

論文審査の結果の要旨

氏名 石田行章

本学位論文は6章からなり、1章は光電子分光についての序論および本論文の概要、2章は光電子分光の実験的手法についての詳細、3章は Na_xCoO_2 の大きな熱電能についての実験結果と考察、4章は n-ZnO/p-NiO 接合界面におけるポテンシャル形状についての実験結果と考察、5章は $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ 薄膜についての実験結果と考察、6章は結論と将来の展望を述べている。

本学位論文のテーマは、物性物理学において重要な物質群として確立しつつある酸化物を、光電子分光で実験的に研究することである。1980年代に、銅酸化物において高温超伝導が発見され、これは物性物理学に強大なインパクトを与えた。概念的には、遷移金属酸化物において関与する電子軌道が、d軌道と呼ばれる空間的に局在したものであり、したがって電子間クーロン斥力相互作用が大きい。これは今では強相関電子系と呼ばれる。物性としては、高温超伝導を初めとして、磁性、熱的特性、光物性など、物性物理学の多彩な現象において酸化物はユニークな性質を示すことが明らかになってきている。本研究では、これらを、「機能性酸化物」ととらえ、物質としては、(1) 大きな熱電能をもつコバルト酸化物 (Na_xCoO_2)、(2) 酸化物ダイオードなどエレクトロニクスへの応用が期待される n-ZnO/p-NiO 接合、(3) スピントロニクスへの応用が期待される希薄磁性半導体酸化物 $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ の三つをとりあげた。試料としては、エピタキシー法等を用いて作られた良質の薄膜および接合試料を用いた。薄膜にすることは、光電子分光に相当であるのみならず、(3) については、バルク試料での融解度を越えた組成の試料が作れる、などのメリットがある。

観測手法としては本研究では光電子分光を用い、興味深い物性がどのような機構で生じているかを探った。特に、用いるフォトンエネルギーが高い光電子分光を行い、電子構造の詳しい研究を行ったのが、本研究の特徴である。

まず、コバルト酸化物 (Na_xCoO_2) は、大きな熱電能をもつ物質として寺崎等により近年開発された。この物質は、電気抵抗が低いにもかかわらず熱電能が大きいという、単純な理解を超えた性質をもっており、その機構については議論が続いている。一つの理論は、担体の有効質量が大きいというものであり、他の理論は電子相関が強いためというものである。これを解明するた

めに、光電子分光スペクトルの温度依存性を、高いエネルギー分解能を実現した実験により求めた。その結果、コバルトの 3d 準位に由来するピーク位置の温度依存性が初めて検出された。これから、温度 200K 以下では大きい有効質量をもった担体の伝導、それより高温では電子相関のために Co^{+3} と Co^{+4} が混在するというモデルで解釈が与えられた。

n-ZnO/p-NiO 接合においては、物理的興味は以下の点である。一般に、接合系においては、界面で電荷空乏層の厚みが、電子構造やデバイス設計上で重要となる。しかし、通常は電荷空乏層は、一体問題を基礎としたバンド構造により理解されているのに対して、酸化物のように多体効果が重要となり得る系において事情がどのように変わるかについてはあまり分かっていない。電荷空乏層を実験的に直接評価するために、石田氏は、イオン・スパッタリングにより試料を削り乍ら光電子分光スペクトルを観測する、という独創的な方法を用いた。これにより、電荷空乏層の厚さを約 2 nm と評価した。

希薄磁性半導体酸化物 $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ についての問題意識は以下である。この物質は、強磁性転移温度が高いが、磁性の機構が何であるか、また磁性の起源が不純物ではないかどうかについては議論がある。石田氏は、この系を、柔 X 線磁気円二色性 (XMCD) と光電子分光を用いて調べた。その結果、磁性バナジウム元素が、約 10% は Curie-Weiss 的な帯磁率を示すスピンとして働き、残りは反強磁性的に結合している、と結論した。

以上のように、本学位論文で得られた知見として、光電子分光法が、強相関酸化物系に対して、熱電能、ヘテロ界面、希薄磁性体など多彩な現象のミクロな物理的起源の解明に寄与することが分かった。これは、将来的にも、電子相関の物理の発展に資することが期待される。

なお、本論文の一部は藤森 淳教授および、岡本 淳、小林正起、佐伯洋昌、田畑 仁、細野秀雄、松村康司、斎藤裕児、岡根哲夫、藤森伸一、竹田幸治、寺井恒太、田中 新、間宮一敏、川合知二、黄鐘日、平野正浩、太田裕道の各氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって研究したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、審査員全員により、博士(理学)を授与できると認める。