

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19740190

研究課題名 (和文) 電荷・軌道秩序相における異方的物性の室温電場制御

研究課題名 (英文) Control of anisotropic properties by an electric field in the charge-orbital order phase at room temperature

研究代表者

谷口 耕治 (TANIGUCHI KOUJI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30400427

研究成果の概要：電子間のクーロン反発の影響が大きな物質群では、電子の電荷・スピン・軌道自由度の状態がその物性に強く反映される。本研究では、これらの自由度のうち、電荷密度の異方的な分布を与える軌道自由度の電場応答を調べた。その結果、軌道自由度が秩序化することが知られている複数のマンガン酸化物において、軌道自由度が電場に対し顕著な応答を示すことを見出し、電気抵抗や屈折率といった巨視的な物理量の異方性を電場で制御することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	0	1,900,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	150,000	2,550,000

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：強相関電子系、電荷軌道秩序、マンガン酸化物、光学異方性

## 1. 研究開始当初の背景

近年の IT 分野の発達に伴い、デバイス等のさらなる微細化・高密度化が求められている。これに対して、材料研究の立場からは、電子の持つ複数の自由度 (電荷・スピン・軌道) を同時利用することが有効なアプローチ方法として提案されてきた。

具体例としては、「電荷＋スピン」自由度を利用したスピントロニクスがあり、この分野では顕著な進展が見られていた。これはスピン自由度が、「磁場」というコントロールしやすい外場と強く結合するという特徴を

反映したものであった。

一方、軌道自由度に関しては、直接的に結合する外場が「結晶場」(陽イオン周りの陰イオンが作る異方的な電場)であり、非常に制御が難しい。その為、扱い易い外場を探索する試みは「電荷＋軌道」自由度を利用したオービトロニクスの進展に大きな影響を持つ状況であった。

## 2. 研究の目的

電子の持つ複数の自由度 (スピン・電荷・軌道) を同時に利用する試みのうち、「電

荷＋軌道」自由度の制御を考えた場合、軌道自由度を簡単に取り扱える外場が無いことが、上述の自由度を組み合わせた利用におけるネックであった。本研究では、電子の「軌道」が電荷分布の異方性に関しての自由度である点に着目し、「電場」という扱いやすい外場での、「電荷＋軌道」自由度の結合を介した物性制御を研究目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、電荷・軌道秩序化する Mn 酸化物の電場応答を調べる。

(1) 測定対象となる電荷・軌道秩序をする Mn 酸化物の試料作成を行う。電荷・軌道秩序の物性の異方性を測定する為に、それぞれの物質に関して単結晶試料の育成を行う。具体的には、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  はセルフフラックス法により育成を行った。一方、層状 Mn 酸化物の  $R(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $R(\text{Ca},\text{Sr})\text{MnO}_4$  ( $R$ : 希土類元素) に関しては、固相反応法により多結晶試料を作成したのち、棒状に成型したのちからフローティングゾーン法により単結晶試料育成を行った。得られた単結晶試料は層状構造をとることを反映して図 1 のようにへき開性を示すので、へき開によって出た  $\text{MnO}_2$  面を観測に用いた。



図 1.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の単結晶試料(へき開面)

(2) 物性測定に関してはまず、既に電場応答が確認されている  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  から、静電場応答の方向依存性の観測、電場による単一ドメイン化を試みる。具体的にはサンプルの電流－電圧測定と同時に、偏光顕微鏡による光学異方性の観測を行う。また、パルス電場を印加した際の応答も調べる。実際には図 2 に示したような測定系を用いる。

(3) 同様の測定を、 $R(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $R(\text{Ca},\text{Sr})\text{MnO}_4$  ( $R$ : 希土類元素) 等の他の電荷・軌道秩序物質に対しても実施する。これにより、軌道自由度を電場で制御する際に共通して重要なパラメータに関する知見を得る。また、これらの層状物質を用いること

で  $\text{MnO}_2$  面内に限定した軌道秩序状態に対しての電場応答を調べる。

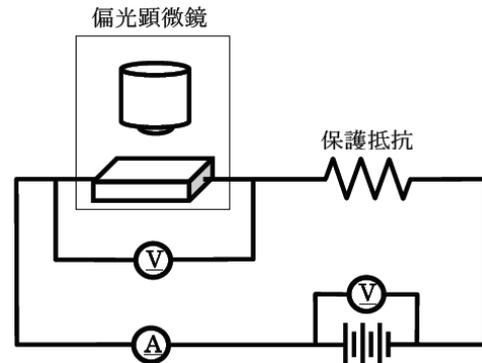


図 2. 測定系の概略図

(4) ミクロスコピックな観点から、放射光 X 線回折実験により静電場印加前後におけるドメイン変化の追跡を行う。具体的には、超格子反射を、イメージングプレートを用いて観測し、電場印加前後におけるピーク強度の比較から発達した電荷・軌道秩序ドメインの同定を行う。

### 4. 研究成果

(1) 室温において電荷・軌道秩序を示す  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.5$ ) に対し、静電場を印加して電荷・軌道ドメインの分布を変化させることに成功した。具体的に得られた成果は以下の通りである。

電場印加前に微細なドメイン構造であったものが、電場印加後にはある程度一様に発達したドメイン構造へと変化する様子が偏光顕微鏡により観測された (図 3 (a))。

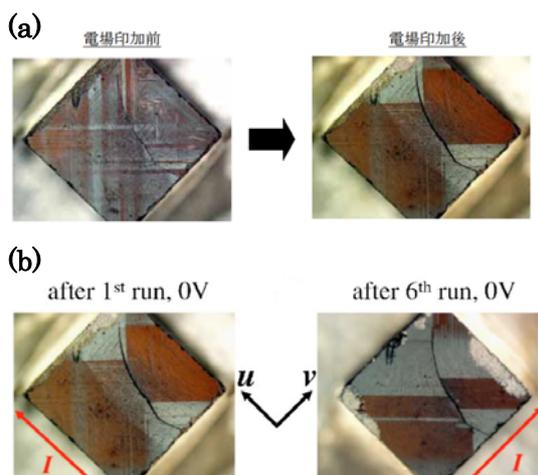


図 3. 静電場印加によるドメイン分布の変化 (赤い矢印が静電場印加方向)

特に  $90^\circ$  異なった方向に静電場を印加した結果を比べた所、発達するドメインが電場印加方向に依存していることが分かった (図 3 (b))。これは電荷・軌道秩序状態の屈折率の異方性を電場で制御したことを意味している。

② 電場印加方向に依存して発達したドメインに関する知見を得る為、電流-電圧測定を行った。その結果、電場印加によりドメインが揃うことで、サンプルの抵抗が異方的になることが分かった。具体的には電場印加方向の抵抗が低くなり (図 4 の赤丸 (1<sup>st</sup> run) と黒四角のマーカ (2<sup>nd</sup> run) で示された曲線を比較)、電場印加方向と垂直方向の抵抗が高くなった。これは電荷・軌道秩序に起因した抵抗の異方性を反映して電流を流しやすい配置にドメインが揃ったことを示唆している。

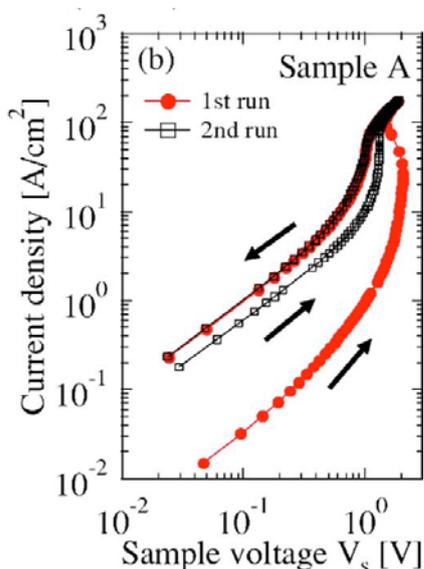


図 4. 静電場印加時の電流-電圧特性

③ パルス電場を印加しながら偏光顕微鏡観察を行った。その結果、パルス電場がサンプルにかかる毎に試料の形状とドメインのコントラストが変化することが観測された。電荷・軌道秩序状態では軌道自由度が周囲の酸素イオンの配位子と結合して異方的な歪みを生じることが知られている。その為、上述の結果はパルス電場に追従して電子の軌道が変化していると考えられる。今後、どの程度の速さのパルスまで追従可能かといったことを研究することで、軌道自由度を利用した光学デバイス等につながる可能性も期待される。

(2)  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x\sim 0.5)$ と同様の測定を、層状構造を有する電荷・軌道秩序物質である  $\text{Pr}(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$ 、

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  という 3 種類のサンプルに対して行った。その結果、 $\text{Pr}(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$  の 2 つに関しては、電場によりドメインの分布状態を変化させることが出来なかったが、一方の  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  に関しては、(1)と同様に静電場で電荷・軌道ドメインの分布を変化させることに成功した (図 5)。

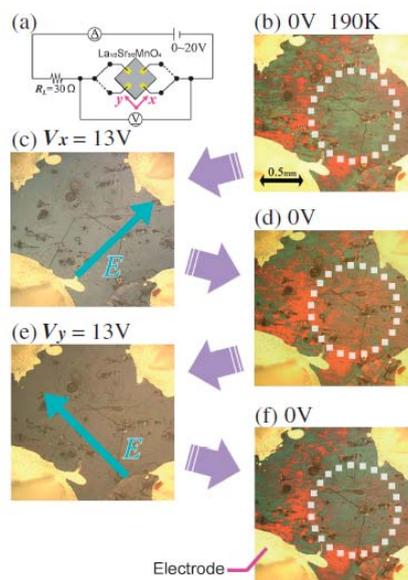


図 5.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  における静電場印加によるドメイン分布の変化

具体的には、図 5 の偏光顕微鏡写真を見ると分かるように、電場を x 方向に印加した場合には一旦ジュール熱により、電荷・軌道秩序が融解するが (図 5 (c))、その後 0V まで電場を下げていくと、赤で示された電荷・軌道ドメインの割合が増加する様子が観測された (図 5 (d))。一方、一回目の電場印加方向と  $90^\circ$  異なる y 方向に電場を印加すると、やはり一旦電荷・軌道秩序が融解した後、青みがかった灰色で示される電荷・軌道ドメインの割合が増加することが観測された (図 5 (f))。これは、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x\sim 0.5)$  のときと同様に、電場印加方向に応じて、異なる電荷・軌道ドメインの発達をコントロールしていることを意味している。言い換えるとこれは、電荷・軌道自由度を利用した電場による光学異方性制御である。

試料の種類に依存した電場応答が観測された原因としては以下のことが考えられる。まず、前者 2 つは、電荷・軌道秩序温度以上において既に歪みが入っている (斜方晶) が、後者の  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  は電荷・軌道秩序温度以上で歪みがなく等方的 (正方晶) になることが分かっている。その為、電荷・軌道ドメ

インの分布がその結晶歪みと強く結合してしまう前者は電場でドメインを制御することが出来ず、歪みを持たず等方的な  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  では、元々の結晶歪みに邪魔されず電場でドメインの異方性を制御することが出来たものと考えられる。ちなみに、これと同様のことは電場でドメイン制御が出来た、もう一つの物質  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.5$ ) についても言える（この場合、電荷・軌道秩序温度以上で立方晶）。以上の結果より、電荷・軌道秩序温度以上で等方的であるという性質が電場でドメイン制御をする際に重要なパラメータとなっていると推測される。

(3) 静電場印加により揃ったドメインをミクロスコピックな観点で調べる為に、放射光 X 線回折を行った。測定対象としては、静電場に対して電荷・軌道ドメインの分布に変化の見られた  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.5$ ) と  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の 2 つをとりあげた。

①  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.5$ ) は、電荷・軌道秩序により、立方晶→斜方晶へと構造が変化する為、6 種類のドメインが発生する。そこで、それぞれのドメインを超格子反射として観測し、電場印加時の変化を調べた。その結果、静電場印加後には、一旦超格子反射が消失し電荷・軌道秩序の融解が見られ、その後電場をゼロに戻すと電場印加前と超格子反射強度に変化が見られた。得られた結果の解析を行った結果、c 軸（図 6 (a) 参照）が電場印加方向に揃っていることが分かった。

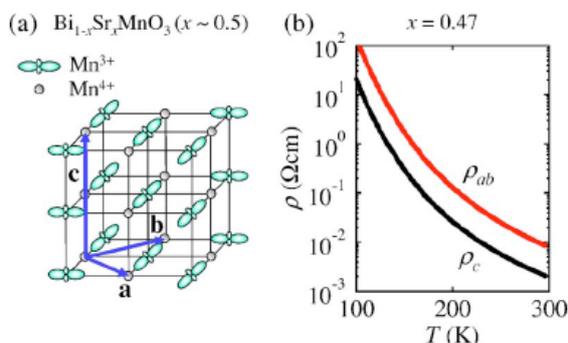


図 6.  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.5$ ) の抵抗率の異方性

これは図 6 (b) に示されているように、電荷・軌道秩序に起因して抵抗が低くなっている軸方向であり、上述の電流-電圧測定の結果とも一致している。その為、観測された結果は、電流が流れ易くなるように電荷・軌道秩序のドメインが電場で配列したという解釈を裏付けるものである。

②  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  はペロフスカイト構造の  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.5$ ) とは異なり、層状の結晶構造をとる。その為、 $\text{MnO}_2$  面内の電荷・軌道秩序による正方晶→斜方晶の構造相転移に際しては、図 7 に示したような 2 種類の

ドメインのみを考えればよい。

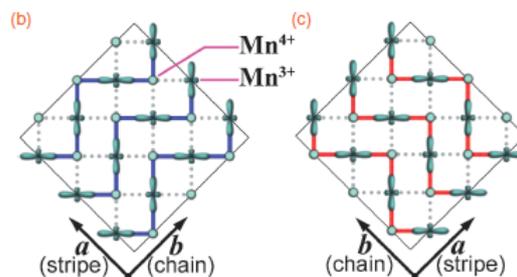


図 7.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の電荷・軌道ドメイン

これは図 8 に示したように、2 種類の超格子反射として簡単に区別することが出来る。図 8 では緑の矢印で示した超格子反射が図 7 左のドメインを、赤の矢印で示した超格子反射が図 7 右のドメインに対応している。図 8 を見ると分かるように、電場印加後には、緑の矢印で示された超格子反射のみが残ることが観測された。ちなみに、この放射光 X 線回折実験を行うに際しては、交互に  $90^\circ$  方向に電場を印加して複数回測定を行い、図 5 のように 2 つの電荷・軌道ドメインが交互に再現性よく現れる部分に対して測定を行っている。その為図 9 は、電場を印加した時に、偏光顕微鏡で見て電荷・軌道ドメイン分布が変化している箇所の放射光 X 線回折のデータである。

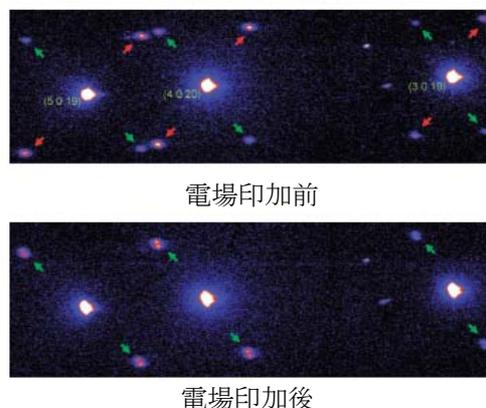


図 9.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の静電場印加前後における超格子反射の比較

この結果から、静電場によって、図 7 の左側の電荷・軌道ドメインのみが揃っていることが分かった。このことから、図 5 で観測されたコントラストの変化は、電場で電荷・軌道ドメインを揃えることで屈折率の異方性を制御した結果であると結論することが出来た。

## 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2件)

- ① S. Konno, K. Taniguchi, H. Sagayama, T. Arima, Applied Physics Express, 2, 033004 (1)-033004 (3), (2009), 査読 有
- ② K. Taniguchi, S. Nishiyama, S. Konno, S. Yamada, E. Sugano, T. Arima, Applied Physics Letters, 90, 153501(1)-153501(3), (2007), 査読 有

〔学会発表〕(計8件)

- ① 金野翔太、谷口耕治、佐賀山基、有馬孝尚、 $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$  の電場印加軌道ストライプ回転におけるストライプ方向と電流方向の対応の放射光X線を用いた研究、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月28日、東京
- ② Shota Konno, Kouji Taniguchi, Hajime Sagayama, Takahisa Arima, Electrical control of direction of orbital stripes in charge-orbital ordered state of single-layered manganite  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$ , American Physical Society March meeting 2009, 2009年3月18日、ピッツバーグ (アメリカ合衆国)
- ③ Shota Konno, Kouji Taniguchi, Hajime Sagayama, Takahisa Arima, Electrical control of direction of orbital stripes in charge-orbital ordered state of single-layered manganite  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$ , AIST-RIKEN Joint WS on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 2009年3月5日、名護
- ④ 金野翔太、谷口耕治、有馬孝尚、層状ペロブスカイト型  $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$  における電荷軌道整列相ドメインの電場制御、科研費特定領域 異常量子物質の創製 新しい物理を生む新物質若手の会 第4回会議、2008年11月17日、箱根
- ⑤ 金野翔太、谷口耕治、有馬孝尚、層状ペロブスカイト型Mn酸化物における電荷

軌道整列ドメインに対する電場効果、日本物理学会 2008年秋季大会、2008年9月21日、盛岡

- ⑥ 金野翔太、谷口耕治、山田重樹、有馬孝尚、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の電荷軌道整列相へのパルス電場効果、科研費特定領域 フラストレーションが創る新しい物性 第1回トピカルミーティング フラストレート新規物質、2008年1月11日、京都
- ⑦ 金野翔太、谷口耕治、山田重樹、有馬孝尚、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の電荷軌道整列に対するパルス電場の効果、科研費特定領域 異常量子物質の創製 新しい物理を生む新物質若手の会 第3回会議、2007年12月21日、熱海
- ⑧ 金野翔太、谷口耕治、山田重樹、有馬孝尚、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の電荷軌道整列に対するパルス電場の効果、日本物理学会第62回年次大会、2007年9月21日、札幌

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 耕治 (TANIGUCHI KOUJI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30400427

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者