コバルト酸化物に「悪魔の階段」を発見

極限コヒーレント光科学研究センター 和達 大樹

人工的なナノ構造において異なった物質を組み合わせることで、物質に新しい機能を持たせることがしばしば可能となる。このもっとも顕著な一例が巨大磁気抵抗(GMR)であり、非磁性金属と強磁性金属からなる多層膜において最初に実現した。今や現代の情報科学において不可欠な性質となっている。これらの GMR の系では、隣同士の強磁性層において 磁化が反平行の場合は高い抵抗、平行の場合は低い抵抗となり、そのためスピンバルブとも呼ばれる。磁気抵抗は遍歴電 子と局在スピンの相互作用によって、バルクの物質においても実現する。ここでは、原子レベルで GMR 多層膜と同様の 状態となっていると考えられる新物質 SrCogOn を取り上げる。

図1(a)が SrCo₆O₁₁の結晶構造である[1]。Co(1)、Co(2)、Co(3)の3種類のサイトがあり、これまでの研究によりCo(3) サイトのイジング的なスピンが磁性を、Co(1)とCo(2)サイトが電気伝導を担うことが分かっている。金属的な層が磁性 を持つCo(3)によってつながっているため、原子レベルでのGMR多層膜構造が実現していると考えられる。SrCo₆O₁₁の 磁気的な性質で最も顕著なものは、図1(b)のように磁場の関数として磁化がプラトー構造を持つことである。プラトーは 1/3と3/3で生じ、1/3は↑↑↓構造、3/3は↑↑↑構造から成っている。人工的なGMR多層膜と同様に、これらの磁性 相の間の転移がこの物質の磁気抵抗の起源であると考えられる。すなわち、3/3 相は 3/1 相に比べてスピン散乱が小さく、 そのために電気抵抗が小さくなると考えられる。そこで本研究では、SrCo₆O₁₁の更に詳細な磁気構造を決定するために、 共鳴軟X線散乱(RSXS)測定を行った[2]。



図1: (a) SrCo₆O₁₁の結晶構造。(b) Sr_{1-x}Ba_xCo₆O₁₁の磁化。

図 2 に、Co 2*p*₃₂端(780 eV)において測定した、ゼロ磁場下での様々な温度での磁気散乱ピークを示す。L=n/6 (n=4, 5, 6, 7, 8, 9)の位置にピークが観測されている。L=1.37 にある小さくて温度変化しないピークは、試料の不純物由来と考えられる。L=1 の格子に整合(CM)ピークと L=0.8 と 1.2 周辺の 2 つの非整合(ICM)ピークは 20 K (T_{c1})で現れる。これらの ICM ピークは温度低下に伴って L=5/6 と 7/6 に動き、これらの値に 12 K (T_{c2})でロックされる。T_{c2}では L=7/6 には L=6/5 と 8/7 の肩構造が現れ、同時に L=2/3, 4/3, 3/2 にピークが現れる。すべての磁気ピークの強度は入射 X 線の偏光が σ か π かに依らず、これは c 軸方向のスピンによる磁気散乱であることを表している。この結果は、多くの磁気構造がゼロ磁場 の状態で共存していることを直接示している。L=n/6 (n=4, 5, 6, 7, 8, 9)の位置にピークが観測されたが、これらは単純に 1 つの磁気秩序 L=1/6 が存在すると考えては説明がつかない。例えば、n=5, 7 のピークは ICM から CM へのシフトが見られたが、その他の n=4, 6, 8, 9 ではこのようなシフトは見られない。このため、それぞれの磁気ピークは各々異なった 磁気構造に対応していると考えられる。



図2:ゼロ磁場下で様々な温度で測定したSrCo₆O₁₁の磁気ピーク。

さらに磁場中での測定を行うことで、図3に示すように温度と磁場の関数として完全な相図を得ることが出来た。ここ で<n>は磁気周期を示す。SrCo₆O₁₁は単位胞内に c 軸方向に 2 つの Co(3)面を持つため、(002)が最初の許される結晶構造 ピークであり、(001)は単純な↑↓↑↓の反強磁性を示す。従って、<2>は L=1 ピーク、<3>は L=4/3 ピーク、<4>は L=3/2 ピーク、<5>は L=4/5 ピーク、<12>は L=5/6 ピークに対応する。↑↑↑状態と↑↑↓状態(<3>)の間の境界は磁化 測定によって決定され、他の境界は本研究の RSXS によって決定された。この相図は、低温かつ低磁場領域で多くの磁 気周期が共存している様子を示している。ここで、これらの磁気構造の一つ一つのエネルギーは非常に近く、エネルギー 差が温度や磁場に敏感に依存している。同様のふるまいは CeSb でも観測され、CeSb においても磁気構造が温度と磁場 の関数として変化する。この現象は「悪魔の華」あるいは「悪魔の階段」[3,4]と呼ばれ、多くの磁気構造が外的パラ メーター(この場合、温度と磁場)のパラメーターとして調節できる。



図3: RSXS 測定で決定された SrCo₆O₁₁の磁場中相図。

この場合の磁気秩序においては、そのメカニズムは一軸性の近接と次近接の相互作用を考えたイジングモデル (ANNNI モデル)で説明できる。このモデルでは、最近接(J1)と次近接(J2)のイジングスピン同士の相互作用が競合してお り、温度と J2/J1の関数としての相図においてエネルギーの近い多くの磁気構造が現れる。SrCo₆O₁₁においては、その状 況と得られた結果は ANNNI モデルと非常によく一致していると考えられる。従って我々は、SrCo₆O₁₁ が実際に「悪魔 の階段」のシナリオ、すなわちほとんど同じエネルギーを持つ多くの磁気周期の共存状態、が実現していると結論した。 このような共存状態は磁場の印加によって崩され、エネルギー的に安定な相だけが選ばれる。しかし、実際に観測された 図 3 の相図を完全に説明するには、イジングモデルのような近い相互作用のみを考えるのではなく、Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)相互作用を取り入れたモデルが必要であると考えられる。SrCo₆O₁₁ は遍歴電子と局在スピンの 強い相互作用からなる系であり、RKKY 相互作用が重要な役割を果たすと考えられる。従って、SrCo₆O₁₁ は単純な ANNNI モデルの範疇を超えており、局在スピンと伝導電子を顕に入れたより複雑なモデルでより良く記述できると考え られる。

まとめると、我々は SrCoeO11 の単結晶において、RSXS によって詳細な磁気構造の決定に成功し、悪魔の階段のふる まいを観測した。これは、非常に磁気的なフラストレーションが大きいことの結果であると考えられる。基底状態は、エ ネルギーが非常に近い様々な磁気周期の共存状態であり、非常に磁場に敏感である。層状の結晶構造とイジング型の異方 性のために、この物質は単一の物質内にスピンバルブ機能を持っている。これは、通常では複雑なヘテロ構造が必要では あることに対して大きな利点であり、将来の悪魔の階段構造を積極的に活かしたスピントロニクス材料の開発につながる 大きな指針となる研究結果である。

[1] S. Ishiwata et al., Phys. Rev. Lett. 98, 217201 (2007).

[2] T. Matsuda et al. and H. Wadati, Phys. Rev. Lett. 114, 236403 (2015).

[3] P. Bak, Rep. Prog. Phys. 45, 587 (1982).

[4] K. Ohwada et al., Phys. Rev. Lett. 87, 086402 (2001).