

角度依存 X 線磁気円二色性による伸張応力下  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜の  
結晶磁気異方性の観測

Magnetocrystalline anisotropy in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films under tensile strain  
observed by angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism

芝田悟朗<sup>1,\*</sup>, 門野利治<sup>1</sup>, 石上啓介<sup>1</sup>, 原野貴幸<sup>1</sup>, 高橋文雄<sup>1</sup>, 吉松公平<sup>1,2</sup>,  
藤森淳<sup>1</sup>, 小出常晴<sup>2</sup>, 組頭広志<sup>2</sup>, 古瀬充穂<sup>3</sup>, 淵野修一郎<sup>3</sup>, 岡野真<sup>3</sup>, 藤平潤一<sup>4</sup>, 内田公<sup>4</sup>,  
渡邊和訓<sup>4</sup>, 藤平秀幸<sup>4</sup>, 藤平誠一<sup>4</sup>

<sup>1</sup>東京大学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>KEK-PF 物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

<sup>3</sup>産業技術総合研究所, 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

<sup>4</sup>株式会社フジヒラ, 〒305-0047 茨城県つくば市千現 2-1-6

Goro Shibata<sup>1,\*</sup>, Toshiharu Kadono<sup>1</sup>, Keisuke Ishigami<sup>1</sup>, Takayuki Harano<sup>1</sup>, Yukio Takahashi<sup>1</sup>,  
Kohei Yoshimatsu<sup>1,2</sup>, Atsushi Fujimori<sup>1</sup>, Tsuneharu Koide<sup>2</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Mitsuho Furuse<sup>3</sup>,  
Shuichiro Fuchino<sup>3</sup>, Makoto Okano<sup>3</sup>, Jun-ichi Fujihira<sup>4</sup>, Akira Uchida<sup>4</sup>, Kazunori Watanabe<sup>4</sup>,  
Hideyuki Fujihira<sup>4</sup>, and Seiichi Fujihira<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

<sup>2</sup>Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research  
Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki 305-0801

<sup>3</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

<sup>4</sup>Fujihira Co., Ltd., Tsukuba, Ibaraki 305-0047

## 1 はじめに

我々はこれまで、薄膜あるいは多元素系磁性体の異方的な磁性の起源を調べることを目的として、角度依存 X 線磁気円二色性 (XMCD) 装置の開発およびそれを用いた分光測定を行ってきた[1,2,3]。本装置では、2 軸の超伝導マグネットを用いて、試料角度に加えて磁場角度を回転させられるようにしたことにより、X 線入射方向の変化の影響を取り除いて磁気異方性を調べることが可能になる。また、これまで理論的に提唱されていた XMCD の磁場角度依存性 [4,5] を利用したスピン依存電子状態の研究も可能になっている。過去の報告で述べた通り[3]、これまでに軌道自由度を持つ酸化物磁性体  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  (LSMO) の磁場角度依存 XMCD 実験を行い、 $\text{SrTiO}_3$  (STO) (001) 基板上に成長させた LSMO 薄膜が、形状磁気異方性だけでなく結晶磁気異方性も面内容易磁化に寄与していること、またスピン分極した電子の軌道状態について面内方向に広がった軌道 ( $x^2-y^2$  軌道) が優先的に占有されることを突き止めた。本報告では、同じ STO 基板上の LSMO 薄膜に対して複数の膜厚の角度依存 XMCD 実験を行い、磁気異方性定数を定量的に見積った結果を示す。

## 2 実験

STO (001) 基板上に膜厚 20 分子層 (ML) および 4 ML の LSMO 薄膜をパルスレーザー堆積法により成長させた。バルクの LSMO の格子定数 ( $a = 0.387$  nm) は STO のそれ ( $a = 0.3905$  nm) よりも小さいため、LSMO 薄膜は面内伸長型の基板応力を受けることになる。4 軸 X 線回折計を用いた逆格子空間マッピングによって、LSMO 薄膜と STO 基板の面内格子定数は一致しており、LSMO 薄膜がエピタキシャルに成長していることが確認された[6]。薄膜成長手法および評価方法の詳細は[6,7]に示されている。

XMCD 測定は KEK-PF の BL-16A2 に設置した角

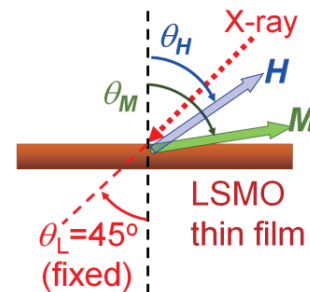


図 1: 角度依存 X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定のセットアップの概念図、および光入射角  $\theta_L$ ・磁場角度  $\theta_H$ ・磁化方向  $\theta_M$  の定義。

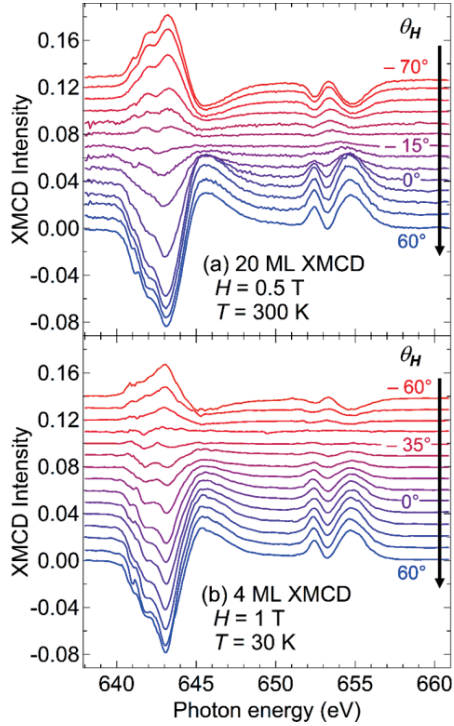


図 2: さまざまな磁場角度  $\theta_H$  に対する SrTiO<sub>3</sub> (STO) 基板上 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) 薄膜の Mn 2p 端 X 線磁気円二色性 (XMCD) スペクトル。光入射角  $\theta_L$  は 45° に固定した。(a) 膜厚 20 分子層 (ML)、(b) 膜厚 4 ML の LSMO 薄膜についてのスペクトル。

度依存 XMCD 装置[1,2] を用いて行った。光入射角  $\theta_L$  は試料面直方向から 45° に固定し、磁場角度  $\theta_H$  を  $|\theta_H| \leq 70^\circ$  の範囲で変化させながら XMCD 測定を行った ( $\theta_L, \theta_H$  の定義は図 1 参照)。20 ML の LSMO 薄膜ではバルク試料とほぼ同じ強磁性転移温度 ( $T_{C,Bulk} \sim 370$  K) を示すのに対し、4 ML の試料では  $T_C$  および飽和磁化がバルクの値に比べて減少し、 $T_C \ll$  室温となることが知られている[6,7,8]。このため、20 ML の試料は  $T = 300$  K で、4 ML の試料は  $T = 30$  K で測定した。用いた最大磁場の大きさは  $\mu_0 H = 1$  T であった。XMCD スペクトルはすべて比較的表面敏感な全電子収量 (TEY) 法 (検出深さ  $\lambda \sim 3-5$  nm) によって測定した。

### 3 結果および考察

図 2(a)(b) に、磁場角度  $\theta_H$  に対して測定した膜厚 20 ML および 4 ML の LSMO 試料の Mn 2p 端 XMCD スペクトルを示す。磁場角度  $\theta_H$  の回転に伴い磁化方向が変化していくのを反映して、XMCD の強度が次第に変化し、ある角度で符号反転の様子が見られる。XMCD スピン総和則[9]を用いて Mn のスピン磁気モーメントの  $\theta_H$  依存性を求めた結果を図 2(a)(b) に示す。ここで、磁気異方性がある系では、外部磁場の方向と磁化方向は常に平行とは限らない、

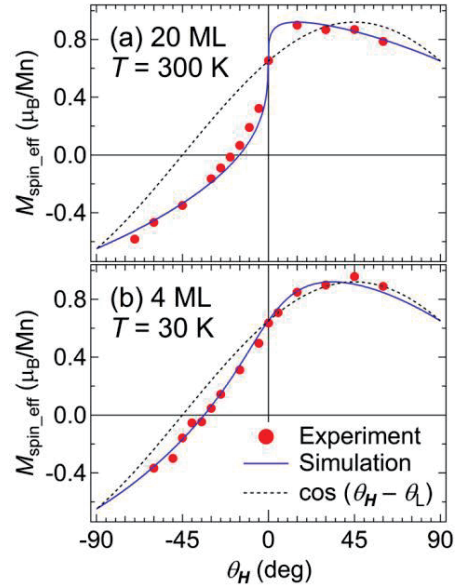


図 3: XMCD スピン総和則[9] を用いて求めた (a) 膜厚 20 ML および (b) 膜厚 4 ML の LSMO 薄膜についてのスピン磁気モーメントの磁場角度 ( $\theta_H$ ) 依存性とそのシミュレーション結果。赤丸記号が実験値、青実線が磁気異方性を取り入れたシミュレーション結果 (手法は本文を参照)。黒破線は磁化方向  $\theta_M$  と磁場方向  $\theta_H$  とが常に等しいと仮定した場合の  $\theta_H$  依存性で、 $\cos(\theta_H - \theta_L)$  に比例する曲線である。この仮定の下では実験データを説明できず、磁気異方性を取り入れる必要がある。

すなわち一般には  $\theta_M \neq \theta_H$  であることに注意する必要がある。実際、仮に常に  $\theta_M = \theta_H$  が成り立ったとすると、観測される磁気モーメントは図 2(a)(b) の破線のように  $\cos(\theta_H - \theta_L)$  的な  $\theta_H$  依存性を示すはずであるが、実験データは明らかにこの曲線から外れている。

XMCD で観測されるこのような磁化の  $\theta_H$  依存性をシミュレーションするため、以下のようなモデルを用いた[3]。単位体積あたりの系の磁気的エネルギー  $E$  を、外部磁場  $H_{ext}$  によるエネルギー、薄膜面直方向の反磁場  $H_{demag}$  によるエネルギー (すなわち形状磁気異方性エネルギー)、および一軸性の結晶磁気異方性エネルギーの和として表し、

$$E = -\mu_0 M H_{ext} \cos(\theta_M - \theta_H) + (\mu_0 / 2) M^2 \sin^2 \theta_M + K_u \sin^2 \theta_M \quad (1)$$

とする ( $K_u$  は結晶磁気異方性定数)。磁化の大きさ  $M$  および磁化方向  $\theta_M$  は、 $0 \leq M \leq M_{sat}$ ,  $0^\circ \leq \theta_M \leq 90^\circ$  の範囲でこの  $E$  を最小化する値として得られる ( $M_{sat}$  は飽和磁化)。したがって、 $K_u$  および  $M_{sat}$  をパラメータとして与えれば、XMCD で観測される磁化の  $\theta_H$  依存性を求められる。実験データと合うように最

表 1: 図 3 のシミュレーションから求めた飽和磁化 ( $M_{\text{sat}}$ ) および結晶磁気異方性定数 ( $K_u$ ) の値。

| 膜厚 (温度)       | $M_{\text{sat}}$ [ $\mu\text{B}/\text{Mn}$ ] | $K_u$ [ $\text{J}/\text{m}^3$ ] |
|---------------|--|---------------------------------|
| 20 ML (300 K) | 0.92   | $2.3 \times 10^4$               |
| 4 ML (30 K)   | 0.92   | $1.6 \times 10^4$               |

適な  $K_u$  および  $M_{\text{sat}}$  を決めることで、これらの値を見積もることができる。

図 2(a), (b) に、上記の手続きにより求めた最適シミュレーション結果を実線で示す。実験で得られた磁化の  $\theta_H$  依存性は上記のモデルでよく再現されている。パラメータ  $K_u$ ,  $M_{\text{sat}}$  の値は表 1 に示す通りである。ここから、飽和磁化  $M_{\text{sat}}$  は 20 ML, 300 K の場合と 4 ML, 30 K の場合でほぼ同じである一方、磁気異方性定数  $K_u$  は膜厚の減少に伴って小さくなるのが分かる。

STO (001) 基板上 LSMO 薄膜の X 線回折の結果 [10] によると、膜厚が 10 nm (~25 ML) 以下の場合、LSMO 薄膜の面内格子定数  $a$  はエピタキシャル歪みによって STO の格子定数と等しくなっているのに対し、面直格子定数  $c$  は膜厚の減少に伴って増大すること、それによって厚い膜では  $c/a < 1$  であったものが薄い膜では次第に  $c/a \sim 1$  に近づくことが示されている。すなわち、膜厚の減少は結晶格子の異方性を減少させる向きに働くことになる。このような結晶構造の変化が、薄膜化に伴う  $K_u$  の減少の原因になっているという可能性が考えられる。

#### 参考文献

- [1] M. Furuse *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **23**, 4100704 (2013).
- [2] 藤平 潤一ほか, 「超高真空 3 軸ボア付伝導冷却型 YBCO ベクトルマグネット装置の開発」, 低温工学 **48** 5 号 233 (2013).
- [3] G. Shibata *et al.*, Photon Factory Activity Report 2012 **30B**, No. 106 (2013).
- [4] J. Stöhr and H. König, Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995).
- [5] H. A. Dürr and G. van der Laan, Phys. Rev. B **54**, R760 (1996).
- [6] K. Yoshimatsu, Doctor Thesis, Chapter 4 (2012).
- [7] K. Yoshimatsu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 071901 (2009).
- [8] G. Shibata *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 235123 (2014).
- [9] P. Carra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- [10] F. Sandiumenge *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 107206 (2013).

\* shibata@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp