

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	https://hdl.handle.net/11094/5092
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*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「1」。中でもペロブスカイト 型マンガン酸化物は強い電子相関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関効果 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[2]"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,軌道への正孔ドーピングを行い、 Mn³とMn⁴間の二重交換相互作用*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「3・6」。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 たなスピン素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、Mn²⁺とMn³⁺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「7」、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[8-12]、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[13-21]。

2. 実験方法

(LaAIO₃)_{0.3}(Sr₂AITaO₆)_{0.4}(001)基板上に、 パルスレーザデポジション法*(ArFエキシ マ: =193 nm)を用いて、R_{1.4}Ce₄MnO₃(R= La, Nd)薄膜を形成した^[13-21]。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La₀₇Ce₀₃MnO₃薄膜の磁気・電気輸送 物性の温度依存性を示した[13]。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[13]。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[14]。



図1:Lao,7Ceo.3MnO3薄膜の磁気・電気輸送物性の温度依存 性。



図2:Lau, Ceu, MnO)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 い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Mn²⁺)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Mn²⁺とMn³⁺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



図3:Lau7Ceu3MnO3薄膜のHRTEM像。



図4:Lau7Ceu3MnO3薄膜のXAS-MCD測定結果。

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 円二色性スペクトルを示した^[20]。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Mn²⁺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)MnO₃薄膜中に確かにMn²⁺(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、Mn²⁺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(Mn²⁺)は実現されているが、Mn²⁺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Mn²⁺はペロプ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)MnO₃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_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃薄膜のHRTEM像を示す^[18-19]。(La,Ce)MnO₃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_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃薄膜がキュリー温度65K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^[18-19]。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)MnO₃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^[21]。吸収 スペクトルから明らかなように、Nd_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃薄膜中に電子ドープを示唆するMn²⁺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Mn²⁺の存在に起因するMCD形状は全く 観察されなかった。(La,Ce)MnO₃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)MnO₃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)MnO₃系のMCDスペク トルにおけるMn²⁺の寄与は殆ど無く、寧ろMn³⁺ 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:Ndu7Ceu3MnO3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(Mn²⁺)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Mn²⁺とMn³⁺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 要因としてはペロプ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^[22]。

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)、斉藤 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。



図6:Ndo.7Ceo.3MnO3薄膜のXAS-MCD測定結果。

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. Kank, 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)

- [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力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

LaMnO₃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La³⁺をBa²⁺で置き換えMn⁴⁺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跳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。