

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 22 年度

修士論文

イリジウム酸化物薄膜における
スピン軌道相互作用と電子構造制御

Control of Electronic Structure in Iridium Oxide Thin Films
with Spin-Orbit Coupling

2011 年 1 月 25 日提出
指導教員：高木 英典 教授 印

47-096007：井原 康太

目次

第一章 序論	3
1.1 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	3
1.1.1 電子間相互作用	3
1.1.2 スピン軌道相互作用	5
1.1.3 スピン軌道相互作用がバンド構造に与える効果	6
1.1.4 5d 遷移金属酸化物	9
1.1.5 スピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体 Sr_2IrO_4	10
1.1.6 スピン軌道相互作用誘起半金属 SrIrO_3	18
1.2 薄膜合成技術	22
1.2.1 薄膜合成法の種類	22
1.2.1.1 スパッタリング法	22
1.2.1.2 分子ビーム法 (MBE 法)	23
1.2.1.3 パルスレーザー堆積法 (PLD 法)	24
1.2.2 PLD 法のメリットとデメリット	26
1.2.3 エピタキシャル成長のメカニズム	28
1.2.4 面内圧力 (エピタキシャルストレイン) による体積変化	29
第二章 本研究の目的	32
第三章 実験方法	33
3.1 試料の合成	33
3.1.1 放電プラズマ焼結 (SPS : Spark Plasma Sintering)	33
3.1.2 パルスレーザー堆積法 (PLD : Pulsed Laser Deposition)	34
3.2 試料の評価、物性測定	35
3.2.1 反射高速電子線回折 (RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction)	35
3.2.2 X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction)	36
3.2.3 磁化測定	37
3.2.4 輸送測定	38
3.2.4.1 抵抗測定	38
3.2.4.2 Hall 測定	39
3.2.4.3 Nernst 測定	39
第四章 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超格子薄膜における次元性制御	45
4.1 背景と目的	45
4.2 SrIrO_3 ($m = \infty$) のエピタキシャル薄膜	47
4.2.1 ターゲット作製	47
4.2.2 製膜条件	48
4.2.3 XRD による同定	49
4.2.4 SrIrO_3 の結晶構造歪みの評価	53

4.2.5	SrIrO ₃ 薄膜の輸送特性.....	56
4.3	[(SrIrO ₃) _m , SrTiO ₃] ($m = 1, 2, 3, 4, \infty$)超格子薄膜.....	58
4.3.1	製膜条件の最適化.....	58
4.3.2	XRD による同定.....	59
4.3.3	磁気モーメントの存在	60
4.3.4	磁気転移と輸送特性	64
4.3.5	吸収スペクトル	66
4.3.6	Nernst 係数測定.....	67
第五章	総括	68
	参考文献	70
	謝辞.....	71

第一章 序論

1.1 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

固体中の電子の織りなす多彩な物性は、強い電子相関に起因した多体効果が一つの起源となる。電子が狭い空間に閉じ込められると、電子はCoulomb斥力により互いに反発し合いながら運動し、しばしば動けなくなってしまう。この電子相関によって固体中の電子が局在化し、発現する絶縁体がMott絶縁体である。電子相関によるMott絶縁体の発現は、多くの3d遷移金属酸化物が絶縁体となることを明快に説明してきた。

一方、閉じ込め効果が弱くなると、すなわちバンド幅が広がると、電子は遍歴性を持つようになる。特に4d、5d遷移金属酸化物では、空間的に広がったd軌道同士の重なりが増し、バンド幅が広がるために電子相関が相対的に弱まる。このため、系は電子相関の弱い金属になることが直感的に期待される。

しかし、ある5d遷移金属酸化物においてはこの期待が見事に裏切られ、Mott絶縁体となる。ここでは重い元素に起因するスピン軌道相互作用が重要な役割を果たすことが、最近になって明らかとなってきた。5d遷移金属酸化物は電子相関とスピン軌道相互作用が互いに織りなす新奇な物性を発現する可能性を秘めている。

1.1.1 電子間相互作用

通常バンド理論では、固体が金属か絶縁体のどちらになるかは $T = 0$ の化学ポテンシャルとバンドの関係のみに依存している。化学ポテンシャルがバンドのどれかを横切る時、すなわちバンドが全て埋まっていない時、電子を付加もしくは除去するのに無限小のエネルギーしか必要としないため系は金属となる。一方、化学ポテンシャルがバンドギャップ中に存在する時は、電子の付加、除去に有限のエネルギーが必要となり、絶縁体となる。これをバンド絶縁体という。

しかし、多くの3d遷移金属酸化物において、d軌道が全て埋まっていないにもかかわらず絶縁体となることは上述のバンド理論の範疇では説明できない。この問題は、NiOが絶縁体であることをバンド理論では説明できないと、Verweyとde Boerが提起したことに端を発する⁰。これに対し、MottやHubbardらによって電子間の強いCoulomb相互作用のためにd電子の局在が生じ絶縁体になるという、Mott絶縁体の概念が確立されてきた^{[2][3]}。

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持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持ち得る電子は ϵ_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の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、このような自由度により多彩な電子物性を発現する。

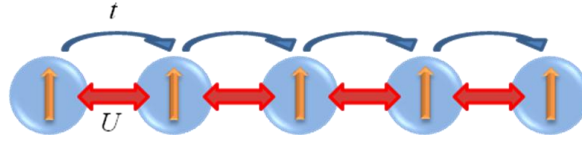


Fig.1.1 Mott 絶縁体の概念図。

バンド幅： t クーロン相互作用： U

U/t のある値では金属絶縁体転移が起こる。

ここで、1つの電子によって占められた軌道を持つ原子が結晶を形成する系を考える。各格子点を2つの電子が占有する場合は、各格子点を2つの電子が占有する場合は、電子間に強いCoulomb斥力が働くとする。電子が隣接する原子に飛び移ると、Coulomb相互作用 U のためにエネルギーの増大を引き起こし、系は不安定な状態となる。このため、電子は各サイトに止まった方が安定となり、局在化する。すなわち、電子の飛び移りには U に相当する有限のエネルギーが必要であり、系は U だけギャップの開いた絶縁体となる。

Mott 絶縁体の概念を量子力学的に定式化したモデルが Hubbard モデルである^[4]。非縮退した軌道に対する Hubbard ハミルトニアンは次のように書ける。

$$H = \sum_{i\sigma} E_0 d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_{i \neq j\sigma} t_{ij} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_i U d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} d_{i-\sigma}^\dagger d_{i-\sigma} \quad (1.1)$$

ここで、格子点 i に束縛された電子の持つエネルギーを E_0 、原子軌道 i におけるスピン σ を持つ電子の生成消滅演算子を $d_{i\sigma}^\dagger (d_{i\sigma})$ とし、 t_{ij} は格子点 ij の間の電子の飛び移りを表す、トランスファー積分である。 t_{ij} は電子の重なり、したがってバンド幅 t と比例する。さらに同じ原子軌道に2電子が占有される時、Coulomb 相互作用 U が働くとする。

系の電子占有状態がハーフフィリングではない時は、 U が働いても、電子もしくはホールが互いに避け合って運動できるために金属になると考えられる。ハーフフィリングの場合、簡単な極限を取ることによって Hubbard モデルの持つ定性的な意味を掴むことが出来る。 U に比べて t が十分大きいと見なせる時、バンドが半分占有された金属になると考えられる。他方、 t が十分小さい極限においては、同一原子に2つの電子が入ると Coulomb 相互作用 U の分だけエネルギーが高くなるため、電子は各格子点に局在する方が安定である。この時バンドは、完全に占有されたエネルギーの低いバンド Lower Hubbard Band(LHB)と、非占有でエネルギーの高いバンド Upper Hubbard Band(UHB)に分裂し、 U に相当するエネルギーギャップを形成し絶縁体となる。したがって、 U/t のある値では金属絶縁体転移が起こるはずである。すなわち、 t に由来する運動エネルギーの利得と、2電子が同一サイトに存在することによる U のエネルギー増大との大小で決まるのである。

式(1.1)について、隣接するサイト間の電子の遷移によるエネルギーの利得を2次摂動で考える。Pauli の排他律によって、許される電子の遷移は隣接する格子点における電子の持つスピンが反平行の時のみである。 ij サイト間の2次摂動によるエネルギーの利得 ΔE は

$$\Delta E = -\frac{2t^2}{U} \quad (1.2)$$

となる。因子2は ij サイトの電子がそれぞれ j, i に移動して戻ることに対応している。

また、各格子点にある電子スピンを s_i とすると、式 1.1 のハミルトニアンは

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J \left(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \frac{1}{4} \right) \quad (1.3)$$

と表すことが出来る。 $\langle i,j \rangle$ は i,j 対について和を取ることを示す。式 1.2、1.3 から交換相互作用 J は

$$J = - \frac{2t^2}{U} \quad (1.4)$$

となる。式 1.2、1.3 から、隣接サイト間の電子スピンは反平行となった方がエネルギー利得が大きく安定であり、式 1.3 のハミルトニアンで表せる **Mott** 絶縁体では反強磁性の基底状態が普遍的に導かれる。

1.1.2 スピン軌道相互作用

スピン軌道相互作用（Spin-Orbit Coupling : SOC）とは、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し、自由原子においては電子のスピンに向きが逆であるような状態間の縮退を取り除く効果を持つ。原子に働くスピン軌道相互作用は、 $3d$ 遷移金属元素では $\sim 10 \text{ meV}$ 程度の効果でしかないが、 $5d$ 遷移金属元素では $\sim 1 \text{ eV}$ にも及び、電子構造に強い影響を与える^[5]。原子におけるスピン軌道相互作用は、古典的に考えることでそのイメージを掴むことができる^{[6][7]}。

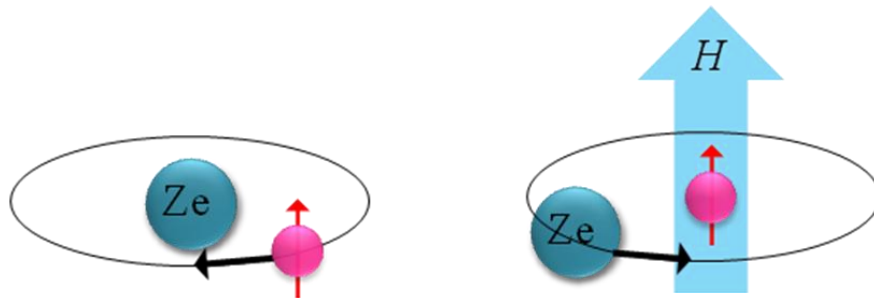


Fig.1.2 スピン軌道相互作用の古典的描像。

原子核の周りを電子が軌道運動する（左）ことは、
電子には原子核が電子の周りを軌道運動している（右）ように感じる。
その結果中心の電子の位置に有効磁場が生じる。

電荷 Ze の原子核から r だけの距離のところを電子が速度 v で軌道運動しているとする。座標の原点を電子におくと、つまり電子から見ると原子核が電子のまわりを速度 $-v$ で軌道運動しているように映る。この原子核の軌道運動により、中心の電子の位置に有効磁場が発生する。この有効磁場は、**Biot-Savart** の法則によって次式で与えられる。

$$H = Ze \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{cr^3} = \frac{Zeh}{mc} \cdot \frac{1}{r^3} \mathbf{l} \quad (1.5)$$

ここで、 m は電子質量、そして l は電子の軌道角運動量を表している。

他方、スピン磁気モーメント μ_s は、

$$\mu_s = 2s\mu_B \quad (1.6)$$

で与えられる。 s はスピン角運動量であり、 μ_B はボーア磁子で $\mu_B = eh/2mc$ である。

スピン磁気モーメントと磁場 H の相互作用エネルギーは

$$H_{soc} = -\mu_s \cdot H = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \cdot \frac{Z}{r^3} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \quad (1.7)$$

であり、Dirac の相対論的量子力学によると、実際には上式の半分が正しい。すなわち、

$$H_{soc} = \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \cdot \frac{Z}{r^3} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) = \lambda_{soc} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \quad (1.8)$$

となる。符号から分かるように、スピン角運動量と軌道角運動量は反平行に揃う方が安定である。

式 1.8 に頭わに示されていないが、実際にはスピン軌道相互作用は原子番号 Z のおおよそ 4 乗（軌道半径に対する Z の寄与も考慮する）、軌道角運動量 l に比例して大きくなる。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 ~ 10 meV、 $4d$ 遷移元素で ~ 100 meV、そして $5d$ 遷移元素では ~ 1 eV に達することが知られている。

1.1.3 スピン軌道相互作用がバンド構造に与える効果

1.1.2 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、全スピン角運動量 S 、全軌道角運動量 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、 $4d$ 遷移金属酸化物 Sr_2RuO_4 と Sr_2RhO_4 の電子構造に関する先行研究について述べる。

Sr_2RuO_4 と Sr_2RhO_4 はどちらも銅酸化物高温超伝導体と同様の K_2NiF_4 型の構造を取る金属であり、特に Sr_2RuO_4 は p 波の超伝導体として知られている^[8]。Fig. 1-3(a)(c) は、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^[9]。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。

Sr_2RuO_4 の Fermi 面は 3 枚の Fermi 面から成り、 α 面（ホール）、 β 面（電子）、 γ 面（電子）で構成されている。 α 面、 β 面は d_{yz} 、 d_{zx} 軌道からの寄与、 γ 面は d_{xy} 軌道からの寄与による。 Γ 点-X 点沿いに見られる β 面と γ 面の交差、及び k_z 方向への弱い分散は実験では再現されていないが、基本的に計算はスピン軌道相互作用無しでも ARPES の結果と非常によく一致している。

それに対して、 Sr_2RhO_4 の計算結果は ARPES との整合が悪い。 Sr_2RhO_4 では RhO_6 八面体が c 軸回りに回転しており（Fig. 1.4）、単位格子が 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 γ 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^[10]。

ここで計算にスピン軌道相互作用を取り入れると、 Sr_2RhO_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 γ ポケットは完全に消失し、 α 面と β 面も交差していない。一方 Sr_2RuO_4 においてはスピン軌道相互作用を入れる前後で変化が少ない。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。

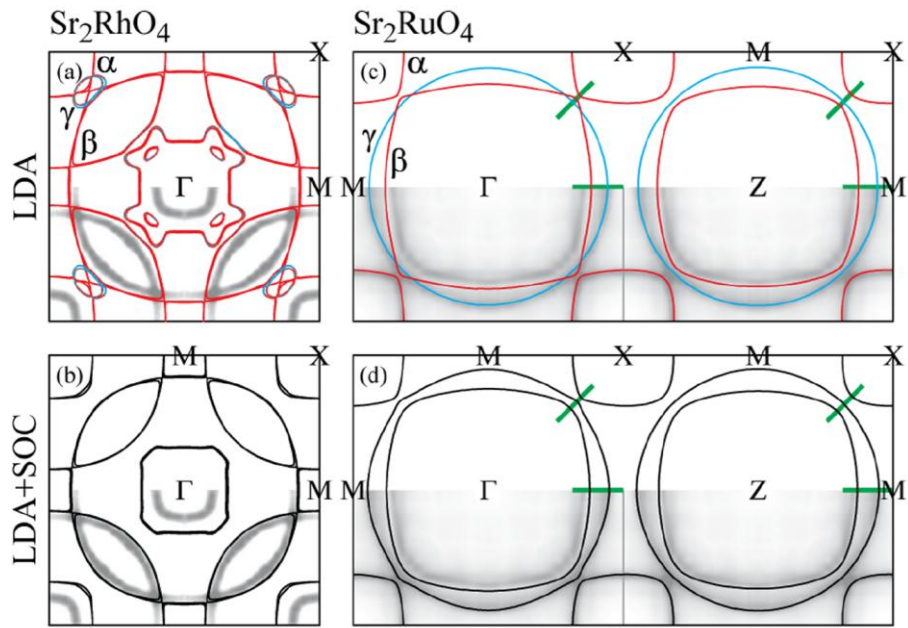


Fig. 1.3 LDA を用いた計算による Fermi 面^[9] (a), (b) Sr_2RhO_4 (c), (d) Sr_2RuO_4 及び、灰色のマッピングで示された ARPES の測定結果^[10]
下段については計算にスピン軌道相互作用が考慮されている。

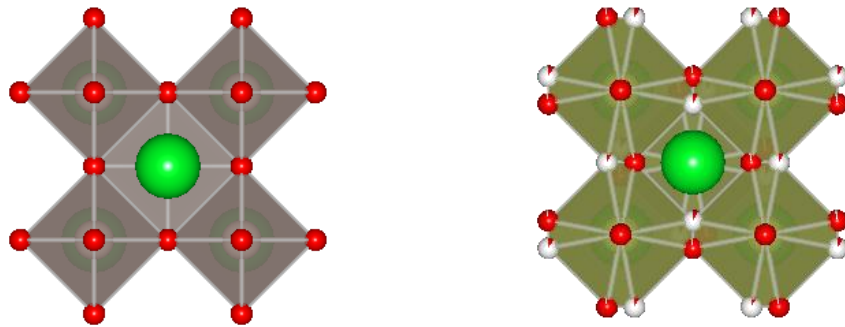


Fig.1.4 Sr_2RuO_4 (左) と Sr_2RhO_4 (右) を c 軸方向から見た図。
 Sr_2RhO_4 では RhO_6 八面体が c 軸周りに回転しており、層間において回転方向は逆になっている。
そのため、単位格子は ab 面で $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 倍、 c 軸方向に 2 倍となる。

Fig. 1.5 に示したのは、 Sr_2RuO_4 と Sr_2RhO_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 Sr_2RuO_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、 Γ 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。

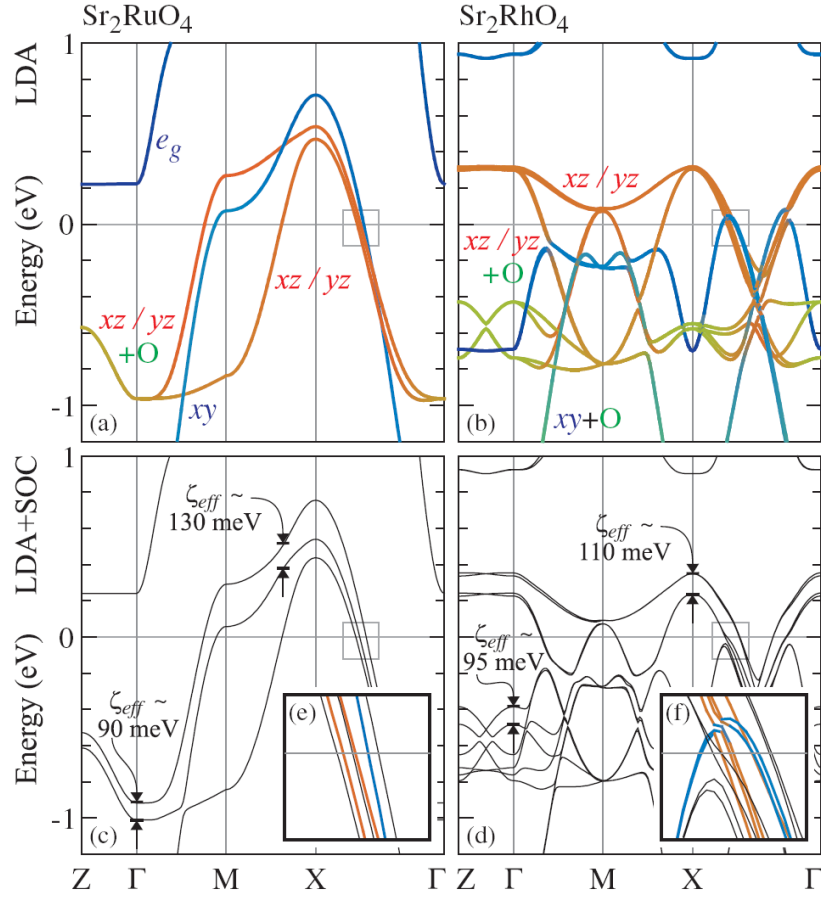


Fig. 1.5 LDA を用いた計算によるバンド構造^[9]。(a), (c), (e) Sr_2RhO_4 (b), (d), (f) Sr_2RuO_4
下段については計算にスピン軌道相互作用が考慮されている。

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

$$|I_z = +2\rangle, |I_z = +1\rangle, |I_z = 0\rangle, |I_z = -1\rangle, |I_z = -2\rangle \quad (1.9)$$

から、次のような線形結合で作られた定在波である。

$$|yz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +1\rangle + i|I_z = -1\rangle), |zx\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_z = +1\rangle - i|I_z = -1\rangle) \quad (1.10)$$

スピン軌道相互作用は、1.1.2 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

$$|t_{2g}; I_z = +1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle + i|zx\rangle), |t_{2g}; I_z = -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle - i|zx\rangle) \quad (1.11)$$

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

ピンが相互作用する。結果、 Γ 点で縮退していた状態は

$$|t_{2g}; I_Z = +1, \downarrow\rangle + |t_{2g}; I_Z = -1, \uparrow\rangle, |t_{2g}; I_Z = +1, \uparrow\rangle + |t_{2g}; I_Z = -1, \downarrow\rangle \quad (1.12)$$

のように分裂し、その値は $\xi = 90$ meV である。 ξ の値が Ru 原子のスピンの軌道相互作用定数 161 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、 Sr_2RuO_4 ではスピンの軌道相互作用が Fermi 面に大きな影響を与えていない。

一方 Sr_2RhO_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、スピンの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 原子に働くスピンの軌道相互作用は 191 meV であるが、O 原子との混成の影響で ξ_{eff} は Sr_2RuO_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の軌道相互作用の効果は、遷移元素の ξ 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。

1.1.4 5d 遷移金属酸化物

遷移金属酸化物は、金属－絶縁体転移、高温超伝導、巨大磁気抵抗、強誘電性など、驚くほど多彩な物性を示す電子機能の宝庫である。この多彩な物性を与える要因として、1.1.1 で示したような d 電子間のクーロン斥力による電子相関が挙げられる。

軌道の広がり小さくバンド幅の狭い $3d$ 遷移金属酸化物は Mott 絶縁体を利用したエレクトロニクスの舞台として目覚ましい成功を収めている。 $3d$ 遷移金属酸化物 Mott 絶縁体にケミカルドーピングをすることによって系が金属化すると、高温超伝導相などの工学的・理学的に非常に重要な電子相がしばしば発現する^[11]。代表例として、一連の銅酸化物高温超伝導体が挙げられる (Fig. 1.6)。その上 $3d$ 遷移金属酸化物 Mott 絶縁体では様々な電子相が競合しているため、わずかな外部刺激によって巨大な応答が得られる。その例が Mn 酸化物における巨大磁気抵抗である (Fig. 1.7)。

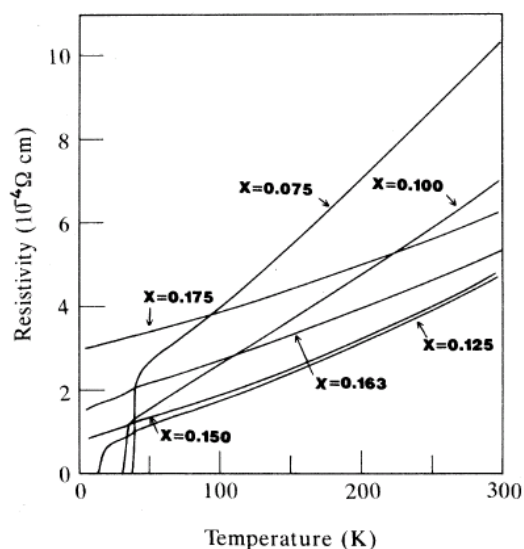


Fig.1.6 高温超電導の 1 例。

様々な Sr 比の $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の抵抗率^[12]。

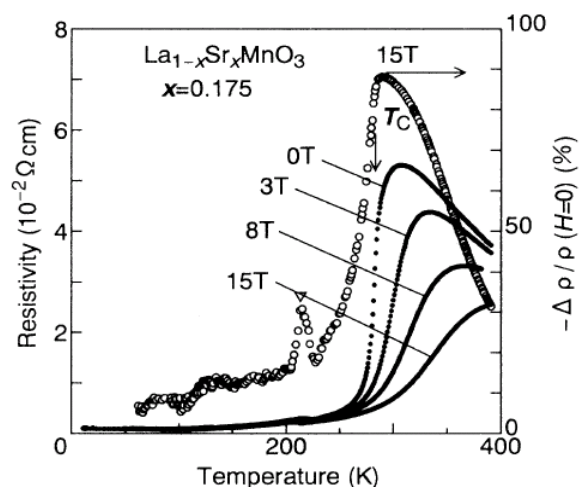


Fig.1.7 巨大磁気抵抗の 1 例。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の様々な磁場下での抵抗率^[13]。

5d 遷移金属酸化物の場合、3d と比べて軌道は大きく広がり、バンド幅も広がっていく。そのため、電子相関は比較的弱く金属となりやすい。例えば ReO_3 は遷移金属酸化物中で最も電気伝導度が高い物質として知られており、その伝導度は銀に匹敵する^[14]。

しかしながら、5d イリジウム酸化物である Sr_2IrO_4 はスピン軌道相互作用によって誘起された Mott 絶縁体となることが、2008 年に B. J. Kim らによって発見された。それをきっかけとして、5d 遷移金属酸化物、特にイリジウム酸化物においてスピン軌道相互作用と電子間相互作用が織りなす電子相、電子物性に非常に注目が集まっている。

1.1.5 スピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体 Sr_2IrO_4

イリジウム酸化物中において、Ir 原子は主に Ir^{4+} の状態を取り、結晶場における d 電子が 5 つの低スピン配置となる。そのため $S = 1/2$ 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 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。さらに言えば、金などと異なりイリジウム酸化物には 6s 電子が存在せず、そのため 5d 電子のみが伝導や磁気に絡み、議論が容易になる。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、その一つが本項で説明する Sr_2IrO_4 である。

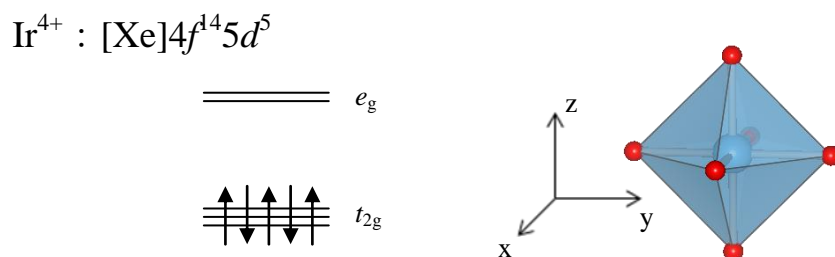


Fig.1.8 IrO_6 八面体の結晶場の影響を受けた Ir^{4+} の低スピン状態。
スピン軌道相互作用は考慮されていない。

Sr_2IrO_4 は K_2NiF_4 型と呼ばれる層状ペロブスカイト構造を取る磁性絶縁体である^[15]。Fig. 1.9 に Sr_2IrO_4 の結晶構造、Fig. 1.10 に磁化率と電気抵抗率の温度依存性を示す。

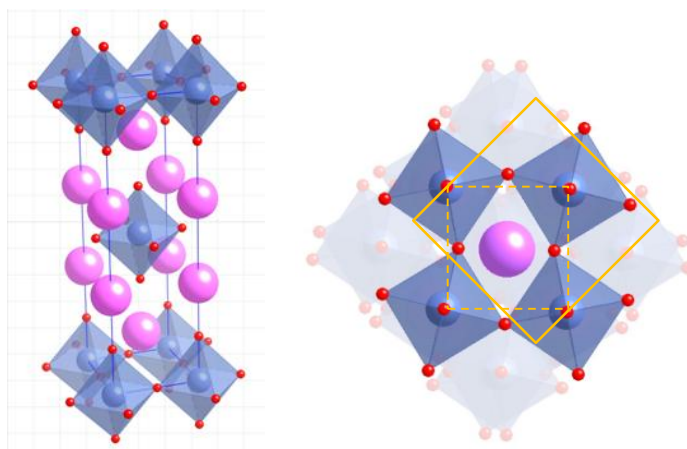


Fig. 1.9 Sr_2IrO_4 の結晶構造。 右は c 軸方向から見た図。

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 Sr_2IrO_4 の単位格子である。

結晶構造は、 IrO_6 八面体の層と SrO 岩塩層が交互に積層した層状構造である。 IrO_6 八面体は c 軸回りに約 11° 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. 1.9 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^[16]。

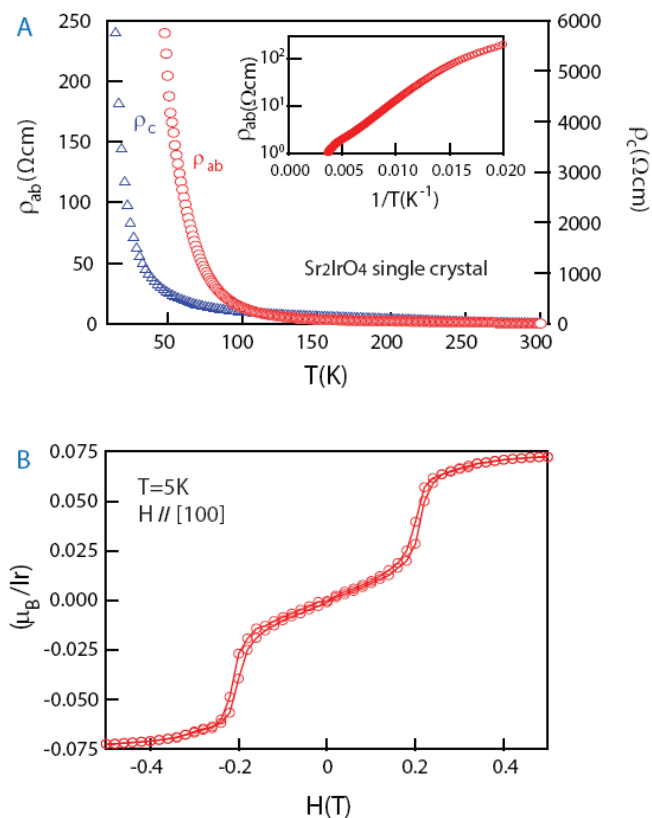


Fig. 1.10 Sr_2IrO_4 の電気抵抗率の温度依存性と磁化曲線^[18]。

電気抵抗率の温度依存性から、 Sr_2IrO_4 は絶縁体である。また磁性は磁化曲線からメタ磁性的な挙動を示しているが、これは反強磁性相互作用と結晶の対称性の低下から生じる Dzyaloshinsky-守谷相互作用によってスピンの傾いた磁性体であることが分かっている。以上から、 Sr_2IrO_4 は Mott 絶縁体であることが分かる。

Sr_2IrO_4 と同構造で Ir と同族の遷移金属元素から成る Sr_2CoO_4 , Sr_2RhO_4 に着目すると、 Sr_2CoO_4 は強磁性金属^[17]、 Sr_2RhO_4 は常磁性金属^[10]であることが報告されている。3d 元素から 5d 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、 Sr_2IrO_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、 Sr_2IrO_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. 1.11 に示したのは、 Sr_2IrO_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^[16]。LDA 及び LDA+U ではバンドギャップは開いておらず、 Sr_2IrO_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 Γ 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 Sr_2IrO_4 の Mott 絶縁状態を正しく説明できていることが分かる。

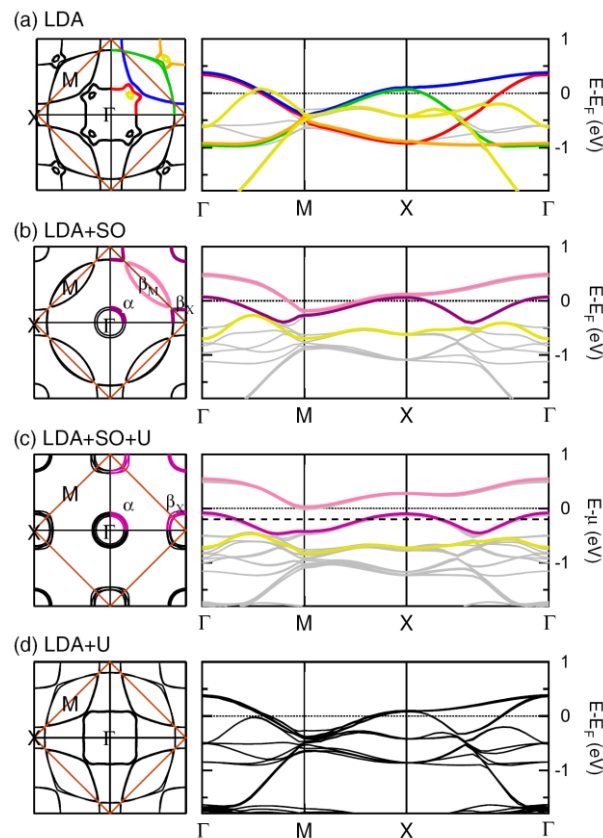


Fig. 1.11 LDA を用いた計算による Sr_2IrO_4 の Fermi 面とバンド構造^[16]。

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

この計算結果は ARPES の結果とも一致している。

では、 Sr_2IrO_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であろうか。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

$$|I_Z = +2\rangle, |I_Z = +1\rangle, |I_Z = 0\rangle, |I_Z = -1\rangle, |I_Z = -2\rangle \quad (1.13)$$

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

$$|xy\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_Z = +2\rangle - i|I_Z = -2\rangle), |yz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|I_Z = +1\rangle + i|I_Z = -1\rangle), |zx\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_Z = +1\rangle - i|I_Z = -1\rangle) \quad (1.14)$$

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、

$$|x^2 - y^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|I_Z = +2\rangle + i|I_Z = -2\rangle), |z^2\rangle = |I_Z = 0\rangle \quad (1.15)$$

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

$$|yz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|I_Z = +1\rangle + i|I_Z = -1\rangle), |zx\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_Z = +1\rangle - i|I_Z = -1\rangle) \quad (1.16)$$

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。

$$|t_{2g}; I_Z = +1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle + i|zx\rangle), |t_{2g}; I_Z = -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle - i|zx\rangle) \quad (1.17)$$

ここで、

$$|xy\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I_Z = +2\rangle - i|I_Z = -2\rangle) \quad (1.18)$$

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 Sr_2IrO_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. 1.12 に示した。

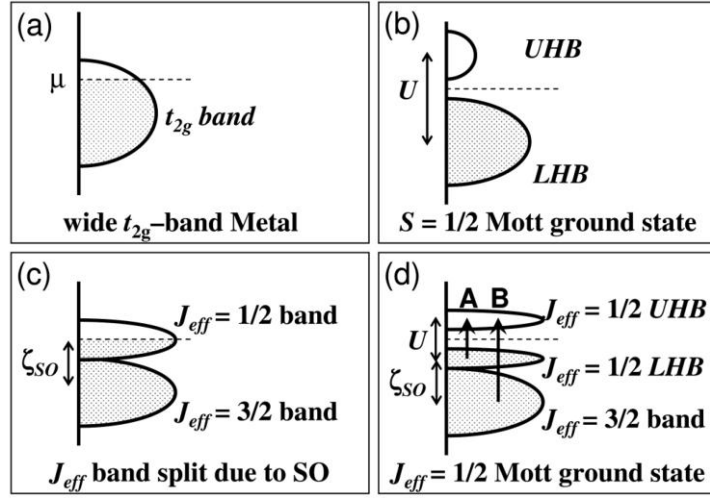


Fig. 1.12 Sr_2IrO_4 の電子構造の概略図。

(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。

$$\left| J_{\text{eff}} = \frac{1}{2}, m_{J_{\text{eff}}} = \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left| xy; \mp \frac{1}{2} \right\rangle \mp \left| yz; \pm \frac{1}{2} \right\rangle + i \left| zx; \pm \frac{1}{2} \right\rangle \right) \quad (1.19)$$

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 1.19 に含まれる虚数 i こそが、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。実際、 Sr_2IrO_4 においても正方晶歪によって t_{2g} 軌道は二重縮退したバンド(d_{yz}, d_{zx})と d_{xy} バンドに分裂している。しかしながら強いスピン軌道相互作用によって $\Delta_{\text{tetragonal}} < \lambda_{\text{SOC}}$ であるため、直交した d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} がよく混成を起こしている。結果、スプリットバンドに対する d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} の寄与が等しくなり、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ でよく記述される量子状態にあると考えられている。

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

$$\left| x^2 - y^2 \right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| I_z = +2 \right\rangle + i \left| I_z = -2 \right\rangle \right), \quad \left| z^2 \right\rangle = \left| I_z = 0 \right\rangle \quad (1.20)$$

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. 1.13 に示したのが Sr_2IrO_4 の光学伝導度測定の結果である^[16]。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の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。

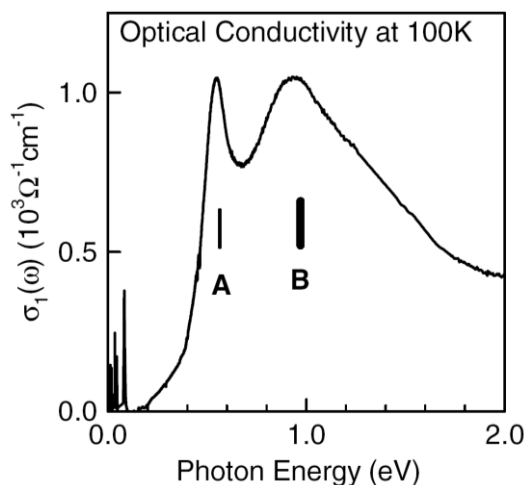


Fig. 1.13 Sr_2IrO_4 の光学伝導度のエネルギー依存性。

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. 1.14 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^[16]。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。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. 1.14 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 1.19 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。

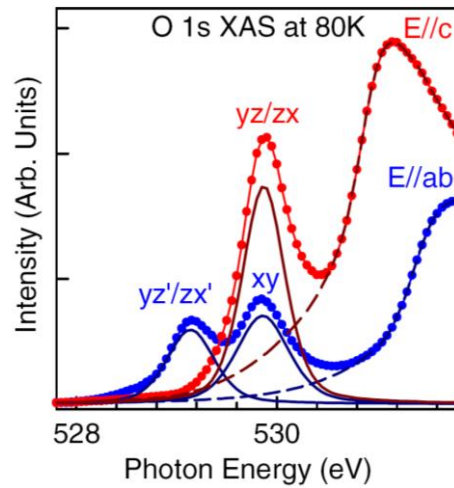


Fig. 1.14 Sr_2IrO_4 の X 線吸収強度のエネルギー依存性。

エネルギー領域は $\text{O } 1s \rightarrow 2p$ の遷移に対応する。

スピン軌道相互作用が誘起する新しいタイプの Mott 絶縁体における磁気秩序を検証するために、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になってきている。

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。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： 4.1×10^{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。

共鳴磁気散乱を用いて Sr_2IrO_4 の磁気ブラッグ反射の消滅則が調べられた^[18]。結晶構造に由来するブラッグ反射は「 $hkl : h+k+l = \text{偶数}, 2h+l = 4$ の倍数または $l = \text{奇数}$ 」、「 $h0l : h = \text{偶数}, l = 4n$ 」、「 $0kl : k = \text{偶数}, l = 4n$ 」に観測される。Fig. 1.15 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、「 $10l : l = 4n+2$ 」、「 $01l : l = 4n$ 」、「 $00l : l = \text{奇数}$ 」の出現規則が確認できる。また、0.3 T 程度の磁場を ab 面内方向に印加しメタ磁性転移させた状態では、「 $h+k+l = \text{偶数}, 2h+l = 4n \pm 1$ 」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 Sr_2IrO_4 の磁気構造が Fig. 1.16 である。これは、超格子反射が観測されなかったこと、及び Sr_2IrO_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。

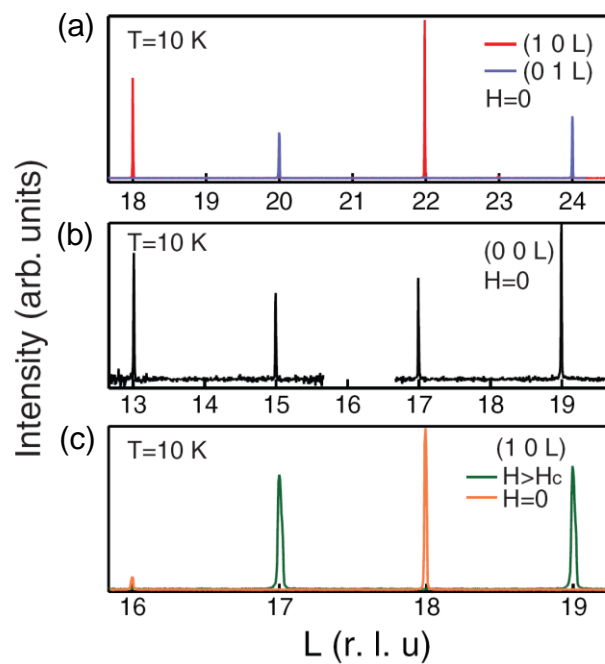


Fig. 1.15 Sr_2IrO_4 の共鳴磁気散乱強度の L 依存性。

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

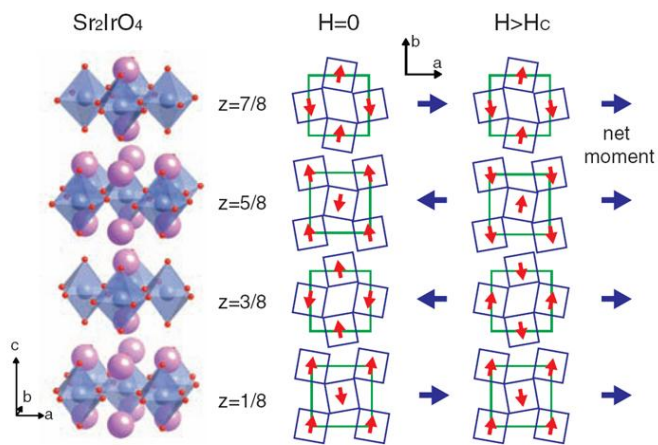


Fig. 1.16 Sr_2IrO_4 の結晶構造と磁気構造。

赤い矢印は各 Ir サイトのモーメント、青い矢印は各 IrO_2 面の正味のモーメントを示す。

1.1.6 スピン軌道相互作用誘起半金属 SrIrO_3

SrIrO_3 は空間群 $Pbnm$ (No. 62) に属し、Fig. 1.17 に示すような斜方晶ペロブスカイト構造をとる。このため単位格子が $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 倍に取り直されており、単位格子に含まれる Ir の個数は 4 個に増える。構造解析は成されており、原子座標を Table 1.1 に示す^[19]。この構造の特徴は IrO_6 八面体自体の歪が小さい一方で、 IrO_6 が互いに傾いており、 GdFeO_3 型と同様の歪み構造を持つことである。 IrO_6 八面体のうちの 1 つは、 a 、 b 、 c 軸周りにそれぞれ $+\delta$ 、 $+\delta$ 、 $-\gamma$ の角度だけ回転している。これに伴い a 、 b 軸に沿って隣接する IrO_6 八面体が $-\delta$ 、 $-\delta$ 、 $-\gamma$ 、 c 軸に沿って隣接する IrO_6 八面体が $-\delta$ 、 $-\delta$ 、 $+\gamma$ だけそれぞれ回転する。その結果、 $\angle \text{Ir-O-Ir}$ は $153.7 \sim 156.5^\circ$ と大きく折れ曲がった (tilting) 結晶構造となる。

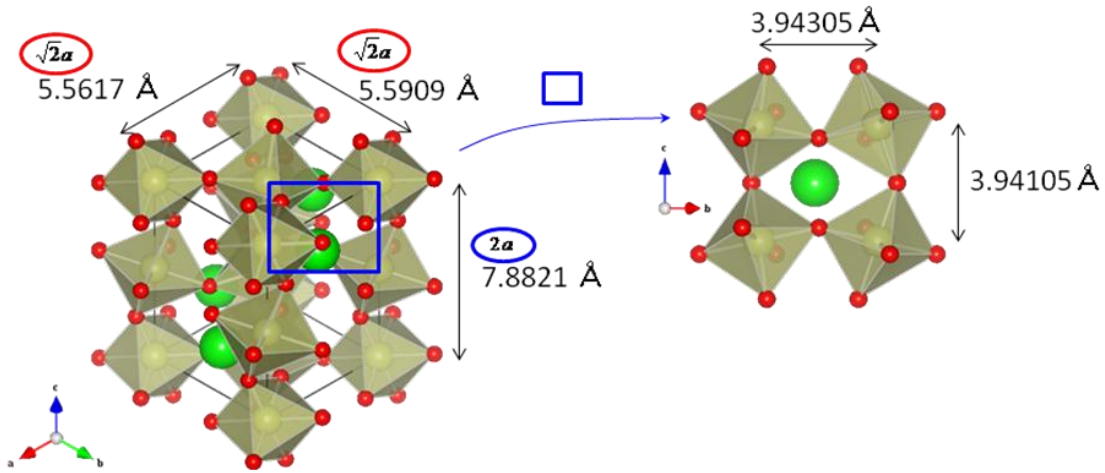


Fig. 1.17 SrIrO_3 の結晶構造。

GdFeO_3 と呼ばれる、 IrO_6 八面体が大きく傾いた構造をとる。

Table 1.1 SrIrO_3 の原子座標パラメータ^[19]。

Atom	Site	x	y	z
Sr	$4c$	0.4901(7)	0.25	0.5085(7)
Ir	$4b$	0	0	0.5
O(1)	$4c$	0.073(2)	0.25	0.506(5)
O(2)	$8d$	0.714(2)	0.044(1)	0.292(2)

近年、 SrIrO_3 は種々の測定、第一原理計算によってスピン軌道相互作用誘起の半金属となることが提唱されている^{[19][20]}。半金属とはフェルミ面付近に電子ポケットやホールポケットを持ち、キャリアが電子とホールの両方の寄与を受けて金属となっている状態である。これは、 Sr_2IrO_4 はスピン軌道相互作用によって Mott 絶縁体となるのに対し、全く異なる電子構造を示していることになる。これは、結晶構造の違いから生じるバンド構造に大きく依存していると考えられている。

まず、 SrIrO_3 の磁化の温度依存性と各種の輸送特性を Fig. 1.18 に示す^[20]。

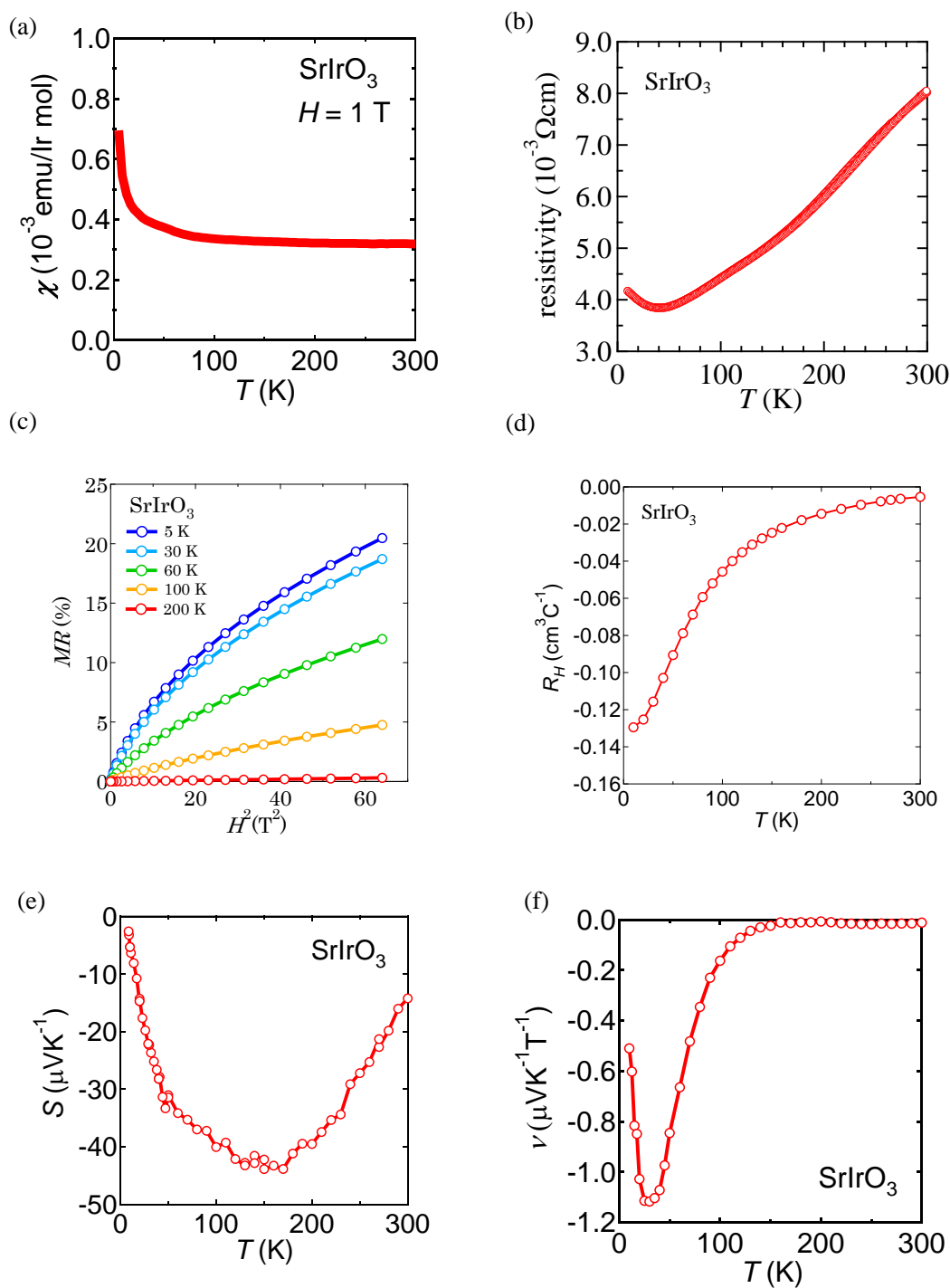


Fig. 1.18 SrIrO_3 の物性測定^[20]。

- (a)磁化の温度依存性 (b)抵抗率の温度依存性 (c)磁気抵抗の磁場 2 乗依存性
 (d)Hall 係数の温度依存性 (e)Seebeck 係数の温度依存性
 (f)Nernst 係数の温度依存性

(a)のパウリ常磁性、(b)の抵抗率のアップターンを持つ振る舞いは、どちらも半金属の振る舞いとしては妥当である。キャリア数の少ないと考えられる半金属では、極低温から昇温していくとフェルミ面がフェルミ分布関数に従って熱揺らぎを持つ。するとキャリアは小さなギャップであれば価電子帯から伝導帯に遷移することが可能になる。この状態では、温度上昇とともに遷移可能なキャリアが増えるために抵抗率は半導体的振る舞いを持つ。さらに温度が上がり、伝導帯に存在するキャリアが十分多くなると、金属的な寄与が大きくなり、抵抗率も金属的振る舞いを持つように変化する。つまり、抵抗率のアップターンはフェルミ面を横切るバンドが少なく、キャリアが少ないことを支持している。

(c) 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。高磁場領域で磁気抵抗が直線から外れており、 B の 1~2 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、 SrIrO_3 は後述する式 3.30 のケースに当てはまり、2 キャリアの金属で電子とホールキャリア密度が異なることが明らかとなっている。

(d)によると、金属であるにも関わらず大きな Hall 係数の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、 $R_H \sim -0.13 \text{ cm}^3\text{C}^{-1}$ に達している。この値をキャリア密度に直すと、 $n \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 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。また、Hall 係数が負で大きな温度依存性を持っていることは、主要なキャリアは電子であるが、温度変化によって電子とホールの寄与が大きく変化していることも示している。(e)の Seebeck 係数も同様に考えられ、支配的なキャリアは電子であることが分かる。

(f) のネルンスト係数は低温で $\sim 1.0 \mu\text{VK}^{-1}\text{T}^{-1}$ に達している。これは巨大 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、 SrIrO_3 において巨大な Nernst 効果が観測されている。この結果は、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。

これらのデータは全て SrIrO_3 が 2 キャリアの半金属であることを裏付けるものである。では、どのようにしてこの半金属状態は実現されているのであろうか。

Fig. 1.19 に示したのは、 SrIrO_3 のバンド構造である^[20]。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。スピン軌道相互作用を考慮した後では、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、Fig. 1.18 で得られた測定結果と一致している。

SrIrO_3 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、 SrIrO_3 が IrO_6 八面体の傾きにより対称性が落ちており、 IrO_6 八面体同士の t_{2g} 軌道が複雑に混成する結果としてバンド交差が生じていると考えられる。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、 Γ 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- Γ 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。

以上より、バンド計算を用いて、 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説明される。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る。

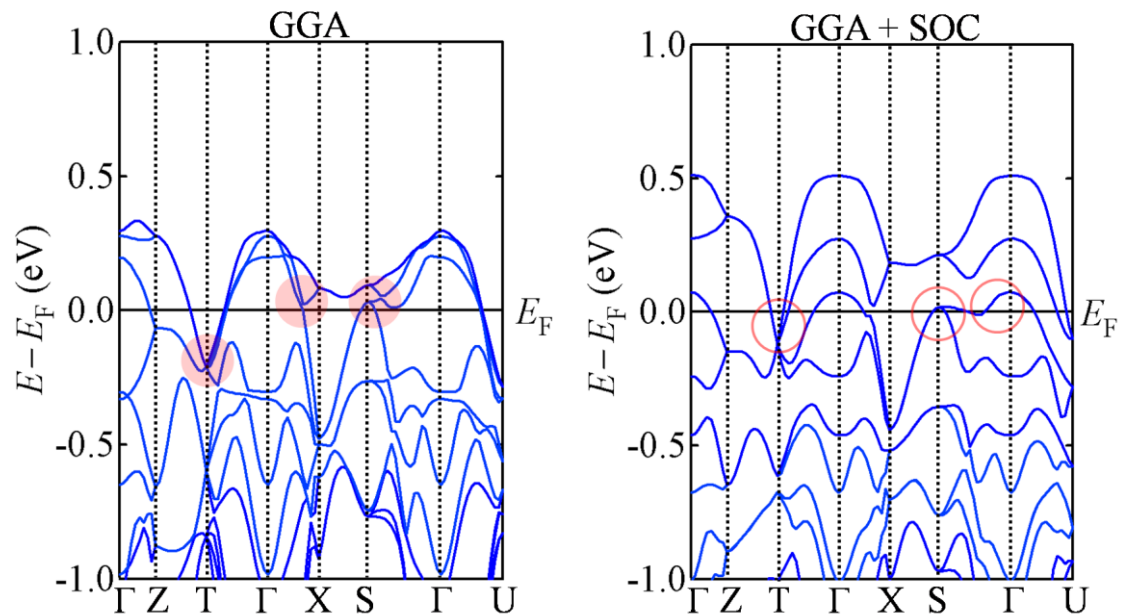


Fig. 1-19 WIEN2k を用いて計算された SrIrO_3 のバンド構造^[20]。
スピン軌道相互作用を考慮する前(GGA)と後(GGA+SOC)を示している。

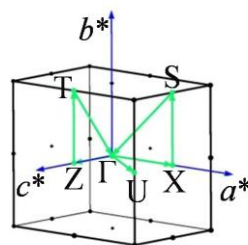


Fig. 1-20 SrIrO_3 における逆格子点の名称。

1.2 薄膜合成技術

試料を薄膜で合成することには、バルク合成では得られない様々なメリットがある。本研究では後述するような超格子薄膜の作製や、基板による面内圧力の付加といった点で大きな意味を持っているが、その反面試料自体の質量が極めて小さいため、磁化測定等の質量がシグナルの大きさに依存するような測定には不向きである。本節では種々の製膜方法について説明した後、本研究で用いたパルスレーザー堆積法 (PLD 法) におけるエピタキシャル成長について詳細に述べる。

1.2.1 薄膜合成法の種類

1.2.1.1 スパッタリング法

スパッタリング (Sputtering) とは、加速された粒子が固体表面に衝突した時、固体を構成する原子あるいは分子が空間に放出される現象である。スパッタリングの応用としては、スパッタによるエッチングと、スパッタされた原子、分子の堆積による薄膜形成とがある。スパッタリングによる薄膜形成法は、蒸着が困難な高融点材料や化合物でも比較的容易に膜形成ができること、付着力が大きいこと、大面積化が容易であることなどの理由で広く実用化されている。

スパッタ・ポジションでは、通常グロー放電で発生した正イオンによる陰極 (ターゲット) のスパッタリングを用いる。 $10^0 \sim 10^{-2}$ Torr 程度の低圧力の気体中に対向電極を置き、数 100kV 以上の電圧を印加した時、宇宙線等で自然発生した正イオンが電場で加速されて陰極に衝突する。電圧が高ければ、正イオンは電極に衝突して 2 次電子を放出するが、この 2 次電子は電圧により加速されて陽極に向かう。加速された 2 次電子のエネルギーが十分大きくなると、気体分子と衝突してこれをイオン化し、正イオンと電子を次々に生成し、雪崩を生じる。このように、2 次電子の冷陰極放出による放電がグロー放電である。生成された正イオンは陰極の周辺に正の空間電荷層を形成し、電圧降下は大部分がこの層のところで生じる (クルックス暗部)。また、この層に隣接し陽極側に負の空間電荷層が生じている (負グロー)。正イオンは陰極電圧降下によって加速され、陰極に衝突する。この時、2 次電子のほかに 2 時イオンや中性粒子など陰極 (ターゲット) の物質を放出する、陰極から飛び出した中性粒子が陽極の上に置かれた基板上に堆積して薄膜形成する。これが直流二極スパッタリングである。なお、直流放電ではターゲット電極が絶縁体の場合、電極表面が帯電し陽極とターゲットの電位差がなくなり、スパッタ放電は持続しない。そこで直流の代わりに高周波電圧を印加すると、絶縁体ターゲット表面にイオンと電子が交互に衝突し、ターゲット表面における正電位の帯電は見られずグロー放電が持続する (高周波放電)。プラズマ中の電子はイオンよりも移動度が大きいからターゲット表面に電子が過剰に蓄積し、ターゲット表面は負電位にバイアスされ、絶縁体のターゲットでもスパッタが起きる。これを高周波スパッタリングという。このほかに電力効率を上げるため、磁場を印加して 2 次電子と気体分子の衝突確率増大させるマグネトロンスパッタリングも用いられる。

Fig. 1.20 には酸化物薄膜を得るための一般的なスパッタリング装置で、オフアクシス型 (基板とターゲットが垂直な方式) の RF マグネトロンスパッタリング装置が示されている。スパッタリングガスには通常アルゴンと酸素の混合ガスを用いる。銅酸化物高温超伝導体のように強い酸化条件が必要な場合、オフアクシス型が優れており、実際アズデポ膜でも十分に超伝導特性を示

す薄膜が形成できる。原料であるターゲットは、その物質の焼結体をそのままペレット成形して用いることができるが、組成はずれやすく、その場合ターゲットの元素組成は薄膜の組成が適正になるように調整する必要がある。装置やスパッタリング条件によりスパッタリング効率が異なるため、それぞれの条件にて薄膜組成を分析しターゲット組成を決める必要がある。

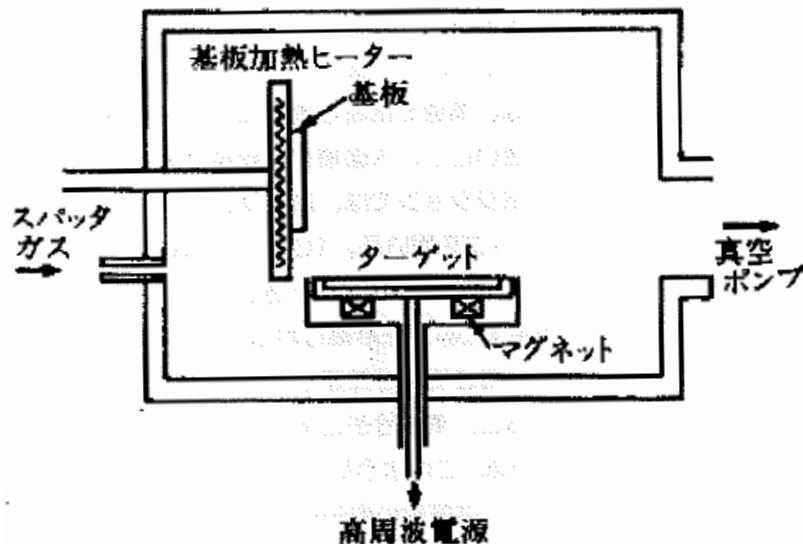


Fig. 1.21 スパッタリング製膜装置の例。

これはオフアクシス型 RF マグネトロンスパッタリング装置である。

1.2.1.2 分子ビーム法 (MBE 法)

分子ビーム（あるいは分子線エピタキシー法、MBE 法）という用語は半導体の分野で用いられてきたもので、本質的には超高真空における蒸着法である。酸化されにくい遷移金属を含む場合、真空度は 10^{-4} Pa より悪いことが多いので、従来の意味での MBE 法とは異なる。このため、同様な方法でも研究者により MBE 法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法など種々な呼び方がされてるが、基本的には酸化雰囲気かでの熱蒸着法と考えるべきものである。

分子ビーム法を用いる場合、まず問題になるのは単一の蒸発源から目的の物質を加熱、蒸発して膜を作れないことである。このため、各構成元素にそれぞれ個別の蒸発源を用意する必要がある。単一の出発原料に使えるスパッタリング法や PLD 法と比べ、この点が装置の設計に大きな相違点となる。

Fig. 1.22 には分子ビーム蒸着装置（反応性共蒸着装置）の一例を示す。まず酸素源であるが、分子ビーム法では高酸素分圧が成長に必要な場合、蒸発源が働かなくなるので、問題となる。そのため、酸素以外に酸化力の強いオゾン (O_3) や原子状酸素が用いられる。また、これらのガスをノズルから基板に吹き付けることによって基板表面でのみ高酸素圧を維持し、低い背圧を維持できる。原料の蒸発は、方法として抵抗加熱、電子線加熱が用いられる。成長法としては共蒸着（同蒸着）、逐次蒸着がある。逐次蒸着は層状物質の薄膜を合成する場合、結晶構造に対応するように順番に金属元素を供給する方法をいう。各金属元素の蒸発速度は、目的の組成になるように水晶振動式膜厚計や電子衝撃発光分光法 (EIES) を用いて個別に制御しなければならない。分子ビーム法の利点としては、バックグラウンドの真空度が高いため、各種のその場観察、なかで

も反射高速電子線回折（RHEED）が使用できることである。

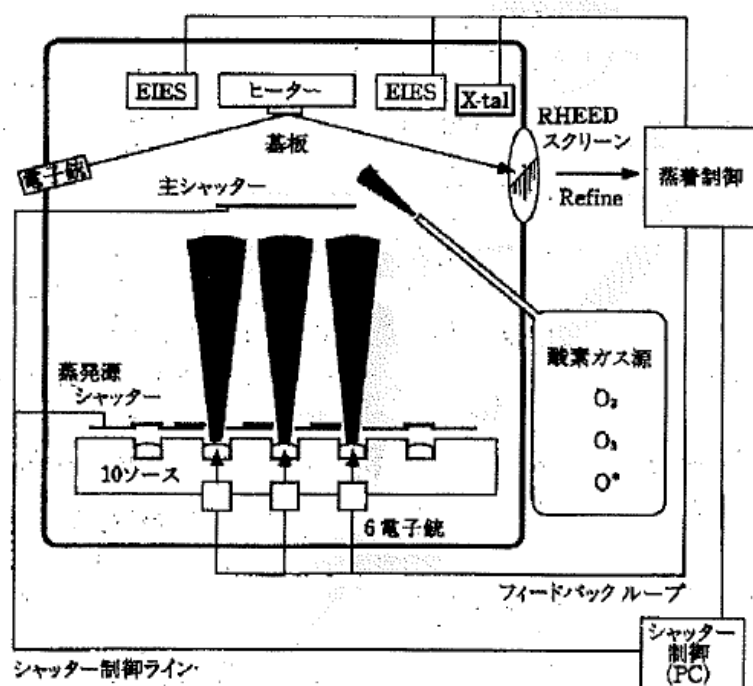


Fig. 1.22 分子ビーム蒸着装置の例。

電子銃により原料を蒸発させるタイプ。蒸着レートは EIES で制御する。

1.2.1.3 パルスレーザー堆積法（PLD 法）

原料となる物質（ターゲット）にパルスレーザー光を集光しアブレーションを起こさせると、構成元素がばらばらになり励起原子、分子、イオン等の状態で放出される（プラズマの生成）。これらの化学種を対向した位置にある基板上に堆積していくと薄膜が形成される。アブレーションをメカニズムは光の波長により異なるが、1 光子あたりのエネルギーが高いエキシマレーザーではターゲットに集光された光によってごく短時間に光化学的にアブレーションが起こり、ターゲット上の微小領域が基の組成を保ったまま剥離、分解、放出される。この部分は励起した中性原子、またはイオンまでに分解され、これらが対向する基板上に堆積する。このため、再蒸発が起こらない条件ではターゲットの組成がそのまま転写される。エキシマレーザー・アブレーションにおいては、単純な加熱による分解ではなく光励起が中心になり、適度な条件を選べば完全にばらばらに分解した励起原子、分子、イオンを生成することができ、平坦な質の良い薄膜形成が可能となる。

PLD 法の原理図を Fig. 1.23 に示す。また、装置の概略図を Fig. 1.24 に示す。PLD 法においては、酸素源としては O_2 の他に O_3 や NO_2 等も使用される。酸素分圧を広い範囲にわたって変えられるのも PLD 法の利点である。レーザー光はビューポートを通してチャンバー内に導かれる。酸素分圧が低い時には RHEED 等によるその場観察も可能である。最近では、二段差動排気により、100 mTorr の高酸素分圧下での RHEED 観察が可能となっている。

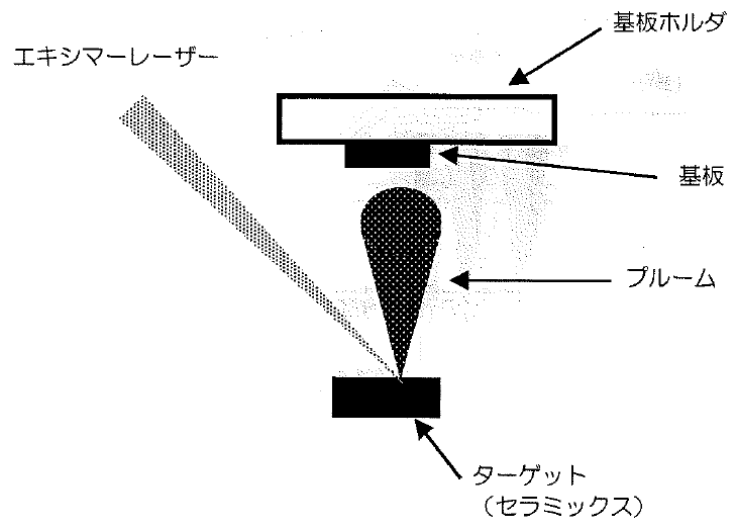


Fig. 1.23 PLD 法の原理図。

これらのプロセスは真空チャンバー内で酸素を導入して行われる。

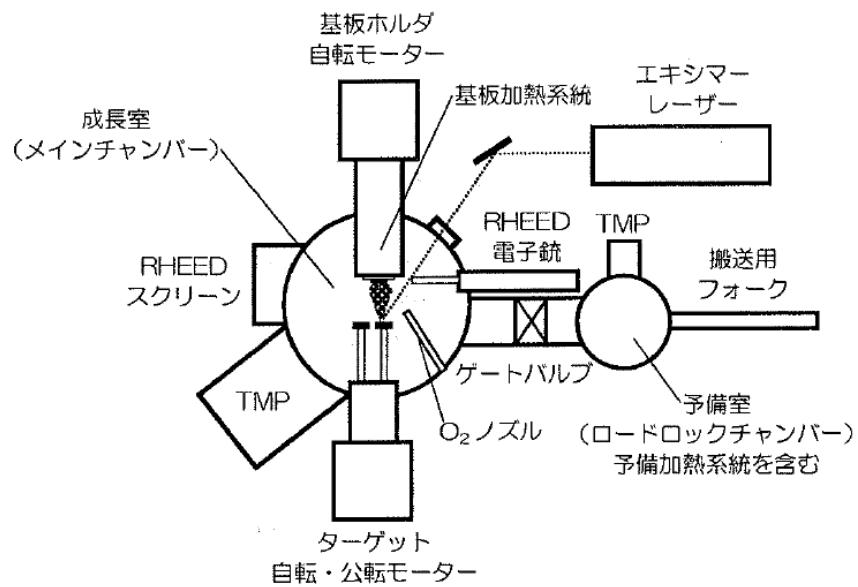


Fig. 1.24 PLD 装置の概念図。

1.2.2 PLD 法のメリットとデメリット

本研究で用いた PLD 法におけるメリット・デメリットについて詳細に説明する。

<メリット>

(バルク合成と比較して)

1. エピタキシャル成長によってバルクでは得られにくい物質が得られる可能性

エピタキシャル成長とは、基板となる結晶の上に結晶成長を行い、下地の基板の結晶面に揃えて配列する成長の方式である。言い換えると、基板の構造と結晶面を覚えた状態で試料が堆積されるということである。この時、バルクの試料と基板の面内の格子定数が大きく異なる（ミスマッチが大きい）と、試料は基板に固定されずに広がる、または縮んでしまう。試料と基板の面内の格子定数が一致している状態をコヒーレントであると呼ぶ。一方、ミスマッチが大きく試料が基板による面内圧力から解放されている状態をリラックスしていると呼ぶ。エピタキシャル成長は熱力学的に非平衡な成長プロセスであるため、バルクでは作り得ない物質であっても強引に薄膜で作製できる可能性がある。

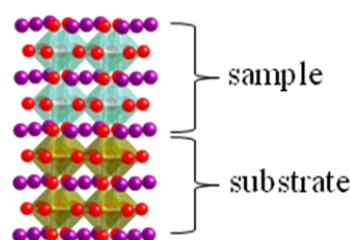


Fig. 1.25 エピタキシャル成長の概念図。

試料は出来る限り基板の構造、格子定数を覚えるようにして成長する。

2. 基板によって面内にエピタキシャルストレインをかけられる

エピタキシャル成長において、試料は出来る限り面内の格子定数を基盤に合わせるようにして成長する。すなわち、コヒーレントな状態では基板によって面内圧力が生じることになる。この面内圧力をエピタキシャルストレインと呼ぶ。エピタキシャルストレインが正となるか（Compressive strain）、負となるか（Tensile strain）はバルクの試料と基板の面内の格子定数の大小で決まる。また、一般に面内の格子定数が広がる（縮む）と、面直の格子定数は縮む（広がる）。この比率は試料のポアソン比に依存する。エピタキシャルストレインを利用することで試料の格子定数を変化させることができ、結晶構造の制御が可能となる。

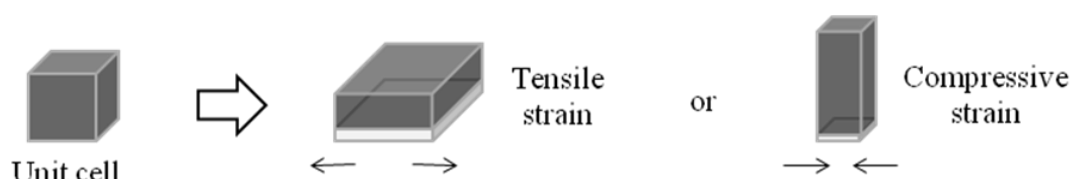


Fig. 1.26 エピタキシャルストレインの概念図。

Table 1.2 にペロブスカイト構造を持つ基板の例を挙げる。

Table 1.2 ペロブスカイト型構造を持つ基板の例。

substrate	composition	structure	a (Å)	price (yen)
LAO(001)	LaAlO ₃	rhombohedral	3.792	7000
LSAT(001)	(LaAlO ₃) _{0.3} (Sr ₂ AlTaO ₆) _{0.7}	cubic	3.866	9500
STO(001)	SrTiO ₃	cubic	3.905	9000
KTO(001)	KTaO ₃	cubic	3.989	36000
LSO(001)	LnScO ₃	orthorhombic	3.952~4.056	expensive

LAO は rhombohedral に歪んでいるため双晶となっており、薄膜の光学測定等には不向きな基板である。LSO は orthorhombic に歪んでおり、どの軸を面内に持ってくるかによって格子定数に変化する。これらの基板を使い分けることで連続的とはいかないまでも細かくエピタキシャルストレインを制御することができる。

現実として、試料と基板の面内の格子定数のミスマッチの大きさはおよそ 2% までがコヒーレントに成長する限界となることが経験則として分かっている。これは実効的に数 GPa もの面内圧力を常にかけていることに相当し、これだけ巨大な圧力をかけられるのは薄膜合成のメリットの 1 つである。

3. 大面積の単結晶試料が得られる

エピタキシャル成長によって単結晶が得られることは、輸送特性を測定する上で非常に大きな利点である。

(他の薄膜合成法と比較して)

4. 超格子ヘテロ結合が容易

PLD 法では、パルスレーザーを照射することでターゲットをアブレーションする。すなわち、パルス数を最適化することで膜厚を制御することが出来る。例えば本研究のセッティングにおいて、ペロブスカイト構造の物質を単位格子分だけ堆積するために必要なパルス数はおよそ 20 パルスである。また、チャンバー内にはターゲットを 6 つまでセットできるので、層数を自由に制御しながら超格子薄膜の作製が可能となっている。

5. ターゲットの組成が保持される

スパッタリングと異なり、作製したターゲットの組成がそのまま薄膜にも保持される。また、ターゲットの構造は励起原子、分子、イオンにまで分解されて基板上で再構成されるため、基本的に薄膜の構造とターゲットの構造には関係がない。つまり、ターゲットは組成さえ合っていれば良いのであり、ターゲットの作製は非常に簡単である。

6. 広い範囲での酸素分圧制御

PLD 法は比較的幅広い酸素分圧での製膜が可能な方法である。超高真空はもちろん製膜でき、高酸素分圧の限界は粒子の平均自由行程に依存する。

<デメリット>

(バルク合成と比較して)

1. 質量にシグナルの大きさが依存する測定には不向き

薄膜試料は非常に質量が小さいので、磁化測定など質量がシグナルの大きさに依存する測定ではノイズや不純物の影響に隠れてしまう恐れがある。

2. 基板や銀ペースト、基板ホルダーが不純物として存在

薄膜合成においては基板は必要不可欠であるが、各種測定の際にも基板を取り外すことはできない。また、基板裏には銀ペーストや基板ホルダーの一部（インコネル等）が残ってしまい、完全に取り除くのは困難を要する。

(他の薄膜合成法と比較して)

3. ターゲットから不純物までも取り込まれる可能性

もしターゲット自体にすでに不純物が混入していると、ダイレクトに薄膜にもその影響が生じてしまう。

1.2.3 エピタキシャル成長のメカニズム

一概にエピタキシャル成長といってもその成長のメカニズムにはいくつかのパターンがある。

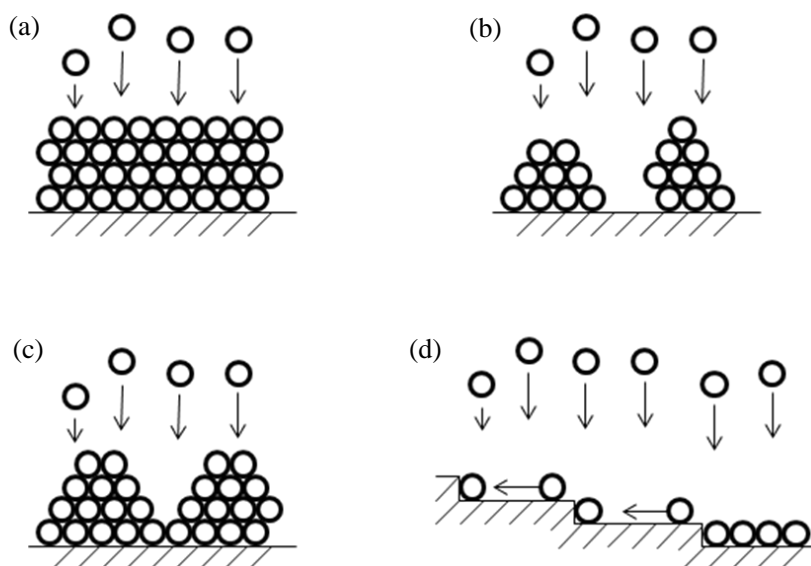


Fig. 1.26 エピタキシャル成長のパターン。

(a)layer-by-layer (b)Volmer-Weber (c)Stranski-Krastanov (d)step flow

(a)layer-by-layer は最も基本的な成長パターンであり、最初に核が出来、核を中心に徐々に基板を覆っていく。下の層から順番に堆積していくため、3.2.1 で後述するように RHEED 振動を観測することが出来る。

(b)Volmer-Weber は基板とくつつくよりも物質同士で集まる力が強い場合に起こり、核を基に島状に粒子が堆積していく。表面が凸凹になってしまい、製膜には不向きである。

(c)Stranski-Krastanov は(a)と(b)の複合パターンである。

(d)step flow は SrRuO₃ 等に代表的な成長パターンである。基板表面は平滑に見えてもミクロな視点からは多少の凸凹は存在する。すると、粒子は基板表面に付着後、ステップエッジと呼ばれる基板側面まで相互作用の影響で移動する。横方向に堆積していくため表面の平坦性には変化がなく、RHEED 振動が観測されないのが特徴的である。

1.2.4 面内圧力（エピタキシャルストレイン）による体積変化

一般に物体は圧力をかけられる時、その圧力と方向に応じて変形をする。そして、その変形の度合いはその物質に固有の大きさとなることが知られている。

Fig. 1.27 のように、物体に対し一軸に力 F が加えられている状態を考える。力の方向は $+x$ 方向である。力の方向に対し、物質の長さを l 、断面積を A とする。

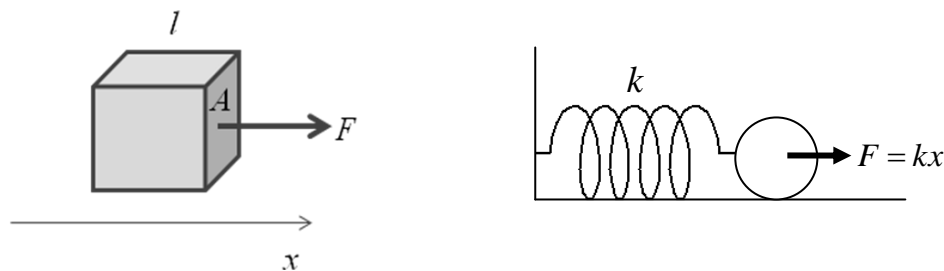


Fig. 1.27 物体に一軸に力 F が加えられた図（左）。

これはバネに力が加えられている（右）のと同等に見せる。

これは Fig. 1.27 の右図のバネと同等にみなせるから、物質固有の定数 k を用いて

$$F = kx \quad (1.21)$$

と表せる。これを変形すると

$$\frac{F}{A} = \frac{x}{l} \cdot \frac{kl}{A} \quad (1.22)$$

となり、 $\frac{F}{A} = S$ 、 $\frac{x}{l} = \varepsilon$ 、 $\frac{kl}{A} = E$ と置き換えると

$$S = \varepsilon E \quad (1.23)$$

となる。 S を応力、 ε をひずみ、 E をヤング率と呼ぶ。

実際の物体は三次元であるため、一軸に力を加えた場合それは三次元的に歪みを引き起こす。例えば+z 方向に力を加えると-x 方向と-y 方向に物体は縮もうとする。ここで、Fig. 1.28 のように x、y、z 軸を取り、+z 方向に応力 S_z を加えた場合を考える。

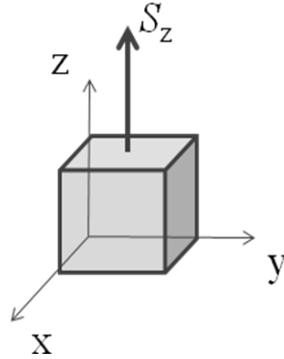


Fig. 1.28 +z 方向に応力 S_z を加えた図。

この時、ひずみにはポアソン比 ν を用いて次のような関係がある。

$$\epsilon_x = -\nu \epsilon_z \quad (1.24)$$

$$\epsilon_y = -\nu \epsilon_z \quad (1.25)$$

物体には異方性がない、すなわち方向によらず ν は一定とした。

式 1.23 より $S_z = \epsilon_z E$ となり、式 1.24、1.25 と合わせることで

$$\epsilon_x = -\frac{\nu}{E} S_z \quad (1.26)$$

$$\epsilon_y = -\frac{\nu}{E} S_z \quad (1.27)$$

が導かれる。

次に、実際にエピタキシャル成長により薄膜にエピタキシャルストレインが加わった時にどうなるかを考える。この時の描像は Fig. 1.29 のようになる。

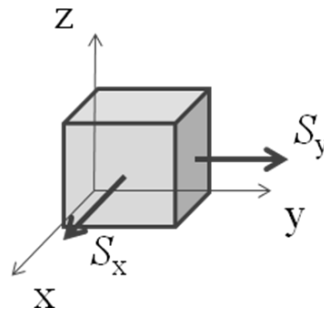


Fig. 1.29 エピタキシャルストレインが加わった図。

+x 方向に S_x 、+y 方向に S_y の応力がかかっている。

ひずみは線形で足し合わせることが出来るので次のように書ける。

$$\varepsilon_x = \frac{S_x}{E} - \frac{\nu}{E} S_y \quad (1.28)$$

$$\varepsilon_y = \frac{S_y}{E} - \frac{\nu}{E} S_x \quad (1.29)$$

$$\varepsilon_z = -\frac{\nu}{E} (S_x + S_y) \quad (1.30)$$

ここで、 $S_x = S_y = S$ とすると

$$E\varepsilon_x = E\varepsilon_y = (1-\nu)S \quad (1.31)$$

$$E\varepsilon_z = -2\nu S \quad (1.32)$$

となり、

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = -\frac{1-\nu}{2\nu} \varepsilon_z \quad (1.33)$$

が導かれる。

実験的に ε_x 、 ε_y 、 ε_z は求めることができるため、式 1.33 を用いれば物質固有の値であるポアソン比を算出することが出来る。ポアソン比は、0.5 で全く体積変化のない状態を表す。通常物質では多少の体積変化が起こり、ポアソン比は 0.3 程度の値をとることが多い。

第二章 本研究の目的

第一章で見て来たように、 $5d$ 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のせめぎ合いが多彩な物性を生み出す物質群である。通常の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、軌道角運動量が消失している。しかし、重い元素である $5d$ 遷移金属の酸化物となるとスピン軌道相互作用が電子相関と競合する程に強くなる。その結果、軌道角運動量を復活させ、異なる対称性を有するバンドが作る縮退をスピンの自由度も含めて分裂させる。この時、どのような物性が発現するかは単純な問題ではない。現に Sr_2IrO_4 の $J_{\text{eff}} = 1/2$ Mott 絶縁体状態や SrIrO_3 の半金属状態は、どちらもスピン軌道相互作用に誘起されて生じたにも関わらず全く異なる物性を示している。これらは軌道の縮退状態（バンド構造）の違い、つまり結晶構造の違いに基づいてスピン軌道相互作用による分裂の仕方が異なり、その結果として電子構造に大きな違いが現れていると考えられる。すなわち、イリジウム酸化物において結晶学的な洞察に基づき、系統的な物質探索を進めることでスピン軌道相互作用の強い系に特有の電子構造の発見に繋がることが期待される。

本研究では、結晶構造を系統的に変化させることでスピン軌道相互作用によって生じる様々な電子構造の境界で何が起きているのかを解明し、さらにスピン軌道相互作用が物性に与える影響の統一的理解を得ることを目的とする。

$[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超格子薄膜における次元性制御

Ruddlenden-Popper シリーズ $\text{Sr}_{m+1}\text{Ir}_m\text{O}_{3m+1}$ を SrIrO_3 と SrTiO_3 からなる超格子薄膜 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ を作製することで擬似的に実現し、次元性 m を制御することで Mott 絶縁体である $\text{Sr}_2\text{IrO}_4 (m = 1)$ と半金属である $\text{SrIrO}_3 (m = \infty)$ を含む電子相の全体像を理解する。

詳細は第四章で述べる。

第三章 実験方法

本研究では、パルスレーザー堆積法(PLD 法)による単結晶エピタキシャル薄膜合成によって試料の作製をし、様々な方法により物性の評価を行った。本章ではそれらの具体的なプロセスや装置について詳細に述べる。

3.1 試料の合成

PLD 法で薄膜を作製するためには、まずレーザーを照射させるためのターゲット（多結晶でも組成比が合っていれば構わない）を作る必要がある。また、ターゲットはレーザーが当たっても簡単には削れないように良好な焼結性を備えていなければならない。そのため、ターゲットの作製には固相反応法で仮焼成後、放電プラズマ焼結（SPS）により焼結性高める方法を取った。

3.1.1 放電プラズマ焼結（SPS：Spark Plasma Sintering）

SPS とは、圧粉体粒子間隙に低電圧でパルス状大電流を投入し、火花放電現象により瞬時に発生する放電プラズマ（高温プラズマ：瞬間的に数千～1 万℃の高温域場が粒子間に生じる）の高エネルギーを熱拡散・電界拡散などへ効果的に応用したものである。低温から 2000℃以上の超高温域において従来法に比べ 200～500℃ほど低い温度域で、昇温・保持時間を含め概ね 5～20 分程度の短時間で焼結させることができる。粉体粒子接触部にパルス大電流が通過することで、放電を伴わない場合でも急激なジュール加熱により溶解と高速拡散が起きる。



Fig. 3.1 SPS の外観。

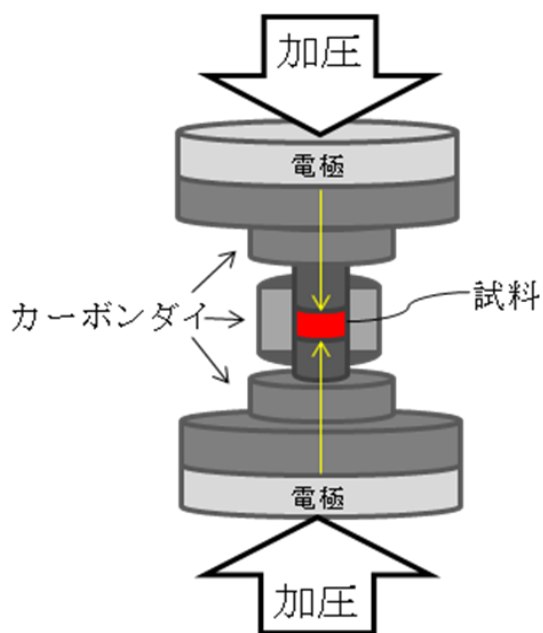


Fig. 3.2 SPS の構造。

次にパルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いて、SPS によって焼結されたターゲットにレーザーを照射し単結晶薄膜を得た。

3.1.2 パルスレーザー堆積法 (PLD : Pulsed Laser Deposition)

薄膜の母物質（ターゲット）にパルスエキシマレーザー（KrF : 248 nm）を集光し当てることによって、ターゲットをアブレーションする。すると、ターゲットの構成元素が励起原子、分子、イオンなどの状態で表面から放出される（このプラズマ状態をプルームと呼ぶ）。その際に対向した位置に基板を適当な温度条件で保持しておくことによってターゲットの組成の薄膜が形成される。また、この時薄膜は基板の結晶面に揃えるように堆積される。すなわちエピタキシャル成長が起こる。アブレーションのメカニズムは光の波長やターゲットとの関係により異なるが、基本的にはターゲットに集光されたレーザーによって短時間に光励起作用が起こり、元の組成を保ったまま剥離（分解）される。これは励起した中性原子、あるいはイオンまで一度分解され、基板上に堆積されると考えられている。このため、基板からの再蒸発が起こらない条件ではターゲットの組成がそのまま薄膜化される。以上が PLD 法の原理である。PLD 法のメリット・デメリットや他の薄膜生成技術との比較は 1.3 で記した通りである。

PLD 装置の概略図を Fig. 3.3 に示す。

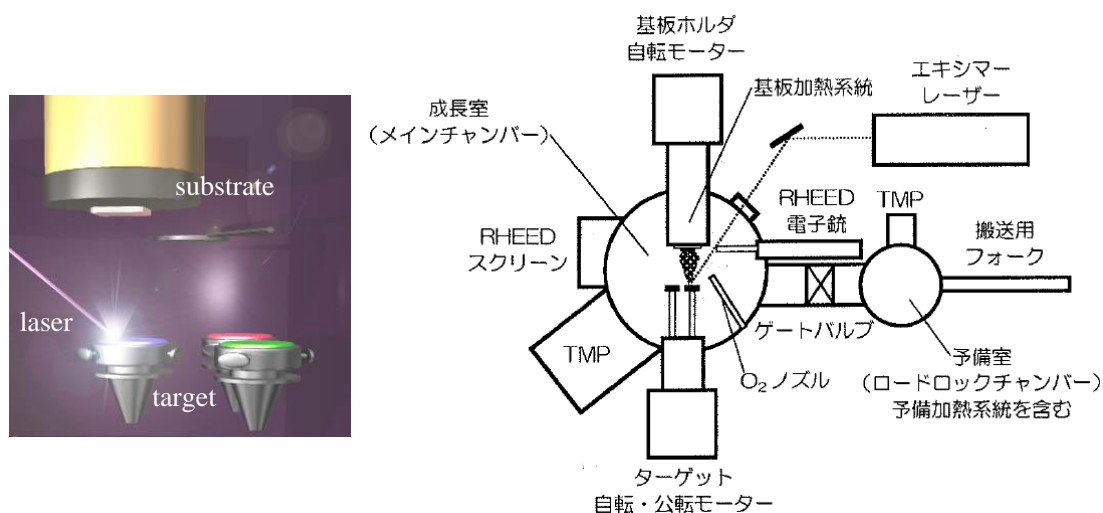


Fig. 3.3 PLD 装置の概念図。TMP はターボポンプのことである。

RHEED とは、高真空中で電子線回折を利用した薄膜成長のその場（*in-situ*）観察を行うことが出来る装置であり、次項で詳しく述べる。

実際に PLD 法を用いて製膜を行う際には、(1)基板の種類、(2)基板温度、(3)真空度（酸化物の場合には酸素分圧）(5)製膜速度、(4)膜厚などのパラメータの最適化を行う必要がある。

3.2 試料の評価、物性測定

まず、試料が良質な結晶性、平坦性を持った単結晶薄膜として得られているかどうかを反射高速電子線回折（RHEED）を用いて観察した。

3.2.1 反射高速電子線回折（RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction）

真空中で電子銃により電子を加速し、加速した電子を薄膜表面にごく薄い角度で入射させる。電子線は薄膜表面で反射して、蛍光スクリーンに達し、回折図形として現れる。この際、薄膜表面の平坦性によって光の強度が変化し、結晶性によって回折図形の形に変化が現れる。製膜時の最適化された酸素分圧が数 mTorr 以下であれば、製膜しながらの RHEED によるその場観察を行うことが出来る（2 段差動排気型 RHEED を用いれば、100 mTorr 程度まで可能。その他にも電子銃の銃口パイプと回折スクリーンを薄膜近くに設置し電子ビームの散乱される距離を短くすることによって酸素分圧を上げることが出来る）。

Fig. 3.4 に薄膜成長の微視的様子を示す。成長が理想的な Layer-by-layer で進行する場合、基板に飛来する粒子はランダムに核成長を行う（Fig. 3.4 (b)）。核数が飽和状態に達した後、核間や核上に飛来した原子はステップ端までマイグレートしステップに吸着される（Fig. 3.4 (c) ~ (d)）。このようにして最初に出来た核が横方向に成長し、表面を一層分覆い尽くした時に一層目の成長が終わる。堆積量が 1/2 に相当する時に表面の乱雑さは最大になり、鏡面反射強度が極小に（Fig. 3.4 (c)）、1 層分の成長が終わると平坦な表面となり、鏡面反射強度が極大となる（Fig. 3.4 (e)）。この様子を縦軸に鏡面反射強度、横軸に時間を取りグラフにしたものが Fig. 3.5 であり、これを RHEED 振動と呼ぶ。ピーク 1 つが薄膜の 1 層に対応するため、RHEED 振動をリアルタイムでモニタすることによって任意の層数の薄膜を作製することが出来る。

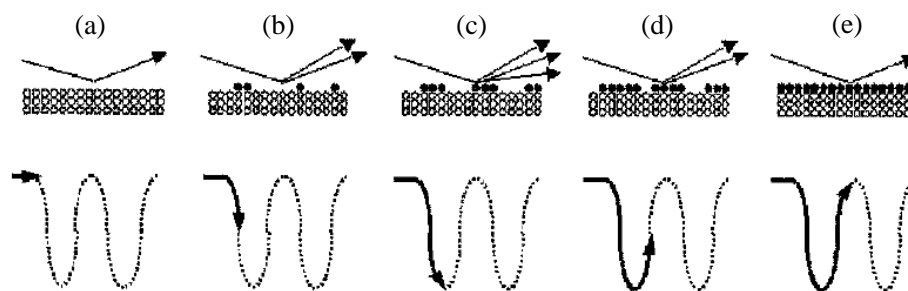


Fig. 3.4 Layer-by-layer の成長のモード。

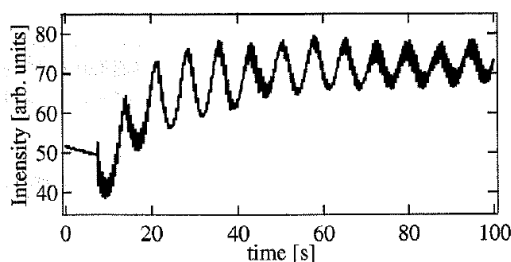


Fig. 3.5 製膜中の鏡面反射強度の時間変化。

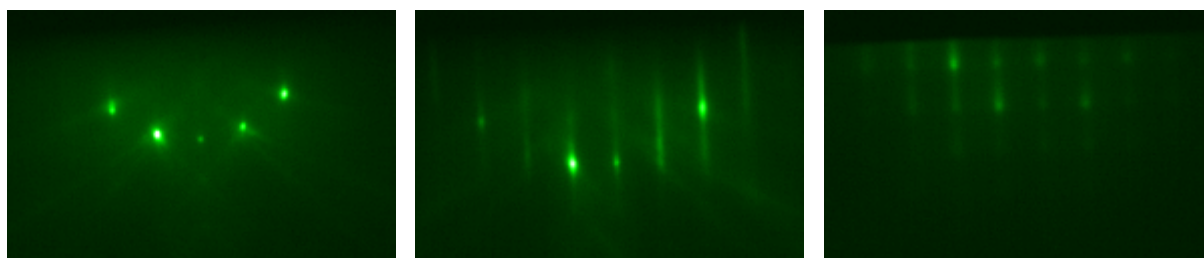


Fig. 3.6 回折図形の例。左から右に行くにつれて結晶性が下がる。

蛍光スクリーン上での回折図形のパターンを Fig. 3.6 に示す。面方位が完全に揃っている場合には半円状に並んだラウエスポットが現れる。表面が平坦で反位相境界を含む小さな分域から成る場合にはストリークパターンが観察される。表面に原子層単位でも凹凸がある場合、面直方向にも回折が発生するためドット状になる。多結晶の場合はリング状となる。これらの回折像を観察することによって結晶性と表面の平坦性に関する情報を同時に得ることが出来る。

次に、薄膜の結晶構造の同定をするために X 線回折を用いた。

3.2.2 X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction)

作製した薄膜試料の結晶構造の同定には、X 線回折を用いた。Fig. 3.7 に 2 軸回折計の概略図を示す。本研究で用いたのは、SmartLab (Rigaku 社製) の薄膜用 4 軸 X 線回折装置であるが、Fig. 3.7 の 2 軸回折計の原理から説明する。いま、きれいな(100)表面が出ている結晶を回折計の中心に置き、この面に X 線を入射させた場合を考える。逆格子と 2 軸計の関係は Fig. 3.8 になるため、例えば(200)のブラッグ反射を見つけるためには、X 線の波動ベクトルと結晶の逆格子ベクトルから求まる 2θ に X 線検出器を置いて、X 線の入射角と反射角がともに θ になるように結晶軸 ω を回転させれば良い。2 軸の回折計では赤道線の反射、つまり、逆格子空間の原点を含む 1 つの面の反射しか観察出来ないが、4 軸回折計 (Fig. 3.9) を用いると層線の反射も結晶方位を変えることによって水平面内に観測できるようになる。本研究では、4 軸 X 線回折計を用い、以下の反射点を観察するとによって結晶の情報を詳細に得た。

成長方向 (通常 c 軸(00 l)方向) の格子定数を得るために、 ϕ と χ の角度をゼロに固定し、2 軸回折計として用い、 $\omega = \theta$ を保ちながら回転させることによって、逆格子点の(00 l)点の回折ピークを測定する。この逆格子点のピークから、実空間のこの回折に対応する面間隔を計算する。また、この(00 l)点の回折ピークに 2θ を固定し、 ω だけを θ 付近で回転させるとこの回折ピークの面内の広がりについての情報を得る (ロッキングカーブ)。以上の測定によって、面直方向の格子定数を決定した。また、結晶性の指標としてロッキングカーブの半値幅を用いた。さらに、面内の格子定数の情報を得るために、逆格子点(114)付近の二次元マッピングを行った。 χ の角度はゼロに固定し ϕ を 45° 回して固定し、逆格子点(114)近くで θ と ω をそれぞれスキャンすることによって逆格子点を二次元面内像に得た。そこから面内の格子定数を決定した。

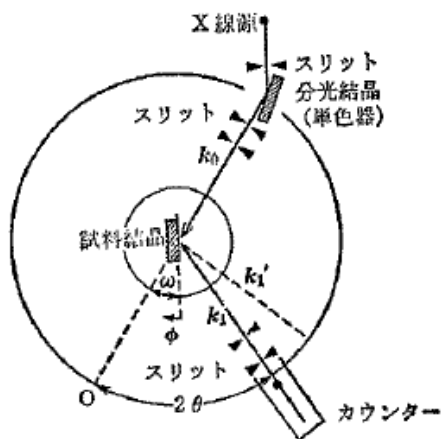


Fig. 3.7 2軸 X 線回折計の概略図。

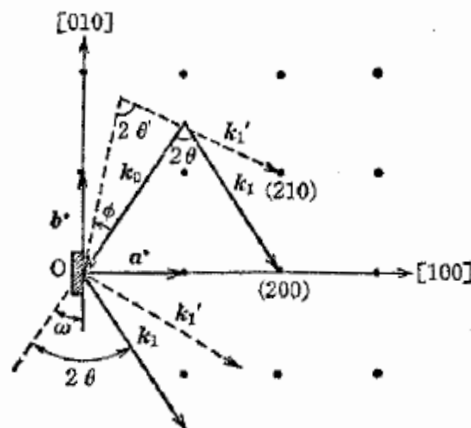


Fig. 3.8 逆格子と 2 軸回折計の関係。

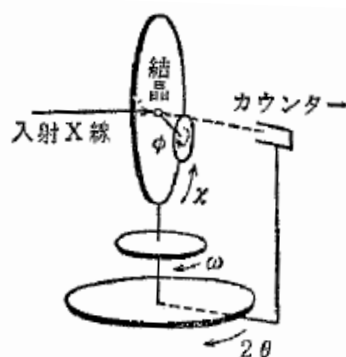


Fig. 3.9 4 軸 X 線回折計の概略図。

ここから、物性測定の説明に入る。

3.2.3 磁化測定

試料の磁化率は Quantum Design 社 MPMS (Magnetic Properties Measurement System) を用いて測定した。MPMS は、Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) を利用した高感度の磁化測定装置である。試料を動かしたときに、Josephson 接合を持った超伝導ループ素子を貫く磁束の微弱な変化を、接合を通るトンネル電流の変化として測定し、試料の磁化の値を求める。本研究で使用した MPMS は磁化の測定感度は 10^{-8} emu, 磁場は 1T までかけることができ、温度は 1.8K までの測定が可能である。測定対象は典型的な磁性体や超伝導体に限らず、高感度を生かして微弱な磁化率の物質の磁氣的側面からの物性研究にも利用される。プログラムを組む事により、磁化の一定温度での磁場依存性、一定磁場での温度依存性などの測定を全自動で行うことができる。利用の際、液体ヘリウムを必要とする。

薄膜の磁化を測定する場合、体積が小さいので強磁性試料であっても磁気モーメントがバルク試料に比べ非常に小さい。そのため、測定値は基板のラーモアの反磁性のモーメントの影響が無視できない大きさである。Fig. 3.10 に SrRuO_3 (膜厚 75 nm) / $\text{SrTiO}_3(001)$ 薄膜の 5K での MH 曲線の生データ (黒丸) と、同じ大きさの $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の MH 曲線の生データ (白丸) を示す。薄

膜の強磁性の磁気モーメントと同じ桁の大きさで、基板のリニアな反磁性項がのっていることが分かる。また、PLD 法を用いて製膜を行う際には、基板をインコネルで出来た基板ホルダーに銀ペーストで貼り付ける作業が伴う。そのため、基板の裏にどうしてもインコネル由来のニッケル不純物が残ってしまう。本研究では強磁性不純物の影響を出来る限り取り除くため、薄膜表面をポリメタクリル酸メチル樹脂で保護した後、ダイヤモンドシートで基板裏面、側面を丁寧に研磨し、希硝酸に数分浸した。完全には除去できないが、ニッケルのキュリー点は 350°C であるため通常の測定範囲内ではさほど問題にならない。

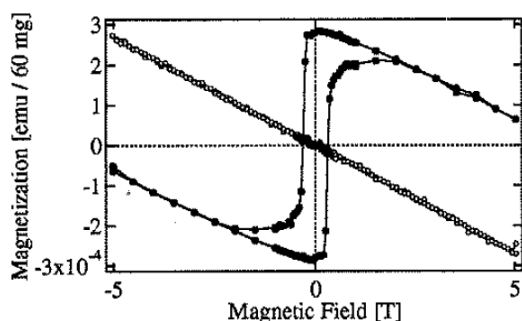


Fig. 3.10 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ 薄膜 (黒丸) と SrTiO_3 基板 (白丸) の 5K での MH 曲線の生データ。

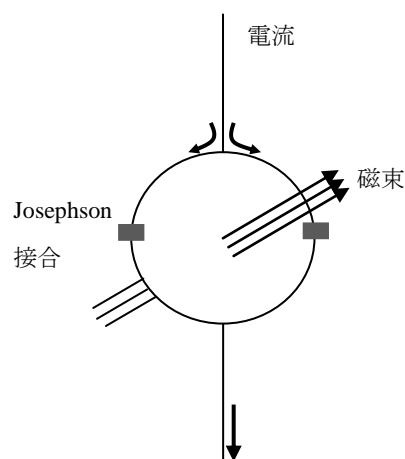


Fig. 3.11 SQUID の概念図。

3.2.4 輸送測定

超格子薄膜試料の抵抗 (磁気抵抗) と Hall 係数、Nernst 係数の測定には Quantum Design 社製の PPMS (Physical Property Measurement System) を用いた。印加磁場範囲は 0~9T である。

3.2.4.1 抵抗測定

抵抗測定時の端子付方法を Fig. 3.12 に示す。

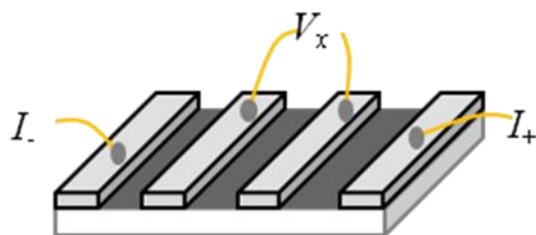


Fig. 3.12 抵抗 (磁気抵抗) 測定時の端子付。

測定は通常の 4 端子法で、電極には銀を蒸着し、その上からインジウムの塊を押し付け、さらに金線をピンセットで埋め込むという方法を採用した。端子間距離は 0.5 mm である。

3.2.4.2 Hall 測定

Hall 測定時の端子付方法を Fig. 3.13 に示す。

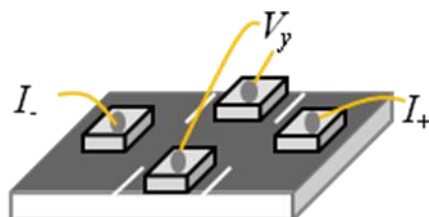


Fig. 3.13 Hall 測定時の端子付。

銀を蒸着し、インジウムを押し付け、金線を埋め込むのは抵抗測定と同様である。Hall 測定においては、ホール電圧 V_y 端子間に垂直に電流を流さなければならない。薄膜試料と比較して電極である銀は非常に抵抗が小さいため、電流の銀電極への回り込みが起きやすい。そのため、レーザーを用いて十字型にカッティングするなど、電流が回り込まない細工をすることが望ましい。本研究でもレーザー加工を試みたが、レーザーによって SrTiO_3 基板に酸素欠損が生じ導電性を持ってしまった。よって出来る限り回り込みの寄与を減らす方法として、ホール電圧 V_y 端子間を極力離す、Fig.3.13 のように端子横にアトナイフで切り込みを入れて電流を遮断するといった処置を行った。

一般に Hall 電圧は縦の成分に比べ信号が小さい。また Hall 電圧は式 3.12 で示すように試料の厚さに反比例するので、可能な限り試料は薄くした方が信号を稼げる。この点においては、薄膜試料は有利である。また電流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 端子を電流に対し完全に垂直にするのは難しいので、得られる信号には 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 2 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。

3.2.4.3 Nernst 測定

Nernst 測定時の測定方法を Fig. 3.14 に示す。

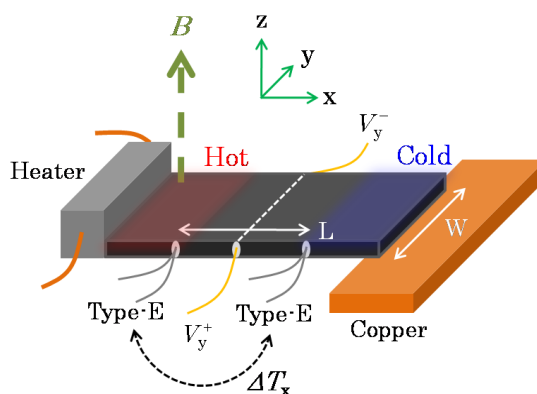


Fig. 3.14 Nernst 効果の測定装置図。

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。x方向の温度差 ΔT_x は二対のType-E熱電対（+極：クロメル、-極：コンスタンタン）を用いて計測した。

ΔT_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、

$$N = \frac{E_y}{\nabla T_x} = \frac{L}{2W} \left\{ \frac{\Delta V_y(+B)}{\Delta T_x} - \frac{\Delta V_y(-B)}{\Delta T_x} \right\} \quad (3.1)$$

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。

Hall 係数

金属に磁束密度 B の磁場 (z 軸に取る) を加え、Fig. 3.15 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

$$\mathbf{F}_L = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (3.2)$$

の Lorentz 力を及ぼす。このため y 方向に

$$\mathbf{E}_H = R_H \mathbf{B} \times \mathbf{j} \quad (3.3)$$

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、

$$m^* \frac{dv_x}{dt} + \frac{m^*}{\tau} v_x = qE_x + qBv_y \quad (3.4)$$

$$m^* \frac{dv_y}{dt} + \frac{m^*}{\tau} v_y = qE_y - qBv_x \quad (3.5)$$

定常状態近似を行い、キャリアが電子として上を解くと、

$$v_x = -\frac{e\tau / m^*}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_x - \omega_c \tau E_y) \quad (3.6)$$

$$v_y = -\frac{e\tau / m^*}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_y - \omega_c \tau E_x) \quad (3.7)$$

従って電流密度は

$$j_x = -nev_x = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_x - \omega_c \tau E_y) \quad (3.8)$$

$$j_y = -nev_y = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} (\omega_c \tau E_x + E_y) \quad (3.9)$$

となる。ここで

$$\sigma_0 = \frac{ne^2 \tau}{m^*} \quad (3.10)$$

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

$$E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB\tau}{m^*} E_x \quad (3.11)$$

これを式 3.8 に代入することで、

$$j_x = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} (1 + (\omega_c \tau)^2) E_x = \sigma_0 E_x \quad (3.12)$$

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しか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 3.11 から、Hall 係数は

$$R_H = \frac{E_y}{B j_x} = -\frac{1}{ne} \quad (3.13)$$

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 3.3 より

$$\frac{V_H}{w} = \frac{R_H I_x}{wt} B \quad \therefore V_H = \frac{R_H I_x}{t} B \quad (3.14)$$

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。

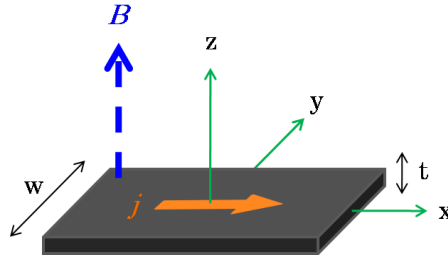


Fig. 3.15 Hall 効果測定時の電流 j と磁場 B の配置図。

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 3.4、3.5 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

$$v_{1x} = \frac{q_1 \tau_1}{m_1} E_x + \frac{q_1 B}{m_1} \tau_1 v_{1y} \quad (3.15)$$

$$v_{1y} = \frac{q_1 \tau_1}{m_1} E_y - \frac{q_1 B}{m_1} \tau_1 v_{1x} \quad (3.16)$$

$$v_{2x} = \frac{q_2 \tau_2}{m_2} E_x + \frac{q_2 B}{m_2} \tau_2 v_{2y} \quad (3.17)$$

$$v_{2y} = \frac{q_2 \tau_2}{m_2} E_y - \frac{q_2 B}{m_2} \tau_2 v_{2x} \quad (3.18)$$

Hall 効果の測定では $j_y = 0$ であるので、

$$n_1 q_1 v_{1y} + n_2 q_2 v_{2y} = 0 \quad (3.19)$$

式 3.16、3.18 を代入して

$$E_y = B \frac{n_1 q_1 \mu_1 v_{1x} + n_2 q_2 \mu_2 v_{2x}}{n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2} \quad (3.20)$$

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 3.11 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 3.20 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. 3.15 に示した。この場合、 j_x は式 3.12 のように単純な形で解くことはできない。式 3.15、3.17 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。

弱磁場極限では、

$$v_{1x} \approx \mu_1 E_x \quad (3.21)$$

$$v_{2x} \approx \mu_2 E_x \quad (3.22)$$

とできるので、式 5.20 に代入して

$$E_y = B E_x \frac{n_1 q_1 \mu_1^2 + n_2 q_2 \mu_2^2}{n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2} \quad (3.23)$$

が得られる。

$$j_x = (n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2) E_x \quad (3.24)$$

なので、

$$E_y = B j_x \frac{n_1 q_1 \mu_1^2 + n_2 q_2 \mu_2^2}{(n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2)^2} \quad (3.25)$$

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

$$R_H = \frac{n_1 q_1 \mu_1^2 + n_2 q_2 \mu_2^2}{(n_1 q_1 \mu_1 + n_2 q_2 \mu_2)^2} \quad (3.26)$$

と表される。ここでは、キャリアは電子とホールを考えればよいので、

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \quad (3.27)$$

式 5.27 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、電子とホールのキャリア密度、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。

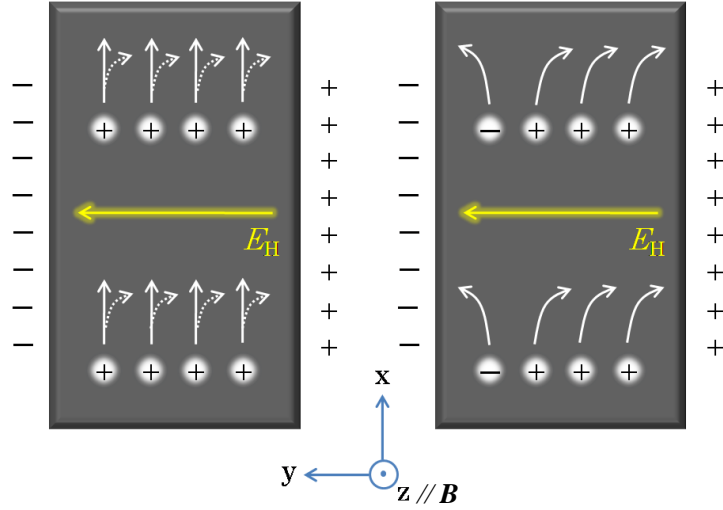


Fig. 3.16 シングルキャリア(左)と2キャリア(右)の場合の Hall 効果の概念図。

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きれておらず、x 方向の伝導が磁場依存性を示す。

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

$$\nu = \frac{N}{B} \quad (3.28)$$

$$N = \frac{E_y}{\partial T / \partial x} \quad (3.29)$$

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^{[21][22]}。熱勾配と電場によってキャリアが運ばれるため、

$$j_x = \sigma_{xx} E_x - \alpha_{xx} \nabla_x T \quad (3.30)$$

$$j_y = \sigma_{xy} E_x + \sigma_{xx} E_y - \alpha_{xy} \nabla_x T \quad (3.31)$$

平衡状態では $j_x = j_y = 0$ なので、

$$\sigma_{xx} E_x = \alpha_{xx} \nabla_x T \quad (3.32)$$

$$\sigma_{xx} E_y = -\sigma_{xy} E_x + \alpha_{xy} \nabla_x T \quad (3.33)$$

よって、式 3.32 を式 3.33 に代入し

$$N = \frac{E_y}{\nabla_x T} = S \left(\frac{\alpha_{xy}}{\alpha_{xx}} - \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} \right) = S (\tan \theta_{H\alpha} - \tan \theta_H) \quad (3.34)$$

が得られる。ここで、Seebeck 係数 S は

$$S = \frac{\alpha_{xx}}{\sigma_{xx}} \quad (3.35)$$

式 3.34 より、 $\frac{\alpha_{xy}}{\alpha_{xx}} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}}$ の時 Nernst 係数はゼロになり、Sondheimer Cancellation と呼ばれる^{[23][24]}。

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 θ_{Ha} と θ_H が等しければ Nernst 効果は観測されない。この模式図を Fig. 3.17 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

$$N = S \left(\frac{\alpha_{xy}^+ + \alpha_{xy}^-}{\alpha_{xx}^+ + \alpha_{xx}^-} - \frac{\sigma_{xy}^+ + \sigma_{xy}^-}{\sigma_{xx}^+ + \sigma_{xx}^-} \right) \quad (3.36)$$

$$S = \frac{\alpha_{xx}^+ + \alpha_{xx}^-}{\sigma_{xx}^+ + \sigma_{xx}^-} \quad (3.37)$$

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る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。

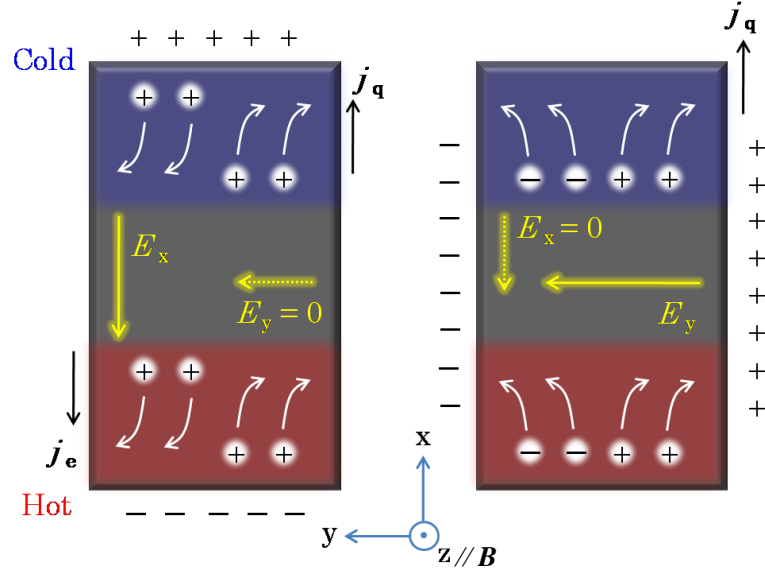


Fig. 3.17 シングルキャリア(左)と2キャリア(右)の場合の Nernst 効果の概念図。

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。

第四章 [(SrIrO₃)_m, SrTiO₃]超格子薄膜における次元性制御

4.1 背景と目的

近年、5d 遷移金属酸化物は強いスピン軌道相互作用によって多彩な電子物性が現れる系として注目されている。その例として 1.1.5 ではスピン軌道相互作用誘起の Mott 絶縁相を示す Sr₂IrO₄ を、1.1.6 にではスピン軌道相互作用誘起の半金属相を示す SrIrO₃ について説明をして来た。これらはバンド構造の違い、すなわち結晶構造の違いによって引き起こされた電子構造であるが、これらの Sr₂IrO₄ と SrIrO₃ はどちらも Ruddlesden-Popper シリーズという物質群に関連付けられている。

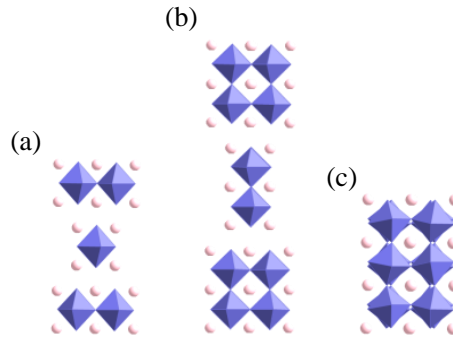


Fig. 4.1 Ruddlesden-Popper シリーズ $\text{Sr}_{m+1}\text{Ir}_m\text{O}_{3m+1}$ の結晶構造。
(a) Sr_2IrO_4 ($m = 1$) (b) $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($m = 2$) (c) SrIrO_3 ($m = \infty$)

Fig. 4.1 に Ruddlesden-Popper シリーズ $\text{Sr}_{m+1}\text{Ir}_m\text{O}_{3m+1}$ の結晶構造を示す。IrO₂ 面と SrO 面が積層した構造となっており、 m は IrO₂ 面の層数を表している。Sr₂IrO₄ が $m = 1$ に、SrIrO₃ が $m = \infty$ に相当し、 m が 1,2,3,..., ∞ と増加するにつれて系の次元性が 2 次元的から 3 次元的に変化する。

シリーズの末端の Sr₂IrO₄ ($m = 1$) は $J_{\text{eff}}=1/2$ バンドで記述される Mott 絶縁体であるが、逆の末端である SrIrO₃ ($m = \infty$) は結晶歪みによって t_{2g} 軌道が複雑に混成し、もはや J では記述できない半金属状態となっている。これらのスピン軌道相互作用に誘起された 2 つの電子構造の境界でどのように電子相が移り変わるのかは自明ではなく、非常に興味深い問題である。

そこで、本研究では

次元性というパラメータを基に Mott 絶縁体と半金属を含む電子相図の全体像を理解し、スピン軌道相互作用が物性に与える影響の統一的知見を得ることを目的とする。

バルクでは Sr₂IrO₄ ($m = 1$)、Sr₃Ir₂O₇ ($m = 2$)、SrIrO₃ ($m = \infty$) を単相で得ることが出来ているが、Sr₃Ir₂O₇ ($m = 2$) は Sr₂IrO₄ ($m = 1$) と同様に Mott 絶縁体となることが分かっている^[20]。したがって、さらに m を増やしていき次元性を高めたところに境界があると考えられる。しかしな

がら、 $\text{Sr}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$ ($m=3$) 以降の多層では Sr_2IrO_4 等が混ざってしまい、単相で得ることに成功していない。また、 m が増えるほどに Sr と Ir の比率が 1:1 に近づき SrIrO_3 が生成されやすくなるため、バルク合成では困難を極める。

そのため本研究ではまず、より大きな m の試料の合成を目指して、 SrIrO_3 ターゲットと SrO ターゲットを用いて PLD 法を試みた。PLD の利点であるパルス数制御によって SrIrO_3 と SrO の層数をミクロな視点で調整すれば、目的の m 以外の試料は生成することなく超格子薄膜を得られるはずである。

しかし、結果は失敗に終わった。 SrTiO_3 基板上に製膜を試みたが、明確な X 線ピークは見られなかった。これは次ような原因が考えられる。

(1) Fig.4.1 に見られるように、 IrO_6 八面体が 0.5 unit ずつずれながら積層するのは困難(アブレーションされて飛んできた粒子には、「0.5 unit ずれるように積層する」という情報は含まれておらず、熱的平衡でない限り粒子は既に存在する薄膜と同様に堆積する)

(2) SrIrO_3 の製膜条件として、200 mTorr もの高酸素分圧が必要であることが最適化されているが、 SrO について同条件が適用できるかは分からない(超格子薄膜を作る過程で、ターゲット毎に酸素分圧を変更するのは現実的ではない)

さらに条件の最適化をすれば多少改良するかもしれないが、ここで発想の転換を行った。

ペロブスカイト構造の SrIrO_3 と SrTiO_3 からなる超格子薄膜 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ を $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に作製し、 m を変化させることで次元性を制御する

Ruddlesden-Popper シリーズにおける絶縁相である SrO の代わりに、同じ絶縁相である SrTiO_3 を用いて超格子を作る。Ruddlesden-Popper シリーズと同様に m という次元性をパラメータとして、スピン軌道相互作用の強い系の電子相図を幅広く探索することができる。また、この系においては Ruddlesden-Popper シリーズを試すよりも優れている点がある。

(1) SrIrO_3 と SrTiO_3 はどちらもペロブスカイト構造をしているため、製膜できる可能性は高い。

(2) SrTiO_3 の層数も変化させることができるため、 IrO_2 層間の相互作用の大きさを振ることもでき、より制御性が上がっている。

これらの利点も踏まえ、超格子薄膜 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]/\text{SrTiO}_3(001)$ の作製に着手した。

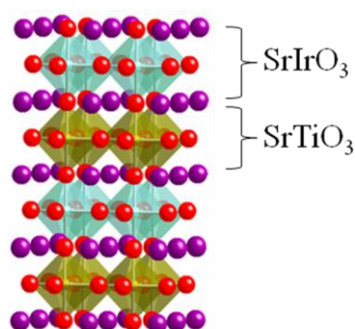


Fig. 4.2 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ ($m=1$) の模式図。

IrO_2 層が絶縁体である SrTiO_3 層に挟まれており、 Sr_2IrO_4 と似た構造といえる。

4.2 SrIrO_3 ($m = \infty$)のエピタキシャル薄膜

まず、 SrIrO_3 の SrTiO_3 基板上への製膜を行った。 SrIrO_3 は IrO_6 八面体が傾くことによる斜方晶ペロブスカイト構造をとっているが、これを立方晶のペロブスカイト構造とみなした時の平均格子定数は 3.942 \AA である（算出には Fig. 1.17 を利用）。 SrTiO_3 基板(001)の格子定数は $a = b = c = 3.905 \text{ \AA}$ であるため、ミスマッチは $\sim 0.95\%$ と十分エピタキシャル成長可能な範囲に入る。

4.2.1 ターゲット作製

SrIrO_3 ターゲットには共同実験者である松野丈夫様が既に作製したものを使用した。このターゲットは以下のようにして作製された。 SrCO_3 と IrO_2 の粉末を $\text{SrCO}_3 : \text{IrO}_2 = 1 : 1.05$ となるように秤量する（イリジウムが量論比から 5% 過剰となっているのはレーザーアブレーション時の飛びを考慮したためである）。これを十分乳鉢で混合した後、ペレット化、仮焼成し CO_2 を飛ばした。そして SPS を用いることで焼結性の良好なターゲットを得た。

Fig. 4.3 に SrIrO_3 ターゲットの粉末 XRD のデータを示す。

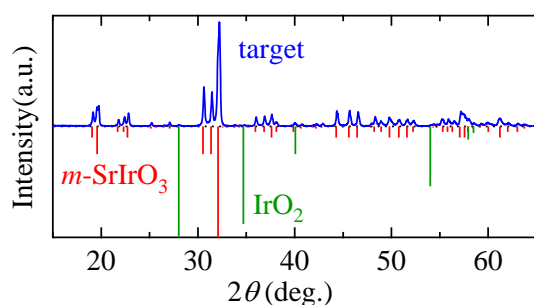


Fig. 4.3 SrIrO_3 ターゲットの粉末 XRD。

単斜晶の構造となっている。

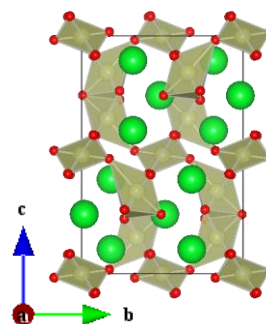


Fig. 4.4 単斜晶 SrIrO_3 の構造。

IrO_6 八面体の頂点共有、面共有で構成される。

目的物質のペロブスカイト構造の SrIrO_3 ではなく、単斜晶の構造を持つ SrIrO_3 が得られている。また、不純物として微量の IrO_2 が含まれているが、これは IrO_2 を 5% 過剰に仕込んだためであると考えられる。単斜晶 SrIrO_3 の構造を Fig. 4.4 に示す。この単斜晶 SrIrO_3 は IrO_6 八面体の頂点共有と面共有から構成されている。バルクでは、この単斜晶 SrIrO_3 は常圧相、ペロブスカイト SrIrO_3 は高压相で得られることが知られており、予想通りの結果となったといえる。

1.2.2 で挙げたように、ターゲットは組成比さえ合っていれば良いというのが PLD 法の利点である。そのため、この単斜晶 SrIrO_3 のターゲットを用いて製膜を行った。

4.2.2 製膜条件

4.2.1 で作製した SrIrO_3 ターゲットを用いて、製膜を行った。 SrTiO_3 基板にはフルウチ化学社製のものを使用した。

まず、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板をインコネル（耐熱性、耐蝕性、耐酸化性、耐クリープ性の高温特性に優れている）製の基板ホルダーに銀ペーストを用いて貼り付けた。この際、基板と基板ホルダーの間に空気が入らないように気をつけることが製膜中に剥がれ落ちないためのコツである。そして 150°C の高温槽に 1 時間置き、銀ペーストを固まらせた。その後、基板を基板ホルダーごとチャンバー内にロードし、 10^{-8} Torr 程度まで真空引きをすることで準備が完了した。

Fig. 4.5 に製膜におけるシーケンスを示す。

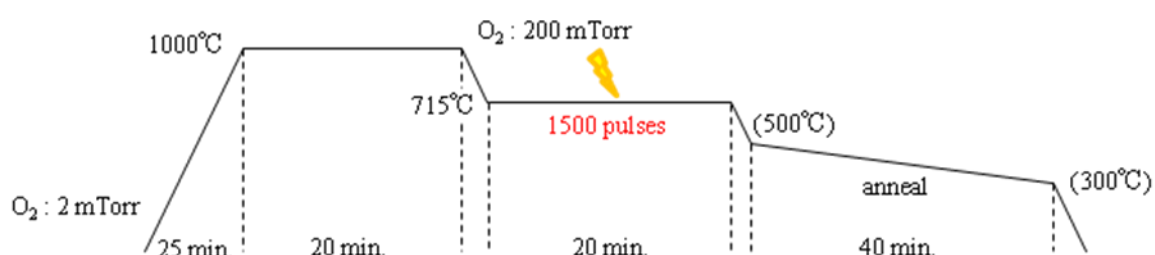


Fig. 4.5 SrIrO_3 製膜におけるシーケンス。
稲妻マークのところでパルスレーザーを照射している。

まず、酸素分圧を 2 mTorr にした状態で基板温度を 1000°C まで上昇させた。そして、その状態で 20 分放置した。これは、 SrTiO_3 基板(001)を酸素雰囲気ですべて高温にすると表面が再構成されて滑らかになるためである。その後、製膜温度である 715°C まで下げながら、酸素分圧を 200 mTorr まで上げた。 715°C まで到達したら、基板のシャッターを閉じた状態でターゲットを回転させながらパルスレーザーを 200 パルス照射し、表面の清浄化を行った。清浄化が完了したら、基板シャッターを開け、パルスレーザーを 1500 パルス照射し製膜を行った。この時用いたレーザーのエネルギーは 86 mJ 、パルスレートは 5 Hz である。製膜終了後、 500°C から 300°C （これは基板ホルダー直上の熱電対で測定しているため、実際の基板温度はさらに 100°C ほど高温であると思われる）で酸素分圧 200 mTorr のままアニール処理を行った。

試料の RHEED 像を Fig. 4.6 に示す。

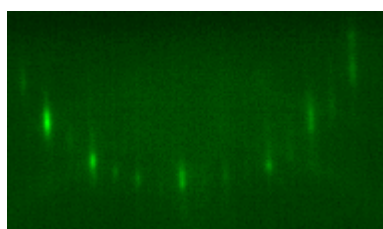


Fig. 4.6 試料の RHEED 像。

ラウエスポットが確認でき、良質な結晶性、平坦性であることが分かる。

RHEED 像にはラウエスポットが観察され、良質な結晶性、平坦性を持った薄膜が形成されていることが確認できた。

4.2.3 XRD による同定

面直方向 (c 軸 $(00l)$ 方向) の格子定数を得るために、 ϕ と χ の角度をゼロに固定し、 $\omega = \theta$ を保ちながら回転させることによって、逆格子点の $(00l)$ 点の回折ピークを測定した。

Fig. 4.7 に XRD パターンを示す。

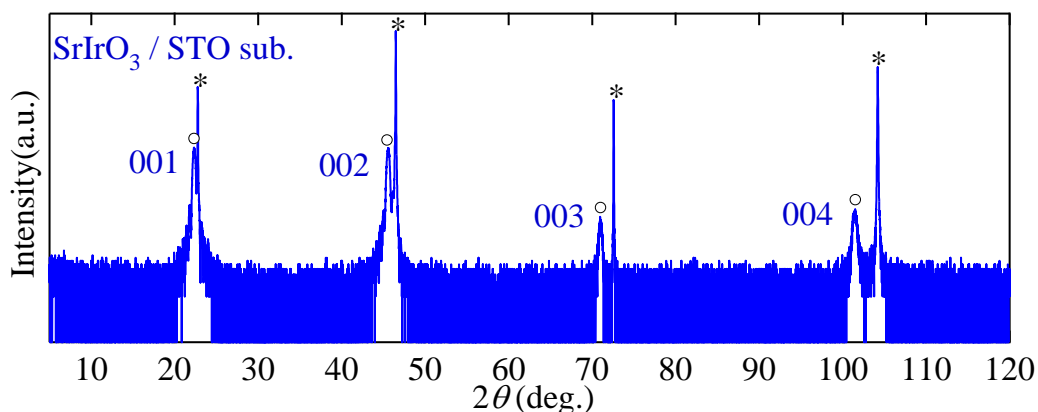


Fig. 4.7 SrIrO₃ 薄膜の $(00l)$ 方向 XRD パターン。

* : SrTiO₃ 基板 (001) o : SrIrO₃ 薄膜

SrTiO₃ 基板 (001) の $(00l)$ ピークの側に薄膜の $(00l)$ ピークが観測されており、ペロブスカイト構造の SrIrO₃ 薄膜が得られていることが分かる。 (001) ピークのロックングカーブ (2θ 固定- ω scan) の半値幅は $\sim 0.09^\circ$ とシャープであり、結晶化が十分進行しているといえる。各ピークの 2θ の値から面直方向の格子定数を求めることが出来るが、ブラッグの法則

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

から高角のピークの方が精度が良いため、 (004) のピークから求めた 3.980 Å を採用した。

Fig. 4.8 に (001) ピーク付近の拡大図を示す。

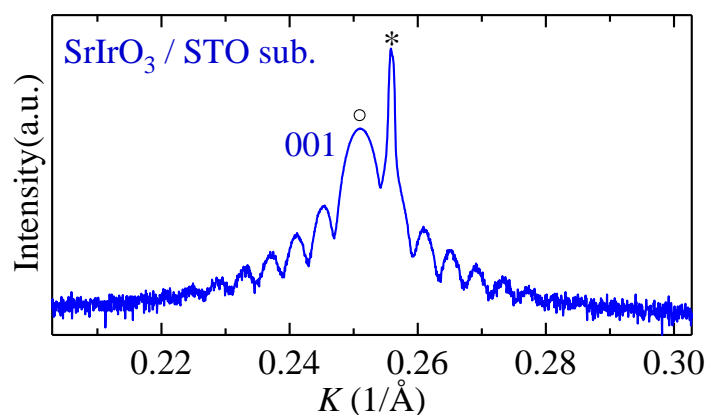


Fig. 4.8 SrIrO₃ 薄膜の (001) ピーク付近の XRD パターン。

膜厚に依存するフリンジが見えている。

SrIrO_3 薄膜のピークが SrTiO_3 基板のピークと比較してブロードなのは、 SrIrO_3 の膜厚が SrTiO_3 基板の厚みと比較して非常に薄いからである。これは逆格子空間が実空間のフーリエ変換に対応することを考えれば明らかである。また、膜厚が薄い、すなわち面直方向の単位格子が少ないために(001)ピークの裾に多数のフリンジが判別可能である。このフリンジはラウエ回折関数に由来するものであり、面直方向の格子定数を c 、units 数を N とした時

$$L(K) = \frac{\sin^2(NK \cdot c/2)}{\sin^2(K \cdot c/2)} \quad (4.2)$$

のように書ける。すなわち、フリンジ間の波数を調べることで逆に膜厚を求めることが出来る。フリンジから求めた膜厚は 248.14 Å であり、62.35 units に対応する。

次に、 SrIrO_3 の面内の格子定数の情報を得るために、逆格子点(114)付近の二次元マッピングを行った。 χ の角度はゼロに固定し ϕ を45°回して固定し、逆格子点(114)近くで θ と ω をそれぞれスキャンすることによって逆格子点を二次元面内像（逆格子マッピング）に得た。

Fig. 4.9 に(114)付近の逆格子マッピングを示す。

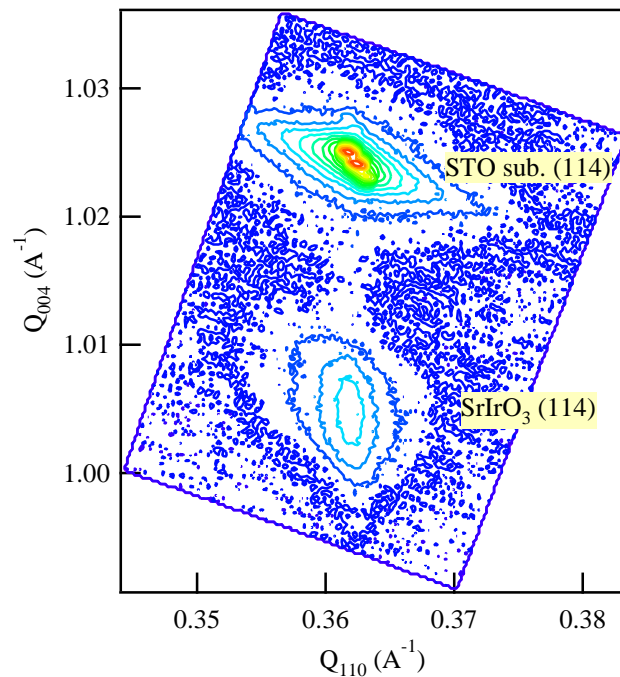


Fig. 4.9 SrIrO_3 薄膜と SrTiO_3 基板の(114)付近の逆格子マッピング。

面内の格子定数が一致し、コヒーレントに成長している。

横軸が(110)方向、縦軸が(001)方向を表している。色が青から赤に向かうにつれて、回折強度が上がることを意味している。Ir 原子の方が Ti 原子よりも電子数が多いにも関わらず、 SrTiO_3 基板の強度が SrIrO_3 薄膜よりも遥かに強いのは Fig. 4.7 と一致しているが、これは質量の違いによるところである。また、ここで特筆すべき点は(110)方向のピーク位置が SrIrO_3 薄膜と SrTiO_3 基板で一致している点である。すなわち、面内の格子定数が一致したコヒーレントな成長をしていることが読み取れる。面内の格子定数は当然 3.905 Å になっており、適切にエピタキシャルストレーンが生じているといえる。

これまでの結果をまとめると次のようになる。

Table 4.1 SrIrO₃ 薄膜の測定データ。

sample	a (Å)	b (Å)	c (Å)	膜厚 (Å)	units 数
SrIrO ₃ /STO sub.	3.905	3.905	3.98	248.14	62.35

1500 パルスのレーザーを照射したことを考慮すると、SrIrO₃ のペロブスカイト構造 1unit を積層するのに必要なパルス数は 24.06 パルス/unit となる。しかしこれは製膜条件に微細な変化によって多少変動するので、必ずしも 24.06 パルスで 1 層積めることを保証するものではない。

また、式 1.33 を用いると、ポアソン比は 0.34 となる。バルクの SrIrO₃ を立方晶と考えた時の平均格子定数は 3.942 Å であるため、面内格子定数が 3.905 Å になることで正のエピタキシャルストレーンがかかっている。それにより、面直方向の格子定数が 3.98 Å に伸びている。

これらの格子定数の変化はどのように結晶構造に影響しているのかを考える。それには、もともと SrIrO₃ がなぜ IrO₆ 八面体が傾いた斜方晶ペロブスカイト構造をとるのかを考えると分かりやすい。その際の指針となるのが、トレランスファクター t である。

トレランスファクター（許容因子）とはペロブスカイト構造の安定性の目安となるもので、構成する元素のイオン半径と幾何学的な考察によって次のように与えられる。

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4.2)$$

r は各元素のイオン半径を表す。この式の意味は Fig. 4.10 によって理解ができる。

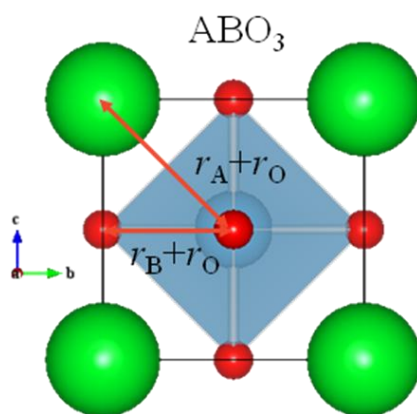


Fig. 4.10 ペロブスカイト構造 ABO₃ におけるトレランスファクターの概念図。

Fig. 4.10 より、トレランスファクターは図の矢印の長さの比を表していることになる。 $t = 1$ の時、歪みがゼロの理想的な立方晶ペロブスカイト構造となり、SrTiO₃ 等が挙げられる。 $t < 1$ の場合は、BO₆ 八面体が傾くことによって構造を保つ。 $t > 1$ においては、BO₆ 八面体が格子内に収まりきらず、存在することができない。経験的に、およそ $0.85 \leq t \leq 1$ の範囲ではペロブスカイト構造を安定に保つことが知られている。

SrIrO_3 においては $t = 0.989$ であるため、 IrO_6 八面体が傾くことでペロブスカイト構造を保っているといえる。これが GdFeO_3 型の斜方晶ペロブスカイト構造をとるゆえんである。

ここで、エピタキシャルストレインによって面内の格子定数が縮み、面直の格子定数が伸びたことを結晶学的に考察する。これらの格子定数の変化は各々の方向の IrO_6 八面体の傾きを変化に相当する。すなわち、面内方向にはより傾きが大きくなり、面直方向には傾きが解消されていると考えられる。これを Fig. 4.11、Fig. 4.12 に示す。

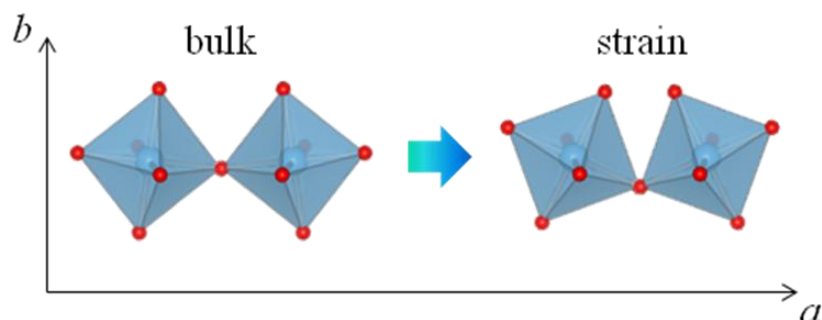


Fig. 4.11 面内方向の格子縮みによる IrO_6 八面体の傾きの変化。

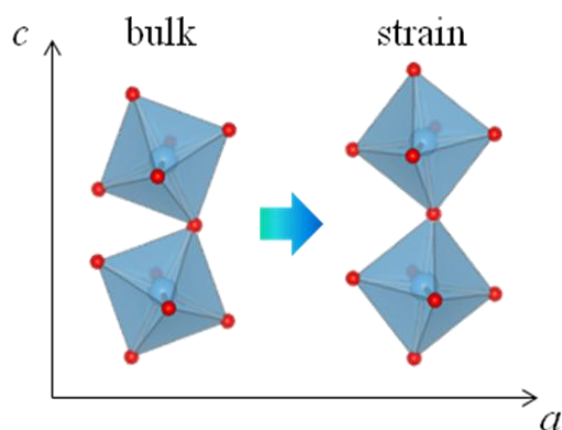


Fig. 4.12 面直方向の伸長による IrO_6 八面体の傾きの変化。

SrIrO_3 のスピンの軌道相互作用誘起の半金属状態は1.1.6で述べたように、 IrO_6 八面体が傾き、 t_{2g} 軌道が複雑に混成した結果生じたバンド縮退をスピンの軌道相互作用が解くことによって引き起こされると考えられている。すなわち、エピタキシャルストレインによって IrO_6 八面体の傾きが変化することは、電子構造の劇的な変化を生み出す可能性があるといえる。

4.2.4 SrIrO_3 の結晶構造歪みの評価

4.2.1 において、 SrIrO_3 薄膜が SrTiO_3 基板上でどのような結晶構造になっているかについて考察を行った。しかし、実際にエピタキシャルストレインがかかった状態で GdFeO_3 型の歪みが維持されているかどうかは自明ではなく、興味深い。また、 SrIrO_3 のスピン軌道相互作用誘起の半金属状態は結晶構造に由来するものであるため、電子構造を議論する際にも SrIrO_3 薄膜がどのような結晶構造を持つのかを明らかにすることは非常に重要である。そこで、逆格子マッピングを用いて構造解析を試みた。

GdFeO_3 型の SrIrO_3 が基板上にエピタキシャル成長をした場合、結晶構造として考えられるのは (1) 正方晶 (回転なし)、(2) 正方晶 (面内回転あり)、(3) 斜方晶の 3 つである。各々の場合について、Fig. 4.13、Fig. 4.14、Fig. 4.15 に示す。

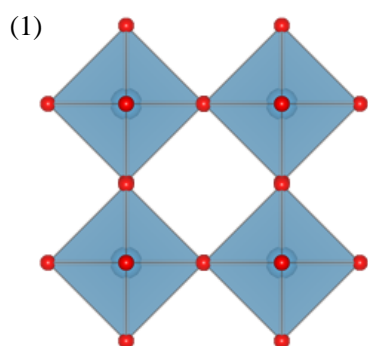


Fig. 4.13 正方晶 (回転なし)

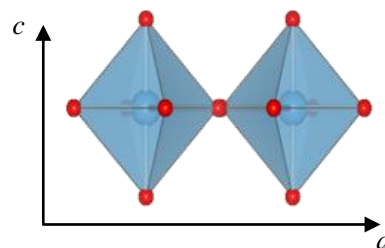
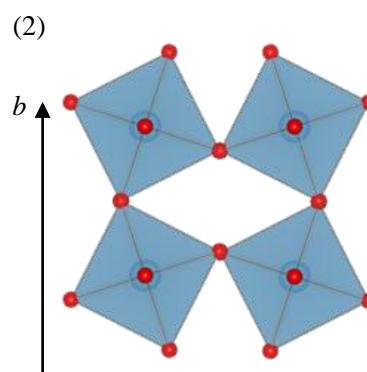


Fig. 4.14 正方晶 (面内回転あり)

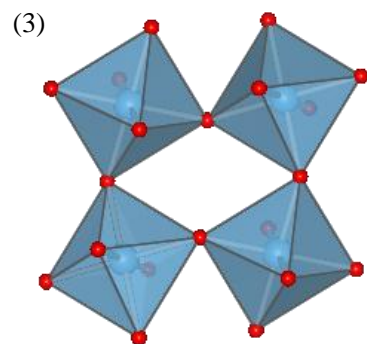


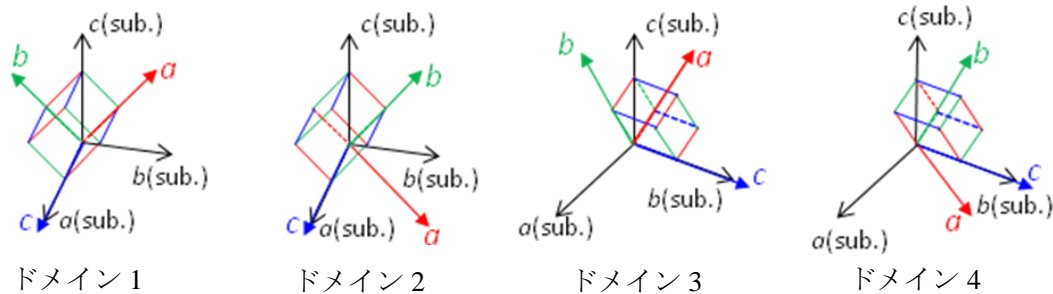
Fig. 4.15 斜方晶

(1) 正方晶 (回転なし) では、全ての格子定数の変化を Ir-O の結合長を変化させることで補っている。(2) 正方晶 (面内回転あり) では、面内は IrO_6 八面体が回転することにより、格子定数の縮みを補い、面直は Ir-O の結合長を変化させることで対応している。(3) 斜方晶はバルクの SrIrO_3 と同様に面内と面直の両方に回転を持ち、 Ir-O-Ir の結合角度を自由に変化させることで格子定数の変化を作り出している。

以上3パターンを挙げたが、Ir-Oの結合長を変化させることはCoulombエネルギーの損失が大きく、実際は起こりにくいと思われる。したがって、 IrO_6 八面体の回転だけで補うことができる(3)斜方晶の可能性が高いと考えられる。

(3)斜方晶で薄膜が形成される時、Fig. 4.16のように6つのドメインが存在し得る。そしてこの6つのドメインはFig. 1.17の $2a$ の軸が面内に含まれるか否かで大別される。

・ $2a$ 軸が面内に含まれる場合



・ $2a$ 軸が面内に含まれない場合

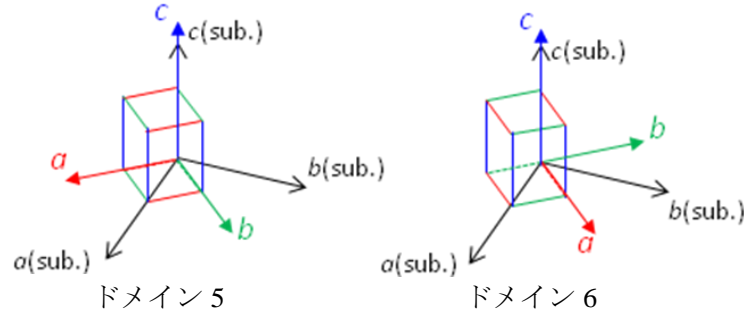


Fig. 4.16 SrIrO_3 薄膜が斜方晶の場合に起こり得る6つのドメイン。

Fig. 1.17を見ると、 $2a$ 軸は 3.94105 \AA (SrTiO_3 基板とのミスマッチ: 0.923%)、 $\sqrt{2}a$ 由来の軸は 3.94305 \AA (SrTiO_3 基板とのミスマッチ: 0.974%) であるため、 $2a$ 軸を含むドメインの方がミスマッチが少なくエピタキシャルストレインが小さい。そのため、格子歪みによるエネルギーが小さくなり、 $2a$ 軸を含むドメインが優勢となると考えられる。

(3)斜方晶であった場合に、6つのうちどのドメインが存在するかを確かめるために、各々のドメインでなければ現れないピークを結晶の対称性から調べ、そのピークの付近で逆格子マッピングを行った。それらのピークは以下の通り(指数は $a \times a \times a$ の単位格子として記してある)。

・ $2a$ 軸が面内に含まれる場合

ドメイン1: $(5/2 \ -1 \ 2)$

ドメイン2: $(5/2 \ 2 \ 1)$

ドメイン3: $(1 \ 5/2 \ 2)$

ドメイン4: $(-2 \ 5/2 \ 1)$

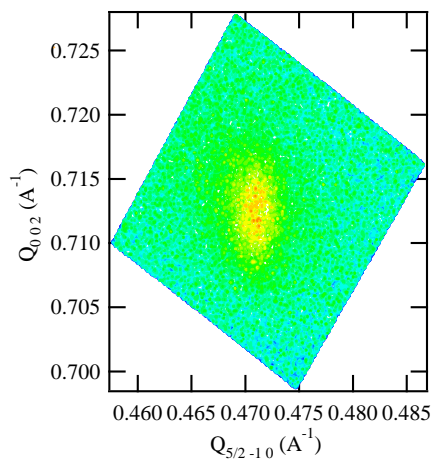
・ $2a$ 軸が面内に含まれない場合

ドメイン5: $(2 \ 1 \ 5/2)$

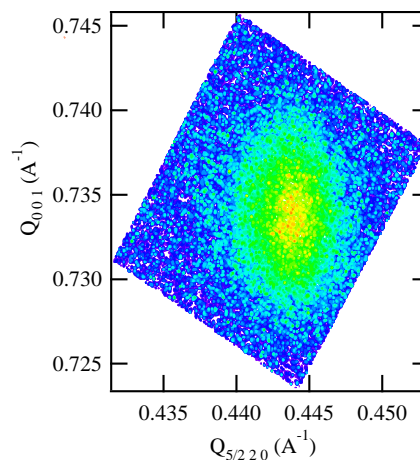
ドメイン6: $(-1 \ 2 \ 5/2)$

各々の逆格子マッピングの結果を Fig. 4.17 に示す。

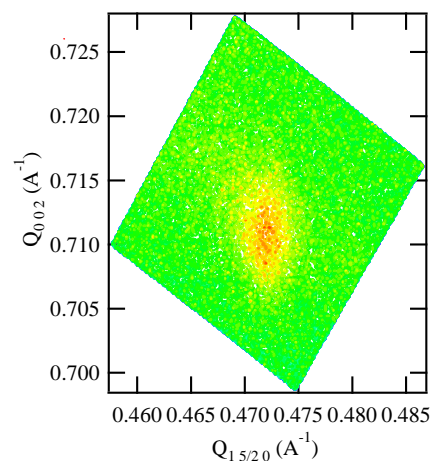
• $2a$ 軸が面内に含まれる場合



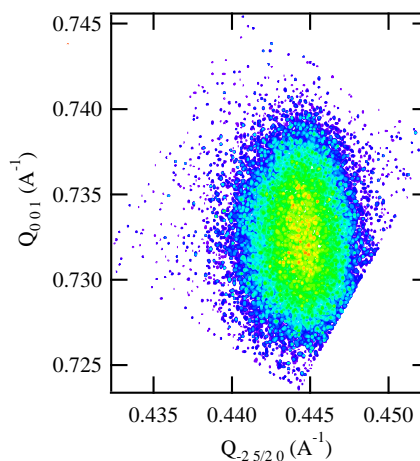
ドメイン 1



ドメイン 2

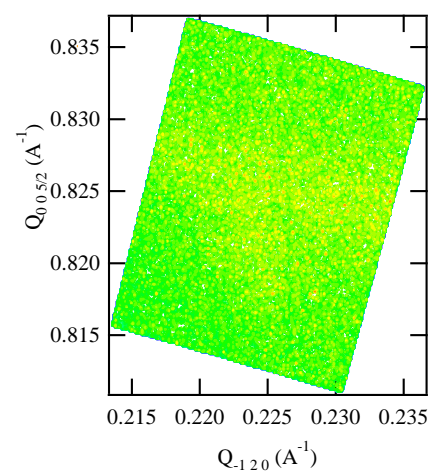


ドメイン 3

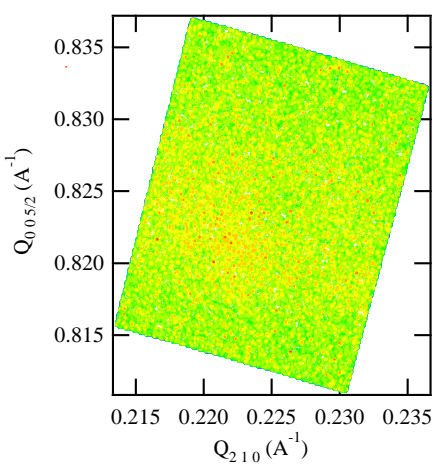


ドメイン 4

• $2a$ 軸が面内に含まれない場合



ドメイン 5



ドメイン 6

Fig. 4.17 各ドメインのみに現れるピーク位置での逆格子マッピング。

Fig.4.17 より、 $2a$ 軸が面内に含まれるドメインでは全てピークが観測され、 $2a$ 軸が面内に含まれないドメインではピークを観測することはできなかった。すなわち、 SrIrO_3 薄膜は斜方晶の GdFeO_3 型のペロブスカイト構造をしており、 $2a$ 軸が面内に含まれるドメインは全て存在するということが明らかにすることが出来た。

4.2.5 SrIrO_3 薄膜の輸送特性

4.2.1 より、 SrIrO_3 薄膜はバルクと同様に GdFeO_3 型の歪んだペロブスカイト構造をしていることが分かった。したがって、 SrIrO_3 薄膜においてもスピン軌道相互作用誘起の半金属状態が実現している可能性が高い。そこで、種々の輸送特性を測定することで検証をした。

Fig. 4.18 に抵抗率の温度依存性を示す。

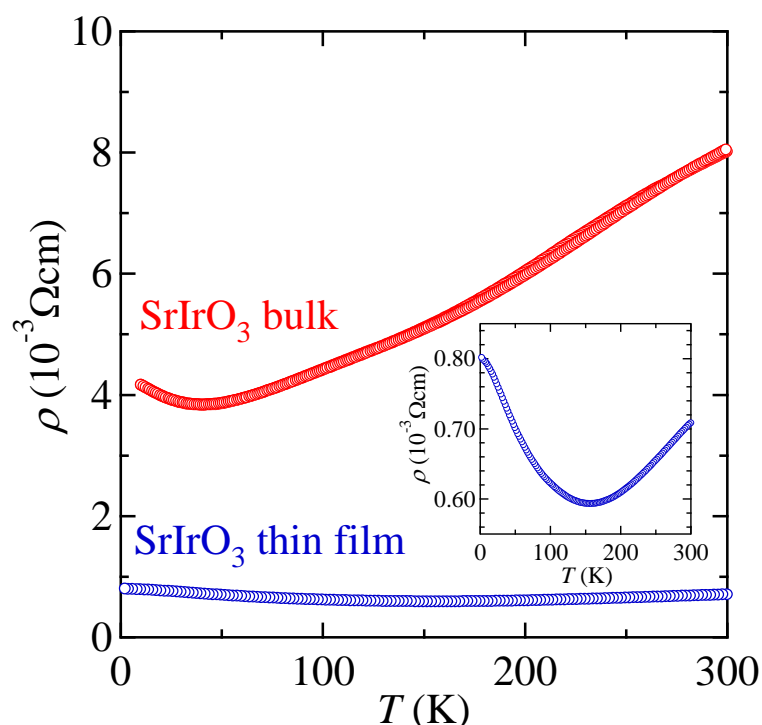


Fig. 4.18 SrIrO_3 (薄膜、バルク) の抵抗率の温度依存性。

バルクと薄膜のデータを比較すると、薄膜の方が抵抗率が全体的に低い。これは面直の IrO_6 八面体の傾きが解消したことで t_{2g} 軌道の重なりが大きくなり、バンド幅が広がったためだと考えられる。もちろん面内方向には Ir-O-Ir の結合角が小さくなり軌道の重なりが小さくなっているはずだが、輸送現象に対して面直方向の寄与の方が大きければこのような結果になっても不思議ではない。また、バルクと同様に薄膜の抵抗率の温度依存性にアップターンが見られ、キャリア数の少ない半金属状態であることが示唆される。薄膜ではアップターンの温度が ~ 150 K に上昇しているが、これはエピタキシャルストレインによる格子歪みによってバンド構造が変化したということとで説明できる。

次に、Fig. 4.19 に Hall 係数の温度依存性を示す。

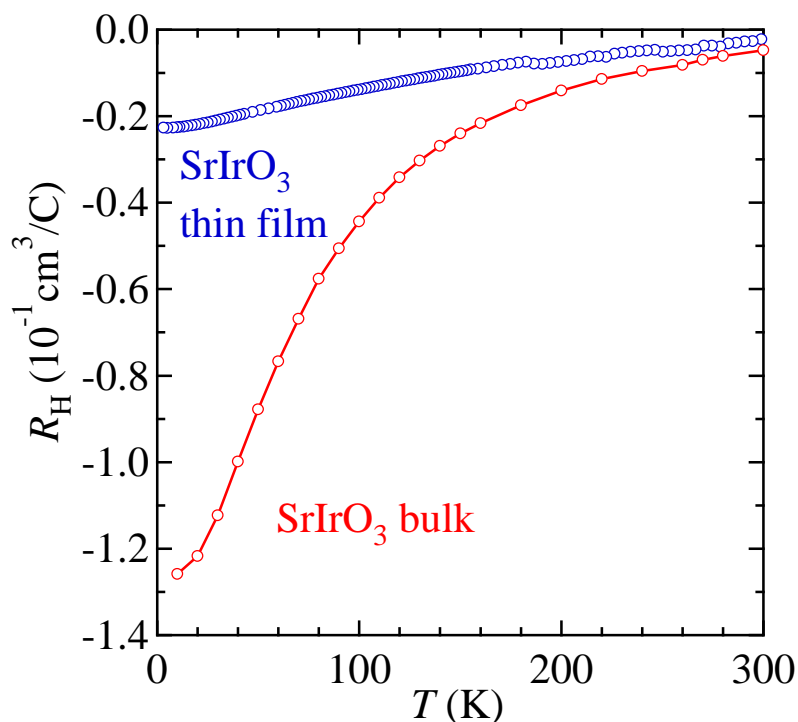


Fig. 4.19 SrIrO₃ (薄膜、バルク) の抵抗率の温度依存性。

極低温ではキャリア密度はバルクの6倍程度の $n \sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となっているが、一般的な金属のキャリア密度と比べても遥かに小さく、少数キャリアの金属であるといえる。また、Hall 係数が負で非常に大きな温度依存性を示していることから、バルクと同様に主要なキャリアは電子である半金属となっていると分かる。

XRD による構造解析、輸送特性の検証によって、SrIrO₃ 薄膜はバルクの SrIrO₃ と同様に GdFeO₃ 型の斜方晶ペロブスカイト構造を持つスピン軌道相互作用誘起の半金属であることが明らかとなった。輸送特性においてバルクと若干異なる振る舞いをしたのは、エピタキシャルストレインによって結晶に歪みが生じ、バンド構造に変化が起きたためだと考えられる。

4.3 [(SrIrO₃)_m, SrTiO₃] ($m = 1, 2, 3, 4, \infty$)超格子薄膜

[(SrIrO₃)_m, SrTiO₃]における m の極限の末端である SrIrO₃ ($m = \infty$) 薄膜が GdFeO₃ 型の半金属となることは 4.2 で明らかとなった。本節では SrIrO₃ と SrTiO₃ からなる超格子薄膜[(SrIrO₃)_m, SrTiO₃] を SrTiO₃(001) 基板上に作製し、スピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体の実現、さらには m を変化させることで次元性を制御し、Mott 絶縁体と半金属を含む電子相図の探索を試みる。

4.3.1 製膜条件の最適化

SrIrO₃ と SrTiO₃ 超格子薄膜を作製するにあたっては、SrIrO₃ に関しては 4.2 で使用した SrIrO₃ ターゲットを用い、SrTiO₃ に関してはフルカワ化学社製の SrTiO₃ 基板(001)をそのままターゲットとして用いた。製膜時のシーケンスは Fig. 4.5 と同様にした。

超格子薄膜を作製する際に重要なことは、SrIrO₃ と SrTiO₃ 各々について 1 層積むのに必要なパルス数を最適化することである。その時に使用するのが、XRD による逆格子点の(00 l)点の回折ピークの測定である。Fig. 4.20 に超格子薄膜の XRD パターン例を示す。

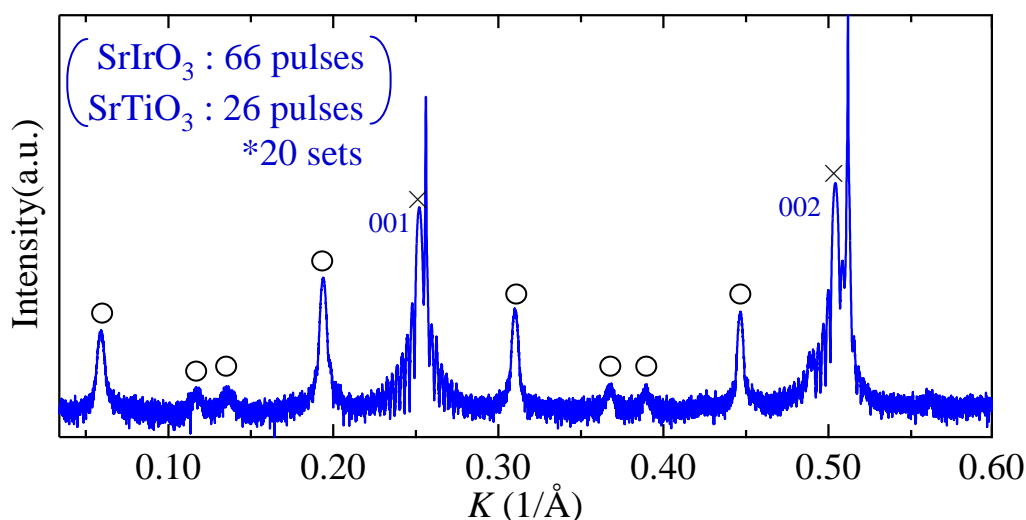


Fig. 4.20 [(SrIrO₃)_m, SrTiO₃]超格子薄膜の XRD パターンの例。

SrIrO₃ : 66 パルス、SrTiO₃ : 26 パルスを 20 セット積層している。

× : 平均格子定数によるピーク ○ : 超格子ピーク

これは、 $m=3$ の試料を作ろうとして失敗したものである。まず、SrIrO₃ と SrTiO₃ の平均の格子定数に対応するピーク (×) が SrTiO₃ 基板のピークのすぐ側に現れている。そして、超格子に対応するピーク (○) が平均格子定数由来のピーク間にいくつも存在している。

超格子 1 unit における SrIrO₃ の層数を m 、SrTiO₃ の層数を n とすると、超格子由来のピークの位置から $m+n$ の値を求めることができる。 $m+n$ がきれいな整数値 Z を持つ時、超格子由来のピークは平均格子定数由来のピーク間に $Z+1$ 本、均等な間隔で見えるはずである。

$m+n$ の値が求まった後、各々 m と n の値を決めるには平均格子定数由来のピークの位置を用いる。平均格子定数由来のピーク位置はベガード則に乗っ取って決まるため、 m と n の比が求めら

れることになる。すなわち、 $m+n$ と m/n の値が分かるので、 m と n を各々確定する。 m と n の値が分かれば、1層積むのに最適なパルス数を算出することが出来る。

本研究では様々なパルス比で作製した超格子薄膜において m 、 n を求め、最小2乗法を用いて最適なパルス数を決定した。その結果、 SrIrO_3 : 19.5 pulses/unit、 SrTiO_3 : 32.0 pulses/unit となった。

4.3.2 XRD による同定

パルス数の最適化を踏まえ作製した超格子薄膜の XRD パターンを Fig. 4.21 に示す。

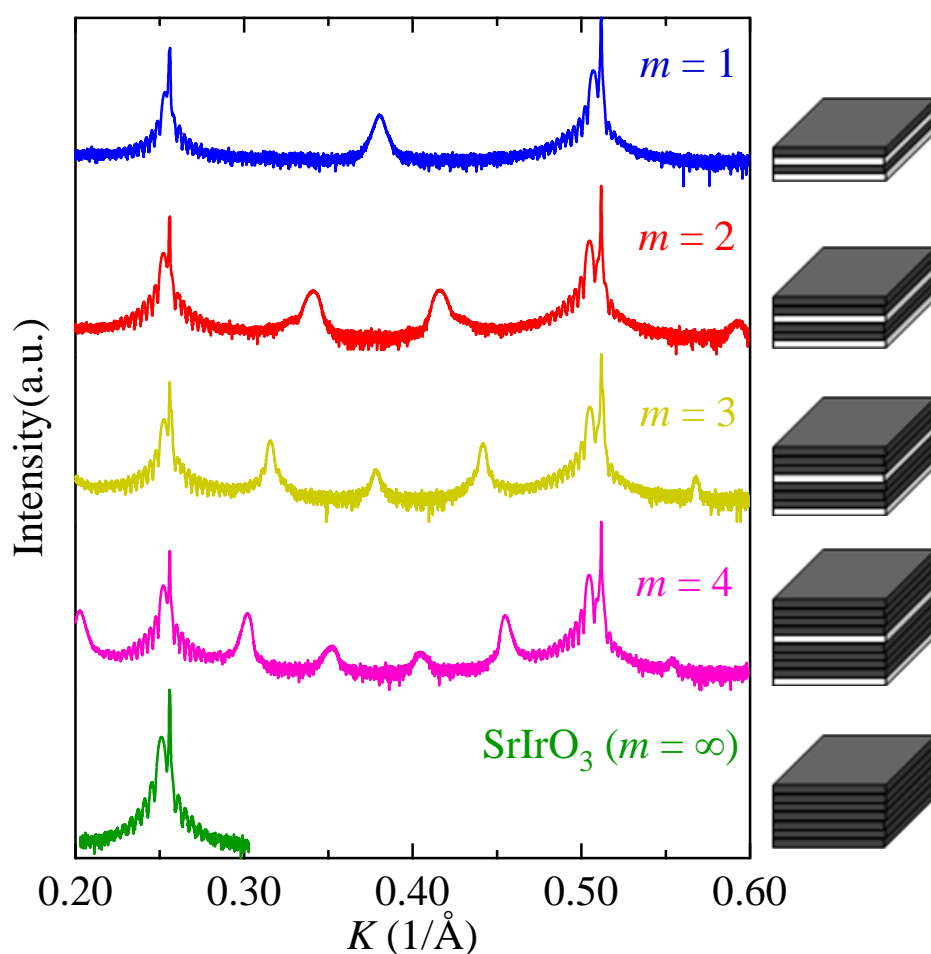


Fig. 4.21 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超格子薄膜の XRD パターン。

4.2 で作製した $\text{SrIrO}_3 (m=\infty)$ の XRD パターンも共に示す。各試料において、膜厚が極力同程度となるように unit 数を決めた。試みた全ての試料において超格子薄膜の形成に成功した。ロッキングカーブ測定では全てのサンプルについて半値幅は $\sim 0.09^\circ$ とシャープであり、RHEED 像もラウエスポットが観察され良好な結晶性と平坦性を示した。

次に、Fig. 4.22 に $m = 1$ の試料について(114)付近での逆格子マッピングを示す。

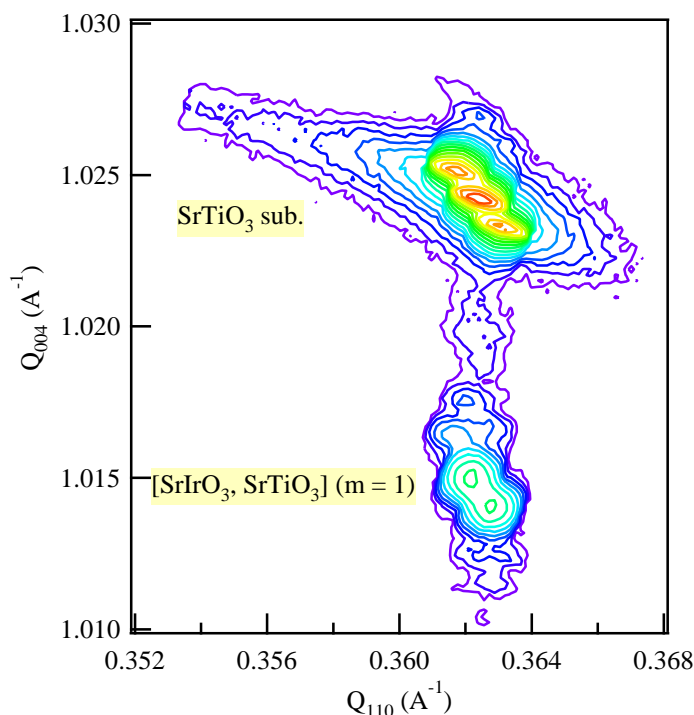


Fig. 4.22 $[\text{SrIrO}_3, \text{SrTiO}_3]$ ($m = 1$)と SrTiO_3 基板の(114)付近の逆格子マッピング。
面内の格子定数が一致し、コヒーレントに成長している。

末端の $m = 1$ の試料について、面内の格子定数が SrTiO_3 基板と一致していることが分かる。すなわち、基板に対してコヒーレントに成長していることが確認された。

Fig. 4.9 によって逆側の末端である SrIrO_3 ($m = \infty$) 薄膜においてもコヒーレントな成長をしていることが確認出来ているので、間の全ての m の試料についてもコヒーレントに成長をしていると考えることが出来る。

4.3.3 磁気モーメントの存在

4.3.2 において、 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ ($m = 1, 2, 3, 4, \infty$) 超格子薄膜の作製に成功した。Ruddlesden-Popper シリーズでは2次元性の強い Sr_2IrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ はスピン軌道相互作用誘起の Mott 絶縁体に、3次元に IrO_6 八面体が繋がった SrIrO_3 はスピン軌道相互作用誘起の半金属となることが知られている。同様に $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超格子薄膜においても2次元性を持った、すなわち、 $m = 1, 2, \dots$ の試料においては Mott 絶縁相が実現している可能性が十分にある。そこで、Mott 絶縁体に特有な、half-filled になることで生じる磁気モーメントが存在するかどうか検証した。

まず、参照用に SrTiO_3 基板（他の試料と同条件でチャンバー内で昇温、降温し、3.2.3 のように適切に不純物の処理を行ったもの）の面内磁化の温度依存性を Fig. 4.23 に示す。

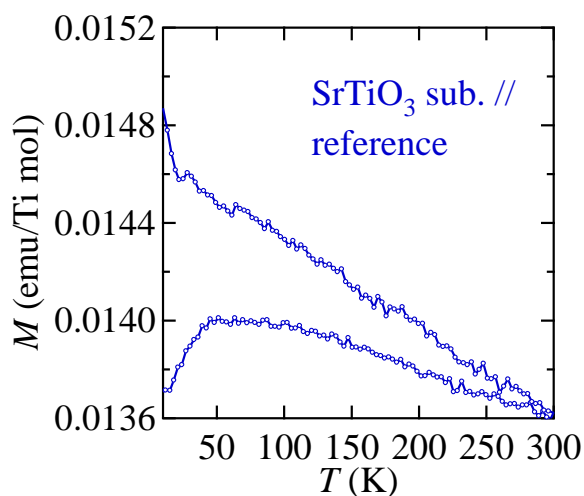
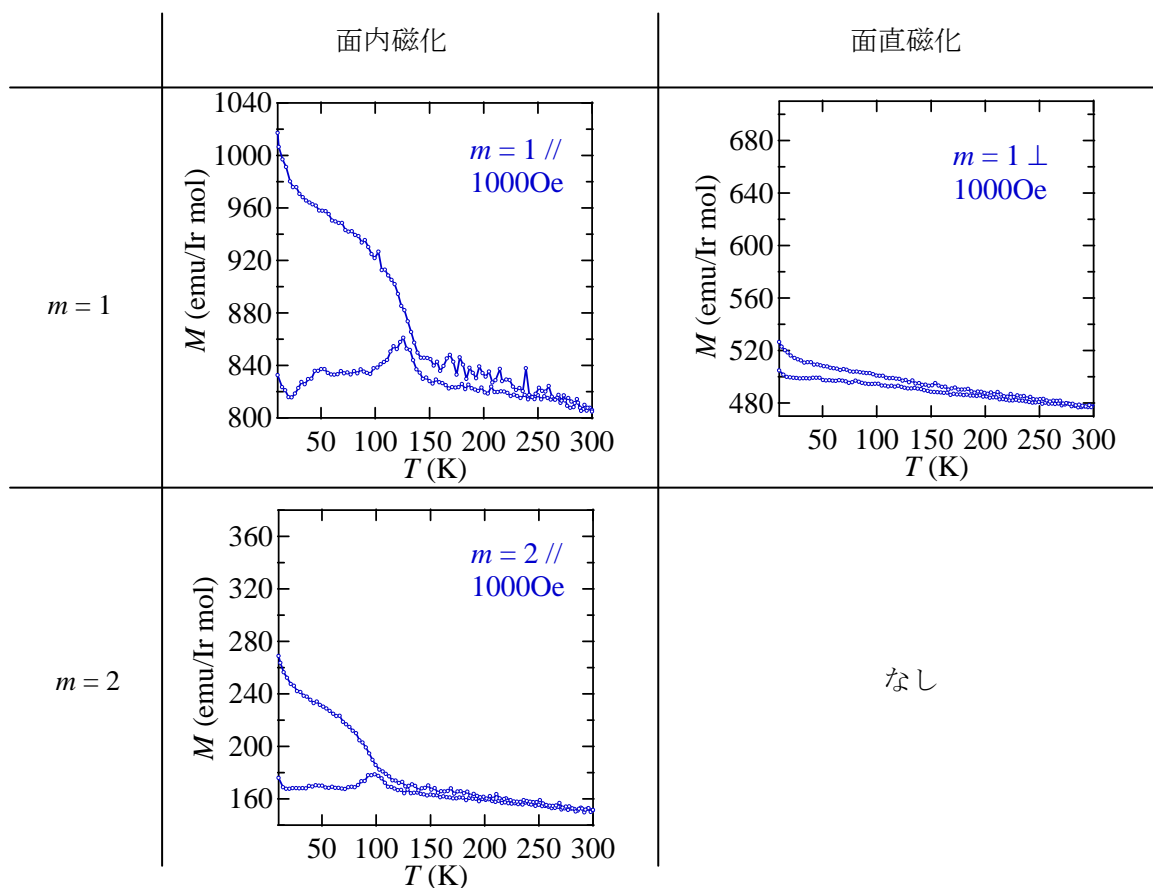


Fig. 4.23 SrTiO_3 基板（参照用）の面内磁化の温度依存性。

モーメントの大きさは単位 Ti mol あたりに直してある。一般に薄膜の磁化を測定する場合、基板のラーモア反磁性と不純物による強磁性が現れやすい。不純物の強磁性のキュリー温度は本研究の測定には影響を与えないほど高温だが（Ni で 350°C ）、常に考慮する必要はある。

Fig. 4.24 に各々の超格子薄膜の面内磁化の温度依存性、面直磁化の温度依存性を示す。



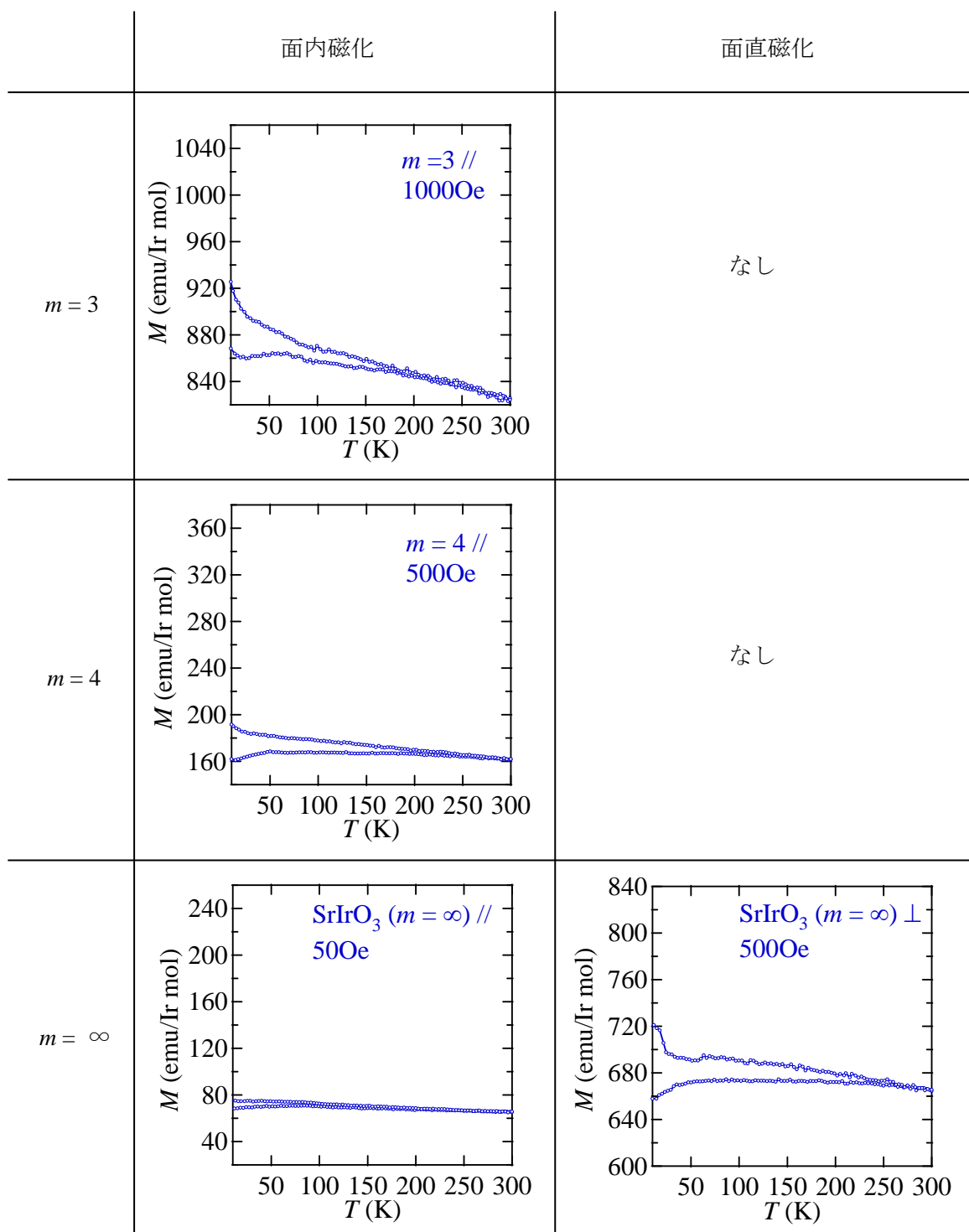


Fig. 4.24 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超格子薄膜の面内磁化、面直磁化の温度依存性。

$m = 1$ の試料は面内に $0.02 \mu_B/\text{Ir mol}$ 程度の弱い磁化を持っている。 Sr_2IrO_4 では反強磁性に秩序化したモーメントが面内に傾くことで IrO_2 層に $0.07 \mu_B/\text{Ir mol}$ のネットモーメントが生じることが知られており (Fig. 1.10)、 $m = 1$ においても同様の Mott 絶縁体を実現している可能性を示している。また、面直方向には磁化を確認することが出来なかった。これも Sr_2IrO_4 と同様に面内のみにスピンの配向していることを表している。

Fig. 4.25 に $m = 1$ における 100 K での面内磁化の磁場依存性、Fig. 4.26 に 150 K での面内磁化の磁場依存性を示す。

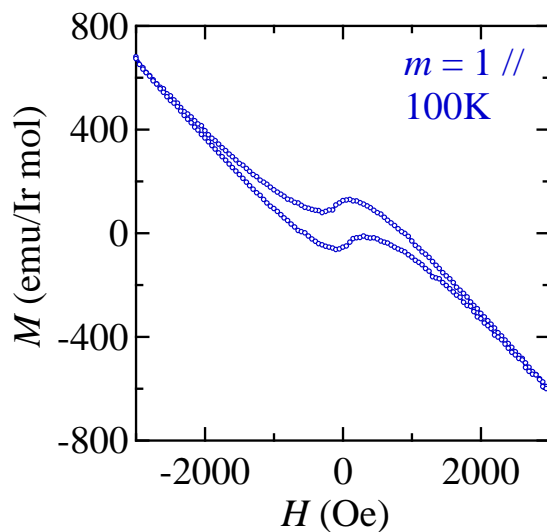


Fig. 4.25 $m = 1$ における 100K での面内磁化の磁場依存性。

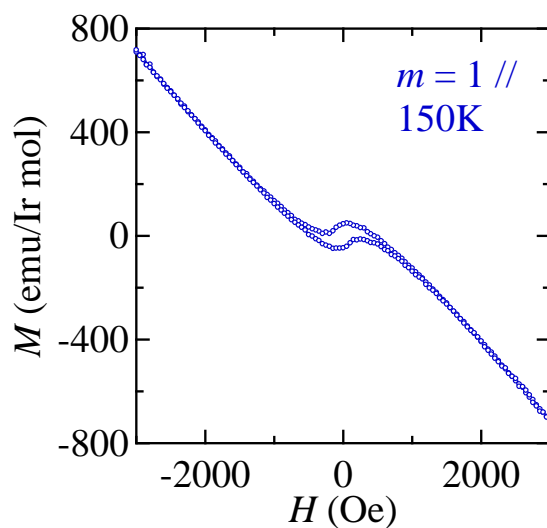


Fig. 4.26 $m = 1$ における 150K での面内磁化の磁場依存性。

磁気転移温度以下の 100 K では、150 K と比較して明らかにヒステリシスが大きくなっている。これは 100K では面内弱強磁性秩序が生じていることを意味している。150 K においても小さなヒステリシスが存在するのは、不純物の影響が完全には取り除かれていないためだと考えられる。

また、 Sr_2IrO_4 は磁場による磁気モーメントのフリップによって Fig. 1.10 に示すようなメタ磁性的振る舞いを示すが、この試料では確認できず、一般的な弱強磁性的な振る舞いとなっている。したがって、 Sr_2IrO_4 とは異なる磁場応答を持っているといえる。

4.3.4 磁気転移と輸送特性

Fig. 4.27 に磁化、抵抗率、Hall 係数の温度依存性を並べて示す。磁化の温度依存性は SrTiO₃ 基板（参照用）の磁化の温度依存性を用いてバックグラウンドを差し引いたものになっている。

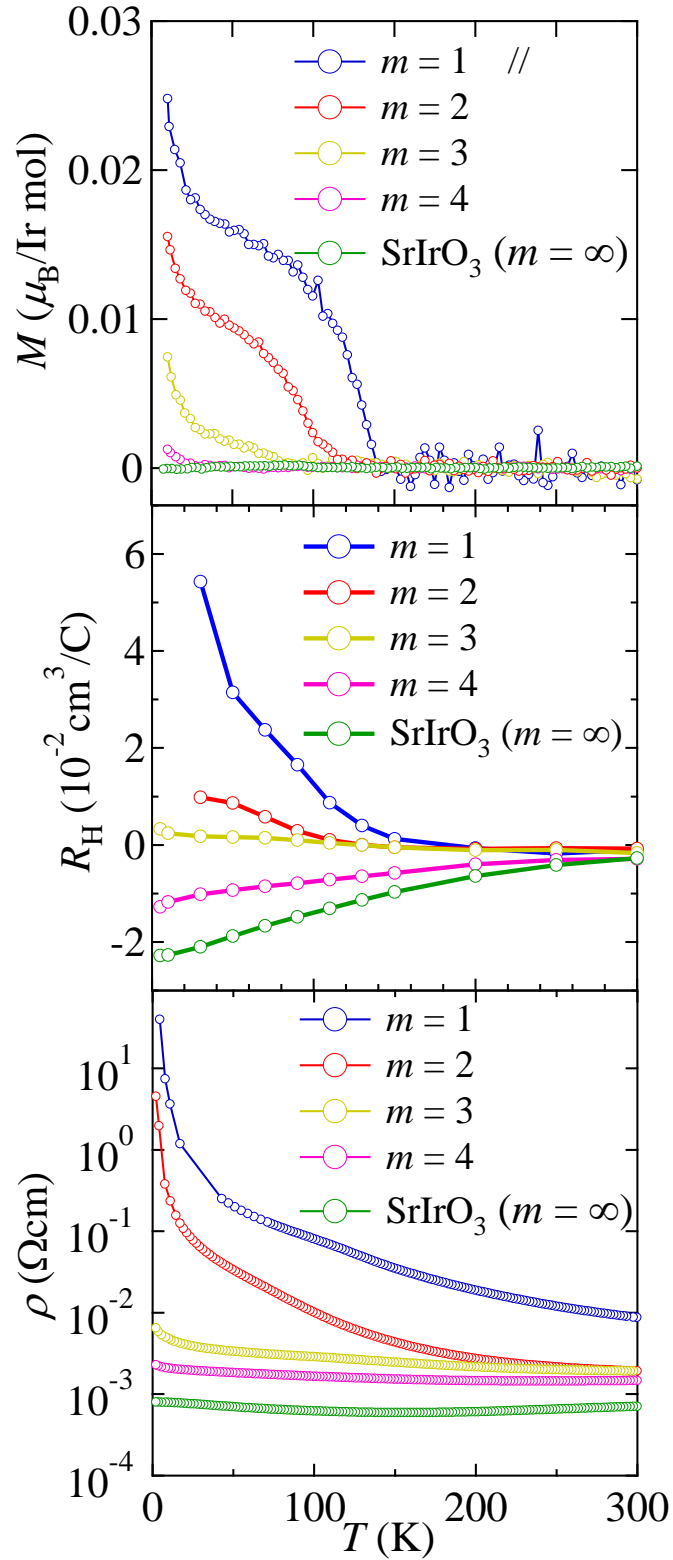


Fig. 4.27 磁化、Hall 係数、抵抗率の温度依存性。

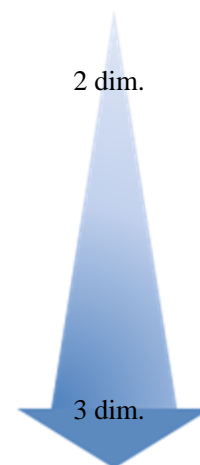
$m = 1, 2$ において、面内磁気秩序が存在すること、抵抗率は絶縁体的振る舞いしていることを確認できた。さらに Hall 係数と比較してみると、磁気転移温度以下では急激にキャリア密度が低下していることが分かる。これは磁気秩序が生じることによってスピンの局在化し、バンドギャップが開いたことを意味していると考えられる。したがって、これらの実験データは $m = 1, 2$ では Mott 絶縁体状態が実現されていることを強く主張する。バルクの SrIrO_3 はパウリ常磁性の半金属を示すにもかかわらず、 IrO_2 層を薄くするだけで電子が局在化し、磁気秩序を持つということは非常に興味深いことである。

4.2 と合わせると、 $m = 1, 2$ で Mott 絶縁体、 $m = \infty$ で半金属と、次元性を制御することによって大きく電子構造を変化させることに成功したといえる。

m を増加させると、磁気転移温度は低下し、 $m = 4$ においては磁気転移が観測されなかったことから、次元性制御による Mott 絶縁体相の消失が示唆される。 $m = 4$ においてはホール係数、抵抗率ともに SrIrO_3 と同様に電子とホールの両方をキャリアに持つ半金属の振る舞いをしている。すなわち、 $m = 2$ から $m = 4$ のへと次元性が高まるにつれて Mott 絶縁体から半金属へと、スピン軌道相互作用の電子構造に与える影響が変化していることを示している。 $m = 3$ では、 $m = 1, 2$ と同様に Mott 絶縁体となっていると考えられるが、抵抗率にほとんど温度依存性が見られずホール係数の絶対値は非常に小さいため、これはフェルミ面の大きい金属、もしくは 2 キャリアの寄与がほぼ等しい半金属の性質を持っているともいえる。磁気秩序を色濃く残した半金属状態という新奇の電子相が $m = 3$ で実現されている可能性を示している。

Table 4.1 次元性の制御による電子構造の変化。

m	phase	T_C (K)
1	Mott insulator	139
2	Mott insulator	112
3	Mott insulator ?	82
4	Semi-metal	-
∞	Semi-metal	-



4.3.5 吸収スペクトル

より詳細な電子構造の把握のために、光学測定を行い吸収スペクトルを検証した。

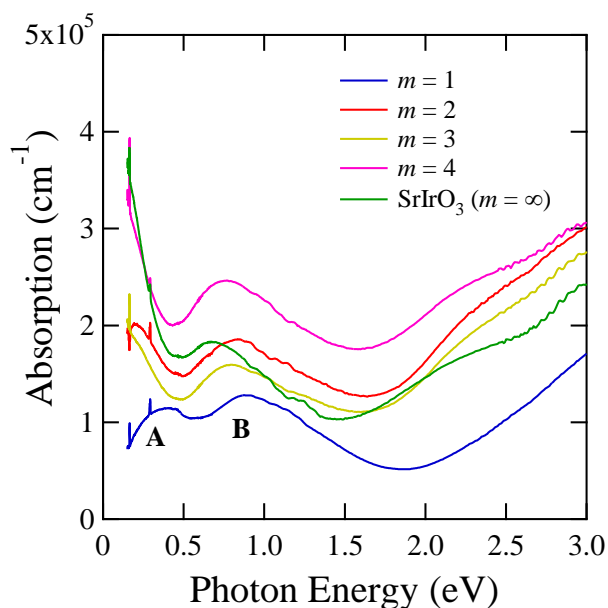


Fig. 4.28 [(SrIrO₃)_m, SrTiO₃]の吸収スペクトル。

Fig. 1.13 の Sr₂IrO₄ の光学伝導度と比較してみる。

$m = 1, 2$ においては ~ 0.3 eV の位置にピークが確認できる(A)。Sr₂IrO₄ の ~ 0.6 eV と比べると半分程度であり、抵抗率が数百倍もの差があることから納得できる。A は Mott 絶縁体を形成している $J_{\text{eff}} = 1/2$ -LHB から UHB の遷移であると考えられるが、3次元性が高まるにつれて低エネルギー側にシフトしている。すなわち、次元性の増加とともに Mott ギャップが閉じていき、金属的になる。そして $m = 3$ では測定範囲内には A のピークは見られない。また、 $0.6 \sim 0.9$ eV あたりのピーク(B)も A 同様に考えられ、3次元性が高まるにつれて低エネルギー側にシフトする。また、 m が増加するほどに、低エネルギー側で金属的な吸収スペクトルが見られる。

これらの結果は、磁化や輸送特性から考察される Mott 絶縁相や半金属相を支持するものである。

Table 4.2 に各吸収スペクトルのピークのエネルギーをまとめる。

Table 4.2 吸収スペクトルのピーク位置。

m	A (eV)	B (eV)
1	0.4	0.89
2	0.2	0.83
3	-	0.8
4	-	0.77
∞	-	0.68

4.3.6 Nernst 係数測定

4.3.4 では $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ ($m = 3$)付近において Mott 絶縁相と半金属相の境界をまたぐことを示した。Mott 絶縁相による磁気秩序を残すものの、Hall 係数は非常に小さく半金属的な振る舞いをしているようにも思える。

一般に Hall 係数は、フェルミ面が大きくキャリア密度の大きい金属では小さい値を示す。しかし、キャリア数が少なくても 2 キャリアの寄与がほぼ等しいような半金属でも Hall 係数は小さくなってしまふ。それは Hall 係数が式 3.27 に表されるように、2 キャリアの寄与の差で与えられるためである。

そこで、 $m = 3$ のバンド構造を詳細に把握するために Nernst 係数の測定を行った。Nernst 係数は電子とホール寄与の和で与えられるため、2 キャリアの半金属の場合は Fig. 1.18 のように大きな Nernst 係数が得られるはずである。

Fig. 4.29 で $m = 3$ とバルクの SrIrO_3 の Nernst 係数の温度依存性について比較をする。

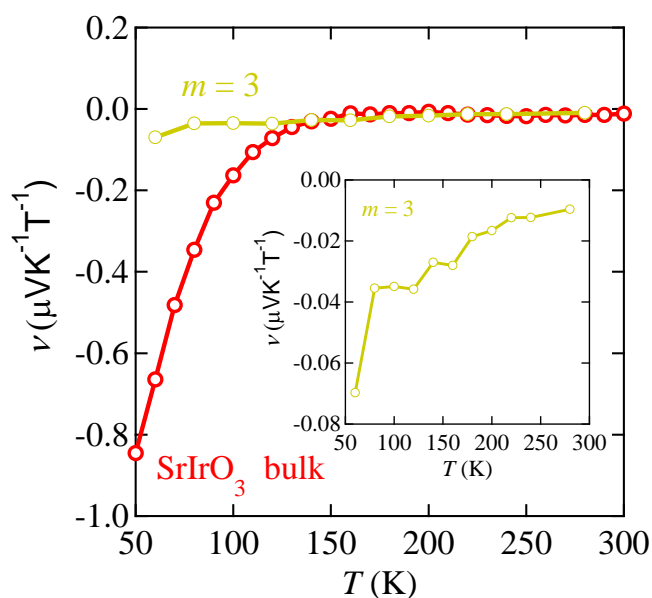


Fig. 4.29 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ ($m = 3$) とバルクの SrIrO_3 の Nernst 係数の温度依存性。

バルクの SrIrO_3 と比較すれば、たかだか 1/10 程度のシグナルであるが、一般的な金属よりも大きい値を持っている。低温は 60 K までしか測定していないが、さらに温度を下げるとバルクの SrIrO_3 のように絶対値が大きくなる兆しがある。新奇の電子相の発見に繋がる可能性のある、非常に興味深い物質であるといえる。

第五章 総括

本研究では、電子相関とスピン軌道相互作用の協奏によって多彩な電子物性が現れる $5d$ イリジウム酸化物において、結晶構造を系統的に変化させることで様々な電子構造の境界で何が起きているのかを解明し、さらにスピン軌道相互作用が物性に与える影響の統一的理解を得ることを目的とした。そのために Ruddlesden-Popper シリーズ $\text{Sr}_{m+1}\text{Ir}_m\text{O}_{3m+1}$ と同様の電子構造を SrIrO_3 と SrTiO_3 からなる超格子薄膜 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ を作製することで実現し、次元性 m を制御することで Mott 絶縁体である $\text{Sr}_2\text{IrO}_4(m=1)$ と半金属である $\text{SrIrO}_3(m=\infty)$ を含む電子相の全体像を理解することを目指した。

— SrIrO_3 薄膜の結晶構造と物性評価—

GdFeO_3 型の斜方晶ペロブスカイト構造を持つ SrIrO_3 を、パルスレーザー堆積法 (PLD) を用いて立方晶 SrTiO_3 基板(001)上に製膜する際には GdFeO_3 型の結晶歪みが保持されたまま薄膜化することを X 線回折を用いて明らかにし、さらに 4 パターンのドメインが存在することを突き止めた。 SrIrO_3 薄膜がバルクと同じ結晶歪みを持つことで、スピン軌道相互作用誘起の半金属状態も保たれていることも輸送特性から説明できた。

— $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超格子薄膜における次元性制御—

IrO_2 層と絶縁相である SrTiO_3 層で $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超格子薄膜を作製することで次元性を制御し、2 次元性の強い $m=1, 2$ において面内に弱強磁性秩序を持つ Mott 絶縁体の実現に成功した。 m を増加させ 3 次元性を高めていくと磁気転移温度は低下していき、 $m=4$ においては磁気秩序と Mott 絶縁相の消失し半金属状態となっていることを確認した。すなわち、2 次元から 3 次元に次元性を変化させることで、スピン軌道相互作用誘起の Mott 絶縁相から半金属相への電子構造制御に成功したといえる。

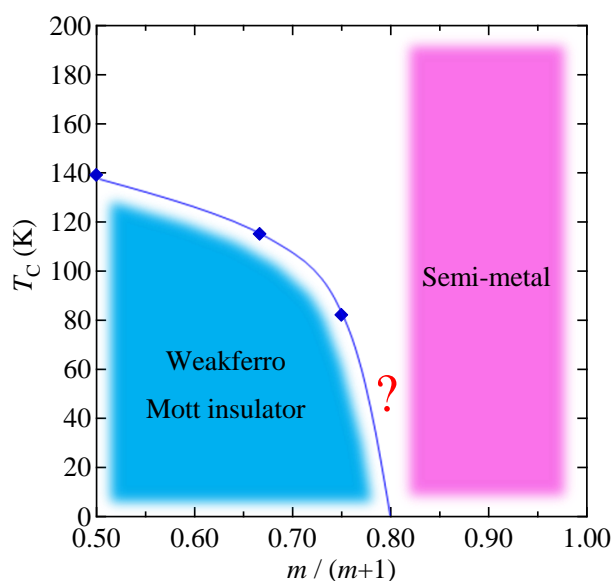


Fig. 5.1 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ の電子相図。

また、 $m = 3$ では磁気秩序を色濃く残すものの半金属的性質も帯びており、Mott 絶縁相と半金属相の境界で新奇の電子相の発見に繋がる可能性を秘めていることを発見した。

—今後の展望—

本研究では SrIrO_3 層の枚数を制御することで次元性を変化させたが、これは Fig. 5.2 の青いラインを探索したに過ぎない。超格子薄膜の利点の一つは、Ruddlesden-Popper シリーズには出来ない絶縁相の枚数の制御が可能な点である。 SrIrO_3 層数のみならず SrTiO_3 層数を制御する超格子薄膜 $[(\text{SrIrO}_3)_m, (\text{SrTiO}_3)_n]$ を作製することによって、より緻密な物性探索を行うことが出来る。

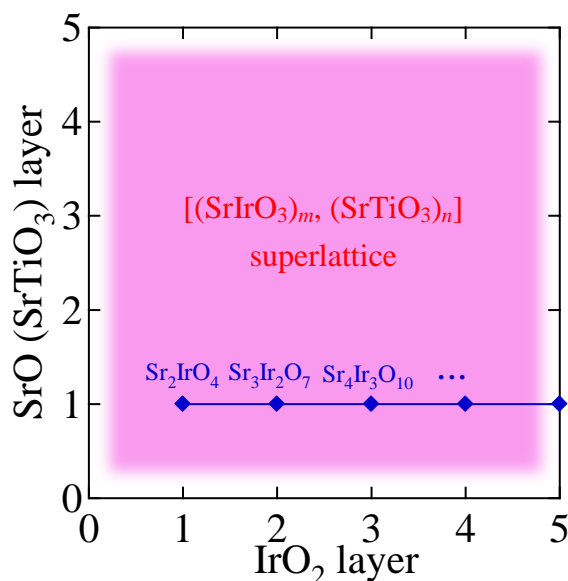


Fig. 5.2 $[(\text{SrIrO}_3)_m, (\text{SrTiO}_3)_n]$ における SrIrO_3 層数と SrTiO_3 層数の制御。

また、今回得られた $m = 1, 2$ の試料で得られた磁気秩序を持つ Mott 絶縁体状態は、 Sr_2IrO_4 に見られるようなメタ磁性的振る舞いを示さなかった。そのため、 Sr_2IrO_4 とは異なる磁気構造をしていると考えられ、中性子回折実験等を利用して明らかにすることが急務である。

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。

参考文献

- [1] J. H. de Boer and E. J. Verway, Proc. Phys. Soc., 49, 59 (1937).
- [2] N.F. Mott, Proc. Phys. Soc., A62, 416 (1949).
- [3] N.F. Mott, *Metal-Insulator-Transitions*, (Taylor and Francis, London) (1974).
- [4] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond., A227, 237 (1964).
- [5] M. M. Lach-Hab and D. A. Papaconstantopoulos, Philosophical Magazine 88, 2799 (2008).
- [6] 安達 健五, 裳華房, 化合物磁性局在スピンの系
- [7] 御子柴 宣夫, 培風館, 半導体の物理
- [8] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, JG. Bednorz and F. Lichtenberg, Nature 372, 532 (1994).
- [9] M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky and A. Damascelli, Phys. Rev. Lett. 101, 026406 (2008).
- [10] B. J. Kim, Jaejun Yu, H. Koh, I. Nagai, S. I. Ikeda, S. J. Oh and C. Kim, Phys. Rev. Lett. 97, 106401 (2006).
- [11] 十倉好紀「強相関電子と酸化物」岩波書店
- [12] H. Takagi, *et al.* : Phys. Rev. B 40, 2254 (1989).
- [13] A. Urushibara, *et al.* : Phys. Rev. B 51, 14103 (1995).
- [14] 津田惟男・那須奎一郎・藤森淳・白鳥紀一「電気伝導性酸化物」裳華房
- [15] G. Cao, J. Bolivar, S. McCall, J. E. Crow and R. P. Guertin, Phys. Rev. B 52, 9143 (1995).
- [16] 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).
- [17] J. Matsuno, Y. Okimoto, Z. Fang, XZ. Yu, Y. Matsui, N. Nagaosa, M. Kawasaki and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 93, 167202 (2004).
- [18] B. J. Kim *et al.*, Science 323, 1329 (2009).
- [19] 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).
- [20] Private communication with K. Ohashi.
- [21] K. Behnia, J. Phys. Condensed matter 21, 113101 (2009).
- [22] R. Bel and K. Behnia, Phys. Rev. Lett. 91, 066602 (2003).
- [23] E. H. Sondheimer, Proc. R. Soc. London, Ser. A 193, 484 (1948).
- [24] Y. Wang, Z. A. Xu, T. Kakeshita, S. Uchida, S. Ono, Y. Ando and N. P. Ong, Phys. Rev. B 64, 224519 (2001).

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おける修士課程 2 年間の研究をまとめたものです。研究を進めるにあたり柏キャンパス、理化学研究所の本当に多くの方々のサポートを頂き深く感謝、御礼申し上げます。

指導教官である高木英典教授には、私の理化学研究所で研究をしたいという申し出を快く認めて下さいました。素晴らしい研究環境、そして多大なる助言や激励を頂いたことを大変感謝しております。

本研究について直接指導して下さいました松野丈夫研究員には、多岐に渡って本当にお世話になりました。突然訪ねて来た薄膜のはの字も分からない一学生に懇切丁寧に（時には深夜まで）ご教授頂き、さらに修士論文の完成に向けて全面的にバックアップをして頂いたのは本当に有難いことだと感じております。まだこれから春の学会に向けてお世話になると思いますが、一所懸命頑張りますので引き続き議論等、よろしくお願いいたします。

研究室スタッフの谷口耕治講師、中村吉伸助教、高山知弘助教、伊高健治准教授（弘前大）には実験やミーティングを通して非常に鋭い指摘を頂き、研究の方向性を考える際に多分に参考にさせて頂きました。高木研究室秘書の八島恵子さん、飯田薫さん、理研高木磁性研究室秘書の市川かおりさんには研究生活全般のサポートをして頂きました。深く感謝しております。

理化学研究所の新高誠司研究員、橋爪大輔研究員には X 線構造解析において沢山のアドバイス頂きました。藤山茂樹研究員、大隅寛幸研究員、杉本邦久研究員、竹下聡史研究員には放射光施設で大変お世話になりました。山本文子研究員、桂ゆかり研究員には定期ミーティングの中で様々な知見を頂きました。理化学研究所の皆様は数少ない学生である私をととても温かく迎えて下さり、おかげで研究生活を円滑に進めていくことができました。有難うございました。

ターゲット作製のために SPS 装置を快く貸して下さいました木村研究室の皆様、特に高際良樹助教には大変お世話になりました。有難うございました。

高木研究室の学生は先輩や後輩問わず頻繁に議論が成されており、また非常に仲が良く、スポーツや遊びなど研究に疲れた際の息抜きとしても最高の環境でした。佐藤圭祐君、朽木康行君、柳志明君という様々な苦勞を分かち合った素敵な同期はこれから異なるフィールドに進んだとしても一生の財産となると信じています。

最後に陰ながら研究生活を支えてくれた父母に感謝の意を表します。有難うございました。

2011 年 1 月 井原康太