

研究終了報告書

「全結晶方位 ARPES 法による新規トポロジカル材料開拓」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：中山 耕輔

1. 研究のねらい

トポロジカル絶縁体をはじめとする多くのトポロジカル電子材料において、トポロジカルな性質は運動量空間における特異な電子構造(エキゾチック準粒子)として現れる。また、そのようなエキゾチック準粒子の存在が、高い機能性や量子現象の発現に直結している。そのため、電子状態の直接観測は、新規なトポロジカル物質の同定、及びトポロジカルな性質を引き出した応用の実現に不可欠である。しかし、電子状態を運動量にまで分解して直接観測できる唯一の実験手法である角度分解光電子分光法(ARPES)では、清浄かつ平坦な表面を持つ物質しか測定できないという課題が存在する。そのため、劈開によって平坦面を得ることが難しい物質や面方位についてはトポロジカルな性質の検証が進んでいない。このような現状を打開し、結晶の劈開性に左右されることなく電子状態を可視化する手法を確立することが、新しいトポロジカル材料の開拓に重要である。

以上を踏まえて、本研究では、原子・分子クラスターからなるイオンを照射して試料表面を平坦化できるガスクラスターイオンビーム(GCIB)装置を開発し、ARPES装置と初めて融合する。これにより、劈開性のない物質・結晶方位の電子状態を決定する手法を確立することが第一の目的である。また、同手法を実際にトポロジカル物質候補に適用することで、新型トポロジカル物質の開拓やエキゾチック準粒子の発見など、トポロジカル材料科学における重要課題を解決することが第二の目的である。

2. 研究成果

(1) 概要

ARPES実験との親和性を考慮したGCIB装置の設計・建設、及び、装置各部の動作条件を最適化し、トポロジカル材料の清浄化・平坦化に十分なビーム強度と超高真空を両立するGCIB装置の開発に成功した。また、試料表面評価槽と試料搬送用スーツケースをGCIB装置に連結し、GCIB照射から試料評価、ARPES測定までを全て真空一貫で行うことを可能にした。建設した装置を用いてGCIB照射効果を評価し、従来の単原子イオンビームを用いたスパッタ法に比べて高いスパッタリング効率を実現できること、サブ nm レベルまで表面平坦化が可能であること、及び、元素選択的スパッタを抑制できることを実証した。また、GCIB照射によって表面を清浄化・平坦化した試料のARPES測定が可能であることを示し、GCIB技術とARPES技術を融合したバンド構造の研究を初めて実現した。

開発したGCIB-ARPES融合装置を用いたトポロジカル物質の電子状態研究に取り組み、劈開では得られない面方位に現れる特異な電子状態の観測に成功した。具体的には、劈開性の無いTe(0001)表面のエネルギーバンド構造を決定し、これまで理論では全く予想されて

いなかった特異な電子状態の存在を見出し、GCIBとARPESを融合した電子状態解析の有用性を示した。また、GCIBを用いないARPES測定にも取り組み、新型トポロジカルディラック半金属の同定や新型カゴメ超伝導体におけるCDW状態の観測と制御、各種トポロジカル物質の電子状態解明などにも成功した。

(2) 詳細

研究テーマ1「GCIB発生装置の開発」

本研究を遂行する上で基幹技術となるGCIB装置を建設した(図1)。大電流イオンビームの実現を目指したArガス圧力・ガス導入ノズル形状・フィラメント電流・加速電圧・多段レンズ形状など装置各部のデザイン、及び超高真空化の実現に向けた大排気容量真空ポンプの導入・差動排気の強化・装置各部の冷却機構導入などにより、数値目標として掲げた10 μ Aを超えるビーム強度と 1×10^{-10} Torrの超高真空を達成した。実現したビーム強度は、従来の超高真空対応の有機物スパッタ用GCIB装置に比べて100倍以上の高強度であり、無機物質の効率的なスパッタに十分な強度を実現できた。また、電子線回折装置(LEED)を搭載した試料表面評価槽をGCIB装置に連結・調整し、試料表面の清浄性や結晶性のin situ評価を実現した。真空スーツケースも連結することで、 10^{-10} Torr台を半日以上保持して試料を持ち運び可能にし、東北大学の各ARPES・スピン分解ARPES装置のみならず、放射光施設のARPES装置を利用した電子状態観測を実現した。それと同時に、GCIB照射によって得た試料表面に各種薄膜をMBE成長させてトポロジカル物質超格子を作製するなど、将来、発展的な研究に応用できる仕様とした。

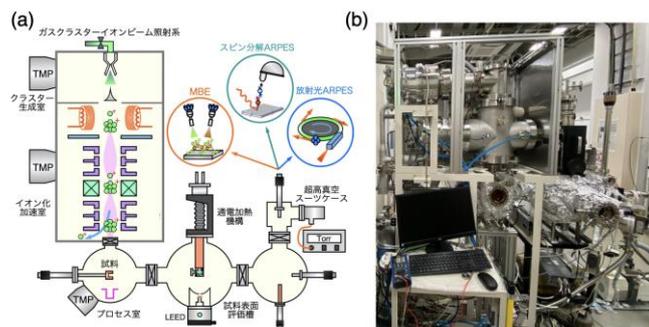


図1: 建設したGCIB装置の(a)模式図と(b)写真.

代表的なトポロジカル物質SbをターゲットとしてGCIB照射効果を評価し、(i)高いスパッタレートを実現できていること、(ii)GCIB特有のラテラルスパッタリングを活かしてサブnmまで表面を平坦化できること、(iii)真

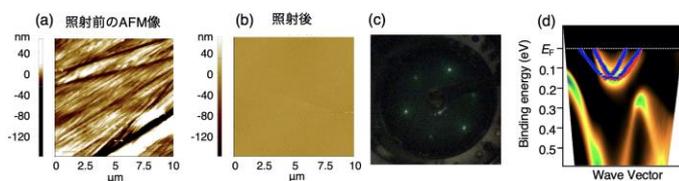


図2: (a), (b) GCIB照射前後で測定したSbのAFM像。GCIB照射後に測定したSbの(c)LEED像と(d)ARPESデータ。

空中での試料アニールを組み合わせることで、明瞭なLEEDスポットを示す単結晶表面を得ることに成功した(図2a-c)。さらに、APRESを用いた表面・バルクバンド構造の直接観測に成功し、GCIBとARPESを組み合わせた電子状態解析が可能であることを初めて示した(図2d)。また、化合物半導体GaAsに対するGCIB照射効果の評価も行い、GCIBを照射した際には元素選択的なスパッタリングとそれに伴う表面組成の変化が無視できるほど小さく、従来のAr単原子イオンスパッタに比べてGCIB照射に優位性があることを示した。

研究テーマ2「高分解能 ARPES 装置の改良」

GCIB 装置を用いて様々な物質の任意の面方位を平坦化し、その高分解能 ARPES 測定を行うためには、ARPES 装置自体の高性能化も必要となる。特に、二次元物質の側面や一次元物質の端など微小領域における電子状態を高精度で決定するためには、励起光のスポットサイズを微小化することが不可欠であるため、研究室現有の励起光源の光学系を改良・調整して微小スポットを実現した。この装置改良により、研究テーマ4で述べるTeのスピンの偏極電子状態の観測を実現した。

研究テーマ3「新型トポジカル物質の開拓とエキゾチック準粒子の探索」

GCIB 装置の建設と並行して GCIB を用いない ARPES 測定にも取り組んだ。これにより、新型のトポジカルディラック半金属 (CaAuAs と BaMg₂Bi₂) を見出した (図3)。BaMg₂Bi₂ に対しては、元素置換によって通常の半導体へのトポジカル相転移が生じることも明らかにした。このような元素置換による物性制御の高い自由度は、これまで研究の蓄積があるディラック半金属 Na₃Bi や Cd₃As₂ に比べて優位な点と言える。例えば CaAuAs では超伝導、BaMg₂Bi₂ では磁気転移の実現も可能であり、ディラック半金属を出発点とした新規トポジカル相探索の有力なプラットフォームと期待される。

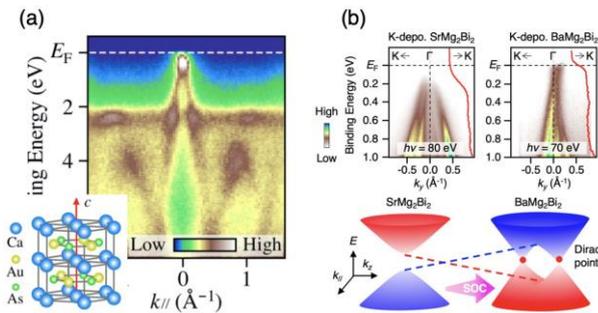


図3: (a) CaAuAs と (b) XMg₂Bi₂ の ARPES 結果.

による物性制御の高い自由度は、これまで研究の蓄積があるディラック半金属 Na₃Bi や Cd₃As₂ に比べて優位な点と言える。例えば CaAuAs では超伝導、BaMg₂Bi₂ では磁気転移の実現も可能であり、ディラック半金属を出発点とした新規トポジカル相探索の有力なプラットフォームと期待される。

ディラック半金属に加えて、新型カゴメ金属 AV₃Sb₅ (A = アルカリ金属) の ARPES 測定を行った (図4)。AV₃Sb₅ ではカゴメ格子の対称性に保護されたディラックバンドに加えて、トポジカル表面状態の存在が理論的に予想されている。また、トポジカル超伝導やカイラル CDW

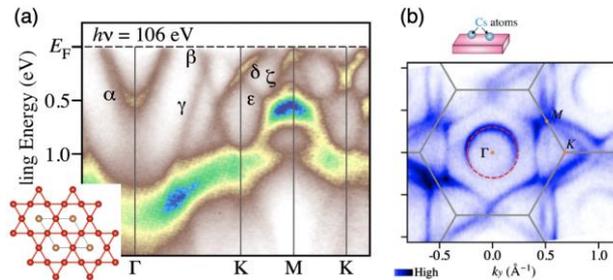


図4: CsV₃Sb₅ の(a)バンド分散と(b)フェルミ面.

を実現する可能性もあり、最近注目を集めている物質である。本研究では、ディラックコーンバンドにギャップで開くスピン軌道ギャップや波数・フェルミ面に依存した CDW ギャップ、及び CDW による三次元的なバンドの折り返しを初めて明らかにし、異常ホール効果やカイラル CDW など物性の理解に重要となる基盤電子構造を確立した。

また、鉄系超伝導体とトポジカル絶縁体のヘテロ構造 FeTe/Bi₂Te₃ や、Fe(Se,Te)の T_c をバルク試料の1.5倍以上に高めた Fe(Se,Te)/CaF₂ 薄膜の ARPES 測定を行い、比較的高い温度でトポジカル超伝導の実現が期待できることを見出した。また、トポジカル絶縁体超格子 (PbSe)₅(Bi₂Se₃)₁₂ において、トポジカルな性質に由来する界面ディラックバンドが存在し、その分散形状が表面の終端条件に応じて劇的に変化することを明らかにした。

研究テーマ4「トポジカル表面状態の面方位依存性」

三方晶 Te (図 5a)は、螺旋構造に由来するスピンの偏極したバルクバンド構造を持つことや、高圧でワイル半金属相を実現することなどから、近年盛んに研究が進められているトポジカル物質である。本研究では、この Te に対して GCIB 照射を行い、劈開では得ることのできない(0001)面の清浄化と平坦化に成功した(図 5b)。さらに、高分解能 ARPES 測定を行うことで大きなラッシュバパラメータを持つスピンの偏極した一次元電子状態の存在を見出した。このスピンの偏極状態は既存の理論計算では一切予想されていなかった特異な電子状態であり、劈開困難な面方位の電子状態観測を可能にする GCIB と ARPES の融合によって初めて得られた結果である。

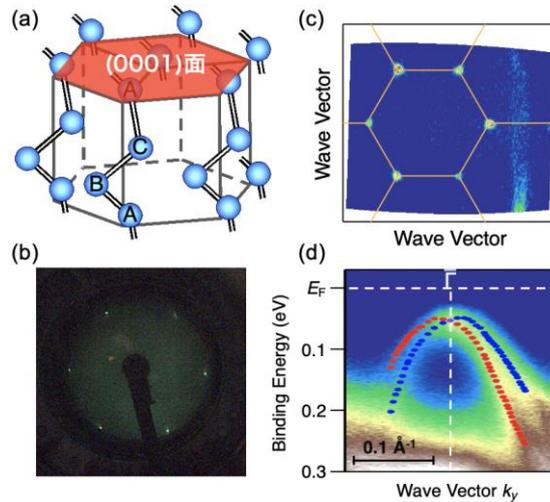


図 5: (a) Te の結晶構造. (b) GCIB 照射によって得た Te(0001)の LEED 像. (c), (d) Te(0001)表面で測定したフェルミ面とバンド分散.

3. 今後の展開

本研究によって GCIB と ARPES を融合した電子状態解析の基盤技術を確立できた。今後は、この技術を様々なトポジカル物質候補へ適用して、新型トポジカル物質の開拓やエキゾチック準粒子の開拓などを進めていく。とりわけ、元素選択的スパッタリングを抑制できるという特徴を活用して、Ar 単原子イオンスパッタではアプローチが困難であった化合物の研究に注力する。また、トポジカル物質以外の様々な機能性物質の電子状態研究にも取り組んでいく。さらに、さきがけでできた繋がりを活かして、当初は予定していなかった研究も進めていきたい。

4. 自己評価

本さきがけ研究では、GCIB と ARPES を融合した電子状態解析手法の確立を第一の目的に設定した。また、同手法を用いて ARPES 測定の適用範囲を大幅に拡大し、新しいトポジカル物質や劈開では得られない面方位における特異な電子状態を開拓することを第二の目的に設定した。新たに開発した GCIB 装置を用いてナノレベルの平坦性と高い結晶性を実現し、ARPES によるバンド構造の決定が可能であることを示せたことから、第一の目的は概ね達成できたと考えている。また、Te(0001)におけるスピンの偏極電子状態の観測は、劈開では得られない面方位の特異電子状態を見出したものであり、まさに第二の目的に合致する成果である。一方で、ARPES 測定の適用範囲を大幅に拡大したことを示すためには、Ar 単原子イオンスパッタに比した GCIB の優位性が顕著に現れる化合物の電子状態研究で成果を重ねることが必要であり、この点は今後の課題である。この課題をクリアして GCIB 技術の有用性を示す結果を広く発信していくことができれば、今後、ARPES 測定のみならず表

面科学分野における表面作成手法の新しいスタンダードになり得ると期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 14件

1. D. Takane, Y. Kubota, K. Nakayama, T. Kawakami, K. Yamauchi, S. Souma, T. Kato, K. Sugawara, S. Ideta, K. Tanaka, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Oguchi, T. Takahashi, K. Segawa, and T. Sato. Dirac semimetal phase and switching of band inversion in XMg_2Bi_2 ($X=\text{Ba}$ and Sr). *Sci. Rep.* 2021, 11, 21937.

BaMg_2Bi_2 が結晶の C_3 対称性に保護されたディラックバンドを持つトポロジカル半金属であることを示した。また、元素置換した SrMg_2Bi_2 は、スピン軌道相互作用の抑制によってバンド反転が解消されて通常の絶縁体に転移することを見出した。以上の結果から、 XMg_2Bi_2 ($X = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{etc}$) は、トポロジカル半金属の性質やトポロジカル相転移について研究する新しいプラットフォームとして有望であると結論した。

2. K. Nakayama, Y. Li, T. Kato, M. Liu, Z. Wang, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato. *Phys. Rev. B.* 2021, 104, L161112.

カゴメ超伝導体 CsV_3Sb_5 において、フェルミ準位近傍に複数のディラックバンドが存在し、スピン軌道相互作用によるエネルギーギャップが開いていることを見出した。また、フェルミ面と運動量に強く依存する CDW ギャップの存在を初めて直接観測することに成功した。観測した CDW ギャップの異方性から、ファンホーベ特異点同士を結ぶ散乱チャンネルが非従来型 CDW の発現に関与していることを提案した。

3. K. Nakayama, Y. Li, T. Kato, M. Liu, Z. Wang, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato. *Phys. Rev. X.* 2022, 12, 011001.

カゴメ超伝導体 CsV_3Sb_5 において、試料表面にアルカリ金属を蒸着することで電子ドーピングを実現し、CDW を完全に消失させることに成功した。ARPES による電子状態観測の結果、軌道選択的なバンドのエネルギーシフトが起こることや、トポロジカル表面状態が非占有状態に存在することを見出した。また、この物質の物性を理解する上で多軌道効果を考慮する必要があることを提案した。

(2) 特許出願

該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

ARPES study of novel topological materials and hybrids,
K. Nakayama, 日本物理学会 2021 年秋季大会, 2021/9.

GCIB を用いた劈開困難な結晶方位の ARPES,
徳山敦也 他, 日本物理学会第 76 回年次大会, 2021/3.

層状トポロジカル物質の低エネルギー高分解能 ARPES-GCIB 装置の建設・照射効果評価

一,

徳山敦也 他, 日本物理学会 2020 年秋季大会, 2020/9.

Heterostructure-based topological materials studied by ARPES,

K. Nakayama, The Future of Topological Materials, 2019/11.

Distinguished researcher,

K. Nakayama, 2020/4.