

審査の結果の要旨

論文提出者 西久保 英郎

本論文は、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」に表現されるように、走査型トンネル顕微鏡による実空間像の分光学的観察をもとに、電子状態密度に対する各構成元素の寄与や元素間の混成の程度を定量的に評価する手法を提案し、これを用いてパイライト型 Ni 硫化物における強相関金属-絶縁体転移を考察したものである。論文は全五章からなる。

第一章では、研究の背景と目的が述べられている。強相関電子系における金属-絶縁体転移、その研究の舞台である強相関パイライト型 Ni 硫化物についての導入がなされている。電荷移動型絶縁体 NiS_2 を母体として、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ではバンド幅制御の金属-絶縁体転移が $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{S}_2$ ではフィリング制御の金属-絶縁体転移が実現する。金属-絶縁体転移のメカニズムを理解するうえで、構成元素の部分状態密度、混成、実空間の不均一などの情報が必要不可欠である。そのためのプローブとして走査型トンネル顕微鏡が極めて有用であるが、必要な情報を引き出すための方法論の開発が必要となる。本論文はそのための方法論の開発と強相関パイライト型 Ni 硫化物における実践を目的としている。

第二章では、実験方法、特に試料作製と測定手法に関して記述されている。まず、パイライト型 Ni 硫化物の高品質単結晶の育成方法と得られた結晶の構造・電気抵抗・磁化率などの評価結果が述べられている。さらに実空間電子分光プローブである走査型トンネル顕微鏡 (STM) に関して、測定の原理や実験装置の構成、具体的な実験手順がまとめられている。特にポイントとなる探針の作製方法と測定表面の準備については、かなり詳しい記述が与えられている。

第三章では、STM を用いたパイライト型 Ni 硫化物の分光イメージングの測定結果が述べられている。実空間像の解析とトンネル状態密度を巧みに組み合わせることにより、Ni や S の部分状態密度や p-d 混成バンドを抽出することに成功した。この手法を「実空間フーリエ変換電子分光」と命名し、その応用としてパイライト型 Ni 硫化物の電荷移動型絶縁体から金属への電子状態の発達過程を明らかにした。

パイライト型 Ni 硫化物の STM 像は、占有状態においては S 原子の副格子に対応する周期 a の一次元鎖成分が顕著になっており、非占有状態においては Ni の面心立方格子に対応する周期 $a/\sqrt{2}$ の正方格子成分が顕著になっている。占有状態が主に S の寄与から、非占有状態が主に Ni の寄与からなる、電荷移動型絶縁体の特徴を体現している。金属相においては周期 $a/2$ の高調波成分に対応する微細構造が観察されており、占有状態と非占有状態の

単純な重ねあわせとは異なり p 電子と d 電子の結合性が強くなっていることが示された。これらの実空間での特徴はフーリエ変換を行い、対応するピークの相対強度を用いて定量化することができる。そのエネルギー依存性を測定することにより、部分状態密度と混成についての指標を構築する。

これらの方法論をパイライト型 Ni 硫化物に適用することにより、電荷移動ギャップ中に p-d の強く混成した状態が発達し、これが金属的伝導を担うこと、さらにバンド幅制御型でも、フィリング制御型でも、基本的な電子状態は変わらないことが明らかとなった。

第四章では、パイライト型 Ni 硫化物における実空間での電子状態の不均一を表現する手法について述べられている。表面の凹凸の情報は基本的にエネルギー依存しないのに対して、電子状態の不均一は強くエネルギーに依存する。STM 像のコントラストの場所依存性をヒストグラムで表現し、そのエネルギー依存部分を抽出することで、電子状態不均一を評価した。その結果、フィリング制御型とバンド幅制御型では電子状態不均一の程度が大きく異なること、そのスケール常に nm のスケールであることを見出した。この結果を強相関電子系に特有の、弱い電荷遮蔽効果によるものと解釈した。

第五章では、本論文でなされた研究の意義が総括されている。実空間フーリエ変換分光を他の分光学的手法と比較し、非占有・占有状態ともに部分状態密度が決定できること、混成の程度が評価できること、などの点で優れていると結論している。また、電子不均一の評価をもとに、強相関電子系の巨大応答デバイスの微細化の限界が数 nm であると予測した。

以上、本論文は、走査型トンネル顕微鏡のトンネル分光データと実空間像のフーリエ変換像を組み合わせることで強相関電子系の基本要素である各原子の部分状態密度や混成状態を定量的に表現する手法を提案すると同時に、その応用として Ni 硫化物の強相関金属 - 絶縁体転移の実空間、エネルギー空間での特徴を明らかにした。本論文は超伝導工学の基礎としての強相関物理学の進展に寄与するところ大であり、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。