

# 研 究 報 告 書

## 「スピンのナノ立体構造制御による革新的電子機能物質の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研 究 者: 中辻 知

### 1. 研究のねらい

コンピュータやスマートフォンに使われている揮発性メモリは、電力を供給しないと情報を保持できないため消費電力が大きいという欠点があり、記憶保持に電力を必要としない不揮発性メモリの開発が行われている。磁性材料を用いた不揮発性メモリ「磁気メモリ」は実用段階にきているが、記憶素子の材料として強磁性体というスピンの向きが揃った、言わば小さな磁石を使っているため、記憶素子同士の磁気的な干渉などにより、高密度化に限界があるという問題が実用化促進のうえで大きなハードルとなっている。そこで、本研究では、磁性体のホール効果メモリの特性を持つことに着目し、従来型の強磁性によるホール素子ではなく、スピンのナノスケールの構造、特に、スピнкаイラリティによるホール効果の持つ不揮発性のメモリ特性を利用することを狙いとする。これにより、クラーク数上位の遷移金属のみによる素子開発が可能となると期待される。特にマンガン等の遷移金属を母体とした反強磁性体でのスピンのナノスケールの磁気構造を制御して、この新しいホール素子の室温での実現を目指す。さらに、革新的な低消費電力を実現する不揮発性メモリとして有用なホール素子物質群を開拓するのみならず、基礎学術的に重要な課題である量子輸送現象の機構解明にもつなげることを目標とする。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

一般に反強磁性体は、磁化を持たないために、強磁性体でみられるような磁気抵抗効果や異常ホール効果などの巨視的応答がないと考えられ、その素子応用を目指した研究があまり進んでいない。これまで、起電力効果のひとつである異常ホール効果も、強磁性体でのみで観測され、磁化に比例するものとして理解されてきた。今回、ホール効果のメモリ素子応用を目指して、反強磁性体でのホール効果の可能性を追求してきた結果、スピンのナノサイズのカイラルな構造を有する反強磁性体においては、巨大なホール効果を実現しうることを見出した。さらに、その発現温度は室温以上に及び、実際に反強磁性ドメインの反転に伴って符号を変える、すなわち、メモリ特性を有することを見出した。特にそのような特性を、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$  の単結晶を用いた実験から確認した。これらは、非常に安定な物質で、比較的簡便な方法で物質合成が可能であり、さらに安価で毒性の無い元素で構成されているなど、実用材料として優れた特性を兼ね備えていることから、今後、メモリ素子開発などの実用化を目指した研究が急速に進んでいくことが期待される。

#### (2)詳細

19 世紀の発見以来、異常ホール効果の発現には、これまで磁場、あるいは、強磁性磁

化が必要とされてきた。そのような状況のなか、我々はゼロ磁場で磁化のない状態で自発的に現れる新しいホール効果をパイロクロア型酸化物  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  において発見した。(町田 et al., Nature Vol. 463, p. 210 (2010).) これは幾何学的フラストレーションにより安定化されたカイラルなスピンのナノ構造の巨視的秩序が巨大な仮想磁場を作るために現れると考えられる。(町田 et al., Phys. Rev. Lett. Vol. 98, 057203 (2007).) さらに、そのスピнкаイラリティとゼロ磁場ホール効果が磁場の強度と方位により制御可能であることを見出した (Balicas et al., Phys. Rev. Lett. Vol. 106, 217204/1-4 (2011).)。そこで本研究では、よりクラーク数上位の遷移金属を用い、スピンのナノスケールの磁気構造を制御して、反強磁性体による革新的なホール素子やメモリ材料の創製を目指して研究を行ってきた。

#### 「パイロクロア型酸化物における特異なスピン・電子状態の解明」

上記のパイロクロア型酸化物  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  で実現したスピン液体状態でのホール効果の起源を明らかにするべく、純良単結晶を用いた物性測定を多角的に行った。その結果、関連する絶縁体量子スピンアイス系  $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の開発に成功し、この物質が低温でスピン液体に特徴的な量子モノポールを有することを大型純良単結晶を用いた中性子散乱実験から明らかにした (木村 et al., Nature Communications (2013).)。さらに、上記のカイラルスピン液体  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  磁性体において、高温超伝導体等にも現れる量子臨界性を発見した。この量子臨界性は、磁場や圧力の制御を必要としないことが著しい特徴である (常盤 et al., Nature Materials (2014))。また、ホール効果を発現する  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  において、東京大学・物性研究所 辛研究室、近藤研究室と共同で、光電子分光実験を行ったところ、時間反転対象性を破った際には、グラフェンと同様なディラック点 (ワイルノード) が3次元物質に現れるワイル半金属状態を誘起する電子構造を有していること、さらには、逆格子空間にワイルノード対が作る大きな仮想磁場が存在し、その仮想磁場こそが、巨大異常ホール効果をゼロ磁場において誘起している可能性を明らかにした (近藤 et al., Nature Communications (2015).)。また、類縁物質  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  において、無機物質では初めて磁場誘起による量子金属・絶縁体転移を見出した (Z. Tian et al., Nature Physics (2015))。

#### 「カイラル反強磁性体における反強磁性スピン構造の制御技術の開発」

$\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  において、我々が発見したスピンのナノ立体構造によるカイラルホール効果の発現する温度を上げるべく、同様なカイラルなスピン構造を持つカイラル反強磁性体について、反強磁性スピン構造の制御と、そのホール効果の研究を系統的に行った。特に、パイライト型硫化物  $\text{NiS}_2$  において、40 K 以下において磁場制御可能な形で実現した。その研究により、反強磁性体でのメモリの読み書きの新機構を見出した (肥後, 中辻, J. Phys. Soc. Jpn. (2015).)。即ち、反強磁性ドメインを磁歪効果により現れる弱い強磁性を用いて磁場制御可能であること、また、ドメイン制御によりカイラルホール効果としてメモリ効果を読み取れることを発見した。

#### 「反強磁性体における室温における巨大なホール効果の実現とその磁場制御技術の開発」

上記の新しい機構に基づき、常圧また高温で動作する材料を開発することを目指し、バルク

近年の理論的研究(Wan et al., Phys. Rev. B 83, 205101(2011).)によると、カイラルなスピ  
ン構造が、グラフェンと同様なディラック点(ワイルノード)を形成すれば、逆格子空間にワイル  
ノード対がつくる大きな仮想磁場が存在し、その仮想磁場による巨大異常ホール効果および  
巨大スピン流がゼロ磁場において現れることが期待される。実際、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  についての理論計  
算によると、ワイルノードを持つ状態が実現し、それによる大きなホール効果が提案されてお  
り、この巨大ホール効果の発見は、まさにワイルノード対とその間の大きな仮想磁場の存在を  
強く示唆するものである。

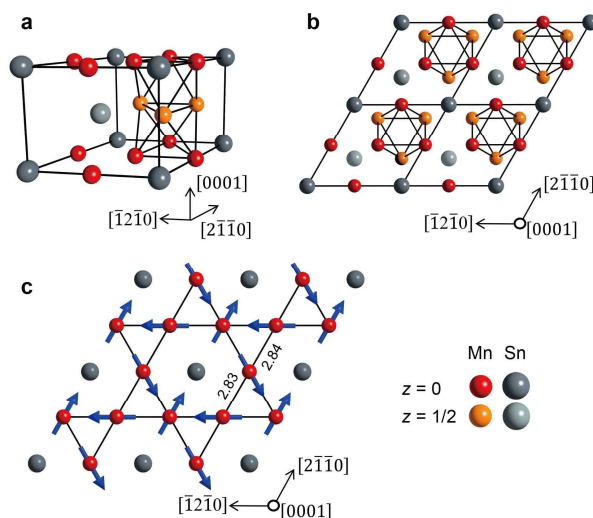


図2(右) ホール抵抗率と磁化の磁場変化。  
温度が200K(-73℃)300K(27℃)400K(127℃)での測定結果で、磁場がゼロのときホール抵抗率が有限な値を持ち、自発的な異常ホール効果を示すことがわかる(a)。また、磁場が数百ガウスの値でホール抵抗率と磁化の符号が反転している(b)。

Figure 1 consists of two plots, (a) and (b), showing the magnetic field dependence of the Hall resistance and magnetization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> for temperatures of 200 K, 300 K, and 400 K. The magnetic field is applied along the [01 $\bar{1}$ 0] direction, and the current flows along the [0001] direction, as indicated by the inset in (a).

(a) Hall resistance ( $\mu\Omega$  cm) vs. magnetic field (G). The Hall resistance shows a sharp transition from a positive value to a negative value around 0 G, indicating the anomalous Hall effect. The transition is most pronounced at 200 K and 300 K, and less pronounced at 400 K.

(b) Magnetization ( $m_0/f.u.$ ) vs. magnetic field (G). The magnetization shows a sharp increase around 0 G, indicating the magnetic transition. The transition is most pronounced at 200 K and 300 K, and less pronounced at 400 K.

これらの成果は、東京大学物性研究所 肥後友也、清原直樹、Zhaoming Tian、辛 埴、近藤 猛、金道浩一、小濱芳允、石川 洵の各氏(敬称略)、名古屋大学 澤研究室、ジョンズホプキンス Broholm 研究室、カリフォルニア州立大学サンタバーバラ校 Balents 研究室、アウグスブルグ大学 Gegenwart 研究室との共同研究による。ここに感謝いたします。

### 3. 今後の展開

今回の室温での反強磁性体における異常ホール効果の発見を踏まえて、以下のような基礎および応用での展開が考えられる。基礎的には、反強磁性体での異常ホール効果はこれまで例がなく、その発現機構の解明と、同様な現象を示す反強磁性体の開拓が重要となる。その研究は、強相関電子系における電子構造の持つトポロジカルな構造の理解とその応用につながる。特に、ホール効果は、この電子構造の持つトポロジカルな性質である仮想磁場を作るひとつの巨視的性質に過ぎず、さらには、電流、スピン流、熱流、光とのカップリングにより、さまざまな新しい巨視的効果が発見されると期待される。また、その効果が室温で実現するため、その研究は即応用に資するものとなる可能性が高い。反強磁性スピン構造の様々な方法での制御は、さまざまなスピントロニクス効果の発見につながる。反強磁性構造のスピン流による制御や、スピン構造の変化の電子的検出が可能になれば、そのままメモリやセンサーの開発につながる。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

研究目的である室温でのホール素子材料の開発は、反強磁性体での初めての異常ホール効果を  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  での発見という形に結実した。また、ホール効果の発現機構については、研究当初の指針として考えていたスピン構造の有するカイラリティがホール効果の発現に重要な要素であることに加えて、そのカイラリティの作る電子構造の理解の重要性が本研究から明確にできたことは、今後のホール素子材料の開発、さらには、磁性体材料の開発全般に重要な指針を与えたことになる。その意味で、ホール効果の機構の解明というもう一つの目標もある程度、達成できたと評価できる。

研究の進め方としては、当初、メモリ素子への展開も含めて薄膜による材料開発の展開も考えられた。しかし、室温で使えるホール素子材料の探索のためにも、そして、ホール効果の発現機構の解明を目指した多角的測定のためにもバルク材料の開発が重要であるという観点から、予算執行に当たってはバルク材料の探索の効率化を目指すように測定系の整備を進めた。このことは、今回の成果につながったという意味で大切な選択であった。

今回の室温ホール材料  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の発見は、これまでのホール効果の常識を覆す成果と言えるだけでなく、メモリ材料としても全く新しい可能性を与えるものである。加えて、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  は非常に安定な物質で、比較的簡便な方法で物質合成が可能であり、さらに安価で毒性の無い元素で構成されているなど、実用材料として優れた特性を兼ね備えていることから、今後実用化を目指した研究開発が急速に進んでいくことが期待される。今後の課題のひとつとしては、磁気メモリ素子の書き込み動作として、磁気構造の反転をもたらすスピン注入磁化反転の適用の可能性につい



て研究を進めていく必要があり、これが可能となれば更に実用化の道が見えてくることになる。

反強磁性体において異常ホール効果が現れる機構については、学術的にも大変興味もたれているテーマである。 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  のスピン構造はカイラリティを有しており、これに起因する電子構造のトポロジカルな性質が自発的異常ホール効果の機構に関与していることが理論的に提案されており、今後その機構解明に向けた研究は新しい強相関電子系における新しい分野創生に繋がると期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

低消費電力を実現する不揮発性メモリとして有用なホール素子を、マンガン系などの遷移金属の反強磁性体中におけるナノスケールでのスピン構造の制御で実現しようというのが目的。結果として以下の3つの成果を得ている。1. パイロクロア型酸化物における特異なスピン・電子状態の解明、2. カイラル反強磁性体における反強磁性スピン構造の制御技術の開発、3. 反強磁性体における室温における巨大なホール効果の実現とその磁場制御技術の開発。特に3. の成果は室温で、ジャロシンスキ・モリヤ相互作用と一軸異方性の競合で現れる弱い強磁性を用いて磁場で制御が可能でかつ、ドメイン制御によりカイラルホール効果としてメモリ効果を読み取れる反強磁性物質  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  を見出している。反強磁性物質で異常ホール効果の発見は世界初でかつ、通常の強磁性体でみられるものよりも大きい。よって、その発現の機能の解明は物質科学として新しい学術が開ける可能性があるのみならず、反強磁性構造のスピン流による制御やスピン構造の変化が簡便な手段で検出できれば、磁気メモリやセンサーとしても応用が有望になると思われる。さきがけ終了時に「量子力学的な波動関数の位相を利用した、仮想的な磁場(「仮想磁場」)が物質の中に存在するという認識に至り、現在はそれをどのように制御するのかがその応用に資する技術に育てるために大きな課題」というスケールの大きな構想が本研究者から出てきたことは、新物質科学を標榜した本領域に相応しいジャンプだと高く評価したい。この構想の一部を切り出した熱電材料の提案が CREST に採択となったのは喜ばしいが、これから数年間が最も大事な時期になるであろうことを自覚して全体像を見失わないように、精進して頂きたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. 著者. 発表論文タイトル. 掲載誌名. 発行年, 巻号, 始頁-終頁, その他

1. S. Nakatsuji, N. Kiyohara, T. Higo,

**Large anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet at room temperature**

*Nature*, Vol. **527**, 212-215 (2015 年 10 月).

2. Zhaoming Tian, Yoshimitsu Kohama, Takahiro Tomita, Hiroaki Ishizuka, Timothy H.

	<p>Hsieh, Jun J. Ishikawa, Koichi Kindo, Leon Balents, Satoru Nakatsuji,  <b>Field-induced quantum metal–insulator transition in the pyrochlore iridate <math>\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7</math></b>  <i>Nature Physics</i> DOI:10.1038/nphys3567 (2015 年 11 月).</p>
3.	<p>K. Kimura, S. Nakatsuji, J-J. Wen, C. Broholm, M. B. Stone, E. Nishibori, and H. Sawa,  <b>Quantum fluctuations in spin-ice like <math>\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7</math>,</b>  <i>Nature Communications</i> <b>4</b>, 1934/1-6 (2013 年 6 月).</p>
4.	<p>T. Higo and S. Nakatsuji,  <b>Magnetization Anomaly due to the Non-Coplanar Spin Structure in <math>\text{NiS}_2</math></b>  <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> <b>84</b> 053702/1-5 (2015 年 4 月).</p>
5.	<p>Takeshi Kondo, M. Nakayama, R. Chen, J.J. Ishikawa, E.-G. Moon, H. Kanai, Y. Nakashima, T. Yamamoto, Y. Ota, W. Malaeb, Y. Ishida, R. Yoshida, H. Yamamoto, M. Matsunami, S. Kimura, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, S. Nakatsuji, L. Balents, S. Shin,  <b>Observation of a Quadratic Fermi Node in a 3D Strongly Correlated Semimetal</b>  <i>Nature Communications</i> DOI: 10.1038/ncomms10042 (2015 年 12 月).</p>

## (2)特許出願

研究期間累積件数:2件

1.

発 明 者: 中辻 知  
 発明の名称: メモリ素子  
 出 願 人: 東京大学  
 出 願 日: 2015/10/27(非公開希望)  
 出 願 番 号: 特願 2015-211274

2.

発 明 者: 中辻 知、大谷義近  
 発明の名称: 熱電変換デバイス  
 出 願 人: 東京大学  
 出 願 日: 2015/10/23(非公開希望)  
 出 願 番 号: 特願 2015-208510

## (2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表(すべて招待講演)

1. American Physical Society March Meeting, (Baltimore, USA, 2013 年 3 月). **“Spin-orbital short-range order in the honeycomb-based quantum magnet  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ ”** 国際
2. APCTP workshop "Bad Metal Behavior and Mott Quantum Criticality" (APCTP, Pohang, Korea, 2013 年 7 月) **“Quantum Fluctuations, Chirality and Anomalous Metallic Behavior in Spin Ices”** 国際
3. International Workshop on “Spin Orbit Entanglement: Exotic States of Quantum Matter in Electronic Systems” (Max Planck Institute for the Physics of Complex Systems, Dresden, Germany, 2013 年 7 月) **“Quantum Fluctuations and Anomalous Semi-metallic Behavior in Pr based Spin Ices”** 国際
4. Autumn Meeting of Japanese Physical Society, Symposium “QED in Magnetism: Quantum Spin Ice” (Tokushima Univ. Japan, 2013 年 9 月) **“Quantum Fluctuations and Quantum Criticality in Pr-based Spin Ice Materials”** 国内
5. International Conference on conference on "Quantum Criticality: Experiment and Theory" (Freudenstadt-Lauterbad, Germany, 2013 年 9 月)**“Anomalous metallic phases without magnetic criticality”** 国際
6. CIFAR Quantum Materials Program Meeting, (Vancouver, Canada, 2013 年 10 月,) **“Quantum fluctuations, spin chirality, and anomalous metal phase in spin ice materials”** 国際
7. Workshop on Frustration and Topology in Condensed Matter Physics, (National Cheng Kung University, Tainan, 2014 年 2 月) **“Quantum Fluctuations, Chirality Anomalous Metallic Behavior in  $\text{Pr}_2\text{Tr}_2\text{O}_7$ ”** 国際
8. OIST International Workshop on Novel Quantum Materials and Phases (OIST, Okinawa, Japan, 2014 年 5 月) **“Topological excitations and anomalous semi-metallic phase in Pr based pyrochlore oxides”** 国際
9. Aspen Summer Workshop 2014 “Modern Trends in Quantum Magnetism” (Aspen Center for Physics, Aspen CO, USA, 2014 年 6 月) **“Strange metal without magnetic criticality”** 国際
10. Gordon Research Conference, “Correlated Electron Systems: Textures, Topology, and Strong Interactions” (Mount Holyoke College, South Hadley MA, USA, 2014 年 6 月) **“Emergent Non-Fermi-Liquid Phases Without Magnetic Criticality”** 国際
11. 7<sup>th</sup> International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2014 (Cambridge University, UK, 2014 年 7 月) **Plenary Talk “Emergent excitations in spin liquids through coupling with electrons and orbitals”** 国際
12. Edgar Lüscher Seminar 2015 “Neues aus der Festkörperphysik”, (Hotel-Sport

Klosters/Schweiz, Switzerland 2015 年 2 月) “**Quantum Melting of Spin Ice**”

13. 2015 American Physical Society March Meeting, Invited Session: Emergent Quantum Phases and Their Transitions in Correlated Electron Systems, (2015 年 3 月; San Antonio, Texas, USA) “**Strange metal without magnetic instability in  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>**” 国際
14. KITP conference on Novel States in Spin-Orbit Coupled Quantum Matter: from Models to Materials (KITP, UC Santa Barbara, USA, 2015 年 7 月) “**Fermi node, Chiral Spin Liquid, and Quantum Metal-Insulator Transition in Correlated Semimetals**” 国際
15. Symposium on strongly correlated electron materials (Rice University, Houston, Texas, 2015 年 11 月) “**Exotic topological states near a quantum metal-insulator transition in pyrochlore iridates**” 国際

#### 受賞

平成27年 2月 日本学士院学術奨励賞 「強相関電子系における新しい量子物性の開拓」 日本学士院 (受賞者: 中辻 知)

平成27年 2月 日本学術振興会賞 「強相関電子系における新しい量子物性の開拓」 日本学術振興会 (受賞者: 中辻 知)

#### プレスリリース

平成 27 年 12 月 7 日

「次世代デバイス開発の扉を開く電子構造を発見

～トポロジカルな舞台での「強相関スピントロニクス」時代の幕開けへ～」

[http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp\\_wms/DATA/OPTION/release20151207.pdf](http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20151207.pdf)

平成 27 年 12 月 1 日

磁場で絶縁性を持つ磁石を金属に

～ 金属-絶縁体転移を利用した次世代メモリやセンサーへの応用に期待 ～

[http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp\\_wms/DATA/OPTION/release20151201.pdf](http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20151201.pdf)

平成 27 年 10 月 29 日

「革新的磁気メモリ材料の発見

～世界で初めて反強磁性体での異常ホール効果を観測～」

[http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp\\_wms/DATA/OPTION/release20151029.pdf](http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20151029.pdf)

平成 27 年 7 月 31 日

「超伝導に隠された異常金属相の発見」

—量子臨界「点」ではなく「相」として振舞う不思議な金属状態—





[http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp\\_wms/DATA/OPTION/release20150731.pdf](http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20150731.pdf)

平成 27 年 7 月 14 日

極低温まで軌道自由度が凍結しない銅酸化物を実現

ー『量子スピン軌道液体』状態の実現に道を拓くー

[http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp\\_wms/DATA/OPTION/release20150714.pdf](http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20150714.pdf)

平成 26 年 3 月 22 日

巨大ホール効果を示すキラルスピン液体における量子臨界性

～低エネルギー消費メモリ機構の解明に向けて～

[http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp\\_wms/DATA/OPTION/release20140322.pdf](http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20140322.pdf)

平成 25 年 6 月 17 日

磁気モノポールの量子ダイナミックスの発見

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20130617/index.html>

平成 25 年 6 月 17 日

電子のスピンと軌道の絡み合った共鳴状態の世界初の解明

新しい量子状態の存在を示唆する成果

[http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp\\_wms/DATA/OPTION/release20130617-1.pdf](http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20130617-1.pdf)

## 著作物

### 和文

1. 澤 博、中辻 知,  
銅酸化物磁性体におけるスピン・軌道の特異な量子状態,  
固体物理 Vol. 49 pp. 533-543 (2014 年 9 月).

### 著書

1. 中辻 知, 澤 博  
銅酸化物における乱れに強い量子液体状態  
「超伝導現象と高温超伝導体」新日本編集企画, (NTS 出版社) 475-481 (2013 年 3 月).
2. Y. Kao, S. Onoda and S. Nakatsuji, eds  
Special Issue on Quantum Spin Ice and Liquid in Geometrically Frustrated Magnets  
SPIN Vol. 5, No.2 1540001-1540006 (2015 年 7 月).