



Title	電子ドープ系マンガン酸化物の強磁性物理起源
Author(s)	柳田, 剛; 田中, 秀和; 川合, 知二
Citation	大阪大学低温センターだより. 2007, 139, p. 9-14
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/5092">https://hdl.handle.net/11094/5092</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 電子ドープ系マンガン酸化物の強磁性物理起源

産業科学研究所 柳田 剛，田中 秀和，川合 知二（内線8446）

## 1. はじめに

遷移金属酸化物は電子スピンが非常に強く相互作用している強相関電子系<sup>\*</sup>であり、その為、高温で超伝導、強磁性、超巨大磁気抵抗等の多彩な物性を発現する。また僅かな摂動（電子濃度、圧力、温度）で系のバランスが崩れ非常に大きく物性が変化する。半導体デバイスの様にヘテロ構造（pnまたはpin接合）を作成しキャリア数を電場・光などの外場により制御することが出来れば、伝導と磁性が巨大応答する強相関電子系デバイスの創成が可能であろう<sup>[1]</sup>。中でもペロブスカイト型マンガン酸化物は強い電子相間に由来する電荷ギャップをもち、キャリア数による電子相間効果の変調で、室温で絶縁体から強磁性金属への転移を起こすため<sup>[2]</sup>“室温で微弱な電気・光でスイッチ出来る磁石”を生み出しうると期待できる。従来、ペロブスカイト型マンガン酸化物に関する研究において、Aサイトの3価カチオンを2価カチオンに置換し $e_g$ 軌道への正孔ドーピングを行い、Mn<sup>3+</sup>とMn<sup>4+</sup>間の二重交換相互作用<sup>\*</sup>に起因する強磁性・金属性を発現させる試みが数多くなされてきた<sup>[3-6]</sup>。これらの正孔ドープ系マンガン酸化物は強相関電子系に由来する外場に対する巨大応答性（金属絶縁体転移、強磁性転移、超巨大磁気抵抗等）を示し、且つ $T_c$ が室温を超えるキャリア誘起強磁性体であることから、室温スピントロニクスデバイスとしての適用も期待される物質群である。このような興味深い物性を示すマンガン酸化物において、従来の半導体材料で行われているような正孔ドープおよび電子ドープの制御が可能であるならば、強相関電子系材料であるマンガン酸化物を用いたpn又はpin接合構造が作製可能となり、電荷とスピンを同時に制御可能な全く新たなスピニ子の創成が期待される。しかしながら、上述のようにペロブスカイト型マンガン酸化物においては正孔ドープに起因する強磁性半導体物性のみが議論されており、理論計算においては4価カチオンをドープすることにより電子ドープが実現され、Mn<sup>2+</sup>とMn<sup>3+</sup>間の二重交換相互作用による強磁性が予言されていたが<sup>[7]</sup>、電子ドープによる強磁性発現については実験的に多くの議論が続いており<sup>[8-12]</sup>、未だ統一的な知見が得られていなかった。本報では、電子ドープ系ペロブスカイト型マンガン酸化物の強磁性物理起源を高品質な超薄膜作製技術及び微細構造及び電子状態評価技術を駆使することにより明らかにした結果について報告する<sup>[13-21]</sup>。

\*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

## 2 . 実験方法

(LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>(Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>0.7</sub>(001)基板上に、パルスレーザデポジション法\* (ArFエキシマ:  $\lambda = 193\text{ nm}$ ) を用いて、R<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (R = La, Nd) 薄膜を形成した<sup>[13-21]</sup>。作製された薄膜の微細構造、磁気物性、電気輸送物性評価をHRTEM-EDS、SQUID磁束計、熱起電力測定装置、PPMS電気物性評価システムを用いて行い、液体He温度から400 Kまで評価を行った。また、電子状態を放射光施設SPring-8において軟X線吸収磁気円二色性測定(XMCD\*)を行うことにより評価した。薄膜形成条件及び物性評価測定の詳細は参考文献を参照されたい。

## 3 . 結果及び考察

図1にLa<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜の磁気・電気輸送物性の温度依存性を示した<sup>[13]</sup>。図中には薄膜作製後、アニール処理を行った結果を併せて示している。アニール温度の上昇と共にキュリー温度及び金属絶縁体転移温度が上昇していることが明らかとなった。二重交換相互作用に基づく理論的な解釈では、キャリア濃度とキュリー温度との間には正の相関性があるため、これらの実験結果は熱的なアニール効果によりキャリア濃度の増加が起こっている事を示唆している。そこで、ホール効果測定によりキャリアの判別及びキャリア濃度のアニール温度依存性を評価した(図2)。強磁性体に観察される異常ホール効果\*が観察されたが、正常ホール効果領域よりそのキャリアタイプ及びキャリア濃度を推算したところ、作製された全ての試料において正孔キャリアによる輸送が支配的であり、その正孔キャリア濃度がアニール温度と共に増加していることが確認された<sup>[13]</sup>。また、熱起電力測定からもキャリアが正孔であることが確認されている<sup>[14]</sup>。

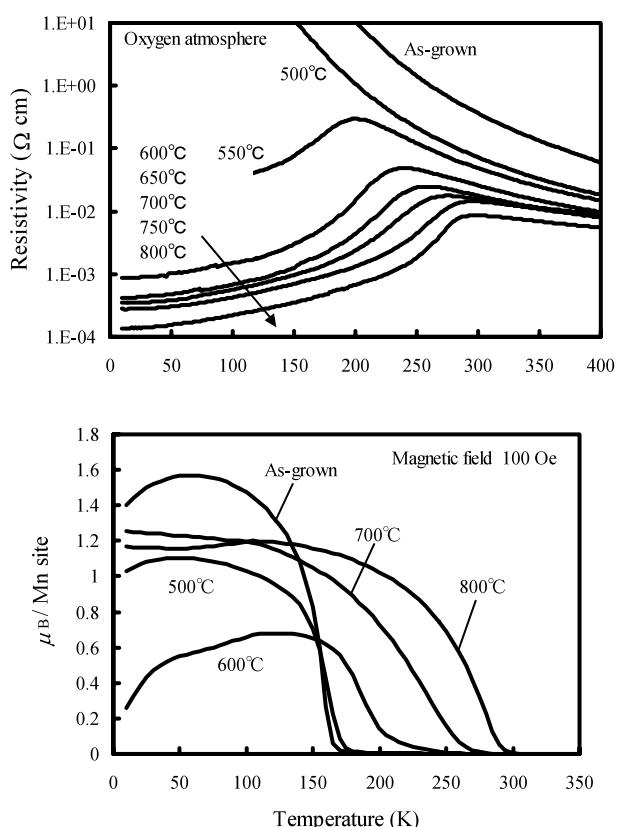


図1 : La<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜の磁気・電気輸送物性の温度依存性。

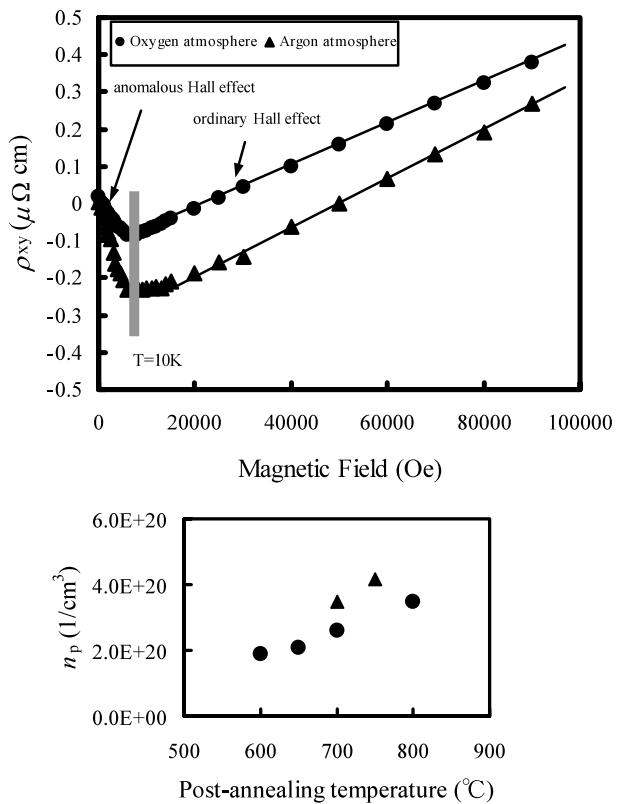


図2 : La<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜におけるホール効果測定結果及びキャリア濃度のアニール温度依存性。

これらの結果は理論計算や実験的に強磁性の起源が電子ドープであると結論付けてきた過去の結果と全く相反するものである。そこで、それらの理論計算や過去の実験結果の前提となっている結晶構造の均一性を高分解能の透過電子顕微鏡で評価した結果を図3に示す。ここで、前もって述べておきたいことは、我々の全ての薄膜試料において、X線回折分析からは如何なる不純物も検出されておらず、ペロブスカイト構造に起因する回折ピークのみが得られていることである。しかしながら、図3に示されているように、X線回折では検出し得ない非常に小さな非晶質のナノクラスタ（内部の組成分析を行ったところ、Ce-richであった。）が初めて観察された。このCe-richなナノクラスタの存在は母材のペロブスカイト構造に実質的に正孔ドープを行っていることと等価であり、このようなナノクラスタの存在がアニール効果により促進されたことにより、図1及び図2で得られた磁気・電気輸送物性が発現していると考えられる。

上記結果はCeをドープしたペロブスカイト型マンガン酸化物の強磁性起源が従来考えられてきた電子ドープによるものではなく、ナノクラスタの存在による正孔ドープに起因するものであることを示唆しているが、以下に示す本質的な二つの疑問に答えることが出来ない。4価カチオンをドープすることにより電子ドープ（即ち $Mn^{2+}$ ）は存在しているのか？、電子ドープと正孔ドープが同時に起こっている場合、理論的に予測されている電子ドープに起因する強磁性（即ち $Mn^{2+}$ と $Mn^{3+}$ 間の二重交換相互作用による強磁性）は全く発現していないのか？。そこで、これら物理的に本質的な問題に答える為に、薄膜中の電子状態を軟X線吸収磁気円二色性測定（XMCD）により評価した。XMCD測定は元素・価数選択的な手法である為に上記問題に対する直接的な証拠を提示することが可能である。図4には測定された吸収スペクトル及び磁気

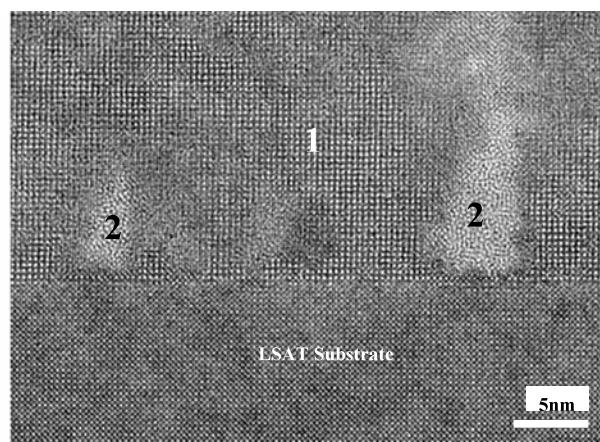


図3： $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ 薄膜のHRTEM像。

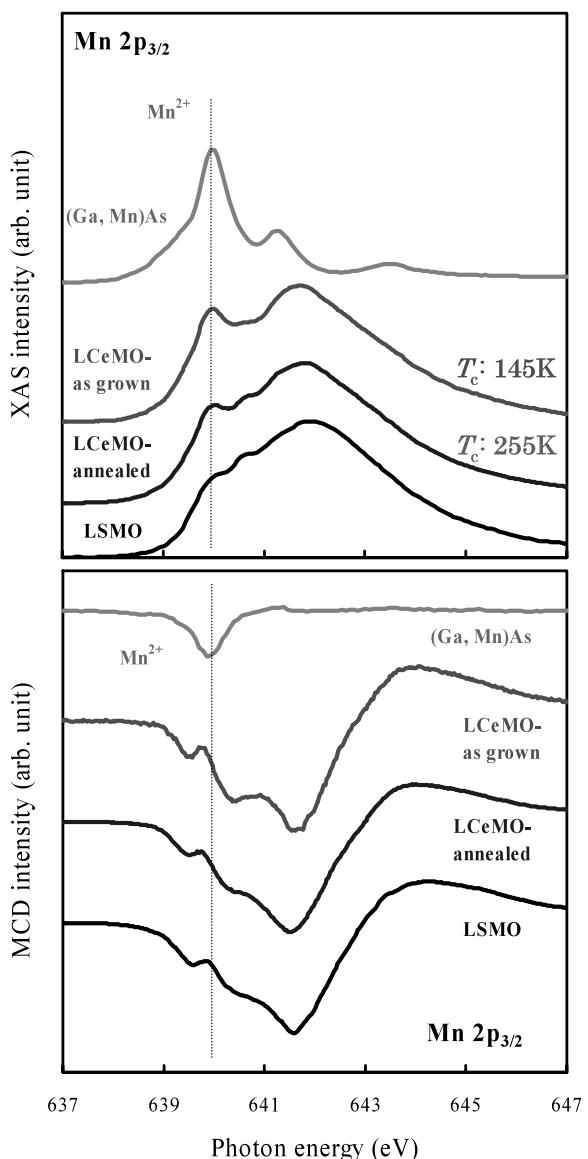


図4： $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ 薄膜のXAS - MCD測定結果。

円二色性スペクトルを示した<sup>[20]</sup>。測定された薄膜試料はアニール温度・雰囲気を変化させることにより異なるキュリー温度を有するものである。図中には比較のためにMn<sup>2+</sup>誘起強磁性を示す(Ga,Mn)As及び正孔をドープされたマンガン酸化物のスペクトルを示している。吸収スペクトルの比較から、(La,Ce)MnO<sub>3</sub>薄膜中に確かにMn<sup>2+</sup>(640 eV近傍の吸収ピーク)が存在していることが分かる。即ち、4価カチオンドープにより電子ドープは実現していることが明らかとなった。しかしながら、MCDスペクトルにおいて、Mn<sup>2+</sup>の存在に起因する形状は全く観察されず、そのMCDスペクトルが正孔ドープ系のマンガン酸化物と完全に一致している。従って、これらの結果は上記二つの疑問に対して、“電子ドープ(Mn<sup>2+</sup>)は実現されているが、Mn<sup>2+</sup>は強磁性に寄与していない。”という答えをその直接的な実験証拠と共に示すものである。この知見を言い換えると、電子ドープにより存在しているMn<sup>2+</sup>はペロブスカイト構造中で周りのMnイオンと強磁性的な相互作用は無く、常磁性的な振る舞いを示していると言える。

上記結果はCeをドープした電子ドープ系ペロブスカイト型マンガン酸化物の強磁性物理起源が少なくとも(La,Ce)MnO<sub>3</sub>系において正孔ドープに起因するものであることを示唆しているが、理論計算が仮定しているようなCe-richなナノクラスタの存在が無い完全に均一な結晶構造を有する電子ドープ系マンガン酸化物の強磁性メカニズムについては本質的な疑問が残る。そこで、我々はAサイトのカチオンをイオン半径がより小さなNdを用いることでそのようなナノクラスタの析出を抑え、均一な結晶構造を有する電子ドープ系マンガン酸化物を合成し、その強磁性物理起源を探索した。図5にNd<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜のHRTEM像を示す<sup>[18-19]</sup>。(La,Ce)MnO<sub>3</sub>系において見られたようなナノクラスタが全く存在せず、均一な結晶構造を有することが明らかとなった。このようにAサイトカチオンのイオン半径を小さくすることで、AサイトへのCeドープを促進させることに成功した。また、Nd<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜がキュリー温度65 Kの強磁性的な振る舞いを示すことが磁気物性測定から明らかとなっている<sup>[18-19]</sup>。薄膜試料作製及び物性評価の詳細については参考文献を参照されたい。(La,Ce)MnO<sub>3</sub>系と同様にXMCD測定を行うことでその強磁性物理起源を明らかにすることを試みた。図6には測定された吸収スペクトル及び磁気円二色性スペクトルを示した<sup>[21]</sup>。吸収スペクトルから明らかなように、Nd<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜中に電子ドープを示唆するMn<sup>2+</sup>の存在が明らかとなった。しかしながら、MCDスペクトルにおいてMn<sup>2+</sup>の存在に起因するMCD形状は全く観察されなかった。(La,Ce)MnO<sub>3</sub>系と比較するとそのMCDスペクトル形状は異なることから(Nd,Ce)MnO<sub>3</sub>系においては本質的に異なる強磁性起源が推察されるが、クラスター計算との比較の結果から、(Nd,Ce)MnO<sub>3</sub>系のMCDスペクトルにおけるMn<sup>2+</sup>の寄与は殆ど無く、寧ろMn<sup>3+</sup>ベースの強磁性起源が現在考えられている。このように、ナノクラスタが存在しない均一な結晶構造を有する電子ドープ系マンガン酸化物に

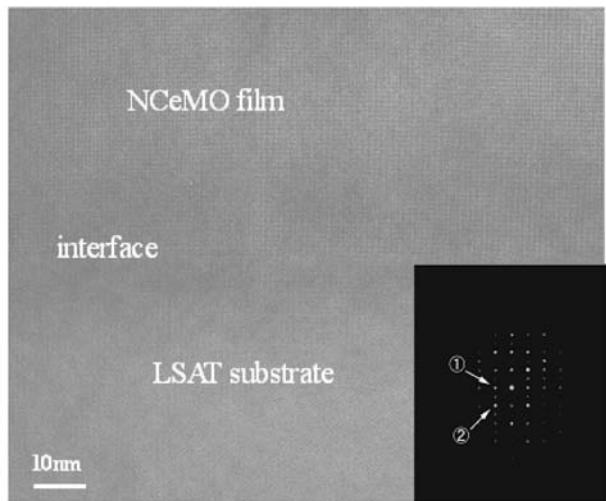


図5：Nd<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜のHRTEM像。

おいてもその強磁性起源は理論計算で予測されたような電子ドープ ( $Mn^{2+}$ ) に由来するものではないことが強く示唆されている。これらの結果は、本質的に  $Mn^{2+}$  と  $Mn^{3+}$  間の二重交換相互作用に起因する強磁性の発現が困難であることを示すものであり、現在考えられる要因としてはペロブスカイト構造中の酸素を介したBサイト間のボンドアングルが二重交換相互作用を発現する条件を満たしていないことが挙げられる<sup>[22]</sup>。

以上のように、高品質な超薄膜作製技術及び微細構造及び電子状態評価技術を駆使することにより、従来統一的な知見が得られていなかった電子ドープ系マンガン酸化物の強磁性物理起源を明らかにした。

### 謝辞

本研究は、結晶構造解析では金井真樹博士、軟X線分光測定では藤森淳教授（東大）、斎藤裕児博士（原研）との共同研究でありここに感謝いたします。

### 参考文献

- [ 1 ] 田中 秀和、川合 知二 応用磁気学会誌, 24, 1077 ( 2000 )
- [ 2 ] A. Urashiba *et al* Phys. Rev. B, 51, 14103 ( 1995 )
- [ 3 ] T. Kanki, H. Tanaka and T. Kawai, Phys. Rev. B, 64, 224418 ( 2001 )
- [ 4 ] J. Zhang, H. Tanaka, T. Kawai, *et al*, Phys. Rev. B, 64, 184404 ( 2001 )
- [ 5 ] T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai, *et al*, Appl. Phys. Lett., 83, 1184 ( 2003 )
- [ 6 ] T. Kanki, Y.-G. Park, H. Tanaka, T. Kawai, Appl. Phys. Lett., 83, 4860 ( 2003 )
- [ 7 ] Q.Zhang *et al*., Phys.Rev. B., 68, 134449 ( 2003 )
- [ 8 ] C.Mitra *et al*. J. Appl. Phys., 89, 524 ( 2001 )
- [ 9 ] P.Raychaudhuri, J. Appl. Phys., 86, 5718 ( 1999 )
- [ 10 ] C.Mitra *et al*., Appl.Phys.Lett., 79, 2408 ( 2001 )
- [ 11 ] C.Mitra *et al*.,Phys.Rev. Lett., 90, 017202 ( 2003 )
- [ 12 ] C.Mitra *et al*., Phys.Rev. B., 67, 092404 ( 2003 )
- [ 13 ] Yanagida *et al*., Solid State Commu., 129, 785-790 ( 2004 )

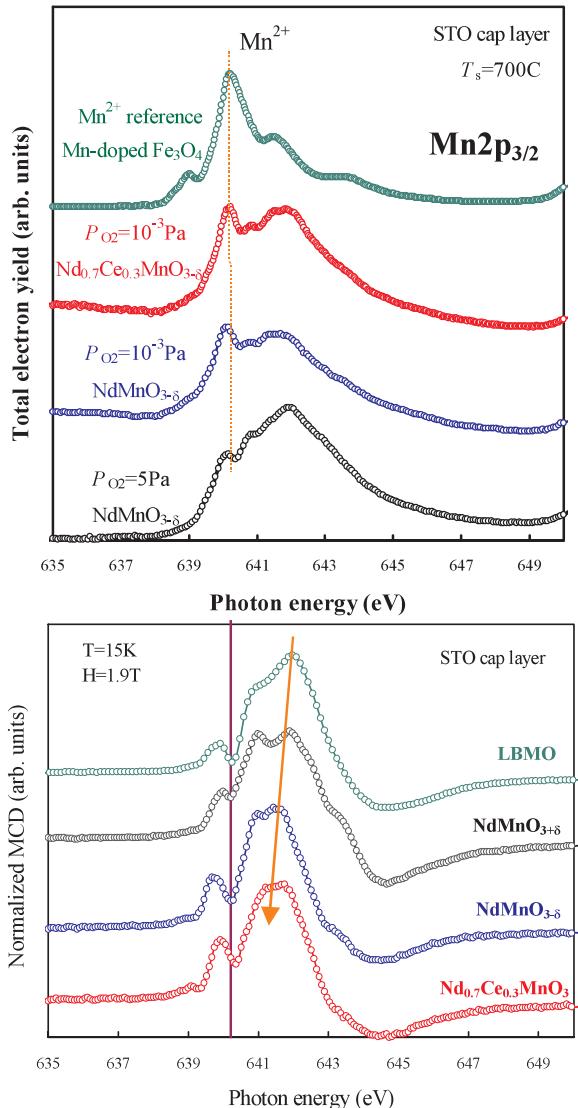


図 6 :  $Nd_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ 薄膜のXAS - MCD測定結果。

- [ 14 ] Yanagida *et al.*, Phys. Rev. B, 70, 184437 ( 2004 )
- [ 15 ] Yanagida *et al.*, J. Appl. Phys., 97, 033905 ( 2005 )
- [ 16 ] Yanagida *et al.*, Appl. Surf. Sci., 244, 355-358 ( 2005 )
- [ 17 ] Yanagida *et al.*, Thin Solid Films, 486, 122-124 ( 2005 )
- [ 18 ] Yanagida *et al.*, J. Appl. Phys., 99, 053908 ( 2006 )
- [ 19 ] Yanagida *et al.*, Phys. Rev. B, 73, 132503 ( 2006 )
- [ 20 ] Yanagida *et al.*, in preparation
- [ 21 ] Yanagida *et al.*, in preparation
- [ 22 ] H. Y. Hwang, *et al.*, 75, 914 ( 1995 )

## 用語説明

### 強相関電子系

遷移金属酸化物等では、d電子やf電子が不完全殻を作っておりこれらの電子は原子核に強く引っ張られて波動関数が局在しているため、互いに強いクーロン反発を感じることになる。これらの電子を「強相関電子系」と言う。この為、バンド理論では金属であるのに反発力の為しばしば絶縁体になる。( モット絶縁体 )

### 二重交換強磁性

$\text{LaMnO}_3$ では全てのMnイオンは3価なので $e_g$ 軌道には1個の電子が存在するが、この電子は隣のMnイオン上の電子との電子反発により移動出来ない。しかし $\text{La}^{3+}$ を $\text{Ba}^{2+}$ で置き換え $\text{Mn}^{4+}$ が生じるとその $e_g$ 軌道は空である為、電子移動が可能と成り金属伝導が生じる。このときに $e_g$ 電子はMn原子上の局在スピンを平行に揃えて飛び移るのがもっとも安定な為強磁性が発現する。正孔濃度が高いほど相互作用が強くなる、キャリア誘起強磁性である。

### パルス・レーザ・デポジション法 ( Pulsed Laser Deposition : PLD 法 )

真空チャンバー内の焼結体ターゲットにパルスレーザを照射するより放出されるイオン・原子を基板上に薄膜として堆積させる方法。薄膜の組成がターゲットに近い、レーザ光を吸収する物質であれば高融点の物質でも容易に薄膜化できるなどの利点を持つ。

### 異常ホール効果

試料に電場と磁場を互いに垂直方向に印加したとき、両者に垂直な向きの電圧が発生する。これをホール効果とよぶ。強磁性体伝導体の場合には、磁化がある方向に揃うと磁場を印加せずともホール効果が発生し、これを異常ホール効果と呼ぶ。

### 磁気円二色性 ( Magnetic Circular Dichroism : MCD )

磁性体の左円偏光と右円偏光に対して吸収係数が異なる現象。