

# 論文審査の結果の要旨

氏名 滝沢 優

本論文は、ペロブスカイト型遷移金属酸化物の単結晶薄膜および多層構造の電子状態を光電子分光法を用いて実験的に明らかにし、物性との関連を解明した研究である。特に、パルスレーザー蒸着法によって、高品質の単結晶薄膜を作成して、「その場」で測定することにより、バルク結晶では不可能な詳細な情報を得ることに成功した。また、薄膜の利点を生かし、超格子構造を作成したり、膜厚依存性を測定したりして明確な実験結果を得、理論的考察と合わせて新たな知見を与える貴重な研究となっている。

本論文は7つの章から構成されている。第1章では本研究の背景として、ペロブスカイト型遷移金属酸化物およびその単結晶薄膜作成法であるパルスレーザー蒸着法を概観し、問題意識および本研究の目的が述べられている。第2章において、本研究で用いられた実験手法である光電子分光法やX線磁気円二色性分光法、X線吸収分光法を概説するとともに、強相関電子系の特徴を述べている。第3章では、本研究で用いた実験装置である、パルスレーザー蒸着・角度分解光電子分光結合装置、およびシンクロトロン放射光を使ったX線磁気円二色性分光装置を説明している。第4章以下に実験結果およびデータ解析が詳述されている。第4章では、 $\text{SrVO}_3$  および  $\text{SrRuO}_3$  単結晶薄膜の角度分解光電子分光測定の結果として高精度なバンド分散図が得られたこと、また、強結合近似計算による理論的解析と考察が述べられている。第5章では、 $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板上に  $\text{LaVO}_3/\text{LaAlO}_3$  や  $\text{LaAlO}_3/\text{LaTiO}_3$  の3層構造、および  $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  の超格子構造を作成し、それぞれの元素原子の電荷状態を内殻光電子分光法で測定することによって、界面での電荷移動現象を明らかにした成果が述べられている。第6章では、 $\text{SrRuO}_3$  単結晶薄膜について、X線吸収分光法およびX線磁気円二色性分光法を適応し、超伝導磁束量子干渉計によって測定された磁化とフェルミ準位近傍のコヒーレント電子状態との相関を明らかにした。第7章において本論文で明らかにされた結果と意義をまとめている。

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は、高温超伝導や巨大磁気抵抗効

果、電荷・スピン・軌道秩序相の出現、金属・絶縁体転移など、新規な現象を数多く発現する物質群であり、ここ 20 年間ほどに精力的に研究されてきている。そのなかで、電子状態を直接的に測定できる光電子分光法は、この物質群の物性を明らかにするのに大きな役割を果たしてきた。しかしながら、光電子の脱出深さが数 Å から数十 Å と極めて短いため、光電子分光で得られる情報は結晶表面近傍の情報であり、表面の状態に著しく影響を受け、真のバルク電子状態を測定することが多くの場合極めて困難である。そこで、本研究では、最近発達したパルスレーザー蒸着法によって成長させたエピタキシャル単結晶薄膜を試料として用い、しかも成長させた後、空気に曝さずに光電子分光測定を行うことにより、へき開性のない結晶でも良く規定された清浄な単結晶表面を持つ試料を測定した。それにより、今までバルク単結晶では詳細な情報を得ることができなかつた電子状態の解析を行い、新しい知見を得た。本研究の成果は大きく分けて以下の三つである。

(1) SrVO<sub>3</sub> および SrRuO<sub>3</sub> の単結晶薄膜の電子状態の詳細解析 :

3 次元の Mott-Hubbard 系である SrVO<sub>3</sub> 結晶薄膜の電子状態を角度分解光電子分光法で詳細に測定した。その結果、表面欠陥準位がほとんど無くなり、束縛エネルギー 1.5 eV の incoherent 電子状態が明瞭に観測され、そのスペクトル強度がわずかに波数依存を示すことを見出した。また、coherent 電子状態の分散関係を精度良く求められ、理論計算と比較するところにより、電子相関の効果で質量が繰り込まれていることを明らかにした。0 2p バンドは強結合近似計算によって良く再現された。強磁性金属酸化物である SrRuO<sub>3</sub> 単結晶薄膜のバンド分散もバルク敏感な軟 X 線角度分解光電子分光法で測定し、局所スピン密度近似計算の結果と比較することによって特長を明らかにした。フェルミ準位をよぎる Ru 4d 由来バンドは電子相関の効果で質量が繰り込まれていることがわかった。

(2) SrRuO<sub>3</sub> の単結晶薄膜の電子状態と磁性 :

SrRuO<sub>3</sub> 単結晶薄膜の膜厚を変えて、X 線磁気円二色性分光を行い、その信号強度が膜厚の減少とともに減少すること、4 単位胞厚から 2 単位胞厚にかけて信号が完全に消失することがわかった。このことから強磁性を示す臨界膜厚が 3 単位胞厚であること、また、フェルミ準

位をよぎる Ru  $4d$  由来バンドも同じ膜厚依存性を示すことから、この金属バンドが磁性を担っていると結論した。

(3) 酸化物多層膜構造の電子状態再構成 :

SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板上に LaAlO<sub>3</sub>/LaBO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> の 3 層構造を作成し ( $B=Ti$  または  $V$ )、 $B$  原子の内殻光電子分光法によってその荷電状態を調べた。その結果、 $B^{3+}$  状態と  $B^{4+}$  状態の両成分が見え、上層の LaAlO<sub>3</sub> 層の膜厚の増加とともに  $B^{3+}$  成分が増加し、6 単位胞厚程度で  $B^{4+}$  成分が消失して  $B^{3+}$  状態のみになることがわかった。この傾向は極性面の積層状態の静電ポテンシャルエネルギーと界面での電荷移動によって説明できることが簡単なモデル計算によって示された。このメカニズムによって polar catastrophe と呼ばれる状態を回避していると言えた。

以上のように、本研究は、強相関電子系物質の良質な単結晶薄膜を試料として光電子分光法によるさまざまな測定を行い、その電子状態や電荷状態、磁性などに関して他の手法では得られない重要な情報をもたらすもので、その独創性が認められ、博士 (理学) の学位論文として十分の内容をもつものと認定し、審査員全員で合格と判定した。なお、本論文は、共同研究者ら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や結果の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。