

氏名・(本籍)	さな だ のり あき 眞 田 則 明
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理第1117号
学位授与年月日	平成10年6月17日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
研究科, 専攻	昭和62年3月26日 東京工業大学大学院理工学研究科(修士課程) 化学専攻修了
学位論文題目	光電子分光法、逆光電子分光法による高温超伝導体の電子状態の研究
論文審査委員	(主査) 教授 庄野安彦 教授 福田承生, 楠 勳 教授 福田安生(静岡大学)

論 文 目 次

- 第1章 序
- 第2章 実験装置および原理
- 第3章 Bi系銅酸化物超伝導体の電子状態の研究
- 第4章 Y系銅酸化物超伝導体の電子状態の研究
- 第5章 C_{60} 系超伝導体の電子状態の研究
- 第6章 総括

論文内容要旨

近年に発見された高温超伝導物質は、いずれもCu-O₂二次元ネットワークをもつ酸化物であるという特徴をもっている。これらの物質は絶縁体にキャリアをドーピングすることにより絶縁体-金属転移をおこす領域で得られ、T_cの比較的低いNd系物質および無限層構造物質を除いてホール伝導型である。これまでの多くの実験結果より、これらの物質は通常の金属と異なる振る舞いをする事が知られている。以上のことを考慮すると、高温超伝導の機構を解明するためには、これらの物質の電子状態を解明することが必要不可欠である。特に、酸化物高温超伝導体がホール伝導型であることを考慮すると、伝導帯の電子状態を知ることが重要であると考えられる。また、C₆₀系物質は、酸化物超伝導体に次ぐ高いT_cをもつ物質群であり、その電子状態を知ることが重要である。

本論文は、以上の観点から伝導帯の電子状態を直接調べる手法である逆光電子分光装置を自ら製作し、これと光電子分光法を用いて、Bi系およびY系の銅酸化物およびC₆₀系物質の電子状態を研究した結果をまとめたものである。

第1章では、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、本研究で用いた手法である光電子分光法、逆光電子分光法、試料処理について述べた。

逆光電子分光装置は、国内で数台しか稼働しておらず、市販されていない。このため、自ら設計・製作した。製作した逆光電子分光装置は、超伝導体のフェルミ準位付近の強度の弱い電子状態を調べるのに十分な感度を得るために光電子増倍管を利用したが、光電子増倍管タイプの欠点である低いエネルギー分解能を、光フィルターにBaF₂を使用することによって向上させることに成功した。

第3章では、Bi系超伝導酸化物についての研究結果を述べた。

1. Bi₂Sr₂CaCu₂O_y (Bi-2 : 2 : 1 : 2) 試料中のCaイオンのGdイオンによる置換と、そのときの超伝導特性と電子状態の変化を調べ、以下のことを明らかにした。

- ・Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Gd_xCu₂O_yのGd置換量の増加に伴う金属-絶縁体転移がx=0.6付近で生じた。
- ・Gdイオンの置換によりフェルミ準位付近の空状態密度が減少し、正孔が除去されていることを確認した。
- ・Gdで置換した試料について、真空アニールにより超伝導転移温度T_cが向上した。この結果は、GdのCaサイト置換による正孔の除去と、真空アニールによる正孔の除去が、独立にT_cに影響を与えていることを示唆する。

2. Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_y 試料中のCuイオンのCoイオンによる置換と、それにとまなう超伝導特性と電子状態の変化を調べ、以下のことを明らかにした。

- ・Coは3価であり、置換後の試料ではフェルミ準位付近の状態密度が減少した。この結果より、2価イオンの3価イオンによる置換によって系の正孔の量が減少したと考えられる。
- ・CoによるCuサイトの置換をおこなった試料について、還元処理、あるいはCaサイトのGdイオンによる置換をおこなうとT_cは上昇した。これらの操作は、CoによるCuサイトの置換とは、独立にT_cに影響を与えていることを示唆する。

3. Bi_{2(1-x)}Sr_{2-x}CuO_y 試料の電子状態を調べた結果、以下のことを明らかにした。

- ・超伝導体であるx=0.1の試料では価電子バンド側、伝導バンド側ともにフェルミ端が存在し、半導体的なx=0.4の試料ではフェルミ準位付近の状態密度が小さい。
- ・SrのBiによる置換により、正孔が減少し、x=0.35付近で金属-半導体転移が起こっている。
- ・O1s内殻準位の解析から、酸素に正孔がドーピングされていることが示唆された。
- ・フェルミ準位付近のバンドおよび内殻準位のエネルギーのシフトは認められなかった。したがって、

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ における金属-絶縁体転移は、単純なリジッドバンドモデルでは説明できない。

4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (Bi-2:2:0:1) のSrサイトのランタノイドイオンによる置換について調べた結果、以下の点を明らかにした。

- ・ $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_y$ では、内殻準位の系統的なシフトが認められたが、リジッドなバンドシフトは見られなかった。
- ・ 超伝導を示さない金属になる $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_y$ では、正孔ドーピングは単純なリジッドバンドモデルで説明できる。
- ・ 酸化物高温超伝導体は、まずバンドギャップの上部に正孔がドーピングされた後、正孔のドーピングに伴ってバンドギャップ内に新しいバンドが生じ、一定の正孔がドーピングされたところで超伝導体になると考えられる。正孔ドーピングのメカニズムは、リジッドバンド的なドーピング、あるいはギャップ内に不純物準位が生成することのいずれかだけでは説明できない。このことは、高温超伝導体の特異な電子状態と関係していると考えられる。

第4章では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y-1:2:3) 系超伝導酸化物についての研究結果について述べた。

絶縁体相 Y-1:2:3 を出発物質として、臭素をドーピングして作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y\text{Br}_x$ 超伝導体の電子状態を調べ、以下の点を明らかにした。

- ・ X線光電子分光測定から、Cuの化学状態が $2+\alpha$ 価となっており、超伝導体と同様に正孔が導入されていることが明らかとなった。
- ・ 内殻準位のBaピーク位置の変化から、ドーピングされたBrイオンがBaの近傍に存在することを推定し、超伝導相生成のメカニズムが、Brイオン導入による CuO_2 面への正孔ドーピングであることを推定した。

第5章では C_{60} 系物質についての研究結果について述べた。

1. その場作製した C_{60} 薄膜にカリウムをドーピングしていった際の内殻光電子分光スペクトルを測定・解析した結果、以下の点を明らかにした。

- ・ カリウムは K_3C_{60} 組成付近では2種類、 K_6C_{60} 組成では1種類の化学状態で存在する。この結果は、 K_3C_{60} 、 K_6C_{60} 結晶におけるカリウムサイトがそれぞれ2種類、1種類であることと一致している。
- ・ C 1s線は、Kのごく少量 ($x \sim 0.2$) のドーピングにより0.3 eVシフトしており、電子ドーピングによるリジッドなバンドのシフトを示している。
- ・ カリウムのドーピング量が増加すると、低結合エネルギー側にC 1sピーク成分が生じ、カリウム量の増加と共に強度が増すことがわかった。一部の炭素原子にカリウムから電荷移動がおこっていることを示している。

2. 臭素雰囲気下で C_{60} 薄膜を蒸着させることにより、 C_{60}Br_x ($x \sim 3$) 薄膜を真空中で作成することに成功し、以下の点を明らかにした。

- ・ 臭素は-1価のイオンが60%であったが、+5価、+7価のものも存在していた。
- ・ 臭素ドーピングによって正孔ドーピングに対応するリジッドなバンドシフトが生じている。
- ・ シフトとともに、価電子帯がフェルミ準位をよぎるようになったが、その状態密度は K_3C_{60} の場合と比較して小さい。この結果は、 C_{60}Br_x が超伝導とならないことと対応していると考えられる。

第6章では以上の結果を総括した。

本研究では、酸化物高温超伝導体のキャリアが主として正孔であることに着目し、伝導帯を直接調べるために逆光電子分光装置を設計・作製した。また、光電子分光法とともにこれを用いて、Bi-2:2:1:2, Bi-2:2:0:1, Y-1:2:3, C_{60} の超伝導体の金属-絶縁体転移における電子状態の変化を調べた。その結果、超伝導特性と、フェルミ準位近傍の電子状態は密接に関係していることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

銅酸化物高温超伝導体の研究において、その物性を正しく理解し、発現機構を解明するためには、電子状態の情報が不可欠であり、中でも光電子分光による研究は最も有効である。真田則明提出の論文は光電子分光および逆光電子分光を利用して、銅酸化物および C_{60} 系超伝導体の価電子帯および伝導帯の電子状態を詳細に調べたものである。

本研究では、伝導帯の電子状態を直接調べる手法である逆光電子分光装置を自作した。光電子増倍管と BaF_2 光フィルターを用い、十分な感度と高いエネルギー分解能をもつ装置の製作に成功し、これと光電子分光装置を併用することによりフェルミ準位近傍の電子状態を明らかにした。

まずBi系銅酸化物では、 CuO_2 面を2枚含む $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ の Ca^{2+} の Gd^{3+} 置換により、フェルミ準位近傍の空状態密度の減少から正孔の除去を確認した。さらに真空アニールによる超伝導転移温度 T_c の上昇を観測し、上記異原子置換とは独立に正孔除去が起こることを示した。 Cu の Co 置換でも同様な正孔減少が起こることから、 Co は3価の状態であると推定される。

次に CuO_2 面が1枚の $Bi_2Sr_{2-x}R_xCuO_y$ ($R=Bi, La, Nd, Gd$) の置換に伴うフェルミ面の電子状態の減少を観測した。興味あることに、金属化に伴う超伝導を示さない Gd 置換の場合に限り、単純なりジッドバンドで説明出来ることを明らかにし、超伝導を発現する正孔ドーピングの機構が特異な電子状態と関係していることを示唆した。

また正方晶 $YBa_2Cu_3O_y$ に Br を添加した試料を作成し、超伝導化が正孔ドーピングによる状態密度変化により説明できること、内殻準位の Ba の結合エネルギーの変化から、導入された Br が Ba の近傍に位置すると推定した。

この他、 C_{60} への K 導入による電子ドーピングにより超伝導が発現する K_3C_{60} 組成では2種の K が存在すること、一方超伝導化を示さない Br の導入では、電子状態密度が小さく、 Br^{-1} のほかに Br^{5+} 、 Br^{7+} の存在を確認した。

これらの研究結果は、超伝導発現と物質の電子状態、特にフェルミ準位近傍の電子状態密度とが密接に関係していることを明らかにしたものであり、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を備えていることを示している。よって、真田則明提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。