交流電流によるキラル金属磁性体の磁気構造の駆動と制御

代表研究者 中村翔太 名古屋工業大学大学院工学研究科物理工学専攻助教

1 研究背景

1-1 キラリティ (カイラリティ; Chirality)

ある物体の鏡映が移動と回転だけで元の物体と一致しないとき、その性質をキラリティ(掌性;左右性) という。例えば、図1に示すように、右手と左手、乳酸にはキラリティがあり、互いに鏡写しの関係にあっ て移動と回転だけで右手と左手が一致することはない。キラリティは自然界を理解する上で重要な概念であ る。歴史的には、晶癖に左右性がある酒石酸結晶において左右旋光性の選択が観測され、ミクロな構造の左 右性がマクロな物性として現れることが確認された。生命においても DNA やアミノ酸などで左右性が大切な 役割を担っている。天文においても銀河の回転方向に左右性がある。

これまでキラリティはアミノ酸といった有機物を対象とした製薬分野で研究が行われてきたが、有機物は 磁性の研究に適さないため、磁性のキラリティの研究は行われてこなかった。最近は磁性のキラリティが観

測される無機物のキラルらせん金 属磁性体の発見がされ、磁性やス ピントロニクス分野で、その物性 や工業応用に注目が集まっている。 これまでに発見された磁性のキラ リティは、図1に示すような、キ ラルソリトン格子(カイラルソリ トン格子) [1, 2] とスキルミオン 格子[3]の2種類である。キラルソ リトン格子は、磁場誘起の1軸ら せんで、スキルミオン格子は磁気 スピンの渦であることがわかって いる。これまでにキラルらせん金 属磁性体は、d 電子系から MnSi[4]、 Cr_{1/3}NbS₂[2, 5, 6]と、f 電子系か ら YbNi₃Al₉[7-10]、EuPtSi[11]が 発見されているが、物質の報告例 が少なく、研究は発展途上段階に ある。



1-2 キラルらせん磁性体

キラリティを反映したマクロな磁気構造はこれまで d 電子系で確認されてきた。立方晶 MnSi では図 2(a) に示すように、磁気スピンが渦巻き状に配列し、その渦巻きが六方格子を組むスキルミオン格子(Skyrmion Lattice; SkL)が、Cr_{1/3}NbS₂では一軸らせん磁気構造で"ひねり"(ソリトン)が周期的に配列したキラルソ リトン格子(Chiral Soliton Lattice; CSL)が観測された。本研究対象の YbNi3A19(空間群 R32; 三方晶) は、我々の研究室で発見された世界初の 4f 電子系キラルらせん磁性体である。この物質に銅置換することで キャリア注入した Yb(Ni_{1-x}Cu_x)₃Al₉では、図 2(b)のような CSL や、磁気八極子らせんの発現が確認された[9]。 また最近、立方晶 EuPtSi(空間群 P213)において SkL が確認された。YbNi₃Al₉や EuPtSi のらせん磁気構造 は d 電子系の MnSi や Cr1/3NbS2 の数十 nm に比べて 1/10 の短周期らせんでスピンの向きが離散的であるが、 その挙動は不思議なことに、d 電子系の SkL や CSL を記述する、局在スピンを連続媒体として扱うモデルで 説明できる。YbNi₃Al₉の CSL の場合は、隣り合うスピン同士の角度が 90 度以上ひねられており、新しい概念 である伝導電子を媒介した RKKY 型の Dzyaloshinskii-Moriya(DM)の反対称スピン相互作用が働いていると 考えられる(古典的なDM相互作用では90度以上のひねりを説明できない)。YbNi₃Al₉ではキャリア注入によ りそのキラルらせん磁気構造の周期を調整することが出来る。これは、反対称交換相互作用、いわゆる、ジ ャロシンスキー-守谷(DM)相互作用を調整できることを意味する。



図2 (a) MnSi のスキルミオン格子 (b) Yb(Ni_{1-x}Cu_x)₃Al₉のキラルソリトン格子

1-3 キラルらせん磁性体の結晶育成

キラル物質の結晶合成に目を向けると、ノーベル賞を受賞した野依による不斉合成(左右作り分け技術) は有機化学分野におけるキラル物質の研究と医療薬などへの応用を飛躍的に拡大させた。しかしキラル磁性 の研究には、有機物は強い磁性を持ちにくいため適さない。一方、無機物の場合は、結晶キラリティを持た せる基本技術がないため、研究に適したキラル物質の合成が進まず、キラルらせん金属磁性体はこれまでに 数えるほどしか報告がない。そのため、キラルらせん磁性体における反対称スピン相互作用などの基本物理 や Skyrmion や CSL といったキラルらせん磁気構造の研究は十分には進んでいない。原子内のスピン - 軌道相 互作用がどのように結晶中で反対称スピン相互作用として磁気構造に反映され、キラルらせん磁性が発現す るのかの解明が期待される。

1-4 キラルらせん金属磁性体の工業応用

現在、電子情報処理デバイスには、磁気メモリーや磁気センサーとして磁性体が使われている。このデバ イスでは、2つの磁気スピンの向き(上向き、下向き)によって"0"と"1"の2値化(2進数)された電気信号 を用いて情報処理を行っている。今後、デジタル化がより一層広まるビッグデータ社会に対応するために、 これまでの2進数動作するデバイスとは異なる革新的な電子デバイスの開発が望まれている。

キラルらせん金属磁性体中で発現するキラルソリトン格子では、印加する磁場の強さを変えると、らせん 構造のひねりの数(磁気ソリトンの数)をゼロから数億個まで段階的に変えることができる。この性質を利 用して、従来の"0"と"1"の2進法を採用した磁気メモリーと比べて飛躍的に高密度な多値的な情報記憶媒体 への応用が期待される(図3)。[12]



図3 キラルソリトン格子の多値的状態[12]

2 研究目的

本研究の最終目的は、量子コンピュータ と組み合わせることができる極低温で動作 する高密度な磁気メモリデバイス新材料の 開発である。我々が発見したキラルらせん 磁性体 YbNi₃Al₉(空間群 R32, ErNi₃Al₉型構 造)は、元素置換と磁場により、CSLのらせ ん周期やソリトン(ひねり)の数をゼロか ら数億個まで段階的に調整できる(図 4)。 本研究では、この利点を活かし、様々なら せん周期をもつキラルらせん秩序状態をつ くり出し、それらを比較した研究を行う。 この研究を実現するために交流磁気抵抗測 定(図 5)という、実験室系でキラルらせ ん磁気構造に関する知見を得る測定手法を 確立する。この測定からキラルソリトン格 子の形成メカニズムに関する情報を引き出 し、新しい磁気メモリー開発に繋がる情報 を得る。交流電流で磁気ソリトンの数を制 御し(情報を書き込み)、抵抗値でその情報 を読み取ることは、この新しい磁気メモリ ー開発の第一歩となる。



図5 交流磁気抵抗測定装置とCSLの電流応答

3 研究方法

3-1 結晶育成

フラックス法によって本研究対象のキラルらせん金属磁性体 YbNi₃Al₉の結晶育成を行った。フラックス 法とは原材料を高温で溶媒(フラックス)に溶かし、その後徐冷して結晶を析出させる育成法である。この育 成法で得られる結晶は、右手結晶と左手結晶の混晶になることがあると分かっている[13]。そこで本研究で は、右手あるいは左手のみの結晶(エナンチオピュア結晶)を得るために温度勾配を利用したフラックス法 を開発し、その方法で結晶を得ている。

3-2 試料評価、物性測定

(1)単結晶 X 線構造解析

得られた結晶がエナンチオピュア結晶であることをX線構造解析でFlackパラメータを測定して確認した。 単結晶X線構造解析はRigaku製VariMax with RAPIDを用いて測定し、Jana2006により解析を行った。結晶 方位はラウエ写真で確認した。ラウエ写真はIPX Co., Ltd.製IPX-LCで撮影した。

(2)磁化測定

YbNi3A19の元素置換による磁性の変化を測定するために、磁化を測定した。磁化測定は Quantum Design 社製 MPMSⅢ(Magnetic Property Measurement System)を使用して引き抜き法で行った。

(3)ホール抵抗測定

元素置換によるキャリア数の変化を調べるために、ホール抵抗を測定した。ホール抵抗は Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System)を使用して行った。

(4) 交流磁気抵抗測定

キラルソリトン格子の交流電流に対する動的応答を調べるために、交流磁気抵抗測定を行った。ロックインアンプと PPMS を組み合わせ、2K までの低温、9T までの高磁場中で高感度に磁気抵抗を測定できる装置を 構築した。

4 研究結果

4-1 キラルらせん金属磁性体 YbNi₃Algのエナンチオピュア結晶の育成

キラル磁性を調べるためには、 エナンチオピュア結晶を準備する ことが重要である。私は無機キラ ルらせん金属磁性体 YbNi₃Al₉の大 きなエナンチオピュア結晶を温度 勾配を利用したフラックス法で育 成することに成功した。図6に作 製した温度勾配炉と、各設定温度 での炉内の温度分布を示す。原材 料はアルミナるつぼに詰めて、石 英管アンプルに封入されている。 アンプルは模式図の中央部、炉内 の高さz = 110 mm の位置に配置 されている。原材料の溶液の高さ は 800℃でおよそ 7mm になる。温 度勾配は炉の上下方向に存在し、 下に行くほど温度が低くなってい る。溶液の上端と下端ではおよそ 5℃の温度勾配がつけられている。

図 7(a)に温度勾配なし育成し た結晶を、図7(b)に温度勾配あり で育成した結晶を示す。温度勾配 有の場合では、温度勾配のない場合と比 べると、約3倍程度の大きさ(数mm角) の結晶が再現良く得られた。また、結晶 の数も2~3個程度に制御できた。X線 回折から得られた結晶の絶対構造を決定 し、3mm角程度の範囲にわたってエナン チオピュア結晶が得られていることが分 かった。大型のエナンチオピュア結晶は、 中性子実験によるマグノンの観測や、超 音波測定など格子欠陥に敏感な測定のた めに必要とされており、今後のキラル磁 性体の研究推進が期待できる。



図6 温度勾配炉の模式図と各設定温度での炉内の温度分布



図7(a)温度勾配なし(b)温度勾配ありで育成した結晶

4-2 YbNi3Al9 における元素置換効果

(1) 電気抵抗

YbNi₃Al₉及び Cu 置換の $T = 2^{300}$ K、 $j \mid \mid$ **[0110**]方向の電気抵抗率の温度依存性を図 3.1 に示す。横軸 の温度は対数目盛で表示している。すべての試料において 300 K から抵抗率は減少していき、100 K から 40 K の間で上昇し、秩序温度 T_{M} 以下で急激に減少する。Cu を置換することで、高温での電気抵抗率は大きくなっ ている。40K^{-100K} までの温度範囲では図中の破線で示すように、 $\rho = -alogT$ (a:定数)の関係があり、高温で の近藤効果による T_{max} が現れる。

次に YbN_{is}Al₉及び Co 置換の $T = 1.5^{300}$ K、 $j \mid \mid$ **[0110**]方向の電気抵抗率の温度依存性を図 3.2 に示す。 Cu 置換と同様に高温での電気抵抗率は置換をすることで大きくなっている。Co4%置換試料では T_M となる抵抗 が急激に減少する変化は見られず、T = 1.5 K以下に磁気秩序温度があると考えられる。

Cu及び Co置換量に対する磁気秩序温度 T_M及び T_{max}の変化に注目すると、磁気秩序温度は Cu置換量に比例 して増大し、Co置換では減少する。これは置換効果による RKKY 相互作用が変化していることが考えられる。 一方で、T_{max}の値は YbNi₃Al₉と比べて、Cu、Co置換どちらも1 K 程度しか変化していない。磁気秩序温度の 変化と比較すると、YbNi₃Al₉から Cu6%置換試料の変化率は 90%程度であるのに対して T_{max}の変化率は 3%程度 であり、高温での近藤効果はあまり変化していないと考えられる。



図5 (a) Yb(Ni_{1-x}Cu_x)₃Al₉と(b) Yb(Ni_{1-x}Co_x)₃Al₉電気抵抗率の温度依存性

(2)磁化

YbNi₃Al₉及びCu、Coの各置換量での磁化の磁場依存性のグラフを図 3.9に示す。図 3.9(a)のグラフをみる とCuを置換することで臨界磁場(キラルソリトン格子が壊れて強制強磁性状態になる磁場)の値はCu置換 量に比例して臨界磁場は増大している。Cu4%置換試料で見られる磁化が急峻に立ち上がる現象は、Cu2%置換 試料の臨界磁場とH = 5 kOe での立ち上がりと一致しており、Cu が 2%と 4%置換された試料が同じ試料内に 存在している可能性が考えられる。図 3.9(b)では、Cu 置換とは対照に、Co を置換することで臨界磁場の値 は減少している。



図 3.9 各置換量での磁化の磁場依存性(a) Yb(Ni_{1-x}Cu_x)₃Al₉(b) Yb(Ni_{1-x}Co_x)₃Al₉

(3)ホール抵抗

YbNi₃Al₉及び、Cu、Co置換試料の温度 T = 2 K、磁場方向 $H \mid [2110]$ 、電流方向 $j \mid [0110]$ のホール 抵抗率の磁場依存性をそれぞれ図 3.18 に示す。ホール抵抗率の傾きは Cu、Co置換両者とも正の値をとって いるので多数キャリアは YbNi₃Al₉と同様に正孔である。低磁場では磁化の振る舞いを反映した異常ホール効 果が見られる。強磁場では磁場に比例してホール抵抗率は増大している。



図 3.18 ホール抵抗率の磁場依存性(a) Yb(Ni_xCu_{1-x})₃Al₉(b) Yb(Ni_xCo_{1-x})₃Al₉

ホール抵抗率および磁化過程から、以下の式を用いて、正常ホール係数 &、異常ホール係数 &を求める。

 $\rho_{H} = R_0 B + [(1 - N)R_0 + R_s]M$

Cu、Co置換量に対する正常ホール係数および異常ホール係数の変化をそれぞれ図 3.19 に示す。図 3.19(a)

の正常ホール係数は Cu の置換量が増加するにつれて線形的に増大している。Co を置換することで正常ホール係数は小さくなっている。図 3.19(b)の異常ホール係数も置換量に応じて、正常ホール係数と同じ振る舞いを示している。異常ホール係数の値は正常ホール係数と比べ、2 桁ほど大きくなっている。

強磁場極限(*H* = 90 k0e)における2キャリアモデルを適用し、以下の式を用いて、置換量に対する正孔数 *p*と電子数*n*の差の変化を求め、図3.22に示す。

$$R_{H} = \frac{1}{e(p-n)}$$

各置換量によってキャリア数の差にばらつきが見られるが、置換量に応じてキャリア数の増減が見られた。 Cu置換割合の増加に比例してキャリア数の差は小さくなり、Co置換では大きくなっている。これはCuを置換することで電子が、Coを置換することで正孔が増加していると考えられる。Cu6%置換では母体に対してキャリア数は約2倍変化している。



図 3.19 置換量に対する(a)正常ホール係数 R、(b)異常ホール係数 Rの変化



図 3.22 Cu、Co 置換量に対するキャリア数の差の変化

ここで正孔 *p* と電子 *n* が同数であると考えたとき、そこに電子が∆n個増えたとすると、増加後の正孔 *p* と電子 *n* は以下の式のように表すことができる。

$$p' = p - \frac{1}{2}\Delta n$$
$$n' = n + \frac{1}{2}\Delta n$$

よって∆nは以下のように電子数の増加前後のキャリア数の差から求めることができる。

YbNi₃Al₉は単位胞に 18 個 Ni が存在している。そこに Cu6%置換することで、Ni に対して約 1 個分置換されていることになる。置換量分だけ電子が注入されたと仮定すると、単位胞体積で割れば電子がどれだけ注入されたか見積もることができる。Cu6%置換されたときの電子数 Δn は0.864 × 10²¹ cm⁻³となる。測定で得られた YbNi₃Al₉ と Cu6%置換試料の $\Delta(p - n)$ は以下の式で求められる。

$$\Delta(p - n) = (p - n)_{YbNi_2Al_0} - (p - n)_{Cu6\%}$$

よって、 $\Delta(p-n)$ は3.04 × 10²¹ cm⁻³となる。理論値と比較すると5倍程度大きな値となるが、オーダーはあっており、Cuを置換することで電子数が増加していると考えられる。

4-3 YbNi₃Al₉の交流磁気抵抗測定

YbNi₃Al₉及び Cu を置換した試料の T = 2 K での $j \mid\mid [0001]$ 方向、 $H \mid\mid [2110]$ の磁気抵抗 $\Delta \rho / \rho_0$ の磁 場依存性のグラフを図 3.12 に示す。図 3.12(a) では、すべての試料で磁気抵抗は極大をとった後に磁気抵抗 が減少し、極小をとった後に外部磁場に比例して増大している。強磁場での負の磁気抵抗は Cu 置換すること で大きくなっている。この高磁場での振る舞いは Cu 置換によるフェルミ面の変化が影響していると考えられ る。図 3.12(b) に低磁場部分の拡大図を示す。ゼロ磁場から H までは磁気抵抗の値はほぼ一定で、その後、 急激に減少し、図 9 に示した磁化から定めた臨界磁場の位置で折れ曲がりが観測された。



図 3.12 Yb(Ni_{1-x}Cu_x)₃Al₉の磁気抵抗の磁場依存性。(a)全体図(b)低磁場の拡大図

磁化と磁気抵抗測定の結果をふまえると、磁気抵抗が極大を示した後に減少し、折れ曲がりが観測される までの間に、磁気ソリトンの数が減少し、ゼロになることがわかる。このような磁気抵抗の磁場依存性は磁 気秩序温度以下で普遍的に観測されている。ここで、磁気ソリトンは磁壁と同様の磁気抵抗を示すことを仮 定して、キラルソリトン格子が磁場に対してどのような応答を示すのかを考察する。

併以下で、磁気抵抗は変化しないが、磁化の値が増大するためには、磁気ソリトンの数はほとんど変化せず、強制強磁性的な領域が増大する必要がある。"ひねり"が結晶中に均一に分布していると仮定すると、Cuに6%置換された試料では最も"ひねられた"状態でYbNi₃Al₉母体と同程度のひねり度合であることが見積もられた。一方、併以上で磁気抵抗が減少する領域では"ひねり"が解消され、磁気ソリトンの数が急激に減少していると考えられる。磁気ソリトンの駆動をしたい場合はこの領域で細かく測定を行えばよいと推測される。しかし、現状では磁気ソリトン1個の変化に相当する磁気抵抗の量子化は観測されていない。今後、試料の微細化による磁気ソリトン数の制限や磁場角度回転による精密な磁場制御を行うなどして、磁気ソリトンの制御、駆動に挑戦したい。

5 まとめ

本研究では YbNi₃Al₉ 元素置換によるキャリア注入の磁気相互作用及びキャリアの変化を明らかとした。電 気抵抗測定では Cu を置換することで磁気秩序温度が変化し、RKKY 相互作用が増大していることが確かめら れた。高温での近藤効果による T_{max} の値は置換による大きな変化は見られなかった。ホール効果測定では強 磁場極限における 2 キャリアモデルを用いることでキャリア数の差を求めた。元素置換を行うことでキャリ ア数が変化していることが確かめられた。キャリア数の差から、Cu を置換することで電子が、Co を置換する ことで正孔が増加していると考えられる。置換効果によるキャリア数の変化がフェルミ面を変化させ、磁気 相互作用に影響を及ぼしていると考えられる。磁化測定からは、臨界磁場がわずか数%の元素置換によって 10 倍程度まで調整可能であることが分かった。元素置換によってこの物質が示す磁性が大きく変化している ことがわかる。交流磁気抵抗測定からは、磁気ソリトンの数が臨界磁場近傍で急激に減少している可能性が 高いことが分かった。今後臨界磁場近傍に着目して測定を行い、磁気ソリトンの制御や駆動に挑戦したい。 試料合成面では、温度勾配を利用したフラックス法によって、大型のエナンチオピュア結晶の育成に成功 した。今後、高品質な試料によってキラル磁性の研究推進が期待される。

> 公益財団法人電気通信普及財団 研究調査助成報告書 第36号 2021年度

【参考文献】

[1] J. Kishine, K. Inoue, and Y. Yoshida, Progress of Theoretical Physics Supplement 159, 82-95 (2005).

[2] Y. Togawa, Y. Kousaka, K. Inoue, and J. Kishine, Journal of the Physical Society of Japan 85, 112001 (2016).

[3] J.H. Han, J. Zang, Z. Yang, J-H Park, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B 82, 094429 (2010).

[4] A. Bauer and C. Pfleiderer, Phys. Rev. B 85, 214418 (2012).

[5] Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine, Phys. Rev. Lett. 108, 107202 (2012).

[6] M. Ohkuma, M. Mito, N. Nakamura, K. Tsuruta, J. Ohe, M. Shinozaki, Y. Kato, J.Kishine, Y. Kawasha, J. Ahimitan, et al. AIR Advances 0, 075818 (2010)

Kousaka, J. Akimitsu, et al., AIP Advances 9, 075212 (2019).

[7] S. Ohara, T. Yamashita, Y. Mori, and I. Sakamoto, Journal of Physics: Conference Series 273, 012048 (2011).

[8] S. Ohara, S. Fukuta, K. Ohta, H. Kono, T. Yamashita, Y. Matsumoto, and J. Yamaura, Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013) 017016 (2014).

[9] T. Matsumura, Y. Kita, K. Kubo, Y. Yoshikawa, S. Michimura, T. Inami, Y. Kousaka, K.Inoue, and S. Ohara, Journal of the Physical Society of Japan 86, 124702 (2017).

[10] R. Aoki, Y. Togawa, and S. Ohara, Physical Review B 97, 214414 (2018).

[11] M. Kakihana, D. Aoki, A. Nakamura, F. Honda, M. Nakashima, Y. Amako, S. Nakamura, T. Sakakibara, M. Hedo, T. Nakama, and Y. Onuki, Journal of the Physical Society of Japan 87, 023701 (2018).

[12] JST プレスリリース「らせん結晶構造を持つ磁石のひねりの数を制御・検出に成功~電子デバイスのメモリー密度の飛躍的な向上が期待~」(2015)

[13] 栗本迅, 修士論文「RNi3X9(R=希土類元素 X=Al, Ga)のキラル結晶構造」, (名古屋工業大学大学院, 2016).

題名	掲載誌・学会名等	発表年月
キラル金属磁性体 Yb(Ni _{1-x} Cu _x) ₃ Al ₉ の ホール効果測定	日本物理学会	2020 年 9 月
温度勾配フラックス法によるカイラル 磁性体 YbNi ₃ Al ₉ のエナンチオピュア 結晶の合成	日本物理学会	2021年3月

〈発表資料〉