

論文内容の要旨

論文題目 強相関パイライト型硫化物の STM/STS による実空間スペクトロスコピー
氏名 西久保 英郎

[背景]

強相関電子系の金属絶縁体転移(MI 転移)近傍では電荷とスピンの自由度が競合しており、高温超伝導や超巨大磁気抵抗効果(CMR)といった特殊な電子物性の発現する舞台となっている。こうした強相関電子系に内在する多彩な物性の機構を解明する上で、電気特性を担うフェルミ準位近傍の電子状態を精密に把握することが重要視されてきた。また、強相関電子系の大部分を占めている遷移金属酸化物の物性は多重縮退した d 軌道や酸素の p 軌道が混成した複雑な電子状態が形成されていることが多い。そのため、MI 転移に伴う電子状態の変化を詳細に調べるには、バンドの構成要素である伝導電子の軌道状態を知ることがより重要になって来る。走査型トンネル顕微鏡(STM)の持つ原子分解能と mV オーダーのエネルギー分解能は、原理的にはこうした要求に応えることが可能だとされている。しかしながら、高温超伝導以外の強相関電子系への適用例は少なく、汎用的な手法としては確立されていないのが現状である。

一方で、高温超伝導体のアンダードープ領域や CMR を示すマンガン酸化物においてナノスケールで不均一な電子状態が現れることが報告されており、MI 転移と電子不均一との関連が示唆されている。こうした電子不均一の起源は主に二つの要因が考えられている。一つは、MI 転移近傍では電気伝導性が低いことから、不純物ポテンシャルの遮蔽長が長くなることに起因しているというシナリオである。もう一つは、ドープされたキャリアは局所的に凝集して不均一な分布を持つ方が磁気的なエネルギー利得が大きく安定した状態になるシナリオである。そのため、電子不均一のみを明らかにするには、同じ結晶構造を持ったシステムの中でフィリング制御による MI 転移とキャリア数を変えないバンド幅制御 MI 転移の比較が必要になるが、こうした研究例は今のところ報告されていない。また、それ以前の問題として電子不均一が報告されている実験例も少ないことから、電子不均一という現象を強相関電子系の一般的な特徴なのかを確認する上でも、より多くの MI 転移の系に対する実空間での電子状態の観察が望まれている。

[目的]

本研究では、第一の目的として複雑に軌道混成したバンドの中から特定の原子軌道を区別することが可能な分光法の確立を目指した。具体的には 2 種類の原子軌道が関与している電荷移動型絶縁体 NiS_2 の MI 転移下における STM 測定を行い、その軌道状態の寄与を量的に評価できる解析方法を探索する。第二の目的として強相関電子系の MI 転移近傍でみられる電子不均一の起源を明らかにすることを目指して、パイライト型硫化物という共通の母物質を持った系でフィリング制御 MI 転移とバンド幅制御 MI 転移の STM 測定を行いその結果を比較する。

[実験結果・考察]

本研究の舞台となったパイライト型硫化物 NiS_2 は図 1(a)のように Ni と硫黄のダイマーが岩塩状に配列した構造をとる。この物質は、+2 価の Ni イオンに硫黄が正八面体状に配位しているため、 e_g 軌道が半分占有されている。バンド理論に従えば NiS_2 は金属に分類されるが、実際は電子相関の影響で荷電バンドが硫黄の p バンドで、伝導バンドが Ni の上部ハバードバンドで占有された電荷移動型絶縁体に分類される。本研究では S を価数の等しい Se で置換することで起こるバンド幅制御 MI 転移近傍と、Ni を電子の一つ少ない Co で置換することで起こるフィリング制御 MI 転移近傍において STM 測定を行った。

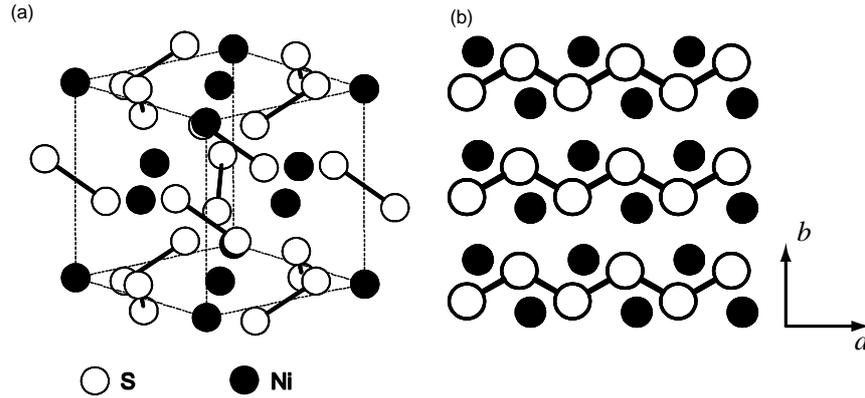


図1 (a)パイライト型硫化物の結晶構造, (b)(100)へき開表面の構造

図2 (a1) - (a3)はフィリング制御MI転移近傍の金属的な組成である $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{S}_2$ の(100)へき開面におけるトポグラフィ像である。占有状態と非占有状態で観測される粒子の位置が単位格子の周期から半分ずれた位置に観測される。この結果を電荷移動型絶縁体のMI転移の特徴に対応させると、占有状態では硫黄の p 軌道によって形成されるジグザグ構造が観測されており、非占有状態ではNiの d 軌道に由来する正方格子が観測されていると考えられ図1 (b)に示した(100)最表面の構造とも矛盾しない。また、フェルミ準位近傍においては、占有状態と非占有状態が重ね合わさった像になっていることからNiと硫黄のバンドが混成した p - d 混成バンドが観測されていると考えられる。バンド幅制御の場合は、フィリング制御と異なり図3のように不規則に配列した輝点が見られる。この輝点は、Seの置換量に比例して増減する不純物状態の一種である。また、非占有状態においてもジグザグ構造がみられるといった違いもあるが、背景にある原子は占有状態と非占有状態で単位格子の半周期分ずれており、フェルミ準位近傍ではフィリング制御と同様の微細構造がみられるといった点は共通しており、両者はほぼ同じバンド構造をとっていることがわかる。

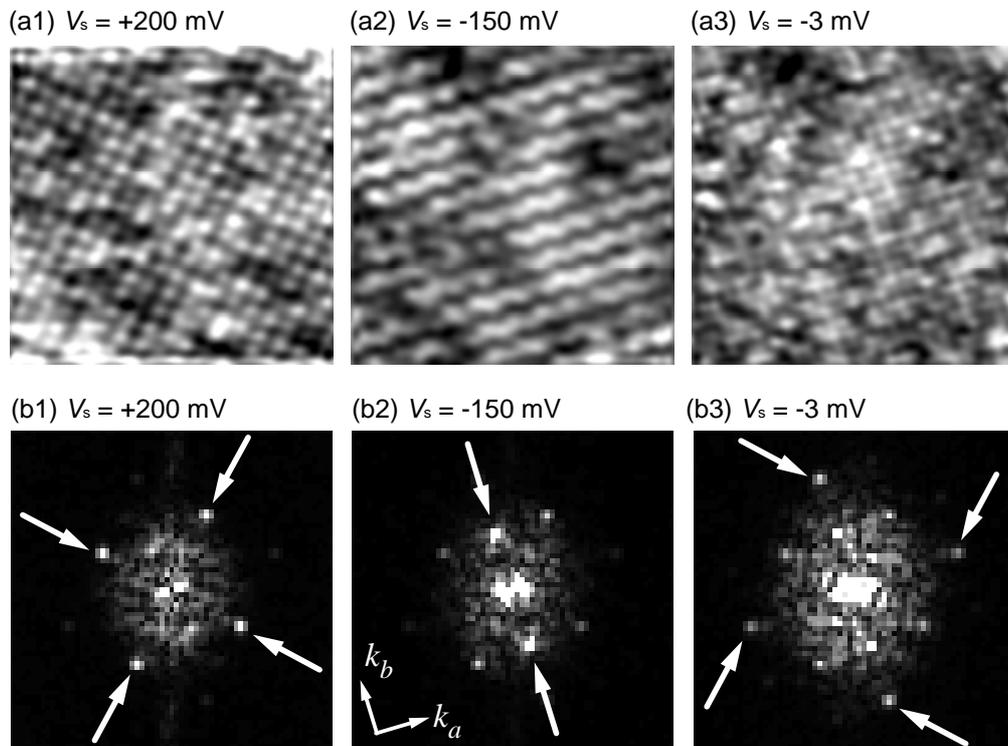


図2 (a1) - (a3) $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{S}_2$ のトポグラフィ像 (65×65), V_s は測定時の電圧バイアス (b1) - (b3)は(a1) - (a3)のフーリエ変換像

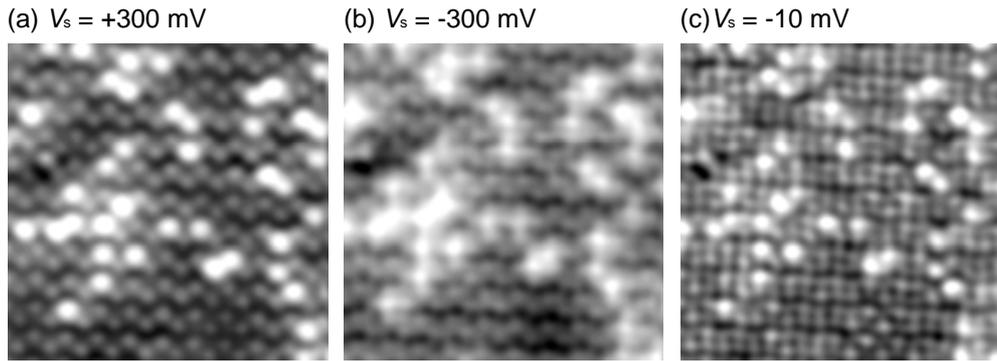


図3 (a)-(c) $\text{NiS}_{1.55}\text{Se}_{0.45}$ のトポグラフ像 (60×60), V_s は測定時のバイアス電圧

トポグラフ像は印加バイアスによって連続的に変化することから、フーリエ解析によって像の特徴を数値化することでバンド構造を見積もることができる。非占有状態のフーリエ変換像は図 2 (b1) の様になっており、矢印で示した 4 回対象のフーリエ成分が特徴的で Ni の正方格子成分に対応している。占有状態においては図 2 (b2) のように単位格子の基本並進ベクトルと等しい距離を持つ一対のフーリエ成分が顕著になっており、ジグザグ構造の持つ一次元的な構造に対応している。フェルミ準位近傍においては高調波成分の強度が発達しており、単位格子に内部構造が発達することで単位格子の半分のスケールをもった微細構造が観測されることに対応している。硫黄に特徴的な一次元成分を正方格子成分で規格化した量は硫黄の部分状態密度の目安で、高調波成分を正方格子成分で規格化した量は p - d 混成の度合いの指標であると考えられる。これら、二種類のフーリエ強度比のバイアス依存性は図 4 のようになっており、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{S}_2$ および $\text{NiS}_{1.55}\text{Se}_{0.45}$ の二つの組成を比べると、非占有状態に比べ占有状態では一次元的な特徴が強くなっており占有状態が硫黄のバンドであることを裏付けることができる。さらには、フェルミ準位近傍 $-80 \sim +20$ mV において、 p - d 混成バンドが発達しているという点も共通しており、バンド幅制御とフィリング制御の MI 転移近傍の金属相では良く似たバンド構造をとることが分る。こうした結果は、それぞれのエネルギー準位において寄与している原子軌道の区別が走査トンネル顕微鏡によって実現できていることを意味している。

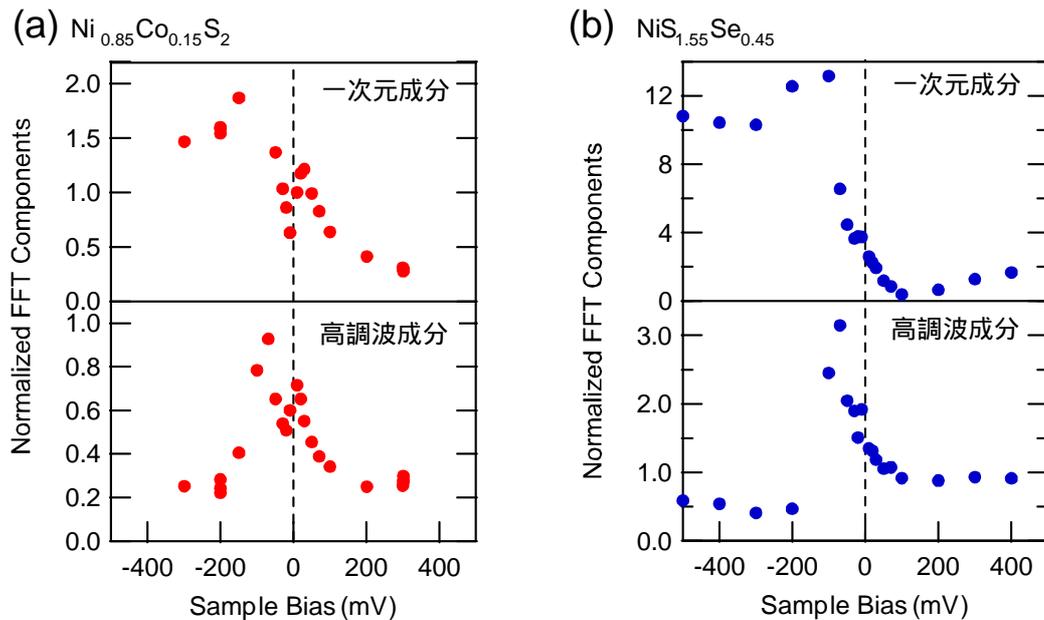


図4 (a) $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{S}_2$ および (b) $\text{NiS}_{1.55}\text{Se}_{0.45}$ におけるトポグラフ像のフーリエ成分強度比

電子不均一の解析手法としてトポグラフ像のヒストグラムを利用した。トポグラフ像は印加バイアスとト

トンネル電流を一定に保つような探針表面距離の空間分布をマッピングしたもので、探針表面距離はフェルミ準位から印加バイアスまでの状態密度の総和に対数関数的な依存性を持つ。そのため、状態密度が空間的に不均一になっている場合、バイアス電圧を変えて状態密度の積分範囲を変化させるとトポグラフ像の凹凸コントラストが変わり、ヒストグラムにバイアス依存性が生じる。こうした傾向は図 5 (a1), (b1)のように $\text{NiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ や $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}_2$ といった絶縁体的な組成において最も顕著になっており、強相関電子系の絶縁相においては電子的な不均一はフィリング・バンド幅といったパラメーターに依存しない一般的な現象であると考えられる。また、金属相においては、図 5 (a2)の様にフィリング制御金属相 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{S}_2$ においてはフェルミ準位近傍においてヒストグラムの幅が増大するが、図 5 (b2)のようにバンド幅制御金属相 $\text{NiS}_{1.55}\text{Se}_{0.45}$ では見られないことから、フィリング制御の場合の方がバンド幅制御にくらべて不均一な電子状態を形成しやすいことが分かった。

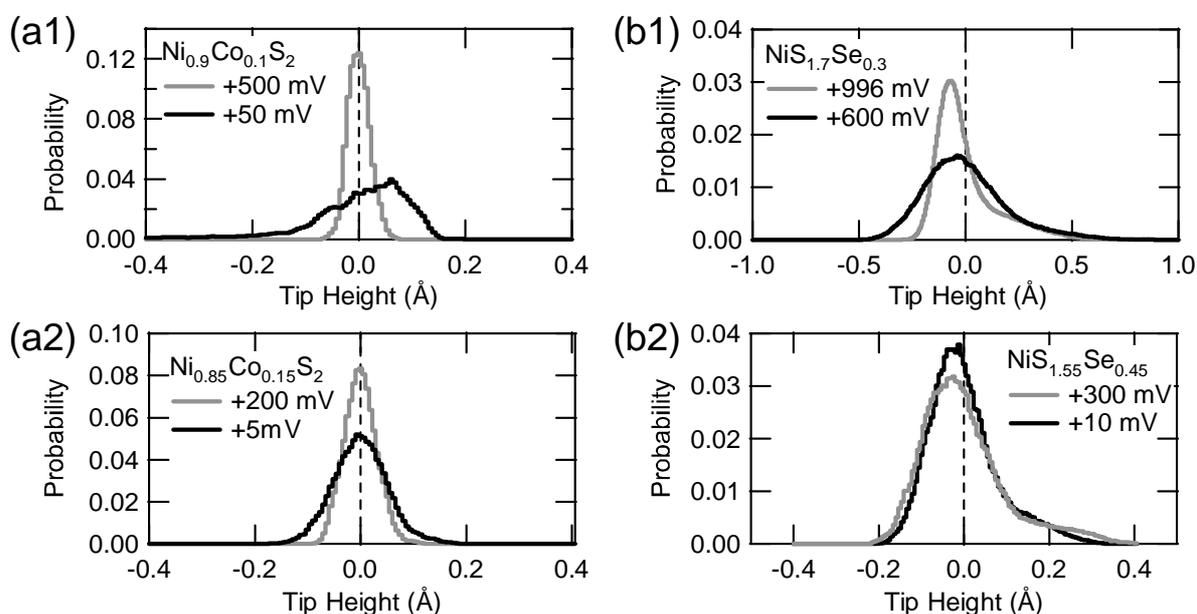


図5 (a1) $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}_2$ (反強磁性絶縁相), (a2) $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{S}_2$ (反強磁性金属相), (b1) $\text{NiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ (反強磁性絶縁相)および(b2) $\text{NiS}_{1.55}\text{Se}_{0.45}$ (反強磁性金属相)におけるトポグラフ像のヒストグラム

[まとめ]

本研究では、パイライト型硫化物のMI転移下におけるSTM測定を行った。その結果、トポグラフ像に対してフーリエ解析を行い観測される原子の特徴を数値化することで、実空間において軌道状態の識別が可能な新しい分光法を実現することができた。また、バンド幅制御・フィリング制御下におけるSTM測定の結果を同じ母物質を持つ系において比べることで、強相関電子系における不均一は遮蔽効果が弱いとされる絶縁相においては一般的に見られる現象であると考えられ、金属相においてはフィリング制御の系の方がバンド幅制御の系よりも不均一な電子状態が発現しやすいということが分かった。

こうした結果は、従来の研究では個別に議論されていた「電子物性の平均的な特徴を表すバンド構造」と「強相関電子系固有の相の揺らぎ」という二つの情報が完全に同一の実験データから引き出されたものである。すなわち、本研究の試みはSTMという手法が電子物性の決定づける上でより本質的な情報をもたらすプローブであることを示しており、走査型トンネル顕微鏡の潜在能力の高さを明らかにした点でも重要な意味を持つと考えられる。