

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士（理学）	氏名	角田 一樹
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目 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)			
論文審査担当者 主査 教授 木村 昭夫 審査委員 教授 鬼丸 孝博 (大学院先端物質科学研究科) 審査委員 教授 奥田 太一 (放射光科学研究センター) 審査委員 教授 黒岩 芳弘 審査委員 准教授 中島 伸夫			
〔論文審査の要旨〕 物質の電氣的、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支配されている。そのため、物質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。申請者は本論文中で、強磁性形状記憶合金やトポロジカル絶縁体といった新奇機能性材料に着目し、スピン依存電子状態や超高速キャリアダイナミクスの観測を行うことで物性の起源解明や新たな機能性への提言を行っている。 材料のスピンに依存した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調べる必要がある。そこで申請者は、世界最高性能を誇る超低速電子線回折型スピン検出器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装置を開発した。本装置は、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なユニークな装置となっている。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。申請者はこれらの特徴を活かし、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。 次に申請者は、強磁性形状記憶合金に着目し、電子状態の観点から形状記憶効果の発現機構の解明を行った。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、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た。申請者はまず、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、バルク敏感性の高い硬 X 線光電子分光、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および第一原理計算を行い、マルテンサイト変態前後の電子状態の変化を多角的に観測した。その結果、 $E_F$  近傍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ことを世界に先駆けて明らかにした。また、同手法をリエントラント・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も適応することで、リエントラント挙動が、 $\text{Co}$  および  $\text{Cr } 3d$  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。

更に申請者は、トポロジカル絶縁体の超高速キャリアダイナミクスと光機能化にも着目した。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。そこで申請者は、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。この系では、 $\text{Sb}$  と  $\text{Bi}$  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・エレクトロニクスを複合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。特に申請者は、ディラック点の位置を制御することによる反転分布の長寿命化手法を確立させ、室温での反転分布現象を実現した。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  $(\text{Sb},\text{Bi})_2\text{Te}_3$  を用いた有限温度でのディラックレーザー実現に、本研究結果が大きな役割を果たすと期待される。

本学位申請論文の研究成果は、指導教員を含む複数の研究者との共同研究によるものであるが、研究の全過程において申請者の主体的・中心的な寄与が認められる。

以上のことより、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Inverted Dirac-electron population for broadband lasing in a thermally activated *p*-type topological insulator  
K. Sumida, Y. Ishida, T. Yoshikawa, J. Chen, M. Nurmamat, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. Shin,  
and A. Kimura  
Physical Review B **99**, 085302 (2019)
- (2) Enhanced surface state protection and band gap in the topological insulator PbBi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
K. Sumida, T. Natsumeda, K. Miyamoto, I. V. Silkin, K. Kuroda, K. Shirai, S. Zhu, K. Taguchi, M. Arita, J. Fujii,  
A. Varykhalov, O. Rader, V. A. Golyashov, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, E. V. Chulkov, T. Okuda,  
and A. Kimura  
Physical Review Materials **2**, 104201 (2018)
- (3) Prolonged duration of nonequibrated Dirac fermions in neutral topological insulators  
K. Sumida, Y. Ishida, S. Zhu, M. Ye, A. Pertsova, C. Triola, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, A. V. Balatsky,  
S. Shin, and A. Kimura  
Scientific Reports **7**, 14080 (2017)
- (4) Spectroscopic evidence of band Jahn-Teller distortion upon martensitic phase transition in  
Heusler-type Ni-Fe(Co)-Ga ferromagnetic shape-memory alloy films  
K. Sumida, K. Shirai, S. Zhu, M. Taniguchi, M. Ye, S. Ueda, Y. Takeda, Y. Saitoh, I. R. Aseguinolaza,  
J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko, and A. Kimura  
Physical Review B **91**, 134417 (2015)

参考論文

- (1) Multiple topological states in iron-based superconductors  
P. Zhang, Z. Wang, X. Wu, K. Yaji, Y. Ishida, Y. Kohama, G. Dai, Y. Sun, C. Bareille, K. Kuroda,  
T. Kondo, K. Okazaki, K. Kindo, X. Wang, C. Jin, J. Hu, R. Thomale, K. Sumida, S. Wu, K. Miyamoto,  
T. Okuda, H. Ding, G. D. Gu, T. Tamegai, T. Kawakami, M. Sato, and S. Shin  
Nature Physics **15**, 41 (2019)
- (2) Prolonged photo-carriers generated in a massive-and-anisotropic Dirac material  
M. Nurmamat, Y. Ishida, R. Yori, K. Sumida, S. Zhu, M. Nakatake, Y. Ueda, M. Taniguchi, S. Shin,  
Y. Akahama, and A. Kimura  
Scientific Reports **8**, 9073 (2018)
- (3) Shubnikov-de Haas oscillations in *p* and *n*-type topological insulator (Bi<sub>*x*</sub>Sb<sub>*1-x*</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  
R. Akiyama, K. Sumida, S. Ichinokura, R. Nakanishi, A. Kimura, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko,  
and S. Hasegawa  
Journal of Physics: Condensed Matter **30**, 265001 (2018)
- (4) Enhanced photovoltage on the surface of topological insulator via optical aging  
T. Yoshikawa, Y. Ishida, K. Sumida, J. Chen, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. Shin, and A. Kimura  
Applied Physics Letters **112**, 192104 (2018)
- (5) Ultrafast dynamics of an unoccupied surface resonance state in Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se  
M. Nurmamat, E. E. Krasovskii, Y. Ishida, K. Sumida, J. Chen, T. Yoshikawa, E. V. Chulkov, K. A. Kokh,  
O. E. Tereshchenko, S. Shin, and A. Kimura  
Physical Review B **97**, 115303 (2018)
- (6) Direct evidence of hidden local spin polarization in a centrosymmetric superconductor LaO<sub>0.55</sub>F<sub>0.45</sub>BiS<sub>2</sub>  
S. Wu, K. Sumida, K. Miyamoto, K. Taguchi, T. Yoshikawa, A. Kimura, Y. Ueda, M. Arita, M. Nagao,  
S. Watauchi, I. Tanaka, and T. Okuda  
Nature Communications **8**, 1919 (2017)
- (7) Large-Gap Magnetic Topological Heterostructure Formed by Subsurface Incorporation of a Ferromagnetic Layer  
T. Hirahara, S. V. Ereemeev, T. Shirasawa, Y. Okuyama, T. Kubo, R. Nakanishi, R. Akiyama,  
A. Takayama, T. Hajiri, S. Ideta, M. Matsunami, K. Sumida, K. Miyamoto, Y. Takagi, T. Okuda,  
T. Yokoyama, S. Kimura, S. Hasegawa, and E. V. Chulkov  
Nano Letters **17**, 3493 (2017)
- (8) Experimental realization of type-II Weyl state in noncentrosymmetric TaIrTe<sub>4</sub>  
H. Haubold, K. Koepf, D. Efremov, S. Khim, A. Fedorov, Y. Kushnirenko, J. van den Brink,  
S. Wurmehl, B. Büchner, T. K. Kim, M. Hoesch, K. Sumida, K. Taguchi, T. Yoshikawa, A. Kimura,  
T. Okuda, and S. V. Borisenko  
Physical Review B **91**, 241108(R) (2017)
- (9) Surface Kondo effect and non-trivial metallic state of the Kondo insulator YbB<sub>12</sub>  
K. Hagiwara, Y. Ohtsubo, M. Matsunami, S. Ideta, K. Tanaka, H. Miyazaki, J. E. Rault, P. L. Fèvre, F. Bertran,  
A. Taleb-Ibarahimi, R. Yukawa, M. Kobayashi, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Sumida, T. Okuda, F. Iga,  
and S. Kimura  
Nature Communications **7**, 12690 (2016)
- (10) Carrier-mediated ferromagnetism in the magnetic topological insulator Cr-doped (Sb,Bi)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  
M. Ye, W. Li, S. Zhu, Y. Takeda, Y. Saitoh, J. Wang, H. Pan, M. Nurmamat, K. Sumida, F. Ji, Z. Liu,  
H. Yang, Z. Liu, D. Shen, A. Kimura, S. Qiao, and X. Xie  
Nature Communications **6**, 8914 (2015)
- (11) Ultrafast electron dynamics at the Dirac node of the topological insulator Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  
S. Zhu, Y. Ishida, K. Kuroda, K. Sumida, M. Ye, J. Wang, H. Pan, M. Taniguchi, S. Qiao,  
S. Shin, and A. Kimura  
Scientific Reports **5**, 13213 (2015)