

フラックス法で作製した Bi 置換(La,Sr)MnO₃ エピタキシャル薄膜 の構造および磁気特性

Structure and Magnetic Properties of Flux-Mediated Doping of Bi into (La, Sr)MnO₃ Thin Films

永沼博^{1,4}, 水船皓司⁴, 丸山伸伍⁴, 松本祐司⁴

東北大学¹国際集積エレクトロニクス研究開発センター,²先端スピントロニクス研究開発
センター,³学術連携教育センター,⁴工学研究科

¹⁻⁴〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻

Hiroshi NAGANUMA^{1,4,*}, Koji MIZUFUNE⁴, Shingo MARUYAMA⁴ and Yuji MATSUMOTO⁴

¹CIES, ²CSIS, ³CNRS, ⁴Graduate School of Engineering, Tohoku University

¹⁻⁴Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

1 はじめに

ペロブスカイト構造を有する La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x≈0.3)(LSMO)は、室温で強磁性を示し、かつハーフメタルのバンド構造および低磁気摩擦定数を有するため、スピントロニクスデバイスへの応用が期待される。NdGaO₃(NGO)基板上にエピタキシャル成長した LSMO は、面内二軸異方性および垂直磁気異方性(PMA)を示すことが微視的な磁気間力顕微鏡観察により報告されている^[1]が、室温条件下で面外方向に磁場を印加したときの磁化曲線(*M-H*)による巨視的な磁気特性は調べられていない。また、Bi 置換 LSMO(BLSMO)は、大きな磁気抵抗効果(MR)および大きな磁気熱効果(MCE)を示すことから、低環境負荷の磁気冷凍技術への応用も期待される。さらに、BLSMO を薄膜化できれば、集積回路から漏洩する高周波磁場に応答してデバイスを冷却することも期待できる。しかし、従来の真空製膜方法では低酸素分圧のために Bi の高い揮発性が問題となっていた。本研究では、フラックス液相膜を介した PLD 合成により高品質な薄膜作製を可能にするフラックスエピタキシー(FME)法^[2]を転用して、BiO_x フラックス中で LSMO 薄膜を成長させることで、効率よく Bi が置換された BLSMO 薄膜の作製を試み、その構造および磁気特性を調べた。^[3]

2 実験

PLD 法には KrF エキシマレーザーを用い、フラックスには Bi₂O₃+CuO(95:5mol%)を使用した。堆積条件は、基板温度 780 °C、酸素圧 6 Torr、レーザー周波数 10 Hz とした。NGO(110)基板上に、LSMO シード層を 10 nm、次いでフラックス層を 50~200 nm、最後に LSMO 層を 90 nm 堆積させた。薄膜の構造評価には、X 線回折(XRD)および原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析(TEM-EDX)を用い、磁気特性評価には超伝導量子干渉装置(SQUID)を用いた。巨視的な磁気特性を評価する SQUID では磁性の起源を理解することはできない。そのため、元素選択磁気特性を調べるために BL-16A にて X 線磁気円二色性(XMCD)測定を行った。

3 結果および考察

図 1 にフラックス膜厚を変えて製膜した薄膜の XRD パターンおよびフラックス量が 200nm の AFM 像を示す。Bi 系フラックスを導入することで LSMO 薄膜の成長が促進されていることがわかる。また、LSMO 薄膜の面外格子定数を算出したところ、膜が基板からの格子歪みを完全に受けていると仮定した値より小さい値をとることがわかった。これは、フラックス成長により膜の NGO 基板との格子不整合による圧縮歪みが緩和された、あるいは La よりもわずかにイオン半径が小さい Bi で膜の一部が置換されたためと考えられる。フラックス厚さが 200 nm で FME 法により製膜した薄膜の AFM 像から、グレインが粗大化し、およそ単位格子高さのステップテラス構造が表面に形成されることを確認した。これは気相から供給された原料原子の基板上での拡散が、フラックス液相膜を介した溶解析出により実効的に促進されるためだと考えられる。

図 2 にフラックス膜厚が 200 nm のとき試料の Bi 元素の断面 TEM-EDX 結果を示す。Bi は A サイトで La と置換されており、その量はおよそ 9 at.%であることがわかった。FME 法により高品質な BLSMO 薄膜の作製に成功することができた。

図 3 にフラックス膜厚が 200 nm の薄膜試料において面内および面外方向に外部磁場を印加した条件で測定した *M-H*(@100 K)の結果を示す。*M-H* 曲線がほとんど重なっており、BLSMO 膜は PMA 成分を有していることが示唆された。PMA 成分は NGO 基板との格子不整合による正方晶歪み、または低磁気モーメントのために反磁界エネルギーが減少したことが理由として挙げられる。

図 4 に面内方向に種々の磁場を印加したときの磁化の温度依存性(*M-T*)を示す。室温においても 50 K のときの磁化の約 1/3 の値を有していることがわかる。これにより、BLSMO 膜の *T_c* はわずかに室温より高いことが示唆された。また、250 から 300 K の間での磁気的エントロピー変化を計算したところ、

2.4 mJ/cm³ K で、既往の報告に比べて小さかったが、小さい外部磁場の割には大きい値であった。

巨視的な SQUID による磁化測定では磁化の起源がわからない。磁化の起源が LSMO なのか、フラックス層なのかを理解するために、元素選択測定が可能である XMCD により評価を行った。図 5 に BL-16A において測定した XAS および XMCD スペクトルを示す。磁場は垂直方向から入射し、電子収量法により測定した。Mn の L₃ 吸収端から 3 つのピークが観測され、それぞれ、Mn²⁺, Mn³⁺, Mn³⁺/Mn⁴⁺ であることがわかった。LSMO は Sr が二価イオン(Sr²⁺), Mn が Mn³⁺および Mn⁴⁺の価電子状態をとることが知られているが、Bi 置換 LSMO の XAS から Mn²⁺ も観測された。Mn L₃ 吸収端の XMCD スペクトルは 3 つに分かれており、これは Mn²⁺ および Mn³⁺, Mn⁴⁺ に割り当てられると考えられる。ここで、Mn²⁺ が小さな磁気モーメントを持っているのは、Mn³⁺ と Mn⁴⁺ への交換結合が原因であると推測した。また、サムルール解析によって室温での Mn 原子一つ当たりの磁気モーメントを計算したところ、0.10 μ_B/Mn(表面のフラックス面積を差し引くと 0.12 μ_B/Mn) であり、巨視的な SQUID 測定(0.35 μ_B/Mn)と比較すると、表面の磁化が減少していることが示唆された。このように、Bi 置換 LSMO は膜厚方向に磁気モーメントが傾斜していることがわかった。

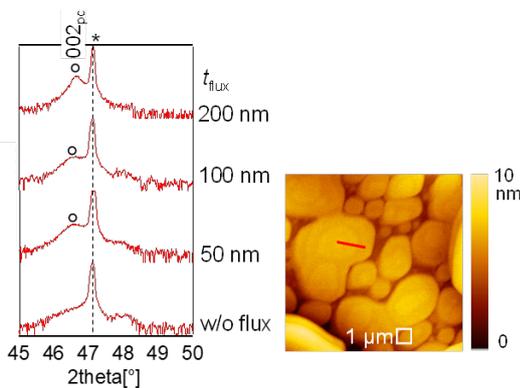


図 1 : 種々のフラックス膜厚の LSMO 膜の XRD パターンおよびフラックス膜厚が 50 nm の AFM 像

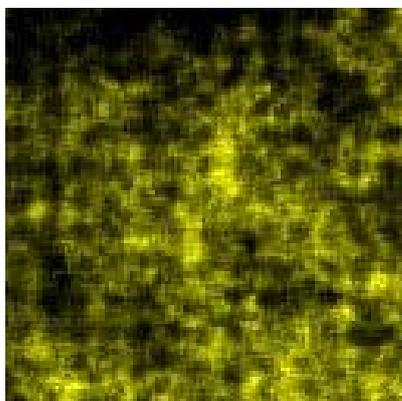


図 2 : Bi 元素の TEM-EDX 像

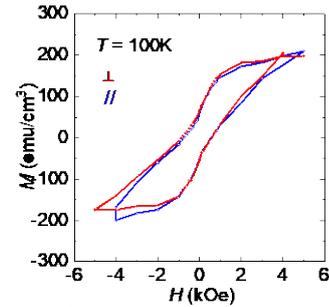


図 3 : 100K で測定した面内(H //)および面直方向(H ⊥)の磁化曲線

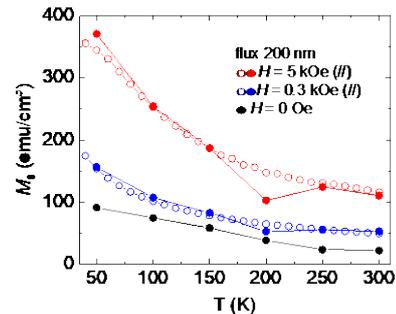


図 4 : フラックス膜厚が 200 nm の磁化の温度依存性

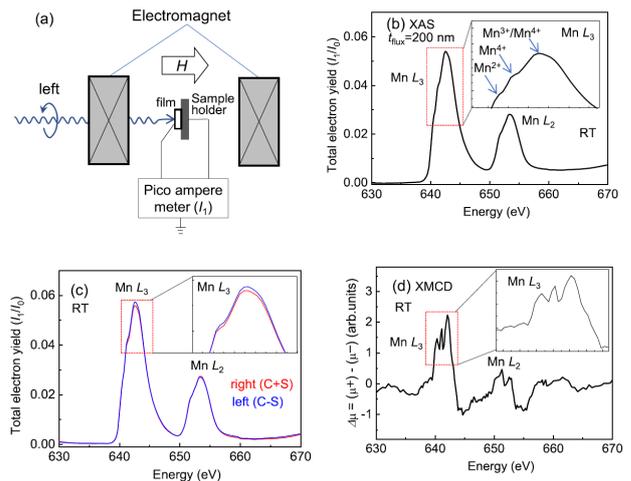


図 5 BL-16A にて測定した XAS, XMCD プロファイル

4 まとめ

フラックス法により作製した Bi 置換 LSMO エピタキシャル膜はステップテラスの平坦な表面を有しており、Bi は La サイトを約 9at.% 置換していた。磁気的エントロピーは 2.4 mJ/cm³ K であり、弱磁場で得られることがわかった。フラックス法で作製した Bi 置換 LSMO 膜の磁気モーメントは膜厚方向に傾斜した特異な磁気構造を有していることがわかった。

参考文献

- [1] Qin, Q., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 112401-1-5(2017).
- [2] R. Takahashi, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 485-491(2006).
- [3] K. Mizufune, H. Naganuma, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *ACS Appl. Elec. Mat.*, **2**, 3658 (2020).