

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 下志万 貴博

本論文は8章からなり、第1章は序論、第2章は $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の基本物性、第3章は実験方法、第4章は新型レーザー光電子分光装置の建設、第5章は $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ フェルミ面の観測、第6章は準粒子観測、第7章は超伝導ギャップ観測、第8章はまとめである。

コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ は銅酸化物高温超伝導体と比べ、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、銅酸化物高温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。三角格子上の反強磁性スピン相関は強いフラストレーションを生むことから、超伝導性の発現に興味を持たれ、注目されてきている。現在までに実験と理論の両面から精力的な研究が進められており、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ では非従来型の超伝導機構が実現している可能性が高いことが指摘されている。また、本物質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 CoO_2 層と Na^+ 層との間にインターカレートされ、電子構造の二次元化、 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 Na_xCoO_2 に対する局所密度近似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、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に対しては異なる3種類のフェルミ面形状が理論的に予想され、各々について異なる超伝導機構が考察されている。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の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。

また、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ とその母物質 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ では常伝導状態の振る舞いが大きく異なることが知られている。 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ は 1 K 以下でフェルミ流体として振舞うが、強い電子相関や局在した磁気モーメントの存在を反映し、面内抵抗は 100 K 以下で温度に比例して減少する。一方で $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の常伝導状態は無水系 $x < 0.6$ と近く、ほぼフェルミ流体として振舞うことが磁化率や比熱から推測されている。しかし無水系 $x < 0.6$ には見られない低温における磁気揺らぎの発達は、超伝導機構との関連もあり注目を集めている。このような系のキャリア特性はフェルミ準位近傍の準粒子に支配される。角度分解光電子分光法を用いて準粒子を直接観測し $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の常伝導状態を詳細に調べることにより、本物質の超伝導機構や水の役割についての知見が得られると考えられる。

このような現状から $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に対する光電子分光によるフェルミ準位近傍の電子状態の解明が求められている。しかし過去に $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に対する光電子分光実験の報告例は無い。その要因として、結晶中の水分子が大気中においても容易に離脱することが挙げられる。本研究では試行錯誤の末、超高真空中においても水の離脱無しに清浄表面を作成する方法を見だし、角度分解光電子分光実験を初めて可能にした。

本論文の第5章では、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に対するフェルミ面観測を行い、ほぼ二次元的なフェ

ルミ面形状が得られている。そのフェルミ面は単一の a_{1g} バンドのみから形成され、Co の形式価数 s は $s = + 3.56 (\pm 0.05)$ にあたることが明らかとなった。これは桜井らの超伝導相① ($s \sim + 3.50$) に相当すると考えられ、理論モデルとしては単一の a_{1g} バンドを仮定したものが支持される。また、フェルミ準位近傍では $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の e_g' バンドはフェルミ面を形成せず、フェルミ準位以下 30meV 付近に頂点を持つことが明らかとなった。無水系と比較すると水和により e_g' バンドがフェルミ準位に近づく傾向があり、水和による伝導層の厚みの減少を示すものと考えられる。水和による e_g' バンドの上昇が超伝導性に寄与しているとする、Yada らの Cooper 対のバンド間遷移 ($a_{1g}-e_g'$) による s 波超伝導状態が実現している可能性を指摘した。

第6章は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ においては a_{1g} バンドによる準粒子分散と高結合エネルギー側に a_{1g} バンドの非コヒーレント成分又は e_g' バンドと考えられる強度を観測している。 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の準粒子分散に対しては inter-layer coupling によるバンド分裂を観測した。エネルギースケールは Γ -K 方向で 17 meV、 Γ -M 方向で 0 meV である。 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ は有限な面間移動積分を示すことから、三次元的なフェルミ面形状が示唆されている。

一方、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の準粒子ピークに、低温で急激に成長する温度依存性が観測された。このような特異な温度依存性の起源について3つの解釈ができる。一つは、伝導性の次元クロスオーバーが考えられ、 $T_m \sim 200$ K 以下におけるコヒーレントな c 軸伝導を反映した面内準粒子のコヒーレンスの増大を観測したと解釈することもできるが、 T_m の試料組成依存性と一致していない。また、van Hove 特異点の可能性もあるが、実験結果と矛盾する。実験を説明する可能性が高いのは動的平均場理論により説明される電子相関の寄与である。強い電子相関を反映した薄い準粒子バンド ($\sim 100\text{meV}$) によって実効的なフェルミ縮退温度が $T_F^* \sim 300$ K 程に低下し、 $T < T_F^*$ においてのみ準粒子描像が成り立つことが考えられる。

一方、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 及び $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の準粒子ピーク幅 (準粒子寿命の逆数に比例) の温度依存性を調べた結果、低温側で温度に比例する振る舞いが見られた。これらは面内電気抵抗における $\rho \propto T$ の関係や磁気揺らぎの発達の温度依存性とよく対応していることが判明した。

第7章は、新型レーザー光電子分光装置を建設し、エネルギー分解能 150 μeV 及び冷却能力 1.8 K を達成した。この実験装置の分解能や冷却能力は世界でも最高の性能を有しており、実験装置の開発においても下志万氏の功績は大きい。

本装置を用いた角度積分光電子分光により $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導ギャップを観測した。Dynes 関数を用いたフィッティング解析の結果、超伝導対称性は決定できなかったが、 $2\Delta/k_B T_c = 4.8$ (s 波)、7.2 (d 波) が得られ、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ は強結合超伝導体であることが明らかとなった。

以上、本論文の内容は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のフェルミ面近傍の電子状態を明らかにし、超伝導の機構について、様々な新しい成果を得ている。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。