

# 論文の要旨

氏名 坂木 麻里子

論文題目 Electric-field-induced Insulator-metal Transition in  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$   
( $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ における電場誘起絶縁体金属転移)

強相関電子系の  $4d$  ルテニウム酸化物では、多彩な新奇量子現象が報告されている。その中でもシングルレイヤーの輸送特性にはとても興味をもたれている。モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  では絶縁体-金属転移を温度(357 K)や圧力(0.5 GPa)などの外場で引き起こす事が出来る事が知られている。約 2 GPa の圧力下では巨大磁気抵抗、さらに高圧力の約 9 GPa 下では超伝導も報告されている。類似物質の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の基底状態がスピントリプレット超伝導であるため、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の超伝導も異方的超伝導ではないかと示唆されている。

また、近年新しい外場印加の手法として電場が注目されている。その理由の一つは、電場は直接電子状態を操作出来る手法として科学的にも産業的にも活用の幅が広く考えられている点にある。さらに、比較的手軽に外場を操作できる点にもその魅力はある。しかしながら、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  のようにモット絶縁体の電場誘起 絶縁体-金属転移は非常に高い電場を必要としたり、低温での現象であったりと工業応用には程遠く、実験手法も日々改良が加えられているのが現実であった。

そんな中、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  で、電場印加下において非常に特徴的な電気抵抗の振る舞いを発見した。その特徴は、電場誘起 絶縁体-金属転移の閾(しきい)電場が乾電池一個にも満たない電圧で、なおかつ室温で発現するというものである。電場に換算しても、 $E_{th} \sim 40 \text{ V/cm}$  とモットギャップエネルギーよりも格段に小さな値で、絶縁体から金属になる事が分かった。同時に、一度電場印加により絶縁体から金属状態に転移させた後、印加電流値を下げるおと、試料が自己崩壊することも発見した。さらに注目すべき点としては、この電場誘起金属状態が、低温まで維持できたことにある。圧力下  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の金属相では遍歴強磁性が報告されているため、電場誘起金属状態についても強磁性の発現が期待されている。

これらを背景に、本研究では、電気抵抗測定から報告された電場誘起 絶縁体-金属について、結晶構造と電子状態に着目し大きく 2 つの実験を行った。一つ目は、非常に低い閾電場を持つ  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電場誘起 絶縁体-金属転移時において、電気抵抗と結晶構造の同時測定を行い、その転移が局所的なものであるかバルク的なものであるか考察を行った。二つ目に、これまでの測定はマクロな視点からの考察のみであったが、電気伝導を司ると考えられている  $\text{Ru-O}_2$  面に注目し、ミクロな電子状態の測定を電場印加下で行い、その振る舞いに注目した。これらの測定に際しては、実験自体が稀なため、装置の改良も同時に行った。

まず、X 線構造解析と電気抵抗の同時測定時によって電場誘起 絶縁体-金属転移と構造転移が同時に起きる事を明らかにした。本測定では、電場印加中での結晶構造測定装置を自作開発した。その特徴を 3 点紹介する。1 点目は、試料の大

きさと X 線の照射方向についてである。本研究で用いた X 線回折装置は本来、粉末試料測定用であった。しかし、電場を印加しながら結晶構造の変化を測定するには単結晶を用いた実験が必須であった。そこで、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の特徴の一つである面間方向  $c$  軸に非常に劈開性の良い事を利用して、粉末用の試料ホルダのサイズに見合う、厚み 0.1mm に試料を加工し測定を行った。この特性を利用した配置で測定を行うと、 $c$  軸長を示す(002)方向の測定が可能となったが、偶然にもこの  $c$  軸長の変化が絶縁体-金属転移時には重要な位置を占めている事が、圧力や温度といった外場下での研究で報告されている。

2 点目は、電極の形状である。当初、電場を結晶全体に一樣に印加するため、電極面となる金蒸着の形状は試料の電圧印加面の全体に出来るだけ広く塗布していた。しかし、X 線照射位置には金蒸着が重なると試料のスペクトルが測定出来ないため、X 線照射位置にあたる  $ab$  面の中央には金蒸着を行わないよう工夫した。その結果、電極の形状をドーナツ状とした。この結果、試料全体に電場を印加しつつ、X 線測定を可能にした。3 点目は、試料の固定方法である。 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は絶縁体-金属転移時に結晶全体が大きく歪む結晶構造の変化が予想されていたため、試料を完全に固定してしまえば絶縁体-金属転移自体に影響が発生してしまうことを危惧した。そこで、試料は宙づり状にして、直接基盤に固定することは避けた。以上が本実験で特に留意した点である。

$\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は室温・常圧下の絶縁体では  $S\text{-}Pbca$  と呼ばれる  $\text{RuO}_6$  8 面体が頂点 ( $c$  軸) 方向に圧縮歪みを受けた構造で  $c$  軸長が縮んでいる。しかし、電場を印加し金属相に転移することで、 $L\text{-}Pbca$  と呼ばれる結晶の空間群を保ったまま頂点方向の圧縮歪みの解かれた  $c$  軸の伸びた構造に変化する事を明らかにした。また、この絶縁体-金属転移時の  $c$  軸長変化は 12.01 Å (絶縁体) から 12.28 Å (金属) へ 2% 強もの値を示し、1 次転移に特有の不連続などびや絶縁体と金属の 2 相共存相も同時に観測出来た。これらの結果は圧力下で測定されているそれと同程度の変化である事も確認できている。

また、上記の測定上の工夫点の 3 点目の試料の固定方法を活用し、わざと試料の  $ab$  面を、溶剤で基盤に固定して実験を行った。面内方向の歪みを抑制する事で、閾電場の値が大きく変化し、それに伴い、結晶格子の変化にもより高い電場を必要とする事を発見した。一番大きな変化は、絶縁体と金属の 2 相共存相が高電場まで維持されたことにある。これは、従来通りの  $E=40\text{V/cm}$  程度の電場で、絶縁体-金属転移は誘発されているものの、溶剤に固定された面が結晶の歪みを解消出来ないために絶縁体相が高電場まで残った結果と考えられる。これらの結果から、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電場誘起 絶縁体-金属転移には結晶構造の変化が不可欠であり、その結晶構造の変化の仕方は温度や圧力などの他の外場と同様の振る舞いをする事を明らかにした。

次に、電場誘起 絶縁体金属転移時にどのような電子状態変化が見られるか未解明であった(実験上の困難さから、圧力下の電子状態測定も未解明)。本研究の特徴である今までにはほとんど報告のない電場印加状態での軟 X 線吸収分光(XAS)と X 線発光分光(XES)の 2 つの分光測定を行った。本実験では、まず真空状態の X

線チャンバー内で電場誘起 絶縁体-金属転移を行う事が明らかとなった。さらに、軟 X 分光の両測定とも蛍光 X 線を検出するため、ドレイン電流やチャージアップなどに煩わされず絶縁体・金属両者の測定を安定して行う事ができた。これら要素を兼ね備える事ができたので、チャンバー内で電場誘起 絶縁体金属転移させながら、X 線分光と電気抵抗との同時測定に成功した。

その結果、電場誘起 絶縁体-金属転移に伴って Ru  $4d t_{2g}$  と混成を持っている酸素  $2p$  のスペクトルに重みの変化が生じている事を明らかにした。4 個の Ru  $4d$  電子が、正方対称場で分裂した  $t_{2g}$  軌道( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ )をどのように占有するかによって定性的には提唱されていた。しかし、電場印加下や圧力印加下で測定が行われていない事から、考察の域を脱していなかった。

結晶構造から、RuO<sub>6</sub> 8 面体の中心に位置するルテニウムの  $4d t_{2g}$  軌道は、頂点酸素との結合によって  $d_{yz}, d_{zx}$  の状態を、また面内酸素との結合で  $d_{xy}$  の状態を反映していることが明らかになっている。本実験では、Ru  $4d t_{2g}$  のスペクトルの重みの変化を、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の電場誘起 絶縁体-金属転移時に初めて測定する事ができた。これは、電場印加 X 線分光の測定例としても非常に稀な実験結果として報告されている。

今回の実験結果は、これまでに Mizokawa らが温度の X 線吸収分光の結果からアサインした面内酸素および頂点酸素と Ru  $t_{2g}$  軌道との混成状態をもとに解釈する事が出来た。 $4d t_{2g}$  の状態を反映している 530eV 付近のスペクトルにおいて、絶縁体では頂点酸素との結合位置(528eV, apical-O  $p_z-d_{yz}, d_{zx}$ )にピークを持っていたのに対し、電場誘起金属状態では伝導面である ab(xy)面内酸素との結合位置(529eV, planer-O  $p_y, p_z-d_{xy}$ )のウエイトが大きくなっている事を明らかにした。また、他の Ru  $4d e_g$  や Ca  $3d$  と混成を持つピークには明瞭な電場依存性は確認出来なかった。

これら結果より、Ru  $4 d t_{2g}$  のエネルギーの低い準位が絶縁体時には ab 面内 ( $d_{xy}$ )に存在し、電場誘起の金属時には c 軸( $d_{yz}, d_{zx}$ )に推移していることを示す事が出来た。このことは、金属相では伝導面である ab 面内( $d_{xy}$ )に空きができ、伝導電子が存在出来る事を示している。またこれら実験結果は、近年報告された理論計算とも一致する。さらに、この理論計算で予測される絶縁体と金属での d 電子の占有状態の変化は、本研究で測定した X 線発光分光で見られる 523eV 付近の bonding による肩形状と 525eV 付近の non-bonding によるピークの電流依存性とも矛盾なく説明出来る。これらの結果より、物性に極めて重要な役割を果たすフェルミ準位上下の電子状態変化を明らかにする事に成功した。

結果より、非常に低い閾電場を持つ Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の電場誘起絶縁体-金属相転移時に、ほぼ 2 個の電子で占有されていた  $d_{xy}$  軌道が、構造変化に伴って占有率が減少し、xy 面内の擬二次元伝導性が生じたものと理解できる。ミクロな電子状態からは Ru  $4d t_{2g}$  軌道の混成が電場によって c 軸頂点方向と ab 面内方向の間で変化させられていた事を明らかにした。さらに、この転移には自発歪みからなる結晶構造の変化が不可欠であり、電気抵抗、結晶構造、電子状態の 3 者の視点から、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の電場下での特異な振る舞いをまとめるに至った。これらのことはこれまでに知られていない研究結果であり、本研究で初めて分かった。