

論文内容の要旨

博士論文題目 Atomic and Electronic Structures of Bi-Based High- T_c Superconductors
by Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy and
Electric Conductivity Measurement
(二次元光電子分光と電気伝導度測定による
Bi系高温超伝導体の原子・電子構造)

氏名 酒井 智香子

(論文内容の要旨)

1986年に Bednorz と Müller により高温超伝導体が発見され、その後、数多くの研究が行われてきたが、高温超伝導体がクーパー対を形成するメカニズムはまだ解明されていない。本論文は、超伝導発現に重要な役割を担うと考えられている CuO_2 面に着目し、高温超伝導体、特に、劈開により清浄表面が得られやすい Bi 系高温超伝導体の電子状態と原子構造について研究を行ったものである。また、高温超伝導体の表面や表面下の原子、電子レベルでの物性解析を行う手法はまだ開発途中である。そこで、二次元光電子分光装置を用いた、高温超伝導体の新しい表面評価技術の開発を目的として研究を行った。以下に具体的な研究成果を示す。

1) 無偏光 He I 光源二次元光電子分光法を用いて、Bi2212 のフェルミ準位近傍のバンド分散を初めて二次元的に一度に観測することに成功した。フェルミ準位において M 点付近に強い光電子ピークが現れ、このピークは結合エネルギーが増加するにつれ、第二ブリルアンゾーン(BZ)方向へのみ分散し、第一 BZ への分散は見られなかった。WIEN2K による計算より、フェルミ準位近傍の原子軌道は $d_{2,2}$ 原子軌道と決定し、この $d_{2,2}$ 原子軌道から、 f , p 終状態への光電子遷移行列要素を計算すると光電子ピークは第一 BZ よりも第二 BZ に強く現れることがわかった。これらの結果から、ARPES 等で測定を行う際、 $d_{2,2}$ 原子軌道の Γ 点付近のバンド分散は第二 BZ で観測すべきであると提案できた。

2) SPring-8 BL25SU にて、二次元表示型分析器 (DIANA) を用いて、鉛ドーピングにより変調構造が抑制された Bi2201 と、変調構造をもつ Bi2212 の Cu 3*p*, Sr 3*d*, Bi 4*f* の光電子放出強度角度分布の測定を行い、各原子から見た原子配列の立体写真を得た。立体写真から、Cu 3*p* パターンの中心のピークは Cu 原子から見た c 軸方向にある表面の Bi によるものであることがわかった。Bi2201 と Bi2212 の Cu LMM Auger 電子パターンを用いて、この中心のピークを解析したところ、Bi2212 はピークが b 軸に沿って広がっていることがわかった。変調構造が抑えられた Bi2201 にはこの異方性が見られなかったことから、表面の BiO 面の変調構造によるものであることがわかった。今回の実験で、Cu 原子から見た Bi 原子の位置のずれの観測に成功し、この手法は、表面での局所的な構造解析の新しい手法であることが証明できた。

3) SPring-8 BL25SU にて Bi2201 及び Bi2212 高温超伝導体の Cu LMM Auger 電子パターン及び Cu L 吸収端 X-ray absorption near-edge structure (XANES) を測定した。手法の特徴は、Auger 電子パターンと XANES 測定を組み合わせたところである。Auger 電子パターンの観測により、劈開により清浄表面が得

られた箇所と得られなかった箇所を見分け、清浄表面が得られなかった箇所では XANES スペクトルに出射角依存性が見られ、最表面では過剰酸素によるホール濃度が減少していることがわかった。Bi 系高温超伝導体の電子状態（伝導帯）の深さ方向の解析手法となることが証明できた。

4) ギアとウォームホイールを使用して試料ホルダーとレセプターの熱接触を良くし、試料を低温まで冷却して超高真空中で電気伝導度を測定することのできる「超高真空試料冷却電気伝導度測定機構」を開発した。真空内で劈開により高温超伝導体の清浄表面を得、その後大気に出すことなく、電気伝導度測定を行うことに成功した。

今後、これらの手法を用い、高温超伝導の物性研究が進展することが期待される。

(論文審査結果の要旨)

本論分は、二次元光電子分光と電気伝導度測定による Bi 高温超伝導体の原子・電子構造の研究をまとめたものである。具体的に研究成果を記す。

1) 無偏光 He I 光源二次元光電子分光法を用いて、Bi2212 のフェルミ準位近傍のバンド分散を初めて二次元的に一度に観測することに成功した。フェルミ準位において M 点付近に強い光電子ピークが現れ、このピークは結合エネルギーが増加するにつれ、第二ブリルアンゾーン(BZ) 方向へのみ分散し、第一 BZ への分散は見られなかった。WIEN2K による計算より、フェルミ準位近傍の原子軌道は $d_{x^2-y^2}$ 原子軌道と決定し、この $d_{x^2-y^2}$ 原子軌道から、 f , p 終状態への光電子遷移行列要素を計算すると光電子ピークは第一 BZ よりも第二 BZ に強く現れることがわかった。これらの結果から、ARPES 等で測定を行う際、 $d_{x^2-y^2}$ 原子軌道の Γ 点付近のバンド分散は第二 BZ で観測するべきであると提案できた。

2) SPring-8 BL25SU にて、二次元表示型分析器 (DIANA) を用いて、鉛ドーピングにより変調構造が抑制された Bi2201 と、変調構造をもつ Bi2212 の Cu 3*p*, Sr 3*d*, Bi 4*f* の光電子放出強度角度分布の測定を行い、各原子から見た原子配列の立体写真を得た。立体写真から、Cu 3*p* パターンの中心のピークは Cu 原子から見た c 軸方向にある表面の Bi によるものであることがわかった。Bi2201 と Bi2212 の Cu LMM Auger 電子パターンを用いて、この中心のピークを解析したところ、Bi2212 はピークが b 軸に沿って広がっていることがわかった。変調構造が抑えられた Bi2201 にはこの異方性が見られなかったことから、表面の BiO 面の変調構造によるものであることがわかった。今回の実験で、Cu 原子から見た Bi 原子の位置のずれの観測に成功し、この手法は、表面での局所的な構造解析の新しい手法であることが証明できた。

3) SPring-8 BL25SU にて Bi2201 及び Bi2212 高温超伝導体の Cu LMM Auger 電子パターン及び Cu L 吸収端 X-ray absorption near-edge structure (XANES) を測定した。手法の特徴は、Auger 電子パターンと XANES 測定を組み合わせたところである。Auger 電子パターンの観測により、劈開により清浄表面が得られた箇所と得られなかった箇所を見分け、清浄表面が得られなかった箇所では XANES スペクトルに出射角依存性が見られ、最表面では過剰酸素によるホール濃度が減少していることがわかった。Bi 系高温超伝導体の電子状態 (伝導帯) の深さ方向の解析手法となることが証明できた。

4) ギアとウォームホイールを使用して試料ホルダーとレセプターの熱接触を良くし、試料を低温まで冷却して超高真空中で電気伝導度を測定することのできる「超高真空試料冷却電気伝導度測定機構」を開発した。真空内で劈開により高温超伝導体の清浄表面を得、その後大気に出すことなく、電気伝導度測定を行うことに成功した。

以上のように、本論文は高温超伝導体の物性評価に加え、新しい表面評価技術を開発したものである。既存の装置を使用するだけでなく、他の研究室には無い装置を開発し、これからの表面物性研究に大きく寄与することが期待される。よって審査員一同は、本論文が博士 (理学) の学位論文として価値のあるものと認め、審査結果を合格とした。