

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： 21760032

研究課題名(和文)

酸化物人工超格子における電荷とスピン秩序の相分離構造

研究課題名(英文)

Artificial phase separated structure of charge- and magnetic-order in oxide superlattices

研究代表者

中村 優男 (NAKAMURA MASAO)

独立行政法人理化学研究所・交差相関超構造研究チーム・基幹研究所研究員

研究者番号： 50525780

研究成果の概要(和文)：

化学組成がわずかに異なるだけで、強磁性金属と反強磁性絶縁体という互いに競合する電子相をそれぞれ示す2種類のペロブスカイト型Mn酸化物をナノメートルレベルで交互積層した人工超格子を作製した。伝導磁気特性測定、光学スペクトル測定、及び放射光X線回折により、作製した人工超格子では期待通り2相が共存していることを明らかにした。さらに、磁場や電場によって超格子中の電子相境界の位置を変化させ、その結果として伝導度や磁化の大きさを連続的に制御できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Artificial superlattices composed of two perovskite-type manganites with slightly different chemical compositions were fabricated by depositing each composition alternatively in a nanometer-scale. The two compositions have contrastive electronic phases, a ferromagnetic-metal and antiferromagnetic-insulator. It was revealed that the superlattices are in phase-coexisting state from transport and magnetic properties, optical spectra, and results of synchrotron x-ray diffraction. The resistivity and magnetization of the superlattice could be continuously tuned by a magnetic field or electric field as a result of the displacement of the electronic phase boundaries by the external fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：人工超格子、ヘテロ構造、巨大磁気抵抗効果、電荷整列、相分離構造、相競合、外場応答性

## 1. 研究開始当初の背景

小さな外場で大きな電子状態の変化を引き起こすための一つの方法は、物質中に相競合状態を実現することである。ハーフドープされたペロブスカイト型 Mn 酸化物は、相競合状態を示す代表的な物質である。その基底状態は、バンド幅のわずかな違いに応じて反強磁性絶縁体状態と強磁性金属状態の間で劇的に変化する。バンド幅を相境界近傍に調節すると、二つの相が共存し、互いに競合するようになる。この臨界的相競合状態が、Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗のような巨大な外場応答性の起源である。

相境界近傍での相共存相分離状態は、大きな外場応答性が得られることからこれまで盛んに研究されてきたが、このように自発的に現れる相分離状態では、ドメインサイズやドメインの位置を制御することができず、デバイス化への障害となっていた。そこで、人工的に相共存状態を作りこむ技術の確立が求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、競合する電子状態が相共存しているような状態を人工的に作ることを目指した。ペロブスカイト型 Mn 酸化物は多彩な電子相が現れるため、そのような電子状態を作るのに恰好の物質である。

人工的な相共存状態を実現するためのアプローチとして、図 1 に示すようなペロブスカイト型 Mn 酸化物の強磁性金属相と反強磁性絶縁体相から成る人工超格子構造を利用することを考えた。このような構造では、薄膜成長方向に沿って2つの電子相が交互に積層していることになり、相共存状態が実現していると見做すことができる。ドメインサイズやドメイン位置は、それぞれの組成の層厚を変えることで制御することが可能である。

そこで、本研究では上記の人工超格子を実際に作製し、その超格子が期待通り相共存状態にあることを明らかにすることを目指した。さらにこの相共存状態を磁場や電場によって自在に制御することが最終目標である。

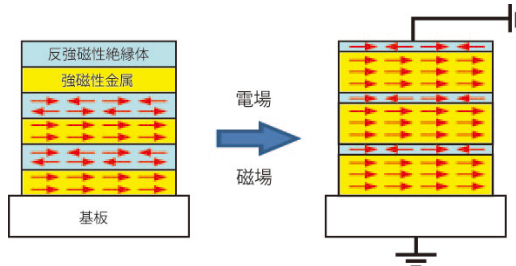


図 1 本研究で目指した人工相分離構造及び外場による人工相分離構造制御の概念図。

## 3. 研究の方法

研究は、以下の3点を柱として行った。

### 1. ドメインサイズを制御した人工相分離構造の作製、及びその物性評価

まず、強磁性金属相と反強磁性絶縁体相の電子状態にある2種類のマンガン酸化物をナノメートルレベルで交互積層し、人工超格子を作製した。強磁性金属相を示す化学組成として  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (LSMO) を、反強磁性絶縁体として  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (PCMO) を選んだ。また、基板はどちらの組成とも格子定数のマッチングの良い  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$  (LSAT) の(110)面を用いた。

超格子の作製には、高品質酸化物薄膜の作製で実績のあるパルスレーザー堆積法を用いた。超格子作製中に反射高速電子線回折像(RHEED)のピーク強度をモニターすることで、超格子の層厚を一原子層レベルで制御した。電子相のドメインサイズは、作製した超格子中のそれぞれの化学組成の層厚を変えることで制御することを試みた。

### 2. ナノレベルでの人工相分離状態の確認、及び界面電子状態の解明

作製したヘテロ超格子において、実際に積層方向に相共存状態が実現されていることを確認した。まず、伝導特性や磁化特性の測定により、超格子中の相共存状態の大まかな兆候を明らかにした。

次に、強磁性金属相の存在に敏感な赤外光伝導度測定と、反強磁性金属相の存在に敏感な放射光 X 線回折により、実際に両相が同じ温度領域で共存しているかどうかを調べた。

### 3. 外場によるドメインサイズの制御

相境界では2つの電子相が競合しているため、磁場や電場などの外場でそれぞれの電子相の相対的な安定度を操り、ドメインサイズを容易に変えられることが期待される。そこで、磁場や電場によるドメインサイズの変化を、電気伝導度や磁化の変化として観測を試みた。

## 4. 研究成果

まず、LSMO と PCMO から成る人工超格子を作製した。薄膜が二次元成長するように製膜条件を最適化すると、図 2 の挿入図に示すように RHEED 像の回折強度が1層ごとに振動するようになる。このような条件で RHEED 振動の回数をカウントしながら、原子層レベルで膜厚を制御して超格子を作製した。PCMO と LSMO を5層ずつ堆積させて作製した超格子の X 線回折の結果を図 2 に示す。(022)と指数付けされた基本反射に加えて(±1,-2,-3)と表された衛星反射、さらに衛星反射の間にラウエ干渉ピークが明瞭に観測されていることから、作製した超格子が均一で高い結晶性を持っていることがわかる。また、衛星反射のピーク位置、干渉ピークの周期から、この薄膜が設計した通りの周期構造を持っていることが確認でき

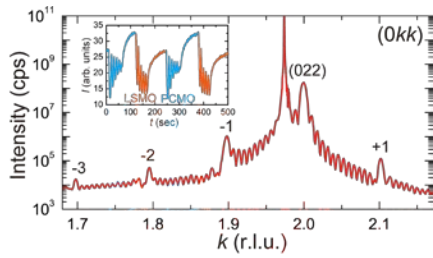


図2 作製したPCMOとLSMOから成る人工超格子のX線回折パターン。挿入図は製膜中のRHEED回折強度の時間変化。

た。

次に作製した超格子の電気抵抗率及び磁化を測定した。その結果を図3(a)に示す。図中ではPCMO( $n$ 層)/LSMO( $m$ 層)の周期で作製した超格子を $[n/m]$ 超格子と表示しており、 $n+m=10$ の結果を示している。 $n$ が小さい超格子ではLSMOの層厚が厚いため、強磁性金属的な振る舞いを示している。 $n$ を増やしていくとPCMO層の影響が強くなり、抵抗率は絶縁体的になる。

我々が特に注目したのは、ちょうど中間の $[5/5]$ 超格子の振る舞いである。 $[5/5]$ 超格子は、温度を下げていくとまず250 K付近で金属的な温度依存性になり、さらに180 Kから200 K付近で大きな温度ヒステリシスを伴って再び絶縁体的な温度依存性へと変化する。抵抗率の変化と同期して、磁化の温度依存性でも250 Kでの強磁性転移ならびに200 K付近での反強磁性転移が観測されている。2段階の相転移や大きな温度ヒステリシスは、 $[5/5]$ 超格子において2つの相が競合していることを強く示唆している。

$[5/5]$ 超格子の電子構造をさらに詳しく見ていく。まず最低温における磁化の大きさは、

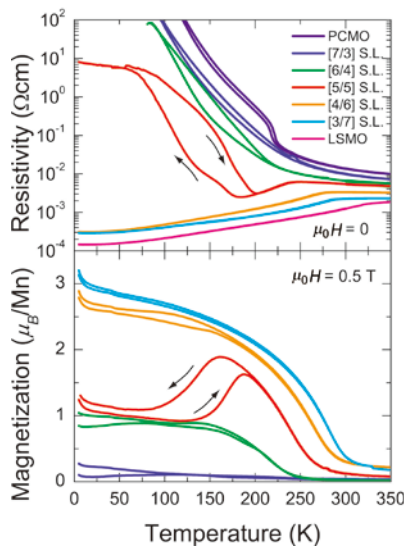


図3 PCMO( $n$ 層)/LSMO( $m$ 層)から成る人工超格子の抵抗率(上図)及び磁化(下図)の温度依存性。

完全な強磁性金属状態になっている $[3/7]$ 超格子においてMnサイトあたり約 $3 \mu_B$ であるのに対し、 $[5/5]$ 超格子では約 $1.2 \mu_B$ とおよそ半分である。したがって、 $[5/5]$ 超格子では薄膜全体のうち約半分が強磁性状態であることを示唆している。

では、磁化を出している部分と出していない残り半分はそれぞれどのような電子状態になっているのであろうか。それを調べるプローブとして、我々は放射光X線回折及び赤外光学伝導度測定を行った。まず、電荷整列状態では、軌道が $ab$ 面内で単位格子の4倍周期で秩序化することにより、 $(1/4, 1/4, 0)$ に相当する逆格子点が超格子ピークとして現れることが知られているので、放射光X線回折によりこのピークの存在を調べた。図4(a)に示すように、試料が反強磁性絶縁体に転移する温度から $(-1/4, 9/4, 2)$ 超格子ピークが現れており、電荷整列した反強磁性絶縁相が存在していることが明らかになった。一方、図4(b)に示す光学伝導度のデータでは、PCMO単膜では電荷整列に伴う0.4 eV程度のエネルギーギャップが開いているのに対し、 $[5/5]$ 超格子では、10 Kでも光学伝導度が有限であり、ギャップの存在が見られなかった。すなわち、光学伝導度の結果は、 $[5/5]$ 超格子中に金属状態の領域も同時に存在していることを示唆している。この金属相は、強磁性成分を出してい

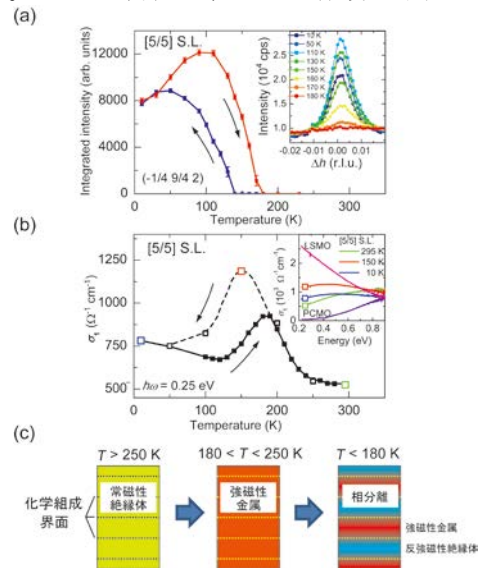


図4 (a) PCMO(5層)/LSMO(5層)から成る人工超格子の(a)  $[5/5]$ 超格子における、X線回折による $(-1/4, 9/4, 2)$ 超格子反射ピーク強度の温度依存性。挿入図はそのピークプロファイルを示す。(b)  $[5/5]$ 超格子の0.25 eVにおける光学伝導度。挿入図は $[5/5]$ 超格子および、PCMO, LSMO単膜の光学伝導度スペクトル。(c) 各温度における $[5/5]$ 超格子の電子状態の概念図。

る部分と対応していると考えられる。以上の結果から、[5/5]超格子の基底状態は反強磁性絶縁体相と強磁性金属相がほぼ半分ずつ存在しており、これはちょうどPCMO/LSMOの化学組成の変調と電子相の変調が対応していることを示している。予想される[5/5]超格子の電子状態の温度変化を図4(c)に示す。

最後に、人工的に作ったこの相分離状態が、磁場によって変調できることを示す。図5(a)は[5/5]超格子を磁場中で300 Kから5 Kまで冷却し、5 Kにおいて冷却磁場以下で磁場をスイープさせながら抵抗率と磁化を測定した結果である。興味深いことに、抵抗率は冷却中の磁場の大きさにより系統的に小さくなるが、その後5 Kで磁場を変えても抵抗率はほとんど変化しない。一方M-H曲線は小さな保持力を持つ強磁性状態であることを示している。磁化の大きさは冷却磁場の増加とともに徐々に増加し、およそ5 Tでほぼフルモーメントの値に飽和している(図5(a)挿入図)。この結果は、図5(c)に示す電子状態の変化で説明することができる。ゼロ磁場中では反強磁性絶縁体と強磁性金属の層がほぼ半々で相分離している。磁場中で冷却すると、強磁性状態がエネルギー的に安定となるため、強磁性金

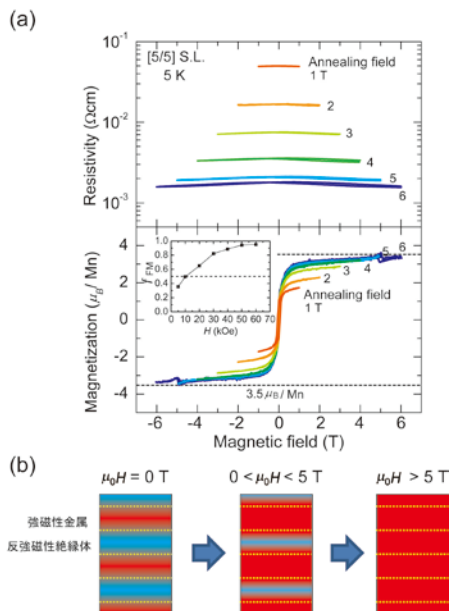


図5(a) [5/5]超格子において、室温から5 Kまで磁場中で試料を冷却した後測定した、抵抗率と磁化の磁場依存性。挿入図は磁化の値から見積もった強磁性相の堆積分率。(b) 冷却磁場を上げていった時の[5/5]超格子の電子状態変化の概念図。

属層の領域が広がり、結果として2相を分ける相界面の位置が反強磁性絶縁層中に移動する。低温では相界面の位置が固まるため、磁場をスイープしても抵抗値は変化しない。およそ5 Tの磁場中冷却により、電子相界面は反強磁性絶縁層の奥まで移動し、最終的に系全体が強磁性金属状態になっていると考えられる。この超格子はMnに注目すると膜厚を通じてコヒーレントな格子を組んでいるが、バンド幅の異なる物質が化学組成界面を介して交互積層しているとみなせる。双方の基底状態が化学組成で決まる基底状態に攻めこんで、その境界位置が化学組成界面とは独立に制御できたといえる。

以上は磁場による人工相分離構造を制御した結果であるが、最近と同じ試料にパルス電場を印加しながら冷却することにより、磁場と同様に低温で電気抵抗率を連続的に変化させることにも成功している。すなわち磁場及び電場で相分離構造中のドメインサイズを制御可能であることを示すことができた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件 全て査読有り)

1. 中村優男、川崎雅司、十倉好紀 “強相関電子系の薄膜におけるスピン超構造” 表面科学 **32**, 128 (2011).
2. M. Nakamura, Y. Tokunaga, M. Kawasaki, and Y. Tokura “Multiferroicity in an orthorhombic YMnO<sub>3</sub> single-crystal film” Appl. Phys. Lett. **98**, 082902 (2011).
3. H. Ichikawa, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichiyangi, M. Chollet, L. Guerin, N. Dean, A. Cavalleri, S. Adachi, T. Arima, H. Sawa, Y. Ogimoto, M. Nakamura, R. Tamaki, K. Miyano and S. Koshihara “Transient photoinduced “hidden” phase in a manganite, Nature Materials **10**, 101 (2011).
4. M. Nakamura, A. Sawa, J. Fujioka, M. Kawasaki, and Y. Tokura “Interface band profiles of heterojunctions as investigated by optical spectroscopy” Phys. Rev. B **82**, 201101(R) (2010).
5. J. S. Lee, M. Nakamura, D. Okuyama, R. Kumai, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura “Competing electronic orders in anisotropically strained (Pr<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>)<sub>1-x</sub>(La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films” Phys. Rev. B **82**, 052406 (2010).

6. Y. Krockenberger, M. Uchida, K. S. Takahashi, M. Nakamura, M. Kawasaki, and Y. Tokura “Growth of superconducting  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  thin films” Appl. Phys. Lett. **97**, 082502 (2010).

7. K. Lai\*, M. Nakamura\*, W. Kundhikanjana, M. Kawasaki, Y. Tokura, M. A. Kelly, and Z.-X. Shen (\* Equal contribution) “Mesoscopic Percolating Resistance Network in a Strained Manganite Thin Film” Science **329**, 190 (2010).

8. M. Nakamura, D. Okuyama, J. S. Lee, T. Arima, Y. Wakabayashi, R. Kumai, M. Kawasaki, and Y. Tokura “Magnetically tunable metal-insulator superlattices” Adv. Mater. **22**, 500 (2010).

9. D. Okuyama, M. Nakamura, Y. Wakabayashi, H. Itoh, R. Kumai, H. Yamada, Y. Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Epitaxial-strain effect on charge/orbital order in  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  films” Appl. Phys. Lett. **95**, 152502 (2009).

[学会発表] (計 20 件)

1. M. Nakamura, “Band profiles of Mott-insulator/ band-insulator heterointerfaces revealed by photocurrent and electromodulation spectroscopies “ APS March Meeting, Dallas, USA, March 21-25 (2011).

2. M. Nakamura, D. Okuyama, J. S. Lee, T. Arima, Y. Wakabayashi, R. Kumai, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Structural and electronic phase transition in a metal-insulator manganite superlattice” (ポスター発表) 物構研シンポジウム’10、つくば、12 月 7-8 日 (2010).

3. J. S. Lee, M. Nakamura, D. Okuyama, R. Kumai, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura “Competing electronic orders of manganites as realized on a chip” 6<sup>th</sup> International Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology, 北海道, Oct. 26-29 (2010).

4. M. Nakamura, Y. Tokunaga, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Multiferroicity in an orthorhombic  $\text{YMnO}_3$  thin film” (ポスター発表) Opening symposium of QS<sup>2</sup>C Theory Forum, 和光, Sep. 27-30 (2010).

5. 和達大樹, J. Geck, E. Schierle, R. Sutarto, F. He, D.G. Hawthorn, 中村優男, 川崎雅司, 十倉好紀, G.A. Sawatzky 「共鳴軟 X 線散乱による  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜の電荷・軌道・スピン

秩序の観測」日本物理学会 2010 年秋季大会、大阪、9 月 23-26 日(2010)

6. M. Nakamura, A. Sawa, J. Fujioka, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Rigid-band-like band profiles of Mott-insulator/ $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  hetero- interfaces as revealed by photocurrent action spectra” 17th International Workshop on Oxide Electronics (WOE17), 淡路島, Sep. 19-22 (2010).

6. M. Nakamura, D. Okuyama, J. S. Lee, T. Arima, Y. Wakabayashi, R. Kumai, K. Lai, W. Kundhikanjana, M. A. Kelly, and Z.-X. Shen, M. Kawasaki, and Y. Tokura “Self-organized and artificially-engineered phase separation in manganite thin films” 17th International Workshop on Oxide Electronics (WOE17), 淡路島, Sep. 19-22 (2010).

7. T. Wadati, J. Geck, E. Schierle, R. Sutarto, F. He, D.G. Hawthorn, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura “Resonant soft x-ray scattering of  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  thin films” 17th International Workshop on Oxide Electronics (WOE17) 淡路島, Sep. 19-22 (2010).

8. 中村優男, 徳永祐介, J. S. Lee, 川崎雅司, 十倉好紀「斜方晶  $\text{RMnO}_3$  単結晶薄膜におけるマルチフェロイック特性」 第 71 回応用物理学会学術連合会、長崎、9 月 14-17 日 (2010).

9. Y. Yamasaki, Y. Wakabayashi, D. Okuyama, T. Arima, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura, and T. Kimura “Interfacial structure of a multilayer of strongly correlated manganite” The Eleventh International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering Evanston, Illinois, July 13-17 (2010).

10. 山崎好紘, 若林裕助, 奥山大輔, 有馬孝尚, 中村優男, 川崎雅司, 十倉好紀, 木村剛 「表面 X 線散乱法による Mn 酸化物薄膜の界面構造の観測」 日本物理学会第 65 回年次大会、岡山、3 月 20-23 日(2010)

11. D. Okuyama, M. Nakamura, Y. Wakabayashi, H. Itoh, R. Kumai, H. Yamada, Y. Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Epitaxial-strain effect on charge- and orbital-ordered  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  films” APS March Meeting, Portland, USA, March 15-19 (2010).

12. K. Lei, W. Kundhikanjana, M. Kelly, Z.-X. Shen, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura “Mesoscopic percolation network in a manganite thin film revealed by microwave impedance microscopy” APS March Meeting, Portland, USA, March 15-19 (2010)

13. H. Wadati, J. Geck, E. Schierle, M. Nakamura, M.

Kawasaki, Y. Tokura, and G. A. Zawatzky  
“Resonant soft x-ray scattering studies of  
 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  thin films” 第23回放射光学学会  
年会、姫路、1月6-9日(2010).

14. 奥山大輔、中村優男、熊井玲児、山田浩  
之、田口康二郎、川崎雅司、十倉好紀 「放  
射光X線回折を用いたハーフドープマンガン  
酸化物の電荷軌道秩序に対するエピタキシ  
ャル歪み効果の観測」 物構研シンポジウム、  
つくば、11月17-18日(2009).

15. J. S. Lee, M. Nakamura, D. Okuyama, R.  
Kumai, T. Arima, M. Kawasaki, Y. Tokura,  
“Microspectroscopy on the composition-spread  
manganites with phase competition” 日本物理  
学会 2009 年秋季大会、熊本、9 月 25-28 日  
(2009).

16. 中村優男、澤彰仁、川崎雅司、十倉好紀  
「光電流スペクトルによるモット絶縁体  
 $\text{Nb:SrTiO}_3$  接合界面の評価」 第 70 回応用  
物理学会学術講演会、富山、9 月 8-11 (2009).

17. 中村優男、奥山大輔、J. S. Lee、川崎雅司、  
十倉好紀 「マンガン酸化物超格子における  
人工金属絶縁体相分離構造」 第 56 回応用物  
理学関係連合講演会、つくば、3 月 30 日～4  
月 2 日(2009).

18. 奥山大輔、中村優男、熊井玲児、山田浩  
之、田口康二郎、川崎雅司、十倉好紀  
「 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  薄膜の軌道放射光による電  
荷軌道状態の観測とバルク試料との比較」  
日本物理学会第 64 回年次大会、東京、3 月  
27-30 日(2009).

19. Y. Wakabayashi, H. Sagayama. T. Arima, M.  
Nakamura, Y. Ogimoto, K. Miyano, “Effect of  
the substrate on the orbital phase transition in a  
manganite thin film under magnetic field” APS  
March Meeting, Pittsburgh, USA, March 16-20  
(2009).

20. M. Nakamura, D. Okuyama, J. S. Lee, M.  
Kawasaki, and Y. Tokura, “Magnetic field  
control of metal/insulator phase boundaries  
embedded in manganite superlattices”  
AIST-RIKEN Joint Workshop on Emergent  
Phenomena of Correlated Materials Okinawa,  
Japan, March 4-7 (2009).

[その他]

ホームページ等

<http://www.riken.jp/cmrg/members/nakamura.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村 優男 (NAKAMURA MASAO)

独立行政法人理化学研究所・交差相関超構造研究  
チーム・基幹研究所研究員

50525780