スピン SEM による強相関 マンガン酸化物の磁気構造解析

小 池 和 幸*

1. は じ め に

走査電子顕微鏡にスピン検出器を組み合わせた、スピン偏極走査電子顕微鏡(スピン SEM)は1984年に本稿の著者であるKoike等によって開発された磁区観察装置である⁽¹⁾。この装置は、強磁性体から放出される2次電子のスピン磁気モーメントが、放出場所の磁化と平行であることを利用し⁽²⁾、2次電子のスピン状態を検出して磁区像を得る。これまで様々な磁区観察装置が開発・実用化されてきたが、これらの装置と比較してスピン SEM は、磁化方向の直接検出ができる、表面の凹凸が大きい試料や厚い試料でもそのまま観察できる、プロービング深さが1 nm 以下と浅いため、表面や超薄膜の磁化状態を観察できる、高分解能である等の特長を有する⁽³⁾。我々は最初のスピン SEM 開発以来継続的な研究開発によってその性能向上に努め、装置性能としては常に世界をリードしてきたが⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾、最近新たに低温試料台を搭載した、分解能5 nm のスピン SEM を開発した⁽⁸⁾⁽⁹⁾。本稿ではこのスピン SEM を強相関磁性材料であるペロブスカイト構造マンガン酸化物に適用した例を紹介する。

一般に遷移金属酸化物は基底状態では、モット絶縁体であり、酸素イオンを介した金属イオン間の超交換相互作用によって、反強磁性やフェリ磁性を示すが、電子やホールといったキャリアが酸素イオンを介して比較的自由に金属イオン間を飛び移れるような場合は金属となり、二重交換相互作用によって反強磁性やフェリ磁性と競合するフェロ磁性(以下「強磁性」と呼ぶ)を示す。ここで、超交換相互作用や飛び移りのエネルギーは酸素イオンと遷移金属イオンの電子軌道の混成に依存するために結晶構造の影響を受け、キャリア濃度やその移動度とともに遷移金属酸化物の磁気構造を決める要

因となる。さらに結晶構造は、遷移金属のイオン半径やヤン-テラー効果による内的要因、圧力、温度等の外的要因によっても変化し、キャリア濃度は異種原子の添加やX線・光の照射等に、キャリア移動度は温度や印加磁場等に依存する。このように遷移金属酸化物はその磁気構造を決めるパラメータが多数存在するため、温度、磁場、圧力、X線・光照射等によって、スピンリオリエンテーション、金属-絶縁体転移、超巨大磁気抵抗効果、メタ磁性等、磁気構造が絡む様々な興味深い現象を引き起こす。磁気構造の決定には中性子回折が有効であるが、1 mm 程度以上の試料サイズを必要とし、試料が均質でない場合は平均化した磁気構造をみることになる。その点スピン SEM は高分解能で視野選択ができるため、大きな試料は必要とせず、不均質な試料でも均質な領域を選択し、その各領域について磁気構造を決定することができる。

2. $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の磁気構造

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は図1(a)に示すように、強磁性金属的な性質を有する MnO_2 の二重層と、非磁性絶縁体的な $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2$ 層が交互に積層された構造をとる⁽¹⁰⁾。ここで、 MnO_2 層が強磁性金属的な性質を有する理由は、 $\text{La}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の3価のLaを2価のSrで置換することにより、Mnの e_g 軌道に割合にして x だけホールがドーピングされること、これによりMnイオン間に二重交換相互作用が働くことによる。この物質の磁気構造は中性子回折によって調べられており、基底状態では図1(b)に示すように、 $x \sim 0.30$ で MnO_2 二重層の磁化が層面法線方向をとって、隣接する二重層では逆方向を向く層状反強磁性⁽¹¹⁾、 $x \sim 0.32$ では磁化が層面内を向く強磁性、 $x \sim 0.40$ では磁化が層面法線方向を向く強磁性

* 北海道大学教授；大学院理学研究科理学部物理学専攻(〒060-0810 札幌市北区10条西8丁目)

Magnetic Structure Analysis of Strongly Correlated Manganites by Using Spin SEM; Kazuyuki Koike (Division of Physics, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: spin, SEM, magnetic domain, magnetism, magnetization, manganite, strong correlation

2005年11月2日受理

と、 x の値によって様々に変化することが知られている⁽¹⁰⁾。近年磁気記録の再生ヘッドや磁気ランダムアクセスメモリ(Magnetic Random Access Memory, MRAM)への応用として人工的に作製された磁性体/絶縁体/磁性体トンネル接合膜の、トンネル磁気抵抗効果(Tunneling Magneto Resistance, TMR)に関する研究が盛んに進められているが⁽¹²⁾⁽¹³⁾、上記、 $x \sim 0.30$ の $\text{La}_{1.40}\text{Sr}_{1.60}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は天然の状態でTMRを示すトンネル接合構造を有する。この物質に層面と垂直方向に電流を流す場合、無磁場では抵抗が大きく、磁場印加によって各層の磁化が全て同じ方向にそろえると抵抗は小さくなる。バンド計算によると、ペロブスカイト構造Mn

酸化物はハーフメタルであり⁽¹⁴⁾、無磁場での層状反強磁性構造では、無限大に近い抵抗が期待されるが、一般に実験結果はそうになっておらず⁽¹⁵⁾、この種の試料には強磁性領域が混在していると考えられている⁽¹⁶⁾。中性子回折では試料全体を見てしまうため、反強磁性・強磁性からの情報が混在して単一相の磁気構造を正確に調べることはできない。その点スピンSEMは試料の領域選択ができるため、単一相部分にのみ着目してその磁気構造を調べる事が可能となる。

我々は $\text{La}_{1.40}\text{Sr}_{1.60}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 単結晶試料をスピンSEM試料ステージ上で40 Kに冷却後、へき開して図1(a)に示す ab 面のテラスとステップを有する試料表面を得た。表面の磁化状態をスピンSEMで調べると、予想されたように、層状反強磁性領域と部分的に強磁性領域が見られた。我々はこのうち、まず層状反強磁性領域に着目し、その磁気構造の温度依存性を調べた⁽¹⁷⁾。

図2に60 Kで得られた試料表面の形状像(a)と、同時に得られた(a)と同一場所のスピンSEM像(b)を示す。図2(a)にかすかに見える白い線(像外に▲で表示)はステップである。図2(b)のスピンSEM像では、薄い灰色、濃い灰色の領域が縞状に現れ、その境界は図2(a)の白線の位置と完全に一致する。また、磁化の試料面内成分の方向は、像中の矢印で示したように、ステップごとに反転している。スピンSEMではステップの高さはわからないため、この像が図1(b)の層状反強磁性を見ているか否かは不明である。そこで原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)を用いて、同一試料の様々な領域10箇所以上を任意に選び、そのステップの高さを調べた。図2(c)はその一例を示したもので、上がAFM像、下はAFM像に示した白線上の高さプロファイルである。ステップの高さは全て1 nmであり、図1に示した強磁性層一層の厚さに等しい。他の箇所についても、ステップの高さは例外なく1 nmであった。したがって、図2(a)、(b)のステップの高さは1 nmと考えてよく、磁気構造は図1(b)に示した層状反強磁性と言うことになる。

図3は図2と同じ試料の別の領域について、磁化分布の温度依存性を50~90 Kの範囲で調べた結果である。 M_x 、 M_y および M_z はそれぞれ磁化の水平、垂直および紙面法線

図1 層状ペロブスカイト構造 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の(a)結晶構造と(b)磁気構造。

図2 層状反強磁性体 $\text{La}_{1.40}\text{Sr}_{1.60}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ab へき開面の(a)形状像、(b)スピンSEM像、(c)同一試料の別視野のAFM像とラインプロファイル。

方向(c 軸)成分のスピン SEM 像であり, 同一温度については同時に得られたものである. 50 K の M_z の像に示した白の破線はステップであり, 黒の破線は, 60 K でその位置が変わっていることから, 磁壁と考えられる. 70 K では M_x , M_y のコントラストは残っているが, M_z のコントラストが消えることから, 磁化はこの温度で ab 面内に寝ることがわかる. また, 90 K で M_x , M_y および M_z 全てのコントラストが消えることから, この温度が試料のネール温度(T_N)である. 図 3 から得られた磁化 M , 磁化の ab 面内成分 M_{ab} , 中性子回折で得られた磁化の ab 面内成分 $\langle M_{ab} \rangle$ ⁽¹⁸⁾ の温度依存性を図 4 に示す. M_{ab} と $\langle M_{ab} \rangle$ の振る舞いは, ネール温度を含めてよく一致する. 一般に表面では原子の配位数の減少から, 磁化は温度上昇と共にバルクより早く減衰し⁽¹⁹⁾, この傾向はペロプスカイト構造の Mn 酸化物にも見られる⁽²⁰⁾. 表面の磁化を示す M_{ab} とバルクの磁化を示す $\langle M_{ab} \rangle$ がよく一致することは, この試料の 2 次元性によるものと考えられる. 各温度の画像データから, 磁化と試料面のなす角度 θ を計算することができる. 結果を図 4 右上の挿入図に示す. 70 K で ab 面内にあった磁化は, 温度が下がるに従って c 軸方向を向き始め, 50 K では ab 面から 75° と c 軸に近い方向をとる. 磁化方向は, 磁化を担うスピンと軌道との結合によ

ってきまる. Kimura 等は上記試料の格子定数の温度依存性を調べ, ab 面では温度と共に約 80 K までは増加し, その後 T_N までは減少すること, c 軸方向では温度と共に約 80 K までは増加しその後 T_N までは増加率が大きくなることを見出した⁽²¹⁾. 温度が下がり, ab 面の格子定数が大きくなって c 軸方向の格子定数が小さくなると, Mn^{3+} の e_g 軌道のうち x^2-y^2 軌道が $3z^2-r^2$ 軌道より低いエネルギーを持ち, 電子はこの軌道を占有して, そのスピンと軌道との結合により磁化は c 軸方向に向くことになる. しかしながら, このような格子定数の振る舞いのメカニズムについては現在のところ明らかにされていない.

我々は上記試料の一部に現れる強磁性相についても調べた. M_z のスピン SEM 像を図 5 に示す. 50 K に見られる磁区構造は, 表面法線方向に強い磁気異方性をもった試料に典型的に見られるもので⁽²²⁾, 円形状の磁区は表面磁極による静磁エネルギーを低減するために, 表面近傍に生じた逆磁区である. 磁区コントラストは, 温度が上昇すると減少し, 70 K で消失する. したがって, この強磁性相のキュリー温度は 70 K ということになる. この試料の TMR 比が期待より大きくならないのは, この強磁性相の存在によるものと考えられる.

図 3 層状反強磁性体 $La_{1.40}Sr_{1.60}Mn_2O_7$ ab へき開面のスピン SEM 像.

図 4 層状反強磁性体 $La_{1.40}Sr_{1.60}Mn_2O_7$ の磁化 M , 磁化の ab 面内成分 M_{ab} , $\langle M_{ab} \rangle$, 磁化方向 θ の温度依存性.

図 5 $La_{1.40}Sr_{1.60}Mn_2O_7$ ab へき開面の一部に見られる強磁性領域の M_z のスピン SEM 像.

次に $x=0.32$ の $\text{La}_{1.36}\text{Sr}_{1.64}\text{Mn}_2\text{O}_7$ について紹介する。図 6 はこの試料の形状像(a)と 45~110 K における M_x のスピン SEM 像である。 M_y および M_z の像も同時に得られているが、 M_z は測定した全温度領域で 0、 M_y 像は M_x 像と類似しており、以下の議論では M_x 像だけで十分であるため省略する。 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は上記 $x=0.30$ の場合について見たように、通常結合が弱い $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2$ 層 (図 1(a) 参照) の中間面でへき開する。ところが、図 6 の形状像で Δ によって囲まれた領域は、 M_x 像でそのコントラストが周辺部より低いことから、非磁性 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2$ 層の上面でへき開していると思われる。この面でへき開する原因については定かでないが、後述する現象も考慮すると、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}/(\text{La}, \text{Sr})\text{O}$ 層間の結合が $x=0.30$ の場合より強いと考えるのが自然である。磁区構造は 45~70 K で変化なく、磁区サイズは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下と小さいが、80 K と 90 K の間でドラスティックに変化し、90 K 以上では数 μm 以上の磁区サイズとなって、110 K で磁化は消失する。45~70 K で見られる磁区は、表面法線方向に弱い磁気異方性をもった強磁性試料表面に現れる還流磁区であることが知られており⁽²³⁾、この温度領域で試料は強磁性である。90 K 以上の磁区は、その磁化方向が白い領域で右向き、黒い領域で左向きであり、図 6(f) の白い矢印で示す白と黒の境界が磁区構造解釈のポイントとなる。この境界が磁壁だとすると、ここで磁極が発生し、静磁エネルギー的に不安定となって不自然である。ところが、図 6(a) の形状像を見ると、同じ場所(白い矢印)にステップが走っており、その両側で磁化が逆方向を向いている。したがって、 $x=0.3$ の場合と同様、磁気構造が層状反強磁性であるとすると、この

境界の存在は無理なく説明できる。ステップは他にも見られるが、その両側で必ずしも磁化は逆方向を向いていない。これは、 $x=0.3$ の場合と異なって、この試料の場合は必ずしも $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2/(\text{MnO}_2)_2$ の厚さの単位でへき開せず、主としてその n (n は整数) 倍の単位でへき開するためと考えられる。このとき n が奇数ならステップを境界として磁区コントラストは反転するが、 n が偶数なら反転は起こらない。へき開が $n(>1)$ 倍単位で起こる原因は、上記したように $(\text{La}, \text{Sr})\text{O}/(\text{La}, \text{Sr})\text{O}$ 層間結合が強いためと考えられる。図 7(a) は同じ試料の別領域のスピン SEM 像である。磁化は像中の矢印方向を向いている。もしこの試料が強磁性であると仮定すれば、白と黒の境界で磁極を生じ、静磁エネルギー的に不安定となる。しかし、上記したように層状反強磁性であれば、図 7(b) に示すように隣接層間で正負の磁極がキャンセルするため大きな磁場は生ぜず、エネルギー的に安定となる。このような磁区構造は反強磁性的に層間結合した磁性多層膜で観察されている⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾。したがって、 $x=0.32$ の $\text{La}_{1.36}\text{Sr}_{1.64}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は、80 K 以下で弱い層面法線方向の磁気異方性を有する強磁性、80 K でメタ磁性を示し、80 K 以上では層面内異方性を有する層状反強磁性で、ネール温度は 110 K ということになる。 $x=0.30$ の $\text{La}_{1.40}\text{Sr}_{1.60}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の一部に見られた強磁性相は、その磁気異方性の大きさ、メタ磁性の有無、常磁性転移温度の違いから、 $x=0.32$ の $\text{La}_{1.36}\text{Sr}_{1.64}\text{Mn}_2\text{O}_7$ とは明らかに異なるものであることがわかる。 Kubota 等は、 $x=0.30$ の $\text{La}_{1.40}\text{Sr}_{1.60}\text{Mn}_2\text{O}_7$ について中性子実験を行い、我々が $x=0.32$ で得たものとほぼ同じ結果を報告している⁽²⁸⁾。 x の違

図 6 $\text{La}_{1.36}\text{Sr}_{1.64}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ab へき開面の (a) 形状像と (b) ~ (h) M_x のスピン SEM 像。

図 7 $\text{La}_{1.36}\text{Sr}_{1.64}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ab へき開面の (a) M_x のスピン SEM 像と (b) 層状反強磁性磁区構造モデル。