

## 学位論文要旨

### Spin-Dependent Electronic Structures and Ultrafast Carrier Dynamics of Novel Functional Materials

(新奇機能性材料のスピン依存電子状態と超高速キャリアダイナミクス)

角田 一樹

近年、強磁性形状記憶合金やトポロジカル絶縁体、ワイル半金属といった新奇機能性材料が次々と発見されている。これらの物質群は、これまでに発見されてきた物質の性能を遥かに凌ぐ機能性を実現しており、その機能性は固体中の電子が持つスピンの自由度に大きく依存している。そのため、機能性向上の物理的限界が近いことが指摘される従来のエレクトロニクスに成り代わる、新たな要素技術、スピントロニクスの材料として大きな注目を集めている。しかしその一方で、物性の発現機構は未だ解明されていない部分が多く存在している。

固体の電氣的、磁氣的、熱的、光学的性質は、フェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍の電子状態によって主に支配されている。そのため、固体の電子状態を観測することは物性の発現機構の解明に繋がるだけでなく、高い機能性を示すための物質設計にも重要な指針を与えることができる。本研究では、固体の電子状態を直接観測することが出来る光電子分光法を実験手法とし、電子スピンの重要な役割を果たすいくつかの機能性材料について、その電子状態の観測および物性の起源解明を行った。

#### **極紫外レーザー励起スピン・角度分解光電子分光装置の開発 (第4, 8章)**

材料の機能性の起源を調べるためには、スピンまで含んだ電子状態を実験的に知る必要がある。そこで、世界最高性能を誇る超低速電子線回折 (VLEED) 型スピン検出器2台と大強度・微小スポットサイズ・偏光可変性を有するレーザー光源を組み合わせた高効率スピン・角度分解光電子分光 (SARPES) 装置を開発した (第4章)。本装置では、極紫外レーザー、電子分析器、スピン検出器の各特性を最大限活用することによって、測定試料を動かすことなく、バンド分散・フェルミ面を高速測定することが可能である。特に、VLEED型スピン検出器を2台直角に配置しているため、XYZ全方向のスピン成分の検出が可能である。また、10ミクロン以下に集光されたレーザー光により、微小試料や複数のドメインを持つ試料の顕微測定が可能となっている。本研究では、その特徴を活かし、2種類の表面終端構造を持つトポロジカル絶縁体  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  の各終端面に起因したスピン偏極表面状態の分離観測に成功した (第8章)。

#### **ホイスラー型強磁性形状記憶合金の電子状態の研究 (第5, 6章)**

温度と応力から歪を得ることが出来る形状記憶合金は、代表的なアクチュエータ材料として様々な分野で利用されている。しかし、材料の熱伝導によって動作速度が律速される点が予てより問題視されてきた。この問題を克服したのが、近年発見された強磁性形状記憶合金である。強磁性形状記憶合金は、外部磁場の印加によって双晶界面の移動を誘発し、歪を制御することが可能である。そのため、従来型のものに比べ高速応答が可能であり、得られる歪も超磁歪材料に匹敵する大きさが得られている。形状記憶効果はマルテンサイト変態と呼ばれる構造相転移によって実現しているが、未だそのメカニズムが解明されておらず、発見以来最大の問題点となっている。

本研究ではまず、実用化が期待される強磁性形状記憶合金  $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{Co})\text{Ga}$  に着目し、マルテンサイト変態機構の解明を目指した (第5章)。測定手法には、バルク感性の高い硬 X 線光電子分光 (HAXPES)、元素選択的に磁氣的性質をプローブ出来る磁気円二色性分光 (XMCD) および第一原理計算を採用し、多角的なアプローチを行った。HAXPESの結果、 $E_F$  近傍でのみ顕著な電子状態の温度変化が観測された。また、XMCDからは、相転移後に  $\text{Ni } 3d$  電子のスピン磁気モーメントが約2倍増加することが明らかとなった。更に、 $E_F$  近傍での状態密度の変化やスピン磁気モーメントの増加は第一原理計算からも再現され、3つの手法で統一的な見解が得られた。この結果は  $E_F$  で高い状態密度を持つ  $\text{Ni } 3d$  少数スピンバンドが Jahn-Teller 効果によって分裂し、安定なマルテンサイト相を実現していると解釈することが出来る。

次に、異常マルテンサイト変態を示す  $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Ga}, \text{Si})$  磁性形状記憶合金に着目した (第

6章)。この合金系では、マルテンサイト相を更に冷却することで再び母相が現れるリ  
リエントラント挙動を示すため、加熱だけでなく冷却によっても形状記憶効果が発現する。  
この異常マルテンサイト変態機構の起源を明らかにするため、HAXPES、XMCD、第  
一原理計算を行い、リエントラント変態前後の電子状態を詳細に観測した。その結果、  
常磁性マルテンサイト相から強磁性低温母相への磁気・構造相転移に伴って  $E_F$  近傍の  
状態密度の変化および Co と Cr のスピン磁気モーメントの大幅な増加が観測された。  
これらの実験結果は第一原理計算からも良く再現され、リエントラント挙動が、Co お  
よび Cr 3d の多数スピンバンドが誘起する 構造不安定性 と、強磁性母相の 磁気安定性 が  
織り成す現象であることを微視的電子状態の観点から突き止めた。

#### ホイスラー型ワイル半金属の電子状態の研究 (第7章)

室温で  $5 \mu\text{V/K}$  を超える極めて高い熱電変換効率を示すホイスラー型ワイル半金属  
 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  について高分解能 SARPEs を行い、高い熱電性能の起源の解明を目指した。  
その結果、 $E_F$  近傍には多数スピン状態から成る 交差バンド が作る節 (ノード) がいく  
つか存在していることが明らかになった。また、同様の実験を Ga を Ge に置換して電  
子ドーピングを行った  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  についても行ったところ、各ノードがリジットバンド的に  
高束縛エネルギー側へシフトする様子が観測された。 $\text{Co}_2\text{MnGe}$  は  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  と比較し  
て、得られる熱電変換効率が 1 桁程度小さいことから、観測されたノードのエネルギー  
位置が熱電性能に非常に大きな影響を与えていることが明らかとなった。

#### トポロジカル絶縁体の超高速キャリアダイナミクスの研究 (第9, 10章)

トポロジカル絶縁体は、バルクは絶縁体だが、その端 (表面・界面) では特異な金属  
的性質を示すことで知られている。最も特筆すべき性質は表面に現れる スピン偏極した  
質量ゼロのディラック粒子の存在 である。また、スピン偏極表面電子の移動度は極めて  
高く、非磁性不純物による散乱も大幅に抑制されるため、低消費電力スピントロニクス  
材料として大きな注目を集めている。しかし大半のトポロジカル絶縁体物質は、結晶中  
の欠陥によってバルクも金属化 しており、バルクキャリアが表面キャリアの情報を覆い  
隠していることが問題になってきた。

そこで本研究では、同じ結晶構造を持つトポロジカル絶縁体  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $p$  型) と  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   
( $n$  型) の混晶系  $(\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{Te}_3$  に着目した (第9章)。この系では、Sb と Bi の組成比  
を変えることでバルクキャリアを  $p$  型から  $n$  型に連続的に制御することができる。ま  
た、バルクキャリアに伴う電子状態を占有・非占有状態に渡って観測するため、ポンプ・  
プローブ法を利用した時間・角度分解光電子分光 (TARPES) を行った。 $x = 0.43$  の試  
料では  $E_F$  が表面状態のみを横切っており、高いバルク絶縁性を実現していることが示  
唆された。このようなバルク絶縁性が高い試料について超高速キャリアダイナミクスを  
追跡したところ、散乱パスが大幅に抑制されることに加え、ディラック点がボトルネッ  
クとして働くため、光励起状態が 400 ピコ秒以上持続 することが明らかとなった。こ  
の持続時間は、バルクが金属的な場合 ( $x = 0$ ) に比べ約 100 倍長く、バルク絶縁性と  
ディラック点の位置がキャリアダイナミクスに重要な役割を果たしていると考えられ  
る。更に、バルク絶縁性が高い試料に限り、表面光起電力効果 も観測され、光・スピン  
を利用したトポロジカル絶縁体の新たな機能性が示唆された。加えて、バルクが金属的  
な場合であっても、光励起後に表面ディラック電子の 反転分布現象 が過渡的に生じてい  
ることもわかった。反転分布現象はレーザー発振に向けた第一歩であり、トポロジカル  
絶縁体  $(\text{Sb, Bi})_2\text{Te}_3$  を用いた有限温度での ディラックレーザー 実現に向けた有益な知見  
が得られた。

最後に、トポロジカル絶縁体に磁性不純物を加えた希薄磁性トポロジカル絶縁体  
 $(\text{Sb}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Te}_3$  について、XMCD 観測、走査トンネル顕微鏡・分光 (STM/STS)、TARPES  
を行い、磁性不純物が電子状態に与える影響を磁性・構造・電子状態・キャリアダイナ  
ミクスの観点から議論した (第10章)。XMCD 観測の結果、1%程度の V ドープ量で  
あっても、長距離強磁性秩序 が発現しており、そのメカニズムが、ホストである Sb、  
Te の 5p 伝導電子を媒介した キャリア誘起強磁性 であることがわかった。また、V 3d  
が作る不純物状態がトポロジカル表面状態とエネルギー的に重なり合っていることが  
STM/STS によって実験的に明らかとなった。更に、この V 3d 不純物電子は、ホスト  
である Sb、Te の伝導電子との間に新たな散乱パスを設けるため、光励起後の非平衡状  
態の持続時間が V ドープ量に比例して大幅に短くなる ことが TARPES の結果明らかと  
なった。