

平成 30 年 11 月 11 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 29 年度

受付番号 109

氏 名 藤田貴啓

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地(派遣先国名) 用務地: ハレ(ザーレ) (国名: ドイツ連邦共和国)

2. 研究課題名(和文) ※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。

トポロジカルな電子構造を有する物質系における物性・機能性の開拓

3. 派遣期間: 平成 29 年 4 月 1 日 ~ 平成 30 年 10 月 22 日

4. 受入機関名及び部局名

Max Planck Institute of Microstructure Physics

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 書式任意(A4判相当3ページ以上、英語で記入也可)

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

I. パイロクロア型イリジウム酸化物($Ln_2Ir_2O_7$)におけるスピントロニクス応用に向けた研究

パイロクロア型イリジウム酸化物 $Ln_2Ir_2O_7$ (Ln = 希土類元素)においては、Ir 原子由来の強いスピン軌道相互作用とパイロクロア結晶格子の幾何学的制約により、「all-in-all-out」と呼ばれる特徴的な磁気構造や「Weyl Semimetal」と呼ばれるトポロジカル電子相の発現が期待されている[1]。また、外部磁場によって Ir モーメントの成す all-in-all-out 磁気構造を崩した際に、新たなトポロジカル電子相が現れることや[2,3]、all-in-all-out 磁気構造に内在する 2 つの磁気ドメイン(A: all-in-all-out 及び B: all-out-all-in)の境界にトポロジカルな金属状態が現れることが報告されている[4-6]。これらの様々なトポロジカル電子相の発現は、Ir モーメントの磁気構造と密接に関わっているため、その外部磁場に対する反応を解明することは、トポロジカル相を将来的な応用に結びつけるためには必須となる。Ir モーメント自身の磁気感受率は決して大きくないため、 Ln 元素の磁気モーメントとの間で生じる交換相互作用が、Ir の感じる有効磁場を大きくするのに重要な役割を果たしていると予想されていたが[5]、その実態については未解明であった。そこで申請者は、 $Ln_2Ir_2O_7$ の中でもとりわけ $Tb_2Ir_2O_7$ に着目した。この物質においては中性子散乱を用いた先行研究から、Tb、Ir 双方の磁気モーメントがそれぞれ 40 K および 120 K で all-in-all-out 磁気構造を形成することが知られていた[6]。この大きな秩序温度の差を利用して、Tb からの有効磁場の有

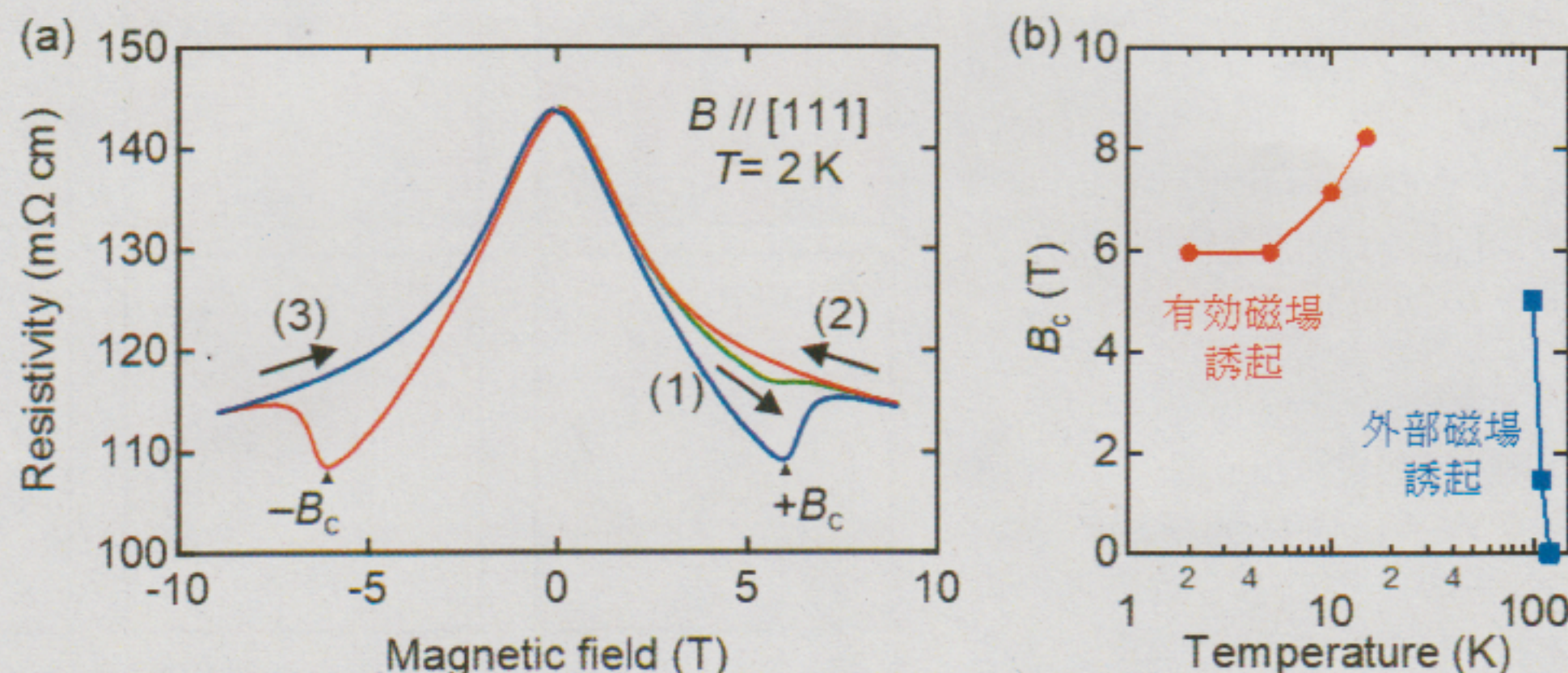


図 I-1: (a) 2K における $Tb_2Ir_2O_7$ 薄膜の磁気抵抗率。矢印と数字は磁気掃引によるヒステリシスの向きを表す。 B_c は磁気ドメインの切り替わる磁場を表す。(b) B_c の温度依存性。

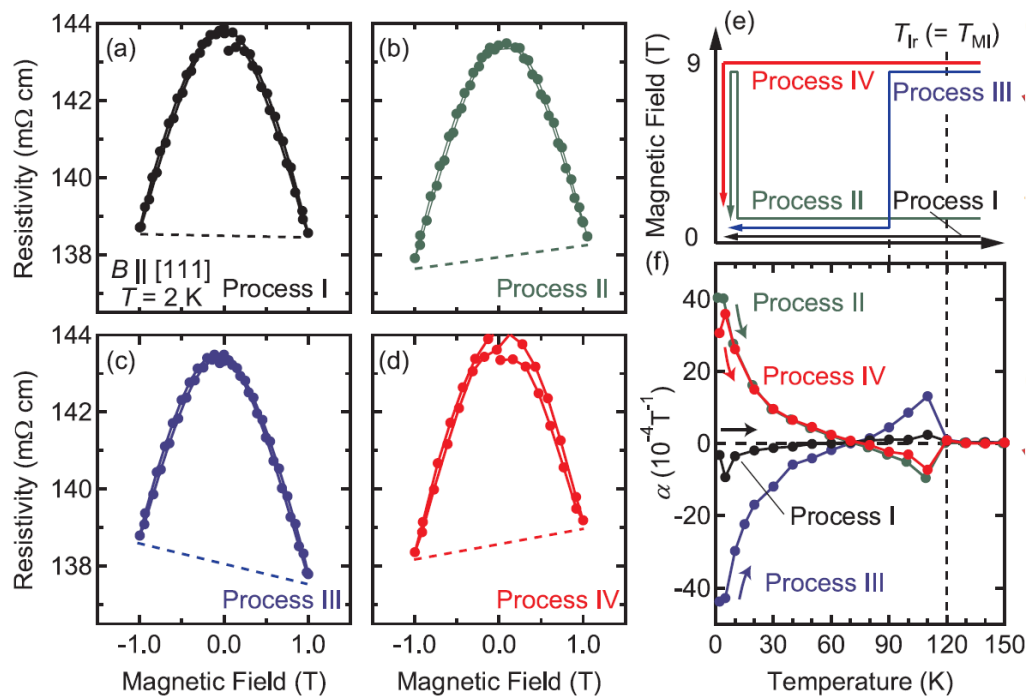


図 I-2: (a)-(d) 異なる磁場冷却条件における 2 K での $Tb_2Ir_2O_7$ 薄膜の磁気抵抗率。 (e) 磁場冷却条件。 (f) 異なる磁場冷却条件における線形磁気抵抗の傾き成分 α の温度依存性。

無がもたらす Ir モーメントへの影響を、磁気輸送測定を用いて説明することを目指した。

図 I-1(a)に、2 K で測定した $Tb_2Ir_2O_7$ 薄膜の磁気抵抗率を示す。(1)の磁場掃引では 6 T 付近に特徴的なディップ構造が見られ、磁気ドメインが混合状態から単一状態へとシフトしたことを示している。続く (2)、(3)の掃引でもそれぞれ ± 6 T 付近に同様のディップ構造が現れており、磁場掃引で A、B それぞれの磁気ドメイン状態を遷移していることが分かる。この磁気ドメインの切り替わりが起こる磁場(B_c)の温度依存性に着目すると、図 I-1(b)に示すように低温領域と高温領域において対照的な依存性を持っている。 Tb モーメントからの有効磁場が低温ほど大きくなることを考慮すると、低温領域での Ir モーメントのドメイン反転は Tb モーメントからの有効磁場に依っており、したがって温度上昇に伴ってより大きな外部磁場を要するようになることが理解できる。一方高温領域での振舞いは通常の磁性体に酷似しており、Ir モーメントに外部磁場が直接作用することでドメイン反転を引き起こしていると考えられる。

続いて、本系に特徴的に見られる線形磁気抵抗を利用して、有効磁場・外部磁場のそれぞれの磁場によっていずれの磁気ドメインが安定化されるかを検証した。図 I-2(a)-(d)に、図 I-2(e)中の 4 種類の異なる磁場冷却条件後に 2 K で測定した磁気抵抗を示す。Process I の無磁場冷却では、磁気抵抗は対称的であり(図 I-2(a))、磁気ドメインが混合状態にあることを示している。一方 Process II の、無磁場冷却後 2 K で $0 \rightarrow +9$ T $\rightarrow 0$ の磁場掃引後に同様の測定を行うと、 Tb モーメントからの有効磁場で磁気ドメインが揃えられたことを反映して、磁気抵抗に正の傾きの線形成分が現れる(図 I-2(b))。更に Process III では 90 K まで +9 T それ以降は無磁場冷却を行った。この場合負の傾きの線形成分が現れ(図 I-2(c))、図 I-2(b)とは反対の磁気ドメインが安定化されていることを示唆する。対照実験として行った Process IV では +9 T で 2 K まで磁場冷却を行った。この場合、磁場冷却で安定化された磁気ドメインが 2 K での磁場掃引で反転することによって、Process II と同じ正の傾きを持った磁気抵抗が現れており(図 I-2(d))、我々の解釈の妥当性を裏付けている。また、これらの磁気抵抗の傾きを表す指標である α の温度依存性をそれぞれの磁場冷却条件で測定した結果を図 I-2(f)に示す。Process I では全温度領域において α はほぼ 0 であり、磁気ドメインは混合状態にある。一方で Process II, IV と Process III は対称的な温度依存性を持ち、反対の磁気ドメインが安定化されているという 2 K での磁気抵抗測定結果と一致する。また、70 K 付近において α が符号反転を起こしており、既報[7]の $Eu_2Ir_2O_7$ には見られなかった本系に特徴的な振る舞いである。これらの結果は、有効磁場と外部磁場が反平行になっていること、また低温領域では有効磁場、高温領域では外部磁場がそれぞれ磁気ドメインの決定

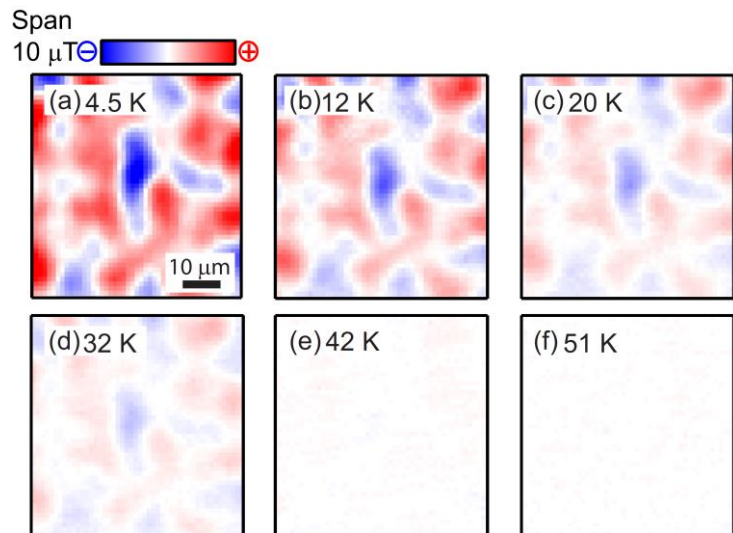


図 I-3: (a)-(f) 無磁場冷却時の走査型 SQUID による磁気ドメイン像の温度依存性。

により強く影響していることを示しており、これら2つの磁場の競合によって磁気ドメインが反転する機構を初めて明らかにした。これらの成果は国内外の学会(研究発表(2)-[1], [2])において口頭発表を行うとともに、Physical Review Materials 誌へ投稿し(研究発表(1)-[2])、Editor's Suggestion(受賞歴[1])に選定された。

また、本系における磁気ドメイン状態の実空間観測を企図し、走査型 SQUID による表面観察を行った。まず無磁場冷却時の磁気ドメインの発展を測定した。

40 K 付近から磁気ドメインのパターンが現れ始め、温度低下に伴いより明瞭な像が観測された(図 I-3)。走査型 SQUID は Tb 由来の磁気モーメントを検知しているため、この結果は 40 K 以下で Tb モーメントが秩序化し始めていることを示唆し、中性子散乱から見積もられている既報の秩序温度と良い一致を示している。次に磁場冷却が磁気ドメイン形成に与える影響の検証を行った。まず無磁場冷却後 4.7 K においてドメイン形状を測定したところ、混合ドメイン状態にあった。(図 I-4(a))。続いて 50 K まで昇温後、 -0.1 T で磁場冷却した後に 4.7 K で再測定を行うと、磁気ドメイン像は変化しなかった(図 I-4(b))。一方で、Ir モーメントの秩序温度 120 K より上の 130 K から同様に -0.1 T で磁場冷却を行った場合、4.7 K では単一ドメインに揃えられた(図 I-4(c))。これは、Ir モーメントの成す磁気格子の影響を受けて Tb モーメントが秩序化していること、秩序温度以下では Ir の磁気格子が冷却磁場に対して安定であることを示している。これらの成果は応用物理学会において発表すると共に、Physical Review B 誌へ投稿した(研究発表(1)-[1])。

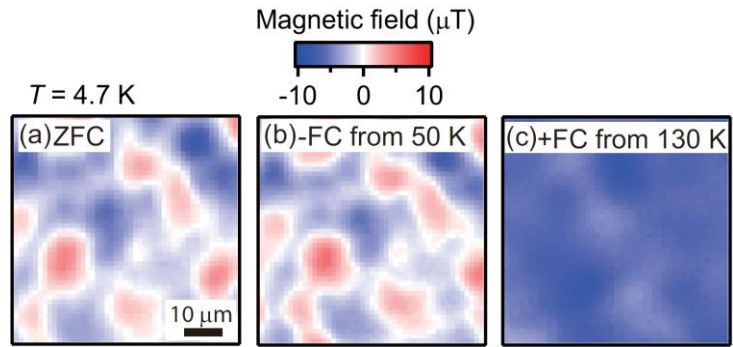


図 I-4: 異なる磁場冷却条件下の 4.7 K における磁気ドメイン像。

[1] Phys. Rev. B **83**, 205101 (2011), [2] Phys. Rev. Lett. **115**, 056402 (2015), [3] Nat. Commun. **8**, 15515 (2017), [4] Phys. Rev. X **4**, 021035 (2014), [5] Phys. Rev. B **93**, 195146 (2016), [6] Phys. Rev. Lett. **114**, 247202 (2015), [7] Sci. Rep. **5**, 9711 (2015).

II. 超伝導物質鉄セレン(FeSe)における超伝導転移温度(T_c)向上およびトポロジカル超伝導界面実現に向けた試み

銅酸化物系の高温超伝導体においては、母物質であるモット絶縁体にキャリアがドーピングされ、反強磁性秩序が抑制された際に超伝導が発現する事が知られている。ドーピング量の増加に伴い、反強磁性絶縁体相から超伝導相、最終的には非超伝導金属相へと転移していく[1]。のちに発見された鉄系超伝導体[2]においても同様に、母物質の磁性金属相に元素置換やドーピングすることで超伝導が発現する事が知られている[3]。鉄系超伝導体の中でもとりわけ FeSe は、バルク結晶では 8 K でしかない超伝導転移温度が、1 原子層厚の薄膜を基板上に作製することで 109 K まで上昇することが報告されており[4,5]、その機構の解明に向けて近年盛んに研究がなされている。現在までに、基板からのエピタキシャル応力を介した反強磁性相互作用の増強がこの転移温度の上昇の鍵であるとの報告があるものの[6]、未だに決定的な原因とは言えない状況である[7]。そこで我々は、基板と FeSe の間に反強磁性絶縁体 LaFeO₃ 層を挿入し、その磁気近接効果によって FeSe の反強磁性相互作用をより直接的に増強することを企図した。

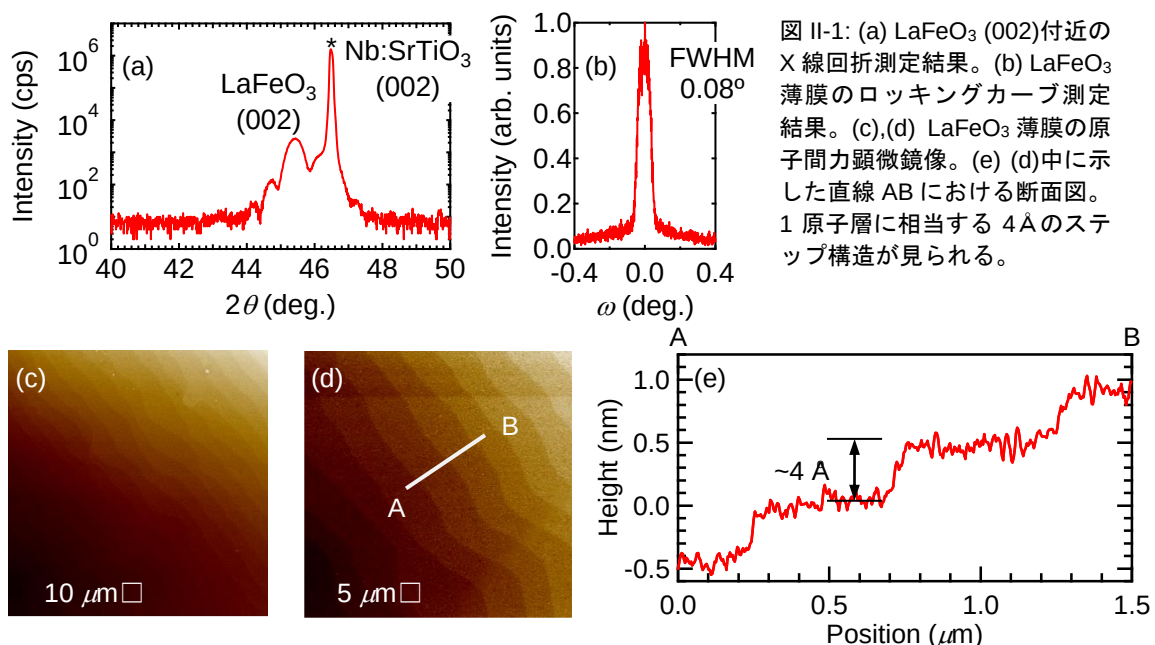


図 II-1: (a) LaFeO₃ (002) 付近の X 線回折測定結果。(b) LaFeO₃ 薄膜のロッギングカーブ測定結果。(c),(d) LaFeO₃ 薄膜の原子間力顕微鏡像。(e) (d) 中に示した直線 AB における断面図。1 原子層に相当する 4 Å のステップ構造が見られる。

まず、Nb ドープされた $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上にパルスレーザ堆積(PLD)法により 10-20 nm の LaFeO_3 薄膜を作製した。最適化された条件化では成膜中、反射高速電子回折(RHEED)強度は周期的な振動を繰り返し、薄膜が layer-by-layer 様式で基板上に 1 原子層ごとに成長していることを示した。図 II-1 に示した X 線回折測定、原子間力顕微鏡像からも LaFeO_3 薄膜が基板上に原子層平坦にエピタキシャル成長していることが分かる。とりわけ、原子間力顕微鏡像に見られるステップ構造は、 FeSe 単原子層薄膜の作製に重要な役割を担っていると考えられており、 LaFeO_3 薄膜において同構造が得られたことは非常に意義深い。

続いて、作製した LaFeO_3 薄膜上に分子線エピタキシー(MBE)法を用いて FeSe 薄膜作製を試みた。実験に先立ち、MBE と角度分解光電子分光(ARPES)測定装置が連結されたチャンバーを立ち上げた。MBE で作製した FeSe の ARPES を *in-situ* で測定でき、超伝導ギャップの観測が可能である。通常 FeSe は大気中で不安定であり、作製試料の物性評価には適切なキャップ層を選定することが必要となるが、本装置を用いることで FeSe そのものの表面状態を ARPES で測定することが可能となった。当初、 Fe のソースとして電子線銃を使用していたが、この場合では既報[4,5]の SrTiO_3 基板上にさえ FeSe の単原子層薄膜を成膜することはできず、 LaFeO_3 上では粉々のフレーク状の非一様膜を得るのがやっとであった(図 II-3(a))。そこで Fe ソースをクヌーセンセルに代えたところ、 SrTiO_3 上での一様な FeSe の単原子層成膜に成功した。また、 LaFeO_3 薄膜上においても膜質の劇的な向上が見られ、一部の粒子状の析出物を除いては一様な FeSe 薄膜の作製に成功した(図 II-3(b))。これらの成果は International Workshop, Collaborative Research Centre SFB 762(研究発表(2)-[3])においてポスター発表を行った。その後更なる成膜条件の最適化による結晶品質の向上を図った結果、 LaFeO_3 薄膜上にも高品質 FeSe 薄膜を作製できるようになった。現在は試料をシンクロトロン放射光施設に送り ARPES 測定を行うとともに、低温 STM を用いた超伝導ギャップの観測を目指している。またこのプロジェクトは、PLD 法による酸化物薄膜作製を専門とする申請者と、単原子層 FeSe による高温超伝導の発現を報告したグループ出身の Dr. Yunyi 氏が、両者の美点を併せることで可能となった共同研究であることを付記する。

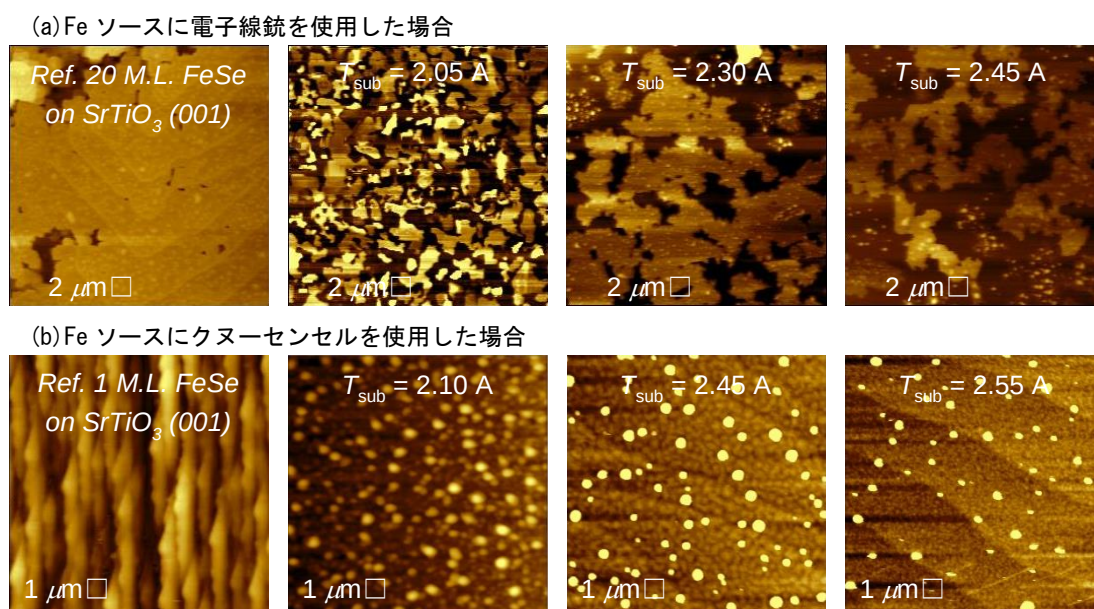


図 II-2: Fe ソースとして(a)電子線銃および(b)クヌーセンセルを用い、異なる基板温度(ヒーター電流)で LaFeO_3 上に成膜された FeSe の原子間力顕微鏡像。膜厚は 1 原子層分になるように見込まれている。ただし各々左端は SrTiO_3 上に成膜された標準試料の像である。また、(a)と(b)で像の倍率が異なることに留意する。

[1] Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006). [2] J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008), [3] Nature Phys. **6**, 645 (2010), [4] Chin. Phys. Lett. **29**, 037402 (2012), [5] Nature Mater. **14**, 285 (2015), [6] Phys. Rev. B **89**, 014501 (2014), [7] Nature Commun. **5**, 5044 (2014), [8] Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **105**, 14262 (2008), [9] Euro Phys. Lett. **84**, 37002 (2008), [10] Nature Mater. **8**, 630 (2009), [11] J. Exp. Theor. Phys. **88**, 590 (1999).

III. 酸化物-金属間化合物ヘテロ界面作製に向けた PLD-MBE チャンバーの立ち上げ

遷移金属酸化物は強相関電子系呼ばれ、主にその物性は d 電子によって支配される。一般に d 電子は s 、 p 電子と比べて軌道の拡がり小さいため原子上に局在する傾向が強く、電子間のクーロン相互作用(電子相関; U)が大きくなる。 U の小さな通常の金属においてはクーロン相互作用はほぼ遮蔽され、電子がほとんど自由に結晶内を動き回ることができる。 U の大きな極限であるモット絶縁体では、クーロン反発のため隣の原子に飛び移れなくなり、電荷の自由度を失って絶縁体となる。これら両極減の中間に位置する強相関電子系では、電荷・軌道・スピンの自由度が複雑に絡み合い、高温超伝導や超巨大磁気

抵抗効果をはじめとする様々な興味深い現象を示す。また、そうした酸化物を薄膜化することで、酸化物ヘテロ界面における創発物理現象について多くの研究がなされてきた[1]。従来そうした酸化物における研究は主に $3d$ 遷移金属元素を舞台として行われてきた。一方で $4d$, $5d$ 遷移金属元素では、 d 軌道の空間的な広がりを反映して U が減少するとともに、大きな原子量に由来してスピン軌道相度作用が大きくなる。近年トポロジカル絶縁体に端を発する種々のトポロジカル物質に関する研究や[2]スピントロニクス技術[3]の進展から、スピン軌道相互作用が基礎・応用の両面において重要な働きを担っていることは衆目の一致するところである。酸化物においても特に $5d$ 遷移金属元素酸化物では、電子相間とスピン軌道相互作用が同程度のエネルギースケールで競合するため、これに起因した種々のトポロジカル電子相の存在が予言されている[4]。とりわけ $5d$ 遷移金属元素酸化物界面では、磁気ドメイン壁に現れる非自明な金属状態[5]やトポロジカルホール効果[6,7]といった新奇な伝導現象が実験的にも報告されている。

申請者は、従来より研究されてきた酸化物ヘテロ界面を超えた、新材料および物理系の探索を企図して、酸化物と金属間化合物のヘテロ界面作製が可能な PLD-MBE 成膜装置の設計・立ち上げを行った(図 III)。II 項で述べた $\text{FeSe}/\text{LaFeO}_3$ をはじめとして、種々の磁性体・超伝導体・マルチフェロイック物質・トポロジカル物質等の間で高品質ヘテロ界面を作製可能である。また、走査型プローブ顕微鏡(SPM)測定を専門とする Dr. Chuanshou 氏との共同で、SPM 測定用チャンバーとの連結を行っており、将来的には薄膜の表面形状や、作製した界面の物性を *in-situ* で観測可能になることが期待される。

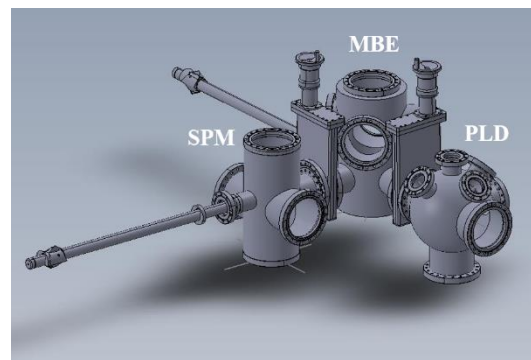


図 III: PLD-MBE-SPM チャンバー設計図。

[1] Nature Matter **11**, 103 (2012), [2] Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010), [3] Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004), [4] Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **5**, 57 (2014), [5] Phys. Rev. B **93**, 195146 (2016), [6] Sci. Adv. **2**, e1600304 (2016), [7] Nature Commun. **9**, 231 (2018).