

# Transverse XMCD 法により観測した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜における スピン密度分布の異方性

## Anisotropic spin-density distribution in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films probed by transverse XMCD

芝田悟朗<sup>1,\*</sup>, 北村未歩<sup>2</sup>, 簗原誠人<sup>2</sup>, 坂本祥哉<sup>1</sup>, 野中洋亮<sup>1</sup>, 池田啓祐<sup>1</sup>, 池震棟<sup>1</sup>,  
組頭広志<sup>2</sup>, 藤森淳<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

<sup>2</sup> 放射光科学研究施設, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Goro Shibata<sup>1,\*</sup>, Miho Kitamura<sup>2</sup>, Makoto Minohara<sup>2</sup>, Shoya Sakamoto<sup>1</sup>, Yosuke Nonaka<sup>1</sup>, Keisuke Ikeda<sup>1</sup>, Zhendong Chi<sup>1</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, and Atsushi Fujimori<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

<sup>2</sup> Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

### 1 はじめに

ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) は、巨大磁気抵抗やハーフメタル性といった興味深い物性を示すことから盛んに研究が行われてきた。Sr ドープ量や、温度・磁場などの様々な外部パラメータを制御することによって、金属-絶縁体転移や磁気構造の変化など、多彩な転移を引き起こすことができることが知られている。さらに、LSMO 薄膜では、その電氣的・磁氣的性質は基板圧力によっても大きく左右され、バルクと異なる物性が現れることが示されている[1,2]。すなわち、強磁性金属状態にある LSMO 薄膜をより格子定数の大きい  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 基板の上に堆積させて伸張性応力加えると A 型反強磁性金属相が安定化し、逆により格子定数の小さい  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) 基板上に堆積させると圧縮性応力により C 型反強磁性絶縁体相が安定化する[1]。また、LSMO 薄膜の磁気異方性については、STO 基板の場合には面内磁化容易、LAO 基板の場合には面直磁化容易になることが知られている[2]。第一原理計算によると、STO 基板の場合には  $x^2-y^2$  軌道、LAO 基板の場合には  $3z^2-r^2$  軌道が選択的に占有されることが示されており[1]、マクロな物性とミクロな電子状態との間の密接な関係性が示唆される。

このような軌道分極の様子を探る手法の一つとして、X 線直線二色性 (XLD) が用いられてきた。しかし LSMO 薄膜の場合、O 1s 吸収端で見た場合には確かに STO 基板の場合に  $x^2-y^2$  軌道が、LAO 基板の場合には  $3z^2-r^2$  軌道が優先的に占有されることが示されているのに対し[3]、Mn 吸収端で見た場合にはどちらの基板の場合にも  $3z^2-r^2$  的になることが示されており、一見矛盾する結果が得られている[4,5]。後者に関しては、最表面 Mn 原子層のみ空間反転対称性が破れていることが一因として指摘されており[4,5]、Mn 酸化物における軌道状態の理解は単純ではないことが分かっている。

一方、X 線磁気円二色性 (XMCD) から求めたスピン磁気モーメントにも、「磁気双極子項」 $M_T$  と呼ばれる、軌道分極の大きさに比例する項が表れることが理論的に示されている[6,7]。XLD と異なり、この項は全電子ではなくスピン分極した電子のみの軌道分極、すなわちスピン密度分布 (例えば  $x^2 - y^2$  的、 $3z^2 - r^2$  的など) を表しており、磁性に直接関与する電子の状態を見ていると考えられる。 $M_T$  およびスピン磁気モーメント  $M_{\text{spin}}$  の角度依存性については理論的に求められており[7,8]、XMCD の磁場方向依存性を調べることでそれらを分離することが可能になる。また特に、 $M_{\text{spin}}$  が光軸と垂直になるような XMCD 配置 (Transverse XMCD, TXMCD) で測定を行えば、 $M_T$  項だけを検出することができる。

このような実験を行うためには、光の入射方向に対して様々な方向に外部磁場を印加できるようにする必要があり、本記事では、我々が近年開発したベクトルマグネット XMCD 実験装置[9,10]を用いて LSMO 薄膜の角度依存 XMCD および Transverse XMCD の実験を行った結果を示す。過去に、STO 基板上 LSMO 薄膜の角度依存 XMCD の実験結果について報告しているが[11]、本稿では LAO 基板上 LSMO 薄膜の実験結果を示し、基板応力と Mn のスピン密度分布との関係性に関して考察を行う。

### 2 実験

膜厚 100 分子層 (ML) の LSMO ( $x=0.3$ ) 薄膜を  $\text{LaAlO}_3$  (001) 基板上に Laser molecular beam epitaxy 法 [12] により堆積させた。蒸着時の基板温度は  $650^\circ\text{C}$ 、酸素分圧は  $1.0 \times 10^{-4}$  Torr、レーザー出力は 60 mJ とした。堆積後、酸素欠損をなくすために基板温度  $400^\circ\text{C}$ 、酸素分圧 1 気圧下でポストアニールを行った。X 線回折測定から求めた面直方向の格子定数は 0.400 nm で、バルクでの格子定数 (0.389 nm) に比べて増加しており、圧縮性の基板応力が掛かっていることを確認した。

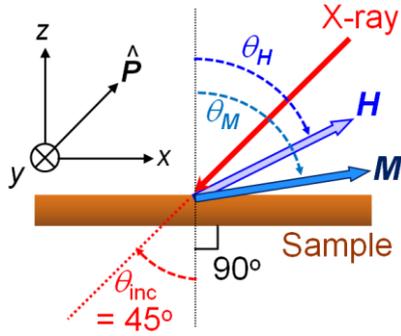


図 1: 角度依存 XMCD 実験のセットアップ。

XMCD 測定は Photon Factory のビームライン BL-16A において、ベクトルマグネット XMCD 実験装置 [9,10,11] を用いて行った。本装置では、光軸と平行および垂直方向に設置した 2 軸の超伝導マグネットを用いることにより、様々な方向に磁場を印加することが可能である。実験のセットアップの模式図を図 1 に示す。試料角度を X 線の入射方向（以後この方向の単位ベクトルを  $\hat{P}$  と書く）から  $45^\circ$  に固定し、磁場方向のみを変えながら測定を行った。磁場  $H$  およびスピンの磁化  $M_{\text{spin}}$  の角度  $\theta_H$  および  $\theta_M$  はともに試料面直方向を  $0^\circ$  と定義している。測定温度は 30 K、測定に用いた磁場の大きさは 0.5 T であった。測定は全電子収量法によって行った。

### 3 結果および考察

図 2 に、様々な方向に磁場を印加した際の Mn  $L_{2,3}$  端 XMCD スペクトル、およびそこから XMCD 総和則 [6] を用いて求めた有効スピン磁気モーメント  $\hat{P} \cdot M_{\text{spin}}^{\text{eff}}$  を示す。図 2(a) の XMCD 強度の変化は、磁場方向の回転とともに磁気モーメントの方向も回転している様子を表している。ここで、磁気異方性があるために、 $M_{\text{spin}}$  の方向  $\theta_M$  は一般に磁場方向  $\theta_H$  とは異なることに注意する必要がある。仮にこれらが平行であるとすると、 $\hat{P} \cdot M_{\text{spin}}^{\text{eff}}$  の磁場方向依存性は図 2(b) の黒い破線に示すような正弦曲線になるはずであるが、実験データはこの曲線からのずれが見られ、磁気異方性が存在することが分かる。

外部磁場の大きさ  $H$  と方向  $\theta_H$  を決めたとときの磁化方向は、静磁エネルギー密度

$$E = -\mu_0 M_{\text{sat}} H \cos(\theta_M - \theta_H) + (\mu_0/2) M_{\text{sat}}^2 \sin^2 \theta_M - K_u \sin^2 \theta_M \quad (1)$$

を最小化するような  $\theta_M$  として求まる。ここで  $M_{\text{sat}}$  は飽和磁化、 $K_u$  は結晶磁気異方性エネルギーで、各項はそれぞれ外部磁場のエネルギー・反磁場によるエネルギー（形状磁気異方性）・結晶磁気異方性エネルギーを表す。形状磁気異方性の効果のみを取り入れて  $\theta_H$  依存性を求めると図 2(b) の緑実線のようになり、実験結果を再現しない。一方、 $M_{\text{sat}}$  と  $K_u$  をフィッティングパラメータとして、実験の  $\theta_H$  依存性を再現するようにパラメータの値を決めると青実線のよ

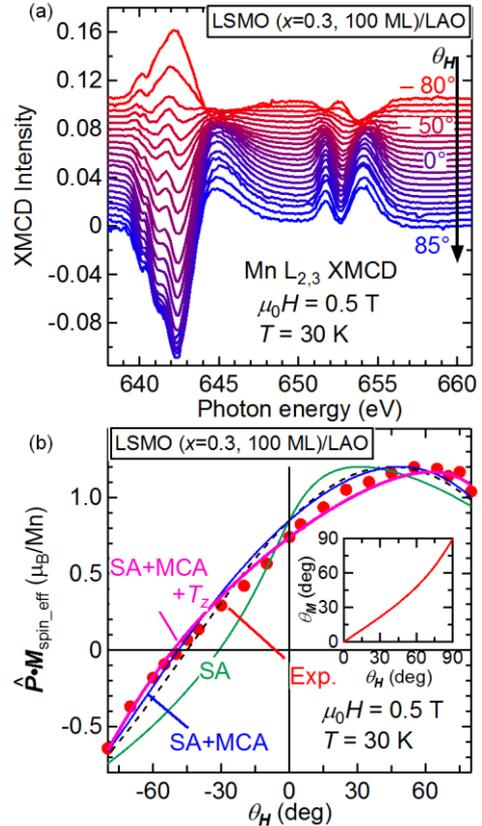


図 2: LaAlO<sub>3</sub> 基板上 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜の角度依存 XMCD。(a) 各磁場方向  $\theta_H$  に対する XMCD スペクトル、(b) スピン総和則 [6] から求めた有効スピン磁気モーメント  $\hat{P} \cdot M_{\text{spin}}^{\text{eff}}$  の光軸方向成分  $\hat{P} \cdot M_{\text{spin}}^{\text{eff}}$ 。黒破線：磁気異方性がない場合。緑線：形状磁気異方性 (SA) のみ取り入れた場合。青線：SA と結晶磁気異方性 (MCA) を取り入れた場合。紫線：SA, MCA に加えてスピン分布の異方性  $M_T$  の項を取り入れた場合。

うになり、実験に近い結果が得られる。このときのフィッティングパラメータの値は表 1 のとおりである。今回測定した LAO 基板上の LSMO 薄膜では  $K_u > 0$  となっており、面直方向が磁化容易軸になっていることが分かる。一方、以前測定した STO 基板上 LSMO 薄膜では面内磁化容易となっている [11]。これらの傾向は、SQUID 磁束計による先行研究での測定結果と一致している [2]。さらに、理論的に求めた磁気双極子項  $M_T$  の角度依存性 [8] の効果まで取り入れると紫実線のようになり、さらに実験に近い結果を与える（パラメータ値を表 1 に示す）。

このフィット結果から、スピン磁化が光と垂直になる角度、すなわち TXMCD の配置が実現される角度  $\theta_H$  を推定することができる。図 3 の青線は、そのような  $\theta_H$ 、すなわち  $\theta_H = -50^\circ$  における LSMO/LAO 薄膜の XMCD スペクトルである。スペクトル形状は通常の XMCD 配置のもの (Longitudinal XMCD) とは明確に異なっている。さらに、同図中に赤線で示し

表 1: 図 2 のフィット曲線に用いたパラメータ。 $Q_{zz} = \langle 1 - 3z^2 \rangle$  は電気四重極子モーメントの一分成分の期待値で、 $M_T$  はこれに比例する[7,8]。 $x^2 - y^2$  軌道、 $3z^2 - r^2$  軌道が完全に占有されている場合、それぞれ  $(7/2)Q_{zz} = -2, +2$  となる[7,8]。

	$M_{\text{sat}}$ ( $\mu_B/\text{Mn}$ )	$K_u$ ( $\text{kJ}/\text{m}^3$ )	$(7/2)Q_{zz}$
SA+MCA	$1.20 \pm 0.01$	$40 \pm 4$	-----
SA+MCA + $Q_{zz}$	$1.20 \pm 0.01$	$30 \pm 7$	$0.13 \pm 0.03$

た STO 基板の場合の TXMCD スペクトル[11,15]と符号が逆ではほぼ同一形状のスペクトルになっている。これは、磁気双極子項  $M_T$  の符号の違い、すなわち基板応力によるスピン密度分布の違いを反映していると考えられる。

図 3 の破線は、 $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  クラスタモデルを用いて計算した TXMCD スペクトルのシミュレーション結果である。クラスタは  $D_{4h}$  対称性を仮定し、立方晶の結晶場分裂  $10Dq$  に加えて、 $e_g$  軌道内・ $t_{2g}$  軌道内の結晶場分裂を表すパラメータ  $Cp$ [13]を導入している ( $Cp > 0$  の場合  $x^2 - y^2$  軌道が、 $Cp < 0$  の場合  $3z^2 - r^2$  軌道がより安定になる)。計算結果は実験の XMCD スペクトル形状を概ね再現しており、これが TXMCD の信号であることを支持している。さらに、LAO および STO 基板の場合の実験的な TXMCD スペクトルの符号は、それぞれ  $Cp > 0$  ( $x^2 - y^2$  的) および  $Cp < 0$  ( $3z^2 - r^2$  的) とした場合の計算結果と一致しており、基板圧力から期待される結果とコンシステントになっている。

以上のように、TXMCD から推定された LSMO 薄膜のスピン密度分布は、STO 基板と LAO 基板の場合とでそれぞれ  $x^2 - y^2$  的、 $3z^2 - r^2$  的であることが分かった。これは、どちらの基板の場合も  $3z^2 - r^2$  的であるとした XLD の結果[4,5]とは異なっている。この相違の原因についてはまだ確実な証拠が得られていないが、TXMCD ではスピン分極した電子の軌道状態、XLD では全電子の軌道状態を見ているため、この違いが関係している可能性がある。先行研究によると、伸張性の STO 基板の場合でも  $3z^2 - r^2$  軌道が安定化するのには表面における空間反転対称性の破れによるとされているが[4,5]、今回の実験結果によればスピン分極した電子は  $x^2 - y^2$  的な分布をしているから、再表面の  $3z^2 - r^2$  的な電子は磁性に関与していない可能性がある。特に、LSMO 薄膜の表面・界面近傍では強磁性が弱まっている層 (Dead layer) の存在が報告されており[14]、これとの関係性も示唆される。

#### 4 まとめ

本研究では、LAO 基板上に作製し圧縮性応力を加えた LSMO 薄膜に対し角度依存 XMCD および TXMCD の実験を行った。XMCD の磁場方向依存性から求めた結晶磁気異方性定数は正となり、面直磁化容易となることを確かめた。得られた磁場方向依

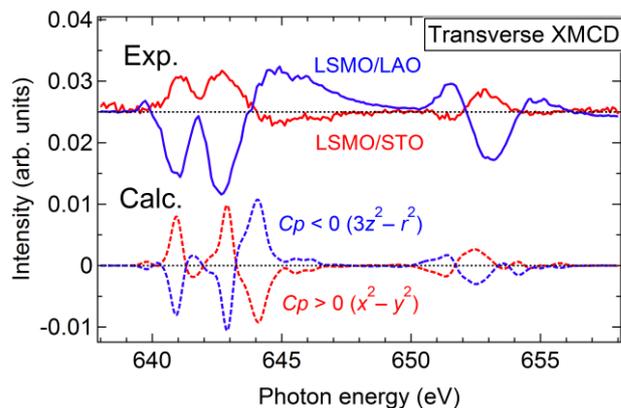


図 3: Transverse XMCD スペクトル。実線: LaAlO<sub>3</sub> 基板上 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜 (青) および SrTiO<sub>3</sub> 基板上 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜 [11] (赤) に対する実験結果。破線:  $D_{4h}$  対称性下  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  クラスタモデルにより計算したスペクトル。 $10Dq$  ( $t_{2g}$ - $e_g$  間の結晶場分裂) = 1.5 eV、 $8Cp$  ( $x^2 - y^2 - 3z^2 - r^2$  間の結晶場分裂) = +0.08 eV (赤、 $x^2 - y^2$  的) および -0.08 eV (青、 $3z^2 - r^2$  的) の場合を示している。

存性を基に TXMCD の配置で実験を行い、スピン分布異方性を反映した TXMCD スペクトルを得ることに成功した。スピン分布の異方性は LAO 基板試料の場合には  $3z^2 - r^2$  的となることが示され、STO 基板の場合と逆の傾向が得られた。この傾向は、基板圧力から期待される結果と一致している。

#### 参考文献

- [1] Y. Konishi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3790 (1999).
- [2] F. Tsui *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2421 (2000).
- [3] C. Aruta *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 235121 (2006).
- [4] A. Tebano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 137401 (2008).
- [5] D. Pesquera *et al.*, *Nature commun.* **3**, 1189 (2012).
- [6] P. Carra *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- [7] J. Stöhr and H. König, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748 (1995).
- [8] H. A. Dürr and G. van der Laan, *Phys. Rev. B* **54**, R760 (1996).
- [9] M. Furuse *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 4100704 (2013).
- [10] 藤平 潤一ほか, *低温工学* **48** 5号, 233 (2013).
- [11] G. Shibata *et al.*, *Photon Factory Activity Report 2012 B*, **30** (2013).
- [12] K. Horiba *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3406 (2003).
- [13] G. van der Laan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 067405 (2010).
- [14] K. Yoshimatsu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 071901 (2009).
- [15] ここでは、文献[11]にある  $\theta_H = 65^\circ$  のスペクトルを TXMCD として引用している。角度の定義が本稿とは異なっており、本稿の角度の定義に変換すると  $\theta_H = -20^\circ$  となる。

\* [shibata@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:shibata@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp)