

LaTMOP (TM = Fe, Co) の XMCD による電子状態の観察 Electronic structure of LaTMOP (TM = Fe, Co) studied by XMCD

柳 博^a、神原陽一^b、萱沼健太郎^b、戸田喜丈^a、川村竜登^a、
中村哲也^c、斎藤祐児^d、平野正浩^b、細野秀雄^a

Hiroshi Yanagi^a, Yoichi Kamihara^b, Kentaro Kayanuma^b, Toshitake Toda^a, Ryuto Kawamura^a

Tetsuya Nakamura^c, Yuji Saitoh^d, Hirano Masahiro^b, Hideo Hosono^a

^a東京工業大学、^b科学技術振興機構、^c高輝度光科学研究センター、^d日本原子力研究開発機構

^aTokyo Tech, ^bJST, ^cJASRI, ^dJAEA

~45 K のキュリー温度を有する強磁性金属 LaCoOP と ~5 K で超伝導転移する LaFeOP の電子状態を明らかにするために XAS ならびに XMCD 測定を行った。LaCoOP において、キュリー温度以下の低温で (20K)、Co イオンの 2p → 3d 遷移による XAS に対応した XMCD 信号が観測された。XMCD 総和則から求めた LaCoOP の Co スピン磁気モーメントは $0.22 \mu_B$ 、軌道磁気モーメントは $0.06 \mu_B$ であり、磁気測定結果とよい一致をみた。今後、共鳴光電子分光の測定やクラスターモデルを用いた理論解析により、LaTMOP の電子状態を明らかにしていく。

X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) of LaCoOP (ferromagnetic metal: $T_c = \sim 45$ K) and LaFeOP (superconductor: $T_c = \sim 5$ K) were measured at soft X-ray beam line BL25SU in SPring-8. XMCD was observed in LaCoOP at 20K associated with 2p → 3d transition of Co ion. The spin magnetic moment and orbital magnetic moment were estimated to be $0.22 \mu_B$ and $0.06 \mu_B$, respectively, by XMCD sum rules, which is in reasonable agreement with those by magnetic measurement. To further clarify the electric structure of LaTMOP, additional photoemission spectroscopy measurements, which include resonance photoemission spectroscopy, and theoretical calculations using cluster model will be performed.

背景と研究目的

LaCuOCh (Ch=S, Se) はワイドギャップを持つ p 型の半導体として我々が見出した物質群である。この結晶は $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ 層と $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{2-}$ 層が c 軸に沿って積層した層状構造を持っており、 $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ 層がドーピングサイトとして、 $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{2-}$ 層がホールの伝導路として働くと考えられる。PLD 法を用いて作製したエピタ

キシャル薄膜の電気伝導度は $\sim 10^2$ S/cm 程度と高く、ワイドギャップ p 型半導体としてはじめて縮退伝導を示すことを明らかにした。
[1] この物質中のバンドギャップは $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{2-}$ 層が形成しており、交互に積層している $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ 層はこれよりも広いエネルギーギャップを有していると考えられる。[2]
このような自然ナノ構造に由来した低次元電

子構造が、 $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ 層で生成したホールを伝導層である $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{2-}$ 層に輸送する、「自然変調ドーピング」を実現していると考えられる。また、この物質において観察された 50 meV にもなる励起子結合エネルギーも、部分的に $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{2-}$ 層に閉じ込められる効果によるものと考えられる。

この LaCuOCh は、Dietl らによって理論的に示された、室温強磁性希薄磁性半導体の母体材料に求められる条件を全て満たしている唯一の物質であった。[3] そこでこの物質群の La サイトへ磁性イオンを添加し、(希薄)磁性半導体とすることを目指した研究を進めたが、室温で強磁性を示す試料は得られなかった。[4] 次に我々は、ホールの伝導路である $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{2-}$ 層を磁性層で、完全に置き換えることを考えて研究を進めた結果、 LnTMOPn (Ln: 希土類 TM: 遷移金属 Pn: ニコゲン) なる興味深い物質群を見出した。本物質は LaCuOCh の $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{2-}$ 層を $[\text{TM}_2\text{Pn}_2]^{2-}$ 層に置き換えただけで LaCuOCh と同様な結晶構造を有している。この LaTMOP は、繰り返しになるが磁性層 $[\text{TM}_2\text{P}_2]^{2-}$ と非磁性層 $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ が c 軸方向に交互に積層された層状化合物である。磁性層 $[\text{TM}_2\text{P}_2]^{2-}$ 層に強磁性層を用いることができれば、TMR 構造が結晶構造に作りこまれているとみなすことができ、c 軸方向に流れる電流には TMR 効果が期待される。このような自然ナノ構造は、人口ナノ構造に比べて優れた特性を示すことが期待されると共に、寸法精度の良い構造を容易に作製できる利点がある。本申請は、自然ナノ構造を活用した機能の発現を目指したものである。 LaTMOP の中でこれまでに $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ について合成することができ、

LaMnOP は室温以上で反強磁性転移を示す両極性半導体と考えられるが、 LaCoOP は約 45 K 以下で強磁性金属となる。さらに LnFeOP は、転移温度 ~ 5 K の超伝導を示す事を見出した。[5]

本研究では、これらの興味深い電気・磁気特性を示す LaTMOP ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}$) の X 線吸収スペクトル、XMCD を測定しこれらの化合物で見出された磁気構造、超伝導、および両極性伝導などの発現機構を解明することを目的とする。

実験

LaTMOP は固相反応法で合成した。得られた単相の粉末を成形後焼結させた焼結体について測定を行った。清浄表面は試料を超高真空中で破断することにより得た。 BL25SU において、全電子収量法により XAS ならびに XMCD 測定を 20 K で行った。XMCD 測定は磁場 1.9 T 印加して行った。

結果および考察

図 1 に LaCoOP の Co $L_{2,3}$ 吸収端の XAS スペクトルと XMCD を示す。 L_3 吸収端はメインピーク B の前後に A と C の肩があるような形状をしている。B と C の構造は正四面体型のクラスターモデルから計算されたスペクトル形状とよく似ている。[6] GaAs:Mn の Mn L_3 吸収端においても図 1 のピーク A と同様な、クラスターモデルの計算から説明できる構造とは別に、メインピークから約 0.5 eV 低エネルギー側に肩が認められている。[7] また、 LaCoOP の XMCD においては、XAS におけるピーク A において、ピーク値を示す。これも、 GaAs:Mn において同様な結果が得られており

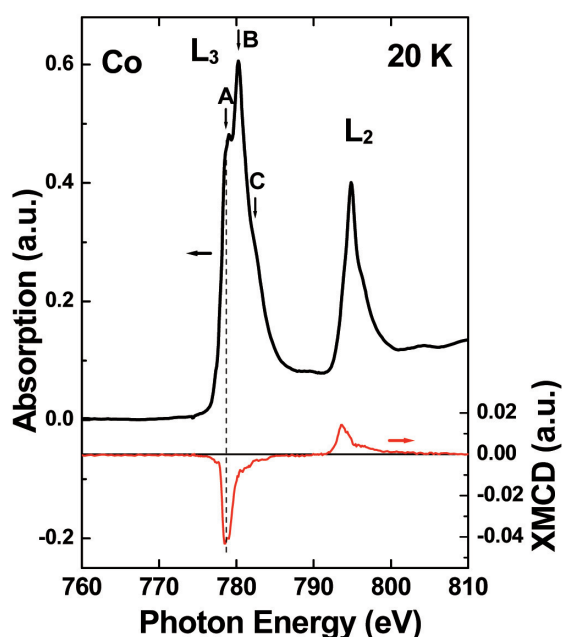


Fig. 1 XAS and XMCD spectra for LaCoOP at the Co $L_{2,3}$ edges at 20 K.

興味深い。[8] ただし、LaCoOP 中の CoP_4 四面体は歪んだ形状をしているため、詳細を知るには今後さらなる解析が必要となる。XMCD 総和則 [9] から求めたスピン磁気モーメントは $0.22 \mu_B$ であり、軌道磁気モーメントは $0.06 \mu_B$ であった。

図 2 に XMCD のピーク位置 (L_3 吸収端) の磁場依存性を示し、VSM を用いて測定した磁化曲線を挿入図に示す。高磁場における飽和の

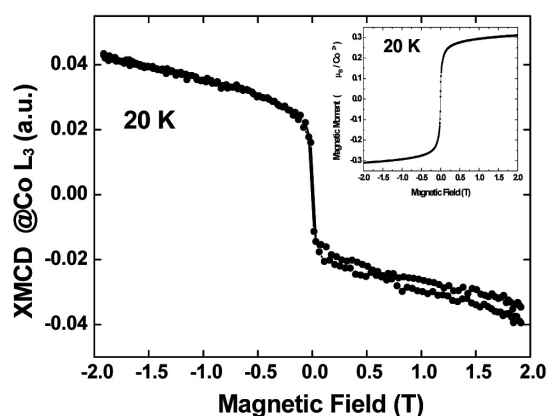


Fig. 2 Hysteresis at 20 K of Co L_3 dichroism peak intensity for LaCoOP. The inset shows the magnetization curve of LaCoOP obtained by VSM measurement.

仕方に違いが認められるが、保持力や上述の磁気モーメントの大きさなど、磁化曲線とのよい一致が認められる。また、XMCD 測定条件と同じ 20 K、1.9 T における磁化測定の結果より求めた Co の全磁気モーメントは $0.3 \mu_B$ であり、XMCD で得られた値とほぼ一致した。

今後の課題

今回得られた LaCoOP の XAS、XMCD、LaFeOP の XAS の結果をクラスターモデルにより解析し、これら化合物の電子状態、特に 3 d 電子状態を明らかにする予定である。また、既に測定した硬 X 線領域での XAS と XPS、及び後期に申請している共鳴光電子分光測定の結果と比較検討し、d 電子数の違いにより、反強磁性半導体、強磁性金属、超伝導と大きく電気・磁気特性が変化する要因を明らかにする予定である。これらの成果は、強相関電子系の理解に寄与すると期待される。

参考文献

- [1] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. **82**, 1048 (2003).
- [2] K. Ueda, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, Phys. Rev. B **69**, 155305 (2004).
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science, **287**, 1019 (2000).
- [4] H. Yanagi, S. Ohno, T. Kamiya, H. Hiramatsu, M. Hirano, and H. Hosono, J Appl. Phys., **100**, (2006).
- [5] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc., **128**, 10012 (2006).

- [6] G. Laan and I. W. Kirkman, J. Phys.: Condens Matter, **4**, 4189 (1992).
- [7] Y. Ishiwata, M. Watanabe, R. Eguchi, T. Takeuchi, Y. Harada, A. Chainani, S. Shin, T. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, and Y. Iye, Phys. Rev. B **65**, 233201 (2002).
- [8] D. J. Keavney, D. Wu, J. W. Freeland, E. Johnston-Halperin, D. D. Awschalom, and J. Shi, Phys. Rev. Lett., **91**, 187203 (2003).
- [9] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, Phys. Rev. Lett., **75** 152 (1995).