

称号及び氏名	博士（工学）	小山	司
学位授与の日付	平成 26 年 3 月 31 日		
論文名	「透過型電子顕微鏡を用いた強磁性金属物質の磁氣的微細構造解析」		
論文審査委員	主査	教授	森 茂生
	副査	教授	沼倉 宏
	副査	教授	高橋 雅英

## 論文要旨

近年の IT 技術の普及に伴い、産業界が目指しているユビキタス環境におけるストレージ機器は重要な役割を担う。現行のストレージ機器には磁気記録媒体であるハードディスクドライブ(HDD)が広く普及している。HDD ではディスク上の磁性体材料の磁化を制御することにより情報の書き込みや読み取りを行う。磁性体材料中では電子の持つスピンの方向が一方向に揃って配列した磁気ドメイン構造を形成する。現行の HDD ではこの磁気ドメインのサイズを小さくすることによって記録密度を増加させてきたが、これには限界がある。これまでの磁気記録媒体では情報を 0 と 1 の二種類の信号として蓄えているが、この信号数を増やすことが出来れば磁気記録媒体に蓄えられる情報量が増加する。

このような新たな磁気記録媒体を実現する物質として提唱されたのがカイラルらせん磁気秩序構造を有する物質群である。カイラルらせん磁気秩序構造では隣り合うスピン同士のスピンを揃える強磁性相互作用とスピンを傾ける DM 相互作用が競合するため、スピンのらせん状に配列したカイラルらせん磁気秩序構造を有する。最近、このカイラルらせん磁気秩序構造の磁気らせん軸と垂直方向に磁場を印加すると磁場の増加に伴い磁気らせん周期が増加すると理論的に予測された。また、このような状態において磁気らせん軸と同方向に電子を流すと、磁気らせん周期と電子の波の周期が干渉し、電子の定在波状態ができるため、電気抵抗が極端に増えることが提唱された。磁場をさらに増加させ、干渉が弱まると電子が再び流れやすくなり電気抵抗が減少する。再び磁場を増加させ電子の定在波状態になれば、電気抵抗が増加する。つまり、外部磁場により電気抵抗が多段階に制御できることを意味している。この現象は、磁気記録媒体の多ビット化に繋がるだけでなく、

これまでには存在しなかった新しい物性を持ったデバイスへの応用展開も期待される。しかし、このような理論的な現象の検証はまだ行われていない。

磁気的特性および電気的特性の解釈のためにスピン構造を評価することは重要である。試料中の磁化による電子線の偏向角と磁気らせん周期による磁気ブラック反射の回折角を直接検出することが磁気構造の直接的な理解に繋がる。カイラルらせん磁性体の磁化による偏向角は  $10^{-6}$  rad であり、らせん磁気構造の磁気らせん周期である数十 ナノメートルから予測される磁気ブラック反射の回折角は  $10^{-5}$  rad 程度であるとそれぞれ予測される。しかし、一般的な透過型電子顕微鏡の電子線回折法は数ナノメートルの周期構造を対象としており、 $10^{-2}$  から  $10^{-3}$  rad 程度の結晶構造によるブラック回折角度の解析を目的としている。従って、磁気秩序構造の理解のためには小角度領域での電子線散乱を測定する必要がある。

本研究ではローレンツ電子顕微鏡法および小角電子線散乱法を用いてカイラルらせん磁気秩序構造のスピン構造、及びカイラルらせん磁気秩序構造からカイラルソリトン格子への遷移を明らかにすることを目的とした。そのために、①小角電子線散乱法の光学系の設計、②カイラルらせん磁気秩序構造の解析、③磁気渦構造を有する強磁性体材料の解析を行った。

第1章では、本研究の背景ならびに研究内容の概要について述べた。

第2章では小角電子線散乱法について議論した。一般的な透過型電子顕微鏡では結晶構造を解析するために数十 cm から数 m のカメラ長がある。このカメラ長によって結晶格子の回折データを取得することで、解析対象の回折スポット間距離を十分に確保できる。一方、試料中の磁化による電子線の偏向角は  $10^{-4}$  rad から  $10^{-6}$  rad と桁違いに小さい。このように小さな電子線の偏向角度を精度よく測定するためにはカメラ長を大幅に増加する必要がある。そのために TEM 装置の電磁レンズに流す電流値を調整することによって、カメラ長を 3 km 以上に延長した。これは、試料中の磁化を解析するためには十分なカメラ長である。次いで、試料面に対して垂直方向に磁場を印加するために、試料直下の電磁レンズを磁場印加装置として利用した。また、それぞれの磁場に対する実空間および逆空間の光学系を設計した。本研究手法の特徴は、無磁場下および試料垂直方向に静磁場を段階的に印加した条件下にて、同一試料の同一箇所において実空間と逆空間の両面から解析を行うことによって定量的なデータが取得できることであり、他の手法にはない利点である。

第3章では、カイラルらせん磁気秩序構造として、カイラルらせん磁性体  $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  に着目し、研究を進めた。TEM 薄膜試料を無磁場中冷却し、温度 110 K での観察を行った結果、フレネル像には明暗のコントラストを持った周期が 46 nm の縞模様が観察された。この縞模様は試料の前面にわたり等間隔に観察され、すべての領域においてスピンの位相が揃っていることを表している。また、カメラ長 20 m での小角電子線散乱法の結果、 $c$  軸方向に 1 次回折スポットが観察された。これは、面内磁化が正弦波状であることを示している。また、このスポットから求めた空間周波数は 46 nm であり、フレネル像の縞模様の周期と

一致していた。従って、このスポットは磁気ブラック反射であり、磁気構造の投影成分が単一周波数であることを示している。さらにカメラ長 300 m での小角電子線散乱法の結果から、そのスポットの形状が  $c$  軸方向を直径とする楕円状であることが分かった。楕円の直径方向の偏向角はカイラルらせん磁性体の飽和磁化( $H = 0.082$  T)と試料厚さ( $t = 70$  nm)から予測される偏向角に一致していた。フレネル法と小角電子線散乱法を併用することによって、本物質がらせん磁気秩序構造であることを確認した。次に、カイラルらせん磁気秩序構造の磁場中での応答を調べた。磁場を印加すると、ゼロ磁場下で測定された縞模様の間隔が広がっている様子が観察された。これはカイラルらせん磁気秩序構造のねじれが部分的に解けたカイラルソリトン格子の周期に対応している。また、カイラルソリトン磁気秩序でのローレンツ像を詳細に解析すると、無磁場中のカイラルらせん磁気秩序構造の磁気カイラリティを判別できることを明らかにした。このような局所的なスピン構造の情報は中性子線回折測定などから得られず、透過型電子顕微鏡による像を解析することで初めて理解できる。これらの結果から、 $\text{CrNb}_3\text{S}_6$  の 110 K においてカイラルらせん磁気秩序構造が 46 nm の磁気らせん周期を有し、巨視的スケールで位相のそろった磁気秩序構造であることを証明した。さらにカイラルらせん磁気秩序構造が外部磁場によりスピン構造を自在に制御できることを示している。

また、結晶の対称性より導かれる磁気らせん軸の差異が及ぼす無磁場中および磁場中での磁気ドメインへの影響を検証するために、B20 型の結晶構造を有するカイラルらせん磁性体  $\text{FeGe}$  を観測した。無磁場中冷却により 260 K でのフレネル像から明暗のコントラストを持った縞模様が観察された。その縞模様の周期は 70 nm であり、中性子線回折の結果と一致していた。そこで同領域において小角電子線散乱法による電子散乱パターンを取得した。カメラ長 20 m での小角電子線散乱の結果から 1 次回折スポットに加えて倍の角度に 2 次回折スポットが存在した。1 次の回折スポットから求めた空間周波数は 70 nm であり、フレネル像の縞模様の周期と一致していた。従って、磁気構造の投影成分が単一周波数でないことを示している。また、カメラ長 100 m での小角電子線散乱法の結果、センタースポットが二つに分裂していた。これら電子散乱の結果は、面内の磁気ドメインの存在を示している。さらにこの領域に磁場を印加すると、縞模様から粒状のコントラストが生成した。この粒状のコントラストは磁気渦構造と呼べる磁化構造であり、逆空間による観測から三角格子を組むように配列していた。従って、磁気らせん軸が 1 本の場合はカイラルらせん磁気秩序が解け、周期的なスピンのねじれが配列するのに対して、磁気らせん軸が 3 本の場合はカイラルらせん磁気秩序から磁気渦構造が安定化される。

第 4 章では、前章でみられた磁気渦構造を発生させる物質と比較するために強磁性磁気秩序での磁気渦構造を観察することを目的として研究を行った。1971 年に Grundy らによって六方晶系 Co 単結晶において磁気バブルが観察された。本物質は結晶の磁気異方性により、 $c$  軸が磁化容易軸で、 $ab$  軸が磁化困難軸である。このような物質において、磁化困難軸に垂直な薄膜 TEM 試料を作製すると、試料面に垂直に磁化が向くと薄膜試料の全面

積に磁極が発生するために大きな静磁エネルギーを持つために磁化が面内に寝ようとする。このような条件下において、外部磁界を印加すると、面内において磁気モーメントが回転する磁気バブル構造が安定化される。このような磁気バブル構造は磁気メモリなどへの応用が考えられるために、その磁気秩序構造を検証することは重要である。

そこで本研究では、六方晶 Co と同様に  $c$  軸に磁化容易軸、 $ab$  軸に磁化困難軸を持つ斜方晶系単結晶試料 (La,Sr)MnO<sub>3</sub>(LSMO)において外部磁界による応答を検証するために透過型電子顕微鏡を用いて観測を行った。La<sub>0.175</sub>Sr<sub>0.825</sub>MO<sub>3</sub> 単結晶から(001)に平行な TEM 薄膜をイオンビーム法により作製した。無磁場、110K におけるフレネル像から 100 nm 程度のストライプ状の強磁性磁気ドメイン構造が観察された。この状態に面直方向に外部磁界を印加すると ストライプ状磁気ドメイン構造から磁気渦構造が観測された。この磁気渦構造は三角格子を組むようにして配列していた。

第 5 章では総括を行う。

## 審査結果の要旨

本論文では、らせん磁性体や強相関強磁性金属物質が示す電気・磁気特性を理解するうえで重要となる外部磁場下での磁化過程に伴う磁氣的微細構造の動的挙動を明らかにすることを目的として、ローレンツ電子顕微鏡法および小角電子線散乱法を用いて実験的に研究を行ったものであり、以下の研究成果を得ている。

- (1) 小角電子線散乱法を用いて磁場印加による磁氣的微細構造の動的変化に伴う磁気モーメントの変化を定量的に評価するために、電子線散乱角が  $10^{-5}$  rad 以下の角度分解を可能とするような多段電磁レンズからなるレンズ系を検討し、カメラ長 3 km の実現に成功した。さらに観察試料面に対して垂直方向に磁場を印加するための電磁レンズからなる光学系の検討を行った。本研究手法により、無磁場下および試料垂直方向に静磁場を段階的に印加した条件下にて、同一試料の同一箇所において実空間と逆空間の両面から磁氣的微細構造の解析を行うことができる。
- (2) カイラルらせん磁性体 CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> のらせん磁性状態での磁氣的微細構造の実空間観察を、ローレンツ電子顕微鏡法および小角電子線散乱法を用いて行った。無磁場中でのカイラルらせん磁気状態でのローレンツ電子顕微鏡観察を行い、らせん周期と一致する周期 46 nm の特徴的な縞状コントラストを観察するとともに、小角電子散乱法によりらせん周期に対応する磁気散乱スポットの観察に成功した。また、カイラ

ルらせん磁気秩序構造の磁場応答を調べた結果、カイラルらせん磁気秩序からカイラルソリトン格子に遷移する過程のその場観察に初めて成功した。

- (3) 強相関強磁性金属物質(La,Sr)MnO<sub>3</sub>(LSMO)の磁氣的微細構造およびその磁場応答について調べた。その結果、約 100 nm で規則的に配列する縞状磁区構造が観察されるとともに、その磁場応答のその場観察を行った。その結果、磁気渦構造の形成が初めて見出された。

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、らせん磁性体や強相関強磁性金属物質などの物質・材料開発を行っていくうえで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である。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。