

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740243

研究課題名 (和文) 非線形光学による界面電荷軌道自由度の研究

研究課題名 (英文) Charge and orbital degrees of freedom at interfaces studied with nonlinear optics

研究代表者 小川 直毅

(OGAWA NAOKI)

東京大学・先端科学技術研究センター・助教

研究者番号：30436539

研究成果の概要 (和文)：

異なる電荷軌道(スピン)秩序を示すマンガン酸化物極薄膜とその単一界面を作製し、大きな磁気抵抗効果に加え、反転対称とされる軌道秩序下において分極の発生を示す信号を得た。また膜厚相図を作製し、軌道秩序の臨界膜厚(約 4 nm)と共に、磁気輸送と SHG が同様の情報を与えることを確認した。加えて SH 顕微鏡を構築し、相転移近傍における軌道秩序ドメインの成長を観測し、外部磁場と光照射によるその変調に成功した。

研究成果の概要 (英文)：

Large magneto-resistance and strain-induced symmetry breaking were found in the epitaxial thin films and their interfaces of perovskite manganites. By composing a phase diagram by using magneto-transport and nonlinear optics, the critical thickness of the $d(x^2-y^2)$ -type orbital-order was confirmed to be about 4 nm. Under a second-harmonic microscope, the evolution of orbital-ordered domains was studied in detail, and these domains could be manipulated by photoirradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関係、非線形光学

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系などの各種酸化物において原子層レベルで制御されたヘテロ接合・超構造の作製が可能となり、マルチフェロイック超格子なども含め多様な応用が試みられている。特に基板上に 1～数原子層を堆積した極薄膜やその界面近傍のみで発現する新規電子物性は、今後の電子デバイスの微細化とも相まって非常に重要になると考

えられる。その界面構造・電子状態は、放射光による各種回折測定、光電子分光、電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光などで観測が行われているが、表面再構成や基板バルクの影響、またその走査範囲の制限などにより得られる情報は限られてきた。例えば $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ などの酸化物絶縁体/絶縁体界面における 2 次元電子系の発現 (Nature 427, 423 (2004)) や界面磁性

(Phys. Rev. B 66, 144418 (2002))など未だ議論の続く物性も多く残っている。

これら界面の測定手法として、光第二高調波発生 (SHG) が有効と考えられる。SHGは反転対称性を有する結晶中で禁制であるため、本質的に表面・界面敏感な実験手法であり、また励起波長のアクションスペクトルや偏光解析により、空間対称性に加えて表面・界面での電子・磁気構造を検出することが出来る。SHGは電子状態の対称性の変化に対して他の測定法の追従を許さない高感度を有し、例えばLaAlO₃/SrTiO₃界面2次元電子系では臨界膜厚効果が明瞭に観測されている。またポンプ-プローブ法に代表される時間分解測定により、電子・格子・スピンの励起ダイナミクスを観測することが可能である。SHGはこれまで、半導体表面・界面、誘電体、単分子膜系など特に“埋もれた”界面で広く応用されてきたが、強相関電子系界面での研究は多くない(例えばScience 305, 646 (2004), Phys. Rev. B 72, 224403 (2005)など)。これは従来の半導体に比べ、酸化物試料系でwell-definedな表面・界面構造の作製が難しかったこと、また構造と光物性の複合的評価が詳細に行われていなかったことに一因があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マンガン酸化物などの強相関電子系薄膜試料を用い、特にその電荷・軌道自由度を利用した機能性ヘテロ接合をデザインし、非線形光学を用いてその表面・界面電子状態を検出、またそのダイナミクスを観測することにある。例えば、電荷軌道整列相転移ではその反転対称性は保たれるが、薄膜においては基板からの異方的歪によって電子軌道に「歪み」が生じ対称性が変化する可能性がある。またバルクとしてSH不活性でも、表面・界面では本質的に空間反転対称性が破れているため、近傍の軌道状態の相転移が観測にかかると考えられる。これまで、強相関電子系ヘテロ構造の線形・非線形光学測定はS/Nの問題からかその多くが多層の超格子を用いて行われてきた。これに対し本研究では単一界面での観測を主とする。強相関電子系は磁性(交換相互作用)、電荷-軌道秩序の競合などにより様々な電子相を示し、さらにその界面では対称性の破れにより特異な電子・磁気構造を発現する可能性がある。これら界面を設計・作製し、原子レベルでの構造と光学応答から界面にconfineされたナノデバイスとしての物性を明らかにする。

3. 研究の方法

明瞭な一次相転移を示すマンガン酸化物

について、数原子層の極薄膜、また異なる軌道・スピン秩序間のヘテロ接合を作製し、SHGにより表面・界面での電子状態の変化、その薄膜層数依存性を検出する。製膜は反射高速電子線回折によりモニタし、膜厚、結晶性を制御する。特にLa_{1-x}Sr_xMnO₃で報告されている界面でのdead-layer問題や、Pr_{1-x}Sr_xMnO₃における軌道秩序がどの程度の膜厚まで存在するかなどの理解を得る。理想界面においては、接合におけるボンドの生成(軌道状態の変化)と派生する分極・磁性、原子位置の変化などが観測にかかるはずであるが、実際には堆積時に発生する格子欠陥、表面構造の変化などからの信号が混成すると考えられる。得られたデータを元に各種SHG発生源の分離と定量性の検討を行う。1~数原子層の非常に薄い領域では、分極に対する反電場の効果などが観測されると期待される。

非線形磁気光学効果により単一界面でのトロイダルモーメントの発現を観測したLaMnO₃/SrMnO₃界面において、ポンプ光印加後のフェムト秒時間分解SHG測定を行う。この系ではこれまでに、線形磁気光学と超格子試料を用いてスピン歳差運動が観測されているが(Phys. Rev. Lett. 100, 117208 (2008))、超格子構造に依存したダンピングなど多層構造に起因した問題が残っている。

電荷・軌道整列相転移を示す薄膜(例えば(110)基板上のNd_{1-x}Sr_xMnO₃薄膜)を作製し、相転移前後における電子系対称性の変化を検出する。前述のように電荷・軌道秩序状態は反転対称性を有するためバルク試料においてはSH不活性であるが、薄膜化に起因した異方的格子歪みや表面・界面での空間対称性の破れのため、SH信号に軌道・スピンの情報が含まれると考えられる。特に(110)基板上では一般に電荷・軌道整列面が基板表面に対して45°傾斜しており、最表面で軌道の対称性がどのように変調されるか興味深い。また時間分解SHG測定により相転移近傍でのダイナミクスを詳細に検討する。

マンガン酸化物のバルク結晶ではスピン偏極SEMやSHGによって磁気ドメイン、フェロトロイディックドメイン(Nature 449, 702 (2007))などの可視化が報告されているが、薄膜試料についての実験は少ない。そこで現有的高真空温度可変SHGチャンバ内部に対物レンズ系を導入し、SH顕微鏡を構築する。回折限界により空間分解能は数100nmに制限されるため、スピン偏極SEMなどから指摘されているナノドメインの測定は及ばないが、大域的な磁気、電荷軌道秩序のドメインが観測にかかることを期待される。

4. 研究成果

Mott絶縁体LaMnO₃とバンド絶縁体SrMnO₃

単一界面においてフェムト秒時間分解の非線形磁気光学 Kerr 測定を行い、それぞれ反強磁性である物質間界面での強磁性の発現、また理論から予想されていたハーフメタリックなスピンドYNAMIXを確認した。2次元に近い系であるが、スピン系の歳差運動を示唆する信号も観測された(図1)。

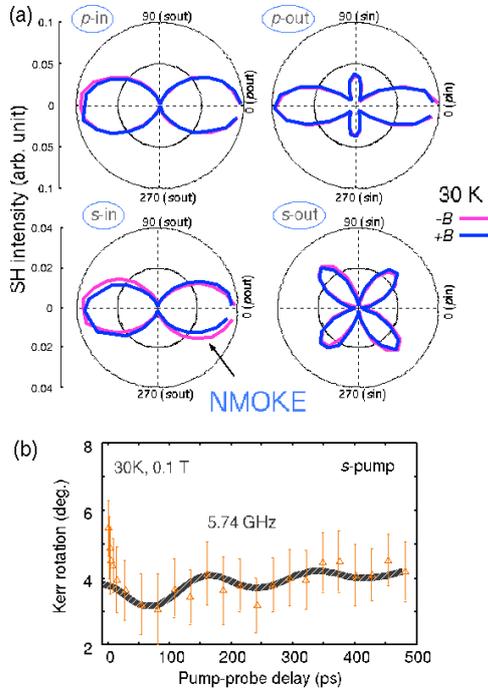


図1: (a) 共に反強磁性体である $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ 単一界面での偏光解析。強磁性を示す非線形磁気光学 Kerr 回転 (NMOKE) が見られる。(b) ポンプ光により引き起こされた磁気信号の振動。

SrTiO_3 及び LSAT の (110) 面基板を使用し、低温で異なる電荷軌道秩序相転移を示す $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜, 加えて両者の極薄積層構造 (単一界面) を作製し, SHG 偏光解析を用いてその相転移の観測を行った。いずれも bulk としては空間反転対称性を有するために SHG 禁制であるが, 基板上での秩序相転移に伴う対称性の破れに起因すると考えられる非線形分極を見出し, その起源となる電子系の再構成について考察を行った。また時間分解 SHG 測定により, 軌道秩序に依存した超高速緩和を観測した。これにより電子系の対称性だけでなく, そのダイナミクスから様々な秩序状態を区別できる可能性を示した(図2)。

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ に注目し, 3.2-25 nm 厚の薄膜を LSAT (110) 基板上に作製し, 磁気伝導特性と SH 偏光解析を用いて薄膜試料における膜厚相図と軌道秩序の臨界膜厚を確認した (約 4 nm)。SHG の膜厚依存性からは表面信号成分の切り分けが可能となった。

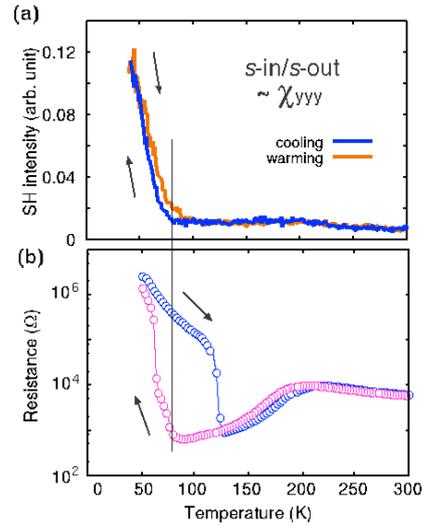


図2: $d(3x^2-r^2/3y^2-r^2)$ 軌道秩序ならびに CE-type の反強磁性スピン秩序とチェッカーボード型の電荷秩序を有する $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 上に $d(x^2-y^2)$ の軌道秩序と A-type の層状反強磁性を示す $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ を積層した単一界面試料 (合計約 6 nm) の金属絶縁体相転移に伴う SHG。

また相転移温度近傍での外部磁場依存性を調べ, 原子層レベルの感度を持つ SHG がマクロな測定手法である磁化, 電気抵抗なども整合した情報を与えることを確認した。加えて任意の複素線形・非線形感受率を持つ多層膜に対する解析プログラムを作成し解析に援用した。また高真空チャンバ内に SH 顕微鏡を構築し, 1 μm 程度の空間分解能の

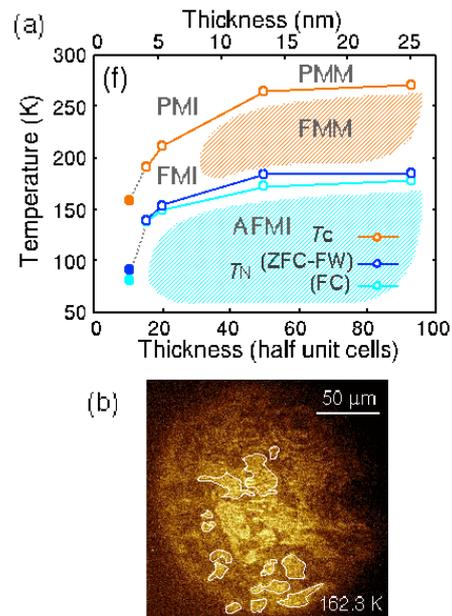


図3: $d(x^2-y^2)$ の軌道秩序と A-type の層状反強磁性を示す $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の膜厚相図 (a) と転移温度近傍での軌道秩序ドメイン構造 (b, 一部縁取り)。

もと転移温度近傍における軌道秩序ドメインの成長を観測し、外部磁場と光照射によるその変調に成功した。そのドメインサイズは $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ などで見られるナノスケール相分離系より一桁以上大きく、従来の超巨大磁気抵抗効果とは異なる金属絶縁体転移機構を示している(図3)。

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4件)

1. Multiple Stable States with In-Plane Anisotropy in Ultrathin YMnO_3 Films, Zhigao Sheng, Naoki Ogawa, Yasushi Ogimoto and Kenjiro Miyano, *Adv. Mater.* 22, 5507 (2010). (査読有り)
2. The essentials for the control of charge-orbital ordering in thin films of perovskite manganites, Yasushi Ogimoto, Masao Nakamura, Nobutaka Harada, Naoki Ogawa, and Kenjiro Miyano *Mater. Sci. Eng. B* 173, 51 (2010). (査読有り)
3. Half-metallic spin dynamics at a single $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ interface studied with nonlinear magneto-optical Kerr effect, Naoki Ogawa, Takuya Satoh, Yasushi Ogimoto, and Kenjiro Miyano, *Phys. Rev. B* 80, 241104(R) (2009). (査読有り)
4. Enhanced lattice polarization in $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ superlattices measured using optical second-harmonic generation, N. Ogawa, K. Miyano, M. Hosoda, T. Higuchi, C. Bell, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, *Phys. Rev. B* 80, 081106(R) (2009). (査読有り)

[学会発表] (計36件)

国際:

1. N. Ogawa, Y. Ogimoto, and K. Miyano, Visualization of antiferromagnetic domains with emerging polarization in orbital-ordered $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films, The 3rd APCTP workshop on multiferroics (RIKEN Workshop on Multiferroics and

Cross-correlated Materials), (Waseda University, Tokyo), Jan. 17-19, 2011.

2. N. Ogawa, Y. Ogimoto, and K. Miyano, Orbital and spin states at the single interface of ultrathin manganite films studied with nonlinear optics, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2010), (Beijing, China), Aug. 23-27, 2010.
3. N. Ogawa, T. Satoh, Y. Ogimoto, and K. Miyano Half-metallic spin dynamics of a single $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ interface studied with nonlinear optics, 2009 RIKEN Workshop, Emergent Phenomena of Correlated Materials, (RIKEN, Saitama), Dec. 2-4, 2009.
4. Naoki Ogawa, Takuya Satoh, Yasushi Ogimoto, and Kenjiro Miyano, Time-resolved nonlinear magneto-optical response of a single $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ interface, 16th International Workshop on Oxide Electronics (WOE 16), (Tarragona, Spain), Oct. 4-7, 2009.

国内:

1. 小川直毅、荻本 泰史、宮野健次郎 「 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 極薄膜における反強磁性ドメイン構造」 日本物理学会第66回年次大会、新潟大学(新潟)、2011年3月25-28日
2. 小川直毅、荻本 泰史、S. Zhigao、玉置亮、宮野 健次郎 「非線形光学による隠れた対称性の高感度検出」 2010 JST CREST シンポジウム「新機能創成に向けた光/光量子科学技術」 日本科学未来館(東京)、2010年11月26日
3. 小川直毅、荻本 泰史、宮野健次郎 「SHGと磁気・輸送特性で見たMn酸化物極薄膜の軌道秩序」 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会、長崎大学(長崎)、2010年9月14-17日
4. 小川直毅、荻本 泰史、宮野健次郎 「時間分解SHGによる $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜軌道整列相の観測」 日本物理学会2010年秋季大会、大阪府立大学(大阪)、2010年9月23-26日
5. 小川直毅、荻本 泰史、宮野健次郎

「非線形光学を用いた Mn 酸化物薄膜電荷軌道整列状態の検出」

日本物理学会 2010 年年次大会、岡山大学(岡山)、2010 年 3 月 20-23 日

6. 小川直毅

「強相関電子系界面の時間分解非線形磁気光学分光」

京都大学基礎物理学研究所研究会 「相関電子系における光誘起現象」

京都大学 湯川記念館、2009 年 12 月 11-12 日

7. 小川直毅、荻本 泰史、玉置亮、宮野 健次郎

「遷移金属酸化物の光誘起相転移とそのメカニズム」

2009 JST CREST シンポジウム「新機能創成に向けた光/光量子科学技術」

日本科学未来館、2009 年 11 月 27 日

8. 小川直毅

「光と STM による単一分子分光」

理研シンポジウム 第 1 回ナノ分光部会シンポジウム 「SPM を用いたナノ分光/センシング技術」

理化学研究所、2009 年 11 月 6 日

9. 小川直毅、佐藤琢哉、荻本泰史、宮野健次郎

「LaMnO₃/SrMnO₃ 単一界面の時間分解非線形磁気光学分光」

日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学(熊本)、2009 年 9 月 25-28 日

10. 小川直毅、佐藤琢哉、荻本 泰史、宮野 健次郎

H21 年度基盤研究 A 「遷移金属酸化物界面における新規強相関電子状態の放射光分光と探索」、筑波 2009 年 8 月 21-22 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 直毅 (OGAWA NAOKI)

東京大学・先端科学技術研究センター・助教
研究者番号：30436539