

近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の非自明な金属表面状態

萩原健太<sup>1</sup>, 大坪嘉之<sup>2,1</sup>, 岸潤一郎<sup>1</sup>, 松波雅治<sup>3</sup>, 出田真一郎<sup>3</sup>, 田中清尚<sup>3</sup>, Julien Rault<sup>4</sup>,  
Patrick Le Fèvre<sup>4</sup>, Françoise Bertran<sup>4</sup>, Amina Taleb-Ibrahimi<sup>4,5</sup>, 湯川龍<sup>6</sup>, 小林正起<sup>6</sup>, 堀場弘司<sup>6</sup>, 組頭広志<sup>6</sup>,  
伊賀文俊<sup>7</sup>, 木村真一<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> 阪大院理, <sup>2</sup> 阪大院生命, <sup>3</sup> UVSOR, <sup>4</sup> SOLEIL, <sup>5</sup> UR1/CNRS-SOLEIL, <sup>6</sup> PF (KEK), <sup>7</sup> 茨城大理

Non-Trivial Metallic Surface State of a Kondo Semiconductor  $\text{YbB}_{12}$ 

Kenta Hagiwara<sup>1</sup>, Yoshiyuki Ohtsubo<sup>2,1</sup>, Jun-ichiro KIshi<sup>1</sup>, Masaharu Matsunami<sup>3</sup>, Shin-ichiro Ideta<sup>3</sup>, Kiyohisa Tanaka<sup>3</sup>,  
Julien Rault<sup>4</sup>, Patrick Le Fèvre<sup>4</sup>, Françoise Bertran<sup>4</sup>, Amina Taleb-Ibrahimi<sup>4,5</sup>, Ryu Yukawa<sup>6</sup>, Masaki Kobayashi<sup>6</sup>,  
Koji Horiba<sup>6</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>6</sup>, Fumitoshi Iga<sup>7</sup>, and Shin-ichi Kimura<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, <sup>2</sup>Graduate School of Frontier Biosciences, Osaka University,  
<sup>3</sup>UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, <sup>4</sup>Synchrotron SOLEIL, <sup>5</sup>UR1/CNRS-Synchrotron SOLEIL,  
<sup>6</sup>Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, <sup>7</sup>College of Science, Ibaraki University

## Abstract

近年、電子の強い相関と強いスピン軌道相互作用の協奏効果により現れる新たなトポロジカル物質（トポロジカル近藤絶縁体:TKI）が理論的に予測されている。TKIの候補として、 $\text{SmB}_6(001)$ が理論、実験の両面から精力的に研究されているが、その金属的な表面状態の起源については今なお結論が得られていない。今回我々は、別のTKI候補物質  $\text{YbB}_{12}$  を角度分解光電子分光測定し、表面金属状態を観測した。この表面状態は、バルクと同様に、近藤効果による温度依存性を示したが、低温でバルクは絶縁体であるにも関わらず、表面状態は依然金属的であった。また、表面ブリルアンゾーンの  $\bar{\Gamma}$  点を中心に閉じたフェルミ面を形成しており、これらの特徴はTKIとしての必要条件を満たすものであった。

## 1. はじめに

近年、重元素の強いスピン軌道相互作用を起源とする、トポロジカル絶縁体 (Topological Insulator: TI) などの非自明な表面電子構造 [1, 2] や半導体の巨大ラッシュバ分裂 [3-5] などが観測されている。一方、レアアースなどの  $4f$  開殻元素を含む金属化合物では、近藤効果による重い準粒子 [6] が観測されている。空間反転対象性がない場合では、近藤効果と巨大なスピン軌道相互作用の両者の協奏効果の出現によって、カイラル超伝導 [7] などの新しい物理的性質が期待されている。そのような化合物の候補として、近藤絶縁体があげられる。近藤絶縁体は、低温でフェルミ準位上に  $c-f$  混成に由来する微小なエネルギーギャップ（通常数十 meV）が開く物質である [8]。この  $c-f$  混成によるギャップの上下で、バンドのパリティ固有値が反転した非自明なトポロジカル秩序が実現している場合、トポロジカル絶縁体と同様の二次元的な金属状態が結晶端に必ず生じる。そのような物質はトポロジカル近藤絶縁体 (Topological Kondo Insulator: TKI) [9,10] として知られ、電子の強い相関と巨大なスピン軌道相互作用の協奏が生み出す新しい物理として近年非常に注目されている。

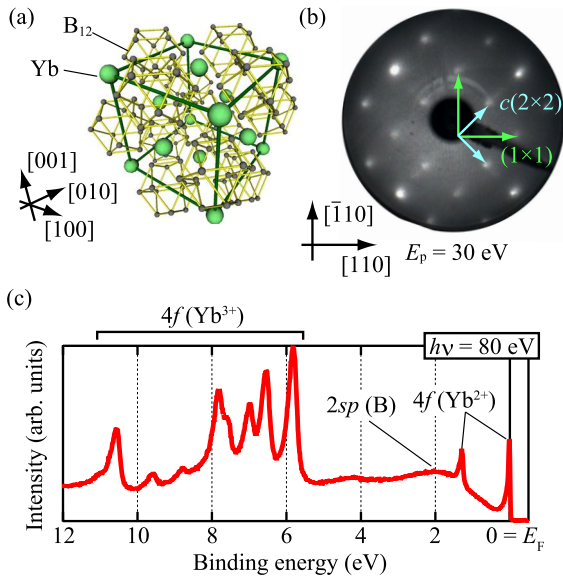
TKIの候補物質として、 $\text{SmB}_6$  が理論、実験の両面から研究が進められている [11-14]。トポロジカルに非自明な表面電子状態を観測したとの報告 [12,13] がある一方、金

属状態は巨大ラッシュバ分裂に由来する自明なものであるとの報告 [14] もあり、金属状態の起源について結論は得られていない。従って、近藤絶縁体の表面金属状態に関する新たな知見を得るため、別物質の研究が重要であった。

$\text{YbB}_{12}$  は Fig. 1 (a) に示すような NaCl 型の結晶構造を持つ典型的な近藤絶縁体である [15]。光学伝導度スペクトル [16] では、フェルミ準位上に 40 meV のギャップが観測されている一方、角度“積分”光電子分光では低温でフェルミ準位上に擬ギャップが開くものの、0 でない状態密度観測されている [17]。このフェルミ準位上の状態密度は表面が金属状態にあることに由来すると考えられ、電気輸送測定 [18] によっても確かめられている。さらにこの金属的な表面伝道の起源がトポロジカル表面状態であるという予測もある [19]。

しかしながら、 $\text{YbB}_{12}$  のバンド構造は角度分解光電子分光 (ARPES) のような運動量を分解した測定は極めて限られている [20]。その理由は、通常行われている劈開法では清浄表面を得られないからである。今回、我々は  $\text{YbB}_{12}$  の清浄化方法を確立し、ARPES測定を行うことに成功したのでここに報告する。

本稿では、近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}(001)$  清浄表面上の表面状態及びその温度依存性について議論する。観測された表面状態は  $k_x$  方向の分散がなく、表面局在性を示した。また



**Figure 1** (a) Crystal structure of  $\text{YbB}_{12}$  [23]. (b) A low-energy electron diffraction pattern of the  $\text{YbB}_{12}(001)$  clean surface at room temperature. Arrows indicate the surface unit vectors. (c) Angle-integrated photoelectron spectrum taken at 20 K with photon energies at 80 eV.

表面状態はフェルミ準位直下に局在する Yb の 4*f* 電子バンドと室温では混成しないが、低温では強い混成が見られた。さらに 20 K では *c-f* 混成によって再構成された金属的な表面状態が、近藤絶縁体のバルクバンドギャップ中を連続的に分散することから、この状態がトポロジカル表面状態 (Topological Surface State: TSS) であることを示唆する。

## 2. 実験

ARPES 測定は PF の BL-2A MUSASHI 及び他いくつかの放射光施設において行った。入射光のエネルギーは直線偏光の 15-1600 eV で、束縛エネルギーや ARPES 測定全体のエネルギー分解能は、試料に電氣的に接触したタンタルフォイルのフェルミ端から校正した。 $\text{YbB}_{12}$  の単結晶は、floating-zone 法 [15] によって作成され、(001) 面に切り出されたものである。その後、大気中で鏡面が出るまで研磨し、超高真空中で 1400°C の高温加熱を 10 秒ほど行った。マウントする際 SiC を基板として、その上に試料を配置することで SiC を直接電流で加熱し、その傍熱で試料を加熱した。

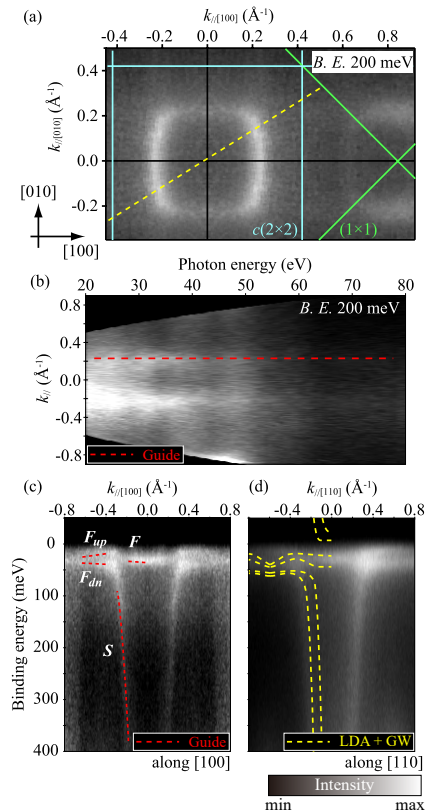
## 3. $\text{YbB}_{12}$ の表面原子構造

Fig. 1 (b) は清浄化の後得られた、試料の低速電子回折 (LEED) パターンである。低いバックグラウンドでシャープなスポットが観測されたため、良質な表面が作製できたと考えられる。また、格子定数に対応する整数次のスポットに加え、 $c(2 \times 2)$  に対応する分数次のスポットが観測できた。Fig. 1 (c) は入射光 80 eV で測定した価電子バンドである。 $\text{Yb}^{2+}$  や  $\text{Yb}^{3+}$  の 4*f* のピーク位置は先行研究 [17,19] と一致した。先行研究との大きな違いは、0.9 eV, 2.2 eV に  $\text{Yb}^{2+}$  の“表面成分”とされた電子構造が無い点である。こ

れは、清浄化の加熱プロセスで最表面の Yb 原子が全て脱離し、第 2 層目以下の Yb のみ観測されたことを示唆している。

## 4. $\text{YbB}_{12}$ のバンド分散と表面状態

Fig. 2 は 20 K で測定された ARPES データである。Fig. 2(a) は、束縛エネルギー 200 meV での等エネルギー面で、正方形の輪郭は結晶表面の四回対称性を反映していると考えられる。また、この等エネルギー面は  $c(2 \times 2)$  の表面構造に対応する折り返しがあり、束縛エネルギー 200 meV 付近の電子構造が表面由来であることを示唆するものであった。そこで入射光のエネルギーを変化させ、 $k_x$  方向の電子構造を測定した。Fig. 2 (b) がその結果である。点線が示すように、入射光のエネルギーを変えても入射平面内の波数は変化しない。従って、この電子構造は  $k_x$  分散を持たない二次元表面電子状態と言える。Fig. 2 (c) と (d) はそれぞれ [100] と [110] に沿ったバンド分散である。Fig. 2 (b) で表面状態と同定されたバンド (Fig. 2 (c) の S) は束縛エネルギー 100 meV 以下で速く分散する。点線は LDA +



**Figure 2** ARPES data taken below 20 K. (a) Constant energy contour at the binding energy of  $200 \pm 10$  meV ( $h\nu = 50$  eV). Thin lines represent surface Brillouin zone (BZ) boundary. Arrows indicate the Miller indices based on bulk crystal structure. Indexes used in the following part obeys this definition. (b) Momentum distribution curves along a dashed line in (a) at the binding energy of  $200 \pm 10$  meV as a function of photon energies. A dashed line is a guide to the eye. (c, d) ARPES intensity maps along (c) [100] and (d) [110] measured with  $h\nu = 53.5$  eV. Dashed lines in the left region of (c) indicate the observed bands named S, F, and  $F_{dn}$  and  $F_{up}$ . Those in (d) are calculated bulk bands around the X point of bulk BZ captured from Ref. [20].

Gutzwiller 法によって計算されたバルクのバンド分散である [21]。 $\bar{\Gamma}$ X 方向のバンド計算と比較し、 $\bar{\Gamma}$  はバルクブリルアンゾーンの X 点に対応することが分かった。S バンドは  $k_x$  方向に分散しないので明らかにバルクのバンドとは異なるのだが、ほとんど同様に分散している。そのようなバルクのバンドに沿った表面状態は、貴金属表面に現れるいわゆるショックレー状態 [21] や、半導体の表面近傍領域に局在した表面共鳴 [22] 等が知られている。そのような表面状態は、バルクのバンドを起源に持ちながらも、結晶の三次元性が打ち切られることで表面や表面最近傍に局在するために二次元的に観測されるものである。

このように早い分散の S バンドに加えて、束縛エネルギー 30 meV 付近に分散の遅い  $\text{Yb}^{2+}$  由来の 4f バンド (Fig. 2 (c) F) がある。F バンドは  $\bar{\Gamma}$  では一つのピークしか持たないよう見えるが、 $|k| > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  では二つのブランチ ( $F_{\text{up}}$  と  $F_{\text{down}}$ ) に分かれる。これらの状態は、 $k \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  付近で S バンドと交わり混成している。この混成は、アンダーソンモデルで記述される *c-f* 混成を示唆する。また他の近藤系とは異なり、表面電子状態 S との間で混成が起きており二次元的 *c-f* 混成が示唆される。*c-f* 混成及び、波数による F バンドの分裂の詳細は以降のセクションで議論する。

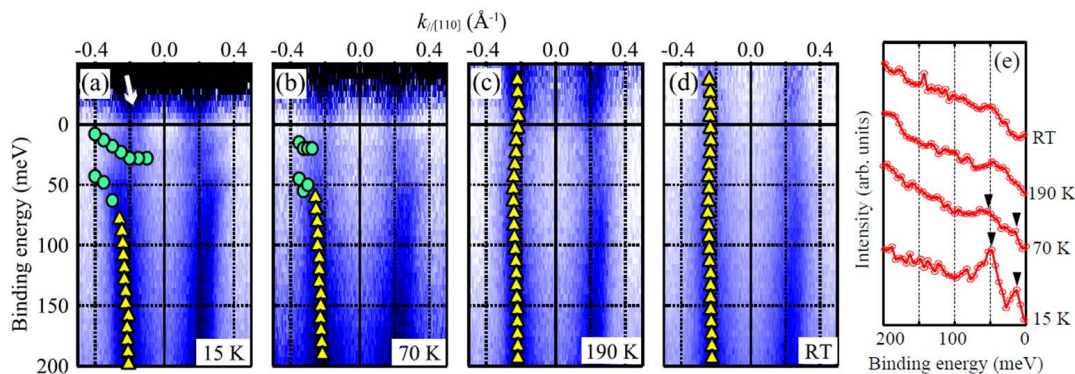
## 5. バンド分散の温度変化

Fig. 3 は入射光のエネルギー 16.5 eV で測定したバンド分散の温度変化である。それぞれのデータは、非占有状態を見やすくするためにフェルミ分布関数と装置分解能を畳み込んだ関数で規格化している。15 K で、明らかに分離した二つのバンドを観測した。Fig. 2 (c) と比較すると、 $\bar{\Gamma}$  と  $k_{\parallel} > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  で 4f の状態が見えないが、このエネルギー領域では 4f 電子状態の光電子放出断面積が小さいためである。一方、 $0.2\text{-}0.3 \text{ \AA}^{-1}$  で観測される理由は、Yb 5*d* 又は B 2<sub>sp</sub> バンドが 4f バンドと混成し、そのバンドが現れたためであると考えられる。70 K での分散は、ほとんど 15 K のものと変わらないが、上下のブランチが弱まっている。190 K では S バンドがフェルミ準位を横切る連続的な金属

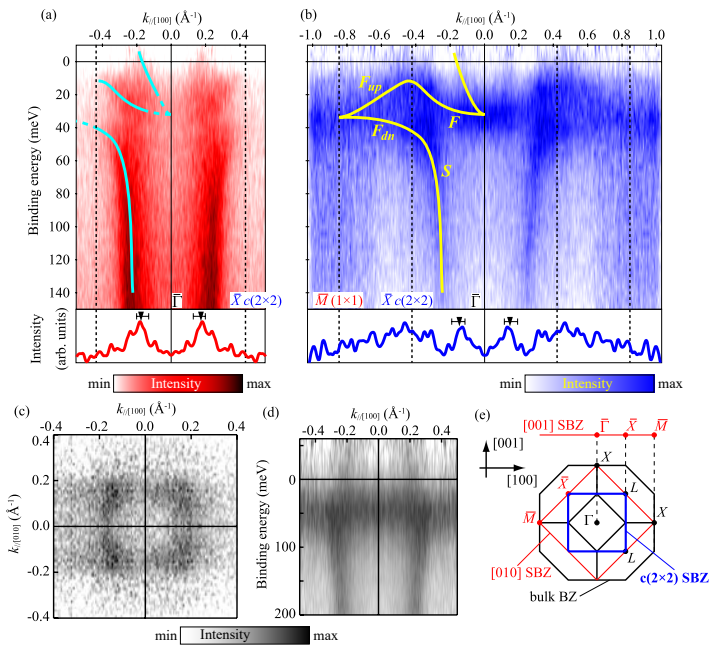
バンドになり、4f 状態はほとんど消失する。一方で、完全な伝導バンドにはなっておらず混成を示唆するバンドの曲がりが見られる。この曲がり、室温では小さくなるものの依然残っている。190 K で *c-f* 混成がほとんど消失するというバンドの温度依存性は、バルクの近藤温度が 220 K 付近であることと概ね一致する。加えて、室温における伝導電子バンドの曲がり、室温でも残る中赤外のピークに対応している [16]。これらの結果は、ARPES の結果とバルク電子状態の密接な関係を示唆するが、一方 Fig. 2 (b) は S バンドの二次元性を示唆している。これは、*c-f* 混成の性質が  $\text{YbB}_{12}$ (001) 表面、バルクバンドの両者において同様であると解釈することができる。

## 6. 表面状態のトポロジカルな起源について

前章で議論した状態に加え、Fig. 3 (a) には白矢印で示されるフェルミ準位を横切るバンド分散が観測されている。ここでは、その状態に焦点を絞って議論を行う。Fig. 4 (a) と (b) はそれぞれ、入射光 16.5 eV と 53.5 eV で測定した [100] 方向のバンド分散である。どちらのエネルギーにも、 $k \sim 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  付近にフェルミ準位を横切る新しい状態が観測されている。Fig. 4(d) に示すように、この状態は室温では消え Fig. 3(d) で観測されたバルクの伝導電子バンドと同様に分散する別の表面状態に変わる。この金属的な状態は、 $\bar{\Gamma}$  で 4f(F) 状態と縮退する。加えて、この 4f バンドはフェルミ準位と束縛エネルギー 40 meV の間を連続的に分散し、下の 4f ブランチと  $0.85 \text{ \AA}^{-1}$  (Fig. 4 (e) の M) で縮退する (Fig. 4 (b) の補助線)。このような特徴を持つ金属的な表面状態は、価電子帯と伝導帯間を連続的に接続し、フェルミ準位を横切ること、時間反転不変運動量 (TRIM) でクラマース縮退すること等、トポロジカル表面状態としての必要条件を満たしている。加えて Fig. 4 (c) のように、TRIM である  $\bar{\Gamma}$  点を囲む閉じた一重のフェルミ面を形成する。これらの結果は、本研究で得られた  $\text{YbB}_{12}$ (001) 表面状態が TSS であることを示唆するものである。



**Figure 3** (a-d) ARPES intensity plots near  $E_F$  at different temperatures divided by the Fermi distribution function at each sample temperature convolved with the instrumental resolution. All the data were taken along [110] with  $h\nu = 16.5 \text{ eV}$ . Circle (triangle) marks are the peak positions from ARPES momentum (energy) distribution curves. White arrows in (a) indicates a state lying at  $E_F$  (e) ARPES energy distribution curves at  $k_{\parallel[110]} = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$



**Figure 4**

(a, b) ARPES intensity plots along [100] near  $E_F$  taken with (a) 16.5 and (b) 53.5 eV photons and momentum distribution curves at  $E_F$  ( $\pm 10$  meV). Each data is divided by the Fermi distribution function at the sample temperature (20 K for (a) and 14 K for (b)) convolved with the instrumental resolution. Lines are guides to the eye. (c) Constant energy contour around  $E_F$  ( $\pm 10$  meV) taken with 16.5 eV photons at 14 K. (d) ARPES image with 53.5 eV photons measured at room temperature. (e) Schematic drawing of the 3D Brillouin zone of the  $\text{YbB}_{12}$  single crystal and its projection onto the (001) surface Brillouin zone.

## 7. 最後に

我々は、近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}(001)$  の ARPES 測定に成功し、表面金属状態を観測した。表面状態は、室温ではフェルミ準位直下の Yb 4f 状態と混成しないが、低温では強い混成を示すなど近藤効果による温度依存性を示した。また低温でバルクは絶縁体であるにも関わらず、表面状態は依然金属的であり、フェルミ準位とバルクのバンドギャップ中を連続的に分散し、また TRIM でのクラマース縮退が観測された。これらの特徴、及び表面ブリルアンゾーンの  $\Gamma$  点を囲む閉じたフェルミ面の形成は TKI としての必要条件を満たすものであった。これらの結果から、 $\text{YbB}_{12}$  は TKI 候補物質として電子相関と電子状態のトポロジーの協奏効果に関する研究において重要な対象となると考えられる。

## 8. 謝辞

日々ご指導頂いている木村教授、渡辺純二准教授、大坪助教、渡邊浩助教および研究室のメンバーに、この場を借りて厚く御礼申し上げます。また本稿は、2015 量子ビームサイエンスフェスタ・学生奨励賞を授賞した内容を基にしています。大変名誉ある賞に選出していただき本当にありがとうございました。最後になります、今回このような執筆の機会をいただきましたことに心より感謝いたします。ありがとうございました。

## 引用文献

[1] C. L. Kane and M. Z. Hasan, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).  
 [2] X. L. Qi and S. C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011).  
 [3] K. Ishizaka *et al.* *Nat. Mater.* **10**, 521 (2011).  
 [4] A. Crepaldi *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **109**, 096803 (2012).  
 [5] G. Landolt *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **109**, 116403 (2012).

[6] T. Takabatake *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 277 (1998).  
 [7] E. Bauer *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **92**, 027003 (2004).  
 [8] T. Kumigashira, H. Takahashi, S. Yoshii, and M. Kasaya, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067206 (2001).  
 [9] M. Dzero, K. Sun, V. Galitski, and P. Coleman, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 106408 (2010).  
 [10] T. Takimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 123710 (2011).  
 [11] H. Miyazaki, T. Hajiri, T. Ito, S. Kunii, and S. Kimura, *Phys. Rev. B* **86**, 075105 (2012).  
 [12] J. Jiang *et al.* *Nat. Commun.* **4**, 3010 (2013).  
 [13] J. D. Denlinger *et al.* *JPS Conf. Proc.* **3**, 017038 (2014) and references therein.  
 [14] P. Hlawenka *et al.* arXiv:1502.01542.  
 [15] F. Iga, N. Shimizu, T. Takabatake, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 337 (1998).  
 [16] H. Okamura, T. Michizawa, Nanba, S. Kimura, F. Iga, & T. Takabatake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1954 (2005).  
 [17] T. Susaki *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4269 (1996).  
 [18] F. Iga (private communication).  
 [19] Y. Takeda *et al.* *Phys. Rev. B* **73**, 033202 (2006).  
 [20] H. Weng, J. Zhao, Z. Wang, Z. Fang, and X. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 016403 (2014).  
 [21] S. D. Kevan and R. H. Gaylord, *Phys. Rev. B* **36**, 5809 (1987).  
 [22] Y. Ohtsubo, K. Yaji, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga, *Phys. Rev. B* **88**, 245310 (2013).  
 [23] T. Saso, Crystal.exe ver.1.0, <http://scs.th.phy.saitama-u.ac.jp/~saso/crystal.html>.

(原稿受付日：2016年6月23日)

## 著者紹介

萩原健太 Kenta HAGIWARA



大阪大学大学院理学研究科 修士2年  
e-mail: hagiwara@fbs.osaka-u.ac.jp  
最近の研究：Rを用いた機械学習，近藤絶縁体の角度分解光電子分光。  
趣味：卓球，よくやる相手は岸君。ボードゲーム，ポーカー，コントラクトブリッジ。好きなバンドはAJs

大坪嘉之 Yoshiyuki OHTSUBO

大阪大学大学院生命機能研究科／大学院理学研究科 助教  
e-mail: y\_oh@fbs.osaka-u.ac.jp

岸潤一郎 Jun-ichiro KISHI



大阪大学大学院理学研究科 修士2年  
e-mail: u630459i@fbs.osaka-u.ac.jp  
最近の研究：低次元系の物理。  
趣味：卓球，よくやる相手は萩原君。スイーツ巡り，JAVAのサービス開発。

松波雅治 Masaharu MATSUNAMI

豊田工業大学 准教授  
e-mail: matunami@toyota-ti.ac.jp

出田真一郎 Shin-ichiro IDETA

分子科学研究所 UVSOR 助教  
e-mail: idetas@ims.ac.jp

田中清尚 Kiyohisa TANAKA

分子科学研究所 UVSOR 准教授  
e-mail: k-tanaka@ims.ac.jp

Julien Rault

Synchrotron SOLEIL Scientifique de ligne  
e-mail: julien.rault@synchrotron-soleil.fr

Patrick Le Fèvre

Synchrotron SOLEIL Co-reponsable de ligne  
e-mail: patrick.lefevre@synchrotron-soleil.fr

Françoisa Bertran

Synchrotron SOLEIL Co-reponsable de ligne  
e-mail: francois.bertran@synchrotron-soleil.fr

Amina Taleb-Ibrahimi

Synchrotron SOLEIL Scientifique Expert  
e-mail: amina.taleb@synchrotron-soleil.fr

湯川龍 Ryu YUKAWA

高エネルギー加速器研究機構 物構研 博士研究員  
e-mail: ryukawa@post.kek.jp

小林正起 Masaki KOBAYASHI

高エネルギー加速器研究機構 物構研 助教  
e-mail: masakik@post.kek.jp

堀場弘司 Koji HORIBA

高エネルギー加速器研究機構 物構研 准教授  
e-mail: horiba@post.kek.jp

組頭広志 Hiroshi KUMIGASHIRA

高エネルギー加速器研究機構 物構研 教授  
e-mail: hkumi@post.kek.jp

伊賀文俊 Fumitoshi IGA

茨城大学理学部 教授  
e-mail: fumitoshi.iga.sciphys@vc.ibaraki.ac.jp

木村真一 Shin-ichi KIMURA

大阪大学大学院生命機能研究科／大学院理学研究科 教授  
e-mail: kimura@fbs.osaka-u.ac.jp