

## La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜における基板応力により誘起された異方的スピン分布の角度依存 X 線磁気円二色性による観測

芝田悟朗<sup>1</sup>, 北村未歩<sup>2</sup>, 簗原誠人<sup>2</sup>, 吉松公平<sup>1,2</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>, 坂本祥哉<sup>1</sup>, 野中洋亮<sup>1</sup>, 池田啓祐<sup>1</sup>, 池震棟<sup>1</sup>, 古瀬充穂<sup>3</sup>, 淵野修一郎<sup>3</sup>, 岡野眞<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>, 田中新<sup>5</sup>, 組頭広志<sup>2</sup>, 小出常晴<sup>2</sup>, 藤森淳<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所, <sup>3</sup> 産業技術総合研究所, <sup>4</sup> 株式会社フジヒラ, <sup>5</sup> 広島大学大学院先端物質科学研究科

### Strain-induced anisotropic spin-density distribution in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films revealed by angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism

Goro SHIBATA<sup>1</sup>, Miho KITAMURA<sup>2</sup>, Makoto MINOHARA<sup>2</sup>, Kohei YOSHIMATSU<sup>1,2</sup>, Toshiharu KADONO<sup>1</sup>, Keisuke ISHIGAMI<sup>1</sup>, Takayuki HARANO<sup>1</sup>, Yukio TAKAHASHI<sup>1</sup>, Shoya SAKAMOTO<sup>1</sup>, Yosuke NONAKA<sup>1</sup>, Keisuke IKEDA<sup>1</sup>, Zhendong CHI<sup>1</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>, Seiichi FUJIHIRA<sup>4</sup>, Arata TANAKA<sup>5</sup>, Hiroshi KUMIGASHIRA<sup>2</sup>, Tsuneharu KOIDE<sup>2</sup> and Atsushi FUJIMORI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, <sup>3</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>4</sup>Fujihira Co. Ltd., <sup>5</sup>Department of Quantum Matter, Hiroshima University

#### Abstract

近年我々が開発し、PF BL-16A において運用を行っているベクトルマグネット型 X 線磁気円二色性 (XMCD) 装置を用いて、SrTiO<sub>3</sub> (STO) および LaAlO<sub>3</sub> (LAO) 基板上に成長させた強磁性 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) 薄膜の角度依存 XMCD 測定を行い、薄膜中のスピン分布異方性、すなわちスピン分極した電子の軌道占有状態の直接観測を試みた。XMCD スペクトルの磁場方向依存性の測定により、基板応力に由来するスピン密度分布の異方性の変化を観測することができた。得られた結果と先行研究の X 線直線二色性との比較から、スピン分極した電子とそうでない電子との間で軌道占有状態に差が見られることが示唆された。

#### 1. はじめに

磁気異方性は強磁性体の最も基本的な物理的特性の一つであり、それを制御すること、またその起源を明らかにすることは基礎科学・応用科学の両面において重要な課題となっている。磁気異方性は一般に、スピン軌道相互作用とミクロな電子状態 (磁気モーメントやバンド構造・電荷/スピン分布の異方性など) とが複雑に組み合わさった効果として現れるため、その起源を微視的な観点から説明することは非常に挑戦的な課題である。特に、強磁性薄膜や多層膜の磁気異方性に関しては、磁気デバイスへの応用の観点からも特に興味を持たれている。

本研究で対象とするペロブスカイト型マンガン酸化物 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) は、巨大磁気抵抗やハーフメタル性といった新奇な磁気特性を示すことから長い間研究が続けられてきた物質系である。特に、ホールドープ量  $x$  や温度  $T$ , 磁場  $H$  を変化させることにより物性をさまざまに制御させることができる点が特徴的である [1]。  $x=0.175-0.5$  の広いホールドープ量の範囲で二重交換相互作用による強磁性金属相となり、  $x=0.3$  のときに最大のキュリー温度  $T_c \sim 370$  K を示すことが知られている [1]。さらに薄膜の

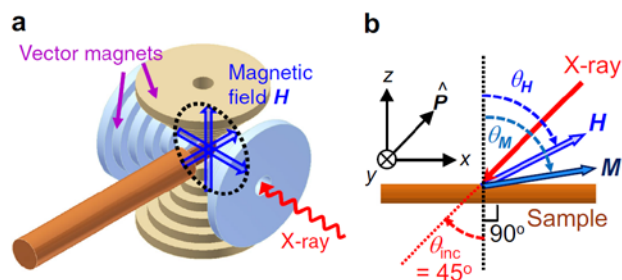
場合は、LSMO 薄膜と基板との格子定数の差に応じて薄膜が一軸性の応力を受けるため、それによっても物理的特性が大きく変化する。例えば Konishi らは [2], LSMO ( $x=0.3-0.5$ ) 薄膜を格子定数の異なる複数の基板の上に堆積させ、それらの輸送特性・磁気特性を調べることで、面内方向伸張性応力の時には A タイプ反強磁性相に、面内方向圧縮性応力の時には C タイプ反強磁性絶縁体相に変化する傾向があることを提案した。また第一原理計算の結果との比較から、伸張性応力の場合には Mn の  $d_{x^2-y^2}$  軌道が、圧縮性応力の場合は  $d_{3z^2-r^2}$  軌道がそれぞれ優先的に占有されることも予言している [2]。この他に、強磁性 LSMO 薄膜の磁化容易軸が、基板応力の正負に応じて面内または面直に変化することも知られており [3-4], 磁気異方性と Mn 3d 電子の軌道占有との間に関係性があることを示唆するものとなっている。

しかしながら、過去に実験的に観測された Mn 3d 電子の軌道占有状態は必ずしも第一原理計算の結果どおりにはなっていない。X 線直線二色性 (XLD) の先行研究 [5-7] によると、伸張性基板の SrTiO<sub>3</sub> (001) (STO) と圧縮性基板の LaAlO<sub>3</sub> (001) (LAO) のどちらを用いた場合でも、面直方

向に伸びる  $d_{3z^2-r^2}$  軌道が優先的に占有されているという結果が得られている。この理論予測との不一致については、表面での空間反転対称性の破れによって、表面とバルクとで軌道占有の様子が異なっているためと考えられている [5-7]。この例からも分かるように、微視的な電子状態・磁気状態と、マクロな磁性との関係性を明らかにすることは簡単ではない。

本研究では、X線磁気円二色性 (XMCD) の磁場方向依存性から、強磁性体中におけるスピン分極した電子の軌道占有状態の直接観測を試みた。XMCD は、左右円偏光 X線に対する X線吸収分光 (XAS) スペクトルの差を測定することにより、強磁性体試料の磁気的情報や電子状態について知見を得ることのできる手法である。特に、XMCD 総和則 [8,9] と呼ばれる公式を用いると、磁性元素ごとの軌道磁気モーメント  $M_{orb}$  とスピン磁気モーメント  $M_{spin}$  を別々に見積もることができる。このため、さまざまな磁性体試料、特に複数の磁性元素を含む系や、磁性体の体積が微小であるような系の磁気状態の研究に広く用いられている。また XMCD スピン総和則 [9] によると、主要項である  $M_{spin}$  の他に、“磁気双極子項”  $M_T$  と呼ばれる余剰項が含まれることが知られている。磁気双極子項  $M_T$  は、 $M_T \equiv -g\mu_B(S-3(r \cdot S)r/r^2)$  ( $S$ : スピン角運動量,  $r$ : 電子の位置演算子) で定義され、スピン密度の空間分布の異方性、すなわちスピン分極した電子の軌道がどの方向へ伸びているかを表す物理量である [10]。上述の XLD が、全ての価電子の軌道占有に関する情報を与えるのに対し、 $M_T$  が意味するものはスピン分極した電子の軌道占有に関する情報である。一般に、単一の XMCD スペクトルから  $M_{spin}$  と  $M_T$  の成分を分離するのは困難であるが、XMCD スペクトルの角度依存性を調べることでこれらの分離を行える。特に、XMCD は入射 X線に平行な磁気モーメントの成分を観測する手法であるため、 $M_{spin}$  が入射光と垂直になるように磁場方向を調整すれば、 $M_T$  のみを分離抽出することが可能になる (Transverse XMCD, TXMCD) [11]。

このような角度依存 XMCD および TXMCD の実験は理論的には以前から提案されていたが [10-14]、磁場方向を変えることが実験的に困難であったことから、実験例は限られていた [15-18]。近年我々は、二組の超伝導マグネットの組み合わせにより磁場方向を変化できる XMCD 実験装置 (ベクトルマグネット XMCD 装置) の開発を行い [19,20]、それを用いた磁性研究を Photon Factory BL-16A にて行っている [21-23]。後述のように、磁場方向を調整して TXMCD となるような配置で測定を行えば、そこから強磁性に寄与する電子の軌道占有状態に関する量、すなわち  $M_T$  を見積もることができる。また本手法を用いると、従来の試料を回転させる XMCD に比べ、磁気異方性定数を saturation effect [24] の影響を避けながら測定できるという利点がある。本稿では、STO 基板上および LAO 基板上に成長させた強磁性 LSMO ( $x=0.3$ ) 薄膜の角度依存 XMCD および TXMCD 測定の結果を紹介する。LSMO 薄膜に異なる基板応力を加えることによって、伸張性応力の場合に



**Figure 1** Experimental geometry of angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism (XMCD). (a) Schematic drawing of the experimental setup. (b) Definition of the angles of incident x-rays ( $\theta_{inc}$ ), magnetic field ( $\theta_H$ ), and magnetization ( $\theta_M$ ).  $\theta_{inc}$  was fixed at  $45^\circ$  in the present work.  $\hat{P}$  is a unit vector along the x-ray incident direction, which is defined to be antiparallel to the wavevector of x-rays  $k$ . Reproduced from Ref. [21].

はスピン分布が  $d_{x^2-y^2}$  的に、圧縮性応力の場合には  $d_{3z^2-r^2}$  的になることが  $M_T$  の直接観測により示された。また、前述の XLD で観測された電子軌道占有との違いについても考察する。

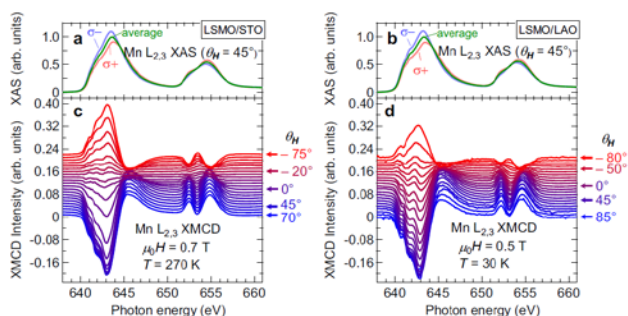
## 2. 実験手法

Fig. 1a に、本研究で用いたベクトルマグネット XMCD 実験装置の模式図を示す [19,20]。互いに垂直に組み合わせた二軸の超伝導マグネットコイルを用いることで、ビーム方向と鉛直方向を含む平面内の任意の方向へ磁場を印加することが可能である。本稿の角度依存 XMCD 実験での測定ジオメトリは Fig. 1b に示すとおりである。X線の入射方向 ( $\theta_{inc}$ ) は試料面直方向から  $45^\circ$  方向に固定し、磁場方向 ( $\theta_H$ ) を変化させることによって測定を行った。ここで、磁場方向  $\theta_H$  と、試料の磁化方向 ( $\theta_M$ ) とは一般に異なることに注意する必要がある。これは、磁場の大きさが飽和に必要な磁場よりも小さな場合は、磁気異方性の効果により外部磁場  $H$  と磁化  $M$  の方向が異なるためである。後述するように、このことを利用して、XMCD 強度の  $\theta_H$  依存性から試料の磁気異方性の大きさを見積もることが可能になる。

異なる基板応力を受けた試料を実現するため、Laser-MBE 法 [25] により LSMO ( $x=0.3$ ) 薄膜試料を STO (001) および LAO (001) 基板上に作製した。1 節でも述べたように、LSMO と基板との格子定数の不整合により、STO 基板上に堆積させた場合には面内方向へ伸張性の応力、LAO 基板上の場合には圧縮性の応力となる。作製条件の詳細および試料特性の評価については文献 [21] を参照されたい。

## 3. XMCD の角度依存性と Transverse XMCD

Fig. 2a および 2b に、Mn  $L_{2,3}$  吸収端 ( $2p \rightarrow 3d$  遷移) における STO, LAO 両基板上試料の XAS スペクトルを、Fig. 2c および 2d に XMCD スペクトルの磁場方向依存性を示す。どちらの試料においても、XMCD の強度が系統的に変化していく様子が分かる。XMCD では磁気モーメントのうち光軸に平行な成分のみが観測されるため、この変化は磁場方向の変化に伴い磁化方向が回転することを

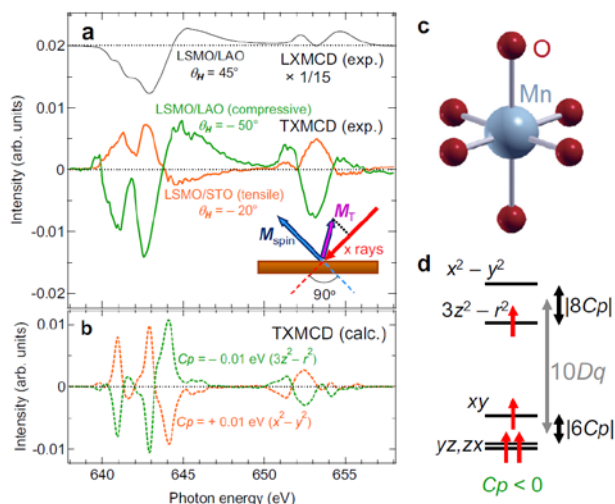


**Figure 2** X-ray absorption spectroscopy (XAS) and angle-dependent XMCD spectra of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO,  $x = 0.3$ ) thin films at the Mn  $L_{2,3}$  absorption edges. (a), (b) XAS spectra of the LSMO thin films grown on the Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  (STO) (a) and  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) (b) substrates. The absorption spectra for the positive ( $\sigma^+$ ) and negative ( $\sigma^-$ ) helicity photons, and the average of them over both the helicities are shown. The spectra have been normalized so that the height of the averaged XAS spectra is equal to unity. (c), (d) XMCD spectra of the LSMO/STO (c) and LSMO/LAO (d) thin films with varying  $\theta_H$ . See Fig. 1(b) for the experimental geometry. Reproduced from Ref. [21].

示している。 $L_3$  端の XMCD 強度に注目すると、STO 基板の場合  $\theta_H = -15^\circ$  から  $-20^\circ$  の付近で、LAO 基板の場合  $\theta_H = -50^\circ$  から  $-55^\circ$  の付近で XMCD の符号反転が起きていることが分かる。これは、上記の  $\theta_H$  のところで入射 X 線とスピン磁気モーメントとがほぼ垂直方向を向くこと、すなわち 1. 節で述べた TXMCD の配置が実現していることを示している。

この TXMCD 配置、すなわち  $\theta_H = -20^\circ$  (STO 基板) および  $\theta_H = -50^\circ$  (LAO 基板) における XMCD スペクトルを拡大したものを Fig. 3a 下段に示す。TXMCD 配置においても、XMCD が完全に消えることはなく、有限の信号成分が残っていることが分かる。これらのスペクトル形状は、通常の配置 (光軸と磁場が平行になる配置) で測定した XMCD スペクトル (Fig. 3a 上段) とは明確に異なっており、スピン磁気モーメントが完全に光軸と垂直になっていないために有限の信号が残っている、という可能性は除外される。さらに、STO 基板と LAO 基板との場合でスペクトルの符号のみが変化しており、形状は一致していることが分かる。このことは、基板応力を逆にすることによって  $M_T$  の符号が反転すること、すなわちスピン分極した Mn 3d 電子の軌道占有 ( $d_{3z^2-r^2}$  的か  $d_{x^2-y^2}$  的か) が両試料間で逆になっていることを示唆する。

Fig. 3a に示したスペクトルが真の TXMCD スペクトルであるかどうかを検証するため、 $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  クラスタを用いたクラスタモデル計算 [26] によって再現することを試みた。ここでは、基板応力の効果を取り入れるため、Fig. 3c に示すような  $D_{4h}$  対称性をもつクラスタを仮定している。モデルパラメータの最適化を行った結果、Fig. 3b に示すような TXMCD スペクトルが得られた。Fig. 3a と 3b のスペクトルを比較すると、ピーク本数およびピーク位置がほぼ一致しており、実験を再現するスペクトルが得



**Figure 3** Transverse XMCD (TXMCD). (a) Experimental TXMCD spectra of the LSMO thin films on the STO and LAO substrates compared with the longitudinal XMCD (LXMCD) spectra (black). Inset shows the schematic drawing of the TXMCD geometry. (b) Calculated TXMCD spectra based on the  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  cluster model with  $D_{4h}$  symmetry. (c) Schematic drawing of the  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  cluster, (d) Schematic drawing of the energy levels of the Mn 3d orbitals under  $D_{4h}$  symmetry. Here,  $C_p$  is a parameter proportional to the crystal-field splitting between the  $x^2-y^2$  and  $3z^2-r^2$  levels [17], and  $C_p = +0.01$  eV ( $C_p = -0.01$  eV) corresponds to the case where the  $x^2-y^2$  ( $3z^2-r^2$ ) level has lower energy than the  $3z^2-r^2$  ( $x^2-y^2$ ) level. Panels (c) and (d) describe the case of  $C_p < 0$ . Reproduced from Ref. [21].

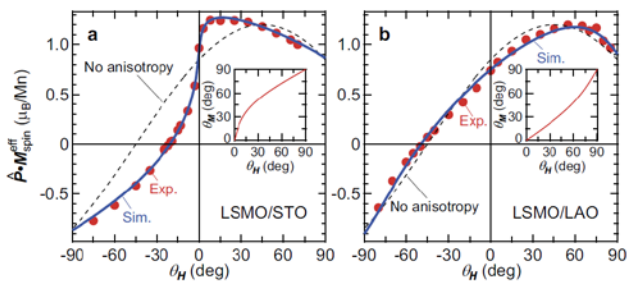
られたと言える (ピーク幅および強度の違いは、クラスタモデルが局在電子系を仮定していることに因る)。計算と実験の TXMCD スペクトルの符号の比較から、STO (LAO) 基板の場合には Mn 3d 電子のスピン密度分布が  $d_{x^2-y^2}$  的 ( $d_{3z^2-r^2}$  的) になっていることが分かる。これは、STO が面内伸張性、LAO が圧縮性の応力を持つことと矛盾のない結果である。

#### 4. 角度依存性からの磁気異方性エネルギーおよびスピン密度分布の見積

Fig. 2c, 2d において、XMCD の符号反転が  $\theta_H = -20^\circ$  (STO 基板) および  $\theta_H = -50^\circ$  (LAO 基板) において起こることを確かめた。仮に試料に磁気異方性がなければ、この符号反転は必ず光と磁場方向とが垂直になる角度 (すなわち  $\theta_H = -45^\circ$ ) で起こるはずであるが、実際にはそうならない。このことは、磁気異方性の存在によって磁場反転の角度が  $\theta_H = -45^\circ$  からずれていることを表す。逆に、得られた XMCD 強度の磁場方向依存性を理論曲線にフィッティングすることで、試料の磁気異方性に関する情報が得られることが期待される。

Fig. 4a, 4b は、XMCD スピン総和則 [9] を用いて有効スピン磁気モーメント  $M_{\text{spin}}^{\text{eff}} (= M_{\text{spin}} + (7/2) M_T)$  の入射光方向成分をプロットしたものである。得られた角度依存性は、破線で示したような磁気異方性のない場合 (形状磁気異方性および結晶磁気異方性とも存在しない場合) とは大きく





**Figure 4** Angular dependence of the projected magnetic moment. (a), (b)  $\theta_H$ -dependencies of the projected effective spin magnetic moment  $\hat{P} \cdot \mathbf{M}_{\text{spin}}^{\text{eff}}$  ( $\sim \hat{P} \cdot \mathbf{M}_{\text{spin}}$ ) deduced from the experimental data using the spin XMCD sum rule [9] (circle) and its simulations. (a) and (b) are the data for the LSMO/STO and LSMO/LAO thin films, respectively. The dashed curve describes the case where there is no magnetic anisotropy, and the solid curve describes the case where the shape magnetic anisotropy and magnetocrystalline anisotropy (MCA) are taken into account. Insets show the relationship between  $\theta_M$  and  $\theta_H$  deduced from the simulation. The strength of the applied magnetic field was 0.7 T for the LSMO/STO film and 0.5 T for the LSMO/LAO film. See Fig. 1(b) for the experimental geometry. Reproduced from Ref. [21]

異なっており、磁気異方性の効果を取り入れることの重要性を示唆している。そこで我々は、Stoner-Wohlfarthモデル [27] を用いてこの角度依存性をフィットすることを試みた。このモデルでは、磁場強度が十分強く試料が単一磁区になっていること、および試料が  $\cos^2 \theta_M$  に比例する一軸性の結晶磁気異方性を持つことを仮定する。そうすると、単位体積当たりの静磁エネルギー  $E$  を、磁化方向  $\theta_M$  の関数として計算することができる。この  $E$  を  $\theta_M$  について最小化することによって、ある方向  $\theta_H$  に磁場を加えた際の磁化方向  $\theta_M$  を求めることが可能になる。この  $\theta_M$  を用いて、有効スピン磁気モーメントの射影成分  $\hat{P} \cdot \mathbf{M}_{\text{spin}}^{\text{eff}} = \hat{P} \cdot [\mathbf{M}_{\text{spin}} + (7/2) \mathbf{M}_T]$  を計算する。このフィッティングから同時に、結晶磁気異方性定数  $K_u$ 、飽和磁化  $\mathbf{M}_{\text{sat}}$ 、および Mn 3d 電子軌道の電気四重極子モーメント  $\langle Q_{zz} \rangle \equiv (1-3z^2)$  が求まる。ここで電気四重極子モーメント  $\langle Q_{zz} \rangle$  は磁気双極子項  $\mathbf{M}_T$  に関連する量で、電荷分布の異方性を反映する量である (例えば  $3z^2-r^2$  軌道に対しては  $\langle Q_{zz} \rangle = -4/7$ 、 $x^2-y^2$  軌道に対しては  $\langle Q_{zz} \rangle = +4/7$  となる [10])。フィットの手法の詳細については文献 [21] の手法の節を参照して頂きたい。

Stoner-Wohlfarthモデルによるフィットの結果を Fig. 4a, 4b に実線で示す。フィット曲線は実験結果とよく一致しており、試料の磁気異方性が上述した Stoner-Wohlfarthモデルの仮定の下でよく記述できることを示している。得ら

**Table 1** Best-fit parameters for the simulated curves in Figs. 4(a) and 4(b). Errors have been estimated using the least squares method.  $K_u$  represents the MCA energy excluding shape magnetic anisotropy. Reproduced from Ref. [21].

Substrate	$M_{\text{sat}}$ ( $\mu_B/\text{Mn}$ )	$K_u$ ( $\text{kJ}/\text{m}^3$ )	$(7/2)\langle Q_{zz} \rangle$
STO	$1.255 \pm 0.007$	$-37.2 \pm 0.8$	$+0.05 \pm 0.01$
LAO	$1.206 \pm 0.014$	$+40.4 \pm 2.4$	$-0.12 \pm 0.02$

れたフィットパラメータは Table 1 のとおりである。STO 基板の場合には  $K_u < 0$  (面内磁化容易), LAO 基板の場合には  $K_u > 0$  (面直磁化容易) となっており、先行研究の結果と一致する結果が得られている。電気四重極子モーメント  $\langle Q_{zz} \rangle$  に関しては、STO 基板の場合には  $\langle Q_{zz} \rangle > 0$  ( $d_{x^2-y^2}$  的な電荷分布), LAO 基板の場合には  $\langle Q_{zz} \rangle < 0$  ( $d_{3z^2-r^2}$  的な電荷分布) となっており、これも基板応力から予想される電荷分布と一致する結果になっている。この結果から、 $d_{x^2-y^2}$  軌道と  $d_{3z^2-r^2}$  軌道の占有の偏りの程度 [ $(7/2)\langle Q_{zz} \rangle/2$  に等しい] を見積もることができ、STO 基板の場合は  $d_{x^2-y^2}$  軌道が約 2.5% 多く、LAO 基板の場合は  $d_{3z^2-r^2}$  軌道が約 6% 多く占有されているという結果になる。

1. 節でも述べたとおり、今回用いた磁気異方性の見積もりの手法は、従来の試料を回転させる XMCD 測定に比べて、saturation effect [24] による外的なスペクトル形状の歪みの影響を受けにくいという長所がある。また角度依存 XMCD を用いたこの手法は、超薄膜や希薄磁性系など通常の磁化測定が困難な系に対しても適用することが可能であるため、強力な新手法である。

## 5. 考察：X線直線二色性 (XLD) との関連

既に述べたように、本測定で得られたスピン分布の異方性、すなわち STO 基板の場合に  $d_{x^2-y^2}$  的、LAO 基板の場合に  $d_{3z^2-r^2}$  的になるという結果は、基板応力の符号から予想される結果と一致している。輸送測定や磁化測定の結果および第一原理計算の結果からも同様の軌道占有の偏りが予想されており [2], 本研究の結果はそれを支持するものであると言える。しかし一方で、過去の X線直線二色性 (XLD) 測定の結果では、基板応力が伸張性の場合でも、Mn の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道がより優先的に占有されるという結果が複数報告されている [5-7]。先行研究では、これは表面や基板界面における空間反転対称性の破れに起因すると結論されている [5-7]。これらの XLD 測定の結果と本研究の結果は一見矛盾するよう見えるが、XLD が「すべての Mn 3d 電子」を観測対象とするのに対し、角度依存 XMCD では「スピン分極した Mn 3d 電子」のみを観測対象としていることを踏まえると以下のように説明することができる。仮に薄膜表面の大部分の Mn 原子が反転対称性の破れにより  $d_{3z^2-r^2}$  軌道を占有しており、かつスピン分極していないとすると、XLD ではスピン分極した電子としていない電子の両方を観測するが、XAS の表面感性により、結果として表面の  $d_{3z^2-r^2}$  的な電荷分布を優先的に観測することになる。一方、角度依存 XMCD ではスピン分極した電子のみが観測対象となるため、バルクの  $d_{x^2-y^2}$  的なスピン分布を観測することになる。このようにして、両方の実験結果が矛盾なく説明される。実際、マンガン酸化物薄膜の表面においては磁気的不活性層 (dead layer) が存在することが多くの実験により示されている [28,29]。本研究での TXMCD 測定の結果は、表面の磁気不活性層と  $d_{3z^2-r^2}$  的な軌道占有との間に何らかの関係性があることを示唆する。

## 6. まとめ

本研究では、伸張性または圧縮性応力を加えた LSMO 薄膜における磁気異方性とスピン分布の異方性（すなわちスピン分極した Mn 3d 電子の軌道占有状態）を角度依存 XMCD および TXMCD の手法により調べた。TXMCD スペクトルの測定により、磁気双極子項  $M_1$  を抽出することに成功し、そこから伸張性応力（STO 基板）の場合には  $d_{x^2-y^2}$  的なスピン分布が、圧縮性応力（LAO 基板）の場合には  $d_{z^2}$  的なスピン分布が実現していることが明らかになった。XMCD 強度の磁場方向依存性は、Stoner-Wohlfarth モデルによってよく記述できること、特に伸張性（圧縮性）応力の場合に面内（面直）磁化を安定化させるような結晶磁気異方性が存在することが示された。これらの結果は、LSMO 薄膜における磁気異方性とスピン密度分布との相関を示唆するものである。また XLD との結果の比較により、電荷分布とスピン分布との間で異方性に違いが現れること、LSMO 薄膜に形成される磁気不活性層がこの原因となっている可能性があること、が示された。

## 7. 謝辞

本研究における Photon Factory での XMCD 実験は、共同利用実験課題 2016S2-005 によって行われた。

## 引用文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [2] Y. Konishi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3790 (1999).
- [3] F. Tsui *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2421 (2000).
- [4] C. Kwon *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **172**, 229 (1997).
- [5] A. Tebano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 137401 (2008).
- [6] C. Aruta *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 014431 (2009).
- [7] D. Pesquera *et al.*, Nat. Commun. **3**, 1189 (2012).
- [8] B. T. Thole *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [9] P. Carra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- [10] J. Stöhr and H. König, Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995).
- [11] H. A. Dürr and G. van der Laan, Phys. Rev. B **54**, R760 (1996).
- [12] G. van der Laan, J. Phys. Condens. Matter **10**, 3239 (1998).
- [13] G. van der Laan, Phys. Rev. B **57**, 5250 (1998).
- [14] T. Maruyama *et al.*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **180**, 46 (2010).
- [15] H. A. Dürr *et al.*, Science **277**, 213 (1997).
- [16] K. Mamiya *et al.*, Radiat. Phys. Chem. **75**, 1872 (2006).
- [17] G. van der Laan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 067405 (2010).
- [18] T. Koide *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **502**, 012002 (2014).
- [19] M. Furuse *et al.*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **23**, 4100704 (2013).
- [20] 藤平 潤一ほか, 低温工学 **48** 5, 233 (2013).
- [21] G. Shibata *et al.*, npj Quantum Mater. **3**, 3 (2018).
- [22] 野中洋亮ほか, PF News **36** 2, 32 (2018).
- [23] Y. Nonaka *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 205126 (2018).
- [24] R. Nakajima *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 6421 (1999).
- [25] K. Horiba *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3406 (2003).
- [26] A. Tanaka and T. Jo, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2788 (1994).
- [27] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A **240**, 599 (1948).
- [28] M. Huijben *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 094413 (2008).
- [29] K. Yoshimatsu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 071901 (2009).

(原稿受付日: 2018 年 10 月 9 日)

## 著者紹介

芝田悟朗 Goro SHIBATA



東京大学大学院理学系研究科物理学

専攻 助教

〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL: 03-5841-7621

FAX: 03-5841-7621

e-mail: shibata@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

略歴: 2014 年 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 助教

最近の研究: 内殻分光を用いた酸化物磁性体・金属磁性体の電子状態に関する研究。

北村未歩 Miho KITAMURA

物質構造科学研究所 博士研究員

email: mkita@post.kek.jp

箕原誠人 Makoto MINOHARA

物質構造科学研究所 (現所属: 産業技術総合研究所電子光技術研究部門 主任研究員)

email: m-minohara@aist.go.jp

吉松公平 Kohei YOSHIMATSU

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻, 物質構造科学研究所 (現所属: 東北大学多元物質科学研究所 講師)

email: kohei.yoshimatsu.c6@tohoku.ac.jp

門野利治 Toshiharu KADONO

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 (現所属: 立命館大学大学院理工学研究科 助教)

email: kadono-a@fc.ritsumeai.ac.jp

石上啓介 Keisuke ISHIGAMI

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 (現所属: 高輝度光科学研究センター 博士研究員)

email: ishigami.keisuke@spring8.or.jp

原野貴幸 Takayuki HARANO  
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻（現所属：株式会社新日鐵住金／総合研究大学院大学 博士課程）  
email: harano.ya6.takayuki@jp.nssmc.com

高橋文雄 Yukio TAKAHASHI  
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻  
email: yukio.takahashi.1120@gmail.com

坂本祥哉 Shoya SAKAMOTO  
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻（現所属：スタンフォード大学 博士研究員）  
email: shoya@stanford.edu  
野中洋亮 Yosuke NONAKA  
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻  
email: nonaka@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

池田啓祐 Keisuke IKEDA  
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻（現所属：東京大学物性研究所 博士課程）  
email: keisuke@issp.u-tokyo.ac.jp

池震棟 Zhendong CHI  
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻  
email: z.chi@qspin.phys.s.u-tokyo.ac.jp

古瀬充穂 Mitsuho FURUSE  
産業技術総合研究所  
email: m.furuse@aist.go.jp

淵野修一郎 Schuichiro FUCHINO  
産業技術総合研究所  
email: s.fuchino@aist.go.jp

岡野眞 Makoto OKANO  
産業技術総合研究所  
email: m-okano@aist.go.jp

藤平潤一 Jun-ichi FUJIHIRA  
株式会社フジヒラ  
email: jun-ichi.fujihira@fujihira-gr.co.jp

内田公 Akira UCHIDA  
株式会社フジヒラ  
email: akira.uchida@fujihira-gr.co.jp

渡邊和訓 Kazunori WATANABE  
株式会社フジヒラ  
email: kazunori.watanabe@fujihira-gr.co.jp

藤平秀幸 Hideyuki FUJIHIRA  
株式会社フジヒラ  
email: hideyuki.fujihira@fujihira-gr.co.jp

藤平誠一 Seiichi FUJIHIRA  
株式会社フジヒラ  
email: seiichi.fujihira@fujihira-gr.co.jp

田中新 Arata TANAKA  
広島大学大学院先端物質科学研究科 准教授  
email: atanaka@hiroshima-u.ac.jp

組頭広志 Hiroshi KUMIGASHIRA  
物質構造科学研究所（現所属：東北大学多元物質科学研究所 教授）  
email: kumigashira@tohoku.ac.jp

小出常晴 Tsuneharu KOIDE  
物質構造科学研究所 協力研究員  
email: tsuneharu.koide@kek.jp

藤森淳 Atsushi FUJIMORI  
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 教授  
email: fujimori@phys.s.u-tokyo.ac.jp