

# 論文審査の結果の要旨

氏名 八木 創

本論文は8章からなる。第1章はイントロダクションであり、高温超伝導体とくに $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO) に関する説明がなされた後、本論文の主たる研究手段である角度分解光電子分光 (ARPES) による高温超伝導体の電子状態の研究について解説されている。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$  (Bi2212) などと比較するとYBCOはフェルミ準位近傍スペクトルに対する表面状態の寄与が大きいため、研究はごく限られていた。本論文では、表面状態の寄与を抑制する実験条件を探索し、希薄ドーブから低ドーブ領域のYBCOに関してARPESにより電子状態のバンド分散を測定した。また、キャリアドーブによる電子構造の変化を探るために、YBCOと $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  (Na-CCOC) について、内殻準位のX線光電子分光 (XPS) を用いた化学ポテンシャルシフトの測定を行った。

第2章ではYBCOの結晶構造、キャリアドーブ量と温度に関する相図、電子構造、輸送特性などの基本的な物性について記述された後、低ドーブ領域の高温超伝導体で観測される「擬ギャップ」の解説がなされている。NMRによって、低ドーブのYBCOでは $T_c$ よりも高い温度で「スピンギャップ」が出現することが指摘された。また、低ドーブのBi2212では $T_c$ 以上でも $(\pi, 0)$ 方向に超伝導ギャップが残存する「常伝導状態ギャップ」が発見された。

第3章では光電子分光法とくに ARPES に関して、その測定原理とデータ解析の手法について記述されている。

第4章では希薄ドーブから低ドーブ領域 ( $y=6.28, 6.35, 6.45, 6.60$ ) のYBCOのバンド分散とフェルミ面に関するARPESの測定結果が記述されている。双晶をもたない単結晶は電力中央研究所安藤グループにより育成された。またARPES実験はAdvanced Light SourceおよびPhoton Factoryで行われた。55~65 eVの入射光エネルギーを用いることで表面状態の強度を抑制し、フェルミ準位近傍のスペクトル強度マップを完成させた。S点を中心としたホールのフェルミ面のほかに  $\Gamma$ 点を中心とする電子的フェルミ面が観測され、2つの $\text{CuO}_2$ 面間の飛び移りによるbilayer-splittingが存在することが明らかとなった。これはBi2212の観測結果と類似しており、bilayer-splittingが多層 $\text{CuO}_2$ 系高温超伝導体に普遍的であることを強く示唆している。

第5章では希薄ドーブ領域における YBCO の高温での金属的振る舞いを、ARPES から明らかにしようとしている。希薄ドーブ LSCO では、ブリルアン

域の対角方向にフェルミ準位を横切る準粒子の分散が観測され、金属的電気伝導の起源と考えられている。一方、ノード方向の $(\pi, 0)$ では擬ギャップが開いているため、フェルミ面はアーク状となる。希薄ドープ領域のYBCOでも、 $y = 6.30, 6.35, 6.40$ において同様の準粒子分散が観測された。さらにARPESから見積もった電気抵抗率を実験値と比較したところ、 $y = 6.30$ ではキャリア濃度  $n$  がホール濃度  $\delta$  に等しくなったが、ホール濃度が増すと  $n = 1 - \delta$  となることがわかった。これはフェルミ面がアーク状から $(\pi, \pi)$ 中心の閉じた状態に移行していることを示している。

第6章ではキャリアドープによるYBCOの化学ポテンシャルのシフトを、Mg  $K_{\alpha}$ 線 (1253.6 eV) を用いたXPSによる内殻準位の測定から見積もった。内殻準位のシフトは $\Delta E = -\Delta\mu + K\Delta Q + \Delta V_M + \Delta E_R$ と表せる。ここで $\Delta\mu$ は化学ポテンシャルの変化、 $\Delta Q$ は価電子数の変化、 $\Delta V_M$ はMadelungポテンシャルの変化、 $\Delta E_R$ は原子外緩和エネルギーの変化である。ホール濃度とともにO 1s、Y 3dの内殻準位とは逆方向にCu 2pの内殻準位がシフトしたが、これはCuの価数変化、すなわち $K\Delta Q$ の変化によるものである。 $\Delta V_M$ は陽イオンと陰イオンでは逆向きに寄与し、 $\Delta E_R$ はO 1sとY 3dでは異なる値をもつはずであるが、O 1sとY 3dの内殻準位のシフトが同方向で同程度であることから $\Delta V_M$ と $\Delta E_R$ も無視できるはずである。以上から、化学ポテンシャルシフト $\Delta\mu$ はO 1sとY 3dの内殻準位のシフトから求められることが分かった。

第7章では第6章で用いた手法をNa-CCOCについて適用した。Na-CCOCにおいても同様にキャリアドープによる化学ポテンシャルシフトを見積もれることが分かった。本論文で得られたYBCOとNa-CCOCに関する結果を、これまでに分かっていたLSCOとBi2212の結果と比較したところ、YBCOのシフトが一番大きく、Na-CCOC、Bi2212の順でシフトが小さくなり、LSCOはそれらよりもはるかにシフトが小さいことが分かった。化学ポテンシャルシフトの物質間の違いは、 $t-t'-t''-J$ モデルにたつと第2隣接ホッピング項 $|t|$ の差、およびストライプ型電荷秩序の種類の違いで理解できることが分かった。

本論文の研究は、高温超伝導体の代表物質である $YBa_2Cu_3O_y$ について系統的なARPESを行い、希薄ドープから低ドープ領域のバンド分散を世界ではじめて確立するとともに、bilayer splittingやアーク状のフェルミ面の存在を明らかにし、高温超伝導体物性の普遍性に関して新しい知見を得た。また、XPSから見積もった化学ポテンシャルシフトのキャリアドープ依存性の違いが、 $CuO_2$ 面の状態によって分類できることを提言した。本論文の第4章、第5章の一部、第6章、第7章は論文目録に示された多くの国内外の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって研究を遂行したもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。