

博士論文

空間反転対称性が破れた金属磁性体
における電流磁気相関の研究

蔣 男

目次

第 1 章	序論	3
1.1	マルチフェロイクス	4
1.2	スピントロニクス	8
1.3	空間反転対称性が破れた金属磁性体	14
1.4	本研究の目的	20
第 2 章	実験方法	21
2.1	単結晶育成	21
2.1.1	Cr ₁₁ Ge ₁₉	21
2.1.2	MnP	25
2.2	微細加工	29
2.2.1	収束イオンビーム	29
2.3	抵抗測定	33
2.3.1	Cr ₁₁ Ge ₁₉	33
2.3.2	MnP	33
第 3 章	空間反転対称性が破れた金属磁性体 Cr ₁₁ Ge ₁₉ における磁気輸送特性	34
3.1	導入	34
3.1.1	強磁性体金属中の抵抗	34
3.1.2	空間反転対称性が破れた金属磁性体 Cr ₁₁ Ge ₁₉	38
3.2	空間反転対称性が破れた金属磁性体 Cr ₁₁ Ge ₁₉ における磁気輸送特性	39
3.2.1	磁化測定	39
3.2.2	抵抗率の温度依存性	40
3.2.3	ホール抵抗率	41
3.2.4	磁気抵抗	42

第 4 章	電流による金属らせん磁性体のヘリシティ制御	50
4.1	導入	50
4.1.1	らせん磁性体	50
4.1.2	らせん磁性体の起源	53
4.1.3	らせん磁性体のヘリシティ制御	53
4.1.4	スピントランスファートルクによるらせん磁性体のヘリシティ制御	54
4.2	微細加工試料を用いた実験	55
4.2.1	らせん磁性体 MnP	56
4.2.2	微細加工試料の基礎物性	58
4.2.3	電流によるヘリシティ制御	63
4.2.4	ポーリング依存性	70
第 5 章	金属らせん磁性体における磁気メモリー効果	75
5.1	導入	75
5.1.1	マルチフェロイック物質における磁気メモリー効果	76
5.2	MnP における磁気メモリー効果	80
5.2.1	MnP における磁気メモリー効果	80
5.2.2	磁気メモリー効果の起源	81
5.2.3	温度ポーリングと磁気メモリー効果	83
第 6 章	結論	85
付録 A	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の磁気共鳴	88
A.1	マイクロ波測定	88
A.2	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の磁気共鳴測定	88
付録 B	MnP における共鳴 X 線散乱実験と偏極中性子散乱実験	91
B.1	X 線を用いたらせん磁性体のキラリティ検出	91
B.2	SPring-8 における共鳴 X 線散乱実験	92
B.3	中性子を用いたらせん磁性体のキラリティ検出	96
B.4	J-PARC 大観における偏極中性子散乱実験	96
B.5	今後の展望～NIST における実験～	97
参考文献		103

第1章

序論

物質中で電子がどのような輸送特性を示すかは古くから興味を持たれている基本的な問題である。例えば、金属中では磁場によって磁気抵抗効果やホール効果が引き起こされ、強磁性体中では磁化によって異常ホール効果が引き起こされることが知られている。近年の物性物理学においては空間反転対称性が破れた物質に注目が集まっており、その特異な物性に由来する新たな輸送現象の発現が期待されている。例えば、空間反転対称性が破れた磁性体中では、ジャロシンスキー・守谷相互作用が働き、スキルミオン格子 [1, 2] などの非共線な磁気構造が現れ、その磁気構造に起因したトポロジカルホール効果 [3] などが観測されている。また、特異な磁気構造が輸送現象に影響を与えるだけでなく、逆に電流によって磁気構造に影響を与えることもできる。例えばスキルミオン格子においては、電流によるスキルミオン格子の変形が中性子散乱によって観測されている [4]。このように、空間反転対称性が破れた金属磁性体においては、伝導電子と局在モーメントが結合することによって、様々な新現象が発現することが期待される。そこで本研究では、空間反転対称性が破れた金属磁性体を用いて、電流と磁性の相関関係を調べた。

本論文の構成は以下の通りである。まず第1章にて、これまでの空間反転対称性が破れた磁性体を用いた研究や、伝導電子と磁性との結合を用いた研究の概要を示す。第2章では、本研究で用いた結晶の合成方法や微細加工の実験手法について述べる。第3章では、空間反転対称性が破れた金属磁性体 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の磁気輸送特性を示し、その考察を述べる。第4章では、伝導電子によって物性を制御した研究として、金属らせん磁性体 MnP を用いてらせんのヘリシティを電流によって制御した結果を示す。第5章では、第4章と同じ物質において、らせんのヘリシティの情報が特殊なメモリー効果を持っていることを示す。最後に第6章では、本研究の結果をまとめ、総括する。

1.1 マルチフェロイクス

空間反転対称性が破れた物質を扱う分野として、マルチフェロイクス分野がある [5]。マルチフェロイクス分野では、物質特有の対称性の破れを使用し、真空中のマクスウェル方程式からは決して導き出せないような電気磁気効果の研究が行われている。ここで電気磁気効果とは、静電場によって磁化を誘起したり、静磁場によって電気分極を誘起したりすることを指す (図 1.1.1)。このような電気磁気効果は、真空中では実現できないが、結晶中で起こる自発的対称性の破れを利用することで実現可能である。電気磁気効果で発生する電気分極や磁化は、

$$\begin{aligned}\Delta\mathbf{P} &= \alpha\mathbf{B} \\ \Delta\mathbf{M} &= \alpha\mathbf{E}\end{aligned}\tag{1.1.1}$$

と表される。 α は電気磁気効果の大きさを表す電気磁気テンソルである。実際に Cr_2O_3 で最初に観測された電気磁気効果の結果を図 1.1.2 に示す [6]。

このような電気磁気効果が起こる物質においては、電場で磁性を制御したり、磁場で電気分極を制御したりすることが可能となる。図 1.1.3 に、電気磁気効果を利用した電場のみによる磁化反転の結果を示す [7]。さらに、磁気秩序によって電気分極が発生するタイプのマルチフェロイック物質においては、磁気構造を電場だけで制御することも可能である。図 1.1.4 に、サイクロイドらせん磁性体 TbMnO_3 における、電場によってらせん磁性体のヘリシティ (らせんの巻き方) を制御した結果を示す [8]。サイクロイドらせん磁性体においては、らせん磁気構造由来の電気分極の符号とヘリシティが一対一対応しているため、電気分極を電場によって制御することで、らせんのヘリシティを電場によって制

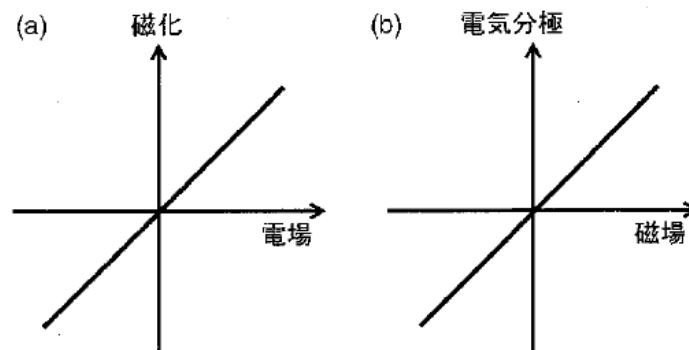


図 1.1.1. 線形の電気磁気効果。

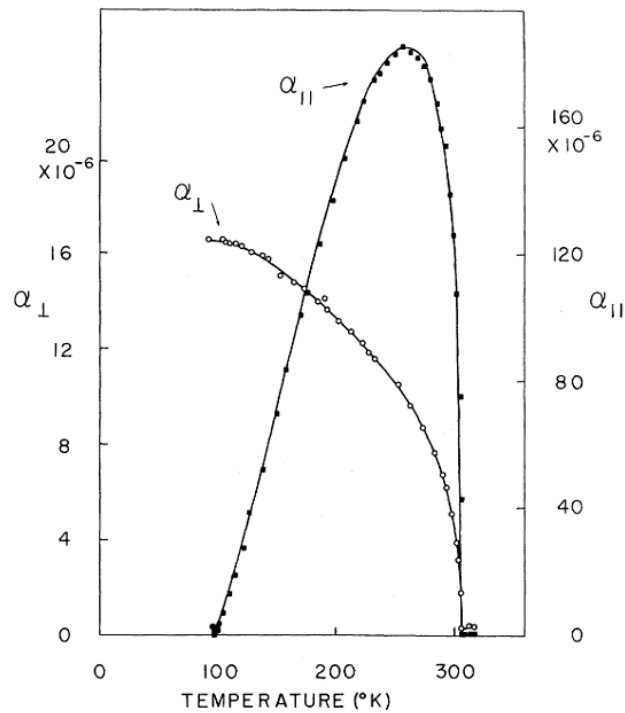


図 1.1.2. Cr_2O_3 の電気磁気効果の異方性と温度変化 [6]。外部電場によって誘起された磁化を測定している。

御できた。

さらに、電気磁気効果を周波数領域に拡張すると、光の方向二色性などが発生する。方向二色性とは、光の伝搬方向に依存して光学応答が異なる現象である。例として、図 1.1.5 にキラルな分子にて観測された光の発光強度の方向二色性を [9]、図 1.1.6 に光の吸収強度の方向二色性を示す。このように、空間反転対称性が破れた物質中においては、新たな電気と磁気の結合が生じ、特有の電磁気現象が発現し、盛んに研究されてきた。しかし、強誘電性から発生する電気分極に注目してきたマルチフェロイクス分野では、基本的に絶縁体を扱ってきており、金属はあまり扱われてこなかった。

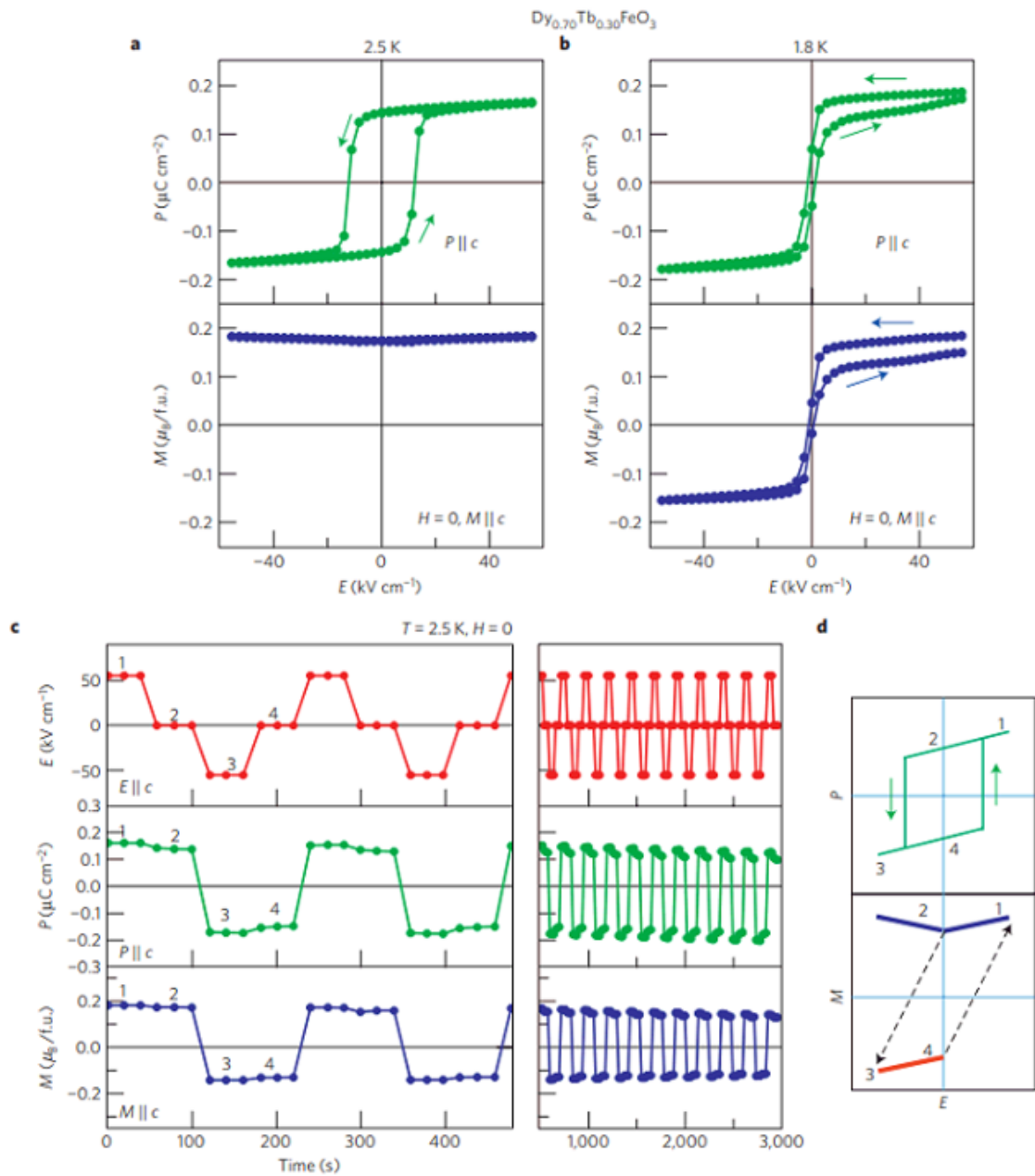


図 1.1.3. $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{FeO}_3$ における電場誘起磁化反転。(a) 2.5 K および (b) 1.8 K で電場を低速で掃引したときの電気分極と磁化の様子。(c) 2.5 K において、電場を高速で変化させたときの電気分極と磁化の様子 [7]。(b) および (c) にて、電場による磁化反転が観測されている。

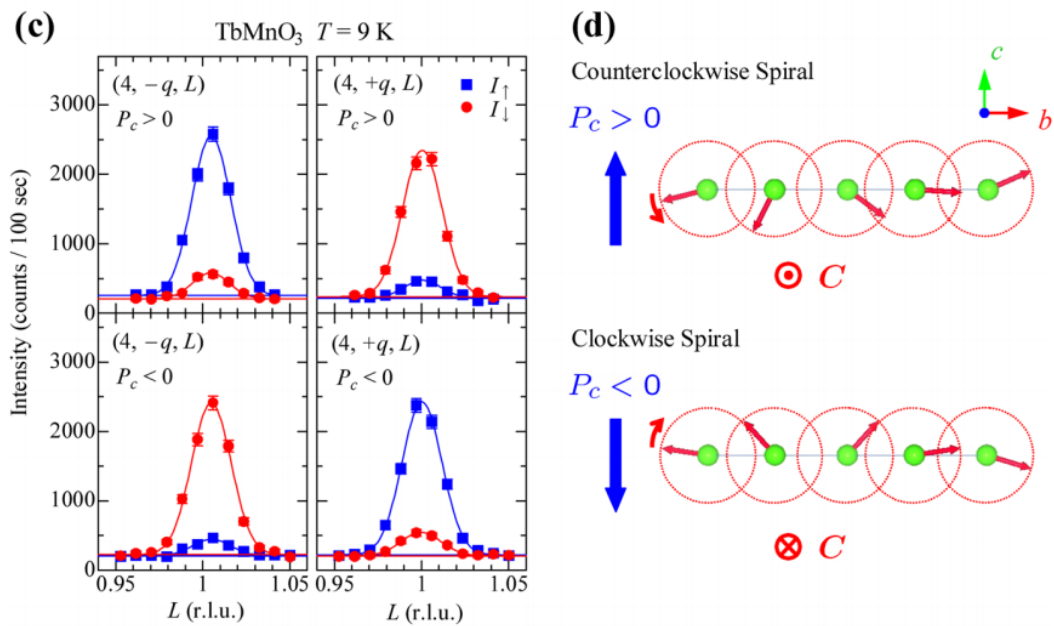


図 1.1.4. $TbMnO_3$ における電場によるサイクロイドらせん磁性体のヘリシティ制御。電場 P_c の符号に依存して、らせんのヘリシティが入れ替わっているのを、偏極中性子散乱実験にて確かめた [8]。

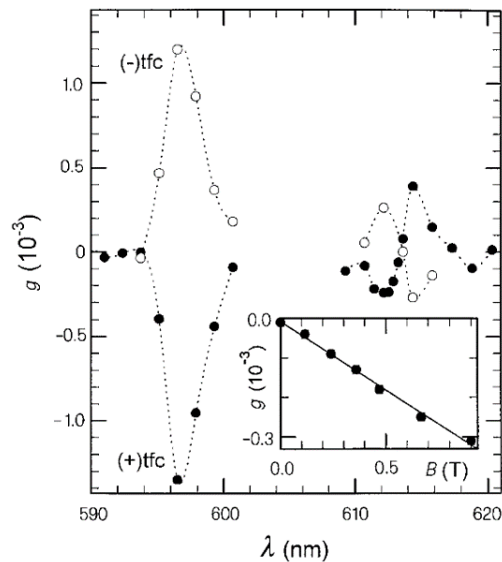


図 1.1.5. キラルな分子 $Eu(\pm)tfc_3$ における光の方向二色性 [9]。 g は磁場が光の波数と磁場が平行と反平行とときの発光強度の差を表す。

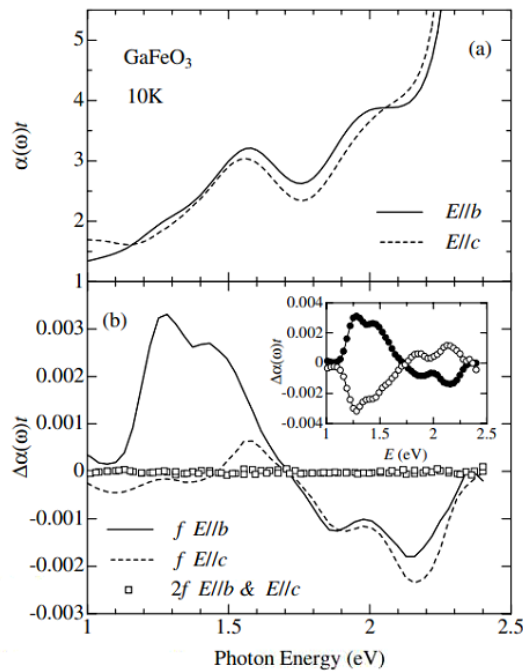


図 1.1.6. GaFeO₃ における、(a) 光吸収スペクトルと (b) 方向二色性スペクトル。(b) の挿入図は、試料の上下を反転させたときに方向二色性も反転することを示している。

1.2 スピントロニクス

一方、伝導電子のスピンの自由度に着目した研究分野にスピントロニクス分野がある。巨大磁気抵抗効果 (図 1.2.1) [10, 11] に代表されるように、この分野では電流と磁性体の局在モーメントとの結合を活用した研究を行ってきた。磁気構造に依存して抵抗が変わるのはもちろんのこと、電流によって磁気状態を制御することもなされている。図 1.2.2 に電流による磁化反転の様子を示す [12]。ここでは、スピントランスファートルク [13, 14] を考えており、実際に実験でスピントランスファートルクを利用して磁化を反転させた結果を図 1.2.3 に示す [15]。また、近年では強磁性 2 層膜やらせん磁性体のような非共線な磁気構造に電流を流した際に発生するスピントランスファートルクだけでなく、空間反転対称性が破れた物質中などで起こる、スピン軌道相互作用に由来したスピン軌道トルク [16] にも注目が集まっている。スピン軌道トルクを利用して電流誘起磁化反転を起こすことができることが実験的にも観測されている (図 1.2.4) [17]。以上のような電流誘起トルクを使い、スピントロニクス分野では電流磁気相関の研究が行われてきた。

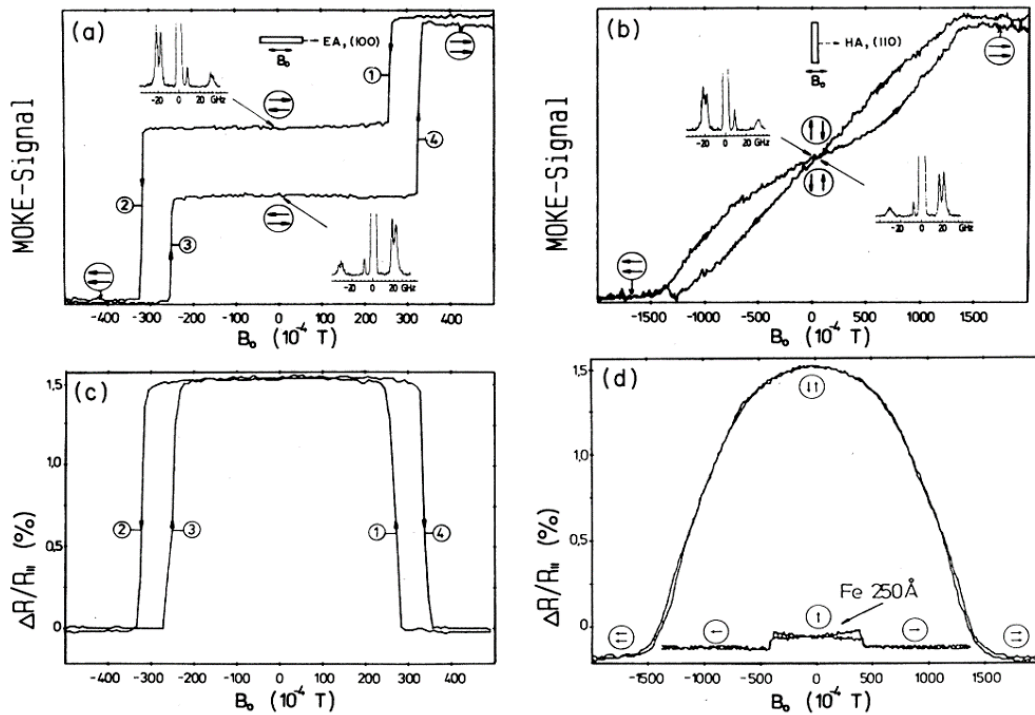


図 1.2.1. 強磁性 2 層膜における、磁気光学カー効果で観測した磁気構造とそれに対応する抵抗 [10]。二つの層で磁化が反平行になっているときに抵抗が大きくなっている。

スピントロニクス分野は初めは強磁性体に注目して研究が進められてきたが、近年では反強磁性体を扱った反強磁性体スピントロニクスが注目されている。強磁性体とは異なり反強磁性体は、外乱に強く、自発磁化による漏れ磁場の発生もなく、スピンドYNAMIXが高速であるため、応用の観点から注目されている。反強磁性体におけるオーダーパラメーターは、磁化ではなく、互い違いの磁化の差であるネールベクトルである。スピン軌道トルクを用いることによって、電流のみによってネールベクトルを 90 度 [18] または 180 度 [19] 回転させることに成功している。。このように、強磁性体に限らず他の磁性体においても、その磁性体の内部自由度を電流によって制御する方向に研究が進んでおり、例えばメモリーに応用することができる。

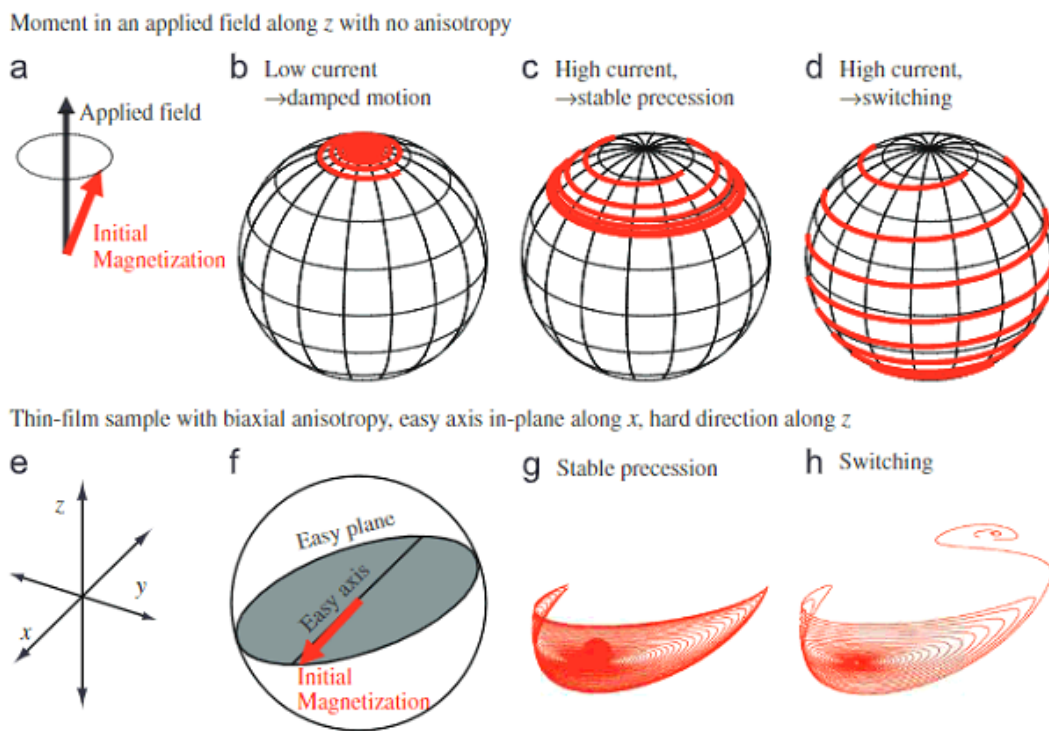


図 1.2.2. 電流印加によるスピントルクによって磁化が反転する軌道。

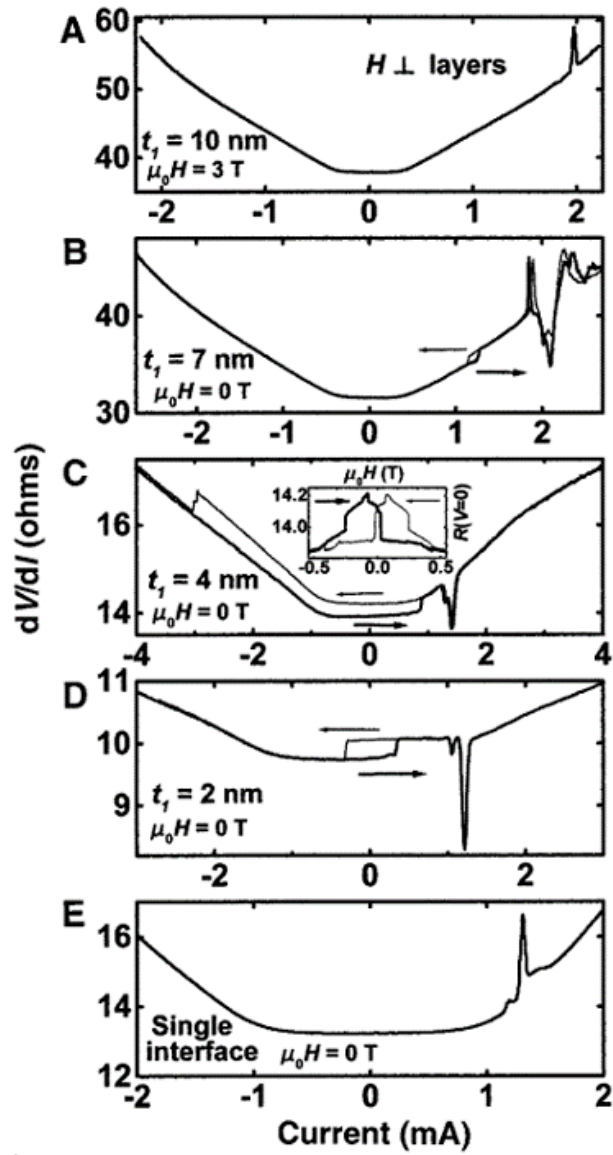


図 1.2.3. Co/Cu/Co サンドイッチ構造におけるスピントランスファートルクによって磁化が反転した結果 [15]。例えば c のヒステリシス領域が、電流によって磁化が反転していることを表している。

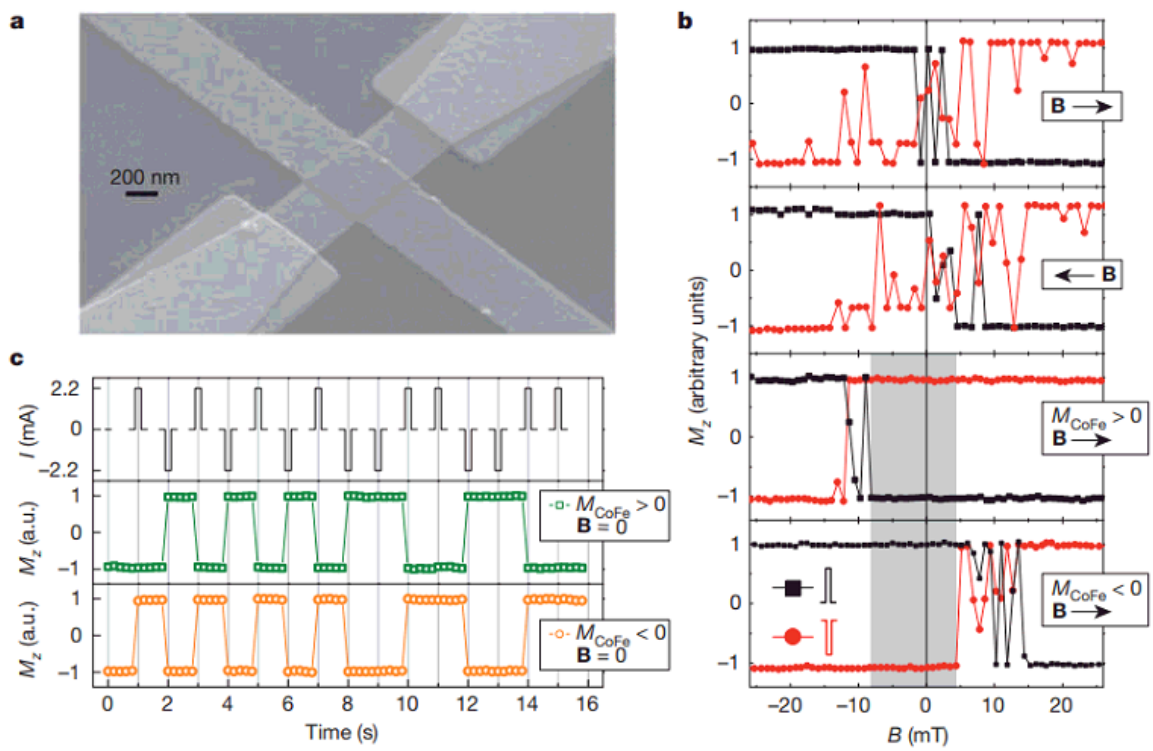


図 1.2.4. CoFe におけるスピン軌道トルクによって磁化が反転した結果 [17]。c において、電流パルスで磁化が反転していることがわかる。

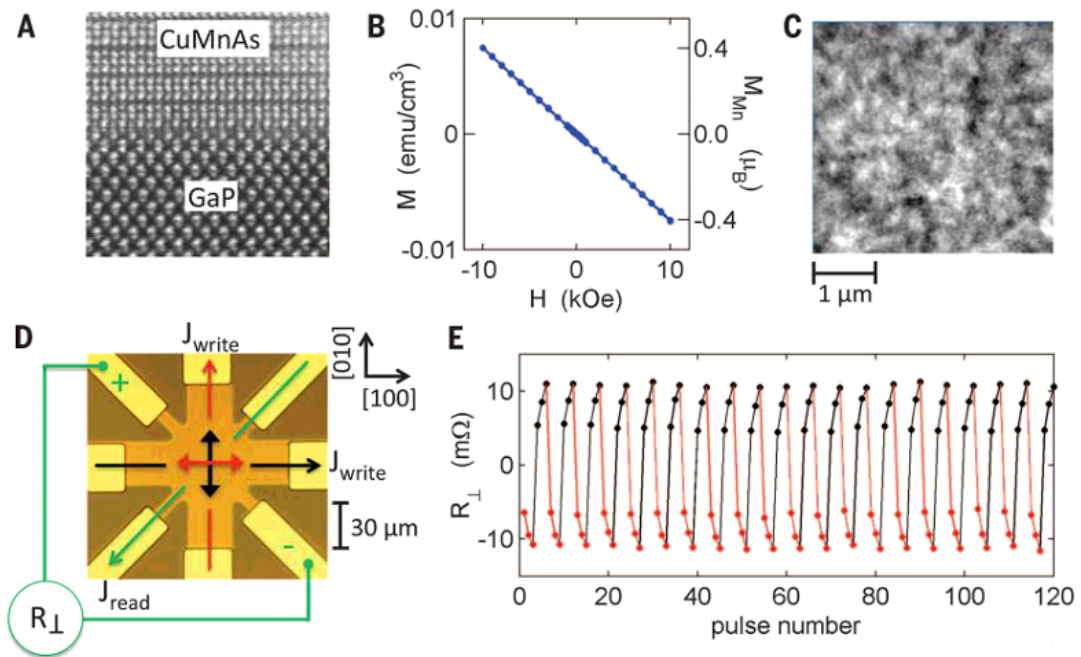


図 1.2.5. CuMnAs において、電流パルスによってネールベクトルを 90 度回転させることに成功した結果。[18]

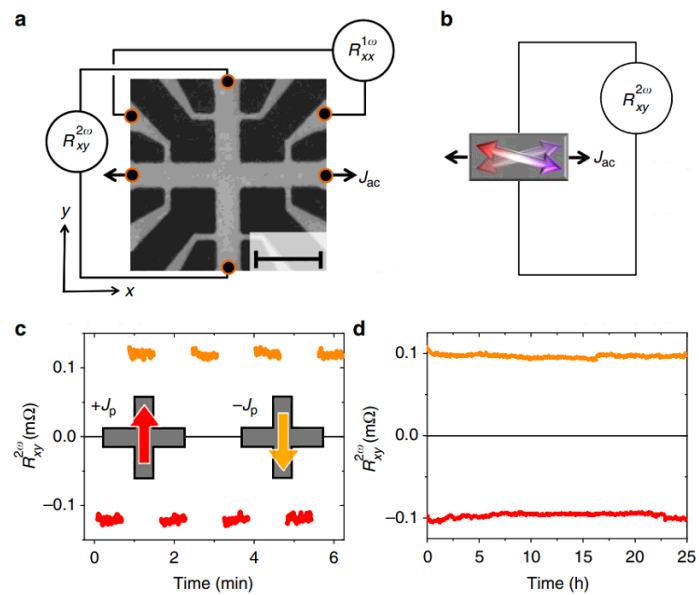


図 1.2.6. CuMnAs において、電流パルスによってネールベクトルを 18 度回転させることに成功した結果。[19]

1.3 空間反転対称性が破れた金属磁性体

空間反転対称性が破れた物質に注目してきたのがマルチフェロイクス分野で、伝導電子スピンの注目してきたのがスピントロニクス分野であったが、近年では、空間反転対称性が破れた金属磁性体に注目が集まっている。空間反転対称性が破れ磁性体中ではジャロシンスキー・守谷相互作用が働き、スキルミオン格子 (図 1.3.1(a)(b)) [1, 2] やカイラルソリトン格子 (図 1.3.2(a)-(d)) [20] など、実空間に特異なスピン配列を作る磁気相が現れる。その上、金属磁性体においては伝導電子と局在モーメントが交換相互作用によって互いに相互作用しているため、実空間のスピン構造が電気伝導に影響を及ぼす。スキルミオン相においては、スキルミオン格子の空間的な磁気構造に起因したベリー位相を伝導電子が獲得することで、トポロジカルホール効果と呼ばれるホール効果が観測されている (図 1.3.1(c)) [3]。また、カイラルソリトン格子では、らせん軸に垂直に磁場をかけるとソリトン数を変えることができる (図 1.3.2(a)-(d)) ことがローレンツ電子顕微鏡で観測されており、そのソリトン密度を反映した振る舞いが抵抗の磁場依存性に現れているのが観測されている (図 1.3.2(e)) [21]。

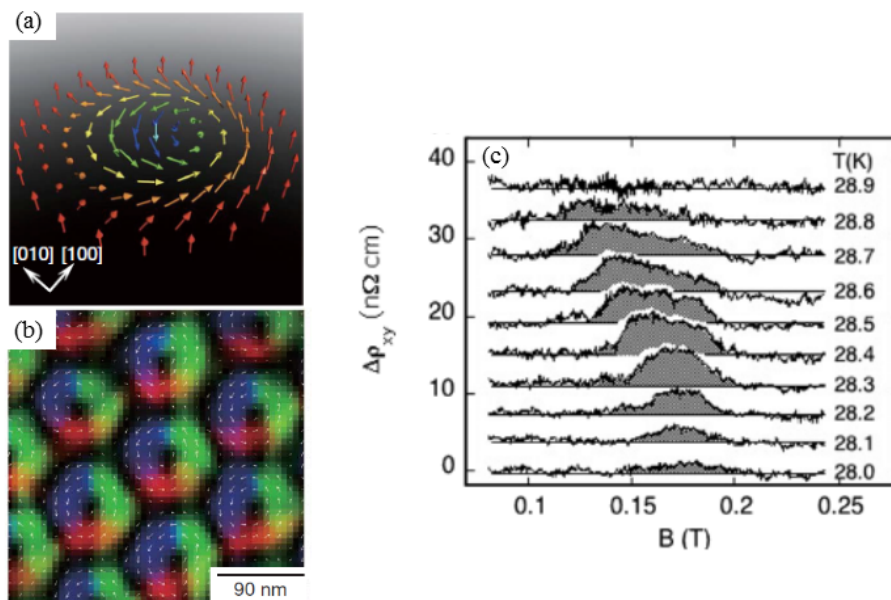


図 1.3.1. (a) スキルミオン一つの磁気構造 [2]。 (b) スキルミオン格子の磁気構造 [2]。 (c) 各温度におけるホール抵抗の磁場依存性。灰色部分がスキルミオン相であり、その部分でトポロジカルホール効果が起きているのがわかる [3]。

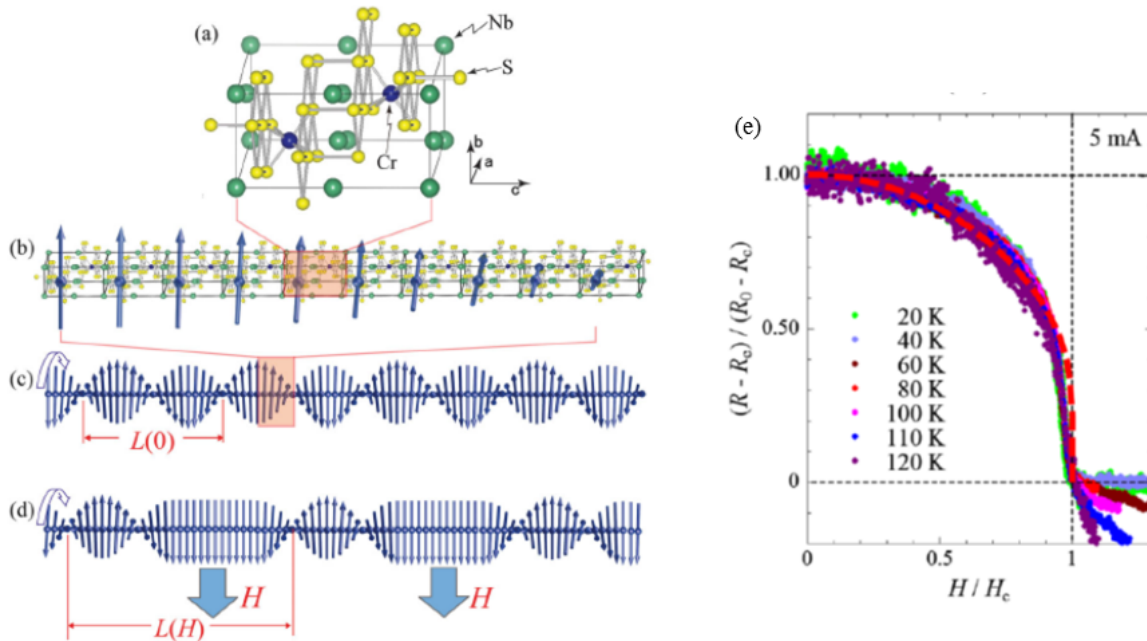


図 1.3.2. (a) $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ の結晶構造 [20]。 (b)、(c) ゼロ磁場での磁気構造 [20]。 (d) 磁場下での磁気構造 [20]。 (e) 各温度における規格化した抵抗の規格化した磁場依存性。点線は計算したカイラルソリトン格子の密度 [21]。

また空間反転対称性が破れた系では、実空間のみならず、波数空間にも空間反転対称性が破れたことに起因する現象が現れる。具体的には、スピン軌道相互作用が働き、伝導電子バンドが波数方向にスピン分裂する (図 1.3.3)。ラシュバ効果 [22] やドレッシェルハウス効果 [23] がその例であり (図 1.3.4)、(Ga,Mn)As 薄膜や (Ga,Mn)(As,P) 薄膜においてスピントルクダイオードという手法を用いて、波数空間のスピン分裂の様子を実際に観測している (図 1.3.5) [24]。そのような系では局在モーメントとスピン分裂したバンドに由来する伝導電子が相互作用することで新たな現象が生まれる。例えば、スピン分裂が起きている系では、電流を流すとスピン蓄積が起こり局在モーメントに有効磁場を与えるような効果 (エデルシュタイン効果) [25] や、局在モーメントから磁気散乱されることで異方的な磁気抵抗を示す効果 (異方的磁気抵抗効果) [26] などが起こる。

さらに、空間反転対称性が破れた金属磁性体においては、マルチフェロイクス分野にて研究されていた磁気カイラル二色性の電気抵抗版である電流磁気カイラル効果 [27] が発生する。電流磁気カイラル効果は磁気カイラル二色性と同様に、鏡映対称性と時間反転対称性の両方が破れた場合に起こりうり、キラリティまたは時間の反転に対して符号が反転

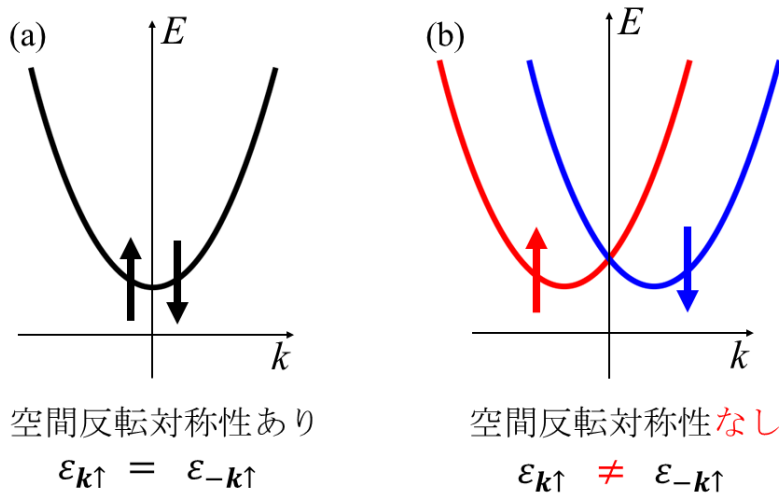


図 1.3.3. (a) 空間反転対称性のある系における伝導電子バンド。(b) 空間反転対称性のない系における伝導電子バンド。

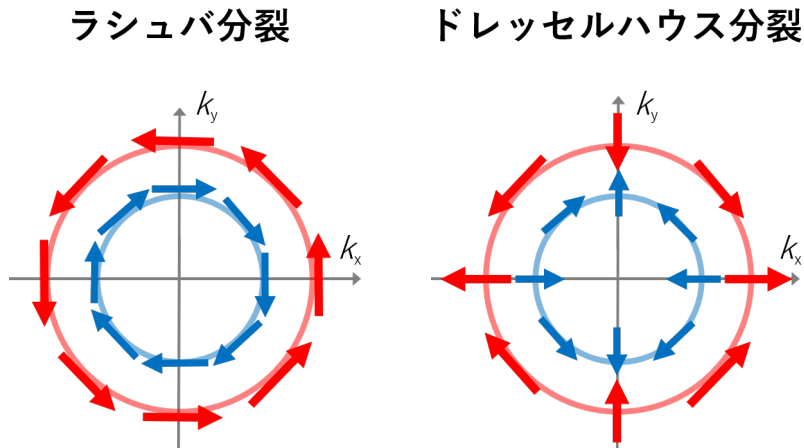


図 1.3.4. ラシュバ分裂とドレッシェルハウス分裂。

する現象である。電流磁気カイラル効果では、電気抵抗率 ρ が電流密度 j に依存し、

$$\rho(j) = \rho_0 + \rho_{ch}j, \tag{1.3.1}$$

となる。ここで、 ρ_0 と ρ_{ch} は定数である。このとき、交流電流 $j = j_{ac} \sin(\omega t)$ を印加すると、第 2 次高調電圧

$$V^{2nd}(t) = \rho_{ch}j_{ac}^2 \cos(2\omega t). \tag{1.3.2}$$

が発生する。ここで、 ω と t はそれぞれ角振動数と時間である。この現象はいくつかのキラル磁性体で観測されている [28, 29]。MnSi で観測された結果 [28] を図 1.3.6 に示す。

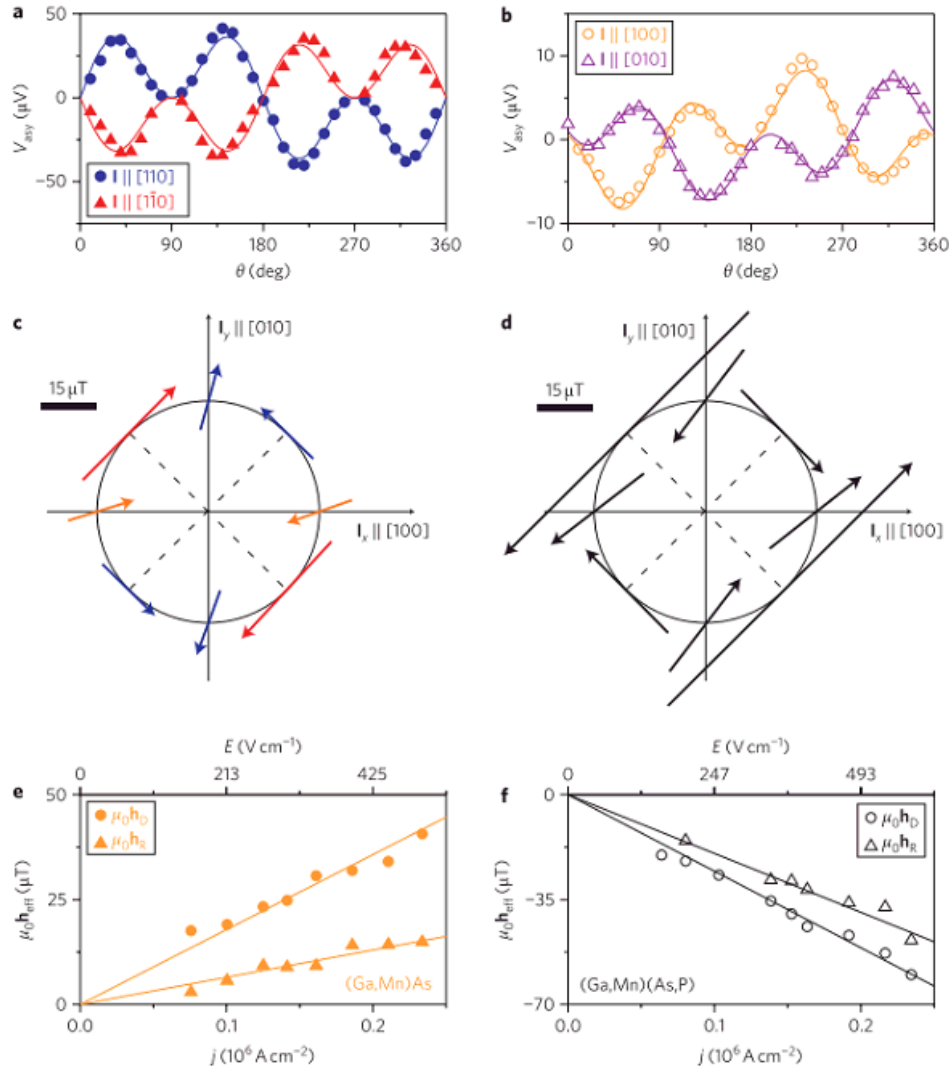


図 1.3.5. (Ga,Mn)As 薄膜や (Ga,Mn)(As,P) 薄膜において波数空間のスピンスplitを観測した結果。この系では、ラシュバ効果とドレセルハウス効果の両方が起きている。(a,b)(Ga,Mn)(As,P) 薄膜におけるスピントルクダイオード信号の反対称成分。(c,d)(Ga,Mn)As 薄膜および (Ga,Mn)(As,P) 薄膜における電流密度が $1 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$ のときの有効磁場（伝導電子バンドのスピンスplitに対応）。(e,f)(Ga,Mn)As 薄膜および (Ga,Mn)(As,P) 薄膜におけるラシュバ成分とドレセルハウス成分の有効磁場の電流密度依存性。

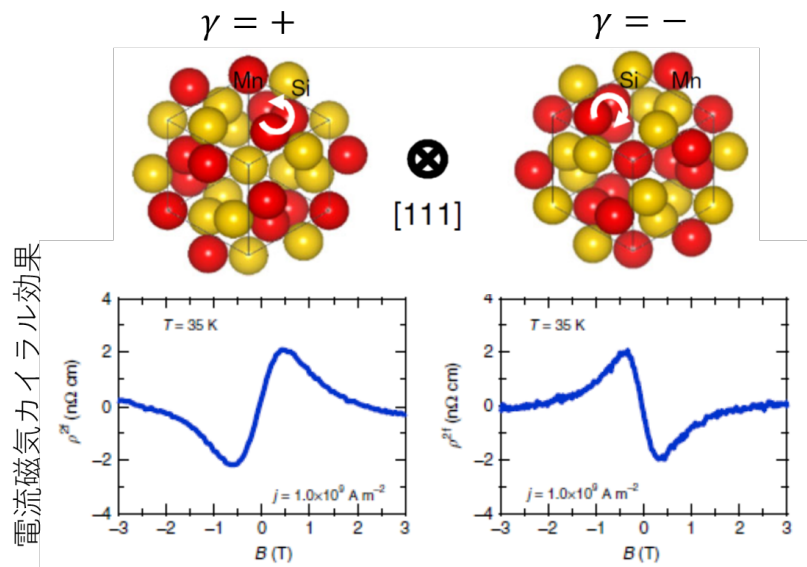


図 1.3.6. MnSi の結晶構造と電流磁気カイラル効果の磁場依存性。

キラリティを逆にすると電流磁気カイラル効果の符号も反対になっている、すなわち、 ρ_{ch} がキラリティに依存していることがわかる。したがって、電流磁気カイラル効果はキラリティの良いプローブになる。また、図 1.3.7 に $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ にて観測された電流磁気カイラル効果の結果を示す [29]。MnSi のときとは異なり、電流磁気カイラル効果の磁場依存性が単調ではなく、電流磁気カイラル効果に複数の起源があることを示唆している。

以上のように、空間反転対称性が破れた金属磁性体においても、対称性の破れを反映した興味深い現象が発現する。しかし、研究されている空間反転対称性が破れた金属磁性体は少なく、上で述べた (Ga,Mn)As や MnSi、 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ 程度である。特に、空間反転対称性が破れたことに起因する現象の観測例は少ない。

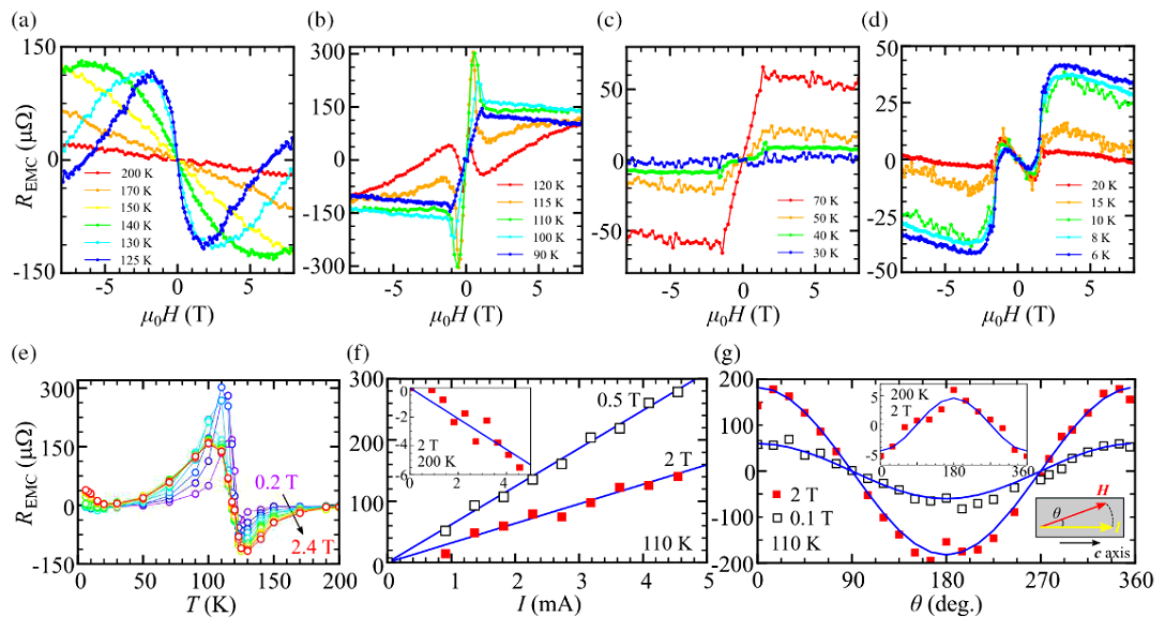


図 1.3.7. (a)-(d) 各温度における $Cr_{1/3}NbS_2$ の電流磁気カイラル効果の磁場依存性。(e) 各磁場における電流磁気カイラル効果の温度依存性。(f) 電流磁気カイラル効果の電流依存性。(g) 電流磁気カイラル効果の角度依存性。

1.4 本研究の目的

前述のとおり、空間反転対称性が破れた物質における物質特有の電磁気現象をマルチフェロイクス分野で研究してきたが、伝導電子にはあまり注目されてこなかった。一方で伝導電子に着目してきたスピントロニクス分野では、主に対称性の高い磁性体を研究してきており、空間反転対称性が破れた金属磁性体に関する研究は少ない。そこで本研究では、空間反転対称性の破れと伝導電子の両方を用いて、空間反転対称性が破れた金属磁性体における新たな電気と磁気の相関の研究を行った。具体的には、空間反転対称性が破れた金属磁性体 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ 及び MnP に着目し、空間反転対称性が破れたことに起因する電流磁気相関の研究を行った。まず、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の単結晶の磁気輸送特性を測定し、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ における空間反転対称性の破れが輸送現象に与える影響の観測を目指した。 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ は、結晶の空間反転対称性が破れている金属磁性体であるが、今まで十分大きな単結晶が作製されておらず、あまり研究されてこなかった物質である。この物質において、空間反転対称性の破れに起因する効果を観測することで、対称性の破れと輸送現象に関する知見を深めることを目指した。次に、 MnP を用いて、対称性の破れ方であるらせんのヘリシティを電流によって制御することを試みた。 MnP は結晶は空間反転対称であるが、らせん磁気構造に転移することで空間反転対称性を破る金属磁性体である。そのような磁性体中ではらせんのヘリシティが内部自由度として残るため、外場で制御することが可能であると考えられる。電流によってヘリシティを制御することができれば、スピントロニクス分野に新たな選択肢を与え、磁気メモリなどへの応用が期待される。最後に、 MnP を用いて磁気メモリー効果の観測とその起源解明を試みた。詳細は5章にて述べるが、通常らせん磁性相から他の相に相転移するとヘリシティの情報はなくなるが、特定のマルチフェロイック物質では、非らせん磁性相においてもヘリシティの情報が保存されているという磁気メモリー効果が観測されている。それを金属磁性体 MnP においても観測することを目指した。 MnP で磁気メモリー効果を観測することで、 MnP の磁気抵抗効果を同時に測定し、磁気メモリー効果の起源解明を目指した。

第2章

実験方法

本研究では $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ と MnP を用いたが、この章では、これらの物質の単結晶育成方法と、抵抗を測定するまでに行った試料の加工方法について述べる。

2.1 単結晶育成

2.1.1 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$

セルフフラックス法

試料を溶媒に溶かし、ゆっくり温度を下げることによって再結晶させ、単結晶を作製する方法をフラックス法という。その中でも、溶媒として試料に含まれる原料を用いた方法をセルフフラックス法という。セルフフラックス法では、溶媒に他の材料を用いるフラックス法とは違い、原料をただ混ぜるだけだと様々な相ができてしまう化合物群の単結晶作製に適している。Cr と Ge の相図は図 2.1.1 のようになっており、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ を作製するためには、Cr と Ge を 1:4 の割合で混ぜ、その状態で融点を過ぎる必要がある。そのため、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の単結晶を作製するのにセルフフラックス法を用いた。また、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ は合金なため、試料は真空封管した。

ブリッチマン法

細長い容器に試料を入れ、試料全体を融解させた後、下方部から温度を下げていき再結晶させて単結晶を作製する方法をブリッチマン法という。通常は縦型管状炉を用い、容器の上下に温度差をつけて、試料をゆっくり降下させて行う。

$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の単結晶をセルフフラックス法にて作製したところ、 1 mm^3 に満たない大き

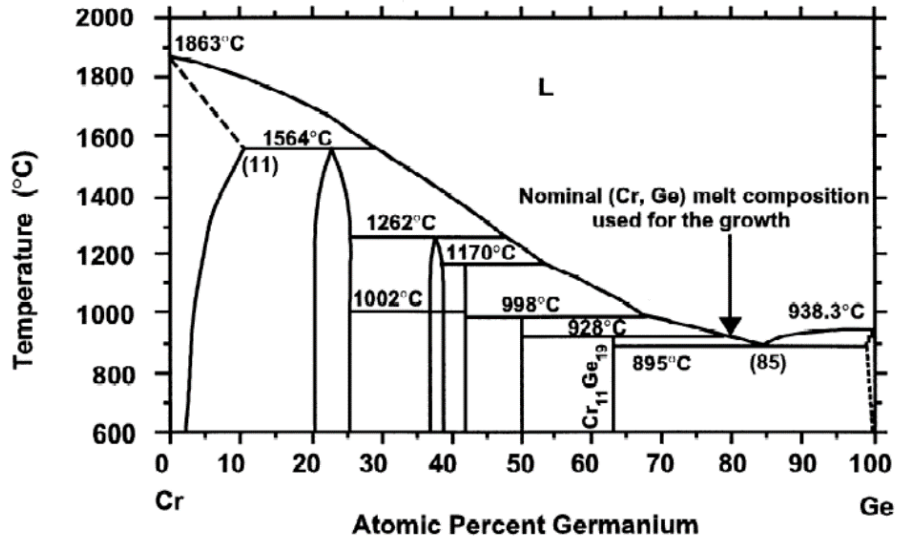


図 2.1.1. Cr-Ge 相図 [30]。

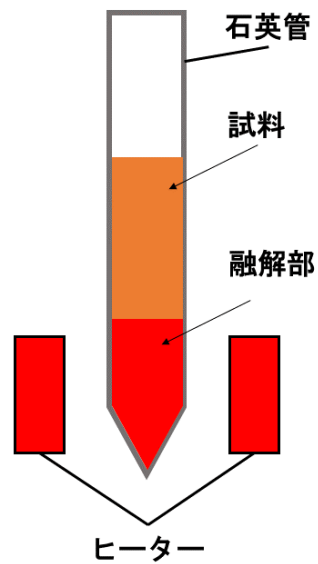
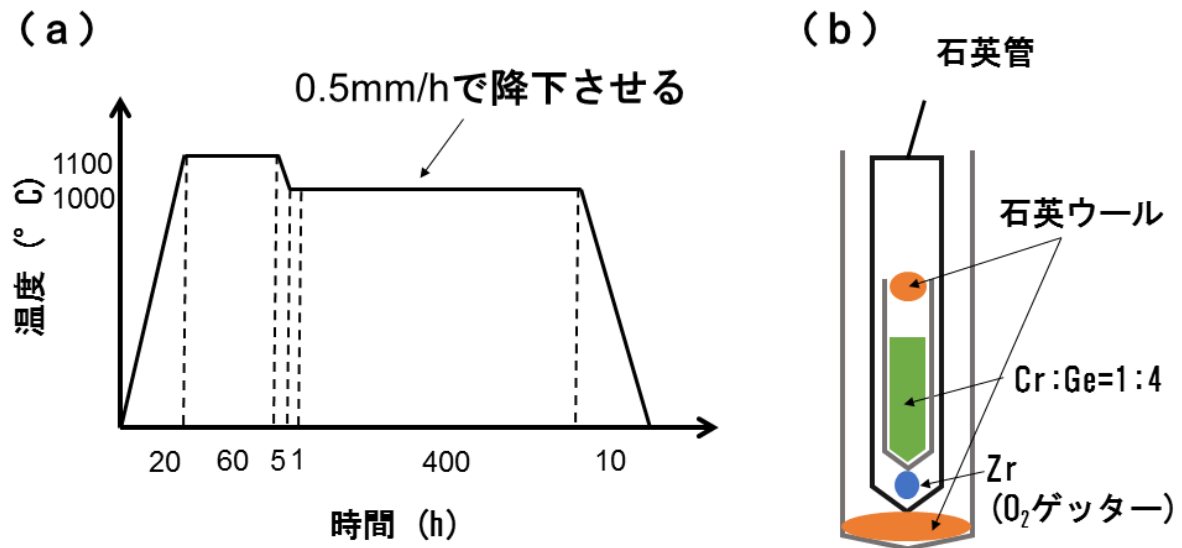
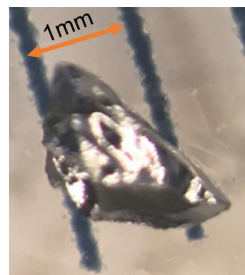


図 2.1.2. ブリッジマン法概要図。

図 2.1.3. (a)Cr₁₁Ge₁₉ 単結晶作成時の温度工程、(b) 配置の詳細図。図 2.1.4. Cr₁₁Ge₁₉ の単結晶の写真。

さのものしか得られなかったため、セルフフラックス法とブリッジマン法を組み合わせ、単結晶を作製することを試みた。図 2.1.3 にその際の (a) 温度工程と (b) 配置の詳細図を示す。その結果、1 mm³ を超える大きさの単結晶が得られた (図 2.1.4)。なお、ブリッジマン炉は物性研の広井研究室のものをお借りした。

試料評価

セルフフラックス法で単結晶を育成する場合、フラックスと一緒に得られるため、フラックスと混合しないように注意を払うべきである。特に合金試料を作成する際は、得たい単結晶もフラックスも金属なため、見た目ではあまり区別がつかない。そこで、見た

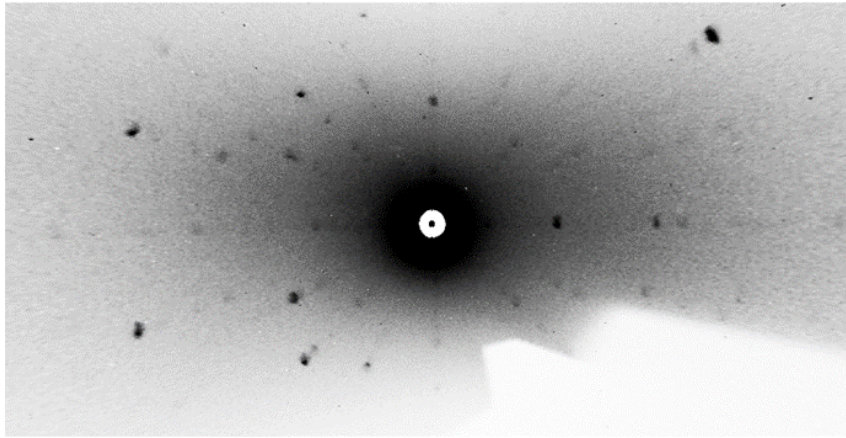


図 2.1.5. $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ 単結晶の c 面のラウエ写真。

目で純度高そうな結晶（鏡面が出ている結晶）をピックアップし、以下の手順で不純物（主にフラックスである Ge）ができるだけ含まれていない $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の単結晶を厳選した。

1. 磁化測定

まず quantum design magnetic property measurement system (MPMS) を用いて磁化を測定した。得られた低温での Cr 一個あたりの飽和磁化の大きさを先行研究 [31] と比べ、同じ大きさになっているものを選んだ。これによって非磁性不純物（主に Ge を想定）がほとんど含まれていないことが確認できた。

2. X 線による評価（ラウエ法）

次に X 線を用いて不純物がないことを確認した。粉末 X 線データを取れるほど多くの単結晶は得られなかったため、試料の様々な方向からのラウエ写真を取ることで、デバイリングが観測されなかったことから不純物がないことを確認した。その際の代表的なラウエ写真として c 面のラウエ写真を図 2.1.5 に示す。ここで、X 線のビームサイズが $2 \times 2\text{mm}^2$ であり、サンプルより大きいため、サンプルの全表面を X 線で確認できたといえる。

3. X 線による評価（単結晶 X 線回折装置による評価）

さらに、単結晶 X 線回折装置を用いて良質な $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の単結晶が得られていることを確認した。様々な方位から取った単結晶の X 線回折データを積分し一次元化した結果を図 2.1.6 に示す。これは粉末 X 線回折と等価なデータであり、全ての

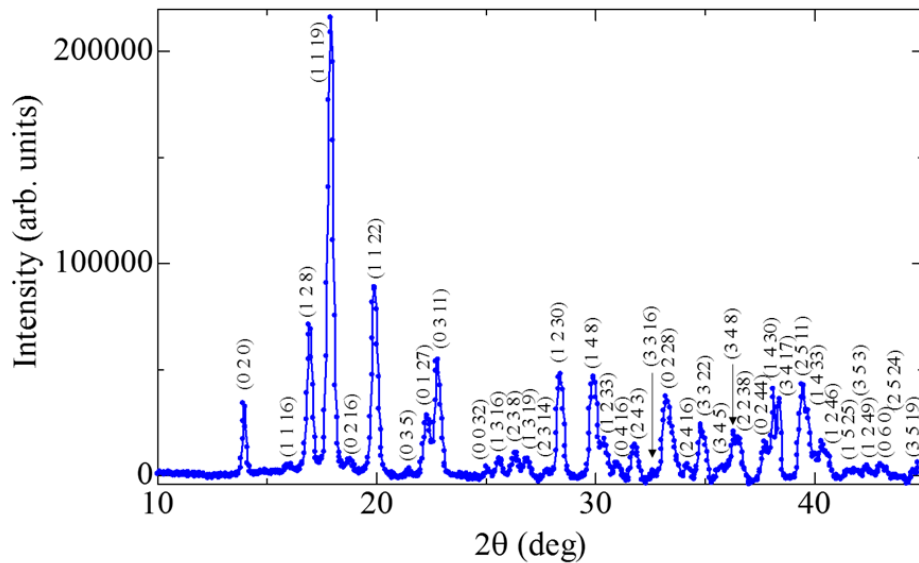


図 2.1.6. Cr₁₁Ge₁₉ 単結晶の単結晶 X 線回折実験の積分データ。

ピークに Cr₁₁Ge₁₉ の指数がつけられた。これによって、X 線によっても不純物が含まれていない単結晶が得られたことが確認できた。

2.1.2 MnP

MnP の単結晶は、ブリッジマン法によって作製した。MnP に関しては、融点が石英管で耐えうる温度ギリギリであったため、一度固相反応で多結晶を作製し、それを再度すりつぶして真空封管してブリッジマン炉に入れて、単結晶化させた。多結晶及び単結晶作製時の温度工程をそれぞれ図 2.1.7 と図 2.1.8 に示す。また、MnP 単結晶合成は何度か行っており、合成に成功した直後の MnP の写真を図 2.1.9 に示す。

試料評価

MnP は、Cr₁₁Ge₁₉ とは異なり、フラックスなどは入っておらず、基本的にすべて MnP になったので、多くの不純物などが入る心配はなかった。ブリッジマン法で得られた単結晶は、X 線と磁化測定により、方位決めを行った。図 2.1.10 と図 2.1.11 にそれぞれ *a* 面と *c* のラウエ写真を示す。また、図 2.1.12 に各方位の磁化の温度依存性を示す。291 K あたりに強磁性転移、50 K あたりにらせん磁性転移が観測された。中間温度領域における強磁性相では、容易軸である *c* 軸に、より大きな磁化を観測できた。MnP のより詳細

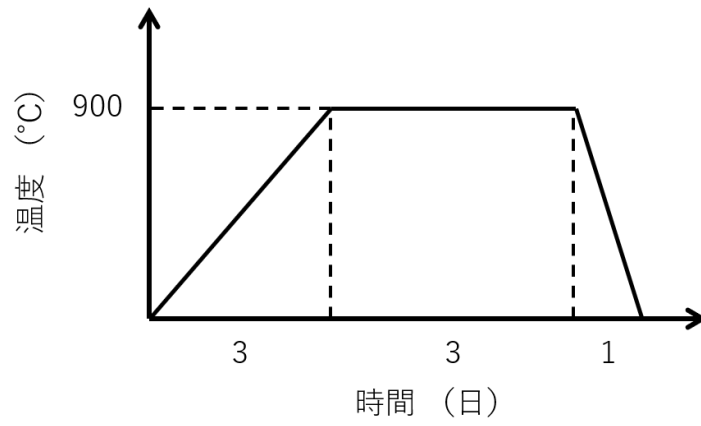


図 2.1.7. MnP 多結晶作成時の温度工程

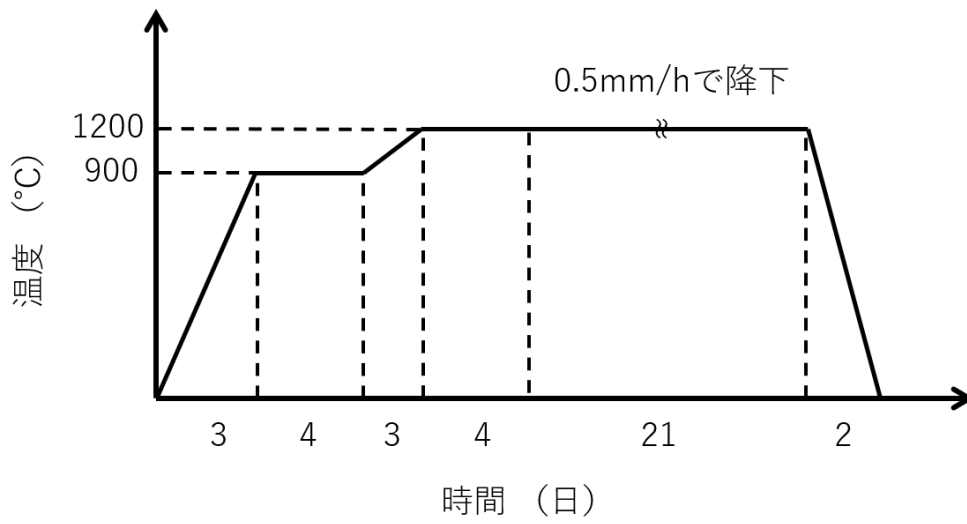


図 2.1.8. MnP 単結晶作成時の温度工程

な相図などは第 4 章にて示す。



図 2.1.9. MnP 単結晶の写真

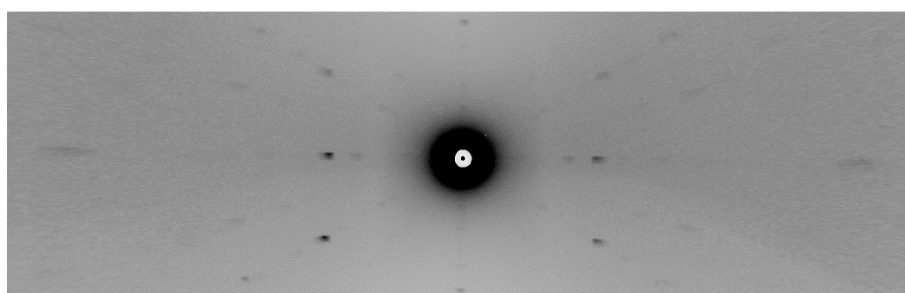


図 2.1.10. MnP 単結晶の a 面のラウエ写真。

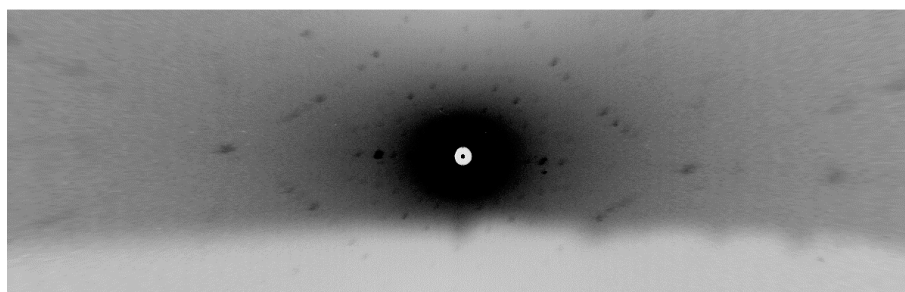


図 2.1.11. MnP 単結晶の c 面のラウエ写真。

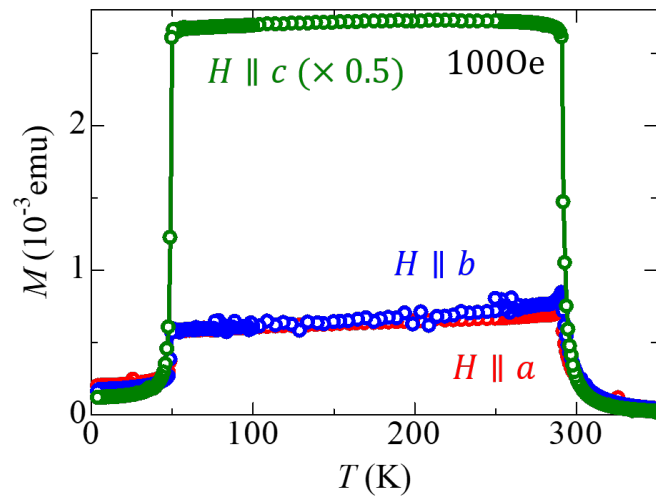


図 2.1.12. MnP 単結晶における、各方位に磁場を 100 Oe 印加した際の磁化の温度依存性。

2.2 微細加工

2.2.1 収束イオンビーム

印加する電流密度を増やすために、集束イオンビーム (FIB) を用いて MnP の微細加工を行った。FIB とは、ガリウムイオンビームを試料に照射し、試料を削る装置である。また、ガリウムイオンを照射した際に発生する 2 次電子を用いて、有機金属 (W 有機金属や Pt 有機金属、及び C) をデポジションすることができる。今回は装置の都合上、C 及び Pt を用いた。FIB 装置は東北大金研の齋藤研 (現東大物工) のものをお借りした。また、ナノ加工した試料を乗せる基板は、電子ビームリソグラフィ (東北大金研の高梨研のものを借用) を活用し電極パターンを作製した。これらの微細加工技術を用いて図 2.2.1 に示すような 4 端子デバイスを作製した。FIB 加工した MnP の典型的な大きさは $10 \times 20 \times 1 \mu\text{m}^3$ である。

FIB 加工の具体的な手順は以下の通りである。FIB を使用する際の注意点は、ガリウムによって試料が汚染されないような加工を行わなければならない。今回の加工で特に重要であったと思われる点は、下記手順 7 の、試料を薄く加工するとき周りに試料が存在しない空中で加工した点であると考えている。周りに試料などがある場合に加工を行うと、周りやビーム奥方向からのリデポが欲しい試料部分につくなどして、加工がスムーズにいかない可能性が高い。そのため、ガリウムを必要以上に当てる必要が出てきて、ガリウムによるダメージも酷くなってしまうと考えられる。

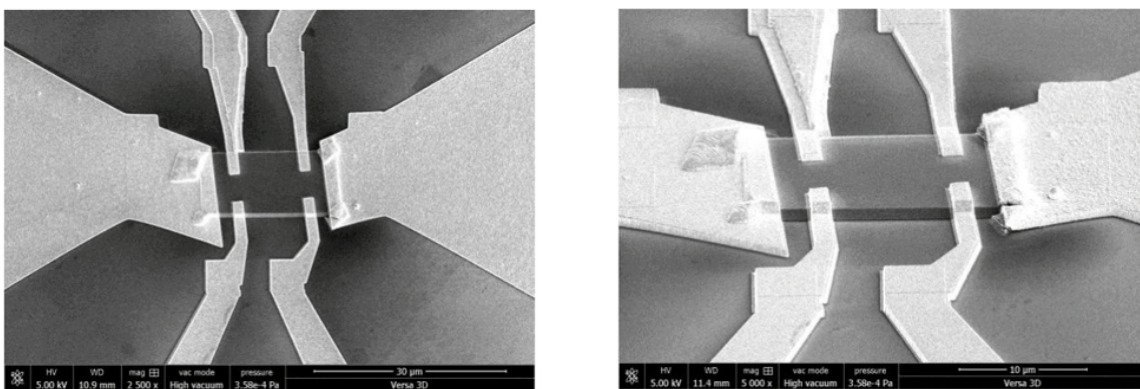


図 2.2.1. FIB などの微細加工技術を駆使して作成した MnP の抵抗測定用デバイスの SEM 像

1. ピックアップする領域に保護用の C をデポする。
2. 欲しい試料サイズよりも大きな試料をピックアップできるように、大電流で大きく周りを削る。
3. 電流量を落とし、試料を多少整形する。
4. 52°試料を傾け、底辺をカットする。
5. 試料を一度 FIB 装置の外に出し、90°回転させる。
6. マニピレーターを出し、ピックアップしたい試料にあて、Pt で接着してから、切断し、ピックアップする。
7. 周りに何もない状況下で、試料を最終的な薄い板まで成形する。
8. 基板の試料を置きたい位置まで持っていき、Pt で基板に試料を接着する。マニピレーターを切り離す。

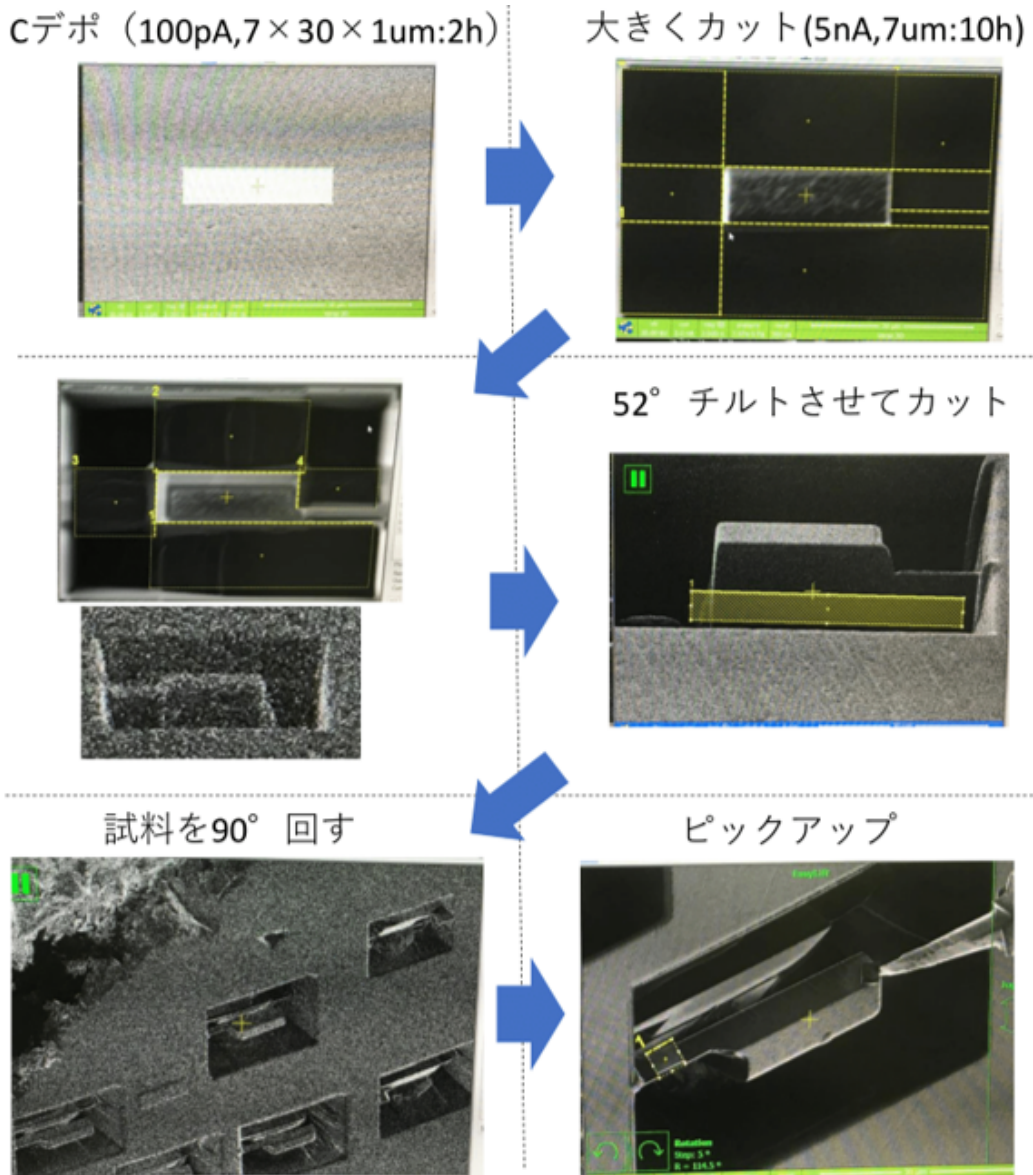
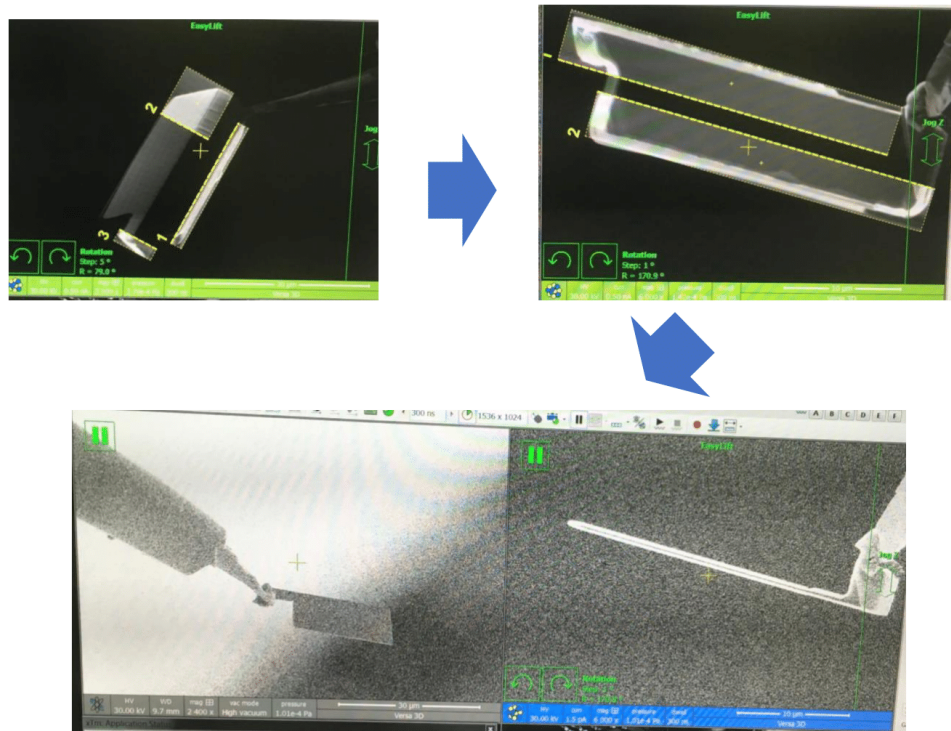


図 2.2.2. FIB 加工の工程 1~6

空中で成形



基板に固定

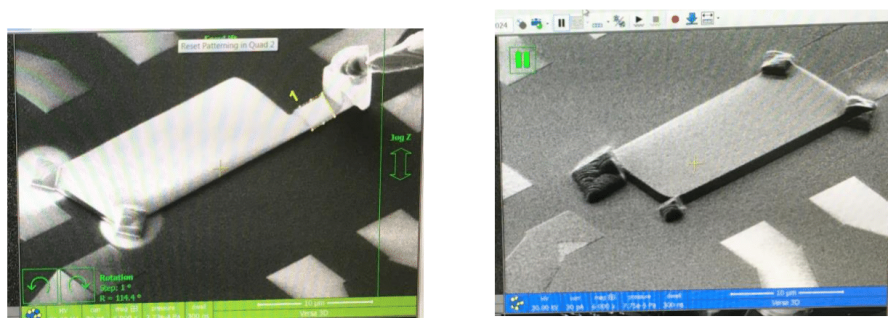


図 2.2.3. FIB 加工の工程 7、8

2.3 抵抗測定

2.3.1 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$

$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の抵抗を測定するために通常の 4 端子法を用いた。ただし、試料が小さかったため、金線を銀ペーストでつける方法では接触抵抗が高く上手くいかなかった。そこで、まず試料に金を 6 箇所蒸着し、そこへワイヤーボンダーで Al 線をつけた。そうすることで試料と端子間の接触抵抗が小さくなり、低温まで上手く抵抗を測定することができた。実際の試料の写真を図 2.3.1 に示す。

また、金属試料は抵抗がとても低く、得られる電圧信号がとても小さい。そのため、SN 比を向上させるために 10mA という比較的大きな電流を流した。さらに、電圧を 100 回測定し平均した値をデータとして記録した。その結果、3 章で示すようなきれいなデータを得ることができた。

2.3.2 MnP

図 2.2.1 のような FIB 加工した MnP の抵抗を測定するためにも通常の 4 端子法を用いた。 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ では直流電流を用いたが、MnP の場合はロックインアンプを用いた交流電流で測定を行った。理由は第 4 章に詳細は示すが、抵抗の第 2 次高調波成分も同時に測定するためである。また、第 2 次高調波電圧は非常に小さいものであるため、プリアンプも使用し、最大 500 倍に信号を増幅して測定を行った。

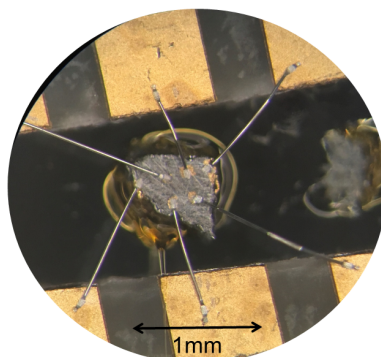


図 2.3.1. $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ に端子をつけた際の様子。

第3章

空間反転対称性が破れた金属磁性体 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ における磁気輸送特性

3.1 導入

序論で述べたように、空間反転対称性が破れた磁性体中では、局在モーメントと伝導電子双方が結晶の対称性の影響を受け新しい機構による輸送現象が起こる。そのような現象に対する理解はまだ発展途上であり、より深い理解を得ることは重要なことである。今だ詳細な研究が行われていない空間反転対称性が破れた金属磁性体として、この章では $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ に着目し、磁気輸送特性を測定した結果を述べる。

3.1.1 強磁性体金属中の抵抗

物質における抵抗は、伝導電子がフォノンや不純物などに散乱されることで生じると考えられており、Matthiessen's rule という一般的な法則がある [32]。それは「系に電子を散乱する機構がいくつかある場合、それらが互いに独立ならば、全抵抗はそれぞれの抵抗の和で表せる」というものである。強磁性金属中では金属を散乱するものは不純物とフォノン、マグノンである。これらの温度依存性に注目してみると、不純物による抵抗は温度に対して不変である。フォノンによる抵抗 (ρ_G) は、高温では温度に対して線形に増加するようなものであり、マグノンによる抵抗 (ρ_{mag}) は磁化の揺らぎに比例し、磁化の揺らぎは転移点まで増加しその後は一定となるような振る舞いを示す [32]。そのため通常の強磁性体金属で抵抗の温度依存性を測定すると図 3.1.1 のように、転移点で傾きが急に変わるような振る舞いを示す [33]。

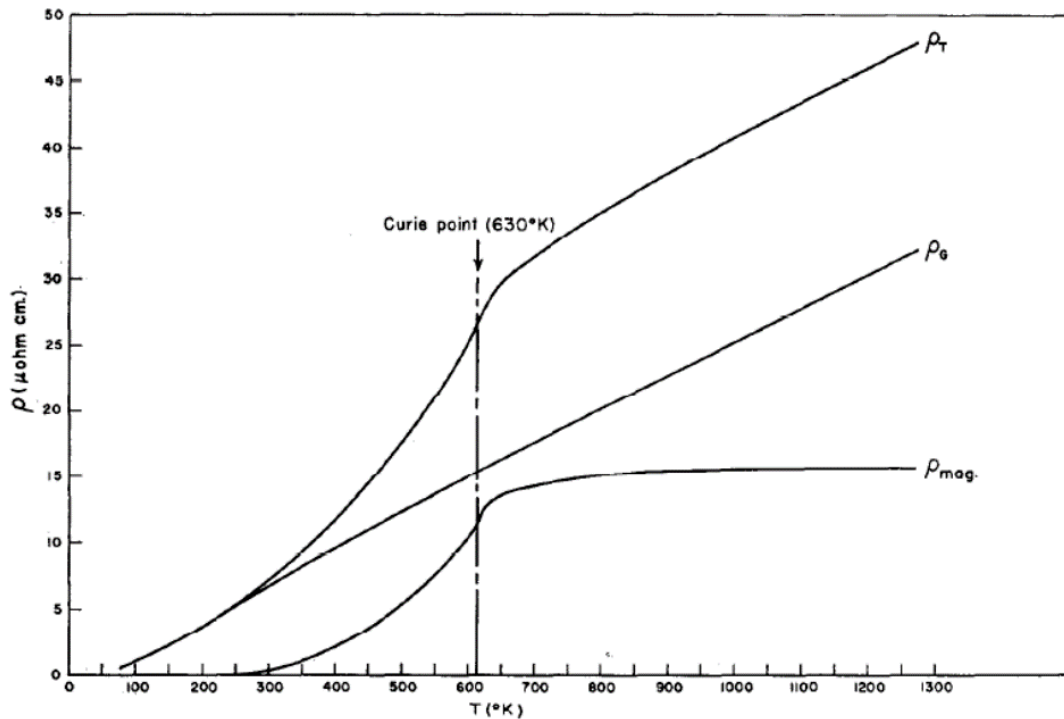


図 3.1.1. ニッケル多結晶における、 ρ_T ; 全抵抗、 ρ_G ; 格子散乱による抵抗、 ρ_{mag} ; 磁気散乱による抵抗 [33]。

磁気抵抗

磁場をかけた際に試料の抵抗が変化することを磁気抵抗効果と言う。磁気抵抗効果が起きる要因としてまずあげられるのは、電子が磁場によって受けるローレンツ力である。これは、キャリアが2種類以上存在している時に、磁場によってそれぞれのキャリアが別方向に曲げられることで、抵抗が上昇する効果である。また、電子の平均自由行程が、 $\omega_c\tau$ (ω_c は電子のサイクロトロン周波数、 τ は緩和時間) よりも大きい時に起こる現象であり、半導体などにおいて大きな正の磁気抵抗として観測されている。このローレンツ力起源の磁気抵抗効果の磁場依存性に関しては、コーラーの規則が知られており [34]、縦伝導度や磁場の2乗に比例して抵抗が増大する。

一方、金属磁性体中では別の機構による磁気抵抗効果が起こる。磁性体中では、局在モーメントによって伝導電子が磁気散乱され、その大きさは磁化のゆらぎの大きさに比例する (1.2 章の ρ_{mag})。なので、磁場を印加し、磁化を強制的に磁場方向に揃えることに

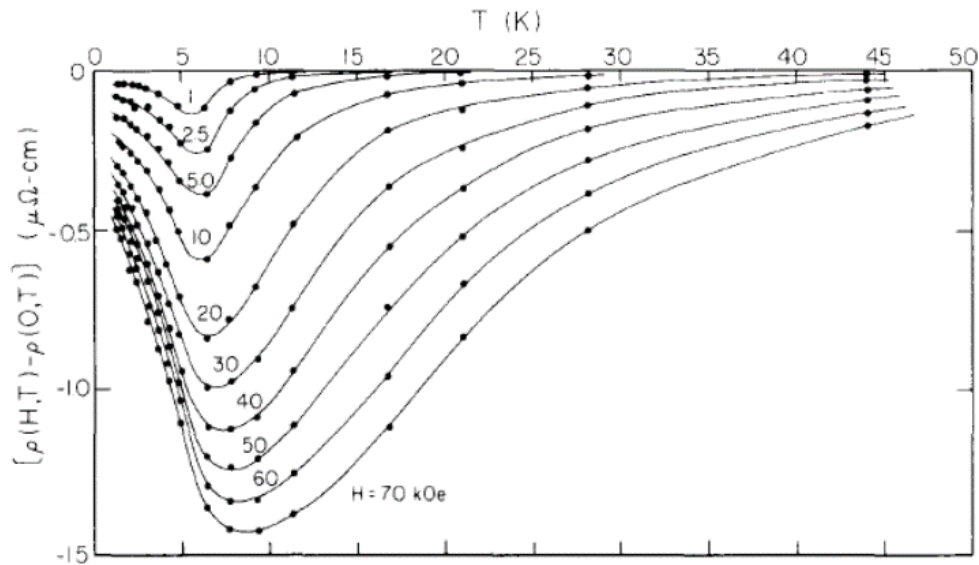


図 3.1.2. Sc_3In における各磁場における抵抗の温度依存性 [35]。

よって磁気散乱を抑制することができる [32]。これが、金属磁性体中で起こる負の磁気抵抗効果である。図 3.1.2 に Sc_3In における各磁場における抵抗の温度依存性を示す [35]。この図のように、この負の磁気抵抗効果は磁化の揺らぎをより抑制することのできる転移点付近で最大となることが知られている。

ホール効果

試料に電流を流し、それと垂直に磁場を印加すると、電流・磁場に垂直な方向に電圧が生じる。これは正常ホール効果として知られている。一方、強磁性体中では、磁場を印加しなくてもホール効果が生じることがあり、異常ホール効果として知られている。発生するホール電圧の大きさは、正常ホール効果は磁場の大きさに、異常ホール効果は自発磁化の大きさに比例する。さらに、異常ホール効果が起こるメカニズムとして、内因性機構（ベリー位相）や外因性機構（スキュー散乱、サイドジャンプ）が提唱されており、縦抵抗との関係性が調べられている [36]。スキュー散乱によって発生するホール伝導度は縦伝導度の 1 乗に比例し、内因性機構やサイドジャンプによって発生するホール伝導度は縦伝導度の 2 乗に比例することが知られている [37]。

さらに近年では、スピン軌道相互作用があるときの異常ホール効果について調べられており、スピン軌道相互作用によってホール抵抗が増大すると言われている [38,39]。

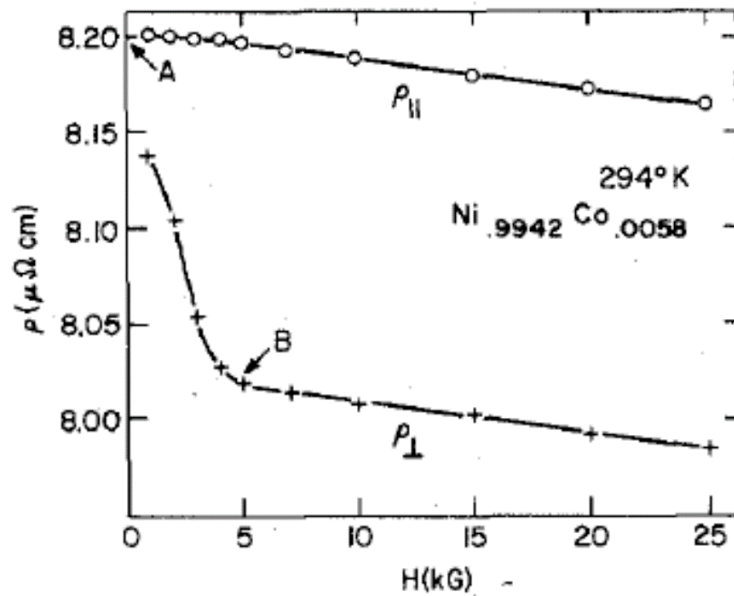


図 3.1.3. ニッケルコバルト合金における抵抗率の磁場依存性。 $\rho_{||}; I || H$ のときの抵抗率、 $\rho_{\perp}; I \perp H$ のときの抵抗率 [40]。

異方的磁気抵抗効果

磁場をかける方向 (磁化の方向) によって抵抗の値が異なることを異方的磁気抵抗効果 (AMR) という [40]。AMR は非結晶的 AMR と結晶的 AMR に分けられる。非結晶的 AMR は、電流と磁場 (磁化) の相対角に依存した磁気抵抗効果である。図 3.1.3 にニッケルコバルト合金における抵抗率の磁場依存性を示す。磁場を電流方向に平行にかけるか垂直にかけるかで抵抗が異なっているのがわかる。結晶的 AMR は、電流と結晶軸の相対角に依存した磁気抵抗効果である。AMR の起源としては、スピン軌道相互作用であるが、大きく分けて 2 種類提唱されている。一つ目は、スピン軌道相互作用により d 軌道が異方的に歪み、sd 散乱が異方的になることで生じると言われている [41]。この機構には不純物散乱が重要であると考えられており、不純物散乱が支配的になる温度領域で大きな AMR が発言すると言われている [42]。二つ目は、スピン軌道相互作用により伝導電子バンドのスピンに関する縮退が解け、その結果電流がスピン偏極し、磁気散乱されることで生じると言われている [26]。この機構は、伝導電子のバンドのスピン分裂が鮮明になる温度領域で大きくなると考えられる。図 3.1.3 を見てもわかるように、どちらの機構に関しても、磁化が飽和した後は AMR の大きさは磁場に対して一定になることが重要である。

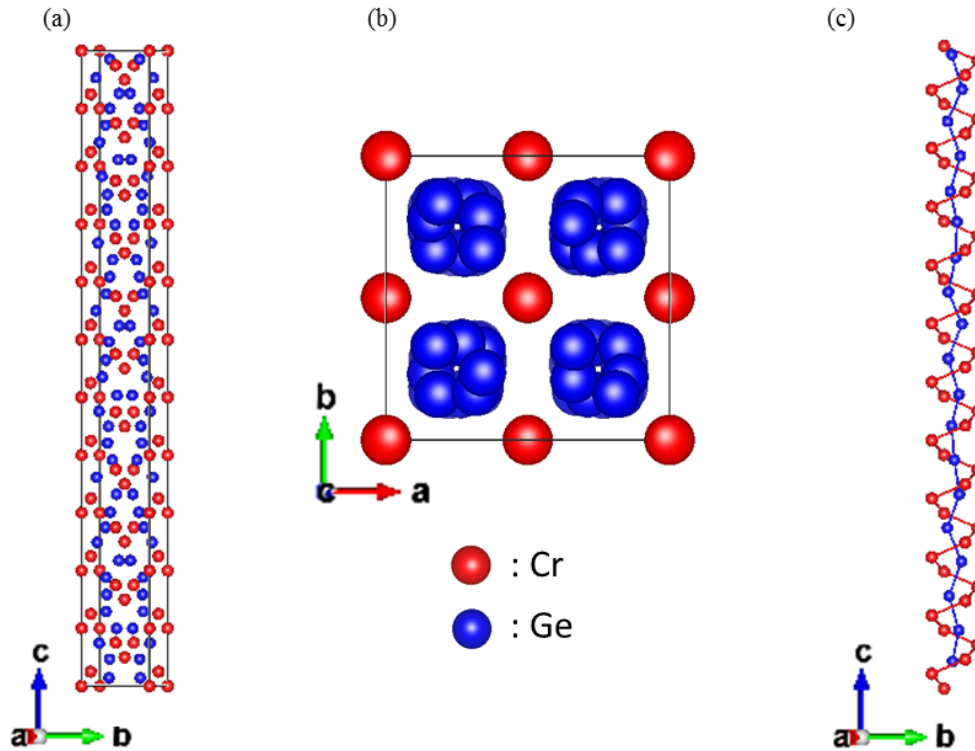


図 3.1.4. (a) $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ のユニットセル。(b) ユニットセルを c 軸から見た様子。(c) Cr と Ge のらせんをひとつ取り出した際の様子。

3.1.2 空間反転対称性が破れた金属磁性体 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$

この章では空間反転対称性が破れた金属磁性体として $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ に注目する。 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の結晶構造を図 3.1.4 に示す。Cr 原子と Ge 原子がそれぞれ c 軸に伸びるらせんを描いて並び、隣同士のらせんは互いに逆巻きとなっているような構造をしている。空間群では $P\bar{4}n2$ に属し、空間反転対称性がない。先行研究 [31, 43–45] では、90 K 付近で磁気転移し、 c 軸に容易軸を持つ磁性体として報告されている。また、対称性 (点群) 的に考えられるスピン分裂の様子を図 3.1.5 に示す。 c 軸方向ではスピン分裂しておらず、 ab 面内で四重極子型のスピン分裂をしているのではないかと考えられる。

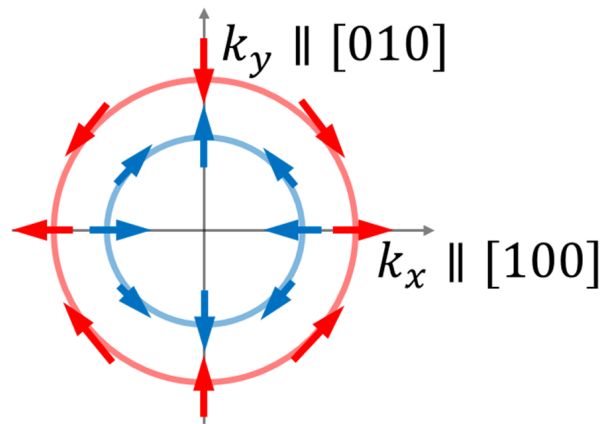


図 3.1.5. $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ のスピン分裂の様子。

3.2 空間反転対称性が破れた金属磁性体 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ における磁気輸送特性

空間反転対称性が破れた金属磁性体 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ に関してはいくつかの先行研究があるが、単結晶に関する研究はまだ少ない。また、結晶に空間反転対称性がないことに起因する効果は報告されていない。そこで本研究では、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の単結晶を作製し、その磁気輸送特性を測ることで、空間反転対称性がないことに起因する効果の観測を目指した。

3.2.1 磁化測定

まず基本物性として、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ の磁化を測定した。図 3.2.1 に磁場 (H) を c 軸に平行にかけたとき (実線) と垂直にかけたとき (点線) の磁化 (M) の (a) 各温度 (T) における磁場依存性、(b) 各磁場における温度依存性を示す。温度依存性から、 $T_C=85$ K で急激に磁化が立ち上がり、常磁性から強磁性へと転移していることがわかる。 $H \perp c$ のときは、低温にいくに従って磁化が減少しているのが観測されており、低温で異方性が成長し、 ab 面内の磁化が減少しているのがわかる。また磁場依存性をみると、初め急激に磁化が成長し、ある磁場 (飽和磁場) からは緩やかに磁化が大きくなっているのがわかる。これは、初め局在磁化が磁場方向に向けられ、その後伝導電子がゼーマン分裂で緩やかに磁化を発生させるという、典型的な金属磁性体の振る舞いである。さらに、磁場を c 軸に平行にかけたときの方が急激に立ち上がっており、 c 軸が容易軸となるような強い一軸異方性を持つ

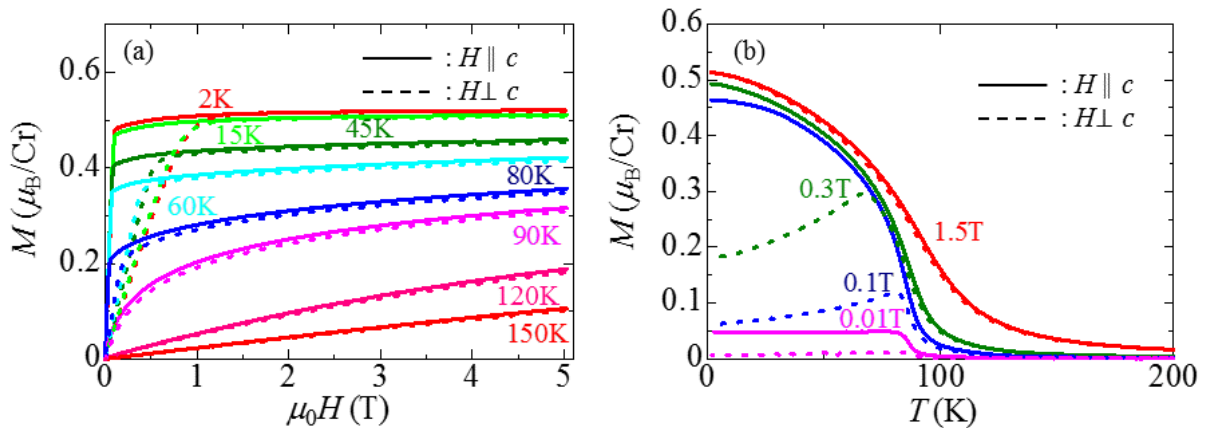


図 3.2.1. (a) 各温度における、 $H||c$ と $H\perp c$ の場合の磁化の磁場依存性。 (b) 各磁場における、 $H||c$ と $H\perp c$ の場合の磁化の温度依存性。

ていることがわかる。この異方性は T_C 以下で有限に現れ、1.5 T 以上の磁場をかけるとなくなる振る舞いを示した。ヒステリシスは観測できないほど小さかった。これらの結果は先行研究 [43] と一致している。ちなみにこの物質は、対称的にはスキルミオン格子相が発現してもよいとされているが、この磁化のデータからはそのような傾向も、らせん磁性になっていることも確認できず、ただの一軸異方性の強い強磁性体だとして考えられなかった。しかしのちに、R. Takagi らによって、低磁場領域においてバイスキルミオンがローレンツ電子顕微鏡により観測された [46]。

3.2.2 抵抗率の温度依存性

電流 (I) を c 軸と平行および垂直に流した場合の抵抗 (ρ_{xx}) の温度依存性を図 3.2.2 に示す。電流の大きさは 10 mA と 5 mA を測定し同じ結果が得られたことから、10 mA 流しても非線形領域に達していないことがわかる。そのため以下では全て 10 mA のデータを示していく。

ρ_{xx} の温度依存性の振る舞いに注目すると、温度を下げるに従って減少し、 T_C で傾きが変わり、さらに急に抵抗が下がっていく様子が見てとれる。これは 1.1 節で述べたような典型的な強磁性体金属に見られる振る舞いである。また、残留抵抗比 (RRR) は、 $I||c$ の場合と $I\perp c$ の場合とで、それぞれ 163 と 67 であり、良質な単結晶が得られていることがわかる。

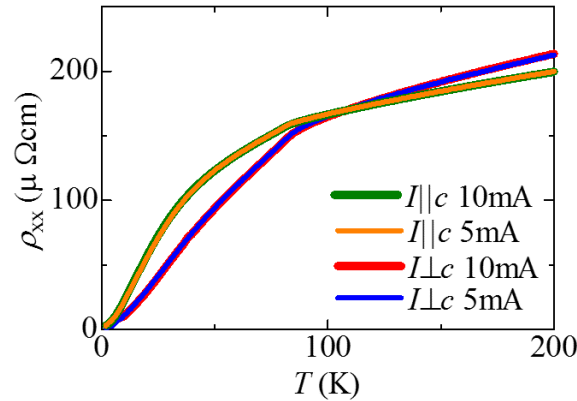


図 3.2.2. 電流を c 軸に対して平行および垂直に流した場合のゼロ磁場抵抗の温度依存性。 $I=5$ mA と $I=10$ mA とともに同じ振る舞いであることから、10 mA でもオーミックな領域であることがわかる。

3.2.3 ホール抵抗率

次に、 $I \perp c$ かつ $H \parallel c$ のときの、各温度におけるホール抵抗率 (ρ_H) の磁場依存性を図 3.2.3(a) に示す。120 K では ρ_H が磁場にほぼ比例しているのに対し、 T_C 以下では低磁場で急激に立ち上がり、その後は一定の値をとるような振る舞いを示した。これは磁化のデータと見比べてみると、磁化と同じ磁場依存性を示していることがわかり、主に磁化に比例する異常ホール効果が観測されていることがわかる。

ρ_H が飽和した領域である 0.3 T から 1.5 T の異常ホール伝導度 ($\sigma_{xy} = \rho_H / (\rho_{xx}^2 + \rho_H^2)$) の平均を温度に対してプロットしたのが図 3.2.3(b) である。エラーバーは標準誤差を表している。異常ホール効果は磁化に比例するような効果だと考えられるので、同時に 1.5 T での磁化の温度依存性もプロットした。これを見てみると、 σ_{xy} は温度を下げていくと、はじめは磁化にスケールしていたが、30 K 以下で磁化にスケールせず急激に増大している様子が観測された。このような低温での σ_{xy} の増大は一見すると、低温においては内因性機構による散乱よりもスキュー散乱の方が影響が大きくなり、 σ_{xy} が増大していると考えられる。しかし、この σ_{xy} を σ_{xx}^2 に対してプロットしたのが図 3.2.3(c) であるが、3.1.1 で示したような式ではスケールしないことがわかった。つまりこの物質においては、 σ_{xy} が満たすべき式である $\sigma_{xy} = \alpha \sigma_{xx}^2 + \beta$ (ここで、 $\sigma_{xx} = 1/\rho_{xx}$) [37] における、 α と β が定数ではなく温度に依存するようなパラメーター、特に 30 K 以下で特徴的な変化を

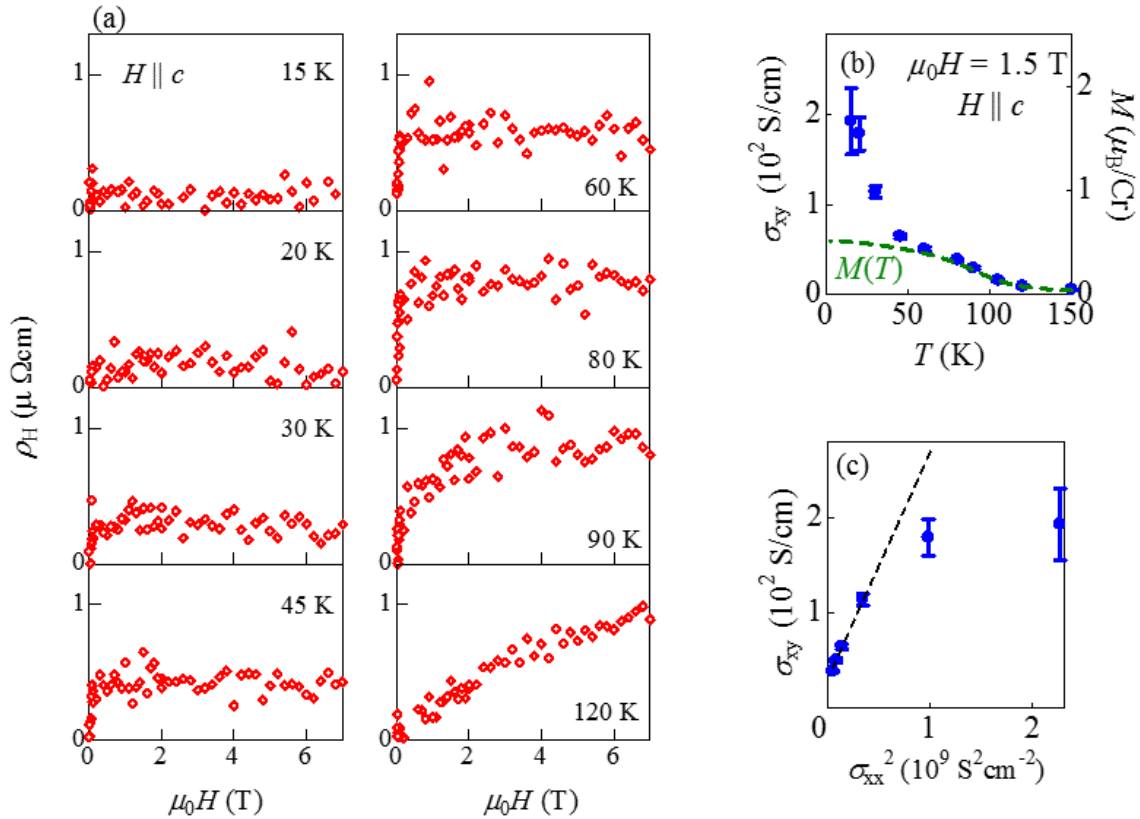


図 3.2.3. (a) 各温度におけるホール抵抗率の磁場依存性。(b) $\mu_0H=1.5$ T 付近のホール伝導度の平均の温度依存性と、 $\mu_0H=1.5$ T、 $H||c$ での磁化の温度依存性。(c) 縦伝導度に対するホール伝導度の振る舞い。点線は 30 K 以上のデータを $\sigma_{xy} = \alpha\sigma_{xx}^2 + \beta$ でスケールさせたもの。

示すようなパラメーターであることがわかった。

3.2.4 磁気抵抗

続いて、図 3.2.4 に各温度における、 $H\perp c$ と $H||c$ の場合の、(a) $I\perp c$ 、(b) $I||c$ 条件下の、磁気抵抗率 ($\Delta\rho/\rho = (\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(H=0))/\rho_{xx}(H=0)$) の磁場依存性を示す。磁気抵抗は $H||c$ かつ $I||c$ の配置以外では常に縦磁気抵抗 ($I\perp H$) の配置で測定した。配置に関して、図 3.2.5 に示すように、) $I\perp c$ の場合は、 $I||H$ (縦磁気抵抗の配置) であろうが、 $I\perp H$ (横磁気抵抗の配置) であろうが同じ振る舞いを示しており、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ では縦磁気か横磁気かよりも電流や磁場が c 軸に対して平行か垂直かが重要であることがわかる。

抵抗の磁場依存性について、大まかな傾向を見ていくと、まず磁場を大きくするに従っ

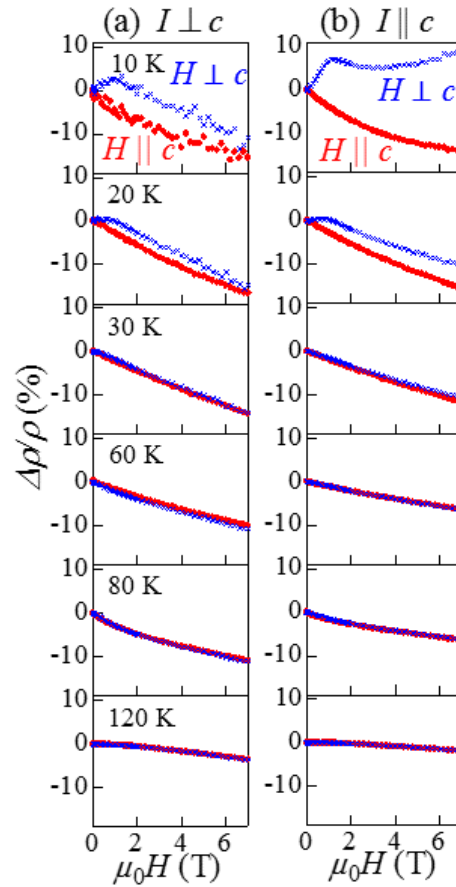


図 3.2.4. 各温度における (a) $I \perp c$ 、(b) $I \parallel c$ での、 $H \perp c$ と $H \parallel c$ の磁気抵抗率の磁場依存性。

て抵抗が下がる負の磁気抵抗効果が観測されている。また、低温で磁場を c 軸に対して垂直にかけるか並行にかけるかで抵抗が異なる異方的磁気抵抗効果が観測されている。さらに、極低温においては、磁場を大きくするにつれて抵抗が大きくなる正の磁気抵抗効果が観測されている。

以上のような磁気抵抗率の変化を、Matthiessen's rule に基づいて以下のように考えることができる。図 3.2.6 に代表的な磁気抵抗のデータとして 10 K におけるデータを示す。磁場を上げていくと初めは急激に抵抗が増加し、続いて緩やかに減少し、高磁場では緩やかに増加している振る舞いが見て取れる。これを正の磁気抵抗効果 ($\Delta\rho_{\text{pos}}/\rho$) と負の磁気抵抗効果 ($\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$) と異方的磁気抵抗効果 ($\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$) の和として考える。

$$\Delta\rho/\rho = \Delta\rho_{\text{pos}}/\rho + \Delta\rho_{\text{neg}}/\rho + \Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho. \quad (3.2.1)$$

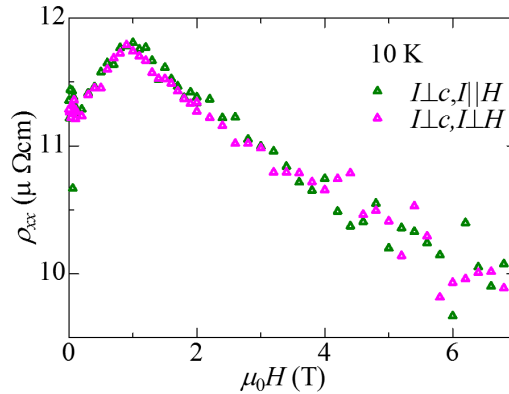


図 3.2.5. 10 K における $I_{\perp c}$ かつ $I_{||H}$ の配置と $I_{\perp c}$ かつ $I_{\perp H}$ の配置での抵抗率の磁場依存性。

ただし、 $\Delta\rho_{\text{pos}}/\rho$ は磁場に対して単調に増加すること、 $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ は磁場に対して単調に減少 (負に単調に増加) すること、 $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$ は磁化が飽和するまでは増加しその後は一定の値をとる、ことを仮定している。この仮定は後述のように自然な仮定である。このように考えることで、図 3.2.7 のように $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ における $\Delta\rho/\rho$ を 3 つの成分に分けることができた。具体的には、 $H||c$ のときには $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ のみが観測されていると仮定し、それを元にして $H_{\perp c}$ のときのデータから外挿を引く。その外挿線の y 切片の値を $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$ の大きさとする。さらに、 $H_{\perp c}$ のときのデータから $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ と $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$ を差し引いた値を $\Delta\rho_{\text{pos}}/\rho$ の大きさとして見積もった。

上記のような方法で分離した磁気抵抗効果について、以下では ① 正の磁気抵抗効果、② 負の磁気抵抗効果、③ 異方的磁気抵抗効果の順番でより具体的に議論していく。

① 正の磁気抵抗効果

正の磁気抵抗効果に関して、図 3.2.8(a) に、2 K、5 K、10 K における $I_{\perp H}$ の抵抗率の磁場依存性を示す。正の磁気抵抗効果は極低温においてのみ観測され、5 K 以下では $\Delta\rho_{\text{pos}}/\rho$ が支配的となるような結果が得られた。さらに、図 3.2.8(b) に、2 K における各磁場、電流配置での抵抗率の磁場依存性を示す。これを見ると $I_{||c}$ かつ $I_{\perp H}$ の条件下で一番大きくなるような振る舞いを示した。

正の磁気抵抗効果の起源として考えられるのは、1.4 でも述べたローレンツ力による磁気抵抗効果である。実際、 $I_{||c}$ のときは $I_{\perp H}$ の方が大きな正の磁気抵抗効果が観測されている。さらに、 $I_{||c}$ での、7 T における $\Delta\rho_{\text{pos}}/\rho$ と、7 T における $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ 、 $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$ を σ_{xx} に対してプロットしたのが図 3.2.8(c) であり、

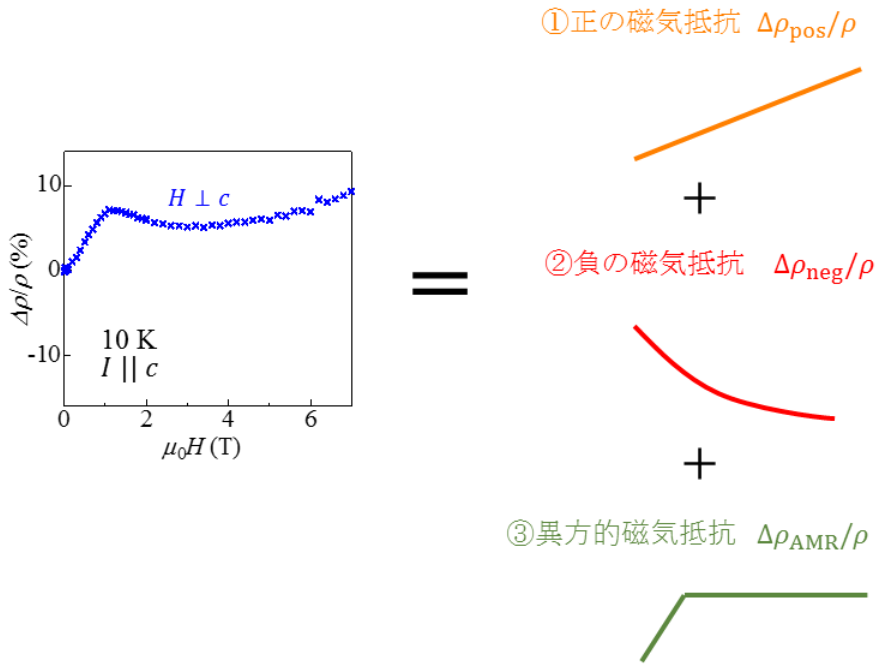


図 3.2.6. 10 K における $H \perp c$ の際の抵抗率の磁場依存性と、その成分の分離。

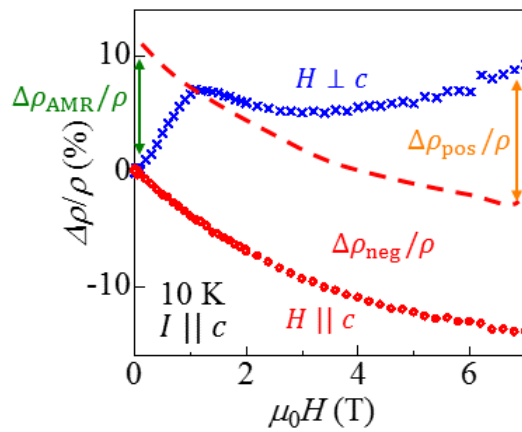


図 3.2.7. 10 K における $H \parallel c$ と $H \perp c$ の際の抵抗率の磁場依存性と成分の分離法。

$\Delta\rho_{\text{pos}}/\rho$ のみが σ_{xx}^2 に比例して大きくなっているのがわかる。ローレンツ力による正の磁気抵抗効果は、 $\omega_c\tau$ が大きくなる領域で大きくなるので、伝導度が大きくなると増大するという結果と一致している。

ローレンツ力による磁気抵抗は、空間反転対称性が破れた結晶に由来する効果ではないため、今回はこれ以上議論しない。図 3.2.8(c) を見ると、 $\Delta\rho_{\text{pos}}/\rho$ が σ_{xx} に対

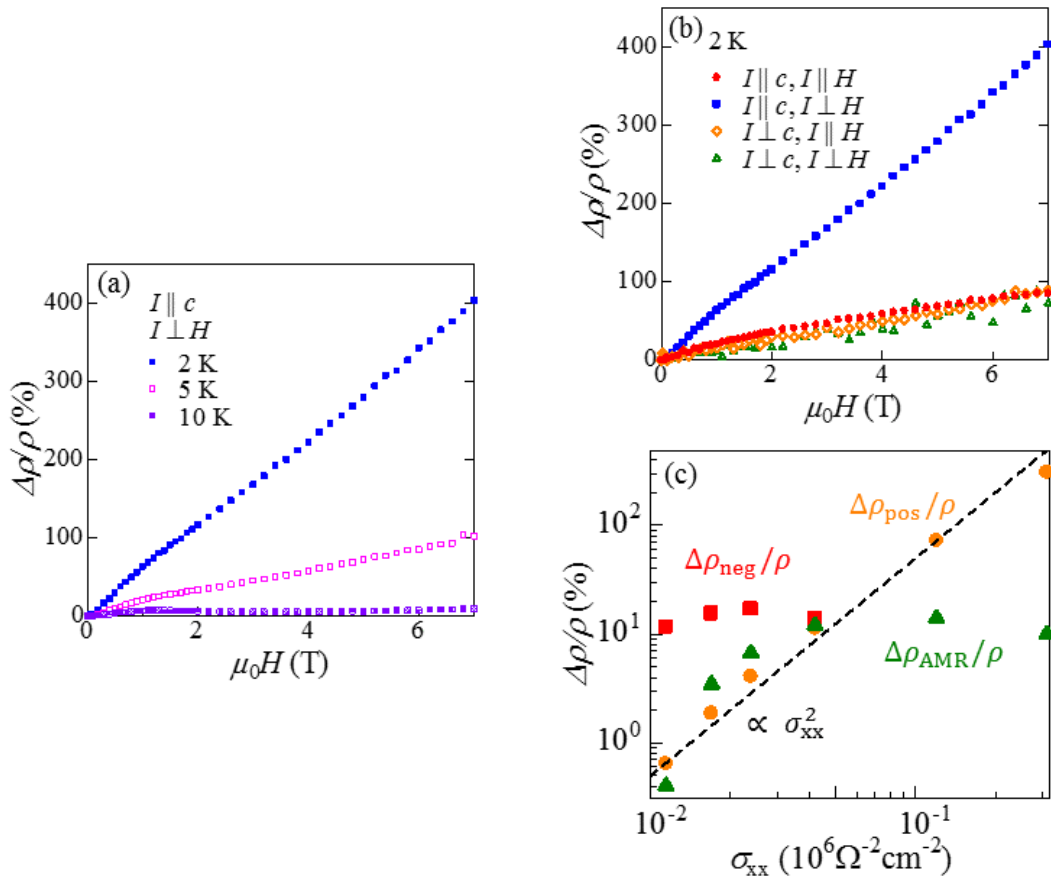


図 3.2.8. (a) 2 K、5 K、10 K における $I \perp H$ の抵抗率の磁場依存性。(b) 2 K における各条件での抵抗率の磁場依存性。(c) $I || c$ での、7 T における $\Delta\rho_{\text{pos}}/\rho$ と、7 T における $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ 、 $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$ の σ_{xx} 依存性。

して急激に増加していたのに対し、 $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ と $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$ は σ_{xx} に対しそこまで増加していない。なのでこれらはローレンツ力による効果ではないと考えられ、それらについて後述する。

② 負の磁気抵抗効果

図 3.2.9 に代表的な温度における $H || c$ かつ (b) $I \perp c$ 、(c) $I || c$ の磁気抵抗率の磁場依存性を示す。各温度で負の磁気抵抗効果が観測されている。また、比較のため (a) 同じ温度における $H || c$ の磁化の磁場依存性を示す。抵抗の磁場依存性と磁化の磁場依存性を比較すると、まず 80 K 付近 (T_C 付近) では、磁化が緩やかに増大している領域でそれに伴って抵抗も緩やかに減少していることがわかる。これは 1.3 章で述べた、強磁性金属中で発生する、磁化の揺らぎの抑制による負の磁気抵抗効果

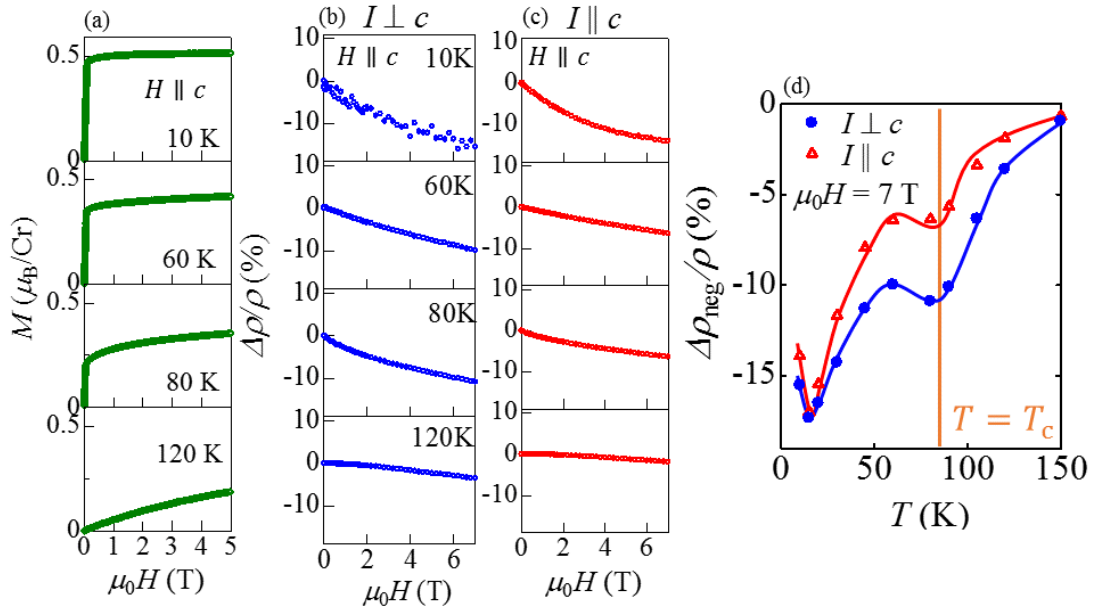


図 3.2.9. (a) 代表的な温度における $H||c$ の磁化の磁場依存性。代表的な温度における $H||c$ かつ (b) $I\perp c$ 、(c) $I||c$ の磁気抵抗率の磁場依存性。(d) 7 T における $I||c$ と $I\perp c$ の $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ の温度依存性。

である。一方、10 K における振る舞いを見ると、磁化がほとんど飽和しているのにも関わらず、磁場を上げると抵抗が下がり続けていることがわかる。これは磁化の揺らぎの抑制では説明がつかない現象である。

7 T における $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ の大きさを温度に対してプロットしたのが図 3.2.9(d) である。これを見ても、 $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ には二つのピークが観測されている。 T_C 付近のピークは普通の強磁性金属中で発現する負の磁気抵抗効果であるが、それ以外に 30 K 以下で大きな負の磁気抵抗効果を観測することができた。

③ 異方的磁気抵抗効果

最後に異方的磁気抵抗効果について、図 3.2.10 に代表的な温度における (b) $I\perp c$ 、(c) $I||c$ での、 $H\perp c$ と $H||c$ の磁気抵抗率の磁場依存性を示す。30 K 以下において、 $I\perp c$ と $I||c$ の両方の配置で、 $H\perp c$ のときと $H||c$ のときで抵抗が異なる異方的磁気抵抗効果が観測されている。また、比較のため (a) 同じ温度における $H\perp c$ と $H||c$ の磁化の磁場依存性を示す。異方性に着目すると、磁化の磁場依存性からは、30 K 以下で常に有限の異方性が確認できているのに対し、抵抗の磁場依存性からは、30 K 未滿で初めて異方性が発現するような振る舞いとなっている。

さらに、図 3.2.10(d) に $H\perp c$ と $H||c$ の飽和磁場の温度依存性、(e) に $I\perp c$ と $I||c$

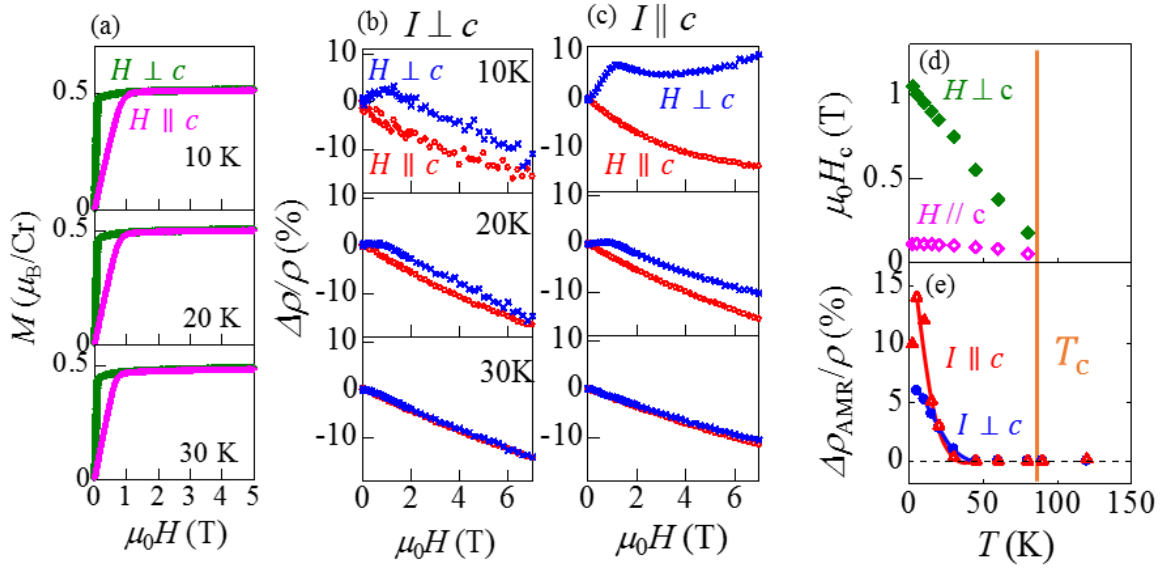


図 3.2.10. (a) 代表的な温度における $H \perp c$ と $H \parallel c$ の磁化の磁場依存性。代表的な温度における (b) $I \perp c$ 、(c) $I \parallel c$ での、 $H \perp c$ と $H \parallel c$ の磁気抵抗率の磁場依存性。(d) $H \perp c$ と $H \parallel c$ の飽和磁場の温度依存性。(e) $I \perp c$ と $I \parallel c$ での $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$ の温度依存性。

での $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$ の温度依存性を示す。磁化のデータでは T_C 以下で単調に異方性が増大していることが確認できるのに対し、抵抗のデータからは 30 K 未満で初めて異方的磁気抵抗効果が確認できる結果となった。

以上の結果をまとめたのが図 3.2.11 である。上から (a) $H \perp c$ と $H \parallel c$ の飽和磁場、(b) $\mu_0 H = 1.5$ T 付近のホール伝導度の平均と、 $\mu_0 H = 1.5$ T、 $H \parallel c$ での磁化、(c) 7 T における $I \parallel c$ と $I \perp c$ の $\Delta\rho_{\text{neg}}/\rho$ 、(d) $I \perp c$ と $I \parallel c$ での $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho$ 、の温度依存性を示す。飽和磁場や磁化の温度依存性からは 30 K 以下で異常は見られないのに対し、異常ホール伝導度、負の磁気抵抗、異方的磁気抵抗が大きく増大しているのが観測された。これらの結果は、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ が空間反転対称性の破れた結晶であることに起因する効果だと考えることができる。

空間反転対称性が破れた結晶では伝導電子のバンドがスピン分裂を引き起こすが、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ においてはその分裂の大きさがエネルギースケールにして約 30 K 程度なのではないかと考えられる。つまり、30 K 以下になるとバンドの分裂が鮮明になり、磁気輸送特性に影響を与え始める。点群から考えられる $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ におけるスピン分裂の様子は図 3.1.5 である。このような非共線的なスピン分裂バンドがある系に磁場を印加すると、伝導電子バンドのスピンカイラリティ $\sim S \cdot (\nabla_{k_x} S \times \nabla_{k_y} S)$ が有限となり、異常ホール

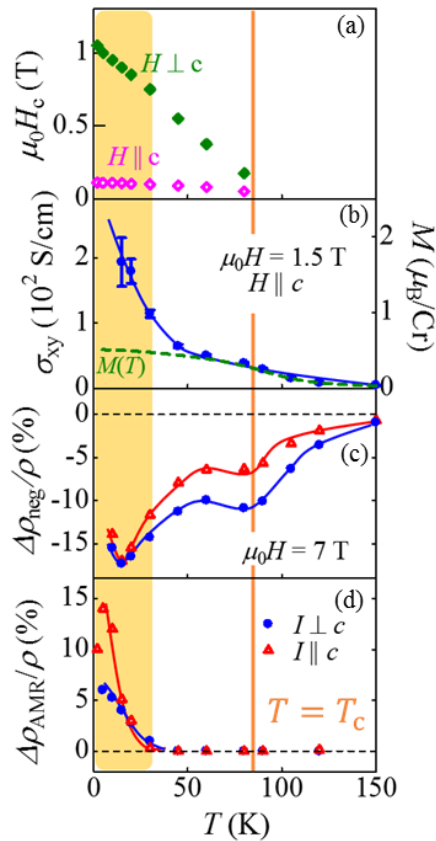


図 3.2.11. (a) $H \perp c$ と $H \parallel c$ の飽和磁場、(b) $\mu_0 H = 1.5$ T 付近のホール伝導度の平均と、 $\mu_0 H = 1.5$ T, $H \parallel c$ での磁化、(c) 7 T における $I \parallel c$ と $I \perp c$ の $\Delta \rho_{\text{neg}}/\rho$ 、(d) $I \perp c$ と $I \parallel c$ での $\Delta \rho_{\text{AMR}}/\rho$ の温度依存性。

効果が増大することが考えられる。さらに、スピン分裂バンドがあると、電流方向に依存して伝導電子スピンの方向が変わるため、磁気散乱が支配的となって、異方的磁気抵抗効果が発現すると考えられる。また、伝導電子バンドがスピン分裂していると、外部磁場は局在モーメントだけでなく伝導電子バンドにも影響を与える。外部磁場によって非共線なスピン分裂が強制的に磁場方向に揃えられれば、負の磁気抵抗効果が発現する可能性もある。このようなスピン分裂バンドの影響が、30 K 以下で見た結果だと考えることができるのである。

もっとも、これは今の段階では推論の領域を出ないため、今後は $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ におけるスピンを考慮した相対論的バンド計算などが求められる。

第4章

電流による金属らせん磁性体のヘリシティ制御

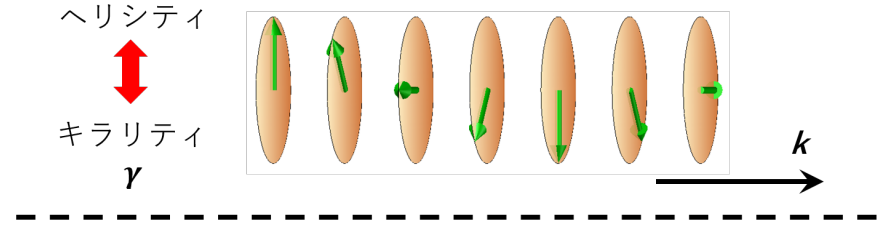
4.1 導入

キラリティは自然科学全般において古くから重要な概念である。例えば、DNA が必ず右巻きで地球上の生物が片方のキラリティしかもたないことはよく知られており、生命の起源にもつながる問題として認識されてきた [47, 48]。また、キラリティを逆にすると毒性をもつ薬も存在するなど、キラリティの制御も重要な課題となっている。一方、キラリティは生物学や薬学のみならず近年の物性物理学でも注目されている。その一つが、磁気モーメントがらせん状に配列したらせん磁性体である。らせん磁性体の巻き方、すなわち右巻きか左巻きかという内部自由度はキラリティに対応しており、物性物理学では特にヘリシティと呼ばれる。らせん磁性体のヘリシティは外乱に強いトポロジカルな構造として捉えることができ、スピントロニクス分野でも注目されてきている。強磁性体の磁化の代わりに、ヘリシティを記憶媒体として利用すればより強固なメモリが実現可能である。そのため、らせん磁性体のヘリシティを電氣的に制御することは、応用の観点からも重要なことである。そこでこの章では、金属のらせん磁性体 MnP に着目し、そのヘリシティを電流によって制御した結果について述べる。

4.1.1 らせん磁性体

らせん磁性体は対称性の観点から 2 種類に分けることができる。一つ目が、ヘリカルらせん磁性体である。ヘリカルらせん磁性体では、らせんの伝搬ベクトルがらせん面に対し

- ヘリカルらせん磁性体 : らせん面 \perp 波数ベクトル k



- サイクロイドらせん磁性体 : らせん面 \parallel 波数ベクトル k

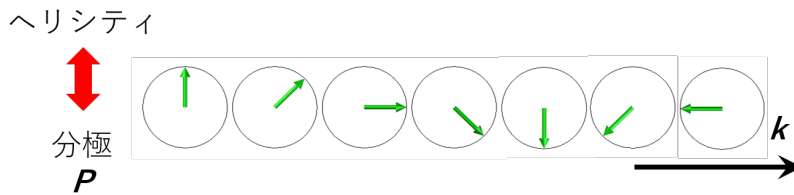


図 4.1.1. ヘリカルらせん磁気構造とサイクロイドらせん磁気構造

て垂直である (図 4.1.1)。このとき、らせんの巻き方 (ヘリシティ) は、いかなる鏡映操作を行っても逆になる (図 4.1.2)。それゆえ、ヘリカルらせん磁性体はキラルな対称性を持っており、ヘリシティはキラリティに対応している。もう一つのらせん磁性体は、サイクロイドらせん磁性体である。サイクロイドらせん磁性体では、らせんの伝搬ベクトルがらせん面内に存在している (図 4.1.1)。このとき、サイクロイドらせん磁気構造は逆ジャロシンスキー・守谷相互作用によって分極を持つ [49]。

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{d}_{12} \times (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \tag{4.1.1}$$

ここで、 \mathbf{S}_1 、 \mathbf{S}_2 は各サイトのスピンを、 \mathbf{d}_{12} は \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 を結ぶベクトルである。分極を含むミラー面ではヘリシティが変わらず、分極に垂直なミラー面によってのみヘリシティが反対になる (図 4.1.3)。それゆえ、サイクロイドらせん磁性体はポーラーな対称性を持ち、ヘリシティは分極に対応している。

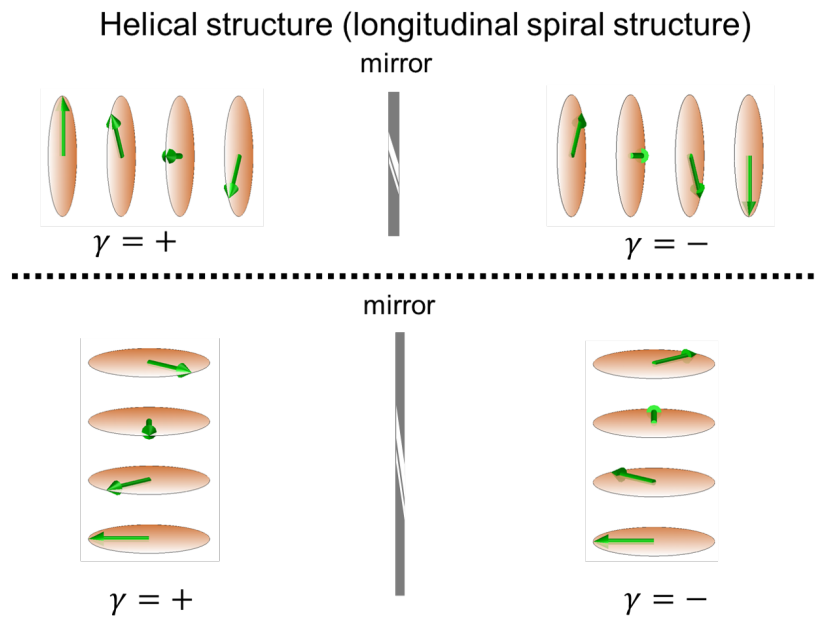


図 4.1.2. ヘリカルらせん磁気構造における鏡映対称操作。 γ はヘリシティを表す。

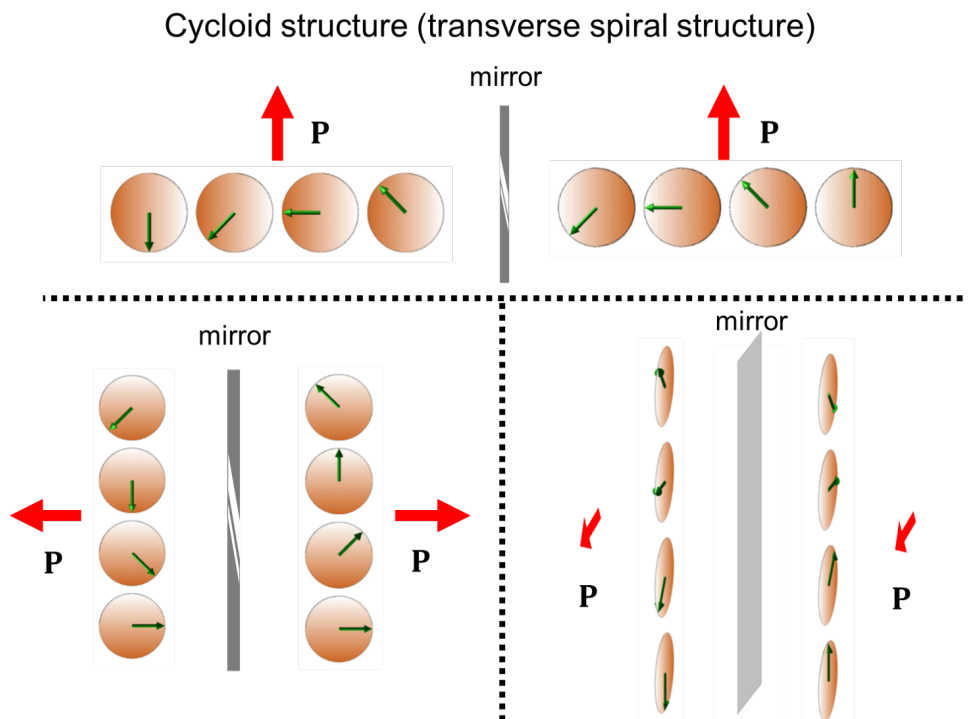


図 4.1.3. サイクロイドらせん磁気構造における鏡映対称操作。 \mathbf{P} は分極を表す。

4.1.2 らせん磁性体の起源

DM とフラストレーション。マルチフェロイクス分野での制御らせん磁気構造の起源には大きく2種類に分けることができる。一つ目は、結晶の空間反転対称性の破れに起因するものである。空間反転対称性が破れた磁性体中では、ジャロシンスキー・守谷 (DM) 相互作用 [50,51] が働く。そのハミルトニアンは、

$$H_{\text{DM}} = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (4.1.2)$$

であり、磁気モーメントを互いに垂直な方向に向ける相互作用である。この反対称相互作用と通常の強磁性的交換相互との競合により、磁気モーメントがらせんを巻いた方が安定となる。このとき、らせんのヘリシティは、DM 相互作用の符号、すなわち、結晶構造の対称性の破れ方に依存している。もう一つは、磁気フラストレーションによるものである [52]。例えば、交換相互作用が最近接サイトと次近接でそれぞれ強磁性体的と反強磁性体的と異なる場合、らせん磁気構造になった方が安定となる。特に金属の磁性体においては、伝導電子を媒介とする RKKY 相互作用が働き、磁気フラストレーションが発生することがある [53]。このとき、らせんのヘリシティは結晶構造には固定されず内部自由度として残ることになる。

4.1.3 らせん磁性体のヘリシティ制御

磁気フラストレーション起源のらせん磁性体において、らせんのヘリシティが内部自由度として残ったときに、その内部自由度が外場とどのように結合できるかは大変興味深い問題である。第1章でも述べたがマルチフェロイクス分野においては、電場によるらせん磁性体のヘリシティ制御に成功している [8]。絶縁体のサイクロイドらせん磁性体においては、らせん磁気構造由来の電気分極の符号とヘリシティが一対一対応しているため、電気分極を電場によって制御することで、らせんのヘリシティを電場によって制御できる。しかしこの電場を用いた手法は、絶縁体のサイクロイドらせん磁性体にのみ適用できる手法であり、金属のらせん磁性体には適用できない。金属では、絶縁体とは異なり、内部に電場はかからない、そのため、金属らせん磁性体のヘリシティを制御するためには別の物理的機構を考える必要がある。

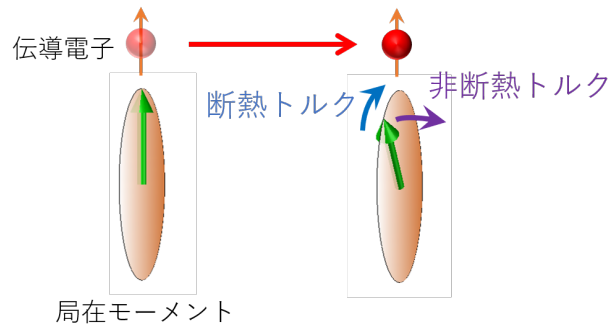


図 4.1.4. ヘリカルらせん磁性体におけるスピントランスファートルク。

4.1.4 スピントランスファートルクによるらせん磁性体のヘリシティ制御

金属らせん磁性体のヘリシティを制御するために、スピントランスファートルクを考える。スピントランスファートルクとは、非共線な磁性体に電流を流した際、伝導電子が局在モーメントに与えるトルクのことである。スピントランスファートルクは、

$$\boldsymbol{\tau}_{\text{STT}} = A(\mathbf{j} \cdot \nabla)\mathbf{S} + \beta\mathbf{S} \times (\mathbf{j} \cdot \nabla)\mathbf{S}, \quad (4.1.3)$$

と書ける。ここで、 \mathbf{j} は印加した電流密度、 \mathbf{S} は局在モーメント、 A および β は定数である。1 項目は断熱トルクであり、2 項目は非断熱トルクである。非断熱トルクは、 β 項と呼ばれることもあるが、スピン緩和や非断熱性に由来する項である。ヘリカルらせん磁性体において、らせん軸方向に電流を印加した際のスピントランスファートルクを考える (図 4.1.4)。断熱トルクによってらせん面は回転をすることがわかる。また、非断熱トルクを考えると、磁気モーメントがらせん軸方向に倒れ、ヘリカルらせん磁気構造はコニカルらせん磁気構造へと変わることがわかる [54]。

その結果、スピントランスファートルクによってヘリカルらせん磁性体は、らせん面が回転し、らせん軸方向に磁化が発生することになる。今回注目したのは、この時に発生する磁化である。ヘリシティが逆 (すなわち、 \mathbf{S} のらせん軸方向の空間勾配の符号が逆) の場合を考えると、式 (4.1.3) からわかるように、スピントランスファートルクの符号が入れ替わる。そのため、スピントランスファートルクによって発生する磁化の方向も反対向きになる (図 4.1.5)。さらに、らせん軸方向に磁場を印加すれば、ゼーマンエネルギーによってヘリシティの縮退を解くことができる (図 4.1.6)。

まとめると、金属のヘリカルらせん磁性体においては、電流と磁場を平行あるいは反平行に印加することで、らせんのヘリシティを制御することができると考えられる。

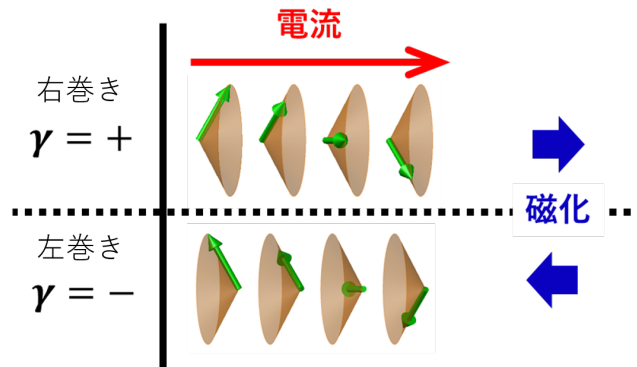


図 4.1.5. ヘリカルらせん磁性体におけるスピントランスファートルク。

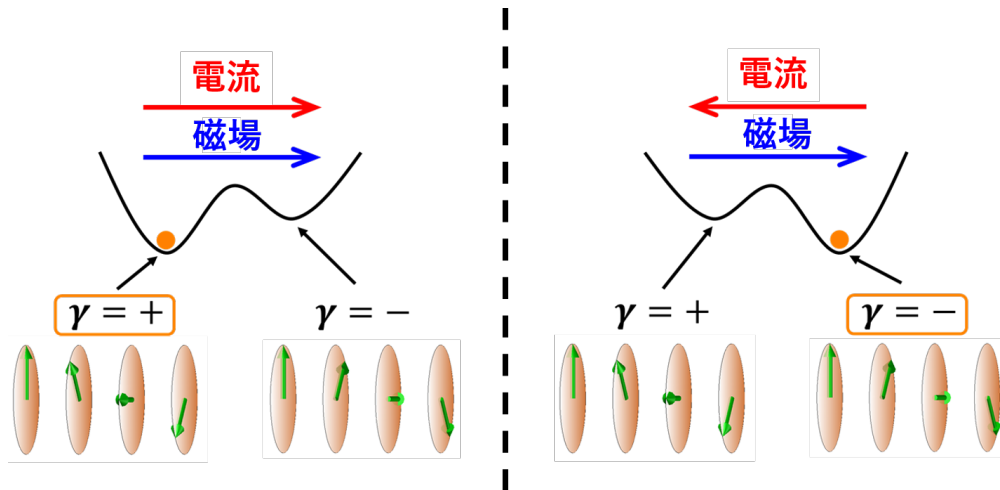


図 4.1.6. 電流・磁場下でのヘリカルらせん磁性体の自由エネルギー。

4.2 微細加工試料を用いた実験

4.1.4 で説明した手法によって金属のヘリカルらせん磁性体である MnP のヘリシティ制御を試みた。ヘリシティを制御した後、制御したヘリシティを観測する必要がある。この節では、ヘリシティの観測手法として電流磁気カイラル効果を用いた実験の結果を示す。

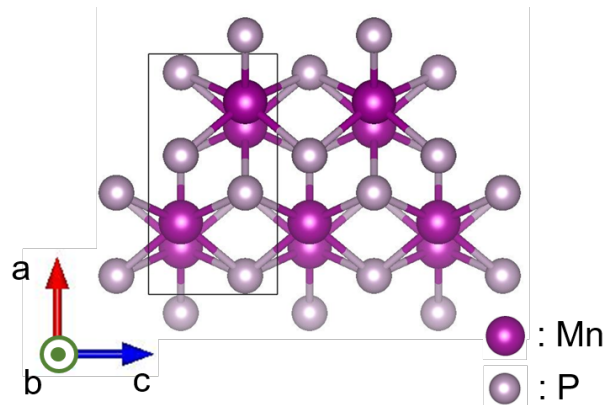


図 4.2.1. MnP の結晶構造。

4.2.1 らせん磁性体 MnP

電流によるヘリシティ制御を行う物質として、MnP を用いた。MnP は、斜方晶で空間反転対称性な結晶構造（図 4.2.1）を持っており、空間群 $Pbnm$ に属する [55–62]。

また、各方位に磁場を印加したときの温度磁場相図 [62] を図 4.2.2 に示す。磁気異方性が強く、 a 軸が磁化困難軸で、 c 軸が磁化容易軸である。低温における飽和磁場の値としては、困難軸と容易軸とで約 36 倍も異なる。また、 b 軸も他のどの軸とも等価ではなく、低温の飽和磁場としては容易軸の約 14 倍である。高温から温度を下げていくと、 $T_C \sim 300$ K で自発磁化が c 軸に向いた強磁性相に転移し、 $T_N(T_S) \sim 50$ K でらせん軸が a 軸に向いたヘリカル相に転移する。ヘリカル相において、磁場をらせん軸である a 軸に印加すると、磁場方向に磁気モーメントが傾き、コニカル磁気構造になる。さらに磁場を強くしていくと、コーンが閉じていくが、らせん面内の b 軸と c 軸とで異方性があるため、より困難軸である b 軸方向が先につぶれ、磁気モーメントが ac 面内で振動しているファン相（磁気構造は図 4.2.6 も参照）に転移する。そして最終的には磁場方向に磁化が向く強制強磁性相に転移する。ファン磁気構造は、右巻きコニカル磁気構造と左巻きコニカル磁気構造の重ね合わせだと捉えることもでき、ファンーコニカル転移は、強磁性ーヘリカル転移と同様、アキラルーキラル転移である（図 4.2.3）。

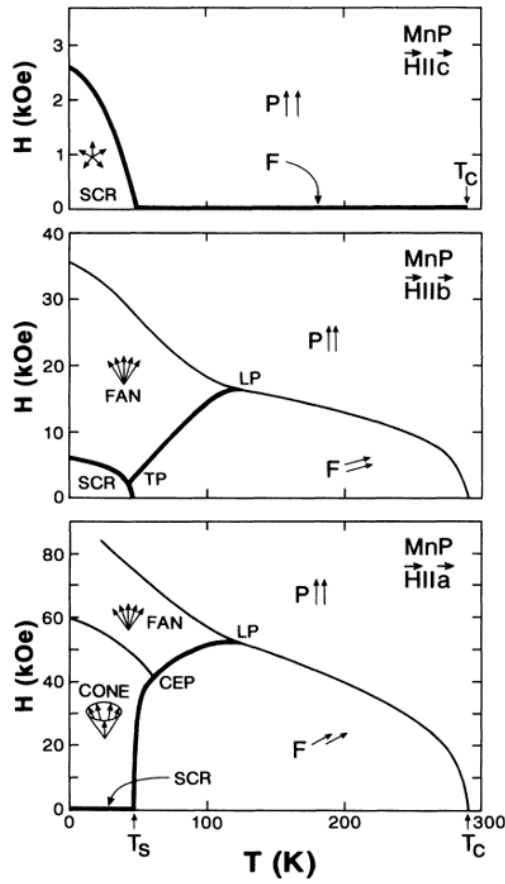


図 4.2.2. 各方位に磁場を印加したときの MnP の温度磁場相図。

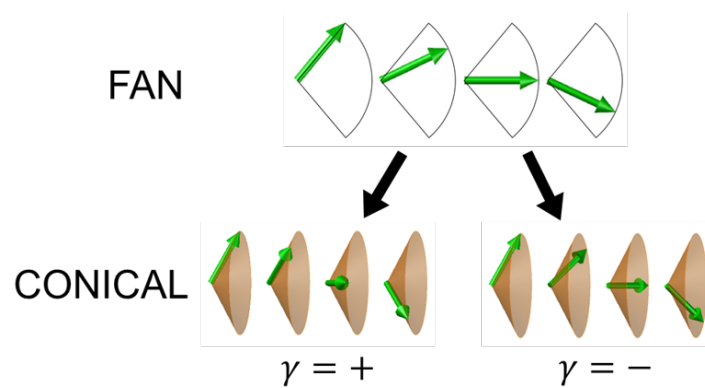


図 4.2.3. ファン磁気構造とコニカル磁気構造。

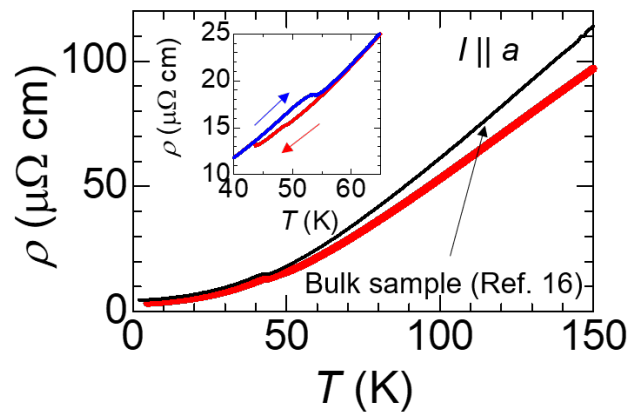


図 4.2.4. デバイス A 及びバルク試料における抵抗の温度依存性。

4.2.2 微細加工試料の基礎物性

電流密度を増やすために、MnP の単結晶を収束イオンビームによって微細加工した。微細加工したデバイスにおいて、抵抗の温度依存性及び磁場依存性を測定し、温度磁場相図を作成した。図 4.2.4 にデバイス A における抵抗の温度依存性を示す。赤線が今回のデバイスの測定データであり、黒線のバルク試料の先行研究の結果 [60] とほぼ一致しており、FIB による試料へのダメージがほとんどないことがわかる。また、50 K 付近において、1 次転移である強磁性ヘリカル転移に由来するヒステリシスも観測した。

次に、図 4.2.5 にデバイス A における、各温度における抵抗の磁場依存性を示す。磁気抵抗の不連続な変化や折れ曲がりによって、相転移を観測した。さらに、44 K から 60 K において、1 次転移に由来するヒステリシスも観測した。60 K 以上においても、小さなヒステリシスを観測したが、先行研究 [56] においても似たヒステリシスが観測されている。

抵抗の温度依存性及び磁場依存性のデータから、デバイス A の温度磁場相図を作成した (図 4.2.6)。これは先行研究 [62] の図 4.2.2 とほとんど同じである。

また、デバイス B においても同様に、抵抗の温度依存性・磁場依存性を測定し、温度磁場相図を作成した (図 4.2.7、図 4.2.8、図 4.2.9)。

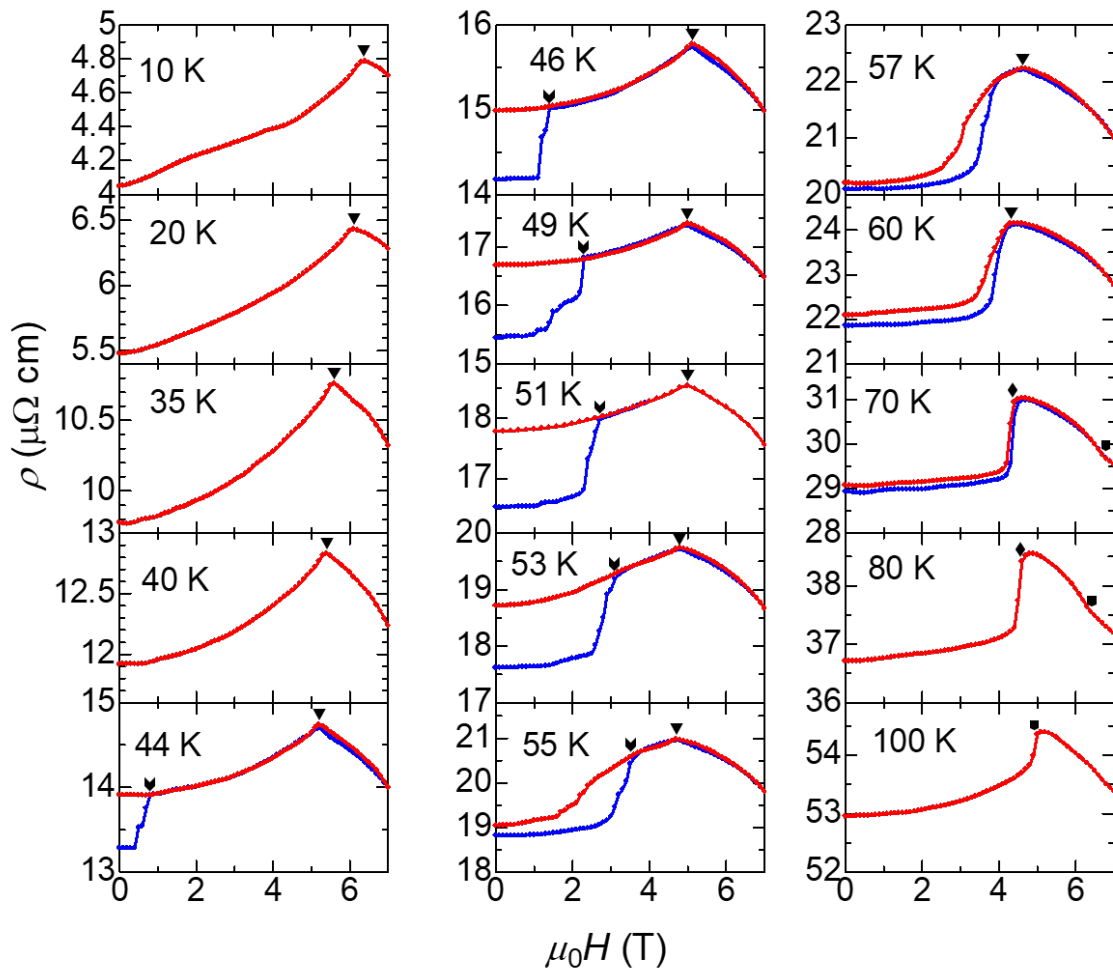


図 4.2.5. デバイス A における、各温度における抵抗の磁場依存性。ヒステリシスは 44 K から 70 K の間で測定した。抵抗測定の前に一度 80 K まで温度を上げて、ゼロ磁場で測定温度まで冷やした後に磁気抵抗を測定した。磁場の上げ過程が青線であり、下げ過程が赤線である。

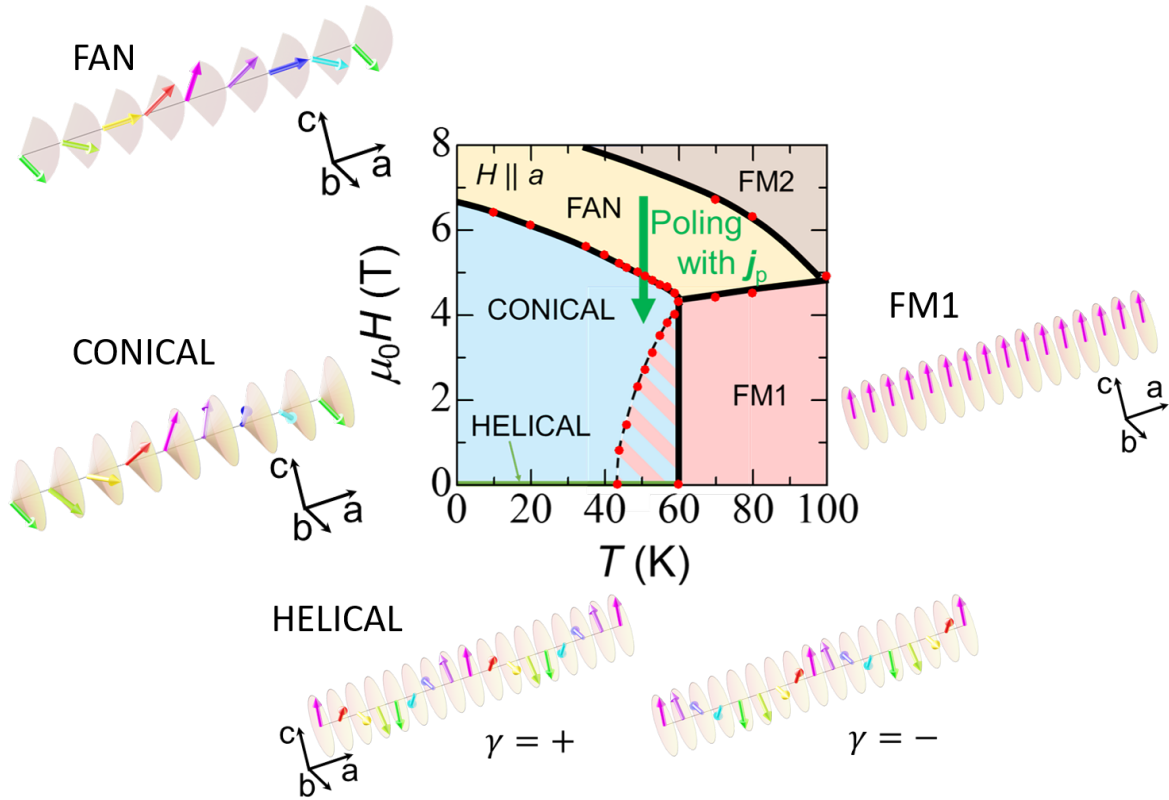


図 4.2.6. デバイス A の温度磁場相図と各磁気構造。赤点は抵抗の温度・磁場依存性から見積もった相転移点であり、黒線はそれらを滑らかに結んだ。赤と青の斜線領域は、1 次転移に伴う相共存領域である。この領域における磁気構造は、ヒステリシスに依存する。

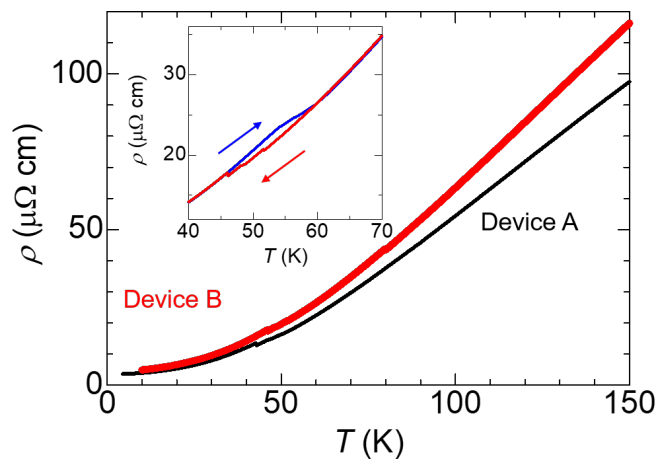


図 4.2.7. デバイス B 及びデバイス A における抵抗の温度依存性。

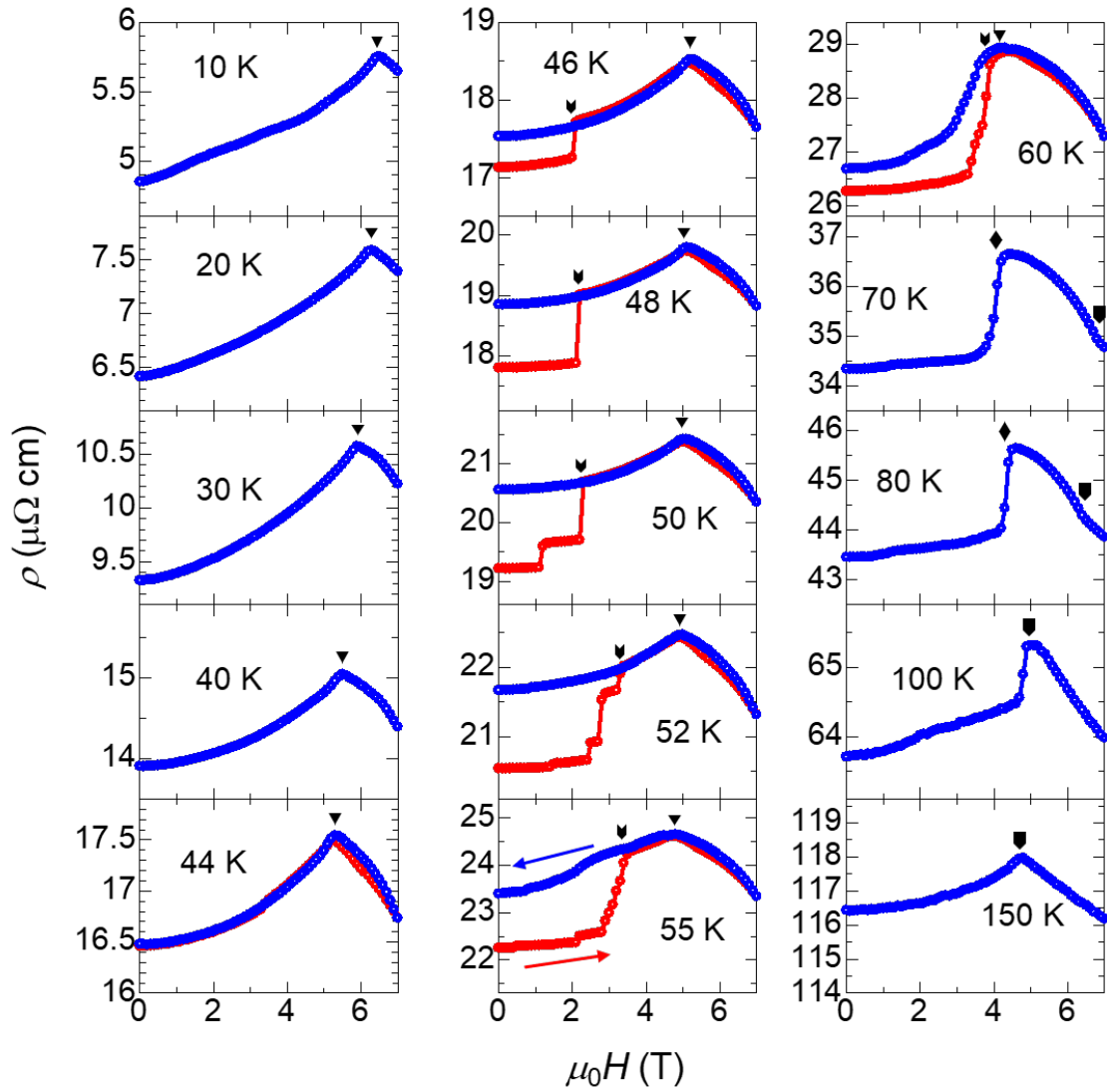


図 4.2.8. デバイス B における、各温度における抵抗の磁場依存性。ヒステリシスは 44 K から 60 K の間で測定した。抵抗測定の前に一度 80 K まで温度を上げて、ゼロ磁場で測定温度まで冷やした後に磁気抵抗を測定した。磁場の上げ過程が赤線であり、下げ過程が青線である。

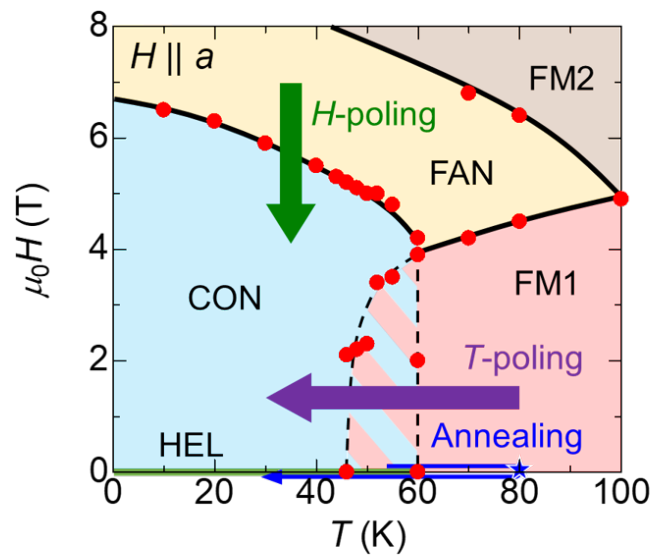


図 4.2.9. デバイス B の温度磁場相図。

4.2.3 電流によるヘリシティ制御

電流によるヘリシティ制御を行うために、ポーリング操作を行った。ポーリング操作とは、外場を印加しながら温度や磁場をゆっくり変化させて相転移させる、という操作のことである。これはマルチフェロイクス分野にてよく行われていた。そこでは、高温の常磁性相から電場を印加し、温度を強誘電転移温度以下まで下げることによって、電気分極の方向を制御している。これは、転移点付近で感受率が増大することを利用した操作である。このポーリング操作と同様のことを、今回電流によるヘリシティ制御にも適用した。具体的には、図 4.2.7 の緑矢印のように、まず、ヘリカル転移温度以下まで冷やし磁場を 7 T 印加してファン相にもっていった後、直流電流（ポーリング電流） j_p をその時の外部磁場 H_p と平行または反平行に印加する。次に、外部磁場 H_p を 7 T から 4 T まで下げて、コニカル相に相転移させる。その後、ポーリング電流 j_p を切った。今後は、この一連の操作を磁場ポーリング操作と呼ぶことにする。

デバイス A を用いて、51 K において磁場ポーリング操作を行い、ヘリシティを観測するために、磁場をらせん軸 (a 軸) 方向に印加した際の電流磁気カイラル効果に由来する第 2 次高調抵抗 ρ^{2f} を測定した。その結果を図 4.2.11 に示す。 j_p 及び H_p はそれぞれ正負の合計 4 条件で行った。なお、相図 (図 4.2.7) に示したように、51 K の低磁場領域は磁気構造がヒステリシスに依存している領域であるが、磁気抵抗のデータ (図 4.2.6) からわかるように、磁場を高磁場から下げてきた場合にはヘリカルらせん磁気構造が安定となっている。第 2 次高調抵抗には磁場に対して奇な成分と偶な成分の両方が観測できた。磁場に対して偶な成分は、試料の非一様性や電極の形状に由来する、本質的でない信号だと考えられる [29, 63]。一方、磁場に対して奇な成分は、キラルな対称性を反映した電流磁気カイラル効果に由来する信号である。MnP の結晶構造は空間反転対称でキラルな対称性を持っていないため、電流磁気カイラル効果が観測できたということは、磁気構造がキラルになっている、すなわちヘリカルらせん磁気構造のヘリシティが片方にそろっていることを意味している。さらに、この観測された電流磁気カイラル効果は、ポーリング電流 j_p またはポーリング磁場 H_p の符号の入れ替えに対して符号が入れ替わっている。これは、 j_p と H_p が平行か反平行かに依存してらせんのヘリシティが制御できていることを示している。

デバイス A と同様に、デバイス B においても同様の実験を行った。その結果を図 4.2.12 に示す。ここでは、電流磁気カイラル効果に由来する、第 2 次高調抵抗の磁場に対して奇な成分である $\rho_{\text{asym}}^{2f} = (\rho^{2f}(H) - \rho^{2f}(-H))/2$ のみを示した。こちらも同様に、ポーリン

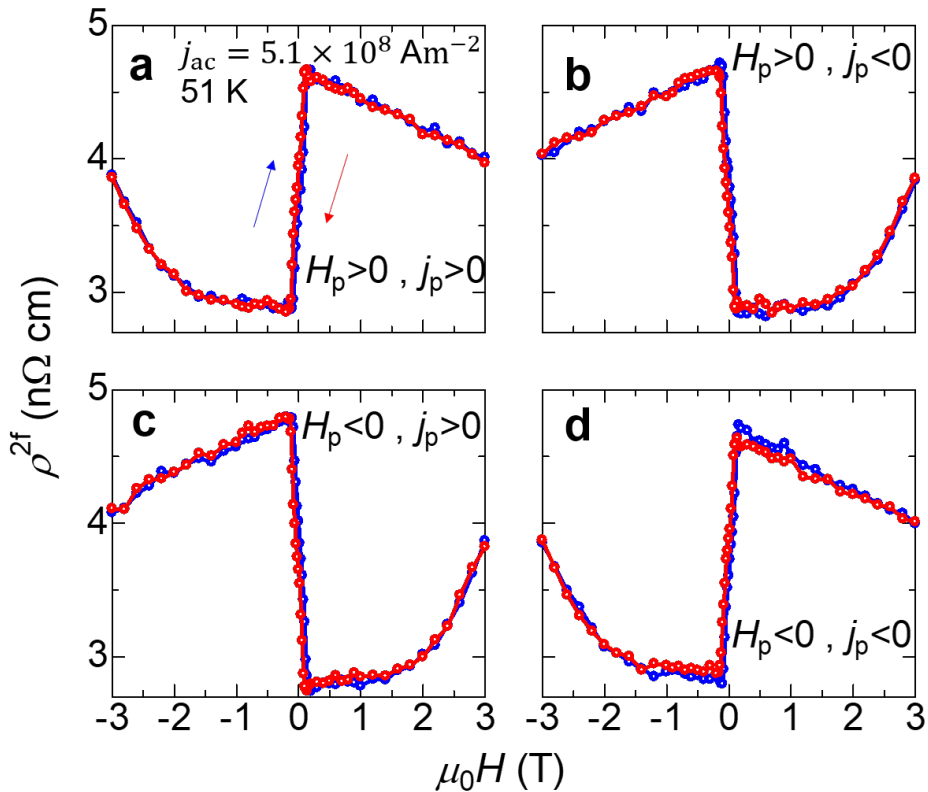


図 4.2.10. デバイス A における、ポーリング電流及びポーリング磁場が正及び負の場合の、磁場ポーリング後の第2次高調抵抗 ρ^{2f} の磁場依存性。測定及び磁場ポーリングは 51 K で行い、ポーリング電流密度 j_p 及び測定時の交流電流密度 j_{ac} はそれぞれ $1.1 \times 10^9 \text{ Am}^{-2}$ と $5.1 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ である。

電流とポーリング磁場が平行か反平行かに依存してらせんのヘリシティを制御できた。また、制御できた際の電流磁気カイラル効果の符号もデバイス A と一致した。

第2次高調抵抗の磁場に対して奇な成分 ρ_{asym}^{2f} が電流磁気カイラル効果起源であることをより確かにするために、 ρ_{asym}^{2f} の測定交流電流密度 j_{ac} 依存性を測定した。図 4.2.13 に示すように、これまで報告されている電流磁気カイラル効果の結果と同様、 ρ_{asym}^{2f} が j_{ac} に比例した。

図 4.2.14 に ρ_{asym}^{2f} のポーリング電流密度 j_p 依存性を示す。 j_p が $1.0 \times 10^9 \text{ Am}^{-2}$ 以上で ρ_{asym}^{2f} が飽和していることから、この電流密度ではヘリシティを完全にそろえられたのではないかと考えられる。もっとも、第2次高調抵抗が飽和しているだけであり、直接磁

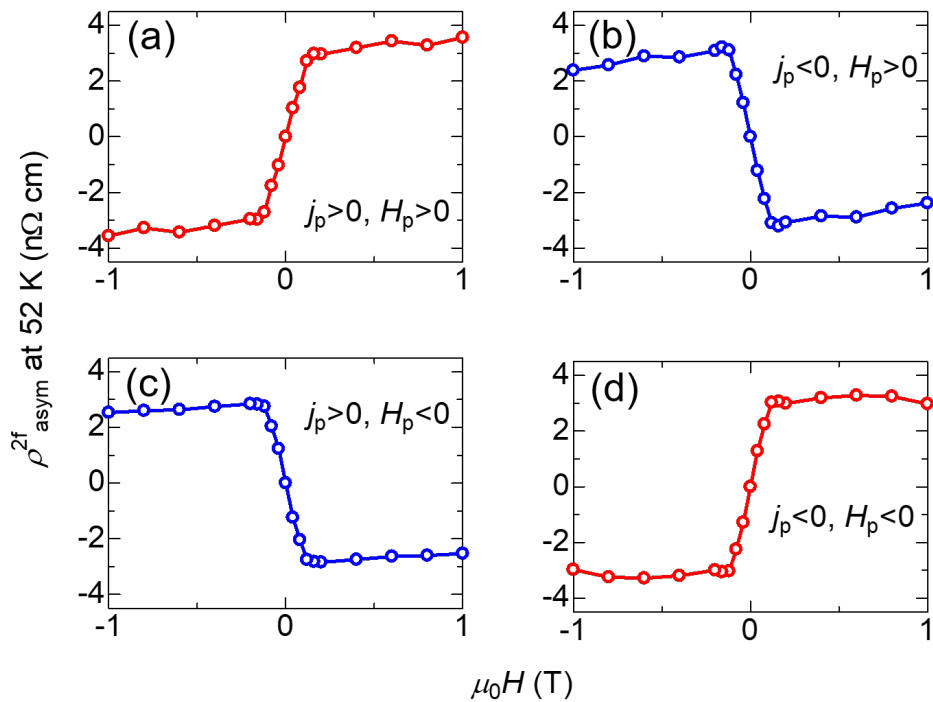


図 4.2.11. デバイス B における、ポーリング電流及びポーリング磁場が正及び負の場合の、磁場ポーリング後の第 2 次高調抵抗 ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性。測定及び磁場ポーリングは 52 K で行い、ポーリング電流密度 j_p 及び測定時の交流電流密度 j_{ac} はそれぞれ $8.5 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ と $5.9 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ である。

気構造を観測したものではないため、確実に 100 % そろえられたとは断言できない。

今回観測された ρ_{asym}^{2f} が、MnP のヘリカルらせん磁気構造に由来することを確かめるために、各温度における ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性を図 4.2.15-a,b に示す。51 K にて磁場ポーリングを行い、温度を変えて測定を行った。まず温度を 51 K から下げていくと、 ρ_{asym}^{2f} は急激に小さくなり、48 K あたりで消滅した。次に温度を上げていくと、52 K で最大となり、その後急激に小さくなり、59 K で完全に消失した。0.4 T における ρ_{asym}^{2f} を温度に対してプロットしたのが図 4.2.15-c である。強磁性相とヘリカルらせん相の相境界で ρ_{asym}^{2f} 急峻なを観測した。電流磁気カイラル効果は、結晶構造の空間反転対称性が破れたヘリカルらせん磁性体において、広い温度領域で観測されていた [28, 29]。例えば MnSi においては、ヘリカルらせん磁性相と常磁性相の相境界にて大きな電流磁気カイラル効果が観測されており、高磁場を印加すると減少していくのが報告されている [28]。この起源は、相境界の磁気揺らぎによって発生するベクトルスピнкаイラリティによると提唱され

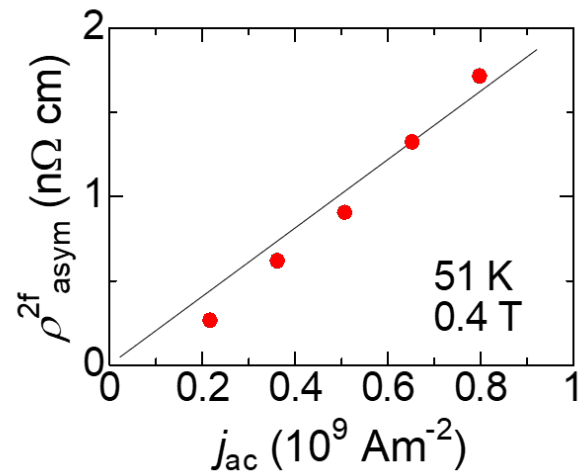


図 4.2.12. 51 K、0.4 T における ρ_{asym}^{2f} の測定交流電流 j_{ac} 依存性。磁場ポーリングはポーリング電流密度 $j_{\text{p}} = 1.1 \times 10^9 \text{ Am}^{-2}$ で行った。

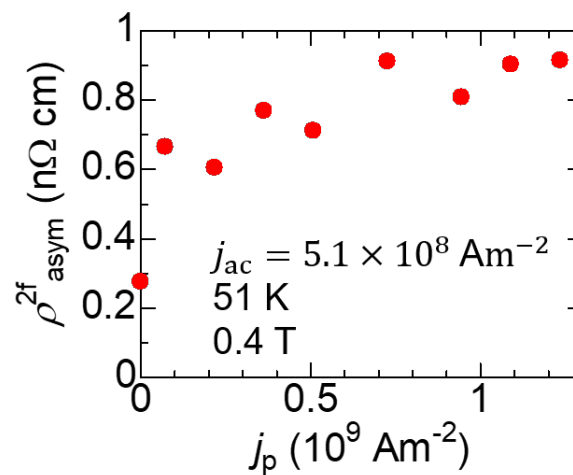


図 4.2.13. 51 K、0.4 T における ρ_{asym}^{2f} のポーリング電流密度 j_{p} 依存性。測定は交流電流密度 $j_{\text{ac}} = 5.1 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ で行った。

ている [64]。相境界における電流磁気カイラル効果の増大は CrNb_3S_6 においても観測されているが、この物質においては他の起源の存在も示唆されている [29]。今回 MnP においては、これらの物質と比べて、強磁性-ヘリカルらせんの相境界にてより急峻な電流磁気カイラル効果を観測した。52 K から温度を上げていくと電流磁気カイラル効果が小さくなったのは、ヘリカルらせん磁性相の領域が減っていったことに起因する。

ρ^{2f} の磁場に対して奇な成分が電流磁気カイラル効果によるもので、偶な成分が外的要因によるものであることを示すために、配線を付けなおして測定周波数を変えて2回測定した。図 4.2.16 に、1 回目及び2回目の測定における $\Delta\rho^{2f} = \rho^{2f} - \rho_{\text{offset}}^{2f}$ の磁場依存性を示す。ここで、 $\rho_{\text{offset}}^{2f}$ は、磁場に依存しない成分であり、磁場に依存する成分が一致するように値を定めた。その $\rho_{\text{offset}}^{2f}$ の周波数依存性を、図 4.2.16 挿入図に示す。すべての $\Delta\rho^{2f}$ はほとんど一致しているのに対し、 $\rho_{\text{offset}}^{2f}$ は周波数及び端子付けに依存していることから、磁場に対して奇な成分のみが内因性の電流磁気カイラル効果によるものであることを示している。

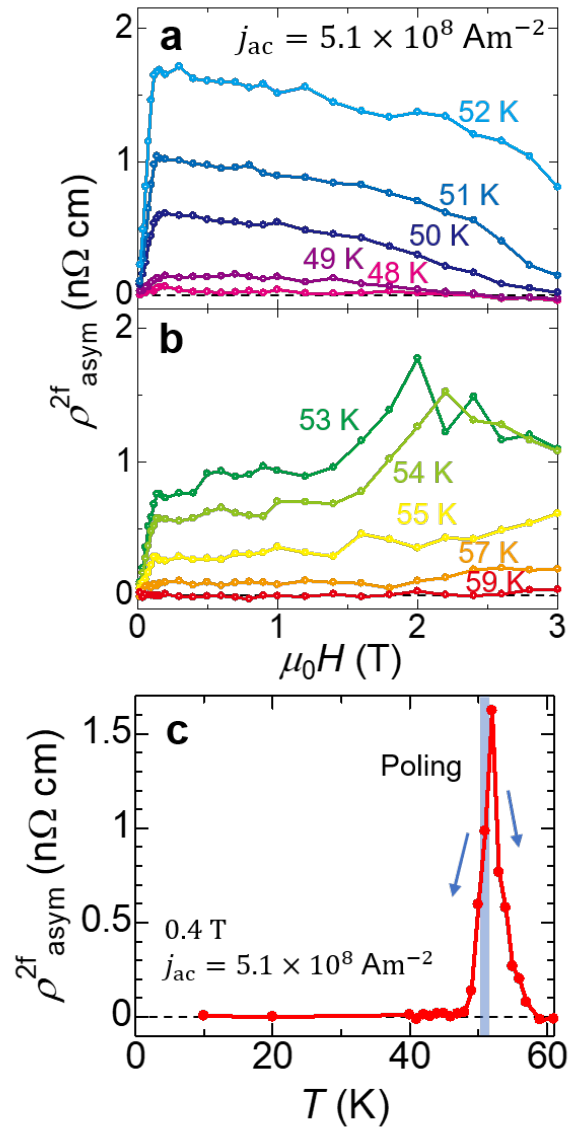


図 4.2.14. **a,b** 各温度における ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性。磁場ポーリングは、51 K において $j_{\text{p}} = 1.1 \times 10^9 \text{ Am}^{-2}$ で行い、測定は $j_{\text{ac}} = 5.1 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ で行った。**c** 0.4 T における ρ_{asym}^{2f} の温度依存性。

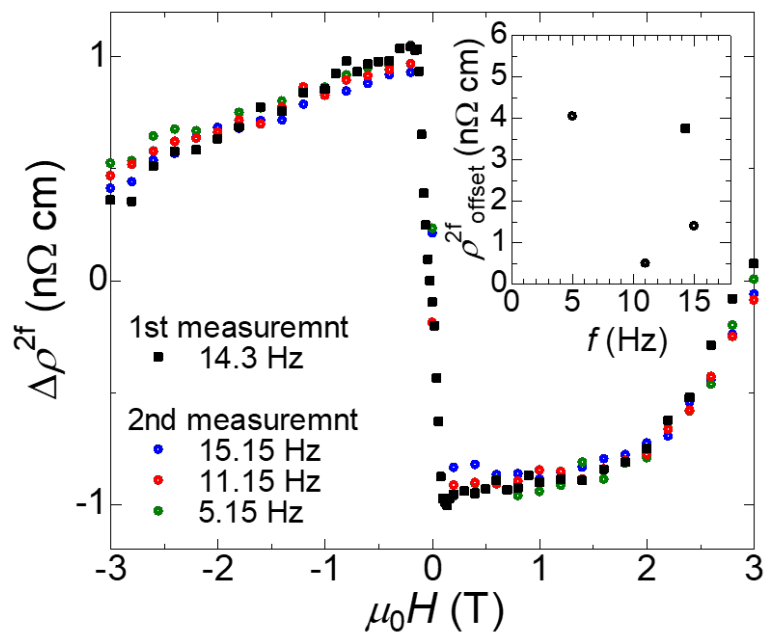


図 4.2.15. 1 回目及び 2 回目の測定における $\Delta\rho^{2f} = \rho^{2f} - \rho_{\text{offset}}^{2f}$ の磁場依存性。挿入図はそれぞれの測定における $\rho_{\text{offset}}^{2f}$ の周波数依存性。四角印は 1 回目の、丸印は 2 回目の測定をそれぞれ表す。

4.2.4 ポーリング依存性

4.2.4 節で、磁場ポーリングを行うことで、電流によるヘリシティ制御を行うことに成功したが、この節では、ポーリング条件を変えて実験を行った。

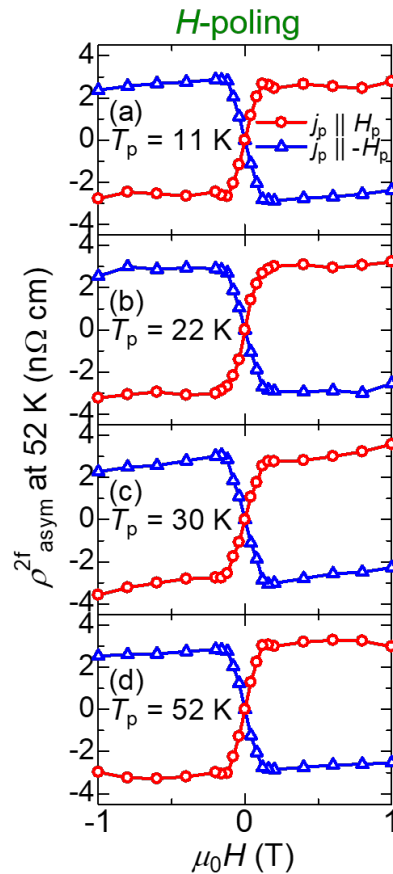


図 4.2.16. デバイス B における、各温度で磁場ポーリングしたときの ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性。赤丸印はポーリング電流とポーリング磁場が平行な場合で、青三角印は反平行な場合である。測定はすべて 52 K で行い、ポーリング電流密度 j_p は 11 K のときは $4.2 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ で、22 K、30 K、52 K のときは $8.5 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ である。測定時の交流電流密度 j_{ac} は $5.9 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ である。

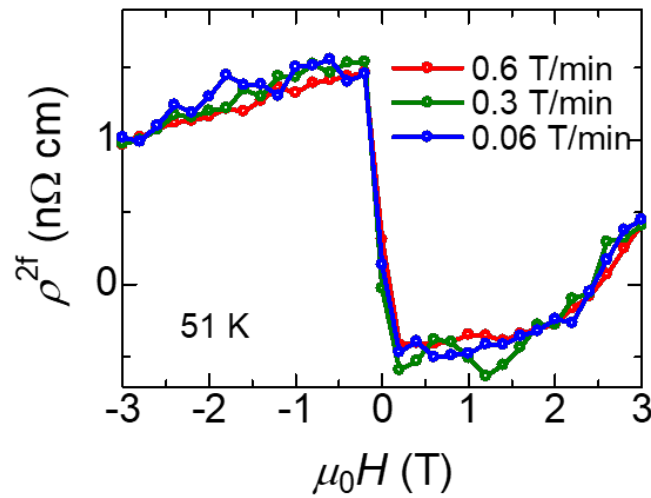


図 4.2.17. デバイス A の 2 回目の測定における、ポーリング磁場の変化速度を変えたときの ρ^{2f} の磁場依存性。測定及び磁場ポーリングは 51 K で行い、ポーリング電流密度 j_p 及び測定時の交流電流密度 j_{ac} はそれぞれ $1.1 \times 10^9 \text{ Am}^{-2}$ と $5.1 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ である。

磁場ポーリング

まず、デバイス B を用いて、磁場ポーリングを行う温度を変えた。各温度において磁場ポーリングを行った後 52 K まで温度を上げて、第 2 次高調抵抗を測定した。その結果得られた ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性を図 4.2.17 に示す。なお、ポーリング電流密度 j_p は、11 K のときはジュール発熱を抑えるために $4.2 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ で行い、22 K、30 K、52 K のときは $8.5 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ で行った。これを見ると、磁場ポーリングでは、ポーリングを行う温度によらず、ヘリシティを制御できていることがわかる。

また、デバイス A を用いて、磁場ポーリングを行う際の、磁場変化速度依存性を測定した。その結果を図 4.2.18 に示す。磁場ポーリング及び第 2 次高調抵抗測定は 51 K で行った。磁場変化速度を 0.06~0.6 T/min で変化させたが、 ρ^{2f} の磁場依存性はほとんど同じ大きさであり、この範囲内では磁場変化速度依存性はないことがわかる。スピンドYNAMICS に比べて、外部磁場の変化が十分速いためだと考えられる。

温度ポーリング

次に、磁場ポーリングの代わりに、温度ポーリングを行い、ヘリシティを制御できるか実験を行った。温度ポーリングとは、ポーリング磁場 H_p とポーリング電流 j_p を印加しながら温度を変化させて、非らせん磁性相かららせん磁性相に相転移させる操作のことである。ここでは、図 4.2.10 の紫矢印で示したように、温度を一度 80 K まで上げて、 H_p と j_p を平行または反平行に印加しながら、温度を 0.5 K/min の速度で 30 K まで下げた。なお、第 5 章に示すようなメモリー効果があるため、80 K において c 軸に 1 T 印加した後に温度ポーリングを行った。 H_p の大きさをいくつか変えて温度ポーリングを行い、52 K にて第 2 次高調抵抗を測定した。得られた ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性を図 4.2.19 に示す。これを見ると、磁場ポーリングを行った場合よりも ρ_{asym}^{2f} の大きさが全体的に小さく、 ρ_{asym}^{2f} の符号も H_p と j_p が平行か反平行に依存しているような系統性は確認できない。さらに、再現性を確認するために、ポーリング磁場 1 T、ポーリング磁場とポーリング電流が反平行の条件で 3 回同じ温度ポーリング実験を行った。その結果を図 4.2.20 に示す。これを見ると、 ρ_{asym}^{2f} の符号に再現性はない。これらの結果から、温度ポーリングではヘリカルらせん磁気構造のヘリシティを制御することはできないことがわかった。

磁場ポーリングと温度ポーリングの違いは、ポーリング操作を行う際にどういう相転移を伴うかである。磁場ポーリングのときはファンーコニカル転移をしているのに対し、温度ポーリングのときは強磁性ーコニカル転移をしている。はファンーコニカル転移は 2 次転移なのに対し、強磁性ーコニカル転移は 1 次転移であることが、今回の違いを生じさせていると考えられる。強磁性体の転移点では磁化帯磁率が発散するように、2 次転移では感受率が発散する。そのため、感受率が発散するファンーコニカル転移においてのみ、今回の電流・磁場の外場がヘリシティを制御するのに有効だったと考えられる。そして、より大きな電流密度を印加できれば、1 次転移でもヘリシティを制御できると考えられる。これに関しては、次章の磁気メモリー効果とも関連してくるため、5.2.3 節でまた議論する。

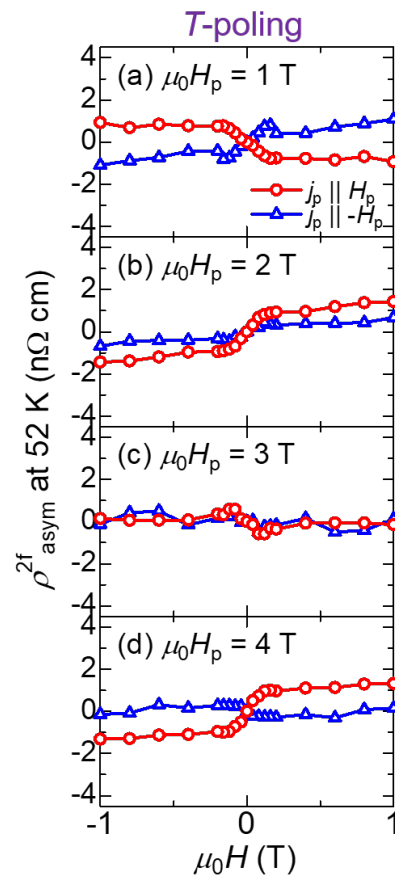


図 4.2.18. デバイス B における、各磁場で温度ポーリングしたときの ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性。赤丸印はポーリング電流とポーリング磁場が平行な場合で、青三角印は反平行な場合である。測定はすべて 52 K で行い、ポーリング電流密度 j_p 及び測定時の交流電流密度 j_{ac} はそれぞれ $8.5 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ と $5.9 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ である。

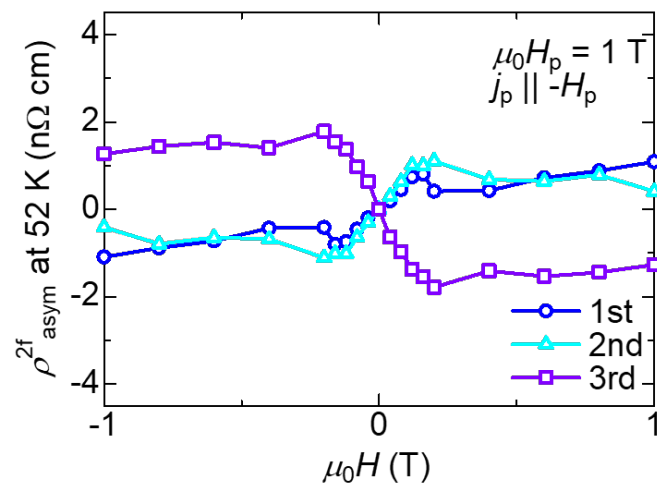


図 4.2.19. ポーリング磁場 1 T で、ポーリング電流とポーリング磁場が反平行の条件で温度ポーリングを 3 回行った際の ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性。測定は 52 K で行い、ポーリング電流密度 j_p 及び測定時の交流電流密度 j_{ac} はそれぞれ $8.5 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ と $5.9 \times 10^8 \text{ Am}^{-2}$ である。

第5章

金属らせん磁性体における磁気メモリー効果

5.1 導入

ヘリシティを持つ別の磁気構造として、強磁性体のドメイン壁である磁壁があげられる(図 5.1.1)。磁壁は次世代のスピン트로ニクスメモリへの応用などが期待されており、電流による高速駆動の研究がおこなわれている。特に、駆動方向がヘリシティに依存することが注目されている。しかし、磁壁のヘリシティとバルク全体のヘリシティとの関連性は解明されていなかった

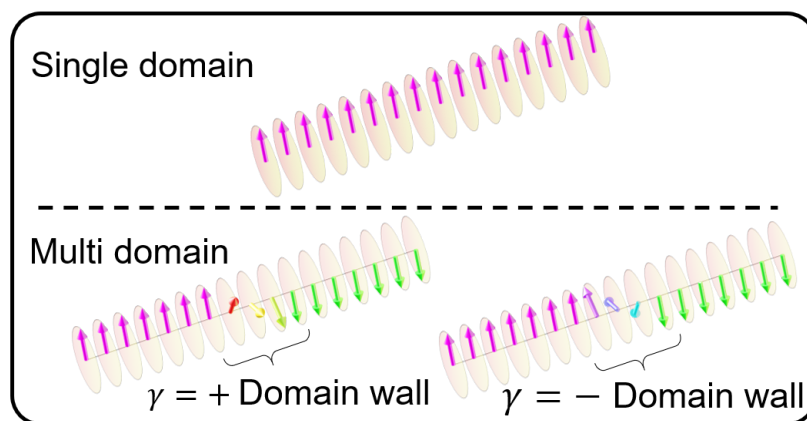


図 5.1.1

5.1.1 マルチフェロイック物質における磁気メモリー効果

いくつかのマルチフェロイック物質において、磁気メモリー効果が観測されている。磁気メモリー効果とは、らせん相から一度非らせん相に相転移し、再度らせん相に戻った際、初めのヘリシティが再現される現象である（図 5.1.2）。例として、 MnWO_4 において観測された磁気メモリー効果の結果を図 5.1.3 に示す [65]。 MnWO_4 は、高温から温度を冷やしていくと、常磁性相から、コリニアなスピン密度波相（AF3 相）らせん磁性相（AF2 相）、コリニアな反強磁性相（AF1）へと転移していく。らせん磁性相においては、らせんのヘリシティに依存して電気分極が発生する。この電気分極の符号は、電場を印加しながら冷却するというポーリング操作を行うことにより、制御することができ、電気分極は AF1 相に入ると消滅する（図 5.1.3(a) 過程 I）。通常、AF2 相における電気分極は電場を印加しないとそろわず、マクロにはほぼ 0 になる。しかし、AF1 相で外部電場を切って温度を上昇させると、外部電場がないにもかかわらず AF2 相にてポーリング操作を行ったときと同じ大きさと同符号の電気分極が観測された（図 5.1.3(a) 過程 II）。これは、過程 II において、過程 I と同じらせんのヘリシティが AF2 相において再現されたことを意味しており、AF1 相において AF2 相のヘリシティの情報が記憶されていることを意味している。このメモリー効果の起源として、AF1 相に、AF2 胚と呼ばれる小さな AF2 相

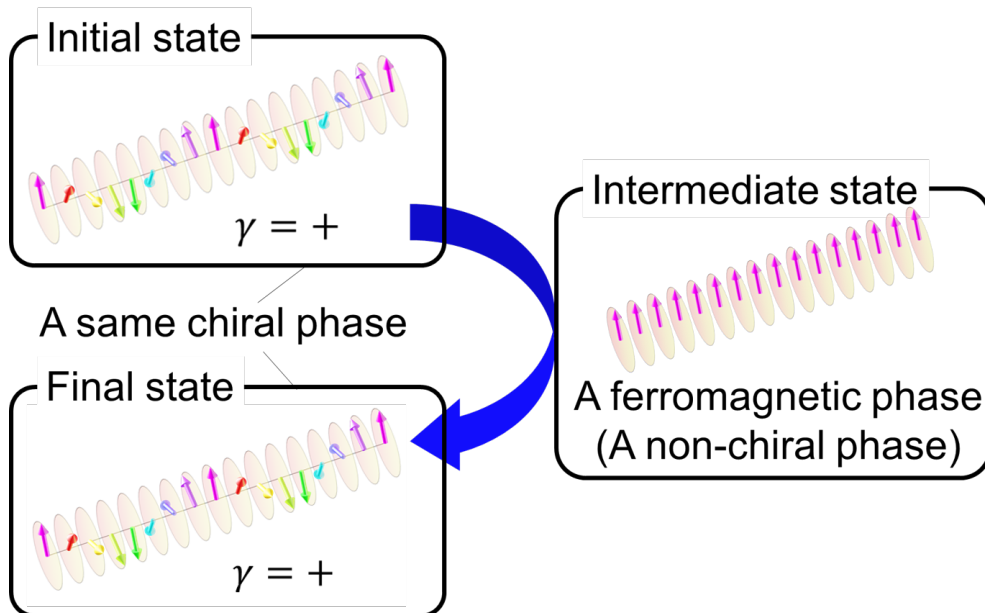


図 5.1.2. メモリー効果の概念図。

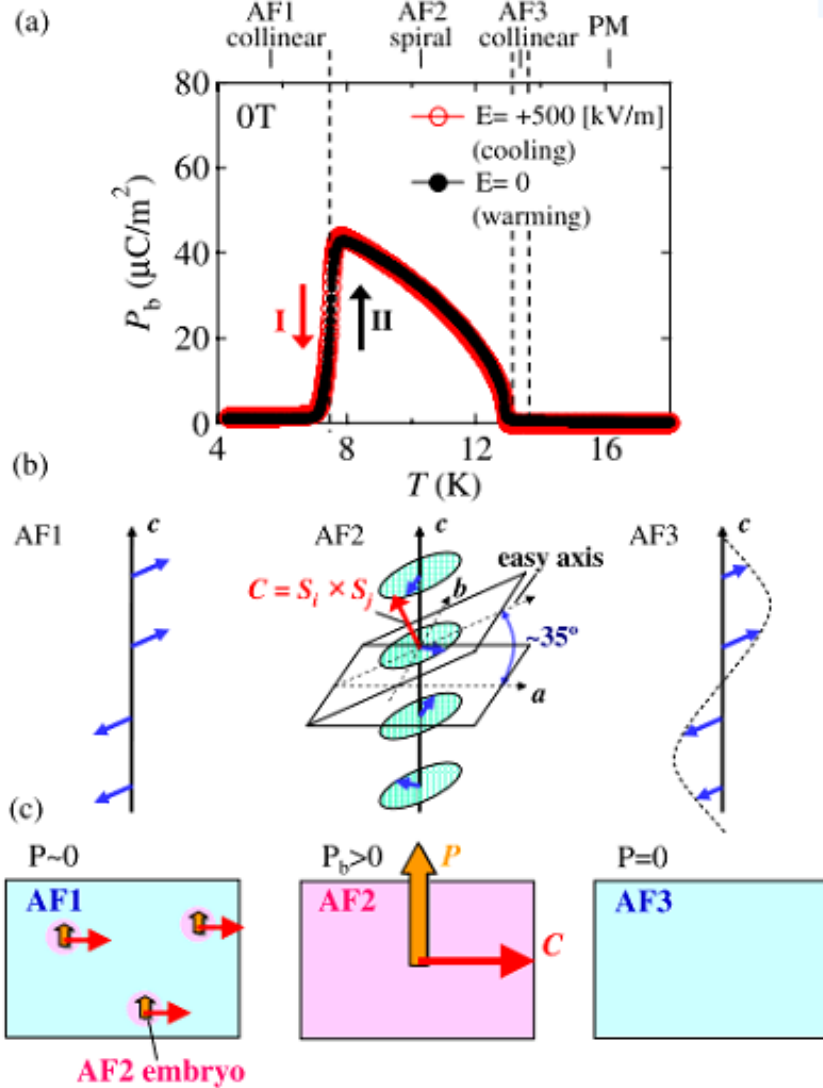


図 5.1.3. (a) I ポーリング電場を印加しながら冷却したときと、II 電場を印加しない温度上昇過程における、分極の温度依存性。II の温度上昇過程において、電場を印加していないにもかかわらず、過程 I と同じ電極分極が出ている。(b) 各磁気相における磁気構造。AF1 相においては、AF2 胚と呼ばれる小さな核が AF2 相のヘリシティを記憶していると考えられている。

の核が存在していることが提唱されている。同様のメモリー効果は、 $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [66] や、 CuO [67]、 $\text{R}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R}=\text{Eu}$ and Gd) [68] においても観測されており、非らせん相におけるらせん相の小さな核がメモリー効果を引き起こしていることが提唱されている。

また、 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ [69, 70] や $\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnO}_3$ [71] においても同様のメモリー効果

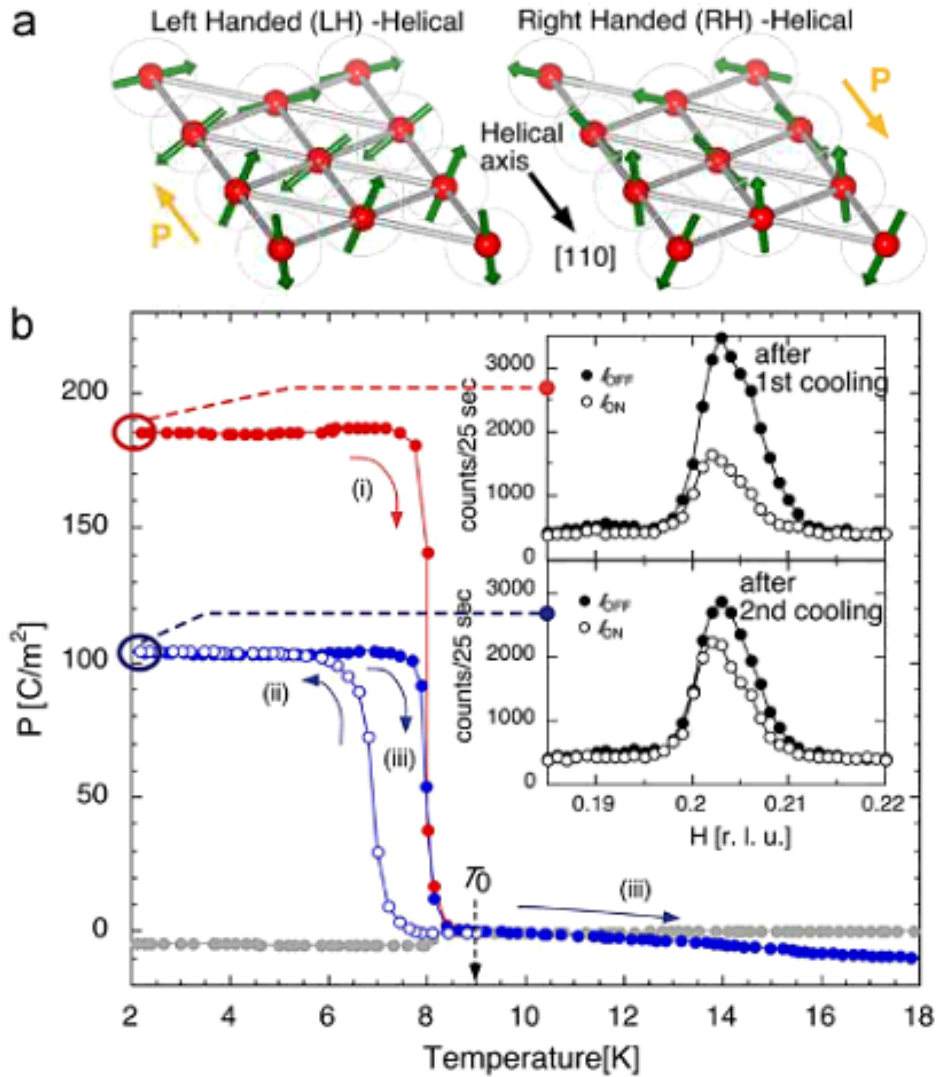


図 5.1.4. (a) らせんのヘリシティと電気分極の関係。(b) ポーリング後の温度昇温過程 (i) と、それに続く電場なしでの温度降下過程 (ii) における電気分極の温度依存性。過程 ii では、外部電場を印加していないにも関わらず、過程 i と同符号の電気分極が発生している。

果が観測されており、ここでは電荷の自由度もメモリー効果の起源になっていると提唱されている。具体例として、 $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ [70] で観測されたメモリー効果の結果を図 5.1.4 に示す。

さらに、Beilsten-Edmands らは、 CuFeO_2 [72] においても同様のメモリー効果を観測しており、モンテカルロシミュレーションによって反強磁性ドメイン壁が磁気メモリー効

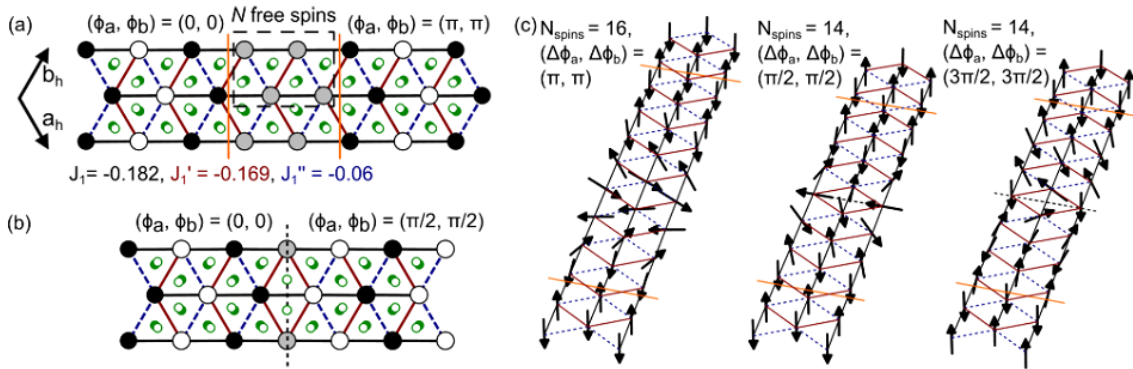


図 5.1.5. CuFeO_2 の反強磁性相におけるモンテカルロシミュレーション。(a)(b) 反強磁性ドメイン壁における鉄原子のボンドとスピン配列。黒丸はダウンスピンを、白丸はアップスピンを表している。緑丸は酸素原子を表す。シミュレーションでは、灰色部分以外のスピンの向きを固定し、灰色部分がどのようなスピン構造が安定かを調べた。(c) 各ドメイン壁における最低エネルギーのスピン構造。反強磁性ドメイン壁がヘリカルらせん磁気構造をしており、このヘリシティがらせん相のヘリシティを記憶することが可能であると考えられる。

果の起源であると提唱している (図 5.1.5)。

以上のように、様々な絶縁体のマルチフェロイック物質において磁気メモリー効果が観測されているが、その起源を実験的に明らかにした研究はない。この磁気メモリー効果の起源を実験的に解明することは、らせん相以外のより広い磁気相における電気磁気相関現象を解明することにも必要不可欠である。

5.2 MnP における磁気メモリー効果

我々は金属磁性体 MnP において、マルチフェロイック物質で観測されていたのと同様のメモリー効果を観測した。そして磁気抵抗効果と比較することによって、メモリー効果の起源がブロッホ磁壁であることを実験的に明らかにした。

5.2.1 MnP における磁気メモリー効果

まずデバイス B を用いた磁気メモリー効果の結果を示す。初期状態として、図 4.2.10 の緑矢印のように、磁場ポーリングを行いヘリシティを制御した。その時の ρ_{asym}^{2f} を初期状態として図 5.2.1 に赤丸、青丸で示す。続いて、図 4.2.10 の青矢印のようなアニーリング操作を行った。ここでのアニーリング操作とは、磁場と電流を切って、温度を 80 K まで上昇させて強磁性相に転移させてから、再び 30 K まで冷やしてらせん相に転移させる操作である。アニーリング操作後、初期状態で ρ_{asym}^{2f} を測定したのと同じ 52 K まで温度を上げ、再び ρ_{asym}^{2f} を測定した。その結果を図 5.2.1 の黄色三角と水色三角で示す。これを見ると、アニーリング操作では一度非らせん相である強磁性相に転移しているのにも関わらず、アニーリング操作後では初期状態と同じヘリシティを持っていることがわかる。 ρ_{asym}^{2f} の大きさも同じであることから、初期状態のヘリシティが完全に記憶されている。

また、アニーリング操作と類似の操作として、温度ではなく磁場を変化させる磁場ア

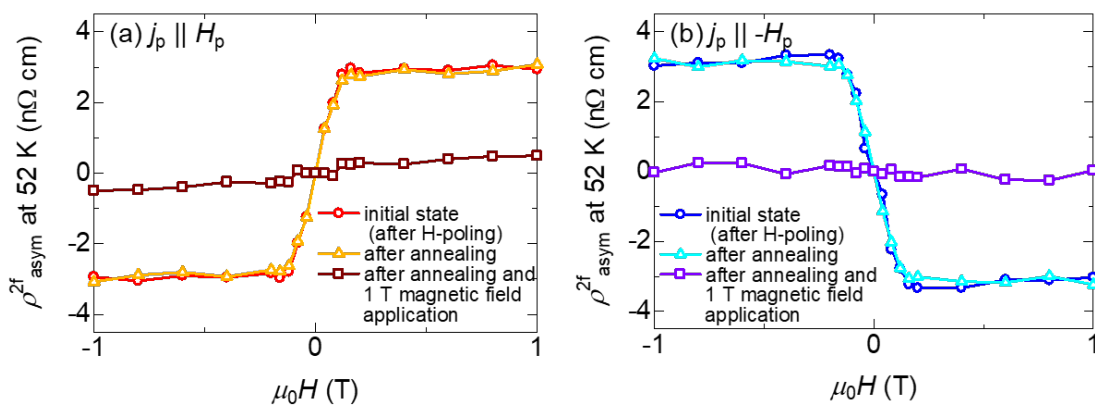


図 5.2.1. (a) $j_p \parallel H_p$ と (b) $j_p \parallel -H_p$ 条件で用意した初期状態、及び、アニーリング操作後、さらに磁場印加を含むアニーリング操作後の、52 K における ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性。

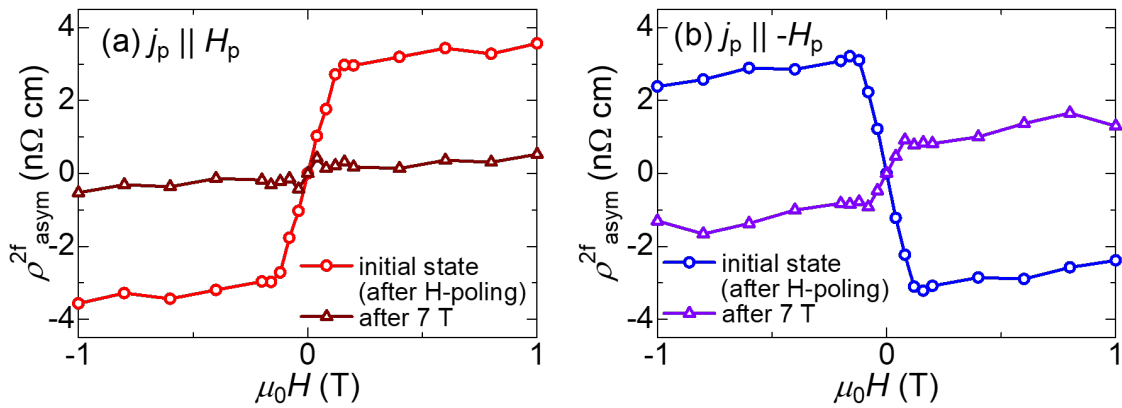


図 5.2.2. (a) $j_p \parallel H_p$ と (b) $j_p \parallel -H_p$ 条件で用意した初期状態、及び、磁場アニーリング操作後の、52 K における ρ_{asym}^{2f} の磁場依存性。

アニーリング操作も行った。ここでの磁場アニーリング操作とは、アニーリング操作のときと同様に初期状態を用意した後、温度を固定し、電流を印加しないで、磁場を 7 T まで印加してファン相に転移させてから、再び磁場を小さくしてらせん相に転移させる操作である。磁場アニーリング操作前後に測定した ρ_{asym}^{2f} を図 5.2.2 に示す。これを見ると、アニーリング操作とは異なり、磁場アニーリング操作ではヘリシティがメモリーされていないことがわかる。

アニーリング操作と磁場アニーリング操作の違いは、途中過程で横切る相境界が、1 次転移か 2 次転移かである。4.2.5 節で、2 次相転移を横切る磁場ポーリングではヘリシティを制御することができたが、1 次相転移を横切る温度ポーリングではヘリシティを制御できなかった。それと対応して、ヘリシティを制御できる 2 次相転移においては磁気メモリー効果が起こらず、1 次相転移においてはメモリー効果が起こりヘリシティは制御できない。

5.2.2 磁気メモリー効果の起源

続いて、MnP において磁気メモリー効果の起源を解明するため、アニーリング操作の途中で 80 K において磁化容易軸である c 軸に磁場を印加した。80 K において 1 T 印加して、再度 0 T に戻してからアニーリング操作の続きを行った後、 ρ_{asym}^{2f} を測定した。その結果を図 5.2.1 に茶色四角と紫四角で示す。これを見ると、80 K で 1 T 印加すると、 ρ_{asym}^{2f} が消失しており、ヘリシティの情報が失われていることがわかる。これは、強磁性

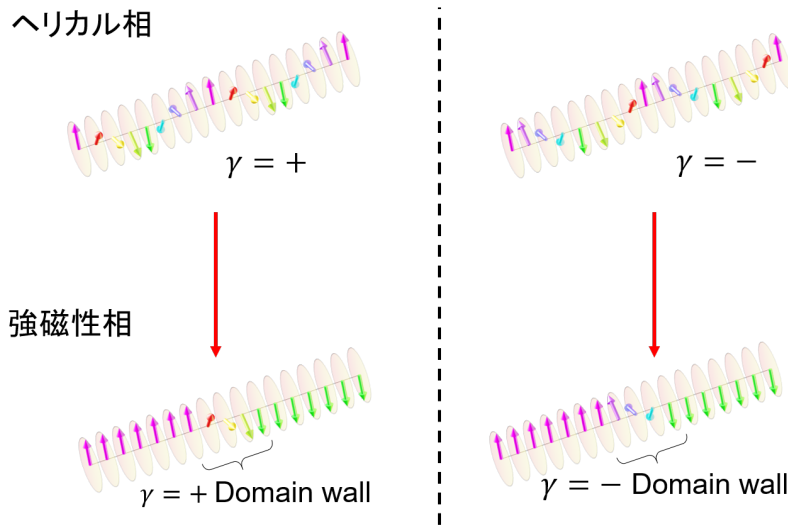


図 5.2.3. MnP において、ヘリカル相から強磁性相に転移する様子。ヘリカルらせん磁気構造のヘリシティと必ず同じヘリシティのブロッホ磁壁が実現されていると考えられる。

相において磁化容易軸に磁場を印加したことで、磁気ドメインが単一ドメインになり磁壁が消失したからだと考えられる。すなわち、強磁性相でのドメイン壁がヘリシティの情報を記憶していたのだと考えられる。実際、MnP の強磁性相においては、ローレンツ電子顕微鏡によって、ブロッホ磁壁が観測されている [73]。ブロッホ磁壁もヘリカルらせん磁気構造と同様ヘリシティ（キラリティ）を持つので、ブロッホ磁壁がヘリカルらせん磁気構造のヘリシティの情報を記憶しているのは妥当であると考えられる。すなわち、ヘリカル相から強磁性相に転移するとき、ヘリカルらせん磁気構造のヘリシティと同じヘリシティのブロッホ磁壁が実現されていると考えられる（図 5.2.3）。そして強磁性相から再度ヘリカル相に転移する際には、その磁壁がタネとなって図 5.2.3 の逆の過程が起こり、ブロッホ磁壁のヘリシティと同じヘリシティ、すなわち初めのヘリカルらせん磁気構造と同じヘリシティが再現されるということである。

このシナリオをより確かなものとするために、磁気メモリー効果の、アニーリング操作途中の 80 K で印加する磁場の大きさ $\mu_0 H_{80\text{K}}^c$ 依存性を調べた。磁気メモリー効果の程度を表す量として、0.2 T におけるアニーリング操作前後の ρ_{asym}^{2f} の値の比を、 $\mu_0 H_{80\text{K}}^c$ に対してプロットしたのが図 5.2.4(b) である。ヘリシティの情報は、0.2 T までは完全にメモリーされていたが、0.3 T 以降で完全に消失した。また、80 K で c 軸に磁場を印加した際の磁気抵抗のデータを図 5.2.4(a) に示す。緑丸が、低温のらせん相からゼロ磁場で 80 K まで温度を上げた直後に測定した磁場増加過程であり、青三角と赤四角はそれぞれ緑丸

に続く磁場減少過程と磁場増加過程である。 -0.4 T から 0.4 T の範囲でヒステリシスが観測されており、この磁場領域では強磁性のマルチドメイン構造になっていることがわかる。つまり、 0.4 T 以下ではドメイン壁が存在しているのに対し、 0.4 T 以上磁場を印加すると、ドメイン壁が消失することを表している。このドメイン壁が消失する磁場は、メモリー効果が消失する磁場とほぼ一致しており、やはりドメイン壁がメモリー効果の起源であることを裏付けている。

5.2.3 温度ポーリングと磁気メモリー効果

4.2.5 節の温度ポーリングによるヘリシティ制御の結果もふまえると、1次転移である強磁性-ヘリカル転移では電流によるヘリシティ制御ができない代わりに、磁気メモリー効果が起こる。これは、磁気メモリー効果が起こるので、ヘリシティ制御はできなかったとも考えられる。なぜなら、まず前提として、第4章の結果から、今回の電流密度では、ヘリシティをその場スイッチさせること（ヘリカルらせん相において、温度磁場を固定し、電流のみでヘリシティを反転させること）はできない。これは、強磁性相におけるブロッホ磁壁のヘリシティも電流で反転できないことを意味している。そして今回の磁気メモリー効果の実験によって、強磁性相のブロッホ磁壁がタネとなってヘリカル相のヘリシティが決定されることがわかった。磁気抵抗の結果（図 5.2.4(a)）から、強磁性相においては必ずブロッホ磁壁が生成されているため、このブロッホ磁壁のヘリシティを制御できない限り、ヘリカル相のヘリシティも制御できないと考えられる。もっとも、磁壁がない強磁性状態を作れたとしても、1次転移では2次転移と異なり感受率が発散しないため、ヘリシティを制御するのに必要な電流密度は、磁場ポーリングのときよりも高いと考えられる。今回はそれに加えて、磁壁による磁気メモリー効果も起こるため、温度ポーリングではよりヘリシティを制御できなかったのだと考えられる。

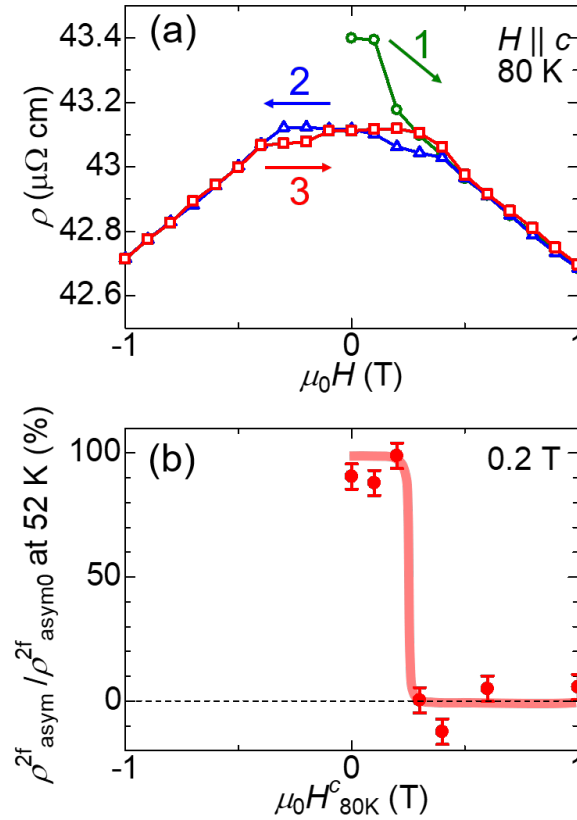


図 5.2.4. (a)80 K における抵抗の磁場依存性。磁場は容易軸である c 軸に印加した。緑丸は低温のらせん相からゼロ磁場で 80 K まで温度を上げた直後に測定した磁場増加過程であり、青三角と赤四角はそれぞれ緑丸に続く 1 T から -1 T の磁場減少過程と -1 T から 1 T の磁場増加過程である。(b) 磁気メモリー効果の $\mu_0 H_{80K}^c$ 依存性。磁気メモリー効果は、0.2 T における、アニーリング操作後の ρ_{asym}^{2f} をアニーリング操作前の $\rho_{\text{asym}0}^{2f}$ で割った量をプロットした。 $\mu_0 H_{80K}^c$ は、アニーリング操作途中において、80 K で c 軸に印加した磁場の値である。エラーバーは、 $\mu_0 H_{80K}^c = 1$ T のときの $\rho_{\text{asym}}^{2f} / \rho_{\text{asym}0}^{2f}$ の標準偏差をプロットした。

第6章

結論

本研究では、空間反転対称性が破れた金属磁性体における電気磁気相関の研究として、空間反転対称性が破れた金属磁性体 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ における磁気輸送特性、金属らせん磁性体 MnP における電流によるらせん磁性体のヘリシティ制御、 MnP における磁気メモリー効果について調べた。 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ では、通常の金属磁性体とは異なる磁気輸送特性が観測され、ホール抵抗、縦磁気抵抗、異方的磁気抵抗がすべて 30 K 以下で異常を示した。これは、波数空間におけるスピン分裂の大きさが、エネルギースケールにして 30 K 程度の分裂をしていることを捉えているのではないかと考えられる。もっとも、今回得られた結果は、30 K という何かしらのエネルギースケールが存在しているという程度であり、必ずしも波数空間のスピン分裂に起因することを証明するものではない。今後の展望としては、スピンまで含めたバンド計算を行うことで、スピン分裂の大きさなどを理論的に見積もったり、また他の実験によって、スピン分裂に起因する現象の観測などが望まれる。スピン分裂に起因する現象の観測には、例えば、序論にも軽く述べたスピントルクダイオード方を用いた方法がある。スピン分裂が起きている系では、電流を印加するとエデルシュタイン効果によって、スピン分裂に依存した方向に磁化が発生する。それによって局在モーメントに有効磁場を与えることができ、交流電流を印加すれば交流磁場を与えることができる。この交流磁場によって、磁気共鳴を励起できるかできないかを観測することで、有効磁場の方向がわかり、スピン分裂の様子がわかるというものである。そのような研究によって、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ が図 3.1.5 に示したようなスピン分裂をしていることが確立されれば、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ は純粋なドレッセルハウス型のスピン分裂を持つ標準的な空間反転対称性が破れた金属磁性体になりうる。そして、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ において電流磁気カイラル効果なども詳細に調べることで、対称性の破れと輸送現象の物理のより一般的な理解に貢献することが期待される。そういう意味で本研究は、対称性の破れと輸送現象の物理の理解を

深める研究への手がかりを与えた結果といえる。

MnP に関しては、初めて金属磁性体において、らせんのヘリシティを電流によって制御することに成功した。ヘリシティという外乱に強い内部自由度を、電流によって制御・検出できたことは、スピントロニクス分野に新たな選択肢を与える重要な結果となった。メモリーなどへの実用化に向けた問題点としては、MnP では、低温かつ高磁場という環境が必要なことである。室温で行うためには、MnAu₂ [74] などの室温でらせん磁性を示す薄膜を用いるとよい。この物質においても、ヘリシティ制御の研究が望まれる。また、高磁場が必要なことに関しては、スピン流を用いると解決すると考えられる。理論的に、ヘリカルらせん磁性体でスピン流の二色性が計算されており [75, 76]、この逆効果を用いれば、スピン流を用いてヘリシティを制御できると考えられる。この場合磁場は必要ない。スピン流を外場として用いるためにはより高度な実験技術が必要であるが、MnAu₂ とスピン流を用いれば、室温かつゼロ磁場でヘリシティを制御できると考えられる。本研究は、将来的にヘリシティが磁気メモリーとして応用されるための大きな一歩であったといえる。また、磁気メモリー効果に関しては、MnP が金属であることを利用し、マルチフェロイック物質でも観測されていた磁気メモリー効果の起源が、ブロッホ磁壁であると突き止めた。ドメイン境界であるドメイン壁は、中性子などでは観測しにくいものであり、それがメモリー効果の起源であるという証拠を出せたことは重要なことである。また、ドメイン境界におけるキラリティとバルク全体としてのキラリティの関係性を明らかにでき、界面とバルクとの間で物性の情報伝達が行えることを示している。今後の展望としては、今回の結果はやはり電気抵抗しか見ていないので、例えばSTMなどでブロッホ磁壁のヘリシティを観測するようなことができると、より確実になると考えられる。そのような研究によって、界面とバルクとの間における物理パラメータの関係への理解に貢献することが期待される。本研究は、物理パラメータの中でもキラリティの関係性を明らかにできた点で、非常に重要な結果である。

まとめると本研究では、空間反転対称性が破れた金属磁性体における電流磁気相関として、対称性の破れが負の磁気抵抗、ホール抵抗、異方的磁気抵抗、第2次高調波抵抗に与える影響を観測した。また、電流によって磁気構造の内部自由度を制御することにも成功した。さらに、その内部自由度が別の磁気相においても保存していることを発見し起源を解明した。この結果によって、対称性と輸送現象の物理の一般的理解に貢献しただけでなく、磁性体の内部自由度を電流によって制御する新たな手法を確立した。これらは基礎物理学的に重要なだけでなく、応用の観点からも重要な結果となった。応用の観点から考えると、この電流による制御手法は磁気メモリーを作る際に非常に有用であり、本研究の結果をベースに実用化へ発展する可能性がある。今後は、極低温や高磁場を必要としない低

消費電力での制御手法への発展が望まれる。

付録 A

Cr₁₁Ge₁₉ の磁気共鳴

A.1 マイクロ波測定

試料にマイクロ波を照射するためにコプラナ導波路を用いた。コプラナ導波路とは、図 A.1.1 に示すような構造をしており、試料に GHz の交流磁場を印加することができる。

これを用いて Cr₁₁Ge₁₉ の磁気共鳴を測定した。

A.2 Cr₁₁Ge₁₉ の磁気共鳴測定

コプラナ回路を用いたマイクロ波吸収の実験で Cr₁₁Ge₁₉ の磁気共鳴を測定した。実験の配置図は図 A.2.1 のようになっており、マイクロ波が *a* 軸に伝搬し、磁場もその方向にかけて測定した。

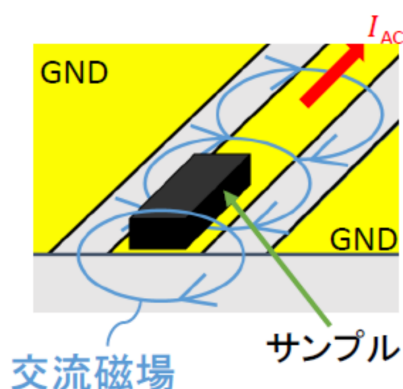


図 A.1.1. コプラナ導波路概要図。

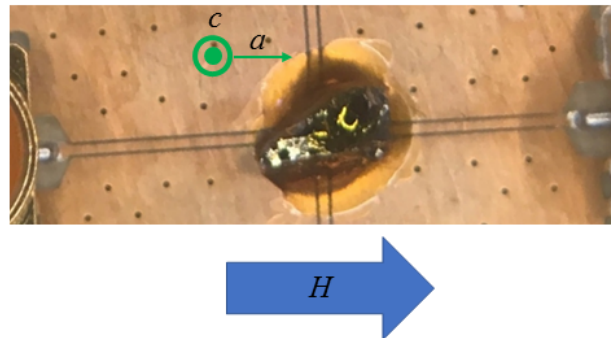


図 A.2.1. マイクロ波吸収測定の様子。

図 A.2.2(a) と図 A.2.3(a) に 10 K と 40 K での、各磁場におけるマイクロ波吸収 $\Delta S_{21} = S_{21} - S_{21}(\mu_0 H = 2\text{T})$ の 40 GHz までのスペクトルを示す。さらに図 A.2.2(b) と図 A.2.3(b) にそのカラープロットを示す。スペクトルの図において、 ΔS_{21} が減っている部分が強磁性共鳴が起きている領域である。カラープロットにおいてはこれが緑色の部分として表れている。特に高周波では回路由来のノイズが多くデータが汚いが、磁気共鳴によるマイクロ波の吸収が観測されている。40 K においてその共鳴周波数の磁場依存性に注目すると、磁化が飽和するまでは共鳴周波数は磁場をあげると下がっていき、磁化が飽和した後は磁場に対して線形に増加する振る舞いを見せた。これは典型的な一軸異方性を持つ強磁性体で観測される振る舞いと同じである [77]。一方、10 K におけるデータを見ると、磁気共鳴周波数が常に磁場に対して線形にあがっているようにも見えるが、回路由来のノイズピークと重なっているのが原因で一軸異方性を持つ強磁性体の振る舞いが見えてないだけのようにも見える。また、どちらの温度においても、2つの共鳴線がカラープロットから確認できることから、今回用いた結晶にいくつか相があるのではないかと考えられる。磁気共鳴測定のためできるだけ大きな試料を用いる必要があったので、この結晶に関しては磁化測定ができなく、X線での評価にも限界がある(X線では表面しか見えない)大きさであるため、良質な単結晶になっているかはそこまで確認できていない。そのため正確な結果を示しているとはいえないが、40 GHz 以下で強磁性共鳴が観測できていることは確かである。

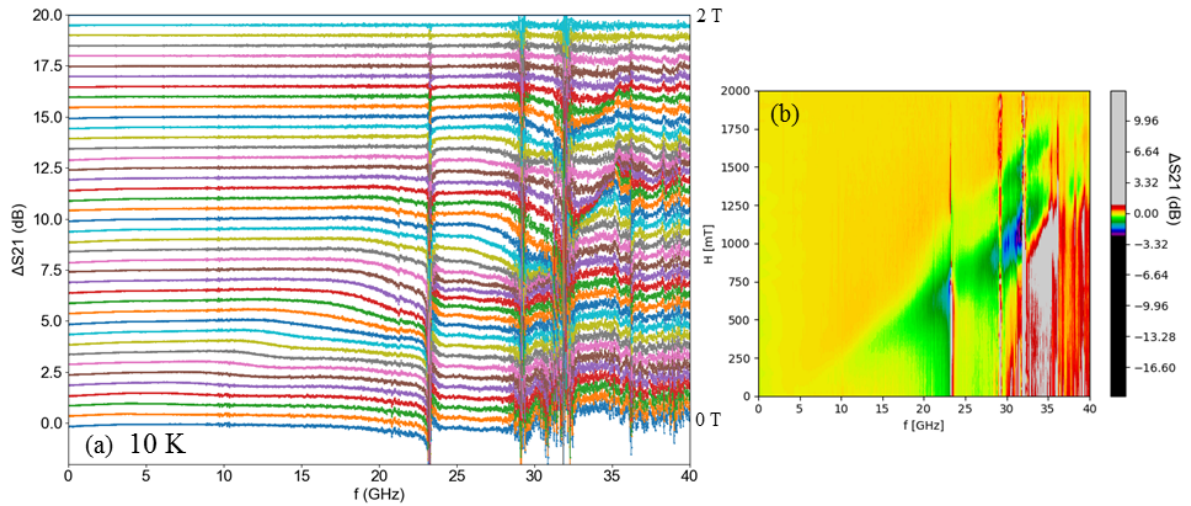


図 A.2.2. (a)10 K での各磁場におけるマイクロ波吸収 ΔS_{21} のスペクトルと (b) そのカラープロット。

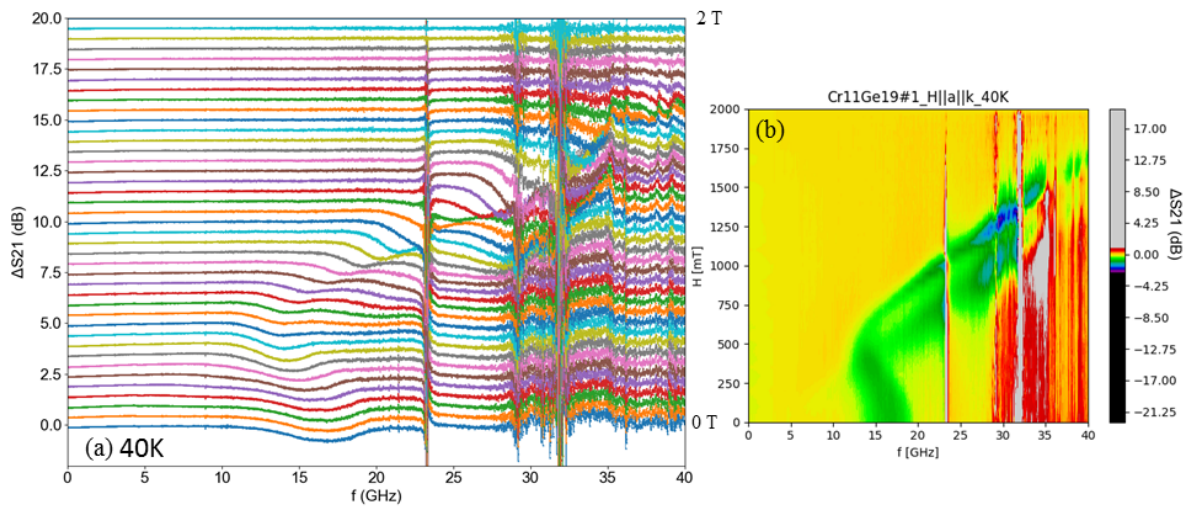


図 A.2.3. (a)40 K での各磁場におけるマイクロ波吸収 ΔS_{21} のスペクトルと (b) そのカラープロット。

付録 B

MnP における共鳴 X 線散乱実験と 偏極中性子散乱実験

この節では、MnP を用いた電流による金属のらせん磁性体のヘリシティ制御の研究において、電流磁気カイラル効果以外の手法を用いてヘリシティを観測することを試みた結果を示す。

B.1 X 線を用いたらせん磁性体のキラリティ検出

らせん磁性体のキラリティを検出する手法として、円偏光 X 線散乱実験がある。非共鳴 X 線散乱での、らせん磁気構造の散乱断面積は、

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & C \sin^2 2\theta \{ S^2 + 2(L + S)^2 \sin^2 \theta + (2L \sin^2 \theta + S)^2 \\ & - 4P_{\text{lin}} [L \sin^2 \theta (L \sin^2 \theta + S)] \\ & \pm 4P_{\text{circ}} \sin \theta (L + S) (L \sin^2 \theta + S) \} \end{aligned} \quad (\text{B.1.1})$$

である [78,79]。ここで、 C は定数、 L と S はそれぞれスピン磁化と軌道磁化のフーリエ成分、 P_{lin} と P_{circ} はそれぞれ入射ビームの直線偏光強度と円偏光強度である。最後の項の±は、らせん磁気構造のキラリティに依存する。つまり、円偏光の X 線を用いれば、磁気構造のキラリティを検出することができる。この手法により、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [80] や、 Ho [81,82]、 DyMnO_3 [83]、 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [84] などのらせん磁気ドメインの観測が行われている。例として、図 B.1.1 に $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [80] の結果を、図 B.1.2 に Ho [81] の結果を示す。

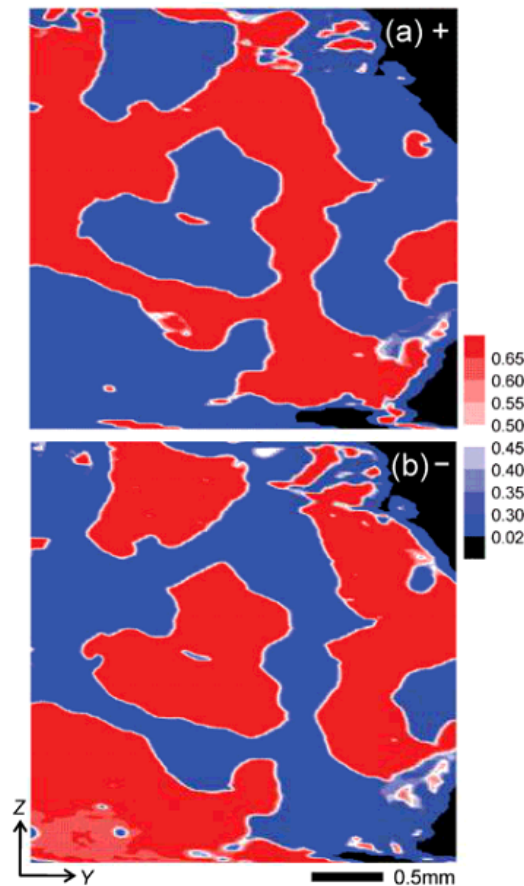


図 B.1.1. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ における、円偏光 X 線散乱によるらせん磁気ドメインイメージ。(a) と (b) では逆の円偏光 X 線を用いており、赤と青の領域はそれぞれ左巻きらせんと右巻きらせん領域を表す。黒い領域は試料がない部分を示す。

B.2 SPring-8 における共鳴 X 線散乱実験

X 線散乱実験により、MnP のらせん磁気構造のキラリティを観測するため、SPring-8 の BL17 (2017 年現在) にて実験を行った。ここでは、X 線散乱強度に起因する原子散乱因子が、原子の吸収端近傍で大きくなることを利用した共鳴 X 線散乱実験を行った。図 B.2.1 に、別の物質ではあるが、 LaSrMnO_4 における Mn の L_2 端及び L_3 端の X 線吸収スペクトルを示す [85]。SPring-8 の BL17 では、このエネルギー領域の X 線を入射できたため、MnP において Mn の共鳴 X 線散乱実験を行った。結果としては、図 B.2.2 に示すように、X 線吸収スペクトルはきれいに測定できたが、磁気反射をそもそも観測するこ

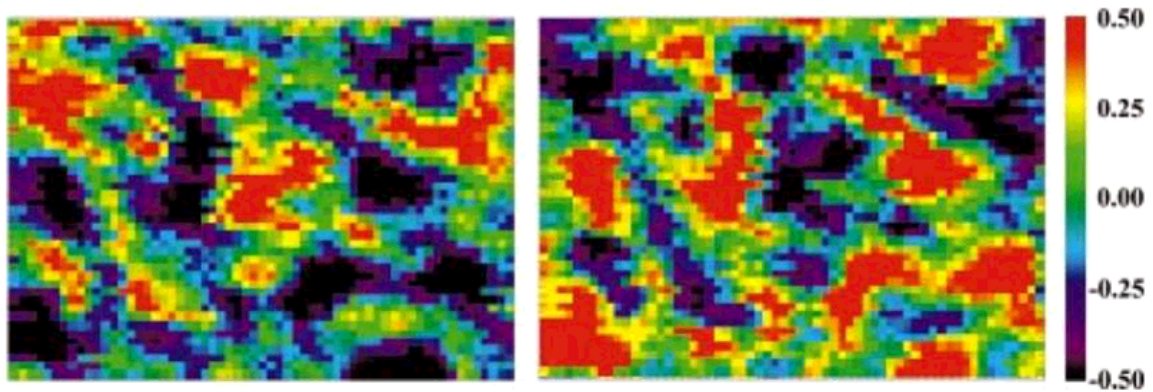


図 B.1.2. $600 \times 450 \mu\text{m}^2$ の領域の Ho における、円偏光 X 線散乱によるらせん磁気ドメインイメージ。2つの図はそれぞれ別のサテライトピークをプロットしたもので、赤と青の領域がキラリティドメインを表す。

とができなかった。先行研究 [86] の MnP における共鳴 X 線散乱実験では、図 B.2.3 に示すように、結晶によるメインの散乱ピークの 7 桁下の強度で磁気散乱が観測されていた。しかし、当時の SPring-8 の BL17 ではこの制度の測定が不可能であったため、我々は MnP の磁気散乱を観測することができなかった。

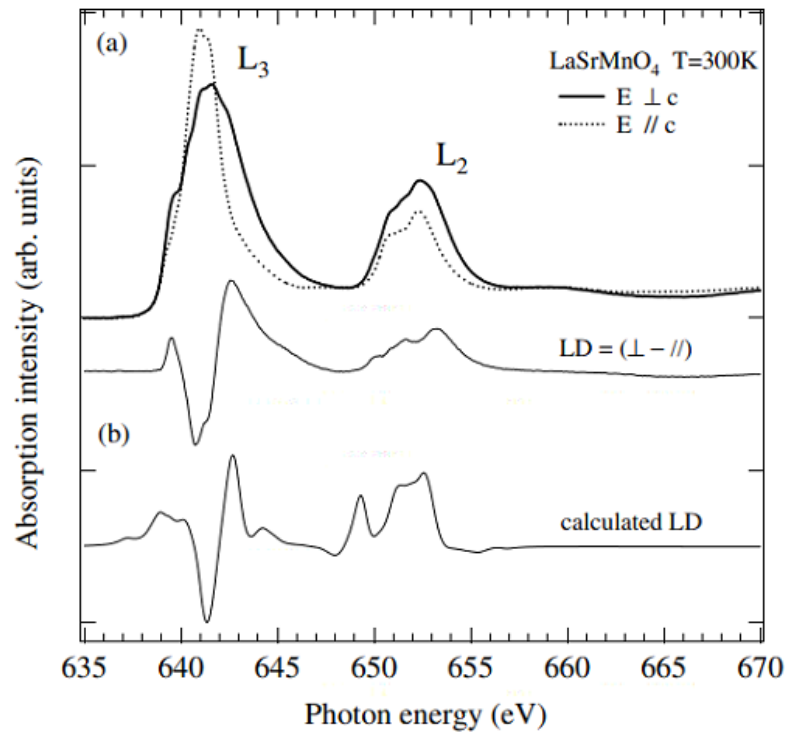


図 B.2.1. LaSrMnO_4 の c 軸に垂直及び平行な電場ベクトルを持つ直線偏光 X 線による Mn の L_2 端及び L_3 端吸収スペクトル [85]。

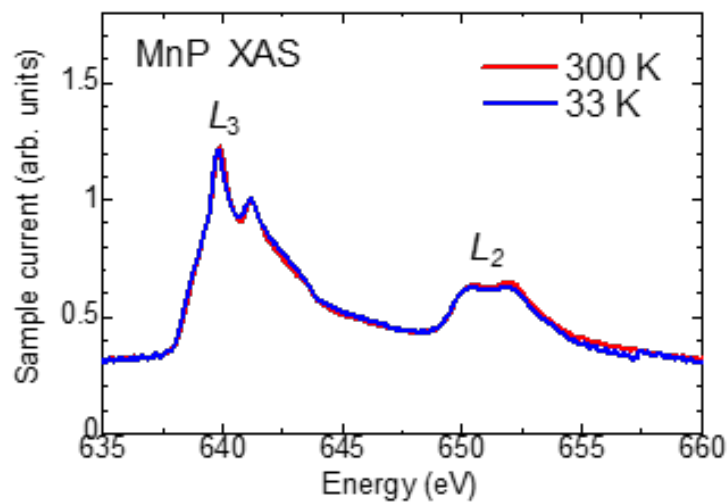


図 B.2.2. 我々が観測した、MnP における、室温 (300 K) とらせん磁性相 ($T_N = 50$ K) における X 線吸収スペクトル。

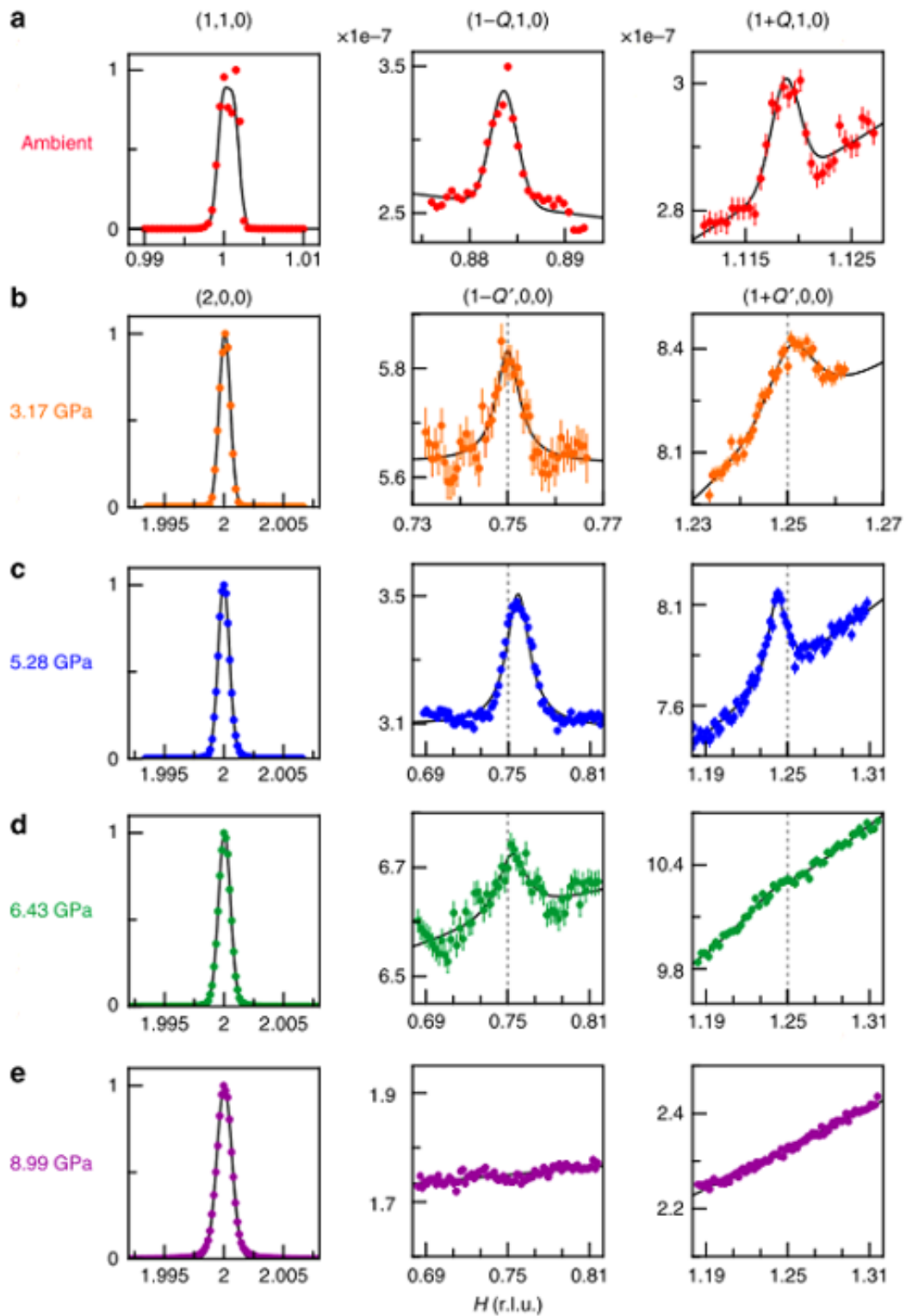


図 B.2.3. 各圧力下における MnP の X 線散乱スペクトル [86]。

B.3 中性子を用いたらせん磁性体のキラリティ検出

らせん磁性体のキラリティを検出する他の手法として、偏極中性子を用いた方法がある。偏極中性子散乱実験では、アップかダウン（+か-）の偏極中性子を入射し、片方のスピンのみを検出することができる。例えば、 x 方向に量子化軸を取り、散乱面が xy 面の場合を考えると、散乱断面積は、

$$\sigma_x^{++} = \sigma_x^{--} = \sigma_N \quad (\text{B.3.1})$$

$$\sigma_x^{+-} = \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_i M_{ch} \quad (\text{B.3.2})$$

$$\sigma_x^{-+} = \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_i M_{ch} \quad (\text{B.3.3})$$

となる [87]。ここで、 σ_x^{++} 、 σ_x^{+-} 、 σ_x^{-+} 、 σ_x^{--} はそれぞれ、アップスピンからアップスピン、アップからダウン、ダウンからアップ、ダウンからダウンへの散乱断面積を表す。 σ_N は原子核の核力による散乱断面積で、 σ_M^y と σ_M^z はそれぞれ y 方向と z 方向の磁化による磁気散乱断面積である。 P_i は入射中性子のスピン分極率で、 M_{ch} はいわゆるカイラル項である。カイラル項は磁気構造のキラリティに依存する。偏極中性子散乱実験によって、このカイラル項（の符号）を測定することで、磁気構造のキラリティを観測することができる。式 (B.3.1)~(B.3.3) を変形すると、

$$\frac{\sigma_x^{+0} - \sigma_x^{-0}}{2P_i} = M_{ch} \quad (\text{B.3.4})$$

となる。ここで、添え字の 0 は、検出する中性子のスピンを片方に限定しないことを意味する。つまり、検出する際にスピン分解を行わなくとも、アップまたはダウンに偏極した中性子を入射し、それら磁気散乱を観測することで、カイラル項を測定することができる。例として、MnSi での偏極中性子散乱実験の結果を図に示す [88]。

B.4 J-PARC 大観における偏極中性子散乱実験

X 線によって MnP のヘリシティを観測することに失敗したため、次に中性子を用いて実験を行うことにした。偏極中性子散乱実験を行う必要があるため、J-PARC の BL15 大観にて実験を行った。ここでは、式 (B.3.4) に示すように、偏極した中性子を入射し、検出側ではすべての中性子を検出した。図 (B.4.1) に、MnP で行った偏極中性子散乱実験の代表的な結果を示す。X 線のときは異なり、磁気散乱は容易に観測できた。しかし、電流印加によってキラリティを制御することはできなかった。中性子散乱の実験は、第 4 章

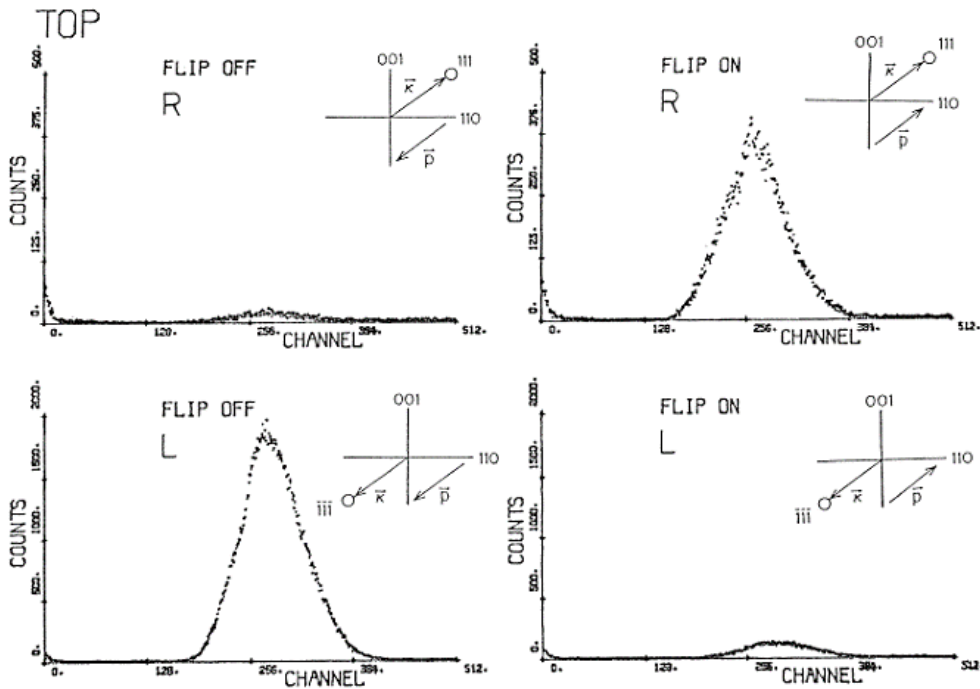


図 B.3.1. MnSi における偏極中性子散乱 [88]。FLIP の ON/OFF は、入射中性子スピンのアップかダウンかを表す。L と R は、 $-Q$ と $+Q$ の磁気散乱を表す。

に示した微細加工試料を用いた実験を行う前から行っていたため、ひたすらに電流密度を上げる努力を行っていた。その経過の様子を図 (B.4.2) に示す。2020 年 1 月時点では、バルク試料を用いているのにも関わらず、電流密度にして約 $4 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ もの電流を印加することに成功した。しかし、その時の試料は、電流・磁場を印加すると、ローレンツ力などにより試料が割れてしまった。また、J-PARC 大観においては、横磁場が最大 1 T しか印加できず、温度ポーリングで実験を行っていた。第 4 章に示したように、温度ポーリングでは MnP のヘリシティは制御できない。そのため、2020 年現在では、J-PARC 大観で行える偏極中性子散乱実験では、MnP を用いた電流によるらせん磁性体のヘリシティ制御の実験を行うことは不可能であることが、微細加工試料を用いた実験によってわかった。

B.5 今後の展望～NIST における実験～

第 4 章に示した微細加工試料を用いた実験の結果から、MnP のらせん磁性体のヘリシティを制御するためには磁場ポーリングを行う必要があり、5T 以上の高磁場を印加する

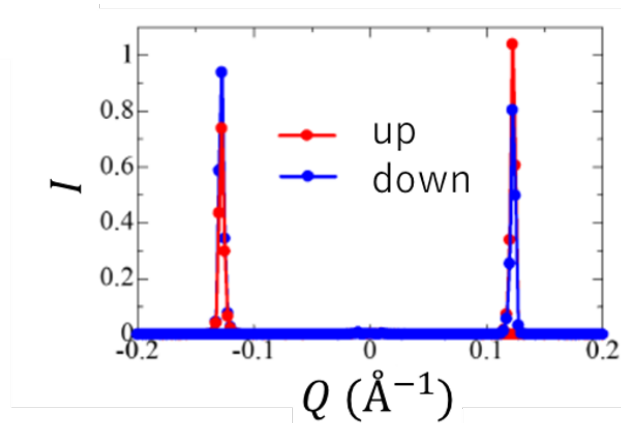


図 B.4.1. 我々が観測した、MnP における偏極中性子散乱。赤丸と青丸は入射中性子スピンのアップかダウンかを表す。右巻きらせんと左巻きらせんが半分ずつ存在していることを表す結果である。

2018/6	2019/3	2020/1
印加電流 $I = 0.2 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ $I_{\text{max}} = 0.3 \text{ A}$ サンプルサイズ $0.8 \times 1.6 \times 10 \text{ mm}^3$	印加電流 $I = 1.8 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ $I_{\text{max}} = 0.3 \text{ A}$ サンプルサイズ $0.25 \times 0.65 \times 5 \text{ mm}^3$	印加電流 $I = 3.9 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ $I_{\text{max}} = 1.25 \text{ A}$ サンプルサイズ $0.16 \times 0.2 \times 2.4 \text{ mm}^3$

図 B.4.2. MnP における偏極中性子散乱実験の様子。

必要があることがわかった。また、式 (B.3.4) に示すような実験を行うため、横磁場が必要である。横に高磁場を印加でき、かつ偏極中性子散乱実験を行える施設は世界を見渡しても数カ所しか存在しない。そのうちの 하나가、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) である。NIST では、横磁場最大 9T まで印加できるマグネットがあり、偏極中性子散乱実験を行うことができる。そこで今後は、NIST にて実験を行うことを計画している。

微細加工試料を用いた実験と J-PARC 大観における実験の結果から、バルクでも電流によるヘリシティ制御を行うために解決すべき課題は、電流密度をもう少し上げつつ、ローレンツ力に耐えうる構造を作ることのみである。そのような構造として、図 (B.5.1) に示すような治具を用意した。これは、サファイア基板に溝を掘り、そこに MnP をおいて、上からサファイアで挟み込んで試料を固定するものである。また電極には、銅箔を用い、試料との接触部分には H₂O₂ を使用した。まだ最終的な形状にはなっていないが、この方法で試料周りを準備し、COVID-19 が落ち着いて NIST に出張しに行けるようになったら、実験を行う予定である。

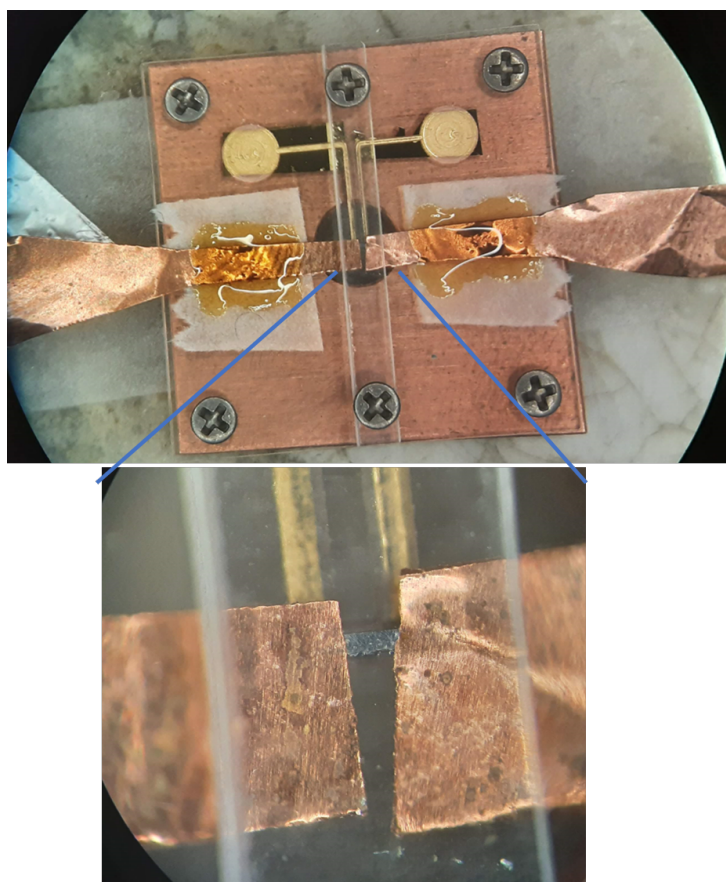


図 B.5.1. サファイア基板を用いて MnP を固定したときの様子。

謝辞

本研究の遂行に際し、多くの方々からご協力・ご助言を賜りました。ここに簡単に紹介させて頂き、感謝の意を表したいと思います。

まず、東北大学金属材料研究所の小野瀬佳文 教授には、実質的な指導教官として研究の方向性の指導やディスカッションなど、学部4年生の時から約6年間研究者として様々なことをご指導いただき、大変感謝いたしております。また、東京大学大学院総合文化研究科の前田京剛 教授には、小野瀬佳文 教授が東京大学から東北大学へ異動になってから、研究自体は東北大学で行っていたのにも関わらず、東京大学の指導教官として様々な事務手続きなどのご支援をいただき大変感謝いたします。

東北大学金属材料研究所の新居陽一 助教には、学部4年生の時からほぼすべての実験にアドバイスいただきました。実験室にある装置の使い方から、物性研のブリッジマン炉や単結晶 X 線回折装置の利用、SPring-8 や J-PARC などの大型実験施設への出張まで、具体的な実験のアドバイスをたくさんいただき、大変感謝いたしております。共同研究者の東京大学物性研究所の石井梨恵子 技術職員、広井善二 教授にはブリッジマン炉を、東京大学物理工学科齊藤英治 教授、有沢洋希 氏には FIB 装置を貸していただきました。本研究はこれらの装置なしには成しえないものであり、大変感謝いたしております。

東京大学物性研究所の矢島健 助教には単結晶 X 線回折実験でお世話になりました。SPring-8 の田中良和 専任研究員には共鳴 x 線散乱実験で全面的にお世話になりました。偏極中性子散乱実験では、東北大学金属材料研究所の藤田全基 教授、南部雄亮 准教授、池田陽一 助教には、J-PARC での実験に至る過程から今後の NIST での実験まで、中性子に関わる実験や手続きについて全面的にお世話になりました。藤田研の方々の協力なしに中性子散乱実験の研究は成しえないものでした。J-PARC の大石一城 BL15 グループリーダーには J-PARC での偏極中性子散乱実験で大変お世話になりました。東北大学金属材料研究所の高梨弘毅 教授と関剛斎 准教授には微細加工に必要な電子ビームリソグラフィ装置をお貸しいただきました。東北大学金属材料研究所のパウアーゲリット 教

授、大阪府立大学の戸川欣彦 教授、同じく島本雄介 氏、東邦大学の大江純一郎 教授には、MnP のヘリシティ制御の研究に関して実りあるディスカッションをしていただきました。

小野瀬研の井口雄介 氏、佐々木遼 氏、廣金優二 氏、濱原義明 氏、石井優太 氏、大津光巧 氏、赤池瑞生 氏、東大悟 氏、木元悠太 氏とは、日々の生活、研究を共にし、同じ研究室メンバーとして楽しい研究生生活を送ることができました。また小野瀬研（東大）秘書の古菌由里さん、小野瀬研（東北大）の事務職員 酒井恵子さんには、会計処理から雑務まで日々お世話になりました。前田研秘書の鈴木智子さん、関連基礎事務の村上由美子さん、前田泉さんには、東北大に異動してから科研費などの事務処理で大変お世話になりました。

本研究の一部は、日本学術振興会の研究課題「空間反転対称性が破れた遍歴磁性体における電流磁気効果」（JPSJ 科研費 JP19J11151）として助成を受けたものです。この助成のおかげでより一層研究に取り組むことができました。

最後に、これまで支えて下さった両親と、私生活を支えてくれた妻 明日香に感謝いたします。

参考文献

- [1] Mühlbauer, S. *et al.* Skyrmion lattice in a chiral magnet. *Science* **323**, 915–919 (2009).
- [2] Yu, X. *et al.* Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal. *Nature* **465**, 901–904 (2010).
- [3] Neubauer, A. *et al.* Topological hall effect in the *a* phase of mnsi. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186602 (2009).
- [4] Jonietz, F. *et al.* Spin transfer torques in mnsi at ultralow current densities. *Science* **330**, 1648–1651 (2010).
- [5] 有馬孝尚. マルチフェロイクス：物質中の電磁気学の新展開 (共立出版, 2014).
- [6] Folen, V. J., Rado, G. T. & Stalder, E. W. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.* **6**, 607–608 (1961).
- [7] Tokunaga, Y., Taguchi, Y., Arima, T.-h. & Tokura, Y. Electric-field-induced generation and reversal of ferromagnetic moment in ferrites. *Nat. Phys.* **8**, 838–844 (2012).
- [8] Yamasaki, Y. *et al.* Electric control of spin helicity in a magnetic ferroelectric. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 147204 (2007).
- [9] Rikken, G. L. J. A. & Raupach, E. Observation of magneto-chiral dichroism. *Nature* **390**, 493–494 (1997).
- [10] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F. & Zinn, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B* **39**, 4828–4830 (1989).
- [11] Baibich, M. N. *et al.* Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472–2475 (1988).
- [12] Ralph, D. & Stiles, M. Spin transfer torques. *Journal of Magnetism and Magnetic*

- Materials* **320**, 1190 – 1216 (2008).
- [13] Slonczewski, J. Currents and torques in metallic magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **247**, 324 – 338 (2002).
- [14] Slonczewski, J. C. Currents, torques, and polarization factors in magnetic tunnel junctions. *Phys. Rev. B* **71**, 024411 (2005).
- [15] Myers, E. B., Ralph, D. C., Katine, J. A., Louie, R. N. & Buhrman, R. A. Current-induced switching of domains in magnetic multilayer devices. *Science* **285**, 867–870 (1999).
- [16] Miron, I. *et al.* Current-driven spin torque induced by the rashba effect in a ferromagnetic metal layer. *Nat. Mater.* **9**, 230–234 (2010).
- [17] Miron, I. M. *et al.* Perpendicular switching of a single ferromagnetic layer induced by in-plane current injection. *Nature* **476**, 189–193 (2011).
- [18] Wadley, P. *et al.* Electrical switching of an antiferromagnet. *Science* **351**, 587–590 (2016).
- [19] Godinho, J. *et al.* Electrically induced and detected néel vector reversal in a collinear antiferromagnet. *Nat. Commun.* **9**, 4686 (2018).
- [20] Togawa, Y. *et al.* Chiral magnetic soliton lattice on a chiral helimagnet. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 107202 (2012).
- [21] Togawa, Y. *et al.* Interlayer magnetoresistance due to chiral soliton lattice formation in hexagonal chiral magnet CrNb_3S_6 . *Phys. Rev. Lett.* **111**, 197204 (2013).
- [22] Rashba, E. Properties of semiconductors with an extremum loop. 1. cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop. *Sov. Phys.* **2**, 1109 (1960).
- [23] Dresselhaus, G. Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures. *Phys. Rev.* **100**, 580–586 (1955).
- [24] Fang, D. *et al.* Spin-orbit-driven ferromagnetic resonance. *Nat. Nano.* **6**, 413 (2011).
- [25] Edelstein, V. Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems. *Solid State Communications* **73**, 233 – 235 (1990).
- [26] Rushforth, A. W. *et al.* Anisotropic magnetoresistance components in (ga,mn)as. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 147207 (2007).
- [27] Rikken, G. L. J. A., Fölling, J. & Wyder, P. Electrical Magnetochiral Anisotropy.

- Phys. Rev. Lett.* **87**, 236602 (2001).
- [28] Yokouchi, T. *et al.* Electrical magnetochiral effect induced by chiral spin fluctuations. *Nat. Commun.* **8**, 866 (2017).
- [29] Aoki, R., Kousaka, Y. & Togawa, Y. Anomalous Nonreciprocal Electrical Transport on Chiral Magnetic Order. *Phys. Rev. Lett.* **122**, 057206 (2019).
- [30] Caillat, T., Fleurial, J.-P. & Borshchevsky, A. Growth and some properties of $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$. *Journal of Alloys and Compounds* **252**, 12 – 15 (1997).
- [31] Ghimire, N. J. *et al.* Complex itinerant ferromagnetism in noncentrosymmetric $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$. *Phys. Rev. B* **85**, 224405 (2012).
- [32] 安達健五. 化合物磁性 遍歴電子系 (裳華房, 1996).
- [33] Weiss, R. & a.S. Marotta. Spin-dependence of the resistivity of magnetic metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **9**, 302–308 (1959).
- [34] Ziman, J. M. *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, 1972).
- [35] Masuda, Y., Hioki, T. & Oota, A. Spin fluctuations in itinerant electron ferromagnet Sc_3In . *Physica B* **91**, 291–297 (1977).
- [36] Nagaosa, N., Sinova, J., Onoda, S., MacDonald, A. H. & Ong, N. P. Anomalous hall effect. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539–1592 (2010).
- [37] Tian, Y., Ye, L. & Jin, X. Proper scaling of the anomalous hall effect. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087206 (2009).
- [38] Dugaev, V. K., Bruno, P., Taillefumier, M., Canals, B. & Lacroix, C. Anomalous hall effect in a two-dimensional electron gas with spin-orbit interaction. *Phys. Rev. B* **71**, 224423 (2005).
- [39] Sinitsyn, N. A., Niu, Q., Sinova, J. & Nomura, K. Disorder effects in the anomalous hall effect induced by berry curvature. *Phys. Rev. B* **72**, 045346 (2005).
- [40] McGuire, T. & Potter, R. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. *IEEE T. Magn.* **11**, 1018–1038 (1975).
- [41] Smit, J. Magnetoresistance of ferromagnetic metals and alloys at low temperatures. *Physica* **17**, 612 – 627 (1951).
- [42] van Gorkom, R. P., Caro, J., Klapwijk, T. M. & Radelaar, S. Temperature and angular dependence of the anisotropic magnetoresistance in epitaxial Fe films. *Phys. Rev. B* **63**, 134432 (2001).
- [43] Han, H. *et al.* Anisotropic magnetic coupling with a two-dimensional character-

- istic in noncentrosymmetric crystal. *Sci. Rep.* **6** (2016).
- [44] Zagryazhskii, V. L., Gel'd, P. V. & Shtol'ts, A. K. Magnetic susceptibility and electrical conductivity of the highest chromium germanide. *Sov. Phys. J.* **11**, 23–25 (1968).
- [45] Kolenda, M., Stoch, J. & Szytuła, A. Esca and magnetic studies of the cr-ge system. *J. Magn. Magn. Mater.* **20**, 99–106 (1980).
- [46] Takagi, R. *et al.* Low-field bi-skyrmion formation in a noncentrosymmetric chimney ladder ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 037203 (2018).
- [47] Avalos, M. *et al.* Absolute Asymmetric Synthesis under Physical Fields: Facts and Fictions. *Chem. Rev.* **98**, 2391–2404 (1998).
- [48] Feringa, B. L. & van Delden, R. A. Absolute Asymmetric Synthesis: The Origin, Control, and Amplification of Chirality. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3418–3438 (1999).
- [49] Ishihara, S. Electronic ferroelectricity and frustration. *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 011010 (2010).
- [50] Ishikawa, Y., Tajima, K., Bloch, D. & Roth, M. Helical spin structure in manganese silicide MnSi. *Solid State Commun.* **19**, 525 – 528 (1976).
- [51] Nakanishi, O., Yanase, A., Hasegawa, A. & Kataoka, M. The origin of the helical spin density wave in MnSi. *Solid State Commun.* **35**, 995 – 998 (1980).
- [52] Yoshimori, A. A New Type of Antiferromagnetic Structure in the Rutile Type Crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 807–821 (1959).
- [53] Koehler, W. C. Magnetic Properties of Rare-Earth Metals and Alloys. *J. Appl. Phys.* **36**, 1078–1087 (1965).
- [54] Wessely, O., Skubic, B. & Nordström, L. Spin-transfer torque in helical spin-density waves. *Phys. Rev. B* **79**, 104433 (2009).
- [55] Huber, E. E. & Ridgley, D. H. Magnetic Properties of a Single Crystal of Manganese Phosphide. *Phys. Rev.* **135**, A1033–A1040 (1964).
- [56] Yamazaki, T. *et al.* Novel Magnetic Chiral Structures and Unusual Temperature Hysteresis in the Metallic Helimagnet MnP. *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 054711 (2014).
- [57] Felcher, G. P. Magnetic Structure of MnP. *J. Appl. Phys.* **37**, 1056–1058 (1966).
- [58] Moon, R. M. Neutron polarization analysis measurements on the spiral phase of MnP. *J. Appl. Phys.* **53**, 1956–1957 (1982).
- [59] Koyama, T. *et al.* Unconventional Magnetic Domain Structure in the Ferromag-

- netic Phase of MnP Single Crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 043701 (2012).
- [60] Shiomi, Y., Iguchi, S. & Tokura, Y. Emergence of topological Hall effect from fanlike spin structure as modified by Dzyaloshinsky-Moriya interaction in MnP. *Phys. Rev. B* **86**, 180404 (2012).
- [61] Reis, M. S. *et al.* Influence of the strong magnetocrystalline anisotropy on the magnetocaloric properties of MnP single crystal. *Phys. Rev. B* **77**, 104439 (2008).
- [62] Zieba, A., Becerra, C. C., Fjellvåg, H., Oliveira, N. F. & Kjekshus, A. Mn_{0.9}Co_{0.1}P in an external field: Lifshitz point and irreversibility behavior of disordered incommensurate phases. *Phys. Rev. B* **46**, 3380–3390 (1992).
- [63] Ideue, T. *et al.* Bulk rectification effect in a polar semiconductor. *Nature Physics* **13** (2017).
- [64] Ishizuka, H. & Nagaosa, N. Anomalous electrical magnetochiral effect by chiral spin-cluster scattering. *Nat. Commun.* **11** (2020).
- [65] Taniguchi, K., Abe, N., Ohtani, S. & Arima, T. Magnetoelectric memory effect of the nonpolar phase with collinear spin structure in multiferroic MnWO₄. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 147201 (2009).
- [66] Xie, Y. M., Zang, H., Ceng, W. D., Wu, H. Y. & Wang, C. C. Magnetoelectric memory effect of paramagnetic nonpolar phase in Co₄Nb₂O₉. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 082906 (2018).
- [67] Wu, W. B. *et al.* Multiferroic nanoregions and a memory effect in cupric oxide. *Phys. Rev. B* **81**, 172409 (2010).
- [68] De, C. & Sundaresan, A. Possible coexistence of cycloidal phases, magnetic field reversal of polarization, and memory effect in multiferroic R_{0.5}Dy_{0.5}MnO₃ (R = Eu and Gd). *Appl. Phys. Lett.* **107**, 052902 (2015).
- [69] Nakajima, T., Mitsuda, S., Yamazaki, H. & Matsuura, M. Residual-charge induced memory effect of electric polarization in multiferroic CuFe_{1-x}Ga_xO₂ as seen via polarized neutron diffraction. *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 024706 (2013).
- [70] Mitsuda, S. *et al.* Electric polarization memory effect in a magnetoelectric multiferroic CuFe_{1-x}Ga_xO₂. *Physica B: Condens. Matter* **404**, 2532–2534 (2009).
- [71] De, C., Bag, R., Singh, S. & Sundaresan, A. Multiferroic memory effect far above the Néel temperature in single-crystal Gd_{0.5}Dy_{0.5}MnO₃. *Phys. Rev. B* **100**, 104407 (2019).
- [72] Beilsten-Edmands, J. *et al.* Polarization memory in the nonpolar magnetic

- ground state of multiferroic CuFeO₂. *Phys. Rev. B* **94**, 144411 (2016).
- [73] Koyama, T. *et al.* Unconventional magnetic domain structure in the ferromagnetic phase of MnP single crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 043701 (2012).
- [74] Cheng, S. & Bussmann, K. Growth and characterization of MnAu₂ films. *J. Magn. Magn. Mater.* **421**, 336 – 339 (2017).
- [75] Watanabe, H., Hoshi, K. & Ohe, J. Chirality-induced spin current through spiral magnets. *Phys. Rev. B* **94**, 125143 (2016).
- [76] Okumura, S., Ishizuka, H., Kato, Y., Ohe, J. & Motome, Y. Spin-current diode with a monoaxial chiral magnet. *Appl. Phys. Lett.* **115**, 012401 (2019).
- [77] 白鳥紀一 & 近桂一郎. 磁性学入門 (裳華房, 2012).
- [78] Blume, M. & Gibbs, D. Polarization dependence of magnetic x-ray scattering. *Phys. Rev. B* **37**, 1779–1789 (1988).
- [79] Sutter, C. *et al.* Helicity of magnetic domains in holmium studied with circularly polarized x rays. *Phys. Rev. B* **55**, 954–959 (1997).
- [80] Hiraoka, Y. *et al.* Spin-chiral domains in Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn₂Fe₁₂O₂₂ observed by scanning resonant x-ray microdiffraction. *Phys. Rev. B* **84**, 064418 (2011).
- [81] Lang, J. C., Lee, D. R., Haskel, D. & Srajer, G. Imaging spiral magnetic domains in ho metal using circularly polarized bragg diffraction. *Journal of Applied Physics* **95**, 6537–6539 (2004).
- [82] Evans, P. G. & Isaacs, E. D. Magnetic x-ray microdiffraction. *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, R245–R263 (2006).
- [83] Schierle, E. *et al.* Cycloidal order of 4*f* moments as a probe of chiral domains in DyMnO₃. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 167207 (2010).
- [84] Fabrizi, F. *et al.* Electric field control of multiferroic domains in Ni₃V₂O₈ imaged by x-ray polarization-enhanced topography. *Phys. Rev. B* **82**, 024434 (2010).
- [85] Huang, D. J. *et al.* Orbital Ordering in La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ Studied by Soft X-Ray Linear Dichroism. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 087202 (2004).
- [86] Wang, Y. *et al.* Spiral magnetic order and pressure-induced superconductivity in transition metal compounds. *Nat. Commun.* **7**, 13037 (2016).
- [87] Simonet, V., Loire, M. & Ballou, R. Magnetic chirality as probed by neutron scattering. *The European Physical Journal Special Topics* **213**, 5–36 (2012).
- [88] Ishida, M., Endoh, Y., Mitsuda, S., Ishikawa, Y. & Tanaka, M. Crystal chirality and helicity of the helical spin density wave in mnsi. ii. polarized neutron

diffraction. *Journal of the Physical Society of Japan* **54**, 2975–2982 (1985).