

# 論文審査の結果の要旨

氏名 須田山 貴亮

3d 遷移金属化合物は、強い相関を持つ電子系が示す量子多体现象を豊富に例示する物質群であり、過去多くの研究が行われてきた。特に近年は、マンガン酸化物における巨大磁気抵抗効果や鉄系化合物における高温超伝導の発見が契機となって、3d 軌道が多重に縮退していることが本質的な重要性を持つ現象に関心が集まっている。須田山貴亮氏提出の本論文は、鉄系超伝導体など、層状結晶構造を持ち、また近似的に立方対称な結晶場によって分裂した 3d 準位の中で 3 重に縮退した  $t_{2g}$  軌道を占める電子が物性を支配する化合物群に対して、主として光電子分光の実験によって電子構造を決定し、微視的視点から物性との関係を議論したものであり、全 6 章からなる。

第 1 章では遷移金属化合物における縮退した 3d 軌道と物性の関係を要約し、本論文で対象とする鉄系超伝導体とコバルト酸化物についての問題点と研究の動機が述べられている。第 2 章では本研究の主要な実験手段である光電子分光の原理と実験方法の紹介の後、第 5 章で使うクラスターモデル解析とハートリー・フォック計算について簡単な説明がされている。

続く 3 章が本論文の主要な部分である。第 3 章では、いわゆる電子ドープ型の鉄系超伝導体の代表である  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  についての実験結果と考察が示されている。この系はコバルト・ドープ量を変えることにより、反強磁性相、超伝導相、さらに常磁性常伝導相と、複数の相を容易にカバーできることが特徴である。角度分解光電子分光の測定は、 $x=0.06$ 、 $0.14$ 、 $0.24$  の 3 個の単結晶試料に対して行われた。 $x=0.06$  は最も高い超伝導転移温度 (26K) を示す最適ドープ域に、 $x=0.14$  は転移温度が 7K に減少した過剰ドープ域に、 $x=0.24$  は超伝導が消失した超過剰ドープ域に、それぞれ対応する。実験では、ブリルアンゾーンの中心 ( $\Gamma$  点) においてフェルミ準位付近に 3 本のホール的なバンド分散が観測された。これは電子状態計算 (LDA) の結果と一致しており、観測されたバンドは、フェルミ準位に近い順に、 $yz/xz$  軌道から形成されるバンド A/B、及び  $x^2-y^2$  軌道から成るバンド C と同定され、3 つの  $t_{2g}$  軌道との対応付けがなされた。更にフェルミ準位から離れたところに  $3z^2-r^2$  軌道に起因するバンド D と、ブリルアンゾーンの境界 (M 点) を中心とした電子的なバンド分散の観測にも成功した。次に電子構造がコバルト置換量とともにどのように変化するか考察がなされた。ホールバンド C、D および電子バンドのエネルギーは、ある程度の繰り込み効果が見られはするが、全てコバルト・ドープによって一様にシフトし電子状態計算の予測と概ね一致する。一方  $yz/xz$  軌道から形成されるバンド A/B に関しては、最適ドープ域において一つのバンドが消失し、観測されたバンドに関しても繰り込み因子が大きく増強されることが分かった。このことは、最適ドープ域における  $yz/xz$  軌道の異常な揺らぎを示しており、この揺らぎと超伝導転移温度が最大値を示すことが関連している可能性が示唆された。

第 4 章では別の構造を持つ鉄系超伝導体  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$  ( $x=0.6$ 、 $0.9$ ) に関する実験結果が示されている。この系では試料をアニールすることにより物性が変化し、特に  $x$  が 1 に近いところでは

アニールによって反強磁性秩序が消え超伝導相が安定化されることが知られている。ここでは、角度分解光電子分光の測定を通して、試料のアニールによって電子構造がどのように変化するかが調べられた。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ と同様、 $\Gamma$ 点まわりのホールバンドと M 点まわりの電子バンドが複数観測された。 $x=0.6$ の試料ではアニールによって顕著な違いが見いだされなかったが、 $x=0.9$ の試料では大きな変化が観測された。まずアニールによって準粒子ピークが極めてシャープになった。更に、アニール前はフェルミ準位にちょうど接する所にあった  $yz/xz$  軌道に由来するホールバンドが、アニール後は明確にフェルミ準位を横切ってホールポケットを形成し、さらに M 点まわりの電子バンドにつながる様子が観測された。この試料の低温状態はアニールによって反強磁性相から超伝導相に変化するが、 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の場合と同様、 $yz/xz$  軌道に由来するホールバンドが超伝導にとって重要であることを示唆する結果が得られた。

第 5 章は、同じく  $t_{2g}$  軌道に縮退を持つ絶縁体コバルト酸化物  $\text{BiCoO}_3$  を取り上げ、X 線吸収・X 線光電子分光実験とクラスター・モデルおよびハートリー・フォック計算を組み合わせ、コバルト酸素クラスターの電子状態を考察し、実験的に見いだされた C タイプの反強磁性構造が安定になる条件を調べた結果が述べられている。

第 6 章は全体のまとめである。

約 3 年前に鉄系超伝導体が発見されて以来、実験・理論両面での研究が急速に進み、複数の 3d 軌道が異なる役割を果たしているという、多バンド超伝導体としての鉄系化合物の特徴が認識されてきた。このような状況下で、本研究によって代表的な鉄系超伝導体において複数のバンドが明瞭に観測され、超伝導の出現との関連が実験的に明らかになったことは、大きなインパクトを持っている。今後の鉄系超伝導体を中心とする縮退軌道系の研究にとって重要な情報となるであろう本論文の内容は、学位論文に相応しい水準に達しているという点で、審査員全員の意見が一致した。

なお、本論文は、指導教員である溝川貴司氏他 18 名との共同研究に基づいているが、論文提出者が主体となって実験及び考察をおこなったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断できる。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。