

別紙 1 (博士論文の審査結果の要旨)

専攻名 システム創成科学

氏名 高倉 将一

結晶は通常、原子や分子が周期的に配列したものである。一方で、自然界には超格子構造や準結晶など、系全体にわたる周期が定義できない物質が存在する。なかでも層状構造をもち、各層の格子定数が互いに無理数比の物質は非整合層状物質と呼ばれ、基礎、応用の両面から注目されている。特に、近年、層状物質を単層化すると、層間結合の消失により、バルク固体とは異なる性質が現れる例が幾つも報告され、層境界での原子軌道の結合と安定性に対する知見の要求が高まっている。また、電子間相互作用が中心的役割をもつ物質—強相関電子系—の理解と、その特性を積極的に活用した物質設計も現在の物質科学研究の柱である。こうした系では、電荷、スピン、軌道が相関し、多彩な機能が創出する。従来型半導体を凌ぐ革新的な技術展開も期待されている。本論文で扱う非整合積層コバルト酸化物には、この強相関電子系の視点からの研究も多い。本論文では、層間非整合が電子状態に及ぼす影響を追究し、層間結合の成因を解明することを目的としている。

本論文は全5章で構成されている。

第1章は序論である。非整合格子構造をもつ物質の紹介と、非整合積層物質およびその関連物質でのインターカレートや単層化による物性変化が記された後、層状コバルト酸化物の結晶構造、電気的・磁気的な性質、熱電材料や強相関電子系の観点からの研究例が説明される。続いて、非整合構造に着目する契機となった電流電圧特性の実験をふまえ、本研究の目的が述べられている。

第2章では、実験手法として、単結晶作製の手法および角度分解光電子分光 (ARPES) の測定原理、測定に関する具体的な施策が記されている。

研究成果は第3章と第4章にまたがる。第3章は、非整合な $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_{0.51}\text{CoO}_2$ でフェルミ面を観測したことで、フェルミ面の大きさが温度依存することを説明する。酸素の内殻スペクトルにも温度変化が見られるため、酸素原子の変位が電子状態に作用すると推論される。第4章は、整合な $[\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{O}_4]_{0.50}\text{CoO}_2$ と非整合な $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_4]_{0.59}\text{CoO}_2$ も交え、酸素 2p 軌道由来の価電子バンドが、系の電子状態を直接反映することを示す。さらに、光子エネルギーを変えて行った ARPES 実験および透過型電子顕微鏡観察から、 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_{0.51}\text{CoO}_2$ は局所格子歪みによる分域構造を形成して、非整合層間での電荷輸送を可能にしていることが明らかにされた。

第5章では以上の研究結果をまとめ、非整合積層コバルト酸化物は結晶構造と電子が協奏して物性を創出していること、層状物質の理解と制御に知見が有益であることを述べている。

以上、本論文は ARPES 実験により、非整合構造がコバルト酸化物の電子状態に及ぼす影響を明らかにした。コバルト 3d 電子の強相関効果を主とした説明に再考を促すと共に、層状物質やヘテロ成長による積層膜などの研究にも有用な知見が示されている。

平成30年2月5日に実施した博士論文公聴会においても種々の質問がなされ、いずれも著者の説明により質問者の理解が得られた。

また、本研究は、審査付学術論文3編、学会発表6件等で報告されており、本研究は博士の学位に値すると言える。

以上の審査結果に基づき、本論文は博士(理学)の学位を授与するに値すると判断され、審査員全員一致で合格と判定した。