

平成23年 5月31日現在

機関番号： 82401

研究種目： 若手研究(B)

研究期間： 2009～2010

課題番号： 21760017

研究課題名(和文)

層状マンガン酸化物薄膜の電荷軌道秩序と動的ダイナミクスの研究

研究課題名(英文)

Charge and orbital ordering and the dynamics of layered manganite films

研究代表者

高橋 圭 (TAKAHASHI KEI)

独立行政法人理化学研究所・交差相関超構造研究チーム・副チームリーダー

研究者番号： 90469932

研究成果の概要(和文)：

基板歪みによる電荷軌道秩序の制御を目的として、 $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_4$ の電荷軌道秩序が発現する $\text{MnO}_2$ 面に異方的に基板歪みを与えるために、格子定数の異なる $\text{LaSrGaO}_4$ と $\text{LaSrAlO}_4$ の(100)面に $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_4$ 薄膜を成長させた。二つの基板による異なる歪みで軌道秩序のパターンが90度回転することを光学スペクトルから見いだした。今後、圧電結晶などによる電界による軌道スイッチの実現につながると考えている。

研究成果の概要(英文)：

In order to control the charge and orbital ordered pattern by epitaxial strain,  $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_4$  thin films were fabricated on the (100) surface of  $\text{LaSrGaO}_4$  and  $\text{LaSrAlO}_4$  substrates. Due to the anisotropic strain in the  $\text{MnO}_2$  plane, the orientation-controlled films were stabilized. Measurements of highly anisotropic optical spectra indicate that the direction of the ferroic ordering of  $d_{3x^2-r^2}$  orbitals can be controlled by external uniaxial pressure, implying a potential for a switching device combined with piezoelectric crystals.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,200,000 | 660,000   | 2,860,000 |
| 2010年度 | 1,300,000 | 390,000   | 1,690,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：強相関エレクトロニクス、スピンエレクトロニクス、酸化物薄膜、電荷軌道秩序、酸化物金属電極

1. 研究開始当初の背景

スピンを電力効率の良い電場で動かす方

法の一つは、磁性と(電子)軌道秩序が同時に発現している系で、軌道秩序を電場で変化させ、スピ

ン軌道相互作用を通じて軌道に引きずられたスピンを一緒に動かす方法がある。例えば、図1のような積層構造の下部に電場によって制御可能な電荷軌道秩序相、その軌道秩序と結合したスピン秩序、上部に下部のスピンと結合した強磁性層の二層構造を考えると、下部に電場を印加し電荷軌道秩序をと一緒にスピン配列を変化させてやることで上部の強磁性スピン状態（例えば磁化の保持力）を変化させることが可能であろう。しかしながら、電荷軌道秩序のダイナミクス自体についての研究は非常に少なく理解されていなかった。

電場による相制御の研究を詳細に正確に行うには、薄膜試料をミクロンスケールに加工して形状誤差を排除することが重要である。また、分光測定には表面が平坦な薄膜試料が非常に適している。このように、バルク単結晶を用いた研究と比較し、薄膜を用いた研究から得られる知見は、低次元系電荷秩序の研究において非常に価値があり、電荷秩序系の層状マンガン酸化物単結晶薄膜は合成された前例の無い新しい研究である。

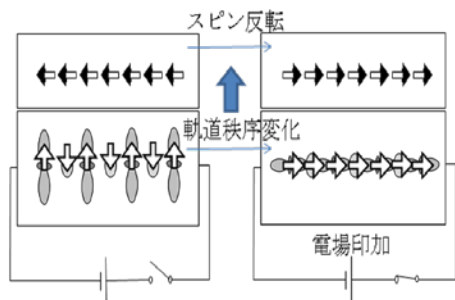


図1：スピンの電場制御の概略図。下部の軌道秩序（ダンベル型と丸型が軌道）と結合したスピン（矢印）を、電場を印加することで軌道秩序の軌道の向きを回転させてスピンの向きを回転させる（左→右）。上部のスピンが下部のスピンと交換結合していると上部のスピンの方向を制御出来る可能性がある。

## 2. 研究の目的

物質合成について、単結晶試料で相図は分かっているが薄膜合成報告例のない  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  において、単結晶基板上に電荷軌道秩序が実現する薄膜の合成条件を基板の種類・配向依存性を含めて明らかにする。放射光高輝度 X 線回折実験により電荷軌道秩序の同定を行う。テラヘルツ領域の光学スペクトルを測定し、電荷秩序による集団励起ピークを同定し、電場変調によるスペクトル変

化から電荷軌道秩序の電場によるダイナミクスを明らかにする。

## 3. 研究の方法

電荷軌道秩序状態の  $\text{MnO}_2$  面に異方的な歪みを加えるために、 $\text{MnO}_2$  面が基板の面直方向に成長する同じ層状ペロブスカイト構造基板の (100) 配向基板を用いた (図2)。格子の大きな  $\text{LaSrGaO}_4$  (100) 基板で引っ張り歪み、格子の小さな  $\text{LaSrAlO}_4$  (100) 基板で圧縮歪みを与えた。成長させたマンガン酸化物薄膜の組成は  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x=0.75$ ) で、期待される電荷軌道秩序パターンを図3に示した。 $d_{3z^2-r^2}$  軌道は格子が伸びた方向に配向するため、引っ張り歪みの  $\text{LaSrGaO}_4$  (100) 基板上では薄膜面内に  $d_{3z^2-r^2}$  軌道の z 方向が、圧縮歪みの  $\text{LaSrAlO}_4$  上では薄膜面直方向に揃うことが予想される。軌道秩序パターンを同定するために、(100) 方向と (010) 方向の偏光による光学伝導度測定を行った。

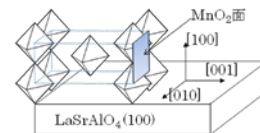


図2： $\text{LaSrAlO}_4$  (100) 基板上の (100) 配向膜。

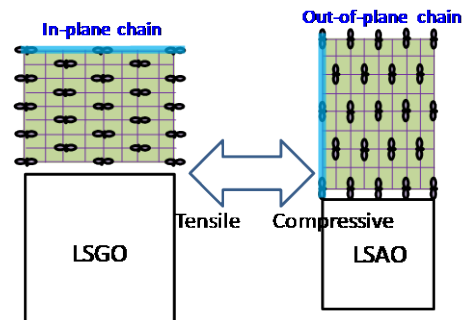


図3： $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_4$  薄膜の  $\text{MnO}_2$  面で期待できる格子歪みによる軌道秩序パターンのスイッチ。

## 4. 研究成果

電荷軌道秩序の実現した単結晶薄膜化にあたって、 $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_4$  薄膜合成の最適化をおこなった。 $\text{MnO}_2$  面の異方的歪みが電荷軌道秩序にあたる影響を調べるために、同じ結晶構造の  $\text{LaSrAlO}_4$  と  $\text{LaSrGaO}_4$  の (100) 面基板に薄膜を成長させた。 $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{MnO}_4$  の面内の格子定数はちょうど2つの基板の間にあるので、引っ張り歪みと圧縮歪みの両方の効果が調べられる。薄膜成長最適条件は基板温度  $850^\circ\text{C}$ 、酸素圧  $1 \times 10^{-5} \text{Torr}$  と高温低酸素圧であることがわかった。X線回折実験によって、 $\text{LaSrAlO}_4$  基板上の薄膜は圧縮歪み、 $\text{LaSrGaO}_4$  基板上の薄膜は引っ張り歪みが実現できていることを確認した。光学伝導度測定によって、それぞれの薄

膜における電荷軌道秩序相の同定を試みた。図4に(010)方向に偏光させて測定した光学伝導度スペクトルを示す。両方の基板の薄膜において3-4eV付近の酸素2pからMn4d軌道へのCT遷移が明瞭に観察でき、LaSrGaO<sub>4</sub>基板の薄膜にだけ0.8eV付近に大きな構造がある。この構造のピークは低温に向けて大きくなっていくことも確認した。この振る舞いは、Mnのe<sub>g</sub>軌道の3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>が一行に強磁性的に配列した軌道秩序状態のスペクトルに非常に近い。この電荷軌道秩序相は、バルク結晶の相においてx=0.80(Nd<sub>0.20</sub>Sr<sub>1.80</sub>MnO<sub>4</sub>)で安定化している相であり結晶構造は正方晶に歪んでいる。今回合成した薄膜は基板により強制的に正方晶に歪んでいるため、強磁性的軌道秩序が相境界のx=0.75においても安定化していると予想できる。また、3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>軌道の配列方向に結晶は伸びるので、LaSrGaO<sub>4</sub>基板には(010)方向に3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>軌道が配列しているため(010)方向に偏光した光学スペクトルに構造が観察されたと結論づけた。

このようにNd<sub>0.25</sub>Sr<sub>1.75</sub>MnO<sub>4</sub>薄膜の軌道秩序パターンを基板により制御することに成功した。これは層状ペロブスカイト薄膜の異方的歪み効果を見出した初めての例である。一連の軌道秩序パターンの基板による制御の研究を論文に纏め、Applied Physics Lettersにおいて発表した。テラヘルツ領域の光学スペクトル測定の結果、電荷整列に起因する集団励起ピークが観察できなかったため、電場変調による電荷整列の変化など、目的にしていた実験は成功していない。

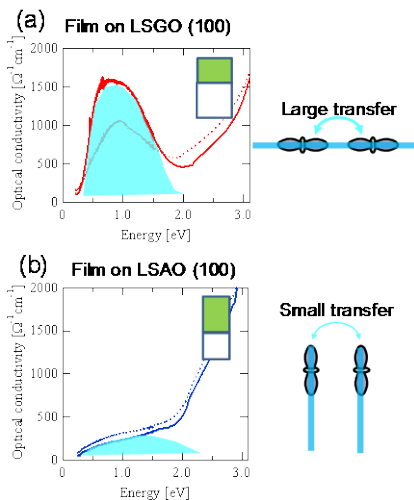


図4 : (a) LaSrGaO<sub>4</sub>(100)基板 (b) LaSrAlO<sub>4</sub>(100)基板上薄膜の光学伝導度スペクトル。

このような層状ペロブスカイト薄膜の電荷軌道整列を電場によって制御する場合、同じ層状ペロブスカイト構造の金属を電極に用いることが理想的である。そこで、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>、Sr<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>薄膜の合成を行った。ルテニウムは酸化物を作って揮発しやすいので、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>薄膜を酸素だけではなくアルゴンとの混合ガスでガス圧をある程度上げた雰囲気中で薄膜を合成した。結晶性を劇的に向上させたことにより、残留抵抗率がマイクロオーム cm オーダーまで減少した。これまでは、PLD ターゲットに含まれる不純物が原因で残留抵抗率が高かったと考えられていたが、結晶性を上げることによりマイクロオーム cm オーダーまでは抵抗率を下げられることを発見した。また、極低温実験によって1Kで超伝導転移しゼロ抵抗になることが分かった。これは薄膜で Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> を超伝導にした初めての結果である。六価に酸化しやすいモリブデンを四価に安定化させるために、酸素ガスを導入せずにアルゴン雰囲気中でモリブデン酸化物を合成した。成長条件を最適化することで薄膜ではこれまでの報告で最も低い残留抵抗率の Sr<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 薄膜の合成に成功した。これらの薄膜は、本研究の層状マンガノ酸化物の電荷軌道秩序の動的ダイナミクス制御だけでなく、ペロブスカイト酸化物デバイスの電極に有用であると期待できる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① A. Radetinac, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Single-crystalline Sr<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> films as prepared by pulsed laser deposition" Journal of Crystal Growth, 査読有 322, 38 (2011).
- ② Y. Krockenberger, M. Uchida, K. S. Takahashi, M. Nakamura, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Growth of superconducting Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> thin films" Applied Physics Letters, 査読有 97, 082502 (2010).
- ③ A. Radetinac, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Single-Crystalline CaMoO<sub>3</sub> and SrMoO<sub>3</sub> Films Grown by Pulsed Laser Deposition in a Reductive Atmosphere" Applied Physics Express, 査読有 3, 072003 (2010).
- ④ K. S. Takahashi, J. Fujioka, Y. Ida, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Control of orbital ordered state in strained Nd<sub>0.25</sub>Sr<sub>1.75</sub>MnO<sub>4</sub> films" Applied Physics Letters, 査読有 96,

202508 (2010).

[学会発表] (計3件)

- ① K. S. Takahashi, Y. Krockenberger, A. Radetinac, J. S. Lee, M. Uchida, M. Nakamura, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "4d and 5d single-layered perovskite films as prepared by pulsed laser deposition" Opening Symposium of QS2C Theory Forum, 2010年9月30日 理研(和光市)
- ② K. S. Takahashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Fabrication and physical properties of  $\text{SrIr}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  thin films" 17th International Workshop on Oxide Electronics (WOE17), 2010年9月21日 淡路夢舞台国際会議場(淡路島)
- ③ 高橋圭 川崎雅司 十倉好紀、 $\text{SrIr}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  薄膜の合成と物性、第71回 応用物理学会学術講演会、2010年9月14日 長崎大学(長崎)

[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

高橋 圭 (TAKAHASHI KEI)

独立行政法人理化学研究所・交差相関超構造  
研究チーム・副チームリーダー

90469932

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし