

氏名・（本籍）	あら ^あ 荒 ^か 金 ^と 俊 ^し 行 ^ゆ
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	理博第2606号
学位授与年月日	平成23年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）物理学専攻
学位論文題目	角度分解光電子分光による層状コバルト酸化物の研究
論文審査委員	（主査） 教授 小林 典 男 教授 谷 垣 勝 己, 山 田 和 芳 准教授 佐 藤 宇 史 教授 高 橋 隆

論文目次

第1章 序論	4
1-1 はじめに	4
1-2 研究背景	5
1-2-1 水和 Na_xCoO_2 の超伝導	5
1-2-2 非水和 Na_xCoO_2 の電子相図	8
1-2-2-1 電子相図	8
1-2-2-2 $x = 0.5$ における金属-絶縁体転移	9
1-2-2-3 高ドーピング領域における異常物性	11
1-2-3 Na_xCoO_2 の結晶構造	14
1-2-4 Na_xCoO_2 の基本的電子構造	16
1-2-4-1 バンド計算 (LDA計算)	16
1-2-4-3 これまでの角度分解光電子分光法による研究	18
1-4 参考文献	21
第2章 角度分解光電子分光法	25
2-1 光電子分光	25
2-1-1 光電子分光の原理	25
2-1-2 角度分解光電子分光	27
2-1-3 光電子分光装置	28
2-1-3-1 電子分析器	30
2-1-3-2 試料測定槽	31
2-1-4-3 励起光源系	31
2-1-3-4 電子検出系	33

2-1-3-5 真空槽への試料移送	34
2-1-3-6 極低温化	35
2-1-3-7 超高真空化	36
2-1-3-8 安全対策	37
2-1-3-9 分解能	37
2-1-3-10 放射光施設を用いた実験	39
2-2 低温多軸試料回転装置の開発と設計	41
2-2-1 開発の目的	41
2-2-2 動作原理	41
2-2-3 角度分解光電子分光用 2 軸試料回転装置の設計	42
2-2-4 評価	51
2-2-5 まとめと将来展望	52
2-3 参考文献	52
第 3 章 CoO_2 面の基本的電子構造の決定	53
3-1 背景	53
3-2 実験条件	53
3-3 軟 X 線光電子分光による Na_xCoO_2 のバルク電子構造とフェルミ面	53
3-4 M_xCoO_2 (M: Na, K, Rb) の高分解能角度分解光電子分光	56
3-4-1 フェルミ面のトポロジーのアルカリ金属依存性	56
3-4-2 M_xCoO_2 における多体相互作用	56
3-6 参考文献	64
第 4 章 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の金属-絶縁体転移	65
4-1 背景	65
4-2 実験条件	65
4-3 フェルミ準位近傍の電子構造	65
4-4 エネルギーギャップの形成と金属-絶縁体転移	69
4-5 金属-絶縁体転移の起源	74
4-6 まとめと将来展望	77
第 5 章 Na_xCoO_2 の 3 次元電子状態	79
5-1 背景	79
5-2 実験条件	79
5-3 Na_xCoO_2 の 3 次元角度分解光電子分光	79
5-4 まとめと将来展望	96
5-4 参考文献	98
第 6 章 水和 Na_xCoO_2 超伝導体の超伝導機構	100
6-1 背景	100
6-2 実験条件	100
6-3 水和 Na_xCoO_2 超伝導体の角度分解光電子分光	102
6-5 参考文献	110
第 7 章 本研究の総括	112

論文内容要旨

1. 序論

層状Co酸化物 Na_xCoO_2 はNaの組成比 x の関数として、水和による超伝導発現・金属-絶縁体転移・磁気転移・高熱電能等の多彩な物性が発現する事が知られている。本研究ではこれらの物性発現機構の解明を目的として、高分解能角度分解光電子分光法 (ARPES) を行い、 Na_xCoO_2 のフェルミ準位近傍の微細電子構造の系統的な研究を行った。(第1章、第2章)

2. 研究成果と考察

2.1. 低温試料多軸回転装置の開発

比較的大きなブリルアンゾーンサイズを有する Na_xCoO_2 において、単一試料劈開表面で全ブリルアンゾーンにおける電子状態を決定する事を目的として、ARPES測定用低温試料多軸回転装置の開発を行った。回転方式として差動歯車方式を採用し、従来の固定1軸回転と先端試料部の2軸(面内・煽り)回転を同時に超高真空中で行う事に成功した。各回転軸における角度精度はARPES測定に十分な 0.1° 以下であり、液体 ^4He による冷却時の試料上の温度は $\sim 25\text{ K}$ である事を確認した。(第2章)

2.2. CoO_2 面の基本電子状態の決定

M_xCoO_2 (M : Na, K, Rb) の高分解能ARPESを行い、フェルミ面・バンド分散を決定した。全てのアルカリ金属を変えた試料に共通して、 a_{1g} バンドによる $\Gamma(\text{A})$ 点を中心とした六角形状のフェルミ面が明確に観測される一方で、LDA計算において予言されている $\text{K}(\text{H})$ 点近傍の e_g' ホール面は、すべての物質において欠如している事を見出した。この事から、 a_{1g} バンドによるフェルミ面が CoO_2 面に普遍的な電子状態であると結論した。(第3章)

2.3. $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の金属-絶縁体転移

$\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ は、 $T_{c1} = 88\text{ K}$ において磁気転移を起こし、 $T_{c2} = 53\text{ K}$ で金属-絶縁体転移を示す。これらの起源を明らかにする事を目的として、高分解能ARPES測定を行い、フェルミ準位近傍の電子構造を決定した。その結果、 $T = 20\text{ K}$ の絶縁体相においてフェルミ面形状の大きな変調と波数に顕著に依存するエネルギーギャップを見出した。絶縁相におけるフェルミ面の名残は金属相のものと比較して30度回転したような形状をしており、ギャップサイズは ΓM 方向から ΓK 方向に向けて単調に増大する傾向を示している。これらの結果から、 $T_{c1} = 88\text{ K}$ における磁気転移は2次元的なフェルミ面のネスティングに起源を持ち、また、磁気転移に伴うバンドの混成によるエネルギーギャップ形成によって $T_{c2} = 53\text{ K}$ の金属-絶縁体転移が発現すると結論した。(第4章)

2.4. 高ドーピング領域における異常物性

高ドーピング領域の室温における高い熱電能や比熱等に現れる物性異常や磁気転移の起源を明らかにする目的で、高分解能ARPES測定を行い Na_xCoO_2 の電子状態のドーピング量依存性を3次元的に決定した。低ドーピング領域では2次元円筒型のトポロジーを示すフェルミ面は、ドーピング量の増大に伴って強い k_z 依存性を示すようになり、 $x = 0.75$ を超える高ドーピング試料においては Γ 点を中心とした3次元的に閉じたフェルミ面が出現し、さらに $x = 0.85$ 程度までドーピングを増大させると、これらのフェルミ面が結合し、A点中心の閉じ

た一つの 3 次元的なフェルミ面を形成する事を見出した。このようなフェルミ面の変化は、ゾーン中心に極小構造を有する a_{1g} ホールバンドのリジッドシフトにより説明できると結論した。この結果から、新たなフェルミ面の出現が電子比熱係数の増大に、 a_{1g} バンドの特殊な形状が高ドープ領域における熱電能の上昇に、フェルミ面のトポロジーの変化が磁気転移の出現に各々対応すると考察した。(第 5 章)

2.5. 水和 Na_xCoO_2 超伝導体の超伝導発現機構

水和試料における超伝導機構の解明を目的として、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ の高分解能 ARPES を行い、非水和 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ との電子構造の比較を行った。非水和試料と同様に、 $\Gamma(\text{A})$ 点中心の a_{1g} ホール面のみが存在しており、 $\text{K}(\text{H})$ 点近傍の小さな e_g' ホール面は欠如している事を見出した。この結果は、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 超伝導が、 a_{1g} ホール面のみで起こる単一バンド超伝導である事を示唆しており、理論モデルと他の実験の比較から、超伝導対称性は s 波もしくは d 波である可能性が高いと結論した。また、非水和試料に比べて水和試料のホール面の大きさは縮小しており、化学的分析の結果との比較から、このフェルミ面の縮小は水分子中の H_3O^+ イオンによる CoO_2 面への電子の供給によるものと結論した。(第 6 章)

3. 本研究の総括

本研究では、 Na_xCoO_2 及び $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ の角度分解光電子分光を行い、 CoO_2 面の微細電子状態と、そのドープ量依存性・水和依存性を明らかにし、多彩な電子物性がフェルミ準位近傍の微細電子構造に関係している事を見出した。この結果から、金属-絶縁体転移・熱電能・電子比熱係数・磁気転移は、単一 CoO_2 面の a_{1g} バンドの特殊な形状に加え、 CoO_2 面同士の相互作用による電子状態の次元性の変化によって誘起されると結論した。(第 7 章)

論文審査の結果の要旨

層状コバルト酸化物は、金属－絶縁体転移、磁気転移、高熱電能など多彩な物性に加えて、その水和物が超伝導を発現するなど、近年注目を集めている物質である。また、銅酸化物高温超伝導体と類似の構造を有しているため、高温超伝導機構解明の参考物質として重要な位置を占めている。本論文は、このようなコバルト酸化物 $M_x\text{CoO}_2$ (M : Na, K, Rb) の特異物性の発現機構の解明を目指して、高分解能角度分解光電子分光(ARPES) 測定用の低温多軸試料回転装置の開発を行い、フェルミ面近傍の微細電子構造を明らかにし、異常物性との関係を議論した。

その結果、 $M_x\text{CoO}_2$ (M : Na, K, Rb)の高分解能ARPESを行い、これらの物質に共通した CoO_2 面の基本的な電子状態を決定し、バンド計算から期待される a_{1g} バンドによるフェルミ面を観測した。一方、 e_g' ホール面はすべての物質において欠如していることを見出した。次に、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ で起こる金属－絶縁体転移における電子構造変化とその原因の解明のためにフェルミ面近傍の電子状態を決定した。その結果、絶縁体相においてフェルミ面形状の大きな変調と波数に依存するエネルギーギャップを見出した。エネルギーギャップのサイズと残存フェルミ面の形状とから金属－絶縁体転移の起源には低温で発達する磁気秩序が関与している可能性が高いことを示唆した。また、アルカリ金属のドーピング量を変えた Na_xCoO_2 の高分解能ARPESを行なって、低ドーピング領域で2次元円筒型トポロジを示すフェルミ面は、ドーピング量の増大に伴って3次元的に閉じたフェルミ面に変り、さらに高濃度ではこれらのフェルミ面が結合して一つの3次元のフェルミ面を形成することを明らかにし、異常物性との関係を論じた。最後に、 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ の電子状態を測定し、この物質の超伝導は a_{1g} ホール面でのみ起こる単一バンド超伝導であること、超伝導対称性はs波もしくはd波である可能性が高いこと、水和試料では水分子からの電子の供給によってフェルミ面の大きさが縮小していることを明らかにした。

本論文の成果は層状コバルト酸化物における異常物性の理解に重要な知見を与える結果であり高く評価できる。これらの研究成果は、著者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有することを示している。したがって、荒金俊行提出の博士論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。