

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06092

研究課題名(和文)分子上磁性クラスターの構築とその磁気状態の解明

研究課題名(英文) Fabrication of magnetic clusters on molecules and evaluation of their magnetic state

研究代表者

平岡 奈緒香(太田奈緒香)(Hiraoka, Naoka)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：40758827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、セルフデカップリング型の構造のよく規定された磁性原子集合体を作製し、その磁気状態を解明することを目指した。構造制御のため、走査トンネル顕微鏡法もしくはパルスレーザー堆積法を用いた。後者の方法を用いて、結晶の対称性と伝導・磁気状態が深く関わっていると予想されている物質、ペロブスカイト型 $\text{Alr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($A=\text{Sr}$ または Ca)のエピタキシャル薄膜化に成功した。バルク物質において報告されているものと同様の置換率・温度依存の常磁性半金属-弱強磁性絶縁体転移を観測し、また磁化・磁気抵抗に異方性があることを明らかにした。構造と異方性の相関から構造制御による電磁応答特性制御の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：We purposed to create self-decoupled nanostructures consist of magnetic atoms with well-defined configuration, and elucidate their magnetic state. Scanning tunneling microscopy or pulsed laser deposition method was used to create well defined structures. Using the latter method, we obtained epitaxial thin films of perovskite type $\text{Alr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, the electronic structure of which is expected to be characterized by the symmetry of the crystal. We revealed that the thin films show phase transition from paramagnetic semimetal to weak ferromagnetic insulator as a function of the substitution ratio and temperature. We also found anisotropic response of the systems to external magnetic field, e.g. in magnetization and magnetoresistance. The direction of the crystal growth and the anisotropy was correlated, which indicates controllability of the electromagnetic response of the film by tuning the structure.

研究分野：物性化学

キーワード：強相関電子系 半金属-絶縁体転移 磁性薄膜

1. 研究開始当初の背景

近年進む機能素子の高密度化に伴い微細構造の示す物性の理解への重要性が増している。同時に、微細構造そのものを作製する手段や、その評価方法にも進展が求められている。研究開始前、金属単結晶上の酸化薄膜の上に原子走査トンネル顕微鏡を用いて磁性原子を任意に並べ、それらを記憶素子として動作させられることが報告されていた [1]。この例の様に、原子レベルでよく規定された構造を作製し、その性質を明らかにすることで、ボトムアップ的手法による素子作製への知見の蓄積が期待できると予想された。

有限の磁気モーメントを持つ磁性原子は、外部磁場との相互作用が期待できることから機能性素子の構成物として有力な候補である。その一方で、他の原子との相互作用によっては磁性が顕在化しないことがあることが知られている。電極との相互作用で磁気モーメントが消失するのを防ぐため、例えば磁性原子と金属電極の間に酸化膜を挿入することが有効だと分かっていた [2,3]。磁性クラスタの構造そのものに電極とデカップルする機能を持たせることで、電極上により自在に配置できる素子が得られる可能性があると考えた。

2. 研究の目的

本研究では電極上に自在に配置可能な、構造のよく規定された磁性原子集合体を作製し、その磁気的性質を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

上記の目標を達成するため、磁性原子-分子複合体の作製、磁性酸化物のエピタキシャル薄膜の作製という2通りの方法をとった。

(1) フタロシアニン分子、鉄原子複合体の作製とその評価

走査トンネル顕微鏡を用いた原子操作によりフタロシアニン分子と鉄原子の複合体を作製できることが報告されていた [4]。同様の方法で分子上に磁性原子クラスタを作製し、複合体の性質を調べる。

(2) ペロブスカイト型イリジウム酸化物のエピタキシャル薄膜作製とその評価

磁性酸化物はそれ自体機能性素子の候補である。ペロブスカイト型 $\text{SrIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ は、バルク多結晶において置換率 x の増加に応じて常磁性半金属から弱強磁性絶縁体に転移することが報告されていた [5]。母物質であるペロブスカイト型 SrIrO_3 の半金属的性質は、結晶の対称性と時間反転対称性に守

られていることが理論的に予測されている [6,7]。磁性発現に伴う絶縁体への転移は、磁化の出現、およびそれに伴う対称性の減少と関連している可能性があり、外場による制御可能性の観点からも着目される。パルスレーザー堆積法を用いてこの物質のエピタキシャル薄膜を作製し、構造、磁気応答、その異方性の詳細を調べる。

4. 研究成果

(1) 磁性原子・フタロシアニン分子複合体

電子状態の解析から単一磁性原子・フタロシアニン分子複合体のスピン状態の理解に関して、一定の進展が得られた。詳細を以下に記す。複数磁性原子-分子複合体の作製・評価は今後の課題として残された。

① 単一磁性原子・フタロシアニン分子複合体のスピン状態

三重大学中村浩次氏の第一原理計算に基づき、フタロシアニン分子と単一磁性原子 (Fe, Co) 複合体のスピン状態の解析を行った。分子からの弱い配位子場により、磁性原子は気相中と同様の高スピン状態をとっていると結論された。

Cu(111)表面上で得られた Co/Fe とフタロシアニン分子複合体の走査トンネルスペクトルを計算で得られた電子状態密度と比較した結果良い一致を示し、実際に計算で得られているのと同様の電子・スピン状態が実現している可能性があることが分かった。

(2) Sn 置換ペロブスカイト型複合イリジウム酸化物のエピタキシャル薄膜の構造、磁気応答とその異方性

ペロブスカイト構造の $\text{SrIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ および $\text{CaIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ を $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上でエピタキシャル成長させることに成功した。基板に対する結晶軸の向きは $\text{SrIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ と $\text{CaIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ で異なった。Sn 置換率 x を増加させるにつれ、 $\text{SrIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, $\text{CaIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ は両者とも磁性絶縁体に転移した。ただし、温度および置換率 x への依存性、磁化の異方性、磁気抵抗などの詳細は両者で異なった。結晶軸の方向と磁場応答には相関がみられた。結晶軸の方向は成長させる物質と基板の格子定数の整合性で決まっていると推察できる。エピタキシャル薄膜の構造制御、電磁応答制御に関して一定の知見が得られた。以下に結果の詳細を記す。

① $\text{SrIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ の常磁性半金属-弱強磁性絶縁体転移

$\text{SrTiO}_3(001)$ 単結晶基板上に、ペロブスカイト型 $\text{SrIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ のエピタキシャル薄膜を

作製することに成功した。 $x=0.2$ のとき、X線回折測定の結果から、薄膜の面内の格子定数は基板の格子定数に固定されており、圧縮方法の化学圧力を受けていることが分かった。ペロブスカイト構造を構成する Ir-O 八面体の回転に由来する回折スポットの出る向きから、結晶軸の向きを同定した。その結果、バルク状態（空間群 P_{6mm} ）の c 軸に相当する結晶軸が基板面内（(010) または (101) 方向）を向いていることが分かった。これは、 $x=0$ について以前報告されている結果と同じであり、 $x=0-0.2$ の範囲で結晶軸の方向が一定であることが分かる。 c 軸が基板面内を向いたのは、整合性のため（格子定数が基板に一番近い）。と推察された。

$SrIr_{1-x}Sn_xO_3$ は、 $x=0, 0.1$ のとき低温まで半金属的伝導特性を示した。これに対し、置換率の多い $x=0.125, 0.2$ は、温度低下に伴い半金属的伝導特性から絶縁体的伝導特性への転移をみせた。 $x=0.2$ の試料に対する磁化測定により、伝導に転移が生じると同様の温度で常磁性から弱強磁性状態へと磁気転移すること、また、弱強磁性磁化の報告は基板面内方向であることを見出した。結晶方向に相関する磁化の方向は、この弱強磁性がジャロシンスキー守谷相互作用による傾角反強磁性秩序に由来することを示唆する。基板からの圧縮効果の無いときの構造（空間群 P_{6mm} ）を第一近似として仮定して対称性を考慮した結果、磁気秩序の基本構造は a 軸方向の反強磁性秩序状態であるという推論が得られた。

転移温度以下で、 $x=0.125$ および 0.2 の試料は比較的大きい線形の磁気抵抗（ $\sim 0.3\%/T$ ）とその履歴現象を示した。履歴現象は、弱強磁性磁化が観測される基板面内方向に平行に磁場を印加したときのみ現れ、電気抵抗率と磁化の結合が示唆された。履歴現象の表れる位置から保持力を推定すると、 40 K 以下で 9 T 以上という、非常に大きい値であった。

② $CaIr_{1-x}Sn_xO_3/SrTiO_3(001)$ のモット絶縁体化

$SrTiO_3$ 上に作製した $CaIrO_3$ 薄膜もペロブスカイト構造をとるという報告があり [8]、 $SrIr_{1-x}Sn_xO_3$ と同様に対称性と磁性の絡んだ現象が起きることが期待された。 $SrIrO_3$ と $CaIrO_3$ では Sr と Ca のイオン半径の差のために、Ir-O-Ir 結合の角度が異なり、Ir 原子間のホッピング強度が異なる。このようなパラメータの変化が相転移に与える影響を探った。

$CaIr_{1-x}Sn_xO_3$ の $SrTiO_3(001)$ 上でのエピタキシャル成長に成功した。また面内の格子定数は基板と一致し、薄膜は基板から負の化

学圧力を受けていることが分かった。おそらく信号強度が小さいために、Ir-O 八面体の回転に由来する回折スポットを X 線回折測定（Cu 管球利用）で見つけることができなかった。東京大学物性研究所の浜根大輔氏による電子顕微鏡測定の結果、 $x=0$ のとき P_{6mm} の c 軸に相当する軸は $SrIr_{1-x}Sn_xO_3$ と異なり基板面直方向を向いていること、 $x=0.1, 0.2$ では c 軸が基板面直を向くものと面内を向くものが混在している（双晶である）ことが分かった。Ir を Sn に置換するにつれ格子定数が大きくなるため、基板との整合性が変化して c 軸が基板面内方向を向く構造が安定化されたと考えられる。

$CaIr_{1-x}Sn_xO_3$ は、 $x=0$ のとき低温まで半金属的であり、 $x=0.1$ のときは室温で既に絶縁体であることが分かった。また、 $x=0.1$ のとき、温度低下に伴い常磁性体から弱強磁性体への磁気転移を示し、磁気転移が半金属-絶縁体転移と連動していないことを明らかにした。これは、モット絶縁体の特徴であり、 $CaIr_{1-x}Sn_xO_3$ では $SrIr_{1-x}Sn_xO_3$ よりも電子相関の効果が強調されていると捉えることができる。強磁性磁化の値は、基板面直方向の方が基板面内方向よりも大きかった。この結果は、基板面直方向の磁化が観測されなかった $SrIr_{1-x}Sn_xO_3$ における結果と対照的である。結晶方向の変化に連動していると考えられる。磁化の方向は、 $SrIr_{1-x}Sn_xO_3$ と同様に c 軸に相当する方向であると考えて結果と矛盾しない。ただし、磁気秩序の基本構造が変化し、その他の方向に磁化が出ている可能性も残されている。

磁気転移温度以下で、磁気抵抗の履歴現象と異常ホール効果がともに観測された。 $SrIr_{1-x}Sn_xO_3$ では異常ホール効果は未検出である。ただしこの差は物性の変化というよりは、幾何配置の問題であると考えられる。電流もホール電圧も基板面に平行になるような配置で測定しているため、自発磁化が基板面直方向成分を持つようになって初めて検出にかかったと考えられる。このため、 $SrIr_{1-x}Sn_xO_3$ でも異常ホール効果が起きている可能性はある。磁気抵抗の符号は、 $SrIr_{1-x}Sn_xO_3$ では磁化と磁場が平行なときに正であるのに対し、 $CaIr_{1-x}Sn_xO_3$ では、逆の傾向がみられた。電子状態の詳細が関連している可能性があるが、双晶やドメインの影響の可能性も現時点では排除できない。

③ 今後の展望

観測された相転移、磁気抵抗および異常ホール効果の機構の解明には、直接的な電子状態の観測が有効と考えられる。今回エピタキシャル薄膜が作製できたことで、角度分解光電子分光による電子状態の直接的な観測の準備ができた。磁化の発展に伴うディラック

ノードのギャッピングが検証可能になった。磁気秩序状態の電子状態を取得することによって、磁気抵抗および異常ホール効果の生ずるモデルの構築、実験との比較が可能になると考えられる。

物質開発の観点からは、より詳細な相図の作製といった研究の発展の方向性が考えられる。 $\text{SrIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ では $x=0.1$ と 0.125 の間にディラック半金属相・磁性絶縁体相の量子臨界点があると予測される。

参考文献

- [1] S. Loth *et al.*, *Science* **335**, 196 (2012).
- [2] A. J. Heinrich *et al.*, *Science* **306**, 466 (2004).
- [3] N. Tsukahara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167203 (2009).
- [4] 中島脩平、新学術領域「分子アーキテクトニクス」第3回領域会議ポスター発表 (2014年6月) .
- [5] J. Cheng *et al.*, *JPS Conf. Proc.* **3**, 013014 (2014).
- [6] J.-M. Carter *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 115105 (2012).
- [7] Y. Chen *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 155140 (2016).
- [8] D. Hirai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 012104 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 4 件)

(1) 根岸真通, ペロブスカイト型 $\text{CaIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ 薄膜の輸送特性, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府豊中市), 2017年3月31日.

(2) 根岸真通, ペロブスカイト型 $\text{SrIr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ 薄膜の半金属磁性絶縁体転移と磁気抵抗, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学 (石川県金沢市), 2016年9月13日

(3) 山田豊和, STM 原子操作による磁性原子注入に伴う単一フタロシアニン分子の電子状態変化, 日本物理学会第71回年次大会, 東北学院大学泉キャンパス (宮城県仙台市), 2016年3月22日.

(4) 太田奈緒香, Sn 置換による $\text{SrTiO}_3(001)$ 上 SrIrO_3 薄膜の輸送特性制御, 日本物理学会第71回年次大会, 東北学院大学泉キャンパス (宮城県仙台市), 2016年3月21日.

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

平岡 奈緒香 (HIRAOKA NAOKA)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号：40758827

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

山田 豊和 (YAMADA TOYOKAZU)
千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授
研究者番号：10383548

根岸 真通 (NEGISHI MASAMICHI)
東京大学・大学院理学系研究科・修士課程
学生