

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390059

研究課題名(和文)非磁性酸化物の電気伝導界面における磁性秩序の検証と発現機構

研究課題名(英文)Study on magnetism at conducting interfaces in nonmagnetic oxides

研究代表者

野島 勉(Nojima, Tsutomu)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80222199

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：電気二重層トランジスタの手法を用いて、SrTiO₃(001)表面に2次元電子系を電界誘起し、その磁気特性を研究した。この物質はバルクでは非磁性体として知られるが、1格子面積当たり0.15個以上という高電子密度において、表面電子系が通常強磁性体膜で観測される異方的磁気抵抗効果やプレーナーホール効果を示すことを発見した。詳細な磁化および磁場中輸送特性の磁場方位依存性の測定、ゲート電圧を用いた電子系に対する電界制御の実験により、これらの効果が磁気秩序によるものではなく、Ti-3d電子系特有の多軌道混成効果により増強されたラシュバ型スピン軌道作用を起源とするスピン整列現象によることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied magnetic properties of two dimensional electron systems at SrTiO₃(001) surfaces, which were induced by electric field in the electric double layer transistor (EDLT) device configurations. While SrTiO₃ is a well-known nonmagnetic oxide in bulk, the surface electron system of it with the carrier densities higher than 0.15 per one unit cell area shows the anisotropic magnetoresistance and the planar Hall effects, which are usually observed in ferromagnetic thin films. Through the detailed measurements of magnetization and in-plane anisotropy of magnetotransports, controlled by the gate voltage in the EDLT devices, we found that the observed magnetic properties do not caused by the ferromagnetic order but results from the spin alignment phenomena with a special spin texture, originating from a Rashba-type spin-orbit coupling enhanced with multi-orbital hybridization effect in Ti-3d electrons.

研究分野：低温物理学

キーワード：酸化物エレクトロニクス 電界効果 電気二重層トランジスタ 2次元電子系 スピン軌道相互作用

1. 研究開始当初の背景

非磁性絶縁体として知られる SrTiO₃ の表面や他の酸化物とのヘテロ界面に伝導キャリアをドーブすると、その 2 次元電気伝導面には、ドーブしたバルク試料にはない、磁気特性が観測される。当初、その研究の中心は LaAlO₃(001)/SrTiO₃(001)ヘテロ界面であり、強磁性的な磁気秩序を予見する磁化や磁気輸送特性が報告されてきた。しかしその特性は、磁化ヒスリシスや長距離秩序の有無、スピンの方向、転移温度等に関して、大きな試料依存性があり、磁気構造や磁性の発現条件について、ほとんど確定されていなかった。界面電子系のバルク中の電子系にはない特徴は、電子が 2 次元閉じ込め効果による特殊なサブバンド構造をもち、かつ空間反転対称性の破れに起因した強いスピン軌道相互作用を受けることである。よってこれらと磁気との関係を解明することが必要であった。

LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における伝導キャリアドーブ機構は、電気分極した(LaO)面から中性の(TiO₂)面への電荷移動(Polar catastrophe 機構)によると広く考えられているが、類似した伝導界面は電界効果トランジスタ構造におけるキャリアの静電的ドーブという手法を用いても実現可能である。本研究代表らは、イオン液体(又は電解質)をゲート絶縁体を用いた電界効果トランジスタ(電気二重層トランジスタ)構造を SrTiO₃(100)表面上に作製し、静電的な電子ドーブを行うことにより(図1)、高い電子密度を持った金属的 2 次元電子系を形成することに成功していた(引用文献)。電気二重層トランジスタの利点は、超高真空を用いた薄膜作製技術を必要としないことに加え、1つの界面上で 2 次元電子状態を広いキャリア密度(電場)の範囲で制御できることである。よってヘテロ界面に比べ試料依存性が少なく、制御の自由度が高い電気二重層界面において磁気秩序の存在の有無をまず確実なものにし、その上で表面での局所電場(スピン軌道相互作用)やキャリア密度(サブバンド占有状態:フェルミエネルギー)を関数とした系統的な磁気特性の実験的研究が有効であると考へた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、表面電子状態(キャリア

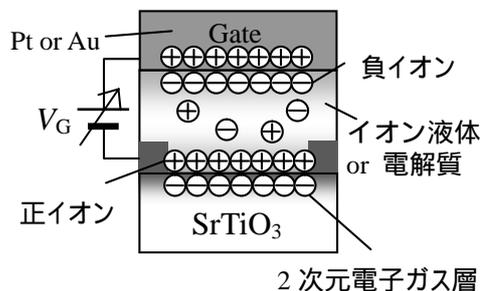


図1 電気二重層トランジスタの概念図

密度と電場)の広範囲な人工制御が可能な電気二重層トランジスタを用いて SrTiO₃(001)表面に形成される 2 次元電子系の

- (1) 磁性秩序の有無の検証
- (2) 磁気特性の解明
- (3) 磁気特性発現条件の導出

を磁気輸送特性・磁化特性の測定により行い、非磁性体界面・表面に現れる特異な磁気特性および磁性発現機構の解明を行うことである。

3. 研究の方法

(1)試料作製

上記目的達成のため、磁気輸送特性と磁化のキャリア密度および電場依存性の測定が可能な SrTiO₃ 電気二重層トランジスタの作製を行った。輸送特性測定用にはキャリア密度等の正確な見積もりのため、200 × 500 μm² の小さな伝導チャンネルを持つ平面ゲート型(図2(a))、磁化測定用には大きな磁化信号を得るため、5 × 6 mm² の比較的大きな伝導チャンネルを持つ上面ゲート型(図2(b))のデバイスを作製した。SrTiO₃(001)表面上の電極形成はフォトリソグラフィ、Ti/Au 電子ビーム蒸着、リフトオフを組み合わせで行った。清浄な表面を出すため、密閉型の赤外線炉を用いて純酸素ガス中で熱処理した後、イオン液体 DEME-TFSI を伝導面とゲート電圧 V_G 用電極面の間にまたがるよう乗せることで測定デバイスとした。

平面ゲート型(図2(a))では必要に応じて、試料裏面にバックゲート電圧 V_{BG} を印可できるように電極を追加形成した。通常、ゲート電圧 V_G を上下させると、キャリア密度と試料中での局所電場が同方向に増加・減少上昇するが、V_{BG} ではその両者が逆に動く。よって V_G と V_{BG} の調節により、キャリア密度(フ

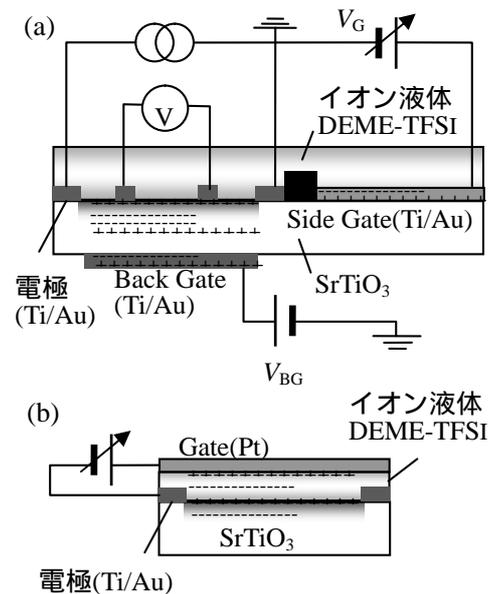


図2 (a)輸送特性測定用、(b)磁化測定用の電気二重層トランジスタ構造

エルミエネルギー)と電場(スピン軌道相互作用)を独立に制御できる。

(2)測定

作製した良質デバイス試料に対し、目的のキャリア面密度 n_{2D} (本研究では $n_{2D} = 0.3 \sim 6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) に相当するゲート電圧 V_G をイオン液体の凝固点 (200 K) 直上の 240 K で印加し、2 - 200 K の温度範囲で様々な磁場 H 方向の磁気輸送特性 (磁気抵抗 $R_{xx}(H)$ とホール抵抗 $R_{xy}(H)$) と磁化特性をベクトルマグネット (7 T) 付き温度可変クライオスタット、および SQUID 磁束計 (QD 社 MPMS) を用いて測定した。ここで R_{ij} は i 方向に電流を流した時の j 方向の電圧測定から算出される抵抗を意味する。また必要に応じて、測定温度で V_{BG} を印可した。ベクトルマグネットを用いた実験では、試料の結晶軸と磁場方向のなす角度を 0.2° 以下の誤差で正確に見積る解析手法を、磁化測定ではゲート電圧印可と電気抵抗測定が可能な磁化測定プローブを本研究で新たに開発した。

(3)サブバンドの理論的解析

前述したように表面・界面電子系の特徴の一つは、電場による表面閉じ込め効果により電子がバルクと違うサブバンド構造を持つことである。SrTiO₃ の場合、伝導電子は Ti の 3 つの 3d 軌道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道) に沿って運動することになるが、これらは電場 (三角井戸静電ポテンシャル) 中では電場方向の有効質量の違いを反映して、軌道毎に違った幅でサブバンドに分かれる (図 3)。その結果それぞれのバンドが交差することで、バルクにはない軌道混成効果が生じることになる。これがスピン軌道相互作用の強さと関係するため、本研究ではホール効果測定から求めたキャリア面密度 n_{2D} を元にして、三角井戸ポテンシャル近似によるサブバンド構造を理論計算し、伝導電子がどの軌道の性質を持って運動するかを解析した。

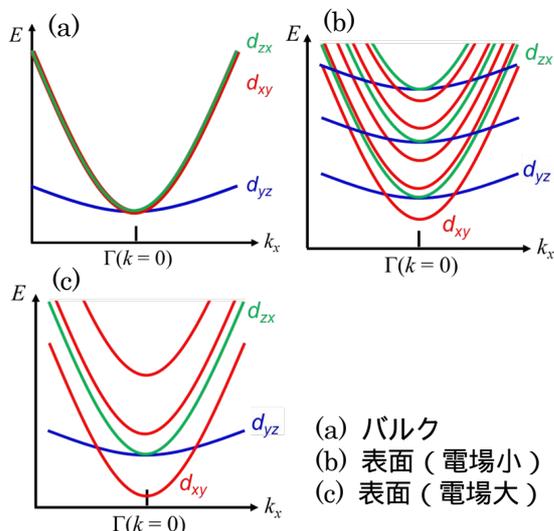


図 3 SrTiO₃ の 3d- t_{2g} バンドの計算例。

4. 研究成果

(1)磁性秩序を伴わない巨大磁気抵抗効果

ゲート電圧 V_G を 3 ~ 6 V まで変化させることで $n_{2D} = 0.3 \sim 6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の表面金属状態を誘起し、すべての試料において、巨大な磁気抵抗効果を見いだした。図 4 に $n_{2D} = 4.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ における面直磁場 (3 T)、面内磁場 (5 T) 中での磁気抵抗比 $MR = \{R_{xx}(H) - R_{xx}(0)\} / R_{xx}(0)$ の温度依存性の測定例を示す。すべての n_{2D} で約 30 K 以下の低温で、大きな面直 MR の増加と面内 MR の減少が観測された。この 2 種類の MR の組み合わせは、30 K 以下の低温で、電子スピンの面内で整列し (負の面内 MR)、その結果として移動度が上昇した (正の面直 MR) 結果と解釈できる。

得られた輸送特性を説明する一つのモデルとして強磁性秩序が候補となるため、同程度の n_{2D} を電場誘起した試料での磁化の磁場・温度依存性の測定を行った。すべての伝導電子が強磁性秩序に参加した場合に測定精度の範囲内で強磁性転移は観測可能であると予測されたが、磁化の温度依存性は 30 K 以下で精度の範囲内で顕著に上昇することはなく、5 K での磁場依存性も常磁性的 (線形的) なふるまいしか示さなかった。よって強磁性転移は測定範囲内で起きていないと結論された。

以上の結果は、純粋に電場 (電界効果) によって誘起された 2 次元電子系が示す低温での磁気的な異常は、自発磁化を伴わず、強磁性とは別の起源によるものであることを意味する。これは、これまで国内外で報告されてきた強磁性的ふるまいが SrTiO₃ 本来の特性ではなく、むしろ外的要因 (例えば試料作製時に生成される酸素欠陥等) によるものであることを示唆する重要な結果である。

(2)伝導面内でのスピン配列の解明

(1)の結果で得られた異常な磁気抵抗の起源となるスピンの配列状態を探るため、30 K 以下の低温領域において、電流方向 ([100] 方向) に対し伝導面内 (電場の方向を z 軸に取った時の xy 面内) で磁場方位 ϕ を変えなが

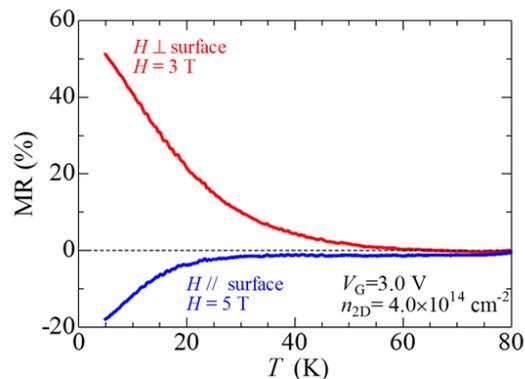


図 4 SrTiO₃-EDLT の磁気抵抗比 MR の温度依存性の測定例。

ら磁気抵抗を測定した。ここで ϕ は電流方向と面内磁場方向のなす角度である。その結果、負の面内磁気抵抗が観測され始める $n_{2D} = 0.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の低キャリア側領域から、

$R_{xx}(\phi) = \Delta R_2 \cdot \cos 2\phi + C$ (ΔR_2 , C は定数) で表されるような、磁場の 360° 回転に対して電気抵抗が2回振動するふるまいが観測された。これは従来から強磁性体薄膜で観測される異方的磁気抵抗効果に類似した現象である。これより、本研究対象の2次元電子系ではスピンの方向は自由ではなく、少なくとも電子の運動方向に対して固定されていることがわかった。本研究ではさらにキャリア密度の上昇とともに $n_{2D} = 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上の高キャリア領域から上述の2回振動に加え、磁場が x (電流) 軸 ($\phi = 0^\circ$)、および y 軸 ($\phi = 90^\circ$) と平行な時に極小をもつ4回振動成分が $R_{xx}(\phi)$ に含まれることを新たに発見した。この結果は、電子スピンの多くは $\pm x$ もしくは $\pm y$ の4つの方向のどれかに固定されている(整列している)ことを意味している。もしこの4方向に均等にスピンの分配されていると考えると自発磁化を伴わないスピン整列という(1)の結果と矛盾しない。

磁気秩序を伴わない、上記のスピン整列現象を可能にする効果として、Rashba型スピン軌道相互作用によるスピン-運動量ロッキング現象が有力と考え、この点から考察を進めた。広く知られる Rashba 型スピン軌道相互作用は、等方的な(円型のフェルミ面を持った)単一バンドに、面直な電場(結晶場も含む)がかかる場合、スピンのフェルミ面と接する(運動量 k と垂直になる)方向に固定される効果として知られる(図5(c))。本研究で扱う d 電子系では、上述の通り(図3)、複数のバンドの軌道混成が起るため事情が少し異なる。中村と柳瀬(引用文献)の理論計算によると2次元極限(本研究では電場が強い極限)の、最低次のサブバンドしか存

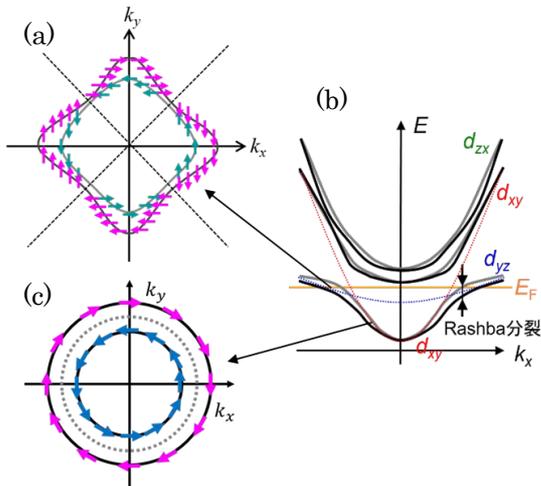


図5 SrTiO₃ の表面において増強された Rashba 型スピン相互作用が働く場合に予測される(a)フェルミ面とスピン方向、(b)バンド分散。(c)従来型の Rashba 型スピン相互作用によるフェルミ面とスピン方向。

在しない系では、 d_{xy} 軌道と d_{yz} (もしくは d_{zx}) 軌道の交点付近でバンドの再構成が起り、(図5(b))、そこで Rashba 効果が増強されること、さらにフェルミエネルギーがその交点付近にある場合、スピン偏極ベクトルは図5(a)のように k_x と k_y 方向しか成分がない特徴的なテクスチャとなることが示されている。 ϕ 回転によって磁気抵抗が4回振動する本研究結果はまさにこの効果を反映しているものと考えられる。

この増強された Rashba 型スピン軌道相互作用の妥当性を確かめるために、ホール効果の実験で得られたキャリア面密度 n_{2D} から試料内の平均電場を逆算し、バンド分散を計算してみた。その結果、確かに4回振動が観測される n_{2D} でのサブバンドは図5(b)の点線のような最低次の物しか残っておらず、かつフェルミエネルギーは d_{xy} 軌道と d_{yz} (もしくは d_{zx}) 軌道の交点付近に位置することが確認された。よって本研究で得られた磁気特性は、Rashba 型スピン軌道相互作用によるスピン整列現象によるものであると結論される。強磁性秩序を伴わないスピン整列とこれを起源とした磁気抵抗の振動現象の解明はこれまで報告例がなく本研究成果が初めてである。

(3) プレーナーホール効果の発見

上記の異方的面内磁気抵抗の観測の過程で、ホール抵抗成分 R_{xy} の測定も同時に行ったところ、磁場の面直成分が存在しないにも係わらず、面内磁場に対して変化する有限な R_{xy} が観測され、この磁場方位依存性は

$$R_{xx}(\phi) = \Delta R_{xy} \sin \phi \cos \phi \quad (C \text{ は定数})$$

でフィットできることを見いだした、これは昔からスピン軌道相互作用の強い強磁性体薄膜において観測されてきた、プレーナーホール効果と呼ばれる現象と同じものである。これまでこの効果は(2)での2回振動する異方的磁気抵抗効果とともに、強磁性秩序があることを前提として一般に議論されてきた。そこでスピン-運動量ロッキング現象によるスピン整列がおこる系での電気抵抗を考察した結果、Rashba 型スピン軌道相互作用のみが働く系でも異方的磁気抵抗効果とプレーナーホール効果は、強磁性秩序がなくても、矛盾無く導出できることがわかった。強磁性体以外の物質でこのような効果が観測されたのは本研究が初めてであり、当初の予想になかった事象である。今後、この2つの効果がスピン-運動量ロッキング現象を証明する新たな指標となると期待できる。

(4) バックゲートによる磁性発現条件の制御

上記(1)-(3)で得られた結論をさらに実験的に検証するため、バックゲート電圧 V_{BG} による電場(スピン軌道相互作用)とキャリア密度(フェルミエネルギー)の独立制御を試みた。これまで得られた知見をまとめると、スピン整列現象が磁気抵抗に観測される(つま

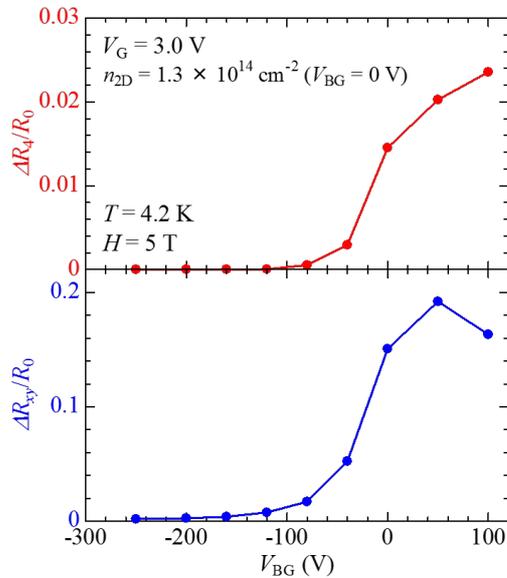


図6 バックゲート電圧 V_{BG} による面内磁気抵抗とホール抵抗の振動成分の制御例。

り増強された Rashba 型スピン軌道相互作用が働く) 条件は

- 電子系が最低準位のサブバンドのみが有効な 2 次元 (強電場) 極限となること
- スピン軌道相互作用が強くなる d_{xy} 軌道と d_{yz} (もしくは d_{xy}) 軌道の交点付近でフェルミエネルギーが存在すること

である。(1)-(3)で得られた結果は、この 2 つの条件がうまく満たされた結果と考えられる。2 章 (研究の方法(1)) で述べたように、 V_{BG} としての負 (正) の値を印可すると、電場の上昇 (下降) とフェルミエネルギーの下降 (上昇) 起る。特に負の V_{BG} による電場の上昇は d_{xy} 軌道と d_{yz} (もしくは d_{xy}) 軌道の交点エネルギーの上昇を招くため (図 3)、フェルミエネルギーは相対的この交点より下がり、スピン軌道相互作用の効果は弱まるであろう。一方、正の V_{BG} は、両エネルギーを近づけ、一致したところで最適な効果が得られると予測される。

実際、図 6 に示すよう、磁気抵抗の 4 回振動成分 ΔR_4 とプレーナーホール効果の振動成分 ΔR_{xy} はともに V_{BG} の減少とともに下降し、約 -80V でほぼ消失する。これは d 電子の軌道混成により増強された Rashba 型スピン軌道相互作用の効果が増減し、通常の等方的な Rashba 型スピン軌道相互作用 (図 5(c)) しか効かなくなったことを意味している。またスピン軌道相互作用の最適値は図 6 のデータより、このデバイスでは $V_{BG} = 50$ V 付近にあることも解った。以上より(1)-(3)で得られた結論は妥当であることが実験的にも証明されたことになる。

(5)まとめ

本研究では、非磁性体として知られる SrTiO_3 の(100)表面に電場誘起された 2 次元電子系の磁気的特性とその発現機構について調べた。この系の示す巨大な磁気抵抗効果

や異方的面内磁気抵抗効果の起源は、これまで他の系で提案されてきた強磁性秩序ではなく、 d 電子の多軌道混成とともに増強された Rashba 型スピン軌道相互によるスピン整列現象であるという知見を得た。さらにこのスピン整列現象が通常、強磁性体薄膜において観測されるものと同種の磁気輸送特性を示すことも明らかになった。

<引用文献>

K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, M. Kawasaki, *Nature Materials* Vol. 7 (2008) 855-858.

Y. Nakamura and Y. Yanase, *Journal of the Physical Society of Japan*. Vol. 82 (2013) 083705.

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)

[学会発表](計 19 件)

大内 拓、バックゲートを用いた SrTiO_3 電場誘起伝導表面におけるスピン軌道相互作用の制御、第 132 回 金属材料研究所講演会、2016 年 11 月 24 日、東北大学金属材料研究所 (宮城県仙台市)

T. Nojima, In-plane magnetotransport anisotropy tuned by electric-field in liquid-gated SrTiO_3 surfaces, International symposium on revolutionary atomic-layer materials, 2016 年 10 月 22 日、東北大学 WPI-AIMR (宮城県仙台市)

大内 拓、 SrTiO_3 電場誘起伝導表面におけるスピン軌道相互作用の電場制御、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 15 日、金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市)

T. Ouchi, Modulation of Spin-Orbit Interaction in SrTiO_3 Electric Double Layer Transistor Using Back Gate, Summit of Materials Science 2016, 2016 年 5 月 18 日、東北大学金属材料研究所 (宮城県仙台市)

T. Nojima, Anomalous Magnetotransport Properties in Electric-Field-Induced Superconductors: Metallic Ground State and Enhanced In-Plane Upper Critical Field, International Conference on Superconductivity and Magnetism, 2016 年 4 月 26 日、フェトヒエ市 (トルコ)

T. Nojima, Enhanced upper critical fields in electric-field-induced superconductors: Protection of Cooper-pairs by spin-orbit interactions, International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials 2016, 2016 年 3 月 17 日、東北大学 WPI-AIMR (宮城県仙台市)

T. Ouchi, Carrier Density Dependence of Magnetoresistance in SrTiO₃ Electric Double Layer Transistors, International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials 2016, 2016年3月17日, 東北大学 WPI-AIMR (宮城県仙台市)

T. Nojima, Effect of spin-orbit coupling induced by electric field in liquid-gated surfaces of SrTiO₃ & MoS₂, Mini-workshop on oxides and related materials, 2016年2月25日, 東北大学 WPI-AIMR (宮城県仙台市)

T. Nojima, Effect of Rashba Spin-Orbit Interaction on Magnetotransport Properties of Ion Liquid-Gated SrTiO₃, CEMS Topical Meeting on Emergent 2D Materials, 2015年12月12日, 理化学研究所 (埼玉県和光市)

T. Ouchi, Carrier Density Dependence of Magnetoresistance in SrTiO₃ Electric Double Layer Transistors, CEMS Topical Meeting on Emergent 2D Materials, 2015年12月12日, 理化学研究所 (埼玉県和光市)

野島 勉、スピン軌道相互作用に保護された電場誘起超伝導体の上部臨界磁場、第23回渦糸物理国内会議、2015年12月7日、休暇村志賀島 (福岡県福岡市)

大内 拓、SrTiO₃ 電気二重層トランジスタにおける磁気抵抗とスピン軌道相互作用、第130回東北大学金属材料研究所講演会 2015年11月25日、東北大学金属材料研究所 (宮城県仙台市)

野島 勉、電気二重層トランジスタの多機能性を用いた新奇超伝導の研究、2015年度冬学期第1回駒場物性セミナー、2015年10月16日、東京大学駒場キャンパス (東京都目黒区)

大内 拓、SrTiO₃ 電気二重層トランジスタにおける磁気抵抗とスピン軌道相互作用、日本物理学会 2015年秋季大会、2015年9月18日、関西大学千里山キャンパス (大阪府吹田市)

T. Nojima, Effect of Spin-Orbit Coupling Induced by Electric Field in Liquid-Gated SrTiO₃ Surfaces, 2015 EMN Qingdao Meeting, 2015年6月16日, 青島市(中国)

大内 拓、SrTiO₃ 電界誘起界面におけるスピン軌道相互作用の観測、第129回東北大学金属材料研究所講演会 2015年5月29日、東北大学金属材料研究所 (宮城県仙台市)

T. Nojima, Metallic ground states and enhanced upper critical fields in electric-field-induced superconductors, 15th International Workshop on Vortex Matter in Superconductors, 2015年5月14日, エル・エスコリアル (スペイン)

野島 勉、SrTiO₃ のオーバードープ領域に

おける電界誘起超伝導と特異な磁気輸送特性、日本物理学会第70回年次大会、2015年3月21日、早稲田大学早稲田キャンパス (東京都新宿区)

野島 勉、電場誘起超伝導体における特異な磁気抵抗効果とスピン軌道相互作用、ワークショップ「ナノ構造超伝導体における渦糸物理」、2015年1月23日、東京大学工学部 (東京都文京区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野島 勉 (NOJIMA, Tsutomu)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：80222199

(2) 研究協力者

大内 拓 (OUCHI, Takumi)
田中 駿 (TANAKA, Shun)