

令和2年8月7日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所
 東京大学大学院工学系研究科
 科学技術振興機構（JST）

ハニカム格子イリジウム酸化物の人工超格子合成に成功 量子スピン液体の制御技術開発に前進

【発表のポイント】

- 真空成膜技術を駆使して、天然に存在しないハニカム(蜂の巣)格子イリジウム酸化物の人工超格子を合成することに成功
- 量子スピン液体と呼ばれる特殊な磁気状態実現への新たなアプローチ
- 薄膜・界面の自由度を活用した磁気特性の理解や制御技術の開発に貢献し、将来的な量子状態制御素子への応用展開も期待

【概要】

量子コンピュータなどの量子状態制御への応用可能性から、量子スピン液体(※1)が注目されています。イリジウムイオンがハニカム格子(蜂の巣)上に並んだ化合物は、この量子スピン液体をもたらす物質として素子への展開が期待されています。

東北大学金属材料研究所の藤原宏平准教授、三浦径大学院生(研究当時)、塚崎敦教授、東京大学大学院工学系研究科の柴田直哉教授らの共同研究グループは、イリジウムイオンがハニカム格子(図1、 $B=Ir$)上に配列した新規酸化物 $Mn-Ir-O$ の人工超格子を合成することに成功しました。本研究の意義は、1. 真空成膜条件下でも安定な結晶構造を保つイルメナイト型酸化物に着目して IrO_6 ハニカム格子の薄膜合成に成功したこと、さらに、2. 人工超格子(※2)技術を用いることによって、真空成膜手法が新物質合成技術として有用であることを示したことにあります。

この成果は、量子スピン液体の物質開発に新たなアプローチを提供するだけでなく、薄膜試料を用いた機能素子の開発にも役立つものと期待されます。

本研究成果は、2020年8月12日(英国時間)に、英国科学誌「Communications Materials」オンライン版に掲載されます。

ハニカム格子 BO_6 層

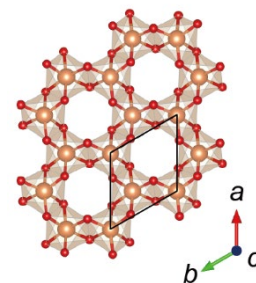


図1. ハニカム(蜂の巣) BO_6 格子

【詳細な説明】

○研究背景

電子の自転運動に対応するスピンは、固体中で強磁性や反強磁性などの秩序状態（スピンの向きが揃った状態）を形成することが知られており、それらの磁気的性質は様々な素子（メモリ、センサ）に利用されています。一方で、スピン同士が強く相互作用しながらも、極低温まで秩序化しない特殊な状態は量子スピン液体と呼ばれ、磁気物理分野を中心に研究者の興味を惹き付けてきました。最近、量子スピン液体状態を実現するアプローチの一つとして、キタエフ模型と呼ばれる理論が登場したことで、物質開発の競争が活発化しています。この模型の舞台は、陰イオンに囲まれた4個のイリジウムイオンあるいは3個のルテニウムイオン (d^5 電子配置を有する) から成るハニカム（蜂の巣）格子です。この指針の下で見出されたバルク物質 $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$ や RuCl_3 は、量子スピン液体の有力候補として世界の注目を集めています [参考文献 1]。

量子スピン液体は、磁気秩序を示さず巨視的な特性という点で特徴ある性質を示さないことから、これまで工学分野での関心は高くはありませんでした。最近になって、量子コンピュータへの応用可能性が提案されたことで、素子展開への期待が急速に高まっています。しかしながら、その特殊な磁気的性質の理解と信号制御をベースとする量子技術への適用を進めるためには、素子構造を自在に制御するための薄膜化技術開発が不可欠です。これまでの基礎研究で主に扱われてきた量子スピン液体の候補物質は、H、Li、Cl（水素、リチウム、塩素、どれも真空中での取り扱いが困難）を含むため、一般的な真空成膜手法では、薄膜の組成を制御することが難しく、バルク結晶と同じ物性を薄膜で再現することは容易ではありません。

[1] 総説例 : H. Takagi *et al.*, *Nat. Rev. Phys.* **1**, 264 (2019).

○成果の内容

研究グループでは、H、Li、Clなどを含まず、真空成膜プロセスに適した物質群として、イルメナイト型酸化物(図2)に着目しました。イルメナイト型酸化物は、 ABO_3 (A および B は金属陽イオン、 O は酸素陰イオン、今回の研究では A を Mn、 B を Ti と Ir とした) という組成式で記述される安定な結晶構造の一つであり、真空成膜手法を用いた薄膜化も可能です。最近のバルク試料を用いた先行研究[参考文献 2]で、イルメナイト構造の ZnIrO_3 および MgIrO_3 というイリジウムハニカム格子を持つ

イルメナイト型 MnBO_6 。ハニカム格子 BO_6 層

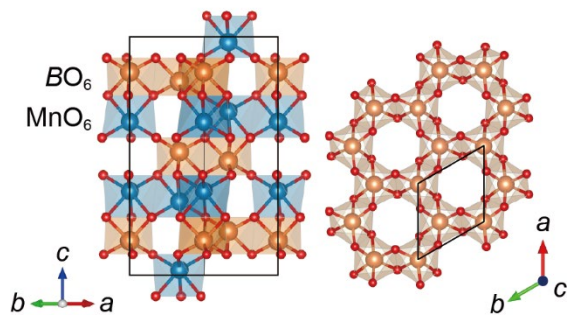


図2. イルメナイト型 MnBO_6 の結晶構造。

イルメナイト構造の ZnIrO_3 および MgIrO_3 というイリジウムハニカム格子を持つ

物質が研究され、量子スピン液体に関連した磁氣的相互作用の存在が報告されました。そこで、研究グループは、真空成膜手法であるパルスレーザー堆積法を用いて、作製実績のあったイルメナイト型 MnTiO_3 （反強磁性体）をベースに、 Mn-Ir-O という組成をもつイルメナイト型新物質の合成に取り組みました。イルメナイト構造の Mn-Ir-O はそれ単体では不安定で、天然には存在しませんが、 MnTiO_3 薄膜でサンドイッチした人工超格子を作製することで、期待の構造を安定化させることに成功しました。原子分解能を有する電子顕微鏡を用いた詳細な構造解析から、その結晶構造はイルメナイト構造に合致しており、イリジウムイオンのハニカム格子を有することを明らかにしました（図 3）。さらに、スピントロニクス（※3）の計測手法を用いて、この極薄膜 Mn-Ir-O では、反強磁性を示す MnTiO_3 とは異なり、 Mn のスピンの秩序化していない特異な磁気状態にあることを示唆する結果を得ました。

[2] Y. Haraguchi *et al.*, *Phys. Rev. Materials.* **2**, 054411 (2018).

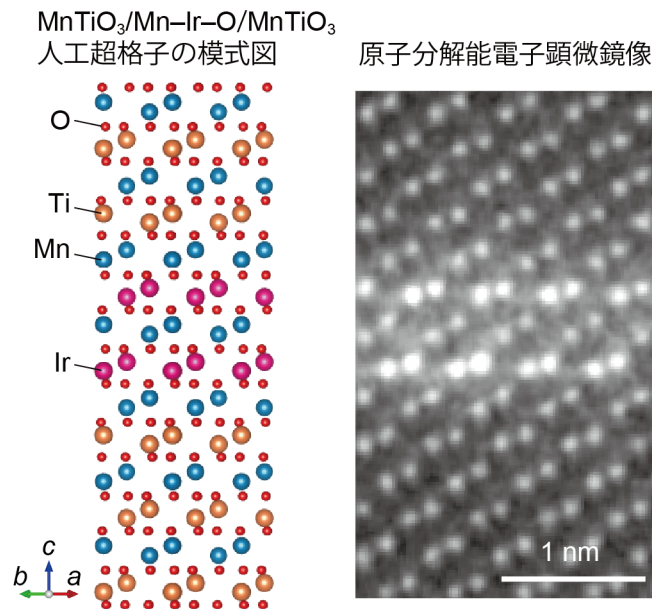


図3. 作製した蜂の巣人工格子の模式図と原子分解能電子顕微鏡像。ハニカム格子を横から見た原子配置。右図中央の明るい原子が Ir。

○意義・課題・展望

イリジウムイオンのハニカム格子を薄膜として実現できたことで、量子スピン液体という興味深い磁気状態の制御に向けた足掛かりを作ることができました。人工超格子技術を駆使して天然に存在しない新物質を合成できたことは、物質合成技術としての真空成膜手法の有用性を示すものです。さらに、薄膜・界面の自由度を活用することで（例えば、異種物質との積層界面における応力印加や

低次元性を用いた磁性の変調)、量子スピン液体のバルク試料では実現できない物性制御手法の開発や汎用の磁気素子とは異なる動作原理の素子開発への道も開けます。今後、量子スピン液体において発現することが予測されている特異なスピン伝導現象の検証などの基礎的な原理検証を進めることで、将来的な量子状態制御に向けた多様な応用研究への展開が期待されます。

○発表論文

雑誌名： Communications Materials

英文タイトル： Stabilization of a honeycomb lattice of IrO_6 octahedra by formation of ilmenite-type superlattices in MnTiO_3

全著者： Kei Miura, Kohei Fujiwara, Kei Nakayama, Ryo Ishikawa, Naoya Shibata, and Atsushi Tsukazaki

DOI: 10.1038/s43246-020-00059-1

○専門用語解説（注釈や補足説明など）

※1 量子スピン液体

スピン間の相互作用が強い系では、一般に、低温で秩序状態が形成される。隣接するスピンの同じ向きに整列する強磁性や、反対向きに整列する反強磁性などが知られる。これらは、スピンの自由度（運動）が凍結した状態に対応しており、原子・分子の運動が生み出す物質の三態になぞらえると、スピン版の固体に相当する。

それに対して強い量子揺らぎにより極低温までスピンの長距離秩序が抑制された状態が量子スピン液体。スピン版の液体に相当する（物質そのものは固体）。キタエフ模型は、絶対零度で原理的に秩序化しない構造の理論提案。

※2 人工超格子

原子・分子を任意の厚みで繰り返し積み重ねることによって作製される人工物質。代表的な例として、半導体の超格子が知られ、レーザーなどに利用されている。

※3 スピントロニクス

電子がもつ電荷に加え、スピンの自由度を機能素子に活用しようとする工学技術のこと。代表的な例として、巨大磁気抵抗効果やトンネル磁気抵抗効果を用いた磁気センサ・メモリが挙げられる。

○共同研究機関および助成

本研究は、JST CREST「トポロジカル機能界面の創出」（研究代表者：塚崎 敦、課題番号：JPMJCR18T2）、科学研究費補助金（課題番号：15H058053、19H02423、

19H05788)、東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センター（課題番号：19G0410）、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業微細構造解析プラットフォーム（課題番号：12024046）からの支援を受けて実施されました。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所 低温物理学研究部門

東京大学大学院工学系研究科 総合研究機構

機構長・教授 柴田 直哉

◆JST 事業に関して

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

嶋林 ゆう子

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

東京大学大学院工学系研究科 広報室

科学技術振興機構 広報課