

ペロブスカイト鉄酸化物エピタキシャル薄膜の秩序構造と磁性*

大友 明

東京工業大学大学院理工学研究科

*aohtomo@apc.titech.ac.jp

ダブルペロブスカイト構造を有する強磁性体（またはフェリ磁性体）は、その高い T_C とハーフメタルの性質から、スピントロニクスデバイスへの応用が期待されている。そのような化合物では（例えば $\text{Sr}_2\text{Fe}^{3+}\text{Mo}^{5+}\text{O}_6$ や $\text{Sr}_2\text{Cr}^{3+}\text{Re}^{5+}\text{O}_6$ など）、一般的に遷移金属のイオン半径や形式電荷が大きく異なるため、B サイトイオンの酸素八面体が自発的に岩塩構造の格子位置に再配列する。つまり、高い結晶秩序と高温強磁性の発現には、 $3d$ 遷移金属と $4d$ または $5d$ 遷移金属の組み合わせが有効である。一方、 $3d$ 遷移金属のみの組み合わせからなるダブルペロブスカイト型化合物も、僅かながら知られている。 $\text{La}_2\text{CrFeO}_6$ (LCFO) は、 $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ ($3d^3/3d^5$) のイオン半径がほぼ等しいため、この例に入らず無秩序のペロブスカイト型構造の典型である。仮にこの化合物で B サイトイオンの秩序配列が起こった場合、金森-Goodenough 則によれば、遷移金属の e_g 軌道と酸素の ps 軌道の $pd\sigma$ 混成を介した超交換相互作用は強磁性的であると予測されている。しかし、 t_{2g} 軌道の $pd\pi$ 混成を介した相互作用は反強磁性的であり、磁気的な基底状態が強磁性かフェリ磁性かという問題には決着がついていない。パルスレーザー堆積法 (PLD) 法による(111)配向人工超格子の作製が試みられたが、試料の品質や磁化測定に問題があり LCFO の秩序相は強磁性であるという主張は受け入れられていない。こうした状況から、LCFO の秩序相を作製しその磁性を明らかにするという実験的課題は永らく進展が無かった。

我々は、LCFO の無秩序相をターゲットに用い、PLD 法により(111) SrTiO_3 基板上に LCFO 薄膜のエピタキシャル成長を行った。これまで試みられていなかった高温成長を行ったところ、驚くべきことに秩序相を有するダブルペロブスカイト構造 LCFO 薄膜を作製することに成功した。X 線回折パターンは明瞭な超格子反射を示し、秩序度は最大 90%にまで達することがわかった。磁化は 45 K 以下で上昇し磁場依存性は明瞭なヒステリシスを示した。5 K における式量当たりの飽和磁化は、秩序度や酸化状態に依存し、最大でおよそ $2\mu_B$ であった。このことから、 Cr^{3+} と Fe^{3+} の局在スピンは反平行に整列していると考えられる ($3d^3_↓3d^5_↑$; $S = -1/2 + 5/2 = 1$)。したがって、LCFO の磁気的基底状態はフェリ磁性であると結論される。LCFO で自発的な秩序相形成を見出したことは、他の $3d$ 遷移金属の組み合わせでも秩序相を得るための合成ルートを開拓できる可能性を示唆している。

*本研究は、東北大金研における川崎雅司氏(現東大)とスバンカー・チャクラバティ氏(現理研)との共同研究である。