

ローレンツ透過型電子顕微鏡法を用いた
遍歴磁性体 $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 、 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ の磁気構造実空間観測

物質系専攻 47-196005 磯貝レオナ

指導教員：有馬孝尚（教授）

キーワード：ローレンツ透過型電子顕微鏡、スキルミオン、超巨大磁気抵抗効果、電子回折、磁気バブル

1. 研究目的

ローレンツ透過型電子顕微鏡(LTEM)法は、試料の磁気構造を観察するうえで有力な手段の一つである。LTEMは入射電子線が磁性体を透過する際、局所磁気モーメントが発生する磁場によるローレンツ力を受けて偏向されることを利用して磁気構造を実空間観測することができる。試料に焦点があっている状態をインフォーカス、焦点が試料よりも奥側にある状態をオーバーフォーカス、試料よりも手前側にある状態をアンダーフォーカスとよび、焦点距離の違いの大きさのことをデフォーカス量とよぶ。運動量空間での情報から磁気構造を同定する中性子散乱実験と比較して、LTEMを用いた実空間観測では、数十マイクロメートルからサブナノメートルまでの幅広い分解能で温度や磁場の変化に応じた磁気構造の変化を観察できるため、磁性材料の特性を理解するうえで重要な磁化過程を明らかにすることができる。LTEMを用いた磁気構造観察の成功例として $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ や MnSi などのスキルミオン格子の観察が挙げられる^[1]。スキルミオンとは渦状の電子スピンの集合構造である。一般的に、磁気渦はトポロジカル数という、渦の「巻き数」に相当する数によって特徴づけられており、スキルミオンのトポロジカル数は-1である。このスキルミオンは高密度、低消費電力で駆動できる次世代の情報担体として期待されている。一方、すでに応用されている物性として、磁気抵抗効果がある。磁気抵抗効果とは、磁場によって電気抵抗が変化する性質のことである。この電気抵抗が数10%変化するものを巨大磁気抵抗(GMR)効果と呼んでいるが、それ以上に大きく電気抵抗が変化するものを超巨大磁気抵抗(CMR)効果と呼んでいる。CMR物質は次世代メモリとして有望視されている ReRAM (抵抗変化型メモリ) の開発にも用いられており、CMR物質の応用開発が試みられている^[2]。スキルミオンと超巨大磁気抵抗効果は、コロナ禍を経てますます情報化社会が加速し発展することが予想される現代で、情報をより多く、速く、省エネルギーで運ぶ新規デバイス開発のための重要な物性になりうると期待される^{[1][2]}。

本研究では LTEM を用いた観測の対象物質としてスキルミオン候補物質であるスピネル型化合物($\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$) Cr_2S_4 および CMR 物質であるダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ に注目をした。本研究の目的として①($\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$) Cr_2S_4 のスキルミオン発現を検証すること、② $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ の磁気構造の変化について TEM 像および電子回折像を用いて調べることを掲げた。

2. 研究方法

実験方法について以下に述べる。 $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ について PtCl_2 を輸送材として化学気相輸送法

を用い単結晶を作成した。NdBaMn₂O₆ の単結晶は横浜市立大学の山田重樹氏^[5]よりご厚意で提供していただいた。まず基本的な物性を知るために磁化の温度・磁場依存性を測定した。次に単結晶試料を LTEM で観察するためにイオンリング法または収束イオンビーム法 (FIB)で薄板にした。前者は研磨で 10 μm 程度にした試料表面に加速した Ar イオンを当て、原子をはじき出して表面を削る手法で、後者は Ga イオンを 0.01~0.1 μm 程度に収束し、試料表面をスキャンしながらスパッタリングする手法である。Fe_xCu_{1-x}Cr₂S₄ の(111)、(100)、(110)面が広い試料と、NdBaMn₂O₆ の(100)面が広い試料の合計 4 種類の薄板試料を作成した。基本的な手順として、まず加工した試料の電子回折パターンを測定することで試料の結晶構造を観察し、目的としている面方位になっているかを確認した。次に磁場 (0 mT~500 mT) や温度(100 K~300 K)、試料の角度(-30°~30°)を変化させ磁気構造を観察した。磁場はそれぞれの面に垂直に印加した。TIE(強度輸送方程式)解析や DPC(微分位相コントラスト) イメージングといった、複数の TEM 像の差から磁化の方向を推定できる解析方法を用いて結果を解析した。

3. (Fe_xCu_{1-x})Cr₂S₄

(Fe_xCu_{1-x})Cr₂S₄ は $x \approx 0$, $x \approx 1$ では $Fd\bar{3}m$ の空間群に属し空間反転対称であるが、 $x=0.5$ のときには $F\bar{4}3m$ の空間群に属し反転対称性がない^[3]。このことから(Fe_{0.5}Cu_{0.5})Cr₂S₄ はスキルミオンホスト物質ではないかと考えられる。実際、 $F\bar{4}3m$ に属する(Fe_xCu_{1-x})Cr₂S₄ の中間磁場領域において磁場に比例する正常ホール効果および磁化に比例する異常ホール効果では説明のできないホール効果が生じていることが報告されている^[4]。スキルミオンなどの創発磁場を発現する構造によるトポロジカルホール効果であることが示唆される。しかし中性子散乱実験では磁気構造に由来する明瞭な磁気反射を見つけることはできておらず、実空間における磁気構造やドメイン・ドメインウォール構造の解明が必要とされている。

Fe_xCu_{1-x}Cr₂S₄ について、電子回折によって 3 つの方位とも 0°~10°傾けることで目的の方位になったことが確認された。(111)面では $T=100$ K のとき、 $B=220$ mT の磁場を印加することでトポロジカル数が 0 の磁気バブルが確認された。(111)面で観察された磁気バブルの TIE 解析像を図 1(c)に示す。(100)面では $B=0$ mT で 180°ドメインが、(110)面では $B=0$ mT でストライプ構造と面内磁化をもった磁気渦構造が確認された。薄板化された Fe_xCu_{1-x}Cr₂S₄ においては観察されたトポロジカル数が 0 の磁気バブルは創発磁場を誘発しえない。このことから、先行研究^[4]におけるホール効果はトポロジカルホール効果由来ではないと考える。

4. NdBaMn₂O₆

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は巨大磁気抵抗効果を示し、組成を変えることで多彩な物性を表すことで知られている。その中で NdBaMn₂O₆ は CMR 効果を示すことが分かっている。単結晶 X 線回折で NdBaMn₂O₆ の c 軸方向と a 軸方向に超格子が確認されている^[5]。このこと

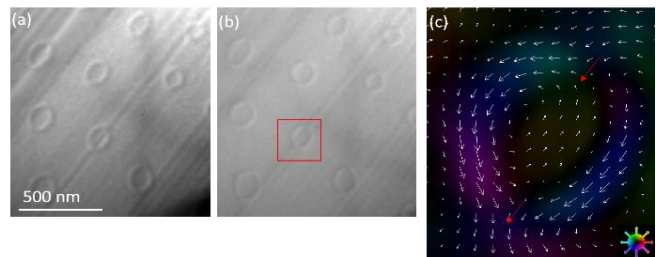


図 1 (111)面 $T=100$ K, $B=220$ mT (a)アンダーフォーカス像(b)オーバーフォーカス像(c)TIE 解析像。赤い矢印は磁化が渦に入る方向と出る方向を示している。

から NdBaMn₂O₆ は、低温で軌道・電荷秩序となり、構造が *Cmmm* から *P2₁am* に変化し、*a* 軸と *c* 軸方向に 2 倍の超格子が現れる SmBaMn₂O₆ と同じ構造を持っていると示唆されている^[6]。なぜ CMR が発現するかの磁気構造的な理由はまだ不明瞭である。先行研究^[7]では磁化の温度依存性において磁場誘起の強磁性から反強磁性に相転移した際に異常が報告されている。また、温度を下げた際の二段階の磁化の減少が観測されているが、その原因については不明瞭である。

NdBaMn₂O₆ について、薄板化した試料の構造を調べるために (100) 面で $T = 300\text{ K}$ と 100 K で電子回折を行った。 $T = 300\text{ K}$ では図 2(a) に示すような逆格子が観察できた。温度を 100 K に下げると図 2(b) の白い矢印が指し示すように *c* 軸方向の超格子のみが確認できた。しかし、先行文献^[6]による X 線回折の結果では、 280 K 以下の低温領域では *c* 軸だけではなく *a* 軸方向にも 2 倍の超格子が確認されており、*c* 軸方向の超格子は *a* 軸方向の超格子よりも 6 桁落ちの電子回折強度で確認されているため、今回の観察で *b* 軸方向の超格子が観察できなかったのは電子強度の検出限界の問題ではないと考えられる。*b* 軸方向の超格子が確認できなかった要因として、試料を薄くする過程で構造が変わってしまった、もしくは *ab* 双晶ができていなかった可能性が挙げられる。このように先行研究^[6]の X 線回折試料と薄板の試料とでは異なる構造を示す可能性があることが分かった。今後の展望としては、(001) 面の試料を作成し電子回折像を観察することで、薄板状態の試料の構造情報を集めることが挙げられる。

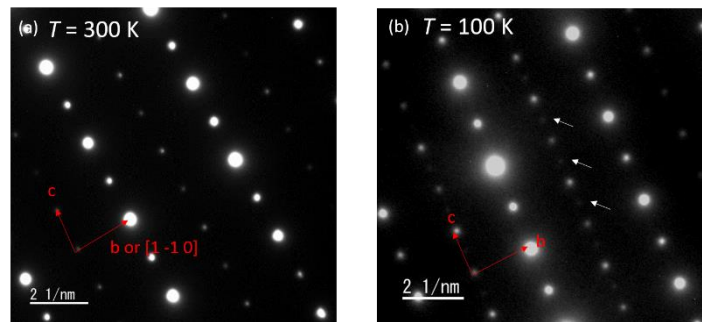


図 2 NdBaMn₂O₆ の電子回折像
(a) $T = 300\text{ K}$ (b) $T = 100\text{ K}$

【参考文献】

[1] X. Z. Yu, *et al.*, Nature **465**, 901-904(2010). [2] H. Sakurai *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 27 (2012). [3] E. Z. Kurmaev *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **12**, 5411-5421 (2000). [4] Y. Fujima, Research on noncentrosymmetric spinel-type chalcogenodes, Doctor thesis, University of Tokyo (2021). [5] S. Yamada, *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 035101 (2017). [6] S. Yamada *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **969** 012103 (2018). [7] S. Yamada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **123**, 126602 (2019).

【学会発表】

1. 磯貝レオナ, 「ローレンツ透過電子顕微鏡法を用いたスピネル型硫化物($\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x$) Cr_2S_4 の磁気バブル観測」, 第 76 回目日本物理学会春季年会 (本郷、オンライン開催予定)