# 大阪大学 基礎工学研究科 物質創成専攻 菅研究室 藤原 秀紀 (D3)

## 課題番号:

#### 2005A0383-NSa-np

## 課題名:

層状 Mn 酸化物の軟X線角度分解光電子分光による電子状態の3次元性の検証 Observation of three dimensionality in the electronic states of layered Mn oxides studied by soft x-ray angle-resolved photoemission

# 利用ビームライン: BL25SU

# 研究背景および研究目的

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は負の超巨大磁気抵抗効果(CMR)、金属絶縁体転移、電荷・スピン・ 軌道整列等興味ある現象を引き起こすものが多く、基礎・応用の両面から精力的に研究が行われてい る。この系の電気伝 導 機 構 は Mn 3d の遍歴的な  $e_g$ 電子が強いフント結合により局在した  $t_{2g}$ スピンを揃えながら走り回るという二 重 交 換 模 型 [1,2] で 基 本 的 に 説 明 す る こ と が で き る 。こ の 模 型 の 立 場 で は 電子の Mn サイト間の飛び移りやすさは局在スピンの向き に依存し、強磁性的であれば  $e_g$ 電子は飛び移ることができるが反強磁性的であれば飛び移るこ とは不可能であるとされる。

本研究課題では CMR 物質の一つ、 $MnO_2$ 面が2層ごと重なった bilayer 構造をとる 327 型酸化物  $La_{1,2}Sr_{1,s}Mn_2O_7$ を研究対象に選んだ。 $La_{1,2}Sr_{1,s}Mn_2O_7$ は  $T_c \sim 126K$  で明瞭な金属絶縁体転移を起こし、 低温で強磁性金属である。 $La_{1,2}Sr_{1,s}Mn_2O_7$ の強磁性金属相(以下 FM 相)では、 $MnO_2$ 伝導面内方向の みならず面間方向においても金属絶縁体転移を示すことが知られている[3]。一方、 3次元系ペロブス カイト型 Mn 酸化物 Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>MnO<sub>3</sub> は  $T_N \sim 220K$  において PI 相から A 型反強磁性金属相(以下 AFM 相) に転移する。Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>MnO<sub>3</sub>の AFM 相においても、電気抵抗は非常に強い異方性を持つことが 報告されている[4]。しかしながら、電気抵抗の温度依存性は、 $La_{1,2}Sr_{1,s}Mn_2O_7$ のそれと異なり AFM 相 において伝導面間の電気抵抗は絶縁体的である。

2次元性が高いという共通点をもつ  $La_{1,2}Sr_{1,8}Mn_2O_7$ と  $Nd_{0.45}Sr_{0.55}MnO_3$ の両物質において、伝導面間のコヒーレンスが異なる理由は定性的に二重交換模型の立場から考えることができる。すなわち、

 $Nd_{0.45}Sr_{0.55}MnO_3$ の AFM 相の磁気構造は強磁性にオーダーした面が反強磁性的に積み重なることから、強磁性伝導面内では金属的で伝導面間方向では絶縁体的になる。同様に、 $La_{12}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ の 伝導面間方向のスピンは強磁性的にオーダーしているので面間方向も金属的になりうる。すなわち、 層状物質である  $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ の電子状態が有限の3次元性をもつことを示唆している。

これらの電子状態を調べる手段として、フェルミ準位(E<sub>p</sub>)近傍の電子状態を直接観測できる光 電子分光、特にパンド分散を実験的に直接決定できる角度分解光電子分光(ARPES)は非常に強 力である。これまで、La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に対して低エネルギー(20-50 eV)角度分解光電子分光が報告さ れている[5,6]。そこでは金属相においてもフェルミ準位で強度が弱く準粒子ピークと言える構造は観 測されていないもののフェルミ波数近傍において金属的なカットオフが観測されている。一方、我々 はこれまでに Nd<sub>0.45</sub>Sr<sub>0.55</sub>MnO<sub>3</sub>の AFM 相内において、Mn 3d 成分を選択的に共鳴増大させた Mn 2p-3d 共鳴光電子スペクトルおよび低エネルギー(40.8 eV)の温度変化測定を行い、低温でフェルミ準 位での強度が消失している事を見出した。この結果は La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に対して低エネルギー光電子分 光の結果と対照的であり、La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>はより 3次元性の高い電子状態を持つことを示唆している。 しかしながら、有限の 3次元性をもつことは表面第一層とそれより下の層で面間の電子のコヒーレン スや 2次元性が異なり、低エネルギー励起ではより 2次元性の高い電子状態を観測している可能性が ある。また、低エネルギー励起ではマトリックスエレメントの影響が大きく[7]、真に面間方向の電子 状態のパンド分散を実験的に観測するためには、高い励起エネルギーでの角度分解測定が必要不可欠 である。

本研究の目的は層状 Mn 酸化物における電子状態の 3 次元性の有無を検証する為に、La<sub>12</sub>Sr<sub>18</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の励起エネルギーを変化させて高エネルギーARPES を行うことで、kz(面間)方向のバンド分散の有無 を観測することである。価電子帯の中で k<sub>2</sub>方向に有限の分散をもつバンドが確認できれば、その系は 面間に有限の輸送コヒーレンスを持つことになり、究極的には異方性の極めて強い 3 次元電子系と見 なせることがわかる。加えて、Mn 3d 電子状態を選択的に共鳴増大させた Mn 2p-3d 共鳴 ARPES に より、Mn 3d のバンド分散を高い分解能で決定することも重要な目的である。一般的に層状物質の電 子状態は 2 次元的であると仮定して議論されるので、La<sub>12</sub>Sr<sub>18</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の 3 次元的なバンド分散を実験的 に決定することができれば非常に意義深いと考えられる。

## 実験条件

本実験は SPring-8 BL25SU において、静電半球型アナライザー Gammadata-Scienta SES200を用いて実験を行った。エネルギー分解能は、 Mn 2p – 3d 共鳴 ARPES 測定に対し h v = 642.7 eV で約 200 meV、高分解能測定では約 100 meV に設定した。励起光エネルギー 依存性測定では hv = 562 eV ~612 eV の範囲で 5 eV 刻みで光エネルギーを変化させ、エネル ギー分解能は約 200 meV で測定した。角度分解能はスリットと平行方向に±0.15°、垂直方向に ±0.1°(励起光エネルギー依存性測定では±0.15°)であった。サンプルは FZ 法で作成された単結 晶で、清浄表面は *in situ* でヘキ開することで得た。真空度は約 4×10<sup>-8</sup>Pa であった。

# 実験結果と考察

Figure 1 は  $La_{1,2}Sr_{1,s}Mn_{2}O_{7}$ の 20 K における価電子帯全域の共鳴光電子スペクトルである。光電子スペクトルは挿入図中の A~E の各吸収端を用いて 測定されている。 $Mn L_{3}$ 吸収端のA~E へ入射光エネルギーをかえていくに従い、価電子帯の光電子スペクトルが黒線から赤線へと変化していく様子がわかる。



Fig. I.共鳴光電子スペクトル のエネルギー依存性。挿入 図はMn 2p-3d L<sub>3</sub> XASを示している。A~Eの各光電子スペ クトルの励起エネルギーは 挿入図中の各吸収端にセッ トされている。

強度の増大は Mn 3d 成分の増大を主に反映している。Figure 1 に お い て 0 - 1.5 eV 付近のスペクトル構造は主に Mn 3d eg成分 (eg - O 2p anti-bonding state)、 約 2 eV のピーク構造は Mn 3d t2g 成分 (t2g - O 2p anti-bonding state)、 一方、7 eV のピーク構造は Mn 3d t2g 成分 (t2g - O 2p bonding state,また、D,E に お い て 12-15eV に Mn 3d eg 成分を主とした電荷移動サテライトが現れて い る。 18eV 付近の構造は Sr 4p + La 5d 成分の構造が現れている [8]。 Fig.1 図中の点線で示した構造は入射光エネルギーの増加に伴い高束縛エ ネルギー側にシフトする。これはこの構造が Auger 成分であることを表す とともに、共鳴極大のエネルギーでは  $3eV \sim E_F$ 近傍の領域において、光電 子スペクトルに Auger 成分が重ならない事が分かる。そこで我々はこの結 合エネルギー領域について Mn 3d states が最も増大される hv = 642.7 eVを用い、Mn 2p-3d 共鳴 ARPES スペクトルの測定を行った。

Figure 2(a)は(0,0)-(π,π)を通る角度で測定した高分解能モード(ΔE~100 meV)の Mn 2p-3d 共鳴 ARPES 光電子スペクトルの二回微分であり、Fig. 2(b)は同じく E<sub>F</sub>近傍の強度プロットである。Fig. 2(a) にみられる 2.0~2.5 eV のバンド分散は Mn 3d t<sub>2g</sub>軌道の電子に由来する分散であることが、 Fig.1 の結果からわかる。ここで特筆すべきは、Fig.1 の角度積分スペクトルからは局在性を強く反映したピーク構造をとるよう見える t<sub>2g</sub>成分が、 今回の ARPES スペクトルから(π,π)点を中心に緩やかなバンド分散を示 すことが確認できた点である。これは Mn 3d t<sub>2g</sub>軌道と O 2p 軌道との混 成に由来する分散であると考えられる。

一方で Fig. 2(b) の強度プロットに着目すると、矢印のあたりで  $E_F$ を切るバンドが確認された。これは Fig.1 より Mn 3d  $e_g$ 軌道に由来する分散である。LSDA+U の結果 [5,6]からこれらの  $E_F$ を切るバンドは  $e_g$ 軌道の  $|x^2-y^2>$  であると考えることができる。この結果より(0,0)-( $\pi$ , $\pi$ )方向における(0,0)点の位置を正確に決めることに成功した。





(b) 強度プロットの E<sub>F</sub>近傍の拡大図

Figure 3 は(0,0)- ( $\pi$ , $\pi$ )方向においてエネルギー依存性を測定し、その結果のうち(0,0)近傍でBlliruin Zoneの10%の範囲をmomentum方向に積分したスペクトルのエネルギー依存性を示している。スペクトルは試料表面から光電子が垂直放出する normal emissionの配置で測定されたものと考えてよい。Fig. 3 をみると赤線でガイドされたラインに沿ってk<sub>z</sub>方向にバンド分散を確認することができる。さらに、hv = 602 eVを境にバンド分散の折り返しも確認することができた。これは層状物質である La<sub>12</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>において伝導面間方向に有限の3次元性をもつことを示す直接的な証拠であるといえる。さらに、2~3 eV付近にみられる低束縛エネルギー側の分散はFig.2で観測された Mn 3d t<sub>24</sub>バンドとエネルギー位置が対応すること、非共鳴スペクトルにおいてはO 2p 軌道のクロスセクションが高く、スペクトルの構造は主にO 2p 軌道に由来するものであることを考えれば、これらはMn 3d t<sub>24</sub>軌道とO 2p 軌道の混成に由来したバンドであると考えられる。また、現状では正確な見積もりを行なってはいないが、Fig.3の結果よりこの系の内部ポテンシャルを見積もることができる。内部ポテンシャルの見積もりを始めとする詳細な解析は今後の課題として取り組んでいきたい。



Fig. 3. (0,0)点周りのエネルギー依存性。 スペクトルは(0,0)点の周りを Brilluin zoneの 10 %の範囲で積分したもの。

# 結論

我々は層状 Mn 酸化物である La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に対し、Mn 2p-3d 共鳴角度分解光電子分光および (0,0)-( $\pi$ , $\pi$ )方向における角度分解スペクトルの光エネルギー依存性を測 定した。 Mn 2p-3d 共鳴角度分解光電子分光の高分解能測定より、(0,0)-( $\pi$ , $\pi$ )方向にお いて局在性が強いと考えられていた Mn 3d t<sub>2.8</sub> 軌道が( $\pi$ , $\pi$ )点周りを中心 に緩やかなバンド分散を持つことが明らかになった。さらにエネルギー依 存性の測定から (0,0) 点周りのスペクトルが明確なバンド分散を示すこ とが明らかになり、Mn 3d 共鳴角度分解スペクトルの結果と対応させるこ とで、Mn 3d t<sub>2.8</sub> 軌道と O 2p 軌道の混成由来するバンドであることが明ら かになった。これらの結果は層状物質である La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に有限の3次元的な輸送 コヒーレンスが存在する直接的な証拠であるとともに、銅酸化物を始めとする層状物質においてもバ ンド構造の3次元性が無視できないことを示唆するものである。

### 参考文献

- [1] C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951).
- [2] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. 100, 675 (1955).
- [3] Y. Moritomo, et al. Nature 380, 141 (1996).
- [4] H. Kuwahara, et al. Phys. Rev. Lett. 82, 4316 (1999).
- [5] T. Saitoh, et al. Phys. Rev. B. 62, 1039 (2000).
- [6] Y.-D. Chuang, et al. Science 292, 1509 (2001).
- [7] Rong Liu, et al. J. Appl. Phys., 88, 786 (2000).
- [8] H. Fiujiwara, et al. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144-147, 807 (2005).