

■第23回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

真空紫外および軟 X 線領域の放射光角度分解光電子分光を用いた新しいトポロジカル物質相の研究

黒田健太 (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)

1. はじめに

トポロジカル絶縁体を代表とする「トポロジカル物質」の爆発的な研究により、トポロジーの見方を使った物質の分類が広く行われるようになってきた^{1,2)}。これは、「ひねり」があるメビウスの輪を通常の輪と異なる相として区別するように、物質を電子構造の「ひねり」によって分類する方法である。この「ひねり」の構造に相当するのが、価電子帯の上端と伝導帯の下端のエネルギー位置関係が入れ替わる、「バンド反転」というものである (Fig. 1)。そして、トポロジカル物質相の特徴として、電子構造の「バンド反転」により獲得したバンドトポロジーの効果が結晶の端に現れる (バルクエッジ対応)。例えば、3次元トポロジカル絶縁体では、結晶の端 (表面) にディラックフェルミオンが現れる¹⁾。一方、ワイルフェルミオンをバルクで有するワイル半金属と呼ばれるトポロジカル物質の表面では、フェルミアーク状の特異な表面状態が出現する²⁾。このように、物質内のトポロジーの性質と出現する表面状態の特徴が対応するため、「見かけ (表面) で中身 (バルク) を知る」という実験手法が成り立つ。

トポロジカル物質相を実験的に同定する上で、固体の電子構造を波数空間でマッピングすることができる角度分解光電子分光 (ARPES) が強力な実験手法となる。特に、表面敏感な ARPES を利用した表面状態の直接観測によって「見かけで中身を知る」測定が行われており、これまでに多数のトポロジカル物質が発見されてきた^{1,2)}。本稿では、従来行われてきた表面観測ではなく、電子構造の「ひねり」に相当する「バンド反転」に注目することで物質内部のトポロジーを見出した2つの研究について報告する^{3,4)}。

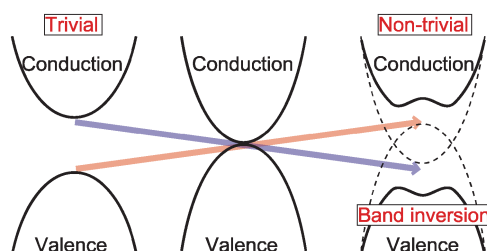


Fig. 1 (Color online) Schematics of the band inversion between the conduction and valence bands, corresponding to the topological transition from topologically (left) trivial to (right) non-trivial state across (middle) the critical point.

2. 軟 X 線 ARPES で可視化するバンド反転機構

これまでトポロジーの実験的な同定は、数十 eV 程度の真空紫外光を用いた表面敏感な ARPES で捉えた表面状態をバンド計算と比較する、表面の情報に頼った方法のみに限られていた¹⁾。しかしながら、狭ギャップ半導体や半金属などのバンド計算では、ギャップの大きさが不確かであるため、予測されるトポロジーや表面分散関係が定まらない。実際に、LaモノプニクタイトやCeモノプニクタイトなどの半金属物質において、複数の ARPES 測定で同様の結果が得られているにも関わらず、全く矛盾した解釈が報告されている⁵⁾。このような状況から、「見かけで中身を知る」測定ではなく、「中身を直接知る」測定が求められていた。

その中筆者らは、励起光として数百 eV 程度の軟 X 線高輝度放射光を用いたバルク敏感 SX-ARPES を利用することで、物質のバンドトポロジーに対する直接的な実験を実現させた³⁾。この実験は、Ceモノプニクタイト物質群 (CeX: X=P, As, Sb, or Bi) の電子構造の系統的な観察に基づく。そして、プニクトゲンのスピン軌道結合 (SOC) が与えるバンド反転効果を直接見ることで、トポロジカル相図を実験的に決定した。これにより、見かけの測定に頼らずにトポロジーを決定できる、これまでにない方法を確立した。

SX-ARPES は大型放射光施設 SPring-8 の高輝度軟 X 線固体分光ビームライン BL25SU にて開発された高効率 SX-ARPES 装置を用いて行った。また、比較のために行った表面敏感 ARPES は Diamond light source の I05 を利用した。

CeX の電子構造は、ブリルアンゾーン対称点 Γ 点にバンドトップを持つプニクトゲン p 軌道由来のホールバンドと X 点にバンドボトムを持つ Ce t_{2g} 軌道由来の電子バンドで特徴づけられる。放射光の利点である波長可変性を発揮させて、それぞれの物質で運動量対称点をカットするように軟 X 線の波長を選択して SX-ARPES を行った (Fig. 2)。以下に示すように、CeP から CeBi まで系統的に見ることで、プニクトゲンの SOC がバンド構造に与える影響が見えてくる。SOC の小さい CeP から、CeAs や CeSb に向かって、 Γ 点でホールバンドが全角運動量 $J=3/2$ と $1/2$ の状態へ分裂する様子が観測されており、SOC の大きさを反映してその分裂も大きくなっている。X 点においても、同様のホールバンドの分裂が観測され、SOC が

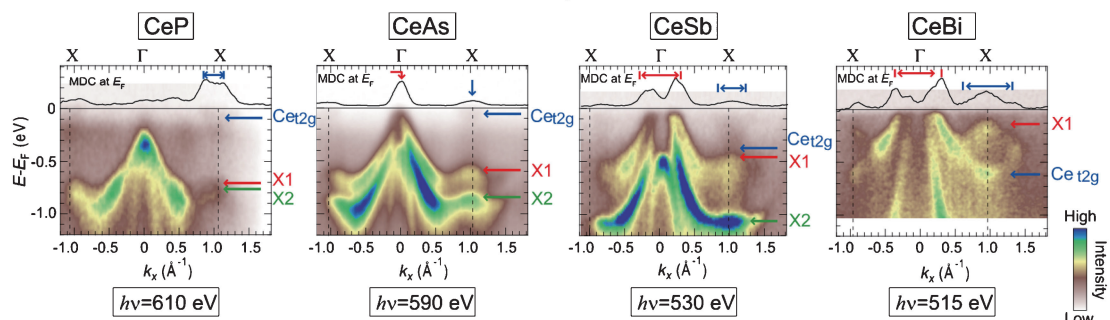


Fig. 2 (Color online) SX-ARPES band maps for CeX's cut along the high symmetry X- Γ -X line obtained by the $h\nu$ of (CeP) 615 eV, (CeAs) 590 eV, (CeSb) 530 eV, and (CeBi) 515 eV. (inset) their momentum distribution curves (MDCs) at E_F . The hole (electron) pockets are shown by red (blue) bars above the MDCs. Blue, red and green arrows indicate the energy positions of Ce t_{2g} electron-band, X1, and X2 hole-bands, respectively.

大きくなるにつれて高エネルギー側のバンド（赤矢印：X1）がフェルミレベル（ E_F ）に近づいていることがわかる。

Ce t_{2g} 軌道由来の電子バンド（青矢印）とそのフェルミポケットをX点で観測した。このポケットはCePやCeAsで非常に小さいが、これと比較してCeSbやCeBiでは明らかに大きくなっている。この電子ポケットの変化は、SOCとキャリア補償型の半金属バンド効果として説明できる。SOCが効くCeSbやCeBiでは $J=3/2$ のホールバンドが Γ 点でポケットを形成して、ホールキャリアが注入される。これとあいまって、物質全体の中性を保つようにこのホールキャリアを補償するため、X点の電子ポケットが大きくなるように電子バンドがシフトする。

重要な点は、こういった協奏的なバンド効果がきっかけとなり、CeBiのX点でFig. 1で示したようなバンド反転が生じていることである。Fig. 3に、X点のバンドダイアグラムとトポロジカル相図をまとめた。このように、CePからCeSbはトポロジカルに自明であるが、CeBiでは「ひねり」に相当するバンド反転の結果、非自明な相に位置する。

以上のように、SX-ARPESで電子構造を系統的に見ることで、表面観測に頼らずにバルクのトポロジーへ直接アプローチすることができた。しかし、トポロジカル物質を同定する上で、軟X線を利用する旨みはこれだけではない。以下に示すように、SX-ARPESで完全決定されたバルクの電子構造を使って、バンド反転に伴う表面状態を解き出す事も可能となるのである。

先に述べたように、半金属のバンド計算ではギャップが不確かであるために表面状態の再現は困難である。そこで、SX-ARPESで完全決定したバルク電子構造に合うようにtight-bindingモデルのパラメータを決定して、表面スラブ計算に適用することで、より現実に近い条件で表面状態を得た。予想されるCeBiの表面分散をFig. 4(c)に示す。(001)表面ブリルアンゾーンの \bar{M} 点では非同値な2つのX点が射影されるため(Fig. 4(a))、それぞれのバンド反

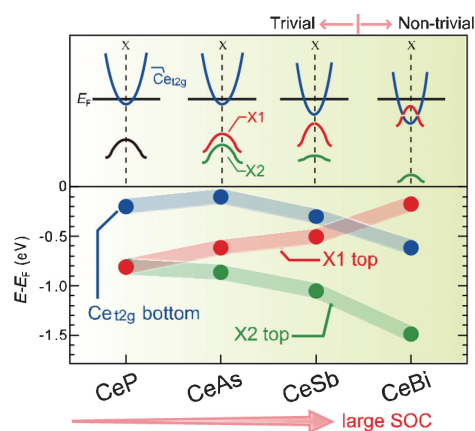


Fig. 3 (Color online) Experimentally determined topological phase diagram with the energy positions of (blue) Ce t_{2g} , (red) X1, and (green) X2 bands. (Inset) The schematics of the band structures around X point.

転に起因して2つの表面状態が射影ギャップ中に現れている(s1, s2: Figs. 4(b), (d)). Fig. 4(e)に表面敏感ARPESで得られたCeBiの光電子強度分布を示す。表面敏感ARPESのデータではバルクと表面のシグナルが煩雑に混在するが、SX-ARPESで決定したバンド端(白線)を考慮することで、表面のシグナルを正しく見極められる。このご利益により、バンド反転に由来するs1とs2の分散が表面状態として実際に現れていることが見えてくる(Fig. 4(f)). このように、SX-ARPESで完全決定したバルク電子構造の情報は、バンド反転に伴う表面状態を決定する上でも極めて有意義である。

以上のように、従来の表面観測ではCeXのトポロジーや表面バンドの決定が困難であった中、筆者らはSX-ARPESでバルクの電子構造を完全に決定することでこの問題を打破した。

3. ワイル反強磁性体の発見

トポロジカル物質であるワイル半金属は、時間反転対称性もしくは空間反転対称性の破れによってスピン縮退の解

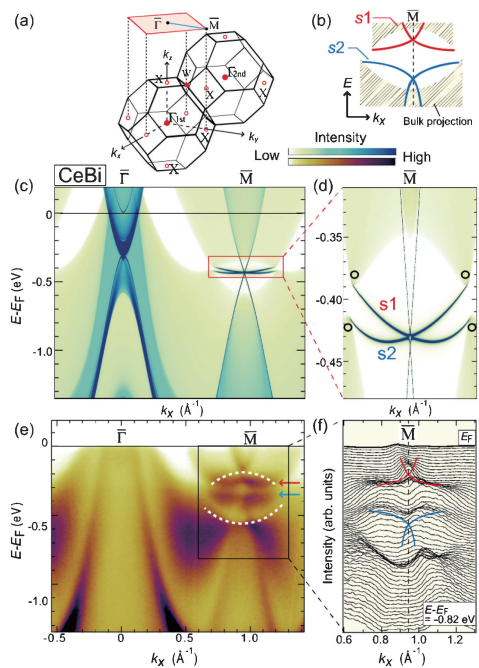


Fig. 4 (Color online) (a) (001) surface Brillouin zone of CeBi. (b) Schematics of the observed surface dispersions within the bulk projection gap. (c) Calculated (001) surface band structures along $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} line [blue line in (a)]. (d) Enlarged two surface states around point M. s1 and s2 label the surface bands. (e) VUV-ARPES map along $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} with $h\nu=55$ eV. The dashed lines guide the inverted bulk-band dispersions taken from Fig. 3. The signals from s1 and s2 are indicated by arrows. (f) The MDCs around M. The observed s1 and s2 are guided by colored lines.

けた伝導帯と価電子帯が反転して交差点を形成した状態であり²⁾、バルクの電子構造は円錐状のフェルミオン分散の対で特徴づけられる (Fig. 5(b)). ワイル点と呼ばれる交差点の対は、波数空間における仮想的な磁極として見なすことができ、異常ホール効果などの大きな起電力効果が期待されている。空間反転対称性を持たない TaAs 系物質でフェルミオン (以降、ワイル粒子) が2015年に ARPES で報告されて以降、多数の物質で発見されている²⁾。一方で、時間反転対称性が破れた場合のワイル粒子は、その探索が競って行われていたものの、実証できた例はなかった。

本研究で筆者らは、反強磁性体 Mn_3Sn のバルク電子構造に注目した。 Mn_3Sn では、カゴメ格子状に配列した Mn イオンの磁気モーメントがノンコリアな120度構造を形成することにより (Fig. 5(a)), 時間反転対称性が破れる。この対称性の破れを反映して、反強磁性体であるにも関わらず巨大な異常ホール効果⁶⁾や異常ネルンスト効果⁷⁾が室温で観測されている。筆者らは、放射光 ARPES で E_F 近傍の微細な電子構造を調べることで、こういった起電力効果が、時間反転対称性の破れたワイル粒子に対応する準粒子構造により発現している事を見出した⁴⁾。

第一原理計算によればワイル点の対は $k_z=0$ の k_x - k_y 面上に分布する (Fig. 5(c)). このワイル点に対応する対称

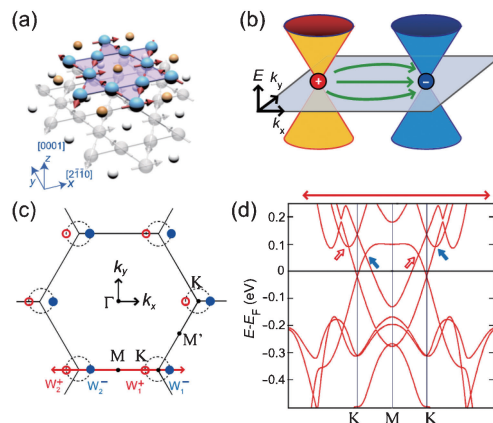


Fig. 5 (Color online) (a) Magnetic texture in the kagome lattice. (b) Pair of Weyl cone. Green arrows: Fictitious fields of the Weyl point from one to the other. (c) Distribution of the Weyl points on k_x - k_y plane at $k_z=0$ near E_F . (d) DFT band structure cut along high-symmetry lines (arrow) in (c).

線 K-M-K 上の分散形状を Fig. 5(d) に示す。M 点を中心に大きな電子バンドとホールバンドが反転しており、これらの複数のバンドが E_F より少し高いエネルギー位置で交差する。このように、電子構造の「ひねり」に対応するバンド反転がワイル粒子の形成とそのトポジカルな性質を与えている。

Mn_3Sn のこういった特徴的な電子構造を実験的に決定するため、PF の BL28A と BESSY II の I² で ARPES 測定を行った。Fig. 6 は、対称線 K-M-K (Fig. 6(b)) とその周辺でカットした ARPES マップと計算で得られたバンド分散をまとめたものである。また、ワイル点是非占有側に位置するため、光電子強度を測定温度を考慮したフェルミディラック分布関数で割った解析を行った (Fig. 6(a)-(d) 右側)。

$k_y = -0.80 \text{ \AA}^{-1}$ (Fig. 6(d)) から対称線 K-M-K ($k_y = -0.64 \text{ \AA}^{-1}$) に近付くにつれて、計算の電子バンドとホールバンドは近付いて、K-M-K 上でバンド反転して交差する。そして、この対称線を通り過ぎた $k_y = -0.56 \text{ \AA}^{-1}$ (Fig. 6(a)) では、これらのバンドは再び離れて行く。得られた ARPES スペクトルはブロードであるため、予想されるバンドの1つ1つを分解できていないが、波数を詳細に振りながら系統的に光電子強度分布の変化を追うことで、対応するバンド分散 (太線) を実験で捉えていることがわかる。非占有側では特に、光電子強度分布の変化が微細な電子構造と綺麗に対応する (Fig. 6(e)-(h)). K-M-K 線から離れたカットでは、 E_F 極近傍に位置する電子バンドの形状と一致して、M 点を中心に $\pm k_x$ で対称的な3つのピーク構造が観測されている。これと大きく異なって、K-M-K 線上では5つの微細なピーク構造が観測された。このピーク構造は、バンド反転構造を形成する電子バンドとホールバンド、そしてその交差点に対応する電子構造とよく一致する。

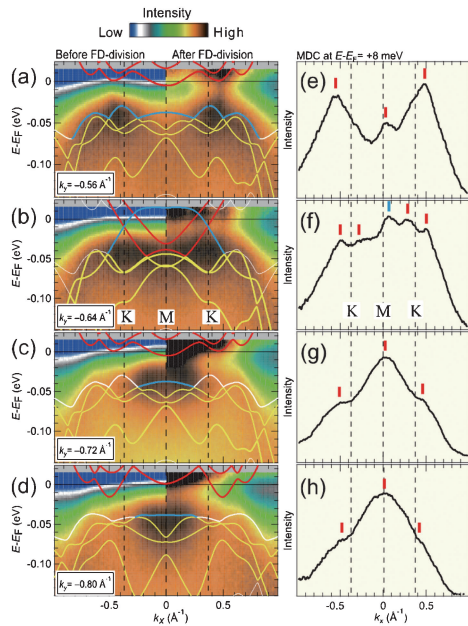


Fig. 6 (Color online) ((a)–(d) ARPES E - k_x cuts and the theoretical band structures at different k_y . (e)–(h), Corresponding momentum distribution curves (MDCs) at $E-E_F=8$ meV. In the ARPES maps, we compare (left) the original ARPES intensity and (right) the intensities divided by the energy-resolution convoluted Fermi–Dirac (FD) function at the measured temperature of 60 K to remove the cut-off effect near E_F . The anomalies in their MDCs are marked by bars.

以上のように、詳細な ARPES 測定をバンド計算と比較することで Mn_3Sn のトポジカルな性質を創出するバンド反転構造を決定した。これにより、巨大な起電力効果^{6,7)}の発現機構として、バンド反転と共に現れるワイル粒子が大きな役割を担っていることがわかった。磁性とワイル粒子としての特性が融合した新しいトポジカル物質相「ワイル反強磁性体」として、反強磁性体スピントロニクスへの応用が期待できる。

4. 今後の展望

本稿では、物質のトポジカルな性質の素となるバンド反転構造に注目した研究を紹介した。中でも、SX-ARPES で物質内部のトポロジーを直接的に決定する方法を確立させたことで、多彩なトポジカ物質相を切り拓く実験ツールとして軟 X 線の新たな利用価値を示した。一方で、マテリアルインフォマティクスの発展により、バンド反転構造に加えて電子構造の対称性に基づいて分類されたトポジカル物質群が、いい頃合いでデータベースとして提供されるようになった⁸⁾。そこで、バンド反転やバンド交差を構成する軌道成分など波動関数の対称性まで実験的に見極めることが、こういった物質群の新しい機能を開拓する上で必要となる。本稿で示した軟 X 線利用のご利益を発揮させつつ、加えて偏光依存性による軌道対称性の決定や微小ドメイン分離まで組み込むことで、対称性とトポロジーが織り成す新奇量子現象を開拓する研究へ展開で

きると期待している。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々からご支援を頂きました。室隆桂之博士 (JASRI)、組頭広志教授、小野寛太准教授 (KEK-PF)、井波暢人博士 (名古屋大学)、Andrei Varykhalov 博士 (BEEYII)、Matthew Watson 博士、Timur Kim 博士 (DIAMOND light source)、Moritz Hoesch 博士 (DESSY) など多くの放射光ビームラインスタッフの皆様から甚大なご支援を頂きました。CeX の単結晶は、鈴木博之博士 (東大物性研)、芳賀芳範博士 (原子力研究開発機構)、北澤英明博士 (NIMS) からご提供頂きました。中辻知教授、富田崇弘博士、Muhammad Ikhlas さん (東大物性研) からは、 Mn_3Sn の単結晶提供だけでなく輸送特性など基礎物性評価から重要な知見を頂きました。有田亮太郎教授 (東大工学系研究科)、越智正之助教 (大阪大学) には理論的な側面からご支援を頂きました。東大物性研の近藤研・辛研究室の皆様には共に実験に励んで頂きました。近藤猛准教授、辛埴教授には本研究全般に渡ってご指導を頂きました。この紙面をお借りして、皆様に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M. Z. Hasan and C. L. Kane: Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
- 2) N. P. Armitage, E. J. Mele and A. Vishwanath: Rev. Mod. Phys. **90**, 015001 (2018).
- 3) Kenta Kuroda *et al.*: Phys. Rev. Lett. **120**, 086402 (2018).
- 4) Kenta Kuroda, T. Tomita *et al.*: Nature Materials **16**, 1090 (2017).
- 5) L.-K. Zeng *et al.*: Phys. Rev. Lett. **117**, 127204 (2016)., X. H. Niu *et al.*: Phys. Rev. B **94**, 165163 (2016)., N. Alidoust *et al.*: arXiv:1604.08571., H. Oinuma *et al.*: Phys. Rev. B **96**, 041120 (R) (2017).
- 6) S. Nakatsuji *et al.*: Nature **527**, 212 (2015).
- 7) M. Ikhlas *et al.*: Nature Physics **13**, 1085 (2017).
- 8) T. Zhang *et al.*: Nature **566**, 475 (2019). see also <http://materiae.iphy.ac.cn/>

● 著者紹介 ●



黒田健太

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 助教
E-mail: kuroken224@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：固体物理、スピン分解光電子分光、時間分解光電子分光、レーザー

【略歴】

2014年3月広島大学理学研究科博士課程修了、博士 (理学)。2014年4月日本学術振興会海外特別研究員 Phillips-Universität Marburg (ドイツ)。2015年4月より現職。