

称号及び氏名 博士（工学） 小谷 厚博

学位授与の日付 2019年3月31日

論文名 遷移金属磁性体におけるナノスケール磁気テクスチャの直接観察

論文審査委員 主査 森 茂生

副査 沼倉 宏

副査 松岡 雅也

副査 原田 研

論文要旨

微視的な磁化配列である磁気テクスチャは電子の輸送特性と関連することから、スピントロニクス材料などへの応用が期待されている。例えば渦状の磁気テクスチャである磁気スキルミオンは、スピン移行トルク機構を通じて電流によって駆動されるなど、様々な輸送現象との相関が明らかにされており、基礎科学的観点だけでなく次世代メモリ材料などへの応用の観点からも近年盛んに研究されている。一方、磁気バブルは円形の磁壁で囲まれた円柱型の磁区であり、六方晶 Co や鉄ガーネット単結晶薄膜において結晶磁気異方性に起因して発現する。近年、磁気バブルはスキルミオンと同等の磁化分布を有することが明らかとなり、それに対応する輸送現象も報告されたことから注目されている。磁気バブルや磁気スキルミオンなどの磁気テクスチャと物性を関連付けて物質研究や材料開発を行うためには、磁気テクスチャの磁化分布およびその形成機構の解明が不可欠である。従来の研究ではナノスケールでの磁気テクスチャを実空間で観察できるローレンツ顕微鏡法が主に用いられている。本研究では、ローレンツ顕微鏡法に加えて、定量的な磁化分布解析ができる小角電子回折や位相差顕微鏡法を用いて、ナノスケールでの磁気テクスチャにおける磁化分布解析を行うとともに、温度変化及び磁場印加に対してその場観察を行うことにより、磁気テクスチャの形成過程を明らかにすることを目的とする。

本研究で用いた位相差顕微鏡法は、位相板を用いて試料の位相コントラストを増強する手法であり、生物分野で良く用いられているが、磁性材料における磁気的な位相分布測定にはほとんど用いられてこなかった。本研究では、位相差顕微鏡法をナノスケール磁化分布解析に応用し、実際に磁気テクスチャの観察を行った。また、磁気偏向や磁気周期の定量分析には逆空間の情報が必須であるため小角電子回折を用いた。小角電子回折で実現される長距離のカメラ長を用いる

ことで、一般的に 10^{-2} ~ 10^{-3} rad 程度である結晶格子によるブラッグ回折角に対し、 10^{-4} ~ 10^{-6} rad の微小偏向角を有する磁気偏向や磁気テクスチャの長周期秩序構造を逆空間で定量的手法に観測・解析できる。こうした実空間および逆空間の磁化分布観測手法を有効に用いることにより、ヘリカル磁性体 FeGe やヘキサフェライト、強相関電子系マンガン酸化物における磁気テクスチャの直接観察およびその磁化分布解析を行った。さらにバルク単結晶合成から物性測定、TEM 観察を一貫して行い、磁気テクスチャの磁化分布や外部磁場および温度に対する応答、結晶方位依存性などから磁気テクスチャの形成機構を明らかにした。

第 1 章では研究背景や位置づけを示した後、研究の目的および本論文の構成を述べた。

第 2 章では、位相差顕微鏡法を磁気スキルミオンの磁化分布解析に応用した結果について述べた。本手法は、磁化分布解析を複雑化させるフレネル法や電子線ホログラフィーにおけるディフォーカスや参照波が不要であるという利点を持つ。本手法を用いた磁性観察を行った研究は過去に 1 例のみ報告されていたが、磁場中での磁気テクスチャ観察や磁化分布の取得は行われていなかった。そこで、可変磁場下で実像観察可能な光学系を構築し撮影された像から磁化分布を抽出することで、位相差顕微鏡法を磁気テクスチャの磁化分布解析法として確立することを研究目的とした。まず、本章で扱う位相差顕微鏡法によって得られる位相像の像強度は、弱位相物体近似の成り立つ範囲において、試料磁化が誘起する電子波の位相差と線形関係にあること示した。この関係から、アハラノフ・ボーム効果を利用することで位相像から磁化分布像を取得することができる。小角電子回折の光学系を参考に、可変磁場下での観察を可能にする光学系を構築した。また本研究では、中心孔を持たないことで精密なビーム調整なく低周波の位相コントラストを増強させることができる無孔位相板を用いた。無孔位相板として用いたカーボン薄膜を制限視野絞りの位置に設置し、コンデンサーレンズを用いて位相板上にクロスオーバーを形成させた。対物レンズは試料への磁場印加装置として用いた。本光学系を用い FeGe における磁気スキルミオンを観察すると、スキルミオンの位相像が得られた。位相像強度を微分することにより磁化分布像を取得することに成功した。位相差顕微鏡法によって得られた磁化分布から、スキルミオンでは正弦波的に面内磁化の大きさが変調することがわかり、これは先行研究の電子線ホログラフィーによる結果と一致する。これは本手法を用いた磁気テクスチャの定量分析の可能性を示唆する結果である。

第 3 章では、M 型ヘキサフェライト $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_0.05\text{O}_{19}$ における磁気バブルの磁場分布を位相差顕微鏡法および小角電子回折、フーコー法によって調べた結果について述べた。本物質はコニカル磁性相においてスピン配列が誘起する電気磁気効果を発現することが知られており、一軸異方性を有する強磁性相では磁気バブル内の磁化が多重に回転する Helicity Reversal やキュリー温度直下でヘリシティが時間によって変化するという興味深い振る舞いが報告されている物質である。これらの結果は定量的手法であるフレネル法および強度輸送方程式 (TIE) 法によって磁化分布解析が行われていたが、より詳細な磁化分布を解析するため、本研究では小角電子回折、位相差顕微鏡法を適用した。位相差顕微鏡法によって、フレネル法では難しい磁気ストライプや磁気バブルおよびその起点となるブロッホラインの磁化分布を取得することに成功した。残留磁場状態では、試料厚さに依存して無数の準安定な磁気バブルが生じた。これは、無磁場状態での磁気ストライプと磁気バブルの安定性が磁壁エネルギーによって決定していること

を示しており、磁場印加過程と試料厚を変化させることで磁気バブルの形成を制御することができることを示唆している。さらに位相差顕微鏡法の結果から、磁気バブル内部では磁化が面直方向に一様にそろった領域が存在することが示された。これは、従来使用されていた定性的手法である強度輸送方程式(TIE)による位相回復法では観測されなかった結果である。したがって今回使用した手法が TIE 法より定量的であり、磁気テクスチャの磁化分布を定義する上で有用であることを示している。

第 4 章では、これまで磁気バブル形成の報告のなかったペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)に着目し、その磁気テクスチャを実空間および逆空間の解析によって詳細に調べた結果について述べた。本物質は電子の電荷・スピン・軌道間の密接な相関により巨大磁気抵抗効果や電荷・軌道整列など、様々な量子物性を生じることが報告されている。これらの物性と磁気テクスチャとの相関を調べることはスピントロニクス材料開発に新しい知見をもたらすと期待される。本章では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.175$)の強磁性金属相に注目した。その中でも直方晶構造相では磁化容易軸は c 軸であると考えられており、c 軸からの磁場印加によって磁気バブルの形成が期待できる。そこで、フローティングゾーン法により単結晶試料を合成し、フレネル法や小角電子回折を用いて各磁場下での磁化分布を詳細に調べ、磁気テクスチャの結晶方位および磁場依存性を明らかにした。(001)面では無磁場下でストライプ状の磁区構造が形成され、磁区内部で磁化が薄膜面直方向を向いていることが分かった。その磁区構造が外部磁場印加によって、磁化が磁壁内部で一回転する磁気バブルへ変化することが見出された。この磁気バブルは、磁場印加方向の傾斜によって Type-II と呼ばれる磁化が半周回する磁気バブルに形態変化することが分かった。さらに熱処理条件の違いによって楕円磁区構造が形成されることも見出された。これらの磁気テクスチャの違いは結晶磁気異方性によるものと考えられる。

第 5 章では、ペロブスカイト型マンガン酸化物の磁気バブルの形成機構を明らかにするため、LSMO の磁気テクスチャとその磁場および温度依存性を系統的に調べた結果について述べた。LSMO($x = 0.175$)の強磁性金属相についての観察結果から磁気テクスチャに関する磁場-温度相図を作成することができ、磁気バブルは低温相の直方晶構造相かつ磁場印加下で安定的に存在することが分かった。一方、高温相の菱面体晶構造域では磁気バブルは観察されず、直方晶から菱面体晶構造への構造相転移点付近の磁気テクスチャの温度変化を詳細に調べると、磁化容易軸の回転に対応し Type-I から Type-II の磁気バブルへ変化する動的挙動が観測された。さらに電荷・軌道秩序を伴う LSMO($x = 0.125$)強磁性絶縁相においては、LSMO($x = 0.175$)の場合と異なり、内部で磁化が面直方向に揃った領域を持つ磁気バブルが磁場印加によって形成されることが示された。LSMO($x = 0.175$)より結晶磁気異方性の小さい LSMO($x = 0.3$)では磁気バブルは形成されなかった。これらの結果を結晶磁気異方性の観点から考察すると、本系物質では $K_u > 1.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ のとき磁気バブルが形成し、さらに $K_u \sim 2.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ が磁気バブルの内部磁化分布の形態を分ける境界であることが示された。こうした知見は磁気テクスチャ材料を開発する上で一つの材料開発指針と成り得る。

第 6 章では本研究の総括と今後の展望について述べた。

審査結果の要旨

本論文では、ローレンツ顕微鏡法に加えて、定量的な磁化分布解析ができる小角電子回折法や位相差顕微鏡法を用いて、ナノスケールでの磁気テクスチャにおける磁化分布解析を行うとともに、温度変化及び磁場印加に対してその場観察を行うことにより、磁気テクスチャの形成過程の直接観察を行った研究であり、以下の研究成果を得ている。

- 1) 無孔位相板を用いた位相差顕微鏡法を磁気スキルミオンの磁化分布解析を行った。小角電子回折法の光学系を基にして、可変磁場下での観察を可能にする光学系を構築した。本光学系を用いて FeGe における磁気スキルミオンの直接観察を行い、磁気スキルミオンの位相像を取得し、像強度を微分することで磁化分布像を取得することに成功した。位相差顕微鏡法によって得られた磁化分布から、スキルミオンでは正弦波的に面内磁化の大きさが変調することを明らかにした。
- 2) M 型ヘキサフェライト $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$ における磁気バブルの磁場分布を位相差顕微鏡法および小角電子回折法、フーコー法によって調べた。位相差顕微鏡法によって、磁気ストライプや磁気バブルおよびその起点となるブロッホラインでの磁化分布を取得することに成功した。また、残留磁場状態では、試料厚さに依存して無数の準安定な磁気バブルが生じることを見出した。これは、無磁場状態での磁気ストライプと磁気バブルの安定性が磁壁エネルギーによって決定していることを示しており、磁場印加過程と試料厚を変化させることで磁気バブルの形成を制御することができることを示した。さらに位相差顕微鏡法およびフーコー法の結果から、磁気バブル内部では磁化が面直方向に一様にそろった領域が存在することを明らかにした。
- 3) ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に着目し、その磁気テクスチャを実空間および逆空間の解析によって調べた。まず、磁気テクスチャの磁場および温度変化を調べることで、温度—磁場相図を作成し、磁気バブルが安定的に存在する温度および磁場領域を決定した。さらに、振動試料型磁力計を用いて測定した磁化の磁場依存性から結晶磁気異方性を求めることで、磁気バブルの形成は単斜晶構造や直方晶構造に起因する大きな結晶磁気異方性によるものであることを示した。

以上の諸成果は、ローレンツ電子顕微鏡法および小角電子線散乱法による磁氣的微細構造解析が物性を理解する上での重要であること、さらには、らせん磁性体材料や強磁性金属材料などの材料開発を行っていく上での本手法が非常に有益であることを示したものであり、物質・材料開発研究分野や物性物理学分野への貢献は大きい。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。