

ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_2\text{MnCrO}_6$ 薄膜の電子状態 Electronic structures of double-perovskite oxide $\text{La}_2\text{MnCrO}_6$ films

吉松 公平^{1,*}, 石丸 純也¹, 大友 明^{1,2}

¹東工大物質理工学院, 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

²東工大元素戦略, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

Kohei Yoshimatsu^{1,*}, Junya Ishimaru¹, and Akira Ohtomo^{1,2}

¹Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

²MCES, 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型酸化物 ($A_2B'B''O_6$) は二種類の BO_6 八面体が NaCl 型に秩序配列した自然超格子構造をとる。Mn を含む $3d-3d$ 電子系ダブルペロブスカイト型酸化物 La_2MnMO_6 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) のうち、 $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ と $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ がバルク合成され[1]、 La_2MnVO_6 と $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ が薄膜形状で合成されている[2,3]。唯一 $\text{La}_2\text{MnCrO}_6$ (LMCO) については合成の報告例がなく、その物性・電子状態に興味を持たれる。ダブルペロブスカイト型酸化物は異種遷移金属間の酸化物イオンを介した超交換相互作用を実験的に観測できる最適な材料系である。一方、Kanamori-Goodenough 則に基づく超交換相互作用の理論や経験則は、 (t_{2g}^3, e_g^1) 電子配置を持つ Mn^{3+} に対してあてはまらないことが多い [4]。そのため、 $3d$ 遷移金属イオンの価数、価電子帯の電子状態観測が望まれている。そこで本研究では、非平衡性の強いパルスレーザ堆積法によりダブルペロブスカイト型酸化物 LMCO 薄膜を合成し、その電子状態を放射光光電子分光 (PES) および X 線吸収分光 (XAS) 測定で明らかにすることを目的とした。

2 実験

LMCO 薄膜は $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上に、パルスレーザ堆積法を用いて基板温度 600°C 、酸素分圧 0.1 mTorr の条件で作製した。Cu $K\alpha_1$ X 線回折測定から LMCO 111 回折が明瞭に観測され、薄膜が Mn/Cr 秩序配列構造を持つことが分かった。

PES および XAS 測定は、BL2A に常設された光電子分光測定装置を用いて室温で行なった。光電子分光測定時のエネルギー分解能はおよそ 200 meV である。Cr $2p-3d$ および Mn $2p-3d$ 共鳴光電子分光は光のエネルギーを 578 eV および 643 eV とし測定した。XAS 測定は全電子収量法にて行った。

3 結果および考察

図 1 に LMCO 薄膜の Cr $2p$ および Mn $2p$ XAS スペクトルを示す。図 1(a) の Cr $2p$ XAS スペクトルの L_3 端に注目すると、ピークトップが L_3 ピーク中央に存在している。これは $\text{Cr}^{3+}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ の Cr $2p$ XAS スペクトルの特徴と一致している。また、 L_2 ピーク形状からも LMCO 薄膜中の Cr イオンは +3 価であると分

かる。また、図 1(b) の Mn $2p$ XAS スペクトルから、 L_3 および L_2 端の形状が LaMnO_3 (Mn^{3+}) の Mn $2p$ XAS スペクトルと良く一致し、Mn イオンも +3 価であると分かる。

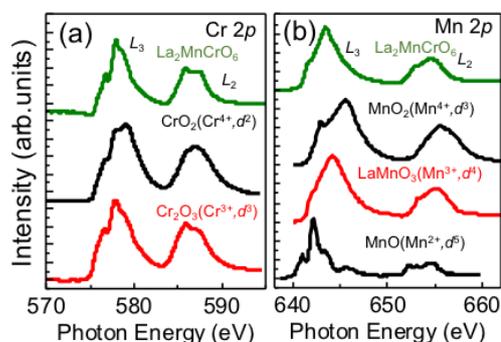


図 1 : LMCO 薄膜の(a)Cr $2p$ および(b)Mn $2p$ XAS スペクトル。(a)には Cr^{3+} と Cr^{4+} の、(b)には Mn^{2+} 、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の参照スペクトルも示した[5-7]。

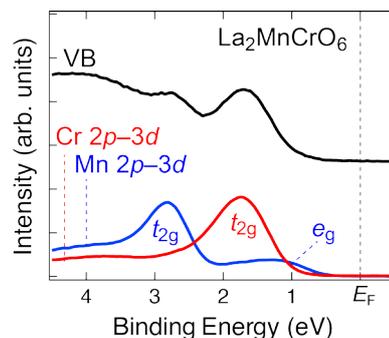


図 2 : LMCO 薄膜のフェルミ準位近傍の光電子スペクトルと Cr $2p-3d$ および Mn $2p-3d$ 共鳴光電子スペクトル。

図 2 に LMCO 薄膜のフェルミ準位近傍の PES スペクトルを示す。 $\sim 3 \text{ eV}$ と $\sim 1.5 \text{ eV}$ にピークトップを持つ 2 つの構造が見て取れる。このピークの由来を明らかにするため、共鳴光電子分光測定を行ない元素選択的な電子状態を調べた。その結果、 3 eV と 1.5 eV のピークはそれぞれ Mn $3d t_{2g}$ と Cr $3d t_{2g}$ 由来の電子状態であることが明らかとなった。また、Mn $2p-3d$ 共鳴光電子スペクトルからは Mn $3d e_g$ 状

態が Cr $3d t_{2g}$ 状態よりもフェルミ準位近傍に存在し、価電子帯上端を形成していることが明らかとなった。

4 まとめ

本研究では $3d-3d$ 電子系ダブルペロブスカイト型酸化物 La_2MnMO_6 ($M = \text{V, Cr, Fe, Co, Ni}$) で唯一得られていない $\text{La}_2\text{MnCrO}_6$ を薄膜形状で初めて合成し、その電子状態を明らかにした。XAS スペクトルから、Mn および Cr の価数がともに +3 価であることが明らかになった。また光電子スペクトルから、フェルミ準位近傍の電子状態を明らかにし、価電子帯上端が Mn $3d e_g$ 状態で形成されることが分かった。

参考文献

- [1] G. Blasse, “Ferromagnetic interactions in non-metallic perovskites” J. Phys. Chem. Solids **26**, 1969 (1965).
- [2] S. Chakraverty *et al.*, “Magnetic and electronic properties of ordered double-perovskite La_2VMnO_6 thin films” Phys. Rev. B **84**, 132411 (2011).
- [3] K. Yoshimatsu *et al.*, “Synthesis and magnetic properties of double-perovskite oxide $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ thin films” Phys. Rev. B **91**, 054421 (2015).
- [4] J. B. Goodenough, “Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)MnO_3]” Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [5] Y. S. Dedkov *et al.*, “Correlation in the electronic structure of half-metallic ferromagnetic CrO_2 films: An x-ray absorption and resonant photoemission spectroscopy study” Phys. Rev. B **72**, 060401(R) (2005).
- [6] C. Theil *et al.*, “Ligand field parameters obtained from and chemical shifts observed at the Cr $L_{2,3}$ edge” Phys. Rev. B **59**, 7931 (1999).
- [7] C. Mitra *et al.*, “Direct observation of electron doping in $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ using x-ray absorption spectroscopy” Phys. Rev. B **67**, 092404 (2003).

成果

1. 石丸純也他 “ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ の薄膜合成と物性” 第 77 回 応用物理学会秋季学術講演会 14a-A31-9 (2016).

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