

# 論文審査の結果の要旨

氏名 和達大樹

層状ペロブスカイト構造をもつ 3d 遷移金属酸化物は金属-絶縁体転移、巨大磁気抵抗、スピン・電荷・軌道秩序などに代表される興味深い物性の宝庫として、固体物理学研究の中でも重要な位置を占めている。その中で、光電子分光実験はこの物質群の電子状態を解明する上で重要な役割を果たしている。特に、角度分解光電子分光(ARPES)はバンド構造を決定する上で欠くことのできない実験手法である。ARPES 実験のためには高品位の単結晶試料が必要であるだけでなく、劈開性に富む物質でなければ再現性の良い結果を得ることは難しい。本研究では、新しく開発されたパルスレーザー蒸着法を駆使して、ペロブスカイト 3d 遷移金属酸化物の単結晶薄膜試料を作成し、それを *in situ* で光電子分光測定することに成功した。これによって、劈開性のある単結晶育成が困難な物質に対しても光電子分光実験が可能になっただけでなく、様々な格子定数をもつ基板の上にエピタキシャル成長させることで、歪みという新たなパラメータを導入して物性を制御できることも実証された。さらに本研究では、性質の異なる薄膜を組み合わせたヘテロ構造で新たな物性をもつ物質開発が可能であることも示された。

本論文は全 7 章からなり、第 1 章では序論として研究背景が述べられたあと、第 2 章では光電子分光の一般原理、ARPES および X 線吸収分光(XAS)測定の原理、さらに本研究で使用した実験装置の概略が述べられている。第 3 章では、バルク SrTiO<sub>3</sub> および SrVO<sub>3</sub> 薄膜を例題にした ARPES データと強結合近似バンド計算(TB 計算)の比較検討がなされている。第 4 章では La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 薄膜試料の光電子分光および XAS 測定の結果が示され、TB 計算との定量的な比較を通じた金属-絶縁体転移のミクロな解明が試みられている。第 5 章では LaAlO<sub>3</sub>(LAO)基板上に成長させた R<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (R: 希土類元素、A: アルカリ土類元素)薄膜の光電子分光実験の結果とその解釈が示されている。第 6 章では LAO および LaVO<sub>3</sub> の超格子構造の光電子分光測定の結果とヘテロ界面での価数分布の考察がなされている。最後に第 7 章で論文全体のまとめと今後の研究の展望が述べられている。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  はペロブスカイト 3d 遷移金属酸化物の中でも  $x \approx 2/3$  という例外的に高いホール濃度で金属-絶縁体転移を起こす物質として、その機構に興味が集まっていた。本研究では、単結晶薄膜試料を用意することで初めて定量的な議論に耐える XAS および光電子分光測定に成功し、ドーピングしたホールが  $e_g$  バンド上部に入るのではなく、同バンドから分離した局在バンドを形成することを初めて示すことに成功した。すなわち、これが高いホール濃度域まで絶縁相が安定化する主要原因であることが分かった。この局在ホール状態は TB 計算では再現されず、計算は一様に 1 eV 程度高いバンド構造を与えることから、ポーラロン効果、すなわち電子-格子相互作用や短距離電荷秩序が重要であることを推論した。

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (PCMO) はペロブスカイト 3d 遷移金属酸化物の中でもバンド幅が最も狭く、広いホール濃度域で電荷秩序相が安定することが知られている。本研究では LAO 基板上にエピタキシャル成長させた PCMO 薄膜について光電子分光測定を行い、格子不整合による圧縮性の歪みが原因となって単純な絶縁相の領域が拡大し、バルク試料で重要であった強磁性揺らぎや電荷秩序は強く抑制されることが初めて示された。

以上のように、本研究は層状ペロブスカイト構造をもつ 3d 遷移金属酸化物の高品位な単結晶薄膜試料をパルスレーザー蒸着法で作成し、その電子状態を角度分解光電子分光、X 線吸収分光法等で測定し、その結果を強結合近似バンド計算と比較することで、金属-絶縁体転移におけるホール局在バンド形成、歪みによる電荷秩序の抑制、さらには超格子構造における価数分布について新たな知見をもたらしたものであり、その成果は高く評価できる。なお、本論文は藤森淳氏、高田恭孝氏、尾嶋正治氏、川崎雅司氏、鯉沼秀臣氏、浜田典昭氏、永崎洋氏、Mikk Lippmaa 氏、Harold Y. Hwang 氏、Zhi-Xun Shen 氏らを始めとする多くの研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験の遂行と解析、理論計算そして解釈を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。