

別記様式第 10 号 (第 8 関係)

博士論文の要旨及び審査結果の要旨		
氏名	関川 卓也	
学位	博士 (理学)	
学位記番号	新大院博 (理) 第 482 号	
学位授与の日付	令和 5 年 3 月 23 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当	
博士論文名	タングステンブロンズ A_xWO_3 の電子状態と超伝導の理論 ーバルク、表面、ナノワイヤ、有機ハイブリッド系	
論文審査委員	主査	教授・大野 義章
	副査	教授・吉森 明
	副査	准教授・奥西 巧一
	副査	教授・摂待 力生
	副査	教授・瀧本 哲也
	副査	准教授・佐々木 進
<p>博士論文の要旨</p> <p>約 3eV のエネルギーギャップをもつバンド絶縁体 WO_3 にアルカリ金属 A をドーブ (電子ドーブ) したタングステンブロンズ A_xWO_3 は、x が 0.2~0.4 のとき超伝導を示す。その超伝導転移温度 T_c は x の減少とともに急増することが知られていた。この系は、Cubic ($x > 0.4$)、Tetragonal ($0.1 < x < 0.4$)、Orthorhombic ($0.03 < x < 0.1$)、Monoclinic ($x < 0.03$) の多様な構造相転移を示し、T_c の顕著なドーブ量 x 依存性との関連が議論されてきた。理論的には、バルクの A_xWO_3 の構造相転移が第一原理計算により定性的に説明されているが、第一原理計算による T_c は実験値より小さく、x の減少にともなう急増も見られない。そこで本論文では、第一原理計算のバンド構造を再現する t_2g の 3 軌道模型に基づいて、Tetragonal モードのヤーンテラー・フォノンと電子との相互作用の効果を乱雑位相近似 (RPA) の範囲で調べた結果、構造相転移点に向けて波数 $q \sim 0$ 近傍の軌道揺らぎが発散的に増大する結果が得られた。さらに、その軌道揺らぎを媒介とするペアリング相互作用を導出し、それを媒介とする超伝導を Eliashberg 方程式に基づいて調べた結果、電子-フォノン相互作用を媒介とする通常の BCS 理論に比べて超伝導転移温度 T_c が大きく増強される実験とコンシステントな結果が得られた。</p> <p>バルクの A_xWO_3 は、x の小さな領域ではドーブされたアルカリ金属 A のランダムネスの効果により非金属となるため T_c の上限は $x \sim 0.2$ で 7K 程度であるが、さらに希薄 ($x \sim 0.05$) にドーブされた A_xWO_3 の表面で T_c が 91 K (A=Na) や 120 K (A=H) の 2 次元高温超伝導が報告され注目を集めている。そこで本論文では、スラブモデルに基づく第一原理計算を用いて WO_3 の表面電子状態を調べた結果、伝導バンドより約 1eV 下方にバルクには無いバンド幅が約 0.13eV の in-gap バンドが出現することを明らかにした。この in-gap バンドは主に表面の 1~2 層の軌道で構成されており、希薄な電子ドーブを上述の rigid band shift で考慮するとこの in-gap バンドをフェルミ準位が切ることが期待され、表面高温超伝導の発現に主要な役割を果たしているものと考えられる。</p> <p>WO_3 における 2 次元超伝導の新たな候補物質として、2 次元 WO_3 面と有機物層が交互に積層した有機ハイブリッド系が最近活発に研究されている。例えば、有機ハイブリッド系 <math>(WO_3)_2(4,4'-bipyridyl) では、bipyridyl 層にカチオンをドーブすることにより WO_3 面への</math></p>		

別記様式第 10 号の 1 (第 8 関係)

電子ドーピングが試みられているが、現在までのところ金属化や超伝導の発現には成功していない。そこで本研究では、第一原理計算により $(\text{WO}_3)_2(4,4'\text{-bipyridyl})$ の電子状態とドーピングの効果を調べた結果、カチオンドーピングでは電子は bipyridyl 層に入り、カチオンのランダムネスの効果で金属化しないという実験とコンシステントな結果を得るとともに、実験では未だ行われていないアニオンドーピングの場合には、ドーピングされたホールは WO_3 面に入り、金属化や超伝導が期待されることを明らかにした。

上述した WO_3 のバルク (3 次元系)、 WO_3 表面および有機ハイブリッド系 (2 次元系) に加えて、最近 WO_3 ナノワイヤ (1 次元系) が特に産業応用の観点から活発に研究されているが、その基礎となる電子状態は良く分かっていない。そこで本論文では、第一原理計算により WO_3 ナノワイヤの電子状態を調べ、1 次元の朝永ラッティンジャー液体論に基づいて解析した結果、電子状態はナノワイヤの直径によって大きく依存し、超伝導が実現する場合もありうることを明らかにした。

申請論文は、以下のような 6 つの章から構成されている。第 1 章の序論では、研究の背景と先行研究がレビューされ、本研究の目的が示された。第 2 章では、バルクの A_xWO_3 について、第 3 章では WO_3 表面について、第 4 章では WO_3 有機ハイブリッド系について、第 5 章では WO_3 ナノワイヤについて、それぞれ用いられた計算手法と上述した結果について説明された。最後の 6 章のまとめと今後の課題では、結果のまとめに加えて、金属化や新規超伝導の可能性などが議論された。

審査結果の要旨

本論文は、タングステンブロンズ A_xWO_3 のバルク、表面、有機ハイブリッド系、ナノワイヤの 4 つ系について電子状態を調べ、金属化や超伝導の可能性を議論した。バルクの A_xWO_3 では、第一原理計算のバンド構造を再現する現実的な t_{2g} の 3 軌道模型に基づいて構造相転移と超伝導の関係を説明したことに加えて、軌道揺らぎによる高温超伝導の可能性を示した点でも重要な成果と考えられる。また、 WO_3 表面、 WO_3 有機ハイブリッド系、 WO_3 ナノワイヤに対する第一原理計算は、スーパーコンピュータを用いた大規模数値計算により初めて可能になったものであり、未解明の電子状態を明らかにした基礎理論として重要であることに加えて、この分野の実験研究者に対して金属化や新規超伝導の可能性を提案した物質設計としての意義も大きい。

よって、本論文は博士 (理学) の博士論文として十分であると認定した。