

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

吉松公平^{1,*}, 石丸純也¹, 大友明^{1,2}¹ 東京工業大学物質理工学院応用化学系

〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-1 2-1

² 東工大元素戦略, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259Kohei Yoshimatsu^{1,*}, Junya Ishimaru¹, Akira Ohtomo^{1,2}¹Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan²MCES, 4259 Nagatsuda-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa, 226-8503, Japan

1 はじめに

組成 $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ を持つダブルペロブスカイト型酸化物 (A はアルカリ土類金属かランタノイドイオン、 B' と B'' は異なる遷移金属イオン) は、 $\text{B}'\text{O}_6$ と $\text{B}''\text{O}_6$ 八面体が岩塩型の副格子を取り、自然超格子構造を示す。酸化物イオンを介した異種遷移金属イオン間での超交換相互作用により、興味深い磁気物性を示す。 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ や $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ はハーフメタルや室温を遥かに超える磁気転移温度を示し、酸化物磁性体としてスピントロニクス応用が期待されている[1, 2]。我々は、ペロブスカイト型 Mn 酸化物が高い磁気特性を示すことから、 Mn を含む $3d$ 遷移金属のダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_2\text{B}'\text{MnO}_6$ (B' は V から Ni の $3d$ 遷移金属) に着目している。 $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ と $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ はバルク体で B サイト秩序構造を取り、強磁性半導体として知られている[3, 4]。一方、他の $\text{La}_2\text{B}'\text{MnO}_6$ は熱力学的平衡で合成されるバルク体では B サイト無秩序構造を取る。これまで、 La_2VMnO_6 と $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ についてはパルスレーザー堆積法を用いた薄膜形状により B サイト秩序構造を実現し、その磁気基底状態が明らかにしてきた[5, 6]。本研究では、 $\text{La}_2\text{B}'\text{MnO}_6$ で最後に残された $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ で Cr/Mn 秩序構造を持つダブルペロブスカイト型酸化物薄膜の合成に取り組み、電子状態と磁気基底状態を明らかにすることを目的とした。

2 実験

$\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ 薄膜はパルスレーザー堆積法を用いて SrTiO_3 (111) 基板上に作製した。無秩序の $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ 多結晶体を原料として、薄膜合成時の基板温度は $600\sim 1000^\circ\text{C}$ に、酸素分圧は $10^{-1}\sim 10^{-6}$ Torr に設定した。X 線回折測定から合成した薄膜の結晶構造を評価し、 Cr/Mn 秩序配列を示すダブルペロブスカイト型構造の形成を明らかにした。相対的な Cr/Mn 秩序度は X 線回折から明らかにし、基板温度 600°C 、酸素分圧 10^{-4} Torr で合成した薄膜が高い Cr/Mn 秩序度を示し (High-order)、基板温度 950°C 、酸素分圧 10^{-1} Torr で合成した薄膜が低い Cr/Mn 秩序度を示すとの結果を得た (Low-order)。

薄膜の磁気特性はカンタムデザイン社の MPMS により評価し、High-order の薄膜が $1.1\ \mu\text{B}/\text{f.u.}$ の飽和磁化を示すことを明らかにした。

光電子分光 (PES) と X 線吸収分光 (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った。光電子スペクトルのエネルギー分解能はおよそ $200\ \text{meV}$ である。XAS は全電子収量法により測定した。

3 結果および考察

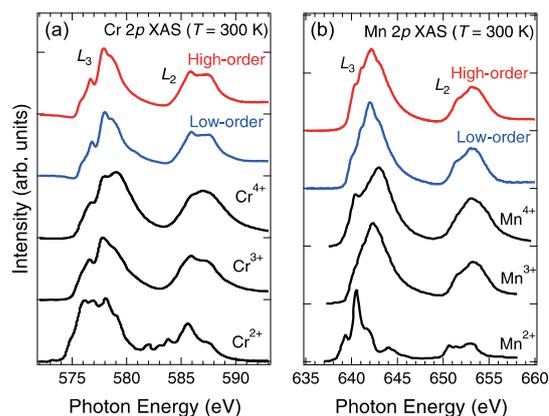


図 1. $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ 薄膜の (a) $\text{Cr}\ 2p$ および (b) $\text{Mn}\ 2p$ XAS スペクトル。比較のため (a) には Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} のスペクトルを、(b) には Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} のスペクトルを示している。

図 1 に $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ 薄膜の $\text{Cr}\ 2p$ 及び $\text{Mn}\ 2p$ XAS スペクトルを示す。図 1(a) の $\text{Cr}\ 2p$ XAS スペクトルの形状から、 Cr/Mn 秩序度に関わらず、薄膜中の Cr イオンは $+3$ 価であるとわかる。同様に図 1(b) の $\text{Mn}\ 2p$ XAS スペクトルから、薄膜中の Mn イオンは $+3$ 価であり、 $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ は $\text{Cr}^{3+}(3d^3)\text{-Mn}^{3+}(3d^4)$ の電子状態を持つことが明らかとなった。

図 2 に XAS および PES から明らかにした High-order $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ 薄膜のフェルミ準位近傍の電子状態を示す。ここで価電子帯の電子状態は PES スペクトルから描き、 $\text{Cr}\ 2p\text{-}3d$ 共鳴と $\text{Mn}\ 2p\text{-}3d$ 共鳴光電

子スペクトルから Cr 3d と Mn 3d 部分状態密度を明らかにした。

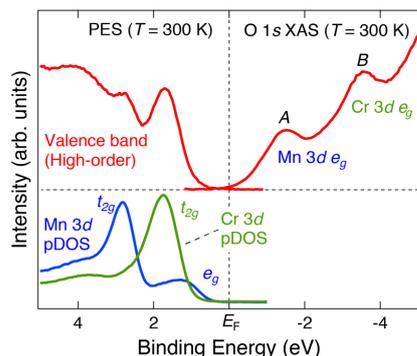


図 2. High-order $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ 薄膜のフェルミ準位近傍の電子状態。

伝導帯の電子状態は O 1s XAS スペクトルから明らかにし、 LaCrO_3 , LaMnO_3 の O 1s XAS スペクトルと形状を比較することで A, B のピークを帰属した。これら PES と XAS から描いたフェルミ準位近傍の電子状態から、価電子帯上端と伝導帯下端はともに Mn 3d e_g 軌道で形成されていることが明らかになった。実際に、光学スペクトルから求めた $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ 薄膜のバンドギャップ(1.1 eV)は LaMnO_3 のそれとよく一致している[8]。

表 1. $\text{La}_2\text{B}'\text{MnO}_6$ の B と Mn イオンの価数と 3d 電子数、実験及び Kanamori-Goodenough 則で予測される磁気基底状態と飽和磁化。表中の略語で K-G は Kanamori-Goodenough 則、Exp. は実験結果、FM は強磁性、FiM はフェリ磁性、AFM は半強磁性を表す。

B'	Mn	Magnetic order		M_s ($\mu_B/\text{f.u.}$)		Ref.
		K-G	Exp.	K-G	Exp.	
$V^{3+}d^2$	$\text{Mn}^{3+}d^4$	FiM	FiM	2.0	1.9	Ref. [5]
$\text{Cr}^{3+}d^3$	$\text{Mn}^{3+}d^4$	FiM	FiM	1.0	1.1	This work
$\text{Mn}^{3+}d^4$	$\text{Mn}^{3+}d^4$	AFM	AFM	0	0	Ref. [8]
$\text{Fe}^{3+}d^5$	$\text{Mn}^{3+}d^4$	FM	FiM/FM	9.0	1.3/3.0	Refs. [6/7]
$\text{Co}^{2+}d^7$	$\text{Mn}^{4+}d^3$	FM	FM	6.0	5.7	Ref. [3]
$\text{Ni}^{2+}d^8$	$\text{Mn}^{4+}d^3$	FM	FM	5.0	4.6	Ref. [4]

本研究および、過去の結果をまとめた $\text{La}_2\text{B}'\text{MnO}_6$ の B と Mn イオンの価数と 3d 電子数、実験及び Kanamori-Goodenough 則で予測される磁気基底状態と飽和磁化を表 1 に示す[9]。表 1 から強磁性とフェリ磁性の境界の $\text{La}_2\text{FeMnO}_6$ を除き、磁気基底状態と飽和磁化について実験と Kanamori-Goodenough 則による予測がよく一致しているとわかる。

4 まとめ

本研究では、ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ 薄膜を合成し、その電子状態を放射光電子分光と X 線吸収分光測定から明らかにした。Cr

および Mn イオンが +3 価の状態を取ることを X 線吸収分光測定から明らかにした。PES および O 1s XAS 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、価電子帯上端と伝導帯下端が共に Mn 3d e_g 状態で形成されることを明らかにした。過去の報告を踏まえて、 $\text{La}_2\text{B}'\text{MnO}_6$ の電子磁気基底状態をまとめた。磁気基底状態は Kanamori-Goodenough 則による予測とよく一致することを明らかにした。

参考文献

- [1] K. -I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature (London)* 395, 677 (1998).
- [2] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Metallic ordered double-perovskite $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ with maximal Curie temperature of 635 K, *Appl. Phys. Lett.* 81, 328 (2002).
- [3] R. I. Dass and J. B. Goodenough, Multiple magnetic phases of $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.05$), *Phys. Rev. B* 67, 014401 (2003).
- [4] R. I. Dass, J. -Q. Yan, and J. B. Goodenough, Oxygen stoichiometry, ferromagnetism, and transport properties of $\text{La}_{2-x}\text{MnNiO}_{6+\delta}$, *Phys. Rev. B* 68, 064415 (2003).
- [5] S. Chakraverty, K. Yoshimatsu, Y. Kozuka, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Makino, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, Magnetic and electronic properties of ordered double-perovskite La_2VMnO_6 thin films, *Phys. Rev. B* 84, 132411 (2011).
- [6] K. Yoshimatsu, K. Nogami, K. Watarai, K. Horiba, H. Kumigashira, O. Sakata, T. Oshima, and A. Ohtomo, Synthesis and magnetic properties of double-perovskite oxide $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ thin films, *Phys. Rev. B* 91, 054421 (2015).
- [7] K. Ueda, Y. Muraoka, H. Tabata, and T. Kawai, Atomic ordering in the $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ solid solution film, *Appl. Phys. Lett.* 78, 512 (2001).
- [8] J. Töpfer and J. B. Goodenough, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ revisited, *J. Solid State Chem.* 130, 117 (1997).
- [9] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn^{3+} , *Phys. Rev.* 124, 373 (1961).

成果

1. K. Yoshimatsu, J. Ishimaru, K. Watarai, K. Yamamoto, Y. Hirata, H. Wadati, Y. Takeda, K. Horiba, H. Kumigashira, O. Sakata, and A. Ohtomo, "Magnetic and electronic properties of B-site-ordered double-perovskite oxide $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ thin films" *Phys. Rev. B.* 99, 235129 (2019).
2. K. Yoshimatsu, "Investigation of Electronic and Magnetic Properties for Complex Transition-Metal Oxides using Soft X-ray Spectroscopy" GP-Spin Student Organized Seminar 2020

(2020) (***Invited***).

* kohei.yoshimatsu.c6@tohoku.ac.jp