

組成・構造・かたちの制御

- 遷移金属および遷移金属酸化物の新しい物性・機能を求めて -

高野幹夫 (京都大学化学研究所 教授)

物質の性質(物性)は、組成・構造・かたちによって大きく変化します。私たちは、遷移金属とその酸化物を対象に、これらの3要素を制御して新しい物性・機能を創り出す研究を行っています。そのために、ダイヤモンドも作れる高圧発生装置(8万気圧・1000℃)、原子層の厚み(約1 Å = 1億分の1cm)を単位とする薄膜作りが可能なレーザー蒸着装置やMBE装置、一辺1000 Å程度の線(ワイヤ)や点(ドット)を作り出すことの出来る微細加工装置、水晶を作るのによく用いられる水熱合成装置(500気圧・500℃の高圧熱水)、ルビーやサファイヤ作りにも使われる赤外線集中炉など、さまざまな合成装置を駆使するサンプル作りを行います。サンプルをバルク(かたまり)状のものと薄膜状のものと大きく2つに分けて、研究内容を紹介します。

バルク

遷移金属原子は、不対電子数に応じた磁気モーメント(スピン)をもっています。隣接する原子の間には、それぞれのスピンを同じ向き(強磁性的)、あるいは逆向き(反強磁性的)に揃えようとする相互作用が働きます。反強磁性的な相互作用をする原子が鎖状(一次元)や三角形状(二次元三角格子)に配列される物質では、いろいろと奇妙な現象が起こります。私たちは0次元から3次元までいろいろな次元性をもつ試料を合成して、新しい現象をみつけてきました。

0次元：スピン1/2三角クラスター化合物 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$

この物質中では、不対電子を一個(スピン1/2)ずつもつ銅イオンが3個、三角形をなすように近接しています。それらの間の反強磁性相互作用が強くて互いにスピンを打ち消し合うために、一つの三角クラスター当たり不対電子一個分のスピンだけ生き残ります。いわばゼロ次元系が実現しています。

擬1次元：スピン梯子化合物 SrCu_2O_3 と $(\text{Ca},\text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

梯子格子は一次元鎖を数本梯子状に束ねたもので、未だ謎の多い高温超伝導の舞台である CuO_2 二次元正方格子と、既によく理解されている一次元鎖の間を橋渡しする格子です。

2次元：高温超伝導体 $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

高温超伝導のメカニズムを探るべく、光電子分光やSTMなどの手法を用いた研究が盛んに行われています。 $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ は劈開性に富んで清浄な CuO_2 面を得やすいので、こうした測定に適しています。我々は4万気圧の圧力下での単結晶育成に成功し、スタンフォード大学で角度分解光電子分光の測定を行いました。今後、もっと多様な測定を行い、今まで得られなかった高温超伝導のメカニズムに迫るデータを発表していきます。

3次元：重い電子系 LiV_2O_4

見かけ上異常に大きい質量をもつ電子が存在する物質を、重い電子系とよびます。 LiV_2O_4 は、3d 遷移金属化合物では初めての重い電子系物質です。その構造はスピネル型とよばれるもので、磁性と伝導をになうバナジウムイオンが正四面体の頂点位置に置かれています。いわば三角格子の3次元版です。

薄膜

(I) 酸化物の薄膜

原子層一枚から数ミクロン程度の厚さの平面的なかたちをもつ物質を、薄膜とよびます。近年の半導体技術は、半導体(シリコンなど)の薄膜化と、その微細加工の上に成り立っています。薄膜は物質を一旦、原子、分子、クラスターといった微細な単位までバラバラに解体し、それを基板上に積み上げていくことにより形成されます。私たちは薄膜技術を合成手段でもありかたちの制御法でもあるととらえて、固体化学的な見地から研究を推進しています。以下に最近のトピックを紹介いたします。

1. 異常原子価 Fe^{4+} を含むペロブスカイト型酸化物単結晶薄膜の合成

鉄イオンの価数は普通 $2+$ 、あるいは $3+$ ですが、 $4+$ という珍しい場合もあります。高原子価鉄イオンの $3d$ レベルは酸素イオンの $2p$ レベルより深くなるために、電子が酸素イオンから鉄イオンに移行する、すなわちホールを含む酸素イオンが生まれることとなります。したがって、高原子価鉄イオンを含む酸化物の電氣的・磁氣的性質には、酸素が強く、直接的に寄与します。

これまで、 Fe^{4+} を含む酸化物の合成には数百-数万気圧の酸素雰囲気での酸化処理が必要で、物性測定に必要な数mmサイズの単結晶の作製は困難でした。最近私たちは、レーザー蒸着した薄膜をオゾンを用いて酸化する方法により、単結晶薄膜試料を作製することに成功しました。そして、 SrFeO_3 についての Hall 効果の測定から、キャリアーが実際にホールであることが確認されました。また、室温以上のキュリー温度を持つ強磁性金属 $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_6$ の単結晶薄膜の作製にも成功しました。この物質は新しい磁性材料としての可能性をもっています。

2. 巨大磁気抵抗 Mn 系ペロブスカイト型酸化物薄膜の微細加工

$\text{La}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ は、磁場を印加すると電気抵抗が大きく低下する巨大磁気抵抗効果を示す物質として有名です。この物質を薄膜化し、さらに集束イオンビーム (FIB) によりサブミクロンサイズの細線、ドットにまで微細加工することで、磁区構造を制御したり、磁気抵抗効果を増大させられることが最近明らかになりました。

(II) 金属の薄膜

界面効果やサイズ効果を利用して磁性金属多層膜や磁性金属ナノ細線・ドットの磁気構造の制御を行ない、自然界に存在しない磁気構造を持つ磁性体の作製を試みています。

1. 交換スプリング多層膜

ソフトな磁性体とハードな磁性体を数10原子層レベルで積層した「交換スプリング多層膜」を作製し、外部から磁場を加えることで、ソフト磁性層内に磁気モーメントの方向が徐々にねじれる磁気構造を誘起できることを示しました。そして、このような場合でも、磁気モーメントの相対的角度配置に起因する「巨大磁気抵抗型」抵抗変化が存在することを見出しました。

2. 磁性ナノ細線・ナノドット

電子ビーム描画装置を用い、磁性ナノ細線や磁性ナノドットを作製し、それらの磁性や伝導性を調べています。パーマロイ (NiFe 合金) 細線中の磁区形成や磁壁の動きを巨大磁気抵抗効果を用いて観察し、また、磁気力顕微鏡を用いて、NiFe ドットに非常に特殊な磁区構造-同心円状に還流した磁気構造の中心に存在する「吹き出し磁化」-が実現していることを観測することに成功しました。さらに、磁氣的熱揺らぎによる磁気記録密度の限界の研究を視野に入れ、放射光メスbauer分光法を用いて NiFe ドットの磁氣的揺らぎの測定を試みています。