

論文の内容の要旨

論文題目 空間反転対称性の破れたスピネル型カルコゲナイドに関する研究

(Research on noncentrosymmetric spinel-type chalcogenides)

氏名 藤間 友理

1. 研究背景

ノイマンの原理によれば、結晶中において物性が示す対称性は結晶の点群対称性よりは低くならない。従って、ある対称性の物性を結晶中で実現するためには、結晶の対称性に制約が課される。このような対称性の要請は種々の物性を発現する結晶を探索する際の強力な指針となり得る。

空間反転対称性の破れた結晶中では一様な Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用[1,2]が許容される。強磁性交換相互作用と一様な DM 相互作用が競合すると、らせん磁性やスキルミオン格子といった非共線的、非共面的な磁気構造が実現し得る。このような磁気構造を持つ磁性体中では、電気磁気効果[3]やトポロジカルホール効果[4]といったベクトルスピンカイラリティやスカラースピンカイラリティに起因した特異な物性が発現することから注目を集めている。

2. 研究目的と方策

空間反転対称性の破れた磁性体を探索することで、DM 相互作用に由来する特異な磁気構造に起因した物性の開拓と理解を進めることが本研究の目的である。空間反転対称性の破れた磁性体を探索するプラットフォームとしてスピネル型カルコゲナイドに着目した。スピネル構造は一般に AB_2X_4 で表され、空間反転対称性のある空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する。しかし、 A サイトを占める元素が規則的に欠損する、あるいは置換されると、空間反転対称性の破れた空間群 $F\bar{4}3m$ へ結晶対称性が低下する。このような元素欠損・置換に起因する結晶対称性の低下を基軸として物質探索を行う。具体的には欠損スピネルセレン化物およびクロムスピネル硫化物を対象物質とした。硫化物やセレン化物では酸化物よりもスピン軌道相互作用が強いことが期待されるため、DM 相互作用に起因する物性が顕著に現れる可能性がある。

3. 欠損スピネルセレン化物 GaV_4Se_8 におけるスキルミオン格子

欠損スピネル GaV_4Se_8 はスピネル構造の A サイトを占める Ga が規則的に欠損した構造を持つ半導体である。磁性を担う V イオンは Ga サイトの欠損を反映してブリーディングパイロクロア格子を形成する。室温においては空間反転対称性の破れた立方晶空間群 $F\bar{4}3m$ に属するが、 $T_S = 41$ K で極性空間群 $R\bar{3}m$ へ構造相転移する[5]。 T_S 以下では V イオンの磁気モーメント同士に強磁性交換相互作用が働くため、強磁性交換相互作用と一様な DM 相互作用の競合により非共線的な磁気構造が生じうるが、単結晶物性に関する報告は皆無であった。

本研究では化学気相輸送法によって GaV_4Se_8 単結晶試料の作製に成功した。[111]方向の磁化 M 、交流帯磁率の実部 χ' 、及び電気分極の変化 ΔP の[111]方向の磁場依存性を測定した結果、

$T = 13 \text{ K}$ においては、 $\mu_0 H = 70 \text{ mT}$ で M は飛びを生じ、 χ' はピークを示すことが分かった、更に 370 mT 以上で χ' は急激に減少し、 M はほぼ飽和する。これらの振る舞いは逐次的な磁気相転移の存在を示唆する。各相の磁気構造を特定するために、小角中性子散乱実験を J-PARC BL15 大観にて行った。ただし、らせん磁性の磁気伝搬ベクトル Q の方向のドメインを制御するために、冷却時には $[1-10]$ 方向にポーリング磁場を印加した。 $T = 13 \text{ K}$ においてゼロ磁場では $Q \parallel [11-2]$ の 2 回対称な磁気回折パターンが観測された。 Q がポーリング磁場と垂直であることからゼロ磁場相はサイクロイド型らせん磁性相であると考えられる。 $\mu_0 H = 100 \text{ mT}$ では $Q \parallel (111)$ の 6 回対称な磁気回折パターンが観測された。従って、中間磁場相はスキルミオン三角格子相であることが示唆される。強磁場相は磁化がほぼ飽和していることから強制強磁性相であると考えられる。得られた実験結果から磁場 H を $[111]$ 方向に印加した場合の温度・磁場相図を作製した。 GaV_4Se_8 は $T_S = 41 \text{ K}$ 以下で焦電体であり、 $T_C = 17.5 \text{ K}$ 以下で磁気秩序を生じる。 $[111]$ 方向の印加磁場を増大させると、磁気秩序はサイクロイド型らせん構造からスキルミオン格子を經由して強制強磁性秩序へ逐次的に相転移する。 GaV_4Se_8 では非共線的な磁気構造が GaV_4S_8 に比べて広い温度・磁場領域で安定なことが特徴的である。強磁性交換相互作用と DM 相互作用を考慮した 1 次元スピン鎖の理論[7]を援用すると GaV_4Se_8 におけるスピン軌道結合は GaV_4S_8 の 2 倍程度と見積もられる。Se サイトの元素置換によって生じた強いスピン軌道相互作用が GaV_4Se_8 におけるスキルミオン格子の安定化の一因だと考えられる。

4. $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{V}_4\text{Se}_8$ におけるスキルミオン格子の不安定化

マイクロマグネティックシミュレーションによる理論的研究[8]によれば、磁気異方性がスキルミオン格子の安定性に影響することが指摘されている。そこで、Ga サイトの元素置換に着目して、磁気異方性の変化がスキルミオン格子の安定性に及ぼす影響を調べた。具体的には Ga^{3+} サイトを非磁性イオン Ge^{4+} と磁性イオン Fe^{2+} イオンで置換した $(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_{x/2}\text{Fe}_{x/2})\text{V}_4\text{Se}_8$ の合成を試みた。

本研究では化学気相輸送法によって単結晶試料の作製に成功した。単結晶 X 線回折パターンから見積もられた格子定数は 10.15 \AA であり、母物質 GaV_4Se_8 の格子定数 10.14 \AA とほぼ同じであることが分かった。また、走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) による元素分析の結果、得られた単結晶試料の組成は $\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{V}_4\text{Se}_8$ であることが分かった。 $[111]$ 方向の磁化 M は $T_M = 13 \text{ K}$ においてピーク示すことから、 T_M 以下で磁気秩序が形成されていることが示唆される。 $T_C = 6 \text{ K}$ 以下ではゼロ磁場冷却した場合と磁場中冷却した場合の磁化に差が生じ、 $T = 2 \text{ K}$ における磁化の磁場依存性は履歴曲線を描くことから、 T_C 以下の低温相は強磁性状態であると考えられる。中間温度の $T = 10.6 \text{ K}$ では M は $\mu_0 H = 20 \text{ mT}$ で飛びを生じ、 70 mT 以上ではほぼ飽和していることから、逐次的な磁気相転移の存在が示唆される。この振る舞いは母物質である GaV_4Se_8 と類似するため、その類推からゼロ磁場相がサイクロイド型らせん磁性相、中間磁場相がスキルミオン格子相、強磁場相が強制強磁性相であると推察される。得られた実験結果から磁場を $[111]$ 方向に印加した際の温度・磁場相図を作製した。 $\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{V}_4\text{Se}_8$ は $T_M = 13 \text{ K}$ 以下で磁気秩序を生じ、 $T_C = 6 \text{ K}$ 以下では強磁性秩序を形成する。 $T = 6-13 \text{ K}$ において $[111]$ 方向の磁場を増大させると、磁気秩序はサイクロイド型らせん構造からスキルミオン格子を經由して強制強磁性秩序へ逐次的に相転移する。 $\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{V}_4\text{Se}_8$ では母物質の GaV_4Se_8 と異なり、低温ではサイクロイド型らせん構造やスキルミオン格子が形成されない点が特徴的である。

$\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{V}_4\text{Se}_8$ の磁気異方性を調べるために、構造相転移に伴って生じる三方晶ドメインのドメイン比が異なる 2 つの状態での磁化測定を行った結果、容易軸型の異方性を有していることが分かった。Ga サイトを Fe で置換したことで磁気異方性が容易面型から容易軸型へ変化したことがスキルミオン格子相の不安定化に寄与していることが示唆される。

5. クロムスピネル硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ における異常ホール効果の観測

クロムスピネル硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は室温付近で磁気秩序を生じる半導体である。磁性は四面体サイトを部分的に占める Fe イオンと八面体サイトを占める Cr イオンが担う。同種イオンの磁気モーメント間には強磁性交換相互作用、異種イオンの磁気モーメント間には反強磁性交換相互作用が働くと考えられている。 $x=0.5$ の $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ では Fe と Cu が秩序化し、空間反転対称性の破れた立方晶空間群 $F\bar{4}3m$ になる [9]。従って、DM 相互作用に起因する非共線的な磁気構造やそれに付随する伝導現象が発現し得る。 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ は共線的フェリ磁性である [10] と考えられているが、弱磁場領域での磁化過程に関する報告は少なく、磁気構造は明らかでない。

本研究では化学気相輸送法によって単結晶試料の作製に成功した。SEM-EDX による元素分析の結果、得られた単結晶試料の組成比は $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$ であることが分かった。単結晶 X 線回折において (420) 反射が観測されたことから、 $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$ も空間群 $F\bar{4}3m$ に属していると考えられる。[111] 方向の磁化 M は $T_C = 260$ K で急激に増加することから、 T_C 以下で磁気秩序を形成していることが示唆される。 $T = 4.2$ K における磁化の磁場依存性を [100], [111], [110] 方向について測定した結果、磁化容易軸は [100] 方向で飽和磁化は $3 \mu_B/\text{f.u.}$ であることが分かった。 $T = 150$ K における [111] 方向の磁化の磁場差分 $\Delta M / \Delta H$ は $\mu_0 H = 50$ mT, 110 mT でステップ状に減少しており、磁気相転移の存在が示唆される。磁化測定結果から磁場を [111] 方向に印加した際の温度・磁場相図を作製した。 $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$ は $T_C = 260$ K 以下で磁気秩序を生じるが、弱磁場領域においては共線的フェリ磁性ではない磁気構造が形成されている可能性がある。弱磁場領域の磁気構造に関してさらなる情報を得るために、ホール抵抗 ρ_{yx} の磁場依存性を測定した結果、弱磁場領域では、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できないホール抵抗 ρ_{yx}^T が生じていることが分かった。磁化の異常に対応して ρ_{yx}^T も変化することから、磁気構造に由来した磁気輸送現象であることが示唆される。

6. 総括

本研究では、スピネル型カルコゲナイドを舞台として元素置換・欠損を基軸とした物質探索を行い、空間反転対称性の破れに起因した物性に関する研究を行った。欠損スピネル GaV_4Se_8 については、単結晶を育成し、磁化、交流帯磁率、電気分極測定及び中性子散乱実験から温度・磁場相図を作製した結果、広い温度・磁場範囲でスキルミオン格子相が安定であることを明らかにした。スキルミオン格子相安定化の一因としてスピン軌道相互作用の増大を提案した。また Ga サイトを Fe で置換した $\text{Ga}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{V}_4\text{Se}_8$ ではスキルミオン格子相が不安定化していることを明らかにした。不安定化は元素置換によって磁気異方性が変化したことに由来することを提案した。これらの結果は、元素置換を利用してスピン軌道相互作用や磁気異方性を変調することでスキルミオン格子の安定性を操作するという物質設計の指針を与えるものである。クロムスピネル硫化物 $\text{Fe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$ については、単結晶を育成し、磁化測定から温度・磁場相図を作製した結果、弱磁場領域に非共線的な磁気相が存在する可能性を示した。さらに、その領域において磁気構造に由

来した特異なホール効果が生じている可能性を見出した。

参考文献

- [1] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958). [2] T. Moriya, Phys. Rev. Lett. **4**, 228 (1960).
[3] T. Kimura *et al.*, Nature (London) **426**, 55 (2003). [4] M. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 186601 (2009).
[5] D. Bichler *et al.*, Chem. Mater. **23**, 3014 (2011). [6] D. Bichler, Doctoral thesis (2011).
[7] J.-i. Kishine and A. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **79**, 220405 (2009). [8] J. Rowland *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 020404 (2016). [9] H. M. Palmer and C. Greaves, J. Mater. Chem. **9**, 637-640 (1999). [10] G. Haacke and L. C. Beegle, J. Phys. Chem. Solids **28**, 1699 (1967).