レーザー蒸着法により作製した La-Bi-Sr-Mn-O 薄膜の 磁気光学効果および電気伝導

Magneto-Optical Effect and Resistivity of La-Bi-Sr-Mn-O Films
by a Laser Deposition Technique

横山侑子・平野敬祥*・W. Zaets・相浦義弘・鈴木義茂**・安藤功兒

電子技術総合研究所, 茨城県つくば市梅園 1-1-4 (〒305)

*明治大学理工学部, 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1 (〒214)

**JRCAT-産業技術融合領域研究所, 茨城県つくば市東 1-1-4 (〒305)

Y. Yokoyama, T. Hirano,* W. Zaets, Y. Aiura, Y. Suzuki,** and K. Ando

Electrotechnical Lab., 1-1-4 Umezono, Tsukuba 305

*Meiji Univ., 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214

**JRCAT-National Institute for Advanced Interdisciplinary Research,
1-1-4 Higashi, Tsukuba 305

Magneto-optical effect and electrical resistivity of Sr doped LaMnO_3 films and Bi-doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ films prepared by a laser deposition technique were measured. Measured magnetic circular dichroism (MCD) spectra are analyzed by fitting with dispersive dependence of charge transfer transition. In Sr-doped LaMnO_3 films the structures between 3 and 5 eV in MCD spectra are ascribed to charge transfer transitions from O2p to $\text{Mn}d\gamma(e_g)$. The energy shift of those structure is discussed with a model of the change of energy band width arising from the spin orientation. In MCD spectra of Bi-doped films newly transition around 3.5 eV appears and largely shifts to lower energy. Metalinsulator transition by Bi-doping may arise from not Bi multivalence but from the change in Mn-O-Mn bonding angle.

Key words: La-Bi-Sr-Mn-O films, laser deposition, electrical resistivity, MCD spectrum, XPS

1. はじめに

反強磁性絶縁物として知られている LaMnO_3 の La^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換してホールをドーピングするとドーピング量によって金属相が現れると同時に強磁性相が現れ, このとき結晶構造も変化する. この強磁性金属相への転移はドーピングされたホールを介して Mn^{3+} と Mn^{4+} との間に二重交換相互作用が働きホールが局在スピンの向きを揃えて動きまわることによって考えられている. これらの伝導特性, 磁気秩序, 結晶構造は互いに関係している^{1)~3)}. この系が Sr 置換量 0.2 付近で室温付近にキュリー温度 T_c を有し T_c 付近で負の巨大磁気抵抗効果を示すことや磁場の印加によって結晶構造の変化を生じることなどから最近再び興味を持たれ, バンド計算も試みられている^{4)~7)}.

La^{3+} の一部をさらに Bi^{3+} で置換することによって, 電気伝導率の減少, T_c の減少, 磁気抵抗効果の増大, 紫外領域での磁気光学効果の増大が起こることが知られているが, その詳細については明らかになっていない^{8), 9)}.

本研究ではレーザー蒸着法を用いて作製した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ および $\text{La}_{0.8-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜について Sr および Bi 置換による電気伝導と磁気光学効果の組成依存性とその機構について考察した.

2. 実験方法

KrF エキシマレーザー光 (波長 248 nm) を酸素雰囲気中で酸化物焼結体をターゲットに, 入射角 30° で照射し, 50 mm 離れて対向する MgO(100) 劈開基板上に薄膜を成長させた. ターゲットはペロブスカイト構造を有する粉末を直径 30 mm の円板状に加圧成形し空気中で 12 時間焼結することにより作製した. 焼結温度は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ については $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$, $\text{La}_{0.8-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ については $1000 \sim 1050^\circ\text{C}$ とした. レーザー蒸着により作製した膜に特有な液滴状粒子の生成を除去するために基板とターゲットとの間に 10 mmφ のシャドーマスクを置く方法 (Eclipse 法) を採用した¹⁰⁾. 膜組成および膜厚を均一にするために, 成膜中に基板を回転させた. 成膜はチャンバー内の酸素圧 P_{O_2} を 0.3 Torr, 基板温度を 700°C , レーザーエネルギー密度を 3 J/cm^2 , パルスの繰り返し周波数を 5 Hz として行った. 成膜速度は約 $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA/shot}$ であった. 成膜後, 基板温度を 750°C , P_{O_2} を 3 Torr とし 10°C/min の冷却速度で徐冷する熱処理を施した⁹⁾.

作製した膜の組成を誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) 法により分析した. 膜の配向性と格子定数を X 線回折により, 電気抵抗率は直流四端子法により, 磁気円二色性 (MCD) スペクトルを磁気旋光分散計によりそれぞれ測定した. 各イオンの価数を光電子分光法 (XPS) により調べた.

3. 実験方法

作製した膜はいずれも (110) 配向を示し, それらの組成はターゲットとはほぼ同じであった. Fig. 1 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 膜の電気抵抗率 ρ の値の温度変化を示す. $y=0$ 組成の膜は ρ の値

Fig. 1 Temperature dependence of the resistivity ρ for $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ films with various Sr content y .

Fig. 2 MCD spectra of $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ films with various Sr content y at $T=20$ K and $H=10$ kOe.

が大きく測定ができなかった。これらの ρ の値はバルクで報告されているものと比べて温度変化の傾向はほぼ一致しているが、その値は1~3桁大きくピークはブロードである。

Fig. 2 に $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ 膜の温度 $T=20$ K, 印加磁場 $H=10$ kOe, における磁気円二色性(MCD) スペクトルを示す。このスペクトルには Mn3d の電子遷移と関係したたくさんの上向きと下向きのピークが見られる。それらのエネルギー位置および大きさは異なるがいずれの組成のスペクトルも似た形状を示し、Sr 置換量に対して系統的に変化しているように見える。すなわち 3.2~3.6 eV のエネルギー域に負の大きいピークと 4.2~4.6 eV のエネルギー域に分散型を示す遷移が見える。これらのピークおよび分散はいずれも Sr 置換量の増加とともに低エネルギー側へシフトすることを示している。

$y=0$ の組成はバルクは反強磁性体として知られているが、我々の膜は強磁性を示した。これは膜の酸素欠損から生じたものとは考えにくい。Fig. 1 に示したように膜の電気抵抗率 ρ の

Fig. 3 Temperature dependence of the resistivity ρ for $\text{La}_{0.8-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ films with various Bi content x .

Fig. 4 MCD spectra of $\text{La}_{0.8-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ films with various Bi content x at $T=20$ K and $H=10$ kOe.

温度変化がブロードであったことから、これは組成のミクロな揺らぎあるいは基板による格子の歪みなどによるものと考えられる。MCD スペクトルの温度変化から求めたキュリー温度 T_C は ρ の温度変化から ρ のピーク位置として求められる T_C とよく対応していた。

Fig. 3 に $\text{La}_{0.8-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 膜の電気抵抗率 ρ の値の温度変化を示す。 $x=0.4$ および $x=0.5$ の膜は ρ の値が大きいため測定できなかった。ここでは示していないが、 $x=0.3$ においてさらに温度を下げたとき ρ の値は再び増加した。これらの結果はこの系において金属-絶縁体転移が起きていることを示している。

Fig. 4 に $\text{La}_{0.8-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 膜の温度 $T=20$ K, $H=10$ kG における 1.5~6 eV での MCD スペクトルを示す。Bi の置換量 $x=0.1$ でスペクトルは Bi の置換のないものと異なり、ピーク数も増加している。さらに置換量を増加したとき 3.4 eV 付近のピークは低エネルギー側へ大きくシフトし、3.8 eV および

Fig. 5 MCD spectra of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ film obtained from fitting and each dispersive curve. Experimental result is also shown.

5.6 eV のピークは高エネルギー側へシフトすることを示している。

4. 考 察

Fig. 2 に示した $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ の MCD スペクトルには 4.5 eV 付近に分散中心を持つ狭い構造と、3.8~4 eV 付近に分散中心を持つ幅が広く、強い吸収帯を持つ構造があるように見てとれる。y=0.2 についてこのような二つの構造を仮定してフィッティングを行った。その結果 3 eV 付近に中心を持つ分散型の構造があることが分かった。これを加えてもう一度フィッティングを行ったところ、実験結果で得たスペクトルはこれら三つの合成でよく再現されることが分かった。

Fig. 5 に実験結果と併せて、フィッティングに用いたそれぞれの分散曲線を示した。フィッティングに用いた γ 値 (スペクトル線幅の半分の値) は、中心エネルギーが 3.1 eV, 3.9 eV, および 4.7 eV を有する曲線において、それぞれ 0.470 eV, 0.705 eV, および 0.63 eV であった。これら三つの遷移はいずれも強い吸収であることおよび MCD が分散型であることから、電荷移動型遷移であると考えられる¹¹⁾。さらにペロブスカイト型 $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ 結晶におけるバンド構造から、この遷移は O2p から $\text{Mnd}\gamma(e_g)$ への電荷移動型遷移であると考えられる。他の組成のスペクトルについても y=0.2 で行ったのと同様の手順でフィッティングを行った。しかし、y=0, 0.1, および y=0.4 については三つの分散曲線の合成で表すことができなかった。

Fig. 2 で見られる上向きおよび下向きピークの Sr の増加によるエネルギーのシフトは電気伝導率の結果と併せて次のように説明される。すなわち、Sr 置換により、この系にホールをドーピングするとドーピングされたホールを介して Mn^{3+} と Mn^{4+} の

Fig. 6 MCD spectra of $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ film obtained from fitting and each dispersive curve. Experimental result is also shown.

間に二重交換相互作用が働きスピンの整列が起こる。スピンの整列により電子相関が減少し、電子が動きやすくなってバンド幅が広がり、これによって遷移エネルギーが下がり低エネルギーのシフトをもたらす。

Fig. 4 に示した Bi 置換膜 $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ の MCD スペクトルについて Bi 置換のない膜と同様三つの分散曲線を仮定してフィッティングを行った。その結果、3.5 eV 付近に中心を持つ分散型の構造があることが分かった。これを加えてもう一度フィッティングを行ったところ、実験結果をよく再現した。

Fig. 6 に実験結果と併せてフィッティングに用いたそれぞれの分散曲線を示した。フィッティングに用いた γ 値は中心エネルギー 3.0 eV, 3.5 eV, 4.2 eV, および 5.3 eV において、それぞれ 0.68, 1.86, 0.78, および 0.27 eV であった。

3.0 eV, 4.2 eV, および 5.3 eV の三つの遷移はいずれも強い吸収であることおよび MCD が分散型であることから、O2p から $\text{Mnd}\gamma(e_g)$ への電荷移動型遷移であると考えられる。3.5 eV 付近に分散中心を持つ新しい構造については、他の遷移と同様電荷移動遷移であると考えられるが、Bi 置換量の増加とともに低エネルギー側へ大きくシフトすることから、この構造は Bi 置換量による結晶構造の対称性の低減と関係しているように思われる⁹⁾。他の組成のスペクトルについても x=0.1 で行ったのと同様のフィッティングを行った。しかし、x=0.4 および 0.5 については四つの分散曲線の合成で表すことができなかった。

MCD スペクトルで見られる電子遷移はバンド構造と密接に関係している。最近 JRCAT の浜田らは $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$ のバンド計算を LDA に電子相関を入れた LDA+U 法で行った^{6), 7)}。浜田らの結果によれば LaMnO_3 において、フェルミレベル付

Fig. 7 XPS core-level spectra of O1s, Mn2p, and Bi4f for $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ film. Only spectra of Mn2p are antisymmetric and this occurs from multivalence of Mn ions.

近にあるバンドは $\text{Mnd}\gamma(e_g)$ であり、ヤン・テラー歪はこのバンドをフェルミレベル付近で 0.2 eV のギャップを持つ二つのバンドに分裂させる。この $\text{Mnd}\gamma(e_g)$ は $-0.9 \sim -1.6$ eV にある。 $\text{Mnd}\epsilon(t_{2g})$ は $-2.3 \sim -1.3$ eV にあり、O2p 状態は -2.4 eV より低エネルギーにある。 La^{3+} サイトの Ba^{2+} による置換とともにヤン・テラー歪が消えていくと、これに伴いギャップもつぶれ金属になる。ここで行われている計算は Ba^{2+} で置換した場合であるが、 Sr^{2+} で置換した場合もほぼ同じであると思われる。これらのバンド計算の結果は、Fig. 2 で示した MCD スペクトルの解析から得られた結果と良い対応を示している。

MCD スペクトルで見られる遷移の詳細については、理論で再現しようという試みがなされており、それらの結果と比較して議論することによって実りある結果が得られると思われる。

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ の La サイトの Bi 置換による金属-絶縁体転移について、(1) Bi 置換による Bi^{5+} の混入によるキャリアの減少、(2) 構造変化による Mn-O-Mn 結合角の減少の 2 項目について検討した。

(1) ペロブスカイト構造を形成する Bi イオンは Bi^{3+} の他に Bi^{5+} の価数もとることが知られている。Fig. 4 に示した膜において Bi^{5+} の混入があれば、キャリアの減少が期待される。Bi イオンの価数を調べるため光電子分光 XPS の測定を行った。測定に先立ち清浄な表面を得るために、真空槽内で 600°C 、 5×10^{-5} の酸素圧中で 30 分熱処理を行った。Fig. 7 に O1s, Mn2p, Bi4f, La3d についての XPS スペクトルを示す。

O1s の鋭いピークは膜の表面が十分に清浄であることを示している。価数揺動のない O1s, La3d は左右対称なスペクトルを示している。O1s, La3d に対して Mn2p は非対称である。これは Mn^{3+} と Mn^{4+} の混在によると考えられる。Bi4f も La3f と同様に対称性がよいことからこの膜において Bi^{5+} の混在はないと考えられる。

(2) 構造変化による Mn と O の結合角の変化については、La サイトのイオン半径の小さな Bi で置換すると Mn-O-Mn の結合角が減少してトランスファーが減少しバンド幅が狭くなる。これによって半導体的伝導を示すようになると考えられる。12 面体位置にある La^{3+} と Bi^{3+} のイオン半径はそれぞれ 1.16 Å と 1.13 Å であり、わずかに Bi^{3+} のイオン半径が小さい。膜に平行な (110) 面での X 線回折では格子定数の変化は観測されなかったが、膜面に垂直な面での X 線回折から格子定数の変化を求めて検討する必要がある。

5. まとめ

レーザー蒸着法によって $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ ($y=0 \sim 0.4$) および $\text{La}_{0.8-x}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0 \sim 0.5$) 膜を作製し、電気抵抗率、MCD の Sr および Bi の置換効果を調べ、さらに MCD スペクトルの解析を行い以下の結果を得た。

(1) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 膜および Bi を置換した膜の MCD スペクトルを解析した結果、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 膜において 3.1 eV, 3.9 eV, および 4.7 eV 付近に中心を持つ O2p から $\text{Mnd}\gamma(e_g)$ への電荷移動遷移と考えられる構造があること、および Bi の置換によって 3.5 eV 付近に中心を持ち、Bi 置換量の増加とともに低エネルギー側へ大きいシフトを示す電荷移動遷移と考えられる新しい構造が現れることが分かった。

(2) Bi の置換による電気抵抗率の増大とキュリー温度の減少は、La サイトのイオン半径の減少による結合角の減少と関係していると考えられる。

文 献

- 1) P. G. deGennes: *Phys. Rev.*, **118**, 141 (1960).
- 2) C. Zener: *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
- 3) P. W. Anderson and H. Hasegawa: *Phys. Rev.*, **100**, 675 (1955).
- 4) Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Atima, A. Asamitu, G. Kido, and N. Furukawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 3931 (1994).
- 5) 朝光 敦, 守友 浩, 十倉好紀: 固体物理, **30**, 733 (1995).
- 6) N. Hamada, H. Sawada, and K. Terakura: *J. Chem. Phys. Solids*, **56**, 1719 (1995).
- 7) I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura: to be published in *Phys. Rev. B* (1996).
- 8) T. J. A. Popma and M. G. J. Kamminga: *Solid State Commun.*, **17**, 1073 (1975).
- 9) 横山侑子, 彦坂篤樹, 梅田政一, 安藤功児: 日本応用磁気学会誌, **19**, 341 (1995).
- 10) K. Kinoshita, H. Ishibashi, and T. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L417 (1994).
- 11) 佐藤勝昭: 光と磁気 (朝倉書店, 東京, 1988).

1995 年 10 月 16 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録