

平成 21 年 5 月 7 日現在

研究種目： 特定領域研究  
 研究期間： 2004 ~ 2008  
 課題番号： 16076205  
 研究課題名（和文）  
 酸化物超構造形成による非自明なスピン構造の創製と異常磁気伝導  
 研究課題名（英文）  
 Design of non-trivial spin texture and anomalous magneto-transport in oxide superstructures  
 研究代表者  
 Harold Y. Hwang (Harold Y. Hwang)  
 東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授  
 研究者番号：30361611

## 研究成果の概要：

酸化物の示す多様な磁気構造の解明と、人工超構造形成を利用した電子スピンの物性開拓を行った。磁気構造では、螺旋磁性体の実空間での磁気秩序を初めての観察や、外部磁場による磁化と分極の同時制御に成功した。さらに、強磁性体に特徴的な異常ホール効果の包括的な理論を構築した。人工構造では、酸化物半導体最高の移動度と量子ホール効果の観測に初めて成功した。電界効果、光照射等を利用して絶縁体を超伝導・金属状態へ転移させることに成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	14,800,000	0	14,800,000
2005年度	43,600,000	0	43,600,000
2006年度	14,800,000	0	14,800,000
2007年度	14,800,000	0	14,800,000
2008年度	14,800,000	0	14,800,000
総計	102,800,000	0	102,800,000

研究分野：物性物理学

科研費の分科・細目：物理学、物性 II

キーワード：強相関電子系、磁気伝導、酸化物薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

シリコンやガリウム砒素を素材とした半導体物理学において、界面におけるバンドのエネルギー不整合や変形は、量子井戸現象を含む人工電子状態作製のための有力な手段である。近年、強相関酸化物の示すユニークな物性を活かした機能開拓に向け、これら酸化物を利用した界面人工構造が作製されるようになり、様々な強相関人工電子状態の研究が活発化してきている。

## 2. 研究の目的

本研究では、強相関酸化物の最大の特性であるスピンを素材とし、界面構造を利用することでバルクでは得られない特異なスピン構造を実現し、その磁氣的性質および磁気輸送特性を明らかにすることを目的としている。さらに、スピンのフラストレーションや、スピンのドーピングなど、バルクのスピン系で問題となっているテーマについても新たな知見を実験、理論の両面から得ることを目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 酸化物ヘテロ界面

界面における電荷移動(例:  $\text{CaRuO}_3/\text{CaMnO}_3$ )。常磁性金属と反強磁性絶縁体界面で電荷移動によって二重交換相互作用による強磁性の発現が期待される。

界面におけるスピン交換とスピン・フラストレーション(例:  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3/(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$ )。強磁性金属と反強磁性絶縁体からなる界面では、幾何学的スピン・フラストレーションが生じる。

界面への磁性元素ドーピング。上記ペロブスカイト型酸化物界面において、Aサイト元素に局在モーメントを有する希土類元素(Ca, Eu)をドーピングすることで、界面における磁気秩序を研究する。

#### (2) ドープ変調構造

電荷ドーピング。  $\text{SrTiO}_3$  層内へ  $\text{LaTiO}_3$  や  $\text{SrVO}_3$  をドーピングすることで、電荷の浸み出しによって金属層の出現と同時に磁気揺らぎが生じる。

スピン・ドーピング。  $\text{CaRuO}_3$  内への  $\text{CaMnO}_3$  のドーピング。常磁性金属層内に反強磁性秩序を示す金属層を挿入する。

2次元閉じ込め効果。  $\text{SrRuO}_3$  を  $\text{SrTiO}_3$  内へ挿入。2次元強磁性金属状態を実現し、Berry位相制御を行う。金属層を作製する母物質を選択することで、量子閉じ込め効果を制御する。

#### (3) スピン超構造の測定

面内磁気輸送特性。外部磁場によって低次元スピン超構造は敏感にその輸送特性が変化する。磁気抵抗、ホール効果によってトポロジカル秩序に関する知見を得る。

トンネル分光。磁気トンネル接合の測定から界面におけるスピンや電荷状態をプローブする。

#### (4) 理論計算

モデル・ハミルトニアン計算。強相関電子系物質からなる界面や、量子閉じ込めヘテロ構造における電子・スピン状態計算を行う。

詳細な第一原理計算。実験的に研究する系の低エネルギー励起状態やスピン励起状態に関する計算を行い実験と併せて研究を進める。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸化物ヘテロ界面

n型半導体である  $\text{SrTiO}_3$  と p型半導体である  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  からなるペロブスカイト型酸化物 p-nヘテロ接合  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  において、外部磁場を印加することにより電流-電圧特性が低バイアス側にシフトすることを見出した。接合の界面空乏層が磁場によって減少することが電気容量測定から明らかとなり、さらに内部光電子分光法により接合のエネルギー障壁高さが磁場によって減少することを直接確認した。単純な構造でスピンを利用したデバイス作製の指針を得ることができた[13]。

縮退 n型半導体  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  と様々な強相関酸化物  $\text{ABO}_3$  との整流性接合を作製し、容量測定により拡散電位の化学系統性を明らかにした。 $\text{ABO}_3$  の B が 3 価から 4 価に変わることによって化学ポテンシャルが約 1eV 深くなり、B の元素種が Mn から Ni へと電子数が多くなることでも深くなった。この化学的トレンドにより、界面デバイスの設計指針が明らかとなった[7]。

未だ明確な電子構造が得られていない強相関系酸化物同士の界面電子構造の基礎的な描像を確立するに到った。

#### (2) ドープ変調構造

完全に絶縁体である  $\text{SrTiO}_3$  に有機電解質を塗り電気二重層コンデンサの原理を使って電界効果によりキャリアを蓄積し金属・超伝導化することに成功した。電界効果により超伝導を誘起した初めての例である[1]。

$\text{ZnO}/\text{MgZnO}$  界面の二次元電子ガスの移動度を  $20,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  まで向上した。導電性ポリマーと  $\text{ZnO}$  のショットキー界面による可視光に不応答しない紫外線検出器を作成した[2,9]。

2つの絶縁体  $\text{LaVO}_3$  と  $\text{SrTiO}_3$  からなるヘテロ界面の輸送特性を評価し、伝導性が端面の違いによって発現することを確認した。本結果によって遷移金属酸化物界面の極性不連続性が一般性をもつ概念であることが強く裏づけられた[6]。

紫外線照射下での  $\text{SrTiO}_3$  の光伝導度測定から、光励起キャリアの移動度が低温で  $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達し、キャリアを試料表面数 10nm に閉じ込めた場合、低温・磁場下での電気伝導度は弱局在に特徴的な振る舞いを示し、伝導が二次元性を示すことを見出した[4,5]。化学置換など他

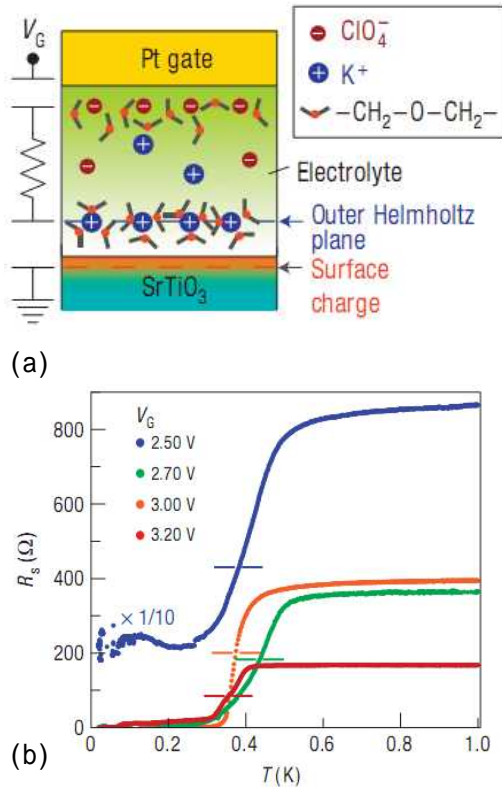


図1 (a) 電気二重層コンデンサの模式図、(b) 電界効果によって超伝導化した SrTiO<sub>3</sub> の電気抵抗率の温度依存性。

の方法では、実現できない電子状態の創成に成功した。

数nmの領域に閉じ込められた伝導キャリアの示す量子伝導の研究は化合物半導体ヘテロ接合を中心に行われてきた。今回の研究により、電気二重層、界面分極不連続性、光照射など新たな手法を開発することで、伝導キャリアを空間的に自在に制御することに成功した。

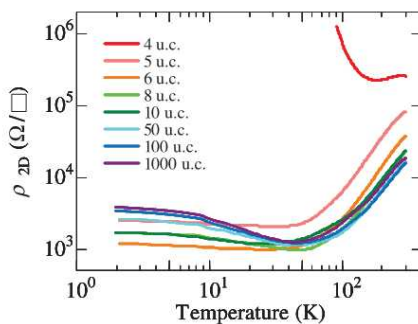


図2 LaVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001)ヘテロ界面の電気伝導率の温度依存性。電気抵抗率が堆積したLaVO<sub>3</sub>の膜厚に依らないことから界面に閉じ込められた伝導キャリアが存在する。

### (3) スピン超構造の測定

螺旋磁気構造の形成が古くから知られたFe、Co珪化物における磁気秩序を

実空間においてローレンツ電子顕微鏡を用いて観測した。従来螺旋磁気構造は波数空間での観測に限られていたため、マクロスコピックに平均化された情報しか得られなかった。今回の実空間での観察により、磁気ドメインの様子が明らかとなった。ミクロには、ドメイン同士の境界には、転位構造が現れることが明らかとなった。さらに、外部磁場によってドメイン構造が変化していく様子を明確に観察することにも成功した[10]。

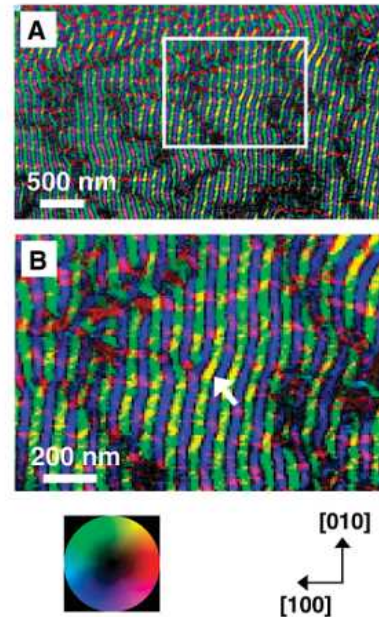


図3 Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si 螺旋磁性体の磁気ドメイン構造のローレンツ顕微鏡像。各色は、磁化方向の分布を示す。矢印の箇所において、ドメイン構造が不連続になっている。

磁気秩序と電気分極の相互制御に初めて成功した。CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を冷却過程において電場を印加し電気分極方向を反転させた。また、磁化と電気分極が同時に発現するコニカル磁気構造に磁場を印加し、磁化が反転するのに伴って電気分極も同時に反転することを発見した。理論的にも、非線形な磁気秩序と電気分極の結合ダイナミクスがスピン軌道相互作用を媒介として起こっているという新たな励起モードを見出し、電場によるスピン波励起現象を観察する新たな実験手法を提唱した。従来にない磁気秩序の制御方法を見出し、デバイス応用まで含めた新たな展開を提案するに到った[12]。

パイロクロア型モリブデン酸化物で、スピнкаイラリティー起源によるネルンスト効果の観測に成功し、スピнкаイラリティー誘起の異常ホール伝導度がベリー位相理論の予測する散乱確率の乗則を示すことを実験的に確認した[3]。

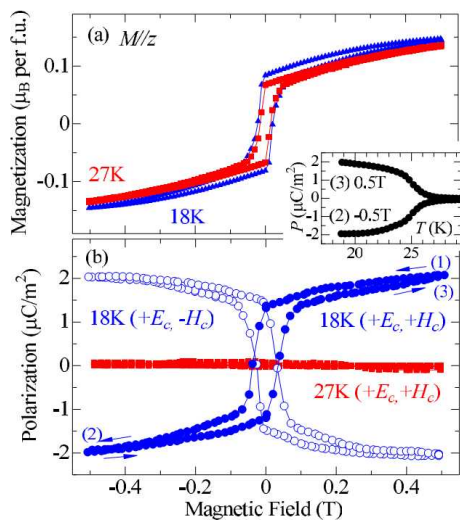


図4 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>における(a)磁化、(b)電気分極の温度依存性。挿入図は、(b)図の(2)、(3)より昇温した際の電気分極の温度依存性を示す。

(4) 理論計算

古くから議論されてきた強磁性体の異常ホール効果について、その大きさが伝導機構によって異なる関数で記述されることを理論的に導き、実験結果と非常に良く一致することを示した[11]。

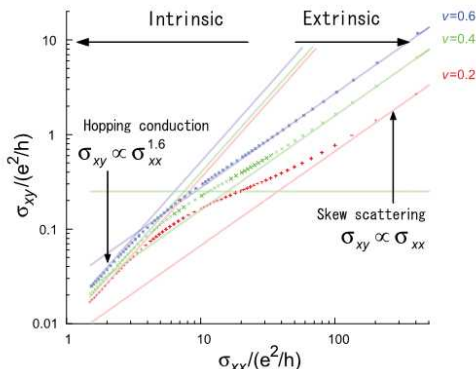


図5 伝導率  $\sigma_{xy}$  と  $\sigma_{xx}$  のスケーリングプロット。  $\nu = 2m_{imp}$ 、  $\nu_{imp}$  は不純物ポテンシャルの強さ。

通常の半導体界面の形成過程と同様のバンドベンディングの概念が有効であると、モデル計算により通常の金属とドーパされたモット絶縁体の界面状態の計算をおこなった。界面からの距離に応じてモット絶縁体側ではキャリアのフィンリングが整数量子化された領域が実現し、バンド絶縁体・金属・モット絶縁体という三つの相が現われた[14]。

磁性由来の電気分極に関してd電子の配置によって異なる微視的機構が働くことを明らかにし、その実験による検証

方法を提案した。スピン揺らぎの効果で、磁性秩序が存在しないスピнкаイラル液体相が存在することを理論的に示した[15]。

第一原理電子状態計算を基盤として、特異な構造、特異な電子の性質を示す物質の理論的な解析を行った。具体的には、 $t_{2g}$ 系遷移金属酸化物における電子相関の見積もりを行った[8]。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計15件)

1. K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, & M. Kawasaki, "Electric field-induced superconductivity in an insulator," Nat. Mater. **7**, 855-858 (2008) 査読有.
2. M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, & M. Kawasaki, "Transparent polymer Schottky contact for a high performance visible-blind ultraviolet photodiode based on ZnO," Appl. Phys. Lett. **93**, 123309-1-3 (2008) 査読有.
3. N. Hanasaki, K. Sano, Y. Onose, T. Ohtsuka, S. Iguchi, I. Kezsmarki, S. Miyasaka, S. Onoda, N. Nagaosa, & Y. Tokura, "Anomalous Nernst effects in pyrochlore molybdates with spin chirality," Phys. Rev. Lett. **100** 1066010-1-4 (2008) 査読有.
4. Y. Kozuka, T. Susaki, & H. Y. Hwang, "Vanishing Hall Coefficient in the Extreme Quantum Limit in Photocarrier-Doped SrTiO<sub>3</sub>," Phys. Rev. Lett. **101**, 096601-1-4 (2008) 査読有.
5. Y. Kozuka, Y. Hikita, T. Susaki, & H. Y. Hwang, "Optically tuned dimensionality crossover in photocarrier-doped SrTiO<sub>3</sub>: Onset of weak localization," Phys. Rev. B **76**, 085129-1-6 (2007) 査読有.
6. Y. Hotta, T. Susaki, & H. Y. Hwang, "Polar Discontinuity Doping of the LaVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interface," Phys. Rev. Lett. **99**, 236805-1-4 (2007) 査読有.
7. A. Sawa, A. Yamamoto, H. Yamada, T. Fujii, M. Kawasaki, J. Matsuno, & Y. Tokura, "Fermi level shift in

- La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (M = Mn, Fe, Co, and Ni) probed by Schottky-like heteroepitaxial junctions with SrTi<sub>0.99</sub>Nb<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub>,” Appl. Phys. Lett. **90**, 252102-1-3 (2007) 査読有.
8. K. Terakura, “Magnetism, orbital ordering and lattice distortion in perovskite transition metal oxides,” Prog. Mater. Sci. **52**, 388-400 (2007) 査読有.
  9. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, & M. Kawasaki, “Quantum hall effect in polar oxide heterostructures,” Science **315**, 1388-1391 (2007) 査読有.
  10. M. Uchida, Y. Onose, Y. Matsui, & Y. Tokura, “Real-space observation of helical spin order,” Science **311**, 359-361 (2006) 査読有.
  11. S. Onoda, N. Sugimoto, & N. Nagaosa, “Intrinsic versus extrinsic anomalous hall effect in ferromagnets,” Phys. Rev. Lett. **97**, 126602-1-4 (2006) 査読有.
  12. Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, T. Arima, & Y. Tokura, “Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide,” Phys. Rev. Lett. **96**, 207204-1-4 (2006) 査読有.
  13. N. Nakagawa, M. Asai, Y. Mukunoki, T. Susaki, & H. Y. Hwang, “Magnetocapacitance and exponential magnetoresistance in manganite-titanate heterojunctions,” App. Phys. Lett. **86**, 082504-1-3 (2005) 査読有.
  14. T. Oka & N. Nagaosa, “Interfaces of correlated electron systems: Proposed mechanism for colossal electroresistance,” Phys. Rev. Lett. **95**, 266403-1-4 (2005) 査読有.
  15. H. Katsura, N. Nagaosa, & A. V. Balatsky, “Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets,” Phys. Rev. Lett. **95**, 057205-1-4 (2005) 査読有.

〔学会発表〕(計9件) 全て招待講演

1. H. Y. Hwang, “Modulation Doping of Electrons and Holes and Oxide Interfaces,” 2009/3/16-20, Pittsburgh, PA, USA.
2. 川崎雅司, “瓢箪から駒の電子材料研究-あたらしい物質系の研究にはあたらしい研究手法を-,” 科学立国・日本実現

- フォーラム, 2008/11/28, 大阪.
3. Y. Tokura, “Electricity Magnetism Cross-Correlated Phenomena in Correlated Electron Systems,” MPI Korea Joint Symposium, 2008/10/29, Busan, South Korea.
  4. N. Nagaosa, “Topology and electron-electron interaction in low dimensional systems,” Topological Aspects of Solid State Physics, 2008/7/27, 京都
  5. 十倉好紀, “強相関電子と交差相関物性科学,” 茅コンファレンス-最終章-21世紀物性科学の展望, 2008/6/9, 東京, 秋葉原.
  6. H. Y. Hwang, “Atomic Engineering Oxide Heterointerfaces,” Plenary Lecture, Dutch Condensed Matter Physics Meeting (Physics@FOM), 2008/1/22-23, the Netherlands.
  7. M. Kawasaki, “Interfaces of Correlated Electron Oxides,” MRS 2008 Spring Meeting, 2008/3/24-28, San Francisco, CA, USA.
  8. N. Nagaosa, “Dielectric and ferroelectric properties of magnets: Role of spin current,” Yukawa International Seminar 2007 (YKIS2007) Interaction and Nonstructural Effects in Low Dimensional Systems, 2007/11/21-23, Kyoto.
  9. K. Terakura, H. Weng, T. Ozaki, F. Ishii, & N. Nagaosa, “Some basic mechanisms in magnetic coupling and magnetoelectric coupling,” The 7th France-Japan Workshop on Nanomaterials, 2007/10/24-26, Strasbourg, France.

〔図書〕(計1件)

1. 川崎雅司(分担) 丸善(株), 「表面物性工学ハンドブック 第2版」, 2006年、1064ページ。

〔産業財産権〕

出願状況(計9件)

1. 名称: 有機電極を用いた紫外光検出器  
発明者: 川崎雅司 他7名  
権利者: ローム(株)、東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2008-269073  
出願年月日: 2008年10月17日  
国内外の別: 国内
2. 名称: 磁気抵抗効果素子および磁気抵抗



デバイス

発明者：川崎雅司 他 2 名  
権利者：川崎雅司、富士通(株)  
種類：特許  
番号：特願 2007 -245933  
出願年月日：2007 年 9 月 21 日  
国内外の別：国内

- 3 . 名称：半導体素子およびその製造方法、  
並びに該半導体素子を備える電  
子デバイス

発明者：川崎雅司 他 2 名  
権利者：シャープ(株)、東北大学  
種類：特許  
番号：特願 2007 -101133  
出願年月日：2007 年 4 月 6 日  
国内外の別：国内

- 4 . 名称：トンネル磁気抵抗素子、不揮発メ  
モリ、発光素子および 3 端子素子

発明者：川崎雅司 他 4 名  
権利者：東北大学  
種類：特許  
番号：特願 2006 -129097  
出願年月日：2006 年 5 月 8 日  
国内外の別：国内

- 5 . 名称：光ファイバー素子及びそれを用い  
た光の非相反性付与方法

発明者：土倉好紀 他 2 名  
権利者：土倉好紀 他 2 名  
種類：特許  
番号：特願 2007 -518885  
出願年月日：2006 年 5 月 9 日  
国内外の別：国内

- 6 . 名称：光学装置

発明者：土倉好紀、永長直人 他 4 名  
権利者：土倉好紀、永長直人 他 4 名  
種類：特許  
番号：特願 2005 -219891  
出願年月日：2005 年 7 月 29 日  
国内外の別：国内

- 7 . 名称：チタン酸バリウム単結晶の製造方  
法

発明者：土倉好紀 他 2 名  
権利者：土倉好紀 他 2 名  
種類：特許  
番号：特願 2005 -165005  
出願年月日：2005 年 6 月 6 日  
国内外の別：国内

- 8 . 名称：単結晶育成装置及びそれを用いた  
高圧単結晶製造方法

発明者：土倉好紀 他 3 名  
権利者：土倉好紀 他 3 名

種類：特許

番号：特願 2006 -012546  
出願年月日：2006 年 1 月 20 日  
国内外の別：国内

他 8 件出願

取得状況（計 2 件）

- 1 . 名称：多層膜構造体、及び素子構造

発明者：川崎雅司 他 6 名  
権利者：東北大学  
種類：特許  
番号：第 4102880 号  
取得年月日：2008 年 4 月 4 日  
国内外の別：国内

- 2 . 名称：ワイドキャップ導電性酸化物混晶  
及びそれを用いた光デバイス

発明者：川崎雅司 他 3 名  
権利者：東北大学  
種類：特許  
番号：第 4243689 号  
取得年月日：2009 年 1 月 16 日  
国内外の別：国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

ファン・Y・ハロルド ( HAROLD Y. HWANG )  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
教授  
研究者番号：30361611

(2)研究分担者

川崎 雅司 ( KAWASAKI MASASHI )  
東北大学・原子分子材料高等研究機構・教  
授  
研究者番号：90211862  
土倉 好紀 ( TOKURA YOSHINORI )  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：30143382  
永長 直人 ( NAGAOSA NAOTO )  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：60164406

(3)連携研究者

寺倉 清之 ( TERAOKA KIYOYUKI )  
北陸先端科学技術大学院大学・先端融合領  
域研究院・教授  
研究者番号：40028212