

称号及び氏名 博士（工学） 中島 宏

学位授与の日付 2017年3月31日

論文名 「遷移金属磁性体におけるカイラル磁気秩序と電磁物性」

論文審査委員 主査 森 茂生

副査 沼倉 宏

副査 松岡 雅也

論文要旨

らせん磁性体は、マルチフェロイクスや磁気スキルミオンなどの様々な興味深い量子物性を示すことからその微視的な起源の解明や新しい量子効果の探求といった基礎科学的な観点だけでなく、多値メモリやスピントロニクス材料などの応用の観点から近年盛んに研究されている。らせん磁性体に由来するマルチフェロイック特性は多くの物質で報告されていたが、らせん磁気構造の起源は磁気フラストレーションによるものであったため転移点が **50 K** を超えるものが多くなかった。しかし **2010** 年、大きな超交換相互作用に起因する高いらせん磁気転移温度 (\sim **410 K**) と室温での巨大な電気磁気効果が **Z** 型ヘキサフェライトにおいて報告された。これにより現在、ヘキサフェライトをデバイス材料に用いた研究結果が多数報告されている。一方、磁気スキルミオンに関しても **2009** 年の発見当初は、低温での動作報告しか存在しなかったが、**2011** 年に **FeGe** において **270 K** でのスキルミオンの発見及び微小電流での駆動が報告された。このようなマルチフェロイック特性や磁気スキルミオンの動的な振る舞いを解明するためには微視的な磁性に関する構造を明らかにすることが重要である。これらの知見は物性物理学のみならず、マルチフェロイック材料の機能向上やスキルミオンのスピントロニクス素子へ応用の際に不可欠な知見であると考えられている。本研究では室温マルチフェロイック物質 **B** やカイラルらせん磁性体のらせん磁区構造や磁気渦構造の形成過程およびその外場効果を解明することを目的とした。そのために、外部磁場を制御できる小角電子回折法とフーコー法の光学系構築、らせん磁区構造の温度

及び磁場変化の観測、磁気渦構造の磁場による形成過程の解明を行った。

第 1 章では本論文の背景と概要および構成について述べた。

第 2 章では構築した小角電子回折法およびフーコー法の光学系について述べた。小角電子回折法は数十～百 μm もの長距離のカメラ長を用いて回折図形を取得する手法である。本章では、小角回折スポットを生じさせている領域をフーコー法により可視化するために、対物レンズをオフの状態にしてクロスオーバーを制限視野絞りに形成させた光学系について示した。本光学系は、対物レンズを用いて磁場印加が可能であり、コンデンサーレンズを用いて照射電子強度を変更できる。本光学系では、制限視野絞りにクロスオーバーを形成した条件下でカメラ長は約 $1300 \mu\text{m}$ (対物レンズオフ)、 $2500 \mu\text{m}$ (対物レンズ 0.36 A) であること、外部磁場は約 200 mT まで印加可能であることを明らかにした。さらに、中間レンズ 1 を弱励磁で使用し中間レンズ 3 により焦点合わせを行うことで、 $0.8 \sim 4.5 \mu\text{m}$ までカメラ長を下げることに成功した。本拡張により、磁場制御下での Bragg 回折等の電子回折、暗視野像の取得が可能であることを証明した。上記光学系により、ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 及び $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の磁区の磁場応答を観察し、LSMO においては磁場印加により磁壁がロンボヘドラルの双晶ドメイン壁近傍で大きく変化することを観察した。この結果は、磁壁が結晶の双晶ドメインに強く束縛されていることを示している。上記は、本光学系は強相関物質において磁場誘起相転移を実空間と逆空間の両方から観測することが可能であることを示す結果である。

第 3 章では M 型ヘキサフェライト $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$ の磁気バブルの形成過程を観測した結果について述べた。本章では、 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$ の磁気バブルの形成過程を解明することを目的としてストライプ磁壁から磁気バブルまで詳細な磁壁構造の磁場依存性を観察した。磁場を印加することにより均一だったアップスピンドメインとダウンスピンのメインの面積比に偏りが生じた。さらに、磁場を印加すると、磁壁のヘリシティが変化するブロッホラインが多数出現した。磁場を増大させることにより磁気バブルのいくつかはそのブロッホラインを起点として磁壁を切断することで形成されていることが観測された。このような、ブロッホラインは Sc を置換していない試料ではほとんど観察されず、面内方向にスピン成分が存在するブロッホラインが存在できるためには異方性の低下が必要であることが示唆された。また、振動試料型磁力計を用いた磁化の磁場依存性の測定結果から、 $\text{BaFe}_{10.35}\text{Sc}_{1.6}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$ の磁気異方性定数は $2.4 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ であり、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の磁気異方性定数は $3.6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ であった。そのため、Sc 置換 ($x=1.6$) をした試料では磁気異方性は約 1 桁低下することを明らかにした。上記の知見は、磁気バブルにおける異方性の役割を明らかにするとともに、異方性が低下した磁性体においては、

ブロッホラインが磁気バブルの形成過程に関与していることを示した結果である。

第4章ではZ型ヘキサフェライト $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ のらせん磁区構造の解明及びフェリ磁性相での磁気バブル構造について述べる。本章では、室温においてマクロな磁化はc軸と垂直に存在し、らせん磁区が不規則な形態をしていることを明らかにした。磁区構造の温度依存性を観察した結果、480 ~ 680 Kの間ではスピンはc軸と平行なフェリ磁性を示し、ドメイン幅は10 μm であった。この結果は、480 ~ 680 Kでは大きな磁気異方性を持つことを示唆している。410 ~ 480 Kの間ではc軸と垂直な磁化を持つフェリ磁性に由来する磁区が観測された。さらに、410 K以下ではフェリ磁性由来の強いコントラストを保ったままその間に筋状の不規則なドメインが出現する振る舞いが見られた。これらの結果から、フェリ磁性から円錐型らせん磁性に相転移する際には、らせん軸の方向を保ったまま円錐の開き角が大きくなりらせん磁区は約20 nmで分断されていると考えられる。480 ~ 680 Kにおいては、c軸と平行に磁場を印加した際に磁気バブルが観測された。磁化の磁場依存性の結果から、磁気異方性定数は $1.4 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ でありM型ヘキサフェライトと同様に高い磁気異方性を有することがわかった。以上より室温マルチフェロイック物質 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ において、らせん磁区構造は不規則な筋状のドメイン形態として存在することおよび高温のフェリ磁性相では磁気異方性が大きく磁気バブルが出現することを明らかにした。

第5章ではFeGeにおける磁気スキルミオンドメインの形成過程について述べた。粒界近傍においてらせん磁区からスキルミオンが形成される際、スキルミオンは粒界に平行に整列する振る舞いがあることが観察された。また、粒界が2方向にわたって存在している場合、スキルミオン格子はその中間に位置する場所にドメイン壁が形成されることを観測した。一方で、異なる2つの方位を持つスキルミオン格子が結合された場合でも粒界がなければ再配列が起こり、このようなスキルミオンドメイン壁は形成されないことということも観察された。さらに、試料厚さが薄い場合らせん磁区が端から切断されてスキルミオンが生成されたのに対し、試料厚さが厚い場合ではらせん磁区のコントラストが一度消失しその後スキルミオンが出現するということが明らかになった。また、小角電子回折図形からは、スキルミオン格子70 nmに対応する超格子反射が観測された。さらに、260 Kから温度を低下させると小角電子回折図形には高次反射が観測され、低温になるに従ってスキルミオン格子が秩序化し周期の分散がより少なくなるという結果を得た。

第6章では、円偏光共鳴X線回折により原子軌道とらせん結晶（結晶構造カイラリティ）の関係性を導出した結果について述べた。本章では円偏光共鳴X線回折によって希土類鉄ホウ酸化

物のカイラリティを観測した。得られた結果をもとに、**X** 線の円偏光のヘリシティや共鳴エネルギーと構造カイラリティとの相関について述べた。希土類鉄ホウ酸化物は **Dy³⁺** イオンと **Fe³⁺** イオンがらせん構造(空間群 **P3₁21**) か左らせん構造(空間群 **P3₂21**) のどちらかを取ることが知られている。ダイヤモンド移相子によって円偏光を生成し、**Dy L3** 端と **Fe K** 端のエネルギーを用いてアジマス角依存性や温度依存性の測定及び解析を行った。アジマス角依存性の測定によって、**Dy L3** 端と **Fe K** 端の両方で **004** では左円偏光の時に強度が強く、**005** では右円偏光の時に強度が強いという結果を得た。これらの結果は一貫して測定したサンプルが左らせん構造であることを示している。また、禁制反射の積分強度の温度依存性は低温で飽和する傾向があることがわかった。この硬 **X** 線領域での積分強度の温度依存性は、**Dy-O** と **Fe-O** のボンド長の変化と同様の振る舞いをしている。したがって硬 **X** 線領域の測定結果は回折強度が酸素の格子歪に影響を受けていることを示している。以上より本章では結晶におけるらせん構造を決定することに成功した。

第7章「総括」では、本研究の成果を総括するとともに、今後の展望について述べた。

審査結果の要旨

本論文では、磁気メモリや磁気センサー等の磁気デバイス機器に用いられる可能性を有するらせん磁性体および強磁性体の磁化および長周期磁気秩序構造を定量的に解析・評価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) 外部磁場を印加した状態で磁気ドメイン構造を実空間での直接観察に併せて、逆空間による定量的構造解析を可能にするために、照射光学系の電子線照射量が任意に変えられる小角電子回折法の光学系を新たに構築した。本光学系はフーコー法と相互性がよく、第一中間レンズの電流値を制御することで実空間像と回折図形の切れかえを行うことが可能である。さらに、中間レンズ電流値を制御することにより、角度分解能として 10^{-5} rad を観測できるように拡張し、磁場中で結晶周期による Bragg 回折を観測することに成功した。本手法により、**La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃** の双晶ドメイン境界近傍での磁壁の特異性や、マルチフェロイック物質における磁場誘起相転移を観測できることを示した。
- 2) 室温で電気磁気効果を示す **Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁** のらせん相及びフェリ磁性相における磁気ドメイン構造観察をローレンツ顕微鏡法により行った。無磁場中でのらせん磁性相では約 **20 nm**

の筋状のコントラストを有する磁区が観察された。また、フェリ磁性相における磁場応答を調べた結果、磁気バブル構造が出現することを発見し、その起源を磁気異方性の観点から明らかにした。

- 3) カイラルらせん磁性体 **FeGe** における磁気スキルミオンドメインの試料厚さに依存した形成過程を解明しました。特に、試料厚さが厚い場合において、コニカル相を経てスキルミオンが出現するという新しいスキルミオンの形成メカニズムを明らかにしました。さらに、スキルミオン格子から小角電子回折図形を得ることに成功し、スキルミオン格子の秩序性の発達プロセスについて明らかにしました。

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うえ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。