

研 究 報 告 書

「5d電子系酸化物のスピンの誘起熱電変換」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研 究 者: 松野 丈夫

1. 研究のねらい

本研究のねらいは固体中のスピン流を用いた熱電変換であり、スピン流の制御に有望な物質である 5d 電子系酸化物、特にイリジウム酸化物を用いることを主眼とする。物質開発とスピン流物性の測定を通して、5d 電子系の学理を発展させることにより熱電変換効率の向上を目指す。スピン流誘起熱電変換は、下部磁性層と上部非磁性層の界面において、以下の二つの過程を経て実現される。①下部磁性層において、膜厚方向の温度差により上向きスピン流が発生する(スピンゼーベック効果)。②スピン流が上部非磁性層に注入され、そこで電流へと変換される(逆スピンホール効果)。スピン流と電流との間の変換効率はスピンホール角 θ_{SH} と呼ばれる無次元量である。得られた電流は電気抵抗を通して電圧を与える。これらをまとめると温度差に対して垂直方向の電圧が薄膜面内に発生するため、試料サイズにスケールした大きな電圧・電力を取り出すことが可能となる。

スピン流誘起熱電変換における非磁性層として 5d 電子系酸化物に着目した。非磁性層の性能指数はスピンホール抵抗率と呼ぶ。研究代表者はイリジウムの単純酸化物である IrO_2 が高いスピンホール抵抗率を持ち、代表的な貴金属スピントロニクス材料である白金(Pt)と比べておよそ 20 倍の性能を持つことを示した。これはイリジウム酸化物の物性を担う 5d 電子の持つ大きなスピン-軌道相互作用に起因する。

イリジウム酸化物の興味深い点はその大きなスピン-軌道相互作用に留まらず、そこに熱電変換効率をさらに向上させる鍵がある。遷移元素においては、(i)スピン-軌道相互作用 λ は重い元素ほど大きく(ii)クーロン相互作用 U (電子相関)は軽い元素ほど大きい、という関係がある。この二つのエネルギースケールが競合するのが 5d 電子系のユニークな点である。この競合により、従来は 5d 電子系で実現しないとされてきた電子相関に由来する絶縁体(モット絶縁体)がイリジウム酸化物で実現することが近年研究代表者を含む複数の研究グループの結果で確立してきた。すなわち、イリジウム酸化物の電気抵抗率は金属から絶縁体まで電子相制御可能であり、研究代表者は次元性を制御パラメータとして、実際にそれを示した。したがって、スピンホール角の損失なしに電気抵抗率だけを増大させることができれば、熱電変換効率はさらなる増大が期待できる。

2. 研究成果

(1) 概要

- ・標準磁性体 YIG と IrO_2 との界面でスピン流誘起熱電変換効率がバルクの物性から期待される値より二桁程度小さく、界面が重要な役割を果たすことを明らかにした。
- ・標準磁性体 YIG 上に多様な 5d 酸化物を積層することができないことを明らかにした。

- ・高品質なエピタキシャル界面 $\text{SrIrO}_3/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ の作製に成功したが、スピン流物性の評価は途上である。
- ・5d電子系界面における磁気近接効果が軌道成分を多く含み、金属系界面と全く異なることを明らかにした。

5d酸化物を非磁性体として含む二非磁性体／磁性体界面をスパッタ法とパルスレーザー堆積法により作製した。高い制御性を持つ SrIrO_3 を含め多様なイリジウム酸化物を標準磁性体 YIG の上に成長することも試みたが、通常のパルスレーザー堆積法、さらには固相エピタキシーの援用によっても結晶化した相を得ることができなかった。ガーネット構造は他の酸化物構造と全く格子定数が整合せず、配向膜作製が困難であることが明らかとなった。そのため、三種類の試料、 IrO_2/YIG 界面とエピタキシャルな $\text{SrIrO}_3/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 界面、 $\text{SrIrO}_3/\text{SrRuO}_3$ である。その過程で平坦表面を持つ強磁性 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ を開発した。

IrO_2/YIG 界面に対してスピン流誘起熱電変換の測定を行い、熱電変換係数 $0.032 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$ を得た。これは Pt/YIG と比べて5%程度と小さく、 IrO_2 の物性値からの予測値と比べて二桁程度と著しく小さい。このことは界面の重要性を明瞭に示す結果である。プロジェクトの残り期間を考慮し、熱電変換効率の向上そのものではなく酸化物界面のスピンゼーベック効果を膜厚依存性も含めて評価する方向に転換を図り研究を進めている。

$\text{SrIrO}_3/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 界面に対してマイクロ波導波路を設計し、フォトリソグラフィによるパターンニングを実施した。このパターンを用いて $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ のスピンポンピング測定の前段階となる強磁性共鳴測定に成功した。参照用の界面 Pt/LNMO に対してスピンポンピング測定に成功した段階で残り期間を考慮し本テーマの優先順位を下げたため、現段階では有意な信号が得られていない。

$\text{SrIrO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面に対して Ir L 吸収端での X 線吸収磁気円二色性を測定し、強磁性体から非磁性体への磁気近接効果が非常に小さいことを明らかにした。誘起されたモーメントの半分程度が軌道成分であり、スピン成分が中心となる金属系界面との際立った違いが示された。界面を通したスピン流は界面磁性と強く関連した現象であることから、スピン流誘起熱電変換を考える上で重要な基礎データが得られた。

(2) 詳細

研究テーマ A: 5d 電子系の物質開発

標準磁性体 YIG をパルスレーザー堆積法により作製し、X 線回折レベルで良質な試料となっていることを確認した。これにより同一真空チャンバー内でイリジウム酸化物／YIG の高品質界面作製が期待される。迅速な測定系立ち上げのため、並行して市販の YIG 薄膜／ガドリニウムガリウムガーネット (GGG) 基板上にスパッタチャンバー内でアモルファス IrO_2 薄膜を積層することにより IrO_2/YIG 界面を作製した。

IrO_2 に対して高い制御性を持つ SrIrO_3 (SIO) の薄膜合成を次の目標とした。SIO/YIG 界面作製を目標に GGG(111)基板上に SIO 薄膜の成長を試みたが、通常のパルスレーザー堆積法、さらには固相エピタキシーの援用によっても結晶化した相を得ることができなかった。GGG や YIG の持つガーネット構造は他の酸化物構造と全く格子定数が整合せず、配

向膜作製が困難であることが明らかとなった。

標準磁性体 YIG の上に多様なイリジウム酸化物を成長させることが困難である結果を受けて、良好な界面を形成しやすいペロブスカイト構造を持つ強磁性体の開発を行った。ダブルペロブスカイト型強磁性絶縁体 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO) 薄膜合成を表面モフォロジーに留意しつつ条件最適化を進め、十分に平坦な試料が得られた。これにより界面スピン流物性の微視的な起源に迫ることが期待される

本プロジェクト予算で購入したマルチターゲットスパッタリング装置でも YIG ならびにイリジウム酸化物 IrO_2 の作製条件を最適化した。

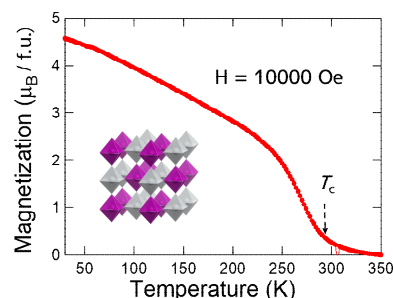


図 1: 強磁性絶縁体 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ の磁化-温度特性。

研究テーマ B: スピンホール角測定

YIG 薄膜の強磁性共鳴 (FMR) スペクトルを測定し、室温において十分に急峻なピークを示すことを確認した。マイクロ波導波路を試料に最適化したパターンニングを実施することで、同様に LNMO の FMR 測定し、電子スピンとして妥当な g 因子 2.15 を得た (図 2)。これを受け、エピタキシャル界面 SiO/LNMO と参照用の界面 Pt/LNMO に対して、スピンプンピング用のパターンを作製した。研究総括からのアドバイスにより研究テーマ B の優先順位を下げたため、参照試料のスピンプンピング測定に成功した段階で止まっており、現段階では本試料についての有意な信号が得られていない。

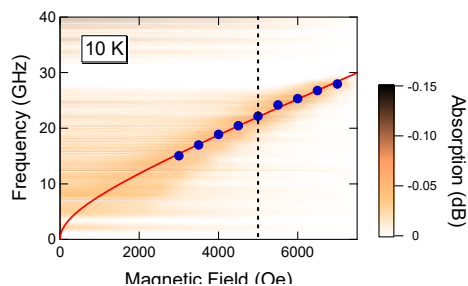


図 2: $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ の強磁性共鳴。

スピン流の注入 (動的) 効率を考える上で界面での静的磁性、すなわち強磁性体から非磁性体への磁気近接効果を研究した。理想的な酸化物接合としてペロブスカイト構造を持つ強磁性金属 SrRuO_3 と非磁性金属 SrIrO_3 との界面を作製した。SPRING-8・BL39XU において $\text{Ir } L$ 吸収端での X 線吸収磁気円二色性 (XMCD) を測定し、非常に小さい磁気近接効果を明らかにした (図 3)。XMCD では元素選択的な磁化、すなわち、 Ir サイトに誘起されたモーメントのみを測定することができる。誘起モーメントの軌道成分 $-0.010 \mu_B$ とスピン成分 $-0.010 \mu_B$ が同程度であることから、スピン成分が中心の金属-金属界面での磁気近接効果との際立った違いが示された。一方で、大きなスピン流誘起熱電効果が報告されている Pt/YIG 界面では磁気近接効果は観測にかからないほど小さく

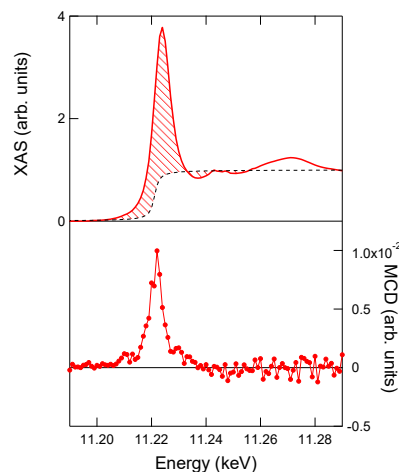


図 3: SrRuO_3 - SrIrO_3 界面における $\text{Ir } L_3$ XMCD。

[Geprags et al., Appl. Phys. Lett. **101**, 262407 (2012)]、全ての界面に対して適用できるスピ
ンミキシングコンダクタンスと近接効果との関係は今後明らかにすべき課題である。

研究テーマ C: スピン流誘起熱電変換

市販の LPE-YIG 薄膜上にスパッタ法で IrO_2 を積層することで得られた ex-situ IrO_2/YIG 界面に対して測定系のチェックも兼ねてスピン流誘起熱電変換の測定を行った。YIG の磁化過程に対応し、温度差に比例する電圧信号が 300 K で観測された。熱電変換係数は $0.032 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$ となり、ほぼ同じ試料サイズの先行研究 [Qiu *et al.*, APEX 8, 083001 (2015)] の値 $0.021 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$ と近い値を得た。これによりスピン流誘起熱電変換の測定系の立ち上げに成功した。得られた値は Pt/YIG と比べて 5% 程度と小さく、 IrO_2 の物性値 (スピンホール角、抵抗率) から単純に評価したものとは二桁程度と著しく小さい。このことは界面の重要性を明瞭に示す結果である。スピンゼーベック効果に対して提唱されている性能指数にもスピンミキシングコンダクタンスという形で界面の性能は取り込まれている。Pt/YIG においては YIG の表面処理がスピンミキシングコンダクタンスに影響することが明らかにされており [Velez *et al.*, Phys. Rev. B 94, 174405 (2016)]、 IrO_2/YIG 界面においても同様の注意を払いつつスピン流学理を解明していくことが重要であると考えられる。またこれらの現状を、エネルギーハーベスティングに向けた強相関酸化物についての現状をまとめたレビュー論文として出版した (論文リスト 1)。

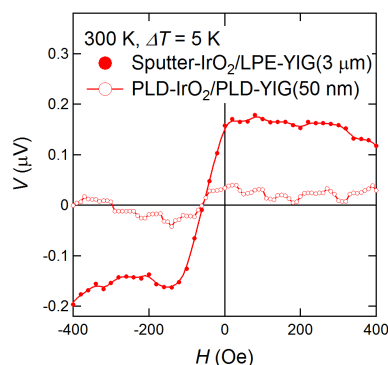


図 4: IrO_2/YIG 界面におけるスピンゼーベック効果。

次にパルスレーザー堆積法で in-situ 作製した IrO_2/YIG 界面に対してスピンゼーベック効果を測定したが、スパッタで作製した ex-situ 界面に比べて信号が小さく有意な結果を得られなかった (図 4)。原因としては PLD-YIG 薄膜 (50 nm) が LPE-YIG 膜 ($3 \text{ } \mu\text{m}$) に比べて薄く YIG のマグノン平均自由行程 (200–300 nm 程度) に達しないこと、PLD-YIG の製膜レートが $0.5 \text{ nm}/\text{min}$ 以下と非常に遅いことが挙げられる。スパッタによる YIG により製膜レートを向上させる実験を進めている。

3. 今後の展開

上記のように、研究成果として当初の目的であった発電性能の向上には至っていない。が、研究を通して、性能向上に至らなかった主な原因の一つが界面におけるスピン流の学理が完全に明らかになっていないことにある。スピンゼーベック効果に限らず、スピン流を利用した現象は必然的に界面を介したものであり、熱電変換も界面におけるスピン流という大きな枠組みの中でとらえられるべきという指針が得られた。具体的には界面現象における長さスケール (スピン拡散長やマグノン平均自由行程など) の効果を、膜厚依存性をきちんと詰めていくことが不可欠となる。そこで得られる情報は学術的な観点だけでなく、将来的な応用にも資するものとなる。実際にアメリカを中心としてスピントロニクスと酸化物エレクトロニクスのグループの共同研究により SrIrO_3/Py 界面におけるスピン流特性が報告される (arXiv:1808.06650) など、国際的に見ても 5d 酸化物のスピン流学理が一つの潮流になりつつある。残された研究期間で IrO_2/YIG 界面のスピン流誘起熱電変換効率を膜厚依存性も含めて理解することに注力する。終了後もエピタキシャル界面でのスピン流や、界面磁性など、関連した物性を総合的に理

解する努力を継続し、教科書に掲載されるような確固としたスピン流学理を構築する。

4. 自己評価

・研究目的の達成状況

当初計画では Pt の 10 倍という目標を掲げており、デファクトスタンダードである Pt の性能を大きく超える目標値は国際的にみても十分挑戦的な水準であったと考える。所期の目的であった酸化物という新材料を活かしたスピン流誘起熱電変換の効率化は達成できなかったものの、界面の重要性和、それに伴う長さスケールの検証という指針を得たことは収穫である。

・研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

最初の二年次は自ら実験を行い、初期に必要であった測定系の立ち上げには十分な体制であった。第 3 年次に学生を一名研修生として受け入れたことで実験が加速したが、これも適切なタイミングで行われた。計画の肝となる二つの製膜法、スパッタ法とパルスレーザー堆積法、の二つに関して重要な設備(スパッタ装置本体とエキシマレーザー)の購入ができ、研究が大きく発展した。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

現段階での波及効果は純粋に学術的なものであり、5d 酸化物を含めた強相関物質におけるスピン流学理が国際的潮流になりつつある。適切なタイミングとテーマ設定によるものと考えている。強相関酸化物によるスピン流誘起熱電変換効率向上という本研究のアイデアそのものは、未だ否定されたわけではない。強相関スピン流学理という大きな枠組みが解決に至る過程で、アイデアの是非も自ずと明らかにされると考えており、今後も主体的に取り組んでいく。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. J. Matsuno, J. Fujioka, T. Okuda, K. Ueno, T. Mizokawa, and T. Katsufuji, “Strongly correlated oxides for energy harvesting”, Science and Technology of Advanced Materials **19**, 899–908(2018).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. J. Matsuno, “Oxide spintronics: how to tame spin-orbit coupling”, International Union of Materials Research Society – International Conference on Advanced Materials 2017, 2017/8/27–2017/9/1(京都)(招待講演)
2. J. Matsuno, “Oxide spin-orbitronics”, 第 42 回日本磁気学会学術講演会 2018/9/11–2018/9/14(東京)(招待講演)

3. J. Matsuno, “Spin-orbitronics at transition-metal oxide interfaces”, 16th RIEC International Workshop on Spintronics, 2019/1/9–2019/1/10(仙台)(招待講演)