

# 論文内容の要旨

## 論文題目 Photoemission study of mixed-valence Mn oxides

(混合原子価マンガン酸化物の光電子分光による研究)

氏名 江端 一晃

強相関電子系の研究は、現在の物性物理学分野における最も重要なテーマの1つである。その精力的な研究の中でも特に、ペロブスカイト型マンガン酸化物は注目を集めている。その理由は、巨大磁気抵抗効果、スピン・電荷・軌道秩序、光誘起相転移など多彩な物性が次々と発見されたからである [1]。このような研究は、基礎的な物性物理の研究において重要であるだけでなく、電子機能性材料としての工学的な応用においても極めて大きな可能性を持っていることが認識されるようになり、ますます研究に拍車がかかっている。

最近、マンガン酸化物において強磁性金属相と電荷整列相が共存した巨視的な相分離 [2] や、 $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  がストライプ状に自己組織化した微視的な相分離 [3] が報告されており、巨大磁気抵抗効果との関連性が指摘されている。我々は、巨大磁気抵抗効果の出現機構の解明を目指し、代表的なホールドーピング系マンガン酸化物である  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  の電子構造を光電子分光により詳細に調べた。論文は、導入 (第1章)、実験手法 (第2章) に続き、 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  のキャリアドーピングによる化学ポテンシャルのシフトとスペクトル強度の移動 (第3章)、 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  の温度変化による化学ポテンシャルシフトとスペクトル強度の移動 (第4章)、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  の化学ポテンシャルの組成依存性 (第5章)、 $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  の化学ポテンシャルの温度依存性 (第6章)、化学ポテンシャルにおけるフィリング、バンド幅制御の効果 (第7章)、マンガン酸化物における光照射効果 (第8章)、まとめと今後の展望 (第9章) からなる。以下に本論文における研究結果の概要を示す。

### 1. $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ のキャリアドーピングによる化学ポテンシャルのシフトとスペクトル強度の移動

$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  は  $x = 0.3-0.75$  において電荷整列相が存在し、その領域において巨大磁気抵

抗効果が観測されていることから注目されている物質である。我々は  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  のバルク単結晶試料に関して光電子分光測定を行い、キャリアドーピングに伴う電子の化学ポテンシャルシフトや価電子帯の電子構造変化を調べた。

図1に、 $T = 80 \text{ K}$  および室温で測定されたドーピングに伴う化学ポテンシャルシフト  $\Delta\mu$  の比較を示す。 $T = 80 \text{ K}$  の低温領域においては、 $x \geq 0.5$  においてストライプの周期変化に関連したシフトの抑制が見られた。また、 $0.3 \leq x < 0.5$  において  $\Delta\mu$  の明確なシフトが観測されており、その組成領域においてストライプの周期は一定であると考えられる。一方、 $x = 0.3$  付近からストライプ状揺らぎの周期がドーピングとともに変化する高温領域では、 $x \geq 0.3$  において  $\Delta\mu$  の抑制が観測された。

図2に、室温で測定された価電子帯の光電子スペクトル ( $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ ) を示す。図2から、キャリア濃度の増加に伴い A の成分から B の成分へとスペクトル強度が移動している様子が読み取れる。 $h\nu = 600 \text{ eV}$  の測定においても同様のスペクトル強度の移動を確認している。次にフェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍のデータに着目すると、全組成にわたって室温では絶縁体であるが、巨大磁気抵抗効果が発現する  $x \geq 0.3$  の領域で  $E_F$  近傍に有限の状態密度が現れる“擬ギャップ的”な振る舞いが観測された。室温近傍において  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  は電荷整列相と強磁性金属相のゆらぎが報告されており [4, 5]、相競合の結果、擬ギャップ的な振る舞いが観測されていると考えられる。

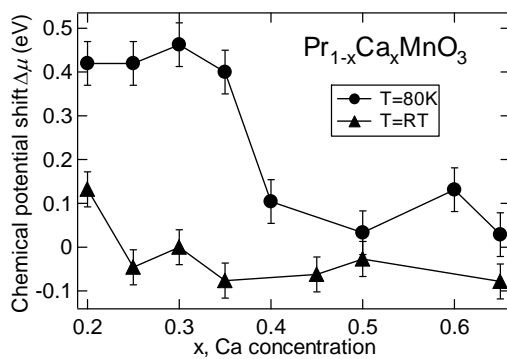


図 1.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  の化学ポテンシャルのドーピングおよび温度依存性

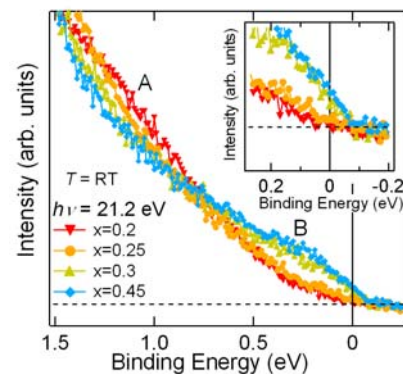


図 2.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  の  $E_F$  近傍のスペクトルの組成依存性

## 2. $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の温度変化による化学ポテンシャルシフトとスペクトル強度の移動

第4章では、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  の温度変化を光電子分光により詳細に調べることで、相競合に伴う電子状態を明らかにした。図3に  $x = 0.25, 0.3, 0.5$  の  $E_F$  近傍の温度依存性の結果について示す。巨大磁気抵抗効果を示す  $x \geq 0.3$  の組成に関しては、電荷整列転移温度以下で電荷整列ギャップが開き、温度低下とともに次第にギャップが開いていく様子が観測された。一方、 $x = 0.25$  の組成は低温で強磁性絶縁体相に転移するが、その領域で温度依存性は観測されていない。共鳴  $x$  線散乱の実験によれば、 $x \geq 0.3$  では軌道秩序の相関長は short range であるが、 $x < 0.3$  では long range であるという報告

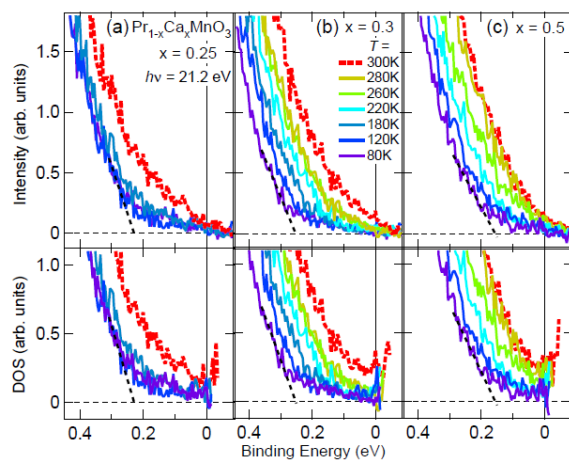


図 3.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  の  $E_F$  近傍のスペクトルの温度変化。下図は、フェルミ分布関数で割った状態密度を表す。

がされている [6]。そのため、軌道秩序の相関長の違いが電子構造に影響を及ぼしていると考えられる。また、 $x \geq 0.3$  において低温で電荷整列ギャップが開き、高温で擬ギャップ的な振る舞いを示すことは、強磁性と電荷整列の競合を仮定したモンテカルロ計算の結果 [7] ともコンシステントである。

### 3. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の化学ポテンシャルの組成依存性

第 5 章では、 $x=0.5$  周辺に電荷整列相を持ち、中間のバンド幅の系である  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  に関して系統的にドーピングに伴う電子の化学ポテンシャルシフトを光電子分光により調べた。その結果、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  と同様に電荷整列相の組成領域において  $\Delta\mu$  の抑制が観測され、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  においてもストライプの周期変化が生じている可能性が示唆された。

### 4. $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の化学ポテンシャルの温度依存性

近年、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  や  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  などのマンガン酸化物において、初期に提唱された“二重交換相互作用”の他に電子-格子相互作用に起因するポーラロン効果の存在が指摘され、巨大磁気抵抗効果を理解する上で重要な因子であることが認識されてきている [8]。我々は、光電子分光法を用いて、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  のバルク単結晶試料の温度変化に伴う光電子スペクトルのシフトを調べることで、化学ポテンシャルの温度依存性を導出し、二重交換相互作用や電子-格子相互作用の効果について考察した。その結果、高温側の常磁性絶縁体相から低温側の強磁性金属相の転移付近において、 $T_C$  直下では二重交換モデルで提唱されているような急激なシフト [9] は観測されず、 $T_C$  からある程度、低温になった後に上方にシフトしていくことがわかった。強磁性金属相における  $T_C$  近傍でのシフトの抑制は、ポーラロン効果であると考えられる。低温領域において、温度低下とともに上方にシフトしていく振る舞いは、 $e_g$  軌道がヤーンテラー効果により分裂したときの二重交換モデルを用いて説明される。

### 5. 化学ポテンシャルにおけるフィリング、バンド幅制御の効果

第 7 章では、化学ポテンシャルの組成依存性の結果についてまとめ、フィリング制御の効果に加えてバンド幅制御によるシフトについて考察を行った。図 4 に化学ポテンシャルのドーピング、および A サイトのイオン半径  $\langle r_A \rangle$  に対する依存性について示す。

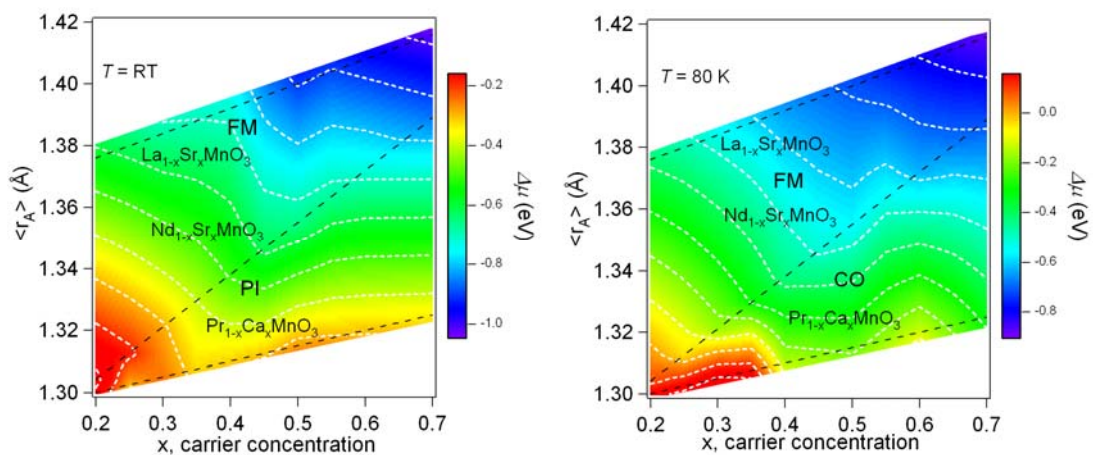


図 4. 室温、80 K における  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の化学ポテンシャルのホール濃度  $x$ 、A サイトのイオン半径  $\langle r_A \rangle$  に対する依存性。PI、FM、CO はそれぞれ常磁性絶縁体相、強磁性金属相、電荷整列相を表す。

図 4 から比較的バンド幅の狭い系に関しては、電荷整列相の組成領域においてシフトがピン止めされており、ストライプ形成が示唆される。一方、電荷整列相を持たないバンド幅の広い系については単調なシフトが見られることから、電荷整列相を持つマンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果とストライプ秩序が相関を持っていることが示唆された。また、 $\langle r_A \rangle$  の増加に伴い下方への化学ポテンシャルシフトが観測されたが、それは斜方晶歪みの減少により、 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道の混成が弱まった効果を反映していると考えられる。さらに  $\langle r_A \rangle$  に伴うシフトからその平均値を差し引いた結果、強磁性金属相の領域においてバンド幅の増加とともに上方へのシフトが見られ、その振る舞いは第 6 章と同様に  $e_g$  軌道が分裂したときの二重交換相互作用により解釈される。

## 6. マンガン酸化物における光照射効果

近年、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  では、電場印加をした状態で光照射することにより電荷整列相の融解に伴う金属化が報告されている [10]。また、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  の強磁性金属相において、光照射による O 2p から Mn 3d への下向きスピン電子の励起に伴う抵抗率の増大が報告されている [11]。我々は、光電子分光法を用いて、 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $T = 100, 290 \text{ K}$ )、 $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  ( $T = 15, 300 \text{ K}$ ) のバルク単結晶試料の光照射 ( $\lambda = 280\text{-}400 \text{ nm}$ ) に伴う光電子スペクトルの変化を調べた。その結果、 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  の電荷整列相 ( $T = 100 \text{ K}$ ) において光照射に伴う化学ポテンシャルシフトが観測され、電荷整列相の融解によるものであると結論付けた。また、常磁性絶縁体相 ( $T = 290 \text{ K}$ ) においては光照射による電子構造の変化は観測されなかった。 $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  の強磁性金属相 ( $T = 15 \text{ K}$ ) においては、O 2p から Mn 3d への下向きスピン電子の光励起によると考えられる化学ポテンシャルシフトが見られた。常磁性絶縁体相 ( $T = 300 \text{ K}$ ) においては光照射によるスペクトルの変化が見られないことから、光励起に伴う強磁性スピン相関の乱れが  $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  の電子構造に影響を及ぼしていると考えられる。

以上のように、我々は巨大磁気抵抗効果を示すホールドーブ系マンガン酸化物である  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  に対して光電子分光測定を行い、電子構造に関する研究を行った。その結果、ストライプ形成や相競合に伴う特異な電子状態を見出し、それぞれの物質の相違点、類似点について考察することにより新たな知見を得ることができた。

## 参考文献

- [1] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000)
- [2] M. Uehara *et al.*, *Nature* **399**, 560 (1999)
- [3] S. Mori *et al.*, *Nature* **392**, 473 (1998)
- [4] M. v. Zimmermann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4872 (1999)
- [5] R. Kajimoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, R11837 (1998)
- [6] M. v. Zimmermann *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 195133 (2001)
- [7] H. Aliaga *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 104405 (2003)
- [8] S. Shimomura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4389 (1999)
- [9] N. Furukawa., *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2523 (1997)
- [10] M. Fiebig *et al.*, *Science* **280**, 1925 (1998)
- [11] X.J. Liu *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1233 (2000)