

## 四重ペロブスカイト $LnCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の作製と室温フェリ磁性

### Fabrication of room-temperature ferrimagnetic quadruple perovskite $LnCu_3Mn_4O_{12}$ thin films

東工大フロンティア材料研 ○清水 啓佑, 重松 圭, 東 正樹

MSL, Tokyo Tech. Keisuke Shimizu, Kei Shigematsu, and Masaki Azuma

E-mail: shimizu.k.ak@m.titech.ac.jp

**[研究背景]** A サイト秩序型四重ペロブスカイト  $ACu_3Mn_4O_{12}$  ( $A = Ca$ , 希土類元素, Bi 等)は、平面四角形サイトの  $Cu^{2+}$  と八面体サイトの  $Mn^{3-4+}$  が反強磁性的に秩序するフェリ磁性体として知られる。350 K 以上の高いネール温度( $T_N$ )を持つこと、大きな磁気抵抗効果を示すことからスピントロニクスへの応用が期待されている[1,2]。薄膜試料の合成は  $A=Ca$  にて既報であるが、その  $T_N$  は 300 K 未満とバルク試料を下回っており[3,4]、薄膜合成プロセスが確立しているとは言い難い。

我々は、ミスマッチの小さな  $YAlO_3$  (YAO) 基板上において、常圧で安定な四重ペロブスカイトである  $CaMn_7O_{12}$  の高品質な薄膜が作製可能であることを見出した。本研究では、2 GPa 以上の高压条件でのみ合成可能な  $LnCu_3Mn_4O_{12}$  ( $Ln =$  ランタノイド) を次なるターゲットとし、YAO(110)<sub>o</sub> 基板上に薄膜作製を試みた。その結果、 $Ln = Ce, Nd, Gd, Ho$  において薄膜試料の作製に成功したので、その磁気特性及び電気特性を報告する。

**[実験方法]** 試料はパルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いて作製した。導入ガスには高価数の  $Mn^{3.5-4+}$  イオン安定化のため、高酸化力を持つ約 10%  $O_3/O_2$  混合ガスを用いた。結晶構造評価は X 線回折(XRD) (リガク; SmartLab) を、磁気特性評価には SQUID 磁力計(MPMS; Quantum Design) を用いた。電気特性評価として四端子法による  $\rho$ - $T$  測定を行った。

**[実験結果]** ガス圧 20-50 Pa という超高酸化条件において、すべての組成で薄膜試料の作製に成功し、特に  $Ln = Ce, Gd$  については単相での作製にも成功した(Fig. 1)。また、最適な条件で成膜した Ce 試料ではラウエフリッジも観測できた。

Fig. 2(a) に示す  $M$ - $T$  測定の結果から、 $T_N$  は  $Ln = Gd$  では ~320 K、Ce では 400 K 以上であるとわかった。特に  $Ln = Ce$  の  $T_N$  がバルク(397 K)[2] を上回っていることは注目すべき点である。

Fig. 2(b) に Ce 試料における  $\rho$ - $T$  測定の結果を示す。5-400 K 全域で半導体的挙動( $d\rho/dT < 0$ ) を示す多結晶試料と異なり、薄膜試料は 240-424 K の温度域で金属的な挙動( $d\rho/dT > 0$ ) が見られた。また薄膜試料では、バルクでは見られなかった 424 K でのキックが認められる。このキックは、 $M$ - $T$  測定から見積られる  $T_N$  と近い温度に位置しているうえ、二重交換相互作用が強く寄与する  $(La, Sr)MnO_3$  の挙動と類似していることから、磁気相転移と関連したものと推定される。

以上のように、YAO 基板上での成膜は高压相の四重ペロブスカイト薄膜を作製するうえで有効な手段であり、 $LnCu_3Mn_4O_{12}$  薄膜の室温フェリ磁性といった有用な機能の発現の舞台になると考えられる。

#### [参考文献]

- [1] Z. Zeng *et al.*, Phys. Rev. Lett., **82**, 3164 (1999)
- [2] J. Sánchez-Benítez *et al.*, Inorg. Chem., **49**, 5679 (2010)
- [3] 磯辺ら、第 58 回応用物理学関係連合講演会 25p-BZ-12.
- [4] S. Autier-Laurent *et al.*, Appl. Phys. Lett., **87**, 242502 (2005).

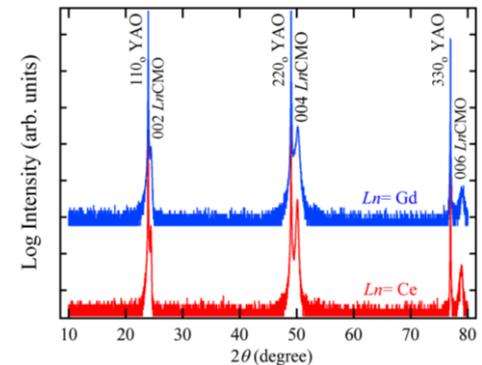


Fig. 1 XRD out-of-plane  $\theta$ - $2\theta$  profiles of  $LnCu_3Mn_4O_{12}$  ( $Ln = Ce, Gd$ ) thin films

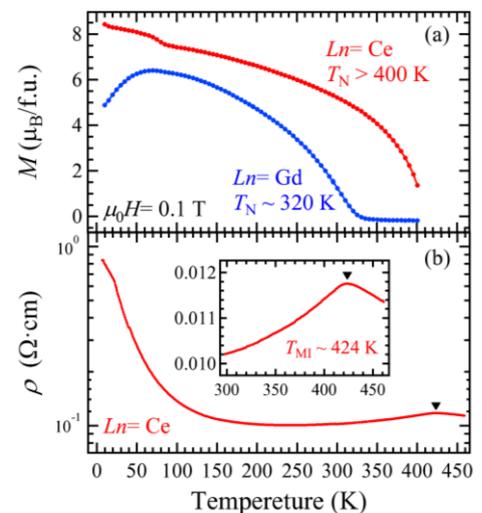


Fig. 2 (a)  $M$ - $T$  curves of  $LnCu_3Mn_4O_{12}$  ( $Ln = Ce, Gd$ ) thin films. (b)  $\rho$ - $T$  plot of Ce  $Cu_3Mn_4O_{12}$  at 10-460 K. The inset shows the close-up view around the kink at ~424 K (denoted by triangle).