

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20340086

研究課題名(和文) 擬2次元遷移金属酸化物における異方的電荷・軌道物性の制御

研究課題名(英文) Control of anisotropic charge and orbital property in quasi-two dimensional transition metal oxides

研究代表者

十倉 好紀 (TOKURA YOSHINORI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：30143382

研究成果の概要(和文)：擬2次元遷移金属酸化物結晶において斜方晶歪みと電荷軌道整列の方向秩序の結合を利用して、電荷・軌道秩序が引き起こすマクロな物性(伝導、誘電、光学、磁気物性)の異方性を調べた。単層(214構造)および2重層(327構造)マンガン酸化物の斜方晶歪みをもつ高ホールドープ( $x=0.5-0.75$ )の系において、電荷軌道整列状態の単一マクロドメインを実現し、誘電率、光学特性、弾性率などの異方性および秩序に伴って生じる新奇な励起状態の観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the anisotropy of the macroscopic electronic property for the charge/orbital ordering in quasi-two-dimensional transition metal oxides, which is strongly coupled to the crystal structural distortion with a low-symmetry. For the layered manganites with the single-layered and/or bi-layered structure, we fabricated the macroscopic single-domain of the charge/orbital ordered state, and succeeded in the observation of anisotropic dielectric, optical and elastic properties and novel collective excitation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

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：軌道秩序、電荷秩序、異方性、擬二次元系、光学応答

## 1. 研究開始当初の背景

強相関電子系の特徴の一つは、電荷、スピン、軌道といった電子が持つ自由度が電子相関によって強く顕在化し、多様な電子状態を生み出すことである。特にそれらが秩序化した電荷・軌道・スピン秩序相は、電子系の次元性が低下した層状遷移金属酸化物において数多く、また典型的に見出される。電荷-軌道-スピンの自由度が秩序化した状態

は、電子の自己組織化による新規電子状態への興味に加えて、多くの機能性発現の舞台としても有望である。電荷・軌道自由度を考える上では、その秩序相を形成するドメイン構造の考慮が必須であり、秩序による電子物性・光物性の異方性が重要となってくる。同様に、長距離秩序相および臨界揺動相にかかわらず、電荷・軌道秩序相での協奏的配向の自由度の制御は、異方性と結びついた巨大応

答を達成する上で重要である。このドメイン制御を基礎的に検討する上で、擬2次元性を示す層状遷移金属酸化物結晶が、面内の電荷軌道の方向性制御という観点からは研究対象として好適であるが、電荷軌道秩序ドメインのツイン構造の混在のため詳細な研究を行うことが難しかった。

ごく最近、我々は斜方晶ひずみを有する層状マンガン酸化物結晶において、電荷軌道ストライプが格子の斜方晶歪みと強い相関を持つことを見出した。これは、比較的小さい格子系の低対称歪みと電荷軌道の方向的秩序の結合に由来しており、ドメイン構造の巨大化を達成することによって詳細な異方的物性の研究が可能となることを示唆している。また、2重層をもつマンガン酸化物では、斜方晶歪みの中で、電荷軌道配列の方向性によって電気分極をもつ状態（強誘電性）が発現することも見出され、光学的、磁氣的、伝導的物性の異方性のみならず、電気分極という極性ベクトルも制御できる段階にある。

## 2. 研究の目的

擬2次元遷移金属酸化物結晶での、斜方晶歪みと電荷軌道整列の方向秩序との結合を利用して、これら電子の方向性秩序が引き起こす、マクロな物性（伝導、誘電、光学、磁気物性）の異方性を明らかにし、将来の強相関エレクトロニクスに向けた基幹的機能の基礎を確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

- (1) 層状マンガン酸化物 214 系、327 系の  $0.3 \times x \times 0.8$  の広範囲のホール濃度において、イオン半径の小さい希土類イオンを用いることによって斜方晶歪みをもつ単結晶をフローティングゾーン (FZ) 法によって作製する。
- (2) 電荷・軌道整列の単一マクロドメインを用いて、格子ダイナミクス（偏光赤外・ラマン分光）や電子構造の異方性（偏光顕微分光）を調べる。すでに、 $x=0.5$  に関しては面内異方性も測定してきたが、本研究では、広範囲なホール濃度に関する光学測定を行い、電子状態の異方性に関する詳細な情報を得る。
- (3) 2重層をもつマンガン酸化物での電荷整列による強誘電性発現について、電磁場クーリングの手法による単一分極ドメインの生成の研究を集中的に行い、第二高調波発生 (SHG) による分極ドメインの評価をおこなう。
- (4) CDW/SDW のドメインであるソリトンにおいては電荷がソリトン上に存在する電荷ソリトンが観測されている。電荷軌道整列相においても電荷軌道ドメインが電荷を持ち電場に敏感に反応する可能性がある。本研究で

は、電荷軌道整列相において、THz 程度までの高周波電場応答を測定し、ソリトン励起または電荷軌道秩序の集団励起の観測を試みる。

## 4. 研究成果

### (1) 2重層系マンガン酸化物

Pr(Sr<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.85</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における電荷秩序誘起の極性ドメインとドメイン壁 [H. Itoh et al, Appl. Phys. Lett. 96, 032902 (2010)]

2重層系マンガン酸化物 Pr(Sr<sub>0.15</sub>Ca<sub>0.85</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における電荷・軌道秩序誘起の極性ドメインとそのドメイン壁を第二高調波 (SH) 顕微鏡によって観察した。この系は2種類の異なるチェッカーボード型電荷・軌道秩序相を持つ。

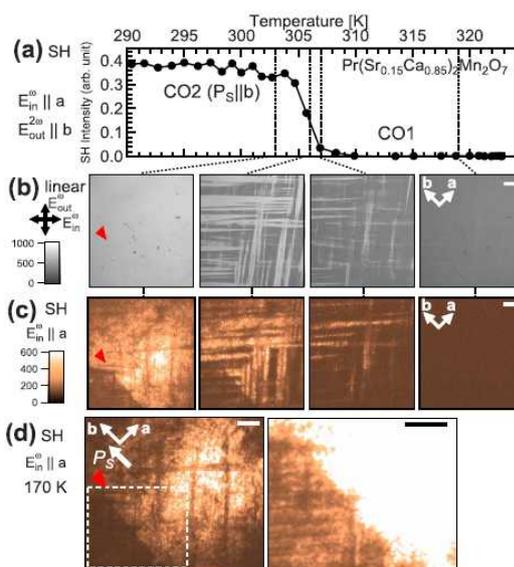
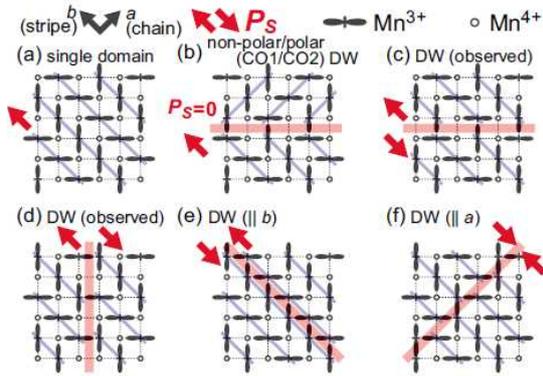


図 1:(a)SH 強度の温度依存性。クロス偏光配置の(b)通常光および SH 光 (c,d)イメージ。(d)のイメージは 170 K で測定し、右図は拡大図。

図 1(a)に SH の温度依存性を示した。T<sub>CO2</sub> ~ 306 K 以下で自発分極に対応して SHG が生じている様子が分かる。図 1(b)に通常光による結晶の像を示す。温度を低下させると明暗が変化し、光学異方性が変化している事が分かる。図 1(c)に SH イメージを示す。SHG 活性の領域が T<sub>CO2</sub> 以下で拡大している様子が見える。303K 以下の低温で、通常光による像では見られない黒い筋状の様子が見える。系が一様な CO2 相にあることなどからこの領域は自発分極 (±P<sub>s</sub> || b) を持つドメインの境界 (ドメイン壁) に由来すると結論した。

注意深く見るとドメイン壁は a±b 方向に沿って生じており a, b に沿ったものはほとんど見られない。この現象を図 2 に示したように、a±b に沿ったドメイン壁が形成された方が、ドメイン壁上における電荷密度による利



得が電気分極の静電相互作用の利得を上回

図2: 電荷・軌道秩序ドメイン壁のパターン

るといふモデルで理解できる事を示した。

(2)層状マンガン酸化物における電荷・軌道密度波の集団励起の観測[J.Fujioka et al, Phys. Rev. B, 82, 140409(R) (2010)]

本研究では、 $K_2NiF_4$ 構造を持つ層状マンガン酸化物  $R_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$  ( $R=La, Nd$ ) を対象として、電荷軌道密度波の集団励起の観測を行った。 $R_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$  は典型的な電荷・軌道秩序系として知られ、価数制御によって電荷・軌道秩序相を容易に制御できる特徴を持つ。

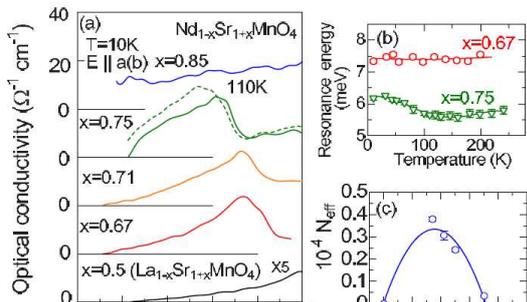


図3: (a)  $Nd_{1-x}Sr_{1+x}MnO_4$  における光学伝導度スペクトル。(b) 集団励起の共鳴エネルギーの温度依存性。(c) 集団励起の振動子強度の組成依存性。

図3(a)に10Kにおける様々な組成における  $E \parallel a$  (b)の光学伝導度スペクトルを示す。 $x=0.67-0.75$ の組成で、光学フォノンにアサインできない新しい吸収構造が9meV付近に現れる事が分かった。ピークの起源について、共鳴エネルギーの温度依存性と非対称なスペクトル形状から、電荷・軌道密度波の集団励起によるものと結論した。

図3(c)に集団励起の振動子強度を  $x$  に対してプロットした。強度は  $x=0.85$  から  $x$  を減少させると  $x=0.67$  で最大となり  $x=0.5$  ではゼロとなっている。このような著しい電子濃度依存性は従来型の電荷密度波系では見られず、強いヤーンテラー相互作用と電子相関の結合による有効質量の増大に因るものと考えられる。

## 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 34 件)

1. N. Kida, S. Kumakura, S. Ishiwata, Y. Taguchi, and Y. Tokura, “Gigantic terahertz magnetochromism via electromagnons in the hexaferrite magnet  $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ ” Phys. Rev. B, 83, 064422 (2011).

2. Masaki Uchida, Yoshinori Onose, and Yoshinori Tokura

“Large magnetoresistance and spin-polarized heavy-mass electron state of the doped valence-bond solid  $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$ ”, Phys. Rev. B, 83, 052404 (2011).

3. F. Kagawa, Y. Onose, Y. Kaneko, and Y. Tokura Relaxation dynamics of multiferroic domain walls in  $DyMnO_3$  with cycloidal spin order, Phys. Rev. B, 83, 054413 (2011).

4. M. Uchida, K. Ishizaka, P. Hansmann, Y. Kaneko, Y. Ishida, X. Yang, R. Kumai, A. Toschi, Y. Onose, R. Arita, K. Held, O. K. Andersen, S. Shin, and Y. Tokura “Pseudogap of Metallic Layered Nickelate  $R_{2-x}Sr_xNiO_4$  ( $R=Nd, Eu$ ) Crystals Measured Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”, Phys. Rev. Lett. 106, 027001 (2011).

5. X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui and Y. Tokura, “Near room-temperature formation of a skyrmion crystal in thin-films of the helimagnet  $FeGe$ ” Nature Mat, 10, 106(2011).

6. J. Fujioka, Y. Ida, Y. Takahashi, N. Kida, R. Shimano, and Y. Tokura, “Optical investigation of the collective dynamics of charge-orbital density waves in layered manganites”, Phys. Rev. B, 82, 140409(R) (2010).

7. H. Murakawa, Y. Onose, S. Miyahara, N. Furukawa, and Y. Tokura, “Ferroelectricity Induced by Spin-Dependent Metal-Ligand Hybridization in  $Ba_2CoGe_2O_7$ ” Phys. Rev. Lett, 105, 137202 (2010).

9. J. S. Lee, M. Nakamura, D. Okuyama, R. Kumai, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Competing electronic orders in anisotropically strained  $(\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{1-x}(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_x\text{MnO}_3$  thin films”, *Phys. Rev. B*, 82, 052406 (2010).
10. S. Seki, N. Kida, S. Kumakura, R. Shimano, and Y. Tokura, “Electromagnons in the Spin Collinear State of a Triangular Lattice Antiferromagnet”, *Phys. Rev. Lett.* 105, 097207 (2010).
11. S. Seki, T. Kurumaji, S. Ishiwata, H. Matsui, H. Murakawa, Y. Tokunaga, Y. Kaneko, T. Hasegawa, and Y. Tokura, “Cupric chloride  $\text{CuCl}_2$  as an  $S=1/2$  chain multiferroic”, *Phys. Rev. B*, 82, 064424 (2010).
12. X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa and Y. Tokura, “Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal”, *Nature*, 465, 901 (2010).
13. F. Kagawa, S. Horiuchi, H. Matsui, R. Kumai, Y. Onose, T. Hasegawa, and Y. Tokura, “Electric-Field Control of Solitons in a Ferroelectric Organic Charge-Transfer Salt”, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 227602 (2010).
14. Fumitaka Kagawa, Sachio Horiuchi, Masashi Tokunaga, Jun Fujioka and Yoshinori Tokura, “Ferroelectricity in a one-dimensional organic quantum magnet”, *Nature Phys.* 6, 196 (2010).
15. H. Itoh, Y. Tokunaga, N. Kida, R. Shimano, and Y. Tokura, “Charge-ordering-induced polar domains and domain walls in a bilayered manganite  $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.85})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 032902 (2010).
16. J. S. Lee, N. Kida, Y. Yamasaki, R. Shimano, and Y. Tokura, “Lattice dynamics in the ab- and bc-spiral spin-ordered states of perovskite manganites”, *Phys. Rev. B*, 80, 134409 (2009).
17. N. Kida, Y. Takahashi, J. S. Lee, R. Shimano, Y. Yamasaki, Y. Kaneko, S. Miyahara, N. Furukawa, T. Arima, and Y. Tokura, “Terahertz time-domain spectroscopy of electromagnons in multiferroic perovskite manganites [Invited]” *J. Opt. Soc. Am. B*, 26, A35 (2009)
18. H. Murakawa, Y. Onose, and Y. Tokura, “Electric-Field Switching of a Magnetic Propagation Vector in a Helimagnet”, *Phys. Rev. Lett.*, 103, 147201 (2009).
19. Y. Shiomi, Y. Onose, and Y. Tokura, “Extrinsic anomalous Hall effect in charge and heat transport in pure iron,  $\text{Fe}_{0.997}\text{Si}_{0.003}$ , and  $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}$ ”, *Phys. Rev. B*, 79, 100404(R) (2009)
20. Y. Takahashi, Y. Yamasaki, N. Kida, Y. Kaneko, T. Arima, R. Shimano, and Y. Tokura, “Far-infrared optical study of electromagnons and their coupling to optical phonons in  $\text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$  and  $0.45$ )”, *Phys. Rev. B*, 79, 214431 (2009)
21. J. S. Lee, N. Kida, S. Miyahara, Y. Takahashi, Y. Yamasaki, R. Shimano, N. Furukawa, and Y. Tokura, “Systematics of electromagnons in the spiral spin-ordered states of  $\text{RMnO}_3$ ”, *Phys. Rev. B*, 79, 180403(R) (2009).
22. N. Kida, D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Taguchi, R. Shimano, K. Iwasa, T. Arima, and Y. Tokura, “Electric-dipole-active magnetic resonance in the conical-spin magnet  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ”, *Phys. Rev. B*, 80, 220406(R) (2009)
23. S. Iguchi, S. Kumakura, Y. Onose, S. Bordacs, I. Kezsmarki, N. Nagaosa, and Y. Tokura, “Optical Probe for Anomalous Hall Resonance in Ferromagnets with Spin Chirality”, *Phys. Rev. Lett.*, 103, 267206 (2009).
24. Masakazu MATSUBARA, Takeshi OGASAWARA1, Yasuhide TOMIOKA, Katsuhiro TOBE, Hiroshi OKAMOTO, and Yoshinori TOKURA, “A Key for Photoinduced Insulator-Metal Transitions in Manganites: Lattice Constant Matching between Charge/Orbital Ordered Insulator and Ferromagnetic Metal” *Phys. Rev. B*. 78, 023707 (2009)
25. N. Kida, Y. Yamasaki, R. Shimano, T. Arima, Y. Tokura, “Electric-Dipole Active Two-Magnon Excitation in ab Spiral Spin Phase

- of a Ferroelectric Magnet  $Gd_{0.7}Tb_{0.3}MnO_3$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 123704 (2008).
26. F. Kagawa, M. Mochizuki, Y. Onose, H. Murakawa, Y. Kaneko, N. Furukawa, and Y. Tokura, “Dynamics of Multiferroic Domain Wall in Spin-Cycloidal Ferroelectric  $DyMnO_3$ ”, Phys. Rev. Lett. 102, 057604 (2009).
27. Y. Tokunaga, R. Kumai, N. Takeshita, Y. Kaneko, J. P. He, T. Arima, and Y. Tokura, “Effects of uniaxial stress on orbital stripe direction in half-doped layered manganites:  $Eu_{0.5}Ca_{1.5}MnO_4$  and  $Pr(Sr,Ca)_2Mn_2O_7$ ”, Phys. Rev. B, 78, 155105 (2008)
28. Y. Takahashi, N. Kida, Y. Yamasaki, J. Fujioka, T. Arima, R. Shimano, S. Miyahara, M. Mochizuki, N. Furukawa, and Y. Tokura, “Evidence for an Electric-Dipole Active Continuum Band of Spin Excitations in Multiferroic  $TbMnO_3$ ”, Phys. Rev. Lett. 101, 187201 (2008).
29. M. Uchida, J. Fujioka, Y. Onose, Y. Tokura, “Charge Dynamics in Thermally and Doping Induced Insulator-Metal Transitions of  $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$ ”, Phys. Rev. Lett. 101, 066406 (2008).
30. H. Murakawa, Y. Onose, F. Kagawa, S. Ishiwata, Y. Kaneko, Y. Tokura, “Rotation of an Electric Polarization Vector by Rotating Magnetic Field in Cycloidal Magnet  $Eu_{0.55}Y_{0.45}MnO_3$ ”, Phys. Rev. Lett. 101, 197207 (2008).
31. H. Sakai, K. Ito, T. Nishiyama, Yu X, Y. Matsui, S. Miyasaka, Y. Tokura, “Dopant-Dependent Impact of Mn-Site Doping on Critical-State Manganites  $R_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  (R = La, Nd, Sm, and Gd)”, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 124712 (2008).
32. X. Z. Yu, Y. Tomioka, T. Asaka, K. Kimoto, T. Arima, Y. Tokura, and Y. Matsui, “Imaging of variation in charge/orbital/spin ordering structure in  $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$  (x = 0.55 and 0.6)”, Appl. Phys. Lett. 94, 082509 (2009).
33. M. Matsubara, Y. Kaneko, J. P. He, H. Okamoto, and Y. Tokura, “Ultrafast polarization and magnetization response of multiferroic  $GaFeO_3$  using time-resolved nonlinear optical techniques”, Phys. Rev. B 79, 140411 (2009). Phys. Lett. 94, 082509 (2009).
34. J. Fujioka, S. Miyasaka, Y. Tokura, “Doping variation of anisotropic charge and orbital dynamics in  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ : Comparison with  $La_{1-x}Sr_xVO_3$ ”, Phys. Rev. B 77, 144402 (2008).
- [学会発表] (計 14 件)  
(Invited)
1. Y. Tokura, “Emergent phenomena of correlated electrons”, The International Workshop on Neutron Applications on Strongly Correlated Electron Systems 2011(NASCES11), Feb.23-25 (2011), Ibaraki.
  2. Y. Tokura, “Emergent phenomena of correlated electrons”, The 11th Asia Pacific Physics Conference (APPC11), Nov. 14-18 (2010), Shanghai.
  3. Y. Tokura, “Multiferroics with spin superstructures”, Seventh International Conference on Inorganic Materials, Sep. 12-14 (2010), Biarritz
  4. Y. Tokura, “Multiferroics and Skyrmion crystals as derived from helimagnets”, Highly Frustrated Magnetism 2010, Aug. 2 (2010), Baltimore
  5. Y. Tokura, “Dynamical Magnetoelectric Effects”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, May. 25 (2010), Osaka
  6. 十倉好紀, “物性研究の突破口を開く電子分光への期待”, 「物性科学における電子分光の役割 歴史と現状と将来展望」, 2009/5/16, 大阪大学
  7. 十倉好紀, “スピン・プロトンでつくる強誘電体 ～固体の新しい交差相関物性を目指して～”, 第3回分子科学討論会 (特別講演), 2009/9/23, 名古屋
  8. 十倉好紀, “モットロニクスとオービトン”, 第3回放射光連携研究ワークショップ—SPRING-8の光が拓く電荷・スピン秩序研究と新しい物質科学—, 2010/2/9, 東京.
  9. 十倉好紀, “光とスピンと物質” JST

SORST「フォトサイエンスワークショップ」  
“フォトサイエンスのパラダイムシフト”，  
2009/1/20，東京大学・山上会館.

10. 十倉好紀，“強相関電子と交差相関物性”，第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2009/1/10，東京大学・安田講堂.

11. Y. Tokura, “Future of PIPT and Materials Science”, PIPT2008 3rd International Conferences on Photo-Induced Phase Transitions, 2008/11/15, 大阪大学.

12. 十倉好紀，“強相関電子と交差相関物性科学”，茅コンファレンス-最終章-21世紀物性科学の展望，2008/6/9，東京・秋葉原.

13. Y. Tokura, “Emergent Phenomena of Correlated Electron Materials”, Today Week at Tsinghua, 2008/5/18, Tsinghua University, China.

14. Y. Tokura, “Correlated electrons as the source of cross-correlation functions”, INC4(The Fourth International Nanotechnology Conference on Communications and Cooperation), 2008/4/15, 東京・一橋大学.

[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

<http://www.cmr.t.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

十倉 好紀 (TOKURA YOSHINORI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：30143382

### (2) 研究分担者

小野瀬 佳文 (ONOSE YOSHINORI)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：80436526

井口 敏 (IGUCHI SATOSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：50431789

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：