

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

強いスピン軌道相互作用に起因した  
イリジウム酸化物の特異なスピン・電荷状態

Anomalous spin and charge states

induced by strong spin orbit coupling in Ir oxides

2010 年 1 月 26 日提出  
指導教員：高木 英典 教授 印

086009：大橋 啓

## 目次

緒言 .....	4
第 1 章 遷移金属酸化物における電子相関とスピン軌道相互作用 .....	6
1.1 電子相関 .....	6
1.1.1 Mott 絶縁体 .....	6
1.1.2 Fermi 液体 .....	7
1.2 スピン軌道相互作用 .....	10
1.2.1 孤立した原子でのスピン軌道相互作用 .....	10
1.2.2 Rashba 型、Dresselhaus 型のスピン軌道相互作用 .....	12
1.2.3 スピンと軌道の結合がバンド構造に与える効果 .....	12
1.3 イリジウム酸化物 .....	15
1.3.1 $5d$ Mott 絶縁体 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ .....	15
1.3.2 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ の電子構造に及ぼすスピン軌道相互作用の効果 .....	16
1.3.3 共鳴 X 線磁気散乱 .....	20
第 2 章 本研究の目的 .....	24
2.1 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁性と磁気構造の解明 .....	26
2.2 $\text{SrIrO}_3$ の輸送特性の解明 .....	26
第 3 章 スピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ .....	27
3.1 磁性絶縁体 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ .....	27
3.2 本章の目的 .....	28
3.2.1 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の基底状態の決定 .....	28
3.2.2 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気構造の決定 .....	28
3.3 実験方法 .....	28
3.3.1 試料合成 .....	28
3.3.2 評価方法 .....	29
3.3.3 物性測定 .....	29
3.3.4 放射光測定 .....	29
3.4 結果と考察 .....	30
3.4.1 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ と $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁性 .....	30
3.4.2 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の結晶構造の決定 .....	31
3.4.3 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の共鳴 X 線磁気反射の観測 .....	32
3.4.4 共鳴 X 線磁気回折を用いた $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気構造決定 .....	33
3.4.5 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の共鳴 X 線磁気散乱のエネルギー依存性 .....	37
3.4.6 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の共鳴 X 線磁気散乱の温度依存性 .....	37
3.4.7 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の X 線吸収分光 .....	38

3.5	本章の総括 .....	43
第 4 章	スピン軌道相互作用誘起半金属 $\text{SrIrO}_3$ .....	44
4.1	金属的イリジウム酸化物 $\text{SrIrO}_3$ .....	44
4.2	本章の目的 .....	45
4.2.1	$\text{SrIrO}_3$ の輸送特性の評価 .....	45
4.2.2	バンド計算を用いた特異な輸送特性の起源の解明 .....	45
4.3	実験方法 .....	45
4.3.1	試料合成 .....	45
4.3.2	評価方法 .....	46
4.3.3	物性測定 .....	46
4.3.4	バンド計算 .....	46
4.4	結果と考察 .....	47
4.4.1	斜方晶 $\text{SrIrO}_3$ と単斜晶 $\text{SrIrO}_3$ .....	47
4.4.2	$\text{SrIrO}_3$ の Wilson 比 .....	47
4.4.3	$\text{SrIrO}_3$ の諸輸送特性 .....	49
4.4.4	$\text{SrIrO}_3$ のバンド構造 .....	60
4.5	本章の総括 .....	63
	総括 .....	64
	謝辞 .....	65
	参考文献 .....	66

## 緒言

孤立した原子では、電子は原子核の周りで軌道回転運動をしており、軌道角運動量を持つ。一方、酸化物中の原子の最外殻電子は、一般に隣接する酸素原子が作る結晶場の影響を受けて軌道角運動量をほぼ失ってしまう。1986 年の高温超伝導体の発見以来、盛んに研究されてきた  $3d$  遷移金属酸化物では、この軌道運動の効果を失った遷移元素の最外殻電子が電気伝導や磁性を担っている。Cu 酸化物における高温超伝導や Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗をはじめとして、多種多様な強相関電子物性や機能が開発されてきたが、これらは電子相関の効果と密接に関係している。すなわち、電子間に働くクーロン相互作用によって、電子が隣接サイトに飛び移れるかどうかの Mott 転移点付近において、上記のような特異な物性は観測されてきた。

$4d$ 、 $5d$  と原子番号が大きくなると、その遷移金属酸化物では  $d$  軌道が空間的に広がり最外殻電子は隣接サイトに飛び移りやすくなる。このため従来は、 $4d$ 、 $5d$  遷移金属酸化物では  $3d$  で見られたような機能性は失われやすいと考えられていた。しかし近年、このような予測と全く合わない例が強く認識されるようになり、その一つが本研究が着目する  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  である。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  は絶縁体だが、Ir を同族の Rh や Co で置き換えた物質は同じ結晶構造を持ちながらいずれも金属的挙動を示すことが知られており、電子相関とバンド幅を考慮しただけでは説明できない。

この問題を説明するために提案されたのが、軌道回転運動の復活である。電子スピンと軌道角運動量の相互作用（スピン軌道相互作用、Spin Orbit Coupling）は、原子番号が大きくなる程強くなることが知られている。近年の研究により、Ir 酸化物では、隣接する酸素原子による結晶場の影響と同程度にスピン軌道相互作用による効果が大きくなっていて、軌道回転が復活していることが明らかとなった。そこでは、従来のスピン  $S = 1/2$  が局在した描像ではなく、全角運動量量子数  $J$  を用いた  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の全く新しいモデルが妥当であることが理論的にも実験的にも確かめられている。

そこで本研究では、この特異な Mott 絶縁体  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  を出発点として、スピン軌道相互作用が強い極限における絶縁体・金属の物性を研究するため、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の類縁物質である磁性絶縁相  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、金属相  $\text{SrIrO}_3$  に着目した。その結果、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  がスピン軌道相互作用に誘起された特異な Mott 絶縁体であることを突き止め、その磁気構造を決定することにも成功した。これにより、スピン軌道相互作用の強い系における系統的な磁性の議論を可能にした。また、 $\text{SrIrO}_3$  において巨大な Hall 係数・Nernst 係数を観測し、この物質がスピン軌道相互作用によって誘起された半金属状態にあることを明らかにした。以上のような結果を本論文にまとめている。

本論文の構成について述べる。第1章「遷移金属酸化物における電子相関とスピン軌道相互作用」では、遷移金属酸化物においてこれまでにどのような強相関電子物性が解明されているかを述べ、更にイリジウム酸化物では電子相関に加えてスピン軌道相互作用が電子物性に影響していることを説明する。第2章「本研究の目的」では、本研究の狙いを具体的に述べる。第3章、4章では、本研究で得られた成果について述べる。第3章「スピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 」

では、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気構造の決定に成功したことを述べ、その磁性を $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ と比較することで結晶構造と磁性の関連性を議論する。第4章「スピン軌道相互作用誘起半金属  $\text{SrIrO}_3$ 」では、高圧相と常圧相の2相の $\text{SrIrO}_3$ に着目し、両物質がスピン軌道相互作用によって半金属状態にあることを輸送特性の測定結果とバンド計算結果を交えつつ述べる。最後に、「総括」では本論文を通して得られた結果に関して総合的な討論を行い、本論文を総括する。

## 第1章 遷移金属酸化物における電子相関とスピン軌道相互作用

本研究では、Ir酸化物において、電子相関とスピン軌道相互作用のせめぎ合いがもたらす新奇な電子物性を絶縁体、金属の両面から調べる。遷移金属酸化物は、高温超伝導をはじめとして劇的かつ多彩な強相関電子物性が現れる舞台として知られている。本章では、まずこれまでに開拓された遷移金属酸化物における強相関電子物性について述べ、これにスピン軌道相互作用を加えることで新奇電子物性が発現すること、Ir酸化物がその舞台になり得ることを述べる。まず、1.1では、一般に電子相関の効果がどのように電子物性に反映されるのかについて述べる。次に1.2では、スピン軌道相互作用によって、どのように面白い強相関電子物性・機能が現れているかを述べる。最後に1.3において、本論文で取り上げるIr酸化物が、新奇な強相関電子物性・機能を開拓する舞台となり得ることを述べる。

### 1.1 電子相関

電子相関の効果を無視していた Fermi 気体に対して、電子相関を取り入れることにより、様々な状態が現れる。ここではそのうち典型的な 2 種の状態について述べる。一つは Mott 絶縁体であり、電子相関の強い極限においてバンド理論が破綻し、伝導電子が局在した状態である。もう一つは Fermi 液体であり、Fermi 気体を起点として緩やかに電子相関の効果を取り入れることにより現れる金属状態である。

#### 1.1.1 Mott 絶縁体

通常バンド理論では、ある固体が金属になるか絶縁体になるかは、 $T=0$  の化学ポテンシャル( $=\epsilon_F$ 、Fermi エネルギー)とバンドの関係のみに依存している。 $\epsilon_F$  がいずれかのバンドを横切る場合は、電子を付け加えたり、取り除いたりするのに無限小のエネルギーしか必要とせず、金属となる。一方、 $\epsilon_F$  がバンドギャップ中に存在する場合は、電子を付け加えたり取り除いたりするのに有限のエネルギーが必要であるため、絶縁体となる。しかし、同一サイト内の 2 電子間の Coulomb ポテンシャル  $U$  が、電子の飛び移り積分  $t$  よりも十分大きい場合はその限りではない。電子間の Coulomb 相互作用のため、バンド理論では金属と結論される場合においても、電子を動かすのに有限のエネルギーが必要となり、絶縁体となることがある。このような、強い電子相関による絶縁体を Mott 絶縁体と呼ぶ。Mott 絶縁体は、バンド理論により説明される金属やバンド絶縁体とは異なり、大きなスピン、軌道や電荷の自由度をもつという特徴を有する。スピン自由度について考える。バンド理論では、金属は Fermi 縮退しているため、伝導電子のうちスピンの自由度をもちうる電子は  $\epsilon_F$  から  $k_B T$  程度の範囲内のごく一部であり、温度によらない小さな Pauli 常磁性が現れる。さらに、バンド絶縁体においては全てのスピンが Fermi 縮退しており、非磁性である。一方、Mott 絶縁体では、電子相関により各サイトに局在した全ての電子の自由度があらわになっている。そのため、金属やバンド絶縁体と比較して、はるかに強い磁性が現れる。同様のことが、軌道自由度や電荷自由度についても言える。Mott 絶縁体は、このようにあらわになった自由度により多彩な電子物性を発現する。

では、どのような場合に Mott 絶縁体が現れるのだろうか。Mott 絶縁体を記述する最も簡単なモデルである Hubbard モデルにおいてさえ、3 次元の系の厳密な解は存在しない。そのため、ここでは定性的に考える。単純な遷移金属酸化物  $M^{2+}O^{2-}$  において、各サイトに  $d$  電子が局在した状態を考える。Fig. 1-1で示したように、局在状態から電子を移動させるには、(1)  $M^{2+}$  の  $d$  電子を別の  $M^{2+}$  に移す



か、(2)  $O^{2-}$  から電子をとって $M^{2+}$ へ移す



という2つの可能性が考えられる。式1.1の場合では、右辺は左辺と比較してCoulomb エネルギーが  $U$  増加しているが、運動エネルギー  $t$  を  $2zt \sim w$  得することができる。ここで、 $z$  は最近接格子点数、 $w$  はバンド幅である。そのため、電子の励起に必要な最小のエネルギーは、

$$E_{\text{gap}} = U - w + O\left(\frac{w^2}{U}\right) \quad (1.3)$$

と評価できる。この時  $E_{\text{gap}} < 0$  の場合は金属になると考えられる。そのため、大体  $w \sim U$  あたりに Mott絶縁体と金属の境界があり、 $U$  が  $w$  より大きいと Mott 絶縁体となる。一方、同様の評価を式1.2の場合について行くと、電子の励起に必要な最小のエネルギーは

$$E_{\text{gap}} = \Delta - \frac{w+W}{2} + O\left(\frac{w^2}{\Delta}, \frac{W^2}{\Delta}\right) \quad (1.4)$$

となる。ここで、 $\Delta$  はMからOへの電荷移動に要するエネルギー、 $W$  はO<sup>-</sup>への2p電子の飛び移りによるバンド幅である。この場合は、Mott 絶縁体と金属の境界は大体  $\Delta \sim (w+W)/2$  程度に存在する。この、式1.1 と式1.2のうち、小さいほうが決める。式1.1によりエネルギーギャップが与えられるMott 絶縁体をMott Hubbard 型、式1.2によりエネルギーギャップが与えられるMott 絶縁体を電荷移動型と呼ぶ。式1.1 と式1.2 の励起エネルギーが0になるところによって、金属と絶縁体の境界を定義したものがZaanen Sawatzky Allenの相図である[1]。これにより、一般に3d 軌道がほとんど埋まっているNiやCuのMott 絶縁体は電荷移動型になり、3d 電子数が少ないTiやVのMott 絶縁体は、Mott Hubbard 型となることがわかる。

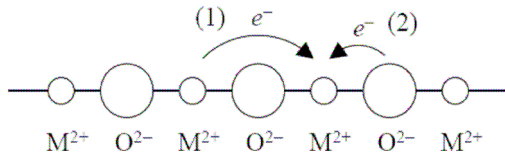


Fig. 1-1  $M^{2+}O^{2-}$ における電子ホッピングの概念図

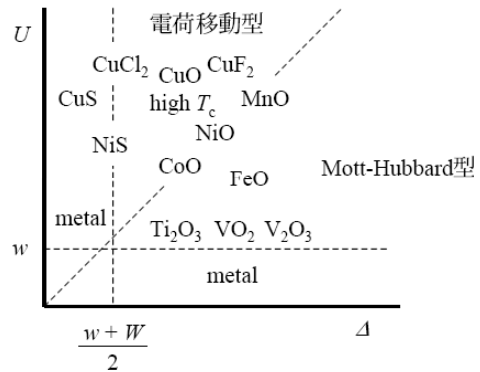


Fig. 1-2 Zaanen Sawatzky Allen の相図[1]

### 1.1.2 Fermi 液体

$\epsilon_F$  がバンドを横切り、Mott 絶縁体になる程には  $U$  が大きくない場合、固体は金属的な振る舞いをみせ、電子相関の効果はMott 絶縁体ほど明らかには現れない。しかし、このような場合においても、電子間相互作用は電子物性に大きな影響を与えている。このように、電子相関が効いた金属の物性を記述したのが、LandauのFermi 液体論である。Fermi 液体論では、電子相関の効果を以下のように取

り込む。Fermi 温度  $T_F = \varepsilon_F / k_B T$  よりも十分低い温度領域では、Fermi 縮退の効果により、電子間散乱の確率は低く抑えられる。そのため、電子間散乱による電子の寿命は、十分長く無視できると考えられる。その結果、電子間相互作用が強い場合においても、電子のもつ波数ベクトル  $k$  は、系を記述する良い量子数となっているはずである。実際に電子間散乱による散乱確率を計算すると、3次元系では

$$\frac{\hbar}{\tau} \propto \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} \quad (1.5)$$

2次元系では(円形のFermi 面の場合)

$$\frac{\hbar}{\tau} \propto \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} \log \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \quad (1.6)$$

となる。このように、3次元系や2次元系においては、 $T_F$ よりも十分低い温度領域( $k_B T \ll \varepsilon_F$ )では、散乱による寿命は十分長いことがわかる。一般に、Fermi 温度は  $T_F \sim 10^4$  K 程度の大きな値となるため、室温付近の温度は  $T_F$ よりも十分低い温度領域とみなせる。このような場合は、相互作用のない粒子を起点として、ゆっくりと相互作用を導入できるため、相互作用のない粒子と、相互作用の衣を着た粒子(準粒子)を1対1 対応させることができる。その結果、他の粒子との相互作用による影響は一種の分子場のようにみなせ、定性的にはFermi 粒子と同様の性質を示す。そのような電子系を、Fermi 液体と呼ぶ。多くのFermi 粒子系は、十分低温の振る舞いをFermi 液体として記述できる。しかし、Fermi 液体論では説明できない系もある。例えば1次元電子系は非Fermi 液体の典型例である。以下、Fermi 流体論によりFermi 液体の物性がどのように記述されるかを説明する。

### 準粒子のエネルギー

まず、準粒子の分布関数について考える。準粒子の分布関数を  $n_o(k)$  とすると、元の粒子と準粒子は1対1に対応するため、

$$\sum_{k\sigma} n_o(k) = N \quad (1.7)$$

が成り立つ。ここで、 $\sigma$ はスピン座標、 $N$ は全電子数である。ここで、 $n_o(k)$ を微小に $\delta n_o(k)$ だけ変化させた時の系のエネルギー変化 $\delta E$ は、準粒子のエネルギー $\varepsilon_o(k)$ を用いて

$$\delta E = \sum_{k\sigma} \varepsilon_o(k) \delta n_o(k) \quad (1.8)$$

と記述できる。 $\varepsilon_o(k)$ は、相互作用がないFermi 気体の場合と異なり、他の準粒子の分布 $\delta n_{o'}(k')$ にも依存しており、

$$\delta \varepsilon_o(k) = \sum_{k'\sigma'} f_{oo'}(k, k') \delta n_{o'}(k') \quad (1.9)$$

と書ける。ここで、 $f_{oo'}(k, k')$ は準粒子間の相互作用を記述するパラメータで、相互作用関数と呼ばれる。電子間相互作用はこの相互作用関数を通して物性に影響する。

### 状態密度

ここでは等方的であるとする。準粒子のFermi 速度 $v_F$ 、有効質量 $m^*$ を、相互作用のない場合と同様に、



$$v_F = \left. \frac{\partial \varepsilon(k)}{\hbar \partial k} \right|_{k_F} = \frac{\hbar k_F}{m^*} \quad (1.10)$$

で定義すると、スピン1 方向あたりの準粒子状態密度  $N(\varepsilon_F)$  は

$$N(\varepsilon_F) = \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon(k)) = \frac{m^* k_F}{2\pi^2 \hbar^2} \quad (1.11)$$

となり、Fermi 気体の場合と同様に  $m^*$  に比例する。

### 電子比熱係数

比熱は、系のエントロピーから求まる。Fermi 液体のエントロピーは、Fermi 気体の場合と同様に  $k$  で決まる。そのため、Fermi 液体の比熱は相互作用のない場合と同様に計算でき、電子比熱係数  $\gamma$  は

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 N(\varepsilon_F) \quad (1.12)$$

と表され、 $N(\varepsilon_F)$  に比例する。

### スピン磁化率

Fermi 液体に対して磁場をかけた際に、 $\varepsilon_o(k)$  を変化させる原因として、自分自身が受ける Zeeman 効果の成分、他の粒子の分布が磁場によって変わることにより受ける間接的変化の成分の2通りの寄与が考えられる。

両者を加え、

$$\delta \varepsilon_o(k) = \frac{1}{2} g \mu_B H \sigma + \frac{1}{\Omega} \sum_{k'\sigma'} f_{\sigma\sigma'}(k, k') \delta n_{\sigma'}(k') \equiv \frac{1}{2} \tilde{g} \mu_B H \sigma \quad (1.13)$$

となる。ここで、 $\tilde{g}$  を有効  $g$  因子と呼ぶ。また、 $H$  は印加した磁場、 $\Omega$  は規格化した体積、 $\mu_B$  は Bohr 磁子である。このとき、 $\tilde{g}$  は

$$\tilde{g} = \frac{g}{1 + N(\varepsilon_F) \sum_{\sigma'} \int (d\Omega'/4\pi) f_{\sigma\sigma'}(k, k') \sigma \sigma'} \quad (1.14)$$

となるため、単位体積あたりのスピン磁化率  $\chi$  は、

$$\chi = \frac{M}{\Omega H} = \frac{2\mu_B^2 N(\varepsilon_F)}{1 + N(\varepsilon_F) \sum_{\sigma'} \int (d\Omega'/4\pi) f_{\sigma\sigma'}(k, k') \sigma \sigma'} = 2\mu_B^2 N(\varepsilon_F) \frac{1}{1 + Z} \quad (1.15)$$

$$Z = N(\varepsilon_F) \sum_{\sigma'} \int \frac{d\Omega}{4\pi} f_{\sigma\sigma'}(k, k') \sigma \sigma' \quad (1.16)$$

となる。その結果、Fermi 気体の場合の  $\chi = 2\mu_B^2 N(\varepsilon_F)$  と比較して、 $1/(1 + Z)$  の補正項が加わる。 $Z$  は、反平行スピンをもつ電子間の相互作用  $U$  を通して効いてくる負の成分である。Fermi 気体では  $Z = 0$  だが、 $U$  が大きくなるに従って  $Z = -1/2$  に漸近する。結果として、電子相関が強い極限においては、スピン磁化率  $\chi$  は

$$\chi = 4\mu_B^2 N(\varepsilon_F) \quad (1.17)$$

となり、Fermi 気体の2 倍の値となる。

## Wilson 比

Fermi 気体においては、 $\gamma$  と  $\chi$  は共に状態密度に比例する。そのため、 $\gamma$  と  $\chi$  の比は定数である。式 1.18 で表される Wilson 比  $R_W$  は、常に  $R_W = 1$  となり物質に依らない。

$$R_W = \frac{\pi^2 k_B^2 \chi}{3 \mu_B^2 \gamma} \quad (1.18)$$

一方、Fermi 液体の場合は、 $\gamma$  は準粒子状態密度に比例するが、 $\chi$  に対しては  $Z$  の分の補正が加わる。その結果、 $R_W$  は

$$R_W = \frac{1}{1+Z} \quad (1.19)$$

となり、 $U \rightarrow \infty$  では  $R_W \rightarrow 2$  となる。そのため、Fermi 液体において、Wilson 比は電子間相互作用の強さの評価に用いることができる。

## 1.2 スピン軌道相互作用

電子相関に加えて、遷移金属酸化物の物性を決定づける重要なファクターの一つがスピン軌道相互作用である。スピン軌道相互作用は一般には原子内における電子のスピンと軌道角運動量の相互作用を指すが、電界中を高速移動する電子スピンと電子の位置における有効磁場の相互作用を指すこともあり、Rashba 型と Dresselhaus 型がある。原子に働くスピン軌道相互作用は、 $3d$  遷移金属元素では  $\sim 10$  meV 程度の効果でしかないが、 $5d$  遷移金属元素では  $\sim 1$  eV にも及び、電子構造に強い影響を与える[2]。

### 1.2.1 孤立した原子でのスピン軌道相互作用

原子核の周囲を回転する電子の軌道運動が、軌道磁気モーメント  $-\mu_B l$  を発生させる。これは一方で、相対論的見地から見ると、電子の周りを電荷  $Ze$  を持つ原子核が回転している。この正電荷の作る電流が、電子の位置に Biot Savart の法則に従って磁場を発生させる。

$$\vec{H}_{Ze} = \frac{Ze}{c} \frac{\vec{r} \times \vec{v}}{r^3} = \frac{Ze\hbar}{mc} \frac{1}{r^3} \vec{l} \quad (1.20)$$

この磁場による電子スピンのゼーマンエネルギーは、電子の  $g_S = 2$  を用いて、

$$H_{SO} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{H}_{Ze} = -g\mu_B \vec{s} \cdot \vec{H}_{Ze} = \frac{Ze\hbar}{mc} \frac{1}{r^3} g_S \mu_B \vec{s} \cdot \vec{l} \Rightarrow \frac{Z_{\text{eff}}}{2} \left( \frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \frac{1}{r^3} \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (1.21)$$

で与えられる。ここで、係数の  $1/2$  は相対論的補正である。核電荷  $Z_{\text{eff}}$  は、電子による遮蔽効果を考慮した値を用いる。式 1.21 の係数を  $\zeta$  とおくと、スピン軌道相互作用の効果は、

$$H_{SO} = \zeta \vec{s} \cdot \vec{l} \quad (\zeta > 0), \quad \zeta = \frac{Z_{\text{eff}}}{2} \left( \frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (1.22)$$

のように表わされる。符号から分かるように、電子スピンと軌道磁気モーメントは反平行に揃う方が安定である。式 1.22 から  $\zeta$  は  $Z_{\text{eff}} / r^3$  に比例することが分かるが、軌道半径  $r$  は軌道の種類によって有効軌道半径  $r_{\text{eff}}$  が異なるため単純ではない。一般に、原子に働くスピン軌道相互作用による分裂は、 $3d$  遷移元素で  $\sim 10$  meV、 $4d$  遷移元素で  $\sim 100$  meV、そして  $5d$  遷移元素では  $\sim 1$  eV に達することが知られている。

それでは、遷移金属元素の全角運動量はどの様に決められるのであろうか。ここでは  $3d$  遷移金属元素を例に挙げて説明する。 $d$  軌道は  $l=2$  であり、 $2l+1=5$  重に縮退した軌道に  $d$  電子が  $n=1$  から 9 まですべての軌道に順次詰まっていく。その際、全角運動量はスピン軌道相互作用の符号によって決定される。式 1.22 について、 $n \leq 2l+1$  の場合と  $n > 2l+1$  の場合に分けて和を取ると、

$$H_{SO} = S \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i = S \left( \vec{s}_i \cdot \sum_{i \leq 2l+1} \vec{l}_i + \vec{s}_i \cdot \sum_{i > 2l+1} \vec{l}_i \right) \quad (1.23)$$

フント則に従って  $n$  電子の和を取ると、 $n \leq 2l+1$  の場合は第一項のみで、

$$s_i = \frac{1}{2}, \quad \sum_i s_i = S = \frac{n}{2} \quad (1.24)$$

で且つ  $\mathbf{s}_i \parallel \mathbf{S}$  だから

$$\mathbf{s}_i = \frac{\mathbf{S}}{n} = \frac{\mathbf{S}}{2S} \quad (1.25)$$

とおける。ここで、

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad \lambda = \frac{S}{2S} \quad (1.26)$$

とすると、

$$H_{SO} = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (\lambda = \frac{S}{2S} > 0) \quad (1.27)$$

となり、全スピン  $\mathbf{S}$  と全軌道  $\mathbf{L}$  の各運動量ベクトルは反平行になる。従って、全角運動量  $\mathbf{J}$  は、

$$\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}|, \quad (n \leq 2l+1) \quad (1.28)$$

となる。一方、 $n > 2l+1$  の場合は、 $n = 2l+1$  までの第一項の和が 0 となる。第二項は、

$$s_i = -\frac{1}{2}, \quad S = \frac{10-n}{2} \quad (1.29)$$

であり、 $\mathbf{S}$  と  $\mathbf{s}_i$  は反平行となるので、

$$\mathbf{s}_i = -\frac{\mathbf{S}}{10-n} = -\frac{\mathbf{S}}{2S} \quad (1.30)$$

よって、

$$H_{SO} = -\lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}, \quad (\lambda = \frac{S}{2S} > 0) \quad (1.31)$$

となる。ここから  $\mathbf{S}$  と  $\mathbf{L}$  は平行になり、全角運動量  $\mathbf{J}$  は、

$$\mathbf{J} = |\mathbf{L} + \mathbf{S}|, \quad (n > 2l+1) \quad (1.32)$$

で与えられる。

以上の内容を纏めると、Table 1-1 のようになる。相対論効果であるスピン軌道相互作用の符号は、電子スピンと軌道角運動量を反平行にする方向に働き、元の状態の縮退を解いて全角運動量  $\mathbf{J}$  で表わされる各状態へと分裂させる。ここで、 $3d$  遷移元素においてフント則に従う場合には、全電子の和がスピンと軌道の相対方向を決めていることに注意しなければならない。

$n \leq 2l+1$  の場合、全電子スピンの和  $\mathbf{S}$  は  $\mathbf{s}_i$  と平行であり、単純に  $\mathbf{s}_i$  の  $n$  倍で表わされるが、 $n > 2l+1$  については  $n=5$  までの電子のスピン軌道相互作用への寄与が 0 となるため、 $n > 2l+1$  の電子が全スピン  $\mathbf{S}$  の向きを決めており、スピン軌道相互作用を担っている。しかしながらどちらの場合も、各電

子は 1 電子のスピン軌道相互作用  $H_{SO} = \zeta \vec{s} \cdot \vec{l}$  に従うことは変わらない。

$d\text{shell } (l=2)$					$S$	$L =  \Sigma l_z $	$J$
$n$	$l_z = 2,$	$1,$	$0,$	$-1, -2$			
1	↓				1/2	2	3/2
2	↓	↓			1	3	2
3	↓	↓	↓		3/2	3	3/2
4	↓	↓	↓	↓	2	2	0
5	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2
6	↑↓	↓	↓	↓	2	2	4
7	↑↓	↑↓	↓	↓	3/2	3	9/2
8	↑↓	↑↓	↑↓	↓	1	3	4
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1/2	2	5/2
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0

Table 1-1 フントの規則に基づいた、 $l=2$  の  $d$  状態におけるスピンと軌道角運動量の相互作用

以上では、孤立した原子におけるスピンと軌道の結合について述べてきた。以下では、実際に固体中で働くスピン軌道相互作用について述べる。

### 1.2.2 Rashba 型、Dresselhaus 型のスピン軌道相互作用

固体中では、原子に働くスピンと軌道の相互作用の他に、結晶構造に起因する電場によってバンドの分裂が起きる場合がある。通常、固体の結晶構造には空間反転対称性があるため、以下の関係が成り立つ。

$$E(\mathbf{p}, \uparrow) = E(-\mathbf{p}, \uparrow) \quad (1.33)$$

また、磁場が無い限り時間反転対称性も保たれるため、以下の関係が成り立つ。

$$E(\mathbf{p}, \uparrow) = E(-\mathbf{p}, \downarrow) \quad (1.34)$$

上 2 式により、全てのバンドがスピン縮退した状態にある。

$$E(\mathbf{p}, \uparrow) = E(-\mathbf{p}, \downarrow) = E(\mathbf{p}, \downarrow) \quad (1.35)$$

しかし、固体内で構造の対称性が失われると、式 1.35 の関係は成り立たなくなり、縮退が解ける。例えば、III-V 族化合物ではその共有結合性のために空間反転対称性が破れやすく、また、半導体ヘテロ界面に閉じ込められた二次元電子系や、固体の表面などでも空間反転対称性が破れており、バンド分裂が生じる。このバンド分裂の大きさは、式 1.22 から分かるように、原子核そのもののポテンシャル勾配の大きさや、軌道角運動量  $l$  の成分を通して格子の具体的な配列構造（波動関数の形状）にも依存する。バルク結晶場の反転対称性破れによるものを Dresselhaus 効果と言い、ヘテロ界面や表面などナノスケール構造特有な効果を Rashba 効果と言う[3]。

### 1.2.3 スピンと軌道の結合がバンド構造に与える効果

1.2.1 では、孤立した原子内におけるスピン軌道相互作用について述べた。原子内では、全スピン  $S$ 、全軌道  $L$  が結合することで縮退した状態が全角運動量  $J$  に応じた各状態へと分裂する。では、実際の

遷移金属酸化物中でバンドが形成される場合に、原子固有のスピンの軌道相互作用はどのように縮退を解き、物性に影響するのであろうか。例として、4*d* 遷移金属酸化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  の電子構造に関する先行研究について述べる。

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  はどちらも銅酸化物高温超伝導体と同様の  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型の構造を取る金属であり、特に  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は *p* 波の超伝導体として知られている[4]。Fig. 1-3 に示したのが、両物質について LDA を用いて Fermi 面を計算した結果（実線）と、ARPES の結果（灰色のマッピング）を併せて示したものである[5]。ここでは計算にスピン軌道相互作用は考慮されていない。

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の Fermi 面は 3 枚の Fermi 面から成り、 $\alpha$  面(ホール)、 $\beta$  面(電子)、 $\gamma$  面(電子)で構成されている。 $\alpha$  面、 $\beta$  面は  $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道からの寄与、 $\gamma$  面は  $d_{xy}$  軌道からの寄与による。 $\Gamma$  点-X 点沿いに見られる  $\beta$  面と  $\gamma$  面の交差、及び *kz* 方向への弱い分散は実験では再現されていないが、基本的に計算は SOC 無しでも ARPES の結果と非常によく一致している。

それに対して、 $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  の計算結果は ARPES との整合が悪い。 $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  では  $\text{RhO}_6$  八面体が *c* 軸回りに回転しており、ユニットセルが *ab* 面で  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  倍、*c* 軸方向に 2 倍に取り直されている。この構造歪みによってバンド幅が縮小し、 $d_{xy}$  と  $d_{x^2-y^2}$  が混成することで Fermi 面において  $\gamma$  面が縮小し電子ポケットを形成している。しかし、ARPES にはこのようなポケットは観測されていない[6]。

ここで計算に SOC を取り入れると、 $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  におけるバンド計算と ARPES の結果は一気に整合性が良くなる。Fig. 1-3(b) のように  $\gamma$  ポケットは完全に消失し、 $\alpha$  面と  $\beta$  面も交差していない。一方  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においては SOC を入れる前後で変化が少なく、Fermi 面にスピン軌道相互作用があまり効いていないことが分かる。原子番号が隣の遷移元素の Ru と Rh の酸化物でスピン軌道相互作用の影響が全く異なることが分かる。

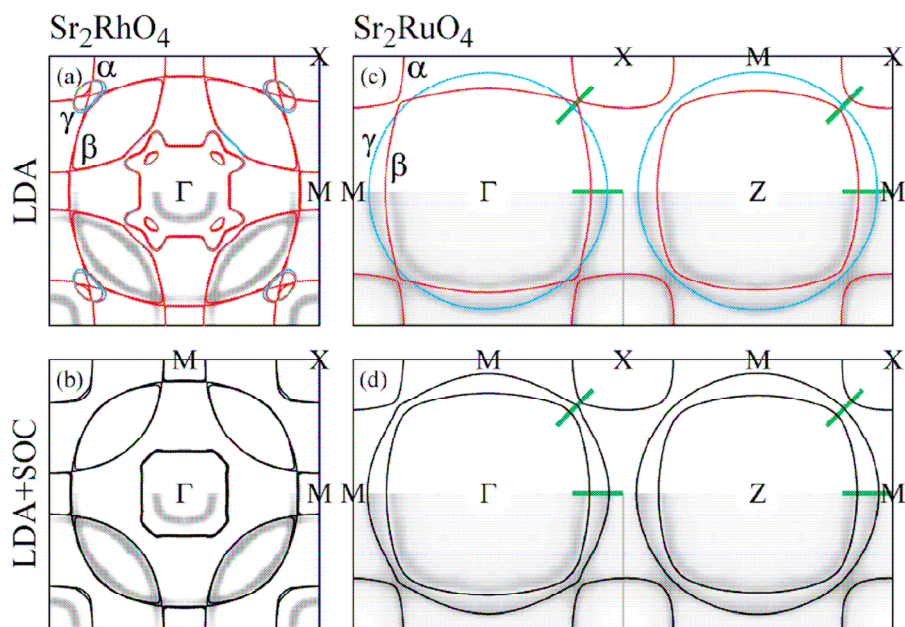


Fig. 1-3 LDA を用いた計算による Fermi 面[5] (a), (b)  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  (c), (d)  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

及び、灰色のマッピングで示された ARPES の測定結果[6]

下段については計算にスピン軌道相互作用が考慮されている。

Fig. 1-4 に示したのは、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  について LDA、LDA+SOC を用いたバンド構造の計算結果である。スピン軌道相互作用は、例えば  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の M 点のように  $t_{2g}$  バンドが大きく分裂したような場所では緩やかな変化を与えるだけであるが、 $\Gamma$  点のように軌道が縮退した k 点では全く新しいエネルギー分裂を誘起する。

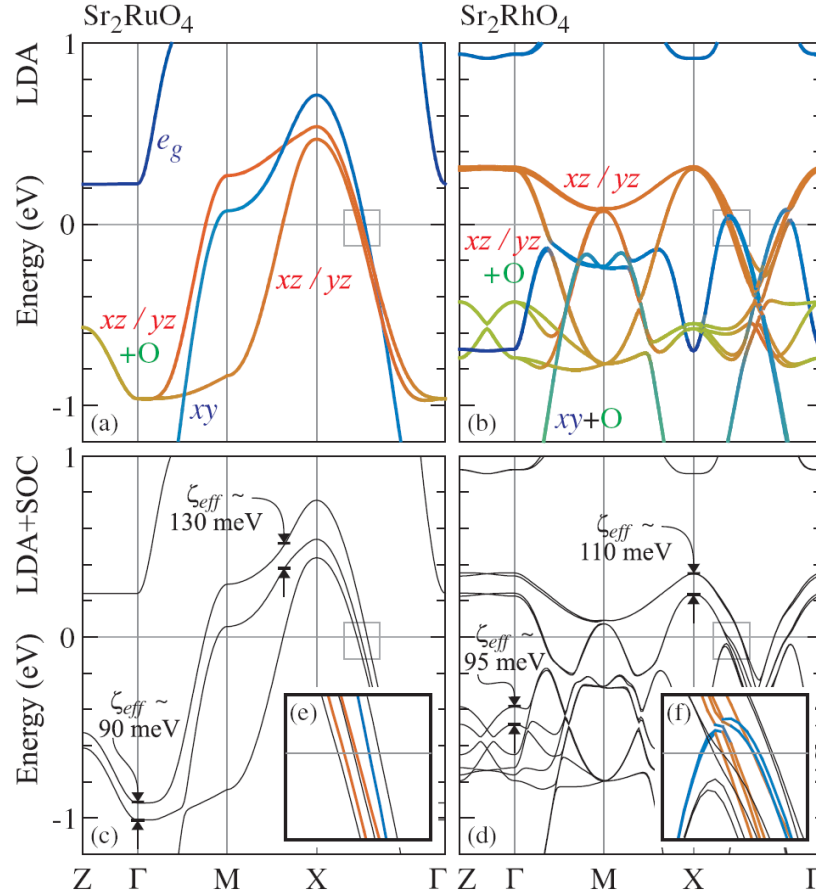


Fig. 1-4 LDA を用いた計算によるバンド構造[5] (a), (c), (e)  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  (b), (d), (f)  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

下段については計算にスピン軌道相互作用が考慮されている。

$\Gamma$  点で縮退した  $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道は、5 つの縮退した原子軌道

$$|I_z = +2\rangle, |I_z = +1\rangle, |I_z = 0\rangle, |I_z = -1\rangle, |I_z = -2\rangle \quad (1.36)$$

から、次のような線形結合で作られた定在波である。

$$|yz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +1\rangle + i|I_z = -1\rangle), |zx\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +1\rangle - i|I_z = -1\rangle) \quad (1.37)$$

スピン軌道相互作用は、1.2.1 で示したように、回転運動を伴う軌道とスピンの相互作用によって系がエネルギー的に利得を得ようとする効果であるので、上の定在波から再び線形結合によって回転運動を復活させる方向に働く。すなわち

$$|t_{2g}; I_z = +1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle + i|zx\rangle), |t_{2g}; I_z = -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle - i|zx\rangle) \quad (1.38)$$

のように、 $t_{2g}$  縮退軌道の線形結合によって軌道回転運動を復活させた軌道を作り出し、これとスピンの相互作用する。結果、 $\Gamma$  点で縮退していた状態は

$$|t_{2g}; I_Z = +1, \downarrow\rangle + |t_{2g}; I_Z = -1, \uparrow\rangle, |t_{2g}; I_Z = +1, \uparrow\rangle + |t_{2g}; I_Z = -1, \downarrow\rangle \quad (1.39)$$

のように分裂し、その値は  $\xi = 90 \text{ meV}$  である。 $\xi$  の値が Ru 原子のスピン軌道相互作用定数  $161 \text{ meV}$  より小さいのは、O 原子の  $p$  軌道との混成バンドであるからである。この分裂は Fermi 面深くで生じているため、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ではスピン軌道相互作用が Fermi 面に大きな影響を与えていない。

一方  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$  では、先に述べた構造歪によってバンドが折りたたまれ、その幅が縮小している。このため、Fermi エネルギー付近で複数の縮退軌道が生じており、スピン軌道相互作用によって Fermi 面の大きな変化が誘起されている。

Rh 原子に働くスピン軌道相互作用は  $191 \text{ meV}$  であるが、O 原子との混成の影響で  $\xi_{\text{eff}}$  は  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と同程度となっている。つまり、遷移金属酸化物におけるスピン軌道相互作用の効果は、遷移元素の  $\xi$  で必ずしも決まるわけではなく、結晶構造とそれに起因するバンドが Fermi エネルギー付近でどのような分散を持つかに大きく依存している。

### 1.3 イリジウム酸化物

酸化物中の Ir 原子は主に 4 価を取り、 $d$  電子数が 5 の低スピン配置となるため  $S = 1/2$  であり、電子相関の効果が現れやすい系であると言える。一方で、スピン軌道相互作用の効果は  $0.5 \text{ eV}$  程度にまで達しており、電子相関の効果と同程度になっている。イリジウム酸化物は、電子相関とスピン軌道相互作用、二つの効果がせめぎ合う舞台として期待できる物質群であり、その一つが本研究が着目する  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  である。

#### 1.3.1 $5d$ Mott 絶縁体 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  は  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型の構造を取る磁性絶縁体である [7]。Fig. 1-5 に  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の結晶構造、Fig. 1-6 に同物質の磁化率と電気抵抗率の温度依存性を示す。

結晶構造は、 $\text{IrO}_6$  八面体の層と  $\text{SrO}$  岩塩層が交互に積層した層状構造である。 $\text{IrO}_6$  八面体は  $c$  軸回りに約  $11^\circ$  回転しており、構造歪を有している。このため、単位格子は Fig. 1-5 のような  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  の格子となっており、対称性は回転の無い  $I4/mmm$  から  $I4/acd$  に低下している [8]。

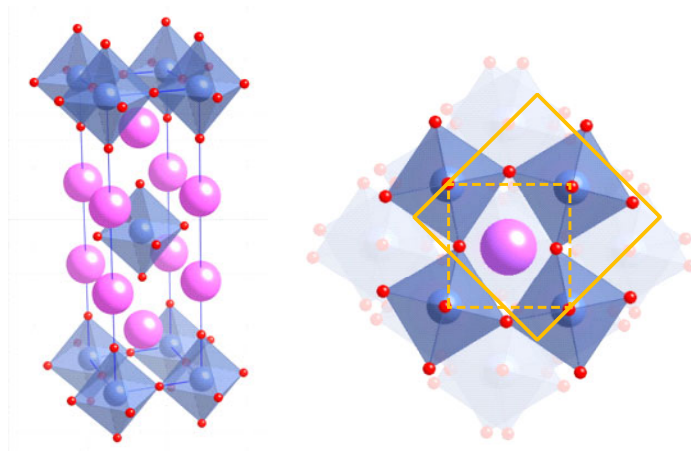


Fig. 1-5  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の結晶構造 右は  $c$  軸方向から見た図である。

破線枠が歪の無い Perovskite の単位格子、実線枠が  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  倍の  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の単位格子である。



電気抵抗率の温度依存性から、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ は絶縁体である。また磁性は、磁化曲線から反強磁性に由来するメタ磁性的な挙動を示していることが分かる。以上から、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ は Mott 絶縁体であることが分かる。

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ と同構造で Ir と同族の遷移金属元素から成る  $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$ に着目すると、 $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$ は強磁性金属[9]、 $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$ は常磁性金属[6]であることが報告されている。3*d*元素から 5*d*元素へと軌道が広がっていくと、電子相関の効果が弱められるため系は磁性を失い金属性を増すはずであるが、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ においてはその予測が破綻している。これらのことから、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ においては、電子相関に加えて何か他の効果が強く電子構造に影響を与えている可能性が指摘されていた。

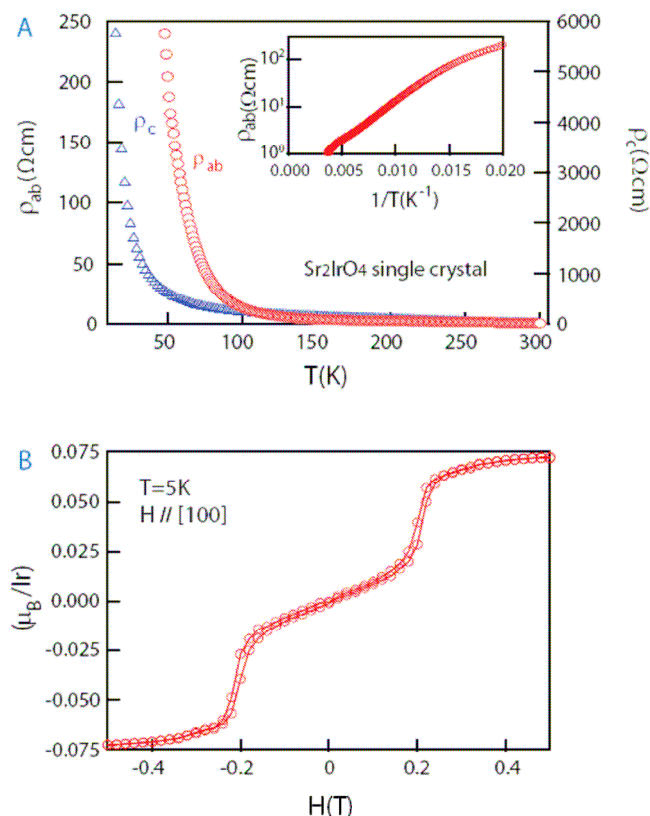


Fig. 1-6  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の電気抵抗率の温度依存性と磁化曲線[10]

### 1.3.2 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ の電子構造に及ぼすスピン軌道相互作用の効果

Ir 原子に働くスピン軌道相互作用の効果は 0.5 eV 程度であることが分かっており、電子相関の効果とほぼ同程度となっている[8]。この Ir 原子におけるスピンと軌道の強い結合が、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ における Mott 絶縁状態に強く関わっていることが明らかとなってきた。

Fig. 1-7 に示したのは、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  のバンド構造について、LDA の計算結果、電子相関を考慮した結果 (LDA+U)、スピン軌道相互作用を考慮した結果 (LDA+SO)、及びスピン軌道相互作用に加え電子相関を考慮した結果 (LDA+SO+U) である[8]。LDA 及び LDA+U ではバンドギャップは開いておらず、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ が絶縁体であることを説明できていない。ここでスピン軌道相互作用を考慮すると、例えば  $\Gamma$  点-M 点で縮退していた軌道の縮退が Fermi 面付近で解かれており、ここに電子相関の効果を 0.5 eV 程度取り入れることでバンドギャップが開いている。すなわち、LDA+SO+U の結果のみが  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の Mott 絶縁状態を正しく説明できていることが分かる。



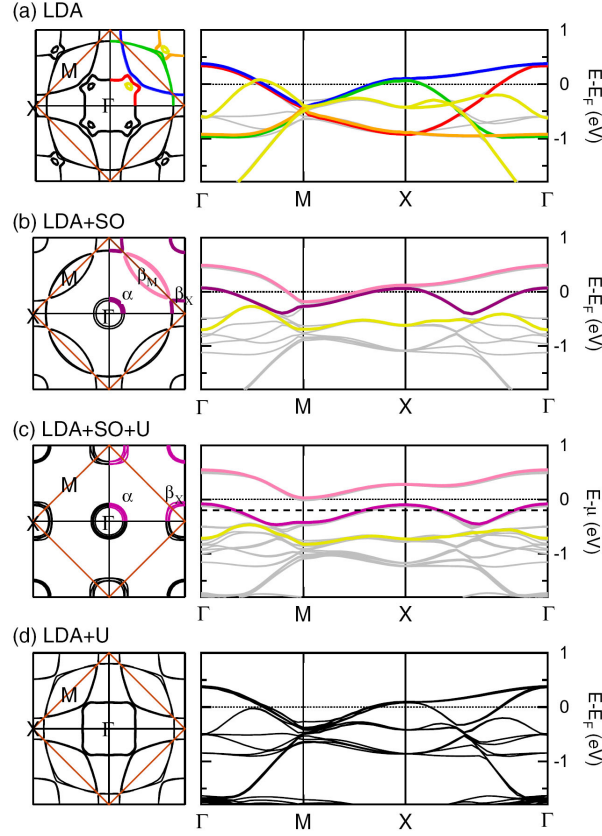


Fig. 1-7 LDA を用いた計算による  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の Fermi 面とバンド構造[8]

(a) LDA (b) LDA+SO (c) LDA+SO+U (d) LDA+U

(c) の左の Fermi 面には ARPES の結果が併せて示されている。

この計算結果は ARPES の結果とも一致している。

では、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  において  $d$  電子状態はスピン軌道相互作用によってどのような修正を受けているのだろうか。まず始めに、 $3d$  遷移金属酸化物における一般的な  $d$  電子状態について述べる。

酸化物中では、遷移金属元素の  $d$  軌道は周囲の酸素が作る結晶場によって軌道角運動量を失う。これは、電子が回転運動を止めて定在波を作るという描像に対応している。結果、回転運動を伴う 5 つの縮退した原子軌道

$$|I_z = +2\rangle, |I_z = +1\rangle, |I_z = 0\rangle, |I_z = -1\rangle, |I_z = -2\rangle \quad (1.40)$$

は、互いに線形結合することで酸素原子を避ける方向に伸びた定在波と酸素原子の方向を向いた定在波とに分裂する。6 配位の  $O_h$  結晶場の場合、前者のエネルギーの低い定在波は  $t_{2g}$  軌道と呼ばれ

$$|xy\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +2\rangle - i|I_z = -2\rangle), |yz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +1\rangle + i|I_z = -1\rangle), |zx\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +1\rangle - i|I_z = -1\rangle) \quad (1.41)$$

と表わされる。一方、後者のエネルギーの高い定在波は  $e_g$  軌道に対応し、

$$|x^2 - y^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +2\rangle + i|I_z = -2\rangle), |z^2\rangle = |I_z = 0\rangle \quad (1.42)$$

と書かれる。

3d 遷移金属酸化物ではこの結晶場分裂は 2 ~ 3 eV であり、スピン軌道相互作用の効果 ~ 10 meV よりはるかに大きい。従って、磁性絶縁体で磁性を担うのは各サイトに局在した電子スピン  $S$  であり、軌道回転の寄与はほとんどない。

しかしながら、スピンと軌道が強く結合する 5d 遷移金属酸化物では、この描像は破れる。 $t_{2g}$  電子系である Ir 酸化物では、 $t_{2g}$  軌道で回転運動が一部復活し、縮退していた 3 つの軌道がさらに二つの状態に分裂する。

すなわち、回転運動を止めていた二つの定在波

$$|yz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +1\rangle + i|I_z = -1\rangle), \quad |zx\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +1\rangle - i|I_z = -1\rangle) \quad (1.43)$$

が、スピン軌道相互作用により再び線形結合することで回転運動を有する軌道を作り直す。

$$|t_{2g}; I_z = +1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle + i|zx\rangle), \quad |t_{2g}; I_z = -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle - i|zx\rangle) \quad (1.44)$$

ここで、

$$|xy\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +2\rangle - i|I_z = -2\rangle) \quad (1.45)$$

の軌道を便宜的に  $|I_z = 0\rangle$  の原子軌道のように見なせば、この状況は、スピン磁気量子数  $s$  と  $p$  軌道の軌道角運動量  $l$  ( $= +1, 0, -1$ ) の結合に他ならない。ただし、上の軌道は角運動量の絶対値としては  $|I_z = 2\rangle$  と等しいので、この擬似的な  $p$  軌道の角運動量とスピンの相互作用はフント結合とは反対になる。結果、 $d$  電子数が 5 つの  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  では  $J_{\text{eff}} = 1/2$  と  $3/2$  の状態に分裂する。本来バンド幅の広い 5d 軌道では電子相関がモットギャップを開くには至らないが、この  $J_{\text{eff}} = 1/2$  状態が作るバンドは非常にバンド幅が狭いことが確かめられており、0.5 eV 程度の弱い電子相関でもモットギャップを形成できる。

この模式図を Fig. 1-8 に示した。

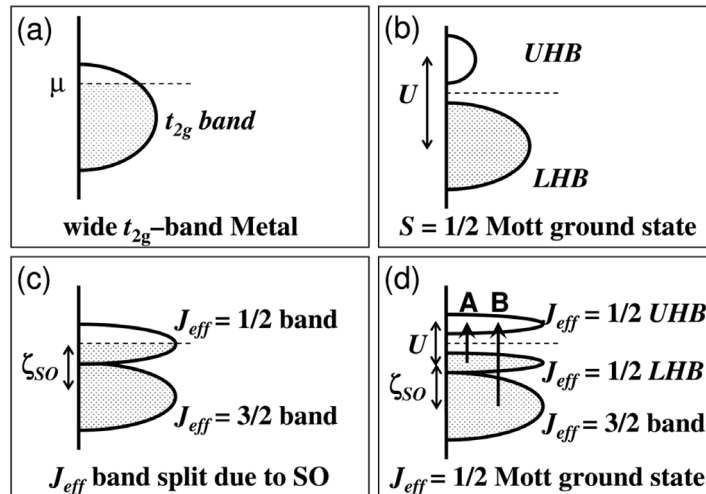


Fig. 1-8  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の電子構造の概略図

(a)  $U$ , SOC 無し (b) 仮想的に大きな  $U$ , SOC 無し (c)  $U$  無し, SOC (d)  $U$  と SOC

また、その際の  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の状態は次のように表わされる。

$$\left| J_{\text{eff } 1/2} = \frac{1}{2}, m_{J_{\text{eff}}} = \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \left| xy; \mp \frac{1}{2} \right\rangle \mp \left| yz; \pm \frac{1}{2} \right\rangle + i \left| zx; \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right) \quad (1.46)$$

$t_{2g}$  軌道由来の  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$  状態が混ざり合っているのは、スピン軌道相互作用演算子が非対角項を本質的に含むことによる。また、式 1.46 に含まれる虚数  $i$  が、電子の回転運動が復活していることを表わしていると理解される。

以上では、 $t_{2g}$  状態が完全に縮退しており、スピン軌道相互作用の効果が最も顕著に現れる場合について取り扱ってきた。実際の固体では、結晶構造との兼ね合いでバンドは幾分か分裂しており、そのためスピン軌道相互作用が強い極限における  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の描像は厳密には成り立たないが、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  では基底状態がその極限に非常に近いものとなっている。

上記のような軌道角運動量の復活は  $5d$  の  $t_{2g}$  電子系において特に顕著に見られることが予想される。 $e_g$  状態の

$$\left| x^2 - y^2 \right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| l_z = +2 \right\rangle + i \left| l_z = -2 \right\rangle \right), \quad \left| z^2 \right\rangle = \left| l_z = 0 \right\rangle \quad (1.47)$$

は、互いに対称性の異なる軌道であり、線形結合によって回転運動を有した軌道を作り直すことができない。この点においても、イリジウム酸化物はスピンと軌道の強い結合によるエキゾチックな物性を見る上で好都合であると言える。

これら計算的・理論的アプローチによる  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Mott 絶縁状態という新しいモデルは、光学伝導度測定、X 線吸収によっても確かめられている。

Fig. 1-9 に示したのが  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の光学伝導度測定の結果である[8]。0.1 eV 程度の非常に小さな絶縁ギャップが見られ、この結果は電気抵抗率から求められている活性化エネルギー 70 meV とほぼ一致する。0.5 eV 付近に幅の狭いピーク A、1.0 eV 付近に幅の広いピーク B が観測されている。ピーク A は  $3d$  遷移金属酸化物で観測されるものより幅が狭く、 $3d$  より非局在的な  $5d$  遷移金属酸化物でこのような狭いピークが観測されるのは通常モデルでは説明できない。しかし、 $J_{\text{eff}} = 1/2$  のモデルはこの結果と合致しており、ピーク A は  $J_{\text{eff}} = 1/2$  LHB から  $J_{\text{eff}} = 1/2$  UHB への遷移、ピーク B は  $J_{\text{eff}} = 3/2$  から  $J_{\text{eff}} = 1/2$  UHB への遷移と理解される。

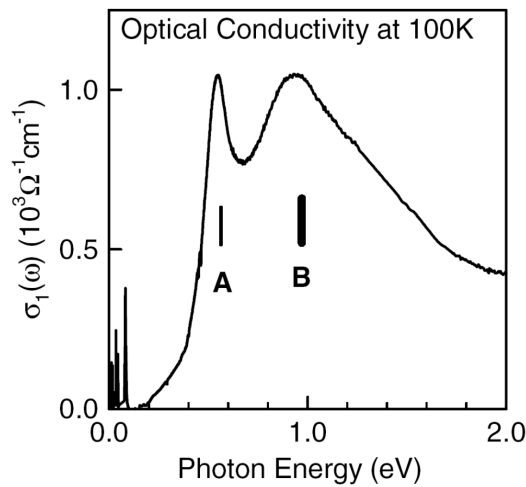


Fig. 1-9  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の光学伝導度のエネルギー依存性

A, B と表記されたピークは Fig の遷移に対応している。

A :  $J_{\text{eff}} = 1/2$  LHB  $\rightarrow$   $J_{\text{eff}} = 1/2$  UHB    B :  $J_{\text{eff}} = 3/2 \rightarrow J_{\text{eff}} = 1/2$  UHB

また、X線吸収の結果も  $J_{\text{eff}} = 1/2$  モデルを支持する。Fig. 1-10 に示したのはO原子の1s軌道からのX線吸収のエネルギー依存性である[8]。530 eV付近のピークはO原子の2p軌道への遷移に対応する。測定は Fig. 1-11 のように、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  単結晶のc軸とX線の偏光ベクトルが成す角度を変えて行われている。詳しくは3.4.7にて述べるが、O原子の2p軌道とIr原子の5d軌道は混成しており、混成軌道の対称性から遷移確率に角度依存性が現れる。よって、X線吸収強度の角度依存性を解析することで、 $t_{2g}$  軌道における1つのホールがどのような基底状態を占めているかを知ることができる。Fig. 1-10の結果から、xy状態を占めるホールとyz/zx状態を占めるホールの比は1:2であり、すなわちxy、yz、zx状態は1:1:1の寄与であるから、式1.46で表わされる  $J_{\text{eff}} = 1/2$  状態を支持する結果となっている。

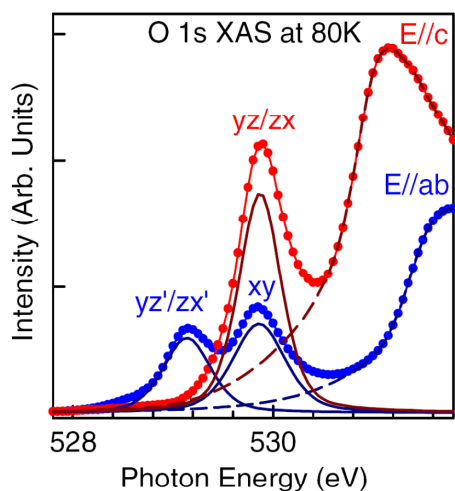


Fig. 1-10  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  のX線吸収強度のエネルギー依存性  
エネルギー領域はO 1s  $\rightarrow$  2p の遷移に対応する。

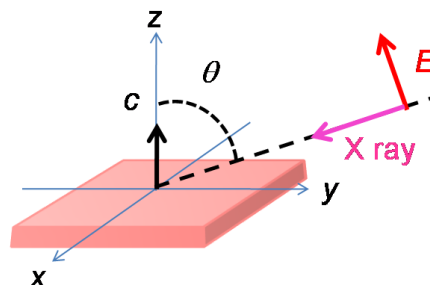


Fig. 1-11 X線吸収におけるX線とサンプルの  
位置関係

### 1.3.3 共鳴X線磁気散乱

スピン軌道相互作用が誘起する新しいタイプのモット絶縁体における磁気秩序を検証するために、粉末中性子回折による磁気構造の決定が試みられてきたが、Ir の中性子吸収断面積が大きいため磁気反射の観測には至っていない。そこで提案された手法が共鳴X線磁気散乱実験である。放射光X線がイリジウム酸化物の基底状態を確かめる上で非常に有効な手段であることが明らかとなってきた。共鳴X線磁気散乱実験では、Ir  $L_3$ ,  $L_2$  吸収端に相当する 11.215 keV, 12.8 keV のエネルギーのX線が用いられる。その理由の一つは、X線のエネルギーを元素の吸収端に合わせると、共鳴効果により原子散乱因子が増大するためである。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の(1 0 22)禁制反射位置に観測された磁気ブラッグ反射強度のエネルギープロファイルを Fig. 1-14 に示す[10]。Fig. 1-14 ではX線吸収スペクトルも示されている。この磁気ブラッグ反射の計数率は 3.2 Mcps にも及ぶため（入射X線： $4.1 \times 10^{12}$  photons/sec），反射自体を観測することは極めて容易である。これは通常のブラッグ反射強度の  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  倍に相当しており、磁気ブラッグ反射としては桁違いに強い。このように大きな共鳴磁気散乱が得られる理由は、Ir  $L_3$  端がスピン軌道相互作用で分裂した  $2p_{3/2}$  軌道からスピン分極した  $5d$  軌道への直接遷移であるためである。さらに、共鳴X線の波長が 1.11 Å と、原子間の結合距離と同程度であり、回折実験にちょうど良いことも特筆すべき点である。

まず、共鳴磁気散乱を用いて  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の磁気ブラッグ反射の消滅則が調べられた[10]。結晶構造に由来するブラッグ反射は  $hk\ l: h+k+l = \text{even}, 2h+l = 4n \text{ or } l = \text{odd}, h0l: h = \text{even}, l = 4n, 0kl: k = \text{even}, l = 4n$  に観測される。Fig. 1-12 に示したのは測定により得られた回折プロファイルで、全て禁制であることから観測されている反射は磁気ブラッグ反射である。ゼロ磁場では、 $(10l)$  では  $l = 4n+2$ 、 $(01l)$  では  $l = 4n$ 、 $(00l)$  では  $l = \text{odd}$  の出現規則が確認できる。また、0.3 T 程度の磁場を  $c$  軸方向に印加しメタ磁性転移させた状態では、 $h+k+l = \text{even}$ 、 $2h+l = 4n \pm 1$  の出現規則が確認できる。ここで得られた磁気ブラッグ反射の消滅則から明らかにされた  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の磁気構造が Fig. 1-13 である。これは、超格子反射が観測されなかったこと、及び  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  がメタ磁性転移を示すことを空間群と照らし合わせることで決定されている。

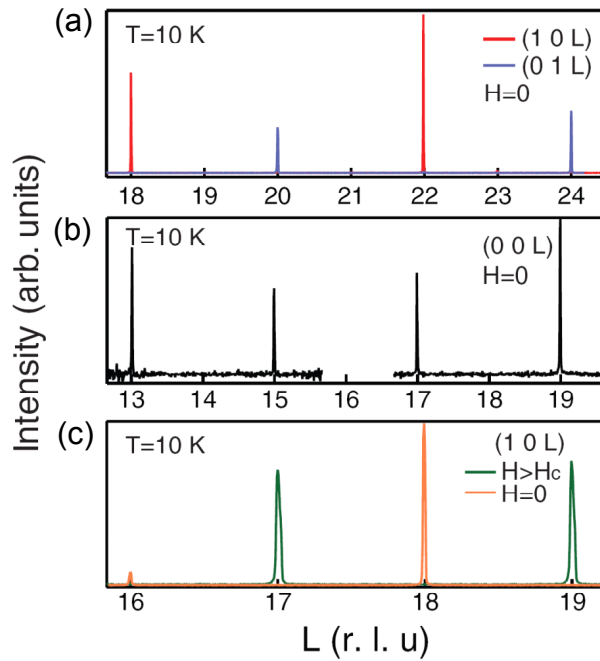


Fig. 1-12  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の共鳴磁気散乱強度の  $L$  依存性

(a) 零磁場での  $(1\ 0\ L)$  と  $(0\ 1\ L)$  (b) 零磁場での  $(0\ 0\ L)$  (c)  $H=0.3$  T での  $(1\ 0\ L)$

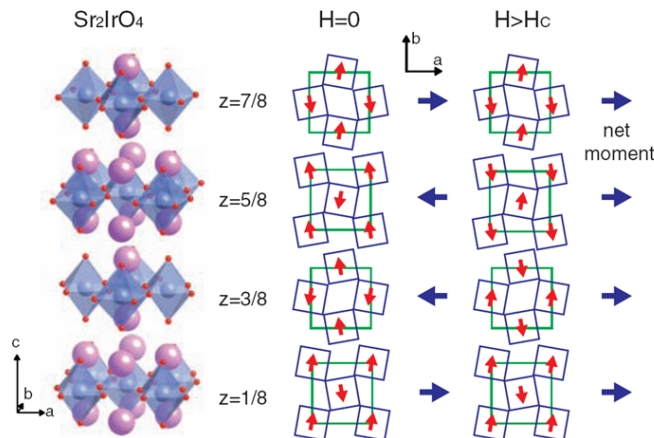


Fig. 1-13  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の結晶構造と磁気構造

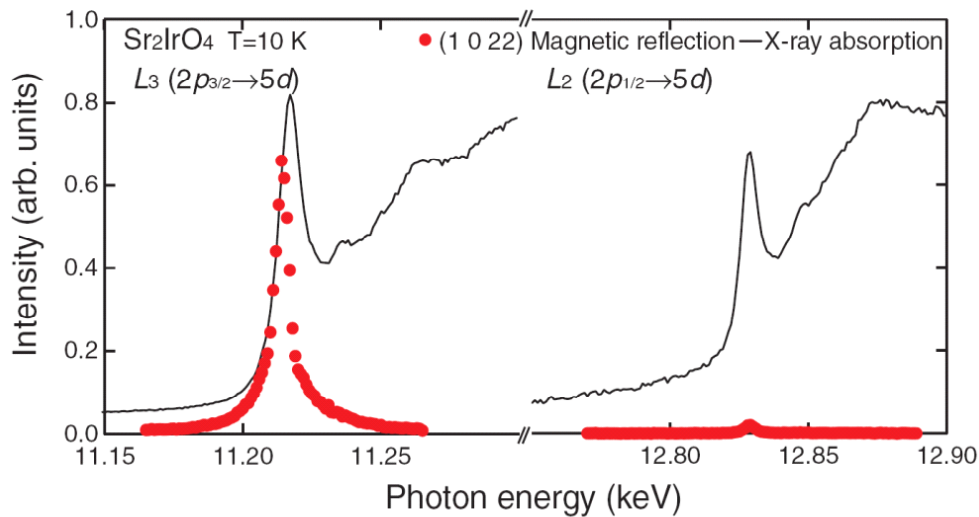
赤い矢印は各 Ir サイトのモーメント、青い矢印は各  $\text{IrO}_2$  面の正味のモーメントを示す。

また、Fig. 1-14 に  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の共鳴磁気散乱強度のエネルギー依存性を示した。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の X 線回折実験では、Ir  $L_3$  吸収端では極めて大きな共鳴磁気散乱が観測される一方で、 $L_2$  吸収端ではほんの僅かな共鳴増幅しか観測されないことが明らかになっている。すなわち、共鳴磁気散乱において、許容遷移と禁制遷移程の大きな散乱確率の違いが観測されており、これは従来の  $S = 1/2$  のモデルでは説明できない。

共鳴磁気散乱の散乱振幅は以下の様に表わされる。

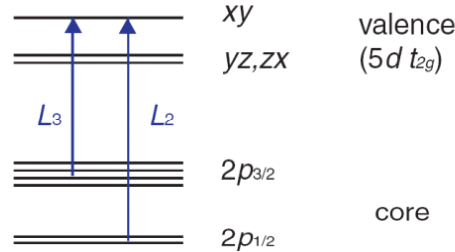
$$f_{\alpha\beta} = \sum_m \frac{m_e \omega_{im}^3}{\omega} \frac{\langle i | R_\beta | m \rangle \langle m | R_\alpha | i \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_{im} + i\Gamma/2} \quad (1.48)$$

ここで、 $i$  は始状態、 $m$  は中間状態を表し、和は全ての可能な中間状態について取る。イリジウムの様なスピンと軌道が強く結合した元素では、内殻の  $p$  軌道は  $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  に分裂しており、これが  $L_3$  吸収端と  $L_2$  吸収端が生じる理由である。また、スピンと軌道の強い結合は単に  $p$  状態を分裂させるだけではなく、定在波から軌道回転を復活させるという側面も持つ。結果、 $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  を表わす波動関数には虚数  $i$  が含まれている。式 1.48 を見ても分かるように、共鳴磁気散乱は二次過程であり、そのため観測されたような選択則が生じるためには中間状態についても波動関数に虚数  $i$  を含むような状況が要請される。よって、この結果は式 1.46 で示した  $J_{\text{eff}} = 1/2$  のモデルを支持する形になっている。



$S=1/2$  Model

1:1 intensity ratio at  $L_3$  and  $L_2$



$J_{\text{eff}}=1/2$  Model

resonance only at  $L_3$  edge

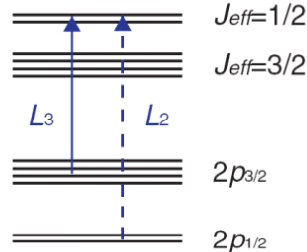


Fig. 1-14  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の共鳴磁気散乱強度と X 線吸収強度のエネルギー依存性  
磁気反射点は (1 0 22) で、測定は Ir の  $L_3$ 、 $L_2$  吸収端近傍で行われている。

「1.3 イリジウム酸化物」では、イリジウム酸化物が、電子相関とスピン軌道相互作用のせめぎ合いによるエキゾチックな物性発現の舞台であることを述べてきた。まとめると

- ✓  $S = 1/2$  の系であるため、電子相関の効果が現れやすい。
- ✓ Ir 原子に働くスピン軌道相互作用の効果が強く、0.5 eV に達する。
- ✓  $t_{2g}$  電子系であり、縮退した定在波から軌道回転運動が復活しやすい。
- ✓ Ir の  $L$  吸収端が波長  $\sim 1 \text{ \AA}$  の硬 X 線領域に対応し、磁気回折実験を行う上で都合が良い。

## 第2章 本研究の目的

第1章で見てきたように、 $5d$ 遷移金属酸化物は、電子間相互作用とスピン軌道相互作用がせめぎ合う物質群である。通常遷移金属酸化物では、 $d$ 軌道は周辺の酸素が作る結晶場の影響で定在波を形成し軌道角運動量を失っているが、スピン軌道相互作用はそこから軌道回転運動を復活させる方向へと働く。この効果は $5d$ 遷移金属酸化物では電子相関と同程度になっており、このせめぎ合いが系の物性に大きく関わっている。そして、どのような物性が発現するかは単純な問題ではない。

本研究は、スピン軌道相互作用が誘起する Mott 絶縁体である  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  を出発点として、このような描像が他のイリジウム酸化物でも普遍的に発現するのだろうか、及び  $J_{\text{eff}} = 1/2$  で表わされる状態特有の物性はどのようなものであるのか、を調べることを目的とした。特に、スピンと軌道が強く結合した系における磁性・輸送特性は自明なものではない。そこで本研究のアプローチとして、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の類縁物質で且つ Mott 絶縁相であるもの・金属相であるものを見出し、それぞれの物性を調べることにした。具体的に着目したのが  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{SrIrO}_3$  である。Fig. 2-1 に  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{SrIrO}_3$  の結晶構造を示した。両物質は  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  とは Ruddlesden Popper シリーズ  $\text{Sr}_{m+1}\text{Ir}_m\text{O}_{3m+1}$  という物質群で関連づけられており、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  は  $m = 2$ 、 $\text{SrIrO}_3$  は  $m = \infty$  に相当する。ここで、 $m$  は  $\text{IrO}_2$  面の枚数に対応しており、 $m$  が 1 から  $\infty$  まで増加するに従い系の次元性が 2 次元から 3 次元へと変化する。

$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  は 285 K 付近に常磁性－強磁性転移を示す磁性絶縁体であることが報告されており、 $\text{SrIrO}_3$  は金属的伝導を示すことが報告されている他、巨大な磁気抵抗を示すことが明らかとなっている。また、 $\text{SrIrO}_3$  については、同組成で単斜晶の  $\text{SrIrO}_3$  も極めて大きい Wilson 比を示すことが報告されており、興味深い。

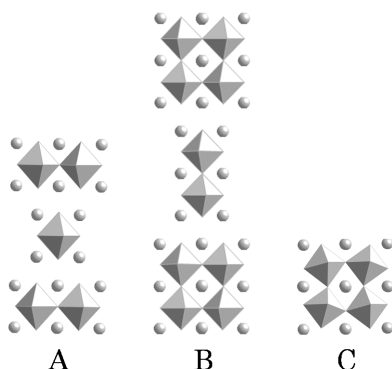


Fig. 2-1  $\text{Sr}_{m+1}\text{Ir}_m\text{O}_{3m+1}$  ( $m = 1, 2, \infty$ ) の結晶構造

A  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ( $m = 1$ ) B  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  ( $m = 2$ ) C  $\text{SrIrO}_3$  ( $m = \infty$ )

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  を含めた Ruddlesden Popper シリーズに関して、光学伝導度及びバンド計算から輸送特性を議論した先行研究がある。Fig. 2-2, 2-3 に示したのが、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrIrO}_3$  の光学伝導度の測定結果と、その結果に対応するバンド計算の結果である[11]。



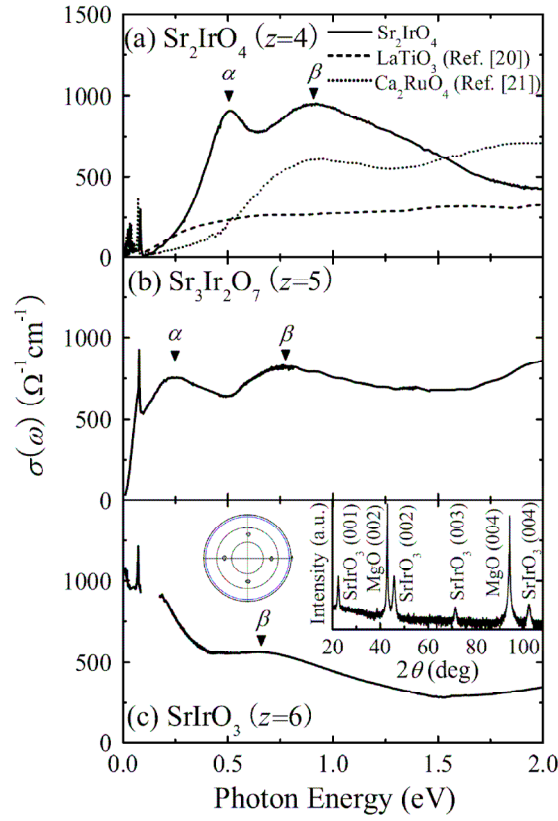


Fig. 2-2  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrIrO}_3$  の光学伝導度のエネルギー依存性

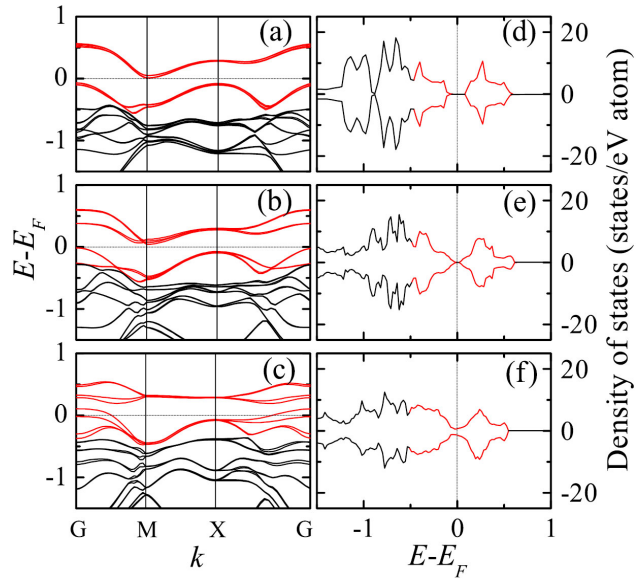


Fig. 2-3  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrIrO}_3$  のバンド構造と  $E_F$  付近の DOS

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  から  $\text{SrIrO}_3$  へと  $m$  が増えていくと、 $\text{IrO}_6$  八面体の配位数  $z$  が大きくなり系のバンド幅は広がる。Fig. 2-2 から、 $\text{SrIrO}_3$  では Drude ピークが観測されており完全に金属化していることが分かる。すなわち、 $z$  の増大によって一種の金属絶縁体転移が生じている。また Fig. 2-3

を見ると、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  で開いていた Mott ギャップが  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  ではほとんど 0 になっており、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  は金属絶縁体転移の近傍にあると言える。

以上のように、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrIrO}_3$  は結晶構造とそのバンド幅から系統的な議論が可能な類縁物質群であり、磁性絶縁体・金属におけるスピン軌道相互作用の効果を見る上で非常に適していると言える。よって本研究では、以下の 2 つの指針を立てた。

## 2.1 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁性と磁気構造の解明

まず、磁性絶縁体  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  が、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と同様にスピンと軌道の強い結合に誘起された Mott 絶縁状態にあるかどうか、放射光を用いて検証する。放射光測定では、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  でなされた手法を用いて  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気構造決定も試みる。また、スピン軌道相互作用の強い  $J$  の系の磁性が、 $S$  で表わされる  $3d$  の磁性とどのように異なるのかは明らかではなく、磁化率測定から知見を得る。その際、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁性を比較することで、構造の違いが磁性に及ぼす効果についても考察する。

## 2.2 $\text{SrIrO}_3$ の輸送特性の解明

Mott 絶縁体で確認された  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の状態のように、スピン軌道相互作用が金属相において伝導帯に強い影響を与えている可能性はある。そこで、斜方晶の  $\text{SrIrO}_3$  (Ruddlesden Popper シリーズ) と単斜晶の  $\text{SrIrO}_3$  に着目し、バンド計算を利用して電子構造の考察を行う。構造の異なる 2 種類の  $\text{SrIrO}_3$  に対し、スピンと軌道の強い結合はそれぞれどのように作用し、Fermi 面に寄与するのかが興味深い事柄である。また、強いスピン軌道相互作用による特異な伝導は存在するのか、種類の輸送特性を測定することで知見を得る。

### 第3章 スピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$

磁性絶縁体である  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  が、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と同様の  $J_{\text{eff}} = 1/2$  状態にあることを放射光測定を用いて突き止めた。これにより、スピン軌道相互作用が誘起する Mott 絶縁体という描像が複数のイリジウム酸化物で発現し得ることを明らかにできた。また放射光測定により、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気構造を決定することにも成功している。これにより、同じ  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Mott 絶縁状態にある  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  で、結晶構造の違いに起因する磁性・磁気構造の相違点を系統的に議論することが可能となった。

#### 3.1 磁性絶縁体 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$

磁性絶縁体  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  は Fig. 3-1 に示すように、 $\text{IrO}_2$  層と  $\text{SrO}$  層が積層した構造を取るが、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と異なり  $\text{IrO}_2$  層が bilayer を構成しているのが特徴である。tetragonal で  $I4/mmm$  の対称性を持つことが報告されているが[12][13]、bilayer 内の八面体の回転方向が上下で同方向か逆方向かは決定されておらず(Fig. 3-2)、また TEM の測定結果から対称性が  $Bbcb$ ,  $Bbca$  に低下しているとする文献もあり[14][15]、結晶構造は完全には決定されていない。

磁性についても議論がなされている。Fig. 3-3 に示したのは報告された  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁化率である。Cao らの単結晶のデータでは磁化率が Field Cool で大きな反磁性を示しており、特異な振る舞いを見せている[15]。一方 Nagai らの多結晶試料のデータではそのような挙動は観測されていない[16]。

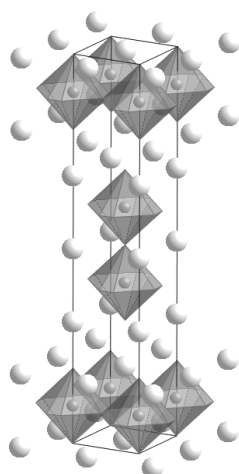


Fig. 3-1  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の結晶構造  
右は  $c$  軸方向から眺めた図である。

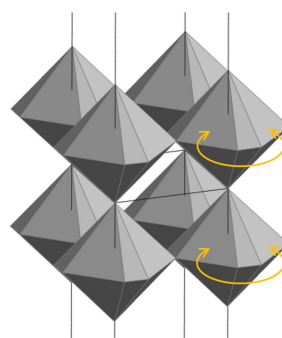


Fig. 3-2  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の bilayer 構造  
上下の八面体の回転方向に自由度がある。

Ir の価数は  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と同様 4 価で  $d^5$  の配置であるので、 $5d$  軌道のバンド幅の大きさを考慮すれば金属的であることが予想されるが、実際には  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  は磁性を持つ絶縁体である。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  とのアナロジーで考えれば、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  においても Mott 絶縁状態がスピンと軌道の強い結合により誘起されている可能性がある。

## 3.2 本章の目的

### 3.2.1 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の基底状態の決定

磁性絶縁体  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  が、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と同様にスピンと軌道の強い結合に誘起された Mott 絶縁状態にあるかどうか、放射光を用いて検証する。1.3 において述べたように、スピン軌道相互作用の強い極限の  $J_{\text{eff}} = 1/2$  状態は

$$\left| J_{\text{eff } 1/2} = \frac{1}{2}, m_{J_{\text{eff}}} = \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \left| xy; \mp \frac{1}{2} \right\rangle \mp \left| yz; \pm \frac{1}{2} \right\rangle + i \left| zx; \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right) \quad (3.1)$$

のように書かれる。この状態を確かめるには、波動関数に虚数を含むこと、及び  $xy$ 、 $yz$ 、 $zx$  状態の寄与が  $1:1:1$  であることを明らかにすればよい。よって

(i) 共鳴 X 線磁気散乱実験で、ある磁気反射点において  $L_3$  吸収端と  $L_2$  吸収端における散乱強度比を比較する。

(ii) X 線吸収分光実験で、吸収強度の角度依存性を解析することで Ir  $t_{2g}$  のホールが占める軌道の情報を得る。

以上の 2 点を指針とした。

### 3.2.2 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気構造の決定

Ir は中性子を強く吸収し放射化するため、中性子を用いた磁気散乱実験を行うことができない。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  で取られたように、共鳴 X 線磁気散乱で磁気構造を決定する手法は Ir などの酸化物には非常に有効であり、本研究でもこの手法を用いて  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気構造の決定を目指した。 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  における共鳴 X 線磁気散乱実験は初であるので、まずは共鳴磁気反射点を探すことから始める。また、この磁気構造が磁化測定の結果と矛盾しないことを確かめ、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と比較しつつ結晶構造と磁性、磁気構造を絡めた議論を行う。

## 3.3 実験方法

### 3.3.1 試料合成

$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶試料は、フラックス法により合成した。用いた原料試薬は以下の通りである。

原料	形状	純度	製造会社名	備考
IrO <sub>2</sub>	powder	86.570 %	田中貴金属	純度は Ir 質量含有比
SrCO <sub>3</sub>	powder	99 %	レアメタリック	
SrCl <sub>2</sub>	powder	99.9 %	高純度化学	

Table 3-1 合成に用いた原料

なお、酸化イリジウムに関しては純度が粉末の Ir 質量含有比で表記されていたので、この値を元に化学式を校正したところ、 $\text{IrO}_{1.83}$  となった。以下ではこれに合わせて秤量している。

フラックス法では、 $\text{SrCl}_2$  をフラックスとして用いるセルフフラックス法を採用し、 $\text{SrCO}_3$  と  $\text{IrO}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$  をモル比 2 : 1 : 10 で混合し原料とした。この混合物を白金るつぽに入れ、空気雰囲気下 1100 °C で 12 h 焼成した後に、900 °C まで 50 h かけて徐冷、その後室温まで急冷した。得られた混合物からフラックスを熱水で取り除くことで、1 mm×1 mm×0.3 mm 程度の平板状の  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶試料を得た。

また、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  についても単結晶試料を合成した。原料には  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  と同じ原料試薬を用い、 $\text{SrCO}_3$  と  $\text{IrO}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$  はモル比で 2 : 1 : 15 になるように調整した。空気雰囲気下 1300 °C で 12 h 焼成後、900 °C まで 50 h かけて徐冷し、その後は  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  と同様の手順で 2 mm×1 mm×0.1 mm 程度の平板状の  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  単結晶試料を得た。

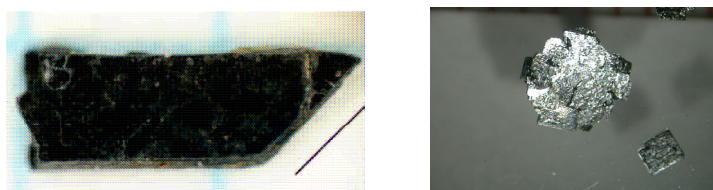


Fig. 3-4  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  (左)及び  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  (右)の単結晶試料

### 3.3.2 評価方法

得られた試料は、粉末 X 線回折(XRD) (RINT2200 Rigaku) を用いて、平行ビーム法により単相であることを確認した。

### 3.3.3 物性測定

得られた単結晶試料について、5 K から 300 K の磁化率、7 T までの磁化曲線を、Quantum Design 社の MPMS により測定した。結晶の方向を変えることで、磁場が単結晶試料の(100)、(110)方向に印加されるように調整し、磁気異方性を調べた。また、5 K から 300 K の電気抵抗率を、Quantum Design 社の PPMS により測定した。

### 3.3.4 放射光測定

共鳴 X 線磁気散乱実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL19LXU (理化学研究所物理科学ビームライン II) に多軸回折計を持ち込んで行われた。挿入光源で発生した水平直線偏光の X 線は、分光器で単色化された後に全反射ミラーにより高調波を除去し、実験ハッチへと導かれている。試料の冷却にはヘリウム循環型冷凍機が用いられ、使用した X 線のエネルギーは 11.215 keV (Ir  $L_3$  吸収端) 及び 12.824 keV (Ir  $L_2$  吸収端) である。

また、単結晶構造解析については同じく SPring-8 の BL02B1 (単結晶構造解析ビームライン) にて、X 線吸収分光実験については BL17SU (理化学研究所物理科学ビームライン III) にてそれぞれ測定が行われた。

### 3.4 結果と考察

#### 3.4.1 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ と $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁性

得られた単結晶試料について磁化率を測定した。Fig. 3-5 に  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の磁化率、磁化曲線を示す。

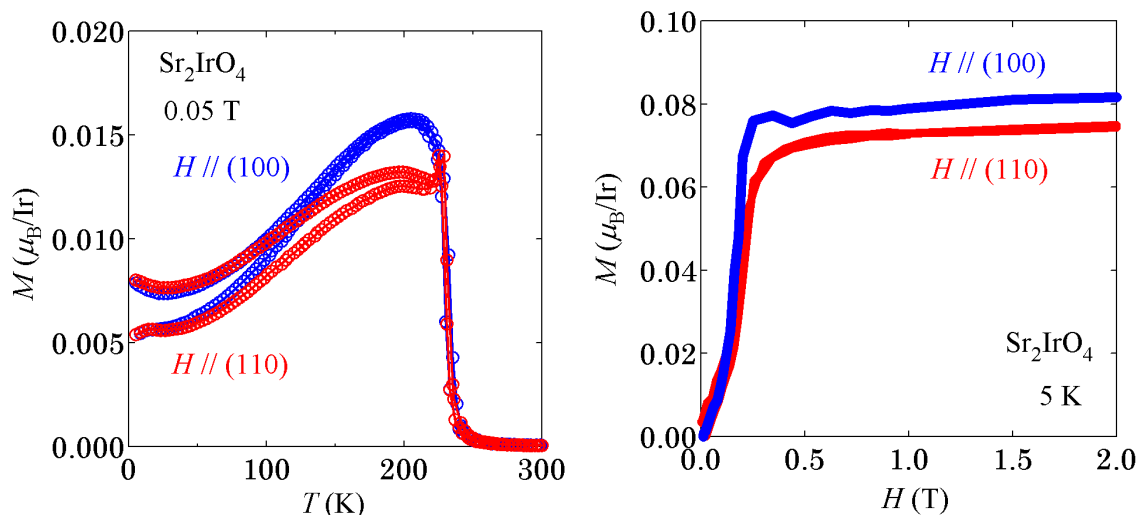


Fig. 3-5  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の磁化率の温度依存性及び磁化曲線

磁場に対する単結晶の向きを変えて異方性を測定している。

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の磁気構造は既に決定されているものの、零磁場で予測される反強磁性的な秩序は観測されていなかったため、本研究ではまず低磁場でその観測を目指した。Fig. 3-5 に示すように、0.05 T で明確な反強磁性的振る舞いが見られた。異方性は見られるものの、容易軸と困難軸を決定するには至らず、異方性はかなり小さいことが予想される。メタ磁性についても、磁化曲線から、メタ磁性転移する磁場・飽和磁化が(100)方向と(110)方向でほぼ同じであることが分かる。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  では  $\text{IrO}_2$  面のネットモーメントの面間での相互作用は弱く、外部磁場に応じて向きを変えやすい性質を持つことが明らかとなった。

一方  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁化は  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  に比べ振舞いがかなり異なる。Fig. 3-6 に磁化率と磁化曲線を示した。磁化率に Cao らのような巨大な反磁性は観測されず、Nagai らの結果に近い形となっている。 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  も磁化率が 285 K 付近で常磁性－強磁性転移に似た立ち上がりを見せるものの、転移後の磁化率の値は  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の  $10^{-2}$  程度である。このため、得られた  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶にわずかでも  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  不純物が含まれているとその磁化測定に大きく影響してしまう。本研究で用いた単結晶試料も、XRD では確認できない程度だがわずかに  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  を不純物として含むため、磁化曲線の測定は  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気転移温度の間の 260 K にて行った。こうして得られた磁化曲線にメタ磁性的な転移は見られない。 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の最大の違いは bilayer 構造の有無であるため、これが磁性に大きく影響を及ぼしている可能性がある。

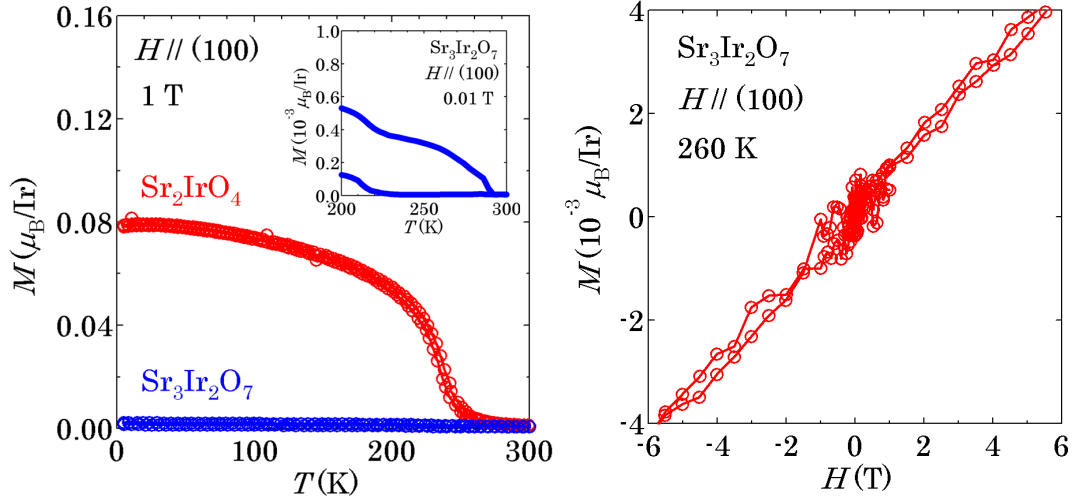


Fig. 3-6  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁化率の比較、及び  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁化曲線

### 3.4.2 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の結晶構造の決定

まず、SPring-8 の BL02B1 (単結晶構造解析ビームライン) において、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶試料を用いた  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の構造決定を目指した。従来は tetragonal で対称性は  $I4/mmm$  と報告されていたが、今回の測定で対称性が orthorhombic の  $Bbcb$  に低下していることが明らかとなった。Fig. 3-7 に、決定された結晶構造を示す。

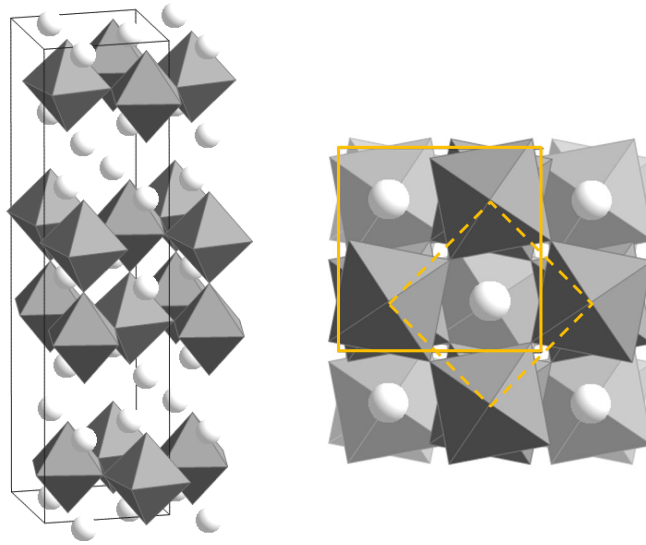


Fig. 3-7 決定された  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の結晶構造 右は  $c$  軸方向から眺めた図である。

破線枠は歪の無い Perovskite 単位格子、実線枠は  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  倍の  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  単位格子である。  
各 bilayer の八面体は上下で反対方向に回転している。

$\text{IrO}_6$  八面体は  $c$  軸回りに回転しており、回転歪の角度は  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  とほぼ等しく約  $11^\circ$  である。  
この回転歪のために、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の単位格子も  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  の格子に取り直されている。また bilayer 内の上下の回転方向はそれぞれ逆になっていることが明らかとなった。



決定された格子定数は  $a = 5.5108 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.512 \text{ \AA}$ 、 $c = 20.8832 \text{ \AA}$  で、 $a$  と  $b$  の差は僅かとなっており、このため tetragonal であるか orthorhombic であるかの判断が非常に難しくなっている。

$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  では、 $\text{IrO}_2$  層と  $\text{SrO}$  層のスタッキングの仕方によって  $ab$  面内で互いに  $90^\circ$  ずれた 2 種類のドメインが生じており、ドメイン比が 1:1 に近い場合は tetragonal と orthorhombic の区別は非常に難しいが、今回測定に用いた単結晶試料は比が 4:6 程度であり、orthorhombic と決定することができた。

### 3.4.3 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の共鳴 X 線磁気反射の観測

次に、共鳴 X 線磁気回折パターンを測定する足掛かりとして、共鳴 X 線を用いて  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気反射点を探索した。測定は SPring-8 BL02B1 において、大型湾曲 IP カメラを用いて行われた。磁気反射点は構造の禁制の位置に現れるので、次のように磁気反射点を探索した。まず  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気秩序点 285 K より上の温度で測定、この結果から構造のインデックスを付ける。本実験では 300 K において測定した。次に磁気秩序する 285 K 以下で測定し、禁制の位置に現れる回折スポットを探索した。本実験で使用した単結晶試料はわずかに  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  を不純物として含んでおり、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  による磁気反射の影響を取り除く必要がある。このため、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気反射点の測定は  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の磁気秩序点より高温の 240 K で行われた。

$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気構造を考える上で重要となるのが、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  には無い bilayer における上下のモーメントの結合である。よって、最終的に磁気回折パターンを測定する際は、できるだけ  $I$  方向の情報を含んだ結果であることが望ましい。本実験でもこの指針のもと、 $h$ 、 $k$  が可能な限り小さく  $l$  が大きな磁気反射点を得ることを狙って、入射 X 線が単結晶の  $c$  軸にほぼ水平になるように試料をセットした。1 回の測定で観測できる反射点は限られているため、少しずつ試料の角度を変えて測定を繰り返した。Fig. 3-8 に示したのが、300 K で測定した  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  のラウエ像である。これらのブラッグスポットから決定された格子定数は  $a = 5.512$ 、 $b = 5.537$ 、 $c = 20.882$  で、3.4.2 で決定された値と非常に近く、この結果を元に指数付けがなされている。

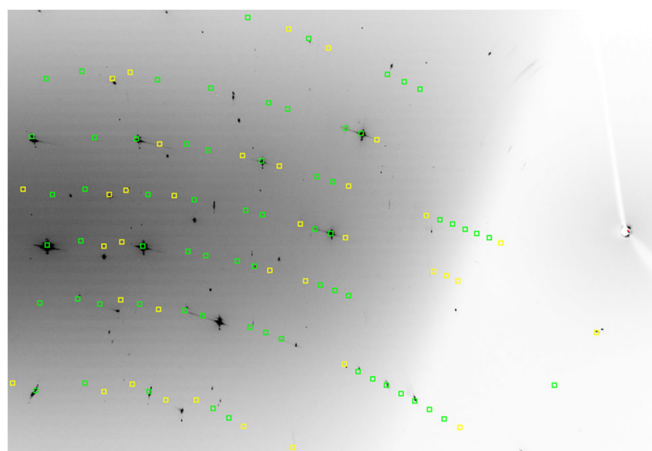


Fig. 3-8  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶試料を用いた Laue 像

表示された枠は、ブラッグスポットから決められた格子から予測される全反射点を示す。



240 Kにおいても同様にラウエ像を得て磁気反射点を探索したところ、構造禁制の位置(3 0 18)において磁気反射点を発見した。Fig. 3-9 に、300 K と 240 K における(3 0 18)付近の Laue 像を示す。240 K において磁気反射点が出現しており、磁気秩序していることが分かる。

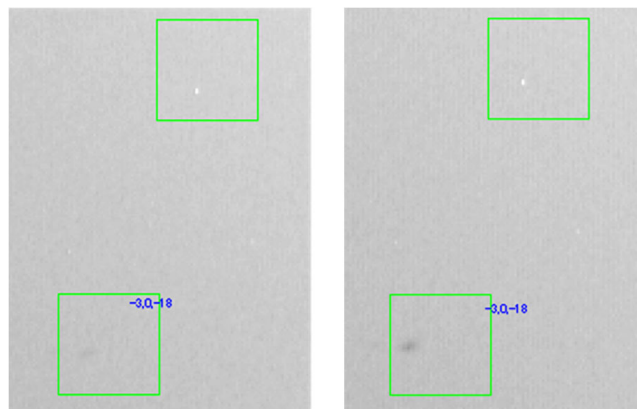


Fig. 3-9 300 K(左)と 240 K(右)における、(3 0 18) 付近の Laue 像  
240 K において磁気反射点が出現している。

IP カメラを用いた本実験によって、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気反射を観測することに初めて成功した。この結果は、共鳴 X 線磁気散乱を利用した磁気構造の決定が  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ でも可能であることを示唆している。以降では、共鳴 X 線磁気反射を利用して  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の基底状態に関する議論を進めていく。

#### 3.4.4 共鳴 X 線磁気回折を用いた $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気構造決定

SPring-8 の BL19LXU において、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 単結晶試料を用いて磁気ブラッグ反射の消滅則を調べた。Fig. 3-10 に示したのが、測定により得られた回折プロファイルである。用いた共鳴 X 線のエネルギーは Ir  $L_3$ 吸収端に合わせ、(0 1  $L$ )反射点について  $L$ を振っている。各反射点において、 $2\theta$ を固定し  $\theta$ を振ることで得られるロッギングカーブを積分し散乱強度とした。全ての測定点について、散乱強度のエネルギー依存性が  $L$ 吸収端においてピークを描くことが確認されており、磁気反射である。なお、 $L$ の小さい領域で散乱強度が小さいのは、サンプルの  $c$ 軸と入射 X 線の角度が  $90^\circ$ に近くなりビームの当たり方が変わることによる。

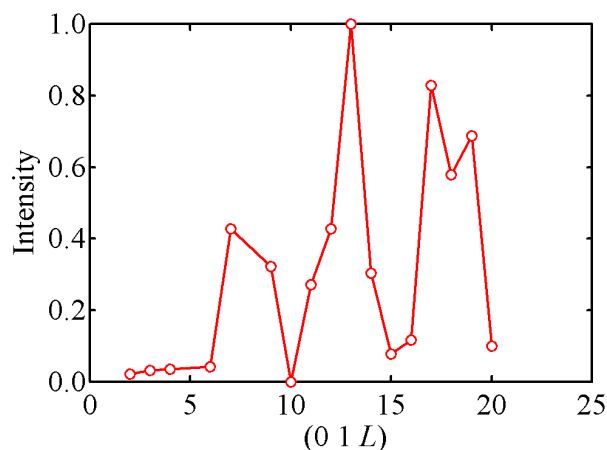


Fig. 3-10  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ における磁気回折パターンの  $L$  依存性

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の場合と異なり、今回の測定結果は  $L$  について偶奇で表わされるような明確な消滅則を示しておらず、より緩やかな周期で振動している。このデータから磁気構造を決定するため、以下のような手順で解析した。

まず、3.4.2 で決定された結晶構造から、Ir の座標は Table 3-2 のように示される。ここで、各サイトの Ir を Fig. 3-11 のように名付けた。

Index	$x$	$y$	$z$	Orientation ( $x$ )	Orientation ( $y$ )	Orientation ( $z$ )
1	0.25	0.75	0.097431	$x_0$	$y_0$	$z_0$
2	0.75	0.25	0.097431	$-x_0$	$y_0 - \frac{1}{2}$	$z_0$
3	0.25	0.25	0.4026	$x_0$	$y_0 - \frac{1}{2}$	$-z_0 + \frac{1}{2}$
4	0.75	0.75	0.4026	$-x_0 + 1$	$y_0$	$-z_0 + \frac{1}{2}$
5	0.25	0.25	0.597	$-x_0 + \frac{1}{2}$	$y_0 - \frac{1}{2}$	$z_0 + \frac{1}{2}$
6	0.75	0.75	0.597	$x_0 + \frac{1}{2}$	$y_0$	$z_0 + \frac{1}{2}$
7	0.25	0.75	0.9026	$-x_0 + \frac{1}{2}$	$y_0$	$z_0$
8	0.75	0.25	0.9026	$-x_0$	$-y_0$	$z_0$

Table 3-2  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  における Ir 原子の座標

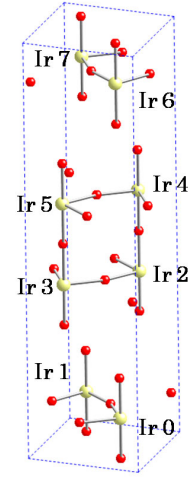


Fig. 3-11 単位格子中の Ir

次に、構造因子を計算する。上の値を用いて

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= \sum_j f_j \exp\{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\} \\
 &= f_0 \exp\{2\pi i (hx_0 + ky_0 + lz_0)\} \\
 &+ (-1)^{-k} f_1 \exp\{2\pi i (-hx_0 + ky_0 + lz_0)\} \\
 &+ (-1)^{-k+l} f_2 \exp\{2\pi i (hx_0 + ky_0 - lz_0)\} \\
 &+ (-1)^l f_3 \exp\{2\pi i (-hx_0 + ky_0 - lz_0)\} \\
 &+ (-1)^{h-k+l} f_4 \exp\{2\pi i (-hx_0 + ky_0 + lz_0)\} \\
 &+ (-1)^{h+l} f_5 \exp\{2\pi i (hx_0 + ky_0 + lz_0)\} \\
 &+ (-1)^h f_6 \exp\{2\pi i (-hx_0 + ky_0 - lz_0)\} \\
 &+ f_7 \exp\{2\pi i (-hx_0 - ky_0 - lz_0)\}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

$x_0 = 1/4$ ,  $y_0 = 3/4$  を代入して

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= f_0 \exp\{2\pi i (1/4h + 3/4k + lz_0)\} \\
 &+ (-1)^{-k} f_1 \exp\{2\pi i (-1/4h + 3/4k + lz_0)\} \\
 &+ (-1)^{-k+l} f_2 \exp\{2\pi i (1/4h + 3/4k - lz_0)\} \\
 &+ (-1)^l f_3 \exp\{2\pi i (-1/4h + 3/4k - lz_0)\} \\
 &+ (-1)^{h-k+l} f_4 \exp\{2\pi i (-1/4h + 3/4k + lz_0)\} \\
 &+ (-1)^{h+l} f_5 \exp\{2\pi i (1/4h + 3/4k + lz_0)\} \\
 &+ (-1)^h f_6 \exp\{2\pi i (-1/4h + 3/4k - lz_0)\} \\
 &+ f_7 \exp\{2\pi i (-1/4h - 3/4k - lz_0)\}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

3.4.3 の結果から、面内の反強磁性秩序は確認されているので

$$f_1 = -f_0, \quad f_3 = -f_2, \quad f_5 = -f_4, \quad f_7 = -f_6 \quad (3.4)$$

従って、 $(0\ 1\ L)$ では、 $\theta = 2\pi l l z_0$  として

$$|F(hkl)|^2 = 4 \left\{ \sin^2 \theta (f_0 - f_6 + (-1)^l f_2 - (-1)^l f_4)^2 + \cos^2 \theta (-f_0 - f_6 + (-1)^l f_2 + (-1)^l f_4)^2 \right\} \quad (3.5)$$

$(1\ 0\ L)$ では

$$|F(hkl)|^2 = 4 \left\{ \sin^2 \theta (-f_0 + f_6 + (-1)^l f_2 - (-1)^l f_4)^2 + \cos^2 \theta (f_0 + f_6 + (-1)^l f_2 + (-1)^l f_4)^2 \right\} \quad (3.6)$$

ここで、以降ではいくつかの可能な磁気構造を仮定した上で、上の散乱強度を計算し  $L$  依存性をプロットすることで最も良く実験を説明する磁気構造を見つけていく。

まず、bilayer の各 Ir サイトのモーメントが  $c$  軸方向に強磁性的に結合している場合（ネットモーメントは反強磁性的）は、 $f_0 = f_6$ ,  $f_2 = f_4$  とできるので、散乱強度は下のようになる。

$$(0\ 1\ L) \quad |F(hkl)|^2 = 4 \cos^2 \theta \left\{ -2f_0 + 2(-1)^l f_2 \right\}^2 \quad (3.7)$$

$$(1\ 0\ L) \quad |F(hkl)|^2 = 4 \cos^2 \theta \left\{ 2f_0 + 2(-1)^l f_2 \right\}^2 \quad (3.8)$$

一方、bilayer 内でモーメントが  $c$  軸方向に反強磁性的に結合する場合、すなわちネットモーメントが強磁性的に結合する場合は  $f_0 = -f_6$ ,  $f_2 = -f_4$  なので、

$$(0\ 1\ L) \quad |F(hkl)|^2 = 4 \sin^2 \theta \left\{ 2f_0 + 2(-1)^l f_2 \right\}^2 \quad (3.9)$$

$$(1\ 0\ L) \quad |F(hkl)|^2 = 4 \sin^2 \theta \left\{ -2f_0 + 2(-1)^l f_2 \right\}^2 \quad (3.10)$$

以上の得られた散乱強度を見ると、bilayer 間のモーメントの結合が  $L$  の偶奇を決定し、bilayer 内のモーメントの結合がより緩やかな包絡線を与えていると理解される。

今回の測定では超格子反射は観測されていないので、可能な磁気構造は次の 4 種類に限られる。

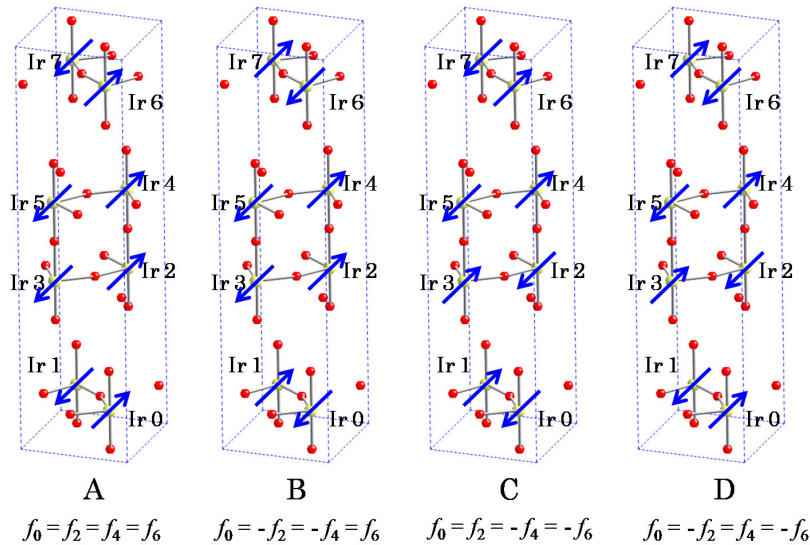


Fig. 3-12  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁気構造の候補

予測される磁気散乱強度を $(0\ 1\ L)$ 、 $(1\ 0\ L)$ に分けてプロットすると Fig. 3-13 のようになる。

Fig. 3-13 を見ると分かるように、予測される全ての散乱強度は  $L$  の偶奇依存性を示しており、本実験の結果を再現していない。ここで留意しなければならないのがドメインの存在である。3.4.2 でも述べたように、本研究で得られた  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶試料は互いに  $c$  軸回りに  $90^\circ$  ずれたドメインが混合したものであり、これを考慮した散乱強度を求める必要がある。

Fig. 3-13 の各磁気構造の $(0\ 1\ L)$ と $(1\ 0\ L)$ の散乱強度を 1 : 1 で足し合わせることによって、Fig.3-14 のように、互いに  $90^\circ$  ずれたドメインを 1 : 1 で混合していると仮定した試料の散乱強度を求めた。散乱強度が偶奇どちらの依存性も示しており、C,D のパターンが本実験の結果を再現していることが分かる。すなわち、bilayer 内のモーメントの  $c$  軸方向の結合は反強磁性的であることが明らかになった。

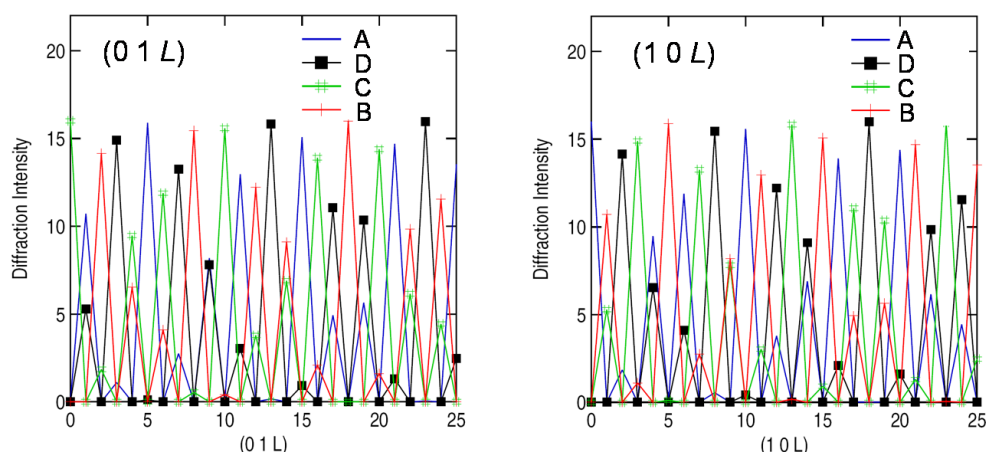


Fig. 3-13 磁気反射点 $(0\ 1\ L)$ と $(1\ 0\ L)$ についての散乱強度のシミュレーション

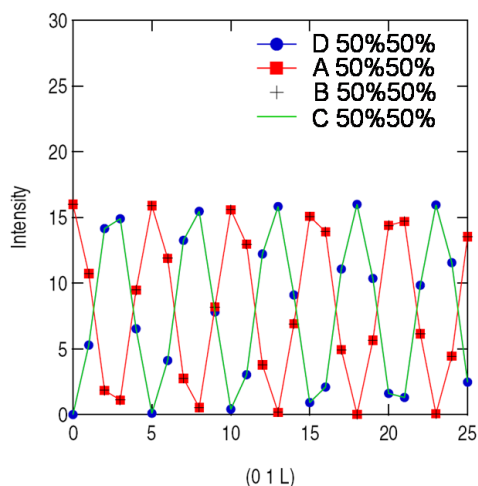


Fig. 3-14 ドメインを考慮した場合の、磁気反射点 $(0\ 1\ L)$ についての散乱強度のシミュレーション

bilayer 間の結合については、磁気回折パターンのみで決定するには至っていない。これは互いに  $90^\circ$  ずれた 2 つのドメインを有する単結晶試料を用いているため、ドメイン比を 1 : 1 とすると C と D の区別が不可能になってしまうからである。正確なドメイン比を測定する、シングルドメインの試料を合成する、などの解決手段が考えられるが、本研究では磁化の測定結果と比べることで磁気構造を決定した。

3.4.1 において、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁化は $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ に比べ  $10^2$  程度小さいこと、また  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と異なりメタ磁性転移を示さないことを述べた。磁化が小さいことから、bilayer 間のモーメントの結合は反強磁性的であることが推測され、磁気構造は  $\mathbf{C}$  に絞られる。しかしながら  $\mathbf{C}$  では、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  とのアナロジーで考えるとメタ磁性転移が観測されても不思議ではない。ここで重要となるのが  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と構造上最大の相違点である bilayer の存在である。bilayer 内における  $c$  軸方向のモーメントの交換相互作用は、 $\text{IrO}_2$  層同士が  $\text{SrO}$  岩塩構造の層によって隔絶されている  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  に比べてはるかに強いと考えられる。 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  ではこの交換相互作用が支配的になっており、そのためスピンキャンティングがほとんど 0 になっている可能性がある。現時点における、磁気回折パターンと磁化の測定結果から導かれる最も確からしい磁気構造は  $\mathbf{C}$  であると言える。

### 3.4.5 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の共鳴 X 線磁気散乱のエネルギー依存性

3.4.4 に示した回折プロファイルの中で最も散乱強度の強い  $(0\ 1\ 13)$  の磁気反射について、散乱強度の入射 X 線エネルギー依存性を測定した。測定は、 $L_3$  吸収端及び  $L_2$  吸収端近傍にて行った。

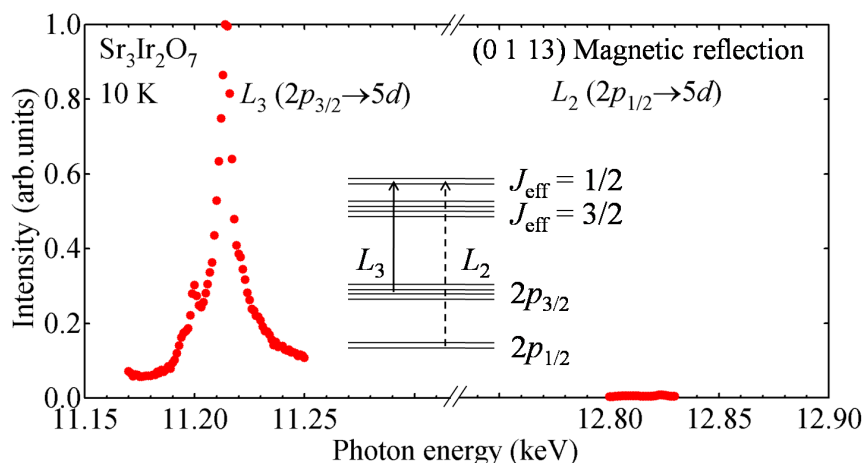


Fig. 3-15  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の共鳴 X 線磁気散乱強度のエネルギー依存性  
磁気反射点は  $(0\ 1\ 13)$  で、 $L_3$ 、 $L_2$  吸収端近傍にて測定している。

$L_3$  吸収端にて大きな共鳴増幅が見られるものの、 $L_2$  吸収端ではほとんど共鳴増幅は見られない。このような選択則は従来の局在スピン描像からは導かれないものであり、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  が  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と同様に基底状態の波動関数に虚数を含んでいることを表している。 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  においても、 $J_{\text{eff}} = 1/2$  Mott 絶縁体というモデルの存在を確かめることができた。

### 3.4.6 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の共鳴 X 線磁気散乱の温度依存性

同じく、磁気反射点  $(0\ 1\ 13)$  にて散乱強度の温度依存性を調べた。X 線のエネルギーは  $L_3$  吸収端に合わせており、11.215 keV である。

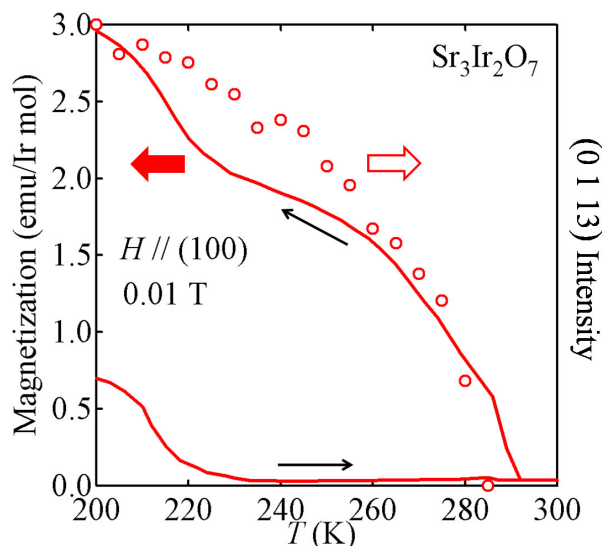


Fig. 3-16  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁化率及び共鳴 X 線磁気散乱強度の温度依存性

磁気反射点は(0 1 13)である。

Fig. 3-16 のように、磁化率と共鳴磁気散乱強度の温度依存性を比較すると、共に磁気転移点 285 K 付近でモーメントが立ち上がっている様子が見て取れる。また、磁化率で観測されていた 220 K 付近の転移は散乱強度の温度依存性には見られず、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  固有の転移ではないことが分かる（恐らくは  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の不純物によるものである）。これは、磁気反射では  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の格子に合わせた指数で表わされる反射点の強度を測定しており、格子の異なる不純物の磁気反射を本質的に観測しえないからである。

### 3.4.7 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の X 線吸収分光

$\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の基底状態が  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の Mott 絶縁状態であることを確かめるため、X 線吸収分光実験も行った。 $J_{\text{eff}} = 1/2$  状態から導かれる波動関数のように、 $xy, yz, zx$  状態が混ざり合っている状態にあるかどうかを確かめることが本測定の目的である。

X 線吸収の遷移モーメントには電気双極子遷移、電気四極子遷移及び磁気双極子遷移の項が含まれるが、磁気双極子遷移は無視できる程小さい[17]。また電気四重極遷移も電気双極子遷移と比較して著しく弱いことが知られており、例えば Cu の 1s 吸収では振動子強度が双極子遷移の  $10^{-7}$  程度と報告されている[18]。そのため、ここでは電気双極子遷移のみを考慮する。電気双極子遷移では、遷移確率は遷移モーメント  $\langle \Psi_f | \mathbf{er} | \Psi_i \rangle$  の 2 乗に比例する。この遷移モーメントが値を持つためには被積分関数が変数全体で偶関数でなければならない。すなわち、 $\Psi_i$  と  $\Psi_f$  の偶奇によって遷移が許容か禁制かが決定される。波動関数の偶奇は、X 線の偏向ベクトル  $\mathbf{r}$  の方向に沿って決められるものなので、偏向ベクトルと軌道が成す角度に依存する。例として、 $s$  軌道から  $p$  軌道への電気双極子遷移を Fig. 3-17 に示した。



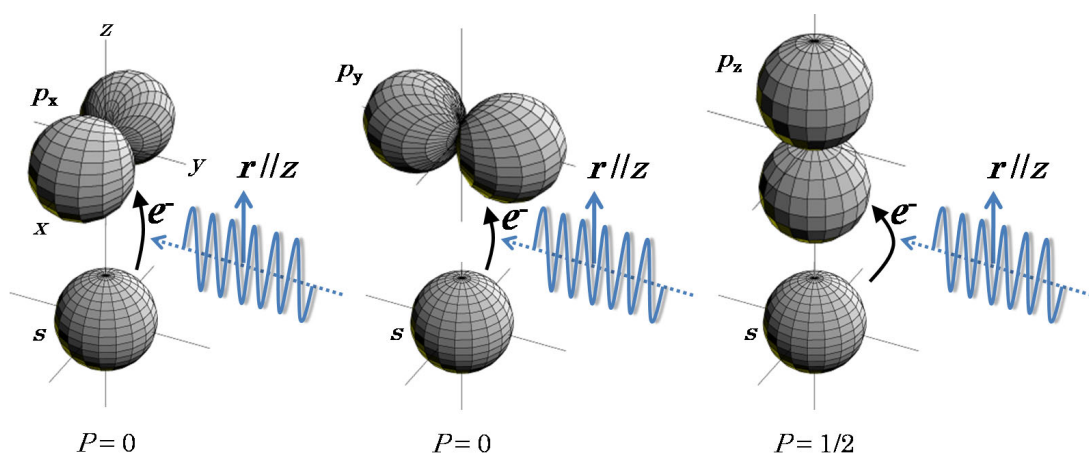


Fig. 3-17  $s$  軌道から  $p$  軌道への電気双極子遷移における、X 線偏向ベクトル  $\mathbf{r}$  と  $p$  軌道の対称性、及び遷移確率  $P$  の関係 入射 X 線は  $yz$  平面上で偏向していると仮定。

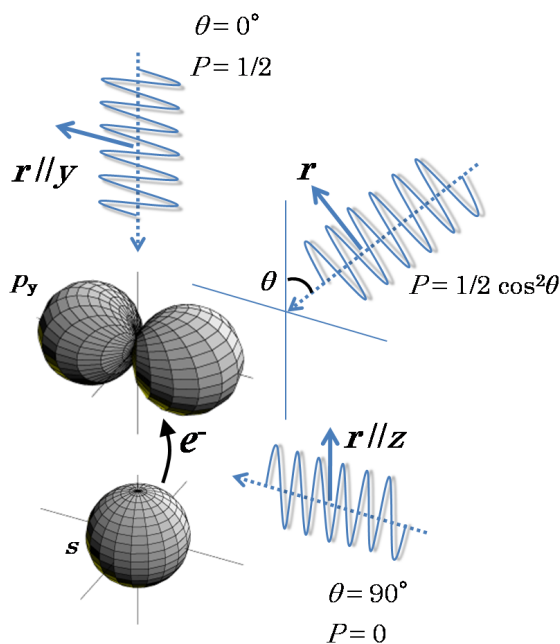


Fig. 3-18  $s$  軌道から  $p_y$  軌道への電気双極子遷移における、遷移確率  $P$  の X 線入射角度依存性

入射 X 線は  $yz$  平面上で偏向していると仮定している。

Fig. 3-18 では、偶関数の  $s$  軌道に対して  $p_x$ 、 $p_y$  は偶関数、 $p_z$  は奇関数であるので、 $s \rightarrow p_z$  のみが許容遷移となる。入射 X 線の進行ベクトルと  $z$  軸が成す角度を  $\theta$  とすると、Fig. 3-18 のような配置の場合偏向ベクトルに対し射影を取ることで遷移確率が求まる。遷移モーメント  $\langle \Psi_f | \mathbf{e} \mathbf{r} | \Psi_i \rangle$  は始状態と終状態の積で表わされるので、遷移確率は  $\cos^2 \theta$  で効くことになる。

本測定で用いる X 線のエネルギー領域は 530 eV 前後で、酸素の  $1s$  軌道から  $2p$  軌道への遷移に対応している。酸素の  $2p$  軌道とイリジウムの  $5d$  軌道は混成しているので、軟 X 線領域でイリジウムの  $t_{2g}$

軌道に関する情報を得ることができる。ここで、 $\Psi_i$  は酸素の  $1s$  軌道であるため偶関数だが、 $\Psi_f$  については混成軌道の対称性を考慮する必要がある。

酸素原子が  $O_h$  結晶場を構成している場合、考慮すべき混成軌道は次のようになる[19][20][21]。対称性から許されるが、その寄与が小さいものについては除外してある。

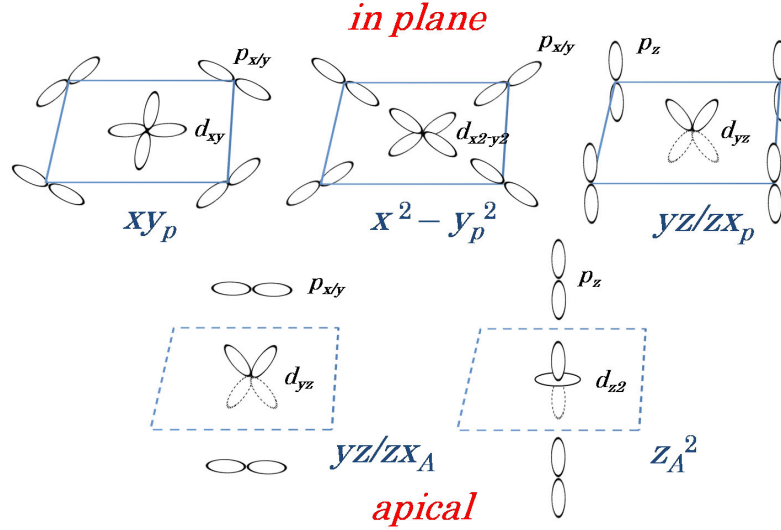


Fig. 3-19 遷移金属元素の  $t_{2g}$  軌道と酸素の  $2p$  軌道による混成軌道  
混成軌道を形成する酸素を頂点酸素、平面酸素で分類している。

混成軌道には大きく分けて 2 種類あり、 $ab$  平面内の酸素との混成軌道である *in plane* と、 $c$  軸方向に突き出た頂点酸素との混成軌道の *apical* がある。この分類は、例えば 2 次元電子系において平面内酸素原子と頂点酸素原子がエネルギー的に異なることに由来しており、等方的な 3 次元系の結晶構造中では区別がなくなる。

実際に観測される X 線吸収強度は、上に示した混成軌道の対称性と各軌道のホール数により決定される。よって、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  のように  $c$  軸方向に配向した単結晶試料を用いる場合、 $c$  軸と X 線の偏向ベクトルの角度を変えて吸収強度を測れば、ホールがどの軌道を占めているかについて情報が得られる。酸素の  $1s$  軌道から各混成軌道に対する遷移確率の角度依存性は Fig. 3-20 のようになる。ここで、 $n_{xy}$ 、 $n_{yz}$ 、 $n_{zx}$  は各  $t_{2g}$  軌道に含まれるホール数を表す。混成に関与する酸素の  $2p$  軌道と入射 X 線の配置によって遷移確率が決まる。*in plane* と *apical* の吸収強度の角度依存性をまとめると、

$$\text{in plane: } \frac{1}{2} \cos^2 \theta \times n_{xy} + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \times n_{yz/zx} \quad (3.11)$$

$$\text{apical: } \frac{1}{4} \cos^2 \theta \times n_{yz/zx} \quad (3.12)$$

ここで、 $n_{yz/zx} = n_{yz} + n_{zx}$  である。 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  では  $t_{2g}$  軌道にホールが 1 つの電子配置なので、 $n_{xy} + n_{yz/zx} = 1$  である。

実際の測定では *in plane* の吸収と *apical* の吸収は異なるエネルギーでピークとして観測されるので、散乱強度の角度依存性をそれぞれの位置で測定し上に示した 2 式でプロットすることで  $n_{xy}$  と  $n_{yz/zx}$  が求まる。



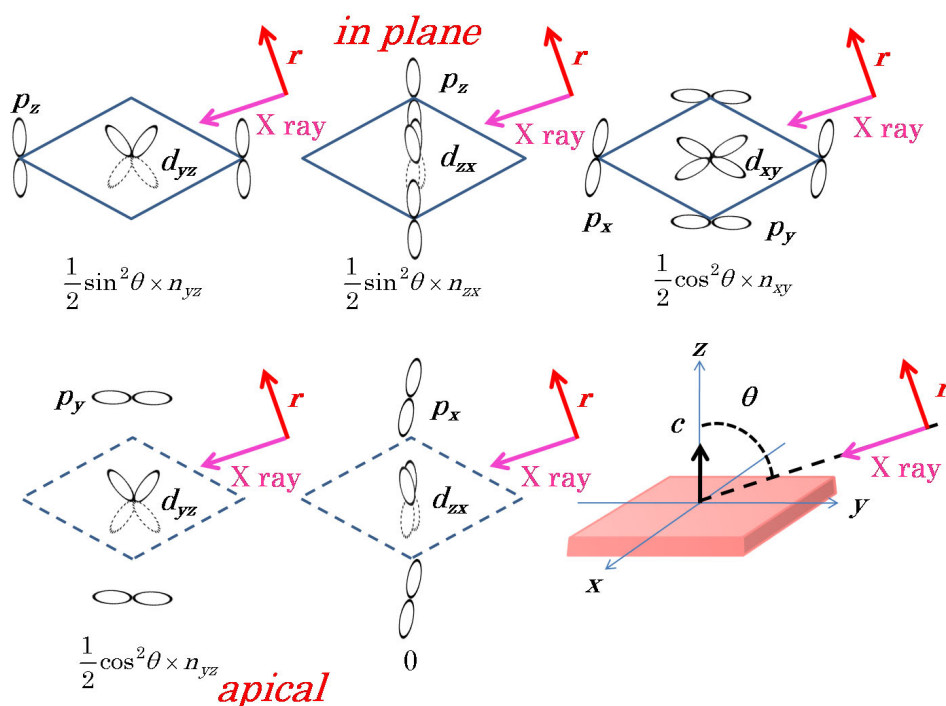


Fig. 3-20 1s軌道から2p5d混成軌道への電気双極子遷移の遷移確率の角度依存性  
c軸に配向した単結晶試料を図中のように配置し、yz平面上で偏向した入射X線を仮定している。

本研究で得られた結果を Fig. 3-21 に示す。測定は BL17SU（理化学研究所物理科学ビームラインⅢ）にて行われた。角度は  $\theta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$  にて、測定温度は 40 K で行った。本来であれば磁気転移温度の上下で測定するべきであるが、300 K で試みた測定は試料の表面状態が汚れてしまい測定結果が有意なものではなかった。これは、高温に上げることで装置内部の金属から染み出て来るガスが真空度を下げ、試料表面を汚染するためだと考えられる。

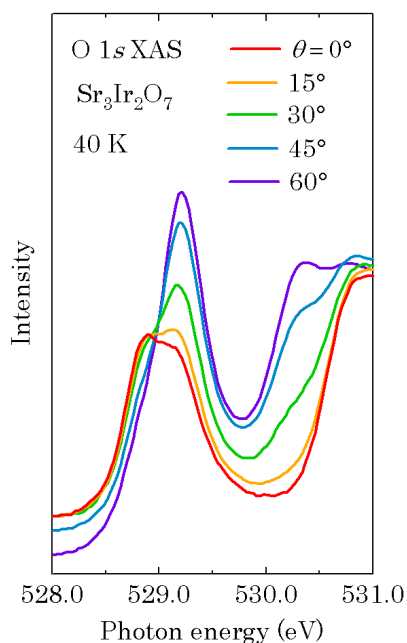


Fig. 3-21  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の X 線吸収のエネルギー依存性  
角度を  $\theta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$  と振って測定されている。

$\theta$  によって試料に対するビームの当たり方が異なるためデータの規格化が必要であり、Fig. 3-21 に示したデータは測定領域の 525 eV ~ 537 eV における面積が等しくなるように規格化してある。

Fig. 3-21 に示したスペクトルのうち、529 eV 付近に見られるピークが酸素の 1s から酸素の 2p とイリジウムの  $t_{2g}$  の混成軌道への遷移に対応する。吸収強度に明確な角度依存性が現れているのが分かる。理論的にはこのピークは *apical* と *in plane* の 2 つの混成軌道への遷移を含んでいるので、まずピークをフィッティングして散乱強度を面積から求め、次に散乱強度の角度依存性に対し上で得られた式を用いてフィッティングを行った。

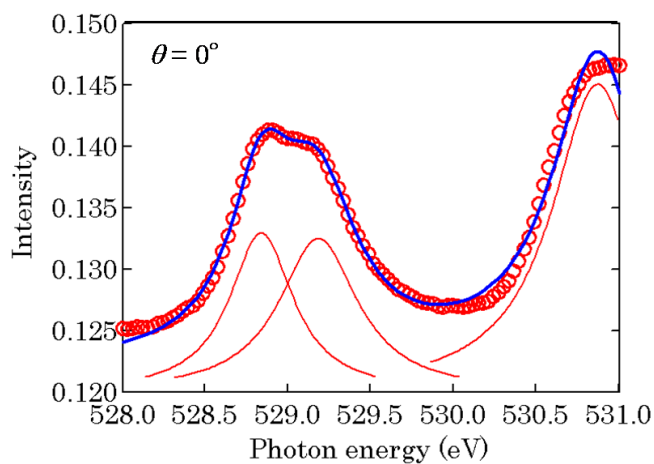


Fig. 3-22  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の  $\theta = 0^\circ$  における X 線吸収のエネルギー依存性

フィッティング関数は

$$\text{in plane: } A \times (\cos^2 \theta \times n_{xy} + \sin^2 \theta \times n_{yz/zx}) \quad (3.13)$$

$$\text{apical: } A \times \cos^2 \theta \times n_{yz/zx} \quad (3.14)$$

とし、 $A$  と  $n_{xy}$  を変数とした。 $n_{yz/zx}$  の値は  $n_{xy} + n_{yz/zx} = 1$  より求めた。

Fig. 3-22 を見ると、実験値を理論式で上手くフィッティングできていることが分かる。フィッティングから求めた値は  $n_{xy} = 0.2639$ ,  $n_{yz/zx} = 0.7361$  であり、 $n_{xy} : n_{yz/zx} = 1 : 2.79$  と求まった。この結果は、 $J_{\text{eff}} = 1/2$  のモデルから導かれる  $n_{xy} : n_{yz/zx} = 1 : 2$  からずれた形となっている。考えられる理由としては、本質的に  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  が  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の極限から外れていることが第一に挙げられる。事実、共鳴 X 線磁気散乱においても  $L_2$  吸収端でわずかに散乱強度は観測されており、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  が  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の極限にはない可能性がある。また、規格化の仕方にも考慮すべき点が多い。本論文では 525 eV ~ 537 eV におけるスペクトルの面積で規格化しているが、溝川らの解析では 550 eV 以上の高エネルギー領域の吸収強度が等しくなるように規格化している[19]。規格化の仕方によって各  $\theta$  における吸収強度のプロットもかなり変わると考えられる。細やかな定量性には議論の余地があるが、少なくとも各  $\theta$  における散乱強度の振る舞いは  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  に酷似しており[8]、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  においても  $J_{\text{eff}} = 1/2$  のモデルが良く当てはまることが分かる。

### 3.5 本章の総括

強いスピン軌道相互作用に起因した特異な絶縁状態の候補として、磁性絶縁体  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  に着目した。結果、共鳴 X 線磁気散乱実験によって、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  が  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と同様  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の Mott 絶縁体状態にあることを明らかにできた。また同手法により磁気構造も決定し、bilayer 内の  $c$  軸方向の超交換相互作用が支配的でスピンキャンティングがほとんど 0 になっている可能性を示した。これは、 $\text{IrO}_2$  層間の相互作用が弱いため外場に応じて磁気構造もモーメントの向きも変える  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  とは全く異なる描像である。本研究によって、 $J_{\text{eff}} = 1/2$  の Mott 絶縁体というモデルが 1 つの物質に限らず、絶縁的イリジウム酸化物において他にも見出され得ることを示し、スピンと軌道が強く結合した系における磁性と結晶構造の関連について知見を得ることができた。

## 第4章 スピン軌道相互作用誘起半金属 $\text{SrIrO}_3$

斜方晶  $\text{SrIrO}_3$  と単斜晶  $\text{SrIrO}_3$  という結晶構造の全く異なる 2 物質において、巨大な Wilson 比、Hall 係数、Nernst 係数を観測し、両物質が半金属状態にあることを明らかにした。さらに、WIEN2k を用いたバンド計算によって、この半金属状態が強いスピン軌道相互作用に誘起されていることを明らかにした。本研究によって、金属的なイリジウム酸化物は、スピンと軌道の強い結合により普遍的に半金属になり得るという新しいモデルを提案することができた。

### 4.1 金属的イリジウム酸化物 $\text{SrIrO}_3$

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  と同じ Ruddlesden Popper シリーズに属する orthorhombic の  $\text{SrIrO}_3$  (以下  $\sigma\text{-SrIrO}_3$ ) は、高圧下で安定な金属相である。構造は、歪の無い Perovskite と異なり、 $\text{IrO}_6$  八面体の回転歪と傾斜歪を有する  $\text{GdFeO}_3$  型の構造を取る。このため単位格子が  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  倍に取り直されている。物性に関する報告は極めて少なく、またそのほとんどが薄膜についてのものであるが[22][23]、近年 Zhao らによる高圧合成法を用いたバルクの  $\text{SrIrO}_3$  の物性についての報告がある[24]。最低温まで金属的伝導を示すが、低温領域では局在的振る舞いを示すことに加え、かなり大きな磁気抵抗を示すことが報告されている。その輸送特性の詳細に興味を持たれるところである。

また、本研究では同じ組成で常圧相である monoclinic の  $\text{SrIrO}_3$  (以下  $m\text{-SrIrO}_3$ ) にも着目した。 $m\text{-SrIrO}_3$  は hexagonal の  $\text{BaTiO}_3$  が歪んだ構造をしており、 $\text{IrO}_6$  八面体同士が 3 次元的に面共有・点共有する複雑な構造を取る[22]。物性に関しては、Cao らによって単結晶が合成され、磁化率と比熱の測定結果が報告されている[25]。常磁性帯磁率と電子比熱係数から計算された Wilson 比は  $R_W = 75$  に達し、彼らはこの振る舞いを非 Fermi 液体的挙動であるとしている。 $m\text{-SrIrO}_3$  においても、特異な輸送特性が期待できると考えられる。

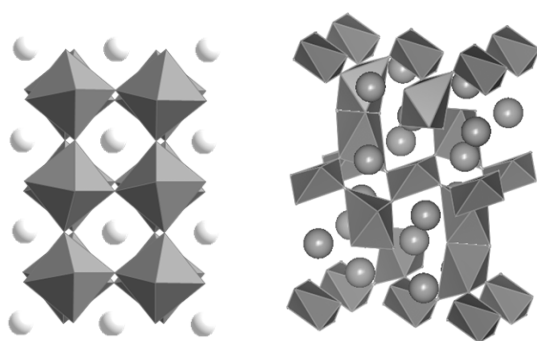


Fig. 4-1  $\sigma\text{-SrIrO}_3$ 、 $m\text{-SrIrO}_3$  の結晶構造

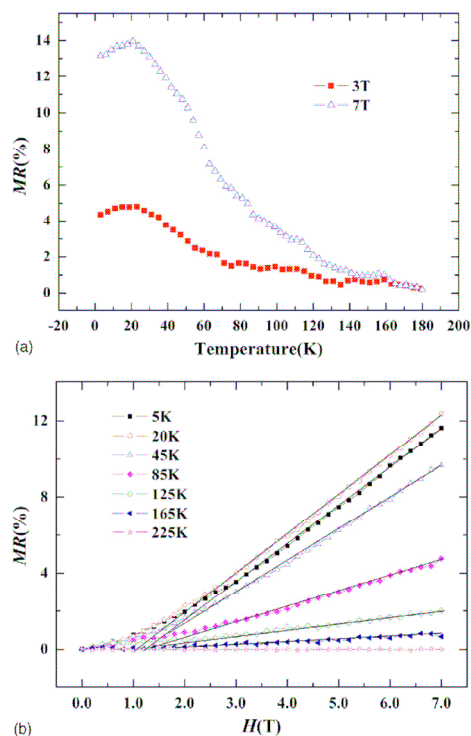


Fig. 4-2 報告された  $\sigma\text{-SrIrO}_3$  の磁気抵抗[24]

## 4.2 本章の目的

本章の目的は、スピンと軌道が強く結合した系における輸送特性を調べ、その起源を明らかにすることである。そのため、大きく 2 つの指針を立てた。

### 4.2.1 $\text{SrIrO}_3$ の輸送特性の評価

輸送特性を議論する際に重要となる、電気抵抗率、Hall 係数、磁気抵抗、Seebeck 係数、Nernst 係数を測定する。結晶構造の全く異なる  $\sigma\text{-SrIrO}_3$  と  $m\text{-SrIrO}_3$  において、普遍的に特異な輸送特性は観測されるのか、また結晶構造の違いに起因する相違点は見いだせるのか、明らかにする。磁化率と比熱を測定することで、 $m\text{-SrIrO}_3$  で報告されている巨大な Wilson 比を検証し、金属的イリジウム酸化物における磁性についても議論する。

### 4.2.2 バンド計算を用いた特異な輸送特性の起源の解明

$\sigma\text{-SrIrO}_3$  と  $m\text{-SrIrO}_3$  で得られた輸送特性の起源を、バンド計算を用いて議論する。手順として、まず結晶構造のみから予測されるバンドを計算し、次にスピン軌道相互作用を考慮することでバンドがどのような修飾を受けているかを考察する。

## 4.3 実験方法

### 4.3.1 試料合成

$\sigma\text{-SrIrO}_3$  多結晶試料を高压合成法により合成した。また  $m\text{-SrIrO}_3$  については固相合成法により多結晶試料を合成した。用いた原料試薬は以下の通りである。

原料	形状	純度	製造会社名	備考
$\text{IrO}_2$	powder	86.570 %	田中貴金属	純度は Ir 質量含有比
$\text{SrCO}_3$	powder	99 %	レアメタリック	

Table 4-1 合成に用いた原料

酸化イリジウムに関しては 3.3.1 と同様、純度が粉末の Ir 質量含有比で表記されていたので、この値を元に化学式を校正したところ、 $\text{IrO}_{1.83}$  となった。以下ではこれに合わせて秤量している。

高压合成法では、高压合成を行う前にまず仮焼成を行っている。化学量論的に調整した  $\text{SrCO}_3$  と  $\text{IrO}_2$  の粉末混合物をアルミナボート上で空気雰囲気下 900 °C、12 h 仮焼成した後に、高压合成装置で 1100 °C、5 GPa の条件で 1 h 焼成することで  $\sigma\text{-SrIrO}_3$  多結晶試料を得た。仮焼成を行うのは、原料に用いる  $\text{SrCO}_3$  が 600 °C 付近で分解し炭酸ガスを発生させるため、仮焼成を行わずに高压をかけると密閉された高压セル内部でガスが発生し爆発の恐れがあるためである。

固相合成法では、同じく化学量論的に混合した  $\text{SrCO}_3$  と  $\text{IrO}_2$  を空気雰囲気下 900 °C で 12 h 仮焼成した後、1000 °C で 36 h 本焼成し  $m\text{-SrIrO}_3$  多結晶試料を得た。仮焼成は粉末、本焼成はペレット化して行った。

#### 4.3.2 評価方法

得られた試料は、粉末 X 線回折(XRD) (RINT2200 Rigaku)を用いて平行ビーム法により同定された。

#### 4.3.3 物性測定

得られた多結晶試料について、5 K から300 K の磁化率、7 T までの磁化曲線を、Quantum Design 社のMPMS により測定した。また、5 K から300 K の電気抵抗率、比熱、Hall係数、磁気抵抗をQuantum Design 社のPPMS により測定した。Seebeck係数、Nernst係数については自作のプローブを用いて測定した。各輸送特性の原理及び測定方法については4.4.3で詳しく述べる。

#### 4.3.4 バンド計算

本研究では、バンド計算に電子構造計算パッケージ WIEN2K を用いた。WIEN2K は、密度汎関数法を用いて固体中の電子状態の計算を行うプログラムである。このプログラムでは、現在利用できる中で理論的に最も正確である Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) + Local Orbitals (LO) method に基づいた第一原理計算を行うことができる。密度汎関数法 (DFT) においては、局所密度近似 (LDA) や、一般化された密度勾配近似 (GGA) を用いることができる。本研究ではより精度の高い GGA を用いた。また、同プログラムでは、スピン軌道相互作用の効果を取り入れることが可能であり、取り入れる前後でのバンド構造の変化を。主な入力項目は結晶構造のみである。構造に関する情報は ICSD に登録されている cif ファイルや文献値を参照した。

## 4.4 結果と考察

### 4.4.1 斜方晶 $\sigma\text{-SrIrO}_3$ と単斜晶 $m\text{-SrIrO}_3$

Fig. 4-3 に、 $\sigma\text{-SrIrO}_3$  と  $m\text{-SrIrO}_3$  の XRD の結果を示す。両物質とも単相で得られており、不純物等のピークは見られない。

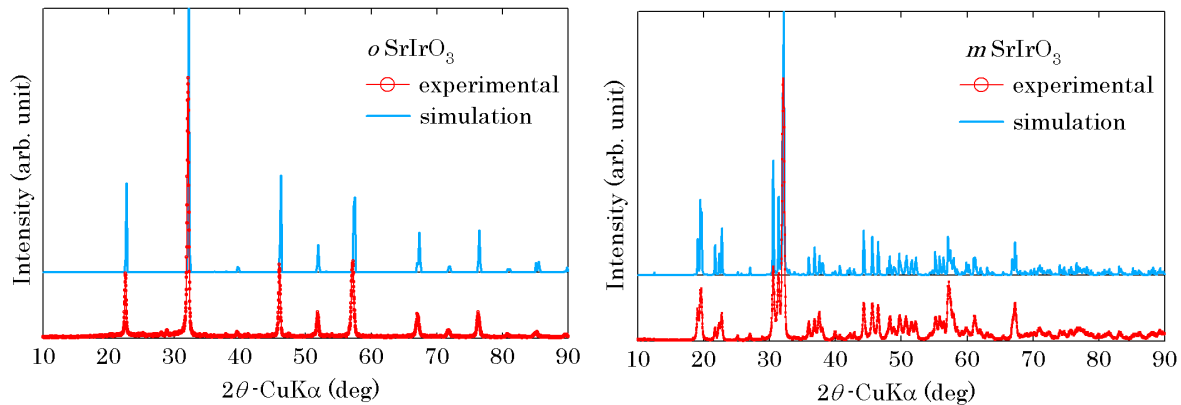


Fig. 4-3  $\sigma\text{-SrIrO}_3$ 、 $m\text{-SrIrO}_3$  の X 線回折パターン

### 4.4.2 $\text{SrIrO}_3$ の Wilson 比

$\sigma\text{-SrIrO}_3$  と  $m\text{-SrIrO}_3$  の Wilson 比を計算するため、磁化率測定と比熱測定を Fig. 4-4 のように行った。Fig. 4-4 から分かるように、両物質とも最低温まで Pauli 常磁性的振る舞いを示している。常磁性帯磁率と電子比熱係数は Table 4-2 のように見積もられ、

$$R_W = \frac{\pi^2 k_B^2}{3\mu_B^2} \frac{\chi}{\gamma} \quad (4.1)$$

の式から Wilson 比が計算された。

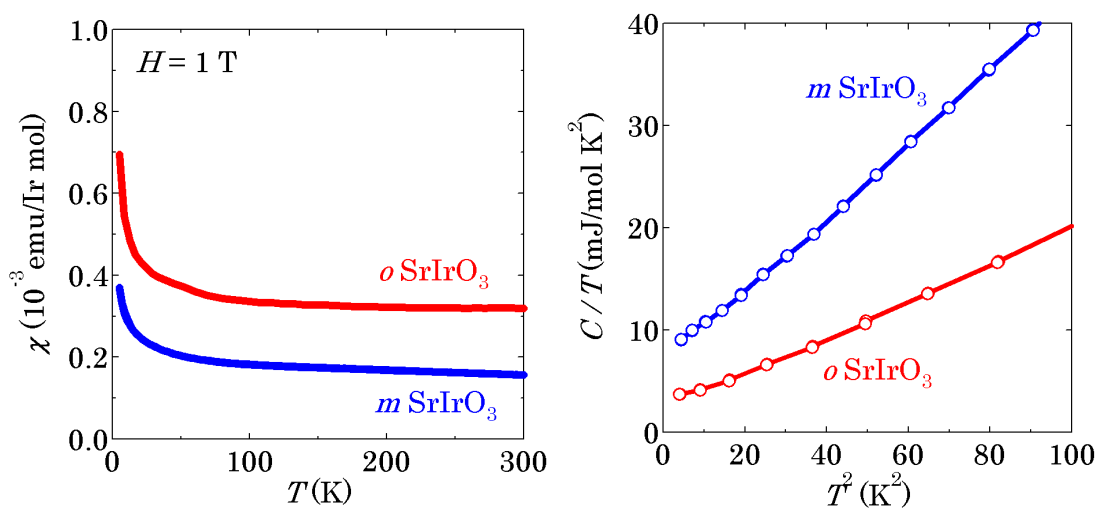


Fig. 4-4  $\sigma\text{-SrIrO}_3$ 、 $m\text{-SrIrO}_3$  の  $\chi$  及び  $C/T$  の温度依存性

	$\chi_0$ (emu/mol)	$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	$R_W$
$\sigma\text{-SrIrO}_3$	$3.3 \times 10^{-4}$	2.45	9.8
$m\text{-SrIrO}_3$	$1.7 \times 10^{-4}$	6.83	1.8

Table 4-2  $\sigma\text{-SrIrO}_3$ 、 $m\text{-SrIrO}_3$  の  $\chi_0$ ,  $\gamma$  及び Wilson 比  $R_W$  の値

$m\text{-SrIrO}_3$ では電子比熱係数が $\gamma = 6.83$ と通常の金属よりも大きく、強い電子相関により電子の有効質量が増大していると考えられる。計算された Wilson 比は  $R_W = 1.8$  であり、Cao らの結果[25]を再現はしていないものの、電子相関の強い極限  $R_W = 2$  に近い状態にあることが分かった。

一方  $\sigma\text{-SrIrO}_3$ については、電子比熱係数が通常の金属程度の値 ( $2 \sim 5 \text{ mJ/mol K}^2$ ) であるのにも関わらず Wilson 比が電子間相互作用の強い極限における値  $R_W = 2$  を超えている。このような場合、例えば Fig. 4-5 に示した Pd のように強磁性揺らぎが生じている可能性がある。しかしながら  $\sigma\text{-SrIrO}_3$ では磁化率に強磁性的な振る舞いは観測されていない。強磁性揺らぎによる磁化率の増大の他に考えられるのが、スピン軌道相互作用に起因した Fermi エネルギー付近の準位の分裂による磁化率の Van Vleck 項の増大である。磁化率における Van Vleck 項は

$$\chi_{\text{vanvleck}} = 2 \frac{N}{V} \mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle n' | L_z + g_0 S_z | n \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad (4.2)$$

のように表わされる。Van Vleck 常磁性は通常、基底状態でモーメントを持たない  $J=0$  場合に観測される常磁性であり、 $E_n - E_{n'}$ は一般的には Van Vleck 項が無視できるほど大きい。 $\sigma\text{-SrIrO}_3$ では、スピン軌道相互作用により Fermi エネルギー付近の準位が分裂しており、このため  $E_n - E_{n'}$ の小さな準位が多数現れ Van Vleck 項を増大させている可能性がある。しかしながら現時点では  $\sigma\text{-SrIrO}_3$ の帯磁率の増大の原因を完全には解明できておらず、 $\sigma\text{-SrIrO}_3$ は電子間相互作用では説明できない特異な金属であると言える。

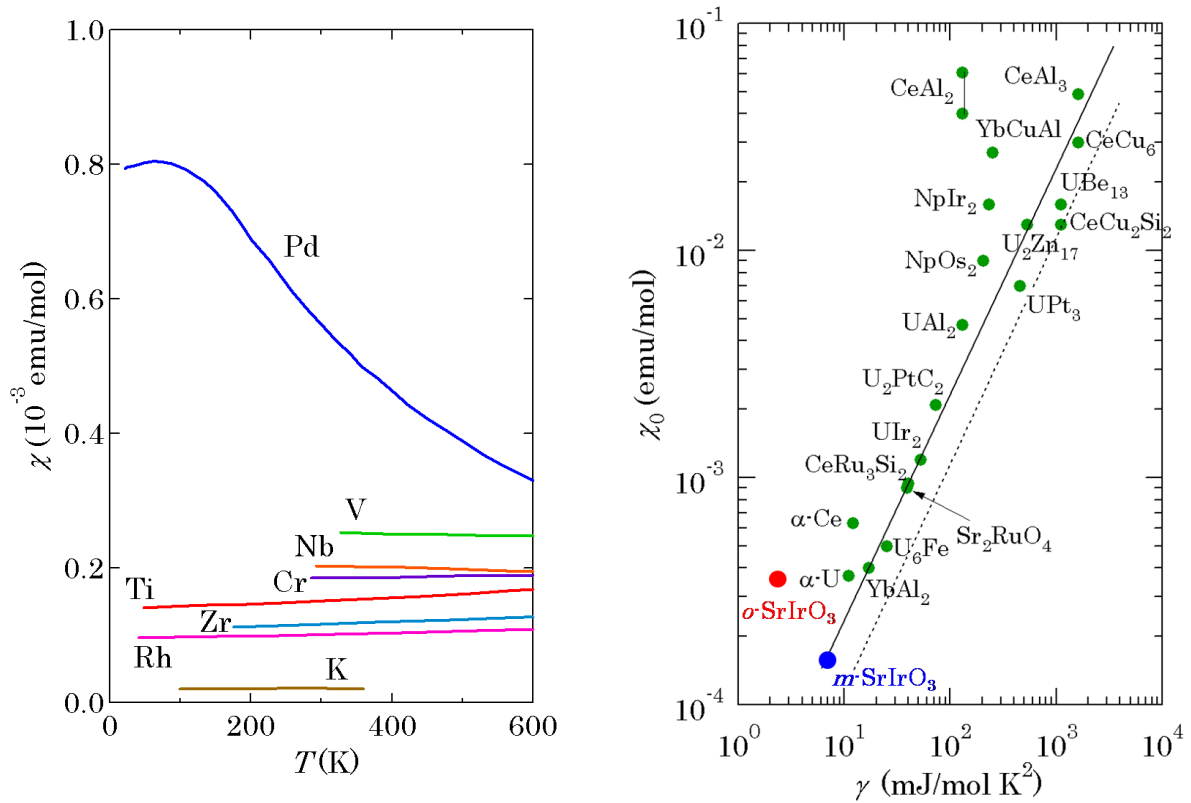


Fig. 4-5 様々な常磁性金属における磁化率の温度依存性



#### 4.4.3 SrIrO<sub>3</sub> の諸輸送特性

SrIrO<sub>3</sub> の輸送特性を議論するため、本研究では電気抵抗率、Hall 係数、磁気抵抗、Seebeck 係数、Nernst 係数の温度依存性を測定した。以下ではその詳細を述べる。

##### 電気抵抗率

Fig. 4-7 に *o*-SrIrO<sub>3</sub>、*m*-SrIrO<sub>3</sub> の電気抵抗率の温度依存性を示す。両物質とも金属的伝導を最低温まで示しており、磁化の結果も合わせて Pauli 常磁性金属であることが分かる。*o*-SrIrO<sub>3</sub> では低温で局在的振る舞いが見られており、Zhao らの報告と一致する[24]。

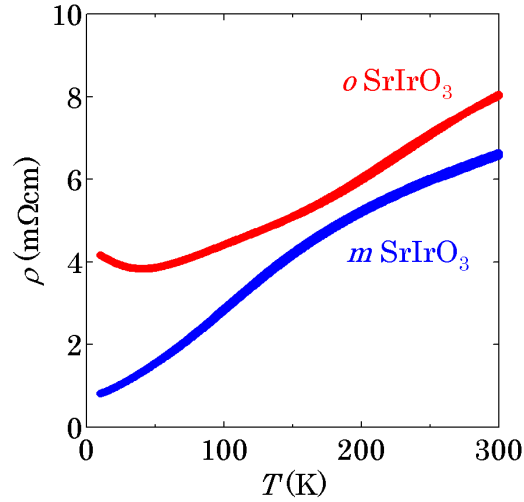


Fig. 4-7 *o*-SrIrO<sub>3</sub>、*m*-SrIrO<sub>3</sub> の  $\rho$  の温度依存性

##### Hall 係数

金属に磁束密度  $B$  の磁場 ( $z$  軸に取る) を加え、Fig. 4-8 のように電流密度  $j$  の定常電流を  $B$  に垂直な方向 ( $x$  軸) に流すと、磁場は電荷  $q$  を持ったキャリアに

$$\mathbf{F}_L = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (4.3)$$

の Lorentz 力を及ぼす。このため  $y$  方向に

$$\mathbf{E}_H = R_H \mathbf{B} \times \mathbf{j} \quad (4.4)$$

の電場が生じる。この現象は Hall 効果と呼ばれ、 $\mathbf{E}_H$  を Hall 電場、 $R_H$  を Hall 係数と呼ぶ。

ここで、キャリアの運動方程式を  $x$ 、 $y$  成分に分けて考えると、

$$m^* \frac{dv_x}{dt} + \frac{m^*}{\tau} v_x = qE_x + qBv_y \quad (4.5)$$

$$m^* \frac{dv_y}{dt} + \frac{m^*}{\tau} v_y = qE_y - qBv_x \quad (4.6)$$

定常状態近似を行い、キャリアが電子として上を解くと、

$$v_x = -\frac{e\tau / m^*}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_x - \omega_c \tau E_y) \quad (4.7)$$

$$v_y = -\frac{e\tau / m^*}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_y - \omega_c \tau E_x) \quad (4.8)$$

従って電流密度は

$$j_x = -nev_x = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_x - \omega_c \tau E_y) \quad (4.9)$$

$$j_y = -nev_y = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} (\omega_c \tau E_x + E_y) \quad (4.10)$$

となる。ここで

$$\sigma_0 = \frac{ne^2 \tau}{m^*} \quad (4.11)$$

Hall 効果の実験では、電氣的な接続は  $x$  方向のみで成され、 $j_y = 0$  であるので、

$$E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB\tau}{m^*} E_x \quad (4.12)$$

これを式 4.9 に代入することで、

$$j_x = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} (1 + (\omega_c \tau)^2) E_x = \sigma_0 E_x \quad (4.13)$$

を得る。すなわち、キャリアが 1 種類で、速度が金属中のどこでも一定であれば、 $x$  方向の電流は磁場の影響を全く受けない。しかしながらこのような描像はキャリア数の少ない一部の半導体などでは成り立たないもので、実際の金属ではバンド分散は必ずしも 1 つの有効質量  $m^*$  で記述できるわけではない。そのためキャリアの速度は  $k$  の関数となり  $x$  方向の伝導も磁場の影響を受ける。

式 4.12 から、Hall 係数は

$$R_H = \frac{E_y}{Bj_x} = -\frac{1}{ne} \quad (4.14)$$

であるので、ホール係数の符号からキャリアの電荷の正負が、また値からキャリア密度が求まる。

実際の測定では、Hall 電圧  $V_H$  の値を測定する。式 4.4 より

$$\frac{V_H}{w} = \frac{R_H I_x}{wt} B \quad \therefore V_H = \frac{R_H I_x}{t} B \quad (4.15)$$

であり、測定では  $I_x$  を一定にするので、Hall 電圧の磁場依存性をプロットし傾きを取れば Hall 係数が求まる。

Fig. 4-9 に Hall 効果の測定装置図を示す。一般に Hall 電圧は縦の成分に比べシグナルが小さいので、可能な限り試料を薄くする。また  $j$  を試料のどの領域でも  $x$  方向に平行にするため、試料を長方形に近づけるよう成形する。現実的には、Hall 端子を  $j$  に対し完全に垂直にするのは難しいので、得られるシグナルには Hall 効果と磁気抵抗効果の成分が含まれる。磁気抵抗の成分は磁場の二乗に比例するので、 $(V(+H) - V(-H))/2$  の処理を行うことで磁気抵抗の成分を取り除き線形成分を Hall 電圧とした。

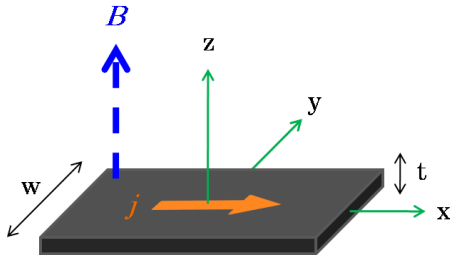


Fig. 4-8 Hall 効果測定時の電流  $j$  と磁場  $B$  の配置図

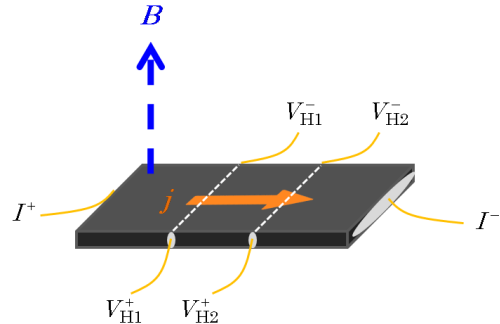


Fig. 4-9 Hall 効果の測定装置図

Fig. 4-10 に示したのが、 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> 及び  $m$ -SrIrO<sub>3</sub> の Hall 係数の温度依存性である。

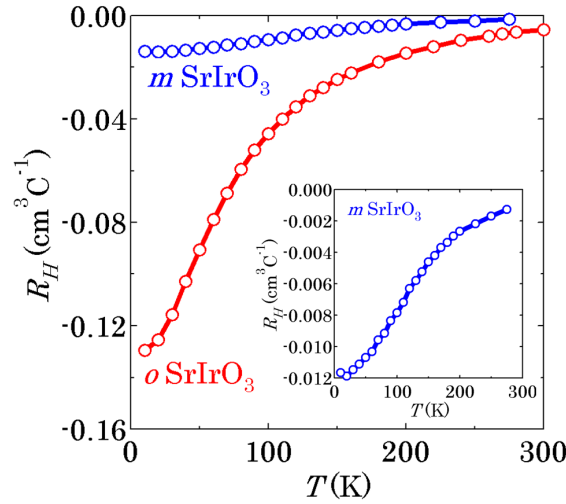


Fig. 4-10  $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub>、 $m$ -SrIrO<sub>3</sub> の Hall 係数の温度依存性

挿入図は  $m$ -SrIrO<sub>3</sub> の Hall 係数の温度依存性の拡大図である。

金属でありながら両物質とも Hall 係数が大きな温度依存性を示している。低温で Hall 係数が室温の 10 倍程度に増大されており、 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> で  $R_H \sim -0.13 \text{ cm}^3 \text{C}^{-1}$ 、 $m$ -SrIrO<sub>3</sub> で  $R_H \sim -0.012 \text{ cm}^3 \text{C}^{-1}$  に達している。この値をキャリア密度に直すと、 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> で  $n \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $m$ -SrIrO<sub>3</sub> で  $n \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と計算される。これらの値は、Half filled を仮定した場合に予測される値  $n \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  よりもはるかに小さく、少数キャリアの金属であることが分かる。

Hall 抵抗率の磁場依存性を示したのが Fig. 4-11 である。

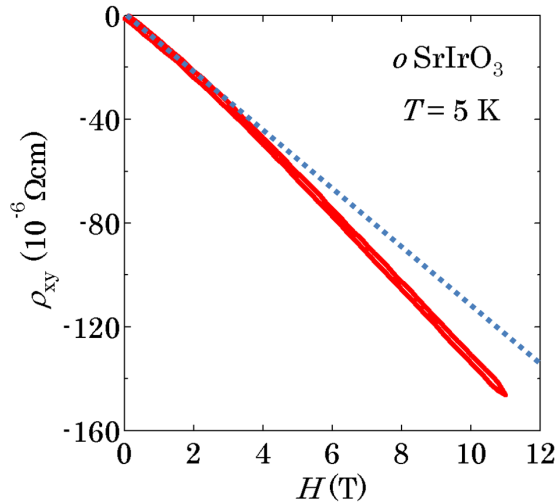


Fig. 4-11  $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> の Hall 抵抗率の 5 K における磁場依存性

Hall 係数は低磁場領域の直線部分から計算している。

Hall 抵抗率が磁場に対し高磁場領域で非線形的な挙動を示しており、式 4.15 に合わないことが分かる。Hall 係数を計算する場合は、定義通りに磁場に対し線形の領域において原点を通る直線でフィットした。この Hall 抵抗率に見られる非線形的な挙動は、 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> が 2 キャリアの金属であることを示唆している。

2 キャリアモデルでは、キャリアの振る舞いがシングルキャリアの場合とは異なる。まず、式 4.5, 4.6 に示した運動方程式を有効質量が  $m_1$ 、 $m_2$ 、電荷が  $q_1$ 、 $q_2$  の 2 つのキャリア 1 と 2 それぞれについて定常状態近似を用いて解くと

$$v_{1x} = \frac{q_1 \tau_1}{m_1} E_x + \frac{q_1 B}{m_1} \tau_1 v_{1y} \quad (4.16)$$

$$v_{1y} = \frac{q_1 \tau_1}{m_1} E_y - \frac{q_1 B}{m_1} \tau_1 v_{1x} \quad (4.17)$$

$$v_{2x} = \frac{q_2 \tau_2}{m_2} E_x + \frac{q_2 B}{m_2} \tau_2 v_{2y} \quad (4.18)$$

$$v_{2y} = \frac{q_2 \tau_2}{m_2} E_y - \frac{q_2 B}{m_2} \tau_2 v_{2x} \quad (4.19)$$

Hall 効果の測定では  $j_y = 0$  であるので、

$$n_1 q_1 v_{1y} + n_2 q_2 v_{2y} = 0 \quad (4.20)$$

式 4.17, 4.19 を代入して

$$E_y = B \frac{n_1 q_1 \mu_1 v_{1x} + n_2 q_2 \mu_2 v_{2x}}{n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2} \quad (4.21)$$

ただし、 $\mu = \frac{q \tau}{m^*}$  の関係を用いている。

シングルキャリアの場合は、 $E_y$  は式 4.12 から分かるようにそのキャリアの有効質量、電荷、緩和時間で決定され、キャリアが y 方向へ速度を持つことは無いように、すなわち x 方向の運動に影響を与えないように  $E_y$  が発生する。しかしながら 2 キャリアの場合、 $E_y$  は式 4.21 に示すように 2 つのキャリアの値によって決定されているため、シングルキャリアのように y 方向への各キャリアの運動はキャンセルされなくなる。この模式図を Fig. 4-12 に示した。この場合、 $j_x$  は式 4.13 のように単純な形で解くことはできない。式 4.16, 4.18 を見ると、 $v_{1y}$ 、 $v_{2y}$  が含まれる項の  $v_{1x}$ 、 $v_{2x}$  への寄与は  $B^2$  の程度になるので、弱磁場極限では無視できるが、高磁場極限では  $E_y$  における  $B$  の 1 次以上の項が無視できなくなり、非線形的な挙動が現れる。 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> において Hall 抵抗率が非線形的な挙動を示したのは、 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> が 2 キャリアの金属であり高磁場領域で弱磁場極限の近似が破綻したためである。

弱磁場極限では、

$$v_{1x} \approx \mu_1 E_x \quad (4.22)$$

$$v_{2x} \approx \mu_2 E_x \quad (4.23)$$

とできるので、式 4.21 に代入して

$$E_y = B E_x \frac{n_1 q_1 \mu_1^2 + n_2 q_2 \mu_2^2}{n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2} \quad (4.24)$$

が得られる。

$$j_x = (n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2) E_x \quad (4.25)$$

なので、

$$E_y = B j_x \frac{n_1 q_1 \mu_1^2 + n_2 q_2 \mu_2^2}{(n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2)^2} \quad (4.26)$$

よって、弱磁場極限における 2 キャリアモデルでの Hall 係数は

$$R_H = \frac{n_1 q_1 \mu_1^2 + n_2 q_2 \mu_2^2}{(n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2)^2} \quad (4.27)$$

と表わされる。ここでは、キャリアは電子とホールを考えればよいので、

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \quad (4.28)$$

式 4.28 から分かるように、2 種類のキャリアが存在する場合は Hall 係数の符号は一意的ではなく、電子とホールの濃度、移動度の大小で決まる。そのため、例え少数キャリアであっても移動度が高ければ Hall 係数において支配的となる。

$\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub>、 $m$ -SrIrO<sub>3</sub>において大きな負の Hall 係数が観測されたのは、式 4.28 から、ホールよりも電子の移動度がかなり大きく、また電子のキャリア密度が非常に小さいためだと考えられる。

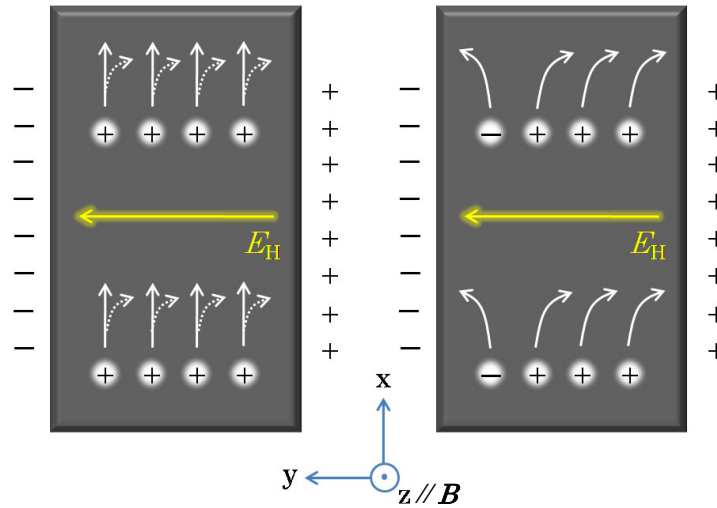


Fig. 4-12 シングルキャリア(左)と 2 キャリア(右)の場合の Hall 効果の概念図

左では y 方向の運動が Hall 電場により抑えられているが、右ではキャンセルし切れておらず、x 方向の伝導が磁場依存性を示す。

## 磁気抵抗

磁場を印加した時の抵抗を磁気抵抗と呼ぶ。磁気抵抗の起源は、磁場中で運動するキャリアに働く Lorentz 力によってキャリアの軌道が進行方向に垂直に曲げられることである。

磁気抵抗は、キャリアが 1 種類でその有効質量が  $k$  に依存せず 1 つの  $m^*$  で記述できる場合には効果として現れない。これは、Hall 係数の項で見たように、Hall 効果により生じる Hall 電圧が y 方向の速度成分をキャンセルし、x 方向の伝導に磁場依存性が現れないためである。ただし、実際には金属の有効質量は  $k$  に依存し一つの  $m^*$  で記述できるケースは少ないため、僅かに磁気抵抗を示すことが知られており、一般的な金属で変化率は数%である。

磁気抵抗は、弱磁場では  $B^2$  で増大する。式 4.9, 4-10 のテンソル表記から

$$\sigma_{xx}(B) = \sigma_{yy}(B) = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} \quad (4.29)$$

が導かれ、磁気抵抗が磁場の二乗で増大していることが分かる。

キャリアが閉じた Fermi 面であり、かつ 2 キャリアである場合、強磁場極限では

$$j_x = n_1 q_1 v_{1x} + n_2 q_2 v_{2x} = \left\{ \left( \frac{n_1 q_1}{\mu_1} + \frac{n_2 q_2}{\mu_2} \right) \left( \frac{1}{B} \right)^2 + \frac{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^2}{\frac{n_1 q_1}{\mu_1} + \frac{n_2 q_2}{\mu_2}} \right\} E_x \quad (4.30)$$

が成り立つ。ここで、電子とホールのカリヤ密度が異なる時は、式 4.30 の第一項は無視出来るので

$$j_x = \frac{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^2}{\frac{n_1 q_1}{\mu_1} + \frac{n_2 q_2}{\mu_2}} E_x = \rho^{-1} E_x \quad (4.31)$$

となり、磁気抵抗は磁場に依存せず飽和する。

一方、電子とホールのカリヤ密度が等しい場合は、式 4.30 の第二項が消えるので、

$$j_x = \left( \frac{n_1 q_1}{\mu_1} + \frac{n_2 q_2}{\mu_2} \right) \left( \frac{1}{B} \right)^2 E_x = \rho^{-1} E_x \quad (4.32)$$

となる。従って磁気抵抗は

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{-n_e e \mu_e + n_h e \mu_h}{\frac{n_e e}{\mu_e} + \frac{n_h e}{\mu_h}} B^2 = |\mu_e \mu_h| B^2 \quad (4.33)$$

となり、 $B^2$  で増大する。

Fig. 4-13 に磁気抵抗を測定する際の測定装置図を示す。磁気抵抗のシグナルは一般的に Hall 効果よりはるかに強い。しかしながら試料が完全な長方形でない Hall 効果の成分がシグナルに含まれてしまう恐れがあるため、本研究では  $(V(+H) + V(-H))/2$  の処理を施して Hall 効果の成分を除いている。

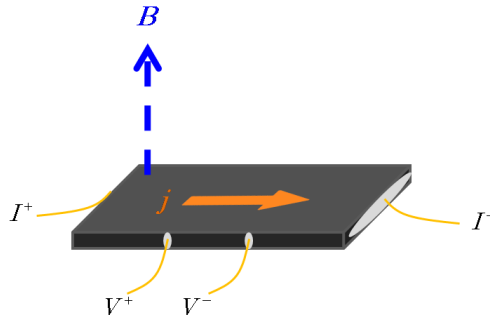


Fig. 4-13 磁気抵抗効果の測定装置図

Fig. 4-14 に、 $\sigma\text{-SrIrO}_3$  における磁気抵抗の磁場依存性と温度依存性を示す。 $\sigma\text{-SrIrO}_3$  は正の磁気抵抗を示している。低温で 8 T での磁気抵抗は  $\sim 20\%$  に達しており、通常の金属に比べ数倍大きな値となっている。磁気抵抗が  $B$  の何乗の依存性を示しているかを調べるため、 $B^2$  に対して磁気抵抗をプロットしたのが Fig. 4-15 である。高磁場領域で磁気抵抗が直線から外れており、 $B$  の 1  $\sim$  2 乗の依存性を示していることが分かる。強磁場の極限において磁気抵抗は飽和すると考えられるので、 $\sigma\text{-SrIrO}_3$  は式 4.31 のケースに当てはまり、2 カリヤの金属で電子とホールのカリヤ密度が異なることが明らかとなった。この結果は、Hall 係数の結果と合わせれば、 $n_e < n_h$  を示唆する。

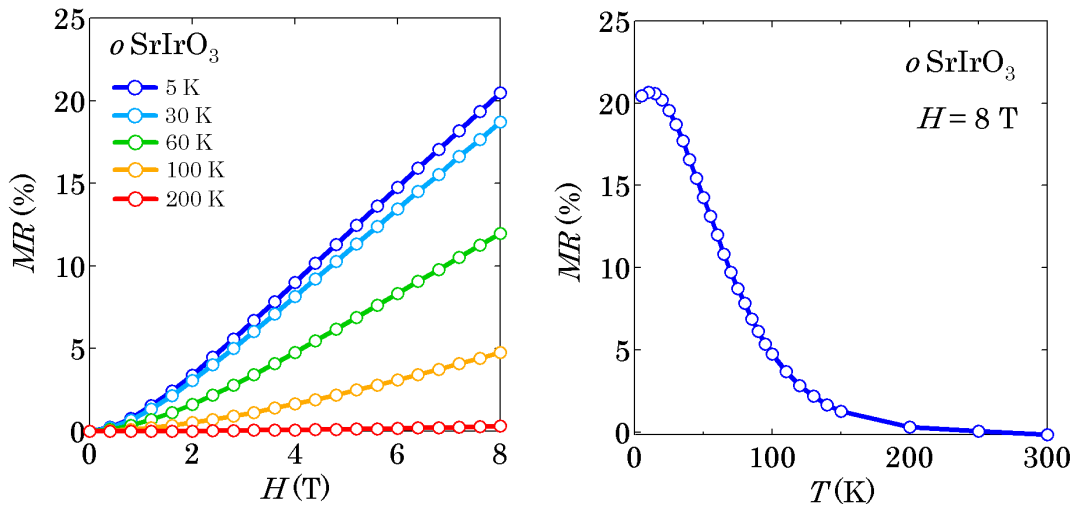


Fig. 4-14  $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> の磁気抵抗の磁場依存性及び温度依存性

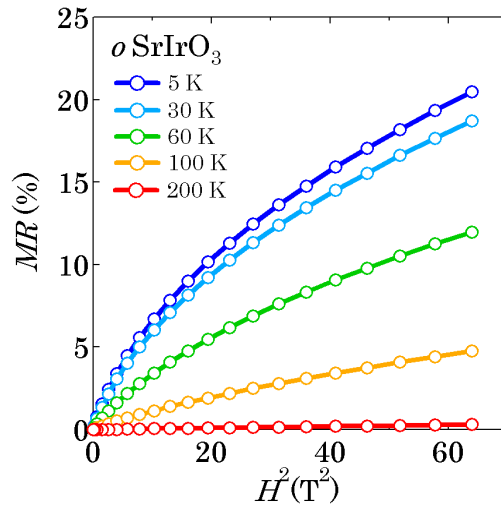


Fig. 4-15  $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> の磁気抵抗の  $B^2$  に対する依存性

### Seebeck 係数

Seebeck 効果とは、2つの異なる物質間で閉回路を作り、接合部分に温度差をつけると電流が流れる効果である。閉回路のある部分を切り離したとき、その両端に起電力  $V_{12}$  が生じている。この電位差は物質の性質と温度差に依存し、

$$dV_{12} = S_{12}dT = (S_2 - S_1)dT \quad (4.34)$$

ここで  $S_1, S_2$  は異種物質 1, 2 の絶対ゼーベック係数を、 $S_{12}$  は 2 物質間の相対ゼーベック係数を示し、超伝導体のように熱電効果のない物質を基準にとることによって定義する事ができる。その単位は一般に  $\mu\text{V/K}$  で表され、通常、金属で  $S \sim$  数  $\mu\text{V/K}$  であるが、半導体では  $S \sim 10^2 \mu\text{V/K}$  にも及ぶ。

Fermi 準位が 1 つのバンドを横切るような典型的な金属を考える場合、Seebeck 係数は

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left. \frac{\partial \log \sigma}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_F} \quad (4.35)$$

と表わされる。この式は Mott の公式と呼ばれ、金属の熱起電力の解析に良く用いられる。

ここで、 $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$  であり、 $\tau$  が Fermi 準位付近でほとんど変化しないと仮定できるなら

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left. \frac{\partial \log \sigma}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \sim \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \quad (4.36)$$

と近似できる。

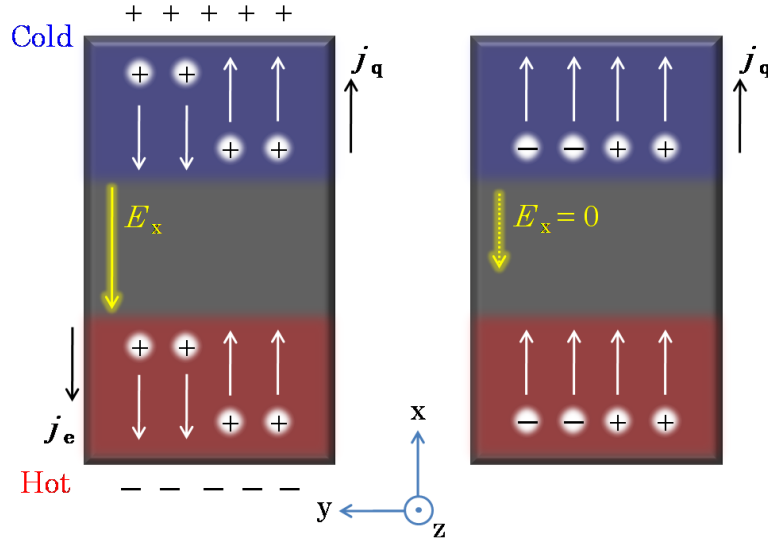
従ってキャリア数が多く、 $s$  軌道や  $p$  軌道からなるバンドが電子で半分埋まったような **Half filled** の金属では、電子比熱は **Fermi** エネルギー付近の幅  $k_B T$  程度のエネルギーを持つ電子だけが担っているので、電子 1 個当たりの比熱は古典粒子の比熱  $3k_B/2$  より  $k_B T/\varepsilon_F$  だけ小さい。

また、**Mott** の公式から

$$S \propto \left. \frac{\partial DOS(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (4.37)$$

であることが導ける。すなわち、**Seebeck** 係数は状態密度のエネルギー依存性に比例し、言い換えれば有効質量が大きいほど **Seebeck** 係数は増大する。

以上ではシングルキャリアの場合を考えてきたが、2 キャリアでも各々のキャリアの振る舞いは同じである。ただ、電子とホールが高温側から拡散していくと誘起される電位差は小さくなるので、**Seebeck** 係数も小さくなる。この模式図を **Fig. 4-16** に示した。



**Fig. 4-16** シングルキャリア(左)と 2 キャリア(右)の場合の **Seebeck** 効果の概念図

左ではキャリア固有の性質のみで  $S$  が決まっている。

一方右では、キャリアの熱拡散の仕方及びキャリア密度が電子とホールで等しく、熱起電力が生じない。

**Fig. 4-17** に示したのが、 $\sigma$ -**SrIrO<sub>3</sub>** と  $m$ -**SrIrO<sub>3</sub>** の **Seebeck** 係数の温度依存性である。 $\sigma$ -**SrIrO<sub>3</sub>** で  $\sim -40 \mu\text{VK}^{-1}$ 、 $m$ -**SrIrO<sub>3</sub>** で  $\sim 30 \mu\text{VK}^{-1}$  と、通常の金属よりも 10 倍程度大きな値を示している。この結果は、**Fermi** 準位を横切るバンドの分散が小さいことを示唆する。また両物質で **Seebeck** 係数の正負が逆になっており、**Seebeck** 係数に支配的なキャリアが  $\sigma$ -**SrIrO<sub>3</sub>** で電子、 $m$ -**SrIrO<sub>3</sub>** でホールであることが分かる。

2 キャリアの場合、

$$S = \frac{\alpha_{xx}^+ + \alpha_{xx}^-}{\sigma_{xx}^+ + \sigma_{xx}^-} \quad (4.38)$$



であり、Hall 測定から両物質で  $\sigma_{xx}^-$  が小さいことが分かっているのも、 $\sigma\text{-SrIrO}_3$  では  $\alpha_{xx}^-$  が、 $m\text{-SrIrO}_3$  では  $\alpha_{xx}^+$  が大きい可能性がある。

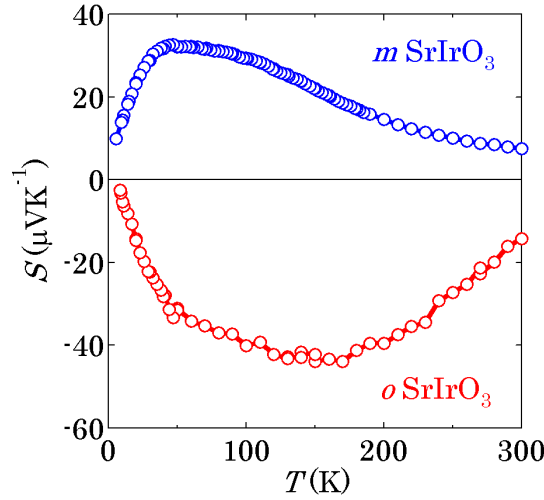


Fig. 4-17  $\sigma\text{-SrIrO}_3$ 、 $m\text{-SrIrO}_3$  の Seebeck 係数の温度依存性

### Nernst 係数

x 軸方向に熱勾配がある状態で z 軸方向に磁場を印加すると、y 軸方向に電場が生じる現象を Nernst 効果という。Nernst 係数及び Nernst シグナルはそれぞれ

$$\nu = \frac{N}{B} \quad (4.39)$$

$$N = \frac{E_y}{\partial T / \partial x} \quad (4.40)$$

のように定義される。

一般に、Nernst 効果は通常の金属では非常に小さい。強い Nernst 効果が観測されるのは、超伝導磁束が存在する場合と 2 キャリアの場合であることが知られており、本研究では 2 キャリアの場合に着目する。

まず、キャリアが 1 種類の場合を考える[26][27]。熱勾配と電場によってキャリアが運ばれるため、

$$j_x = \sigma_{xx} E_x - \alpha_{xx} \nabla_x T \quad (4.41)$$

$$j_y = \sigma_{xy} E_x + \sigma_{xx} E_y - \alpha_{xy} \nabla_x T \quad (4.42)$$

平衡状態では  $j_x = j_y = 0$  なので、

$$\sigma_{xx} E_x = \alpha_{xx} \nabla_x T \quad (4.43)$$

$$\sigma_{xx} E_y = -\sigma_{xy} E_x + \alpha_{xy} \nabla_x T \quad (4.44)$$

よって、式 4.43 を式 4.44 に代入し

$$N = \frac{E_y}{\nabla_x T} = S \left( \frac{\alpha_{xy}}{\alpha_{xx}} - \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} \right) = S(\tan \theta_{H\alpha} - \tan \theta_H) \quad (4.45)$$

が得られる。ここで、Seebeck 係数  $S$  は

$$S = \frac{\alpha_{xx}}{\sigma_{xx}} \quad (4.46)$$

式 4.45 より、 $\frac{\alpha_{xy}}{\alpha_{xx}} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}}$  の時 Nernst 係数は 0 になり、Sondheimer Cancellation と呼ばれる [28][29]。

これは、シングルキャリアの場合は熱勾配によってキャリアが拡散すると、y 方向に電場が生じ熱勾配と逆向きに電場によるキャリアの流れが生じることによる。Lorentz 力による y 方向への流れも逆方向になるので、軌道を曲げられる角度  $\theta_{H\alpha}$  と  $\theta_H$  が等しければ Nernst 効果は観測されない。この模式図を Fig. 4-18 に示した。

一方、2 キャリアの場合は一般に Nernst 効果は打ち消されない。これは、電子とホールで伝導度及び Peltier 伝導度が異なるためである。2 キャリアにおける Nernst 効果の式は

$$N = S \left( \frac{\alpha_{xy}^+ + \alpha_{xy}^-}{\alpha_{xx}^+ + \alpha_{xx}^-} - \frac{\sigma_{xy}^+ + \sigma_{xy}^-}{\sigma_{xx}^+ + \sigma_{xx}^-} \right) \quad (4.47)$$

$$S = \frac{\alpha_{xx}^+ + \alpha_{xx}^-}{\sigma_{xx}^+ + \sigma_{xx}^-} \quad (4.48)$$

となる。熱勾配と電場による伝導、x 方向と y 方向の伝導についての考慮すべきパラメータが一気に増え、複雑化する。ここで、2 キャリアの場合の最も簡単な例として、熱勾配による電子とホールの拡散の仕方が全く同じで、キャリア数も同じであるとする。この場合、x 方向に電場は生じないので、熱勾配によるキャリアの流れのみが Lorentz 力を受け、電子とホールは反対方向に軌道を曲げられる。結果、電子とホールの足し合わせによって  $E_y$  が決定され、 $N$  は増大される。

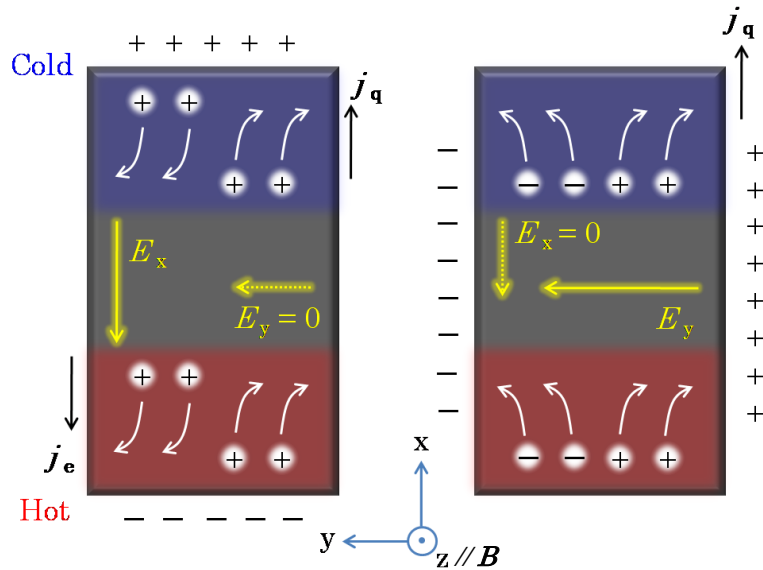


Fig. 4-18 シングルキャリア(左)と 2 キャリア(右)の場合の Nernst 効果の概念図

左では熱勾配と電場によるキャリアの流れが逆であり、磁場下では y 成分が打ち消し合って  $E_y = 0$  になる。右では、キャリアの熱拡散の仕方及びキャリア密度が電子とホールで等しく、強い Nernst 効果が生じている。

Fig. 4-19にNernst効果を測定する際の測定装置を示す。x方向に熱勾配をつけるため、試料の一端にヒーターをワニスで取り付け試料下部は浮かせた。ゼーベック係数測定と同様にx方向の温度差 $\Delta T_x$ は二対のType-E熱電対を用いて計測した。

$\Delta T_x$ を測定温度の3%程度になるように保った状態で、磁場を変えて  $V_y$ の磁場依存性を測定し、

$$N = \frac{E_y}{\nabla_x T} = \frac{L}{2W} \left\{ \frac{\Delta V_y(+B)}{\Delta T_x} - \frac{\Delta V_y(-B)}{\Delta T_x} \right\} \quad (4.49)$$

の式から Nernst シグナルを求めた。ここで、W は試料の幅、L は熱電対間の距離である。Hall 係数の解析と同様、 $+B$ と $-B$ の値を差し引くことで試料や測定回路に起因する余分な熱・電氣的な寄与を除いた。

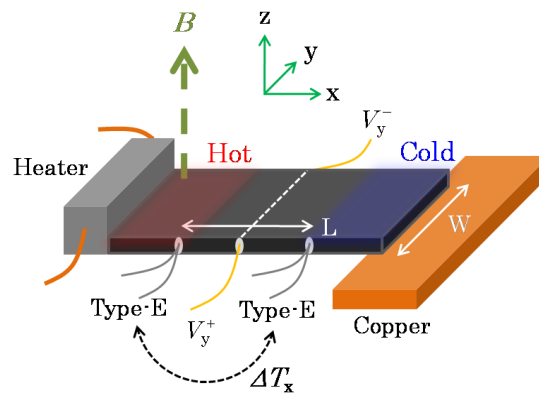


Fig. 4-19 Nernst 効果の測定装置図

Fig. 4-20 に示したのは、 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub>と  $m$ -SrIrO<sub>3</sub>の Nernst 係数の温度依存性である。低温で  $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub>が  $\sim 1.0 \mu\text{VK}^{-1}\text{T}^{-1}$ 、 $m$ -SrIrO<sub>3</sub>が  $\sim 0.2 \mu\text{VK}^{-1}\text{T}^{-1}$ に達している。これは Fig. 4-21 に示すように、巨大 Nernst 効果を示すと言われる物質群と比較しても十分匹敵する値であり [26]、SrIrO<sub>3</sub>において巨大な Nernst 効果を観測することができた。この結果は、両物質が 2 キャリアの金属であることを決定づけるものであり、Hall 係数、磁気抵抗の測定結果と一致している。定量的な議論は難しいが、Nernst 係数は、Boltzman 方程式から導かれる  $\alpha$  と  $\sigma$  の関係式を用いて

$$N = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\partial \tan \theta_H}{\partial \varepsilon} \bigg|_{\varepsilon = \varepsilon_F} \quad (4.50)$$

と書き下すことができる。  $\tan \theta_H$  について 1 次近似を行うことで

$$N = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} \frac{K_B T}{\varepsilon_F} \mu \quad (4.51)$$

が得られる。この式から、巨大な Nernst 効果に寄与するのは移動度と Fermi エネルギーであり、すなわち SrIrO<sub>3</sub>では移動度が大きくキャリア数が少ないことが分かる。 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub>と  $m$ -SrIrO<sub>3</sub>は 2 キャリアの半金属状態にあることが Nernst 係数の測定結果からも示された。

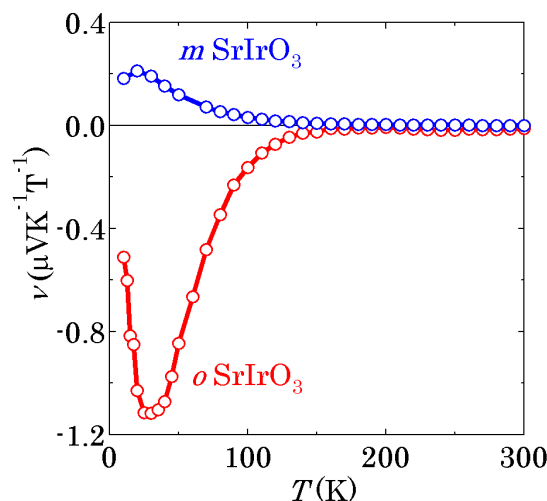


Fig. 4-20  $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub>、 $m$ -SrIrO<sub>3</sub> の Nernst 係数の温度依存性

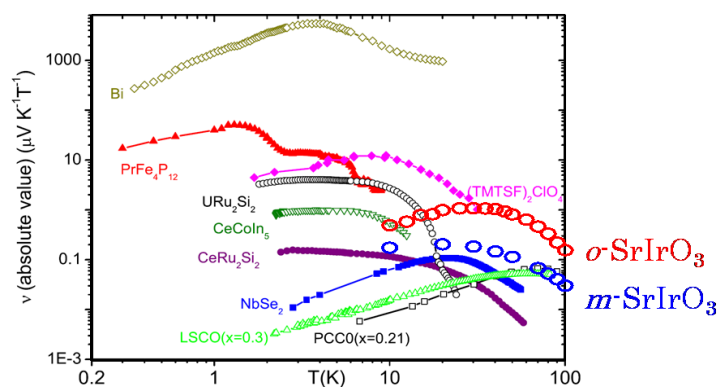


Fig. 4-21 巨大 Nernst 効果を示す物質群と  $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub>、 $m$ -SrIrO<sub>3</sub> の比較

#### 4.4.4 SrIrO<sub>3</sub> のバンド構造

4.4.3 において、 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> と  $m$ -SrIrO<sub>3</sub> が 2 キャリアの半金属状態にあることを明らかにできた。全く結晶構造の異なるイリジウム酸化物で半金属が見出されたことは興味深く、本研究では WIEN2k を用いたバンド計算によってその起源を調べた。

Fig. 4-22, 4-23 に示したのは、 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> 及び  $m$ -SrIrO<sub>3</sub> のバンド構造である。計算結果はスピン軌道相互作用を考慮する前と後を示している。両物質ともスピン軌道相互作用を考慮した後は、Fermi 準位に複数のポケットが形成されており、半金属状態であることを示唆する。これは、4.4.3 で得られた測定結果と一致している。以下、各物質について詳細を見ていく。

$\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> は、スピン軌道相互作用を考慮する前は通常の金属である。図中に示したように、Fermi エネルギー付近で軌道が縮退している点が複数見られる。これは、 $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> は Perovskite 構造に比べれば回転歪みや傾斜歪を有しており対称性が落ちているが、それでもなお対称性の高い構造をしていることを反映している。こういった軌道が縮退した点では、スピン軌道相互作用を考慮するとバンド構造が劇的に変化する。先ほどの縮退軌道はほとんどが分裂し、T、S、 $\Gamma$  点付近にポケットが形成されている。これらの電子・ホールポケットが、輸送特性に効いていると考えられる。最も特徴的なのが S

点- $\Gamma$ 点間の分散の小さいポケットで、かなり有効質量が大きいことが予想される。Seebeck 係数が負の大きな値を示したのは、この分散の小さい電子ポケットが起因している可能性がある。

一方、 $m\text{-SrIrO}_3$  ではかなり状況が異なる。 $m\text{-SrIrO}_3$  ではスピン軌道相互作用を考慮する前から複数のポケットが Fermi 準位を横切っており、既に半金属状態にある。これは、 $m\text{-SrIrO}_3$  が対称性の低い構造で、バンドの折り返しが複数生じているためである。そのため、 $\sigma\text{-SrIrO}_3$  と比べると軌道が縮退した点が極めて少なく、スピン軌道相互作用の影響はより少ないと言える。それでも図中に示した Fermi 準位付近の数少ない軌道の縮重点は、スピン軌道相互作用により大幅な修正を受け、完全に分裂している。この結果形成された U 点付近のホールポケットはかなり分散が小さく、 $m\text{-SrIrO}_3$  で正の大きな Seebeck 係数が観測された原因だと考えられる。

以上より、バンド計算を用いて、結晶構造の全く異なる  $\sigma\text{-SrIrO}_3$  と  $m\text{-SrIrO}_3$  が強いスピン軌道相互作用に誘起された半金属状態にあることが明らかとなった。またスピン軌道相互作用により生じた Fermi 準位のポケットから、観測された輸送特性の原因を考察することができた。

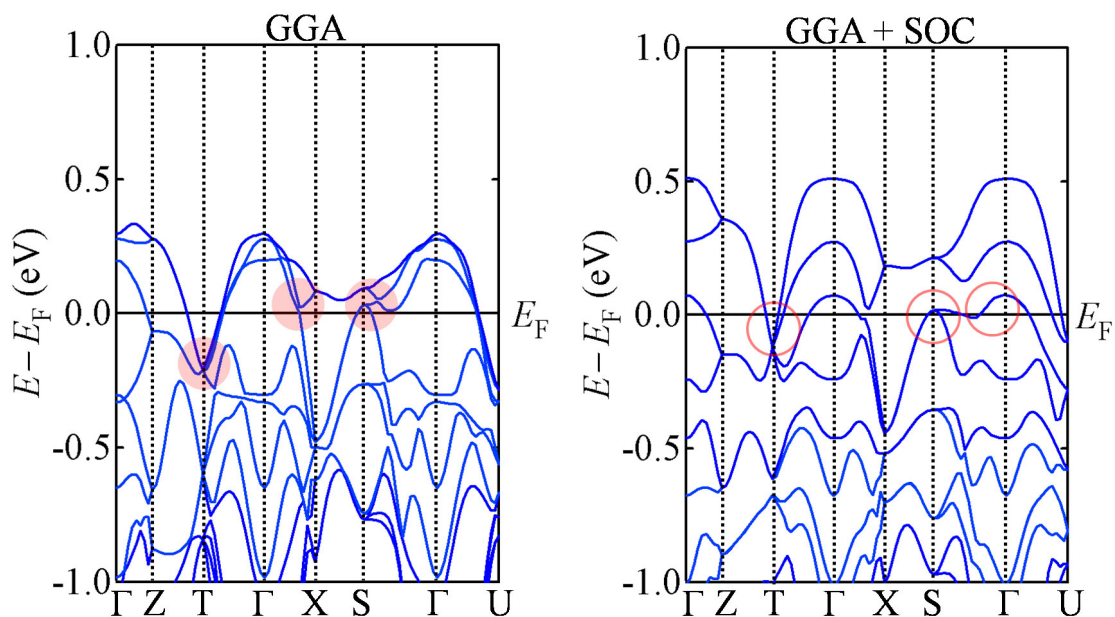


Fig. 4-22 WIEN2k を用いて計算された  $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> のバンド構造  
スピン軌道相互作用を考慮する前(GGA)と後(GGA+SOC)を示している。

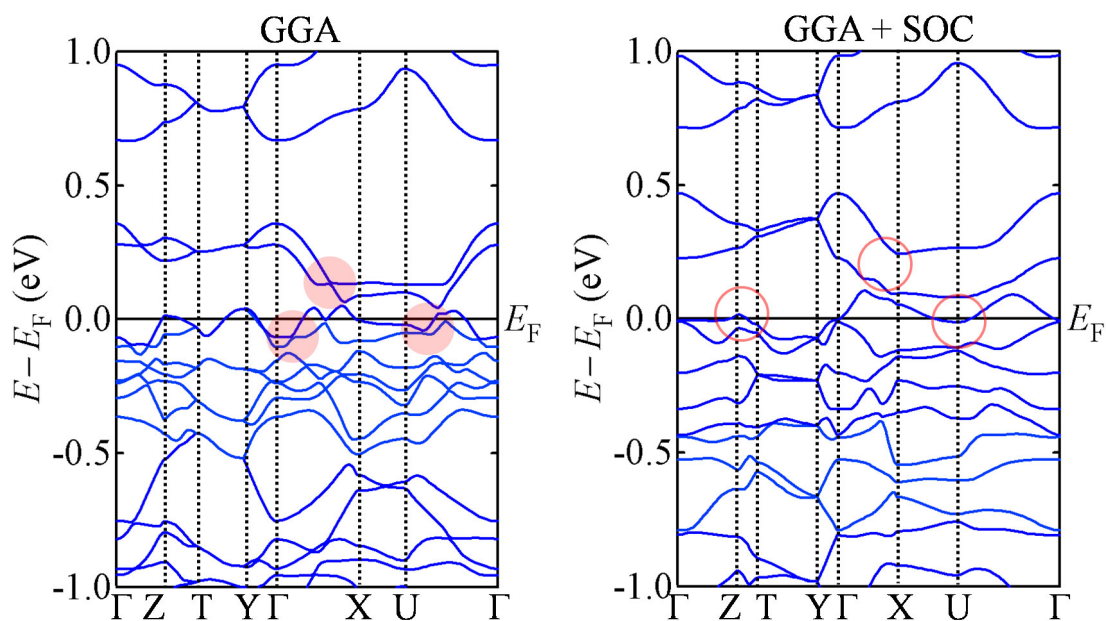


Fig. 4-23 WIEN2k を用いて計算された  $m$ -SrIrO<sub>3</sub> のバンド構造  
スピン軌道相互作用を考慮する前(GGA)と後(GGA+SOC)を示している。

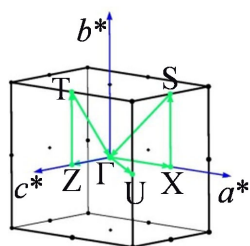


Fig. 4-24  $\sigma$ -SrIrO<sub>3</sub> における逆格子点の名称

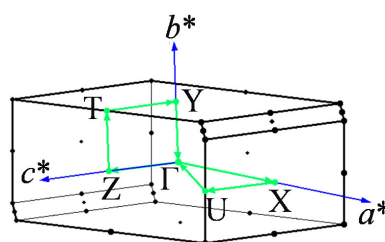


Fig. 4-25  $m$ -SrIrO<sub>3</sub> における逆格子点の名称

#### 4.5 本章の総括

3d、4d遷移金属酸化物では実現できない、スピンと軌道の強い結合による特異な金属状態の候補として、金属的イリジウム酸化物の斜方晶  $\text{SrIrO}_3$  と単斜晶  $\text{SrIrO}_3$  に着目した。結果、両物質において巨大な Hall 効果、Seebeck 効果、Nernst 効果を観測できた。これら電子輸送特性と第一原理計算から、斜方晶  $\text{SrIrO}_3$  と単斜晶  $\text{SrIrO}_3$  がスピン軌道相互作用によって誘起された半金属状態にあることを見出した。全く結晶構造の異なる物質で同様の半金属状態を観測できたことから、Ir に働くスピン軌道相互作用が、普遍的に半金属状態を金属的イリジウム酸化物に誘起している可能性がある。また、斜方晶  $\text{SrIrO}_3$  においては電子間相互作用では説明のつかない巨大な Wilson 比も観測されており、スピン軌道相互作用に誘起される強磁性揺らぎなどといった興味深い磁性が金属的イリジウム酸化物に潜んでいる可能性も示すことができた。

## 総括

本研究では、電子相関が支配的な  $3d$ 、 $4d$  遷移金属酸化物には無い、スピン軌道相互作用に起因した特異な物性の観測を狙って  $5d$  のイリジウム酸化物に着目した。

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  は、スピンと軌道の強い結合によって軌道回転運動が復活することで遍歴性を失う新しいタイプの Mott 絶縁体である。そこでは、従来の局在スピン描像は成り立たず、新しい磁性や伝導が発現する可能性を大いに秘めている。そこで本研究では、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の類縁物質である  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrIrO}_3$  に着目し、絶縁体と金属という 2 つの切り口からスピン軌道相互作用が誘起する電子物性の開拓を目指した。

### ー スピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ー

共鳴 X 線磁気散乱法を用いて、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  でも軌道回転運動の復活を確認した。すなわち、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  がスピンと軌道の強い結合による Mott 絶縁体であることが明らかとなった。同手法により磁気構造も解き明かし、それによって特有の bilayer 構造が  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  の磁性を理解する上で重要であることを見出した。 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  では bilayer 内の  $c$  軸方向の超交換相互作用が支配的で、スピンキャンティングをほとんど 0 にしている可能性がある。スピン軌道相互作用が誘起する絶縁相を複数見出し、さらにその磁性の違いを明らかにすることで、 $5d$  遷移金属酸化物における磁性の新しい展開の端緒を築くことができた。

### ー スピン軌道相互作用誘起半金属 $\text{SrIrO}_3$ ー

斜方晶  $\text{SrIrO}_3$  と単斜晶  $\text{SrIrO}_3$  で巨大 Hall 効果、Nernst 効果を観測し、両物質が 2 キャリアの半金属状態にあることを示した。WIEN2k を利用した第一原理計算によって、この半金属状態がスピン軌道相互作用に起因していることが判明した。結晶構造の対称性の違いからバンドの縮重度が異なる金属的イリジウム酸化物で、同様の半金属状態が見出された事実は、強いスピンと軌道の結合が普遍的に金属相で半金属状態を誘起する可能性を示唆している。

以上の結果から、 $3d$  遷移金属酸化物における電子相関のように、スピン軌道相互作用が  $5d$  遷移金属酸化物に多様な電子物性を与え得ることを示せた。本研究ではスピン軌道相互作用に誘起された Mott 絶縁体・半金属に関する知見を得たが、今後の展望として、その中間の性質を示すような電子相、すなわち半金属から Mott 絶縁体へと転移するような  $5d$  遷移金属酸化物が見出されても不思議ではない。そのような相の発見には、物質探索はもちろんのこと、超高压といった極限環境での物性探索も必要となるであろう。また、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ではスピン軌道相互作用に加え弱い電子相関が働くことで絶縁相が発現するが、純粋にスピン軌道相互作用のみで Mott ギャップが開くような絶縁体も理論的に提案されており、未だ眠ったままの新奇  $5d$  電子相への興味は絶えることがない。

これからのさらなる先端研究によって、スピン軌道相互作用が  $5d$  遷移金属酸化物に与える電子物性の包括的な理解が進む中で、本研究がその端緒となることを切に願い、本論文を終了する。



## 謝辞

本論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻高木研究室に、修士として在籍していた期間の研究をまとめたものです。本論文が本当に多くの方々の支えによって成り立っていることに對し、深く御礼申し上げます。

指導教員である高木英典先生には大変暖かく指導していただいただけでなく、素晴らしい研究環境を与えていただき、心より感謝しております。先生の研究への姿勢を見習い、今後の自分の人生に活かしていきたいと考えております。

谷口耕治講師、中村吉信助教、高山知弘助教には、研究生生活を送る上で全てに渡ってお世話になりました。深く感謝しております。また、高木研秘書の八島恵子さん、飯田薫さんには出張や書類の手続き等で大変お世話になりました。心より感謝しております。

理化学研究所の藤山茂樹研究員、松野丈夫研究員、山本文子研究員、大隅寛幸研究員、橋爪大輔研究員には、研究室外での実験で大変お世話になったばかりでなく、本論文を書く上で貴重な助言もいただきました。大変感謝しております。

本当に大勢の先輩方に面倒を見ていただきました。特に栗山博道さんにはバンド計算で、平井大悟郎さんには実験に加え研究室生活を通して大変お世話になり、感謝しております。

また、北澤宏大君、桑野敬介君、山下隆君という素晴らしい同期と過ごした 2 年の研究生生活は本当にいい思い出です。本当にありがとうございます。

同じイリジウム班だった井原康太君、佐藤圭祐君には公私に渡りお世話になりました。本当にありがとうございます。

最後に、陰ながら支えてくれた父、母に心から感謝したいと思います。本当にありがとうございました。

## 参考文献

- [1] J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985)
- [2] M. M. Lach-Hab and D. A. Papaconstantopoulos, Philosophical Magazine 88, 2799 (2008)
- [3] E. I. Rashba, Sov. Phys. Solid State 2, 1109 (1960)
- [4] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, JG. Bednorz and F. Lichtenberg, Nature 372, 532 (1994)
- [5] M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky and A. Damascelli, Phys. Rev. Lett. 101, 026406 (2008)
- [6] B. J. Kim, Jaejun Yu, H. Koh, I. Nagai, S. I. Ikeda, S. J. Oh and C. Kim, Phys. Rev. Lett. 97, 106401 (2006)
- [7] G. Cao, J. Bolivar, S. McCall, J. E. Crow and R. P. Guertin, Phys. Rev. B 52, 9143 (1995)
- [8] B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J. Y. Kim, B. G. Park, C. S. Leem, Jaejun Yu, T. W. Noh, C. Kim, S. J. Oh, J. H. Park, V. Durairaj, G. Cao and E. Rotenberg, Phys. Rev. Lett. 101, 076402 (2008)
- [9] J. Matsuno, Y. Okimoto, Z. Fang, XZ. Yu, Y. Matsui, N. Nagaosa, M. Kawasaki and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 93, 167202 (2004)
- [10] B. J. Kim *et al.*, Science 323, 1329 (2009)
- [11] S. J. Moon, H. Jin, K. W. Kim, W. S. Choi, Y. S. Lee, J. Yu, G. Cao, A. Sumi, H. Funakubo, C. Bernhard and T. W. Noh, Phys. Rev. Lett. 101, 226402 (2008)
- [12] M. A. Subramanian, M. K. Crawford and R. L. Harlow, Materials. Res. Bull. 29, 645 (1994)
- [13] S. N. Ruddlesden and P. Popper, Acta Cryst. 11, 54 (1958)
- [14] H. Matsuhata, I. Nagai, Y. Yoshida, S. Hara, S. Ikeda and N. Shirakawa, J. Solid State Chemistry 177, 3776 (2004)
- [15] G. Cao, Y. Xin, C. S. Alexander, J. E. Crow, P. Schottmann, M. K. Crawford, R. L. Harlow and W. Marshall, Phys. Rev. B 66, 214412 (2002)
- [16] I. Nagai, Y. Yoshida, S. Ikeda, H. Matsuhata, H. Kito and M. Kosaka, J. Phys. Condensed matter 19, 136214 (2007)
- [17] C. Brouder, J. Phys. Condensed matter 2, 701 (1990)
- [18] R. A. Blair and W. A. Goddard III, Phys. Rev. B 22, 2767 (1980)
- [19] T. Mizokawa, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, N. B. Brookes, H. Fukazawa, S. Nakatsuji and Y. Maeno, Phys. Rev. Lett. 87, 077202 (2001)
- [20] H. J. Noh, S. J. Oh, B. G. Park, J. H. Park, J. Y. Kim, H. D. Kim, T. Mizokawa, L. H. Tjeng, H. J. Lin, C. T. Chen, S. Schuppler, S. Nakatsuji, H. Fukazawa and Y. Maeno,

- Phys. Rev. B 72, 052411 (2005)
- [21] S. J. Moon, M. W. Kim, K. W. Kim, Y. S. Lee, J. Y. Kim, J. H. Park, B. J. Kim, S. J. Oh, S. Nakatsuji, Y. Maeno, I. Nagai, S. I. Ikeda, G. Cao, and T. W. Noh, Phys. Rev. B 74, 113104 (2006)
  - [22] J. M. Longo, J. A. Kafalas and R. J. Arnott, J. Solid State Chemistry 3, 174 (1971)
  - [23] Y. X. Liu *et al.*, Mater. Trans. 46, 100 (2005)
  - [24] J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, R. C. Yu, Z. Fang, L. C. Chen and C. Q. Jin, J. Applied Physics 103, 103706 (2008)
  - [25] G. Cao, V. Durairaj, S. Chikara, L. E. DeLong, S. Parkin and P. Schlottmann, Phys. Rev. B 76, 100402 (2007)
  - [26] K. Behnia, J. Phys. Condensed matter 21, 113101 (2009)
  - [27] R. Bel and K. Behnia, Phys. Rev. Lett. 91, 066602 (2003)
  - [28] E. H. Sondheimer, Proc. R. Soc. London, Ser. A 193, 484 (1948)
  - [29] Y. Wang, Z. A. Xu, T. Kakeshita, S. Uchida, S. Ono, Y. Ando and N. P. Ong, Phys. Rev. B 64, 224519 (2001)