

平成21年 5月29日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19740226

研究課題名(和文) エピタキシャル安定化を用いた強相関単結晶薄膜の開発と物性評価

研究課題名(英文) Synthesis and properties of epitaxially-stabilized thin films of correlated electron systems

研究代表者

松野 丈夫 (MATSUNO JOBU)

独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究室・専任研究員

研究者番号：00443028

研究成果の概要：

パルスレーザー堆積法によりバルク合成不可能なイリジウム酸化物単結晶薄膜を作製した。新規スピネル酸化物 $Zn_{1-x}Li_xIr_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ )において、バンド絶縁体である3価のイリジウム酸化物 $ZnIr_2O_4$ にホールをドーピングすることで伝導度が増大したが、全組成領域で半導体的な伝導を示すことを見出した。ペロブスカイト酸化物 $SrIrO_3$ が金属伝導を示す一方でホール係数が降温にしたがって増大する振舞いを見出し、 $SrIrO_3$ の輸送現象において強いスピン・軌道相互作用が何らかの役割を果たしている可能性を示唆する結果を得た。

交付額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,300,000 | 0       | 2,300,000 |
| 2008年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,300,000 | 300,000 | 3,600,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関系、パルスレーザー堆積法、エピタキシャル薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体の発見以来、電子間の複雑な絡みあい(電子相関)に起因する豊かな物性を扱う一分野としての「強相関電子系」が発展してきた。これらの研究に際して、新物質(特に単結晶)の合成はつねに新たな現象・概念の発見を導いてきたことから、現在に至るまで物質開発は強相関電子系における中心課題であり続けている。物質開発の可能性を探るにあたり、最もよく研究されている系であるペロブスカイト型酸化物の合成可能範囲を検討すると、空白地帯一

多結晶の合成すらできていない組成範囲が存在しており、高温超伝導体と同じ結晶構造をとる物質群ですら、我々は物質の多様性をカバーしきれていないことがわかる。信頼性の高い物性評価に不可欠な単結晶の得られる範囲となるとさらに狭まり、むしろ未開拓の部分が多いとさえ言える。これらは、存在を予測されながらも従来合成法では作製できないために手付かずとなっている「物質」群であり、ペロブスカイト型酸化物の持つ多様性と制御性ゆえに大きな鉱脈となる可能性を十分に秘めている。

## 2. 研究の目的

本研究ではこのような状況を鑑み、これらの空白地帯に位置する物質群の単結晶を合成する。これにより、強相関電子系における多体効果の本質に迫る興味ある電子物性を一つでも実現することが本研究の目的である。このような研究を実現する手段として、エピタキシャル薄膜合成に着目した。実用を目指した薄膜化の取り組みは高温超伝導体の発見直後から盛んであり、薄膜合成の手法は応用研究の一端と位置づけられることが多い。しかしながら、従来のバルク合成法にはない以下のような利点から基礎研究のツールとしての薄膜合成という視点を提唱する。

(1) 単結晶基板との間でエピタキシャル成長することにより界面でのエネルギー安定化(エピタキシャル安定化)が生ずる。これにより、熱力学的に非平衡状態にある物質相、準安定相を合成することが可能である。

(2) (1)は高压合成とも類似した点であるが、さらに薄膜合成では基板の格子定数を選択し薄膜に引張り歪を与えることで負の圧力を実現することが可能である。

(3) 得られる試料は必然的に単結晶となり、各種の物性測定に有利である。

具体的な製膜手法としてパルスレーザー堆積法を用いる。強相関電子系の発展に伴い酸化物薄膜作製に関する技術は長足の進歩を遂げたが、中でも有力な手法の一つがパルスレーザー堆積法である。これはパルスレーザーで素材のターゲットを瞬間的に加熱し、組成がずれないように蒸発させ、対向する基板上に薄膜を形成するという手法である。ターゲットの組成を精度よく薄膜に転写するという特長から、多種類の元素からなる複酸化物の合成に威力を発揮する。本研究においてデバイス応用ではなく、あくまで物質開発を目的とする点は高い独自性を持つと自負している。

このような着想に至った経緯として研究代表者が平成13年以来パルスレーザー堆積法を用いた強相関電子系酸化物の薄膜作製に従事していることが挙げられる。中でも界面エネルギーによるエピタキシャル安定化を積極的に用いた新物質の薄膜合成で以下の成果を挙げている。

(1) 層状ペロブスカイト型バナジウム酸化物薄膜 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{VO}_4$ の単結晶薄膜を作製し、バルク合成では不可能であった単結晶化と金属-絶縁体転移を同時に実現した。

[J. Matsuno et al., Applied Physics Letters 82, 194-196 (2003).]

(2) 多結晶合成すら不可能であった層状ペロブスカイト型コバルト酸化物 $\text{Sr}_2\text{CoO}_4$ の単結晶薄膜を作製し、転移温度 250 K の擬二次

元強磁性金属となることを見出した。

[J. Matsuno et al., Physical Review Letters 93, 167202(1-4) (2004).]

(3) 一連の層状ペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_2\text{MO}_4$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) を系統的に作製し、4 価の遷移金属酸化物のクーロン反発・電荷移動エネルギーを光学伝導度測定から決定した。

[J. Matsuno et al., Physical Review Letters 95, 176404(1-4) (2005).]

これらはほとんどがバルクでは合成不可能な新物質であり、酸化物の電子物性開発における新領域を開拓する成果である。特に層状ペロブスカイト型構造を持つ物質は、高温超伝導体と全く同じ二次元的な電子構造を持つことから新奇な電子物性発現が期待される。高温超伝導体発見から 20 年が経過しようとする中、物質合成の空白地帯に分け入りこれらの成果をあげたことは本研究が持つ発展性を証明している。上記の研究では主に価数 4 を持つ酸化物が中心であり、強相関電子系の肝といえるモット絶縁体へのキャリアドーピングはバナジウム酸化物でしかなされていない。本研究ではこれらをさらに発展させ、層状ペロブスカイトおよびペロブスカイト構造を持つ物質に対して、ドーピングにより発現する電子物性の開拓を行う。

強相関電子系の研究は高温超伝導体に留まらない大きな流れを作っており、世界的にみて膨大なアクティビティが存在する。しかしながらペロブスカイトの物質開発に正面から挑んでいる研究は少ない。本研究はエピタキシャル薄膜合成という道具を手にしてペロブスカイトの物質開発を行うというユニークな切り口を持つ。予想通りの成果が得られれば、実験・理論の両面で最も理解が進んでいる系に対して新たな知見を付け加えることになり、大きなインパクトを与える。

## 3. 研究の方法

(1) パルスレーザー堆積法による強相関系薄膜作成

パルスレーザー堆積用真空装置を用いてペロブスカイト関連の構造を持つ強相関電子系物質を作製する。遷移金属としてはチタンから銅まで全ての 3d 遷移元素を包括的に取り入れる。特にチタン、クロム、鉄の層状ペロブスカイトについては母物質 (Sr エンド) がモット絶縁体であることが知られており、電子ドーピングによる金属への転移、さらには超伝導の発現が期待できる。研究の進展具合によっては 4d、5d 遷移元素まで対象を広げることも考慮する。単結晶基板には同じくペロブスカイト構造を持つ  $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{LaSrAlO}_4$  などを用いる。高品位のエピタキシャル薄膜を合成する際に最も重要なのはよく制御さ

れた基板表面を用意することである。すなわち、まず原子レベルで平坦な基板表面を用意し、その上に薄膜を成長させる必要がある。研究代表者は平成13年から17年にかけてSrTiO<sub>3</sub>基板を世界で最初に原子レベルで平坦化した研究グループで博士研究員として実績を積んでおり、研究遂行にあたって大きな障害はない。合成と同時に、薄膜の電気、磁気、光学特性の評価にも携わっており、必要なノウハウに関しては十分な蓄積を持っている。

#### (2) 強相関系薄膜の特性評価

作製した薄膜は基礎特性の評価を行う。すなわち、電気抵抗率、磁化、原子間力顕微鏡 (AFM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線回折 (XRD) である。申請者は現在、多目的物理特性評価システム (PPMS)、磁気特性評価システム (MPMS)、薄膜用四軸 X 線回折装置など基礎特性評価に必要な装置を研究機関内で利用できる環境にある。まず、XRD・AFM・SEM を用いて薄膜の構造や結晶性、結晶形態 (主として表面の平坦性) をチェックする。これらを通じた試料に対して磁性と電気伝導の測定を行い、超伝導、強磁性、金属-絶縁体転移に代表される特異な電子物性を検出する。

(3) 強相関系薄膜の電子構造決定：光学測定  
薄膜試料は分光学的手法と相性のよい以下の特長を持つ。

- ① 大面積の試料が得やすい：通常使用する基板サイズは 10 mm 角であり、このサイズのバルク単結晶試料が得られることは稀である。
- ② 表面平坦性が高い：試料表面はペロブスカイトのユニットセル 0.4 nm のオーダーで平坦化が可能である。バルク単結晶試料のへき開面は同程度に平坦であるが、同時に①の大面積の要求を満たすことは困難である。さらに光学測定においては、透過・反射スペクトルの両方が測定可能であることから、ある波長での光学定数を実部・虚部ともに知ることができる。バルク物質の光学伝導度が反射率スペクトルに Kramers-Kronig 変換を組み合わせて得られることと比較して、曖昧さのない光学伝導度スペクトルを測定する上で大きな利点を持つ。ここでは eV オーダーの電子構造パラメータ (クーロン反発エネルギーや電荷移動エネルギー) 決定を目指す。申請者は研究機関内でフーリエ型赤外分光器、回折格子分光器を利用できる環境にある。

(4) 強相関系薄膜の電子構造決定：光電子分光測定

第三代放射光の特性を生かした硬 X 線領域での光電子分光が盛んになりつつある。8 keV

程度の励起光を用いた場合、光電子の脱出深さ ~10 nm は膜厚と同程度であり、バルク敏感性が高まり表面処理を問題にしないでよい。また硬 X 線領域では試料に対し光をすれすれ入射にすることで信号強度が増大するため、大面積かつ平坦という薄膜の特長を最大限に生かした高スループットでの電子構造測定が期待できる。内殻スペクトルから電子構造パラメータを決定すると同時に、価電子帯スペクトルからフェルミ準位近傍の電子状態を理解する。申請者は大学院在籍時の5年間にわたり強相関バルク物質の光電子分光に従事し、データの取得・解釈に必要な経験を積んでいることもプラスにはたらく。実験は放射光施設 (SPring-8) を利用して行う。

#### 4. 研究成果

パルスレーザー堆積用真空装置を用いてペロブスカイト関連の構造を持つ強相関電子系物質を作製し、その基礎物性評価を行った。

(1) マンガンペロブスカイト薄膜の作製と評価

マンガン酸化物は磁性と伝導性を併せ持つことから他の酸化物との接合・超格子を作製する構成要素として重要であり、かつ強相関酸化物一般の製膜条件の基準点となる物質である。SrTiO<sub>3</sub>基板上にLa<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>単結晶薄膜を作製し、X線回折と磁化の測定により、薄膜の面内格子定数が基板と一致するコヒーレントエピタキシーを実現していることを確認した。低酸素分圧 (1 mTorr) と高酸素分圧 (150 mTorr) の両方で製膜条件を最適化するとともに、低酸素分圧下では反射高速電子線回折のその場観察を行い、原子層レベルでの積層制御を確認した。

(2) イリジウムペロブスカイト薄膜の作製

イリジウム酸化物は一般に焼結性が低いためにパルスレーザー堆積法のターゲットを作製するのが困難である。この困難を解決すべくスパークプラズマ焼結法によりSrIrO<sub>3</sub>の多結晶ペレットを作製し、実用上十分な焼結度のターゲット作製に成功した。この手法はルテニウムなど他の焼結困難な酸化物のターゲット作製にも広く応用可能であり、エピタキシャル安定化による物質開発一般に有効である。得られたターゲットを用いて金属的特性を示すSrIrO<sub>3</sub>単結晶薄膜をSrTiO<sub>3</sub>基板上に作製することに成功した。バルクのペロブスカイト型SrIrO<sub>3</sub>は高圧安定相であることから、エピタキシャル安定化が有効に働いて薄膜作製に成功したと考えられる。一方同様の方法では層状ペロブスカイトSr<sub>2</sub>IrO<sub>7</sub>を安定化することはできず、さらに別の機構が必要であるとの知見を得た。SrIrO<sub>3</sub>薄膜をSrTiO<sub>3</sub>(001)基板上に作成し輸送特性を詳細に調べた結果、電気抵抗は150 K以下で局所的振舞いを示すものの、金属伝導で説明できることが分かった。一方でホール係数は降温にしたがって増大する振舞いがみられた。これをキャリア濃度の温度変化と考えると最低温 (2 K) では5

$\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度のキャリア濃度となり単純な金属としては低い値を示し、 $\text{SrIrO}_3$ の輸送現象において強いスピン・軌道相互作用が何らかの役割を果たしている可能性を示唆している。

### (3) イリジウムスピネル酸化物薄膜の作製と評価

イリジウム酸化物は、異常ホール効果( $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ )などの基礎的な物性研究から電極材料( $\text{IrO}_2$ )への応用研究に至るまで広く研究されている物質群の一つである。酸化物においてイリジウムの酸化数は4価が圧倒的に安定であるが、3価のイリジウムにホールをドーブした新規イリジウム酸化物  $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Ir}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ )のエピタキシャル成長に成功した。基板としては $\text{LiNbO}_3$ (0001)を用いた。イリジウムを含むスピネル酸化物はバルクには知られておらず、これらの酸化物はパルスレーザ堆積法によるエピタキシャル安定化を用いて実現したバルク準安定な新物質である。3価のイリジウムを持つバンド絶縁体である $\text{ZnIr}_2\text{O}_4$ に対してLiを置換することにより、最低温度での抵抗値は減少し $x=0.7$ で最小値をとった。これはホールドーピングによるものと考えられるが、金属状態を実現することはできなかった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① J. Matsuno, K. Takenaka, H. Takagi, D. Matsumura, Y. Nishihata, and J. Mizuki, "Local structure anomaly around Ge dopants in  $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{N}$  with negative thermal expansion", *Applied Physics Letters*, 94, 181904-1~3, (2009), 査読有
- ② J. Matsuno, A. Sawa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Magnetic field tuning of interface electronic properties in manganite-titanate junctions", *Applied Physics Letters*, 92, 122104-1~3, (2008), 査読有
- ③ A. Sawa, A. Yamamoto, H. Yamada, T. Fujii, M. Kawasaki, J. Matsuno, and Y. Tokura, "Fermi level shift in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  (M = Mn, Fe, Co, and Ni) probed by Schottky-like heteroepitaxial junctions with  $\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ ", *Applied Physics Letters*, 90, 252102-1~3, (2007), 査読有
- ④ J. Matsuno, T. Lottermoser, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Ferromagnetic ratchet superlattice with a broken inversion symmetry", *Physical Review B*, 75, 180403(R)-1~4, (2007), 査読有

- ⑤ R. Arita, A. Yamasaki, K. Held, J. Matsuno, and K. Kuroki, " $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  and  $\text{Ba}_2\text{VO}_4$  under pressure: An orbital switch and potential d1 superconductor", *Physical Review B*, 75, 174521-1~5, (2007), 査読有

- ⑥ R. Arita, A. Yamasaki, K. Held, J. Matsuno, and K. Kuroki, "Design of a d1-analog of cuprates:  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  and  $\text{Ba}_2\text{VO}_4$  under pressure", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, 365204-1~7, (2007), 査読有

[学会発表] (計7件)

- ① J. Matsuno, Epitaxial growth and transport properties of iridate thin films with strong spin-orbit coupling, AIST-RIKEN Joint WS on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 2009年3月5日, 名護
- ② 藤山茂樹, 共鳴磁気 X線散乱を用いたイリジウム酸化物の短距離スピン相関, 日本物理学会 2008年秋季大会, 2008年9月22日, 盛岡
- ③ 栗山博道, 新規イリジウム酸化物 $\text{LiIr}_2\text{O}_4$ のエピタキシャル成長, 応用物理学会 2008年秋季学術講演会, 2008年9月4日, 春日井
- ④ 松野丈夫, 金属-スピン-重項絶縁体転移を示す層状 $\text{LiVS}_2$ の局所構造解析, 第3回JAEA放射光科学シンポジウム, 2008年2月29日, 相生
- ⑤ J. Matsuno, Local Structure Analysis of  $\text{Mn}_3(\text{Cu, Ge})\text{N}$  with Giant Negative Thermal Expansion, The 8th Korea-Japan-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, 2007年11月16日, 仁川, 韓国
- ⑥ 片山尚幸, 層状 $\text{LiVS}_2$ における三量体スピン-重項の形成とその圧力効果, 日本物理学会 第62回年次大会, 2007年9月21日, 札幌
- ⑦ J. Matsuno, Local structure analysis of  $\text{Mn}_3(\text{Cu, Ge})\text{N}$  with giant negative thermal expansion, 2007 CERC International Symposium, 2007年5月23日, 東京

[その他]

ホームページ等

<http://www.riken.jp/lab-www/magmatlab/matsuno/>

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

松野 丈夫 (MATSUNO JOBU)

独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究室・専任研究員

研究者番号: 00443028