

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 三石 夏樹

「一次元鎖状格子歪みをもつ遷移金属テルライドの電子構造」と題された本博士論文と審査の結果について述べる。

通常固体結晶内の原子は、各種化学結合により規則正しく配列し一様な周期構造を作る。このなかで、ダイマーやトリマーといった有機分子軌道のような結合状態（ボンド）が局所的に形成される特殊なケースがあり、そのモデルや物性について盛んに議論されてきた。従来このようなボンド形成が報告されたのは主として強相関絶縁体群であったが、近年遍歴系においてもその存在が指摘され、超伝導発現や特殊な構造変形、異常輸送特性等との関連に関心が集まっている。本研究では、特徴的な1次元リボン鎖状の超構造と遷移金属原子間のトリマー形成の可能性が議論されている層状物質 $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) を対象とし、物質内電子のエネルギー、結晶運動量、スピンの情報を分解して得ることのできる角度分解光電子分光（ARPES）を行った。幅広い組成や温度領域を網羅する系統的な ARPES から得られる情報を第一原理計算と比較しつつ相乗的に分析することにより、特異な電子構造の解明を推進した。

なお、本研究は下記の方々との共同研究によるものであるが、実験、データ解析、解釈および総括は三石氏が主体的に実施した。

上谷学、秋葉智起、高橋英史、酒井英明、石渡晋太郎、杉田悠介、Mohammad Saeed Bahramy、求幸年、園部竜也、高橋佑輝、下志万貴博、坂野昌人、中村飛鳥、湯川龍、堀場弘司、組頭広志、田口一暁、宮本幸治、奥田太一、鈴木剛、渡邊真莉、任千慧、劉珂成、藤澤正美、金井輝人、石井順久、板谷治郎、岡崎浩三、辛埴（以上敬称略）

以下では各章ごとに内容を詳細に述べる。

第1章では、本研究の序論として、ボンド形成の可能性が報告される無機物質群の概観とともに、 $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) を含む層状遷移金属ダイカルコゲナイドの基礎的な事項について説明している。

第2章では、本研究で主に用いた計測手法である ARPES の原理や基礎知識が述べられている。また、実際の実験に用いた試料や装置について説明されている。

第3章では、格子歪みのない $1T$ 構造（高温）から鎖状 $1T'$ 構造（低温）への相転移を示す VTe_2 および Ti ドープ試料の電子構造の解明について述べている。相転移に伴い電子構造は著しく変化し、低温 $1T'$ 相において波数依存性が極めて小さな平坦バンドが形成されることを見出した。第一原理計算との比較から、この平坦バンドは $\text{V } d_{yz}, d_{zx}$ 軌道によるトリマー（三量体）の結合性軌道に対応すると結論付けた。また、このトリマー形成に伴いパリティバンド反転が一部解消し、3か所のブリルアンゾーン端のうち2か所でトポロジカル表面状態が消失することを明らかにした。

第4章では、超短パルス高次高調波レーザーを用いたフェムト秒時間分解 ARPES 測定による

$1T''$ - VTe_2 の光励起ダイナミクスの解明について述べている。ポンプ光照射により、トリマー状態を反映する平坦バンドの光電子強度が約 600 fs の時間スケールで抑制され、一様 $1T$ 相のバルクバンド構造およびディラックコーン状のトポロジカル表面状態に対応する光電子強度が出現することを明らかにした。本結果は、光照射によって VTe_2 における電子状態とトポロジカルな性質が高速制御できる可能性を示唆している。

第 5 章では、鎖状 $1T''$ 構造 (高温) から Ta 七量体クラスターを有する LT 構造 (低温) への相転移を示す TaTe_2 の電子構造の解明を行っている。高温相から低温相への温度降下にもない Ta $4f$ 内殻スペクトルに最大約 300 meV のピーク分裂が確認され、Ta 間の電荷移動を示唆する結果を得た。一方価電子帯の温度変化からは、 $1T''$ 相における遍歴的な Ta $5d_{xy}$ バンドが低温で平坦になる様子が観測された。第一原理計算との比較をもとに、低温 LT 相で実現する Ta $5d$ 軌道のバンド描像について議論がされている。

第 6 章では、 $1T''$ 構造における $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V, Nb, Ta}$) の電子構造を物質間で比較し、系統的に議論している。観測された d 軌道トリマーを反映する平坦バンドの特徴から、 $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V, Nb, Ta}$) における鎖状格子歪みの安定性を議論した。また、ARPES 結果と第一原理計算の比較から、 VTe_2 では価電子帯のバンド幅が減少していることを見出し、 $3d$ 遷移金属における電子相関の重要性を指摘した。

第 7 章では、本研究によって得られた成果がまとめられている。

本研究は、高分解能、3次元 (波長依存)、時間分解等、多様な先端 ARPES 計測を駆使して、5 族遷移金属ダイテルライド $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V, Nb, Ta}$) の電子構造を解明し、局所バンド形成の役割やトポロジカルな性質、電子相関の重要性、さらにはその高速ダイナミクスなどの、包括的な知見を得たものである。この成果は、広く物質の持つ多様な自由度と電子構造との関連の理解に貢献するものであり、特に超構造をもつ遍歴電子系物質の開発指針および物性機能創発の進展に大きく寄与すると期待される。

よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。