

## 非磁性原子を置換することで磁性・誘電特性の制御に成功

—次世代メモリデバイスの開発に新しいアイデア—

平成24年8月8日

独立行政法人 物質・材料研究機構

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝、以下 NIMS）量子ビームユニット（ユニット長：北澤 英明）中性子散乱グループの寺田 典樹主任研究員、国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（拠点長：青野 正和）辻本 吉廣 MANA 研究者らの研究グループは、ラザフォード・アップルトン研究所（英国）、オックスフォード大学（英国）と共同で、磁性体中の非磁性原子を他の原子に置換することによって磁気特性、誘電特性が大きく制御できることを発見しました。
2. 近年マルチフェロイクス<sup>1)</sup>と呼ばれている磁性誘電体が注目されています。マルチフェロイクス材料は、従来のような磁場によって磁化、電場によって誘電分極<sup>2)</sup>を制御するのではなく、磁場によって誘電分極、電場によって磁化を制御する新しいタイプの記憶メモリデバイスへの応用が期待されています。近年世界中で室温かつ巨大な強誘電分極をもつマルチフェロイクス材料の探索が行われていますが、室温で機能するマルチフェロイクス材料は希少で、新しいアイデアに基づいた材料開発が求められていました。
3. 寺田らは、NIMS の超高压合成装置を用い、デラフォサイト酸化物<sup>3)</sup> $\text{CuFeO}_2$  の非磁性 Cu イオンを Ag イオンに完全に置き換えた良質な  $\text{AgFeO}_2$  試料を合成することに成功し、磁場がない環境で強誘電分極が発現することを明らかにしました。また、英国のラザフォード・アップルトン研究所のグループと共同で高分解能中性子回折実験<sup>4)</sup>に取り組んだ結果、この物質の結晶構造とスピン構造を初めて明らかにし、強誘電分極のメカニズムを解明しました。
4. 本研究成果は、非磁性イオンを他の非磁性イオンに置換することでマルチフェロイクス特性を発現させることに成功した、デラフォサイト酸化物として初めての例です。次世代大容量記憶メモリの開発や新エネルギー変換材料開発に大きく貢献すると期待されます。
5. 本研究成果は、独立行政法人日本学術振興会の「頭脳循環を活性化する若手研究者海外派遣プログラム」、及び「海外特別研究員制度」の支援を受けて行われた研究成果です。なお、本成果は米国物理学会の速報誌 *Physical Review Letters* に掲載される予定です。

## 研究の背景

2003年に、ある種の磁性体に磁場を加えることによって誘電分極が操作できることが、ペロブスカイト型<sup>5)</sup>マンガン酸化物において初めて発見されました。この種の磁性誘電体はマルチフェロイクスと呼ばれ、従来型の磁性体、誘電体のような磁場による磁化、電場による誘電分極の制御ではなく、磁場による誘電分極、電場による磁化が制御できる新しいタイプの記憶メモリデバイス、エネルギー変換デバイスへの応用が期待されています。たとえば、電場印加によって磁石の磁化の方向を制御できると、新しい磁気的な不揮発性メモリ開発が考えられます。あるいは、磁場印加によって、電気容量の大きさがコントロールできると非接触で電気エネルギーを蓄える事ができます。上述の発見以来、室温以上で大きな強誘電分極を持ったマルチフェロイクス材料の開発が世界中で行われてきましたが、ごく最近の室温で機能する物質（六方晶フェライト）の発見をのぞき、室温以上で機能するマルチフェロイクス材料は発見されていません。これまでの研究において、マルチフェロイクス材料における強誘電分極の原因は、磁性体内のスピンの一定の方向を向かないノンコリニア磁気秩序<sup>6)</sup>であることがわかっていました。また、ノンコリニア磁気秩序を引き起こす要因として、スピン間にはたらく複数の反強磁性的交換相互作用<sup>7)</sup>が競合すること（フラストレーション効果（図1））が重要であることが指摘されてきました。フラストレーションを制御する方法として、強い磁場や磁性イオンの置換（一部置換）することが行われ、強誘電分極を持たない磁性体がこれらの効果によって、強誘電分極が発現する材料は報告されていました。

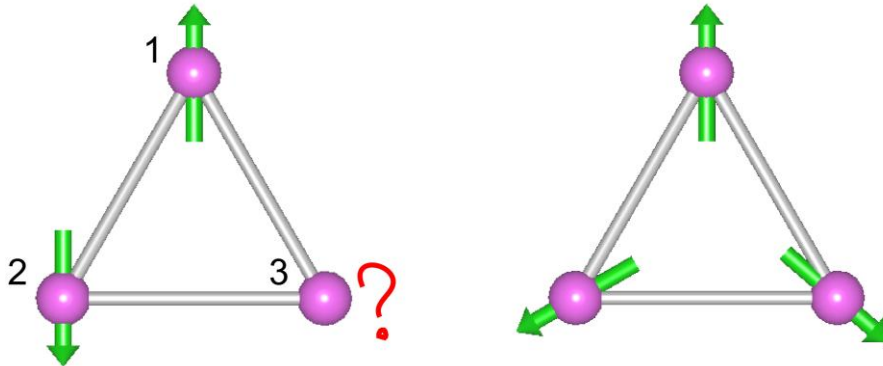


図1：（左）隣り合ったスピンを互いに反対を向かせる交換相互作用（反強磁性的交換相互作用）がはたらき、スピンをもつ磁性原子が三角格子を形成した場合。スピン1とスピン2が反対を向いた場合に、スピン3はどちらも向くことができない。（フラストレーション）（右）フラストレーションが生じる三角格子反強磁性体では、部分的にフラストレーションを解消するために各原子上のスピンの異なる方向を向くことがあり、これが強誘電分極の原因となる場合がある。

## 研究成果の内容

今回我々のグループでは、フラストレーション効果が期待される三角格子反強磁性体として知られているデラフォサイト型酸化物  $A\text{FeO}_2$  ( $A=\text{Cu}, \text{Ag}$ ) に着目しました。A サイトが

Cu の材料に関しては、これまで磁性や誘電性に関して良く調べられていて、ゼロ磁場下ではマルチフェロイクス特性を示さないことが知られていました。この物質は強磁場下で強誘電分極が現れることは既に知られていて、鉄スピンの磁気秩序がマルチフェロイクス特性の原因とされています。図 1 に示したように、磁性体にフラストレーションが生じると時にスピン構造がある一定の角度をもって長周期に秩序化するノンコリニア構造<sup>9)</sup>が現れることがあります。このスピン秩序が強誘電性の原因となる空間反転対称性の消失を引き起こすことがあります。CuFeO<sub>2</sub>は図 2 の上図に示したように、コリニア構造<sup>9)</sup>を持つため強誘電性は現れません。今回我々は、マルチフェロイクス特性とはあまり関係ないと考えられていた A サイトの非磁性 Cu イオンを他の非磁性 Ag イオンに置換することによって、フラストレーション効果を制御できると考えました。これまでの研究では、AgFeO<sub>2</sub> の良質な試料の合成は非常に困難でした。そこで我々は、NIMS の超高压合成装置を用いて不純物の非常に少ない AgFeO<sub>2</sub> の良質な試料の合成に成功しました。次に我々はこの試料を用いて、マルチフェロイクス特性を調べるために NIMS において誘電分極測定を行い、磁気相転移温度と同じ温度で、強誘電分極が発現することを発見しました。(図 3) また、この強誘電分極のメカニズムを調べるためのスピン構造解析を、英国のラザフォード・アップルトン研究所のパルス中性子施設 ISIS の冷中性子回折装置 WISH を用いて行いました。その結果、図 2 の下図に示したようなサイクロイド磁気構造<sup>9)</sup>が成り立っていることがわかりました。さらに我々は、この磁気構造が m1' という磁気点群<sup>9)</sup>に属することを見だし、AgFeO<sub>2</sub> の強誘電分極の方向がスピンの伝播する方向に垂直の方向であることを予想することができました。

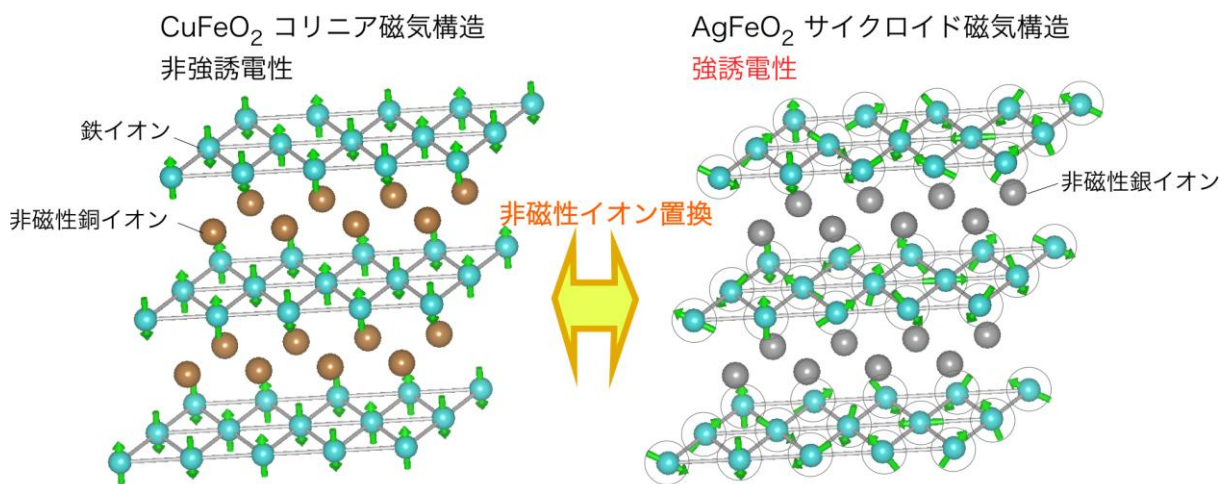


図 2 : (左) 三角格子反強磁性体 CuFeO<sub>2</sub> の磁気構造。すべてのスピンの三角格子に垂直方向を向く。(コリニア磁気構造) (右) AgFeO<sub>2</sub> の磁気構造。隣り合ったスピンの互いに一定の角度で回転し、長周期の磁気秩序を形成している。(サイクロイド磁気構造) 非磁性イオンを銅イオンから銀イオンに置き換えることによって、磁気構造を変化させ、強誘電状態が実現する。

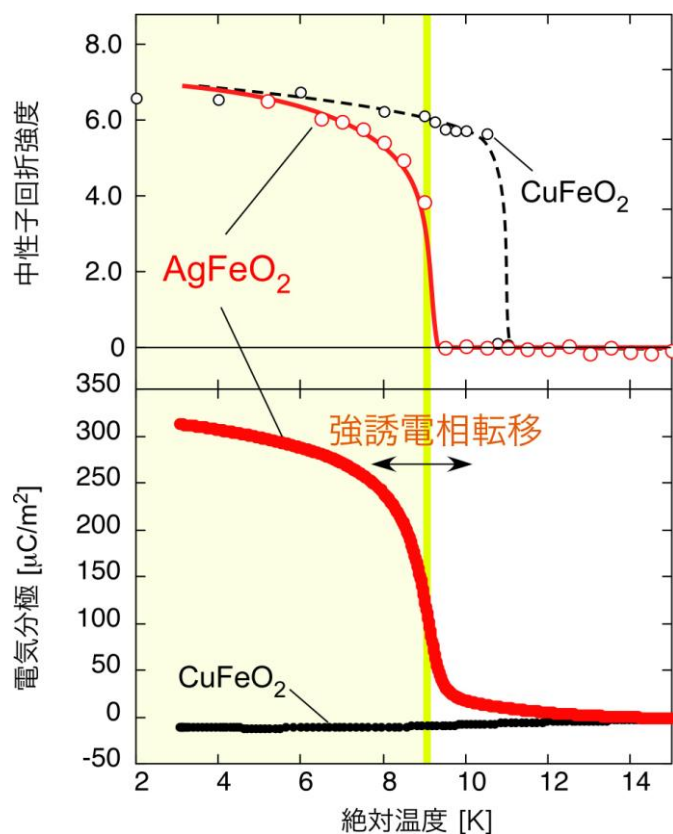


図3：(上)  $\text{AgFeO}_2$  のサイクロイド磁気秩序 (赤) と  $\text{CuFeO}_2$  のコリニア磁気秩序 (黒) に対応した中性子回折強度の温度依存性。(下)  $\text{AgFeO}_2$  および  $\text{CuFeO}_2$  の電気分極の温度依存性。 $\text{AgFeO}_2$  において、サイクロイド磁気秩序に対応した中性子回折強度と強誘電分極の発現が対応している。

## 波及効果と今後の展開

従来のマルチフェロイクス研究において、磁場や磁性イオンの元素置換による誘電分極の操作は報告されてきました。本研究成果のユニークな点は、磁性の起源となっている Fe イオンに何ら操作することなく、従来、あまり重要視されていなかった非磁性イオンを別の非磁性イオンに置換するだけで、マルチフェロイク特性 (誘電分極) を劇的に改善した点です。 $\text{AgFeO}_2$  自体の強誘電性は、9K 以下という低温でしか発現しないため、すぐに実用に直結するわけではありませんが、材料探索に新しい指針を与えることで、室温動作するマルチフェロイック材料探索に新しい側面を与えるとともに、次世代大容量記憶メモリ、エネルギー変換デバイス開発に大きく貢献すると期待されます。

## 掲載論文

題目: Spiral-spin-driven ferroelectricity in a multiferroic delafossite  $\text{AgFeO}_2$

著者: Noriki Terada, Dmitry D. Khalyavin, Pascal Manuel, Yoshihiro Tsujimoto, Kevin Knight, Paolo G. Radaelli, Hiroyuki S. Suzuki and Hideaki Kitazawa

雑誌: Physical Review Letters (2012) (巻・号・ページは現時点では未定)

## 【用語解説】

### 1) マルチフェロイクス

単一の磁性体（誘電体）が、複数の強秩序状態（（反）強磁性、強誘電性、強弾性）をもつ材料。主に近年の固体物理研究において、（反）強磁性秩序と強誘電性を同時に示す物質群を指す。

### 2) 誘電分極

電気分極とも言われる。電場を誘電体に加えた場合に現れる電荷の偏り。外電場無しで生じる誘電分極を、自発分極（または強誘電分極）という。

### 3) デラフォサイト酸化物

$ABO_2$  という化学式を持ち、 $B$  原子が三角格子を形成する酸化物。（図4の水色の原子） $B$  サイトに鉄原子やクロム原子等の磁性原子が入った場合に、三角格子特有のフラストレーションが生じることから、近年研究が盛んに行われている。

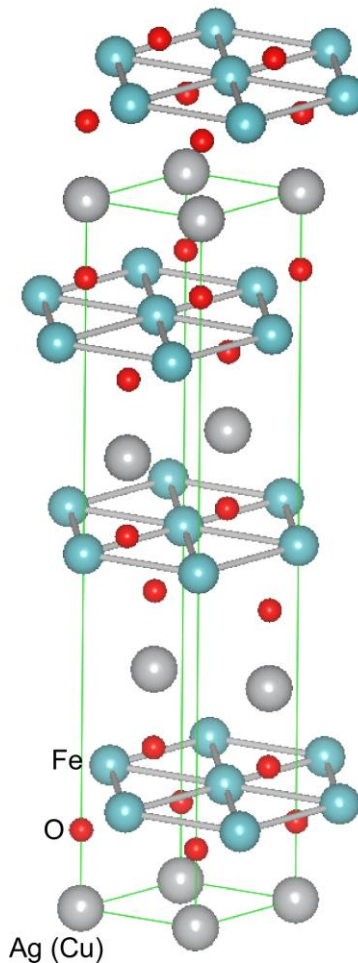


図4：デラフォサイト型結晶構造

#### 4) 中性子回折

中性子線は粒子でありながら波としての性質を持つ。そのため、中性子線の波長と同程度の距離に規則正しく並んだ散乱体があれば、回折現象を起こし特定の方向に強い回折中性子を得ることができる。また、中性子はスピンを持っているため物質中の電子スピンの散乱される。このことを利用して、磁性体のスピンの配列（スピン構造）を調べることができる。

#### 5) ペロブスカイト型

チタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  (セラミックコンデンサやサーミスタに利用されている) に代表される、主に  $\text{ABO}_3$  という化学式をもつ物質がもつ結晶構造 (図 5 を参照)。マルチフェロイクス研究においては、ペロブスカイト型の  $\text{TbMnO}_3$  において初めて、磁場による強誘電分極の反転現象が発見された。

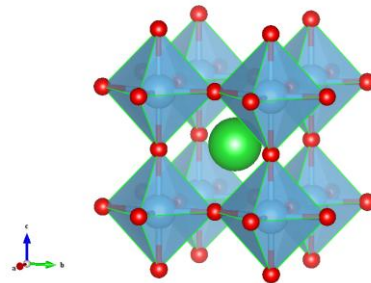


図 5: ペロブスカイト型結晶構造。中心の緑色の原子が A 原子、B 原子が酸素 (赤色) の 8 面体に囲まれている。

#### 6) コリニア磁気構造、ノンコリニア磁気構造

ある一定の方向に磁性体内のすべてのスピンの平行か反平行を向く磁気構造をコリニア磁気構造と呼ぶ。隣り合ったスピンの互いに有限の角度をもって配列した磁気構造とノンコリニア磁気構造と呼ぶ。

#### 7) 反強磁性的交換相互作用

隣り合ったスピンを互いに反平行に揃えようとする相互作用。

#### 8) サイクロイド磁気構造

隣り合ったスピンの互いに有限の角度を持って配列したノンコリニア磁気構造の 1 つで、空間上のスピンの回転している面と、スピンの配列している方向が平行のもの。それに対し、スピンの回転面と配列方向が垂直のものをプロパースクリュー磁気構造と呼ぶ。

#### 9) 磁気点群

磁性体を示す磁気構造は 122 個ある磁気点群のいずれかに分類される。

## 問い合わせ先

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構

企画部門広報室 TEL：029-859-2026、FAX：029-859-2017

## 研究に関すること

独立行政法人物質・材料研究機構

量子ビームユニット

ユニット長 北澤 英明

TEL：029-859-2818

E-mail：KITAZAWA.Hideaki@nims.go.jp

独立行政法人物質・材料研究機構

量子ビームユニット 中性子散乱グループ

主任研究員 寺田 典樹

(現在、英国のラザフォード・アップルトン研究所に長期出張中)

E-mail：TERADA.Noriki@nims.go.jp