

ダブルペロブスカイト酸化物  $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$  薄膜の電子分光Photoemission and x-ray absorption study on double-perovskite  $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$  films吉松 公平<sup>1,\*</sup>, 渡会 啓介<sup>1</sup>, 大友 明<sup>1,2</sup><sup>1</sup>東工大物質理工学院, 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1<sup>2</sup>東工大元素戦略, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259Kohei Yoshimatsu<sup>1,\*</sup>, Keisuke Watarai<sup>1</sup>, and Akira Ohtomo<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan<sup>2</sup>MCES, 4259 Nagatsuda-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa, 226-8503, Japan

## 1 はじめに

ダブルペロブスカイト酸化物 ( $A_2B'B''O_6$ ) は、異種  $B$  サイト遷移金属を中心を持つ酸素八面体が岩塩型に秩序配列した自然超格子構造を持つ[1]。酸素を介した異種遷移金属イオンの超交換相互作用[2]により、ダブルペロブスカイト酸化物は高い磁気物性の発現が多数報告されている。特に、遷移金属として  $3d4d$  電子系を組み合わせた  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [3] や  $\text{Sr}_2\text{FeRuO}_6$ [4] では、室温を遥かに超えるキュリー温度( $T_C$ )を示すことが報告されている。

我々は、 $3d-4d$  電子系ダブルペロブスカイト酸化物として、 $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$ (SCoRO)に着目した。SCoROの母物質である  $\text{SrCoO}_3$  と  $\text{SrRuO}_3$  は共に強磁性金属であり、特に  $\text{SrCoO}_3$  は  $T_C$  が 305 K と室温以上である[5]。そのため、SCoRO でも高い  $T_C$  が期待される。これまで、バルク体を用いた SCoRO の構造・磁気特性の研究はあるが、無秩序相・スピングラスであるとの報告がなされている[6]。

ダブルペロブスカイト酸化物において、高い磁気特性発現には秩序相形成が必須である。そこで本研究では、パルスレーザ堆積法による高温成長が、秩序相形成に効果的なことを利用し[7]、秩序相 SCoRO を薄膜形状で合成し、その電子状態観測を行なった。

## 2 実験

SCoRO 薄膜は  $\text{SrTiO}_3(111)$  基板上に作製温度 1000 °C、酸素分圧 100 mTorr の条件で合成した。Cu  $K\alpha_1$  線による X 線回折測定から Co/Ru 秩序構造に由来する超格子ピークが観測された。SPring-8 の BL15XU における放射光 X 線回折から Co/Ru 秩序度の定量評価を行ない、73 %との結果を得た。また MPMS での磁化測定から得られた、秩序度 73 %の薄膜の飽和磁化は  $0.45 \mu_B/\text{f.u.}$ であった。

放射光光電子分光測定および X 線吸収分光(XAS)測定は BL2A と BL16A にて行なった。光電子スペクトルと  $O 1s$  XAS スペクトルは室温で、Co 2*p* および Ru 3*p* XAS スペクトルは 15 K で測定した。

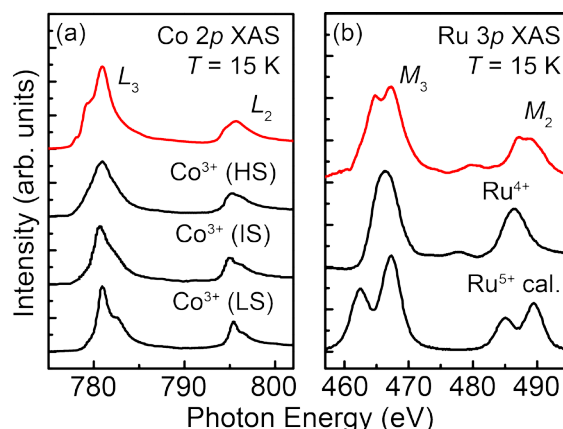


図 1.  $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$  薄膜の(a) Co 2*p* および(b) Ru 3*d* XAS スペクトル。価数とスピン配置決定のため、文献[8,9]のスペクトルも同時に示した。

## 3 結果と考察

図 1 に秩序度 73%の SCoRO 薄膜の(a)Co 2*p* および(b)Ru 3*p* XAS スペクトルを示す。Co 2*p* XAS スペクトルの形状から、Co イオンの価数は+3 価であることが分かる。Co<sup>3+</sup>( $d^6$ )は  $\text{LaCoO}_3$  に代表されるように、高スピン (HS)、中間スピン (IS)、低スピン (LS) の 3 つの状態が存在する[8]。そこで、SCoRO のスピン配置を Co 2*p* スペクトルの形状から推測した。SCoRO の Co 2*p* スペクトルの  $L_3$  端には、低エネルギー側に肩構造を持つ特徴的な形状を示すことが見て取れる。この肩構造は Co<sup>3+</sup>の LS, IS 状態では観測されないことから、HS 状態( $S=2$ )であると考えられる。面白いことに、 $\text{LaCoO}_3$  では HS は最も高温で安定であるが、SCoRO では極低温でも HS が安定である。秩序相 SCoRO では Co<sup>3+</sup>の最近接 B サイトが Ru<sup>5+</sup>であるため、結晶場が  $\text{LaCoO}_3$  のそれと僅かに異なり、Co<sup>3+</sup>の HS が安定化した可能性が考えられる。

次に Ru の価数を決定するため、図 1(b)に Ru 3*p* XAS スペクトルを示す。 $M_3$  端のピークが分裂しており、これは Ru<sup>4+</sup>の XAS スペクトルには見られない特徴である。Co イオンの価数が+3 価であることから、電荷中性を考慮すると Ru イオンの価数は+5

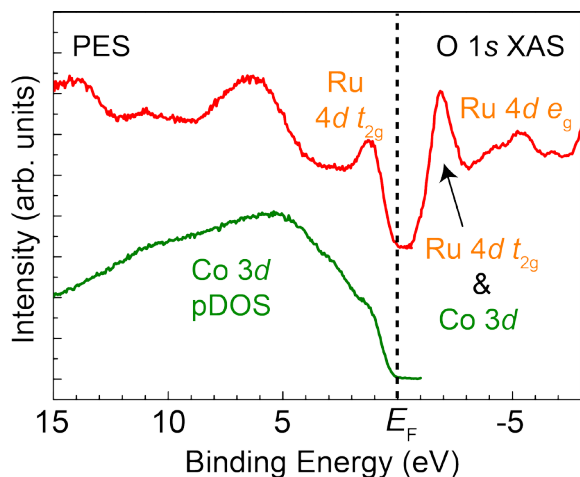


図2. 光電子およびO 1s XAS スペクトルから描いた  $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$  薄膜のフェルミ準位近傍の電子状態。共鳴光電子スペクトルから得られた Co 3d 部分状態密度も同時に示した。

価であると予測される。そこで、クラスター計算による  $\text{Ru}^{5+}$  の XAS スペクトルとの形状比較を行なった[9]。その結果、 $M_3$  端の構造が再現されることが分かり、これらの結果から SCoRO 中の Ru は  $\text{Ru}^{5+}$  ( $S = 3/2$ ) であると結論付けた。

図2に光電子スペクトルおよびO 1s XAS スペクトルから描いた SCoRO のフェルミ準位近傍の電子状態を示す。光電子スペクトルから、価電子帯上端は結合エネルギー1.5 eV のピークにより構成されていることが分かる。このピークを帰属するため、Co 2p-3d 共鳴光電子分光により Co 3d 部分状態密度 (pDOS) を明らかにした (図2下)。Co 3d pDOS では 1.5 eV にあるピークは共鳴増大していないため、価電子帯上端は Ru 4d  $t_{2g}$  であると考えられる。一方で伝導帯下端を見ると、-2 eV 付近に強いピークが見られる。これは、Ru 4d と Co 3d 由来の構造が重なっていると考えられる。

最後に電子状態と Co/Ru 秩序度から、ダブルペロブスカイト SCoRO の磁気基底状態の考察を行なった。理想的には  $\text{Co}^{3+}$  の HS 状態 ( $S = 2$ ) と  $\text{Ru}^{5+}$  ( $S = 3/2$ ) が Kanamori-Goodenough(KG)則に従い強磁性な超交換相互作用を示すと、スピン磁気モーメントは  $7 \mu_B/\text{f.u.}$  を示す。対して、KG 則に反し反強磁性的にスピンの揃うと  $1 \mu_B/\text{f.u.}$  になる。一方で、合成した SCoRO 薄膜の飽和磁化は  $0.45 \mu_B/\text{f.u.}$  である。ただし、この SCoRO の Co/Ru 秩序度は 73 % であり、Co/Ru アンチサイトによりスピン磁気モーメントは 73 % に減少していると考えられる。従って、完全なダブルペロブスカイト構造が作製できれば、薄膜の飽和磁化は  $0.62 \mu_B/\text{f.u.}$  になると期待される。以上の結果から、秩序相 SCoRO の磁気基底状態は KG 則に反し、Co 3d と Ru4d のスピンの揃ったフェリ磁性であると考えられる。

しかし、完全な Co/Ru 秩序構造を仮定しても、実験値の予測 ( $0.62 \mu_B/\text{f.u.}$ ) と理論値 ( $1 \mu_B/\text{f.u.}$ ) には相違がある。この可能性の1つに Co と Ru による軌道磁気モーメントがある。Co は 3d 電子系でスピン軌道相互作用が大きな元素であり、Ru は 4d 電子系である。軌道磁気モーメントの向きがスピン磁気モーメントの向きと反平行であれば、実験値が小さな磁気モーメントを持つ理由が説明される。

今後は X 線磁気円二色性測定を行ない、磁気総和則を用いることで軌道磁気モーメントの影響を明らかにしていきたい。

#### 4 まとめ

秩序配列構造を持つ SCoRO 薄膜を合成し、XAS および光電子分光により電子状態を明らかにした。XAS スペクトルより  $\text{Co}^{3+}$  の HS と  $\text{Ru}^{5+}$  であることを示し、光電子スペクトルから価電子帯上端は Ru 4d  $t_{2g}$  であることが明らかとなった。また、Co/Ru イオンの価数、飽和磁化、秩序度から Co/Ru イオンのスピン配置を決定した。その結果、SCoRO 薄膜においては、KG 則に反し、Co/Ru の d 電子のスピンが反平行に揃うフェリ磁性であることを明らかにした。

#### 参考文献

- [1] M. T. Anderson *et al.*, Prog. Solid State Chem. **22**, 197 (1993).
- [2] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [3] K. -I. Kobayashi *et al.*, Nature **59**, 11159 (1999).
- [4] J. Chang *et al.*, Chem. Mater. **23**, 2693 (2011).
- [5] Y. Long *et al.*, J. Phys. Condens. Mater. **23**, 245601 (2011).
- [6] R. Phatak *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **344**, 129 (2013).
- [7] A. Ohtomo *et al.*, J. Mater. Res. **28**, 689 (2013).
- [8] M. Abbate *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 16124 (1993).
- [9] T. Harano *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 222404 (2013).

#### 成果

1. 渡会 啓介、吉松 公平、大島 孝仁、大友明、”ダブルペロブスカイト型  $\text{Sr}_2\text{CoRuO}_6$  の薄膜合成と物性” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 11p-D10-3 (2015).

\* k-yoshi@apc.titech.ac.jp