

平成 19 年 2 月 26 日

氏名 近 松 彰



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成 18 年度リサーチ・アシスタント報告書

|               |  |         |
|---------------|--|---------|
| ふりがな<br>氏名    | ちかまつ あきら                                 | 生 年 月 日 |
|               | 近 松 彰                                    |         |
| 所属機関名         | 東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻                    |         |
| 所在地           | 東京都文京区本郷 7-3-1                           |         |
| 申請時点での<br>学 年 | 博士課程 2 年次                                |         |
| 研究題目          | In-situ 放射光光電子分光によるペロブスカイト型酸化物薄膜の電子状態の研究 |         |
| 指導教員の所属・氏名    | 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻・教授<br>尾嶋 正治          |         |

I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

**1. はじめに** ペロブスカイト Mn 酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (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すことから精力的な研究が進められている。これらの特異な物性を解明するためには、バンド分散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。そこで本研究では、原子レベルで成長を制御した単結晶薄膜のその場 (*in-situ*) ARPES 測定を行うことにより、LSMO のバンド構造のホール濃度・基板応力・温度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た。

**2. 実験方法** 実験は、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, 2Cに設置した*in-situ*レーザー-MBE-光電子分光複合装置を用いて行った。レーザー-MBE法により原子レベルで平坦なLSMO単結晶薄膜を作製し、超高真空下で光電子測定槽まで搬送して*in-situ* PES, ARPES測定を行った。

**3. 結果と考察**

**a. ホール濃度依存性** ホールドープに伴う LSMO 薄膜のバンド構造の変化を調べるために、LSMO ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 薄膜のバンド構造を ARPES によって測定した。その結果を図 1 に示す。ホールドープ量の減少に伴って (図 1(a)→(d))、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見て取れる。しかしながら、フェルミ準位( $E_F$ )近傍の $\Gamma$ 点を中心とした  $\text{Mn } 3d_{e_g}$  majority band に基づく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ことが明らかとなった。このことは、 $E_F$  近傍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 のホールドープに伴う金属-絶縁体転移の起源であることを示している。

**b. 基板応力依存性**  $\text{SrTiO}_3$  (STO) (+0.9 %)、 $\text{LaAlO}_3$  (LAO) (-2.0 %) の格子定数のそれぞれ異なる基板を用いることにより (括弧内は LSMO ( $x = 0.4$ ) と基板とのミスマッチ)、エピタキシャル応力を変化させた LSMO ( $x = 0.4$ ) 薄膜を作製し、その *in-situ* ARPES 測定を行った。その結果、LSMO/STO で観測されている $\Gamma$ 点を中心としたエレクトロンポケットが、圧縮応力を受けた LSMO/LAO で消失している様子が明瞭に観測された。この変化は、基板応力による強磁性金属-C 型反強磁性絶縁体転移を反映した電子状態変化であると考えられる。

**c. 温度依存性** LSMO ( $x = 0.2$ ) 薄膜は約 285 K を境に金属-絶縁体転移を示し、低温領域では強磁性金属、高温領域では常磁性絶縁体である。この LSMO ( $x = 0.2$ ) における金属-絶縁体転移の起源について明らかにするために、転移前後における *in-situ* PES 及び *in-situ* ARPES 測定を行った。その結果、*in-situ* PES において、温度の降下に伴って  $\text{Mn } 3d_{e_g}$  状態の非コヒーレント部分と考えられる約 13 eV のスペクトル強度がコヒーレント部分と考えられる  $E_F$  上に移動する様子を明瞭に観測した。さらに、*in-situ* ARPES において、強磁性相で観測されたエレクトロンポケットが、温度とともに徐々に消失する様子を観測した。この異常なスペクトル変化が LSMO ( $x = 0.2$ ) の温度による常磁性絶縁体-強磁性金属変化の起源であると考えられる。

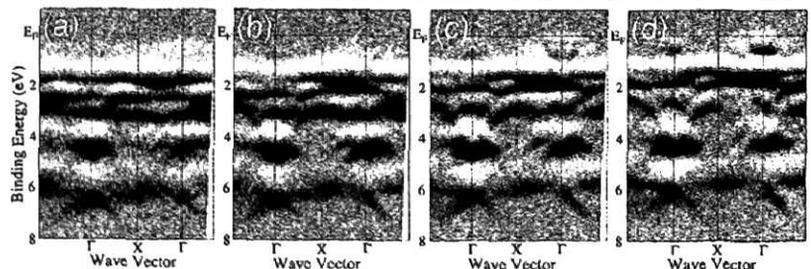


図 1. *in-situ* ARPES スペクトルより決定した LSMO (a)  $x = 0.1$  [強磁性絶縁体 (FI)], (b)  $x = 0.2$  [強磁性金属 (FM)], (c)  $x = 0.3$  [FM], (d)  $x = 0.4$  [FM] のバンド構造 ( $\Gamma$ -X 方向)。図の黒い部分がエネルギーバンドに対応する。

## II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

- 1 A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "In situ angle-resolved photoemission study of half-metallic  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films" J. Magn. Mater., *in press*.
- 2 A. Chikamatsu, H. Kumigashira, and M. Oshima, "Band structure and Fermi surface of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films studied by *in situ* angle-resolved photoemission spectroscopy" Photon Factory Activity Report 2005, PART A, Highlights and Facility Report, 30-31 (2006).
- 3 A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Band structure and Fermi surface of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films studied by *in situ* angle-resolved photoemission spectroscopy" Phys. Rev. B **73**, 195105 (2006).
- 4 K. Horiba, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, H. Wadati, A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Temperature-dependence of the electronic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films studied by *in situ* photoemission spectroscopy" J. Electron Spec. Rel. Phenom., *in press*. (放射光光電子分光測定)
- 5 H. Kumigashira, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, H. Wadati, A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "In-situ photoemission characterization of the tunneling barrier in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  tunneling junctions", J. Magn. Mater., *in press*. (放射光光電子分光測定)
- 6 H. Wadati, T. Yoshida, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, H. Eisaki, Z.-X. Shen, T. Mizokawa, and A. Fujimori, "Angle-resolved photoemission spectroscopy of perovskite-type transition-metal oxides and their analyses using tight-binding band structure" Phase Transitions, **79**, 617-635 (2006). (放射光光電子分光測定)
- 7 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, "Effect of strong localization of doped holes in angle-resolved photoemission spectra of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ " Phys. Rev. B, **74**, 115114 (2006). (放射光光電子分光測定)
- 8 K. Ebata, H. Wadati, M. Takizawa, A. Fujimori, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Tomioka, and Y. Tokura, "Chemical potential shift and spectral weight transfer in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  revealed by photoemission spectroscopy" Phys. Rev. B **74**, 064419 (2006). (放射光光電子分光測定)
- 9 M. Takizawa, H. Wadati, K. Tanaka, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Shibuya, T. Mihara, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, S. Okamoto, A. J. Millis, "Photoemission from buried interfaces in  $\text{SrTiO}_3/\text{LaTiO}_3$  superlattices" Phys. Rev. Lett. **97**, 057601 (2006). (放射光光電子分光測定)
- 10 H. Kumigashira, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, H. Koinuma, "Robust  $\text{Ti}^{4+}$  states in  $\text{SrTiO}_3$  layers of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  junctions", Appl. Phys. Lett. **88**, 192504 (2006). (放射光光電子分光測定)
- 11 H. Wadati, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Takizawa, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Temperature-Dependent Soft X-ray Photoemission and Absorption Studies of Charge Disproportionation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ", J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054704 (2006). (放射光光電子分光測定)
- 12 H. Kumigashira, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "In-situ resonant photoemission characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  layers buried in insulating perovskite oxides", J. Appl. Phys. **99**, 08S903 (2006). (放射光光電子分光測定)

## II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

## [国際学会]

- 1 A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, "Band structures of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films studied by *in situ* angle-resolved photoemission spectroscopy", BK21 and COE JOINT SEMINAR IN SEOUL 2006, Seoul, December 2006, Oral 1-4. (口頭発表)
- 2 A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, "Band structure and Fermi surface of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films studied by *in situ* angle-resolved photoemission spectroscopy", 4th COE 21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry, Tokyo, October 2006, P-53. (ポスター発表)
- 3 A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Temperature dependence of angle-resolved photoemission spectra for ferromagnetic  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films", The 1st International Symposium of Quantum Beam Science Directorate of JAEA, Tokai, August 2006, P-29-13. (ポスター発表)
- 4 A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "*In-Situ* Angle-Resolved Photoemission Study of Halfmetallic  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  Thin Films", International Conference on Magnetism, Kyoto, August 2006, WeA2-D-5. (口頭発表)

## [国内学会]

- 5 近松彰、和達大樹、組頭広志、尾嶋正治、藤森淳、Mikk Lippmaa、小野寛太、川崎雅司、鯉沼秀臣、「*In-situ* 光電子分光による強磁性  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜電子状態の温度依存性」、第20回放射光学会年会、広島国際会議場、2007年1月、1B004. (口頭発表)
- 6 近松彰、和達大樹、組頭広志、尾嶋正治、藤森淳、浜田典明、Mikk Lippmaa、小野寛太、川崎雅司、鯉沼秀臣、「 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜の *in-situ* 角度分解光電子分光；バンドの繰り込み効果」、日本物理学会 (2006年秋季大会)、千葉大学、2006年9月、26aQE-4. (口頭発表)
- 7 近松彰、和達大樹、組頭広志、尾嶋正治、藤森淳、Mikk Lippmaa、小野寛太、川崎雅司、鯉沼秀臣、「*In-situ* 角度分解光電子分光による  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  薄膜のバンド構造；温度依存性」、日本物理学会 (2006年秋季大会)、千葉大学、2006年9月、23pZQ-13. (口頭発表)
- 8 近松彰、和達大樹、組頭広志、尾嶋正治、藤森淳、浜田典昭、大西剛、Mikk Lippmaa、小野寛太、川崎雅司、鯉沼秀臣、「 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜の *in-situ* 角度分解光電子分光」、科研費基盤研究A「単結晶薄膜化により物性を制御した強相関係遷移金属酸化物の電子構造の研究」研究会、筑波温泉ホテル、2006年8月。(口頭発表)
- 9 近松彰、和達大樹、組頭広志、尾嶋正治、藤森淳、大西剛、Mikk Lippmaa、小野寛太、川崎雅司、鯉沼秀臣、「 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜の *in-situ* 角度分解光電子分光；温度依存性」、第23回PFシンポジウム、高工研、2006年4月。(ポスター発表)