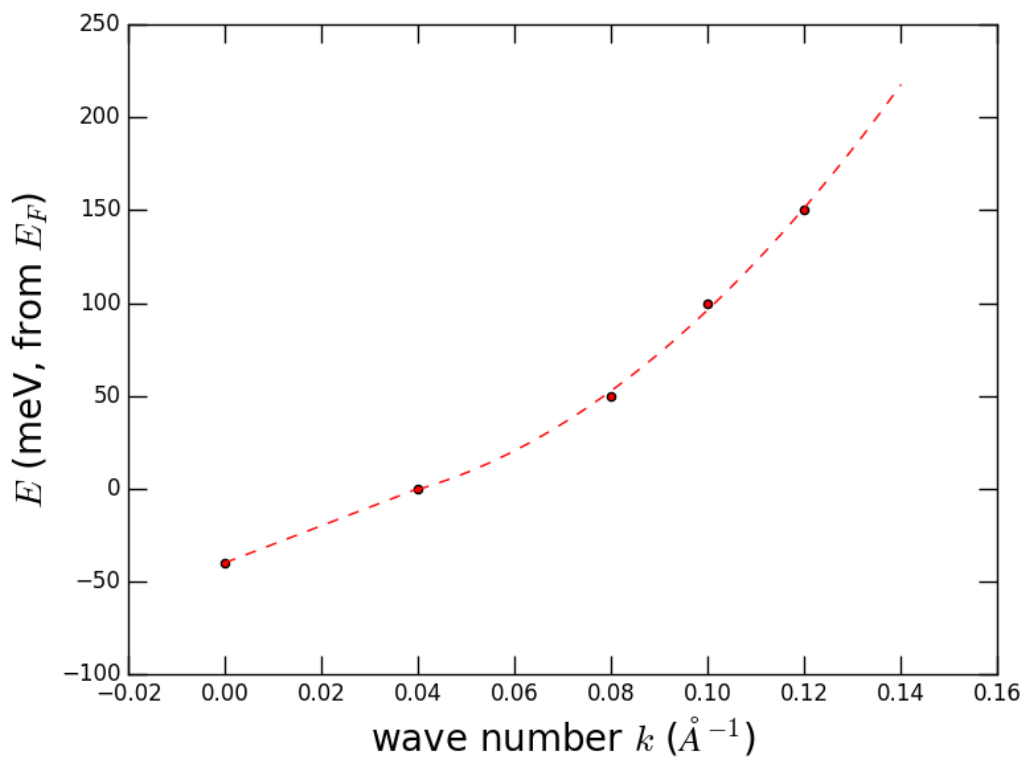


Fig. 4-9  $dI/dV$ 像 FFT マップ解析から得られた分散関係およびフィッティング

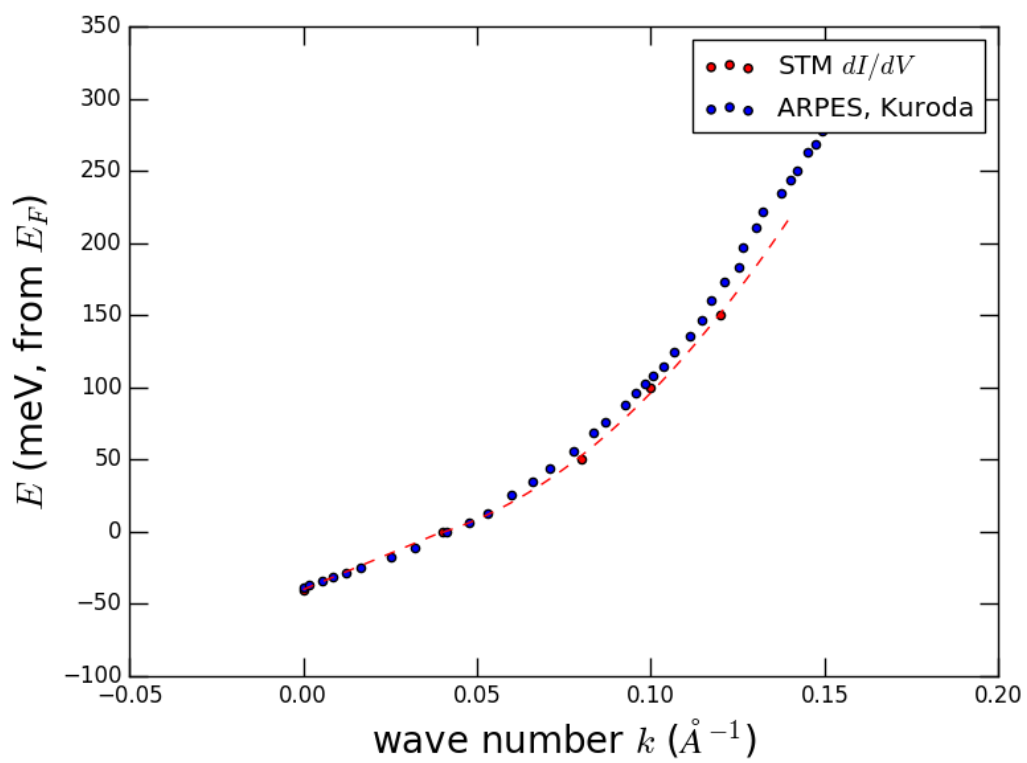




Fig. 4-9 ARPES による E-k 関係(PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>)と  
STM による E-k 関係(Pb(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>,x=0.79)の比較

これを PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> に対して測定された E-k 分散関係 [12] と並べると Fig. 4-9 のようになり、ほぼ一致する。Souma ら [13] は ARPES により PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> と Pb(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (x=0.4) の表面バンド分散を比較し、Sb ドープを行っても表面状態の形状が変わらない rigid な band であると報告するが、今回の結果でさらに Sb rich 側 (x≒0.8) でもバンド形状が変わらないことは分かった。以上の解析から、本 Pb(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (x=0.79) の dI/dV FFT マップで得られた構造は表面状態に起因すると考えられる。

### Dirac Cone の変形

次に表面バンドすなわち Dirac Cone の形状に対して述べる。またこれ以降エネルギー E の基準は DP とする。Fig. 4-7(a) のサンプルバイアス 50mV (DP から E=+90meV に対応) における FFT 図形は当方的な円形構造をとっている。このエネルギー面 E=90meV での散乱ベクトル q の元となるのディラック錘の等エネルギー面は異方性がなく、kx-ky 平面で円形であることが ARPES 観測により示されている (Fig. 4-10 (a) [13] より引用)。Fig. 4-10 (b) に示すような特定の波数 k からの散乱を考えると、q<sub>0</sub> は反対スピンへの遷移なので禁制散乱であるが、q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub> のような散乱は許される。波数 k を変化させても同様の散乱が起こる。対称性を考えると得られる散乱確率は当方的で

$$P(q) = \int_k A(k)T(q,k)A(k+q)dk = \oint_k T(q,k)dk$$

で q<sub>x</sub>, q<sub>y</sub> 平面で q=0 に極大をもつ円となる (Fig. 4-3 の P(q) 参照)。

一方ディラック点からエネルギー上方に離れるに従い、円形構造が異方性を持つようになる。E=190mV の Fig. 4-11 (a) が顕著であるが、円形構造に加え 6 方の ΓM 方向に intensity peak が現れている。本系ではディラック点から離れるに従いドレセルハウス効果によりディラックコーンが変形することが報告されており、円形の等エネルギー面が六角形状に変形する (Fig. 4-10 (a))。

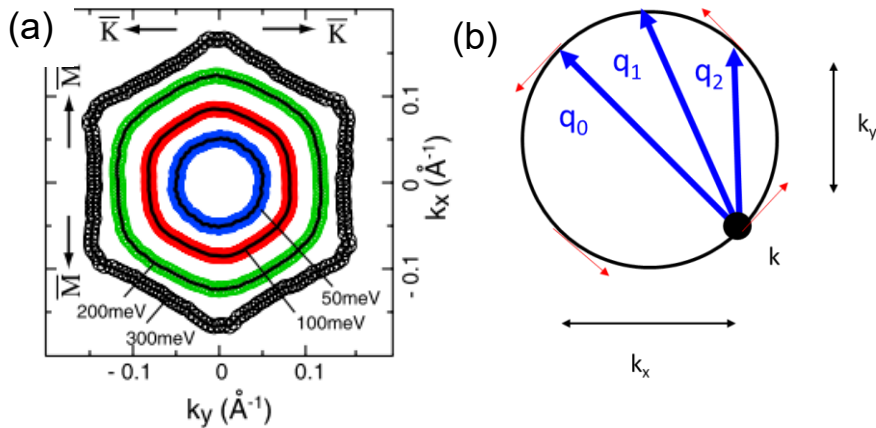


Fig. 4-10 (a) DP を  $E=0$  としたときの各エネルギー面  $E$  での断面図 [12]より引用  
 (b)当方的な二次元電子における散乱過程

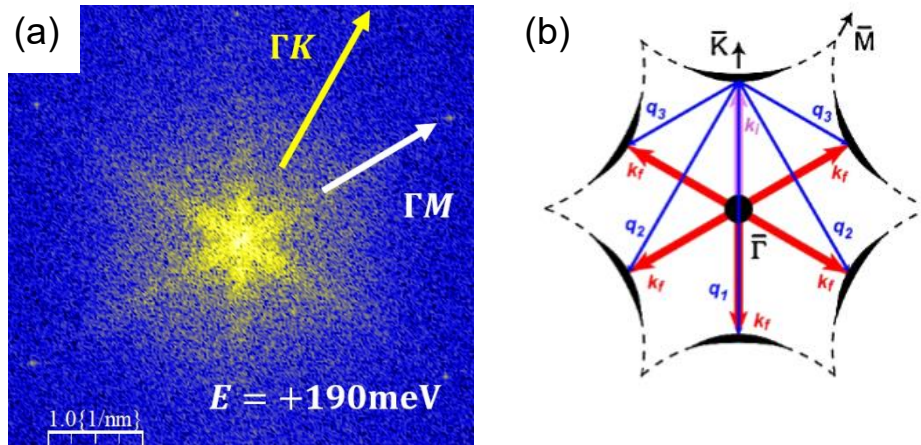


Fig. 4-11 (a)  $E=+180\text{meV}$  における FFT 像 逆格子空間での方向を付記  
 (b)変形したディラックコーンにおける散乱過程 ([7]より引用)

こうした状況での可能な散乱ベクトルについて表したのが Fig. 4-11 (b)であり、 $k_x - k_y$  波数空間表示となっている。散乱ベクトルのうち、図の  $q_3$  ベクトルに対応する散乱は絶対値が小さいので通常の円形構造に埋もれて観測できない。 $q_2$  ベクトルは  $\Gamma M$  方向であり、Fig. 4-11 (a)の  $\Gamma M$  方向の intensity peak を生み出していると考えられる。ただ最も特筆すべきは、 $q_1$  ベクトル ( $\Gamma K$  方向) の散乱である。この散乱は最も長い絶対値を持つため、散乱が起これば  $\Gamma K$  方向遠方に intensity を生む。しかし Fig. 4-11 (a)での FFT 図形には  $\Gamma K$  方向は intensity の節となっている。これは変形したディラックコーンでなお完全後方散乱が禁止されていることを示すと同時に、 $+k$  と  $-k$  の状態が反対のスピンの持つ TI 表面状態の存在を強く示唆している。

### 4.3.2 バルクバンドに関する情報

#### バルク価電子帯トップの位置および有効質量

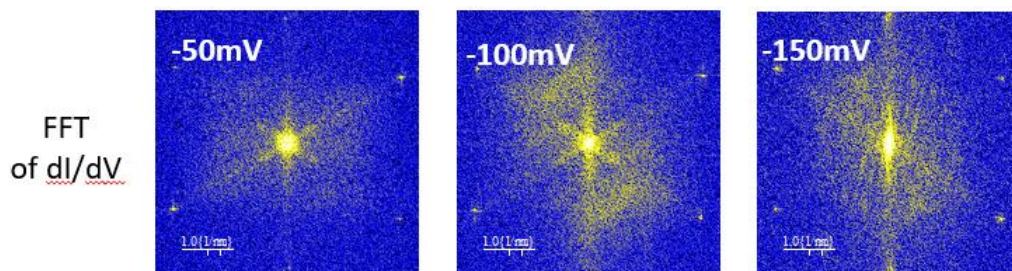


Fig. 4-12 サンプルバイアス-50mV から-150meV における  $dI/dI$  の FFT マップ

Fig. 4-12 にサンプルバイアス  $V=-50\text{mV}$  から $-150\text{meV}$  における  $dI/dI$  の FFT マッピングを示す。サンプルバイアスが負であるため、バルク価電子帯側の情報である。Fig. 4-13a の  $V=-50\text{mV}$  の FFT マッピングでは、中心付近の円形構造に加え、 $\Gamma M$  方向に intensity peak がある。4.2.2 節で考察したディラックコーンの変形はディラック点から数百  $\text{meV}$  遠方で観測される効果であること [14] [12] と、ピークが離散的に発生していることからディラックコーン変形による散乱過程とは考えにくい。Kuroda ら [12]、Souma ら [13] の  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  に対する ARPES 観察によれば、 $\Gamma M$  方向に価電子帯トップが存在するとされており、Fig. 4-12 の  $V=-50\text{mV}$  での  $\Gamma M$  方向の intensity peak は表面 $\rightarrow$ 価電子帯への散乱を反映したものである可能性が高い。先行研究では価電子帯トップの位置について Kuroda らは  $\Gamma$  点から  $0.3\text{\AA}^{-1}$  に存在するとした一方、Souma らは  $0.15\text{\AA}^{-1}$  程度とした。表面 $\rightarrow$ バルク価電子帯への散乱は  $q_{s\rightarrow b} = k_{b,\parallel} - k_{s,\parallel} \cong k_{b,\parallel}$  のようかけ [8]、Fig. 4-13a の  $\Gamma M$  方向の intensity peak に対応する散乱ベクトル  $q$  は  $0.31\text{-}0.33\text{\AA}^{-1}$  程度である。これは Kuroda らの結果と整合する。

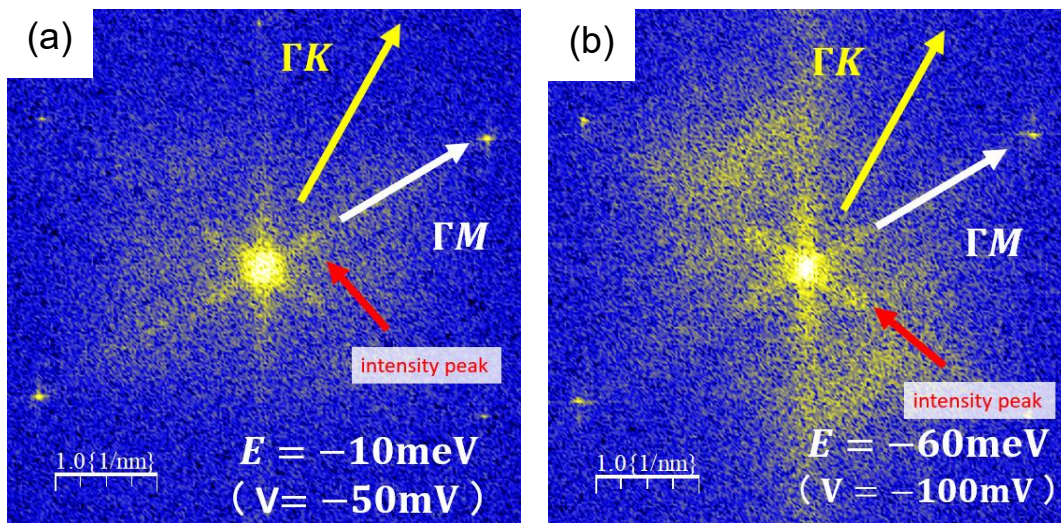


Fig. 4-13 サンプルバイアス負側の FFT マップ 逆格子空間での方向を付記

(a) サンプルバイアス  $V=-50\text{mV}$ , (b)  $V=-100\text{mV}$

次に着目する特徴は、 $E=-50\text{meV}$  と  $E=-100\text{meV}$  の FFT 像  $\Gamma M$  方向 intensity peak の  $k_x - k_y$  空間面積の増大である。 $E=-50\text{meV}$  ではポケット半径は  $k_1=0.07\text{\AA}^{-1}$  であるが、 $E=-100\text{meV}$  では  $k_2=0.12\text{\AA}^{-1}$  程度まで増加している。これは等エネルギー面が降下した際、バルク価電子帯トップの等エネルギー面が増大することと対応していると考えられる。簡単のためバルク価電子帯トップを上凸の放物線とし  $E = -ak^2$  のように書けると仮定すると、以下の連立方程式が得られる。ただし  $k$  の原点は価電子帯頂上に対応する波数にとる。



$$\begin{cases} E_{top} - E_1 = -ak_1^2 \\ E_{top} - E_2 = -ak_2^2 \end{cases}$$

以上より

$$a = \frac{E_2 - E_1}{k_2 - k_1} = \frac{\hbar^2}{2m^*}$$

である。最後の等号には  $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$  と  $E = -ak^2$  を用いた。これらの値から価電子帯トップの曲率  $m^* = 0.73m_0$  が得られる。この値は Nemov らの半導体論的な算出値  $m^* = 0.9m_0$  おおむね一致する [15]。

Fig. 4.12 では価電子帯下部 ( $E = -150\text{meV}$ ) へと移動するにしたがって、FFT 像のノイズが増え特定の構造を示さなくなる。等エネルギー面にある状態の多くがバルク電子起因であることから散乱過程が 3 次元  $k$  空間で生じ、明瞭な電子定在波を生み出さなくなったものと考えられる。さらに価電子帯深部に進むに従って、TI 表面電子の状態密度が消滅することを示していると思われる。1 次元 TI のモデルである Rice-Mele モデル [16] においても表面状態が価電子帯下部で消滅するふるまいが見られる [17]。

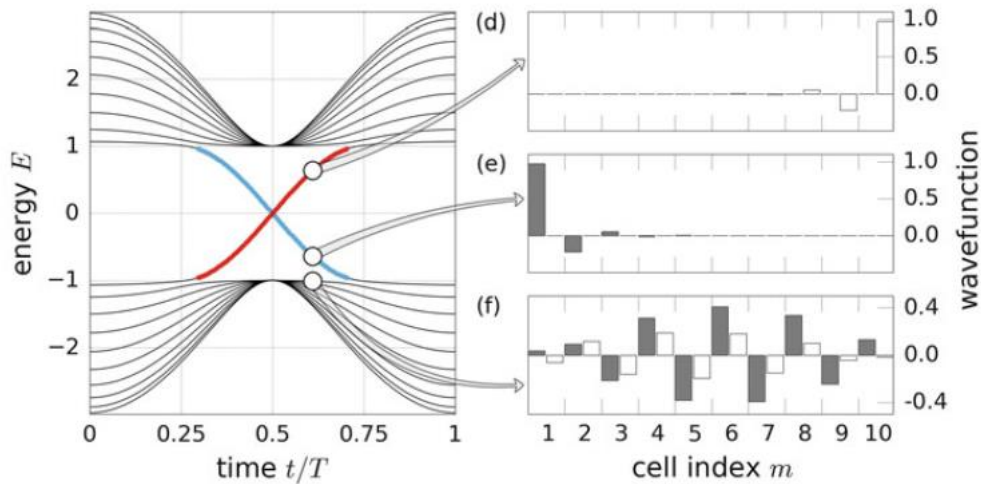


Fig. 4-14 Rice-Mele モデルにおいて端状態が価電子帯下部で消滅する様子 ([17]より引用)

### 4.3.3 バンド画像のまとめ

第 2 章 (2.3.3 項) の活性化エネルギー、第 3 章 (3.3.3) ナノフレーク抵抗測定において観測された SdH 振動、および本章 (4.3.1~3) において断片的にバンドに関する手がかりを得たが、ここで 1 度まとめると以下ようになる。

- 2.3.3 項の活性化エネルギーに関する情報

抵抗率  $\rho_{xx}$  のアレニウスプロットによる活性化エネルギーは  $30\text{meV}$  程度の値をしめし

た。同時に行ったホール測定から、価電子帯-不純物間の遷移であると予想される。その描像にたつと、300K からの 200K の弱い抵抗率の上昇 (Fig. 2-14) は補償半導体の出払い領域に対応しており、200K-130K の領域は価電子帯-アクセプタ間の熱活性化過程に対応していると考えられる。出払い領域直後低温側の勾配は

$$\rho \propto \exp\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right)$$

であるため、不純物バンドが価電子帯から 60meV 程度上方にあると見積もられた。

• 3.3.3 項のナノフレーク SdH 振動

SdH 振動の解析から、 $k_F = 0.039 - 0.043\text{\AA}^{-1}$  が得られた。PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> のバンド分散をもとに、ディラック点基準のフェルミエネルギー  $E_F = +35 - 42\text{meV}$  が見積もられた。ただし大気中では表面状態が n ドープされることが報告されているため [18] [11]、大気暴露したサンプルから得られる SdH 振動の  $E_F$  と、超高真空 STM チャンバー内のサンプルの  $E_F$  は異なる可能性がある。

• 4.3.1 項のバンド分散

Pb(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (x=0.79) においても表面バンドの形状は PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> のものとおおよそ変わらないことが見積もられた。また V=50mV でのフェルミエネルギーが 90meV 程度であるため、3.3.3 項で懸念した大気による n ドープの影響はほぼないと思われる。

• 4.3.2 項のバルクバンドに関する情報

サンプルバイアス -50mV で  $k = 0.3\text{\AA}^{-1}$  付近にバルク価電子帯のトップが現れた。このことは  $E = E_F - 50\text{meV}$  でバルク価電子帯の上部が現れていることを意味する。

以上をふまえると、本研究から推定されるバンド構造は概ね Fig. 4-14 のようになる。比較のために第一原理計算により予想されている PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [12], PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [19], PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [20] のバンド構造を Fig. 4-15 に示す。本研究で用いた Pb(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (x=0.79) は PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 寄りの組成であるため、(b) の構造に最も近いと考えられるが  $\Gamma M$  方向の価電子帯のトップは (b) で予想されるものよりも大きい。価電子帯のトップのエネルギーという意味では (c) のほうがより近いが、 $\Gamma M$  方向に 2 つの価電子帯トップがみられ STM の結果と矛盾する。本系の電子構造は (a) と (b) の中間のような電子構造であるとみられる。

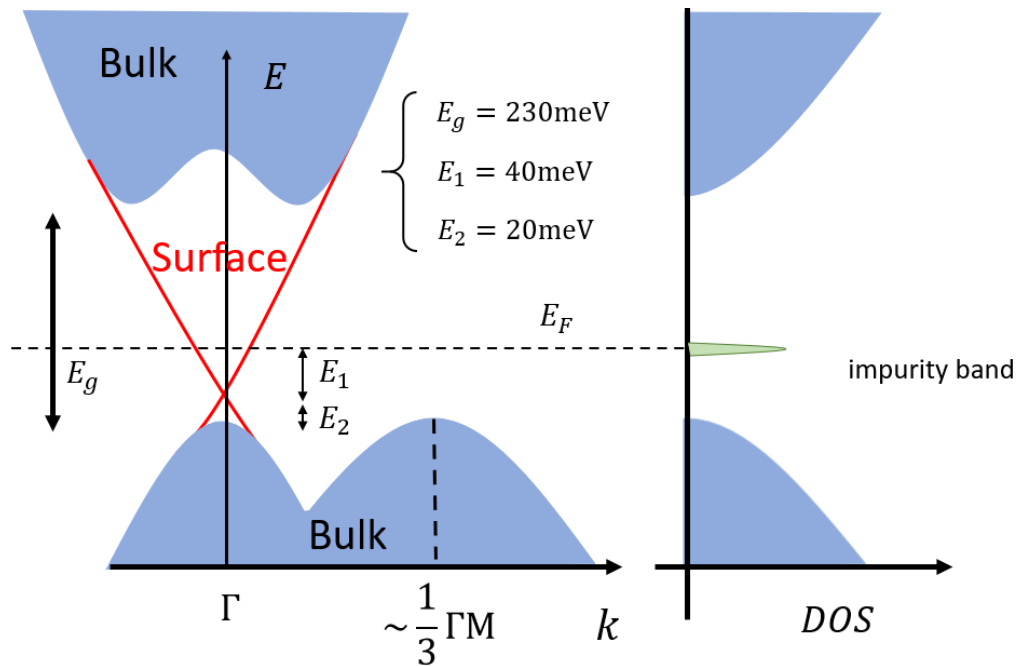


Fig. 4-14 これまでの実験結果をふまえて予想されるバンド構造

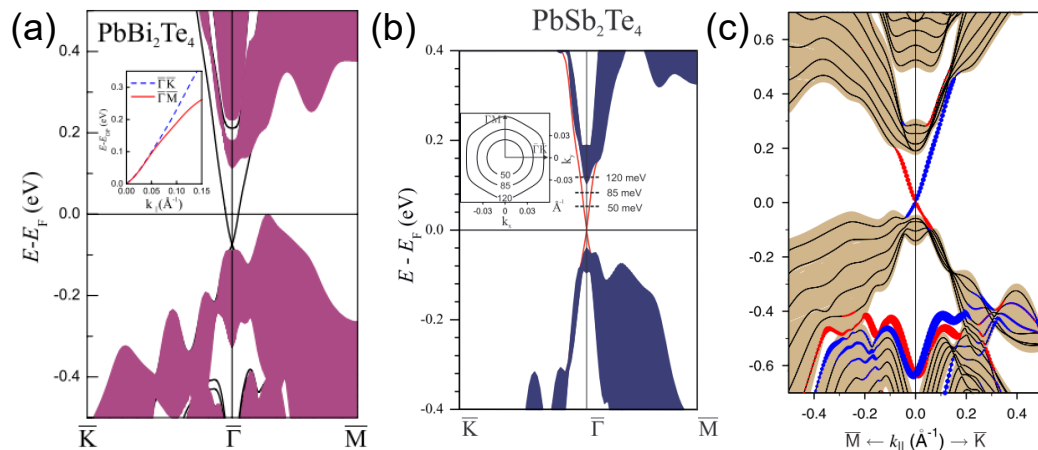


Fig. 4-15 (a) PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [12] (b) PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [19] (c) PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [20] に対して計算されたバンド構造

#### 4.4 まとめ

本章では、STM で観測される  $dI/dV$  像を解析することでトポロジカル表面およびバンドの分散関係を明らかにすることを目標とした。特定のサンプルバイアスの  $dI/dV$  像 FFT ピークから電子表面定在波の散乱ベクトル  $q$  を決定し、これから表面電子の波数ベクトル  $k$  を求めた。サンプルバイアス  $E$  を変化させ繰り返すことで  $E$ - $k$  分散関係を決定することに成功した。特にサンプルバイアス  $V=50\text{mV}$ ,  $k=0.08\text{\AA}^{-1}$  ( $E=+90\text{meV}$  from DP) は、ゼロバイアスのフェルミエネルギーが  $E_F=+40\text{meV}$  from DP であることを示しており、3 章の SdH

振動解析で得られた  $E_F = 35 - 42 \text{ meV}$  とほぼ一致する。さらに STM で得られた分散関係は、ARPES で得られたものとはほぼ一致した。加えてディラック点遠方では、ディラックコーンの変形に起因する散乱過程の異方性が見られた。また変形したディラックコーンにおいて、完全後方散乱に対応する散乱ベクトルの消失が観測された。これは  $dI/dV$  FFT 像で得られたパターンが、トポロジカル表面状態に起因することを示す重要な証拠である (4.3.1)。またバンド下方では、表面バルク散乱に起因する散乱ベクトルの発生が観測された (4.3.2)。

## 参考文献

- [1] Y. Nishimura, M. Takeya, M. Higashiguchi, A. Kimura, M. Taniguchi, H. Narita, Y. Cui, M. Nakatake, K. Shimada, and H. Namatame, *Phys. Rev. B* **79**, 245402 (2009).
- [2] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **363**, 524 (1993).
- [3] Y. Okada, C. Dhital, W. Zhou, E. D. Huemiller, H. Lin, S. Basak, A. Bansil, Y.-B. Huang, H. Ding, Z. Wang, S. D. Wilson, and V. Madhavan, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 206805 (2011).
- [4] S. Kim, S. Yoshizawa, Y. Ishida, K. Eto, K. Segawa, Y. Ando, S. Shin, and F. Komori, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 136802 (2014).
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [6] Y. Hasegawa and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993).
- [7] T. Zhang, P. Cheng, X. Chen, J.-F. Jia, X. Ma, K. He, L. Wang, H. Zhang, X. Dai, Z. Fang, X. Xie, and Q.-K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009).
- [8] S. Kim, M. Ye, K. Kuroda, Y. Yamada, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, K. Miyamoto, M. Nakatake, T. Okuda, Y. Ueda, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, and A. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 056803 (2011).
- [9] S. Muff, F. Von Rohr, G. Landolt, B. Slomski, A. Schilling, R. J. Cava, J. Osterwalder, and J. H. Dil, *Phys. Rev. B* **88**, 035407 (2013).
- [10] M. Ono, Y. Nishigata, T. Nishio, T. Eguchi, and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016801 (2006).
- [11] A. A. Taskin, Z. Ren, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 016801 (2011).
- [12] K. Kuroda, H. Miyahara, M. Ye, S. V. Eremeev, Y. M. Koroteev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, S. Hiramoto, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Miyamoto, T. Okuda, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Ueda, and A. Kimura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 206803 (2012).
- [13] S. Souma, K. Eto, M. Nomura, K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 116801 (2012).
- [14] M. Nomura, S. Souma, A. Takayama, T. Sato, T. Takahashi, K. Eto, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **89**, 045134 (2014).
- [15] S. A. Némov, N. M. Blagikh, and M. B. Dzhafarov, *Semiconductors* **48**, 999 (2014).
- [16] M. J. Rice and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1455 (1982).
- [17] J. K. Asbóth, *A Short Course on Topological Insulators* (Springer, 2016).
- [18] D. Kong, J. J. Cha, K. Lai, H. Peng, J. G. Analytis, S. Meister, Y. Chen, H. J. Zhang, I. R. Fisher, Z. X. Shen, and Y. Cui, *ACS Nano* **5**, 4698 (2011).
- [19] T. V. Menshchikova, S. V. Eremeev, and E. V. Chulkov, *Appl. Surf. Sci.* **267**, 1 (2013).



- [20] S. V. Eremeev, S. S. Tsirkin, I. A. Nechaev, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, *Sci. Rep.* **5**, 12819 (2015).

## 第 5 章 更なるバルク絶縁体化にむけた Se オーダリング構造 の実現と構造評価

### 5.1 緒言

BSTS 系 TI と比較して Pb 系に顕著な性質はバンドギャップの大きさにある。PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> は 5 層構造の Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> に Pb 層と Te 層を加えた化合物である。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> で 165meV であったバンドギャップは PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> では 230meV と増加することが実験的に示されている。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を Se で置換した Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> は 300meV 程度と大きなエネルギーギャップを持つことがわかっており、このことから PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> など Se 置換系はさらに大きなバンドギャップをもつことが期待できる。実際 Shvets らは PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> のバンドギャップが PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> の 3 倍となると計算し [1]、PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> のバンドギャップ光学測定では 600meV もの値が報告されている [2]。これらの値がどの程度確からしいかはわからないが、Se ドープでバンドギャップが増大することは間違いないと思われる。

(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>3</sub> 系で inner Se オーダリングが生じる組成  $y=0.33$  付近でバルク絶縁性が最も高いことを踏まえると、Pb(Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>4</sub> でも同様に inner Se オーダリングが生じる組成  $y=0.5$  付近でのバンド構造が重要となる。このとき Se 原子の占有ジオメトリは 3 通りある。Fig. 5-1 に示すように非等価な Te/Se サイトは 2 つあるが、(a)Te/Se(1), Te/Se(2)に Se 原子が当分配される、(b)septuple layer 外側の Te/Se(1)に優先占有する、(c)内側の Te/Se(2)に優先占有する、の 3 通りである。Shvets らは、これらの構造のうち(c)が最も大きいバルクバンドギャップを持つと示した [1]。大きなバンドギャップに加え、Se ordering 構造は欠陥形成を抑制すると報告されている [3]ため、(c)構造が実現していれば BSTS-TI に匹敵するバルク絶縁性を期待できる。しかしこれまで本物質の Se ジオメトリは明らかになっていない。本章では走査型透過電子顕微鏡ならびに粉末 X 線回折を用いて、PbBi<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>4</sub> 系および Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>4</sub> 系における Se ジオメトリを決定することを目標とした。

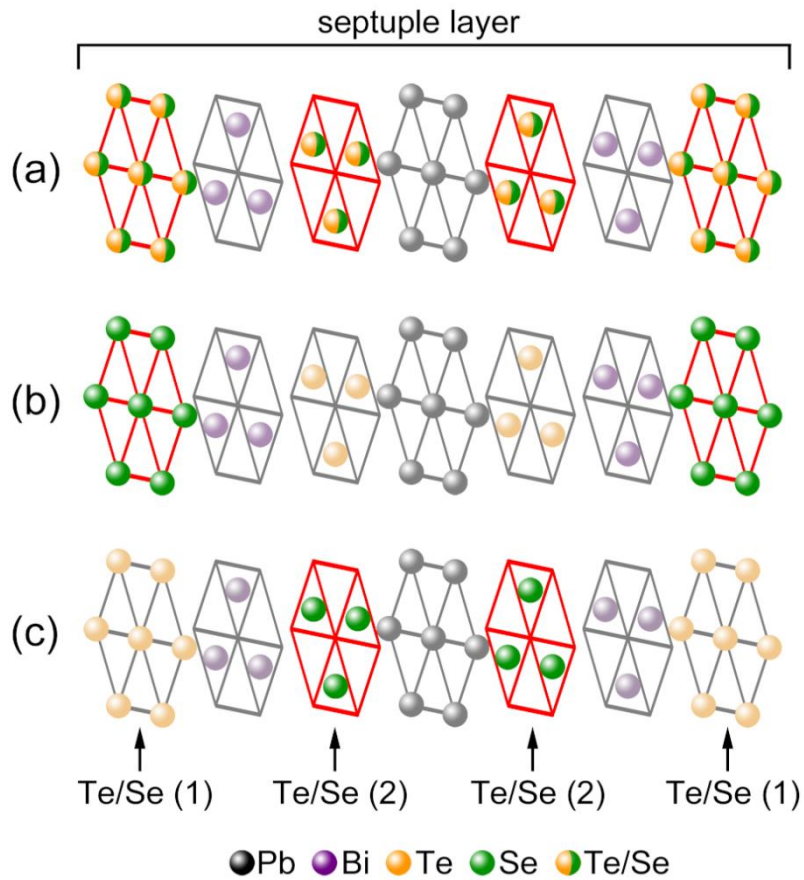


Fig. 5-1  $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_4$  ( $y=0.5$ )において可能な Se 占有ジオメトリ

## 5.2 実験方法

### 結晶作製および相評価

結晶作製はブリッジマン法で行った。まず純度 99.9999%の金属単体を  $\text{Pb}:\text{Bi}:\text{Te}:\text{Se}=1:2:2:2$  のストイキオメトリック組成で石英管に封じた。その後  $800^\circ\text{C}$  で均質に混合し母合金を作製した。これをブリッジマン炉に吊り下げ、低温側に石英管を降下させることで結晶成長を行った。このとき降下速度は  $2\text{-}3\text{mm/h}$ 、融点付近での温度勾配は  $25^\circ\text{C/cm}$  程度であった。結晶成長後、サンプルにコライダルシリカによる鏡面研磨をほどこし EPMA 組成分析を行い、その後 pXRD 法で結晶構造解析を行った。

まず EPMA について記す。まず定量分析を行うために、単ロール法で急冷した  $\text{Pb}_{14.29}\text{Bi}_{5.71}\text{Sb}_{22.86}\text{Te}_{27.14}\text{Se}_{30.0}$  を用いて ZAF 補正値を決定した。このとき使用した特性 X 線は  $\text{Pb Ma1}$ ,  $\text{Bi Ma1}$ ,  $\text{Sb La1}$ ,  $\text{Te La1}$ ,  $\text{Se Ka1}$  であった。Fig. 5-2 (a)に Pb 濃度によるマッピングを示し、各相における定量結果を Fig. 5-2 (b)にまとめた。Shelimova ら [4] による  $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$  擬二元系状態図による (Fig. 5-2 (c)) と、いくつかの包晶反応がみられる。Shelimova らの系は Se100%であるが本系は Se50%Te50%であるため、こ

の状態図をそのまま用いることはできない。ただし大まかな傾向としては一致している。PbSe:Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>=1:1 に対応する溶液の初相は PbSe で、その後 PbSe を取り囲むように Pb<sub>5</sub>Bi<sub>6</sub>Se<sub>14</sub> の包晶反応が進行するはずである。EPMA の先端側結果はこの状態図と一致している。そのさらに外側を覆う化合物が目的の PbBi<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>4</sub> である。ブリッジマン法で合成したロッドの先端側は Pb(Te,Se), Pb<sub>5</sub>Bi<sub>6</sub>(Te,Se)<sub>14</sub>、末端側はこれらに加えて Bi<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> に対応する不純物が多く含まれていたが、ロッド中心部はほとんどが PbBi<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>4</sub> で構成されていたため、TEM 測定用のサンプルはこの部分から取り出した。

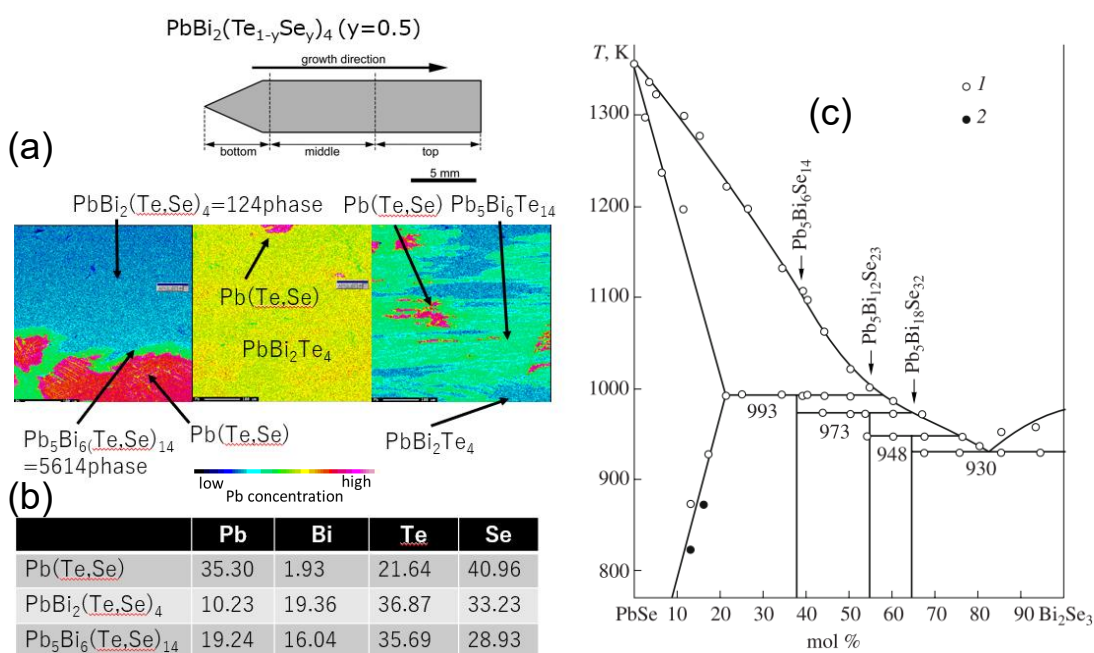


Fig. 5-2 (a) PbBi<sub>2</sub>(Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>4</sub> (y=0.5)試料の EPMA Pb 面分析  
 (左から開始点、中間領域、末端)  
 (b) それぞれの結晶相の元素濃度(at%)定量値  
 (c) PbSe-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 擬二元系状態図 ([4])

### TEM サンプル作製法および観察方法

TEM 観察用の PbBi<sub>2</sub>(Te<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub> 相はロッド中心部から切り出し、劈開面により結晶方位を推定した。機械研磨・ディンプリング・Ar イオンミリングにより[100]入射 TEM サンプルを作製し、300kV 球面収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Thermo Fisher Scientific, Titan<sup>3</sup>) を使用して TEM 観察を行った。

### 粉末 XRD 解析による Se オーダリングの定量決定

粉末 XRD 測定はリガク X 線回折装置 RINT2500V を用いて行った。のちに記述を行う

が、構造解析には $2\theta$ 低角側の強度分布を主に用いたため、低角強度を正確に計測するために小さな DS スリット値 ( $DS=0.5^\circ$ ) を設定した。また粉末 X 線回折 (powder X-ray diffractometry) シミュレーションは、Izumi らの RIETAN-FP [5] を使用して計算した。

## 5.3 結果および考察

### 5.3.1 走査型透過電子顕微鏡による構造決定

#### $PbBi_2(Te_{0.5}Se_{0.5})_4$ における Se オーダリングの直接観察

$PbBi_2(Te_{0.5}Se_{0.5})_4$  [100]入射の High-Angle Annular Dark Field (HAADF) 像を Fig. 5-3a に示す。図には平均化された intensity 分布も付け加えられており、これはスキャンと同時にドリフト補正を行っている [6]。 $PbBi_2(Te_{0.5}Se_{0.5})_4$  に特有な 7 層構造が明瞭に観察される。7 層の周期は 1.38nm 程度と、先行研究 [1] の XRD 解析と一致している。

一般的な光学条件において HAADF 像の intensity は  $Z^2$  程度に比例すると理論実験ともに示している [7] [8]。さきの intensity プロファイルから、inner Te/Se サイトつまり Te/Se(2) が外側の Te/Se(1) サイトに比べて弱い intensity を持つことがわかる。Se の原子番号 ( $Z=34$ ) は Te ( $Z=52$ ) と比べて小さいため、Se 原子が Te/Se(2) サイトに濃集していると考えられる。次に Fig. 5-3b には同じサンプルにおける ABF-STEM 像を示している。この像は Richardson-Lucy アルゴリズムで分解能の向上がなされているが、その妥当性については本項最後に述べる。この実験像と対応するシミュレーション像として Fig. 5-3c に ABF-STEM シミュレーション像を示す。このシミュレーション像は、Te/Se(1) サイト:100% Te, Te/Se(2) サイト:100% Se という完全な Se オーダリングを仮定して生成されたものであるが実験像とほぼ遜色がなく、Se オーダリングの程度がかなりの度合いで生じていることを示している。STEM 像では dechanneling 効果などから生じるバックグラウンドノイズにより、サイト占有率を精密に決定することは難しい。そのため席占有率の定量的評価は 5.3.2 項の pXRD 解析で行う。

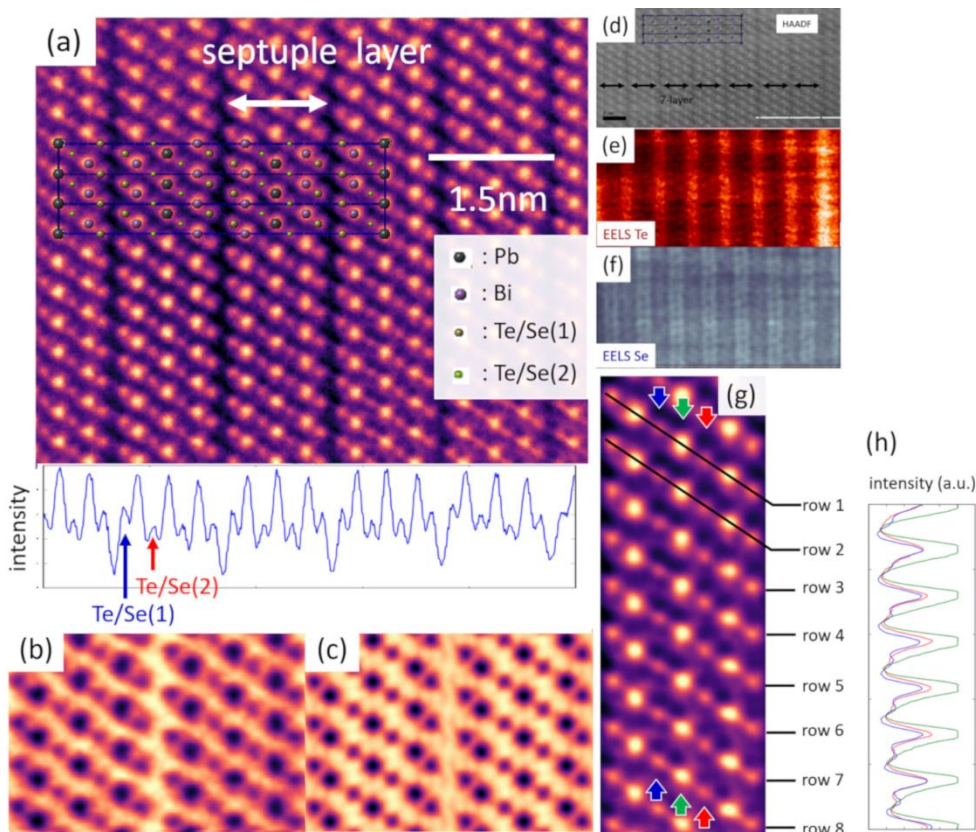


Fig. 5-3  $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$  サンプルの STEM 像

- (a) HAADF-STEM image および縦のカラムの平均
- (b) ABF-STEM image の実験値
- (c) ABF-STEM image のシミュレーション (inner Se site に Se100%, outer site に Te100%)
- (d) HAADF 像 (矢印が septuple layer を示す) および同時取得した
- (e) Te EELS mapping ( $M_{4,5}$  エッジ, 572 eV)
- (f) Se EELS mapping (Se  $L_2 L_3$  エッジ, 1436 eV)
- (g) inner Se site での intensity fluctuation

STEM による元素分布の決定は HAADF や ABF 法に限らない。近年では、STEM-EELS 技術の進歩により、プローブ電子線の delocalization を抑制する装置条件が明らかになってきている [9]。これにより原子分解能で chemical mapping を行うことや、電子状態を解明することが可能となっている。Fig. 5-3d-f に同領域同時に取得した HAADF 像 (Fig. 5-3d) ・ Te  $M_{4,5}$  エッジ (572 eV, Fig. 5-3e) ・ Se  $L_2 L_3$  エッジ (1436 eV, Fig. 5-3f) での元素マッピングを表示している。Fig. 5-3d の黒矢印は 1 つの 7-layer を示している。EELS Te マッピングでは、7-layer 間すなわち Te/Se(1) に intensity の極大を持つ。一方 Se マッピングでは、7-layer 内の Te/Se(2) 位置に強度の極大をもつ。したがって本項の HAADF, ABD, EELS の結果はいずれも inner Se オーダリングの発生を支持している。この構造はバルクバンドギャップが

BSTS系 TI よりも大きいため、精密なフェルミ準位制御を行うことができれば BSTS 系に匹敵するバルク絶縁性をもつことが期待される。

### PbBi<sub>2</sub>(Te<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub> における point defects

さきの Se オーダリングの項では、Te/Se(2) layer は 100%程度が Se で占められていると考えたが、これは全体的な平均構造についてである。もう少しローカルな構造に目を向ければこの描像に少し変化を加えなければいけない。Fig. 5-3g には Fig. 5-3a と同じ TEM サンプルで取得された HAADF 像を示している。この像も RL 法により分解能の向上およびノイズの除去を行っている。図をみると Te,Bi,Pb サイトの intensity はほとんど変わらないのに対し、内側の Se(2) layer では intensity の fluctuation が大きくみられる。特に row 4, 5 red に対応する原子カラムでは Te に匹敵する強度をもつ。像を見てさらに気付くことは、このような high intensity カラムと low intensity カラムが Pb 原子をはさんで対になっていることである。このような point defects は pXRD のような従来の結晶構造解析では検出が難しく、STM でも表層 1 layer 程度の情報しか持たない。一方 STEM では局所構造をジオメトリの制限なく観察できる。

Fig. 5-3g のノンストイキオメトリーに対しては、Te<sub>Se</sub> アンチサイト欠陥ペアや Se 空孔 BiSe アンチサイト欠陥ペアなどが候補として考えられる。欠陥構造の研究が進んでいる BSTS 系 TI は Te<sub>Se</sub> アンチサイト欠陥ペアが多く結晶成長条件で安定であることが示されている。他方 Se 空孔 BiSe アンチサイト欠陥ペアは、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> において実際に観察されている。本系で観察された point defect がいずれのものかは現段階では結論できないが、2.3.3 項で述べたような空間的なバンド変調の原因となるため、TI 絶縁体化を今後さらに行う上でキーポイントとなる情報である。

### HAADF, ABF 像における RL 法の妥当性

画像の分解能上昇を目的とする Richardson-Lucy 法は Richardson [10]、Lucy [11]らにより独立に開発された。のちにハッブル宇宙望遠鏡で撮影された画像の微細構造を解析するための画像処理などに用いられてきた。像と実像の関係を装置固有の Point Spread Function, PSF で表すと以下ようになる。2次元画像で撮影される像  $d_i$  は、実像  $u_j$  と像のボケに対応する  $p_{i,j}$  (PSF) で

$$d_i = \sum_j p_{i,j} u_j$$

と表せられ、2次元の convolution である。ここでもし PSF  $p_{i,j}$  が既知であれば、実像  $u_j$  が逐次的に求められる。

$$u_j^{(t+1)} = u_j^{(t)} \sum_i \frac{d_i}{c_i} p_{i,j}$$

一方 incoherent 近似では HAADF 像強度は、プローブ関数と object 関数の convolution で



表され、

$$I = \int p(r - r_p) o(r) dr = p(-r_p) \otimes o(r_p)$$

と書ける。したがって HAADF 像の分解能を向上させるために RL 法は非常に有効な手法であり、電子顕微鏡への応用は Ishizuka ら [12]によって行われた。以下に RL 法によって処理を行った画像を載せる (Fig. 5-4, Fig. 5-5)。画像の情報を保ったまま分解能の向上が見られる。

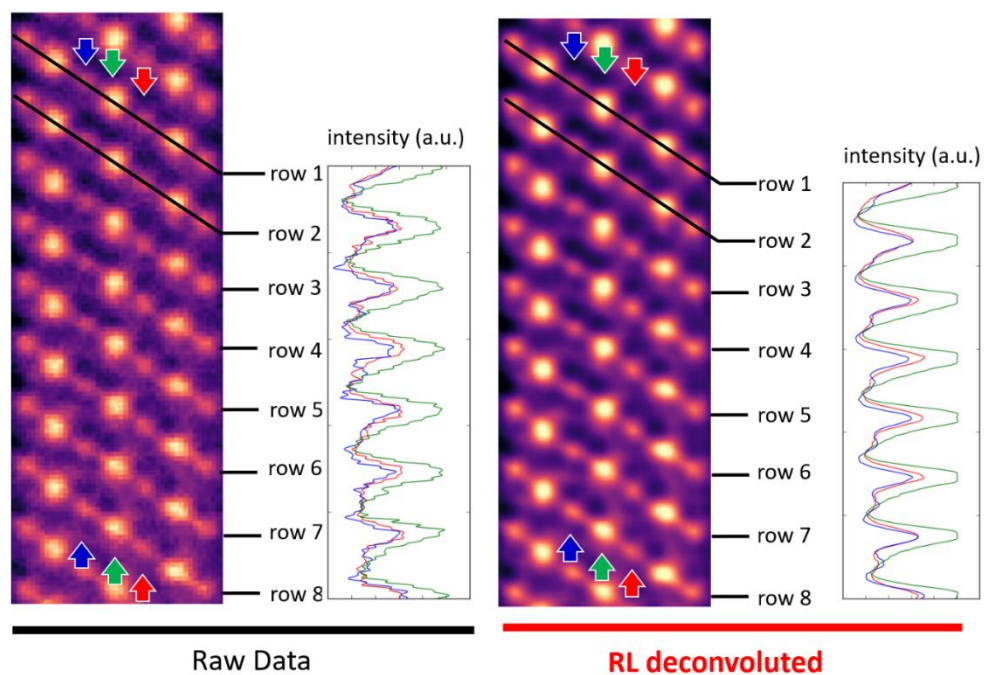


Fig. 5-4 HAADF 像における RL 法の妥当性



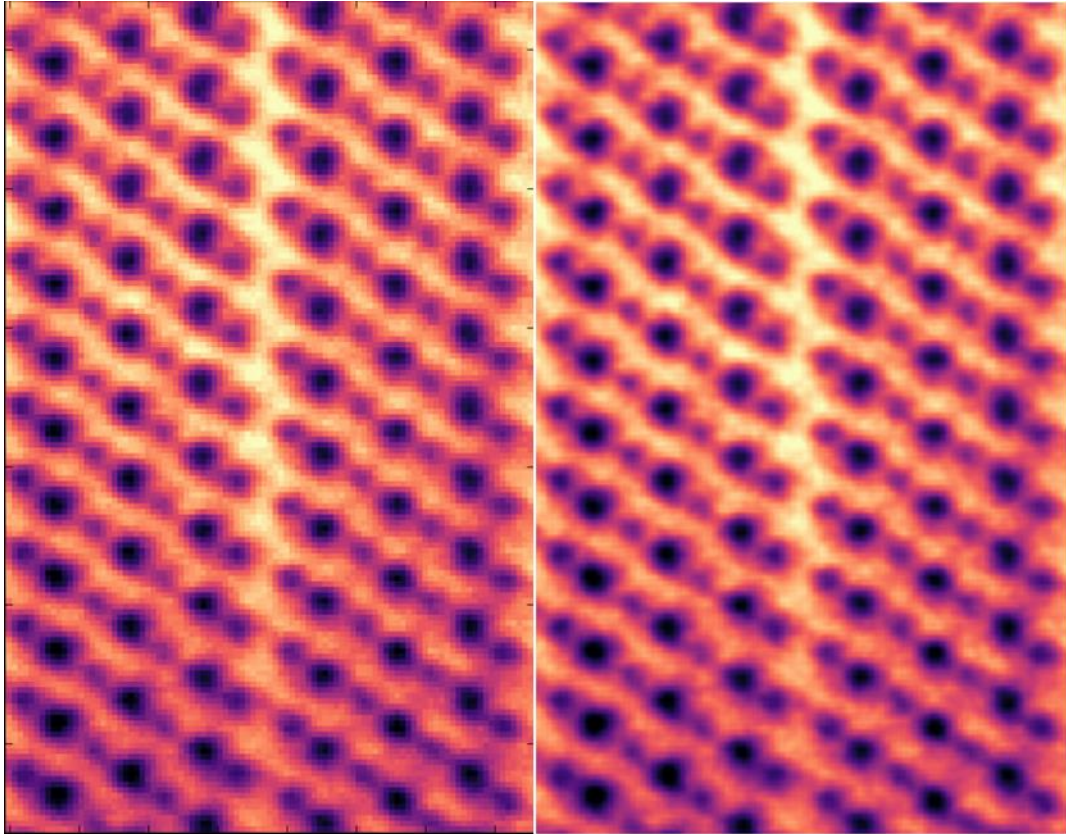


Fig. 5-5 ABF-STEM 像 (a)実験像および (b)RL 法による画像

### 5.3.2 粉末 X 線回折による Se オーダリング構造の定量評価

#### PbBi<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>4</sub>系における Se ジオメトリ

5.3.1 項での STEM による Se オーダリングの構造解析では、Te/Se(2)サイトの Se 占有率が 100%にほぼ近いとの結論であったが、本節ではこの定量値を検討する。

Fig. 5-6 には 3 つの可能な Se ジオメトリ (1) disordered Se (2) outer Se ordering (3) inner Se ordering での pXRD シミュレーション強度、および実験値を載せている。5.2 節の EPMA 像のとおり、目的の PbBi<sub>2</sub>(Te<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub> 相 (Pb124 相) は常に他相 (Pb<sub>5</sub>Bi<sub>6</sub>(Te,Se)<sub>14</sub> など) との混合物であるが、ここでは Pb124 相のピークに着目したい。Pb124 相は雲母のように劈開性の強い物質であり、(00h)面に平行な劈開面に起因するピーク強度が増幅されている。このためシミュレーション値と実験値を単純に比較することは難しいが、00h ピークに関しては同様の比で増幅されているはずで、00h ピーク強度比は同一に保たれる。そのため構造の決定においては 003, 006, 009 ピークを用いる。

各 Se ジオメトリごとのシミュレーション像を見比べると、003 と 006 ピーク比が構造により大きく異なることが分かる。Se オーダリングはいずれの場合も(001)面に平行して起こるため、[001]方向にスタッキングオーダーが生じる。これが 003, 006 ピーク比を変化

させる要因となる。実験値と比較すると、これら 00h ピーク強度比は inner Se ordering のものが整合性が良いことがわかる。これは 5.1 節の STEM の結果と符合する。

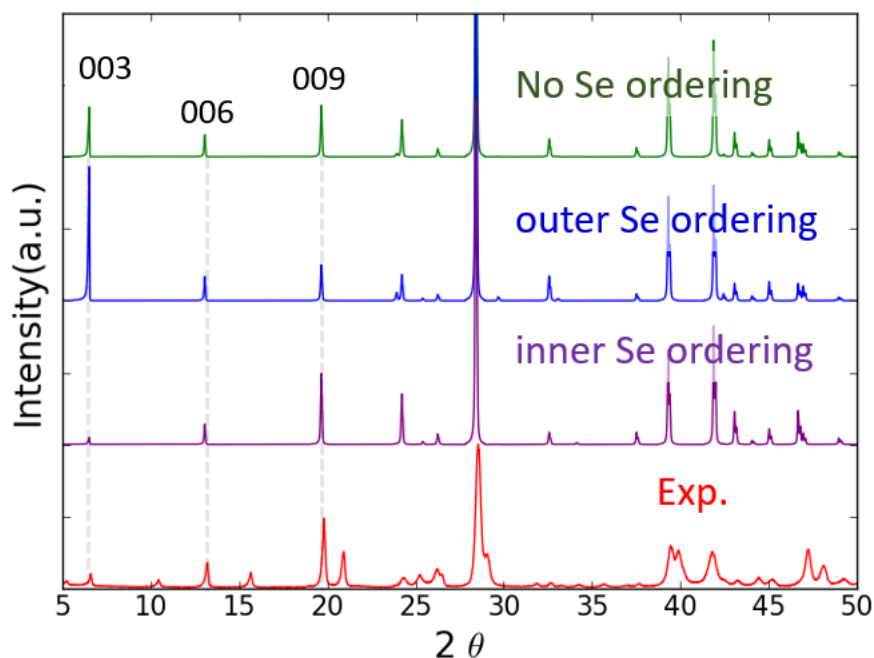


Fig. 5-6  $\text{PbBi}_2(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$  が持ちうる 3 つの異なる Se ジオメトリに対する pXRD パターンシミュレーション像および実験値 (赤)

ここではさらに席占有率を決定したい。シミュレーション値の元となる結晶構造データの site occupancy を変化させて実験値と比較した図が Fig. 5-7 である。ここでシミュレーションでは Se 占有位置 Se(2)を(i)Se 100%, (ii)Se 90%, Te10% (iii)Se 80%, Te20%とした。他方の占有位置 Te(1)サイトは実験の Te:Se=1:1 の条件を満たすように設定した。ここでも 003, 006 ピーク強度が Se オーダリングの程度に大きく影響されることがわかる。(iii)Se 80%, Te20%では 003,006 ピークが同程度であるが、実験値では 003 ピークが小さい。そこで 006 ピーク 003 ピークの比  $I_{006}/I_{003}$  を用いて、site occupancy を決定することを試みた (Fig. 5-7, inset)。図から得られる Se(2)サイトの occupancy は Se 95%程度であり、残りは Te が占めると考えられる。この結果は 5.1 節の ABF-STEM 像の結果と consistent である。Se オーダリングの発生が初めに解析された  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  での STM 観察では、 $\text{Se}_{\text{Te}}$  アンチサイト欠陥が Se サイトの 5%を占めるとされており [13]、Pb 系でも同程度の Se オーダリングを達成したといえる。

$\text{PbBi}_2(\text{Te,Se})_4$  系 TI のフェルミ準位はバルク伝導帯をクロスしているとの報告があるため、Sb ドーピングなどを通したフェルミ準位の降下およびギャップ中央に位置させることが求められる。本章最後には、大きなバルクバンドギャップを持ち、かつ欠陥抑制が

期待できる inner Se ordering が  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  系でも生じるかを実験的に検証する。

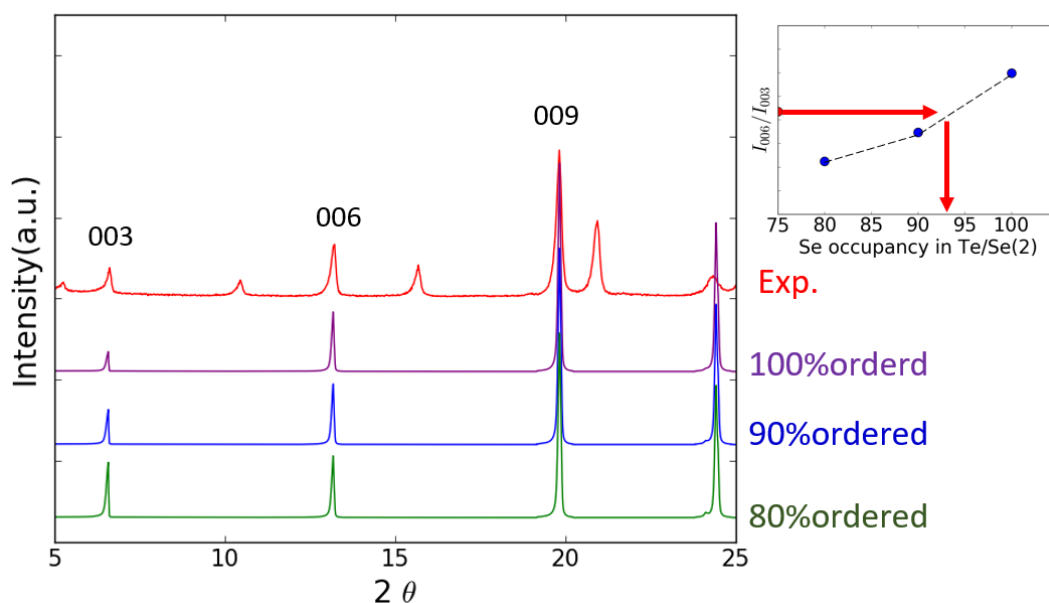


Fig. 5-7 inner Se ordering の度合いによる pXRD 強度の変化および実験値 (赤)

### $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$ 系における Se ジオメトリ

Fig. 5-8 に  $\text{Pb}(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$  の pXRD パターン(実験値)と、各種オーダリングでのシミュレーションパターンを示す。さきほどの  $\text{PbBi}_2(\text{Te,Se})_4$  系と比べ、不純物相の混入が全くないことが第一の特徴である。輸送測定では不純物相の混入が起こると解析が困難となるため単相が望まれ、プローブ径が 1mm 程度と大きい ARPES などの測定手法にとっても単相が得られることは実験上有利である。3 つの Se ジオメトリのなかで最も実験結果と合致しているのは、 $\text{PbBi}_2(\text{Te,Se})_4$  系と同様に inner Se ordering である。

本章最後に、何故 inner Se ordering が生じるのかについて述べたい。大雑把に電気陰性度の高い元素は低い元素と優先結合し、エネルギー的に安定となる傾向にある [14]。 $\text{PbBi}_2(\text{Te,Se})_4$  TI では、Se が 2.4 で最も高く、Te 1.8, Pb 1.8, Bi 1.9 となっている。Te/Se(2)サイトは最近接サイトが 3 つの Pb サイトと 3 つの Bi サイトである。一方 Te/Se(1)サイトは 3 つの Te/Se サイトと 3 つの Bi サイトである。そのため電気陰性度の高い Se は電気陰性度の低い原子で囲まれる Te/Se(2)サイトで最安定構造となると考えられる。Sb の電気陰性度は 1.8 で Bi とほぼ変わらないため、Sb 添加で Se オーダリング構造が消失することはない。

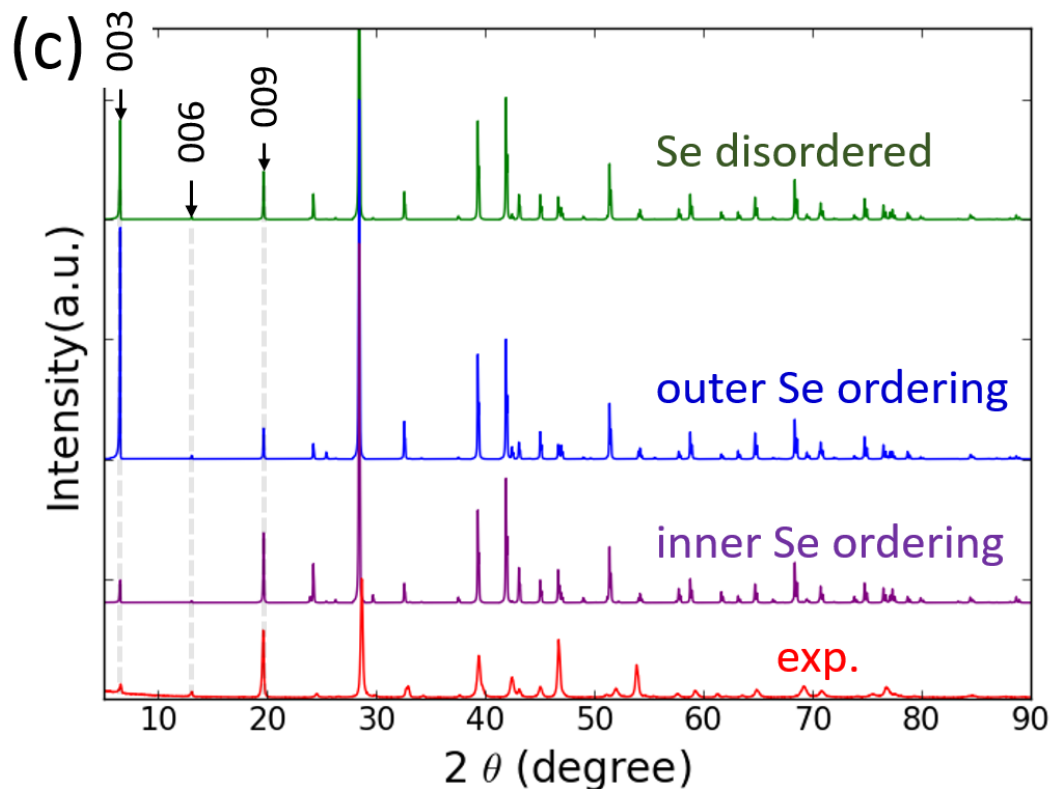


Fig. 5-8  $\text{Pb}(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$  が持ちうる 3 つの異なる Se ジオメトリに対する pXRD パターンシミュレーション像および実験値 (赤)

## 5.4 まとめ

$\text{PbBi}_2(\text{Te},\text{Se})_4$  系では  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  系や  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  系と比べて大きなバンドギャップを持つことが第一原理計算により予言されていたが [1]、そのバンドギャップは添加した Se が占有する結晶サイトに大きく依存することが指摘されていた。これを踏まえて第 5 章では添加元素 Se がどの占有サイトを占めるかを透過型電子顕微鏡 (STEM) および粉末 X 線回折 (pXRD) を利用して構造解析をおこなった。

$\text{PbBi}_2(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_4$  サンプルに対し行った STEM 観察では、HAADF-STEM 像、ABF-STEM 像、EELS マッピングいずれにおいても 7layer 内側の Te/Se(2)サイトに Se が優先占有されることが分かった。ABF-STEM 像シミュレーションと実験像を比較することでほぼ 100% の Se が Te/Se(2)サイトを占めることが示唆された (inner Se ordering)。また本化合物系ではアンチサイト欠陥が生じていると過去の X 線結晶構造解析で指摘されていたが、HAADF 強度にも強度のフラクチュエーションが多く見られた。具体的な欠陥種などについて決定を行うためには、十分薄い TEM サンプルに対して EDX や EELS スペクトルを取る必要がある (5.3.1)。

STEM 構造解析と合わせて pXRD においても Se 占有位置の構造決定を行った。pXRD シミュレーションパターンにおいて 3 つの異なるジオメトリーで 00h 系列の強度比が大きく変化することが判明した。これは Se 占有サイトの異なるジオメトリーでは[001]方向に異なるスタッキング構造をとることを反映しているとみられる。本試料は強い劈開性をもつため、リートベルト解析のような通常の結晶構造解析が困難であったため 00h 系列反射による Se ジオメトリー決定を行った。結果 inner Se ordering が生じていることが確認され、 $I_{003}/I_{006}$  ピーク比から inner site の Se 占有率は 95%ほどと非常に強いオーダーリングをもつことが判明した (5.3.2)。

## 参考文献

- [1] I. A. Shvets, I. I. Klimovskikh, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, J. Sánchez-Barriga, M. Krivenkov, A. M. Shikin, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **96**, 235124 (2017).
- [2] A. Chatterjee, S. N. Guin, and K. Biswas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14635 (2014).
- [3] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **82**, 241306(R) (2010).
- [4] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, and V. S. Zemskov, *Inorg. Mater.* **44**, 927 (2008).
- [5] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [6] K. Kimoto, T. Asaka, X. Yu, T. Nagai, Y. Matsui, and K. Ishizuka, *Ultramicroscopy* **110**, 778 (2010).
- [7] S. Pennycook and D. Jesson, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 938 (1990).
- [8] S. Yamashita, J. Kikkawa, K. Yanagisawa, T. Nagai, K. Ishizuka, and K. Kimoto, *Sci. Rep.* **8**, 12325 (2018).
- [9] K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui, and K. Ishizuka, *Nature* **450**, 702 (2007).
- [10] W. H. Richardson, *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 55 (1972).
- [11] L. B. Lucy, *Astron. J.* **79**, 745 (1974).
- [12] K. Ishizuka, *Microsc. Microanal.* **11**, 1430 (2005).
- [13] S. Jia, H. Beidenkopf, I. Drozdov, M. K. Fuccillo, J. Seo, J. Xiong, N. P. Ong, A. Yazdani, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **86**, 165119 (2012).
- [14] G. Tobías, D. Beltrán-Porter, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, J. Rodríguez-Carvajal, and A. Fuertes, *Inorg. Chem.* **43**, 8010 (2004).

## 第6章 総括

本研究では  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_4$  系トポロジカル絶縁体においてバルク絶縁体化を行うこと、そしてそれにより TI に固有な表面状態の解析を行うことを目標とした。トポロジカル絶縁体は  $0.2\sim 0.3\text{eV}$  程度のバンドギャップをもつため、原理的には高抵抗なサンプルを得ることが可能であるはずであるが一般に容易ではなく、これを達成した TI は  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$  系のみである。本研究ではバルク絶縁体化に取り組むとともに、これを阻害している原因を明らかにし、今後さらなるバルク絶縁体化を達成するうえで重要となる指針を立てることも行った。また複雑なバルク伝導状態に比較して、表面状態の解析はシンプルな物理である程度説明可能であることが分かった。以下に本研究で得た知見をまとめる。

### 第2章 $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ 単結晶作製法およびバルク絶縁体化

$\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  に関する表面バンドの観測は ARPES によりなされたが、これまで表面状態の輸送測定に関する情報は得られていなかった。量子振動による伝導状態の解析において、単一のバンドのみ存在する場合でも多結晶サンプルは複数の振動ピークが得られるため、解析が複雑化してしまう。これを念頭に第2章ではまず単結晶の作製法を確立した。さらに Bi/Sb 比を変化させることでフェルミ準位を制御し、バンドギャップ中に位置させバルク絶縁体化を行うことを目的とした。このようなサンプルでは表面状態の評価が簡易になる。以下に本章で得られた知見をまとめる。

- 1.ブリッジマンでの結晶成長をおこなったが、通常行われるストイキオメトリック凝固では初層が不純物相であるため、 $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  の単結晶は得られない。
- 2.そこで初層が  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  となるように PbTe poor なノンストイキオメトリック凝固で結晶成長を行った。この結果単結晶領域のサイズが  $0.5\text{mm}$  程度から  $6\text{mm}$  以上に向上した。
- 3.ブリッジマン法で得た  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  単相域内において、成長末端にかけて Sb 濃度が  $1\%$  程度上昇していることを EPMA 定量分析で見出した。この部分を複数個に切り分けることで Sb 分率がわずかに異なるサンプルを多く用意することが可能となった。これらに対しホール測定を行うことで主要キャリアの np 転移点を決定し、バルク絶縁体的なサンプルの作製に成功した。 $(\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4, x=0.79)$
- 4.バルク絶縁体的なサンプルの抵抗の温度依存性を解析することにより、バルク価電子帯-不純物バンド間での熱活性化過程が生じていることが示唆された。活性化エネルギー  $\Delta$  から不純物バンドの位置を決定し、価電子帯トップから  $60\text{meV}$  程度の位置にあることが示唆された。この推論は第3章の SdH 解析、第4章 STM による表面-

ルク散乱の結果と合わせて検証された。

5. 低温  $T=80\text{K}-2\text{K}$  においては特異な磁気抵抗が観測された。測定サンプルは厚さ  $200\mu\text{m}$  程度で表面電子の寄与は 1%未満であるため、バルク電子による磁気抵抗である。この実験結果は 3 次元の弱反局在で精度よくフィッティングでき、パラメーターの温度依存性も妥当なものであった。弱反局在は不規則ポテンシャルによる電子散乱過程と、その時間反転対称過程の重ね合わせによる量子補正による現象である。本系における不規則ポテンシャルは、空間的に変調したバンド構造により生じた静電ポテンシャルと考えられる。このような構造は特異な磁気抵抗を生み出すだけでなく、TI 全般としての性質である低バルク絶縁性の根本的原因であると考えられる。

### 第 3 章 ナノフレーク測定による表面バンドの評価

バルク絶縁体化したサンプル  $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$  ( $x=0.79$ ) をナノフレーク化することで、表面伝導支配となる条件で抵抗測定を行った。特にシュブニコフ・ドハース振動や弱反局在の解析により表面電子の各種輸送特性を明らかにした。

1. トポロジカル絶縁体の全伝導は、表面チャンネルとバルクチャンネルの並列回路と考えることができる (2 channel model)。そのためサンプル厚みを低減することでバルクチャンネルの寄与を減らし表面伝導支配の抵抗測定を行うことが期待できる。厚さ  $t = 200\mu\text{m}, 400\text{nm}, 80\text{nm}$  のサンプルで抵抗の温度依存性を調べたところ、 $t = 200\mu\text{m}$  のサンプルでは低温にかけ抵抗率が上昇するバルク絶縁体的なふるまいを示した。 $t = 80\text{nm}$  のサンプルでは低温にかけ抵抗率が単調減少する金属的ふるまいを示し、表面電子の特性を反映していると思われる。 $t = 400\text{nm}$  のサンプルではその中間的なふるまいを示した。
2. トポロジカル表面状態はベリー位相  $\pi$  をもつことをふまえて、磁気抵抗の測定を行った。まず低磁場での磁気抵抗は表面に直行する磁場成分にのみ依存し、磁気抵抗が 2 次元電子系から生じていることを強く示唆した。さらに弱反局在の定量的解析を行ったところ、モデルは実験値を精度よくフィッティングした。ここでのパラメーター  $\alpha, L_\phi$  は物理的意味をもち、 $\alpha$  は 1 つの 2 次元電子系に対し  $\alpha = -0.5$  の因子を与える。本系でのフィッティングでは  $\alpha = -0.8 - 1.2$  程度の値をとったが、これはサンプル上面下面が独立の 2 次元電子系として磁気抵抗に寄与していることを意味する。また  $L_\phi$  は散乱過程において電子が位相を保つ距離に対応する。この温度依存性から電子の位相消失メカニズムを決定することができるが、本系においては電子電子相互作用により位相消失が生じていることが示唆された。
3. ナノフレーク抵抗測定においては抵抗の量子振動 (Shubnikov-de Haas 振動、SdH 振動) を再現性よく観測した。SdH の周期からフェルミ波数  $k_F$  を決定した。 $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  のバンド分散をもとに考えると、フェルミエネルギーはディラック点から  $40\text{meV}$  程度上方に存在するとみられた。2 章の活性化エネルギーと合わせて考えると、フェルミ



エネルギーは価電子帯トップから 60meV 程度上方に存在し、ディラック点 (Dirac Point, DP) は価電子帯から 20meV 上方、DP から 40meV 上方にフェルミエネルギーが存在するとみられる。また SdH 振動から得られたフェルミ速度は ARPES 測定とほぼ一致するものであり、表面電子に起因するものと考えられる。SdH 振動から得られた移動度は  $\mu = 1600\text{cm}^2/\text{Vs}$  と他の TI の表面状態と同程度の値を示した。

## 第 4 章 STS による表面・バルク分散関係の決定

STM  $dI/dV$  像による表面状態の解析を試みた。STM ではサンプルバイアスを変化させることで各エネルギー面での表面状態の形・E-k 分散関係そして各種散乱プロセスの解明が可能となる。また STM  $dI/dV$  像で得られる情報は散乱ベクトル  $q$  に関するものである。以下に知見をまとめる。

1. まずフェルミ準位から +50meV 上方での等エネルギー面では、 $dI/dV$  マッピングの FFT 変換像は当局的な円となった。これは  $E = E_F + 50\text{meV}$  のフェルミ円が理想的な円形となっていることを意味する。
2. 一方さらに上方の  $E = E_F + 150\text{meV}$  では FFT パターンが 6 回対称の花びら型となり  $\Gamma K$  方向には intensity の節が見られる一方、 $\Gamma M$  方向に強い intensity が見られた。FFT 像が 6 回対称となったのはドレッセルハウススピン軌道相互作用によりフェルミ円が六角形に変形したことと対応している。散乱ベクトル  $q$  が最大となるのは、運動量が反対の K 点同士散乱であるが、この散乱過程に対応する  $\Gamma K$  方向の intensity は節である。これはこの散乱過程が禁制であることを示し、変形したディラックコーンでなお完全後方散乱が禁止されることを意味する。これは逆向きの波数をもつ状態が反対のスピンをもち、トポロジカルなヘリカル表面状態に起因した現象であることを強く示唆している。一方散乱ベクトル  $q$  が 2 番目に大きくなる  $KK'$  散乱はスピンの真反対でないため禁制ではなく、 $\Gamma M$  方向に intensity を生み出す。
3.  $E = E_F - 50\text{meV}$  の等エネルギー面では  $\Gamma M$  方向に離散的な intensity peak がみられる。表面状態による intensity は連続的な peak を生み出すこと、表面状態の散乱ベクトルにしては  $q$  値が大きいことを加味すると表面-バルク散乱である可能性が高い。実際バンド計算では  $\Gamma M$  方向にバルク価電子帯トップが存在することが示されている。また  $E = E_F - 50\text{meV}$  程度から価電子帯のトップが現れることは第 2 章や第 3 章でのバンド描像とも一致する。
4. 各エネルギー面での FFT 像から散乱ベクトル  $q$  を抽出し、波数ベクトル  $k$  に関する情報を得ることが出来る。これにより分散関係が得られた。この結果も第 2,3 章のバンド描像と一致している。

## 第 5 章 更なるバルク絶縁体化にむけた Se オーダリング構造の実現と構造評価

Pb(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 系に Se をドーパントとして導入した際に、どの結晶サイトを占めるかを

走査型透過電子顕微鏡 STEM と粉末 XRD 回折を用いて検証した。以下に知見をまとめる。

1. HAADF-STEM, ABF-STEM, EELS 元素マッピングは全て Se 原子が 7 相構造中心側和 Te/Se(2)位置を占めること (inner Se ordering) を強く示唆した。
2. HAADF-STEM intensity は atomic level でフラクチュエーションをもつことが示唆された。これがどの種類の点欠陥であるかを明らかにするにはさらに薄い TEM サンプルにおいて EDX, EELS 分析を行う必要があるが、このような構造は第 2 章で議論した空間的なバンドベンディングを生むと考えられる。
3. pXRD による構造解析もまた inner Se ordering を支持する結果を示した。さらに Se 占有位置の占有率は Se95% Te5%程度と、非常に強いオーダーリング構造が生じていることが分かった。

本研究では  $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$  トポロジカル絶縁体において Bi/Sb 比を精密にコントロールすることによりバルク絶縁体化を行うことに成功した。得たサンプルをナノフレイク抵抗測定することで、2次元弱反局在および量子振動を観測することに成功し各種表面輸送物性を推定することが可能となった。また STS による解析では、ディラックコーンの湾曲や電子散乱プロセスという輸送測定では得られない情報を取得することに成功し、表面状態の総括的理解につながった。

またバルク絶縁体的なサンプルに対する磁気抵抗の解析の結果、3次元電子が不規則ポテンシャルによる散乱を強く受けることで弱反局在が生じていることが分かった。不規則ポテンシャルは、バンド構造の空間的な変調 (Local Band Fluctuation, LBF) によって生じたものと考えられる。こうした構造は弱反局在を生むだけでなく、系全体の抵抗を下げる作用がある。そこで BSTS 系 TI で欠陥抑制に有用である Se オーダリングを Pb 系 TI に適応することで、LBF を低減し高バルク絶縁性をもたせることを考えた。PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> は Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> より大きいバンドギャップを持つ [26]ため、この点でも有望である。ドーパントである Se は結晶中の占有位置によってバンドギャップが数倍程度変わることが理論計算で示されていたが、これまで構造決定がなされていなかった。そこで STEM, pXRD による結晶構造解を行ったところ最もバンドギャップが大きくなるサイトに Se が占有することが分かった。今後緻密な Sb 濃度のコントロールでバルク絶縁性を持たせることができると考えている。

## 謝辞

本研究の遂行に当たり、熱心な指導と的確なアドバイスを賜りました枝川圭一教授、徳本有紀講師に心より御礼申し上げます。特に枝川研究室ミーティングでの自由闊達な議論の雰囲気は自身の研究生活の上で非常に有益な場でありました。

本論文の副査として有益な助言を賜りました東京大学渡邊聡教授、町田友樹教授、東京理科大学田村隆治教授に心より御礼申し上げます。鋭くも的確な意見は、本研究を深めることに繋がりました。重ねて感謝申し上げます。

町田研究室の町田友樹教授、増渕覚講師、荒井美穂さん、小野寺桃子さん、木下圭くんには大変お世話になりました。研究室が隣であったこともあり測定をしていただいたり、打ち合わせの時間を設けてくれたり、実験のアドバイスを頂くことなどが多々ありました。ナノフレークでの抵抗測定について何も知識がなかった私に、1 から丁寧にご教示していただいたことに心より感謝申し上げます。

物質材料研究機構 木本浩司先生には、夏のインターンでお世話になり最新鋭の STEM で原子構造を直接観察するという得難い機会をいただきました。そのほか先生のお人柄、学問に対する姿勢には感銘を受けました。心より御礼申し上げます

物質材料研究機構 鷺坂恵介先生には STM の測定をしていただきました。学問や人への真摯な態度には、非常に心を打たれました。初め何のコンネクションもなかった私のメールに返答していただき、さらに測定に大変な労力と時間を割いていただいたことには頭が上がりません。この場を借りて感謝申し上げます。

また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。藤井武則助教、戸田亮様には測定ノウハウや精密測定のための手法などご教示いただきました。深く感謝いたします。

上村祥史助教には装置の使い方など多くの助言を頂きましたことに感謝いたします。研究室内外における活動を支援してくださいました片倉智技官に心より感謝を申し上げます。このお二方の存在が私の研究生生活をどれほど明るくしてくれたか知れません。心より御礼申し上げます。

また研究室における活動を支援くださった東京大学枝川研究室の濱崎拡さん、藤川裕恭君に心より感謝を申し上げます。研究に関する議論は刺激があり、楽しいものでした。

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。

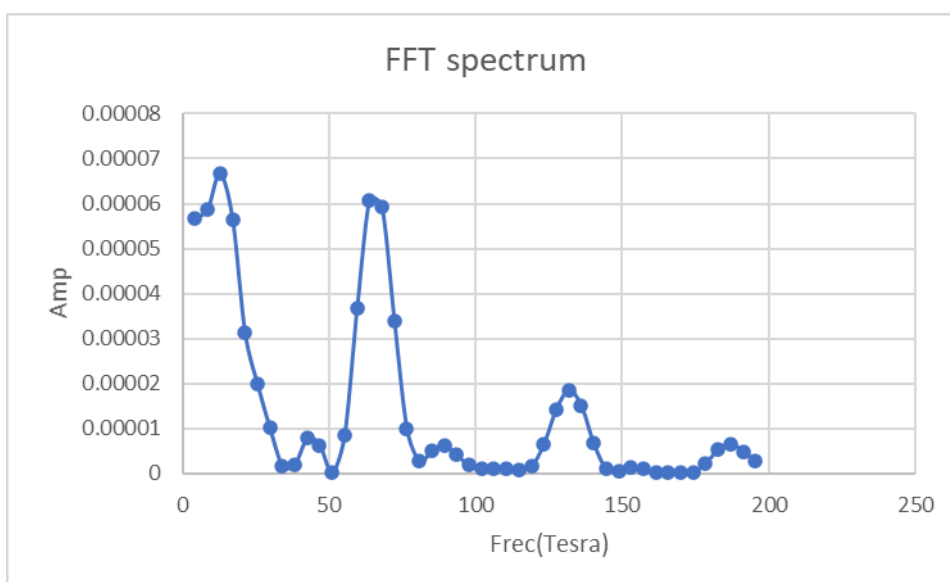
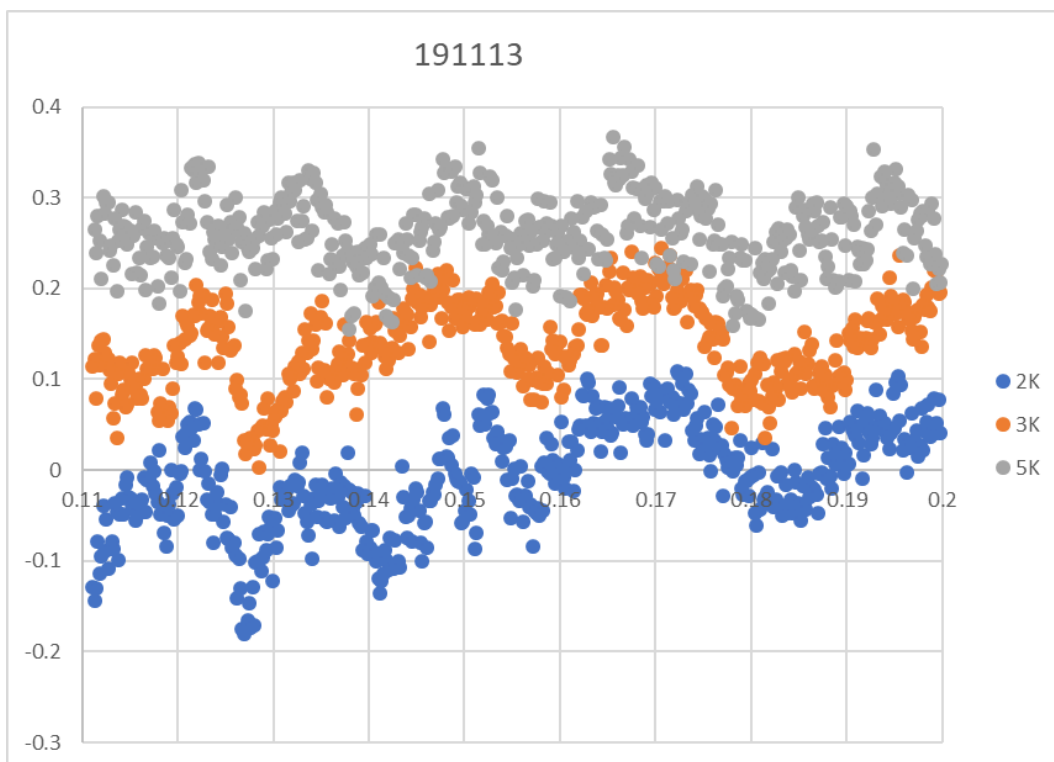
本研究を遂行するにあたり、独立行政法人日本学術振興会より特別研究員（DC2、19J13968）として財政的サポートを賜りました。深く感謝いたします。

また博士課程在学中にお世話になった友人たちに感謝申し上げます。

最後に、どんな状況でも変わらぬ愛情をもって支え続けてくれた両親に心から感謝いたします。

## 付録

### 他のサンプルで観測された量子振動の一例



## 弱反局在の解析に用いたプログラム(python2.7)

```
#used packages
import numpy as np
from scipy.optimize import curve_fit
import matplotlib.pyplot as plt
from pandas import *
from pylab import *
import scipy

#physical constants
e=1.6*10**(-19)
pi=np.pi
h=6.62*10**(-34)
hbar=h/2/pi

#Hikami-Nagaoka-Larkin Formula
def Hikami(B,a,b):
    global e,pi,h,hbar
    return a*(e**2)*(scipy.special.digamma(b/B+0.5)-
np.log(b/B))/pi/h

#confirmation
print 'e^2/h= ',e**2/h

#reading files and plotting
df= read_csv('2K.csv')
B2K=df['B']
delta=df['dG']#conductance

#sizefactor see PHYSICAL REVIEW B 87, 085442 (2013)
sFactor=3.1

#change to conductivity
delta=delta*sFactor
```

```

plt.scatter(B2K,delta,color=cm.jet(0/8.0))

#curve_fit
popt,pcov=curve_fit(Hikami,B2K,delta)

#outputting fitting parameters( alpha popt[0] and phase coherent
length)
print 'popt = ',popt
print 'pcov = ',pcov
print 'alpha = ',popt[0]
print 'phase coherent length = ',
(hbar/4/e/popt[1])**0.5*10**9,'nm'

#plotting fitting outcome
m=min(B2K)
M=max(B2K)
BB=np.linspace(m,M,1000)
ymin=min(delta)
ymax=max(delta)
BB=np.linspace(m,M,1000)
yfix=popt[0]*(e**2.0)*(scipy.special.digamma(popt[1]/BB+0.5)-
np.log(popt[1]/BB))/pi/h
plt.plot(BB,yfix,color='red')

plt.ylim(ymin-1*(ymax-ymin),ymax+0.1*(ymax-ymin))
plt.grid()
plt.subplots_adjust(left=0.37, right=0.95, bottom=0.24, top=0.95)
plt.xlabel("Magnetic Field [T]",fontsize=20)
plt.ylabel(r"$\Delta$ sigma [$\Omega^{-1}$]",fontsize=20)
plt.grid(b=None)

plt.savefig("2K.png")
plt.show()

```

## STEM 像の分解能向上に用いた Richardson-Lucy 法

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import skimage
from skimage import color, data, restoration, filters, io
from scipy import misc
import scipy

fig, ax = plt.subplots()

#loading
astro = io.imread("HAADF.jpg" ,as_grey=True)
from scipy.signal import convolve2d as conv2
#point spread function
psf = np.ones((5, 5)) / 25

#scikit-image plugin RL method
interaction=4
deconvolved_RL = restoration.richardson_lucy(astro, psf,
iterations=interaction)

fig, ax = plt.subplots()

ax.imshow(deconvolved_RL, vmin=deconvolved_RL.min(),
vmax=deconvolved_RL.max(), cmap='magma')
ax.axis('off')
ax.set_title('Data')

fig.tight_layout()
```

```
fig.savefig('RKmethod_HAADF'+str(interaction)+'.png')
plt.show()
```

## パッケージのバージョン情報

numpy や scipy などの python パッケージはバージョン互換がない場合使用できないため、バージョン情報を以下に記録しておく。

OS Windows 64bit

Python 2.7.14 (pip 環境)

numpy 1.16.5

scipy 1.0.0

matplotlib 1.5.3

pandas 0.12.0

scipy 1.0.0

scikit-image 0.11.3