

Title	遷移金属酸化物人工格子におけるスピン秩序のコントロール
Author(s)	植田, 研二; 田畑, 仁; 川合, 知二
Citation	大阪大学低温センターだより. 1988, 103, p. 13-21
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10947
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

遷移金属酸化物人工格子における スピン秩序のコントロール

産業科学研究所 植田研二 (内線8446)

田畑 仁 (内線8446)

川合知二 (内線8445)

E-mail : ueda32@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

原子層 (分子層) スケールで、イオンやスピンの配列をコントロールした物質を創りたい。材料・物質を扱う研究者なら誰もが一度は描く夢である。そんな好奇心がドライビングフォースとなり、金属や半導体の分野では、人工格子あるいは超格子と呼ばれる自然界には存在しない物質が創製され、新たな物性が発現する等、既に多くの成果が得られている。例えば、金属人工格子においては巨大磁気抵抗効果 (GMR) が発見され、また、半導体分野ではHEMTと呼ばれる新しいトランジスタが開発され、前者は磁気ヘッドに、後者は通信衛星等に実用化されている。金属酸化物 (セラミックス) における人工格子はその構成元素の多様性、価数制御等の問題により未開の分野であって緒についたばかりであるが、近年の反射高速電子線回折 (RHEED) を併用したレーザー-MBE法に代表される薄膜形成手法の確立により、原子・分子層レベルで金属酸化物の原子配列のコントロールが可能になってきた [1, 2]。

実際に我々のグループでは、レーザー-MBE法を用い強誘電体であるBaTiO₃と誘電体であるSrTiO₃をユニットセル単位で組み合わせて人工格子化し、界面に人為的に格子歪みを導入することにより (Ba,Sr)TiO₃固溶体薄膜よりより遙かに大きな誘電率を持つ新たな物質の創製に成功している。 [3]。

今回、我々はこの人工格子法を磁性体合成に適用し、異なる磁性体を組み合わせ、様々な磁気 (スピン) 秩序を持った物質の創製を行った。図1を見て頂きたい。FeOから構成される層とCrOからなる原子層を1分子層単位で積層する際、その積層方向つまり基板面の選択によって様々なスピン配列を実現することができる。まず、基本的性質として同じスピン状態のイオン同士 (Fe³⁺-Fe³⁺, Cr³⁺-Cr³⁺) では反強磁性的にスピン配列が起こり、異なるスピン状態のイオン (Fe³⁺-Cr³⁺) の組み合わせでは強磁性的に配列することを覚えておいてもらいたい。

LaCrO₃、LaFeO₃は両者ともG型反強磁性 (層内、層間のスピンの共に反平行に配列) とよばれる磁気構造* (図1) を持っており、ネール点 (T_N) はそれぞれ280、750K [4-6] である。LaCrO₃、LaFeO₃を基板 (100) 面上に1層ごとに交互積層し、人工格子を作成した場合、Fe³⁺-O-Cr³⁺強磁性的スピン秩序構造が基板に垂直な方向 (c軸方向) に沿って形成され、a-b面内はスピンの反強磁性的に並ぶ。その結果として、C型反強磁性体 (層間スピン-平行、層内スピン-反平行) が得られると推測される。(図1)。一方、基板 (111) 面上に1層単位で交互積層し人工格子化した場合、Fe³⁺とCr³⁺は3次元的に原子単位で完全に秩序化し、強磁性体 (F型: 層内、層間スピン共に平行) が得られると予測される (図1)。この様にトータルとしてみれば50%ずつFe³⁺、Cr³⁺イオンが等量含まれ

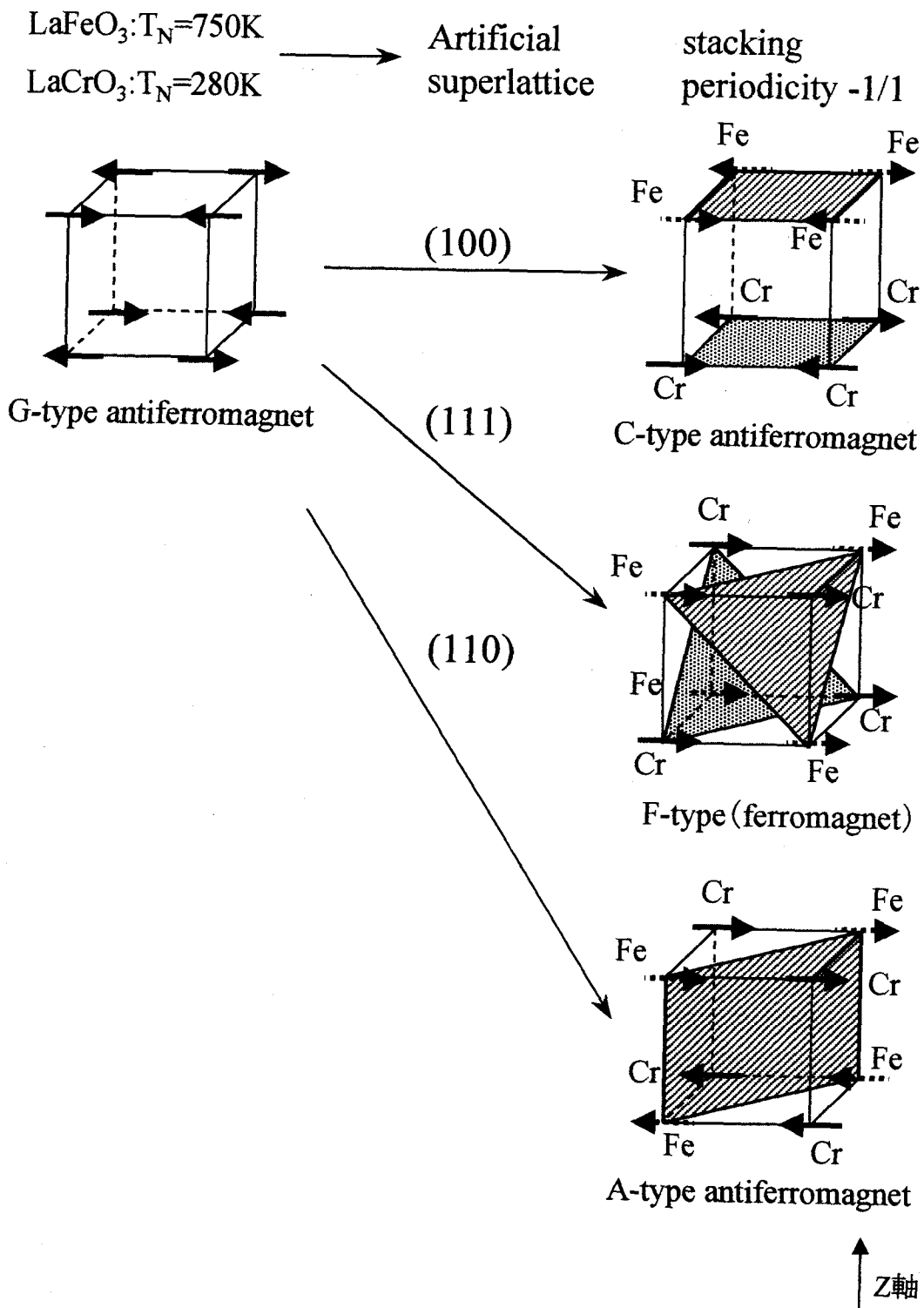


図1 LaCrO_3 - LaFeO_3 人工格子の磁気(スピン)構造

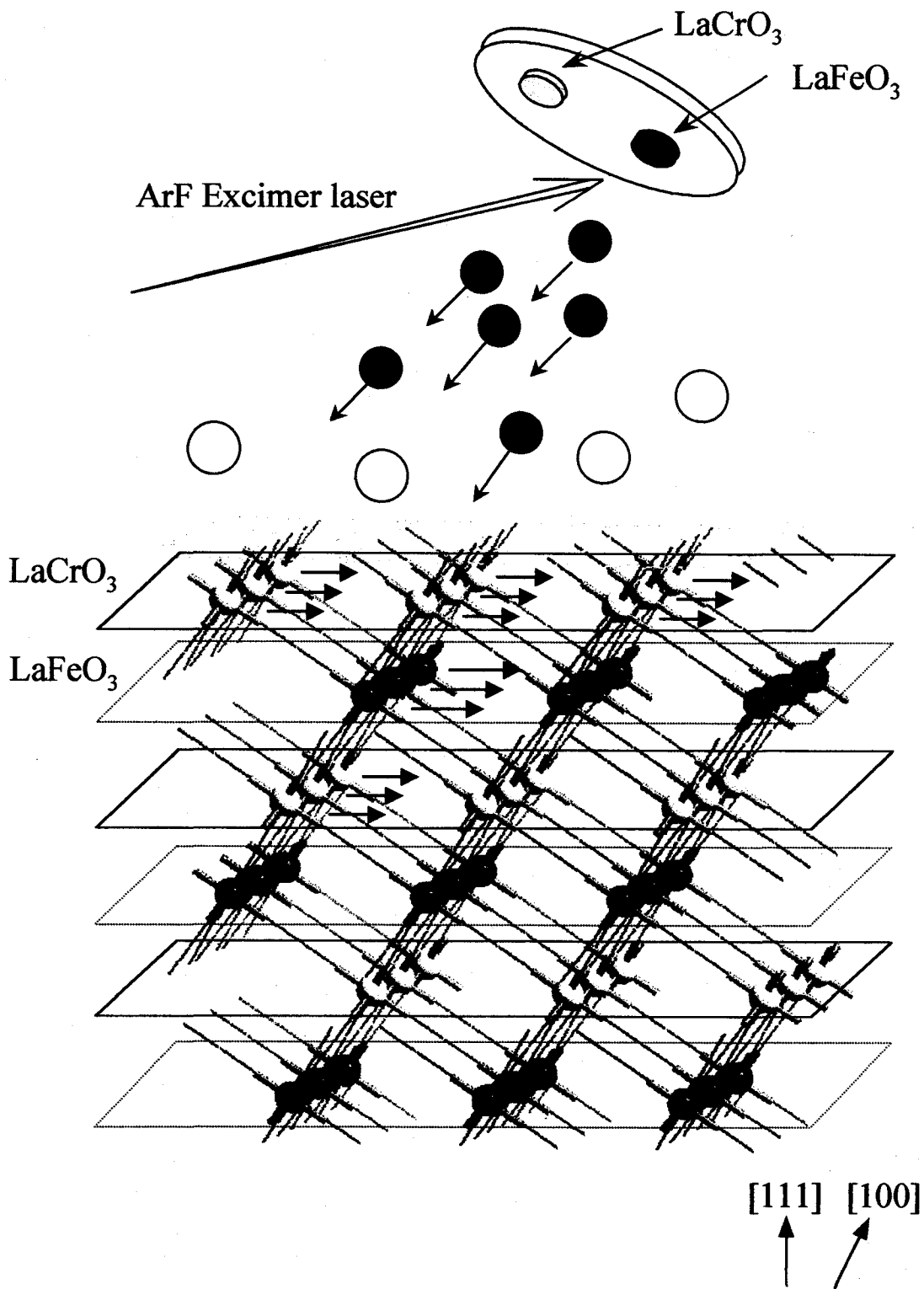


図2 レーザー-MBE法による LaCrO_3 - LaFeO_3 人工格子形成スキーム

る組成であっても人工格子法により任意にイオン配列をコントロールすることで、スピン秩序（磁気構造）の作り分けが可能である。

人工格子法が新物質形成にいかにか強力であるかの一例を以下に紹介する。約40年前に本学の金森前総長らは $\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ (d^5-d^3 系) 間の超交換相互作用が強磁性的となると理論的に予測されていた（超交換相互作用機構* [7-8]）。現在までに、この理論的予測を実験的に明らかにしようと焼結法を用いて多数試みられてきた。しかし、この方法では熱力学的な制約（ Fe^{3+} 、 Cr^{3+} イオンがランダムに配列する、あるいは FeO 、 CrO 相への相分離が起こる）の為に強磁性は確認されておらず、全て反強磁性を示してきた [9-10]。ところが、人工格子法を用いて Fe 、 Cr イオンを文字どおり原子単位で、上下前後左右に交互配列可能な(111)方向に成長させることにより $\text{Fe}-\text{O}-\text{Cr}$ 系で強磁性を実現する事に初めて成功した [11]。40年来の金森前総長の予測が現実のものとなったのである。

本稿ではこのような魅力的な酸化物人工格子における低温物性（特に磁性）のコントロールについて紹介したい [11-12]。

2. 実験

磁性人工格子は次の様にして作成した。マルチターゲットのパルスレーザーアブレーション (PLD) 法 (ArF エキシマー193nm) を用い、 LaCrO_3 、 LaFeO_3 層を交互に積層し、人工格子の作製を行った (図2)。PLD法は空間的、時間的制御に優れた手法であり、高密度photonをターゲットに集光し、放出する原子、イオンを対向する基板上へ堆積成長させようとする手法であり、反射高速電子線回折 (RHEED) との併用により半導体分野のMBE法同様原子スケールでの結晶成長制御が可能である [1-2]。ターゲットは La_2O_3 と Fe_2O_3 、 La_2O_3 と Cr_2O_3 をそれぞれ等モルずつ混合し、焼結法にて作成した。総膜厚は400~1500 Åである。全ての成膜は10 Å/minの成膜レート、基板温度580℃、酸素 (含8% O_2) ガス圧1 mTorrの条件下で行った。基板は格子定数の見地から LaAlO_3 及び SrTiO_3 (100)、(111)、(110)を必要に応じて使い分けた。2θ-θのX線回折と反射高速電子線回折 (RHEED) を併用し、人工格子化の確認を行った。磁気測定は5~400Kの範囲でSQUID磁束計 (Quantum design MPMS-5 S) を用い実施した。なお、全ての測定について磁場は基板面に平行に加えた。また、X線回折パターン及びRHEEDにより設計通り人工格子が結晶成長していることを確認した。

3. 計算化学による物性予測

$\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ 間の相互作用が強磁性的であることは前述の通り予測された現象であるが、我々も別のアプローチ (計算化学手法) によりその物性をシミュレートした。最近の計算機の進歩によりパソコンレベルでも小さな系であれば第一原理計算が可能となってきた。

図3にペロブスカイト型構造の主要部分である MO_6 ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+}) 八面体2個をクラスターとし、計算した $\text{Fe}-\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 間の磁気相互作用の見積もり結果を示す (Gaussian 94 プログラムによる) [13-14]。

計算結果から $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ 間ではスピン状態が強磁性的に、 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 間では反強磁性的に

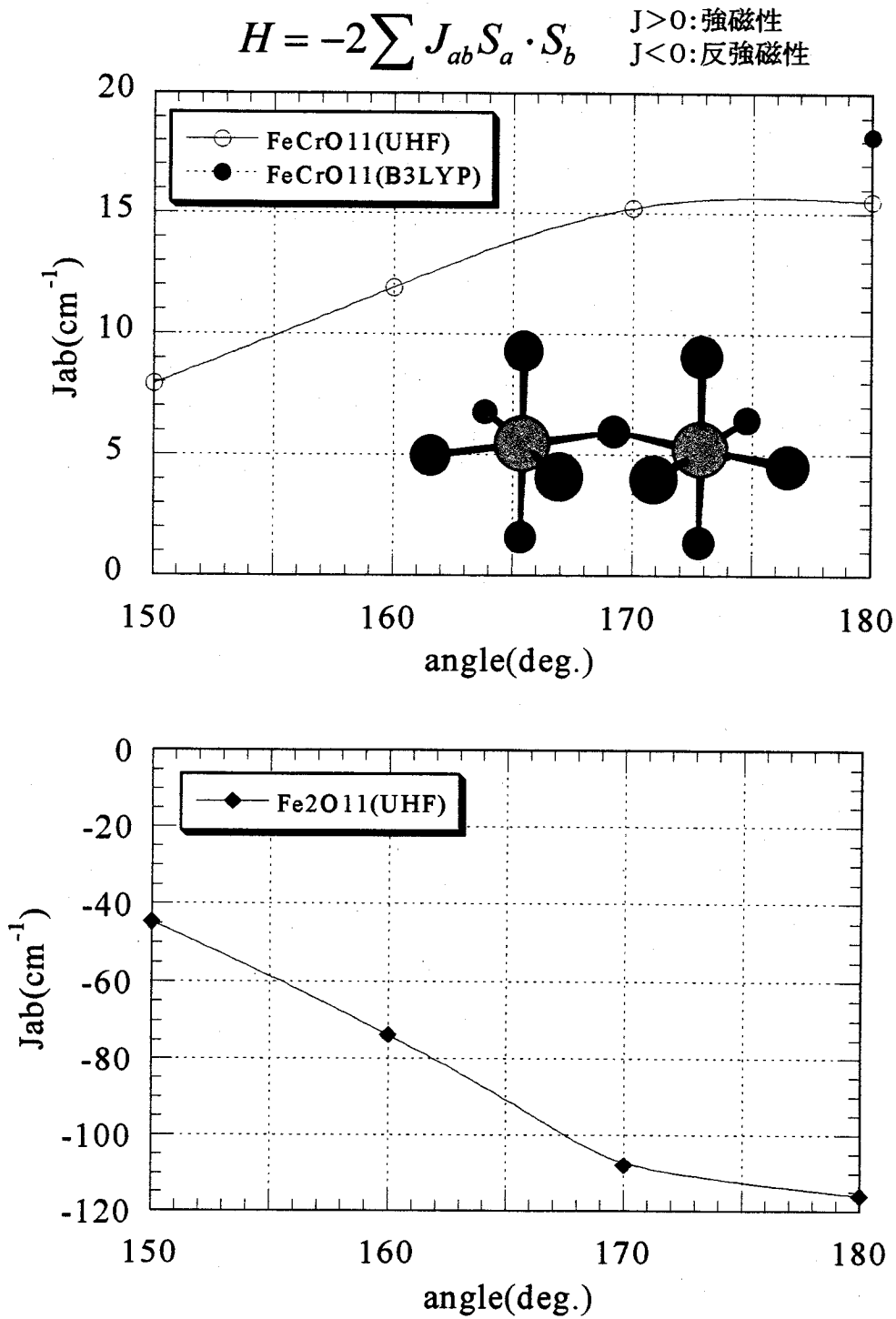


図3 第一原理分子軌道計算によるFeCrO₁₁、Fe₂O₁₁クラスターにおける金属-金属間の磁気相互作用の計算結果 (UHF、BLYP法)

なることが分かった。これは金森先生の理論と良く一致しており、このレベルの計算であっても定性的な予測は可能であると言える。

4. 結果と考察

LaAlO₃基板(100)上に成膜したLaCrO₃-LaFeO₃人工格子(1/1 unit、2/2 unit、5/5 unit)の磁化の温度変化を図4に示す。これらはいずれも反強磁性的な挙動を示し、ネール点(T_N)と思われるピークがそれぞれ250K、400K、400K以上に現れた。T_Nは積層周期の短縮と共に低下した。積層周期1/1の人工格子はT_Nが最も低温に現れたが、これは磁気構造変化(C型反強磁性)によると思われる。この時、c軸方向にFe³⁺-O-Cr³⁺秩序構造が形成されるため相互作用の1/3が強磁性となる。2層周期(2/2)の時には相互作用の1/6が強磁性的、また5/5の時には1/15が強磁性的になる。従って、T_Nは積層周期の短縮化すなわち強磁性相互作用の増大とともに減少する。

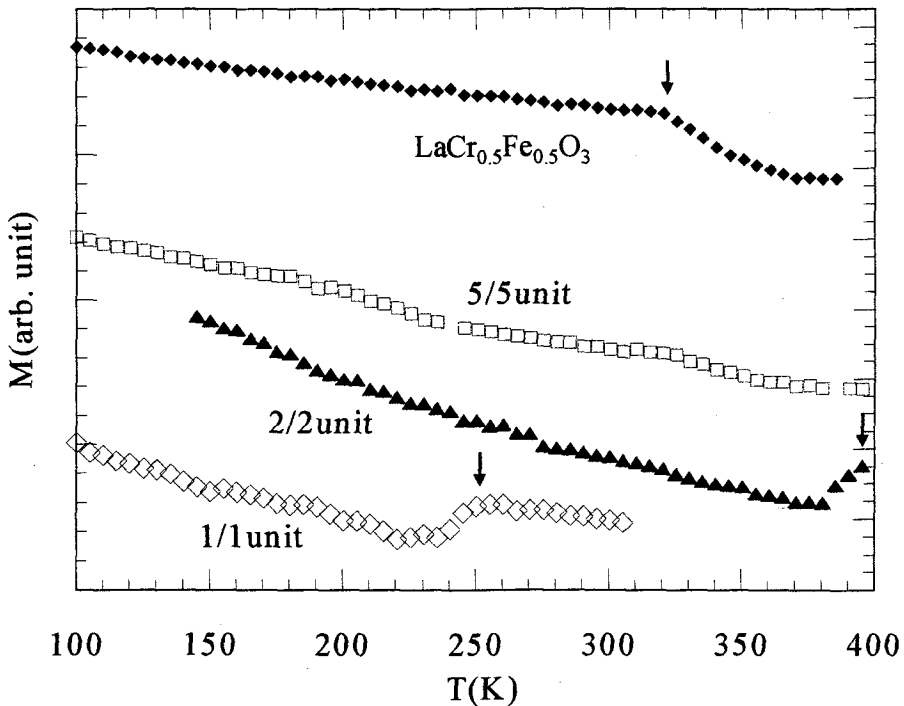


図4 (100)面上人工格子の磁化の温度変化(積層周期1/1、2/2、5/5)

ここから、全磁氣的相互作用(J_{total})と積層周期の関係は次の様な式で表わされる。

$$J_{total} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{3S} \right) (J_{Fe-Fe} + J_{Cr-Cr}) + \frac{1}{3S} \cdot J_{Fe-Cr}$$

ここで、 $J_{\text{Fe-Fe}}$ 、 $J_{\text{Cr-Cr}}$ 、 $J_{\text{Fe-Cr}}$ はFe-Fe、Cr-Cr、Fe-Cr、間の相互作用であり、 S は人工格子の積層周期を表わしている。1/1、2/2、5/5、の人工格子の T_N をこの式と分子場近似を用いて導出すると以下ようになる。

1/1 : 478K

2/2 : 492K

5/5 : 506K

第一近接相互作用のみを考慮した分子場近似であるため定量的な議論は難しいが、傾向は実験値と良く一致している。これらの結果から、 Fe^{3+} - Cr^{3+} 秩序化が T_N の変化を引き起こしたと解釈できる。

いずれにしても、全く同じ量のFeとCrを含んでいながら積層周期を分子層スケールで変化させることにより、磁性転移温度（ネール温度）を250Kから400K以上までコントロールできることが分かった。

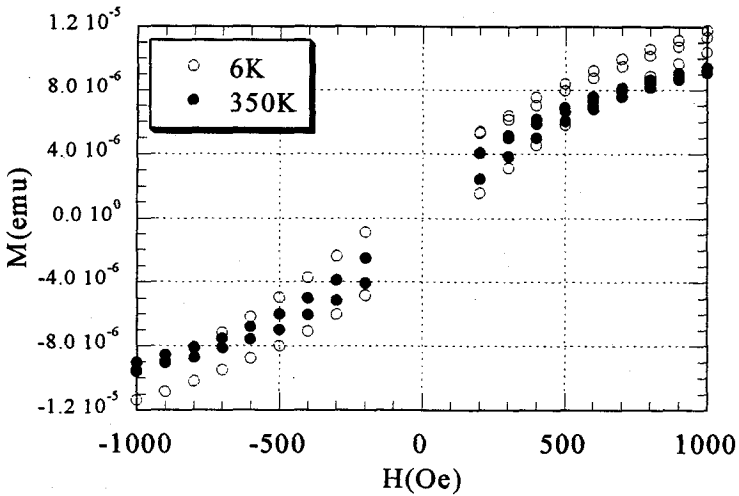
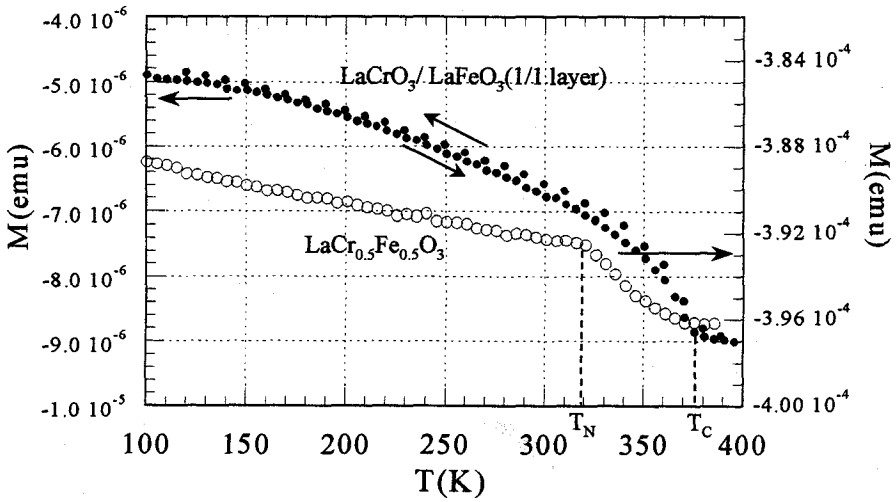


図5 (a)(111)面上人工格子及び $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ 固溶体薄膜の磁化の温度変化及び(b)(111)面上人工格子のヒステリシス曲線(6K及び350K)

次に、基板(111)上に成膜した LaCrO_3 - LaFeO_3 人工格子の磁化の温度変化(M-T曲線)及び磁化の磁場変化(ヒステリシス測定)の結果を図5に示す。磁場は基板の表面に平行に1000Oe加えた。磁化は375Kで急激に立ち上がり、温度の低下とともに上昇する強磁性体に特有の挙動を示した。この結果が始めに述べた人工格子法により初めて実現した強磁性である。同じ図中に示した $\text{LaCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 固溶体薄膜の挙動と比較すればその違いは明らかである。 $\text{LaCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 固溶体薄膜の磁化の温度変化は人工格子と異なり、反強磁性的な挙動を見せ、 T_N は320Kに表われた。磁化曲線での低温側での緩やかな増大は基板の反磁性成分の寄与であると思われる。

また、6-350Kで明白なヒステリシスが見られた。6Kでのヒステリシスより導出した飽和磁気モーメントは約 $3\mu_B/\text{unit}$ となった。理論的に、 $\text{Fe}^{3+}(d^5)-\text{O}-\text{Cr}^{3+}(d^3)$ の場合飽和磁気モーメントは $4\mu_B/\text{unit}$ と見積もられ、これと厳密に比較すると実験値は小さい。これは結晶の不完全性もしくは人工格子の積層周期の不完全性が原因ではないかと推測される。 LaCrO_3 - LaFeO_3 人工格子の磁性に関してはフェリ磁性の可能性も存在するが、約 $3\mu_B/\text{unit}$ 飽和磁気モーメントはフェリ磁性によるものと考えるとき大きすぎるため $\text{Cr}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 間は磁気相互作用は強磁性的であると結論できる。つまり、(111)上に形成した $\text{Fe}-\text{O}-\text{Cr}$ 人工格子で確かに強磁性が確認できた訳である。

これらの結果から人工格子法により明らかにバルクと異なる物質が作成されており、磁気特性コントロールも人工格子の積層周期、積層方向、組み合わせるイオンの選択等により自在に制御可能であることがお分かり頂けたと思う。

結論

本研究で我々は、 LaCrO_3 - LaFeO_3 を題材として人工格子化し、その積層方向、積層周期を変化させることでスピン配列がコントロール可能であることを示した。基板(100)面上人工格子では全てが反強磁性を示し、転移温度(ネール温度: T_N)が積層周期により制御可能であることが明らかとなった。一方、基板(111)面上-1層周期(1/1)の人工格子において、原子単位で交互配列を実現し、超交換相互作用に起因する強磁性を初めて実験的に実証した。酸化物人工格子法はこの様に任意の物質を組み合わせ自然界には存在しない新たな物質を創製可能な手法であり、磁性のみならず様々な機能材料の分野で今後新しい材料科学の扉を拓くと思われる。

用語説明

超交換相互作用機構

磁性原子間で非金属原子を媒介として働く磁気的な相互作用は一般に超交換相互作用と呼ばれている。これはKramersにより提案され、Andersonが理論化し、その後、Goodenough、金森等により実際の磁性体に適用できるまで洗練された。彼らの理論から、超交換相互作用が強磁性的であるか反強磁性的であるかの見積もりが可能である。d軌道にmore than half-filledとless than half-filled(例: d^3-d^8 、 d^3-d^5)の電子状態を持つ2種のイオンを組み合わせた場合はスピンは強磁性的に配列し、同じ電子状態を有する2種を組み合わせ(d^5-d^5 、 d^3-d^3)の場合は反強磁性的となる。(詳細は文献[7-8]参照)

磁気構造 (スピン構造)

秩序磁性 (強磁性又は反強磁性) には面間 (c 軸方向)、面内 (ab 面内) のスピン配列の組み合わせから 4 つの磁気構造が存在する。反強磁性体では面間、面内のスピン配列の組み合わせから 3 種類 (G, C, A 型反強磁性) 存在し、F 型 (強磁性) と併せて 4 種類となる。(図 1)

G 型 (反強磁性) : 面間スピン : 反平行、面内スピン : 反平行

C 型 (反強磁性) : 面間スピン : 平行、面内スピン : 反平行

A 型 (反強磁性) : 面間スピン : 反平行、面内スピン : 平行

F 型 (強磁性) : 面間スピン : 平行、面内スピン : 平行

参考文献

- [1] T. Kawai, M. Kanai and H. Tabata, Mater. Sci. Eng. **B41**, 123 (1996).
- [2] M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai, Appl. Phys. Lett. **58** 771 (1991).
- [3] H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **65**, 1970 (1994).
- [4] R. Aleorard, R. Pauthenet, J. P. Rebouillat and C. Veyret, J. Appl. Phys. **39**, 379 (1968).
- [5] W. C. Koehler, E. O. Wollan and M. K. Wilkinson, Phys. Rev. **118**, 58 (1960).
- [6] D. Treves, J. Appl. Phys. **36**, 1033 (1965).
- [7] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [8] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [9] A. Belayachi, M. Nagues, J. -L. Dormann, and M. Taibi, Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem. **t. 33**, 1039 (1996).
- [10] K. P. Belov, M. A. Belyanchikova, A. M. Kadomtseva, T. M. Ledneva, M. M. Lykina, T. L. Ovchinnikova and L. P. Shlyakhina, Sov. Phys. -Solid State **14**, 813 (1972).
- [11] K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, Science **280** 1064 (1998).
- [12] K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, 投稿中.
- [13] H. Tatewaki and S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **72**, 4339 (1980).
- [14] K. Yamaguchi, T. Tsunekawa, Y. Toyoda, and T. Fueno, Chem. Phys. Lett. **143**, 371 (1988).