

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13958

研究課題名(和文) 気相法による白金族酸化物高压相の合成

研究課題名(英文) Vapor phase synthesis of high pressure phase platinum group oxide

研究代表者

福村 知昭 (Fukumura, Tomoteru)

東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究者番号：90333880

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)：パルスレーザー堆積法によりRuO₂薄膜を合成した結果、高压相であるHP-PdF₂型RuO₂の多結晶薄膜を得ることができたが、エピタキシャル薄膜の合成は困難であった。その一方、イットリア安定化ジルコニアおよびサファイア単結晶基板を用いてRuO₂薄膜を合成すると、最安定相であるルチル型RuO₂エピタキシャル薄膜を得た。ここでバッファー層を導入することにより、約4%もの非常に大きな格子歪を実現することができ、抵抗率も大きく変化することがわかった。この大きな格子歪の印加法を利用して、RuO₂や他の白金族酸化物薄膜の物性を制御可能であることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Pulsed laser deposition method enabled to synthesize high pressure phase HP-PdF₂ type RuO₂ polycrystal film, while it was difficult to obtain its epitaxial thin film. On the other hand, the most stable rutile type RuO₂ epitaxial thin films were synthesized on yttria stabilized zirconia and sapphire single crystal substrates. By introducing buffer layer for the thin film growth, extraordinarily high-strained thin films were obtained, and their resistivity was significantly changed. Accordingly, it will be possible to control physical properties of RuO₂ and platinum group thin films by using the large lattice strain.

研究分野：電気伝導性酸化物薄膜材料

キーワード：エピタキシャル薄膜 二酸化ルテニウム 格子歪 ルチル構造 金属絶縁体転移 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系は、高温超伝導、超巨大磁気抵抗、そして金属絶縁体転移などの基礎応用両面に関わる興味深い電子性質を示す。なかでも白金族酸化物は、スピン三重項超伝導体であるルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 、 $5d$ 遷移金属酸化物のモット絶縁体であるイリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 、 6 -パイロクロア型構造超伝導体であるオスmium酸化物 AOs_2O_6 (A : アルカリ金属) といった特異な性質を示す物質群であり、さかんに研究されている。一方、二酸化ルテニウム (RuO_2) や二酸化オスmium (OsO_2) などの二元系白金族酸化物は正方晶 (ルチル型) では電子相関が弱く、特異な物性を示さないが、高圧条件下において立方晶 (HP-PdF₂ 型) へと相転移する。この HP-PdF₂ 型構造は、超伝導や金属絶縁体転移を示す典型的な強相関電子系であるパイライト型 $3d$ 遷移金属ダイカルコゲナイド (MCh_2 , M : $3d$ 遷移金属, Ch : カルコゲン) と類似の構造である。したがって、HP-PdF₂ 型白金族酸化物は新規な強相関電子系酸化物である可能性がある。しかし、従来の高圧合成法で得られる多結晶粉末試料ではルチル相の不純物が含まれるため、固有の物性が測定されていない。最近になって、我々はパルスレーザー堆積法 (PLD 法) により HP-PdF₂ 型 RuO_2 多結晶薄膜を作製することに成功した。もし、多結晶でなくエピタキシャル薄膜を作製することができれば、HP-PdF₂ 型 RuO_2 単相を得られる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、高圧合成法に比べて容易に単結晶試料を得ることが可能な PLD 法を用いて、単結晶基板からの格子歪を利用して、HP-PdF₂ 型 RuO_2 のエピタキシャル薄膜の作製を試みる。我々は、予備的実験から高圧相の多結晶薄膜合成に成功している。そこで、格子整合する単結晶基板を用いたエピタキシャル安定化によって、HP-PdF₂ 型 RuO_2 薄膜を単結晶化し、正確な測定実験に基づく固有の電気・磁気物性の解明を行う。そして、強相関電子系酸化物としてのポテンシャルを明らかにする。二元系白金族酸化物の研究の歴史は長い。ルチル型 RuO_2 を例に挙げると、1967 年に厚膜抵抗体の主材料としての利用が提唱され、実際に実用化された。近年では、大容量キャパシタの電極材料や炭化水素合成の触媒としての利用が進んでいる。これには、白金族酸化物の特長である高い物理的・化学的安定性が大きく寄与している。一方、HP-PdF₂ 型白金族酸化物の研究は、1996 年に RuO_2 において合成が報告されて以降、さほど進展しておらず、期待されている強相関電子系としての物性が開拓されていない。その主な理由は従来のバルク高圧合成法における高品質試料合成の困難さにある。本研

究の推進により、薄膜技術を用いた良質な単結晶の合成法が開発されれば、系統的な物性研究が可能になり、二元系白金族酸化物の物質群の物理と化学の学理を構築することができよう。

3. 研究の方法

PLD 法を用いて、高圧相の HP-PdF₂ 型 RuO_2 エピタキシャル薄膜化を試みる。格子ミスマッチの小さい CaO バッファー層を用いることで単結晶化も試み、HP-PdF₂ 型 RuO_2 を安定化させる。また、様々な格子定数をもつ単結晶基板を薄膜成長に用いて、 RuO_2 薄膜に印加する格子歪の大きさを制御し、その薄膜成長に与える影響を調べる。そして、これまで多結晶でしか得られていない HP-PdF₂ 型 RuO_2 の電気・磁気物性を正確に評価する。

(1) HP-PdF₂ 型 RuO_2 多結晶薄膜の作製

我々はこれまで、PLD 法による RuO_2 薄膜の作製に取り組み、HP-PdF₂ 型 RuO_2 の多結晶薄膜を作製することに成功した。低温ではルチル相、高温では Ru 金属相が得られているが、800 °C では主相が HP-PdF₂ 相である試料が得られた。この試料には不純物相として CaO 多結晶が併存しているが、CaO は HP-PdF₂ 相との格子不整合率が 0.7% と非常に小さく、理想的な下地材料である。このことから CaF₂ 基板表面に形成された CaO 層が気相から形成された HP-PdF₂ 相の成長を促進している可能性がある。最近の第一原理計算の結果によると、基板との格子整合に起因する歪によって、HP-PdF₂ 型をはじめとした準安定相 RuO_2 の単結晶薄膜が、安定にエピタキシャル成長することが示唆されている。多結晶薄膜作製において形成された CaO は CaF₂ 基板の表面酸化によって析出した相であり、その表面は凸凹が粗く、結晶方位もそろっていない。この下地の品質を反映して HP-PdF₂ 相も多結晶として成長したと予想される。よってマッチングの良い CaO を表面平坦な単結晶バッファー層として導入することができれば、HP-PdF₂ 型 RuO_2 単結晶薄膜の安定なエピタキシャル成長が見込まれる。

(2) HP-PdF₂ 型 RuO_2 薄膜の単結晶化

PLD 法を用いて、HP-PdF₂ 型 RuO_2 単結晶薄膜を作製する。そのために、CaO バッファー層の作製条件の最適化をまず行う。最適化には、反射高速電子線回折による *in situ* 結晶成長モニタリングを用い、原子間力顕微鏡による表面観察や X 線回折による結晶構造評価により結晶性を確認する。十分に結晶性、平坦性の高い CaO 薄膜が得られたら、これを下地材料として RuO_2 薄膜の成長条件の最適化を行う。

(3) HP-PdF₂ 型 RuO_2 単結晶薄膜の電子・磁気物性

4d 電子系である RuO₂ は、軌道の拡がり方が 3d 電子系に比べて大きいことから、オンサイトクーロン反発が比較的弱い。そのため、古くから研究されている 3d 強相関電子系酸化物とは異なる物性を発現する可能性がある。高圧合成法によって作製された HP-PdF₂ 型 RuO₂ 多結晶体は、酸化物として現在唯一の p 波超伝導体である Sr₂RuO₄ の値と同程度の大きさのウィルソン比を持ち、通常のフェルミ液体とは異なる。しかしながら、これらの物性は粒界散乱などの外的な影響を受けやすく、また、超伝導性の観察に必要な極低温下での電気・磁気特性の測定はされていない。そこで本研究では、単結晶薄膜を用いた正確な評価を行う。得られた試料に対して、液体ヘリウム温度から室温にかけて電気輸送特性、磁気伝導測定、および磁化特性を測定し、HP-PdF₂ 型 RuO₂ の物性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) パルスレーザー堆積法により、RuO₂ エピタキシャル薄膜の作製を試みた結果、高圧相である PdF₂ 型 RuO₂ 多結晶薄膜を得たが、それ以上の作製条件の最適化が困難であった。格子整合性の高い CaO をバッファー層として用いるために、CaO の薄膜成長を行い、CaO の高品質薄膜を得ることはできた。一方で、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) (111) 基板上に薄膜を作製すると、トリプルドメイン構造をもつルチル型 RuO₂ (100) エピタキシャル薄膜が得られた (Fig. 1)。今回得られた薄膜

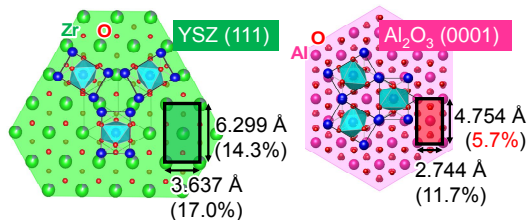


Fig. 1 YSZ 基板および α -Al₂O₃ 基板上のルチル型 RuO₂ 薄膜の成長様式。

は 300 K において 80 μ cm とバルク単結晶と同じオーダーの高い電気伝導率を示した。また、膜厚を傾斜させた薄膜を作製して、電気伝導の膜厚依存性を精密に調べた。300 K における抵抗値は膜厚が 20 nm 以下になると急激に増加し、膜厚が 8 nm の薄膜では一桁以上高い抵抗率が見られた (Fig. 2)。抵抗率の温度依存性は、膜厚が厚い場合は降温とともに抵抗率が減少する金属的な温度依存性を示したが、膜厚が 10 nm を切ると降温とともに抵抗率が增大する絶縁体的な温度依存性を示した (Fig. 2)。膜厚が厚い金属的な試料では、抵抗率の温度依存性は改良型プロックホ - グリューナイゼンモデルによく一致し、バルク単結晶と同様に、電子フォノン相互作用が電気伝導を支配していると考えられる。一方、膜厚の薄い試料では、低温領域の電気

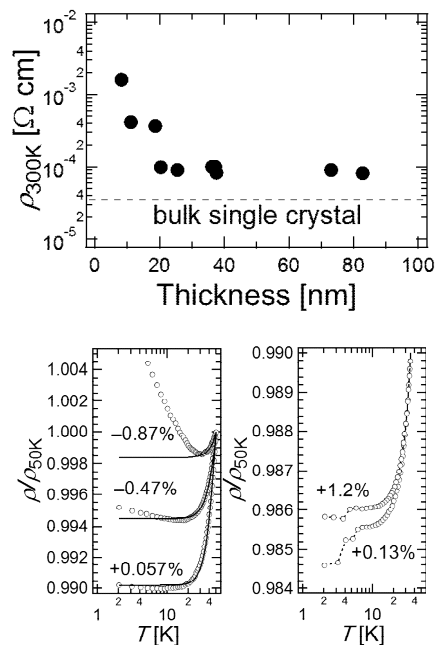


Fig. 2 RuO₂ 薄膜の抵抗率の膜厚依存性 (上)。異なる格子歪をもつ RuO₂ 薄膜の規格化された抵抗率の温度依存性 (下)。

伝導率が温度の対数に比例することから、二次元的な局在が発現している可能性がある。RuO₂ 薄膜の金属絶縁体転移はディスオーダーが多い試料で観測されていたが、今回は結晶性の高いエピタキシャル薄膜での観測になる。

(2) [当初予期していなかった新たな知見] 様々な単結晶基板と製膜条件を用いて、結晶成長の依存性を詳細に調べた。あらかじめ 2 nm 以下の極薄膜をバッファー層として導入する工夫を取り入れた。その結果、成長温度に依存して粒径が変化し、最も粒径が小さくなる温度において 4% を超える非常に大きな格子歪が生じた (Fig. 3)。これはルチル型

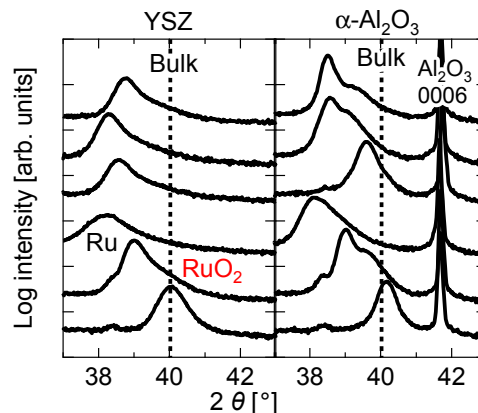


Fig. 3 YSZ および α -Al₂O₃ 基板上のバッファー層を導入したルチル型 RuO₂ 薄膜の X 線回折パターン。

RuO₂ 薄膜に印加された格子歪としては報告されている中で最も大きな値であり、格子非整合基板上的薄膜成長でも大きな格子歪を印加できる新しい手法を開発したと言える。薄膜の格子歪が大きくなるにつれて抵抗率はバルクの値より倍以上増大していることから、格子歪により電子状態が変化していると考えられる。本研究では、RuO₂ のルチル相の熱力学的な安定性が高く、高压相の単相合成には至らなかったが、非常に大きな格子歪を有する RuO₂ 薄膜の作製に初めて成功し、抵抗率も大きく変化することがわかった (Fig. 4)。以上の結果について論文にまとめる予定である。当初の目的は気相法を用いた高压相の合成であったが、薄膜成長法を工夫することで、安定相に強い格子歪を印加することができる手法を開発することができた。本研究で見出したこの歪制御手法を適用すれば、RuO₂ の物性を大きく変えることにくわえ、他の白金族酸化物でも大きな格子歪をもつ試料の作製、もしくは新しい高压相の合成が可能であることが期待できる。

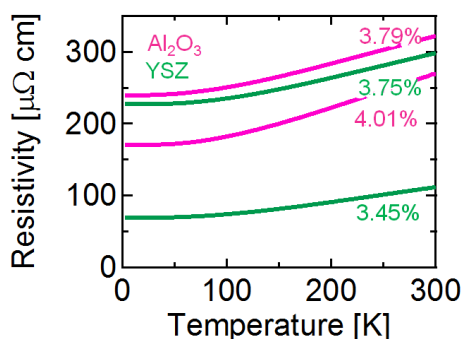


Fig. 4 YSZおよび α -Al₂O₃ 基板上的のバッファ層を導入したルチル型 RuO₂ 薄膜の抵抗率の温度依存性

< 引用文献 >

- J. Haines *et al.*, Science **271**, 629 (1996).
 G. S. Iles *et al.*, Platinum Met. Rev. **11**, 126 (1967).
 P. Mehta *et al.*, ACS Appl. Mater. Interf. **6**, 3630 (2014).
 Y. Shirako *et al.*, Inorg. Chem. **53**, 11616 (2014).
 M. S. Osofsky *et al.*, Sci. Rep. **6**, 21836 (2016).

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計 3件)

Zainab Fatima, Daichi Oka, Tomoteru Fukumura
 Epitaxial growth of highly strained RuO₂

thin film by self-buffering method
 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年

Zainab Fatima, Daichi Oka, Tomoteru Fukumura

Epitaxial growth of highly strained RuO₂ thin film by self-buffering method
 理学・生命科学研究所合同シンポジウム 2018, 2018 年

沓澤大、岡大地、福村知昭、長谷川哲也
 ルチル型二酸化ルテニウム薄膜における電気輸送特性の膜厚依存性
 表面科学会第 2 回関東支部講演大会, 2017 年

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

福村 知昭 (FUKUMURA, Tomoteru)
 東北大学・材料科学高等研究所・教授
 研究者番号: 90333880

(3) 連携研究者

岡 大地 (OKA, Daichi)
 東北大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号: 20756514

(4) 研究協力者

FATIMA, Zainab (FATIMA, Zainab)