

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号： 14401
研究種目： 若手研究 (S)
研究期間： 2008 ~ 2011
課題番号： 20674005
研究課題名 (和文) 磁性と誘電性の相関に関する研究

研究課題名 (英文) Correlation between magnetic and dielectric properties

研究代表者 木村 剛 (KIMURA TSUYOSHI)
大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号： 80323525

研究成果の概要 (和文)：

本研究により、様々な新しいマルチフェロイクス（磁気秩序と強誘電秩序が共存する物質）の創製、さらにいくつかの新しいタイプの磁性と誘電性の相関現象の開拓に成功した。これらの成果の中でも、「Z型六方晶フェライト」と呼ばれる酸化物セラミックスにおける室温での顕著な電気磁気効果（磁場による強誘電性の制御）の発見は、世界に先駆けて室温動作を実現したものであり、特筆に値する。

研究成果の概要 (英文)：

We have succeeded in developing various new multiferroics and magnetoelectric coupled phenomena. Among these achievements, one of the most striking results is the discovery of a low-field magnetoelectric effect at room temperature in a Z-type hexaferrite. We firstly demonstrate the magnetic control of ferroelectric polarization up to about 400 Kelvin.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	17,200,000	5,160,000	22,360,000
2009年度	16,000,000	4,800,000	20,800,000
2010年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2011年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
年度			
総計	52,400,000	15,720,000	68,120,000

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：強相関系、誘電体、磁性、マルチフェロイクス、電気磁気効果、遷移金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

近年、磁性と強誘電性が共存する「マルチフェロイクス」と呼ばれる物質系を主な対象として、「磁場による電気分極の誘起」や「電場による磁化の誘起」といった従来あまり知られていない電気磁気応答の発現に向けた研究が試みられている。このような電気磁気応答は「電気磁気効果」と呼ばれていて、これを利用すれば電場(磁場)制御によって磁性(強誘電性)を制御させるといった、スピ

ントロニクス研究で目指されている新たな電子デバイス原理の構築が期待できる。それゆえ、ここ数年の間にマルチフェロイクスの研究は国内外を問わず急速に注目を浴びつつある。

2. 研究の目的

これまで長年、個々に独立の固体物性として研究されてきた「磁性」と「誘電性」を一つの土俵に上げ、両者の相関によって生み出

される従来にない物理現象の発見と現象の解明を主たる研究課題とする。具体的には、「両者の相関が強く働く新しい物質系の発見」、「両者の相関により生み出される新しい物理現象の発見」、「両者の相関を利用した諸物性測定の新しいアプローチ法の確立」、さらに「観測される相関現象の解明」を目指す。

3. 研究の方法

(1) 新・高性能電気磁気応答を示すマルチフェロイクス探索

通常、電気磁気効果出現には磁気秩序が必要条件となるため、高い磁気秩序温度を有する磁性絶縁体が有望なマルチフェロイクス候補となる。そこで、この観点からフェライト（鉄酸化物）および低次元系銅酸化物の2種類の遷移金属酸化物に着目し、新・高性能電気磁気応答を示す物質探索を行う。

(2) 誘電特性を利用したフラストレート磁性研究

ノンコリニアな磁気構造を示すフラストレート磁性体において、磁性と誘電特性の相関が生じている可能性が考えられ、逆に誘電特性の詳細な測定を行うことにより、フラストレート磁性の性質に対する新たな知見が得られる可能性がある。そこで、CuCrO₂などの三角格子反強磁性体における誘電性の詳細を調べ、誘電特性を利用したフラストレート磁性の研究という新しい研究手法を確立する。

(3) 電場による磁性の制御

「マルチフェロイクスにおける磁気秩序相の電場による相制御」や「強磁性絶縁体における磁区構造の電場による制御および磁壁の運動の電気的な検出」など、これまでスピントロニクスの研究分野で議論されている手法とは全く異なった2つのアプローチで、「電場による磁性の制御」という新規な物理現象の実現をはかる。

4. 研究成果

(1) 磁気秩序誘起の強誘電性を示すマルチフェロイックな三角格子反強磁性体 CuCrO₂ における様々な巨視的（磁化、比熱、誘電性、マクロ歪みなど）および微視的（中性子線回折、放射光X線回折）な物性さらにそれらの相関を詳細に調べることにより、同物質におけるスピン-カイラルな強誘電ドメイン構造の理解およびその電場・磁場制御を実現した。



図1 三角格子反強磁性体における電場によるスピнкаイラルリティ制御。

(2) 従来の物質では観測されることのなかった電気分極反転の電場と磁場の両者による詳細な制御が CuCrO₂ においては可能であることを実証した。これらの結果により、電気磁気結合を利用したフラストレート磁性体におけるスピнкаイラルリティなど特異な物理量の検出および制御の可能性を提示することができた。

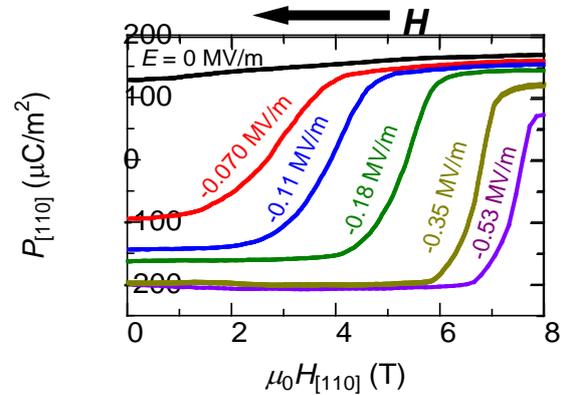


図2 CuCrO₂ で実現した電場と磁場の両外場による分極反転の制御。

(3) ヤーン-テラー転移に伴う誘電異常、さらにはヤーン-テラー転移の磁場効果に関連した顕著な磁気誘電効果が観測されている rare-earth zircon DyVO₄ の低温及び磁場下での構造変化の様子を磁場中放射光X線回折実験によって詳細に調べた。その結果、強四極子秩序に誘起される反強誘電的な歪みの存在を明らかにした。

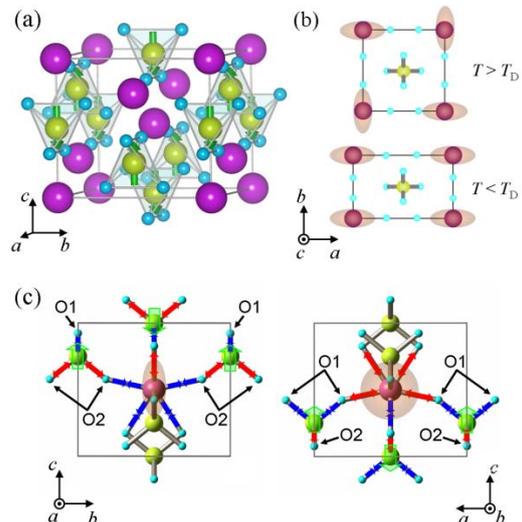


図3 DyVO₄ の結晶構造およびヤーン-テラー転移によって誘起される局所分極（緑矢印）およびV-O間の変位（青および赤矢印）。

(4) Z型六方晶フェライト Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁ およびU型六方晶フェライト Sr₄Co₂Fe₃₆O₆₀ が、室温領域かつ数百ガウスという弱い磁場の印加で顕著な電気磁気効果を示すことを発見

した。本成果によって、室温において弱磁場で動作する電気磁気効果が実現され、同効果を利用したメモリ素子などの電子デバイスへの応用に向けた研究・開発が加速することが期待される。

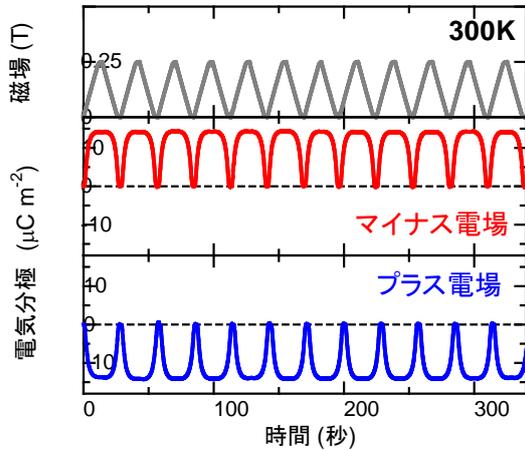


図 4 Z型六方晶フェライト $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ において実現した室温での電気磁気効果。電場および磁場を切っても電気分極の向きが保持されるという電気磁気効果を使った不揮発性記録保持が室温で実現していることを示している。

(5) 室温かつ弱磁場動作の電気磁気効果の発見は、応用を視野に入れたマルチフェロイクス研究のさらなる展開を期待させる成果であるが、応用を考えた場合、強磁性体や強誘電体におけるのと同様にドメイン構造の観測・制御といったことが必要となってくる。そこで、SPring-8において共鳴X線回折の手法を用いて、Y型六方晶フェライトを対象として電気磁気ドメイン構造（らせん磁気ドメイン）の観測を試み、これを成功させた。

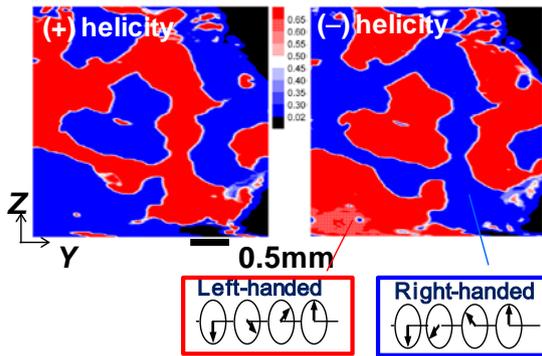


図 5 円偏光共鳴X線回折法により観測したマルチフェロイクスY型六方晶フェライト $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ における電気磁気（らせん磁気）ドメイン構造。図の赤および青領域は各々右巻きまたは左巻きらせん磁気構造を持つドメインに対応する。

(6) 新たなマルチフェロイクスとしてオリビン型遷移金属酸化物に着目し、物質探索、物性評価に加え、磁気構造を明らかとするため

中性子線回折実験を行った。その結果、オリビン型 Mn 酸化物 Mn_2GeO_4 が狭義の意味でのマルチフェロイクス（すなわち自発磁化および自発分極を有する強磁性強誘電体）となること、さらに、自発磁化の反転に伴い自発分極の方向も反転することを発見した。

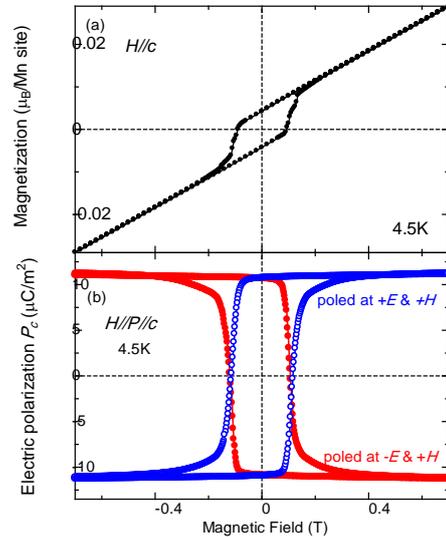


図 6 オリビン構造を持つ Mn_2GeO_4 において実現する強誘電、強磁性状態および自発磁化の反転に伴う電気分極の反転。

(7) 通常、電気磁気効果は長距離磁気秩序した磁性体において観測される現象であるが、長距離磁気秩序のない XY 型スピングラス (Ni, Mn) TiO_3 において、グラス特有の電気磁気効果が発現することを発見した。観測された結果は、スピン凍結する際に電磁場冷却を行うことにより、トロイダルモーメントの配向が起こり、それにより有限の電気磁気効果が生じるという解釈で説明できると提案した。

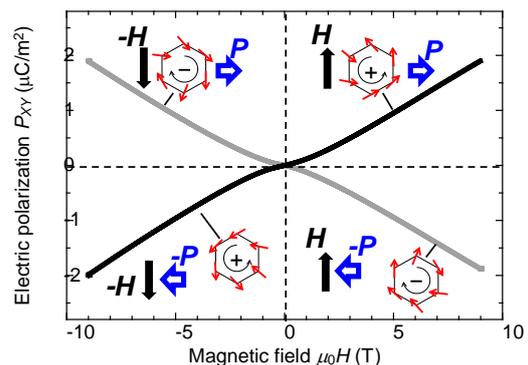


図 7 XY 的スピングラス $\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.58}\text{TiO}_3$ において観測される電気磁気効果およびその起源と考えられるトロイダルモーメントの配向化。

(8) フェリ磁性体 SmMnO_3 における磁化反転に伴う誘電異常現象の起源の解明のため、軟 X線磁気円二色性測定を行い、誘電異常が Sm

および Mn 両モーメントの磁化反転に起因して生じることを明らかにした。

(9) KTaO_3 電界効果トランジスタを作成し、酸化物表面・界面における電界印加による電気磁気物性制御を試みた。その結果、5d 遷移金属である Ta における強いスピン軌道相互作用に起因して、 KTaO_3 界面に誘起した伝導電子のスピン隙差運動がゲート電場によって変調されることを示唆する反局在現象を観測することに成功した。

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 32 件) 以下すべて査読有

- ① Y. Yamaguchi, T. Nakano, Y. Nozue, and T. Kimura, Magnetoelectric Effect in an XY-like Spin Glass System $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* 108, 057203-1-5 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.057203
- ② J. S. White, T. Honda, K. Kimura, T. Kimura, Ch. Niedermayer, O. Zaharko, A. Poole, B. Roessli, and M. Kenzelmann, “Coupling of Magnetic and Ferroelectric Hysteresis by a Multicomponent Magnetic Structure in Mn_2GeO_4 ”, *Phys. Rev. Lett.* 108, 077204-1-5 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.077204
- ③ T. Kimura, Magnetoelectric hexaferrites, *T. Kimura, Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 3, 93-110 (2012). DOI: 10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101
- ④ M. Soda, T. Ishikura, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Magnetic Ordering in Relation to the Room-Temperature Magnetoelectric Effect of $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, *Phys. Rev. Lett.* 106, 087201-1-4 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.087201
- ⑤ K. Okumura, T. Ishikura, M. Soda, T. Asaka, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Magnetism and magnetoelectricity of a U-type hexaferrite $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$, *Appl. Phys. Lett.* 98, 212504-1-3 (2011). DOI: 10.1063/1.3593371
- ⑥ J.-S. Jung, A. Iyama, H. Nakamura, M. Mizumaki, N. Kawamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Magnetocapacitive effects in the Néel N-type ferrimagnet SmMnO_3 , *Phys. Rev. B* 82, 212403-1-4 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.212403
- ⑦ Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, and T. Kimura, Low-field magnetoelectric effect at room temperature, *Nature Mater.* 9, 797–802 (2010). DOI: 10.1038/nmat2826
- ⑧ K. Kishimoto, T. Ishikura, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Antiferroelectric

lattice distortion induced by ferro-quadrupolar order in DyVO_4 , *Phys. Rev. B* 82, 012103-1-4 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.012103

- ⑨ H. Nakamura and T. Kimura, Electric field tuning of spin-orbit coupling in KTaO_3 field-effect transistors, *Phys. Rev. B* 80, 121308-1-4(R) (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.121308
 - ⑩ S. Danjoh, J.-S. Jung, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Anomalous induction of ferroelectric polarization by magnetization reversal in the phase-separated multiferroic manganite $\text{Eu}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* 80, 180408(R)-1-4 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.180408
 - ⑪ K. Kimura, H. Nakamura, S. Kimura, M. Hagiwara, and T. Kimura, Tuning ferroelectric polarization reversal by electric and magnetic fields in CuCrO_2 , *Phys. Rev. Lett.* 103, 07201-1-4 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.07201
- [学会発表] (計 96 件のうち招待講演 28 件)
- ① T. Kimura, “Magnetoelectric Effects and Related Phenomena in Spin-spiral Hexaferrites”, 2012 American Physical Society March Meeting Boston, MA, USA, March 1, 2012.
 - ② T. Kimura, “Magnetoelectric effect in a spin glass system $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3$ with the ilmenite structure”, The 4th APCTP Workshop on Multiferroics, Beijing, China, Jan. 11, 2012.
 - ③ T. Kimura, “Magnetism and magnetoelectricity of hexaferrite system”, The 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Beijing, China, Aug. 15, 2011.
 - ④ T. Kimura, “Magnetoelectric effects in Z-type hexaferrites”, International Conference of Asian Union of Magnetism Societies. Jeju, Korea, Dec. 6, 2010.
 - ⑤ T. Kimura, “Dielectric measurement of frustrated spin systems: A way to study frustrated magnetism”, The International Conference Highly Frustrated Magnetism 2010, Baltimore, USA, Aug. 3, 2010.
 - ⑥ T. Kimura, “Current progress of research on spin-driven ferroelectrics”, Inorganic Materials Conference 2010, Biarritz, France, Sep. 13, 2010.
 - ⑦ T. Kimura, “Magnetic, magnetoelectric, and magnetostrictive properties of a multiferroic triangular lattice antiferromagnet CuCrO_2 ”, 7th Workshop on Orbital Physics and Novel Phenomena in Transition Metal Oxides. Berlin, Germany, Oct. 7, 2009.
 - ⑧ T. Kimura, “Magnetically driven spiral ferroelectrics with high transition temperature”,

2009 American Physical Society March meeting, Pittsburgh, USA, March 19, 2009.

⑨ T. Kimura, “Induced-multiferroics with high- T_c ”, MRS Fall Meeting 2008. Boston, USA, Dec. 1, 2008.

⑩ T. Kimura, “Exploration of new magnetoelectric multiferroics”, International Conference on Electronic Materials 2008, Sydney, Australia, July 29, 2008.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 「電気磁気効果材料及びその製造方法」

発明者: 木村 剛ほか4名

権利者: 国立大学法人大阪大学

種類: 特許権

番号: 特願 2010-138467

出願年月日: 平成 22 年 6 月 17 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.crystal.mp.es.osaka-u.ac.jp>

新聞報道

「Z型六方晶フェライト 弱磁場で電気磁気効果 阪大が室温で発見」

日刊工業新聞 2010年8月10日 17面

受賞

第24回日本IBM科学賞 (2010年)

第7回日本学術振興会賞 (2011年)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 剛 (KIMURA TSUYOSH)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号: 80323525

(2) 研究協力者

若林 裕助 (WAKABAYASHI YUSUKE)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 40334205

中村 浩之 (NAMURA HIROYUKI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号: 90506445