

未来の磁気メモリーにつながる新現象を発見

国際超強磁場科学研究施設 赤木 暢*、三宅 厚志、徳永 将史 (*現・大阪大学)

研究の背景

物性研究の成果を一般の人々に説明する際、「将来的には～に応用できる可能性がある」という表現がよく用いられるが、そうした提案で実際に世の中への役に立った例は残念ながらあまり無いように感じる。本当に役立つものを考えるには、社会的ニーズに基づいたアプローチが重要である。そうした視点で強相関電子系の実用を考えたとき、本当に役に立ちそうな応用の一つが不揮発性メモリーである。不揮発性メモリーとは、外場で制御した"0"または"1"の状態が外場除去後も保持される(ノーマリーオフの)記憶素子である。現在進行している「モノのインターネット化(IoT)」における需要を考えると、真に実用的なメモリーであれば高い市場価値が期待できる[1]。不揮発性メモリーの機構としては磁気メモリー、強誘電メモリー、相変化メモリー、抵抗変化メモリーなど様々な方向での研究が進んでおり、それぞれに長所と短所がある。本命の一つとして期待されている磁気メモリーの場合、低消費電力駆動の実現が課題となっている。磁区の配列で0/1の情報を表現する磁気メモリーでは情報の書き込みに局所磁場を使うと消費電力が大きくなるため、スピンの注入による磁化反転などが最近注目されている。一方で磁気秩序を持つ強誘電体、いわゆるマルチフェロイック物質では原理的には磁気秩序の電場制御が可能であるため、より単純な構造で情報の書き込みが期待できる。ほとんどの物質が低温でしかマルチフェロイック状態にならない、また出現する電気分極が小さすぎて磁気秩序の電場制御が困難であるという問題がある中、もっとも実用に近いと考えられている物質が BiFeO₃ である。この物質は摂氏 270 度までマルチフェロイック状態を保持し、その電気分極も代表的強誘電体の 10 倍以上という巨大な値を示す。このため注目度の高い物質ではあったが、単一ドメインの大型単結晶がなかったため、その基本特性である電気磁気効果の詳細は不明であった。我々は、産業技術総合研究所の伊藤らが合成に成功した大型単一ドメイン結晶[2]に対してパルス強磁場を用いた精密な測定手法[3]を用いて BiFeO₃ の電気磁気効果を調べたところ、予想外の電気磁気メモリー効果を発見した[4]。

実験結果

BiFeO₃ は空間群 *R*3*c* に属しており、*c* 軸方向に電気分極を持つ極性結晶である。鉄原子は *ab* 面内で三角格子を形成する[図 1(a) 挿入図]。この面内での隣接スピンはほぼ平行であるが、正確には少しずつ傾いており、三方晶の<110>方向に伝播ベクトル(Q_1 , Q_2 , Q_3)を持った長周期(62 nm)のサイクロイド型磁気秩序を示す。一般にサイクロイド型磁気秩序は電気分極を伴うことが知られており[5-7]、磁気秩序由来の電気分極は±*Z* 方向に生じると期待される。実際、図 1(a)に示したように温度 4.2 K で *Z* 方向(*c* 軸方向)の電気分極を測定すると、20 T 付近でサイクロイド型磁気秩序が崩壊するまでの間に電気分極は 260 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度の变化を示す。一方、磁気秩序由来の電気分極を期待していなかった *Y* 方向の測定を同じ温度で行うと、*Z* 方向の約 3 倍の電気分極変化が観測された[図 1(b)]。*Y* 方向の電気分極変化の特徴として 10 T 以下の磁場領域では非可逆な振る舞いを示す。この磁場領域の変化は初期磁化過程でのみ観測され、一度磁場を印加した後は初期状態と違う状態を保持している。これは不揮発性メモリー効果の実現を意味している。このメモリー効果は磁気ドメインの配向として理解できる。無磁場下では 3 つの *Q* ベクトルで指定される磁気ドメインが縮退しているが、磁場中ではゼーマン効果のためスピン回転面が磁場と垂直になるドメインが安定になるため磁気ドメインの磁場配向が期待される。実際に磁化測定を行ったところ、それを裏付ける非可逆な振る舞いが観測されている。詳細な説明は原論文[4,8]に譲るが、*Y* 方向で観測された電気分極は、低対称な系に一般化された逆ジャロシンスキー・守谷機構で説明可能である。この機構を

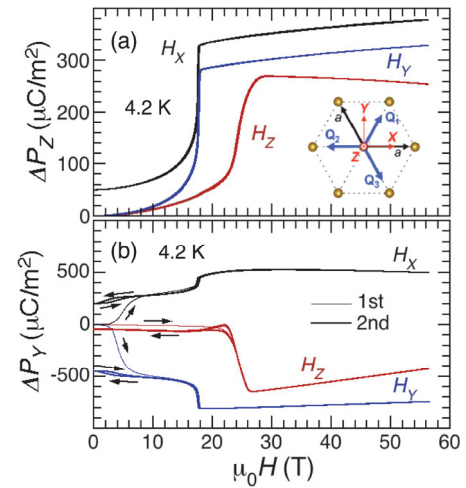


図1 パルス強磁場下で測定した BiFeO₃ の電気分極の磁場依存性。(a) $P \parallel Z$ 、(b) $P \parallel Y$ (座標の定義は (a)の挿入図参照)。測定温度はともに 4.2 K。

無磁場下では 3 つの *Q* ベクトルで指定される磁気ドメインが縮退しているが、磁場中ではゼーマン効果のためスピン回転面が磁場と垂直になるドメインが安定になるため磁気ドメインの磁場配向が期待される。実際に磁化測定を行ったところ、それを裏付ける非可逆な振る舞いが観測されている。詳細な説明は原論文[4,8]に譲るが、*Y* 方向で観測された電気分極は、低対称な系に一般化された逆ジャロシンスキー・守谷機構で説明可能である。この機構を

考慮してサイクロイド型磁気秩序状態における電気分極を計算すると、 c 軸方向の他に ab 面内で Q ベクトルと垂直な方向にも磁気秩序由来の電気分極が生じて良いことがわかる。

一度磁場を印加すると状態が変わってしまうため、状態の初期化を意図して試料を室温に戻してから再実験をしたが、図 1 の初期過程を再現できなかった。これはメモリー効果が室温でも保持されているためであるが、その事実気づくまでは再現しない初期過程のデータに頭を悩ませていた。ちなみに Y 方向に磁場下で観測される非可逆な振る舞いを復活させるには、別方向に磁場を印加すれば良い。実際 X 方向に磁場を印加した後で再び Y 方向に磁場を印加すると 10 T 以下の非可逆な振る舞いが復活することを確認している。また記憶された状態は室温で一ヶ月以上放置しておいても保存されることも確認している。

室温における不揮発性メモリー効果を明らかにするため、300 K で測定した電気分極の磁場依存性を図 2(a) に示す。

図 2(b) に示した初期状態 A では磁気変調ベクトル $Q_1 \sim Q_3$ の縮退に対応して $P_1 \sim P_3$ の電気分極が混在する。一方、磁場印加で単一ドメイン化した状態 C [図 2(c)] では P は一方向に整列する。この過程で非可逆に変化した電気分極の成分 (P_{irr}) は 300 K で $600 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 程度に及んでおり、室温で観測される値としては十分大きい。これらの実験によって BiFeO_3 が室温で不揮発性メモリー効果を示すことが実証された。面内の電気分極の方向は Q ベクトルと同様に 3 重縮退しているため、このメモリーは $0/1$ の 2 値ではなく $0/1/2$ の 3 値を記憶させることも原理的には可能である。

情報の書き込みに 10 T の磁場を必要とするメモリーが実用的であるはずがない、という声が聞こえてきそうであるが、我々は逆の考えを持っている。 BiFeO_3 の不揮発性メモリー効果を実用化する場合、今回示した磁場効果の逆効果である電場による状態変化を行う。強磁場を用いた今回の結果は、このメモリーが日常生活で接しうる程度の磁場下では安定であることを示しており、磁石を近づけても誤作動しないメモリーとしての利点も期待できる。

今後の展開

今回の研究では磁場印加によって起こる強誘電状態の変化を観測したが、実用の際にはその逆効果である電場による磁気秩序の変化が必要である。最近我々のグループでは電場による状態制御とその簡便な検出法を発見しており [9]、実用化に向けた基本原理は確立したと考えている。今後は実際の応用に向けて薄膜試料での条件出しなどが進めば、真に実用化されるメモリーになり得ると期待している。

謝辞

この研究成果は産業技術総合研究所の伊藤利充上級主任研究員、福岡大学の宮原慎准教授、上智大学の桑原英樹教授、青山学院大学の古川信夫教授との共同研究であり、この場を借りてお礼を申し上げる。本研究は科学研究費補助金(課題番号: 23340096、25610087、25800189 および 25287088)の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] 井上公、日本物理学会誌 **70**, 814 (2015).
- [2] T. Ito *et al.*, Cryst. Growth Des. **11**, 5139 (2011).
- [3] H. Mitamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 094709 (2007).
- [4] M. Tokunaga *et al.*, Nat. Commun. **6**, 5878 (2015).
- [5] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- [6] M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006).
- [7] I. A. Sergienko and E. Dagotto, Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006).
- [8] T. A. Kaplan and S. D. Mahanti, Phys. Rev. B **83**, 174432 (2011).
- [9] S. Kawachi *et al.*, unpublished.

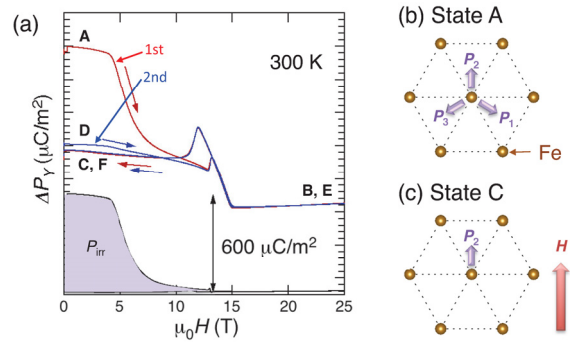


図 2 (a) 300 K で測定した BiFeO_3 における電気分極の Y 成分の磁場依存性。(b) および (c) は図(a)の A および C における電気分極の混在を示す模式図。