

論文の内容の要旨

マルチフェロイック物質 BiFeO_3 の 磁場誘起相の研究と電気磁気効果の応用

(Study of magnetic-field-induced phases and application
of the magnetoelectric effects in multiferroic BiFeO_3)

氏名 河智 史朗

モノのインターネット化 (IoT) の進行により、半導体メモリーを越える高密度記録・低消費電力のメモリー開発に対する社会的要請が高まっている。その候補として磁気メモリー、強誘電体メモリー、相変化型メモリー、抵抗変化メモリーなど様々な種類のメモリーの研究が行われており、それぞれに長所と短所が存在する。そのような中、物質中で磁気秩序と強誘電性が共存するマルチフェロイック物質は磁気メモリーと強誘電体メモリーの特徴を併せ持つ新しいメモリー材料として期待されている。室温でマルチフェロイック状態にある BiFeO_3 はメモリーデバイスや太陽光発電等実用上も興味深い性質を示すため特に多くの注目を集めてきた。 BiFeO_3 の不揮発性メモリー効果に関する報告はすでに幾つかされているが、本研究ではこの物質の巨大な自発電気分極が存在する三方晶の c 軸を大きく変化させている従来の方法とは異なった電気分極制御方法に焦点を当てている。一方で、マルチフェロイック物質として期待されるこれらの特性の磁場制御に関する研究は限定的である。

BiFeO_3 は約 1100 K 以下で極性の三方晶構造 (空間群 $R3c$) になるといわれており、基本となるペロブスカイト型構造の擬立方晶の $\langle 111 \rangle_{\text{cub}}$ 方向 (三方晶の $[001]_{\text{tri}}$ 方向) に約 1 C/m^2 ほどの大きな自発電気分極を有する。また $T_N = 640 \text{ K}$ 以下では Fe イオンのスピンの整列し、三方晶の $\langle 110 \rangle_{\text{tri}}$ 方向に伝播ベクトルを持ったサイクロイド型磁気秩序を示す。このとき c 軸周りの 3 重回転対称性を反映して、サイクロイドの伝播ベクトルは 3 重縮退している。

BiFeO_3 における最近の研究では、三方晶の c 軸方向を向いた巨大な電気分極の他に、これと垂直方向を向いた電気分極の存在が示された。この c 軸に垂直な電気分極は、外部磁場の印加による磁気ドメインの制御を通してその方向を非可逆的に制御できる。この磁場による磁気および強誘電ドメインの制御は外場を取り除いた後も状態を保持する不揮発性メモリー効果を示す。本研究では同様のメモリー効果が電場印加で誘起できるか、またその状態変化を簡便な方法で検出できないかを調べるため、 c 軸と垂直な電場印加による BiFeO_3 の磁化および電気抵抗変化を測定した。その結果、 BiFeO_3 の磁化は電場印加に対して非可逆的な変化をしており、それに伴って電気抵抗も変化した。この電気抵抗の変化は抵抗メモリーとしての特性を室温においても示している。また 20000 回以上の電場サイクルを経

験した後も抵抗メモリー効果は維持される。

このメモリー効果の起源となる c 軸と垂直な電気分極の存在は、この物質の対称性が三方晶より低下していることを意味している。過去に一軸圧の印加による磁気ドメインの再配列を中性子線回折実験で観測したという報告がある。これは磁気秩序と格子の結合が存在することを意味している。一方、放射光の X 線回折実験では、得られたブロードな回折ピークは単斜晶歪みを考慮すると説明できると報告している。明確なピークの分裂までは見えておらず、ピークの大きな線幅は T_N より高い温度でも観測されているため、磁気秩序と単斜晶歪みの関係性は明らかになっていない。そこでこの微小な格子歪みを検出するため、パルス磁場下における精密磁歪測定系を構築し、 BiFeO_3 の磁場印加に伴う格子変形を調べた。磁歪測定の結果は、この物質が無磁場下において三回回転対称性を破る歪みを有していること、そしてその歪みが外部磁場で制御可能であることを示した。この観測した歪みと同時に変化する c 軸に垂直な電気分極の大きさと単斜晶歪みの存在を支持した先行研究の比較は、三方晶の c 軸と垂直な電気分極は単斜晶歪みによって c 軸に沿った自発分極が面内に傾くことに由来していることを示唆した。

また強磁場下で行った磁歪測定の結果は、サイクロイド相から傾角反強磁性相への磁場誘起相転移の途中で非単調な振る舞いを示した。併せて行った磁化測定および電気分極測定の結果も、中間的な磁場領域における新たな相の存在を示唆した。この中間磁気相の起源として幾つかの理論研究は磁気変調に垂直な方向にコニカルな成分を持った AF-cone 相の存在を示唆している。この AF-cone 相では磁気変調ベクトルの方向がサイクロイド磁気相のものから変化することが期待される。中性子線回折実験の結果は、強磁場下において磁気変調ベクトルが変化した状態への 1 次相転移を実際に捕えている。また中間磁気相では観測された c 軸に垂直な電気分極に大きな電気磁気効果が観測された。理論的な計算から、観測されたサイクロイド相及び AF-cone 相での電気磁気効果は三回回転対称性を維持した範囲内で逆 Dzyaloshinskii-Moriya 機構または交換歪機構として説明することができる。 BiFeO_3 のバルク試料で見出されたサイクロイド相、傾角反強磁性相に次ぐ第三の相は、この物質の電気磁気効果の活用に新たな可能性を提供する。一方、三回回転対称性を維持した同様の計算を傾角反強磁性相に適用すると、これら 2 つの微視的機構では c 軸に垂直な電気分極成分はゼロである。しかし、今回行った磁場中の電気分極の変化を捉えた実験は、傾角反強磁性相においても c 軸方向に垂直な電気分極が有限に存在することを初めて明らかにした。このことから傾角反強磁性相で観測した有限の電気分極成分は今回磁歪で観測された面内の歪みに起因していることを示唆している。