

ERATO 十倉スピソ超構造プロジェクト事後評価報告書

総括責任者：

十倉 好紀 【東京大学大学院工学系研究科／教授 兼（独）産業技術総合研究所強
相関電子技術研究センター／センター長】

研究体制：

オービトロニクスグループ（（独）産業技術総合研究所強相関電子技術研究センター）
超構造作製グループ（（独）産業技術総合研究所強相関電子技術研究センター）
量子位相グループ（（独）産業技術総合研究所強相関電子技術研究センターおよび東
京大学）

評価委員（あいうえお順）：

遠藤 康夫 【国際高等研究所／フェロー、東北大学名誉教授】

川合 知二 【大阪大学産業科学研究所／所長・教授】

○花村 榮一 【千歳科学技術大学光科学部／教授、東京大学名誉教授】

前川 禎通 【東北大学金属材料研究所／教授】

（○は主査）

1. 総合評価（評価の概要）

評価：秀（Excellent）

十倉好紀博士を総括責任者（以下、総括と略す）とする「ERATO十倉スピソ超構造プロジェクト」は、強相関電子系における電子スピソの空間的配置を理論的に設計した構造（スピソ超構造）を有する物質を創製し、これらの物質が外部刺激を受けた際に生じる電気・磁気・光学的性質の変化を明らかにすることを目的として、2001年10月に発足した。同プロジェクトの対象とする物質系は、主に遷移金属酸化物結晶や遷移金属酸化物薄膜人工格子、有機強誘電体を始めとする巨大分子系や、FeCoSi結晶と多彩である。電子型高温超伝導体と、何桁もの電気抵抗の変化を示す超巨大磁気抵抗の発見で知られる十倉総括による同プロジェクトは、世界の中でも際立った最先端の研究を切り拓き、世界中の注目を集めている。

この十倉プロジェクトは、3つのグループ(A)オービトロニクス (Orbitronics) 、(B)超構造作製 (Superstructure Fabrication) 、(C)量子位相 (Quantum Phase) が、たて割りだけでなく、緊密に交流しながら (a) スピン-軌道超格子構造 (Spin-Orbital Superstructures) 、(b) マルチフェロイクスにおける磁気電気現象 (Magneto-Electric Phenomena in Multiferroics) 、(c) ベリー位相が関与する現象 (Berry Phase Phenomena ; Anomalous Hall Effect) という3本柱の研究テーマに発展させてきた。特筆すべき点は、超一流の実験家と超一流の理論家が、極めて効果的に協力し合って、質の高い成果を挙げてきたことである。3人の研究推進委員を加えたプロジェクトの全メンバーは、毎週少なくとも1日をかけての発表と討論を重ね、研究の進展に寄与してきた。その結果として、3つの研究グループのほぼ全員が世界に冠たる秀逸の成果を挙げてきた。プロジェクトに国内外から参画した研究員の殆どが、大学や独法研究機関に新しいポジションを得たこともまた、注目すべき点である。これは、十倉総括のリーダーシップや指導力、洞察力によるものと高く評価する。またこの点に関しては、次節「評価の詳細」でも述べるが、研究方法の独創性や適切さの裏付けとなっている。また同時に、優秀な人材の適切な配置の証でもある。

さて、我々4名の評価委員と米国プリンストン大学のOng教授は、2005年2月17日に同プロジェクトに対する中間評価を実施した。その中では、プロジェクトに対して高く評価すべき点として、(1) 巨大な異常ホール効果を発見し、その現象をベリー位相の概念とむすびつけて解析した。(2) 十倉総括がプロジェクト発足以前に発見したマンガン酸化物結晶における超巨大磁気抵抗効果 (Colossal Magneto-Resistance; CMR) に更に深く研究を重ね、その発現に与えるランダムネスの効果を詳細に観測し、理論解析した。(3) 可視域およびDC領域において、巨大磁気電気効果を発見した—こと等が優れた成果であることを報告した (<http://www.jst.go.jp/erato/evaluation/20050531/tokura.html>) 。

今回Ong教授を除く我々4名の評価委員は、事前にプロジェクトより配布された「事後評価資料 (Final Research Report: TOKURA Spin Superstructure Project)」の精査および、2006年9月15日に開催された事後評価会 (同会は、「成果報告会 (第三者に向けたプロジェクトの研究成果発表会)」と同時に開催された) における十倉総括・グループリーダー (有馬孝尚、朝光敦、金子良夫) ・研究推進委員 (永長直人、松井良夫、川崎雅司) への研究成果報告のヒヤリングを実施した。その結果を要約すると、上記(1)から(3)までの研究成果がその後極めて順調に進捗したこと、またこれらの成果に加えて、(4) 強誘電性電気分極を磁場印加で反転させ、その微視的機構まで解明したことであり、これらは同プロジェクトへの高い評価を与えるに十分な発見であるといえる。これら4つの発見を含め、十倉プロジェクトの全体を流れる思想は、電子状態-スピン状態-軌道状態の複数の秩序化の臨界点近傍において、微小な外場によって巨大な応答を示す事を巧妙に利用していることである。これは、十倉総括がここ十数年追いつ求めているコンセプトでもあり、これらの詳細は、後節でも述べる。

この十倉プロジェクトの研究成果は、固体物理学をはじめとした基礎科学の進展に絶大なインパクトを与えている。国内外の一流研究機関に優秀な人材を多数輩出し、また世界から優秀な若者を大勢受け入れていることも加味すると、本プロジェクトのインパクトは、極めて効率よく全世界に発信されていると評価できる。

さて、このプロジェクトで得られた重要な研究成果を技術・産業に転化させる戦略について評価したい。将来の産業化を見据えた新たなシーズを発掘するために、「高分解能スピン分極走査電子顕微鏡の開発」、「ローレンツ透過電子顕微鏡を用いた磁気転位の発見」などの測定技術や、「時間反転・空間反転対称性を破る三色超格子の作製とその分光特性の測定」、「微小磁気配列の作製とその光磁気電気効果の測定」などデバイス作製を意識した材料開発研究が、本ERATOプロジェクトの中で進められている。そしてこのシーズ発掘研究（基礎研究フェーズ）と技術・産業への応用（応用研究フェーズ）とのインターフェースは、本ERATOプロジェクトおよび、十倉総括が兼務する（独）産業技術総合研究所強相関電子研究センター（CERC）が連携するかたちで担っている。もう少し詳しく述べると、新奇な現象の発見とその物質開発の科学的研究がERATOプロジェクトで、そのデバイスへの応用はCERCが主に担当する様にすみ分けされている。しかしながら、同じ研究場所で双方の研究者が討論・協力して行っている点が、結果としてプロジェクトの発展に大きなプラスとなっている。これらのことは、プロジェクト発足当初から効率よく推進されており、中間評価および今回の事後評価においても特筆して評価すべき点であると考えている。

この連携が効率よく進んでいる象徴の1つとして、日経エレクトロニクス2006年1月号や日経マイクロデバイス2005年4月号のCover Storyに述べられているように、これらの強相関電子系材料を用いたresistive random access memory（RRAM）の研究開発の幕が切って落とされたことが挙げられる。このようにERATOでの成果が、1つの応用開発研究につながることは、ERATOプログラムの理想的形態であると信ずる。

ERATO発足以前の活動を含め、十倉総括らがここ十数年にわたって蓄積してきた人材と装置には、高度のノウハウが存分に伝承されている。強相関電子系酸化物を対象物質群とした基礎研究の分野が今後継続的に強化されることは、現在のシリコンを中心とした半導体デバイス開発にとってかわる新たな展開をもたらす可能性が非常に高く、従って評価委員は総じて、国の継続的な支援をもとに、世界に誇る十倉プロジェクトがその先導的役割を担うことを、今後も願っている。

2. 評価の詳細（各研究テーマごとの評価）

（1）研究テーマI スピン—軌道超格子構造

この研究テーマは1990年代に十倉総括を中心とした、精力的な超巨大磁気抵抗効果

(CMR) など新奇な物性を示す、いわゆる「強相関電子系としての金属酸化物とスピントロニクス」研究の基本となるスピンと軌道 (orbital) 自由度の制御を追求するもので、約 5 年間のプロジェクト研究期間で得られた成果は、概ねその集大成に至る位置まで到達したことを示唆するものであると評価できる。

中間評価報告書でも述べたように、この研究テーマでは、十倉総括がマンガナイト結晶で発見した超巨大磁気抵抗効果について、スピン—軌道秩序化に伴う現象として理解した研究成果を、更に多彩な物質系で注意深く実験を繰り返すことによって、この物性発現の起因をより深く解明することに成功した。これは、Physical Review Letters 90, 177203 (2003) に公表されたように、原子規模のランダムネスで誘起されたスピングラスの絶縁体状態と金属秩序状態間の相転移に伴う現象であることが分かった。希土類金属イオンの種類を変えながら格子定数を制御し、更に圧力や温度を変動させて相図を作り、その相境界付近で実現される超巨大磁気抵抗の現象を系統的に解明できた (Physical Review Letters 93, 227202 (2004))。更にこの実験結果は、理論グループによって見事に解析され、Physical Review Letters 91, 167204 (2003) に発表された。この一連の研究は、最も集約され、高度に発展したものであると評価できる。

また、希土類金属バナジウム酸化物 RVO_3 ($R=Lu, Yb, Er, Y, Dy, Tb, Gd, Sm, Nd, Pr$) を作製し、希土類金属イオン R の半径と、温度の関数として、スピンと軌道秩序に関する相図を作製した (Physical Review B68, 100406 (2003))。秩序化した軌道の自由度に関する素励起であるオービトンは、既にマンガニウム酸化物系でこのグループで発見されていたが、バナジウム酸化物系ではその素励起分散を求めた論文を、Physical Review Letters 94, 076405 (2005) に発表した。また Ruddlesden-Popper シリーズの $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \infty$) の結晶を作製し、更に $Sr_3(Ru_{1-x}Mn_x)_2O_7$ では x をパラメーターとして、また温度の関数としてモット転移 (金属—絶縁体転移) を発見し、Physical Review B72, 092404 (2005) に発表した。以上は中間評価の時点までに行なわれた研究である。

この研究テーマで特筆すべきは、計測技術においても 2 つの大きな成果を挙げていることである。まず、高感度スピン分極走査電子顕微鏡 (Spin SEM) を開発し、1 nm の厚さの層毎にスピンの分極方向を反転させる $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ 結晶のスピン構造をサブミクロンのオーダーで観測することに成功している。これは計測技術面からも評価できる成果である。これは、Physical Review Letters 93, 107201 (2004) に公表された。次に、ローレンツ透過型電子顕微鏡を用いて、 $Fe_{0.5}Co_{0.5}Si$ 結晶で、スピンのヘリカル構造を観測し、磁気転位の存在を発見したことである。この研究は中間評価以後に、Science 311, 359 (2006) に発表された。中間評価以後の研究期間においては、更にローレンツ透過型電子顕微鏡を用いて $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ の磁区構造を温度変化、磁場印加、電流注入で制御できることを観測している (Applied Physics Letters 86, 131913 (2005))。また超巨大磁気抵抗効果は、印加磁場によって絶縁性電荷・軌道秩序状態を抑制して、強磁性金属状態

を安定化させる現象であるが、電場印加や光照射、不純物ドーピングによっても同様な現象を起こすことを、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_7$ の結晶におけるローレンツ透過型電子顕微鏡観察により明らかにした (Applied Physics Letters 86, 242502 (2005); Journal of Magnetism and Magnetic Materials 302, 391 (2006))。

また層状ペロブスカイト Sr_2MO_4 の単結晶薄膜の作製に成功し、遷移金属 M をTi, V, Cr, Mn, Coと系統的に変化させた際の電子構造の変化、すなわち電荷移動とモット-ハバード型励起の相剋を光学測定で調べた (Physical Review Letters 93, 1672021 (2004); *ibid* 95, 176404 (2005))。層状マンガナイト系 $R_{0.5}A_{1.5}\text{MnO}_4$ ($R = \text{La, Pr, Na, Sm, or Eu, A = Ca or Sr}$)ではそのスピン-電荷-軌道秩序状態に与えるランダムネスの効果を解明してきた (Physical Review B74, 020404 (2006)、Physical Review Letters submitted)。

層状マンガナイトの結晶系では、電荷-軌道秩序の面内異方性を光学実験で解明し (Physical Review Letters 97, 077203 (2006); submitted to Physical Review Letters)、軌道ストライプ構造の回転とそれに伴う強誘電性を発見している (submitted to Nature Materials)。

以上をまとめると、十倉総括らが発見した超巨大磁気抵抗効果は、反強磁性絶縁相と強磁性金属層の相境界付近で、微弱な外場 (例えば磁場印加) の下で巨大な電気伝導度の変化を呼び起こすものであるが、約5年間にわたるプロジェクト研究期間の中で、この物理現象の理解を深めたことは非常に高く評価できる。固体物理学や固体化学の分野において、強相関電子系の研究は日本ばかりでなく、米国やヨーロッパにも波及し、その中で本プロジェクトが常にこの研究分野をリードしてきた点もまた高く評価できる。

(2) 研究テーマII マルチフェロイクス (強磁性強誘電体等) における磁気電気現象

ここではマルチフェロイクス (Multiferroics) を、「強磁性強誘電体」と訳した (強磁性: Ferromagnetism、強誘電性: Ferroelectricity)。この研究テーマは、これまでに十倉グループが先導的な役割を果たしてきた「強相関エレクトロニクス; 磁気電気効果」の学理を大きく発展・深化させる可能性をもつ、独創的かつ革新的な研究である。電場で強磁性磁気秩序 (磁化: \mathbf{M}) を制御し、逆に磁場で強誘電体の電気秩序 (電気分極: \mathbf{P}) を制御するという野心的な試みである。自然界には強磁性と強誘電性を同一相で同時に示す結晶は極めて稀であり、しかも、以前に知られている結晶では電気磁気効果は極めて弱い現象であった。ここでも、十倉総括の得手とする電氣的または磁氣的秩序を発生する相境界付近で応答を巨大化する事に成功している。この思想の下で進められたのが「強磁性強誘電体」研究である。

この研究テーマにおいては、中間評価時点においても、既にいくつかの興味深い成果が得られているとして、我々は高く評価した。その1つは、希土類金属マンガンナイト $RMnO_3$ ($R = Gd, Tb, Dy$) の系で、強誘電性を磁場で制御して見せた研究である。これは *Physical Review Letters* **92**, 257201 (2004) や、*Physical Review* **B70**, 174405 (2004) に発表された。ここでは、電気分極を磁場印加で c 軸から a 軸方向に回転させることに成功している。また、焦電性フェリ磁性体 $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ 結晶を浮遊帯域熔融法で作ることに初めて成功したことも注目すべきことである。この結晶は、時間反転・空間反転対称性を同時に失っているので、磁気的および電氣的倍高調波の発生が可能となる。その倍高調波の Kerr 回転角が 100K で 73 度もの異常な大きさを観測した (*Physical Review Letters* **92**, 047401 (2004); *Journal of Physical Society of Japan* **73**, 2389 (2004))。さらにフェリ磁性のドメイン構造を 0.05T の弱い磁場印加で制御できることも見出している。またこの研究テーマでは、産業技術の面からも興味ある研究を行っている。強磁性体を含む 3 層の薄膜超格子構造を (三色超格子)、ペロブスカイト型遷移金属酸化物を用いて原子レベルで人工的に制御して、作製することに成功した。この意図は人工的に時間と空間の反転対称性を失った系を作製することで、この系からの巨大な磁気高調波の発生を観測している (*Science* **305**, 646 (2004))。またこの系の倍高調波の Kerr 回転も観測され、その成果は *Physical Review Letters* **90**, 217403 (2003) に公表されている。また強磁性体パーマロイ $Ni_{80}Fe_{20}$ の V 字型をしたサブミクロンのパターンをシリコン中に書き込むことによって時間・空間反転対称性を破り、磁気電気効果を光学領域で観測している (*Physical Review Letters* **94**, 077205 (2005))。

本研究テーマでは上記に加え、中間評価以降にさらに以下のような興味深い成果を上げている。一般に光電気・磁気効果は、自発磁化と自発電気分極を持つ結晶で可能となるが、応答信号自体は極めて弱い。そこでまず、トロイダルモーメント ($\mathbf{T} = \mathbf{M} \times \mathbf{P}$) の方向に入射波長程度のピッチを持つ格子構造を持った $GaFeO_3$ を作製し、3桁程度の信号の増強を観測している (*Physical Review Letters* **96**, 167202 (2006))。更にこの電気・磁気効果は X 線領域では更に増強することを $GaFeO_3$ に加えて、 Fe_3O_4 で観測している (*Journal of Physical Society of Japan* **74**, 1419 (2005); *Physical Review* **B72**, 220404 (2005))。

結晶界面での電気・磁気現象の研究も行なわれた。まず、反強磁性絶縁体である $LaMnO_3$ と $SrMnO_3$ の多層膜を作製し、その界面での電荷、軌道とスピン状態を電氣的、磁氣的、光学的測定で解明し (*Applied Physics Letters* **89**, 052506 (2006))、また $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ を $x = 0.1, 0.3$ と 0.5 の 3 層を繰り返して積層し、空間反転対称性をくずすとともに磁気秩序による時間反転対称性の欠如による磁気秩序誘起の倍高調波発生特性を解明している (submitted to *Physical Review Letters*)。

この研究テーマにおける最大の成果は、 $CoCr_2O_4$ 結晶の transverse conical spin state の磁性に伴う電気分極を磁場印加で反転させることに成功したことである (*Science* **312**,

1481 (2006); *Physical Review Letters* **96**, 207204 (2006); and submitted)。この成果は磁気分極を電場印加で、電気分極を磁場印加で反転させる「磁石を電気で制御する」夢を生む研究の種となると考えられるので、今後の研究展開に大いに期待したい。

マルチフェロイックス物質における電気磁気効果は、19世紀末に Pierre Curie 博士によって予言され、1950年代に発見された古い題材であり、空間的に反転対称の無い結晶に存在する特異な現象として定式化されたものであったが、それ以上に発展しなかったのは、応用につながるほどの信号の増大には至らなかったからである。この現象を応用段階に利用出来る程明瞭に大きな値を示す可能性を得る為に、新しいパラメーターであるトロイダルモーメントの導入に基づく物質設計指針を導き出したことが、最大の成果である。この成果は未だ新しい応用などを定着する迄には至っていないものの、光デバイスや磁気電気デバイスの原理的な指導を与えるものとして注目される。また学理的に既にヘリカル磁性と自発電気分極の発生との相関を定式化した成果は、新しい発展をもたらしている。今後さらに定量的な研究がこの成果に触発されて、世界中に広がることが期待される。また十倉総括の「磁石を電気で制御する」という夢の実現の為に、応用研究の礎が築かれることも期待している。

その意味で、本研究テーマの最大の成果であると評価した、 CoCr_2O_4 結晶に関する研究成果は、その夢の実現の第一歩となるであろう。室温動作などの産業応用の高い要求を満たす将来の発展が待たれるが、1つのきっかけとして、新規物質の結晶作製を行うために、高ガス圧下での浮遊帯域溶融炉の開発を始めており (*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 555 (2004))、室温以上の強磁性相転移温度 350Kを持つ $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 1.4$) の単結晶作製に成功している。将来、室温で上記の機能を持つ結晶系が作製できれば、その情報処理・記録産業に与えるインパクトは測り知れない。

(3) 研究テーマ III ベリー位相が関与する現象

この研究テーマでは、実験グループと研究推進委員の永長直人教授を含む理論グループが有効に協力しあって、基礎科学の面で重要な研究成果を挙げている。古典的な磁性の教科書にも記述されている異常ホール効果 (Anomalous Hall Effect) を、「ベリー位相」や「スピン流」の概念を導入することによって新しい解決方法を見出し、且つこの新しい理論の正当性を、系統的・集中的実験による裏付けを行ったことは、高く評価できるものである。

磁性伝導体における異常ホール効果の起源は、中間評価までの3年間の研究によって急速に解明に向った。この進展の大部分で、十倉プロジェクトが寄与していることを強調しておく。第一の成果は、スピнкаイラリティー (3つの副格子スピンが形成する立

体角)に伴うベリー位相が、パイロクロア $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ での巨大異常ホール効果を生じていることを、理論と実験両面からの研究で示したことである(理論: *Physical Review Letters* **90**, 196602 (2003)、実験: *Physical Review Letters* **90**, 257202 (2003))。理論では、異常ホール効果の温度、外場の大きさとその外場の方向の依存性を説明することに成功している。実験では、 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ とスピнкаイラリティーを持たない $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ の磁気光学スペクトル(周波数に依存するホール伝導度)を測定し、上記の理論を用いて理解することに成功した。第二の成果は、Ca-doped SrRuO_3 結晶の Sr とCa の濃度をパラメーターにとり、異常ホール効果と磁化を温度の関数として測定したことである。異常ホール効果を、磁化の関数として統一的に整理できることを示し、バンド構造に由来する波数ベクトル空間での磁気モノポールに伴う前述の量子ベリー位相の効果として理解することに成功した(*Science* **302**, 92 (2003); *Physical Review Letters* **93**, 016602 (2004))。第三の成果は、 SrRuO_3 結晶を使って温度勾配下での異常伝導現象を観測したことである。これは異常ネルンスト効果と呼ばれ、異常ホール効果と同様、量子ベリー位相の効果による現象として注目されている。

研究テーマIIIでは、異常ホール効果に代表されるベリー位相現象の研究を進めてきた。その中でも、最も野心的な研究の展開は、有機強誘電性の起源を共有結合系のブロッホ電子が担う量子ベリー位相に求めようとするものである。 π 共役電子系よりなる分子として、phenazine (Phz)とchloranilic acid(H_2ca)またはbromanilic acid(H_2ba)を選び、その巨大分子集合体として新しい型の強誘電体を作製し、ベリー位相に伴う強誘電性発現のモデルの下で、その強誘電性を制御することを試みている。この成果は、*Nature Materials* **4**, 163 (2005)に発表された。新しい系での更なる展開が期待される研究成果である。

スピン流は、本研究チームが中心になって中間評価以後に発展させてきた新しい概念である。電子の持つ電荷の流れである従来の電流に対し、電子の持つスピンの流れをスピン流と呼ぶ。このスピン流の概念を用いて、様々な物質における磁気伝導現象の理解と予言がなされた(*Physical Review* **B73**, 035123 (2006))。また TbMnO_3 において、その強誘電性が複雑なスピン秩序に伴うスピン流によることが示された(*Physical Review Letters* **96**, 097202 (2006))。

電子系の波動関数を支配する位相(Phase)のうちベリー位相は、スピнкаイラリティーと結びついて、固体物理学に現われるもう1つのPhase(磁気秩序相、強誘電相)と強い関わりを持つ。パイロクロアに見られた異常ホール効果を、磁気秩序相におけるベリー位相の概念で理解することに始まり、巨大分子の強い水素結合を持つ π 共役電子系のベリー位相を利用した誘電効果を制御しようとする試みまで進んでいる。これらの研究のさらなる進展には、息の長い努力が求められると思われるが、今後に大いに期待したい。これは、固体物理学の新たな発展に結びつく重要な研究課題であると信ずる。またスピン流は、スピン・軌道相互作用を通じて電気分極と結合する。そのため、分極

とスピン流の交差相関現象は、新しいエレクトロニクスを開発するための1つの突破口と考えられ、本研究テーマの今後の研究の発展は大変楽しみである。

「ベリー位相」効果は、一般的に金属でも半導体でも適用出来る概念であり、かつ強磁性金属の異常ホール効果の存在も記述できる理論の枠組みであることが提唱されたが、現在のところ、明瞭な形として実験的な成果としても報告されたのは、半導体と強磁性金属に限られている。しかしながら、より広範な物質において、あるいは多くの異常ホール効果のデータを「ベリー位相」に基づく理論的な解析を進め、さらに新しい物質を使った実験が積み重ねられることによって、近い将来優れた法則であるとの一般的な認識が世の中に定着することを期待している。

以上