

Co ドープ $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜の X 線磁気円二色性 X-ray magnetic circular dichroism of Co-doped $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ thin films

吉松公平^{1,*}, 和達大樹², 原田尚之³, 高橋文雄¹, 原野貴幸¹, 芝田悟朗¹,
石上啓介¹, 門野利治¹, 小出常晴⁴, Mikk Lippmaa³, 藤森淳¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

² 東京大学量子相エレクトロニクス研究センター, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

³ 東京大学物性研究所, 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

⁴ 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Kohei Yoshimatsu^{1,*}, Hiroki Wadati², Takayuki Harada³, Yukio Takahashi¹,
Takayuki Harano¹, Goro Shibata¹, Keisuke Ishigami¹, Toshiharu Kadono¹,
Tsuneharu Koide⁴, Mikk Lippmaa³, and Atsushi Fujimori¹

¹ Department of Physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo, 113-0033, Japan

² QPEC, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Tokyo, 113-8656, Japan

³ ISSP, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwa, 277-8581, Japan

⁴ KEK-PF, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は、ホールドープ量や A サイトの平均イオン半径に依存して多彩な物性を示す[1]。その中で巨大磁気抵抗効果は、外部磁場により応答制御が可能なることから新規スピントロニクスデバイスへの応用が期待されている。その反面保磁力が小さく、トンネル磁気抵抗効果 (TMR) デバイスに必要な独立磁化反転が難しいといった問題を抱えている。しかしながら最近、Co ドープした $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ (PCMO) を強磁性層に用いることで保磁力を増大させた TMR デバイスで 120% を超えるトンネル磁気抵抗比を実現したことが報告された[2]。そこで本研究では、Mn 酸化物における Co ドーピングが電子・磁気状態に与える影響を明らかにするため、X 線吸収分光 (XAS) および X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行った。

2 実験

Co ドープ PCMO ($\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$; PCMO $0 \leq y \leq 0.3$) 薄膜はパルスレーザー堆積法により $\text{Nb-SrTiO}_3(001)$ 基板上に作製した。作製した薄膜の磁気特性は SQUID により評価し、キュリー温度は 75 K ($y = 0$) から 120 K ($y = 0.3$)、磁化の大きさはおよそ $1.5 \mu_B/\text{u.c}$ であった[2]。

XAS および XMCD 測定は、PF の BL16A2 で我々のグループが建設改良を進めているベクトル型マグネット XMCD 装置[3]を用いて行った。全ての測定は全電子収量法を用いて測定温度 20K で行った。XMCD 測定は磁場 1 T 下で放射光を左右円偏光に切り替えることで行った。XAS スペクトルは左右円偏光で得られたスペクトルの平均と定義した。

3 結果および考察

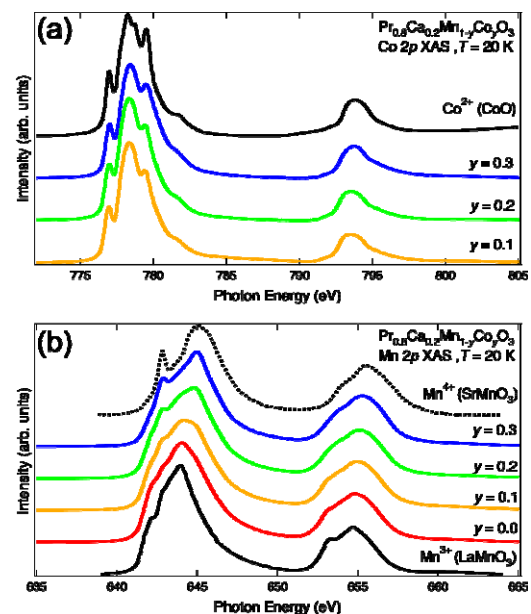


図 1. PCMO 薄膜の XAS スペクトル。(a) Co 2p および(b)Mn 2p XAS スペクトル。

図 1 に PCMO 薄膜 ($0 \leq y \leq 0.3$) の XAS スペクトルを示す。図 1(a) の Co 2p XAS スペクトルでは、スペクトル形状が Co 組成に依らないことが見て取れる。これらスペクトルから Co イオンの価数を見積もるために CoO の Co 2p XAS スペクトルと比較したところ、非常に良い一致を示すことが明らかとなった。CoO において Co イオンは +2 価の高スピン配置を取っていることから、PCMO の Co イオンも同様の電子状態であると考えられる。対照的に図 1(b) の Mn 2p スペクトルは Co 組成の増大に伴い、その形状が系統的に変化している。これらのスペクトルと

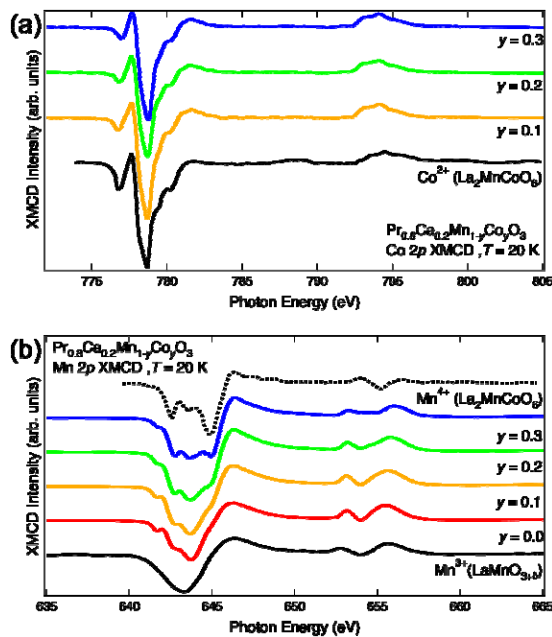


図 2. PCMCO 薄膜の XMCD スペクトル。(a) Co 2p および(b) Mn 2p XMCD スペクトル。

Mn^{3+} (LaMnO_3) と Mn^{4+} (SrMnO_3) の Mn 2p XAS スペクトルと比較すると、Co 組成の増大に伴い Mn 2p XAS スペクトルの形状が +4 価寄りに変化していることがわかる。これは形式価数が +3.2 であった Mn サイトが Co^{2+} に置換されたことで、残りの Mn イオンにホールがドーピングされたためと考えられる。

次に、PCMCO の磁気状態を明らかにするために測定した XMCD スペクトルを図 2 に示す。Co 組成 $0.1 \leq y \leq 0.3$ において Co と Mn の XMCD スペクトルの L_2 , L_3 端のピーク強度の正負が一致していることから、Co と Mn のスピンの向きが揃っていることが分かる。図 2(a) の Co 2p XMCD スペクトルでは XAS スペクトルと同様に Co 組成依存性が見られず、全て Co^{2+} の高スピン状態を取っていると考えられる。一方で、図 2(b) の Mn 2p XMCD スペクトルでは Co 組成の増大とともに Mn^{4+} に特徴的な構造が L_2 端に現れている。これらの結果から、 Co^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} のスピンの向きが揃っており強磁性的に結合していることが分かる。

PCMCO における Co, Mn サイトの磁気状態の定量評価を行うために、磁気総和則[4]を用いた解析を行った。その結果を図 3 に示す。Co サイトの磁気状態は定量的にも Co 組成に依存せず、スピン磁気モーメントがおおよそ $1 \mu_B/\text{Co}$ 、軌道磁気モーメントがおおよそ $0.25 \mu_B/\text{Co}$ であった。一方で、Mn サイトは軌道磁気モーメントがほとんどゼロであり、スピン磁気モーメントはホールドーピングに伴う d 電子数の減少にも関わらず、Co 組成が増加すると僅かに増加している。さらに Co, Mn の組成比と磁気モーメント

の大きさから PCMCO の全体の磁化を求めたところ、SQUID の結果と一致していることが明らかとなった。

以上の結果から PCMCO における Co 置換の効果は以下のように考えられる。Co 組成の増加に伴い Mn イオンの価数が増加していることからホールドーピングの役割を果たしている。しかしながら、 $\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の相図[5]を考えると、 $y = 0.2$ ($\text{Mn}^{3.5+}$), 0.3 ($\text{Mn}^{3.7+}$) は強磁性にはならず、Co サイトが単なるホールのドーパントだけではこれらの結果を説明できない。金森-Goodenough 則[6]によると Co^{2+} と Mn^{3+} は強磁性的な超交換相互作用を示すことから、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の二重交換相互作用とあわせて Co^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} が強磁性的にカップルすることで、系全体が強磁性的な振る舞いを示すと考えられる。また、PCMCO で見られた保磁力の増大は、Co イオンが持つ大きな軌道磁気モーメントにより説明できる。軌道磁気モーメントにより結晶磁気異方性が生じ、保磁力の増大を引き起こしていると考えられる。

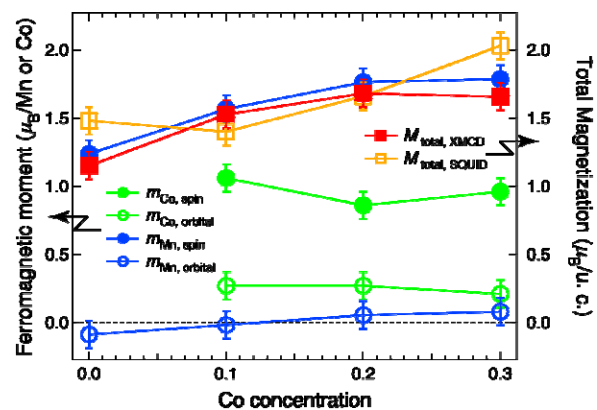


図 3. Co 組成に対する PCMCO の磁気状態のプロット。

4 まとめ

PCMCO 薄膜において Co ドープが電子・磁気状態与える影響を XAS および XMCD 測定により明らかにした。その結果 Co ドープの役割として、1) Mn イオンへのホールドーピング、2) Co^{2+} - Mn^{4+} の強磁性超交換相互作用、3) 軌道磁気モーメントによる磁気異方性が明らかとなった。これらが複雑に絡み合う事で系の特異的な磁性が発現していると考えられる。

参考文献

- [1] M. Imada *et al.*, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [2] T. Harada *et al.*, Adv. Funct. Mater. **22**, 4471 (2012).
- [3] J. Fujihira *et al.*, Cryo. Super. Soc. Jpn. **48**, 233 (2013).
- [4] B. T. Thole *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [5] Tomioka *et al.*, Phys. Rev. B **53**, R1689 (1996).
- [6] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).

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