

# 学位論文要旨

## Low-Energy Electronic States in the Vicinity of Mott Insulating Phase of Ruthenates and Cuprates

(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)

氏 名 宮下剛夫

物質で発現する様々な物性の制御をし、生活を豊かにしたいという人々の動機に後押しされ、物質科学は発展を遂げてきた。このような背景から、モット絶縁体が注目されている。モット絶縁体では、伝導するのに十分な数の電子を有してはいるものの、それらがお互いにクーロン力によって反発しあい、身動きが取れなくなることで、絶縁状態が実現している。通常バンド絶縁体とは異なり、電子そのものは存在するので、何らかの刺激を外部から加えることで絶縁状態を破る事ができる。よって、モット絶縁相の近傍では、金属-絶縁体転移や、高温超伝導などの興味深い物性が出現することが知られ、それらの発現機構の解明に関心が持たれている。

本研究では、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  における金属-絶縁体転移と、銅酸化物  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$  における高温超伝導の発現機構解明の手がかりを得るために、電子構造の研究を行った。

モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  における絶縁体-金属転移は、様々な外部刺激で敏感に発現する。特に、電場印加による金属-絶縁体転移は、応用と相性がよく、この物質が注目を浴びるきっかけの一つとなった。しかし、実際にデバイスとして応用するためには、金属-絶縁体転移の発現を確実に制御する必要がある。そのため、この金属-絶縁体転移の発現機構の解明が不可欠である。物質が金属であるか絶縁体であるかは、フェルミ準位の電子の状態密度によって決定される。またフェルミ準位における電子がどの軌道に属するのかわかるためには、その波数分布であるフェルミ面の形状の決定が不可欠である。よって、これまで、絶縁相近傍の金属相における  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  が持つフェルミ面の直接観測を試みる実験がなされてきた。ところが、Ca を 10%Sr に置換することで出現するフェルミ面の直接観測を行った3つの論文で、それぞれが報告するフェルミ面の形状が異なるため、決定には至っていない。この相違を説明する一つの可能性として、酸素量の違いが挙げられる。金属-絶縁体は、一般に酸素の影響を受けやすいと考えられている。また、遷移酸化物を用いたデバイスにおいて、電気抵抗の切り替えを担うスイッチング現象の振る舞いは、金属との界面に生じる酸素欠損や過剰酸素が左右するとされている。このような事情から、酸素量が電子構造に与える効果を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  における金属-絶縁体転移を担う電子を特定することを目的とし、過剰酸素の導入により出現したフェルミ面とバンド分散を直接観測するため、軟 X 線角度分解光電子分光を行った。まず、過剰酸素の導入により、電子ボルト規模のスペクトル重みの移動を伴ってモット・ギャップが閉じることが、化学量論的組成  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  と過

剰酸素  $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$  のエネルギー分布曲線の比較によりわかった。次に、波数空間マッピングにより、2種類の四角い形をしたフェルミ面が観測された。それぞれ、正方晶系ブリルアン・ゾーンの四隅、および中央の周りに位置する。前者は、ホール的ふるまいを示す  $\alpha$  バンド、後者は電子的ふるまいを示す  $\beta$  バンドから成る。 $\alpha$  バンドと  $\beta$  バンドの電子占有数は、それぞれ、 $n_\alpha = 1.6$ ,  $n_\beta = 0.6$  と評価された。この結果より、絶縁体-金属転移が、 $d_{xz}$  バンドと  $d_{yz}$  バンドでのみ選択的に起こっていて、 $d_{xy}$  バンドではまだ起こっていない、ということが示された。この軌道選択性は、過剰酸素を含む  $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$  において、 $d_{xy}$  バンドのエネルギー準位が、元素置換した  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  のそれに比べて、深い位置にあることから理解できる。このように、我々は  $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$  のフェルミ面と他のルテニウム酸化物のフェルミ面との違いを明らかにし、過剰酸素の導入が  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  における金属-絶縁体の理解と制御において重要な役割を果たすことを示した。

一方で、銅酸化物における高温超伝導に関しては、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の金属-絶縁体転移に比べると、電子構造は比較的明らかにされている。銅酸化物高温超伝導体では、 $\text{CuO}_2$  面が超伝導の舞台とされており、特に  $\text{Cu } 3d$  軌道の電子が超伝導を担っているとされている。しかし、電子が対を組む際の引力機構は未だに議論の対象である。引力機構を明らかにするには、超伝導転移温度と、電子対の強さを表す超伝導ギャップの関係性を導く事が重要とされている。ところが、銅酸化物では、超伝導ギャップの大きさが波数に依存するため、問題となっている。転移温度と超伝導ギャップの関係性を導くためには、小さなギャップでも観測する事ができる高いエネルギー分解能と、 $\text{CuO}_2$  面に刺激を与えて、系統的に超伝導転移温度を変化させる手法を取ることが有力であると考えた。

そこで、本研究では、銅酸化物における超伝導転移温度と超伝導ギャップの関係を明らかにする手がかりを得るため、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{O}_{8+\delta}$  の高分解能角度分解光電子分光実験を行った。 $x = 0$  の時の物質にあたる  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  は代表的な銅酸化物で、この  $\text{Cu}$  を 1% および 4%、 $\text{Co}$  に置換すると、最適ドープの  $T_c$  が 91K から 60K および 55K と、 $\text{Co}$  置換量に対して直線的に低下する。よって、 $\text{Co}$  置換は転移温度を系統的に下げる手法として有効であると考え、転移温度と超伝導ギャップの関係性を導く上で有効であると考えた。各試料において、超伝導ギャップが小さくなるノード方向近傍で光電子スペクトルを測定し、準粒子ピークの位置から超伝導ギャップの大きさを見積もった。その結果、 $\text{Co}$  置換により  $T_c$  が最大 6 割に減少しても、各波数における超伝導ギャップの大きさには優位な変化が無いことがわかった。一方で、超伝導ギャップの内側に残留したスペクトルの強度は、 $\text{Co}$  置換の増加とともに強くなることがわかった。これは、電子対の一部が散乱されたことにより、フェルミ準位近傍へと励起されたことによると考えられる。これらの結果から、 $\text{Cu}$  から  $\text{Co}$  への置換が、電子対形成の引力には影響を与えず、電子対そのものの密度を減らすことで、超伝導転移温度を下げることを示唆された。

モット絶縁相近傍の電子状態を直接観測することにより、金属-絶縁体転移、および超伝導転移の発現機構を解明する手がかりを得る事ができた。同様に、他のモット絶縁体における絶縁相近傍の電子状態を調べ、互いに比較する事によって、モット絶縁体で発現する物理そのものの普遍性を導くことが出来るだろう。