

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24244058

研究課題名(和文)新・高機能な電気磁気応答物質および現象の開拓

研究課題名(英文)Exploration for new magnetoelectrics with high performance

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、絶縁性磁性体におけるエネルギー損失の少ない磁性の絡んだ未踏の複合電子物性の創成を目的とした。特に、電場による磁性の制御といった電気磁気効果に関連した新物質・新物理現象の発見および従来を越える高機能な電気磁気効果の実現をねらった。具体的な成果として、(1)フェライト磁石類似の鉄酸化物における電気磁気効果を利用した室温での不揮発的な磁化の電圧制御、(2)トロイダルガラスという新規なガラス状態の概念の提唱、(3)電気四極子配列の鏡像異性の提唱およびその実験的実証、(4)高圧力印加による磁気誘起電気分極の巨大化などといった、電気磁気効果に関連した種々の新物質・新物理現象を実現させた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to construct new coupled electronic properties related to magnetism with low energy loss in magnetic insulators. In particular, we focused on magnetoelectric phenomena such as electric-field control of magnetism. The followings are examples of the achievements: (1) non-volatile electric-field control of magnetism at room temperature in magnetoelectric hexaferrites, (2) construction of a new glass state called "toroidal glass" and its demonstration through magnetoelectric effect, (3) construction of enantiomerism for electric quadrupole order, and (4) enhancement of magnetically-induced electric polarization by applying high pressure.

研究分野：物性物理

キーワード：電気磁気効果 マルチフェロイクス トロイダルモーメント 六方晶フェライト 電気四極子 ドメイン構造 カイラリティ

1. 研究開始当初の背景

近年、磁性と誘電性が強く相互作用した物質は「マルチフェロイクス(Multiferroics)」と総称され、同物質系を使うと2つの秩序変数(磁化と電気分極)を利用した多値メモリ材料などへの応用が考えられるのみならず、「磁場による電気分極の制御」や「電場による磁化の制御」といった単なる強磁性体や強誘電体では期待できない物理現象が可能となる。「磁場で電気分極」また「電場で磁化」を誘起するといった磁気と電気的相关現象は、「電気磁気効果」と呼ばれ、その研究の歴史は古い。1960年に初めて実証された後、1960~70年代にかけていくつかの先駆的な研究が行われているが、2000年当時までに報告されていた電気磁気効果は極めて小さく、20世紀中はマルチフェロイクス・電気磁気効果の研究は大きな注目を浴びることはなかった。しかしながら、スピントロニクス研究・強相関電子系研究の展開に促されるように、マルチフェロイクス・電気磁気効果の研究は21世紀に入り、急速な広がりを見せた。マルチフェロイクス材料を用いることにより、従来にはない新たなデバイスへの応用が期待されるものの、本研究開始当初に報告されていた材料の多くは、室温よりはるかに低い温度でしか顕著な電気磁気効果が観測されていなかった。さらに、これらの材料における電気磁気効果発現のためには、数万ガウスという非常に強い磁場を必要としていた。これらの理由のため、電磁気効果を応用した実用的なメモリ等の各種デバイスを構成することが困難であった。

2. 研究の目的

上述のマルチフェロイクスおよび電気磁気効果に関する研究背景を踏まえ、これらをさらに発展させるべく、「(1) 電気磁気効果に関連した新物質の発見および新現象の理解」、「(2) 従来を越える高機能な電気磁気効果の実現」をめざした。より大枠の目標として、電気磁気効果を中心とした絶縁磁性体に特有の低エネルギー消費で実現する未踏の複合物性を開拓し、10年~20年後に実用化に至るような低電力消費・高密度記録などの次世代に向けた新規電子デバイス原理の構築へとつながる基礎技術学理の創成をねらった。

3. 研究の方法

研究目的の達成のため、具体的には下記の研究を実施した。

- ・電気磁気効果を利用した磁気無秩序系磁性絶縁体における多スピン自由度の検出
- ・オリビン型遷移金属酸化物における強磁性-強誘電性相関の発現機構の解明
- ・磁性体絶縁体としての固体酸素における磁性と誘電性の相関現象の有無の検証

- ・六方晶フェライトにおける室温動作電気磁気効果の高性能化
- ・電場を用いた磁性制御
- ・新たな電気磁気相関物質の探索

4. 研究成果

具体的な成果を数例挙げる。

(1) ランダム磁性体であるXYスピングラス系を研究对象物質とし、ランダム磁性体においては従来観測されたことのない電気磁気結合を観測し、電磁場を用いたガラス凍結状態の制御にも成功した。また、これらの電気磁気応答の起源として、トロイダルモーメントによる新規なガラス状態「トロイダルガラス」という概念を提唱した。[Nature Commun. 4, 2063 (2013)]

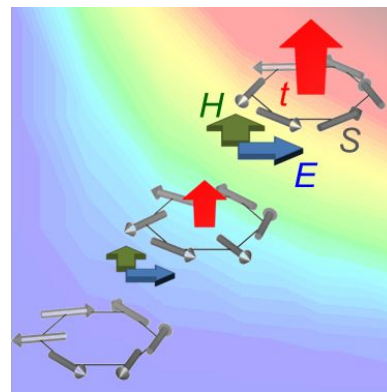


図1: トロイダルモーメント t 及びその磁場 H と電場 E の印加によるガラス凍結状態に関する概念図。

(2) 代表的な磁気秩序誘起型強誘電体の1つである $TbMnO_3$ の強誘電特性に対する圧力効果を調べた結果、約 5GPa 以上の高圧力下において同物質の強誘電分極の大きさが1桁以上増大することを発見した。[Nature Commun. 5, 4927 (2014); Phys. Rev. B 91, 081107(R) (2015) Editors' Suggestion]

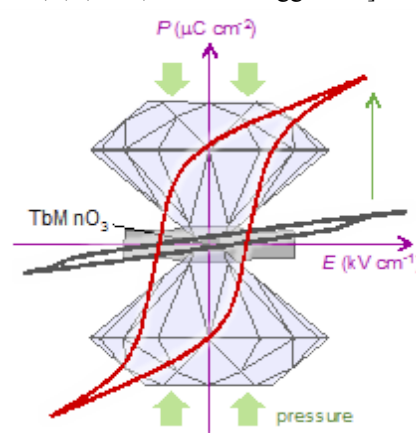


図2: マルチフェロイック物質 $TbMnO_3$ における圧力印加による電気分極の増大を示す実験結果およびダイヤモンドアンビルセルを用いた測定セットアップの概念図。

(3) 鏡像異性体を持ち、かつ電気磁気効果を示すことが知られていた $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ において、円偏光を用いた共鳴軟 X 線回折測定を行った。その結果、同化合物の中で Dy の 4f 電子の電気四極子が右または左巻きにらせん状に配列していることを明らかにし、さらに電気四極子配列の鏡像異性構造と対をなす、右巻き・左巻き構造が 1 つの試料中で共存する構造「ドメイン構造」を観測することにも成功した。[Nature Mater. 13, 611 (2014); Phys. Rev. B 93, 245117 (2016)]

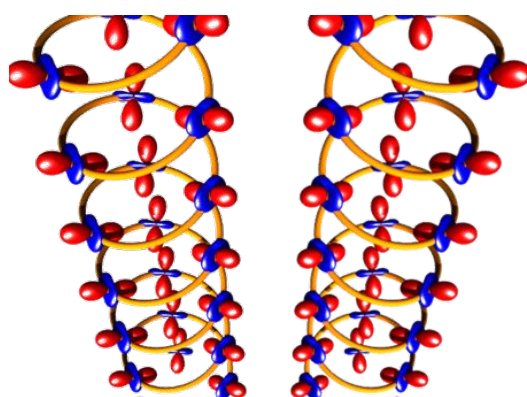


図 3 : $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ を対象とした円偏光軟 X 線共鳴回折測定により明らかとなった、らせん状に配列した Dy 4f 電子の電気四極子を起源とする鏡像構造。

(4) 正四角台塔と呼ばれる特異な形状のスピクラスタを基本構造ユニットに持つ銅酸化物 $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ の単結晶試料の合成に成功した。さらに同物質において、 Cu^{2+} の電子スピンの四重極状の配列することに起因する磁気誘電特性の実証に成功した。[Inorg. Chem. 55, 1002 (2016); Nature Commun. 7, 13039 (2016)]

(5) らせん磁気秩序に起因してマルチフェロイックな特性を示す六方晶フェライトを対象として、円偏光共鳴軟 X 線回折測定を実施した。その結果、2 つの異なる磁気ドメイン構造 (1 つは従来から知られたらせん秩序に起因するキラルドメイン、もう 1 つはこれまで同物質では議論されたことのない共線的な反強磁性構造に起因するドメイン) の存在を示唆する結果を得た。[Appl. Phys. Lett. 109, 182902 (2016)]

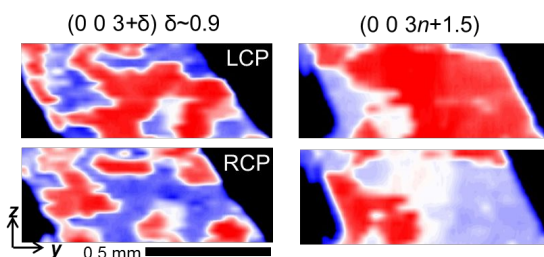


図 4 : らせん磁気秩序に起因した室温電気磁気効果を示す六方晶フェライトを対象として、円偏光軟 X 線回折法で観測された 2 つの異なる磁気ドメイン構造。

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)

"Magnetolectric control of frozen state in a toroidal glass", Y. Yamaguchi and T. Kimura, Nat. Commun. 4, 2063-1-5 (2013).

"Multilevel magnetization switching by electric field in c-axis oriented polycrystalline Z-type hexaferrite", K. Okumura, K. Haruki, T. Ishikura, S. Hirose, and T. Kimura, Appl. Phys. Lett. 103, 032906-1-4 (2013).

"Magnetolectric hysteresis loops in Cr_2O_3 at room temperature", A. Iyama and T. Kimura, Phys. Rev. B 87, 180408(R)-1-4 (2013).

"Observation of quadrupole helix chirality and its domain structure in $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ", T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Nature Mater. 13, 611-618 (2014).

"Giant spin-driven ferroelectric polarization in TbMnO_3 under high pressure", T. Aoyama, K. Yamauchi, A. Iyama, S. Picozzi, K. Shimizu, and T. Kimura, Nat. Commun. 5, 4927-1-7 (2014).

"Multiferroicity in orthorhombic RMnO_3 ($R = \text{Dy}, \text{Tb}$, and Gd) under high pressure", T. Aoyama, A. Iyama, K. Shimizu, and T. Kimura, Phys. Rev. B 91, 081107(R)-1-5 (2015).

"Magnetodielectric detection of magnetic quadrupole order in $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ with Cu_4O_{12} square cupolas", K. Kimura, P. Babkevich, M. Sera, M. Toyoda, K. Yamauchi, G. S. Tucker, J. Martius, T. Fennell, P. Manuel, D. D. Khalyavin, R. D. Johnson, T. Nakano, Y. Nozue, H. M. Rønnow, and T. Kimura, Nat. Commun. 7, 13039-1-7 (2016).

"Magnetic structure and effect of magnetic field on its domain structure in magnetolectric $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$ ", H. Ueda, Y. Tanaka, H. Nakajima, S. Mori, K. Ohta, K. Haruki, S. Hirose, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Appl. Phys. Lett. 109, 182902-1-5 (2016).

"Enhancement of magnetolectric operating temperature in compressed Cr_2O_3 under hydrostatic pressure", Y. Kota, Y. Yoshimori, H. Imamura, and T. Kimura, Appl. Phys. Lett. 110, 042902-1-4 (2017).

[雑誌論文] (計 35 件)

[学会発表] (計 100 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 2 件）

名称：電気磁気効果材料及びそれを用いたデバイス

発明者：木村剛ほか

権利者：国立大学法人大阪大学

種類：特許

番号：特願 2013-051557

出願年月日：2013 年 3 月 14 日

国内外の別： 国内

名称：磁場応答液晶素子、及び磁場応答液晶装置

発明者：木村剛ほか

権利者：国立大学法人大阪大学

種類：特許

番号：特願 2016-169015

出願年月日：2016 年 8 月 31 日

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.crystal405.sakura.ne.jp/index_old.html

6．研究組織

(1)研究代表者

木村 剛 (KIMURA TSUYOSHI)

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

木村 健太 (KIMURA KENTA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：70586817

田中 良和 (TANAKA YOSHIKAZU)

理化学研究所・放射光科学総合研究センター

・専任研究員

研究者番号：90250109