

第一原理計算による $[(\text{CaFeO}_3)_m/(\text{LaFeO}_3)_n]$ 超格子の結晶構造最適化及び電子・スピン状態の解析

First-Principles and Experimental Studies of the Crystal Structure, Electric/Magnetic Properties in the $[(\text{CaFeO}_3)_m/(\text{LaFeO}_3)_n]$ Superlattices

○及川貴大¹, 渡部雄太², 大島佳祐¹, 稲葉隆哲¹, 宋華平³, 永田知子⁴, 山本寛⁴, 岩田展幸⁴

*Takahiro Oikawa¹, Yuta Watabe², Keisuke Oshima¹, Takaaki Inaba¹, Huaping Song³, Tomoko Nagata⁴, Hiroshi Yamamoto⁴, Nobuyuki Iwata⁴

Abstract: The aim of this study is to fabricate the novel materials which show giant magnetoelectric effect at room temperature. In this study, we investigate the crystal structure and electric/magnetic properties of CaFeO_3 (CFO), LaFeO_3 (LFO) single films and $[(\text{CFO})_m/(\text{LFO})_n]$ superlattice from the points of view of both calculation and experiment. From the calculation results, the lowest energy was observed at 3.678 Å for CFO and at 3.913 Å for LFO. From the experimental results, lattice constant of CFO is 3.693 Å and LFO is 3.960 Å. Lattice constant differences between calculation and experiment are 0.41% and 1.18%, respectively.

1. 背景

本研究の最終目標は、室温で巨大電気磁気効果を発現する全く新しい物質の作製である。

LaAlO_3 (LAO)と SrTiO_3 (STO)は互いが絶縁体であるにも関わらず、LAO/STO 超格子界面においては2次元電気伝導性を示すことが知られている。^[1-2]我々は、LAO/STO 超格子と同様の極性・非極性界面を持つ CaFeO_3 (CFO)/ LaFeO_3 (LFO)超格子に外部電界を印加し、電荷の移動を誘起することが可能であると考えている。電荷の移動により、磁性イオン間の超交換相互作用が変化し、超格子内の磁気構造を転移させることが可能となる。

今回、我々は密度汎関数法に基づいた第一原理計算により、STO(001)基板上に成長した CFO 及び LFO 単相薄膜及び、 $[(\text{CFO})_m/(\text{LFO})_n]$ 超格子の結晶構造及び電氣的/磁氣的構造の解析を行い、界面における電気伝導性発現の可能性を探索した。本報では、第一原理計算による結晶モデルの最適化と、X 線回折解析による実験的な結晶構造の解析結果について比較する。

2. 実験条件

2.1 計算条件

本研究では、密度汎関数法に基づく計算コード Advance-PHASE(Advancesoft)を利用した。交換相関項としては Generalized Gradient Approximation(GGA)を採用し、平面波カットオフエネルギーが 500eV, k 点は $4 \times 4 \times 4$ とし、8 個のフォーミュラユニットセルに対して計算を行った。

また、薄膜の面内格子定数は STO(001)基板の面内格子定数と等しくなると仮定し 3.905Å とした。

2.2 成膜条件

薄膜の作製には Pulsed Laser Deposition(PLD)法を採用した。成膜条件を表 1 に示す。

表 1 成膜条件

成膜雰囲気	O_2
内圧[Pa]	20
エネルギー密度[J/cm ²]	2.7
レーザー周波数[Hz]	4
ヒーター温度[°C]	670

3. 実験結果

3.1 第一原理計算による構造解析

図 1 に CFO 単相薄膜の構造緩和計算結果を示す。横軸は面直格子定数を、縦軸は最低エネルギーを持つモデルを基準とした、各計算モデルの全エネルギーの差異を表している。格子定数が 3.678Å の時全エネルギーは最低値を取ることがわかった。

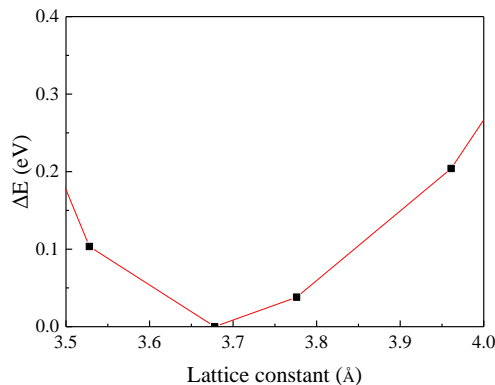


図 1 CFO 構造緩和計算

図 2 に LFO 単相薄膜の構造緩和計算結果を示す。格子定数が 3.913Å の時全エネルギーは最低値を取ることがわかった。

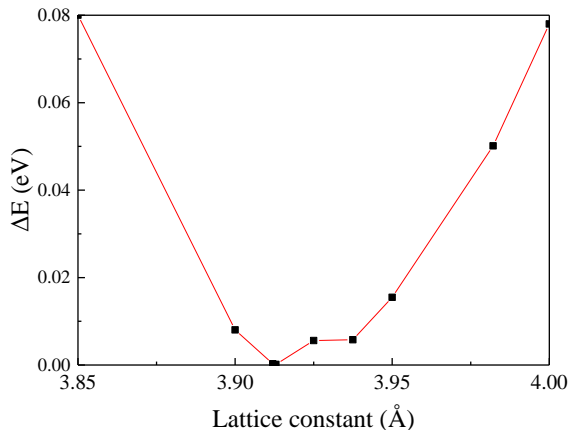


図 2 LFO 構造緩和計算

3. 3 X-Ray Diffraction(XRD)による薄膜の構造解析

図 3 に PLD 法で成膜した CFO//STO(001)の XRD 2θ - θ 解析結果を示す。強いピークを持つ STO 基板のピークとその高角側に CFO 薄膜のピークが確認できた。また、薄膜のピーク位置からブラッグ条件を利用して算出した格子定数は 3.693Å となった。

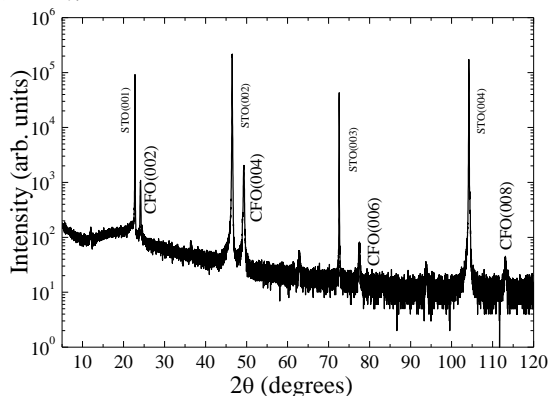


図 3 CFO//STO(001)XRD 2θ - θ パターン

図 4 に PLD 法で成膜した LFO//STO(001)の XRD 2θ - θ 解析結果を示す。強いピークを持つ STO 基板のピークとその低角側に LFO 薄膜のピークが確認できた。また、薄膜のピーク位置からブラッグ条件を利用して算出した格子定数は 3.960 Å となった。

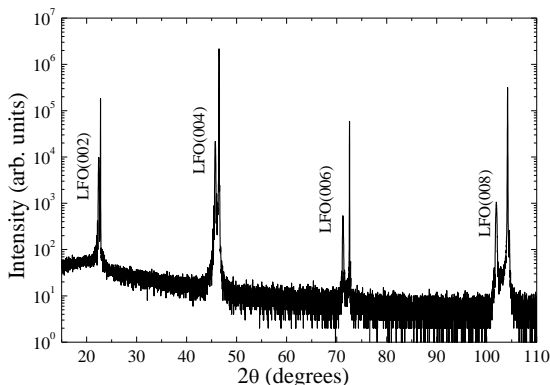


図 4 LFO//STO(001)XRD 2θ - θ パターン

4. 考察

第一原理計算によって算出した CFO 及び LFO の格子定数はそれぞれ 3.678 Å, 3.913 Å となった。一方、実際に STO 基板上に成膜した CFO 及び LFO 薄膜の格子定数はそれぞれ 3.693Å, 3.960 Å であった。計算値と実験値の誤差はそれぞれ 0.41%, 1.19% となった。

CFO 結晶においては Fe⁴⁺が不安定であるために電荷不均化が起こり、Fe³⁺を含んで成長することが知られている。その結果 CFO は酸素欠損を含む CFO_{3-γ}となる。CaFeO₃ 及び CaFeO_{2.5} のバルクの体積はそれぞれ 0.215[nm³], 0.225[nm³]であるが、今回成膜によって得た CFO 薄膜のユニットセルの体積は 0.225[nm³]であり、酸素欠損を含む CFO_{2.5}薄膜となっていることがわかった。一方、第一原理計算に用いた計算モデルは酸素欠損を含まない理想的な CFO₃ モデルであるために、計算値と実験値に誤差が生じたのだと考えている。

5. まとめ

第一原理計算により STO(001)基板上に CFO 及び LFO 単層薄膜が成長したときの結晶構造の最適化を行い、実験結果と比較した。

第一原理計算によって算出した CFO 及び LFO の格子定数はそれぞれ 3.678 Å, 3.913 Å となった。一方、実際に STO 基板上に成膜した CFO 及び LFO 薄膜の格子定数はそれぞれ 3.693Å, 3.960 Å であった。計算値と実験値の誤差はそれぞれ 0.41%, 1.18% となった。

当日は本構造緩和計算の結果を用いて作製した [(CFO)_m/(LFO)_n]超格子モデルに対する電氣的/磁氣的構造の解析結果について発表する。

6. 参考文献

- [1] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004)
- [2] N. Nakagawa, H. Y. Hwang nad D. A. Muller, Nature Mater. **5**, 204 (2006)