

新博士紹介

1. 氏名 和達大樹 (日本学術振興会 海外特別研究員
プリティッシュコロンビア大学)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月 2007年3月
5. 題目 Photoemission studies of perovskite-type transition-metal oxides in epitaxial thin films (エピタキシャル薄膜を用いたペロブスカイト型遷移金属酸化物の光電子分光による研究)
6. 使用施設 (ビームライン) KEK-PF BL-1C, 2C, SPring-8 BL29XU

7. 要旨

ペロブスカイト型の結晶構造を持つ $3d$ 遷移金属酸化物は、金属絶縁体転移、巨大磁気抵抗 (CMR)、スピン・電荷・軌道の秩序などの特異な性質のため、多くの興味を集めてきた。これらの特異な物性の理解には、これらの物質のバンド構造を観測することが急務である。試料に光を当てて光電子を放出し、その光電子を放出角ごとに検出する角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES) は、物質のバンド構造を実験的に決定できるほぼ唯一の手法である。しかし、これらの物質のバルク単結晶はしばしば作製が難しく、作製ができた場合でも ARPES 測定に必要なへき開面を持たないものが多いため、ARPES はほとんど行われてこなかった。最近、これらの物質に対し、レーザー MBE 法による原子的に平坦な表面をもつ単結晶薄膜が作製可能となり、その場 (in situ) で光電子分光を行える装置が建設されている。

薄膜試料にはバルク試料にはない多くの利点がある。第一に、清浄な単結晶表面が得られることである。この利点を生かし、我々は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSFO), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (NSMO), $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (PCMO) の詳細な電子状態を光電子分光と X 線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) によって観測することに成功し、特に ARPES によりバンド分散を観測することができた。第二に、基板からの歪み効果によって、電子状態の制御が可能である点である。これらの物質の薄膜を様々な格子定数の基板、例えば SrTiO_3 (STO), $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}-(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT), LaAlO_3 (LAO) などの上に成長させることによって、電子状態が大きく変化することが知られている。第三には、ヘテロ構造の界面において、新しい電子状態が実現する可能性がある点である。例えば、バンド絶縁体である STO とモット絶縁体である LaTiO_3 (LTO) の界面では、LTO の Ti $3d$ 電子の非局在化によって金属的な伝導が生じる。

本論文では、上に述べた薄膜試料の利点を生かし、 $3d$ 遷移金属酸化物とそのヘテロ構造の電子状態について研究

を行った。まず、LSFO の広い絶縁体相の起源について議論する。次に、Mn 酸化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R=\text{La, Nd, Pr, A}=\text{Sr, Ca}$) の電子状態が基板歪みの影響でどのように変わるかについて述べる。最後に、極めてバルク敏感な硬 X 線と比較的敏感な軟 X 線の組み合わせによるバンド絶縁体 LAO とモット絶縁体 LaVO_3 (LVO) の界面の電子状態研究について述べる。

La_{1-x}Sr_xFeO₃ 薄膜の in situ 光電子分光¹⁻⁵⁾

LSFO は $x=2/3$ の組成で電荷整列の一種である電荷不均化が起こる点で多くの興味を集めてきた系である。もう一つの大きな特徴は、Sr 濃度 (ホール濃度) を横軸、温度を縦軸とした相図上で、絶縁体の領域が異常に広いことである。我々は STO (001) 上に作製した LSFO 薄膜 (膜厚は約 40 nm) の in situ で光電子分光による研究を行った。価電子帯の光電子分光スペクトルと O 1s の XAS スペクトルより、ドーパされたホールが e_g バンドの頂上でなく局在した準位に入る様子が観測され、このことから Fermi 準位 (E_F) がバンドの埋まり具合によってシフトするいわゆる “rigid-band” モデルが適用できないことが分かった。さらにこれらのスペクトルが、電荷不均化の起こる $x=0.67$ のみでなく $x=0.2$ と 0.4 でも徐々に温度変化を示すことが分かった。この結果は、より広い温度、組成領域で局所的な電荷不均化が起こっていることを示唆している。我々はさらに、ARPES によってバンド構造も決定した。Fig. 1(a) は 74 eV の励起光での ARPES 測定から得られたエネルギーバンド図で、比較のために (b) にタイトバインディング (TB) 計算結果も示す。全体的に ARPES の結果は TB 計算でよく再現されているが、実験のバンドの方が 1 eV 程度エネルギーの深い側にシフトしている。これはポーラロン効果であると考えられる。従って我々は、LSFO の絶縁体的な振る舞いは、電子格子相互作用や短距離の電荷秩序によってドーパされたホールが局在するために生じると結論づけた。

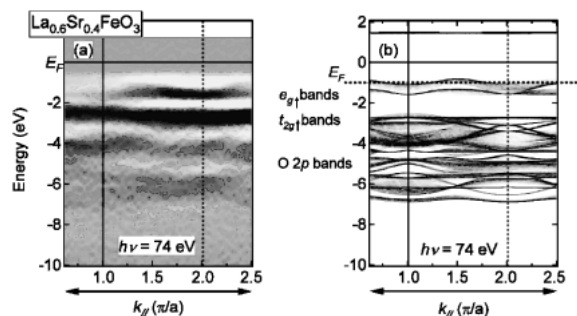


Fig. 1 Comparison of the ARPES spectra of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ taken at 74 eV (a) and tight-binding calculation (b). (a) is the plot of second derivatives of the energy distribution curves, where dark parts correspond to energy bands.

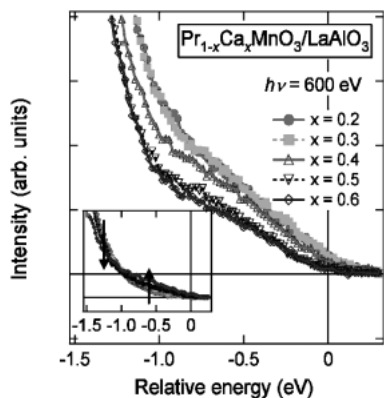


Fig. 2 Valence-band photoemission spectra near E_F of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ thin films grown on LaAlO_3 substrates. Energy positions have been shifted by considering the chemical potential shift. The inset shows the result of bulk samples.

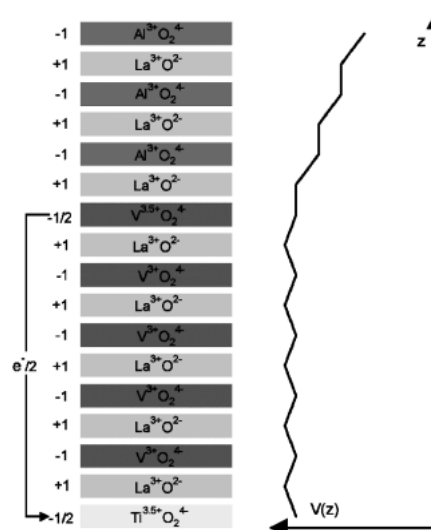


Fig. 3 Electronic reconstruction to eliminate polar catastrophe in the case of $\text{LaAlO}_3/\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$. $V(z)$ is an electric potential as a function of a film thickness.

$R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ 薄膜の in situ 光電子分光, X線吸収分光⁶⁾

ホールをドーピングした Mn 酸化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{La, Nd, Pr, A} = \text{Sr, Ca}$) は CMR 効果やスピン, 電荷, 軌道の整列などの性質のため, 多くの興味を集めてきた。PCMO はバンド幅が最も狭く, 広いホール濃度領域で特に安定な電荷整列相を形成する。我々は LAO (001) 基板上に作製した PCMO 薄膜 (膜厚は約 40 nm) の in situ での光電子分光による研究を行った。この薄膜は, LAO 基板からの圧縮ひずみによって, 電荷整列が抑制されていると考えられる。 E_F 付近の価電子帯光電子分光スペクトルを Fig. 2 に示す。ホールドーピングに伴ってスペクトル形状はほとんど変化せず, E_F 付近に新しい状態が現れることもなかった。この結果より, LAO (001) 基板上的 PCMO 薄膜は, バルクの PCMO と異なり, 強磁性揺らぎのない完全な絶縁体であると結論した。我々はさらに, STO, LSAT, LAO 基板上に成長させた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜 (膜厚は約 40 nm) の軌道状態を, XAS の線二色性 (Linear Dichroism, LD) 測定により研究した。O 1s の LD スペクトルは, 基板からの歪みによって軌道状態が変化する様子を反映したものとなった。

LaAlO₃/LaVO₃ 界面の光電子分光⁷⁾

我々はバンド絶縁体 LAO とモット絶縁体 LVO からなる超構造の電子状態を, 硬 X 線と軟 X 線の光電子分光を組み合わせることによって観測し, 電子をモット絶縁体層に閉じ込めた場合の振る舞いを観測した (LVO の膜厚が 3 ML と 50 ML の試料を測定した)。V 3d バンドの価電子帯光電子分光スペクトルより, LVO のモットハバードギャップが LAO と LVO の界面では残っていることが分かり, 同じくバンド絶縁体とモット絶縁体の界面である STO/LTO 界面の場合と異なり絶縁体的な界面であるこ

とが示された。さらに, 内殻の光電子分光スペクトルより, V の価数が界面で一部 V^{3+} から V^{4+} になっている様子が観測された。我々は V の価数分布のモデルを立て, 実験結果の説明に成功した。この非対称な価数変化は Fig. 3 に示された “polar catastrophe” を防ぐための電子的な再構成によるものと考えている。

参考文献

- 1) H. Wadati, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma: *Phys. Rev. B* **71**, 035108 (2005).
- 2) H. Wadati, D. Kobayashi, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Takizawa, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 877 (2005).
- 3) H. Wadati, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Takizawa, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054704 (2006).
- 4) H. Wadati, A. Chikamatsu, M. Takizawa, R. Hashimoto, H. Kumigashira, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma: *Phys. Rev. B* **74**, 115114 (2006).
- 5) H. Wadati, T. Yoshida, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, H. Eisaki, Z.-X. Shen, T. Mizokawa and A. Fujimori: *Phase Transitions* **79**, 617 (2006).
- 6) H. Wadati, A. Maniwa, I. Ohkubo, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma: *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 963 (2007).
- 7) H. Wadati, Y. Hotta, A. Fujimori, T. Susaki, H. Y. Hwang, Y. Takata, K. Horiba, M. Matsunami, S. Shin, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa and T. Ishikawa: *cond-mat/0704.1837*.