

# トポロジカル絶縁体とその関連系のバルク合成による 物性解明と新奇量子相の探索

平成 28 年 4 月 21 日受付

瀬川 耕 司\*

## 要 旨

ここ数年でトポロジカル絶縁体の実験研究は非常にさかんに行われてきた。この論文では、トポロジカル絶縁体および関連物質のバルク合成による実験研究を今後進めるための方針策定にあたり、これまでのトポロジカル絶縁体の実験研究を概観する。

キーワード：トポロジカル絶縁体，単結晶合成，輸送特性，スピン-軌道相互作用，ディラック電子

## 1. はじめに

トポロジカル絶縁体とは、バルクは絶縁体であるが、真空を含む通常の絶縁体との界面に金属的表面状態が生じる物質である<sup>(1,2)</sup>。これまでのところ実験的に確認されているトポロジカル絶縁体はすべて、強いスピン-軌道相互作用によってバンド反転している物質である。その金属的表面状態はディラック電子のバンド分散を示し、運動量の向きとスピンの向きが対応したスピン偏極状態であることから、新奇な現象を発現する舞台となると期待され、広く注目を集めている。ここではバルク合成による実験研究についてその成果を概観する。

## 2. 表面状態の観測

その興味深い表面状態であるが、結晶を作製したからといってすぐに顕著に現れるわけではない。というのは、理論的考察における絶縁体とはいわば広義の絶縁体でバンド構造にギャップがある物質ではあるが、化学ポテンシャルがバンドギャップ内に位置しない限り実際に現れるバルクの物性は絶縁体的にはならない。さらに、スピン-軌道相互作用の大きな物質のバンドギャップは比較的小さいため、実際にトポロジカル絶縁体の結晶を作製しても、大抵はほぼ金属的に見える縮退半導体である。これがなぜ問題かという点、電気伝導についてはバルクの寄与が支配的になってしまい、表面状態が金属的であってもそれが物性測定にほとんど寄与しないことになるからである。

そこで興味深い表面状態を観測するために不可欠になるのが分光学的手法である。分光学的手法はフェルミエネルギーから離れたエネルギーにある状態を見ることができ、化学ポテンシャルがバルクのバンドギャップ内に位置しなくても表面状態にアクセスできる。なかでも特に威力を発揮し

\* 京都産業大学理学部

ているのが角度分解光電子分光実験 (ARPES) で、トポロジカル絶縁体であるかどうかの試金石はまず ARPES でトポロジカルな表面状態が見えるかどうか、である。

非分光学的手法で表面状態を見る方法もあるにはある。たとえば、磁気抵抗の量子振動 (Shubnikov-de Haas [SdH] 振動) で見る方法である。量子振動はフーリエ変換した場合その周波数で異なる伝導チャンネルの信号を分離できるため、表面状態の寄与をバルクのそれから分離することが可能である。まず試料に対する磁場の角度依存性により該当する伝導チャンネルの二次元性がわかり、また磁気コンダクタンスの極大 (極小) からランダウ準位解析を行うことによりベリー位相の情報が得られ、表面状態のディラック電子の寄与がどうか判別できる。SdH 振動で表面状態を見る手法はバルクの電気伝導が支配的である  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  や  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  においても用いられ、表面状態の検出に成功している。<sup>(3,4)</sup>

### 3. 表面状態の顕在化のために：バルク絶縁性の向上

しかしここまで紹介した実験ではあくまでトポロジカル絶縁体の興味深い表面状態の存在が確かめられただけであって、バルクの電気伝導が支配的である限り、期待される物性を手に取って見るようなわけにはいかない。

バルクの電気伝導の影響を排する方法は2つある。1つは試料の表面積/体積比を大きくして表面状態の寄与を相対的に大きくすることで、究極的には薄膜作製である。この手法も成功をおさめているがここでは触れない。そしてもう一つの方法は化学ポテンシャルをコントロールしてバルク絶縁性そのものを高めることである。

本稿ではバルク絶縁性を高めた成功例として  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の類縁物質系を取り上げる。歴史的には  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  の次に実験的に確認された三次元トポロジカル絶縁体が  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  である<sup>(5)</sup>。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  と違い、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  では表面バンドの構造が単純でディラック錐は逆空間の  $\Gamma$  点に位置する。しかしこの物質もまた化学ポテンシャルがバンドギャップ内に位置せず、バルクに現れる物性は単なる縮退半導体のそれであった。ただし  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  は化合物であるため、 $n$  型キャリアドーピングの原因と考えられるわずかな Se 欠損を制御することによってバルク絶縁化が可能であることが期待されたが  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の Se 欠損の制御は実験的には困難であった。著者が当時所属する研究室でも過剰 Se 下で単結晶成長を行ったり、Se 蒸気中アニール等を試みたがいずれもバルク絶縁性の向上には寄与しなかった。

ところで  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  にはその兄弟物質に熱電材料としても有名な  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  がある。この系もトポロジカル絶縁体であることが明らかになったが、この系は自然に作製すると  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と異なり  $p$  型キャリアがドーピングされる。これは、Bi と Te の相互置換によって生じるとされ、実際に Bi-rich な環境で単結晶成長すると  $n$  型ドーピングされた  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (正確な組成はもちろんずれる) を得ることができる。これらから、単純なアイデアではあるが  $n$  型キャリアがドーピングされる  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  と  $p$  型キャリアがドーピングされる  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の混ぜ合わせでバルク絶縁性を追求した結果得られたのが  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  (BTS) という系である。<sup>(6)</sup>

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  はともに縮退半導体で、抵抗率は金属的な温度依存性を示すが BTS の抵抗率の温

度依存性は低温で増大し、絶縁体的な振舞いを見せる (図1)。そしてこの物質では低温での磁気抵抗に表面状態によるものと見られる量子振動が現れるが、この系においてもなお、表面状態による電気伝導は全体の1%に満たないと見積もられていた。

ここで少し結晶構造について述べる。Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>はSe-Bi-Se-Bi-Seがこの順序で積層した5層 (Quintuple Layer, QL と呼ぶ) が van der Waals 力を介して積み重なっている構造を持つ (図2)。この van der Waals ギャップに面したSeが欠損して *n* 型キャリアドープを生じさせてしまうと考えられているが、この部分のSeをTeで置き換えたのがBTSであり、ここではQLはTe-Bi-Se-Bi-Teとなる。このTeはSeと比べ欠損が少ないと考えられていて、それがBTSの高いバルク絶縁性の起源である可能性が高い。

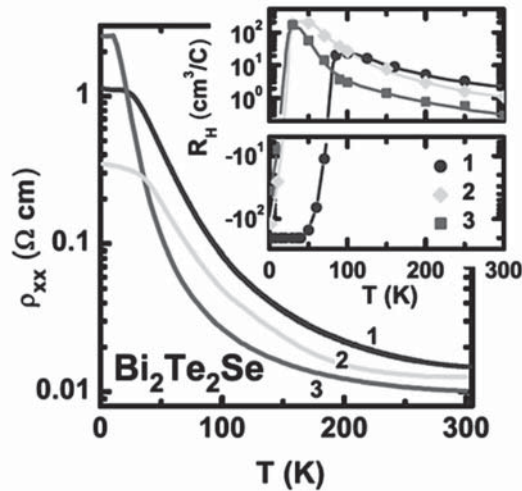


Fig.1 The temperature dependences of resistivity in bulk-insulating Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se. <sup>(6)</sup>

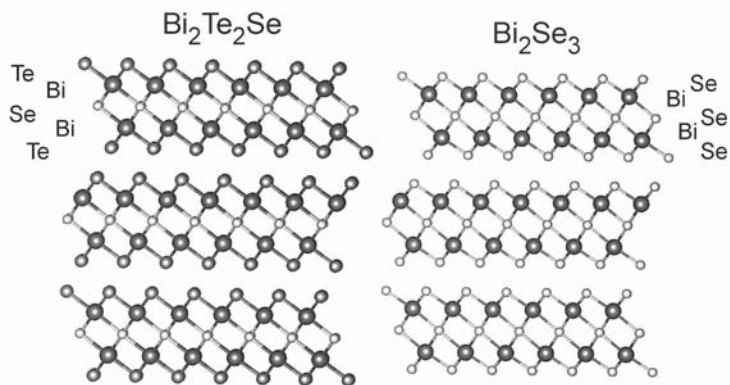


Fig.2 Layered structure of Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. <sup>(7)</sup>

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  でバルク伝導の起源であった Se 欠損は以上のように Te 置換で解決したが、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  における  $p$  型キャリアドープの起源である Bi-Te 相互置換のコントロールを Sb 置換で行うとさらにバルク絶縁性を高められることがその後明らかになった。その組成を  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  と書き、BSTS と呼ぶ。この 4 元系については先行研究が存在したが、今回バルク絶縁性が高まる組成をより精密化すると図 3 のような線に沿ってバルク絶縁性の高い試料が得られることがわかった<sup>(8)</sup>。ここで  $x = 0.5$ ,  $y = 1.3$  という組成で表面状態からの SdH 振動が最も顕著に見られ、厚さ約  $8 \mu\text{m}$  の試料では電気伝導のおよそ 70% を表面状態が担うという状況が実現された<sup>(9)</sup>。作製が比較的簡単なこともあってこの組成の BSTS は今やトポロジカル絶縁体のプロトタイプとして、表面状態を見る様々な研究に使われるようになってきている。<sup>(10-12)</sup>

さらに興味深いのは、この BSTS で組成を変えるとバルクバンドの形状と表面バンドの Dirac 錐の位置関係が変わることである (図 4)。BTS ではディラック錐がバルクの価電子バンドの谷間に位

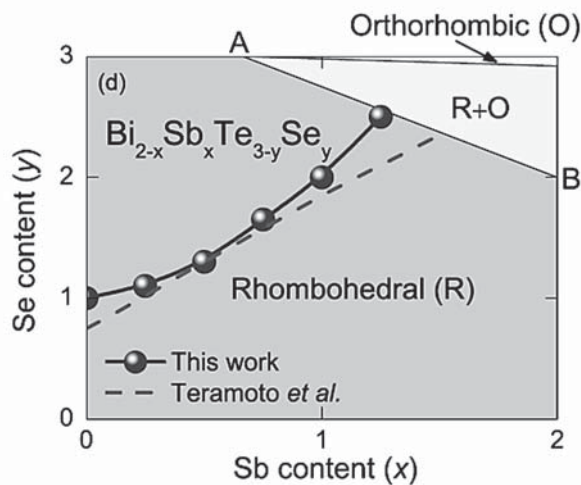


Fig.3 Phase diagram of quaternary system  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ . Bulk insulation is maximized along the line.<sup>(8)</sup>

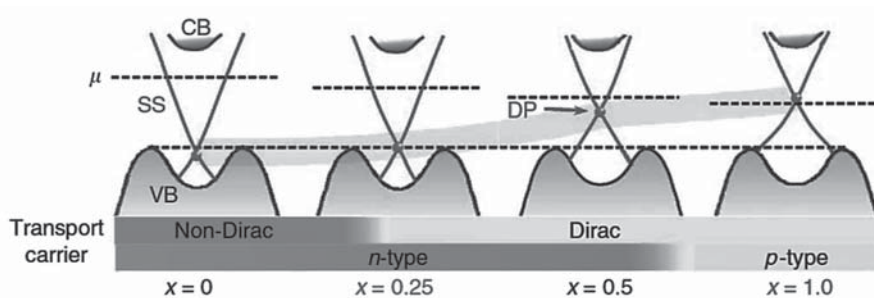


Fig. 4 Schematic band picture of a series of BSTS, based on results of ARPES<sup>(13)</sup>

置しているが、 $x = 1$  のBSTS ではディラック錐がちょうどバンドギャップ付近に位置しており、こちらの方がディラック電子研究にはより都合が良いと推測される。

著者が行ったイオン液体によるゲーティング実験で用いた  $x = 1.0$  の試料 ( $\text{BiSbTeSe}_2$ ) ではバルクのキャリア濃度が  $10^{-22} \text{ (m}^{-3}\text{)}$  [ $=10^{-16} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ ] を切るほどのものが得られたのでそれをういて  $p$  型から  $n$  型へキャリアの符号を振ることができたが、これは残念ながら表面状態のキャリア密度を直接制御できたわけではなく、電気化学反応によってバルクのキャリア密度が変化してしまったためと考えられている<sup>(14)</sup>。また、この  $x = 1.0$  の組成では残念ながら SdH 振動の見える試料はまだ得られていないが、表面状態研究の舞台としてはこちらの組成の方が有力である可能性が高い。<sup>(11, 12)</sup>

#### 4. トポロジカル絶縁体とその結晶構造

これまでに実験的に確かめられている三次元トポロジカル絶縁体を結晶系で分類した表を次頁に示す。時間反転対称性によって特徴づけられる  $Z_2$  トポロジカル絶縁体の場合、その結晶構造はほとんどが菱面体 (rhombohedral) 構造である。 $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  などという物質群が最近になって続々とトポロジカル絶縁体であると確かめられているため、トポロジカル絶縁体のバリエーションはこんなに広がったのか、という印象を持たれるかもしれない。が、これらの物質はたとえば  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  であれば  $(\text{GeTe})_n (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$  の  $n = m = 1$  という捉え方ができ (他の値の相も存在する)、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の Quintuple Layer 構造は保たれているため、その意味においては  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の類縁物質という枠から出ていないということもできる。また、組成が複雑化するにつれてバルク絶縁性の実現も難しくなっており、実際に  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  関連ホモロガス相でバルク絶縁性を高められた例はまだ報告されていない。

ではなぜ  $Z_2$  トポロジカル絶縁体のほとんどは菱面体構造をとるのであろうか。 $Z_2$  トポロジカル絶縁体では空間反転対称性のある結晶系の場合、トポロジカル絶縁体であるかどうかの判定は、時間反転対称運動量と呼ばれる  $k$  空間における特定の点におけるバンド構造のパリティをかけ合わせることによって行うことができると報告されている<sup>(15)</sup>。たとえば、バンド反転が  $k$  空間の  $(0,0,0)$ ,  $(\pi,0,0)$ ,  $(\pi,0,0)$ ,  $(0,0,\pi)$  で起きるとするとこれは4点であるのでパリティをかけ合わせると偶になり、トポロジカルに自明になってしまう。立方晶のような対称性の高すぎる構造ではこのような理由でトポロジカル絶縁体になりにくい可能性があると考えられる。一方で立方晶をほんの少し歪ませて  $(0,0,0)$  か、 $(\pi,0,0)$ ,  $(\pi,0,0)$ ,  $(0,0,\pi)$  の3点のどちらかでバンド反転が抑制される場合には系はトポロジカル絶縁体になる。必ずしも正確ではないかもしれないが、以上が  $Z_2$  トポロジカル絶縁体の大部分が菱面体構造であることの直感的な説明である。

Table : topological insulator systems and their characteristics and crystal structures. ‘TCI’ denotes the topological crystalline insulator.

	Kind of TI	Structure	Example	Bulk insulation
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	$Z_2$	Rhombohedral	$\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$	No (uncontrollable)
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ family	$Z_2$	Rhombohedral (Tetradymite)	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$	Best to date (BSTS)
$\text{Bi}_2\text{Q}_3$ homologous series ( $Q = \text{Te}, \text{Se}$ )	$Z_2$	Mainly Rhombohedral	$\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ , $(\text{PbBi})_n (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ , etc.	Poor
TlBiSe <sub>2</sub> family	$Z_2$	Rhombohedral (distorted NaCl-type)	TlBiSe <sub>2</sub> , TlBiTe <sub>2</sub>	Poor
SnTe family	TCI	Cubic (NaCl type)	SnTe, $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$	To be elucidated

## 5. トポロジカル結晶絶縁体

しかしその後、立方晶の物質でもトポロジカル絶縁体となる物質があらわれた。

冒頭に示した「トポロジカル絶縁体」の定義は広義のものであり、現在、狭義の「トポロジカル絶縁体」は時間反転対称性によって守られる表面状態を持つ  $Z_2$  トポロジカル絶縁体を指すことが多い。そこに最近、結晶構造の対称性によって守られる表面状態を持つ「トポロジカル結晶絶縁体」が発見された。これは広義のトポロジカル絶縁体である。

トポロジカル結晶絶縁体は点群の対称性によって特徴づけられるトポロジカル絶縁体として、Fuらによって理論的に提案され<sup>(16)</sup>、その後バンド計算を通じてSnTeがトポロジカル結晶絶縁体になるという具体的な予言がなされた<sup>(17)</sup>。それを受けて世界で3グループが独立に、SnTeおよび関連物質がトポロジカル結晶絶縁体であることを実験的に確かめた。<sup>(18-20)</sup>

SnTeは岩塩型構造を持つ立方晶の化合物で、スピン-軌道相互作用によるバンド反転を起こすが前述したような理由で  $Z_2$  トポロジカル不変量は偶であるため  $Z_2$  トポロジカル絶縁体ではない。しかし、[110]面に関する鏡面对称性に守られたトポロジカルな表面状態がこの系には現れる(図5)。また、この物質において興味深いのは、[001]面に現れる表面状態について見ると、時間反転対称運動量が  $k$ 空間における2つのL点(1,1,1)と(1,1,-1)が重なって存在するため、ディラック錐が2つ隣接して現れることである。

この物質系でもバルク絶縁性を高めることによって表面状態の輸送特性による観測が期待されたが、成功した例は残念ながら報告されていない。これらの系は  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ などの固溶系を作製できるが、化学ポテンシャルの位置の制御がバンド反転の有無と独立に制御できないためと考えられる。

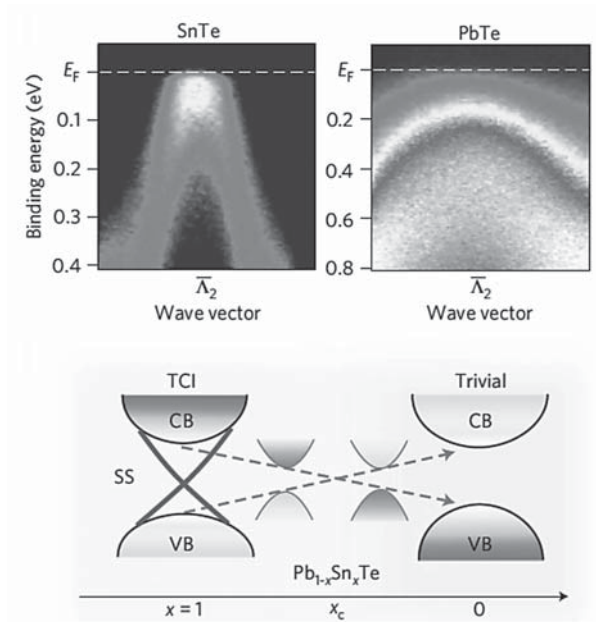


Fig. 5 Surface state is observed in SnTe by ARPES, but not in PbTe. <sup>(18)</sup>

## 6. 今後の研究の可能性

上記の実験研究の結果として輸送特性などの非分光学的実験手法によってトポロジカルな由来を持つ表面状態の観測が $Z_2$ トポロジカル絶縁体では可能になった。しかし、当初期待されていたような巨大・顕著な効果、あるいは他の系とは定性的に異なる機能などは結局のところ観測されたとはいいがたい。また、トポロジカル絶縁体から派生した物質であるディラック半金属を対象を広げてみても、磁場に対して線形の大きな磁気抵抗などが見られているのみである。

トポロジカル絶縁体やその関連物質は、それ単独の物性で飛躍的なブレイクスルーをもたらす量子効果を示すかと言われれば、今のところ否定的にならざるをえない。しかし、これまでに見つかったトポロジカル絶縁体では、トポロジカル絶縁体と通常の絶縁体との間の転移を実現できる物質の例は少なく、ましてや組成制御などでなく動的にトポロジカルな性質を制御できる系はまだ知られていない。今後、可能性があるとするれば、トポロジカルな由来を持つ表面状態を動的にオン/オフし輸送特性などが大きく変化する物質ではないかと考えられる。タリウム系で見つかったトポロジカル量子相転移<sup>(21)</sup>がその突破口となるかもしれない。

### [謝辞]

本稿の作成は、京都産業大学第3次総合研究支援制度「新規研究課題挑戦支援プログラム」の支援を受けて行われた。

また、本稿中における著者の関わった研究は、安藤陽一氏（現ケルン大学）、および大阪大学産業科学研究所における当時の安藤研究室のメンバー各氏、東北大学高橋研究室（主に高橋隆、佐藤宇史、相馬清吾の各氏）との共同研究であり、文部科学省／日本学術振興会の科学研究費助成事業（新学術領域研究，基盤研究C）の補助を受けて行われた。

#### [引用文献]

- [1] 日本語のレビューとして：安藤陽一「トポロジカル絶縁体入門」，講談社（2014）。
- [2] Yoichi Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **82** 102001 (2013).
- [3] A.A. Taskin and Y. Ando, Phys. Rev. B **80**, 085303 (2009).
- [4] J.G. Analytis *et al.*, Nature Physics **6**, 960 (2010).
- [5] Y. Xia *et al.*, Nature Physics **5**, 398 (2009).
- [6] Z. Ren *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 241306 (2010).
- [7] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272 (2011).
- [8] Z. Ren *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 165311 (2011).
- [9] A.A. Taskin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 016801 (2011).
- [10] C.H. Li *et al.*, Nature Nanotech. **9**, 218 (2014).
- [11] Y. Shiomi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 196601 (2014).
- [12] Yuichiro Ando, *et al.*, Nano Lett. **14** 6226 (2014).
- [13] T. Arakane *et al.*, Nature Communications **3**, 636 (2012).
- [14] K. Segawa *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 075306 (2012).
- [15] L. Fu and C.L. Kane, Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
- [16] L. Fu, Phys. Rev. Lett. **106**, 106802 (2011).
- [17] T.H. Hsieh *et al.*, Nature Communications **3**, 982 (2012).
- [18] Y. Tanaka *et al.*, Nature Physics **8**, 800 (2012).
- [19] P. Dziawa *et al.*, Nature Materials **11**, 1023 (2012).
- [20] S.Y. Xu *et al.*, Nature Communications **3**, 1192 (2012).
- [21] T. Sato *et al.*, Nature Physics **7** 840 (2011).



# Search for novel quantum phase and its properties by bulk synthesis of topological insulators and related materials

Kouji SEGAWA

## Abstract

In these several years, experimental study of topological insulators has been performed extensively. In this article, I review the experimental research for working out the strategy of research on topological insulators and related materials by bulk synthesis.

**Keywords :** Topological insulator, Single crystal growth, Transport properties, Spin-orbit interaction, Dirac electrons

