

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	宮下 剛夫
学位授与の要件	学位規則第4条第①・②項該当		
論文題目			
<p>Low-Energy Electronic States in the Vicinity of Mott Insulating Phase of Ruthenates and Cuprates</p> <p>(ルテニウム酸化物および銅酸化物のモット絶縁相近傍の低エネルギー電子状態)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	木村 昭夫	
審査委員	教 授	黒岩 芳弘	
審査委員	教 授	島田 賢也 (放射光科学研究センター)	
審査委員	教 授	井野 明洋 (久留米工業大学)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>物質の電氣的、熱的な性質は、物質中の電子のバンド構造によって支配されている。電子間のクーロン相互作用を平均場で近似し、周期場中を電子が独立に運動するという描像に基づいたバンド理論によれば、占有電子軌道と非占有電子軌道の間にエネルギーギャップが存在する場合は絶縁体 (半導体)、エネルギーギャップが存在しない場合は金属もしくは半金属になるとされる。このバンド理論では、結晶の一周期 (単位格子) あたりの電子数が奇数の場合に金属になると理解される。しかしながら、電子が原子間を飛び移ることで利得を得る運動エネルギーよりも、飛び移りにより同一原子位置に電子が2個存在するために生じるクーロンエネルギーの損失が大きい場合、単位格子あたりの電子数が奇数であっても絶縁体となる。これはモット絶縁体と呼ばれ、金属絶縁体転移や超伝導など、様々な興味深い物性現象を示す。また、モット絶縁体が示す物理現象は、バンド理論を用いた説明では不十分であり、固体物理学の中でも難題の一つとなっている。モット絶縁体の一つである Ca_2RuO_4 は、比較的弱い電場印加により金属絶縁体転移を起こすことが知られ大きな注目を浴びてきた。申請者は、この金属絶縁体転移の機構を電子状態の立場から理解することができれば、モット絶縁体の理解が深まり、それを用いたスイッチング素子などへの応用が展開できると考え研究に着手した。</p> <p>角度分解光電子分光 (ARPES) は、固体のバンド構造を直接可視化する有力な実験手法の一つである。金属と絶縁体の違いは、フェルミ準位を横切るバンドが存在するか否かであるため、フェルミ準位近傍のバンド構造を詳細に調べることにより、金属絶縁体転移のメカニズムにアプローチできるはずである。申請者は、波数空間内のフェルミ面の形状を実験的に明らかにすることで、金属絶縁体に関わるバンドを構成する電子軌道の対称性を同定できると考えた。これまで、ARPES を用いて結晶中の 10% 程度の Ca 原子を Sr 原子に置換した物質の金属相におけるフェルミ面の観測が先行研究として複数行われていたが、フェルミ面の形状がそれぞれ異なっており、統一的理解が得られていなかった。その有力な原因として、試料の酸素量の違いがあげられる。例えば典型的なモット絶縁体として知られる VO_2 では過剰酸素導入により金属絶縁体転移の転移点に変化し、酸素欠損があると転移</p>			

が起こらなくなる。Ca₂RuO₄においても同様に酸素量によって金属絶縁体転移の振る舞いを変えることができると期待される。

そこで申請者は、金属絶縁体転移を引き起こすフェルミ準位近傍のバンド構造を明らかにするため、過剰酸素を導入した試料について、比較的バルク敏感性の高い軟 X 線 ARPES を行った。比較のために、化学量論組成の試料についても測定した。その結果、化学量論組成の試料とは対照的に、過剰酸素試料においてフェルミ準位に有限な状態密度が観測された。またフェルミ面マッピングにより、二種類の大きさの異なる正方形のフェルミ面をはじめて観測した。この結果を、強束縛近似に基づいたバンド理論で解析することにより、金属絶縁体転移が、2つの特定の対称性をもつ d 軌道のバンドでのみ選択的に起こることが明らかとなった。この結果は Ca₂RuO₄における電場誘起の金属絶縁体転移の理解において重要な知見を与えると考えられる。

学位請求論文の後半は、銅酸化物超伝導体の電子構造の研究について記載されている。銅酸化物超伝導体は転移温度が従来の金属系の超伝導体に比べて高く、その発見から 35 年を経た今でも精力的に研究が行われている。一方、その超伝導発現機構については複数の提案があり、いまだ統一見解は得られていないのが現状である。申請者は、銅酸化物超伝導体の銅原子の一部を磁性元素であるコバルト(Co)に置き換えると、転移温度が低下する点に着目し、その転移温度低下の原因を電子状態の立場から調べることにより超伝導発現機構の解明にアプローチできると考えた。超伝導は、電子対がボーズ凝縮することにより生じるが、高温超伝導体の場合、電子対を形成する機構がわかっていない。そこで、申請者は、いくつかの異なる Co 置換量の試料 Bi₂Sr₂Ca(Cu_{1-x}Co_x)₂O_{8+δ}について放射光 ARPES 実験を行った。その結果、エネルギーギャップの大きさはほとんど Co 置換量に依存せず、ギャップの内側に残留したスペクトル強度が Co 置換量により増大することを見出した。これは、超伝導状態において電子対の一部が Co 原子の存在により崩壊していることを示唆する。このことから、Co 置換は電子対の引力には影響せず、Co 置換により電子対密度が減少することで、超伝導転移温度が下がると説明した。

本学位申請論文の研究成果は、モット絶縁体における金属絶縁体転移機構や銅酸化物超伝導体の超伝導発現機構の解明に重要な知見を与えた点で高く評価される。また、本研究は指導教員を含む複数の研究者との共同研究によるものであるが、研究の全過程において申請者の主体的・中心的な寄与が認められる。

以上のことより、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Emergence of low-energy electronic states in oxygen-controlled Mott insulator $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$:
Takeo Miyashita, Hideaki Iwasawa, Tomoki Yoshikawa, Shusuke Ozawa, Hironoshin Oda, Takayuki Muro, Hiroki Ogura, Tatsuhiro Sakami, Fumihiko Nakamura, and Akihiro Ino
Solid State Communications **326**, 114180 (2021)

参考論文

- (1) Topologically Nontrivial Phase-Change Compound GeSb_2Te_4 :
Munisa Nurmamat, Kazuaki Okamoto, Siyuan Zhu, Tatiana V. Menshchikova, Igor P. Rusinov, Vladislav O. Korostelev, Koji Miyamoto, Taichi Okuda, Takeo Miyashita, Xiaoxiao Wang, Yukiaki Ishida, Kazuki Sumida, Eike F. Schwier, Mao Ye, Ziya S. Aliev, Mahammad B. Babanly, Imamaddin R. Amiraslanov, Evgueni V. Chulkov, Konstantin A. Kokh, Oleg E. Tereshchenko, Kenya Shimada, Shik Shin, and Akio Kimura
ACS Nano **14**, 9059 (2020)
- (2) Accurate and efficient data acquisition methods for high-resolution angle-resolved photoemission microscopy:
Hideaki Iwasawa, Hitoshi Takita, Kazuki Goto, Wumiti Mansuer, Takeo Miyashita, Eike F. Schwier, Akihiro Ino, Kenya Shimada, and Yoshihiro Aiura
Scientific Reports **8**, 17431 (2018)