

博士論文（要約）

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

三石 夏樹

第1章 序論

無機物結晶においてはしばしば、有機分子のダイマーやクラスターの形成を想起させる、局所的な原子間の結合(ボンド)が形成されることがある。ボンド形成は電荷・スピン・軌道などの自由度とも絡みあい、時には金属絶縁体相転移や超伝導、電荷/スピン秩序といった様々な物理現象とともに現れる。このようなボンド形成・格子歪みは物理現象の背景にある電子構造とも密接に関連しているため、その役割について理解することは重要である。

本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドと呼ばれる層状物質群の中で特異なボンド形成・格子歪みを示す $1T''$ 型のV族遷移金属ダイテルライド $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)に注目した。歪みのない通常相は $1T$ 相と呼ばれ、三角格子状に並んだ M 原子の周囲をTe原子が八面体型に配位した構造をとる。歪みのある $1T''$ 相では一部の M 原子が近づきあうように大きく変位することで一軸方向に M 原子の二重ジグザグ鎖構造が形成され、金属的な伝導性が保たれながら電荷密度波(CDW)状態が実現する。この $1T''$ 型の歪みの起源についてはこれまでにフェルミ面のネスティングや d 軌道の分子軌道形成など、様々な理論的提案がされている一方で、実験によるその電子構造の詳細についての報告は極めて少ない。

そこで本論文では、 $1T''$ 型CDWを示すV族遷移金属ダイテルライドの電子構造を角度分解光電子分光(ARPES)により明らかにして、その統括的な知見を得ることを目的とした。具体的な内容は次の通りである。まず第3章ではシンプルな $1T$ 構造から $1T''$ 構造での電子構造の変化を明らかにするために、 VTe_2 の母物質試料およびTiドーブ試料を対象にARPES測定を行った。次の第4章では母物質 VTe_2 を対象にしてフェムト秒時間分解ARPES測定を行い、CDW状態の光励起ダイナミクスを調べた。第5章では $1T''$ から更に別のCDW相(LT相)への相転移を示す TaTe_2 に注目して、その電子構造の変化の解明を行った。最後に第6章では $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)で共通する $1T''$ 相における電子状態を調べ、物質間比較を行った。

第2章 実験手法

本研究では電子構造を調べる手法として、物質中のバンド構造を直接観測できる角度分解光電子分光法(ARPES)を用いた。ARPESは表面敏感な測定であるため、本研究では超高真空に保たれた測定槽でバルク試料を劈開することで試料の清浄表面を得た。本研究では申請者が所属する石坂研究室のヘリウム放電管を光源とするARPES装置を中心として、高エネルギー加速器研究機構(Photon Factory BL28A)と広島大学(HiSOR BL9B、スピン分解ARPES)の放射光ARPESビームライン、東京大学物性研究所の辛・岡崎研究室の高次高調波レーザー光源を用いた時間分解ARPES装置を利用した。

測定に用いた単結晶試料は石渡研究室(大阪大学、研究当時：東京大学)に所属されていた上谷学博士と秋葉智起氏に提供して頂いた。また、比較のための第一原理バンド計算はMohammad Saeed Bahramy 講師(マンチェスター大学、研究当時：東京大学)と求研究室(東京大学)に所属されていた杉田悠介博士に提供して頂いた。

$M\text{Te}_2$ はCDW $1T'$ 相においては、試料中にM原子の二重ジグザグ鎖の方向が120度ずつ異なるドメイン構造が生じる。本研究ではこの点を考慮して、可能な場合は励起光を単一のドメイン領域に照射することで、ドメインを分離したARPES測定を行った。一方で励起光のスポット径の大きさの問題で単一ドメイン測定が困難な場合は、ドメインの混在を考慮して測定データの解析を行った。

第3章 三方晶-二重ジグザグ鎖単斜晶相転移を示す(V,Ti)Te₂の電子構造

VTe_2 はV族 $M\text{Te}_2$ で唯一、有限の温度(480 K)で三方晶 $1T$ 構造から単斜晶 $1T'$ 構造への相転移を示す。この相転移では無機物質としては極めて大きなVボンド長の変化が生じるため(約9%)、電子構造にも劇的な変化が予想される。本章では $1T$ - $1T'$ 相転移によるバルク・表面の電子構造の変化を明らかにするために、母物質 VTe_2 及び転移温度が室温程度までに抑えられたTiドーブ試料(V,Ti)Te₂を対象として(スピン分解)ARPES測定を行った。

(V,Ti)Te₂の高温 $1T$ 相におけるARPES測定では、第一原理計算と定性的に一致したバンド構造が観測された。また、表面スラブ計算からはブリルアンゾーン端において $\text{V}3d$ - $\text{Te}5p$ 間のバンド反転に起因するトポロジカル表面状態が現れることが予想されるが、この表面状態もARPESにより観測された。(V,Ti)Te₂および VTe_2 の低温 $1T'$ 相での測定では、バンド構造が著しく変化し、波数依存が極めて小さなフラットバンドが観測された。第一原理計算との比較から、このフラットバンドはCDW相でのV原子の特定の d 軌道による三量体(トリマー)における結合性軌道に対応すると結論付けた。また、このようなフラットバンド形成に伴い、高温相で存在していたトポロジカル表面状態の一部が消失することが明らかとなった。

第4章 時間分解光電子分光による VTe_2 の光励起ダイナミクスの観測

第3章では、 VTe_2 ではCDW形成によってバルクバンドが大きく変調し、一部のトポロジカル表面状態が消失することを明らかにした。一般にCDWは電場や光などの外場に対してフレキシブルな性質をもつため、 VTe_2 のCDWと密接に結合したトポロジカルな性質を外場により超高速で制御できる可

能性がある。そこで本章では VTe_2 を対象に高次高調波レーザー光源を用いたフェムト秒時間分解ARPES測定を行い、バルク・表面電子状態の光励起ダイナミクスの観測を行った。

CDW状態を反映したフラットバンドに対応する光電子強度についてポンプ光照射後の過渡変化を調べたところ、光照射直後から単調に減少していき約600 fsにおいて最小値に達した後、徐々に平衡状態の値へと緩和する過程が観測された。またこの時間領域において、一様 $1T$ 相のバルクバンド構造およびディラック・コーン形状のトポロジカル表面状態に対応する光電子強度の増加が観測された。本結果は、 VTe_2 のバルクCDW状態だけでなくそのトポロジカルな性質についても、光照射によって制御できることを示唆する結果である。

第5章 二重ジグザグ鎖-七量体的クラスター相転移を示す TaTe_2 の電子構造

TaTe_2 の結晶構造が $1T''$ 構造をとることは半世紀以上前から知られていたが、近年(2006年)になり170 K付近でCDW相転移を示し、低温でTaの七量体クラスターで特徴づけられるユニークな構造(LT構造)をとることが報告された。この $1T''$ -LT相転移では金属的伝導性が保たれつつも一部のTa原子が非常に大きく変位し、またゼーベック係数の符号反転することから、相転移による電子構造の大きな変調が予想される。本章では TaTe_2 の $1T''$ -LT相転移による電子構造の変化を解明するために内殻光電子分光測定およびARPES測定を行った。

放射光光源を用いて内殻スペクトルの温度変化測定を行った結果、Ta 4f 内殻スペクトルではCDW転移温度を境に低温で最大約300 meVのピーク分裂が生じる一方で、Te 4d 内殻スペクトルは殆ど温度依存性を示さないことが明らかとなった。また、価電子帯の温度変化ARPES測定では、高温 $1T''$ 相でフェルミ面を形成していたTa 5dバンドの一部がフラット化する様子が観測された。第一原理計算と比較した結果、相転移で変化が見られた5d軌道において三量体“的”な分子軌道が形成されることが示唆された。以上の結果から、 TaTe_2 の $1T''$ -LT相転移では主にTa 5dの電子状態に大きな変調が生じることが明らかとなった。

第6章 二重ジグザグ鎖単斜晶 $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)の電子構造

本章ではV族 $M\text{Te}_2$ が共通でとる $1T''$ 構造に着目してARPES測定を行い、その電子構造についての物質間比較を行った。いずれの組成においてもd軌道による三量体に対応するフラットバンドが観測された。 VTe_2 のフラットバンドは $\text{NbTe}_2, \text{TaTe}_2$ のものとは比べて400 meV程度低結合エネルギー側に位置していることから、 VTe_2 における三量体形成による電子系のエネルギー利得は他に比べて少ないと考え

られる。更にフラットバンドのエネルギー位置についてARPESと第一原理計算を比較したところ、 $\text{NbTe}_2, \text{TaTe}_2$ では実験と計算で定量的に良い一致を示す一方で、 VTe_2 では実験結果が計算に比べて約150 meVほど低結合エネルギー側に現れていることが明らかとなった。これは計算結果が VTe_2 のV3d軌道のバンド幅を過大評価していることを意味しており、V3d軌道における電子相関の重要性を示唆する結果である。

第7章 結論

本研究ではV族遷移金属ダイテルライド $M\text{Te}_2$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)の電子構造を種々の角度分解光電子分光測定により解明し、第一原理計算結果と併せた考察を行った。これにより、本系の電子構造におけるバンド形成の効果やトポロジカルな性質の変化、電子相関の重要性などに関する包括的な知見を得た。