

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 24 年度

修士論文

レーザー励起角度分解光電子分光による
トポロジカル絶縁体における表面電子状態の研究

2013 年 1 月 29 日提出
指導教員：辛 埴 教授 印

47116033 : 中島 祐貴

目次

序論	1
序論参考文献	2
第1章 トポロジカル絶縁体の基礎	3
1.1 トポロジカル絶縁体の歴史	3
1.2 トポロジカル絶縁体の概要	3
1.2.1 トポロジカル不変量	4
1.2.2 整数量子ホール効果のエッジ状態	5
1.2.3 Z_2 トポロジカル不変量	6
1.2.4 時間反転対称性とスピン軌道相互作用	6
1.2.5 Z_2 トポロジカル不変量の計算	7
1.2.6 トポロジカル絶縁体のエッジ状態	8
1.2.7 エッジ状態の特徴	10
1.3 トポロジカル絶縁体の分類	11
1.3.1 2次元トポロジカル絶縁体	12
1.3.2 3次元トポロジカル絶縁体	12
1.4 トポロジカル超伝導体	13
1.4.1 整数量子ホール状態と超伝導状態の類似性	13
1.4.2 超伝導体のトポロジカル不変量	14
1.4.3 トポロジカル超伝導体のエッジ状態	14
1.4.4 Majorana 準粒子	15
第1章参考文献	15
第2章 トポロジカル絶縁体 Bi_2Te_3、Bi_2Se_3、及び $Cu_xBi_2Se_3$ の物性	17
2.1 Bi_2X_3 ($X = Te, Se$) の結晶構造	17
2.2 Bi_2X_3 における角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES)	19
2.2.1 トポロジカル表面状態のバンド分散	19
2.2.2 Fermi 面の歪み (warping) とスピン構造	19
2.2.3 表面へのガス吸着によるバンドベンディング	21
2.2.4 薄膜の厚さと共に変化するバンド分散	21
2.3 スピン分解 ARPES	22
2.4 $Cu_xBi_2Se_3$ の物性	23
2.5 研究目的	24
第2章参考文献	25
第3章 光電子分光法	26
3.1 原理	26
3.2 光電子励起過程	27

3.2.1 遷移確率	27
3.2.2 突然近似	29
3.2.3 Koopmans の定理.....	29
3.3 角度分解及び角度積分光電子分光.....	30
3.4 光電子脱出深さ	31
3.5 スピン分解光電子分光法	33
第 3 章 参考文献.....	34
第 4 章 光電子分光装置と実験手法.....	35
4.1 実験装置.....	35
4.1.1 冷却機構.....	35
4.1.2 超高真空槽.....	37
4.1.3 励起光源 (7 eV レーザー).....	37
4.1.4 アナライザー.....	38
4.1.5 装置の性能.....	40
4.2 円 2 色性 ARPES.....	40
4.2.1 円偏光による電子分光	41
4.2.2 本研究での実験手法.....	43
4.2.3 Bi ₂ Se ₃ における円 2 色性 ARPES(CD-ARPES).....	45
4.3 試料.....	48
4.3.1 試料準備.....	49
4.3.2 試料の回転機構.....	49
4.4 カリウム蒸着.....	49
第 4 章参考文献.....	50
第 5 章 測定結果と考察.....	51
5.1 Bi ₂ Te ₃ における 2 方向からの CD-ARPES.....	51
5.1.1 Bi ₂ Te ₃ のバンド分散と円 2 色性(circular dichroism : CD).....	51
5.1.2 等エネルギー面マップ	52
5.2 時間変化する Bi ₂ Se ₃ の表面における CD-ARPES	60
5.2.1 Bi ₂ Se ₃ のバンド分散と円 2 色性 (CD).....	61
5.2.2 Bi ₂ Se ₃ のバンド分散の時間変化	61
5.2.3 等エネルギー面マップ	63
5.2.4 直線偏光による ARPES.....	68
5.3 カリウム蒸着した Bi ₂ Te ₃ と Bi ₂ Se ₃ の表面状態の比較.....	69
5.3.1 カリウム蒸着した Bi ₂ Se ₃ の表面電子状態.....	70
5.3.2 カリウム蒸着した Bi ₂ Te ₃ の表面電子状.....	71
5.3.3 Bi ₂ Se ₃ と Bi ₂ Te ₃ の表面状態の比較.....	73
5.4 超伝導体 Cu _{0.24} Bi ₂ Se ₃	76
5.4.1 ギャップ測定.....	76

第5章参考文献.....	78
第6章 総括.....	80
謝辞.....	81

序論

2000年代後半にトポロジカル絶縁体という新しい物質群が発見され、理論と実験の両面からその性質の解明を目指した研究が盛んに行われている[1]。トポロジカル絶縁体は、固体は絶縁体であるがその表面（2次元物質であればその端）は金属状態を有するという新しいタイプの物質である[2, 3]。その表面電子状態は、ヘリカルなスピ構造を持つ線形の Dirac 分散を有することで特徴付けられる[4]。ヘリカルとは、アップスピンとダウンスピンが縮退しておらず、運動量とスピが一対一で対応し、スピンの向きが運動量と面内で垂直な状態であり[図 1(b)]、実空間では物質の表面を反対のスピンの持つ電流が互いに逆向きに流れていることに対応する[図 1(a)]。

トポロジカル絶縁体と関連し、超伝導体の表面に特異な金属状態を発現するトポロジカル超伝導体の研究も盛んに行われている。この物質の表面には、自分自身が反粒子ともなる Majorana 準粒子が超伝導近接効果により出現することが理論的に予想され、実験的にもその存在が報告されている[6]。

エネルギーバンドのトポロジーから物質の性質が決まるという理論的な側面、超伝導との近接効果で現れると言われる Majorana 準粒子などの新奇な物理現象が現れるという期待、表面偏極スピンのスピントロニクスへの応用や、Majorana 準粒子の量子コンピューターへの応用などの工学的な展望など、様々な観点からトポロジカル絶縁体は興味を持たれている。

我々はこのトポロジカル絶縁体の表面状態を理解するため、レーザー励起型の角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy : ARPES) を用いて Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、及び $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の電子構造を詳細に観測した。特に、偏光を容易に調整できるレーザーの特徴を活かすことで、通常の ARPES では得ることのできない表面の波動関数の情報とヘリカルスピ構造の知見を得ることを目的とした。また、極低温 (~1K) の測定条件を成し遂げることで可能となった、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($T_c = 3.8\text{K}$) の超伝導状態における表面電子状態の観測を行った。

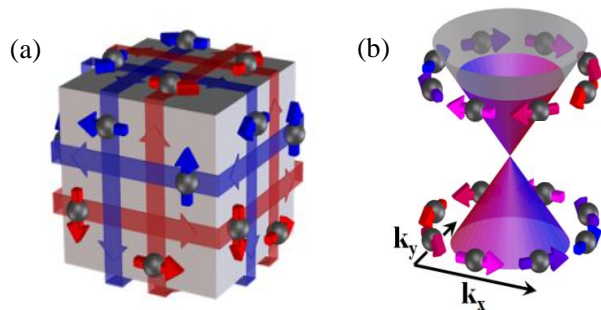


図1 トポロジカル絶縁体の表面スピ状態
(a)実空間と(b)波数空間での模式図[5]

序論参考文献

- [1] M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
- [2] H.-J. Zhang *et al.*, Nature Phys. **5**, 438 (2009).
- [3] Fu. L and C. L. Kane, Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
- [4] D. Hsieh *et al.*, Science **323**, 919 (2009).
- [5] C. Jozwiak *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 165113 (2011).
- [6] S. Sasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 217001 (2011)

第1章 トポロジカル絶縁体の基礎

通常、物質の状態は対称性の自発的な破れによって区別される。しかし、近年の量子ホール効果の研究から、対称性の自発的な破れではない「トポロジカル不変量」と呼ばれる数が物質を特徴づける場合があることが明らかになってきた。従来の絶縁体とトポロジカル絶縁体は、固体中のバンド構造におけるトポロジカル不変量の違いによって区別される。「トポロジカル絶縁体」という名前はそのことに由来している。

この章では量子ホール効果の研究からトポロジカル絶縁体が提唱されるまでの背景を踏まえながら、トポロジカル絶縁体の一般的な性質について説明する。

1.1 トポロジカル絶縁体の歴史

トポロジカル絶縁体の歴史を考える上で、1980年に von Klitzing らによって発見された整数量子ホール効果は重要である。これはホール伝導度が e^2/h の整数倍の値を示す現象であり、Berry 位相が $1/2\pi$ を単位として整数値を示すことに帰結することが Thouless らによって示された[2]。これは数学のトポロジー（幾何学）における Gauss-Bonnet の定理と似たものであり、固体物理におけるトポロジカル不変量の最初の登場例である。

量子ホール系では強磁場をかけているため時間反転対称性が破れている。そこで時間反転対称性のある系におけるトポロジカル不変量を考える試みが成され[3]、スピン軌道相互作用が強い物質において、通常の絶縁体とは区別されるトポロジカル絶縁体の存在が予言された[4]。その後 HgCdTe の量子井戸構造が2次元トポロジカル絶縁体であることが実証された[5]。更に、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ が3次元トポロジカル絶縁体であることが ARPES 及びスピン分解 ARPES によって実証され[6]、現在では第二世代と呼ばれる Bi_2Se_3 などの物質群を舞台とするトポロジカル絶縁体の研究が盛んに行われている。

1.2 トポロジカル絶縁体の概要

「トポロジカル絶縁体」という名前の由来は、固体中における波動関数のトポロジカル不変量が従来の絶縁体とは異なる点にある。この節では、固体物理におけるトポロジー、特にトポロジカル絶縁体を特徴づけるトポロジカル不変量 ν について説明す

る。また、トポロジカル不変量と表面伝導状態との関係について述べる。

1.2.1 トポロジカル不変量

数学におけるトポロジカル不変量

トポロジー（幾何学）とトポロジカル不変量についての説明は、しばしばコーヒーカップ、ドーナツ、及びオレンジが持つ穴の数を用いてなされる。例えば、共に穴の数が一つであるコーヒーカップとドーナツは、一方から他方へと連続的な伸縮変形が可能であるため同じトポロジーを有すると言える。一方、トポロジーでは「取手を切り離す」、「穴を開ける」など穴の数を変える非連続的な変形は許されないため、コーヒーカップとオレンジのトポロジーは異なることになる。

立体にあいている穴の数を考えてみる。ドーナツやコーヒーカップが持つ穴の数は1個であるのに対し、オレンジは0個である。この穴の数は、各物体の形状を伸縮変形させても変化しない不変量である。Gauss-Bonnet の定理によると、Gauss 曲率を閉曲面全体において積分すると整数が得られるが、それが穴の数と関連する。このように、ある連続変形の下で変化しない数を定義できる場合、それをトポロジカル不変量と呼ぶ[図1.1(a),(d)]。

物理学におけるトポロジカル不変量

物理学におけるトポロジカル不変量の登場例として、von Klitzing [1]らによって発見された整数量子ホール効果がある。2次元電子ガス系に強磁場を印加すると、図1.1(e)のように電子は Lorentz 力によってサイクロトロン運動をする。これによりホール伝導度 σ_{xy} が量子化される。

$$\sigma_{xy} = Ne^2/h \quad (N = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.1)$$

このときのエネルギー状態は、図1.1(f)に示すように無磁場中では金属的だった状態密度が $\epsilon_m = \hbar\omega_c(m+1/2)$ の Landau 準位に離散化し、その間にエネルギーギャップを作る。Fermi 準位がそのエネルギーギャップの中に位置すると絶縁体とみなすことができる。これは、図1.1(b)に示す原子核の周りをまわる核外電子が隣のサイトに移れないというバンド絶縁体と同じ状況である。

しかし、量子ホール効果による絶縁体とバンド絶縁体では先に述べたトポロジカル不変量に違いがある。数学におけるトポロジカル不変量は Gauss 曲率を立体の閉曲面全体において積分することで得られたが、これに対応する物理学的な量は Berry 曲率 $\nabla \times \mathbf{A}$ を2次元ブリルアンゾーンの閉曲面全体において積分した量、すなわち、Berry 位相である。

$$n = \frac{1}{2\pi} \int_{\text{BZ}} [\nabla \times \mathbf{A}] d^2\mathbf{k} \quad (1.2)$$

ここで、 $\mathbf{A} = -i \sum_{m=1}^N \langle u_m | \nabla_{\mathbf{k}} | u_m \rangle$ は Berry 接続と呼ばれ、 $\{u_m(\mathbf{k})\}$ は占有バンド

の Bloch 関数である。(1.2)式の n が量子ホール伝導度(1.1)式における N に帰結する。従来の絶縁体は $n = 0$ で表され、 $n \neq 0$ となる整数量子ホール効果で生じる絶縁体と区別される。

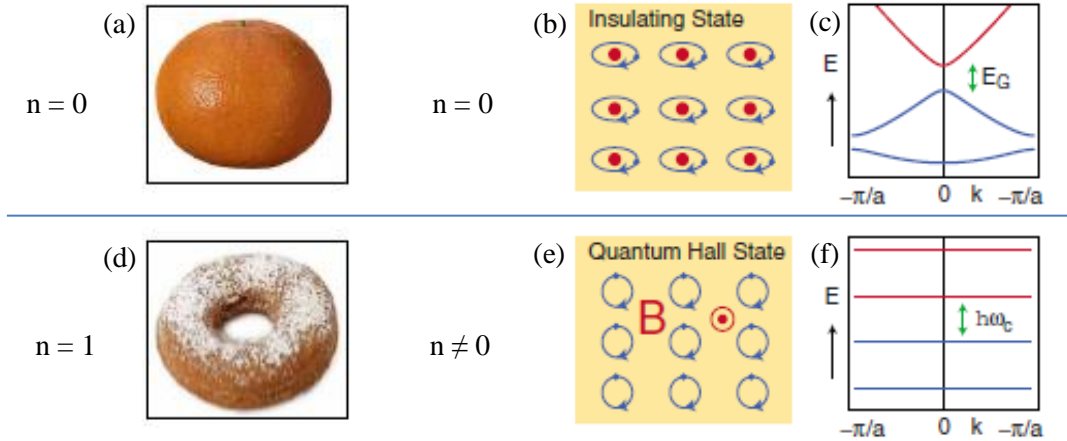


図 1.1 トポロジカル不変量の違いによる分類 (a), (d)数学における分類 (b), (e)固体物理における分類 (b)原子核に捉われた電子 (c)バンド絶縁体のバンド構造の模式図 (e)サイクロトロン運動する電子 (f) Landau 準位をバンド構造とみなした模式図[7]

1.2.2 整数量子ホール効果のエッジ状態

図1.2 に示すように、整数量子ホール物質は、サイクロトロン軌道がスキップするようなエッジ状態を有する。この伝導状態は、決まった方向にしか進むことが出来ない。このような一方通行のエッジ状態の存在は、整数量子ホール物質のバルクのエネルギー分散のトポロジーに深く関係している。

ここで、トポロジカル不変量が異なる「コーヒーカップ」と「オレンジ」の場合を考える。「コーヒーカップ」と「オレンジ」は互いに連続的に移行することが出来ず、「オレンジ」から「コーヒーカップ」に移り変わる（トポロジカル不変量を変える）には「オレンジに穴を開ける」など穴の数を変える非連続的な変形が必要となる。互いにトポロジカル不変量 n が異なる整数量子ホール物質 ($n = 1$) と真空（従来の絶縁体、 $n = 0$ ）の場合も同様である。絶縁体にエネルギーギャップが開いて占有状態が守られている限り、系のトポロジカル不変量は変わらない。

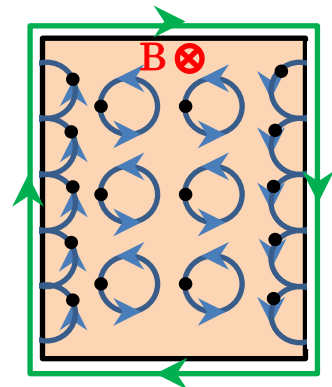


図 1.2 サイクロトロン運動している電子のスキッピング軌道の模式図。

したがって、整数量子ホール物質と真空の境界（トポロジカル不変量が増加するところ）では、「穴の数を増やす非連続的な変形」に相当する、「ギャップを閉じる」という操作が必要になる。これは、トポロジカル不変量が増加する境界にあるエッジ状態では、価電子帯と伝導帯とを繋ぐようなギャップレスの電子状態が生じていることを意味する[図1.3(b)]。このエッジ状態は決まった1方向に進む伝導状態であるのでカイラルなエッジ状態である。

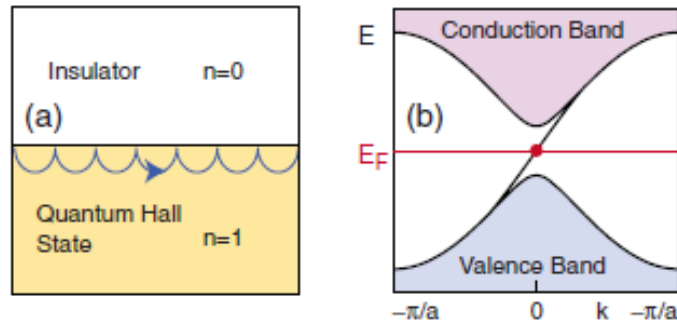


図 1.3 整数量子ホール物質における(a)エッジ状態と(b)バンド構造
バンドが一度閉じ、エッジ状態が価電子帯と伝導帯を繋いでいる[7]

1.2.3 Z_2 トポロジカル不変量

整数量子ホール系は強磁場下で実現するため、上記のトポロジカル不変量 n は時間反転対称性が破れている系に対してのみ与えられる。時間反転対称性が保たれている系に対しても成り立つ別のトポロジカル不変量 (Z_2 トポロジカル不変量 ν) を考えることで、従来の絶縁体とは区別されるある種の絶縁体が定義される。 Z_2 トポロジカル不変量 ν は後述のように固体中の占有バンドのトポロジーから決まる量であり、 $\nu = 0, 1$ の2つの値を取る。 $\nu = 0$ が従来の絶縁体、 $\nu = 1$ がトポロジカル絶縁体に対応する。これら2つを区別する上で重要となるのが、時間反転対称性と強いスピン軌道相互作用である。

1.2.4 時間反転対称性とスピン軌道相互作用

一般に、固体中のハミルトニアンは

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{s} \quad (1.3)$$

と表される。通常この第3項は十分小さいとして無視されるが、スピン軌道相互作用が強い物質の場合は無視することができない。これは軌道角運動量とスピン角運動量

は混ざり合い共に良い量子数ではなくなるからである。このためスピン軌道相互作用が強い場合、エネルギーがスピンにも依存するようになり、アップスピンとダウンスピンのエネルギー縮退が解けバンドが分裂する。

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) \neq E(\mathbf{k}, \downarrow) \quad (1.4)$$

しかし、今は時間反転対称性が保たれている系を考えているので

$$E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow) \quad (1.5)$$

が満たされる。波数空間の原点($\mathbf{k} = 0$)やブリルアンゾーン境界($\mathbf{k} = \pi/a$)では Kramers 縮退しており、これらの運動量を TRIM (time-reversal invariant momenta) と呼ぶ。

1.2.5 Z_2 トポロジカル不変量の計算

実際の物質についてトポロジカル不変量 ν を計算することが出来れば、それが通常の絶縁体かトポロジカル絶縁体であるかを判定することができる。一般的な場合の計算は難しいが[8]、結晶に空間反転対称性がある場合は簡単になることが知られている[9]。

2次元における計算の方法を簡単に述べる。まず、Kramers 縮退する波数空間の点 Γ_i における波動関数の、空間反転演算子 P の固有値 ξ を求める。TRIM における波動関数は P の固有関数になっており、また $P^2 = 1$ より、固有値 ξ は、 $\xi = 1$ か、 $\xi = -1$ のいずれかとなる。次に、それぞれの TRIM において、この固有値 ξ を Fermi エネルギー以下のすべての状態について掛け合わせる。

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

N は占有されている Fermi エネルギー以下にある Kramers 対の数である。 ξ の添字が $2m$ になっているのは、Kramers 対の一方だけを積に含めるということである。

このようにして、各 TRIM に対して計算された δ_i を用いて、2次元におけるトポロジカル不変量 ν は、

$$(-1)^\nu = \prod_{i=1}^4 \delta_i \quad (1.7)$$

となる。

$\nu = 1$ のトポロジカル絶縁体となる為には、2次元においては4個の TRIM の中で1個でもパリティが異なっている点 Γ_i が存在すれば良い。その条件は、スピン軌道相互作用がバンドギャップよりも大きいことである。1個の TRIM において、強いスピン軌道相互作用により Fermi エネルギーを挟む2つのバンドで反転が起こり、その反転した2つのバンドのパリティが異なっていれば、Fermi エネルギー以下のパリティの積 δ が変わり、 $\nu = 1$ つまりトポロジカル絶縁体となる[図1.4]。

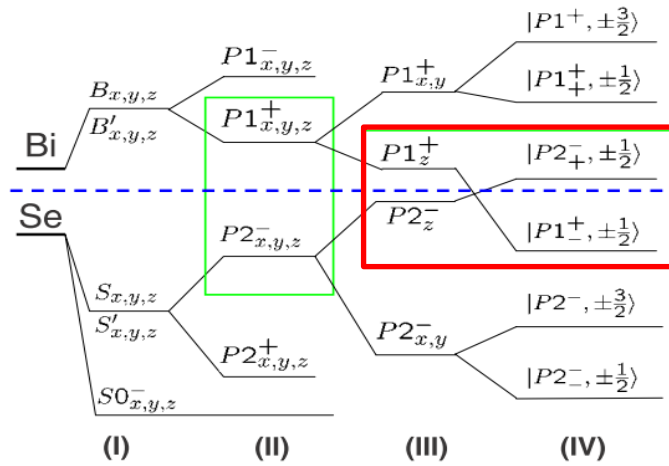


図 1.4 3次元トポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 におけるバンド反転 (赤枠) の例[10] (I) $\text{Bi } p_{xyz}$ と $\text{Se } p_{xyz}$ の混成反発 (II) Bonding – Antibonding (III) 結晶場分裂 (IV) 強いスピン軌道相互作用

3次元の場合は結晶を各方向に射影した各面において、3次元における議論を適用する。TRIM は、2次元では4個であったのに対し、3次元では8個になる。これに対応して、 Z_2 トポロジカル不変量は2次元では1個であったのに対し、3次元では $v_0; (v_1 v_2 v_3)$ の4個となる。中でも v_0 が最も重要な不変量であり、 $v_0 = 1$ と $v_0 = 0$ では大きく性質が異なる。詳細は後述する。

1.2.6 トポロジカル絶縁体のエッジ状態

1.2.2 において説明したように、互いに Z_2 トポロジカル不変量の違う物質の境界 (2次元なら端、3次元なら表面) にはギャップレスの金属的なエッジ状態が現れる。前述の量子ホール系のエッジ状態では伝導状態は決まった1方向にしか進むことができなかったのに対し、トポロジカル絶縁体では互いに逆向きに進み、かつスピンの反転しているヘリカルな伝導状態が存在する[図 1.5]。このエッジ状態の出現について説明する。

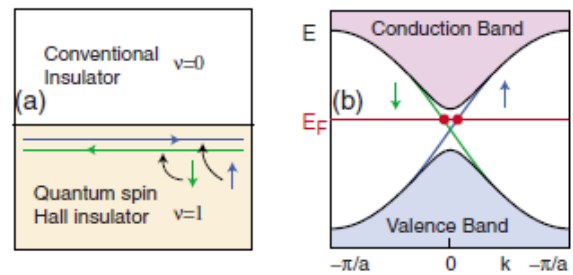


図 1.5 2次元トポロジカル絶縁体の(a)エッジ状態 と(b) バンド構造[7]

数学では整数群を Z と書き、それを偶数と奇数に分けた商群を Z_2 と書くので、 Z_2 トポロジカル不変量 $v = 0$ と $v = 1$ は、それぞれを偶数と奇数に置き換えても問題がない。前述したように、トポロジカル絶縁体にエッジ状態が現れるのはその境界で「ギャップを一度閉じなければならない」からである。 Z_2 トポロジカル不変量の $v = 0$ と

$\nu = 1$ を、ギャップを閉じる時に Fermi エネルギーを横切るバンドのペアの数（偶数と奇数）にそれぞれ置き換えて考えるとエッジ状態の出現を理解しやすい。

まず、Fermi エネルギーを横切るバンドのペアが 2 組の場合を例にとる[図 1.6]。いま、図 1.6(a)の状態があると仮定する。ここで強いスピン軌道相互作用[(1.4) 式]を考慮すると、TRIM 以外の点の縮退は解けるので図 1.6(b) のように閉じたバンドが再び開き、Rashba 分裂としてエッジ状態が残ることもあるが価電子帯と伝導帯とを繋ぐようなギャップレスなエッジ状態は現れない。これが Rashba 分裂とトポロジカル絶縁体のエッジ状態との違いでもある。ペアの数を 4 組にしても同様である。つまり、Fermi エネルギーを横切るバンドのペアの数が偶数の場合 ($\nu = 0$ のとき) には強固なエッジ状態は現れない。

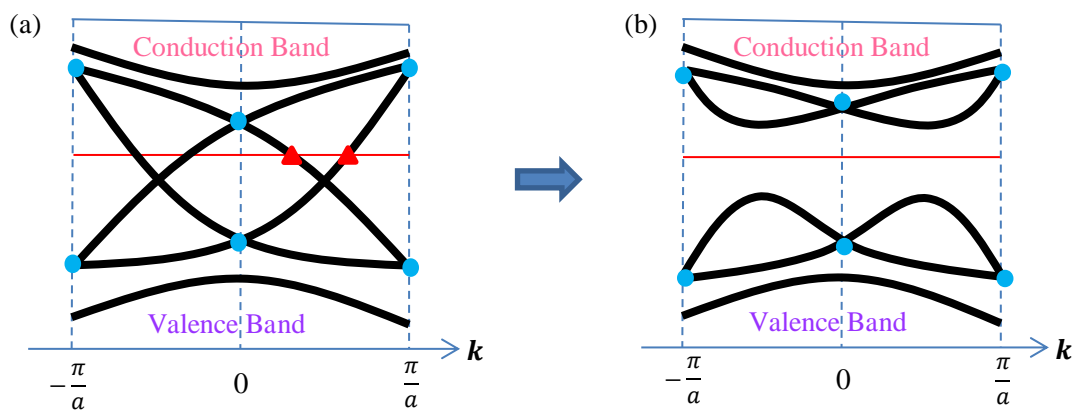


図 1.6 Fermi エネルギーを横切るバンドのペアが 2 組のときの模式図。赤い三角がペアの数で青丸が Kramers 縮退している点を示す。

次に、Fermi エネルギーを横切るバンドのペアが 3 組の場合を例にとる[図 1.7]。図 1.7(a)の状態があると仮定する。強いスピン軌道相互作用[(1.4) 式]を考慮すると、図 1.7(b) のように TRIM 以外の点の縮退は解ける。しかし、ペアが 2 組の場合と異なるのは、TRIM では Kramers 縮退しているという条件から価電子帯と伝導帯とを繋ぐようなギャップレスなエッジ状態が現れることである。ペアの数を 5 組にしても同様である。つまり、Fermi エネルギーを横切るバンドのペアの数が奇数の場合 ($\nu = 1$ のとき) は必ずギャップレスの金属的なエッジ状態が現れる。

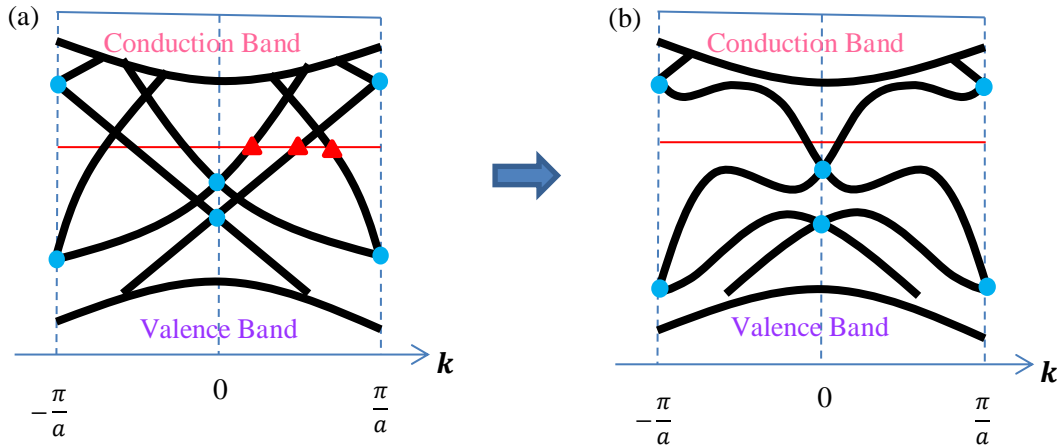


図 1.7 Fermi エネルギーを横切るバンドのペアが 3 組のときの模式図。赤線は Fermi エネルギー。赤い三角がペアの数で青丸が Kramers 縮退している点を示す。

以上から、トポロジカル不変量は Fermi エネルギーを横切るバンドのペアの数が偶数か奇数かに対応していることがわかる。ペアの数が奇数の場合は、境界に必ず価電子帯と伝導帯を繋ぐようなギャップレスなエッジ状態が残る。このように、トポロジカルな原理によってエッジ状態が保障されるという性質をもつ物質をトポロジカル絶縁体と呼ぶ。通常の半導体などの清浄表面にも金属的な表面状態が現れることはあるが、これは並進対称性を破る摂動によって容易に局在してしまうので、トポロジカルな表面状態とは全く性質が異なる。

1.2.7 エッジ状態の特徴

ここでは、トポロジカル絶縁体のエッジ状態の特徴について述べる。その特徴とは、線形分散を持つこと、スピン偏極していることである。スピン偏極していることから、完全後方散乱が起こらないことが分かる。

線形分散を持つ物質としてはグラフェンが有名であるが、トポロジカル絶縁体の線形分散はグラフェンとは幾つかの点で異なる。まず、トポロジカル絶縁体の線形分散はグラフェンとは異なり表面のみに存在する。またグラフェンの線形分散はスピンの縮退が二重に縮退している[図 1.8 (c), (d)]が、トポロジカル絶縁体の線形分散はスピンの縮退が解け、スピン偏極している[図 1.8 (a)]。電子の速度はバンド分散の傾きで与えられるので、2つのギャップレスなエッジ状態はそれぞれ逆向きのスピンの逆方向に伝播するモードであることがわかる[図 1(a), 図 1.5 (a)]。このため、トポロジカル絶縁体のエッジでは平衡状態でエネルギー散逸を伴わないスピン流が生じている。さらに、3次元トポロジカル絶縁体ではスピンの向きが常に面内で運動量方向と垂直になるように固定され、ヘリカルスピン偏極と呼ばれる状態になっている[図 1(b), 図 1.8(b)]。

2次元トポロジカル絶縁体のエッジ状態の特徴は、非磁性不純物によっては後方に散乱されないことである。電子-電子散乱や電子-フォノン散乱という非弾性散乱とは異なり、不純物による散乱は弾性散乱であり、エネルギーは保存される。散乱が起こるとしたならば、散乱先の状態はKramersの定理により、スピンの向きが逆向きで、(エッジは1次元であるので)運動量は逆である。しかし、非磁性不純物による散乱ではスピンの向きが変わらないため、このような散乱は起こることはない。

3次元トポロジカル絶縁体においても、同様の理由によって表面電子が後方散乱されることはない。しかし、3次元トポロジカル絶縁体においてフェルミ面を横切る表面状態は円状になっており、後方散乱以外にも弾性散乱で遷移する状態は存在する。そのような状態への散乱は時間反転対称性を破らないため、散乱の禁止は限定的である。

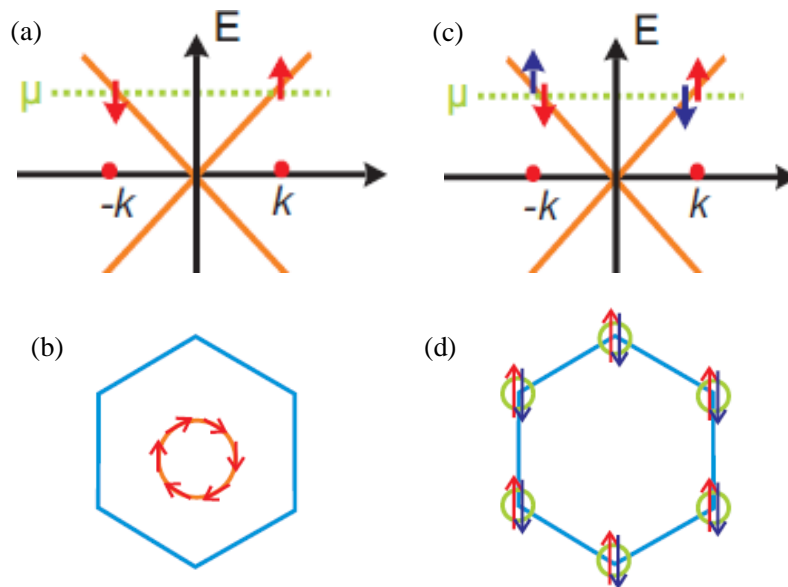


図 1.8 (a) トポロジカル絶縁体の表面状態のエネルギーバンド (b) トポロジカル絶縁体の表面状態の Fermi 面 (c) グラフェンのエネルギーバンド (d) グラフェンの Fermi 面[11]

1.3 トポロジカル絶縁体の分類

前述したように、トポロジカル絶縁体には大きく分けて2次元のトポロジカル絶縁体と3次元のトポロジカル絶縁体があり、さらに3次元トポロジカル絶縁体には弱いトポロジカル絶縁体と強いトポロジカル絶縁体がある。この節ではトポロジカル絶縁体の分類を詳しく説明していく。

1.3.1 2次元トポロジカル絶縁体

2次元のトポロジカル絶縁体とは量子スピンホール効果を示し、かつ絶縁体である物質のことである。量子スピンホール系は2次元であるので、エッジには1次元の伝導状態が現れる。

最初にトポロジカル絶縁体として報告された[5]物質は、HgTeをCdTeで挟み込んだ量子井戸構造である[図1.9(a)]。HgTeの厚みが、ある厚さより大きい時にバンド反転が起こるため[図1.9(b)]、 Z_2 トポロジカル不変量が $\nu = 1$ となりトポロジカル絶縁体となる。図1.9(d)はゲート電圧を変えることでエッジ状態に起因して量子化された輸送特性を示す。

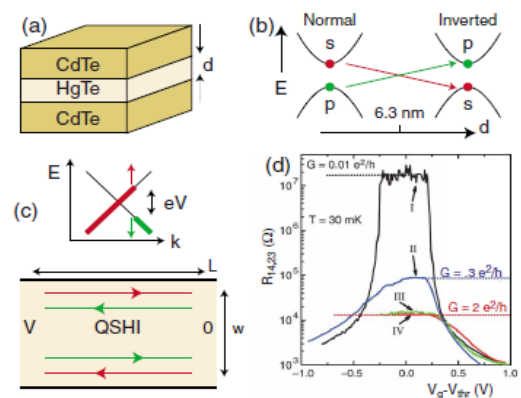


図1.9 (a) 2次元トポロジカル絶縁体 HgCdTe の構造 (b) HgTe の厚みとバンド反転 (c) HgCdTe のスピン分極の模式図 (d) HgCdTe の輸送特性

1.3.2 3次元トポロジカル絶縁体

弱い3次元トポロジカル絶縁体

弱い3次元トポロジカル絶縁体とは、4つの Z_2 トポロジカル不変量 $\nu_0; (\nu_1 \nu_2 \nu_3)$ のうち1つは $\nu = 1$ であるが $\nu_0 = 0$ である物質のことであり、2次元トポロジカル絶縁体を積層したものがそれに当てはまる。図1.10(a)のようにエッジ状態が異方性を持つ。

強い3次元トポロジカル絶縁体

一方、強い3次元トポロジカル絶縁体とは、 $\nu_0 = 0$ である物質のことであり、エッジ状態に異方性はない[図1.10(b)]。最初に実験的に観測された3次元トポロジカル絶縁体は $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ である[6]。現在では”第2世代”と呼ばれる Bi_2Se_3 や Bi_2Te_3 、 Tl を母物質としたトポロジカル絶縁体が盛んに研究されている。これらの物質は、ブリルアンゾーンの原点を囲むだけの単純な表面状態を持ち、かつバルクのバンドギャップが大きいなどのデバイスへの応用に好ましい特徴を持つ。

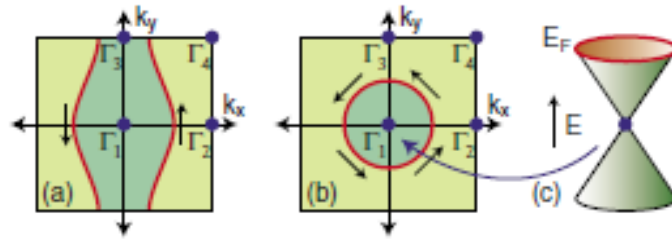


図 1.10 表面ブリルアンゾーンの Fermi 面。(a)弱い 3 次元トポロジカル絶縁体 (b)強い 3 次元トポロジカル絶縁体 (c) エッジ状態のバンド分散のモデル

1.4 トポロジカル超伝導体

トポロジカル絶縁体の研究が進むにつれて、トポロジカル不変量を超伝導体にも適用する試みがなされた[12]。トポロジカル絶縁体と同様に、トポロジカル不変量が 0 でない超伝導体のことをトポロジカル超伝導体と呼ぶ。ただし、トポロジカル超伝導体では、固体中のバンドのトポロジーを考えるのではなく、準粒子のトポロジーを考える点で違いがある。ある種のトポロジカル超伝導体では、自分自身が粒子でも反粒子でもある Majorana 準粒子がギャップレスモードとして出現することが予言されているが、直接観測には未だ至っていない。トポロジカル絶縁体の表面に超伝導を誘起した状態もトポロジカル超伝導体の条件を満たすことが考えられ、大きな注目を集めている。この節では、トポロジカル超伝導体の概要と Majorana 準粒子の性質について述べる。

1.4.1 整数量子ホール状態と超伝導状態の類似性

トポロジカル超伝導体という考え方は、整数量子ホール状態と超伝導状態の類似点が出発点といえる。超伝導はゼロ抵抗が実現される現象であり、前述した整数量子ホール効果とは明確な違いがある。しかし、表 1 に示すような類似性が両者にはある。整数量子ホール系には Landau 準位の生成に伴うエネルギーギャップが、超伝導体にはクーパー対の生成に伴うエネルギーギャップが存在しており、どちらも励起状態を作り出すのに有限のエネルギーが必要である。また、整数量子ホール効果ではカイラルエッジ状態が、超伝導体では Andreev 束縛状態が生じ、エッジにギャップレス状態が作られる点も共通している。

表 1.1 整数量子ホール効果と超伝導体の類似点

	整数量子ホール状態	超伝導状態
ギャップ	有 : Landau 準位	有 : 超伝導ギャップ
エッジ	カイラルエッジ状態	Andreev 束縛状態

このことから、トポロジカル絶縁体と同様に、トポロジカル不変量が 0 でなければ超伝導体にもエッジ状態が現れると考えられる。

1.4.2 超伝導体のトポロジカル不変量

単一のバンドで記述できる超伝導状態のハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} (c_{\mathbf{k}\sigma'}^\dagger, c_{-\mathbf{k}\sigma}) H_{4 \times 4}(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\sigma'} \\ c_{-\mathbf{k}\sigma}^\dagger \end{pmatrix}, \quad H_{4 \times 4}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon(\mathbf{k})\delta_{\sigma\sigma'} & \Delta(\mathbf{k})_{\sigma\sigma'} \\ \Delta^*(\mathbf{k})_{\sigma'\sigma} & -\varepsilon(-\mathbf{k})\delta_{\sigma\sigma'} \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

で表される。 $\varepsilon(\mathbf{k})$ は常伝導状態の電子のエネルギー、 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) は運動量 \mathbf{k} スピン σ の電子の生成 (消滅) 演算子、 $\Delta(\mathbf{k})$ はギャップ関数である。準粒子の波動関数は $H_{4 \times 4}(\mathbf{k})$ の固有値で与えられ、この波動関数を用いて(1.2)式と同じような計算をすることで超伝導体のトポロジカル不変量が求められる。このとき得られるトポロジカル不変量 ν_{2d} は整数量子ホール系で得られるトポロジカル不変量 ν と等価であると考えてよい。トポロジカル不変量が $\nu_{2d} \neq 0$ の場合、ギャップレスなエッジ状態が現れトポロジカル超伝導体となる。

1.4.3 トポロジカル超伝導体のエッジ状態

2次元 p 波カイラル超伝導体はトポロジカル超伝導体であると考えられている[13]。そのエッジ状態の例を図 1.11 に示す。

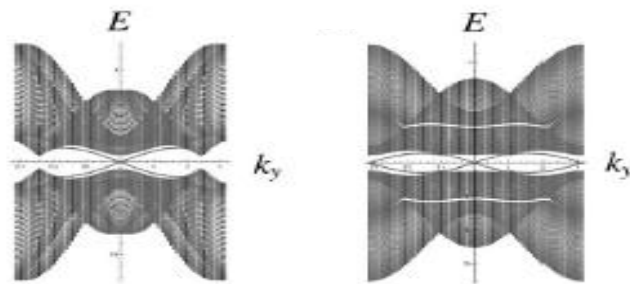


図 1.11 トポロジカル超伝導体のエッジ状態のバンド分散[13]

このエッジ状態は量子ホール系とは異なる性質を持つ。超伝導状態では電子・正孔対称性によって電子と正孔が混ざり合い、粒子と反粒子の交換のもとで自己共役となっているため、そのエッジ状態は Majorana エッジ状態と呼ばれる。電子・正孔対称性により、あるエネルギー E の準粒子オペレーターを Γ_E^\dagger とすると $\Gamma_E^\dagger = \Gamma_{-E}$ を満たし、正エネルギーの準粒子があれば負エネルギーの準粒子と必ず対をなしている。注目すべきは、ゼロエネルギー状態である。ゼロエネルギー状態では $\Gamma_0^\dagger = \Gamma_0$ となり、対となる相手が自分自身であるため必ずしも対をなさなくてもよいのである。この対を成さないゼロエネルギー状態が安定的に存在するとき、そこに Majorana 準粒子が現れる。

ここで、ゼロエネルギー状態の個数を N_0 とする。超伝導状態を断熱的に変化させたとき、あるゼロエネルギー状態が正のエネルギー状態になったとすると、電子・正孔対称性の帰結により、必ず別のゼロエネルギー状態が負のエネルギー状態にならなければならない。このとき、 N_0 は 2 個単位でしか減らない。逆に、有限のエネルギーを持つものがゼロエネルギーとなる場合には、必ず対を成していたエネルギー状態もゼロエネルギー状態になるため、 N_0 は 2 個単位でしか増えない。したがって、 N_0 が奇数個の場合は断熱変化の下でゼロエネルギー状態が 0 個になることはない。つまり、ゼロエネルギー状態が奇数個の場合、ゼロエネルギー状態が必ず存在し、Majorana 準粒子が存在することになる。

1.4.4 Majorana 準粒子

Majorana 準粒子は、1937 年に Majorana によって予言された粒子である[14]。通常、粒子にはそれとは反対の性質をもつ反粒子が存在するが、前述したように、Majorana 準粒子は粒子がそれ自身の反粒子であるという奇妙な特徴を持つ。これは、違う 2 つの状態の重ね合わせであり、そのコヒーレンス状態が外部の影響を受けにくいために、量子コンピューターの量子ビットになることが期待されている[15]。自然界の素粒子としては Majorana 準粒子の存在はまだ確認されていないが、トポロジカル絶縁体の表面に誘起された超伝導や ^3He 超流動 B 相がつくるトポロジカル超流動の表面に出現することが予想されており、Majorana 準粒子の存在を直接観測しようと盛んに研究が行われている。

第 1 章参考文献

- [1] K. v. Klitzing *et al.*, Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
- [2] D. J. Thouless *et al.*, Phys. Rev. Lett. **49**, 405 (1982).
- [3] C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **95**, 266801 (2005).

- [4] C. L. Kane and E. J. Moore. Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
- [5] M. König *et al.*, Science **318**, 766 (2007).
- [6] D. Hsieh *et al.*, Nature **452**, 970 (2008).
- [7] M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
- [8] L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B **74**, 195312 (2006).
- [9] L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
- [10] H. - J. Zhang *et al.*, Nature Phys. **5**, 438 (2009).
- [11] Y. Xia. Doctoral thesis, Princeton University (2010).
- [12] P. Schnyder, Phys. Rev. B **78**, 195125 (2008).
- [13] M. Sato, Phys. Rev. B **79**, 094504 (2009).
- [14] E. Majorana, Nuovo Cimento **14**, 17 (1937).
- [15] F. Wilczek, Nature Phys. **5**, 614 (2009).

第 2 章 トポロジカル絶縁体 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、 及び $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の物性

本研究で測定した試料は Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、及び $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ である。 $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ は Bi_2Se_3 に Cu をインターカレートすることにより作製された超伝導体で、 $\sim 3.5\text{K}$ の超伝導転移温度(T_c)を示す。 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 、及び TlBiSe_2 などは、表面に金属状態を生じる 3 次元トポロジカル絶縁体として最初に確認された $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [1] などに対して、バルクのバンドギャップが大きく「第 2 世代」と呼ばれている。室温においてもバルク由来の電気伝導度が小さく、輸送特性において絶縁体となる必要条件であるこの特徴は、輸送現象において表面状態を単独で観測・利用する際に重要である。また、第 2 世代のトポロジカル絶縁体では表面状態の Dirac 錐が $\bar{\Gamma}$ 点まわりにただ一つだけ存在する単純さゆえに、トポロジカル絶縁体の物性研究におけるひな形となっている。この章では、「第 2 世代」のトポロジカル絶縁体に関する先行研究について紹介する。

2.1 Bi_2X_3 ($\text{X} = \text{Te}, \text{Se}$) の結晶構造

Bi_2X_3 ($\text{X} = \text{Te}, \text{Se}$) は強い 3 次元トポロジカル絶縁体である。図 4.1 に示すように、 Bi_2X_3 は五重層構造(Quintuple layer, QL) を基本構造とする結晶構造を持ち、空間群は $R\bar{3}m$ に属する。図 4.1(b) から分かるように結晶は z 軸周りに 3 回回転対称性を持ち、また図 4.1 でいう yz 面が鏡映面となる。図 4.1(c) の X1 (Bi1) は、X2 を中心として空間反転させると X1' (Bi1') と重なることから、空間反転対称性を持つことが分かる。図 4.2 に Bi_2X_3 の第一ブリルアンゾーンを示す。図 4.1 の実空間における y 軸方向が図 4.2 における $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向である。

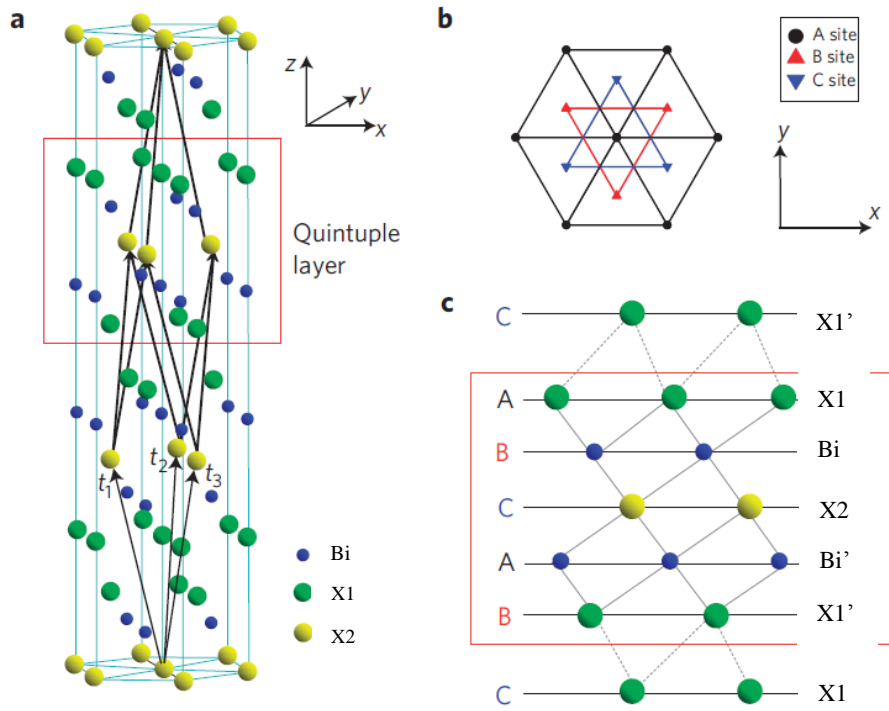


図 4.1 (a) Bi_2X_3 の結晶構造。赤枠内が五重層(QL) (b) z 軸上から見た結晶構造。1QL に A, B, C の 3 つの配置がある (c) 側面から見た結晶構造。赤枠内が QL[2]

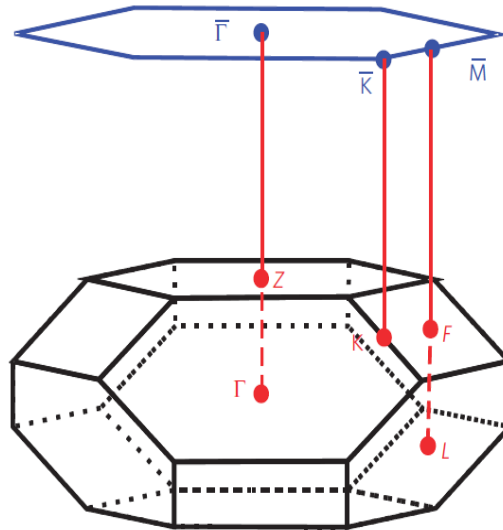


図 4.2 Bi_2X_3 の第一ブリルアンゾーン。
青い六角形は(111)表面の 2 次元ブリルアンゾーンである [2]

2.2 Bi_2X_3 における角度分解光電子分光(Angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES)

2.2.1 トポロジカル表面状態のバンド分散

Bi_2Se_3 及び Bi_2Te_3 がトポロジカル絶縁体であることは、それぞれ Xia ら[3]及び Chen ら[4]によって最初に確かめられた。彼らは ARPES 実験によってトポロジカル表面状態(topological surface state: TSS)由来の線形分散が Γ 点周りに1つあること[図 4.3]、およびスピン分解 ARPES によってこの表面状態がヘリカルスピン構造を持つことを観測した。

図 4.3 の実験では、Fermi エネルギーがバルクの伝導帯を横切っており、金属的である。この状態では、トポロジカル絶縁体の表面に由来する金属状態の性質を抽出することが困難である。そこで、ドーピングによって Fermi エネルギーの位置をコントロールする試みも成されている[5 - 7]。

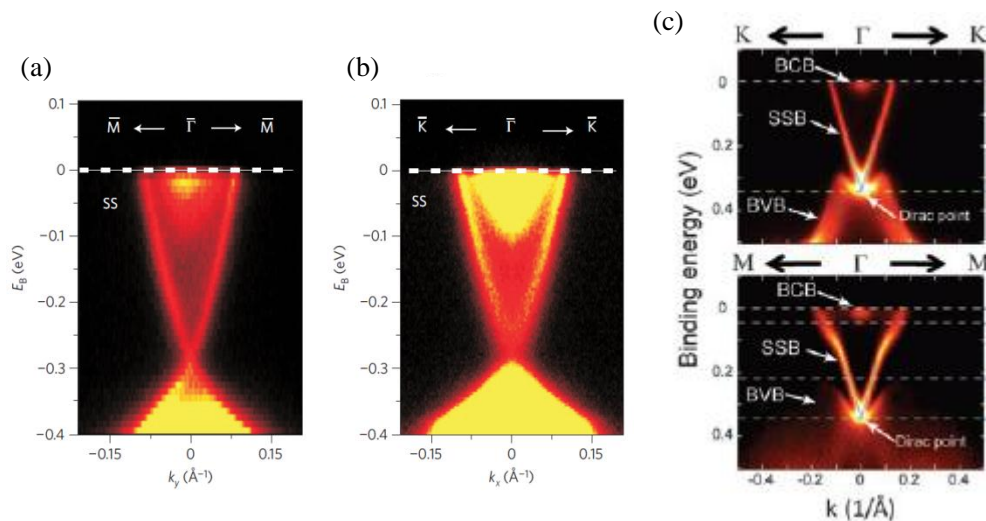


図 4.3 ARPES により観測された(a), (b) Bi_2Se_3 と(c) Bi_2Te_3 のバンド分散[3, 4]

2.2.2 Fermi 面の歪み (warping)とスピン構造

ARPES により、Dirac 点からエネルギーが遠ざかるにつれて、等エネルギー面が円形から六角形状、さらには雪片形状へと歪んでいく”warping”が観測されている。 Bi_2Te_3 の Fermi 面が雪片形状に大きく湾曲していることを観測したのは Chen ら[4]である[図 4.4(b)]。 Bi_2Se_3 のフェルミ面は Bi_2Te_3 のそれに比べて歪み具合は弱いものの、六角形

に歪んでいることが黒田ら[7]によって報告されている[図 4.4(a)]。

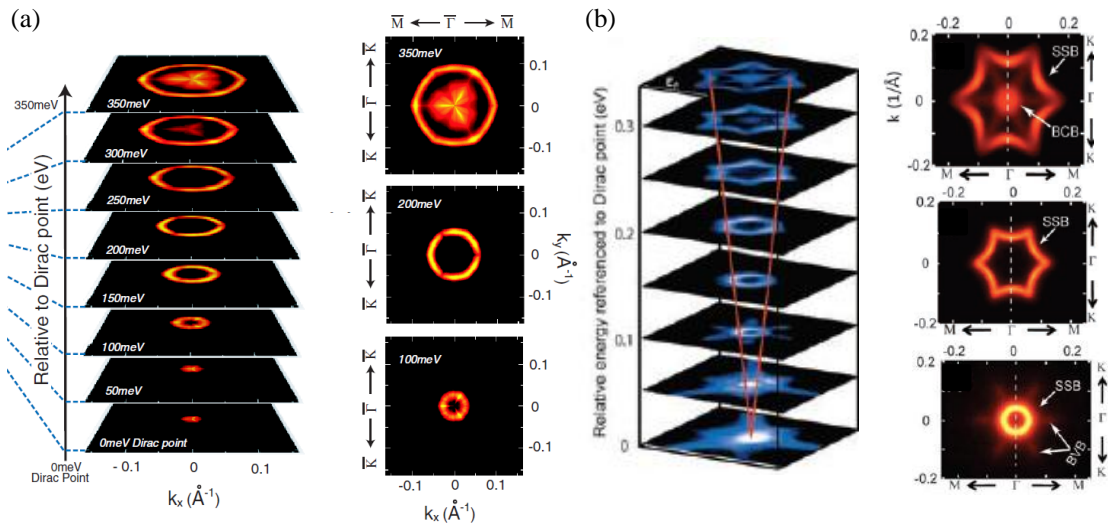


図 4.4 (a) Bi_2Se_3 と (b) Bi_2Te_3 の等エネルギー面の歪みの変化を示す ARPES の実験結果[7, 4]

このフェルミ面の歪みは、Dirac 点からエネルギー位置が離れるほど効いてくる k の 3 次の項まで考慮したハミルトニアン

$$H = H_0 + R(k_+^3 + k_-^3)\sigma_z \quad (4.1)$$

を導入することで再現された[8]。(4.1)式からも分かるように、この結果は、フェルミ面の歪みに伴いスピンの z 成分が有限になることを意味する点においても重要である[図 4.5(a)]。実際にその妥当性は、スピン分解 ARPES によって直接確認されている(後述の 2.3 を参照)。また、 Bi_2Se_3 に対する円 2 色性 ARPES (第 4 章を参照) 実験によっても、スピンの z 成分から予想されるような変調構造が得られている[9][図 4.5(b)]。

フェルミ面が warping する起源として、バルクバンドと表面のバンドの混成も提案されている [10]。バルクとの混成がある場合の TSS では、2次元を仮定した場合とは異なるスピン構造が生じる可能性があり興味深い。

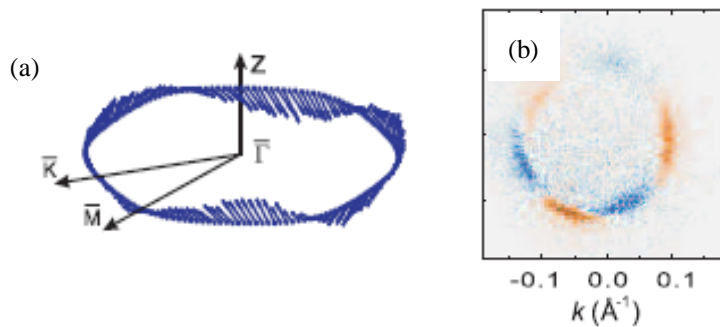


図 4.5 (a) Bi_2Se_3 のスピンの z 成分の模式図 (b) 円 2 色性 ARPES から得られた Bi_2Se_3 のスピンの z 成分の変調構造[9]。赤色と青色がそれぞれ z 成分の符号の異なるスピンを表す。

2.2.3 表面へのガス吸着によるバンドベンディング

Bi_2X_3 においては、劈開後の結晶表面にガス等が吸着することでバンドベンディングが起こり、その結果として、Dirac 点の高結合エネルギー側へのシフトや、表面に溜まった 2 次元電子ガスに由来する量子化したバンドが、ARPES により確認されている[11,12][図 4.6]。 Bi_2Se_3 では、様々な元素を蒸着し、積極的に表面をドーピングすることで、蓄積した 2 次元電子ガスに由来するバンドに Rashba 分裂が生じることが報告されている[11 - 15][図 4.6(a)]。ただし、これらの時間変化は Bi_2Se_3 に比べ Bi_2Te_3 では起こりにくいことから、表面状態の変化は物質に依存することが予想される。ガスの吸着による表面状態の変化に伴い、空間的な電子状態密度やスピンの構造が変化している可能性があるが、バンドの形状を見積もる通常の ARPES ではそれらの情報を得ることができない。円 2 色性 ARPES はその変化を観測する有用な実験手法である。

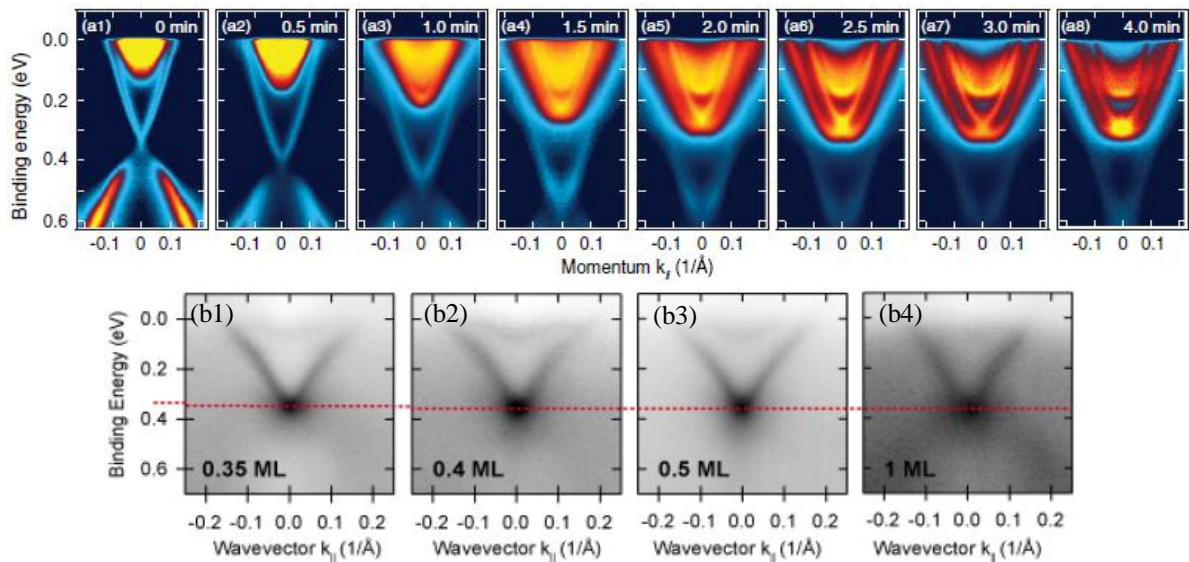


図 4.6 (a) Bi_2Se_3 にカリウムを蒸着することにより起こるバンド分散の変化[11]

(b) Bi_2Te_3 に鉄を蒸着することにより起こるバンド分散の変化[15]

(a1) → (a8), (b1) → (b4)の順に蒸着量が多い

2.2.4 薄膜の厚さと共に変化するバンド分散

Bi_2Se_3 の膜厚とそのバンド構造の関係を図 4.7 に紹介する[16, 17]。厚さが 5QL より薄い場合に、Dirac 点にギャップが開く様子が見て取れる。これは、膜厚の減少により、結晶の表と裏の表面に由来する TSS が互いに混成した結果生じるものとして理解できる。この結果は、TSS の波動関数が 3QL 程度の広がりを持っていることを示しており、理論計算とも一致する。

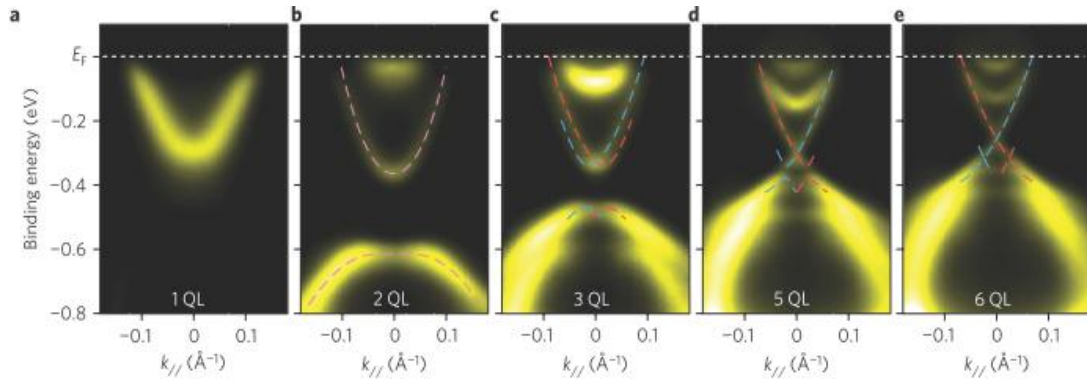


図 4.7 Bi_2Se_3 の厚み(1QL = 9.6 Å)の変化による ARPES スペクトルの変化[17]
5QL 以下では Dirac 点にギャップが開いている。

2.3 スピン分解 ARPES

Bi_2Se_3 を用いたスピン分解 ARPES 実験の結果は幾つか報告されている[18,19]。相馬らは、 Bi_2Se_3 と同じく第 2 世代のトポロジカル絶縁体である Bi_2Te_3 [20]と TlBiSe_2 [21-26]においてスピン分解 ARPES を行い、平面内のスピン偏極成分 P_x と、垂直方向のスピン偏極成分 P_z を観測した[27]。この実験では、 Bi_2Te_3 では P_x が最大で 0.6 程度、 P_z は最大で 0.15 程度観測されたが、 TlBiSe_2 では $P_z \sim 0$ であった。この結果は、フェルミ面の歪みに伴い P_z 成分が発生するとする理論的な提案を強く支持する。

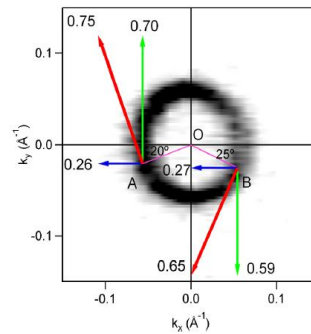


図 4.8 スピン分解 ARPES 実験から計算された Bi_2Se_3 の表面状態のスピン偏極の様子[18]

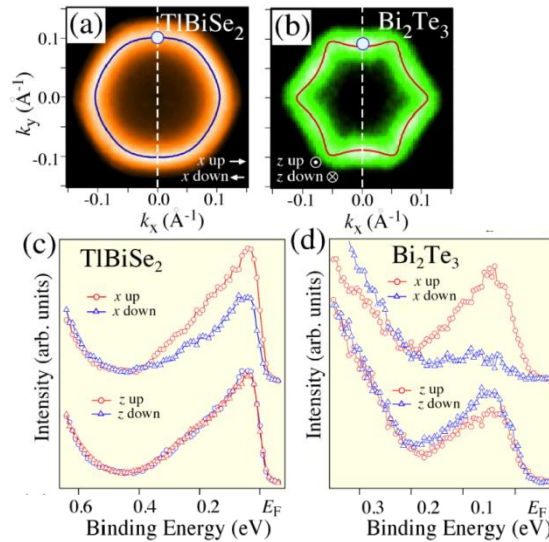


図 4.9 (a) TlBiSe_2 の Fermi 面 (b) Bi_2Te_3 の Fermi 面
 (c) TlBiSe_2 の図(a) での白丸の点におけるスピン分解 ARPES
 (d) Bi_2Te_3 の図(b) での白丸の点におけるスピン分解 ARPES[26]

2.4 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の物性

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ は、 Bi_2Se_3 に Cu を電気化学的にインターカレートすることによって作成される。図 4.10(a)に示すように Cu は各 QL 間に配置され、それに伴い電子が電子系にドーピングされることになる。 $x > 0.12$ のドーピング量では、 $T_c \sim 3.8 \text{ K}$ の超伝導転移を示すことから[28, 29][図 4.10(b)]、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ はトポロジカル超伝導体の候補として期待されている。このとき、表面状態にはバルクからの近接効果により $\Delta E = 0.6 \text{ meV}$ のギャップが開くと考えられている[30]。また、そのギャップ中には自分自身が反粒子である Majorana 準粒子が誘起されることが予想され、それによる特異な表面電子物性が期待されている[28]。この Majorana 状態は量子コンピューターに応用できると考えられており、トポロジカル超伝導体は固体物理の観点からだけでなく応用の面からも盛んに研究されている。Majorana 状態は $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ を用いたポイントコンタクト分光実験による観察が報告されている[29]。一方、表面の観察に有効な ARPES や STM においても超伝導ギャップや Majorana 状態を直接観測する試みがなされているが、未だその報告はない。

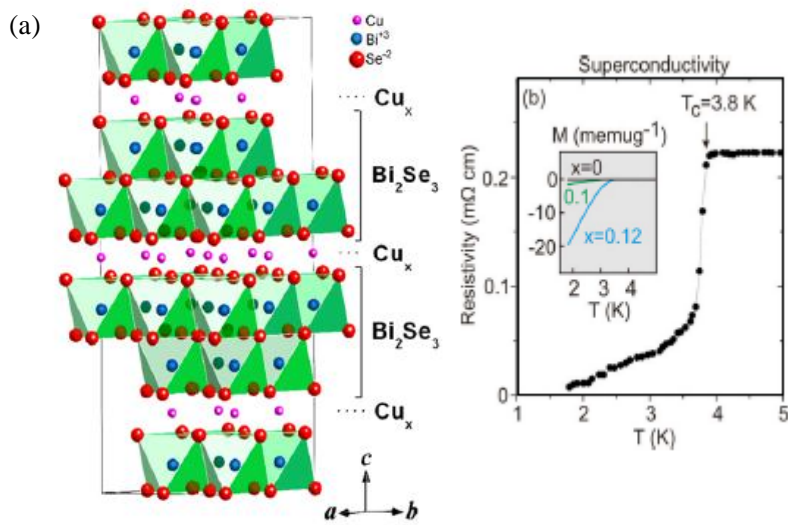


図 4.10 (a) $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の結晶構造 (b) $x > 0.12$ のときの超伝導性[28]

2.5 研究目的

この章で紹介してきたように、直接電子状態を測定できる ARPES はトポロジカル絶縁体を研究する上で強力な手法である。さらに、我々は光源にレーザーを用いており偏光を変えることが容易である。この利点を活かし、通常の ARPES では得ることのできない表面の波動関数の情報とヘリカルスピン構造の知見を得ることを目的とした。また、極低温 (~1K) の測定条件を成し遂げることで可能となった、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($T_c = 3.8\text{K}$) の超伝導状態における表面電子状態の観測を目指した。

以下に本研究の目的をまとめる。

1. 円二色性 ARPES を用いて、 Bi_2Te_3 のスピン構造を調べる。
2. 表面にガスが吸着することで時間変化する Bi_2Se_3 の表面状態を円二色性 ARPES を用いて調べる。
3. Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 の表面にカリウムを蒸着することで同程度までキャリアをドーピングし、それらの電子構造を測定し比較することで、 Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 の表面状態の違いを調べる。
4. $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 超伝導体における表面の電子構造を測定し、超伝導ギャップや Majorana 状態の観測を試みる。

詳しい実験手法や、装置については次章以降に述べる。

第 2 章参考文献

- [1] D. Hsieh *et al.*, Nature **452**, 970 (2008).
- [2] H. Zhang *et al.*, Nature Phys. **5**, 438 (2009).
- [3] Y. Xia *et al.*, Nature Phys. **5**, 398 (2009).
- [4] Y. L. Chen *et al.*, Science **325**, 178 (2009).
- [5] D. Hsieh *et al.*, Nature **460**, 1101 (2009).
- [6] Y. S. Hor *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 195208 (2009).
- [7] K. Kuroda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 076802 (2010).
- [8] Liang Fu Phys. Rev. Lett. **103**, 266801 (2009).
- [9] Y. H. Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 207602 (2011).
- [10] H. Mirhoseini and J. Henk Phys. Rev. Lett. **109**, 036803 (2012).
- [11] Z.-H. Chu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 186405 (2011).
- [12] M. R. Scholz *et al.*, arXiv:1108. 1037v1 (2011).
- [13] M. Bianchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 086802 (2011).
- [14] P. D. C. King *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 096802 (2011).
- [15] H. J. Benia *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 177062 (2011).
- [16] Y. Zhang *et al.*, Nature Phys. **6**, 584 (2010).
- [17] Y. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 165432 (2011).
- [18] Z.-H. Pan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 257004 (2011).
- [19] C. Jozwiak *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 165113 (2011).
- [20] Z. Alpichshev *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 016401 (2010).
- [21] H. Lin *et al.*, Nature Materials **9**, 546 (2010).
- [22] H. Lin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 036404 (2010).
- [23] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 136802 (2010).
- [24] K. Kuroda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 146801 (2011).
- [25] Y. L. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 266401 (2011).
- [26] T. Sato *et al.*, Nature Phys. **7**, 840 (2011).
- [27] S. Souma *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 216803 (2011).
- [28] Y. S. Hor *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057001 (2010)
- [29] S. Sasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 217001 (2011).
- [30] L. Wray *et al.*, Nature Phys. **6**, 855 (2010).
- [31] L. Fu and C. L. Kane Phys. Rev. Lett. **100**, 096497 (2008).

第3章 光電子分光法

本章では本研究で用いる光電子分光法と、本研究では用いないが、スピン分解光電子分光法について紹介する[1-3]。

3.1 原理

光を物質に照射すると光電効果により電子が放出される。その際に発生する電子を光電子と呼ぶ。光電効果は Hertz により 19 世紀後半に発見され、Einstein が光電子仮説により理論的根拠を与えた。光電子のエネルギー及び強度分布を測定する方法が光電子分光であり、物質内部の占有電子状態を調べることができる。

一般に電子遷移は短時間($\sim 10^{-16}$ sec)に起こり、原子核振動の周期($10^{-12} \sim 10^{-14}$ sec)より短いため、電子遷移は格子に対して断熱的に取り扱うことができる(Franck-Condon 原理)。また、実際の物質中では電子管には Coulomb 反発が働いており、電子は互いを避けあいながら運動する。この効果を電子相関と呼ぶ。ここでは電子相関を無視し、電子は他の電子から受けるポテンシャルの平均場の中を独立に運動していると考え(一電子近似)。図 3.1 に光電子励起過程の模式図を示す。仕事関数 ϕ より高いエネルギーの光子 $h\nu$ を固体が吸収すると、終状態 E_f に励起された電子は、運動エネルギー $E_{kin} = E_f - E_{vac}$ を伴い真空中に放出される。エネルギー保存則

$$h\nu = E_f - E_i = E_{kin} + E_B + \phi \quad (3.1)$$

から、光電子の運動エネルギー E_{kin} を測定することにより物質中の電子の結合エネルギー E_B を知ることができる。光電子スペクトルは Fermi 準位を原点として E_B を横軸、縦軸を強度としてプロットされることも多い。

Solid Spectrum

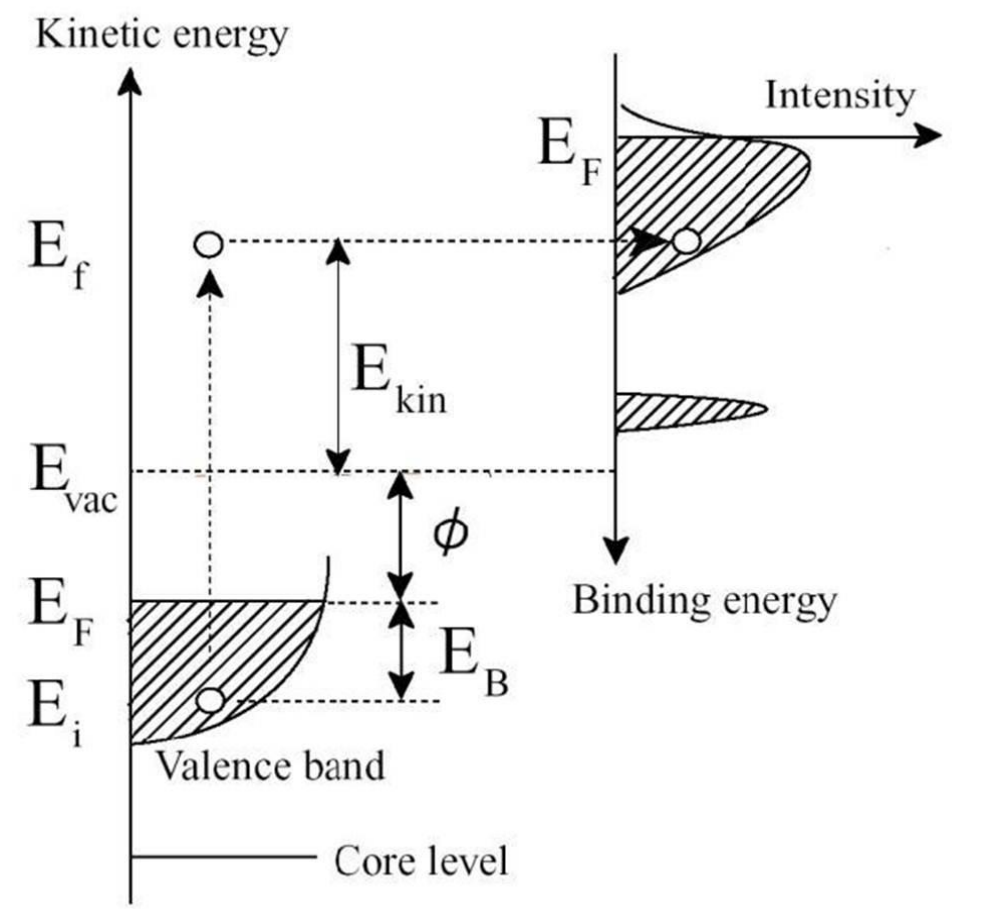


図 3.1 光電子励起過程のエネルギー準位。

3.2 光電子励起過程

3.2.1 遷移確率

入射光 $h\nu$ による励起過程の前後を、始状態 i 、終状態 f とし、波動関数 Ψ_i^N から Ψ_f^N への励起を考える。エネルギー固有値をそれぞれ E_i^N 、 E_f^N とする。さらに、入射光と電子の相互作用を表す摂動ハミルトニアンを H_{int} とし、電子の遷移確率を $w_{f,i}$ と表す。Fermi の黄金則より遷移確率 $w_{f,i}$ は

$$w_{f,i} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (3.2)$$

となる。ここで、 H_{int} を具体的に考える。電磁場中における質量 m 、電荷 e を持つ荷電粒子の1体のハミルトニアンは、

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{e}{c} \varphi \quad (3.3)$$

である。結晶の作る周期ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を考慮し、交換関係 $[\mathbf{A}, \mathbf{p}] = i\hbar \nabla$ を用いると、

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + \frac{e}{c} \varphi + V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + \frac{e}{c} \varphi + V(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

と変形できる。スカラーポテンシャル φ をゼロにするゲージを取る。また、実験で実際に使用している入射光のベクトルポテンシャルは十分小さいので、 \mathbf{A}^2 の項は無視する。 $\nabla \cdot \mathbf{A}$ を含む項は、原子のスケールより十分に長い波長の光において $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ と考えて良い場合が多いが、表面近傍では大きな寄与を示す可能性がある。その場合のハミルトニアン (3.4) は、

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{ie\hbar}{2mc} \nabla \cdot \mathbf{A} \quad (3.5)$$

と表される。 $H_0 = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$ は一電子近似における固体内電子のハミルトニアンであるから、摂動ハミルトニアンは、

$$H_{int} = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{ie\hbar}{2mc} \nabla \cdot \mathbf{A} \quad (3.6)$$

と表される。

ここで、 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ が双極子演算子であることが、以下のように確認できる。無摂動系での電子の位置に関する Heisenberg の運動方程式

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_0] = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (3.7)$$

を用いて次の計算をする。 $\boldsymbol{\varepsilon}$ を偏光方向の単位ベクトルとすると $\mathbf{A} \propto \boldsymbol{\varepsilon}$ であるので、

$$\begin{aligned} \langle \phi_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i \rangle &\propto \langle \phi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | \phi_i \rangle \\ &\propto \langle \phi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot [\mathbf{r}, H_0] | \phi_i \rangle = \langle \phi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \phi_i \rangle (\varepsilon_f - \varepsilon_i) \\ &\propto \langle \phi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

よって、 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \propto \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}$ である。

以上より、第二量子化した相互作用演算子は、

$$H_{int} = \sum_{\phi, \phi'} a_{\phi'}^\dagger \langle \phi' | H_{int} | \phi \rangle a_{\phi} \quad (3.9)$$

と書ける。ここで、 $a_{\phi'}^\dagger$ と a_{ϕ} はそれぞれ、一電子状態 $|\phi\rangle$ の生成、消滅演算子である。

3.2.2 突然近似

物質中では電子間に反発が働いており、電子は互いに避けあいながら運動している。簡単のため、それぞれの電子が他の電子から受ける相互作用を平均した場の中で運動していると考え(一電子近似)。

始状態と終状態の波動関数を $N - 1$ 電子系と光電子に分離する。

$$|\Psi_i^N\rangle = C|\phi_i^{\mathbf{k}}\rangle|\Psi_i^{N-1}\rangle \quad (3.10)$$

$$|\Psi_f^N\rangle = C|\phi_f^{E_{kin}}\rangle|\Psi_f^{N-1}\rangle \quad (3.11)$$

ここで、始状態 i の $|\phi_i^{\mathbf{k}}\rangle$ は励起前における波数 \mathbf{k} を持った光電子の状態ベクトル、 $|\Psi_i^{N-1}\rangle$ は残された電子の状態ベクトルである。同様に終状態 f の $|\phi_f^{E_{kin}}\rangle$ は運動エネルギー E_{kin} を持った光電子の状態ベクトルである (C は全波動関数を反対称化する演算子)。

このような近似は突然近似と呼ばれ、励起された電子は即座に消え、系に対する有効ポテンシャルは不連続に変化するものと仮定している。これらを用いて、遷移確率 (3.2) 中の行列要素は

$$\begin{aligned} \langle\Psi_f^N|H_{int}|\Psi_i^N\rangle &= \langle\phi_f^{E_{kin}}|H_{int}|\phi_i^{\mathbf{k}}\rangle\langle\Psi_f^{N-1}|\Psi_i^{N-1}\rangle \\ &= M_{f,i}^{\mathbf{k}}\langle\Psi_f^{N-1}|\Psi_i^{N-1}\rangle \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$(M_{f,i}^{\mathbf{k}} \equiv \langle\phi_f^{E_{kin}}|H_{int}|\phi_i^{\mathbf{k}}\rangle)$$

ここで、光電子が励起するとき、励起前後で $N - 1$ 電子系には一切影響を与えないものと仮定すると、 $N - 1$ 電子系の重なり積分は、

$$\langle\Psi_f^{N-1}|\Psi_i^{N-1}\rangle = 1 \quad (3.13)$$

となり、遷移行列要素(3.12)は一電子についてのみ考えれば良いことになる。

3.2.3 Koopmans の定理

また、始状態のエネルギーは Bloch 電子のエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ と次のような関係がある。

$$E_i^N = E_i^{N-1} + \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (3.14)$$

励起前後で $N - 1$ 電子系には一切影響を及ぼさないわけだから、始状態と終状態にお

けるエネルギーの関係も $E_f^{N-1} = E_i^{N-1}$ となる。さらに、エネルギー保存則(3.1) を用いて変形すると

$$E_B = -\varepsilon_{\mathbf{k}} \quad (3.15)$$

となる。このように、結合エネルギーは単にBloch 電子のエネルギーの符号を逆転したもので与えられることがわかる。これをKoopmans の定理という。

3.3 角度分解及び角度積分光電子分光

角度分解光電子分光により、スペクトル関数($\omega < \mu$)の情報を得ることが出来る。光電子放出過程は固体内のブロッホ状態と真空準位より上の自由電子状態との間の光学遷移であるため、実際に観測されるスペクトルはスペクトル関数に遷移確率(双極子遷移行列要素の絶対値の二乗)の寄与が含まれたものである。角度分解光電子分光では電子の運動エネルギー E_{kin} 、運動量の方向 θ と ϕ を電子アナライザー (後述) を用いて観測する (図 3.2(a))。また実験は単結晶試料の劈開面や薄膜などの平坦かつ清浄な表面に対して行われる。

電子が結晶から真空中に脱出する際に運動量の結晶表面平行成分が保存されるのに対し、垂直成分は仕事関数のため一部が失われる (図 3.2(b))。励起光の運動量はブリルアンゾーンに比べ無視できるほど小さいので

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (3.16)$$

の関係が成立する。 \mathbf{K} 、 \mathbf{k} はそれぞれ結晶中の電子の始状態及び終状態の波数ベクトル、 $\mathbf{G} = \left(\frac{2n_x\pi}{a}, \frac{2n_y\pi}{b}, \frac{2n_z\pi}{c}\right)$ は任意の逆格子ベクトルを表す。真空中の電子の運動量を \mathbf{p} と書くと、

$$\frac{\mathbf{p}_{\parallel}}{\hbar} = \mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel} \quad (3.17)$$

である。光電子の波数ベクトル $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar} = (k_x, k_y)$ は

$$k_x = (2m_e E_{kin}/\hbar^2)^{1/2} \cos \phi \sin \theta, k_y = (2m_e E_{kin}/\hbar^2)^{1/2} \sin \phi \quad (3.18)$$

と書けることから、測定可能な波数領域が E_{kin} 即ち励起光エネルギーに依存することが分かる。一次元及び二次元物質では結晶表面に垂直な成分の波数分散を無視できるので、光電子の運動量 $\hbar\mathbf{K}$ の表面に平行な成分 $\hbar\mathbf{k}_{\parallel} = \hbar\mathbf{K}_{\parallel}$ からバンド分散を決定できる。

尚、三次元物質では結晶表面に垂直な波数成分は、終状態を自由電子と仮定し、

$$k_{\perp} = [2m_e(E_{kin} \cos^2 \theta + V_0)/\hbar^2]^{1/2} \quad (3.19)$$

で与えられる。ここで V_0 は内部ポテンシャルと呼ばれるパラメータであり、通常価電子帯の低エネルギーが用いられる。式(3.19)より励起光エネルギーを振ることにより k_z 方向の E - k 分散を調べることができる。

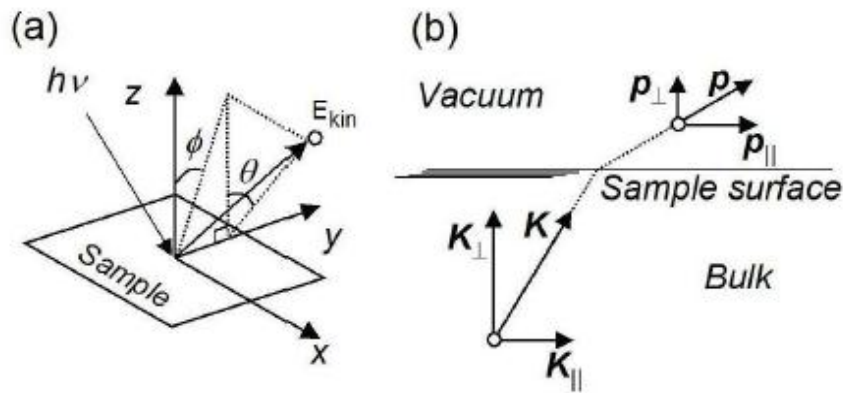


図 3.2 (a) 光電子放出。(b) 運動量の保存

図 3.3 に実際の準粒子分散の観測例を示す[4]。一定の結合エネルギーにおける波数方向の強度分布を Momentum Distribution Curve : MDC、一定波数における結合エネルギー方向の強度分布を Energy Distribution Curve : EDC と呼ぶ。

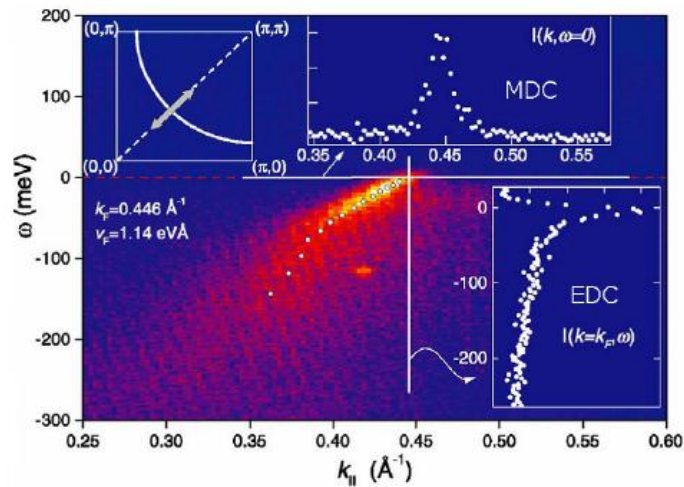


図 3.3 Bi2212 の(0,0)-(π,π)方向の準粒子分散像[4]

3.4 光電子脱出深さ

光学遷移を経た電子は固体中から真空中へと移動する。光電子の脱出深さ（検出深さ）を決める要因は、主に電子-電子散乱及び電子-フォノン散乱である。一般に、電

子-フォノン散乱はフォノン周波数より低いエネルギー領域でのみ寄与する。光電子の脱出深さは広いエネルギー範囲に渡り電子-電子散乱の寄与から決定される。電子が非弾性散乱を起こし次の非弾性散乱を起こすまでの平均距離を非弾性平均自由行程 **IMFP**: λ とすると、電子が dz 走ったときに散乱する確率は dz/λ である。 $dN(z)$ の電子が存在する場合に減少する電子数は

$$dN(z) = -\frac{dz}{\lambda} N(z) \quad (3.20)$$

である。初めの電子数を N_0 とすると、距離 z の走行中に衝突しない電子数は

$$N(z) = N_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (3.21)$$

となり、衝突しない確率は

$$P(z) = \frac{1}{N_0} \times N_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) = \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (3.22)$$

である。光電子の脱出深さは「検出した光電子信号の表面から垂直に測った平均の距離： δ 」と定義される。検出された光電子の出発した深さを示す分布関数 $\phi(z)$ は式 (3.21) から

$$\phi(z) \propto \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (3.23)$$

と書け、検出される光電子強度 I は次式で与えられる。

$$I = \int_0^{\infty} \phi(z) dz \quad (3.24)$$

従って信号の平均深さは

$$\delta = \int_0^{\infty} z \phi(z) dz / \int_0^{\infty} \phi(z) dz = \lambda \quad (3.25)$$

であり、光電子も脱出深さは非弾性平均自由行程に等しいことが示される。

固体中の電子の非弾性散乱は主に価電子帯の電子構造を反映するため、単純に原子による非弾性散乱の集合として取り扱うことはできない。一般には物質の誘電関数を用いて考察される。**IMFP** は電子が複素誘電関数で記述される媒質中に誘起した電場に抗して運動するときそのエネルギーを失うと考える理論的に計算される。文献[5]では単体元素、無機・有機化合物について **IMFP** が 10 – 2000 eV の範囲で計算され、次式が得られた。

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]} \quad (3.26)$$

係数は対象物質のプラズモンエネルギー、バンドギャップエネルギー、密度に依存する。図 3.4(a),(b) に単体元素及び無機化合物の **IMFP** 計算結果を示す。また図 3.4(c) は実験的に得られた **IMFP** のエネルギー依存性である。実験と計算が良く対応し、およそ 100 eV において光電子の脱出長は極小となる。

我々の研究室で用いているヘリウム放電管 $h\nu = 21.2 \text{ eV}, 40.8 \text{ eV}$ では $\delta \sim 10 \text{ \AA}$ 、真空紫外レーザー $h\nu = 6.994 \text{ eV}$ では $\delta \sim 100 \text{ \AA}$ が予想される。前者の光源ではより表面に近い電子状態の観測が可能となる。

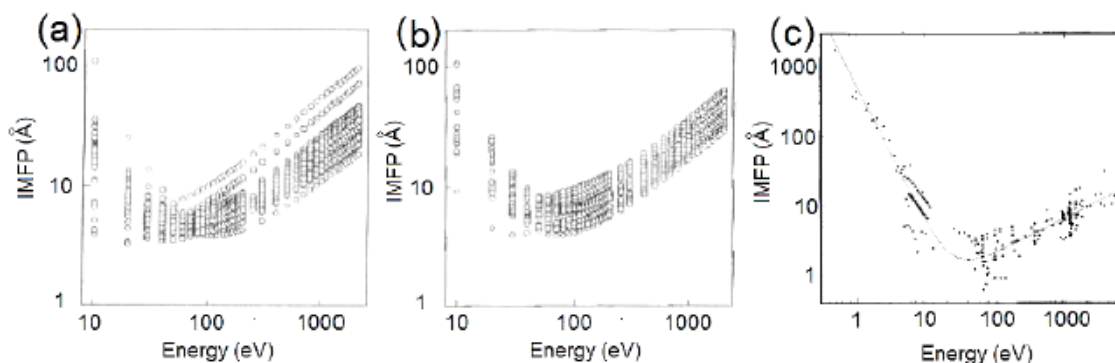


図 3.4 (a),(b)単体元素及び無機化合物の IMFP 計算結果[2]。(c)実験的に得られた IMFP のエネルギー依存性。実線は $\lambda = \frac{A}{E^2} + BE^{1/2}$ 。

3.5 スピン分解光電子分光法

トポロジカル絶縁体の表面電子のスピ構造を知る為にスピン分解光電子分光法がよく用いられる。

光電子が物質から真空へ脱出する際、そのスピンは保存される。その光電子のスピンの向きを検出するのに用いられるのは Mott 検出器や超低速電子線回折 (Very Low Energy Electron Diffraction :VLEED) である[6]。

Mott 検出器は、スピン軌道相互作用の大きなターゲットに電子が散乱される際、スピンの向きによって左右に検出される散乱電子数に差が生まれるという Mott 散乱という物理現象を利用したものである。

VLEED は、ターゲットの磁化の向きを変えると電子の反射確率がスピンの向きによって変化することを利用する。

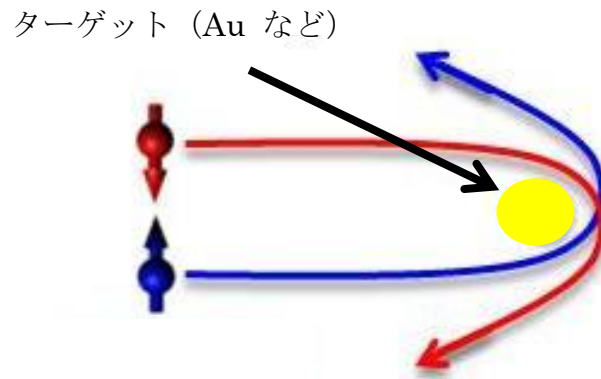


図 3.5 Mott 散乱の概念図 [7]

一般に、スピン分解光電子分光において、エネルギー分解能、角度分解能は通常の色度分解光電子分光法に比べて高くはなく、それぞれ数十 meV、 $\pm 1^\circ$ 程度である。

第3章 参考文献

- [1] S. Hüfner. “Photoelectron Spectroscopy” Third edition (Springer,1995).
- [2] 日本表面科学会編「X線光電子分光法」(丸善、1998).
- [3] 藤森淳「強相関物質の基礎」(内田老鶴圃、2005).
- [4] T. Valla *et al.*, *Science* **24**, 2110 (1999).
- [5] S. Tanuma *et al.*, *Surface and Interface Analysis* **21**, 165 (1994).
- [6] 奥田太一、武市泰男、柿崎明人 *日本物理学会誌* **65**, 850 (2010).
- [7] http://arpes.stanford.edu/facilities_spinresolvedarpes.html

第4章 光電子分光装置と実験手法

この章では本研究に用いた光電子分光装置、実験手法、試料について説明する。

4.1 実験装置

本実験は東京大学物性研究所辛研究室が所有する高分解能光電子分光装置である2号機と3号機を用いて行われた。

2号機と3号機の特徴は、

1. 高い冷却性能
2. 超高真空槽、
3. 励起光源として7 eV レーザーを用いていること
4. 高性能のアナライザー

である[1, 2]。

装置全体のエネルギー分解能 ΔE を決めるのは主に励起光源の自然幅 ΔE_{hv} とアナライザーの分解能 ΔE_a の2つであり、

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_{hv})^2 + (\Delta E_a)^2 + \dots} \quad (4.1)$$

となる。

4.1.1 冷却機構

2号機

2号機の冷却装置には、液体 He 連続流型クライオスタットを使用している。試料を固定したサンプルホルダーは、クライオスタットの先端に取り付けてある銅製の延長棒に固定する[図 4.1(c)]。こうして熱的接触を向上させ、高い冷却性能を実現している。さらにクライオスタットに減圧装置を取り付けることにより更に冷却性能は向上し、到達最低温度は液体 He 温度以下の 2.7 K である。

3号機

溜置き式縦型クライオスタット(CRYO Industries of America 社製)を新たに開発した。寒剤の溜置き槽は同心二重構造であり、外側に液体 N₂、内側に液体 ⁴He を溜める設計である。溜置き槽からの流量を調節しながら液体 ⁴He を試料取り付け延長棒付近に溜め、ロータリーポンプで減圧する。液溜槽下部に直接取り付けられた二重の輻射熱遮蔽板(外

側 77 K、内側 4 K) がマニピレーター全体を覆っている[図 4.1(a)]。輻射熱遮蔽板には試料搬送、レーザー光入射及び光電子放出に必要な穴のみを開ける[図 4.1(b)]。さらに、マニピュレータ側だけではなく、測定槽側にも輻射熱遮蔽板を取り付けた[図 4.2]。こちらは、クライオポンプを用いることで 4 K の輻射熱遮蔽板となっている。また、アナライザー先端部を液体 N₂ で冷却し、さらにアナライザー正面に輻射熱遮蔽板の衝立 (4K) を設置することにより、輻射熱を最小限に抑えた。

以上を組み合わせることによって、3号機では最低到達温度 1.0 K を記録した。

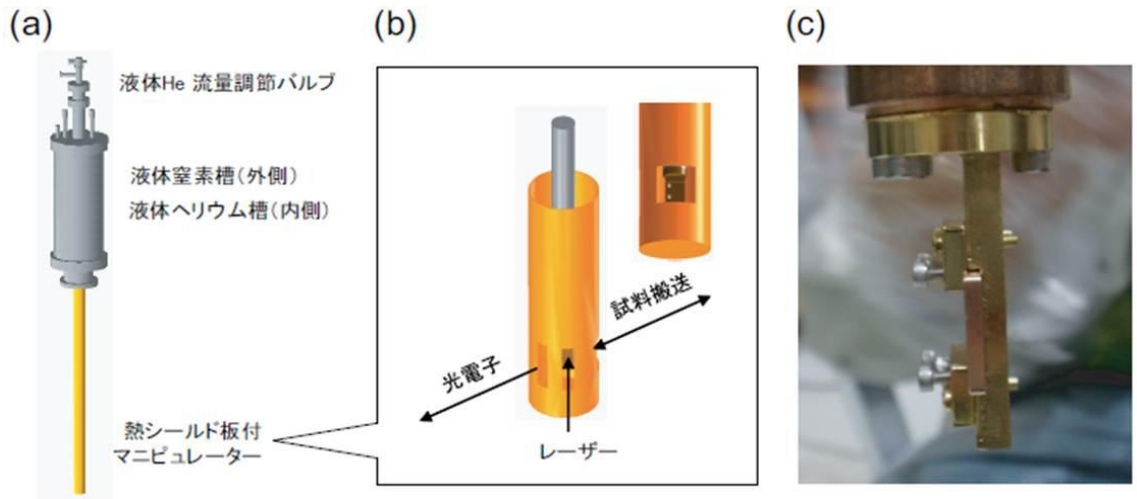


図 4.1 溜置型縦式クライオスタット。(a)その概略図。(b)その先端部。(c)延長棒とサンプルプレートの接触面及び固定ネジ[2]。

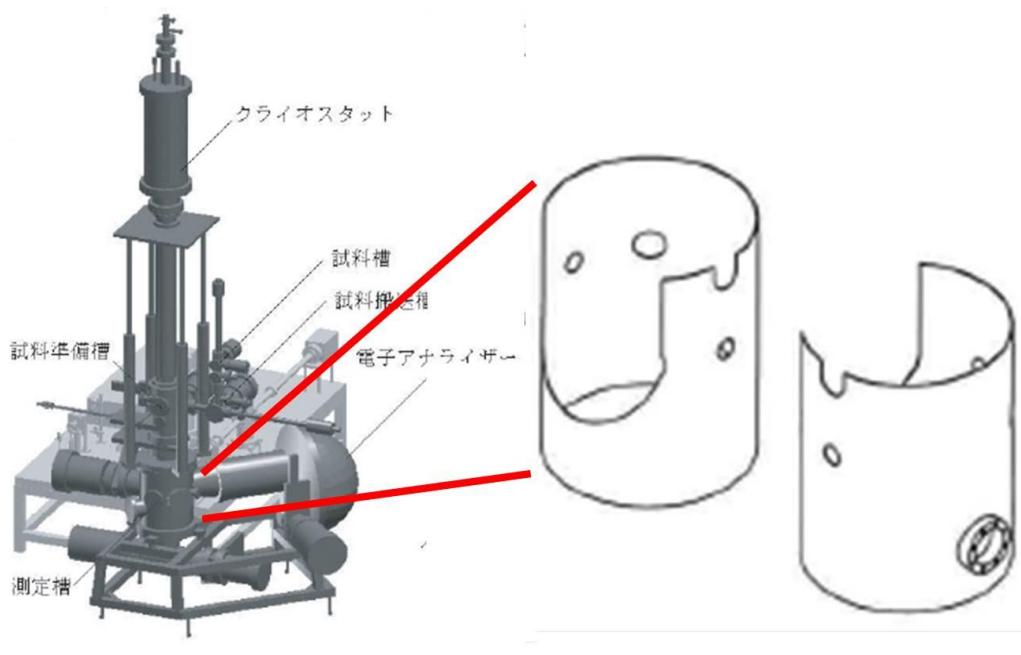


図 4.2 3号機の(a)概略図と(b)測定槽の輻射熱遮蔽板[2]

4.1.2 超高真空槽

図4.3 をもとに、真空槽の説明をする。配置に違いはあるが真空槽は2号機、3号機共に共通である。

光電子分光装置は、試料保管槽(Sample bank)、試料輸送槽(Transfer chamber)、準備槽(Preparation chamber)、測定槽(Main chamber) の各真空槽に分かれている。各々の間はバルブで仕切られていて、ターボ分子ポンプやスクロールポンプを繋いだ真空排気系を用いて高真空状態を保っている。

サンプルホルダーに固定した試料は、外部から試料保管槽へ入れ、試料輸送槽、試料準備層を経て測定層へ移送する。準備槽において、サンプルプレートクライオスタットにネジで固定する作業や、清浄面を作成するための試料の劈開といった作業を行う。この準備槽での真空度は 10^{-10} - 10^{-11} Torr に保たれている。測定槽において励起光を試料に照射し、飛び出してきた光電子をアナライザーで取り込んでエネルギーと角度の分解測定を行う。測定槽での真空度は 10^{-12} torr程度の超高真空である。

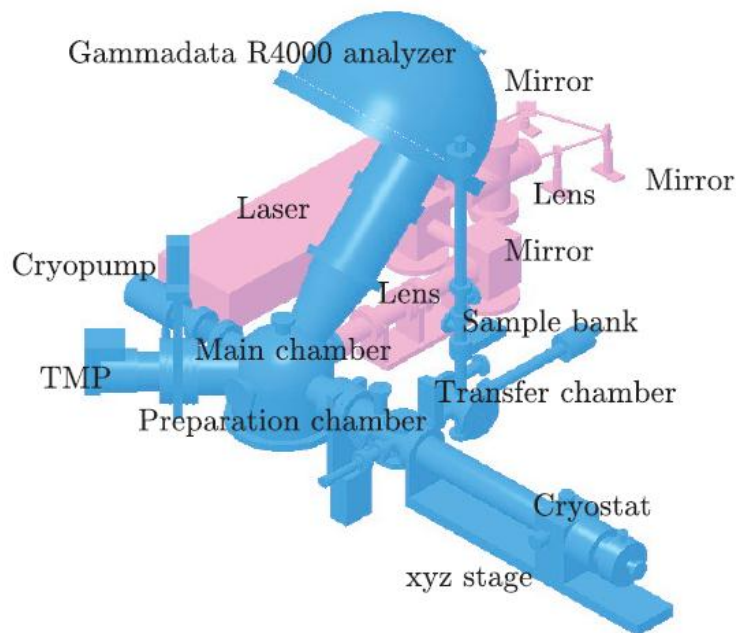


図 4.3 2号機の概略図[1]

4.1.3 励起光源 (7 eV レーザー)

2号機、3号機では6.994 eV のレーザーを励起光源として用いている。光源として、例えばHe 放電管を用いた場合、その自然幅は最も小さいものでも約1 meV 程度であるので、装置全体の分解能の定義式(4.1) から、装置全体の分解能は1 meV 以下を達

成することはできない。そこで励起光として自然幅が $260 \mu\text{eV}$ 程度のレーザーを用いることにより、高分解能を実現している。

また、偏光板を調節することによって、容易に、S偏光、P偏光、左右の円偏光に偏光を変えることが出来る。

さらに、3号機ではエタロンという光学素子を利用することにより自然幅が $260 \mu\text{eV}$ 程度であったものを $25 \mu\text{eV}$ にまで小さくしている[1]。

表4.1 に2号機と3号機の光源の特徴をまとめる。

表4.1 2号機と3号機の光学系の性能比較

	2号機(Laser)	3号機(Laser)
スポットサイズ	$> 0.2 \mu\text{m}$	$> 0.2 \mu\text{m}$
励起エネルギー	6.994 eV	6.994 eV
エネルギー半値幅	$260 \mu\text{eV}$	$> 25 \mu\text{eV}$ (With Etalon)
光子数	$< 2.2 \times 10^{15}/\text{sec}$	$< 2.2 \times 10^{15}/\text{sec}$
繰り返し周波数	240 MHz	240 MHz
偏光	S, P, circular	S, P, circular

4.1.4 アナライザー

式(4.1) より、アナライザーの分解能は装置全体の分解能に大きく寄与している。アナライザー自身の分解能は

$$\Delta E_a = \frac{E_p \omega}{2R} \quad (4.2)$$

で表される。ここで E_p はアナライザーを通過するパスエネルギー、 ω は入射スリット幅、 R はアナライザーの半径である。

本研究で用いたアナライザーの半径は2号機、3号機ともに $R = 200 \text{ mm}$ である。2号機の場合、最小のスリット幅は $\omega = 100 \mu\text{m}$ 、最小パスエネルギーは $E_p = 1 \text{ eV}$ であるので、 $\Delta E_a \sim 250 \mu\text{eV}$ の分解能を得ることができる。3号機の場合、最小スリット幅 $\omega = 50 \mu\text{m}$ 最小パスエネルギー $E_p = 0.5 \text{ eV}$ 及であるので、 $\Delta E_a = 62.5 \mu\text{eV}$ が得られる。表4.2 に2号機と3号機のアナライザーの性能をまとめる。

表4.2 に2号機と3号機のアナライザーの性能比較

	2号機	3号機
パスエネルギー E_P	$\geq 1 \text{ eV}$	$\geq 0.5 \text{ eV}$
スリット幅 ω	$\geq 100 \text{ }\mu\text{m}$	$\geq 50 \text{ }\mu\text{m}$
エネルギー分解能理論値 ΔE_a	$250 \text{ }\mu\text{eV}$	$62.5 \text{ }\mu\text{eV}$

ところで、光電子分光はBinding Energy (E_B)を得るためにFermiエネルギー E_F を決める必要がある。その E_F を決定するために、通常は試料と金との間に電氣的接触を取って電荷の移動がないようにし、金の光電子スペクトルから E_F を決定している。

図5.6 に光電子とアナライザーのエネルギー関係図を示す。アナライザーから得られる電子の情報を E_A 、アナライザーの仕事関数を W_A 、減速電圧を V_R と記した。エネルギー保存則より

$$h\nu = E_B + eV_R + W_A + E_A \quad (4.3)$$

と表せる。ここで注意したいのが、光電子分光の原理ではあたかも E_{kin} を直接観測しているように見えるが、実際は、アナライザーから得られる電子の情報 E_A を観測しているということである。式(4.3) から、この E_A と E_B の関係を見るのに、試料の仕事関数は全く影響しないことがわかる。大事なのは、試料と金の電氣的平衡状態を作るだけでなく、アナライザーとも金属的接触をとり平衡状態を保つことである。

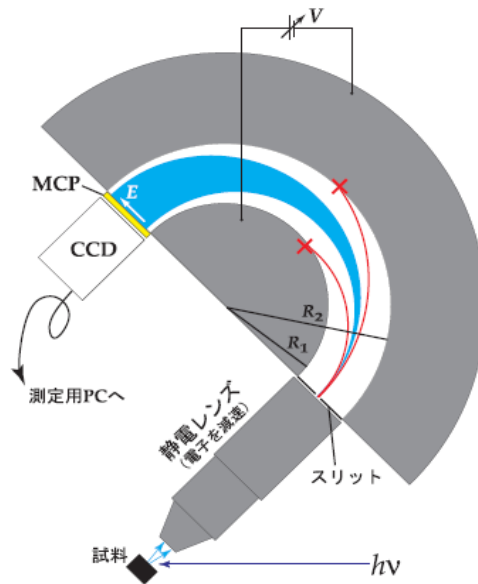


図 4.4 静電半球形アナライザーの概略図

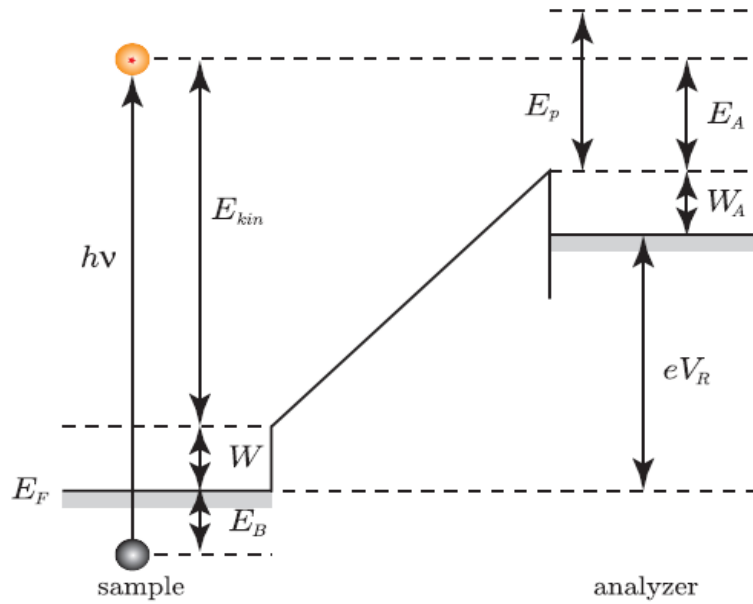


図 4.5 試料とアナライザーのエネルギー関係

4.1.5 装置の性能

表4.2と式(4.1) より2号機と3号機の装置全体のエネルギー分解能はそれぞれ、 $\Delta E \sim 360 \mu\text{eV}$, $67.5 \mu\text{eV}$ となる。したがって、2号機と3号機の性能をまとめると表4.3のようになる。

表4.3 2号機と3号機の性能の比較

	2号機	3号機
エネルギー分解能	$360 \mu\text{eV}$	$67.5 \mu\text{eV}$
角度分解能	$\pm 0.1^\circ$	$\pm 0.1^\circ$
到達最低温度	2.7 K	1.5 K

4.2 円二色性 ARPES

スピン軌道相互作用のある物質の表面からの円偏光による光電子放出について述べる。また、トポロジカル絶縁体の表面が持つヘリカルスピン構造が、左右円偏光による光電子強度の差を取った円二色性(circular dichroism: CD)によって観察されることを示す[3]。

4.2.1 円偏光による電子分光

固体中の電子のハミルトニアンは 1.2.4 に示されている (1.3)式で与えられる。光と電子の相互作用は、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いて $\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{P} - e\mathbf{A}$ の置き換えを行うことで導入でき、それによりハミルトニアンが以下のような変形を受ける。

$$\begin{aligned} H(\mathbf{A}) &= H - \frac{e}{m} \mathbf{P} \cdot \mathbf{A} - \frac{\hbar e}{4m^2 c^2} (\nabla V \times \mathbf{s}) \cdot \mathbf{A} \\ &\equiv H - \mathcal{P} \cdot \mathbf{A} \end{aligned} \quad (4.4)$$

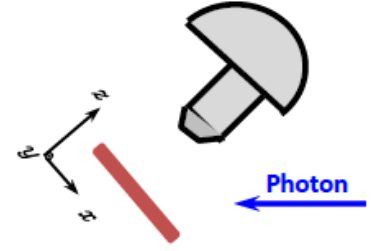


図 4.6 一般的な ARPES の実験配置

ここで、 \mathcal{P} は一般的な双極子項と、スピン軌道相互作用によるスピンに依存した項を持つ。これにより、光電子放出のマトリックスエレメントは

$$M(\mathbf{k}, f) = \langle f_{\mathbf{k}} | \mathcal{P} \cdot \mathcal{A} | \mathbf{k} \rangle \quad (4.5)$$

で与えられる。 $|\mathbf{k}\rangle$ は縮退がなく有限のスピン偏極を持つ $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ の 2 次元の表面状態であり、 $|f_{\mathbf{k}}\rangle$ は始状態と同じ k_x, k_y を持つ終状態を表す。 \mathcal{A} は $\mathcal{A} \equiv \int dt \mathbf{A}(t) e^{i\omega t}$ で与えられる。図 4.6 に示してあるように z 軸をサンプルに垂直に取り、円偏光を xz 面に平行にサンプル表面に入射させ場合、ベクトルポテンシャルは

$$\mathbf{A}(t) = (A_x \sin \omega t, A_y \cos \omega t, A_z \sin \omega t) \quad (4.6)$$

$$\mathcal{A} = (-iA_x, A_y, -iA_z) \quad (4.7)$$

となる。また、スピン偏極を考えた場合の始状態 $|\mathbf{k}\rangle$ は

$$|\mathbf{k}\rangle = u_{\mathbf{k}} |\phi_+^i\rangle + v_{\mathbf{k}} |\phi_-^i\rangle \quad (4.8)$$

で与えられる。今考えているスピン軌道相互作用がある系ではスピンと軌道の自由度が独立には保存しないので、 $|\phi_{\pm}^i\rangle$ はスピンの固有状態ではなく、全角運動量 $J^z = L^z + s^z = \pm \frac{1}{2}$ を持つ擬スピンの固有状態となる。したがって、運動量空間 \mathbf{k} でのスピン偏極状態をスピノールの 2 成分 ($u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$) によって表記できる。簡略化のためここで使用する唯一の仮定は、終状態 $|f_{\mathbf{k}}\rangle$ をスピンの 2 成分が縮退した状態 ($|\phi_+^f\rangle$ と $|\phi_-^f\rangle$) として近似することである。

ここからは始状態 $|\phi_{\pm}^i\rangle$ と終状態 $|\phi_{\pm}^f\rangle$ を用いてマトリックスエレメント (4.5) 式を計算していく。時間反転対称性より、

$$\langle \phi_+^f | \mathcal{P}_x + i\mathcal{P}_y | \phi_-^i \rangle = [\langle \phi_-^f | \mathcal{P}_x - i\mathcal{P}_y | \phi_+^i \rangle]^*$$

$$\langle \phi_+^f | \mathcal{P}_z | \phi_+^i \rangle = -\langle \phi_-^f | \mathcal{P}_z | \phi_-^i \rangle^* \quad (4.9)$$

となる。yz面での鏡映対称性、

$$M_x: x \rightarrow -x, |\phi_+^i\rangle \rightarrow i|\phi_-^i\rangle, |\phi_-^f\rangle \rightarrow i|\phi_+^f\rangle \quad (4.10)$$

より、(4.9)式は

$$\begin{aligned} \langle \phi_+^f | \mathcal{P}_x + i\mathcal{P}_y | \phi_-^i \rangle &= -\langle \phi_-^f | \mathcal{P}_x - i\mathcal{P}_y | \phi_+^i \rangle, \\ \langle \phi_+^f | \mathcal{P}_z | \phi_+^i \rangle &= \langle \phi_-^f | \mathcal{P}_z | \phi_-^i \rangle \end{aligned} \quad (4.11)$$

と変形できる。3回回転対称性から、 $\mathcal{P}_x \pm i\mathcal{P}_y$ と \mathcal{P}_z 以外の他のマトリックスエレメントは消去することができるので、a, bの実数を用いて(4.11)式を

$$\begin{aligned} \langle \phi_+^f | \mathcal{P}_x + i\mathcal{P}_y | \phi_-^i \rangle &= -\langle \phi_-^f | \mathcal{P}_x - i\mathcal{P}_y | \phi_+^i \rangle \equiv ia, \\ \langle \phi_+^f | \mathcal{P}_z | \phi_+^i \rangle &= \langle \phi_-^f | \mathcal{P}_z | \phi_-^i \rangle \equiv ib \end{aligned} \quad (4.12)$$

と置き換えられる。したがって、光電子放出の遷移確率を計算すると

$$\begin{aligned} \sum_s |M(\mathbf{k}, s)|^2 &= a^2(|\mathcal{A}_x|^2 + |\mathcal{A}_y|^2) + b^2|\mathcal{A}_z|^2 + a^2\text{Im}(\mathcal{A}_x\mathcal{A}_y^*)(|u_{\mathbf{k}}|^2 - |v_{\mathbf{k}}|^2) \\ &+ 2ab\text{Im}[\mathcal{A}_x^*\mathcal{A}_z(v_{\mathbf{k}}^*u_{\mathbf{k}} - iu_{\mathbf{k}}^*v_{\mathbf{k}}) - \mathcal{A}_y^*\mathcal{A}_z(u_{\mathbf{k}}^*v_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^*u_{\mathbf{k}})] \end{aligned} \quad (4.13)$$

が得られる。ここで、擬スピンのPauli行列 $\sigma^z = \pm 1$ を導入すると、 $|u_{\mathbf{k}}|^2 - |v_{\mathbf{k}}|^2 = \langle \sigma^z \rangle_{\mathbf{k}}$ 、 $u_{\mathbf{k}}^*v_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^*u_{\mathbf{k}} = \langle \sigma^x \rangle_{\mathbf{k}}$ 、 $v_{\mathbf{k}}^*u_{\mathbf{k}} - iu_{\mathbf{k}}^*v_{\mathbf{k}} = \langle \sigma^y \rangle_{\mathbf{k}}$ と記述できるので、

$$\sum_s |M(\mathbf{k}, s)|^2 = I_0 + a^2\text{Im}(\mathcal{A}_x\mathcal{A}_y^*)\langle \sigma^z \rangle_{\mathbf{k}} + 2ab[\text{Im}\mathcal{A}_x^*\mathcal{A}_z\langle \sigma^y \rangle_{\mathbf{k}} - \text{Im}\mathcal{A}_y^*\mathcal{A}_z\langle \sigma^x \rangle_{\mathbf{k}}] \quad (4.14)$$

となる。 $I_0 \equiv a^2(|\mathcal{A}_x|^2 + |\mathcal{A}_y|^2) + b^2|\mathcal{A}_z|^2$ は \mathbf{k} に依存しない項である。この(4.14)式は光電子放出の遷移確率（光電子強度）と表面のスピンの偏極との関係を表している。この式の導出は、ベクトルポテンシャルと、時間反転対称性及び結晶の3回回転対称性の下で不変量となるスピンの偏極の組み合わせで行われているので、光の円偏光を反転する（右(左)円偏光を左(右)円偏光にする）場合は $\mathcal{A}_y \rightarrow -\mathcal{A}_y$ のみを考えればよく、左右の円偏光での光電子強度の差をとると

$$\Delta I = 2a^2\text{Im}(\mathcal{A}_x\mathcal{A}_y^*)\langle \sigma^z \rangle_{\mathbf{k}} - 4ab\text{Im}(\mathcal{A}_z\mathcal{A}_y^*)\langle \sigma^x \rangle_{\mathbf{k}} \quad (4.15)$$

が得られる。 $\langle \sigma^z \rangle \propto \langle s_z \rangle$ 、 $\langle \sigma^x \rangle \propto \langle s_x \rangle$ 、 $\langle \sigma^y \rangle \propto \langle s_y \rangle$ であるので、結晶に3回回転対称性がありスピン構造をもつ物質では、スピンの円二色性(circular dichroism: CD)に反映されていることがわかる。

サンプルに対して光を垂直に照射した場合、 $\mathcal{A}_z = 0$ であるので(4.15)式は

$$\Delta I = 2a^2 \text{Im}(\mathcal{A}_x \mathcal{A}_y^*) \langle \sigma^z \rangle_k \quad (4.16)$$

となる。また、 x 軸方向からサンプルに対して光を水平に照射した場合、 $\mathcal{A}_x = 0$ であるので(4.15)式は

$$\Delta I = -4ab \text{Im}(\mathcal{A}_z \mathcal{A}_y^*) \langle \sigma^x \rangle_k \quad (4.17)$$

となる。したがって、サンプルに対して光を垂直に入射した場合はスピンの z 成分が、光を水平に入射した場合はスピンの面内成分がそれぞれCDに反映されることが期待される[図4.7]。

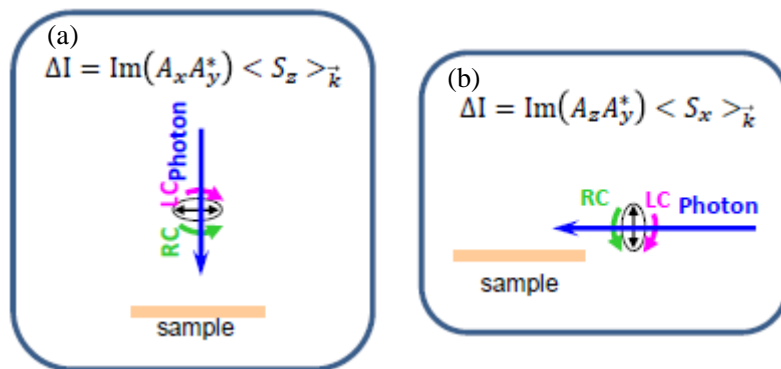


図4.7 垂直入射(a)と水平入射(b)による得られるCD

本研究ではこの円2色性ARPES(CD-ARPES)を利用して、 Bi_2Te_3 のスピ構造を調べる。

4.2.2 本研究での実験手法

本研究での実験の配置図を図4.8に示す。このように、光とアナライザーが 45° を成して固定されているために、光をサンプルに対して垂直入射や水平入射しつつ電子構造を測定することはできない。したがって、(4.15)式から分かるように、得られるCDは垂直入射と水平入射の場合に得られるCDの足し合わせとなる。しかし、図4.9のようにサンプルに対し $\pm 45^\circ$ の2方向から光を照射して得られるCD強度を足したり引いたりすることで、垂直入射と水平入射で得られるCDに分離することができる。

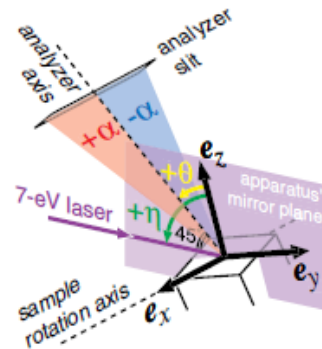


図4.8 実験配置

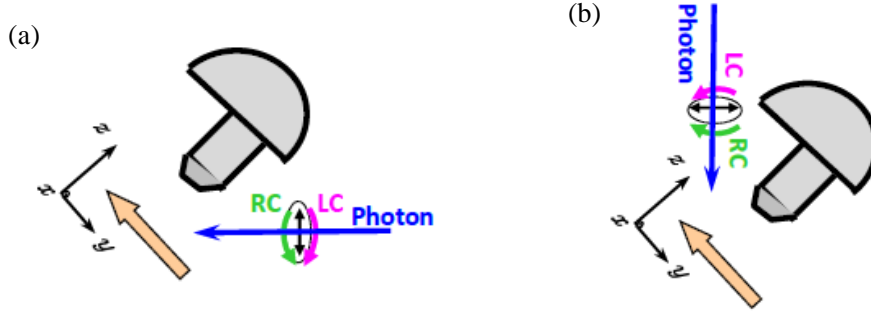


図 4.9 水平入射と垂直入射を作り出す2つの条件

なぜなら、実際の実験系である図 4.9(a)の条件で得られる CD は、(4.15)式の x と y を入れ替えた

$$\Delta I = a^2 \text{Im}(\mathcal{A}_y \mathcal{A}_x^*) \langle \sigma^z \rangle_k - 4ab \text{Im}(\mathcal{A}_z \mathcal{A}_x^*) \langle \sigma^y \rangle_k \quad (4.18)$$

で表現され、図 4.9(b)の条件で得られる CD は \mathcal{A}_y の符号のみが反転した

$$\Delta I' = a^2 \text{Im}(-\mathcal{A}_y \mathcal{A}_x^*) \langle \sigma^z \rangle_k - 4ab \text{Im}(\mathcal{A}_z \mathcal{A}_x^*) \langle \sigma^y \rangle_k \quad (4.19)$$

で表現されるため、足し引きするとそれぞれ

$$\Delta I + \Delta I' = 2 \times (-4ab \text{Im}(\mathcal{A}_z \mathcal{A}_x^*) \langle \sigma^y \rangle_k) \quad (4.20)$$

$$\Delta I - \Delta I' = 2 \times (2a^2 \text{Im}(\mathcal{A}_y \mathcal{A}_x^*) \langle \sigma^z \rangle_k) \quad (4.21)$$

が得られるからである。実際には装置の制約上光源を移動させることができないので、本研究では、図 4.9 と同じ状況を作り出すために、図 4.10(a)の配置で CD-ARPES を行った後、図 4.10(b)のようにサンプルを 180° 反転させて CD-ARPES を行った。そして、得られた 2 つの CD をそれぞれ足し引きすることで垂直入射と水平入射で得られる CD に選り分け、 Bi_2Te_3 のスピン構造を詳しく調べた。

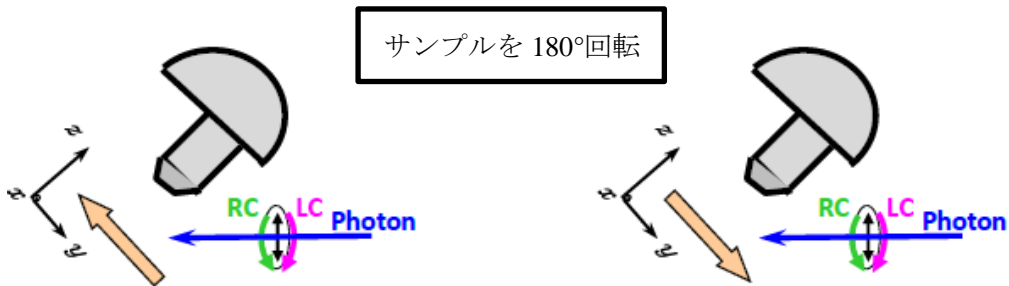


図 4.10 水平入射と垂直入射による CD を得るために行った実験

4.2.3 Bi_2Se_3 における円2色性 ARPES(CD-ARPES)

上述した手法を用いて Bi_2Se_3 のスピン構造を詳細に調べた研究を紹介する[3]。この研究では結晶の対称性を考慮して4方向から結晶に光を入射して CD-ARPES を行い [図 4.11(a)]、得られる CD パターンを足し引きすることで、スピンの x 成分、 y 成分、及び z 成分に対応する CD パターンに選り分けている [図 4.11(b),(c)]。その結果、スピンの x 成分と y 成分に対してはヘリカルスピン構造を反映する $\sin\theta$ の変調構造が CD パターンに見られ、 z 成分に対しては $\sin 3\theta$ の変調構造が E_F 近傍に現れることが確認された。また、 z 成分が Dirac 点へ向けて消失していく様子が、CD 強度の消失として観察されている。これは、Dirac 点近傍では z 成分が無視できる理想的なヘリカルスピン構造が形成されていることを意味する。光をどの方向から斜めに入射した場合でも、Dirac 点近傍では同じ $\sin\theta$ の変調構造が得られるが [図 4.11(a)の各右下の枠内]、これは、(4.15) 式で $\langle\sigma^z\rangle_k = 0$ とした場合、水平入射の場合と同じく $\Delta I = -4ab\text{Im}(\mathcal{A}_z\mathcal{A}_y^*)\langle\sigma^x\rangle_k$ と CD を表せることから理解できる。これらの CD-ARPES で見いだされたスピン構造は、理論的に予想されているスピン構造と一致することを強調しておく。このことから、CD-ARPES はトポロジカル絶縁体表面のスピン構造を研究する有効な手法であると言える。

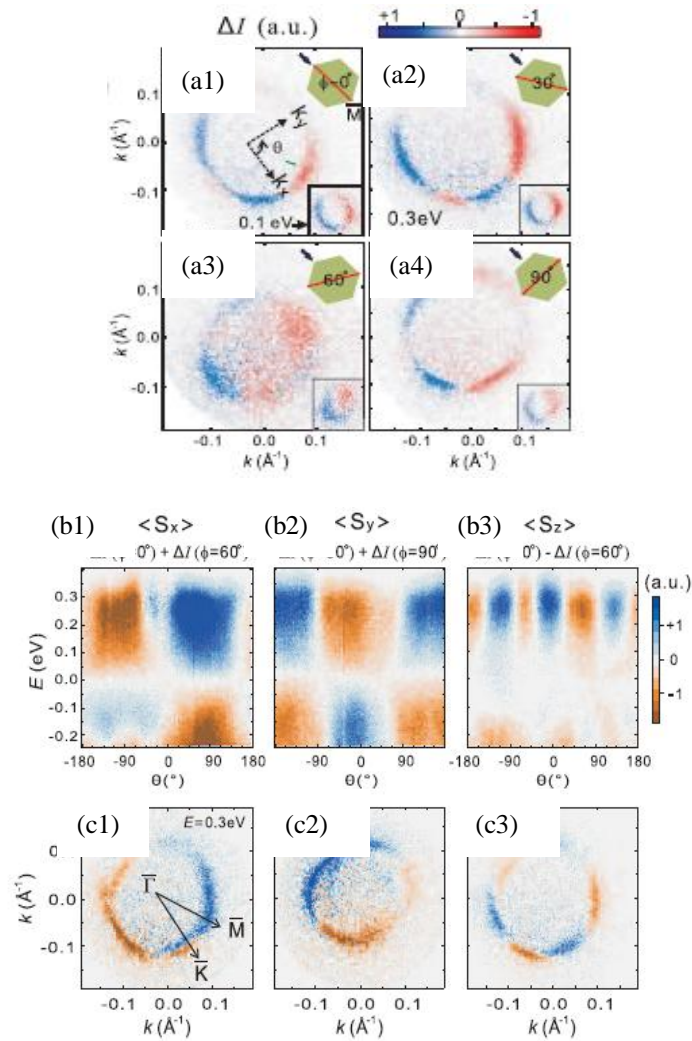


図4.11 (a) 光の入射角度の違い等エネルギー面CDマップ(a1)0° (a2)30° (a3)60° (a4)90° (角度はz軸まわりの回転) (b) (a)の結果を差し引きして得られた、エネルギーとスピンのモジュレーションの関係 (角度は(a1)中の θ に沿った角度) それぞれ (b1) s_x (b2) s_y (b3) s_z (c) (a)の結果を差し引きして得られた、等エネルギー面CDマップ(c1) s_x (c2) s_y (c3) s_z [3]

一方、同じくトポロジカル絶縁体である $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における CD-ARPES からは違った結果が報告されている[4]。そこでは、どの方向から光を入射しても Dirac 点近傍の CD マップが、 $\alpha = 0$ のラインでノードが入るだけでなく $\theta = 0$ のラインでもノードが入る $\sin 2\theta$ の変調構造が観測されており[図 4.11(b)]、これは上述の議論から予想されるヘリカルスピン構造による $\sin\theta$ の変調構造とは異なる。

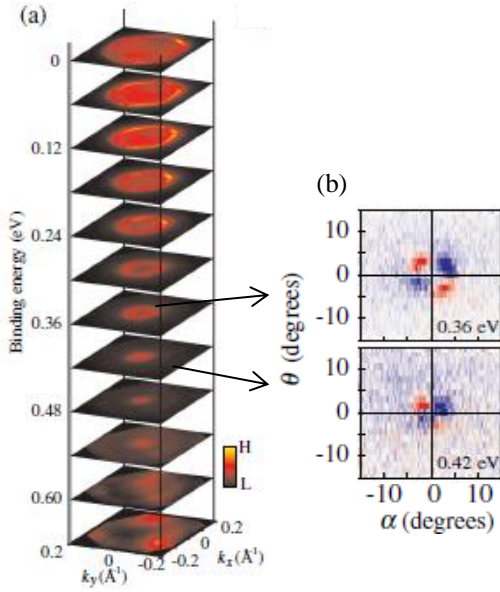


図 4.11 (a) Bi_2Se_3 の表面状態の等エネルギー面マップ
(b) Dirac 点近傍の等エネルギー面 CD マップ[4]

しくなるはずであり、 $\alpha = 0$ のライン上にノードが観測される。一方、 $\theta = 0$ 方向に観測されるノードの起源は自明ではない。側面から見る実験配置を図 4.12(b1)に示すが、この場合、光がアナライザーに対し傾きを持って試料に入射するため、正面から見る実験配置[図 4.12(a)]のようには鏡映面に対し鏡写しとはならず、ノードの出現は期待できない。それは、試料を $+\theta$ 傾けたときと $-\theta$ 傾けたときとは、試料が感じるベクトルポテンシャルの z 成分に違いが出てくるためである。しかし、ベクトルポテンシャルの z 成分からの光電子放出強度(マトリックスエレメント)が無視できる条件

$$|\langle \Psi_f | \hat{p}_z | \Psi_i \rangle| \ll |\langle \Psi_f | \hat{p}_{x,y} | \Psi_i \rangle| \quad (4.22)$$

が満たされると、その違いがなくなり、光がアナライザーと同じ方向から入射されたものと仮定ができる[図 4.12(b3)]。したがって、側面から見る実験配置が正面からのそれとほぼ等価となり、図中に配置する鏡映面(side view mirror plane)を堺として左円偏光と右円偏光を用いた実験が鏡写しとなり、 $\theta = 0$ のラインにもノードが出現する。このため、CD パターンが $\sin 2\phi$ の変調構造を持つようになる。

この条件(4.22)は、 Bi_2Se_3 の表面状態の波動関数の厚み a が光電子の終状態の de Broglie 波長 λ より短ければ満たされる[図 4.12(b2)]。図 4.12(b2)のとき、

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \Psi_f^*(x, y, z) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \Psi_i(x, y, z) \sim \Psi_f^*(x, y, 0) \int_{-a}^a dz \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \Psi_i(x, y, z) = 0 \quad (4.23)$$

が成り立ち、ベクトルポテンシャルの z 成分からの光電子放出強度(マトリックスエレメント)が無視できる。つまり、 Bi_2Se_3 の表面状態の波動関数が十分に表面に局在すると、 $\theta = 0$ のライン上にノードが観測されると考えられる。

$\sin 2\theta$ の変調構造に関しては実験配置とその対称性からその妥当性が議論されており、ここではそれを紹介する。まず、CD 強度がゼロとなる $\alpha = 0$ のノードは実験系の鏡映対称性に由来する。正面から見る実験配置を図 4.12(a)に示すが、光が試料に入射し光電子が飛び出すまでの一連の事象が、左円偏光と右円偏光を用いた場合を比べたとき、図中に配置する鏡映面(front view mirror plane)に対してお互いに鏡写しの関係になっていることが分かる。この状況では、 $\alpha = 0$ 方向に飛び出す光電子の強度は円偏光の向きによらず等

同じような2種類のノードは、SrTiO₃の表面に蓄積された2次元電子ガスから得られるCDパターンにも同様に観測されている。

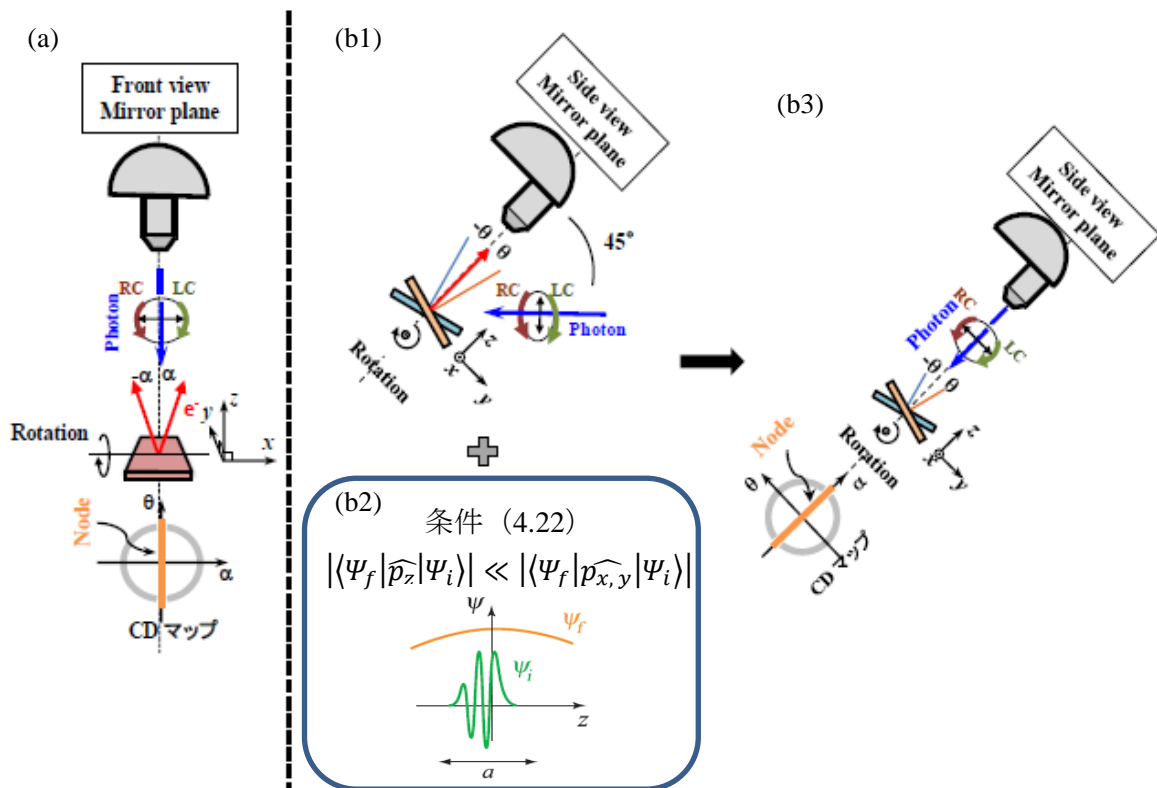


図 4.12 (a) 正面から見た実験配置 (b1) 側面から見た通常の実験配置 (b2) 条件(4.22) (b3) 条件(4.22)を満たす時に仮定できる側面から見た実験配置

以上の様に、スピン構造を有しても CD にスピン構造が反映されない場合もある。

4.3 試料

本研究で用いた試料は、Bi₂Te₃、Bi₂Se₃、及び Cu_{0.24}Bi₂Se₃ である。これらの試料は2つのグループから提供していただき、大阪大学産業科学研究所の安藤研究室からは Bi₂Te₃、Bi₂Se₃、及び Cu_{0.24}Bi₂Se₃ を、また、理化学研究所の交差相関物質研究チームからは Bi₂Se₃ を提供して頂いた。試料は封管された試験管内で合成した。

4.3.1 試料準備

試料はまずラウエ写真を撮り、方位出ししてから銅のサンプルホルダー、または図 4.13(a)の台の上に銀ペーストで試料を固定し、その上にトールシールを載せ、真空中で劈開することにより清浄表面を得た。

4.3.2 試料の回転機構

試料を回転させるときは、図 4.13(b)の台を図 4.13(a)の円形の穴の中に入れ、アルミ棒のガイドを頼りに回転させる。測定中は図 4.13(a)の黒い矢印で示してあるネジで固定してある。

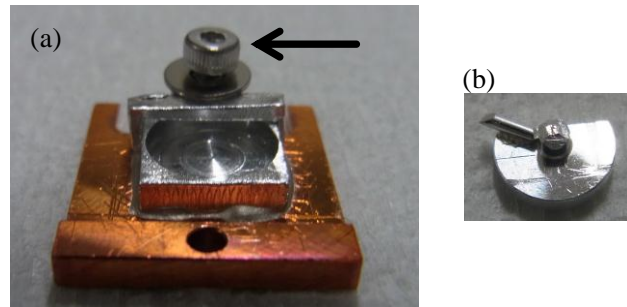


図 4.13 (a) 銅のサンプルホルダーと試料の回転台
(b) 方位出し用のアルミのサンプルホルダー

4.4 カリウム蒸着

カリウム蒸着用のカリウムは saes getters 社の Alkali Metal Dispensers の FT タイプを用いた。それを蒸着源に取り付けて真空槽に入れ、蒸着源に流す電流と蒸着時間で蒸着量を調整した。蒸着中の準備槽(Preparation chamber)[図 4.3]は $\sim 10^{10}$ Torr 程度である。

第4章参考文献

- [1] 木須孝幸、富樫格、辛埴、渡辺俊太郎 固体物理, **40**, 353 (2005).
- [2] 太田由一 東京大学新領域創成科学研究科 2011年度修士論文 (2011).
- [3] Y. H. Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 207602 (2011).
- [4] Y. Ishida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 077601 (2011).

第5章 測定結果と考察

5.1 Bi₂Te₃における2方向からのCD-ARPES

トポロジカル絶縁体の表面状態 (Topological Surface State: TSS) は円錐型の Dirac 分散を有することで特徴づけられる。理想的な Dirac 分散のフェルミ面は円形であるが、Bi₂Te₃ のそれは大きく歪み(warping)、雪片のような形状を持つ。フェルミ面が warping した結果、スピン構造も、理想的な構造から大きく歪み、 z 方向の成分を持つようになることが考えられている[1]。

本研究では、左右円偏光を用いた ARPES 測定を Bi₂Te₃ に対し行った。光電子強度の円2色性がスピンや軌道の対称性に敏感であることを利用して得られた TSS のスピン構造に関する知見を報告する。

5.1.1 Bi₂Te₃ のバンド分散と円2色性(circular dichroism : CD)

図 5.1(b) は ARPES によって得られた Γ -K 方向での Bi₂Te₃ のバンド分散である。横軸が角度 α 、縦軸が Fermi エネルギー E_F を基準とした結合エネルギーである。線形な分散が確認できるが、これが Bi₂Te₃ の TSS である。線形分散が交差する点である Dirac 点は $E = -320$ meV に位置する。Dirac 点以下の TSS のバンドが大きく湾曲しているが、これはバルクの価電子バンドが Dirac 点に接近する結果生じる。TSS の内側に、 E_F をよぎるバルク由来の伝導バンド (Bulk Conduction Band: BCB) があることもわかる。図 5.1(c1), (d1) は左円偏光と右円偏光を用いて観測されたバンド分散であり、図 5.1(c2), (d2) に、それぞれの $E = -200$ meV での MDC を抜き出して示す。光電子強度が左右非対称となることがわかる (スペクトルは横軸がエネルギー)。これら左右円偏光で得られたスペクトルを互いに引くことにより、図 5.1(e2)のような円2色性 (CD) が得られる。第4章では、アップスピンとダウンスピンに対して CD の符号が反転することを示した。Dirac 点近傍で期待される理想的なヘリカルスピン構造に対応した CD パターンが得られたことを強調しておく。

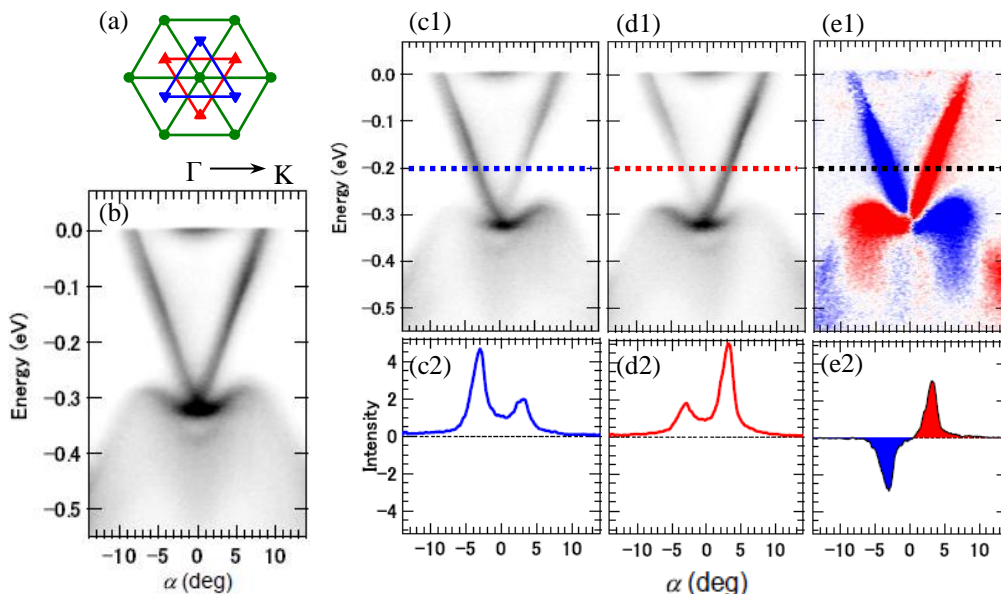


図 5.1 (a)サンプルの配置 (b)通常の ARPES, (c1)左円偏光による ARPES, (d1)右円偏光による ARPES, (e1)CD-ARPES によって得られた Bi_2Te_3 のバンド分散とそれぞれの $E = -200 \text{ meV}$ 上の MDC(c2), (d2), (e2)

5.1.2 等エネルギー面マップ

図 5.2(a),(e)は Bi_2Te_3 単結晶の測定配置図と Γ 点を通る運動量方向で観測したバンド分散である。 $\Gamma - \text{K}$ 方向での TSS のバンド分散は、Dirac 点より上のエネルギー位置では線形な分散となるが、 $\Gamma - \text{M}$ 方向では E_F に近づくにつれて反り返っていることがわかる。これは、 $\Gamma - \text{M}$ 方向に大きく張りだした BCB の影響を受けた結果であると考えられる。このバンドの反り返りの影響が $\alpha - \theta$ 面の等エネルギー面マップにも表れている。図 5.2(b)のマップと図 5.2(f)のマップを測定した際の試料の測定配置はそれぞれ図 5.2(a)と(e)に示してあり、緑の線によって各等エネルギー面のエネルギー位置を示す。Dirac 点近傍[図 5.1(b4) - (b5), (f4) - (f5)]では、分散が歪みのない Dirac 錐を有することを反映して、等エネルギー面が円形となる。一方、 E_F に近づくにつれてバンドが反り返ることを反映し、六角形そして雪片形状へと等エネルギー面が歪んでいく様子が確認できる。この等エネルギー面の形状の歪み("warping")は、 Bi_2Te_3 における TSS の大きな特徴の 1 つである。

第 4 章で説明したように、試料の測定配置を変化させた 2 種類の円 2 色性 ARPES パターン(「CD マップ」、または「CD パターン」)をお互いに足し合わせたり差し引いたりすることで、スピンの z 成分を反映する垂直入射の CD パターンと、スピンの面内成分を反映する水平入射の CD パターンに選り分けることができる。以下では、その解析結果を用いて議論する。

図 5.2(c),(g)にサンプルに対して光が垂直入射する条件を作り出した場合の、様々な結合エネルギーにおける CD マップを示す。また、等エネルギー面内の方位角 ϕ を図 5.2(c1), (g1) に示されているようにとる。この条件では、第4章で説明したように、スピンの z 成分を反映した CD パターンが期待される[(4.16)式]。図 5.2(a)に示す試料の測定配置では、図 5.2(c1) – (c3)で示されるような強い強度を持つ CD パターンが得られ、方位角 ϕ に沿って $\sin 3\phi$ の変調構造を有することが見て取れる。次に、図 5.2(a)の配置から試料を方位角方向に 90° 回転させた図 5.2(e)に示す試料配置のときの CD マップを図 5.2(g1) – (g3)に示す。図 5.2(c1) - (c3)を 90° 回転させたものに対応するパターンが得られていることがわかる。スピンの z 成分が $\cos 3\phi$ の変調構造を持つ場合の CD パターンが理論的に計算されているが[2]、これが本研究で得られたパターンとほぼ一致することを確認した。 $\sin 3\phi$ の変調構造が試料の回転に追従することも、スピンの z 成分と CD パターンとの直接的な関係を支持する。これらのことから、本研究で行った解析手法が妥当であり、また、得られた CD パターンがスピン構造の知見を得る上で有用であることが分かる。

一方、Dirac 点近傍[図 5.2(c4) - (c5), (g1) - (g3)]では、Dirac 点に近づくにつれて CD が消失している。これは、Dirac 点近傍の等エネルギー面は *warping* のない円形となり、スピンの z 成分を持たない理想的なヘリカルスピン構造を持つためであると考えられる。これも今回得られた CD パターンが(4.16)式を満たすことと矛盾しない。これらの、CD パターンが $\sin 3\phi$ の変調構造を持つこと、及び、Dirac 点に近づくにつれて CD が消失していく様子は、横軸を方位角、縦軸を結合エネルギーにとった図 5.2(d), (h)からもはっきりと確認することができる。

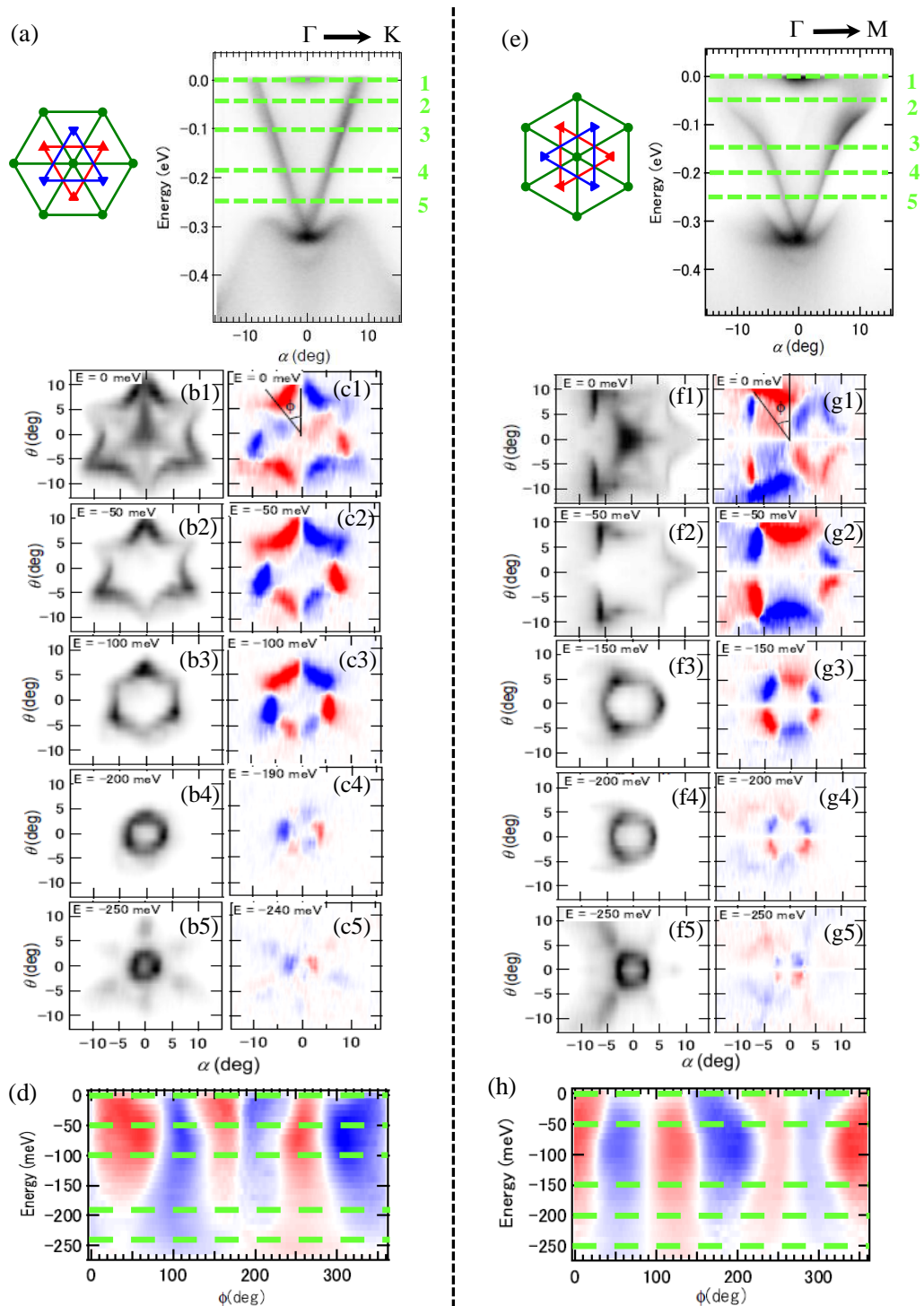


図 5.2 (a) Bi_2Te_3 の Γ -K 方向のバンド分散 (a)の配置での等エネルギー面 (b)ARPES マップと(c)CD マップ(各エネルギーは(a)の緑点線に対応) (e) Γ -M 方向のバンド分散 (e)の配置での等エネルギー面(f)ARPES マップと(g)CD マップ(各エネルギーは(e)の緑線に対応) (d), (h) (c1), (g1)に示してある方位角 ϕ に沿った CD パターンの変調構造

続いて、図 5.3(c),(g)にサンプルに対して光が水平入射する条件を作り出した場合の様々な結合エネルギーで得られる CD マップを示す。この条件では、第4章で説明したように、スピンの面内成分に起因する CD パターンが現れることが期待される [(4.17)式]。測定時のサンプルの配置をそれぞれ図 5.3(a)と図 5.3 (e)に示し、等エネルギー面を切り出したエネルギー位置は緑の点線で記す。

まず、Dirac 点近傍の CD マップ[図 5.3(c4) - (c5), (g4) - (g5)]に注目すると、等エネルギー面に沿ったスピンを持つヘリカルスピン構造を反映したと考えられる $\sin\phi$ の変調構造が見られる。図 5.3(c4) - (c5)と図 5.3 (g4) - (g5)を比べると、サンプルを方位角方向に 90° 回転させてもその CD パターンが回転前の結果と等しいことが分かる。これは、Dirac 点近傍の電子構造が面内方向の回転対称性を持つことを反映しており、 E_F 近傍で発達する z 成分が3回対称性を持つことと対比する。

一方、 E_F 近傍[図 5.3(c1) - (c2), (g1) - (g2)]に注目すると、その CD パターンは単純には理解できない複雑な変調構造を持つことがわかる。また、エネルギー位置 $E = -100 \sim -150$ meV の CD マップ[図 5.3(c3), (g3)]では CD が消失している。これらの、Dirac 点近傍での CD パターンがヘリカルスピン構造を反映した $\sin\phi$ の変調構造を持つことや、 E_F 近傍での CD パターンが複雑化すること、さらに、それらが切り替わるエネルギー位置で2色性が消失する様子は、横軸を方位角、縦軸を結合エネルギーにとった図 5.3(d), (h)からも確認することができる。

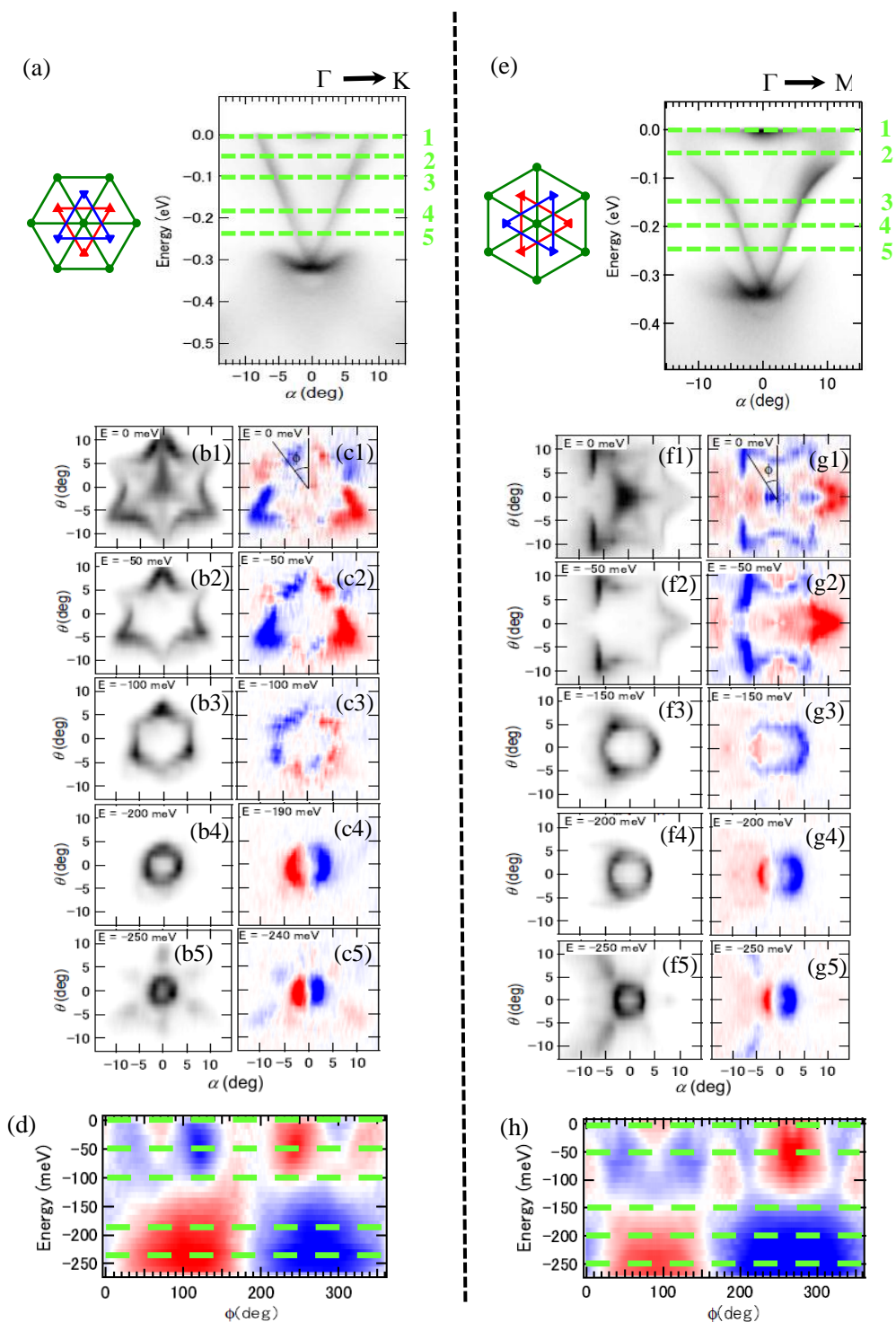


図 5.3 (a) Bi_2Te_3 の Γ -K 方向のバンド分散 (a)の配置での等エネルギー面 (b)ARPES マップと(c)CD マップ (各エネルギーは(a)の緑点線に対応) (e) Γ -M 方向のバンド分散 (e)の配置での等エネルギー面(f)ARPES マップと (g)CD マップ (各エネルギーは(e)の緑線に対応) (d), (h) (c1), (g1)に示してある方位角 ϕ に沿った CD パターンの変調構造

E_F 近傍で見られる複雑な CD パターンの起源を理解するため、図 5.4 に、図 5.3(c),(g)

の CD パターンを模式的に示す。 E_F 近傍での複雑な CD パターンは、雪片形状のフェルミ面を2つの三角形の組み合わせと見なすことで整理できる。図 5.3(c)の模式図である図 5.4(a)では、黒い点線(鏡面)に対して Dirac 点近傍と赤青の色の関係性が反転している三角形(分岐している左側)と、関係性が同じ三角形(分岐している右側)があることがわかる。また、図 5.3(g)の模式図である図 5.4(b)でも同様に、黒い点線(鏡面)に対して Dirac 点近傍と赤青の色の関係性が反転している三角形(分岐している左側)と、黒点線に対して赤青の色の関係性が同じ三角形(分岐している右側)があることがわかる。Dirac 点近傍とは色の関係性が反転することから、 E_F に接近すると伴に波動関数の対称性に変化が生じていることが考えられる。さらには、 E_F 近傍で強くなる warping が、スピンの z 成分を生じさせるだけではなく、その面内成分をも複雑化する可能性が示唆される。

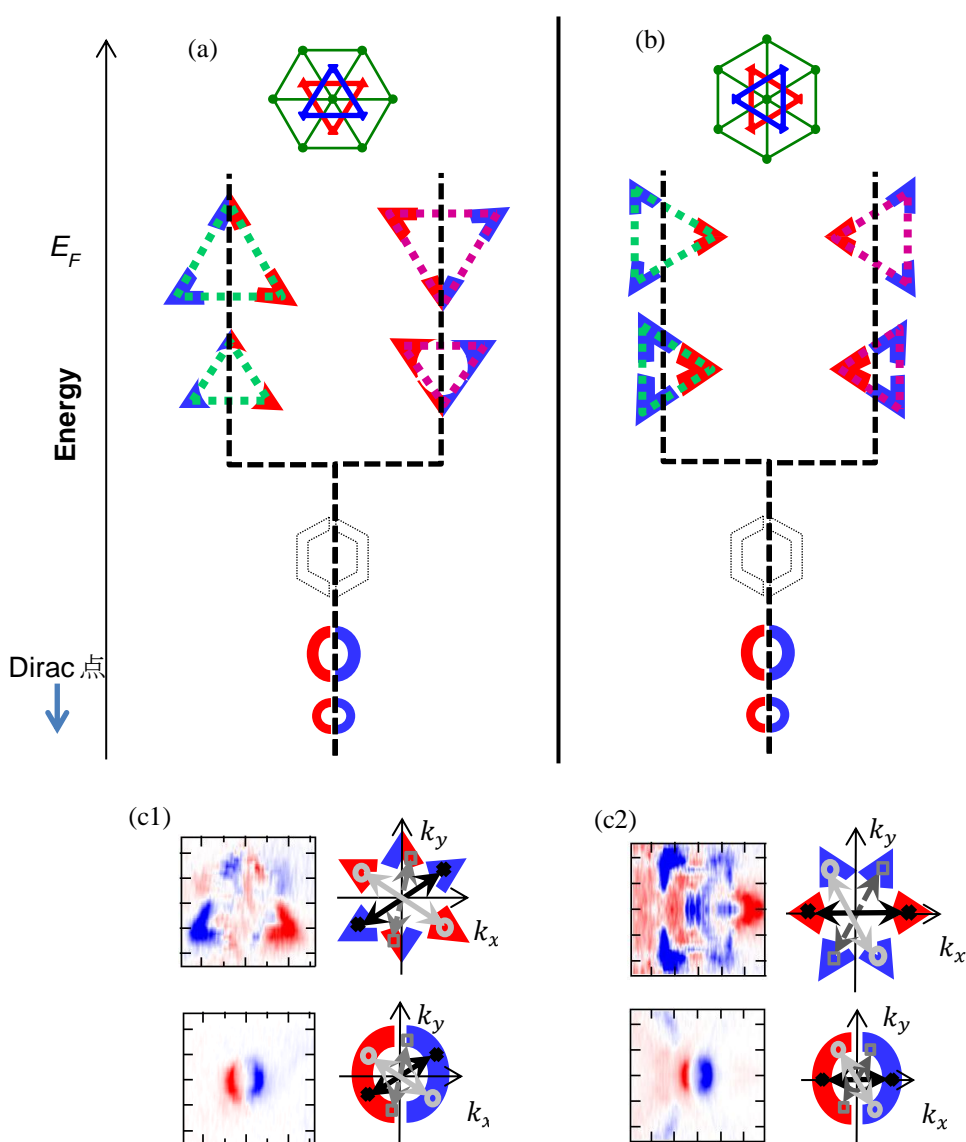


図 5.4 (a), (b)Dirac 点近傍と Fermi エネルギー近傍の黒い点線に対する色の切り替わりの関係性の模式図 (c)Dirac 点近傍と Fermi エネルギー近傍それぞれにおける波数 k と波数 $-k$ の CD の比較

Dirac 点近傍から E_F 近傍への変化として 3 次元性の獲得が考えられる。2 次元が保証される Dirac 点近傍では[図 5.5(a)], 3 次元の k 空間を考えると時間反転対称性の制約から $+\mathbf{k}$ と $-\mathbf{k}$ における電子のスピンは互いに反転する (図 5.5(a1)のオレンジと青の矢印の組)。また、電子のスピンは k_z に依存しないため (図 5.5(a1)の灰色の点線で結ばれたオレンジと青矢印)、図 5.5(a1)緑枠の面内の (k_x, k_y, k_0) 点と $(-k_x, -k_y, k_0)$ 点におけるスピンは逆向きとなる (ここで、 $k_z = k_0$ は ARPES の励起光(今の場合 $h\nu=7\text{eV}$)によって決まる定数である。)。したがって、ARPES で測定した電子のスピンの向きは図 5.5(a2)のように $+\mathbf{k}$ と $-\mathbf{k}$ で反転する。一方、3 次元的に伝搬する電子の場合でも[図 5.5(b)], 3 次元の k 空間を考えると時間反転対称性の制約から $+\mathbf{k}$ と $-\mathbf{k}$ における電子のスピンは逆向きとなる (図 5.5(a1)のオレンジと青の矢印の組)。しかし、 Bi_2Te_3 には結晶に鏡映対称性がないため、電子のスピンは k_z に依存し (図 5.5(b1)の灰色の点線で結ばれたオレンジと青矢印)、図 5.5(b1)緑枠の面内の (k_x, k_y, k_0) 点と $(-k_x, -k_y, k_0)$ 点においては電子のスピンは互いに反転していてもよいことになる。したがって、ARPES で測定した電子のスピンの向きは図 5.5(b2)のように $+\mathbf{k}$ と $-\mathbf{k}$ で反転しているとは限らない。

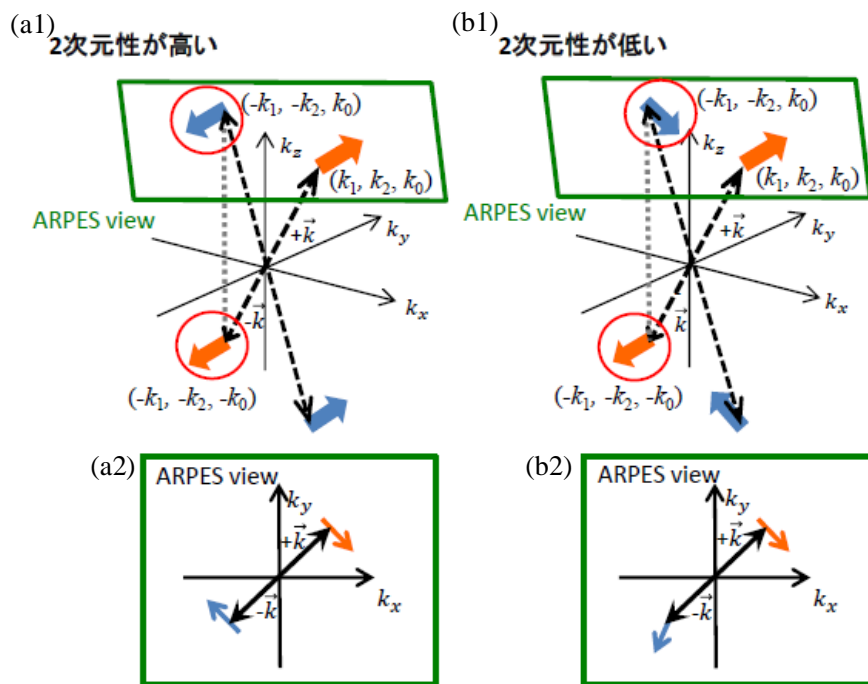


図 5.14 (a) 2 次元性が高い場合の k 空間での電子とスピンの関係 (a1) 3 次元 k 空間 (a2) ARPES で観測する 2 次元 k 空間 (b) 2 次元性が低い場合の k 空間での電子とスピンの関係 (b1) 3 次元 k 空間 (b2) ARPES で観測する 2 次元 k 空間

実際のデータの模式図である図 5.4(c1)を見ると、2 次元的に伝搬する電子で占有される Dirac 点近傍ではどの波数 $+\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_0)$ と波数 $-\mathbf{k} = (-k_x, -k_y, k_0)$ の組み合わせを見

でも円2色性の符号(色)が反転していることがわかる。図 5.4(c2)においても同様である。しかし、図 5.4(c1)の E_F 近傍ではどの波数 $+k$ と波数 $-k$ の組み合わせを見ても色が反転していない。図 5.4(c2)においても同様である。この結果は、 E_F 近傍を占有する電子が3次元的に伝搬することを反映していると考えられる。

E_F 近傍で3次元性が獲得されている様子は、通常の ARPES 強度マップからも確認することができる[図 5.6(a), (b)]。Dirac 点近傍[図 5.6(a3)-(a4), (b3)-(b4)]では ARPES 強度マップに色(光電子強度)の濃淡(強弱)は見られないが、 E_F 近傍[図 5.6(a1)-(a2), (b1)-(b2)]では対角同士で明確に異なる。もし E_F 近傍でも Dirac 点近傍と同じく2次元性が保たれていたなら、そこでの ARPES 強度マップは図 5.6(c1)のように、色の濃淡は現れないはずである。しかし、実際には図 5.6(c2)のように3回対称を満たす ARPES 強度パターンが得られる。これは、 E_F 近傍の状態の波動関数がよりバルク内部に侵入するためであると考えられる。

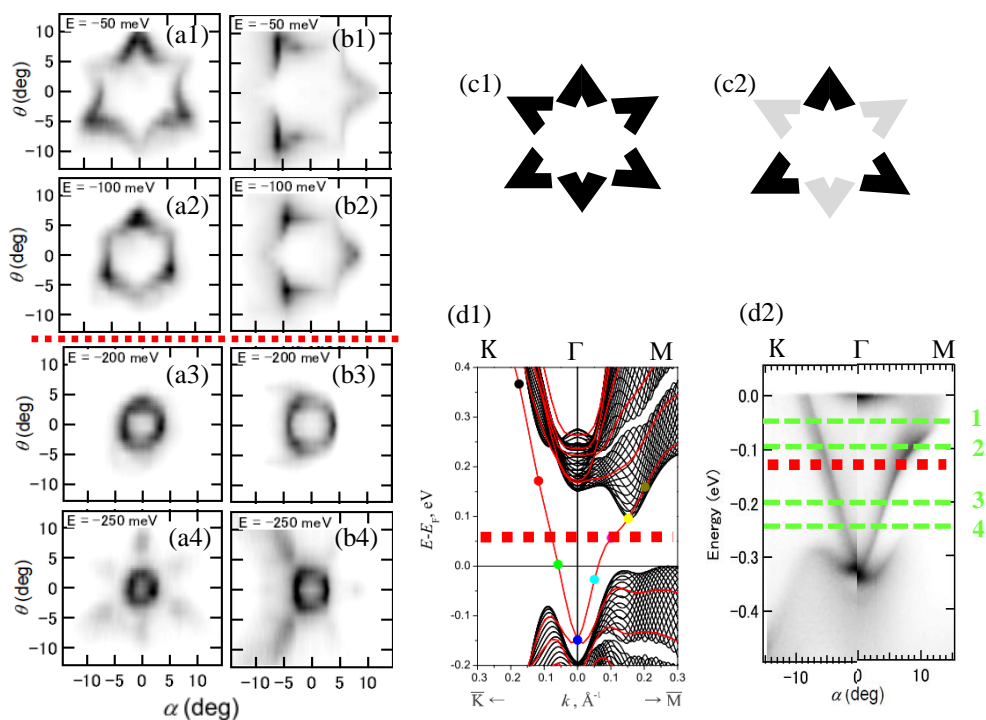


図 5.6 (a),(b) ARPES マッピング (各エネルギーは(d2)の緑の点線に対応) 2次元での対称性がある場合(c1)とない場合(c2)の ARPES マップの模式図 Bi_2Te_3 の第一原理計算によるバンド分散[2] (d1)と ARPES による Γ -K, Γ -M カットのバンド分散(d2) (赤い点線は warping が始まるエネルギーを示す)

さらに図5.6(a), (b), (d)を見ると、この色の濃淡は図中の赤い点線を越えて等エネルギー面がwarpingし始めると同時に現れていることがわかる。興味深いことに、そのエネルギー位置は表面状態とバルクの電子構造が混成し始めるエネルギー位置と一致している[図5.6(d1)]。このことから、表面状態とバルク状態が混成した結果、表面状態の波動関数の表面局在が弱まるとともに、等エネルギーにおけるwarpingが生じると考

えられる。

また、図 5.3(e), (h)を見ると warping が始まるエネルギー位置と CD シグナルが消失するエネルギー位置も一致している。したがって、面内のスピンもバルクとの相互作用によりヘリカルスピン構造が乱されていることが考えられる。実際に、面内のスピンの雪片形状の6つの頂点のうち3つの頂点で反転し渦を巻いていることが理論的な提案がなされている[2]。我々は、warping した雪片形状の等エネルギー面において、円2色性の符号が Dirac 点近傍のそれと関係性が反転する3つの頂点が存在することを見いだした[図 5.3(c1)-(c2), (g1)-(g2)]。この結果は、3つの頂点でスピンが反転し渦を巻くとする理論的な結果を支持する。

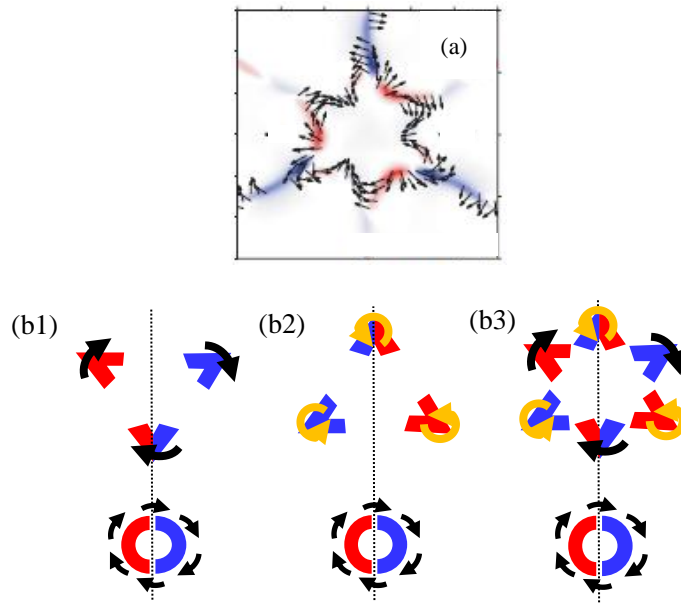


図 5.7 (a)計算で求められた面内スピン [2] (黒い矢印) (b)実験で得られた CD パターンの対称性に面内スピンの向きが反映されたと仮定した場合の模式図

5.2 時間変化する Bi_2Se_3 の表面における CD-ARPES

Bi_2Se_3 を真空中に放置すると、残留ガスが表面に吸着したり、Se 欠陥が移動したりすることで、その劈開表面にキャリアが容易にドーピングされること、またそれに伴い、2次元電子ガス(2DEG)が発達することが知られている[3]。これは、比較的安定した表面を持つ Bi_2Te_3 とは異なる Bi_2Se_3 の大きな特徴である。本説では、劈開後に時間と共に変化する Bi_2Se_3 の TSS を CD-ARPES を用いて研究した結果を報告する。

5.2.1 Bi₂Se₃のバンド分散と円二色性 (CD)

図 5.8(b) は ARPES によって得られた、 $\Gamma - K$ 方向での Bi₂Se₃ のバンド分散を示す。横軸が角度 α 、縦軸が Fermi エネルギー E_F を基準とする結合エネルギーである。Bi₂Te₃ における ARPES の結果と同様に TSS が確認できる。Dirac 点は $E = -275$ meV の位置にある。TSS の内側に、BCB がうっすらと確認でき、これが E_F をよぎっていることもわかる。BCB の底は $E = -60$ meV 程度である。図 5.7(c1), (d1) は左円偏光と右円偏光で得られたバンド分散で、図 5.8(c2), (d2) はそれぞれ図 5.8(c1), (d1) 中 $E = -180$ meV 上の MDC を示す。非対称なスペクトルが得られていることがわかる。これら左右円偏光で得られたスペクトルをそれぞれ差し引くことにより、図 5.8(e1), (e2) のような CD-ARPES が得られる。第4章では、アップスピンとダウンスピンに対して CD の符号が反転することを示した。Dirac 点近傍で期待される理想的なヘリカルスピン構造に対応した CD パターンが得られたことを強調しておく。

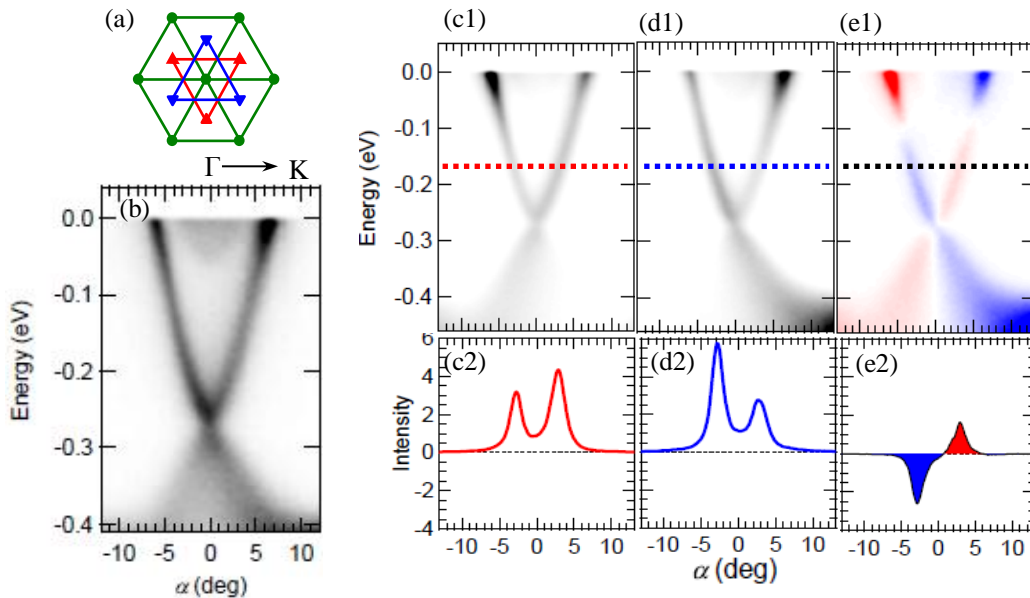


図 5.8 (a)サンプルの配置 (b)通常の ARPES, (c1)左円偏光による ARPES, (d1)右円偏光による ARPES, (e1)CD-ARPES によって得られた Bi₂Se₃ のバンド分散とそれぞれの $E = -180$ meV 上の MDC (c2), (d2), (e2)

5.2.2 Bi₂Se₃のバンド分散の時間変化

図 5.9(a1) - (a5)に $\Gamma - K$ 方向における Bi₂Se₃ のバンド分散の劈開後の時間変化を示す。すでに報告されているように[4]、劈開後、時間が経つと清浄表面にガスが吸着するなどして表面がドーピングされることによって Dirac 点が高結合エネルギー側へシフトして

いく様子が観測できた。これに伴い、BCB も E_F をよぎり占有側に観測される。さらに時間が経つと、Dirac cone の内側に放物線状のバンド(quantum well state : QWS) が現れ[図 5.9(a4), (a5)]、それが Rashba 分裂する様子[図 5.9(a5)]も観測できた。これらは半導体(Bi_2Se_3 を含む)では一般的に起こるバンドベンディング効果に起因するものと考えられる。つまり、表面にポテンシャル勾配が誘起され、そこに 2 次元電子ガス(2DEG)が閉じ込められるのである。大きな Rashba 分裂が生じることから、表面に急峻な勾配ポテンシャルが誘起されていることが考えられ、これが表面のドーパされた TSS の大きな特徴である。

このように時間変化する表面状態を CD-ARPES を用いて観測すると、時間の経過と共に様々な CD パターンが得られることが明らかとなった[図 5.9(b1) – (b5)]。劈開直後の表面では[図 5.9(b1)]、 Γ 点($\alpha = 0$)を挟んでライン、及び Dirac 点のエネルギーを挟んだラインで CD パターンがそれぞれ反転している。これは、理想的なヘリカルスピン構造を TSS が有する場合に期待される CD パターンである。少し時間が経ち、Dirac 点がシフトするにつれて E_F 近傍で CD パターンが変化していることがわかる[図 5.9(b2), (b3)]。この変化は BCB が E_F 以下に現れたことが原因だと考えられる。なぜなら、BCB の底と CD パターンが切り替わるエネルギー位置が一致し[図 5.9(a3), (b3)]、BCB と E_F 近傍の TSS は同じ CD パターンを持っているからである[図 5.9(b3)]。したがって、表面とバルクの電子状態が混成した結果を反映する CD の切り替わりであると考えられる。さらに、図 5.9(b4)を見ると、2つの QWS[図 5.9(a4)]は互いに反転した CD パターンを持つことがわかる。これは量子井戸ポテンシャル中の2つの異なった状態の波動関数が直交している事実を反映した結果であると考えられる。今回得られた結果で最も注目すべきことは、表面がドーパされると共に初めは Dirac 点近傍から CD シグナルが消失し[図 5.9(b4)]、その後 TSS のバンド全体の CD シグナルが消失していくことである[図 5.9(b5)]。劈開直後に左右円偏光で測定した MDC は TSS のバンド全体で非対称がはっきりしているが[図 5.9(c1)]、ドーパされた表面を左右円偏光で測定した MDC はほとんど重なっていることからそのことがはっきりとわかる。後で詳しく説明するが、この結果は、CD パターンの符号の切り替わり(ノード)が $\alpha=0$ だけでなく、 $\theta=0$ においても生じることを意味する。

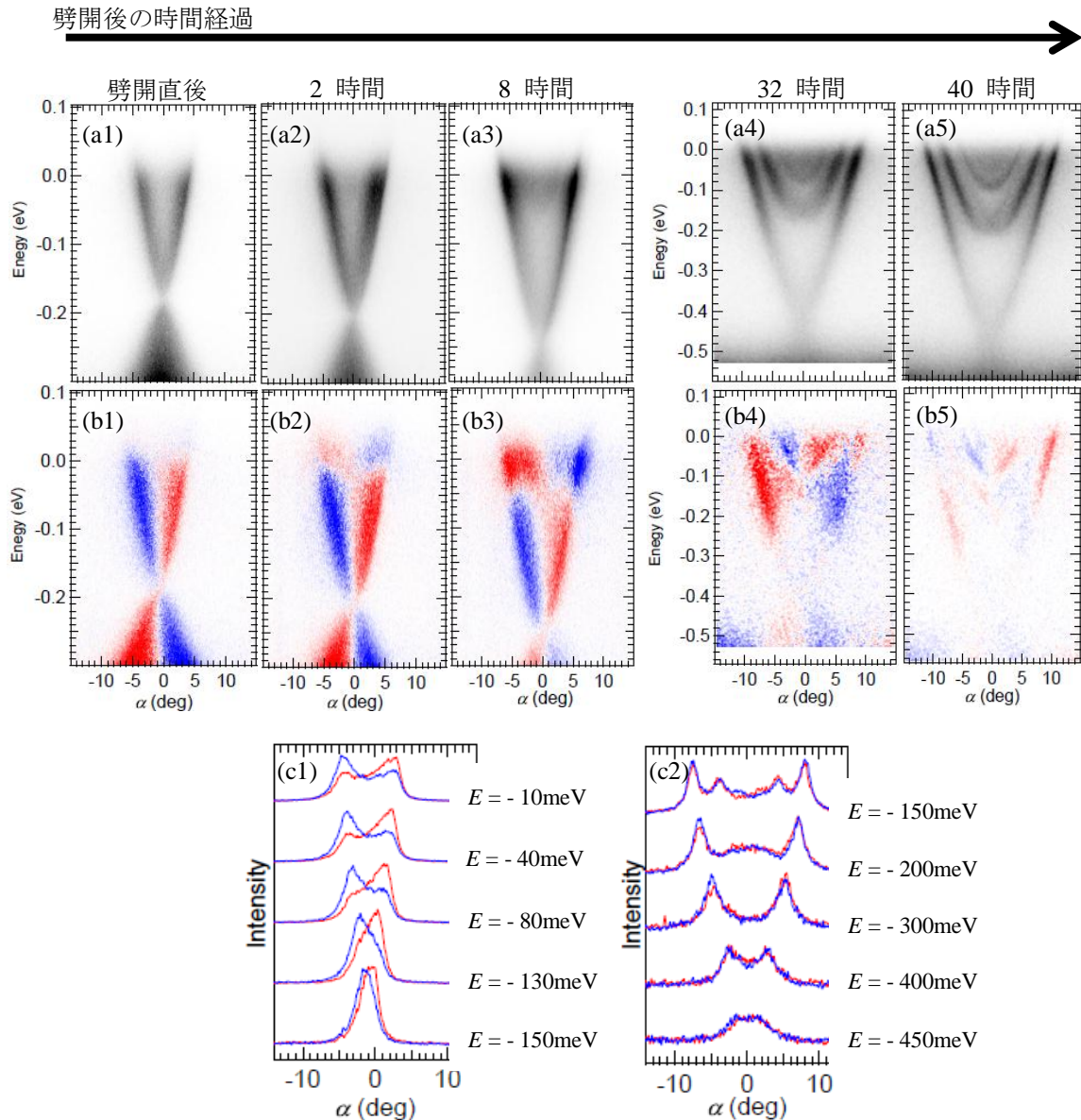


図 5.9 劈開後の各時間における Bi_2Se_3 のバンド分散の(a) ARPES と(b)CD-ARPES (c1)劈開直後と(c2)ドーピングされた TSS の左右円偏光で得られた MDC

5.2.3 等エネルギー面マップ

ノードの有無は、 $\alpha - \theta$ 方向で見る CD マップから容易に判別ができる。図 5.10 に、様々なエネルギー (図 5.10(a),(d)の緑の点線) での結果を示す。左側には劈開後あまりドーピングされていない表面から得られた結果[図 5.10(c)]を、また右側にはよくドーピングされた表面から得られた結果[図 5.10(f)]を示す。等エネルギー面内の方位角 ϕ は、図 5.10(c1), (f1) に示してあるように取る。

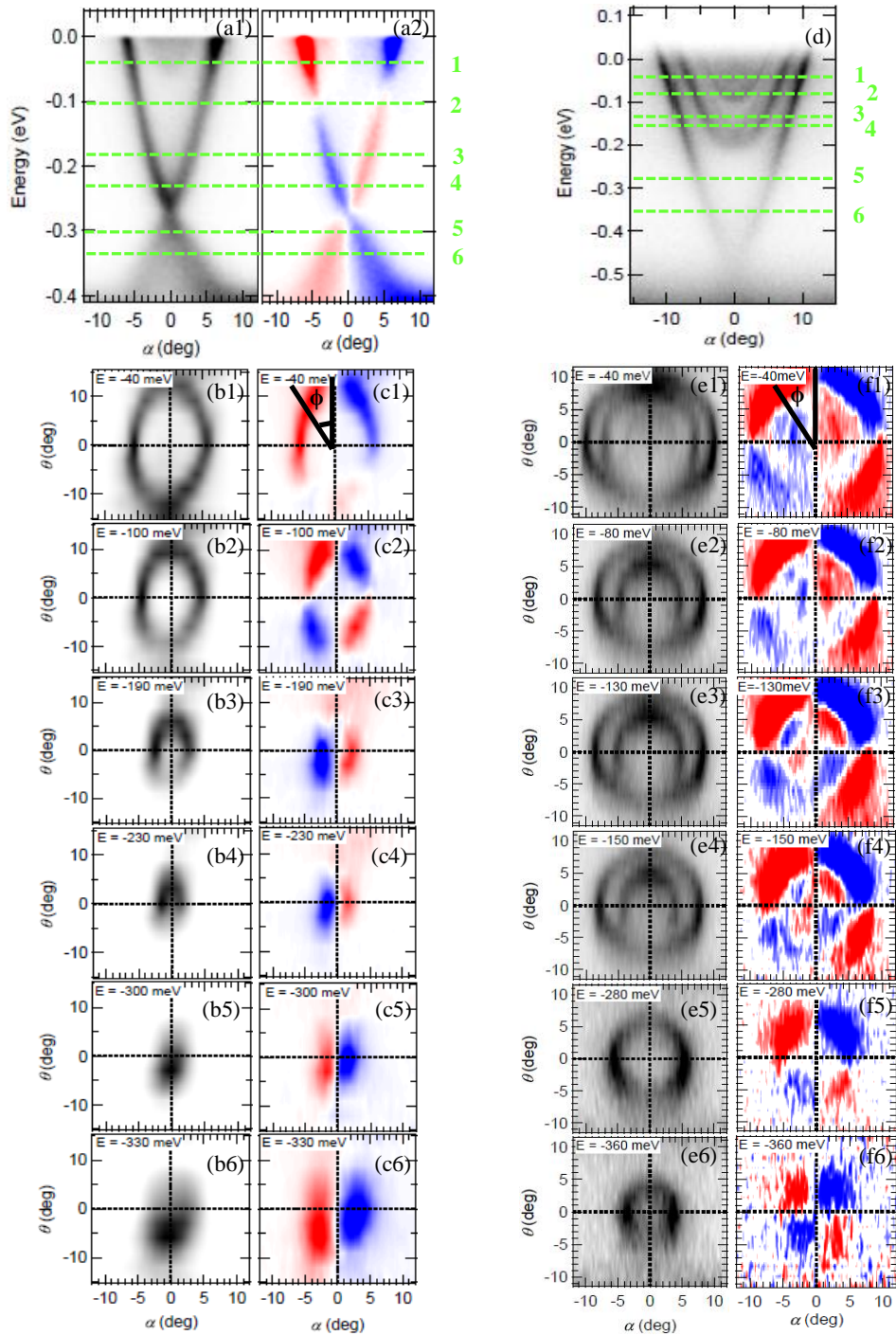


図 5.10 (a1)あまりドーピングされていない TSS のバンド分散と(a2)CD バンド分散 (b) α - θ 面の ARPES マップと(c)CD-ARPES マップ。各エネルギーは(a1),(a2)の緑線に対応。 (d) よくドーピングされた TSS のバンド分散 (e) α - θ 面の ARPES マップと(f)CD-ARPES マップ。各エネルギーは(d)の緑線に対応。

あまりドーピングされていない TSS[図 5.10(c)]では CD パターンにヘリカルスピン構造を反映した $\sin\phi$ の変調構造が得られる。一方、時間が経ちよくドーピングされた TSS[図

5.10(f)では全く違った結果が得られた。 $\alpha = 0$ のラインにCDが消失するノードが入るだけでなく、 $\theta = 0$ にもノードが入り、CDパターンに $\sin 2\phi$ の変調構造が生じる。似たようなCDパターンはあまりドーピングされていないTSSにおいても観測されている[図5.10(c2)]。しかし、これは前述したように、BCBの底のエネルギー位置でTSSのCDパターンが切り替わる要請から生じた構造である。一方、よくドーピングされたTSSではどの等エネルギー面においても同様に、 $\sin 2\phi$ の変調構造がみられる。図5.11に、試料を方位方向に 90° 回して測定した結果を示すが、試料を回す前のCDパターンとの変化が見られない。これは、 Bi_2Te_3 における E_F 近傍のCDパターンが、スピン構造を反映して試料の方位方向への回転に追従する振る舞いとは異なる。このことから、時間が経ち安定化した Bi_2Se_3 の表面から観察されるCDは、スピン意外の要因に支配されているものと考えられる。

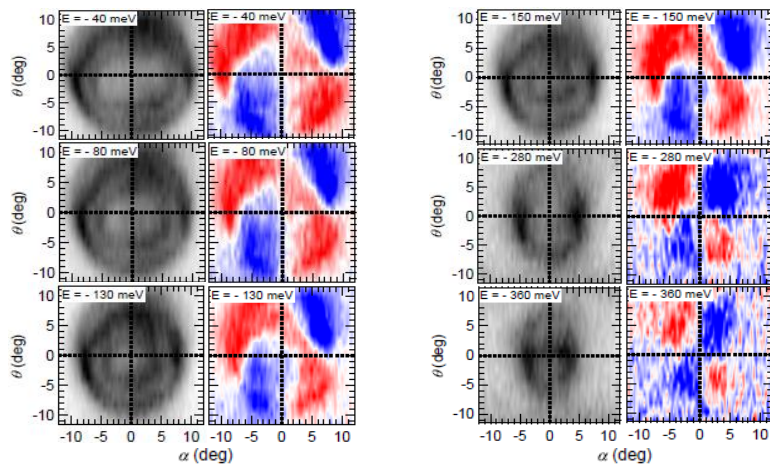


図 5.11 サンプルを 90° 回転させたときの ARPES マップと CD-ARPES マップ

CDパターンへノードが出現する要因は、第4章で説明したように、実験配置の対称性から理解することができる。正面から見る実験配置を図5.12(a)に示すが、光が試料に入射し光電子が飛び出すまでの一連の事象が、左円偏光と右円偏光を用いた場合を比べたとき、図中に配置する鏡映面(front view mirror plane)に対してお互いに鏡写しの関係になっていることが分かる。この状況では、 $\alpha = 0$ 方向に飛び出す光電子の強度は円偏光の向きによらず等しくなるはずであり、CDは生じない。つまり、等エネルギー方向に見るCDマップ上の $\alpha = 0$ のライン上に強度ゼロのノードが観測される。実際に、表面の状態に関わらず、我々のデータすべてにおいて $\alpha = 0$ 方向にノードが見られる。一方、 $\theta = 0$ 方向に観測されるノードの起源は自明ではない。側面から見る実験配置を図5.12(b)に示すが、仮に光がアナライザーと同じ方向から入射されていたならば、正面から見る実験配置とほぼ等価となり、図中に配置する鏡映面(side view mirror plane)を堺として左円偏光と右円偏光を用いた実験が鏡写しとなり、 $\theta = 0$ 方向にもノードの出現が予想される。しかし、実際には光がアナライザーに対し傾き(45°)を持って試料に入射するため、鏡映面に対し鏡写しとはならず、ノードの出現は期待

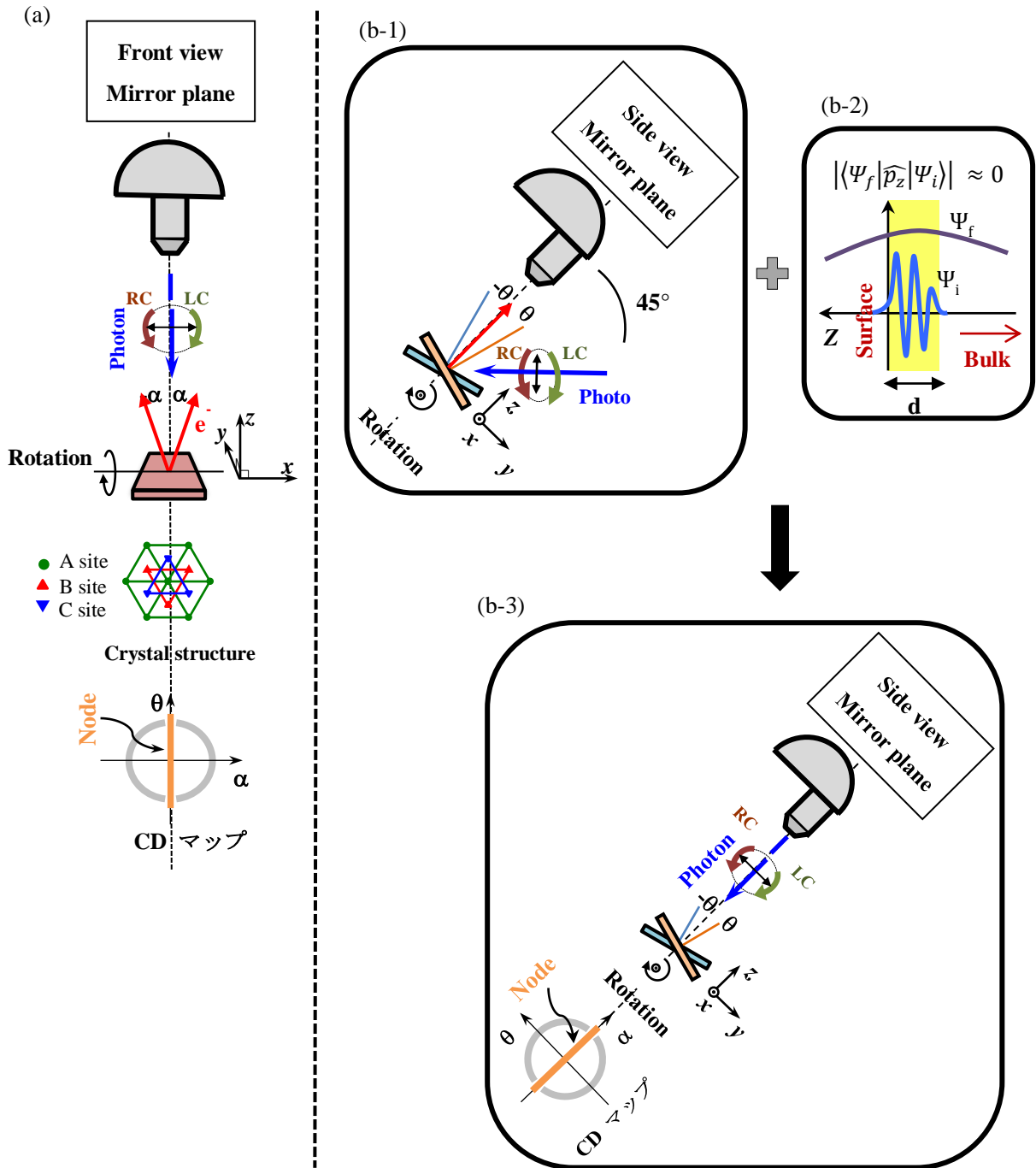


図 5.12 (a) 鏡映面を正中線上から見た場合の実験系の模式図 (b1) 鏡映面を側面から見た場合の実験系の模式図 (b2) $\theta = 0$ にノードが入る条件 (b3) (b2)の条件を満たした場合に実現する実験系

できない。しかし、以上の考察から、電場の z 成分からの光電子放出強度(マトリックス要素)が無視できる状況[図 5.12(b2)]が生じさえすれば、側面から見る実験配置が正面からのそれとほぼ等価[図 5.12(b3)]となり、 $\alpha = 0$ 方向だけではなく $\theta = 0$ 方

向にもノードが生じてよいことになる。その結果、 $\theta = 0$ のラインにノードが現れ、CD パターンが $\sin 2\phi$ の変調構造を持つようになる。図 5.12(b2) の条件は、第 4 章で説明したように電子が結晶表面により局在することで満たされる[6]。これは、劈開後に時間が経ちよくドーピングされた表面において発達する QWS を調べることで確認できる。図 5.10(f1) – (f4) で示す CD マップにおいて、Dirac 錐の内側に、QWS 由来の CD パターンが見られる。より高結合エネルギー側まで張り出す量子数が $n = 1$ に対応する QWS の CD パターン[図 5.10(f3), (f4)、図 5.13(b)]には $\alpha = 0$ だけでなく $\theta = 0$ においてもライン上にノードがあり、 $\sin 2\phi$ の変調構造を持つ。一方、低結合エネルギー側の量子数 $n = 2$ の QWS では、CD マップ[図 5.10(f1), (f2)、図 5.13(b)]においては、 $\theta = 0$ にノードが見られず、 $\sin\phi$ の変調構造となっている。図 5.13(c) にバンドベンディング効果により表面に局在する QWS の波動関数を模式的に示すが、量子数 $n = 1$ の QWS は量子数 $n = 2$ の QWS に比べ結晶表面により強く局在している。このことから、CD パターンにおいて $\theta = 0$ に生じるノードの有無が、結晶表面へ電子が局在する程度によって決定づけられていると考えられる。劈開直後には見られない CD マップにおける $\theta = 0$ でのノードが、表面がドーピングされることに伴い生じることから、時間とともに発達する勾配ポテンシャルにより TSS がさらに結晶表面へと局在することが考えられる。

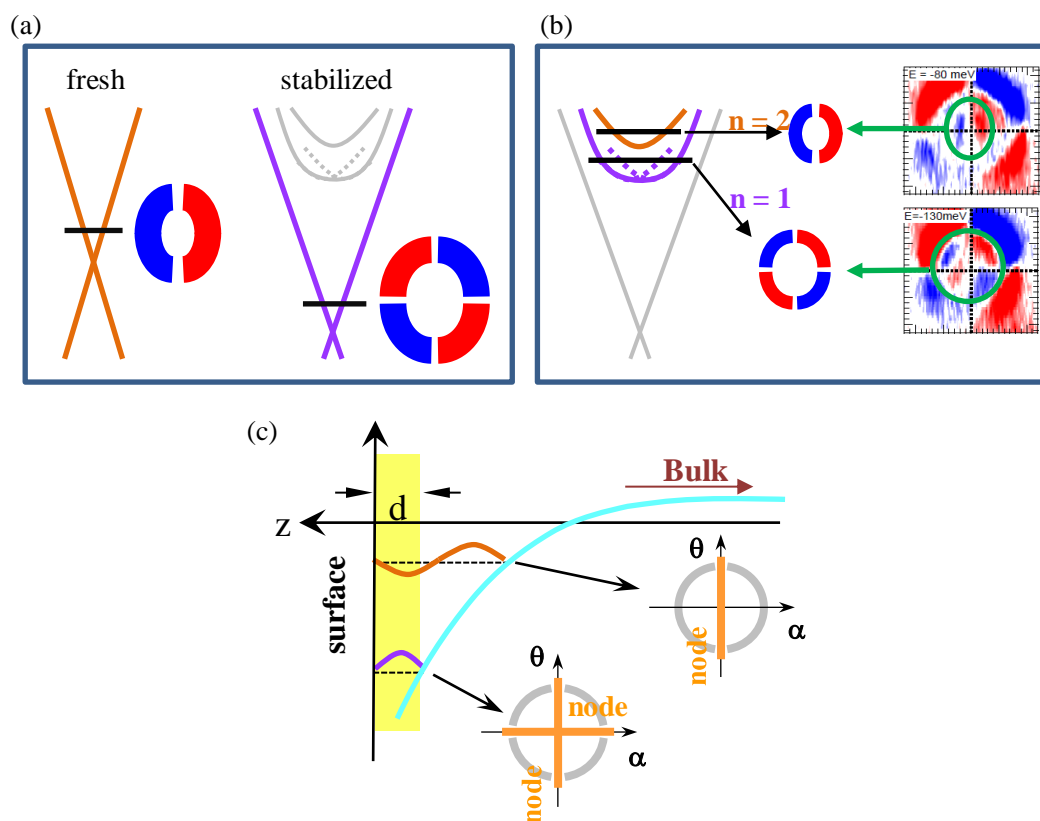


図 5.13 (a)劈開直後と安定化した TSS におけるバンド分散と Dirac 点近傍の CD パターンの模式図 (b)QWS のバンド分散と CD パターンの模式図 (c)バンドベンディング効果による波動関数の局在の度合いを示した模式図

ここで、CD パターンにおいて $\theta = 0$ にノードが生じる上での必要となる図 5.12(b2) に示す条件を満たすために、波動関数がどの程度結晶表面に局在すべきかを考察する。図 5.12(b2)の条件を満たすには、波動関数の始状態が終状態の de Broglie 波長 λ より短い d の厚み以内に閉じ込められている必要がある。本研究では、光源に 7 eV のレーザーを用いているので、光電子の最大運動エネルギー(E_{kin})は仕事関数($W=4.33\text{eV}$)を差し引いた $E_{kin} = 2.67\text{ eV}$ となる。de Broglie 波長は

$$\lambda \approx 12.5/\sqrt{E_{kin}} \quad (5.1)$$

で求められるので $\lambda \approx 7.6\text{ \AA}$ が得られる。つまり、図 5.12(b2)の条件を満たすためには $d < 7.6\text{ \AA}$ となる必要がある。TSS の波動関数は約 3QL (29 \AA)の厚みを持って表面から固体内へ広がっていることが理論的に示されているが[6]、劈開表面がドーピングされ、強いバンドベンディング効果の影響を受けた結果として、最表面から 1QL (= 9.6 \AA)以内に局在することを我々の結果は示唆している。

最後に、波動関数の表面への局在具合が CD パターンの変化として観測できた本研究の結果は、低エネルギー光源($h\nu=7\text{eV}$)を励起光に用いたことに依存することを指摘しておく。(5.1)式から、光源のエネルギーが大きくなると終状態の de Broglie 波長 λ が短くなり、図 5.12(b2)の条件を満たす条件が限られてくる。例えば、良く使用されるフォトンエネルギーである 20 eV ~ 30 eV の光源の場合、 $\lambda \approx 2.4 \sim 3.1\text{ \AA}$ となり、図 5.12(b2)の条件を満たすためには $d < 3.1\text{ \AA}$ まで電子が表面に局在する必要がある。実際にこのような光源を用いた CD-ARPES の結果[7]からは、確かに電子の局在具合を反映するような CD パターンの変化が観測されない。

5.2.4 直線偏光による ARPES

時間経過に伴う Bi_2Se_3 の表面状態の変化は直線偏光による ARPES の結果にも現れている。S 偏光と P 偏光による ARPES の結果を図 5.14 に示す。あまりドーピングされていない TSS では、正中線に沿ってどちらかの偏光で完全に光電子強度が消失することはない[図 5.14(b), (c)]。一方、よくドーピングされた TSS では、P 偏光による等エネルギー面マップにおいて正中線に沿って光電子強度が消失している[図 5.14(e)]ことがわかる。

前者は、スピントリップする光電効果が起きていることを示唆する[8]。すなわち、(4.4), (4.5)式のように Rashba 項が入った演算子による光電子放出を考えることの妥当性が支持される。一方、後者は、スピントリップしない光電効果が支配的になっていることを反映している可能性がある。すなわち、通常の変換則のようにスピン演算子を含まない形の光電効果が支配的となり、スピン自由度を考慮しない通常の変換則が成り立っている可能性がある。

これにより、時間とともに光電効果のメカニズムが変わる可能性も考えられ、今後より詳細な研究が必要である。

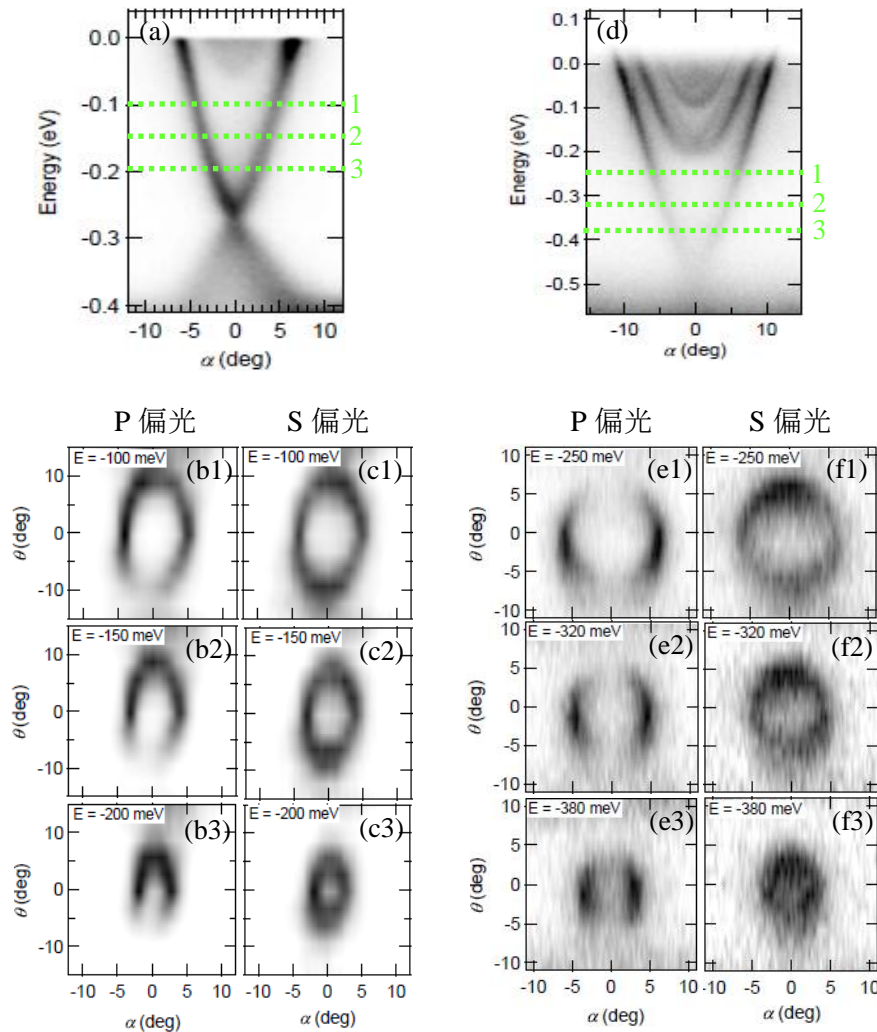


図 5.14 あまりドーピングされていない TSS における(a)通常の ARPES による分散 (b)P 偏光による等エネルギー面マップ (c)S 偏光による等エネルギー面マップ。よくドーピングされた TSS における(d)通常の ARPES による分散 (e)P 偏光による等エネルギー面マップ (f)S 偏光による等エネルギー面マップ。緑の点線が各エネルギー位置に対応。

5.3 カリウム蒸着した Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 の表面状態の比較

トポロジカル絶縁体の表面にガスの吸着により表面電荷が溜まると、その表面にはポテンシャル勾配が形成され、蓄積した 2次元電子ガス (two-dimensional electron gas: 2DEG) が量子化される。 Bi_2Se_3 においては特にその発達が顕著であり、量子化され

た2次元電子ガスに Rashba 分裂が生じることが報告されている[9]。このように変化する表面状態を理解し、それがトポロジカル金属状態へ与える影響を調べることは重要である。我々は Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 にカリウムを蒸着することで、それらの表面のキャリア量を制御した。これにより、 Bi_2Se_3 だけではなく、報告例のない Bi_2Te_3 においても明瞭な Rashba 分裂が 2DEG に生じることを見いだした。以下では、同程度までキャリアを調節した Bi_2Te_3 および Bi_2Se_3 の表面を比較した結果を報告する。

5.3.1 カリウム蒸着した Bi_2Se_3 の表面電子状態

図 5.15 にカリウム蒸着した Bi_2Se_3 における ARPES の結果を示す。図 5.15(a) がカリウム蒸着をする前で、図 5.15(b1) がカリウム蒸着後に対応する。前節で示した、ガスの吸着による結果と同じように、カリウム蒸着によって Dirac 点が高結合エネルギー側へとシフトしていることがわかる。また、2DEG が量子化されたバンドが2本存在し、 $n = 1$ のバンドは Rashba 分裂していることがはっきりと見て取れる。図 5.15(b2) に図 5.15(b1) 中の赤枠内を拡大しているが、量子数 $n = 1$ 及び 2 に対応するバンドをスペクトルのピーク位置からそれぞれ見積もり、緑と青の「+」印で示している。赤い矢印は Rashba 分裂の幅を示し、分裂したバンドが Fermi エネルギーをよぎる波数を k_{Fn} 、エネルギー分裂幅を ΔE_{Rn} とすると、 $n = 1$ のバンドにおける分裂幅は $k_{F1} = -0.074 \text{ \AA}^{-1}$ において $\Delta E_{R1} = 95 \text{ meV}$ と見積もられる。図 5.15(c) は Dirac 点を通る $k = 0$ 上の EDC である。Dirac 点は $E_{D.P.} = -433 \text{ meV}$ のエネルギー位置にあり、2DEG における量子数が $n = 1$ のバンドの底は $E_{b1} = -172 \text{ meV}$ 、 $n = 1$ 及び 2 のバンドのエネルギー間隔幅は $\Delta E_{1,2} = 89 \text{ meV}$ と見積もられる。また、自由電子と 2DEG バンドの有効質量の比 $\frac{m^*}{m_e}$ は 0.16 と見積もることができる。これらの結果を表 5.1 にまとめてある。

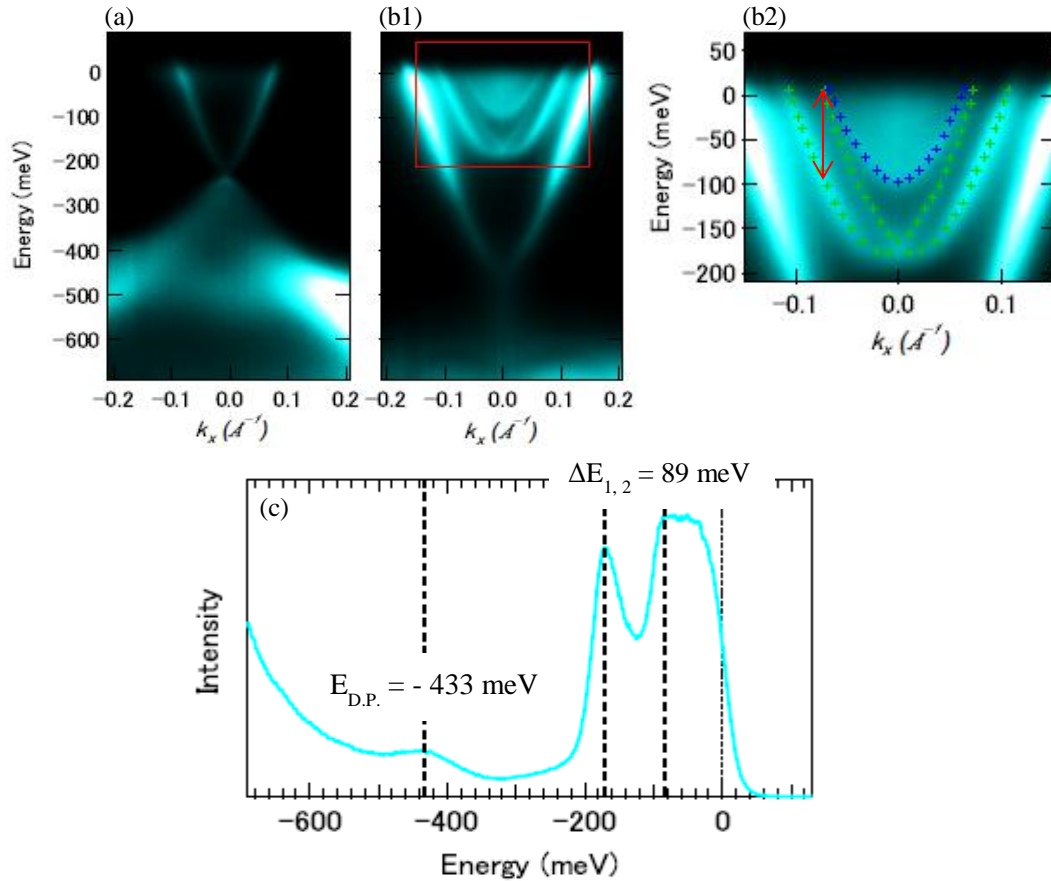


図 5.15 カリウム蒸着前(a)とカリウム蒸着後(b)の Bi_2Se_3 のバンド分散 (b2) (b1)の赤枠内の 2DEG が量子化されたバンド。 $n=1$ のバンドを緑+で、 $n=2$ のバンドを青+でプロットしてある。赤い矢印が Rashba 分裂幅を示す。(c) $k=0$ における EDC スペクトル

5.3.2 カリウム蒸着した Bi_2Te_3 の表面電子状

図 5.16 にカリウム蒸着した Bi_2Te_3 における ARPES の結果を示す。図 5.16(a)がカリウムを蒸着する前、図 5.16(b1)がカリウム蒸着後の結果である。 Bi_2Se_3 の結果と同じように、 Bi_2Te_3 においても、カリウムを蒸着することで Dirac 点が高結合エネルギー側へとシフトしていることがわかる。しかし、 Bi_2Se_3 とは違い、2DEG が量子化されたバンドが 3 本存在する。さらに $n=1$ のバンドだけでなく、 $n=2$ のバンドも Rashba 分裂していることがわかる。今まで、 Bi_2Te_3 の表面に形成された 2DEG において Rashba 分裂が生じることを報告した例がなかった。我々の結果は、トポロジカル絶縁体によらない共通の現象として、表面に量子化した 2DEG が形成され、そこへ Rashba 分裂が生じることを示唆する。図 5.16(b2)に図(b1)中の赤枠内を拡大しているが、量子数 $n=1$ 及び 2 に対応するバンドをスペクトルのピーク位置からそれぞれ見積もり、緑

と青の「+」印で示している。また、赤い矢印は Rashba 分裂のエネルギー幅を示し、量子数が $n = 1$ のバンドでは $k_{F1} = -0.074 \text{ \AA}^{-1}$ において $\Delta E_{R1} = 80 \text{ meV}$ と見積もられ、 $n = 2$ では $k_{F2} = -0.049 \text{ \AA}^{-1}$ において $\Delta E_{R2} = 28 \text{ meV}$ と見積もられる。図 5.16(c)は Dirac 点を通る、 $k = 0$ 上の EDC を示す。Dirac 点は $E_{D.P.} = -435 \text{ meV}$ のエネルギー位置にあり、2DEG における量子数が $n = 1$ のバンドの底は $E_{b1} = -145 \text{ meV}$ 、 $n=1$ 及び 2 のバンド間隔は $\Delta E_{1,2} = 90 \text{ meV}$ 、 $n = 2$ 及び 3 のバンド間隔は $\Delta E_{2,3} = 40 \text{ meV}$ と見積もられる。また、自由電子と 2DEG バンドの有効質量の比 $\frac{m^*}{m_e}$ は 0.23 と見積もることができる。これらの結果を表 5.1 にまとめている。

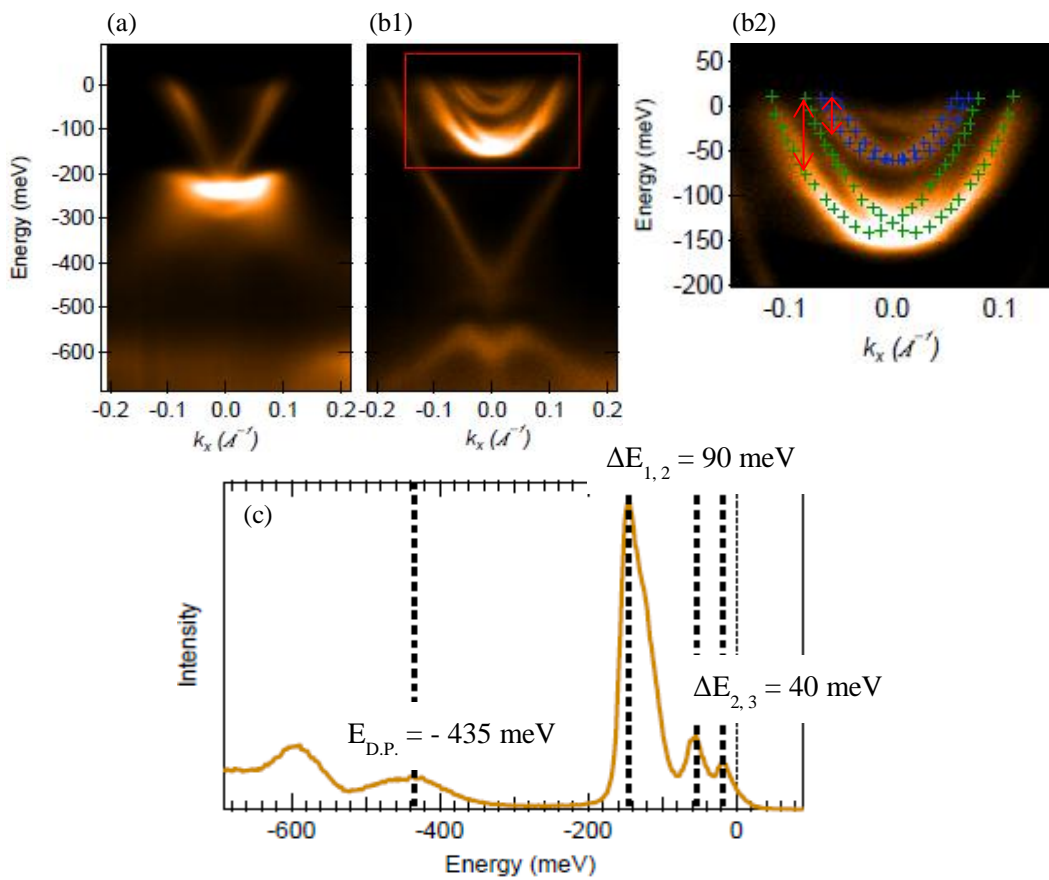


図 5.16 カリウム蒸着前(a)とカリウム蒸着後(b)の Bi_2Te_3 のバンド分散 (b2) (b1)の赤枠内の 2DEG が量子化されたバンド。 $n = 1$ のバンドを緑+で、 $n = 2$ のバンドを青+でプロットしてある。赤い矢印が Rashba 分裂幅を示す。(c) $k = 0$ における EDC スペクトル

5.3.3 Bi₂Se₃ と Bi₂Te₃ の表面状態の比較

表 5.1 に ARPES 実験で得られた結果をまとめる。

カリウムを蒸着した Bi₂Se₃ と Bi₂Te₃ の両方で Dirac 点がほぼ同じエネルギー位置にあるため、Bi₂Se₃ と Bi₂Te₃ の表面のキャリアを同程度に調整できていると考えてよい。

表 5.1 カリウム蒸着した Bi₂Se₃ と Bi₂Te₃ における ARPES で得られた結果

	Bi ₂ Se ₃	Bi ₂ Te ₃
$E_{D.P.}$	- 435 meV	- 433 meV
E_{b1}	-172 meV	- 145 meV
量子化された バンドの数	2つ	3つ
$\Delta E_{1,2}$	89 meV	90 meV
$\Delta E_{2,3}$	-	40 meV
m^* / m_e	0.16	0.23
$ k_{F1} $	0.074 Å ⁻¹	0.074 Å ⁻¹
$ k_{F2} $	なし	0.049 Å ⁻¹
ΔE_{R1}	95 meV	80 meV
ΔE_{R2}	0 meV	28 meV

ここでは、量子化された 2DEG によるバンドに注目することで、Bi₂Se₃ 及び Bi₂Te₃ の表面に形成された電子の閉じ込めポテンシャルを比較してみる。その表面に形成されたポテンシャルは一般に曲線で表現されるが、その勾配は量子化されたバンドのエネルギー間隔幅から見積もることができる。量子数 n を持つバンドのエネルギーを E_n とすると、 E_n は

$$E_n \sim \left(\frac{\hbar^2}{2m^*}\right)^{1/3} \left[\left(\frac{3\pi}{2}\right)\left(n - \frac{1}{4}\right)eF\right]^{2/3} \\ \sim 9 \times 10^{-7} \left(\frac{m_e}{m^*}\right)^{1/3} \left(n - \frac{1}{4}\right)^{2/3} F^{2/3} \quad (5.1)$$

で表される[10,11]。 F が勾配ポテンシャルの傾きである。この式と表 5.1 に示す実験的に見積もった値を用いて、Bi₂Se₃ と Bi₂Te₃ の表面に発達した勾配ポテンシャルの傾き F を求める。 $n = 1$ と $n = 2$ のバンド間の傾きはそれぞれ、 $F_{Se1,2} = 2.5 \times 10^7$ V/m, $F_{Te1,2} = 3.0 \times 10^7$ V/m となり、表面に誘起される勾配ポテンシャルの傾きは Bi₂Te₃ の方が2割大きいということになる。Bi₂Te₃ では、 $n = 3$ のバンドが見られたため、 $F_{Te2,3}$ を見積もることができ、その値は $F_{Te2,3} = 1.2 \times 10^7$ V/m となる。 $F_{Te2,3} > F_{Te1,2}$ は、勾配ポテンシャルが曲線を描くことから理解できる。

Bi₂Se₃ では、Bi₂Te₃ とは異なり、 $n=3$ のバンドが観測されない。 $F_{Se1,2}$ を用いて(5.1)

式より $\Delta E_{2,3}$ を過大評価しても $\Delta E_{2,3} = 72 \text{ meV}$ となるため、もし $n=3$ のバンドが存在するのであれば占有側に観測されるはずである。この考察から、我々のデータは、 Bi_2Se_3 においては $n=3$ のバンドが形成されないことを示す。 Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 で見られる $n=3$ を持つバンドの有無における差異は、図 5.17 で模式的に比較してあるように、BCB から表面へと形成される勾配ポテンシャルのエネルギー的な幅(または深さ)の違いとして理解できる。 Bi_2Te_3 では、BCB が E_F 以上のエネルギーに位置しており、占有側まで大きく張り出す深い井戸型ポテンシャルによって、 $n=1,2$ 及び 3 までの量子化が実現する。一方、 Bi_2Se_3 では、BCB が E_F 以下に位置し、そこから表面に向けて形成される井戸型ポテンシャルは浅く、 $n=1$, 及び 2 までの 2 つの量子化状態までしか占有されない。図 5.15(c)に、 Bi_2Se_3 における $k=0$ の EDC を抜き出してあるが、 $n=2$ のバンドより低結合エネルギー側に幅の広いスペクトル強度が見られる。これが、勾配ポテンシャルの影響を受けつつも $n=3$ として表面に量子化されずに伝導する電子密度を反映している。図 5.16(c)で示す Bi_2Te_3 の EDC において、 $n=3$ のバンドに由来する鋭いピークが観測されることは対照的であることを強調しておく。

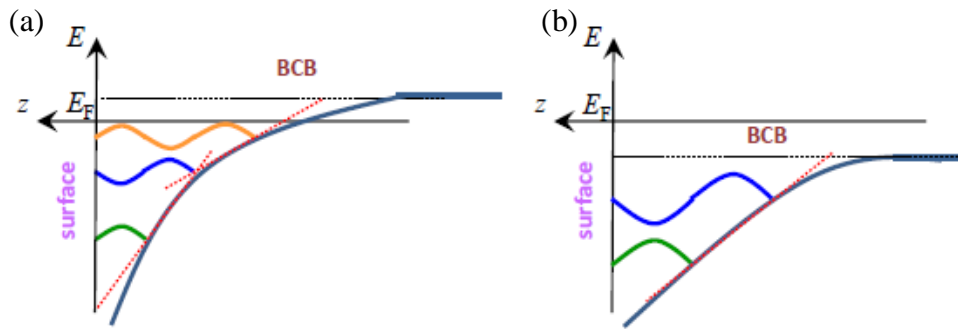


図 5.17 (a) Bi_2Te_3 と (b) Bi_2Se_3 の表面に誘起される勾配ポテンシャル模式図
赤点線は計算によって求められた曲線の傾き

次に、 Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 の Rashba 分裂に注目する。スピン軌道相互作用により Rashba 分裂が起こっている場合、その分裂幅は Rashba 効果の強さを表す Rashba パラメータ α_R を用いて

$$\Delta E_R = 2\alpha_R |k| \quad (5.2)$$

で表される[12]。(5.2)式を用いて Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 の Rashba パラメータ α_R を求めると、 $n=1$ のバンドではそれぞれ、 $\alpha_R = 0.64 \text{ eV\AA}$ 及び $\alpha_R = 0.54 \text{ eV\AA}$ となり、 $n=2$ のバンドではそれぞれ $\alpha_R = 0 \text{ eV\AA}$ 及び $\alpha_R = 0.29 \text{ eV\AA}$ となる。表 5.2 に今回得られた Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 の勾配ポテンシャルの傾きと Rashba パラメータをまとめる。

表 5.2 Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 の勾配ポテンシャルの傾きと Rashba パラメータ

	Bi_2Se_3	Bi_2Te_3
$F_{1,2}$	$2.5 \times 10^7 \text{ V/m}$	$3.0 \times 10^7 \text{ V/m}$
α_{R1}	0.64 eV\AA	0.54 eV\AA
$F_{2,3}$	—	$1.0 \times 10^7 \text{ V/m}$
α_{R2}	0 eV\AA	0.29 eV\AA

ここからは、計算で得られた Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 の Rashba パラメータの大きさについて議論する。Rashba パラメータが、表面に形成された勾配ポテンシャルの傾きの大きさによって決定されるという提案がある[12]。我々の結果は、勾配ポテンシャルの傾きが Bi_2Te_3 の方が大きいにも関わらず、 $n=1$ のバンドにおける Rashba パラメータは Bi_2Se_3 の方が大きいことを示し、この提案とは相容れない。しかし、勾配ポテンシャルの詳細な形状が、式(5.1)では示されないような、 $n=1$ と $n=2$ のバンド間で劇的に変化する可能性も考えられる。 $n=1$ のバンド付近での勾配ポテンシャルの傾きが Bi_2Se_3 で特に急峻になっていると考えるとこのモデルでも説明することができる。

一方、Nagano らによって、Rashba 分裂が BCB から表面に向けて勾配を持つポテンシャルに起因するのではなく、結晶の最表面原子層と真空の間で生じている急峻なポテンシャル勾配[図 5.17]に起因することが指摘された[13]。これにより、実験から求められた金の Rashba パラメータをよく再現されている。Nagano らによると Rashba パラメータの大きさは、(5.3)式とよく整合する。

$$\alpha_R \propto \int \frac{\partial V}{\partial z} |\Psi|^2 d\tau \quad (5.3)$$

(5.3)式は、Rashba パラメータの大きさがスピン軌道相互作用に加えて、(1)最表面の原子の重さ、(2) 表面原子核周辺への表面波動関数の集中、(3)表面波動関数の表面垂直方向の非対称性の大きさ、に依存することを意味する[図 5.18]。 Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 を比べたとき、 $n=1$ での Rashba パラメータは前者が大きく、一方、 $n=2$ では逆に後者で大きくなる。 $n=1$ と $n=2$ での変化で、Rashba パラメータが Bi_2Se_3 に対し Bi_2Te_3 で大きくなる要因としては(2)が重要であると

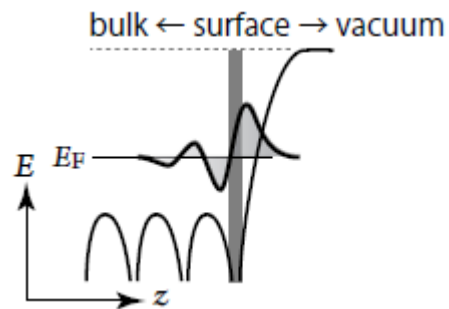


図 5.18 Nagano らにより提案された Rashba パラメータのモデル[14]

考えられる。(1)の条件である最表面原子となる Se と Te の質量は Te の方が大きい、 $n=1$ と $n=2$ での差を生む理由とはなり得ない。(3)も同様に、Bi と混成する Se と Te の p 軌道は異なるが、その非対称性が $n=1$ と $n=2$ の間で劇的に変化することは期待できない。一方、(2)の条件は、実験事実を説明する要因となりうる。なぜなら、BCB から表面に向けて成長する勾配ポテンシャルは表面原子核周辺へ表面波動関数を集中させる効果は $n=1$ と $n=2$ の間で変化しても良く、その形状が Rashba 分裂の大き

さに重要な役割を担うことが期待されるためである。

最後に、電子を表面に閉じ込める原因としての別の提案を紹介する。トポロジカル絶縁体の 2DEG の出現と Rashba 分裂を、表面に吸着した分子が第 1QL と第 2QL の間に入り込み、その間隔が開き井戸型ポテンシャルが形成されることが原因だとする提案もなされている[15]。第 1QL と第 2QL の間の広がりをも 10%~50% の場合を仮定して Bi_2Te_3 の有効質量と Rashba パラメータの値が計算されているが、第 1QL と第 2QL の間が本来より 30% 広がった場合に、 Bi_2Te_3 の有効質量と Rashba パラメータの値が $\frac{m^*}{m_e} = 0.23$ 、 $\alpha_R = 0.52 \text{ eV\AA}$ と見積もられており、今回の実験値とよく一致する。しかし、第 1QL と第 2QL の間が本来より 30% 広がっているという仮定は、 Bi_2Te_3 の第 1QL と第 2QL の間は広がっても ~1% 程度であるという実験事実とはかけ離れている[15]。 Bi_2Te_3 の比較をする上で、 Bi_2Se_3 における同様の実験値が必要であるが、まだその報告は無い。

以上のことから、トポロジカル絶縁体の表面に誘起される 2DEG や量子化されたバンドの Rashba 分裂における Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 で見られる差異の要因を正しく理解するためには、さらなる研究が必要である。

5.4 超伝導体 $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Bi_2Se_3 に Cu をドーピングした $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($x > 0.12$) では $T_c = 3.8\text{K}$ 以下で超伝導が誘起されるため[16]、トポロジカル超伝導として期待されている。トポロジカル超伝導の特徴はそのギャップ中に Majorana 準粒子が存在することである。Majorana 準粒子は量子コンピュータの量子ビットになると期待されているが、その存在は未だ確認されておらず、その粒子の存在を証明する研究が盛んに行われている。今回、我々は $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($T_c = 3.5\text{K}$) の超伝導ギャップと Majorana 状態の直接観測を目的として研究を行った。BCS 型超伝導を仮定した場合の $T_c = 3.5\text{K}$ におけるギャップサイズは $\Delta E = 0.6 \text{ meV}$ であるが、そのような微細なギャップ構造でも、高分解能を有する我々の装置で十分に測定が可能である。

5.4.1 ギャップ測定

$\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の TSS のバンドが Fermi エネルギー E_F をよぎる波数 k_F において、 $T_c = 3.5\text{K}$ 以下の温度を含む $T = 1.5\text{K}$, 5K , 10K , 及び 15K で E_F 近傍のスペクトルエッジを詳細に観測した。その結果を図 5.19(a) に示す。すべての温度において TSS のバンドのエッジが E_F 上の 1 点で交わっており、ギャップを観測することはできなかつ

た。ギャップを測定できなかつた要因としては、劈開直後に最表面に Cu が析出する等で不均一となることが考えられる。

我々は、ギャップ構造とは別の微細な構造を見いだした。 $T = 1.5\text{K} (< T_c)$ のデータ[図 5.19(b3)]を詳しく見ると $E = -3\text{ meV}$ 付近にはっきりと peak-dip-hump 構造が確認できる。一方、 $T = 5\text{K} (> T_c)$ [図 5.19(b2)]では $E = -3\text{ meV}$ 付近の peak-dip-hump 構造は抑制されていることがわかる。また、Cu をドーピングしていない Bi_2Se_3 においても $T = 1.5\text{K} (< T_c)$ で同様の測定を行ったが peak-dip-hump 構造は確認できない[図 5.19(c2)]。さらに、Cu をドーピングしていない Bi_2Se_3 の表面を残留ガスでドーピングし、BCB の底を $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ と同程度のエネルギー位置まで下げた状態においても $T = 1.5\text{K} (< T_c)$ で同様の測定を行ったが、やはり peak-dip-hump 構造は確認できなかった[図 5.19(d2)]。peak-dip-hump 構造は、電子が何らかのモードと強くカップリングしていることを示唆する。バルク由来のバンドを占有側へドーピングした Bi_2Se_3 の表面からは peak-dip-hump 構造が確認できない[図 5.19(d2)]ことから、 $E = -3\text{ meV}$ 付近で見られるこの構造は、表面-バルクバンド間での散乱を伴うモードカップリングではなく、バルクから表面への超伝導の近接効果によりモードカップリングが強められたものとして解釈できる。

3 meV のモードとしては2つの起源が考えられる。1つは表面フォノンの光学モードである。 Bi_2Se_3 の表面フォノンにおいて、強い電子-フォノンカップリングを意味する”Kohn anomaly”が確認されており[18]、その最小エネルギーがちょうど約 3 meV である。もう1つは Bi_2Se_3 の表面において理論的に提案されているスピンプラズモンである[19]。スピンプラズモンは表面プラズモンの1つで、スピン波を伴っている。これはヘリカル金属中で励起され、トポロジカル絶縁体の表面電子状態と結合する可能性は十分にある。提唱されているその最大エネルギーは 2.2 meV であり、peak-dip-hump 構造が見られるエネルギー(3 meV)とほぼ一致する。

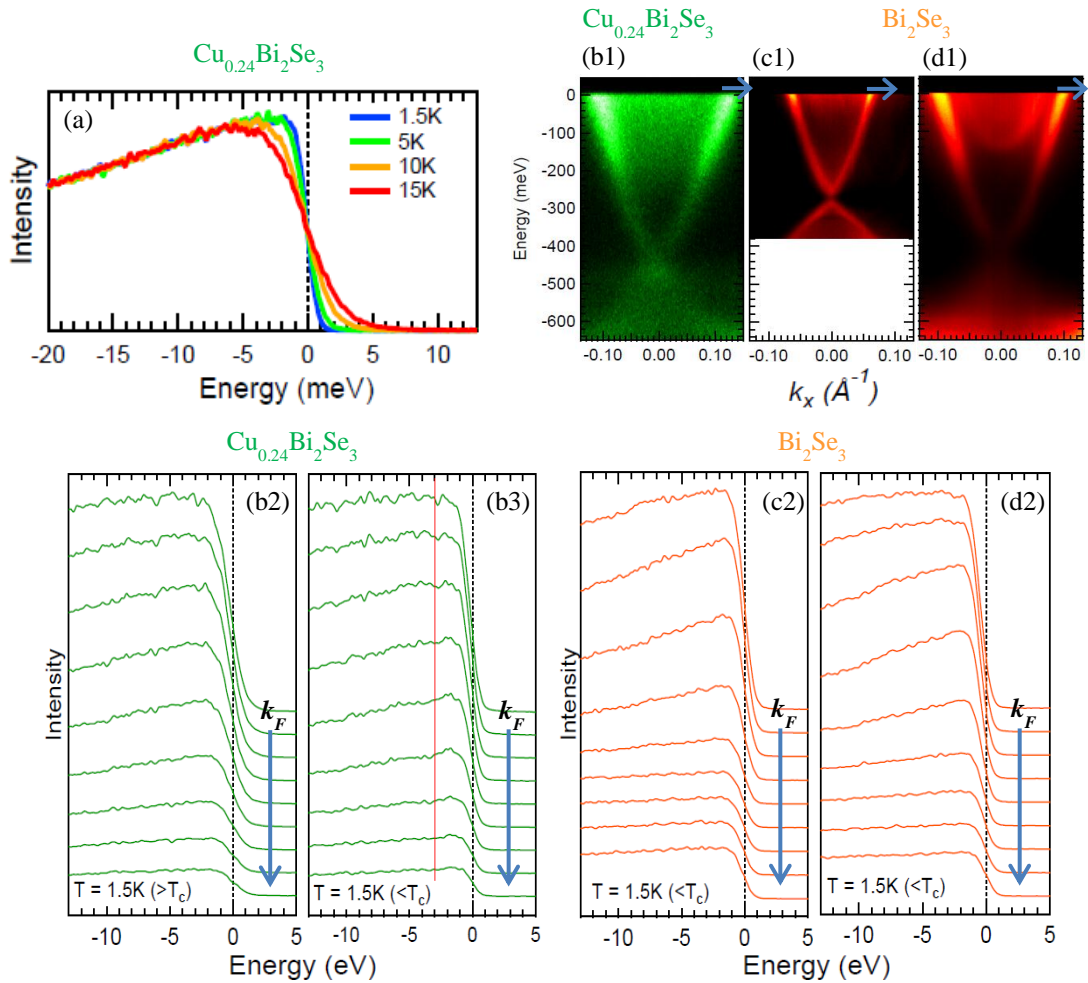


図 5.19 (a) $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の k_F における EDC スペクトル (b1) $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、(c1)劈開直後の表面における Bi_2Se_3 、(d1)安定化した表面における Bi_2Se_3 のバンド分散 $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の k_F 近傍の EDC (b2) T_c 以上(b3) T_c 以下 Bi_2Se_3 の k_F 近傍の EDC (c2)劈開直後の表面 (d2)安定化した表面

第5章参考文献

- [1] Liang Fu Phys. Rev. B **103** 266801 (2009).
- [2] H. Mirhoseini and J. Henk Phys. Rev. Lett. **109** 036803 (2012).
- [3] Y. H. Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 207602 (2011)
- [4] Z. - H. Zhu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 186405 (2011).
- [5] Y. Ishida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 077601 (2011).
- [6] W. Zhang *et al.*, New J. Phys. **12**, 065013 (2010).
- [7] M.S. Bahramy *et al.*, Nature comm. **3**, 1159 (2012).
- [8] C. -H. Park and S. G. Louie Phys. Rev. Lett. **109**, 097601 (2012).

- [9] Z.-H. Chu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 186405 (2011).
- [10] K. Ueno *et al.*, Nature Mater. **7**, 855 (2008).
- [11] A. F. Santander – Syro *et al.*, Nature **469**, 189 (2011).
- [12] P. D. C. King *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 096802 (2011).
- [13] M. Nagano *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **21**, 064239 (2009).
- [14] T. Aruga *et al.*, JPSJ. **52**, 577 (2009).
- [15] M. G. Vergniory *et al.*, JETP LETTERS **95**, 4 (2012).
- [16] N. Fukui *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 115426 (2012).
- [17] Y. S. Hor *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057001 (2010).
- [18] X. Zhu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 186102 (2011).
- [19] S. Raghu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 116401 (2010).

第6章 総括

本研究では、トポロジカル絶縁体の表面状態の2次元性やヘリカルスピン構造、トポロジカル超伝導体の表面状態の直接観測を目的として、トポロジカル絶縁体である Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 、超伝導体である $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ にレーザー励起角度分解光電子分光 (ARPES) を行った。以下に本研究の結果をまとめる。

1. Bi_2Te_3 における2方向からの CD-ARPES

Bi_2Te_3 における CD-ARPES からは、表面状態とバルク状態が混成した結果、2次元性を失うとともにフェルミ面が warping することと、その結果スピンの z 成分を持つだけでなく面内成分でもヘリカルスピン構造が乱されていることが分かった。スピンの面内成分で得られた結果は、3つの頂点でスピンの反転し渦を巻くとする理論的な結果を支持する。

2. 時間変化する Bi_2Se_3 の表面状態における CD-ARPES

時間変化する Bi_2Se_3 における CD-ARPES からは、本来は 3QL の厚みを持っている Bi_2Se_3 の表面状態の波動関数が、バンドベンディング効果により 1QL 以内の表面に局在していく様子を観測することができた。

3. カリウム蒸着した Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 の表面状態における ARPES

カリウム蒸着した Bi_2Se_3 と Bi_2Te_3 における ARPES からは、 Bi_2Se_3 の表面では報告されていた Rashba 分裂を、 Bi_2Te_3 の表面においても観測することができた。また、トポロジカル絶縁体に誘起される 2DEG の Rashba 分裂の大きさが、表面バンドベンディングの勾配だけでなく、波動関数の空間的な形状や表面近傍 QL 層間隔など複数の要因に依存することを議論した。

4. $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 超伝導体における超伝導ギャップと Majorana 状態の観測

超伝導体である $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ における ARPES では、目的であった超伝導ギャップと Majorana 状態の直接観測は達成できなかったが、未だ観測されていなかった $E = -3 \text{ meV}$ に超伝導状態のバルクと表面状態の近接効果に起因する peak-dip-hump 構造を観測することができた。これは $E = -3 \text{ meV}$ のエネルギー位置にトポロジカル絶縁体特有の何らかのモードカップリングが存在することを示している。

トポロジカル絶縁体の表面状態は工学的な応用が期待されている物質であるが、その表面状態を研究する上で ARPES は強力な手段であることがわかった。今後もトポロジカル絶縁体特有の性質が明らかになることを期待する。

謝辞

本研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻、東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センター辛研究室のもとに行われました。

辛埴教授には、世界最高性能の装置を使うことができ、研究に打ち込める環境を提供して頂きました。また、学会に参加する機会も与えて頂き、貴重な経験を積むことができました。大変感謝しています。修士の2年間、とても充実した時間を過ごせたのは、日々研究に打ち込める環境作りにご尽力されている先生のおかげです。心よりお礼申し上げます。

本研究室の近藤猛特任研究員には、光電子分光についてその原理や実験の仕方だけでなく、実験に必要なツールを作るために必要な旋盤やフライス盤の使い方も1から教えて頂きました。また、実験の方針決定や実験データの解析手法とその解釈や物理的意味、学会発表準備や本論文の添削など、様々なことに関して丁寧にご指導していただきました。いくら感謝しても感謝し尽せません。氏から多くを学ぶことができ、成長できたと思っています。尊敬すると共に、深くお礼申し上げます。

大阪大学産業科学研究所安藤研究室の安藤陽一教授、瀬川耕司准教授、佐々木聡助教授、Markus Kriener 博士には、 $\text{Cu}_{0.24}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 の試料提供をして頂きました。また、試料の劈開のアドバイスや結果の解釈についての議論にも応じてくださいました。この研究を行えたのも、良質の試料を提供してくださった先生方のおかげです。ありがとうございました。

理化学研究所交差相関物性科学研究グループの十倉好紀教授、交差相関物質研究チームの田口康二郎博士、吉川明子氏には、 Bi_2Se_3 の試料提供をして頂きました。試料を作ることの出来ない私にとって、良い試料が頂けたからこそ今回の実験が可能になりました。ありがとうございました。

本研究室の石田行章助教授には、研究に対する姿勢、物理やトポロジカル絶縁体の知識、論理的な思考など様々なことを学ばせていただきました。物理だけにはとどまらないその豊富な知識量には驚くばかりでした。研究だけではなく、様々なイベントにも全力で取り組む姿勢は、今後社会に出る私のにとって良いお手本となりました。心より感謝いたします。

本研究室の岡崎浩三特任研究員と博士課程2年の大田由一氏には、3号機で実験を行う際に手伝って頂きました。時には徹夜実験にも付き合ってもらい、本当にありがとうございました。岡崎氏にはスクーターを譲って頂いたり、人生の先輩としての助言を頂いたりしました。本当にありがとうございました。大田氏には学生の先輩として多くのアドバイスを頂き、その研究に打ち込む姿にとっても刺激を受けました。心より感謝致します。

謝辞

本研究室の Walid Malaeb 特任研究員は、2号機のメンテナンスやスケジュール管理でお世話になりました。また、研究だけではなく英会話の先生としても大変お世話になりました。氏と英語で会話をするのが日々の楽しみでした。大変感謝しています。

本研究室の谷内敏之特任研究員とは研究において直接関わりがありませんでしたが、研究室にいる際や食事の際に氏と様々な話をするのが良い気分転換になっていました。また、テニスを始めるきっかけを与えてくださりありがとうございました。研究も私生活もそつなくこなす氏の姿に憧れます。

本研究室の特任研究員であった小谷佳範博士には1年間ではありましたが、装置周りの整備等でお世話になりました。また、氏のマニアックな話から自分自身の視野を広げることができました。ありがとうございました。

本研究室の吉田力矢特別研究員には、パワーポイントのスライドの見せ方や発表の仕方を学ばせて頂きました。今後、社会に出てからも氏から学んだことを活かしていきたいです。本当にありがとうございました。また、飲み会の際にはご迷惑をおかけして申し訳ありませんでした。

本研究室の小泉健二博士には、2号機で実験を行う際にお世話になりました。もしどんなに遅い時間に2号機で問題が起きたとしても、その時間居室にいる氏に助けを求められるという安心感は絶大でした。また、映画や野球に関する会話はとても楽しいものでした。深く感謝致します。

本研究室博士課程2年の山本貴士氏には、研究に対する前向きな姿勢に元気を頂きました。社会に出て、うまくいかないときがあっても氏のように前向きな姿勢を貫きます。また、PC関係でもお世話になりました。本当に感謝しております。

2011年4月に本研究室を卒業された菅藤裕昭氏には、就職活動について助言を頂いたり、セミナー発表から同じ研究対象であるトポロジカル絶縁体について学ばせて頂いたりしました。本当にありがとうございました。

本研究室の同期である山本遇哲氏には、研究に対する熱意や物理に対する思いから大変刺激を受けました。氏が研究に一生懸命取り組んでいる姿に励まされたからこそ、私も2年間頑張ることができました。本当に感謝しております。また、研究だけでなく様々なイベントを氏が盛り上げてくれたおかげで、楽しい2年間になったと思っています。ありがとうございました。

本研究室修士1年の阿部真之介氏には、研究も遊びも手を抜かないことの大切さを学ばせて頂きました。同じく修士1年の金井洋貴氏には、日々の勤勉な学習姿勢やセミナー発表から多くのことを学ばせて頂きました。2人には先輩らしいことを何一つできずに、逆に学ぶことの方が多かったです。感謝致します。

秘書の新榮幸子さんには、本研究室で過ごす上での諸手続きや旅費申請を行って頂きました。そのおかげで、何の問題もなく2年間を過ごすことができました。大変感謝しています。また、私生活の相談にもものって頂き、新榮さんは研究室における母のような存在でした。本当にありがとうございました。また、物性研究所秋山研究室の秘書である合田友子さんとは、多くの世間話をさせて頂きました。合田さんと会話し

謝辞

ている時間が一番楽しい時間でした。ありがとうございました。

皆様のおかげで修士の2年間、苦しくも楽しい、多くのことを学び充実した学生生活を送ることができました。皆様との出会いに心から感謝申し上げます。この2年間で得られた経験を活かし、社会に出てからも頑張りが続けることが恩返しにつながると考えています。また、これからの皆様のご活躍をお祈り致します。

最後に、これまで私の歩みたい道を歩ませてくれ、どんな時も支え励ましてくれた両親に心から感謝しています。両親の支えがあったからこそ、ここまでたどり着くことができました。本当にありがとうございました。