

学位論文

トポロジカル絶縁体の原子ステップが輸送特性に与える影響

(Influence of Atomic Steps on Transport Property of Topological
Insulators)

平成27年12月博士(理学)申請

東京大学大学院 理学系研究科

物理学専攻

福居 直哉

目次

第 1 章	序論	9
1.1	研究の背景	9
1.1.1	トポロジカル絶縁体	9
1.1.2	ナノスケールの構造体の電気伝導測定	10
1.2	本研究の目的	12
1.3	本論文の概要	13
第 2 章	集束イオンビーム複合型独立駆動 4 探針走査トンネル顕微鏡	14
2.1	装置概要	14
2.2	4 探針 STM	14
2.3	独立駆動の機構	16
2.4	STM 探針	19
2.5	4 探針電気伝導測定	20
2.5.1	直線 4 探針法	22
2.5.2	Dual configuration による 2 次元抵抗率の測定	24
2.5.3	正方 4 探針法	26
2.5.4	Van der Pauw 法	28
2.6	電子回折	29
2.6.1	反射高速電子線回折 (RHEED)	32
2.7	走査電子顕微鏡 (SEM)	33
2.8	集束イオンビーム (FIB)	35
2.8.1	FIB による 2 段階加工	37
第 3 章	電気伝導に係る基礎知識	39
3.1	電気伝導	39
3.1.1	Drude モデル	39
3.1.2	Boltzmann 方程式	40
3.2	局在	44
3.2.1	弱局在	44
3.2.2	強局在	45
3.3	Landauer 公式	46
3.4	スピン軌道相互作用が強い系の電子状態	51
3.4.1	相対論的量子力学	51
3.4.2	Rashba 効果	54
3.5	トポロジカル絶縁体	55
3.5.1	2 次元トポロジカル絶縁体	56
3.5.2	3 次元トポロジカル絶縁体	57

第 4 章	異方性トポロジカル絶縁体薄膜の電気伝導特性	63
4.1	背景	63
4.1.1	3次元トポロジカル絶縁体表面状態における散乱	63
4.1.2	研究の目的	63
4.2	実験	64
4.3	結果	65
4.3.1	膜厚依存性	65
4.3.2	温度依存性	69
4.4	考察	73
4.4.1	電気伝導度膜厚依存性の起源	73
4.4.2	電気伝導度温度依存性	83
4.5	まとめ	89
第 5 章	トポロジカル絶縁体へのドーピングが原子ステップ抵抗に及ぼす影響	92
5.1	背景と目的	92
5.2	背景	92
5.3	目的	94
5.4	実験	94
5.5	結果	95
5.6	考察	95
5.6.1	2次元抵抗率の Pb 濃度依存性	95
5.6.2	ステップ抵抗の Pb 濃度依存性	102
5.7	まとめ	104
第 6 章	Bi₂X₃ (X=Se, Te) 薄膜上の Bi 単一バイレイヤーの電気伝導	106
6.1	背景と目的	106
6.1.1	背景	106
6.1.2	目的	106
6.2	実験	107
6.3	結果	108
6.3.1	膜厚依存性	108
6.3.2	温度依存性	111
6.4	考察	112
6.4.1	Bi-1BL の電気伝導特性	112
6.4.2	Bi/Bi ₂ Te ₃ の電気伝導温度依存性	117
6.5	まとめ	121
第 7 章	結論	122
付 録 A	トポロジカル絶縁体の理論	126
A.1	2次元トポロジカル絶縁体	126
A.1.1	バルクエッジ対応	127
A.1.2	スピンプンプと Z ₂ 指数	129
A.1.3	Z ₂ 指数の 2次元、3次元への拡張	133
A.1.4	BHZ 模型	135

A.1.5	トポロジカル表面状態のバンド分散	139
A.1.6	補足	141
謝辞		126

Abstract

トポロジカル絶縁体はスピン偏極したディラックコーン型の表面状態を持つため、物理的に興味深いのみならずスピントロニクスデバイスへの応用が期待される物質である。トポロジカル絶縁体のディラックコーンの電子は、運動量に対して直交する方向にスピンの向きという特徴がある。この特徴がもたらす性質の一つに、後方への散乱が抑制されるというものがあり、ミクロスコピックなスケールでは検証が進んでいる。しかし、ミクロスコピックなスケールでの散乱の性質がマクロスコピックな伝導現象としてどのように表れるのかはいまだ検証がされていない。

本研究では、トポロジカル絶縁体薄膜表面の1原子ステップを横切るときの抵抗を調べるため、 Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 薄膜を微傾斜 Si(111) 基板上に作製し、正方4探針法で抵抗率を測定した。傾斜した基板の上に薄膜を蒸着することで薄膜も傾斜し、特定の方向に多くのステップが走る構造が得られる。また、抵抗率測定に正方4探針法を採用することでステップ平行方向と垂直方向の両方を独立に測定することができる。測定の結果、 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 とともにステップ垂直方向の抵抗率が平行方向のそれよりも大きい値が得られた。この抵抗異方性から、1原子ステップが有限の抵抗率を持ち、そのためにステップを横切る方向の抵抗率が高く出るといえる。詳細な解析の結果、ステップ抵抗の大きさは Bi_2Te_3 のほうが Bi_2Se_3 よりも大きいことが明らかになった。これは、 Bi_2Te_3 のフェルミ面の形状が、等方的な円形である Bi_2Se_3 の場合と比べて6回対称の形状に歪んでおり、それによって散乱されやすくなるためであると考えられる。

適切に Pb ドーピングされた Bi_2Te_3 はフェルミ準位がバンドギャップ内にある。この状態ではバルクの影響はなくなり、トポロジカル表面状態だけが伝導に寄与する。そこで、Pb ドープの Bi_2Te_3 微傾斜薄膜を作製し、そこでのステップ抵抗を測定した。10%前後の Pb 濃度を境にステップ平行2次元抵抗率やステップ抵抗率などの電気伝導特性が変化した。これは、バルクの寄与が Pb ドーピングによって抑制された結果であると考えられる。バルクバンドギャップ中にフェルミエネルギーがあるサンプルのステップ透過率は0.5とバルクバンドをフェルミ準位が横切る試料の0.05の10倍程度の値を示した。表面からバルクへの散乱が減少し、フェルミ面の歪みが少ないことが影響していると解釈できる。

Bi_2Te_3 などは、2次元トポロジカル絶縁体であると理論的に予測されている Bi 単一2原子層 (Bi-1BL) の成長基板としても知られる。微傾斜 Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 薄膜を基板として Bi-1BL を成長させ、その抵抗率を正方4探針法で測定した。Bi-1BL はステップの部分でエッジ状態を持つ可能性があり、それを伝導チャネルとする伝導の測定も狙いである。得られたステップ平行、垂直方向の抵抗率は差が少なく、ステップ抵抗が基板のみの場合に比べて小さいことが明らかとなった。この結果は、Bi-1BL の蒸着で表面の電子状態が変わり、ステップで電子を感じるポテンシャル障壁が変化したことを意味する。抵抗率の差が小さいということで、エッジ状態による顕著な伝導も確認されなかった。また、低温に冷却するとステップ平行方向には抵抗率上昇が見られず、ステップ垂直方向には抵抗率が上昇した。この異方的な抵抗率温度依存性は従来のホッピング伝導や弱局在の理論からは説明が難しい現象であることが判明した。

本研究では、トポロジカル絶縁体の原子ステップの抵抗を測定し、原子ステップはトポロジカル絶縁体においても、トリビアルな物質と同様に散乱体として働く場合があることを明らかにした。しかし、フェルミ面ワーピングの効果がないトポロジカル物質では、ステップにおけるキャリアの透過率は高く、トポロジカル絶縁体の性質として知られる後方散乱の抑制と矛盾なく説明できる。また、ステップの透過率は、フェルミ準位を変調したり、原子の蒸着で表面の電子状態を変えることで制御できることも示された。これらの成果から、ステップの透過特性がトポロジカル絶縁体表面のフェルミ面の大きさや形状などの電子状態を反映したパラメータの一つであるといえる。

Abstract

Topological insulator is a material with spin-polarized Dirac-cone-like surface states. It is much interesting not only in light of basic science but also from the viewpoint of spintronics. The topological surface state has a peculiar property that the spin direction of an electron is perpendicular to its momentum. That property leads to the suppression of backscattering, which was confirmed by microscopic measurements. However, the influence of the suppressed backscattering is still unknown from the viewpoint of macroscopic electrical conduction.

In this work, Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 ultrathin films were grown on a vicinal Si(111) substrate and their resistivities were measured by the square four-point probe method in order to investigate the resistance across an atomic step on the topological insulators. The topological insulator films grown on a vicinal substrate should have atomic steps running perpendicular to the direction toward which the substrate is tilted. The square four-point probe method makes it possible to obtain the resistivities parallel to and perpendicular to the steps independently. Consequently, the resistivity perpendicular to the steps was turned out to be larger than that parallel to the steps. This anisotropic resistivity means that an atomic step has a finite resistance, which increases the resistivity perpendicular to the steps. Further analyses found that the step resistance is larger on Bi_2Te_3 than on Bi_2Se_3 . This can be explained by the fact that Bi_2Te_3 has a Fermi surface warped more than Bi_2Se_3 , which causes more scattering probability.

Bi_2Te_3 properly doped by Pb has its Fermi level between the band gap of the bulk states. In this case, only the topological surface states contribute to the electrical conduction. Therefore, vicinal Pb-doped Bi_2Te_3 films were prepared and their step resistance was measured. Their electrical properties such as two-dimensional resistivities and step resistances changed after Pb concentration exceeded about 10%. This is likely to be attributed to the suppression of the contribution from bulk states to the electrical conduction by Pb doping. The step transmission probability of bulk insulating samples was 0.5, which is 10 times as large as that of sample with its Fermi level across the bulk conduction band. This can be explained as follows. Because there were no bulk states on the Fermi surface and the Fermi level was near the Dirac point, the surface-to-bulk scattering and the Fermi surface warping, which disturbs the transmission, were suppressed.

Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 are known as an appropriate substrate for growing Bi single bilayer (Bi-1BL), which is theoretically predicted to be a two-dimensional topological insulator. Bi-1BL was grown on vicinal Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 thin films as a substrate and its resistivities were measured by the square four-point probe method. Experiments were performed not only to measure the step resistance but also to detect the possible edge-state conduction along the step edge on Bi_2Te_3 or Bi_2Se_3 . As a result, the difference of the resistivities between the two directions was small compared with the case of bare Bi_2Te_3 or Bi_2Se_3 . These results suggest that the deposition of a Bi-1BL on Bi_2Te_3 or Bi_2Se_3 changes the potential barrier at an atomic step. The existence of edge conduction was not supported from the anisotropy. By cooling the Bi/ Bi_2Te_3 , the resistivity perpendicular to the steps became larger while that along the step did not change. This phenomenon cannot be explained by conventional hopping conduction model and weak localization.

In this work, resistances of atomic steps on topological insulators were measured. It was revealed that atomic steps on topological insulators sometimes work as scatterers like trivial

materials. However, it was found that, in the case of topological insulator without Fermi surface warping effect, the transmission probability through a step is high because the backscattering is suppressed. Moreover, the transmission probability can be tuned by changing Fermi level or electronic states itself by additional deposition. All the results above show that transmission property is a parameter which reflects the property of topological insulator.

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 トポロジカル絶縁体

バンドギャップを持つあらゆる絶縁体は、自明な絶縁体 (トリビアル絶縁体) と非自明な絶縁体 (トポロジカル絶縁体) に大別される [1, 2]。この区別が存在することは 2000 年代半ばに提唱された比較的新しい概念である。トポロジカル絶縁体はトリビアル絶縁体とは異なる特徴を持っている。

第一に、バルクとしての性質は絶縁体だが表面に必ず金属的な伝導チャネルを持つ [3, 4]。トポロジカル絶縁体は無限に広がる系を考えるとトリビアルな絶縁体と同じくバンドギャップを持つ半導体である。ところが、トポロジカル絶縁体がトリビアル絶縁体 (真空含む) と接合したとき、その界面にバンドギャップの上下の状態をつなぐ金属的な状態が現れる。ここで重要なのは金属的な状態の出現が保証されていることである。金属的な表面バンドを持つ半導体という系は従来も認識されていた。そのような従来の表面バンドは、何らかの摂動が加わると容易に混成してバンドギャップを生じうる。しかし、トポロジカル絶縁体の表面バンドは小さな摂動ではバンドギャップを生じることはない。これは、表面バンドが生じる理由がトポロジカル不変量と呼ばれる整数が 1 だからである。トポロジカル不変量が定義できる時間反転対称性が保証されている限り、不純物ポテンシャルなどの摂動が存在しても表面状態は金属的であり続ける。

第二に、金属的な伝導チャネルがスピン偏極したディラックコーンを形成する。ディラックコーンは、エネルギー固有値が結晶運動量の絶対値に比例する分散があると出現する。ディラックコーンは有効質量が 0 とみなせるため、高速に動作するデバイスなどの応用が期待される。同じくディラックコーンを持つ系であるグラフェンと異なるのは、各状態がスピン偏極していることである。スピンの向きは運動量と直交する。フェルミエネルギー以下のあらゆる状態を積分するとスピンの総和は 0 であるため、自発磁化を持っているわけではない。むしろ、運動量とスピンの直交するという性質を利用したデバイスがいくつか提案されている [5]。

トポロジカル絶縁体が応用方面で期待される理由の一つが、トポロジカル表面状態が散乱されにくいとされていることである。一般に、一切不純物のない系では運動量を保ったままキャリアは運動し続ける。実際にはいくつかの不純物 (またはフォノン散乱や電子間散乱) が存在し、運動量を飛び移りながら運動する。ある運動量からある運動量へどの程度移りやすいかは、散乱ポテンシャルを各状態で挟んだ内積 $\langle f | V | i \rangle$ からわかる。トポロジカル絶縁体表面状態では 180 度逆向きの運動量は 180 度逆向きのスピンをとる。散乱ポテンシャルがスピンを含まなければ、どのようなポテンシャルであっても $\langle f | V | i \rangle = 0$ となり、散乱は実現しない。これは完全後方散乱の禁止と呼ばれる [6]。180 度でなくとも、自明な状態と比べてトポロジカル表面状態では大きな角度の散乱は抑制される。したがって、トポロジカル絶縁体を用いれば、ディラックコーンによる小さな有効質量とも相まって高い移動度が得られると予想される。

トポロジカル絶縁体表面での散乱の性質を調べる試みは、トポロジカル絶縁体の発見以来続けられている。特に盛んに行われているのは、走査トンネル分光法 (STS) による準粒子干渉 (QPI) 測定である [6, 7]。トポロジカル絶縁体に限らず、結晶中の電子は格子などとの相互作用しつつ真

空中の電子とは異なる質量をもつ準粒子として扱われる。結晶運動量 k を持つ準粒子の波動関数は $\psi \sim e^{ikx}$ で表される。これが不純物ポテンシャルなどによって運動量が k' の状態へ散乱されるとする。このとき散乱波も含めた波動関数は、散乱振幅 r を伴って

$$\psi \sim e^{ikx} + re^{ik'x} \quad (1.1)$$

へと変更される。

走査トンネル分光法 (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) は走査トンネル顕微鏡法 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) から派生した手法である。STM では探針を試料表面に極限まで近付け、電圧 V をかけて流れるトンネル電流 I を測定する。トンネル電流の大きさは試料までの距離と、フェルミエネルギー μ から $\mu + eV$ の局所状態密度 (Local Density of States, LDOS) をエネルギー積分したものに依存する。したがって、 dI/dV は LDOS を表すことになる。STS は各位置で dI/dV を測定する手法であり、LDOS を実空間マッピングすることができる。LDOS は波動関数の絶対値の 2 乗で表される。先ほどの準粒子の場合 ((1.1) 式)、

$$\rho_{LDOS}(x) = |e^{ikx} + re^{ik'x}|^2 \quad (1.2)$$

$$= 2 + 2|r| \cos((k' - k)x + \phi) \quad (1.3)$$

で表される。ただし、 $r = |r|e^{i\phi}$ 。つまり、 k から k' への散乱パスが存在すると、LDOS は波数ベクトル $k' - k$ の方向に振動する波としてあらわれる。これが準粒子干渉 (Quasiparticle Interference, QPI) である。実際の系では様々な波数の散乱パスが存在するため、重ね合わせの波として現れる (QPI パターン、図 1.1(a))。しかし、QPI パターンをフーリエ変換することで、散乱ベクトル $k' - k$ が逆空間上で明らかになる (図 1.1(b))。QPI パターンの形状は、電子状態の等エネルギー面の形状に依存する。例えば、等エネルギー面がフェルミ波数 k_F の円形である場合、QPI パターンのフーリエ変換は最大の散乱ベクトル (180° 方向後方への散乱) $(+k_F) - (-k_F) = 2k_F$ の円になる [8]。しかし、トポロジカル絶縁体ではトリピアルな物質での QPI とは異なる特徴を持つことが報告されている。図 1.1 は $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ 表面で行われた QPI パターンマッピングである。 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ はおおよそ円形のフェルミ面を持つので、QPI のフーリエ変換は逆空間上で $2k_F$ の円を描くはずである。しかし、実際にはそれより小さな散乱ベクトルの寄与しか認められなかった (図 1.1(b))。ここから、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ の準粒子は 100° 以上の後方へ散乱されないことが分かる。このように、STS を用いて干渉パターンを測定することで、トポロジカル絶縁体表面状態の性質である後方への散乱の抑制が確認されている。

1.1.2 ナノスケールの構造体の電気伝導測定

トポロジカル絶縁体はその特異な性質から、電子工学的な応用が見込まれている。その時に考慮に入れなければならないのは、ナノスケールの構造から受ける抵抗である。そのような構造の例は、表面に存在する原子ステップである。原子ステップは、例えば代表的なトポロジカル絶縁体である Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 の場合約 1 nm である。通常の金属導線などで電子を輸送する際には、導線全体に波動関数が広がっているため、表面にある 1 nm のステップの影響は限定的であると思われる。しかし、トポロジカル絶縁体は表面を流れるため、1 nm の凹凸の存在は無視できない影響を及ぼす可能性がある。ステップの抵抗率 ρ_{step} 、ステップ以外のトポロジカル絶縁体表面抵抗率 ρ_s 、導線の幅 W 、長さ L とすると、この導線の抵抗は $\frac{\rho_s L + \rho_{\text{step}}}{W}$ となる。 $L, W \rightarrow 0$ の極限で主要な項は ρ_{step} で支配され、構造が微細化するほどステップの抵抗が支配的になる。そのようなステップの散乱体に対して、後方散乱を受けないのでステップ抵抗は小さく、問題にならない

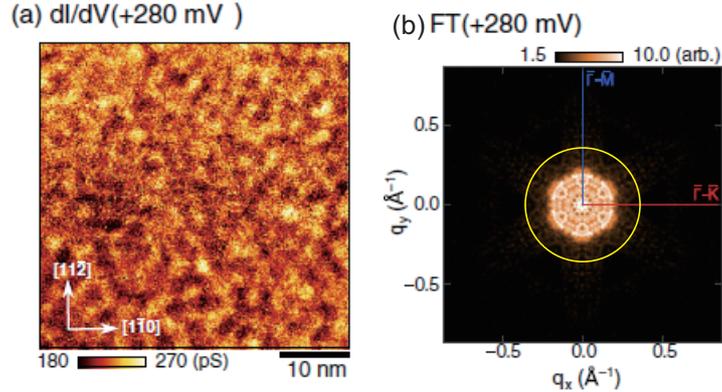


図 1.1: (a) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ 表面上の実空間 LDOS。(b)(a) をフーリエ変換したもの。黄色の円はトポロジカル絶縁体の後方散乱の抑制効果がないとしたときに予想される散乱ベクトル $2k_F$ [7]。

と考えることもできる。しかしながら、ミクロスコピックな測定で判明した完全後方散乱の抑制が、どのような形で電子輸送現象に現れるのかはいまだ調べられていない。

トポロジカル絶縁体に限らなければ、ステップの抵抗を調べる試みは幾つかなされてきた。Matsuda *et al.* は、 $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Ag}$ の 1 原子ステップの抵抗を調べるため、面方位が (111) から少し傾いた微傾斜 Si 基板の上に試料を作成し、その電気伝導を正方 4 探針法で測定した [9]。面方位が $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ 方向に傾いているため、 $[\bar{1}10]$ に沿って多数の 1 原子ステップが並ぶ。また、正方 4 探針法では、直交する 2 軸方向の電気抵抗率を独立に測定することが可能である。図 1.2(a) に示されるように、正方形に配置した探針で流す電流のステップに対する角度を変えることで、抵抗値が変化する。ステップに平行な方向に電流を流すと抵抗が低く、垂直な方向に流すと抵抗が高く出る。この結果を解析するとステップを横切る方向と横切らない方向の抵抗率が得られ、その差分とステップ密度からステップ 1 本の単位長さ当たりの伝導度 $3 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ が導かれた。さらに筆者らは、ステップ周辺における QPI パターンを測定した。ここでの目的は、散乱ベクトルを得るのではなく (1.3) 式の位相 ϕ を求めることにある。 ϕ の起源は散乱振幅であり、これはステップの散乱ポテンシャルの情報を含む。散乱ポテンシャルが分かると電子(準粒子)のステップに対する透過率が分かるため、位相 ϕ を知ることで透過率が求められる。透過率とフェルミ波数 k_F からステップの伝導度が分かり、 $9 \pm 4 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ が得られ、正方 4 探針の結果とオーダーの一致を見せた。ここから、ミクロスコピックなステップの透過という現象がマクロスコピックな抵抗として表れていることが分かる。

ステップの伝導度を測る別の方法として、ステップに電流を流し、ステップ前後の電圧を測定するという直接的な方法もある。この目的を達成するためにはステップ程度の間隔 ($\sim \text{nm}$) で電圧測定がされなければならない。これを可能にするのが走査トンネルポテンシオメトリ法 (STP) である。STM から派生した手法で、非接触・原子オーダーの分解能で電位を実空間マッピングできる。Homoth *et al.* は独立駆動 4 探針 STM のうち 2 探針を使って電流を流し、さらに 1 本で参照電位をとり、残りの 1 本で STP を $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Ag}$ で行った [10]。図 1.3(a) と (b) は $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Ag}$ で電流を流しながら行われたそれぞれ STM トポグラフィ像と STP による電位マッピングである。(a) におけるステップの位置で (b) で電位が急激に変化することが確認できる。この結果から、1 原子ステップの抵抗はステップに挟まれたテラス部分の抵抗よりも相当に大きいことが分かる。得られたステップ抵抗は $3.2 \pm 0.5 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ であり、正方 4 探針の場合と矛盾のない結果が得られている。

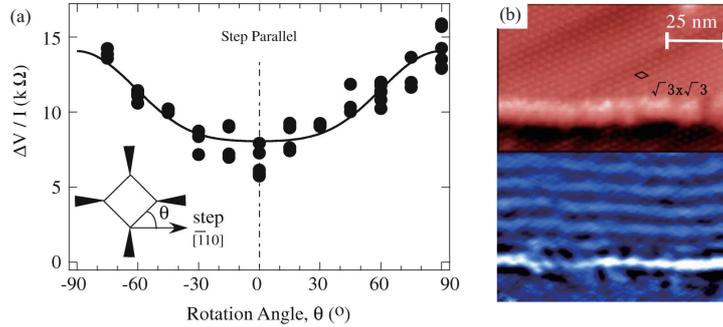


図 1.2: (a) vicinal-Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag の正方 4 探針測定による抵抗値角度依存性。 (b) 上が STM トポグラフィ像。下が STS による dI/dV 像 [9]。

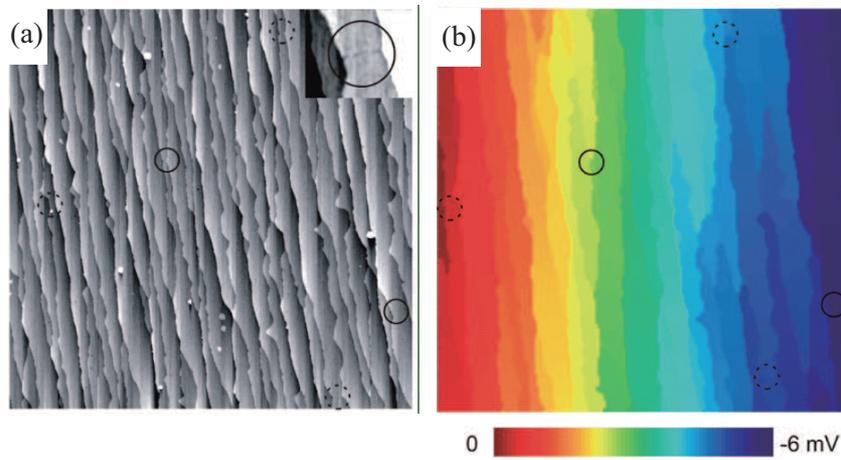


図 1.3: Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag で行われた (a) STM トポグラフィ像と (b) STP 電位マッピング [10]。

ここまで、Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag における原子ステップの伝導度に関する研究を取り上げた。この系はトポロジカルな観点からはトリビアルな系に分類される。Matsuda *et al.* の研究からはステップに対する透過率が 0.3 程度である。すなわち、7 割の電子がステップで反射され電荷を輸送することができない。一方、トポロジカル絶縁体表面では、ステップを透過しようとする電子が反射され後方へ散乱されるという現象は抑制されるはずである。したがって、トポロジカル絶縁体の表面にあるステップの抵抗を測定すれば、Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag と比べて小さいことが予測される。しかしながら、現在までトポロジカル絶縁体の表面ステップによる抵抗を測定したという報告はなされておらず、現時点での課題となっている。

1.2 本研究の目的

本研究の目的は以下の 2 つである。

- トポロジカル絶縁体の表面に存在する原子ステップの抵抗を測定する。
- 原子ステップの抵抗が、電子密度や表面状態の修正によって受ける影響を調べる。

上に挙げた目的を達成するために次の測定を行った。

- Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 薄膜を微傾斜 Si 基板上に成長させステップ垂直、平行の 2 方向の抵抗率を正方 4 探針法で測定した。
 - － 温度を室温に固定し、膜厚を変化させて測定した。
 - － 膜厚を固定し、温度を変化させて測定した。
- Bi_2Te_3 に Pb をドーピングして電子密度を変化させ、各試料に対して正方 4 探針法で 2 方向の抵抗率を測定した。
- 微傾斜 Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 薄膜に Bi-1BL を蒸着して、正方 4 探針法で抵抗率を測定した。
 - － 温度を室温に固定し、膜厚を変化させて測定した。
 - － 膜厚を固定し、温度を変化させて測定した。

ステップのある微傾斜 Si 基板に Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 を成長させることで、特定方向に走るステップを多数持つ微傾斜薄膜を作成する。膜厚を変化させて測定するのは、膜厚に依存しない表面成分と依存するバルク成分を切り分けて議論する狙いがある。温度変化させての測定は、抵抗率の起源を議論するために行う。Bi-1BL を蒸着させての測定は、 Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 の電子状態を変化させ、そのときのステップ抵抗に対する影響を調べるためである。

1.3 本論文の概要

第 1 章では、本研究の導入として背景と目的を述べる。第 2 章で本研究で用いた装置である、集束イオンビーム複合型独立駆動 4 探針走査トンネル顕微鏡装置 (FIBSTM) とその周辺の実験手法について述べる。第 3 章では、電気伝導にかかわる基礎知識とトポロジカル絶縁体について解説する。トポロジカル絶縁体の理論的な背景は付録とした。実験結果はテーマごとに 3 章に分けて記述する。第 4 章では Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 微傾斜薄膜におけるステップ抵抗を定量的に議論する。その結果として、 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 においてステップ抵抗が異なることを示し、その起源を議論する。第 5 章では、 Bi_2Te_3 に Pb をドーピングして電子密度を変調し、その影響でステップ抵抗がどのように変化するか、またその起源を議論する。第 6 章では、 Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 に Bi を蒸着し、ステップ抵抗の大きさを評価する。ここでも Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 のときとで振る舞いが異なっていることが判明したため、その原因を探る。第 7 章で、本研究の成果をまとめる。

第2章 集束イオンビーム複合型独立駆動4探針走査トンネル顕微鏡

この章では、本研究で用いた集束イオンビーム複合型独立駆動4探針走査トンネル顕微鏡とそれに関連する実験手法の原理について述べる。

2.1 装置概要

集束イオンビーム複合型4探針走査トンネル顕微鏡 (Independently Driven Four-tip Scanning Tunneling Microscope Combined with Focused Ion Beam, FIBSTM) は、集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 装置を従来型の4探針走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) に複合させた装置である。この装置の特徴は、薄膜成長と表面超構造の作成、FIBによる加工、4探針法による電気伝導測定、STM及びSEM観察がすべて超高真空中で *in situ* で(その場で)可能な点である。従来の4探針STM装置では一様平坦な試料表面に作られた薄膜や表面超構造の測定のみが可能であった。FIB装置を複合し試料表面に微細加工を施すことで、有限サイズの領域に限定された表面の電気伝導を調べることができる [11]。

FIBSTM装置の外観を図2.1に示す。STMチャンバー、試料準備室、FIBチャンバー、ロードロックの4つの超高真空チャンバーが真空用バルブを介して複合している。ロードロックを除く3つのチャンバーにはイオンポンプが取り付けられ、 10^{-10} Torr 台前半の超高真空を維持できる。すべてのチャンバーは圧空(圧縮空気)を利用した除震台の上であり、床からの1kHz以上の高周波振動を取り除く。

試料準備室ではサンプルの作成を行う。複数の蒸着源を導入できるのでセレン化ビスマスのような化合物の薄膜も作製可能である。反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) のための電子銃と蛍光スクリーンも設けられ、蒸着しながらの膜質確認および表面超構造の確認ができる。

FIBチャンバーではFIBによる微細加工を行う。ここには1つのサンプルホルダーが4軸(水平2軸移動、仰角、面内回転)可動ステージの上に備わっていて、その上にFIBカラムが設置されている。微細加工だけでなくイオンビーム励起2次電子による顕微鏡 (SIM, Scanning Ion Microscope) としても使える。

探針およびサンプルはロードロックを介して装置内へ導入される。容積が小さく数時間のベーキングで超高真空に達する。探針やサンプルの交換の際にはロードロックのみをベントして、交換後再び超高真空にして試料準備室に導入する。

2.2 4探針STM

走査トンネル顕微鏡 (Scanning tunneling microscopy, STM) は探針と試料との間に流れるトンネル電流をプローブすることで原子レベルの分解能を得られる顕微鏡である。1983年に Binnig と

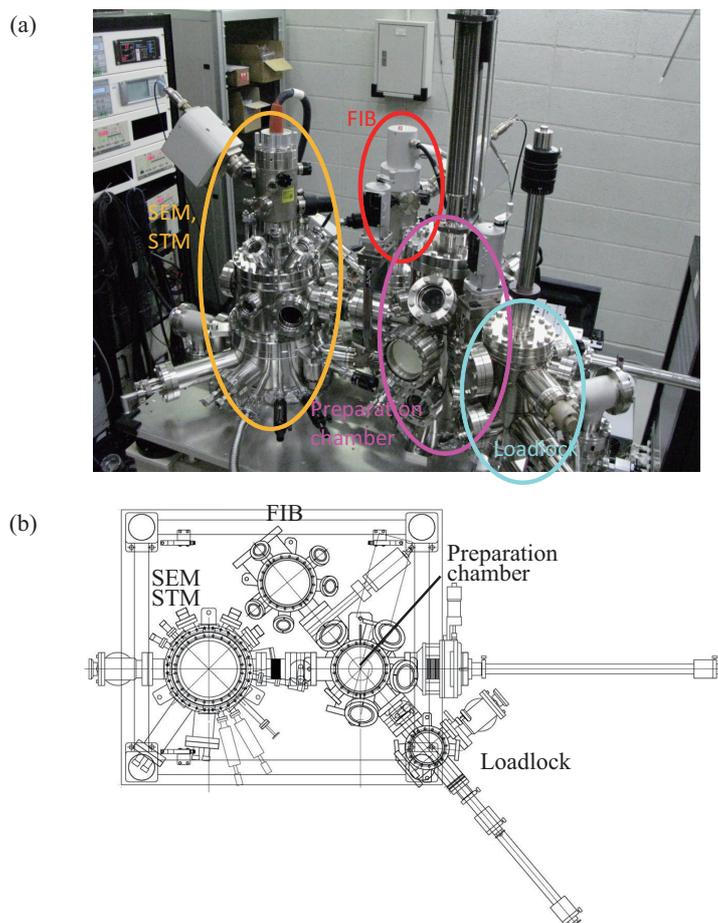


図 2.1: (a)FIBSTM 装置の外観。(b)FIBSTM の上面図。

Rohrer が開発し、以後様々な表面の実空間マッピングが行われている [12]。図 2.2 に STM の概略を示す [13]。先端が非常に鋭い (先端半径数百 nm) 金属探針を 1nm 以下程度にまで試料表面にアプローチして試料に電圧をかけると、探針と試料の間をトンネル電流が流れ始める。

STM 像を得るには、探針の高さを一定にしてトンネル電流をマッピングする高さ一定モードと、トンネル電流が一定になるように探針の高さを変えてその高さをマッピングする電流一定モードがある。高さ一定モードではフィードバック等を待つ必要がないため高速スキャンが行える反面、サンプルが傾いていたり 1nm 以上の凹凸があるとクラッシュの危険がある。電流一定モードではフィードバックをかける時間の分だけスキャンスピードは落ちるが、試料と距離を一定に保ったままスキャンするのでクラッシュの心配がない。応答速度とスキャン速度の兼ね合いで両者を使い分ける。

2 本以上の探針を持つ多探針 STM を使うと、通常の 1 探針の STM よりも多種多様な測定が可能になる [14–18]。例えば、2 本の探針で電流を流しつつ 1 本の探針を適当なフィードバックをかけてスキャンすれば表面電位マッピングが行える (走査トンネルポテンシオメトリ法、Scanning Tunneling Potentiometry, STP) [10]。2 本の探針を同時にトンネルコンタクトし、一方の電圧を走査し他方に流れる電流を測定すれば、1 電子グリーン関数が測定できるという提案もなされている [19,20]。ただ単に表面にコンタクトをとってその点から電流を注入し、または電位を測定することで電気伝導測定が行える。STM 探針の先端は非常に鋭く、表面敏感な電気伝導測定を行う上

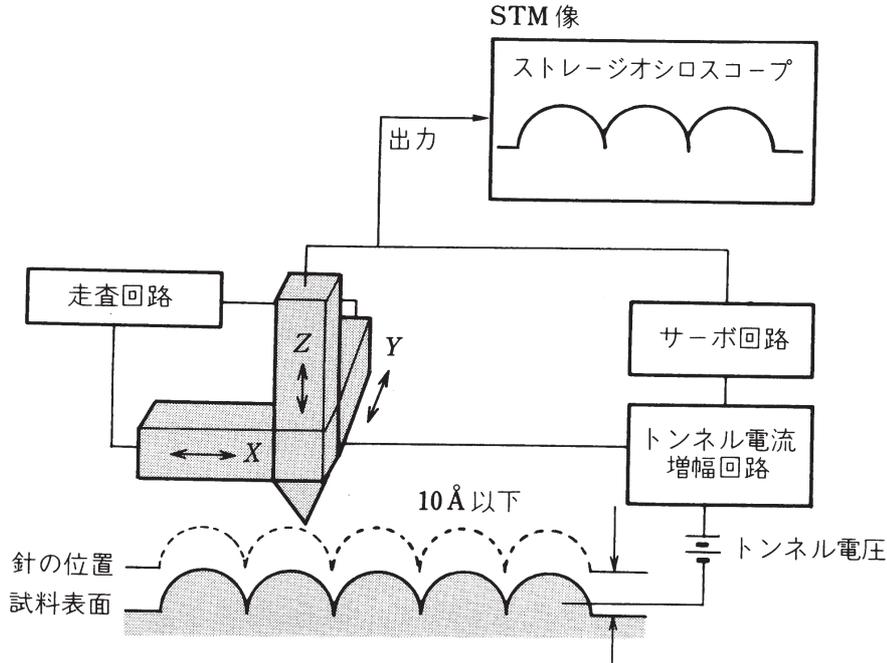


図 2.2: STM の概略図 [13]。

で重要な端子間距離を小さくできるため(図 2.3)、多くの表面電気伝導測定が多探針 STM で行われている。表面敏感な電気伝導測定の手法として他にマイクロ4端子プローブ法 [21] があるが、探針間隔を変えての測定 [22] やマイクロ正方4端子法による異方的な電気伝導の測定 [23] などは、探針配置の高い自由度を生かした多探針 STM でのみ可能な実験である。

2.3 独立駆動の機構

STM チャンバーには4つの探針ステージと1つのサンプルステージが備えられ、ここで4探針電気伝導測定やSTMを行う(図 2.4)。4つの探針ステージとサンプルステージにはそれぞれ専用の探針ホルダー・サンプルホルダーを着脱可能であり、探針とサンプルの交換が容易に行える仕組みになっている。探針はトンネル電流を検出してそれにフィードバックをかけることでトンネルコンタクトを維持できる。トンネル電流 I は次式で表される。

$$I = \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(-eV + E) T(R, eV, E) dE. \quad (2.1)$$

$T(R, eV, E)$ は探針と試料の距離が R で試料に電圧 V をかけたときにエネルギー E をもつ電子がトンネルする確率で、WKB 近似の下で計算すれば

$$T(R, eV, E) \simeq \exp\left(-\frac{2R\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad (2.2)$$

となる [24]。トンネル確率、すなわちトンネル電流の大きさ I が試料探針間距離 R に対して指数関数的に依存するので、試料探針間距離のわずかな違いがトンネル電流に反映される。このように、トンネル電流の維持には探針とサンプルの距離を精密に制御する必要があり、これを達成する

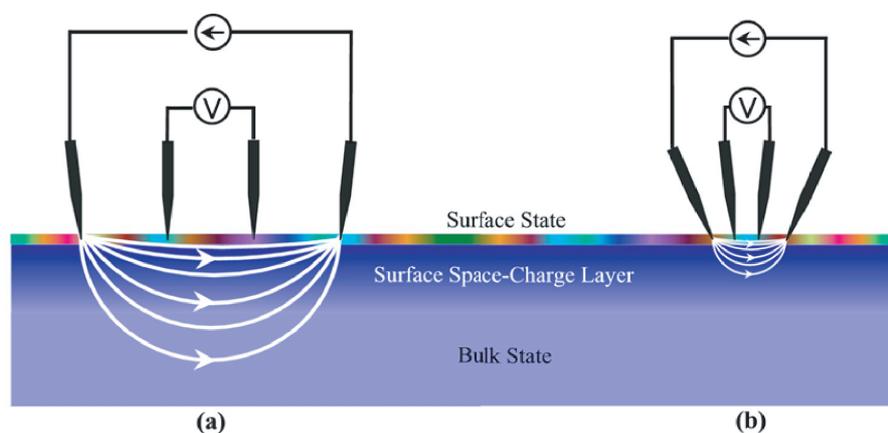


図 2.3: 探針間隔に対する電流パスの違い。(a) 探針間隔が広い場合、電流のほとんどがバルクを伝導してしまう。(b) 探針間隔が狭い場合、電流のほとんどが表面と空間電荷層を伝導する [22]。

ために piezo 素子による探針の駆動を行う。piezo 素子は電場をかけると一定の方向にひずむ性質を持つ。この装置では互い違いに積層した piezo 素子の一方をサンプルホルダーに接着し、もう一方の先に探針を取り付けている。piezo 素子にかかる電圧を調節することで探針とサンプルの距離を変えている。最大 150V の印加で $1\mu\text{m}$ ほど駆動される。

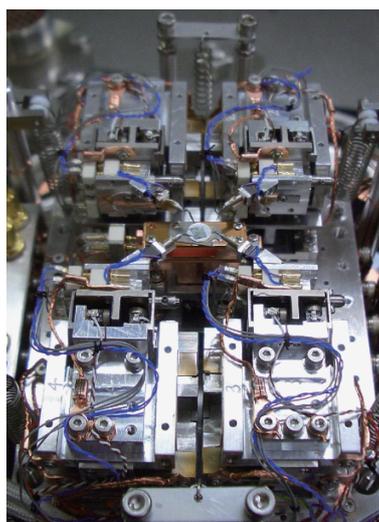


図 2.4: 4 探針 STM。4 つの探針は独立に駆動できる。

上で述べたトンネルコンタクト用の piezo 素子とは別に、探針ステージには粗動のための piezo 素子が 3 軸 (X,Y,Z) 用意されている。サンプルステージには 2 軸 (X,Y) のみである。粗動機構

による駆動は、主に探針やサンプルの交換時とサンプル上で測定箇所を大きく変えたいとき、さらに探針をサンプルまで目視できる範囲でアプローチするとき用いられる。ステージの駆動は積層ピエゾをスティックスリップ運動させることによって得られる。ステージに取り付けられた積層ピエゾは、一方はステージに接着され、もう一方には磁石、ルビーボールが順番に接着されている。(図 2.5(a)(d)(e)) ルビーボールは、土台となる部分に張り付けられたサファイア板と接触している。磁力によりルビーボールは土台に押しつけられる方向の力がかけられている。この状態でピエゾにかかる電圧をゆっくり変えていったときは、ルビーボールとサファイア板の接触部分は静止摩擦力により固定された状態で、ステージのほう駆動される(スティック、図 2.5(b))。ピエゾにかかる電圧を急激に変化させた場合は、ルビーボールはサファイア板の上を滑り(スリップ、図 2.5(c))、ステージは大きな質量のためその場にとどまる。図 2.5 のように、繰り返しパルスを打つことで最大 1 秒間に 1mm 弱の粗動を行うことができる。

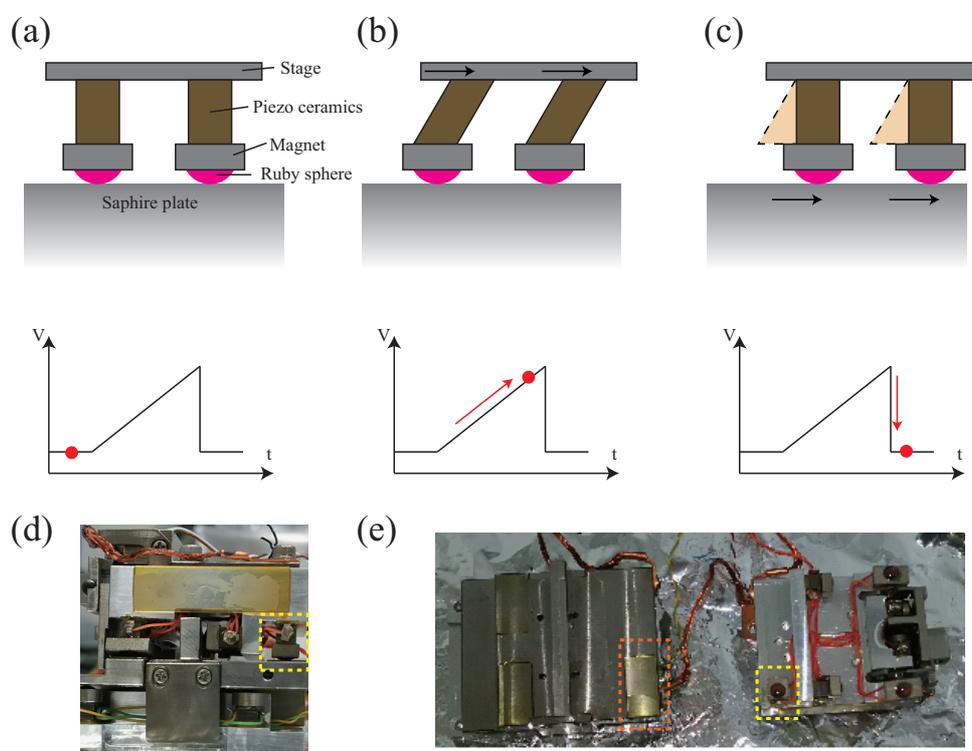


図 2.5: ピエゾ素子による粗動駆動。(a) 初期の状態。(b) ゆっくりと電圧を上げ、ピエゾ素子を変形させる。摩擦のためにピエゾの台との接触点は変わらない。(c) 急激に電圧を 0 にして元の状態に戻す。慣性のために上部の構造は動かず、ピエゾと台との接触点が滑って前へ移動する。(d) 実際のピエゾ駆動機構。黄色の点線で囲んだ部分に積層ピエゾ、磁石、ルビーボールが一体となり、上面で土台と接着されている。(e)(d) を上下に取り外した形。黄色の点線がピエゾで、ルビーボールが見える。だいたい色の点線がルビーボールの接触面であるサファイア板。

4 探針ユニット全体は図 2.6 で示す冷却機構の上に設置されている。冷却機構は外タンク、内タンク、1K ポットからなる。外タンクは液体窒素を入れて内タンクへの熱の流入を抑える役割をする。内タンクは液体ヘリウムをためる場所である。1K ポットと 4 探針ユニットは熱的に接触している。1K ポットをロータリーポンプなどを使って排気すると、液体ヘリウムが 1K ポットに吸い込まれる。この吸い込みの速度は 1K ポットと内タンクの間にあるニードルバルブによって調節で

きる。1K ポットでは吸い込まれた液体ヘリウムが蒸発する際に潜熱を奪って温度を下げる。平衡に達した時の温度は、理想的にはヘリウムの蒸気圧曲線と 1K ポット内の圧力によって決まる。

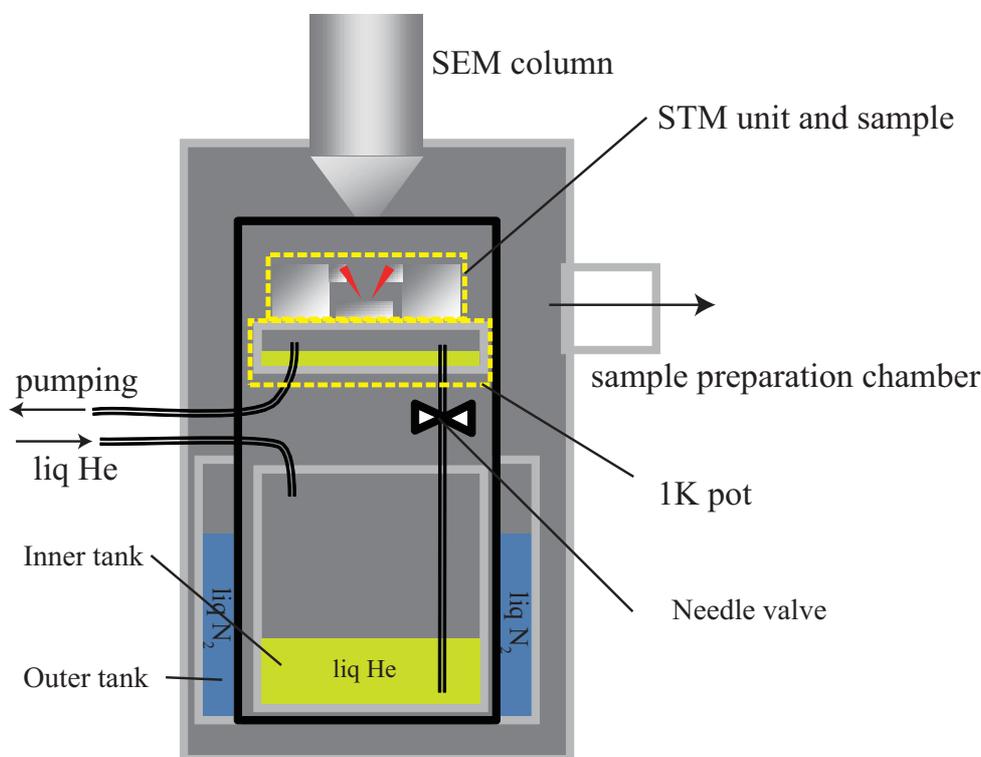
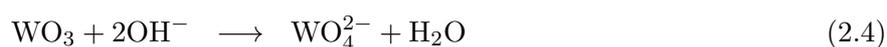


図 2.6: STM チャンバーの構造および冷却機構。真空ポンプで 1K ポット内の圧力を低下させることで試料を 4.2K 以下に冷却することができる。

2.4 STM 探針

STM は原子分解能を得るための手法であるため、STM の探針は鋭い、すなわち曲率半径の小さい先端が要求される。鋭い先端を持つ探針を得る手法として、大きく分けて機械研磨法と電解研磨法があるが、当研究では電解研磨法を採用する。電解研磨法は金属細線を電解質溶液に浸して電流を流し、電気化学的に研磨する手法である。図 2.7(a) にその概略図を示す [25]。ここではタングステンの探針を作る場合を考える。タングステン細線は測定や装置の条件に応じて 0.3-0.5 mm 径のものを使用する。電解液は、細線の材質によって適切なものを使い、タングステンの場合は 2.5N(2.5 規定) の KOH もしくは NaOH 水溶液を用いる。径が大きいものを研磨する場合は 10N 以上の濃度の高い電解液を用いることもある。市販のタングステン細線を 2-3 cm に切り、その先端を KOH 溶液に浸す。陰極を適当な金属で作し、ガラス管に入れて KOH 溶液に浸す。陰極をガラス管などに入れないと、陰極から発生する水素の泡が研磨部分まで拡散することによって、同一条件で研磨したときの探針形状の再現性が損なわれる。タングステン細線を陽極として陽陰極間に 3-10 V の電圧をかけて研磨を開始する。この時、陽極では以下の反応がおこる [26-28]。



式(2.3)は金属タングステンが陽極で酸化されて固体の酸化タングステンを生じる反応である。酸化タングステンはアルカリ性溶液に対しては式(2.4)に従って溶解する。タングステンが溶け出す量は液面と細線近くのメニスカスの部分で最も多い。そのため、図2.7(b)に示されるように液面に近い部分が集中的に研磨され、時間の経過とともに細線は細くなってゆく。最終的には、細くなった部分がそれより下の部分の荷重に耐え切れず破断する。このようにして得られたタングステン探針は、先端の曲率半径100nm以下の良好なSTM探針となる。ただし、電解研磨法では酸化タングステンが探針の先端付近を覆っていることが多い。そのため、探針を真空中に導入する前に先端を熱水に20秒以上浸して酸化膜を除去することが必要である。

上記の研磨をおこなう際に探針を液面から徐々に引き上げる、もしくは、液面を徐々に引き下げると、そうしない場合に比べて高いアスペクト比を持つ探針が得られる(図2.7(b))。この手法を動的電解研磨法と呼ぶ[25]。高いアスペクト比を持つため、2本の探針の先端をその曲率半径である100nm程度まで近付けることが可能となる。一方で静的電解研磨法の場合、図2.8の挿入図にみられるように、メニスカスでの研磨で生じた肩の部分が立体障害となり針先をそれ以上近付けることができない。なお、動的電解研磨法で得られた探針の先にさらに金属被覆カーボンナノチューブを装着することで、針先を30nmまで近付けることもできる[29]。

2.5 4探針電気伝導測定

任意の2か所の電位差を電流の大きさに割ったものが抵抗である。抵抗の大きさは試料を構成する物質、温度、形状などによって変化する。形状による抵抗値の違いを適当な形状因子で補正した量を抵抗率と呼ぶ。抵抗率は物質固有の物理量であり、その物質の電子密度、不純物密度、エネルギーギャップ、バンド分散などが反映される。したがって、抵抗値の測定はあらゆる物質の物性を理解する上で非常に有用な情報を得る手段のひとつである。

4探針STMは複数本の探針を試料にコンタクトして電流を流し電圧を測定することで抵抗測定が可能である。温度も可変であるので、温度依存性から物質が金属的か、半導体的か、局在するかなどを調べることができる。探針は独立に駆動する上に先端を $1\mu\text{m}$ 以下にまで近付けられるので、以下に述べるように微小領域の抵抗測定、任意形状試料の測定、伝導の次元性の解明など応用は幅広い。

抵抗の測定の方法として多く採用されるのが、2探針法と4探針法である。図2.9(a)の試料AB間の抵抗を2探針法で測るときには図のように電流計と電圧計を配置する。図2.9(c)はその等価回路である。 R_s が試料AB間の抵抗、 r_c は試料と探針間の接触抵抗、 r_a, r_p, r_v はそれぞれ電流計、電源、電圧計の内部抵抗である。回路の途中に電流計が、電流計をまたぐように電圧計が並列につながれている。電圧計の内部抵抗 $r_v > M\Omega$ は試料の抵抗 R_s よりも非常に大きい場合がほとんどで($r_v \gg R_s$)、その場合に測定にかかる抵抗 R_{2pp} は、電圧計の示す値 ΔV と電流計の示す値 I を使って

$$R_{2pp} = \frac{\Delta V}{I} = R_s + 2r_c \quad (2.5)$$

となる。この表式からもわかるように、2探針で測定された抵抗値には興味の対象である試料の抵抗 R_s に加えて2か所の接触点での接触抵抗 r_c が含まれる。 $R_s \gg r_c$ であるような試料と接触であれば、2探針測定は有力な電気抵抗の測定手法である。

しかし、金属的な性質を有する物質の抵抗を測定する場合は $R_s < r_c$ である場合が多く、2探針での抵抗測定は不適切である。接触抵抗を除いた測定をしたいときには、2本の探針を追加し4探針測定を行う。図2.9(b)(d)に4探針測定の電流計、電圧計、電源の配置を示す。 R_{s1}, R_{s2} は試

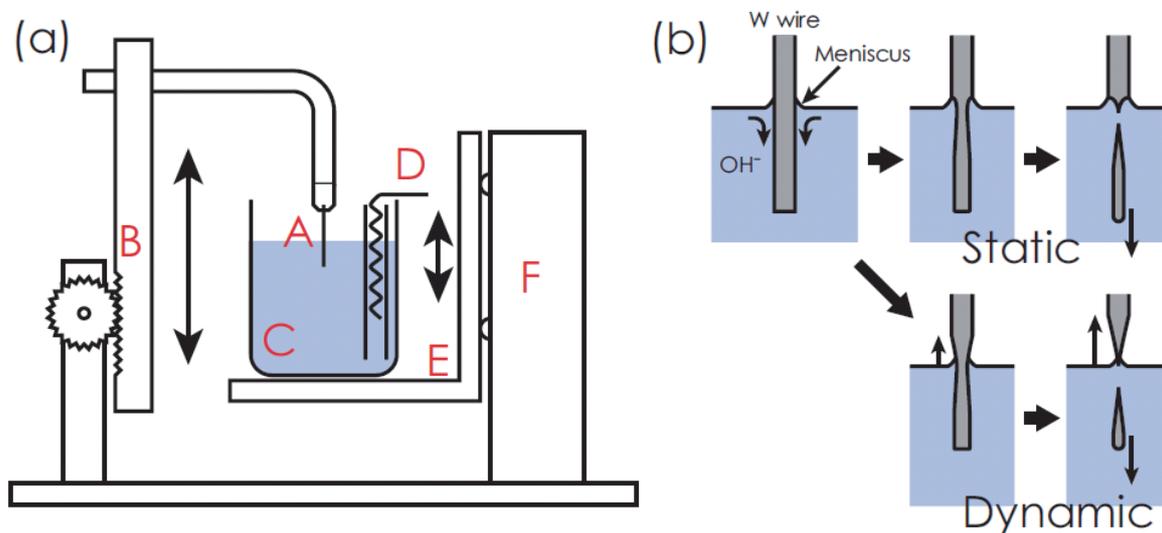


図 2.7: (a) 電解研磨法の代表的な配置。A: タングステン細線 (陽極)。B: 上下可動式細線ホルダー。C: KOH 溶液。D: 陰極。E, F: 速度調節可能な自動昇降機。(b) タングステン探針を静的電解研磨した場合と、動的電解研磨 (引き上げ法) した場合の探針の形状。[25]

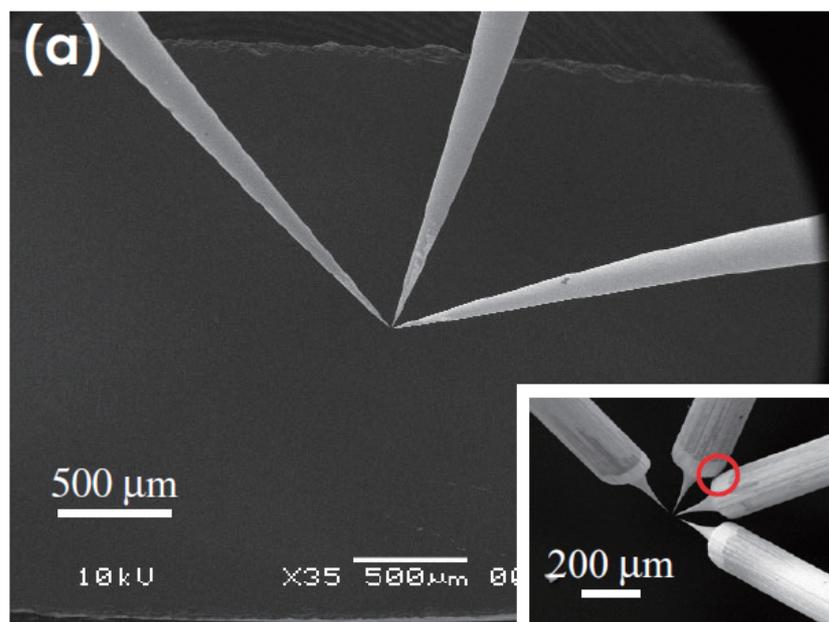


図 2.8: 動的電解研磨法で得られたタンゲステン探針の電子顕微鏡像。右下は静的電解研磨法によるタンゲステン探針。赤丸の部分で探針同士の干渉が起こる。[25]

料の抵抗であるが、測定の対象ではない。4探針測定の特徴は、測定する箇所に電圧計をつなぎ、それとは別の2本の探針から電流を注入および測定している点である。電圧計の内部抵抗が非常に大きいとき、電流計と電圧計の値から導かれる抵抗 R_{4pp} は

$$R_{2pp} = \frac{\Delta V}{I} = R_s \quad (2.6)$$

であり、測定したい箇所の真の抵抗と一致する。これは、2探針の場合と異なり、電圧計と試料間の接触抵抗に電流が流れず余分な電圧降下が生じないためである。ただし、4探針測定で得られる抵抗値は以下に見るように4本の探針をどのように配置するかで異なってくることに注意しなければならない。

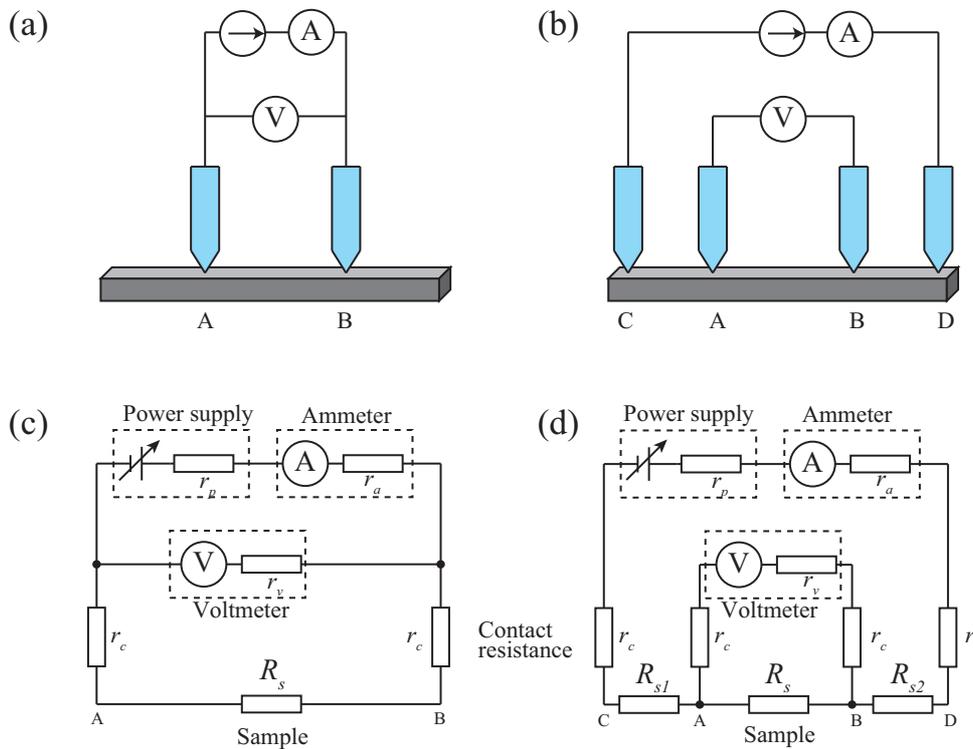


図 2.9: (a)(c)2 探針測定のプロブ、電流計、電圧計の配置とその等価回路。(b)(c)4 端子測定のプロブ、電流計、電圧計の配置とその等価回路。 r_a, r_p, r_v はそれぞれ電流計、直流電源、電圧計の内部抵抗。 r_c は針と試料との間の接触抵抗。 R_s は測定したい箇所の抵抗。 R_{s1}, R_{s2} は試料の測定する箇所以外の抵抗。

2.5.1 直線4探針法

図 2.10 のように 1 次元、2 次元、3 次元的な試料表面に等間隔で、一直線上に 4 本の探針がコンタクトをとっている状況を考える。まず、電場 E と電流密度 j は次の関係がある (オームの法則)。

$$j = \sigma E. \quad (2.7)$$

電場は電位 ϕ をポテンシャルにもつので

$$E = -\nabla\phi. \quad (2.8)$$

原点に大きさ I_0 の電流ソースがある時

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = I_0 \delta(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

と書ける。式 (2.7)、(2.8)、(2.9) から Poisson 方程式

$$\Delta \phi = -\frac{I_0}{\sigma} \delta(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

が導出される。

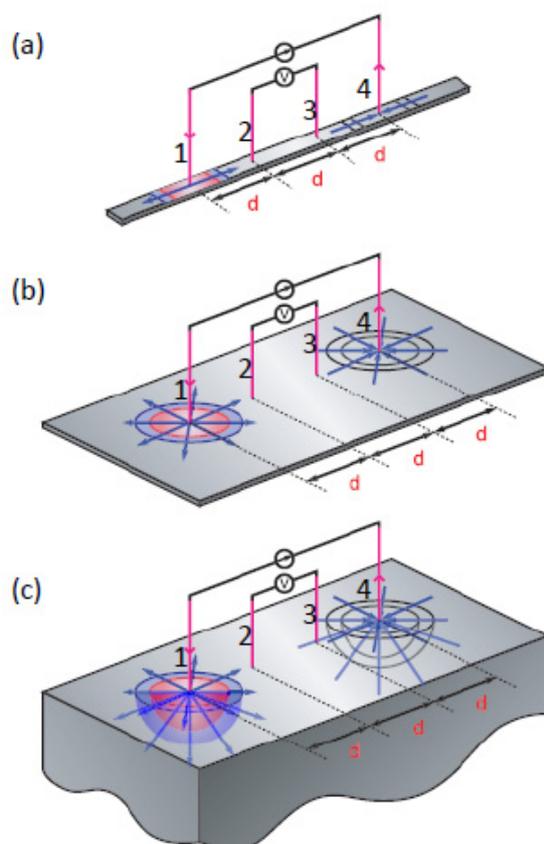


図 2.10: (a)1 次元的 (b)2 次元的 (c)3 次元的に伝導するときの電流分布の模式図。

この方程式を平坦表面にコンタクトした探針の先端から電流 I_0 がわきだす状況下で解く。まず伝導が三次元的である場合を考える。 $z > 0$ の領域が真空であるとして、探針が原点にコンタクトしている。境界条件は、表面 $z = 0$ での電荷の保存則から

$$j_z(x, y, 0) = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (2.11)$$

$$= 0 \text{ (原点除く。)} \quad (2.12)$$

次の解がこの境界条件を満たすことは容易に確かめられる。

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{I_0}{2\pi\sigma} \frac{1}{r} \quad (2.13)$$

このとき電流密度分布は式 (2.7), (2.8), (2.13) を使って、

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\mathbf{r}}{r^3}. \quad (2.14)$$

等電位線は電流注入点を中心とする同心球面となる。

同様にして伝導が2次元、1次元の場合に対しても解が得られる。2次元のときは

$$\phi_{2D}(\mathbf{r}) = -\frac{I_0}{2\pi\sigma_{2D}} \log r \quad (2.15)$$

$$\mathbf{j}_{2D}(\mathbf{r}) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\mathbf{r}}{r^2}, \quad (2.16)$$

1次元のときは伝導の方向を x 軸として

$$\phi_{1D}(x) = -\frac{I_0}{\sigma_{1D}} |x| \quad (2.17)$$

$$j_{1D}(x) = I_0 \text{sig}(x) \quad (2.18)$$

が導き出せる。ただし、 σ_{2D}, σ_{1D} はそれぞれ2次元、1次元系での電気伝導率を表す。

Maxwell 方程式は線形なので電流ソースとドレインがあるときは、それぞれが寄与する電位分布の足し合わせになる。探針間隔 s で並べたとき、電流ソース端子が $A(0, 0, 0)$ 、電流ドレインが $D(3s, 0, 0)$ に位置しているとする。すると $B(s, 0, 0)$ での電位 V_B と $C(2s, 0, 0)$ での電位 V_C との差を電流の大きさ I で割ったものが抵抗になる。伝導が二次元的である場合を考えて式 (2.15) を使うと、

$$R = \frac{V_B - V_C}{I} \quad (2.19)$$

$$= \left\{ -\frac{I}{2\pi\sigma_{2D}} \log s + \frac{I}{2\pi\sigma_{2D}} \log 2s \right\} - \left\{ -\frac{I}{2\pi\sigma_{2D}} \log 2s + \frac{I}{2\pi\sigma_{2D}} \log s \right\} \quad (2.20)$$

$$= \frac{1}{\pi\sigma_{2D}} \log 2. \quad (2.21)$$

この公式から、直線4探針法で測定した抵抗 R から電気伝導度 σ_{2D} を求めることができる。

$$\sigma_{2D} = \frac{1}{\pi R} \log 2 \quad (2.22)$$

特筆すべきは、2次元的な伝導の下では直線4探針法で測定された抵抗値は、探針間隔 s に依存しないということである。他の次元についても同様の計算を進めていけば公式が得られるので、表 2.1 にまとめた。 d 次元の直線4探針抵抗 R は s に対して $R \propto s^{2-d}$ の依存性をもつ。

2.5.2 Dual configuration による2次元抵抗率の測定

前節では2次元的な試料を直線4探針法で抵抗測定したとき、2次元電気伝導度が式 (2.22) で与えられることを示した。しかし、この公式は4本の探針が試料に厳密に等間隔であることを要求する。実際の測定では厳密に等間隔にすることは難しく、それに伴う抵抗の誤差が生じる。(探針の接触位置を確認できないマイクロ4探針による測定の場合特に顕著である)。そこで、その誤差を補正する Dual configuration と呼ばれる手法がある [30]。Dual configuration では、均一な2次元系で探針が一直線に並んでいる系であれば探針間隔が等間隔でなくても電気伝導度を正確に測

表 2.1: 直線 4 探針法での抵抗 R と電気伝導度 σ との換算。2 次元電気伝導度はコンダクタンスの単位と同一であるため、混乱を避けるため単位を Ω^{-1}/\square , S/\square のように表して 2 次元伝導度であることを強調することがある。同様に 2 次元抵抗率を Ω/\square と表すことがある。

次元	R の表式	探針間隔 s 依存性	σ の次元
1 次元	$\frac{s}{\sigma}$	$\propto s$	$\Omega^{-1}m$
2 次元	$\frac{1}{\pi\sigma} \log 2$	定数	Ω^{-1}/\square
3 次元	$\frac{1}{2\pi\sigma} \frac{1}{s}$	$\propto s^{-1}$	$\Omega^{-1}m^{-1}$

定することができる。直線 4 探針測定での電流を流す探針と電圧を測る探針の組み合わせは、電圧を測定する 2 本の探針の選び方によって図 2.11(a) に示すように ${}_4C_2/2 = 3$ 通りが考えられる。2 で割っているのは、電圧端子と電流端子の入れ替えが同じ抵抗を与えるためである。以降、 $R_{ij,kl}$ は探針 k から探針 l に電流を流したときの探針 i, j 間の抵抗を表す。探針 i の試料へのコンタクト位置 P_i の座標を図 2.11(b) のようにとる。まず、 $R_{23,14}$ を求める。これは図 2.11(a) の Type A に相当する。電位 ϕ が満たす方程式は式 (2.10) で 2 次元とした場合より

$$\sigma_{2D} \Delta \phi(x, y) = -I \delta(x) \delta(y) + I \delta(x - c) \delta(y) \quad (2.23)$$

であり、解は

$$\phi(x, y) = \frac{I}{2\pi\sigma_{2D}} \ln \frac{\sqrt{(x-c)^2 + y^2}}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (2.24)$$

で与えられる。ここで σ は電気伝導度、 I は注入する電流である。したがって、

$$R_{23,14} = \frac{\phi(a, 0) - \phi(b, 0)}{I} \quad (2.25)$$

$$= \frac{1}{2\pi\sigma_{2D}} \ln \frac{b(c-a)}{a(c-b)}. \quad (2.26)$$

同様にして

$$R_{34,12} = \frac{1}{2\pi\sigma_{2D}} \ln \frac{c(b-a)}{b(c-a)} \quad (2.27)$$

$$R_{42,13} = \frac{1}{2\pi\sigma_{2D}} \ln \frac{a(c-b)}{c(b-a)} \quad (2.28)$$

が得られる。上の 3 式を足し上げると

$$R_{23,14} + R_{34,12} + R_{42,13} = 0 \quad (2.29)$$

の関係が得られる。これは Dual configuration だけでなく磁場のない (時間反転対称性のある) 系で一般に成り立つ。磁場があると右辺が 0 からずれることが知られている [31]。次に式 (2.26) と (2.27) を適当に整理し、両辺を \exp の肩に乗せて足し合わせると

$$\exp(-2\pi\sigma_{2D}R_{23,14}) + \exp(-2\pi\sigma_{2D}R_{43,12}) = 1. \quad (2.30)$$

ここで $R_{ij,kl} = -R_{ji,kl}$ の性質を使った。この式が Dual configuration において最も重要な関係である。測定可能量である $R_{23,14}, R_{43,12}$ を既知とすれば、 σ_{2D} に関する方程式となる。すなわち、Type A と Type B の探針配置で2種類の抵抗を同時に測定し方程式 (2.30) を解くことで電気伝導度 σ_{2D} が得られる。Dual configuration では2種類の抵抗値が必要ではあるが、2つの情報から間隔によらない電気伝導度の導出が可能である。また、4本の探針が正確に一直線上に並ばなくても、それによる誤差は直線からのずれの2乗以上でしか効かないことも知られている [32]。

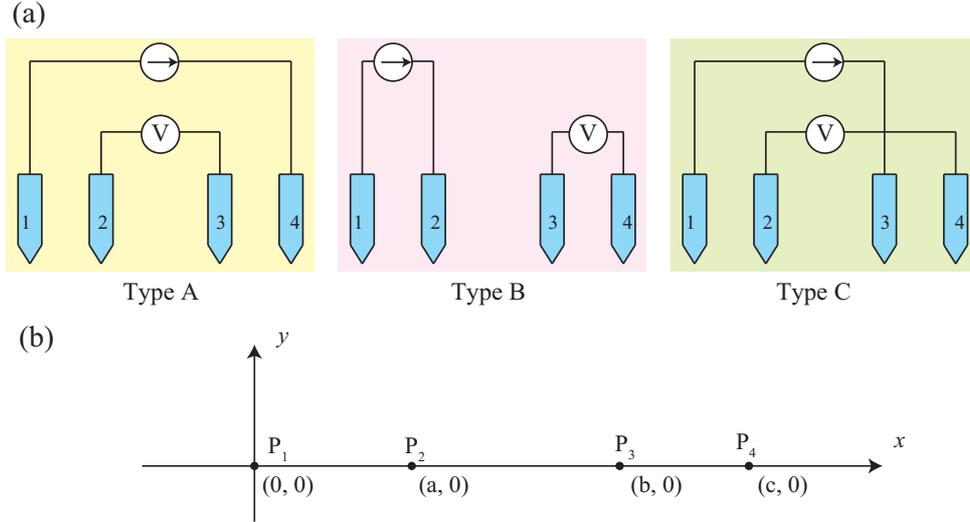


図 2.11: (a)4 探針抵抗測定の電流電圧配置の3パターン。(b) 探針のコンタクト位置の座標。

2.5.3 正方4探針法

これまで等方的な試料の抵抗測定手法を紹介してきた。異方的と考えられる試料の測定には直線4探針法ではなく、正方4探針法を用いる。異方的な試料とはすなわち、2次元伝導の場合、電流密度 j_x, j_y が

$$j_x = \sigma_x E_x \quad (2.31)$$

$$j_y = \sigma_y E_y \quad (2.32)$$

のように、方向によって異なる電気伝導度 ($\sigma_x \neq \sigma_y$) で表せる系である。このような系の原点に電流 I が注入されたとき、電位 ϕ が満たす微分方程式は式 (2.10) を拡張して

$$\left(\sigma_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \sigma_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \phi(x, y) = -I \delta(x) \delta(y). \quad (2.33)$$

$x = x', y = \sqrt{\frac{\sigma_y}{\sigma_x}} y'$ という変換を施せば、等方的な試料におけるポアソン方程式に帰着する。

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} \right) \phi(x', y') = -\frac{I}{\sqrt{\sigma_x \sigma_y}} \delta(x') \delta(y'). \quad (2.34)$$

これを解くと

$$\phi(x', y') = -\frac{I}{2\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \ln \sqrt{x'^2 + y'^2} \quad (2.35)$$

$$\phi(x, y) = \frac{I}{2\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \ln \sqrt{x^2 + \frac{\sigma_x}{\sigma_y} y^2} \quad (2.36)$$

となる。図 2.12(a) のように直線 4 探針法に配置したときの抵抗値 R_l は

$$R_l = \frac{1}{\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \ln 2, \quad (2.37)$$

図 2.12(c) のように正方 4 探針法に配置したときの抵抗値 R_{sq} は

$$R_{sq} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \ln \left(1 + \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \right) \quad (2.38)$$

で与えられる。さて、電気伝導の異方性を確認するためには、電流を流す方向を 90 度変えて測定すればよさそうである。これは上の議論で ($\sigma_x \leftrightarrow \sigma_y$) と入れ替えて議論しなおすことに相当する。しかし、直線 4 探針法では図 2.12(b) のように 90 度探針配置を変えて式 (2.37) の分母のルートにある σ_x と σ_y が入れ替わったところで測定される値は変わらず、異方性の有無を確認することはできない。このことは伝導度に異方性を与えることと、特定の方向にだけスケールを変えることが同値であるが、直線 4 探針法は探針間隔の情報を含めないことが関連する。一方で正方 4 探針法の場合、図 2.12(d) のように角度を 90 度変えると、式 (2.38) 中の \ln の項が ($\sigma_x \leftrightarrow \sigma_y$) の入れ替えに対して対称ではないため、 $\sigma_x \neq \sigma_y$ のときには元の値と異なる値が得られる。これは異方性のある系での正方 4 探針配置は、異方性のない系で長方形に配置した 4 探針測定を行うことと等価であるからである。

上の議論では異方化軸に対して 4 つの探針がなす正方形がちょうど平行または垂直である場合のみを考えたが、正方形が任意の角度 θ だけ傾いていてもよい (図 2.12(e))。このときに測定される抵抗値 $R_{sq} = R(\theta)$ は次の形で書き表わせる [23]。

$$R(\theta) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_{\parallel}\sigma_{\perp}}} \ln \sqrt{\frac{(\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} + 1)^2 - 4(\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} - 1)^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{(\sin^2 \theta + \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \cos^2 \theta)^2}}. \quad (2.39)$$

当然、 $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ で $R(\theta) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \ln \left(1 + \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \right)$ に、 $\theta = 90^\circ$ で $R(\theta) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_x\sigma_y}} \ln \left(1 + \frac{\sigma_x}{\sigma_y} \right)$ に収束する。 $\sigma_x > \sigma_y$ である状況では、横軸に角度 θ 、縦軸に抵抗 $R(\theta)$ をプロットすれば、 $\theta = 90^\circ$ に最大値を持つ山型の曲線になる。興味深いのは、 $R(\theta)$ の最小値が必ずしも $\theta = 0^\circ$ のときではないということである。異方性 σ_x/σ_y が小さいときには $\theta = 0^\circ$ で最小値をとるのだが、 $\sigma_x/\sigma_y > 2 + \sqrt{5} = 4.236$ を満たす異方性が大きな系では $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲で $R(\theta)$ が最小値をとる。さらに $\sigma_x/\sigma_y > 5 + 2\sqrt{6} = 9.90$ を満たす非常に異方性が大きな系では、ある角度の範囲で $R(\theta)$ が負の値をとることすらある [23]。これは、大きな伝導異方性のため等電位線がいびつな形になるために起こっている。ただし、 $\sigma_x/\sigma_y > 5 + 2\sqrt{6} = 9.90$ のような条件は探針を正方形に並べるという都合のために生じた条件であり、これを境に物理が変化している、相転移しているという類のものではないことには注意する。いずれにしても、電気伝導の異方性を求めたいときには正方 4 探針法を採用するのが必要である。

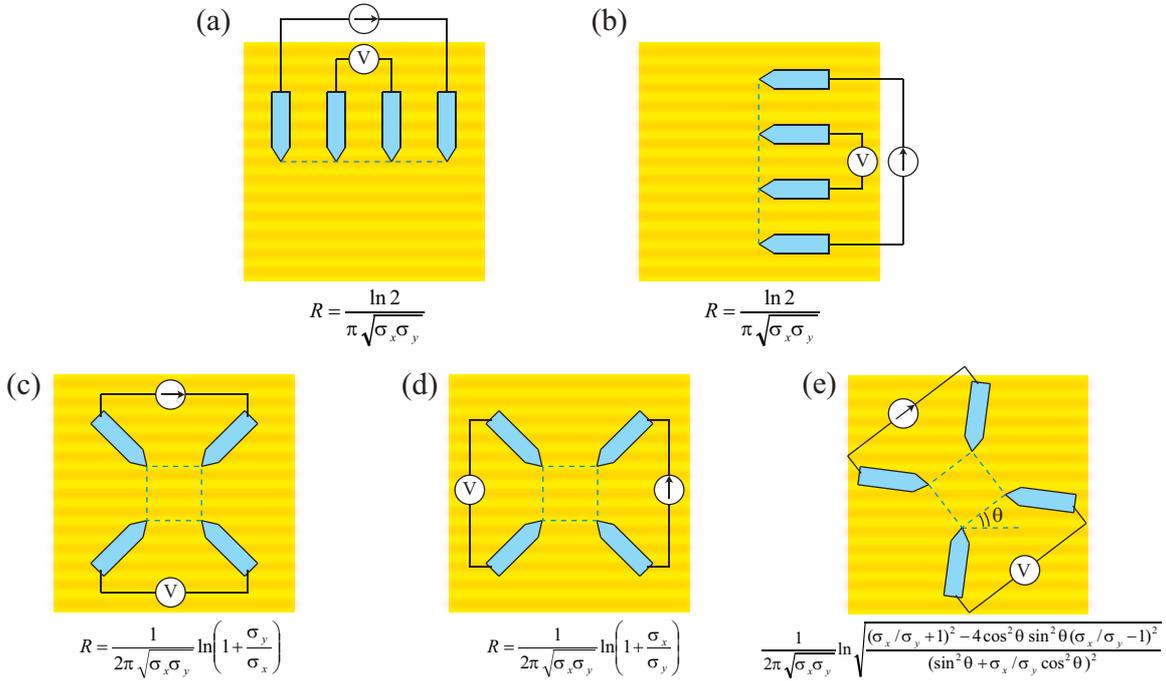


図 2.12: (a) 直線 4 探針法、(b) その 90 度回転、(c) 正方 4 探針法、(d) その 90 度回転のとき、(e) 任意の角度 θ 回転のときの探針配置と電流電圧配置。それぞれの下に測定される抵抗値を示した。

2.5.4 Van der Pauw 法

いままで述べてきた直線 4 探針、正方 4 探針法は無限の広さを持つ試料を仮定しており、現実的には探針間隔を試料の大きさに比べて非常に小さくできる場合に有効な手法である。有限の微小な 2 次元的試料の抵抗測定の際には Van der Pauw 法を用いる。Van der Pauw 法は、2 次元的で均一かつ形状が単連結 (穴が開いていない) であれば任意の形状の試料に対して適用できる。探針の配置は任意であるが、図 2.13(a)(b)(c) のように試料の端にコンタクトしなければならない [33]。4 本の探針をコンタクトできたら、コンタクト位置を変えず図 2.13(a)(b) のような電流電圧配置で 2 種類の抵抗値を取得する。それぞれを R_A, R_B とおく。このとき、次の関係が成り立っている [34, 35]。

$$\exp(-\pi \sigma_{2D} R_A) + \exp(-\pi \sigma_{2D} R_B) = 1. \quad (2.40)$$

R_A と R_B が分かればこの式は電気伝導度 σ_{2D} に関する方程式なので電気伝導度が求められる。解析的には解けないので計算機を用いて解くか、一般的には次の公式をつかう。

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} f \left(\frac{R_A}{R_B} \right). \quad (2.41)$$

f は $\frac{R_A}{R_B} (> 1)$ のみに依存する関数で次の等式を満たすものである。

$$\frac{R_A/R_B - 1}{R_A/R_B + 1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2} \right). \quad (2.42)$$

f もまた、解析的には解くことができないが、数値計算の結果がさまざまな文献で与えられている [36]。

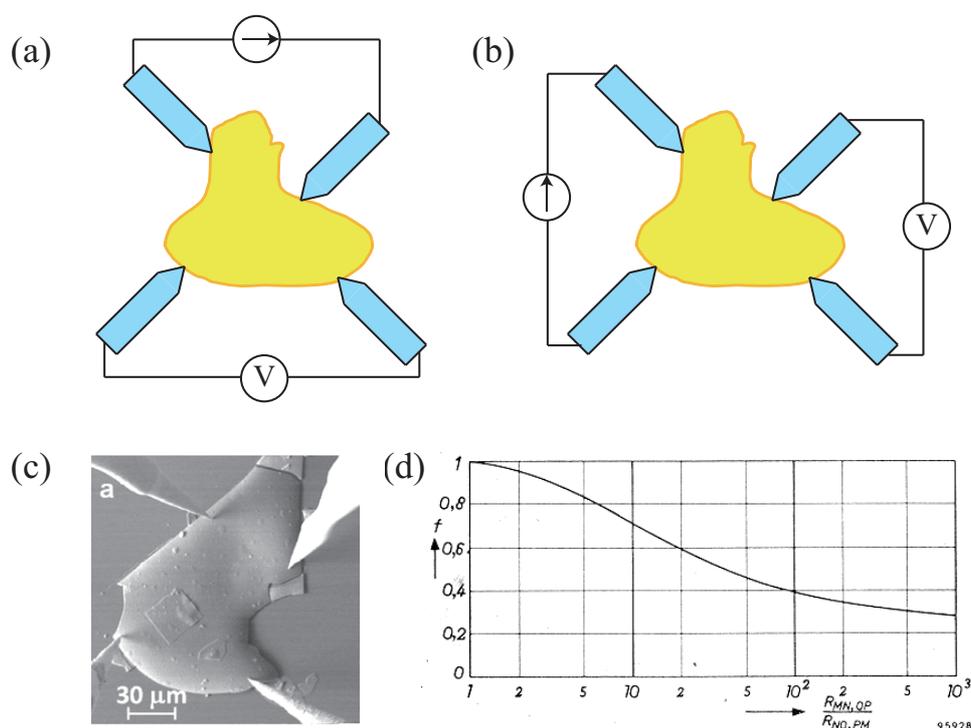


図 2.13: (a)(b)Van der Pauw 法のとときの探針配置。(c) 実際の Van der Pauw 法で微小なフレークを 4 探針測定しているところ [33]。(d)Van der Pauw 法の因子 f の抵抗比 R_A/R_B 依存性 [35]。

2.6 電子回折

電子は粒子であると同時に波としての性質をもち、古典的な波と同様に回折や干渉を起こす。電磁波である X 線が X 線回折構造解析に用いられるのと同じように、電子回折は特に表面構造解析に使われる。X 線とは異なり電子線は物質との相互作用が強く、X 線ほど結晶深くには進入しない。図 2.14 に電子線のエネルギーと非弾性散乱長の関係を示す [37]。この関係は物質にほとんど依存しないため”universal curve”と呼ばれる。典型的な非弾性散乱長はエネルギーに依存するが数十 Å 以下と小さいため、表面近くの数原子層の情報のみを取り出すことができる。

入射電子波が結晶 (表面) によってどのように散乱されるかを、まず 1 個の原子による散乱の様子からみていく。原点にある原子からのポテンシャルを $V_a(\vec{r})$ と表せば、エネルギー E の電子の波動関数 $\Psi(\vec{r})$ は Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + (V_a(\vec{r}) - E) \right] \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.43)$$

に従う。ここで V_a が十分小さく、波動関数が入射電子波の ψ_0 と散乱電子波の ψ_1 に分けられるとき、ボルン近似により 1 次まで考えると 2 つの方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - E \right] \psi_0 = 0 \quad (2.44)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - E \right] \psi_1 = -V_a(\vec{r})\psi_0 \quad (2.45)$$

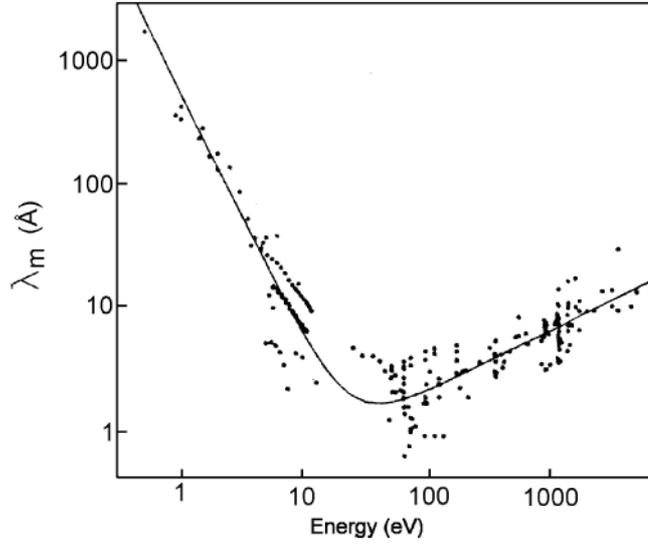


図 2.14: 電子の非弾性散乱長の運動エネルギーに対する依存性 (ユニバーサル曲線) [37]。

を得る。式 (2.44) は容易に解け、式 (2.45) も以下のグリーン関数

$$(\nabla^2 + K^2)G(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (2.46)$$

$$G(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(iKr)}{r} \quad (2.47)$$

を用いれば

$$\psi_0(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \quad (2.48)$$

$$\psi_1(\vec{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar} \int V_a(\vec{r}') \frac{\exp(ik_0|\vec{r} - \vec{r}'| + \vec{k}_0 \cdot \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.49)$$

が得られる。ここで \vec{k}_0 は入射波数ベクトルであり、 $\frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = E$ を満たす。散乱電子の観測は原子の位置よりはるかに離れたところで行われるので、 $|\vec{r}'| \gg |\vec{r}|$ に基づいて近似を進めると

$$\psi_1 = \frac{\exp(ik_0 r)}{r} \cdot f(\vec{g}). \quad (2.50)$$

ただし $\vec{g} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$ は散乱ベクトルで、散乱前後の波数の差である。ここで、

$$f(\vec{g}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V_a(\vec{r}') \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.51)$$

は原子散乱因子と呼ばれる、原子ポテンシャルのフーリエ係数である。式 (2.50) から、原子によって自由電子が散乱されると散乱波は球面波となり、その振幅は散乱ベクトルによって決まる原子散乱因子となることが分かる。

次に、結晶による散乱を考える。結晶内のすべての原子の位置は、単位胞の位置を指定する3つの整数 n_1, n_2, n_3 と単位胞内の原子の相対位置を指定するベクトル \vec{r}_u を用いて

$$\vec{r} = \vec{R}_n + \vec{r}_u \quad (2.52)$$

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (2.53)$$

と書ける。ここで $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ は単位格子ベクトルである。結晶に散乱された電子の波動関数は結晶内のすべての原子からの寄与を足し合わせればよい。つまり式 (2.51) の $V_a(\vec{r})$ を

$$V_{tot}(\vec{r}) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \sum_j V_a^j(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_j) \quad (V_a^j \text{ は } j \text{ 番目の原子が作るポテンシャル}) \quad (2.54)$$

に置き換える。これを式 (2.51) に代入して積分範囲をずらすことで

$$f_{tot}(\vec{g}) = \sum_j \int f_j(\vec{g}) \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r}_j) \times \sum_{n_1, n_2, n_3} \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{R}_n) \quad (2.55)$$

$$= f_{unit}(\vec{g}) \times L(\vec{g}) \quad (2.56)$$

となる。 f_{unit} は結晶構造因子と呼ばれ、単位胞内での原子配置を反映する。 $L(\vec{g})$ は Laue 関数で次のように表され、単位胞の積み重ねを反映する。

$$L(\vec{g}) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp(-in_1\vec{g} \cdot \vec{a}) \times \exp(-in_2\vec{g} \cdot \vec{b}) \times \exp(-in_3\vec{g} \cdot \vec{c}). \quad (2.57)$$

電子の存在確率はその絶対値の自乗に比例するので自乗をとると、

$$|L(\vec{g})|^2 = \frac{\sin^2(N_1\vec{g} \cdot \vec{a}/2)}{\sin^2(\vec{g} \cdot \vec{a}/2)} \frac{\sin^2(N_2\vec{g} \cdot \vec{b}/2)}{\sin^2(\vec{g} \cdot \vec{b}/2)} \frac{\sin^2(N_3\vec{g} \cdot \vec{c}/2)}{\sin^2(\vec{g} \cdot \vec{c}/2)}. \quad (2.58)$$

この関数の特徴として、 $\vec{g} \cdot \vec{a}, \vec{g} \cdot \vec{b}, \vec{g} \cdot \vec{c}$ のすべてが 2π の整数倍になる時 (Laue 条件)、鋭い極大値 $N_1N_2N_3$ をとることが挙げられる。また、 N_1, N_2, N_3 が大きいほどピークの半値幅が小さくなる。すなわち、Laue 条件を満たすような波数ベクトルに散乱される電子が強い散乱強度をもち干渉スポットとなる。その時のスポットの鋭さは結晶ドメインの大きさが大きいほど鋭い。

Laue 条件を満たす \vec{g} を求める時には逆格子ベクトルの考え方が非常に有効である。単位格子ベクトル $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ の逆格子ベクトル $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ は

$$\begin{aligned} \vec{a}^* &= 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \\ \vec{b}^* &= 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}, \\ \vec{c}^* &= 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})} \end{aligned} \quad (2.59)$$

と定義される。整数 h, k, l を用いて $\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ と表される場合に散乱ベクトルが Laue 条件を満たすことは容易に確かめられる。散乱ベクトルが Laue 条件を満たすか確かめるには、エバルト球を考えると便利である。入射ベクトル \vec{k}_0 の終点が逆格子空間の原点に来るように置いたとき、入射ベクトルの始点を中心とした半径 k_0 の球面は弾性散乱を考えたときの散乱ベクトル \vec{g} になりうる点の集合である。この球をエバルト球と呼ぶ。エバルト球面上にある逆格子点が存在すれば、入射ベクトルの始点からその逆格子点に向かう方向に干渉スポットが観測される。結晶表面のような 2 次元性の強い構造に散乱される場合は、表面垂直方向の単位格子ベクトルの大きさが無限に大きい極限と考えればよい。この場合、逆格子空間では逆格子点の表面垂直方向の点の間隔が無限に小さい極限を考えることに対応する。逆格子点の連続的な集合 (逆格子ロッド) とエバルト球が交わる方向に強い干渉スポットが観測される (図 2.15)。

2.6.1 反射高速電子線回折 (RHEED)

反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) は数 kV 以上に加速した電子線を数度程度の浅い角度で表面に入射させ、試料表面をかすめるように反射した電子の干渉スポットを観察する手法である。装置の概要を図 2.16 に示す。電子銃のフィラメントからの熱電子を電場で任意のエネルギーまで加速し、コイルからの磁場で集束させる。試料表面をかすめるようにして反射した電子線は、試料を挟んで電子銃と正反対の位置に置かれた蛍光スクリーンに当たり、干渉パターンを形成する。観察する表面と蛍光スクリーンの角度が 90° 違うので、蒸着しながら表面の構造変化の過程をその場観察できるのが RHEED の利点である。

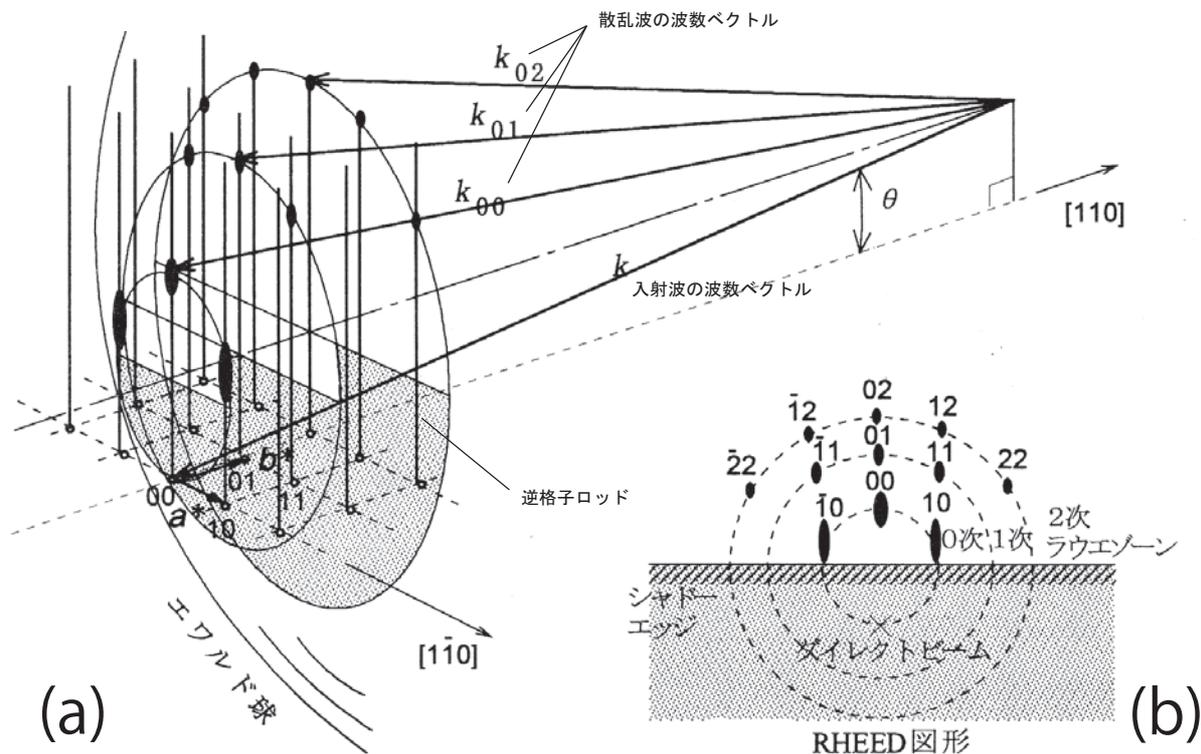


図 2.15: ((a)RHEED におけるエバルト球。(b)RHEED パターン [38]。

電位差 V で加速された電子線の波長 λ はド・ブロイの関係式 $\lambda = \frac{h}{p}$ (p : 電子の運動量) より、

$$\lambda[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150.412}{V[\text{volt}]}} \quad (2.60)$$

で与えられる。15kV の電子線を使えば約 0.1 \AA の波長が得られ、原子 1 個のスケールの構造の違いが干渉スポットに反映される。例えば表面に構成される表面超構造の周期性に対応して、干渉パターンが劇的に変化する。周期性が同じでも表面の滑らかさの違いがスポット強度の変化をもたらすため、layer-by-layer 成長する薄膜の成長過程でスポット強度が振動する [39]。本研究では蒸着源の蒸着レート較正や膜質の確認のために RHEED パターンを観察している。

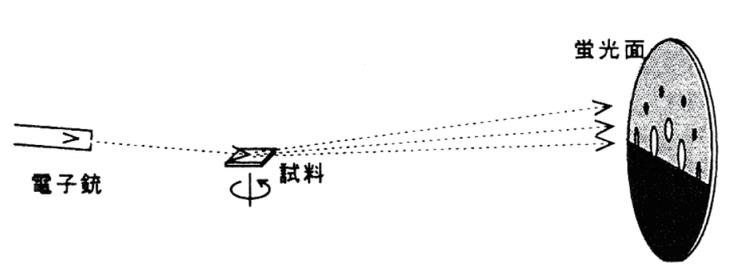


図 2.16: RHEED の仕組み [38]。

2.7 走査電子顕微鏡 (SEM)

電子は数 kV 以上に加速すると 1\AA 以下の波長をもつようになるため、電子線を可視光の代わりとして用いて顕微鏡像を作ると優れた分解能が得られる。このような顕微鏡は電子顕微鏡と呼ばれ、大きく分けて透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) と走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) の 2 つがある。この博士論文では TEM を扱わないので、SEM の解説のみを行う。

図 2.17 は SEM の模式図である。最上部に電子線の線源となるフィラメントが設置されている。FIBSTM 装置の SEM では熱陰極電界放出型の電子銃を使用している。電界放出型では、大きな電場をフィラメントにかけることで、フィラメント内の電子がトンネル効果で真空中に飛び出す電界放出を起こす。電子が飛び出しやすくするため、タングステンフィラメントを酸化ジルコニウム膜でコートして仕事関数を小さくしている。フィラメントは 1800K に加熱され、残留ガスの吸着を防いでいる。熱電子を用いた電子銃も他では利用されているが、それと比べて電界放出型の電子銃の輝度は 3 桁ほど大きく、高い分解能を得るのに有利である [40]。その代わり電界放出型は 10^{-7}Pa 以下の超高真空を要する。また、同じ電界放出型でも熱陰極のタイプと冷陰極のタイプがある。冷陰極は光源の大きさが $5\text{-}10\text{ nm}$ と優れているものの、ガス吸着などに弱くビーム電流が不安定となる。熱陰極は光源の大きさは $10\text{-}20\text{ nm}$ と大きめであるが、高温であるためガス吸着がなくビーム電流が安定している。

熱陰極型の場合、フィラメントの直下には引き出し電極 (Extractor) とサプレッサ電極が置かれている。電界放出を起こす強い電場を生じさせるために、Extractor にフィラメントに対して $+4\text{kV}$ 程度の引き出し電圧をかける。それと同時にサプレッサ電極に負の電圧 (300V 程度) をかけることでフィラメントの加熱による熱電子を遮蔽する。放出された電子の一部は引き出し電極に到達して Emission 電流として観測される (おおよそ数百 μA)。残りの電子は引き出し電極の穴を通過して電子レンズへと向かう。

SEM には 2 つの電子レンズが設けられ、放出された電子を磁場を用いて集束させる。一つは絞りの前に置かれる集束レンズで、ビーム電流を制御する。もうひとつは絞りの後に置かれる対物レンズで、ビームの焦点距離を変える。その間にビームの水平方向の位置を決め、非点収差の補正を行う八重極がある。このような仕組みで最終的に電子線はビーム径 20nm 程度にまで集束する。

電子線に照射された部分からは二次電子が放出され、検出器でその量を測定する。検出器にはマルチチャンネルプレート (MCP) やチャンネルトロンが利用される。原理はいずれも類似している。チャンネルの入口に高電圧をかけて電子を加速しチャンネルの壁に衝突させる。このとき複数の二次電子が放出され、これらはバイアス電圧によってチャンネル内に印加されている電場を受けて加速される。この二次電子が再び衝突して二次電子を放出する過程が繰り返されることで、

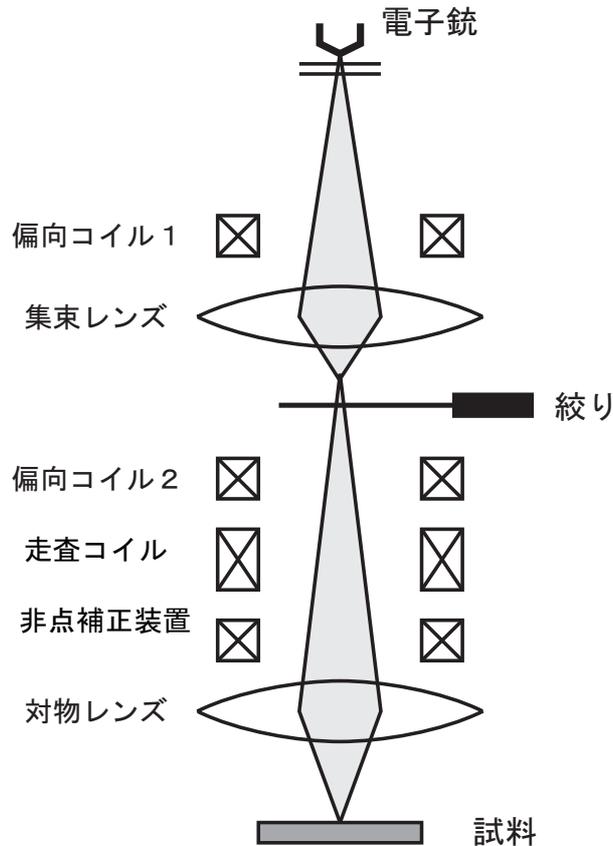


図 2.17: SEM の模式図 [40]。

1 個の電子を大きな信号に増幅できる。

照射した位置とその時に検出された二次電子の量から SEM 像が得られる。通常は二次電子が多い所が明るく、少ないところが暗くなるように画像化される。二次電子の放出が多いのは、ビームに対して傾いた面、突出した箇所、チャージアップした場所、原子番号が大きい元素を含む場所などである。逆に少ないのは、ビームに対して垂直な面、陥没した箇所、原子番号が小さい元素の場所などとなる。試料に入射した一次電子は相互作用によってエネルギーを失い、二次電子を放出しつつ試料内に進入する。二次電子は試料を脱出しな限り検出されないため、平らな面に入射した場合は試料の深いところで発生した二次電子は測定にかかることはない。傾いた面に入射したときは、深いところで発生した二次電子がより距離の近い側面から脱出できるために多くの二次電子が放出される (図 2.18(a))。

SEM 像の明暗は、二次電子の放出量だけでなく二次電子検出器と試料との位置関係にも影響される。図 2.18(b) のように、検出器が左方向に、突起物が中央に位置する場合を考える。突起物の左側の領域では放出された二次電子が検出器へ容易に到達できる。一方で突起物の右側の領域では、二次電子と検出器をむすぶ直線上に突起物が位置しており、これが障害となって多くの二次電子は検出器に到達できない。その結果、突起物の右側の部分は SEM 像で見たときに、周囲と比べて暗く写る、すなわち影ができる。影は検出器の位置に光源があるときにできる。図 2.18(c) は影ができていない SEM 像の例である。これは左方向に検出器があったときに撮影された像であるため、右方向に影が伸びているのが分かる。この像は試料に 4 つの探針をアプローチしているときに撮影されたもので、針先と影の先が近い。針のアプローチの際には、針先と SEM 像

に現れる影の先との距離からおおよその試料と探針間の距離 ($> 1 \mu\text{m}$ 程度) を知ることができる。

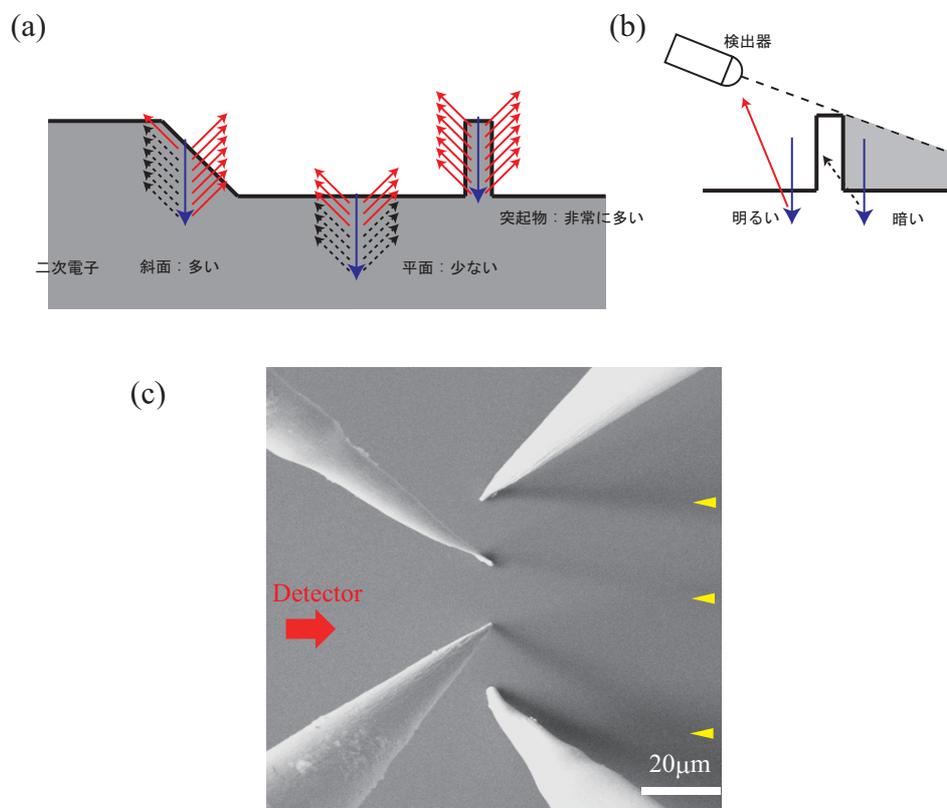


図 2.18: (a) さまざまな構造に電子を入射したときに放出される二次電子の量。青い矢印は一次電子の入射方向。赤い矢印と黒い波線矢印はそれぞれ二次電子のうち真空中に放出されるものとされないもの。(b) 検出器の方向と SEM 像明暗の関係。(c) 紙面左方向に検出器が設置されているときの SEM 像。左側にあたかも光源があるかのように右側に影が伸びる (黄色の三角形で図示)。

2.8 集束イオンビーム (FIB)

集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) は Ga^+ イオンを電磁レンズで集束し試料に照射することで試料表面の観察や加工を行う手法である。装置は、SEM において電子を放出するフィラメントの部分がいオンを放出する LMIS (Liquid Metal Ion Source) になるだけでイオンビームの集束機構などは SEM とほとんど同じである。LMIS はフィラメントとその根元に位置するガリウムソースからなる (写真は図 2.19(a)) [41]。ガリウムは融点 30°C と単体金属としては非常に低い融点をもち、液体の状態ではフィラメントを覆う。この状態でフィラメントの先端方向に電場をかけると先端がイオン化し互いの斥力で Ga^+ イオンが真空中に飛び出る電界蒸発が起きる (図 2.19(b))。放出されたガリウムイオンは SEM と同様の機構で集束される。

FIB と SEM との最大の違いは集束粒子の質量である。表 2.2 からわかるように FIB のガリウムイオンの質量は SEM の電子の質量の 100000 倍を超える [42]。このことは主にスパッタ収率の差として表れ、FIB ではガリウムイオン 1 個に対し複数個の試料原子をスパッタするのに比べ、SEM の電子ではスパッタはほとんど起きない。つまり FIB を用いれば SEM では不可能であった表面原子の除去による微細加工が可能になる。

表 2.2: FIB と SEM との比較 [42]。

	FIB	SEM
種類	Ga ⁺ イオン	電子
電荷	+1	-1
質量 (kg)	1.2×10^{-25}	9.1×10^{-31}
侵入深さ (鉄、30kV)	20nm	1800nm
侵入深さ (鉄、2kV)	4nm	25nm
二次電子放出率	1-2	0.50-0.75
スパッタ収率	5	0

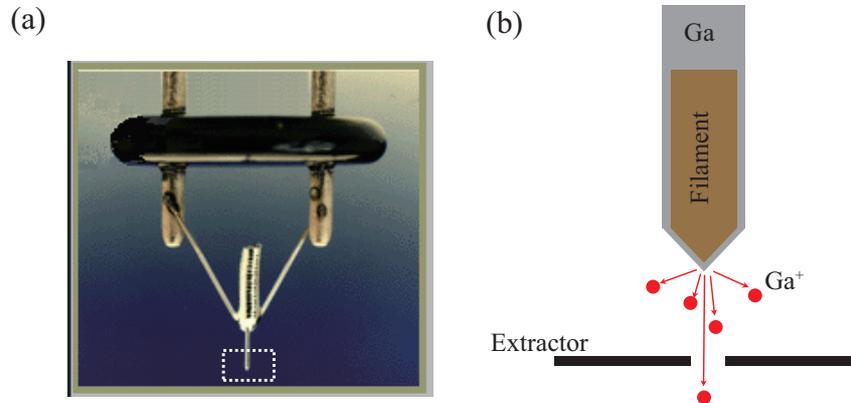


図 2.19: (a) LMIS 外観 [41]。下に突き出ているのがフィラメント。フィラメントの上にある金属光沢のある塊がガリウム源。(b) フィラメント先端 ((a) 白色破線で囲んだ部分) の模式図。Extractor に電圧をかけることで先端がイオン化し、真空中に放出 (電解蒸発) される。

FIB の加工を特徴づけるパラメータは複数個ある。主要なパラメータはビーム電流 I 、ビーム径 d 、滞留時間 (dwell time) D 、ビームピッチ s などである。ビーム電流は単位時間当たりに照射されるガリウムイオンの数に対応する。すなわち、ビーム電流が大きければ同じ時間内でもより多くの表面原子をスパッタすることができる。ここではガリウムイオンは 1 価のイオンなので、ビーム電流を素電荷の値で割って単位を atoms/sec に換算することもある。

ビーム径の大きさは微細加工の精度および顕微鏡 (SIM) モードでの分解能に影響を与える。FIB の電流分布は図 2.20 に示すようにおおそ Gaussian で分布しているため、ビーム径の定義として Gaussian の半値全幅が採用される。ビーム径よりも細かいスケールでの加工はできないので、可能な限り小さいビーム径での加工が理想的である。しかし、ビーム径はビーム電流に依存しており、小さいビーム径を得るにはビーム電流も小さくせざるを得ない。そこで細かい加工が必要な場所は小さなビーム電流 (ビーム径) で、そうでない場所は大きなビーム電流 (ビーム径) で加工することで、加工にかかる時間を最小限に抑えられる。

ビームのピッチと滞留時間 (dwell time) は PC 上で任意に設定できる。長谷川研究室で採用している UHV Magnum Ion Column with BDS-200 (FEI Company) では、視野を 4096×4096 に分割して座標を割り当て、座標とその場所にビームをあてる時間 (滞留時間) を指定することで加工を行っている。例えば図 2.21 のような長方形に加工する場合は、指定された時間経過した後、視

視野の $1/4096$ だけ横にビームの位置をずらすという操作を繰り返し行い、1 次元的なトレンチを掘る。長方形の端まで到達するとビームの位置を縦に視野の 4096 分の 1 だけずらしてトレンチを掘り、これを長方形の下端に到達するまで繰り返す。ビームのピッチはなめらかな加工面を得るのに重要で、ビームのピッチ s がビーム径 d に比べて大きすぎるとトレンチというよりもむしろ穴が不連続に並んでいるだけになってしまうので、ピッチはビーム径の約 2 倍以内に収めるのが望ましい [43]。逆に穴を並べて掘りたい場合は、その間隔に比べて十分ビーム径を小さくしてはならない。微細加工の際にはパラメータを逐一記録し、同じ条件で行う。

2.8.1 FIB による 2 段階加工

FIB は絞りによるビーム電流の制御や加速電圧などを変えることによって、ビーム径を変えたりスパッタ収量を変えたりすることが可能である。例えば、大きなビーム径と電流のビームを用いて大まかな形を加工した後で、細いビーム径小さな電流のビームで細かい部分の仕上げを行うことができる。ビーム径を変える際には焦点距離などのパラメータが変わってしまうため、フォーカスをあわせなおす必要がある。しかし、この装置は FIB 加工を *in situ* で行うことを目的とした装置であるので、フォーカスを合わせるときの余分なビーム照射は避けねばならない。そこで次のようなプロセスでの加工を当研究では行っている。まず、大まかな形に試料を加工するために 300pA 程度の大電流ビームに切り替える。ビームをブランキングした状態で、ゴニオメータを使って目視で任意の位置に合わせる。ソフトウェア上で視野を最小 ($1\mu\text{m}$ 以下)、位置を零点にしてブランキングを解除しスキャンを開始する。高いビーム電流密度のために試料表面に穴が開くのでこの穴を目標にしてフォーカスを合わせる。フォーカスを合わせた後、画面の 4 隅の場所に穴が開いたパターン (ファイル名:mark.str) を加工する。この時の視野の大きさは $10\mu\text{m}$ 前後がよい。加工終了後、ビームをブランキングしたままソフトウェア上で位置を動かし、そこで測定のための微細加工構造の大まかな形 (outline.str) のパターンニングを行う。パターンニングが終わったらソフトウェア上で位置を零点に戻し、絞りの大きさを変えるなどの操作を行う。mark.str を加工した時と同じ視野の大きさに設定してスキャンしフォーカスを合わせる。たいていの場合零点の位置が初期とずれているので、画面の四隅が mark.str で掘った四隅の位置に合うようにソフト上で位置を合わせる。その時の位置が補正された零点になる。その後ブランキングして、outline.str を掘った位置までソフト上で動かし、仕上げ加工 (fine.str) を行う。一連のプロセスにより、微細加工構造の周辺の FIB 暴露を必要最低限に抑えることができる。

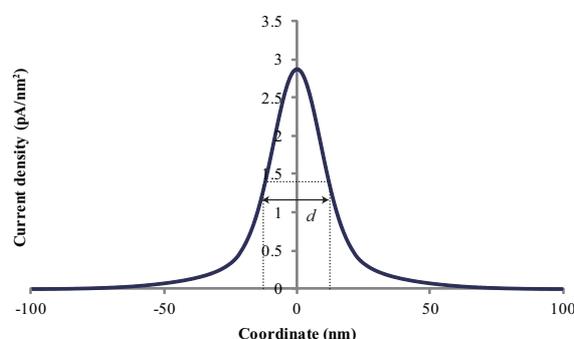


図 2.20: 数値計算によるビーム電流 $I = 330\text{pA}$ のときの電流密度分布 [44]。

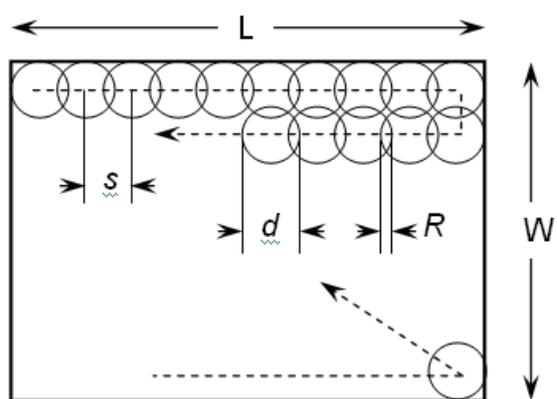


図 2.21: $L \times W$ の大きさの長方形の FIB 加工がおこなわれる際のビームの動き。加工はビーム径 d とピッチ s 、滞留時間 D で特徴づけられる。[41]

第3章 電気伝導に係る基礎知識

3.1 電気伝導

電気伝導は電位差を与えるとその間に電流が生じる現象である。フェルミ速度 v_F と緩和時間 τ の積 $l = v_F\tau$ は平均自由行程と呼ばれ、キャリアが散乱を受けずに進む距離を意味する。これが系の大きさ L と比べてどちらが大きいかで電気伝導は異なる様相を示す。

$L > l$ である系で起きる伝導は拡散伝導と呼ばれる。つまり、キャリアがソースからドレインへ到達するまでに多数回の散乱を受けるような系である。このような場合は、ソースドレイン間の電位差よりもむしろ単位長さ当たりの電位差、すなわち電場によって支配される。電気抵抗は系の長さに比例し断面積に反比例する（オームの法則）。古典的なモデルである Drude モデルや、半古典的な Boltzmann 方程式を解くことで説明できる。

$L < l$ である伝導は弾道伝導と呼ばれる。このような系ではキャリアはソースからドレインへ散乱を受けず、量子力学に支配された運動を行う。電場はあまり意味をなさず、電位差に起因する統計力学的な量として電流が生じる。これをよく説明するのが Landauer 公式である。

3.1.1 Drude モデル

質量 m の電子が力 F を受けているとき、電子の速度 $v(t)$ は運動方程式

$$m \frac{dv(t)}{dt} = F(t) \quad (3.1)$$

に従う。一様な定常電場 E がかかっているとき、 $F = -eE$ である。固体中では電場による駆動力に加えて不純物やフォノンとの散乱による力が加わる。散乱による力はランダムに働くので平均をとって扱う必要がある。散乱が等方的であると仮定すれば散乱後の平均速度は 0 である。散乱と散乱の間の平均時間が τ であるとき、時刻 $t + \delta t$ での平均速度は

$$mv(t + \delta t) = 0 \cdot \frac{\delta t}{\tau} + (mv(t) - eE\delta t) \left(1 - \frac{\delta t}{\tau}\right). \quad (3.2)$$

右辺では散乱した場合（運動量が 0 になるとする）としなかった場合の運動量の確率重みつき平均をとっている。 δt の 1 次の係数をまとめると方程式

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -\frac{m}{\tau} v(t) - eE \quad (3.3)$$

が得られる。この方程式は比例定数 $\gamma = m/\tau$ の速度に比例する摩擦力が存在する系の運動方程式と等価である。十分時間がたって定常状態になれば式 (3.3) の左辺は 0 になるので、定常状態の電子の平均速度 $v(\infty)$ は

$$v(\infty) = -\frac{e\tau E}{m} \quad (3.4)$$

と書ける。電流密度 j は、単位時間あたりに単位面積あたりを横切る電荷の量として定義される。電子密度を n と置けば $j = -env$ なので

$$j = \frac{e^2 n \tau}{m} E \quad (3.5)$$

$$= en\mu E \quad (3.6)$$

$$= \sigma E. \quad (3.7)$$

$\mu = \frac{e\tau}{m}$ は移動度 (mobility) で、電子の動きやすさと理解できる。結局、電気伝導度は電子密度と移動度の積で表される。

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m} = en\mu. \quad (3.8)$$

これが Drude の公式である。

3.1.2 Boltzmann 方程式

前節では電子が古典的な運動方程式に従うとして電気伝導度を導いた。しかし実際には電子は典型的な Fermi 粒子であり、同じ状態を複数の電子が占めることができないなどの制約を受ける。この節では 2 体粒子衝突も扱える Boltzmann 方程式を解くことで半古典的に電気伝導度を導く。ここでいう半古典的とは、電子の運動は古典的な運動方程式に支配されるが、電子の分布関数は Fermi 統計に従うという意味である。

速度 v と座標 x の位相空間における分布関数 $f(x, v, t)$ を考える。もし粒子に働く力が外力のみならば、 f の t による微分は粒子を追跡した時の粒子密度の変化なので 0 になる。実際には粒子同士の衝突や不純物の散乱などの不連続な過程があり、それによって粒子密度は $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col}$ だけ減少する。

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \cdot \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right) \cdot \frac{dv}{dt} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) \quad (3.9)$$

$$= -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col}. \quad (3.10)$$

粒子は古典的な運動方程式に従うとすれば、式 (3.1) から $\frac{dv}{dt} = \frac{F}{m}$ 、 $\frac{dx}{dt} = v$ を式 (3.10) に代入して Boltzmann 方程式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \cdot v + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right) \cdot \frac{F}{m} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} \quad (3.11)$$

が得られる。

Boltzmann 方程式を一様定常な電場がかけられた固体中の電子の集団に適用する。定常状態での電気伝導度を求めたいので $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ 、固体中では一様な電子分布だとして $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ 。電子は静電場から力 $F = -eE$ を受ける。これらをすべて式 (3.11) に代入すれば、

$$-\frac{eE}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} = -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col}. \quad (3.12)$$

右辺の衝突項は厳密に求めるのが難しいので、次のような緩和時間近似を行う。つまり、仮に電場などの外力がなければ、分布関数 f は緩和時間 τ の時間スケールでフェルミ分布関数 f_0 に漸近していくはずで、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = \frac{f - f_0}{\tau} \quad (3.13)$$

を仮定する。式 (3.12) は

$$-\frac{e\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (3.14)$$

まで簡単になる。ここで右辺の f について解くと

$$f = \frac{e\tau\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + f_0. \quad (3.15)$$

式 (3.15) 右辺の f にこの式自身を次々に代入していけば

$$f = \frac{e\tau\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\frac{e\tau\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\frac{e\tau\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\dots) + f_0 \right) + f_0 \right) + f_0 \quad (3.16)$$

と書ける。電場は十分小さいとして、この内の電場について 1 次以下の項のみを抜き出せば分布関数 f が得られる。

$$\begin{aligned} f &= \frac{e\tau\mathbf{E}}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} + f_0 \\ &= e\tau\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} + f_0. \end{aligned} \quad (3.17)$$

ここではフェルミ分布関数がエネルギー ϵ の関数であることと $\frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{v}} = m\mathbf{v}$ を用いた。

電子の分布関数が求まったので、これを用いて電流密度を求める。 d 次元での電流密度 \mathbf{j} は波数 \mathbf{k} 上で積分して

$$\mathbf{j} = \frac{2}{(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{k} (-e\mathbf{v}) f(\mathbf{v}) \quad (3.18)$$

と表せる。因子 2 はスピンの縮退していることを示すスピン自由度の 2 である。ここに先程求めた式 (3.17) を代入すると

$$\mathbf{j} = \frac{2}{(2\pi)^d} \int d^d \mathbf{k} (-e\mathbf{v}) (e\tau\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}. \quad (3.19)$$

f_0 は \mathbf{v} に対して偶関数なので、積分には寄与しないことに注意する。ここで積分を動径方向の $d\epsilon$ と等エネルギー面に沿った面積分 dS に分解する。 $dk = d\epsilon / \left(\frac{d\epsilon}{dk}\right) = \frac{d\epsilon}{\hbar v}$ を用いて、

$$\mathbf{j} = \frac{-2e^2}{(2\pi)^d \hbar} \int dS d\epsilon \frac{\tau \mathbf{v} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{v})}{v} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}. \quad (3.20)$$

金属のフェルミエネルギーは $\sim 10^4 \text{K}$ と室温に比べて非常に高いので f_0 は階段関数と近似でき、すなわち $\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \sim -\delta(\epsilon - \epsilon_F)$ を代入すれば、

$$\mathbf{j} = \frac{2e^2}{(2\pi)^d \hbar} \int dS_F \frac{\tau \mathbf{v} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{v})}{v}. \quad (3.21)$$

$\int dS_F$ はフェルミ面上での積分である。一般には電気伝導度は2階のテンソルの形 $j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j$ で書けその値は

$$\sigma_{ij} = \frac{2e^2}{(2\pi)^d \hbar} \int dS_F \frac{\tau v_i v_j}{v} \quad (3.22)$$

となる。式の形から理論的には緩和時間とフェルミ速度が分かれば伝導度が求められる。これらの物理量は角度分解光電子分光 (ARPES) により知ることができるので、ARPES で得られたフェルミ面の情報から電気伝導度を推定することができる。推定される電気伝導度と実際に測定された電気伝導度を比較する議論も可能である。

各次元での具体的な電気伝導度の導出

1次元から3次元までの等方的な系で式(3.22)を用いて電気伝導度を導出する。まず、3次元の場合には $dS_F = k_F^2 d\theta \sin\theta d\phi$ であることとを使い、等方的であることから z 方向の伝導度で代表させると、

$$\sigma_{zz}^{3D} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3 \hbar} \int k_F^2 d\theta \sin\theta d\phi v_F \cos^2\theta \quad (3.23)$$

$$= \frac{e^2 k_F^3 \tau}{3\pi^2 m}. \quad (3.24)$$

上の式変形と以下では $v_F = \hbar k_F / m$ を用いる。この系の電子密度 n_{3D} は、フェルミ波数 k_F より内側の球の体積であるので、

$$n_{3D} = \frac{2}{(2\pi)^3} \times \frac{4}{3} \pi k_F^3 \quad (3.25)$$

$$= \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (3.26)$$

ただし、式中の2はスピン縮退度で、波数の離散的な和から連続的な積分に換算するときの因子 $\frac{1}{(2\pi)^3}$ がかかっている¹。式(3.24)と式(3.26)を比較すると、

$$\sigma^{3D} = \frac{e^2 n_{3D} \tau}{m} \quad (3.27)$$

という関係があることが分かる。これはDrudeモデルで導かれる電気伝導度(式(3.8))と一致する。

2次元に関しては、 $dS_F = k_F d\theta$ であり、等方的な場合には、

$$\sigma^{2D} = \frac{2e^2}{(2\pi)^2 \hbar} \int k_F d\theta v_F \cos^2\theta \quad (3.28)$$

$$= \frac{e^2 k_F^2 \tau}{2\pi m}. \quad (3.29)$$

電子密度は半径 k_F の円の面積であり、

$$n_{2D} = \frac{2}{(2\pi)^2} \times \pi k_F^2 \quad (3.30)$$

$$= \frac{k_F^2}{2\pi}. \quad (3.31)$$

¹周期 L の周期的境界条件を課すと、とりうる波数 k は $k = k_n = \frac{2\pi}{L} n$ ($n = 0, 1, \dots$) に限られる。 $\frac{2\pi}{L} \ll 1$ のとき、 $\sum_k f(k) = \frac{L}{2\pi} \sum_n \frac{2\pi}{L} f(k_n) = \frac{L}{2\pi} \int dk f(k)$.

2次元でもやはり

$$\sigma^{2D} = \frac{e^2 n_{2D} \tau}{m} \quad (3.32)$$

が成り立つ。

1次元は $dS_F = dk(\delta(k - k_F) + \delta(k + k_F))$ なので、

$$\sigma^{1D} = \frac{2e^2 k_F \tau}{\pi m}. \quad (3.33)$$

電子密度は $k = k_F$ から $k = -k_F$ に至る線分の長さであり、

$$n_{1D} = \frac{2k_F}{\pi}. \quad (3.34)$$

1次元でも

$$\sigma^{1D} = \frac{e^2 n_{1D} \tau}{m} \quad (3.35)$$

が成り立つことが確認できる。

電子のエネルギーが直線的な分散を持つ場合

Drude の公式 (式 (3.8)) は分母に有効質量 m を含むため、電子のエネルギーが $E = \frac{p^2}{2m}$ のように運動量の2次式で表せる場合にしか適用できない。そのため、 $E = v_F |p|$ のような線型分散、いわゆるディラックコーンで表される系の電気伝導度の導出には直接使えない。そこで、分布関数 f に関する Boltzmann 方程式を立て直すと、

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \right) \cdot \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \right) \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) \quad (3.36)$$

$$= -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (3.37)$$

ここで、 $f_0 = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}\right]}$ は定常状態の Fermi 分布関数、 τ は緩和時間で始状態と終状態に依存しないとする。時間と空間に依らない電気伝導度を考えるので、式 (3.37) の右辺第1項と第3項は0である。 $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\mathbf{E}$ を用い、さらに電場 \mathbf{E} の1次の項までで近似すると、

$$f = f_0 + e\tau \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \quad (3.38)$$

を得る。

2次元の場合を考える。式 (3.19) と $\mathbf{v} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}}$ を用いて電流密度 \mathbf{j} は

$$\mathbf{j} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^2} \int d^2\mathbf{p} \left(-ev_F \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \right) \left(e\tau \mathbf{E} \cdot \frac{v_F \mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \right) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}. \quad (3.39)$$

x 方向の成分を考えると電気伝導度 σ^{Dirac} は

$$\sigma^{Dirac} = \frac{j_x}{E_x} \quad (3.40)$$

$$= \frac{2}{(2\pi\hbar)^2} \int dp_x dp_y \left(-ev_F \frac{p_x}{\sqrt{p_x^2 + p_y^2}} \right) e\tau \frac{\partial f_0}{\partial p_x} \quad (3.41)$$

$$= \frac{2}{(2\pi\hbar)^2} \int p dp d\theta e^2 v_F^2 \tau \cos^2 \theta \delta(v_F p - v_F p_F) \quad (3.42)$$

$$= \frac{e^2 v_F p_F \tau}{2\pi\hbar^2}. \quad (3.43)$$

2行目から3行目へは、 $p_x = p \cos \theta, p_y = p \sin \theta$ への変数変換を行った。式(3.43)は、 $p_F = \hbar k_F$ および平均自由行程 $l = v_F \tau$ を用いると、次の形でも表せる。

$$\sigma^{Dirac} = \frac{e^2}{h} k_F l. \quad (3.44)$$

なお、放物線の分散を持つ2次元の電気伝導度の式(3.29)でも $v_F = \hbar k_F / m$ であることを用いると、

$$\sigma^{2D} = \frac{e^2}{h} k_F l. \quad (3.45)$$

で表される。フェルミ波数 k_F と平均自由行程 l を使って表す場合には、電子のエネルギー分散が放物線か直線かにかかわらず2次元電気伝導度は同じ表式となる。

3.2 局在

3.2.1 弱局在

Drude の公式やボルツマン方程式による電気伝導度の導出は半古典的なものである。つまり、電子の波動関数の位相を考慮していない。室温付近など比較的高温の領域ではそれで十分だが、低温になると波動関数の位相が重要な役割を担う。電子の波動関数が干渉を起こすことで弱局在が生じる。図3.1に、電子が複数回散乱されて k から $-k$ の状態に遷移した様子を示す。図の上下で散乱ポテンシャルは同じだが、散乱を受ける順番が逆になっている。系が十分低温であるため、フォノン散乱の確率が少なく、 k から $-k$ の状態になるまで位相を保ち続けるとする。Aの散乱振幅とBの散乱振幅は時間反転対称性がある場合、同じ値をとる。これによって散乱が強められ、量子干渉がない場合よりも伝導度が小さくなる。これを弱局在と呼ぶ。スピン軌道相互作用が強い系では、Aの散乱振幅とBの散乱振幅は大きさが同じで逆符号となる。この場合、散乱が弱められ、量子干渉がない場合よりも伝導度が大きくなる。これを弱反局在と呼ぶ。弱(反)局在による伝導度 σ への補正 $\delta\sigma$ は同じ形で書け、

$$\delta\sigma = \frac{e^2 \alpha p}{2\pi^2 \hbar} \ln T. \quad (3.46)$$

ここで、 T は温度、 α は弱局在で1、反弱局在の場合は $-\frac{1}{2}$ をとる。 p は位相緩和時間を $\tau_\phi \propto T^{-p}$ で表したときの定数で、フォノン散乱では2、電子-電子散乱では1をとる。実際の系では、同じ形で表される電子-電子相互作用による補正も加わり、

$$\delta\sigma = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \left(\alpha p + 1 - \frac{3}{4} F \right) \ln T. \quad (3.47)$$

に従う。 F はクーロン遮蔽の強さを表す定数で、1に近いほど遮蔽が強く、0に近いほど弱い。

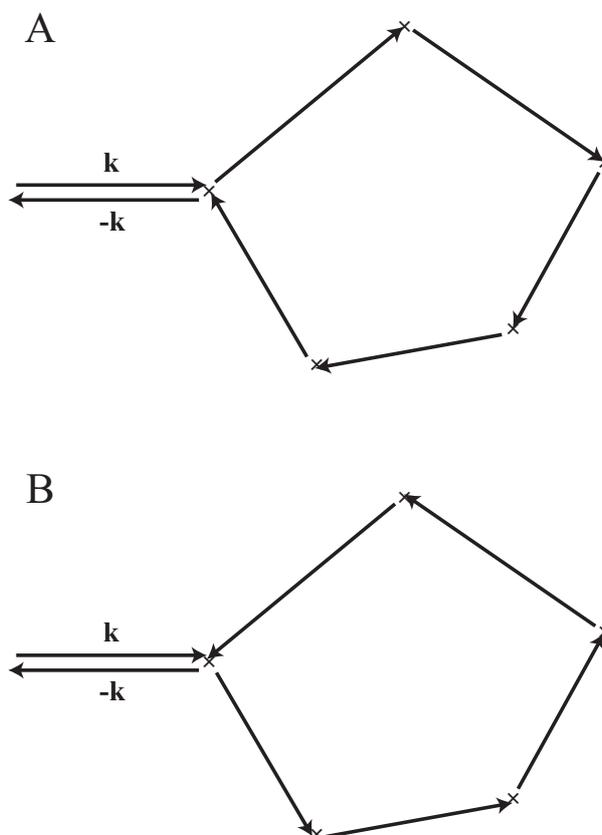


図 3.1: (反)弱局在で考慮する散乱。×は散乱体。

3.2.2 強局在

乱れが強くなると状態は局在するようになる。この状態での伝導は局在したサイトから別のサイトへフォノンから熱エネルギーを得て飛び移るように伝導するホッピング伝導となる。状態の局在を表す典型的な長さ、局在長を ξ とする。伝導度は R の距離だけ離れた、エネルギーが ΔE だけ異なるサイトへ飛び移る確率に比例するはずである。

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (3.48)$$

そのようなホッピングが許されるサイトはどれだけ離れた場所にあるのかを考える。少なくとも1個見つければよいので、3次元系を考えて、今局在しているサイトの半径 R 以内にちょうど1個サイトがあると考え。この場合、次の関係式を満たす。

$$N(E_F)\Delta E \times \frac{4}{3}\pi R^3 = 1. \quad (3.49)$$

$N(E_F)$ はフェルミエネルギーでの状態密度である。これを解けば

$$\Delta E = \frac{3}{4\pi N(E_F)R^3}. \quad (3.50)$$

これは遠くを探せば探すほど小さなエネルギー差のサイトが見つかるということである。逆に近くで妥協すると大きなエネルギー差のサイトにホッピングしなくてはならない。しかし、ホッピ

ングする確率は近いほうが大きい。ここにホッピングする確率とエネルギー利得の競合が起きる。伝導度 (式 (3.48)) を最大にするには距離を

$$R = \left(\frac{9\xi}{8\pi k_B T N(E_F)} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.51)$$

とすればよい。したがって、

$$\sigma \propto \exp(-A/T^{1/4}) \quad (3.52)$$

となる (A は適当な定数)。同様に 2 次元系では

$$\sigma \propto \exp(-A/T^{1/3}). \quad (3.53)$$

ホッピングに最適な距離 (式 (3.51)) が温度によって変わるのでこれらは可変領域ホッピング (Variable Range Hopping, VRH) という。温度が高いと、エネルギーの差が大きいことの損は、ホッピング確率が小さくなる損に比べると小さくなる。ここでは常にエネルギー差が ΔE だけある最近接のサイトにホッピングする。そのため伝導度は

$$\sigma \propto \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (3.54)$$

となる。これを最近接ホッピング (Nearest Neighbor Hopping, NNH) と呼ぶ。

特定の状況では $N(E_F)$ が具体的に求まる。例えば Efros Shklovskii (ES) 型の VRH [45] ではフェルミ面付近で電子とホールが対生成するときクーロン引力を感じて束縛状態ができる。それに由来して

$$N(E) = \frac{d}{\pi} \left(\frac{4\pi\epsilon}{e^2} \right)^d |E - E_F|^{d-1}. \quad (3.55)$$

ここで ϵ は誘電率、 d は考えている系の次元である。これを式 (3.51) に入れて計算すると

$$\sigma \propto \exp(-A/T^{1/2}) \quad (3.56)$$

が得られる。VRH、NNH も合わせて強局在領域では伝導度が

$$\sigma \propto \exp(-A/T^p) \quad (3.57)$$

に従う。 $p = 1, 1/2, 1/3, 1/4$ はそれぞれ NNH、ESVRH、2 次元 VRH、3 次元 VRH に対応する。

3.3 Landauer 公式

Landauer 公式は弾道伝導の領域 ($L < v_F \tau$) での電気抵抗を与える。この領域では電気抵抗が長さに比例したり断面積に反比例したりしないため、電気抵抗率 (伝導度) が物質固有の値として与えられるということはない。ソースドレイン間に電位差 V を与えたときに生じる電流 I からコンダクタンス G がそのまま系を特徴づける物理量となり、それは物質には依らない値となる。

コンダクタンスを導くために図 3.2(a) に示すモデルを考える。左右に電子浴がある。電子浴では電子が熱平衡に達しておりフェルミ分布 $f(E - \mu) = \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{E - \mu}{k_B T}\right]}$ で状態が分布してい

る。ここで k_B はボルツマン定数、 T は電子浴の温度、 μ はフェルミエネルギーである。2つの電子浴はリードで接続されその途中に散乱体が存在する。以下簡単のため左右の温度は同一とし、電子の運動方向は1次元に限る。ただし、左右のフェルミエネルギーは異なることがある。まず、左の電子浴から湧き出し、リード途中の散乱体を透過し、右の電子浴へ移動する電流 I_L を求める。

$$I_L = -2e \int_0^\infty f(\epsilon(k) - \mu_L)(1 - f(\epsilon(k) - \mu_R))\mathcal{T}(\epsilon(k))v(k)\frac{dk}{2\pi}. \quad (3.58)$$

$\epsilon(k)$ は波数 k の電子が持つエネルギー、 $v(k) = \frac{d\epsilon(k)}{\hbar dk}$ は群速度、 $\mathcal{T}(E)$ はエネルギー E の電子が散乱体を透過する確率である。先頭の2はスピン自由度を考慮しているための因子である。また、電流は左から右に流れる方向を正とする。上式の $f(\epsilon(k) - \mu_L)(1 - f(\epsilon(k) - \mu_R))$ はパウリの排他律に由来するもので、左から右へ電子が移動するのは左の占有された状態から右の占有されていない状態へ移るときに許されることを意味する。電流に寄与するのは正の向きに運動する電子のみなので正の波数にわたって積分を行う。同様の考えによって右の電子浴からの電流が

$$I_R = +2e \int_0^\infty f(\epsilon(k) - \mu_R)(1 - f(\epsilon(k) - \mu_L))\mathcal{T}(\epsilon(k))v(k)\frac{dk}{2\pi}. \quad (3.59)$$

で表される。観測される電流は2つの和で

$$I = I_L + I_R \quad (3.60)$$

$$= 2e \int_0^\infty (f(\epsilon(k) - \mu_R) - f(\epsilon(k) - \mu_L))\mathcal{T}(\epsilon(k))v(k)\frac{dk}{2\pi} \quad (3.61)$$

$$= \frac{2e}{h} \int (f(\epsilon - \mu_R) - f(\epsilon - \mu_L))\mathcal{T}(\epsilon)d\epsilon \quad (3.62)$$

と書ける。最後の行の変形には $v(k)dk = d\epsilon/\hbar$ を用いた。 $\mu_R = \mu_L$ ならば $I = 0$ となる。もし、左の電子浴の電位を V とすると $\mu_R = \mu_L + eV$ となって有限の電流が流れる (図 3.2(b))。電流を求めるために系の温度は $T = 0$ とする。このときフェルミ分布関数はヘヴィサイドの階段関数を使って $f(E) = H(-E)$ となるため、

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_L + eV} \mathcal{T}(\epsilon)d\epsilon. \quad (3.63)$$

$eV \ll \mu_L$ の条件が成り立っていれば、

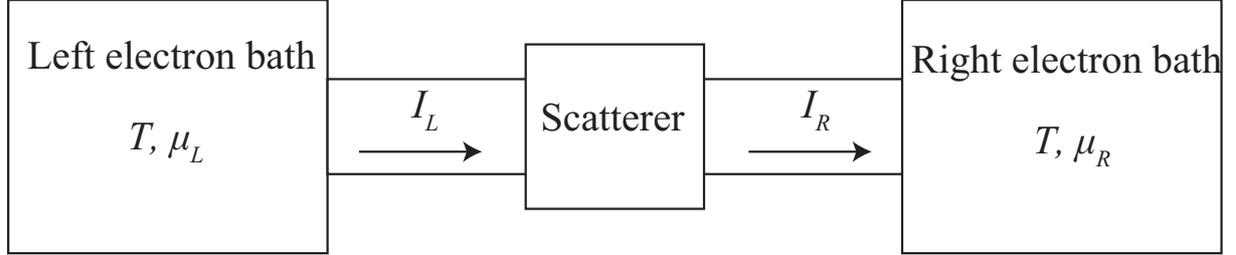
$$I = \frac{2e^2V}{h} \mathcal{T}(\mu_L) \quad (3.64)$$

$$G = \frac{I}{V} \quad (3.65)$$

$$= \frac{2e^2}{h} \mathcal{T}(\mu_L). \quad (3.66)$$

これは Landauer 公式のもっとも簡単な表現である [46, 47]。式中に現れる e^2/h は抵抗の逆数の次元を持つ定数で $3.87 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ に等しく、抵抗に直すと約 $25.8 \text{ k}\Omega$ に相当する。フェルミエネルギーでの透過率と量子伝導度とスピン自由度の積でコンダクタンスが表されることが分かる。注目すべきは、自然界の普遍的な定数のみによってコンダクタンスの大きさが特徴づけられていることと完全透過 $\mathcal{T} = 1$ の場合であっても有限の抵抗が存在することである。実際、量子ホール効果相の試料端の伝導チャンネルや量子ポイントコンタクトにおいては完全透過が実現し、系の詳細によらずコンダクタンスの値が $\frac{2e^2}{h}$ の整数倍に量子化される [48, 49]。

(a)



(b)

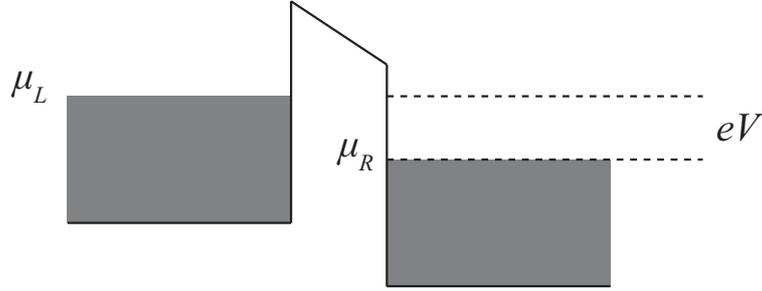


図 3.2: (a) 系のモデル。左右に電子浴がありリードでつながれている。リードの途中には何らかの散乱体がある。(b) 左右の電子浴の状態分布。

Landauer 公式は 2 次元、3 次元系にも拡張ができる。例えば散乱体が y 軸に沿う形で存在する 2 次元系で x 方向に流れる電流を考える。また、電子状態は等方的でエネルギー $\epsilon = \epsilon(k)$ は波数の大きさ $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ だけに依存するとする。 $\mu_R = \epsilon(k_F), \mu_L = \epsilon(k_F) + eV, eV \ll \mu_R$ を仮定して、

$$I = 2e \int_0^\infty \frac{dk_x}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{dk_y}{2\pi} (f(\epsilon - \mu_R) - f(\epsilon - \mu_L)) \mathcal{T}(k_x, k_y) v(k_x, k_y) \quad (3.67)$$

$$\approx -\frac{2e^2 V}{h} \int_0^\infty dk_x \int_{-\infty}^\infty \frac{dk_y}{2\pi} \frac{df}{dE}(\epsilon - \mu_L) \mathcal{T}(k_x, k_y) \frac{\partial \epsilon}{\partial k_x} \quad (3.68)$$

$$\approx \frac{2e^2 V}{h} \int_0^\infty dk_x \int_{-\infty}^\infty \frac{dk_y}{2\pi} \delta(\epsilon - \mu_L) \mathcal{T}(k_x, k_y) \frac{\partial \epsilon}{\partial k_x} \quad (3.69)$$

$$\approx \frac{2e^2 V}{h} \int_{-k_F}^{k_F} \frac{dk_y}{2\pi} \mathcal{T}(\sqrt{k_F^2 - k_y^2}, k_y). \quad (3.70)$$

透過率が定数の場合を考えると¹ [9]

$$G_{2D} = \frac{2e^2}{h} \frac{k_F}{\pi} \mathcal{T}. \quad (3.71)$$

¹透過率が波数に依存する場合にも、 $\int_{-k_F}^{k_F} \frac{dk_y}{2k_F} \mathcal{T}(\sqrt{k_F^2 - k_y^2}, k_y) \leq 1$ を改めてステップ透過率 \mathcal{T} とおけば式 (3.71) と同じ形で書ける。

このコンダクタンスの次元は $[\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$ であり、長さ当たりのコンダクタンスを表している。これは 2 次元で考えたときには散乱体が y 方向に伸びる線状のポテンシャル障壁を考えているためである。また、1 次元の Landauer 公式と異なり、コンダクタンスはフェルミ波数に依存するので、物質によって異なる値をとり、普遍的な定数とはならない。同様に考えれば 3 次元の場合には

$$G_{3D} = \frac{2e^2}{h} \frac{k_F^2}{4\pi} \mathcal{T}. \quad (3.72)$$

デルタ関数型ポテンシャル障壁を透過する放物線のバンド分散を持つ 2 次元電子系

次に具体的なモデルを立てて透過率を計算しコンダクタンスを導出する。まず、最も簡単なモデルである y 軸に沿った線状のデルタ関数型のポテンシャル障壁に散乱される 2 次元系を考える。Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \right] \psi(x, y) = E\psi(x, y) \quad (3.73)$$

において、ポテンシャル $V(x, y) = V_0\delta(x)$ とおく。 $x = 0$ (y 軸) を境界として領域 I ($x < 0$) と領域 II ($x > 0$) に分け、それぞれの領域で波動関数を次の形に定める。

$$\psi_I(x, y) = e^{ik_x x + ik_y y} + r e^{-ik_x x + ik_y y} \quad (x < 0) \quad (3.74)$$

$$\psi_{II}(x, y) = t e^{ik_x x + ik_y y} \quad (x > 0). \quad (3.75)$$

$k_x > 0, k_y$ は波数で、実数とする。 r, t はそれぞれ反射係数、透過係数である。エネルギーは $E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$ となる。 r と t は $x = 0$ での境界条件から求まる。確率流密度の連続性から波動関数は $x = 0$ で連続である。すなわち、

$$1 + r = t. \quad (3.76)$$

さらに $x = 0$ を含む微小区間で式 (3.73) を積分することにより次の条件が課されていることが分かる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial \psi_{II}}{\partial x} \Big|_{x=+0} - \frac{\partial \psi_I}{\partial x} \Big|_{x=-0} \right) + V_0 \psi_I(0, y) = 0 \quad (3.77)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(i t k_x e^{ik_y y} - (i k_x - i r k_x) e^{ik_y y} \right) + V_0 t e^{ik_y y} = 0. \quad (3.78)$$

式 (3.76), (3.78) を連立させて解くことで係数が

$$t = \frac{1}{1 + i\alpha} \quad (3.79)$$

$$r = -\frac{i\alpha}{1 + i\alpha} \quad (3.80)$$

$$\alpha = \frac{mV_0}{\hbar^2 k} \quad (3.81)$$

と求められる。透過率 $\mathcal{T} = |t|^2$ なので、式 (3.70) に代入して

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-k_F}^{k_F} \frac{dk_y}{2\pi} \frac{1}{1 + \frac{m^2 V_0^2}{\hbar^4 (k_F^2 - k_y^2)}} \quad (3.82)$$

$$= \frac{2e^2}{h} \frac{k_F}{\pi} T_{Quad} \left(\frac{mV_0}{\hbar^2 k_F} \right). \quad (3.83)$$

ただし、透過率に相当する T_{Quad} は

$$T_{Quad}(x) = 1 - \frac{x^2}{2\sqrt{1+x^2}} \ln \frac{\sqrt{1+x^2}+1}{\sqrt{1+x^2}-1} \quad (3.84)$$

で定義される関数である。概形は図 3.3 に示す。デルタ関数の係数 V_0 が小さい、有効質量 m が小さい、フェルミ波数 k_F が大きい場合に $x \rightarrow 0$ となり、透過率が高く、1 に近づく。 $x \gg 1$ で $\frac{2}{3x^2}$ に漸近する。

ポテンシャル障壁を透過する 2 次元 Dirac 電子系

次に Dirac 電子系のように直線的な分散を持つ 2 次元電子系のポテンシャル障壁に対する透過特性を調べる。詳細は他文献で議論されている [50,51]。Dirac 電子系のハミルトニアンは、 2×2 成分の行列で次のように表される。

$$H = \begin{pmatrix} 0 & i\hbar v_F k_- \\ -i\hbar v_F k_+ & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.85)$$

ただし、 $k_{\pm} = k_x \pm ik_y = ke^{i\theta}$ とする。2 成分の意味は、例えばグラフェンでは副格子の自由度に対応し、3 次元トポロジカル絶縁体の表面状態ではスピン自由度に対応する。エネルギーと固有関数はそれぞれ

$$E_{\pm} = \pm \hbar v_F k \quad (3.86)$$

$$\psi_{\pm}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm ie^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}. \quad (3.87)$$

ポテンシャル障壁は次の形のもの考える。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ -eV & (0 < x < d) \\ 0 & (x > d) \end{cases} \quad (3.88)$$

すなわち、 $0 < x < d$ の幅 d の領域だけ周囲より電位が V だけ高い状況である。 $\mathbf{k} = (k_x, k_y) = (k \cos \theta, k \sin \theta)$ の状態を入射波として、波動関数 ψ を次のように書く。

$$\psi(\mathbf{x}) = e^{ik_x x + ik_y y} \begin{pmatrix} 1 \\ ie^{i\theta} \end{pmatrix} + r e^{-ik_x x + ik_y y} \begin{pmatrix} 1 \\ -ie^{-i\theta} \end{pmatrix} \quad (x < 0) \quad (3.89)$$

$$= a e^{iqx + ik_y y} \begin{pmatrix} 1 \\ -ie^{i\phi} \end{pmatrix} + b e^{-iqx + ik_y y} \begin{pmatrix} 1 \\ ie^{-i\phi} \end{pmatrix} \quad (0 < x < d) \quad (3.90)$$

$$= t e^{ik_x x + ik_y y} \begin{pmatrix} 1 \\ ie^{i\theta} \end{pmatrix} \quad (x > d) \quad (3.91)$$

r, a, b, t は複素数の係数である。ここでは、 $|V|$ が十分に大きいために障壁外では n 型、障壁内では p 型になっていると仮定している。したがって、 $-eV - \hbar v_F \sqrt{q^2 + k_y^2} = \hbar v_F k$ を満たし、 $\tan \phi = \frac{k_y}{q}$

である。境界条件として $x = 0, d$ で各成分が連続であるという条件を課すと r, a, b, t に関する 4 元連立方程式が得られ、それを解くと

$$T = |t|^2 \quad (3.92)$$

$$= \frac{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}{\sin^2 qd(1 - \sin \theta \sin \phi)^2 + \cos^2 qd \cos^2 \theta \cos^2 \phi}. \quad (3.93)$$

これが、Dirac 電子系のポテンシャル障壁に対する透過率である。特徴をよりよくとらえるために、ここで $|V| \rightarrow \infty$ の極限をとる。このとき、 $q \rightarrow \frac{e|V|}{\hbar v_F}$ 、 $\phi \rightarrow 0$ となるため、

$$T \sim \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \chi + \cos^2 \chi \cos^2 \theta} \quad (3.94)$$

$$\chi = \frac{e|V|d}{\hbar v_F}. \quad (3.95)$$

注目すべきは $|V| \rightarrow \infty$ の極限をとっても透過率 T の値は振動するだけで 0 に収束しない点である。放物線的な分散を持つ系の透過率が、ポテンシャル障壁の高さ無限大の極限で 0 に収束するのは対照的である (式 (3.79))。障壁の高さを大きくしても透過率が 0 に収束せず、ある領域ではむしろ $|V|$ が大きくなると透過率が大きくなる。直観に反するこの現象は Klein Paradox と呼ばれ、これに伴うトンネル現象そのものは Klein Tunneling と呼ばれる Dirac 電子系に特有の現象である。

以上の結果を用いてポテンシャル障壁の伝導率を導出する。透過率の式 (3.93) を伝導度の式 (3.70) に代入して、

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta k_F \cos \theta}{2\pi} \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \chi + \cos^2 \chi \cos^2 \theta} \quad (3.96)$$

$$= \frac{2e^2}{h} \frac{k_F}{\pi} T_{Dir}(\chi). \quad (3.97)$$

ここに登場する T_{Dir} は透過率に相当し次のような関数である。

$$T_{Dir}(\chi) = \frac{1}{\cos^2 \chi} - \frac{\tan^2 \chi}{\cos \chi} \ln \left| \cot \frac{\chi}{2} \right|. \quad (3.98)$$

$\chi = n\pi (n = 0, 1, \dots)$ で最大値 1 をとり、 $\chi = (n + \frac{1}{2})\pi (n = 0, 1, \dots)$ で最小値 $\frac{2}{3}$ をとる周期 π の関数である (図 3.3)。

3.4 スピン軌道相互作用が強い系の電子状態

3.4.1 相対論的量子力学

電子のようなスピン 1/2 の粒子は次の Dirac 方程式で記述される。

$$(E - c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} - \beta m_0 c^2) \Psi = 0. \quad (3.99)$$

ここで Ψ は 4 成分ベクトル、 $\boldsymbol{\alpha}$ の 3 成分と β は 4×4 行列で次のように表される。

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_i \\ \sigma_i & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (3.100)$$

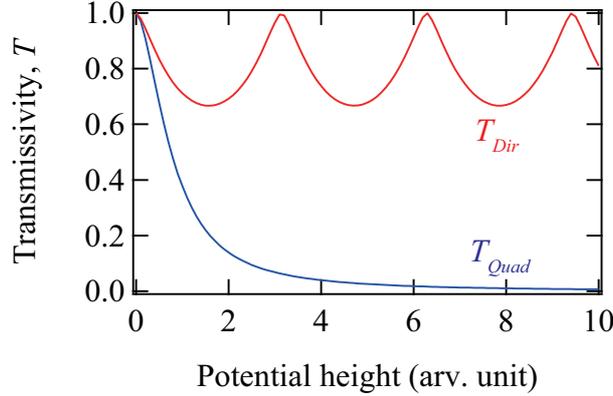


図 3.3: 透過率のポテンシャル障壁高さ依存性。青色は放物線的分散の2次元電子系での値 T_{Quad} (式(3.84))。赤色は Dirac 電子系での値 T_{Dir} (式(3.98))。

上式の σ_i は Pauli 行列で、

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.101)$$

である。この表現を使えば、式(3.99)の第2項第3項を移項して、両辺に係る演算子を二乗し再び移項することで

$$(E^2 - c^2 p^2 - m_0^2 c^4) \Psi = 0 \quad (3.102)$$

のように相対論的であることがあらわになる。むしろ Dirac 方程式はそのような要請のもとで作られた方程式である。

次に4成分ベクトルである Ψ を2つの2成分ベクトル u_1 と u_2 に分解して Dirac 方程式の性質を見ていく。式(3.100)を参考にすると式(3.99)は

$$\begin{pmatrix} E - m_0 c^2 & -c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ -c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & E + m_0 c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (3.103)$$

と書きかえられる。まず正エネルギー解 $E > 0$ を考える。このとき式(3.103)の第2行に注目すれば u_2 について解くことができ、

$$u_2 = \frac{c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{E + m_0 c^2} u_1. \quad (3.104)$$

これを式(3.103)の第1行に代入すると

$$\frac{E^2 - p^2 c^2 - m_0^2 c^4}{E + m_0 c^2} u_1 = 0 \quad (3.105)$$

より、運動量 p のときのエネルギーが $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$ と求まる。すなわち、エネルギー $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$ の電子の解は

$$\Psi = \begin{pmatrix} u_1 \\ \frac{c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{E + m_0 c^2} u_1 \end{pmatrix}. \quad (3.106)$$

注目すべきは u_1 に関して一切条件を課していないことである。つまり、エネルギーと運動量の定まった状態に対して2つの自由度があることになる。これはスピン $1/2$ の上向きスピン状態と下向きスピン状態に対応づけられる。同様に負のエネルギー解も考えることができ、エネルギー $E = -\sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$ に対して、

$$\Psi = \begin{pmatrix} \frac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}}{E-m_0c^2}u_2 \\ u_2 \end{pmatrix} \quad (3.107)$$

が解となる。

エネルギーと運動量の関係式が2次式であることから、正のエネルギー解と負のエネルギー解が存在する。負のエネルギー解をどのように解釈するかは非常に重要な問題である。負のエネルギー準位の存在を認めてしまうと最小エネルギー準位が存在しなくなり、電子は光子の放出を繰り返して際限なく低い準位に落ちてしまう。しかしながら、負のエネルギー解を物理的に意味のないものとして捨ててしまうこともできない。負のエネルギー解がなければ解全体の集合が完全系を作らなくなり、相対性理論の根幹である因果律を破ってしまう [52]。Diracはこの問題を解決すべく次のように考えた。つまり、真空とは負のエネルギー準位がすべて電子により占有されている状態であり、フェルミ粒子である電子は負のエネルギー準位に際限なく落ちていくことはないと考えた。このように考えると最低準位の問題も因果律の問題も解決される。さらに次のような現象が起こりうるということが示唆される。 $2m_0c^2$ 以上のエネルギーをもつ光子が、運動量 p 、エネルギー $E = -\sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$ の状態を占めていた電子を正エネルギー準位に励起することがあるだろう。そのときに観測されるのは、励起された電子だけでなくその電子が元いた準位とは逆の性質をもつ正孔、つまり電荷 $+e$ 、運動量 $-p$ 、エネルギー $-E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$ をもつ質量 m_0 粒子である。その粒子はのちに確認され、陽電子として知られている。

Dirac 方程式では Schrödinger 方程式のときと同様に $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}$ 、 $E \rightarrow E - qV$ の置き換えを行うことで電磁場中を運動する電荷 q の運動を扱うことができる。電磁場中、電荷 $-e$ の電子の運動は下の方程式で記述される。

$$\begin{pmatrix} E + eV - m_0c^2 & -c\boldsymbol{\sigma}\cdot(\mathbf{p} + e\mathbf{A}) \\ -c\boldsymbol{\sigma}\cdot(\mathbf{p} + e\mathbf{A}) & E + eV + m_0c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (3.108)$$

一般にこれを解くのは難しいので、非相対論的な近似のもとで計算を進める。エネルギー E を静止エネルギー m_0c^2 とそこからのずれ ε の和で表すと、式 (3.108) が

$$(\varepsilon + eV)u_1 - c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}u_2 = 0 \quad (3.109)$$

$$-c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}u_1 + (\varepsilon + eV + 2m_0c^2)u_2 = 0 \quad (3.110)$$

のように変形される。非相対論的極限では $\varepsilon, eV \ll m_0c^2$ なので式 (3.110) の括弧中の ε, eV は無視して

$$u_2 = \frac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}}{2m_0c^2}u_1. \quad (3.111)$$

この式を式 3.109 に代入して $(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{B}) = \mathbf{A}\cdot\mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma}\cdot(\mathbf{A}\times\mathbf{B})$ 、 $[p_i, A_j] = -i\hbar\frac{\partial A_j}{\partial x_i}$ などの公式を使えば

$$\varepsilon u_1 = \left[\frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2}{2m_0} - eV + \frac{e\hbar}{2m_0}\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{B} \right] u_1 \quad (3.112)$$

$$= H_{non}u_1 \quad (3.113)$$

が非相対論的な極限での Dirac 方程式として得られる。ここで $B = \nabla \times A$ である。この方程式は電磁場中の Schrödinger 方程式にスピンによる磁気モーメントの項を加えたものと等価である。

前の段落で無視した ε と eV を 1 次で取り入れて

$$u_2 = \frac{1}{2m_0c} \left(1 - \frac{eV}{2m_0c^2} - \frac{\varepsilon}{2m_0c^2} \right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (3.114)$$

として式 (3.109) に代入すると次の方程式が得られる。

$$\varepsilon u_1 = \left[H_{non} - i \frac{e\hbar}{4m_0^2c^2} \nabla V \cdot \mathbf{p} - \frac{e\hbar}{4m_0^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \right] u_1 \quad (3.115)$$

$$= (H_{non} + H_{dar} + H_{so}) u_1. \quad (3.116)$$

$H_{dar} = -i \frac{e\hbar}{4m_0^2c^2} \nabla V \cdot \mathbf{p}$ は Darwin 項で、電子のジグザグ運動によるポテンシャルへの補正と解釈される。 $H_{so} = -\frac{e\hbar}{4m_0^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p})$ はスピン軌道相互作用項である。式 (3.112) 右辺第 3 項と見比べると、 $B_{eff} = -\frac{1}{2m_0c^2} (\nabla V \times \mathbf{p})$ が実効的な磁場として働いていることが分かる。これは高速で動く電子が静止しているような慣性系から見ると電場が磁場として観測されるためと理解される。ポテンシャル V を原子核からのクーロンポテンシャルと考えると、原子核の電荷、すなわち原子番号が大きい元素ほど大きなスピン軌道相互作用を与える。実際 Hg, Tl, Pb, Bi などの重元素が含まれる系ではスピン軌道相互作用が物性に大きくかかわっている。

3.4.2 Rashba 効果

ポテンシャル V が対称な形をしているときはスピン軌道相互作用 H_{so} の平均は 0 になる。しかし、結晶構造が対称性をもたない時や、表面近傍などではポテンシャルの対称性が破れており有限のスピン相互作用が働く。それによってバンドがスピン偏極することがあり、Rashba 効果と呼ばれる。空間反転対称性がある場合は電子のエネルギーは波数 k に対して $E(k, \uparrow) = E(-k, \uparrow)$ という関係があり、時間反転対称性に由来する $E(k, \uparrow) = E(-k, \downarrow)$ と合わせて $E(k, \uparrow) = E(k, \downarrow)$ のようにスピンに関して縮退している。一方、空間反転対称性が破れると一般に $E(k, \uparrow) \neq E(-k, \uparrow)$ なので、時間反転対称性があると $E(k, \uparrow) \neq E(k, \downarrow)$ となりスピンに関する縮退が解ける。Rashba 効果は半導体ヘテロ接合 [53]、Au, Bi など重金属の清浄表面 [54–57]、Bi/Ag(111) などの表面合金 [58] で確認されている。

図 3.4 は光電子分光 (ARPES) で観測した Au(111) の表面電子状態である [55]。放物線バンドのスピン縮退が解けて波数方向にバンドが分裂する典型的な Rashba 効果が表れている。この典型的な振る舞いは、2 次元自由電子に式 (3.116) のスピン軌道相互作用項 H_{so} を加えたラシュバハミルトニアンで記述できる。

$$H = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + H_{so} \quad (3.117)$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e\hbar^2}{4m_0^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{k}) \quad (3.118)$$

V はポテンシャルで、一様電場 E を考えると $V = -E \cdot x$ となる。多くのバルク結晶のように空間反転対称性がある場合には電場が特定の方向を向くことは許されないので $V = 0$ でありスピン軌道相互作用は無効になる。しかし結晶表面では表面垂直な z 軸に関して反転対称性が破れてい

るので、電場の z 成分 E_z が有限になることが許される。このときの $V = -E_z z$ を式 (3.118) に代入すれば [59]、

$$H = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \alpha_R \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{e}_z \times \mathbf{k}). \quad (3.119)$$

ここで $\alpha_R = \frac{e\hbar^2 E_z}{4m_0^2 c^2}$ は Rashba 効果の大きさを表す Rashba 係数、 \mathbf{e}_z は表面垂直なベクトルである。エネルギー E はこのハミルトニアン固有値である。

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2) & \alpha(-k_y - ik_x) \\ \alpha(-k_y + ik_x) & \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2) \end{pmatrix} \Psi = E\Psi. \quad (3.120)$$

これは容易に解けてエネルギー E 、固有ベクトル Ψ 、スピンの向き $\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$ はそれぞれ

$$E_{\mathbf{k},\pm} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} \pm |\alpha_R| |\mathbf{k}|, \quad (3.121)$$

$$\Psi_{\mathbf{k},\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm \text{sgn}(\alpha_R) i e^{i\phi} \end{pmatrix}, \quad (3.122)$$

$$\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle_{\mathbf{k},\pm} = \pm \text{sgn}(\alpha_R) \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.123)$$

ここで ϕ は $\mathbf{k} = (k \cos \phi, k \sin \phi)$ で定義される。波数方向に分裂したバンドや、スピンの向きが面内成分のみで波数に垂直であることなどをこのモデルで説明することができる。

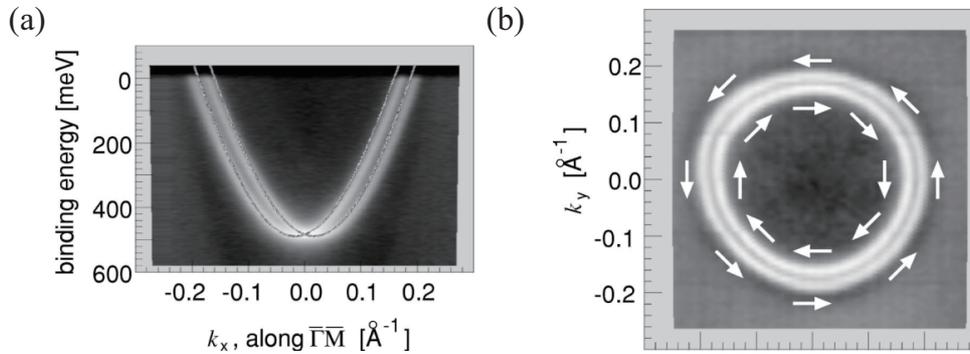


図 3.4: Au(111) 清浄表面の光電子分光測定の結果 [55]。(a) $\Gamma\bar{M}$ 方向の分散。放物線的なバンドが波数方向に分裂していて、スピンの向きに対応している。(b) フェルミ面の電子状態。Au(111) 清浄表面は外側が左回り、内側が右回りになるようなスピン構造をとる。

3.5 トポロジカル絶縁体

スピン軌道相互作用項の V を原子核のクーロンポテンシャル $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ とみなすと、式 (3.116) の H_{so} は軌道角運動量 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ とスピン角運動量 \mathbf{s} の結合で書ける。

$$H_{so} = \frac{Ze^3 \hbar}{8\pi\epsilon_0 m_0^2 c^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{s}. \quad (3.124)$$

この項を水素様原子のエネルギーに対する摂動として解くと、 p 軌道のように 0 でない角運動量をもつエネルギー準位が分裂する (図 3.5(a))。分裂の大きさは H_{so} の係数に比例するので、スピン軌道相互作用が非常に大きい系では図 3.5(b) のように p 軌道のエネルギーが s 軌道のエネルギーを上回ることがある。バンドのパリティの反転はトポロジカル不変量 $Z_2 = 0, 1$ に反映される [60–62]。フェルミエネルギーがギャップ内にあるとき、 $Z_2 = 0$ の物質はトリビアルな通常の絶縁体であるのに対し、 $Z_2 = 1$ の物質はトポロジカル絶縁体と呼ばれる。トポロジカル絶縁体は従来の絶縁体とは一線を画した性質があり、現在最も盛んに研究されている分野の一つである。

トポロジカル絶縁体の特徴は数多くあるが、重要なのは金属的かつスピン偏極した表面状態を有することである。厳密には、異なる Z_2 をもつ物質の界面にスピン偏極した界面状態が現れる (真空の Z_2 は 0)。3 次元トポロジカル絶縁体の場合はスピン偏極した金属的な 2 次元の表面状態が、2 次元トポロジカル絶縁体の場合にはスピン偏極した金属的な 1 次元のエッジ状態が現れる。バルクはバンドギャップが開いた絶縁体であるため、トポロジカル絶縁体は表面もしくはエッジのみに伝導チャンネルをもつ [2, 63]。これはトポロジカル不変量がトポロジカルな量で、連続的な変形の下では不変であることに由来する。図のようにトリビアル絶縁体からトポロジカル絶縁体に移るには境界でギャップを閉じるという不連続な変形を経なければならない。スピン偏極していることもトポロジカル絶縁体の特徴であるが、トリビアルな物質であってもラシュバ効果があればスピン偏極する。ただし、ラシュバ効果では右回りと左回りのスピン偏極フェルミ面が対になっているのに対し、トポロジカル絶縁体表面状態のフェルミ面は右回りまたは左回りのみという違いがある。詳しい解説は付録で行う。

3.5.1 2次元トポロジカル絶縁体

2次元トポロジカル絶縁体の実験は主に HgTe/CdTe 量子井戸系で行われている。図 3.6(a) に HgTe および CdTe のバルクのバンド分散を示す。 Γ_6 は p 軌道からなるライトホール、ヘビーホールバンド、 Γ_7 がスプリットオフバンド、 Γ_8 は s 軌道からなるバンドである。HgTe はスピン軌道相互作用が大きいのでバンドが反転し、 s 軌道バンドの上に p 軌道バンドが来る。BHZ 模型はこの状況を再現するために生まれたもので、量子井戸にしたものは 2次元トポロジカル絶縁体となる。しかも膜厚を調整することで量子井戸のエネルギー準位を変調し、自明な絶縁体にもできる。

2000 年代後半に HgTe の量子井戸の作成が技術的に可能になり精力的に研究が進められた。図 3.6(c) は HgTe/CdTe のホールバーでの非局所抵抗測定の結果である [63]。トポロジカル絶縁体でない膜厚のときには伝導度が小さいが、トポロジカル絶縁体のときにはバルク電子密度を 0 にしても量子伝導度 e^2/h の整数倍や分数倍のコンダクタンスが得られている。これはエッジに局在した金属状態が存在するためであると解釈される。またコンダクタンスの大きさは Landauer 公式で透過率 $T = 1$ としたときの値であり、散乱なく高い透過率で数 μm 以上弾道伝導していることが分かる。これもまたトポロジカル絶縁体の性質と関連がある。2次元トポロジカル絶縁体のエッジ状態には、上向きスピンの電子は正の方向に進む状態だけ、下向きスピンの電子は負の方向に進む状態だけが存在する (付録を参照)。エネルギーを保ったままの弾性散乱を起こすとすれば同じ大きさの運動量で逆向きの状態だけが許される。しかしそれはスピンの反転が必要であり、磁場や磁性体が存在しない系では起こり得ない。したがって、2次元トポロジカル絶縁体のエッジチャンネルは高い透過率を持つ。逆に、磁場の存在下ではコンダクタンスが量子化されないことも確認されている [63]。

HgTe/CdTe は試料の調整に難があり、最近ではより簡単に作成できる AlSb/InAs/GaSb/AlSb 量子井戸系が新たな 2次元トポロジカル絶縁体として研究が進展している [64–66] この系はスピン

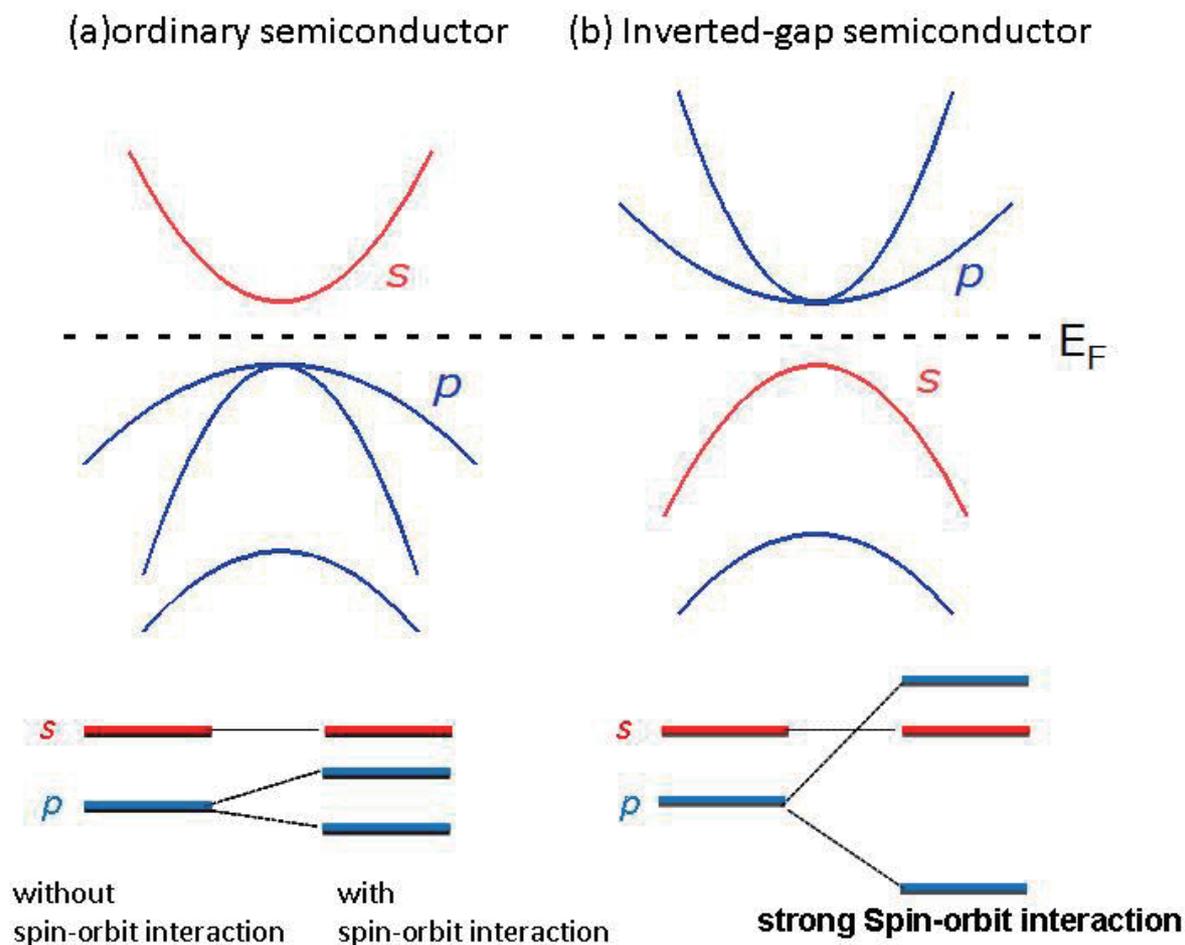


図 3.5: (a) スピン軌道相互作用が弱い時、(b) スピン軌道相互作用が強い時のエネルギー準位 (下段) およびバンド分散 (上段)。

軌道相互作用が強い系ではないが、真空準位から測ったとき InAs の伝導帯の下端 (p 軌道) が GaSb の価電子帯の上端 (s 軌道) より低い位置にあるためバンド反転が実現している。理論的には Bi の単バイレイヤー相が 2 次元トポロジカル絶縁体であると予言されている [67]。Free-standing なものは得られていないが、 Bi_2Te_3 などの基板上に基板と相互作用した状態で存在することは確認されている [39]。また STS によってエッジに局在した状態があることも明らかになっているが [68]、量子化されたコンダクタンスなどによる輸送現象としては確認されていない。2 次元トポロジカル絶縁体は数多くの理論が提唱されているものの、実現できる系が限られており後述する 3 次元トポロジカル絶縁体と比較すると研究の進展が遅れている。そのため、実現可能な 2 次元トポロジカル絶縁体の探索の努力が行われている。

3.5.2 3 次元トポロジカル絶縁体

原子構造と電子構造

3 次元トポロジカル絶縁体は V 属金属の合金 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ で初めて報告された [69]。Bi も Sb も単体結晶は半金属だが、混合比を変えていくと L 点 T 点などでのエネルギー準位が変化し $0.04 < x < 0.22$

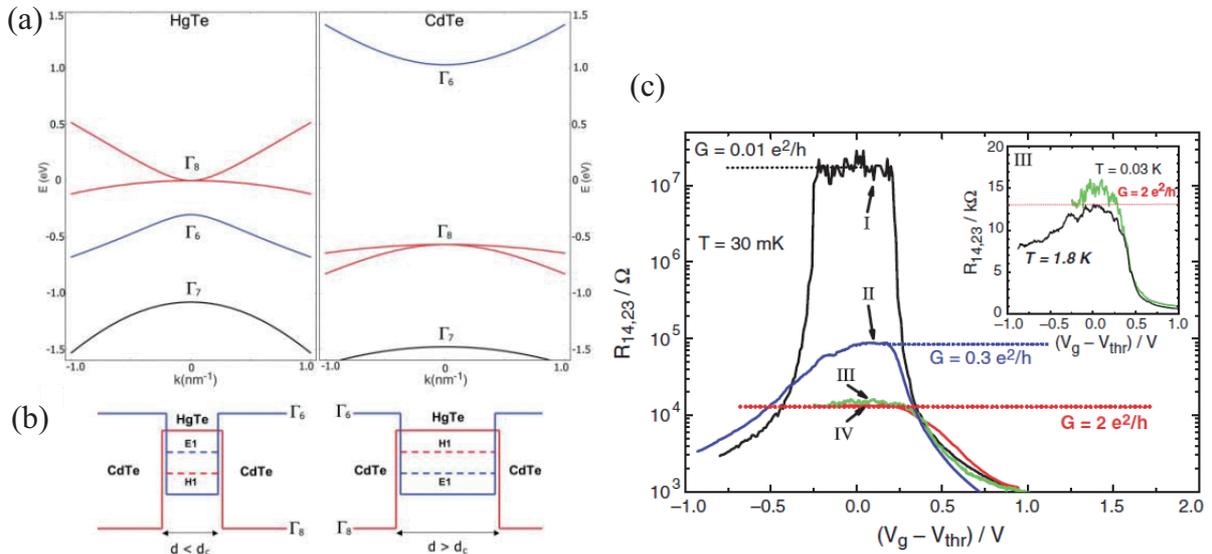


図 3.6: (a)HgTe および CdTe のバルクのバンド分散。(b)HgTe を CdTe で挟んだ量子井戸におけるエネルギー準位。E1 と H1 はそれぞれ (a) の Γ_6 と Γ_8 にそれぞれ対応する。膜厚を変えることでバンド反転の有無を変調できる [2]。(c)HgTe/CdTe 量子井戸に現れる 2 次元電子系の抵抗測定 [63]。バンド反転がない場合 (I) は抵抗が非常に大きい、バンド反転がある場合 (II-IV) に抵抗が量子化される。

の範囲でギャップ中にフェルミ準位があることが知られていた [70]。絶縁相のときのトポロジを理論的に調べると非自明な系である可能性が指摘されていた [62]。Bi_{1-x}Sb_x がトポロジカル絶縁体であることの証明は角度分解光電子分光法 (ARPES) によるフェルミ面のマッピングによって行われた [69, 71]。トポロジカル絶縁体は奇数個の TRIM においてバンドのパリティが反転している。それに対応して $\bar{\Gamma}$ 点から \bar{M} 点に至るまでに奇数個の表面状態バンドがフェルミ準位を横切る。実際 Bi_{1-x}Sb_x(111) には 5 本の表面状態がフェルミ準位を横切っていることが確認され、トポロジカル絶縁体であることが確認された。

Bi₂Se₃ や Bi₂Te₃ は現在最も盛んに研究されている 3 次元トポロジカル絶縁体といえる。Bi_{1-x}Sb_x と比べるとバンドギャップが大きいうえでフェルミ面の形状が単純であり、薄膜単結晶問わず作成が容易である利点がある。Bi₂Se₃ や Bi₂Te₃ はテトラジマイト型と呼ばれる共通の結晶構造をとる (図 3.7(a)) [72]。組成式は A₂B₃ (A=Bi, Sb; B=Te, Se) で、B の三角格子と A の三角格子とが順番に積層した 5 原子層 (Quintuple Layer, QL) を単位として積層構造をとる。積層する方向は c 軸である。積層した原子が下の層の原子がなす三角形の重心と重なるいわゆる ABC 型積層を行う (菱面体構造、図 3.7(b)(c))。原子の c 軸垂直方向の位置は 3 原子層おきに繰り返されるので、 c 軸方向の繰り返し単位は 1QL ではなく 3QL となる。QL 内の結合はイオン結合と共有結合の両方の性質を持つ [73]。その一方で QL 間の結合は弱い Van der Waals 結合であるため容易にへき開し、数 QL 単位で単結晶から剥離可能である [74, 75]。

Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ はただ 1 つの金属的な表面状態を $\bar{\Gamma}$ 点近傍に持つ。ARPES では図 3.8(a)(c) のような Dirac-cone 型の表面状態が確認されている [3, 4]。理論的に予想される分散と同じであり、のちにスピン分解 ARPES ではスピン偏極が予想されるとおりに観測された [76–78]。Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ は本来 0.1 eV 程度のバンドギャップを持つ絶縁体であるが、多数の Se 欠損もしくは Te 欠損のた

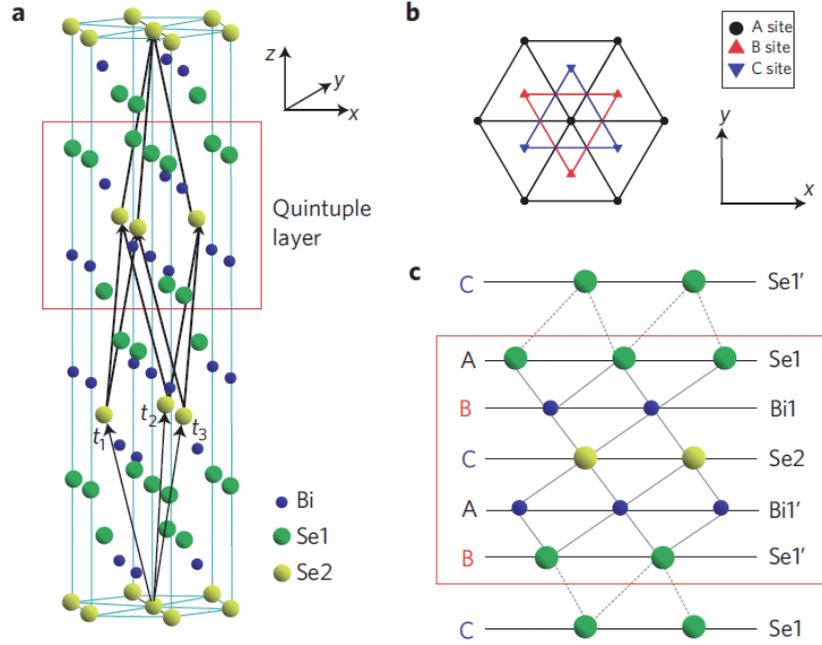


図 3.7: (a) 代表的なテトラジマイト型結晶、 Bi_2Se_3 の結晶構造。(b) 上から見た図。(c) 横から見た図 [72]。

め多数の電子がドーピングされて伝導帯少し上にフェルミ準位がある (図 3.8)。この状態は表面ではなくバルクに広がって分布する状態であり、トポロジカル表面状態の特性を観測する上でバルク伝導の寄与が大きなバックグラウンドとなってしまふ。そのため、欠損を少なくする工夫やホールドーピングによる補償によってフェルミエネルギーがバルクのバンドギャップ内にある、すなわち表面状態だけがフェルミ準位にかかるようにし、トポロジカル表面状態の寄与を大きくする試みが続けられている [79–81]。

Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 とともに似通った特徴を持つトポロジカル絶縁体であるが、フェルミ面の形状の違いを見出すことができる。 Bi_2Se_3 のフェルミ面はほぼ円形である (図 3.8(b))。しかし、 Bi_2Te_3 のフェルミ面は歪んだ六角形のような形状をしている (図 3.8(d))。この形状の違いはトポロジカル表面状態のハミルトニアンに波数に関して 3 次の項を導入することで説明できる。3 次元トポロジカル絶縁体の表面状態における最も単純な形のハミルトニアンは、

$$H_{surf}(k_x, k_y) = \begin{pmatrix} 0 & i\hbar v_F k_- \\ -i\hbar v_F k_+ & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F (k_y \sigma_x - k_x \sigma_y). \quad (3.125)$$

ここに波数 3 次の項を追加することで修正されたハミルトニアン

$$H = \hbar v_F (k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) + \frac{\lambda}{2} (k_+^3 + k_-^3) \sigma_z \quad (3.126)$$

を考える [82]。ただし、 $k_{\pm} = k_x \pm i k_y$ である。このハミルトニアンの下では、エネルギーが

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{\hbar^2 v_F^2 k^2 + \lambda^2 k^6 \cos^2(3\theta)} \quad (3.127)$$

で表される。ただし、 $(k_x, k_y) = (k \cos \theta, k \sin \theta)$ とする。 $\lambda \neq 0$ のときに $\theta/3$ を周期とする異方性が生じることになる。これをフェルミ面の Warping と呼び、 Bi_2Te_3 のフェルミ面が六角形状に

なる理由である。さらに、修正されたハミルトニアンの特徴はスピンの z 方向が 0 でなく、周期 $2\pi/3$ で振動することである。(3.126) 式に σ_z が含まれていることから直観的にわかる。スピン分解 ARPES によって Bi_2Te_3 の表面状態が z 成分を持つことが確認されている [77, 78]。ただ、Warping は Bi_2Te_3 に特有の現象というわけではなく、単に v_F と λ 、フェルミ準位の大小の問題である。実際、Dirac 点に近いエネルギーでは Bi_2Te_3 のフェルミ面も円形に近く、 Bi_2Se_3 フェルミ面はわずかに Warping している [83, 84]。

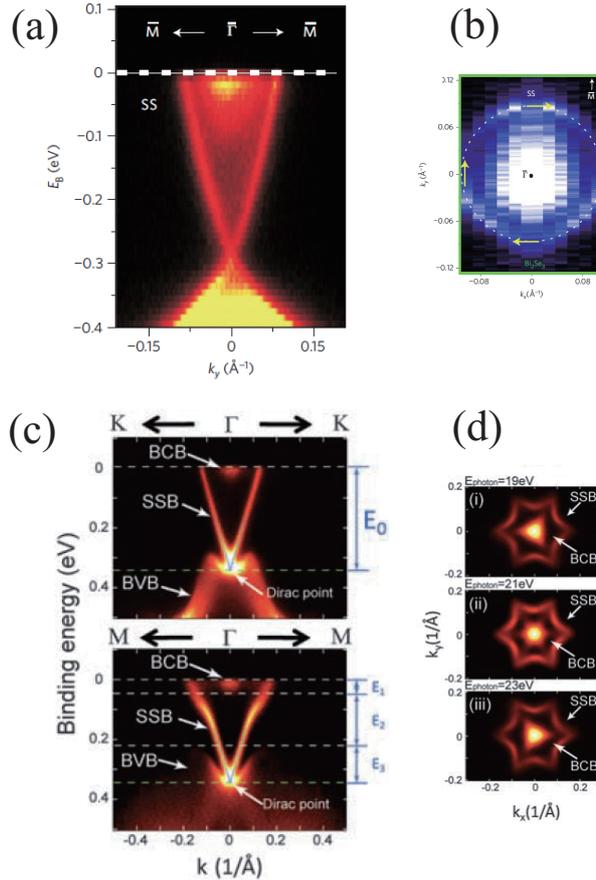


図 3.8: (a) Bi_2Se_3 単結晶の ARPES によるバンド分散。(b) その等エネルギー面 [3]。(c) Bi_2Te_3 単結晶の ARPES によるバンド分散。(d) 等エネルギー面 [4]。

トポロジカル表面状態は単結晶表面だけでなく薄膜でも観測されている。薄膜の場合、真空との境界(表面)およびその裏面(多くの場合基板との界面)の2か所に表面状態が出現する(図 3.9(a)(b))。薄膜の表面状態は、膜厚無限大の極限では単結晶試料表面と同一の状態が得られるが、膜厚を薄くしていくと表面と裏面の状態が混成してトポロジカルな状態でありながらギャップが導入される。 Bi_2Se_3 薄膜においては 5 QL 以下、 Bi_2Te_3 薄膜においては 1 QL 以下で表面状態と裏面状態の混成によるバンドギャップが生じている(図 3.9(c)(d)) ([85–87])。第一原理計算でも矛盾のない結果が出ている [88]。サイズ効果による金属的表面状態の消失は、トポロジカル相からトリビアール相への転移とは機構が異なる。例えば Bi_2Se_3 の場合、3 QL から 5 QL までの膜厚では Γ 点においてバンドのパリティの反転が生じているにもかかわらず、混成によって表面状態にギャップが開いている。2 QL 以下の膜厚ではそもそもバンド反転が生じておらず自明な絶縁体である [89]。

つまり、薄膜においては必ずしもトポロジカルな表面状態が金属的であるわけではない。輸送現象においては、トポロジカルに非自明か否かよりもギャップが存在することによって表面伝導の寄与が劇的に小さくなる現象が報告されている [90, 91]。

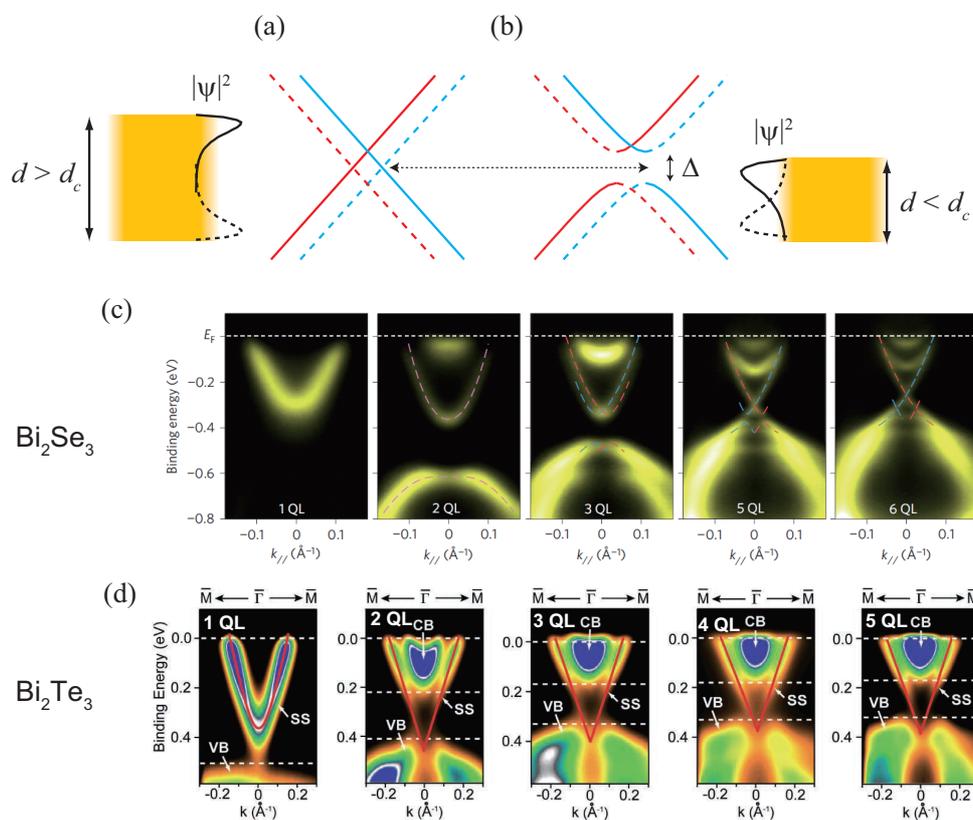


図 3.9: (a) 膜厚 d が臨界膜厚 d_c より厚いとき ($d > d_c$)、(b) 薄いとき ($d < d_c$) のディラックコーンの模式図。実線と破線はそれぞれ表面状態と裏面状態、赤と青はスピン偏極方向の違いを表す。波動関数の大きさ $|\Psi|^2$ も合わせて描いた。膜厚が小さいと表面状態と裏面状態が混成し、 Δ の大きさのギャップが開く。エネルギー方向に表面、裏面バンドが分裂しているのは表面裏面の電位差によるものである。(c) Bi_2Se_3 1-6 QL の ARPES 像 [85]。(d) Bi_2Te_3 1-5 QL の ARPES 像 [87]。

電子輸送

Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 などはトポロジカル絶縁体として注目される以前から、有望な熱電材料として研究が進められていた。単結晶や厚さ数十 nm 以上の薄膜などについては比較的早い段階で詳細な電気伝導測定が行われている。 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 に共通する特徴として、文献ごとに報告される抵抗率の温度特性が異なることが挙げられる。例えば、 Bi_2Te_3 に関しては半導体的 ($\frac{d\rho}{dT} < 0$) であるもの [92, 93]、金属的 ($\frac{d\rho}{dT} > 0$) であるもの [94]、低温で金属的で高温で半導体的であるものがそれぞれ報告されていた (図 3.10(a) および文献 [95] 参照)。 Bi_2Se_3 でも同様の報告が存在する [96]。当時は、金属的な伝導は欠陥などに由来する縮退した電子によるものであり、試料に適切な処理をすることで完全な半導体的振る舞いをさせることができると考えられていた。トポロジカル絶縁体として認識されている現在ではこれらの振る舞いは次のように説明される。伝導度

は半導体としてのバルク由来の伝導度 σ_b とトポロジカル表面状態に由来する伝導度 σ_s の和で表されるとする。それぞれの温度依存性は

$$\sigma_b = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_g}{k_B T}\right] \quad (3.128)$$

$$\sigma_s = (a + bT)^{-1}. \quad (3.129)$$

ここで、 σ_0, a, b は定数、 E_g はバンドギャップである。 σ_b は $T = 0$ で 0、 T を増すごとに単調増加で σ_0 に近づく熱活性型の半導体的抵抗温度特性を示す。 σ_s は $T = 0$ で a^{-1} (残留抵抗)、 T が上昇すると伝導度は 0 に近づく典型的な金属的抵抗温度特性を仮定する。これらの仮定のもとでは、低温では表面状態の寄与が主要であり、高温ではバルクの寄与が主要になる。したがって、絶対零度からある温度までは金属的な温度特性を示し、それ以上の温度で半導体的な温度特性を示すことが説明できる。

2000 年代後半から現在にかけて、試料作成や微細加工など実験手法の進歩やトポロジカル絶縁体の概念の確立により、従来より精巧な測定が多く行われるようになった。特に多く行われるのは、トポロジカル絶縁体の薄膜や薄片を微細加工して電極やバックゲートを作成し、磁場と温度を変えて測定する手法である。電極を適当に設けることで試料の縦抵抗 (ρ_{xx}) と横抵抗 (ρ_{xy}) を得られる。縦抵抗の温度変化から局在現象や半導体キャリアの熱活性型励起を検出することができる。磁場を変えて縦抵抗を測定すると Shubnikov de Haas 振動や (反) 弱局在の検出ができ、横抵抗からはホール係数が得られる。系統的に解析することで、キャリア密度、フェルミ波数、散乱時間、有効質量などの定量的な評価が可能である。また、磁場をかける方向を変えることで 3 次元のバルク成分と 2 次元の表面成分を別々に切り分けて論じることにもできる [97, 98]。バックゲートはキャリアを誘起することでフェルミエネルギーの変調が行える。フェルミエネルギーの位置によって n-type を p-type に変えたり、バルク状態を横切らないようにしたりすることで伝導特性がどのように変わるかが研究されている。フェルミエネルギーがディラック点の位置にあるとき、抵抗が最大値をとることが報告されている [99–101] (図 3.10(b))。

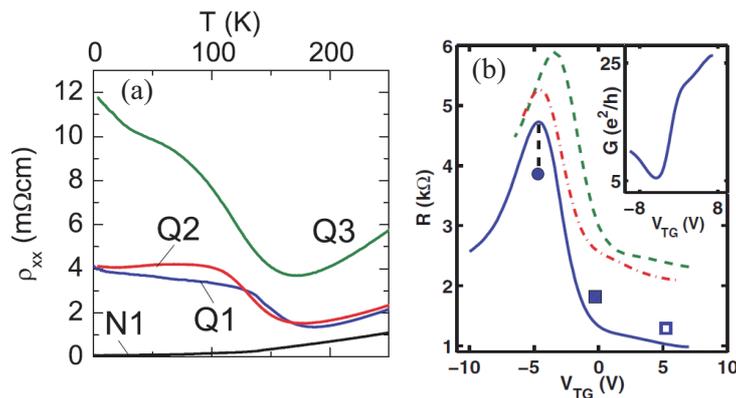


図 3.10: (a) Bi_2Te_3 薄膜の電気抵抗率温度依存性の例 [97]。Q3, Q2, Q1, N1 の順で電子密度が小さく、半導体的性質が強い (低温で抵抗が上昇する)。 (b) ゲート電圧変調による Bi_2Se_3 薄膜の抵抗率変化 [101]。

第4章 異方性トポロジカル絶縁体薄膜の電気伝導特性

4.1 背景

4.1.1 3次元トポロジカル絶縁体表面状態における散乱

3次元トポロジカル絶縁体の表面には、スピン偏極したディラックコーン状の分散を持つ表面状態が必ず存在する。スピン偏極の向きは運動量に垂直で、したがって図 4.1(a) に示すように渦を巻くヘリカルスピン構造と呼ばれる構造をとる。

このようなヘリカルスピン構造を持つ状態における電気伝導について考えてみる。系に電場を印加すると、古典的描像だとキャリアが電場によって加速され、適当な散乱時間のうちに散乱を起こし平均すれば運動量を失う。散乱の原因となるのは有限温度では電子格子相互作用(電子フォノン散乱)、絶対零度付近では不純物散乱が主となる。いずれにしてもこれらは時間反転対称な過程である。時間反転対称な過程では、正反対のスピンをもつ状態間での遷移確率は0となる。ところで、トポロジカル絶縁体表面では正反対の運動量を持つ電子は正反対のスピンをもつ。したがって、トポロジカル絶縁体表面では時間反転対称な過程によって正反対の運動量($k \rightarrow -k$)へ散乱されることはない。これがトポロジカル表面状態の特徴である、完全後方散乱の禁止である(図 4.1)。

トポロジカル絶縁体表面において完全後方散乱が禁止されていることは、STS/STMを用いたミクロスコピックな測定によって $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [6,102]、 Bi_2Se_3 [103]、 Bi_2Te_3 [104,105]、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ [7] などの系において検証されている。その性質はマクロスコピックな伝導にも表れるはずであるが、これまでそのような報告はない。

4.1.2 研究の目的

以上を踏まえ、本研究では原子ステップがトポロジカル絶縁体の電気伝導に対して及ぼす影響を調べる。そのために Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 薄膜を微傾斜 Si(111) の上に成長させ、特定の方向($\bar{\Gamma}\bar{K}$)に原子ステップが多く走るような薄膜を作成しその電気伝導異方性を測定した。第2章で述べたように、抵抗の異方性を測定するために正方4探針法 [23,106] を用いた。ステップ垂直方向の電気伝導はステップの抵抗と平坦なテラス部分の抵抗の寄与の合成であり、ステップ平行方向の電気伝導は主に平坦なテラスの寄与からなると仮定し、これをある種の参照試料とした。実際ステップの存在に起因する電気伝導異方性がみられ、その膜厚依存性などからトポロジカル表面状態のバンド分散が重要な影響を及ぼしていることを明らかにした。

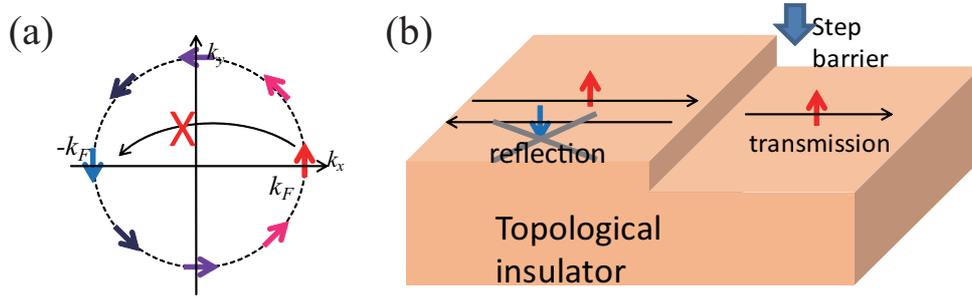


図 4.1: (a) 3次元トポロジカル絶縁体表面状態のフェルミ面の模式図。矢印はスピン偏極の向きを表す。矢印付きの円弧は完全後方散乱を表し、トポロジカル絶縁体表面では禁止される。(b) 実空間で見るトポロジカル絶縁体表面での後方散乱の禁止。

4.2 実験

基板には市販の Si(111)0.9° off($\bar{1}\bar{1}2$) (n-type, 抵抗率 $> 1.5 - 5.0 \Omega\text{cm}$) 微斜面ウエハーを用いた。類似する基板として逆方向の $\langle 11\bar{2} \rangle$ に傾いた基板も存在するが、ステップにおける原子の位置や結合が異なり、特にステップバンチングのしやすさをはじめとする性質が違うのでこちらは使用しない。ウエハーは $3 \text{ mm} \times 15\text{-}25 \text{ mm}$ の短冊状に切りだした後エタノールとアセトンで繰り返し洗浄する。超高真空チャンバーに入れてガス出しした後、通電加熱によるフラッシングを行う。フラッシングは5段階に分かれる。はじめに、30秒間 700°C に加熱しサンプル全体を予熱する。次に3秒間 1250°C で加熱し、酸化膜、蒸着膜の除去を行う。その後 1050°C で30秒維持する。この間に表面が微傾斜であることから生じる表面上の原子ステップが分散し、おおよそ等間隔に並ぶ [107]。ここで $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向に傾いた基板を使用しているとステップが凝集しステップバンチが生じる。さらに 850°C で30秒維持し、Si(111)- 7×7 の再構成が起こる。最後に、30秒かけて徐々に加熱電流を落とし室温に戻す。フラッシングの間の真空度は 10^{-8} Pa 台を保っている。図 4.2(a) にフラッシングを行った後の Si(111)- 7×7 表面の代表的な RHEED 写真を示す。

Si(111)- 7×7 上への薄膜成長は Bi_2Se_3 または Bi_2Te_3 によって異なるプロセスを採用した。 Bi_2Te_3 を成長させる場合、 250°C 程度に熱した Si(111)- 7×7 に Bi と Te の蒸着レート 1 : 20 以上の Te-rich 条件で同時に蒸着する [87, 108, 109]。一方、 Bi_2Se_3 の成長の際には、蒸着に先立って 400°C 程度に熱した Si(111)- 7×7 に Bi を 1 原子層 (ML) 蒸着して Si(111)- $\beta - \sqrt{3} \times \sqrt{3}/\text{Bi}$ を作成しておく。その後 250°C 程度に熱しつつ Bi と Se の蒸着レート 1 : 20 以上の Se-rich 条件下で同時蒸着すると質の良い Bi_2Se_3 エピタキシャル膜が成長する [110, 111]。RHEED パターンのスポットの鋭さから高品質な超薄膜が成長していることが確認される (図 4.2(b))。いずれも膜厚の較正は Si(111)- $\beta - \sqrt{3} \times \sqrt{3}/\text{Bi}$ が完成するまでの時間を Si 基準の 1ML ($= 7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) とし、それぞれの 1QL に必要な Bi の蒸着量 ($\text{Bi}_2\text{Te}_3: 1.20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3: 1.35 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) と比較して行った。

電気伝導測定は独立駆動型 4 探針 STM 装置で行った [11]。探針は 0.3 mm 径タングステン細線を KOH 水溶液で電解研磨したものを用いた。 Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 の膜厚依存性のデータは室温で測定したものである。1 QL と 3 QL 膜厚の Bi_2Te_3 薄膜抵抗の温度変化測定はいったん最低温に到達した後、昇温の過程で測定した。試料の超薄膜成長から電気伝導測定まですべてのプロセスは超高真空の同一チャンバー内で行われている。

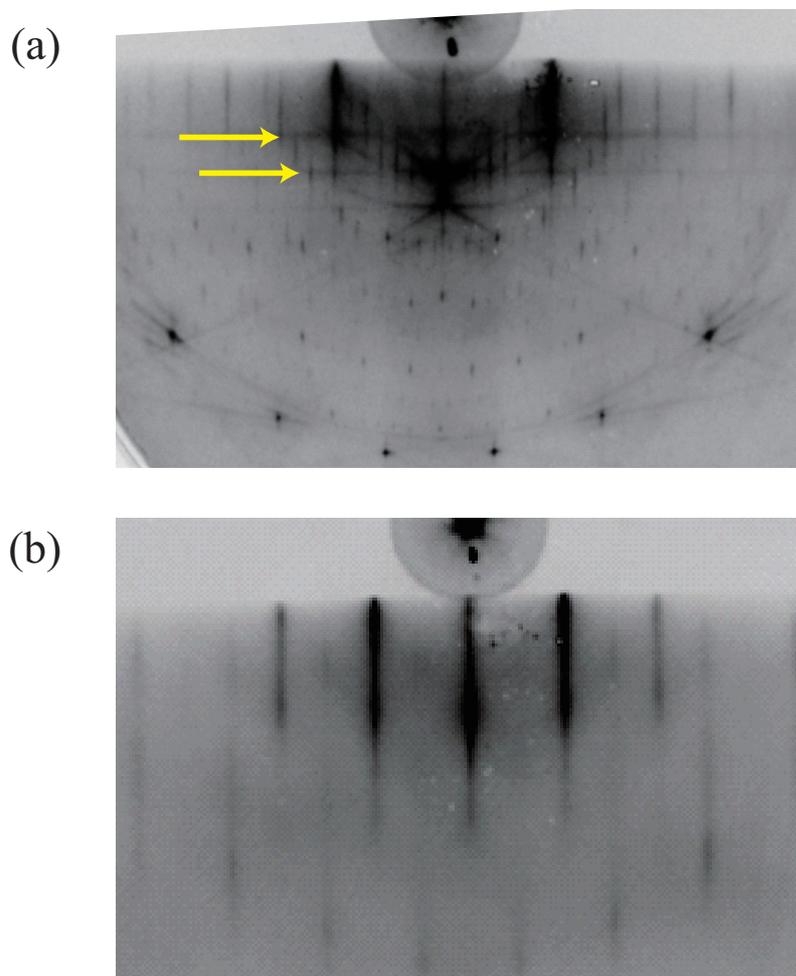


図 4.2: (a)Si(111)0.9° off $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ 上に形成された Si(111)-7×7 表面超構造の反射高速電子回折 (RHEED) パターン。電子線は $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向へ入射。矢印で示した水平方向に走る Kikuchi line は微斜面基板に入射したときに特有のものである。(b) その上に蒸着された Bi_2Se_3 薄膜の RHEED 像。

4.3 結果

4.3.1 膜厚依存性

正方 4 探針法では、図 4.3(a) の模式図のように、探針と試料との接触点が正方形を作るように配置する。隣り合う探針間に電流を流し、残りの 2 本の間の電位差をその電流で割ることで抵抗値が得られる。隣り合う探針の採り方は、電流電圧端子入れ替えの対称性を考慮して 2 通りある。もし、試料に異方性が存在しないならば、正方形の対称性により 2 通りの抵抗値は同じ値をとる。逆に異方性が存在すれば 2 つの抵抗値が異なる値をとる。図 4.3(b) に微斜面 Bi_2Se_3 試料で正方 4 探針法を行っているときの SEM 像を示す。左端の SEM 像では正方形の 1 辺がステップ方向と平行になるように探針を配置した。このとき、ステップに平行な方向に電流を流したときの抵抗は約 560 Ω (図中青色矢印)、垂直に流したときが約 900 Ω (図中黄色矢印) だった。電流を流す向き¹によって

¹以後、電流のソースからドレインに向かう向きを便宜的に電流の向きと呼ぶ。実際には電流は表面上を広がって流れるため、局所的には電流は様々な方向を向く。

異方性が見られた。異方性を定量的に評価するため、図 4.3(b) のように電流を流す向きをステップに対して様々な角度で行った。電気伝導の異方性軸 (この場合ステップが走る方向、図 4.3(a) 参照) に対して θ だけ電流の向きを傾けた正方 4 探針抵抗 $R(\theta)$ は (2.39) 式のようになる。ただし、 $\sigma_x \leftrightarrow \sigma_{\parallel}$ 、 $\sigma_y \leftrightarrow \sigma_{\perp}$ のように対応付ける。ここで、 σ_{\parallel} 、 σ_{\perp} はそれぞれステップに平行方向、垂直方向の 2 次元電気伝導度である。実際、図 4.3(b) に示すように探針で形作る正方形の角度を変えていくと抵抗値が変化していくことが確認された。図 4.4、4.5 にそれぞれ Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 の微斜面薄膜における正方 4 探針抵抗の角度依存性を示す。ここで角度はステップの方向 ($[\bar{1}\bar{1}0]$ 方位) と電流の向きがなす角として定義される。厚さ 2QL の Bi_2Te_3 試料では $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ 付近で抵抗が低く、 $\theta = 90^\circ$ で極大となる角度依存性が確認された。これは $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に走る原子ステップの存在が電子の輸送を妨げ、抵抗を生んでいるという先述のモデルと矛盾しない。全体的な角度依存性は (2.39) 式によってよく再現された (図 4.4(b))。このときのフィッティングパラメータから、ステップに対して平行な方向の伝導度が $\sigma_{\parallel} = 7.2\mu\text{S}$ 、垂直な方向の伝導度が $\sigma_{\perp} = 1.0\mu\text{S}$ と求められる。その伝導度の比 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ を異方性比と呼ぶことにすると 2QL では 7.2 である。図 4.4(a) には厚さ 9QL の Bi_2Te_3 の測定値を示す。 2QL のときよりも正方 4 探針抵抗の角度に対する依存性が小さく、ステップが電気伝導に与える影響が小さくなっていることが示唆される。この傾向は Bi_2Se_3 微斜面薄膜の場合にもあてはまる (図 4.5)。

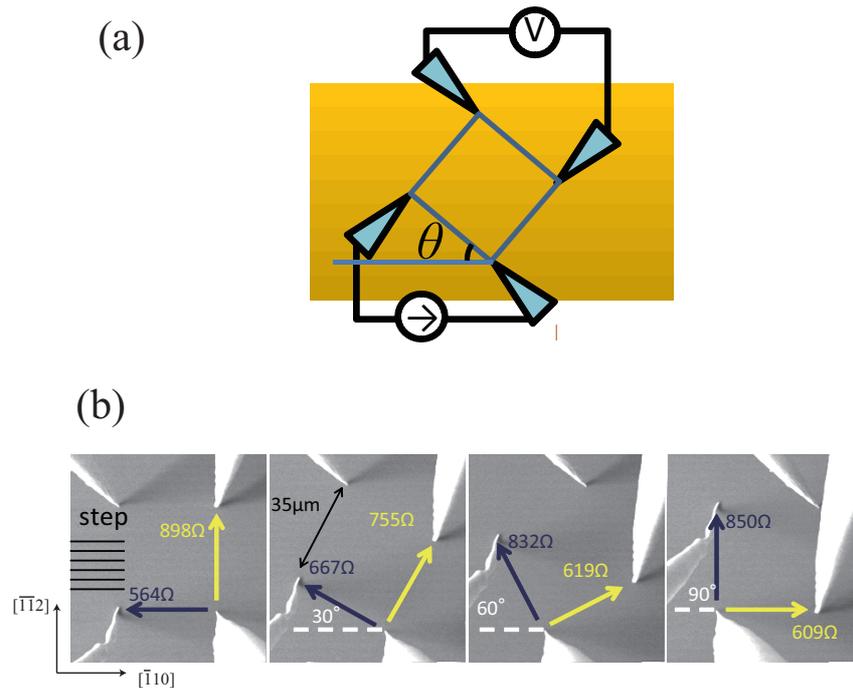


図 4.3: (a) 微斜面薄膜上での正方 4 探針測定の様式図。ステップが走る方向 $[\bar{1}\bar{1}0]$ と、2 本の電流端子を通る直線がなす角を θ と定義する。(b) 微斜面薄膜上 (厚さ 2QL の Bi_2Se_3) で正方 4 探針測定を行っているときの走査電子顕微鏡 (SEM) 像。ステップは水平方向に走る。矢印は 2 本の電流端子、数字は測定された抵抗値を表す。青色で表された抵抗値は左からそれぞれ $\theta = 0, 30, 60, 90^\circ$ の場合、黄色は左からそれぞれ $\theta = 90, 120, 150, 180^\circ$ の場合の抵抗値を示す。

上記の解析を Bi_2Se_3 および Bi_2Te_3 微斜面薄膜の各膜厚に対して行った。図 4.6(a) と図 4.7(a) に Bi_2Te_3 について、それぞれの (b) に Bi_2Se_3 についての結果を示す。おおよその傾向として、両者ともに膜厚の増加によって伝導度が増加していく。膜厚 d の薄膜の 2 次元電気伝導度 σ_{2D} は古

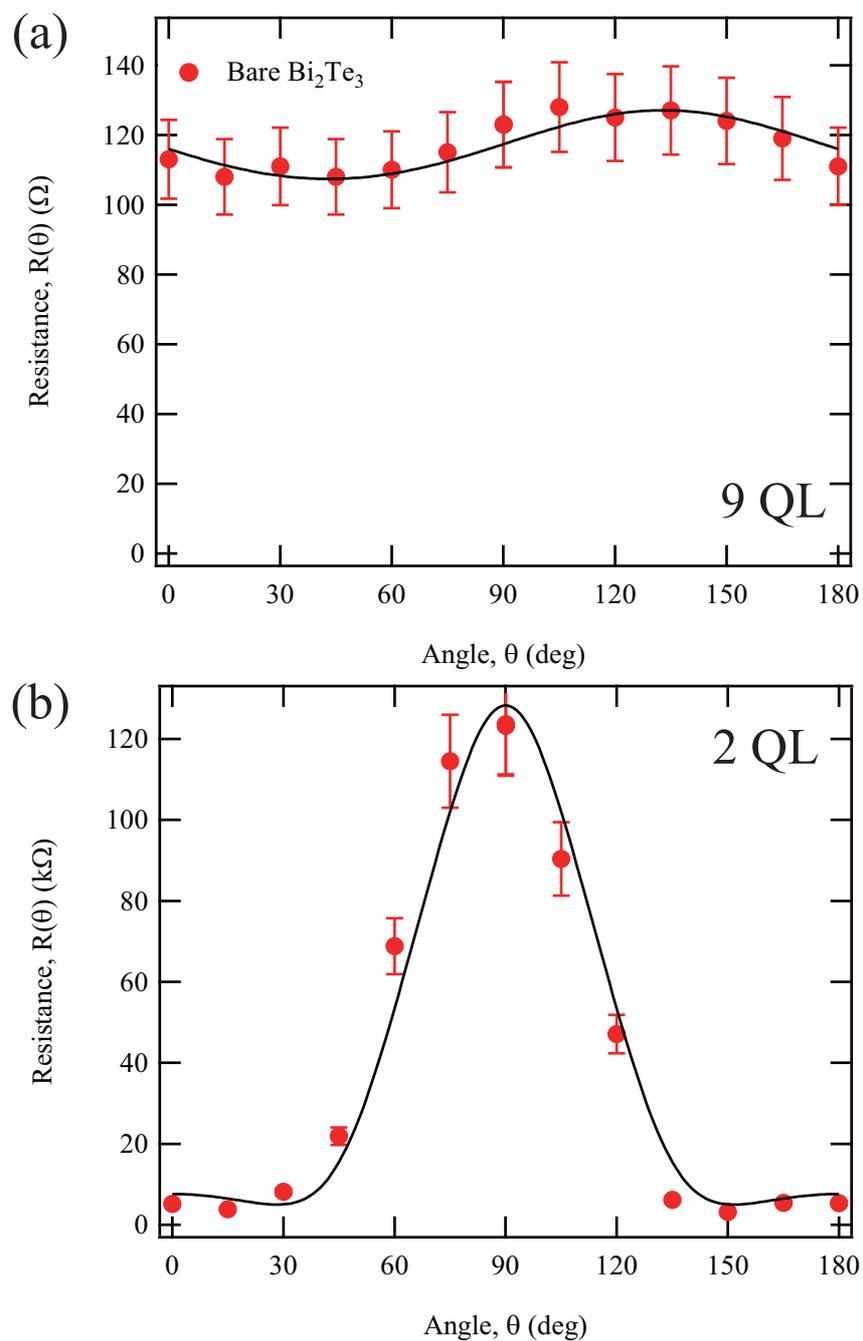


図 4.4: 正方 4 探針法の正方形とステップに沿う方向がなす角 θ に対する抵抗値 $R(\theta)$ の依存性。(a) 微傾斜 Si(111) 基板上的の 9 QL の Bi_2Te_3 薄膜での値。(b) 微傾斜 Si(111) 基板上的の 2 QL の Bi_2Te_3 薄膜での値。実線は (2.39) 式によるフィッティング曲線。

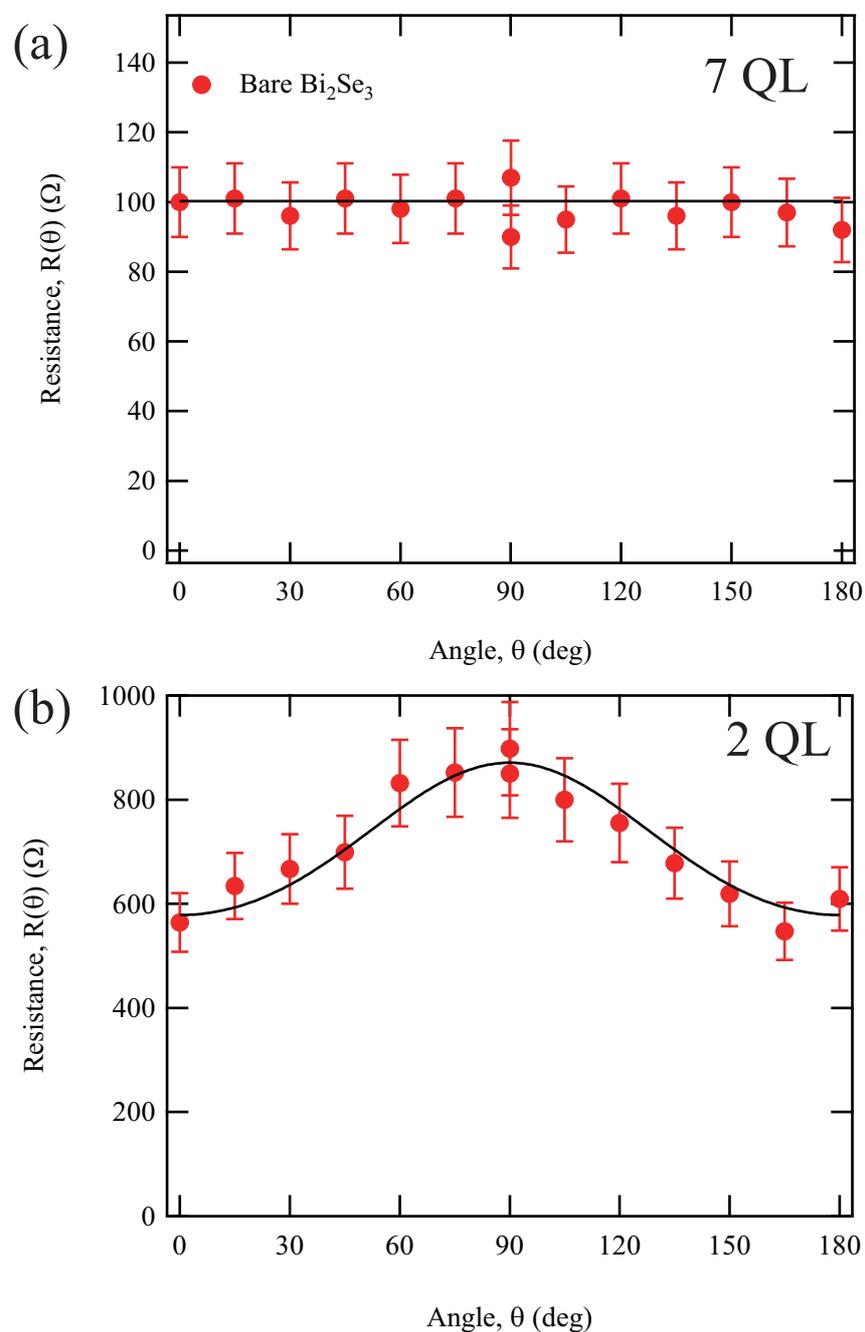


図 4.5: 正方 4 探針法の正方形とステップに沿う方向がなす角 θ に対する抵抗値 $R(\theta)$ の依存性。(a) 微傾斜 Si(111) 基板上の 7 QL の Bi_2Se_3 薄膜での値。(b) 微傾斜 Si(111) 基板上の 2 QL の Bi_2Se_3 薄膜での値。実線は (2.39) 式によるフィッティング曲線。

典型的には次の形で表される。

$$\sigma_{2D} = \sigma_b d. \quad (4.1)$$

ここでは σ_b は 3 次元伝導度で、物質に依存する定数であると考えられる。Bi₂Te₃ や Bi₂Se₃ に代表されるトポロジカル絶縁体にはスピン偏極した表面状態が存在する。この表面状態からの寄与を σ_s と表して (4.1) 式を修正した

$$\sigma_f = \sigma_b d + \sigma_s \quad (4.2)$$

を出発点とする。伝導度は膜厚に大きく依存しており、バルクの伝導が主要な寄与であることが示唆される。このモデルの下では、横軸に膜厚、縦軸に薄膜伝導度をとれば図 4.6(a)(b) の点線で表される直線によりフィッティングされる。しかし、実際の膜厚依存性は膜厚に比例というよりもむしろ下に凸になる曲線上に乗るように思われる。このことは図 4.8(a)(b) に示すように横軸に膜厚、縦軸に膜厚で除した薄膜伝導度 σ_{2D}/d をプロットすると顕著である。このようなプロットを行うと古典的描像では膜厚によらない定数 σ_{3D} の上に乗る。ところが、実際には膜厚が小さい領域では 3 次元伝導度は単調増加し、10QL 近くなると一定値に漸近している。膜厚の大きいところでの 3 次元伝導度は Bi₂Te₃ で 1200 Scm⁻¹、Bi₂Se₃ で 1500 Scm⁻¹ だった。これらの値は Bi₂Te₃ および Bi₂Se₃ 単結晶で報告されている値の範囲にある [112, 113]。結局、バルクの伝導度 σ_b は定数ではなく膜厚の関数 $\sigma_b = \sigma_b(d)$ であるといえる。

図 4.9(a) は、各膜厚のステップ平行、垂直方向の 2 次元伝導度の差をプロットしたものである。膜厚を増やすとあるところで数十 μS の有限な値で一定となり、さらに増やすと伝導度の差は大きくなっていった。2 方向で差が一定であるのに、2 次元伝導度自体は膜厚とともに大きくなっていくので、2 方向の伝導度の比 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ をとると膜厚が大きくなるに従って比は小さくなっていく (図 4.7(c)、図 4.9(b))。2 次元伝導度のステップ平行方向、垂直方向の差、比、いずれにおいても、同じ膜厚であれば Bi₂Te₃ のほうが Bi₂Se₃ よりも大きかった。

4.3.2 温度依存性

図 4.10(a) および図 4.11(a) は 3 QL と 1 QL それぞれの抵抗率温度依存性である。3 QL、1 QL とともに温度領域は 40 K 付近を境にして 2 つにわかれる。温度 $T > 40$ K の領域では両者ともに温度の増加とともに抵抗も増加する。5 QL [114]、10-50 QL [115] の Bi₂Te₃ 薄膜においても類似した振る舞いが報告されている。温度の増加で抵抗率が増加するのは金属における電子格子相互作用の寄与である。この領域では、一般に抵抗が

$$\rho(T) = \rho_0 + \gamma T \quad (4.3)$$

で書ける。 R_0 はフィッティングの切片であるが 0 K での抵抗率 $\rho(0)$ とは一致しなくてもよい。 γ は抵抗率の温度係数で、電子の有効質量 m 、ボルツマン定数 k_B 、電子密度 n を用いて

$$\gamma = \frac{2\pi m k_B}{\hbar e^2 n} \lambda \quad (4.4)$$

で表される。 λ は電子格子相互作用定数で、電子とフォノンとの結合の強さを表す無次元量である。実際に $T > 40$ K では温度に関する一次関数でよく再現される。3 QL ではステップ平行、垂直ともに $\gamma_{3\text{QL}} = 2.5 \text{ } \Omega\text{K}^{-1}$ の温度係数を持つ。1 QL ではステップ平行方向には $\gamma_{1\text{QL},\parallel} = 13 \text{ } \Omega\text{K}^{-1}$ 、垂直方向には $\gamma_{1\text{QL},\perp} = 48 \text{ } \Omega\text{K}^{-1}$ と異なる値を持つ。

$T < 40$ K の低温領域では 3 QL と 1 QL との間で異なるふるまいが見られた。3 QL では 0 K に近づくにつれ一定値に近づくふるまいが見られる。この一定値 $\rho(0)$ は残留抵抗で、不純物などの

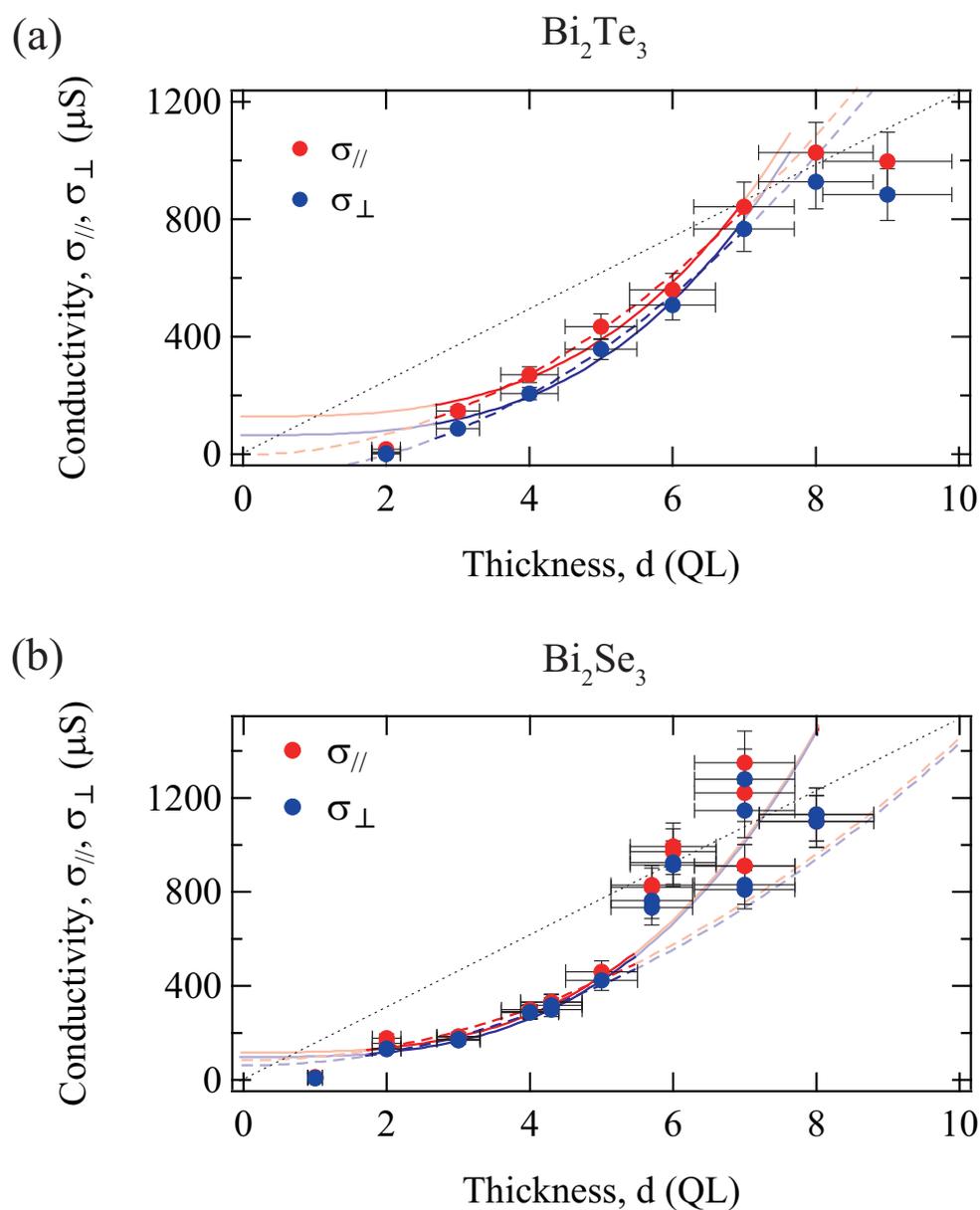


図 4.6: (a) Bi_2Te_3 、(b) Bi_2Se_3 の 2 次元電気伝導度の膜厚依存性。赤い丸がステップに対して平行方向、青い丸が垂直方向の値を示す。実線は Fishman-Calecki のモデル、破線は Fuchs-Sondheimer モデルによるフィッティング。赤と青の色の違いはそれぞれステップ平行方向と垂直方向の値に対するフィッティングを表す。色の濃い部分がフィッティング範囲を示す。点線は線型フィッティング。

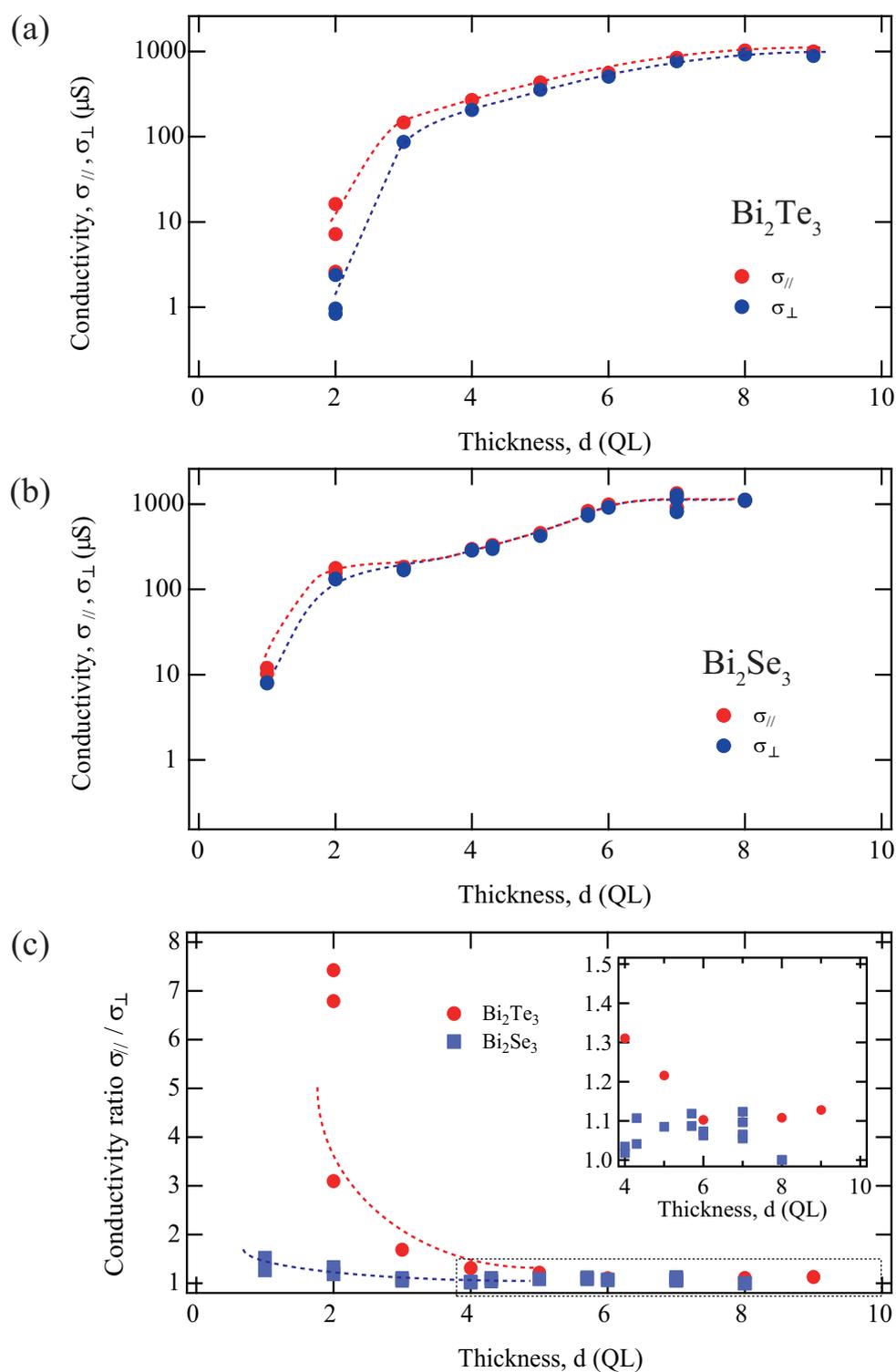


図 4.7: (a) Bi_2Te_3 、(b) Bi_2Se_3 の 2 次元電気伝導度 (対数スケール) の膜厚依存性。(値は図 4.6 と同一。)(c) 各膜厚での異方性比 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = \rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ 。赤色の丸が Bi_2Te_3 、青色の四角形が Bi_2Se_3 の値。挿入図は黒色点線で囲まれた領域の拡大図。

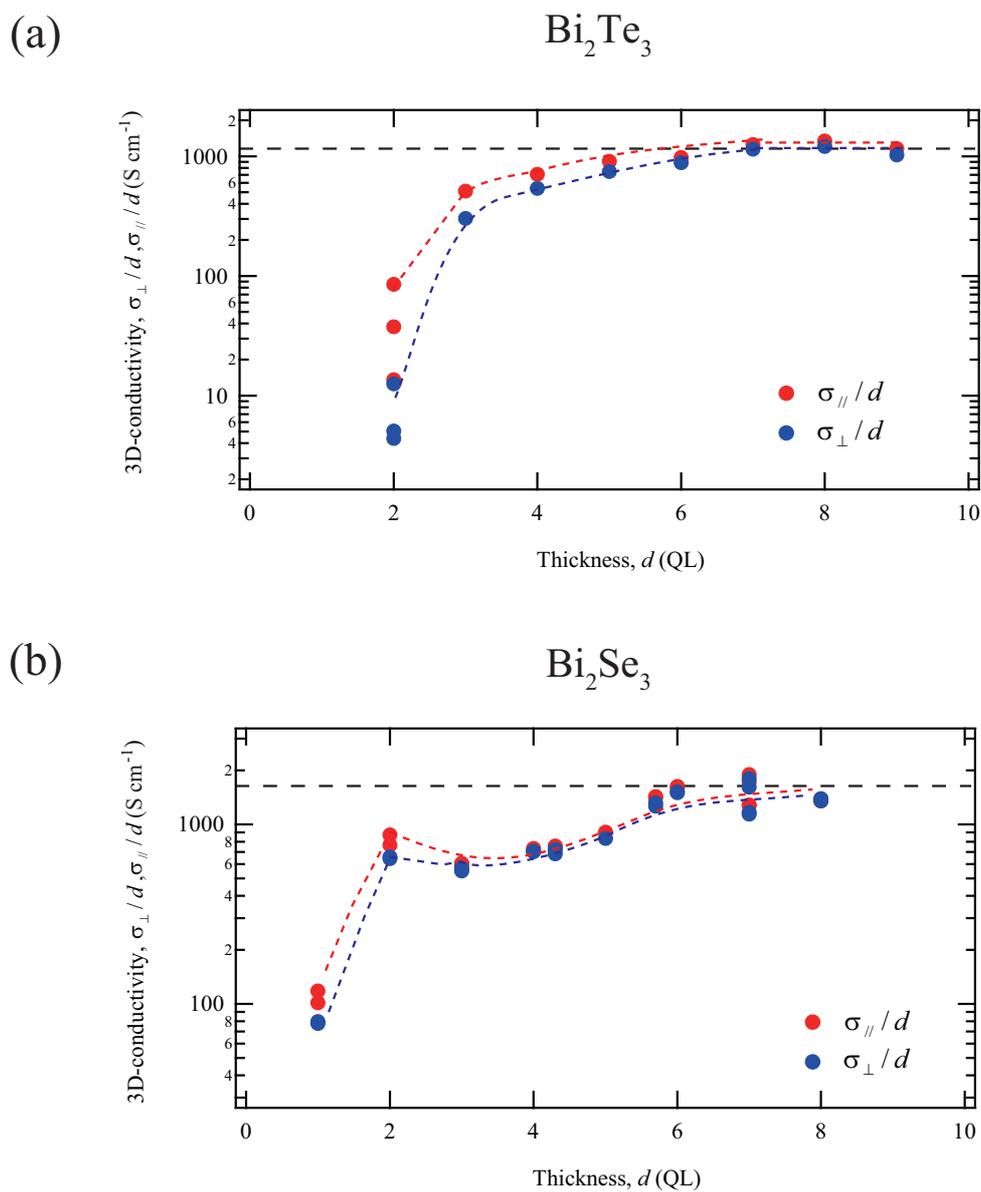


図 4.8: (a) Bi_2Te_3 、(b) Bi_2Se_3 の 3 次元電気伝導度の膜厚依存性。赤い丸がステップに対して平行方向、青い丸が垂直方向の値を示す。

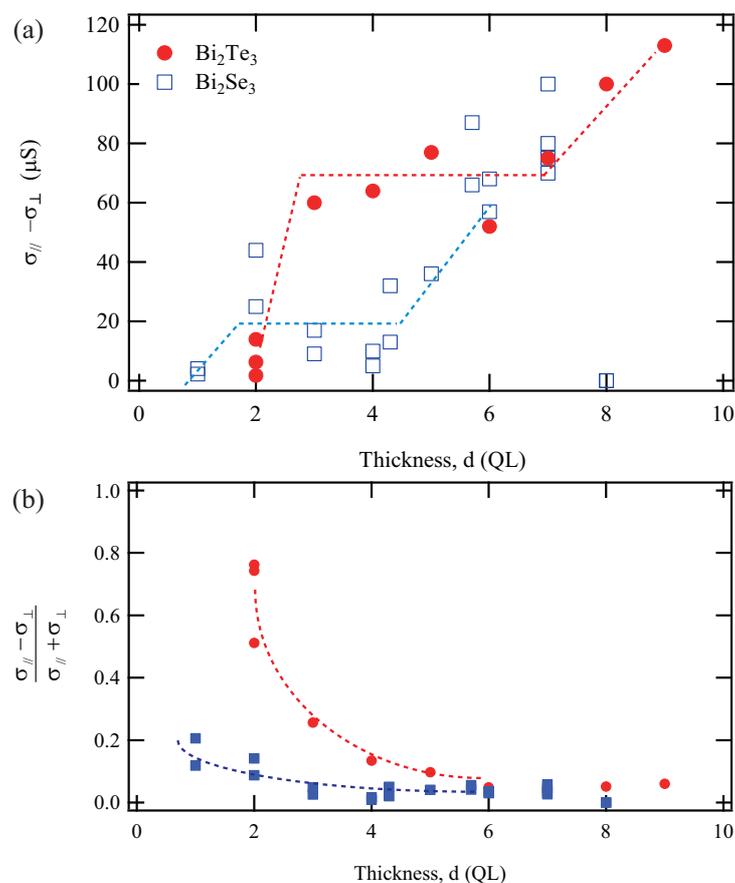


図 4.9: (a) ステップ平行方向とステップ垂直方向の 2 次元電気伝導度の差の膜厚依存性。破線はガイドラインである。(b) 2 次元電気伝導度のステップ平行方向と垂直方向の差を 2 方向の 2 次元伝導度の和で規格化した値。

静的なポテンシャルによる散乱からの寄与である。薄膜表面のステップにおける散乱なども含まれる。 $T \rightarrow 0$ でステップ平行方向と垂直方向の抵抗に差が生じていることから、ステップの存在による散乱が異方性の要因の一つであるといえる。一方、1 QL 試料では温度の低下に伴う抵抗の上昇がみられた。このふるまいの要因は熱活性型キャリア濃度変化や弱局在、強局在などに由来すると思われる。詳しい検討は以降に行う。

4.4 考察

4.4.1 電気伝導度膜厚依存性の起源

前節では式 (4.2) のように薄膜の電気伝導度がバルク由来と表面由来の成分の和で書かれること、バルクの 3 次元電気伝導度が $\sigma_b = \sigma_b(d)$ のように膜厚 d の関数であることを仮定した。実際、薄膜にしたときの 3 次元伝導度が膜厚に依存する現象は数多く報告されている [116]。原理的には、膜厚程度に運動が制限されることで実効的な平均自由行程が短くなるために生じる。さまざまなモデルがあり、そこから導き出される膜厚依存性は異なる。

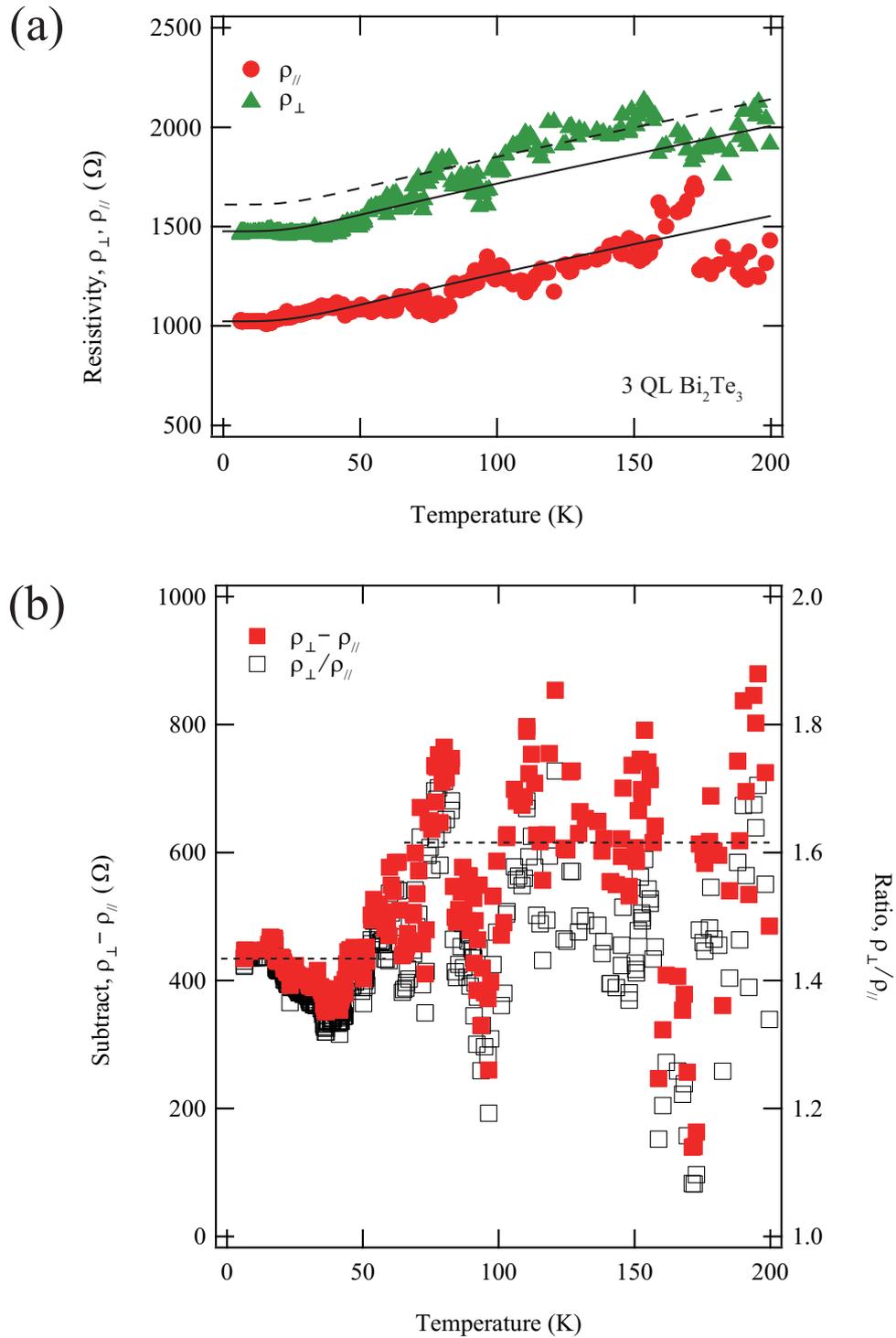


図 4.10: (a) 微斜面 Si 基板上膜厚 3 QL Bi_2Te_3 次元抵抗率のステップ平行方向 ($\rho_{\parallel} = \sigma_{\parallel}^{-1}$ 、赤い丸) および垂直方向 ($\rho_{\perp} = \sigma_{\perp}^{-1}$ 、緑色三角形) に対する温度依存性。(b) 平行方向と垂直方向の抵抗率の差 ($\rho_{\perp} - \rho_{\parallel} = \frac{1}{\sigma_{\perp}} - \frac{1}{\sigma_{\parallel}}$ 、赤色正方形、左軸) および比 ($\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}}$ 、中抜き正方形、右軸) の温度依存性。

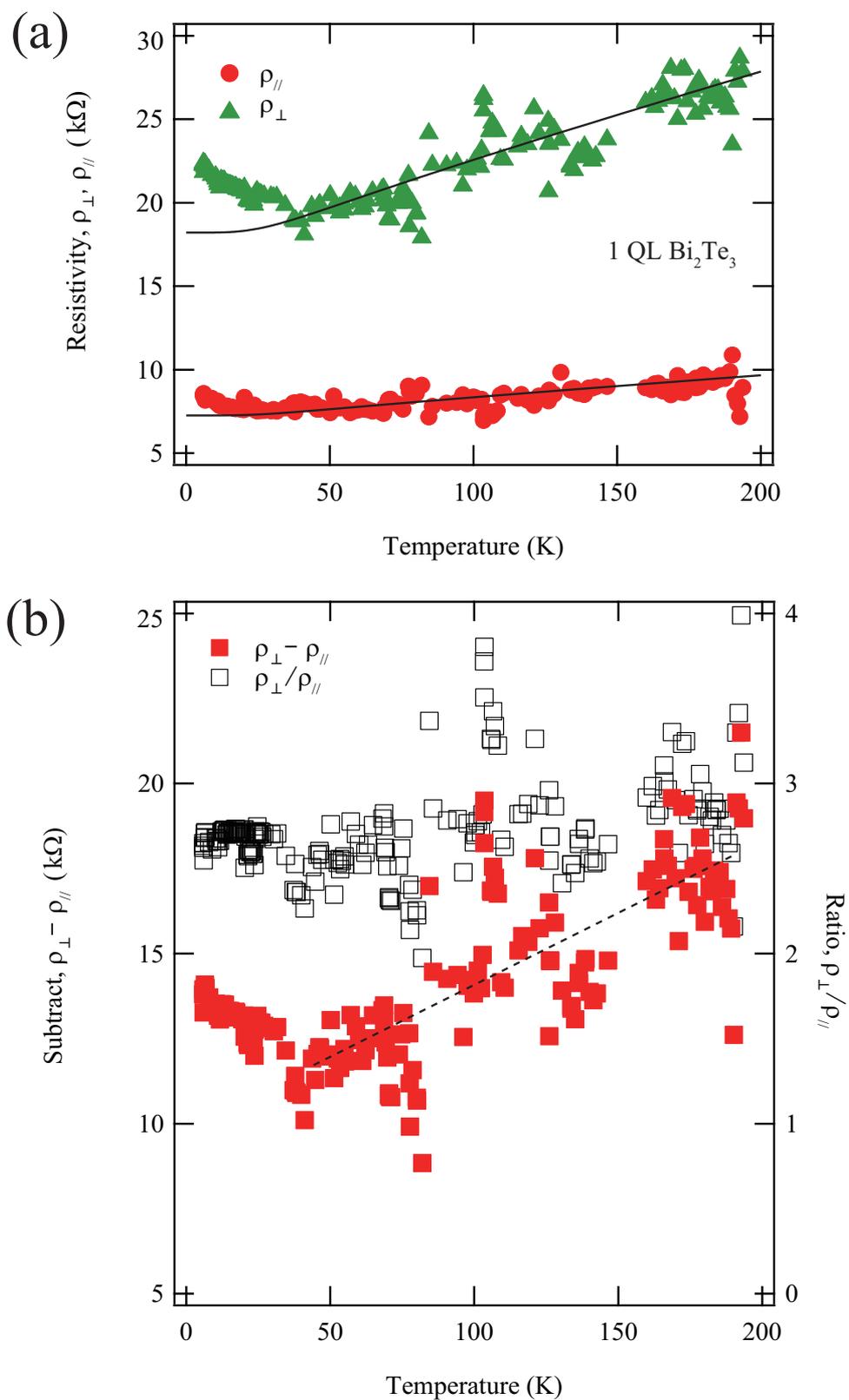


図 4.11: (a) 微斜面 Si 基板上膜厚 1 QL Bi_2Te_3 2 次元抵抗率のステップ平行方向 ($\rho_{\parallel} = \sigma_{\parallel}^{-1}$ 、赤い丸) および垂直方向 ($\rho_{\perp} = \sigma_{\perp}^{-1}$ 、緑色三角形) に対する温度依存性。(b) 平行方向と垂直方向の抵抗率の差 (赤色正方形、左軸) および比 (中抜き正方形、右軸) の温度依存性。

Fuchs-Sondheimer モデル

Drude モデルにおいては、電気伝導度 σ が平均自由行程 $l_0 = v_F \tau$ を用いて

$$\sigma = \frac{e^2 n l_0}{m v_F} \quad (4.5)$$

と表される。バンド構造が膜厚によらなければ有効質量 m 、フェルミ速度 v_F は定数であり、金属であれば電子密度 n も不変であるので伝導度は平均自由行程 l_0 に支配される。ここでこの物質が膜厚 d の薄膜になった場合を考える。図 4.12(a) のように、平均自由行程は表面もしくは界面の存在によって実質的に減少している。特に膜厚が平均自由行程より小さくなるとその傾向はより顕著になる。Fuchs、Sondheimer などは z 方向の運動が膜厚 d に限定されることによって平均自由行程が小さくなることを示した [117, 118]。それを踏まえて膜厚 d に依存する 3 次元電気伝導度 $\sigma_b(d)$ は次のようにあらわされる。

$$\frac{\sigma_b(d)}{\sigma_b(\infty)} = 1 - \frac{3(1-p)}{2\kappa_0} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-\kappa_0 t}}{1 - p e^{-\kappa_0 t}} dt. \quad (4.6)$$

$\kappa_0 = d/l_0$ は膜厚と、膜厚無限大としたときの平均自由行程 l_0 の比、 p は表面界面で鏡面反射が起こる割合である。鏡面反射とは表面界面で散乱したときに表面平行の運動量が保たれるような散乱のことである。鏡面反射でない場合、散乱前の運動量の情報は失われ、散乱後の運動量はランダムに選ばれる (図 4.12(b))。表面での散乱がすべて鏡面反射であるとき ($p = 1$)、平均自由行程は実質的に小さくならないので $\sigma_b(d) = \sigma_b(\infty)$ である。 κ_0 に膜厚の情報が含まれており、 $p \neq 1$ のとき σ_b は膜厚 d の関数となる。(4.6) 式は解析的には解くことができないが、 $d \gg l_0$ の条件の下で

$$\sigma_b(d) = \sigma_b(\infty) \left(1 - \frac{3}{8} \frac{l_0}{d} (1-p) \right), \quad (4.7)$$

$d \ll l_0$ の条件の下では

$$\sigma_b(d) = \frac{3}{4} \frac{1+p}{1-p} \sigma_b(\infty) \frac{d}{l_0} \ln \frac{l_0}{d} \quad (4.8)$$

のように近似される [118]。今回の測定のような超薄膜試料では $d \gg l_0$ の条件は満たされないと考えられる。 $d \ll l_0$ の近似式を (4.2) 式 $\sigma_{2D} = \sigma_b d + \sigma_s$ に代入すると

$$\sigma_{2D} = \frac{3}{4} \frac{1+p}{1-p} \sigma_b(\infty) \frac{d^2}{l_0} \ln \frac{l_0}{d} + \sigma_s \quad (4.9)$$

$$= A_{FS} d^2 + \sigma_s. \quad (4.10)$$

おおよそ膜厚 d の 2 次関数で表される。ここでおおよそという意味は係数が d の関数であるということである。しかし、その変化量は対数であり、 d^2 に比べれば小さな変化であるといえるので、 A_{FS} に $d = d_0$ (代表的な膜厚) を代入して定数とみなしてよい。 $\sigma_0 = \frac{e^2 n_e \tau}{m}$ は膜厚無限大のときの 3 次元伝導度であるが、 $l_0 = v_F \tau$, $n_e = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$ を使って $\sigma_0 = \frac{e^2}{h} \frac{2k_F}{3\pi} k_F l_0$ とし、式 (4.10) に代入すると

$$A_{FS} \sim \frac{e^2}{h} \frac{k_F^2}{2\pi} \frac{1+p}{1-p} \ln \frac{l_0}{d_0}. \quad (4.11)$$

このモデルにおいては、薄膜の形状などによって鏡面反射率 p に方向依存性が生じれば伝導度にも異方性が生じる。

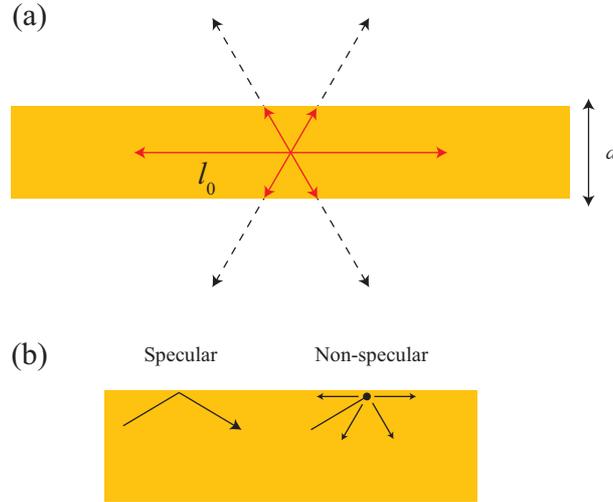


図 4.12: (a)Fuchs-Sondheimer モデルの模式図。薄膜でなければ平均自由行程 l_0 の分だけ散乱されることなく進む電子が (破線矢印)、表面界面の存在により実効的に短くなる (実線矢印)。ただし、 $p = 1$ の場合は実効的には平均自由行程は短くならない。(b) 表面界面における鏡面反射と非鏡面反射の模式図。

Fishman-Calecki モデル

Fishman-Calecki のモデルでは、表面に存在する凹凸が薄膜の膜厚方向に量子化された状態に摂動を与え、これが余分な抵抗を生み出すとする。[119] その量は

$$\rho_b(d) - \rho_b(\infty) = \frac{\hbar}{e^2} \frac{2\pi^6 \Delta^2 \xi^2}{d^5} \frac{F(0)}{\pi} \frac{\sum_{\nu=1}^N \nu^2}{\sum_{\nu=1}^N k_\nu^2 / \nu^2}. \quad (4.12)$$

$\rho_b(d) = 1/\sigma_b(d)$ は膜厚に依存する 3 次元抵抗率、 N はフェルミエネルギー以下のサブバンドの数、 k_ν は下から数えて ν 番目のサブバンドのフェルミ波数である。おおよその傾向としてこの量は $\rho_b(d) - \rho_b(\infty) \propto d^a$ ($2 \leq a \leq 6$) に従う。複数の量子井戸状態をフェルミ面が切るときには

$$\rho_b(d) - \rho_b(\infty) = \frac{2\hbar}{e^2} k_F (\Delta\xi)^2 d^{-2.1} \quad (4.13)$$

で近似される [119,120]。ここで Δ^2 は表面の凹凸の高さ平均、 ξ は凹凸の相関長である。膜厚 d が小さい領域では $\rho_b(\infty) \ll \frac{2\hbar}{e^2} k_F (\Delta\xi)^2 d^{-2.1}$ となるため、 $\sigma_b(d) = \sigma_b(d)^{-1} \sim A_{FC} d^{2.1}$ となり、

$$\sigma_{2D} = A_{FC} d^{3.1} + \sigma_s \quad (4.14)$$

となる。ただし、

$$A_{FC} = \frac{e^2}{2\hbar} \frac{1}{k_F (\Delta\xi)^2} \quad (4.15)$$

で表される。

各方向の伝導度に対するフィッティング

図 4.9 にステップ平行方向と垂直方向の 2 次元電気伝導度の差を膜厚に対してプロットした。Bi₂Te₃ 薄膜では伝導度の差は 7 QL 以下の膜厚では 70 μS 程度でほぼ一定、Bi₂Se₃ 薄膜でも 20 μS 前後の値をとる。膜厚に依存しない伝導度の差は表面状態に由来すると考えられる。そこでバルクに異方性がなく、表面伝導に異方性があるという仮定を立てて表面状態の寄与を見積もる。

前節で述べたように、微傾斜 Bi₂Te₃ および Bi₂Se₃ 薄膜の 3 次元抵抗率は膜厚に対しての依存性が認められる。これを考慮して薄膜 2 次元電気伝導率の膜厚依存性を説明するために以下の仮定を置く。バルクと表面状態の伝導は並列であると仮定する。つまり、(4.2) 式より

$$\sigma_i = \sigma_b(d)d + \sigma_{s,i}. \quad (4.16)$$

σ_i はステップ平行方向 ($i = \parallel$) および垂直方向 ($i = \perp$) の薄膜 2 次元電気伝導度、 d は膜厚、 $\sigma_b(d)$ は膜厚に依存する 3 次元伝導度だが、異方性はないと仮定する。一方、 $\sigma_{s,i}$ は膜厚に依存しない電気伝導度で、膜厚に依存しないが異方性があると仮定する。膜厚に依存しない伝導度の起源は表面および裏面のトポロジカル状態に求めることができる。

薄膜における 3 次元伝導度は系によってさまざまな膜厚依存性が報告されている。ここでは代表的な 2 通りの膜厚依存性を考慮する。1 つ目は FS モデルに基づいて $\sigma_b \propto d$ となり、結果的に 2 次元伝導度が膜厚の 2 次式となる可能性である (式 (4.10))。2 つ目は FC モデルに基づいて $\sigma_{3D} \propto d^{2.1}$ となり、結果的に 2 次元伝導度が式 (4.14) で表される場合である。

表 4.2 と 4.1 にそれぞれ FC モデルと FS モデルを仮定したときの最適フィッティングパラメータを示す。フィッティングパラメータはモデルに応じて A_{FS}, A_{FC} および方向に応じて $\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp}$ である。フィッティングは 2 次元伝導度の膜厚に対する線形性から外れた領域 (Bi₂Te₃ は $3 \leq d \leq 7$ QL、Bi₂Se₃ は $2 \leq d \leq 5$ QL) で行った。これらの領域では、トポロジカル状態の表面と裏面との混成の有無およびバルク状態の有無が一貫しており、フェルミ速度と電子密度もおおよそ一定の値をとることが ARPES 測定から判明しており (図 3.9(c)(d))、 σ_s が一定であると考えるのが妥当である。FS モデルのフィッティング曲線は図 4.6 の破線、FC モデルのフィッティング曲線は図 4.6 に実線で示した。まず、FS モデルの可能性を考える。フィッティングパラメータである係数 A_{FS} は Bi₂Te₃ で $17.2 \pm 0.6 \mu\text{Snm}^{-2}$ 、Bi₂Se₃ で $13 \pm 1 \mu\text{Snm}^{-2}$ と似た値をとった。式 (4.11) で代表的なフェルミ波数 $k_F = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ [86, 87]、鏡面反射パラメータ p を 3 通りに仮定して平均自由行程を見積もり、表 4.3 にまとめた。膜厚を大きく超える平均自由行程が見積もられる。サブミクロン程度の膜厚の Bi₂Te₃ 薄膜の室温での抵抗測定からは $p = 0$ と $l = 554 \text{ nm}$ が報告されており [92]、桁は一致している。

しかし、FS モデルにおけるフィッティングでは Bi₂Te₃ において表面伝導度が負に見積もられてしまう。FS モデルは膜厚よりも非常に長い平均自由行程を持つときには FC モデルに合流する性質があり [121]、FS モデルを適用することが不適切である可能性がある。ここでは FC モデルを採用する。 $\sigma_i = A_{FC}d^{3.1} + \sigma_{s,i}$ を仮定したときのパラメータを表 4.2 に示す。Bi₂Te₃ で $A = 1.8 \pm 0.1 \mu\text{Snm}^{-3.1}$ 、Bi₂Se₃ では $A = 1.9 \pm 0.1 \mu\text{Snm}^{-3.1}$ が得られた。さらに表面伝導度として Bi₂Te₃ について $\sigma_{s,\parallel} = 130 \pm 30 \mu\text{S}$, $\sigma_{s,\perp} = 70 \pm 10 \mu\text{S}$ および Bi₂Se₃ について $\sigma_{s,\parallel} = 135 \pm 8 \mu\text{S}$, $\sigma_{s,\perp} = 113 \pm 3 \mu\text{S}$ が得られた。これらの値について妥当性を検証する。ここでもフェルミ波数 $k_F = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ を採用すれば Bi₂Te₃ については $\Delta\xi = 3.3 \pm 0.1 \text{ nm}^2$ 、Bi₂Se₃ について $\Delta\xi = 3.2 \pm 0.1 \text{ nm}^2$ で、両者ともにほぼ同じ値が得られる。似た値になっている理由としては、両者とも構造が似ているため (テトラジマイト型) 表面の構造の不規則性も似ている可能性が考えられる。この場合、凹凸の大きさ $\Delta \sim 1 \text{ nm}$ は 1 QL の高さに相当する。そこから $\xi \sim 3 \text{ nm}$ となり、この程度の大きさのアイランドが分布していると考えられる。なお、FC モデルは $k_F\xi < 1$ が適用範囲であり、 $\xi \sim 3 \text{ nm}$ の場合はそ

Model	Sample	$A(\mu\text{Snm}^{-2})$	$\sigma_{s,\parallel}(\mu\text{S})$	$\sigma_{s,\perp}(\mu\text{S})$
$Ad^2 + \sigma_{s,i}$	Bi ₂ Te ₃	17.2 ± 0.6	0 ± 10	-70 ± 20
	Bi ₂ Se ₃	13 ± 1	90 ± 20	66 ± 4

表 4.1: 薄膜 2 次元伝導度 $\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp}$ の膜厚依存性が Fuchs-Sondheimer モデルに従うと仮定した場合のパラメータ。

Model	Sample	$A(\mu\text{Snm}^{-3.1})$	$\sigma_{s,\parallel}(\mu\text{S})$	$\sigma_{s,\perp}(\mu\text{S})$
$Ad^{3.1} + \sigma_{s,i}$	Bi ₂ Te ₃	1.8 ± 0.1	130 ± 30	70 ± 10
	Bi ₂ Se ₃	1.9 ± 0.1	135 ± 8	113 ± 3

表 4.2: 薄膜 2 次元伝導度 $\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp}$ の膜厚依存性が Fishman-Calecki モデルに従うと仮定した場合のパラメータ。

Specularity	Mean free path, l_0 (nm)	
	Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Se ₃
p		
0	140	30
0.2	330	80
0.5	2.2×10^4	1900

表 4.3: 各鏡面反射パラメータ p に対して平均自由行程 l_0 の見積り。

れを超えている。その場合には Cattani と Salvadori (CS) によるモデルを適用すべきである [122]。このとき、式 (4.13) は次の形に補正を受ける [123]。

$$\rho_b(d) - \rho_b(\infty) = \frac{2h}{e^2} \frac{k_F}{1 - \frac{6}{\pi k_F d}} (\Delta\xi)^2 d^{-2}. \quad (4.17)$$

この式を用いて改めてフィッティングを行うと、Bi₂Te₃、Bi₂Se₃ いずれにおいても $\Delta\xi = 2.2 \text{ nm}^2$ が得られる。いずれにしても、Bi₂Te₃、Bi₂Se₃ の薄膜伝導度の膜厚依存性が FC モデルで説明される。

次に表面状態に由来する係数 $\sigma_{s,i}$ について議論する。ディラックコーンの電子における 2 次元伝導度は、式 (3.44) より

$$\sigma = G_0 k_F l \quad (4.18)$$

で表される。 $G_0 = e^2/h$ は量子化された伝導度で約 $38 \mu\text{S}$ 、 $l = v_F \tau$ は表面状態の平均自由行程である。Bi₂Te₃ については $k_F = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ [87]、Bi₂Se₃ については $k_F = 0.10 \text{ \AA}^{-1}$ [86] を仮定して $\sigma_{s,\parallel}$ から見積もると、ステップ平行方向 (テラス部分) の平均自由行程は Bi₂Te₃ で $1.9 \pm 0.4 \text{ nm}$ 、Bi₂Se₃ で $3.5 \pm 0.2 \text{ nm}$ となる。ARPES 強度の運動量方向の不確かさを用いた解析から Bi₂Se₃ の平均自由行程は室温で 1.4 nm から 5 nm までの範囲での報告がある [124–126]。今回見積もった Bi₂Se₃ の平均自由行程はこの範囲内にある。ただし、低温での電気伝導測定から報告されている値は 100 nm のオーダーにあり、本論文で見積もった値よりも非常に大きい [127]。これは、ここで行われた実験が室温であること、フェルミ準位が調整されておらずバルク状態を含む可能性が高いこと、表面状態のディラックコーンにギャップが開いている膜厚領域であることが関係していると推測される。Bi₂Te₃ の平均自由行程は ARPES 測定から 10 nm [128]、ホール効果などの電気

伝導測定の結果から 179 nm [129]、45 nm [130] が 10 K 以下の低温で報告されている。これらが低温での値であることを考慮してもそれより短い平均自由行程が見積もられることになる。上述の文献ではフェルミエネルギーをディラック点付近に調整した試料で測定されているので、フェルミ準位の位置が表面状態電子の散乱に影響を与える可能性が示唆される。理論計算では Bi_2Te_3 の表面状態に現れる大きなワーピングが、高いフェルミ準位では電子の散乱チャンネルを増やすことが指摘されている [131]。

ここからさらに異方性に注目する。ステップ垂直方向の伝導度は平行方向の伝導度より小さい値が得られる。これは、電子が平行方向へ運動する際には原子ステップを横切らなくてもよいが、垂直方向へ運動するときには原子ステップを横切らなくてはならないためと解釈できる。ここでは最も簡単な可能性として、平行方向の伝導度にはステップの影響はなく、垂直方向の伝導度はステップの影響を受けているという状況を仮定する。つまり、ステップの抵抗と表面状態の抵抗が直列だとして、

$$\frac{1}{\sigma_{s,\perp}} = \frac{1}{\sigma_{s,\parallel}} + \rho_{\text{step}} \quad (4.19)$$

とする。ここで ρ_{step} はステップに起因する 2 次元抵抗率の寄与である。さらにステップ 1 本の単位長さ当たりの寄与 R_{step} (単位は $\Omega \times \text{cm}$ など) は各ステップについて等しいとすれば

$$\rho_{\text{step}} = N_{\text{step}} R_{\text{step}}. \quad (4.20)$$

ただし、 N_{step} は単位長さ当たりを横切るステップの数である。散乱体として考えられるステップは 1 QL 高さのものと Si(111) の由来のステップがある (図 4.13(b)(c))。Si(111) に原子ステップがあると、その高さの差を埋め合わせるために QL の真ん中の Te(Se) 層と外側の Te(Se) がつながるように成長する様式が知られている (図 4.13(b)) [132, 133]。このためにドメイン境界が生じ、その影響で表面にステップが現れる。これ以外に、 Bi_2Te_3 (Bi_2Se_3) の 1QL に由来するステップが考えられる。最表面 1QL が途切れている、もしくは、1QL 分だけ薄膜全体が滑った形となる (図 4.13(c))。このタイプのステップも vicinal 基板上的 Bi_2Se_3 および Bi_2Te_3 薄膜で観測されている [134]。ステップの高さ h は、QL ステップを仮定すると Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 でそれぞれ $h_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 1.016 \text{ nm}$ 、 $h_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = 0.957 \text{ nm}$ 、Si 由来のステップを仮定すると $h_{\text{Si}} = 0.313 \text{ nm}$ である。ステップ密度は $N_{\text{step}} = \tan 0.9^\circ / h$ で与えられる (図 4.13(a))。また、1 本当たりの抵抗は、ステップにおける波動関数の透過率 T を用いて次の式で与えられる ((3.71) 式) [9, 47]。

$$\frac{1}{R_{\text{step}}} = \frac{2e^2 k_F}{h \pi} T. \quad (4.21)$$

$\sigma_{s,\parallel}$ と $\sigma_{s,\perp}$ を用いて ρ_{step} を求め、さらにステップの原因が QL ステップの場合と Si ステップの場合の両方に対して R_{step} およびそこから透過率 T を求め表 4.4 にまとめた。 Bi_2Se_3 の場合は

Sample	$R_{\text{step}}(\Omega\text{cm})$		T	
	QL step	Si step	QL step	Si step
Bi_2Te_3	$4 \pm 2 \times 10^{-2}$	$1.3 \pm 0.5 \times 10^{-2}$	0.05 ± 0.02	0.17 ± 0.07
Bi_2Se_3	$9 \pm 3 \times 10^{-3}$	$3 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.5 ± 0.2	1.4 ± 0.5

表 4.4: Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 におけるステップ抵抗率 R_{step} とステップ透過率 T 。ステップが主に Bi_2Te_3 (Bi_2Se_3) の QL ステップである場合と Si 基板に起因するステップの場合とを両記した。

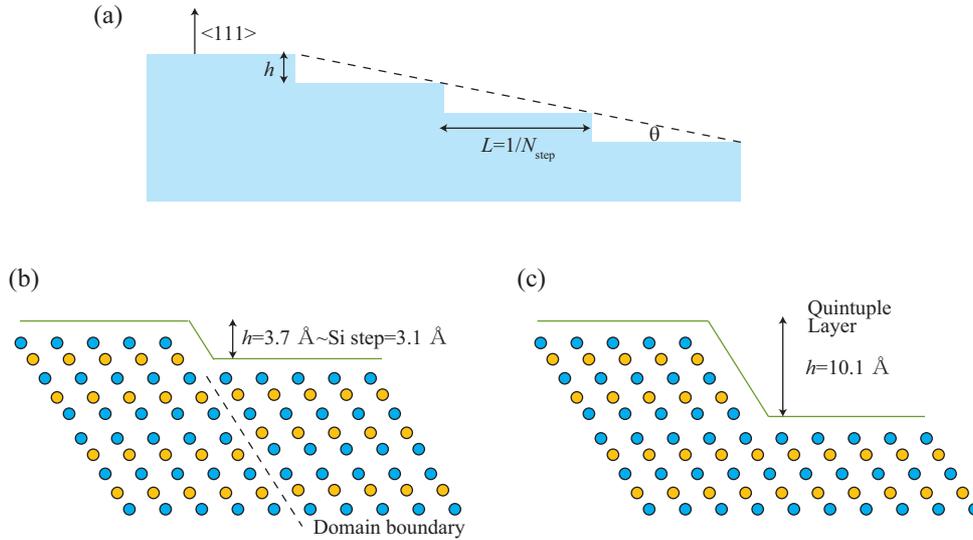


図 4.13: (a) vicinal 基板におけるステップ位置の単純なモデル。傾斜角度 θ 、ステップ間の平均間隔 $L = 1/N_{\text{step}}$ (ステップ密度 N_{step})、ステップ高さを h とした。(b) Si のステップに起因するステップのモデル。(c) Bi_2Te_3 (または Bi_2Se_3) の 1 QL に由来するステップのモデル。黄色の円が Bi 原子、青色の円が Te(Se) 原子を表す。

透過率が $T = 0.5$ から $T = 1.4$ の値をとる。この値は、 $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Ag}$ における 1 原子ステップでの $T = 0.30 \pm 0.15$ [9]、 $\text{Au}(111)$ 表面状態の $T \sim 0$ [135] より高い。トポロジカル表面状態の特性によってトリビアルな系よりもステップを透過しやすいと解釈できる。同じトポロジカル状態でも、トポロジカル半金属である Sb の $T = 0.35 \pm 0.03$ より大きい [136]。これは Bi_2Se_3 のフェルミ面が Sb よりも単純な形なので散乱が許される状態が限定されているためであると思われる。ハミルトニアンが $H = \hbar v_F(k_x \sigma_y - k_y \sigma_x)$ で表される電子正孔対称性がありワーピングのない理想的なトポロジカル表面状態では、 $\frac{2}{3} \leq T \leq 1$ をとることが解析的に求められている [50]。 Bi_2Te_3 では QL ステップ、Si ステップのいずれを仮定してもこの範囲に満たない。 Bi_2Se_3 の場合は 1 QL ステップを仮定するとこの範囲をやや下回る程度、Si ステップを仮定すると透過率は 1 を超える。1 を超える透過率は物理的に意味をなさないが、これをもたらす要因はいくらか考えられる。一つはすべてが Si ステップではなく 1 QL ステップと混在している可能性である。もう一つは、ステップ平行方向を横切るステップも存在するためにステップ平行方向と垂直方向の抵抗率の差が $N_{\text{step}} R_{\text{step}}$ を過小評価している可能性である。いずれにしても、正確に R_{step} を出すならば、正確な N_{step} の見積もりが不可欠であり、今後 STM 観察によって決定されるべきである。しかしながら、それらを考慮しても Bi_2Te_3 のステップ抵抗が Bi_2Se_3 のステップ抵抗よりも大きいということは確からしいといえる。

強結合近似の下で行われた数値計算によると、 Bi_2Se_3 薄膜表面の 1 QL ステップにおける表面状態の散乱過程では、透過率の入射角依存性は 1 に近い値で推移し、トポロジカル表面状態の性質である後方散乱の抑制を再現する (図 4.15(a) [137])。しかし、本実験で得られた Bi_2Te_3 薄膜上の 1 QL ステップにおける透過率は $0.05 - 0.2$ と見積もられ、理想的なトポロジカル絶縁体の振る舞いではない。この透過率はトリビアルな 2 次元系 $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Ag}$ での Si ステップを透過する確率と同程度かそれ以下である。透過率が想定されるよりも低いということは、想定している理想的なトポロジカル表面状態の場合と比べて後方への散乱が多いということの意味する。ト

ポロジカル表面状態の後方散乱は、表面状態からバルク状態へ反射されるものと同じ表面状態へ反射されるものがある。確かに、フェルミ面にバルク状態が存在するときには表面状態からバルク状態への散乱は生じるが、本研究では Bi_2Te_3 も Bi_2Se_3 も同じ条件 (バルク状態の存在) であるため、 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 とでステップ透過率が異なる要因とはならない。したがって、 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 のステップ透過率の違いは表面状態から表面状態への散乱過程が両者で異なると考えられる。この場合、 Bi_2Te_3 のステップ透過率が Bi_2Se_3 よりも大きい原因は、 Bi_2Te_3 表面状態のワーピングが Bi_2Se_3 に比べて大きいためであると解釈できる。図 4.15(b) のように、 Bi_2Te_3 のステップにおける透過率は Bi_2Se_3 の場合と異なりおおよそ低い値で推移する。表面状態がワーピングすることで散乱チャネルが増えることが原因である。具体的には次のように説明される [131, 137]。図 4.15(c) はワーピングのないもっとも単純な形のトポロジカル表面状態の円形のフェルミ面である (例: Bi_2Se_3)。 y 軸に沿って走るステップに、黒矢印で示す波数を持ったキャリアが入射すると、ステップで透過または反射が起こる。弾性散乱ではエネルギーは変化しないので、入射波は同じエネルギーであるフェルミ面上の波数のいずれかに散乱 (反射、透過) される。また、 y 軸方向への空間並進対称性が保たれているため、透過、反射波の y 軸方向の波数 k_y は入射波と等しくなければならない。したがって、透過波または反射波の波数ベクトルとして許されるのは、図中の破線とフェルミ面の交点で表される波数で、一つは入射波の波数ベクトルそのものであり、これが透過波の波数に相当する。もう一つは波数の x 成分を反転させたものであり (赤矢印)、反射波に相当する。単純なトポロジカル表面状態では、入射波の波数を決めると、それに対応する散乱チャネルは 2 つのみ (そのうち 1 つが透過) である (図 4.15(f))。

図 4.15(d)(e) はワーピングのあるトポロジカル表面状態のフェルミ面である (例: Bi_2Te_3)。この場合は、入射ベクトルの k_y の大きさで状況が異なる。まず、図 4.15(d) のような大きめの k_y をもつ入射波数ベクトルをとる場合を考える。さきほどと同様に考えると、散乱波の波数ベクトルとしてとることができるのは 4 通り (2 つが透過、2 つが反射) である。ワーピングによってフェルミ面に凹部が生じるため、単純な円形の場合よりも許される散乱が多い (図 4.15(g))。問題は、図 4.15(e) のような小さめの k_y をとる入射波の場合である。一見、単純な円形の場合と同じく 2 通りの波数しかとれず、大きめの k_y のときより散乱できる状態が少なくなったように思われる。しかし、実際は同じく 4 通りの散乱が許されるのだが、そのうち 2 つは虚数の k_x を持つ (図 4.15(h))。これはエバネッセント波で、進行波ではなくステップに局在した状態へ散乱されることを意味する。したがって、円形のフェルミ面よりもワーピングしたフェルミ面のほうが透過しにくくなる。 Bi_2Se_3 (円形フェルミ面) に比べて Bi_2Te_3 (ワーピングしたフェルミ面) のステップの低い透過率はその結果であると解釈できる。

Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 で具体的にどのような散乱が起きているかを もっとも簡単なモデルによって考察してみる。図 4.15(a)(b) にもあるように、透過率は入射角 θ に依存する。基本的には、トポロジカル絶縁体の性質による後方散乱の抑制のため、 θ が小さいほど透過しやすい。ここで、ある臨界角度 θ_c 以上で入射すると完全反射、それ以下だと完全透過という単純化されたモデルを考える (図 4.14)。ステップの透過率 T は一般に

$$T = \int_0^{\frac{\pi}{2}} T(\theta) \cos \theta d\theta \quad (4.22)$$

で表される。 $T(\theta) = 1(\theta < \theta_c), 0(\theta > \theta_c)$ は入射角 θ で入射した電子状態を考えたときのステップ透過率である。したがって、 $T = \sin \theta_c$ である。 Bi_2Te_3 の場合、 $T = 0.05$ から $\theta_c = 3^\circ$ となる。

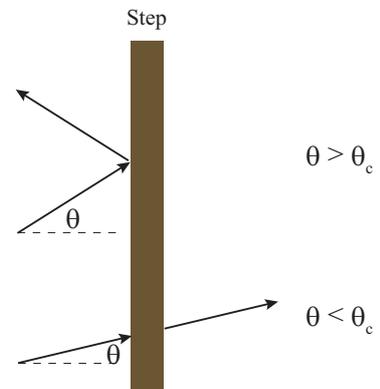


図 4.14: ある臨界入射角 θ_c 以上で入射すると完全反射され、それ以下で入射すると完全透過するモデル。

これは 174° までの角度の後方散乱であれば許されていることを意味する。Bi₂Se₃ では、 $T = 0.5$ から $\theta_c = 30^\circ$ となる。つまり、 120° の角度までの後方散乱しか許されていないことになり、Bi₂Te₃ に比べても後方散乱の抑制がよく効いていることになる。これはもっとも単純化したモデルであるので単純比較はできないが、Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.7}Se_{1.3} では 100° 以上の後方散乱が抑制されているため [7]、この系の原子ステップ透過率は Bi₂Se₃ の $T = 0.5$ を上回る可能性が示唆される。

Bi₂Te₃ 単結晶表面の STS 測定でも低い透過率の兆候がみられる。Z. Alpichshev *et al.* はワーピングのないディラック点付近ではステップでの定在波がなく、ワーピングがあるエネルギーでは反射波との干渉による定在波を確認した [105]。定在波の振幅を $\sin(2kx + \phi)$ であてはめると、 $\phi \sim \frac{\pi}{2}$ が得られている。文献 [9] と同様の解析により、 ϕ から透過率が $T = 1 - \frac{1}{1 + \tan^2(\phi - \frac{\pi}{2})}$ と求められるので $T \sim 0$ となる。以上より、Bi₂Se₃ 薄膜では表面状態が理想的なトポロジカル表面に近いためにステップの抵抗は低く、反対に Bi₂Te₃ 薄膜では表面状態がワーピングしているために抵抗が高いといえる。

最後に、Bi₂Te₃ と Bi₂Se₃ の電気伝導特性の膜厚依存性と表面状態の膜厚依存性との関連について述べる。一般に、3次元トポロジカル絶縁体の表面状態は、膜厚を薄くすると裏表2つの金属的なディラックコーンの表面状態が互いに結合・混成してギャップが開くことが知られている [138]。どの程度薄くすればギャップが開くのかは物質によって異なる。Bi₂Se₃ では5 QL以下の膜厚でギャップが開くことが確認されている一方で [85, 86]、Bi₂Te₃ については1 QL以下でギャップが開く [87]。ここまで薄膜表面上のステップ抵抗はおよそ3-6 QLの膜厚において議論してきた。したがって、大きなステップ抵抗(小さな透過率)が確認された Bi₂Te₃ の表面状態はギャップのない表面状態であり、小さなステップ抵抗(大きな透過率)が認められた Bi₂Se₃ の表面状態はギャップが開いた状態である。特に Bi₂Se₃ ではギャップが開いているにもかかわらず、トポロジカル絶縁体の性質から期待される高い透過率を有することは、文献 [90] でギャップが開くと表面状態の散乱が急激に増える事実と対立しているかのように思われる。しかし、文献 [90] では表面の伝導特性を調べるために磁場印加した弱局在効果を利用している。これらの情報を総合すると、トポロジカル表面状態にギャップが開いているか否かは磁場への応答には重要であるが、ステップに対する透過特性へは顕著な影響を与えない可能性が高い。この観点からも、高い透過率は必ずしも金属的なディラックコーンからもたらされるわけではなく、系の詳細に依存するということが示唆される。つまり、トポロジカル表面状態のギャップの有無はステップ抵抗に直接影響せず、フェルミ面の形状やスピン偏極の方向などのフェルミ面の情報がステップ抵抗に大きく影響しているといえる。

4.4.2 電気伝導度温度依存性

図 4.10 と図 4.11 に示したように、3 QL Bi₂Te₃ および 1 QL Bi₂Te₃ は温度 $T > 50$ K の広い範囲で温度に対して線型に増加する傾向が認められる。Bi₂Te₃ をはじめとするテトラジマイト型のトポロジカル絶縁体は適当なドーピングやバックゲート電圧の印加によりフェルミ準位を制御でき、それぞれについて温度依存性が知られている。例えば表面状態のディラック点に近い位置にフェルミ準位が位置する試料では半導体的 ($\frac{d\rho}{dT} < 0$) [97]、フェルミ準位がバルク状態を横切ったり伝導帯の底に近い位置にあると金属的 ($\frac{d\rho}{dT} > 0$) である [97, 115]。ここで作成した条件では Bi₂Te₃ の半導体としての性質が抑えられているとみられる。

3 QL Bi₂Te₃ の $T > 50$ K の領域では $\frac{d\rho}{dT}$ が一定になる領域が現れる。温度に比例する抵抗の増

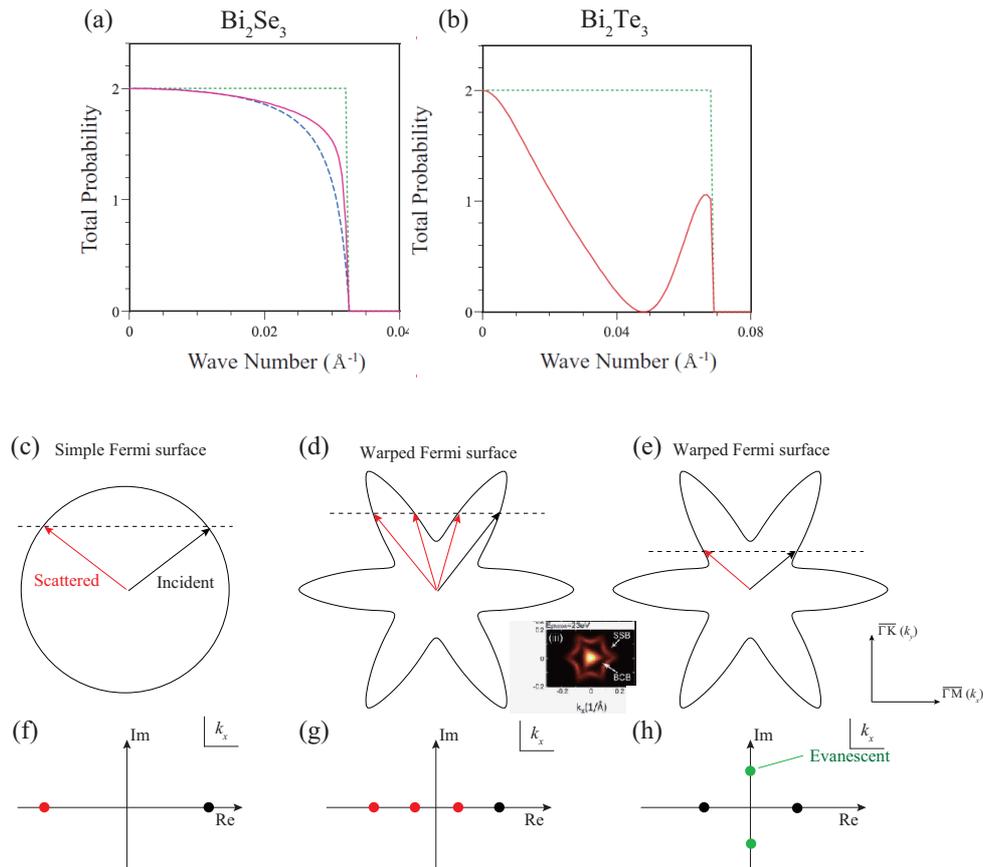


図 4.15: 5 QL 膜厚の (a) Bi_2Se_3 、(b) Bi_2Te_3 薄膜上の 1 QL ステップの透過率 [137]。ただし、2つの表面の透過率を足し合わせているため最大は 2 である。フェルミエネルギーが Bi_2Se_3 では 0.2 eV、 Bi_2Te_3 では 0.1 eV とする。(a) の青色破線は理想的なトポジカル表面状態を解析的に解いたときの透過率。(c) 単純な円形のトポジカル表面状態のフェルミ面と (d)(e) ワーピングしたトポジカル表面状態のフェルミ面の模式図。ワーピングは実際に Bi_2Te_3 で観測されているより強調して描かれている (図中挿入図 [4])。ステップに対する入射波の波数ベクトルが黒矢印、散乱波の波数ベクトルが赤矢印で示されている。ただし、ステップは y 軸に平行であるものとする。(f)(g)(h) それぞれ (c)(d)(e) に対応する、波数ベクトルの k_x 成分を複素平面上に図示したもの。

分は電子フォノン散乱による寄与である。一方 $T < 20$ K の領域では一定であり、不純物散乱の寄与が主要な領域である。これらを統一的に理解できるモデルとして、抵抗率 $\rho(T)$ を次のように表す [139]。

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ep}(T) \quad (4.23)$$

$$\rho_{ep}(T) = 4\Theta_D\gamma \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(1-e^{-x})(e^x-1)} dx \quad (4.24)$$

$$\gamma = \frac{2\pi\lambda mk_B}{e^2\hbar n}. \quad (4.25)$$

ρ_0 は温度によらない残留抵抗、 $\rho_{ep}(T)$ は電子フォノン散乱に起因する温度に依存する抵抗である (Bloch-Grüneisen の公式)。 λ は電子格子相互作用定数、 m, n はそれぞれキャリアの有効質量と密度、 Θ_D はデバイ温度である。 $T \rightarrow 0$ で $\rho(T) \rightarrow \rho_0$ 、 $T \gg \Theta_D$ のとき $\rho(T) = \rho_0 + \gamma T$ となる。図 4.10(a) に $\rho_0 = 1000\Omega$ 、 $\Theta_D = 160$ K [140]、 $\gamma = 2.5\Omega\text{K}^{-1}$ のときの $\rho(T)$ 理論曲線を実測値とともに描いた。ステップ平行方向抵抗率の傾きや、残留抵抗支配からフォノン散乱支配の領域へと遷移する様子がよく再現される。ここからフェルミ波数の見積りを試みる。電子格子相互作用定数は、3 QL Bi_2Te_3 薄膜の第一原理計算では $\lambda \sim 0.05$ [141]、n-type Bi_2Te_3 単結晶 ARPES 測定からは $\lambda \sim 0.2$ [128] が報告されている。バルク状態の分散から $m^* \sim 0.4m$ が見積もられる [87]。3次元のバルクが含まれていると仮定すると、 $\lambda = 0.05$ で $k_F = 0.13\text{\AA}^{-1}$ 、 $\lambda = 0.2$ で $k_F = 0.20\text{\AA}^{-1}$ となる。2次元ディラックコーンのみが寄与していると仮定すると、 $\lambda = 0.05$ で $k_F = 0.13\text{\AA}^{-1}$ 、 $\lambda = 0.2$ で $k_F = 0.5\text{\AA}^{-1}$ となる。これらのうち、 $k_F = 0.5\text{\AA}^{-1}$ は従来報告されてきた値と比べて異常に大きい値である。電子格子相互作用定数は $\lambda = 0.05$ 程度であり、フェルミ波数は $k_F = 0.13\text{\AA}^{-1}$ 程度と見積もられる。このフェルミ波数は n-type Bi_2Te_3 表面状態の値としては報告されている範囲に入る。

$T > 70$ K でのステップ垂直方向の抵抗率温度変化は、平行方向の温度変化を 600Ω 平行移動させると再現される (図 4.10(a) の破線)。ステップの存在が散乱ポテンシャルとして働き、抵抗率に対して温度に依存しない寄与を付加したためであると解釈される。図 4.10(b) にはステップ垂直方向と平行方向との抵抗率の差を温度に対して図示した。 $T > 70$ K で差を保つ挙動が見られる。興味深いことに、平行移動では温度全域で抵抗温度依存性を再現することはできない。低温領域では抵抗率の差は 400Ω 付近であるが、 70 K 付近を境にして差は 600Ω に広がる。この測定データからだけではこの原因を特定することは難しい。温度によるステップ原子構造の変化などは原因として考えられるが、現時点では Bi_2Te_3 のステップにおいてそのような報告はない。

微傾斜 1 QL Bi_2Te_3 薄膜の温度依存性は 3 QL の場合と異なる特徴がある。第一に、適当なオフセットによってステップ平行垂直の温度変化が重なる領域がない (温度に対する抵抗の変化率が異なる)。第二に、低温領域で半導体的 ($\frac{d\rho}{dT} < 0$) な振舞いを見せる。

まず、高温領域 ($T > 70$ K) での温度変化を議論する。この領域は直線でフィッティングでき、 $\rho(T) = \gamma T + \rho_0$ としたときに、ステップ平行方向には $\gamma_{\parallel} = 48\Omega\text{K}^{-1}$ 、垂直方向には $\gamma_{\perp} = 13\Omega\text{K}^{-1}$ が得られる。温度係数が異なることから 1 QL Bi_2Te_3 薄膜の電気伝導異方性はステップが付加的な散乱体として働いているモデルのみで説明することはできない。同様の現象は高温超伝導物質の微傾斜薄膜において多く報告されている [142]。高温超伝導物質の多くはバルク結晶に異方性があり、抵抗率テンソルの成分が $\rho_{xx} = \rho_{yy} \neq \rho_{zz}$ となる。 z 軸から角度 θ だけ y 軸方向へ傾いた基板に薄膜を成長させると、抵抗率テンソルがそれぞれ

$$\rho_{x'x'} = \rho_{xx} \quad (4.26)$$

$$\rho_{y'y'} = \rho_{yy} \cos^2 \theta + \rho_{zz} \sin^2 \theta \quad (4.27)$$

のように得られ、異方性が生じる [143]。ただし、 x', y' は基板上に新しくとられた2軸で \parallel, \perp と読み替えてよい。Bi₂Te₃ もバルク結晶は c 軸方向に異方性を持つため、この観点から 1 QL Bi₂Te₃ 薄膜の異方性を検証する。今回の測定では $\theta = 0.9^\circ$ の基板を用いた。抵抗率の比は $\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} = \cos^2 0.9^\circ + \frac{\rho_c}{\rho_a} \sin^2 0.9^\circ = 2.8$ で、温度にかかわらずほぼ一定だった。 ρ_a, ρ_c は Bi₂Te₃ 単結晶のそれぞれ a 軸、 c 軸方向の抵抗率である。これより、 $\rho_c/\rho_a = 7300$ となる。ノンドープ Bi₂Te₃ 単結晶では $\rho_c/\rho_a = 5$ 、ドーピングにより 3 ~ 30 が報告されている [144, 145]。これらと比べると非常に大きい比率であり、妥当ではない可能性が高い。

他の可能性として、1 QL の部分と余分な 2 QL 部分が共存している可能性がある。1 QL 薄膜に 1 QL のステップが導入されると膜が切断されてしまい非常に大きな抵抗値が得られる。この測定ではそのような振舞いは見られないので図 4.16(a) のように一部が 2 QL として重なっていると考えられる。微傾斜基板上で成長させているので 1 QL 部分と 2 QL 部分がストライプ状に分布していると仮定する (図 4.16(a))。ここで 2 QL が全体に占める割合を f とおく。1 QL と 2 QL の抵抗率をそれぞれ σ_1, σ_2 としてステップ平行、垂直方向の電気伝導率が

$$\sigma_{\parallel} = (1 - f)\sigma_1 + f\sigma_2 \quad (4.28)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{1}{\frac{1-f}{\sigma_1} + \frac{f}{\sigma_2}} \quad (4.29)$$

と導かれる [146]。前者は 2 種類の伝導が並列であると考え、後者は直列であると考えている。

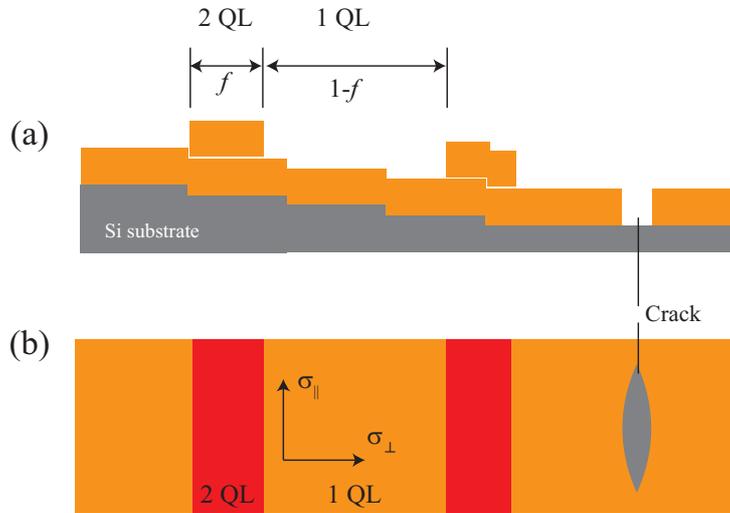


図 4.16: 異なる膜厚の部分が共存することによって伝導度異方性を説明するモデルの (a) 断面図と (b) 上から見た図。

実際の f は STM などの観察によってのみ知ることができるので、ここでは適当に仮定する。 $f = 0.5$ とすると、 σ_1 と σ_2 の比率が最も小さくなる。このときの比率は $\sigma_2/\sigma_1 \sim 8.5$ となる。膜厚依存性のときに議論した FC モデルでは $\sigma \propto d^{3.1}$ であり、これをもとにすれば $\sigma_2/\sigma_1 = 2^{3.1} \sim 8.6$ と値としては妥当である。膜厚の誤差は今回の手法¹ではおよそ 10%程度であると見積もられるので、全体の半分が 2 QL で覆われていると考えるのは現実的ではない。2 QL の領域で覆われている面積と同程度に Bi₂Te₃ が成長していないクラック (0 QL) の領域が存在する可能性も考えられる

¹Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi が出現する時間から膜厚を見積もる方法。

(図 4.16(a)(b))。0 QL の領域がステップに平行方向に長く分布している場合にも、ステップ垂直方向の抵抗率が平行方向のそれよりも高くなる。いずれにしても微傾斜 Si(111) 上の 1 QL-Bi₂Te₃ の膜構造は電気伝導異方性を議論する上で重要な情報であり、将来的に STM 測定が必要である。

1 QLBi₂Te₃ にはディラックコーンは存在せず、2 QL には存在しているので [87]、2 QL 領域には表面伝導度が寄与する可能性がある。1 QL にはバルクの寄与のみ ($\sigma_1 = \sigma_b$)、2 QL にはバルクと表面の寄与 ($\sigma_2 = \sigma_b \times 2^{3.1} + \sigma_s$) とする。 $f = 0.2$ では $\sigma_s \sim 150\mu\text{S}$ 、 $f = 0.1$ では $\sigma_s \sim 500\mu\text{S}$ となる。これらは膜厚依存性から見積もった値 (表 4.2 の Bi₂Te₃ の $\sigma_{s,\parallel}$) と同じオーダーである。2 種類の膜厚があるモデルではどのような仮定をおいても妥当な値が導かれ、Bi₂Te₃c 軸の抵抗の影響とするモデルよりも有力であるといえる。

1 QLBi₂Te₃ は $T > 70\text{ K}$ の高温領域では金属的にふるまう一方、40 K 以下では半導体的にふるまう。温度の低下に従って抵抗が増大する現象として代表的なものに、ホッピング伝導、熱活性型のキャリア減少、弱局在効果などが挙げられる。まず、ホッピング伝導の可能性を考察する。ホッピング伝導は、不純物などの周りに波動関数が局在し、不純物などを飛び移りながら電子が輸送される伝導のことである。その伝導度の温度依存性は

$$\rho(T) = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^p \right] \quad (4.30)$$

で与えられる。 k_B はボルツマン定数、 ρ_0 は抵抗率の次元を持つ適当な定数、 ΔE はホッピングの際に必要なホッピングエネルギーの大きさに関連する係数だが、ホッピングエネルギーそのものではない。 p はホッピングの機構に応じて異なる値をとる定数である。2 次元系の可変領域ホッピング (Variable Range Hopping, VRH)、3 次元の VRH、Efros-Shklovskii (ES) 型 VRH、最近接ホッピング (Nearest Neighbor Hopping, NNH) ではそれぞれ $p = \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1$ となる。それぞれについて 4.30 式を用いて低温における電気抵抗率の温度変化をフィッティングし、横軸を各機構を前提とした温度のべき乗にとって図 4.17(a)(b)(c)(d) に示した。この測定の精度では、どの機構を仮定しても適切なパラメータを仮定すれば測定値がよく再現される。フィッティングパラメータ ΔE は表 4.5 にまとめた。 ΔE には抵抗率にみられるような大きな異方性は認められず、異方性はほとんど ρ_0 の異方性に起因する。 ΔE の大きさは、ホッピングの機構に依存して数 μeV から数十 μeV までの範囲に見積もられる。このエネルギーの大きさは温度に直すと 0.1-1 K 程度である。 ΔE はホッピング伝導が主要になるおおよその温度スケールを与える。実際の測定では、40 K 付近ですでに抵抗率の半導体的な温度変化が見られる。フィッティングから見積もられるホッピング-金属転移温度と実際の転移温度が大きく異なることから、微傾斜 1 QLBi₂Te₃ 薄膜の低温での半導体的ふるまいはホッピング伝導に由来しない可能性が高い。

$\Delta E(\mu\text{eV})$	3DVRH, $p = \frac{1}{4}$	2DVRH, $p = \frac{1}{3}$	ESVRH, $p = \frac{1}{2}$	NNH, $p = 1$
ρ_{\parallel}	5 ± 1	9 ± 1	19 ± 2	69 ± 3
ρ_{\perp}	4 ± 1	7 ± 1	17 ± 2	62 ± 3

表 4.5: 微傾斜 Bi₂Te₃1 QL 薄膜の低温での温度依存性をホッピング伝導で説明するときのパラメータ ΔE 。

半導体のキャリア濃度が熱活性型で表されるため、半導体の抵抗率は

$$\rho(T) = \rho_0 \exp \left(\frac{E_g}{k_B T} \right) \quad (4.31)$$

で表される。 E_g はバンドギャップの大きさである。表式は NNH と同じになるがパラメータの意味はそれぞれで異なる。パラメータからバンドギャップは $E_g = 70\mu\text{eV}$ 程度である。Bi₂Te₃-1 QL

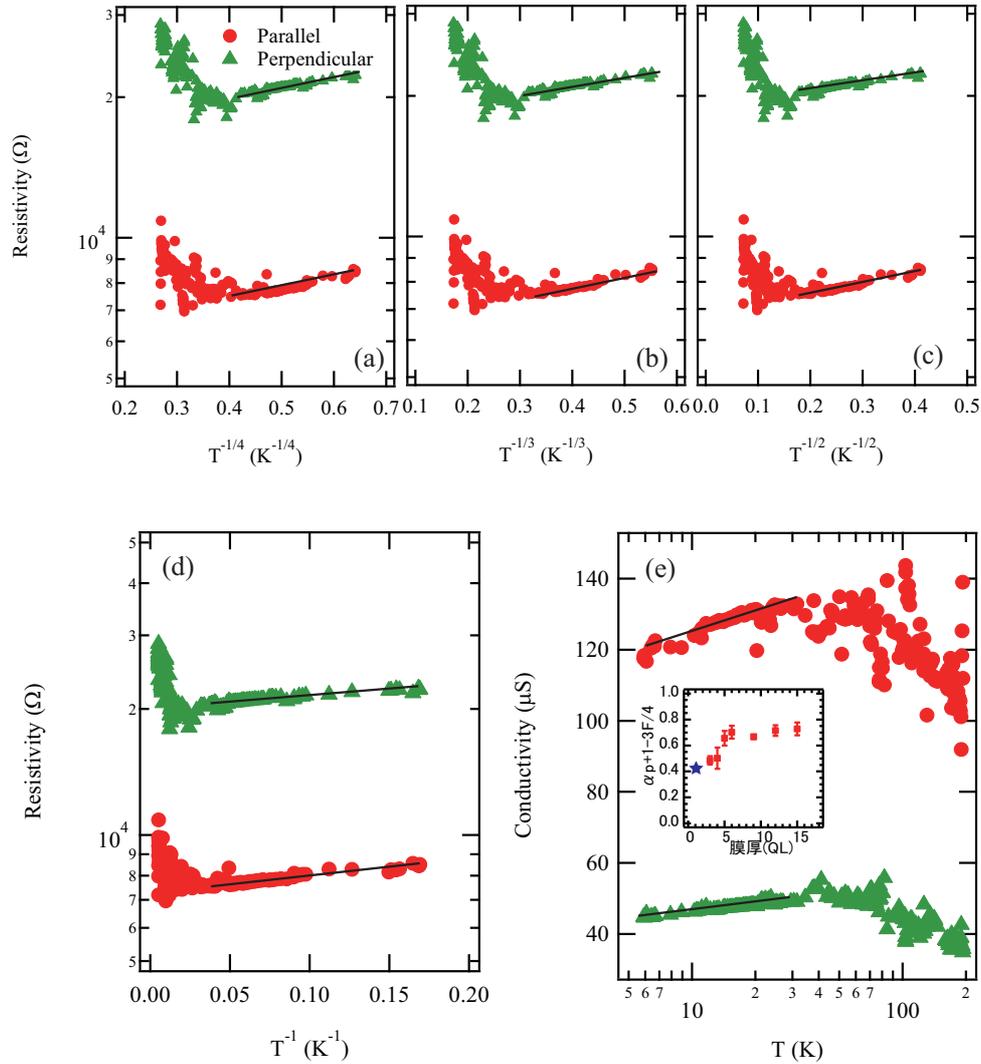


図 4.17: (a)-(e) 微傾斜 1 QL Bi_2Te_3 薄膜 2 次元抵抗率の温度依存性。赤い丸がステップ平行、緑色の三角形がステップ垂直方向の値を表す。(a)3 次元 VRH、(b)2 次元 VRH、(c)ES 型 VRH、(d) 最近接ホッピング (熱活性型)、(e) 弱局在でフィッティングしたときに直線になるようにスケールをとった。実線はそのフィッティング曲線を表す。(e) に挿入されている図は他で報告されている Bi_2Te_3 薄膜の弱局在のパラメータ $\alpha_{p+1-3F/4}$ の膜厚依存性 [147]。今回の測定で得られたパラメータは青い星形で示した。

の ARPES 測定の結果から、フェルミエネルギーはバンドギャップ内にはなく、伝導帯にフェルミ準位が位置する金属的な電子状態であることが知られている [87]。したがって、熱励起によって電子密度が変わることで電気伝導度が変化するとは考えられない。しかも、仮にフェルミ準位がギャップ内にあったとしても Bi_2Te_3 QL のバンドギャップは 0.5 eV であり [87]、抵抗率変化から見積もられる $E_g = 70\mu\text{eV}$ と大きく異なる。以上からキャリアの熱励起による抵抗変化でもないといえる。

最後に弱局在の可能性を検討する。弱局在は電子が不純物などに散乱されるときに前の散乱と量子力学的な干渉を起こすことにより電子が局在し、電気抵抗が上昇する現象である。電気伝導率の温度依存性に次のような温度対数項が加わる。

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left(\alpha p + \left(1 - \frac{3}{4}F \right) \right) \ln \frac{T}{T_0}. \quad (4.32)$$

ここで $T = T_0$ のときの伝導度を σ_0 とする。 α は弱局在では 1、反弱局在では $-\frac{1}{2}$ をとる。 p は位相緩和時間の温度依存性を示す定数で $\tau_\phi \propto T^{-p}$ を満たすものとする。フォノン散乱機構では $p = 2$ 、電子-電子散乱機構では $p = 1$ をとる。 $0 < F < 1$ はクーロン遮蔽の強さを表す定数で、0 に近いほど遮蔽が弱いために電子相関効果が大きく、1 に近いほど遮蔽が強いため電子相関効果が小さい。図 4.17(e) の直線は式 (4.32) で低温領域の電気伝導度をフィッティングした結果である。パラメータはそれぞれの方向で

$$\alpha p + \left(1 - \frac{3}{4}F \right) = 0.68 \text{ (Parallel)} \quad (4.33)$$

$$\alpha p + \left(1 - \frac{3}{4}F \right) = 0.25 \text{ (Perpendicular)}. \quad (4.34)$$

パラメータには異方性が出ているが、異方的な系の弱局在効果は次のように書ける [148]。

$$\sigma_i(T) = \sigma_{i,0} + \frac{\sigma_i}{\sqrt{\sigma_{\parallel,0}\sigma_{\perp,0}}} \left(\alpha p + \left(1 - \frac{3}{4}F \right) \right) \ln \frac{T}{T_0}. \quad (4.35)$$

この公式が意味を持つのは、(4.34) 式の 2 方向のパラメータの比が、局在を起こす前の伝導度の比 $\sigma_{\parallel,0}/\sigma_{\perp,0}$ に等しいときである。パラメータの異方性はおよそ 2.7、対して局在を起こす前の伝導度の比、すなわち伝導度極大となる $T = 40$ K での伝導度の比は $130/50 = 2.6$ でほぼ等しく、上記式を適用してもよい。その結果、 Bi_2Te_3 薄膜の物性として次の量が得られる。

$$\alpha p + \left(1 - \frac{3}{4}F \right) = 0.41. \quad (4.36)$$

図 4.17(e) 中の挿入図に示されているように、フラットな Bi_2Te_3 薄膜の他の膜厚との比較しても矛盾のない量である [147]。 $\alpha = -0.5, p = 2, F = 0$ とすれば $\alpha p + \left(1 - \frac{3}{4}F \right) = 0.5$ となり、実験値から得られた量 0.41 と近い値が得られる。以上から微傾斜 1 QL Bi_2Te_3 薄膜の低温領域における半導体的ふるまいは、弱反局在によるものとして説明できる。ただし、本研究では伝導率の磁場応答を見ていないので、この低温での振る舞いが弱反局在によるものであるという確証は得られない。磁場に対する抵抗率の応答をみることで、チャンネル数や電子の非弾性散乱長などより多くの情報が得られるので、磁場下での電気伝導測定が将来的に必要である。

4.5 まとめ

Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 のエピタキシャル超薄膜を微傾斜 Si(111) 基板上に成長させ、室温および極低温で *in situ* 電気伝導測定を行った。室温での測定で判明したことは以下の点である。

- 微傾斜基板上的の Bi_2Te_3 薄膜および Bi_2Se_3 薄膜はステップ平行方向には電気伝導度が高く、ステップ垂直方向には伝導度が低いことが明らかになった。これは、ステップでの電流の透過率が100%より低いために、ステップが付加的な抵抗を生み出しているためである。トポロジカル絶縁体では後方散乱が抑制されるとは言え、トリビアルな系と同様に有限の確率でキャリアが反射されることが分かった。
- 薄膜の2次元電気伝導度は Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 ともに、またいずれの方向においても膜厚に大きく依存していた。したがって、表面状態だけではなくバルク状態の電気伝導への寄与が存在することが分かった。表面状態とバルク状態の2次元伝導度への寄与を、表面状態伝導度は膜厚に依存せず、バルク状態伝導度は膜厚に依存するモデルでそれぞれ見積もり、2次元伝導度を表面成分とバルク成分に分離した。ステップ平行方向の表面伝導度、すなわちステップがないテラスの表面電気伝導度は典型的には $100\mu\text{S}$ のオーダーであった。
- 薄膜2次元電気伝導度の異方性は Bi_2Te_3 薄膜で大きく、 Bi_2Se_3 薄膜では小さかった。すなわち、1 QL 高さのステップを仮定した場合、 Bi_2Se_3 ではステップ透過率 T が0.5と高く、 Bi_2Te_3 では低い ($T = 0.05$) ことを明らかにした。この違いは Bi_2Te_3 フェルミ面のワーピングによって、 Bi_2Se_3 の場合よりも、透過できない散乱チャンネルの数が増えるためとすれば矛盾なく解釈できる。
- トリビアルな系で知られているステップの透過率は、例えば $\text{Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-Ag}$ における1原子ステップでは $T = 0.30$ 、 $\text{Au}(111)$ 表面状態では $T \sim 0$ などである。本研究で得られたステップ透過率は Bi_2Se_3 ではトリビアルな系よりも高く、 Bi_2Te_3 では低かった。ここから、トポロジカル絶縁体であること自体は必ずしもトリビアルな系よりも高いステップ透過率を示すことを保証しないことが判明した。また、 Bi_2Se_3 の高い透過率はトポロジカル表面状態にギャップが開いている膜厚の領域でも見受けられ、高い透過率の起源がディラックコーンそのものにはないことが示唆された。

膜厚を3 QL と1 QL に固定して2次元伝導度の温度依存性を測定した。

3 QL では

- 3 QL の Bi_2Te_3 薄膜の2次元抵抗率温度依存性は Bloch-Grüneisen の公式によって再現される金属的な依存性を示した。
- 3 QL 薄膜ではステップ垂直方向の抵抗率とステップ平行方向の抵抗率との差は温度に依存しなかった。これより異方性の起源はステップでの散乱であることが明らかになった。

1 QL では

- 1 QL の Bi_2Te_3 は高温領域では温度の低下に伴って抵抗率が減少する金属的な抵抗温度依存性を示すが、低温では温度の低下によって抵抗率が上昇した。
- 低温での抵抗温度依存性は、強局在ではなく弱反局在に由来するものである可能性が高いことを示した。より定量的な議論を行うためには今後磁場測定が必要である。
- ステップ平行方向と垂直方向の2次元抵抗率の差は温度依存性を示した。この特徴を異なる膜厚の領域がステップに平行なストライプ状に分布しているモデルで説明し、膜厚が小さいときには3 QL の場合と異なり原子ステップが付加的な抵抗となる以外の原因で異方性が現れること示した。

本章で行った研究によって、トポロジカル絶縁体薄膜上の原子ステップはマクロスコピックな系の電子輸送特性に、ステップ抵抗の形で無視できない影響を与えることが明らかになった。その影響の大きさは、フェルミ面のワーピングが強い系では大きく、ワーピングが弱い系では小さかった。ワーピング効果の大小がステップ抵抗の形でマクロスコピックな抵抗の大小に影響を及ぼす可能性を初めて示した。

第5章 トポロジカル絶縁体へのドーピングが原子ステップ抵抗に及ぼす影響

5.1 背景と目的

5.2 背景

半導体は、有限の大きさのバンドギャップを持つが、適当な元素をドーピングすることによってフェルミ準位を制御できる特徴がある。例えば Si 単結晶を構成する Si 原子の一部を P 原子に置換することで、電子が 1 個供給され n 型半導体になる。このときフェルミ準位はバンドギャップより上の伝導帯に位置する。逆に B 原子で置換すれば正孔が 1 個供給され p 型半導体になる。このときフェルミ準位はギャップの下の価電子帯に位置する。一般に半導体の特徴はドーピングによってキャリアの極性や密度を変調し、電気伝導特性を変えることができる点にある。

トポロジカル絶縁体もまた、その名の通り、表面状態の存在を除けばバンドギャップを有する半導体である。したがって、これまでもドーピングによって電気伝導特性を変調する実験が行われてきた。トポロジカル絶縁体はバンドギャップ中に必ず金属的な表面状態を持つので、うまくフェルミ準位を調整してバンドギャップ内に持ってくる如果能够できれば、伝導キャリアがすべてトポロジカル表面状態由来であるという状況を作り出せる。

通常、半導体というときはフェルミエネルギーがバンドギャップ中にあるため、トポロジカル絶縁体でも理想的には伝導キャリアはトポロジカル表面状態のみになるはずである。しかし、多くの実験で測定されている Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 のようなカルコゲナイド系のトポロジカル絶縁体は、特に注意しなければ伝導帯に多くの電子がドーピングされた n 型の縮退半導体になっている。これは、物質を構成する Se や Te は容易に脱離もしくは Bi と置換し、その結果として電子を供給するためである。バルクの伝導帯をフェルミ準位が横切っていると、電気伝導はバルクからの寄与とトポロジカル表面状態からの寄与の和になってしまう。前章でも、バルクの寄与が無視できず、表面の寄与を見積もるために膜厚を変えて測定するという工夫を行った。表面の寄与を抽出する別のアプローチとして、ドーピングによってバンドギャップ内にフェルミエネルギーを調整するという事は考えられる。

トポロジカル絶縁体のドーピングの例として、 Bi_2Te_3 に Pb をドーピングしてフェルミ準位の変調を試みた例を挙げる [81]。図 5.1(a)-(f) は、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ の $x=0$ から $x=0.22$ まで変化させたときの ARPES 像である。Pb 濃度が増すにつれてフェルミエネルギーが下がっていく様子が分かる。これは Pb がホールドーピングとして働いているためである。 $x=0.087$ と $x=0.14$ の間でついにバルクの状態はフェルミ面からなくなり、 $x=0.14$ 以上の Pb 濃度で表面状態のみがフェルミ準位に存在している状況が達成できている (図 5.1(g))。また、フェルミ準位の変化に伴う、2次元電気伝導度の変化も確認された (図 5.1(h))。バルクの電子密度の減少に伴って伝導度が減少することが判明している。

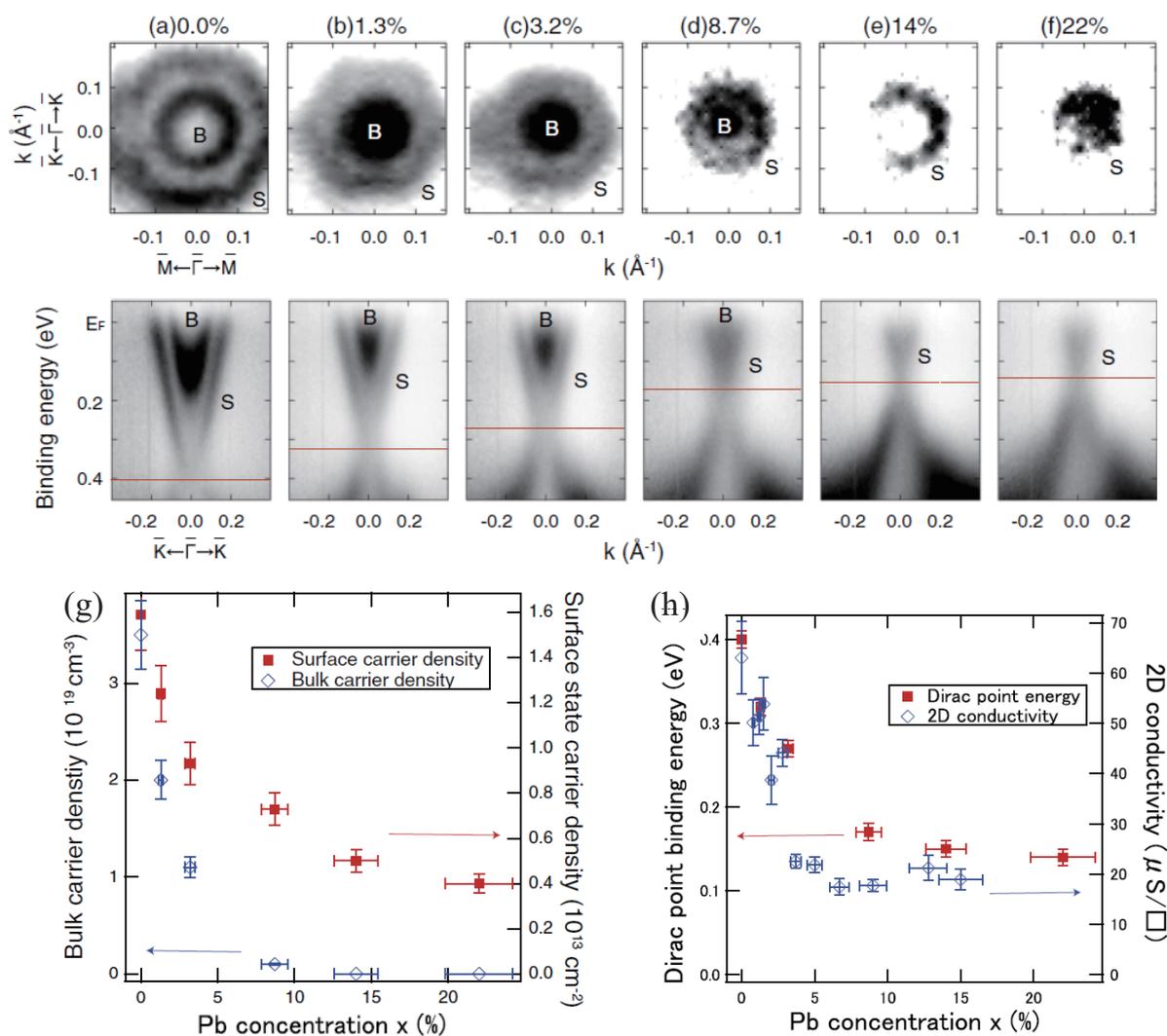


図 5.1: Pb 濃度 (a)0%, (b)1.3%, (c)3.2%, (d)8.7%, (e)14%, (f)22%の $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ 3 QL 薄膜の ARPES によるフェルミ面 (上) とバンド分散 (下)。赤の実線はディラック点の位置。(g) フェルミ面から見積もった各 Pb 濃度でのバルク電子密度と表面電子密度。(h) 各 Pb 濃度でのディラック点のエネルギーと 2 次元薄膜伝導度 (文献 [81] より転載)。

5.3 目的

この章の目的は、ドーピングによって表面状態のみが伝導に寄与する試料 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ を作成し、そのステップ抵抗を測定することである。ステップ抵抗は前章と同じく正方4探針法を用いた微傾斜薄膜の異方性測定から求めた。また、ドーパントである Pb 濃度は $x=0, 0.10, 0.17, 0.20$ の4種類を用意した。測定の結果、Pb 濃度 x に応じてステップ抵抗率が約 $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ から $23 \text{ m}\Omega\text{cm}$ まで広範囲にわたって変化することが判明した。

5.4 実験

基板には市販の $\text{Si}(111)0.9^\circ\text{off}\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ (n-type, 抵抗率 $> 1.5 - 5.0\Omega\text{cm}$) 微斜面ウエハーを用いる。ウエハーは $3 \text{ mm} \times 15\text{-}25 \text{ mm}$ の短冊状に切りだした後エタノールとアセトンで繰り返し洗浄する。超高真空チャンバーに入れてガス出しした後、通電加熱によるフラッシングを行う。詳細はすでに前章で述べたとおりである。

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜は、 250°C 程度に熱した $\text{Si}(111)\text{-}7 \times 7$ に Bi、Pb および Te の蒸着レート $1-x : x : 20$ の Te-rich 条件で同時に蒸着する。RHEED 像のスポットの鋭さから高品質な超薄膜が成長していることが確認される (図 5.2)。蒸着レートは、Bi については $\text{Si}(111)\text{-}\beta - \sqrt{3} \times \sqrt{3}/\text{Bi}$ が完成するまでの時間を Si 基準の $1\text{ML}(= 7.8 \times 10^{14}\text{cm}^{-2})$ として較正した。Pb の蒸着レートは 1.3 ML で HIC 構造から SIC 構造に相転移することを利用して行った [149]。SIC または HIC 構造は、常温で $\text{Si}(111)\text{-}7 \times 7$ 上に適当な時間蒸着した後 300°C 程度で 3 秒間アニールすると得られる。ここでは Bi の蒸着レートを先に較正しておき、望む Pb の蒸着レートで 1.3 ML となる時間に蒸着時間を固定して Pb を室温蒸着、その後アニールという手順を様々な蒸着源温度で行う。ある蒸着源温度で HIC が得られ、それより少し高い温度では SIC が得られるという蒸着源温度を探し、その中間の温度に蒸着源を加熱することにする。

電気伝導測定は前章と同じく正方4探針法で行い、温度依存性測定は昇温過程で行った。

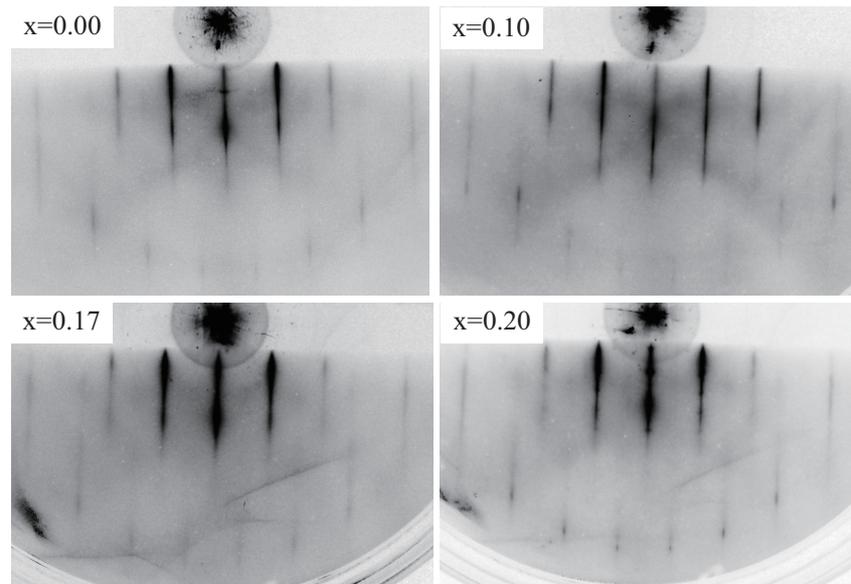


図 5.2: $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ 3 QL 薄膜の RHEED パターン。それぞれ $x=0.00, 0.10, 0.17, 0.20$ の場合。

5.5 結果

微傾斜 3 QL($\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$) $_2\text{Te}_3$ ($x=0.10, 0.17, 0.20$) 薄膜の 2 次元電気抵抗率の温度依存性をそれぞれ図 5.3-5.5(a) に示す。いずれの試料のいずれの方向も、 $x=0$ の場合 (図 4.10(a)) と同様に低温ではほぼ一定の抵抗値をとり、温度の上昇に伴い抵抗も上昇する金属的な温度依存性が認められた。図中の実線はデバイ温度を Bi_2Te_3 の値 $\Theta_D = 160$ K として描いた Bloch-Grüneisen の公式であるが、温度変化のおおよその傾向は実測値と一致している。図 5.3-5.5(b) には、各温度でのステップ平行方向と垂直方向の抵抗率の差および比を示す。 $x=0.10$ では 2 方向の抵抗率の温度変化は類似している。50 K 以上の範囲では抵抗率の温度変化は 1 次関数で近似されるが、ステップ平行方向、垂直方向ともに同じ傾きでよく再現する (図 5.3(a))。そのため、 $T > 50$ K ではステップ平行方向と垂直方向の抵抗率の差はほぼ一定である (図 5.3(b))。 $x=0.17$ ではやや複雑な依存性を見せる。 $x=0.20$ では、40 K 以下と 80 K 以上でそれぞれ抵抗の差が一定になる領域が現れる。 $0.00 \leq x \leq 0.20$ のいずれの試料でも、前章で実験した 1QL- Bi_2Te_3 薄膜のような温度上昇に従ってステップ垂直方向と平行方向の抵抗率の差 $\rho_{\perp} - \rho_{\parallel}$ が大きくなっていく振る舞いは見られなかった。したがって、薄膜の膜厚に不均一性があるための異方性ではなく、ステップが散乱体となって付加的な電気抵抗が生じていることによる異方性であるといえる。最後に $x=0.00, 0.10, 0.17, 0.20$ の抵抗率温度依存性を図 5.6 で 1 つにまとめた。試料によってオーダーが変わる程度に大きく抵抗値が変化している様子が分かる。

いずれの Pb 濃度でも測定された最低温付近では抵抗率が一定かつ最小値をとっており、残留抵抗とみなせる。図 5.7(a) に各 Pb 濃度での各方向の残留抵抗を示す。 $x \leq 0.1$ で 1 k Ω であった抵抗が、 $x \geq 0.17$ では 5 k Ω まで上昇する。前章の考え方を踏まえると、2 つの方向の抵抗率の差をステップ密度で割ると 1 ステップ辺りの抵抗が得られる。つまり、ステップ平行方向の 2 次元抵抗率がステップのない平坦な薄膜部分の抵抗率を示すと考え、垂直方向の抵抗率は平坦な薄膜とステップの抵抗の和であるとする。ステップ密度の計算は 1 QL ステップの場合を代表させて考えるが、実際には 1 QL ステップ、Si の原子ステップ、その他の高さのステップがどのように分布しているのかは不明である。ステップ抵抗の Pb 濃度依存性を図 5.7(b) に示した。ステップ抵抗は $x=0.10$ で最小をとることがわかる。さらに、抵抗の温度変化を Bloch-Grüneisen の式でフィッティングし、温度係数 γ を図 5.7(c) にプロットした。温度係数は $x \leq 0.10$ で、2.5 と 2.6 ΩK^{-1} とほとんど同じ値が得られた。その一方で $x \geq 0.17$ で値が大きくなる傾向がみられた。総合すると $x \leq 0.10$ の試料と $x \geq 0.17$ の試料とで電気伝導特性が異なることが分かる。別に行われた ARPES の測定 [81] から $x \leq 0.10$ の試料ではバルクの電子状態がフェルミ準位に存在し、 $x \geq 0.17$ の試料では存在しないという違いがあることが判明している。したがって、これら 2 つの Pb 濃度領域の間で電気伝導特性が異なるという結果は妥当なものである。

5.6 考察

5.6.1 2 次元抵抗率の Pb 濃度依存性

まず、ステップの抵抗などを議論する前に、薄膜の 2 次元抵抗率に注目する。2 次元抵抗率はステップ平行、垂直方向の値をとともに図 5.7(a) に示した。このグラフの縦軸が対数スケールであることを考えれば、 $x=0, 0.10$ の試料の値と比べて $x=0.17, 0.20$ の試料は 5-6 倍の抵抗率を持つことが分かる。 $x=0.10$ と $x=0.17$ の間で何らかの変化があったものと考えられる。

考えられる可能性は 2 つある。1 つ目は、Pb によるホールドープによってバルク状態がフェルミ面から消失した可能性である。すなわち、 $x \leq 0.10$ のときに伝導帯に位置していたフェルミ準

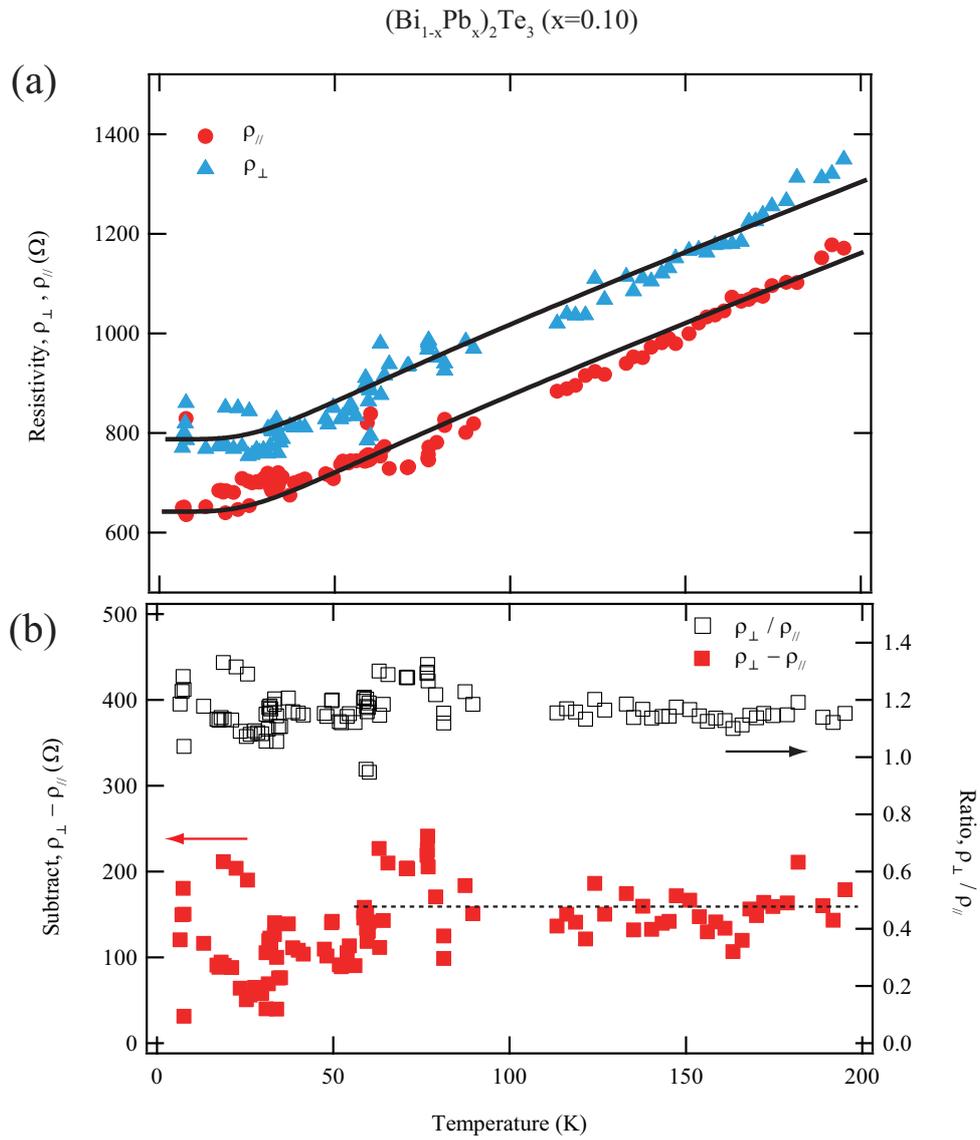


図 5.3: 微傾斜面 Si(111) 上 $(\text{Bi}_{0.90}\text{Pb}_{0.10})_2\text{Te}_3$ 3 QL 薄膜の 2 次元電気抵抗率温度依存性。(a) ステップ平行方向 (赤色丸) とステップ垂直方向 (青色三角形)。(b) 2 方向の抵抗率の差 (赤色正方形、左軸) と比 (中抜き黒色正方形、右軸)。

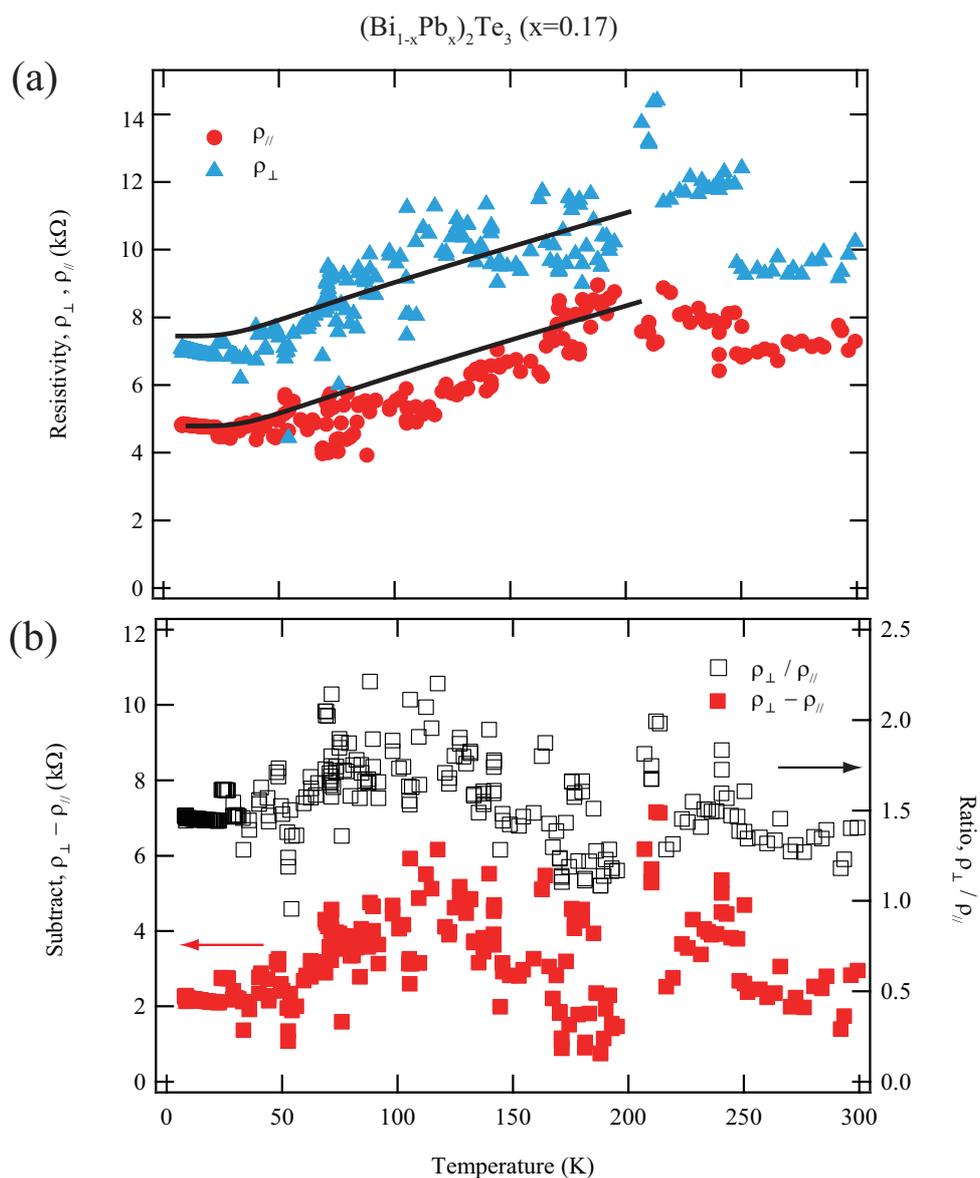


図 5.4: 微傾斜面 Si(111) 上 $(\text{Bi}_{0.83}\text{Pb}_{0.17})_2\text{Te}_3$ 3 QL 薄膜の 2 次元電気抵抗率温度依存性。(a) ステップ平行方向 (赤色丸) とステップ垂直方向 (青色三角形)。(b) 2 方向の抵抗率の差 (赤色正方形、左軸) と比 (中抜き黒色正方形、右軸)。

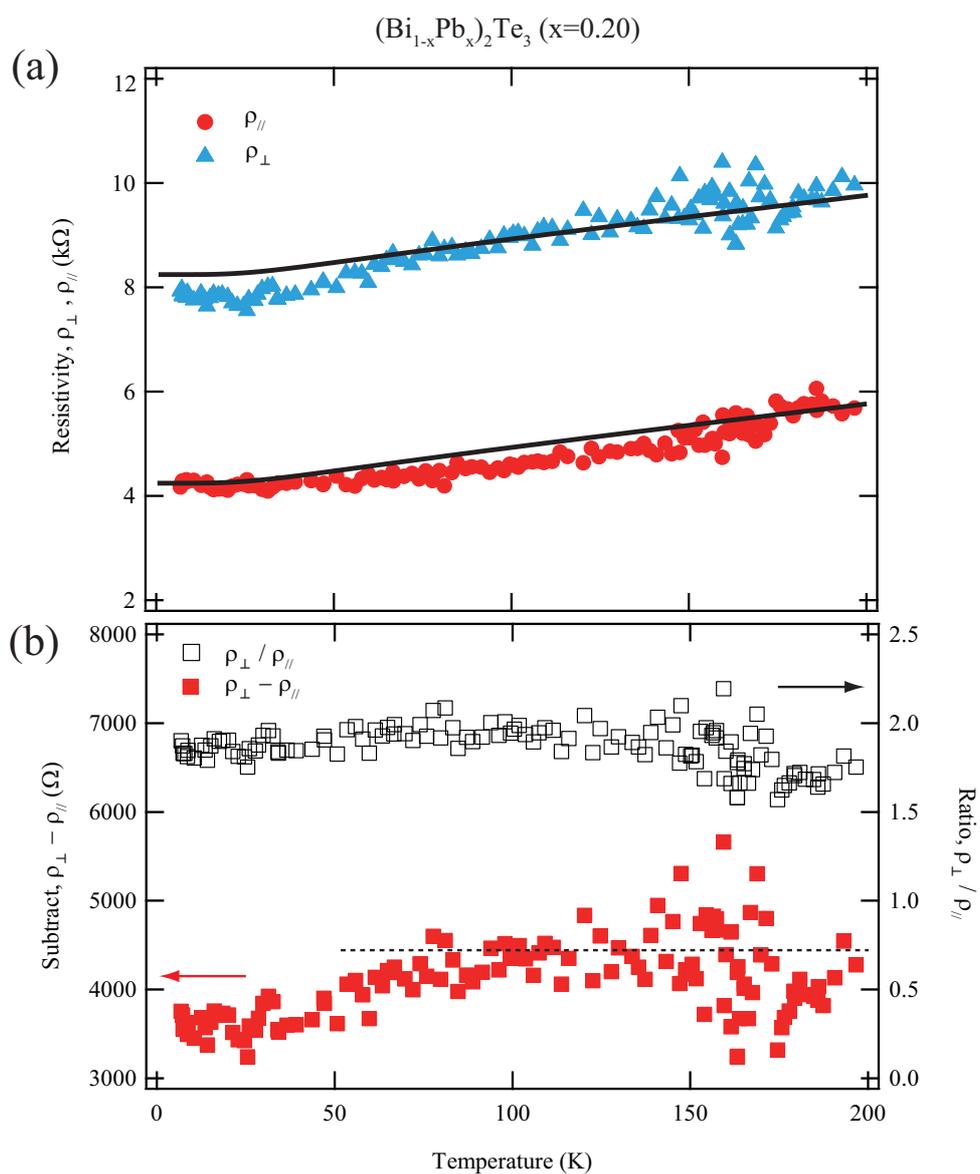


図 5.5: 微傾斜面 Si(111) 上 $(\text{Bi}_{0.80}\text{Pb}_{0.20})_2\text{Te}_3$ 3 QL 薄膜の 2 次元電気抵抗率温度依存性。(a) ステップ平行方向 (赤色丸) とステップ垂直方向 (青色三角形)。(b) 2 方向の抵抗率の差 (赤色正方形、左軸) と比 (中抜き黒色正方形、右軸)。

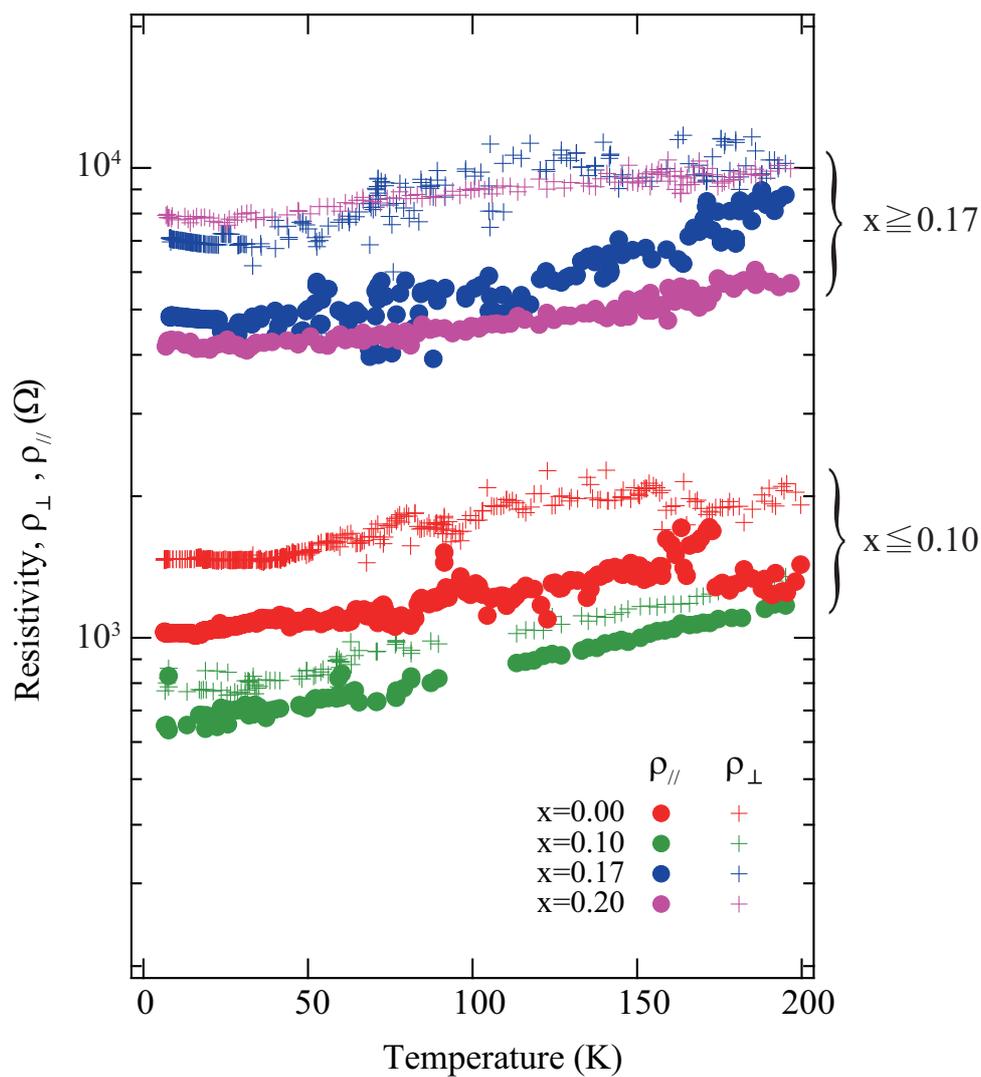


図 5.6: 微傾斜面 Si(111) 上 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ ($x=0, 0.10, 0.17, 0.20$) 3 QL 薄膜の 2 次元電気抵抗率。ステップ平行方向の値は円で、垂直方向の値は十字で示す。ただし、縦軸は対数スケールである。

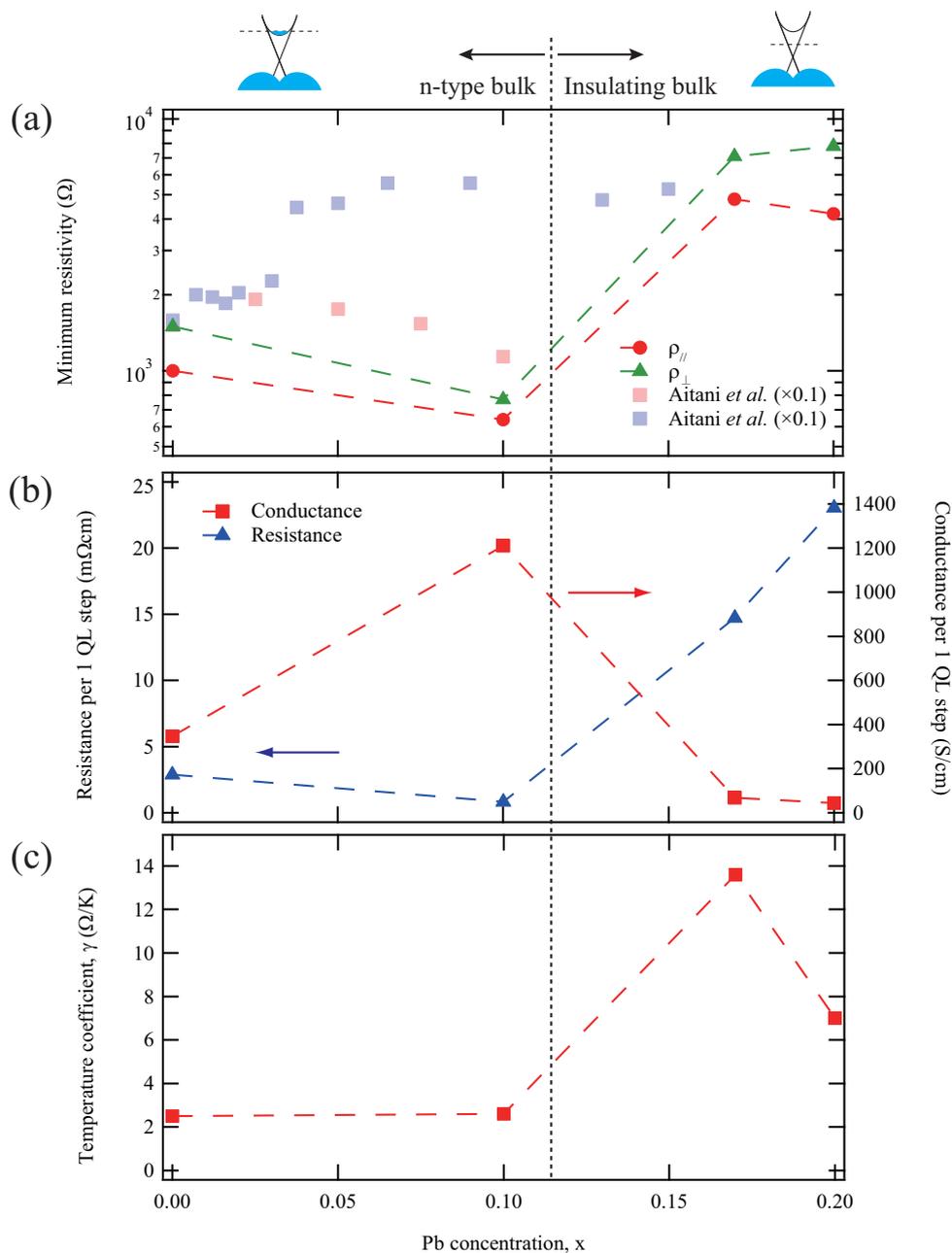


図 5.7: (a) 測定最低温における抵抗率の Pb 濃度依存性。赤い円がステップ平行、緑色の三角形がステップ垂直方向の値を示す。正方形は Aitani *et al.* [81] による flat Si(111) 上 3 QL Bi_2Te_3 薄膜の抵抗率。淡い赤が高温条件下での成膜、淡い青が低温条件下での成膜による値を示す。これら 2 つはスケールを他と合わせるため、実際の値の 1/10 の大きさをプロットしている。(b) 最低温における 1 QL あたりの抵抗 (左軸、青色三角形) およびコンダクタンス (右軸、赤色正方形) の Pb 濃度依存性。(c) 各 Pb 濃度での抵抗率温度係数 (γ ; $\rho \sim \gamma T + \rho_0$)。黒色波線は、ARPES データから得られたバルク状態がフェルミ面にある (n-type bulk) Pb 濃度と、ない (Insulating bulk) Pb 濃度のおおよその境界。

位が $x \geq 0.17$ ではバルクのバンドギャップ中にあるという状況である。この可能性は文献 [81] で報告されるところによると十分ありうる。図 5.1(d) は $x=0.087$ のときの $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ 3 QL 薄膜のフェルミ面である。 Γ 点付近にバルク状態の存在が確認できる。そこからさらに Pb 濃度を高くした $x=0.14$ のフェルミ面ではバルク状態が確認できず、表面状態のみが存在する (図 5.1(e))。すなわち、 $x=0.087$ と $x=0.14$ の間のどこかでフェルミ準位がバンドギャップ内に来るといえる。これは、本研究で得られた $x=0.10$ と $x=0.17$ の間で大きく抵抗率が変わるという結果と矛盾しない。つまり、 $x=0, 0.10$ ではフェルミ準位がバルクの伝導帯を横切る n 型の Bi_2Te_3 であり、バルクの伝導の寄与と表面の伝導の寄与の両方があるため抵抗率が低い。一方、 $x=0.17, 0.20$ ではフェルミ準位がバルクのバンドギャップの中に位置しており、伝導は表面のみの寄与であるため抵抗率が高いと推測される。

2つ目の可能性は、Pb 濃度の増加によって構造が変化した可能性である。文献 [81] では、RHEED 強度振動の変化、ディラック点周りの電子状態の変化などから、 PbBi_4Te_7 が成長している可能性が指摘されている。なお、 PbBi_4Te_7 もまたトポロジカル絶縁体である [150]。

これら 2つの可能性を考慮しながらさらに詳しく検討する。まず、 $x=0, 0.10$ の試料が n 型の Bi_2Te_3 であるという仮定が妥当かを検証する。この 2つだけを比べたとき、 $x=0$ のステップ平行抵抗率は低温極限で約 1100Ω 、 $x=0.10$ のときは約 600Ω で、10%ドーピングされた試料のほうが小さな値となっている。この傾向は、図 5.7(a) に薄青正方形で示した Aitani *et al.* による 2次元伝導度の Pb 濃度依存性と傾向が異なる。Pb ドーピングによる電気伝導率の変化は成長温度に敏感で、薄赤正方形で示した成長温度が 100 K 高い場合の Pb 濃度依存性はむしろ今回得られた傾向と合致する。単純に考えると、10%の Pb ドーピングによって電子密度が 2 倍程度に増えた (電子ドーピングされた) 可能性がある。しかし、電気伝導度はフェルミ準位によって制御される電子濃度だけでなく、キャリアの散乱時間にも依存する (式 (3.8))。このため一概には伝導度の上昇が電子密度の変化のためであるということはいえない。

$x=0$ と $x=0.10$ の抵抗率の違いが、散乱時間の違いによるものか電子密度の違いによるものか決めるためには温度依存性が参考になる。図 4.10 と図 5.3 に示されるように両者は金属的な温度依存性を呈した。100 K 以上はフォノン散乱による温度 T に比例する抵抗上昇を見せた。傾き $\frac{d\rho}{dT}$ は温度係数であり、 $x=0, 0.10$ ともにおよそ $2.5 \Omega/\text{K}$ であった (図 5.7(c))。温度係数がほとんど同じであることから、 $x=0$ と $x=0.10$ の試料は、電子密度が同じで、散乱時間が異なるという関係であることが分かる。すなわち、 $x=0$ と $x=0.10$ の試料における異なる抵抗率の原因は残留抵抗の大きさの違いである。

続いて $x=0$ と $x=0.10$ の試料の抵抗値を他の文献と比較してみる。図 5.8 は文献 [151] の Fig. 4 を改変したものである。これは ARPES によってフェルミ準位にバルク状態が存在しないことを確認しつつ *in situ* で電気伝導測定を行ったものである。フェルミ準位はディラックコーンより上にある (n 型)。ここに、本研究で得られた $x=0.00, 0.10$ の測定値を図 5.8 中に重ねて描いた。温度依存性はよく文献のものと一致していて、残留抵抗の大きさが異なるだけであることが分かる。以上、温度依存性などを考慮に入れると $x=0$ と $x=0.10$ の試料は n 型 Bi_2Te_3 であると思われる。

次に、 $x=0.17$ と $x=0.20$ の試料を考える。 $x=0, 0.10$ の試料と比べると抵抗が大きい。この原因が何であるかを探るために、先ほどと同じく温度依存性を参考にする。いずれも図 5.4 と図 5.5 に示されるように金属的な振舞いをする。温度係数は、 $x=0.17$ と $x=0.20$ とでそれぞれ $13.6 \Omega/\text{K}$ と $7 \Omega/\text{K}$ だった。この値は $x \leq 0.10$ での $2.5 \Omega/\text{K}$ の 3 倍からそれ以上の値である。したがって、 $x \leq 0.10$ と $x \geq 0.17$ での抵抗率の違いは残留抵抗の差では説明できない。つまり、バルク状態の消失や原子構造の変化が原因であるといえる。

ここまでの、ステップ平行 2次元抵抗率と温度依存性の議論をまとめると次のようになる。 $x \leq$

0.10 の試料は n 型の Bi_2Te_3 である。文献 [81] と同じく、バルク状態がフェルミ面を横切るため、バルクの分の寄与だけステップ平行 2 次元伝導率が高い。 $x \geq 0.17$ の試料は n 型の Bi_2Te_3 ではない。バルクのバンドギャップ中にフェルミ準位が来ている Bi_2Te_3 、もしくは構造の異なる (Pb, Bi, Te) の三元合金へ変化している。いずれにしてもバルクの寄与が小さく、そのためステップ平行 2 次元伝導率は低い。

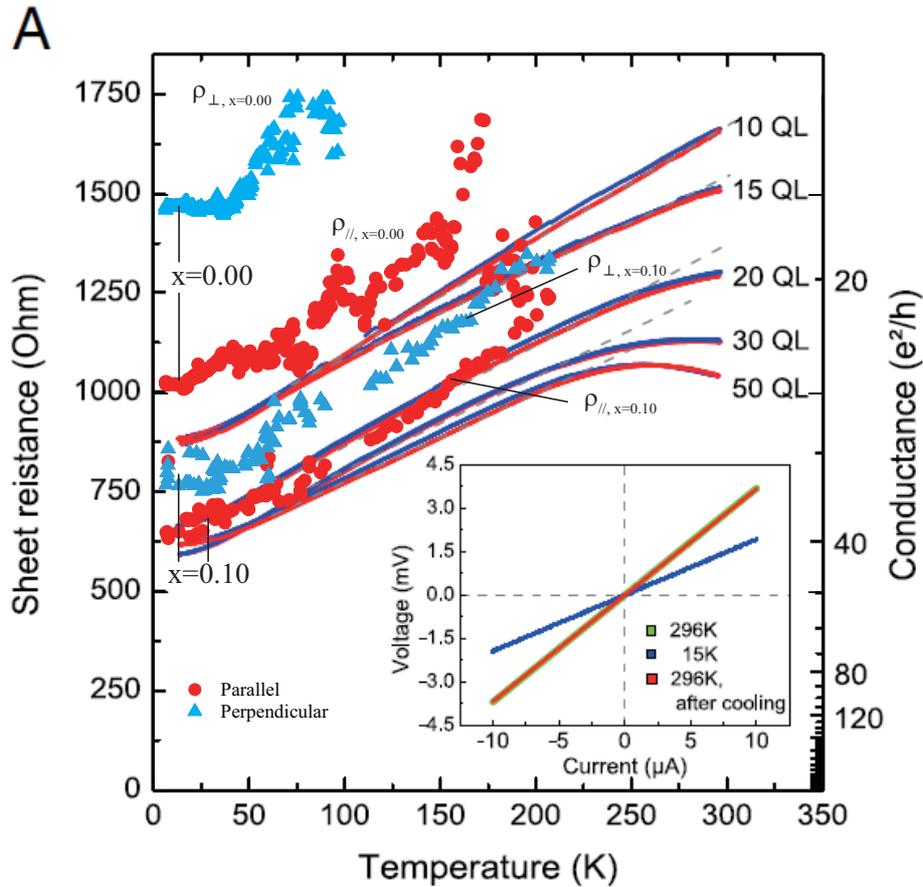


図 5.8: ARPES 測定によってフェルミ準位にバルク状態が存在しないことが確認された Bi_2Te_3 薄膜の *In situ* 電気伝導測定の結果 (実線) [151]。本研究で得られた $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ ($x=0.00, 0.10$) 3 QL 薄膜の抵抗率温度依存性を円と三角形で重ねて描いた。

5.6.2 ステップ抵抗の Pb 濃度依存性

図 5.3-5.5 の抵抗率温度依存性から前章と同じく異方性はステップの抵抗によるものと考えることができる。ステップ垂直方向の抵抗率を

$$\rho_{\perp} = \rho_{\parallel} + N_{\text{step}} R_{\text{step}} \quad (5.1)$$

と書くことができる。 N_{step} は単位長さ当たりを横切るステップの数で、 R_{step} はステップ 1 本の単位長さ当たりの抵抗である。逆数である $\sigma_{\text{step}} = 1/R_{\text{step}}$ は 1 本当たりのコンダクタンスである。それらを図 5.7(b) にまとめた。 $x=0.10$ にステップ抵抗は最小値をとり、 x が大きくなるにつれス

x	$k_F T$ (\AA^{-1})	k_F (\AA^{-1}) [81]	T
0.00	0.14	0.10	(0.05)
0.10	0.49	0.066	—
0.17	0.028	0.056	0.5
0.20	0.018	0.050	0.36

表 5.1: $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ 3 QL 薄膜の 1 QL ステップを仮定したステップ抵抗率から得られる $k_F T$ 、ARPES 測定から見積もられる k_F [81]、そこから導かれる透過率 T 。ただし、 $x = 0.00$ の透過率は 4 章で行われた膜厚依存性から出した室温の値。 $x = 0.10$ の透過率はバルクの寄与が含まれるため、表には載せない。

ステップ抵抗も増大する。コンダクタンスの観点からみるとその逆の傾向となる。ステップコンダクタンスと式 (3.71) からフェルミ波数と透過率の積を導き、表 5.1 にまとめた。まず、ステップ抵抗率は最も小さな値は $x=0.10$ の試料で、 $R_{\text{step}} = 0.8 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 、 $x=0.20$ で最も大きな値 $R_{\text{step}} = 23 \text{ m}\Omega\text{cm}$ をとった。 $x \leq 0.10$ ではステップ抵抗率は数 $\text{m}\Omega\text{cm}$ のオーダーで相対的に小さく、 $x \geq 0.17$ では数十 $\text{m}\Omega\text{cm}$ のオーダーで相対的に大きかった。Pb ドープによってステップ抵抗率が 10 倍以上も変化することが分かる。ただし、前章と違ってこの数値は表面のみを抽出したものではないことには注意する。つまり、ステップの影響が少ないバルク成分が存在することで、表面のキャリアにとってのステップ抵抗率よりも小さな値が見積もられることが予想される。図 5.9(b) は強結合近似で数値計算された 3 QL 膜厚 Bi_2Te_3 のバンド分散、(a) は各エネルギーで電子が垂直入射したときの透過率である。フェルミ準位が高くなるほど、バンドの寄与が大きくなり、透過率が上昇していく傾向が認められる。また、この透過率とバンド分散の計算から見積もったフェルミ波数から見積もったステップ抵抗率を図 5.9(c) に示す。ところどころ、状態密度の特異点に相当する箇所にステップ抵抗率のピークが現れるのを除けば、バルクが含まれるフェルミ準位ではステップ抵抗が低く、表面のみのフェルミ準位ではステップ抵抗が高いことが分かる。この傾向は、本研究で得られた、 $x \leq 0.10$ でステップ抵抗が低く、 $x \geq 0.17$ でステップ抵抗が高いという事実と矛盾しない。したがって、Pb 濃度の変化によるステップ抵抗率の変化の要因にフェルミエネルギーの位置の変化が関係していると思われる。

ステップ抵抗率 R_{step} とフェルミ波数 k_F が決まると、ステップの透過率 T が決まる (式 (3.71) [9])。フェルミ波数は文献 [81] で測定されている Pb 濃度の中からそれぞれ $x=0, 0.10, 0.17, 0.20$ に最も近い濃度におけるフェルミ波数を仮定する (表 5.1)。ステップ抵抗率 R_{step} から求められた $k_F T$ とフェルミ波数 k_F から、各試料のステップの透過率 T が求められ、表 5.1 に示した。 $x=0$ の試料の透過率 T は参考値として、前章で膜厚依存性から求めた値を載せた。 $x = 0.10$ の試料にはバルクの影響があるため求めていない。 $x=0.17, 0.20$ の試料では、それぞれ $T = 0.5, 0.36$ が得られる。1 より小さいため、表面状態の 1 チャンネルの伝導という仮定と矛盾しない。これらの値は、前章の Bi_2Te_3 で得られた透過率 0.05 よりも 5 倍から 10 倍程度大きい。もし、Pb のドープの効果が Bi_2Te_3 のフェルミ準位変調のみであるならば (Rigid-band)、ホールドープによるフェルミ準位の下降によって透過率が増大したといえる。ただし、 Bi_2Te_3 への Pb ドープにより PbBi_4Te_7 などの Pb-Bi-Te 系の合金へ構造変化している可能性も考えられ [81]、その場合には前章で得られた Bi_2Te_3 の透過率と単純比較することはできない。少なくとも、 $x \geq 0.17$ の $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ 3 QL 薄膜には Dirac cone 状の分散を持つ表面状態があることは ARPES 測定からわかっており [81]、その表面状態のステップ透過率はバルクに電子ドープされた Bi_2Te_3 の表面状態の値よりも大きい傾向があるといえる。

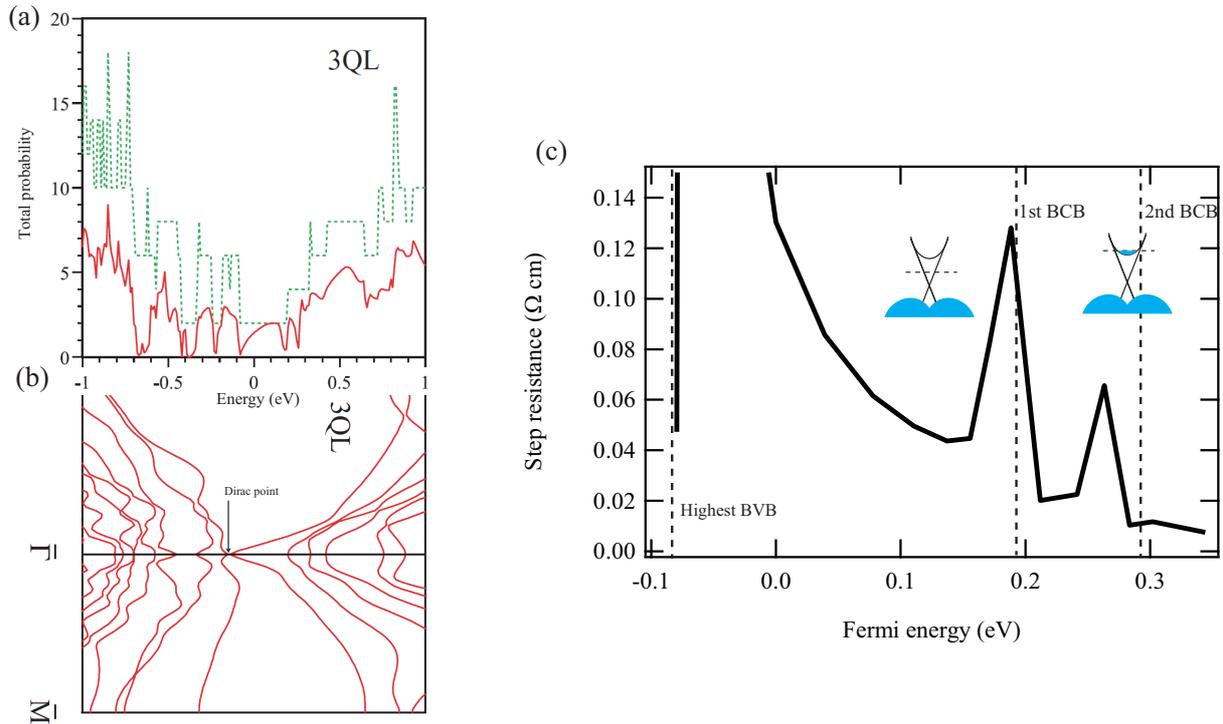


図 5.9: (a) 3 QL Bi₂Te₃ 薄膜の 1 QL ステップに垂直入射 ($\Gamma\bar{M}$ 方向) した電子の透過率 (スピン自由度による縮退および伝導に寄与するバンド数を考慮)。緑色の破線は完全透過のときの値。(b) 強結合近似で計算された 3 QL Bi₂Te₃ 薄膜の電子状態。(a), (b) は文献 [137] より。(c) 透過率から見積もった 1 QL ステップ抵抗のフェルミエネルギー依存性。破線はバルク価電子帯の最高点 (Highest BVB)、バルク伝導帯の低いほうから 2 つ (BCB) の底のエネルギーを表す。図中の挿絵はフェルミ準位の位置の模式図。

フェルミ準位の下降によってステップ透過率が増大するという事は、次のような理由から理にかなったものである。まず、フェルミ準位が高く、表面状態とバルク状態がフェルミ面に共存する状況では、表面状態の電子は表面状態への散乱だけでなくバルク状態への散乱が可能である [152]。ここからフェルミ準位が下降し、フェルミ面からバルク状態が消えるとバルクへの散乱が生じなくなり、その分透過率が上昇すると考えられる。表面状態のフェルミ面のワーピングの観点から論じることもし可能。前章でも、Bi₂Te₃ が Bi₂Se₃ に比べてステップ透過率が低いのは表面状態のワーピングのためであると推測された。表面状態のワーピングはハミルトニアンに対する波数の 3 次の補正であるため (式 (3.126))、フェルミ波数が小さくなるとその影響は小さくなる。フェルミ準位が下がり、フェルミ波数が小さくなることでトポロジカル絶縁体本来の高い透過率を呈していると考えられる。実験的にも STS での準粒子干渉から、ディラック点近くのフェルミ波数が小さいエネルギー領域ではステップでの反射に伴う定在波が見られないという報告があり矛盾しない [105]。

5.7 まとめ

この章では、ドーパントとして Pb を用いて (Bi_{1-x}Pb_x)₂Te₃ 3 QL 薄膜を微傾斜 Si(111) 上に作成した。ドーパ量は $x=0.00, 0.10, 0.17, 0.20$ について測定された。ドーパ量を変えることによ

てフェルミ準位の位置を変化させ、それに応じたステップ抵抗率の変化を見出すことが目的である。その結果、以下のことが判明した。

- ステップの影響によって、 $x=0$ のときと同様に $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ 3 QL 薄膜の電気伝導はステップ平行および垂直方向の間に異方性が生じることが見出された。2方向の抵抗率の差が温度に依存しないことから、異方性はステップによる付加的な抵抗によるものであると思われる。
- ステップ抵抗率、ステップ平行方向の2次元抵抗率、抵抗の温度係数は、いずれも Pb 濃度を増やしていくと $x=0.10$ と $x=0.17$ の間を境に大きく増大した。この間にバルクの伝導帯を横切っていたフェルミ準位が、バルクのギャップ内に移動したと考えられる。その結果として $x=0.17$ と $x=0.20$ の試料ではバルク状態の寄与を含まないトポロジカル表面状態のみの電気伝導特性が観測されている可能性が高い
- $x \geq 0.17$ の試料でのステップ透過率を導出すると 0.36-0.50 の値をとり、 $x=0$ のときの 0.05 よりも大きな値が得られた。バルク状態がフェルミ面から消失したためにバルクへの散乱が減少し、また、ディラック点の近くにフェルミ準位が位置するためにフェルミ面のワーピングによる反射率の増大が抑制されたと解釈できる。ただし、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜は x を増やすことで構造変化を起こしている可能性があり、より詳細な議論には構造決定が必要である。

以上の結果は、 Bi_2Te_3 への Pb ドープによって、トポロジカル表面キャリアのステップ透過特性が制御できたことを意味する。ステップ透過率の変化が単なるフェルミ準位の変調によるものが構造変化によるものかは今後明らかにしていく必要がある。 Bi_2Te_3 に対して多種原子によるドーピングではなく、ゲート電圧を用いてフェルミ準位を調整する、もしくは、各 Pb 濃度 x の試料に対して電気伝導測定および構造決定を行うなどの実験がなされるべきである。

第6章 Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 薄膜上のBi単一バイ レイヤーの電気伝導

6.1 背景と目的

6.1.1 背景

トポロジカル絶縁体の概念は当初はグラフェンや HgTe 量子井戸系など 2次元系で理論的に構築された [2]。それは後に 3次元の系に拡張され、現在では Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 などを実現していることが確認されている [3,4]。当初の想定であった 2次元トポロジカル絶縁体は予想されていた通り、 HgTe/CdTe の量子井戸で最初に確認された [153]。そこでは、非局所抵抗の量子化などの 2次元トポロジカル絶縁体特有のエッジ状態から予想される現象が実際に起こることが実証された。しかし、3次元トポロジカル絶縁体が、その最初の発見以来次々に新しい系が実証されてきたのに比べると、2次元トポロジカル絶縁体の発展は遅い。 HgTe/CdTe 量子井戸で初めて確認されてから数年がたってようやく $\text{AlSb}/\text{InAs}/\text{GaSb}/\text{AlSb}$ 量子井戸系が第 2 の 2次元トポロジカル絶縁体として確認されたが、2015 年現在輸送特性において確証が得られているのはこの 2 つのみである [66]。したがって、より深く統合的に 2次元トポロジカル絶縁体を理解するために多様な系における 2次元トポロジカル物質が望まれる。

2次元トポロジカル絶縁体は理論的にさまざまな系で実現するとされている。その一つに Bi 単一バイレイヤー (Bi-1BL) が挙げられる。Bi の結晶は菱面体構造をとり、単位胞の中に 2 つの Bi 原子を持つ。1 つは単位胞の頂点に、もう 1 つは単位胞の重心から $\langle 111 \rangle$ 方向に少しずれた点に位置している。このため、(111) 面に広がる原子層は 2 層で 1 組になり、これを 2 原子層 (バイレイヤー、BL) と呼ぶ。Bi-1BL は上から見るとバックリングしたハニカム構造を組み、数値計算により 2次元トポロジカル絶縁体であると予言されている [67]。Bi-1BL は Si(111) 上では作成された報告はないが、格子定数の近い $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ [39, 154, 155] や $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$ [156–158] に作成可能であることが判明した。ARPES 測定によって Bi-1BL を蒸着された Bi_2Te_3 はそれに由来する電子状態が新しく現れることが明らかになった [39](図 6.1(c)(d))。また STS 測定では、Bi/ Bi_2Te_3 のステップエッジに現れた局在状態がトポロジカルエッジ状態であるという主張がなされている [154](図 6.1(a)(b))。このように 2次元トポロジカル物質としての性質が明らかになりつつある Bi-1BL であるが、これまでその電子輸送特性は明らかになっていない。

6.1.2 目的

この章では、Bi/ Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) の電子輸送特性を明らかにするために、ステップのある Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 薄膜に Bi を 1BL 蒸着した系のステップ平行、垂直方向の 2次元伝導度を正方 4 探針法で独立に測定する。これまでの章でも行ってきたように、ステップを横切る方向と横切らない方向を同時に測定することで、ステップの透過特性が判明する。更なる狙いとして、ステップによって Bi-1BL が多数切断され、そこにできるエッジに新たな伝導チャンネルが生じることによる伝導率の増加の有無を検証する。

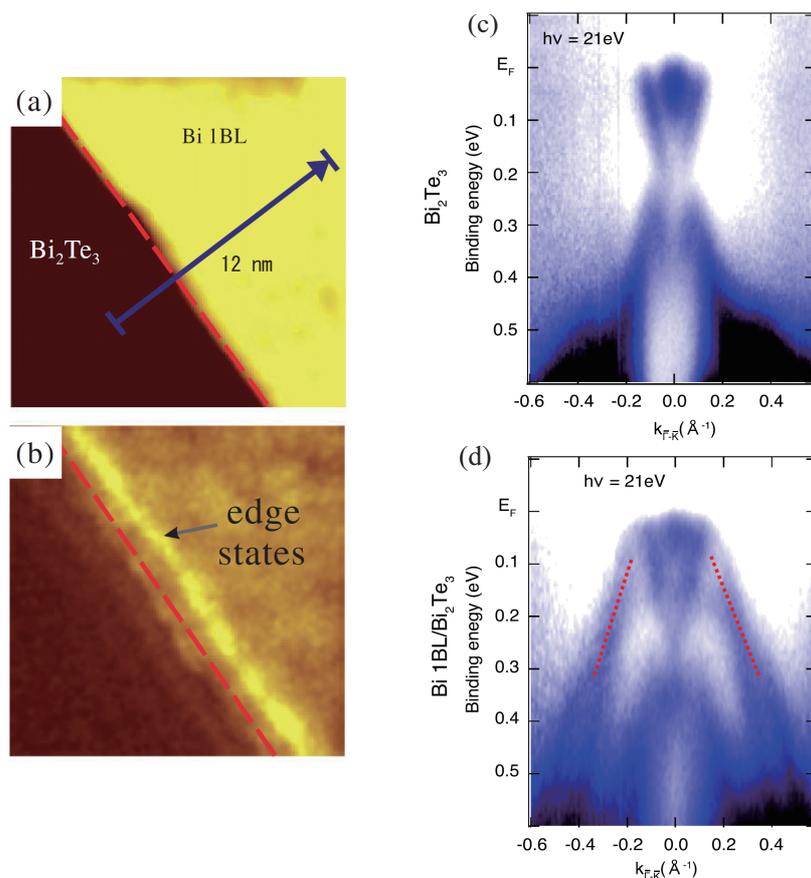


図 6.1: (a)Bi/Bi₂Te₃ の STM トポグラフィ像。(b) 同じく STS 像。(文献 [154] より)。(c)Bi₂Te₃ の ARPES 測定で得られたバンド分散。(d)Bi/Bi₂Te₃ のバンド分散。文献 [39] の図に Bi-1BL 由来のバンドを示す赤色波線を加筆した。

実際の測定では、Bi₂Te₃ および Bi₂Se₃ の膜厚を変えたうえで 1BL 分の Bi を蒸着し、電気伝導特性を測定した。Bi₂Se₃ 上の Bi-1BL に関しては 200 μ S 程度の伝導の寄与が見られた。それに対して、Bi₂Te₃ 上の Bi-1BL に関しては、伝導度はほとんど Bi が蒸着されていない Bi₂Te₃ と同じであった。この結果は、Bi₂Se₃ の上の Bi-1BL が基板の Bi₂Se₃ と平行伝導である一方、Bi₂Te₃ 上の Bi-1BL が基板とコヒーレントに一体となって伝導に寄与していることを示唆する。また、エッジ状態に起因するステップ平行方向の伝導度の増加は認められなかった。エッジ状態が STS で確認されたのがフェルミ面より高い位置であることから、エッジ伝導を観測するには更なる電子ドーピングが必要である。

6.2 実験

Bi₂Te₃ および Bi₂Se₃ 微傾斜薄膜の作成は前章までに採用している方法を踏襲する。また、Bi-1BL の蒸着は第 4 章で測定された試料の上に行った。Bi₂Te₃ または Bi₂Se₃ 微傾斜薄膜を作成した後、1 時間程度超高真空中に放置して室温に戻す。そこに、それぞれの格子定数から計算される 1BL 分の Bi を室温で蒸着する。蒸着前と蒸着後に RHEED 観察を行った (図 6.2)。Bi₂Te₃、Bi₂Se₃ とともに蒸着後に回折スポットの位置が変わっておらず、基板の格子定数を保った Bi-1BL が成長し

ていることが分かる。 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{X}_3$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 薄膜の電気伝導特性は正方4探針法により *in situ* で

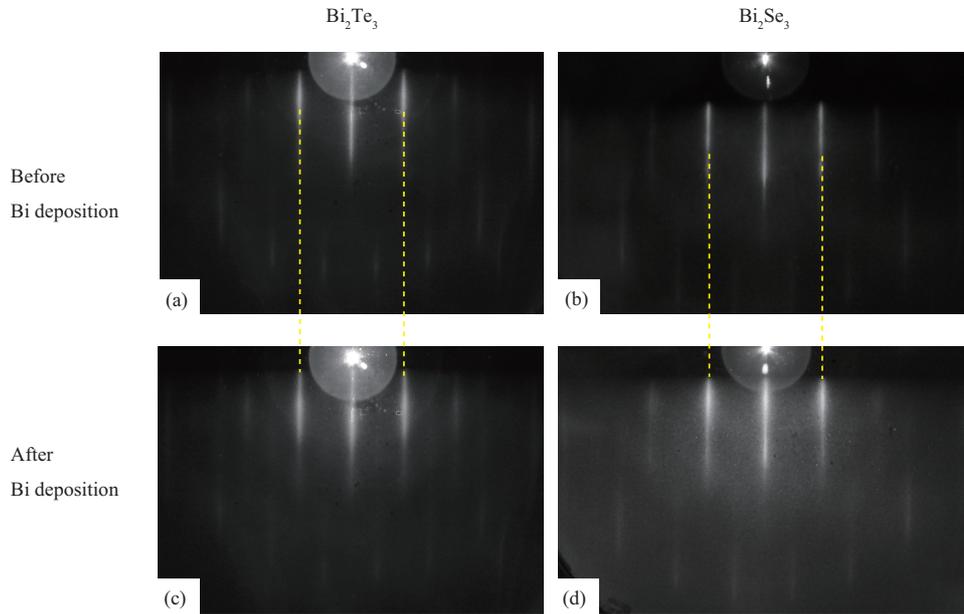


図 6.2: (a)(c)Bi 蒸着それぞれ前後の Bi_2Te_3 RHEED パターン。(b)(d)Bi 蒸着それぞれ前後の Bi_2Se_3 RHEED パターン。黄色の破線で Bi 蒸着前後で回折スポットの位置が変わらないことを強調した。

測定された。そのため、各試料ごとにステップ垂直および平行方向の伝導度が独立に得られる。膜厚依存性の測定は室温で行った。電気伝導の温度依存性の測定は最低温まで冷却した後昇温過程で行われた。

6.3 結果

6.3.1 膜厚依存性

$\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{X}_3$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 薄膜の Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 膜厚依存性を図 6.3 に示す。(a) は $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のデータである。伝導度の値そのものは Bi が蒸着されていない Bi_2Te_3 試料と大きくは変わらない結果となった。しかし、Bi の蒸着後ではステップ平行方向と垂直方向の伝導度の差が小さくなる傾向が見られた。例えば 4 QL の Bi_2Te_3 試料においては、Bi 蒸着前には異方性に由来する角度依存性がみられていたが、Bi 蒸着後にはわずかに依存するのみであった(図 6.5(c))。他の膜厚でも角度依存性が小さくなる傾向がみられる(図 6.5(a)(e))。

図 6.3(b) は $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の伝導度の値である。 Bi_2Te_3 薄膜とは異なり、 Bi_2Se_3 薄膜は Bi-1BL の蒸着によって伝導度が一律に上昇している。図 6.5(d) は Bi_2Se_3 3 QL の、Bi 蒸着前後の正方4探針抵抗の角度依存性である。すべての角度で検出される抵抗値が半分程度になっていることから伝導度が上昇していることが分かる。 Bi_2Se_3 については、Bi 蒸着の前がすでに角度依存性があまりないため変化が目立たないが、2 QL 以下の膜厚は Bi 蒸着前の角度依存性が小さくなっている(図 6.5(f))。

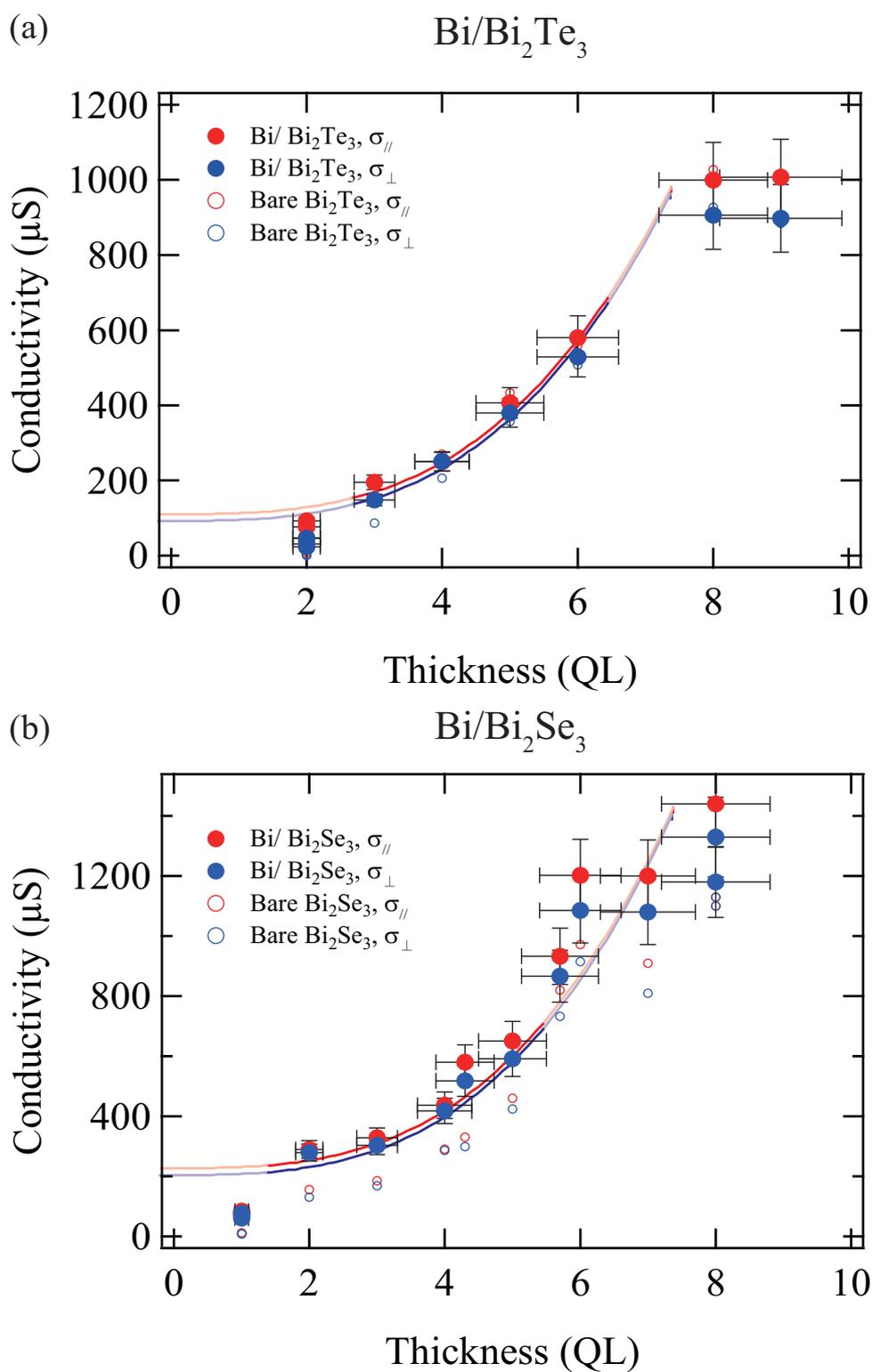


図 6.3: (a) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 2次元電気伝導度の Bi_2Te_3 膜厚依存性。(b) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 2次元電気伝導度の Bi_2Se_3 膜厚依存性。中抜きのは丸は Bi 蒸着前の電気伝導度。

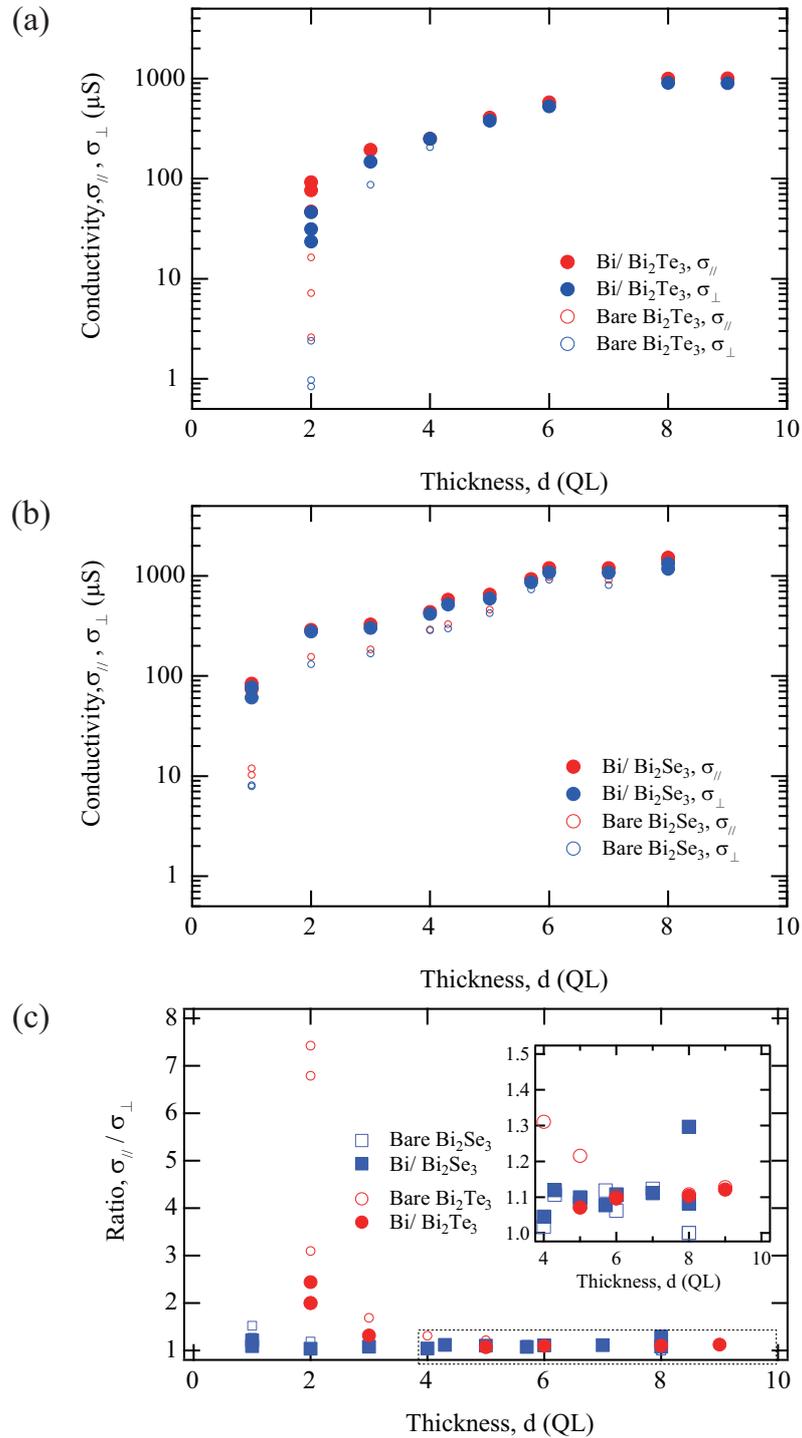


図 6.4: (a)Bi/Bi₂Te₃ 2次元電気伝導度のBi₂Te₃膜厚依存性(対数スケール)。(b)Bi/Bi₂Se₃ 2次元電気伝導度のBi₂Se₃膜厚依存性(対数スケール)。(c)ステップ平行方向の2次元伝導度 σ_{\parallel} と垂直方向の2次元伝導度 σ_{\perp} の比。中抜き記号はBi蒸着前の電気伝導度および伝導度の比。挿入図は黒色点線で囲まれた領域の拡大図。

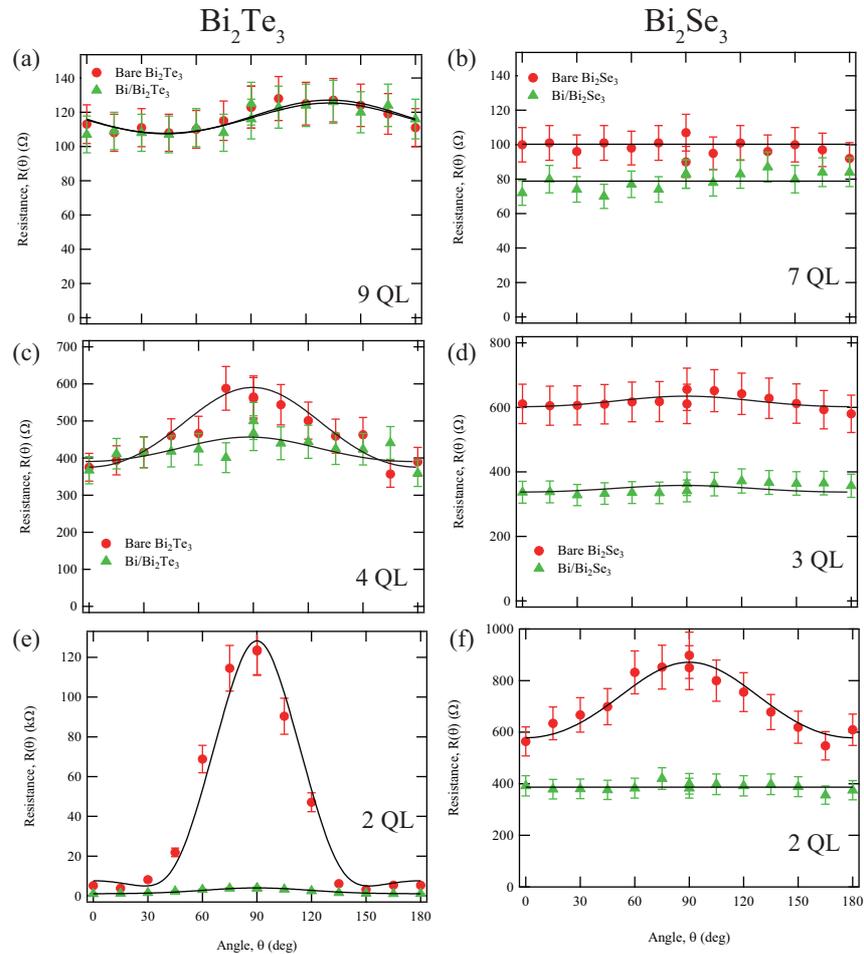


図 6.5: (a)(c)(e)Bi₂Te₃9 QL, 4 QL, 2 QL の、(b)(d)(f)Bi₂Se₃7 QL, 3 QL, 2 QL の正方 4 探針抵抗 $R(\theta)$ のステップとなす角 θ 依存性。(赤丸)Bi 蒸着前、(緑色三角形)Bi 蒸着後。

6.3.2 温度依存性

図 6.6(a) は Bi/Bi₂Te₃(3QL) の 2 次元抵抗率温度依存性を示す。ステップ平行方向、垂直方向の抵抗率はそれぞれ異なる温度依存性を呈した。ステップ平行方向の抵抗率は温度の上昇に伴って上昇した。一方、ステップ垂直方向の抵抗率は最低温 (~ 5 K) から温度を上げるに従って減少するふるまいを見せた。抵抗率の減少傾向は 50 K 付近で増加に転じた。図 6.6(b) はステップ垂直方向と平行方向の抵抗率の差および比である。方向による温度依存性の違いに起因して差、比ともに最低温から 50 K まで減少し、それ以上の温度で上昇した後一定値を保った。

図 6.7(a) は Bi/Bi₂Te₃(1QL) の 2 次元抵抗率温度依存性である。3 QL Bi₂Te₃ 上の Bi-1BL の場合と同じく、ステップ平行方向と垂直方向とで温度変化に対する傾向が異なる。ステップ平行方向の抵抗率はやはりすべての温度領域に対して温度とともに上昇する傾向がみられる。しかし、ステップ垂直方向の抵抗率は約 30 K まで減少した後増加に転じた。図 6.7(b) にステップ垂直方向と平行方向の抵抗率の差と比を示す。異なる温度依存性を示した 30 K 以下の温度領域を除けば 2 方向の抵抗率の差を一定に保って温度変化することが分かる。

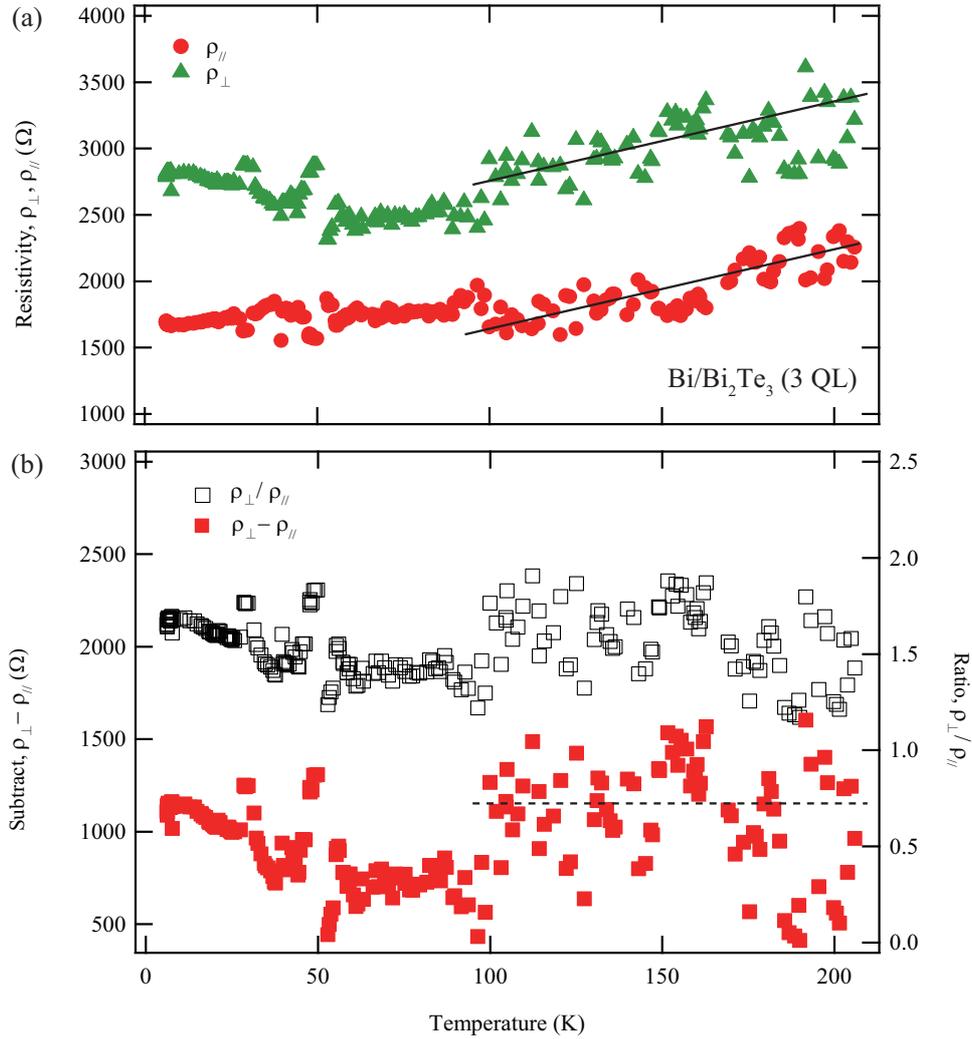


図 6.6: (a)Bi/Bi₂Te₃-3QL の 2 次元抵抗率温度依存性。それぞれステップ平行 (赤の丸) と垂直 (緑色三角形) 方向。(b)Bi/Bi₂Te₃-3QL 2 次元抵抗率のステップ垂直方向と平行方向の差 (赤色正方形、左軸) および比 (中抜き正方形、右軸)。

6.4 考察

6.4.1 Bi-1BL の電気伝導特性

古典的には 2 次元伝導度は膜厚に比例するが、Bi/Bi₂Te₃(Bi₂Se₃) の膜厚依存性は線型から大きく外れている。これは前々章で議論した通り、薄膜方向へ状態が量子化されるなどの効果によるものである。前々章では、Bi₂Te₃ の 2 次元電気伝導度は膜厚に依存する成分と膜厚に依存しない成分の和で書き表わされるとして解析した。今回も同じ手法を使って解析を行う。ただし前章までと異なり、膜厚に依存しない成分 $\sigma_{s,i}$ の中には Bi₂Te₃ のトポロジカル表面状態に由来するものだけでなく、Bi-1BL に由来するものも含まれている可能性がある。2 次元電気伝導度を

$$\sigma_i = A_{FC}d^{3.1} + \sigma_{s,i} \quad (6.1)$$

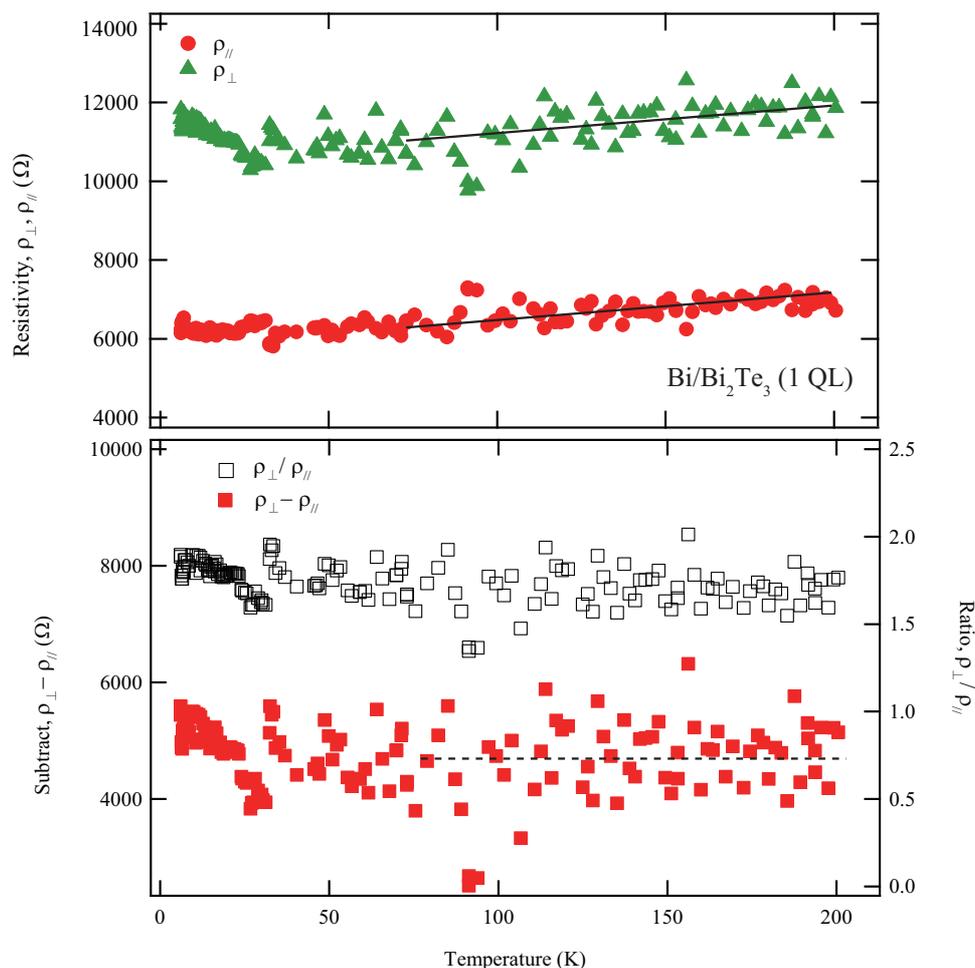


図 6.7: (a)Bi/Bi₂Te₃-1QL の 2 次元抵抗率温度依存性。それぞれステップ平行 (赤の丸) と垂直 (緑色三角形) 方向。(b)Bi/Bi₂Te₃-1QL 2 次元抵抗率のステップ垂直方向と平行方向の差 (赤色正方形、左軸) および比 (中抜き正方形、右軸)。赤と青の実線はそれぞれステップ平行と垂直方向の伝導度に対する FC モデルによるフィッティング曲線。色の濃い部分はフィッティング範囲を表す。

と書き表わす。 $i = \parallel, \perp$ はステップ平行および垂直方向の値であることを表す。 d は膜厚で A_{FC} はバルクに由来する定数で $\sigma_{s,i}$ はそれぞれの方向の、膜厚に依存しない伝導度への寄与である。この式は Fishman-Calecki のモデルに基づくものである (式 (4.14)) [119]。このモデルに基づいて測定値に対してフィッティングを行うと表 6.1 のようになる。 A の値に関しては、Bi の蒸着前に比

Sample	A_{FC} ($\mu\text{Snm}^{-3.1}$)	$\sigma_{s,\parallel}$ (μS)	$\sigma_{s,\perp}$ (μS)
Bi/Bi ₂ Te ₃	1.6 ± 0.1	140 ± 10	120 ± 10
Bi/Bi ₂ Se ₃	3.2 ± 0.4	260 ± 30	230 ± 20

表 6.1: Bi/Bi₂Te₃, Bi/Bi₂Se₃ の 2 次元伝導度を FC モデル、 $\sigma_i = A_{FC}d^{3.1} + \sigma_{s,i}$ であてはめたときのフィッティングパラメータ。

べて (第 4 章)Bi₂Te₃ はほぼ変わらないが、Bi₂Se₃ は 1.5 倍程度に大きくなっている。理論的には、式 (4.15) から A_{FC} は相関長の 2 乗とラフネスの 2 乗に反比例するので、いずれかが蒸着前より小

さくなった可能性が考えられる。

Bi₂Te₃ の膜厚に依存しない伝導度は、ステップ平行方向には $140 \pm 10 \mu\text{S}$ 、垂直方向には $120 \pm 10 \mu\text{S}$ が得られた。これは Bi 蒸着前の値と比べると、ステップ平行方向にはほぼ同じ ($130 \rightarrow 140 \mu\text{S}$)、垂直方向には増加している ($70 \rightarrow 120 \mu\text{S}$)。ここからステップ 1 本当りりの伝導度 σ_{step} を導く。1 QL ステップ密度を N_{step} とすると

$$\sigma_{\text{step}} = \frac{N_{\text{step}}}{1/\sigma_{s,\perp} - 1/\sigma_{s,\parallel}} \quad (6.2)$$

$$= 1.3 \pm 1.1 \mu\text{S}\text{\AA}^{-1}. \quad (6.3)$$

抵抗に直すと

$$R_{\text{step}} = 8 \pm 7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm} \quad (6.4)$$

となる。蒸着前の Bi₂Te₃ のステップ抵抗 $4 \pm 2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ と比べると抵抗が小さくなっていることが分かる。また、ステップ伝導度の公式である (3.71) 式を用いればステップ透過率が $T = 0.25 \pm 0.20$ と見積もられる。見積りに用いたフェルミ波数は Bi-1BL によって新たに表れたバンドによる $k_F = 0.20 \text{\AA}^{-1}$ を採用した [39]。透過率もやはり Bi 蒸着前の透過率 $T = 0.05 \pm 0.02$ と比べて 5 倍程度高く見積もられる。Bi の蒸着により電子状態が大きく変わるため、ステップの透過特性がより透過しやすい状態へ変化したとみられる。

Bi-1BL は 2 次元トポロジカル絶縁体であると理論的に予測されており [67]、1QL ステップのエッジに沿った伝導が存在することが期待される。仮にそのような伝導チャンネルが存在するならば、その 1 次元伝導の寄与を σ_{1D} として、

$$\sigma_{s,\parallel} = \sigma_{s,\perp} + \sigma_{1D} N_{\text{step}} \quad (6.5)$$

と表されるのがもっとも単純な可能性である。ただし、実際には (4.19) 式で表される、ステップによるステップ垂直方向の 2 次元伝導度減少も生じていると思われる。しかし、相対的には 1 次元エッジチャンネルによるステップ平行方向の 2 次元伝導度増加と同じ効果であり、今回の測定ではそれを区別することができなかった。そこで (6.5) 式のようにステップの存在による伝導度の減少は考慮に入れず、 σ_{1D} は仮に 1 次元伝導チャンネルが存在した場合の伝導度の上限として与えられる。実際に求めてみると $\sigma_{1D} = 1.7 \pm 1.1 \text{ mSnm}$ が得られる。1 次元伝導チャンネルではその平均自由行程を l として

$$\sigma_{1D} = \frac{2e^2}{h} l \quad (6.6)$$

と書ける。上で求めた Bi-1BL のエッジチャンネル伝導度からこのチャンネルの平均自由行程の上限が $l = 18 \pm 16 \text{ nm}$ であることが分かる。

Bi/Bi₂Se₃ でも同様の議論を行う。Bi/Bi₂Se₃ の膜厚に依存しない伝導度はステップ方向には $260 \pm 30 \mu\text{S}$ 、垂直方向には $230 \pm 20 \mu\text{S}$ と見積もられた。これらは抵抗率に直すとそれぞれ $3800 \pm 400 \Omega$ と $4300 \pm 400 \Omega$ となる。この 2 つの抵抗率の差は誤差を含むと差が認められない程度の小さな差である。式 (3.71) で透過率 $T = 1$ 、 $k_F = 0.2 \text{\AA}^{-1}$ [158] でステップ抵抗が最も小さくなるように仮定すると

$$R_{\text{step,min}} = 330 \Omega \quad (6.7)$$

である。垂直、平行方向の抵抗率の差 $500 \pm 600 \Omega$ と同程度である。以上より Bi₂Se₃ 上の Bi-1BL はステップをよく透過するといえる。

この理由を考える。まず、Bi-1BLの蒸着によってステップの数が実効的に減少している可能性が考えられる。つまり、原子ステップ上のグラフェンのようにカーペット状に成長し [159]、ステップによってバイレイヤーが切断されずつながっている可能性である。しかし、この可能性はBi/Bi₂Te₃のSTM観察の結果から否定される。ステップを持つBi₂Te₃表面にBi-1BLを蒸着してもステップの形を保って成長し、Bi-1BLはBi₂Te₃基板のステップによって切断されていることが分かる (図 6.8(a)) [155]。

別の可能性は、表面伝導キャリアがステップで感じるポテンシャル障壁の変化である。ポテンシャル障壁はおおよそその高さで特徴づけられ、それぞれ大きいほど基本的にはステップ透過率が小さくなる。基本的にというのは、トポロジカル表面状態やグラフェンのディラックコーンなどではポテンシャル障壁の高さや幅が大きくなって高い透過率を保つという理論的な予測があるためである [50, 51]。いずれにせよ、ポテンシャル障壁の形状が変わればステップ透過率も変化する。ステップにあるポテンシャルの起源は、例えばテラスの表面状態とステップ側面の表面状態のエネルギーの差などに由来すると思われる。Bi-1BLの蒸着によってこの差が変化することは考えられる。これを実証するには、ディラックコーンの位置をSTSで空間分解しテラスとステップの電位を調べることが将来的に必要である。

さらなる可能性は、Bi-1BLによる表面-裏面散乱の抑制である。トポロジカル絶縁体は薄膜の状態では2つの表面(表面と裏面)にそれぞれ逆回りのスピンヘリカル構造を持ったトポロジカル表面状態が存在している(図 6.8(b))。したがって、2表面間の散乱を含めると完全後方散乱が有限の確率で許される。Bi-1BLを蒸着すると、Bi₂Te₃表面に局在していたトポロジカル表面状態はBi-1BLに移ることが知られている(図 6.8(c)) [39]。これによって、Bi₂Te₃のときよりも2つの表面状態を隔てる距離が長くなることになる。そうすると、表面から裏面(もしくはその逆)が起る確率も小さくなり、完全後方散乱が起きる確率が小さくなる分透過率が高まると予想される。ただ、この機構によってBi-1BLの透過率が高いとすると、その効果はBi₂Te₃ステップ抵抗率にも影響するはずである。つまり、膜厚が大きくなるにつれてBi₂Te₃の2つの表面状態の距離が広がってステップ透過率が高く、ステップ抵抗率が小さくなるはずである。しかし、実際にはステップ抵抗率の大きさは膜厚にほとんど依存しない(図 4.9)。したがって、2つのトポロジカル表面状態の重なり大きさはBi-1BLの高い透過率とは関連しないと考えられる。以上を考慮すると、表面状態キャリアがステップで感じるポテンシャル障壁がBi-1BL蒸着前後で異なるためにステップ透過率が変化している可能性が高いといえる。

図 6.3 で Bi₂Te₃ と Bi₂Se₃ の Bi 蒸着に対する変化に注目すると、Bi₂Se₃ では Bi 蒸着により伝導度が増大している一方、Bi₂Te₃ ではほとんど伝導度が変化しないことが分かる。この違いを検証する。系の伝導度が上昇する要因としておおよそ次の4つが考えられる。

1. キャリア密度の上昇。
2. 緩和時間の増加。
3. 有効質量の減少。
4. 伝導チャネルの増加。

1. は、バックゲート電圧の変調によるキャリア制御や、熱活性型の半導体キャリアの輸送現象で見られる。2. は金属を冷却すると電子格子散乱が少なくなり抵抗が減少することで知られている。3. は伝導度が $\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*}$ で表されることからわかる。ディラックフェルミオンの場合はフェルミ速度が関係する。4. は新たな表面状態の出現や、量子化された状態が新たにフェルミ準位を横切ることによる。

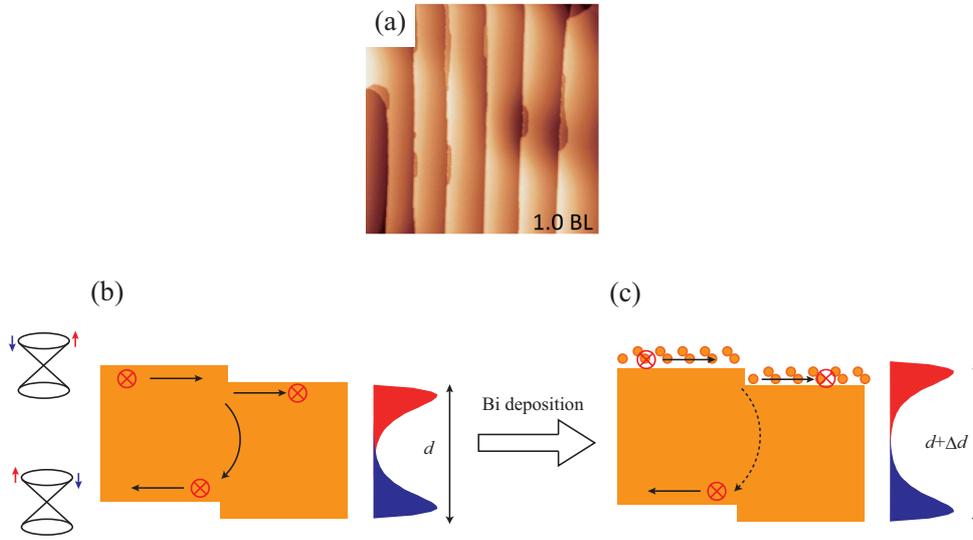


図 6.8: (a) Bi_2Te_3 に蒸着された 1BL-Bi の STM 像 [155]。 (b) Bi_2Te_3 の表面、裏面を考慮したステップでの散乱の模式図。右に描かれているのは表面裏面の波動関数の概形。左は表面裏面のディラックコーンとそのスピンの向きを表す。⊗ は紙面裏側を向くスピンをもつ電子。 (c) $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の表面、裏面を考慮したステップでの散乱の模式図。

1. の電子密度の増加による伝導度の上昇の可能性を検討する。実際 Bi-1BL は Bi_2Se_3 に蒸着されると電子が Bi_2Se_3 側に移動する [156, 157]。ただし、同様に Bi_2Te_3 に蒸着された Bi-1BL でも Bi_2Te_3 側に電子が移動する性質がある [39]。したがって、 Bi_2Se_3 単独で伝導度の上昇が説明できたとしても、 Bi_2Te_3 で伝導度が上昇しない理由が説明できない。

次に、散乱時間が増大している可能性を考える。Bi-1BL によって修正を受けた電子状態が、散乱を受けにくい形になることは考えられる。例えば、 Bi_2Se_3 の表面状態はギャップが開いている状態からギャップが閉じると散乱時間が長くなるという報告がある [90]。実際、そのような効果があるために $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ のステップに対する高い透過率が得られているとみられる。しかしながら、やはり $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ においてもステップの透過率が高くなっていることから、同様の効果は Bi_2Te_3 試料に対しても程度の差こそあれ生じているものと思われる。 Bi_2Te_3 が Bi の蒸着に対してほぼ伝導度を変えない理由にはならない。

ディラックコーンを持つ 2 次元電子系の伝導度はフェルミ速度によっても変わりうる。キャリア密度が $n = \frac{k_F^2}{2\pi}$ で表されるので伝導度は

$$\sigma = \frac{e^2}{h} k_F l. \quad (6.8)$$

$v_F \tau = l$ は平均自由行程である。散乱時間が不変であれば伝導度はフェルミ速度が大きいほど大きな値を持つ。実際には、Bi が蒸着されていない Bi_2Se_3 のフェルミ速度が 5.7×10^5 m/s なのに対して、Bi-1BL を蒸着すると 2.8×10^5 m/s とむしろ減少している [157]。すなわち、フェルミ速度の変化では Bi_2Se_3 の伝導度上昇を説明できず、むしろそれを補って上回る効果が別にあることが示唆される。

最後に、新たな伝導チャネルの出現による伝導度上昇を検討する。つまり、 Bi_2Se_3 上の Bi-1BL は Bi_2Se_3 に対する新たな伝導チャネルとして寄与するが、 Bi_2Te_3 上のそれは寄与しないという考えである。このような状況は Bi_2Se_3 と Bi-1BL との相互作用が Bi_2Te_3 と Bi-1BL 間の相互作用よ

りも弱い場合に起こりうる。いくつかの実験事実はこの仮説を支持する。LEED-IV 解析や STM などによって Bi_2Te_3 最表面と Bi-1BL 最表面の間の距離はおよそ 4 \AA であることが確認されている [154,160]。一方、 Bi_2Se_3 最表面と Bi-1BL 最表面間の距離は 6 \AA であり、 Bi_2Te_3 の場合よりも空間的に離れたところに BL が位置している [158]。電子構造の観点からは、 $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ ARPES 測定において、多体効果の影響を示唆する直線的なエネルギー分散が観測されている [157]。対して、 $\text{Bi/Bi}_2\text{Se}_3$ では Bi_2Se_3 由来、 Bi-1BL 由来のそれぞれのディラックコーンが保たれていることが確認されている [157]。

以上のように、 Bi-1BL 蒸着に対する Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 の電気伝導度の異なるふるまいは、両者の Bi-1BL に対する相互作用の強さの違いで説明できるという仮説を立てた。より詳細に検証するためには、磁場を印加して弱局在測定するなどの手法が今後必要である。

6.4.2 $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ の電気伝導温度依存性

この節では抵抗率の温度変化に基づいて議論する。

高温でのステップ抵抗温度依存性

図 6.6 および 6.7 にみられるように、温度依存性は 3 QL $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ 、1 QL $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ とともに傾向としては温度上昇とともに抵抗率も上昇する金属的な振舞いを見せた。ARPES 測定、第一原理計算などにおいて $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ (2 QL) や $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ (18 QL) でフェルミ面に電子状態が存在する金属的な電子構造であることが確認されている [39,157]。その中間に位置する 1 QL、3 QL 上 Bi-1BL も金属的な電子構造を持つとしても矛盾はない。

50 K 以上の温度領域では、 $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ 1 QL、 $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ 3 QL 双方のステップ垂直方向、平行方向ともに温度に対する 1 次関数で再現できる (図 6.6(a), 6.7(a) 中の実線)。その傾きは、平行方向、垂直方向との間で同じとみなせる。すなわち、2 方向の抵抗率の差は一定値をとる (図 6.6(b), 6.7(b))。ステップでの散乱による抵抗の寄与は温度に依存しないので、この結果は電気伝導の異方性がステップでの散乱に由来するという主張を支持するものである。

$\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ 1 QL に関しては、 Bi を蒸着しない Bi_2Te_3 1 QL と比較すると興味深い。第 4 章で議論したように、 Bi_2Te_3 1 QL のステップ平行および垂直方向の抵抗率温度依存性は、各方向で温度係数が異なっていた。これは、ストライプ状に異なる膜厚の部分が混在しているためと解釈すると実験事実が説明できた。しかし、 $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ 1 QL 試料は、図 6.7 からわかるように、温度係数にステップに対する方向による違いは見られない。 $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ においては伝導特性が膜厚に依存しない可能性が考えられる。図 6.9 は $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ (1 QL) の抵抗率温度依存性に対して、 $\text{Bi/Bi}_2\text{Te}_3$ (3 QL) の抵抗率の値を適当に平行移動させ重ねてプロットしたものである。平行移動によって互いに温度依存性がほぼ一致する。これは、残留抵抗のみが異なる同一の系を比較したときの特徴である。したがって、膜厚に関係のない界面状態、 Bi-1BL の状態による電気伝導が測定されている可能性がある。現時点では、2 種類の膜厚の温度依存性のみなので、そのほかの要因や偶発的な原因を排除できないが、興味深い関係である。

低温での 2 次元抵抗率温度依存性

低温の領域に注目すると、1 QL、3 QL とともにステップ垂直方向の抵抗率のみが温度低下に伴って上昇する振る舞いがみられる。このような挙動を見せるのは局在または、熱活性型の半導体的伝導によるものである。特に 3 QL では 30 K 付近から温度を下げていくと抵抗が上昇し、10 K 以

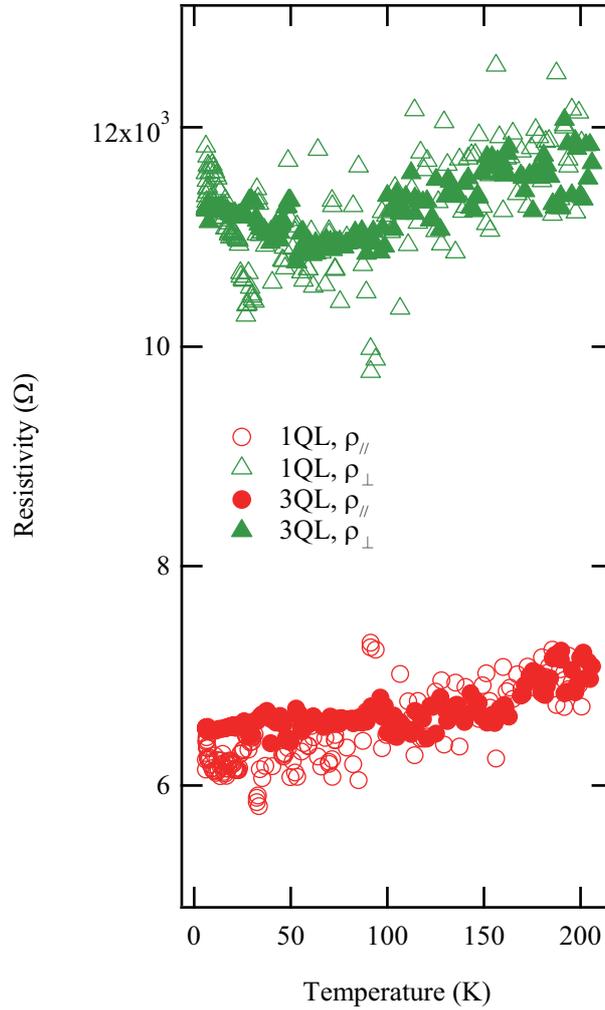


図 6.9: $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (1 QL) と $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (3 QL) の抵抗率温度依存性。スケールは $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (1 QL) に対応し、 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (3 QL) ステップ平行方向の抵抗率は $+4800\Omega$ 、垂直方向は $+8500\Omega$ のオフセットを与えてある。

下で一定値に収束している (図 6.10(a))。同様の温度依存性はトポロジカル絶縁体にしばしばみられるものである [127, 161]。これは金属的な成分の残留抵抗と、局在する成分の低温で発散する抵抗との並列の合成抵抗が観測されていると考えるモデルである。このモデルの下で、まずは 3 QL の温度依存性を解析する。観測されている抵抗率 R を

$$R^{-1} = R_1^{-1} + R_2^{-1} \quad (6.9)$$

で表す。 R_1 は考えている温度領域では定数とみなせる、金属的な状態に由来する残留抵抗である。 R_2 は局在する抵抗成分で

$$R_2 = R_0 \exp\left(\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)^p\right). \quad (6.10)$$

R_0 は比例定数、 E_i ($i = 2D, 3D, g, ES$) はエネルギーの次元を持つパラメータで、それぞれ 2次元可変領域ホッピング (2DVRH)、3DVRH、熱活性型、Efros-Shklovskii 型ホッピングのモデルに対

応する。p はそれぞれで $\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, 1, \frac{1}{2}$ となる指数である。以上の4通りのモデルに従って 40 K 以下の領域をフィッティングしてパラメータを求めた (表 6.2)。

Model	2DVRH	3DVRH	熱活性型	ES
E_i (meV)	720 ± 130	15000 ± 4000	5.3 ± 0.3	47 ± 5
T^* (K)	309	3442	61	34
R_s (Ω)	2820 ± 3	2821 ± 3	2818 ± 3	2819 ± 3

表 6.2: Bi/Bi₂Te₃(3 QL) ステップ垂直方向の抵抗率のフィッティングパラメータ。

表中 T^* は E_i から求めたその局在が顕著になる温度である。40-50 K 付近から局在が始まっていることを考慮すると、ES 機構または熱活性型による局在がもっともらしい。ES 機構のパラメータ E_{ES} は系の誘電率 ϵ と局在長 ξ を用いて

$$E_{ES} = \frac{8e^2}{4\pi\epsilon\xi}. \quad (6.11)$$

誘電率は Bi₂Te₃ の値 $290\epsilon_0$ を用いれば局在長は $\xi = 0.8$ nm である。この大きさは観測されている Bi-1BL のエッジ状態のが局在するスケールと同じ程度ではある (図 6.1(b))。しかし、このことをもって ES 機構による局在であるとするにはいくつか問題がある。低温での抵抗率上昇が ES 機構によるものならば、それより高温側では最近接ホッピングが生じている領域でありここでも温度上昇に伴って抵抗率が低下していなければならない。また、ES 機構ではフェルミ準位付近の状態密度が $N(E) \propto (E - E_F)^p$ の形になっているはずだが、STS などによる Bi/Bi₂Te₃ の局所状態密度測定ではそのような結果は得られていない [154, 155]。さらに、局在した状態間のホッピング伝導であるとするならば、ステップ垂直方向だけがホッピング伝導に支配され、平行方向はそうではないというのも不自然である [162]。一方で弱局在を考へても抵抗率が低温の極限で飽和しているのは一般には見られないことである。以上より、Bi/Bi₂Te₃(3 QL) の低温での抵抗率温度依存性は典型的な弱局在および強局在ではないことが判明した。ある方向は金属的である方向は半導体的であるという抵抗率の温度依存性は、Pb/Si(557) や銅酸化物高温超伝導体のような金属的な部分と絶縁体的な部分が交互に分布している系ではしばしば観測される [163, 164]。しかし、現時点ではそのような確証はない。温度依存性の起源を探るためには、本実験では得られなかった情報 (キャリア密度、移動度など) が得られる磁場下での測定や、STM/STS による電子状態のマッピングが追加が必要であると思われる。

1 QL Bi₂Te₃ 上の Bi-1BL についても、ステップ垂直方向の抵抗率が低温領域で半導体的振る舞いが認められる。30 K 以下では、温度の低下に伴って抵抗率が增大している (図 6.10(b))。Bi/3 QL Bi₂Te₃ の場合と異なり、測定された 6 K までは抵抗率が一定値に飽和することはなかった。そこで、抵抗率の上昇は局在のみで説明できるとして、可変領域ホッピングの式 (6.10) または (反)弱局在の式

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{e^2}{\pi h} \left(\alpha p + 1 - \frac{3}{4}F \right) \log T \quad (6.12)$$

で温度依存性をフィッティングした。弱局在のフィッティングパラメータは σ_0 と $\alpha p + 1 - \frac{3}{4}F$ である。 α は弱局在で 1、反弱局在で -0.5 をとる指数、 p は非弾性散乱時間のべき乗温度依存性の指数、 F は電子遮蔽の強さを示す因子である。これらは、今回の測定での温度依存性のみでは独立に議論できないので $\log T$ の係数としてひとまとめにして扱う。

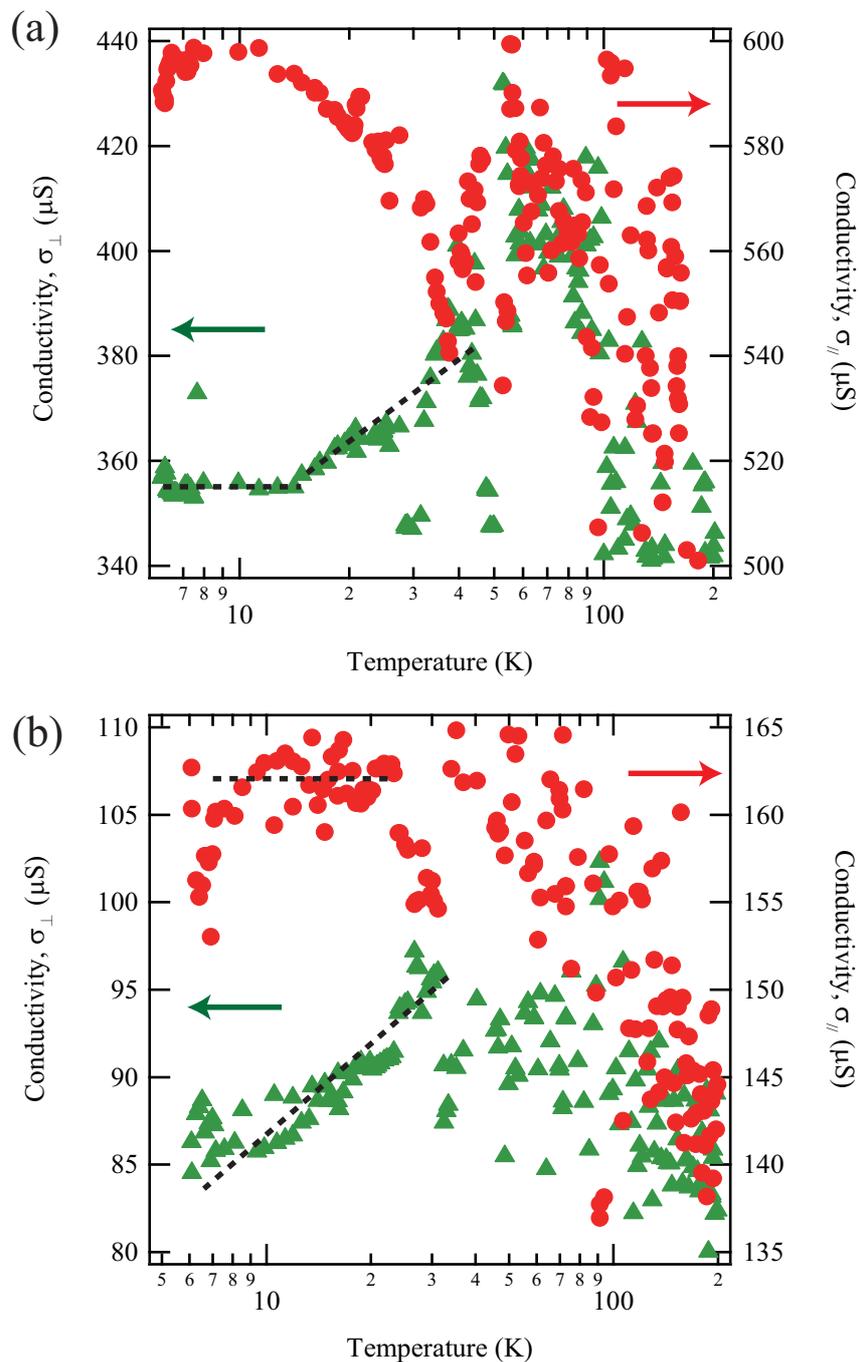


図 6.10: (a)Bi/Bi₂Te₃(3 QL)、(b)Bi/Bi₂Te₃(1 QL) のステップ平行および垂直方向電気伝導度温度依存性。横軸は対数スケール。

Model	2DVRH	3DVRH	熱活性型	ES	σ_0 (μS)	(反)弱局在
E_i (μeV)	6.4	3.5	58	14.5	76 ± 1	
T^* (K)	2.8×10^{-3}	8.0×10^{-4}	6.7×10^{-1}	1.1×10^{-2}	$\alpha p + 1 - \frac{3}{4}F$	0.42 ± 0.03

表 6.3: Bi/Bi₂Te₃(1 QL) ステップ垂直方向の抵抗率のフィッティングパラメータ。

各フィッティングパラメータを表 6.3 に示す。ホッピング伝導によるフィッティングはいずれも活性化エネルギーに相当する E_i の値が小さく、局在が顕著になる温度に換算すると数 mK 程度である。温度の下降に伴う抵抗率の上昇は 30 K 付近で始まっているので、この半導体的振る舞いの起源をホッピング伝導や熱活性型のキャリア励起とするのは妥当ではないと思われる。したがって、起源は(反)弱局在であると考えられる。このとき、弱局在に由来する $\log T$ の係数から、 $\alpha p + 1 - \frac{3}{4}F = 0.42 \pm 0.03$ が得られる。この値は Bi-1BL を蒸着していない Bi_2Te_3 QL 薄膜で得られた値 0.41 とよく一致している。すなわち、 Bi_2Te_3 QL は Bi-1BL によって非弾性散乱の機構、弱局在か反弱局在かの別、電子-電子相互作用の大きさが変化しないといえる。

6.5 まとめ

Bi-1BL を Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 基板に成長させその電気伝導特性を測定した。その結果、次の事実が判明した。

- Bi-1BL がない状態と比べ、Bi-1BL の伝導はより高いステップ透過性を示した。その透過率は $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ では 0.25、 $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ではほぼ 1 である。Bi-1BL がない場合と比べて 2 倍から 5 倍程度大きい。この理由は Bi-1BL によってステップの位置におけるポテンシャル障壁が変化しより透過しやすくなったためである可能性が高い。
- Bi-1BL の非自明なトポロジから期待される、高い伝導性を持つ 1 次元エッジ状態による伝導は室温では確認できなかった。
- 温度依存性は $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ に対して調べられ、おおよそ金属的な温度依存性を示した。
- 温度を低下させていくと、ステップ垂直方向には抵抗率が上昇し、平行方向には上昇しない。一様な系であると仮定するとこの現象は通常のホッピング伝導や弱局在の理論では説明が難しい。

第7章 結論

トポロジカル絶縁体はスピン偏極したディラックコーンを持つため、物理的に興味深いのみならずスピントロニクスデバイスへの応用が期待される物質である。運動量に対して垂直な向きにスピンが向く性質があるため、スピンの向きを変えない不純物に対して運動量を変える散乱がされにくいという性質があると考えられている。この性質はSTSを利用した数 nm オーダーのミクロスコピックなスケールでは検証が多くなされている。その一方で、 μm 以上のマクロスコピックなスケールでこの性質が電気伝導の観点から見出されるか否かは検証がなされていなかった。そこで本研究の目的は、トポロジカル絶縁体表面の1原子ステップという散乱体によってトポロジカル絶縁体の電気伝導特性がどのような影響を受けるか検証することにある。この目的を達成するため、本論文では微傾斜 Si(111) 基板の上にトポロジカル絶縁体である Bi_2Te_3 または Bi_2Se_3 薄膜を蒸着し、その抵抗率を正方4探針法で測定した。正方4探針法を用いてステップを横切る方向の抵抗率と、ステップに平行方向の抵抗率とを分離して測定した。さらに、同様の測定を Pb でドーピングされた Bi_2Te_3 に対して行い、フェルミ準位を変調することによる1原子ステップの影響の変化を調べた。Biの単一バイレイヤー (Bi-1BL) を蒸着することによる、1原子ステップの影響の変化も調べた。

実際の測定では、期待された通りステップ垂直方向のほうが平行方向よりも高い抵抗率が得られた。また、ステップ抵抗の温度依存性も測定され、温度に依存しないことからフォノンではなくステップなどの散乱ポテンシャルによるものであることが明らかとなった。本論文では様々な膜厚で抵抗率の異方性を測定し、その膜厚依存性から表面のトポロジカル状態の寄与を見積もった。まず、薄膜の伝導度が膜厚に依存するバルクの寄与と、膜厚に依存しない表面の寄与との和で表されると仮定した。バルクの電気伝導に対する寄与は膜厚のおよそ3乗で表されるべき乗則に従っており、薄膜表面の凹凸が抵抗を生み出す Fishman-Calecki のモデルで説明された。表面の寄与は電気伝導度のステップ平行、垂直成分がそれぞれ、 Bi_2Te_3 では $130, 70 \mu\text{S}$ 、 Bi_2Se_3 では $140, 110 \mu\text{S}$ と見積もられた。この差が1 QL 高さのステップによるものであると仮定すると、ステップでのキャリアの透過率が Bi_2Te_3 で 0.05、 Bi_2Se_3 で 0.5 であることが判明した。これらの値は、もっとも単純な形のトポロジカル表面状態を仮定した透過率が取りうる範囲 ($\frac{2}{3} \leq T \leq 1$) よりも Bi_2Te_3 では大きく下回り、 Bi_2Se_3 ではやや下回る結果である。他の系と比較すると、 Bi_2Se_3 に関してはトリピアルな系である $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ の透過率 0.3 よりも大きく、 Bi_2Te_3 では小さい。本論文では、この差をフェルミ面の歪み (ワーピング) によるものと解釈した。つまり Bi_2Te_3 ではフェルミ面が大きく歪み、そのために散乱が起こるパスが歪んでいない状態よりも多くなっている。 Bi_2Se_3 ではフェルミ面の歪みが小さく、単純なトポロジカル表面状態を仮定した場合の透過率の下限よりやや下回る程度になっていると推測された。トポロジカル絶縁体は後方散乱が抑えられるため、トリピアルな系と比べて不純物による擾乱に強いといわれているが、系によってはトリピアルな系よりもステップの散乱を受けて伝導率を落とすことが判明した。この結果はフェルミ面の歪みに由来する電気特性の違いを明らかにした初めての例である。

Bi_2Te_3 に特徴的な性質として、特別な注意なく薄膜を作成すると自然に電子がドーブされ、フェルミエネルギーはバルクの伝導帯の底に位置する。このため、 Bi_2Te_3 の電気伝導にトポロジカル表面状態とは別のバルクの寄与が時として表面状態の寄与を覆い隠してしまう。それを避けるために、トポロジカル絶縁体に何らかのドーピングを行い、フェルミエネルギーを変調してバルクの寄与をなくすことは一種の常とう手段になっている。例えば、 Bi_2Te_3 に Pb を十分ドーブすると、フェルミ面からバルク状態を消すことができると報告されている。本研究でも、Pb をドーブしてバルクの寄与を小さくした $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 薄膜を作成し、そのステップ抵抗を測定した。Pb 濃度 x を変えることで、ステップに平行な方向、垂直な方向、また温度係数が変化することが判明した。いずれの値も、Pb 濃度 x を増やしていくと $x = 0.10$ と $x = 0.17$ の間を境にして急激に増大した。ここを境に x が大きい領域でバルクが絶縁体的、小さい領域でバルクが n 型にドーブされていると考えられる。 $x = 0.17$ 以上の $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Te}_3$ は主にトポロジカル表面状態による電気伝導が測定されているとみられ、ステップの透過率 T は 0.5 と、Pb ドーブを行わず自然に電子ドーブされた Bi_2Te_3 の $T = 0.05$ を大きく上回る透過特性が見られた。これは、バルク状態をなくしたことによるバルク-表面間散乱の減少や、フェルミ面のワーピングが抑制されていることが原因であると解釈できる。以上の結果は、ステップ抵抗率がフェルミ準位の変調によって制御される可能性を示すものである。

Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 の上に Bi-1BL を蒸着することにより、トポロジカル表面状態の存在を保ったまま別の電子状態が形成される。ここまでの結果で、ステップの透過特性は電子状態に依存することが判明しているため、Bi-1BL 蒸着によるステップ透過特性の変化が期待される。また、Bi-1BL は 2 次元トポロジカル絶縁体の候補であり、その場合はステップのエッジ部分に新たな伝導チャンネルが生じる可能性がある。測定の結果、Bi/ Bi_2Te_3 、Bi/ Bi_2Se_3 とともに Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 よりもステップをよく透過することが判明した。ステップ付近でのポテンシャル障壁が Bi-1BL の蒸着によって変化したと考えられる。一方、Bi-1BL によるステップ平行方向のエッジ伝導は最大に見積もって $1.7 \times 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}$ で平均自由行程に直すと 20 nm 程度であった。Bi-1BL の蒸着により Bi_2Se_3 のステップ平行、垂直方向ともに 2 次元伝導度が上昇するが、 Bi_2Te_3 ではほとんど上昇しないことが判明した。 Bi_2Te_3 より Bi_2Se_3 の上の Bi-1BL のほうがより free-standing であることを示唆する結果である。Bi/ Bi_2Te_3 (3QL) と Bi/ Bi_2Te_3 (1QL) の 2 次元抵抗温度依存性を測定したところ、温度の低下に従って抵抗率が上昇する現象がステップ垂直方向のみに見られた。

以上の結果から、本研究の目的である、原子ステップがトポロジカル絶縁体の輸送特性に与える影響の検証は、微斜面基板上に成長したトポロジカル絶縁体薄膜のステップに起因する異方的な電気伝導特性を検出することで達成された。原子ステップはトポロジカル絶縁体においても、トリビアルな物質と同様に散乱体として働く場合がある。しかし、フェルミ面ワーピングの効果がないトポロジカル物質では、後方散乱の抑制のため、ステップにおけるキャリアの透過率は高いといえる。ミクロスコピックなスケールではワーピング効果が後方散乱をもたらすことはすでに確認されており、その効果がマクロスコピックな電気伝導現象としても確認できることを示す結果となった。また、フェルミ準位を変調することによってバルク状態やワーピング効果がない試料においては、それに伴ってステップの透過率が高くなることが判明した。原子の蒸着で表面の電子状態を変えると、ステップで電子が感じるポテンシャル障壁も変化し、Bi-1BL の蒸着の場合には透過率が上昇することも示された。これらの成果から、ステップの透過特性がトポロジカル絶縁体表面の性質を反映するパラメータの一つであるといえる。

謝辞

博士課程で様々な援助をくださった全ての方々に心から感謝致します。

指導教官である長谷川修司教授には博士課程での研究における指導と監督を行っていただきました。研究の過程のさまざまな場面で助言をいただきました。お忙しい中、博士論文の添削をしてくださいました。学会などの発表前にはプレゼンテーションをどのようにすればわかりやすく良い発表資料ができるかアドバイスしていただきました。この先それらの助言が生きるよう精進いたします。

長谷川研在籍当時は助教だった平原徹准教授にも数多くの指導を行っていただきました。得られた実験データをもとに毎日物理的な議論をしました。物理に対する研究姿勢も参考になりました。今後もメリハリのある研究生活を目指していきます。

秋山了太助教は研究の題材がトポロジカル絶縁体で似通っていたので様々な議論をしてくださいました。とても多趣味な人で、面白いお話がたくさん聞けました。飛行機を操縦する機会があることを願っています。

高山あかり助教からも随所で議論していただきました。また、進路の相談などにも乗っていただきました。何かの折に作っていただいたケーキやパイなどとても美味しくいただきました。

研究員の保原麗さんには実験結果の解釈についての議論や数値計算をしていただきました。FIB-STM が何かにつけて不調になったときには修理改善をしてくださいました。おいしい紅茶の淹れ方も教えていただいたのでよかったと思います。

D3 の一ノ倉聖君は同期としてともに3年間過ごしてきました。物理的な議論をしたり他愛もない話をしたりできてよかったです。同期の存在はとても心強いものだなと思いました。

D2 の花塚真大君とは学部時代から過ごしてきました。実験データから何かを見抜いたりする洞察力などがとても参考になりました。これからもがんばってください。

D1 の中村友謙君は彼が4年生のときに特別実験で来てからの付き合いで、STP でステップの抵抗という着目点が似ている研究をしていました。博士課程はつらいこともあるけれども頑張ってください。

石原大嵩君は平原さんと僕が少しとりかかっていた円偏光の起電力二色性のテーマを本格的に研究していました。あそこまで実験系が進化するとは思いませんでした。会社に行っても頑張ってください。

遠藤由大君とは1年間だけでしたが、楽しい時間を過ごせました。博士課程に進むということらしいので、頑張ってください。

樊締 (Fan Di) 君に至っては半年だけでしたが、中国のお話などいろいろ聞けました。次に会う時はもっと日本語がうまくなっていることでしょう。

長谷川研 OB の東野剛之さんも自分と同じく4探針 STM を扱っていました。深夜にいつもいるので保原さんと楽しく夜食を食べました。

2013年度に卒業した OB の白井皓寅君は LEED 解析仲間でした。多層シリセンだと思っていたのが $\text{Ag}-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ だったことには本当に驚かされました。

同じく 2013 年度に卒業した申東潤君とも楽しい時間を過ごせました。学会で韓国に行ったときにいろいろセットしてくれてありがとうございました。

2014 年度に修士課程を卒業した久保高幸君はとても楽しい人でした。今後の活躍を祈っております。

この研究は日本学術振興会 (DC1) の支援を受けて行われました。

修士課程から博士課程の研究はフォトンサイエンスリーディング大学院 (Advanced Leading Graduate Course for Photon Science (ALPS)) の支援を受けて行われました。生産技術研究所の荒川泰彦教授に副指導教官としてさまざまな助言をいただきましたことに謝意を表します。さらに、荒川先生を副指導教官とする ALPS コース生のワークショップなどを開催していただき、異なる研究分野の学生との交流の貴重な機会を設けてくださいました。

Duisburg-Essen 大学 Möller 研究室の皆様には D2 の 4 月から 7 月までの 3 ヶ月間お世話になりました。Prof. Rolf Möller、Prof. Hermann Nienhaus 両教授に研究生として快く受け入れていただきました。Dr. Christian A. Bobisch, Mr. Sebastian Bauer, Mr. Paul Graf に 4 探針 STM 装置の使用法を教えてくださいました。また、滞在費、旅費などは ALPS の支援を受けました。

東京大学大学院化学専攻西原研究室の皆様、西原寛教授、坂本良太助教、神戸徹也博士には、ニッケルジチオレンシート測定の際にお世話になりました。論文の出版に貢献できてよかったです。今後も機会があればよろしく願いいたします。

FIBSTM を開発してくださったユニソクのみなさんに感謝いたします。

最後に家族からの精神的なサポートに感謝し、謝辞といたします。

付録 A トポロジカル絶縁体の理論

この章ではトポロジカル絶縁体を詳細に理解するための基礎知識を述べる。2次元トポロジカル絶縁体の節ではこの概念がどのような経緯で導入されたかを解説する。3次元トポロジカル絶縁体の節では具体的な例も交えて実験理論両面からどのように理解されてきたかを詳細に述べる。

A.1 2次元トポロジカル絶縁体

試料に対して磁場をかけた状態で電場をかけると、たがいに垂直な方向に電流が生じることは19世紀以来ホール効果として知られている。1980年前後から2次元電子系の極低温強磁場下でのホール効果測定が行われ始め、系によらずホール伝導度が $\frac{e^2}{h}$ の倍数に量子化することが報告された [48, 165–169]。この現象を量子ホール効果 (Quantum Hall Effect, QHE) と呼ぶ。量子化されたホール伝導度の背景には、試料のエッジに沿った伝導チャネルの存在や、バンド構造のトポロジが密接にかかわっていることなどが理論的に示唆された [167–169]。図 A.1(a) に量子ホール効果の概略を示す。強磁場を印加した2次元電子系の端を伝導電子が周回している。

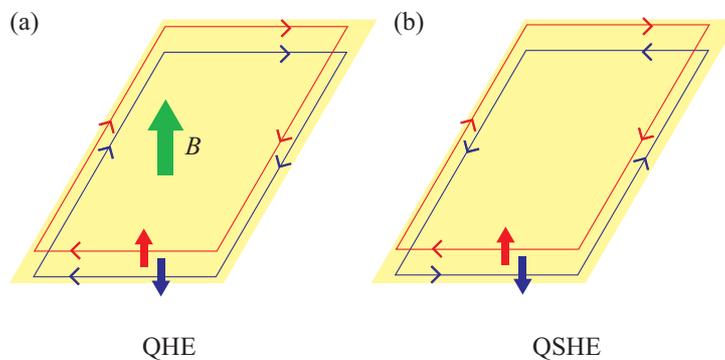


図 A.1: (a) 量子ホール効果 (QHE) と (b) 2次元トポロジカル絶縁体、量子スピンホール効果 (QSHE) の模式図。

量子ホール効果は磁場下、すなわち、時間反転対称性が破れた系で起きる現象である。Kane と Mele は類似の現象が時間反転対称性のある系で現れないかを考察した [170]。彼らのアイデアを図 A.1(b) に示す。仮に上向きスピンと下向きスピンの電子に働く磁場の向きが互いに逆であれば、正味の磁場は存在せず時間反転対称性を保つ。そのような状況が実現するためにはスピン軌道相互作用 $H_{SOC} \propto \sigma \cdot (\mathbf{p} \times \nabla V)$ が必要である。その結果、上向きスピンの電子が上から見て右回りに、下向きスピン電子が左回りに流れることになる。この系に時間反転操作を行うと電子の軌道運動とスピンの向き両方が反転し元の状態と変わらないことから (右回りの上向きスピンと左回りの下向きスピンはたがいに移り変わる) 確かに時間反転対称性があることが分かる。エッジを流れる電子に注目すると逆向きに運動する電子のチャネルが対になっているため量子ホール効果

と異なり、エッジに電流は流れていない。しかし、電子のスピンに注目すると、逆向きの電子が互いに逆向きに運動しており、スピン角運動量の流れ、スピン流が生じていることが分かる。このような性質を持つ系は、電場をかけるとその垂直な方向にスピン流が流れることから、量子スピンホール相(効果)(Quantum Spin Hall Effect)と呼ばれる。さらに量子スピンホール効果は量子ホール効果と同じく電子構造のトポロジーと関連付けられていることから2次元トポロジカル絶縁体とも呼ばれる。

最初に Mele と Kane が文献 [170] においてグラフェンにおける量子スピンホール効果を論じたが、グラフェンのスピン軌道相互作用は大きなものではなく、実験的に検出するには条件が厳しかった。後に、Bernevig, Hughes, Zhang が提唱した2次元半導体モデル、BHZ 模型が非自明なトポロジーを持つことが示された [2]。BHZ 模型は、グラフェンより大きなスピン軌道相互作用を持つ HgTe/CdTe 量子井戸系を念頭に置いており、実際この系が2次元トポロジカル絶縁体であることが実験的に実証された [63, 153, 171]。以下、BHZ 模型などを用いて2次元トポロジカル絶縁体の理論的背景について述べる。さらにそれを3次元の場合に拡張する。理論的裏付けや詳しい導出は他のレビューにも紹介されている [172–174]。

A.1.1 バルクエッジ対応

初めに周期的ポテンシャルのもとでの1次元結晶の場合を考える。波動関数 Ψ は、格子定数を a として Bloch の定理より

$$\Psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x). \quad (\text{A.1})$$

ここで $u_k(x)$ は周期 a の適当な関数である。周期的境界条件 $\Psi_k(x + Na) = \Psi_k(x) (N \in \mathbb{N})$ を課せば、結晶運動量 k は $k = \frac{2\pi n}{Na} (n = 0, 1, \dots, N-1)$ の値をとる。このような波動関数で表される状態を、以降 $|k\rangle = e^{ikx} |u_k\rangle$ のように表す。

運動量 k を量子数とする状態をフーリエ変換すると、位置 R に局在した Wannier 状態となる。

$$|R\rangle = \sum_k \frac{e^{-ikR}}{\sqrt{Na}} |k\rangle \quad (\text{A.2})$$

$$= \sum_k \frac{e^{ik(x-R)}}{\sqrt{Na}} |u_k\rangle. \quad (\text{A.3})$$

どこに局在しているかは位置演算子の期待値、すなわち分極 P_ρ を計算すればよい。ここでは、 $R = 0$ の場合について計算する。まず、式 (A.3) の両辺を $R = 0$ とし、 k で微分¹すると、

$$0 = \sum_k \left[\frac{ix}{\sqrt{Na}} e^{ikx} |u_k\rangle + \frac{e^{ikx}}{\sqrt{Na}} \frac{\partial}{\partial k} |u_k\rangle \right] \quad (\text{A.4})$$

$$= ix |R=0\rangle + \sum_k \frac{e^{ikx}}{\sqrt{Na}} \frac{\partial}{\partial k} |u_k\rangle. \quad (\text{A.5})$$

左から式 (A.3) を作用させて整理すると、

$$P_\rho = \langle R=0 | x | R=0 \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{Na}} \sum_{k,k'} \langle u_{k'} | e^{i(k-k')x} i \frac{\partial}{\partial k} |u_k\rangle. \quad (\text{A.7})$$

¹ N が大きいとして連続量とみなしている。

上式右辺の \sum の中は、 u_k の周期性を使って次のように変形できる。

$$\langle u_{k'} | e^{i(k-k')x} i \frac{\partial}{\partial k} | u_k \rangle = \sum_{j=0}^{N-1} \int_0^a dx u_{k'}^*(x) e^{i(k-k')(x+ja)} i \frac{\partial}{\partial k} u_k(x) \quad (\text{A.8})$$

$$= \sum_{j=0}^{N-1} e^{i(k-k')ja} \int_0^a dx u_{k'}^*(x) e^{i(k-k')x} i \frac{\partial}{\partial k} u_k(x) \quad (\text{A.9})$$

$$= N \delta_{kk'} \int_0^a dx u_k^*(x) i \frac{\partial}{\partial k} u_k(x) \quad (\text{A.10})$$

$$= \delta_{kk'} \int_0^{Na} dx u_k^*(x) i \frac{\partial}{\partial k} u_k(x) = \langle u_k | i \frac{\partial}{\partial k} | u_k \rangle. \quad (\text{A.11})$$

$$(\text{A.12})$$

これを使って最終的に

$$P_\rho = \frac{1}{\sqrt{Na}} \sum_k \langle u_k | i \frac{\partial}{\partial k} | u_k \rangle \quad (\text{A.13})$$

$$= \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} dk \langle u_k | i \frac{\partial}{\partial k} | u_k \rangle \quad (\text{A.14})$$

$$= -\frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} dk a_k(k) \quad (\text{A.15})$$

まで簡単になる。ここで $a_k(k)$ は Berry 接続と呼ばれる量で、

$$a_k(k) = \langle u_k | -i \frac{\partial}{\partial k} | u_k \rangle. \quad (\text{A.16})$$

ここで分極 P_ρ がゲージ変換に対してどのように変換を受けるかを考える。ゲージ変換は $|u'_k\rangle = e^{i\Lambda(k)} |u_k\rangle$ で与えられる。これを式 (A.14) に代入すると

$$P'_\rho = \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} dk \langle u'_k | i \frac{\partial}{\partial k} | u'_k \rangle \quad (\text{A.17})$$

$$= \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} dk \langle u_k | e^{-i\Lambda(k)} i \frac{\partial}{\partial k} e^{i\Lambda(k)} | u_k \rangle \quad (\text{A.18})$$

$$= P_\rho - \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} dk \frac{\partial \Lambda(k)}{\partial k} \quad (\text{A.19})$$

$$= P_\rho - \frac{a}{2\pi} \left(\Lambda \left(\frac{2\pi}{a} \right) - \Lambda(0) \right) \quad (\text{A.20})$$

$$= P_\rho - ma. \quad (\text{A.21})$$

m は整数である。最後の式変形は波動関数の一価性から $e^{i\Lambda(2\pi/a)} = e^{i\Lambda(0)}$ が要求されることによる。分極の値には選ぶゲージによって格子定数の整数倍の不定性があることがわかる。ゲージによって変化する量は物理量ではない。しかし、分極の差をとることによってこの不定性を打ち消すことができる。例えば、系に加える外場を時刻 $t=0$ から $t=T$ までゆっくり変化させたときの分極の差分、

$$\Delta P_\rho = P_\rho(T) - P_\rho(0) \quad (\text{A.22})$$

はゲージ不変量となる。この量は次のように変形できる。

$$\Delta P_\rho = \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} dk \langle u_k(T) | i \frac{\partial}{\partial k} | u_k(T) \rangle - \frac{a}{2\pi} \int_0^{2\pi/a} dk \langle u_k(0) | i \frac{\partial}{\partial k} | u_k(0) \rangle \quad (\text{A.23})$$

$$= \frac{a}{2\pi} \left[\int_0^{2\pi/a} dk a_k(k, 0) + \int_0^T dt a_t\left(\frac{2\pi}{a}, t\right) + \int_{2\pi/a}^0 dk a_k(k, T) + \int_T^0 dt a_t(0, t) \right] \quad (\text{A.24})$$

$$= \frac{a}{2\pi} \oint_C \mathbf{a}(k, t) \cdot d\mathbf{l} \quad (\text{A.25})$$

$$= \frac{a}{2\pi} \int_0^T dt \int_0^{2\pi/a} dk \left(\frac{\partial a_t}{\partial k} - \frac{\partial a_k}{\partial t} \right). \quad (\text{A.26})$$

Berry 接続の t 成分を k 成分と同様に $a_t(k, t) = \langle u_k(t) | -i \frac{\partial}{\partial t} | u_k(t) \rangle$ で定義し、3行目から4行目への変形には Stokes の定理を用いた。最後の行、式 (A.26) の形であらわされる量は a を除くと第1Chern 数 N_{Ch} と呼ばれる量で、 $t=0$ と $t=T$ の時とで外部パラメータが一致する場合には整数値をとる。系のパラメータを時刻 $t=0$ から断熱的に変化させて時刻 $t=T$ で元に戻ったとき、分極の変化分は

$$\Delta P_\rho = a N_{Ch} (N_{Ch} \in \mathbb{Z}). \quad (\text{A.27})$$

つまり、系のパラメータの変化を一周させる間に、電荷密度の中心が格子間隔の整数倍だけずれることを意味する。 $N_{Ch} \neq 0$ のときには以下に述べるような興味深い考察ができる。最初に、周期境界条件が課せられた1次元の系(バルク)でバンドギャップを持ち、それより下のエネルギー準位がすべて占有されている系(半導体)を考える。 $N_{Ch} = 1$ となるように $t=0$ から $t=T$ まで外部パラメータを変化させて元に戻したとき、電荷は最初とは a だけ右にずれた状態となる(図 A.2(a))。もともと電荷は周期 a で分布しているため、最初の状態と区別はつかない(図 A.2(b))。次に、系に端がある場合を考える。上と同様に外部パラメータを変化させて元に戻す。電荷は同じく右に a だけずれるが、これは明らかに最初とは異なる状態である(図 A.3(a))。左端に正の電荷が生じたように見えるため、電荷ポンプと呼ばれる。さらに、占有されている電子状態がどのように変化するかを考える。上のバルクの場合と同様、半導体的でバンドギャップを持つところで仮定する。有限のバンドギャップのため、 $t=0$ で価電子帯のある状態を占有していた電子は $t=T$ でも価電子帯のいずれかの状態を占有する。電子はフェルミオンであり、同一の状態を占有できないことから、 $t=0$ で価電子帯の全状態を占有していた電子は $t=T$ でもやはり価電子帯の全状態を占有する。これは上で論じた、電荷密度分布が $t=0$ と $t=T$ とで明らかに異なるという結果と矛盾するものである。この矛盾を解消するには、価電子帯と伝導帯を連続的に結ぶバンドギャップ内準位(エッジ状態)が存在しなくてはならない(図 A.3(b))。存在する場合、端に電荷がポンプされた状態はエッジ状態を通じて価電子帯の電子が伝導帯に遷移したことに対応する。以上のように、具体的な計算を行わなくともバルクの状態の情報のみでエッジに状態が存在するかを議論することができる。これをバルクエッジ対応と呼ぶ。なお、上記の議論で $(k, t) \rightarrow (k_x, k_y)$ と単純に置き換えることで、2次元電子系にそのまま適用できる。その例としては量子ホール効果がある。

A.1.2 スピンポンプと Z_2 指数

この節では周期的かつある時刻で時間反転対称性を持つハミルトニアンの下での電荷ポンプを考える。ハミルトニアンは以下の条件を満たすこととする。

$$H(t+T) = H(t) \quad (\text{A.28})$$

$$H(-t) = \Theta H(t) \Theta^{-1}. \quad (\text{A.29})$$

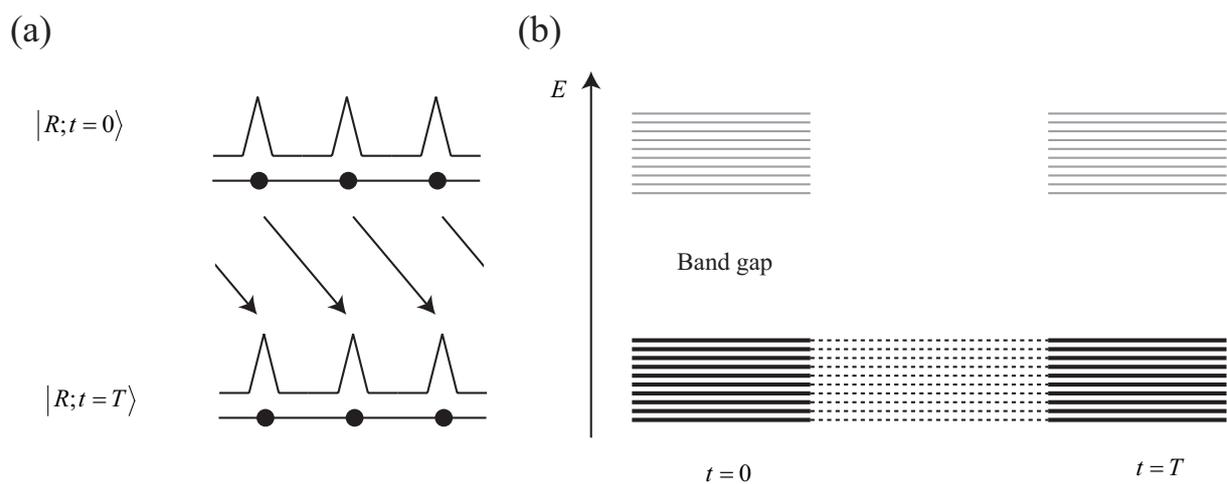


図 A.2: (a) $N_{Ch} = 1$ となるように断熱的にパラメータを1周させたときの波動関数の変化と (b) 電子状態の変化。

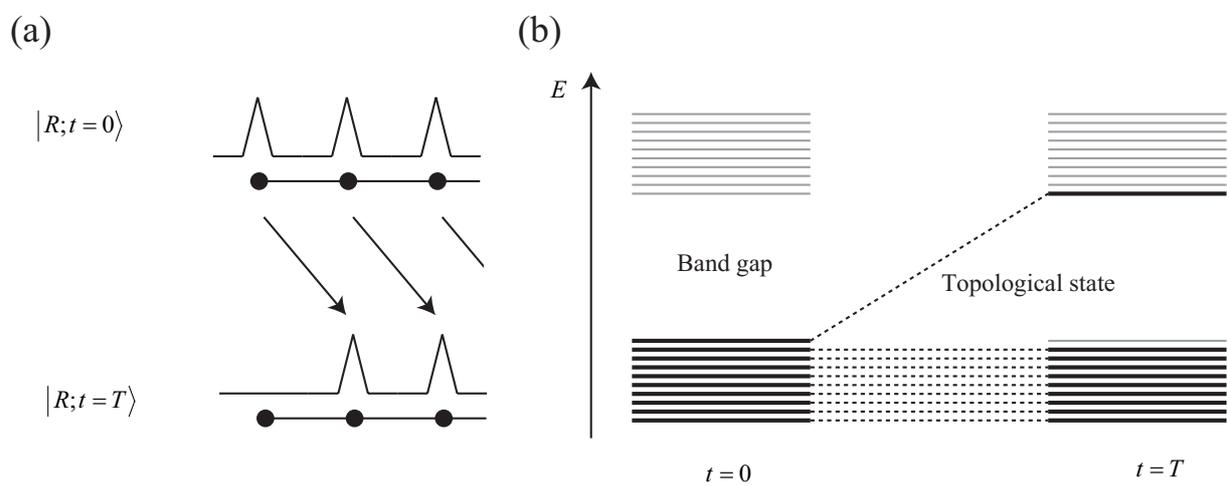


図 A.3: (a) 図 A.2 と同じだが端のある系で同じくパラメータ変化させたときの波動関数の変化と (b) 電子状態の変化。

ただし、 Θ は時間反転演算子 (付録参照)。この条件のもとでは $t = 0, T/2$ では時間反転に対して対称である。前節では1つのバンドにおける電荷ポンプの表式を示したが、フェルミエネルギー以下のそれぞれのバンドについて足し上げると真の電荷ポンプを与える。ここでは $t = 0, T/2$ において Kramers 対をなす2つのバンドのみが占有されている系を考え、全体としての電荷ポンプ P_ρ を

$$P_\rho = P_1 + P_2 \quad (\text{A.30})$$

$$P_i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk \langle u_{ik} | -i \frac{\partial}{\partial k} | u_{ik} \rangle \quad (\text{A.31})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk a_{ii} \quad (\text{A.32})$$

で定める。簡単のため、ここでは格子定数 $a = 1$ とおく。 a_{ii} のように表したのは、ベリー接続行列 a の成分であることを強調するためである。ベリー接続行列の成分は

$$a_{ij}(k) = \langle u_{ik} | -i \frac{\partial}{\partial k} | u_{jk} \rangle \quad (\text{A.33})$$

で与えられる。スピンの保存する系では添え字 i はそのままスピン $\pm \frac{1}{2}$ に対応する。さらに、各バンドの寄与の和ではなく差で定義される物理量 P_θ を

$$P_\theta = P_1 - P_2 \quad (\text{A.34})$$

で定める。この量はスピンの保存する系では、電荷ポンプに対応する形でスピンプンプとして物理的な意味を持つ。一般の系では必ずしもスピンの分極を記述するわけではないが、便宜的に時間反転分極と名付ける。

前節と同様に、断熱的に時間変化するパラメータに対して分極がどのように変化するかを調べる。そのために $P_\theta(T/2) - P_\theta(0)$ を計算する。前節の同じく $P_\theta(T) - P_\theta(0)$ ではないのは、 $t = T/2$ における時間反転対称性のために $P_\theta(T) = P_\theta(0)$ が自動的に成り立つからである。以下の議論では次のように定義される w 行列を定義すると見通しが良くなる。

$$w_{ij}(k) = \langle u_i(-k) | \Theta | u_j(k) \rangle. \quad (\text{A.35})$$

とくに、時間反転対称な時刻においては

$$w(k) = \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\chi(k)} \\ -e^{-i\chi(k)} & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.36})$$

この表式を用いて、ベリー接続行列の成分に次のような関係があることが示せる。

$$a_{11}(-k) = \langle u_1(-k) | -i \frac{\partial}{\partial(-k)} | u_1(-k) \rangle \quad (\text{A.37})$$

$$= i \langle u_1(-k) | \frac{\partial}{\partial k} | u_1(-k) \rangle \quad (\text{A.38})$$

$$= i \langle \Theta u_2(k) | e^{-i\chi(k)} \frac{\partial}{\partial k} e^{i\chi(k)} \Theta | u_2(k) \rangle \quad (\text{A.39})$$

$$= i \langle \Theta u_2(k) | \frac{\partial}{\partial k} \Theta | u_2(k) \rangle - \langle \Theta u_2(k) | \Theta u_2(k) \rangle \frac{\partial \chi(k)}{\partial k} \quad (\text{A.40})$$

$$= -i \langle u_2(k) | \frac{\partial}{\partial k} | u_2(k) \rangle - \frac{\partial \chi(k)}{\partial k} \quad (\text{A.41})$$

$$= a_{22}(k) - \frac{\partial \chi(k)}{\partial k}. \quad (\text{A.42})$$

上から 5 番目の等式変形には $\langle \Theta\psi | \Theta\phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle$ と $\frac{\partial}{\partial k} (\langle \psi | \psi \rangle) = 0$ を用いた。

これらを使ってまず P_1 を計算してみる。時刻 t は 0 か $T/2$ とし、計算式からは省く。

$$P_1 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk a_{ii}(k) \quad (\text{A.43})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \left(\int_0^{\pi} dk a_{11}(k) + \int_{-\pi}^0 dk a_{11}(k) \right) \quad (\text{A.44})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dk \left(a_{11}(k) + a_{22}(k) - \frac{\partial \chi(k)}{\partial k} \right) \quad (\text{A.45})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dk \text{Tr}[a(k)] - \frac{1}{2\pi} \{ \chi(\pi) - \chi(0) \} \quad (\text{A.46})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dk \text{Tr}[a(k)] - \frac{i}{2\pi} \log \frac{w_{12}(\pi)}{w_{12}(0)}. \quad (\text{A.47})$$

同様の計算により

$$P_2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dk \text{Tr}[a(-k)] + \frac{i}{2\pi} \log \frac{w_{12}(\pi)}{w_{12}(0)} \quad (\text{A.48})$$

が示される。したがって、時間反転分極は

$$P_{\theta} = P_1 - P_2 \quad (\text{A.49})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dk (\text{Tr}[a(k)] - \text{Tr}[a(-k)]) - \frac{i}{\pi} \log \frac{w_{12}(\pi)}{w_{12}(0)} \quad (\text{A.50})$$

で表される。ベリー接続行列と w 行列の間に成り立つ関係式

$$\text{Tr}[a(k)] = \text{Tr}[a(-k)] + i \text{Tr}[w^{\dagger} \partial_k w] \quad (\text{A.51})$$

を使えばさらに変形できて、

$$P_{\theta} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dk i \text{Tr}[w^{\dagger}(k) \partial_k w(k)] - \frac{i}{\pi} \log \frac{w_{12}(\pi)}{w_{12}(0)} \quad (\text{A.52})$$

$$= \frac{i}{2\pi} \int_0^{\pi} dk \frac{\partial}{\partial k} \log (\det[w(k)]) - \frac{i}{\pi} \log \frac{w_{12}(\pi)}{w_{12}(0)} \quad (\text{A.53})$$

$$= \frac{i}{2\pi} \int_0^{\pi} dk \log \frac{\det[w(\pi)]}{\det[w(0)]} - \frac{i}{\pi} \log \frac{w_{12}(\pi)}{w_{12}(0)}. \quad (\text{A.54})$$

2 行目への変形ではユニタリ行列に対して一般的に成り立つ公式 $\text{Tr}[w^{\dagger} \partial_k w] = \partial_k \log(\det[w])$ を用いた。 w 行列が式 (A.36) の形のときには、 $\det[w] = w_{12}^2$ なので、結局時間反転分極は次式で表される。

$$P_{\theta} = \frac{1}{i\pi} \log \frac{\sqrt{w_{12}(0)^2}}{w_{12}(0)} \frac{w_{12}(\pi)}{\sqrt{w_{12}(\pi)^2}}. \quad (\text{A.55})$$

\log の真数に注目すると、いかなる場合も $+1$ か -1 かのいずれかになることが分かる。すなわち、 P_{θ} は 0 または 1 のどちらかである。本来求めたかったのは $P_{\theta}(T/2)$ と $P_{\theta}(0)$ の差 Δ だったが、これもやはり 0 または 1 の値のみをとる。

$$\Delta = |P_{\theta}(T/2) - P_{\theta}(0)| \quad (\text{A.56})$$

$$= \begin{cases} 0 (P_{\theta}(T/2) = P_{\theta}(0)) \\ 1 (P_{\theta}(T/2) \neq P_{\theta}(0)) \end{cases} \quad (\text{A.57})$$

前節で求めた N_{Ch} が任意の整数値をとれることと対照的である。この物理的意味は次のように与えられる。 $\Delta = 0$ のときは自明なサイクルと呼ばれ、有限の大きさを持つ試料においてもバンドギャップを保ったままサイクルが行われる。 $\Delta = 1$ とときは非自明なサイクルと呼ばれ、有限の大きさの試料では前節の $N_{Ch} \neq 0$ のときと同様にバンドギャップを保ったままサイクルを回すことは不可能である。このときバンドギャップ内に必ずエッジ状態が現れる。時間反転対称性のある系なので、左右の端に現れるスピンは逆方向であり、スピンポンプが行われる（ただし、一般的にはスピンと解釈できない）。 $\Delta = 2$ の値をとることはできないが、これは2つの状態がエッジに現れることに相当する。この2つの状態は混成してギャップをあけることができ、結局自明なサイクル $\Delta = 0$ と同じ状況となる。以上から、 Δ は波動関数によって定義された空間のトポロジを反映するトポロジカル変数であるといえる。mod 2 で決まっているので Z_2 指数や Z_2 不変量などと呼ばれる。

A.1.3 Z_2 指数の2次元、3次元への拡張

式 (A.55) および (A.56) を組み合わせるとより洗練された形でトポロジを表現できる。

$$(-1)^\Delta = \prod_{i=1}^4 \frac{w_{12}(\Lambda_i)}{\sqrt{w_{12}(\Lambda_i)^2}}. \quad (\text{A.58})$$

ここで、 $\Lambda_1 = (k, t) = (0, 0)$, $\Lambda_2 = (\pi, 0)$, $\Lambda_3 = (0, T/2)$, $\Lambda_4 = (\pi, T/2)$ である。ところで、前節では t が時刻であることをあらわに用いていない。時間反転対称性に由来するクラマス対を持ち、式 (A.28), (A.29) を満たしていれば、 t で表されるパラメータが時刻である必要はない。ハミルトニアンが時間に依存せず、時間反転対称性を持ち、周期的な2次元系であれば、前節の議論で $k \rightarrow k_x, t \rightarrow k_y$ と置き換えてもよい。このとき式 (A.58) に登場する $\Lambda_i (i = 1, 2, 3, 4)$ は2次元ブリュアンゾーンにおける時間反転対称運動量 (time-reversal invariant momentum, TRIM) である (図 A.4)。時間反転対称運動量とは、時間反転操作を行っても元の運動量と等価であるような、すなわち $-\mathbf{k} = \mathbf{k} + m\mathbf{a}_1^* + n\mathbf{a}_2^*$ ($\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$ は単位逆格子ベクトル、 m, n は整数) を満たす運動量である。この4点の波動関数の情報から2次元系におけるトポロジ、エッジ状態の有無を議論することができる。

ここまで、2バンドが占有されている系でのトポロジを議論してきた。この議論は N 対のクラマス対、 $2N$ 本のバンドが占有されている系に一般化できる。 w 行列は、式 (A.35) で定義されるが、一般には $2N \times 2N$ の反対称行列となる。式 (A.58) は一般化すると次のような表式になる。

$$(-1)^\nu = \prod_{i=1}^4 \frac{\text{Pf}[w(\Lambda_i)]}{\sqrt{\det[w(\Lambda_i)]}}. \quad (\text{A.59})$$

上式に現れる Pf はパフィアンと呼ばれる量で、 $2N \times 2N$ の反対称行列 A に対して次のように定義される。

$$\text{Pf}[A] = \frac{1}{2^n n!} \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \prod_{i=1}^N A_{\sigma(2i-1)\sigma(2i)} \quad (\text{A.60})$$

ここで、 σ は $1, 2, \dots, 2N$ の置換群の元、 $\text{sgn}(\sigma)$ は完全半対称テンソルである。パフィアンと行列式には $(\text{Pf}[A])^2 = \det[A]$ という関係があるため、式 (A.59) の右辺は1または-1、すなわち $\nu = 0$ もしくは $\nu = 1$ となる。 ν は系のトポロジを表す Z_2 不変量で、 $\nu = 0$ ならトポロジカルに自明、 $\nu = 1$ ならトポロジカルに非自明な系である。

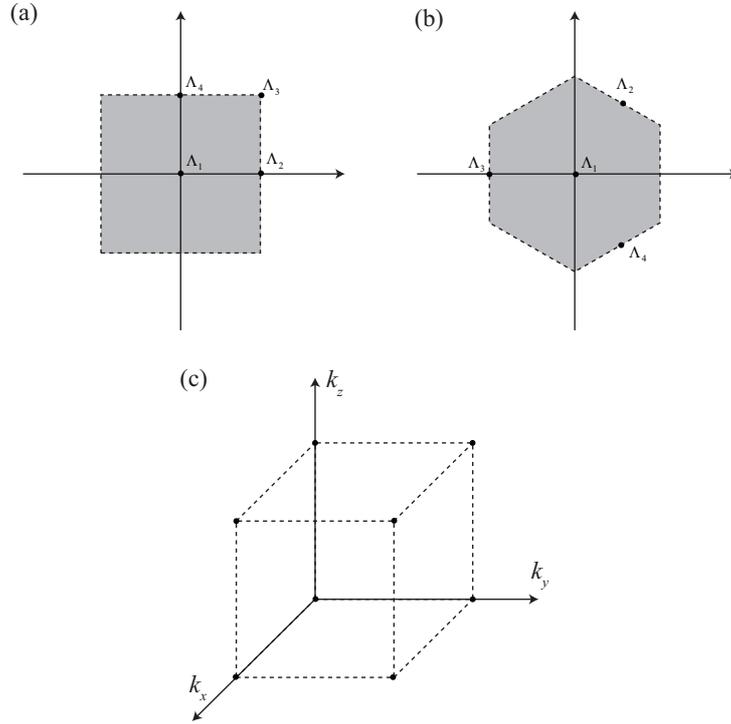


図 A.4: (a) 正方 2 次元格子上的互いに等価でない時間反転対称運動量 (TRIM)。 (b) 2 次元三角格子上的場合。破線で囲まれた灰色の領域は Brillouin zone。

3 次元の物質の場合にも同様にトポロジカル不変量が定義できる。2 次元のときと異なり、独立なトポロジカル不変量が 4 種類あるのが特徴である [62, 175]。わかりやすく書くと、まず TRIM において定義される量

$$\delta(\Lambda_i) \equiv \frac{\text{Pf}[w(\lambda_i)]}{\sqrt{\det[w(\lambda_i)]}} \quad (\text{A.61})$$

を用いて、4 つのトポロジカル不変量 $\nu_i (i = 0, 1, 2, 3)$ は

$$(-1)^{\nu_0} \equiv \prod_{n_j=0,\pi} \delta(\Lambda_{n_1,n_2,n_3}) \quad (\text{A.62})$$

$$(-1)^{\nu_i} \equiv \prod_{n_{j \neq i}=0,\pi; n_i=\pi} (\Lambda_{n_1,n_2,n_3}) (i = 1, 2, 3). \quad (\text{A.63})$$

ν_0 は 8 つすべての TRIM の寄与を含む。一方で $\nu_i (i = 1, 2, 3)$ は k_i 方向の座標を π に固定して 2 次元系と同じく 4 つの TRIM を使って定義される。例えば ν_1 はあらわに書くと、

$$(-1)^{\nu_1} = \delta(\Lambda_{\pi,0,0})\delta(\Lambda_{\pi,\pi,0})\delta(\Lambda_{\pi,0,\pi})\delta(\Lambda_{\pi,\pi,\pi}). \quad (\text{A.64})$$

$\nu_0 = 1$ の絶縁体は強いトポロジカル絶縁体と呼ばれる。2015 年時点で確認されているトポロジカル絶縁体はすべて強いトポロジカル絶縁体である。強いというのは、試料の表面もしくは界面がどのような方向を向いていてもそこに非自明な表面状態が現れるという意味である。 $\nu_0 = 0$ かつ ν_i のいずれかが 0 ではない絶縁体は弱いトポロジカル絶縁体と呼ばれる。強いトポロジカル絶縁体と異なり、特定の方向を向いた表面には非自明な表面状態が現れない。4 つすべてのトポロジカル不変量が 0 となる絶縁体は自明な絶縁体である。4 つの指数はまとめて $(\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3)$ と表されることが多い。

また、時間反転対称性に加えて空間反転対称性もある場合にはさらにトポロジカル不変量の解釈が簡単になることが知られている。式 (A.61) は n 番目のクラマース対をなす状態の波動関数のパリティ $\xi_n(\Lambda_i) = \pm 1$ を用いて

$$\delta(\Lambda_i) = \prod_{n=1}^N \xi_n(\Lambda_i) \quad (\text{A.65})$$

に書き換えられる [62]。本来であれば $w(\Lambda_i)$ を計算するために積分を行わなければならないところを波動関数の対称性を確認するだけで容易に求められるようになる。

A.1.4 BHZ 模型

ここでは現実に即した具体的なモデルハミルトニアンを解き系のトポロジを議論する。Bernevig, Hughes, Zhang はフェルミ準位近傍に位置する 4 つのバンド、

$$|s, \uparrow\rangle, |s, \downarrow\rangle, |p_x + ip_y, \uparrow\rangle, |p_x - ip_y, \downarrow\rangle \quad (\text{A.66})$$

を基底とし、最近接ホッピングのみを考慮したモデルを提唱した [2]。| \rangle 内の記号は、軌道 (s : s 軌道、パリティ+1、 $p_x \pm ip_y$: p 軌道、パリティ-1) および電子スピンを表す。このモデルは BHZ 模型と呼ばれる。そのハミルトニアンは、座標表示で次のようになる。

$$H_{BHZ} = \sum_i \sum_{\alpha=s,p} \sum_{s_z=\pm 1} \epsilon_\alpha C_{i,\alpha,s_z}^\dagger C_{i,\alpha,s_z} - \sum_i \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\mu=\pm x,\pm y} \sum_{s_z=\pm 1} t_{\mu s_z}^{\alpha\beta} C_{i+\mu,\alpha,s_z}^\dagger C_{i,\beta,s_z}. \quad (\text{A.67})$$

ここで、 $C_{i,\alpha,s_z}^\dagger C_{i,\alpha,s_z}$ は格子 i の軌道 α にスピン s_z の電子をそれぞれ生成、消滅させる演算子、 ϵ_α は α 軌道のエネルギー、 $t_{\mu s_z}$ は格子間のとびうつりを記述するホッピング項で、あらわに書くと

$$t_{\mu s_z} = \begin{pmatrix} t_{ss} & t_{sp} e^{is_z \theta_\mu} \\ t_{sp} e^{-is_z \theta_\mu} & -t_{pp} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.68})$$

ただし、 θ_μ は飛び移る方向と x 軸とがなす角度であり、格子の形状に依存する。ここでは正方格子をとることにし、 $+x, +y, -x, -y$ に対応してそれぞれ $\theta_\mu = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$ の値をとる。このハミルトニアンを座標表示から波数表示に変換するため、消滅演算子を

$$C_{j,\alpha,s_z} = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{j}\mathbf{k}} C_{\mathbf{k},\alpha,s_z} \quad (\text{A.69})$$

のように Fourier 変換すると

$$H_{BHZ} = C_{\mathbf{k}}^\dagger H_{BHZ}(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.70})$$

$$H_{BHZ}(\mathbf{k}) = d_0(\mathbf{k})I + \sum_{a=1}^5 d_a(\mathbf{k})\Gamma^a. \quad (\text{A.71})$$

上式の $C_{\mathbf{k}}^{\dagger} = (C_{\mathbf{k},s,\uparrow}^{\dagger}, C_{\mathbf{k},s,\downarrow}^{\dagger}, C_{\mathbf{k},p,\uparrow}^{\dagger}, C_{\mathbf{k},p,\downarrow}^{\dagger})$ は 4 成分のベクトルである。また、 Γ^a は次のように擬スピン成分とスピン成分の直積で定義される行列である。

$$\Gamma^i \equiv \sigma_x \otimes s_i = \begin{pmatrix} 0 & s_i \\ s_i & 0 \end{pmatrix} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{A.72})$$

$$\Gamma^4 \equiv \sigma_y \otimes I = \begin{pmatrix} 0 & -iI \\ iI & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.73})$$

$$\Gamma^5 \equiv \sigma_z \otimes I = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}. \quad (\text{A.74})$$

一般に (A.71) 式の形で表されるハミルトニアンは固有エネルギーとして

$$E(\mathbf{k}) = d_0(\mathbf{k}) \pm \sqrt{\sum_{a=1}^5 d_a(\mathbf{k})^2} \quad (\text{A.75})$$

を持つ。BHZ 模型の場合、 d_a の各成分はそれぞれ

$$d_0(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_s + \epsilon_p}{2} - (t_{ss} - t_{pp})(\cos k_x + \cos k_y) \quad (\text{A.76})$$

$$d_1(\mathbf{k}) = 0 \quad (\text{A.77})$$

$$d_2(\mathbf{k}) = 0 \quad (\text{A.78})$$

$$d_3(\mathbf{k}) = 2t_{sp} \sin k_y \quad (\text{A.79})$$

$$d_4(\mathbf{k}) = 2t_{sp} \sin k_x \quad (\text{A.80})$$

$$d_5(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{2} - (t_{ss} + t_{pp})(\cos k_x + \cos k_y) \quad (\text{A.81})$$

である。

さて、以下では 4 つのバンドのうち 2 つが占有されている Half-filled の場合に系のトポロジーがパラメータによってどのように移り変わるのかを見ていく。前節で述べたように、空間反転対称性がある系では複雑な計算を必要とせず、固有状態のパリティに注目するだけでトポロジーの議論が行える。結果をもう一度書くと、トポロジカル不変量 ν は

$$(-1)^\nu = \prod_{i=1}^4 \delta(\Lambda_i) = \prod_{i=1}^4 \prod_{n=1}^4 \xi_n(\Lambda_i) \quad (\text{A.82})$$

から求まる。 ξ_n はエネルギーが低いほうから数えて n 番目 (ただしフェルミエネルギー以下) のクラマース対の波動関数のパリティである。BHZ 模型では 2 組のクラマース対があり、ここでは Half-filled の場合を考えているので結局フェルミエネルギー以下のただ 1 組のクラマース対を考えればよい。TRIM は 2 次元系なので全部で 4 つあり、 $\Lambda_1 = (0, 0)$, $\Lambda_2 = (\pi, 0)$, $\Lambda_3 = (0, \pi)$, $\Lambda_4 = (\pi, \pi)$ と表すとす。各 TRIM でのハミルトニアンを解き波動関数のパリティを求めたい。ここですべての TRIM に対して $d_3(\Lambda_i) = d_4(\Lambda_i) = 0$ であることに注目する。するとハミルトニアンが

$$H_{BHZ}(\Lambda_i) = \begin{pmatrix} d_0(\Lambda_i) + d_5(\Lambda_i) & 0 \\ 0 & d_0(\Lambda_i) - d_5(\Lambda_i) \end{pmatrix} \quad (\text{A.83})$$

のように表される。ただし、各成分が2行2列の行列であることに留意する。このハミルトニアンは容易に解けて固有関数と固有エネルギーがそれぞれ

$$\psi \quad E \quad (\text{A.84})$$

$$|s, \uparrow\rangle \longleftrightarrow d_0(\Lambda_i) + d_5(\Lambda_i) = E_+ \quad (\text{A.85})$$

$$|s, \downarrow\rangle \longleftrightarrow d_0(\Lambda_i) + d_5(\Lambda_i) = E_+ \quad (\text{A.86})$$

$$|p_x + ip_y, \uparrow\rangle \longleftrightarrow d_0(\Lambda_i) - d_5(\Lambda_i) = E_- \quad (\text{A.87})$$

$$|p_x - ip_y, \downarrow\rangle \longleftrightarrow d_0(\Lambda_i) - d_5(\Lambda_i) = E_- \quad (\text{A.88})$$

となる。 $|s, \uparrow\rangle$ と $|s, \downarrow\rangle$ 、 $|p_x + ip_y, \uparrow\rangle$ と $|p_x - ip_y, \downarrow\rangle$ がそれぞれ縮退しているがこれはまさにクラマース縮退による。もし $E_+ > E_-$ であれば被占有バンドは p 軌道でありパリティは $\xi = -1$ 、そうでないなら被占有バンドは s 軌道になりパリティは $\xi = +1$ となる。すなわち、

$$\begin{aligned} \xi(\Lambda_i) &= -\text{sgn}[d_5(\Lambda_i)] \quad (\text{A.89}) \\ (-1)^\nu &= \text{sgn}\left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{2} - 2(t_{ss} + t_{pp})\right] \\ &\quad \times \text{sgn}\left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{2}\right] \\ &\quad \times \text{sgn}\left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{2}\right] \\ &\quad \times \text{sgn}\left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{2} + 2(t_{ss} + t_{pp})\right] \\ &= \text{sgn}\left[\left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{2}\right)^2 - 4(t_{ss} + t_{pp})^2\right]. \quad (\text{A.90}) \end{aligned}$$

これより、パラメータの大小により4つの領域に分かれ、それぞれで系のトポロジーが議論できる。

$$1. \epsilon_s - \epsilon_p > 4(t_{ss} + t_{pp})$$

現実の多くの絶縁体で実現されている条件である。 $\xi(\Lambda_1) = \xi(\Lambda_2) = \xi(\Lambda_3) = \xi(\Lambda_4) = -1$ で、被占有状態は p 軌道。トポロジカル不変量 $\nu = 0$ で通常の絶縁体相となる。

$$2. 4(t_{ss} + t_{pp}) > \epsilon_s - \epsilon_p > 0$$

Λ_1 でバンドの反転が生じ、被占有状態が s 軌道となる。 $\xi(\Lambda_1) = +1, \xi(\Lambda_2) = \xi(\Lambda_3) = \xi(\Lambda_4) = -1$ でトポロジカル不変量 $\nu = -1$ 。トポロジカル絶縁体相である。

$$3. 0 > \epsilon_s - \epsilon_p > -4(t_{ss} + t_{pp})$$

Λ_2 と Λ_3 で同時にバンド反転が生じる。 $\xi(\Lambda_1) = \xi(\Lambda_2) = \xi(\Lambda_3) = +1, \xi(\Lambda_4) = -1$ でトポロジカル不変量 $\nu = -1$ 。トポロジカル絶縁体相である。

$$4. -4(t_{ss} + t_{pp}) > \epsilon_s - \epsilon_p$$

Λ_4 で新たにバンド反転が生じる。 $\xi(\Lambda_1) = \xi(\Lambda_2) = \xi(\Lambda_3) = \xi(\Lambda_4) = +1$ で、被占有状態はすべて s 軌道。トポロジカル不変量 $\nu = 0$ で通常の絶縁体相になる。

以上のように奇数個の TRIM でのバンド反転がトポロジカルに非自明な相の出現に重要である。また、図 A.5 には系のトポロジーが移っていく様子をバルクのバンド分散によって示した。バルクのエネルギー分散からは Trivial と Topological の区別をつけることができないことが分かる¹。し

¹ここでは端のないバルクの電子状態を考えている。エッジ (表面) 状態も考慮に入ればトポロジカル相と自明な相との区別は可能である。

かし各エネルギーに対応する波動関数を調べるとトポロジカル相と自明な相では $(k_x, k_y) = (0, 0)$ でのパリティが反転している。それ以外の特徴としては相転移の瞬間にバンドギャップが 0 になることが挙げられる。ただしこれは後で議論する Dirac-cone 状の分散を持つ表面状態とは異なるものであることには注意する。

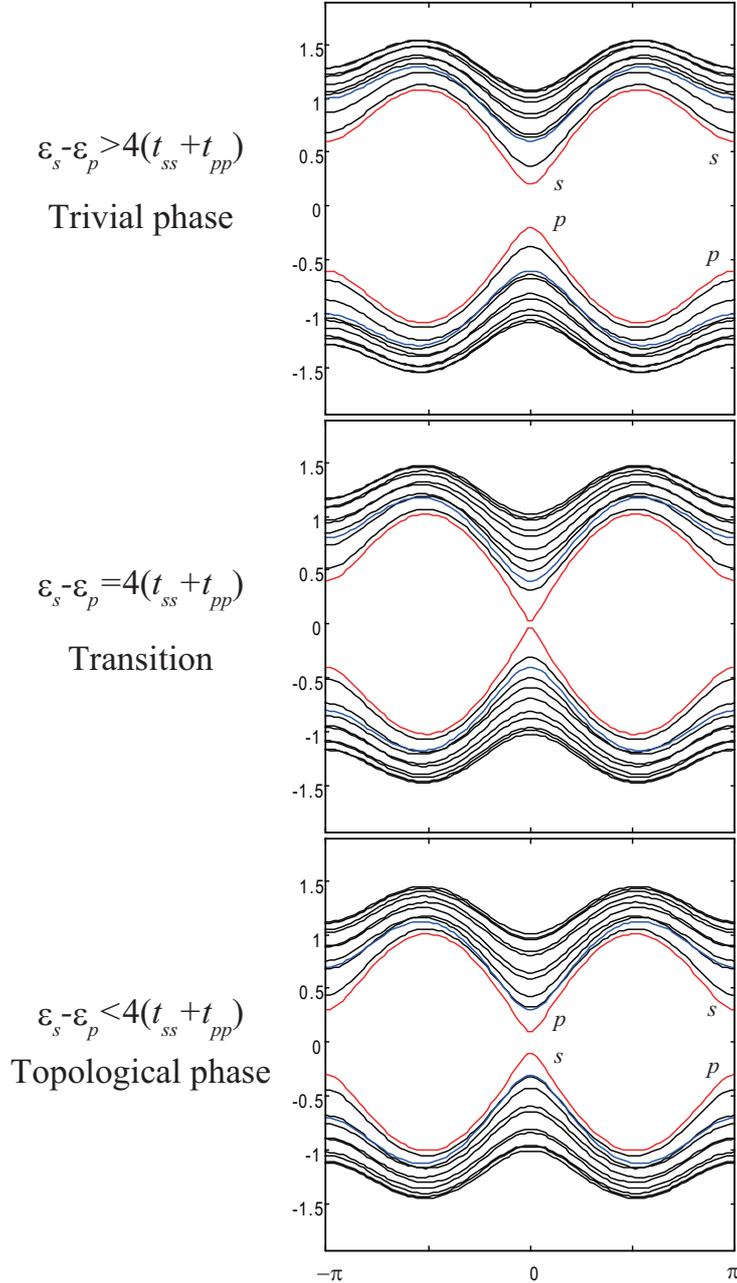


図 A.5: Trivial, Topological 相およびその遷移領域でのバルクの代表的なエネルギーバンド分散。横軸は波数 k_x で、 k_y を 0 から π まで振ってプロットした。 $k_y = 0, \pi$ の分散はそれぞれ赤実線と青実線で示した。図中の s, p はそのエネルギーを持つ状態のパリティである。

A.1.5 トポロジカル表面状態のバンド分散

前節ではBHZモデルを波数表示にして試料端のないバルクのバンド分散およびトポロジを議論した。試料端がないことを前提としたために当然エッジ状態は現れない。この節では系の大きさを有限とし、エッジ状態を導出する。そのためにBHZハミルトニアン $H_{BHZ}(\mathbf{k})$ において長波長極限をとる。式 (A.76) から (A.81) で $\sin k_x \rightarrow k_x$, $\cos k_x \rightarrow 1 - \frac{1}{2}k_x^2$ とおくと

$$H_{BHZ}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} M + B(k_x^2 + k_y^2) & 0 & Ak_y & -iAk_x \\ 0 & M + B(k_x^2 + k_y^2) & -iAk_x & -Ak_y \\ Ak_y & iAk_x & -M - B(k_x^2 + k_y^2) & 0 \\ iAk_x & -Ak_y & 0 & -M - B(k_x^2 + k_y^2) \end{pmatrix} \quad (\text{A.91})$$

ここで新しく M, A, B を導入しそれぞれ

$$M = \frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{2} - 2(t_{ss} + t_{pp}) \quad (\text{A.92})$$

$$A = 2t_{sp} \quad (\text{A.93})$$

$$B = \frac{t_{ss} + t_{pp}}{2} \quad (\text{A.94})$$

である。以下の議論では $d_0(\mathbf{k}) = 0$ とおいている。この項はエネルギーシフトにかかわる項で、エッジ状態の有無を議論する上では問題にならない。つまり電子と正孔が等価である系を考える。

これまで議論してきたように、トポロジカルに非自明な系では端に金属的なエッジ状態が現れる。それを導出するため、 x 方向には無限に分布するが、 y 方向には $y > 0$ の範囲にしか電子が存在しえないとする。したがって、 k_x はよい量子数であるが k_y はよい量子数ではなくなる。もし金属的な状態があるとすれば、電子と正孔の対称性と x 方向の空間反転対称性から $k_x = 0$ にてエネルギー $E = 0$ の状態が存在することになる。エネルギー E は式 (A.91) で $k_x = 0$ とおいた行列の永年方程式として解けて、

$$E = \pm \sqrt{(M + Bk_y^2)^2 + A^2k_y^2}. \quad (\text{A.95})$$

ここで $E = 0$ とおくと k_y に関して4つの虚数解が得られるが、バルクを考えている場合には物理的な意味をなさない。 k_y は座標表示において $e^{ik_y y}$ の因子として登場し、虚数解を許すと無限遠で波動関数が発散してしまうためである。しかし、ここでは $y > 0$ の領域のみを考えればよいため、 $\text{Im}k_y > 0$ を満たす k_y が解として許される。そのような解は常に2つ存在し、それぞれ k_1, k_2 とおくと座標表示での波動関数が一般に

$$\psi(x, y) = c_1 e^{ik_1 y} \chi_1 + c_2 e^{ik_2 y} \chi_2 \quad (\text{A.96})$$

で表される。ここで c_1, c_2 は定数で $\chi_i (i = 1, 2)$ は $H_{BHZ}(0, k_i)\chi_i = 0$ を満たす4成分ベクトルである。 $y = 0$ での境界条件は $\psi(x, 0) = 0$ なので

$$c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 = 0 \quad (\text{A.97})$$

が満たされていなければならない。これは χ_1 と χ_2 が互いに一次従属の関係にあることを意味する。 χ_i の候補としては

$$\chi_i^1 = \begin{pmatrix} M + Bk_i^2 \\ 0 \\ Ak_i \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_i^2 = \begin{pmatrix} 0 \\ M + Bk_i^2 \\ 0 \\ -Ak_i \end{pmatrix}, \chi_i^3 = \begin{pmatrix} -Ak_i \\ 0 \\ M + Bk_i^2 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_i^4 = \begin{pmatrix} 0 \\ Ak_i \\ 0 \\ M + Bk_i^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.98})$$

の4つがある。式 (A.97) を満たす可能性があるのは $\chi_1^1 \parallel \chi_2^1$ または $\chi_1^1 \parallel \chi_2^3$ である。結局どちらも同値であるが $\chi_1^1 \parallel \chi_2^1$ となる条件は

$$\frac{M + Bk_1^2}{Ak_1} = \frac{M + Bk_2^2}{Ak_2} \quad (\text{A.99})$$

$$(k_1 - k_2)(M - Bk_1k_2) = 0. \quad (\text{A.100})$$

$k_1 \neq k_2$ でないと波動関数が非零にならないので $k_1 - k_2$ の因子は無視できる。 k_1, k_2 は A.95 を 0 とおいた方程式の解であること、 $-k_1, -k_2$ もまた解であることから方程式の係数と解の関係により、

$$k_1^2 k_2^2 = \frac{M^2}{B^2}. \quad (\text{A.101})$$

$\text{Im}k_1, \text{Im}k_2 > 0$ なので $k_1 k_2 < 0$ である。これらを考慮に入れると $y > 0$ に限られた系で金属的なエッジ状態が存在する条件は

$$\text{sgn} \left[\frac{M}{B} \right] = -1. \quad (\text{A.102})$$

$B > 0$ とするとエッジ状態が存在する条件は

$$M = \frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{2} - 2(t_{ss} + t_{pp}) < 0. \quad (\text{A.103})$$

これは前節で導出した、 Λ_1 の1点でパリティが反転してトポロジカル相になる条件と同一である。

エッジ状態は固有ベクトルの形 (式 (A.98)) から電子スピン上向きの空間で張られる状態 ($|\uparrow\rangle$) と下向きの空間で張られる状態 ($|\downarrow\rangle$) がある。エッジ状態のみを考える場合は、この2つの状態に投影したハミルトニアンを考えればよい。つまり、有効ハミルトニアン $H_{surf}(k_x)$ を

$$H_{edge}^{\alpha\beta}(k_x) = \langle k_x, \alpha | H_{BHZ} | k_x, \beta \rangle \quad (\text{A.104})$$

のように基底を取り直す。その結果、次の形でエッジ状態の有効ハミルトニアンが求まる。

$$H_{edge}(k_x) = \begin{pmatrix} -Ak_x & 0 \\ 0 & Ak_x \end{pmatrix}. \quad (\text{A.105})$$

このハミルトニアンが意味するところは、スピン $s_z = \pm$ の電子に対してエネルギーが $E(k_x, s_z) = -s_z Ak_x$ の形の分散を持つということである。これは直線的な分散を持つディラックコーンである。このとき、各状態の群速度は $v = \frac{dE}{\hbar dk_x} = -s_z A/\hbar$ で、逆向きのスピンをもつ電子が互いに逆方向に速度 $v_F = A/\hbar$ で運動している。

同様に3次元トポロジカル相の2次元的な端に現れる表面状態も議論できる。3次元物質のモデルハミルトニアンは [72, 138, 176]

$$H(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k})I + \begin{pmatrix} M(\mathbf{k}) & 0 & A'k_z & Ak_- \\ 0 & M(\mathbf{k}) & Ak_+ & -A'k_z \\ A'k_z & Ak_- & -M(\mathbf{k}) & 0 \\ Ak_+ & -A'k_z & 0 & -M(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (\text{A.106})$$

ここで、 $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$ 、 $M(\mathbf{k}) = M_0 + B'k_z^2 + B(k_x^2 + k_y^2)$ 、 $\epsilon(\mathbf{k}) = C_0 + C'k_z^2 + C(k_x^2 + k_y^2)$ である。系が z 方向に対して異方的である可能性も考慮している。 z 方向を $z > 0$ の範囲に限定して束縛状態を導きハミルトニアンをその状態に投影することで表面状態のハミルトニアンが

$$H_{surf}(k_x, k_y) = \begin{pmatrix} 0 & iAk_- \\ -iAk_+ & 0 \end{pmatrix} = A(k_y\sigma_x - k_x\sigma_y) \quad (\text{A.107})$$

の形で得られる。ただし基底は $s_z = +1, -1$ の順番である。

これを解くとエネルギーと波動関数が

$$|\psi_{\mathbf{k},s}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -ise^{i\theta} \end{pmatrix} \quad (\text{A.108})$$

$$E_{\mathbf{k},s} = sA|\mathbf{k}|. \quad (\text{A.109})$$

ここで $e^{i\theta} = \frac{k_x}{|\mathbf{k}|}$, $s = \pm 1$ と定義する。2次元トポロジカル絶縁体の場合と異なり、 z 方向のスピンはよい量子数ではない。各方向のスピン成分の期待値はそれぞれ、

$$\langle s_x \rangle = s \sin \theta \quad (\text{A.110})$$

$$\langle s_y \rangle = -s \cos \theta \quad (\text{A.111})$$

$$\langle s_z \rangle = 0. \quad (\text{A.112})$$

群速度は $\vec{v} = \hbar^{-1} \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E = (sA \cos \theta / \hbar, sA \sin \theta / \hbar)$ なので

$$\vec{s} \cdot \vec{v} = 0. \quad (\text{A.113})$$

運動する方向とスピンとが必ず直交することを意味する。この強い結びつきは3次元トポロジカル絶縁体の表面状態における大きな特徴であり、スピン運動量ロッキングと呼ばれる。また、エネルギーの表式 $E \propto \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ の形は、3次元空間 (k_x, k_y, E) に図示すると円錐形になる。そのため、この形で表されるバンド分散はディラックコーン (Dirac cone) と呼ばれる。 $k_x = k_y = 0$ の点は円錐の頂点であり、ディラック点 (Dirac point) と呼ばれる。

A.1.6 補足

時間反転演算子

時間反転演算子とは任意の状態 $|\psi(t)\rangle$ に対して

$$\Theta |\psi(t)\rangle = |\psi(-t)\rangle \quad (\text{A.114})$$

を満たす演算子 Θ である。まず、1成分の波動関数に対して Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H\psi(t) \quad (\text{A.115})$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{A.116})$$

が成り立っている状況を考える。もっとも単純な可能性は $\Theta\psi(t) = \psi(-t)$ であるが、これを仮定すると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Theta\psi(t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial(-t)} \psi(-t) \quad (\text{A.117})$$

$$= -H\psi(-t) \neq \Theta\psi(t) \quad (\text{A.118})$$

となり、Schrödinger 方程式を満たさなくなってしまう。これは、Schrödinger 方程式が t の1次の微分を含むため、 -1 のファクターが現れるためである。それを避けるためには時間反転演算子を

$$\Theta = K \quad (\text{A.119})$$

と定義すればよい。 K は左から作用して複素共役をとる演算子である。 $\Theta\psi(t)$ が Schrödinger 方程式を満たすことは以下のように容易に示される。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Theta\psi(t) = (i)^*\hbar\frac{\partial}{\partial(-t)}\psi^*(-t) \quad (\text{A.120})$$

$$= H\psi^*(-t) = \Theta\psi(t). \quad (\text{A.121})$$

運動量と位置座標は次のように変換される¹。

$$p \longrightarrow -p \quad (\text{A.122})$$

$$r \longrightarrow r \quad (\text{A.123})$$

なお、 Θ は線型演算子ではないことに注意しなくてはならない。

$$\Theta(a\psi + b\phi) = a^*\Theta\psi + b^*\Theta\phi \quad (\text{A.124})$$

$$\neq a\Theta\psi + b\Theta\phi. \quad (\text{A.125})$$

次はスピン 1/2 を持つ粒子の 2 成分スピノルに対する時間反転演算子を考える。スピンも考慮する必要があるため、 $\Theta^{-1}r\Theta = r$, $\Theta^{-1}p\Theta = -p$ のみならず、 $\Theta^{-1}\sigma\Theta = -\sigma$ も要請される。先述のように $\Theta = K$ としただけでは、 $\Theta^{-1}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)\Theta = (\sigma_x, -\sigma_y, \sigma_z)$ であり満たさない。ここでは

$$\Theta = -i\sigma_y K \quad (\text{A.126})$$

とすると時間反転演算子となる。また、直観と反するが、スピン 1/2 の時間反転演算子を 2 回作用させたものは恒等演算子ではない。

$$\Theta^2 = i\sigma_y K i\sigma_y K \quad (\text{A.127})$$

$$= i\sigma_y(-i)(-\sigma_y) \quad (\text{A.128})$$

$$\Theta^2 = -1. \quad (\text{A.129})$$

次に、時間反転演算子を作用させた状態に別の状態を作用させるとどうなるかを見てみる。

$$\langle\psi|\Theta\phi\rangle = \langle\psi|-i\sigma_y K|\phi\rangle \quad (\text{A.130})$$

$$= -i\sum_{\sigma\sigma'}\langle\psi|\sigma\rangle\langle\sigma|\sigma_y|\sigma'\rangle\langle\sigma'|K|\psi\rangle \quad (\text{A.131})$$

$$= -i\sum_{\sigma\sigma'}\langle\phi|K|\sigma'\rangle\langle\sigma'|\sigma_y|\sigma\rangle\langle\sigma|\psi\rangle \quad (\text{A.132})$$

$$= -i\langle\phi|K\sigma_y|\psi\rangle \quad (\text{A.133})$$

$$= \langle\phi|i\sigma_y K|\psi\rangle \quad (\text{A.134})$$

$$= -\langle\phi|\Theta\psi\rangle. \quad (\text{A.135})$$

これを応用すると次の公式を導ける。

$$\langle\Theta\psi|\Theta\phi\rangle = -\langle\phi|\Theta|\Theta\psi\rangle \quad (\text{A.136})$$

$$= -\langle\phi|\Theta^2|\psi\rangle \quad (\text{A.137})$$

$$= \langle\phi|\psi\rangle. \quad (\text{A.138})$$

この 2 つをまとめて、

$$\langle\psi|\Theta\phi\rangle = -\langle\phi|\Theta\psi\rangle \quad (\text{A.139})$$

$$\langle\Theta\psi|\Theta\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle. \quad (\text{A.140})$$

¹ $p \longrightarrow \Theta^{-1}(-i\hbar\frac{\partial}{\partial r})\Theta = i\hbar\frac{\partial}{\partial r} = -p$

Kramers 縮退

スピン 1/2 で時間反転対称性を持つ系を考える。すなわち $[H, \Theta] = 0$ が成り立っている系である。時間反転対称な系では状態が必ず二重以上に縮退していることを以下のように背理法で示せる。

状態 $|n\rangle$ は H の固有状態でエネルギー固有値 E_n を持ち、なおかつ縮退していないとする。この状態を時間反転させた状態 $\Theta|n\rangle$ も H の固有状態でエネルギー固有値 E_n を持つ。

$$H\Theta|n\rangle = \Theta H|n\rangle \quad (\text{A.141})$$

$$= E_n\Theta|n\rangle. \quad (\text{A.142})$$

$|n\rangle$ は縮退していないので $\Theta|n\rangle$ は位相因子を除いて $|n\rangle$ に等しい。

$$\Theta|n\rangle = e^{i\theta}|n\rangle. \quad (\text{A.143})$$

上式にさらに Θ を作用させることで、

$$\Theta^2|n\rangle = \Theta e^{i\theta}|n\rangle \quad (\text{A.144})$$

$$= e^{-i\theta}\Theta|n\rangle \quad (\text{A.145})$$

$$= |n\rangle \quad (\text{A.146})$$

が得られる。一方、式 (A.129) からは

$$\Theta^2|n\rangle = -|n\rangle \quad (\text{A.147})$$

なので、矛盾が生じる。したがってエネルギー固有値 E_n の状態は少なくとも 2 重に縮退している。これを Kramers 縮退と呼ぶ。

次に、時間反転対称性ととも並進対称性もある場合を考える。ハミルトニアン \mathcal{H} の固有状態は Bloch の定理より

$$\mathcal{H}e^{ikr}|u_{nk}\rangle = E_{nk}e^{ikr}|u_{nk}\rangle. \quad (\text{A.148})$$

ここで新たに $H(k) = e^{-ikr}\mathcal{H}e^{ikr}$ を定義して、時間反転に対する応答を見る。

$$\Theta^{-1}H(k)\Theta = -\Theta H(k)\Theta \quad (\text{A.149})$$

$$= -e^{ikr}\Theta\mathcal{H}e^{ikr}\Theta \quad (\text{A.150})$$

$$= -e^{ikr}\mathcal{H}e^{-ikr}\Theta^2 \quad (\text{A.151})$$

$$= H(-k). \quad (\text{A.152})$$

これにより運動量 k の状態が時間反転すると $-k$ の状態になることが分かる。さらに前段落と同様の議論を行うことでバンドインデックス n も異なることを示せる。

$$\Theta|u_{\alpha k}\rangle = |u_{\beta -k}\rangle \quad (\text{A.153})$$

$$E_{\alpha k} = E_{\beta -k}. \quad (\text{A.154})$$

つまり、時間反転操作を通じて 2 つのバンドが対になっている。これを Kramers 対と呼ぶ。例としては Rashba 効果によって波数方向に分裂したバンドがあげられる。

ベリー接続行列と w 行列の関係式

ここでは A.1.2 節で用いたベリー接続行列と w 行列の関係式を導く。文中でも示したが、ベリー接続行列 a と w 行列の定義は

$$a_{ij}(k) = \langle u_{ik} | -i \frac{\partial}{\partial k} | u_{jk} \rangle \quad (\text{A.155})$$

$$w_{ij}(k) = \langle u_i(-k) | \Theta | u_j(k) \rangle. \quad (\text{A.156})$$

ベリー接続行列の成分を次のように変形する。

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta}(-k) &= -i \langle u_{\alpha,-k} | \frac{\partial}{\partial(-k)} | u_{\beta,-k} \rangle \\ &= i \left(\sum_{\alpha'} w_{\alpha\alpha'}(k) \langle \Theta u_{\alpha',k} | \right) \frac{\partial}{\partial k} \left(\sum_{\beta'} w_{\beta\beta'}^*(k) | \Theta u_{\beta',k} \rangle \right) \\ &= i \sum_{\alpha'\beta'} w_{\alpha\alpha'}(k) w_{\beta\beta'}^*(k) \langle \Theta u_{\alpha',k} | \frac{\partial}{\partial k} | \Theta u_{\beta',k} \rangle + i \sum_{\alpha'\beta'} \langle \Theta u_{\alpha',k} | \Theta u_{\beta',k} \rangle w_{\alpha\alpha'}(k) \frac{\partial}{\partial k} w_{\beta\beta'}^*(k) \\ &= i \sum_{\alpha'\beta'} w_{\alpha\alpha'}(k) w_{\beta\beta'}^*(k) \langle \frac{\partial}{\partial k} u_{\beta',k} | u_{\alpha',k} \rangle + i \sum_{\alpha'\beta'} \delta_{\alpha'\beta'} w_{\alpha\alpha'}(k) \frac{\partial}{\partial k} w_{\beta\beta'}^*(k) \\ &= -i \sum_{\alpha'\beta'} w_{\alpha\alpha'}(k) w_{\beta\beta'}^*(k) \langle u_{\beta',k} | \frac{\partial}{\partial k} u_{\alpha',k} \rangle + i \sum_{\alpha'} w_{\alpha\alpha'}(k) \frac{\partial}{\partial k} w_{\beta\alpha'}^*(k) \\ &= \sum_{\alpha'\beta'} w_{\alpha\alpha'}(k) w_{\beta\beta'}^*(k) a_{\beta'\alpha'}(k) + i \sum_{\alpha'} w_{\alpha\alpha'}(k) \frac{\partial}{\partial k} w_{\beta\alpha'}^*(k) \\ &= \sum_{\alpha'\beta'} w_{\alpha\alpha'}(k) w_{\beta\beta'}^*(k) a_{\beta'\alpha'}(k) + i \sum_{\alpha'} w_{\alpha\alpha'}(k) \frac{\partial}{\partial k} w_{\beta\alpha'}^*(k). \end{aligned} \quad (\text{A.157})$$

ここからさらに $a_{ij}(k) = a_{ij}^*(k)$ の性質を使えば、

$$a_{\alpha\beta}(-k) = \sum_{\alpha'\beta'} w_{\alpha\alpha'}(k) a_{\alpha'\beta'}^*(k) w_{\beta'\beta}^\dagger(k) + i \sum_{\alpha'} w_{\alpha\alpha'}(k) \frac{\partial}{\partial k} w_{\alpha'\beta}^\dagger(k). \quad (\text{A.158})$$

行列の形式に書き直すと

$$a(-k) = w(k) a^*(k) w^\dagger(k) + i w(k) \frac{\partial}{\partial k} w^\dagger(k). \quad (\text{A.159})$$

この両辺のトレースをとり、 $\text{Tr}[a(k)] = \text{Tr}[a^*(k)]$ であることなどを使って整理すると目的の式である

$$\text{Tr}[a(k)] = \text{Tr}[a(-k)] + i \text{Tr}[w^\dagger \partial_k w] \quad (\text{A.160})$$

が導かれる。

参考文献

- [1] F. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **74**, 195312 (2006).
- [2] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S.-C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006).
- [3] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava and M. Z. Hasan, *Nat. Phys.* **5**, 398 (2009).
- [4] 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, Z.-X. Shen, *Science* **325**, 178 (2009).
- [5] A. A. Burkov and D. G. Hawthorn, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 066802 (2010).
- [6] Pedram Roushan, Jungpil Seo, Colin V. Parker, Y. S. Hor, D. Hsieh, Dong Qian, Anthony Richardella, M. Z. Hasan, R. J. Cava and Ali Yazdani, *Nature* **460**, 1106 (2009).
- [7] Sunghun Kim, Shunsuke Yoshizawa, Yukiaki Ishida, Kazuma Eto, Kouji Segawa, Yoichi Ando, Shik Shin, and Fumio Komori, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 136802 (2014).
- [8] Masanori Ono, Takahiro Nishio, Toshu An, Toyoaki Eguchi, Yukio Hasegawa, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 469-474 (2009).
- [9] I. Matsuda, M. Ueno, T. Hirahara, R. Hobara, H. Morikawa, C. Liu, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236801 (2004).
- [10] J. Homoth, M. Wenderoth, T. Druga, L. Winking, R.G. Ulbrich, C.A. Bobisch, B. Weyers, A. Bannani, E. Zubkov, A.M. Bernhart, M.R. Kaspers, R. Möller, *Nano Lett.* **9**, 1588 (2009).
- [11] N. Fukui, R. Hobara, T. Hirahara, S. Hasegawa, Y. Miyatake, H. Mizuno, T. Sasaki, and T. Nagamura, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **12**, 423-430 (2014).
- [12] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1983).
- [13] 御子柴宣夫、森田清三、小野雅敏、梶村皓二 「走査トンネル顕微鏡」 社団法人電子情報通信学会 (1993).
- [14] Ichiro Shiraki, Fuhito Tanabe, Rei Hobara, Tadaaki Nagao, Shuji Hasegawa, *Surf. Sci.* **493**, 633 (2001).
- [15] R. Hobara, N. Nagamura, S. Hasegawa, I. Matsuda, Y. Yamamoto, K. Ishikawa, and T. Nagamura, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 053705 (2007).

- [16] Shengyong Qin, Tae-Hwan Kim, Zhouhang Wang, and An-Ping Li, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 063704 (2012).
- [17] A. Bannani, C. A. Bobisch, and R. Möller, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 083704 (2008).
- [18] Michael K. Yakes, Daniel Gunlycke, Joseph L. Tedesco, Paul M. Campbell, Rachael L. Myers-Ward, Charles R. Eddy, Jr., D. Kurt Gaskill, Paul E. Sheehan, and Arnaldo R. Laracuate, *Nano Lett.* **10**, 1559 (2010).
- [19] Q. Niu, M. C. Chang, and C. K. Shin, *Phys. Rev. B* **51**, 5502 (1995).
- [20] J. M. Byers and M. E. Flatteé, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 306 (1995).
- [21] T. Tanikawa, I. Matsuda, R. Hobara, S. Hasegawa, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **1**, 50 (2003).
- [22] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, and R. Hobara, *Curr. Appl. Phys.* **2**, 465 (2002).
- [23] Taizo Kanagawa, Rei Hobara, Iwao Matsuda, Takehiro Tanikawa, Akiko Natori, and Shuji Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 036805 (2003).
- [24] 重川秀美、吉村雅満、河津璋 「走査プローブ顕微鏡」 共立出版 (2009).
- [25] R. Hobara, S. Yoshimoto, S. Hasegawa, and K. Sakamoto, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **5**, 94-98 (2007).
- [26] M. Anik and K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.* **149**, B224 (2002).
- [27] M. Anik, *Corr. Sci.* **48**, 4158 (2006).
- [28] G. S. Kelsey, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 814 (1977).
- [29] S. Yoshimoto, Y. Murata, K. Kubo, K. Tomita, K. Motoyoshi, T. Kimura, H. Okino, R. Hobara, I. Matsuda, S. Honda, M. Katayama, and S. Hasegawa, *Nano Letters* **7**, 956 (2007).
- [30] D. H. Petersen, R. Lin, T. M. Hansen, E. Rosseel, W. Vandervorst, C. Markvardsen, D. Kjær, and P. F. Nielsen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**(1), 362 (2008).
- [31] T. Tono, T. Hirahara, and S. Hasegawa, *New J. Phys.* **15**, 105018 (2013).
- [32] D. H. Petersen, O. Hansen, T. M. Hansen, P. Bøggild, R. Lin, D. Kjær, P. F. Nielsen, T. Clarysse, W. Vandervorst, E. Rosseel, N. S. Bennett, and N. E. B. Cowern, *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**(1), C1C27 (2010).
- [33] T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, K. Hoshiki, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka, S. Hasegawa, F. Liu, and H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 14357 (2014).
- [34] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Repts* **13**, 1-9 (1958).
- [35] L. J. van der Pauw, *Philips Technical Review* **20**, 220-224 (1958).

- [36] 楠本業、応用物理 Vol. 42, 756 (1973).
- [37] M.P. Seah, W.A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, Surf. Interf. Anal. **1** (1979) 2.
- [38] 堀尾吉巳 「電子線回折法」 表面科学基礎講座 (2002).
- [39] Toru Hirahara, Gustav Bihlmayer, Yusuke Sakamoto, Manabu Yamada, Hidetoshi Miyazaki, Shin-ichi Kimura, Stefan Blügel, and Shuji Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **107**, 166801 (2011).
- [40] 日本表面科学会 編、 ”ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡 ” (丸善株式会社).
- [41] UHV Magnum Ion Column with BDS-200 User 's Guide, FEI Company
- [42] N. Yao, Focused Ion Beam Systems Basics and Applications p. 6, Cambridge University Press (2007).
- [43] A. A. Tseng, J. Micromech. Microeng. **14**, R15 (2004).
- [44] FEI 社より提供.
- [45] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, L49 (1975).
- [46] R. Landauer, IBM J. Res. Dev. **1**, 223-231 (1957).
- [47] J. H. Davies, *The Physics of Low -Dimensional Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1998).
- [48] K. v. Klitzing, M. Pepper and G. Dorda, Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
- [49] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon, Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988).
- [50] S. Mondal, D. Sen, K. Sengupta, and R. Shankar, Phys. Rev. Lett. **104**, 046403 (2010).
- [51] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim, Nat. Phys. **2**, 620-625 (2006).
- [52] 西島和彦 「相対論的量子力学」 pp. 45-46 , 培風館 (1973).
- [53] J. Nitta, T. Akazaki, H. Takayanagi, and T. Enoki, Phys. Rev. Lett. **78**, 1335 (1997).
- [54] S. LaShell, B. A. McDougall, and E. Jensen, Phys. Rev. Lett. **77**, 3419 (1996).
- [55] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner, and P. Blaha, Phys. Rev. B **65**, 033407 (2001).
- [56] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Yu. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **97**, 146803 (2006).
- [57] T. Hirahara, K. Miyamoto, A. Kimura, Y. Niinuma, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, T. Nagao, I. Matsuda, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, and S. Hasegawa, New J. Phys. **10**, 083038 (2008).

- [58] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186807 (2007).
- [59] É. I. Rashba, *Sov. Phys. Sol.* **2**, 1109 (1960);
Yu A. Bychkov and É. I. Rashba, *J. Phys. C Solid St.* **17**, 6039 (1984).
- [60] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005).
- [61] L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
- [62] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [63] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, *Science* **318**, 766 (2007).
- [64] Chaoxing Liu, Taylor L. Hughes, Xiao-Liang Qi, Kang Wang, and Shou-Cheng Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 236601 (2008).
- [65] Ivan Knez, Rui-Rui Du, and Gerard Sullivan, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 136603 (2011).
- [66] Lingjie Du, Ivan Knez, Gerard Sullivan, and Rui-Rui Du, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 096802 (2015).
- [67] S. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 236805 (2006).
- [68] Fang Yang, Lin Miao, Z. F. Wang, Meng-Yu Yao, Fengfeng Zhu, Y. R. Song, Mei-Xiao Wang, Jin-Peng Xu, Alexei V. Fodorov, Z. Sun, G. B. Zhang, Canhua Liu, Feng Liu, Dong Qian, C. L. Gao, and Jin-Feng Jia, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 016801 (2012).
- [69] D. Hsieh, D. Qian, L. Gray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava and M. Z. Hasan, *Nature* **452**, 970 (2008).
- [70] M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer and S. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 89 (1996).
- [71] Akinori Nishide, Alexey A. Taskin, Yasuo Takeichi, Taichi Okuda, Akito Kakizaki, Toru Hirahara, Kan Nakatsuji, Fumio Komori, Yoichi Ando, and Iwao Matsuda, *Phys. Rev. B* **81**, 041309(R).
- [72] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang and Shou-Cheng Zhang, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).
- [73] S. K. Mishra, S. Satpathy and O. Jepsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 461-470 (1997).
- [74] Desalegne Teweldebrhan, Vivek Goyal, and Alexander A. Balandin, *Nano Lett.* **10**, 1209-1218 (2010).
- [75] Liping Sun, Zhiqin Lin, Jian Peng, Jian Weng, Yizhong Huang and Zhengqian Luo, *Sci. Rep.* **4**, 4794 (2014).
- [76] Z.-H. Pan, E. Vescovo, A. V. Fedorov, D. Gardner, Y. S. Lee, S. Chu, G. D. Gu, and T. Valla, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 257004 (2011).

- [77] S. Souma, K. Kosaka, T. Sato, M. Komatsu, A. Takayama, T. Takahashi, M. Kriener, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 216803 (2011).
- [78] Su-Yang Xu, L. A. Wray, Y. Xia, F. von Rohr, Y. S. Hor, J. H. Dil, F. Meier, B. Slomski, J. Osterwalder, M. Neupane, H. Lin, A. Bansil, A. Fedorov, R. J. Cava, M. Z. Hasan, arXiv: 1101.3985
- [79] Zhi Ren, A. A. Taskin, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. B* **82**, 241306(R) (2010).
- [80] A. A. Taskin, Zhi Ren, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 016801 (2011).
- [81] Masaki Aitani, Yusuke Sakamoto, Toru Hirahara, Manabu Yamada, Hidetoshi Miyazaki, Masaharu Matsunami, Shin-ichi Kimura, and Shuji Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 110112 (2013).
- [82] Liang Fu, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009).
- [83] K. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto, M. Ye, J. Jiang, A. Kimura, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, H. Iwasawa, T. Okuda, K. Shimada, Y. Ueda, H. Namatame, and M. Taniguchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 076802 (2010).
- [84] Y. H. Wang, D. Hsieh, D. Pilon, L. Fu, D. R. Gardner, Y. S. Lee, and N. Gedik, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207602 (2011).
- [85] Yi Zhang, Ke He, Cui-Zu Chang, Can-Li Song, Li-Li Wang, Xi Chen, Jin-Feng Jia, Zhong Fang, Xi Dai, Wen-Yu Shan, Shun-Qing Shen, Qian Niu, Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang, Xu-Cun Ma and Qi-Kun Xue, *Nat. Phys.* **6**, 584-588 (2010).
- [86] Y. Sakamoto, T. Hirahara, H. Miyazaki, S. Kimura, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **81**, 165432 (2010).
- [87] Yao-Yi Li, Guang Wang, Xie-Gang Zhu, Min-Hao Liu, Cun Ye, Xi Chen, Ya-Yu Wang, Ke He, Li-Li Wang, Xu-Cun Ma, Hai-Jun Zhang, Xi Dai, Zhong Fang, Xin-Chen Xie, Ying Liu, Xiao-Liang Qi, Jin-Feng Jia, Shou-Cheng Zhang, and Qi-Kun Xue, *Adv. Mater.* **22**, 4002-4007 (2010).
- [88] Oleg V. Yazyev, Joel E. Moore, and Steven G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266806 (2010).
- [89] Liang Wu, M. Brahlek, R. Valdés Aguilar, A. V. Stier, C. M. Morris, Y. Lubashevsky, L. S. Bilbro, N. Bansal, S. Oh and N. P. Armitage, *Nat. Phys.* **9**, 410 (2013).
- [90] A. A. Taskin, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 066803 (2012).
- [91] Namrata Bansal, Yong Seung Kim, Matthew Brahlek, Eliav Edrey, and Seongshik Oh, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 116804 (2012).
- [92] H. J. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc., London* **72**, 17 (1958).

- [93] V. Damodara Das and N. Soundararajan, *Phys. Rev. B* **37**, 4552 (1988).
- [94] J. R. Drabble, R. D. Grove, and R. Wolfe, *Proc. Phys. Soc., London* **71**, 430 (1958).
- [95] R. Mansfield and W. William, *Proc. Phys. Soc., London* **72**, 733 (1958).
- [96] H. Köhler and A. Fabricius, *Phys. Status Solidi (b)* **71**, 487 (1975).
- [97] Dong-Xia Qu, Y. S. Hor, Jun Xiong, R. J. Cava, N. P. Ong, *Science* **329**, 821 (2010).
- [98] James G. Analytis, Ross D. McDonald, Scott C. Riggs, Jiun-Haw Chu, G. S. Boebinger, and Ian R. Fisher, *Nat. Phys.* **6**, 960 (2010).
- [99] J. Chen, H. J. Qin, F. Yang, J. Liu, T. Guan, F. M. Qu, G. H. Zhang, J. R. Shi, X. C. Xie, C. L. Yang, K. H. Wu, Y. Q. Li, and L. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 176602 (2010).
- [100] J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 196801 (2011).
- [101] H. Steinberg, J.-B. Laloë, V. Fatemi, J. S. Moodera, and P. Jarillo-Herrero, *Phys. Rev. B* **84**, 233101 (2011).
- [102] Shunsuke Yoshizawa, Fumitaka Nakamura, Alexey A. Taskin, Takushi Iimori, Kan Nakatsuji, Iwao Matsuda, Yoichi Ando, and Fumio Komori, *Phys. Rev. B* **91**, 045423 (2015).
- [103] Sunghun 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).
- [104] Tong Zhang, Peng Cheng, Xi Chen, Jin-Feng Jia, Xucun Ma, Ke He, Lili Wang, Haijun Zhang, Xi Dai, Zhong Fang, Xincheng Xie, and Qi-Kun Xue, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009).
- [105] Zhanybek Alpichshev, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, Y. L. Chen, Z. X. Shen, A. Fang, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016401 (2010).
- [106] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfñür and C. Tegenkamp, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 223201 (2015).
- [107] J.-L. Lin, D.Y. Petrovykh, J. Viernow, F.K. Men, D.J. Seo, F.J. Himpsel, *J. Appl. Phys.* **84**, 255 (1998).
- [108] H. W. Liu, H. T. Yuan, N. Fukui, L. Zhang, J. F. Jia, Y. Iwasa, M. W. Chen, T. Hashizume, T. Sakurai, and Q. K. Xue, *Cryst. Growth Des.* **10**, 4491-4493 (2010).
- [109] Svetlana Borisova, Julian Krumrain, Martina Luysberg, Gregor Mussler, and Detlev Grützmacher, *Cryst. Growth Des.* **12**, 6098-6103 (2012).
- [110] Guanhua Zhang, Huajun Qin, Jing Teng, Jiandong Guo, Qinlin Guo, Xi Dai, Zhong Fang and Kehui Wu, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 053114 (2009).

- [111] Namrata Bansal, Yong Seung Kim, Eliav Edrey, Matthew Brahlek, Yoichi Horibe, Keiko Iida, Makoto Tanimura, Guo-Hong Li, Tian Feng, Hang-Dong Lee, Torgny Gustafsson, Eva Andrei, Seongshik Oh, *Thin Solid Films* **520**, 224-229 (2011).
- [112] H. J. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc.* **71**, 633 (1958).
- [113] G. R. Hyde, H. A. Beale, and I. L. Spain, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 1719-1728 (1974).
- [114] Hong-Tao He, Gan Wang, Tao Zhang, Iam-Keong Sou, Geroge K. L Wong, and Jian-Nong Wang, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 166805 (2011).
- [115] Katharina Hofer, Christoph Becker, Diana Rata, Jesse Swanson, Peter Thalmeier, and L. H. Tjeng, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 14979-14984 (2014).
- [116] T. Hirahara, I. Matsuda, S. Yamazaki, N. Miyata, and S. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 202106 (2007).
- [117] K. Fuchs, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **34**, 100 (1938).
- [118] E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.* **1**, 1 (1952).
- [119] Guy Fishman and Daniel Calecki, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1302 (1989).
- [120] M. Cattani and M. C. Salvadori, *Surf. Rev. Lett.* **11**, 283-290 (2004).
- [121] L. Sheng, D.Y. Xing, and Z.D. Wang, *Phys. Rev. B* **51**, 7325 (1995).
- [122] M. Cattani and M. C. Salvadori, *Surf. Rev. Lett.* **11**, 283 (2004); M. C. Salvadori, M. Cattani, F. S. Teixeira, R. S. Wiederkehr, and I. G. Brown, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 330 (2007).
- [123] Naoka Nagamura, Rei Hobarra, Tomoya Uetake, Toru Hirahara, Manami Ogawa, Taichi Okuda, Ke He, P. Moras, P. M. Sheverdyeva, C. Carbone, Katsuyoshi Kobayashi, Iwao Matsuda, and Shuji Hasegawa, *Phys. Rev. B* **89**, 125415 (2014).
- [124] Z.-H. Pan, A. V. Fedorov, D. Gardner, Y. S. Lee, S. Chu, and T. Valla, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 187001 (2012).
- [125] Z.-H. Pan, E. Vescovo, A. V. Fedorov, G. D. Gu, and T. Valla, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 041101(R) (2013).
- [126] Richard C. Hatch, Marco Bianchi, Dandan Guan, Shining Bao, Jianli Mi, Bo Brummerstedt Iversen, Louis Nilsson, Liv Hornekær, and Philip Hofmann, *Phys. Rev. B* **83**, 241303(R) (2011).
- [127] Liang He, Faxian Xiu, Xinxin Yu, Marcus Teague, Wanjun Jiang, Yabin Fan, Xufeng Kou, Murong Lang, Yong Wang, Guan Huang, Nai-Chang Yeh, and Kang L. Wang, *Nano Lett.* **12**, 1486-1490 (2012).

- [128] Chaoyu Chen, Zhuojin Xie, Ya Feng, Hemian Yi Aiji Liang, Shaolong He, Daixiang Mou, Junfeng He, Yingying Peng, Xu Liu, Yan Liu, Lin Zhao, Guodong Liu, Xiaoli Dong, Jun Zhang, Li Yu, Xiaoyang Wang, Qinjun Peng, Zhimin Wang, Shenjin Zhang, Feng Yang, Chuangtian Chen, Zuyan Xu and X. J. Zhou, *Sci. Rep.* **3**, 2411 (2013).
- [129] K. Wang, Yanwen Liu, Weiyi Wang, N. Meyer, L. H. Bao, L. He, M. R. Lang, Z. G. Chen, X. Y. Che, K. Post, J. Zou, D. N. Basov, K. L. Wang, and Faxian Xiu, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 031605 (2013).
- [130] Taishi Chen, Junhao Han, Zhaoguo Li, Fengqi Song, Bo Zhao, Xuefeng Wang, Baigeng Wang, Jianguo Wan, Min Han Rong Zhang, and Guanghou Wang, *Eur. Phys. J. D* **67**, 75 (2013).
- [131] Jin An and C. S. Ting, *Phys. Rev. B* **86**, 165313 (2012).
- [132] S. Borisova, J. Kampmeier, M. Luysberg, G. Mussler, and D. Grützmacher, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 081902 (2013).
- [133] Y. Liu, Y. Y. Li, D. Gilks, V. K. Lazarov, M. Weinert, and L. Li, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 186804 (2013).
- [134] H. D. Li, Z. Y. Wang, X. Kan, X. Guo, H. T. He, Z. Wang, J. N. Wang, T. L. Wong, N. Wang and M. H. Xie, *New J. Phys.* **12**, 103038 (2010).
- [135] A. Mugarza, A. Mascaraque, V. Repain, S. Rousset, K. N. Altmann, F. J. Himpsel, Yu. M. Koroteev, E. V. Chulkov, F. J. García de Abajo, and J. E. Ortega, *Phys. Rev. B* **66**, 245419 (2002).
- [136] Jungpil Seo, Pedram Roushan, Haim Beidenkopf, Y. S. Hor, R. J. Cava and Ali Yazdani, *Nature* **466**, 343 (2010).
- [137] Katsuyoshi Kobayashi, *Phys. Rev. B* **84**, 205424 (2011).
- [138] Hai-Zhou Lu, Wen-Yu Shan, Wang Yao, Qian Niu, and Shun-Qing Shen, *Phys. Rev. B* **81**, 115407 (2010).
- [139] Gerald D. Mahan, *Many-Particle Physics 3rd ed.*, Kluwer Academic/Plenum, New York, (2000).
- [140] G. E. Shoemaker, J. A. Rayne, and R. W. Ure Jr., *Phys. Rev.* **185**, 1046 (1969).
- [141] G. Q. Huang, *Europhys. Lett.* **100**, 17001 (2012).
- [142] T. Haage, J. Zegenhagen, J. Q. Li, H.-U. Habermeier, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **56**, 8404 (1997).
- [143] W. Boas, J.K. Mackenzie, *Progr. in Metal Phys.* **2**, 90 (1950).
- [144] R. T. Delves, A. E. Bowley, D. W. Hazelden and H. J. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 838 (1961).

- [145] N. A. Abdullaev, S. Sh. Kakharamanov, T. G. Kerimova, K. M. Mustafaeva, and S. A. Nemov, *Semiconductors* **43**, 145-151 (2009).
- [146] S. Odaka, H. Miyazaki, S.-L. Li, A. Kanda, K. Morita, S. Tanaka, Y. Miyata, H. Kataura, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 062111 (2010).
- [147] 相谷昌紀、修士論文 (2013).
- [148] P. Wölfle and R. N. Bhatt, *Phys. Rev. B* **30**, 3542 (1984).
- [149] K. Horikoshi, X. Tong, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **60**, 013287 (1999).
- [150] Sergey V. Emereev, Gabriel Landolt, Tatiana V. Menshchikova, Bartosz Slomski, Yury M. Koroteev, Ziya S. Aliev, Mahammad B. Babanly, Jürgen Henk, Arthur Ernst, Luc Patthey, Andreas Eich, Alexander Ako Khajetoorians, Julian Hagemeyer, Oswald Pietzsch, Jens Wiebe, Roland Wiesendanger, Pedro M. Echenique, Stepan S. Tsirkin, Imamaddin R. Amiraslanov, J. Hugo Dil and Evgueni V. Chulkov, *Nat. Commun.* **3**, 635 (2012).
- [151] Katharina Hofer, Christoph Becker, Diana Rata, Jesse Swanson, Peter Thalmeier, and L. H. Tjeng, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 14979-14984 (2014).
- [152] Kush Saha and Ion Garate, *Phys. Rev. B* **90**, 245418 (2014).
- [153] A. Roth, C. Brüne, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, J. Maciejko, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, *Science* **325**, 294 (2009).
- [154] Fang Yang, Lin Miao, X. F. Wang, Meng-Yu Yao, Fengfeng Zhu, Y. R. Song, Mei-Xiao Wang, Jin-Peng Xu, Alexei V. Fedorov, Z. Sun, G. B. Zhang, Canhua Liu, Feng Liu, Dong Qian, C. L. Gao, and Jin-Feng Jia, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 016801 (2012).
- [155] Mu Chen, Jun-Ping Peng, Hui-Min Zhang, Li-Li Wang, Ke He, Xu-Cun Ma, and Qi-Kun Xue, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 081603 (2012).
- [156] Z.F. Wang, Meng-Yu Yao, Wenmei Ming, Lin Miao, Fengfeng Zhu, Canhua Liu, C.L. Gao, Dong Qian, Jin-Feng Jia and Feng Liu, *Nat. Commun.* **4**, 1384 (2013).
- [157] Lin Miao, Z. F. Wang, Wenmei Ming, Meng-Yu Yao, Meixiao Wang, Fang Yang, Y. R. Song, Fengfeng Zhu, Alexei V. Fedorov, Z. Sun, C. L. Gao, Canhua Liu, Qi-Kun Xue, Chao-Xing Liu, Feng Liu, Dong Qian, and Jin-Feng Jia, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 2758-2762 (2013).
- [158] A. Eich, M. Michiardi, G. Bihlmayer, X.-G. Zhu, J.-L. Mi, Bo B. Iversen, R. Wiesendanger, Ph. Hofmann, A. A. Khajetoorians, and J. Wiede, *Phys. Rev. B* **90**, 155414 (2014).
- [159] J. Wintterlin, M.-L. Bocquet, *Surf. Sci.* **603**, 1841-1852 (2009).
- [160] N. Fukui, T. Hirahara, T. Shirasawa, T. Takahashi, K. Kobayashi, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **85**, 115426 (2012).
- [161] Liang He, Faxian Xiu, Yong Wang, Alexei V. Fedorov, Guan Huang, Xufeng Kou, Murong Lang, Ward P. Beyermann, Jin Zou, and Kang L. Wang, *J. Appl. Phys.* **109**, 103702 (2011).

- [162] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [163] C. Tegenkamp, Z. Kallassy, H. Pfnür, H.-L. Günter, V. Zielasek, and M. Henzler, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 176804 (2005).
- [164] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido and S. Uchida, *Nature* **350**, 596 (1991).
- [165] T. Ando, Y. Matsumoto and Uemura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 279 (1975).
- [166] J. Wakabayashi and S. Kawaji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 1839 (1978).
- [167] R. B. Laughlin, *Phys. Rev. B* **23**, 5632 (1981).
- [168] B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **25**, 2185 (1982).
- [169] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405 (1982).
- [170] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
- [171] C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, E. M. Hankiewicz, L. W. Molenkamp, J. Maciejko, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Nature Phys.* **8**, 485 (2012).
- [172] M. König, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, T. Hughes, C.-X. Liu, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 031007 (2008).
- [173] 安藤陽一 「トポロジカル絶縁体入門」 講談社 (2014).
- [174] 齊藤英治、村上修一 「スピン流とトポロジカル絶縁体」 須藤彰三、岡真監修、共立出版 (2014).
- [175] J. E. Moore and L. Balents, *Phys. Rev. B* **75**, 121306(R) (2007).
- [176] Wen-Yu Shan, Hai-Zhou Lu and Shun-Qing Shen, *New J. Phys.* **12**, 043048 (2010).