

## 論文審査の結果の要旨

氏名 堀尾 眞史

銅酸化物高温超伝導体は、発見以来多くの研究がなされているが、その大部分はモット絶縁体に動けるキャリアとしてホールが導入されて実現しているホールドーピング型高温超伝導体についての研究である。一方、キャリアとして電子を導入して実現する電子ドーピング型高温超伝導体の研究は比較的少ない。後者の研究について、最近キャリアの導入無しでも超伝導が発現するのではないかという研究が現れ、再び活発に議論されている。本研究は、この電子ドーピング型高温超伝導体について、光電子分光という手法を用いて超伝導が発現する背景となっている電子状態について複数の観点から調べたものである。この電子状態を系統的に明らかにし、ホールドーピング型高温超伝導体と比較することは、超伝導発現のメカニズムを考える上での本質的な情報を与えると考えられる。

本論文の第一章は序論であり、電子ドーピング型高温超伝導のこれまでの実験結果がまとめられている。第二章では本論文で用いられる実験的手法の解説がなされている。それ以降の、第三、四章では基板上に生成した薄膜の試料について、第五、六、七章では最近開発された protect-annealing の方法で作られた単結晶試料についての研究結果をまとめている。第八章はまとめと結論に当てられている。

具体的に、第三章では母物質である  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  の薄膜試料について、角度分解型光電子分光によってフェルミ面を調べた。この手法は試料の表面に敏感なものなので、薄膜を作ってから後では空気中に露出しないように工夫して行なった。その結果、フェルミ面が明瞭に観測され、その面積からキャリア数を評価することができた。得られたキャリア数は、Cu 1 原子あたり 0.17 となり、これまで考えられていたようにドーピングがゼロ（キャリア数 0）ではないということを明瞭に示した。このキャリアは試料内の酸素欠損によるものであろうと議論されている。

次に、第四章では類似物質である  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  と、これに Ce をドーピングした物質について、X 線光電子分光を調べた。作ったばかりの試料と、酸素の引き抜き (annealing) を行った試料とを比べると、内殻電子のエネルギーレベルがシフトしていることが分かり、このこと

からキャリアがドーピングされて化学ポテンシャルが変化したと結論された。以前の実験データと比較することにより、Cu 1 原子あたり 0.149 の電子が導入されたと結論された。これは第三章の結論と矛盾しない。また Ce の入った試料の結果からは、annealing により酸素欠損が導入されると電子がドーピングされ、逆に不純物酸素が頂点位置に導入されるとホールがドーピングされることを示していると結論づけた。

第五章以下は、最近開発された protect-annealing の方法による単結晶試料に対する角度分解型光電子分光による研究である。再び観測されたフェルミ面の面積から評価したキャリアの数については、作ったばかりの試料ではドーピングした Ce の濃度と比較的よい一致をするが、annealing の効果により電子が導入されることが分かった。またそれと同時に反強磁性によるエネルギーギャップまたは擬ギャップ、および乱れによるクーロンギャップを調べることができ、両者とも小さくなることを見出した。この結果は、annealing によって過剰酸素が抜けることにより系の乱れが少なくなったためであると考えられる。

また、第六章では反強磁性擬ギャップが特徴のある波数依存性を持つこと、第七章では、反強磁性ゆらぎが小さい試料においても、超伝導ギャップの対称性がやはり d 波型となっていることを見出した。

以上のように本研究では、電子ドーピング型高温超伝導体に対して、詳細で高精度の角度分解型光電子分光および X 線光電子分光を施し、そこから得られる電子状態について系統的に調べた。とくに、キャリアが 0 であると考えられていた試料が、実はかなりのキャリアが導入されていると明確に示した点は、今後の研究に対して大きなインパクトを持つと思われる。また、annealing の効果について、間接的ではあるが、キャリアの導入とともに系の乱れのコントロールにもなっているということを示したことは評価できる。

本論文の内容の一部は、すでに英文雑誌に投稿済みである。また他の部分も順次投稿・掲載する準備がなされている。また本研究は藤森淳教授ほか数名との共同研究であるが、論文提出者は、実際の光電子分光実験、実験の解析などの点において本質的な寄与をしていると認められる。以上をもって審査員一同は、本論文が博士(理学)の学位を授与するにふさわしいものであると認定した。