

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22340108

研究課題名（和文） スピンホール効果を用いた5d電子系酸化物におけるスピン・軌道相互作用の学理構築

研究課題名（英文） Research on spin-orbit interaction in 5d electron oxides by means of spin Hall effect

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（和文）：

5d遷移金属酸化物 IrO_2 の逆スピンホール効果を検出し、スピン流→電圧変換の性能指数であるスピンホール抵抗率が Pt の 10 倍程度となることを示した。5d遷移金属酸化物においてスピン・軌道相互作用が支配的であることを輸送現象から初めて見出すとともに、高効率スピン流検出用材料としての可能性を証明した。また、 SrIrO_3 と SrTiO_3 からなる人工超格子が新たなモット絶縁体であることを見出し、スピン・軌道相互作用と電子相関の協奏に及ぼす次元性の効果を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We detected inverse spin Hall effect of 5d transition-metal oxide IrO_2 . Its spin Hall resistivity, defined as conversion efficiency from spin current to voltage, is about as ten times as the value of Pt, indicating that spin-orbit interaction is dominant in transport properties of 5d transition-metal oxides. The result demonstrates that these oxides are promising materials as a spin-current detector. We also found that artificial superlattices consisting of SrIrO_3 and SrTiO_3 belong to a novel type of a Mott insulator. We clarified that cooperation between electron correlation and spin-orbit interaction is affected by controlled dimensionality.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2012年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

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：強相関係、スピン・軌道相互作用、5d電子系、スピンホール効果、スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

固体中における相対論効果であるスピン・軌道相互作用は電子の磁性（＝スピン）と運動（＝軌道）を混ぜ合わせる働きを持つ。

それにより誘起される特異な輸送現象としてスピンホール効果が注目を集めている。スピンホール効果とは非磁性試料に印加した電場 E と垂直方向にスピン流が誘起される現

象である。スピン s 、スピン流 I_s 、電流 I_e との間には $I_s \propto s \times I_e$ の関係があり、試料のエッジにスピンの蓄積が生じる。中でも量子ホール効果のスピン版ともいべき量子スピンホール効果では、エッジ状態は量子ホール系と同様トポロジカルに保護されておりスピン流を運ぶと予測されている。これは固体における本質的に新しい状態である。このようにスピンホール効果の物理は固体物理の最先端に位置するテーマである。

代表者は平成 13 年以来パルスレーザ堆積法を用いた強相関電子系酸化物の薄膜物質開発を推進し、基礎研究のツールとしての薄膜合成を標榜してきた。その中でスピン-軌道相互作用の重要性にもいち早く着目し、代表者として採択された若手研究 (B) 「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」(H19~H20) において、様々な $5d$ 電子系酸化物の作製に成功した。

この $5d$ 電子系薄膜を入口として、スピンホール効果を実現するための強力なチームを所属の研究所内に構成することができた。藤原は抵抗変化型メモリの研究で頭角を現した酸化物デバイスの専門家であり、福間は金属材料におけるスピンホール効果測定技術を持つ磁性体工学・磁気デバイスの専門家である。異なるバックグラウンドを持つ三者の共同研究を平成 21 年度から開始しており、スピンホール効果測定のためのプロトタイプ素子 (面内スピンバルブ素子) が完成している。

2. 研究の目的

本研究では $5d$ 遷移金属酸化物における強いスピン-軌道相互作用を活用し、スピンホール効果を観測する。さらにスピンホール効果の測定を通して、物質中におけるスピン-軌道相互作用の学理を追求する。

IrO_2 や SrIrO_3 に代表される $5d$ 電子系を研究対象としたのは以下の三つの理由による。

① スピン-軌道相互作用は重い原子ほど大きい。Pt などの金属材料においてはスピン・軌道相互作用の働かない s 電子が伝導の多くを担うのに対し、 $5d$ 電子系酸化物ではフェルミ準位近傍に $5d$ 電子のみが存在するため、本質的に微小であるスピンホール効果の増大が期待される。

② 酸化物では結晶構造の自由度があり、物質の多様性が豊富である。このことと①のスピンホール効果の増大により、電子構造とスピンホール効果の関係について系統的研究が可能になる。

③ 電子間相互作用 (U) とスピン-軌道相互作用 (λ) が拮抗している。近年 Sr_2IrO_4 において λ と U が共に 0.5 eV 程度と競合することが判明した [B. J. Kim *et al.*, *Science* **323**, 1329 (2009)]。これはスピン-軌道相互作用

の学理を追求するのに理想的な舞台である。スピン-軌道相互作用によるバンドギャップはトポロジカルであるため、モット絶縁体とトポロジカル絶縁体の競合が理論的に提案されている [Shitade *et al.*, *PRL* **102**, 256403 (2009), Pesin & Balents, arXiv:0907.2962]。

スピン流に対しては (電流における電流計のような) 「スピン流計」は存在しないため、スピンホール効果の検証はそれ自体が挑戦的課題である。電子のスピンは固体内で最大数 μm 程度のスピン拡散長で減衰し、それよりも極端に大きい試料ではスピン流が検出できない。そのためスピンホール効果の測定には薄膜の微細加工が必須であり、報告例のある貴金属や化合物半導体に対し酸化物では困難が予測される。本研究の特色は、固体物理・薄膜合成を専門とする研究代表者が工学のスペシャリストを糾合し、酸化物のスピンホール効果実現に真正面から取り組むことにある。本研究はデバイス応用を直接の目的とはしないが、最先端デバイス工学を通してスピン-軌道相互作用の学理構築を目指す点で独自性を持つ。

大きなスピンホール効果を $5d$ 電子系酸化物で観測することにより、スピンホール効果がどのような物性であるかが明らかになる。すなわち、多様な $5d$ 電子系酸化物に対してスピンホール効果を系統的に測定することにより、電子構造とスピンホール効果との関係が理解できる。さらに、磁性不純物がスピンホール効果に与える影響は？電子相関とスピン-軌道相互作用の競合により生まれる新たな基底状態とは？こうした疑問に答えていくことは量子スピンホール効果への道筋を切り拓くものであり、学理の観点からインパクトは絶大である。

また、本研究では金属材料を対象として確立されているスピンホール効果測定技術を改良し酸化物への適用を行うため、その過程で酸化物エレクトロニクスの発展に資する高度な技術が確立することが予想される。スピンホール効果においてはスピン流が散逸無しに情報を運びうることから、スピントロニクスの新たな手法として期待されており、本課題の達成による応用面の波及効果も大きいと期待される。

3. 研究の方法

面内スピンバルブ構造によりスピンホール効果を逆効果 (逆スピンホール効果) として検出する方法を採用した。強磁性体から生成されるスピン流を対象物質に注入すると (x 方向)、異なるスピンを持つ電子同士が同じ方向 (y 方向) に動き電位差を生じるのが逆スピンホール効果であり、スピン流を電圧に変換して測定できる利点を持つ。面内スピ

ンバルブ構造では、強磁性体を流れるスピ
ン偏極電流からスピンのみ（純スピン流）を
取り出し、電極を通して対象物質に注入す
る。これはスピン流が乱されない長さスケール
（スピン拡散長）のみで実現される。スピン
拡散長はスピン-軌道相互作用が小さく非
磁性であるCu, Ag, Alでも最大数 μm である
ため、構造作製には数百 μm 級の微細加工が要
求される。

面内スピバルブ構造は大きな素子設計
自由度を特長とし、5d電子酸化物を用いたス
ピンホール物質の探索に威力を発揮する。分
担者の福間が所属する理化学研究所・量子ナ
ノ磁性研究チームは、純金属を用いた面内ス
ピバルブ構造の回路設計と素子作製に関し
て世界トップクラスの技術と実績を有す
る。これらを5d電子系酸化物において実現
するための要素技術（金属電極のリソグラフ
ィー技術、5d酸化物材料の合成・成膜手法、
スピンホール効果の測定技術）は代表者・分
担者がすでに確立しており、本研究ではそれ
らを融合させる。

具体的には以下の手順で研究を進める。

(1)パルスレーザー堆積法による5d電子系薄膜 作製

手始めとして、純金属クラスの電気伝導性を
示し強いスピン-軌道相互作用が期待され
る IrO_2 , SrIrO_3 の薄膜を作製する。これらは
比較的単純な結晶構造を有し、代表者による
作製実績もある。面内スピバルブ構造にお
いては、5d電子系酸化物とスピン輸送電極と
の界面が重要であり、薄膜の表面が原子レ
ベルで平坦であることが求められる。代表者
は平成13年から現在に至るまでエピタキヤ
ル薄膜合成の実績を積んでおり、この問題
を解決する具体的方策（アニール処理による
基板の超平坦化など）を有している。

(2)5d電子系薄膜の特性評価

作製した薄膜の基礎特性評価を行う。すな
わち、電気抵抗率、磁化、結晶構造、結晶
形態である。代表者は、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、原子間力顕微鏡（AFM）、走査型電
子顕微鏡（SEM）など基礎特性評価に必
要となる装置を研究機関内で利用できる
環境にある。まず、薄膜の構造や結晶性、
結晶形態を指標に試料の高品質化をすす
める。これらを通じた試料に対して通常
の輸送特性測定（電気伝導度、ホール係
数）を行い、スピンホール効果の基礎とな
る物性を検出する。

(3)Ag電極を用いた面内スピバルブの作 製と評価

初年度においては、面内スピバルブ構造
の改良が重要となる。Cu電極を用いる通
常のデバイス構造では、酸化物材料との界
面にお

ける酸化銅層の形成と磁氣的擾乱が予測
されるため、Ag電極を採用する。作製条
件を確実にするため、Ptなどの既にスピ
ンホール効果が観測されている系を適宜
利用する。また、酸化物の微細加工に適
した物理的エッチング法であるArイ
オンミリングによる酸化物薄膜のナノ
細線化に注力する。

(4)5d電子系酸化物のスピンホール効果の 検出

初年度において最適化された薄膜および
面内スピバルブ構造を用いて、5d電子系
酸化物におけるスピンホール効果を検出
する。すでに、面内スピバルブ構造のプ
ロトタイプは完成しているため、早期の
検出が期待できる。しかしながら、計
画通りに進まない場合は本項目と並行
して進める予定となっている(5)物質
探索を中心に研究を行う。これにより、
5d電子系において重要なエネルギー
スケールの拮抗についての知見を得る。

(5)特異なスピンホール効果を示す物質 の探索

特異なスピンホール効果の舞台となり
うる5d電子系酸化物の探索的な薄膜合
成を行う。代表者がすでに合成に成功
しているスピネル構造 LiIr_2O_4 薄膜では
Irサイトにおいて幾何学的フラストラ
クションが存在しており、非自明な物
性が期待される。すなわち、結晶構
造、バンド構造、キャリア濃度などの
因子を制御することで、スピン-軌道
相互作用の学理構築に有用な物質群
を構成できる。これら物質の薄膜合
成・高品質化により、スピンホール
効果の測定へと展開させる。

4. 研究成果

(1)5d遷移金属酸化物におけるスピン
ホール効果の検出に成功した。スピン
ホール効果は非磁性体に電流を流すこ
とによりスピンの蓄積する現象であり、
スピン-軌道相互作用に起因する特
異な輸送現象として注目されている。
デバイス材料として未開拓の5d遷
移金属酸化物に対し微細加工技術を
駆使することにより、ルチル型 IrO_2
の細線（線幅およそ200nm）から
なる面内スピバルブ構造を作成した。
その結果 IrO_2 に対して室温でスピ
ンホール効果の逆効果である逆スピ
ンホール効果を観測した。その大き
さはスピン流→電圧変換の性能指
数であるスピンホール抵抗率にして
8 $\mu\Omega\text{cm}$ 程度となり、純金属の中
でも大きいとされるPtの10倍程
度であった。これらの結果はイリジ
ウム酸化物においてスピン・軌道
相互作用が支配的であることを輸
送現象の観点から初めて実験的に
見出したという意義を持つ。

また、様々な試料に関してスピン
ホール効果の測定を適用するために、
スピンドイナミクスを用いたスピ
ン流の生成技術（スピンプンピング
法）を確立すると共に動的スピ
ン流

の緩和に関する知見を得た。IrO₂ 薄膜中へのスピン注入を行い、逆スピンホール効果の検出に成功した。その電圧信号は Pt の場合と比較して約 10 倍であり、上述の面内スピンバルブ素子を用いたスピン吸収法により得られた結果とよく一致している。2 つの異なるスピン流に対して同様のスピン流→電圧変換特性を示すことから、5d 遷移金属酸化物が高効率スピン流検出用材料として非常に有望であると結論した。

(2) 特異なスピンホール効果の舞台となりうる 5d 電子系酸化物の探索的な薄膜合成を行った。

(2-1) イリジウムが層状ハニカム格子を組む Na₂IrO₃ では量子スピンホール効果が観測可能であるとの理論的予測がなされている。Na₂IrO₃ に対して不整合の大きい Al₂O₃(0001) 基板上に MgO(111), Mg_{0.8}Ca_{0.2}O(111) と二重のバッファ層を堆積させることにより格子定数のチューニングを行い、c 軸配向 Na₂IrO₃ 単結晶薄膜を作製することに成功した。Na₂IrO₃ の光学伝導度スペクトルは 1.5 eV 以下の領域に二つのピーク構造を持つ。これらは Ir⁴⁺ を含む他のモット絶縁体酸化物、Sr₂IrO₄, Ir₂O₄ などと定性的に同じであり、スピン・軌道相互作用の支配的なモット絶縁体の普遍的な特徴と考えられる。

(2-2) SrTiO₃(001) 基板上に半金属である SrIrO₃ とバンド絶縁体である SrTiO₃ を 1 単位格子ずつ積層した人工超格子を作製し、その電気・磁気特性を検証することによりモット絶縁体であることを見出した。これはスピン・軌道相互作用の支配的なモット絶縁体として良く知られた Sr₂IrO₄ と定性的に同じ振舞いである。硬 X 線光電子分光と軟 X 線吸収分光から、Ir 5d バンドがフェルミ準位近傍に存在する一方、Ti 3d バンドはフェルミレベルより 2 eV 程度高い位置にあることを見出した。すなわち超格子中において SrTiO₃ が良いブロック層として作用し、電子構造は Ir 5d 電子の低次元閉じ込めとして記述できることが分かった。また、Ir L 吸収端における巨大な共鳴効果を利用し、超格子薄膜における共鳴磁気 X 線回折を行った。磁気ピーク (1/2, 1/2, 5) が観測され、IrO₂ 面内の磁気単位格子が Sr₂IrO₄ と同様の反強磁性秩序と矛盾しないことを見出した。併せて、これらの電子構造・磁気構造が安定であることを理論計算で検証するとともに、SrTiO₃ のブロック層を介した IrO₂ 面間が強磁性的に結合することを見出した。高度に制御された人工超格子作製技術により、スピン・軌道相互作用と電子相関の協奏に及ぼす次元性の効果が明らかになった。

(3) SrTiO₃(001) 基板上に作製した LaMnO₃/SrMnO₃ 超格子の Mn L₃ 吸収端における軟 X 線共鳴散乱を測定し、超格子構造に由来するピークに加え、低温で磁気変調ベクトルを観測した。軟 X 線スペクトルの解析により、ヤーン・テラー効果による散乱を磁気散乱・電荷散乱と分離することができ、その温度依存性がスピン秩序と強い相関を示すことを見出した。すなわち、L 吸収端では d 軌道への電気双極子遷移が許容であることを活用し、物性を担う d 電子の秩序状態を明らかにしたものであり、硬 X 線領域で L 吸収端共鳴 X 線散乱が可能である 5d 電子系の電子状態にも適用可能な知見が得られた。

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 3 件)

- ① Y. Y. Chu, H. H. Wu, S. C. Liu, H. H. Lin, J. Matsuno, H. Takagi, J. H. Huang, C. T. Chen, J. van den Brink, D. J. Huang, “Enhancement of the Jahn-Teller distortion by magnetization in Manganites”, Applied Physics Letters **100**, 112406(1-3) (2012), 査読有
- ② K. Ishii, I. Jarrige, M. Yoshida, K. Ikeuchi, J. Mizuki, K. Ohashi, T. Takayama, J. Matsuno, and H. Takagi, “Momentum-resolved electronic excitations in the novel Mott insulator Sr₂IrO₄ studied by resonant inelastic x-ray scattering”, Physical Review B **83**, 115121(1-5) (2011), 査読有
- ③ F. Fohr, S. Kaltenborn, J. Hamrle, H. Schultheiß, A. A. Serga, H. C. Schneider, B. Hillebrands, Y. Fukuma, L. Wang, and Y. Otani, “Optical detection of spin transport in nonmagnetic metals”, Physical Review Letters **106**, 226601(1-4) (2011), 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- ① (招待講演) J. Matsuno Electronic Phase Diagram of Ir Oxide Superlattices with Strong Spin-orbit Interaction, “2013 EMN West Meeting Complex Oxide Heterostructures”, 2013 年 01 月 07 日, Houston, USA
- ② (招待講演) J. Matsuno, “Strong spin-orbit interaction in Ir oxide thin films”, 5th Indo-Japan Conference on New functionalities in Electronic and Magnetic Materials, 2012 年 10 月 17 日, Bangalore, India

- ③ K. Fujiwara, Y. Fukuma, J. Matsuno, H. Idzuchi, Y. Otani and H. Takagi, “Giant spin Hall resistivity in a 5d transition metal oxide IrO_2 ”, Workshop on Oxide Electronics 19, 2012年10月2日, Aperdoorn, the Netherlands
- ④ (招待講演) J. Matsuno, “Strong Spin-orbit Interaction in Ir Oxide Superlattices”, 第73回応用物理学学会学術講演会, 2012年9月13日, 松山
- ⑤ (招待講演) Y. Fukuma, H. Idzuchi, Y. Otani, “Efficient generation of pure spin current in lateral spin valves”, WUN-SPIN 2012, 2012年07月24日, Sydney, Australia
- ⑥ 松野 丈夫, 井原 康太, 高木 英典, 「 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超格子薄膜における物性制御」, 日本物理学会第67回年次大会, 2012年3月27日, 西宮
- ⑦ 松野 丈夫, 深道 誉之, 高木 英典, 「エピタキシャル安定化を用いた新規チタン酸化物 Ti_2O_4 の薄膜合成」, 2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月18日, 東京
- ⑧ 藤原 宏平, 福間 康裕, 松野 丈夫, 井土 宏, 大谷 義近, 高木 英典, 「導電性イリジウム酸化物におけるスピンホール効果の検出」, 日本物理学会2011年秋季大会, 2011年9月22日, 富山
- ⑨ (招待講演) 松野 丈夫, 「硬軟X線領域のL端共鳴散乱が明らかにするd電子の秩序状態」, 日本物理学会2011年秋季大会, 2011年9月22日, 富山
- ⑩ 井原 康太, 松野 丈夫, 新高 誠司, 高木 英典, 「 $[(\text{SrIrO}_3)_m, \text{SrTiO}_3]$ 超格子薄膜における次元性制御と電子相図」, 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011年3月25日, 厚木
- ⑪ (招待講演) J. Matsuno, “Strong spin-orbit coupling in iridium oxide thin films”, The joint STINT Workshop on multifunctional oxides and minerals, 2011年3月2日, Uppsala, Sweden
- ⑫ 松野 丈夫, 「強いスピン・軌道相互作用を持つIr酸化物薄膜の物質開拓」, 「対称性の破れた凝縮系におけるトポロジカル量子現象」第1回領域研究会, 2010年12月18日, 京都
- ⑬ 松野 丈夫, 栗山 博道, 高木 英典, 「層状ハニカム格子化合物 Na_2IrO_3 の電子構造」, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010年9月24日, 堺
- ⑭ 藤原 宏平, 福間 康裕, 松野 丈夫, 栗山 博道, 井土 宏, 大谷 義近, 高木 英典, 「 IrO_2 細線のスピンホール効果」, 第71回応用物理学学会学術講演会, 2010

年9月15日, 長崎

- ⑮ (招待講演) J. Matsuno, “Epitaxially stabilized iridium oxide ‘ Ir_2O_4 ’: spinel without cations in the tetrahedral site”, 2nd APCTP-IACS Joint Conference: International Conference on Physics of Novel Oxide Materials, 2010年7月15日, Pohang, South Korea

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: 電流ースピン流変換素子

発明者: 藤原 宏平, 福間 康裕, 松野 丈夫, 大谷 義近, 高木 英典

権利者: 独立行政法人理化学研究所

種類: 特許

番号: 特願2010-191414, 特開2012-049403

出願年月日: 2010年8月27日

国内外の別: 国内

〔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

(2) 研究分担者

福間 康裕 (FUKUMA YASUHIRO)

独立行政法人理化学研究所・量子ナノ磁性研究チーム・客員研究員

研究者番号: 90513466

藤原 宏平 (FUJIWARA KOHEI)

独立行政法人理化学研究所・高木磁性研究室・基礎科学特別研究員

研究者番号: 50525855

(H22→H23: 連携研究者)