

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	石田 達拓
論文題目	光電子分光による籠状超伝導体BaIr ₂ Ge ₇ の電子状態の研究		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位申請論文は、籠状構造をもつ超伝導体BaIr₂Ge₇について、光電子分光測定および第一原理計算を行い、籠状化合物に特有の非調和振動と電子状態の関係を解明することを目的とした研究の成果をまとめたものである。籠状化合物は、ホスト原子によって構成された籠状多面体構造に比較的小さなゲスト原子が内包された結晶構造を有している。内包されたゲスト原子は局所的な非調和振動を引き起こし、「ラットリング」と呼ばれる現象が起こる。このラットリング現象は熱伝導を低下させつつも電気伝導性を維持する特性があるため、熱電材料への応用が期待されている。一方、近年ではラットリングによって超伝導転移温度が向上するとの報告もあり、非調和振動と超伝導の関係が注目されている。そこで、本論文では非調和振動による電子状態への影響を明らかにするため、籠状構造をもつ超伝導体BaIr₂Ge₇の電子状態を光電子分光法によって直接的に観測する研究を行った。</p> <p>本論文は8章から構成され、第1章では序論として籠状化合物についての研究背景とラットリングの概念および非調和振動の基本的なモデルについて述べている。第2章では籠状超伝導体BaIr₂Ge₇の結晶構造、電気抵抗率、比熱、超伝導特性についての先行研究を概説し、籠状構造に由来する非調和振動を示唆する実験結果についてまとめている。</p> <p>第3章では本研究で用いた実験手法である光電子分光法の実験原理について述べている。光電子スペクトルの理論式、角度分解光電子分光の原理および電子エネルギー分析器について説明している。第4章では実験条件について述べている。測定試料の準備方法および、硬X線光電子分光、角度分解光電子分光の実験条件について説明している。</p> <p>第5章から第7章では、光電子分光法による測定結果と第一原理計算を含む解析結果、さらに、それらについての考察をまとめている。第5章では、硬X線光電子分光および角度分解光電子分光を用いて測定されたBaIr₂Ge₇の状態密度、バンド分散、フェルミ面などの電子構造について述べている。硬X線光電子分光の結果から、内包されたBa原子が2価状態であること、フェルミ準位近傍の電子状態がIr 5d 軌道とGe 4p 軌道の混成軌道で構成されていることを明らかにしている。また、表面と平行な面内では2回対称のフェルミ面をもち、垂直方向では3次元性をもつことが示されている。特にΓ点付近のバンド分散は鞍点構造の特徴をもっており、これは第一原理計算でも再現されている。</p> <p>第6章では、硬X線光電子分光の検出角度依存性と位置分解光電子分光を用いて測定されたBaIr₂Ge₇に特有の表面電子状態について述べている。観測された実験結果から、バルクと表面では電子状態が異なり、表面にはバルクとは価数の異なるBaが存在することを示し</p>			

た。また、位置分解光電子分光により表面には2種類のドメイン構造が存在することを明らかにした。第一原理計算による部分状態密度との比較から、これらのドメイン構造は2種類の籠状構造に由来することを指摘している。

第7章では、フェルミ準位付近の準粒子スペクトルの温度依存性を詳細に調べた結果について述べている。スペクトルの寿命幅は、温度の関数として上に凸の依存性を持つことを見出した。これは電気抵抗率の温度依存性と定性的に一致している。さらに非調和振動を考慮した理論モデルを適用し、寿命幅の温度依存性のフィッティング解析を行った。その結果、非調和振動のエネルギーおよび相互作用の強さを見積もることができた。これらの物理量から、電気抵抗の温度依存性を矛盾なく説明することに成功している。また、電子と非調和振動との相互作用の強さは、様々な籠状化合物の中では、比較的弱いことを示した。以上の結果により、 BaIr_2Ge_7 の低エネルギー励起は非調和振動による散乱が支配的であることを明らかにした。

第8章では結論として、これらの実験結果を整理したうえで、 BaIr_2Ge_7 の電子状態と非調和振動の関係について総括している。

(論文審査の結果の要旨)

本学位申請論文は、籠状構造をもつ超伝導体BaIr₂Ge₇の電子状態を解明することを目的とした実験的研究の成果をまとめたものである。籠状化合物は、ホスト原子によって構成された籠状構造にゲスト原子が内包されている。ゲスト原子の非調和振動はラットリング現象と呼ばれており、比熱の異常や超伝導など、籠状化合物の特異な物性の起源として注目されてきた。これまでの研究では、主に電気伝導や比熱などの巨視的な物性における異常に焦点を当ててきたが、これらの物性を引き起こす微視的な電子状態については、ほとんど研究例がなく、特に非調和振動が電子状態にどのような影響を与えるのかが未解明の問題であった。また、電気抵抗の温度依存性に関しては、非調和振動ではなく飽和抵抗のモデルで解釈され、統一的な見解が得られていなかった。

そこで本論文では、籠状化合物の新奇な物性の起源を調べるために、低エネルギー励起を与える電子状態を明らかにする研究を行った。放射光を利用した光電子分光法を用いて、籠状構造をもつ超伝導体BaIr₂Ge₇の電子状態を詳細に解明した。本研究の成果は以下のように要約できる。

- (1) バルク敏感な光電子分光の結果からは、第一原理計算とよく一致する状態密度を観測した。内殻構造の特徴も踏まえて、フェルミ準位付近の電子状態はIrとGe混成軌道から形成されていることを指摘した。角度分解光電子分光の結果からは、フェルミ面の形状が2回対称であることが分かり、 Γ 点付近には鞍点構造を持ったバンドがあることを明らかにした。第一原理計算を行い、これらの特徴と一致する計算結果を得ており、鞍点構造を構成する軌道は特定のIr原子サイトに由来することを明らかにしている。
- (2) 硬X線光電子分光の測定では、スペクトルの検出角度依存性から、表面の電子状態とバルクの電子状態の違いを明らかにしている。マイクロ集光された真空紫外光を利用した位置分解の測定では、表面に2種類の異なる電子状態のドメインが存在することを明らかにした。さらに、これらのドメインが2種類の籠状構造に対応していることを、第一原理計算から示している。
- (3) フェルミ準位付近の準粒子スペクトルの温度依存性を詳細に調べ、スペクトルの寿命幅は温度の関数として上に凸の依存性を持つことを見出した。これは定性的に電気抵抗率の温度依存性と一致している。定量的な分析を進めるため、非調和振動の理論を適用した解析を行った。その結果、非調和振動のエネルギー及び相互作用の強さを見積もることができた。この解析によりスペクトルの寿命幅と電気抵抗率の温度依存性を定量的に矛盾なく説明することに成功した。また得られた相互作用の強さは、様々な籠状化合物の中では、比較的弱いことを明らかに

した。以上の結果を総合して、この系の低エネルギー励起では非調和振動による散乱が支配的であると結論している。

これらの研究では実験のみならず、第一原理計算も申請者が行っており、実験、理論の両面より、低エネルギー電子状態の特徴を詳細に明らかにしたと評価できる。また、光電子の検出深度やマイクロ集光の利点を駆使して、バルクと表面状態、および表面のドメイン構造を分離したことも、電子状態の基礎的な理解を確実なものにしており高く評価できる。

スペクトル形状の解析では、複数のピークに分離する緻密な解析を行うことで、スペクトル幅の温度依存性を定量的に評価している点に独自の工夫が見られる。非調和振動の理論を、直接、準粒子スペクトルの解析に適用したのは初めてであり、独創性のある結果と言える。通常の調和振動と電子との相互作用については多くの研究例があるが、非調和振動の影響を受けた電子状態を初めて明らかにした点も新規性が高い。これらの解析により、電気抵抗率の温度依存性を定量的に矛盾なく説明しており、統一的な解釈をまとめている点も高く評価できる。申請者の提案した解析手法は非調和振動という未開拓の分野において、新しい方向性を示すものであり、今後の研究において重要な役割を果たす可能性がある。

以上のように、申請者は新しい着想に基づいて籠状超伝導体の電子状態と非調和振動の関係について解析し、籠状化合物のラットリング現象を中心とした物性研究に新しい知見を与える貢献をした。このことから、本学位申請論文は、物質の構造・機能の創成とその形成メカニズムの解明を目指す関連環境学専攻物質関連論講座に相応しい内容を備えたものと言える。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 令和 年 月 日以降