

氏 名 岡崎 宏之

授与した学位 博士

専攻分野の名称 理学

学位授与番号 博甲第 4256 号

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 25 日

学位授与の要件 自然科学研究科 先端基礎科学専攻

(学位規則第 5 条第 1 項該当)

学位論文の題目 Photoemission Study on Electronic Structure of Carbon Based Materials with Superconductivity Induced by Doping

(ドーピングにより超伝導化する炭素系物質の光電子分光による電子状態研究)

論文審査委員 教授 横谷尚睦 教授 町田一成 准教授 岡田耕三 准教授 村岡祐治

学位論文内容の要旨

本学位論文ではドーピングにより超伝導化する炭素化合物の電子状態を光電子分光測定によって詳細に解明している。炭素化合物はいろいろな形態（グラファイトやダイヤモンドなど）で存在し、その中にはドーピングにより超伝導化するものがある。最近になって超伝導転移温度(T_c)の比較的高いドーピング誘起炭素化合物超伝導体がさまざまな形態で次々に発見された。しかし、それぞれの形態の電子状態が明らかになっていなかったため、その超伝導機構は理解できていなかった。従って、本研究では最近注目された高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド、カルシウム(Ca)挿入グラファイト CaC_6 、ポタシウム(K)ドーピングピセンの電子状態を光電子分光(PES)測定で直接的に観測し、超伝導を誘起するキャリアの起源や高い T_c の起源の解明を目指した。

(1) 高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド

超伝導ダイヤモンドのキャリアの起源を明らかにする為に高分解能 ARPES 測定及び高温 PES 測定を行った。ARPES 実験では、フェルミ準位(E_F)をダイヤモンドの価電子帯が横切っている事とダイヤモンドのフェルミ面を観測し、超伝導ダイヤモンドのキャリアの起源はダイヤモンドの価電子帯の正孔であることを明らかにした。高温 PES 測定では、ドーピングに伴う電子状態変化を観測した。ダイヤモンドはドーピングに伴い、リジッドバンド的に E_F がシフトし、金属-絶縁体転移濃度で E_F がダイヤモンドの価電子帯中に入り、ダイヤモンドが金属化及び低温で超伝導化する事を明らかにした。

(2) Ca 挿入グラファイト CaC_6

CaC_6 は他のグラファイト層間化合物 (GIC) 超伝導体より 1-2 桁も高い T_c を示しており、理論研究では Ca 3d 電子による強い電子-格子相互作用に起因していると提案されている。Ca 3d 電子の存在を明らかにする為に PES 及び共鳴 PES 測定を行った。価電子帯スペクトル及び内殻準位スペクトルと理論との比較から Ca 3d 電子の存在の可能性を見出した。また、共鳴光電子スペクトルから E_F に Ca 3d 電子由来する電子状態が存在する決定的な証拠を得た。従来の GIC 超伝導体との比較から CaC_6 のみ d 電子を持っている新しい GIC 超伝導体であることを明らかにした。

(3) K ドーピングピセン

K ドーピングピセンは芳香族炭化水素で初めて超伝導体になった炭素化合物である。しかし、純粋ピセンすら電子状態が明らかではなかった。PES 測定を行い、ピセン純粋及び K ドーピングピセンの電子状態を初めて明らかにした。純粋ピセンは典型的な半導体の電子状態であり、K ドーピングピセンは純粋ピセンの電子状態に加えて金属化の起源である E_F 近傍の新たな構造を観測した。分子軌道計算との比較から、ピセンの LUMO によって金属化する事とその電子状態変化は電子-分子内振動相互作用が強く影響を及ぼしている事を明らかにした。

以上の結果は、それぞれの超伝導機構解明とさらに高い T_c を炭素化合物超伝導体探索の指針になりえる結果であるので非常に重要である。

論文審査結果の要旨

本学位論文は、ドーピングにより超伝導化する炭素系物質の超伝導発現の起源について、物質の電子状態を直接的に観測する光電子分光により超伝導を担う電子状態を研究する事を通し明らかにしている。研究対象としては、高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド、カルシウム(Ca)挿入グラファイトCaC₆、ポタシウム(K)ドーピングピセンである。

高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンドに対しては、軟X線角度分解光電子分光によりダイヤモンドに起因するバンドに生成されたホールキャリアが金属的特性の起源である事を突き止めた。高温光電子分光測定から、フェルミ準位より上の電子状態を調べ、絶縁体-金属転移に伴う電子状態変化の詳細を明らかにした。また、ドーピングしたホウ素およびリンの化学状態を高分解能内殻光電子分光により調べ、複数の化学サイトの存在を明らかにした。ホウ素については、化学サイトとドーピング効率の関連について考察した。

Ca挿入グラファイトCaC₆に対しては、その高い超伝導転移温度(T_c)の起源を調べるために電子軌道を特定できる軟X線共鳴光電子分光を行い、フェルミ準位近傍の電子状態がCa 3d軌道成分を含む事を示した。他のグラファイト挿入化合物超伝導体の電子状態との比較を通して、Ca 3d軌道に起因したキャリアが高い T_c の起源であることを突き止めた。

Kドーピングピセンに対しては、その金属的特性の起源を調べるために作製した薄膜試料の軟X線および真空紫外線光電子分光を行った。Kドーピングにより純粋ピセンの最低非占有分子軌道LUMOバンドが変化する事、そのLUMOバンドを電子が占める事により金属化する事を示した。また、電子-分子内振動相互作用を取り入れた分子軌道計算と比較する事により、Kドーピングピセンの超伝導を含む物性に強い電子-分子内振動相互作用が重要な役割を果たしている事を示唆した。

以上の結果は、ドーピングにより超伝導化する炭素系物質に対して新しい知見を与えるものであり、博士の学位に値すると認められる。