解説

ビスマスのトポロジカルな性質：表面・バルク，実験・理論の立場から

東京工業大学理学院　平原　徹
電気通信大学大学院情報理工学研究科　伏屋雄紀

§1　はじめに

ビスマスは固体物理の黎明期より研究され続けている物質であり，反磁性，シュブニコフ–ド・ハース振動[1]，ド・ハース–ファン・アルフェン効果[2]などの重要な物理現象が発見される舞台となってきた．これはビスマスが重い元素でスピン軌道相互作用が強く，ディラック電子系で半金属として小さいフェルミ面を持ち，通常の金属と半導体の両方の興味深い特性を合わせ持っていることに起因する．さらに小さいフェルミ波数のためにフェルミ波長が長く，物質中の量子サイズ効果を検証するのに最適な系であり，薄膜中ではバンドが量子化され，200–300 Å の膜厚で半導体に転移することが理論で予想され（半金属半導体転移）[3]，1960年代より多くの実験的検証がなされた．これに関して，最終的にはビスマスの表面では金属的な状態が存在するために薄膜にしても半導体にはならないことが2000年代に実証された．

同じく2000年代にはスピン軌道相互作用に起因した，トポロジカル絶縁体をはじめとする「トポロジカル物性」が物性物理の研究対象として発展し，15年近く経った今でも大きな注目を集めている．ビスマスは安定に存在する（崩壊しない）*1 元素の中で一番重い元素であり，多くのビスマス化合物が 3 次元トポロジカル絶縁体であると理論で予想され，バルクエッジ対応に基づいた表面状態の特性評価を行う実験により実証された．ビスマス自身はトポロジカル絶縁体の初期の頃からトポロジカルに自明であると理論的には予想されていたが，最近の実験研究によってこれが正しいのかどうか議論がなされている．そしてこれには多くの日本人の研究者が関わっている．

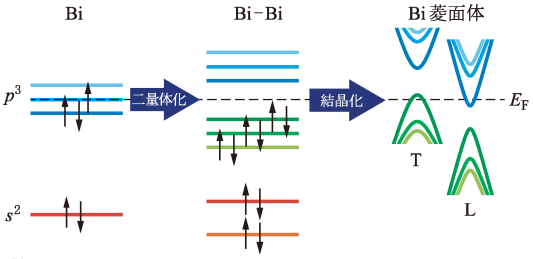
後述するように，ビスマスのバルクの物性に関しては理論と実験が非常によく一致することがわかっており，トポロジカルな性質に関してのみ理論と実験が一致しないのは不思議である．逆に言うと，トポロジカル絶縁体の検証方法をビスマスをモデルケースとして再考する必要があるのかもしれない．本稿では表面界面物理の実験屋（平原）と，バルクを中心に研究を進めてきた理論家（伏屋）が，それぞれの立場からビスマス研究の歴史の一部を概観し，ビスマスのトポロジカルな物性に関する研究の現状を報告する．

§2　バルク Bi の電子構造

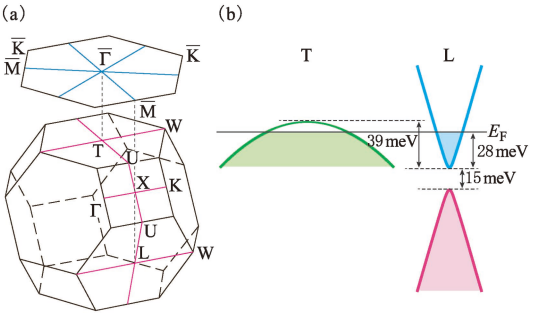
2.1　概観

バルク Bi の電子構造は，実験・理論の両面から長きにわたって繰り返し調べられ，現在では非常に詳しい理解が得られている[4,5]．フェルミ面の大きさや形状を最も正確に決定できる量子振動測定――シュブニコフ–ド・ハース（SdH）効果[1]やド・ハース–ファン・アルフェン（dHvA）効果[2]――が Bi で発見された以降も，引き続きその電子状態が熱心に研究された．ここでは Bi の電子構造をまず概観し，その後，それらの理解がどのように得ら

＊1　ビスマスは長らく非放射性元素と考えられてきたが，今世紀に入って「最も長い半減期（2×10^{19}年以上）を持つ元素」であることが示された［P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, and J.-P. Moalic: Nature **422** (2003) 876］.



第 1 図
Bi 電子状態の成り立ち．5 価の原子が二量体化（格子変位）することで，バンド絶縁体となる．さらに格子が歪むことにより，半金属となる．



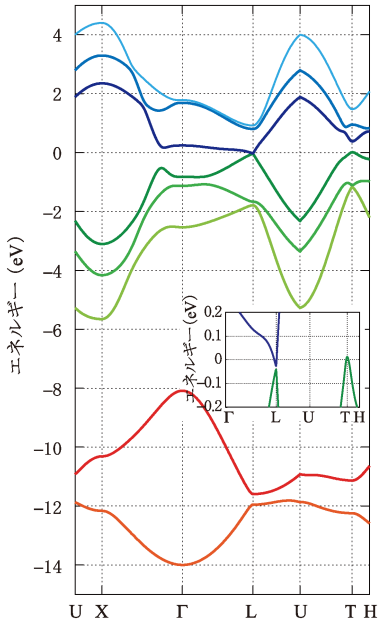
第 2 図
(a) 菱面体構造のバルクと表面のブリルアンゾーン．
(b) Bi 電子状態の概略図．

れたかについての経緯を見る．

Bi をはじめ Sb や As は 5 価（s^2p^3）の価電子を持つので，単純に考えれば金属になるはずである（**第 1 図**）．しかし，二量体化すること（格子変位，パイエルス転移）でギャップを開き，エネルギーを下げる．加えて，（111）方向に歪み，菱面体構造（ヒ素型，A7 構造ともよばれる）をとることで，L 点の伝導体と T 点の価電子帯がわずかに重なり，半金属となる*2（**第 2 図**）．半金属化することで波動関数が広がり，安定化すると理解されている．ただし格子変位や歪みは小さく，条件がわずかに異なれば結晶構造や電子状態も変わりうる．たとえば，同じ V 族でも黒燐は菱面体にはならず直方晶となる．あるいは，Bi と Sb の合金では半金属にはならず半導体となる．こうした構造や電子状態の変化に伴い，物質のトポロジーも変わる可能性が指摘されたことから[7]，Bi の電子状態が再注目されている．

2.2　バンド計算

第一原理計算に基づく Bi 電子状態の研究は，1960年代から現在に至るまで半世紀以上にわたりさまざまに行われてきた[9–16]．大まかなバンド構造については，すべての第一原理計算の間で一致している．ただし L 点のバンドギャップの実験値は15 meV で，この程度の精度でバンド構造を第一原理計算で決定することは，60年代はもちろんのこと，現代の第一原理計算でもなかなかに厳しい要求である（§5.1参照）．実際，以前の第一原理計算の定量性は必ずしも十分とはいえなかった．これに対し Liu–Allen は，強束縛近似に基づき模型を構築し，バンドギャップの大きさ，伝導体と価電子帯の重なり，フェルミエネルギーや有効質量が実験結果とあうように，模型に含まれる変数を決めた[8]．現在においても，最も実験と定量的にあうバンド計算は Liu–Allen 模型であり，その簡明さや有限サイズ系への拡張の容易さから，さ



第 3 図
Bi のバンド構造．Liu–Allen の強束縛近似模型による［文献 8）より］．

*2　近年，半金属の定義を拡張して用いられることが多く，初学者は混乱しやすいようである．本来の半金属とは，伝導体と価電子帯がわずかな重なりを持つものを指す[6]．

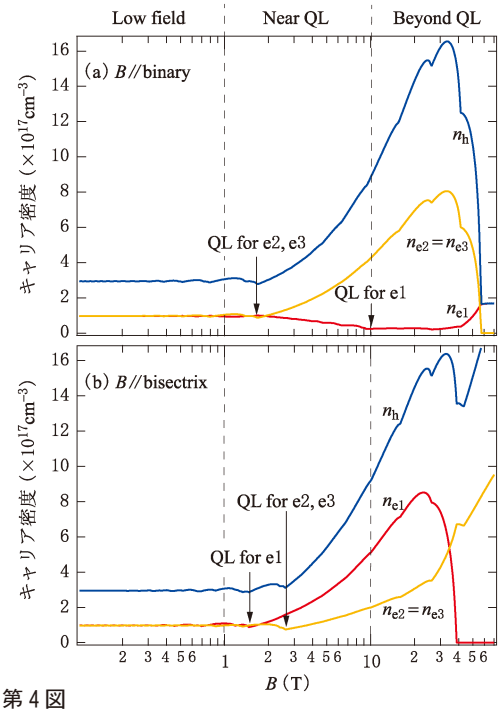
まざまな場面で用いられている．

Liu–Allen 模型によるバンド計算の結果を**第3図**に示した．下の2本のバンドが s 軌道に由来し，上の6本のバンドが p 軌道に由来する*3．時間反転対称性と空間反転対称性が保たれているので，すべてのバンドは2重縮退している（クラマース縮退）．第一ブリルアンゾーン内にL点は3つ，T点は1つあり，それに応じて電子フェルミ面が3つ，正孔フェルミ面が1つある．3つの電子ポケットの総粒子数が，1つの正孔ポケットの粒子数に等しく，全体で電荷中性条件が保たれている．

2.3　量子振動測定

磁場方向を変えながら電気抵抗や磁化率など物理量における振動（量子振動）を測定することにより，フェルミ面の形状を明らかにすることができる．このことを最初に実行したのはShoenbergで，やはりBiにおいてであった[17]．ただし，Shoenbergの測定はおよそ1Tまでであった*4．

現代にも通じる，より詳細な実験研究はSmith–Baraff–Rowellによって行われた[19]．彼らはSdH振動を8.8Tまで観測した．この磁場領域では，物理量は確かに振動するが，その振動数はもはや一定でなくなる．これは磁場によってキャリア密度が大きく変化することに起因し，半金属の特徴といえる（**第4図**）．電子と正孔の両キャリアを有する半金属では，電荷中性条件によりそれぞれのキャリア数が常に等しくなることが要請される．逆に，中性条件さえ満たしていれば，それぞれのキャリア数が変化しても構わない．電子と正孔それぞれが互いにキャリアの供給源となり，いくらでもキャリア数を増やすことができる．さらに電子と正孔の有効質量が大きく異なる場合（まさにBiの状況），それぞれのランダウ準位の分裂幅が大きく異なるので，電荷中性条件を満たすために化学ポテンシャルが大きく変化する．こうした状況では，いわゆるLifshitz–Kosevitchの公式はまったく適用できず，有効模型に基づいてランダウ準位の磁場依存性を求め，各磁場に対する電荷中性条件から化学ポテンシャルを数値的に求めなければいけない．Smith–Baraff–Rowellは，SdH振動の測定を行い，その実験結果に一致するように有効模型の変数を決めることで，サイクロトロン質量やg因子，バンドギャップやフェルミエネルギーを（異方性を含めて）決定した．



第4図
Biキャリア密度の磁場依存性．e1, e2, e3は，3つの電子ポケットそれぞれを指す．hはホールの意．QLと示したところで量子極限（Quantum Limit）に到達する．

2.4　バルクBiの有効模型
──g因子とディラック電子──

上述の通り，Biの量子振動を1T以上の磁場で解析するには，Lifshitz–Kosevitchの式は適用できず，有効模型を用いた計算が必要になる．その際，g因子のふるまいが鍵となる．しかも，本稿

*3　ただし，Biは空間反転対称中心が原子上にはなく，結合中点上にあるため，s と p 軌道は混成している．

*4　磁場中でのBiのふるまいは，大きく分けて3つに分類できる[5]．(1)弱磁場（$B \lesssim 1$ T），(2)中間磁場（1 T $\lesssim B \lesssim$ 10 T），(3)強磁場（10 T $\lesssim B$）．3つの領域の違いは，たとえば第4図のようにキャリア密度で顕著に現れる．従来の量子振動の理論が適用できるのは，弱磁場領域のみである．中間磁場では，量子極限に突入することで，キャリア密度やフェルミエネルギーが大きく変わる．さらに強磁場になると，Bi特有の100%バレー分極などが起こる[18]．

の最後で述べるように，g因子と物質のトポロジーが密接に関わっていることが最近明らかになってきた．そこでここでは，Bi有効模型の進展とg因子の理解について，少し詳しく説明する[5]．

1950年代，量子振動の理論は新たな問題を抱えていた．g因子をいかにして求めるかという問題である．量子振動が観測できるような強磁場中ではスピンの縮退は解け，ランダウ準位は分裂する（ゼーマン分裂）．この分裂幅の大きさを特徴付けるのがg因子である．（$\Delta E_{\mathrm{Z}}=g\mu_{\mathrm{B}}B$, $\mu_{\mathrm{B}}=e\hbar/2m_0$ はボーア磁子.）スピン軌道相互作用が強い場合，伝導電子のg因子は自由電子の値（$g=2.002319$）から大きくずれる．このゼーマン分裂は，量子振動において，スピンに依存する位相シフトとして現れる*5．すなわち，量子振動の位相シフトを測定すれば，g因子を決定でき，ひいてはスピン軌道相互作用の情報をも得ることができる．

ゼーマン分裂による位相シフトの問題を最初に取り上げたのはSondheimer–Wilson[23]とDingle[24]であるが，彼らはg因子の値を単に現象論的に導入したに過ぎない．微視的，量子的観点からg因子が論じられたのは50年代後半になってからである[25–27]．それでも，具体的な物質のg因子が求められた例はわずかで，その数少ない成功例が，Biのg因子である．

Cohen–Blountは，スピン軌道相互作用を相対論的に（非摂動的に）扱った$k\cdot p$理論に基づき，Bi（L点の伝導体と価電子帯）の有効模型を導出した[28]．彼らはg因子がサイクロトロン質量m_{c}を用いて，$g=2m_0/m_{\mathrm{c}}$で与えられること，つまり，ゼーマン分裂がランダウ準位間隔に完全に一致することを示した．さらにWolffは，Cohen–Blountの有効模型がディラックのハミルトニアンと等価であることを示した[29]．ここに物質中のディラック電子が誕生する*6．そのエネルギーは$E^{\mathrm{c}}_{n,\sigma}=\pm\sqrt{\Delta^2+2\Delta(n+1/2+\sigma/2)\hbar\omega_{\mathrm{c}}}$で表わされる．（ここで$2\Delta$はL点でのギャップであり，$\sigma=\pm1$．磁場方向の分散$\hbar^2k_z^2/2m_z$は省略した．）この場合，（最低ランダウ準位を除き）エネルギー準位は完全に縮退する．

しかし実際のBiの量子振動においては，縮退せずスピン分裂が観測されている[19,30]．この理論と実験の差を埋めるのが「拡張ディラック模型」で，そのエネルギーは次式で与えられる[5,31–34]．

$$E^{\mathrm{e}}_{n,\sigma}=\pm\sqrt{\Delta^2+2\Delta\varepsilon_{n,\sigma}}+\sigma g'_b\mu_{\mathrm{B}}B/2 \qquad (1)$$

$$\varepsilon_{n,\sigma}=[n+(1+\sigma)/2]\hbar\omega_{\mathrm{c}}+\hbar^2k_b^2/2m_b \qquad (2)$$

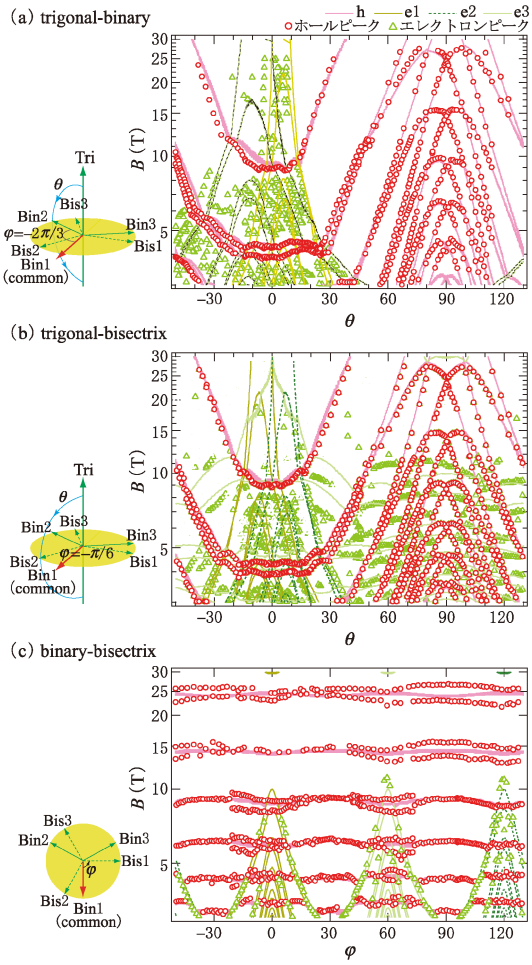
ここでbは磁場方向成分を表わす．サイクロトロン質量m_{c}は有効質量テンソル$\hat{m}$を用いて$m_{\mathrm{c}}=\sqrt{\det\hat{m}/m_b}$と表わされる．(1)の第1項は伝導体・価電子帯の寄与で，Cohen–BlountあるいはWolff模型に対応する．第2項はそれら以外のバンドからの寄与で，付加的なゼーマン項である．現在，最低ランダウ準位の補正をも含めた拡張ディラック模型により，L点電子に関する角度分解量子振動が65 Tまで定量的に理解されている[18,33,35]．

そうして得られた拡張ディラック模型*7による各ランダウ準位の磁場–角度依存性と，実験で得られた結果を**第5図**に示す．理論の結果が実験と定量的に良い一致を示すことがわかる．こうした解析から，各模型に含まれる変数の値を高い精度で決定することができる[18,34,35]．得られた有効模型に基づけば，実験で直接測定できないキャリア数密度の磁場依存性も明らかにすることができる．それが始めに示した第4図である．低磁場でキャリア数はほぼ一定だが，量子極限に入ると大きく変化する．30 T付近では，低磁場領域の5倍ほどにまでキャリア数は増える．このように顕著なキャリア数の磁場依存性も，半金属の特徴である．単一キャリアの金属ではキャリア数の増えようがないが，半金属の場合，電子と正孔は互いの供給源となり，電荷中性条件を保ったまま，（原理的には）どこまでもキャリアが増加できる．反対に，減少することも可能で，同時にキャリア数がゼロになった場合，半金属–半導体転移が起こったことになる．わずかな磁場でキャリア数を大

＊5　量子振動の位相はベリー位相とも密接に係っている[20–22]．スピン分裂変数をゼーマンエネルギーとサイクロトロンエネルギーの比として$M=g\mu_{\mathrm{B}}B/\hbar\omega_{\mathrm{c}}$と定義した場合，ベリー位相$\phi_{\mathrm{B}}$とは$M=\phi_{\mathrm{B}}/\pi$の関係にある．

＊6　物質中の電子に対する有効ハミルトニアンが，相対論的量子力学におけるディラックのハミルトニアンと等価になることを初めて指摘したのはWolffである[29]．

＊7　T点の正孔については，従来の放物型模型にゼーマン項を含んだパウリ模型でよく近似できる[19]．



第5図
Biの角度分解量子振動測定(○, △)と拡張ディラック模型による理論計算(実線)［文献35)より］.

きく変化させることができれば，応用への道も開ける．

2.5　トポロジカルな性質

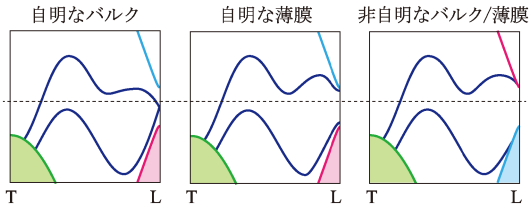
ビスマスのトポロジカルな性質を論じる前に，まずトポロジーについての知識を整理しておこう．空間反転対称性のある3次元系の場合，系のトポロジー(Z_2 不変量 $\nu=0, 1$)は次のように定めることができる[7]．

$$(-1)^{\nu}=\prod_{a}\delta_a \tag{3}$$

$$\delta_a=\prod_{m}\xi_m(\Lambda_a) \tag{4}$$

ここで δ_a は8つの時間反転対称点(Time Reversal Invariant Momenta, TRIM) Λ_a における“占有バンド”のパリティ固有値 ξ_m を掛け合わせた量である．$\nu=0$ の場合をトポロジカルに「自明(trivial)」，$\nu=1$ の場合をトポロジカルに「非自明(nontrivial)」という．このトポロジーの違いは表面状態に現れるため，Fu–Kaneは表面状態の観測によりトポロジーを判別できることを提案した[7]．具体的には，2つの表面TRIM, Λ_a と Λ_b を結ぶ径路を考え，バルクギャップ中にあるフェルミエネルギー E_F が表面バンドを何回よぎるかを数える．それが偶数であった場合はトポロジカルに自明，奇数であった場合は非自明，と結論づけられる．この判別法は大変簡単なため，実験的にトポロジーを決める際の「定義」のように用いられる．ただし場合によってはこの判別法が通用しないこともあるので，十分な注意を要する．たとえば薄膜Biの場合，バルクバンドの**トポロジーが自明であっても，E_F が表面バンドを奇数回よぎる**ことになり，上記判別法の圏外になる(**第6図**，§5.2参照)．

BiおよびSbの各バンドの対称性は**第1表**にまとめた[8,36]．Fu–Kaneが指摘したように，Liu–Allen模型に従えば，Biがトポロジカルに自明，Sbが非自明となる．両者の違いは，L点の伝導体と価電子帯が反転していることで，Biでは伝導体が L_s，価電子帯が L_a となっている(L_s/L_a)．s は



第6図
トポロジーと表面状態の関係．自明なバルクの表面状態(左)に薄膜化でギャップが開くと(中央)，非自明なバルクの表面状態(右)と見かけは同じになる．L点のバルクギャップが小さいと，三者を区別するのは困難になる．(点線はフェルミ準位の目安．現実的には，不純物などの影響により，フェルミ準位は理想的な位置からずれる．Biを想定しているが，わかりやすくするため半導体として表わしている．半金属を考える場合，L点の伝導帯の位置をT点価電子帯より下げる．)

第1表
ビスマスとアンチモンの時間反転対称点(TRIM)における各バンドの対称性．非占有バンドは(　)で表わした．Fu–Kane の分類に従えば，半金属の場合は占有·非占有で区別するのではなく，単純に下から5つのバンドについての対称性を考慮する[文献7)より]．(※ビスマスT点の上から2つのバンドについては，Liu–Allen 論文の表記は修正する必要がある[文献36)より]．アンチモンT点については，Fu–Kane 論文の表記を修正する必要がある．下表は，修正後のもの．いずれの修正も，系全体のトポロジーは変えない．)

ビスマス

1Γ	Γ_6^+	Γ_6^-	Γ_6^+	Γ_6^+	Γ_{45}^+	(Γ_6^-)	(Γ_6^-)	(Γ_{45}^-)	−
$3L$	L_s	L_a	L_s	L_a	L_a	L_s	(L_s)	(L_a)	−
$3X$	X_a	X_s	X_s	X_a	X_a	(X_s)	(X_s)	(X_a)	−
$1T$	T_6^-	T_6^+	T_6^-	T_6^+	(T_{45}^-)	(T_6^+)	(T_{45}^+)	(T_6^-)	−

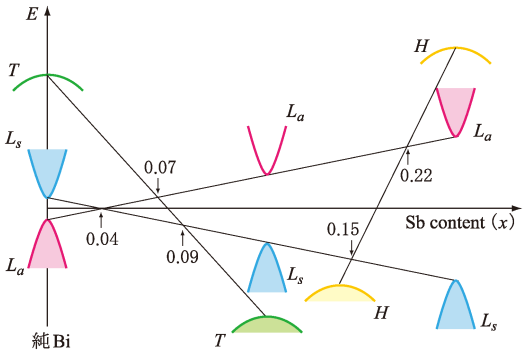
アンチモン

1Γ	Γ_6^+	Γ_6^-	Γ_6^+	Γ_6^+	Γ_{45}^+	(Γ_6^-)	(Γ_6^-)	(Γ_{45}^-)	−
$3L$	L_s	L_a	L_s	L_a	L_s	L_a	(L_s)	(L_a)	+
$3X$	X_a	X_s	X_s	X_a	X_a	(X_s)	(X_s)	(X_a)	−
$1T$	T_6^-	T_6^+	T_6^-	T_{45}^-	(T_6^+)	(T_6^+)	(T_6^-)	(T_{45}^+)	−

symmetric, a は antisymmetric を表わし，通常であれば，L_s が低いエネルギーをとる(L_a/L_s)．この場合のバンドギャップを正と定義し，L_s/L_a となっている場合は負のバンドギャップと表現することがある．Fu–Kane に従えば，Bi の場合「L 点ギャップの符号が負の場合がトポロジカルに自明，正の場合が非自明」である．

2.6　バンド反転とトポロジカル転移

Bi のトポロジカルな性質を論じる上で，Bi–Sb 合金の電子状態の理解は極めて重要な鍵を担っている．Sb は Bi と非常に近い菱面体構造をとる．したがって，Bi と Sb の合金では，菱面体を保ったまま格子定数などが連続的に変化していくと期待される．Bi と Sb のバンド構造には多くの共通点があるが，L 点の伝導体と価電子帯が反転している(ギャップの符号が逆)という点で決定的に異なる．興味深いのは，Bi に Sb を混ぜていくと，4%置換のあたりで L 点のギャップが閉じ，そこでバンドが反転することである(**第7図**)．このバンド反転は古くからさまざまな実験で検証され，現在では実験的に確立した事実として受け入れられている[33,37–41]．たとえば磁気光学測定では，L 点のギャップと有効質量が Sb 置換とともに小さくなり，4%置換付近でゼロとなったのち，再び



第7図
Bi–Sb 合金の電子状態の概念図．バンドが反転するのは4%周辺．7–22%あたりで半導体になると考えられている．

大きくなっていくふるまいが観測され，バンド反転の明確な証拠と結論づけられている[42]．サイクロトロン共鳴でも，やはり4%付近で有効質量がゼロになることが確認されている[43]．他にも，SdH やホール測定で同様の結論が導かれている[44,45]．

こうした実験事実の積み重ねから，4%置換付近で L 点の伝導体と価電子帯が反転することは，ほぼ間違いないと考えられる[*8]．ただし，これまでの測定で明らかにできたことは，「反転している」ということだけで，反転前後のどちらがトポ

ロジカルに非自明なのかを決定したものではない．Fu–Kane が指摘するように，純 Bi のトポロジーが自明なのであれば，Sb 置換により「自明→非自明」転移が起きていることになる．しかしもし純 Bi が非自明なのであれば，「非自明→自明」転移の可能性も残されている．ただ後者の場合，一般的に考えられている「純 Sb は非自明である」との理解と矛盾する．（Sb は Bi よりバンドギャップが大きいため，第一原理計算の確かさは Bi より高いと考えられる．）バルク測定で物質のトポロジーを決める可能性については，§5.3で紹介する．

2.7　バルク Bi にまつわるいくつかの誤認について

本節の最後にバルク Bi の電子状態に関するいくつかの誤認について整理しておこう．Bi 研究の長い歴史の中で，（特に強磁場における）電子状態について，謎めかしいふるまいが観測され，多くの議論を呼んできた．その解決に至る経緯を簡単に紹介する．

60年代後半から70年代にかけて，それまでに知られているどのランダウ準位とも一致しない，謎のピークが超音波吸収測定で観測され（trigonal 方向近辺，10 T 程度の磁場），議論を呼んだ[46–49]．特に，当時強い関心を寄せていたエキシトニック絶縁体が，磁場によって誘起された可能性*9 についてさまざまな検討がなされた[50–54]．しかし，相転移を決定づける実験的証拠はついに得られないままであった．

2007年，新たな謎のピークがネルンスト係数にも観測され，Bi の量子極限領域*10 が再び注目を集めるようになった[55,56]．このネルンスト係数のピーク構造の原因がわからず，初期の段階では 3 次元分数量子ホール効果の可能性が論じられた[55]．この異常は磁気トルクにおいても見つかり，発見者らは新たな相転移と主張した[57]．ただし，磁気トルクの最初の報告ではヒステリシスを伴う 1 次転移とされたが，続く磁気トルクおよび磁歪の測定では，ヒステリシスは再現されなかった[58,59]．こうした謎の起源についてさまざまな角度から検討されたが，どれも実験を包括的に説明することはできなかった[60–62]．

最終的にこの謎が解決に至ったのは，量子振動解析の範囲が広範囲の強磁場領域（28 T）まで拡張され，詳細な電子状態が明らかになったことによる[35]．「謎のピーク」と思われていたのは，実は108°傾いた双晶の通常ランダウ準位を見ていたに過ぎなかった．量子効果も電子相関も眼鏡違いで，終わってみれば至極簡単な幾何の問題であった．

謎のピーク解明に至るプロセスは，大変教訓的である．Bi は，純良結晶が得やすい上，各種応答が大きく出やすいため，正確な実験データを得ることができる．正確な実験データと理論解析を徹底して積み重ねることで，曖昧な解釈は排除され，最終的に正しい理解に至ることができた．本稿で述べるトポロジカルな性質に関する議論も，正確なデータの積み重ねで必ずや解決されるであろうと信じる所以である．

§3　Bi 表面状態のバンド構造

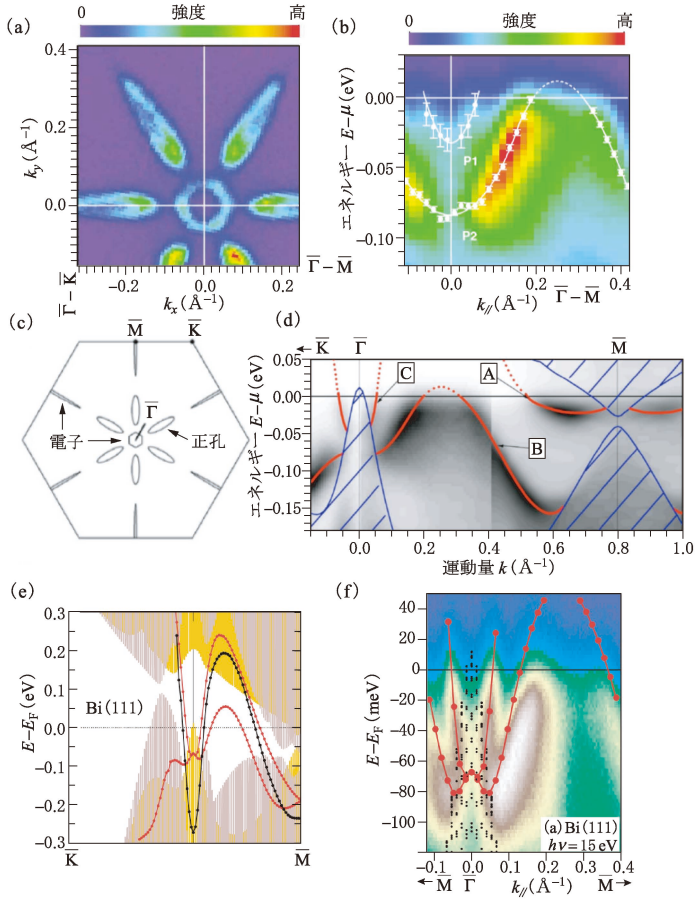
3.1　Bi 単結晶の表面バンド構造

ビスマスにおいて表面状態が重要な役割を果たしていると輸送測定から指摘されていたが，実際にそのバンド構造が明らかにされたのは2001年である[63]．Ast らは Bi（111）バルク単結晶試料を用いて，**第 8 図**(a)にあるようにバルクよりも大きい面積のフェルミ面を観測した．このフェルミ面

＊8　50年近く前の古い実験結果なのでその精度に問題があるのではないか，と考える読者もおられるやもしれない．しかし，60–70年代の半導体･半金属分野の物性測定は非常に緻密で，実験上のさまざまな問題にも細心の注意を払って行われているため，現在の実験技術と比して遜色ないことが多い．

＊9　Bi で観測された謎のピーク構造の正体は残念ながらエキシトニック絶縁体ではなかったが，当時議論されたエキシトニック絶縁体の理論が否定されたわけではない．Bi でエキシトニック絶縁体が実現する可能性は残されており，その探索は今も続けられている．

＊10　量子極限とは，磁場中電子のエネルギーが最低ランダウ準位のみに縮退する状態で，通常金属では数 100 T を要するが，Bi のようにサイクロトロン質量が小さい場合は，たかだか数 T で量子極限に到達し得る．一般に，量子極限領域で新たなランダウ準位が観測されることはない．



第8図
バルクBi(111)単結晶表面のバンド構造．
(a) 測定された表面状態によるフェルミ面．
(b) 測定された表面状態のバンド分散．
(c) フェルミ面の模式図．
(d) 測定された表面状態のバンド分散とバルクバンド射影．
(e) 第一原理計算による表面状態のバンド分散．黒(赤)がスピン軌道相互作用を考慮しない(考慮した)場合である．
(f) 測定された表面状態のバンド分散と図(e)の第一原理計算の結果を重ねたもの．
(a)，(b)：文献63)，(c)，(d)：文献66)，(e)，(f)：文献67)より許可を得て転載．Copyright by American Physical Society.

を構成しているバンド構造は第8図(b)であり，実験的に光電子分光の励起光エネルギーに依存しないことから2次元的な表面状態のものであると結論づけた．引き続きAstらは詳細な研究を続け[64,65]，最終的には表面状態のフェルミ面は$\bar{\Gamma}$点周りの電子ポケット，$\bar{\Gamma}$–$\bar{M}$方向のホールポケット，$\bar{M}$点周りの電子ポケットの3つから構成されると結論づけた[66]［第8図(c)］．表面バンド構造をLiu–Allenのタイトバインディング法で計算されたバルクバンド射影[8]とともに実験データ上に模式的に示したのが第8図(d)であり，確かにバルクバンドギャップ中に表面状態が存在することがわかる．電子面のキャリア密度は計1.1×10^{13} cm^{-2}，ホール面は1.5×10^{13} cm^{-2}とほぼ同じであり，Bi(111)表面はバルク同様に半金属であることが明確に示された．

この当時，金(Au)(111)表面で，表面ラシュバ効果によるスピン分裂が話題となっていた[68,69]．表面ラシュバ効果とは，表面における空間反転対称性の破れと強いスピン軌道相互作用によって非磁性物質であっても表面だけスピン偏極を持つことである．最近の言葉で言うと，スピン運動量ロッキングと言っても良い．通常の非磁性物質では空間反転対称性($E(k,\uparrow)=E(-k,\uparrow)$)と時間反転対称性($E(k,\uparrow)=E(-k,\downarrow)$)が両方成り立つので，バンドはスピン縮退($E(k,\uparrow)=E(k,\downarrow)$)している．しかし表面においては空間反転対称性が破れているので，スピン縮退がとける．しかし多くの物質では分裂幅が小さいのでほとんど関係なかったが，Auは質量数が大きいためスピン軌道相互作用が強く，明確にスピン分裂が観測されていた．BiはAuよりも重く(3倍程度atomicなスピン軌道相互作用が強い)，その表面状態は同じように大きなスピン分裂を示すことが予想された．

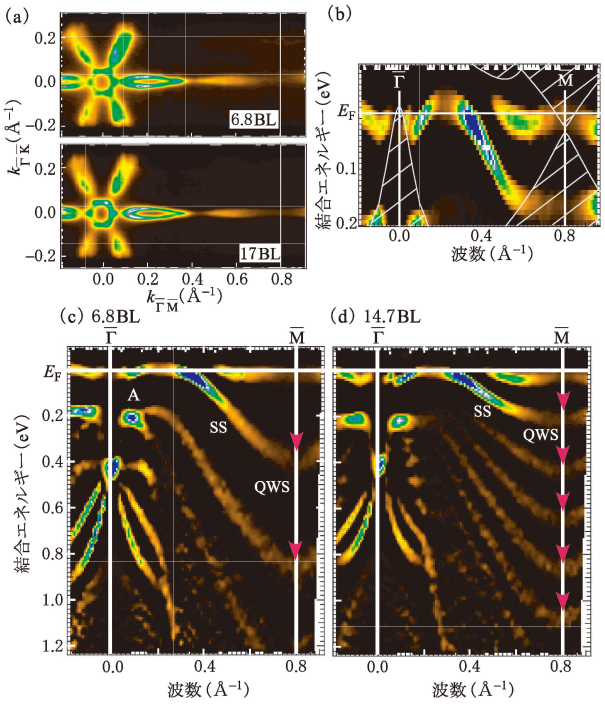
しかしAstらは観測したBi(111)表面状態のバンドはスピン分裂していないと主張した[66]．実はスピン分裂したバンド構造であっても，時間反転対称点においてはバンドが縮退することが要請される．たとえば第8図(c)のブリルアンゾーンにおいては$\bar{\Gamma}$点と$\bar{\mathrm{M}}$点ではそれぞれ$E(0,\uparrow)=E(0,\downarrow)$，$E(G/2,\uparrow)=E(-G/2,\downarrow)=E(-G/2+G,\downarrow)$（$G$は逆格子で並進対称性$E(k,\uparrow)=E(k+G,\uparrow)$）が成り立っているために，スピン分裂した2つのバンドが交わらないといけない．第8図(d)を見ると$\bar{\Gamma}$点と$\bar{\mathrm{M}}$点では表面状態がバルクバンド射影に重なるために著しく強度が落ちており明確に結論づけるのは難しいが，ギャップ中の表面状態の分散の様子から交わりはなく，そのためにスピン分裂した特性はないと説明した．彼らは別な解釈として，このBi(111)の表面状態の分散形状がLiu–Allenのタイトバインディング法[8]のホッピングパラメータの第二近接原子間のホッピングをゼロにすることで再現できると示した．これはバルクBiのバイレイヤー間のカップリングを無視することに相当する．つまり彼らはこの表面状態が最表面のバイレイヤーに局在していると主張し，バイレイヤー内部では空間反転対称性が保たれているのでスピン縮退が保たれていると主張した．

上述のAstらの説明は，すべての表面状態がスピン分裂するわけではないと言う点で含蓄に富んだものであったが，一方でLiu–Allenのタイトバインディング法[8]のスピン軌道相互作用の大きさも小さくしていた(1.5 eV→0.2 eV)．これは実験結果を説明するのに必要だったようだが，本来のBiの特徴を消していることにも相当しその物理的な意味がよく理解できていなかった．そのような中，2004年にKoroteevらは第一原理計算により，スピン軌道相互作用を含めない場合と含めた場合でBiの表面状態バンドの形状が大きく異なることを示した［第8図(e)］[67]．スピン軌道相互作用を含めないと(111)面の表面状態バンドはフェルミ準位を2回しか横切らないが，含めると4回横切り実験結果をよく再現する．事実，分散の形状は第8図(f)に示すように定量的にも理論と実験はよく一致しており，これをもってKoroteevらはBiの表面状態バンドは確かにスピン分裂した特性を持っていると主張した．ただ，上述の懸案であった$\bar{\Gamma}$点と$\bar{\mathrm{M}}$点のバンド交差に関しては，理論ではきちんと見られているが［第8図(e)］，実験データとの関連は言及がなく依然としてよくわからない状況であった．

3.2　Bi超薄膜の表面バンド構造

このような状況下で平原らは2005年にシリコン(Si)(111)基板上に成長させたBi(111)超薄膜の電子状態の研究を開始した．BiはSi(111)上で6バイレイヤー(BL)以上の厚さから高品質(111)薄膜が成長することが2004年に報告されていた[70]．測定の結果，**第9図**(a)に示すように，Bi(111)超薄膜においても膜厚によらない，単結晶の場合と同様のフェルミ面［第8図(a), (c)］が観測され，フェルミ準位近傍のバンド分散に関しても同じであった［第9図(b)］[71]．では超薄膜の特性がどこに現れたかと言うと，フェルミ準位よりも深いエネルギーにその特徴が見られた．第9図(c), (d)にあるように，膜厚を変えると$\bar{\mathrm{M}}$点を底とする放物線的な状態の数が明らかに異なっていることがわかる(赤い矢印)[72]．これはまさしく大学の教養課程で習うポテンシャル中に閉じ込められた電子の量子井戸状態であり，膜厚を変えると量子化条件が変わるのでエネルギー位置が変わるのである．一方，薄膜の面内の分散は自由電子的なので放物線的になる．

この超薄膜を用いた電子状態測定の結果では，$\bar{\mathrm{M}}$点でのバンド交差の有無に関してはっきりとした結論が導き出せた．第9図(c), (d)を見ると$\bar{\mathrm{M}}$周辺においてフェルミ準位から二番目のバンド(図中のSS)は波数0.4 $\mathrm{Å}^{-1}$では膜厚依存性がなく純粋な表面状態であるが，$\bar{\mathrm{M}}$に近づきバルク射影に重なると同時に光電子強度が著しく落ちる．しかしバルク単結晶の場合よりも強度が残っているため，厚い薄膜の方が$\bar{\mathrm{M}}$点でのエネルギー位置がフェルミ準位に近いことは明らかである．つまり，この表面状態バンドはバルク射影と重なると表面共鳴状態となって波動関数の分布が薄膜内部へと染み込むために量子サイズ効果を受けるのである(QWS)．このような事情のため，表面状



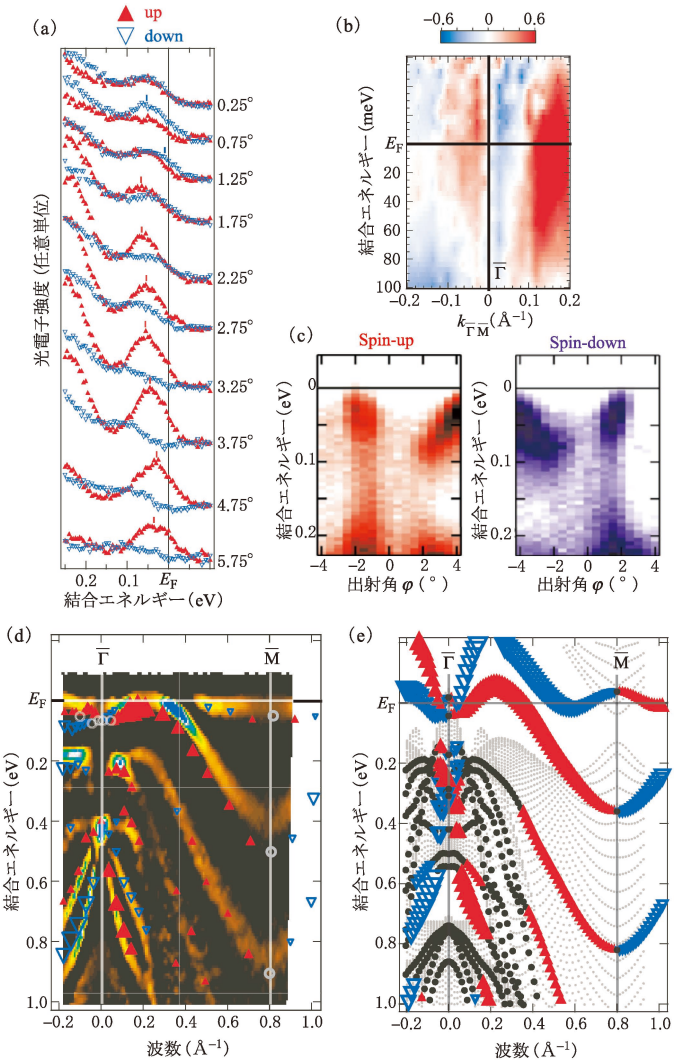
第9図
Si(111)基板上のBi(111)超薄膜表面のバンド構造.
(a) 測定された6.8 BLと17 BLの厚さのBi(111)薄膜の表面状態のフェルミ面.
(b) 測定された表面状態のバンド分散とバルクバンドの射影.
(c) 測定された6.8 BLの厚さの薄膜のバンド構造.
(d) 測定された17 BLの厚さの薄膜のバンド構造.
SSは表面状態，QWSは量子井戸状態を表わす．文献71,72)より.

態バンドは分裂したままとなり，少なくとも薄膜試料においては$\bar{M}$点でバンド交差が見られなくても表面状態バンドがKoroteevらの予想通りスピン分裂していることが示唆された.

3.3 Biの表面状態のスピン分裂特性の観測

では本当にBi(111)の表面状態バンドはスピン偏極しているのであろうか？　この疑問に答えるために，平原らは2006年当時はまだ珍しかったスピン分解光電子分光測定を広島大学放射光科学研究センターで行った[73,74]．**第10図**(a)に示すように，$\bar{\Gamma}$点近傍において光電子分光スペクトルのピークがスピンに依存している様子が明確に見てわかる(角度は$\bar{\Gamma}$–$\bar{M}$方向の光電子出射角，赤は面内で$\bar{\Gamma}$–$\bar{M}$方向に垂直で上向きのスピンを持つ光電子のスペクトル，青はそれと180°反対方向のスピンの光電子スペクトルである)．出射角が1.75–5.75°では上向きのスピン偏極が観測されたが，1.25–0.25°では下向きのスピン偏極へと逆転が見られる．この様子を見やすくするために，赤いスペクトルと青いスペクトルの差を和で割ったもの，いわゆるスピン偏極率を波数とエネルギーに対して2次元プロットしたのが第10図(b)であり，第8図(b)，(f)と第9図(b)の$\bar{\Gamma}$点近傍の表面状態バンドがスピン偏極していることが実験的に明らかになったと言える[75,76]．

第10図(b)は，スピンを分解しない，通常の光電子分光測定のデータと比べるとぼやけていることに気づく読者も多いと思う．実は2006年当時はスピン分解光電子分光のエネルギー･角度分解能はともに非常に悪かった($\Delta E = 120$ meV，$\Delta\theta = \pm 1°$)．2011年に広島大学の放射光科学研究センターで新しいスピン分解光電子分光装置が開発され，それを用いて測定されたBi(111)超薄膜の表面状態のスピン構造が第10図(c)である[77]($\Delta E = 11$ meV，$\Delta\theta = \pm 0.35°$)．表面ラシュバ効果で期待される通り，上向きスピンと下向きスピンが$\bar{\Gamma}$点に関して反対称になっている様子が明確にわかる．現在ではBi(111)表面電子バンドがスピン偏極していることは疑いようもなく，スピン分解光電子分光測定装置の標準試料となっている[78]．



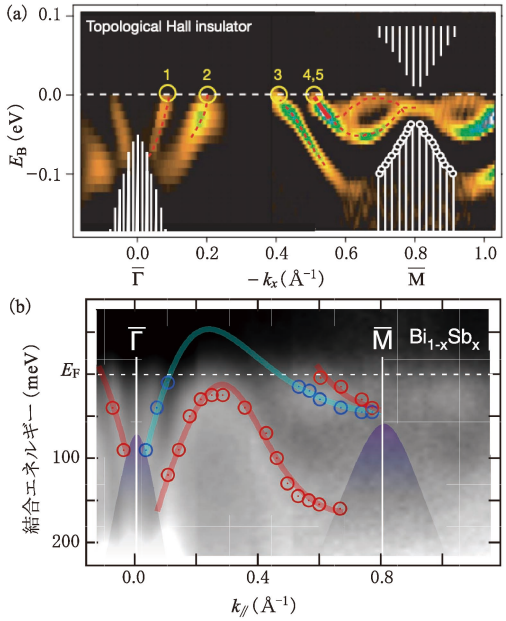
第10図
Si(111)基板上のBi(111)超薄膜の表面状態のスピン分裂特性．
(a) $\bar{\Gamma}$点近傍におけるスピン分解光電子スペクトル（角度は$\bar{\Gamma}$–$\bar{M}$方向の光電子出射角，赤は面内で$\bar{\Gamma}$–$\bar{M}$方向に垂直で上向きのスピンを持つ光電子のスペクトル，青はそれと180°反対方向のスピンの光電子スペクトルである．
(b) スピン偏極率をマッピングしたもの．
(c) 高分解能スピン分解光電子分光から得られたスピン分裂バンド構造．
(d) 図(a)のデータおよびそれ以外のスピン分解高電子分光スペクトルから得られたデータ点を通常の光電子分光で得られたバンド分散に重ねたもの．
(e) 第一原理計算によるスピン分解バンド構造．
(c)以外は文献76)より．(c)は文献77)より許可を得て転載．Copyright by American Institute of Physics.

最後に，$\bar{M}$点近傍での表面状態のスピン偏極について述べる．第10図(d)に通常の光電子分光測定で得られたバンド分散イメージに，スピン分解光電子分光測定で得られたスピン分解したピーク位置を重ねてプロットしたものを示す．上向きの赤い三角形が上向きスピン，下向きの青い三角形が下向きスピン（それぞれ三角形の大きさがスピン偏極の大きさを表わしている），明確なスピン偏極が観測されなかったピークをグレーで示してある．表面状態がバルク射影と混成していない部分では上述の通り，$\bar{\Gamma}$点および$\bar{M}$点に関して反対称なスピン構造になっており表面ラシュバ効果である．一方$\bar{M}$点ちょうどにおいてはスピン偏極が失われている．これはラシュバ分裂におけるバンドの交差とは異なっているが，時間反転対称性からの要請$E(G/2,\uparrow)=E(G/2,\downarrow)$とは合致している．つまり，Biにおいては単純なラシュバ効果が起きているのではなく，表面状態がバルクバンド射影と重なり量子井戸状態の性格を持つに連れてスピン偏極特性が失われていくのである．これらの特徴は，同じ厚さのfreestandingなBiスラブの第一原理計算の結果［第10図(e)］とよく一致している．ちなみに第10図(e)と第8図(e)を比べると，$\bar{M}$点でのバンド交差の有無が違っている．

これは第8図(e)の結果はfreestandingではなく，片側を水素で終端したBiスラブに対して計算された結果だからである．半無限系のバルク結晶については，このような水素終端スラブ(第12図)が実験の状況とより対応していると思われるが，後述の通り，水素終端しなくても，量子サイズ効果が効かないようにスラブの膜厚を増やしていくという別な方法も考えられる．

3.4　$Bi_{1-x}Sb_x$ の表面状態

Biの表面状態のラシュバ効果の研究が一段落した2008年，$Bi_{1-x}Sb_x$ の表面状態の報告があった．前述の通り，バルクバンド構造からはBiはトポロジカルに自明であるが，Sbはトポロジカルに非自明であると予想された．ただSbもBi同様半金属であるため，絶縁体にするにはBiとSbを混ぜる必要があった．**第11図**(a)に示すように $x=0.1$ の試料について，Hsiehらによって表面状態のバンド分散が報告された[79]．ピュアなBiとの違いは $\bar{M}$ 点近傍に新たなバンドが出現し，フェルミ準位を横切るバンドが5つになったことである．これは，トポロジカル絶縁体においてフェルミ準位を横切る表面状態バンドが奇数個存在する必要があるという要件を満たしており，これをもって $Bi_{1-x}Sb_x$ がトポロジカル絶縁体の最初の実験検証例とされた．そして表面状態のスピン分裂特性に関しては，2010年に西出らによって第11図(b)のような報告がなされた[80]．この試料ではフェルミ準位を横切るバンドは3本となってHsiehらの分散とは若干違っていたものの奇数であることに変わりはなく，$Bi_{1-x}Sb_x$ がトポロジカル絶縁体の性質をきちんと満たすことがスピン構造の観点からも指摘された．



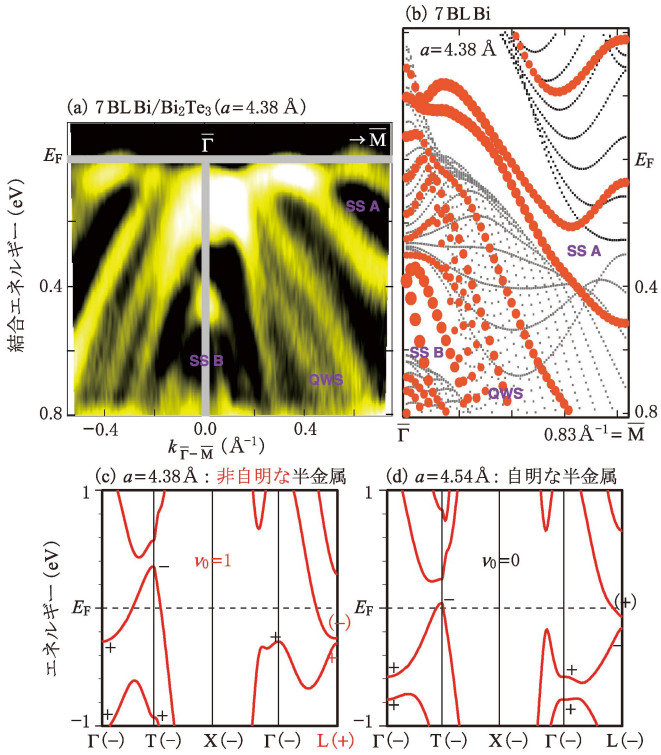
第11図
$Bi_{1-x}Sb_x$(111)単結晶表面のバンド構造．
(a) 測定された表面状態バンド構造とバルク射影．
(b) 測定されたスピン分解バンド構造．
(a)文献79)より許可を得て転載．Copyright by Springer Nature. (b)文献80)より許可を得て転載．Copyright by American Physical Society.

§4　実験からの最近の展開

4.1　歪みによるトポロジカル相転移の可能性

上述の通り，Biは Z_2 トポロジカル指数が自明であるためトポロジカルな性質を持たず，Sbを混ぜることでトポロジカルに非自明になると予言され，$Bi_{1-x}Sb_x$ およびSbがトポロジカルに非自明なことが検証された[79,81]．また，その後の研究で多くのBi系化合物が3次元のトポロジカル絶縁体であることが実証された．では，3次元ビスマス単体ではトポロジカルに非自明な状態は実現できないのであろうか？　実はBiは2次元平面シートではトポロジカル絶縁体であると理論的に予想されたが[82]，安定なBiバイレイヤー一層は実験的には合成されていなかった．平原らはBiと3次元トポロジカル絶縁体の Bi_2Te_3 の格子定数が近いことに着目し，Bi_2Te_3 基板上ならばバイレイヤーBiが作製できることを発見した[83]．後にエッジ状態の検出や輸送現象測定により，確かにバイレイヤーBiが2次元のトポロジカル絶縁体であることが証明された[84–86]．

平原らは1 BLだけでなく，より厚いBi薄膜を Bi_2Te_3 上に成長させ，その電子状態を測定した[87]．7 BLの厚さの Bi_2Te_3 上のBi薄膜は**第12図**(a)のようなバンド構造をしている．これは第9図(c)に示した，ほぼ同じ厚さのSi上のBi薄膜の電子

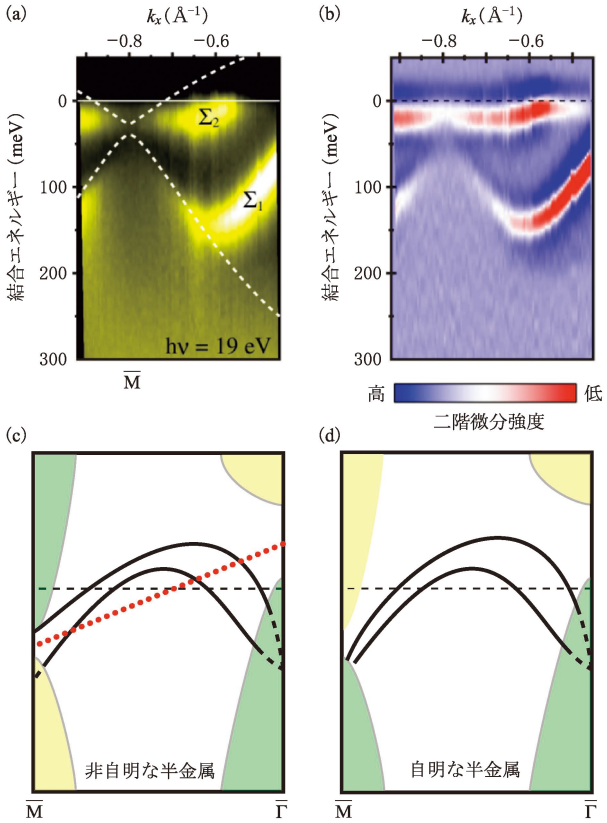


第12図
歪んだ Bi(111)超薄膜表面のバンド構造.
(a) 測定された 7 BL の厚さの Bi_2Te_3 上の Bi 薄膜のバンド構造.
(b) 第一原理計算による a = 4.38 Å の 7 BL 厚さの Bi スラブのバンド分散.
(c) 第一原理計算による a = 4.38 Å のバルク Bi のバンドのパリティ解析.
(d) 第一原理計算による a = 4.54 Å のバルク Bi のバンドのパリティ解析.
文献87)より.

状態とは大きく異なっている．精密な構造解析の結果，Bi 薄膜が Bi_2Te_3 基板にエピタキシャルに成長しているために，本来の面内格子定数 a = 4.54 Å ではなく，a = 4.38 Å と歪んだ構造をとっていることが明らかになった．実際にこの面内格子定数を用いて計算された 7 BL の厚さの Bi (111)薄膜のバンド構造は，表面状態，量子井戸状態ともに実験結果をよく再現していた［第12図(b)］．格子定数の縮小によるバルクバンドの変化を示したのが第12図(c),(d)であり，驚くべきことに L 点でバンドのパリティが反転していることがわかる．このバンド反転により，Bi は歪みを加えるとトポロジカルに非自明なものへとトポロジカル相転移をすることがわかった．一方，T 点のホールポケット，L 点の電子ポケットともにフェルミ波数が大きくなっているためより金属性が強い方向に変化し，絶縁体にすることは難しいことがわかった．逆に面内格子定数を大きくすると T 点と L 点の重なりはなくなり絶縁体にはなるが，L 点でバンド反転が起きず，ビスマスを格子定数の変調によってトポロジカル絶縁体にすることは難しいことが示された[87]．

4.2　ピュア Bi でもトポロジカルに非自明？

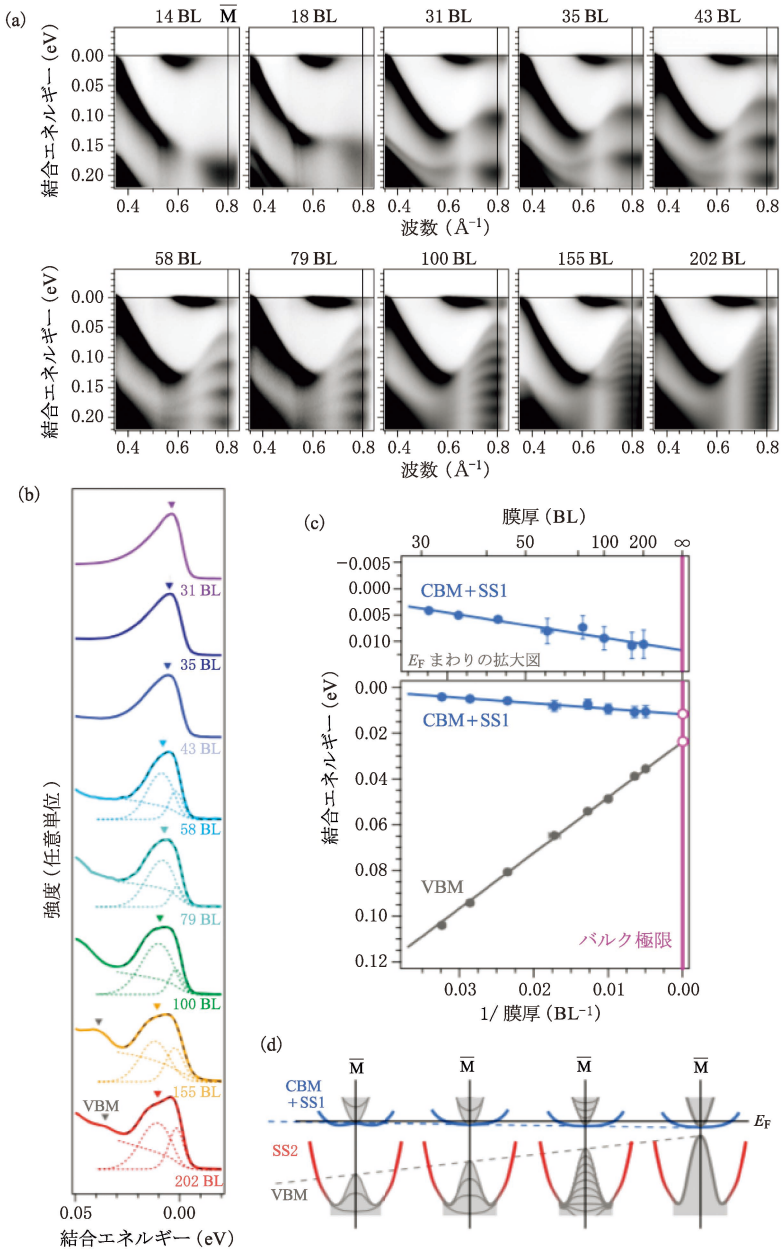
このような状況において，§3.1で議論された Bi (111)単結晶表面のバンド構造の $\bar{M}$ 点でのバンド交差を高分解能で測定した報告が発表された[88,89]．エネルギー分解能は 7 meV，角度分解能は0.1°，測定温度は7.5 K である．**第13図**(a)が生データに Liu–Allen のタイトバインディング計算[8]のバルクバンド射影を重ねたものである．フェルミ準位に近い表面状態バンド(図の Σ_2)がバルクの伝導バンドに，その下の Σ_1 バンドがバルクの価電子バンドにつながっている様子がわかる．特徴を際立たせるために二階微分をとってみると［第13図(b)］，Σ_1 と Σ_2 バンドが交差していないことがわかる．大坪らはこの事実をもって，ビスマスがそれ自身でもトポロジカルに非自明であると主張した．第 8 図(e)の第一原理計算では Bi スラブの片側を水素終端しているために明確なバンド交差が見られているが，実際にはバルク射影と交わる



第13図
Bi(111)単結晶表面の $\bar{M}$ 点近傍のバンド構造.
(a) 測定された表面状態の分散とバルクバンド射影.
(b) 図(a)の実験データの特徴を際だたせるため，二階微分したもの.
(c) 非自明な半金属に期待される表面状態の分散とバルクバンド射影.
(d) 自明な半金属に期待される表面状態の分散とバルクバンド射影.
文献88)より.

ことで時間反転対称性の要請を破ることなくバンドが交差しなくても良いことは第10図(d)の薄膜のケースからも考えられる．しかし，トポロジカルに非自明な場合と自明な場合は第13図(c),(d)にあるように表面状態がバルクの価電子帯と伝導帯をつないでいるか［(c)］，あるいは価電子帯同士，伝導帯同士をつないでいるか［(d)］で区別できるとされている．これはトポロジカル表面状態は，時間反転対称性が破られない限り，どのような連続変形によっても絶縁化できないことに起因している．この議論から考えると Bi(111)の表面バンド構造は第13図(c)に相当していると考えられ，Bi はトポロジカルな半金属であると主張された．そしてその解釈として，Liu–Allen のタイトバインディング計算[8]を一部変えることで L 点のパリティが変わるが，フェルミ面の大きさなどは影響を受けないという説明をした．

一方，Bi 薄膜を用いた電子状態測定からも Bi がトポロジカルに非自明であるという主張がなされた[90]．**第14図**(a)は Ge(111)上の Bi(111)超薄膜の $\bar{M}$ 点近傍のバンド構造である．高分解能測定(10 K，ΔE＝7 meV)，Ge 基板を用いていることによる膜質の向上により，202 BL の厚さでも量子井戸状態が分解できている．第14図(b)は $\bar{M}$ 点における光電子分光スペクトルの生データであり，50 meV と非常に小さいエネルギーの間に膜厚が薄いときはピークが 1 つしかないが，58 BL 以上の膜厚では 2 つ，155 BL 以上では 3 つのピークが観測されている．202 BL の場合，一番結合エネルギーが大きいピークが価電子帯頂上(VBM)，二番目のものが表面状態が伝導帯の第一量子化準位とつながったもの(CBM＋SS1)，最もフェルミ準位に近いもの［第14図(b)中で印がついていない］が(物理的根拠がよくわからないが)第二量子準位ではないかと想像されている．VBM と CBM＋SS1 の膜厚依存性をプロットしたものが第14図(c)であり，データ点は横軸が膜厚の逆数に対して直線でフィッティングできる．このフィッティ



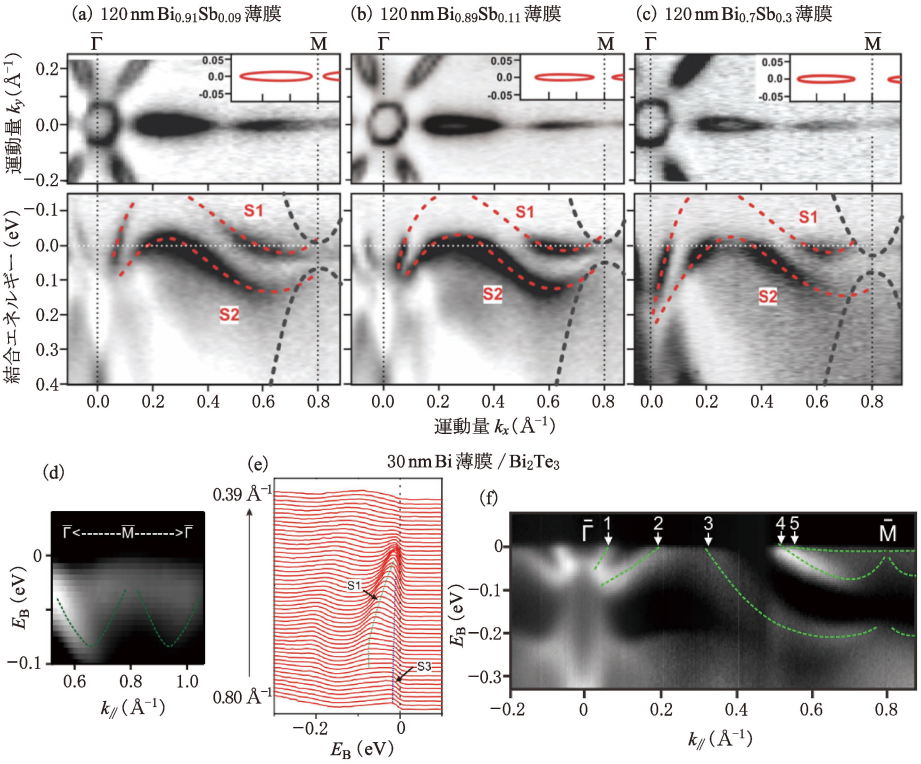
第14図
Ge(111)基板上の Bi(111)超薄膜表面の $\bar{M}$ 点近傍のバンド構造.
(a) 測定された各膜厚でのバンド分散.
(b) $\bar{M}$ 点における各膜厚での光電子分光スペクトル.
(c) 図(b)から得られたエネルギー準位の膜厚依存性.
(d) バンド構造の膜厚依存性の模式図.
文献90)より許可を得て転載. Copyright by American Physical Society.

ング直線を膜厚の逆数＝0，つまり膜厚が∞であるバルク極限に外挿しても交わることはない．これはつまり，Bi 薄膜における L 点の価電子帯と伝導帯の膜厚依存性が表面状態に対して，第14図(d)のように変化していることを示しており，やはり 2 つの表面状態は $\bar{M}$ 点で交わることなく，一方が伝導帯につながり，もう一方は価電子帯につながっていることを示している．これを証拠として，やはり第13図(c)のようになっており Bi がトポロジカルに非自明であると主張された．

さらに，上記 2 つの方法とは別な観点から Bi, Sb および $Bi_{1-x}Sb_x$ のトポロジカルな性質について言及した報告もある．Benia らは Si(111)上に30 nm の Bi(111)薄膜を作成後，120 nm の厚さの

$Bi_{1-x}Sb_x$ の薄膜を作成し（$0 \leq x \leq 0.6$），その電子状態を測定した[91]．これが彼らのいうところの“optimized method to grow high-quality $Bi_{1-x}Sb_x$ (111) films”ということである．**第15図**(a)，(b)，(c)の通り，すべての Sb 濃度で $\bar{M}$ 点近傍には 2 つしかバンドが存在せず，第11図に示されているような 5 つ目のバンドの存在は確認できなかった．彼らは $\bar{M}$ 点近傍のフェルミ準位に一番近いバンドがフェルミ準位を 2 回横切ることで $\bar{\Gamma}$–$\bar{M}$ 方向のフェルミ準位クロスが 5 回となりトポロジカル絶縁体が実現されているという主張をした．事実，これまで報告されていた第一原理計算やタイトバインディング計算でも $\bar{\Gamma}$–$\bar{M}$ 方向では 5 本目のバンドは出現せず，その起源がわかっていなかった[92]．Benia らはこの 5 本目のバンドは先行研究によって分散形状がまちまちで，おそらく表面の欠陥由来のものではないかと主張した．この $\bar{M}$ でのフェルミ準位に一番近いバンド［第15図(a)，(b)，(c)の S_1］は $\bar{M}$ はバルクの伝導帯につながっており，第13図，第14図の Bi と状況がまったく同じである．つまり，Bi と $Bi_{1-x}Sb_x$ で本当にトポロジカルな性質が異なるのか疑問であるが，Benia らは Bi 自体はトポロジカルに自明であると結論づけている．この一見矛盾した結果については，§5.2で述べる厳密解によって矛盾なく説明できる．

反対に，Bi 薄膜上で 5 本目のバンドを観測した例もある[93]．Yao らは平原らと同じく Bi を Bi_2



第15図

$Bi_{1-x}Sb_x$(111)超薄膜表面および Bi_2Te_3 上の Bi(111)超薄膜のバンド構造．

(a)–(c) Bi と Sb の割合を変えた，120 nm の厚さの $Bi_{1-x}Sb_x$(111)超薄膜の表面状態のバンド分散．

(d) 30 nm の厚さの Bi_2Te_3上の Bi(111)超薄膜の $\bar{M}$ 点近傍のバンド構造．

(e) 図(d)の分散図の光電子分光スペクトル．

(f) 5 本（奇数本）の表面状態がフェルミ準位を交差していることを示す，Bi_2Te_3上の Bi(111)超薄膜の $\bar{\Gamma}$–$\bar{M}$ 方向のバンド構造．

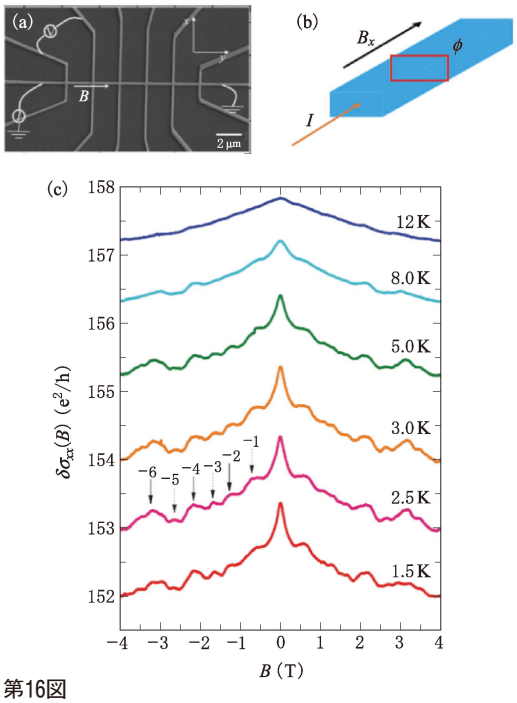
(a)–(c)：文献91)より許可を得て転載．Copyright by American Physical Society.

(d)–(f)：文献93)より．

Te_3 基板上に成長させ，高品質薄膜を作成した．面内の格子定数は，Bi_2Te_3 基板上であるが膜厚が13 nm 以上になると誤差の範囲内でバルクの値と同じになるようである．彼らは30 nm の厚さの Bi 薄膜において，第15図(d)，(e)，(f)のようなバンド分散を観測した．これは $\bar{M}$ 点近傍で，S_1 という従来から知られていたわずかながらに分散するバンドの他に，S_3 というほとんど分散がないバンドが存在するという結果であり，第11図の $Bi_{1-x}Sb_x$ で観測されたようなバンド分散である．これまで Bi に対しては単結晶，薄膜を問わず S_3 バンドが観測されたことはなかったので，これは驚くべき結果である．S_3 バンドの存在のせいか，S_1 バンドもこれまでよりも深いエネルギー(～0.09 eV)まで分散しているように見える．また，S_3 バンドは20 nm の厚さの Bi 薄膜では観測されなかった．文献29)の STM 像を見る限り膜質が悪いということはないようであり，Yao らはこの S_3 バンドの起源については不明だとしているが，トポロジカルに非自明な性質を特定の厚さの Bi/Bi_2Te_3 が持ち得るという主張がなされた．この結果もまた，Bi と $Bi_{1-x}Sb_x$ のトポロジカルな性質が本当に違うのかという疑問を投げかけるものである．

4.3　ナノワイヤーの輸送測定からの示唆

上記のように Bi がトポロジカルに非自明なのではないか，あるいは Bi と $Bi_{1-x}Sb_x$ のトポロジカルな性質は同じなのではないかという考え方がバンド構造の観点からなされ，議論になっている．一方輸送現象測定からも Bi がトポロジカルに非自明なのではないかという主張がある[94,95]．Zhu らは Si(111)上の Bi(111)薄膜に関して，超高真空下で成膜後に MgO でキャップしたものを1次元のワイヤー状に微細加工し[**第16図**(a)]，ワイヤーの長軸方向に磁場を印加しながら[第16図(b)]，磁気抵抗を測定した．すると第16図(c)に示したように8.0 K 以下で振動が観測され，その周期とナノワイヤーの断面積から AAS 振動または AB 振動であると結論づけられた．Yao らは，これが Bi ナノワイヤーのバルクが絶縁体的であるが，MgO でキャップされた，きちんと定義された(111)面である面と裏面のみならず，微細加工を施した側面にも金属的な表面状態が存在していることによるためだと考えた．これは Bi_2Se_3 ナノワイヤーなどで見られている現象と同じなので，この Bi ナノワイヤーがトポロジカルに非自明なのではないかと主張した(バルク Bi はトポロジカルに自明であるが，薄膜化によって非自明になるということ)*11．いわゆる非自明なふるまいが薄膜によって観測されたことで，対応するバルクも非自明である可能性がある．しかし同時に，薄膜化に伴う電子構造の変化により，薄膜は非自明「的」だが，バルクは自明である可能性もある．このようにトポロジカルかどうかは本来バルクに対して定義されるものなので，後述するように，



第16図
Bi 単結晶ナノワイヤの輸送特性．
(a) 測定したデバイス．
(b) 磁場印加方向とナノワイヤーの幾何学関係．
(c) 各温度での，ナノワイヤーの磁気抵抗．8.0 K 以下では振動構造が見られる．
文献94)より許可を得て転載．Copyright by American Physical Society.

＊11　厳密に言うと，2014年にプレプリントサーバーで公開された原稿[94]ではトポロジカルに非自明であることを主張していたが，実際に出版された論文[95]ではあまり主張されていない．

第2表
さまざまな計算手法によるL点の直接ギャップの大きさと，T点とL点の間接ギャップの大きさ［文献16)より］(単位はmeV).

	LDA	GGA	*GW*	QS*GW*	実験値
直接ギャップ	86	74	32	13	11−15
間接ギャップ	−105	−72	−66	−33	−32−−39

薄膜を用いてバルクのトポロジカルな性質を議論するには注意が必要である.

§5　理論からの最近の展開

5.1　第一原理計算の進展

Biについての第一原理計算がさまざまに行われてきたことはすでに述べた．そして，ほとんどすべての計算が定性的に同じ結果を得ており，第一原理計算の観点からは「Biのトポロジーは自明である」といえる．しかし，問題となっているのはL点のバルク･ギャップの符号で，この問題に確かな結論を与えるには，少なくともバンドギャップの大きさ〜15 meVより高い計算精度が必要になる．この小さなバンドギャップに加えて，Biの場合は大きなスピン軌道相互作用や半金属性も的確に考慮されなければならない．Biの電子状態を正確に求めるには，現代の第一原理計算技術を駆使しなくてはならず，そういう意味で，第一原理計算の手法開発の観点からも重要な課題であるといえる.

Aguilera−Friedrich−Blügelは，可能な限り精度を高めた第一原理計算により，Biの電子状態を改めて調べ直した[16)]．彼らの計算によると，Biのバンドギャップ(L点での直接ギャップ，およびT点とL点での間接ギャップ［第2図(b)］)の大きさは，第一原理計算の手法によって大きく変わる(**第2表**)．よく知られているように，LDAやGGA計算ではバンドギャップの大きさが過小評価(50％程度)される．しかし今の場合，LDA/GGA計算によるバンドギャップの大きさは異常なほど“過大”評価(500％以上)されている．通常と傾向の異なるギャップの過大評価は，バンドが反転した系の特徴である[96,97)]．これに対し，*GW*近似*12は，過大評価を大きく改善する(〜200％程度まで)．特に準粒子自己無撞着*GW*(QS*GW*)近似は実験と定量的にほぼ一致する結果を与える．そうして大幅に改善されたQS*GW*近似によって，肝心のトポロジーはどうなったかというと，これはLDAやGGAと変わらず，「**バルクBiはトポロジカルに自明**」であることが改めて確認された[16)].

彼らが指摘したもう1つのことは，このように小さなバンドギャップでは，ほんのわずかな格子の歪みによって，ギャップの符号が変わり得ることである．トポロジカル転移が起きるためには，LDAでは面内格子定数が−1.9％も縮む必要があったのに対し，QS*GW*ではわずか−0.4％で実現することが示された*13．この結果を基に，バルクBiはトポロジカルに自明であるが，基板上の薄膜Biについては，基板物質との格子不整合により−0.4％ほどの歪みが加わり，Biがあたかも非自明であるかに見える，という可能性が指摘された*14．今後さらにDFT計算の精度が向上した場合，(自明か非自明かの)結果が変わる可能性も残されているが，少なくとも−0.4％程度の格子定数の変化に敏感にならなければいけないことは確かであろう.

5.2　表面状態の厳密解

これまでBi表面状態に関する理論的研究は，第一原理計算[98,99)]や強束縛近似[88,89,100)]など，いずれも数値計算に基づくものであった．第一原理計算は層数に限りがある上，Biの小さなギャップ程度の精度で結果を得ることが難しい．強束縛近似は層数に問題はないが，用いる変数は経験的に

＊12　多体電子系の自己エネルギーを1粒子(準粒子)グリーン関数と遮蔽されたクーロン相互作用によって考慮する近似.

＊13　半金属−半導体転移が起きるためには，LDAでは＋0.7％延びる必要があったのに対し，QS*GW*では＋0.3％である.

＊14　ただし，この計算では単位胞内の相対位置*u*は変化しないという仮定を含んでいることに注意しておく必要がある．相対位置*u*がわずかに変化した場合のトポロジーについては調べられていない.

決められており，曖昧さが常につきまとう．ここでは，こうした数値的アプローチとは別角度の，厳密なアプローチから Bi 表面状態を調べた最近の研究を紹介する．

議論の焦点は，$\bar{\mathrm{M}}$ 点近傍の表面状態であった．したがって，$\bar{\mathrm{M}}$ 点近傍を徹底的に調べさえすれば，問題は解決するはずである．ブリルアンゾーンのごく限られた領域を調べるにあたっては，$k\cdot p$ 理論が非常に強力である．$k\cdot p$ 理論のもう 1 つの利点は，バルクと表面状態の双方を同じハミルトニアンに基づいて調べられることである．バルク Bi の L 点近傍については，前述の $k\cdot p$ 理論に基づいたディラック(Wolff)模型が非常に良い有効模型として長らく用いられてきた．この信頼性の高い有効模型を出発点に，表面状態の厳密解を求めることができる*15．

半無限系の境界条件を課した場合，二種類の表面解 a, b を得る［それぞれ **第17図**(a), (b)に示した］．両者ともに線形のエネルギー分散を持つ．解 a は $k=0$ を中心に線形に交差する「ギャップレス・ディラック型」分散を示し，トポロジカル絶縁体の表面状態としてよく見られる解である．一方，解 b は今回新たに得られたもので，$k=0$ から離れたところで，それぞれ独立に伝導体と価電子帯に突入する．

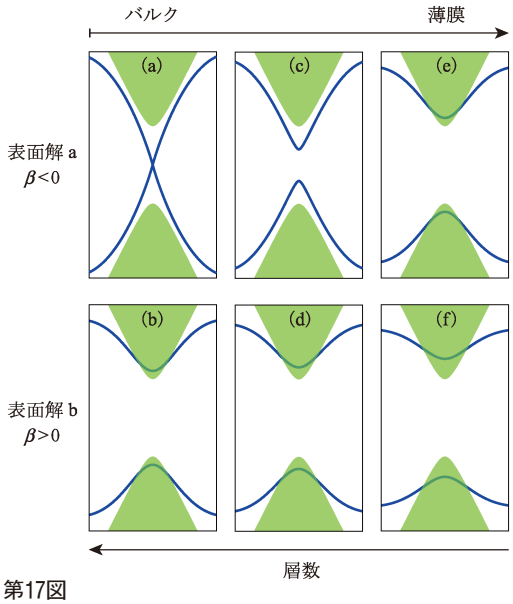
それぞれの解の存在条件は，次式で定義される変数 β の符号によって区別される．

$$\beta=\frac{m_z}{m_z'} \tag{5}$$

一般に，あるバンド(ε_n)の有効質量は，他のすべてのバンド(ε_j)からの寄与の和として表わされる[6]．

$$\frac{1}{m_i}=\frac{1}{m_0}+\frac{2}{m_0^2}\sum_j\frac{|\langle\psi_n|p_i|\psi_j\rangle|^2}{\varepsilon_n-\varepsilon_j} \tag{6}$$

面直成分の有効質量のうち，式(5)に現れる m_z は，伝導体と価電子帯の 2 バンドのみの寄与，m_z' は他のすべてのバンドからの寄与で定義されている．$\beta<0$ のとき，解 a が，$\beta>0$ のとき，解 b が現れる．

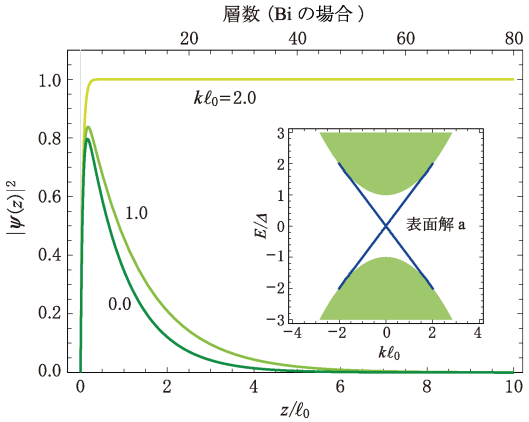


第17図
厳密解に基づく表面状態の膜厚依存性．解 a を(a), (c), (e)に，解 b を(b), (d), (f)に示した．(a), (b)は半無限系境界条件の結果で，バルク表面に対応する．実線は表面状態のエネルギー分散を，色が塗られた領域はバルク状態を表わす．

β の符号は，注目している波数(今の場合 L 点)のバルクバンドの対称性とエネルギーによって決まる．伝導体と価電子帯が反転すると，ほぼそれに対応して β の符号が反転する．価電子帯と伝導体の反転に伴いトポロジカル転移が起きることが多く，そういう点で解 a と b の区別は系のトポロジカルな性質と密接に関係している．ただし，β は注目する波数のみによって定まる変数であるが，トポロジカルな性質はブリルアンゾーン全体で決まるものであるという違いがある．

表面状態を作る波動関数は，**第18図** のように表面($z=0$)に局在した波動関数となる．表面状態は，徐々にその侵入長を伸ばし，丁度バルクに突入する波数(図では $k\ell_0=2.0$)で無限大となり，バルクの波動関数に同化する．ここで $\ell_0=\hbar/\sqrt{m_0\Delta}$ は表面状態を特徴付ける長さである．解 a の場合，$k=0$ が最も表面に局在していることになるが，Bi の場合，$\ell_0=33.3$ Å～8 層なので，**最も局**

＊15　ただ一点注意が必要なのは，伝導体と価電子帯の 2 バンドのみを考える原初の Wolff 模型では，表面状態が現れないということである．これは，表面状態が本質的に多バンドの現象であることと関連する．別の見方をすると，トポロジーが自明か非自明かは相対的なものであり，他のバンドを基準にとって初めてトポロジーが定まるともいえる．ここでは，2 バンド以外のバンドからの寄与を取り込んだ，拡張 Wolff 模型を考える[101]．



第18図
表面解 a の波動関数の空間分布（膜厚方向 z）．$k\ell_0=0.0$ は，表面状態が交差している点で，最も局在している．そこから徐々に侵入長が延び，バルクに突入する地点（$k\ell_0=2.0$）で侵入長が無限大となり，バルクの波動関数と連続に繋がる．

在した場合においても 表面からおよそ20–40層ほど表面波動関数がバルク内部へ侵入していることになる．通常の表面状態の侵入長はたかだか数層程度であることを考えると，Bi は極めて長い侵入長を持っていることがわかる．これは，バルク Bi の有効質量とバンドギャップが非常に小さいことに由来する．この異常に長い侵入長が，有限膜厚となったとき，大きな効果をもたらす．

有限膜厚の境界条件を課した場合，第17図(c)のように解 a にギャップが開く．これは表裏両面の表面状態が互いに干渉し合うことで生じるギャップで，膜厚が薄くなればなるほどギャップが大きくなる．

表面状態のギャップの大きさは，膜厚の他に，有効質量にも依存する．$m_0/m_z=(L/\ell_0)^2$ の条件を満たすとき（L は膜厚），表面状態とバルクのギャップの大きさが等しくなる．$L<\ell_0\sqrt{m_0/m_z}$ のとき，第17図(e)のように表面ギャップがバルクギャップを上回り，同じ解 a に属するにも関わらず，膜厚の厚い第17図(a)の状況と一見質的に異なるように見える．一方，解 b の膜厚依存性はほとんどないため，結果として薄膜では，表面状態のエネルギー分散からだけでは，第17図(e)と(f)のように，解 a と b の区別がつかない．

上の条件に具体的な Bi の値を代入すると，およそ200 BL（80 nm）程度以下の薄膜では，解 a と b の区別がまったくつかないことになる*16．これまで200 BL は十分厚く，ほぼバルクと見なしてよいと考えられてきた．しかし驚くべきことに，Bi の場合は200 BL はまだまだ薄膜で，表と裏両表面の波動関数が強く干渉し合っていることになる*17．

両表面間の干渉により表面状態にエネルギーギャップが開くこと自体は，トポロジカル絶縁体の一般論で知られていることでもある[102–105]．しかしこれまで議論されてきたものは，どれも小さいギャップしか開かず，表面状態を質的に変えることはなかった．一方，Bi のように有効質量が非常に小さい系では，侵入長が非常に長く，両表面間の干渉が非常に強くなり，表面状態を質的に変える．その結果，系のトポロジーが同じでも，膜厚によって表面状態が変わる*18［第17図(a)→(e)］，あるいは，トポロジーが異なるにも関わらず，表面状態は同じように見える［第17図(e)と(f)］ことがある*19．

たとえば Bi がトポロジカルに自明で，Sb 置換によりバンド反転した $Bi_{1-x}Sb_x$ がトポロジカルに非自明であった場合でも，200–300 BL 程度の薄膜であれば，実験的に解 a と b の違いはほとんど現れない．このことは§4.2で紹介した Benia らの一見矛盾した主張を，矛盾なく説明すること

＊16　300 BL（120 nm）程度であっても，表面ギャップはバルクギャップの半分程度の大きさなので，実験の分解能を考慮すると，解 a と b を明確に区別することは難しいことが予想される．

＊17　このことは，強束縛近似を用いた数値シミュレーションでも同様の結果が得られている[89,101]．また，§4.2で見た202 BL でも量子井戸状態が現れている実験とも符合する．

＊18　このことを「薄膜化によってトポロジーが変わる」と解釈**してはいけない**．系のトポロジーは，あくまでもバルクのバンド構造で定義される．表面からバルクのトポロジーを決定する判別法（バルク–エッジ対応）は時として崩れることに注意が必要である．

＊19　表面状態の質的な見え方の違いについて，参考までに鉄系超伝導 $FeTe_{1-x}Se_x$ における ARPES 測定の最近の進展を付記しておく．第一原理計算ではバルクギャップ（約 10 meV）中に，線形に交差する表面状態が現れる．一方，エネルギー分解能が 5–10 meV の ARPES 測定ではそのような表面状態が観測されず，問題となっていた[106]．しかし最近，70 μeV の分解能を持つ ARPES が開発され，バルクギャップの中に明確な線形交差する表面状態が観測された[107]．同様の実験的進展は $Bi_{1-x}Sb_x$ でも期待できるかも知れない．

ができる(第6図).

5.3 バルク測定を用いてトポロジーを決めることができるか?

最後に,バルク測定によってトポロジカルな性質を調べることができるかについて,最近の展開を簡単に触れておく.前述の通り,物質のトポロジーはバルクバンドの対称性によって定義される.であるとすれば,バルク測定によってトポロジカルな性質を調べることができるのではないかと考えたくなる.ただしこれまでバルク測定でギャップの大きさを測ることはできても,ギャップの符号まで同定できたことはない.しかし,ここに1つ例外がある.ゼーマンエネルギーとサイクロトロンエネルギーの比であるスピン分裂変数Mを測定する方法である.

スピン分裂変数Mは,量子振動の周期Fと

$$F/B = n + \gamma \pm M/2 \tag{7}$$

なる関係を持つ*20.ここで±はスピンの自由度を表わし,nは整数,γはボーアーゾンマーフェルトの量子化条件からくる位相定数で,ほとんどの場合$\gamma = 1/2$としてよい.一方,スピン分裂変数は

$$M = \frac{g\mu_B B}{\hbar\omega_c} = \frac{g m_c}{2 m_e} \tag{8}$$

によって微視的に求められる.最近g因子の微視的な理論が進展し,それに伴いこのスピン分裂変数の理解が深まった[36].その結果,スピン分裂変数の測定により,バンド反転がわかるばかりでなく,ギャップの符号の情報もあぶり出せることが明らかになってきた.そのことはたとえば,PbTeで明確に示された[108].

PbTeはIV–VI族半導体を代表する物質で,熱電材料としても知られる[109].結晶構造は立方晶であるが,平均価数が5価で,V族半金属と多くの共通点を持つ.PbをSnで置換すると,BiSb同様,伝導体と価電子帯が40%置換付近で反転することが知られている[110–112].このバンド反転に伴い,トポロジーが自明から非自明へと転移する*21,[113,114].このとき,対称性の考察から,トポロジーが自明の場合は$M<1$,非自明の場合は$M>1$であることが厳密に示される[108].よって,Mを測定することで,バンド反転だけでなく,物質のトポロジーまで決定することができる.実際,最近秋葉らによってPbTeでは$M=0.53$で,トポロジカルに自明であることが量子振動測定によって示された[115].これは,バルク測定によってトポロジーが決定された,初めての例といえる.

Biの場合はというと,対称性がPbTeより低い上,バンド順も単純でないことから,Mの大小は磁場方向によって異なる.それでも,Liu–Allen模型に基づいて解析すれば,Biにおける既存の量子振動測定の結果($M_{bin}=0.901$, $M_{bis}=1.02$, $M_{tri}=0.944$)は,Biが自明であることを示唆していることがわかる[116].今後BiのMが,実験的にも理論的にもより詳しく調べられれば,バルク測定によってBiのトポロジーが決定されるに違いない.

§6 おわりに

まとめると3次元ビスマスのトポロジカルな性質に関して表面状態の実験の立場からは非自明の可能性が示唆された一方で,理論計算やバルク測定の立場からは従来通り自明であることが主張され,議論が続いている.今後さらに研究が進むものと考えられるが,現状を鑑みて下記の点に注意すべきであると考える.

• 格子定数の絶対値の評価

上述の通り,ビスマスは0.3–0.4%というわずかな面内格子定数の変化で特性が大きく変わることが第一原理計算から示されている.これは0.01–0.02 Åというわずかなものであり,通常の原子構造解析実験の場合,誤差の範囲内に収まる量である.バルクの輸送特性の測定の場合は表面を気にしないが,表面状態の光電子分光測定においては清浄表面を出すために結晶を劈開したり,きちんと表面が定義されている高品

*20 なお,量子振動周期によってMを定義する場合,ベリー位相ϕ_Bと$M=\phi_B/\pi$の関係がある.

*21 ただし今の場合は,トポロジカル絶縁体への転移ではなく,トポロジカル結晶絶縁体への転移である.

質薄膜を作成する必要がある．もしかするとこのような「表面出しをする」という実験操作によって格子定数が(表面付近，あるいは内部まで？)実験と理論計算で用いているものでわずかにずれており，そのせいで異なった結論が得られているという可能性がある．ただ実験的に分解能を上げるのは極めて困難であると言わざるを得ない．

これに関連してごく最近，大坪らはビスマスの表面状態の分散が温度によって変化する(400 K付近では自明であるが，20 Kまで冷却をすることで非自明になる)ということを報告した[117]．彼らは面内格子定数が30 Kと400 Kでは0.2%程度伸びていることも指摘し，これがトポロジカル相転移の原因の1つでありうる可能性を指摘している．このように実験と理論で用いている格子定数が一致しているのかどうか，検証の余地がある．

- **バルクと薄膜，および異なる基板上の薄膜の区別**

上述の通り，ビスマスはL点でのバルクバンドギャップが小さいために，$\bar{\mathrm{M}}$点近傍の表面状態の減衰長が長く，通常の物質ではバルクと同じで物性であると想定される200 BLの厚さの膜厚でも表面状態の分散がバルク単結晶の場合とは異なることが示された．また，上にあるように格子定数のわずかな変化で物性が変わる．つまり薄膜研究の場合は(i)用いている薄膜が十分バルクと見なせるほど厚い膜なのか，そして(ii)基板からの格子歪みがあるのかないのか，ということをきちんと明示する必要がある．

これはトポロジカルな性質のみならずビスマスの他の物性についても同様である．たとえばBiのバルクバンドの半金属半導体転移[3]の有無と表面状態による輸送検出に関しても近年活発に報告があり異なる結論が出ているが，輸送特性と電子状態測定で同じ基板を用いているか(基板から受けている歪みが同じか)など細かい点を気にする必要がある[83,94,95,118–120]．そうでなければ，自分の出した結論を補強するために他の論文のデータを否定したり，都合の良い参考文献の記述を採用したりすることになりかねない．

- **表面分散観測に基づくトポロジーの決定：バルクエッジ対応の妥当性**

これまである物質(絶縁体)がトポロジカルであるかどうかはバルクエッジ対応に基づいて検証がなされている．しかしそもそもこのやり方が正しいかどうか，考えた方が良いのかもしれない．事実，これまで述べてきたようにトポロジカルな性質が異なっていると予想されているBiと$Bi_{1-x}Sb_x$で表面状態の分散は，状況によっては細かい点を考えても(5本目のバンドの有無など)似ている場合がある．これらの系では表面状態が理想的なディラックコーンではなく，トリビアルな表面状態も存在しており，これも含めて上記の奇数/偶数の条件が適用できると考えられてきた．しかし，ひょっとしたらこのような複雑な状況の場合は今まで認識されていない条件を考える必要があるのかもしれない．

たとえば，トポロジカル絶縁体研究では当初，「トポロジカル表面状態は時間反転対称性が破れない限り，ディラック点でギャップを開くことがない(有限サイズ効果を除く)」と信じられてきたが，その後，時間反転対称性が破れなくてもギャップが開くケース[121,122]や逆に時間反転対称性が破れていてもギャップが開いていないケース[123]なども報告されている．この例を反面教師として，表面状態の性質を調べるのではなく，§5.3で触れたようにバルク物性からトポロジカルな性質を議論できるように新たなやり方を構築する必要があるかもしれない．ビスマスという物質がその契機になれば筆者らとしては嬉しい限りである．

- **バルクBi実験における新たな挑戦課題**

§2.7で紹介したように，バルク$Bi_{1-x}Sb_x$の測定からは，$x=0.04$付近でL点の伝導･価電子帯が反転すると結論されている．これらの実験が単に「古いから」と言うだけでは否定する根拠にはならない．しかし当時，Biのトポロジーについての問題意識を持って実験が進められていなかったことは事実である．Biのトポロジカルな性質にここまで熱い視線を向けられている

現在，改めて最良の試料，最高の測定技術でこの問題を再検証してみる価値は大いにあろう．

バンド反転を最も直接的に確かめるのは，**光学実験** によるギャップの測定である．$Bi_{1-x}Sb_x$ の光学実験は意外に少なく，系統的に再検証する余地が大いにある．

ギャップの測定の他に，有効質量の測定でも間接的にバンド反転を確かめられる．**サイクロトロン共鳴** を用いて，Sb 置換に対するサイクロトロン質量の系統的変化を調べればよい*22．

これとは相補的に，**量子振動** を用いて有効質量を求める手段も有効であろう．特に，Bi では明瞭な量子振動が観測されるので，非常に精度の高い解析を行える．事実，Bi の電子状態は多くが量子振動によって明らかにされてきた．ただし，サイクロトロン共鳴と，量子振動から得られる有効質量の定義の違いに注意する必要がある．フェルミ面断面積が等しくても，ギャップの大きさが異なる場合がある．有効模型（拡張ディラック模型）を用いて量子振動を解析する場合は，こうした点が考慮されているので安心して比較できる．

いずれの場合も，Sb 置換量には十分な注意を要する．同一手法で作成した試料を用いて，ギャップや有効質量の変化を系統的に整理することが最も安全であろう．異なる文献間の比較，あるいは異なる手法で作成した試料間の比較は，今求められている精度を考えると，思わぬ間違いの元になるかも知れない．

まったく別のアプローチとして，**圧力を用いた検証** も有効であろう．Sb 置換による実験では，どうしても乱れの問題を避けられない．圧力を用いれば，測定手法は制限されるが，より系統的に実験を整理することができる．特に§5.1で紹介した Aguilera らの第一原理計算に基づく主張を実験的に確かめることは，喫緊の課題であろう．

最近，さらに高次トポロジカル絶縁体という概念が新たに提唱された[125]．3 次元の高次トポロジカル絶縁体では 2 次元的なトポロジカル表面状態が出現するのではなく，もう 1 つ次元が下がった 1 次元のトポロジカルなエッジ状態が存在する．そして 3 次元ビスマスはこれまで議論してきたように 1 次のトポロジカル物質ではなく 2 次のトポロジカル物質であると予言され，実際に Bi (111)表面のステップエッジにそのような状態が存在することが STM/STS 測定から示された[126]．ただ，これは 2 次元のバイレイヤー Bi のエッジ状態との区別が明確ではないと思われる[127]．ひょっとしたらビスマスが 2 次の高次トポロジカル絶縁体であることを検証することで，通常の意味でのトポロジカル物性の議論に決着をつけられるかもしれない．

このようにビスマスで反磁性が報告された1778年から240年以上経った今でも，盛んに研究がなされている．1 つ間違いなく言えることは「トポロジカル物性」を通して，今まであまり交わることがなかったビスマスの「バルク」と「表面」分野の研究者が交流し，議論するようになった*23．本稿によってさらに多くの読者が Bi に興味を持っていただき，より多くの異分野の研究者によってビスマス研究が発展することを願っている．

〔参考文献〕

1) L. Shubnikov and W. J. de Haas: Comm. Phys. Lab. Leiden **207**d (1930) 35.
2) W. J. de Haas and P. M. van Alphen: Comm. Phys. Lab. Leiden **212**a (1930) 3.
3) V. B. Sandomirskii: JETP Lett. **25** (1967) 101.
4) Y. Fuseya, M. Ogata, and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 012001.
5) Z. Zhu, B. Fauqué, K. Behnia, and Y. Fuseya: J. Phys.: Condens. Matter **30** (2018) 313001.
6) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004).
7) L. Fu and C. L. Kane: Phys. Rev. B **76** (2007) 045302.
8) Y. Liu and R. E. Allen: Phys. Rev. B **52** (1995) 1566.
9) L. G. Ferreira: Journal of Physics and Chemistry of Solids **28** (1967) 1891.
10) L. G. Ferreira: Journal of Physics and Chemistry of Solids **29** (1968) 357.
11) S. Golin: Phys. Rev. **166** (1968) 643.
12) X. Gonze, J.-P. Michenaud, and J.-P. Vigneron: Physica

*22 金属で最初のサイクロトロン共鳴が観測されたのも，Bi である[124]．

*23 事実，筆者らもこのテーマを通じて顔を合わせる機会が増えた．

Scripta **37** (1988) 785.
13) X. Gonze, J.-P. Michenaud, and J.-P. Vigneron: Phys. Rev. B **41** (1990) 11827.
14) A. B. Shick, J. B. Ketterson, D. L. Novikov, and A. J. Freeman: Phys. Rev. B **60** (1999) 15484.
15) I. Timrov, T. Kampfrath, J. Faure, N. Vast, C. R. Ast, C. Frischkorn, M. Wolf, P. Gava, and L. Perfetti: Phys. Rev. B **85** (2012) 155139.
16) I. Aguilera, C. Friedrich, and S. Blügel: Phys. Rev. B **91** (2015) 125129.
17) D. Shoenberg: Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **170** (1939) 341.
18) Z. Zhu, J. Wang, H. Zuo, B. Fauqué, R. D. McDonald, Y. Fuseya, and K. Behnia: Nat. Commun. **8** (2017) 15297.
19) G. E. Smith, G. A. Baraff, and J. M. Rowell: Phys. Rev. **135** (1964) A1118.
20) G. P. Mikitik and Y. V. Sharlai: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 2147.
21) D. Xiao, W. Yao, and Q. Niu: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 236809.
22) H. Murakawa, M. S. Bahramy, M. Tokunaga, Y. Kohama, C. Bell, Y. Kaneko, N. Nagaosa, H. Y. Hwang, and Y. Tokura: Science **342** (2013) 1490.
23) E. H. Sondheimer and A. H. Wilson: Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **210** (1951) 173.
24) R. B. Dingle: Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **211** (1952) 500.
25) J. M. Luttinger: Phys. Rev. **102** (1956) 1030.
26) L. M. Roth, B. Lax, and S. Zwerdling: Phys. Rev. **114** (1959) 90.
27) Y. Yafet: Solid State Phys. **14** (1963) 1.
28) M. H. Cohen and E. I. Blount: Phil. Mag. **5** (1960) 115.
29) P. A. Wolff: J. Phys. Chem. Solids **25** (1964) 1057.
30) J. E. Kunzler, F. S. L. Hsu, and W. S. Boyle: Phys. Rev. **128** (1962) 1084.
31) G. A. Baraff: Phys. Rev. **137** (1965) A842.
32) M. S. Dresselhaus: J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 3.
33) M. P. Vecchi, J. R. Pereira, and M. S. Dresselhaus: Phys. Rev. B **14** (1976) 298.
34) Z. Zhu, B. Fauqué, Y. Fuseya, and K. Behnia: Phys. Rev. B **84** (2011) 115137.
35) Z. Zhu, B. Fauqué, L. Malone, A. B. Antunes, Y. Fuseya, and K. Behnia: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **109** (2012) 14813.
36) Y. Fuseya, Z. Zhu, B. Fauqué, W. Kang, B. Lenoir, and K. Behnia: Phys. Rev. Lett. **115** (2015) 216401.
37) S. Golin: Phys. Rev. **176** (1968) 830.
38) Buot: In D. L. Carter and R. T. Bate (eds): *The Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors* (Pergamon, 1971) p. 99.
39) N. B. Brandt, Y. G. Ponomarev, and S. M. Chudinov: Journal of Low Temperature Physics **8** (1972) 369.
40) B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer: J. Phys. Chem. Solids **57** (1996) 89.
41) B. Lenoir and H. Scherrer: Semicond. Semimet. **69** (2001) 101.
42) E. Tichovolsky and J. Mavroides: Solid State Communications **7** (1969) 927 .
43) G. Oelgart and R. Herrmann: physica status solidi (b) **75** (1976) 189.
44) A. L. Jain: Phys. Rev. **114** (1959) 1518.
45) L. S. Lerner, K. F. Cuff, and L. R. Williams: Rev. Mod. Phys. **40** (1968) 770.
46) T. Sakai, Y. Matsumoto, and S. Mase: J. Phys. Soc. Jpn. **27** (1969) 862.
47) Y. Matsumoto, T. Sakai, and S. Mase: J. Phys. Soc. Jpn. **28** (1970) 1211.
48) S. Mase and T. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn **31** (1971) 730.
49) S. Mase, M. Mori, T. Fukami, M. Akinaga, T. Yamaguchi, and N. Shiraishi: J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 1166.
50) K. Maki and K. Nakanishi: Journal of Low Temperature Physics **5** (1971) 55.
51) H. Fukuyama: Prog. Theor. Phys. **45** (1971) 704.
52) K. Kajimura, H. Tokumoto, R. Inaba, and N. Mikoshiba: Phys. Rev. B **12** (1975) 5488.
53) D. Yoshioka: J. Phys. Soc. Jpn. **44** (1978) 363.
54) Y. Kuramoto: Z. Physik B **35** (1979) 233.
55) K. Behnia, L. Balicas, and Y. Kopelevich: Science **317** (2007) 1729.
56) H. Yang, B. Fauqué, L. Malone, A. B. Antunes, Z. Zhu, C. Uher, and K. Behnia: Nat. Commun. **1** (2010) 47.
57) L. Li, J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, C. Uher, A. F. Hebard, R. J. Cava, and N. P. Ong: Science **321** (2008) 547.
58) B. Fauqué, H. Yang, I. Sheikin, L. Balicas, J.-P. Issi, and K. Behnia: Phys. Rev. B **79** (2009) 245124.
59) R. Küchler, L. Steinke, R. Daou, M. Brando, K. Behnia, and F. Steglich: Nature Materials **13** (2014) 461 EP.
60) Y. V. Sharlai and G. P. Mikitik: Phys. Rev. B **79** (2009) 081102(R).
61) B. Seradjeh, J. Wu, and P. Phillips: Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 136803.
62) J. Alicea and L. Balents: Phys. Rev. B **79** (2009) 241101 (R).
63) C. R. Ast and H. Höchst: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 177602.
64) C. R. Ast and H. Höchst: Phys. Rev. B **66** (2002) 125103.
65) C. R. Ast and H. Höchst: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 016403.
66) C. R. Ast and H. Höchst: Phys. Rev. B **67** (2003) 113102.
67) Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, and P. Hofmann: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 046403.
68) G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner, and P. Blaha: Phys. Rev. B **65** (2001) 033407.
69) M. Hoesch, M. Muntwiler, V. N. Petrov, M. Hengsberger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber, and J. Osterwalder: Phys. Rev. B **69** (2004) 241401.
70) T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y.

Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, and T. Sakurai: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 105501.
71) T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Y. M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito, and S. Hasegawa: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 146803.
72) T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, Y. M. Koroteev, and S. Hasegawa: Phys. Rev. B **75** (2007) 035422.
73) K. Iori, K. Miyamoto, H. Narita, K. Sakamoto, S. Qiao, A. Kimura, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi: J. Elec. Spec. Rel. Phen. **144–147** (2005) 997.
74) K. Iori, K. Miyamoto, H. Narita, K. Sakamoto, A. Kimura, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi: Rev. Sci. Instr. **77** (2006) 013101.
75) T. Hirahara, K. Miyamoto, I. Matsuda, T. Kadono, A. Kimura, T. Nagao, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, and S. Hasegawa: Phys. Rev. B **76** (2007) 153305.
76) T. Hirahara, K. Miyamoto, A. Kimura, Y. Niinuma, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, T. Nagao, I. Matsuda, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, and S. Hasegawa: New Journal of Physics **10** (2008) 083038.
77) T. Okuda, K. Miyamaoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame, and M. Taniguchi: Review of Scientific Instruments **82** (2011) 103302.
78) K. Yaji, A. Harasawa, K. Kuroda, S. Toyohisa, M. Nakayama, Y. Ishida, A. Fukushima, S. Watanabe, C. Chen, F. Komori, and S. Shin: Review of Scientific Instruments **87** (2016) 053111.
79) D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan: Nature **452** (2008) 970.
80) A. Nishide, A. A. Taskin, Y. Takeichi, T. Okuda, A. Kakizaki, T. Hirahara, K. Nakatsuji, F. Komori, Y. Ando, and I. Matsuda: Phys. Rev. B **81** (2010) 041309.
81) D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan: Science **323** (2009) 919.
82) S. Murakami: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 236805.
83) T. Hirahara, G. Bihlmayer, Y. Sakamoto, M. Yamada, H. Miyazaki, S.-i. Kimura, S. Blügel, and S. Hasegawa: Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 166801.
84) F. Yang, L. Miao, Z. F. Wang, M.-Y. Yao, F. Zhu, Y. R. Song, M.-X. Wang, J.-P. Xu, A. V. Fedorov, Z. Sun, G. B. Zhang, C. Liu, F. Liu, D. Qian, C. L. Gao, and J.-F. Jia: Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 016801.
85) S. H. Kim, K.-H. Jin, J. Park, J. S. Kim, S.-H. Jhi, T.-H. Kim, and H. W. Yeom: Phys. Rev. B **89** (2014) 155436.
86) C. Sabater, D. Gosálbez-Martínez, J. Fernández-Rossier, J. G. Rodrigo, C. Untiedt, and J. J. Palacios: Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 176802.
87) T. Hirahara, N. Fukui, T. Shirasawa, M. Yamada, M. Aitani, H. Miyazaki, M. Matsunami, S. Kimura, T. Takahashi, S. Hasegawa, and K. Kobayashi: Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 227401.
88) Y. Ohtsubo, L. Perfetti, M. O. Goerbig, P. L. Fevre, F. Bertran, and A. Taleb-Ibrahimi: New Journal of Physics **15** (2013) 033041.
89) Y. Ohtsubo and S. Kimura: New Journal of Physics **18** (2016) 123015.
90) S. Ito, B. Feng, M. Arita, A. Takayama, R.-Y. Liu, T. Someya, W.-C. Chen, T. Iimori, H. Namatame, M. Taniguchi, C.-M. Cheng, S.-J. Tang, F. Komori, K. Kobayashi, T.-C. Chiang, and I. Matsuda: Phys. Rev. Lett. **117** (2016) 236402.
91) H. M. Benia, C. Straßer, K. Kern, and C. R. Ast: Phys. Rev. B **91** (2015) 161406.
92) H.-J. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X.-Y. Deng, X. Dai, S.-C. Zhang, and Z. Fang: Phys. Rev. B **80** (2009) 085307.
93) M.-Y. Yao, F. Zhu, C. Q. Han, D. D. Guan, C. Liu, D. Qian, and J.-F. Jia: Scientific Reports **6** (2016) 21326.
94) K. Zhu, L. Wu, X. Gong, S. Xiao, S. Li, X. Jin, M. Yao, D. Qian, M. Wu, J. Feng, Q. Niu, F. de Juan, and D.-H. Lee: arXiv:1403.0066 (2014).
95) K. Zhu, L. Wu, X. Gong, S. Xiao, and X. Jin: Phys. Rev. B **94** (2016) 121401.
96) O. V. Yazyev, E. Kioupakis, J. E. Moore, and S. G. Louie: Phys. Rev. B **85** (2012) 161101.
97) I. Aguilera, C. Friedrich, G. Bihlmayer, and S. Blügel: Phys. Rev. B **88** (2013) 045206.
98) Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, and P. Hofmann: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 046403.
99) Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, and S. Blügel: Phys. Rev. B **77** (2008) 045428.
100) K. Saito, H. Sawahata, T. Komine, and T. Aono: Phys. Rev. B **93** (2016) 041301.
101) Y. Fuseya and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018) 044710.
102) B. Zhou, H.-Z. Lu, R.-L. Chu, S.-Q. Shen, and Q. Niu: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 246807.
103) J. Linder, T. Yokoyama, and A. Sudbø: Phys. Rev. B **80** (2009) 205401.
104) H.-Z. Lu, W.-Y. Shan, W. Yao, Q. Niu, and S.-Q. Shen: Phys. Rev. B **81** (2010) 115407.
105) S.-Q. Shen: *Topological Insulators* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012).
106) X. Shi, Z.-Q. Han, P. Richard, X.-X. Wu, X.-L. Peng, T. Qian, S.-C. Wang, J.-P. Hu, Y.-J. Sun, and H. Ding: Science Bulletin **62** (2017) 503 .
107) P. Zhang, K. Yaji, T. Hashimoto, Y. Ota, T. Kondo, K. Okazaki, Z. Wang, J. Wen, G. D. Gu, H. Ding, and S. Shin: Science **360** (2018) 182.
108) H. Hayasaka and Y. Fuseya: Journal of Physics: Condensed Matter **28** (2016) 31LT01.
109) K. Behnia: *Fundamentals of Thermoelectricity* (Oxford University Press, 2015).
110) J. O. Dimmock, I. Melngailis, and A. J. Strauss: Phys. Rev. Lett. **16** (1966) 1193.
111) J. O. Dimmock: In D. L. Carter and R. T. Bate (eds): *The Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors* (Pergamon, 1971) pp. 319–330.
112) C. S. Lent, M. A. Bowen, J. D. Dow, R. S. Allgaier, O. F.

Sankey, and E. S. Ho: Superlattices Microstruct. **2** (1986) 1986.
113) L. Fu: Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 106802.
114) T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, and L. Fu: Nat. Commun. **3** (2012) 982.
115) K. Akiba, A. Miyake, H. Sakai, K. Katayama, H. Murakawa, N. Hanasaki, S. Takaoka, Y. Nakanishi, M. Yoshizawa, and M. Tokunaga: Phys. Rev. B **98** (2018) 115144.
116) Y. Fuseya: unpublished.
117) Y. Ohtsubo, Y. Yamashita, J. Kishi, S. Ideta, K. Tanaka, H. Yamane, J. E. Rault, P. L. Fèvre, F. Bertran, and S. Kimura: Journal of Physics D: Applied Physics **52** (2019) 254002.
118) S. Xiao, D. Wei, and X. Jin: Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 166805.
119) M. Aitani, T. Hirahara, S. Ichinokura, M. Hanaduka, D. Shin, and S. Hasegawa: Phys. Rev. Lett. **113** (2014) 206802.
120) S. Ito, M. Arita, J. Haruyama, B. Feng, W. C. Chen, H. Namatame, M. Taniguchi, C. M. Cheng, G. Bian, S. J. Tang, T. C. Chiang, O. Sugino, F. Komori, and I. Matsuda: arXiv:1903.07018 (2019).
121) J. Sánchz-Barriga, A. Varykhalov, G. Springholz, H. Steiner, R. Kirchschlager, G. Bauer, O. Caha, E. Schierle, E. Weschke, A. A. Ünal, S. Valencia, M. Dunst, J. Braun, H. Ebert, J. Minár, E. Golias, L. V. Yashina, A. Ney, V. Holý, and O. Rader: Nat. Commun. **7** (2016) 10559.
122) T. Sato, K. Segawa, K. Kosaka, S. Souma, K. Nakayama, K. Eto, T. Minami, Y. Ando, and T. Takahashi: Nat. Phys. **7** (2011) 840.
123) R. R. Biswas, T. Bathon, O. Storz, S. Wilfert, A. Barla, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, K. Fauth, M. Bode, A. V. Balatsky, and P. Sessi: Nat. Commun. **7** (2016) 12027.
124) J. K. Galt, W. A. Yager, F. R. Merritt, B. B. Cetlin, and H. W. Dah: Phys. Rev. **100** (1955) 748.
125) F. Schindler, A. M. Cook, M. G. Vergniory, Z. Wang, S. S. P. Parkin, B. Andrei Bernevig, and T. Neupert: Science Advances **4** (2018) eaat0346.
126) F. Schindler, Z. Wang, M. G. Vergniory, A. M. Cook, A. Murani, S. Sengupta, A. Y. Kasumov, R. Deblock, S. Jeon, I. Drozdov, H. Bouchiat, S. Guéron, A. Yazdani, B. A. Bernevig, and T. Neupert: Nat. Phys. **14** (2018) 918.
127) I. K. Drozdov, A. Alexandradinata, S. Jeon, S. Nadj-Perge, H. Ji, R. J. Cava, B. Bernevig, and A. Yazdani: Nat. Phys. **10** (2014) 664.

アグネ技術センター 発行

社会を変えた
強力磁石の発明・事業化物語

岡本篤樹 著　四六判 290 頁　定価 (本体 1,800 円 + 税)

【ネオジム磁石発明者・佐川眞人の発想と，経営者の英断】

1982 年，日本で発明された世界最強の永久磁石は広範な分野で使われ，社会を変える原動力になった．ノーベル賞候補に名を連ねるネオジム磁石の発明者・佐川眞人の発想と，量産化に踏み切った経営者の英断を詳細に語る．

1 プロローグ
2 経営者の思いと出会い
3 岡田の経営者への道
4 佐川の材料研究者への道
5 新磁石の発想
6 新磁石の発明
7 実用磁石への課題
8 対外発表
9 量産設備の計画と資金調達
10 養父工場での実生産
11 新磁石応用製品の開拓
12 米国特許の壁
13 発明六年後の佐川と岡田
14 九〇年代の進展
15 磁石応用製品の拡がり
16 住友から日立グループに
17 中国の攻勢と原料事情
18 インターメタリックス社
19 エピローグ—研究者と経営者