

称号及び氏名	博士（工学） 本並 哲
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 31 日
論文名	「放射光を用いた光電子分光法による 低次元 Tl 化合物の電子状態の研究」
論文審査委員	主査 岩住 俊明 副査 大同 寛明 副査 魚住 孝幸 副査 三村 功次郎

## 論文要旨

過去数 10 年来、各種物性測定値が結晶の方位に応じて大きく異なる低次元物質の物理に著しい関心が寄せられてきた。これらの結晶中では、電子の動きを 1 方向もしくは 2 方向のみに束縛するような原子配列が形成されている。したがって、この系では電子構造を「低次元化」しているように考えることができる。この低次元化の効果によって様々な異常物性が引き起こされ、それらに対する関心が低次元物性研究の急速な発展を招くこととなった。本研究では、低次元物質のうち低次元 Tl 化合物が示す電子物性に着目した。

また近年、トポロジカル絶縁体などのエネルギーバンド中にディラックコーンと呼ばれる表面に起因した直線状の分散構造が観測されている。絶縁体表面上に現れる、この金属状態を利用した次世代メモリや量子コンピュータの開発に向けた研究が世界中で広く行われている。最近、Tl を含むトポロジカル絶縁体  $\text{TlBiSe}_2$  のエネルギーバンド中にもディラックコーンが観測されたことから、本研究で対象とした低次元 Tl 化合物のエネルギーバンド中にも直線状の分散構造が観測される可能性があると期待される。

以上のような現状を鑑み、本研究では、低次元 Tl 化合物のうち特に  $\text{TlSe}$ 、 $\text{TlGaTe}_2$ 、 $\text{TlGaSe}_2$  の電子状態に対する知見を得るため、角度分解光電子分光法ならびに硬 X 線および軟 X 線光電子分光法を用いた実験的研究を行った。 $\text{TlSe}$  や  $\text{TlGaTe}_2$  に対しては、価電子帯エネルギーバンド中に直線状の特異な分散構造を新たに見出し、その構造の起源が、伝導帯中のある表面バンドが二次電子放出過程を通して価電子帯エネルギーバンド中に観測されたものであることを明らかにした。また、 $\text{TlGaSe}_2$  に対しては、軟 X 線および硬 X 線を用いた光電子分光実験から、世界に先駆けてバルクの電子状態の観測に成功した。本論文は以上の研究により得られた成果をまとめたものである。

本論文は 6 つの章から構成されており、以下にその概要を示す。

第 1 章では、本研究で取り上げた低次元 Tl 化合物  $\text{TlSe}$ 、 $\text{TlGaTe}_2$ 、 $\text{TlGaSe}_2$  に関する研究の現状やその問題点などについて述べた。また、3 次元物質の表面に観測されるディラック状態と、それが低次元 Tl 化合物中にも観測されるか否かの可能性について示した。加えて、本論文の目的と構成を示した。

第2章では、本研究での実験に使用した光電子分光法、角度分解光電子分光法および励起光源であるシンクロトロン放射光の基本原理について述べた。また、第4章において最終的に重要な結論を与えるに至った二次電子放出過程の原理もここで述べた。

第3章では、試料準備の詳細、測定に使用した実験施設、および実験条件について述べた。

第4章では、擬一次元鎖状 Tl 化合物 TlSe と TlGaTe<sub>2</sub> に対して価電子帯エネルギーバンドを直接明らかにするためにに行った角度分解光電子分光実験の結果を示した。測定は、20 K から 310 K の範囲で行った。角度分解光電子スペクトルから得られたエネルギーバンドをバルクに対して行われたバンド計算の結果と比較し、価電子バンドの軌道成分を評価した。また、価電子帯エネルギーバンド中に新たに観測された直線状の特異な分散構造に対して、スペクトルの温度依存性や励起エネルギー依存性から、その起源に関する考察を行った。

角度分解光電子分光実験から得られた TlSe と TlGaTe<sub>2</sub> のエネルギーバンドを、各試料のバルクに対するバンド計算の結果と比較すると、対応は両者共に概ね良いことが分かった。バンド計算との対応関係から実験で得られた各バンドを正確に帰属し、特に TlSe (TlGaTe<sub>2</sub>) の価電子帯頂上近傍のバンドが、Se 4*p* と Tl 6*s* の混成バンド (Te 5*p* と Tl 6*s* 混成バンド) に起因することを明らかにした。加えて、両試料とも、結晶の *c*-軸方向に伸びる 1 次元鎖に対して垂直な方位においても、分散の速いバンドが多数観測された。つまり、両試料において鎖間の相互作用が強いために電子構造が 3 次元的な特性を有し、結晶構造の 1 次元性が反映されないことを明らかにした。この結果は、異方性が小さいとする電気伝導率、NMR や吸収係数のデータとも良く対応する。

角度分解光電子分光実験から得られた TlSe と TlGaTe<sub>2</sub> のエネルギーバンド中には、バルクに対して行われたバンド計算では説明不可能な直線状の特異な分散構造も新たに観測された。これらの分散構造の起源を明らかにするため、角度分解光電子スペクトルの温度依存性と励起エネルギー依存性を詳細に観測したところ、これらの特異な分散構造は励起エネルギーによらず明瞭に観測されること、分散構造は価電子帯の状態密度が存在する領域のみに現れること、さらには、特異な分散構造は常に一定の運動エネルギーを有すこと、を突き止めた。これらの観測結果を基に考察を行い、TlSe と TlGaTe<sub>2</sub> に観測された特異な分散構造は、伝導帯中に存在する試料表面に起因した直線状の分散構造が、二次電子放出過程を通して角度分解光電子スペクトル中に観測されたものであると結論づけた。

さらに、観測された特異な分散構造の 2 次元波数空間中における形状を明らかにするため、TlSe と TlGaTe<sub>2</sub> に対して 2 方位で測定した角度分解光電子スペクトルの結合エネルギー依存性を詳細に調べた。その結果、2 次元波数空間中に 2 種類の特異な分散構造が存在することが明らかになった。一つは TlSe と TlGaTe<sub>2</sub> 共に明瞭に観測される構造で、2 枚の湾曲したシートがブリルアンゾーンの  $\Gamma$  点で交差し、それらが  $\Gamma$ -H-T 方向に伸びていく形状を示す。この分散は、結晶の一次元性に起因すると考えた。もう一方は、TlSe には非常に明瞭に、TlGaTe<sub>2</sub> には僅かに観測される構造で、頂点が欠けたピラミッド型の形状を示す。このピラミッドはブリルアンゾーンの  $\Gamma$ -N 方向に規則正しく配列していること、またピラミッドの底面が正方形ではなく、各辺が中心に向かって湾曲した菱形状であることが分かった。この底面の対角線の比がブリルアンゾーンの 2 辺の比に対応することから、ピラミッド型の分散構造は、表面ブリルアンゾーンの形状の影響を受けて生じたものであると推論した。

第5章では、117 K および 110 K でノーマル-インコメンシュレート-コメンシュレート相転移を示す擬二次元層状 Tl 化合物 TlGaSe<sub>2</sub> に対する内殻準位の硬 X 線・軟 X 線による光電子分光実験、および価電子帯の硬 X 線光電子分光実験の結果を示した。TlGaSe<sub>2</sub> は高抵抗を有するため、光電子スペクトル測定時に帯電効果を引き起こす可能性がある。本研究では、試料形状を工夫することでこの問題を解決し、300 K における本質的なスペクトル観測に世界に先駆けて成功した。しかしながら、温度降下に伴う帯電効果の影響は避けられなかった。そこで、世界で初めて観測された 300 K におけるバルク電子状態をバンド計算と比較しながら考察した。

硬 X 線および軟 X 線光電子分光から得られた Se 3*d*<sub>5/2</sub> ピーク位置のエネルギー差は 123 meV であっ

た。このエネルギー差は、Se 3*d* 内殻準位に対する硬 X 線・軟 X 線光電子スペクトル間の反跳効果では説明できない。そこで、光電子の脱出深度を考慮して、硬 X 線光電子スペクトルはバルク成分のみ、軟 X 線光電子スペクトルはバルクと表面成分を仮定してスペクトルの波形分離を行い、Se 3*d* 内殻準位のバルク成分のピーク位置が、硬 X 線・軟 X 線光電子スペクトル間で誤差範囲内の精度で一致することを突き止めた。Tl 4*f*, Ga 3*d* 内殻準位についても、同様の結果を得た。以上より、本研究で得た TlGaSe<sub>2</sub> の各硬 X 線光電子スペクトルは、反跳効果の影響を受けておらず、バルクに本質的な電子状態を与えていることを明らかにした。

TlGaSe<sub>2</sub> の価電子帯硬 X 線光電子スペクトルは、バンド計算から得られた部分状態密度に光イオン化断面積を考慮したシミュレートスペクトルによって良く再現できた。シミュレートスペクトルとの対応関係から、価電子帯の主要な 2 つの構造と軌道成分の対応関係を明らかにした。また、価電子帯硬 X 線光電子スペクトルの外挿によって得た価電子帯頂上のエネルギーを基に、TlGaSe<sub>2</sub> のバンドギャップを 2.0 eV と評価し、光学吸収実験から算出されたギャップの値と良く対応することを示した。これらの結果も、TlGaSe<sub>2</sub> の硬 X 線光電子スペクトルがバルクに本質的な電子状態を与えているという事実を強くサポートしている。

先述したように、TlGaSe<sub>2</sub> の価電子帯硬 X 線光電子スペクトルは、バンド計算から得られた部分状態密度に光イオン化断面積を考慮したシミュレートスペクトルにより良く再現されるが、特に 5.2 ~ 9.2 eV の領域の構造の強度は実験スペクトルの方が大きく観測されている。そこで、バンド計算から得た部分状態密度のうち *s* 軌道成分の強度を 2 倍したところ、シミュレートスペクトルは強度の対応関係も含めて実験スペクトルを良く再現できた。この *s* 軌道成分の強度変化は、光電子を検出する方向と入射光の直線偏光ベクトルがなす角度  $\theta$  に関する光イオン化断面積の角度分布が軌道の種類に大きく依存するとした Trzhaskovskaya らの理論で定性的に説明できることを示した。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、低次元物質に属す擬一次元鎖状 Tl 化合物 TlSe, TlGaTe<sub>2</sub> ならびに擬二次元層状 Tl 化合物 TlGaSe<sub>2</sub> の電子状態に関する知見を得ることを目的として、光電子分光法を用いて実験的に研究したものであり、以下の成果を得ている。

1. 角度分解光電子分光実験から得た TlSe, TlGaTe<sub>2</sub> の価電子帯エネルギーバンドには、結晶中の一次元鎖に垂直な方位においても分散の速いバンドが多数観測されることから、両試料の鎖間の相互作用が強く、結晶構造の一次元性に反して電子状態が三次元的な性格を示すことを明らかにした。
2. TlSe, TlGaTe<sub>2</sub> の価電子帯エネルギーバンド中に、バルクのバンド計算では説明出来ない直線状の分散構造を初めて見出した。角度分解光電子スペクトルの温度依存性および励起エネルギー依存性の情報から、観測された分散構造の起源を、伝導帯中に存在する表面起因の分散構造が二次電子放出過程を通して角度分解光電子スペクトル中に現れたものであると結論づけた。加えて、観測した分散構造の二次元波数空間中における形状に、シート状とピラミッド状の 2 種類が存在することを明らかにした。
3. 擬二次元層状 TlGaSe<sub>2</sub> の各内殻準位における硬 X 線・軟 X 線光電子スペクトルの結合エネルギー位置の比較から、TlGaSe<sub>2</sub> の硬 X 線光電子スペクトルは反跳効果の影響を受けず、バルクに本質的な電子状態を与えていることを明らかにした。
4. TlGaSe<sub>2</sub> の価電子帯硬 X 線光電子スペクトルは、バンド計算から得られた部分状態密度に光イオン化断面積を考慮する際、*s* 軌道成分の強度に 2 倍の重みをつけた方が良く再現されることを突き止めた。この *s* 軌道成分の重みづけは、各軌道成分の光イオン化断面積が入射光の直線偏光ベクトルと光電子の検出方向がなす角度に依存するとした理論で定性的に説明できることを示した。

た。

以上の諸成果は、光電子分光による電子構造の観測が物性の本質を理解する上で重要であること、さらには、多元無機化合物の伝導バンドの詳細を議論する上で二次電子放出過程を利用することが有益であることを示したものであり、物性物理学への貢献は大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。