

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「トポロジカル材料科学に基づく革新的機能
を有する材料・デバイスの創出」
研究課題「ナノスピン ARPES によるハイブリッドトポ
ロジカル材料創製」

研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者: 佐藤 宇史
(東北大学 材料科学高等研究所 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

トポロジカル物質を利用した量子現象の探索やデバイス応用に向けた研究の出発点となる新物質の実証に ARPES は威力を発揮してきた。しかし既存の ARPES 装置は、空間分解能の不足により、2次元トポロジカル絶縁体や動作中のデバイスなど、局所的な電子状態の観測が必須となる課題に対して威力を発揮できず、材料開発における障害となっていた。本研究では、この問題を打破する「ナノスピン ARPES 装置」と、その前身となる「マイクロ(μ -)ARPES 装置」を開発した。マイクロ/ナノ集光系の構築を組頭グループが、ARPES 測定系・スピン分析を佐藤グループが、互いに緊密に連携して進めた。 μ -ARPES 装置の開発では、従来試料上で $200 \times 300 \mu\text{m}^2$ であった光スポットを $10 \times 12 \mu\text{m}^2$ まで集光することに成功し、数百倍の光密度を実現した。さらに本装置によって、到達目標の一つである「1次元エッジ状態の観測」に加えて、「磁性/結晶ドメイン分離観測」「多結晶におけるバンド計測」などにも成功し、ARPES 測定におけるブレイクスルーをもたらした。ナノスピン ARPES 装置の開発では、多チャンネルスピン検出を実現し、フレネルゾーンプレートを用いたナノ集光光学系とピエゾ素子を用いた高精度多軸試料駆動機構を導入して、現時点で μ -ARPES 装置の性能を遥かに凌ぐ $1 \mu\text{m}$ を切る空間分解能を達成した。本装置と MBE 装置を駆使して新しいハイブリッドトポロジカル材料を探索し、さらに上記グループに加えて、バルク単結晶育成、第一原理計算が緊密に連携することで、チーム研究ならではの多くの新しい知見が得られた。以下では、得られた主要な成果を示す。

【装置・ソフトウェア開発】

- 1) マイクロ ARPES 装置の開発: K-B ミラーを用いて光スポットを $10 \times 12 \mu\text{m}^2$ まで集光し、これまでに比べて 1/500 の微小スポットを実現
- 2) ナノスピン ARPES 装置の開発: 多チャンネルスピン分解測定を実現し、 μ -ARPES 装置を遥かに凌ぐ $1 \mu\text{m}$ を切る空間分解能を達成
- 3) ベイズ推定を用いた新しい電子状態解析法の提案

【電子バンドの可視化に基づいたトポロジカル・量子材料の開発】

- 4) 従来型超伝導体をトポロジカル超伝導体に変換する新しい手法を開発
- 5) トポロジカル転移を制御可能な新しいディラック半金属の実証
- 6) 擾乱に強い原子層モット絶縁体の発見
- 7) トポロジカル絶縁体同士のヘテロ構造における新しいディラック電子制御法の提案
- 8) 非ファンデルワールス高温強磁性原子層薄膜の開発

【ARPES 計測のブレイクスルー】

- 9) 難劈開物質・多結晶における ARPES 測定の実現
- 10) 粉状微小結晶における ARPES 計測法の確立
- 11) トポロジカルヘリックス鎖における 1 次元エッジ状態の観測
- 12) 磁区ドメイン分離観測による反強磁性トポロジカル絶縁体の実証
- 13) 極性表面分離観測によるカゴメ超伝導体における CDW の起源解明
- 14) 空間分解 ARPES と局所構造測定の協働による双晶境界評価法の確立

(2)顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. マイクロメートルサイズの微小な粉状結晶の電子構造測定に初めて成功

概要: 近年、放射光を用いた電子状態観測により高温超伝導体に代表される量子材料における物性解明が大きく進展している一方、電子状態の観測対象は大面積の試料に限られるという問題があり、物性研究における障害となっていた。マイクロ ARPES を用いて、2 次元材料としての応用が期待されている層状半導体 r-BS 微小粉状結晶のピンポイント ARPES 計測に成功し、本材料が異方的な有効質量を持つ p 型半導体であることを突き止めた。この成果は、エレクトロニクスデバイスの開発に貢献するだけでなく、これまで計測が困難だった様々な粉

状材料や微粒子における物性研究へのブレークスルーとなる。

2. 普通の超伝導体をトポロジカル超伝導体に変換する手法を開発

概要:トポロジカル絶縁体の上に超伝導超薄膜をエピタキシャル成長して、その電子状態を可視化することで、従来型超伝導体をトポロジカル超伝導体に変換する手法を開発した。この結果は、「超伝導近接効果を用いる」というこれまでの常識とは異なり、接合した超伝導体そのものをトポロジカル超伝導体に変えるという全く新しい方向性を示すものであり、過去に類似研究はない。この概念は汎用性が高く、今後、様々な超伝導体とトポロジカル絶縁体の組み合わせにも適用できる。

3. 熱や光などの刺激に強い原子層モット絶縁体の発見

概要:革新的トポロジカル材料を実現する舞台として原子層材料が注目されている。MBE 法により TaSe₂ および NbSe₂ 原子層薄膜を作製し、その電子構造を μ -ARPES などによって明らかにした結果、純 2 次元モット絶縁相が室温以上の高温まで維持され、光照射やキャリア注入に対して極めて強固に振る舞うことを明らかにした。原子層物質において、このような強相関電子状態を発見した類似研究はない。この成果は、原子層モット絶縁体デバイスの開発や、将来的な原子層トポロジカル材料開拓に貢献するものである。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. マイクロ ARPES 装置の開発

概要:東北大と KEK が共同で開発に成功したマイクロ ARPES 装置は、微小試料、不均一試料、多結晶、粉末結晶、電子デバイス、局所トポロジカル状態、磁性ドメインなど、これまで測定困難であったものまで研究対象を格段に広げるものである。この装置は、トポロジカル材料だけでなく量子材料やエネルギー材料などにも適用でき、材料開発・計測分野への大きな波及効果が期待できる。

2. ナノスピン ARPES 装置の開発

概要:開発したナノスピン ARPES 装置は、前身となるマイクロ ARPES 装置の空間分解能を遥かに凌ぐものである。この装置と次世代放射光施設ナノテラスを組み合わせることで、本研究の主題である新奇トポロジカル材料の開拓だけでなく、より広範な機能性材料や電子デバイスの電子状態を空間分割して直接評価することができるようになるため、材料開発や先端計測分野への大きな波及効果が期待でき、今後のナノ計測分野の発展を加速するものとなる。

3. ベイズ推定を用いた新たな電子構造の解析法を開発

概要:ベイズ推定を ARPES によって得られたデータの解析に初めて適用することで、膨大な数のパラメータ全ての値を決定し、バンド構造と相互作用を抜き出す新しい解析方法を開発した。本手法により、トポロジカル絶縁体におけるディラック電子の質量を 10 年越しに正確に決定することに成功した。本解析法は、トポロジカル絶縁体だけでなく様々な機能性材料に対しても広く適用可能で、次世代放射光などによって得られる電子構造データの解析にも役に立つと期待される。

< 代表的な論文 >

1. K. Sugawara *et al.*, “Direct imaging of band structure for powdered rhombohedral boron monosulfide by micro-focused ARPES”, Nano Lett. **23**, 1673 (2023).

概要:層状半導体 r-BS 微小粉状結晶の ARPES 計測に成功し、微小結晶測定の実験的プロトコルを確立した。これにより、これまで困難と考えられていた粉状単結晶の ARPES 測定が実現可能であることを示し、従来では計測が困難な種々の材料におけるバンド構造解明への道を拓いた。

2. M. Kitamura *et al.*, “Development of a versatile micro-focused angle-resolved photoemission spectroscopy system with Kirkpatrick–Baez mirror optics”, Rev. Sci. Instrum. **83**, 033906 (2022).

概要: K-B ミラー集光光学系を搭載した汎用性の高いマイクロ ARPES 装置を開発し、高い空間分解能と高精度の走査型空間分解 ARPES 測定を実現した。空間分解測定の複数の実例を示すことで、本装置のトポロジカル材料への高い有用性を示した。

3. K. Nakayama *et al.*, “Carrier Injection and Manipulation of Charge-Density Wave in Kagome Superconductor CsV_3Sb_5 ”, *Phys. Rev. X* **12**, 011001(2022).

概要: μ -ARPES 装置を用いてカゴメ超伝導体の表面キャリア濃度に強く依存したバンド構造を明らかにし、トポロジカル超伝導性や表面物性の理解においてバンドの鞍点が鍵となることを示した。

§2 研究実施体制

(1)研究チームの体制について

①「ナノスピン ARPES によるハイブリッドトポロジカル材料創製」グループ

研究代表者: 佐藤 宇史(東北大学材料科学高等研究所・教授)

- ・ナノスピン ARPES 装置の開発
- ・その場観察に基づいたハイブリッドトポロジカル材料創製

②「ナノ集光系の開発と材料の電子状態評価」グループ

主たる共同研究者: 組頭 広志(東北大学多元物質科学研究所・教授)

- ・ナノスピン ARPES 装置の開発
- ・その場観察に基づいたハイブリッドトポロジカル材料創製

③「バルク単結晶育成によるトポロジカル材料創製」グループ

主たる共同研究者: 瀬川 耕司(京都産業大学理学部物理科学科・教授)

- ・その場観察に基づいたハイブリッドトポロジカル材料創製

④「第一原理計算によるトポロジカル界面の機能設計」グループ

主たる共同研究者: 小口 多美夫(最終年度)(大阪大学基礎工学研究科・特任教授)

山内 邦彦(初年度-5 年次)((京都大学触媒電池元素戦略研究拠点・特定助教))

- ・第一原理計算を駆使したトポロジカル界面の機能設計

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本研究では、マイクロ ARPES 装置やナノスピン ARPES 装置を活用したトポロジカル物質の探索において多くのネットワークを形成した。以下では、主要なものについて国内と国外に分けて以下に示す。

【国内のネットワーク形成】

- 1) CREST チーム間連携として、塚崎チームとトポロジカル絶縁体薄膜、中辻チームとトポロジカルワイル磁性体、Pham チームとトポロジカル絶縁体薄膜の連携を進めた。
- 2) JST さきがけとの連携として、トポロジ領域の中山耕輔と GCIB と μ -ARPES の活用によるエッジ観測、自在配列領域の菅原克明と MBE 法による原子層材料開発の連携を進めた。
- 3) その他、数多くの国内研究グループとの μ -ナノ ARPES を用いた物性研究ネットワークを形成した。さらに、東北大学内組織(材料拠点、スピン拠点、国際共同大学院、国際放射光イノベーションスマート研究センター(SRIS)など)における研究者同士のネットワーク形成を行い、 μ -ARPES およびナノスピン ARPES との連携研究を積極的に推進した。QST と合同で ARPES シンポジウムを複数回開催するなどして、放射光を活用する ARPES グループとのネットワーク形成も進めた。

【国外組織とのネットワーク形成】

- 4) 国外放射光施設 Diamond 放射光施設(英国)、SOLEIL 放射光施設(フランス)、BESSYII(ドイツ)、スイス放射光施設(SLS)、TPS、TLS (台湾)との国際連携ネットワーク・共同研究体制の

構築や技術交流を行った。

- 5) 国外 ARPES グループとのネットワーク構築として、中国清華大学との時間・スピン分解 ARPES 連携拠点の構築、台湾国家同步輻射研究中心との XMCD-ARPES 連携、韓国 POSTECH との原子層材料の連携、パリサクレ大学とのカゴメ物質の連携、スイスフリブール大学との時間分解計測の連携、フランスロレーヌ大学との ARPES-STM 連携などを進めた。
- 6) 材料開発・物質探索グループとの連携として、ドイツケルン大学(安藤グループ)とのバルクトポロジカル物質の連携、北京理工大学(Yao グループ)とのカゴメ超伝導体の連携、パデュー大学(Chen グループ)との 2 次元材料の連携、ペンシルバニア州立大学(Mao グループ)との層状強磁性体の連携などを進めた。
- 7) 産業界との連携として、ナノスピン ARPES 装置をスウェーデンの企業(MB Scientific)と共同開発し、AI を用いたスペクトルデータの因果律の探索を富士通人工知能研究所と連携して進めた。