

極性磁性半導体 GaV_4Se_8 の磁気相図

物質系専攻 47-156044 藤間 友理

指導教員：有馬 孝尚（教授）

徳永 祐介（准教授）

キーワード：磁性、誘電体、マルチフェロイクス、電気磁気効果、スキルミオン格子

空間反転対称性が破れた磁性体中では、一様な反対称交換相互作用が許容される。対称交換相互作用が強磁性的だと、一様な反対称相互作用と強磁性交換相互作用が競合して非共線的な磁気構造が形成され得る。そのような磁気構造の一つとして、トポロジカルに保護されたナノスケールのスピン構造体である磁気スキルミオンが挙げられる。スキルミオンはスピントロニクスデバイスへの応用が期待されることから近年、注目を集めている [1]。スキルミオンは MnSi [2]、 Cu_2OSeO_3 [3]、 Co-Zn-Mn [4] といったキラル磁性体中で格子を形成する。らせん磁気秩序では磁気伝搬ベクトル \mathbf{q} は単一であるが、スキルミオン格子はらせんを複数重ねた構造とみなすことができ、複数の \mathbf{q} を有する。キラル磁性体中のスキルミオン格子の形成は強磁性交換相互作用と一様な反対称交換相互作用に基づいている。一様な反対称交換相互作用は、極性のある系においても発見されている。極性のある系におけるスキルミオン格子は Ir 基板上の Fe 単相膜 [5] において初めて発見され、近年、極性アキラル磁性体 GaV_4S_8 [6] においても観測された。 GaV_4S_8 ではスキルミオン格子は $T = 13\text{--}8.9\text{ K}$ ($\sim 0.68T_C$) という比較的広い温度領域において観測されている。キラル磁性体中ではらせん磁気秩序の磁気伝搬ベクトルの方向は反対称交換相互作用によっては定まらない。一方で、極性磁性体中では分極軸に垂直な方向に制限される。さらに競合する磁気秩序は、キラル磁性体中では縦すべり型らせんだが、極性磁性体中ではサイクロイド型らせんである。これらの差異がスキルミオン格子の安定性に影響を及ぼし得る。しかし、これまでスキルミオン格子を形成する極性磁性体は GaV_4S_8 のみであったため、安定化の起源は明らかではなかった。

そこで本研究では極性磁性体中のスキルミオン格子の安定化の機構を明らかにするために、極性磁性体 GaV_4Se_8 単結晶の磁気相図を作製した。 GaV_4Se_8 の結晶構造は図 1 (a) のように $(\text{V}_4\text{Se}_4)^{5+}$ と $(\text{GaSe}_4)^{5-}$ が岩塩型構造を形成している。室温では空間反転対称性の破れた立方晶 $F\bar{4}3m$ に属し、 $T_S = 41\text{ K}$ で極性空間群 $R3m$ へ構造相転移する [7]。多結晶試料の測定では磁性を担う V イオンの磁気モーメントは 18 K で強磁性秩序を生じると考えられていた [8]。しかし、強磁性的な交換相互作用を有する極性磁性体なので GaV_4S_8 と同様にスキルミオン格子を形成している可能性がある。

本研究では PtCl_2 を輸送剤とした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。得られた単結晶を図 1 (b) に示す。図 1 (c) に [111] 軸に平行な焦電流、誘電率および磁化の温度依存性

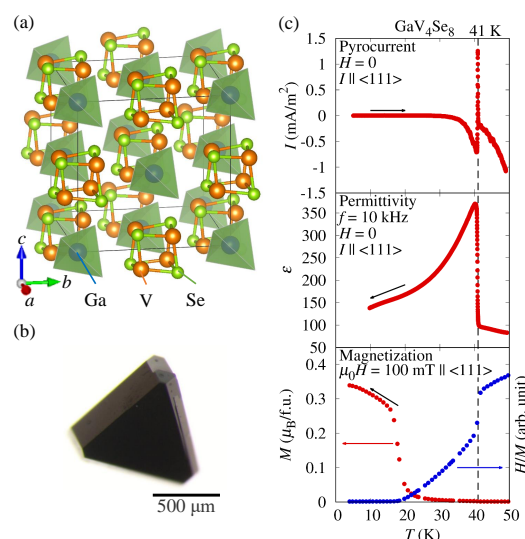


図 1 (a) 室温における GaV_4Se_8 の結晶構造 (b) 得られた黒色正四面体状の GaV_4Se_8 単結晶 (c) [111] 軸に平行な焦電流 I 、誘電率 ϵ 、および磁化 M の温度依存性

を示す。 T_S において焦電流 I はピークを示し、誘電率 ϵ は急激に増大する。これは焦電体への構造相転移を示唆している。構造相転移に伴って逆帯磁率は飛びを示し Curie-Weiss 温度が負から正に変化することから、 $(V_4Se_4)^{5+}$ 間の交換相互作用が反強磁性から強磁性へと変化したことがわかる。磁化は $T_C = 17.5\text{ K}$ において急激に増大することから、強磁性秩序の形成が示唆される。

磁気秩序状態を詳細に調べるために、 $[111]$ 方向の磁化、交流帯磁率の実部 χ' 、および電気分極の変化 $\Delta P_{[111]}$ の $[111]$ 方向の磁場依存性を様々な温度で測定した。 $T = 13\text{ K}$ における測定結果を図 2 (a) に示す。 $\mu_0 H = 70\text{ mT}$ で磁化は飛びを生じ、 χ' はピークを示している。さらに χ' は $\mu_0 H = 370\text{ mT}$ において急激に減少し、高磁場領域において磁化はほぼ飽和する。これらの振る舞いは逐次的な磁気相転移の存在を示唆している。磁気相転移に伴って電気分極は $10\mu\text{C}/\text{m}^2$ ほど変化する。したがって磁気秩序と電気分極が結合していることがわかる。なお、 $\mu_0 H = 150\text{ mT}$ の異常は構造相転移に伴って生じる三方晶ドメインによる寄与である。

各相における磁気秩序状態を理解するために、強磁性交換相互作用、一様な反対称交換相互作用、およびゼーマンエネルギーが支配的な系を考える。まず磁場がない時には、交換相互作用と反対称交換相互作用の競合によってサイクロイド型らせんが安定化される。一方で、強磁場極限ではゼーマンエネルギーの利得によって強制強磁性が最も安定となる。これらの中間相ではスキルミオン格子相やソリトン格子が形成され得る。測定結果を見ると、サイクロイド相から中間相への転移において磁化は飛びを生じている。このことから中間相は、サイクロイド相からの連続変形では作ることのできないスキルミオン格子相である可能性が高い。

図 2 (b) に $T = 2\text{--}19\text{ K}$ における電気磁気効果測定の結果を示した。縦軸は $[111]$ 方向の磁場掃引時の $[111]$ の方向の変位電流 $I_{[111]}$ であり、 $dP_{[111]}/dH$ に概ね対応する。まず、常磁性相である $T = 19\text{ K}$ においても電気磁気効果が観測された。この起源としては、磁歪によって極性結晶構造から生じる電気分極が変化した可能性が挙げられる。一方で、磁気秩序温度 T_C 以下では変位電流がピークを示す。これらのピークは交流帯磁率測定で観測された磁気転移と対応することから、非線形な電気磁気効果はサイクロイド型らせんやスキルミオン格子の発現によるものだと考えられる。この電気磁気効果は、測定した最低温である $T = 2\text{ K}$ でも観測された。このことは GaV_4Se_8 ではスキルミオン格子相が最低温においても安定であることを示唆している。

GaV_4Se_8 における磁気秩序状態を調べるために、二次元三角格子上的古典スピンに対する古典モンテカルロシミュレーションをおこなった。図 3 (a) に計算によって得られた格子面に垂直な z 方向の磁化 M_z と電気分極 P_z の面直磁場 H 依存性を示す。電気分極はスピン流機構を用いて計算した。磁化は $H = 0.7$ において傾きが変わり、 $H = 1.4$ 以上では飽和する。図 3 (b-g) にシミュレーションによって得られた磁気モーメント配列を示す。 $H = 0$ においては短距離のサイクロイド秩序が生じている。磁場を増大させていくとスキルミオンが形成され、最終的には強制強磁性状態が実現する。面直方向の電気分極は $H = 0$ の時に最も大きく、磁場を印加するにつれて減少して強制強磁性状態ではほぼゼロになる。

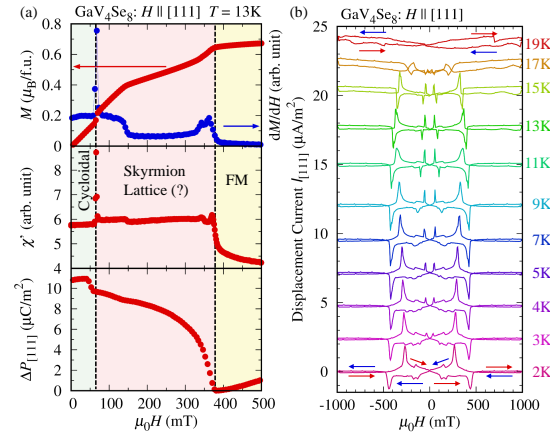


図 2 (a) $[111]$ 方向の磁化 M 、交流帯磁率の実部 χ' 、および電気分極の変化 ΔP の 13 K における $[111]$ 方向の磁場依存性。(b) 磁場掃引時の $[111]$ 方向の変位電流 $I_{[111]}$ 。

交流帯磁率測定および電気磁気効果測定から作製した、磁場 H を $[111]$ 方向に印加した場合の GaV_4Se_8 の磁場 (H)-温度 (T) 相図を図 4 に示す。1 次転移については転移磁場として減磁過程における値をプロットしている。 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。磁場の大きさが増大するにつれて、磁気秩序はサイクロイド型らせんからスキルミオン格子を経て強制強磁性秩序へ逐次的に転移する。 GaV_4Se_8 では非共線的な磁気構造が GaV_4S_8 よりも広い温度磁場領域で安定である。定量的には GaV_4Se_8 の飽和磁場 $H_{\text{sat}}^{\text{GaV}_4\text{Se}_8}$ は GaV_4S_8 に比べて 5.3 倍大きい ($H_{\text{sat}}^{\text{GaV}_4\text{Se}_8}/H_{\text{sat}}^{\text{GaV}_4\text{S}_8} = 5.3$)。磁気転移温度 T_C の比は $T_C^{\text{GaV}_4\text{Se}_8}/T_C^{\text{GaV}_4\text{S}_8} = 1.4$ である。これまではバルク結晶中のスキルミオン格子相は磁気転移温度直下のみで観測されていたが、 GaV_4Se_8 においてはスキルミオン格子相は最低温まで安定に存在していると考えられる。ここで飽和磁場 $H_{\text{sat}} \propto D^2/J$ 、磁気転移温度 $J \propto T$ と近似できるので、 $D/J \propto \sqrt{H_C/T_C}$ となる。さらに反対称交換相互作用の大きさ $|D|$ は、スピン軌道相互作用の大きさ λ と基底状態と励起状態のエネルギー差 ΔE を用いて $|D| \simeq |(\lambda \Delta E)|$ と表せる。これらから GaV_4Se_8 におけるスピン軌道結合は GaV_4S_8 の 2 倍程度であると見積もられる。したがって 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によってスキルミオン格子が

参考文献

- [1] A. Fert *et al.*, Nat. Nanotech. **8**, 152-156 (2013). [2] S. Mühlbauer *et al.*, Science **323**, 915 (2009).
[3] S. Seki *et al.*, Science **336**, 198 (2012). [4] Y. Tokunaga *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7638 (2015).
[5] S. Heinze *et al.*, Nat. Phys. **7**, 713 (2011). [6] I. Kézsmárki *et al.*, Nat. Mater. **14**, 1116 (2015).
[7] D. Bichler *et al.*, Chem. Mater. **23**, 3014 (2011). [8] D. Bichler, Doctoral thesis (2011).

論文・学会発表

- [1] Y. Fujima *et al.*, “Thermodynamically Satable Skyrmion Lattice at Low Temperatures in a Bulk Crystal of Lacunar Spinel GaV_4Se_8 ”, Submitted.
- [2] Y. Fujima *et al.*, “Magnetic Phase Diagram of a Lacunar Spinel GaV_4Se_8 ”, American Physical Society March Meeting 2017, 他 3 件

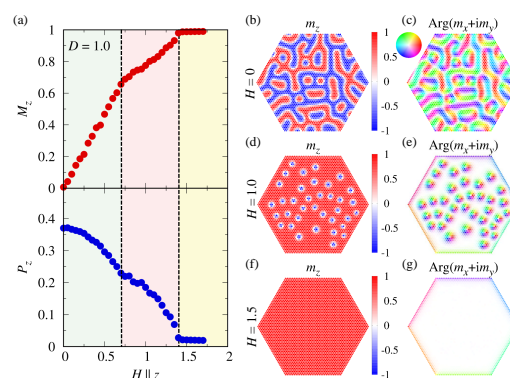


図3 二次元三角格子上の古典スピンに対する古典モンテカルロシミュレーション結果。(a) 面直方向の磁化と電気分極の磁場依存性。(b-g) シミュレーションによって得られた磁気モーメント配列。

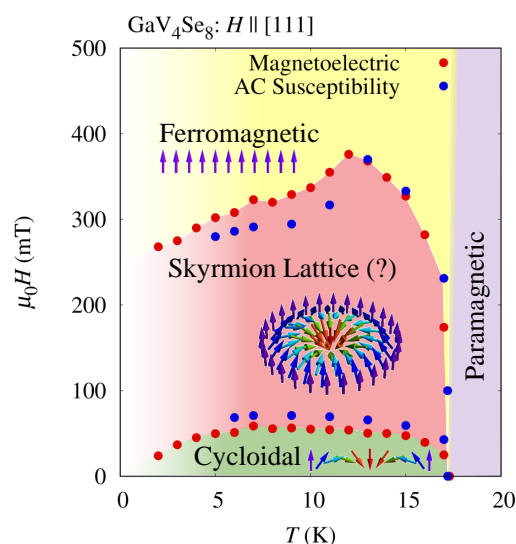


図4 磁場 H を $[111]$ 方向に印加した場合の GaV_4Se_8 の温度磁場相図。挿入図は各相における磁気構造を模式的に表している。