

戦略的創造研究推進事業
ERATO
十倉スピン超構造プロジェクト
追跡調査報告書

2012年3月

(独) 科学技術振興機構

目次

目次.....	1
報告書要旨.....	2
プロジェクトの展開状況.....	4
第1章 プロジェクトの概要.....	5
1.1 スタート時の背景とプロジェクトの狙い.....	5
1.2 プロジェクトの研究成果.....	6
1.2.1 スピン軌道超構造.....	6
1.2.2 スピン超構造体における巨大電気磁気効果.....	8
1.2.3 ベリー位相現象.....	12
第2章 プロジェクト終了から現在に至る状況.....	17
2.1 各研究テーマの展開、および、現在の状況.....	17
2.1.1 全般の状況.....	17
2.1.2 スピン軌道超構造.....	17
2.1.3 スピン超構造体における巨大電気磁気効果.....	18
2.1.4 ベリー位相現象あるいはらせんスピン構造による新現象.....	25
2.2 プロジェクトメンバーの活動状況.....	30
2.2.1 特筆すべきトピックス.....	30
2.2.2 学位取得や昇進等のキャリアアップや受賞、ファンドの獲得.....	30
第3章 プロジェクト成果の波及と展望.....	32
3.1 科学技術への波及と展望.....	32
3.1.1 世界のマルチフェロイクス研究の創生.....	32
3.1.2 マルチフェロイクスの応用.....	33
3.1.3 物理学会での注目.....	34
3.1.4 被引用件数の推移.....	34
3.1.5 出願特許の状況.....	36
3.2 社会経済への波及と展望.....	37
3.2.1 抵抗変化型メモリー実用化へ.....	37
3.2.2 FIRST「強相関量子科学」プロジェクトの開始.....	38
参考文献.....	40

報告書要旨

本プロジェクトの開始前、高温超伝導（1986年）や巨大磁気抵抗（1995年）の起源である強く相互作用する電子、すなわち、強相関電子の物理に研究者の関心が集まっていた。従来の半導体を中心とした固体物理では理解出来ない未開拓の領域であった。高温超伝導と巨大磁気抵抗の両方で大きな成果を挙げた総括が、遷移金属酸化物における強相関電子の電荷、軌道、スピンによる相互作用を追求したのが本プロジェクトである。プロジェクトは2001年～2006年に掛けて、十倉好紀研究総括（以後、総括と略記する）の下（独）産業技術総合研究所（以後、産総研と略記する）と東京大学で行われた。本プロジェクトは実験と理論の緊密な協力の下に進められ、実験と理論の両面で以下のような大きな成果を得た。

- (1) 総括がプロジェクト発足以前に発見した遷移金属のマンガン酸化物の巨大磁気抵抗において、遷移金属が無秩序に配列することにより巨大磁気抵抗が発現する効果を実験と理論の両方で明らかにした。
- (2) スピンを直接的に観測するために、スピン走査顕微鏡（スピン SEM）やローレンツ電子顕微鏡を開発し、スピン分極の方向や構造を観測した。
- (3) 希土類マンガン酸化物の系において、強誘電性を磁場で制御すると共に、サイクロイド型のらせんスピンによるスピン流が強誘電性の起源になることを見出した。
- (4) 円錐形のらせんスピンを持つクロム酸コバルトで電気分極の磁場による反転に成功した。
- (5) 長年論争的であった異常ホール効果を実験と理論の両面から研究を行い、ベリー位相がその起源であることを突き止めた。
- (6) 有機強誘電性の起源が共有結合したブロッホ電子のベリー位相と考え、新しい型の強誘電体を作製し、強誘電性を確認した。

これらの成果を基に、（独）科学技術振興機構のERATOプロジェクト「マルチフェロイクス」プロジェクトを2006年～2011年に渡って、（独）理化学研究所（以後、理研と略記する）と東京大学で実施された。このプロジェクトは上記成果から、特に(3)～(6)の電気と磁気の交差応答効果を取り上げ、深く研究すると共に、強相関物質の新しい現象を理論と実験の両面から追求した。

その結果、次の成果を得た。

- (1) 様々な物質を使い様々なマルチフェロイクスの現象を見出した（巨大電気分極、マルチフェロイックドメイン壁の応答と解析、電場による磁化の制御等）。

- (2) らせんスピン以外のマルチフェロイクスの発現機構二種類を新たに発見した。
- (3) らせんスピン起因の新しい現象として、電磁波によるスピン波発生（エレクトロマグノン発生）やスキルミオン結晶の発見・観察を行った。
- (4) ベリー位相を原理とする大きな自発分極を持つ新しい有機強誘電体や、磁性を起源とする新しい有機強誘電体を見出した。
- (5) 創発電磁場という固体内部の電磁気学を提案した。

これらの成果によって、マルチフェロイクスという言葉を含む論文が 2003 年の 6 件から 2010 年の 600 件以上（100 倍以上）に急増したことは、本プロジェクトとその後の総括による新たな ERATO「マルチフェロイクス」プロジェクトによる展開が、科学技術の新しい潮流を作ったことを示している。総括はこの成果により世界の研究リーダーと目され、数多くの招待講演を行なっている。

さらに、強相関物質全体を研究対象とし、十倉総括をリーダーとする 5 組織、12 チーム・研究室による内閣府の最先端研究開発支援プログラム（FIRST プログラムと略記する）「強相関量子科学」プロジェクト（2010～2014）がスタートしている。

総括の電界誘起による巨大抵抗変化の論文（1997 年）を起源とする抵抗変化型メモリー（ReRAM）は、2012 年の製品化計画が発表されており、社会・経済への波及効果として最も期待される。本プロジェクトが ReRAM を直接研究・開発したことは無いが、その現象・理論・材料の基礎的情報の提供を通して貢献している。

基礎研究としてスタートした FIRST「強相関量子科学」は実用的な成果をすぐ期待するものではないが、目指す材料や素子の実現すれば、社会への影響、特に、省エネルギー技術として革命的な変革をもたらすと考えられる。

プロジェクトの展開状況

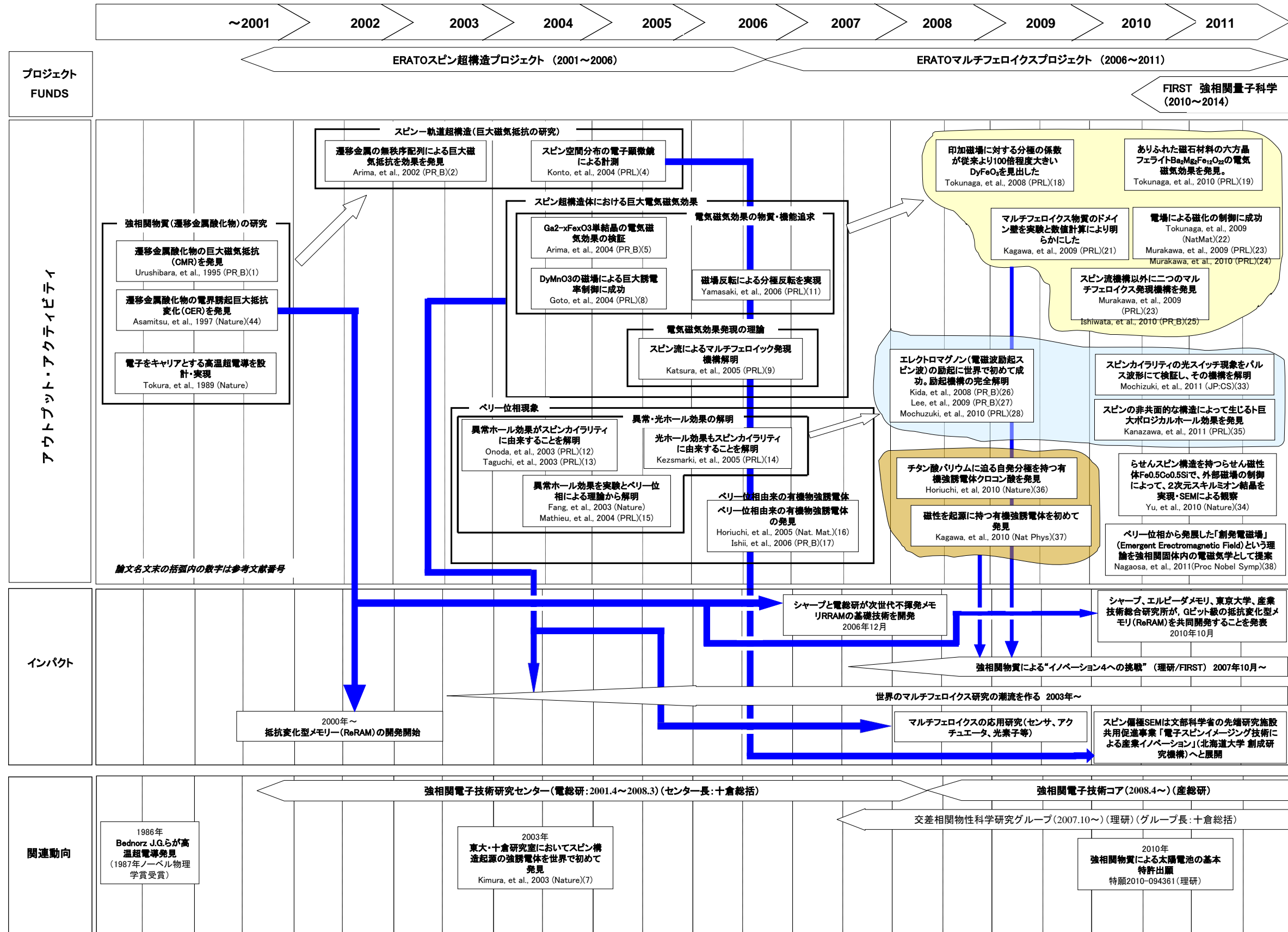


図 プロジェクトの展開状況 (まとめ図)

第1章 プロジェクトの概要

1.1 スタート時の背景とプロジェクトの狙い

1986年にIBM（チューリッヒ研究所）のベドノルツとミュラーがペロブスカイト型銅酸化物の超電導を発見し、世界に衝撃を与え、世界的な酸化物超電体の研究ブームとなった。その後、様々な酸化物材料の開発が行われ、金属超電導の臨界温度の限界をすぐに追い越した。一方、その発現機構の解明に多くの研究が行われた結果、高温超伝導はペロブスカイト型の遷移金属酸化物の中の互いに強く相互作用する電子系（以後、強相関電子と呼ぶ）が大きく関わっていることが明らかになった。金属や半導体などについてはバンド理論がよく当てはまることが分かっているが、強相関電子については未開拓の研究分野であった。本プロジェクトの十倉好紀総括責任者（以後、総括と呼ぶ）は高温超伝導の研究において、それまですべてホール伝導であったのに対して、世界で初めて電子伝導の高温超伝導体を設計・実現した。その後、1995年には、同じくペロブスカイト型遷移金属酸化物において何桁も抵抗が変化する「コロサル磁気抵抗効果」を発見した¹。これら強相関電子が引き起す現象の発見や発現機構解明の成果により、2002年にはISI最高引用栄誉賞（応用物理）を取るなど総括は強相関電子研究の世界的なリーダーと目されるようになった。

本プロジェクトが開始された頃は、強相関電子の物理はまだ黎明期であり、その詳細は十分理解されておらず、物性物理の未開拓の分野であった。強相関電子物理の可能性を信じ、強相関電子が主役の多様な現象を追求し、併せて、その理論構築を実現することにより、物性物理の源流を生み出すことを目的としたのが本プロジェクトである。

強相関電子系の電子は結晶のサイトにほぼ局在しており、スピン、軌道、電荷の3つの属性を持っている。軌道は固体中の電子雲の形を示す属性で、特に、非等方的な形をしているd軌道に価電子を有する遷移金属酸化物においては重要な役割を果たしている。本プロジェクトでは、強い電子相関を有する遷移金属酸化物単結晶や薄膜・超格子等について、スピンや軌道の配列の変化を利用した新しい機能の開拓や新規の電気磁気効果や磁気光学応答を実験と理論の両面から研究を行った。

研究成果は主に以下の3つのグループに分類される。

- (1) スピン-軌道超構造
- (2) スピン超構造体における巨大電気磁気効果

¹ Urushibara A, *Phy Rev B*, **51**, 14103, 1995 (参考文献 1)

(3) ベリー位相現象

これらの成果について、以下で詳しく述べる。

1.2 プロジェクトの研究成果

1.2.1 スピン—軌道超構造

(1) 巨大磁気抵抗の無秩序効果

巨大磁気抵抗 (Colossal Magnetoresistance) (以後、CMR と記述する) は、軌道-電荷秩序による絶縁相と強磁性金属相の二つの相の相転移により生じることを 1995 年に総括が発見した。すなわち、巨大磁気抵抗とは二つの電子相が競合する臨界温度や臨界磁界付近では外界からの少しの刺激により、巨大な変化が起こる現象であった。CMR が起こるのは殆どがペロブスカイト構造のマンガン酸化物である。ペロブスカイト構造のマンガン酸化物の一般的な化学式は $R_{1-x}A_xMnO_3$ となり、R には希土類元素である La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Tb、Y 等あるいは Bi^{3+} が入り、A にはアルカリ土類元素である Sr、Ca、Ba 等あるいは Pb^{2+} が入る。これら R と A の元素、及びその配合割合 x を様々組み合わせさせた結晶について、伝導電子が局在スピンと軌道自由度とに結合して作る多彩な電子相が調べられてきた。その結果、電荷-軌道整列状態 (charge/orbital ordered state) (CO/OO と略記する) や強磁性金属状態 (Ferromagnetic state) (FM と略記する)、その他反強磁性状態 (Antiferromagnetic State) (AF と略記する) 等々、多数の相が見つかった。Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ の CMR は CO/OO 相 (電気的には絶縁体) と FM 相 (電気的には導電体) が $x=0.5$ 付近で競合しており、少しの外部磁場により相が変化し、巨大な磁気抵抗変化が生じたものである。局在化した電子はイメージとして秩序を持ち結晶化した電子であり、絶縁体となる。外部磁場によってその秩序を失い、結晶化した電子が液体の電子に相変化し、電子の移動が容易になり電気抵抗が著しく減少したと考えられる。

本プロジェクトでは、CMRの発現機構についてさらに深く研究を進めた。Ln_{1/2}Ba_{1/2}MnO₃ (但し、Ln=Y、Dy、Tb、Gd、Eu、Sm、Nd、Pr、La イオン半径の小さい順) において、MnO₂ 層に挟まれた層にLnOとBaOの層 (LnやBaが入る位置をAサイトと言う) が入る構造になる。この時LnOとBaOが独立の層になっている構造 (秩序型) とLnとBaが固溶体になって (LnBa) Oという層になっている構造 (無秩序型) の二つの構造があり (この構造は合成の条件によって制御できる。)、その電子的な状態をを比較した²。

² Arima T, et al, *Phys Rev B*, **66**, 140408 (R), 2002(参考文献 2)

電子的状態として、秩序型の結晶においては低温で電荷-軌道整列状態 (CO/OO)、強磁性状態 (FM) という相があり、更に反磁性状態 (AF) も存在する。無秩序型においては CO/OO はなく、スピングラス状態 (SG と略記する) と前述の FM が存在する。これらの電子状態の温度と Ln の関係を表したのが図 1 の相図である。

図 1 において、秩序型の結晶では温度を下げてくるとイオン半径の小さい元素 (Y 側) では転移温度 T_{CO} で CO/OO 相になり、イオン半径の大きな元素 (La 側) では転移温度 T_C で FM 相になる。中間のイオン半径の Nd では転移温度 T_C 付近で CO/OO 相と FM 相、AFM 相の三つの相が競合している。磁化の測定や伝導度の測定から、FM 状態や AF 状態への変化の示唆が得られたが、CMR は生じていなかった。一方、無秩序型の結晶では、イオン半径の小さい元素では転移温度 T_{CO} は SG 相の転移温度 T_{SG} (50K) まで低下し (MnO₂) 層と (LnBa) O 層の間にランダムなクーロンポテンシャルと格子ひずみが発生し、長距離秩序が消失するため、FM 層への転移温度 T_C も低い方へ移行する。Nd では、磁化や伝導度の測定から低い転移温度 T_C (125K 付近) で磁化が急激に大きくなると同時に、比抵抗が急激に小さくなること (3 桁の変化) が分かり、CMR 現象が生じていた (図 2)。

この結果により、ランダムなポテンシャルを与えることが CMR に大きな影響を持つことを明らかになった。

更に、競合する 2 相 (強磁性金属状態と電荷軌道整列状態) について、無秩序構造の効果をモンテカルロ法によるシミュレーションを行った³。その結果、無秩序構造により、強磁性状態より電荷軌道整列状態が強く抑制されること分かり、実験結果を裏付けた。

(2) スピン空間分布の電子顕微鏡による計測

スピン超構造の解析において、局所スピン配列の

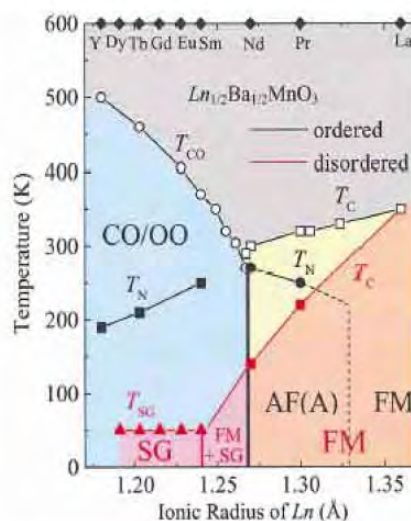


図 1 $\text{Ln}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{MnO}_3$ (但し、Ln=Y、Dy、Tb、Gd、Eu、Sm、Nd、Pr、La イオン半径の小さい順) における相図

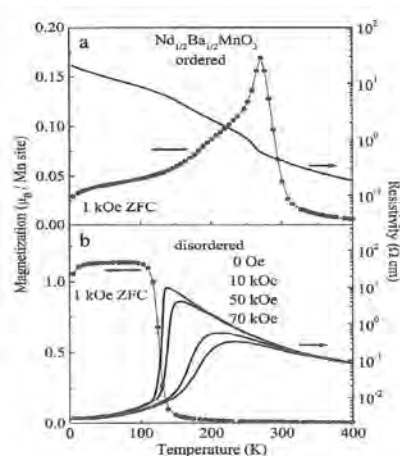


図 2 無秩序型での巨大磁気抵抗の発現

³ Motome Y., et al, *Phys Rev Lett*, **91**, 167204, 2003(参考文献 3)

実空間計測は極めて有用・有力な手法の一つである。本プロジェクトでは、従来の高分解能スピン偏極走査電子顕微鏡（スピン SEM）とローレンツ顕微鏡を極低温域で観察可能にした。

スピン偏極走査電子顕微鏡（スピンSEM）は、スピン配列及びその空間分布を直接観察することができる。強磁性体試料に電子線を照射すると、試料内部にあって磁化の要因となっている電子がそのスピン磁気モーメントの方向を保ったまま2次電子として放出される。したがって、細束プローブ電子線で試料面を走査し、放出2次電子の偏極ベクトルの独立3成分をスピン検出器で検出することで磁区像が得られる。本プロジェクトでは、 $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の結晶表面における層状の反強磁性状態を測定した⁴。図3に示すように、劈開表面の高さ1nmのステップ状の分子層において、ステップ毎にスピン方向が交互に変化していることが明瞭に分かる。

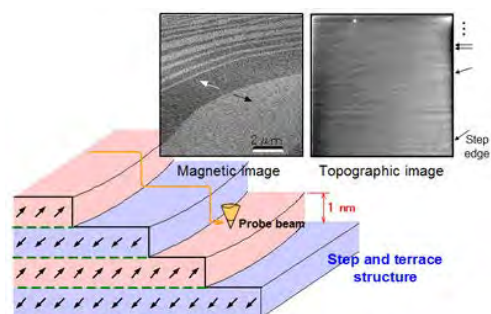


図3 写真（右）は形状像。写真（左）がスピン像。模式図に分子層のテラスとスピンの関係を示す。

ローレンツ顕微鏡は磁区観察によく用いられる手法である。従来、中性子回折によって研究されてきたらせんスピンを、本プロジェクトではローレンツ顕微鏡を用いて実空間で初めて観察した。金属シリサイド合金 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ において、外部磁場を印加することによって、らせんの軸の向きを制御し、その変形過程を実空間で観察した。強度輸送方程式⁵を用いて、らせん秩序による局所磁化分布を可視化した（図4）。

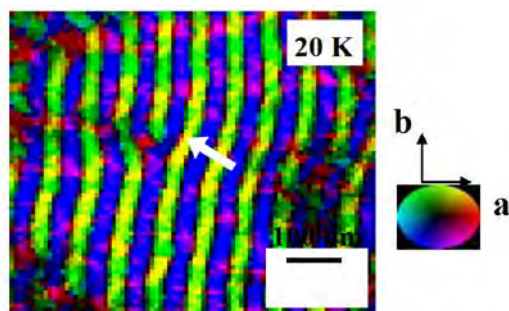


図4 ローレンツ顕微鏡によるスピン構造の画像。らせん秩序による局所磁化分布が明瞭に判別できる。矢印はスピン構造の転移が生じている箇所。

1.2.2 スピン超構造体における巨大電気磁気効果

電気磁気効果とは固体中で磁場が電気分極を誘起する、もしくは電場が磁化を誘起す

⁴ Konto M, et al, *Phys Rev Lett*, **93**,107201, 2004(参考文献 4)

⁵ 強度輸送方程式: 波動方程式から出発して、光強度と位相との関係を直接表現するような形式の光強度輸送方程式を導き、境界条件として強度とその空間的微係数を与えることにより位相を一意に求めることができる新しい測定原理。

る現象である。古くは 19 世紀末にその効果が予言され、40 年以上前に酸化クロムにおいて初めて発見された。しかし、その効果が大変小さいこともあり、殆ど研究されてこなかった。本プロジェクトでは電気磁気応答の巨大化を目標に研究が行われた。

巨大な電気磁気効果が起こるためには空間対称性の破れ（自発分極の生起）と時間対称性の破れ（自発磁化の生起）が同時に起こる必要がある。本プロジェクトでは強磁性と強誘電性が共存できるようなスピン超構造体物質を研究した。さらに、強磁性と空間反転の破れを幾何学的に備えた超構造の物質の創造を試みた。

(1) $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 単結晶の電気磁気効果

自発電気分極と自発磁化を併せ持つ物質 $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の電気磁気効果を調べた。磁場下での電気分極から、その値は小さかったが磁場によって電気分極が変化していることが確かめられた⁶。一方、物質の空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れると、方向二色性⁷や光学的電気磁気効果と呼ぶべき新しい磁気光学効果が現れると期待される。すなわち、物質の電気分極 P と磁化 M の外積で定義されるトロイダルモーメント $T (T=M \times P)$ (\times はベクトルの外積を表す。以後同じ) に対し、光が平行に進むとき ($T \cdot k > 0$) (\cdot はベクトルの内積を表す。以後同じ) と反平行に進むとき ($T \cdot k < 0$) で光の吸収や発光といった光学応答が異なるという効果である。このような効果を GaFeO_3 (すなわち $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=1$)) において、この効果を検証した。図 5 は近赤外から可視域にかけての方向二色性の測定結果である。

この測定結果から、近赤外から可視域にかけて磁場を反転(光の入射方向の反転と同等)させると吸収係数に明らかな違いが測定され、方向二色性が明らかになった。

さらに、X線についても、鉄のK吸収端近傍におけるX線吸収強度が磁場の反転により変化した⁸(図6)。

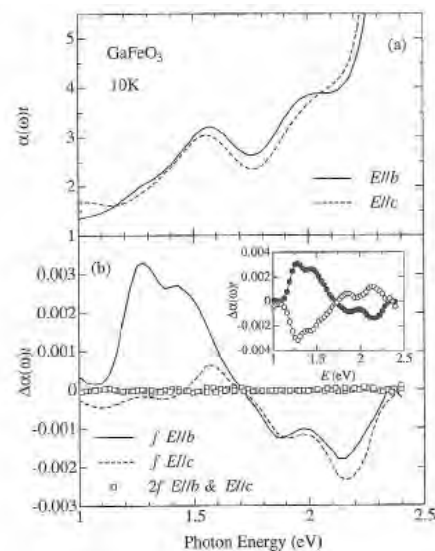


図 5 方向二色性の測定結果

横軸にフォトンのエネルギー、すなわち光の波長の逆数を示す。(a)の縦軸は光吸収係数、(b)の縦軸は光の入射方向による吸収係数の差分

⁶ Arima T, et al, *Phys.Rev B*, **70**,064426, 2004(参考文献 5)

⁷ 方向二色性：入射方向を反転させた時、光の吸収率に変化が生じる現象。

⁸ Kubota M, et al., *Phys Rev Lett*, **92**, 137401, 2004(参考文献 6)

磁化誘起第二高調波発生（以後 MSHG と略記する）は磁化された材料でのみ生じる第二高調波発生現象であり、通常の線形の磁気光学特性である磁気光学カー効果やファラデー効果に比べて大きいことが知られている。GaFeO₃は焦電性（強誘電性ではないが自発分極をもつ）の強磁性体であり、MSHG が期待できる。実際、この結晶において第二高調波のカー回転は 73 度（温度 100K において）と巨大な値が得られた。閃亜鉛型強磁性半導体（Ga、Mn）As においても同様な現象を観測した。

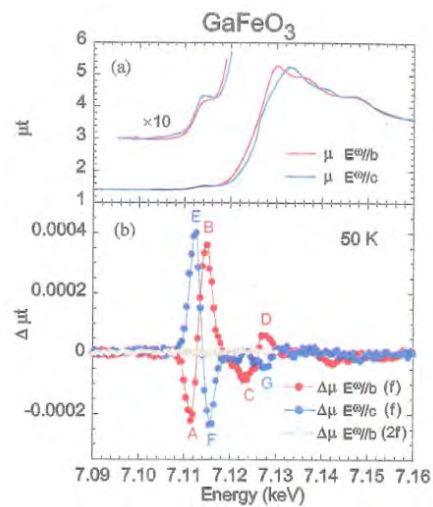


図 6 X線での方向二色性

横軸が X 線のエネルギー（波長の逆数に対応）(a)が測定された吸収係数、(b)が磁場を反転させた時（X 線の入射反転に対応）の吸収係数の差分。鉄の吸収端で大きな差分が得られた。

(2) 電気分極の磁場による制御⁹

上述とは異なる物質 GdMnO₃ で巨大な電気磁気効果が総括の研究室の木村らにより発見された¹⁰。それに続いて本プロジェクトで希土類マンガン酸化物 RMnO₃ (R=Gd, Tb, Dy) でも同様の大きな電気磁気効果が発現することが分かった¹¹。これらの物質ではスピンのフラストレート¹²した状態になり、長周期の磁気構造が発現し、この磁気構造の変化が格子を変形させ、電気分極が発現するメカニズムが発見された。すなわち、スピンの構造によって分極が発現し、電気磁気効果を引き起こすことが明らかになった。これらの物質が注目されたのは、これらの物質の結晶構造自体は空間反転対称性を持っているにもかかわらず、磁気構造の発現に伴って分極が発生することが画期的であった。

それらの実験結果の幾つかを示す。図 7 は DyMnO₃ における巨大誘電率の発現を示している。

⁹ この項目については、プロジェクトの成果報告書には記述されていないが、プロジェクト終了評価書ではこのプロジェクト最大の成果とされている。

¹⁰ Kimura T, et al, *Nature*, **426**, 55, 2003(参考文献 7)

¹¹ Goto T, et al, *Phys Rev.Lett*, **92** 257201, 2004(参考文献 8)

¹² フラストレーション：フラストレーションとは、結晶格子の幾何学的条件から反強磁性体内部で起こる電子スピン配列の不安定性をいう。模式図を図 1 3 に示す。

この図7から外部磁場によって誘電率が500%もの巨大な変化を引き起こしていることが分かった。

その後、2005年に本プロジェクトの推進委員である永長（東京大学）らのスピнкаレント¹³による理論により、スピン構造と電気分極の関係が明らかになった¹⁴。すなわち、非共線的（ノンコリニア）¹⁵な磁気配列を持つと分極を持つことが示された。図8はその模式図である。

二つの磁性イオンのスピン S_i と S_j が傾きを持ったときに、磁性イオンの間には電気双極子 $P_{ij}=a \cdot e_{ij} \times (S_i \times S_j)$ が発現する。RMnO₃においては、磁氣的フラストレーションのためスピンが図8のように、サイクロイド型らせん磁気構造を持っている¹⁶ため、巨大な電気磁気効果が発現したことが分かった。

さらに種々のらせん構造と分極発生との関係も明らかになった（図9）。

らせんスピンには図9に示す4つの形があり、スピン流理論から分極はサイクロイド型と横円錐型に限られることが分かった。

(3) 磁場反転による分極反転

本プロジェクトでは別の物質、スピネル構造のCoCr₂O₄も見出した¹⁷。この物質では円錐形のサイクロイド型のらせん構造をもち（図

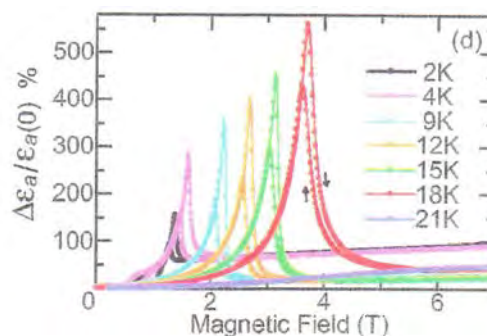


図7 DyMnO3の磁場による誘電率の変化

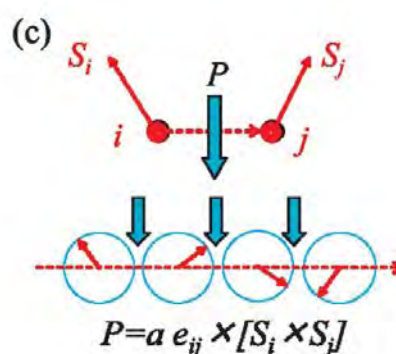


図8 二つのスピンが傾きによる分極の発生。 e_{ij} はスピン i と j を結ぶ単位ベクトル。 a は係数。

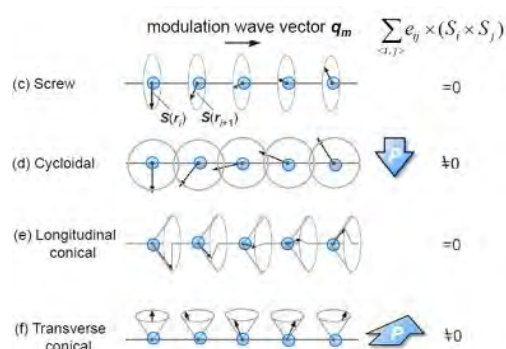


図9 らせんスピンと分極発生とその方向

¹³ スピнкаレント：スピンの流れ。すなわちスピン角運動量の流れ。

¹⁴ Katsura H, et al, *Phys Rev Lett*, **95** 057205, 2005(参考文献 9)

¹⁵ 非共線的（ノンコリニア）：ベクトルが平行でないこと。

¹⁶ Arima T., et al., *Phys Rev Lett*, **96**, 097202, 2006(参考文献 10)

¹⁷ Yamasaki Y, et al., *Phys Rev Lett*, **96** 207204, 2006 (参考文献 11)

10)、一様な磁化により電気分極が発現する。

図11から明らかなように、磁化の方向を反転すると電気分極の方向が反転したことを示している。更に、同じ論文には図12に示すように、磁場の反転に対しての分極の反転が明確に示された。

この成果は、磁気秩序により強誘電性分極が発現することを世界で初めて明らかにした。この結果、「電界で磁化を制御する」あるいは「磁場で電気分極を制御する」機能を持つ「マルチフェロイクス」材料への関心が世界で急速に高まった。

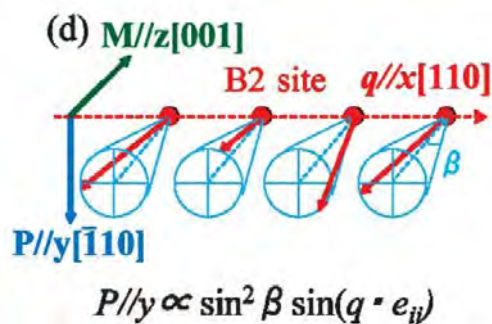


図10 円錐形のサイクロイド型らせん磁気構造

1.2.3 ベリー位相現象

1984年、Berryは量子系のパラメーターを断熱的に変化させてふたたび元へ戻したとき、波動関数に余分の位相が付加されることを指摘した。Berryはこの位相を幾何学的位相と名付けたが、一般にベリー位相とよばれる。

この位相因子はパラメータ空間において描かれる閉曲線の形状に依存する量であり、一般に幾何学的位相と呼ばれる量の一種である。

強相関電子系においては、電子系は格子サイト上のスピン配列と強く相互作用している。隣り合うス

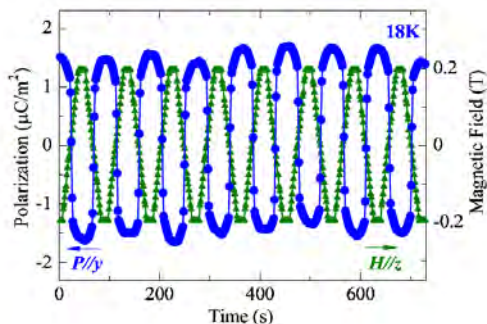


図12 磁場を反転を繰り返した時の対応する分極の繰り返し反転を示す。

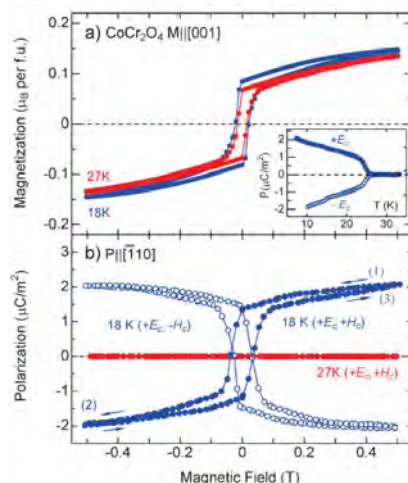


図11 磁場による分極の制御 (a)は磁場に対する磁化の測定。フェリ磁性体としてのヒステリシスカーブを示す。(b) 強誘電体の転移温度25Kより下の温度まで冷却する際の磁場の方向が白丸と黒丸では異なる。磁場によるスキャンによって分極の正負反転したヒステリシスカーブを得ることができた。

ピンが非平面的（非共線的）な配置をとると、スピカイラリティ¹⁸が現れ、電子はスピンの置かれた格子状をホッピングし、ベリー位相を生成する。

本プロジェクトの目的は、第一にベリー位相を導入した理論によって、フラストレートした磁性体のスピカイラリティ由来の磁気伝導、磁気光学効果等を理論的に解明し、物質の設計に資することである。第二に、長年固体物理の分野で論争があった異常ホール効果（強磁性体のホール効果）や異常ネルンスト効果を理論的に解明することである。

(1) スピカイラリティ由来の磁気伝導・磁気光学効果

$\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ はパイロクロア構造（図 1 3）をとり、フラストレートした磁性体となる。

その結果、スピンの非平面的な配置を取りスピカイラリティが生じる。この物質は大きなホール効果を示すことが知られていた。本プロジェクトによりスピカイラリティが大きなホール効果の原因であることが分かった。すなわち、図 1 4 に示すように、 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ の磁化とホール伝導度の磁場依存性はスピカイラリティから生

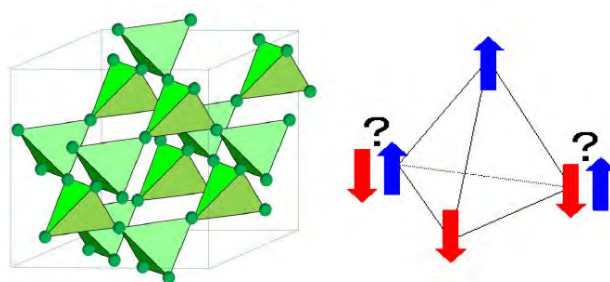


図 14 結晶構造の一種。2種の金属原子 A、B を含む遷移金属酸化物で観察され、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ という化学式で表される。スピンには隣同士のスピンの向きが互いに反対の方向を向こうとするが、正四面体状にスピンの向きが並ぶとそのような安定な配向が取れなくなってしまう（フラストレーション）。

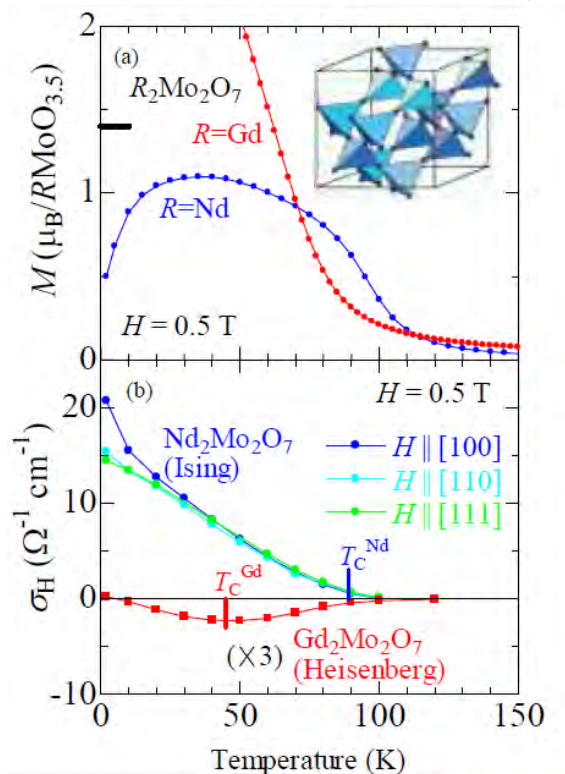


図 13 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ と $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ における (a) 磁化と (b) ホール伝導度の磁場変化

¹⁸ スピカイラリティ：スピカイラリティとはスピンベクトルが非共線的な配置を取るときに発生する量。3つのスピンベクトル (\mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 , \mathbf{S}_3) のスピカイラリティは $\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$ で表され、 \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 , \mathbf{S}_3 が作る立体角に対応する。

じていることが分かった¹⁹。

$\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ はスピнкаイラリティを持ち、 $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ はスピнкаイラリティを持たない。スピнкаイラリティを持たない $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ では磁化が大きくなるにもかかわらず、低温におけるホール伝導度が小さく抑えられ、スピнкаイラリティを持つ $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ では磁化が抑えられているにもかかわらずホール伝導度が大きくなることが明らかになり、スピнкаイラリティが異常ホール伝導の原因であることを実証した。

さらに、ホール伝導度の磁場依存性を測定すると磁場を増加させるとホール伝導度の符号が反転した(図15)²⁰。

図15の(d)から[111]方向に磁場をかけた時にのみ、ホール伝導度の符号が変化しており、(b)の[100]、[110]方向の磁場ではホール伝導の符号変化はない。ベリー位相の理論から導かれた[111]方向の磁場にのみスピнкаイラリティが反転していることとに対応している。すなわち、スピнкаイラリティがホール伝導度の起源になっていることのもう一つの証拠を得た。

さらに、磁気光学効果がスピнкаイラリティの存在によって大きくなることが分かった²¹。

図16から、 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (NMOと略記する)は $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (GMOと略記する)に比べて大きな光ホール伝導率を持っていることが分かる。NMOはスピнкаイラリティを持ち、GMOはそれを持っていない。スピнкаイラリティの存在の有無によって光ホール伝導率の差異を生じていると思われる。

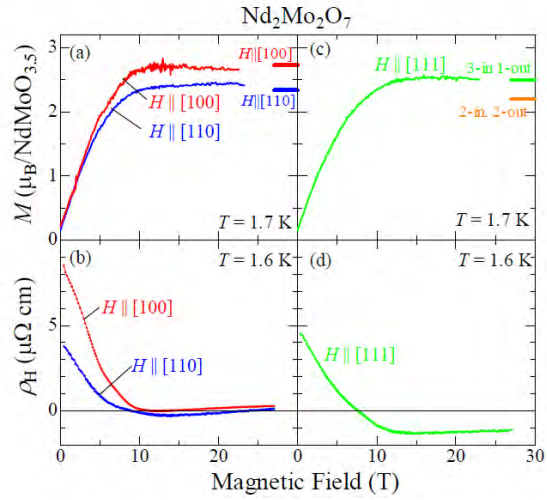


図15 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ の結晶の方向による磁化とホール伝導度の磁場依存性測定結果

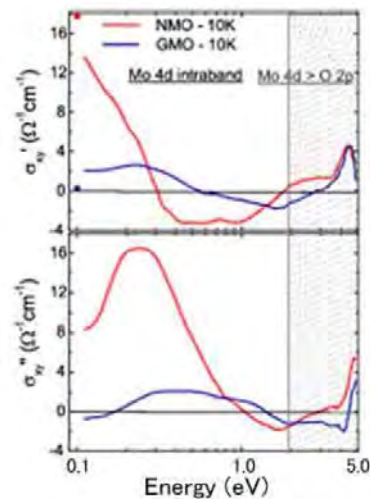


図16 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (NMO)と $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (GMO)の光学伝導率の光のエネルギー。NMO(赤色)の光ホール伝導率はGMO(青色)のそれより大きい。

¹⁹ Onoda S, et al., *Phys Rev Lett*, **90**, 196602, 2003(参考文献 12)

²⁰ Taguchi Y, et al, *Phys Rev Lett*, **90**, 257202, 2003(参考文献 13)

²¹ Kezsmarki, S., et al, *Phys Rev B*, **72**, 094427, 2005 (参考文献 14)

(2) ベリー位相による異常ホール効果²²の解明

強磁性体でのホール効果を異常ホール効果と呼び、通常のホール効果より大きな値を示す。この現象は磁化によって引き起こされることは分かっていたが、長年の論争にもかかわらず、発現のメカニズムが明確になっていなかった。本プロジェクトではベリー位相による理論とその証拠となる実験から異常ホール効果の本質的機構を解明した。

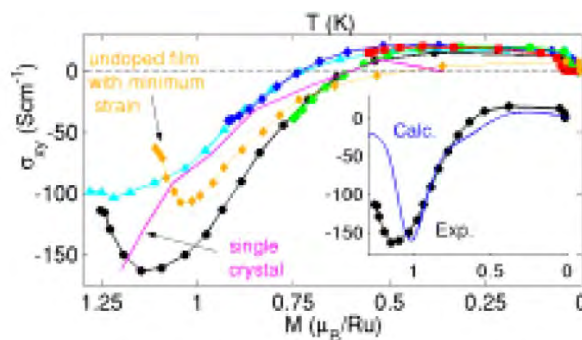


図 17 SrRuO₃におけるホール伝導率の磁化依存性

強磁性金属のホール抵抗率は、通常、伝導電子の軌道運動に起因する正常ホール効果と、磁化に依存する異常ホール効果の寄与から

なる。しかし、多くの系では異常ホール効果の抵抗率は磁化に比例するような単純な振る舞いではなく、その温度依存性も単調ではない。本プロジェクトでは異常ホール効果の真の起源を明らかにするために、Ca をドーピングした SrRuO₃ の磁氣的、電氣的性質を理論、実験の両面から追求した。この系は前項のスピнкаイラリティを持っておらず、普通の強磁性金属である。図 17 はこの系の異常ホール伝導率の測定結果とベリー位相理論に基づく第一原理電子状態計算による結果を比較した図である。

バンド構造の詳細、特にバンド交差の存在やフェルミエネルギーの位置などが敏感に依存していることが分かっただけでなく、図 17 に示すように、磁化に対するホール伝導率の非線形な実験結果と理論がよく一致している²³。

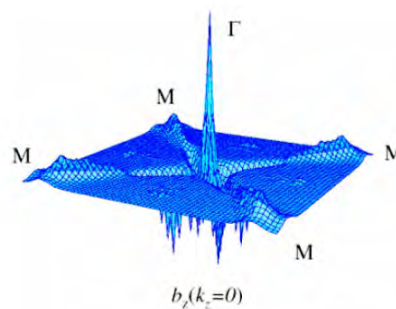


図 18 k 空間 (すなわち運動量空間) での磁気単極子の存在。 $k = 0$ の点に $b \neq 0$ という磁荷 (磁気単極子) が存在する。

さらに、興味深いことに理論的には、異常ホール効果を表わす横伝導度が、波動関数の位相から作ったゲージ場

の積分で表されることになり、その湧き出しまたは吸いこみの点が、運動量空間の磁気

²² 異常ホール効果：試料に電場と磁場を互いに垂直方向に印加したとき、両者に垂直な向きの電圧が発生する。これをホール効果とよぶ。金属強磁性体の場合には、磁化がある方向に揃うと磁場を印加せずともホール効果が発生し、これを異常ホール効果と呼んでいる。

²³ Mathieu R, et al, *Phys.Rev Lett*, **93**, 016602, 2004(参考文献 15)

単極子²⁴に対応することが分かった(図18)。実空間の磁気単極子(モノポール)は
 デイラックによってその存在が予言されているが、まだ見つかっていない。このことは、
 実空間の電磁場を表すMaxwellの方程式の中の一つである $\Delta_{\mathbf{r}}\mathbf{B}$ (\mathbf{B} は磁束密度ベクトル、
 Δ はラプラス作用素)がゼロになるということである。一方、 SrRuO_3 の電磁場を計算す
 ると運動量空間 \mathbf{k} に対して、 $\Delta_{\mathbf{k}}\mathbf{B}=\mathbf{b}$ ($\neq 0$) (at $\mathbf{k}=0$)となり、実空間を運動量空間
 に置き換えた同じ形式の式が導かれ、さらにその値 \mathbf{b} (磁荷)はゼロにならない。すな
 わち、今回の成果は運動量空間という実空間とは異なるパラメータ上の空間ではあるが、
 磁気単極子が存在することが示された。

(3) ベリー位相起源の有機物強誘電体

電気分極のミクロな起源は共有結合的性質を持つブロッホ電子のベリー位相の変化
 で記述されることが知られている。この知見を基に、 π 電子共役系で強い水素結合が存在
 する強誘電体を見出した²⁵。ジヒドロキシ-p-ベンゾキノン類(クロラニル酸(H_2ca)
 またはブロマニル酸(H_2ba))を酸として、ベンゼン環にプロトン受容基の窒素原子を
 組み入れたフェナジン(Phz)を塩基と
 して用い、1:1の分子化合物の新規有
 機物強誘電体を作成した。相転移温度
 以下では図19のような分極-電場履
 歴曲線を得た。

この物質の電子状態の第一原理計算
 を行なった。その結果、分子間の共有
 結合性(π 結合と水素結合)が強いこ
 とが分かった。さらに、ブロッホ電子
 のベリー位相として与えられる電気分
 極の計算を行い、分子間の共有結合性
 によって自発分極が増幅されているこ
 とを見出した²⁶。

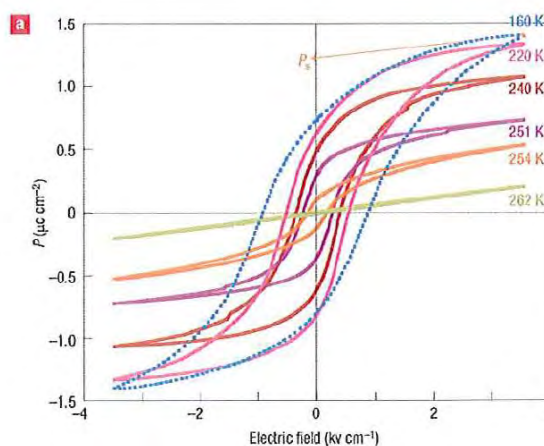


図19 フェナジン-クロラニル酸(Phz-H₂ca)結晶の分極電場履歴曲線。低温でヒステリシスを生じ、強誘電性を示す。

²⁴ 磁気単極子：電磁気学では電荷と異なり、単独の磁荷は存在しない。しかし、デイラックは単独の磁荷、すなわち磁気単極子の存在を理論的に予言した。

²⁵ Horiuchi S, et al, *Nat. Mat.*, **4**, 163, 2005 (参考文献 16)

²⁶ Ishii F, *Phys Rev B*, **73**, 212105, 2006 (参考文献 17)

第2章 プロジェクト終了から現在に至る状況

2.1 各研究テーマの展開、および、現在の状況

2.1.1 全般の状況

本プロジェクト終了後直ちに、総括は（独）科学技術振興機構の ERATO「十倉マルチフェロイクスプロジェクト」（2006-2011）（以後、「マルチフェロイクス P」と略記する）をスタートさせた。「マルチフェロイクス P」は本プロジェクトの成果である電気磁気効果をさらに発展させ、それを通して強相関物性のさらなる開拓と可能性の拡大を企図したものである。本プロジェクトの成果により世界的にもマルチフェロイクスの研究が急増し、新たな潮流を生み出した。「マルチフェロイクス P」に続いて、内閣府の最先端研究開発支援プログラム（FIRST プログラムと略記する）「強相関量子科学」プロジェクト（2010 年～2014 年）での研究を開始している。「強相関量子科学」プロジェクトにおいては、理研、東京大学、京都大学、産総研、高エネルギー研究所の 5 組織、12 のチーム・研究室にまたがる大きなプロジェクトへ発展した。研究対象もプロジェクトの名称が表すように、強相関物質とその学理全般に拡大している。

2.1.2 スピン—軌道超構造

(1) 巨大磁気抵抗の発展

本プロジェクトによって単結晶における巨大磁気抵抗のメカニズムの全容が解明されたといえる。しかし、本研究は単結晶・極低温で行われたため、直ちに応用に結びつくものではなく、あくまで基礎研究であった。本プロジェクトと同時に、産総研の強相関研究センター（センター長：十倉総括）では、抵抗変化型のメモリーを目的に開発研究を行った。すなわち、基礎研究（本プロジェクト）と開発研究を産総研で同時に実施していた。開発研究ではシャープとの共同開発を行なっている。本プロジェクト終了後も産総研においては、抵抗変化型のメモリー素子の開発研究を継続しており、2011 年にはシャープ・エルピーダ・東京大学との共同開発を発表した。

(2) スピン空間分布の電子顕微鏡による計測

産総研で開発されたスピン偏極 SEM 技術は、開発者である現北海道大学の小池和幸教

授（産総研客員研究員）により文部科学省の先端研究施設共用促進事業「電子スピンイメージング技術による産業イノベーション」（北海道大学 創成研究機構）へと展開され、共用施設として活用されている。

また、ローレンツ顕微鏡によるスピンの測定は、後述する「マルチフェロイクス P」でスピンを実際に画像化するためのスキルミオン測定方法として成果を挙げた（図 20）。

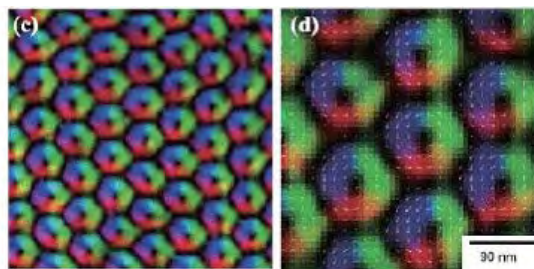


図 20 スキルミオンのローレンツ顕微鏡による可視化

2.1.3 スピン超構造体における巨大電気磁気効果

本プロジェクトで発見されたらせんスピンによる巨大電気磁気効果の進展・発展を目的として ERATO「マルチフェロイクス P」が展開された。

磁化と電気分極の強い相関を持つマルチフェロイクスの創製と、その物性を説明する学理の構築を総合的に行うことで、材料の新たな設計指針を見出しつつ、ものづくり手法の高度化と合わせて、新規材料群の開拓を行う。また、将来の電子デバイス創製に向けて、電気磁気相関の制御技術の基礎を築く。それに加え、強い電気磁気相関によって発生する特異的な光学応答現象を研究するための電気磁気光学を創成することを目標に実行された。

「マルチフェロイクス P」の成果は次のようにまとめられる。

- (1) マルチフェロイクス現象を示す物質と機能の追求
- (2) マルチフェロイクスを含む強相関物理の理論深化
- (3) 新規現象の発見とその理論追求（新領域開拓）

(1) マルチフェロイクス現象を示す物質と機能の追求

① 印加磁場に対する分極係数が従来の 100 倍

印加磁場に対する分極の係数が従来より 100 倍程度大きく、また磁場による磁化の方向と分極の方向が一致する新しいマルチフェロイクス物質 DyFeO_3 を見出した（図 21）²⁷。

²⁷ Tokunaga Y, et al, *Phys Rev Lett*, **101**, 097205, 2008(参考文献 18)

図 2 1 (b) の磁場に対する分極の傾きから係数が求められ、係数 $\approx 2.4 \times 10^{-2}$ (CGS 単位無名数) となった。この値は従来得られた値より 2 桁大きい。また、従来のマルチフェロイクス物質では磁場に対して分極の方向が垂直であったが、図 2 1 (a) から明らかなように、磁場 (c 軸に平行) に対する磁化と分極が両方共 c 軸を向いている。

② フェライト化合物でのマルチフェロイクス

マルチフェロイクス現象の様々な広がりの一つがありふれたフェライト化合物でのマルチフェロイクス現象である。現在広く民生用の磁石材料として使用されている六方晶フェライトの一種である $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ において電気磁気効果が認められた。この物質はスピンのらせん構造を持っているが、スピントレント理論によれば電気磁気効果を持たない物質である。しかし、特定の方向にわずかの磁場を掛けると電気磁気効果が発現する。図 2 2 はその機構を示す。

温度 50K 以下では C のスピン構造を取ることでスピントレント機構からは分極成分がゼロになり、電気磁気効果が発現しない。斜めの磁場を外部から印加するとスピンのらせん構造が傾き、横円錐型のらせん構造に変化するためスピントレント機構による自発分極が発生し、電気磁気効果が発現する。外部磁場としては 30 ミリテスラ (300 ガウス) という微弱な磁場で分極を制御できた (図 2 3)。

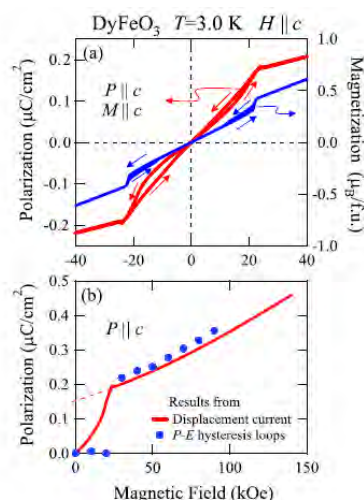


図 21 DyFeO3 における磁場 (c 軸に平行) に対する磁化 (c 軸に平行) と分極 (c 軸に平行)

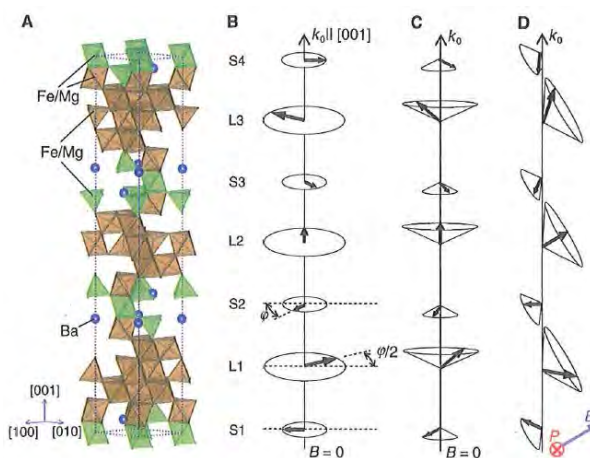


図 22 A は $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の結晶構造、B は 195K 以下で起こるプロパースクリュー型スピン構造、C は 50K 以下で起こる縦円錐型スピン構造、D は斜め磁場印加による横円錐型スピン構造

さらに、鉄イオンの一部を、スカンジウムイオン (Sc) と少量のマグネシウム (Mg) イオンで置き換えたBaFe₁₂O₁₉単結晶において、中性子線回折によりらせんスピン構造が室温まで存在することを確認し、さらに低温での磁場による分極反転を確認した(室温での分極反転が確認できなかったのは本物質の絶縁性が室温では十分でないため)²⁸。これまでの材料では極低温域でしかマルチフェロイクスの性質を発現しなかった。この成果は磁場の存在下ではあるが、初めて室温でのマルチフェロイクス材料の可能性を示したものである。

その後、大阪大学の北川らは六方晶フェライトSr₃Co₂Fe₂₄O₄₁において、室温を含めた広い温度範囲で弱磁場動作の電気磁気効果を実現した(図24)²⁹。

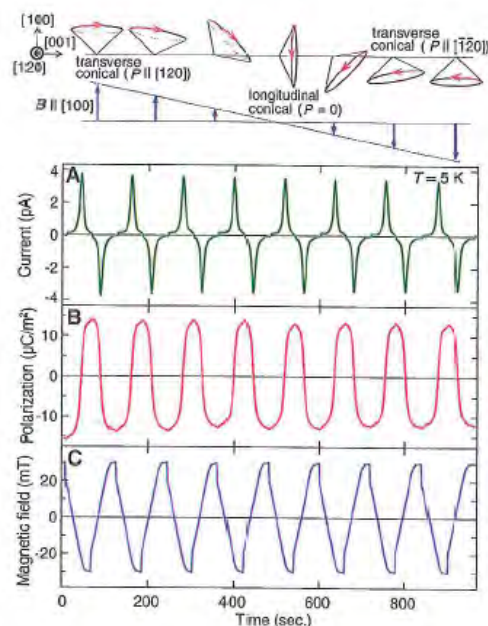


図 23 Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂における弱磁場による分極制御。磁場によってらせんスピン構造の傾きが反転し、その結果スピントルク機構によって発生した分極が反転する。

この報告では磁場による分極の反転は実現できておらず、一部の機能である室温での磁場による分極の生成・制御を実現した。

ここで取り上げた物質以外に、世界中でCr₂BeO₄、ZnCr₂Se₄、Ni₃V₂O₈、(BaSr)₂Zn₂Fe₁₂O₂₂、CuFeO₂、MnWO₄、RbFe(MoO₄)₂、LiCu₂O₂、LiCuVO₄、(Li, Na)(Fe, Cr)Si₂O₆、CuO、ACrO₂ (A=Ag, Cu)、AgCrS₂、Ba₂CuGe₂O₇、FVO₄、CuCl₂などの様々な物質でらせんスピン起因のマルチフェロイクス現象が見出されている。

③ マルチフェロイク物質のドメイン壁の動き

通常の強磁性体では同じ磁化の方向を持つ領域(ドメイン)をもち、異なる磁化のドメインとの間にドメイン壁を作る。強誘電体も同様である。以前

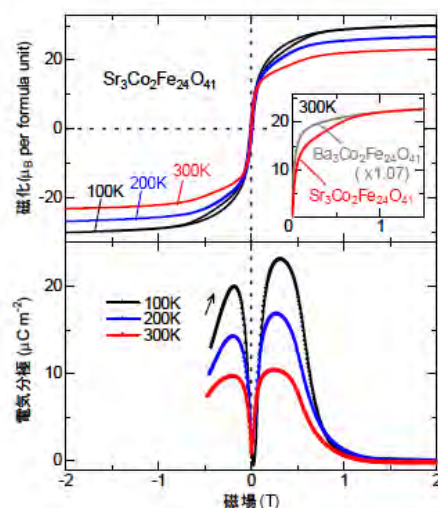


図 24 Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁における磁場に対する磁化と電気分極

²⁸ Tokunaga Y, et al, Phys Rev Lett, **105**, 257201, 2010(参考文献 19)

²⁹ Kitagawa Y, et al., Nat Mat, **9**, 797, 2010 (参考文献 20)

に巨大な磁気誘電効果を示した (図 2 5) DyMnO_3 を使って、らせんスピンの起源のマルチフェロイクス物質がどのようなドメイン壁を持つかを実験と数値計算により調べた³⁰。図 2 5 は a 軸、c 軸の分極の磁場による変化とその時のらせんスピンの存在する平面の状況を示した。

(d) から磁場の大きさによって分極が c 軸に平行な相と a 軸に平行な相がある。c 軸に平行な分極相ではらせんスピンは bc 面に存在し、磁場が大きくなると ab 面に存在するようになる。そのため、らせんスピン起源の分極が c 軸平行から a 軸平行へと変わる。このようにらせんスピンの存在面が変化することが巨大誘電効果の原因であることが分かった。(e) から誘電率の周波数応答が求められ、通常の強誘電のドメイン壁よりより動きやすいことが分かった。さらに、ドメイン壁の構造を数値計算によって求めた (図 2 6)。

らせんスピンの bc 面から ab 面へ変化し、それと共に分極の方向が c 軸から a 軸方向へと変化している。この数値計算から b 軸に平行なドメイン壁が生じ、そのドメイン壁が通常の強誘電体のそれよりはるかに分厚く、らせんスピン bc 面と ab 面の変化のエネルギー障壁が小さいことが分かった。分厚いドメイン壁 (ピン留めを受けにくい) と小さいエネルギー障壁によってドメイン壁は微小な電場で高速に動くことが可能となり、(e) 図の結果と一致する。

④ 電場による磁化の制御

磁場による分極の制御についての実験・成果は多いが、電場による磁化の制御については知られていなかった。この点でも「マルチフェロイクス P」は大きな成果を挙げた。

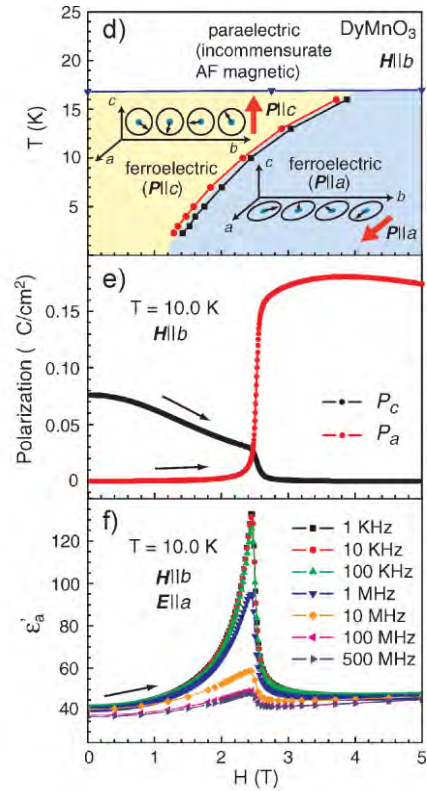


図 25 磁場 (b 軸に平行) に対する強誘電相の相図 (d) と分極 (a 軸方向、c 軸方向) (e)、誘電率 (f)

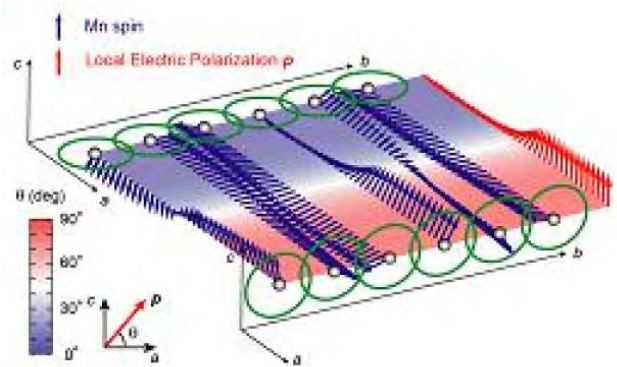


図 26 数値計算から求めたドメイン壁

³⁰ Kagawa F, et al, *Phys Rev Lett*, 102, 057604, 2009 (参考文献 21)

第一は電場と磁場による磁化と電気分極の相互制御に成功した (図 27) ³¹。

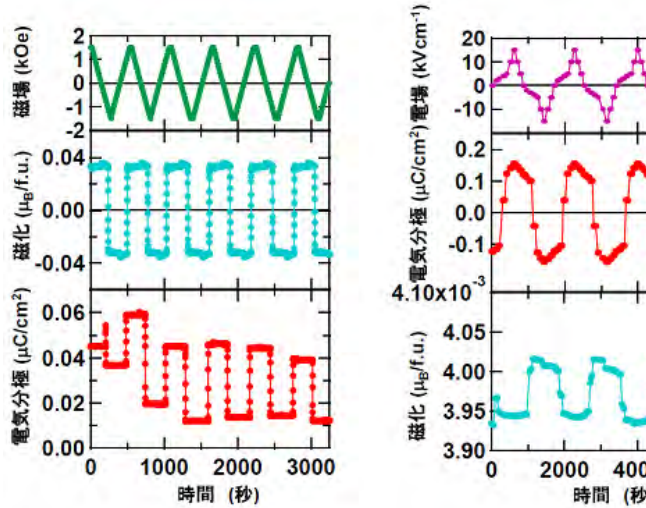


図 27 GdFeO₃による磁場に対する電気分極と電場による磁化の制御

この物質は鉄とガドリニウムのスピンの両方が整列した時に、この物質が強磁性(磁石)としての性質だけではなく強誘電体としての性質をも併せ持つ強磁性体・強誘電体となる。強磁性・強誘電状態では、ドメイン壁として①磁化の向きが反転する強磁性ドメイン壁(磁壁)と、②強誘電分極方向が反転する強誘電ドメイン壁(強誘電分域壁)、③磁化・電気分極の方向が同時に反転するマルチフェロイックドメイン壁の3種類が考えられる。理論的考察により、この物質においてはそれぞれの各々が鉄の強磁性ドメイン壁、ガドリニウムの反強磁性のドメイン壁、ガドリニウムイオンの結晶中での変位のドメイン壁——の3つのうちの2つが重なった複合構造をとることを示した。こうしたドメインのうちマルチフェロイックドメイン壁が運動することで、電場による磁化の、磁場による電気分極の相互制御が可能であることを明らかにした(図28)。

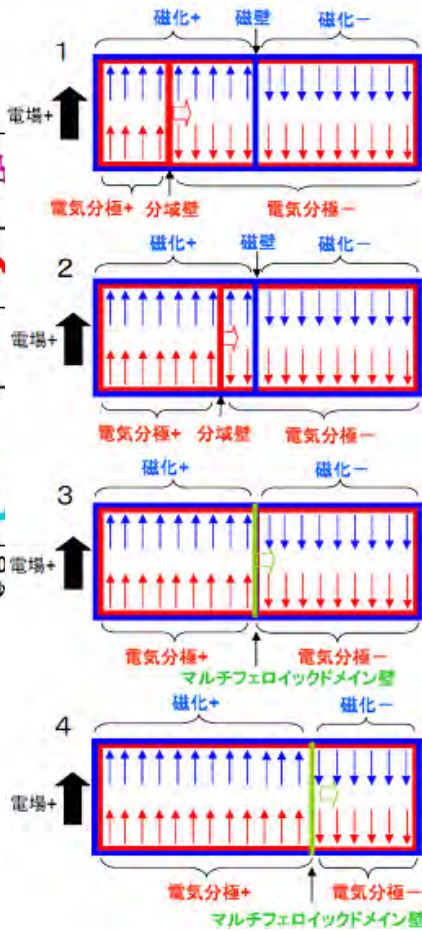


図 28 試料に電場をかけた時のドメイン壁の移動模式図

図 28 の 1 と 2 は、試料にプラス方向の電場を印加すると強誘電分域壁が動いてプラ

³¹ Tokunaga Y, et al, *Nat Mat.*, 8, 558, 2009 (参考文献 22)

ス方向の強誘電分域を広げる動きをする。3では強誘電ドメイン壁が磁壁にぶつかり、2つのドメイン壁が結びついてマルチフェロイックドメイン壁を形成する。4ではさらにプラス方向の電場を印加することでプラス方向の強誘電分域壁をより広げようとしてマルチフェロイックドメイン壁が運動する。この過程で磁化が+方向を向いた磁区も広がり、結果として結晶中の正味の磁化も変化する。逆に、磁場による電気分極の変化も同様のメカニズムで理解できると考えられる。

もう一つは電場によりスピンの角度を90°近く角度をスイッチする物質を見出した。中心対称のない、らせんスピンを持つ正方晶系の結晶 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ において、らせんスピンの軸方向が $[1, 1, 0]$ と $[1, -1, 0]$ のどちらかになり、その方向が分極によって決まることが分かった³²。その結果、高温からの冷却によって分極を反転させるとらせんスピンの方向が90°回転することが分かった(図29)。

同様の現象が同系統の結晶、すなわち反転対称性のない正方晶系の結晶 $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$ でも見出され、スピン方向のスイッチが可能であった³³。

(2) マルチフェロイックスを含む強相関物理の理論深化

本プロジェクトによりらせん構造から生ずるスピン流を起源とするマルチフェロイックス機構が明らかになった。それ以外のマルチフェロイックス発現の機構についても進展があり、スピン流機構以外に二つのマルチフェロイックス発現機構があることが分かった。

一つはスピン交換歪を起源とするマルチフェロイックスである³⁴。

図30は交換歪起因の分極発生の概念図である。スピンの相互作用により、隣同士のスピンの配列が平行・反平行の配列しか取れない場合、図30(b)のように長周期の秩序が安定すると、スピンを持たない原子の移動を引き起こし、分極が生じる。この機構は磁歪の発現と

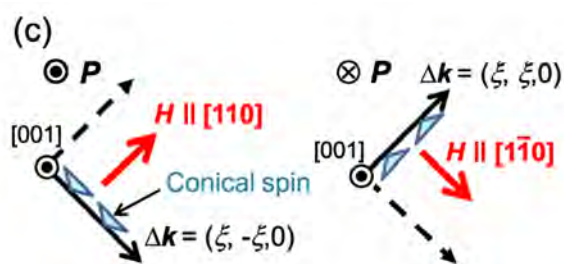


図 29 電場により分極が反転することによってらせんスピンの軸がスイッチする。

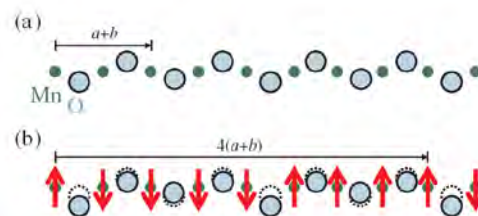


図 30 平行、反平行のスピンの秩序による酸素イオンの移動(歪と分極の生起)

³² Murakawa H, et al, *Phys Rev Lett*, **103**, 147201, 2009 (参考文献 23)

³³ Murakawa H, et al, *Phys Rev Lett*, **105**, 137202, 2010 (参考文献 24)

³⁴ Ishiwata S, et al., *Phys. Rev B*, **81**, 100411, 2010 (参考文献 25)

同じ機構である。このタイプのマルチフェロイクスは RMnO_3 ($R = \text{Y}, \text{Ho}, \dots \text{Lu}$)、 DyFeO_3 や $\text{Ca}_3(\text{Co}, \text{Mn})_2\text{O}_6$ 等で見つかっている。

もう一つは、スピン方向に依存した遷移金属のp軌道とd軌道との混成によるマルチフェロイクス発現機構である³⁵。

スピン依存混成軌道のモデル計算によると、図31の CoO_4 部分の分極 P は中心の Co のスピンの角度 $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$ を使って $P \propto \sum (S \cdot e_j) 2e_i \propto \sum (S \cos \eta_i)$ ($i = 1 \sim 4$) で表される。従って、スピンの角度が変化すると分極 P が変化することになり、磁気分極効果が発現する。

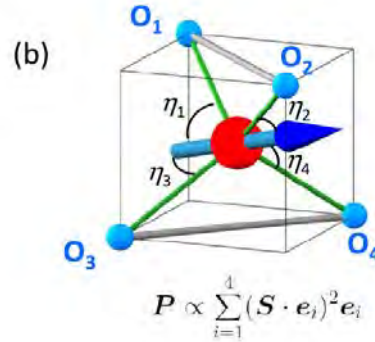


図 31 CoO_4 部分のスピン依存混成軌道モデルによる分極の発生

(3) 電磁波によるエレクトロマグノン (スピン波) の励起

スピンの間にはスピン交換相互作用という力が働いており、一つのスピンの運動が次々と他のスピンへ伝わる。このスピンによる波をスピン波という。スピン波の励起には一般的には外部からの磁場を用いる。マルチフェロイクス物質では電気と磁気が結合しているため、電氣的な力でスピンを動かす、すなわち、電場励起スピン波 (以後、エレクトロマグノンと呼ぶ) の励起ができる可能性がある。マルチフェロイクス物質でのエレクトロマグノン励起とその共鳴効果等を追求した研究を行い多くの成果を得た。

マルチフェロイクス物質としてよく知られている DyMnO_3 について、テラヘルツ電磁波の偏波面 (すなわち、電場の方向と磁場の方向) と温度、外部磁場を変化させて、偏波面とそのスペクトルを測定し、解析することによってエレクトロマグノンの励起を確認した³⁶。図32はエレクトロマグノン励起の概念図である。

さらに、マルチフェロイクス希土類遷移金属のマンガン酸化物 RMnO_3 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) における、

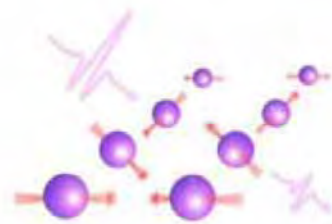


図 32 エレクトロマグノン励起の概念図 スピンの配列へのテラヘルツ光の入射と射出光

³⁵ Murakawa H, et al, *Phys Rev Lett*, **105**, 137202, 2010 (参考文献 24)

³⁶ Kida N, et al, *Phys Rev B*, **78**, 104414, 2008 (参考文献 26)

エレクトロマグノン励起の系統的な実験を行い³⁷、理論的にその機構を解明した^{38:39}。これらの研究の結果、エレクトロマグノンの励起機構が完全に解明されたと言えるまで進んだ⁴⁰。

エレクトロマグノンは基礎物理として重要であるばかりか、磁場励起では得られない強い励起が可能である。そのため、エレクトロマグノンによる非線形現象や協同現象、スイッチング等が期待される。例えば、最近Ba₂CoGe₂O₇においてはエレクトロマグノン共鳴近傍で、巨大な方向二色性を発見し⁴¹、微視的理論により、その起源を明らかにした⁴²。また、らせん磁性強誘電体TbMnO₃におけるスピカイラリティの光スイッチ現象をパルス波形にて検証し、その機構を数値計算によって明らかにした(図33)。

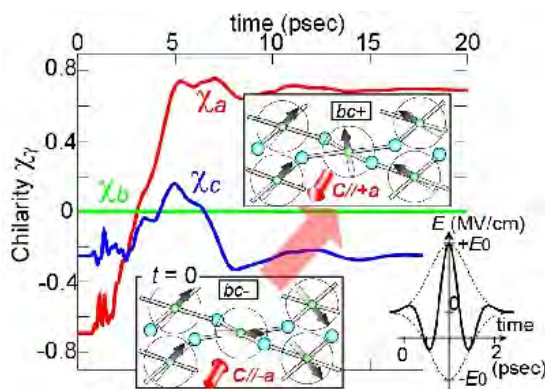


図 33 テラヘルツ光によるスピカイラリティのスイッチ現象

テラヘルツ光パルスを与える前は、スピカイラリティの方向がa軸と反平行方向を向いていたものが、光パルスによるマルチフェロイクス物質の持つ電気磁気効果により一部のスピが回転し(エレクトロマグノンの励起)、その結果a軸のスピカイラリティがa軸と平行な方向を向くこと(χ_aがマイナスからプラスにスイッチ)を数値計算によって明らかにした⁴³。

2.1.4 ベリー位相現象あるいはらせんスピン構造による新現象

(1) らせん構造を持つ物質でスキルミオン結晶を発見

スキルミオンとは、渦状に向いているスピンの集団構造(渦状スピン構造)である。固体中の原子の周期的な配列と同じように、スキルミオンが固体中に格子状に規則的に

³⁷ Lee JS, et al, *Phys Rev B*, 79, 180403, 2009 (参考文献 27)

³⁸ Mochizuki M, et al., *Phys Rev Lett*, 104, 177206, 2010 (参考文献 28)

³⁹ Mochizuki, M., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 105, 147202, 2010 (参考文献 29)

⁴⁰ 望月 他, 日本物理学会誌, 66, 280, 2011(参考文献 30)

⁴¹ Kezsmarki I, et al, *Phys Rev Lett*, 106, 057403, 2011(参考文献 31)

⁴² Miyahara S, et al, *J Phys Soc Jpn*, 80, 0730708, 2011 (参考文献 32)

⁴³ Mochizuki M, et al, *Journal of Physics: Conference Series*, 320, 012082, 2011 (参考文献 33)

配列している状態を「スキルミオン結晶」と呼ぶ。スキルミオンは、宇宙や素粒子分野の理論研究者である Tony Skyrme（トニー・スキーム）を冠したものである。彼は3つのクォークからなるバリオン粒子（重粒子。バリオンは宇宙の始まりであるビッグバン直後に生成された素粒子）の状態を記述するために局在する特殊な状態としてスキルミオンを考えた。スキルミオン構造は、量子ホール、液晶、極低温原子等でその存在が考えられた。今回、電子がぎっしり詰まった電子集団のスピンの系でスキルミオンを世界に先駆けて直接観察することに成功した。電子が凝集した系で、素粒子空間の記述のために提案されたモデルが有効であることを示すものである。

本研究では、らせんスピン構造を持つらせん磁性体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ に着目し、外部磁場の制御によって、2次元スキルミオン結晶を実現したばかりでなく、ローレンツ顕微鏡法（本プロジェクトの成果の適用）を用いて、2次元スキルミオン結晶の直接観察に初めて成功した⁴⁴。この結果、2次元スキルミオン結晶の生成や消滅を詳細に直接観察できた。

$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ は、無磁場では40K以下でスピンがらせん構造を持つらせん磁性体であり、特定の方向に90 nm程度の周期を持って進行するらせんスピン構造を持つ。この物質の薄膜試料（20nm程度）に磁場を掛けてゆくとローレンツ電子顕微鏡により縞状のパターンが観察できた。さらに磁場強度を増加させ50mテスラ（500 ガウス）に達した時点で、らせんスピン構造が消失し、六回対称の周期性を持つスキルミオン結晶が形成された（図34）。この2次元スキルミオン結晶は、従来見出されていた3次元のスキルミオン結晶より広い温度範囲5~30Kで存在した。

さらに、らせん磁気構造への転移温度が高い（280K）FeGe結晶薄膜において室温付近（ -3°C ）でスキルミオン結晶ができることを発見した。

スキルミオン結晶は学術上重要であるばかりでなく、2次元スキルミオン結晶の渦巻きスピン構造は、過去の磁気バブルの

概念と似ており生成・消滅・移動・検出というような制御が出来ればメモリー素子にな

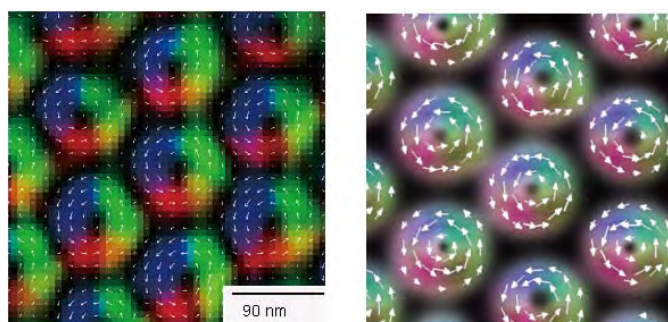


図 34 スキルミオン結晶のローレンツ顕微鏡像（左）とシミュレーション計算結果（右）

⁴⁴ Yu XZ, et al, *Nature*, 465, 901, 2010 (参考文献 34)

る可能性がある。

(2) スピン構造のトポロジカル量子物性⁴⁵

異常ホール効果にはスピンの非共面的な構造によって生じるトポロジカルホール効果が存在する。非共面的なスピン構造がスピнкаイラリティを持つ(p. 11)。ベリー位相はスピнкаイラリティに比例し、その結果トポロジカルホール効果が生じる。短周期のらせんスピンを持つMnGeにおいて、全体のホール抵抗を通常のホール抵抗と磁化に比例する異常ホール抵抗とそれ以外のホール抵抗を分け、温度や磁場による変化を解析し、トポロジカルホール効果を実証した(図35)⁴⁶。MnGeのらせんスピンの周期3nmが同種のMnSiの周期18nmより小さいためスピнкаイラリティの総計は $(18/3) \times 2 = 36$ となり、MnGeがMnSiより40倍ホール抵抗が大きい実測結果と一致した。これらのスピнкаイラリティはスキルミオン結晶発現の源になっている。

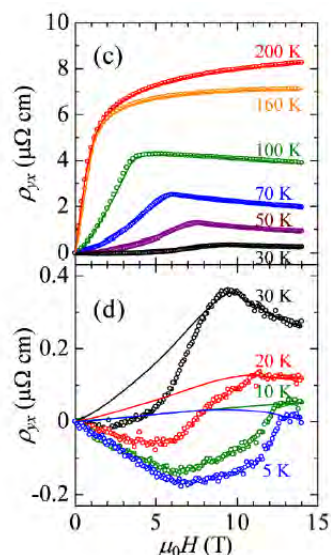


図 35 磁場に対する磁化 (c)とホール抵抗 (d)において磁化に比例する成分 (異常ホール効果起因)と比例しない成分 (トポロジカルホール効果起因)がある (c)クロコニウム

(3) 有機物強誘電体

黄色の外見を名前の由来とするクロコニウム酸は、約180年前から知られている有機物であり、近年は、近赤外染料であるクロコニウム染料の合成原料として使われている。クロコニウム酸は強い水素結合によってシート構造の分子配列を形成する(図36)。

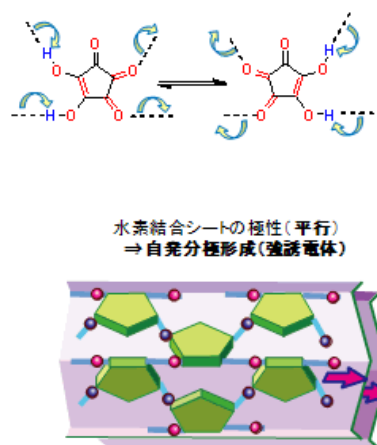


図 36 クロコニウム酸のプロトン移動とシート構造の結晶

⁴⁵ トポロジー量子物性：波動関数の集合は数学的には空間と見なせる。その空間の位相幾何学的な特徴により物性現象を説明する物性論

⁴⁶ Kanazawa, N., et al., *Phys Rev Lett*, 156603 (2011) (参考文献 35)

水酸基のプロトンが隣接する分子のカルボニル基へと一斉に移動すると同時に、二重結合の位置が変わることで、各シートの極性が反転するという特徴をもつ。シート間の極性が相殺されず、強誘電性を示す可能性があった。実際、図37に示すように、強誘電体の分極電場履歴曲線を示した⁴⁷。

クロコン酸の自発分極 $21\text{--}22\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ はチタン酸バリウム ($26\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$) の値に迫る程大きかった。この大きな自発分極は 130°C まで全く減衰せず (キュリー点 150°C)、分極値、キュリー点共に従来の有機低分子の強誘電体 (最大 $12\text{--}13\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$) に比べ際立って高い。

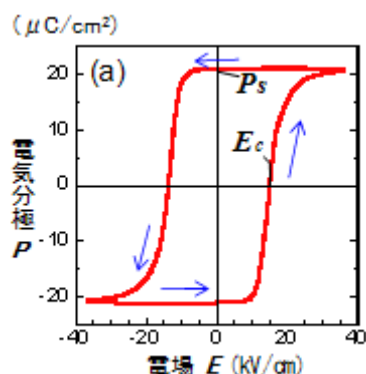


図 37 クロコン酸の分極電場履歴曲線

(4) 新原理による強誘電体

磁性を持った2種類の原子 (または分子) が一次的に積層した結晶構造を持つ物質は、それらの原子間

(または分子間) に働く磁気的な相互作用によって強誘電体になるという新原理を発見した⁴⁸。テトラチアフルバレン・ブロマニル (TTF-B A) は、有機物電荷移動錯体の1つで、磁性を持った2種類の分子が一次的に積層した結晶構造を持つ。この物質の結晶構造では低温で強誘電性を示すという理論的予測を立て、このことを実験的に証明した。

プラスの電荷を持った分子、マイナスの電荷を持った分子をそれぞれドナー分子 (D^+ と略記) とアクセプター分子 (A^- と略記) と呼ぶ。TTF-B A 結晶においては TTF 分子が D^+ に、BA 分子が A^- にそれぞれ対応する。高温相では D^+ と A^- が均一に配列し、それぞれの分子のスピンの赤矢印が熱の効果によって、時間的に揺らいでいる。低温相では2つの分子がペアを組み (図中下線)、プラスの電荷を持ったドナー分子が右

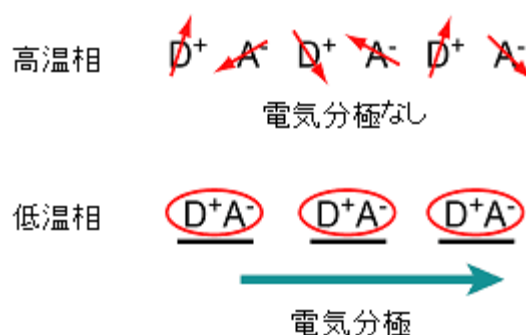


図 38 低温で電荷を持ったドナー分子 (D^+) とアクセプター分子 (A^-) がペアを組んで電気分極が生じる概念図

⁴⁷ Horiuchi S, et al, *Nature* 463, 789, 2010 (参考文献 36)

⁴⁸ Kagawa F, et al, *Nat Phys*, 6, 169, 2010 (参考文献 37)

側に、マイナスの電荷を持ったアクセプター分子が左側に偏るため電気分極が生じる。この時、スピンは量子力学的なペア状態を形成する（図中の赤い楕円）。

実際にこの物質が53K以下で磁気的な相互作用によって強誘電体になることを発見した。これは、磁性を起源に持つ強誘電体の開発に向けて新たな設計指針を与えると同時に、有機物でそのような強誘電体が存在することを証明した初めての例である。

(5) 創発電磁場への発展

ベリー位相による理論を発展の結果、強相関現象を固体内の電磁気学により解釈した「創発電磁場」(Emergent Electromagnetic Field) という理論を本プロジェクトの推進員である永長ら(東京大学)が提案した⁴⁹。この理論の源流は、最も精密な量子力学理論である量子電磁気学を固体物理に適用することである。このような研究の流れは1990年代から始まったと思われる。

創発電磁場の理論によれば、一般の電磁場計算で用いられるベクトルポテンシャル A と同じような値が固体中に存在し(以後、このポテンシャル a と呼ぶことにする)、ポテンシャル A が実際の空間で定義されるのに対して、ポテンシャル a は運動量空間等のパラメータ空間で定義される。この結果、実空間で成立するマクスウェルの方程式では磁束密度 $B = \nabla \times A$ (∇ は微分演算子)、 $\Delta B = 0$ (Δ はラプラス作用素)となり、磁気モノポールは存在しない。しかし、ポテンシャル a では固体内部の磁束密度 $b = \nabla_k \times a$ (∇_k は空間での微分)、 $\Delta_k b \neq 0$ のような磁気モノポールと同等の値を持つ。

ポテンシャル a の特徴の一つはいろいろな空間で定義できることである。すなわち、普通の空間 r や波数 k をはじめ、物質を特徴付けるパラメータ $x_1 \cdots x_n$ の空間で定義できるので、ポテンシャル A では想像出来なかった様々な幾何学的構造が可能になる。量子力学が成り立つのはヒルベルト空間なので、ヒルベルト空間の部分空間を考えることになる。この部分空間は大抵の場合曲がっている。この曲がった空間を記述するのが今まで説明してきたポテンシャル a である。第二に様々な群、例えば $SU(2)$ 、 $U(N)$ 、 \cdots 等を適用できる。丁度、素粒子論におけるゲージ場と同等の適用ができる。適用するゲージ場によっては QCD (量子色力学)や超弦理論等と同じ構造を持つことができる。これらの理論はこれまでの教科書を書き換える可能性のある成果である。

実際に、マルチフェロイクス現象や様々なトポロジカルホール効果へ適用して、成果を挙げてきた。ここまで記述してきた論文には重みは異なるが本理論の成果が使われており、理論と実験が協力して成果を挙げてきたといえる。特にマルチフェロイクス物質の研究においては、スピン流によるマルチフェロイクス発現メカニズムが物質探索を容

⁴⁹ Nagaosa N, et al, *Proceedings of the Nobel Symposium on Graphene 2011*(参考文献 38)

易にし、研究を大きく進める道しるべとなった。

2.2 プロジェクトメンバーの活動状況

2.2.1 特筆すべきトピックス

十倉総括はFIRST「強相関量子科学」プロジェクトの代表者（東京大学教授との併任）に就任した。

2.2.2 学位取得や昇進等のキャリアアップや受賞、ファンドの獲得

(1) 受賞について

総括の十倉好紀は「物質中の巨大な電気磁気応答の創製」により 2011 年の藤原賞を受賞した。

(2) キャリアアップについて

以下の研究者にキャリアアップが認められた。

氏名	終了直後の職位	現職
求 幸年	理化学研究所 研究員	東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻 准教授
小野田繁樹	理化学研究所 研究員	理化学研究所 専任研究員 東京大学物性研究所 客員准教授兼任
石井史之	金沢大学大学院自然科学研究科 助手	金沢大学大学院自然科学研究科 助教
Chyh-Hong Chern	Postdoctoral Researcher, The University of Tokyo	Associate Professor, National Taiwan University
貴田 徳明	科学技術振興機構 ERATO 十倉スピン超構造プロジェクト研究員	東京大学 大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 准教授

井口 敏	東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 助手	東北大学 金属材料研究所 低温電子物性 学研究部門 佐々木研究室 准教授
徳永 祐介	科学技術振興機構 ERATO 十倉スピ ン超構造 プロジェクト 研究員	理化学研究所 基幹研究所 物質機能創成研 究領域 交差相関物性科学研究グループ 交差相関物 質研究チーム 基幹研究所 研究員
久保田 正人	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器 研究機構 / 物質構造科学研究所 / 助手	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器 研究機構 / 物質構造科学研究所 / 助教
甲野藤 真	科学技術振興機構 ERATO 十倉スピ ン超構造 プロジェクト 研究員	産業総合研究所エレクトロニクス研究部門 強相関界面機能グループ 研究員
内田正哉	理化学研究所 研究員	埼玉工業大学先端科学研究所 准教授
松野丈夫	科学技術振興機構 創造科学技術推進事業 (ERATO) 十倉スピ ン超構造プロジェクト 研究員 (超構 造作製グループ)	理化学研究所 高木磁性研究室 専任研究員

(3) ファンド獲得

十倉総括は内閣府の最先端研究開発支援プログラム (FIRST) に選ばれた。

第3章 プロジェクト成果の波及と展望

本プロジェクトは JST の ERATO 「マルチフェロイクス」を経て、FIRST 「強相関量子科学」(中心研究者：十倉好紀(本プロジェクトの総括))に発展した。FIRST 「強相関量子科学」では、研究対象を固体中で強く相互作用する多数の電子：強相関電子系全体に広げ、従来の半導体・金属物理学に無い機能、すなわち、エネルギーの高効率変換やエネルギー消費を伴わない量子状態(情報)の制御など、未踏かつ革新的な電子物性機能を創製することを目的としている。

3.1 科学技術への波及と展望

3.1.1 世界のマルチフェロイクス研究の創生

磁気構造が分極を発生させるというマルチフェロイクスの発現機構は、本プロジェクトにおいて世界で初めて実現した。この発現機構では磁気(スピン)と電気分極が強く結びついており、従来では考えられなかった磁気と電気の強い交差相互作用が期待された。そのため、世界的にマルチフェロイクス研究が爆発的に増大した(図3-9)。この結果は、本プロジェクトでの新発見を次の「マルチフェロイクス P」において展開し、その理論を確立すると共に、理論で予言された様々な新しいマルチフェロイクス物質を見出し、豊富な実験で裏付けを行った。十倉はマルチフェロイクスの創始者であり、開拓者となった。このようにして新たな固体物理の潮流を作った。

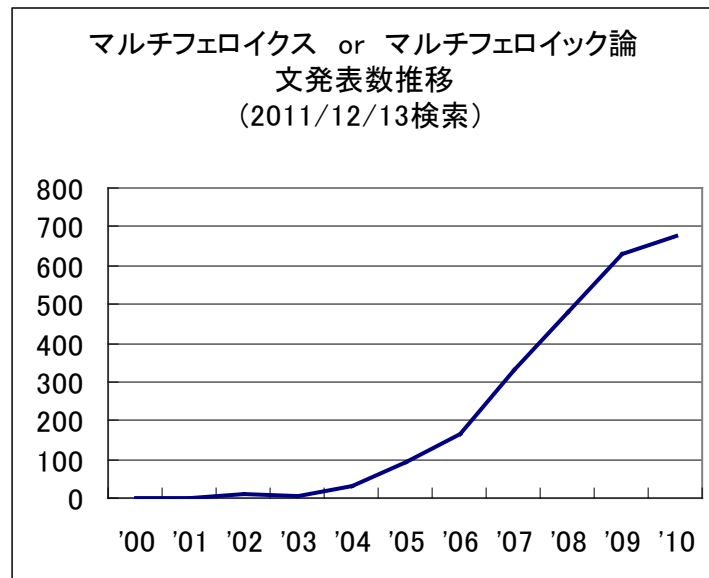


図 39 マルチフェロイクスまたはマルチフェロイックを含む年毎の論文数
(web of science で検索 2011/12/13)

マルチフェロイクスという用語は本プロジェクト以前から使われており、米国の物理学学会ではセッションが存在した。そのような状況が大きく変化したのは 2003 年頃からである。すなわち、2003 年以前は 6 件以下の論文数/年が 2010 年に 670 件/年以上と 100 倍以上に増大した。将に、2003 年以降の本プロジェクトの研究成果に触発されたものである。

3.1.2 マルチフェロイクスの応用

電場と磁場を組み合わせることにより、これまでの 2 値ではなく 4 値を用いる多値論理、磁化と電気分極を組み合わせたメモリや演算素子、電場により磁化を変えてファラデー効果を利用した光アイソレータ、磁界や電界印加により感度制御のできる高ダイナミックレンジセンサ等様々な機能素子の実現が考えられる。現在、様々な所での素子開発が始まっている。例えば、大きい界面を有する積層膜構造に着目し、優れた非鉛強誘電体 BiFeO_3 (BFO) と強磁性体 CoFe_2O_4 (CFO) を用いて、積層膜の作製とマルチフェロイック特性の測定を行っている⁵⁰。また、強誘電性と強磁性を併せ持つ BiFeO_3 について、薄膜において大きな誘電分極に着目し、その薄膜の作製と電氣的性質について調べ、さらに

⁵⁰ http://materia2.w3.kanazawa-u.ac.jp/Research_Project/laser/rvu/2011_rvu.html (参考文献 39)

第 1 原理による解析を行なっている⁵¹。マルチフェロゲート・スピンFET試作への研究もある⁵²。メモリーへの研究としてマルチフェロイックBiFeO₃膜をもちいた室温動作可能な電界制御磁気メモリを作る試みが始まっている⁵³。光素子への研究も行われている⁵⁴。広い応用範囲で実現に向けた試みはあるが未だ、アイデア、研究段階である。今後、素子開発が着実に進むことが期待される。

3.1.3 物理学会での注目

2007 年以降、日本物理学会の年 2 回の講演会に独立の「マルチフェロイック」セッションが設けられる様になった。

また、マルチフェロイックスの発生機構などの概念図が雑誌「日本物理学会誌」の表紙をかざった（日本物理学会誌、64、2009（6））。さらに、スキルミオンの実空間像とマルチフェロイック材料の螺旋スピンの時間応答の 2 件が雑誌「固体物理」の表紙を飾った（2010 年 10 月号、2011 年 2 月号）。

プロジェクト関係者の 2002 年から 2011 年まで（10 年間）の様々な国際学会での招待講演合計は 117 回、年間 10 回以上の多数を数える。

これらの事実は日本と世界の学会での注目を示すものである。

3.1.4 被引用件数の推移

主要論文 6 報について、被引用件数の推移を調べた（図 4 0）。調べた論文は以下の通りである。括弧内は Web of Science による被引用件数（分野：Physics）のランクを示す。

①D.Akahoshi, M.Uchida, Y.Tomioka, T.Arima, Y.Matsui, and Y.Tokura,

“Random Potential Effect near the Bicritical Region in Perovskite Manganites as Revealed by Comparison with the Ordered Perovskite Analogys”,

Physical Review Letters 90, 177203(2003).”（被引用件数：トップ 1%以内）

⁵¹ http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/nano/contents/meeting/pdf/S43_okuyama.pdf (参考文献 40)

⁵² <http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp/r-multiferro.htm>(参考文献 41)

⁵³ <http://www.eng.tohoku.ac.jp/research/?menu=kaken> (参考文献 42)

⁵⁴ 電子情報通信学会技術研究報告. CPM, 電子部品・材料 110(202), 25-30, 2010-09-03 「マルチフェロイック空間光変調器の光変調機能と PLZT 薄膜の形成」(参考文献 43)

②Z.Fang, N.Nagaosa, K.S.Takhashi, A.Asamitsu, R.Mathieu, T.Ogasawara, H.Yamada, M.Kawasaki, Y.Tokura, and K.Terakura,
 “The Anomalous Hall Effect and Magnetic Monopoles in Momentum-Space”,
 Science 302, 92(2003). (被引用件数：トップ 1%以内)

③T.Goto, T.Kimura, G.Lawes, A.P.Ramirez, and Y.Tokura,
 “Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-earth Manganites”,
 Physical Review Letters 92, 257201(2004). (被引用件数：トップ 0.1%以内)

④H.Yamada, Y.Ogawa, Y.Ishii, H.Sato, M.Kawasaki, H.Akoh, and Y.Tokura,
 “Engineered Interface of Magnetic oxides”,
 Science 305, 646(2004). (被引用件数：トップ 1%以内)

⑤T.Kimura, G.Lawes, T.Goto, Y.Tokura, and A.P.Ramirez,
 Magnetoelectric phase diagrams of orthrhombic $RMnO_3$ (R=Gd, Tb, and Dy),
 Physical Review B 71, 224425(2005). (被引用件数：トップ 1%以内)

⑥Y.Yamasaki, S.Miyasaka, Y.Kaneko, J.P.He, T.Arima, and Y.Tokura,
 Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in Multiferroic Spinel Oxide,
 Physical Review Letters 96, 207204(2006). (被引用件数：トップ 1%以内)

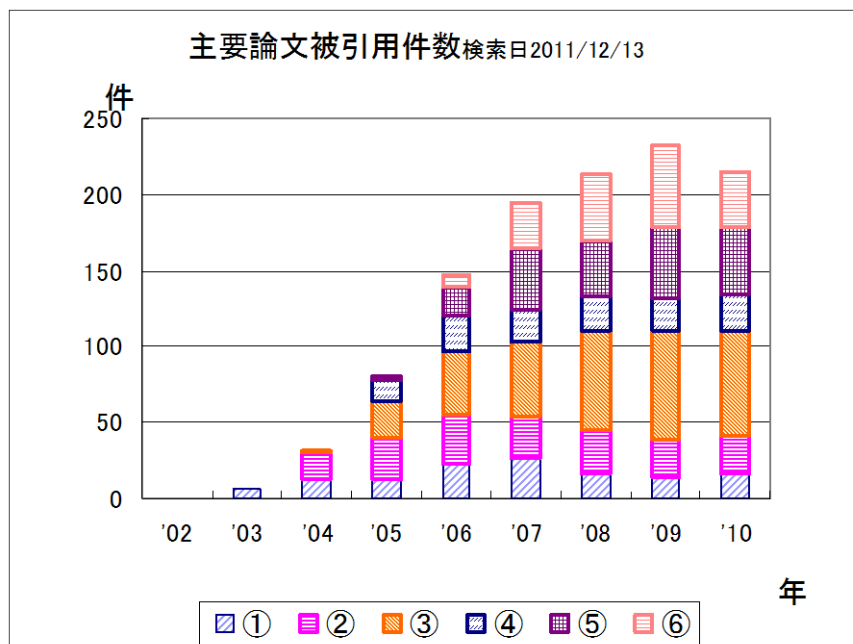


図 40 ①～⑥の論文の被引用件数 (web of science で検索 2011/12/13)

この結果、論文発表後 2 年後でも毎年ほぼ一定の被引用数を獲得していることが分かる。マルチフェロイクス関連の論文 (③⑤⑥) では被引用件数が毎年数十件に上っている。

本プロジェクトの期間中の論文 129 件の中、上記 6 件の論文を含んだ 11 件の論文が被引用件数 (Physics 分野) トップ 1%以内にランクされた。残り 5 件の論文は以下のリストの通りである。

⑦ Tokura Y.,

"Critical features of colossal magnetoresistive manganites"

Rep Prog Phys, 69, 797-851, 2006 (レビュー) (被引用件数 : トップ 0.1%以内)

⑧ Wang YY, Ono S, Onose Y, Gu G, Ando Y, Tokura Y, Uchida S, Ong NP

"Dependence of upper critical field and pairing strength on doping in cuprates"

Science, 299, 86-89, 2003 (被引用件数 : トップ 1%以内)

⑨ Arima T, Tokunaga A, Goto T, Kimura H, Noda Y, Tokura Y

"Collinear to spiral spin transformation without changing the modulation wavelength upon ferroelectric transition in $Tb_{1-x}Dy_xMnO_3$ "

Phys Rev Lett, 96, 97202, 2006 (被引用件数 : トップ 1%以内)

⑩ Tokura Y

"Materials science - Multiferroics as quantum electromagnets"

Science, 312, 1481-1482, 2006 (編集資料) (被引用件数 : トップ 1%以内)

⑪ Onoda S, Sugimoto N, Nagaosa N

"Intrinsic versus extrinsic anomalous hall effect in ferromagnets"

Phys Rev Lett, 97, 126602, 2006 (被引用件数 : トップ 1%以内)

本プロジェクトの終了後も引き続き優れた論文が発表されおり、2007 年～2011 年の 5 年間の発表論文 315 件中、被引用数 (Physics) のトップ 1%以内の論文は 26 件 (内 2 件が 0.1%以内) を数える。

3.1.5 出願特許の状況

本プロジェクト及びその後の研究から生み出された出願特許は 49 件であった。その中、日本以外への出願 2 件あり、日本への出願 47 件であった。日本への出願中 26 件が

登録（日本での登録件数のみ）（内、現在も存続 25 件）、未審査請求または審査請求中が 16 件、拒絶確定 5 件であった。主に産総研と理研から出願されている。以下に、注目される出願特許について簡単にまとめた。

2001 年強相関酸化物の電子の相転移（すなわち、絶縁相から金属相への相転移）を応用した数ピコ秒の応答時間を実現したテラヘルツ光通信用の超高速光電気信号素子技術が 2 件出願され、2004 年と 2006 年に特許登録されている（特許 3511098、特許 3760226）。市場規模は小さいと思われるが、高速光通信に重要な重要な技術になる可能性がある。2003 年と 2004 年出願の新規の有機強誘電体の基本特許が成立しており（特許 4257413、特許 4482662）、応用への展開次第では重要な特許となろう。

有機半導体の材料、製法等の特許が 2004 年～2007 年に掛けて 9 件出願されている⁵⁵。有機半導体の基本技術として重要になる可能性がある。

シャープと産総研が 2006 年に共同で MeRAM 素子・装置の出願されている。MeRAM の実用化への重要技術となる可能性がある。

2008 年～2009 年にマルチフェロイクス素子や応用の特許が 3 件出願されており（特願 2008-218035、特願 2009-003368、特願 2009-295587）、今後のマルチフェロイクス展開次第では重要特許になろう。

強相関研究の挑戦の一つとされる太陽電池の効率向上のアイデアが 2011 年に出願されており（特願 2010-094361）、この原理による太陽電池が実用化されれば重要な基本特許になる。

本プロジェクトやその後の研究は基礎研究のため現状では応用への発展が見えていないものが多い。そのため、上記の特許が現在すぐに実用上重要なものと断定できない。しかし、出願特許は基本的な原理や新規の考え方の物質を多く含んでおり、今後の応用の展開によっては重要な特許となると考えられる。

3.2 社会経済への波及と展望

3.2.1 抵抗変化型メモリー実用化へ

高温超電導線以外、マルチフェロイクスを含めて強相関物理を応用した素子・製品はまだ存在しない。強相関物質として、現在最も実用化に近い応用は抵抗変化型メモリー

⁵⁵ 重要と思われるのは次の 5 件である。特許 4423416（特願 2004-030296）、特願 2004-228575、特許 4635181（特願 2005-049759）、特願 2005-332214、特願 2006-133068、特願 2006-337713。

(ReRAMと略記する)である。ReRAMは、総括による強相関酸化物 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMOと略す)の電界誘起巨大抵抗変化 (CER: Colossal Electro-Resistanceと呼ぶ)の発見⁵⁶を起源とする。その後、2000年に同じPCMOの薄膜を使い、室温動作において数十倍の抵抗変化を起こす現象がヒューストン大学で発見され、これを境にReRAM開発が一挙に盛んになった。ReRAMは電圧印加による電気抵抗の大きな変化を利用しており、デバイス化した時消費電力が小さく、高密度化が可能、読み出し時間が短いといった利点がある。

このデバイスが実現すれば、省電力、高密度、不揮発性、高速という理想のメモリーが実現する。産総研では本プロジェクトの基礎的研究を進めながら、総括の下 ReRAMの技術を産総研として研究していた (シャープとの共同研究を含む)。その後、総括が産総研を離れた後も、研究が続けられ、現在はシャープ、エルピーダ、東京大学との共同研究が進んでいる。現在フラッシュメモリーを目標に、産総研以外に、サムスン、富士通、スパンション (米)、パナソニック等の企業での開発が進んでいる。パナソニックが2012年に2Mビット程度のフラッシュメモリー代替のサンプル品を出荷するとしているのが最も早い実用化と考えられている。将来はDRAMを置き換える可能性もある。

3.2.2 FIRST「強相関量子科学」プロジェクトの開始

半導体の微細化の限界や機能の限界が予想される中、強相関材料が期待されている。このような期待の下で行われているのがFIRST「強相関量子科学」プロジェクトである。中心研究者の総括は2007年、理研に交差相関物性科学研究グループを立ち上げ、イノベーション“4”を目指す研究を進めている⁵⁷。総括は、研究の意義を“イノベーション4への挑戦”という言葉で説明している。

イノベーション“4”とは、

- (1) 太陽電池の発電効率を40%以上にする⁵⁸。
- (2) 熱電変換性能指数を4以上にする。
- (3) 高温超伝導が起きる温度を室温を大きく超える400ケルビン (約摂氏127度)以上にする。
- (4) 蓄電池のエネルギー密度をキログラム当たり400Wh以上にする。

の4つである。

どの項目であれ実現すれば社会を大きく変革 (特にエネルギーの分野で) することは

⁵⁶ Asamitsu A. *et al.*, *Nature* **388**, 50 (1997) (参考文献 44)

⁵⁷ 「研究最前線：持続可能な社会を築くイノベーション“4”を目指す」 理研ニュース 2010年10月号 (参考文献 45)

⁵⁸ 強相関酸化物を使った太陽電池に関する基本特許が理研から出願されている (特願 2010-094361)。

明らかである。

参考文献

No	書誌事項
1	Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y, Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, <i>Phys Rev B</i> , 51, 14103, 1995
2	D.Akahoshi, M.Uchida, Y.Tomioka, T.Arima, Y.Matsui, and Y.Tokura, Random Potential Effect near the Bicritical Region in Perovskite Manganites as Revealed by Comparison with the Ordered Perovskite Analogs, <i>Physical Review Letters</i> 90, 177203(2003).
3	Motome Y, Furukawa N, Nagaosa N, Competing Orders and Disorder-Induced Insulator to Metal Transition in Manganites, <i>Phys Rev Lett</i> , 91, 167204, 2003
4	Konoto M, Kouhashi T, Koike K, Arima T, Kaneko Y, Kimura T, Tokura T, Direct Imaging of Temperature-Dependent Layered Antiferromagnetism of a Magnetic Oxide, <i>Phys Rev Lett</i> , 93, 107201, 2004
5	Arima T, Higashiyama D, Kaneko Y, He JP, Goto T, Miyasaka S, Kimura T, Oikawa K, Kamiyama T, Kumai R, Tokura Y, Structural and magneto-electric properties of $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ single crystals grown by a floating-zone method, <i>Phys Rev B</i> , 70, 064426, 2004
6	Kubota M, Arima T, Kaneko Y, He JP, Yu XZ, Tokura Y, X-ray Directional Dichroism of a Polar Ferrimagnet, <i>Phys Rev Lett</i> , 92, 137401, 2004
7	Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y, Magnetic control of ferroelectric polarization., <i>Nature</i> , 426, 55, 2003
8	Goto T, Kimura T, Lawes G, Ramirez AP, Tokura Y, Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-earth Manganites, <i>Phys Rev Lett</i> , 92, 257201, 2004
9	Katsura H, Nagaosa N, Balatsky AV, Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets, <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 95 057205, 2005
10	Arima T, Tokunaga A, Goto T, Kimura H, Noda Y, Tokura Y, Collinear to Spiral Spin Transformation without Changing the Modulation Wavelength upon Ferroelectric Transition in $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$, <i>Phys Rev Lett</i> , 96, 097202, 2006
11	Yamasaki Y, Miyasaka S, Kaneko Y, He JP, Arima T, Tokura Y, Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in Multiferroic Spinel Oxide, <i>Phys Rev Lett</i> , 96, 207204(2006).
12	Onoda S, Nagaosa N, Spin Chirality Fluctuations and Anomalous Hall Effect in Itinerant Ferromagnets, <i>Phys Rev Lett</i> , 90, 196602, 2003
13	Taguchi Y, Sasaki T, Awaji S, Iwasa Y, Tayama T, Sakakibara T, Iguchi S, Ito T, Tokura Y, Magnetic Field Induced Sign Reversal of the Anomalous Hall Effect in a Pyrochlore Ferromagnet $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$: Evidence for a Spin Chirality Mechanism, <i>Phys Rev Lett</i> , 90, 257202, 2003

14	Kezsmarki I, Onoda S, Taguchi Y, Ogasawara T, Matsubara M, Iguchi S, Hanasaki N, Nagaosa N, Tokura Y, Magneto-optical effect induced by spin chirality of the itinerant ferromagnet $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, <i>Phys Rev B</i> , 72, 094427, 2005
15	Mathieu R, Asamitsu A, Yamada H, Takahashi KS, Kawasaki M, Fang Z, Nagaosa N, Tokura Y, Scaling of the Anomalous Hall Effect in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, <i>Phys Rev Lett</i> , 93, 016602, 2004
16	Horiuchi S, Ishii F, Kumai R, Okimoto Y, Tachibana H, Naosa N, Tokura Y, Ferroelectricity near room temperature in co-crystals of nonpolar organic molecules, <i>Nature Mater</i> , 4, 163, 2005
17	Ishii F, Nagaosa N, Tokura Y, Terakura K, Covalent ferroelectricity in hydrogen-bonded organic molecular systems, <i>Phys Rev B</i> , 73, 212105, 2006
18	Tokunaga, Y; Iguchi, S; Arima, T; Tokura, Y., Magnetic-field-induced ferroelectric state in DyFeO_3 ., <i>Phys Rev Lett</i> , 101, 097205, 2008
19	Tokunaga, Y; Kaneko, Y; Okuyama, D; Ishiwata, S; Arima, T; Wakimoto, S; Kakurai, K; Taguchi, Y; Tokura, Y., Multiferroic M-Type Hexaferrites with a Room-Temperature Conical State and Magnetically Controllable Spin Helicity., <i>Phys Rev Lett</i> , 105, 257201, 2010
20	Kitagawa Y, Hiraoka Y, Honda T, Ishikura T, Nakamura H, Tsuyoshi Kimura T, Low-field magnetoelectric effect at room temperature, <i>Nat Mat</i> , 9, 797, 2010
21	Kagawa, F; Mochizuki, M; Onose, Y; Murakawa, H; Kaneko, Y; Furukawa, N; Tokura, Y., Dynamics of Multiferroic Domain Wall in Spin-Cycloidal Ferroelectric DyMnO_3 ., <i>Phys Rev Lett</i> , 102, 057604, 2009
22	Tokunaga, Y; Furukawa, N; Sakai, H; Taguchi, Y; Arima, TH; Tokura, Y., Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite., <i>Nat Mat.</i> , 8, 558, 2009
23	Murakawa, H; Onose, Y; Tokura, Y., Electric-Field Switching of a Magnetic Propagation Vector in a Helimagnet., <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 103, 147201 (2009).
24	Murakawa, H; Onose, Y; Miyahara, S; Furukawa, N; Tokura, Y., Ferroelectricity Induced by Spin-Dependent Metal-Ligand Hybridization in $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$., <i>Phys Rev Lett</i> , 105, 137202, 2010
25	Ishiwata, S; Kaneko, Y; Tokunaga, Y; Taguchi, Y; Arima, T; Tokura, Y., Perovskite manganites hosting versatile multiferroic phases with symmetric and antisymmetric exchange strictions., <i>Phys Rev B</i> , 81, 100411, 2010.
26	Kida, N; Ikebe, Y; Takahashi, Y; He, JP; Kaneko, Y; Yamasaki, Y; Shimano, R; Arima, T; Nagaosa, N; Tokura, Y., Electrically driven spin excitation in the ferroelectric magnet DyMnO_3 ., <i>Phys Rev B</i> , 78, 104414, 2008
27	Lee, JS; Kida, N; Miyahara, S; Takahashi, Y; Yamasaki, Y; Shimano, R; Furukawa, N;

	Tokura, Y., Systematics of electromagnons in the spiral spin-ordered states of RMnO(3)., <i>Phys Rev B</i> , 79, 180403, 2009
28	Mochizuki, M., “Theory of Electromagnons in the Multiferroic Mn Perovskites: The Vital Role of Higher Harmonic Components of the Spiral Spin Order” <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 104, 177206, 2010
29	Mochizuki M, Nagaosa N, Theoretically Predicted Picosecond Optical Switching of Spin Chirality in Multiferroics, <i>Phys Rev Lett</i> , 105, 147202, 2010
30	望月 維人, 古川 信夫, 永長 直人, 「マルチフェロイクスにおけるエレクトロマグノン励起」, 日本物理学会誌 第 66 巻第 4 号 (2011 年 4 月号) pp. 280-284
31	Kezsmarki, I; Kida, N; Murakawa, H; Bordacs, S; Onose, Y; Tokura, Y., Enhanced Directional Dichroism of Terahertz Light in Resonance with Magnetic Excitations of the Multiferroic Ba(2)CoGe(2)O(7) Oxide Compound., <i>Phys Rev Lett</i> , 106, 057403, 2011
32	Miyahara S, Furukawa N, Theory of Magnetoelectric Resonance in Two-Dimensional S = 3/2 Antiferromagnet Ba ₂ CoGe ₂ O ₇ via Spin-Dependent Metal-Ligand Hybridization Mechanism , <i>J Phys Soc Jpn</i> , 80, 073708, 2011
33	Mochizuki M, Nagaosa N, Numerical Simulation of Spin-Chirality Switching in Multiferroics via Intense Electromagnon Excitations, <i>Journal of Physics: Conference Series</i> , 320, 012082, 2011
34	Yu XZ, Onose Y, Kanazawa N, Park JH, Han JH, Matsui Y, Nagaosa N, Tokura Y., Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal., <i>Nature</i> , 465, 901 , 2010
35	Kanazawa, N; Onose, Y; Arima, T; Okuyama, D; Ohoyama, K; Wakimoto, S; Kakurai, K; Ishiwata, S; Tokura, Y; Large Topological Hall Effect in a Short-Period Helimagnet MnGe., <i>Phys Rev Lett</i> , 106, 156603, 2011
36	Horiuchi, S; Tokunaga, Y; Giovannetti, G; Picozzi, S; Itoh, H; Shimano, R; Kumai, R; Tokura, Y., Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal., <i>Nature</i> , 463, 789, 2010
37	Kagawa F, Horiuchi S, Tokunaga M, Fujioka J, Tokura Y., Ferroelectricity in a one-dimensional organic quantum magnet., <i>Nat Phys</i> , 6, 169, 2010
38	Nagaosa N, Tokura Y, Emergent electromagnetism in solids, <i>Proceedings of the Nobel Symposium on Graphene</i> , 2011
39	http://materia2.w3.kanazawa-u.ac.jp/Research_Project/laser/ryu/2011_ryu.html
40	http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/nano/contents/meeting/pdf/S43_okuyama.pdf
41	http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp/r-multiferro.htm
42	http://www.eng.tohoku.ac.jp/research/?menu=kaken

43	電子情報通信学会技術研究報告. CPM, 電子部品・材料 110(202), 25-30, 2010-09-03 「マルチフェロイック空間光変調器の光変調機能と PLZT 薄膜の形成」
44	A.Asamitsu, Y.Tomioka, H.Kuwahara, and Y.Tokura, “Current-switching of resistive states in colossal magnetoresistive oxides”, <i>Nature</i> , 388, 50-52 (1997).
45	「研究最前線：持続可能な社会を築くイノベーション “4” を目指す」 理研ニュース 2010 年 10 月号