

# 論文審査の結果の要旨

氏名 湯川 龍

約 10 年前に絶縁体酸化物  $\text{LaAlO}_3$  と  $\text{SrTiO}_3$  の界面において高い移動度を持つ二次元金属状態が出現することが発見され、この系に関する多くの研究がなされてきたが、近年  $\text{SrTiO}_3$  などの酸化物表面でも金属的な二次元金属状態が見つかり、酸化物界面および酸化物表面の金属状態が重要な研究対象となっている。酸化物表面に金属状態が出現する原因として、表面の酸素欠陥により電子がドーピングされる機構が広く考えられてきたが、本論文では、水素原子の吸着により酸化物表面に電子をドーピングするという新しい方法を試み、二次元金属状態の実現に成功、その電子状態や電子キャリアーのダイナミクスを実験的・理論的に調べている。

本論文は 8 章からなる。第 1 章は本論文への導入として、酸化物界面、表面の二次元金属状態の紹介と、本論文で対象とした  $\text{SrTiO}_3$  と  $\text{ZnO}$  の表面および用いた手法である光電子分光法と表面電気伝導測定について述べられている。

第 2 章で、表面のバンド・ベンディングの発現機構とパルス光励起によるバンド・ベンディングの変化について、基礎的事項の説明と一般的な考察が行われている。続く第 3 章では、本論文で用いた実験手法である角度分解光電子分光 (ARPES)、時間分解光電子分光、表面電気伝導測定の原理を説明している。

第 4 章では、 $\text{SrTiO}_3$  と  $\text{ZnO}$  の表面に見られる金属状態を理論的に取り扱うために、異方的有効質量近似という半経験的手法で電子状態計算を行い、バンド・ベンディングの様子、サブバンド構造、波動関数などを求めている。計算方法は、多バンド系である  $\text{SrTiO}_3$  も扱えるように拡張されている。計算結果は第 5 章以下に示す実験結果の解析・解釈に用いられ、表面金属状態の正確な物理的描像を得るのに重要な役目を果たしている。とくに、先行研究の第一原理計算と比較して、本論文の異方的有効質量近似計算は、実験結果のより多くの部分をよりよく説明している。

第 5 章では、水素原子を吸着させた  $\text{SrTiO}_3$  表面の ARPES 測定および表面電気伝導測定とその結果が詳しく述べられている。水素原子の吸着により新しく形成された金属状態やギャップ内状態の対称性、酸化物の電子状態に生じた変化が、偏光を利用した ARPES で詳しく調べられている。続く第 6 章では、水素原子を吸着させた  $\text{SrTiO}_3$  表面、 $\text{ZnO}$  表面の高分解能 ARPES 測定の結果が示され、伝導帯の有効質量を求めている。とくに、 $\text{ZnO}$  の有効質量に関してはインコヒーレント・ピークの存在を考慮した解析を行い、先行研究で得られた値

を大きく修正している。

第 7 章では、パルスレーザー光照射で抑制された ZnO 表面のバンド・ベンディングが回復する過程が、時間分解光電子分光により調べられている。解析に熱的緩和モデルを採用し、バルクから表面に輸送されてポテンシャル障壁を越えた電子が正孔と再結合するとして解析を行っている。バンド・ベンディングの回復は 10 ナノ秒スケールで起こるが、解析の結果、電子 - 正孔再結合自体ははるかに高速で、電子の光励起と同程度のピコ秒スケールで起こると結論している。

最後の第 8 章で以上の結果がまとめられ、本論文で得られた新しい知見のまとめと今後の展望が述べられている。

以上のように、本論文では酸化物表面に金属状態を作るのに水素原子を吸着させるという新しい方法を成功させ、その ARPES 実験の結果を異方的有効質量近似による理論計算により解析して詳細な情報を得ており、新たな知見を得ている。また、時間分解光電子分光を用いた表面のバンド・ベンディングのダイナミクスに関する研究も、酸化物表面の先駆的な研究として高く評価される。なお、本論文は松田巖、山本達、劉若亞、山本真吾、平原徹、長谷川修司、小川愛実、藤川和志、谷口雅樹、吉松公平、組頭広志、岩澤英明、島田賢也、生天目博文、大門寛、北川哲、保原麗、小澤健一、坂間弘、江森万里、Eike Fabian Schwier、Mathieu Silly、Fausto Sirotti、Marie D'Angelo 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計画し実験と解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。