

## 論文の内容の要旨

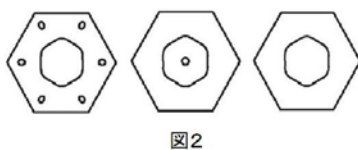
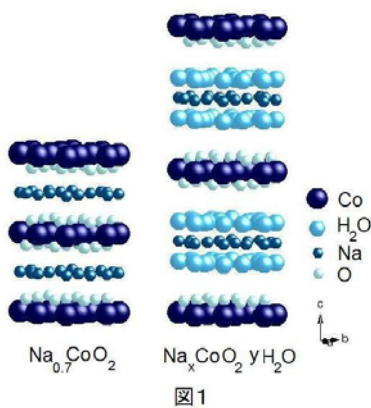
### 論文題目

光電子分光によるコバルト酸化物超伝導体  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の電子状態の研究

氏名 下志万 貴博

## 第一章 序論

コバルト酸化物超伝導体  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は銅酸化物超伝導体に続く 3d 遷移金属酸化物系における超伝導体として注目されている。両者は二次元結晶構造や強い電子相関、スピン  $s=1/2$  という共通点を持つ一方で、伝導層の構造が異なり、銅酸化物超伝導体は正方格子、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は三角格子を組む。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は非従来型超伝導体である可能性があり、実験と理論の両面から精力的な研究が進められている。また、本物質系の際立った性質として水和による超伝導性の発現が挙げられる。水分子は  $\text{CoO}_2$  層と  $\text{Na}^+$  層との間にインターカレートされ、 $c$  軸長を二倍程度拡大させる。図 1 に結晶構造の模式図を示す。水分子の果たす役割として、電子構造の二次元化、 $\text{Na}^+$  が生ずる電場の遮蔽効果、伝導層の圧縮による電子状態の変化などが議論されている。無水系  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  に対する局所密度近似(LDA)を用いたバンド計算によると、二つの異なる  $\text{Co}3d$  軌道( $a_{1g}$ ,  $e_g$ )がフェルミ面形成に寄与するとされている。更に、水和による伝導層の圧縮が加わると両バンドの上下関係が微妙に変化する。その結果、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  については異なる 3 種類のフェルミ面形状が理論的に予想され (図 2)、各々について



異なる超伝導機構が考察されている。フェルミ面形状の実験的な特定は、本超伝導体の超伝導機構を理解する上で不可欠である。本研究の目的は  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  に対して光電子分光を行い、フェルミ面形状の特定及び超伝導ギャップ観測を含めたフェルミ準位近傍の電子状態を解明することである。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は結晶中に水分子を含んでいるため超高真空中における取り扱いには特別な注意が必要である。この実験的制約から、過去に  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  に対する光電子分光実験の報告例はない。本研究では、試料を常に 250K 以下に保つことにより、超高真空中においても水の離脱無しに光電子分光実験を行う手法を見出した。

## 第二章 実験条件

本研究では、対象とするエネルギースケールや温度領域に応じて3種類の光電子分光装置を用いた。使用する光源は、ヘリウム放電管( $h\nu=21.2\text{eV}, 40.8\text{eV}$ )及び真空紫外レーザー( $h\nu=6.994\text{eV}$ )である。また、“更なる高エネルギー分解能化及び低温化を目指した新型レーザー光電子分光装置”の開発及び建設を行った。新しく設計した溜置き式縦型クライオスタット、改良型電子アナライザー、光学系におけるエタロン素子等を導入し、エネルギー分解能  $150\mu\text{eV}$ 、最低冷却温度  $1.8\text{K}$  を達成した。これまでの光電子分光では到達し得なかった高分解能・低温領域における、非従来型超伝導体の超伝導状態の研究が可能となった。第三章、第四章の角度分解光電子分光測定には単結晶試料、第五章の角度積分光電子分光には多結晶試料を用いた。

## 第三章 $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ のフェルミ準位近傍の電子状態

ヘリウム放電管を光源とした角度分解光電子分光測定を行い、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$  のフェルミ面及びフェルミ準位近傍の電子状態の観測を試みた。その結果、 $e_g'$ バンドはフェルミ準位に達しておらず、単一の  $a_{1g}$  フェルミ面のみを観測した (図3)。単一の  $a_{1g}$  フェルミ面の存在を仮定したモデルとしては(図2右)、RVB理論による  $d+id$  wave、Suhl-Kondo 機構による  $s$ -wave、電荷揺らぎや反強磁性揺らぎによるスピントリプレット状態等が議論されている。無水系  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  と  $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$  の電子状態を比較すると、 $a_{1g}$  フェルミ面形状は類似する一方で、水和により  $e_g'$ バンドがフェルミ準位に近づ

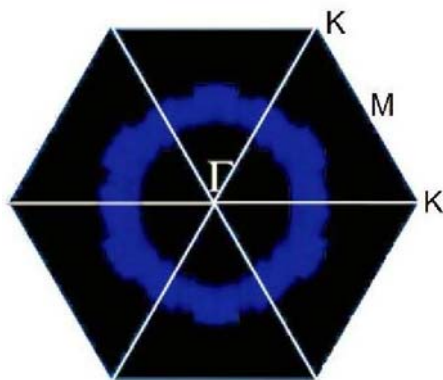


図3

く傾向が明らかとなった。水和による  $\text{CoO}_2$  伝導層の圧縮が  $e_g'$ バンドを押し上げる効果が理論的に示されている。このような水和による電子状態の変化が超伝導発現に寄与している可能性がある。矢田らは、 $e_g'$ バンドの頂点とフェルミ準位とのエネルギー差が光学フォノンエネルギー  $\omega_{\text{ph}}$  より小さい場合には、光学フォノンとの相互作用により生ずるクーパー対のバンド間遷移( $a_{1g}-e_g'$ )による  $s$ -波の超伝導状態の安定性を議論している。

## 第四章 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 及び $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ の準粒子分散の詳細な比較

真空紫外レーザーを光源とした角度分解光電子分光測定を行い、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  及び  $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$  の  $a_{1g}$  バンドにおける準粒子分散の詳細な比較を行った。 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  については  $\Gamma$ - $K$  方向においてエネルギー幅  $17\text{meV}$  のバンドの分裂を観測した。フェルミ

ディラック関数で割り、バンド分散を強調した光電子スペクトルを図4に示す。これはLDAバンド計算から予想されるインターレイヤーカップリングに起因すると考えられ、エネルギー分裂幅は面間方向の移動積分の大きさに比例する。無水系  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は Na量  $x$  の増加に伴い  $c$  軸長が縮小する傾向があり、伝導面間の相関が強まることが予想される。 $x=0.8$  に対する過去の報告では、およそ  $100\text{meV}$  のエネルギー分裂幅が観測されており、 $x=0.7$  より三次元性の強い電子構造を示している。層状物質における電子構造の三次元性と、 $x=0.75-0.9$  におけるSDW相や高い熱電能との関連が議論されている。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  の準粒子分散において(図5a,b)、低温領域の急激な準粒子ピーク成長を観測した(図5c,d)。通常の金属には見られないこのような振る舞いを示す物質として、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_y$ 、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  が挙げられる。これらの物質は、面内抵抗は高温まで金属的であるが、面間抵抗が温度  $T_m \sim 100-200\text{K}$  付近にピークを持ち、系の伝導が二次元( $T_m < T$ )から三次元( $T < T_m$ )に移り変わる振る舞いを示す。 $T_m$  以下において急激な準粒子ピークの成長が見られることから、準粒子のコヒーレンスと面間方向のコヒーレントな伝導とが対応しているという解釈がある。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は  $T_m \sim 230\text{K}$ 、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  は  $T_m \sim 190\text{K}$  を示すことから、本研究で  $150\text{K}$  においても観測されている準粒子ピークは、伝導の次元クロスオーバーを反映している可能性がある。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  における準粒子ピーク幅(準粒子寿命の逆数に比例)の温度依存性は、フェルミ流体に対する振る舞いと異なり、前者は約  $60\text{K}$  以下、後者は約  $100\text{K}$  以下において温度に比例して減少する(図5e)。また、その温度依存性は両物質の面内抵抗とほぼ対応している。角度分解光電子分光から得られた物理量と電気抵抗を比較するため、ドルーデモデルを仮定する。本研究から得られた  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  に対する有効質量、電荷量、準粒子寿命から、抵抗比  $\rho(T_c)_{\text{SC}}/\rho(T_c)_{07}=0.2$  が算出される。電気抵抗測定からは  $\rho(T_c)_{\text{SC}}/\rho(T_c)_{07}=4$  が得られる。 $\rho(T_c)_{\text{SC}}$  と  $\rho(T_c)_{07}$  の大小関係そのものが異なる要因として、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  のバンド分裂による準粒子寿命の過小評価、水和による試料表面における抵抗値の増大が考えられる。

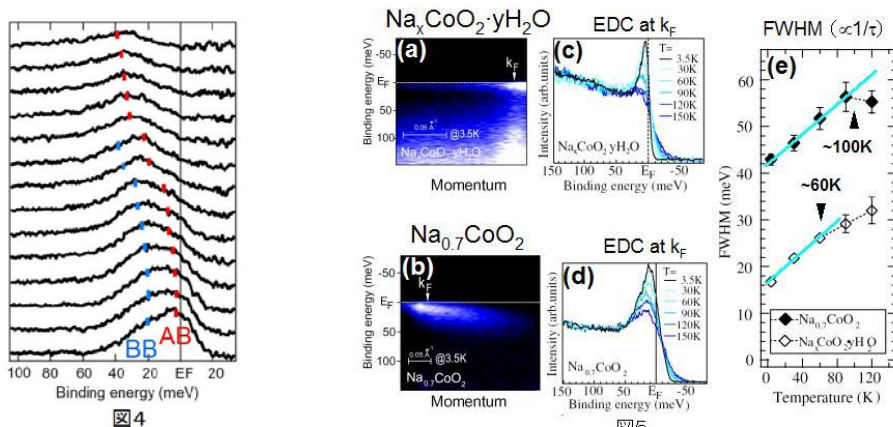


図4

図5

## 第五章 超伝導ギャップ観測

最後に新型レーザー光電子分光装置を用いて  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の超伝導ギャップ観測を行った。超伝導転移温度  $T_c=4.7\text{K}$  の多結晶試料を用いて、明瞭な超伝導ギャップの観測に成功した(図 6)。様々な対称性の超伝導ギャップ関数を仮定し、結合の強さを示す  $2\Delta(0\text{K})/k_B T_c$  値を数値解析から見積もると、等方的 s-波の場合 4.8、ラインノードを有する d-波では 7.2 を示す。多結晶試料に起因する不十分なエネルギー分解能のために、超

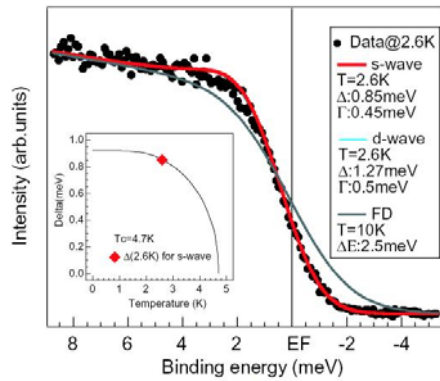


図6

伝導対称性の決定には至らなかったが、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  が強結合超伝導体であることが明らかとなった。過去の比熱測定からはラインノード及び  $2\Delta(0\text{K})/k_B T_c=5.0$  が示唆され、強結合超伝導体という本研究の結果を支持している。今後の課題は、単結晶試料を用いた波数分解を行うことにより、超伝導対称性を直接決定することである。

## 第六章 結論

本研究で得られた主な結果を以下に示す。

- $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  のフェルミ準位近傍の電子状態を明らかにした。フェルミ面は単一の  $a_{1g}$  バンドのみから形成され、 $e_g'$  バンドはフェルミ準位に達していない。無水系と比較すると、 $e_g'$  バンドはフェルミ準位に近づいており、水和の効果と考えられる。
- $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  において三次元的電子構造を示唆するバンド分裂を観測した。
- $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  の準粒子分散において、低温領域の急激な準粒子ピーク成長を観測した。伝導の次元クロスオーバーを反映している可能性がある。また、準粒子ピーク幅の温度依存性は、各々の面内抵抗とほぼ対応し、前者は約 60K 以下、後者は約 100K 以下において温度に比例して減少する。
- $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  の超伝導ギャップを観測し、強結合超伝導体であることを明らかにした。