

## 酸化銅が室温で磁性体にも誘電体にもなることを実証

～室温マルチフェロイクスの発現を高圧力下中性子回折により初めて確認～

配布日時：2022年11月17日14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)は、イギリスのラザフォード・アップルトン研究所、オックスフォード大学と共同で、酸化銅が圧力を加えることにより室温で磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイクス材料となることを実証しました。本成果で確立した理論モデルは、次世代メモリや光制御デバイスなどの開発指針として期待されます。

2. マルチフェロイクス材料は、次世代メモリ材料や低消費電力の光制御デバイスへの応用が期待されています。しかし、そのほとんどが100 K以下の低温でしかその機能を発現しないため、室温での動作が不可欠なデバイス応用において長年の課題となっていました。今回注目したマルチフェロイクス材料である酸化銅は、加圧すると材料中の銅イオンと酸化物イオンの位置が変化することで磁気的な相互作用が大きくなるので、理論的にはマルチフェロイクスの機能発現温度が室温まで上昇することが示唆されていました。しかし高圧下で微細なスピン（原子レベルの小さな磁石）を直接観察する方法がないため、実験的に実証されていませんでした。

3. 研究チームは、高圧下でも微小なスピンを観測できる新しい高圧発生装置を用いた中性子回折実験により、加圧することで酸化銅のマルチフェロイクス機能発現が室温で起こることを実証しました。また、高圧力下における銅イオン間にはたらくスピン同士の相互作用（磁気的相互作用）の大きさと、どの銅イオン間に相互作用が存在するのかという仮定を最小限に抑えた計算手法（NIMS オリジナル）により決定し、室温で機能するマルチフェロイクス材料の開発に有効な理論モデルを確立しました。

4. 酸化銅の室温マルチフェロイクス状態は、18.5 GPa（18万5千気圧）以上の高圧状態に限られますが、本研究で確立された理論モデルを、結晶の歪みを利用した薄膜の成長に応用することで、将来的には大気圧下でも室温で動作するマルチフェロイクス材料の開発が期待されます。

5. 本研究は、NIMS 先端材料解析研究拠点の寺田典樹主幹研究員、国際ナノアーキテクニクス研究拠点の Igor Solovyev 主幹研究員、機能性材料研究拠点の名嘉節主席研究員、ラザフォード・アップルトン研究所、オックスフォード大学からなる国際共同研究チームによって行われました。本研究は、科研費国際共同研究加速基金（17KK0099）、JST 未来社会創造事業（JPMJMI18A3）の支援を受けて行われました。

6. 本研究成果は、2022年11月15日（日本時間16日）に米国物理学会の学術誌「Physical Review Letters」のオンライン版に掲載される予定です。

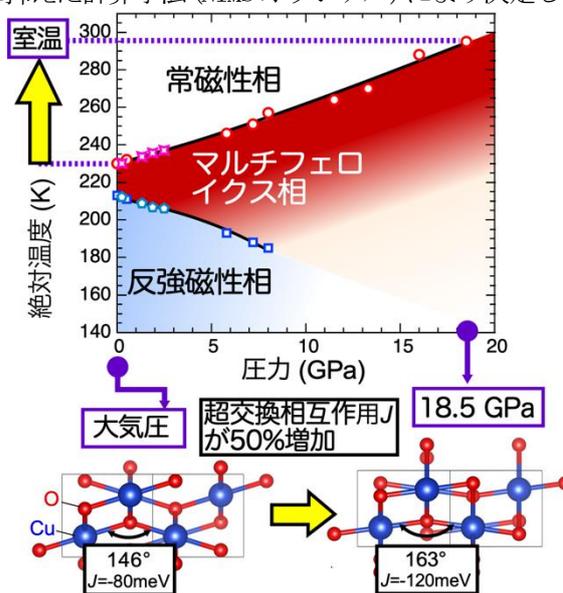


図 加圧により銅イオンが酸化物イオンを挟みこむ角度が増加し、酸化銅の磁気的相互作用が強まります。これにより、室温でマルチフェロイクス状態を安定化できることを実験的に実証しました。

## 研究の背景

近年、磁性と強誘電性<sup>(1)</sup>を併せ持つ「マルチフェロイクス<sup>(2)</sup>材料」が注目されています。マルチフェロイクス材料は、低消費電力で動作する次世代不揮発性メモリや光制御デバイスへの応用が期待され、精力的に研究が進められています。これまでも多くのマルチフェロイクス材料が発見されてきましたが、そのほとんどは磁性と強誘電性が同時に観測される温度（機能発現温度）が極めて低く、デバイスへの応用の障壁となっていました。

2012年にフランスの理論物理学者ロックフェルトらは、マルチフェロイクス材料である酸化銅<sup>(3)</sup>を加圧（静水圧<sup>(4)</sup>）すると、その機能発現温度が室温まで上昇することを密度汎関数法による理論計算<sup>(5)</sup>により予測しました（図1）。加圧により2つの銅イオンと酸化物イオンがつくる三角形の頂点の角度（ $\angle\text{Cu-O-Cu}$ ）が変化することは知られていますが、彼らの理論研究によると、酸化物イオンを介した銅イオン間の磁気的な相互作用（超交換相互作用<sup>(6)</sup>）が大きくなります。その結果、マルチフェロイクス機能が発現する温度は、230 K（マイナス43°C、大気圧下）から室温まで上昇すると予測しました。この理論は、室温で機能するマルチフェロイクス物質の可能性を示唆する重要な仮説であり、実験的検証が求められていましたが、長い間検証されることはありませんでした。それは、理論が予測する機能発現に必要な圧力が40万気圧と極めて高く、この高圧下でマルチフェロイクス状態を観測する方法がなかったからです。実際、高圧下でのX線回折実験や誘電率測定は行われましたが、理論予測を検証するには圧力が不十分でした。

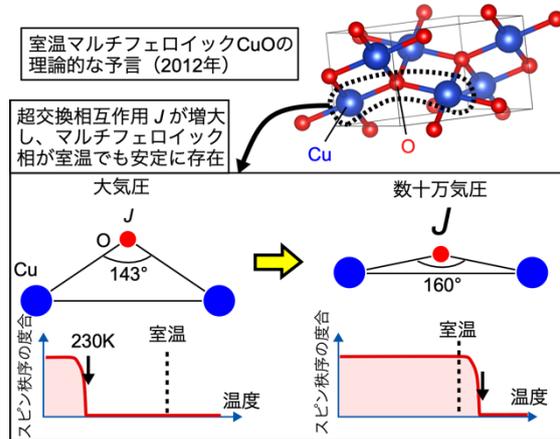


図1 ロックフェルトらは2012年に、加圧により酸化銅が室温で機能するマルチフェロイクス材料となる可能性を理論計算で示しました。

## 研究内容と成果

今回、NIMS、ラザフォード・アップルトン研究所、オックスフォード大学の研究者からなる研究チームは、高圧力下でも微小なスピン<sup>(7)</sup>を観測できる新しい高圧発生装置を用いた中性子回折<sup>(8)</sup>実験により、酸化銅のマルチフェロイクス機能発現温度が加圧によって室温まで上昇するという理論予測を世界で初めて実証しました（図2 (a)）。また、超交換相互作用の理論と密度汎関数法を組み合わせたNIMSが独自に開発した計算手法により、室温マルチフェロイクス実現の予測に有効な新しい理論モデルを確立しました。

酸化銅では、230K（-43°C、大気圧）以下の温度で、銅イオンのスピンがらせん状に配列していることが確認されています（図2 (b)）。この特殊ならせん状のスピン配列は、負電荷の中心（酸化物イオン）と正電荷の中心（銅イオン）の相対的な位置の変化をもたらし、物質中に電荷の偏り（強誘電分極；図2 (c)）を作り出します。この強誘電分極がマルチフェロイクス機能の起源となっています。上述したように理論的には、40万気圧の圧力を加えることで、らせんスピン配列が室温以上で現れるようになるため、酸化銅のマルチフェロイクスの機能が室温で発現します。これを実証するためには、スピン配列を直接観測する中性子回折の手法を用いる必要があります。しかし、酸化銅の銅イオン1個あたりのスピンは約0.3電子程度と、従来のマルチフェロイクス材料（3電子程度）に比べて極めて小さく、通常の実験装置ではスピン配列の観測が困難でした。さらに、理論的な予測を検証するためには、精密な温度制御も必要でした。

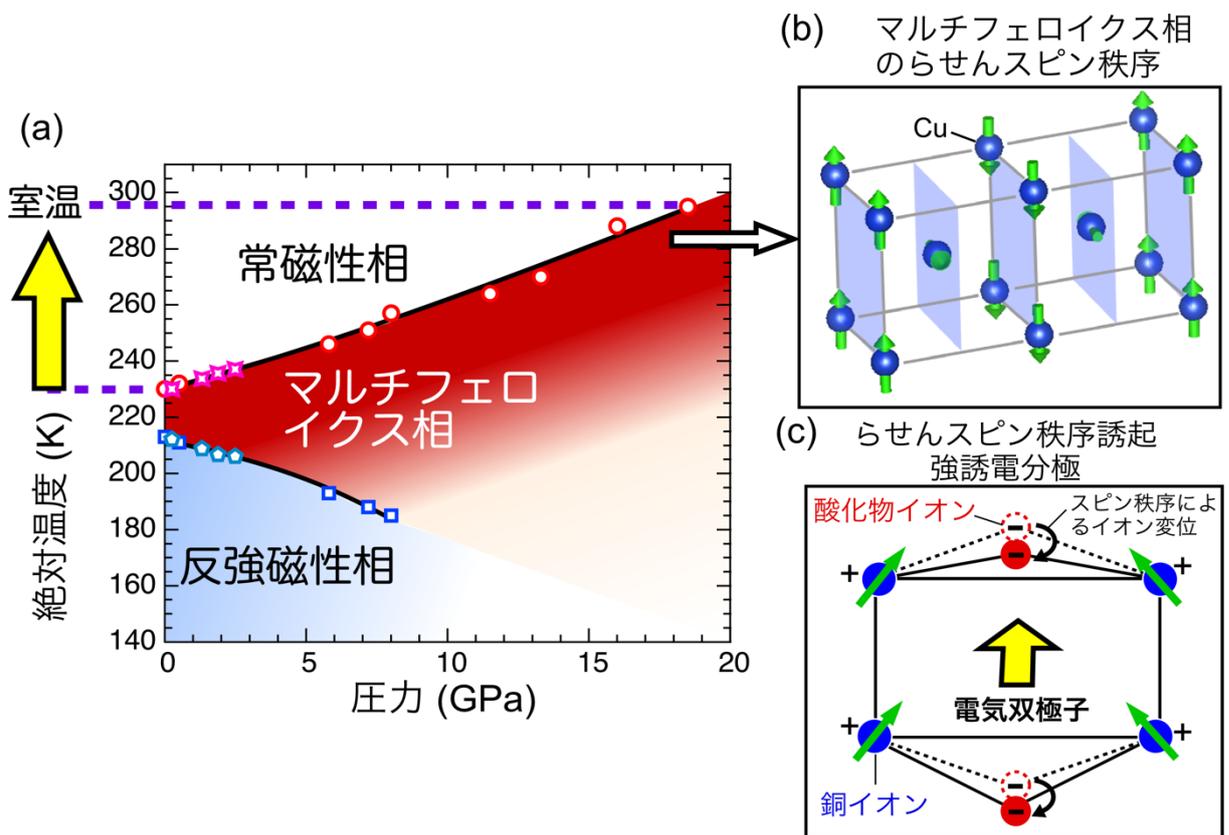


図2 (a) 加圧が、銅イオン間の磁氣的相互作用を強化し、室温でマルチフェロイクス相を安定化させます。(b) マルチフェロイクス相のらせん状磁気構造と、(c)らせん状のスピンの配列によって誘起される電気双極子の模式図。

研究チームは、イギリスのパルス中性子施設 ISIS において、微小スピンの配列を高圧かつ精密な温度制御下で観測するために必要な高圧発生装置を開発しました。この高圧力発生装置は、焼結ダイヤモンドを部材として使用し、中性子回折実験では最高クラスの 18.5 GPa (18 万 5 千気圧) までの圧力を発生させられるとともに、1 立方ミリメートル程度の試料体積 (類似する高圧発生装置のなかではかなり大きい) を持つため、微小スピンでもその配列を観測することが可能です。酸化銅のスピンの配列が現れる温度を精密に測定するために、不凍液 (水とグリセリンの混合物) を冷媒とする冷却システムも新たに開発しました。

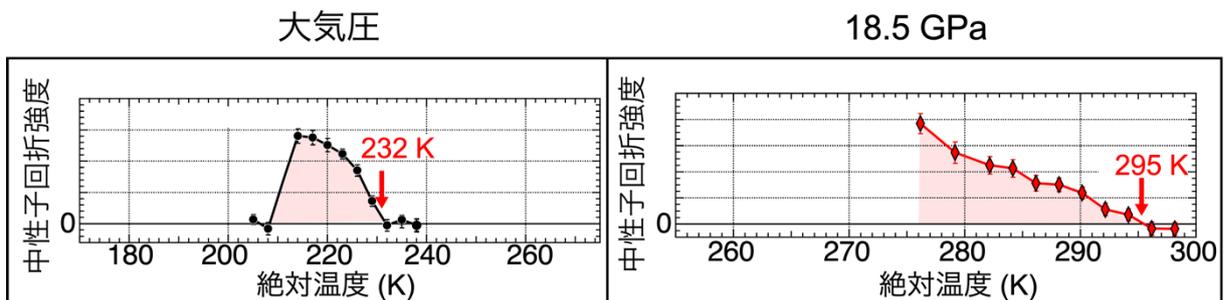


図3 高圧力下中性子回折実験の結果。大気圧力下では 232 K 以下の温度でマルチフェロイクス相に対応する中性子回折強度 (ハッチの領域) が観測されましたが、18.5 GPa では室温 295 K まで強度が観測されました。

今回開発した高圧力発生装置を用いた中性子回折実験の結果の一部を図3に示します。大気圧下では 232 K (マイナス 41℃) 以下でマルチフェロイクス相が出現しますが、圧力を上げると出現温度が徐々に上昇し、

18万5千気圧で室温295 K (22°C) に到達しました。この実験結果は、ロックフェルトらによる「加圧による室温マルチフェロイクス材料の実現」という予測を世界で初めて実証したものです。

しかし、今回の実験で得られたマルチフェロイクス機能の発現圧力は18.5 GPa (18万5千気圧) であり、理論が予測する40 GPa (40万気圧) よりはるかに低い値でした。そこで研究チームは、ロックフェルトらが以前に行った計算手法と比較して、ほとんど仮定を含まない計算手法を用いて、実験結果を説明する理論モデルの構築を試みました。

本手法は、密度汎関数法に超交換相互作用の理論を組み合わせて、NIMS が独自に開発したものです。すなわち、従来の方法とは異なり、超交換相互作用を持つ銅イオンの組みを特定せず、すべての銅イオンの組みが等価であるとしてきました。その結果、18.5 GPa の高圧下では、超交換相互作用の強さが大気圧に比べて約50%増加することが示されました。(図4) さらに、合計11種類の超交換相互作用の強さを定量的に決定することで、実験結果を再現し、室温マルチフェロイクス材料の理論モデルを確立しました。

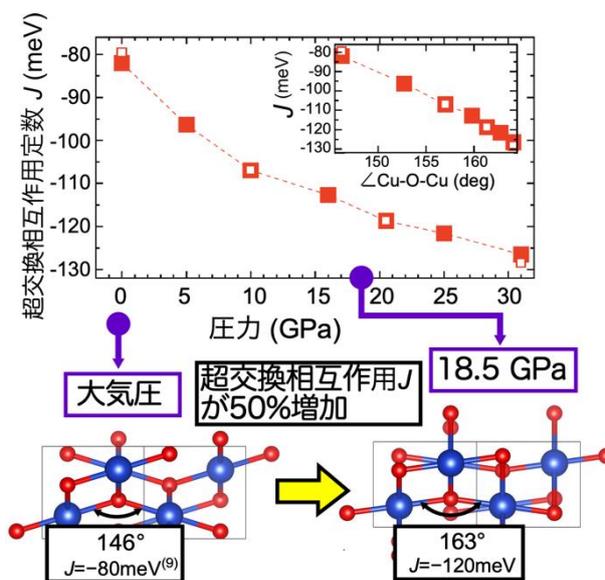


図4 NIMS が開発した計算手法によって得られた超交換相互作用  $J$  の圧力依存性。(挿図)  $J$  と銅イオンと酸化物イオンの結合角の関係。室温マルチフェロイクス材料がもつ超交換相互作用の大きさを決定しました。

## 今後の展開

近年、酸化銅のらせん磁性のカイラリティ (スピンの配列が右巻きか左巻きかの違い) を電場で制御することにより、光の偏光を制御できる光制御デバイスとして利用されることが発見されました。マルチフェロイクス材料は、次世代メモリ素子材料への応用が注目されていますが、光制御デバイスへの応用も期待されています。

本研究で見出された酸化銅の室温マルチフェロイクス状態は、18万5千気圧という高圧状態に限定されるため、そのままではデバイスへの応用は不可能です。しかし、本研究で確立した理論モデルを、結晶の歪みを利用した薄膜の成長に応用することで、将来的には大気圧下でも室温で動作するマルチフェロイクス材料の開発が期待されます。

## 掲載論文

題目: Room-temperature type-II multiferroic phase induced by pressure in cupric oxide

著者: Noriki Terada, Dmitry D. Khalyavin, Pascal Manuel, Fabio Orlandi, Christopher J. Ridley, Craig L. Bull, Ryota Ono, Igor Solovyev, Takashi Naka, Dharmalingam Prabhakaran, and Andrew T. Boothroyd

雑誌: Physical Review Letters

掲載日時: 2022年11月16日 (日本時間)

## 用語解説

### (1) 強誘電性

物質に外部電場を印加しなくても電気双極子が整列している状態。一方向に整列した電気双極子を強誘電分極と呼び、外部電場を反転させることで強誘電分極を反転させることができます。FRAM と呼ばれる強誘電メモリに活用されていて、分極の方向がデジタルデータの1や0に相当 (例えば上向きが“1”、下向きが“0”等) します。

## (2) マルチフェロイクス

磁性と強誘電性が一つの物質中に共存する性質。第1種マルチフェロイクス物質と第2種マルチフェロイクス物質に分類されています。第1種は、スピン秩序と強誘電性が発現する温度が異なっていて、一般的に磁性と強誘電性の結びつきが弱いとされています。一方、第2種は、スピンの秩序によって強誘電性が発現し、磁性と強誘電性の結びつきが強い物質群を指します。酸化銅は、第2種に分類されます。電場でスピンを制御し、磁場で強誘電分極を制御する次世代メモリや、電場で制御できる光学制御デバイスへの応用が期待されています。

## (3) 酸化銅

化学式が  $\text{CuO}$  で、230K という比較的高い温度でスピン秩序と強誘電性を示すことが2008年に発見されたマルチフェロイクス材料。マルチフェロイクス相のスピン配列はらせん状で、強誘電分極が誘起されます。

## (4) 静水圧

静止している液体の中の任意の面に作用する圧力のことで、材料に等方的に圧力が加わる状態を指します。

## (5) 密度汎関数理論

量子力学の一手法で、物質中の電子の状態やそこから決定される物理量を、空間的に変化する電子密度の関数（関数の関数）として表現する計算手法。

## (6) 超交換相互作用

陰イオン（本稿では酸化物イオン）を介した2つの磁性イオン（本稿では銅イオン）の間の磁氣的相互作用。陰イオンの頂点の角度 ( $\angle\text{Cu-O-Cu}$ ) が超交換相互作用の符号と強度を決定することが知られています。この相互作用の符号がマイナスの場合は、磁性イオンのスピンの向きが互いに逆向きに、プラスの場合は平行に配列します。

## (7) スピン

電子の自転運動によって生じる磁気モーメント（小さな磁石）のことで、主に磁性イオン（遷移金属イオンや希土類イオン）が、不対電子の電子配置に応じた大きさの磁気モーメントを持っています。

## (8) 中性子回折

原子炉や陽電子加速器で発生させた中性子ビームを用いた回折実験のこと。中性子自身が核スピンを持っているため、物質中の電子スピンと相互作用し、その配列を知ることができます。

## (9) meV (ミリエレクトロンボルト)

エネルギーの単位電子ボルト (eV) の1000分の1の単位を表します。1 eV は、電子が、真空中で1 V の電位差を抵抗なしに通過するときを得るエネルギーのことを指します。

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点量子ビーム応用分野中性子散乱グループ  
主幹研究員 寺田 典樹 (てらだ のりき)

E-mail: TERADA.Noriki@nims.go.jp

TEL: 029-860-4627

URL: [https://samurai.nims.go.jp/profiles/terada\\_noriki?locale=ja](https://samurai.nims.go.jp/profiles/terada_noriki?locale=ja)

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017  
E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)