

---

# 酸素ホールの物理と化学

高原子価鉄族酸化物における相転移とダイナミックスの研究

---

( 課題番号 12304018 )

平成12年度～平成14年度 科学研究費補助金(基盤研究(A)(1))

研究成果報告書

平成15年3月

研究代表者 藤森 淳

( 東京大学 大学院新領域創成科学研究科 教授 )

## はしがき

銅酸化物高温超伝導体の発見以来、遷移金属酸化物は巨大磁気抵抗、スピン・電荷・軌道秩序、金属-絶縁体転移など強相関電子物性の舞台として重要な研究対象となってきた。その大きな理由として、遷移金属の d バンド幅の制御（バンド幅制御）と d バンドの占有電子数の制御（フィリング制御）が可能で、系統的な研究が行われてきたことが挙げられる。バンド幅制御・フィリング制御のもとでの電子構造の研究には、直接的な情報を得られる光電子分光法が非常に重要な役割を果たしてきた。しかしその一方で光電子分光法は、表面状態に強く影響されてしまうこと、角度分解光電子分光（ARPES）を行うのに必要なへき開性のよい試料が得にくいなどの困難に直面していた。近年、レーザー衝撃を用いて単結晶基板上に薄膜をエピタキシャル成長させる pulsed laser deposition 法（PLD 法）が遷移金属酸化物の単結晶作製に盛んに用いられるようになり、へき開の困難な三次元ペロブスカイト型酸化物においても原子レベルで平坦な面の作製が可能になってきた。PLD で作製した試料の"その場"光電子分光測定によって上記の困難を克服し、さらに基板からの圧力下での電子状態の研究も可能になってきた。本研究では、PLD 法で作製した酸化物が光電子分光法の試料として優れていることを利用して、これまで一部の低次元物質にほぼ限られてきた光電子分光による詳細な電子構造の研究を、多くの遷移金属酸化物について行い、強相関電子系の電子構造を明らかにすることにある。紫外線を用いた光電子分光、軟 X 線を用いたいわゆる"バルク敏感"光電子分光の他に、圧力下での軌道分極を観測するために内殻軟 X 線吸収（XAS）の線二色性の測定などを手段として用いた。3 年間の主な研究成果は、以下の通りである。

- 原子レベルで成長を制御した  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  単結晶薄膜を作製し、*in-situ* で角度分解光電子分光を行うことにより、世界に先駆けて 3 次元ペロブスカイト酸化物のバンド構造・フェルミ面の決定した。スペクトル関数においては、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）が存在することを明らかにした。
- 原子レベルで成長を制御した  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  単結晶薄膜を作製し、*in-situ* で軟 X 線光電子分光、軟 X 線吸収分光を行うことにより、ホールドーピングに伴う電子構造の系統的变化を見出した。また、角度分解光電子分光の結果とバンド計算の比較から、高いホール濃度まで金属化を妨げている原因が、強い電子-格子相互作用によるホールの局在であることを見出した。
- バンド幅制御系  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$  単結晶薄膜を作製し、*in-situ* で軟 X 線光電子分光により、コヒーレント部分・インコヒーレント部分間のスペクトル強度の移動を明らかにした。

- ・ 膜厚を制御した SrRuO<sub>3</sub> 薄膜の電子状態を測定し, SrRuO<sub>3</sub> 極薄膜においては 4 ~ 5ML 以下で絶縁体, 5ML 以上で強磁性金属相が安定化することを見出した.
- ・ 常磁性金属 CaRuO<sub>3</sub> と反強磁性体 CaMnO<sub>3</sub> の混晶 CaMn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (CMRO) で強磁性が誘起される現象を理解するため, CMRO 薄膜試料に対して光電子分光と軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定を行った. Mn と Ru のスピン磁気モーメントが反並行であることを見出し, Mn と Ru の軌道混成により強磁性が発現する機構を提唱した.
- ・ LaAlO<sub>3</sub> 基板上に作製した Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 単結晶薄膜について *in-situ* 光電子分光を行い, 基板圧力により電荷整列の抑制された状態の電子状態を明らかにした. とくに, 電荷整列の抑制により, 化学ポテンシャルシフトの抑制がなくなり, フェルミ準位付近へのスペクトル強度の移動が起こらなくなることを観測した.
- ・ 格子定数の異なる基板上に La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> 単結晶薄膜を作製することにより, 2 軸圧力下での La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> 電子状態変化を光電子分光法・軟 X 線吸収分光により観測することに成功した. Mn 内殻の軟 X 線吸収スペクトルに奇妙な偏光依存性を見出し, その機構を究明中である.
- ・ 共鳴光電子法を用いることにより La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub>/La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 及び SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> ヘテロ界面の電子状態を観測することに成功した. La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub>/La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> において Mn から Fe への電荷移動が生じているのに対して, SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> では Mn から Ti への電荷移動は生じないという現象を見出した.
- ・ 非極性 SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面と極性 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面のバンドダイアグラムを光電子分光により決定した. SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> では理想的なショットキー障壁が形成されるのに対して, La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> においては界面ダイポールが生じることを見出した.
- ・ 誘電体のデバイス応用に重要な臨界膜厚を調べるため, 厚さを制御した Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 極薄膜を作製し Ti 共鳴光電子分光測定を行った. その結果, 膜厚 2 ~ 3nm 以下でスペクトルの温度依存性が消失したことから, 臨界膜厚を 2 ~ 3nm と見積もった.
- ・ SrTiO<sub>3</sub> と銅酸化物高温超伝導体 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> との界面における内殻準位のエネルギーが, 紫外線照射によるキャリア注入でシフトすることを確認した. シフトの励起光周波数依存性から, 光注入されたキャリアの寿命を明らかにした.
- ・ マンガン酸化物 Pr<sub>0.55</sub>(Ca<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜における光誘起金属-絶縁体転移, 光誘起絶縁

体-金属転移に伴う電子状態の変化を光電子分光測定によって観察した。

- ・ モット絶縁体  $\text{LaTiO}_3$  とバンド絶縁体  $\text{SrTiO}_3$  の界面に金属状態が出現することを、光電子分光により見出した。同じくモット絶縁体である  $\text{VO}_2$  (低温相) とバンド絶縁体である  $\text{TiO}_2$  の界面は金属相が出現せず、界面における極性の不連続がキャリアドーピングの原動力であることが示唆された。
- ・ 酸化物 p-n 接合  $\text{ZnO}/\text{NiO}$  界面の静電ポテンシャル分布を、 $\text{Ar}$  イオンスパッタと内殻光電子分光を組み合わせることに成功した。
- ・ 光電子顕微鏡 (PEEM) を用いた  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜の磁区観測を行い、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜においてはステップ誘起の 180 度磁区ドメインが生じることを見出した。
- ・ 酸化物磁性半導体  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  薄膜の電子状態を光電子分光で、磁気状態を軟 X 線円二色性の測定で調べた。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  については、磁化測定と軟 X 線円二色性の両方で矛盾のない強磁性成分が観測された。
- ・ 高温強磁性体として知られる  $\text{Co}$  をドーピングしたルチル型  $\text{TiO}_2$  薄膜の強磁性が本質であることを、軟 X 線磁気円二色性の測定で確認した。さらに、ドーピングによって生じる  $\text{Co} 3d$  電子状態と光照射による変化を光電子分光によって明らかにし、室温強磁性の起源を議論した。

これらの研究を遂行するにあたって、多くの共同研究者の方にご協力をいただいた。川崎雅司 (東北大金研), 鯉沼秀臣 (東大新領域), Mikk Lippmaa, 渋谷圭介, 大西 剛 (東大物性研), Harold Y. Hwang, 堀田育志, 須崎友文 (東大新領域), 廣井善二 (東大物性研), 村岡祐二 (岡山大), 田畑 仁, 佐伯洋昌, 川合知二 (阪大産研), 細野秀雄 (東工大), 太田弘道 (名大), 小野寛太 (物構研), 辛 埴 (東大物性研・理研), 高田恭孝 (理研), 岡本聡, Andrew J. Millis (Columbia University), 和達大樹, 滝沢優, 前川考志, 石田行章, 吉田鉄平 (東大理), 林 元華 (清華大), 組頭広志, 大久保勇男, 堀場弘司, 近松彰, 摩庭篤, 養原誠人, 橋本龍司, 豊田大介, 谷内敏之 (東大工), 朝倉大輔, James W. Quilty, 田久保 耕 (東大新領域), 斎藤祐児, 竹田幸治 (原子力機構) に厚く御礼を申し上げたい。

## 研究組織

研究代表者：藤森 淳（東京大学大学院理学系研究科 教授）  
研究分担者：尾嶋 正治（東京大学大学院工学系研究科 教授）  
研究分担者：溝川 貴司（東京大学大学院新領域創成科学研究科 助教授）  
研究分担者：岡根 哲夫（日本原子力研究開発機構・副主任研究員）  
研究分担者：寺井 恒太（日本原子力研究開発機構・博士研究員）

## 交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	15,200	4,560	19,760
平成17年度	12,600	3,780	16,380
平成18年度	10,100	3,030	13,130
総計	37,900	11,370	49,270

## 研究発表

### ( 1 ) 報文

#### ( 1 . 1 ) 原著論文

- 1) K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Awaji, A. Takeuchi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, K. Kobayashi and S. Shin  
Nature of well-screened state in arid x-ray Mn  $2p$  core-level photoemission of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  films  
Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 236401-1-4
- 2) D. Asakura, J.W. Quilty, K. Takubo, S. Hirata, T. Mizokawa, Y. Muraoka, Z. Hiroi  
Photoemission study of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  thin films under light illumination  
Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 247006-1-4
- 3) K. Okazaki, H. Wadati, A. Fujimori, M. Onoda, Y. Muraoka and Z. Hiroi  
Photoemission study of the metal-insulator transition in  $\text{VO}_2/\text{TiO}_2(001)$ : evidence for strong electron-electron and electron-phonon interaction  
Phys. Rev. B **69**(2004) 165104-1-7
- 4) H. Kumigashira, D. Kobayashi, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, N. Nakagawa, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Inherent charge transfer layer formation at  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  heterointerface  
Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 5353-5355
- 5) T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima and H. Koinuma  
Preparation of thermally stable  $\text{TiO}_2$ -terminated  $\text{SrTiO}_3$  (100) substrate surface  
Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 272-274
- 6) D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
High-resolution synchrotron radiation photoemission characterization for atomically-controlled  $\text{SrTiO}_3(001)$  substrate surfaces subjected to various surfac treatments  
J. Appl. Phys. **96** (2004) 7183-7188
- 7) H. Wadati, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Hole-doping-induced changes in the electronic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ : soft x-ray photoemission and absorption study of epitaxial thin films  
Phys. Rev. B **71** (2005) 035108-1-7
- 8) K. Horiba, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
*In vacuo* photoemission study on atomically-controlled  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films: composition dependence of the electronic structure  
Phys. Rev. B **71** (2005) 15542-1-8
- 9) M. Takizawa, D. Toyota, H. Wadati, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, Z. Fang, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Manifestation of Correlation Effects in the Photoemission Spectra of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$   
Phys. Rev. B **72** (2005) 060404(R)-1-4

- 10) M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, T. Mizokawa, A. Fujimori, J. Okamoto, K. Mamiya, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Tanaka, H. Saeki, H. Tabata and T. Kawai  
Characterization of magnetic components in the diluted magnetic semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  by x-ray magnetic circular dichroism  
Phys. Rev. B **72** (2005) 201201(R)-1-4
- 11) D. Toyota, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Takizawa, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Thickness-dependent electronic structure of ultrathin  $\text{SrRuO}_3$  films studied by *in-situ* photoemission spectroscopy  
Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 162508-1-3
- 12) J.W. Quilty, A. Shibata, J.-Y. Son, K. Takubo, T. Mizokawa, H. Toyosaki, T. Fukumura, M. Kawasaki  
Signature of carrier-induced ferromagnetism in  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ : exchange interaction between high-spin  $\text{Co}^{2+}$  and the Ti 3d conduction band  
Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 027202-1-4
- 13) 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 and A. J. Millis  
Photoemission from buried interfaces in  $\text{SrTiO}_3/\text{LaTiO}_3$  superlattices  
Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 057601-1-4
- 14) A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
The 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** (2006) 195105-1-8
- 15) 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  
Strong localization of doped holes in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  from angle-resolved photoemission spectra  
Phys. Rev. B **74** (2006) 115114-1-5
- 16) K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, H. Tokano, H. Manaka, A. Tanaka, H. Toyosaki, T. Fukumura and M. Kawasaki  
Indication of intrinsic room-temperature ferromagnetism in  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  thin film: an x-ray magnetic circular dichroism study  
Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 062506-1-3
- 17) H. Kumigashira, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki and 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** (2006) 192504-1-3
- 18) T. Taniuchi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Wakita, T. Yokoya, M. Kubota, K. Ono, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Observation of step-induced magnetic domain formation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films by photoelectron emission microscopy  
Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 11250-1-3
- 19) Y. Ishida, H. Ohta, M. Hirano, A. Fujimori and H. Hosono  
Potential profiling of the nanometer-scale charge depletion layer in  $n\text{-ZnO}/p\text{-NiO}$  junction using

- photoemission spectroscopy  
Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 153502-1-3
- 20) 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** (2006) 054704-1-6
  - 21) 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** (2006) 617-635
  - 22) K. Takubo, J.-Y. Son, T. Mizokawa, N. Takubo, K. Miyano  
Observation of photoinduced phase transition in phase-separated  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$  thin films via x-ray photoemission spectroscopy.  
Phys. Rev. B **75** (2007) 052408-1-4
  - 23) Y. Ishida, J.I. Hwang, M. Kobayashi, Y. Takeda, K. Mamiya, J. Okamoto, S.-I. Fujimori, T. Okane, K. Terai, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Fujimori, A. Tanaka, H. Saeki, T. Kawai and H. Tabata  
Soft x-ray magnetic circular dichroism study of weakly ferromagnetic  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  thin film  
Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 022510-1-3
  - 24) Y.-H. Lin, R. Zhao, C.-W. Nan, M. Kobayashi, Y. Ooki and A. Fujimori  
Enhancement of ferromagnetic properties of NiO: Fe thin film by the Li Doping  
Appl. Phys. Lett., in press.
  - 25) Y. Hotta, H. Wadati, A. Fujimori, T. Susaki and H. Y. Hwang  
Electronic structure of the Mott insulator  $\text{LaVO}_3$  in a quantum well geometry  
Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 251916
  - 26) A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Gradual disappearance of the Fermi surface near the metal-insulator transition in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films  
Submitted to Phys. Rev. Lett.
  - 27) M. Kubota, T. Taniuchi, K. Yasuhara, H. Kumigashira, K. Ono, M. Oshima, H. Okazaki, T. Wakita, N. Yokoya, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Magnetic domain structure of technically patterned ferromagnet  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin film  
Submitted to Phys. Rev. Lett.
  - 28) Y. Ishida, H. Ohta, A. Fujimori and H. Hosono  
Temperature dependence of the chemical potential in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ : implications for the large thermoelectric power  
Submitted to Phys. Rev. Lett.
  - 29) K. Maekawa, M. Takizawa, H. Wadati, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Muraoka, Y. Nagao and Z. Hiroi  
Photoemission study of  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2$  interfaces  
Submitted to Phys. Rev. B.



- 30) K. Terai, K. Yoshii, Y. Takeda, S. I. Fujimori, Y. Saitoh, K. Ohwada, T. Inami, T. Okane, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Kobayashi, M. Kobayashi and A. Fujimori  
X-ray magnetic circular dichroism and photoemission studies of ferromagnetism in  $\text{CaMn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  thin films  
Submitted to Phys. Rev. B
- 31) H. Lin, K. Terai, H. Wadati, M. Kobayashi, M. Takizawa, J. I. Hwang, A. Fujimori, C.-W Nan, G. Liu, S.-I. Fujimori, T. Okane, Y. Saitoh and K. Kobayashi  
Stability of ferroelectricity in ultrathin barium strontium titanate films studied by *in-situ* resonant photoemission spectroscopy  
Submitted to Appl. Phys. Lett.
- 32) K. Tsubouchi, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Matsumoto, K. Itaka and H. Koinuma  
High-throughput characterization of metal electrode performance for electric-field-induced resistance switching in metal- $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -metal structures  
Submitted to Adv. Mater.

( 1 . 2 ) 会議抄録

- 1) Y. Ishida, J. I. Hwang, M. Kobayashi, A. Fujimori, H. Saeki, H. Tabata and T. Kawai  
Photoemission study of the ferromagnetic diluted magnetic semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$   
Physica B **351** (2004) 304-306
- 2) H. Kumigashira, K. Horiba, H. Ohguchi, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
In-situ synchrotron radiation angle-resolved photoemission study on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films grown by laser molecular beam epitaxy  
J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 434-435
- 3) K. Horiba, H. Ohguchi, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
In-situ Mn  $2p$ - $3d$  resonant photoemission study on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  epitaxial thin films grown by laser MBE  
J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 436-437
- 4) H. Kumigashira, K. Horiba, H. Ohguchi, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Surface electronic structures of terminating-layer-controlled  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films studied by in-situ synchrotron radiation photoemission spectroscopy  
J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 1120-1121
- 5) H. Kumigashira, K. Horiba, H. Ohguchi, D. Kobayashi, M. Oshima, N. Nakagawa, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
In-situ photoemission spectroscopic study on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin films grown by combinatorial laser-MBE  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **136** (2004) 31-36
- 6) M. Oshima, D. Kobayashi, K. Horiba, H. Ohguchi, H. Kumigashira, K. Ono, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma  
In-situ photoelectron spectroscopy of  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films grown by laser molecular-beam epitaxy  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **137-140** (2004) 145-149

- 7) D. Kobayashi, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Sr surface segregation and water cleaning for atomically-controlled SrTiO<sub>3</sub> (001) substrates studied by photoemission spectroscopy  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 443-447
- 8) R. Hashimoto, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Spectral evidence for inherent “dead layer” formation at La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>FeO<sub>3</sub>/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> heterointerface  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 479-481
- 8) A. Chikamatsu, H. Wadati, M. Takizawa, R. Hashimoto, 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 on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films grown by laser MBE  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 511-514
- 10) K. Horiba, M. Taguchi, N. Kamakura, K. Yamamoto, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Awaji, A. Takeuchi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, K. Kobayashi and S. Shin  
Hard x-ray photoemission study of Mn 2*p* core-levels of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 557-559
- 11) H. Wadati, D. Kobayashi, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, K. Horiba, M. Takizawa, H. Kumigashira, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma  
In situ photoemission study of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> epitaxial thin films  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 877-880
- 12) J. Matsuno, Y. Okimoto, Z. Fang, X. Z. Yu, Y. Matsui, N. Nagaosa, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Kawasaki and Y. Tokura  
Novel metallic ferromagnet Sr<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>  
Thin solid films **486** (2005) 113-116
- 13) H. Kumigashira, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati and A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
In-situ resonant photoemission characterization of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> layers buried in insulating perovskite oxides  
J. Appl. Phys. **99** (2006) 08S903-1-3
- 14) D. Toyota, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Ferromagnetism stabilization of ultrathin SrRuO<sub>3</sub> films; thickness-dependent physical properties  
J. Appl. Phys. **99** (2006) 08N505-1-3
- 15) H. Wadati, A. Maniwa, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Photoemission study of Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> epitaxial thin films  
J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 963-965
- 16) K. Terai, K. Yoshii, Y. Takeda, S. I. Fujimori, Y. Saitoh, K. Ohwada, T. Inami, T. Okane, M. Arita, K. Shimada,

H. Namatame, M. Taniguchi, K. Kobayashi, M. Kobayashi and A. Fujimori  
Electronic structure and magnetism of  $\text{CaMn}_{1-x}\text{RuxO}_3$  thin films the international conference of magnetism 2006.  
J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 1070-1072

- 17) Y. Ishida, A. Fujimori, H. Ohta and H. Hosono  
Photoemission study of  $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$  epitaxial thin film with large thermoelectric power  
AIP Conference Proceedings, in press.
- 18) A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma  
In-situ angle-resolved photoemission study on half-metallic  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films  
J. Magn. Magn. Mater., in press.
- 19) A. Maniwa, K. Okano, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma  
Transport and magnetic properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  epitaxial films grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrates  
J. Magn. Magn. Mater., in press.
- 20) 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  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  tunneling junctions  
J. Magn. Magn. Mater., in press
- 21) 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 Spectrosc. Relat. Phenom., in press

### ( 1 . 3 ) 総説、解説

- 1) 組頭広志  
放射光光電子分光によるコンビナトリアル試料の高速評価  
High-throughput characterization of combinatorial thin film libraries using *in-situ* synchrotron-radiation photoemission spectroscopy  
表面科学会誌 Vol. **25**, No. 11, 684-689, 2004.

### ( 1 . 4 ) 学位論文

- 1) 近松 彰  
「In-situ 放射光光電子分光によるペロブスカイト Mn 酸化物薄膜の電子状態の研究」  
( 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科, 2004 年 )
- 2) 橋本龍司  
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  超格子の作製と放射光分光法を用いた界面評価の研究  
( 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科, 2004 年 )

- 3) 豊田大介  
導電性酸化物 SrRuO<sub>3</sub> 薄膜の初期成長機構と電子構造に関する研究  
( 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科, 2005 年 )
- 4) 小林正起  
Photoemission and x-ray magnetic circular dichroism study of the diluted magnetic semiconductor Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O  
( 修士論文, 東京大学大学院理学系研究科, 2005 年 )
- 5) 滝沢 優  
Photoemission study of transition-metal oxide thin films: Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> and LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattices  
( 修士論文, 東京大学大学院理学系研究科, 2005 年 )
- 6) 摩庭 篤  
「基板応力により物性を制御したマンガン酸化物薄膜の結晶成長と電子状態の研究」  
( 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科, 2006 年 )
- 7) 谷内敏之  
「放射光電子顕微鏡による磁性ナノ構造の磁区構造に関する研究」  
( 博士論文, 東京大学大学院工学系研究科, 2006 年 )
- 8) 石田行章  
High-energy spectroscopic studies of functional oxide thin films and heterojunction  
( 博士論文, 東京大学大学院理学系研究科, 2006 年 )
- 9) 朝倉大輔  
Development of high-energy-resolution inverse-photoemission spectroscopy and laser accompanied photoemission spectroscopy of High-Tc cuprates  
( 博士論文, 東京大学大学院新領域創成科学研究科, 2006 年 )
- 10) 和達大樹  
Photoemission studies of perovskite-type transition-metal oxides in epitaxial thin films  
( 博士論文, 東京大学大学院理学系研究科, 2007 年 )
- 11) 前川考志  
Photoemission study of d<sup>0</sup> and d<sup>1</sup> oxide systems in thin films  
( 修士論文, 東京大学大学院理学系研究科, 2007 年 )

( 2 ) 口頭発表

( 2 . 1 ) 国際会議招待講演

- 1) H. Kumigashira  
High-throughput characterization of combinatorial thin film libraries using in-situ synchrotron-radiation photoemission  
*The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials*  
(Yokohama, Japan, October 2003)
- 2) A. Fujimori  
Manifestations of electron-phonon interaction in the photoemission spectra of transition-metal oxides workshop  
*Electron-Phonon Interaction in High- $T_c$  Supercconductors Revisited*  
(CERC, Tsukuba, December 2003)
- 3) A. Fujimori  
Photoemission and magnetic circular dichroism study of epitaxially grown oxide thin films  
*DST-JSPS Symposium on Techniques in Surface Sciences*  
(Saha Institute for Nuclear Physics, Kolkata, December 2003)
- 4) H. Kumigashira  
A high-resolution photoemission spectroscopy system combined with a combinatorial laser molecular beam epitaxy for high-throughput characterization of oxide thin films  
*Materials Research Society 2003 fall meeting* (Boston, U.S.A., December 2003)
- 5) A. Fujimori  
Photoemission and magnetic circular dichroism study of diluted magnetic semiconductors  
*Sweden-Japan Joint Symposium on "Accelerator Science and Accelerator Based Sciences"*  
(Tokyo University, January 2004)
- 6) A. Fujimori  
Magnetic circular dichroism and soft x-ray photoemission of correlated system and nano-materials  
*Workshop on Frontier Science Using Soft X-Rays at the APS*  
(Advanced Photon Source, Argonne, USA, August 2004)
- 7) A. Fujimori  
Electron correlation in V and Ru oxides  
*NAREGI Workshop on Electronic Transport, Excitation and Correlation in Nano-Science*(Hokkaido University, October 2004)
- 8) M. Oshima  
Combinatorial *in situ* growth-and-analysis with synchrotron radiation of thin films for oxide electronics  
*11<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics* (Hakone, Japan, October 2004)
- 9) A. Fujimori  
Electron correlation in mott-hubbard-type transition-metal oxides at surface, bulk and interfaces  
*5-th Korea-Japan-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems*  
(Pusan, Korea, December 2004)

- 10) H. Kumigashira  
Synchrotron-radiation photoemission spectroscopy system combined with a combinatorial laser MBE for high-throughput characterization of oxide thin films  
*The Third Japan-U.S. Workshop on Combinatorial Materials Science*  
(Okinawa, Japan, December, 2004)
- 11) A. Fujimori  
Photoemission spectroscopy of transition-metal oxide thin films and interfaces  
*2005 CERC/ERATO-SSS International Workshop on Phase Control of Correlated Electron Systems* (Maui Island, Hawaii, June 2005)
- 12) A. Fujimori  
Photoemission spectroscopy of transition-metal oxides, high- $T_c$  cuprates and magnetic semiconductors  
*2005 APCTP Summer School on Strongly Correlated Electron Systems* (Pohang, July 2005)
- 13) A. Fujimori  
Angle-resolved photoemission spectroscopy of perovskite-type transition-metal oxides  
*Indo-US Conference on Novel and Complex Materials* (Kolkata, India, October 2005)
- 14) A. Fujimori  
Photoemission from transition-metal oxide interfaces  
*3rd JSPS-DST Symposium on Surfaces and Interfaces for Nanostructured Materials*  
(Department of Chemistry, University of Tokyo, November 2005)
- 15) Hiroshi Kumigashira  
In situ photoemission study of perovskite oxide thin films grown by laser MBE  
*Scientific Opportunities and Collaborations with Taiwan Photon Source* (National Synchrotron Radiation Research Center, Taiwan, April 2006)
- 16) A. Fujimori  
Photoemission spectroscopy of oxide interfaces  
*XIII International Workshop on Oxide Electronics* (Ischia, Italy, October 2006)
- 17) A. Fujimori  
Photoemission spectroscopy of oxide interfaces and heterostructures  
7-th Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems  
(SPRING-8, October 2006)
- 18) A. Fujimori  
Spectroscopic characterization of ferromagnetic semiconductors and their heterostructures  
*Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium*  
(Osaka, November 2006)
- 19) A. Fujimori  
Strain and polarity discontinuity effects on the electronic structure of manganite thin films and interfaces  
*UBC-Tokyo Conference on Novel Quantum Matter* (University of British-Columbia, February 2007)

### ( 2 . 3 ) 国内会議招待講演

1) 組頭広志

PLD法により作製した強相関酸化物超格子および界面の *in-situ* 光電子分光  
日本物理学会 ( 2005 年年次大会 )( 東京理科大学野田キャンパス、2005 年 3 月 )

2) 藤森 淳

強相関物質界面の放射光分光，理研シンポジウム「局所電子構造の理解に基づく物質科学の新展開」  
( 理研，2006 年 11 月 )

3) 和達大樹

ペロブスカイト型酸化物の角度分解光電子分光  
第 2 回放射光表面科学部会シンポジウム「放射光表面科学の最前線」  
( 東大化学，2007 年 1 月 )

### ( 3 ) 新聞記事

- 1) トンネル磁気抵抗素子内部界面の電子構造解明 東大共鳴光電子分光技術で  
日刊工業新聞、2004 年 7 月 6 日

### ( 4 ) 受賞

1) 小林大介

表面科学会スチューデント奨励賞 ( 平成 16 年 5 月 )

2) 和達大樹

表面科学会放射光部会シンポジウム  
ポスター賞 ( 平成 17 年 11 月 )

3) 和達大樹

第 19 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム  
学生会員発表賞 ( 平成 18 年 1 月 )

4) 豊田大介

放射光学会学生発表賞 ( 平成 18 年 1 月 )

## 研究成果

本研究で得られた成果として、開催した研究会及び主要な発表論文を以降に掲載する。