

研究種目： 基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号： 19340102

研究課題名（和文） 遷移金属酸化物の新奇な軌道状態とドメイン構造およびその外場制御

研究課題名（英文） Novel orbital states, domain structures, and the control of them by external fields in transition-metal oxides.

研究代表者

勝藤 拓郎（KATSUFUJI, Takuro）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：00272386

研究成果の概要：

スピネル構造をとる様々な遷移金属酸化物において、新奇な軌道秩序を新たに見出した。また、その軌道秩序状態のドメインを磁場によって制御し、巨大な磁歪、磁気誘電性を得ることに成功した。さらに、強誘電性と強誘電性が共存したマルチフェロイク物質において第二高調波発生(SHG)を初めて観測した。さらに、SHG 顕微鏡の開発を進めて、深さ方向も含めた 3次元断層写真を得ることに成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
年度			
総計	10,400,000	3,120,000	13,520,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：強相関係、遷移金属酸化物、軌道、ドメイン

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物における d 軌道の自由度に由来する様々な現象が興味を集めていた。研究開始前の 10 年来精力的な研究がなされたペロブスカイト型マンガン酸化物における巨大磁気抵抗効果においても、この d 軌道自由度（そのうち 2 重に縮退した e_g 軌道）が重要な役割を果たしていることが知られていた。こうした軌道自由度—縮退した軌道のどちらを電子が占めるかという自由度—は、スピン自由度と結合することによって、多彩な基底状態・特異な物性が出現する。

こうした流れの中で、2つの系が注目を浴びていた。1つは、3重縮退した t_{2g} 軌道に自由度がある（ d 電子の数が 1 または 2 である）

バナジウム酸化物、チタン酸化物系である。こうした系では、 t_{2g} 軌道の自由度が整列する相転移（軌道整列）が起こり、スピン自由度と強く結合することが知られている。もう1つは磁性秩序によって強誘電相が誘起される、いわゆるマルチフェロイクである。こうした系では、スピン間の逆ジャロシンスキー・守谷相互作用が強誘電相という新しい軌道状態が生み出すことが明らかにされていた。

こうした新奇な軌道状態は、それ自体が基底状態として興味深いのみならず、外場との軌道との結合による外場制御が可能になる。例えば、我々が見出したバナジウム酸化物 MnV_2O_4 では、フェリ磁性転移と同時に起こる構造相転移は V^{3+} の軌道秩序に由来し、その

転移温度が磁場によってシフトする、すなわち結晶構造を磁場によって制御することができる。こうした現象は、軌道自由度とスピンの結合（Kugel-Khomskii結合）によって支配されていることが明らかになっていた。同様な軌道状態の外場制御の例として、マルチフェロイクの分極の磁場制御が挙げられる。この系においても、スピン-軌道相互作用を通じて外場としての磁場が軌道状態を支配することを可能にしている。

さらに、こうした外場制御は、不可避的に「ドメイン」の制御を含む。すなわち、上記の軌道状態は多くの場合空間的に異方的なため、結晶中でドメイン構造を作り、マクロな物理量はしばしばこのドメイン構造によって支配されている。よって外場制御においてもドメイン制御が多くの場合重要な過程となる。例えば、 MnV_2O_4 において磁場によって低温の正方晶相のドメインが整列し、マクロな物理量として巨大な磁歪を引き起こすことがわかってきた。

2. 研究の目的

このような系では、磁場 - 磁化、電場 - 分極、応力 - 歪といった共役な関係が互いに絡みあっていて、外場と応答の関係が一对一ではない。例えば、磁場で誘電率が変化したり (magnetocapacitance)、磁場で歪が変化したり (magnetostriction)、磁場で分極が発生したり (multiferroic) するのはすべてドメイン制御を含んだこの物性の「絡み合い」に由来する。こうした物理の理解のためには、マクロな物性を測定するだけでなく、ドメイン構造を直接見ること、そしてそれが外場によってどのように変化するかを調べる研究が重要になる。

こうした点を踏まえて、本研究は「ドメイン制御による特異な応答の研究」と「ドメイン構造の直接観察」を2本柱とする。

3. 研究の方法

(1) 軌道秩序ドメインの整列と誘電率・歪の磁場制御

異方的な軌道が秩序化した場合、誘電率にも異方性が生じる。このとき、(内部に誘電率の異方性を持つ) 軌道整列ドメインを磁場・電場等の外場で制御することにより、マクロスコピックな誘電率が大きく変化することが期待される。また、軌道秩序状態は異方的な結晶構造を持つために、例えば磁場で軌道秩序ドメインを整列させることによって巨大な磁歪が発生することができる。本研究では、物質開発によってこのような現象の

発現、そのメカニズムの解明を行う。

(2) SHG 顕微鏡による強誘電ドメインの観察と電場制御

磁性秩序によって誘起される強誘電体、マルチフェロイクにおいては、これまでその強誘電性は焦電流測定のみによって調べられていた。しかし、これは電場下での状態の情報しか知ることができず、「電場をかけない状態での自発分極」という本来の強誘電体の情報を得ることができていない。こうした観点から、さらに、強誘電体にとって重要なドメイン構造に関する情報を得るために、SHG (第2高調波発生) によるマルチフェロイクの研究を行う。さらに、我々の開発した走査型 SHG 顕微鏡においては、2次元方向のドメイン構造だけでなく深さ方向を含めた3次元のドメイン構造の情報を得ることが出来る。これを用いてマルチフェロイクの強誘電ドメインの研究を行うための、基礎的な研究を行う。

4. 研究成果

(1) マルチフェロイク $MnWO_4$ における第二高調波発生の観測 [A. Nogami, T. Suzuki, and T. Katsufuji, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 115001 (2008)]

狭義のマルチフェロイクは、スピン構造によって強誘電性が発現する物質のことである。これまでに焦電流測定等によって自発分極の存在が示されているが、完全なゼロ電場状態での自発分極の存在は示されていない。この観点から、強誘電分極のドメインを光学的に観測するのが、マルチフェロイクにおける強誘電分極の存在を示す最も正統的な方法であると考えられる。本研究ではその前段階として、マルチフェロイクにおけるゼロ電場下での第二高調波発生(second harmonic generation:SHG)を観測することにより、将来的な SHG 顕微鏡による強誘電ドメイン観測へとつなげることを目指した。

本研究で測定したマルチフェロイクは $MnWO_4$ である。この物質は $7.6K < T < 12.7K$ でらせん磁性構造をとり、強誘電相となることが焦電流測定によって示されている。この物質の最大の特長は $\hbar\omega < 2.5eV$ で透明となることであり、これによって透過配置でSHGを測定することができる。多くのマルチフェロイクは不透明であり、反射配置のSHG測定しか行えず表面状態に由来するSHGと区別がつかない。したがって、透過配置で測定ができる $MnWO_4$ には大きなアドバンテージがある。実験では、 $MnWO_4$ の単結晶試料をFZ法で

作製し、*b*面のへき開面を測定試料とした。Nd-YAGレーザーの基本波(1064nm, 1.16eV)を入射光として用い、その2倍波(532nm, 2.33eV)を液体窒素冷却CCDカメラを用いて受光した。迷光を分離するために、CCDカメラの前に分光器とフィルターを配置した。

図1左に532nm付近のスペクトルを示す。10K, 8Kの中間温度付近で532nmのピーク強度が増加していることがわかる。図1右にピークの積分強度の温度依存性を示す。

7.6K<T<12.7Kでらせん磁性相でのみSHG強度が増大していることがわかる。以上のことから、マルチフェロイクにおいて初めてSHGを観察することに成功した。なお、らせん磁性相以外の相でもわずかながらSHGが観測されているのは、試料の表面に由来するものと考えられる。

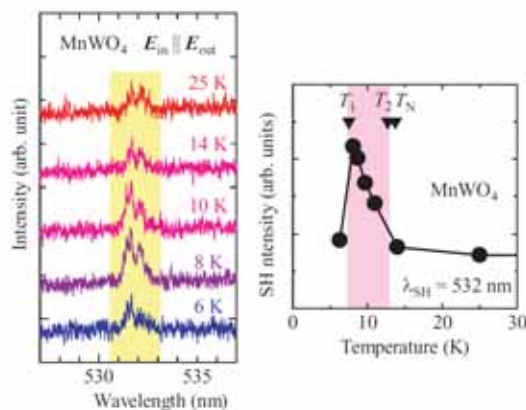


図1 (左) MnWO₄に1068nmのレーザーを入射したときの534nm付近のスペクトル (右) 534nm付近のスペクトル強度の温度依存性

このSH光の強度を典型的な強誘電体LiNbO₃と比較した結果、8桁程度弱いことが分かった。これは、(焦電流測定から求めた)自発分極の大きさがMnWO₄ではLiNbO₃と比べて4桁程度弱いことに由来すると考えられる。

(2) スピネル型FeV₂O₄における逐次構造相転移と磁場によるドメイン制御

[T. Katsufuji *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 053708 (2008)]

FeV₂O₄はスピネル構造をとり、四面体サイトのFe²⁺(3d⁶)には2重縮退したe_g軌道に電子が3つ入り(ホールが1つ)、八面体サイトのV³⁺(3d³)には3重縮退したt_{2g}軌道に電子が2つ入る、すなわち、2つの遷移金属の両方に軌道自由度がある物質である。この軌道自由度の競合のため、FeV₂O₄は立方晶→高温正方晶(*a*<*c*)→斜方晶→低温正方晶(*a*>*c*)の逐次構造相転移を起こすことが知られている(図2左上)

この物質の逐次構造相転移の原因、および

構造相転移に由来する結晶ドメインの制御の可能性を探るために、FeV₂O₄の単結晶をFZ法によって作製した。まず、放射光粉末X線回折実験から、高温正方晶(*a*<*c*)と低温正方晶(*a*>*c*)において、VO₆八面体はいずれも*c*軸方向に縮んでいるのに対して、FeO₄四面体は高温正方晶では*c*軸に伸び、低温正方晶では*c*軸方向に縮んでいることがわかった(図2左下)。この結果は、Feのe_g軌道が逐次構造相転移を支配していることを意味する。

さらに、この物質に磁場を印加して歪測定をした結果、1%におよぶ巨大な磁歪を見出した。さらにその異方性を解析した結果、高温正方晶(*a*<*c*)、斜方晶、低温正方晶(*a*>*c*)いずれにおいても、長軸が磁場方向に向くように結晶ドメインが整列することが明らかとなった(図2右上)。また、結晶ドメインの整列に伴う特徴的な磁化率のジャンプも見出した。さらにより直接的な証拠として、磁場下での放射光X線回折実験から、ドメイン構造に由来する回折パターンの2ピーク構造が、0.2Tという弱磁場で1ピーク構造になる(=シングルドメインになる)ことを見出した(図2右下)。これらは、軌道整列ドメインを磁場によって制御したことを意味する。

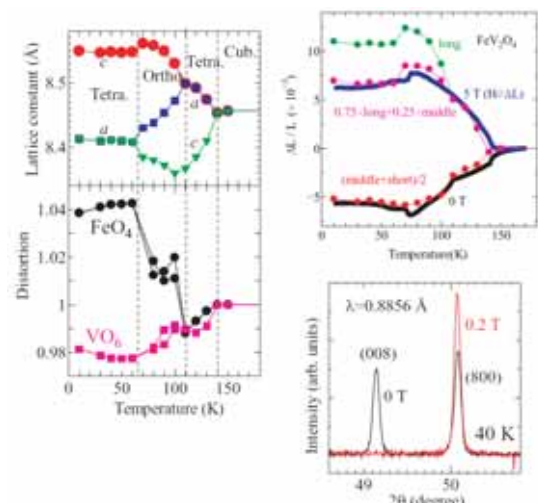


図2 FeV₂O₄の(左上)格子定数の温度依存性(左下)FeO₄とVO₆の歪の温度依存性(右上)磁場下での結晶歪の温度依存性とその解析(右下)磁場下での単結晶X線回折パターンの変化

以上の実験結果を基にして、FeV₂O₄の逐次構造相転移のモデルを提案した(図3)。すなわち、高温正方晶(*a*<*c*)はFe²⁺はJahn-Teller歪みに支配されて平面状のx²-y²軌道にホールが存在するが、フェリ磁性相でもある低温正方晶(*a*>*c*)では、Vのt_{2g}軌道の軌道整列にともなってスピンのc軸を向き、スピン-軌道相互作用を通じて、Fe²⁺の棒状のz²軌道にホールが存在するようになるというものである。さらに中間の斜方晶は、高温正方晶(*a*<*c*)から低温正方晶(*a*>*c*)へ相転移する際の間状態であると

考えることができる。

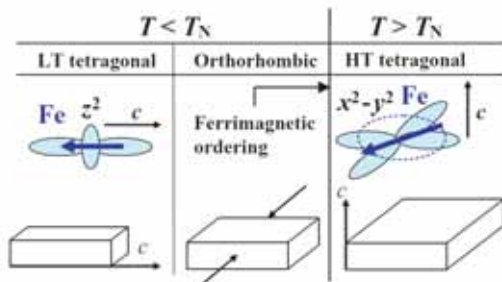


図3 FeV₂O₄の軌道状態のモデル

- (3) スピネル型Mn₃O₄の軌道方向の磁場制御 [T. Suzuki, and T. Katsufuji, Phys. Rev. B 77, 220402(R) (2008)]

Mn₃O₄は、スピネル構造の四面体サイトにはMn²⁺ (3d⁵)が、八面体サイトにはMn³⁺ (3d⁴)が入った物質であり、八面体サイトのMn³⁺にはe_g軌道に1個の電子しかないため軌道自由度がある。1443Kで正方晶へ構造相転移し、Mn³⁺のe_g軌道は分裂してエネルギーの低いz²軌道を電子が埋める。さらに、39K以下で3つの異なるタイプのフェリ磁性秩序を示すことが知られている。我々はこの物質の誘電率や歪の磁場依存性を測定し、磁場による軌道の制御に関して研究を進めた。

その結果、フェリ磁性相で正方晶の面内のMn³⁺-O方向に磁場を印加すると、それと平行方向の誘電率が2%減少し、垂直方向の誘電率が2%増加することを見出した(図4左)。さらに歪測定の結果から、磁場と平行方向に結晶が伸び、垂直方向に結晶が縮むことを見出した(図4右)。一方、面内のMn³⁺-O方向と45度の方向に磁場を印加した場合は歪が小さいことを見出した。

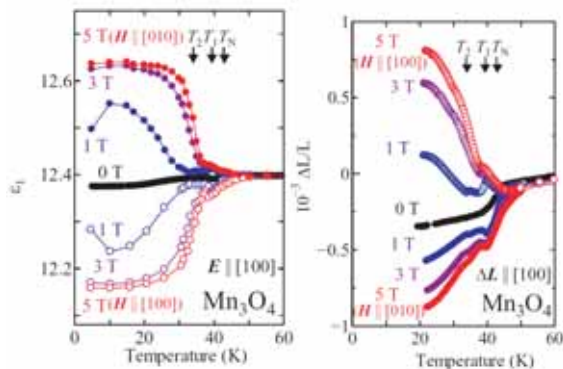


図4 磁場下でのMn₃O₄の(左)誘電率の温度依存性 (右)歪の温度依存性

さらに、3つの異なる磁性相のうち、coplanarなスピ配置の相では、磁化の増大に対応して誘電率や歪の磁場依存性が起こ

るのに対して、spiralなスピ配置の相では、磁化の増大よりもゆっくりと誘電率や歪の磁場依存性が起こることを見出した。

以上のことから、図5に示すようにz²軌道にx²-y²軌道が混じった“z²-δx²”軌道の面内方向の異方性が重要な役割を果たすモデルを提案した。八面体サイトのMn³⁺ (3d⁴)のz²軌道の電子はc軸方向のスピを持つのが安定であるが、フェリ磁性相では四面体サイトのMn²⁺ (3d⁵)の電子との反強磁性相互作用により、Mn³⁺の電子のスピはc軸から傾き、その結果、スピ軌道相互作用によって軌道としては、z²軌道にx²-y²軌道が混じることになる。この“z²-δx²”軌道はx軸方向にlobeを持ち、その方向はMn³⁺の電子のスピのc軸から傾いている方向に平行になる。coplanarスピンのc軸からの傾きの方向は面内磁場の方向によって回転するので、lobeの方向も面内を回転し、誘電率や歪が変化する。一方、spiralスピンの場合は、スピンの和の方向は磁場によって回転するが、各スピンは磁場に対してはばらの方向を向くので、誘電率等の磁場依存性が起こりにくくなると考えられる。

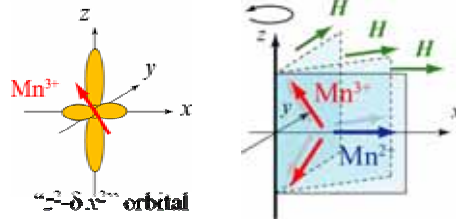


図5 Mn₃O₄の軌道モデルと磁場依存性

- (4) SHG 干渉顕微法を用いた極性ドメインの3次元観察 [Y. Uesu *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 182904 (2007); J. Kaneshiro and Y. Uesu *et al.*, J. Appl. Phys. 104, 054112 (2008)]

極性をもつドメインの3次元観察を高い空間分解能で行うことを可能にするため、SHG干渉顕微鏡法に共焦点光学系を導入した。この新しい光学系を用いて、LiTaO₃-擬位相整合(QPM)素子に書き込まれた周期8 μmの周期性反転分域のSHG断面写真をとることに成功した(図6)。一方、あるSHGが非常に微弱になり、ドメイン境界のみが強調して観測されることも明らかになってきた。この原因について様々な検討を行った結果、強くレーザービームを絞った場合に起こる特有の問題であることを突き止めた。すなわち、基本波を強く絞って試料に入射させる場合には、通常のSHGを記述する式は適用できず、SHG強度は基本波とSH波の波数の不

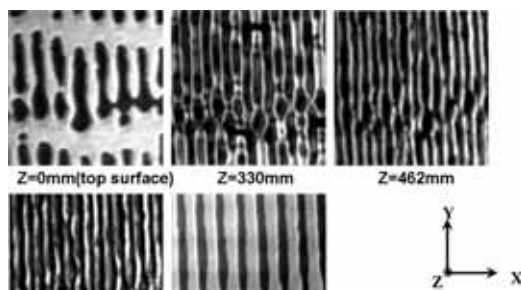


図 6 LiTaO₃疑似位相素子に書き込まれた周期性反転分極構造の3次元SHG断層写真。試料の厚さは約700 μm。黒白が上向き、下向き分極に対応している。上部電極に向けて周期が乱れている様子がわかる。試料の内部ではドメイン境界のみが観測された。[Y. Uesu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91**,182904 (2007).]

整合を記述するパラメータ Δk の符号に著しく依存する。図7に示すように Δk が正の場合には試料内部からのSH強度が微弱になり、3次元観察を難しくする。したがって3次元観察を行うためには Δk が負となるようなSHGテンソル成分の選択が必須である。実際、負の Δk をもつ d_{31} 成分を用いてLiNbO₃に書き込まれた周期性反転分極の観察を行ったところ、内部からも十分なSHG強度が得られ、明確な3次元断層写真が得られた。この

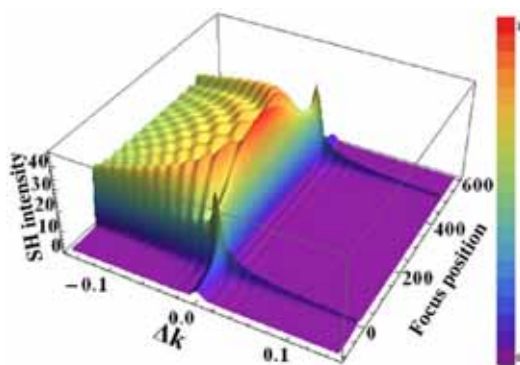


図7 入射光を強く絞った場合のSH強度の波数ミスフィットパラメータ Δk および焦点位置依存性。 Δk が正の場合には試料内部からのSHGが殆どないことがわかる。[J. Kaneshiro *et al.*, J. Appl. Phys. **104**, 054112 (2008).]

結果はJ. Appl. Phys.に掲載された。また物理学会のシンポジウム(2008年3月)で発表し、またリトアニアのヴィリニウスで開催された第9回RCB J強誘電体会議では、「SHG tomography as a tool of material diagnosis」と題する45分の冒頭基調講演(2008年6月)を行った。

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11件)

以下すべて査読あり

J. Miyazaki, T. Sonehara, D. Akahoshi, H. Kuwahara, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Katsufuji, “Impact of orbital degrees of freedom on geometrical frustration in Kagome-like magnets: SrV_xGa_{12-x}O₁₉”, Phys. Rev B (R), in press.

K. Azumi, K. Aoyama, S. Asanuma, Y. Uesu, and T. Katsufuji, “Direct observation of a repeatable change in electronic states with applied electric voltage pulses in the metal-insulator-metal structure”, Phys. Rev. B **79**, 121101 (R) (2009).

A. Nogami, T. Suzuki, and T. Katsufuji, “Second Harmonic Generation from Multiferroic MnWO₄”, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 115001 (2008).

Y. Shimizu, M. Tanaka, M. Itoh, and T. Katsufuji, “Spin-singlet formation in the geometrically frustrated spinel oxide AlV₂O₄: ⁵¹V and ²⁷Al NMR measurements”, Phys. Rev. B **78**, 144423 (2008).

T. Suzuki, and T. Katsufuji, “Magnetodielectric properties of spin-orbital coupled system Mn₃O₄”, Phys. Rev. B **77**, 220402(R) (2008).

T. Katsufuji, T. Suzuki, H. Takei, M. Shingu, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, H. Sagayama, and T. Arima, “Structural and Magnetic Properties of Spinel FeV₂O₄ with Two Ions Having Orbital Degrees of Freedom”, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 053708 (2008).

J.-H. Chung, J.-H. Kim, S.-H. Lee, T. J. Sato, T. Suzuki, M. Katsumura, and T. Katsufuji, “Magnetic excitations and orbital physics in the ferrimagnetic spinels MnB₂O₄ (B=Mn,V)”, Phys. Rev. B **77**, 054412 (2008).

J. Kaneshiro, S. Kawado, H. Yokota, Y. Uesu, and T. Fukui, “Three-dimensional observations of polar domain structures using a confocal second-harmonic generation interference microscope”, J. Appl. Phys. **104**, 054112 (2008).

H. Takei, T. Suzuki, and T. Katsufuji, “Nonvolatile memory effect of capacitance in polycrystalline spinel vanadates”, Appl. Phys. Lett. **91**, 072506 (2007).

Y. Uesu, H. Yokota, S. Kawado, J. Kaneshiro, S. Kurimura, N. Kato, “Three-dimensional observations of periodically poled domains in a LiTaO₃ quasiphase matching crystal by second harmonic generation tomography”, Appl. Phys. Lett. **91**, 182904 (2007).

H. Yokota, Y. Uesu, C. Malibert, J. M. Kiat, "Second-harmonic generation and x-ray diffraction studies of the pretransitional region and polar phase in relaxor $K_{1-x}Li_xTaO_3$ ", Phys. Rev. B 75, 184113 (2007).

[学会発表](計 5件)

T. Katsufuji, "Large magnetodielectric and magnetoelastic coupling in various transition metal oxides" (招待講演), The 1st APCTP Workshop on Multiferroics, 2008.12.12, Pohang (Korea).

Y. Uesu, "SHG tomography as a tool of material diagnosis" (基調講演), 9th RCBJ Symposium on Ferroelectricity, 2008.6.16, Vilnius (Lithuania).

上江洲由晃、横田紘子、川戸聡、金城純一、島本勇太、石渡信一、福井達雄、シンポジウム「強誘電体分域の測定法の新展開と新しい分域像」、SHGで見る分域像、日本物理学会第63回年次大会 2008.3.23 (大阪).

Y. Uesu, "Peculiar structural and dielectric properties of relaxor/ferroelectric super-lattice films fabricated on the single lattice scale" (招待講演), WS on the Fundamental Physics of Ferroelectrics, 2008.2.11, Williamsburg (USA).

T. Katsufuji, "Magnetoelastic and magnetodielectric properties of ferrimagnetic spinel vanadates" (招待講演), ISMMA 2007 2007.5.30, Jeju (Korea).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝藤 拓郎 (KATSUFUJI TAKURO)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号 00272386

(2) 研究分担者

上江洲 由晃 (UESU YOSHIAKI)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号 10063744
(2007年度)

(3) 連携研究者

上江洲 由晃 (UESU YOSHIAKI)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号 10063744
(2008年度)