

遷移金属ダイカルコゲナイドにおけるトポロジカルな電子構造の解明

Investigation of topological electronic state in transition-metal dichalcogenides

(日本物理学会推薦)

代表研究者 東京大学

石坂 香子

The University of Tokyo

Kyoko ISHIZAKA

Transition-metal dichalcogenides host a wide variety of interesting electronic states such as superconductivity and spin-valley polarized state. We investigate the surface and bulk electronic structures of polar MoTe_2 , the topological Weyl semimetal candidate realized through the nonpolar-polar structural phase transition, by utilizing the photoemission spectroscopy combined with first-principles calculations. Two kinds of domains with different surface band dispersions are observed from a single-crystalline sample. The spin-resolved measurements further reveal that the spin polarizations of the surface and the bulk-derived states show the different domain dependences, indicating the opposite bulk polarity. For both domains, some segment-like band features resembling the Fermi arcs are clearly observed. The patterns of the arcs present the marked contrast between the two domains, respectively agreeing well with the slab calculation of $(0\ 0\ 1)$ and $(0\ 0\ -1)$ surfaces. Our result strongly suggests that the Fermi arc connects the identical pair of Weyl nodes on one side of the polar crystal surface, whereas it connects between the different pairs of Weyl nodes on the other side. At a high temperature above the structural phase transition, the band dispersions for respective surfaces become mostly identical, thus indicating the disappearance of the polarity-induced Weyl semimetal state.

研究目的

トポロジカル絶縁体の発見に端を発する一連のトポロジカル物質の開発の流れの中で、近年ワイル半金属が注目を集めている。ワイル半金属とは、時間反転対称性もしくは空間反転対称性の破れによりスピン縮退の解けたバンド（伝導帯と価電子帯）が対称性により保護された交差点（ワイル点）を形成した状態である。このため、ワイル半金属のバルクの電子構造は円錐状のスピン偏極したワイルフェルミオン分散の対により特徴づけられ、表面ではワイル点の対を繋ぐような2次元フェルミアークが形成されることが理論的に知られている。このような電子構造を反映して、ワイルフェルミオンによる高移動度や異常な電気磁気応答（カイラル異常）、バルクを介した上端と下端表面の共鳴現象など、新しい量子物性が多数予測されている。一方、実験によるワイル半金属の確認はまだ数例にとどまっており、物性や機能の実証はいまだ進んでいない。本研究では、

遷移金属 d 軌道とカルコゲン p 軌道の交差により多彩な半金属相が存在する型遷移金属ダイカルコゲナイドに着目し、新しいトポロジカルな半金属の発見とその電子構造の解明を目的とする。

本研究で対象とする MoTe_2 は、主に Mo 伝導帯と Te 価電子帯が作る半金属であり、250 K 付近で単斜晶 ($\text{P}2_1/\text{m}$) から斜方晶 ($\text{Pnm}2_1$) へと極性構造相転移（広義の強誘電転移）を示す。低温相において積層方向への極性を有するため、ラシュバ効果と同様のスピン分裂がバルクの電子構造において生じることが期待される。実際に、異常な磁気抵抗[1]や、構造相転移の消失と関連した超伝導[2]、巨大熱電効果の出現[3]など、興味深い物性が多数報告されるとともに、ごく最近になりその低温極性相が空間反転対称性の破れたワイル半金属であるとの理論予測が提示された[4]。金属的な物質では珍しい強誘電的な相転移の起源に加え、上述の異常物性がワイル相転移と関連する可能性に興味を持たれる。我々はエネルギー

ギー、運動量およびスピんで分解した電子構造を観測することのできるスピン・角度分解光電子分光により、 MoTe_2 の極性相におけるバンド構造を精査し、ワイルフェルミオンおよび表面フェルミアークの検出を行った。表裏双方の表面を測定しワイル半金属のバルク・表面電子構造の完全な理解を目指すとともに、温度変化や元素置換にともなう強誘電トポロジカル転移の観測に挑み、 MoTe_2 における異常物性との関連を明らかにした。

研究経過

スピン・角度分解光電子分光は、物質中の電子の持つ運動量、エネルギーとスピンを直接的に得ることのできる手法であり、結晶の対称性とスピン軌道相互作用を反映したスピン・バンド構造の解明に強い威力を発揮する。また原理的な表面感性のため、トポロジカル表面状態の観測にも有効である。本研究は、この手法を主軸として、 MoTe_2 の強誘電トポロジカル相転移およびワイル半金属状態の完全な理解を目指したものである。

我々は、ヘリウム放電管光源とレーザー光源が同時に併用可能な光電子分光装置を開発している。これまでにチタンサファイアレーザーの4倍波発生により6.4 eVの光(1mW、スポットサイズ100 μm 程度)が得られるようになり、0.7 meVを切る高分解能測定が可能である。本研究では、より広いエネルギーと運動量領域を測定することが可能なヘリウム放電管光源についても狭スポット化を施した。具体的には、先端が200 μm から1 mm程度に絞られたガラス製のキャピラリーを準備し、これを用いて集光することにより、最適な光径を選択できるようにした。またこれにともない、集光点を光電子分光アナライザに対して正確に微調整できるようなXYZステージを導入した。これらの改造は、 MoTe_2 の低温相において必然的に存在する極性ドメインを分離観測するうえで非常に重要である。極性ドメインの大きさは0.5mm程度であることをすでに内殻測定で確認しており、狭スポットサイズを有する多様な光源を用いることによりそれぞれの電子構造を分離観測しフェルミ準位近傍の微細な構造まで詳細に追うことが可能である。

本研究では、上述のような光源を用いて、特徴的な極性-非極性構造相転移を示す半金属 MoTe_2 を対象とし、この物質が持つ電子構造や自発的スピン分

極の直接観測を行った。その結果、低温極性相において極性ドメイン形成にともなう表(0 0 1)と裏(0 0 -1)の表面状態の分離観測に成功するとともに、それぞれの表面におけるバンド構造とスピン分極を明らかにした。これにより、この物質においてトポロジカルワイル半金属状態とそれに伴う特異な表面状態(フェルミアーク)の実現を示唆する結果を得た。以下に具体的な結果を説明する。

図1 a,bに高温単斜晶(非極性)相および低温斜方晶(極性)相の構造パラメータを用いて計算した MoTe_2 のGX方向におけるバンド計算を示す。両者ともホールバンドと電子バンドが存在する半金属的な電子構造となっているが、低温極性相ではバンドがスピン分裂する様子(破線で囲った部分)が見られる。これにともない、スピン縮退の解けたバンドがこの近傍でワイル型バンド構造を形成することが予測されている。このエネルギーおよび波数領域に注目し、高分解能(~ 1 meV)と狭スポット径(~ 100 μm)を持つ紫外レーザー光源を用いて測定を行った角度分解光電子分光像を図1 c,dに示す。同一の単結晶試料表面を注意深く空間的に走査することにより、2種類のバンドが常に観測された(それぞれSurface A, Bとする)。いずれもバンド計算と近い位置にホールバンドや電子バンドが見られるが、これとともにホールバンドと電子バンドを繋ぐようなバンド計算にはない特徴的な構造(S1, S2)が存在する。これらは表面状態であると考えられる。Surface A(図1 c)においてはフェルミ準位の下80 meV程度にS1の平坦なバンドが見られるのに対し、Surface B(図

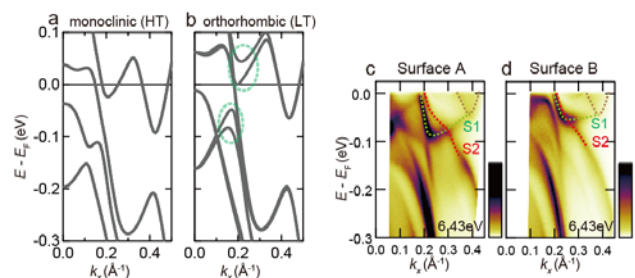


図1 : a, b 高温単斜晶(非極性)相および低温斜方晶(極性)相の構造パラメータを用いて計算した MoTe_2 のGX方向におけるバンド計算。c,d MoTe_2 のGX方向の角度分解光電子分光像。試料表面の位置により2種類の異なるバンド分散が観測された(それぞれSurface A, Bとする)。

1 d)においては 50 meV 程度となっている。我々は、これらが低温極性相にある試料中に混在する 2 種類の極性ドメインを反映したものであると考え、これを確認するために紫外レーザー光源を用いたスピ分解光電子分光実験を東大物性研究所にて行った。

図 2 にスピ分解角度分解光電子分光の結果を示す。図 2 a,b は上述の Surface A における角度分解光電子分光像と、(0 0 1)表面のスラブ計算である。この表面において y 方向のスピ成分を分解した測定を行うことにより得られたアップスピンとダウンスピンの光電子分光像、および両者のエネルギースペクトルをそれぞれ図 2 c, d, e に示す。これらを見ると、表面状態 S1 がアップスピン、S2 がダウンスピンで偏極している様子が分かる。さらに、図 1 b で見たようなフェルミ準位近傍のバルクバンド (B で示す) はダウンスピンを持つ。一方 Surface B において同様の手順で得られた結果を図 6 f-j に示す。Surface B においても、S1 がアップスピン、S2 がダウンスピンで偏極しているが、バルクバンド B は Surface A とは逆にアップスピンを持つことが示された。それぞれの比較により、バルクバンドが互いに逆のスピ

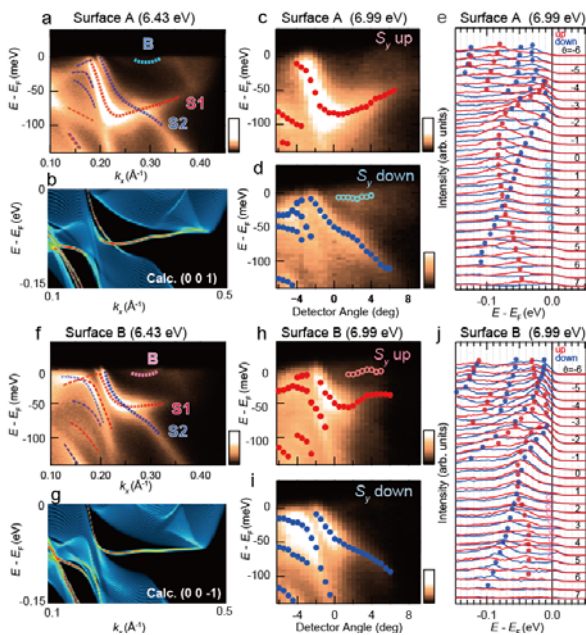


図 2 : a, Surface A における角度分解光電子分光像。b, (0 0 1)表面のスラブ計算結果。c, d, Surface A におけるスピ分解角度分解光電子分光で得られたアップスピンおよびダウンスピンの強度イメージ。e, アップスピンおよびダウンスピンのエネルギースペクトル。f-j, Surface B および(0 0 -1)表面について a-e と同様にして得られた実験結果。

ン偏極を持つことから、Surface A, B は互いに逆向きの積層方向の極性を持つ双晶ドメインすなわち(0 0 1)および(0 0 -1)表面であることが強く示唆される。

極性ワイル半金属では、表と裏の端面において共通のワイルノードをつなぐ異なる形状の表面状態(フェルミアーク)が出現することが期待される。Surface A および B における表面状態の観測を目指し、レーザー光源を用いた $k_x - k_y$ 運動量空間のマッピングを行った。なお、バンド計算によると MoTe₂ のワイルノードはフェルミ準位より 6–40 meV 上の非占有側に存在するとされているため、25 K の低温に加え 100 K における測定も行った。100 K においては、フェルミディラック分布関数の広がり効果により、フェルミ準位より 30–40 meV 程度上のエネルギー領域まで情報を得ることが可能となる。Surface A [(0 0 1)表面]において得られた結果を図 3 a-d に示す。図 3 a を見ると、青線で示すようなアーク状のバンドが存在する様子が分かる。これはワイル半金属状態の(0 0 1)表面のスラブ計算で得られるフェルミアークと非常によく類似しており、Surface A におけるトポロジカル表面状態が 2 対の異なるワイルノード W1 と W2 を繋ぐ 2 片のフェルミアークとなっていることを示唆している。一方 Surface B [(0 0 -1)表面]においては図 3 e に示すように、同条件の Surface A の測定で見られたような 2 片のフェルミアークは観測されない。温度を 100 K に上げることによりフェ

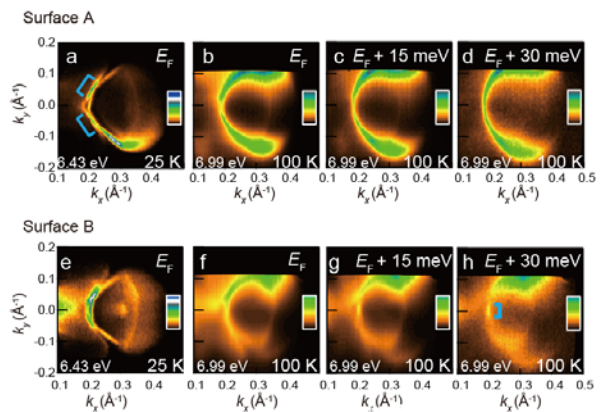


図 3 : a, Surface A において得られた 25 K のフェルミ準位 (E_F) における等エネルギー強度イメージ。b, c, d, Surface A で得られた 100 K の E_F , $E_F + 15$ meV, $E_F + 30$ meV における等エネルギーイメージ。e-h, Surface B において a-d と同様にして得られた実験結果。青線はフェルミアークを示唆する構造を示している。

ルミ準位より 15, 30 meV 上のエネルギーにおいて測定を行ったところ、図 3 g,h に示すような 1 片のアーキ状のバンド（青線で示す）が観測された。これは (0 0 -1) 表面のスラブ計算とよく一致しており、この表面ではワイルノード $W1$ の対をつなぐようなフェルミアークが出現していることが示唆される。

以上の結果から、 $MoTe_2$ の低温極性におけるバンド構造とスピン偏極を明らかにするとともに、極性ドメインを切り分けた測定により (0 0 1) および (0 0 -1) 表面を分離して観測することに成功した。これらの実験結果を第一原理バンド計算と注意深く比較することにより、 $MoTe_2$ の表と裏の端面において異なる形状のフェルミアークが存在することを強く示唆する結論を得た。

なお、このようなワイル半金属状態が非極性相で消失することを確認するため、構造相転移 (250 K) をまたいだ温度変化の測定を行った。200 K から 300 K の温度領域において極性ドメインごとに注意深い測定を行った結果、低温相で観測された Surface A と Surface B が 250 K 付近以上ではほぼ同一のバンド構造を示す様子を確認した。これは、極性に由来する表と裏の電子状態が、非極性相においては区別のできない同一の状態となることを示しており、バンド分裂を前提とするワイル半金属状態が消失したことを示唆している。一方、ヘリウム放電管光源を用いた実験により、構造相転移温度での特徴的な価電子バンドの変化がフェルミ準位近傍だけでなく、広いエネルギー領域にわたり見られることを確認した。これは、価電子バンドを構成する Mo の d 軌道と Te の p 軌道の重なりが極性転移にともない変化したためと考えられる。また、温度変化により価電子バンドが連続的にシフトする様子を観測し、半金属に固有の化学ポテンシャルシフトが生じることを明らかにした。これは Nb 置換（ホールドープ）により構造相転移を消失させた際のシフト量と同程度であり、化学ポテンシャル近傍の電子構造がこの相転移に関与する可能性を提示するものである。

考察

トポロジカルに非自明な性質を持つ物質探索の研究は、2000 年代半ばのスピホール絶縁体および 3 次元トポロジカル絶縁体の予言とそれに続く発見に端を発すると言える。そのなかで、時間反転対称性の破れ（磁性）もしくは空間反転対称性の破れを前

提条件とするワイル半金属は、スピン偏極したワイルバンドや表裏で異なるフェルミアークの実現、およびそれらを用いた新しい機能物性の創出の観点から非常に注目されている。しかし、これまで実際に報告されたものは磁性イリジウムパイロクロア酸化物や空間反転対称性の破れた結晶構造を持つ TaAs 系などの数例に限られており、いまだ数少ない。また、表裏両面のフェルミアークの観測に成功した例はさらに少なく、ワイル半金属の電子構造を理解するうえで実験事実が不足している状況であった。本研究の成果は、 $MoTe_2$ における表、裏の表面状態を含むワイル半金属の電子構造の解明や、極性構造相転移が引き起こすトポロジカル相転移の観測に成功したものであり、トポロジカル物質研究の進展にむけて大きなインパクトとなる。また、現在遷移金属ダイカルコゲナイド系で隆盛を極めている単原子層試料や電界効果型デバイスを用いた新機能開拓への発展が期待される。

参考文献

1. M. N. Ali *et al.*, Nature 514, 205 (2014).
2. Y. Qi *et al.*, Nat. Commun. 7, 11038 (2016).
3. H. Sakai *et al.*, Sci. Adv. 2, e1601378 (2016).
4. Y. Sun *et al.*, Phys. Rev. B 92, 161107 (2015).

研究の発表

口頭発表

1. “Topological electronic structures in transition metal dichalcogenide” 23rd NSRRC User’s meeting and Workshops III. High resolution x-ray spectroscopy of quantum materials 2017.9.7-8 (招待講演, 台湾新竹市 National Synchrotron Radiation Research Center)
2. “Polar domains and surface states in Weyl semimetal $MoTe_2$ ” CEMS Symposium on Trends in Condensed Matter Physic 2017.10.6-8 (理化学研究所)
3. “Topological electronic structures in transition metal dichalcogenide”, International Workshop on Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (CORPES17), 2017.7.2-7 (招待講演, 広島県広島市 Aster Plaza.)
4. “トポロジカルな金属/半金属におけるバルクと表面の電子構造” 物性研究所短期研究会「光で見る・操る 電子物性科学の最前線 ～強相

関, トポロジー, 低次元, ダイナミクス〜」, 2017.6.12-14 (招待講演, 東京大学物性研究所)

5. “超伝導・金属におけるトポロジカルな電子構造” PF 研究会「次世代光源で拓かれる光電子分光研究の将来展望」2017.10.6 (招待講演, 高エネルギー加速器研究機構)

誌上発表

1. M. Sakano, M. S. Bahramy, H. Tsuji, Araya, K. Ikeura, H. Sakai, S. Ishiwata, K. Yaji, K. Kuroda, A. Harasawa, S. Shin, and K. Ishizaka, “Observation of spin-polarized bands and domain-dependent Fermi arcs in polar Weyl semimetal MoTe_2 ”, *Phys. Rev. B* 95, 121101(R)/1-6 (2017).