

整理番号	2023-J-051	報告者氏名	打田 正輝
------	------------	-------	-------

研究課題名

ルチル型酸化物界面における巨大歪みを利用した新機能創出

<代表研究者> 機関名：東京工業大学 職名：准教授 氏名：打田 正輝
(現 東京科学大学)

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、異なる酸化物のヘテロ界面で発現する巨大歪みを利用した新しい物性の探索を目的としている。特に、遷移金属酸化物を用いて、エピタキシャル歪みによる新しい物理現象の発現を目指している。これまで、 Sr_2RuO_4 超伝導薄膜の作製に成功した技術を基盤に、 RuO_2 薄膜と TiO_2 基板のヘテロ界面において超伝導現象を発見した。この成果を受け、さらに他の遷移金属酸化物群へと研究を拡大し、 SrRuO_3 薄膜を対象にした二次元量子伝導状態の実現に挑んでいる。

近年、ワイル半金属のトポロジカル相はそのユニークな伝導状態が注目されており、特に SrRuO_3 はその代表的な材料として知られる。これまで、シュブニコフド・ハース振動を通じてワイル軌道に関連する物理現象が観測されているが、その起源は明確にされていない。本研究は、 SrRuO_3 薄膜のシュブニコフド・ハース振動を解析し、振動成分の次元性や有効質量を決定することを目的としている。

SrRuO_3 薄膜は酸化物分子線エピタキシー法を用いて、 SrTiO_3 基板上に成長させた。この方法により、高品質な薄膜を得ることができ、膜厚は 60 nm 以上とした。 SrTiO_3 基板に対する格子不整合は 0.6% であり、良好なエピタキシャル成長が確認された。薄膜の電気的特性は金属的挙動を示し、強磁性転移温度は 152 K、残留抵抗比は 82 であった。また、強い磁場下で大きな線形磁気抵抗が観測され、移動度の高さが示唆された。

シュブニコフド・ハース振動の解析では、2つの振動成分 (F_1 および F_2) が確認された。それぞれの振動成分の有効質量は、 F_1 が $0.32m_0$ 、 F_2 が $0.24m_0$ と計測された。これらの振動成分は、二次元的な電子状態に由来しており、温度や磁場の変化に対する応答から、 SrRuO_3 内に二次元的な量子伝導状態が存在することが明確となった。

さらに、振動成分の次元性について調べた結果、両成分は二次元的なフェルミ面を持ち、磁場方向依存性を示すことが確認された。特に、振動成分の位相シフトやスケーリング特性から、二次元的な電子状態が重要な役割を果たしていることが示された。これらの結果は、 SrRuO_3 薄膜内で異なるワイル点ペアに基づく複数のワイル軌道が存在する可能性を示唆している。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

<口頭>

- [1] “Exotic Magnetotransport in Simple Magnetic Weyl Semimetal Films”
2024 MRS Spring Meeting, April 2024, Seattle
M. Uchida
- [2] “Observation of in-plane anomalous Hall effect”
CEMS Topical Meeting on Emergent Phenomena in Topological Quantum Materials, May 2024, Wako
M. Uchida
- [3] 「面内異常ホール効果の観測」
金研研究会 2024 年 4 月 仙台
打田正輝
- [4] “In-plane anomalous Hall effect in Weyl semimetal EuCd_2Sb_2 film grown by molecular beam epitaxy”
The 23rd International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE 2024), September 2024, Matsue
A. Nakamura, S. Nishihaya, H. Ishizuka, M. Kriener, Y. Watanabe, M. Uchida
- [5] 「交替磁性揺らぎによる超伝導発現の実証」
学術変革領域(A)「アシンメトリ量子」領域全体会議・公募研究キックオフ会議 2024 年 5 月
東広島
打田正輝
- [6] 「希土類磁性ダイマー物質における非摂動磁場カタストロフィー」
学術変革領域(A)「1000 テスラ超強磁場における化学的カタストロフィー」第 3 回領域会議
2024 年 4 月 京都
打田正輝
- [7] “Superconductivity in RuO_2 thin films”
KUJI QMAT Seminar, April 2024, online
M. Uchida
- [8] 「分子線エピタキシー法による Eu-As 二元系新物質薄膜の作製」
第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 2024 年 9 月 新潟
米田忠司, 西早辰一, 氏家宏幸, 中村彩乃, 渡辺悠斗, Markus Kriener, 打田正輝
- [9] 「 EuCd_2 薄膜におけるトポロジカルホール効果の解明と外部歪みによる磁気特性の制御」
第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 2024 年 9 月 新潟
村上嘉哉, 西早辰一, 渡辺悠斗, 打田正輝
- [10] “Observation of in-plane anomalous Hall effect in EuZn_2Sb_2 thin films”
日本物理学会第 79 回年次大会 2024 年 9 月 札幌
Hsiang Lee, 西早辰一, 中村彩乃, Markus Kriener, 藤岡 淳, 渡辺悠斗, 石塚大晃, 打田正輝
- [11] “Magnetotransport of magnetic Weyl semimetal candidate EuZn_2Sb_2 films”
日本物理学会 2024 年春季大会 2024 年 3 月 オンライン
Hsiang Lee, 西早辰一, 中村彩乃, Markus Kriener, 渡辺悠斗, 打田正輝
- [12] 「磁性ワイル半金属薄膜における面内異常ホール効果の観測」
日本物理学会 2024 年春季大会 2024 年 3 月 オンライン
中村彩乃, 西早辰一, 石塚大晃, Markus Kriener, 渡辺悠斗, 打田正輝
- [13] 「 SrRuO_3 薄膜における多成分量子振動の解析」
日本物理学会 2024 年春季大会 2024 年 3 月 オンライン
松木優太, 西早辰一, Markus Kriener, 大島蓮, 三輪史哉, 打田正輝
- [14] “Controlling magnetic ground states of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ by epitaxial strain”
令和 5 年度 新学術領域「量子液晶の物性科学」領域研究会 2023 年 12 月 柏
M. Uchida

<ポスター>

- [1] “Molecular Beam Epitaxy Growth of Magnetic Weyl Semimetal Candidate EuZn_2Sb_2 ”
The 23rd International Conference on Molecular Beam Epitaxy (ICMBE 2024), September 2024, Matsue
H. Lee, S. Nishihaya, A. Nakamura, M. Kriener, Y. Watanabe, **M. Uchida**
- [2] “In-plane anomalous and planar Hall effects observed in EuZn_2Sb_2 thin films”
CEMS Topical Meeting on Emergent Phenomena in Topological Quantum Materials, May 2024, Wako
H. Lee, S. Nishihaya, A. Nakamura, M. Kriener, Y. Watanabe, **M. Uchida**
- [3] “Observation of in-plane anomalous Hall effect in magnetic Weyl semimetal EuCd_2Sb_2 films”
CEMS Topical Meeting on Emergent Phenomena in Topological Quantum Materials, May 2024, Wako
A. Nakamura, S. Nishihaya, H. Ishizuka, M. Kriener, Y. Watanabe, **M. Uchida**
- [4] “Changing magnetic ground states by epitaxial strain in $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ films”
CEMS Symposium on Emergent Quantum Materials 2024, February 2024, Akihabara
R. Oshima, T. Hatanaka, S. Nishihaya, T. Nomoto, M. Kriener, T. C. Fujita, M. Kawasaki, R. Arita,
M. Uchida
- [5] “Multi-component topological Hall effect observed in films of a frustrated magnet EuCd_2 ”
CEMS Symposium on Emergent Quantum Materials 2024, February 2024, Akihabara
S. Nishihaya, Y. Watanabe, M. Kriener, A. Nakamura, **M. Uchida**
- [6] “Examining multi-component quantum oscillations in SrRuO_3 films”
CEMS Symposium on Emergent Quantum Materials 2024, February 2024, Akihabara
Y. Matsuki, S. Nishihaya, M. Kriener, R. Oshima, F. Miwa, **M. Uchida**
- [7] “Berry curvature derived negative magnetoconductivity in type-II magnetic Weyl semimetal EuCd_2Sb_2 films”
CEMS Symposium on Emergent Quantum Materials 2024, February 2024, Akihabara
A. Nakamura, S. Nishihaya, H. Ishizuka, M. Kriener, M. Ohno, Y. Watanabe, M. Kawasaki, **M. Uchida**
- [8] 「酸化物ヘテロ界面における異方的な歪み状態の解明と機能創出」
新学術領域「機能コアの材料科学」2023年度公開シンポジウム 2024年3月 名古屋
打田正輝
- [9] 「磁性ワイル半金属 EuCd_2Sb_2 薄膜における面内異常ホール効果の観測」
学術変革領域(A)「1000テスラ超強磁場における化学的カタストロフィー」第3回領域会議
2024年4月 京都
中村彩乃, 西早辰一, 石塚大晃, Markus Kriener, 渡辺悠斗, **打田正輝**
- [10] “Molecular beam epitaxy of Ruddlesden-Popper strontium ruthenates”
29th International Workshop on Oxide Electronics (iWOE29), October 2023, Busan
R. Oshima, Y. Matsuki, T. Hatanaka, S. Nishihaya, F. Miwa, T. Nomoto, M. Kriener, T. C. Fujita,
M. Kawasaki, R. Arita, **M. Uchida**

<誌上>

- [1] “Distinct topological Hall responses in CeCu_2 -type EuZn_2 and EuCd_2 films”
Y. Watanabe, S. Nishihaya, M. Kriener, A. Nakamura, and **M. Uchida**
Applied Physics Letters **125**, 211902 (2024).
- [2] “Unconventional two-dimensional quantum oscillations in three-dimensional thick SrRuO_3 films”
Y. Matsuki, S. Nishihaya, M. Kriener, R. Oshima, F. Miwa, and **M. Uchida**
Applied Physics Letters **125**, 113105 (2024).
- [3] “Topological Hall effect enhanced at magnetic transition fields in a frustrated magnet EuCd_2 ”
S. Nishihaya, Y. Watanabe, M. Kriener, A. Nakamura, and **M. Uchida**
Physical Review B **110**, 035159 (2024).
- [4] “Magnetic structure of a single-crystal thin film of EuCd_2Sb_2 ”
E. Heinrich, A. Nakamura, S. Nishihaya, E. Weschke, H. Rønnow, **M. Uchida**, B. Flebus, and J.-R. Soh
Physical Review B **110**, 024405 (2024).
- [5] “Ferromagnetic state with large magnetic moments realized in epitaxially strained $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ films”
R. Oshima, T. Hatanaka, S. Nishihaya, T. Nomoto, M. Kriener, T. C. Fujita, M. Kawasaki, R. Arita, and **M. Uchida**
Physical Review B **109**, L121113 (2024).

- [6] “Berry curvature derived negative magnetoconductivity observed in type-II magnetic Weyl semimetal films”
A. Nakamura, S. Nishihaya, H. Ishizuka, M. Kriener, M. Ohno, Y. Watanabe, M. Kawasaki, and **M. Uchida**
Physical Review B **109**, L121108 (2024).
- [7] “Edge and Bulk States in Weyl-Orbit Quantum Hall Effect as Studied by Corbino Measurements”
Y. Nakazawa, R. Kurihara, M. Miyazawa, S. Nishihaya, M. Kriener, M. Tokunaga, M. Kawasaki, and **M. Uchida**
Journal of the Physical Society of Japan **93**, 023706 (2024).
- [8] “Intrinsic insulating transport characteristics in low-carrier density EuCd₂As₂ films”
S. Nishihaya, A. Nakamura, M. Ohno, M. Kriener, Y. Watanabe, M. Kawasaki, and **M. Uchida**
Applied Physics Letters **124**, 023103 (2024).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. 研究の背景

異なる酸化物が接合したヘテロ界面では、両者の格子定数の違いを利用することでバルク結晶では不可能なエピタキシャル歪みをかけることが可能である。一方で、このような界面機能の利用の試みは、歪みを緩和する面欠陥の発生や混入不純物の集積等、他の欠陥要素の存在によって度々阻害されてきた。

代表研究者は、これまで長年に渡って、ルテニウム等の高融点元素を含む遷移金属酸化物の分子線エピタキシー成長について地道な技術蓄積を続けてきた。特に、薄膜中の欠陥及び不純物を極力低減させることで、 Sr_2RuO_4 超伝導薄膜の安定作製に世界で初めて成功し、 Sr_2RuO_4 - Sr_2RuO_4 ジョセフソン接合等の評価を通じて超伝導機能の研究を発展させてきた。そして、この薄膜作製技術を用いて、 RuO_2 薄膜と TiO_2 基板のヘテロ界面において超伝導が発現していることを発見した。面内における二種類の Ru-O ボンド長の変化は数%を超える巨大なものとなっており、この巨大歪みによる超伝導は他の欠陥要素を低減した高品質ヘテロ界面において初めて発現することが明らかになった。本研究では、この巨大歪みのアイデアを様々な遷移金属酸化物群へと展開することを目指した。当初はルチル型酸化物を中心として新しい界面物性の創出を目指したが、ペロブスカイト型酸化物である SrRuO_3 薄膜と SrTiO_3 基板のヘテロ界面において新たな二次元量子伝導状態を発見したので、これについて報告する (Y. Matsuki et al., *Applied Physics Letters* **125**, 113105 (2024))。

2. 研究の目的

近年の凝縮系物理学の研究において、トポロジカル相は、そのユニークな伝導状態がトポロジカルバンド構造に起因するため、注目を集めている。特に、ワイル点で特徴付けられるトポロジカル半金属では、運動量空間内の三次元バンド縮退点であるワイル点に関連するフェルミアーク状態が現れ、これらのワイル点が上面と下面に投影されて接続される。磁場下では、ワイル軌道と呼ばれる特異なサイクロトロン軌道が形成されると予測されており、この軌道では、電子がフェルミアーク状態間を上下の表面でループし、トンネル効果を介して移動すると考えられている。実験的には、ワイル軌道に関連するシュブニコフド・ハース振動が、ディラック半金属 Cd_3As_2 や反転対称性が破れたワイル半金属 $\text{WTe}_2 \cdot \text{NbAs}$ などを含むいくつかのトポロジカル半金属で報告されている。

ディラック半金属およびワイル半金属の中でも、 SrRuO_3 は代表的な材料として知られており、磁気モノポールに起因する内因性異常ホール効果の観測が初めて報告された。その後、 SrRuO_3 は時間反転対称性が破れたワイル半金属であることが予測され、実証された。最近では、残留抵抗比が 50 を超える高品質な SrRuO_3 薄膜が報告され、強い電子相関を持ちながらもシュブニコフド・ハース振動を示すことが確認されている。このことは、 SrRuO_3 薄膜がワイル軌道の物理を調べる新たな舞台となる可能性を示している。しかしながら、 SrRuO_3 薄膜におけるシュブニコフド・ハース振動は、研究グループ間における結果が一致しておらず、その起源は依然として明らかになっていない。

ワイル軌道は、二次元的なフェルミ面ポケットが2つのフェルミアークおよびバルクの三次元的なフェルミ面ポケットに囲まれて形成されるため、表面とバルクの振動成分及び有効質量は特定の関係に従って現れる。このワイル軌道の特徴は、量子閉じ込めによって現れる二次元的な電子状態等の他の単純なメカニズムと区別するためにも重要である。これまでの実験報告は、特に振動成分の次元性に関して互いに一致していないだけでなく、理論モデルとも一致していなかった。本研究では、 SrRuO_3 薄膜における複数の振動成分の次元性と有効質量の関係を明らかにし、 SrRuO_3 薄膜と SrTiO_3 基板のヘテロ界面において新たな二次元量子伝導状態が実現していることを示した。高品質かつ十分に三次元的な厚みのある SrRuO_3 薄膜の量子伝導状態を系統的に測定することによって、振動成分及び有効質量が特定の関係にある、2つの異なる二次元的な電子状態が実現していることを確認した。

3. 手法

SrRuO₃ 薄膜は、レーザー基板加熱機構を備えた酸化物分子線エピタキシー装置を用いて作製した。この装置は、これまで Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1} ルドルセン-ポッパー系列の他の高品質なエピタキシャル薄膜、例えば Sr₂RuO₄ や Sr₃Ru₂O₇ を作製するためにも使用してきた。SrRuO₃ 薄膜は、SrRuO₃ の擬似立方晶構造との格子不整合がわずか 0.6% である SrTiO₃ (001) 基板上に成長させた。成長前に、SrRuO₃ 基板は分子線エピタキシー装置のチャンバー内で O₃ (20%) + O₂ (80%) の混合ガスを流して 870°C でアニリングした。SrRuO₃ 薄膜は、構成原子を同時に供給することで成長させた。具体的には、4N の Sr を従来のクヌーセンセルから、3N5 の Ru を電子ビーム蒸着源から、そして O₃ (20%) + O₂ (80%) 混合ガスをピュアオゾンジェネレータから供給した。膜厚は、基板からの不純物拡散を抑制するために 60 nm 以上とした。また、Ru は Sr と比べて非常に揮発性が高いため、Ru 過剰の条件下で成長を行った。

4. 結果と考察

SrRuO₃ は直方晶構造を持ち、[110]軸の傾き方向に応じて SrTiO₃ 基板上に 4 種類の結晶ドメインをとりうるが、得られた薄膜はそのうちの 1 つのドメインが支配的となっている。このドメインでは、[110]軸が[100]基板のミスカット方向に対してわずかに傾いており、他の 3 種類のドメインでは、この軸が 90 度ごとに時計回りに回転している。実際に、膜厚が 72.4 nm の SrRuO₃ 薄膜に対して (021) ブラッグピークに対する方位角スキャンを行ったところ、支配的なドメインのピーク強度は、他のどのドメインよりも 10 倍以上大きいことがわかった。

この SrRuO₃ 薄膜において縦方向の抵抗率の温度依存性を測定したところ、金属的な挙動が現れた。また、強磁性転移温度は 152 K となっており、これは SrTiO₃ 基板からの圧縮ひずみ (約 0.6%) によって、バルクの 160 K よりもわずかに低い値となっている。また、残留抵抗比は 82 となっており、これは高品質な SrRuO₃ 薄膜に関してこれまでに報告されてきた値と同等となっている。温度 2 K で測定された磁気抵抗は、9 T で 35% という非常に大きな正の線形磁気抵抗を示しており、この結果も SrRuO₃ 薄膜の移動度が高いことを示唆している。磁気抵抗の拡大図では、強磁性基底状態に起因する小さなヒステリシスループも確認された。

この SrRuO₃ 薄膜で観測されたシュブニコフド・ハース振動の解析をまとめたところ、F₁ および F₂ という 2 つの異なる振動成分が確認された。ここで、振動成分は、多項式フィッティングによりバックグラウンドをさし引くことで得た。また、シュブニコフド・ハース振動は、不純物や結晶ドメイン境界による散乱の抑制のため、残留抵抗比が高い薄膜でより明瞭に観測される。これらの複数成分の振動における有効質量を正確に解析するためには、一般的な Lifshitz-Kosevich の公式を、窓関数を使用しながら得たフーリエ変換スペクトルの振幅に適用する必要がある。

重要なことは、個々で得られるフーリエ変換スペクトルの振幅は、窓関数の種類とパラメータの選択に非常に強く依存するということである。特に、非常に大きな窓関数の幅を選択すると、各温度におけるフーリエ変換スペクトルの振幅が過大に見積もられ、結果として有効質量が過小評価されることになる。一方で、非常に小さな窓関数の幅を選択すると、フーリエ変換を行う範囲内での振動数が不十分なため、各温度におけるフーリエ変換スペクトルの振幅に人工的な振動が現れてしまう。今回は、F₁ および F₂ の周波数とそれらが 3 T 以上で現れることを考慮して、矩形型の窓関数を使用した。窓関数の幅を 0.17 T⁻¹ で固定し、窓関数の中心を 0.1575 T⁻¹ から 0.2100 T⁻¹ の範囲で系統的に変化させながら解析を行った。

窓関数の幅を 0.185 T⁻¹ として得たフーリエ変換スペクトルは、F₁ = 27 T および F₂ = 37 T という振動成分を明確に示した。高温ではこれらの振動振幅は小さくなり、2 つのピークを区別するのが困難になる。そこで、ここではガウシアンフィッティングによって各温度における F₁ および F₂ の振幅の温度変化を求めた。窓関数の中心を 0.1575 T⁻¹ から 0.2100 T⁻¹ の範囲で変化させながら F₁ の振動成分の有効質量 m₁ 及び F₂ の振動成分の有効質量 m₂ 及びを求めたところ、m₁ は高い磁場範囲でほぼ 0.32 m₀

で一定の値を示した。一方で、 m_2 は低い磁場範囲でほぼ $0.24m_0$ で一定の値を示した。特に重要なことは、 $m_1 > m_2$ の関係が窓関数の中心の値に依らずに得られることであり、これは F_2 成分を与える電子状態が F_1 成分を与える電子状態よりも小さいバンド質量を持ちながらより大きなフェルミ面を有していることを示している。

次に、振動成分の次元性について調べた。 $T=2\text{ K}$ において磁場の逆数の関数として量子振動の磁場方位角依存性をプロットしたところ、振動周波数 F_1 および F_2 のいずれも、面直方向から測った磁場方位角の増加とともに増加し、その振幅は徐々に減少した。そして、最終的には磁場方位角が 60° を超えると消失した。この結果は、 F_1 成分および F_2 成分を与える電子状態が、どちらも二次元的なフェルミ面構造を持つことを明確に示している。また、振動ピークは、 20° まではほぼスケールリングに従うが、 20° を超えると明確な位相シフトとともにスケールリングから外れることが明らかになった。

最後に、 F_1 および F_2 成分を与える二次元的な電子状態の起源について議論する。まず、測定した SrRuO_3 薄膜の膜厚は 72.4 nm であり、Fermi 波数の逆数 ($F_1=27\text{ T}$ の場合は 22 nm 、 $F_2=37\text{ T}$ の場合は 19 nm) よりもはるかに大きいため、量子閉じ込め効果が二次元電子状態の起源である可能性は低いと考えられる。また、 $F_1 < F_2$ に対する $m_1 > m_2$ の関係からも、量子閉じ込めのシナリオは考えにくい。一方で、今回の結果は、2つの二次元電子状態が、 SrRuO_3 内の異なるワイル点ペアから生じる2つの異なるワイル軌道に起因するというシナリオを排除するものではない。三次元的なバルク状態からの振動成分が観測されなかったことは、ワイル軌道に関わるバルクのフェルミ面ポケットが非常に小さく、現在の磁場下ではすでに量子限界に達していることを示唆している可能性がある。もう一つの可能性は、これらの2つの異なる二次元電子状態が、上表面と下表面の間の非対称性に起因しているというものである。これらのシナリオをさらに検証するためには、例えば電界効果によって上表面と下表面における状態を独立して制御することが望ましいと期待される。

まとめとして、本研究では、分子線エピタキシーを用いて高品質の三次元的な膜厚を持つ SrRuO_3 薄膜を SrTiO_3 基板上に成長させ、2つの二次元的な量子伝導状態が存在することを発見した。残留抵抗比が 82 の SrRuO_3 薄膜において2つの振動成分を持つシュブニコフド・ハース振動を観測し、詳細な振動解析を通じて、それらの次元性と有効質量を決定した。 F_1 および F_2 の両成分は二次元的な電子構造に起因し、その有効質量はそれぞれ $m_1=0.32m_0$ および $m_2=0.24m_0$ と決定された。このような二次元的な電子状態の出現は、 SrRuO_3 薄膜内で異なるワイル点ペアから構成される複数のワイル軌道の実現を示唆している可能性が考えられる。