

審査の結果の要旨

氏名 近松 彰

本論文は、その場 (*in situ*) 放射光光電子分光によるペロブスカイト型Mn酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜の電子状態について述べたものである。LSMOは、超巨大磁気抵抗効果、ハーフメタリック伝導、金属-絶縁体転移等、電荷・スピン・軌道の自由度が密接に絡み合った様々な興味深い物性を示し、ドーピング量・温度・圧力といったパラメータを変えることによって、その物性は劇的に変化する。このようなLSMOの特異物性を解明するためには、バンド構造・フェルミ面を直接決定できる唯一の実験手段である角度分解光電子分光 (ARPES) 測定が必要不可欠である。そこで本研究は、原子レベルで成長を制御したLSMO単結晶薄膜の*in situ* 放射光光電子分光測定を行うことにより、LSMO薄膜のバンド構造・フェルミ面を実験的に決定し、そのバンド構造のドーピング量・温度・圧力依存性とその特異な物性発現との相関関係を明らかにすることを目的として行われた。

第1章では、本研究の端緒であるペロブスカイト型Mn酸化物の特異な物性と、これらの物性が電子状態の観点からどのように理解されているかが述べられている。これまでに報告されたペロブスカイト型Mn酸化物の光電子分光の研究例についても紹介され、本研究の位置付けが示されている。

第2章では、本研究で用いた実験手法とその原理について述べられている。本研究は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーBL-1C (真空紫外線領域) 及びBL-2C (軟X線領域) に設置した「*in situ* レーザー分子線エピタキシー (レーザー-MBE) -光電子分光複合装置」を用いて行われた。

第3章では、レーザー-MBE法で作製したLSMO ($x = 0.4$) 薄膜の物性と、*in situ* ARPESにより決定したLSMO ($x = 0.4$) のバンド構造、フェルミ面について述べられている。清浄かつ結晶性の良い単結晶薄膜の*in situ* ARPESを行うことにより、LSMO ($x = 0.4$) 薄膜のバンド構造・フェルミ面を世界に先駆けて実験的に決定することに成功した。得られたバンド構造から、約0.5 eVに底を持つ Γ 点を中心とした電子ポケットが存在することが明らかになった。局所密度近似 (LDA) + U バンド計算と比較することにより、観測された電子ポケットは、ハーフメタリック伝導を担っているMn $3d(3x^2-r^2)$ 軌道majority bandにより形成されていると結論づけた。また、1.5 eV近傍に存在するフラットなバンドはMn $3d$ 状態、2.0~6 eVにある大きな分散を示すバンドはO $2p$ 状態に基づくバンドであることを明らかにした。

第4章では、レーザー-MBE法で作製したLSMO薄膜の物性と、*in situ* ARPESに

よるLSMO薄膜のバンド構造のホール濃度依存性について述べられている。LSMO ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)薄膜の*in situ* ARPES測定において、ホールドーパ量の減少に伴って、結合エネルギーが2 eV以上のバンド構造がその形状を保ったまま徐々に高結合エネルギー側へ「Rigid」にシフトしている様子が観測された。しかしながら、フェルミ準位 (E_F) 近傍の Γ 点を中心としたエレクトロンポケットは、ホールの減少に伴って徐々に消失していく様子を明瞭に観測した。このことは、Mn $3d_{eg}$ 状態のコヒーレント部分から非コヒーレント部分へのスペクトル強度移動による擬ギャップあるいはギャップ形成が、LSMOのホールドーパに伴う金属-絶縁体転移の起源であることを示しており、2つの特徴的なエネルギースケール（電子-電子相互作用と電子-格子相互作用）が存在する可能性が示唆された。

第5章では、LSMO ($x = 0.2$)薄膜の*in situ* PESのホール濃度依存性について述べられている。LSMO ($x = 0.2$)の温度による金属-絶縁体転移に伴う電子状態変化について明らかにするために、転移点前後における*in situ* PES、すなわち*in situ* 軟X線PES (SX PES)及び*in situ* ARPES測定を行った。その結果、温度の降下に伴ってMn $3d_{eg}$ 状態の非コヒーレント部分と考えられる約1.3 eVのスペクトル強度がコヒーレント部分と考えられる E_F 上に徐々に移動する様子を明瞭に観測した。このことから、温度に伴う強磁性秩序の安定化と動的ヤーン・テラー歪みに関連する電子-格子相互作用の存在が示唆された。

第6章では、格子定数の異なる基板の上に堆積させたLSMO薄膜の物性と、*in situ* PESによるこれら薄膜の電子状態のエピタキシャル応力依存性について述べられている。LSMOの物理圧力による物性変化とその電子状態との相関関係を明らかにするために、異なる格子定数を持つ基板の上に堆積させたLSMO薄膜の*in situ* SX PES及び*in situ* ARPESを行った。その結果、LSMO ($x = 0.4$)/STOで観測された Γ 点を中心としたエレクトロンポケットが、LSMO ($x = 0.4$)/LAOで消失する様子が明瞭に観測された。これらの結果から、エピタキシャル応力による強磁性金属-C型反強磁性絶縁体転移は、圧縮応力に伴うヤーン・テラー歪みとバンド幅の減少により、Mn $3d_{eg}$ 状態コヒーレント部分のスペクトル強度が非コヒーレント部分へ移動することで生じると結論づけた。

第7章では、本論文のまとめ及び今後の展開が述べられている。

以上、本論文はLSMOのドーパ量・温度・圧力に伴う特異物性の起源がMn $3d$ 電子の強い電子-電子相互作用と電子-格子相互作用に密接に関わっていることを実験的に明らかにしたものである。本研究で得られた知見は、今後強相関遷移金属酸化物の理論構築やデバイス設計に対して重要な指針を与えるものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。