

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14669

研究課題名（和文）マンガン酸化物系における非熱平衡状態の探索

研究課題名（英文）Exploration of non-thermal equilibrium state in manganese oxide

研究代表者

松浦 慧介 (Matsuura, Keisuke)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・基礎科学特別研究員

研究者番号：50824017

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：強相関電子材料では、電場、磁場、圧力などの環境変数を制御することで、熱平衡相間の相転移現象を調べるのが一般的だ。しかし、温度掃引速度などの動力学的パラメータを系統的に制御した研究はこれまでなされていなかった。最近、いくつかの強相関電子系で、急冷による準安定状態の制御が報告されてきた。本研究では、超巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物を対象にして、どのような条件下で急冷下準安定状態が実現されるかを系統的に調べた。反強磁性絶縁体相と強磁性金属相の相境界近傍において、臨界冷却速度が4桁近く減少することを発見した。熱平衡相図は、非平衡なパラメータである冷却速度と密接に関係することを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

急冷による準安定状態は、これまで水やガラス、鉄鋼材料など身近な物質においては盛んに研究されてきた。これらは原子レベルの配列に関する話だが、電子レベルでは未解明な点が多かった。これまで電子系においては、急冷下での過冷却準安定状態がどのような条件下で実現されるかは明らかではなく、発見的な物質探索となっていた。本研究課題を通じてその問いに対する答えの一つを提案できたと考えている。また、急冷と徐冷を用いた高速磁化制御などの技術につながることで期待される。

研究成果の概要（英文）：In the strongly correlated materials, phase transitions between thermal equilibrium phases have been extensively studied by controlling the environmental parameters such as electric field, magnetic field, pressure and so on. No systematic research in terms of kinetics has been done so far until quite recently. Recently, several strongly correlated materials which shows the metastable electronic state under the rapid cooling have been reported. In this project, we investigate what conditions should be required to realize the supercooling electronic state. The target materials are the colossal magnetoresistive manganites. We have found that close to the phase boundary between charge-orbital-ordered insulating and ferromagnetic metallic phases, the required cooling rate to realize the supercooling rate largely decreases. We have demonstrated that the electronic phase diagram which represents the free-energy landscape is closely related to the cooling rate.

研究分野：物性物理学

キーワード：過冷却状態 温度掃引速度 相競合 急冷実験 磁化制御 強相関電子系 マンガン酸化物 軌道自由度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

強相関電子物質では、電場、磁場、圧力、光、化学組成の制御を通じて、巨大な物性応答が発現する。近年、新たな電子相制御のパラメータとして、温度掃引速度が注目されている。電気や光レーザーパルスを用いれば、通常の冷凍機の冷却速度(10^{-2} - 10^{-1} ケルビン/秒)をはるかに凌ぐ冷却速度(10^1 - 10^9 ケルビン/秒)が実現される。超急冷下では、熱平衡相図には存在しない、準安定状態が発現することが明らかになってきた。これまで電荷やスピン自由度を有する系で急冷下での準安定状態が発見されてきた。自然な類推から、電子軌道の占有自由度である軌道自由度を有する物質においても、急冷下で準安定状態が発現すると期待される。本研究では、軌道縮退系において、急冷により新奇な準安定状態を開拓することを目標とする。本研究の学術的な意義は、強相関電子系の第三の電子内部自由度である軌道自由度に関して急冷手法を適用することで、一連の電子内部自由度に関する非熱平衡状態の知見が蓄積される点にある。さらに、軌道自由度は電荷・スピン・格子自由度と結合し、複合的に絡んだ秩序を生み出すことから、単純な電荷・スピン自由度系よりも多彩な準安定状態が発現すると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、強相関電子系を特徴づける三つの電子内部自由度(電荷・スピン・軌道)のうち、電子軌道(電荷密度の異方的な空間分布)の占有自由度である軌道自由度を有する物質に関して、急冷手法を適用することで、準安定な新奇軌道状態の開拓及びその制御を目指す。中でも、代表的な軌道縮退系の一つであるペロブスカイト型マンガン酸化物 $R^{3+}_{1-x}A^{2+}_xMnO_3$ を対象に、超急冷手法を適用する。

3. 研究の方法

本研究では次のような実験手法をとった。

(1) 電流パルスによる急冷後の磁化測定

一般に、金属絶縁体転移を示す物質では、金属ドメインの集合クラスターが電極間に跨いだ状態(パーコレーション状態)がしばしば現れる。このような場合、仮に急冷によって準安定な金属状態を実現できたとしても、体積分率の定量評価は、電気抵抗測定では難しい。そこで、本研究では電気抵抗と磁化を同時に測定できるプローブを新たに設計・作製し、磁化測定によって準安定金属状態の体積分率を評価した。四端子抵抗測定用の配線には、熱流入を防ぎつつ高電流印加可能なツイストペア線を採用した。また、試料ステージには、石英製と銅製のものを用意し、セルノックス温度計を装着した。このプローブにより、磁化測定装置(Quantum Design 社製 MPMS)内でも磁化測定と電気抵抗の同時測定が可能となった。また、高い縦軸分解能を有するデジタルオシロスコープと任意波形発生器を組み合わせることで、電流パルス印加中の電気抵抗の時間変化を追跡した。これにより、プローブに装着した温度計からは読み取れない、実際の試料温度を見積もることができる。図2は、実際にMPMS内で電流パルスを試料に印加した際の電流密度、電気抵抗、推定される試料温度の時間プロファイルである。通常の冷凍機内での試料の冷却速度($0.01 - 0.1$ ケルビン/秒)を凌駕する 10^2 - 10^3 ケルビン/秒の実現に成功した。

(2) 磁気力顕微鏡(MFM)を用いた実空間観測

試料表面において、反強磁性絶縁相と準安定強磁性金属相がどのように分布しているのか

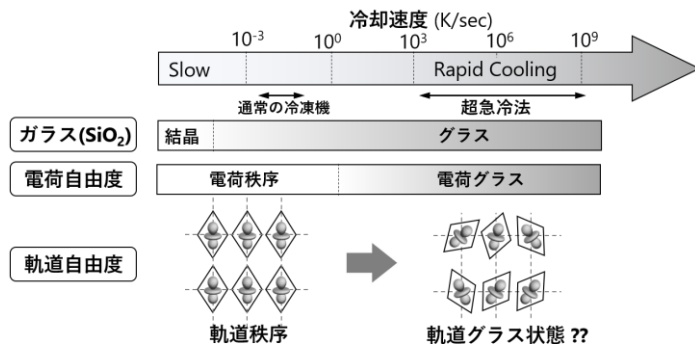


図1: ガラスと電荷自由度系における急冷効果から期待される、軌道自由度系に対する急冷効果の一例

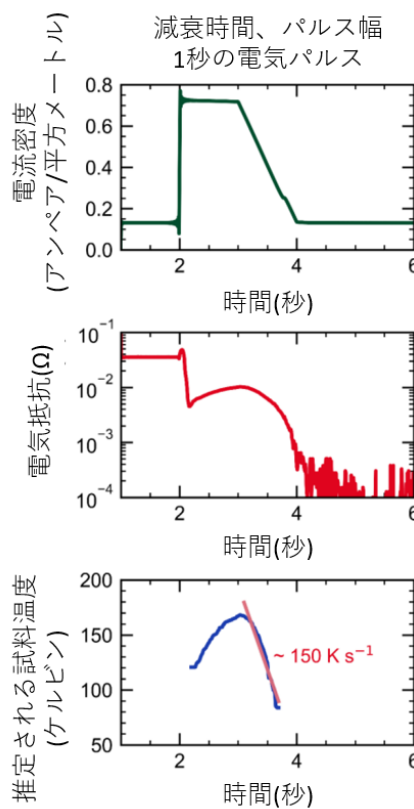


図2: 電気抵抗と磁化の同時測定プローブを用いて電流パルスを試料中に印加した際の電流密度、電気抵抗および推定試料温度の時間プロファイル。

を調べるために、MFM による実空間イメージングを行った。磁気力顕微鏡測定は、attocube AFM/MFM を用いて行った。

4. 研究成果

ペロブスカイト型マンガン酸化物は、磁場を印加することで巨大な負磁気抵抗効果が生じることで知られている。磁場だけではなく、電荷・スピン・軌道・格子といった固体内自由度が相互に結合しているため、電場、圧力など固体の環境変数を制御することで、電子相間の相転移現象が精力的に調べられてきた。近年は、光や X 線を用いた非平衡状態の研究の舞台としても注目されてきている。本研究では、非平衡状態を探る別のアプローチとして、温度掃引速度(特に冷却速度)の観点から調べた。主に、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ を対象とした。

(1) 電流パルスを用いた急冷法による電荷軌道秩序相の動的回避

構築したプローブ及び測定系を用いて、電流パルスを印加したところ、電荷軌道秩序転移が生じることなく、強磁性金属状態の実現に成功した。電流パルスを印加したところ、電気抵抗は 1 桁減少し、同時に磁化の値が $1 \mu_B$ 変化した。

また、電流パルスの減衰傾度を変化させることで、冷却速度を系統的に制御し、磁化の冷却速度依存性を明らかにした(図 3)。その結果、反強磁性絶縁体相(電荷軌道秩序相)と強磁性金属相の相境界近傍において、臨界冷却速度が 4 桁近く減少することが分かった。これは、相境界近傍で冷却速度の効果が顕著に物性応答に現れることを意味している。以上の結果は、熱平衡相図は、非平衡パラメータである冷却速度とも密接に関係していることを示唆している。

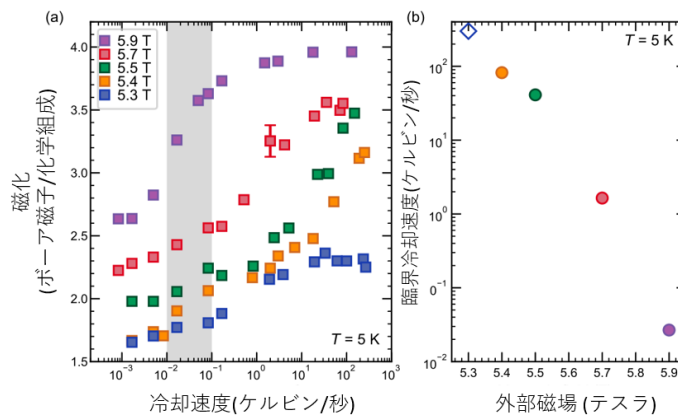


図 3: (a) 様々な外部磁場での磁化の冷却速度依存性.(b) 臨界冷却速度の磁場依存性.

(2) 磁気力顕微鏡 (MFM) による急冷状態の実空間イメージング

MFM を用いて、磁化分布の実空間観測を行うことで、急冷状態の可視化も行った。図 4(左)が徐冷極限での MFM 像であり、図 4(右)が急冷極限での MFM 像である。図 4(左)中央の $\Delta f < 0$ の領域を核として、急冷状態では強磁性状態が拡大していることが分かる。

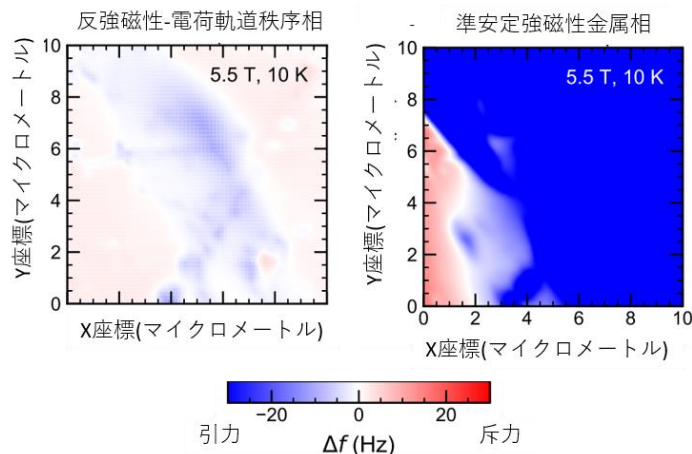


図 4: (左) 電荷軌道秩序相および(右)準安定強磁性金属相の磁気力顕微鏡像.

(3) 急冷/徐冷を用いた磁化スイッチング制御の実証

本研究で用いた急冷による準安定強磁性金属状態の生成技術を用いることで、急冷及び徐冷を用いた磁化制御を実証した(図5)。“set”および“Reset”位置では、それぞれ 7.0×10^5 アンペア/平方メートル、 2.5×10^5 アンペア/平方メートルの電流密度となるような電流パルスを試料に印加した。それぞれのパルス位置で電気抵抗および磁化が不連続に変化した。電流パルスによる急冷及び徐冷で磁化制御可能であることを実証した。

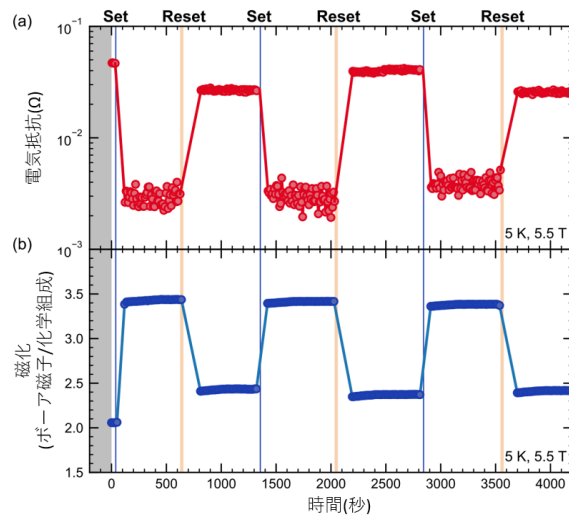


図 5: (a) 電気抵抗および(b) 磁化の不揮発制御.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Matsuura Keisuke, Oike Hiroshi, Kocsis Vilmos, Sato Takuro, Tomioka Yasuhide, Kaneko Yoshio, Nakamura Masao, Taguchi Yasujiro, Kawasaki Masashi, Tokura Yoshinori, Kagawa Fumitaka	4. 巻 103
2. 論文標題 Kinetic pathway facilitated by a phase competition to achieve a metastable electronic phase	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L041106-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.L041106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松浦 慧介, 大池 広志, V. Kocsis, 佐藤 拓朗, 富岡 康秀, 金子 良夫, 中村 優男, 田口 康二郎, 川崎 雅司, 十倉 好紀, 賀川 史敬
2. 発表標題 電荷-軌道秩序を示すマンガン酸化物における急冷効果
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Matsuura, H. Oike, V. Kocsis, T. Sato, Y. Tomioka, Y. Kaneko, M. Nakamura, Y. Taguchi, M. Kawasaki, Y. Tokura, and F. Kagawa
2. 発表標題 Quenching of Charge-Orbital-Ordered Manganites
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------