

塑性変形したSrTiO₃におけるマルチフェロシティ(Multiferroicity)

Received: 20 September 2023

Accepted: 14 August 2024

Published online: 28 August 2024

 Check for updates

Xi Wang^{1,2,10}, Anirban Kundu^{3,10}, Bochao Xu^{4,10}, Sajna Hameed^{5,9},
Nadav Rothen^{1,2}, Shai Rabkin^{1,2}, Luka Rogić⁶, Liam Thompson⁵,
Alexander McLeod⁵, Martin Greven⁵, Damjan Pelc⁶, Ilya Sochnikov^{4,7,8},
Beena Kalisky^{1,2}✉ & Avraham Klein³✉

量子材料は、適切な操作により、新しい予期せぬ電子状態を発現するという魅力的な傾向がある。理想的には、そのような操作によって強力な不可逆な変化が誘発され、新しい関連する長さスケールがもたらされるはずである。塑性変形により、材料に多数の転位が導入され、これが拡張構造に組織化され、巨大な局所的歪みの結果として質的に新しい物理現象が生じる可能性がある。しかし、このアプローチは、従来可能な限り原始的でクリーンになるように成長してきた量子材料のコンテキストではほとんど研究されていない。ここでは、塑性変形によって量子常誘電体SrTiO₃に強力な磁性が誘発されることを示す。この特性は、純粋な材料にはまったく見られない。走査磁気測定と近接場光学顕微鏡を組み合わせ、磁気秩序が転位壁に沿って局在し、壁に沿って強誘電秩序と共存することを発見した。磁気信号は外部応力によってオンとオフを切り替えることができ、外部電場によって変化する。これは、塑性変形したSrTiO₃が量子マルチフェロイックであることを示している。これらの結果により、塑性変形は量子材料の電子特性を操作するための多機能のノブ(knob)であることが確立された。

量子材料に最も求められる特性の一つは、複数の秩序パラメータを共存させるか、あるいは外部刺激によって状態間を「スイッチング」させることである。電荷秩序、スピン秩序、超伝導秩序、トポロジカル秩序、その他の秩序は、量子技術にとって極めて重要であるため、多秩序系は将来の応用にとって重要な価値を持つものと期待されている。多秩序系を創製する1つの方法は、既知の特性を持つ化合物を用い、ドーピングや別の化合物とのインターフェイスによって、さらなる秩序状態を導入することである^{1–3}。最近注目されている別の方法は、歪み工学である。このアプローチは、磁性、強誘電性、その他の秩序状態を誘起し、超伝導を強化し、新しい励起状態を作り出すための手段として使用、あるいは提案されている^{4–11}。

しかし、この方法は一般的に比較的小さな弾性ひずみを伴い、永久的な変形ではない。これとは対照的に、塑性変形は局所的に大きなひずみをもたらす、永久的な変形を誘発する。このアプローチは材料工学では広く用いられているが^{12–15}、量子材料の分野では比較的注目されていない。従来の常識では、量子材料、特に金属系や超伝導系は、できるだけ原始的でクリーンであるべきであり、塑性変形は多くの欠陥や強い幾何学的変形を誘発する。しかし、最近の研究では、この先入観とはまったく対照的に、塑性加工によって、非従来型の超伝導体であるSrTiO₃(STO)において、自己組織化された周期的転位構造の結果として、超伝導性と強誘電性が永続的に向上することが発見された¹⁶。

¹Department of Physics, Bar-Ilan University, Ramat Gan, Israel. ²Institute of Nanotechnology & Advanced Materials, Bar-Ilan University, Ramat Gan, Israel.

³Department of Physics, Ariel University, Ariel, Israel. ⁴Department of Physics, University of Connecticut, Storrs, CT, USA. ⁵School of Physics and Astronomy, University of Minnesota, Minneapolis, MN, USA. ⁶Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb, Zagreb, Croatia. ⁷Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, CT, USA. ⁸Materials Science and Engineering Department, University of Connecticut, Storrs, CT, USA. ⁹Present address: Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany. ¹⁰These authors contributed equally: Xi Wang, Anirban Kundu, Bochao Xu.

✉ e-mail: beena@biu.ac.il; avrahamk@ariel.ac.il

この興味深い発見は、量子材料の塑性工学をもっと徹底的に研究すべきことを示唆している^{17,18}。

ここでは、塑性変形によってSTOに固有の磁気秩序が生じることを示す。この磁気秩序は強誘電秩序と強く結合しており、絶縁体および金属(超伝導)試料のいずれにおいても、ナノスケールの転位構造によってその両方が誘起される。強誘電体と超伝導の化合物を低温マルチフェロイック系に変換することに成功したことで、塑性変形が量子材料設計と研究のための強力なツールとなることが証明された。

STOはよく知られた非従来型超伝導体であり、電荷キャリアをドーブすることで反転破壊特性を維持する強誘電体(FE)¹⁹である^{20–24}。原始的なSTOは一般的に非磁性とみなされ、弱いバルク反磁性応答を示す。しかし、バルク試料や様々なSTOベースの界面において、磁性が出現していることを示唆する現象が根強く存在し^{20,25–37}、現在も議論が続いている^{35,38–41}。また、STO界面における超伝導と磁性の関係を研究するための重要な努力がなされてきた^{27,28,42,43}。加えて、STO結晶は常温でも驚くほど延性があり、絶縁体試料でも金属試料でも最大10%までの塑性変形が可能である^{16,44}。塑性変形は、自己組織化された準2次元転位構造(転位壁)の形成につながる。

これらの転位壁の局所的な原子変位は単位胞の寸法に匹敵し^{16,45}、転位自体はナノメートルオーダーの転位間隔で鎖状に組織化され、原子スケールからマクロスコピックスケールへのギャップを見事に埋めている。したがって、この材料は、塑性ひずみ工学による創発特性の探求のための最有力候補である。塑性変形が磁性に及ぼす影響を研究するために、我々は、ミクロン単位の磁気測定を行った。その結果、絶縁体および導電性STOの両方において、縞模様のような強固な磁気構造が確認され、このパターンは、変形軸に垂直に走る転位壁における磁性の局在によるものであることがわかった。さらに、縞模様の近赤外イメージングをサブミクロンの空間分解能で行い、その起源がナノスケールの転位構造であることを確認した。転位構造に関するわれわれの局所的な情報は、転位近傍の強誘電性に関するこれまでのラマン散乱測定を補足するものであり¹⁶、強誘電秩序と磁気秩序の両方が本質的なものであり、磁気弾性相互作用と極弾性相互作用から生じることを示している。さらに驚くべきことに、ゲートをかけた試料に電圧を印加することで、外部から印加した電界に磁気信号が応答す

ることを示した。我々のデータと理論解析は、この2つの秩序が強く相関していることを示しており、これにより、塑性変形したSTOが量子マルチフェロイックであることを立証した。われわれの研究は、量子材料における塑性変形工学の潜在的な力を示すものである。われわれは、外部電荷ドーパントを導入することなく、磁壁などによる他のひずみ誘起効果よりも桁違いに強い磁性を発生させた。さらに、強誘電性と磁性は同じ微細構造(転位壁)によって誘起されるため、両者は強く結合しており、両者を同時に研究することが可能である。

結果

塑性変形STOにおけるストライプ磁性

本研究では、3種類の塑性変形したSTOを調べた。ニオブまたは酸素空孔をドーブした金属試料と、ドーブしていない絶縁体試料である。変形したSTOの常伝導状態の局所的な磁気状態をマッピングするために、5Kから16Kの走査型超伝導量子干渉素子(SQUID)顕微鏡を用いた。この温度範囲は、量子FEのゆらぎが強いと予想される温度範囲である^{33,46}。図1aのスケッチは、われわれの測定セットアップを示したものである(詳細は「方法」のセクションを参照)。走査型SQUIDは、先端にミクロンサイズのピックアップループと、外部磁場を発生させるコイルを備えている。これにより、高い空間分解能で自発磁性とフェルド生成磁性の両方を検出することができる。探針と試料の距離は、探針が試料と機械的に接触しているゼロ距離構成も含めて変化させることができる。このアプローチにより、塑性変形したSTOの磁気特性をミクロン・スケールで調査し、特徴付けることができる。

2つの主要な結果を報告する。第一の発見は、先端が試料に接触している場合にのみ、縞模様のような強固な磁性が検出されることである。これは図1d–gに見られるように、接触走査時の2次元空間の関数として、磁気秩序と常磁性帯磁率の両方のSQUID画像を示しており、両観測量について同様の結果が得られている。縞状の変調は、図1cに示すように、応力感知キャパシタンス・チャンネルでも見られる。SQUID像における縞の方向は、変形中に形成された転位壁の方向と一致している(図1bおよび後述の考察を参照)。

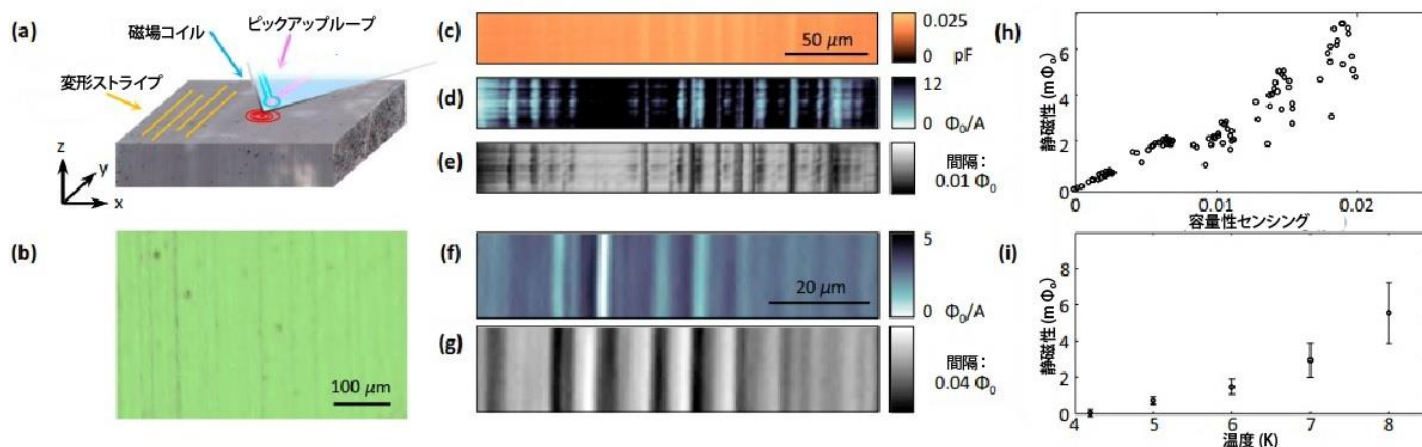


図1a: 接触モードでの走査型SQUID測定の図(変形軸が[010]または γ である参考文献16とは軸の選択が異なることに注意)。b試料の光学像。c–eドーブしていない試料(試料4)における容量性表面センシング、感受性、自発磁性の走査型SQUIDイメージ。

磁気ストライプの方向は、(b)で示した変形ストライプの方向と一致している。f,g導電性試料(Nbドーブ、試料2)におけるそれぞれの磁化率、自発磁化。h磁性の応力依存性は線形挙動を示す(図2aも参照)。i磁性の強さ(2bも参照)は温度の上昇とともに増加する。応力と温度依存性の両方が、我々が提案する現象論的モデルによって説明される。

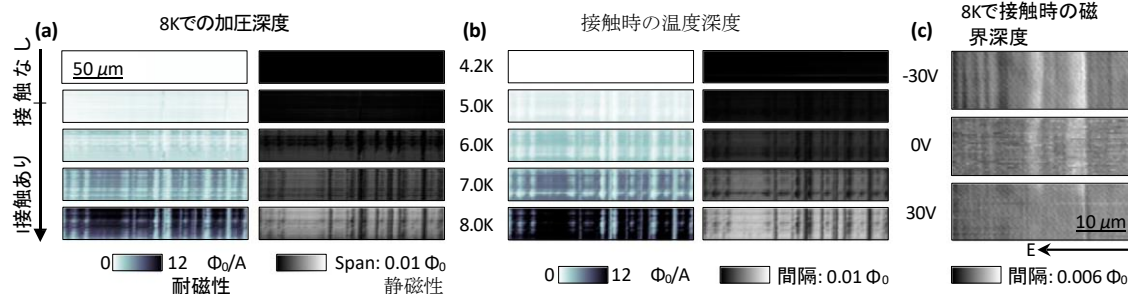


図2|a.アンドープ試料4における8Kでの帯磁率と磁気測定の磁気ストライプの応力依存性。SQUID先端による表面との接触(リフトオフ高さ $0.6\mu\text{m}$)前は、バックグラウンドノイズのみが観測される。b接触走査による磁気ストライプの温度依存性(アンドープ試料4)。印加力は $0.1\text{--}1\mu\text{N}$ と推定される(注:表面が不均一であるため、この範囲はかなり不確かである)。

る)。磁気応答は温度とともに増加する。(さらなる温度範囲はSI図S2とS3に示されている)。cゲートされた試料5における磁気ストライプの電界依存性。矢印は、変形ストライプの方向に対して垂直な面内に電界が印加されていることを示している。ゲート依存性の詳細についてはさらなる調査が必要である。SI図S1を参照。

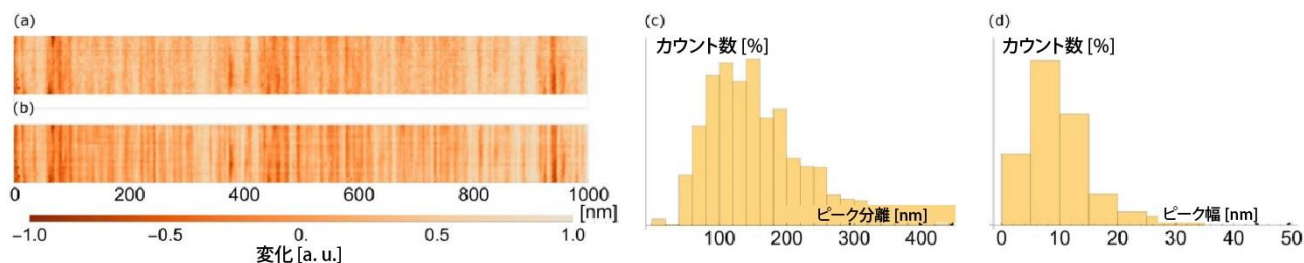


図3|ドーピングしていない2.4%変形結晶の表面に沿った100meVのエネルギーにおける光学フォノンコントラストのナノ赤外イメージング。1000nm $\times$ 100nmのストリップにおける吸収係数振幅(a)と位相(b)の変化(詳細は「方法」のセクションを参照)。Grüneisen効果によってはっきりと見える縞模様のコントラストは、応力とひずみが転位壁に局在していることを示している。推定されるひずみの変化(実験スポットサイズと貫通深さの平均; SI参照)は0.1%オーダーであり、転位近傍に1オーダーの局所的なひずみがあることを示唆している(「方法」のセクション参照)。c吸収振幅ピークの最近接分離のヒストグラムで、典型的な転位分離は約100nmであることがわかる。相のデータも定性的には同じである(SI参照)。dピークの典型的な幅のヒストグラム。ピークの幅は約10nmであり、我々の実験の分解能に匹敵し、ひずみが縞模様高度に局在していることを裏付けている。

平均; SI参照)は0.1%オーダーであり、転位近傍に1オーダーの局所的なひずみがあることを示唆している(「方法」のセクション参照)。c吸収振幅ピークの最近接分離のヒストグラムで、典型的な転位分離は約100nmであることがわかる。相のデータも定性的には同じである(SI参照)。dピークの典型的な幅のヒストグラム。ピークの幅は約10nmであり、我々の実験の分解能に匹敵し、ひずみが縞模様高度に局在していることを裏付けている。

装置分解能の範囲内では、非接触モードでは磁気信号は見られない(図2a)。磁気信号は印加応力に応じて直線的に増加し(図1h)、磁気ストライプのコントラストが増強され(図2a)、その後、印加応力が約 $1\mu\text{N}$ ³³で飽和する。このシグナルは、縞に垂直な電場を印加することで強く変化する(図2cおよびSI図S1)。シグナルの応力依存性は、電場があっても変わらない。次のセクションで議論するように、この不可解な応力依存性は、外部接触によって面外に傾いた面内強磁性秩序に起因する可能性が高い。

我々の2つ目の主な発見は、接触内磁気信号強度が少なくとも16Kまでは温度とともに増加することである(図1i、2b、SI図S2、S3)。これは、温度の上昇とともに磁気秩序が減少するという従来の状況とは対照的である。16K以上の温度では、チップが試料と物理的に接触している間はSQUIDループを超伝導状態に保つことができないため、測定を行うことができなかった。観測された挙動は、絶縁体、(超)導電体ともに、測定したすべての試料で一貫している。ただし、Nbをドーピングした試料1では、結晶表面の小領域にのみ磁性が見られ(SI図S4参照)、超伝導相では変形ストライプの兆候が見られた(SI図S5参照)。

導電相では変形ストライプが見られた(SI図S5、 $T=0.02\text{K}$ で測定)。

この空間分布のばらつきは、表面形状の不均一性に関係している可能性がある。

2つの主要な観測結果である応力依存性と温度依存性の磁気信号は、独立した2つの走査型SQUIDグループによって、異なる試料ソースからの異なる試料で同じ結果が得られているため、非常に頑健である。この磁気シグナルは、 $\text{LaAlO}_3/\text{STO}$ 界面やSTOドメインウォールにおける非接触磁気シグナルの過去の測定結果よりも、およそ2桁強い³³。これらの実験でも、温度による従来とは異なる信号の増加が見られた。観測された磁気シグナルが実効的な表面磁化 m_{SI} に由来すると仮定すると、 $m_{\text{SI}} \sim 1\mu_{\text{B}} = a_0^2$ と見積もることができる(μ_{B} はボーア磁子、 $a_0 \approx 4\text{\AA}$ はSTO格子定数)。この保守的な見積もりは、特別な理論的徹底的考察に基づいていない。サンプル内の磁気電気結合の定量的な推定値はないが、図2cが示すように、結合は明らかに磁気信号を定性的に変更するのに十分強い。

縞状にパターンニングされた磁化シグナルの起源をさらに解明するため、変形した試料に対してナノメートル分解走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)測定⁴⁷を行った。図3は、ドーピングされていない変形試料(試料6、「方法」のセクションを参照)の近接場光学顕微鏡測定の結果を示している。このSNOMベースのナノ赤外(ナノIR)イメージング・アプローチは、表面の光学特性を $\sim 10\text{nm}$ の空間分解能で直接プローブする⁴⁸。我々のナノ赤外測定では、STO⁴⁹の最も高いゾーンセンター光学フォノンのエネルギーにチューニングされた

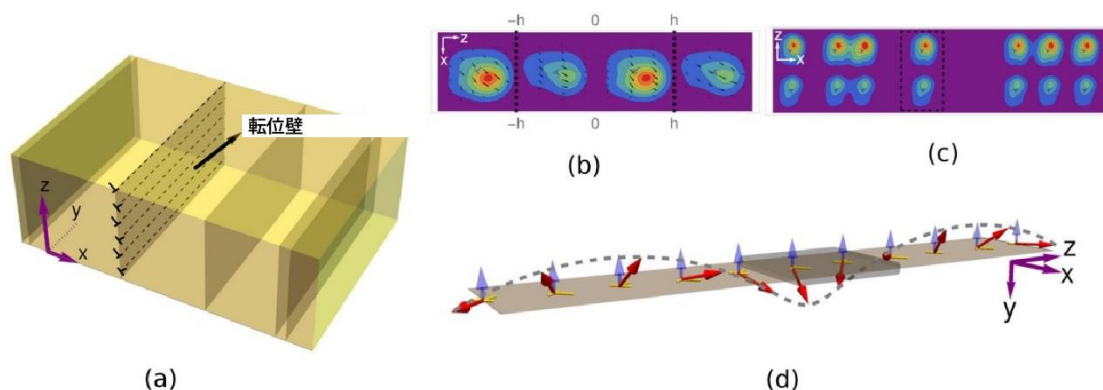


図4|理論的に予想される磁気コンフィギュレーションをいくつかの異なる視点から描いたもの。a:ランダムに分布する転位壁とバーガーズ・ベクトルの向きのスケッチ。16では変形軸は[010]または $\hat{y}$ であった。b:転位壁に沿った磁気秩序。転位壁は2つの転位(紫色のバーガーズ・ベクトル)の繰り返し単位セル(破線)から構成され、エラストマグネティック結合によって非ゼロ磁気モーメント $\mathbf{m}$ が誘起され、その大きさは転位近傍の「水たまり」に強く局在する(ヒートマップ、単位は任意)。m(黒矢印)の平面投影(m_x, m_y)は、 m_z が

「反強磁性」、 m_x が「強磁性」であることを示している。c:転位壁がランダムに連続する領域における磁気秩序。d:転位壁の粗視化スピン鎖モデルのスピンパイラル構造の可能性を示す図。青矢印は一定のバックグラウンド磁場方向、赤矢印は回転する磁気モーメントを示す。 m_x だけが強磁性のままであり、非接触磁気信号がない理由を説明している。

超高速レーザー光源からの照明を用い、これを金属化プローブ(曲率半径 $\approx 20\text{nm}$)の鋭利な先端に集光する。試料表面からナノメートル以内に近づけると、誘電体環境との近接場相互作用によって、プローブの偏光は位相と振幅の両方で変調される(「方法」のセクションを参照)。これにより、表面の光学的応答を量子化する空間的に分解された赤外「近接場」信号が生成され、局所的なひずみ変動と直接関連させることができる(図3a,b)。このような変化は、変形していないSTOサンプルでは検出できなかった。観察されたナノ赤外コントラストをひずみの変化と関連付けることにより⁽⁵⁰⁾、および「方法」のセクションを参照)、変形したSTOのひずみは鋭い縞模様として配向し(図3a,b)、縞模様間の典型的な距離は50~100nm(図3c)、特徴的な幅は光学ナノプローブの空間分解能によってのみ制限されるように見える(〜10から20nm、図3d)。このようなナノスケールの局所的な強いひずみゆらぎの直線は、表面と変形軸に垂直に、互いに平行に走る転位壁の密な分布の存在を示している(図4a参照)。われわれの解析によると、分解能を平均したひずみ変動は0.1%のオーダーであった。この結果は、転位によって誘起される1オーダーのひずみ(「方法」のセクションを参照)の存在と一致する。この結果は、変形軸に垂直に走る転位壁の存在を示唆した以前のバルクX線および中性子散乱散乱の結果¹⁶とも定量的に一致している。散乱測定ではもちろん、このような壁を実空間で直接検出することはできないが、干渉パターンの解析によってその構造を決定することができる。この壁は、ユニットセル面の対角線に沿ったバーガーズ・ベクトルを持つ転位のペアから構成されていることがわかった([101]、[10-1]など)。

(我々の軸の選択は文献16では変形軸は[010]または $\hat{y}$ であった)。したがって、壁の単位セルは $2h$ の長さを持つ。後述するように(次項参照)、このような転位壁は $2h \sim 10\text{nm}$ のスケールで減衰するひずみプロファイルを持つ。さらに、0.1%程度のひずみがSTOをFE状態にするのに十分であることはよく知られており(文献5およびSI)、転位が1オーダーのひずみを引き起こすことから、我々のひずみ測定は、長距離極性秩序が転位壁近傍に局在するシートに存在することを示唆している。実際、これまでの偏光ラマン散乱実験(文献16およびSI図S10参照)により、変形STOには極性秩序とソフトな極性ゆらぎが共存しており、バルクSTOの量子常誘電状態と

一致していることが立証されている。我々の走査型光学測定は、以前に報告された中性子散乱散乱、X線散乱散乱、ラマン散乱のバルク測定と合わせて、表面に垂直に走る平行な転位壁が磁気シグナルを保持し、その壁に強固な局所FE秩序が存在するという構図を裏付けている。

転位、磁性、強誘電性の結合

塑性変形させた試料とそのままの試料の劇的な違いは、格子の自由度が重要な役割を果たしていることを示している。変形していないSTOや、 $\text{LaAlO}_3/\text{STO}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{STO}$ 界面でのこれまでの接触測定では、磁気シグナルの桁が小さかった³³。したがってSQUIDシグナルは、静的磁気秩序とパラ磁性の両方が互いに近接する変形誘起領域から生じるに違いない。これは、常磁性領域に囲まれた転位壁近傍に局在する磁気と矛盾しない。さらに、磁気モーメントは、先端によって応力が加えられたときのみ検出できるように秩序化されていなければならない。このことは、磁気秩序が均一、すなわち強磁性であるが表面に平行な面(図1aのxy面)か、不均一、例えばせん状の秩序であることを示している。いずれの場合も、SQUIDが拾う面外磁場は平均してゼロになり、先端応力が磁気秩序を回転させて面外強磁性成分を誘導した場合にのみ検出される。加えて、磁気信号は絶縁体でも導電体でも定性的に同じであるため、磁性が壁の局所的な電荷ドーピングによって引き起こされるとは考えにくい。最後に、磁気秩序は外部電場と効果的に結合していなければならない。この結果は、転位の強い変形とそれに伴う大きなひずみによって直接誘起される磁気秩序とFE秩序が一致し、相互に作用することで自然に説明できることを示す。

そのために、ひずみ、磁性、磁性秩序の相互作用を記述する有効な低エネルギーモデルを構築した。簡略化のため、壁が変形に垂直にランダムに分布していると仮定し、これをx軸として選択する。模式図は図4aを参照(我々の軸の選択は、変形軸が[010]または $\hat{y}$ であった参考文献16とは異なることに注意)。

転位間隔 $h \gg a_0$ であることから、物理は少なくとも定性的に連続体理論で捉えられるはずである。そこで、磁気モーメント $\mathbf{m}$ 、歪み ε_{ij} 、FE次数 $\mathbf{u}$ の連成についてギンツブルグ・ランダウ自由エネルギーを構築した。クーロン力のため、低温では $\mathbf{u}$ の横方向成分のみが重要であり、 $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ と仮定する。

フォノン定量的に結果を変えるだけである。転位からの磁気信号は、転位が表面で終端している場合よりも強いことが確認できるため、各壁の転位(図4a参照)は走査面に平行に走っていると仮定する。このように、転位は $\hat{y}$ に沿った軸を持つので、我々の磁場は(無視できる境界効果を除いて) $\hat{y}$ に依存しない、例えば $\mathbf{m} = \mathbf{m}(x, z)$ となる。

ここでは、我々の解析結果を要約する。解析結果の詳細は、方法のセクションに記載されている。 $\mathbf{u}$ オーダーと $\mathbf{m}$ オーダーの両方が、ひずみと結合した単純な4次自由エネルギーによって記述される、

$$F_\eta = \int dxdz \left[\frac{a_u}{2} |\eta|^2 + \frac{b_u}{4} \sum_j \eta_j^4 + \eta \cdot (\hat{\Lambda}_\eta \hat{\varepsilon}) \cdot \eta \right], \quad (1)$$

ここで、 $\eta = m$, u であり、 $\hat{\Lambda}_\eta \hat{\varepsilon} \equiv \lambda_{\eta}^{ijkl} \varepsilon_{kl}$ はひずみ結合テンソルであり、その要素は変形していない格子対称性によって決まる。転位近傍の強いひずみは、磁気秩序とFE秩序の両方を駆動します。これは、 ε_{ij} が自由エネルギーにおける $\mathbf{m}$ と $\mathbf{u}$ の両方の2次項に結合するからであり、転位の双極子ひずみテンソルは、転位の周りのいくつかの領域が常に秩序に有利であることを保証する。構造上は「ソフト」であり、 $a_u \ll a_m$ で、クリーンなSTOがFE状態に近接していることと一致し、強い弾性結合 $|\lambda_{\eta}| \ll |\lambda_u|$ ^{51,52}を持つ。従って、 $\mathbf{u}$ の秩序が誘起される領域は、 $\mathbf{m}$ の秩序が誘起される領域よりはるかに広い。このため、各転位の周囲に局所的な磁気の「水たまり」が生じ、壁に沿って準長距離FE秩序が生じる(磁気の水たまりの計算図は図4b, c参照)。興味深いことに、干渉効果、複雑な単位胞、そして最も単純な格子(ここでは立方格子を用いる)の離散対称性から、歪み磁場は、ある転位の周りの磁場の3つの成分全てに非ゼロかつ不均一な値を引き起こすのに十分なほど複雑であることが示唆される。

を誘導するのに十分複雑であることを意味している。特に、 $m_z(x, z) \neq 0$ は、「非接触」信号がないことと矛盾する(図1h)。さらに、 $\mathbf{m}$ の温度依存性(図1i)も、純粋なひずみ誘起磁性とは矛盾しており、キュリー依存性、あるいはさらにおそらくは温度へのコンスタントな依存性を示すはずである。したがって、さらに一歩進んで、磁気溜まり間の長距離有効相互作用を調べる必要がある。

その結果、ユニット内に残る1つの z 軸反転対称性と転位間の比較的大きな距離のために、異なる磁気溜まりはほぼ磁気的に非結合であり、転位壁は一連の非相互作用スピン(1つのブドルにつき1つのスピン)と考えることができることがわかった。したがって、長距離FE秩序は長距離スピン-スピン相互作用を媒介する自然な候補である。磁気秩序とは対照的に、FE分極はその横方向の性質によって強く制約される。複雑なひずみ場は、以下の場合を除き、常に縦方向の変形を引き起こす。ただし、 $\mathbf{u} = u_y(x, z)\hat{y}$ のケースを除く、例えばFE秩序が転位自体に平行である場合など。

対称性の制約により、2つの結合が許容される。2次的結合($\sim m^2 u^2$)と磁気-異極子、Dzyaloshinski-Moriya的結合($\sim \mathbf{u} \nabla \mathbf{m}$)である。もし結合が斥力的であれば、2次的結合が磁気T依存性を容易に説明できる。第二項は、一旦 $\mathbf{u}$ の方向拘束が説明されれば、自然に yz 平面における $\mathbf{m}$ のらせん秩序を誘導する(図4d参照)。このような構成は面外モーメントを示さない。先端による力が存在する場合、縦方向のFE成分が再び導入され、 $\mathbf{u}$ 偏極が回転し、 $\mathbf{m}$ モーメントを引きずる。これにより、面外強磁性成分と接触信号が発生する。

ここで、電界依存性について簡単に説明する。まず、縞模様自体の強い応答(図2c参照)は、前述のように、転位壁にFE秩序と磁気秩序が共存していることを示している。STOの誘電率($\sim 10^4$)が非常に大きいことから、10V程度の電圧を印加しても、バルクではmeV程度のエネルギーシフトしか生じない。これは横方向のフォノンのエネルギーに匹敵し、縦モードのエネルギースケールよりはるかに小さい。従って、FE秩序はほぼ横方向のままであり、転位線と相関していることが予想される。垂直電場を印加すると、ひずみの大きな空間変化により角度シフトが生じ、磁気的な面内秩序が乱れ、信号が消えてしまう可能性がある。磁電率の詳細な計算には、外部磁場下での転位、FE、磁気秩序の結合のモデリングが必要であるが、これは本研究の範囲外である。

考察

観察された磁性は、塑性ひずみ工学の結果である。我々の解析から、磁性は自己組織化した転位壁で誘起されることが明らかになった。大きさの点では、表面単位セルあたり $\sim 1 \mu\text{B}$ という測定されたシグナルは、キャリアをドーブしたSTOについて報告されているものと同程度である。しかし、ドーブされていない試料でも同様の大きさが得られており、磁性の源はドーブされたキャリアではなく、むしろ歪みであることを示している。STOは105Kで正方晶相への構造転移を示し、低温で正方晶ドメインが形成される。しかしながら、磁壁はおそらく誘導磁性に關与していると思われるが、磁壁における磁気シグナルの過去の測定結果は、われわれが観測したものよりも2桁弱い³³。このことは、塑性変形によってはるかに大きな局所的ひずみが誘起されることを示している。観測された温度依存性は、常磁性体や強磁性体に典型的なキュリー型の温度による減少とは逆であるため、考察に値する。常磁性が期待されるドーブSTOは、低Tキュリー型の振る舞いを示すが³⁵、様々な条件下で異常磁性を示すという矛盾した報告もある。われわれが観測した磁気シグナルは、ドーピングされていない試料でも頑健であり、ドーピング効果の可能性は低い。上述したように、われわれの現象論的モデルは、転位壁近傍の誘導磁性と支配的なFE相との間の競合が、T依存性をもたらしたと考えるのが自然である。これは、磁性(特にスパイラル磁性)は反転対称性の破れによって誘起されるはずだとする従来の考えと矛盾する³⁹。以下では、今回報告された磁性と関連する可能性のある微視的效果について議論する。

以下では、今回報告された磁性と関連している可能性のある微視的效果について述べる。

すなわち、転位近傍の常磁性は何に由来するのか、静的秩序を誘起する磁気弾性結合の強さは何に由来するのか、である。これまでの研究で、STOの転位ひずみがTiの価数を $-1/2$ ⁵³も変化させることが示されており、転位近傍のTi³⁺状態が、(Y, La)TiO₃⁵⁴のような希土類チタン酸塩に見られる磁気特性に類似した常磁性を生じさせている可能性がある。このような効果が、常磁性と磁気弾性特性の両方の原因である可能性がある。STOの常磁性に関するもう一つの考え方は、極性モーメントのコヒーレントな運動が常磁性磁化を誘起するというものである。

イオンを引き起こすというものである。これらはファラデーの法則によって、極性ドメインとそれに関連する荷電欠陥の運動から、あるいはFE量子臨界点近傍の仮想的なゆらぎから生じる^{34,55,56}。このメカニズムは、反発する二項二乗項と磁性の温度依存性も当然説明できる。しかし、我々が観測した磁気信号の大きさは、コヒーレントな仮想運動から予測されるよりも

かなり大きい。コヒーレントな仮想運動は抑制されるが、Tiイオン効果は残るであろう。

スキヤニングSQUID法は、高い空間分解能と磁気感度、そして探針で力を加えることができるため、変形に起因する局所磁性の検出に特に適している。残念ながら、その厳しい温度制限により、高温での磁性の調査は不可能である。したがって、補足的な技術の使用が非常に望ましいが、予想されるらせん状の秩序と小さな体積分率(せいぜい数パーセント、Methods参照)は、中性子回折、磁力測定、ミュオンスピン共鳴、NMRなどのバルクプローブにとってユニークな挑戦となる。外部応力存在下でのMOKE、MFM、NV-SPMなど、同等の感度を持つ補完的な局所測定であれば、同様の結果が得られると期待される。ナノビーム磁気円二色性(XMCD)のような高感度共鳴X線技術は、変形STOにおける常温に近い磁性の興味深い可能性を含め、この効果をさらに解明するのに最も適しているかもしれない。

概念的に、我々の研究の最も重要な結果は、転位構造に伴う局所的な大きなひずみが、他の方法では本質的に利用できない量子材料特性を誘起し、向上させることができるということである。さらに、この新しい特性はナノスケールで現れるため、新しい特性を古いバルクと絡める道が開ける。STOをモデル系として、量子材料工学ツールとしての塑性変形の大きな可能性を示す。このアプローチの主な特徴として、シンプルであること、巨視的なバルク試料を使用できること、変形温度、応力率、変形方向をすべて広範囲に変化させることができるなど、利用可能なパラメータ空間が広大であることが挙げられる。このアプローチにより、他の多くの量子材料においても、自己組織化転位ネットワークの形成が可能になると予想される。また、他の、よりカスタマイズされたアプローチによっても、同様の結果が得られ、さらに制御性が向上し、ミクロンスケールのデバイスを作成できる可能性がある。転位構造を設計・操作するために材料科学で日常的に用いられている、低角度の粒界を形成するための表面の融合、大きなエピタキシャル格子のミスマッチの制御、ナノインデンテーションなどである。もう一つの道は、塑性変形を他の実験的手法と組み合わせることである。例えば、酸素空孔ドーピングは、STOベースのヘテロ構造における磁性の源であることが示唆されている。全体として、今回の研究は、大規模な量子材料工学への取り組みというエキサイティングな可能性を指し示していると考えている。

方法

試料

(i)ミネソタとザグレブのグループが市販の結晶(MTI Corp.)¹⁶から調製した、低温で超伝導を示すことが以前に報告されているドーブ $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.002$, SI 図S4 および S5, 試料1)と、コネチカットグループが塑性変形させた古内化学⁹からの $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.004$, 図1および SI 図S2, 試料2)(古内化学⁹から入手)、コネチカット群によって塑性変形させたもの、(ii)導電性の酸素空孔ドーブ試料(キャリア密度 $\sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Fig. 図1、2a、b、試料4)、およびナノ光学用の別の同様の試料(図3)、試料6)、および(iv)電場依存性を調べるための金でゲートされたドーブされていない試料(図2cおよびSI図S1、試料5)。試料3、4、5、6は、ミネソタとザグレブのグループが市販の結晶(MTI社)から作製した。試料1は、変形によって誘発された表面粗さを減らすために、変形後に広範囲に研磨された。しかし、応力によって転位構造が破壊されたようである。研磨は小さな領域を見逃しているようであり、これが結果セクションおよびSI図S4とS5で指摘した不均一な表面形状の原因であろう。

マイクロSQUIDセットアップ

直径 $1.5 \mu\text{m}$ または $7 \mu\text{m}$ のピックアップループからなるSQUIDセンサーは、それぞれバーアイランまたはコネチカットでの実験に使用された。ピックアップループは磁場を検出する。さらにセンサーには、交互の局所励起磁場を印加するマイクロ磁場コイルが内蔵されている。ローパスフィルターとロックイン技術を組み合わせることで、自発磁化と磁場発生磁力の両方を同時に記録し、両者を確実に区別することができる。スキヤン中、SQUID探針は試料表面から $0.2\text{--}2 \mu\text{m}$ の高さにあるか、接触している。非接触モードを使用して異なる高さとスキヤンしても、磁気応答は得られない(SI 図 6 参照)。接触を確立するために、圧電素子を使って非伝導シリコンチップを試料表面に押し付ける。スキヤン中の柔軟なカンチレバーの曲げから生じるキャパシタンスの変化を記録するが、これは圧電素子によって加えられた力に対応する。応力プロファイルは、接触点を中心としたドーム状の3軸である。以前の研究では、カンチレバーのたわみによる力は約 $0.1\text{--}1 \mu\text{N}$ と見積もられていた^{33,57,58}。しかし、ここでは2次元の変形があるため、単純なドームよりも複雑な形状になると予想される。低応力領域では、カンチレバーが試料に与える力をコンデンサーで読み取る。接触後のビーム変形は、コンデンサプレート間の間隔を直線的に変化させる。

走査型近接場光学顕微鏡による測定

散乱型近接場光学顕微鏡(s-SNOM)として機能するように改造したパークシステムズ社製NX-10原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、塑性変形したSTO結晶のナノスケール赤外イメージングと分光を行った。中赤外光は、超高速レーザーシステム(Stuttgart InstrumentsのMIR、Alpha-HP、Primusユニット)の光パラメトリック増幅器で励起された差周波発生モジュールから供給された。レーザー周波数は、最高エネルギーの光学フォノンに対応する赤外周波数 $\omega \approx 750 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 90 \text{ meV}$)⁴⁹に調整した。この光は、金属製マイクロ片持ちAFMプローブの鋭い先端に集光され、その後、先端に近接した試料体積の複素誘電率によって決まる方法で散乱された。極低温で冷却された水銀カドミウムテルル光導電ディテクタ(Judson Teledyne社製)が散乱赤外光を記録し、バックグラウンド抑制のためにAFMプローブ振動の第3高調波(NanoSensors社製FM-PtSiプローブを使用、75KHz)で復調(Zurich Instruments社製HF2LI)した。s-SNOMとサンプルを干渉計の1つのアームに配置することで、散乱光の振幅と位相を同時に抽出することができた⁵⁹。時間分解擬似ヘテロダイン・イメージング法⁶⁰とナノスケール・フーリエ変換赤外分光法⁶¹を用いて、変形 STO 試料のナノ赤外イメージング(図3 a, b)と分光測定(SI 参照)をそれぞれ行った。ナノFTIRスペクトルの合成は、MIRステージ出力の特性エネルギー($600\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$)を段階的に調整しながら取得した複数の異なるスペクトルを合成することにより行った。

我々が記録した干渉パターンは、先端近傍の弾性ひずみの局所的な強さを直接報告している。このひずみの可視性は、局所的な光学フォノンのエネルギーが局所的な弾性ひずみに正比例してひずみのない値からシフトする振動グリュナイゼン効果(SI参照)⁵⁰から導かれる。以前の極性半導体のSNOM研究では、この効果が実空間での光フォノン応答を直接変調することが示されている⁶²。

STOサンプルの光学フォノンのナノ分光測定と、以前に測定されたこのモードのGrüneisen定数の値(SI参照)を組み合わせると、初歩的な

解析では、我々の分解能で平均すると0.1%のオーダーのひずみ変動を示唆している。しかし、よく知られているように、転位誘起ひずみパターンは性質上多極的であり、さらに壁からのパターンは周期的である(すなわち、図4のz軸に沿う(SI、図S9参照))。

ここで、 $W \sim 10\text{nm}$ 、 $D \sim 50\text{nm}$ はそれぞれ、光ナノプローブ近傍に局在する準静電二アフィードの幅と侵入深さであり、 $(h/W)^\alpha$ ($h/D)^\alpha$)はビームプロファイルの詳細と表面境界効果に依存する1オーダーの定数である。したがって、局所的なひずみの変化は1-10%のオーダーであると予想される。

磁気モーメントの大きさの推定

今回の実験では、試料中の磁気モーメントを定量的に測定することはできない。しかし、マグネチュードのオーダーを推定することは可能である。我々のピックアップループは試料表面から高さ $z_0 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ にあり、その半径も $R \sim 1\text{ }\mu\text{m} \sim z_0$ である。さらに、コンタクトチップはループの中心から数ミクロン離れた位置にあり、サブミクロンの接触領域を持つ。したがって、関連する長さはすべて同じオーダーであり、以下では簡単のため、すべて $\sim z_0$ とする。この近似が過小評価であることを検証した。

まず、転位壁のような微視的なものを無視して、表面における有効磁化の推定から始める。ひずみは代数的に減衰するので、先端からミクロンオーダーの距離にある磁気モーメントだけが平面から回転していると仮定することができる。したがって、平均表面磁化 m_s と面積 $\sim z_0^2$ をもつ2分極表面のパッチを仮定する。

磁場の標準的な式は、平均 $B \sim (\mu_0/4\pi) m_s/z_0$ をもたらす、ここで m_s の単位はアンペア(面積あたりの磁化)である。このことから、SQUID で測定される平均磁束は次のようになる。

$$\Phi \sim \frac{\mu_0 m_s}{4\pi} \left(\frac{R^2}{z_0} \right) \sim \mu_0 m_s z_0 \quad (2)$$

最高応力における平均測定流束は $\Phi \sim 0.01 \Phi_0$ であり、 Φ_0 は流束量子である。これらの式を式(2)に戻すと、 $m_s \sim \mu_B/a^2$ であり、次数は1である。

ここで、磁化が転位壁から供給されると仮定し、転位あたりの磁化を推定してみよう。各転位壁が試料から1単位セル長取り除かれたと仮定することで、転位密度の大まかな推定を得ることができる。上記で計算された表面磁化は、距離が長くなるにつれて表面に平行に走る転位の有限集合によって供給され、ひずみは転位を回転させると仮定する。

転位は z_0 の深さまでしか回転しないと仮定します。この場合、 m は転位分布からバルク磁化(アンペア/メートル)となり、 $m \sim m_s/z_0$ を推定することができる。転位壁の単位セルは幅 d 、深さ h 、高さ a を持つ。したがって、

$$m \sim \frac{m_s}{z_0} \sim \frac{\mu_B}{adh} \left(\frac{h}{ez_0} \right) = 0.6 \frac{\mu_B}{adh} \quad (3)$$

したがって、各転位の各層におよそ1つのボーア磁子が存在することになる。先端が磁気モーメントを完全に分極すると仮定し、スパイラルオーダーの可能性を無視したため、この見積もりはかなり保守的であることに注意されたい。

理論モデリング

本文で述べたように、磁性、強誘電性、ひずみをカップリングしたギンズブルグ・ランダウの自由エネルギーによって、この系を記述する。その式を(4)に示す。

$$F = F_m + F_u + F_{me} + F_{ue} + F_{mu} \quad (4)$$

ここで、 F_m は磁気自由エネルギー、 F_u は弾性自由エネルギー、 F_{me} 、 F_{ue} は磁気・強弾性結合を表す。

磁気秩序 磁気自由エネルギー項については、

$$F_m = \int dxdz \left[\frac{1}{2} a_m |m|^2 + \frac{1}{4} b_m \sum_i m_i^4 - \frac{1}{2} c_m m \cdot \nabla^2 m \right] \quad (5)$$

$$F_{me} = \frac{1}{2} \int dxdz \left(\lambda_1^{me} \epsilon_0 |m|^2 + \lambda_2^{me} [(2\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})m_x^2 + (2\epsilon_{yy} - \epsilon_{xx})m_y^2 - \lambda_2^{me} \epsilon_0 m_z^2] \right) \quad (6)$$

ここで、 $i \in \{1, 2, 3\}$ 、 $\epsilon_0 = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}$ は圧縮ひずみで、 λ_j^{mu} はそれぞれ体積変化、体積保存、せん断ひずみへの結合を表し、立方格子の許容項である。(簡略化のためにこのようにする)。二次線形結合は、 $|m| \sim \sqrt{\epsilon}$ が秩序化されることを意味する。しかし、 $a_m \lesssim \lambda$ であれば、我々の結果はその値に強く依存することはない。数値計算では、簡単のために $\lambda_3^{me} = 0$ とする。上述したように、これまでの研究で、転位バーガーズ・ベクトルはyz平面に横たわる壁において $h \approx 14a_0$ の間隔でほぼ等距離に配置されることが立証されている。我々は、信号が測定xy平面に平行な転位によって支配されていると仮定する。したがって、我々の壁のバーガーズ・ベクトルは次のパターンを持つ(図4参照) $\mathbf{b}_n = b_0[\hat{x} + (-1)^n \hat{z}]$; $\forall \eta \in (-\infty, \infty)$ 。それぞれの転移 $\mathbf{b}_n$ が変位 $\mathbf{w}_n$ を生み出す。

$$W^n = (-1)^n \frac{1}{8\pi} \left[\frac{\cos(2\phi) b_{n+1} + (-1)^n \sin(2\phi) b_{n+1}}{(1-\sigma)} + \frac{(1-2\sigma)}{(1-\sigma)} \log(r^2) b_{n+1} + 4 \tan^{-1} \left(\frac{\sin(\phi) + \cos(\phi)}{\cos(\phi) - \sin(\phi)} \right)^{(-1)^n} b_n \right] \quad (7)$$

ここで、 $\rho^2 = \rho^2 + z^2$ 、 $\phi = \tan^{-1}(z/x)$ であり、 $\sigma = 0.24$ はポアソン比である。ひずみテンソルは通常通り $\epsilon_{ij}(x, z) = \frac{1}{2} (\partial w_i / \partial r_j + \partial w_j / \partial r_i)$ で、

全ひずみ場は壁の無限級数を合計することで得られる。(物理的な壁は実際には半無限であることに注意。しかし、これは幅 $\sim h$ の境界領域を生じさせるだけであり、無視する)。その結果、連続する一対のバーガーズ・ベクトルのひずみ場は、 z 方向、つまり測定面から離れる方向に、周期性 $2h$ で振動し、壁から離れる方向に指数関数的に減衰する($\epsilon_{ij} \propto e^{-|x|/h}$, $e^{-2|x|/h}$ at large $|x|$)。フィールドを自由エネルギー式(5)に戻し、得られた系を標準的な緩和法を用いて数値的に解く。最初は弱いスピン秩序から出発し、この修正された係数は強磁性/反強磁性の「水たまり」のような構造を導く。 $c_m = 0$ の場合、異なる水たまりは完全に独立であり、この縮退はz軸反転対称性のため、勾配項によって弱く解除されるだけである(図5参照)。本文で議論したように、一般的な係数ではすべての $m_i \neq 0$ である。

FE 次数 FE自由エネルギーは磁気的なものと同じ形をしている。式(1)と式(5)を参照。係数 $a_{\mu} \lambda_j^{ue}$ は以前に、

DFT^{16,51}から推定されており、 $u(x, z)$ は少なくとも $c_u = 0$ の場合には明示的に計算することができる。 $c_u > 0$ をとっても、結果は定性的には変わらない。

本文で議論したように、 $\nabla \cdot \mathbf{u} \approx 0$ であるため、the FE 次数は転位線に平行でなければならない。例： $\mathbf{u} = u_y(x, z)\hat{y}$ 、図6を参照。

磁極結合 次に、考えられる磁極相互作用を検討する。最も単純な結合は、すべての格子変換の下で完全に対称である。すなわち、

$$F_{mu} = \int dxdz \frac{1}{2} Q_{mu} |\mathbf{m}|^2 |u|^2. \text{ 変形STOの以前の実験から、FEモードは、} T_{FE} > 100\text{Kというかなり高い温度まで、温度とともに(ほぼ直線的に) 減少することがわかった。}$$

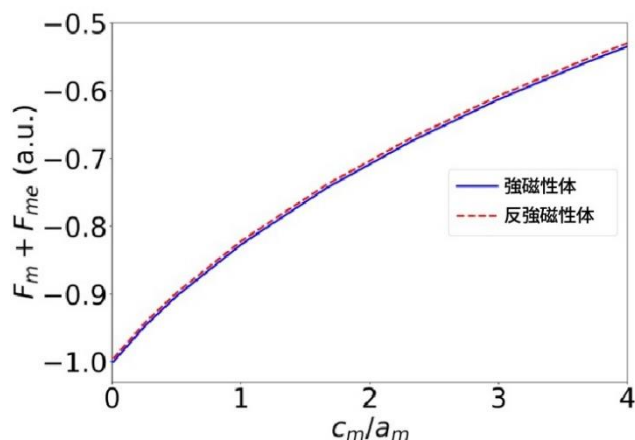


図5 | 強磁性体および反強磁性体の水たまり配位における自由エネルギーはほぼ縮退する。

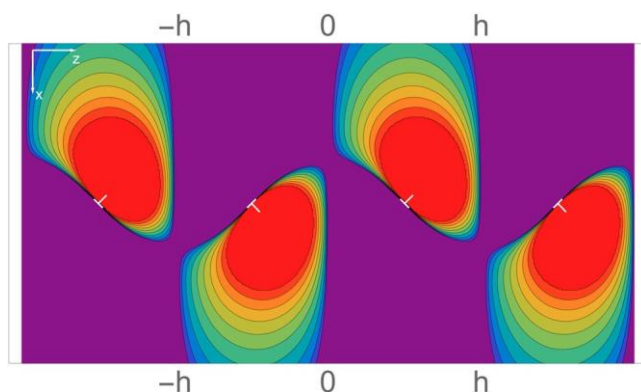


図6 | 転位壁に沿ったFEオーダー 強度マップは u_y (任意単位)に対応する。簡単のため、 $c_u = 0$ とした。 c_u がゼロでない場合、秩序化された領域は互いに融合し、長距離秩序が形成される。

従って、図 2b の温度依存 $m(T)$ は $Q_{mu} > 0$ と一致する。実際、結合は磁性 a_m 、すなわち、 $a_m \rightarrow a_m + Q_{mu}|u|^2 = a_m + Q_{mu} \frac{A_0 + a_0(T_{FE}-T)}{b_u}$ を再正規化するだけである。ここで A_0 は、 $a_u = a_0(T_{FE} - T)$ に対する平均ひずみ誘発補正である。重要なのは、温度が上昇すると a_m が減少し、その結果、 $|m|$ が増加することである。第 2 のカップリングは磁気-極-弾性カップリングで、 u は線形に現れ、勾配演算子によって反転対称性が復元される。このカップリングの影響を理解するために、磁気モーメントと FE モードの重要な違いは、磁気モーメントが転位線に沿って「水たまり」を形成して局在化しているのに対し、FE モードには長距離秩序があることを思い出す。そこで、各転位壁を z に沿って走る一連の「スピン」に粗視化し、その大きさを $m_n \sim (\lambda^{me} \varepsilon)^{1/2} \hbar^2$ とする。これは、各壁を1次元の鎖として扱うことができることを意味する。簡単のために、スピンの大きさ m_0 は一定で、FEの次数は大きさも方向も一定であると仮定する。この場合、最低次の結合は $F_{mue} = \int dz Q_{mue} m_x(z) u_y \partial_z m_x(z)$ 、ここで Q_{mue} は結合定数である。勾配項は、面外 z 方向に沿ってスピンのらせん構造を誘導する。これを見るには、この系をシングルモード近似 $m_x = \text{const}$, $m_y = m_0 \cos(qz)$, $m_z = m_0 \sin(qz)$ で計算するのが便利である。この解は、ゼロ以外の $q = -Q_{mue} u_y / (2c_m)$ で存在する。これは、 $u_y^2 > N_{mue} b_m c_m m_0^2 / Q_{mue}^2$ の自由エネルギーの最小値である。ここで、 $N_{mue} = \alpha(1)$ は数値係数である。ここで、 c_m がゼロになると、常にスパイラルが優先されることに注意が必要である。

データの入手

本研究で利用したすべてのデータは、対応する著者の要請に応じて入手可能である。

コードの入手

本研究で利用したすべてのコードは、対応する著者から要請があれば入手可能である。

参考文献

- Giustino, F. et al. The 2021 quantum materials roadmap. *J. Phys. Mater.* 3, 042006 (2021).
- Hwang, H. Y. et al. Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nat. Mater.* 11, 103–113 (2012).
- Zunger, A. & Malyi, O. I. Understanding doping of quantum materials. *Chem. Rev.* 121, 3031–3060 (2021).
- Maiti, A. Bandgap engineering with strain. *Nat. Mater.* 2, 440–442 (2003).
- Schlom, D. G. et al. Strain tuning of ferroelectric thin films. *Annu. Rev. Mater. Res.* 37, 589–626 (2007).
- MacManus-Driscoll, J. L. et al. Strain control and spontaneous phase ordering in vertical nanocomposite heteroepitaxial thin films. *Nat. Mater.* 7, 314–320 (2008).
- Tan, S. et al. Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO₃ thin films. *Nat. Mater.* 12, 634–640 (2013).
- Ahadi, K. et al. Enhancing superconductivity in SrTiO₃ films with strain. *Sci. Adv.* 5, 4 (2019).
- Herrera, C. et al. Strain-engineered interaction of quantum polar and superconducting phases. *Phys. Rev. Mater.* 3, 124801 (2019).
- Nova, T. F., Disa, A. S., Fechner, M. & Cavalleri, A. Metastable ferroelectricity in optically strained SrTiO₃. *Science* 364, 1075–1079 (2019).
- Liu, D. et al. Strain analysis and engineering in halide perovskite photovoltaics. *Nat. Mater.* 20, 1337–1346 (2021).
- Hansen, N. & Barlow, C. 17 - plastic deformation of metals and alloys. In *Physical Metallurgy (Fifth Edition)* (eds Laughlin, D. E. & Hono K.) 1681–1764, (Elsevier, Oxford, 2014).
- Kumar, S. & Povoden-Karadeniz, E. Plastic deformation behavior in steels during metal forming processes: a review. *Mater. Flow Anal.* (2021).
- Sypek, J. T. et al. Superelasticity and cryogenic linear shape memory effects of CaFe₂As₂. *Nat. Commun.* 8, 1083 (2017).
- Xiao, S. et al. Pseudoelasticity of SrNi₂P₂ micropillar via double lattice collapse and expansion. *Nano Lett.* 21, 7913–7920 (2021).
- Hameed, S. et al. Enhanced superconductivity and ferroelectric quantum criticality in plastically deformed strontium titanate. *Nat. Mater.* 21, 54–61 (2022).
- Li, M. et al. Tailoring superconductivity with quantum dislocations. *Nano Lett.* 17, 4604–4610 (2017).
- Li, M. Quantized dislocations. *J. Phys. Condens. Matter* 31, 083001 (2019).
- Scheerer, G. et al. Ferroelectricity, superconductivity, and SrTiO₃ – passions of K.A. Müller. *Condens. Matter* 5, 4 (2020).
- Zubko, P., Catalan, G., Buckley, A., Welche, P. R. L. & Scott, J. F. Strain-gradient-induced polarization in SrTiO₃ single crystals. *Phys. Rev. Lett.* 99, 167601 (2007).
- Song, Q. et al. Evidence of cooperative effect on the enhanced superconducting transition temperature at the FeSe/SrTiO₃ interface. *Nat. Commun.* 10, 758 (2019).
- Xu, R. et al. Strain-induced room-temperature ferroelectricity in SrTiO₃ membranes. *Nat. Commun.* 11, 3141 (2020).
- Enderlein, C. et al. Superconductivity mediated by polar modes in ferroelectric metals. *Nat. Commun.* 11, 4852 (2020).
- Gastiasoro, M. N., Ruhman, J. & Fernandes, R. M. Superconductivity in dilute SrTiO₃: a review. *Ann. Phys.* 417, 168107 (2020).

25. Haeni, J. H. et al. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. *Nature* 430, 758–761 (2004).
26. Pai, Y.-Y., Tylan-Tyler, A., Irvin, P. & Levy, J. Physics of SrTiO₃-based heterostructures and nanostructures: a review. *Rep. Prog. Phys.* 81, 036503 (2018).
27. Li, L., Richter, C., Mannhart, J. & Ashoori, R. C. Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces. *Nat. Phys.* 7, 762–766 (2011).
28. Bert, J. A. et al. Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Nat. Phys.* 7, 767–771 (2011).
29. Ariando. Electronic phase separation at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Nat. Commun.* 2, 188 (2011).
30. Kalisky, B. et al. Critical thickness for ferromagnetism in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures. *Nat. Commun.* 3, 922 (2012).
31. Lee, J.-S. et al. Titanium dxy ferromagnetism at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Nat. Mater.* 12, 703–706 (2013).
32. Yang, M. et al. Direct observation of room-temperature stable magnetism in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 9774–9781 (2018).
33. Christensen, D. V. et al. Strain-tunable magnetism at oxide domain walls. *Nat. Phys.* 15, 269–274 (2019).
34. Basini, M. et al. Terahertz electric-field-driven dynamical multiferroicity in SrTiO₃. *Nature* 628, 534–539 (2024).
35. Coey, J. M. D., Venkatesan, M. & Stamenov, P. Surface magnetism of strontium titanate. *J. Phys. Condens. Matter* 28, 485001 (2016).
36. Bi, F. et al. Room-temperature electronically-controlled ferromagnetism at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Nat. Commun.* 5, 5019 (2014).
37. Park, D.-S. et al. The emergence of magnetic ordering at complex oxide interfaces tuned by defects. *Nat. Commun.* 11, 3650 (2020).
38. Shein, I. & Ivanovskii, A. First principle prediction of vacancy-induced magnetism in non-magnetic perovskite SrTiO₃. *Phys. Lett. A* 371, 155–159 (2007).
39. Banerjee, S., Erten, O. & Randeria, M. Ferromagnetic exchange, spin-orbit coupling and spiral magnetism at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Nat. Phys.* 9, 626–630 (2013).
40. Chikina, A. et al. Orbital ordering of the mobile and localized electrons at oxygen-deficient LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces. *ACS Nano* 12, 7927–7935 (2018).
41. Rata, A. D. et al. Defect-induced magnetism in homoepitaxial SrTiO₃. *APL Mater.* 10, 091108 (2022).
42. Nakamura, Y. & Yanase, Y. Multi-orbital superconductivity in SrTiO₃/LaAlO₃ interface and SrTiO₃ surface. *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, 083705 (2013).
43. Salmani-Rezaie, S. et al. Superconductivity in magnetically doped SrTiO₃. *Appl. Phys. Lett.* 118, 202602 (2021).
44. Gumbsch, P., Taeri-Baghdarani, S., Brunner, D., Sigle, W. & Rühle, M. Plasticity and an inverse brittle-to-ductile transition in strontium titanate. *Phys. Rev. Lett.* 87, 085505 (2001).
45. Chen, H., Yi, D., Xu, B., Ma, J. & Nan, C. Spontaneous symmetry breaking of dislocation core in SrTiO₃. *Mater. Today Phys.* 20, 100453 (2021).
46. Rowley, S. E. et al. Ferroelectric quantum criticality. *Nat. Phys.* 10, 367–372 (2014).
47. Chen, X. et al. Modern scattering-type scanning near-field optical microscopy for advanced material research. *Adv. Mater.* 31, 1804774 (2019).
48. Lewin, M. et al. Nanospectroscopy of infrared phonon resonance enables local quantification of electronic properties in doped SrTiO₃ ceramics. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1802834 (2018).
49. Varshney, S. et al. Hybrid molecular beam epitaxy for single-crystalline oxide membranes with binary oxide sacrificial layers. *ACS Nano* 18, 6348–6358 (2024).
50. Guennou, M., Bouvier, P., Kreisel, J. & Machon, D. Pressure-temperature phase diagram of SrTiO₃ up to 53 gpa. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 81, 054115 (2010).
51. Dunnett, K., Narayan, A., Spaldin, N. A. & Balatsky, A. V. Strain and ferroelectric soft-mode induced superconductivity in strontium titanate. *Phys. Rev. B* 97, 144506 (2018).
52. Franklin, J. et al. Giant grüneisen parameter in a superconducting quantum paraelectric. *Phys. Rev. B* 103, 214511 (2021).
53. Gao, P. et al. Atomic-scale measurement of flexoelectric polarization at SrTiO₃ dislocations. *Phys. Rev. Lett.* 120, 267601 (2018).
54. Hameed, S. et al. Nature of the ferromagnetic-antiferromagnetic transition in Y_{1-x}La_xTiO₃. *Phys. Rev. B* 104, 024410 (2021).
55. Juraschek, D. M., Fechner, M., Balatsky, A. V. & Spaldin, N. A. Dynamical multiferroicity. *Phys. Rev. Mater.* 1, 014401 (2017).
56. Dunnett, K., Zhu, J.-X., Spaldin, N. A., Juričić, V. & Balatsky, A. V. Dynamic multiferroicity of a ferroelectric quantum critical point. *Phys. Rev. Lett.* 122, 057208 (2019).
57. Kremen, A. et al. Mechanical control of individual superconducting vortices. *Nano Lett.* 16, 1626–1630 (2016).
58. Kalisky, B. et al. Scanning probe manipulation of magnetism at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nano Lett.* 12, 4055–4059 (2012).
59. Ocelic, N., Huber, A. & Hillenbrand, R. Pseudoheterodyne detection for background-free near-field spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 89, 10 (2006).
60. Sternbach, A. J. et al. Artifact free time resolved near-field spectroscopy. *Opt. Express* 25, 28589–28611 (2017).
61. Huth, F. et al. Nano-ftir absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20 nm spatial resolution. *Nano Lett.* 12, 3973–3978 (2012).
62. Huber, A., Ziegler, A., Köck, T. & Hillenbrand, R. Infrared nanoscopy of strained semiconductors. *Nat. Nanotechnol.* 4, 153–157 (2009).

謝辞

N. Bachar, B. Davidovitch, J. Ruhman, P. Volkov, R. M. Fernandes, D. M. Juraschek, A. Balatskyの各氏には興味深い議論を提供していただいた。ミネソタ大学での試料調製にはI. Khayrに感謝する。A. V. Björliigには変形Nbドープ試料1の測定を、J. BedardとJ. FranklinにはNbドープ試料2の測定を行った。この研究のための計算資源は、アリエル大学のアリエルHPCセンターから提供された。X.W., N.R., S.R., B.K.は、欧州研究会議助成金ERC-2019- OG-866236、イスラエル科学財団助成金ISF- 228/22、COST Action CA21144、Pazy Research Foundation助成金107-2018の支援を受けた。A. KunduとA. Kleinは、イスラエル科学財団 (ISF) とイスラエル国防研究開発総局 (DDR&D) の助成金第3467/21号に謝意を表す。ミネソタ大学での研究は、エネルギー省からミネソタ大学量子材料センターを通じて助成金番号DE-SC0016371を受けた。ザグレブ大学での研究は、クロアチア科学財団から助成金番号UIP- 2020-02-9494の支援を受けた。コネチカット大学での研究は、全米科学財団 (National Science Foundation) より助成を受けた。

著者の貢献

X.W., B.X., N.R., S.R., B.K.は走査型SQUID測定とデータ解析を行った。B.X., L.R., S.H., D.P.は変形試料を作製し、その特性を評価した。A.M.は光ナノイメージングと分光実験を考案し、L.T.はその実施とナノ分光データの解析を行った。A. KunduとA. Kleinは理論モデルを作成し、数値シミュレーションを行った。M.G., I.S., A.M., D.P., B.K.およびA. クラインは、このプロジェクトの発案と監督を行った。すべての著者が議論し、最終版の原稿に貢献した。

競合利害関係

著者らは、競合する利害関係はないと宣言する。

追加情報

補足情報 下記オンラインリンクに補足情報を示す。

<https://doi.org/10.1038/s41467-024-51615-z>.

書簡および資料請求はBeena KaliskyまたはAvraham Kleinまで。

査読情報 Nature Communications誌は、Jianxin Lin氏、Jirong Sun氏、およびその他の匿名査読者に感謝する。査読資料は提供可能である。

転載および許可に関する情報:<http://www.nature.com/reprints>

発行者注:シュプリンガー・ネイチャーは、出版された地図および機関提携における法的主張に関して中立を保つ。

オープンアクセス この記事は、クリエイティブ コモンズ 表示-非営利-改変禁止 4.0 国際ライセンスに基づいてライセンスされており、元の著者に適切なクレジットを表示する限り、あらゆる媒体または形式での非営利使用、共有、配布、複製が許可される。また、ソース、クリエイティブ コモンズ ライセンスへのリンクを提供し、ライセンス素材を変更したかどうかを示す。このライセンスに基づいて、この記事またはその一部から派生した翻案されたマテリアルを共有することは許可されていない。この記事内の画像またはその他のサードパーティ素材は、素材のクレジットラインに別段の記載がない限り、記事のクリエイティブ コモンズ ライセンスに含まれている。素材が記事のクリエイティブ コモンズ ライセンスに含まれておらず、意図した使用が法的規制で許可されていない場合、または許可されている使用を超えている場合は、著作権所有者から直接許可を得る必要がある。このライセンスのコピーを表示するには <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/> にアクセスのこと。

© The Author(s) 2024