

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 石井 啓文

本論文は「軟 X 線分光による Ni 化合物の電子状態の研究」と題し、5つの章から成り立っている。古くからモット絶縁体として知られている NiO や、温度や組成比によって金属絶縁体相転移を起こす  $\text{NiS}_x\text{Se}_{2-x}$  などの典型的な強相関物質を例に取り、軟 X 線分光が物性研究に如何に有用かを明らかにしようとしたものである。軟 X 線分光が物性研究に応用され始めたのは比較的新しいが、これまでは非常に悪かった実験精度や分解能が、近年、飛躍的に上がりだしたために、次々に新しい研究分野が生じつつある。特に、本研究では、軟 X 線ラマン散乱分光、共鳴逆光電子分光、高分解能光電子分光の 3 つの典型的な軟 X 線分光法を用い、様々な角度から強相関物質の電子状態を明らかにしようとした。これらの分光法は単にフェルミ準位付近の詳細な電子情報を与えるだけでなく、これまでの他の実験方法では難しかった d-d 遷移や、非占有電子状態の情報を与えることが可能になった。これらの軟 X 線分光による研究を更に進展させることにより、強相関物質の電子物性を支配するバンド構造や、d 電子間のクーロン相互作用や電荷移動エネルギーなどを系統的に求められること事を明らかにした。

まず、第 1 章において、研究の背景と目的を述べている。本研究の背景として、軟 X 線分光法の歴史と概説を行った。一方、強相関物質の一般的な概要について述べ、その中で、NiO および  $\text{NiS}_x\text{Se}_{2-x}$  でこれまで行われた研究の概要をやや詳しく述べた。更に、このような物質における軟 X 線分光法を行う本研究の目的が明らかにされている。

次に、第 2 章では、軟 X 線発光分光の歴史や概観について述べた後、本研究で用いた実験装置について述べた。本研究においては、新しい軟 X 線発光分光器の装置開発および建設を行った。その結果、世界最高の分解能を達成することができた。このような研究は、ドイツとアメリカで研究が行われているが、日本においては、研究がほとんどなかったものである。従って、本研究は、研究テーマとして、博士論文にふさわしいものであると言える。また、強相関物質の典型である Ni 化合物での共鳴実験は世界で初めてである。この結果、軟 X 線発光分光は物質内の特定元素内の d-d 遷移を測定できる有効な方法であることを示せた。また、電荷移動バンドも共鳴効果を用いることによって強度を増大させることが可能になり、観測する事ができた。このようなスペクトルを光学伝導度や、X 線発光と比較することにより、構造の同定を行った。 $\text{NiS}_x\text{Se}_{2-x}$  においては、組成を変えることによって d-d 遷移

の変化を追うことが出来た。

第3章では、共鳴逆光電子分光の歴史や概観について述べた。これまで、Ce化合物でのみ共鳴逆光電子分光実験が行われてきたが、本研究で、初めて、遷移金属化合物の共鳴逆光電子分光を行うことができた。その結果、 $d^8$ の電子配置をもつNi化合物の共鳴点での振る舞いはCe化合物の場合と著しく異なり、強度の減少として現れることがわかった。また、強度が増大するサテライト的なバンドも観測した。一方、 $NiS_xSe_{2-x}$ の逆光電子分光では3dバンドがSeのp成分との混成により反強磁性金属相から常磁性相金属相に向かって広がっていくことが観測された。また常磁性金属相に入るとほとんどその構造の広がりが観測されない。このようなバンド幅の変化は  $NiS_xSe_{2-x}$ の金属絶縁体相転移と何らかの関係があるものと考えている。

一方、第4章では、 $NiS_xSe_{2-x}$ の超高分解能光電子分光も行い、金属絶縁体転移に伴って、大きくフェルミ準位近傍にシフトする70meV付近の構造が観測された。また、金属相における反強磁性転移でもこのシフトする構造が観測された。この構造のシフトは反強磁性転移特有のものである。このような反強磁性転移に伴う電子状態の変化を光電子分光により実験的に観測したのは初めてである。このスペクトルの変化は、光学伝導度で観測されたようなインコヒーレントな伝導からコヒーレントな伝導への変化とコンシステントであると思われる。光電子分光では1.5eV付近に観測される main ピークの電荷移動バンドがSeの置換により、その幅を徐々に狭めることが観測されている。一方、逆光電子分光で観測された構造は、より金属相に近い常磁性金属相に向かってバンド幅を広げ、フェルミ準位に近づくことが分かる。この様に、光電子分光と逆光電子分光を組み合わせると、3d電子構造全体を知ることができ、電子状態の総合的理解にきわめて有用である。

最後に第5章では、本研究の結論について述べた。また、本研究で得られた結果から予想されるそれぞれの分光法について将来の展望について述べた

以上、本研究は、3つの軟X線分光を組み合わせることによって、強相関物質の電子状態の総合的理解を深めることができることを明らかにした。新しい研究の発展に寄与する実験方法を切り開いた事が言える。論文提出者は、これらの実験装置の建設に初期の頃から大きく寄与した。また、もっとも典型的な強相関物質として知られているNiOおよび $NiS_xSe_{2-x}$ の電子状態について新しい知見を与えた。これらのことは今後の物性研究の進歩に寄与するところが極めて大きいものと考えられる。

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。