

氏名	平井 大悟郎
所属機関	東京大学 物性研究所
研究題目	強いスピン軌道相互作用を利用した省エネメモリデバイス材料の開発

## 1. 研究の目的

本研究の目的は、スピン軌道相互作用が強い化合物で発現することが期待される「非対角応答」の観測を行うことです。「非対角応答」とは、通常の「磁場による磁化の変化」や「電場による誘電率の制御」ではなく、「磁場での誘電率制御」や「電場での磁化制御」を意味します。普通は、磁化は磁場で電荷は電場でしか制御できないため、デバイスの設計には大きな制限がありました。誘電率・磁化の2つの自由度を電場・磁場によって制御することが可能になれば、全く新しい方法でのメモリの書き換えや記録が可能となり、デバイス設計の可能性が大きく広がります。例えば、電圧によって磁性を制御する新しいタイプのメモリデバイスや磁場により非接触で動作するデバイスなどの応用が期待されます。このため、これまでに多くの研究が行われ、非対角応答が現実の物質で観測されるなど、着実に成果をあげています。しかし、現状ではほとんどの材料が $-200^{\circ}\text{C}$ 以下の極低温でしか機能しないという大きな問題を抱えています。この原因は機能発現のために特殊な磁気秩序が必要であるため、根本的なアプローチの転換が求められています。本研究では、重い遷移金属元素を含む物質に着目し、物質中に働くスピン軌道相互作用という力を利用した「非対角応答」の実現を目指します。また、「非対角応答」の微視的な発現機構を明らかにすることで、従来とは異なるアプローチでの「非対角応答」実現の指針を提案します。

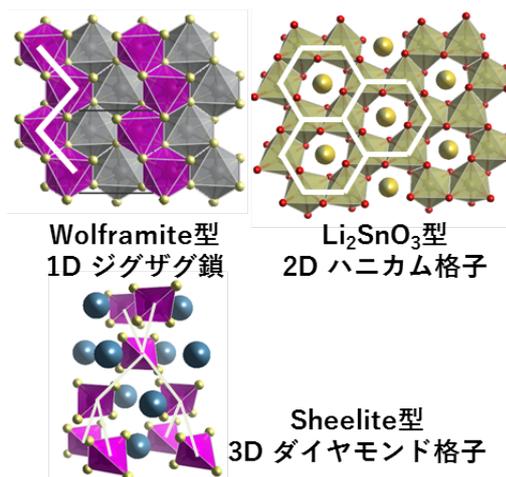
## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究では、スピン軌道相互作用が強い化合物で発現する「非対角応答」の観測を目的として、1.物質の合成と基礎物性評価によるもでる物質の選定、2.単結晶試料の育成、3.磁場下での誘電率の測定・電場印加中の磁化率の測定を行いました。

### 1. 物質合成と基礎物性評価

本研究ではスピン軌道相互作用に由来した「非対角応答」を示す有望な物質群として、 $5d$  遷移金属元素を含み、局所的に反転対称のない格子を有する化合物を対象としました。反転対称のない格子とは、ある点に対して結晶中の原子を反転させたときに、もとの結晶構造とは重ならないような結晶構造を指します。局所的に反転対称のない格子の具体例としては、1次元ではジグザグ鎖、2次元では蜂の巣(ハニカム)格子、3次元ではダイヤモンド格子などが該当します。本研究では、現実の物質で $5d$  遷移金属元素がジグザグ鎖やハニカム構造、ダイヤモンド構造をもつ化合物を中心に物質合成と基礎物性の評価を行いました。図に示したのは、 $5d$  遷移金属元素がジグザグ鎖を持つ Wolframite 型(組成式  $\text{ATMO}_4$ )化合物、ハニカム構造を持つ  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  型化合物、ダイヤモンド構造をもつ Sheelite 型(組成式  $\text{ATMO}_4$ )化合物です。

これらの物質の多くは鉱物として発見されており、最も安定な酸化数をとるため磁性を持ちません。しかし、イオン半径と価数から判断して同じ構造をもち磁性を有する新物質の合成が可能であると考えられます。天然では実現できない精密に雰囲気制御した環境で、目的とする化合物の合成に取り組みました。合成した物質は、組成分析とX線回折測定によって組成と結晶構造の評価を行い目的とする物質が合成できたかを確認しました。そして、磁化測定、電気抵抗率測定、比熱測定によって基礎物性を評価して有望な物質を選定しました。



本研究で対象とする局所的対称性の破れた構造を持つ物質

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

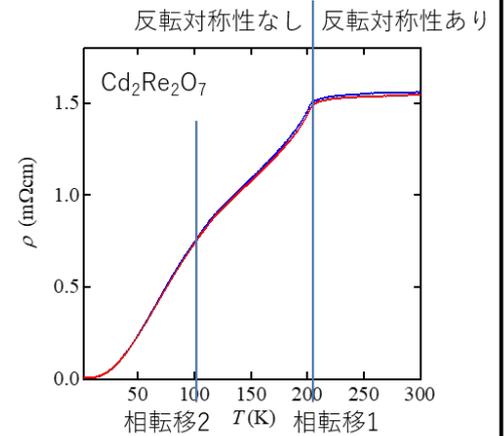
### 2. 単結晶の育成

様々な物質の合成と評価を行った結果、5d 遷移金属化合物であるレニウム(Re)を含むパイロクロア化合物  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  が有望な物質であることを突き止めました。この物質は、室温では反転対称性がありますが、温度を下げると構造相転移に伴って反転対称性がなくなります。原子番号の大きな元素を含むこの物質ではスピン軌道相互作用が強く働き、結晶構造の反転対称性がなくなることで、特殊な電子状態が実現することが予想されます。

粉末試料は様々な方向を向いた微結晶の集まりなので、磁化や誘電応答が平均化されてしまい本質的な応答が観測できません。また、予想される非対角応答は、磁場の印加方向と誘電率の応答や電流の印加方向と磁化に特定の関係があるため、微視的な機構を解明するためにも純良な単結晶が不可欠です。5d 遷移金属は様々な価数をとるので、目的物質の合成には精密な価数制御が要求されます。このため、単結晶育成の報告は多くありませんでした。私たちは密閉空間で純良な単結晶を育成することができる化学気相輸送法を採用することで、図に示すような  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の非常に純良な単結晶試料を育成することに成功しました。通常の化学気相輸送法では、輸送剤と呼ばれる化学物質との反応により原料が気相成分として輸送され、低温部分で結晶成長がおこります。しかし、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の場合は物質自体に昇華性があるため、輸送剤なしで結晶育成を行うことができ、不純物の混入を抑えることができました。また、単結晶を原料として再度単結晶育成を行うと、再結晶の際に不純物が取り除かれ、より純良な結晶が得られることも明らかになりました。

### 3. 非対角応答の観測

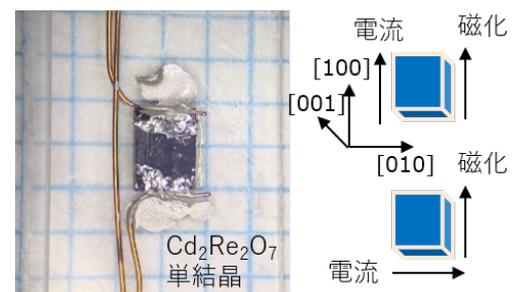
育成した純良単結晶を用いて、非対角応答の観測を試みました。具体的には、単結晶試料に定電流を印加しながら SQUID 磁束計を用いて磁化測定を行いました。SQUID 磁束計は非常に高感度に磁化測定を行うことができるため、微小な磁化の変化も観測することができます。まず電流印可の方向と測定する磁化の方向が平行になるような配置で測定を行った結果、高温の反転対称性のある相では明確な信号はありませんでしたが、反転対称性がなくなり相転移が起こる 100 K 以下の領域で、電流に誘起されたと考えられる磁化の信号を観測することができました。この信号は電流の方向を反転すると反転し、印加する電流の値とほぼ線形な関係をもつことがわかりました。次に電流印可方向と垂直な磁化測定を行うと、すべての温度域で非対角応答は観測されませんでした。これらの観測結果は、スピン軌道相互作用を考慮に入れた特殊な電子状態から予想された応答と整合する結果でした。つまり、本研究では  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の反転対称性のない相において、スピン軌道相互作用に由来する「非対角応答」を観測することに成功しました。



$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の電気抵抗の温度依存性と2つの構造相転移



化学気相輸送法により育成した  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の単結晶試料



電流誘起磁化測定のセットアップと測定を行った2つの配置

### 3. 研究の結論、今後の課題

#### 研究の結論

本研究では、スピン軌道相互作用に起因した「非対角応答」の実現を目指して、5d 遷移金属化合物の物性評価を行った結果、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  という 5d 遷移金属酸化物が非常に有望な系であることを明らかにしました。この物質の純良な単結晶を育成し、電流を印加しながら磁化測定を行った結果、相転移が起こる 100 K 以下の領域で、電流に誘起されたと考えられる磁化の信号を観測することができました。この信号は、電流の方向を反転すると反転し、また電流の方向と垂直方向にはシグナルがでないという特徴があります。この特徴は、スピン軌道相互作用を考慮に入れた特殊な電子状態を考えなければ説明することができません。つまり、本研究で観測された電流によって誘起される磁化は、スピン軌道相互作用によって実現した「非対角応答」であるといえます。このような、スピン軌道相互作用に由来した「非対角応答」は物質の界面などミクロな領域での観測例はありましたが、バルクの物質の性質として観測された例はほとんどありません。

また、副次的な成果として、物質合成をすすめるなかで、メラミンという有機分子の分解を利用した窒化物の合成手法を開発し、 $\text{SnNC}_3\text{O}_3$  という新規アンチペロブスカイト化合物を合成することに成功しました。アンモニアなどの毒性のあるガスを使用しない簡便な窒化物の合成手法は、産業的にも学術的にも重要な窒化物の物質開発を促進する重要な成果だといえます。

#### 今後の課題

今回の研究で  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  において観測された電流誘起磁化は、相転移に伴って温度依存性が明確に変化するので、容易に観測することができました。しかし、シグナルの定量的な議論や他の物質での測定を考えると、測定バックグラウンドを抑える必要があります。電流誘起磁化はシグナルが小さいことが多く、また、電流を印加しながら磁化測定を行うため、本質的なシグナルでないバックグラウンドノイズが生じる可能性があります。電流端子の配線の最適化や、バックグラウンドを差し引くための参照実験、ノイズを取り除くためのデータ解析手法の開発など、今後解決すべき課題があります。

また、今回の物質では温度変化に伴い構造相転移が起こり、結晶軸がバラバラな方向を向くドメインが形成されてしまいました。このため、電流は様々な結晶軸の方向に印加され、単一のドメインからの信号を定量的に評価することができませんでした。現在、この課題を克服するためにドメインをそろえる方法を開発しており、単一のドメインを得る方法を確立しつつあります。今後この手法によって単一ドメイン化した試料に対して、電流誘起磁化測定を行うことで、シグナルの定量的な評価を行い、電流誘起磁化の微視的な起源を明らかにすることができると考えています。

物質開発の点でも課題があります。今回電流誘起磁化が観測された  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  では 100K 以下で明確なシグナルが観測されました。理論的な予想では電流の印加方向をかえることで 200K 以下でもシグナルが観測できると考えられます。200K はこれまで観測されている「非対角応答」に比べると非常に高温ですが、室温には届きません。今後、より高温で「非対角応答」をしめす物質の開発が必要となります。また、変換効率の観点からも、より微小な電流によって大きな磁化を発生することができる物質を見つけることも重要な課題です。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

私たちの生活はコンピューターやスマートフォンに使われている様々なデバイスによって支えられています。これらの素子をいかに高速かつ省エネルギーで作動させるかというのは、持続可能な社会を構築するうえで非常に重要な課題です。省エネルギー化の一つの方向性として、磁場や電場など様々な外場に応答する素材の開発が考えられます。これにより自由度の高い素子の設計が可能になり、省エネルギーデバイスが実現できます。

本研究では、スピン軌道相互作用という原子番号の大きな元素が持つ特性に着目して、電流を磁場に変換する素材を見出しました。これは、従来とは異なるコンセプトでの電流から磁化への変換を示すもので、省エネルギーデバイスの実現へ向けた新しい指針を示す研究だといえます。

##### 4. 2. 学術的価値

スピン軌道相互作用によって生じる電流誘起磁化は、原子番号の大きな物質の表面において観測されており、Edelstein 効果として知られています。しかし、Edelstein 効果が物質全体で起こる例はほとんど知られていません。物質の表面での反転対称性の破れ方は1種類しかありませんが、物質内部の反転対称性の破れは様々なバリエーションがあります。このため、 $Cd_2Re_2O_7$  で観測された非対角応答も表面で見られるものとは異なっていました。本研究は非対角応答研究の新たな領域を切り開いたという意義があり、今後、表面やスピントロニクス分野への波及効果も期待されます。

また、 $Cd_2Re_2O_7$  で観測された反転対称性が破れる相転移に伴った非対角応答は、スピン軌道相互作用により発現する新しいタイプの相転移の可能性を示唆しており、物質科学の観点からも重要な結果です。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

"Synthesis of anti-perovskite-type carbides and nitrides from metal oxides and melamine", Daigorou Hirai, Hidetake Tanaka, Daisuke Nishio-Hamane and Zenji Hiroi, *RSC Advances*, 2018, **8**, 42025.

"Domain control for spin-orbit coupled metal  $Cd_2Re_2O_7$  by piezoelectric device ", Daigorou Hirai, Satoshi Tajima, and Zenji Hiroi, 公表予定

"Current induced uniform magnetism in electric quadrupolar order of  $Cd_2Re_2O_7$ ", Daigorou Hirai, Satoshi Tajima, and Zenji Hiroi, 公表予定