

論文の内容の要旨

論文題目: 多重極限走査型トンネル顕微鏡の開発と
Ni パイライト化合物の電子状態の研究

氏名: 岩谷克也

本研究は、様々な物性を調べる上で必要な極限環境(低温、強磁場、超高真空)に対応した走査型トンネル顕微鏡(STM)装置を立ち上げ、これを用いて、強相関電子系における金属-絶縁体(M-I)転移という現象がバンド幅制御、フィリング制御という異なるメカニズムによってどのようにナノスケールでの電子状態分布を変化させるのかを調べ、この M-I 転移という現象を統一的に理解することを目的としたものである。

本 STM 装置の基本仕様は、超高真空 $\sim 10^{-10}$ Torr、制御可能な温度範囲 $4.7 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$ 、磁場 $\leq 11 \text{ T}$ である。探針作製装置の開発および電界イオン顕微鏡(FIM)による探針先端の調整などを行なった結果、図 1 のような美しい原子像を得ることができた。また、低温において熱ドリフトがほとんどないため、長時間に渡る走査型トンネル分光(STS)測定が可能になった。

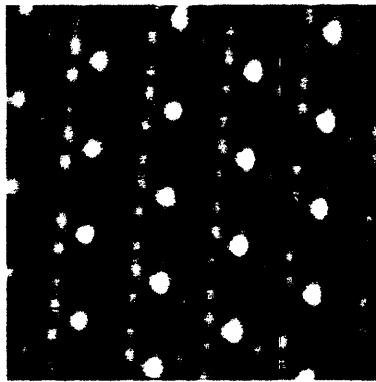
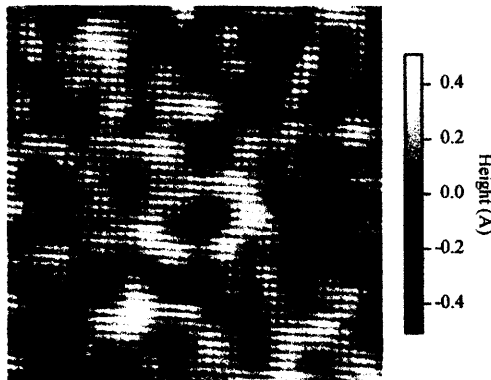


図 1 NbSe₂ の STM 像($T=4.4 \text{ K}$)

フィリング制御型の M-I 転移を起こす系として代表的なものは高温超伝導体である。この M-I 転移近傍(つまり超伝導が発現するかしないかの境界付近(超不足ドープ領域))の電子状態を調べるためにオキシクロライド超伝導体 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を対象として測定を行なった。この系は高温超伝導体の中でも超不足ドープ領域の試料作製が可能で、かつ劈開性がある唯一の物質であるため、STM のような試料の清浄な表面を必要とする測定に適している。図 2(a) に得られた STM 像を示す。これから、四角格子を組んだ原子に重畳して特徴的な corrugation が存在することがわかる。この corrugation は自己相関関数の解析結果から格子定数の 5 倍 ~ 20 Å 程度の大きさをもつことがわかった。また詳細な STS 測定および仕事関数の場所依存性の測定を行ない、トンネル電流に含まれる仕事関数と試料-探針間距離の寄与をすべて取り除き、純粋な局所状態密度(LDOS)を求めた結果が図 2(b) である。STM 像における最も明るい領域の LDOS を赤、最も暗い領域の LDOS を紫を表わしている。これから、明るい領域では擬ギャップ的な構造が発達しており、またゼロバイアスで有限の DOS をもち金属的な振舞いを示すことがわかる。一方、暗い領域ではゼロバイアスで状態がほぼゼロで絶縁体的な振舞いを示し、反強磁性絶縁体領域が局所的に存在している可能性があることを示している。このような ~20 Å 程度の大きさで特徴づけられる不均一な電子状態はドーパントの遮蔽距離が ~0.7 Å と非常に小さいことから、単なるドーパントによるポテンシャルの効果ではなくなんらかの強相関の効果が発現した結果と考えられる。

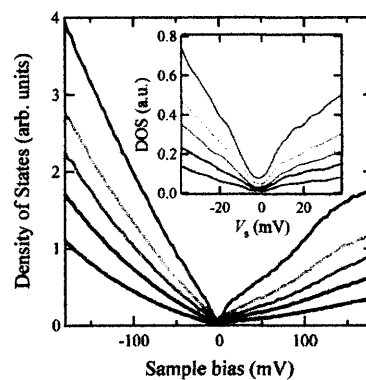
次に、バンド幅制御型の M-I 転移近傍の電子状態を調べるために Ni パイライト化合物 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ に対する詳細な STM/STS 測定を行なった。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ は母物質である NiS_2 の S の一部を Se で置換していくことにより $x \sim 0.45 - 0.5$ 付近で金属化する。図 3 に $x = 2.0, 0.5$ の STM 像を示す。これから、原子がジグザグに配列していることがわかる。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の結晶構造は NaCl 型をとり、 Na^+ の位置に Ni^{2+} 、 Cl^- に $(\text{S}, \text{Se})^{2-}$ が配置され(100)面で劈開することが知られている。劈開した際、S/Se の二量体の片方が最表面に現われ、この原子

図 2 (a)



$\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ($x = 0.08$) の STM 像
($T = 7 \text{ K}$, $160 \text{ Å} \times 160 \text{ Å}$)

(b)

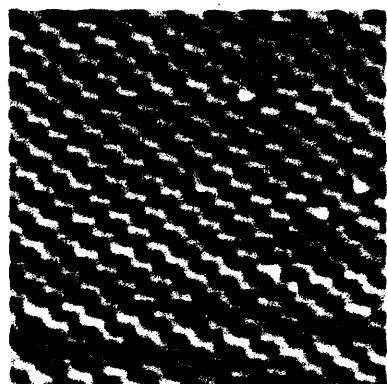


局所状態密度の場所依存性
($T = 4.7 \text{ K}$)

を観測していると考えると図3のSTM像はうまく説明できる。また、 $x = 0.5$ では明るくみえる原子と暗くみえる原子の2種類が観測された。 $x = 1.0, 0.7$ の結果も考慮に入れるとSe置換量が減るに従い、明るい原子の数が減少していく傾向があるので、明るくみえる原子はSe、暗い原子はSであるという結論に達した。さらに、 $x = 0.45, x = 0$ においてはジグザグ構造のない原子像が観測され、これらの像は(111)、(110)面を観察していると考えたと原子配列の対称性などがうまく説明できることから、劈開によって試料表面では局所的に(100)面以外の面が現われる可能性があることを示した。

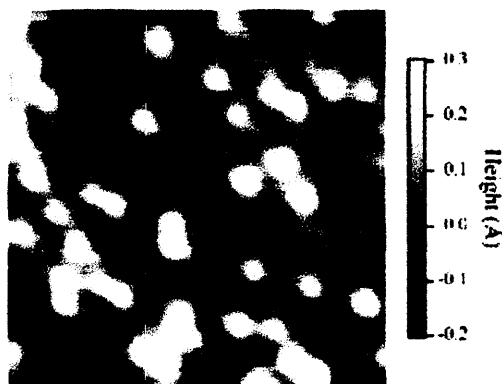
また、詳細なSTS測定から、組成によって微分コンダクタンス dI/dV ($T \sim 5$ K)が図4のように変化することがわかった。これから $x = 0.45, 0.5$ はともにM-I転移近傍にあるが、 $x = 0.45$ は弱強磁性絶縁体、 $x = 0.5$ は反強磁性金属に位置すると考えられる。また金属相 ($0.5 \leq x \leq 2.0$)においては3本のピークが現われ、すべてのピークが $x = 2.0$ から $x = 0.5$ に近づくに従い(つまりM-I転移に近づくにつれ)、ゼロバイアス側にシフトしていく傾向がある。負バイアス側のピークは(-400 ~ -200 mV)は角度分解光電子分光(ARPES)においても観測されているが[1]、STSに最も近いものをみている角度積分光電子分光(PES)では検出されていない[2]。また、正バイアス側のピークについても逆光電子分光(BIS)では報告されていない[3]。この原因として、装置の分解能の問題がまず考えられるが、ここではそれとは別に劈開による効果を提案した。つまり、STMとARPESはともに劈開によって清浄な表面を得ている。劈開するとNiとS/Se間の結合が切れるため、表面には未結合ボンドが存在する。これによって、それまで縮退していたS/Seの3本の sp^3 混成軌道の縮退がとけ、これによる結合軌道、非結合軌道に起因するピークをSTMで観測したと考えた。このように考えると、負バイアス側のピークが同じように劈開した面をみているARPESだけに検出されていること、逆光電子分光ではSTMにおける正バイアス側のピークが観測されていないことが説明できる。

図3(a)



NiS_{2-x}Se_x ($x = 2.0$)のSTM像
($T = 4.7$ K, $93 \text{ \AA} \times 93 \text{ \AA}$)

(b)



NiS_{2-x}Se_x ($x = 0.5$)のSTM像
($T = 30$ K)

次に、ゼロバイアス付近のピークは遍歴した電子のコヒーレンス性を反映したもので、M-I 転移に近づくとつれ、ゼロバイアス側にシフトしていき、かつ鋭くなっていく傾向がある。これはキャリアの有効質量の増大を意味している。また、 $x = 2.0$ 、 1.0 といった金属相領域では電子状態が空間的にほぼ均一であるのに対し、M-I 転移近傍の組成である $x = 0.5$ 、 0.45 では場所によって電子状態が大きく変化するという結果も得られた。このように M-I 転移近傍でのみ電子状態が不均一になるということはキャリアの局在性を反映した結果と考えることができる。

以上の結果から、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ではフィリング制御型と比べて空間的に均一な電子状態をとること、転移近傍の組成のみ不均一な電子状態になることを明らかにした。また、この系におけるバンド幅制御型の M-I 転移はこれまでバルク測定の結果[4]から提案されていた反強磁性磁気秩序に起因するギャップ形成のためのキャリア数の減少だけでなく、同時にキャリアの局在化も寄与していることを示した。

今後の展望としては、同じ Ni パイライト型化合物の $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ および $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ の測定を行ない、同じ系においてバンド幅制御とフィリング制御という異なるメカニズムによって金属・絶縁体転移近傍の電子状態がどのように変化するかを調べることが挙げられる。

- [1] A. Y. Matsuura, *et al.*, Phys. Rev. B 58, 3690 (1998).
- [2] K. Mamiya, *et al.*, Phys. Rev. B 58, 9611 (1998).
- [3] D. D. Sarma *et al.*, Phys. Rev. B 57, 6984 (1998).
- [4] S. Miyasaka, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 3166 (2000).

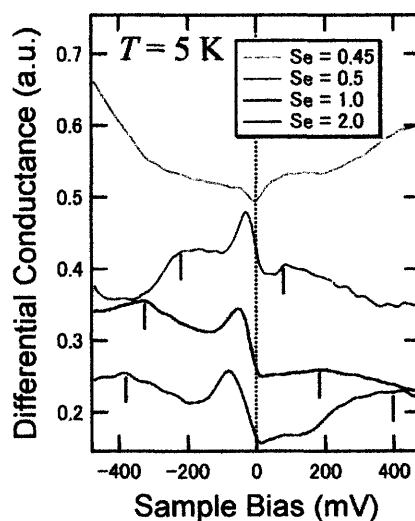


図 4: $T \sim 5 \text{ K}$ における dI/dV の組成依存性