

# 論文審査の結果の要旨

氏名 幸坂 祐生

本論文は、題目「Nano-scale Electronic Spectroscopy on the Metal-Insulator Transition in a High-Temperature Superconductor (高温超伝導体における金属絶縁体転移のナノスケール電子分光)」に表現されているように、高温超伝導体のキャリアドーピングに伴う金属絶縁体転移を経た電子状態の発達過程をナノスケールの空間分解能を持つ電子分光手法にて実験的に明らかにすることを試みた研究である。論文は全4章からなる。

第1章では研究の背景と目的が述べられている。反強磁性モット絶縁体にキャリアドーピングすることで高温超伝導が発現する。そのキャリアドーピングに伴う電子状態の発達過程においてストライプ秩序や擬ギャップ現象など、高温超伝導の発現機構と関連して興味もたれている現象が発見されていることを指摘し、実験的に電子状態の発達過程を明らかにすることの重要性を述べている。また、銅酸化物( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ )における空間的に不均一な超伝導状態や、超巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物における電子状態の空間不均一を例に挙げ、電子状態の空間不均一がキャリアドーピングされたモット絶縁体に特有の共通した物性である可能性に触れている。そして、それゆえにナノスケールの空間分解能を有する電子分光手法、すなわち、走査トンネル顕微鏡法/分光法(STM/STS)により上記の発達過程を明らかにすることが極めて重要であると述べている。

第2章では、上記の目的意識の元で、試料に求められる条件、及び、その条件を満たす物質の単結晶育成・評価について述べている。本研究を遂行するために試料に求められる条件は、(1)STM/STS測定に適した良好な劈開性を持ち、かつ、(2)絶縁体から超伝導体までの組成制御が可能、であることであり、これまでに意図する実験がなされてこなかったのは両方の条件を満たす物質が無かったことにあることが指摘されている。これを受けて本研究では銅酸化物高温超伝導体の1つである  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  に着目し、この物質の単結晶の育成を行うことから始めている。この物質は上記の必要条件を満たすが、数万気圧の高圧下でのみ合成可能であるため、大型の高圧合成装置を用いて単結晶育成を行ったこと、そして、高圧下でのフラックス法により  $1 \times 1 \times 0.05 \text{ mm}^3$  程度の大きな単結晶を得ることに成功したことが述べられている。高圧下で合成される銅酸化物高温超伝導体はたくさんがあるが、このような大型単結晶育成に成功した例はこれまでになく、本研究の大きな特徴となっている。得られた単結晶は当初のねらい通り良好な劈開性を示すことが述べられている。

単結晶育成成功を受けて、次に組成制御の試みについて報告がなされている。始めに、出発組成を変えることでNa濃度制御を試みたが、試料内に濃度不均一が生じたことが述べられている。そこで次に、印加圧力を変えることによってNa濃度を制御することを試み、そして、圧力制御により不均一なくNa濃度が制御可能であることが見出されている。これ

は、Na の固溶限が印加圧力の関数になっており、その固溶限で頭打ちになった Na 濃度で均一な試料が得られるためであると本論文では推測している。このような新奇な（そして、高压合成法に特有の）濃度制御法を駆使することにより、本研究においては絶縁体組成 ( $x = 0.06$ ) から金属絶縁体組成 ( $x = 0.08$ ) を経てアンダードープ超伝導体 ( $x = 0.12$ ) までの  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  単結晶育成に成功している。

第3章では、得られた単結晶についての STM/STS 測定の結果、及び、それらについての議論を行っている。超高真空 ( $\sim 10^{-8}$  Pa)・低温 (4.7-7.0 K) 環境下での測定の結果、STM 測定ではすべての組成において原子分解能を達成し、正方格子 (格子定数: 390 pm—面内格子定数と一致) をなす周期的な原子配列に重畳して、nm オーダーの非周期的な凹凸が観測されることを報告している。そして、相関関数解析を用いて、この凹凸は一見不規則であるが実際には結晶格子方向に配向していることを定量的に確認している。さらに、STS 測定によって、この凹凸は実際の表面形状ではなく、空間的に不均一な電子状態を反映したものであることを明らかにすることに成功している。また、STS 測定により得られる微分コンダクタンスから局所状態密度を求めるには、トンネル障壁の高さが空間的に一定であればよいことを指摘している。そして、測定により障壁が一定であることを確認した後に、局所状態密度を求めている。その結果、STM 像において観測される凹凸はより金属的な領域とより絶縁体的な領域からなるナノスケールのドメイン構造であること主張している。そして、「金属的」領域には 100-200meV 程度の大きな擬ギャップが開いていることを明らかにしている。

続けて、これらの特徴のドーピング量依存性が報告・議論されている。まず、STM 像にはドーピング量の増加に伴う前述の「金属的」領域の増加が見出されることを述べている。このような系統的な変化は本研究において初めて見出されたものである。そして、この結果は電子状態の発達過程がパーコレーション的な側面を持つことを示唆するものであると本論文では主張している。次に、STS 測定により低エネルギーにおけるスペクトルの変化は主として「金属的」領域に見出され、その変化は大きな擬ギャップがその幅を狭めていくものであることを報告している。この結果は、ドーピング量の増加に伴う電子状態の変化は「金属的」領域の増加及びその領域内でのホール濃度の増加として記述されることを示唆すると述べている。最後に  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  におけるナノドメイン構造の起源、及び  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  における不均一な超伝導との関連が議論されている。起源を考察する上で、ナノスケールの電子状態が存在することの異常性、ドーパント原子が一定の役割を担うこと、そして、強い電子相関の寄与があること、が指摘されている。さらに、ナノドメイン構造が超伝導状態の不均一と極めてよく似た長さ (2-3 nm) を持つことから、両者は同じような起源を持つであろうことが述べられている。

第4章では本研究成果のまとめが述べられている。

なお本論文は高木英典、花栗哲郎との共同研究であるが論文提出者が主体となって分析及

び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本論文にまとめられた研究は、数万気圧の高圧下で単結晶育成および組成制御が可能であることを実証し、高温超伝導体の電子状態の発達過程を実空間という観点から初めて実験的に明らかにした先駆的なものである。本研究は、高温超伝導及びその周辺現象の理解に重要な知見を提供するだけでなく、広く、キャリアドーピングされたモット絶縁体の基礎学理構築に大きく寄与するものである。よって、本論分は博士（科学）の学位請求論文として合格と認められる。