

膨張させるとスピン配列がねじれる磁石の発見

¹大阪大学、²国際超強磁場科学研究施設、³東京大学
酒井 英明¹、徳永 将史²、石渡 晋太郎^{3,1}

研究の背景

物質中のスピンがらせん状に配列したらせん磁性体は、スピンのねじれ方を情報として活用する新たなスピントロニクス材料となることが期待されている物質群である。ただし、このようならせん磁性を安定化させるためには、特殊な結晶構造や磁性元素の配置が必要となるため、その種類は限られてしまう。例えば、らせん磁性によりマルチフェロイック物質となるペロブスカイト型マンガン酸化物 RMnO_3 (R: 希土類元素) では、結晶構造が直方晶へ大きく歪むことにより、最近接以外の Mn スピンとの交換相互作用が重要となるため、基底状態が単純な反強磁性かららせん磁性へと変化する[1,2]。同様のメカニズムに従い物質開発を行う場合、このような複雑な結晶構造に起因する磁気的フラストレーションの制御や設計は容易ではない。これに対し、 AFeO_3 (A: アルカリ土類元素) で表されるペロブスカイト型鉄酸化物では、単純立方格子にもかかわらず、多彩ならせん磁性が発現する稀な物質系である。特に、対称性の高い結晶構造におけるらせん磁性は、磁気スキルミオンの理想的な舞台となり得るため、近年は革新的なスピントロニクス応用の観点からも有望視されている。

では、何故 AFeO_3 ではらせん磁性が発現するのか？その起源として、 Fe^{4+} という異常高原子価に由来する鉄 3d 軌道と酸素 2p 軌道の強い混成効果が提唱されている。このような状態は負の電荷移動エネルギー状態と呼ばれ、酸素ホールあるいはリガンドホール描像で記述されるため、多くの遷移金属酸化物で見られる反強磁性モット絶縁体相とは異なる新奇な遍歴磁性相が安定化されることが理論的に予想されている[3,4]。このため本系の磁性は p-d 混成の強さに非常に敏感であり、単純立方格子を保持したまま A サイトのイオン半径を変化させるだけで、らせん磁性を大幅に制御できる。実際、 SrFeO_3 では、らせん磁性の伝播ベクトルが $\langle 111 \rangle$ 方向であるが、 BaFeO_3 では伝播ベクトルが $\langle 001 \rangle$ 方向へ移り変わったらせん磁性が安定となる。

同じく後期遷移金属で Co^{4+} の異常高原子価状態を有するペロブスカイト型コバルト酸化物 ACoO_3 も興味深い磁性を示すことが知られている。 SrCoO_3 は、 SrFeO_3 と同

じ単純立方格子を有するが、室温強磁性体 ($T_c=305$ K) であり[5-8]、 SrFeO_3 と大きく異なる磁性を示す。またごく最近では、A サイトを Sr よりもイオン半径の小さい Ca で置換した CaCoO_3 が直方晶に歪んだ反強磁性体となることが報告され[9,10]、本系でも A サイトに敏感な磁性や格子構造が明らかとなりつつある。そこで本研究では、これまで未開拓であった A サイトのイオン半径を Sr よりも大きい Ba で置換した $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ を開拓し、らせん磁性を含む新奇磁気状態を探索することを目的とした[11]。

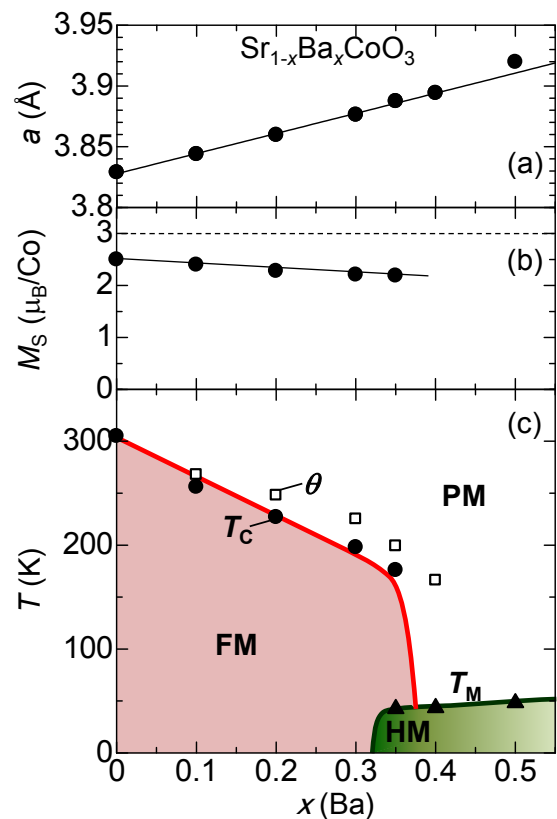


Fig. 1: 立方晶ペロブスカイト型 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 単結晶の (a) 格子定数(室温), (b) 飽和磁化(2-4 K)の Ba 置換量(x)依存性。 (b) における点線は Co^{4+} 中間スピン状態の理論値。 (c) 本系の磁気相図。 T_c と T_m はそれぞれ強磁性 (FM) 転移温度とらせん磁性 (HM) 転移温度を表す。常磁性 (PM) 相における帯磁率の温度依存性から見積もったワイス温度 θ も一緒にプロットしている。

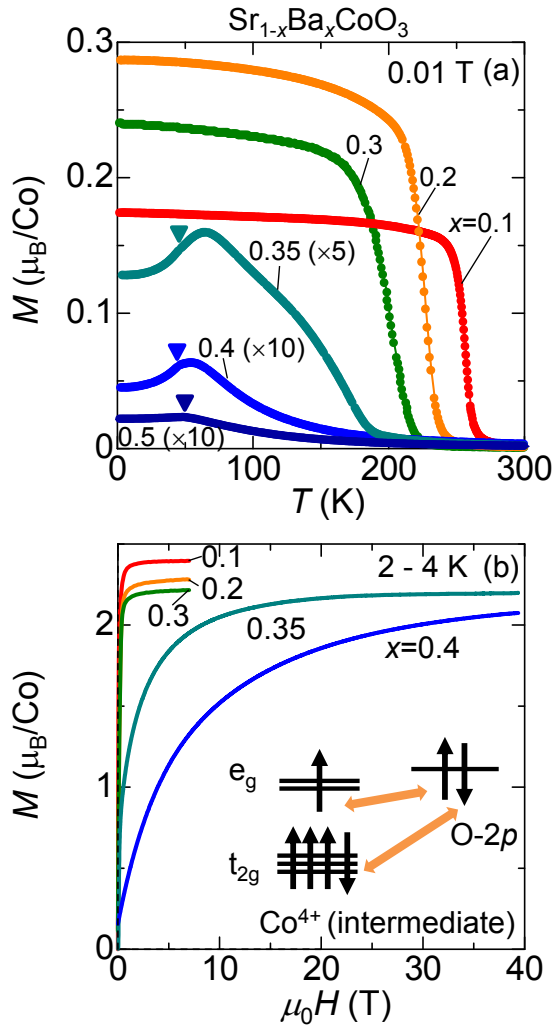


Fig. 2: (a) 立方晶ペロブスカイト型 $Sr_{1-x}Ba_xCoO_3$ 単結晶の磁化の温度依存性 (0.01 T)。逆三角形印は、らせん磁性秩序のオンセット温度に対応。(b) 同物質の磁化の磁場依存性 (2-4 K)。 $x=0.35$ と $x=0.4$ では、パルス磁場により約 40 T まで測定を行った。挿入図は、中間スピン状態の Co^{4+} の電子配置。Co 軌道と酸素軌道の強い混成によりリガンドホール状態が予想される。

実験結果

本研究で用いた $Sr_{1-x}Ba_xCoO_3$ 試料は、フローティングゾーン法と高圧合成法を利用した 2 ステップ法により合成した単結晶試料である。この 2 ステップ法では、まず大気中で安定な Co^{3+} を内包する酸素欠損ペロブスカイト $Sr_{1-x}Ba_xCoO_{2.5}$ の大型単結晶をフローティングゾーン法によって育成した。次に、得られた単結晶を 8 万気圧の超高圧下での低温酸素アニール処理を行うことで、酸素欠損のない $Sr_{1-x}Ba_xCoO_3$ ($0 < x < 0.5$) の大型単結晶を得ることに成功した。

Figure 1(a) に、高圧酸素アニール後の $Sr_{1-x}Ba_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 単結晶の格子定数の x (Ba 置換量) 依存性を示す。各組成の格子定数は、単結晶試料を砕いて測定した粉末 X

線回折から見積もった。 $x=0$ から 0.4 までは、 x に依らず室温において立方晶構造が保たれており、 x が増加するにつれて格子定数はほぼ線形に増加する。尚、 $x \geq 0.5$ の単結晶では室温でも酸素が徐々に抜けるため、 $x=0.5$ の格子定数は、 $x \leq 0.4$ での直線関係から予想される値よりもわずかに大きな値になったと推察される。

Ba 置換による単調な格子定数の増加に対し、 $SrCoO_3$ の強磁性状態は大きく変化する。Figure 2(a) は、 $Sr_{1-x}Ba_xCoO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 単結晶の磁化 (外部磁場: 0.01 T) の温度依存性を示す。 $x=0$ では室温近傍であった強磁性転移温度 T_C が、Ba 置換量の増加に伴って系統的に低下し、 $x=0.35$ では $T_C=176$ K となる。さらに低温の $T_M \sim 43$ K 以下において、磁化の明瞭な減少が観測された。Ba 置換量をさらに増加させた $x=0.4$ では、強磁性転移は完全に消失し、 T_M 以下での磁化の減少がより顕著となる。後述するように、 T_M がらせん磁性秩序が発達し始める温度に対応している。一方、 $x=0.5$ では、 T_M における磁化の減少が抑制され、カस्प的な異常に変化する。これに加え、 T_M 以下で生じるゼロ磁場冷却後と磁場中冷却後の磁化曲線の違い (履歴依存性) がより顕著となるため、スピングラス状態に変化したものと推察される。以上の磁化の温度変化をまとめた磁気相図を Fig. 1(c) に示す。Ba 置換による格子定数の増加により、 $SrCoO_3$ の室温強磁性が著しく抑制され、 $x=0.35-0.4$ を臨界組成として、強磁性とらせん磁性の相競合状態が形成されている [11]。

Ba 置換による Co^{4+} イオンのスピン状態の変化を明らかにするために、最低温 (2-4 K) において磁化の磁場依存性を測定し、飽和磁化の x 依存性を調べた [Fig. 1(b)]。強磁性を基底状態とする $x=0.1-0.3$ の試料では、約 2 T の磁場で磁化は飽和し、その飽和磁化は x に対しほぼ一定の 2.2-2.5 μ_B/Co であった。一方、 $x=0.35$ や 0.4 では磁化の飽和に必要な磁場が急激に増加し、らせん磁性秩序の発達を示唆している。 $x=0.35$ では約 40 T の強磁場で磁化を飽和させることができ、それより見積もられる飽和磁化は、 $x=0.1-0.3$ とほぼ同程度の 2.2 μ_B/Co である (尚、 $x=0.4$ では 40 T でも磁化は飽和しなかった)。このように、格子サイズの増大に対し、強磁性転移温度は著しく低下するものの、 Co^{4+} イオンのスピン状態は、 $SrCoO_3$ と同様にほぼ中間スピン状態 [$S=3/2$; Fig. 2(b) 挿入図参照] を保持していることがわかった。従って本系では、Co-O-Co に働く交換相互作用の強磁性的成分と反強磁性的成分が拮抗しており、そのバランスが格子サイズ (すなわちバンド幅) に対して非常に敏感に変化していると推察される。

最後に、 $x=0.4$ における磁気秩序の微視的状態を明らかにするため、本物質の単結晶中性子回折実験の結果を紹介する。詳細は論文[11]に譲るが、 T_M 以下で変調波数 $\langle\delta\ \delta\rangle$ ($\delta=0.079$)を有する磁気散漫散乱が観測され、約 28\AA の長周期らせん磁性秩序が発達していることが示唆された。実際、この磁気状態は第一原理計算でほぼ定量的に再現することができ、立方晶ペロブスカイトのようにシンプルな結晶構造をもつ酸化物であっても、遷移金属と酸素の間に生じる強い化学結合を制御することでらせん磁性が生じることが実証された。

今後の展開

本研究で見出された $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ における格子非整合のらせん磁性秩序は、格子サイズの増大により、Co-O-Co 間にはたらく強磁性的な二重交換相互作用に対し、反強磁性的な超交換相互作用による利得が大きくなったため生じたと予想されるが、微視的メカニズムの詳細は明らかではない。今後、単純立方格子上の多軌道系における交換相互作用とその基底状態の問題として理論研究の進展が期待される。また、中性子回折実験の半値全幅から予想される磁気相関長は約 12\AA であり、らせん磁性秩序が最低温でも短距離である点に関しても、十分な理解には至っていない。Ba 置換や酸素欠損によるランダムネスが一因とも考えられるが、強磁性の強い揺らぎ(短距離相関)と競合している可能性も高い。この意味で、ランダムネスの影響なく格子サイズを制御できる外部圧力効果は、今後の重要な研究テーマの一つである。

デバイス応用の観点からは、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ は薄膜基板上での単結晶成長に適したシンプルな立方晶構造をもつため、酸化物スピントロニクスへの展開が期待される。また、本研究で観測された結晶格子の増大による強磁性-らせん磁性転移は、負の化学圧力による磁性スイッチングと見なすことができ、新たな圧力センサーや磁気アクチュエーターへの応用も期待できる。

謝辞

本研究は、東京大学の横山翔氏、桑原且幸氏、有田亮太郎氏、十倉好紀氏、東京大学物性研究所の三宅厚志氏、ポール・シェラー研究所の J. S. White 氏、E. Canévet 氏、スイス連邦工科大の H. M. Rønnow 氏、東北大学の是常隆氏、の協力のもと行われた。

参考文献

- [1] T. Kimura et al., Nature 426, 55 (2003).
- [2] M. Kenzelmann et al., Phys. Rev. Lett. 95, 087206 (2005).
- [3] M. Azhar and M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. 118, 027203(2017).
- [4] M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. 94, 137205 (2005).
- [5] P. Bezdzicka et al., Z. anorg. allg. Chem. 619, 7 (1993).
- [6] M. Abbate et al., Phys. Rev. B 65, 165120 (2002).
- [7] S. Balamurugan et al., Phys. Rev. B 74, 172406 (2006).
- [8] Y. Long et al., J. Phys.: Condens. Matter 23, 24601 (2011).
- [9] H. Xia et al., Phys. Rev. Materials 1, 024406 (2017).
- [10] T. Osaka et al., Phys. Rev. B 95, 224440 (2017).
- [11] H. Sakai et al., Phys. Rev. Mater. 2, 104412 (2018).

