酸化物界面のスピン・軌道状態の XMCD 測定

XMCD study of spin and orbital states at oxide interfaces

藤森	享 ²⁾	Atsushi Fujimori
門野	利治 ²⁾	Toshiharu Kadono
Singh	VijayRaj ²⁾	Singh VijayRaj
Verma	Virendra ²⁾	Verma Virendra
石上	啓介 ²⁾	Keisuke Ishigami
芝田	悟朗 ²⁾	Goro Shibata
原野	貴幸 ²⁾	Takayuki Harano
竹田	幸 治 ¹⁾	Yukiharu Takeda
岡根	哲夫 1)	Tetsuo Okane

¹⁾(独)日本原子力研究開発機構 ²⁾東京大学

(概要)

異種界面での電子状態と物性の関係を解明するために、元素選択性がありかつ、微小試料の測定 が可能な軟X線磁気円二色性(XMCD)測定をおこなった。測定対象の試料は(1)La_{(1-x}Sr_xMnO₃(LSMO)、 (2)SrRuO₃、(3)RuドープLSMO、(4)WMnO₄、(5)SiO₂コーティングされたFePtナノ粒子である。(1) の測定では磁気モーメントの膜厚依存性、磁場依存性の詳細なデータを得た。(2)の測定では臨 界膜厚で強磁性と反磁性が共存するという第一原理計算の計算とコンシステントな結果を得た。 (3)の測定ではMnとRuの磁気モーメントが逆向きである事を明らかにした。(4)の測定では常磁 性状態で測定したMnL_{2.3}XMCDより、軌道磁気モーメントがスピン磁気モーメントに比べて平行 で 1/10程度である事が判った。(5)の測定ではXMCDとその磁場依存性(ヒステリシス)が SQUID による測定結果とコンシステントであった。

<u>キーワード</u>:軟X線磁気円二色性(XMCD)、X線吸収分光(XAS)、界面物性、LSMO、SRO、ナノ粒子

1. 目的

異種界面での電子状態と物性の解明は近年の物性物理学において非常に重要な研究テーマとなっている。しかし、測定対象が微小であるため通常の磁化測定が不可能であるか、必要な精度が 得られない事から元素選択性があるかつ、微小試料の測定が可能な軟X線磁気円二色性(XMCD)は これら研究において非常に強力な測定手法と言える。本研究では、酸化物における新しい電子状 態の出現、異なった相の共存・競合の研究のため界面におけるスピン・軌道の情報をXMCDを用 いて高感度・高精度で得る事を目的としている。本研究で明らかにしようとしている問題は以下 の通りである。

(1)La_(1-x)Sr_xMnO₃ (LSMO)の磁化と膜厚の関係

LSMO は室温でハーフメタル性を示す強磁性体であるためにスピントロニクスへの応用が期待されているが、SrTiO₃ (STO)絶縁膜を挟んで磁気トンネル接合を作ると磁気抵抗比理論値に比べてはるかに低い。この原因として STO との界面付近で磁性が焼失している可能性が指摘されている [1]。これまでに STO/LSMO/STO からなる3層構造を持つ薄膜を作製し、XMCD 測定を行ったところ LSMO 層の薄い試料についてはLSMO の膜厚が減少するに伴い Mn の強磁性成分が減少する事が判っ た。今回は LSMO 層の厚い試料について測定を行い、広い厚さ領域において系統的な振る舞いを 明らかにするのが目的である。 (2) 強磁性金属 SrRu0₃の膜厚に依存した金属 - 絶縁体転移における磁性の変化について 酸化物デバイスの電極としての応用が期待されている SrRu0₃ (SRO) は膜厚の減少とともに金属 -絶縁体転移を生じ、電気抵抗率が上昇する。このため伝導性と強く結合すると考えられている磁 性も膜厚減少とともにどのような変化をするか調べる必要がある。本研究では STO 基盤に成長さ せた様々な膜厚の SRO 薄膜の磁性を XMCD で調べる。

(3) Ru ドープ LSMO の保磁力増大の機構の解明

ハーフメタル性を示す LSMO は薄膜にすると保磁力が非常に弱くなる事が問題となっている。しかし、これに微量の Ru を添加すると有限の保磁力が現れる事が判っている[2]。この保磁力増大の機構を解明するためには Ru と Mn の磁気モーメントの向きと価数が Ru の添加によりどのように変化するのかを理解する必要がある。本研究では Mn 2p と Ru 3p に対して XAS と XMCD の測定を行い、保磁力増大のメカニズムを明らかにする事を目指す。

(4) マルチフェロイック物質 MnWO₄における Mn の磁気モーメントの有無について スピン磁気秩序と強誘電性が共存したマルチフェロイック系が近年注目を集めている。中でも MnWO₄は Mn²⁺イオンが閉殻機構にもかかわらず、わずかに軌道磁気モーメントを持つことがマルチ フェロイック性の出現に重要であると理論的に指摘されている[3]。そこで Mn 原子が本当に有限 な軌道磁気モーメントを持つかどうかを調べる為に、常磁性状態における Mn 2p 内殻の XMCD を 高精度で測定する。

(5) SiO₂コーティングされた FePt ナノ粒子の磁気モーメントの測定について L1₀構造を持つ FePt ナノ粒子は高い結晶磁気異方性を持ち超高密度磁気記録媒体の素材として注 目されている。しかし、蒸着法で作成された FePt 合金は滋養化の面でいくつかの技術的な困難 がある。一方、FePt を SiO₂ で被膜したサンプルが実用化の面で有望である事が判り、近年盛ん に研究されている。この SiO₂ 被覆 FePt ナノ粒子は SiO₂ と FePt の重量を正確に測定できないた め、通常の磁化測定では磁化を正確に求められない。そこで本研究では XMCD により元素選択的 に磁気モーメントを測定し求める。

<u>2. 方法</u>

1. 実験ステーション: BL23SU XMCD ステーション

2. 測定試料: $SrTiO_3/La_0 _4Sr_0 _6MnO_3 (xML) / Nb: SrTiO_3 (x=50, 12 の計 2 つ)$ $SrRuO_3(xML)/Nb:SrTiO_3(x=4, 2の計2つ)$ $La_{0.4}Sr_{0.6}Mn_{0.95}Ru_{0.05}O_3/Nb$: SrTiO₃ (2 \bigcirc) MnWO₄ FePt 3. 実験条件 測定試料:SrTiO₃/La_{0.4}Sr_{0.6}MnO₃(xML)/Nb:SrTiO₃ (x=50, 12) 測定温度:T = 20K 磁場: H = 3.0T. 1.0T. 0.5T. 0.1T エネルギー領域:hv = 625-675eV (Mn 2p-3d) 測定試料:SrRuO₃(xML)/Nb:SrTiO₃(x=4, 2) 測定温度: T = 20K 磁場: H = 8.0T, 5.0T, 2.0T, 1.0T エネルギー領域: hv = 440-520eV (Ru 3p-4d), 520-570eV (0 1s-2p) 測定試料:La_{0.4}Sr_{0.6}Mn_{0.95}Ru_{0.05}O₃/Nb:SrTiO₃ 測定温度: T = 10K 磁場: H = 0.1T エネルギー領域: hv = 625-675eV (Mn 2p-3d). 440-520eV (Ru 3p-4d) 測定試料:MnWO4 (ヘキ開で正常表面を得る必要あり) 測定温度: T = 300K 磁場: H = 8.0T, -8.0T エネルギー領域: hv = 628-678eV (Mn 2p-3d)

測定試料:FePt 測定温度:T = 300K 磁場:H = 9.0T エネルギー領域:hv = 690-740eV (Fe 2p-3d)

3. 研究成果

(1) La_(1-x)Sr_xMnO₃ (LSMO)の磁化と膜厚の関係

複数の膜厚(6, 10, 15, 50ML)の試料に対して Mn 2p-3d 遷移の XAS・XMCD 測定を行った。XAS の 結果から電子状態は膜厚に因らず一定である事が明らかになった。また、XMCD の結果からは飽和 磁場が膜厚によって異なる事が今回の測定で判明した。

(2) 強磁性金属 SrRu0₃の膜厚に依存した金属ー絶縁体転移における磁性の変化について SrTiO₃基盤上に成長させた SrRuO₃の膜厚変化(2ML, 4ML)に伴う磁化の振る舞いを観察した。4ML では XMCD が観測できたが、2ML では観察できなかった。XMCD 強度比の磁場依存性を異なった膜 厚に対してプロットすると 2ML においては全ての磁場に対してほぼゼロ、4ML においては磁化の 強磁性的振る舞いが見られた。実験結果は 4ML の臨界膜厚で強磁性と反磁性が共存するという第 一原理計算の結果とコンシステントであった。

(3) Ru ドープ LSMO の保磁力増大の機構の解明 XMCD の結果から Ru と Mn の磁気モーメントが反平行である事が明らかになった。また Ru M_{2.3} XMCD が Ru⁴⁺と異なる形状を示し、有限の軌道角運動量が観測された。

(4) マルチフェロイック物質 MnWO₄における Mn の磁気モーメントの有無について 室温(常磁性状態)で測定した Mn L_{2.3} XMCD より、軌道磁気モーメントがスピン磁気モーメントに 比べて平行で 1/10 程度である。この値は LDA 計算より大きく、クラスターモデル計算と同程度 であった。

(5) Si0₂コーティングされた FePt ナノ粒子の磁気モーメントの測定について Fe L₃-edge の XAS には Fe₂0₃ 由来と考えられるピークが重なったスペクトルが観測された。9T の 印加磁場の下での XMCD スペクトルにも Fe³⁺のピーク位置にシグナルが観測されたが、印加磁場 を 0T とし残留磁化の XMCD を観測したところ、この Fe³⁺の位置にあったシグナルは消失しており、 この事からもこのシグナルは Fe₂0₃ 由来の常磁性成分である。サンプルは測定直前まで Ar 雰囲気 中で保管し、極力大気に触れないように管理していた事から、SiO₂ 被膜との間で酸化している可 能性が考えられる。また±9T の範囲で 1T ステップでL₃-edge の XMCD 強度を観測したところ、SQUID による先行研究 [4] と同様な大きなヒステリシスカーブを得た。

<u>4. 結論・考察</u>

今回測定を行った5つのサンプルでは膜厚に対する電子状態や磁気モーメントの磁場依存性などについ て新しい知見を得る事ができた。今後は測定温度条件を変化させ、幅広く系統的な条件下での電子状態 や磁気モーメントの様子を観測したいと考えている。

<u>5. 引用(参照)文献等</u>

- [1] K. Yoshimatsu et al., Appl. Phys. Lett. 94, 071901 (2009).
- [2] H. Yamada et al., Appl. Phys. Lett. 86, 192505 (2005).
- [3] K. V. Shanavas et al., Phys. Rev. B 80, 212406 (2010).
- [4] Y. Tamada et al., Appl. Phys. Lett. 90, 162509 (2007).