原子層の積み木細工によるトポロジカル物質設計

~ 世界初となる高次トポロジカル絶縁体の実証 ~

極限コヒーレント光科学研究センター 野口 亮、黒田 健太、近藤 猛

概要:

トポロジカル絶縁体では、電子構造の非自明なトポロ ジーに保護された金属的なエッジ(表面)状態がバルクバン ドギャップ中に現れる。2005 年に Z2 指数で特徴づけられ る二次元のトポロジカル絶縁体が提唱されて以降、トポロ ジカル物質の分類に関する研究は急速に発展を遂げてきた。 2007 年には 3 次元の「強いトポロジカル絶縁体(STI)」・

「弱いトポロジカル絶縁体(WTI)」の存在が予想され、その 性質が理論と実験の両面で詳しく調べられてきている [1]。 一方で近年、これまでの分類では見落とされていたトポロ ジカル絶縁体相が存在することが分かってきた。特に Z2 指数の拡張といえる Z4 指数による分類を考えると、Z4=2 となる物質が「高次トポロジカル絶縁体(HOTI)」となる ことが提唱された。HOTIは、2つのSTIを重ねた状態と 理解することができ、バルクと表面は絶縁体となるが、結 晶の稜線(ヒンジ)にギャップレスな状態(トポロジカルヒ ンジ状態)が形成される。実際に、半金属であるビスマス において高次トポロジカル相に由来するヒンジ状態の存在 が報告されている [2]。ヒンジ状態は、後方散乱の抑制さ れる一次元スピン偏極状態であり、スピン流デバイスへの 応用に有望であると考えられる。しかし、バルク電子も伝 導してしまう半金属では、ヒンジ状態だけを取り出すこと は困難である。そのため、バルクが絶縁体となる物質中で のHOTIの実証が求められていた。本研究で我々は、擬一 次元の結晶構造をもつビスマスハライド Bi₄X₄ (X=Br, I)に 注目した。Bi₄X₄では擬一次元鎖が van der Waals 力(vdW 力)によって積み上げられており、単層構造であるβ-Bi₄I₄ ではWTI相が、二層構造となるα-Bi₄I₄では通常絶縁体相 が実現する [3]。一方で、α-Bi4I4 と似た二層構造で構成 される Bi4Br4 は、Z2 指数の範囲では通常の絶縁体となる が、Z4 まで考えた場合に HOTI となることが理論計算か ら指摘された(図 1) [4]。我々は、試料の擬一次元性に よって劈開面中に多数のヒンジが形成されることを利用し て、角度分解光電子分光(ARPES)によるヒンジ状態の観 測を行い、Bi4Br4 において HOTI 相が実現していること を示した [5]。



図 1: Bi_4X_4 (X=Br, I)で実現する積層構造とトポロジカル相の概略。単層構造(A-stacking)の β - Bi_4I_4 は WTI となるのに対して、ずらしながら積み上げた二層構造(AA'-stacking)の α - Bi_4I_4 は通常絶縁体、180°回転させながら積み上げた二層構造(AB-stacking)の Bi_4Br_4 は HOTI となる。



図 2: (a) 擬一次元 Bi₄Br₄の結晶構造。(b) 単結晶試料の光学顕微 鏡図。(c) 劈開した試料表面のレーザー顕微鏡図。多数のステッ プが形成されていることが分かる。



図 3 (a) レーザーARPES で測定した Bi₄Br₄のフェルミ準位での光電子強度分布。(d) 一次元鎖方向の ARPES 像と (c) フェルミ準位近傍 の強度に注目してコントラストを変えた場合。(b) 下段の ARPES 像から抽出された、ディラック点近傍での運動量分布曲線。(e) **N**点近 傍でのエネルギー分布曲線。(f) 上段の赤枠の領域をさらに精密測定した ARPES 結果。(g) 曲率プロットによって抽出された cut 5 での ARPES 像のピーク構造。(h-j) 通常絶縁体である α -Bi₄I₄の ARPES 像と運動量分布曲線。通常絶縁体相に対応して、ギャップ中に状態は 観測されていない。

実験結果:

本研究では、物性研究所で開発された高分解能レーザー (スピン分解)ARPES 装置 [6,7]と、Diamond Light Source(英国)および Stanford Synchrotron Radiation Lightsource(米国)の放射光 ARPES 装置、Elettra(イタ リア)の顕微 ARPES 装置を用いて Bi₄Br₄の電子構造を調 べた。また、ヒンジ状態に由来する試料の局所伝導度測定 を行うため、筆者(野口)がテキサス大学オースティン校に 滞在して、Lai 研究室で開発されたマイクロ波インピー ダンス顕微鏡(MIM)を用いた。

Bi₄Br₄は、図 2(a) に示すように Bi₄X₄ 擬一次元鎖を回転させながら積み上げた構造(AB-stacking)で構成されており、その結果として Z₄=2の HOTI となることが予想されていた。この場合、結晶の上面である(001)面と側面である(100)面の間のヒンジにギャップレスなトポロジカルヒンジ状態が出現する。本研究で行った局所伝導度測定では、試料のエッジ近傍で高い MIM 信号が検出され、ヒンジ状態の存在が示唆された。また、Bi₄Br₄の単結晶はリボン型である [図 2(b)] が、試料の擬一次元性を反映して、劈開面中には多数のステップ構造が出現する [図 2(c)]。

そのため、劈開面中でヒンジ状態の密度が大きくなると予 想される。本研究では、この試料の擬一次元性を活かすこ とで、マクロな測定である ARPES によるヒンジ状態の検 証が可能となった。

本研究でレーザーARPESにより精密測定した Bi4Br4の フェルミ面を図 3(a) に示す。(001) 表面ブリルアンゾー ン端に島状の強度に加えて、線状に伸びる弱いシグナルが 観測された。島状の光電子強度は、バルク伝導帯のスペク トルテールであると考えられる。図 3(d) に示す擬一次元 鎖方向の ARPES 像からは、強度の強いホール型のバンド が分散を見せている様子が分かり、これらはバルクの価電 子帯と考えられた。バルクの伝導体と価電子帯は M点付 近で最も接近し、図 3(e) に示すように 0.3 eV 程度のバン ドギャップが形成されていることが分かった。一方で、強 度の弱い光電子シグナルに注目すると、図 3(c) に示すよ うにすべての ARPES 像でフェルミ準位をよぎる分散が観 測されていることが分かる。この分散は運動量分布曲線か らも確かめられる [図 3(b)]。この分散は、さらなる精密 測定によっても同様に観測され「図 3(f)]、曲率プロット によってピーク構造を抜き出したところ、図 3(g) に示す

8

ように線形の分散が形成されていることが分かった。一方 で、通常の絶縁体であるα-Bi₄I₄の場合では、Bi₄Br₄で観 測されたようなバルクバンドギャップ中の線形分散は観測 されなかった[図 3(h~j)]。これらの結果は、バルクの異 なるトポロジーに由来して線形分散が出現・消失している ことを示唆しており、Bi₄Br₄において HOTI 相が実現し ていることを示す結果であると言える。

また、劈開面中には2種類のヒンジが存在し、それぞれ 反対向きにスピン偏極していると考えられる。そのため、 従来の STI・WTI の場合とは異なり、線形分散を形成す る光電子のスピン偏極は全体として消失することが予想さ れる。本研究で実際にスピン分解 ARPES を行ったところ、 Bi₄Br₄のギャップ中状態を形成する光電子は、通常のト ポロジカル表面状態で見られるようなスピン偏極を示さな いことが分かった。この結果から、Bi₄Br₄で実現する HOTI 相がβ-Bi₄I₄で実現している WTI 相とは性質が異 なっていることが確かめられた。

まとめと今後の展望:

本研究により、擬一次元のビスマスハライドでは擬一次 元鎖の積み方に依存したトポロジカル相が実現しているこ とが分かった。特に Bi₄Br₄ では、バルクが絶縁体となる 物質で初めて HOTI 相が実現していることが示された。本 物質中では擬一次元鎖が vdW 力によって積み上げられて いるため、劈開により大量のスピン流が生成されるという 特徴がある。HOTI としての性質は薄片試料にしても維持 されると期待されるため、今後は結晶の剥離によって取り 出された薄片試料によるスピントロニクスデバイスへの展 開が期待される。

謝辞:

本研究は東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材 料研究所の笹川崇男准教授、東京大学大学院工学系研究科 の有田亮太郎教授、東京大学大学院工学系研究科の平山元 昭特任准教授、大阪大学大学院理学研究科の越智正之助教、 産業技術総合研究所物質計測標準研究部門ナノ材料構造分 析研究グループの白澤徹郎主任研究員、テキサス大学オー スティン校 Keji Lai 准教授らとの共同研究として行われま した。テキサス大学での共同研究は、理学系研究科大学院 学生国際派遣プログラムの支援を受けて遂行されました。 この場をお借りして御礼申し上げます。

- [1] M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010).
- [2] F. Schindler et al., Nat. Phys. 14, 918 (2018).
- [3] R. Noguchi et al., Nature, 566, 518 (2019).
- [4] F. Tang, H. C. Po, A. Vishwanath, and X. Wan, Nat. Phys. 15, 470 (2019).
- [5] R. Noguchi *et al.*, Nat. Mater. (2021). <u>https://doi.org/10.1038/s41563-020-00871-7</u>
- [6] K. Yaji et al., Rev. Sci. Instrum. 87, 053111 (2016).
- [7] K. Kuroda et al., J. Vis. Exp. 136, e57090 (2018).