

^{51}V -NMR 測定で探るスキルミオン物質 GaV_4Se_8 の局所磁性

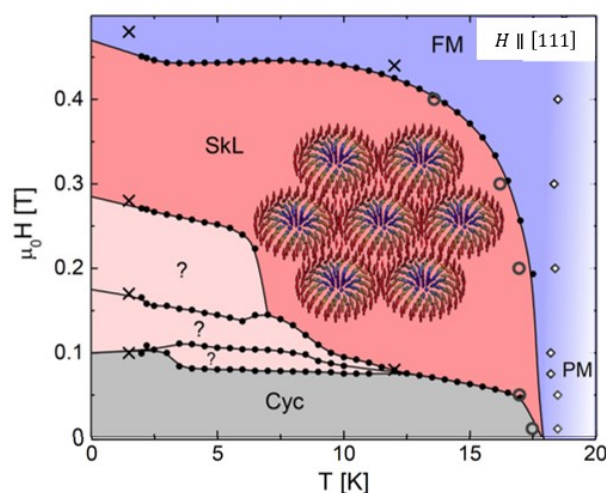
物質系専攻 47-176006 石川美咲

指導教員 瀧川 仁 (教授)

キーワード：核磁気共鳴、磁性、スキルミオン

1. 序論

空間反転対象性の破れた磁性体中では、Dzyaloshinskii-Moriya interaction (DMI) に起因する特異な磁性を持つものがある[1,2]。例えば、DMI と強磁性的な交換相互作用が競合する系では、長周期のらせん磁気構造が実現することが知られている。このらせん秩序状態に磁場を印加すると、強制強磁性相に達する前にスキルミオンと呼ばれる磁気渦が形成されることがある。スキルミオンは高密度かつ省電力な情報担体への応用が期待されており、近年盛んに研究がなされている。

図 1 : GaV_4Se_8 の磁気相図[4]

本研究では、Neel 型スキルミオン格子 (SkL) を形成する GaV_4Se_8 に注目した。 GaV_4Se_8 は欠損スピネル型の結晶構造をとり、V 原子がブリッジングパイロクロア格子を形成する。磁性を担う $\text{V}^{3.25+}$ イオンは四面体状の $(\text{V}_4\text{Se}_8)^{5+}$ クラスタを形成し、1 クラスタあたりスピン $S = 1/2$ をもつ。 $T_S = 41 \text{ K}$ で $F\bar{4}3m$ から $R3m$ への構造転移を起こし、零磁場下では $T_N = 18 \text{ K}$ で Cycloidal 型らせん秩序 (Cyc.) 相への磁気転移が起こる。図 1 に示すように、Cyc. 相において磁場を印加すると SkL 相を通り Ferro Magnetic (FM) 相へ転移することが報告されている。[3][4]。本物質はこれまで報告されてきたスキルミオン物質とは異なり、SkL 相が低温まで広く安定しており、スキルミオンの特性研究に有用な研究舞台を提供するものと期待される。しかしその一方で、構造転移に伴いマルチドメインが形成されるため、先行研究の結果には曖昧な点が多く残されている。我々は各ドメインにおける磁気構造の変化を明らかにすることを目的に、 GaV_4Se_8 の単結晶を用いた実験研究を行った。

2. 実験方法

ドメインごとに現れる磁気特性を明らかにするには、複数のプローブによる包括的なアプローチが不可欠である。そこで、磁化測定と NMR 測定を併せて行った。磁化測定には Quantum Design 社の MPMS を用いた。 ^{51}V -NMR 測定はパルス法で行った。NMR スペクトルは印加磁場を掃引しながら得る磁場掃引法と、磁場を固定した周波数掃引法によって測定した。スペクトルの微細構造を調べる際には、各周波数で得られた FT スペクトルを足し合わせた FT-sum スペクトルを解析した。測定に用いた単結晶試料は東大新領域創成科学科有馬研究室の藤間氏より提供いただいた。

3. 実験結果と考察

SkL は、(111) 面内に存在する磁気伝搬ベクトル \mathbf{q} に対して垂直に磁場を印加したとき形成される。そのため、秩序相での測定は 4.2 K 、 $H \parallel [111]$ の条件下で行った。この条件下では、 $T_S = 41$

K で $\langle 111 \rangle$ 方向に格子が伸びる4つのドメインは2タイプに分類される。一方は、格子の伸びる方向（以降、 z と呼ぶ）に磁場の印加されるドメイン（Domain①）である。Domain①では、Cyc.相から SkL.相を通して FM 相に達することが予想される。他方は、局所軸 z と印加磁場のなす角度が 109° を成す3つのドメイン（Domain②③④）である。これらは Cyc.相から連続的に Conical（Coni.）相を通り、FM 相に到達することが予想されている。以下に、各測定の結果を示す。

① 磁化測定

4.2 K、 $H \parallel [111]$ における磁化の磁場依存性を測定した（図 2）。0.08、0.17、0.38 T 付近に明瞭な磁化の折れ曲がりが見られる。これらはそれぞれ、Domain ①における Cyc.相から SkL.相への転移、Domain②③④の Coni.相から FM 相への転移、Domain①の SkL.相から FM 相への転移に対応すると考えられる。飽和磁化の値は $0.8 \mu_B$ であり、スピン $S = 1/2$ を有するクラスタ描像と大まかに一致する。また、 dM/dH により詳細な磁化の異常を調べると、0.2 T 付近にも小さいピークがあることが明らかになった。

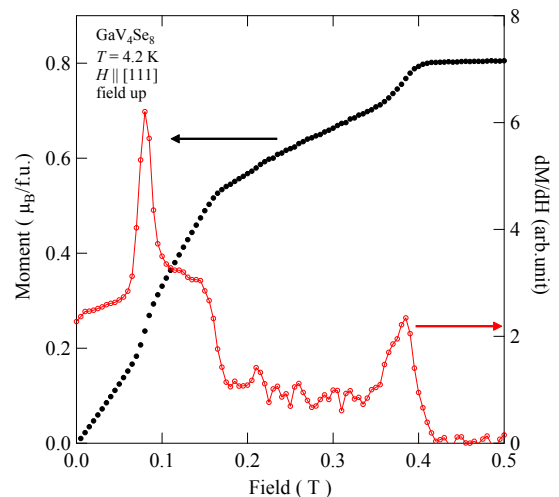


図 2：4.2 K、 $H \parallel [111]$ における磁化曲線ならびに dM/dH

② $T = 4.2 \text{ K}$ 、 $H \parallel [111]$ における ^{51}V -NMRの磁場依存性

図 3(a)に得られたスペクトルの全体図を示す。零磁場で、30 MHz 付近と74 MHz 付近に明瞭なピークが観測された。一般に、Cyc.相における NMR スペクトルは、連続的な電子スピンの方位の変化を反映して、2つのエッジを有するダブルホーン状となる。 ^{51}V 核が電子スピンの内部磁場の異方性から、74 MHz 付近のピークは z 軸に垂直な方向を向くモーメント $M = 0.48 \mu_B$ から内部磁場を受ける ^{51}V 核の信号であると考えられる。ダブルホーンの他方のエッジは2 MHz 付近に見られると予想される。30 MHz 付近のピークは Ga サイトの欠損の影響を受けた ^{51}V 核の信号と考えられる。

高周波の信号は磁場の印加に伴い2つに分裂する（図 3(b)）。一方のピークは同じ周波数にとどまった後0.2 T で消失し、他方は低周波へシフトした。以下に示すように、前者は Domain ①由来、後者は Domain②③④由来の信号であると考えられる。

Domain②③④は印加磁場を強くすると、らせん状の磁気配列が円錐状になり、次第にその円錐が閉じていく。この過程でダブルホーン状の NMR スペクトルは、2つのエッジの間隔を狭めていくことが予想される。実際、74 MHz のピークは低周波にシフトし、さらに、図 3(c)中に示すように、ブロードなピークが高周波にシフトしていく様子が見られた。これらのピーク周波数の磁

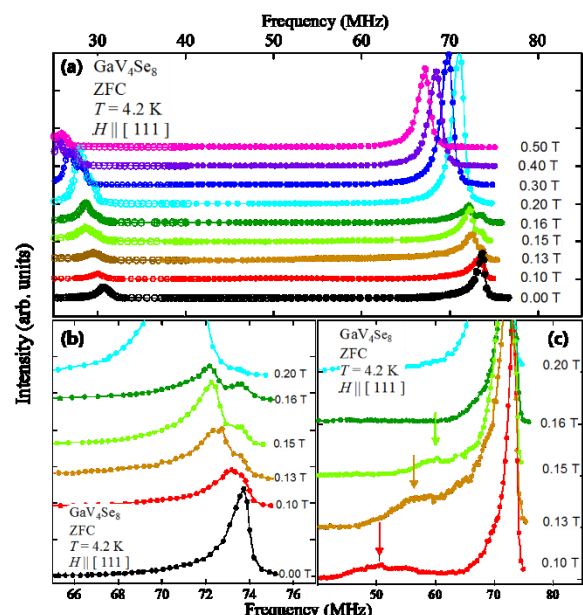


図 3：各磁場におけるスペクトルの全体図(a)と拡大図(b)(c)

場依存性より、円錐の中心角 α と、円錐の主軸と z 軸に垂直な面のなす角 β (図 4 内挿図) の磁場依存性を見積もると、図 4 のような振る舞いが得られた。0.17 T で円錐は閉じ、4 T に向けて磁化は磁場方向に揃うことが示唆される。こうして得られた Domain ②③④における磁化 M の磁場依存性は Domain①単独の磁化の振る舞いを浮かび上がらせる。試料全体の磁化曲線 (図 1) から Domain②③④の成分を差し引くことで、Domain①における磁化曲線を求めることが可能になる。ただし、この曲線は4つのドメインの体積比に依存しており、この比は実験的に求められていない。

図 5 は、Domain①の体積の割合 w を0~0.9の間で変化させたときの Domain①の磁化曲線である。Domain①が全体の7割に満たない場合、負の傾きを持つ領域が存在し、物理的に不合理である。このことから、サンプル中の Domain①は7割以上存在すると考えられる。この磁化過程の解釈は、今後の課題である。

また Domain①では、図 3(b)に示すように、0.2 T で NMR 信号が消失した。これは、SkL相において磁気構造や磁化のダイナミクスに変化があるものと考えられる。実際、 dM/dH にもわずかな異常があり、今後、この起源解明に向けて更なる実験の進展が望まれる。

4. 結論

スキルミオン物質 GaV_4Se_8 の磁気構造の磁場依存性を磁化測定、並びに ^{51}V -NMR 測定より調査した。 ^{51}V -NMR 測定では、各スペクトルの磁場依存性から詳細な磁気構造の変化を捉えることに成功した。SkLを形成する Domain①の信号はSkL相内 (0.2 T) で消失する。これはSkL相内でのダイナミクスの変化または新たな相転移を示唆する。Domain②③④由来の信号の周波数の磁場依存性から、円錐状の磁気構造の発展の様子が明らかになった。Domain②③④の磁化の振る舞いを追うことで、Domain①の磁化の分解が可能となり、SkL相の磁化過程にアプローチできた。今後、SkL相における単独ドメインの磁化の振る舞いや、磁化測定から求められた磁化の値と NMR により見積もられた磁化の値の差、NMR 信号が消失する起源についてさらなる研究が望まれる。

参考文献

[1] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958). [2] T. Moriya, Phys. Rev. Lett. **4**, 228 (1960). [3] Y. Fujima, *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 180410 (R) (2017). [4] S. Bordács, *et al.*, Scientific Reports. **7**, 7584 (2017).

学会発表

石川美咲, 武田晃, 瀧川仁, 藤間友理, 有馬孝尚, 「 ^{51}V 核 NMR 測定でみた GaV_4Se_8 のスキルミオン相の局所磁性」, 日本物理学会 2017 年秋季大会

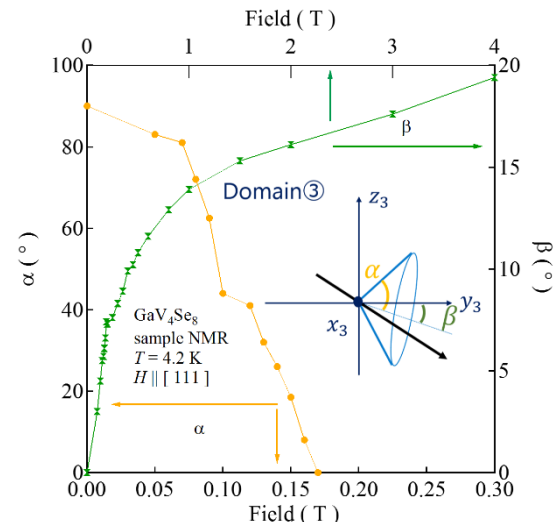


図 4 : α と β の磁場依存性

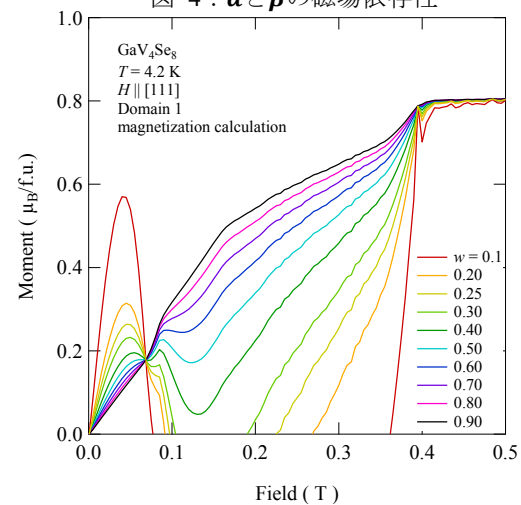


図 5 : 各 w における Domain①の磁化曲線