

# 論文内容の要旨

論文題目           イリジウム酸化物における  
                          スピンの軌道相互作用と電子間相互作用  
  
(Spin-orbit coupling and coulomb interaction in iridium oxides)

氏名       栗山 博道

## 緒言

5d 遷移金属酸化物は、空間的に広がった 5d 軌道を電子が運動するため、電子間に働くクーロン斥力  $U$  は弱まる。このため典型的な 5d 遷移金属酸化物ルチル  $\text{IrO}_2$  や立方晶ペロブスカイト  $\text{ReO}_3$  に見られるように、遷移金属あたりに奇数個の電子をもつ場合、よく電気の流れる wide band metal になると考えられている。しかしながら、最近になって 5d 電子を 5 個もつ  $\text{Ir}^{4+}$  の酸化物  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  が、電子相関によって Mott 絶縁体となることが実験的に示唆された。これは、重い原子核に由来する大きなスピン軌道相互作用 ( $\lambda_{\text{so}}$ ) が電子構造に劇的な変化をもたらすことに起因すると考えられている。層状ペロブスカイト  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  では、おおよそ縮退した  $t_{2g}$  軌道が、スピン軌道相互作用によって実効的全角運動量  $J_{\text{eff}}=1/2$ 、 $J_{\text{eff}}=3/2$  のバンドに分裂する。このとき  $J_{\text{eff}}=1/2$  のバンドがちょうど half filled の状態となる。生成された  $J_{\text{eff}}=1/2$  バンドのバンド幅( $t$ )が非常に狭く、5d 軌道における小さな  $U$  ( $\sim 0.5$  eV) と同程度であるため、系は  $U$  によってギャップの開いた Mott 絶縁体となる。それゆえ  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  はスピン軌道相互作用誘起の Mott 絶縁体になっていると提案されている。このようにイリジウム酸化物は、スピン軌道相互作用と電子間相互作用によって新奇な電子状態を生み出す舞台となる。

## 目的

本研究の目的は、 $\text{Ir}^{4+}$ をもつイリジウム酸化物におけるスピン軌道相互作用と電子間相互作用の電子状態に与える効果を明らかにし、スピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体のような新奇電子状態を探索することである。しかしながらイリジウム酸化物は、これまで精力的に研究されてきた  $3d$  遷移金属酸化物に比べ、物質の種類が少ない。このため目的達成には  $\text{Ir}^{4+}$ をもつイリジウム酸化物の物質探索が重要な鍵となる。

本研究では、物質探索の手段としてパルスレーザー堆積法 (Pulse-laser-deposition technique: PLD) による単結晶薄膜のエピタキシャル成長を用いた。単結晶基板の上にエピタキシャル成長させることで、電子構造の研究に有利な単結晶が薄膜状で得られる他、狙いの結晶構造を安定化させ、時にはバルクでは安定ではない新物質を得られることが期待できる。

## 実験結果と考察

物質探索の結果、3つのイリジウム酸化物の単結晶薄膜 ①斜方晶歪み( $\text{GdFeO}_3$  歪み)をもつペロブスカイト  $\text{CaIrO}_3$ 、②Ir ハニカム格子をもつ  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ 、③新規スピネル酸化物  $\text{Ir}_2\text{O}_4$ 、の合成に成功した。電気輸送特性、光学特性の測定と第一原理計算との比較を通じてそれぞれがスピン軌道相互作用によって誘起されたユニークな電子状態を持つことを明らかにした。

### 1. エピタキシャル薄膜成長

ペロブスカイト  $\text{CaIrO}_3$ [Fig 1(a)]は高温高压 (1.0GPa,1400°C) で安定であり、単結晶の育成の難しい物質である。我々は  $\text{LaAlO}_3(001)$  基板、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}(\text{LSAT}) (001)$  基板の上にペロブスカイト型  $\text{CaIrO}_3$  を得ることが出来た。新規イリジウムスピネル酸化物  $\text{Ir}_2\text{O}_4$  はエピタキシャル薄膜成長とソフト化学反応を駆使することにより、 $\text{Li}_x\text{Ir}_2\text{O}_4$  を中間体として合成した。種々の X 線回折による結晶構造の解析から  $\text{MgO}(001)$  と  $\text{LiNbO}_3(0001)$  基板上に成長させた  $\text{Li}_x\text{Ir}_2\text{O}_4$  はスピネル酸化物であることが明らかとなった。 $\text{Li}_x\text{Ir}_2\text{O}_4$  薄膜を酸化剤ヨウ素/アセトニトリル溶液につけることで Li が結晶から取り除かれ  $\text{Ir}_2\text{O}_4$  を得ることに成功した。通常スピネル酸化物  $\text{AB}_2\text{O}_4$  に対して、 $\text{Ir}_2\text{O}_4$  は A サイトのイオンを持たない特殊な構造を有し、 $\lambda\text{MnO}_2$  と同じ結晶構造である[Fig. 1(b)]。  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  は Na 層と  $(\text{Ir}_{2/3}\text{Na}_{1/3})$  層が交互に積層した層状化合物である[Fig.1(c)]。  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  の格子定数に合う基板がないため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上に  $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$  の順で二重にバッファ層を積層させることにより格子定数を調整した。その結果二重バッファ層上に良質な単結晶薄膜を得た。

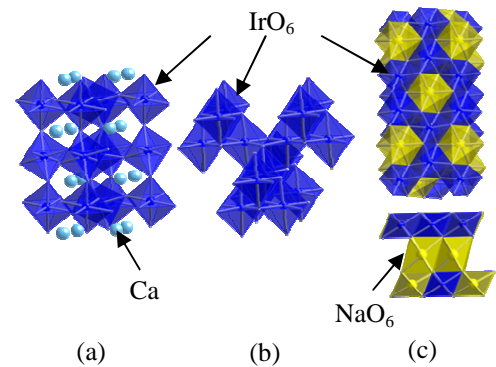


Fig.1 Crystal structures of  $\text{CaIrO}_3$ (a),  $\text{Ir}_2\text{O}_4$ (b) and  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ (c)

### 2-(1). スピン軌道相互作用誘起半金属 $\text{CaIrO}_3$

我々は、ペロブスカイト  $\text{CaIrO}_3$  がスピン軌道相互作用によって誘起された半金属の状態にあることを見出した。電気抵抗の温度依存性を見てみると、あまり温度変化せず、金属的ではないものの、比較的低い電気抵抗( $\sim 3\text{m}\Omega\text{cm}$  at 300K)を示している(Fig. 2)。一方でホール係数の温度依存

性は大きく、低温で増大する振る舞いを示した。低温での符号が正であることから主なキャリアはホールである。また面白いことに室温(300K)付近でホール係数の符号が正から負へと反転した。このことは主要キャリアがホールから電子へと変化したことを示しており、2キャリアが存在すること示唆している。2キャリアを仮定して、キャリア数を見積ると低温で $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ と非常に少なく、半金属の状態にあることを示唆する。より詳しく電子状態を調べるために光学スペクトルの測定を行いバンド計算との比較を行った。Fig. 3に0.13~5.0eVのエネルギー範囲で、室温で測定した光学伝導度スペクトルを示す。外挿して得られる0 frequencyにおける光学伝導度 $\sim 1200 \text{Scm}^{-1}$ は直流電気抵抗率 $\sim 1 \text{m}\Omega \text{cm}$ と一致する。特筆すべきは1.0eV以下に特徴的なダブルピーク構造があることであり、0.2eVの構造を $\alpha$ 、 $\sim 0.8 \text{eV}$ の構造を $\beta$ とする。これらのダブルピーク構造はスピン軌道相互作用によって生じた電子構造に対応していると考えられる。Fig. 4に、スピン軌道相互作用を含めない場合と含めた場合で計算した第一原理計算のバンド分散を示す。スピン軌道を含めない場合は金属的な分散が見られる。一方、スピン軌道を含めると、複雑に交差していたバンドが、交差点で割れていることに気づく。その結果、 $t_{2g}$ のバンドは6つの要素に分裂していることが状態密度(Fig. 3)に良く見て取れる。フェルミエネルギー( $E_F$ )は1番目と2番目の状態密度の間にあるくぼみにかかり、小さなホールポケットとエレクトロンポケットが残った半金属の電子状態を得た。光学スペクトルで見られる、二つのピーク $\alpha$ 、 $\beta$ はバンド計算との対応から、それぞれ1,2バンド間の遷移、3,4,5,6バンドから1バンドへの遷移であると帰属出来る。以

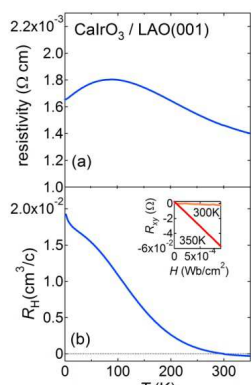


Fig.2 Temperature dependence of resistivity (a) and Hall coefficient (b) for  $\text{CaIrO}_3$ .

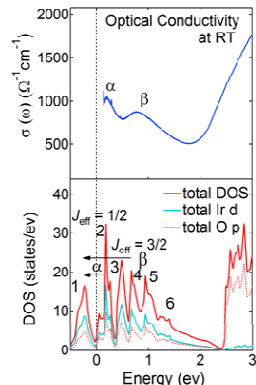


Fig.3 Optical conductivity for  $\text{CaIrO}_3$ .

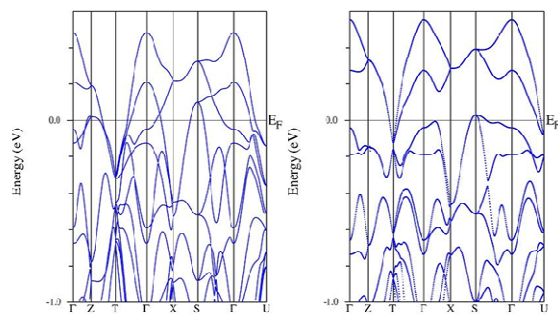


Fig.4 First principle band calculations of  $\text{CaIrO}_3$  in (a) FLAPW and (b) FLAPW with SOC

上の結果から、 $\text{CaIrO}_3$ はスピン軌道相互作用によって誘起された半金属であることが分かった。

## 2-(2) スピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体 新規スピネル酸化物 $\text{Ir}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$

$\text{Ir}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ が $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ 同様スピン軌道相互作用によって誘起された Mott 絶縁体であることを提案する。 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ は磁化測定から反強磁性の絶縁体であることがわかっている。一方  $\text{Ir}_2\text{O}_4$ も電気抵抗の温度依存性が、絶対値は小さいものの絶縁体的な振る舞いを示す。室温における電子の活性化エネルギーは $\sim 36 \text{meV}$ と非常に小さく、ナローギャップ絶縁体であることが示唆される。

このナローギャップの特徴は Ir 酸化物絶縁体に共通であることが光学伝導度から読み取れ、 $\text{Ir}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ ともにギャップは高々 $0.5 \text{eV}$ 程度である。我々は  $\text{Ir}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$ が  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ 同様、弱

い  $U$  によってギャップの開いたスピン軌道相互作用誘起 Mott 絶縁体であると考え。Fig. 5 に見られるように、 $\text{Ir}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  のスピン軌道相互作用を含むバンド計算では、非常にバンド幅の狭い  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の状態が  $E_F$  に出来ており、half filled 状態になっていることがわかる。一方、絶縁体の状態を得られておらず、このことは  $\text{Ir}_2\text{O}_4$  や  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  が絶縁体となるには  $U$  が必要であることを示唆する。注目すべきは、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  でも観測された特徴的なダブルピーク構造が 2.5eV 以下に観測されていることである。それぞれ  $\alpha$ 、 $\beta$  とすると、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  のアナロジーから  $\alpha$  は  $J_{\text{eff}} = 1/2$  の LHB から UHB への光学遷移に、 $\beta$  は  $J_{\text{eff}} = 3/2$  から  $J_{\text{eff}} = 1/2$  UHB への光学遷移に対応すると推察される。 $\alpha$  のピーク位置が変わらないことは、物質によらず  $U$  の大きさが同程度であることに対応している。ナローギャップの本質は小さな  $U$  にあると推察される。一方で  $\beta$  のピーク位置は  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と  $\text{Ir}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  とでは大きく異なる。 $\beta$  は  $\lambda_{\text{so}}$ 、 $U/2$  と結晶場による  $t_{2g}$  の分裂  $\Delta_{\text{CF}}$  によって決まると考えられる。 $\lambda_{\text{so}}$ 、 $U$  は Ir に固有であると近似できるため、 $\beta$  は  $\Delta_{\text{CF}}$  に大きく依存し、 $\text{Ir}_2\text{O}_4$  と  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  では三方晶の結晶場によって  $J_{\text{eff}} = 3/2$  が低エネルギー側に押し下げられていると推察される。

最後に、 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  の第一原理計算から  $t_{2g}$  が  $J_{\text{eff}} = 2/3$  が 4 つ、 $J_{\text{eff}} = 1/2$  が 2 つ、計 6 つに分かれていることに気づく。 $\text{CaIrO}_3$  でも観測された特徴に似ており、対称性の低下と密接に関連している。

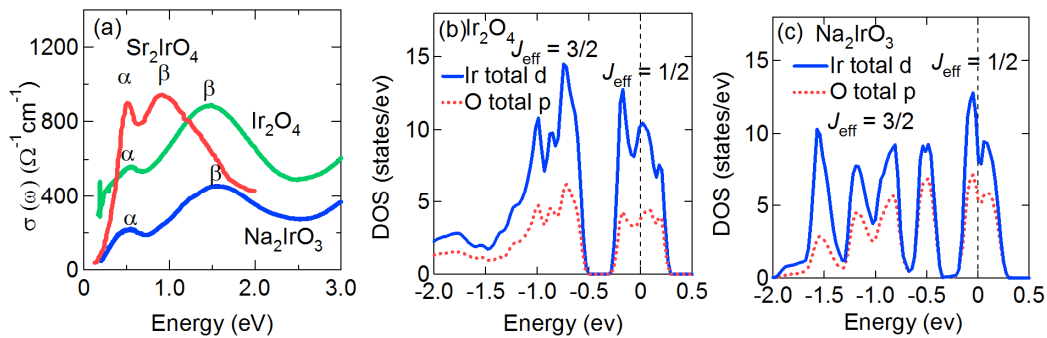


Fig.5 Optical conductivity  $\sigma(\omega)$  (a) and DOS of  $\text{Ir}_2\text{O}_4$  (b),  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  (c)

## 総括 イリジウム酸化物におけるスピン軌道相互作用と電子間相互作用

本研究で対象とした  $\text{CaIrO}_3$ 、 $\text{Ir}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  や先行研究にある  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  に見取れるように、スピン軌道相互作用は、大きく電子構造を変化させる。物質固有に見えていたその変化の様子は、本研究によって開拓された物質を概観することで統一的な見方が出来るようになる。すなわち単位胞内に Ir が複数個ある場合 (ルチル  $\text{IrO}_2$  では 1 個)、その本質はスピン軌道相互作用が  $t_{2g}$  バンドの縮退を 6 つに解くことにあると我々は考える。このことは対称性の低い場合に顕著であった。斜方晶  $\text{CaIrO}_3$  は  $t$  も  $\lambda_{\text{so}}$  と同程度となるので、完全なギャップは開かず半金属的となる。実際の物質では見つかっていないが、スピン軌道相互作用によってギャップの開いた spin-orbit 絶縁体が  $t$  の小さい極限には存在することが予想される。 $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  では  $E_F$  付近のバンドも分かれかけているが、大きな状態密度が残り系は不安定である。そこで  $t$  が小さいことから、最終的に  $U$  によってギャップの開いた Mott 絶縁体となると考えられる。

一方、結晶の対称性が高い場合、6 つに分裂せずにバンドは縮退を残す。これが  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  や  $\text{Ir}_2\text{O}_4$  で観測された  $J_{\text{eff}} = 1/2$ 、 $J_{\text{eff}} = 3/2$  のバンドの正体である。このため Mott 絶縁体が安定となる。 $\text{Ir}_2\text{O}_4$  は結晶構造の 3 次元性のため  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  に比べて  $U/t$  が小さく、より金属に近い領域にいると考える。

以上のイリジウム酸化物に対する知見は、他の 5d 遷移金属酸化物に対しても定性的に適用でき

ると考える。今後、本研究で得られた知見がスピン軌道相互作用を応用した無散逸スピndeバイ  
スなどへの、物質設計の一つの指針になることを期待する。