

カイラル充填 β -Mn 構造を有する
磁気スキルミオンのトポロジカル量子物性の研究
**(Studies of topological quantum properties of
magnetic skyrmions
with the filled β -Mn-type chiral structure)**

強 博文
(QIANG Bowen)

名古屋大学大学院工学研究科
材料デザイン工学専攻

指導教員：伊藤 孝寛 准教授

令和5年1月18日

符号

ρ_{xx}	Resistivity
ρ_{xy}	Total Hall resistivity
ρ_H	Normal Hall resistivity
ρ_{AH}	Anomalous Hall resistivity
ρ_{TH}	Topological Hall resistivity
B_{eff}	Effective field of topological spin textures
R_0	Normal Hall coefficient
n_{skx}	Normalized skyrmion density ($0 < n_{skx} < 1$)
J	Density of exchange interactions
D	Density of Dzyaloshinskii–Moriya interactions
c_0	Out of plane lattice parameter of thin film
H	Magnetic field
M	Magnetization
M_S	Saturated Magnetization
T_C	Curie temperature of ferromagnet
T_N	Néel temperature of antiferromagnet
T_{SR}	Spin reorientation temperature
Δs	Effective thickness of tunneling barrier layer
Φ	Barrier height
ΔMR	Magnetoresistance variation
θ_C	Spin canting angle

略語

MR	Magnetoresistance
GMR	Giant Magnetoresistance
TMR	Tunneling Magnetoresistance
TAMR	Tunneling Anisotropic Magnetoresistance
NCMR	Non-collinear Magnetoresistance
Skx	Skymion
THE	Topological Hall effect
TSHE	Topological spin hall effect
STT	Spin Transfer Torque
SOT	Spin Orbit Torque
DMI	Dzyaloshinskii–Moriya interaction
TEM	Tunneling Electron Microscope
MFM	Magnetic Force Microscope
Lorentz-TEM	Lorentz-Tunneling Electron Microscope
TIE	Transport of Intensity Equation
FM	Ferromagnetic
AFM	Antiferromagnetic
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism
PEEM	Photoemission Electron Microscopy
XMCD-PEEM	X-ray Magnetic Circular Dichroism- Photoemission Electron Microscopy
TEY	Total electron yield
FY	Fluorescence yield

目次

第1章. 緒論.....	4
1.1 研究背景	4
1.1.1 磁気スキルミオン.....	5
1.1.2 スキルミオンの観察および電氣的検出.....	10
1.1.2 カイラル磁性体における磁気スキルミオン.....	22
1.1.3 充填型 β -Mn 構造カイラル磁性体.....	23
1.2 研究目的.....	26
第2章. 実験方法.....	27
2.1 薄膜サンプルの作製	27
2.1.1 マグネトロンスパッタリング.....	27
2.1.2 スパッタリングターゲット.....	29
2.1.3 スパッタリングによる薄膜成長.....	31
2.1.4 基板の選択.....	32
2.2 トンネリングデバイス加工	35
2.3 測定手法	41
2.3.1 結晶構造解析.....	41
2.3.2 金属組成分析.....	44
2.3.3 磁化測定.....	46
2.3.4 電気抵抗測定.....	49
2.3.5 ホール効果と磁気抵抗効果測定.....	50
2.3.6 Lorentz-TEM イメージング観察	51
2.3.7 XMCD 測定.....	58

2.3.8 XMCD-PEEM イメージング観察.....	62
第 3 章. 強磁性 Fe_{2-x}Pd_xMo₃N 薄膜の磁気特性と量子輸送特性.....	64
3.1 緒論	64
3.2 サンプル作製と構造評価	65
3.3 磁気特性	73
3.4 ホール効果	75
3.5 Fe _{2-x} Pd _x Mo ₃ N/MgO/Pt トンネリングデバイスにおける磁気抵抗効果.....	81
3.6 Fe _{2-x} Pd _x Mo ₃ N の磁気状態図.....	85
3.7 まとめと議論	86
第 4 章. 強磁性 Fe_{2-x}Pd_xMo₃N 薄膜における軟 X 線円二色性測定.....	87
4.1 緒論	87
4.2 Fe _{2-x} Pd _x Mo ₃ N 薄膜における XMCD	88
4.3 まとめと議論	90
第 5 章. 強磁性 Fe_{2-x}Pd_xMo₃N 薄膜における磁気スキルミオン構造の実空間観察..	91
5.1 緒論	91
5.2 Fe _{2-x} Pd _x Mo ₃ N 薄膜における磁気スキルミオン構造の Lorentz-TEM 観察.....	92
5.3 Fe _{2-x} Pd _x Mo ₃ N 薄膜における磁気スキルミオン構造の XMCD-PEEM 観察	102
5.4 まとめと議論	105
第 6 章. 反強磁性 Co_{2-x}Pd_xMo₃N 薄膜の磁気特性と量子輸送特性	106
6.1 緒論	106
6.2 サンプル作製と構造評価	108
6.3 磁気特性	114
6.4 ホール効果	122

6.5	$\text{Co}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO}/\text{Pt}$ トンネリングデバイスにおける磁気抵抗効果	127
6.6	$\text{Co}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ の磁気スキルミオン状態図	129
6.7	まとめと議論	131
第7章	充填型 $\beta\text{-Mn}$ 構造カイラル磁性体における磁気構造の D/J 制御	134
第8章	結論	142
	引用文献	148
	謝辞	154
	業績リスト	157

第 1 章. 緒論

1.1 研究背景

磁性多層薄膜構造における巨大磁気抵抗効果 (GMR) の発見¹を初めに、電子の持つもう一つの自由度スピン (Spin) が注目され始めた。電子スピンと外部磁場もしくは局所的磁場を発生する磁気構造との相互作用が様々な物理現象を生み出し、電子の電荷とスピンを統合して機能させ、磁性と電子物性を融合した新しい分野、スピントロニクスが誕生した²⁻⁴。

スピントロニクスを実現する材料系は、磁性体をベースに C, B などの軽元素と Pd, Pt などの重金属との組み合わせにより様々な機能が実現すると考えられている。実際、過去数十年におよぶスピントロニクス分野の発展により、基礎研究段階から徐々にデバイス応用段階へと進展してきている。例えば、磁性の不揮発性と Spin Transfer Torque (STT)⁵⁻⁷, Spin Orbit Torque (SOT)⁸⁻¹⁰ などの磁性をスピン流から制御する技術を応用することで、高速動作で低エネルギー消費の次世代電子デバイスが実現することが期待されている^{11,12}。一方で、強磁性材料を用いる場合には、強い自発磁化が存在するために、強磁性素子の周囲に漏洩磁場が発生することが問題点としてあげられる。すなわち、強い磁化により、電子スピンを操作する際に必要な電流密度が高くなってしまうことになる。これらの欠点に対する改善策としては、フェリ磁性やノンコリニア反強磁性材料が次々と提案され、強磁性材料の欠点は改善されつつある現状にあるといえる^{2,13,14}。

一方で、最近、特異なバンド構造により量子輸送特性が支配されるトポロジカル物質系が注目されてきている¹⁵⁻¹⁷。特に、実空間においてスピンモーメントが構成するトポロジカルなスピン構造を有する系として、磁気スキルミオンが提唱されている¹⁸。本研究では、トポロジカルスピン構造をもつスキルミオンが、基礎物理分野にもデバイス応用分野にも大きなポテンシャルをもつ系として着目した¹⁹⁻²²。

1.1.1 磁気スキルミオン

磁気スキルミオンはイギリス人の物理学者 Tony Skyme の考察したモデルを応用した理論から予言されたことから名付けられた²³。スキルミオンは準粒子であり、その状態の位相が 360° 連続的に変化してから元の状態に戻る、いわゆるトポロジカルスピン不変量と呼ばれる物理量により支配される。例えば、磁化が渦の中心に 360° 回転した際に不変となる状態がトポロジカルに不変な状態と考えることができる。このようなスピン構造は実空間においてトポロジカル不変量を持つ構造として、磁気スキルミオン構造と呼ばれ、磁性材料の中で、特定の温度 (磁気転移温度付近) と磁場条件 (低磁場、ゼロ磁場付近) の下で、電子のスピンが Fig. 1.1.1 に示すように、渦状に配列する様子として観測されることが実験的に明らかになってきている。

スキルミオンの渦状構造は、式 (1-1) に示すトポロジカルスキルミオンナンバー N_{sk} によって特徴づけられる²⁴。

$$N_{sk} = \frac{1}{4\pi} \iint d^2r n \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial x} \times \frac{\partial n}{\partial y} \right) \quad (1-1)$$

ここで、 N_{sk} はスピンの方向を表す単位ベクトル $n(r) = n(x, y)$ によって定義される。極座標 $r = (r \cos\varphi, r \sin\varphi)$ を導入することで $n(r)$ は以下のように表せる。

$$n(r) = (\cos\Phi(\varphi) \sin\theta(r), \sin\Phi(\varphi) \sin\theta(r), \cos\theta(r)) \quad (1-2)$$

これを (1-1) 式に代入すると

$$N_{sk} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{d\theta(r)}{dr} \frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi} \sin\theta(r) = [\cos\theta(r)]_{r=0}^{r=\infty} [\Phi(\varphi)]_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \quad (1-3)$$

が得られる。式 (1-3) から、スキルミオン構造は次のように分類することができる。例えば、スピンが $r = \infty$ で上を向き、 $r = 0$ で下を向くと仮定すると

$$[\cos\theta(r)]_{r=0}^{r=\infty} = 2 \quad (1-3)$$

が得られる。ここで、式 (1-3) における $\phi(\varphi)$ には様々な可能性が存在する。そこで、渦度を整数

$$m = \frac{[\phi(\varphi)]_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi}}{2\pi} \quad (1-4)$$

で定義すれば、スキルミオンナンバーは

$$N_{sk} = m \quad (1-5)$$

と定義される。ここで、 $r \rightarrow \infty$ における境界条件を修正し、 $\cos\theta(r)$ を適当な値とすれば、らせん度 γ を導入することで

$$\phi(\varphi) = m\varphi + \gamma \quad (1-6)$$

が与えられる。この結果を用いることで、Fig. 1.1.2 に示すように、スキルミオンナンバー $m = \pm 1$ とらせん度 $\gamma = 0, \pm \pi/2, \pi$ の関係から様々なスキルミオン構造が得られることが分かる。ここで Fig. 1.1.2 中の右に示されたカラーホイールは面内磁化の方向を示している。

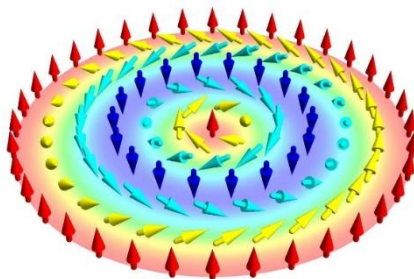


Fig. 1.1.1 スピンの渦状構造: 磁気スキルミオン

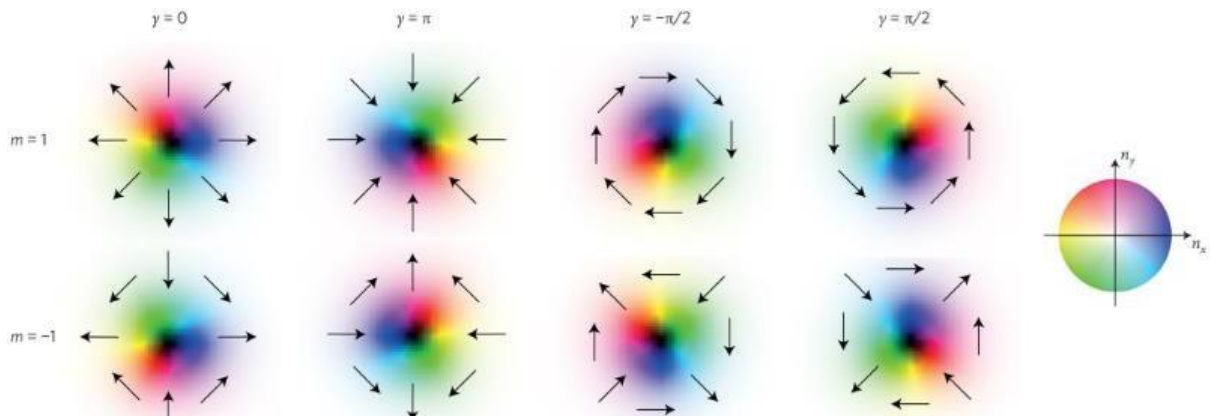


Fig. 1.1.2 スキルミオンナンバーとらせん度ごとのスキルミオン構造

磁気スキルミオン構造の発現メカニズムについては、これまで様々な起源が提唱されている。特に、カイラル磁性体における Dzyalonskii-Moriya 相互作用 (DMI) を起源とするスキルミオンは、サイズが数ナノから数百ナノレベルと比較的に小さいことから、デバイス応用にポテンシャルをもつ²⁵。

DMI とは、カイラル磁性体の中で働くスピン間の相互作用である。この相互作用は、Dzyalonskii が現象論的に結晶の空間反転対称性とスピンの時間反転対称性を導入することで提唱された²⁶。後に Moriya がこれを縮退軌道状態に対する結晶の対称性と磁気結合を考察することで、ミクロな視点からこの相互作用の意味を明らかにした²⁷。このような歴史的経緯から、現在では Dzyalonskii-Moriya 相互作用と一般に呼ばれている。DMI のエネルギー E_{DMI} は以下のように表される^{26,27}。

$$E_{DMI} = D \cdot [S_1 \times S_2] \quad (1-7)$$

ここで D は DMI が働く向きを表す DM ベクトル、 S_1 および S_2 は隣接する 2 つのスピンである。この 3 つのベクトルの相対的な位置関係を Fig. 1.1.3 に示す。ここで、式 (1-7) より E_{DMI} は D が $S_1 \times S_2$ に対して反平行のときに最も小さくなることになる。

一般に、DMI は単独では存在せず、強磁性的もしくは反強磁性的な交換相互作用と共に存在する。例えば、隣接する3つの S_1 , S_2 および S_3 スピン間に強磁性的な交換相互作用が働く場合を考えると、結合エネルギーは式 (1-8) のように表される。

$$E_A = -2J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3) + D \cdot (S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3) \quad (1-8)$$

これを変形すると

$$E_A = -2JS^2[\cos(\theta_2 - \theta_1) + \cos(\theta_3 - \theta_2)] + DS^2[\sin(\theta_2 - \theta_1) + \sin(\theta_3 - \theta_2)] \quad (1-9)$$

となる。ここで

$$\theta_2 - \theta_1 = \theta_3 - \theta_2 = \theta \quad (1-10)$$

とすると、結合エネルギーは

$$E_A = -4JS^2\cos\theta - 2DS^2\sin\theta \quad (1-11)$$

で与えられる。ここで、 E_A が最小になる場合の θ は、 $dE_A/d\theta = 0$ から

$$\theta = \tan^{-1}\left[-\frac{D}{2J}\right] \quad (1-12)$$

と表される。この結果は、DMI が存在する強磁性体中において、隣接するスピンの角度 θ ずつ方向を変えながら空間を伝播することを示している。その模式図を Fig. 1.1.4 に示す。このように、らせん状に磁化の方向を変える磁気構造はらせん磁気構造 (Spin Spiral 構造) と呼ばれる²⁸。隣接するスピンは角度 θ だけ向きを変えることで、らせん磁気構造の周期もまた θ に依存する。よって、らせん磁気構造 1 周期に含まれるスピンの数は $2\pi/\theta \sim J/D$ 、すなわち交換相互作用と DMI の大きさの比で与えられることが分かる。スキルミオンを生み出すうえで D/J の制御が重要になる。

一方で、カイラル磁性体中の DMI のハミルトニアンは

$$H_{DM} = Dn \cdot (\nabla \times n) = D \sin[(m = 1)\varphi + \gamma] \left[\frac{d\theta}{dr} \cos\theta + \frac{m}{2r} \sin 2\theta \right] \quad (1-13)$$

ここで、垂直磁化のみについて考えると、

$$H_{DM} = Dn \cdot (e_z \times n) = D \sin[(m = 1)\varphi + \gamma] \left[\frac{d\theta}{dr} \cos\theta + \frac{m}{2r} \sin 2\theta \right] \quad (1-14)$$

と書ける。この結果は、 $N_{sk} = m = \pm 1$, $\gamma = \pm \pi/2$ のときに最も小さなエネルギー状態となることを示している。ここで、 γ の符号は D によって決まる。例えば、DM ベクトルが $\pm \pi/2$ 回転する、界面 DMI と呼ばれる状態においては $\gamma = 0, \pi$ が安定な状態となる。一般的な分類としては、 $m = 1$, $\gamma = \pm \pi/2$ のスキルミオンは Bloch 型、 $m = 1$, $\gamma = 0, \pi$ のスキルミオン Neel 型、 $m = -1$ のスキルミオンは Antiskyrmion と呼ばれる²⁹。

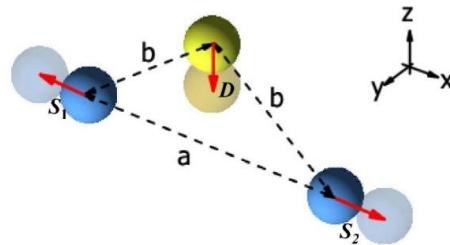


Fig. 1.1.3 D ベクトルと S_1, S_2 ベクトルの相対的な位置関係

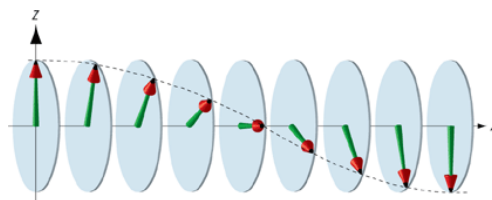


Fig. 1.1.4 螺旋磁気構造の模式図

1.1.2 スキルミオンの観察および電気的検出

スキルミオン構造は実空間におけるスピンのトポロジカル構造であり、そのスピン構造は、直接的には顕微鏡法を用いて観察することが可能であり、間接的には電子との間のスピン散乱現象により検出することも可能であるとされている。

スキルミオン構造は数十～数百 nm サイズの微細な磁気構造であり、直接観察する手法としては、磁気力顕微鏡法 (MFM)^{30,31}、ローレンツ顕微鏡法 (Lorentz-TEM)^{32,33} および X 線磁気円二色性光電子顕微鏡法 (XMCD-PEEM)³⁴⁻³⁶ が一般的に知られている。ここで、本研究で対象とするカイラル磁性体におけるスキルミオンは比較的サイズが小さいことから、一般に空間分解能が比較的劣る MFM を適用することは困難であると考えた。そのため、本節ではまず、比較的高い空間分解能が実現可能な Lorentz-TEM 法および XMCD-PEEM 法についてそれぞれその手法を説明する。

また、電子散乱からスキルミオンを検出する手法は、スキルミオンの基礎的な形成メカニズム研究のみならず、スキルミオンのデバイス応用にも繋がる重要な手法である^{35,37,38}。そのため、本節の後半では、スキルミオンと電子の間の様々な散乱現象から間接的にスキルミオンを検出する手法として、トポロジカルホール効果 (THE)³⁹⁻⁴² とノンコリニア磁気抵抗効果 (NCMR)^{43,44} についてそれぞれその原理を説明する。

Lorentz-TEM

透過型電子顕微鏡 (TEM) 法は高い空間分解能が得られることで知られている⁴⁵。一般的な TEM とは異なり、強磁性試料の磁区構造の観察に利用されるローレンツ顕微鏡 (Lorentz-TEM) 法は試料台に磁場印加の機構を有しており、弱磁場下で強磁性試料の磁区状態を直接観察することが可能である⁴⁶。

以下に、スキルミオンを例にして Lorentz-TEM 法の原理を説明する。Fig. 1.1.5 のように薄膜試料に対して垂直方向に弱磁場をかけると、スキルミオン構造において面内の電子のスピンの回転する向きがそろい、赤い左巻きのスキルミオンと青い

右巻きのスキルミオンが形成される。ここで、電子線はスキルミオン構造を透過するとき、面内の局所磁化の影響によるローレンツ力を受けて曲げられる。そのため、透過電子線を電子線センサーにより検出する際に、オーバーフォーカス面で形成される模様は材料の面内磁化分布、つまりスキルミオンの渦状構造を反映することになる。具体的には、オーバーフォーカス面において左巻きのスキルミオン中心に対しては電子線が収束するため明るく、右巻きのスキルミオン中心に対しては電子線が発散するため暗く観察される。

このような、ローレンツ顕微鏡法はスキルミオン観察の最も直接的な手法として知られており、これまでに非常に多くのスキルミオン材料における Lorentz-TEM 像観察の結果が報告されている。Fig. 1.1.6 に、MnSi バルク試料におけるスキルミオンの Lorentz-TEM 像⁴⁷を 1 例として示す。

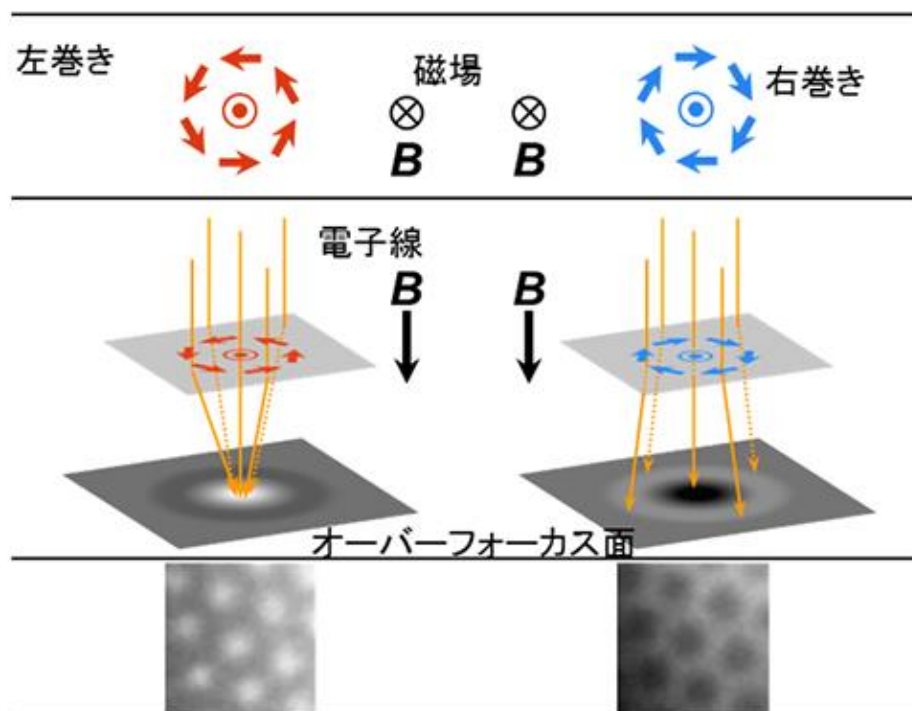


Fig. 1.1.5 ローレンツ顕微鏡方法によるスキルミオン観察のメカニズム

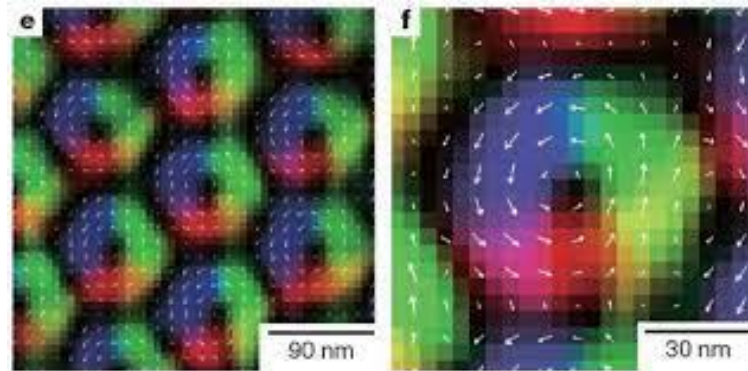


Fig. 1.1.6 MnSi バルク試料におけるスキルミオンの Lorentz-TEM 像⁴⁷

XMCD-PEEM

微小サイズスキルミオン構造を観察する上で、Lorentz-TEM 法は高い空間分解能から、最も有力な手法とされている。しかしながら、Lorentz-TEM 像を得るためには、デフォーカス法を用いて得られた 3 枚のフォーカスの異なる画像から強度輸送方程式を用いて Lorentz-TEM 像へと変換する必要がある。そのため、スキルミオン構造が不安定もしくは動的な変化を伴う際にはその画像の観察が困難であるという側面をもつ。また、相対的に強い磁化を有する強磁性試料を観察する際は強い磁気コントラストが得られるものの、反強磁性試料のように磁化が非常に弱い材料系におけるスキルミオンの観察については適さない手法と考えられる。

円磁気二色性 X 線光電子顕微鏡法 (XMCD-PEEM) は、Lorentz-TEM 法と同様にスキルミオン観察に用いられる手法である³⁴。ここで XMCD-PEEM 法の空間分解能は Lorentz-TEM 法の分解能に対して若干劣ることから、100 nm 以上のスキルミオン構造の観察例が主に報告されている。XMCD-PEEM 法は放射光 X 線をプローブとする顕微鏡であり、電子線をプローブとする電子顕微鏡と同様に反射型と透過型が存在する。しかしながら、スキルミオン観察例が報告されている XMCD-PEEM 法は全て反射型 PEEM であることから、本節においては、反射型 PEEM のメカニズムについてのみ説明するものとする。

XMCD-PEEM 法のメカニズムの概略図を Fig. 1.1.7 に示す。スキルミオンなどの磁気構造の観察は、着磁された試料 (スキルミオンが試料表面に存在する) に対し

て左偏光と右偏光の X 線を照射した際に試料表面から放出される光電子を対物レンズによりフォーカスして得た PEEM 像により行う。ここで、左偏光と右偏光それぞれの光電子強度には試料表面の磁性を反映した差分が生じる。この差分強度は、XMCD と呼ばれる。そのため、左偏光と右偏光の X 線で得られた PEEM 像の差分像 (XMCD-PEEM 像) は、試料表面の磁区構造を反映することになる。

分解能は Lorentz-TEM 法に劣るものの、XMCD-PEEM 法の利点として、磁性元素に分離した磁気構造の観察が可能であることや非常に早い検出速度が挙げられる。特に後者については、スキルミオンの電流駆動時の等時間間隔分布画像順列の観察、電流駆動の動的画像や動画の観察結果について報告がされている。また、XMCD-PEEM 法は電子を検出する手法であるためプローブ深さが浅く、試料表面から 2-3 nm 程度の厚さまでの磁気構造に対する知見に限られるという側面をもつ。このことは、Lorentz-TEM 法において生じる試料厚さ方向の磁化平均効果が少ないという利点と捉えることが可能である。すなわち、磁化の弱い反強磁性試料であっても、表面に磁化分布が存在していれば XMCD-PEEM 法による観察が可能である。

最近、反強磁性体におけるスキルミオン、すなわち反強磁性スキルミオンが、反強磁性体とスキルミオン両方の利点を併せ持つことから注目されている。しかしながら、反強磁性であることから磁化が非常に弱く、Lorentz-TEM 法での観察においては明白なコントラストを得ることが非常に困難であり、XMCD-PEEM 法を用いた観察を試みた例が報告されている。Fig. 1.1.8 に Pt/GdFeCo⁴⁸ と Pt/GdCo⁴⁹ 積層構造の界面に存在する反強磁性スキルミオンの XMCD-PEEM 像の例を示す。これまでに、カイラル磁性体におけるスキルミオンの XMCD-PEEM 法による観察例は非常に限られているものの、今後、主たる観察法として活用可能であるものと期待している。

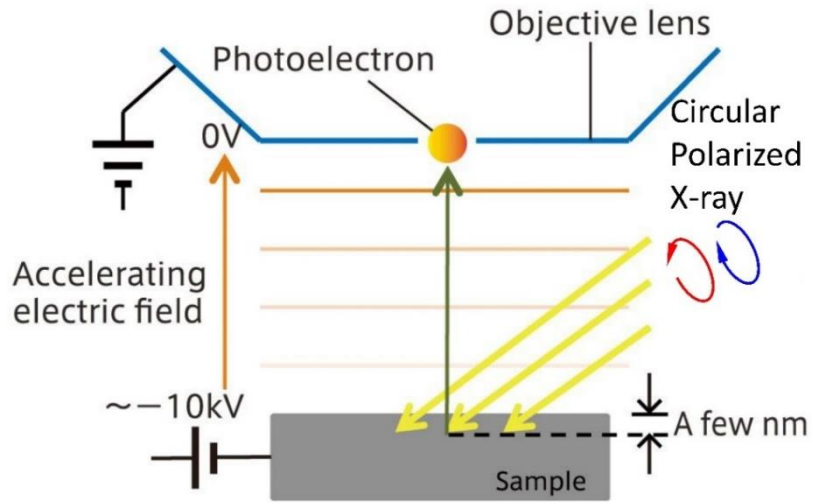


Fig. 1.1.7 反射型 XMCD-PEEM 法のメカニズム

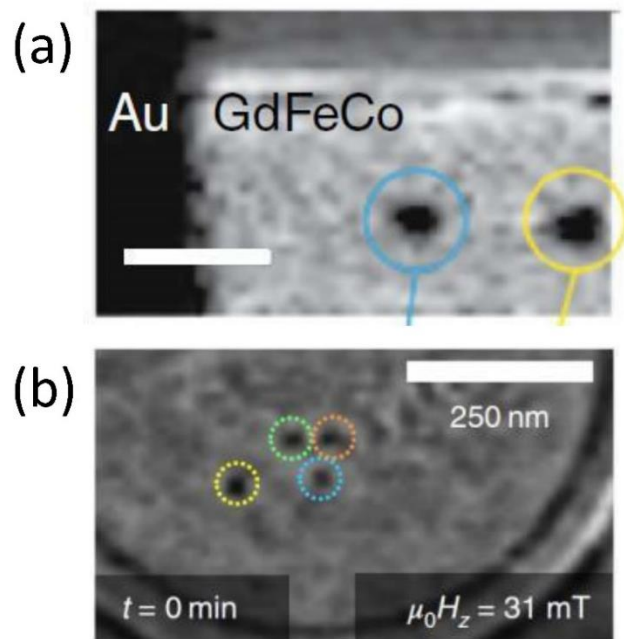


Fig. 1.1.8 (a) Pt/GdFeCo⁴⁸, (b) Pt/GdCo⁴⁹ 積層構造における反強磁性スキルミオンの XMCD-PEEM 像

トポロジカルホール効果 (THE)

磁気スキルミオン構造はノンコリニア磁気構造の一種として、磁化の分布は面内で渦状の形をしている。一方で、面直方向においては異なる傾きのスピンによる磁化の足し合わせがスキルミオンの面直磁化として生じ、この磁化によりスキルミオン構造による有効磁場 B_{eff} が生じることになる。ここで、スキルミオンが形成される要素として、材料内部における相互作用の他にも、印加磁場や温度などの外的要因が存在する。そのため、磁場の強度や方向に依存して、材料内部で形成されるスキルミオンの密度は変化することになる。ここで、電子が一個のスキルミオン上を通過する際は、Fig. 1.1.9 (a) に示すように電子がスキルミオン有効磁場の影響を受けて散乱される。このとき、電子の経路は曲げられることにより、散乱を受けない場合に比べて長くなり、ホール抵抗率が上昇することになる。このような、スキルミオン構造による散乱に起因したホール抵抗変化はトポロジカルホール効果と呼ばれる。

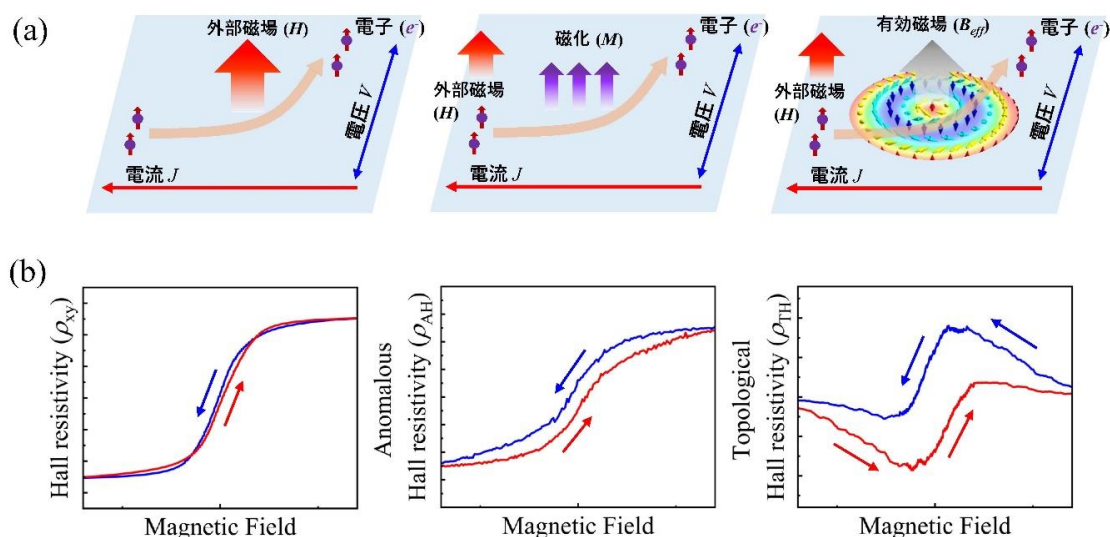


Fig. 1.1.9 (a) 磁場、磁化とスキルミオン有効磁場に依存するホール効果, (b) トポロジカルホール抵抗率 ρ_{TH} の導出方法

ここで、スキルミオン材料全体のホール抵抗を考える場合、スキルミオン材料は磁性材料の一種であることから、磁化をもち、その磁化に比例する異常ホール効果の成分が存在する。すなわち、スキルミオン材料のホール効果を測定すると、Fig. 1.1.9 (b) に示すように、磁場に比例する正常ホール効果、磁化に比例する異常ホール効果⁵⁰に加えて形成されたスキルミオン密度とそれにより生じる有効磁場に比例するトポロジカルホール効果の3つの成分が足し合わせとして得られる。その結果、全体のホール抵抗と3つの成分の関係は

$$\rho_{xy} = \rho_H + \rho_{AH} + \rho_{TH} \quad (1-15)$$

で表される⁵¹。ここで、 ρ_H は正常ホール抵抗率で外部磁場に比例し、 ρ_{AH} は異常ホール抵抗率で材料の磁化に比例し、 ρ_{TH} はトポロジカルホール抵抗率でスキルミオンの密度と有効磁場 B_{eff} の大きさにそれぞれ比例する。

トポロジカルホール効果は、スキルミオン材料のホール効果と磁化の測定を行い、磁化に比例する異常ホール抵抗率を、全体のホール抵抗率から差し引くことで実験的に見積もることが可能である。Fig. 1.1.9 (c) にスキルミオン構造に起因するトポロジカルホール抵抗率の導出例を示す。ここで、電子散乱の効果を利用した間接的なスキルミオン検出方法であるトポロジカルホール効果において、ホール抵抗変化から'0'と'1'状態を区別することは、スキルミオンメモリーデバイス応用にも直接つながる。

Fig. 1.1.10 に MnSi バルク試料におけるトポロジカルホール効果の温度依存性の観測例を示す⁴⁰。トポロジカルホール効果はスキルミオンの電氣的検出手法としてこれまでに様々なスキルミオン材料の物性評価に利用されてきている。一方で、トポロジカルホール効果はスキルミオンの間接的証拠としては有効であるものの、単独でスキルミオンの存在を証明するものではないことには注意が必要とされる。スキルミオン以外により生じるトポロジカルホール効果の例としては、ナノノンコプレーナー構造が知られている。ナノノンコプレーナー構造においては Fig. 1.1.11 に示すようにスキルミオンと類似した有効磁場が生じるため、電子が散乱される効果が観測される場合がある。他の例として、磁気積層構造もしくは2つ以上磁気副格子を有する磁性体におけるホール効果も報告されている。このような系においては、

2つの磁気層もしくは磁気副格子がそれぞれ反対向きの磁化曲線を持つことにより、Fig. 1.1.12 に示すようなトポロジカルホール効果に類似したホール抵抗の磁場依存性が得られる⁵²。以上のことから、トポロジカルホール効果はスキルミオンの有効磁場、面積 (サイズ) の概算やスキルミオンサイズを決める要因であるDMIの定性的議論をする上で非常に有効な検出手法であるものの、スキルミオン形成それ自体の証左とする上では実空間観察手法なども合わせて行うことが重要となる。

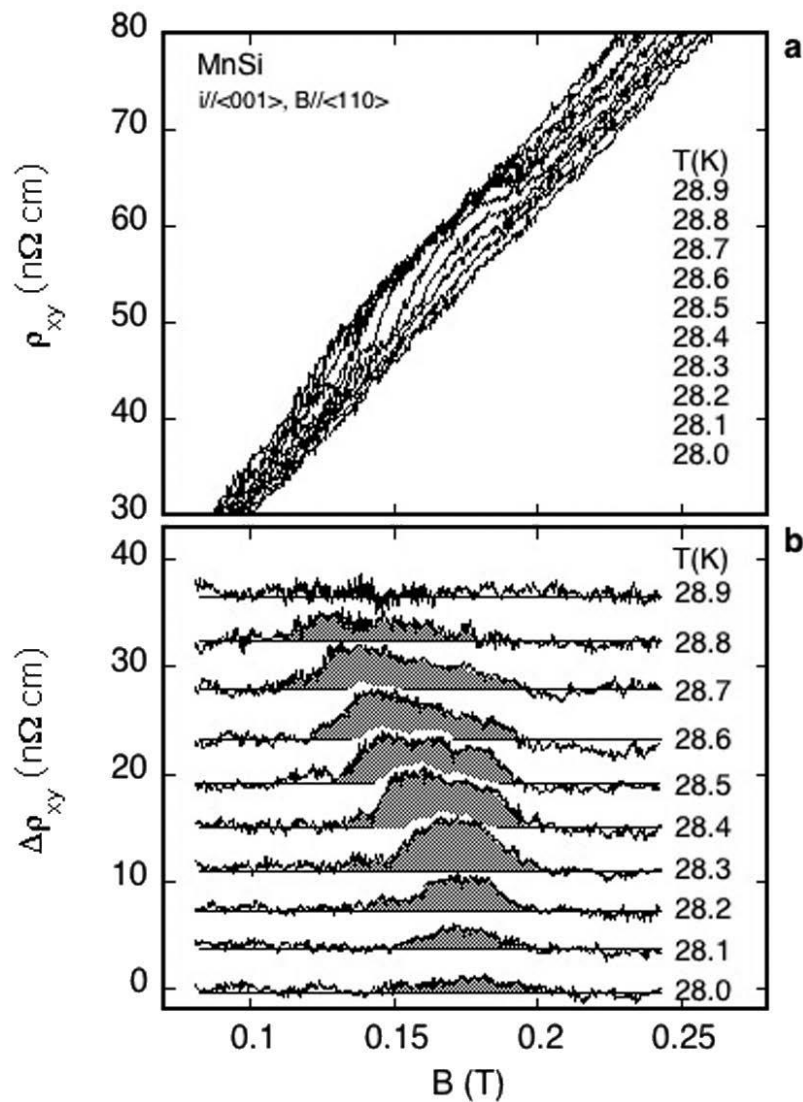


Fig. 1.1.10 MnSi バルク試料におけるトポロジカルホール効果の温度依存性⁴⁰

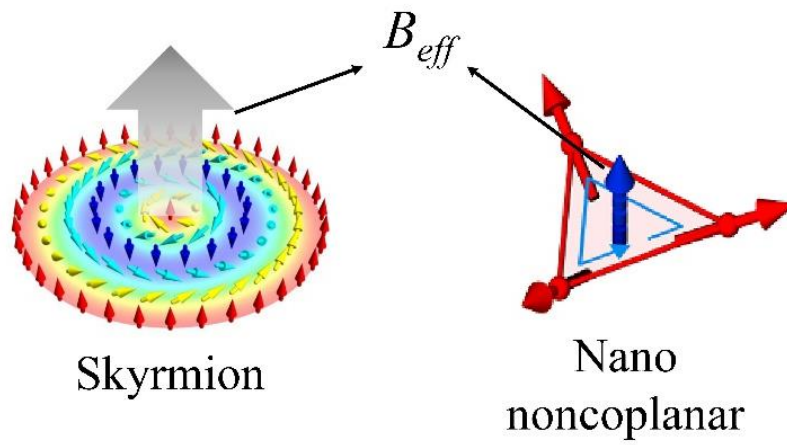


Fig. 1.1.11 スキルミオンとナノノンコプレーナー構造における有効磁場

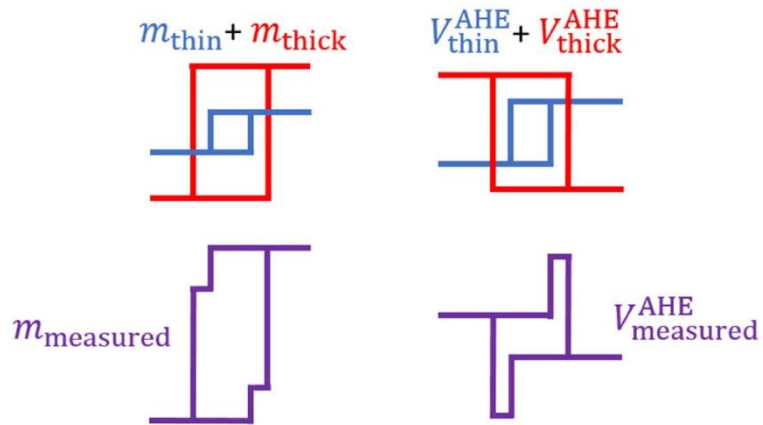


Fig. 1.1.12 磁気多層膜もしくは複数磁気副格子におけるホール効果⁵²

ノンコリニア磁気抵抗効果 (NCMR)

磁気抵抗効果とは、磁性体中のスピンの向きが伝導電子に影響を及ぼすことによって、抵抗が変化する現象である。Fig. 1.1.13 にいくつかの磁気抵抗効果の模式図を示す。まず、巨大磁気抵抗効果 (GMR)¹ とトンネル磁気抵抗効果 (TMR)⁵³ は、二つの磁性層のスピンの向きが平行か反平行かによって抵抗が変化する現象である (Fig. 1.1.13 (a))。次に、(トンネル) 異方性磁気抵抗効果 ((T)AMR) は、磁性体のスピンの配列と電流の相対角に応じて電気抵抗が変化する現象である (Fig. 1.1.13 (b))。

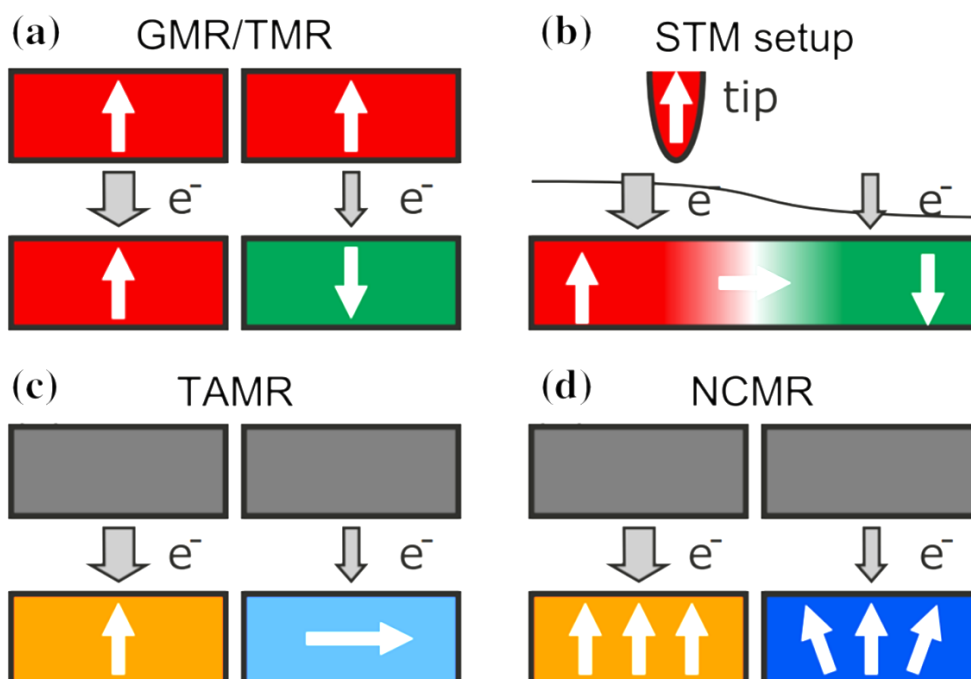


Fig. 1.1.13 磁気抵抗効果の種類

一方、Fig. 1.1.13 (c) に示すノンコリニア磁気抵抗効果 (NCMR) は、局所的なスピンのねじれの度合いに応じて、トンネル障壁を透過するトンネル確率が変化するという、2015 年に提唱された新しい磁気抵抗効果である。NCMR の最初の観測例としては、強磁性スキルミオンの走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察の結果が知られている⁴⁴。STM は、金属探針を試料表面に互いの電子雲が重なる距離まで接近させ、真空障壁をトンネルする電流を検出する測定手法である (Fig. 1.1.13 (b))。PdFe/Ir (111) 積層構造に磁場を印加することで、PdFe 層にスキルミオンが生じることに伴い dI/dV シグナルに変化が生じ、スキルミオンの中心におけるシグナルが抑制され、スキルミオン外側の強磁性領域で強くなることが報告されている (Fig. 1.1.14)⁴⁴。DFT 計算との比較から、観測される dI/dV シグナルの変化 (NCMR) は、隣接スピンの相対角が 0° から 24° へと変化することに伴って隣接スピン間のホッピング (軌道の重なり) の変化することで、 Γ 点のフェルミ準位近傍においてギャップが形成されることに帰結されると結論付けられている (Fig. 1.1.15)^{43,44}。

NCMR の特徴として、局所的なスピン状態に依存するという点、電極に磁性体を使用しないこと、構造が単純であることなどが挙げられる。そのため NCMR によるスキルミオン検出は、反強磁性スキルミオンを含む、ノンコリニアな磁気構造を持つ幅広い磁性材料に適用することが可能と考えられる。一方で、NCMR の報告例は前述の STM によるものに限定されている現状にある。そこで本研究では、レーズトラックメモリ等のスキルミオンの検出手法として応用可能な磁気トンネル接合を用いた NCMR 検出に着目した。磁気トンネル接合による検出では、局所的な磁気構造を検出できる STM とは異なり、そのシグナルは接合全体の磁気構造に依存する。すなわち、スキルミオン材料に磁場を印加し、磁化が飽和し配列した状態とスキルミオンが生成している状態との抵抗差によって、スキルミオンの情報が得られると期待される。さらに、トンネリングデバイスから検出される NCMR は素子全体におけるものであることから、トポロジカルホール効果と同様にスキルミオンの密度および有効磁場を反映するものと考えられる。

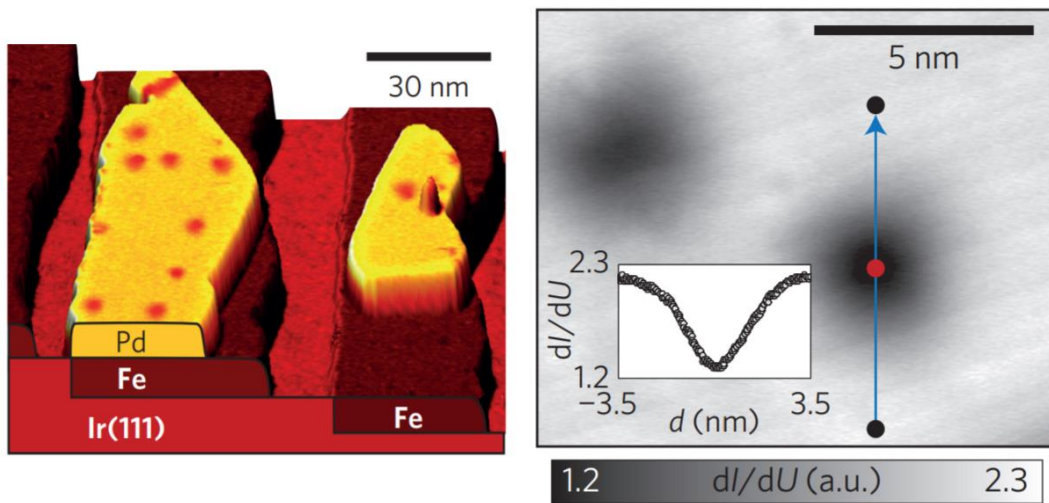


Fig. 1.1.14 PdFe/Ir(111) 積層界面における dI/dV マップ⁴⁴

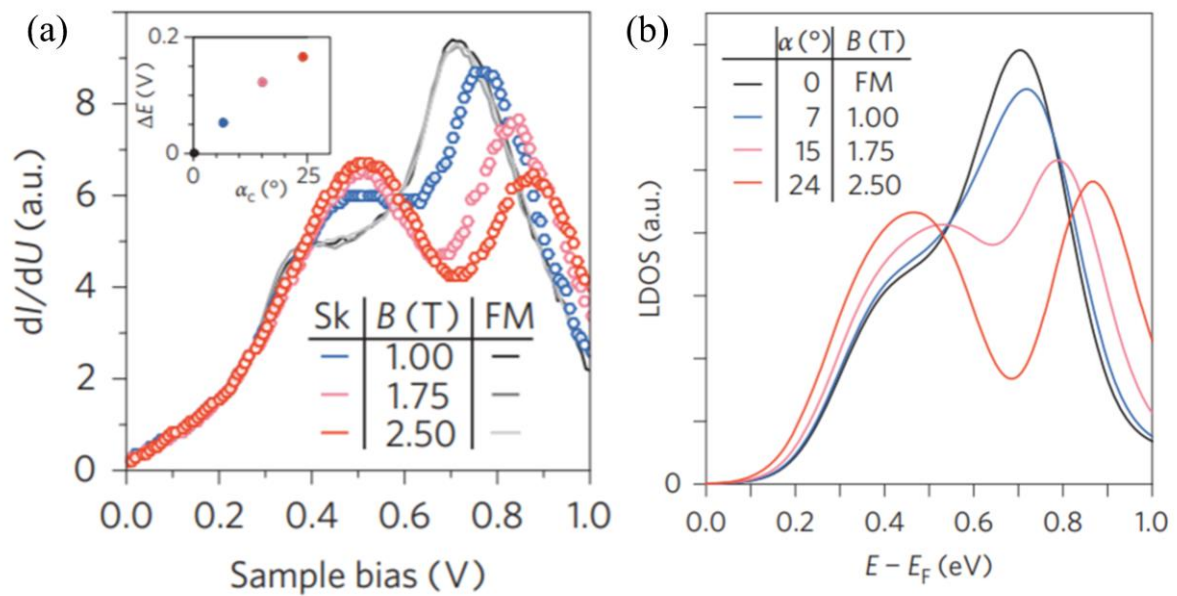
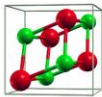
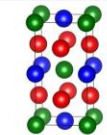
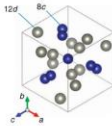
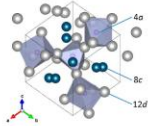
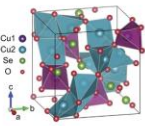


Fig. 1.1.15 (a) エネルギーギャップ ΔE の隣接スピンの相対角 α 依存性 (挿入図) および dI/dV の磁場依存性, (b) DFT 計算による LDOS の α 依存性⁴⁴

1.1.2 カイラル磁性体における磁気スキルミオン

2009年にB-20型カイラル構造を有するMnSiにおいて初めてスキルミオンが発見されて以来⁵⁴、スキルミオン材料はカイラル磁性体において多数の報告がされてきた。とりわけ、B-20型は長い間主たる研究対象とされてきたものの、そのスキルミオンを維持可能な温度範囲(キュリー温度以下)が問題となっている。実際、最もスキルミオン動作温度の高いB-20型FeGeにおいても、278 K以下程度であり、室温までは到達していない現状にある^{40,54}。当然、デバイス応用の観点からは室温までスキルミオンの安定的な維持が重要な課題となる。これまでに報告されているカイラル磁性体におけるスキルミオンの種類、転移温度、サイズなどをTable 1.1.1にまとめて示す。現状までで、室温以上でスキルミオン形成が報告されている例は、ーフホイスラ構造を有するMn_{1.4}Pt_{0.9}Pd_{0.1}Sn合金^{55,56}とβ-Mn構造を有するCo-Zn-Mn系合金³⁰のみであり、ともに強磁性スキルミオンを形成する系である。

Table 1.1.1 カイラル磁性体におけるスキルミオン

	B-20 ^{40, 54}	Tetragonal Heusler ^{55, 56}	β-Mn ³⁰	Filled β-Mn ^{31, 32, 57}	Cu ₂ OSeO ₃ ¹¹⁵	
Structure						
Magnetism	Ferromagnet	Ferromagnet	Ferromagnet	Ferromagnet	Antiferromagnet	Ferromagnetic insulator
Skyrmion type	FM Skx	FM Skx	FM Skx	FM Skx	AFM	FM Skx
Materials	MnSi, FeGe	Mn _{1.4} Pt _{0.9} Pd _{0.1} Sn	Co-Zn-Mn	(Fe-Co-Rh) ₂ Mo ₃ N (Fe-Pd-Pt) ₂ Mo ₃ N	Co ₂ Mo ₃ N	Cu ₂ OSeO ₃
T _C /T _N (K)	29-278	400	150-450	150-220	115	58
λ (nm)	18-70	150	115-190	50-150		63

1.1.3 充填型 β -Mn 構造カイラル磁性体

本研究では、Table 1.1.1 に示すスキルミオンホストとなるカイラル磁性体の中で、充填 β -Mn 構造 A_2Mo_3N に着目した。充填型 β -Mn 構造は Fig. 1.1.16 に示すように、 $8c$ サイトと $12d$ サイトが通常の β -Mn 構造を構成し、N 原子は 6 つの Mo 原子に囲まれている 8 面体の中心にある $4a$ サイトに侵入している。この系は $Fe_{2-x}M_xMo_3N$ ($M = Pd, Pt, Ni$) は従来軟磁性材料として研究されてきた^{31,32}。一方で、最近になってカイラル磁性体として注目され、 $Fe_{2-x}M_xMo_3N$ ($M = Co, Rh$) においては 100 K で Lorentz-TEM 法によるスキルミオン直接観測の報告がされている³³。さらに、 Co_2Mo_3N バルクは反強磁性を示すことが報告されている⁵⁷。

他のカイラル磁性体のないこの物質系特有のメリットは大きく 2 点挙げられる。

- ① 前述したように、スキルミオンの形成には D/J の制御、すなわちスキルミオンサイズと磁気転移温度に関わる重金属元素と磁性元素の組成制御が重要である。高い磁気転移温度と微小サイズスキルミオンを同時に実現する上で、広い組成範囲で重金属と磁性元素の組成が制御できる柔軟な構造が必要となる。 β -Mn 構造 Co-Zn 合金は Fig. 1.1.17 に示すように、中性子散乱の結果から $8c$ と $12d$ 両方のサイトが大きな元素配置デイスオーダー (disorder) を有することにより多量の重金属ドーブが許容されることが期待される⁵⁸。さらに、 $FePd_xPt_{1-x}Mo_3N$ バルクにおいては、Pd-Pt 組成比で D/J 制御の成功例が報告されている⁵⁹。以上の観点から、 β -Mn 構造 (充填 β -Mn 構造を含む) は D/J 制御において理想的な材料系といえる。
- ② Table 1.1.1 に示した材料系のなかでも、充填 β -Mn 構造は強磁性と反強磁性両方が報告されているカイラル磁性体であり、カイラル反強磁性をホストにした反強磁性スキルミオンの実現が可能な系として期待される。

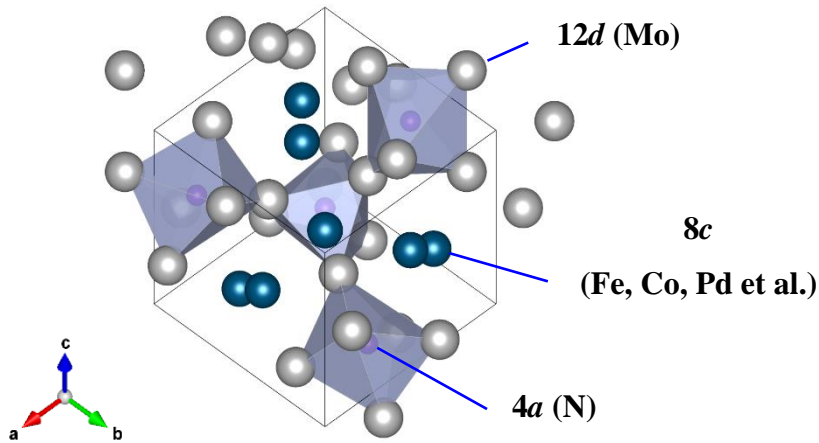


Fig. 1.1.16 充填型 β -Mn 構造

反強磁性スキルミオンは、反強磁性の副格子と同様に、2つの逆向きの有効磁場を持つ強磁性スキルミオンから構成されている。反強磁性スキルミオン構造の模式図を Fig. 1.1.18 に示す。微小サイズとトポロジカル的安定性などのスキルミオンのなメリットを有すると共に、反強磁性でもあるため、漏洩磁場が発生しない(反対向き有効磁場が打ち消し合う)。漏洩磁場の問題はスピントロニクスデバイス動作における大きな課題となることから、反強磁性体はその課題解決の鍵となることが期待されている。一方、漏洩磁場がない反強磁性体は高集積化と高速動作を実現する有力な候補ではあるものの、磁化を持たないことからその検出方法が問題となる。

強磁性スキルミオンを検出するトポロジカルホール効果は反強磁性スキルミオンの場合には、Fig. 1.1.19 に示すように2つの反対向き有効磁場の存在により、電子が同時に逆方向にスピンの揃うように散乱され、トポロジカルホール効果が消失する⁶⁰。一方で、NCMRを用いたスキルミオン検出を用いる場合は、トンネリング磁気抵抗からスキルミオンのノンコリニアなスピン構造を検出するため、有効磁場が打ち消された状態であっても影響を受けることなく検出されることが期待される。

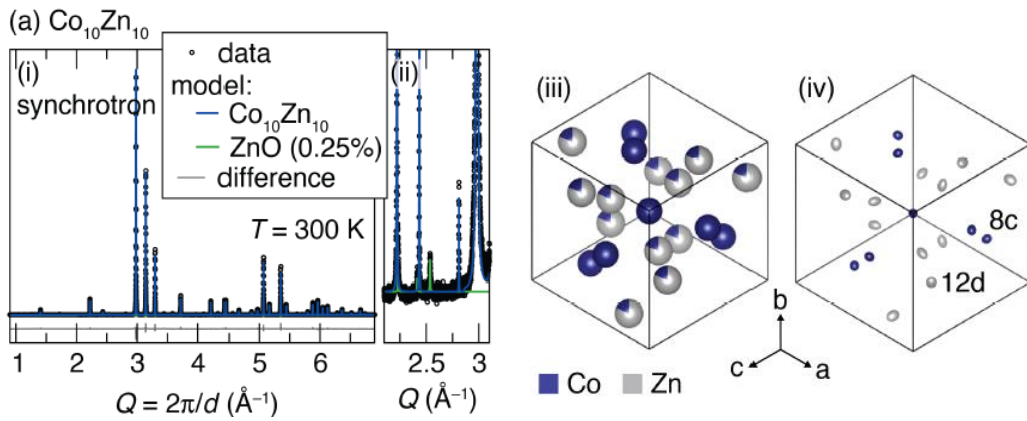


Fig. 1.1.17 β -Mn 構造 Co-Zn 合金における中性子散乱⁵⁸

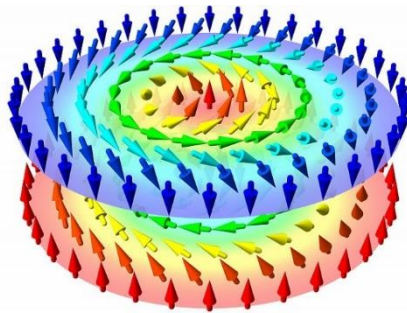


Fig. 1.1.18 反強磁性スキルミオン

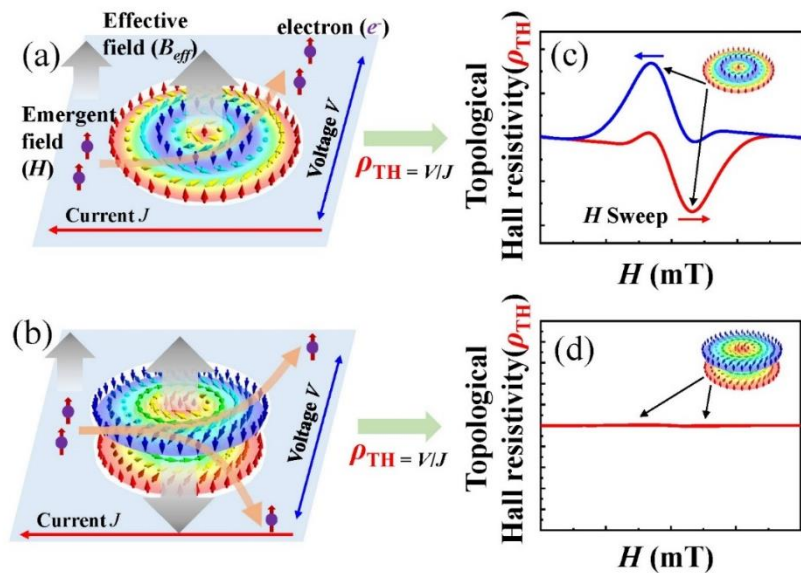


Fig. 1.1.19 (a) 強磁性スキルミオンおよび (b) 反強磁性スキルミオンにおける電子散乱, (c) 強磁性スキルミオンおよび (d) 反強磁性スキルミオントポロジカルホール効果

1.2 研究目的

本章に前述のとおり、カイラル磁性体における磁気スキルミオンの研究はそのほとんどが強磁性スキルミオンに限定されており、室温動作スキルミオンのいくつかの報告例は、スキルミオンサイズ 100 nm 以上のものに限られている。さらに、スキルミオンの微小サイズとトポロジカル的安定性および漏洩磁場の影響を受けないことから次世代スピントロニクスデバイスのキーマテリアルとして期待される反強磁性スキルミオンについてはいまだバルクにおける報告例がない現状にある。ここで、室温動作および微小サイズのスキルミオンを実現するためには D/J の制御が重要である。そこで本研究では、微小サイズで室温動作可能な強磁性および反強磁性スキルミオンの実現と反強磁性スキルミオン検出にも適用可能な電氣的検出手法を探索することを目的とした。

本研究の目的を達成するために、カイラル磁性体の中で充填型 β -Mn 構造をもち磁性元素を変えることでカイラル強磁性体 ($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$) とカイラル反強磁性体 ($\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$) が母物質となり、磁性元素サイトに重金属 Pd をドーピングすることで D/J 制御が可能な $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ (FPMN) および $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ (CPMN) に着目し、薄膜成長と重金属 Pd ドーピングによる D/J 制御を行った。さらに、得られた薄膜試料において磁気特性と量子輸送特性の評価を行いトポロジカルホール効果と NCMR などの電氣的検出手法を合わせて磁気相図を得た。また、Lorentz-TEM 法と XMCD-PEEM 法などの実空間観察手法を用いて形成されるスキルミオン磁気構造の評価を行った。

第2章. 実験方法

2.1 薄膜サンプルの作製

2.1.1 マグネトロンスパッタリング

本研究における薄膜作製においては直流 (DC) マグネトロンスパッタリング法が用いられた。DC スパッタリングでは、放電空間に電場と磁場が同時に印加されているために、ターゲット付近に電子が捉えられサイクロトロン運動をするようになっている (Fig. 2.1.1)。その結果、気体分子と電子が衝突する確率が増加して多数のイオンが生成し、効率よくターゲットをスパッタすることが可能と考えられる。マグネトロンスパッタリングの利点として、

- ① イオンの生成効率が上がり、放電ガスが希薄化するためにスパッタリングされた粒子の放電ガスによる散乱が減り、薄膜成長速度が増加することが考えられる。
- ② 電子がスパッタリング上に捉えられたために、スパッタリング中の基板温度の上昇を抑えることが求められる。

の2点をあげることができる。

薄膜作製に使用したマグネトロンスパッタリング装置は、カソードガンの内部にリング状の永久磁石が押入されたプレーナー型カソードガンが用いられた。Fig. 2.1.2 にアルバック (ULVAC) 社製の三元スパッタリング装置の基本構造を示す。本装置は3基のプレーナー型マグネトロンカソード型のスパッタガンを持ち、同様にトランスファーによるサンプルの導入が可能となっている。各チャンバーでは、複数のカソードを用いて積層膜を *in situ* で作製することができる。金属ターゲットのスパッタガスには高純度 Ar を用いた。反応性スパッタ法による薄膜作製は、高純度 Ar と Ar + N₂ ガスを用い、それぞれマスフローコントローラーにより流量制御し、必要に応じて混合したスパッタガスをチャンバー内に導入した。真空排気はターボポンプおよびクライオポンプにより行い、最高到達真空度は 1×10^{-7} Torr となっている。薄

膜製膜時は一定の流量のスパッタガスを流し、ターボポンプとチャンバーの間に設置されているオリフィスバルブで制御して所定の高気圧に調節することが可能であり、DC および RF 電源での製膜が可能となっている。

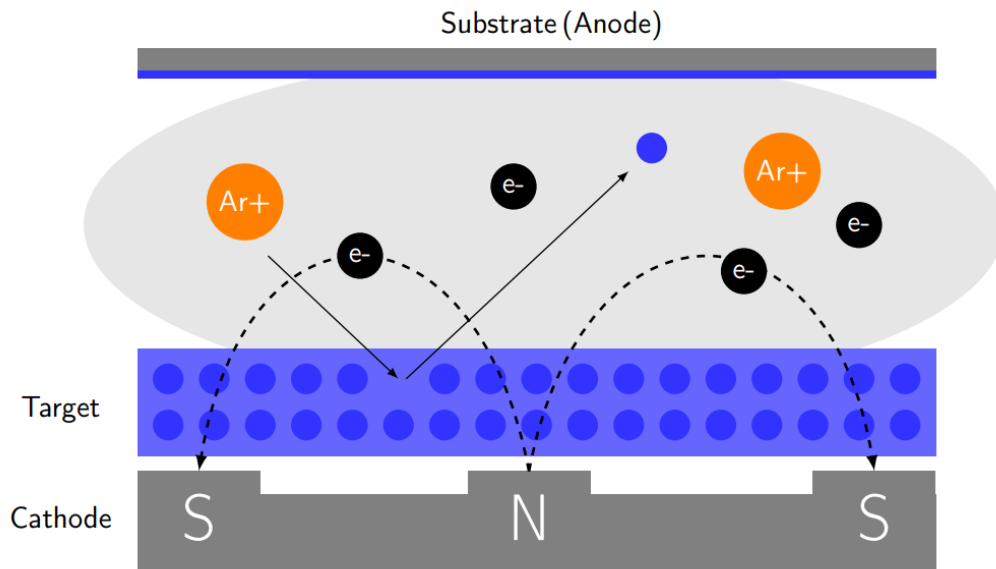


Fig. 2.1.1 マグネトロンスパッタリングのメカニズム

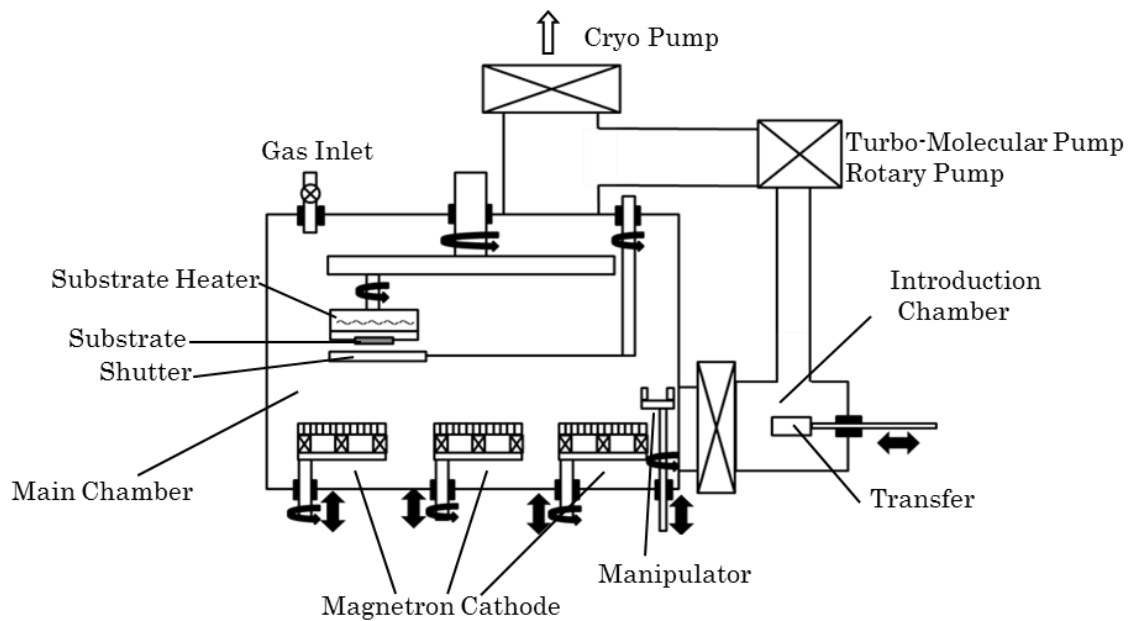


Fig. 2.1.2 マグネトロンスパッタリング装置の模式図

2.1.2 スパッタリングターゲット

本研究で用いたスパッタリングターゲットは $\text{FeMo}_{1.5-1.75}$ と $\text{CoMo}_{1.5-1.8}$ 合金ターゲットおよび Pd と Mo チップで構成されている。 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$ および $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ の 8c サイトに Pd をドーピングすることが目的のため、Fe-Mo と Co-Mo 合金ターゲットの放電リング上に Pd チップを置くことを行っている。合金ターゲット上のチップ配置は Fig. 2.1.2 に示す。ターゲット組成が Fe (Co) : Mo = 1 : 1.5 の場合、Pd チップを置くことで、作製した薄膜試料の Pd 組成が増えるに伴い Mo 組成が欠損することになる。Mo の欠損を防ぐためには、Pd チップを多めにセットしている場合に、Mo 組成を補正するためには、Mo チップを置くことと、Mo 組成が多めに作られたターゲットを使用する 2 つの対策が考えられる。ターゲットの放電リング上に等間隔でチップを置くことによりスパッターされた分子の組成が均一になることが考えられる。Pd チップ 4 枚と Mo チップ 2 枚の 2 種類のチップを置く時の配置は Fig. 2.1.3 のように、Pd と Mo チップが交互で等間隔に置くことになる。本研究の薄膜試料作製に用いた合金ターゲットとチップの配合は Table 2.1.1 に示す。 $\text{FeMo}_{1.5-1.75}$, $\text{CoMo}_{1.5-1.8}$ 合金ターゲットおよび Pd と Mo チップを使用することで、Pd 組成が 0-1.6 の範囲で制御され、Mo 組成が 3.0 ± 0.3 の範囲に維持されることが求められている。

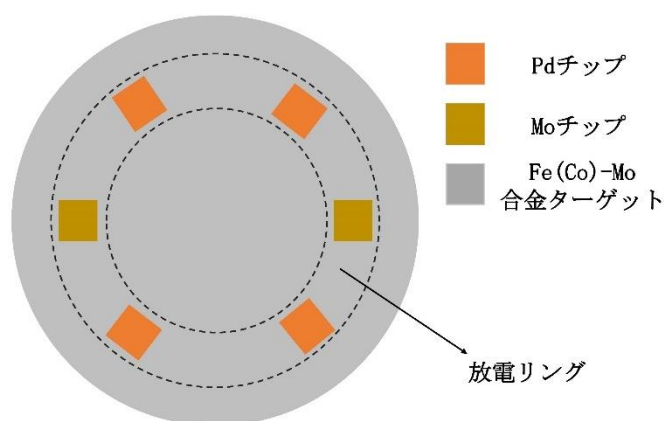


Fig. 2.1.3 スパッタリングターゲットの模式図

Table 2.1.1 合金ターゲットとチップの配合

FeMo_{1.5}

FeMo_{1.5} + Pd (2.5 mm × 2.5 mm) × 2

FeMo_{1.65} + Pd (2.5 mm × 2.5 mm) × 2

FeMo_{1.5} + Pd (2.5 mm × 2.5 mm) × 4 + Co (2.5 mm × 2.5 mm) × 2

FeMo_{1.65} + Pd (3.5 mm × 3.5 mm) × 2 + Co (2.5 mm × 2.5 mm) × 2

FeMo_{1.75} + Pd (3.5 mm × 3.5 mm) × 2 + Co (2.5 mm × 2.5 mm) × 2

CoMo_{1.5}

CoMo_{1.65} + Pd (2.5 mm × 2.5 mm) × 2

CoMo_{1.65} + Pd (5 mm × 5 mm) × 2 + Co (2.5 mm × 2.5 mm) × 4

CoMo_{1.65} + Pd (3 mm × 3 mm) × 2 + Co(2.5 mm × 2.5 mm) × 4

CoMo_{1.75} + Pd (3 mm × 3 mm) × 4 + Co (2.5 mm × 2.5 mm) × 2

CoMo_{1.75} + Pd (3 mm × 3 mm) × 4 + Co (2.5 mm × 2.5 mm) × 3

CoMo_{1.85} + Pd (3.5 mm × 3.5 mm) × 4 + Co (2.5 mm × 2.5 mm) × 2

2.1.3 スパッタリングによる薄膜成長

薄膜試料作製の時に一連の操作について述べる。

- ① 結晶基板を銀ペストを用いて Si ダミー基板の上に固定し、ヒーターを用いて 200 °C の温度において銀ペストを加熱して固める。
- ② トランスファー機構を用いて製膜チャンバー内に基板をセットし、チャンバーがターボ分子ポンプおよびクライオポンプで真空を維持しているため、製膜開始前の真空度は 2×10^{-7} Torr である。
- ③ クライオポンプのバルブを閉め、Ar と N₂ ガスをチャンバー内に導入してからターボ分子ポンプのオリフィスバルブを用いてチャンバー内のガス圧を 8 Pa まで調整する。
- ④ ターゲット冷却水を流し、ターゲット上のシャッターが閉まる状態を確認してあら放電の準備を完了する。
- ⑤ ターゲット放電開始、基板加熱開始。5 分ずつに 200, 400, 600 °C の順番で温度を上げて、600 °C の温度において 15 分程定着し、銀ペストを更に固め、基板をアニールしてから製膜の準備を完了する。
- ⑥ 基板温度を製膜温度にセットし、基板をスパッターされる位置まで移動し、ターゲット上のシャッターを開き、製膜を開始する。
- ⑦ 製膜終了の後、スパッター電源を落とし、スパッターガスを止め、基板加熱ヒーターを止め、スパッターターゲットを 40 分冷却し続けてから冷却水を止め、サンプルをトランスファー機構を用いて取り出し、製膜を終了する。

2.1.4 基板の選択

充填型 β -Mn 構造カイラル磁性体におけるスキルミオンの実空間観察、電氣的検出およびデバイス応用との繋がりを考えた場合には、FPMN および CPMN をエピタキシャル成長することが必要である。充填型 β -Mn 構造は立方晶であり、ノンドープの $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルクは $a_0 = 0.670 \text{ nm}$ の格子定数を有し、ノンドープの $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルクは $a_0 = 0.6750 \text{ nm}$ の格子定数を有することが知られている。立方晶をエピタキシャル的に成長させるために、(001) および (110) 方位の基板が一般的に用いられている。充填型 β -Mn 構造の場合、スキルミオンを生成するために (110) 方位成長の方が有利である (第 5 章で詳しく説明する)。市販されている研究用の格子定数が相対的に大きい立方晶基板を 3 種類調査した。3 種類の基板それぞれの (001) および (110) 方位と $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$ および $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ の (001) および (110) 方位の格子整合度 (基板ミスマッチ) は Table 2.1.2 に示している。基板ミスマッチは以式 (2-1) により定義されている。

$$\text{lattice mismatch} = \frac{a_{\text{substrat}} - a_{\text{bulk}}}{a_{\text{bulk}}} \times 100 (\%) \quad (2-1)$$

Table 2.1.2 のデータに示されているように、選出された 3 種類の立方晶基板は市販されている研究用基板の中で相対的に格子定数の長い方だが、充填型 β -Mn 構造は複雑な構造であるために、格子定数が 3 種類の立方晶基板より遥かに大きいことが明らかに示されている。充填型 β -Mn 構造を (001) 方位に成長させるためには、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$ の場合では一番小さいミスマッチは LaAlO_3 基板の $2 a_0$ との組み合わせで 13.1 % のミスマッチがあり、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ の場合では少しミスマッチが小さいが、依然として 12.3 % のミスマッチがある。3 種類の立方晶基板 (110) 面上でスキルミオンの生成に有利な (110) 方位に成長させようとする場合には、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$ と $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ のどちらでも 20 % 以上のミスマッチが存在する。

カイラル磁性体におけるスキルミオンは結晶のカイラル構造由来のスピ構造であり、結晶構造に強く依存している。スキルミオンを薄膜で観察および検出するために、高品質なエピタキシャル薄膜が必要で不可欠である。高品質なエピタキシャル薄膜を得るために、基板とのミスマッチが 5 % 以下のものが求められている。

市販されている立方晶基板を考察した結果、大きな格子ミスマッチを抱いていることより、充填型 β -Mn 構造物質のエピタキシャル成長に不適切であることが判明されている。立方晶構造をエピタキシャル成長させる場合には、cube on cube ((001) 方位成長) 形式が一般的であるが、充填型 β -Mn 構造の場合、非常に格子定数が大きいため、立方晶以外の基板も視野に入れる必要が出てきている。

Table 2.1.2 Fe₂Mo₃N および Co₂Mo₃N と立方晶基板の格子整合度

	Fe ₂ Mo ₃ N	MgO	SrTiO ₃	LaAlO ₃
a_0 (nm)	0.670	0.421	0.391	0.379
(001) mismatch		-37.2	-41.7	-43.4
$2 a_0$ (nm)		0.842	0.782	0.758
(001) mismatch		25.7	16.7	13.1
$\sqrt{2} a_0$ (nm)	0.764	0.595	0.553	0.536
(110) mismatch		-22.1	-27.6	-29.8
	Co ₂ Mo ₃ N			
a_0 (nm)	0.675	0.421	0.391	0.379
(001) mismatch		-37.6	-42.1	-43.9
$2 a_0$ (nm)		0.842	0.782	0.758
(001) mismatch		24.7	15.9	12.3
$\sqrt{2} a_0$ (nm)	0.954	0.595	0.553	0.536
(110) mismatch		-37.6	-42.0	-43.8

充填型 β -Mn 構造をエピタキシャル成長させるために、六方晶基板も視野に入れた。市販されている六方晶基板が立方晶より少なめ、半導体分野でよく用いられているサファイヤ基板を考察した。立方晶薄膜と六方晶基板の格子配合が少し複雑であるため、模式図を用いて説明する。サファイヤ基板の C 面上において酸素末端が立方晶の (110) 面に合うような四角構造を構成してある。Fig. 2.1.4 に示すように、a 辺が 0.68 nm であり、b 辺が 0.95 nm であることが示されている。この酸素末端の上に充填型 β -Mn 構造の (110) 面を乗せることで比較的小さなミスマッチが得られることが判明されている。Fe₂Mo₃N と Co₂Mo₃N それぞれの a_0 で計算した結果、Fe₂Mo₃N と C-Sapphire が -1.5 %、Co₂Mo₃N と C-Sapphire が -0.7 % の非常に小さなミスマッチが得られている。

緒論で述べたように、 D/J を制御するために、Fe-Pd 組成比を広い範囲において調整することにより格子定数が一定の範囲内で変化することが考えられる。Pd ドープに伴う格子定数の変化による格子配合のミスマッチが 5 % 以下になることだから (Pd ドープによる格子定数の変化量は 0.005 nm 程度のもとと考えられる)、C-Sapphire 基板を用いることより非常に結晶性の高い FPMN および CPMN のエピタキシャル薄膜が求められる。

結論として、本研究はスキルミオンの形成に有利な充填型 β -Mn 構造(110) 方位の成長を実現するために、FPMN および CPMN の (110) 面との格子配合ミスマッチが比較的小さい C-Sapphire 基板を選択した。

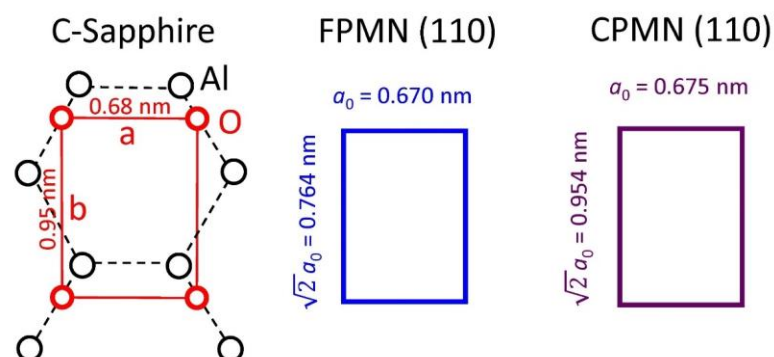


Fig. 2.1.4 充填型 β -Mn 構造 (110) 面と C-Sapphire の格子整合度

2.2 トンネリングデバイス加工

本研究におけるトンネリング磁気抵抗効果測定に用いたトンネリング素子はフォトリソグラフィ技術を用いて作製した。フォトリソグラフィのプロセス条件を Table 2.2.1 に示す。まず、試料をアセトン・エタノールで洗浄し、表面を乾燥窒素で乾燥させた。その後、試料に感光性をもつ耐エッチング性塗膜剤であるフォトレジストを塗布する。用いたレジストは Rohm and Haas 社製 G 線用ポジ型レジスト S1813 と PMGI-SF11 である。スピンコーター (MIKASA:MS-A100) に真空チャックにより試料を取り付ける。PMGI-SF11 を適量滴下後、1000 rpm で 5 秒間、3000 rpm で 5 秒間、5000 rpm で 50 秒間コーティングし、その後 180 °C で 5 分間加熱した。さらにその上から S1813 を滴下し、500 rpm で 5 秒間、6000 rpm で 30 秒間コーティングし、100 °C で 2 分間加熱した。S1813 と PMGI-SF11 のレジスト厚さはそれぞれ約 1.0 μm である。

これにフォトマスクを乗せ、上からレジスト被膜に紫外光を照射することにより選択的に露光する。露光に用いたのは Canon 社製プロキシミティーマスクアラライナー PLA - 501FA および共和理研製マスクアラライナー K-310P100S であった。用いた光源はハロゲンランプであり、8 秒間露光を行った。この後フォトレジストを現像液で現像することによって、ポジ型のフォトレジストでは露光された部分が現像液により分解され、マスクパターンと同形状のレジストが残る。現像液は Rohm and Haas 社製の MICROPOSIT MF-319 DEVELOPER を使用し、60 秒間攪拌を行い、超純水で 20 sec 程度リンスした。その後、ドライエッチングを行い、マスクにあるパターンが薄膜表面に転写され、レジストに応じた専用の剥離液を用いてレジスト膜を除去した。

次にドライエッチング工程を説明する。エッチング工程は反応性イオンエッチング法 (Reactive Ion Etching; RIE) により加工を行った。RIE には SUMUCO 社製平行平板型 RIE 装置 RIE-10NR を用いた。真空排気は油回転ポンプによる荒引きとターボ分子ポンプによって行い、到達真空度は $\sim 1.0 \times 10^{-4}$ Pa である。プロセスガスには Ar と CF_4 を用い、ガス圧を 5 Pa に設定した。エッチング時の RF 出力は 100 W である。

今回の素子加工は、下部 FPMN/CPMN、絶縁層、上部非磁性電極まで積層したサンプルを用意し、微細加工を行う。SiO₂ 保護膜とコンタクトホールおよび配線層のリフトオフ法による形成だけを行う。測定電流は下部電極から、素子中央の接合部分を膜面垂直方向に流れる。この時素子の接合面積は 100 × 100 μm²、50 × 50 μm²、20 × 20 μm²である。Fig. 2.2.1 (b) に作製した素子の外観図を示す。Fig. 2.2.1 (a) に多層薄膜構造の断面模式図が示されている。トンネリングデバイス下部電極部分は積層膜における下部 FPMN/CPMN 層の部分であり、絶縁の為に SiO₂ 保護膜をはさんで上部電極を非磁性電極で形成する。Fig. 2.2.1 (b) に測定端子のつなぎ方を示している。測定電流は電極から、イオンミリングにより加工した素子中央の接合部分を膜面垂直方向に流れる。デバイスの断面構造からみた場合の電流の流れ方は Fig. 2.2.1 (c) に示している。通常 1 つの基板に面積の異なる接合を 3 つ作製し、それらの比較を素子特性の信頼性評価のひとつとする。

Fig. 2.2.2、Fig. 2.2.3 に微細加工プロセスの一連の流れを示す。全ての図において、素子を上下に切ったときの図を右側に、左右に切ったときの図を下側に示す。素子作製用の試料は同様の 5 × 5 mm² 程度の大きさの基板を用いた。まず始めに、試料全面にレジストを塗布し、接合部分、および電極部分以外を露光する。現像液に浸し露光した部分を取り除いた後①、RIE で露光した部分を削る②。その後絶縁層 SiO₂ をスパッタリング法により成膜する③。この時、上部 FPMN/CPMN 上面から SiO₂ 上面までは 20 nm 以上とした。EBR に浸しリフトオフを行った後④、上部電極のパターニングを行う⑤。上部電極をスパッタリング法により成膜する⑥。この時、上部電極と SiO₂ 面は 50 nm 以上とした。最後に EBR にてリフトオフを行った⑦。

Table 2.2.1 フォトリソグラフィープロセス条件

行程加工	内容
レジスト塗布	① レジスト: PMGI-SF11
	スピンコート
	1000 rpm × 5 sec
	3000 rpm × 5 sec
	5000 rpm × 5 sec
	② レジスト: S1813
ポストバーク	スピンコート
	500 rpm × 5 sec
	6000 rpm × 30 sec
露光	① 180°C, 5 min
	② 100°C, 2 min
現像	露光時間: 8 sec
	現像液: MICROPOSIT MF-319
	DEVELOPER
水洗	現像時間: 攪拌 120 sec
	超純水で 60 sec

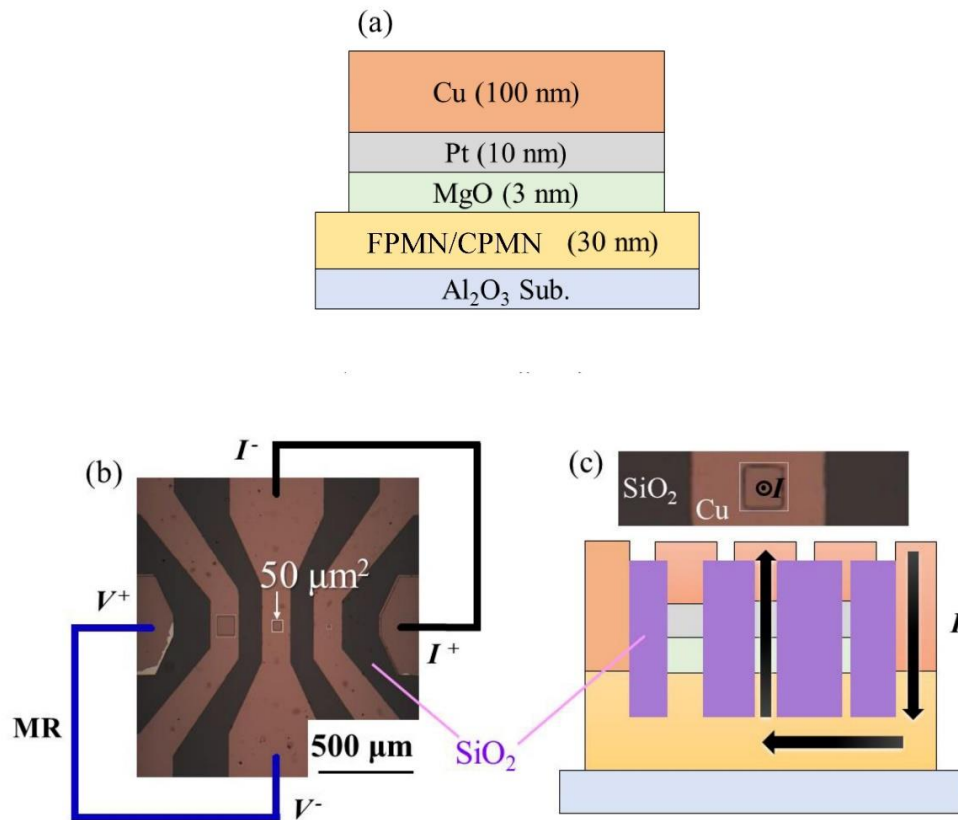
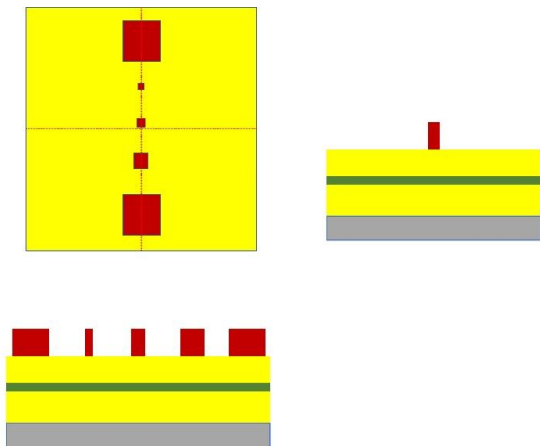
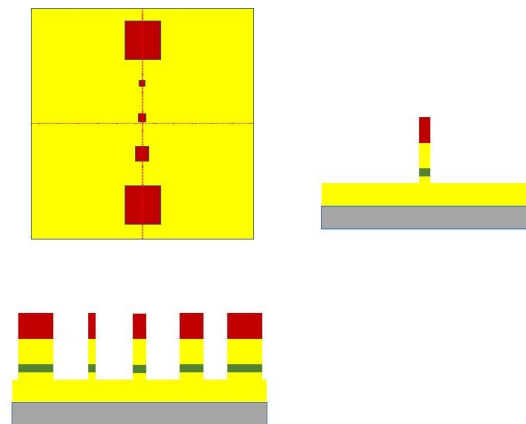


Fig. 2.2.1 トンネリングデバイス素子の (a) 断面構造, (b) 俯瞰写真, (c) 電流通路の模式図

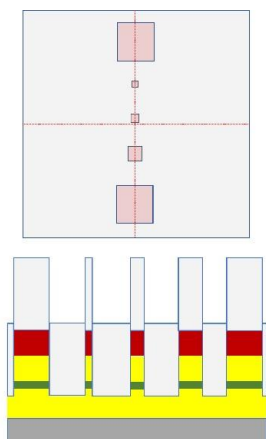
① パターンニング



② RIE



③ SiO₂積層



④ リフトオフ

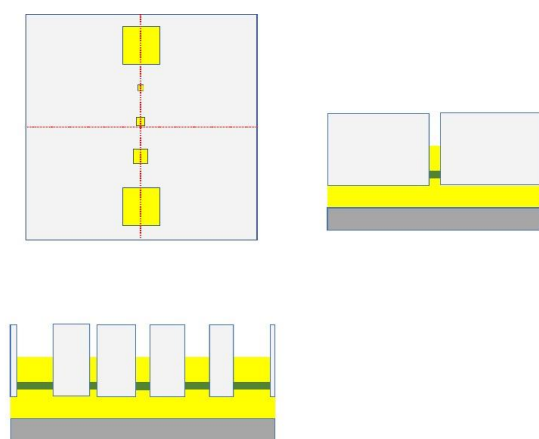
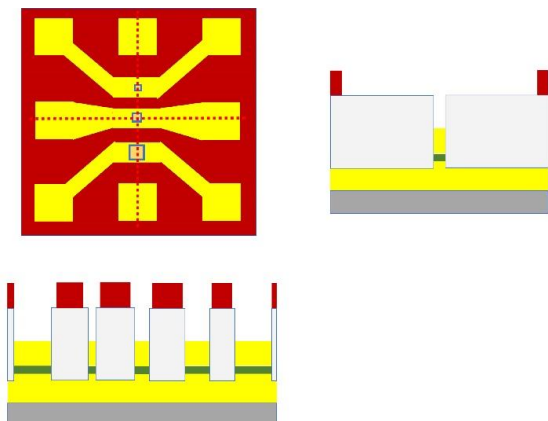
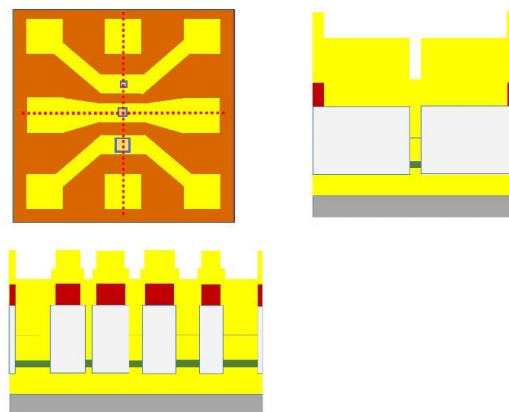


Fig. 2.2.2 素子加工プロセス①段階

⑤ パターンニング



⑥ 上部電極積層



⑦ リフトオフ

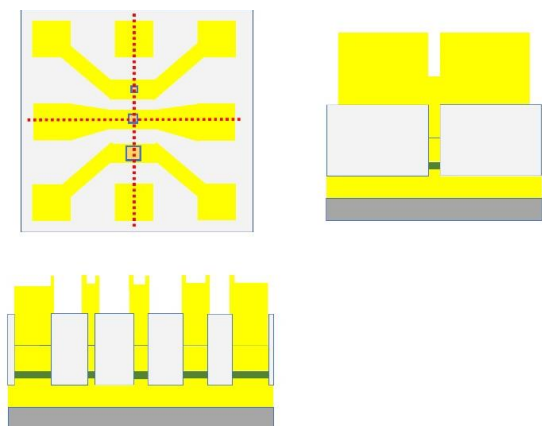


Fig. 2.2.3 素子加工プロセス②段階

2.3 測定手法

2.3.1 結晶構造解析

結晶構造の解析には X 線回折法⁶¹を用いた。これは実験方法が容易で試料を非破壊に測定できるため非常に有用な測定手段である。本研究では、 $\theta/2\theta$ スキャン法、 ω スキャン法の 2 つにより薄膜試料の面直方向結晶構造を評価し、 φ スキャン法により薄膜試料の面内方向結晶構造を評価した。Fig. 2.3.1 には、 $\theta/2\theta$ スキャン法と ω スキャン法の模式図を示す。また Fig. 2.3.2 に X 線回折装置の構造概略図を示す⁶¹。

$\theta/2\theta$ スキャン法は、膜に対して角度 θ で X 線を入射させ、入射方向から角度 2θ の位置にカウンターを置き、 θ と 2θ を同時に動かして測定を行う方法である。逆格子空間で考えると、 $\theta/2\theta$ を変えてゆくと膜面に垂直方向に散乱ベクトルが伸びることになる。面間隔を d とすると、ブラッグの条件式は

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2-2)$$

を満たすとき強い回折ピークを生じる。 λ は X 線の波長であり、 d を決定するために使用した Cu K α 線の λ は 0.154178 nm である。

ω スキャン法は、 2θ をブラッグの条件を満たす角度に固定して、 θ のみを動かして測定を行う方法である。この方法では、散乱ベクトルの長さが固定され、ベクトルの先端が半円上を動くことになる。このときの回折をロックインカーブとも呼び、ピークの半値幅から結晶性を評価することが可能である。

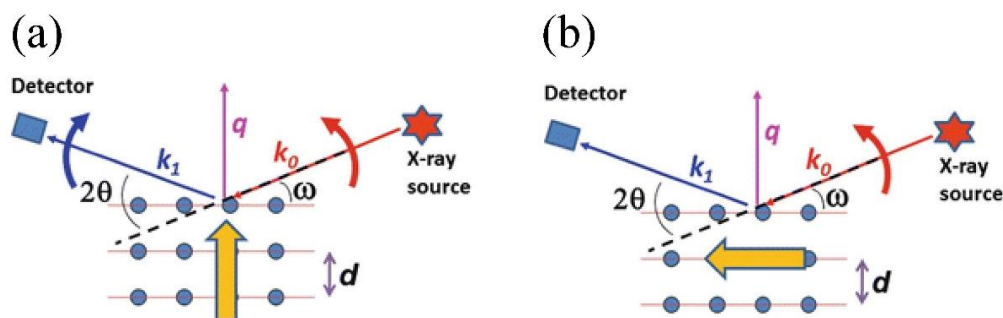


Fig. 2.3.1 (a) $\theta/2\theta$ スキャン法, (b) ω スキャン法による X 線回折法

試料のホルダーへの取り付けには特に注意を要するが、これは以下のように行った。まず平坦かつ清浄なテーブルの上に試料表面を裏にして置き、粘土をつけたホルダーをその上から押し付けた。これにより試料表面と試料ホルダー面との平行性が得られるが、厳密にはまだ不十分であり、さらに精度を上げるため flat-top をとった。 $\theta/2\theta$ スキャンにより得られたピークの位置より 2θ の値を固定、すなわち散乱ベクトルの長さを固定し、これを ω 方向へスキャンしてそのピークの位置と先に固定した $2\theta/2$ の値とのずれを補正することで平行性を精密に保った。つまり散乱ベクトルの中心を逆格子点の中心に合わせる操作をした。

薄膜の面内評価には 4 軸 XRD 装置 (RIGAKU:Smart Lab) を用いた。4 軸 XRD 装置は試料を自由に回転させることによって基板に対する任意の結晶面による回折ピークを測定することができる装置である。Fig 2.3.3 に基板の回転軸を示す。2 軸の XRD 装置では膜の膜面垂直方向の格子点しか測定することができないのに対し、 $2\theta_\chi$ 軸と φ 軸を含む 4 軸を回転させることにより様々な格子点の測定が可能であり、配向膜と基板やバッファ層のエピタキシャル関係、詳細な結晶構造や格子定数等の情報を得ることができる。また、全反射臨界角以下で X 線を入射させると非常に浅い部分 (数 nm) を表面に沿って平行に走る X 線が現れ、基板に垂直な回折面と Bragg 回折を生じ面内回折 X 線として出射する。この回折角 ($2\theta_\chi$) より薄膜表面の面内の格子定数や結晶性を 2 次元的に直接評価することができる。Cu K α 線は基板に対し 0.4° の角度で入射された場合、サンプルへの X 線の侵入深さはおよそ 20 nm であり、サンプルの極表面層の面内格子定数を知ることができる。

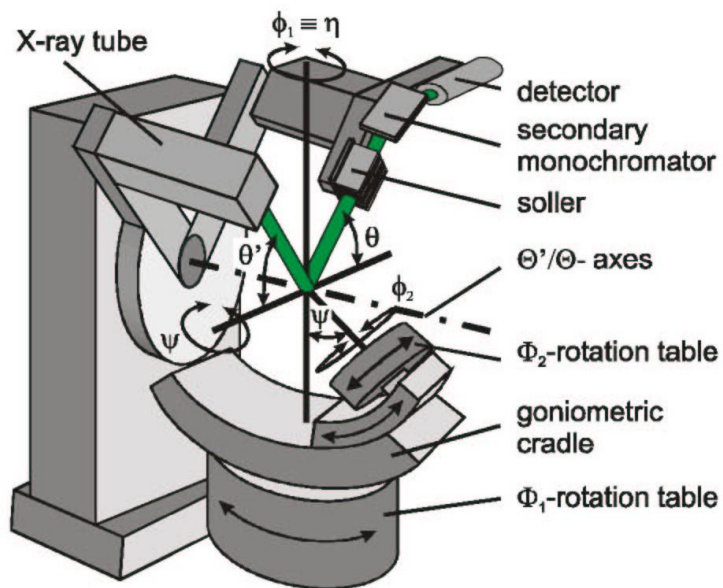


Fig. 2.3.2 X線回折装置の構造模式図

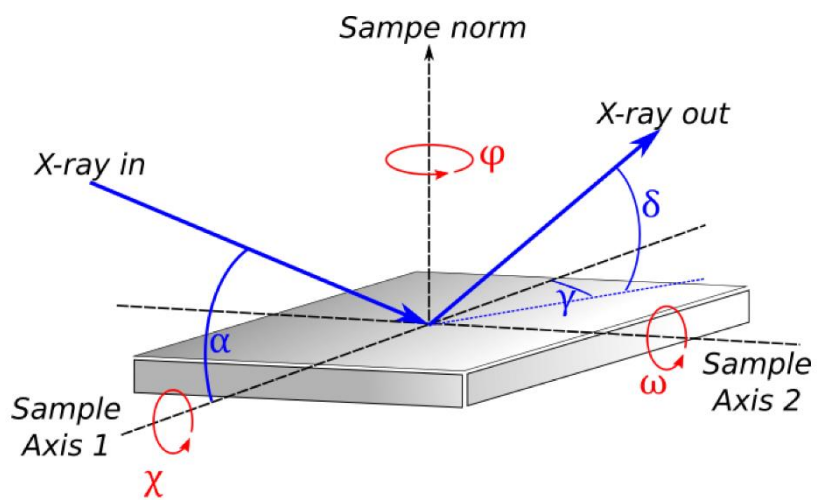


Fig. 2.3.3 4軸 XRD 測定の様式図

2.3.2 金属組成分析

薄膜試料の組成分析は高周波誘導結合プラズマ法 (ICP)⁶² とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)⁶³ 2つの方法を用いた。ICP は発光分光分析法の 1つの手法であり、ICP 装置の模式図は Fig. 2.3.4 に示す。分析試料にプラズマのエネルギーを外部から与えると含有されている成分元素 (原子) が励起される。その励起された原子が低いエネルギー準位に戻るときに放出される発光線 (スペクトル線) を測定する方法により試料に含まれる元素が判明される。発光線の位置 (波長) から成分元素の種類を判定し、その強度から各元素の含有量を求める。プラズマの生成には、アルゴンガスを流し、トーチ管の先端部においたワークコイルに高周波電流を流す。高周波電流によりトーチ管内に生成される電磁場によりアルゴンガスが電離されプラズマを生成する。このプラズマは高い電子密度と高温 (10000 K) を持ち、このエネルギーにより試料を励起発光させる。溶液試料は霧化された状態でトーチ管の中央の細管よりプラズマ内に導入される。ICP 組成分析は高い精度で試料中の金属元素を定量分析することができるが、専用の装置が用いられていることと試料が測定中燃焼されることにより (試料が損害され無くなる)、EDX 組成分析の校正標準を定めるために使用されている。

EDX 組成分析は電子線照射により発生する特性 X 線をエネルギーで分光することにより試料に含む金属元素を検出する手法であり、非破壊的に試料の金属組成を分析することができる。また、元素ごとの分光ピークの強度から金属組成を定量的に分析することができる。EDX 組成分析の原理図は Fig. 2.3.5 に示す。EDX 組成分析装置の構造図は Fig. 2.3.6 に示す。EDX 組成分析は分析元素により、分光ピークが重なる場合が存在するため、分析精度は ICP より低く、より正確な組成を得るために、同条件で作製した FPMN と CPMN 薄膜試料を同時に ICP と EDX を測定し、EDX のピーク重なりによる誤差を校正した。

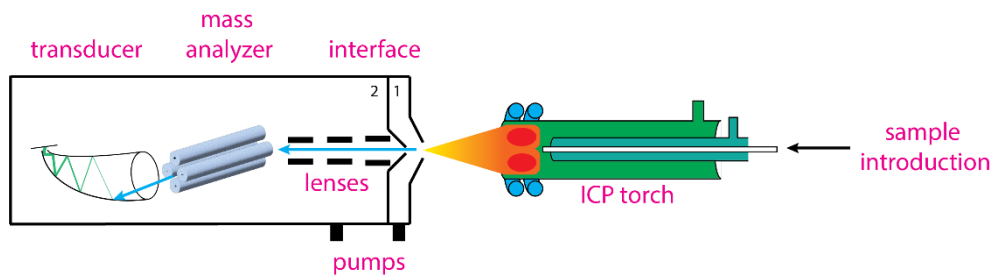


Fig. 2.3.4 ICP 組成分析のメカニズム

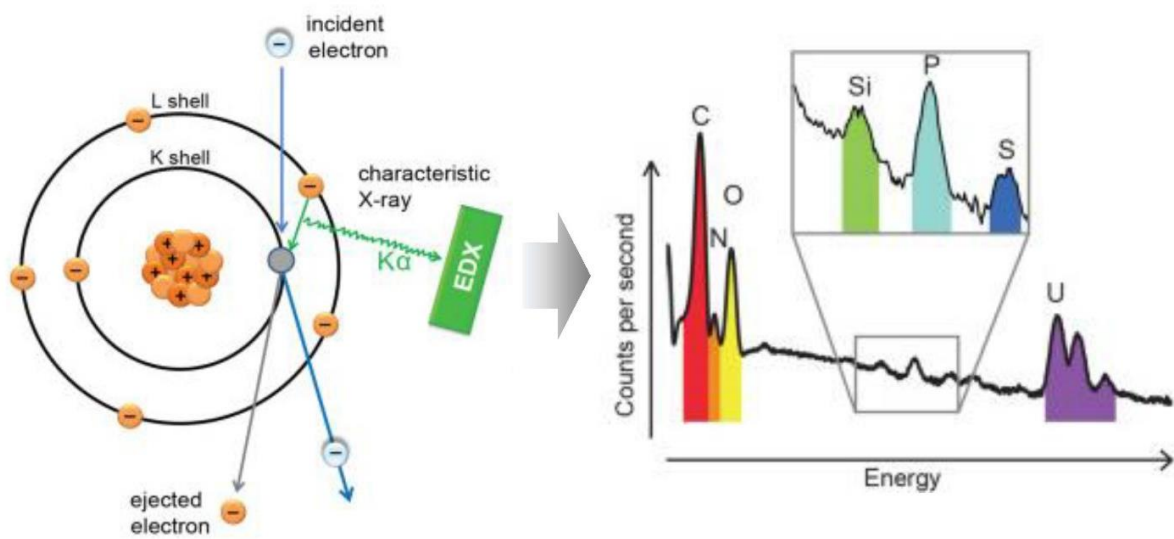


Fig. 2.3.5 EDX 組成分析のメカニズム

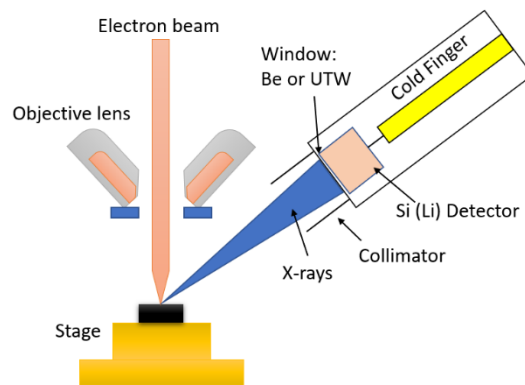


Fig. 2.3.6 EDX 装置の構造

2.3.3 磁化測定

本研究における薄膜試料の磁化測定は超伝導量子干渉計 (SQUID ; Superconducting Quantum Interference Device)⁶⁴ の試料振動型磁力計を用いて VSM (Vibrating Sample Magnetometer) モード⁶⁵で行った。SQUIDは Quantum Design 社製の磁気特性測定装置 MPMS3 を用いた。2つのジョセフソン接合を接続して、Fig. 2.3.7 のような環状素子を作ると、全電流は

$$I = I_1 + I_2 = I_{c1} \sin \delta_1 + I_{c2} \sin \delta_2 \quad (2-3)$$

となる。 δ_1 と δ_2 はそれぞれ、接合 1、および接合 2 における超伝導電流の位相である。この環を 1 周したときの位相差は $\delta_1 - \delta_2$ であるが、これは環を貫く磁束をフラクソイド単位で見た Φ/Φ_0 の 2π 倍に等しい、すなわち、 $\delta_1 - \delta_2 = 2\pi(\Phi/\Phi_0)$ である。したがって、

$$I = 2I_c \cos(\pi\Phi/\Phi_0) \sin \theta \quad (2-4)$$

が成り立つ。ただし、 $(\delta_1 + \delta_2)/2$ を θ と置いた。これより、接合電流の最大値 $I_m = 2I_c \cos(\pi\Phi/\Phi_0)$ は環を貫く磁束に対して Fig. 2.3.8 のように周期的に変化することが分かる。この変動の周期は Φ_0 となることにより、きわめて微弱な磁束の変化を検出することができる。

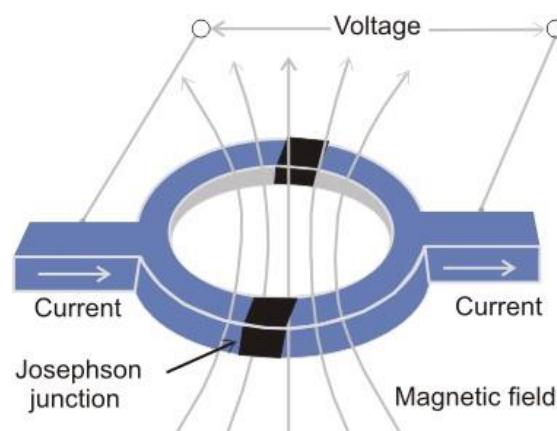


Fig. 2.3.7 SQUID の模式図

VSM モードについては磁化した試料を振動させれば、試料によって生じた磁束 Φ が時間に伴い変化する。試料近くに置かれたピックアップコイルには、電磁誘導の法則により式 (2-5) の起電力 V が生じる。

$$-\frac{d\Phi}{dt} = V \quad (2-5)$$

ここで、 Φ は磁化 M に比例し

$$\Phi = CM \quad (2-6)$$

となる。 C は装置と試料形状によって決まる係数である。試料を一定の振幅、振動数 (ω) で振動させ、起電力をロックインアンプで増幅し、測定した場合は ω で振動する成分だけ取り出される。

$$\Phi = \Phi_0 \exp(i\omega t) \quad (2-7)$$

$$V = V_0 \exp(i\omega t + \alpha) \quad (2-8)$$

そして、

$$V_0 = i\omega CM \quad (2-9)$$

が得られ、起電力と振幅 V_0 が磁化と比例する。よって、 C を標準試料によって決定することにより、任意試料の磁化の大きさを測定することができる。薄膜の全磁化は小さいために、ストローホルダーと基板の反磁性磁化は無視できない。そこで、バックグラウンド測定としてストローに基板を取り付けて測定し、本測定データからバックグラウンドデータを差し引いて試料の磁化を得た。磁場は最大 7 T まで印加した。

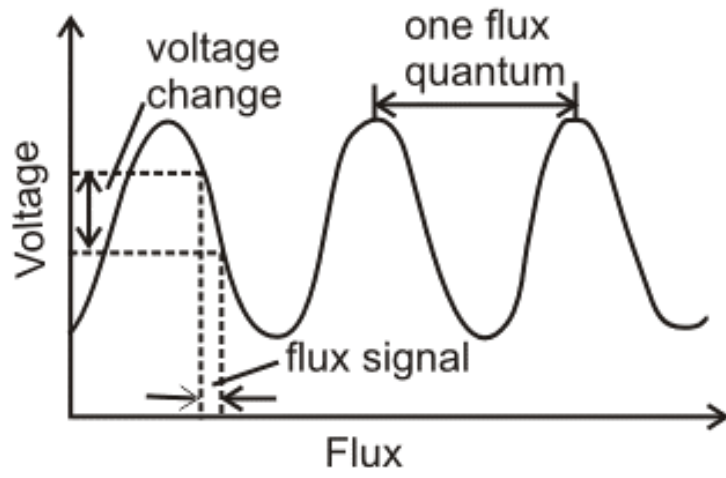


Fig. 2.3.8 直流 SQUID の電圧磁束依存性

2.3.4 電気抵抗測定

電気抵抗測定には直流四端子法を用いた⁶⁶。端子間の接触抵抗を減少させるために試料表面の端子部分に、直径 0.05 mm の Ag 線を Ag ペーストで固定した。薄膜での四端子のとり方を Fig. 2.3.9 (a) に示した。本研究では、室温から液体ヘリウム温度 (4.2 K) までの電気抵抗の温度変化を測定するために、住友重機械製の冷凍機 SRDK-205 付きクライオスタットを用いた。測定のシステムはコンピュータ制御により、GP-IB 制御でオンラインによって測定装置が結ばれている。プログラムには National Instruments 社製 Labview を用いて行った。測定システムのブロック図を Fig. 2.3.9 (b) に示す。本研究では定電流装置を用いて I_+ - I_- 間に定電流を流し、そのときの V_+ - V_- 間の電位差をナノボルトメーターを用いて連続的にサンプリングした。ナノボルトメーターのゼロ点ドリフトを無くす為に 10 回サンプリングする毎に電流を 0 A にして校正している。低温での測定のため冷凍機の試料ホルダー部に試料を固定し、油回転ポンプ、油拡散ポンプで真空引き後 He コンプレッサーにより冷却した。到達真空度は 5×10^{-6} Torr である。温度測定は校正された GaAlAs ダイオードセンサーによって行った。

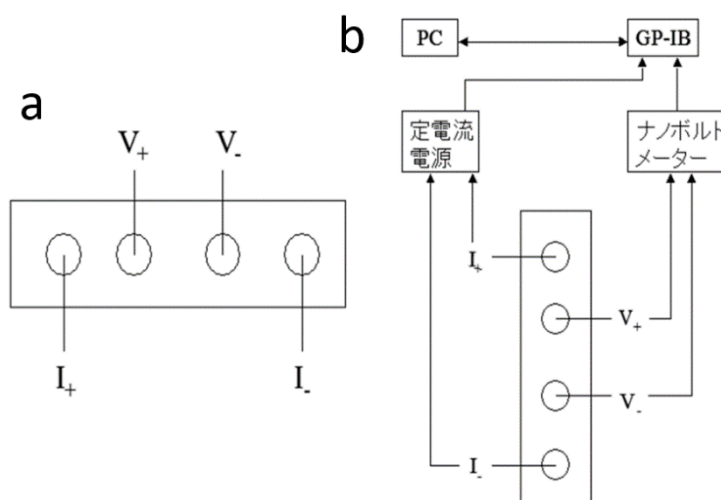


Fig. 2.3.9 4端子法電気抵抗 (a) 測定セットアップ, (b) 測定システム

2.3.5 ホール効果と磁気抵抗効果測定

ホール効果測定と磁気抵抗測定はそれぞれ未加工薄膜試料および加工したトンネリング素子を用いて Quantum Design 社製の物理特性測定システム (PPMS) を用いて測定した。薄膜試料は四角形でサイズはやく $2.5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm} \times 50 \text{ nm}$ であり、試料の四辺の中点の所に銀ペストを多めに粒状に付けて Ag 線を貼り付ける。できるだけ多くの電流が試料中心領域を通して流すようセットアップする。Fig. 2.3.10 (a) に示すように、薄膜と垂直方向に磁場をかけながら、 I と V_H を測定した。トポロジカルホール効果を求めるために、磁化測定と同一のベター薄膜試料で行う必要がある。

磁気抵抗測定は微細加工したトンネリング素子を用いて測定するため、素子中心の $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ サイズのトンネリング接合の部分測定する場合、端子の繋がり方は Fig. 2.2.10 (b) に示すように、Cu 電極の上に銀ペストを塗り付け Ag 線を付けて薄膜と垂直方向に磁場をかけながら、 I と MR を測定した。

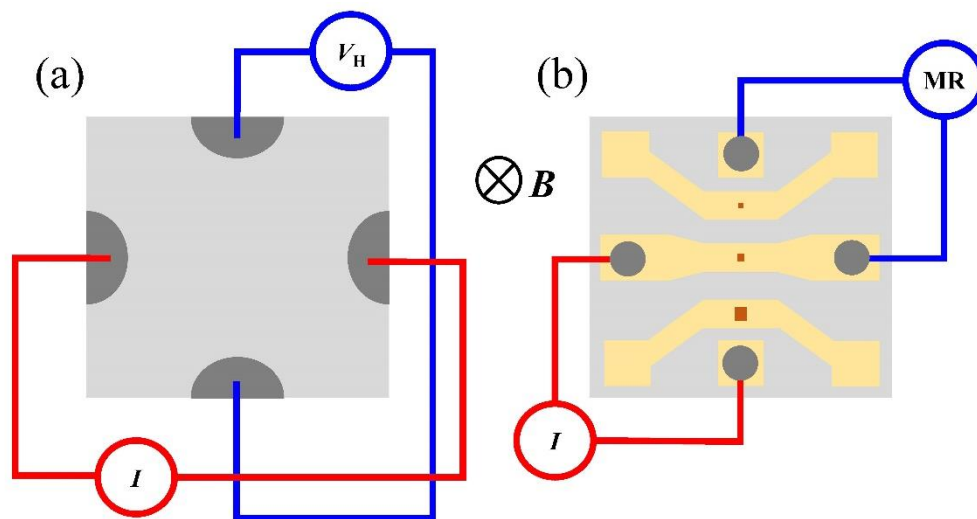


Fig. 2.3.10 (a) ホール効果測定セットアップ, (b) 磁気抵抗効果測定セットアップ

2.3.6 Lorentz-TEM イメージング観察

本研究の Lorentz-TEM 観察実験は名古屋大学大学院工学研究科マテリアル工学専攻齊藤栞原研究室に所属していた富樫さんに依頼して行われた。透過型電子顕微鏡 (TEM) は走査型電子顕微鏡 (SEM) より高い分解能を持ち、数ナノから数十ナノレベルの微細構造を観察することができるというメリットがある。

特に、磁性体試料を TEM で観察する際に用いられる手法としてローレンツ顕微鏡法 (Lorentz-TEM 法) がある。Lorentz-TEM 法は Hale らが開発したフレネル法⁶⁷ と Boersch らが開発したフーコー法⁶⁸ の 2 種類が存在する。本研究の薄膜試料はすべてフレネル法を用いて観察を行っている。

Lorentz-TEM 法の原理としては磁性体試料に入射した電子線が試料内の磁化から受けたローレンツ力による偏向を利用して観察する手法である。まずは、強磁性体試料に入射した時の電子の運動を考える。Fig. 2.3.11 に示すように、電子が試料の磁化から受けるローレンツ力の大きさは F 、電子で速度 v 、素電荷 e 、磁束密度 B とすると

$$F = -e(v \times B) \quad (2-10)$$

で与えられる。また x 方向の運動量 P_x 、 z 方向の速度 v の電子の質量 m 、 y 方向の磁化を B とした時の電子の運動方程式は

$$\frac{dP_x}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2} = evB \quad (2-11)$$

となる。以上より、試料の厚さを t とする時の磁化による偏光角 β は

$$\beta = \frac{dx}{dz} = \frac{dx}{dt} \frac{dt}{dz} = \frac{et}{mv} B = \frac{eB\lambda}{h} t \quad (2-12)$$

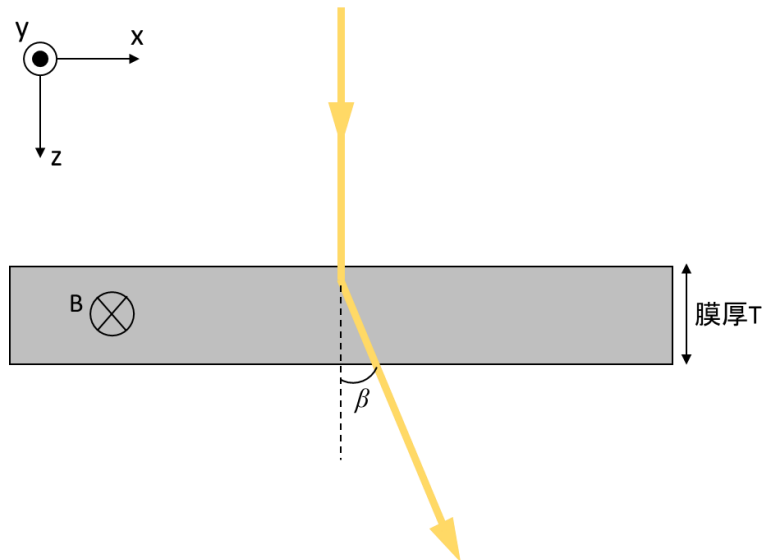


Fig. 2.3.11 強磁性体による電子線の偏向

で与えられる。式 (2-12) により強磁性試料に入射した電子の偏光角は磁化の大きさ B 、電子線の波長 λ 、試料厚さ t に比例していることが分かる。このようにして強磁性試料の内部磁化による偏向した電子線を利用し、磁化由来のコントラストを検出する手法が Lorentz-TEM 法であり、以下では本研究に使われたフレネル法について説明する。

フレネル法

Hale らが提案したフレネル法は、デIFOフォーカス面で磁化による電子線の偏向を検出した試料中磁壁を可視化する手法であり、デIFOフォーカス法とも呼ばれる。Fig. 2.3.12 に示すような磁壁を有する強磁性試料に電子線を入射する状況を考える。電子は隣り合う磁区から異なる偏向を受けることにより、電子線の重なる領域と電子線が通らない領域が生じ、不足焦点 (Under Focus: UF) 面と過焦点 (Over Focus: OF) 面に像コントラストが生じることである。これにより磁壁移動が明線もしくは暗線として観察することができる。フレネル法では正焦点 (Exact Focus: EF) 像においては磁化によるコントラストが見えず、UF 像と OF 像で磁壁の明暗が反転することが特徴である。よって一般的にフレネル法は EF 像、UF 像、OF 像の 3 枚の像を取得することによって議論される。デIFOフォーカスすることで空間分解能が下がること、取得できるのは明暗のコントラストのみで定量性に欠けることが欠点であったが、後

述する強度輸送方程式と組み合わせることで試料中の磁化を定量的に評価することが可能となっている。これより TEM で磁気構造を観察するために、フレネル法が多く用いられているようになり、一般に Lorentz-TEM 法といえばフレネル法のことを指す。

本研究における Lorentz-TEM 法による観察はすべてフレネル法を用いて実施した。フレネル法を用いて観察したスキルミオンの模式図を Fig. 2.3.13 に示す。中心に向かって連続的に変換する強度分布を示す明点もしくは暗点として観察される。

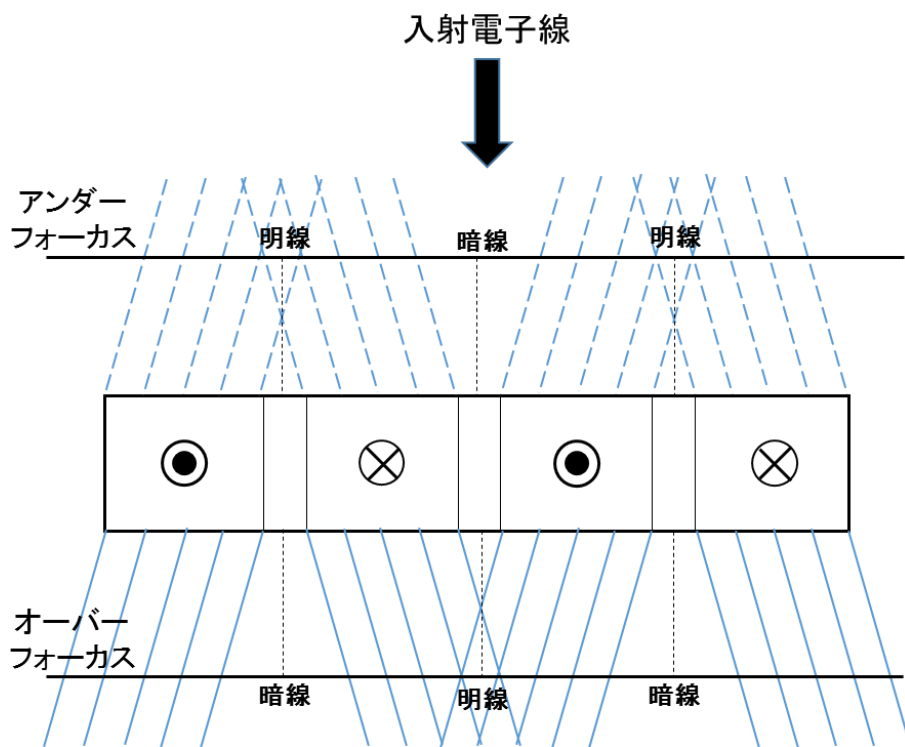


Fig. 2.3.12 フレネル法の模式図

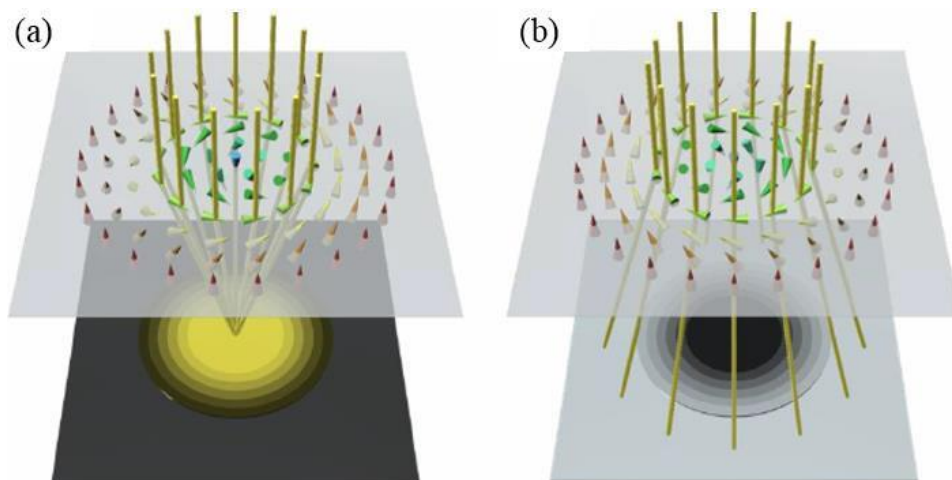


Fig. 2.3.13 OF 面におけるブロッホタイプスキルミオンのフレネル法の模式図, (a) 左巻き (明点), (b) 右巻き (暗点)

強度輸送方程式

強度輸送方程式 (Transport of Intensity Equation: TIE) は、異なるフォーカスの像を複数取得している、その強度変換から試料中の位相物体の情報を導く手法である。この手法は Teague が提案し⁶⁹、Ishizuka らが手法として確立した⁷⁰。TIE を用いた位相計測について説明する。

位相物体とは思い、試料を透過した後の波面の位相のみを変化させる物体の総称であり、波面に振幅は偏回帰係数させない。しかし、Fig. 2.3.14 に示すように波が伝搬するにつれて強度が不均一になる状況にある。電子線の場合、このような波の伝搬はシュレーディンガー方程式で記述することが一般的である。ここでは、観測面の座標 z を含めてその複素振幅を式 (2-13) に表現する。

$$\Psi(xyz) = \sqrt{I(xyz)} \times \exp \{ \varphi(xyz) \} \quad (2-13)$$

ここで、 $I(xyz)$ は振幅、 $\varphi(xyz)$ は位相である。小角度散乱の近似を仮定 (z に関する2次微分を無視)し、更に式 (2-13) を真空中のシュレーディンガー方程式に代入し、その虚数部分のみを取り出すと式 (2-14) が得る。

$$\frac{2\pi}{\lambda} \frac{\partial}{\partial z} I(xyz) = -\nabla_{xy} \times (I(xyz) \nabla_{xy} \varphi(xyz)) \quad (2-14)$$

ここで、 ∇_{xy} は xy 平面でのベクトル微分演算子である。この式が一般に TIE と呼ばれる式である。式 (2-14) は xy 平面の式であり、左辺が伝搬方向における強度の微分である。

この TIE を実際に使用する場合には、左辺の伝搬方向における強度の微分が必要となっている。実験的に強度の微分を計測することは困難のため、実際には伝搬方向における強度の差分で近似することになる。この微分に対する近似の程度は、式 (2-15) のように強度の z 方向に対するテイラー展開を考量することで推定される。

$$I(xy, z + \varepsilon) = I(xyz) + \frac{\partial I}{\partial z} \varepsilon + \frac{\partial^2 I}{\partial z^2} \frac{\varepsilon^2}{2!} + \frac{\partial^3 I}{\partial z^3} \frac{\varepsilon^3}{3!} + \frac{\partial^4 I}{\partial z^4} \frac{\varepsilon^4}{4!} + 0(\varepsilon^5) \quad (2-15)$$

ここで、Fig. 2.3.15 に示すように z に対して対称な観測面 $z \pm \varepsilon$ を考えると、 z 面での積分は以下のように近似することができる。

$$\frac{I(z+\varepsilon) - I(z-\varepsilon)}{2\varepsilon} = \frac{\partial I}{\partial z} + 0(\varepsilon^3) \quad (2-16)$$

このように、対称な観測面を利用することで $\{I(z + \varepsilon) - I(z)\}/\varepsilon$ として近似するよりも式 (2-16) の第2項に示されるような近似誤差を抑えることができる。

このようにして伝搬方向における強度の差分から微分を近似し、TIE を解くことが可能になる。TIE の数値解法はいくつか考えられているが、Ishizuka らは Paganin らが提唱した以下の2段階解法を採用している。まず TIE の右辺の括弧を式 (2-17) のように考える。

$$I(xyz) \nabla_{xy} \varphi(xyz) \cong \nabla_{xy} \varphi(xyz) \quad (2-17)$$

ここに前述した手法を用いて近似して求めた強度の微分を代入し、 $\varphi(xyz)$ を求めることにより $\varphi(xyz)$ に対する以下のポアソン方程式を導くことが可能である。

$$\nabla_{xy}^2 \varphi(xyz) = \nabla_{xy} \times \left(\frac{\nabla_{xy} \varphi(xyz)}{I(xyz)} \right) \quad (2-18)$$

このポアソン方程式を解くことにより、位相分布を求めることができる。

このようにして、複数の観測面で取得した像の強度を利用することにより、試料中の位相情報を求めることが可能になる。一般的に、EF面で取得した像を加え、前述したように同量のデIFOカス量で取得したUF像およびOF像を利用し、強度の差分から微分を近似して位相情報を求める。試料中の磁化は吸収に伴わない理想的な位相物体であると考えられることから、TIEと前述したLorentz-TEM法のフレネル法を組み合わせることにより、定量的に評価することが可能である。この手法は特別な付加装置を必要としないこと、試料内部まで位相情報を取得できるという利点があるが、計算しているのは像の強度のみであり、TIEでもとめた位相情報が磁化由来という保証はなく、またデIFOカスが必要なことからフレネル縞などのアーライファクトが影響を与える可能性があるという欠点も存在する。

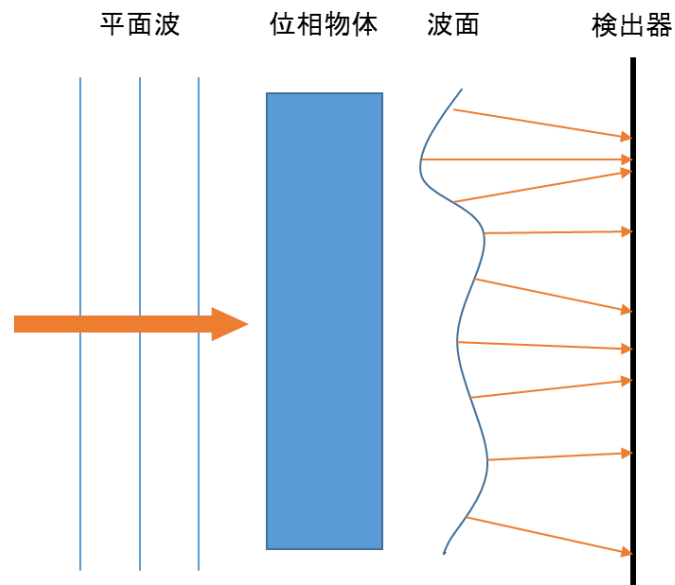


Fig. 2.3.14 位相物体による波の伝播

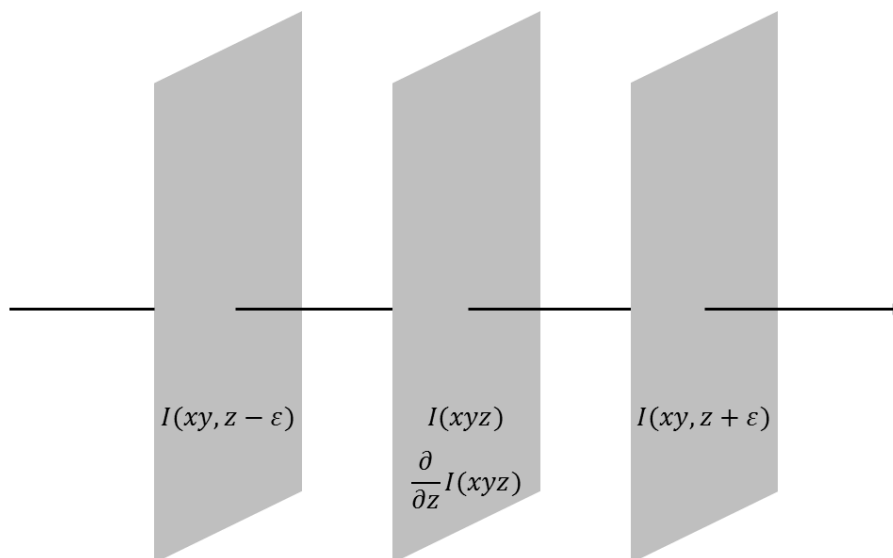


Fig. 2.3.15 強度の伝播方向の微分方を求めるための強度測定

2.3.7 XMCD 測定

磁気円二色性 X 線分光法 (XMCD) は X 線吸収分光の 1 種であり、円偏光された X 線を用いて磁性体バルクもしくは薄膜試料の表面に照射することにより試料表面から飛び出してきた光電子もしくは反射された蛍光 X 線を収集、分析することにより試料表面の磁化分布を調査する実験手法である。放射光を試料表面照射した際に生じる放射光と物質の相互作用を Fig. 2.3.16 に示す。X 線は非常に強いエネルギーを持つ放射光であり、試料中原子の内殻電子と相互作用することが考えられる。一般的には X 線と原子の内殻電子との相互作用がメインとなっている。X 線を照射した際に試料表面から放出された X 線 (蛍光 X 線) を分析することで試料バルクの状態を調査する手法は蛍光 X 線収量法 (FY)^{71,72}、試料表面から光電子が放出される際の試料電流により試料表面の状態を分析する手法は全電子収量法 (TEY) と呼ばれる^{73,74}。X 線吸収分光は特定の元素を分析することが可能であることから、複数の元素から構成された物質の中における特定元素の状態および機能を分析するために広く用いられている手法である。

また、磁性体における磁性原子の振る舞いを X 線吸収分光法を用いて調べることが可能である。Fig. 2.3.17 (a) に示すように、磁性体の中においてスピナップ (spin up) とスピンドウン (spin down) の内殻電子がフェルミエネルギーを超えるのに必要となるエネルギーに差分が生じ、それぞれ左偏光と右偏光された放射光を用いて試料に照射することによりスピナップとスピンドウンの内殻電子が励起される。Fig. 2.3.17 (b) に示すように、スピナップとスピンドウンが円偏光により励起され試料表面から飛び出してきたことで観測された光電子エネルギー吸収スペクトル (XAS) はそれぞれ μ^+ と μ^- と定義される。スピナップとスピンドウンの光電子の持つエネルギーに差分が存在し、その差分の強度が磁性原子の磁気特性を示す XMCD スペクトルと定義される。

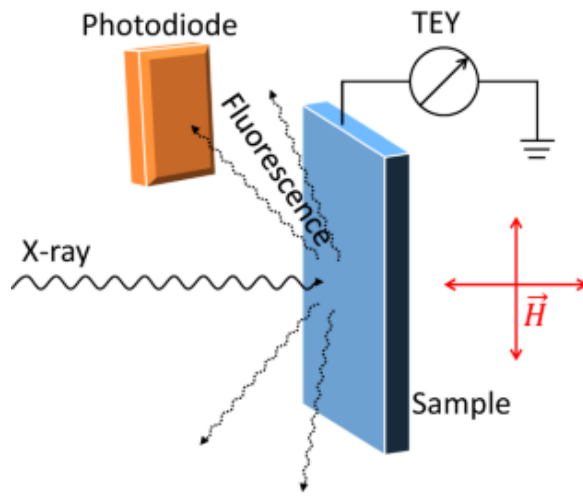


Fig. 2.3.16 放射光と物質の相互作用¹¹⁰

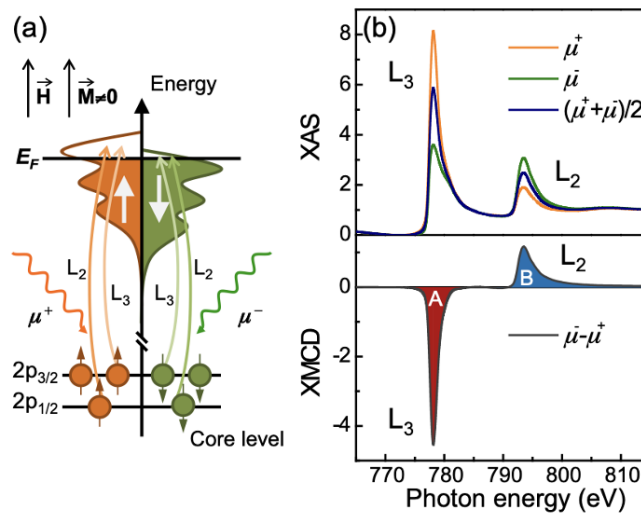


Fig. 2.3.17 強磁性試料における XMCD 測定の (a) メカニズム, (b) XAS および XMCD のスペクトル¹¹¹

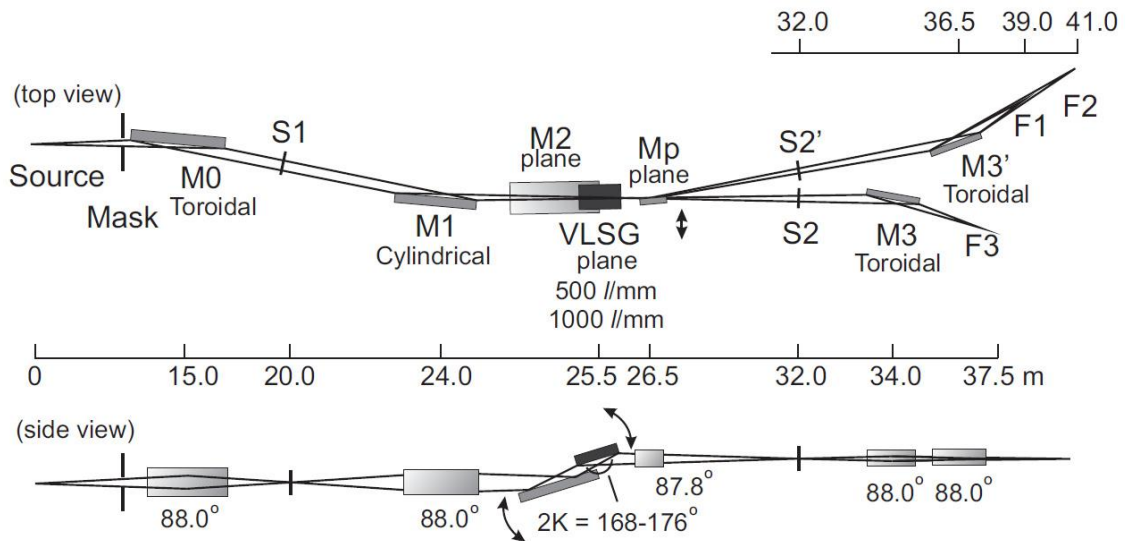


Fig. 2.3.18 KEK-PFにおける可変偏光軟 X 線ビームライン BL-16A の構成⁷⁵

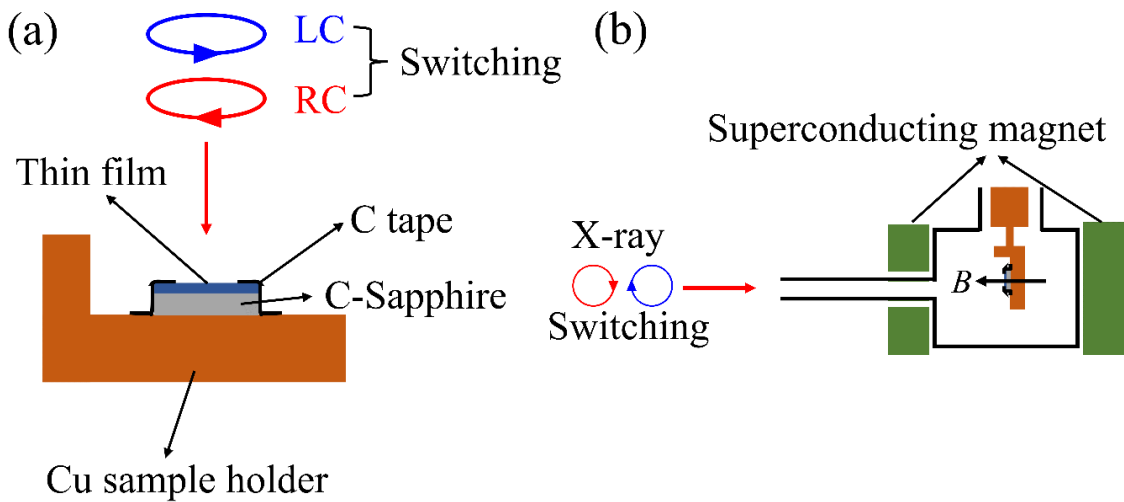


Fig. 2.3.19 (a) XMCD 測定時の試料ホルダーセットアップ, (b) 測定環境の模式図

本研究の XMCD 実験は日本高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー (KEK-PF) に所有される円偏光軟 X ビームライン BL-16A を用いて全電子吸収法で行った。BL-16A のビームライン構成を Fig. 2.3.18 に示す⁷⁵⁻⁷⁷。試料ホルダーにビーム方向と平行の方向に ± 5 T の強い磁場を印加できる超伝導磁石が備えている。薄膜試料はビーム垂直入射するようにセットアップされ、試料面直方向に磁場を印加する。試料測定チャンバーに液体ヘリウムによる冷却機能が備えているため、30 K までの低温測定が可能となっている。このビームラインを用いて薄膜試料の XMCD 測定を行う際に試料のセットアップ模式図は Fig. 2.3.19 で示す。測定に用いた薄膜は C-Sapphire 基板上に成長されたため、全電子吸収法で測定する際に試料とホルダーの間に導通させることが必要である。Fig. 2.3.19 (a) に示すようにサンプルは C テープで銅の試料ホルダー上に固定され、試料表面から C テープを通してホルダーとの導通を確保する。測定の際に試料の状態は Fig. 2.3.19 (b) に示す。試料面は入射光と垂直の方向に設置され、測定チャンバー内の到達真空度は 3×10^{-8} である。放射光はビームラインに設置される 2 つの偏光機を通し円偏光になって試料表面に垂直入射される。試料面と垂直の方向に超伝導磁石を用いて磁場を印加した。

2.3.8 XMCD-PEEM イメージング観察

緒論で述べたように、X線光電子顕微鏡法 (PEEM) も反射型と透射型があり、強磁性試料の表面磁気構造を観察するために用いた XMCD-PEEM は全て反射型 PEEM である。XMCD-PEEM 像の取得原理は Fig. 2.3.20 に示すように、電子線を検出できる CCD カメラを用いて左/右円偏光放射光を試料表面に照射した際に飛び出てきた光電子の強度分布を検出し、左円偏光の μ^+ PEEM 像と右円偏光の μ^- PEEM 像を得ることができる。XMCD と同様の原理により、 μ^+ PEEM 像と μ^- PEEM 像を差分することで試料表面における特定の磁性元素の磁化分布を反映した XMCD-PEEM 像が得られる。

本研究の XMCD-PEEM 観察実験は SPring-8 放射光施設に所有される円偏光軟 X線ビームライン BL-25SU を用いて行われた。BL-25SU のビームライン構成は Fig.2.3.21 に示す。BL-25SU に備えている XMCD-PEEM は室温無磁場の環境において測定することが可能である。BL25SU における XMCD-PEEM 装置 (SPELEEM 装置) の外観および測定配置図を Fig.2.3.22 に示す。試料表面に対して 16° で放射光が斜入射される配置をとっており、試料面内に配向したスピンによる磁区が観察可能になっている。測定した試料はすべて 2 T の磁場中において試料面直方向に着磁させた上で導入しており、ゼロ磁場環境において面内磁区構造の観察を行った。

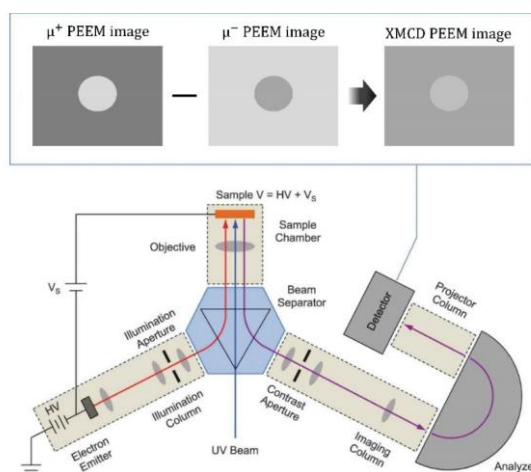


Fig. 2.3.20 XMCD-PEEM 装置の構造および像の取得原理¹¹²

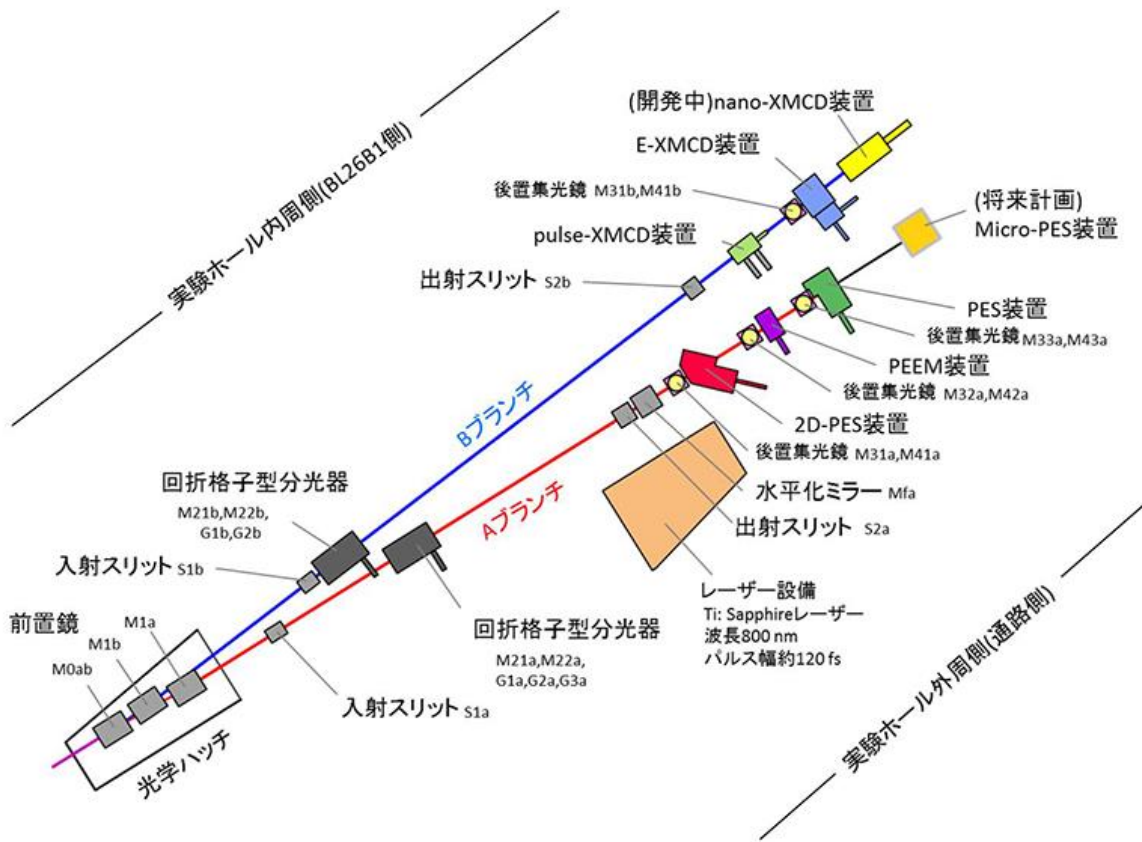


Fig. 2.3.21 SPring-8 放射光施設円偏光軟 X 線ビームライン BL25SU の構成 ¹¹³

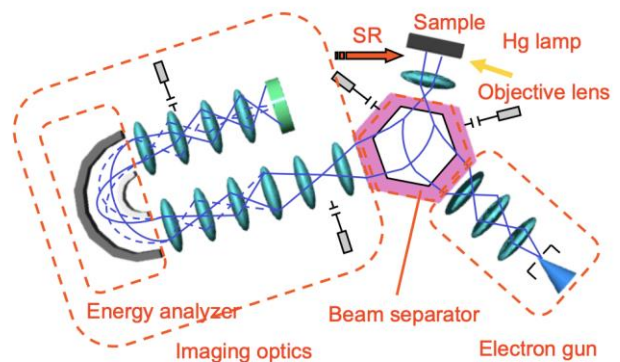
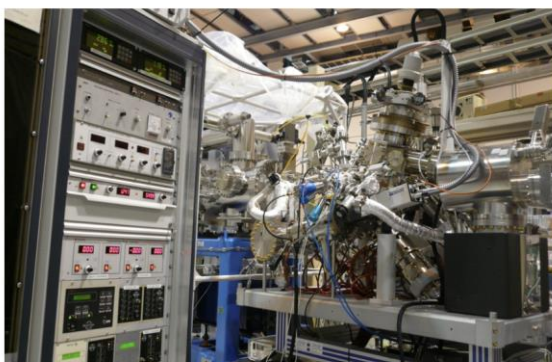


Fig. 2.3.22 SPring-8 BL25SU における X-MCD-PEEM 装置の外観および測定配置 ¹¹⁴

第 3 章. 強磁性 $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ 薄膜の磁気特性と量子輸送特性

3.1 緒論

第 1 章に前述のとおり、カイラル磁性体におけるスキルミオン形成において、磁性元素の間に働く交換相互作用 (J) と重金属元素を介して磁性元素間に働く DM 相互作用 (D) の制御が重要となる。カイラル磁性体母物質に重金属元素をドーピングする場合を考えてみる。まず、磁性元素が多い場合は、スキルミオンは形成されづらく、大きな磁化と高いキュリー温度が得られる。一方で、重金属元素を過剰に添加していくと、 D が増強され、磁化が弱くなり、キュリー温度も低くなる可能性があるものの、 D/J が強くなることに伴いスキルミオンが形成されやすくなると考えられる。

本章ではカイラル強磁性体 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 母質に重金属 Pd を Fe サイトにドーピングして D/J の制御を行った結果を述べる。第 3.2 節では、製膜時の温度およびスパッターレートを調整して薄膜成長の熱平衡とダイナミクス平衡の制御を行った結果をまとめる。薄膜試料の結晶特性を XRD により評価した結果について示す。第 3.3 節では、磁気特性の Pd ドーピング依存性について、磁化および電気抵抗により調べた結果について示す。第 3.4 節では、スキルミオン起因の量子輸送特性について、THE と NCMR から間接的なスキルミオン検出により評価した結果についてまとめる。ここで、THE は同一膜試料のホール効果および磁化のヒステリシスにより導出し、NCMR は FPMN/MgO/Pt トンネリングデバイス素子のトンネリング磁気抵抗からそれぞれ得た。さらに、第 3.5 節では、磁気特性および量子輸送特性の結果から、FPMN のスキルミオン状態図を得た結果を示す。最後に、第 3.6 節で、THE および NCMR の結果から FPMN におけるトポロジカルスピン構造について議論しまとめる

3.2 サンプル作製と構造評価

第 2 章に前述のとおり、市販の研究用立方晶基板は格子定数が短く、FPMN とのミスマッチが非常に大きいため、FPMN の薄膜成長には不適切である。そのため、FPMN 試料作製基板には、非常に小さなミスマッチで (-1.5 %) で充填 β -Mn 構造の (110) 方位成長が可能な六方晶 C-Sapphire 基板を用いた。

カイラル磁性体のほとんどは無磁場状態ではらせん磁性が基底状態となっている。Fig. 3.2.1 に示すように、ネール型スキルミオンを例としてこのらせん磁性の伝播ベクトルと垂直の方向に磁場を印加することで、らせん磁性がスキルミオンへと変化する。薄膜試料の場合、Lorentz-TEM 法によるスキルミオン観察やトポロジカルホール効果によるスキルミオン検出の際には、薄膜面に対して垂直方向に磁場を印加するのが一般的である。そのため、らせん磁性の伝播ベクトル方向が薄膜面内に対応する方が、スキルミオン形成および検出において有利となる^{78,79}。

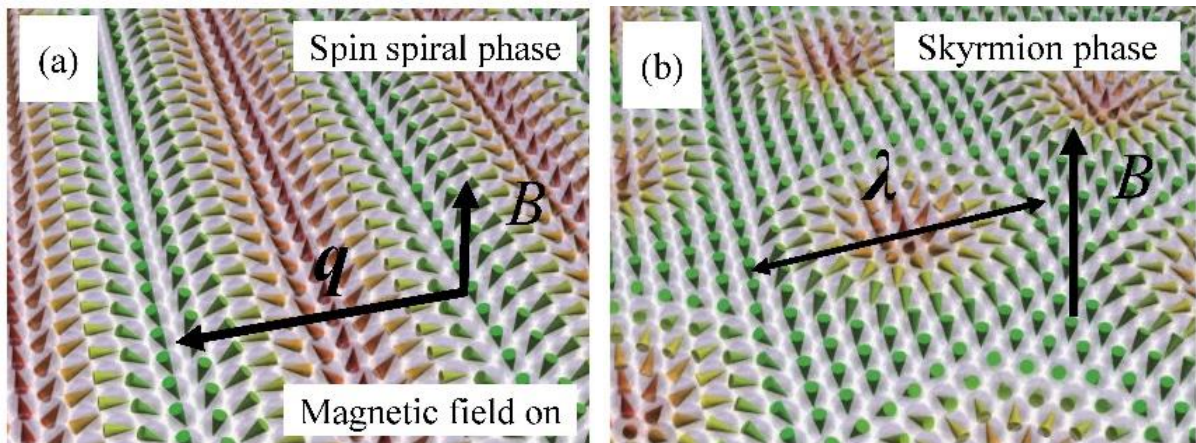


Fig. 3.2.1 磁場印加によるスキルミオン生成の模式図 (a) ゼロ磁場の状態, (b) 磁場印加した状態

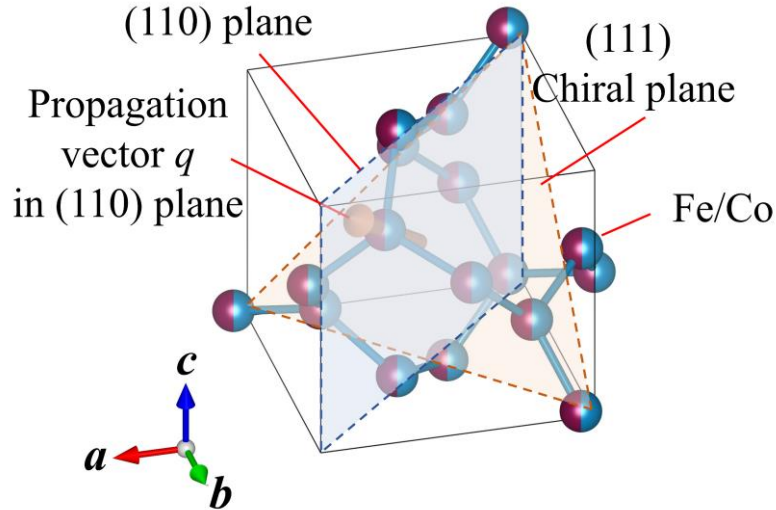


Fig. 3.2.2 充填型 β -Mn 構造のカイラル面および伝搬ベクトル q

Fig. 3.2.2 に充填 β -Mn 構造の磁気副格子 (8c) を示す。(111) 面がこの構造のカイラル面に対応し、らせん磁性の伝播ベクトル: q ベクトル (オレンジ色の矢印) の方向はカイラル面 ((111) 面) に対して垂直方向 ([111] 方向) に配向する。すなわち、充填 β -Mn 構造薄膜を (110) 方位に成長させることで、らせん磁性の伝播ベクトルが面内に配向した、スキルミオン形成および検出に有利な薄膜試料作製が実現される。

充填 β -Mn 構造は窒化物であり、マグネトロンスパッタ法による薄膜成長の場合、C-Sapphire 基板は高い温度まで加熱されて Ar と N_2 の混合ガス中でスパッターされた合金が N^3 -イオンと反応しながら基板表面に成長する。この過程においては、以下の2つの重要なバランスが存在している。

- ① スパッターされた金属原子と供給された N^3 -イオンの化学反応のバランスに起因する、金属と N^3 -イオンの供給率のダイナミックスバランス ^{80,81}。
- ② 窒化反応が終わって基板上到着した窒化物分子、もしくは窒化反応が不十分で基板表面で反応を続ける金属原子と N^3 -イオンに、熱エネルギーを与えて窒化反応を続けさせて結晶化させる熱力学バランス ^{81,82}。

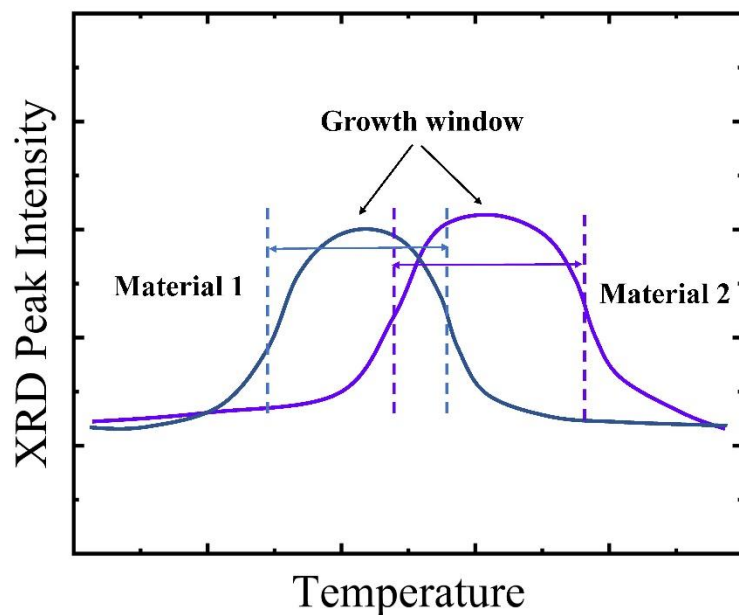


Fig. 3.2.3 結晶成長の熱力学的バランス

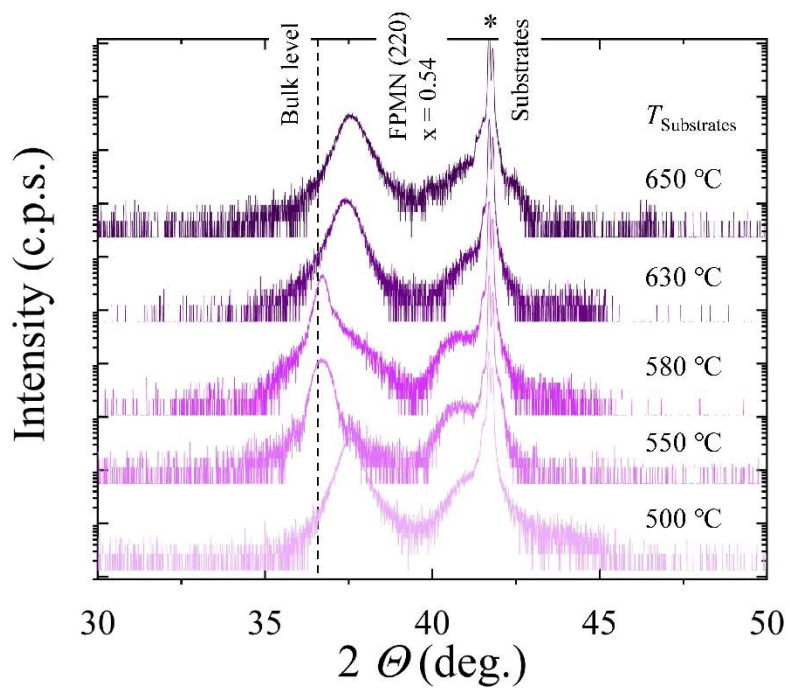


Fig. 3.2.4 FPMN 薄膜面直 $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターンの基板温度依存性

ここで、ダイナミクスバランスと熱力学バランスには、それぞれ成長ウィンドウが存在している。Fig. 3.2.3 に示すように、熱力学バランスは、基板に到達した分子は基板からもらった熱エネルギーがちょうど結晶構造を作るのに必要なエネルギーと一致する領域で定義され、この温度範囲で最も結晶成長が促進される⁸²。一方、ダイナミクスバランスは、金属原子のスパッター率と N^3 -イオンの供給率で最も反応が活性化される領域で定義される^{83,84}。

そのため、FPMN の熱力学バランスとダイナミクスバランスを明らかにすることを目的として、薄膜の面直 $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターンの基板温度依存性および N_2 ガス濃度依存性を調べた。Fig. 3.2.4 に XRD パターンの温度依存性を示す。Fe と Pd の組成変化で熱力学成長ウィンドウが微量にシフトする可能性を考慮して、Fe と Pd の組成比は FPMN ($x = 0.54$) に固定してある。熱力学バランスは結晶成長に関わるバランスであることから、結晶構造が変わらない限り、熱力学バランスは変化しないことが期待される。一方で、ダイナミクスバランスがある程度進み窒化物が基板に到着すれば、結晶性の基板温度依存性に変化が現れることが予測される。ここではまず、ダイナミクスバランスの最適化の前段階として N_2 ガス濃度 20%、スパッター電流 35 mA に設定して温度依存性を得た。ここで、FPMN の結晶性は $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターンの (220) ピークから算出した格子定数とバルクの格子定数 (理論値) との比較により評価を行った。

Fig. 3.2.4 から、基板温度 580 °C 近傍で薄膜の格子定数が最もバルク値 (点線) に近づくことが明らかになった。この結果はこの温度領域で充填 β -Mn 構造 FPMN の結晶成長が最も促進されることを示している。実際、この温度領域の範囲外においては、格子定数がともに減少する傾向があり、充填 β -Mn 構造が保たれていないもしくは一部別の構造が形成される可能性が示唆される。この結果から、充填 β -Mn 構造 FPMN の熱力学成長ウィンドウは 580 °C 付近にあると結論づけた。

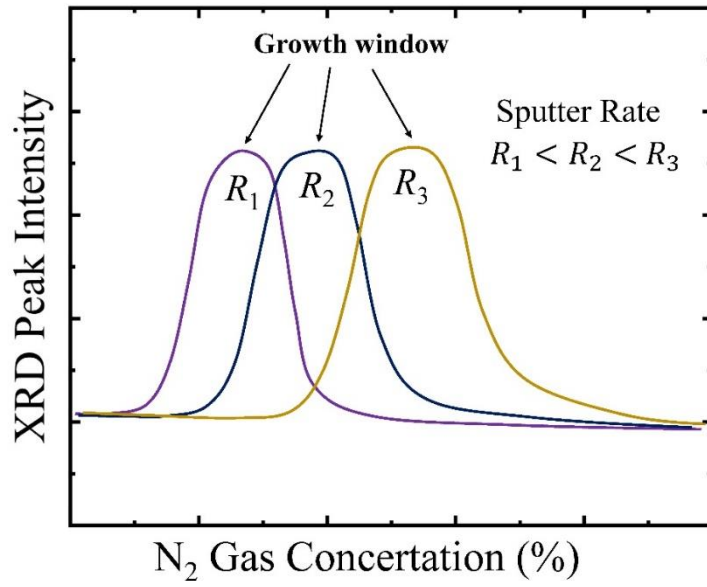


Fig. 3.2.5 窒化物薄膜成長のダイナミクスバランス

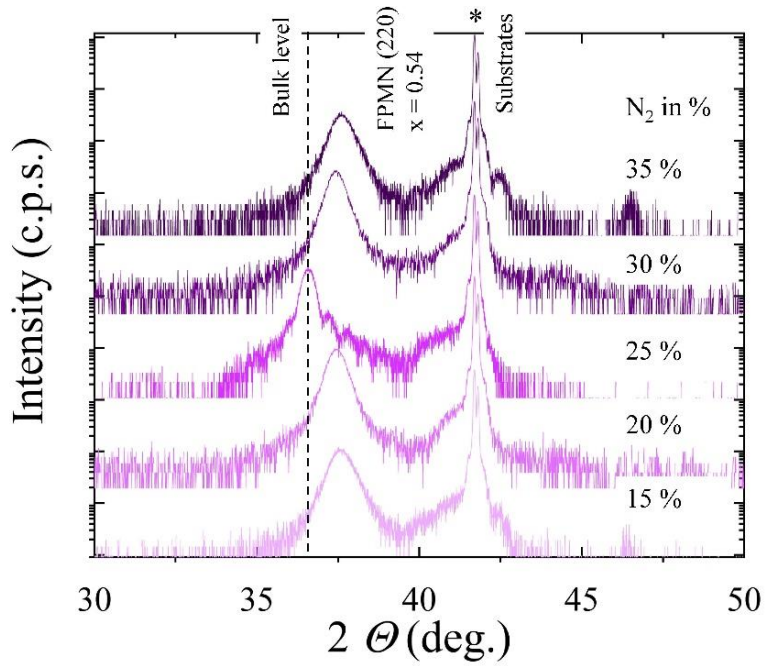


Fig. 3.2.6 FPMN 薄膜面直 $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターンの N₂ ガス濃度依存性

次に、基板温度を 580 °C に固定し、FPMN 窒化反応のダイナミクスバランスを調べた。Fe-Pd-Mo 合金と N³⁻イオンの窒化反応は Fe-Pd-Mo 合金の供給率と N³⁻イオンの供給率のバランスにより決定づけられる。Fig. 3.2.5 に示す通り、窒化物薄膜成長のダイナミクスバランスにおいて、金属のスプッター率に対する適切な N₂ ガス濃度を選択することが重要となる。例えば、金属のスプッター率を増加させるには、必要な N₂ ガス濃度も増加させる必要がある。具体的には、N₂ ガス濃度もしくはスプッター電流のうち一方を変化させることで同様の効果が期待される。そのため、ここではスプッター電流を 35 mA に固定した際の FPMN 薄膜面直 $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターンの N₂ ガス濃度依存性を調べた。その結果、Fig. 3.2.6 に示すように、35 mA スプッター電流の Fe-Pd-Mo 合金供給率に対して、N₂ ガス濃度 25 % 前後で最も格子定数がバルク値に近いことが見いだされた。一方で、N₂ ガス濃度が過剰もしくは不足な条件下においては、窒化反応が不十分になることに伴う窒素欠損もしくは金属原子の供給が不十分になることによる構造の不安定化により、ともに格子定数が減少するものと考えられる。

次に、上記の最適化した条件下において、FPMN における Pd ドープによる D/J の制御を、第 2 章に前述の通り、Fe-Mo 合金ターゲットと Pd、Mo チップを用いて行った。その結果、EDX および ICP 組成分析の結果から、4 種類の組成の FPMN 薄膜を得ることに成功した。Fig. 3.2.7 に面直格子定数（薄膜の面直 $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターン (220) ピークから算出した格子定数) の Pd 組成依存性を示す。バルク値は黒の四角で示してある。Fig. 3.2.7 から、Pd 組成の増大に伴い FPMN 薄膜の面直格子定数が線形に増大していることが分かる。この結果は、ベガード則⁸⁵ から、FPMN の 8c サイトに Pd がドープされていることを示すものと考えている。

次に C-Sapphire 基板に対する FPMN のエピタキシャル性を、面内 φ スキャン XRD により調べた結果を示す。Fig. 3.2.8 に一例として FPMN ($x = 0.54$) の面内 φ スキャン XRD パターンを示す。C-Sapphire 基板の a 面に対して、30° ずれたところに FPMN 薄膜の (2-20) 面のピークが現れていることが分かる。ここで、C-Sapphire 基板

a 面に対して 30° 面内回転した角度は C-Sapphire 基板の m 面に対応することから、この結果は、最適化した条件下において C-Sapphire 基板上に FPMN (110) 方位でエピタキシャル成長していることを示している。

ここで、FPMN 薄膜は Fig. 3.2.9 に示すとおり C-Sapphire 基板に対してミラー反転した選択性をもって成長することから六回回転対称性をもつ (2-20) ピークが観測されているものと考えている。

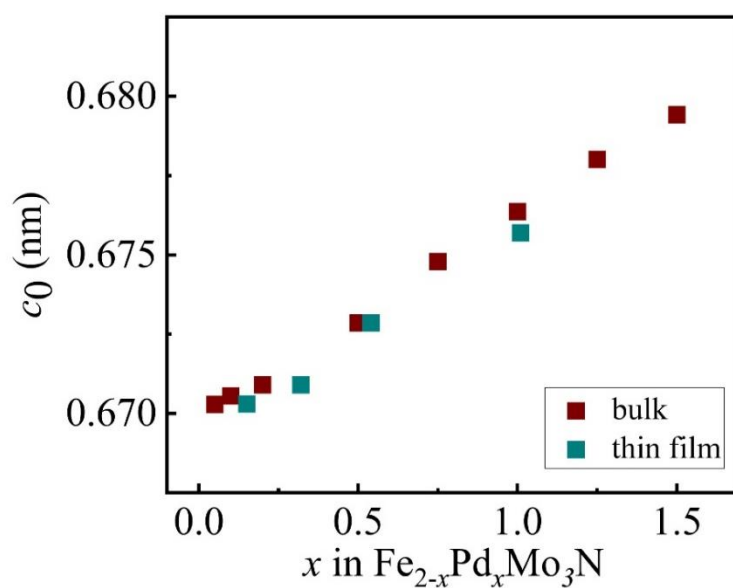


Fig. 3.2.7 FPMN 薄膜面直格子定数の Pd 組成依存性 (バルクのデータは引用文献 [31, 32] による)

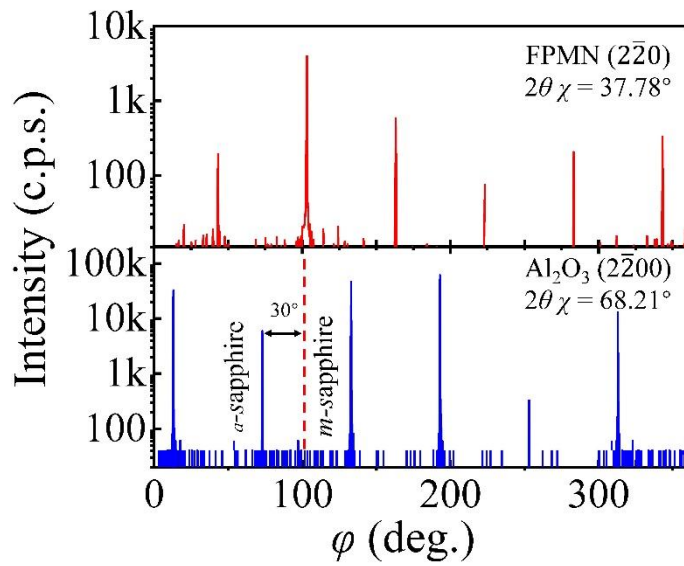


Fig. 3.2.8 C-Sapphire/FPMN ($x = 0.54$) エピタキシャル構造の面内 ϕ スキャン XRD パターン

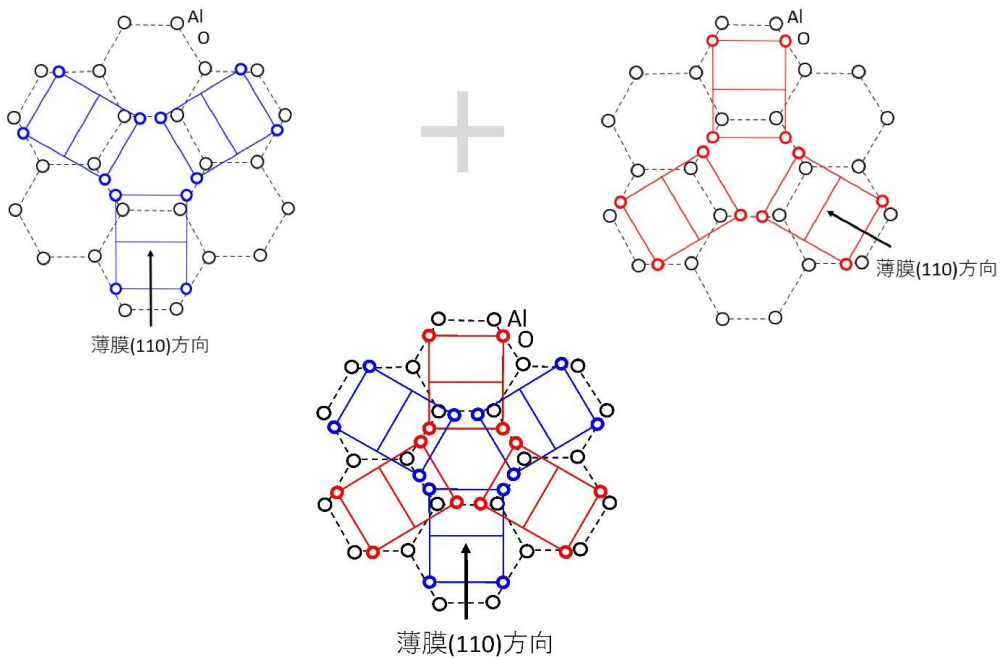


Fig. 3.2.9 C-Sapphire/(110)FPMN における 6 回回転対称性の模式図

3.3 磁気特性

窒化物の熱分解に伴う磁性の劣化を軽減するために、高温領域における磁化測定は N_2 ガス雰囲気下で行った。Fig. 3.3.1 に、本研究で得られた FPMN 薄膜の 4 K および 300 K における $M-H$ 曲線の Pd 組成依存性を示す。FPMN バルクは、Pd 組成が 0.5 以下の Fe リッチ領域でバルク窒化物の熱的不安定性により、 $Fe_{1.5}Pd_{0.5}Mo_3N$ 混入の可能性が予測されるものの、Pd 組成 0-1.6 の範囲ではキュリー温度 T_C が室温以下の強磁性を示すことが報告されている^{86,87}。それに対して、C-Sapphire 基板上にエピタキシャル成長した $x = 0.15, 0.32, 0.54$ すべての組成において、室温まで強磁性に伴うヒステリシスが観測されることが明らかになった。

Fig. 3.3.2 (a) に FPMN 薄膜の $M-T$ ($x = 0.32$) および $\rho-T$ 曲線 ($x = 0.54, 1.01$) の Pd 組成依存性を示す。ここでは、 $x = 0.32$ における磁化測定のみ N_2 ガス雰囲気下で行った。 $M-T$ 曲線の最小値および $\rho-T$ 曲線の変曲点から見積もった T_C をそれぞれ赤矢印で示してある。得られた T_C を Prior (紺四角⁸⁶) および Kautzsch (橙丸⁵⁹) らによるバルクの結果と比較した結果を Fig. 3.3.2 (b) に示す。バルクにおいては室温以下であるのに対して、本研究で得られた FPMN 薄膜における T_C はすべて 360 K 以上であることが分かる。

一般に、薄膜においては薄膜歪みにより強磁性体⁸⁸や超伝導体^{89,90}の転移温度が上昇することが知られている。一方で、薄膜においてバルクに対して転移温度が倍以上に上昇するという報告例がなく、歪みの効果のみから本研究において得られた転移温度の上昇を説明することは困難である。ここで、 T_C が大幅に上昇する領域が Fe 過剰領域であり、バルクにおいては熱的不安定性が報告されている領域に対応することから、エピタキシャル安定性により Fe 過剰領域における単相成長が実現したことに伴い、Fe の強い交換相互作用に起因する T_C の大幅な上昇が得られた可能性が一つの要因として期待される。一方で、Fe と Pd が同程度に含まれる $x = 1.01$ の FPMN 薄膜試料においてもバルクより高い T_C が観測される要因については、Fe の交

換相互作用のみでは理解されないと考えられる。そのため、本研究で得られた T_c 上昇のメカニズムを明らかにするためには、今後のさらなる検討が必要であると考えている。

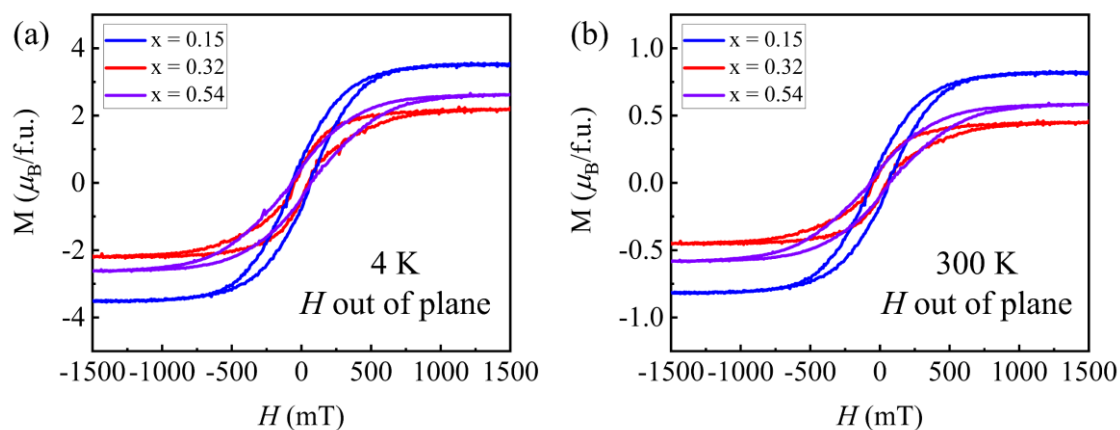


Fig. 3.3.1 (a) 4 K および (b) 300 K における FPMN 薄膜の M - H 曲線の Pd 組成依存性

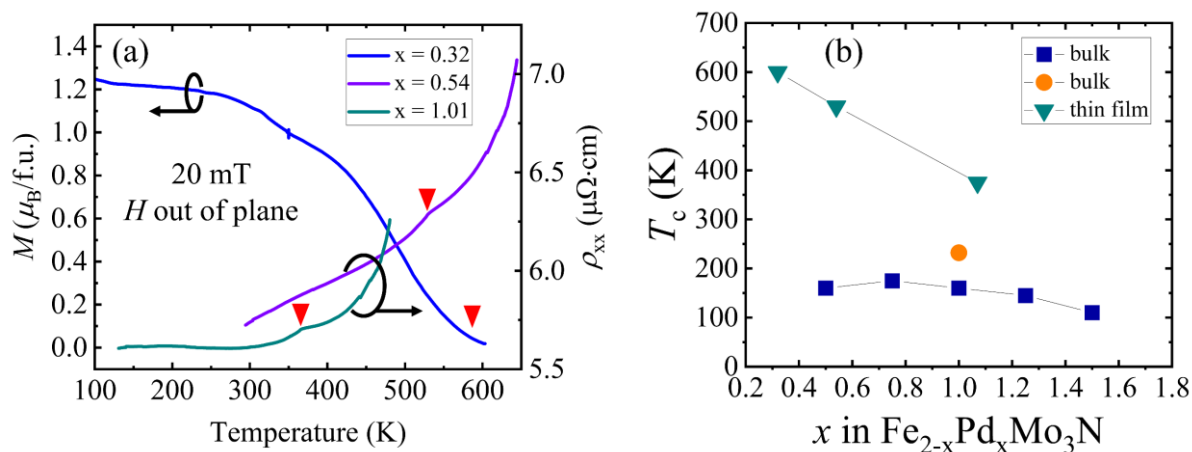


Fig. 3.3.2 (a) FPMN 薄膜の M - T および ρ - T 曲線の Pd 組成依存性, (b) T_c の Pd 組成依存性 (バルクのデータは引用文献 [60, 87] に参照)

3.4 ホール効果

FPMN はカイラル磁性体であり、重金属 Pd のドーピングによる D/J の制御が実現したことによるスキルミオンの形成が期待される。そこで、本節では本研究で得られた FPMN ($x = 0.15, 0.32, 0.54$) 薄膜試料について第 1 章で前述の通り、スキルミオンの電気的検出手法として用いられるトポロジカルホール効果の測定を行った。

Fig. 3.4.1 に FPMN ($x = 0.15, 0.32, 0.54$) 薄膜試料において測定温度 25 K で得られたホール効果、異常ホール効果およびトポロジカルホール効果を示す。ここで、ホール効果は磁場に比例する正常ホール効果の成分を引き算した $\rho_H - R_0H$ であり、高磁場領域で飽和する形になっている。異常ホール効果 ρ_{AH} は $M-H$ 曲線から得られた飽和磁化 M_S と異常ホール係数 R_S の関係式

$$\rho_{AH} = R_S M_S \quad (3-1)$$

を用いて得た。さらに、トポロジカルホール効果 ρ_{TH} は式 (1-15) 式を用いて、 $\rho_H - R_0H$ から ρ_{AH} を差分することにより得た。

Fig. 3.4.1 (c) に示すように、FPMN ($x = 0.15$) 薄膜試料においてはトポロジカルホール効果の成分が現れていないのに対して、FPMN ($x = 0.32$) および FPMN ($x = 0.54$) 薄膜試料においては明確なトポロジカルホール効果が観測されていることが分かる。観測されたトポロジカルホール効果は、前者において $\rho_{TH} = 0.18 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度であるのに対して、後者においては $\rho_{TH} = 0.03 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ まで減少していることが分かる。第 1 章において前述のとおり、トポロジカルホール効果はスキルミオンの密度と有効磁場の大きさに対してそれぞれ比例することから、この結果はスキルミオンを含むトポロジカルスピン構造が $x = 0.32$ において最も高い密度で形成されることを示唆している。ここで、 D/J 制御⁵⁹の観点から得られたスキルミオンの形成および有効磁場の大きさについて考察する。 D/J は Fe 過剰な FPMN ($x = 0.15$) 薄膜試料においては DMI 相互作用を与える重金属 Pd の組成濃度が不足するため小さく、Pd 組成が増加した FPMN ($x = 0.32$) および FPMN ($x = 0.54$) 薄膜試料においては大きくなる。そのため、Pd ドーピング量が多い領域においてスキルミオン形成に伴うトポロジカルホ

ール効果が観測されることは D/J の増加により定性的に説明が可能であると考えられる。一方で、 $x = 0.32$ においてトポロジカルホール効果が極大となる点については、単純なスキルミオンのみの要因では理解が困難である (スキルミオン起因のトポロジカルホール効果は $0.1 \sim 1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度である)。そのため、さらなる詳細な議論を行うためにこれらの試料においてトポロジカルホール効果の温度依存測定を行った。

まず、Fig. 3.4.2 (a)-(d) に FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料におけるトポロジカルホール効果の温度依存性を示す。4 K から 300 K までの全温度範囲でトポロジカルホール効果が観測されていることが分かる。得られた結果から、トポロジカルホール効果の絶対値は温度上昇と共に減少し、符号が 100 K を境目に反転することが明らかになった。この温度領域は、Fig. 3.4.2 (e) に示すとおり R_0 が鋭いピークとして最大になる温度領域に対応する。ここで、正常ホール係数 R_0 は磁性体中の平均的な磁気散乱の影響を反映すると考えられる。そのため、トポロジカルホール効果の符号反転は 100 K 近傍における磁気相転移の影響によるものである可能性が示唆される。

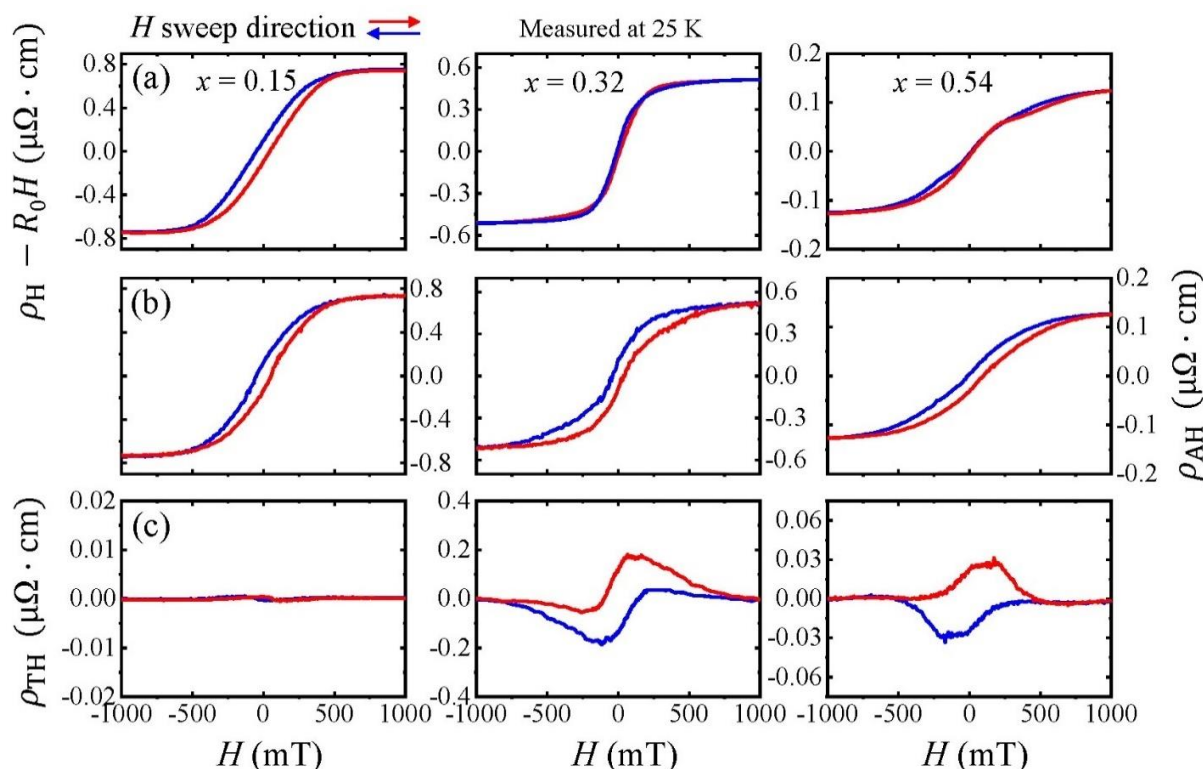


Fig. 3.4.1 FPMN ($x = 0.15$), FPMN ($x = 0.32$) と FPMN ($x = 0.54$) の薄膜試料ににおける (a) ホール抵抗率 ρ_H と正常ホール効果成分 R_0H の差分 $\rho_H - R_0H$, (b) 磁化から得られた異常ホール抵抗率 ρ_{AH} , (c) トポロジカルホール効果抵抗率 ρ_{TH}

このような磁気転移は DMI によるスピンキャンティング (spin canting) もしくはスピンリオリエンテーション (spin reorientation) によるものと考えている。前述のとおり、DMI はスピンの傾きに依存する相互作用であり、らせん磁気構造やスキルミオンのような構造の他にもスピンキャンティングを生じさせる場合も存在する。ここで、スピンキャンティングとは、強磁性原子間でスピンの平行に配列せず、ある角度をもってノンコリニアな磁気構造を形成することを指す。そして、このノンコリニアスピン構造が磁場中で有効磁場を有するナノノコプレーナー構造に変化することが可能と考えられる。Fig. 3.4.3 に示すようにこのようなスピンキャンティングは、DMI が強いカイラル強磁性体やフェリ磁性体中で生じると考えられている。具体的には、低温領域においてノンコリニアスピン構造がノコプレーナー構造に変化し、トポロジカルホール効果が増大したことが観測された例が、ハーフホイストラ合金 $\text{Mn}_{1.4}\text{Pt}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Sn}$ において報告されている⁹¹。

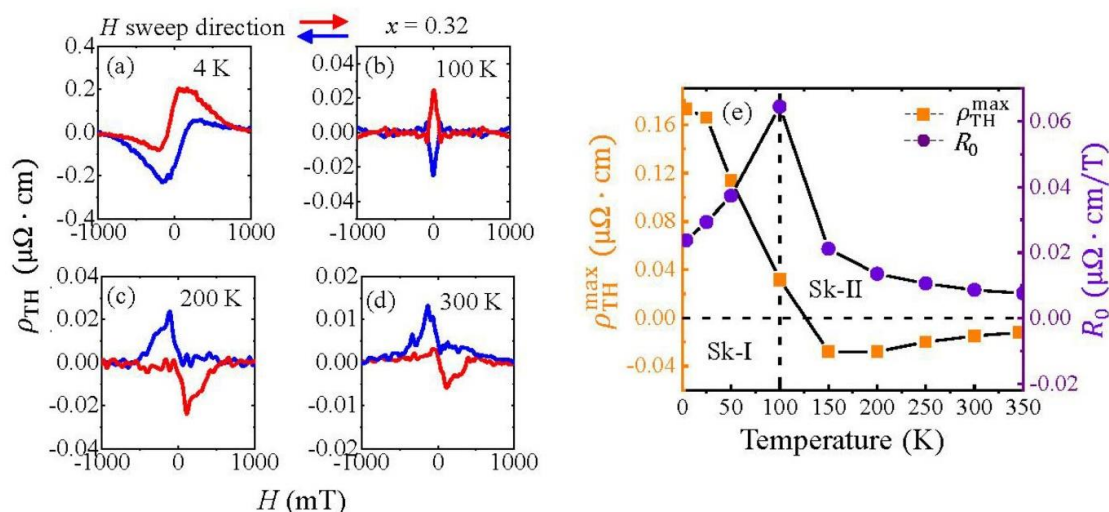


Fig. 3.4.2 FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の (a) 4 K, (b) 100 K, (c) 200 K, (d) 300 K における ρ_{TH} , (e) ρ_{TH} および R_0 の温度依存性

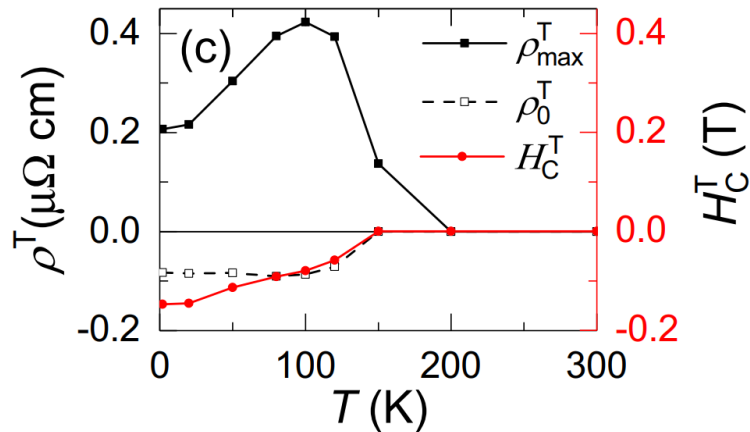


Fig. 3.4.3 Mn_{1.4}Pt_{0.9}Pd_{0.1}Sn におけるスピリオリエンテーション起因の巨大トポロジカルホール効果⁹¹

通常、スピキャンティングの発生に伴う生じる磁化の変化は強磁性試料の場合、磁化の絶対値に対して非常に小さいと考えられる。一方で、スピキャンティングにより生じるノンコリニア的なスピン構造が磁場中でナノサイズのノンコプレーナー構造 (Fig.1.1.11) を形成する際は、ノンコプレーナー構造がスキルミオンよりも遥かに小さいサイズであることからスキルミオンによるものよりも非常に大きい有効磁場が生じることが期待される。以上の考察から、FPMN (x = 0.32) 薄膜試料において低温 (100 K 以下) 領域で観測される ρ_{TH} の上昇は、スピキャンティングにより生じたノンコリニアスピン構造が、磁場中でノンコプレーナー構造へと転移したことによるものと考えている。

次に、FPMN (x = 0.32) 薄膜試料において 100 K のスピリオリエンテーション磁気転移前後において ρ_{TH} の観測される符号反転の起源について考察する。トポロジカルホール効果 ρ_{TH} はスキルミオン密度などに比例する物理量として、

$$\rho_{TH} = n_{skx} R_0 P B_{eff} \quad (3-2)$$

で与えられる^{39,51}。ここで、 n_{skx} は規格化されたスキルミオン密度であり、スキルミオン結晶の場合は $n_{skx} = 1$ 、他の場合は $n_{skx} < 1$ となる。 R_0 は正常ホール係数、 P はスピン偏極率、 B_{eff} はスキルミオンの有効磁場にそれぞれ対応する。Fig 3.4.2 (e) から R_0 は温度による符号反転を示さないため、符号反転の起源は P か B_{eff} に限

られる。さらに、 P は磁化として観測される全体のスピン偏極によるものであり、100 K 前後において一定の磁化が観測される FPMN ($x = 0.32$) においては反転の起源から除外される。以上のことから ρ_{TH} の符号反転の起源としては、 B_{eff} の反転であると結論付けられる。この結果は、FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料におけるスキルミオン相が、100 K 以下で正の符号を有する B_{eff} を与えるスキルミオン相 (Sk-I) と、100 K 以上でキュリー温度以下の温度領域において負の符号を有する B_{eff} を発生するスキルミオン相 (Sk-II) の2つの相に分けられることを示している。

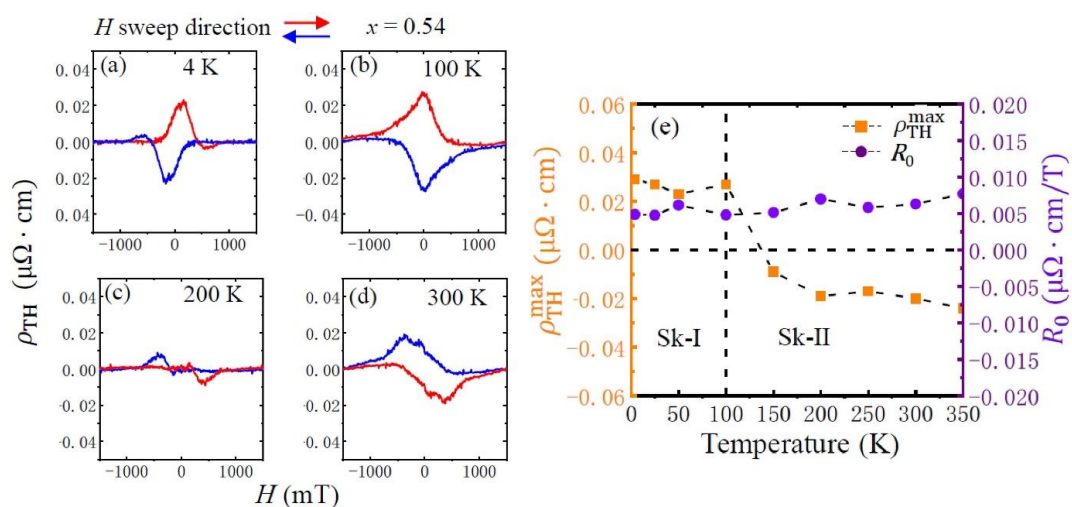


Fig. 3.4.4 FPMN ($x = 0.54$) 薄膜試料の (a) 4 K, (b) 100 K, (c) 200 K, (d) 300 K における ρ_{TH} , (e) ρ_{TH} および R_0 の温度依存性

Fig. 3.4.4 に FPMN ($x = 0.54$) 薄膜試料におけるトポロジカルホール効果の温度依存性を示す。FPMN ($x = 0.32$) と同様に 4 K から 300 K までの全ての温度範囲でトポロジカルホール効果が観測され、100 K 前後においては B_{eff} 符号反転による ρ_{TH} の符号反転が観測されていることが分かる。一方で、FPMN ($x = 0.32$) とは異なり低温側 (100 K 以下) における ρ_{TH} の増大や正常ホール係数 R_0 のピークは観測されないことが明らかになった。この結果は、FPMN ($x = 0.54$) においてスピンキャンティングに伴う磁気転移が存在しないことを示唆する。

最後に Fig. 3.4.5 に FPMN ($x = 0.32$) と FPMN ($x = 0.54$) 薄膜試料におけるトポロジカルホール抵抗率の B - T 平面プロットを示す。FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料においては Sk-I 相においてトポロジカルホール効果が増大しており、スキルミオンの形成と共存して、スピンキャンティングにより生じたノンコリニアスピン構造が、磁場中で転移したノンコプレーナースピン構造が形成されることが分かる。一方でスキルミオン有効磁場の反転は FPMN ($x = 0.32$) と FPMN ($x = 0.54$) 双方で観測されており、スピンキャンティングとスキルミオン有効磁場の符号反転は互いに独立した現象であると理解される。ここで、スピンキャンティングは比較的強い交換相互作用が必要となるため、 $x = 0.32$ のみで観測されたものと考えている。一方でスキルミオン有効磁場の反転の起源については、現状では明らかではないものの、 $\text{Mn}_{1.4}\text{Pt}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Sn}$ において提唱されている⁹¹ ような、電子状態の変化によるものである可能性があると考えている。

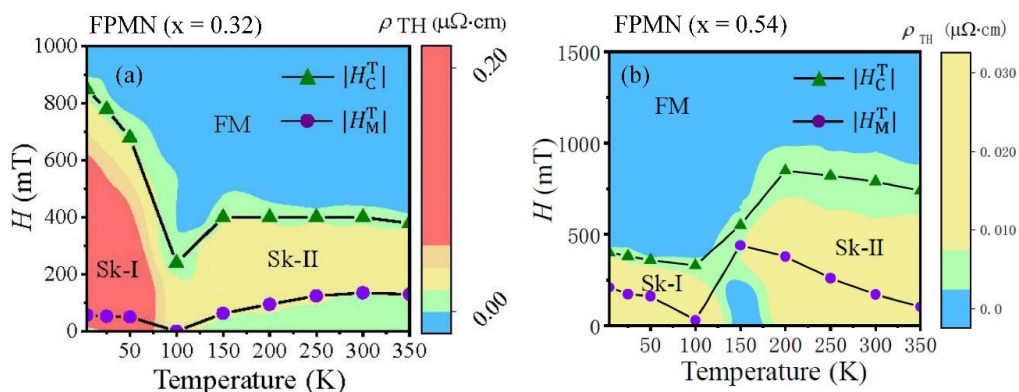


Fig. 3.4.5 (a) FPMN ($x = 0.32$) と (b) FPMN ($x = 0.54$) の薄膜試料におけるトポロジカルホール抵抗率の H - T 平面プロット

3.5 $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO}/\text{Pt}$ トンネリングデバイス における磁気抵抗効果

本節では前節でスキルミオン形成と低温におけるスピンキャンティングが観測された FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料について、FPMN ($x = 0.32$)/MgO/Pt/Cu トンネリングデバイス加工してトンネリング磁気抵抗効果の測定を行った。

FPMN ($x = 0.32$)/MgO/Pt/Cu トンネリング素子の加工は第 2 章で述べたフォトリソグラフィ微細加工プロセスを用いて行った。トンネリング素子の断面構造を Fig. 3.5.1 (a) に示す。膜厚 30 nm の FPMN 薄膜の上に 3 nm の MgO 絶縁層を積層し、更に 10 nm 膜厚の Pt の上に 100 nm 膜厚の Cu 電極を積層した構造をしている。Fig. 3.5.1 (b) に示すように、デバイスは $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 、 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 、 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ の 3 種類の接合サイズで加工した。Fig. 3.5.2 に CPMN ($x = 1.38$)/MgO/Pt/Cu トンネリング素子の接合サイズ $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ のトンネリング素子において得られた I - V 測定の結果を示す (FPMN ($x = 0.32$)/MgO/Pt/Cu が同程度のバリア高さが得られると予想される)。測定温度 5 K の素子でトンネル伝導に由来する非線形な I - V 曲線が得られていることが分かる。

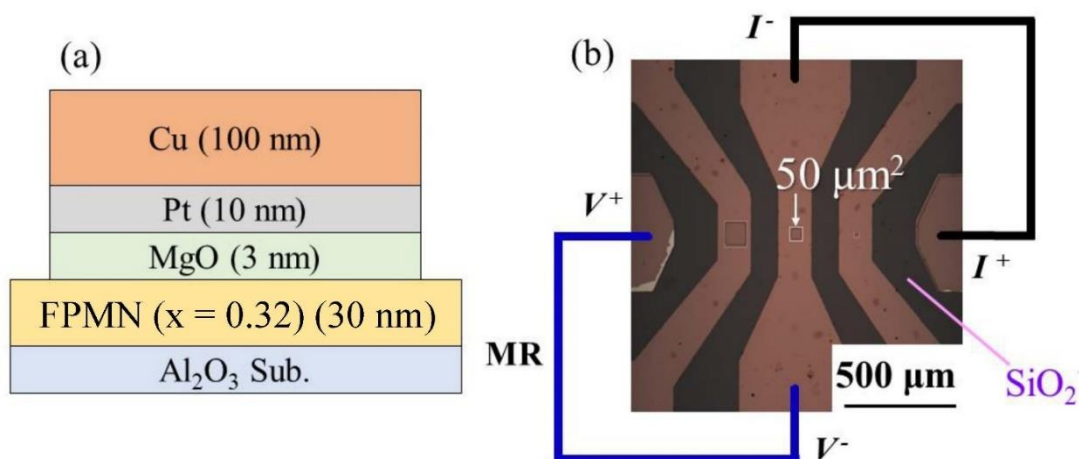


Fig. 3.5.1 (a) FPMN ($x = 0.32$)/MgO/Pt/Cu トンネリング素子の断面構造, (b) 加工したトンネリング素子の写真

次に、得られた非線形な I - V 曲線に対して Simmons の解析を行うことでバリア層の障壁高さ（バリアハイト）と障壁厚さ（実効的なバリアの厚さ）を導出した⁹²。以下に解析方法の詳細を示す。

Simmons の理論により、任意のポテンシャル障壁に対し、電圧 V を印加した際にトンネル接合に流れる電流密度 J は WKB 近似を用いて(3-3)～(3-5) 式で表される。ただし、電子間の相互作用は考慮せず、温度は十分低く熱励起電流が無視できるものとしている。(e : 電子の電荷, d : 膜厚, V : 電圧, m : 電子の質量, h : プランク定数)

$$J = J_0 [\phi \exp(-A\phi^{1/2}) - (\phi + eV) \exp\{-A(\phi + eV)^{1/2}\}] \quad (3-3)$$

$$J_0 = \left(\frac{e}{2\pi h(\beta\Delta s)^2} \right) \quad (3-4)$$

$$A = \frac{4\pi\beta\Delta s}{h} (2m)^{1/2} \quad (3-5)$$

ここで、 ϕ は負にバイアスされた電極のフェルミエネルギーから測ったバリアハイトの平均値、 Δs は実効的なバリアの厚さ、 m は電子の質量、 β はバリアの高さを求めたときに生じる補正係数で、ほとんどの場合 $\beta \sim 1$ の値である。さらに、低いバイアスにおいては(3-6)～(3-9) 式のように近似される。

$$J = \alpha(V + \gamma V^3) \quad (3-6)$$

$$\alpha = \frac{3}{2} \left(\frac{e}{h} \right)^2 \frac{(2m\phi)^{1/2}}{\Delta s} \exp(-D\phi^{1/2}) \quad (3-7)$$

$$\gamma = \left[\frac{(De)^2}{96\phi} \right] - \left[\frac{De^2}{32\phi^{3/2}} \right] \quad (3-8)$$

$$D = \frac{4\pi\Delta s(2m)^{1/2}}{h} \quad (3-9)$$

低バイアス領域では電流密度 $J = \alpha V$ より電流は電圧に比例する。以上の式を用いて接合の I - V 曲線をフィッティングした結果から、障壁高さの平均値は $\phi = 0.63$ eV、障壁厚さは $\Delta s = 2.77$ nm とそれぞれ見積もられる。

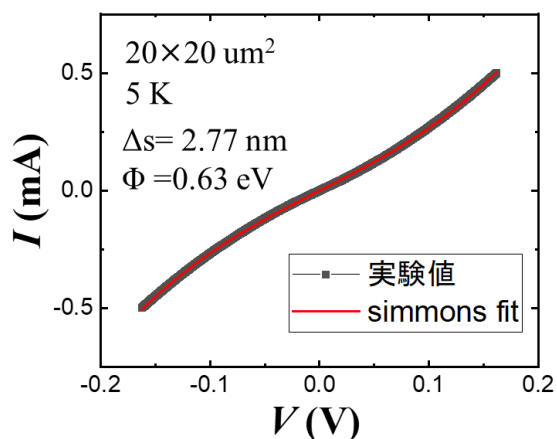


Fig. 3.5.2 トンネリング素子の I - V 測定および MgO トンネルバリアの Simmons 解析結果

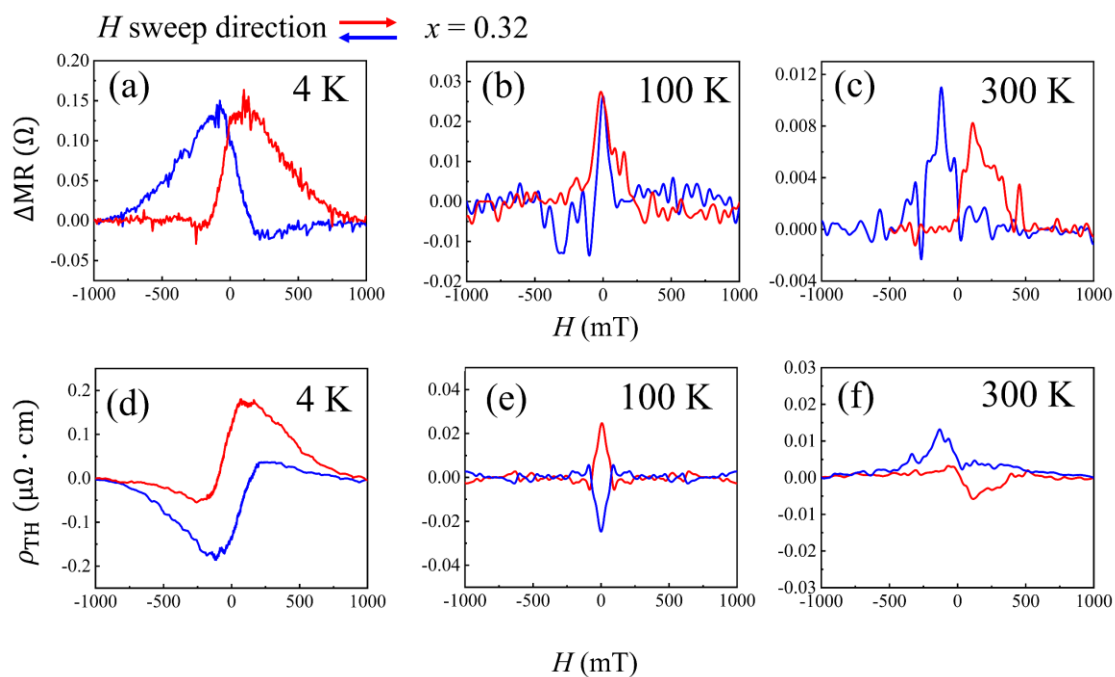


Fig. 3.5.3 FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の (a) 4 K, (b) 100 K, (c) 300 K における MR, (d) 4 K, (e) 100 K, (f) 300 K における ρ_{TH}

次に、 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の接合素子において 4 K, 100 K および 300 K に設定して得られたトンネリング磁気抵抗効果 (MR) の温度依存性を Fig. 3.5.3 (a), (b) および (c) にそれぞれ示す。得られた MR の磁場依存性は全てゼロ磁場を中心にして低磁場領域において磁場走査方向に対して反転した形状を示すことが明らかになった。さらに、観測される MR は 4 K においては 0.14Ω 程度であるのに対して、100 K および 300 K における MR はそれぞれ 0.03Ω および 0.01Ω と減少し、低温 (4 K) に対して室温では 1/10 程度になることを見出した。

比較のために、FPMN ($x = 0.32$) 薄膜における対応する温度で得られたトポロジカルホール効果を Fig. 3.5.3 (d)-(f) にそれぞれ示す。3 つの温度において観測された MR におけるピーク位置、形状および大きさの温度依存性は、それぞれ ρ_{TH} と類似した磁場依存性を示していることが分かる。この結果は、FPMN ($x = 0.32$)/MgO/Pt/Cu トンネリング素子において観測された MR が、スキルミオンやノンコプレーナー構造などに起因するトポロジカルスピン構造に由来する NCMR を観測したものであることを示唆している。そのため、低温領域において観測される大きな NCMR は、スキルミオンより遥かに小さいナノノンコプレーナー構造の再隣接スピン角に起因するトンネリング磁気抵抗効果によるものであると考えられる^{43,44}。また、NCMR はスキルミオン有効磁場の符号反転は再隣接スピン角の変化を伴わないことにより、トポロジカルホール効果で観測されるような符号反転が観測されないものと理解される。

3.6 Fe_{2-x}Pd_xMo₃N の磁気状態図

最後に、FPMN 薄膜における磁気特性および輸送特性の結果から得られた磁気状態について総括する。FPMN 薄膜における磁気転移、トポロジカルホール効果および NCMR の結果から予測される FPMN の温度-Pd 組成平面における磁気状態図を Fig. 3.6.1 に示す。

Pd 組成が少ない Fe 過剰領域 ($x = 0.15$) では、FPMN は一般的な強磁性であり、温度変化に伴う磁気転移や弱磁場におけるスキルミオンは形成されないのに対して、Pd 組成が増加した $x = 0.32$ においては DMI の増大に伴いスキルミオンが形成され、比較的強い交換相互作用により低温領域においてスピンキャンティングが共存した状態が実現することが明らかになった。一方で Pd 組成 $x = 0.54$ においては、スピンキャンティングは観測されないものの、 J の減少に伴いスキルミオンに依存するトポロジカルホール抵抗率の全温度領域での平均値も小さくなることを見出した。

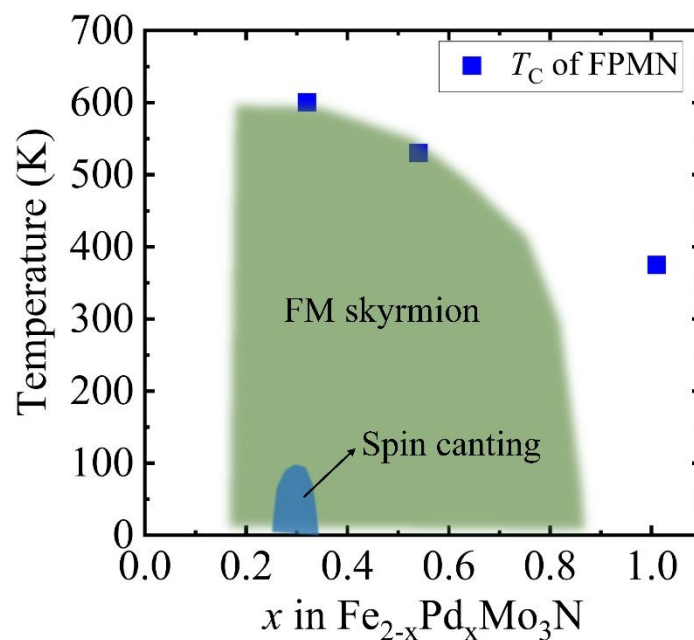


Fig. 3.6.1 FPMN の温度-Pd 組成平面における磁気状態図

3.7 まとめと議論

本章では FPMN ($x = 0-1.01$) 薄膜試料の薄膜成長、磁気状態および量子輸送特性について記述した。それぞれの結果を以下にまとめる。

- ① C-Sapphire 基板上に FPMN 薄膜を (110) 方位でエピタキシャル成長することに成功した。また、 β -Mn 型カイラル構造における 8c サイトに対する Pd のドーピング量を変化させることにより D/J の制御を行った。
- ② 磁化曲線および電気抵抗の結果、作成した FPMN 薄膜が Pd 組成 $x = 0.15-1.01$ の全範囲において室温以上で強磁性を示すことを見出した。
- ③ トポロジカルホール効果測定の結果、FPMN ($x = 0.32$) および FPMN ($x = 0.54$) の薄膜試料においてスキルミオン形成に伴うと考えられるトポロジカルホール効果が観測されることを見出した。観測されるトポロジカルホール抵抗率は 100 K 近傍においてスキルミオン有効磁場の符号反転に起因することが予測される符号反転を示すことを明らかにした。さらに、FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料においては、100 K 以下でスキルミオンと共存したスピncyンティング磁気転移が存在することを見出した。
- ④ FPMN ($x = 0.32$)/MgO/Pt/Cu トンネリング素子における磁気抵抗効果測定の結果、トポロジカルホール効果と類似した NCMR を観測することに成功した。

以上の結果から、本章では FPMN 薄膜試料において強磁性スキルミオンとノンコプレーナースピン構造が形成されることを、間接的検出方法であるトポロジカルホール効果と NCMR により示した。

第 4 章. 強磁性 $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ 薄膜における軟 X 線円二色性測定

4.1 緒論

第 2 章に前述のとおり、軟 X 線円二色性 (XMCD) 測定は磁性元素を特定して試料表面の磁気状態を分析することが可能な手法であることから、複数の磁性元素からなる複雑な強磁性体材料の磁気状態における分析に利用される。さらに、スピン、軌道相互作用を分離して評価することが可能であることから、複雑な磁性を示す系における磁性発現のメカニズム研究においても重要な役割を果たす手法として知られている。

本章では、KEK-PF における軟 X 線ビームライン BL-16A において、FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の XMCD 測定の結果について示す。

4.2 Fe_{2-x}Pd_xMo₃N 薄膜における XMCD

XMCD 測定は、膜厚 30 nm の FPMN ($x = 0.32$, 1.5 nm Pt cap) 薄膜試料に対して行った。酸化保護キャップ層による光電子強度の減衰を軽減するために、試料表面には酸化保護層を積層しない状態で搬送した試料を導入した。XMCD 測定の際の磁場印加は Fig. 2.3.19 に示すように、超伝導マグネットにより試料表面の垂直方向設定した。前章で示したトポロジカルホール効果の結果から、スキルミオンは強磁性磁化が飽和する磁場からゼロ磁場方向に磁場を走査する際にゼロ磁場近傍において徐々に生成される特徴をもつため、例えば、スキルミオンの生成磁場近傍に対応する +20 mT の弱磁場下における XMCD 測定する際は、-1 T の磁場で試料の磁化飽和させた上で磁場をゼロ磁場方向に戻した上で +20 mT に設定した上で測定を行った。

Fig. 4.2.1 に FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料において 30 K で上記の磁場走査手順を経て試料面直方向に +20 mT の磁場を印加した状態で得られた、Fe $L_{2,3}$ 吸収端における XAS スペクトルの左右円偏光依存性およびその差分により得られた XMCD スペクトルを示す。Fe L_3 端の 708 eV 近傍における肩構造および L_2 端における 721 eV 近傍の裾構造において、左右円偏光で極性がそれぞれ反転するような MCD が観測されていることが分かる。この結果は、弱磁場領域において Fe 元素に由来する磁性が存在することを明確に示している。

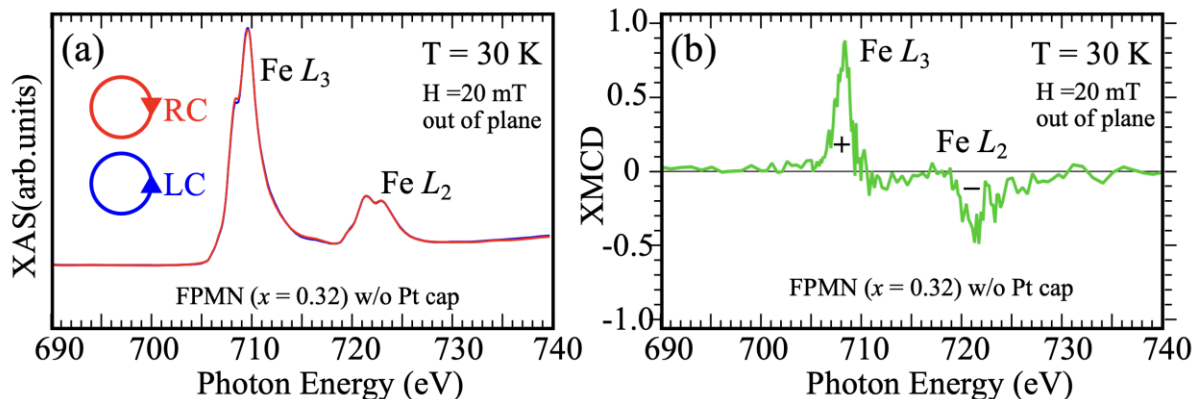


Fig. 4.2.1 FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料 (Pt キャップなし) の (a) Fe $L_{2,3}$ 端における XAS スペクトル (赤：右回り円偏光、青：左回り円偏光) および (b) XMCD スペクトル

次に、明確な MCD が観測された Fe L_3 吸収端近傍 ($h\nu = 708\text{eV}$) における XMCD 強度の印加磁場依存性を測定することにより得られた磁気ヒステリシス曲線を Fig. 4.2.2 (a) に示す。得られた磁気ヒステリシス曲線は $\pm 0.2\text{ T}$ 近傍においてゼロ磁場に対して非対称な変曲点をもつような振る舞いを示すことを見出した。具体的には、赤い線で示す -1 T から $+1\text{ T}$ への磁場走査においては XMCD 強度が正の弱磁場領域において若干増大し、逆に青い線で示す $+1\text{ T}$ から -1 T への磁場走査においては負の弱磁場領域において若干減少する様子が観測されていると考えている。変曲点近傍におけるヒステリシス異常をみやすくするために、異常な振る舞いが観測される領域を薄橙色で示す。比較のため、Fig.4.2.2 (b) に同様の試料の $T = 25\text{ K}$ における磁化の面間磁場依存性を示す。XMCD において観測されたヒステリシス異常と類似した振る舞いが観測されていることが分かる。このような異常な振る舞いが観測される領域は、トポロジカルホール効果や NCMR においてスキルミオン生成に伴うピーク構造が観測される領域と類似していることから、強磁性状態に弱磁場領域において局所的にスキルミオンが生成されることにより生じる Fe 原子の磁気モーメントの変化が観測された結果であると期待している。今後、高温領域における XMCD 測定および本測定では十分な S/N が得られないことから困難であったスペクトル解析によるスピン、軌道モーメントおよび T_z 成分の分離なども合わせて行うことにより、FPMN におけるスキルミオン生成メカニズムに対して、詳細な知見が得られるものと考えている。

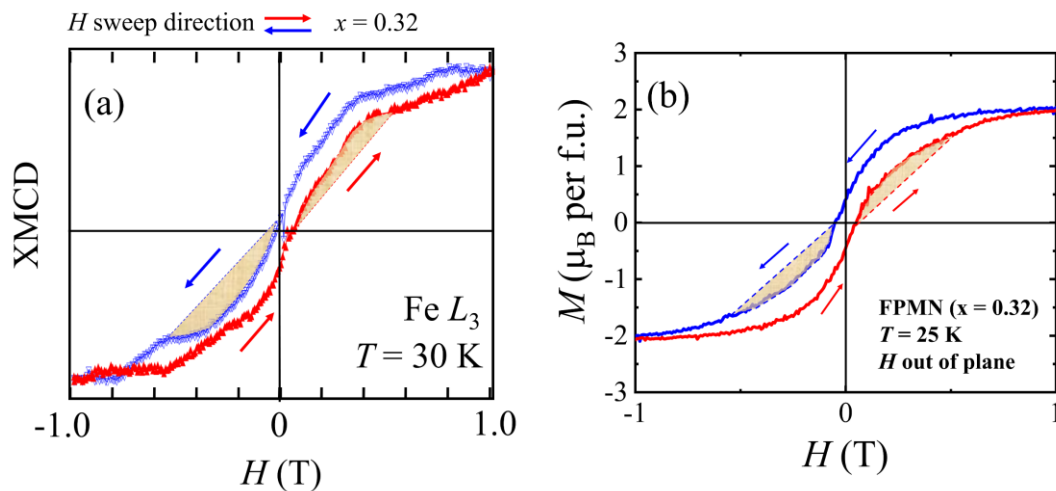


Fig. 4.2.2 FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の (a) Fe L_3 端近傍 ($h\nu = 708\text{eV}$) における XMCD 強度の印加磁場依存性 (30 K), (b) 25 K における M - H 曲線

4.3 まとめと議論

本章では FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料における 30 K での Fe $L_{2,3}$ 吸収端における XMCD 測定の結果を示した。得られた結果を以下にまとめる。

- ① FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の 30 K における弱磁場下(+ 20 mT) の Fe $L_{2,3}$ 吸収端 XMCD 測定の結果、Fe 元素の磁性に由来する明確な XMCD を得ることに成功した。
- ② FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の 30 K での Fe L_3 吸収端における XMCD 強度の磁場依存性から得られた磁気ヒステリシス曲線において、ゼロ磁場に対して非対称な弱磁場領域における異常が観測されることを見出した。観測された異常は強磁性体中に局所的にスキルミオンが形成されることにより生じる Fe 元素の磁気モーメント変化によるものであると結論づけた。

第 5 章. 強磁性 $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ 薄膜における磁気スキルミオン構造の実空間観察

5.1 緒論

FPMN 薄膜試料は Pd を $x = 1.01$ の組成まで室温で強磁性を示し、前述したトポロジカルホール効果、NMR および XMCD 測定から弱磁場領域におけるスキルミオン形成が間接的に示されている。一方で、磁気スキルミオンの形成を裏付ける上では、直接的な手法である顕微鏡による磁気スキルミオン構造の実空間観察が重要になる。

本節は Lorentz-TEM 法および XMCD-PEEM 法を用いて FPMN 薄膜試料における磁気構造観察を行った結果を述べる。第 5.2 節では Lorentz-TEM 法を用いて室温および 90 K で試料面直方向に 20-205 mT の磁場を印加した状態で観察を行った結果について示す。第 5.3 節では室温で試料導入直前に試料に着磁した上で行った XMCD-PEEM 法による磁区状態観察の結果を示す。最後に第 5.4 節で磁区構造観察の結果について議論しまとめる。

5.2 Fe_{2-x}Pd_xMo₃N 薄膜における磁気スキルミオン構造の Lorentz-TEM 観察

Lorentz-TEM 観察は未来材料研究所齊藤・桑原研究室所属の富樫将孝氏および米田昌泰氏の協力を得た⁹³。TEM 観察に先立ち、FPMN 薄膜 ($x = 0.32$, 厚さ 50 nm) を FIB 装置 (HITACHI 社製、FB-2100) により TEM 観察用に薄片化した。本研究では平板試料と断面試料の 2 種類を作製した。平板試料はサファイア基板 [0001] 方向からの観察、断面試料は [0001] 方向に対して垂直方向から観察する際にそれぞれ用いた (Fig. 5.2.1)。以下に、薄片試料を作成した手順を示す。

- ① ピックアップする部分に保護膜を蒸着する (断面試料のみ)
- ② ピックアップする部分の周辺を加工する (Fig. 5.2.2 (a))
- ③ 試料を 60°傾け、試料の底面を加工する (Fig. 5.2.2 (b))
- ④ 試料にプローブを接着し、試料の支持部を切断する (Fig. 5.2.2 (c))
- ⑤ 試料をメッシュに取り付け (Fig. 5.2.2 (d))、その後プローブを切断する
- ⑥ メッシュを 90°傾け、試料を薄片化する (Fig. 5.2.2 (e), (f))

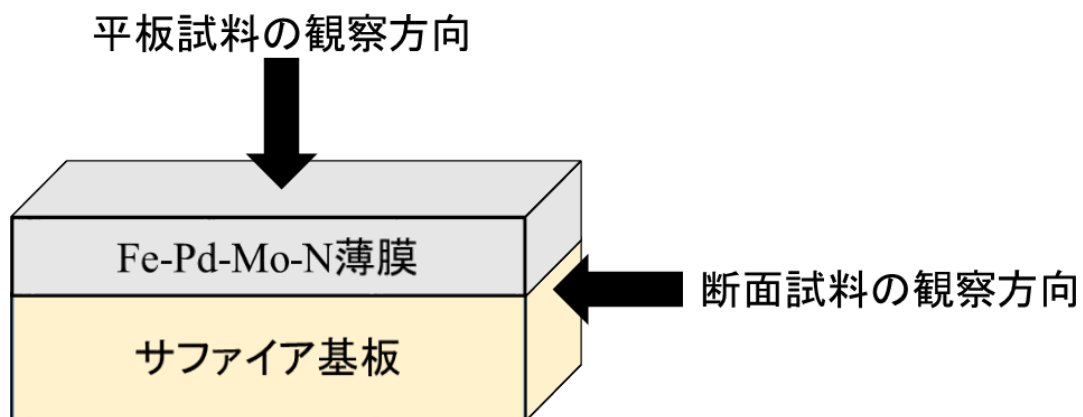


Fig. 5.2.1 平板試料および断面試料の観察方向

Table 5.2.1 室温断面 TEM 観察条件

試料	C-Sapphire/FPMN ($x = 0.32$)
装置	日本電子社製: JEM-2100F/HK
加速電圧	200 kV
観察温度	室温 (約 290 K)
記録装置	Gatan 社製 CCD カメラ: ORIUS SC200
デフォーカス量	約 1.0 mm

まず、Fig. 5.2.3 に FPMN ($x = 0.32$) 薄膜断面試料について TEM 観察することにより得られた TEM 像および断面に沿って得られた電子線回折パターンを示す。詳細な実験条件は Table 5.2.1 に示してある。Fig. 5.2.3 (a) はサファイア基板と FPMN ($x = 0.32$) 薄膜の境界領域の TEM 像であり、明るい領域がサファイアに、暗い領域が FPMN ($x = 0.32$) 薄膜および FIB 加工の際に蒸着した保護膜のタングステンにそれぞれ対応する。また Fig. 5.2.3 (a) に示した黒矢印は試料の傾斜方向を示している。試料の傾斜角度を (X 軸方向, Y 軸方向) と表すと、Fig. 5.2.3 (b)-(d) はそれぞれ (0° , 1.9°), (0° , -14.9°), (0° , 12.2°) の傾斜角度で取得した断面における電子線回折パターンに対応する。鋭いサファイア基板に由来するパターンが観測され、FPMN ($x = 0.32$) 薄膜に由来すると考えられるパターンは明瞭には分離されて観測されないことが明らかになった。

次に、Fig. 5.2.4 に、FPMN ($x = 0.32$) 薄膜に 20 mT の磁場を印加して室温において TEM 観察を行った結果を示す。詳細な実験条件は Table 5.2.2 に示してある。Fig. 5.2.4 (a) は Exact Focus 像、(b), (c) はそれぞれ Over Focus 像と Under Focus 像にそれぞれ対応する。Fig. 5.2.4 (b), (c) の中央付近と右上の領域において Over Focus 像では明点、Under Focus 像では暗点が確認され、そのコントラストが反転していることが分かる。さらに、Exact Focus 像ではこの点状コントラストが消失していることから、得られた明点および暗点は磁気構造を反映したコントラストであると考えられる。ここで、中央付近と右上の領域はそれぞれ傾斜加工により FPMN 薄膜厚さが十分に薄くなった領域に対応する。

Table 5.2.2 室温平板 TEM 観察条件

試料	C-Sapphire/FPMN ($x = 0.32$)
装置	日本電子社製: JEM-2100F/HK
加速電圧	200 kV
観察温度	室温 (約 290 K)
記録装置	Gatan 社製 CCD カメラ: ORIUS SC200
デフォーカス量	約 1.0 mm

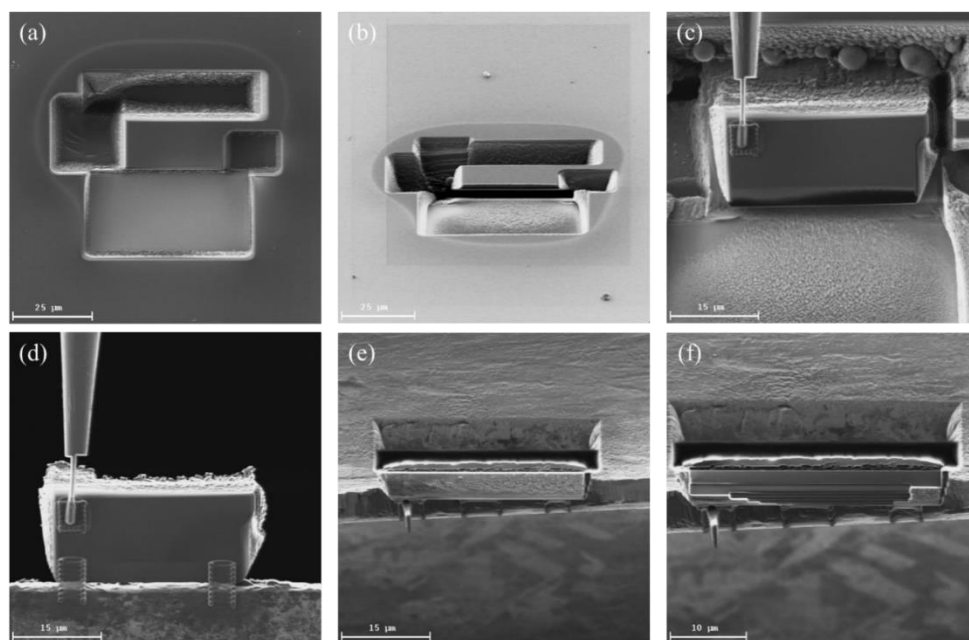


Fig. 5.2.2 FIB による TEM 観察要試料作製手順: (a) 周辺加工, (b) 底面加工, (c) プローブ接着, (d) メッシュ取り付け, (e) 薄片化途中, (f) 薄片化後

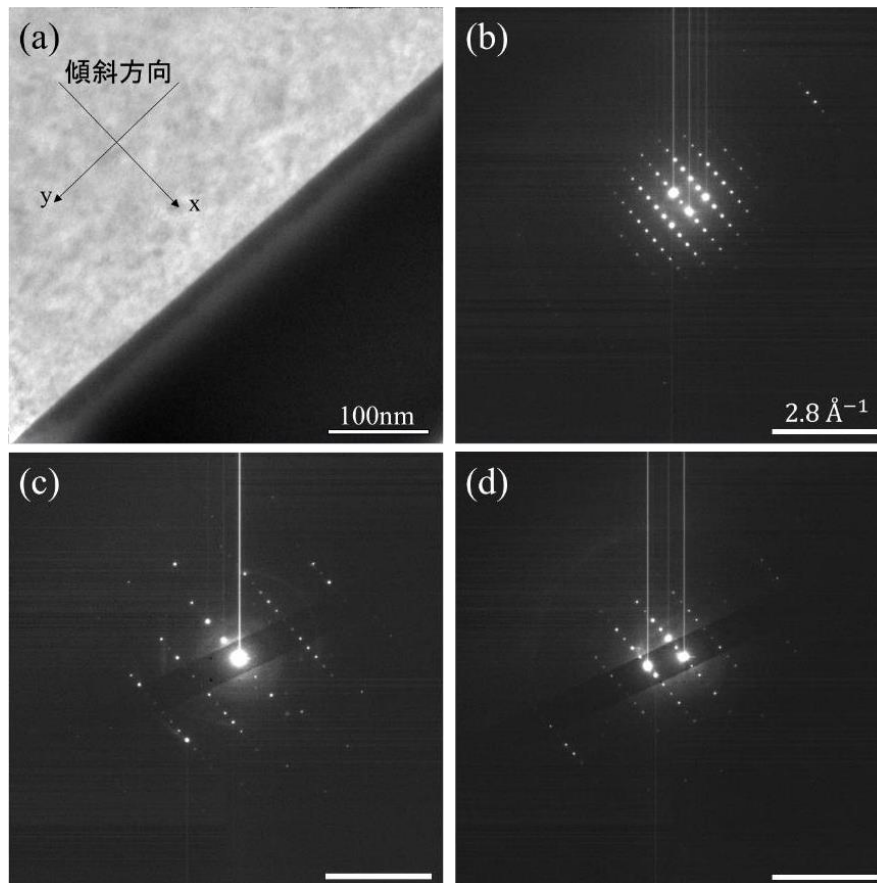


Fig. 5.2.3 (a) FPMN ($x = 0.32$) 薄膜断面平板試料の TEM 像および断面に沿って得られた (b) 傾斜角度 ($0^\circ, 1.9^\circ$), (c) ($0^\circ, -14.9^\circ$), (d) ($0^\circ, 12.2^\circ$) の電子線回折パターン

傾斜加工が少ない領域における例として、Fig. 5.2.5 に FPMN ($x = 0.32$) 薄膜の比較的傾斜が少ない平板試料において印加磁場の大きさを変化させて取得した Over Focus 像を示す。Fig. 5.2.5 (a)-(c) は印加磁場 20 mT, 140 mT, 250 mT におけるものにそれぞれ対応する。20 mT-250 mT の範囲において、Fig. 5.2.4 とは異なり磁気コントラストが観測されていないことが分かる。さらに粒界に由来するコントラストが得られる暗視野像 (d) においても明確なコントラストは観測されないことが明らかになった。この結果は、薄膜厚さが厚い領域においては室温において十分にスキルミオンが形成されていない可能性を示したものであると予測される。

Table 5.2.3 低温 (90 K) 平板 TEM 観察条件

試料	C-Sapphire/FPMN ($x = 0.32$)
装置	日本電子社製: JEM-2100F/HK
加速電圧	200 kV
観察温度	液体窒素(約 90 K)
記録装置	Gatan 社製 CCD カメラ:ORIOUS SC200
デフォーカス量	約 1.0 mm

そこで、Fig. 5.2.4 で観察する際に用いた平板試料について冷却試料ホルダーをもちいて液体窒素により冷却した環境下での TEM 観察を行った。詳細な条件は Table 5.2.3 に示す。Fig. 5.2.6 に 205 mT の磁場を印加して液体窒素温度 90 K において TEM 観察を行った結果を示す。Fig. 5.2.6 (a)-(c) は Exact Focus 像、Over Focus 像、Under Focus 像にそれぞれ対応する。Fig. 5.2.6 では Fig. 5.2.5 とは異なり Over Focus 像では明点、Under Focus 像では暗点が試料の左端領域において観測されていることが分かる。観測された点状のコントラストは Exact Focus 像において消失することから磁気構造に由来したコントラストであると考えられる。この結果から、 $x = 0.32$ の同一 Pd 組成の試料においても転移温度が試料厚さによって影響を受ける可能性が示されたと考えている。

次に、室温において磁気コントラストが観測された平板試料における TEM 像を第 2.3.6 節に前述した強度輸送方程式 (TIE) を用いて解析することにより得られた面内磁化分布図を Fig. 5.2.7 に示す。また、Fig. 5.2.7 (a) は取得した面内磁化分布図の全体像であり、Fig. 5.2.7 (b) および (c) はそれぞれ (a) の白枠および青枠の領域を拡大したものである。また、Fig. 5.2.7 (a) および (f) の左下に示したカラーホイールは磁化の面内方向を示している。Fig. 5.2.7 (b), (c) 共に磁気コントラストが明確に観測されており、反時計回りに赤—緑—青の順に 1 周するような面内回転する磁気構造を有することが明らかになった。Fig. 5.2.6 (d), (e) に示す (b), (c) において丸上の磁気ドメインが並んで観測される領域で白破線に沿って得たラインプロファイルから縁と

中心において強度が極小になると仮定して見積もられる磁気スキルミオンの大きさはおよそ 60 nm, 61 nm とほぼ同程度であることを見出した。観測されたスキルミオン構造を見やすく拡大したものを Fig. 5.2.6 (f) に示す。この結果は、FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料において室温低磁場領域でスキルミオンが形成されていることを証明する結果である。さらに興味深い点として、観測されたスキルミオンはらせん磁気構造に由来すると考えられる線上に反平行に配列した磁区構造の端点近傍において孤立するように存在しており、Fig. 5.2.7 (b) の白丸で囲んだ領域においては、線状磁区構造の端点からハート型に磁区構造が分離する途中過程に対応すると考えられるような特徴的な磁気構造が観測されることを見出した。

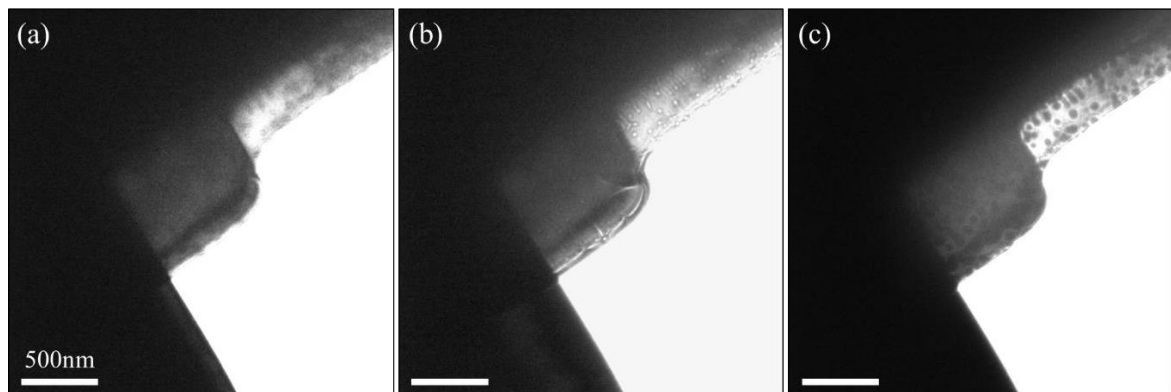


Fig. 5.2.4 FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の TEM 観察結果 (室温, 20 mT) (a) Exact Focus 像, (b) Over Focus 像, (c) Under Focus 像

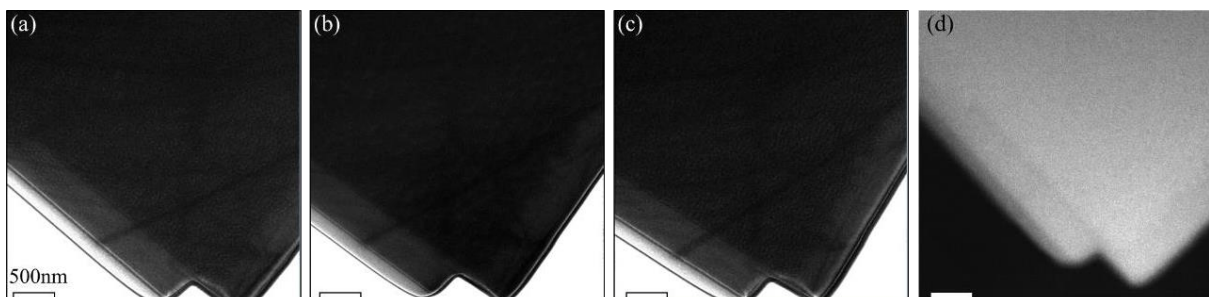


Fig. 5.2.5 FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の (a) Over Focus 像 (室温, 20 mT), (b) 40 mT (c) 250 mT, (d) 暗視野像

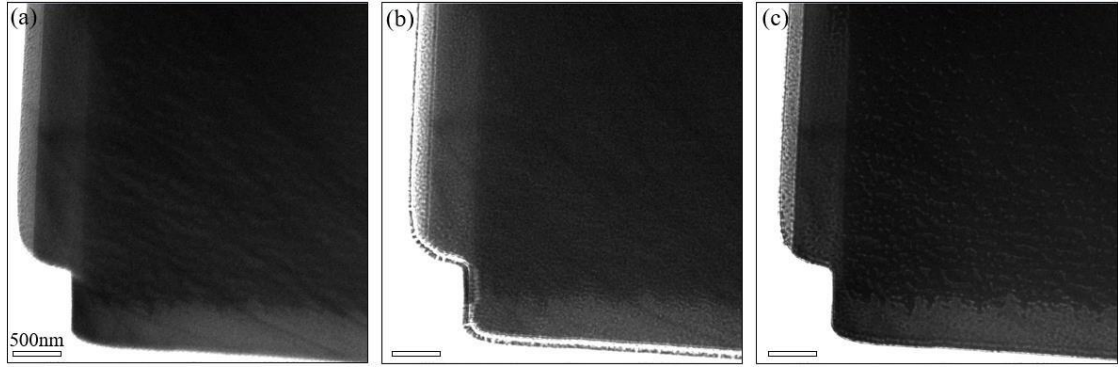


Fig. 5.2.6 FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の TEM 観察結果 (90 K, 205 mT) (a) Exact Focus 像, (b) Over Focus 像, (c) Under Focus 像

さらに、Fig. 5.2.8 (a) に 90 K, 205 mT において磁気コントラストが観測された試料における TEM 像を強度輸送方程式 (TIE) を用いて解析することにより得られた面内磁化分布図を示す。(b) は (a) の白枠部分を拡大したものであり、(c) は白線部分に沿って取得したラインプロファイルである。Fig. 5.2.7 で示した室温における面内磁化分布と同様に、線上もしくは網目状に観測される磁気コントラストの間に存在する丸上の磁気ドメインにおいて面内磁化が赤→緑→青の順に反時計回りに回転する、磁気スキルミオンによると考えられる磁気構造が室温にくらべると多量に (密に) 観測されることを見出した。ラインプロファイルから得られるスキルミオンサイズは約 60 nm 程度であり、室温と同程度のサイズが実現していることが明らかになった。

ここで、スキルミオンの面積 A_{skx} はスキルミオンの有効磁場 B_{eff} を用いて以下に示す式 (5-1) のような関係を満たす。

$$B_{eff} = 2\phi_0 / A_{skx} \quad (5-1)$$

ここで、 $2\phi_0$ は一個のスキルミオンを通す量子磁束であり、 $2\phi_0 = h/e$ で定義される。さらに、以下に示す式 (5-2) を用いることでスキルミオンサイズ λ が導出される。

$$A_{skx} = \pi \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \quad (5-2)$$

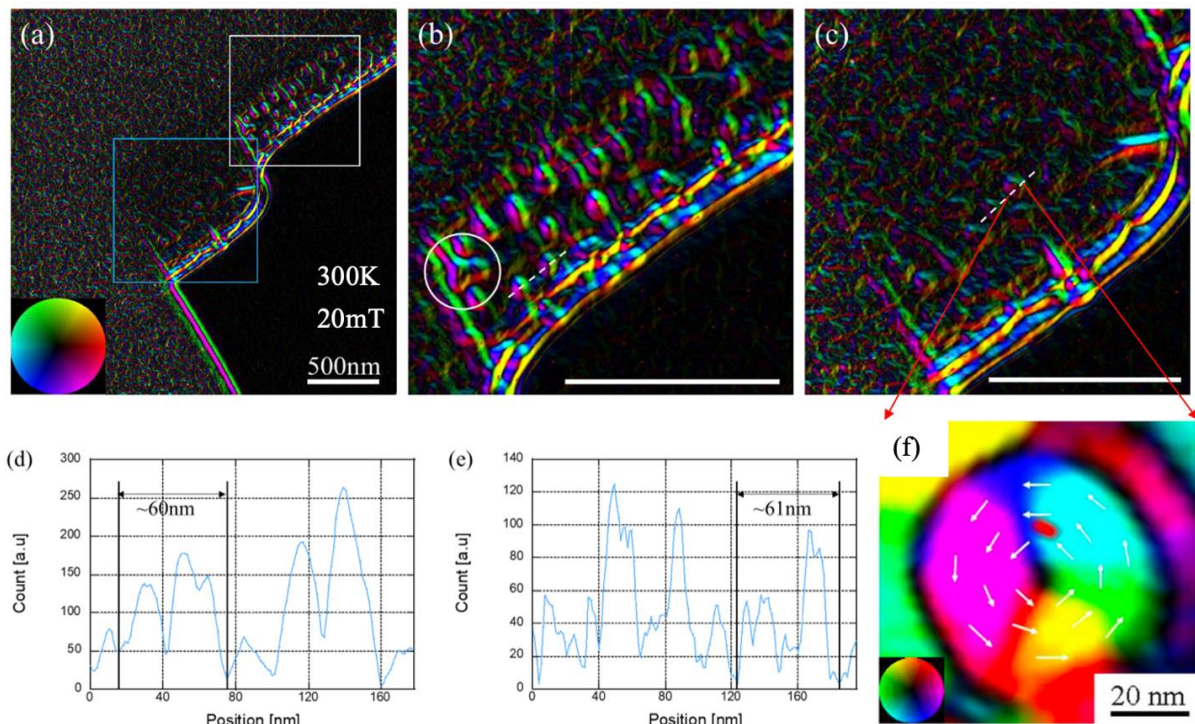


Fig. 5.2.7 (a) TEM 像の TIE 解析により得られた室温磁気コントラストが観測された FPMN ($x = 0.32$) 平板試料における面内磁化分布図, (b) (a) 中の白枠および (c) 青枠領域の拡大図, (d, e) (b) および (c) 白破線上におけるラインプロファイル, (f) (c) における磁気スキルミオン構造の拡大図

ここで、Lorentz-TEM 像から得られた FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料におけるスキルミオンサイズが温度に依存せず $\lambda \sim 60 \text{ nm}$ であることは前述のとおりである。ここで、観測されたスキルミオンサイズは、300 K における THE から式 (3-2)、式 (5-1) および式 (5-2) を用いて見積もられるスキルミオンサイズ $\lambda = 62.2 \text{ nm}$ とほぼ一致することが明らかになった。すなわち、Lorentz-TEM 像による直接観測結果と THE から見積もられるスキルミオンサイズは矛盾せず、上記の導出式を用いたスキルミオンサイズの妥当性が示されたものと考えている。

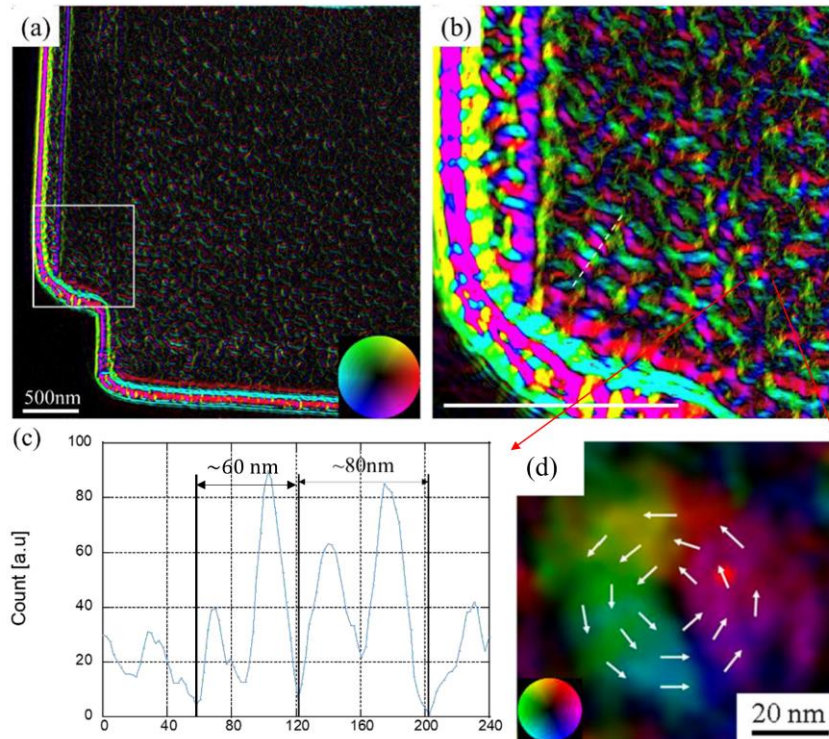


Fig. 5.2.8 (a) 90 K, 205 mTにおいて磁気コントラストが観測された試料におけるTEM像のTIE解析により得られた面内磁化分布図, (b) (a)の中の白枠領域の拡大図, (c) 白破線上のラインプロファイル, (d) スキルミオン構造の拡大図

最後に観測された磁気スキルミオンの配列状態について考察する。Bogdanovらの理論⁹⁴からブロッホ磁壁の長さ L_{Bl} とDMIによる相対的な寄与 L_{DMI} は式(5-3)で与えられる。

$$L_{Bl} = \sqrt{\frac{A}{K}}, L_{DMI} = \frac{\pi D}{4K} \quad (5-3)$$

ここで、 A は交換スティフネス定数、 D はDMIの大きさ、 K は垂直磁気異方性定数である。ここで、 L_{Bl} と L_{DMI} の比により定義されるパラメータ κ は

$$\kappa = \frac{L_{DMI}}{L_{Bl}} = \frac{\pi D}{4\sqrt{KA}} \quad (5-4)$$

で与えられる。Leonov ら⁹⁵により、このパラメータ κ は、磁気スキルミオンの安定性を決定づけることが示されている。例えば、 $\kappa > 1$ のときは、DMI の大きさが磁気異方性のピニングを越えるため、磁気変調構造は安定な状態をとる。すなわち、磁気スキルミオンは密な格子状の配列状態を形成する (Fig. 5.2.9 (a))。一方で、 $0 < \kappa < 1$ のとき、DMI による磁気変調構造は磁気異方性により抑制され、磁気スキルミオンは疎に配列した状態となる (Fig. 5.2.9 (b))。ここで、本研究において観測されたスキルミオン構造と配列を比較すると、室温領域においては疎に配列するのに対して、低温領域においては相対的に密に配列したスキルミオン構造が観測されることが見いだされている。この結果から、FPMN 薄膜における磁気スキルミオンは室温領域においては $0 < \kappa < 1$ に、低温領域においては $\kappa > 1$ にそれぞれ対応するものと考えられる。この結果は、FPMN において室温で実現する磁気スキルミオンがデバイス応用の際に有利とされる疎な配列をもつことを示唆していると期待している。

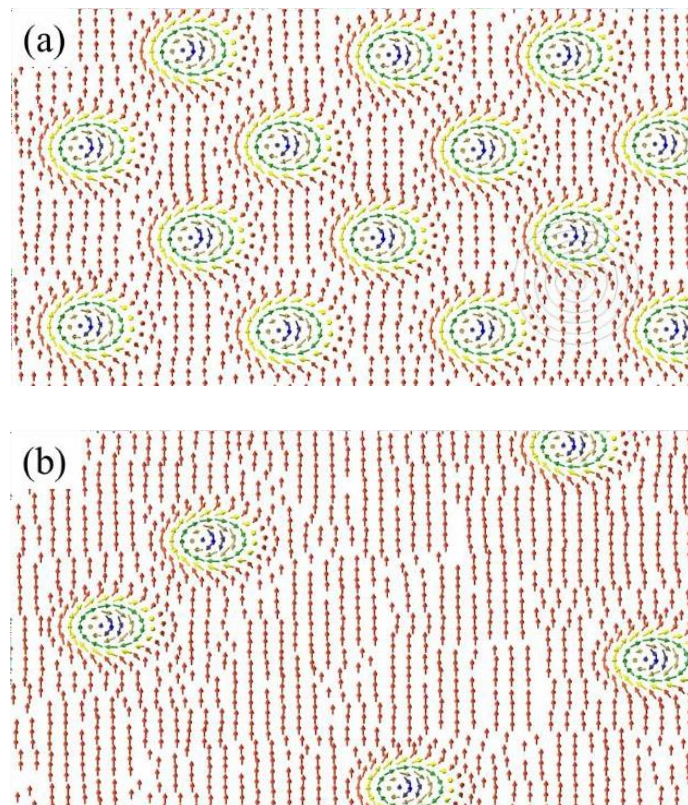


Fig. 5.2.9 磁気スキルミオンの配列状態 (a) 密に配列するスキルミオン, (b) 疎に配列するスキルミオン

5.3 $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ 薄膜における磁気スキルミオン構造の XMCD-PEEM 観察

FPMN 薄膜の XMCD-PEEM 観察は、Spring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU において行った。試料は厚さ 30 nm の FPMN 薄膜 ($x = 0.32$) を用いた。本測定に用いた試料は酸化保護キャップ層として Pt 1.5 nm を試料表面に蒸着した上で搬送したものである。ここで、厚さ 30 nm の FPMN 薄膜 ($x = 0.32$) は前述の Lorentz TEM 観察で室温 20 mT の条件下において磁気スキルミオン観察がされた条件に近い厚さに対応する。試料に対する着磁は、測定槽に導入する前に試料面に対して垂直方向に 2 T の磁場中で 3 分着磁させることにより行った。XMCD-PEEM 観察はすべて室温でゼロ磁場下において行った。

Fig. 5.3.1 に右回り円偏光を用いた励起エネルギー依存 PEEM 測定により得られた Fe $L_{2,3}$ 吸収端における XAS スペクトルを示す。キャップ層による強度抑制の影響で強度は弱いものの、酸化ピークを伴わない明確な Fe $L_{2,3}$ 吸収ピークが観測されていることが分かる。ここで、Fig.4.2.1 (b) に示したように、強磁性状態における XMCD 強度は Fe L_3 ピークの低エネルギー側で正に、Fe L_2 ピークの低結合エネルギー側で負の状態として観測されることが期待される。そのため、XMCD-PEEM 測定を行う際は、Fe L_3 吸収端 ($h\nu = 708$ eV) における光電子強度を左右円偏光で差分することにより得られる XMCD-PEEM 像 (Fe L_3 CD 像) と Fe L_2 吸収端 ($h\nu = 721$ eV) における光電子強度を左右円偏光で差分することにより得られる XMCD-PEEM 像 (Fe L_2 CD 像) を比較することにより、Fe L_3 CD 像と Fe L_2 CD 像の間で XMCD 強度が反転する領域が磁気ドメイン構造に対応するものと考えられることができる。

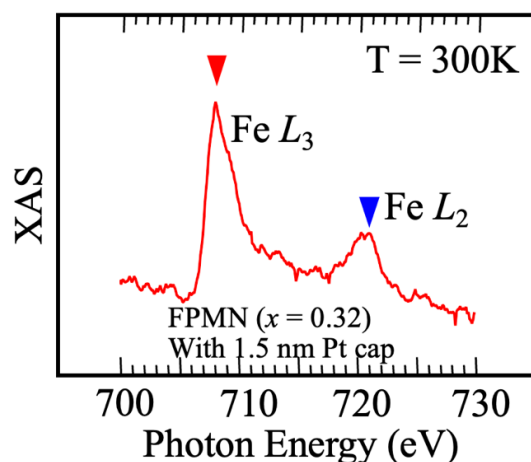


Fig. 5.3.1 右回り円偏光を用いた励起エネルギー依存 PEEM 測定により得られた FPMN ($x = 0.32$) の室温における Fe $L_{2,3}$ 吸収端における XAS スペクトル。

Fig. 5.3.2 (a)-(c) に $240 \text{ nm} \times 240 \text{ nm}$ 視野における XMCD-PEEM 像を示す。Fig. 5.3.2 (a) は右回り円偏光を用いて得られた Fe L_3 吸収端における強度イメージ PEEM 像に対応する。画像上の 1 Pixel は 8.33 nm に設定した。全体に平坦なイメージ上に明暗のコントラストが現れているように見受けられる。Fig. 5.3.2 (b) および (c) に、左右円偏光の差分により得られた Fe L_3 吸収端および Fe L_2 吸収端における XMCD-PEEM 像 (Fe L_3 CD 像および Fe L_2 CD 像) をそれぞれ示す。イメージ上で赤-白-青の領域がそれぞれ正-0-負の XMCD 強度が観測される領域に対応する。Fe L_3 CD 像の左下領域においては点線丸で示したようなドメイン構造が観測されているのに対して、Fe L_2 CD 像においては強度が反転してドメインの縁近傍の強度が強くなる様子が観測されていることが分かる。また、Fe L_2 CD 像の中心近傍においては黒と白の点線で示したような弓状の構造が強く観測されるのに対して、Fe L_3 CD 像においてはこの点線領域における強度が全体的に反転するように変化することを見出した。さらに、このような弓状ドメイン構造の先端領域においては、丸状のドメイン構造が強度反転は明確ではないものの観測されているものと考えている。ここで丸状および弓状ドメイン構造はおよそ $30\text{-}40 \text{ nm}$ サイズ (幅) と見積もられる。左上領域においては全体的に強度が弱い網目状のドメインが観測されており強度反転の判断は難しいものの、弓状もしくは点状のドメイン構造が強度反転する傾向が全領域において現れているものと考えている。XMCD-PEEM 観察により観測された磁気構造に由来すると期待されるドメイン構造を同一組成の FPMN 薄膜試料における室温低磁

場 (20 mT) での Lorentz-TEM 像 (Fig. 5.3.2 (d)) と比較すると、Lorentz-TEM 像において観測されるらせん構造に由来する線状のドメイン構造とその先端近傍における磁気スキルミオン構造に由来する丸状のドメイン構造は、その形状、サイズ、配置それぞれが XMCD-PEEM 観察により観測されたドメイン構造に類似しているように見受けられる。そのため、以上の結果は、FPMN 薄膜試料における磁気ドメイン構造を XMCD-PEEM 観察可能であることを示唆するものであると考えている。

今後、FPMN 薄膜における磁気ドメイン構造の評価を XMCD-PEEM を用いて行っていく上で、室温ゼロ磁場下において十分なスキルミオン保磁力を有する薄膜厚さや Pd 組成の最適化が重要であると考えている。また、キャップ層における強度減衰をなるべく低減し、光電子強度を十分に増加させることで、XMCD 検出感度を向上させることにより、CD 像の反転がより明確になることが期待されると考えている。

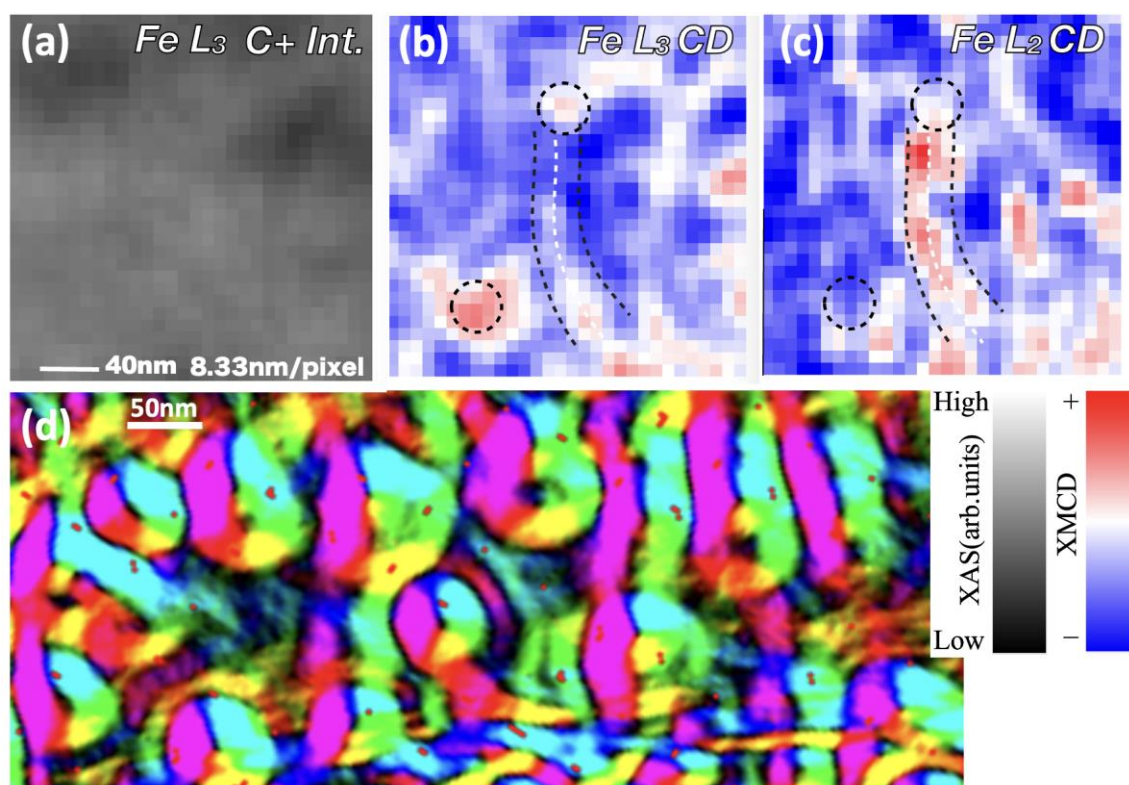


Fig. 5.3.2 FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の室温における (a) 右回り円偏光を用いて得られた $Fe L_3$ 吸収端における強度イメージ PEEM 像, (b, c) 左右円偏光の差分により得られた $Fe L_3$ 吸収端 (b) および $Fe L_2$ 吸収端 (c) における XMCD-PEEM 像, (d) 室温低磁場 (20 mT) 下において得られた Lorentz-TEM 像⁵¹

5.4 まとめと議論

本章では Lorentz-TEM 法および XMCD-PEEM 法を用いて FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料における磁気スキルミオン構造の観察を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- ① Lorentz-TEM 法を用いて FPMN 薄膜試料 ($x = 0.32$, 厚さ 50 nm) における磁気スキルミオン構造の観察を行った。
 - 室温ゼロ磁場近傍 (25 mT) の条件下で FPMN 薄膜試料において疎に配列するサイズ約 60 nm のスキルミオンがらせん磁気構造と共存する様子を得ることに成功した。
 - 低温 (約 90 K) 低磁場 (205 mT) の条件で FPMN 薄膜試料において室温に比べて相対的に密に配列するサイズ約 60-80 nm のスキルミオンを観測することに成功した。
- ② XMCD-PEEM 法を用いて FPMN 薄膜試料 ($x = 0.32$, 厚さ 30 nm, 1.5 nm Pt キャップ層あり) における磁気スキルミオン構造の観察を行った。
 - FPMN 薄膜試料を面直方向に着磁した後、室温無磁場の条件下で Fe L_3 CD 像と Fe L_2 CD 像の間で XMCD 強度が反転するサイズ約 30-40 nm の丸状ドメイン構造と長さ 100 nm、幅 30-40 nm の弓状ドメイン構造が観測されることを見出した。

今後、FPMN 薄膜試料におけるスキルミオンサイズの Pd 組成依存性、すなわち D/J 依存性を明らかにするために、他の組成の薄膜試料における Lorentz-TEM 観察を行うことが重要であると考えている。また、XMCD-PEEM 観察における XMCD 強度反転の評価精度を向上させるために、Pt キャップ層の薄膜化もしくはスパッタリング法による除去をする必要があると考えている。

第 6 章. 反強磁性 $\text{Co}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ 薄膜の磁気特性と量子輸送特性

6.1 緒論

第 3 章から第 5 章では、カイラル強磁性体 FPMN 薄膜試料における磁気特性 (磁化と電気抵抗) と量子輸送特性 (トポロジカルホール効果と NCMR)、X 線円二色性測定および実空間観察 (Lorentz-TEM 法と XMCD-PEEM 法) の結果から、FPMN 薄膜試料において室温で約 60 nm サイズの強磁性スキルミオンが生成されることを明らかにした。この結果から、充填 β -Mn 構造カイラル磁性体における重金属 Pd ドープによる D/J の制御により、スキルミオンサイズの微小化と磁気相転移温度の向上が可能であることが示された。また、トンネリングデバイスを用いた磁気抵抗効果測定が強磁性スキルミオンやノンコプレナーสปิน構造に由来する NCMR を観測する電子的検出法として適用可能であることが見いだされた。一方で、スキルミオンのデバイス応用を考えると、スキルミオンのトポロジカル安定性と微小サイズ、さらに反強磁性的な磁気特性から漏洩磁場の影響を受けない点、低電流密度駆動でありかつ高速動作可能なことから次世代電子デバイスのキーマテリアルとして期待されている反強磁性スキルミオンの実現が重要となる。

充填型 β -Mn 構造カイラル磁性体における $8c$ サイトに Fe が配置する強磁性母物質 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$ に対して、Co が配置する場合は反強磁性母物質 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ が得られる。これまでに、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルク試料は 115 K でネール温度を持つカイラル反強磁性体であることが Li らにより報告されている⁵⁷ (Fig. 6.1.1)。そのため、カイラル反強磁性体 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ において FPMN と同様に重金属 Pd をドープすることにより D/J の制御を行うことで、反強磁性スキルミオンが実現可能であることが期待される。

本章ではカイラル反強磁性体 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 母物質に重金属 Pd を Co サイトにドープして D/J の制御を行った結果を述べる。第 6.2 節では、製膜時の温度およびスパッ

ターレットを調整して薄膜成長の熱平衡とダイナミクス平衡の制御を行った結果をまとめる。薄膜試料の結晶特性を XRD により評価した結果について示す。第 6.3 節では、磁気特性の Pd ドープ依存性磁化および電気抵抗により調べた結果について示す。第 6.4 節では、スキルミオン起因の量子輸送特性について、THE と NCMR から間接的なスキルミオン検出により評価した結果についてまとめる。ここで、THE は同一膜試料のホール効果および磁化のヒステリシスにより導出し、NCMR は CPMN/MgO/Pt トンネリングデバイスのトンネリング磁気抵抗からそれぞれ得た。さらに、第 6.5 節では、磁気特性および量子輸送特性の結果から、FPMN のスキルミオン状態図を得た結果を示す。最後に、第 6.6 節で、THE および NCMR の結果から CPMN におけるトポロジカルスピン構造について議論しまとめる。

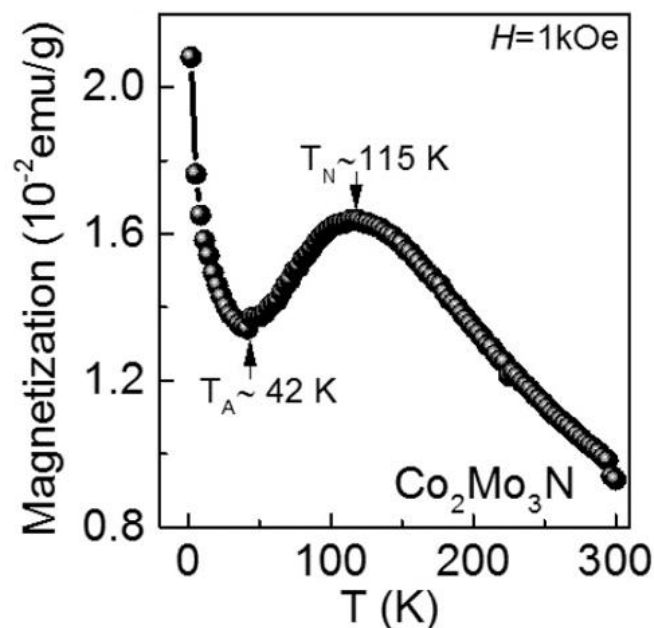


Fig. 6.1.1 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルク試料の M - T 曲線⁵⁷

6.2 サンプル作製と構造評価

第3章に前述のとおり、窒化物薄膜の結晶成長は窒化反応と結晶成長 2 つの過程を同時に制御する必要がある。窒化反応は N^{3+} イオン (N_2 ガス濃度) 濃度と金属原子の供給率 (スパッターレート) の間のダイナミクスバランスにより制御し、結晶成長は基板温度と製膜レートとの間の熱力学バランスにより制御する。そこで FPMN の場合と同様に CPMN においてもダイナミクスバランスと熱力学バランス両方を調べた。

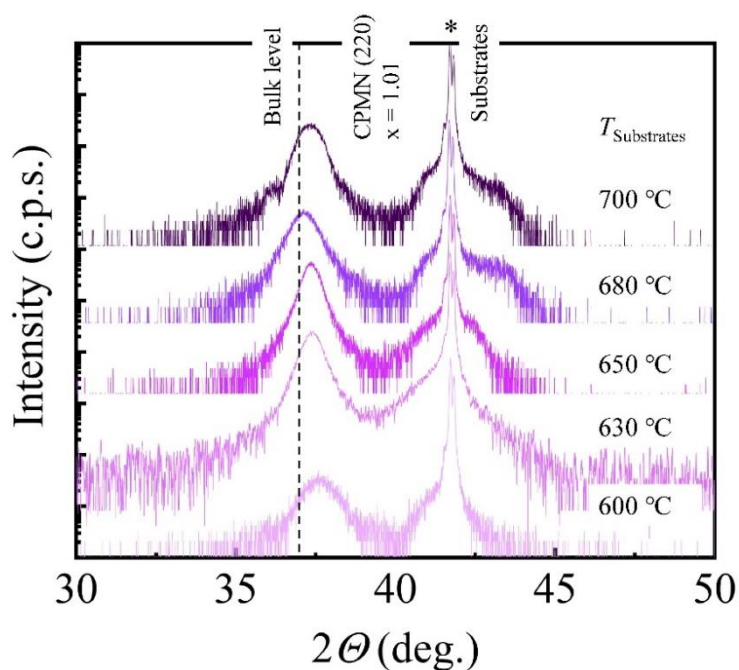


Fig. 6.2.1 CPMN 薄膜面直 $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターンの N_2 ガス濃度依存性

Fig. 6.2.1 に C-Sapphire 基板の上に成長した代表組成 CPMN ($x = 1.01$) 薄膜における面直 $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターンの基板温度依存性を示す。ここではまず、ダイナミックバランスの最適化の前段階としてスパッター電流は 35 mA に、 N_2 ガス濃度は 20 % に設定した。Fig. 6.2.1 から FPMN より 100°C 程度高い基板温度 680 °C 近傍で CPMN (220) ピークから算出した面直格子定数が最もバルク値 (理論値) に近づくことが明らかになった。ここで、FPMN より CPMN の成長ウィンドウが高温側にシフトした理由は Co-Co の結合エネルギーが Fe-Fe の結合エネルギーより高いことにより理解される。

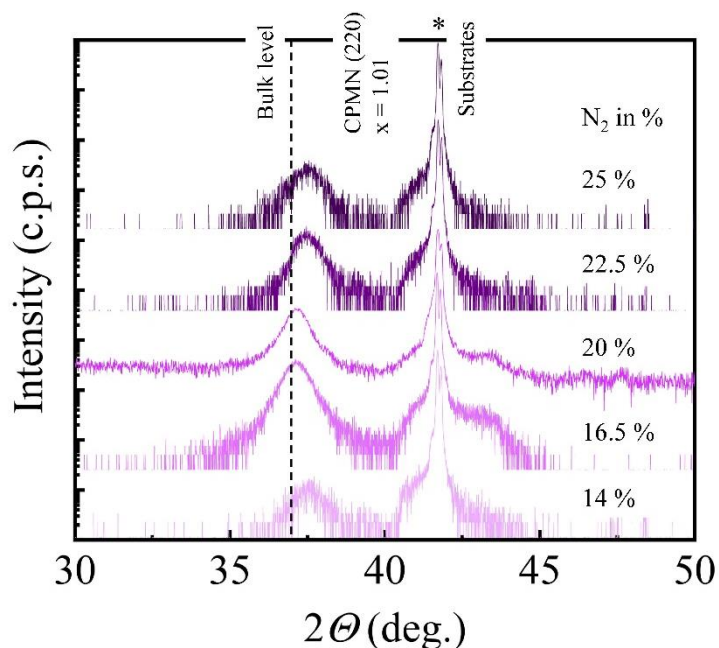


Fig. 6.2.2 CPMN 薄膜面直 $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターンの N_2 ガス濃度依存性

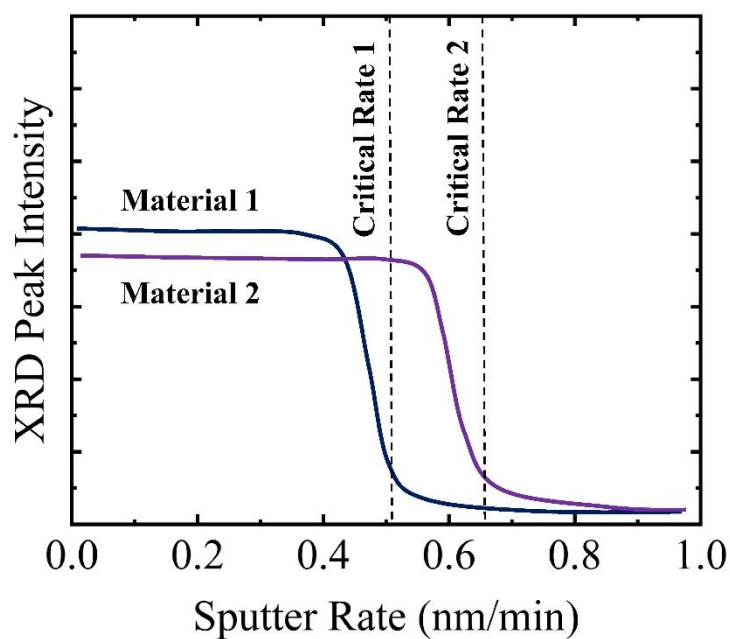


Fig. 6.2.3 反応性スパッタリング法による窒化物薄膜成長における臨界スパッターレートの模式図

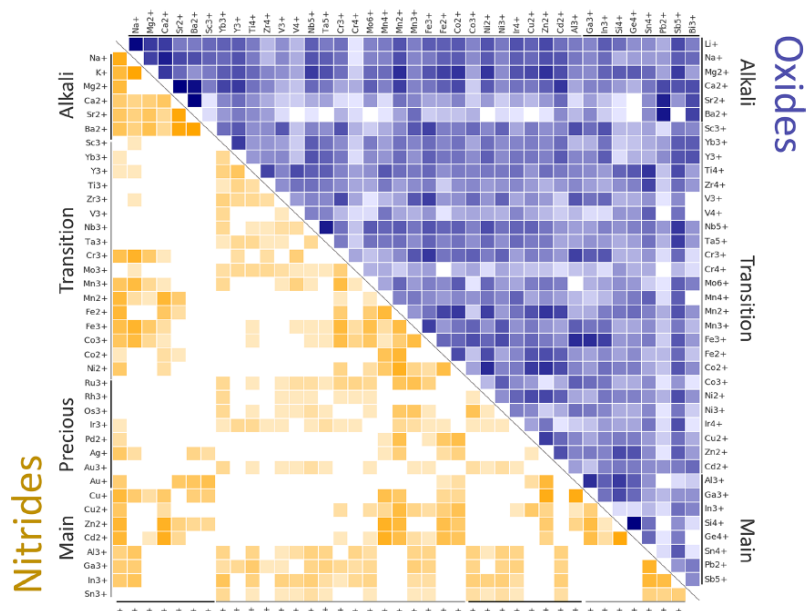


Fig. 6.2.4 各種金属イオンと N^{3+} および O^{2-} イオンの反応エネルギーマッピング⁹⁶

次に、C-Sapphire 基板上に成長した代表組成 CPMN ($x = 1.01$) 薄膜における面直 $\theta/2\theta$ スキャン XRD パターンの N_2 ガス濃度依存性を Fig. 6.2.2 に示す。第 5 章で前述のとおり、スパッター過程における金属原子と N^{3+} イオンの反応はダイナミックスバランスにより制御することが可能である。金属原子の供給率 (スパッターレート) ごとに最適な N_2 ガス濃度が存在する。スパッター電流を 35 mA に固定し、 N_2 ガス濃度でダイナミックスバランスを調べた。Fig. 6.2.2 から N_2 ガス濃度 16.5 % 付近で CPMN の面直格子定数が一番バルク値に近く、充填型 β -Mn 構造が成長することを見出した。同じスパッター電流においては、CPMN のダイナミックスバランスが FPMN に比べて低い N_2 ガス濃度の方向にシフトすることが明らかになった。FPMN と CPMN の製膜に用いたスパッターターゲットの構成が違うことから、スパッター電流から直接的にスパッターレートの比較は困難である。段差計を用いて FPMN と CPMN の 35 mA スパッター電流で製膜した時のレートを調べたところ、FPMN は 1.2 nm/min で CPMN は 0.4 nm/min であった。このことは、CPMN における最適 N_2 ガス濃度が低減していることはスパッターレートが FPMN より遅いことにより理解される。ここで、ダイナミックスバランスの最適化において、物質により適用できるスパッターレート範囲が存在することは考慮の必要がある。Fig. 6.2.3 に示すように、物質ごとに、臨界スパッターレートより遅いレート範囲内では結晶が成長するのに対して、臨界スパッターレートを超えると N_2 ガス濃度を増やしても結晶は成長しない。各元素と N^{3+} イオンの反応しやすさにより臨界スパッターレートが異なる。窒化反応が起こりやすい場合は、臨界スパッターレートが高くなるのに対して、窒化反応が起こりにくい場合は、臨界スパッターレートが低くなる。Fig. 6.2.4 に各種金属イオンと N^{3+} イオンの反応エネルギーを示す。Co が Fe より高い窒化反応エネルギーを持つことで、臨界スパッターレートが低くなると考えられる⁹⁶。以上のことから、CPMN が低いスパッターレートと低い N_2 ガス濃度の条件で成長することが説明できる。

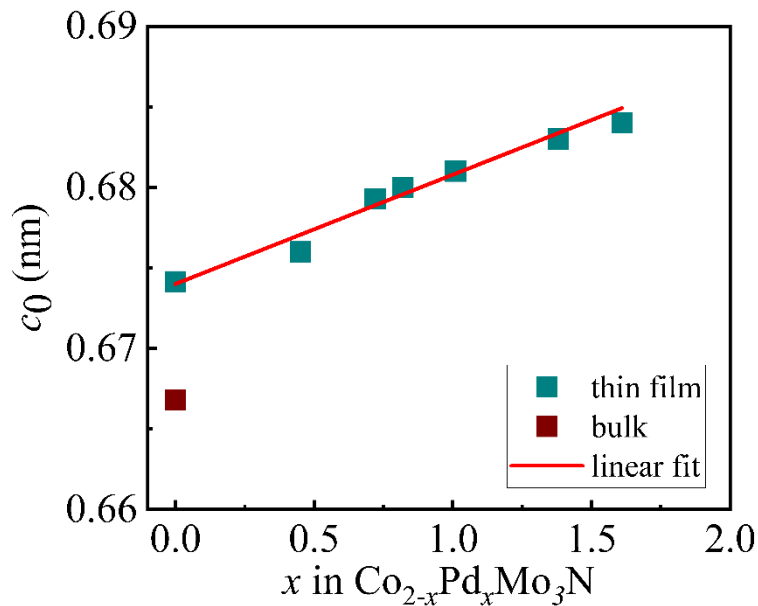


Fig. 6.2.5 CPMN 薄膜面直格子定数の Pd 組成依存性 (バルクのデータは引用文献引用文献 [58] に参照)

Fig. 6.2.5 に CPMN 面直格子定数の Pd 組成依存性を示す。CPMN の先行研究としては、ノンドーブの $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ の報告例のみが存在する(茶四角)。青緑四角で示した CPMN の格子定数が赤い線で示す線形フィッティングに一致していることから Pd がベガード則⁸⁵に従って $8c$ サイトにドーブされていることが分かる。Fig. 6.2.6 に C-Sapphire/CPMN ($x = 1.01$) エピタキシャル構造の面内 φ スキャン XRD パターンを示す。C-Sapphire/FPMN ($x = 0.54$) と同様に 6 回回転対称性を持つエピタキシャル構造を示している。この結果から、C-Sapphire 基板上に CPMN 薄膜のエピタキシャル成長および Pd ドープが成功していることが分かる。

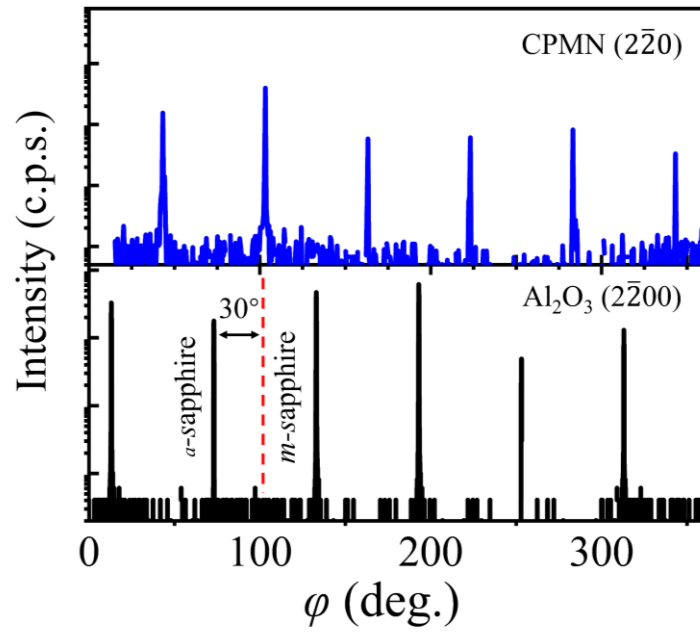


Fig. 6.2.6 C-Sapphire/CPMN ($x = 1.01$) エピタキシャル構造の面内 φ スキャン XRD パターン

6.3 磁気特性

ノンドーパの $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルク試料は 115 K でネール転移を持つカイラル反強磁性体であり⁵⁷、非磁性元素 Pd が $8c$ サイトにドーパされることで CPMN の磁気構造が大幅に変化することは考えにくい。そのため、FPMN と同様に、Pd をドーパすることにより CPMN における DMI が増強され、カイラル磁性体特有のスピncyケンティングやスキルミオンの形成などの現象が期待できる。

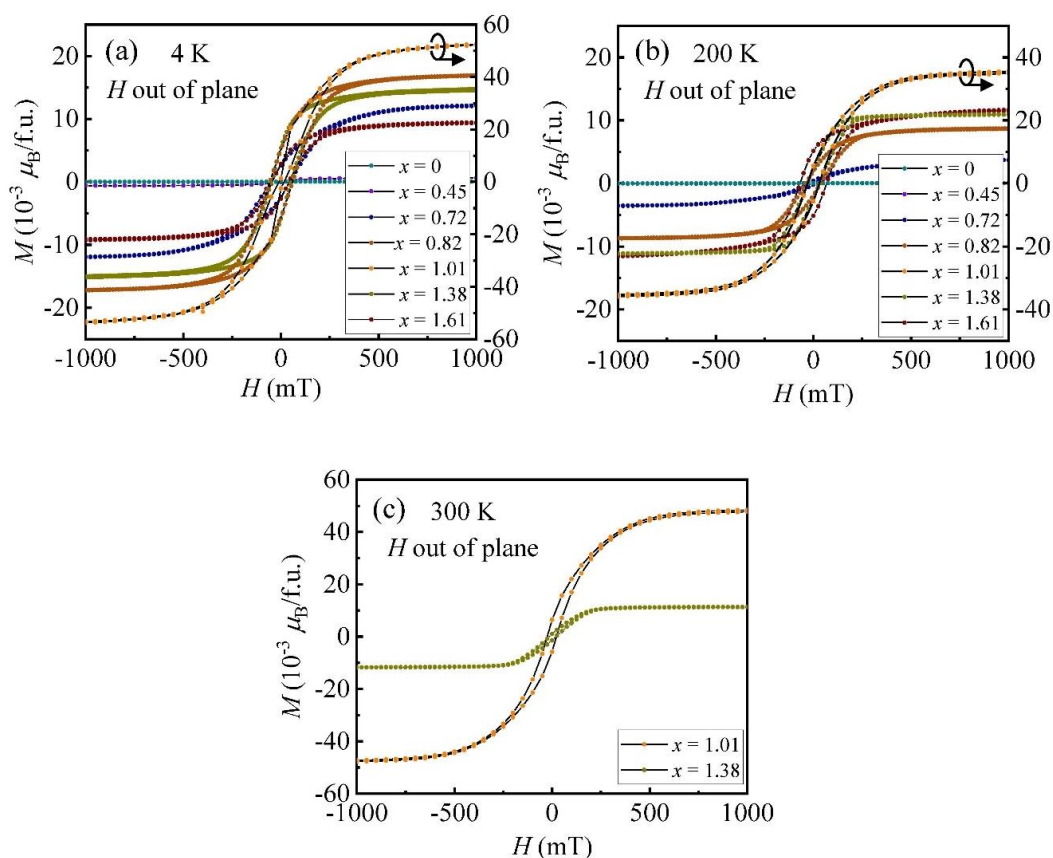


Fig. 6.3.1 (a) 4 K, (b) 200 K および (c) 300 K における CPMN 薄膜の M - H 曲線の Pd 組成依存性

Fig. 6.3.1 に 4 K, 200 K および 300 K における CPMN 薄膜試料の $M-H$ 曲線の Pd 組成依存性を示す。まず、Pd 組成 $x = 0$ および 0.45 の薄膜試料は全ての温度に対して線形の $M-H$ 曲線を示し、ノンドープの $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルクと同様にほとんど磁化を示さないコリニア反強磁性体であると考えられる。次に、Pd 組成 $x > 0.6$ の範囲の薄膜試料は全ての温度において弱い磁化を持つことが明らかになった。 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 母体はカイラル反強磁性体であり、Li らの理論計算により $12d$ サイトに配置している Mo 原子も DMI を与えることが予測されている⁹⁷。 $8c$ サイトに Pd をドーピングにする際に DMI が増強され、スキルミオンが形成するほか、スピンキャンティングの発生も可能である。DMI は平行もしくは反平行に配置されているスピンを互いに傾けるような相互作用であり、前述した FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料の他にも、ハーフホイストラ合金の $\text{Mn}_{1.4}\text{Pt}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Sn}$ においても報告例がある⁹²。ここで、スピンキャンティングにより形成されたノンコリニアスピン構造は磁場中で有効磁場を示すノンコプレーナー構造に転移することから、試料の磁化は増大する。しかし、強磁性体試料の場合、スピンキャンティングによる磁化増大の成分が強磁性の磁化成分に比べて遥かに小さいため、磁化から直接的に観測することは困難である。FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料においても $\text{Mn}_{1.4}\text{Pt}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Sn}$ バルク試料においても磁場中でノンコプレーナー構造に転移したノンコリニア構造の巨大な有効磁場から検出されている⁹¹。さらに、 $\text{Mn}_{1.4}\text{Pt}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Sn}$ バルク試料においてはトポロジカルホール効果の増大のみならず、中性子散乱を用いてスピンキャンティングによるノンコリニアスピン構造を直接観測した結果が報告されている (Fig. 6.3.2)⁹¹。一方で、カイラル反強磁性体の場合、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 母体はほとんど磁化を示さないコリニア反強磁性体であるため、DMI の増大により $8c$ サイトに配置している Co 原子により構成される 2 つの反強磁性副格子が Fig. 6.3.3 (a) に示すようにわずかな角度 θ_C でキャンティングすることで生じる試料磁化の増大も観測可能である。Pd 組成が増大すると共に、反強磁性相互作用を与える Co 原子の数は減少し、 $8c$ サイトの平均モーメントも小さくなる。ここで、DMI は重金属原子と磁性原子の間に働く相互作用であり、サイトの平均モーメントが減少することで DMI も弱くなり、スピンキャンティング角 θ_C も減少するものと考えられる。そこで、 $8c$ サイトの平均モーメントから見積もられるスピンキャンティング角 θ_C の Pd 組成依存性を Fig. 6.3.3 (b) に示す。Fig. 6.3.3 (b) の右軸はスピンキャン

ティング角 θ_C 、左軸は CPMN 薄膜試料の飽和磁化の Pd 組成依存性 (4 K, 100 K, 200 K, 300 K) に対応する。スピンキャンティング角 θ_C と試料の飽和磁化は同様の挙動を示し、 $x = 0.6-1.01$ の範囲で Pd 組成の増大に従って、両者ともに増大し、Pd 組成が 1.01 を超えると同時に減少することが分かる。ここで、試料飽和磁化の最大値は $5 \times 10^{-4} \mu_B/f.u.$ 程度であり $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 強磁性の約 1/50 ($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルク試料の 4 K における飽和磁化が $2.4 \mu_B/f.u.$) しかないことから、CPMN が強磁性へ転移では理解されない。そのため、CPMN において Pd ドープに伴い生じる弱い磁化は、DMI 増大に起因したスピンキャンティングの生成に帰結されるものと考えている。

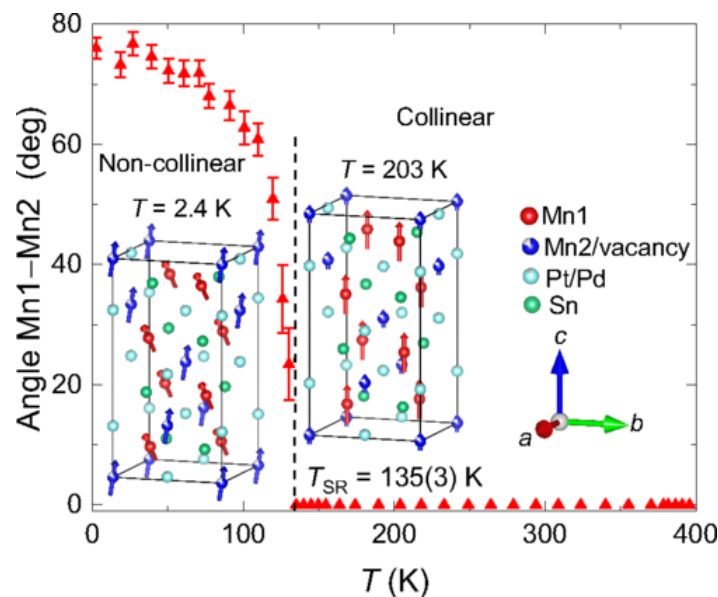


Fig. 6.3.2 $\text{Mn}_{1.4}\text{Pt}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Sn}$ バルク試料における中性子散乱によるスピンキャンティングの観測⁹¹

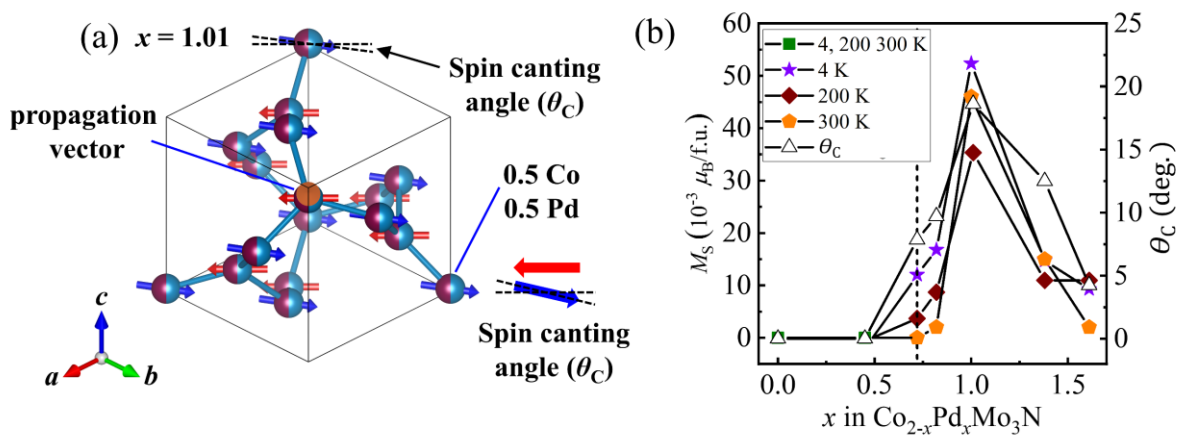


Fig. 6.3.3 (a) CPMN ($x = 1.01$) の磁気副格子におけるスピんキャンティング, (b) スピんキャンティング角度 θ_c と飽和磁化の Pd 組成依存性

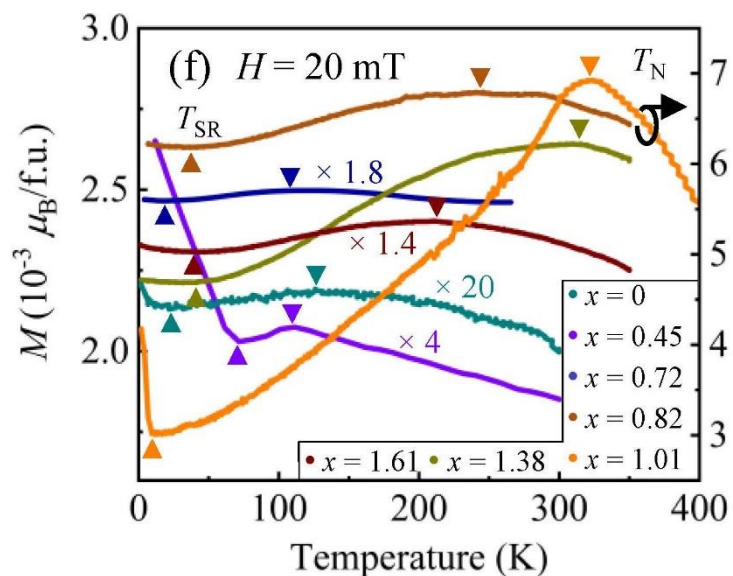


Fig. 6.3.4 CPMN 薄膜試料の $M-T$ 曲線の Pd 組成依存性

次に、Fig. 6.3.4 に CPMN 薄膜試料の M - T 曲線の Pd 組成依存性を示す。全て組成において 2 つの変曲点が観測されていることが分かる。観測される 2 つの変曲点はノンドープの $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルク (Fig.6.1.1) においても同様に観測されており、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 薄膜試料においては 115 K のネール温度と約 40 K の転移が見いだされた。 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルクにおいては、低温側 (40 K) の転移は磁気転移ではなく、バルク試料の多結晶粒界による常磁性転移と予測されてきた。一方で、エピタキシャル薄膜試料においては多結晶粒界の影響はほとんどないと考えられるため別の要因であると考えられる。2 つの相転移は、CPMN 薄膜全ての試料において観測される。ここで、高温側についてはカイラル反強磁性体のネール温度と考えられる。一方で低温側の転移は 40 K 近傍 (15-75 K) にあり、Pd ドープにより系統的な変化を示すことから、何らかの磁気転移であると考えられる。これまでにカイラル強磁性体については、強磁性スキルミオンホストとして多くの研究がなされており、例えば、B-20 型バルク MnSi の B - T 磁気状態図 (Fig. 6.3.5)⁹⁸ においては、キュリー温度以下の温度領域でらせん磁気構造が低磁場中の基底構造なることが報告されている。一方で、カイラル反強磁性体についての研究がまだ少ないものの、中性子散乱を用いた磁気構造観察の先行研究がいくつか報告がなされている。例えば、DMI が強いカイラル反強磁性体において、ネール温度の下にもう 1 つの磁気転移温度としてスピリオリエンテーション温度 (T_{SR}) (スピリ再配列温度とも呼ばれる) が存在することが予測されている。Fig. 6.3.6 (a) に示すように、カイラル反強磁性体 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ において T_{SR} 以上の温度では反強磁性を示し磁化はほとんど観測されないのに対して、 T_{SR} 以下の温度ではらせん磁気構造が基底構造になることに伴い磁化が増大することが報告されている⁹⁹。ここで付け加えると、スピリオリエンテーション磁気転移にはいくつかの異なる定義が存在する。まず、カイラル強磁性体 FPMN と $\text{Mn}_{1.4}\text{Pt}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{Sn}$ の場合に低温において観測されるスピリオリエンテーションは、温度により磁性の基底構造がコリニアスピン構造からノンコリニアスピン構造へと転移することを意味する⁹¹。一方で、カイラル反強磁性体 CPMN と $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ の場合に低温において観測されるスピリオリエンテーションは、温度により磁性の基底構造が反強磁性構造かららせん磁気構造へ転移することを意味する。Fig. 6.3.6 (b) に示すように、CPMN ($x = 1.01$) 薄膜試料において低温側の磁気転移に注目する。磁気転移より高温側にお

いては、磁気構造が反強磁性であり、降温に従って、スピンの反平行に配置することで磁化が減少していく。一方、磁気転移より低温側においては、降温に従って、磁化の増大が観測される。この磁化の増大はスピンリオリエンテーション磁気転移で反強磁性構造がらせん磁気構造に転移したことによると考えている。

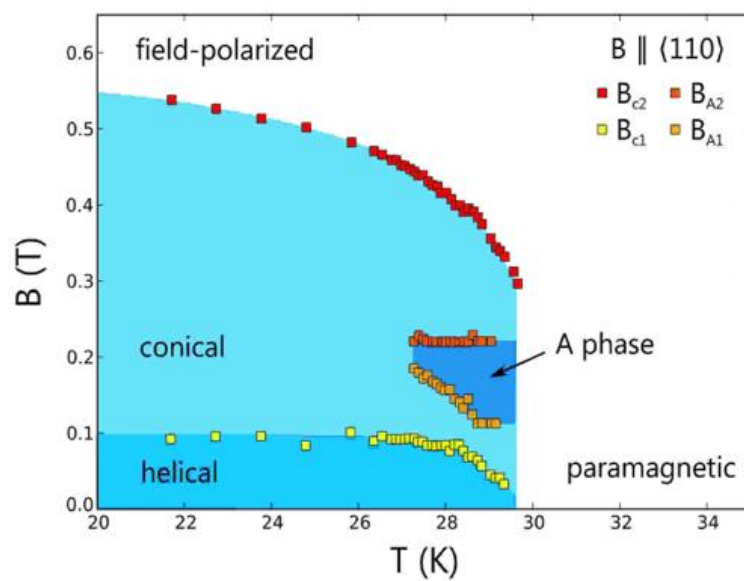


Fig. 6.3.5 MnSi バルク試料の磁気状態図⁹⁸

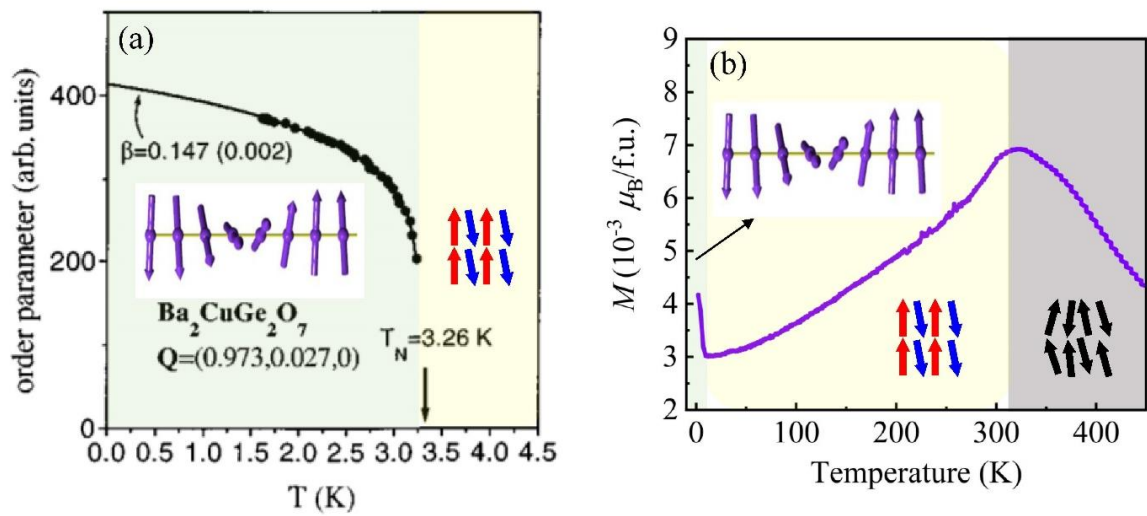


Fig. 6.3.6 (a) $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ バルク試料におけるスピンリオリエンテーション磁気転移の中性子散乱観測⁹⁹, (b) CPMN ($x = 1.01$) 薄膜試料の M - T 曲線

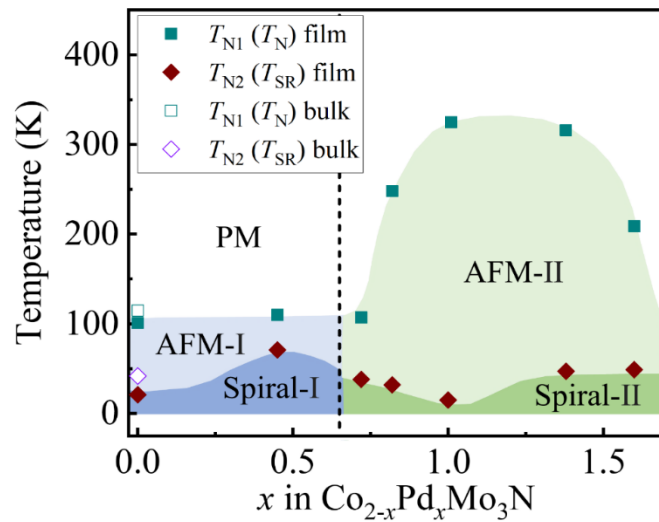


Fig. 6.3.7 CPMN 薄膜試料の T_N と T_{SR} の Pd 組成依存性 (磁性基底状態の磁気状態図)

次に、Fig. 6.3.7に CPMN 薄膜における 2つの磁気転移温度 T_N と T_{SR} の Pd 組成依存性を示す。Pd 組成 $x < 0.6$ において CPMN はノンドープの $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルクと同程度の転移温度を示していることが分かる。ここで、 T_N と T_{SR} の間は反強磁性相であり、 T_{SR} の下ではらせん磁性相に対応付けられる。この領域では、全ての温度において明瞭な磁化が観測されず、 $x > 0.6$ 領域とは異なる磁気的な性質を持つことが予測される。そのため、 $x < 0.6$ 領域における反強磁性相とらせん磁性相をそれぞれ AFM- I 相と Spiral- I 相と名付ける。それに対して、 $x > 0.6$ の組成領域におけるキャンピングによる弱い磁化を伴う反強磁性相とらせん磁性相については、それぞれ AFM- II 相と Spiral- II 相と名付ける。Pd ドープに伴い、 $x > 0.6$ の組成領域においては DMI 増強に伴う磁化の増大が、 T_N の上昇とともに観測されることが見いだされた。ここで、強磁性や反強磁性の磁気転移温度には、交換相互作用の大きさの他にも、フェルミ準位近傍における電子密度(価電子数)も関わることが知られている^{100,101}。具体的には、フェルミ準位近傍における電子密度が高ければ高いほど、磁気転移温度は高くなる傾向にある。CPMN においてドープされる Pd は非磁性元素であるものの、Co より価電子数が多い。そのため、Pd ドープに伴い価電子数が増加することが T_N 上昇の一因となる可能性が考えられる。CPMN における T_N の最大値は $x = 1.01$ のところで現れ、価電子数増加と反強磁性交換相互作用の相乗効果により 325 K という室温以上の T_N が得られていると考えられる。一方で、 $x > 1.01$ の領域においては、Pd 組成の増加に伴い価電子数が増加するのに対して、反強磁性交換相互作用を維持する Co 原子の数が減少していくことで磁気モーメントが小さくなり、 T_N も減少するものと理解される。

6.4 ホール効果

前節において、CPMN 薄膜試料において Pd 組成 $x > 0.6$ の領域で、DMI の増強によるスピncyンティングの生成に伴う磁化の増大と価電子数増加に伴う T_N の上昇が観測されることを明らかにした。ここで、DMI の強い組成領域においては、スピncyンティングと共に反強磁性スキルミオンが生成している可能性が期待される。一方で、FPMN 薄膜試料における強磁性スキルミオンは有効磁場を発生することでトポロジカルホール効果から検出することが可能であるのに対して、反強磁性スキルミオンにおいては有効磁場がキャンセルされるため、トポロジカルホール効果が消失すると考えられる。前節で述べたように、 T_{SR} 以下の温度においてカイラル反強磁性体 CPMN の基底状態はらせん磁気構造である。らせん磁気構造が強磁性スキルミオンの低磁場中の基底構造であることから、CPMN 薄膜試料において、低温側のらせん磁性相が磁場中で強磁性スキルミオンに転移する可能性も考えられる。そのため、反強磁性スキルミオン生成に伴うトポロジカルホール効果の消失およびらせん磁性構造の磁場中における強磁性スキルミオンへの転移の存在の有無を明らかにすることを目的として、AFM- I , Spiral- I , AFM- II と Spiral- II 4 つの相においてホール効果測定を行った。

Pd 組成 $x = 0.45, 0.72, 0.82, 1.01$ と 1.38 の薄膜試料において $4, 50, 200$ および 300 K における正常ホール効果の成分を引き落としたホール効果、磁化から導出した異常ホール効果および算出したトポロジカルホール効果を Fig. 6.4.1 にまとめて示す。まず、 $x = 0.45$ 薄膜試料においては 4 K (Spiral- I) でも 50 K (AFM- I) でもトポロジカルホール効果が観測されないことが分かる。これは、DMI が弱いことにより自然に理解がされる。次に Pd ドープにより DMI が増強された AFM- II 相および Spiral- II 相に着目する。Spiral- II 相 ($x = 0.72, 4$ K; $x = 0.82, 4$ K; $x = 1.01, 4$ K; $x = 1.38, 4$ K) においてはトポロジカルホール効果が観測されるのに対して、AFM- II 相 ($x = 0.72, 50$ K; $x = 0.82, 200$ K; $x = 1.01, 300$ K; $x = 1.38, 300$ K) においてはトポロジカルホール効果が観測されないことが明らかになった。この傾向を更に詳細に調べることを目的として、Fig. 6.4.2 に AFM- II 相および Spiral- II 相におけるトポロジカルホール効果の温度

依存性を示す。全ての組成において T_{SR} 以下の温度領域においてはトポロジカルホール効果が観測され、 T_{SR} より高温の領域においてはトポロジカルホール効果が消失することが見いだされた。AFM-II 相および Spiral-II 相におけるホール効果と磁気転移温度の関係を更に明確に示すために、Pd 組成 $x = 0.82, 1.01, 1.38, 1.61$ の CPMN 薄膜におけるトポロジカルホール抵抗率と異常ホール抵抗率の温度依存性を Fig. 6.4.3 に示す。 T_{SR} を緑色の破線で、 T_N をオレンジ色の破線で示してある。全ての組成において、トポロジカルホール効果が T_{SR} 以下の温度で存在し、大きな異常ホール効果が T_N まで存在することが分かる。ここで、 T_{SR} 以下の温度領域で存在するトポロジカルホール効果は強い DMI を受けてらせん磁気構造が磁場中で強磁性スキルミオンに転移することを示唆していると考えている。

一方で、異常ホール効果が非常に大きく現れている点についてはさらなる考察が必要となる。Pd 組成 $x > 0.6$ の T_{SR} と T_N の間の温度領域において、CPMN 薄膜は弱い磁化を伴うキャント反強磁性を示すと考えられるものの、その磁化は強磁性の $1/50$ 程度の弱さに過ぎない。一方で、観測された異常ホール効果は $0.05-0.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と極めて大きい散乱が生じていることを示唆している。通常、強磁性における異常ホール効果は磁化起因の磁気散乱であり、どのようなメカニズムによるものであっても、強磁性の磁化に比例するものと考えられる。一般に反強磁性体においては磁気散乱がキャンセルされることから異常ホール効果は観測されず、弱い磁化に起因するものとしてもそのスケールは約 $0.02 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度と予測される⁴⁰。そのため、観測された巨大な異常ホール効果については、単純な磁化由来のものとしては説明が困難であると考えられる。このような巨大異常ホール効果については、最近、波数空間でトポロジカルな電子状態を有するワイル磁性体¹⁰² や実空間でトポロジカルな構造を有するスキルミオン⁵¹ やナノノンコプレーナー構造⁹¹ において、磁化に比例しない巨大な異常ホール効果が現れることが報告されている。例えば、トポロジカルスピン構造を有するノンコリニア反強磁性体 Mn_3Sn においては、わずか $0.1 \mu_B/f.u.$ の弱い磁化に対して、 $2.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の巨大異常ホール効果が観測されている¹⁰⁰。このような巨大異常ホール効果は、実空間におけるトポロジカルなスピン構造と波数空間におけるトポロジカルなバンド構造が仮想磁場もしくは有効磁場を引き起こすためと考えられている¹⁰²。そのため、CPMN において観測された巨大な異

常ホール効果についてもトポロジカルなスピン構造の存在なしには説明が困難であると考えられる。

ホール効果において観測される異常な振る舞いを概観するために、Fig. 6.4.4 に Pd 組成 $x > 0.6$ の領域におけるトポロジカルホール抵抗率と異常ホール抵抗率の T - x 平面での強度等高線プロットを示す。緑-青色で示したトポロジカルホール効果が T_{SR} 以下の温度領域で存在し、灰色の斜線で示した異常ホール効果が T_N まで伸びていることが明確に現れている。Fig. 6.4.4 から、Pd 組成が増加するに従って、トポロジカルホール効果と異常ホール効果の双方が増大し、 $x = 1.38$ において両者ともに最大値をもつことが分かる。トポロジカルホール効果と異常ホール効果の大きさは、トポロジカルスピン構造の密度を反映すると考えられることから、 $x = 1.38$ の組成において高密度のスキルミオンが存在する可能性があると考えられる。

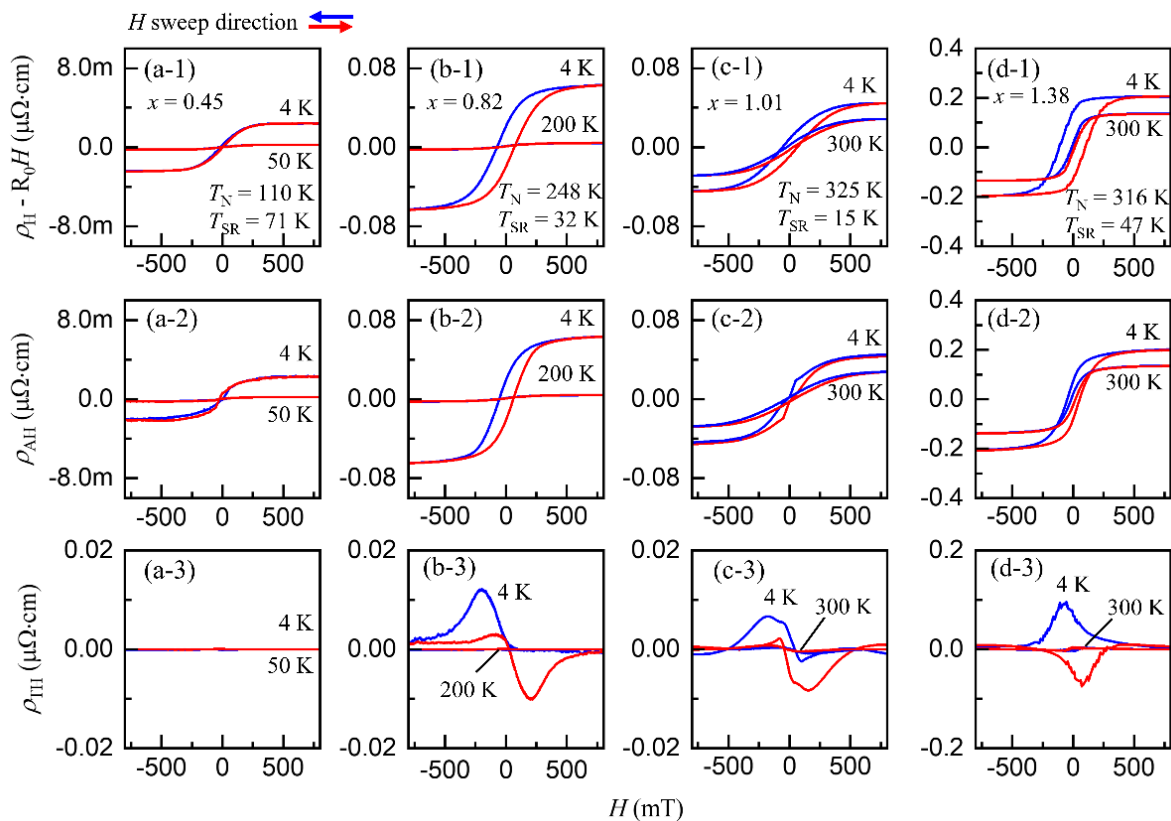


Fig. 6.4.1 CPMN ($x = 0.45, 0.82, 1.01, 1.38$) 薄膜試料ににおける (a-1)-(d-1) ホール抵抗率 ρ_H と正常ホール効果成分 R_0H の差分 $\rho_H - R_0H$, (a-2)-(d-2) 磁化から得られた異常ホール抵抗率 ρ_{AH} , (a-3)-(d-3) トポロジカルホール効果抵抗率 ρ_{TH}

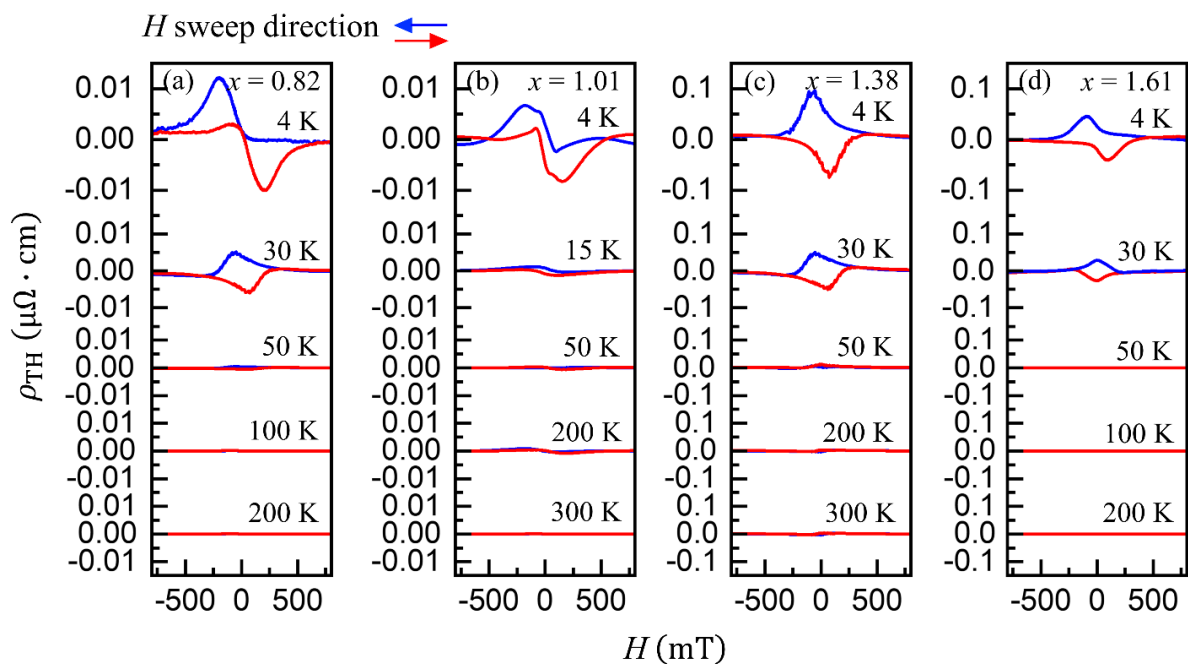


Fig. 6.4.2 CPMN (a) $x = 0.82$, (b) $x = 1.01$, (c) $x = 1.38$, (d) $x = 1.61$ 薄膜試料ににおけるトポロジカルホール効果抵抗率の温度依存性

以上のホール効果測定の結果から、CPMN 薄膜において DMI の増大と T_N の上昇が観測される組成領域 ($x > 0.6$) で、 T_{SR} 以下の温度における強磁性スキルミオンの形成を示唆するトポロジカルホール効果が観測され、 T_{SR} 以上の温度領域で消失することが示された。一方で、 T_N 以下の温度領域においては巨大な異常ホール効果が観測されることを明らかにした。AFM-II 相におけるトポロジカルホール効果の消失と巨大な異常ホール効果の存在は、トポロジカルホール効果を打ち消すようなトポロジカルスピン構造をもつ反強磁性スキルミオンがこの相において存在する可能性を示唆する。そこで、AFM-II 相の磁気構造を明らかにするために、NMR の検出を試みた。

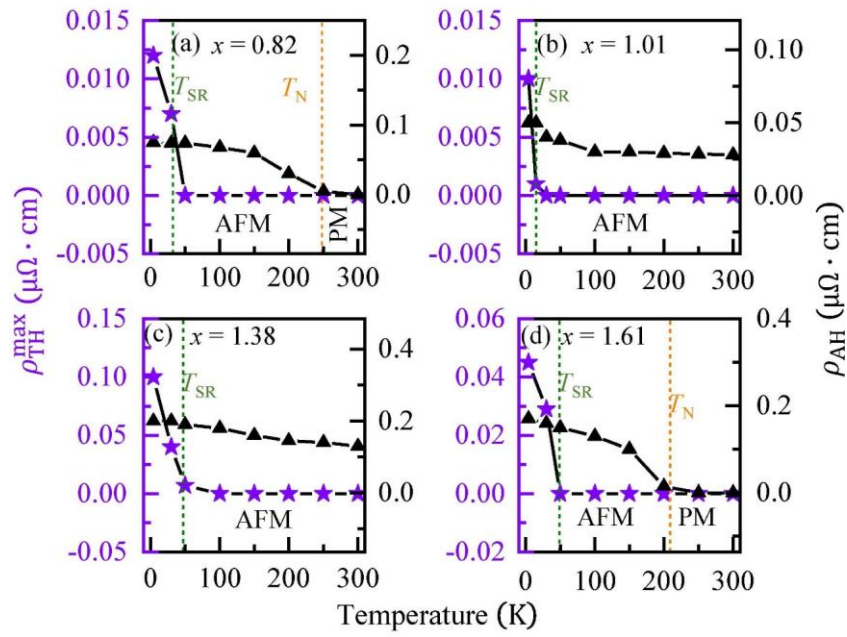


Fig. 6.4.3 CPMN (a) $x = 0.82$, (b) $x = 1.01$, (c) $x = 1.38$, (d) $x = 1.61$ 薄膜試料ににおけるトポロジカルホール効果抵抗率と異常ホール抵抗率の温度依存性

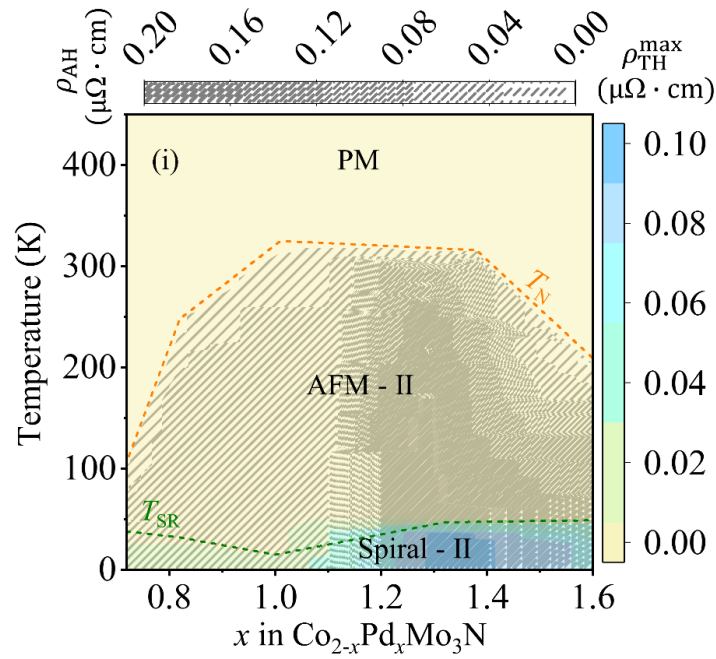


Fig. 6.4.4 トポロジカルホール抵抗率と異常ホール抵抗率の T - x 平面における強度プロット

6.5 $\text{Co}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO}/\text{Pt}$ トンネリングデバイス における磁気抵抗効果

Spiral-II 相と AFM-II 相における磁気構造を明らかにすることを目的として、トポロジカルホール効果と異常ホール効果が最大値をもつ CPMN ($x = 1.38$) 薄膜試料において、第 3 章に前述の FPMN と同様のプロセスによりトンネリング素子を加工して MR 測定を行った。

加工により得られた CPMN ($x = 1.38$)/MgO/Pt トンネリング素子の構造は Fig. 3.5.1 と同様であり、Fig. 3.5.2 に示すように、 $\phi = 0.63 \text{ eV}$ のバリア高さが得られている。Fig. 6.5.1 (a) および (b) に、4 K および 100 K に設定して $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の接合素子について MR 測定することにより得られたトンネリング磁気抵抗効果の温度依存性を示す。それぞれの温度において 0.18Ω 程度の同程度の MR が得られていることが分かる。比較のため、同一組成膜 ($x = 1.38$) におけるトポロジカルホール効果の温度依存性を Fig. 6.5.1 (c) および (d) に示す。Spiral-II 相に対応する 4 K においてはトポロジカルホール効果と MR 両方が観測されており、約 $\pm 150 \text{ mT}$ でピーク構造が表れていることが分かる。この結果は、CPMN ($x = 1.38$)/MgO/Pt トンネリング素子において観測された MR が強磁性スキルミオン由来の NCMR を観測したものであると考えることで理解される。一方で、AFM-II 相に対応する 100 K においては、トポロジカルホール効果が消失するのに対して、MR はそのピーク位置が 4 K に比べて低磁場側へシフトするものの明確に観測されていることが分かる。第 1 章で前述のとおり、NCMR はトンネリング磁気抵抗からノンコリニアスピン構造の再隣接スピン間の角度に依存する情報を検出する手法であり、スキルミオンの有効磁場の有無には依存しない。そのため、100 K において観測される MR は、AFM-II 相で反強磁性スキルミオンの生成に伴い有効磁場がキャンセルされることでトポロジカルホール効果が消失するのに対して、反強磁性スキルミオンのノンコリニアスピン構造に由来する NCMR として検出されたものであると考えられる。この結果は、これまで検出方法

が問題となっていた反強磁性スキルミオンの検出において、NCMR が有力な検出法となりうることを示した結果であると期待している。

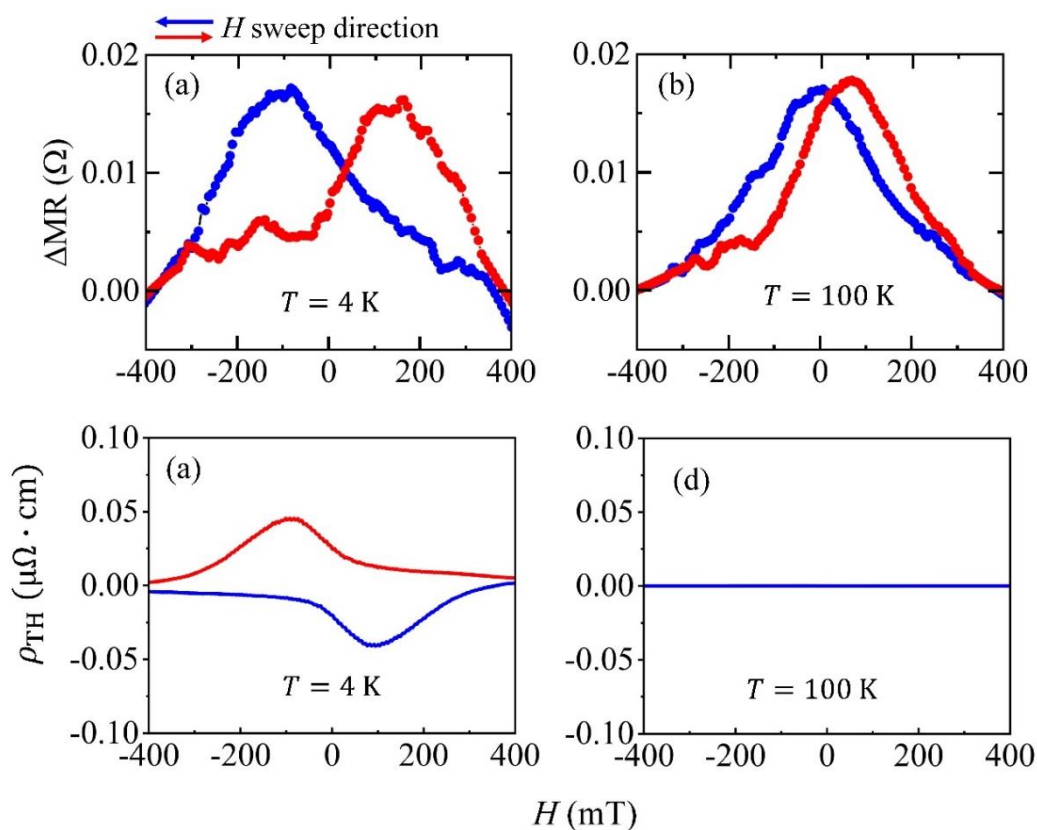


Fig. 6.5.1 CPMN ($x = 1.38$)/MgO/Pt トンネルリング素子における (a) 4 K 及び (b) 100 K での磁気抵抗効, CPMN ($x = 1.38$) 薄膜試料における (c) 4 K と (d) 100 K でのトポロジカルホール効果

6.6 $\text{Co}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ の磁気スキルミオン状態図

6.3 節に前述のとおり、CPMN ($x = 0-1.61$) 薄膜試料において全ての組成で T_N と T_{SR} 2 つの磁気転移を見出した。CPMN における Pd ドープに伴う DMI の増強によりスピncンティングが生じることを磁化の増大から示した。また、価電子数の多い Pd をドープすることでフェルミ準位の価電子密度が増大することに伴い T_N が上昇することを明らかにした。本節では、Fig. 6.3.7 に示した 4 つの相からなる CPMN 薄膜の基底状態の磁気状態図に対して、6.4 節と 6.5 節において示した磁場中において形成される特異な磁気状態も合わせてまとめる。

Fig. 6.6.1 に CPMN ($x = 0-1.61$) 薄膜におけるスキルミオンの磁気状態図を示す。Spiral- I 相および AFM- I 相はノンドープの $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルクと同様な性質を持つことが考えられる。Pd ドープが少ない領域 ($x < 0.6$) であることから、DMI が弱く、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルク母相に対して明確な磁気状態の変化は磁場中において観測されないことを明らかにした。一方で、Pd ドープの多い領域 ($x > 0.6$) の Spiral- II 相および AFM- II 相においては、DMI の増強とフェルミ準位付近の価電子密度の増大により、Spiral- I 相および AFM- I 相に対してその磁気状態が明確に変化することを見出した。まず、Spiral- II 相においては、トポロジカルホール効果と NCMR 両方から強磁性スキルミオンの存在が示唆されている。この結果は、らせん磁気構造が磁場中において強磁性スキルミオンに転移したことに帰結される。それに対して、AFM- II 相においては、NCMR が観測される一方でトポロジカルホール効果は消失する。さらに、Spiral- II 相と AFM- II 相両方において巨大な異常ホール効果が存在することから、AFM- II 相でトポロジカルなスピン構造が存在することを示唆される。以上の結果は、AFM- II 相においては磁場中で有効磁場を示さない反強磁性スキルミオンが存在することを強く示唆している。すなわち、キャンテイング反強磁性が磁場中で反強磁性スキルミオンに転移したことに帰結されると考えている。

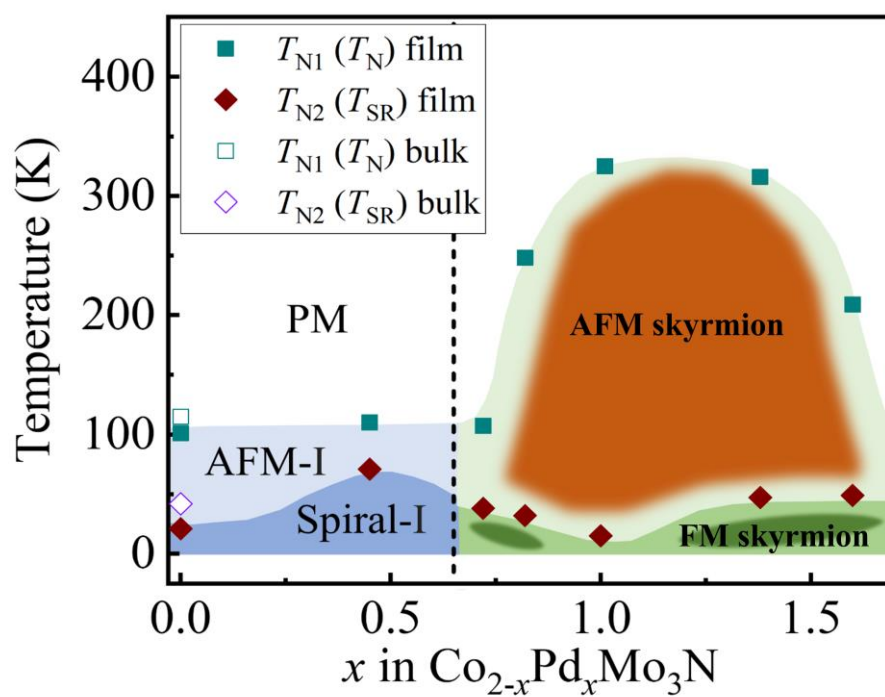


Fig. 6.6.1 CPMN 薄膜におけるスキルミオン磁気状態図

6.7 まとめと議論

本章では CPMN ($x = 0-1.61$) 薄膜試料の薄膜成長、磁気状態および量子輸送特性について示した。それぞれの結果を以下にまとめる。

- ① C-Sapphire 基板を用いた CPMN 薄膜の (110) 方位エピタキシャル成長に成功した。 β -Mn 型カイラル構造における 8c サイトに対する Pd のドーピング量を変化させることにより D/J の制御を行った。
- ② CPMN 薄膜の磁気特性から、Spiral- I 相、AFM- I 相、Spiral- II 相および AFM- II 相の 4 つの磁気相が存在することを示した。Spiral- I 相および AFM- I 相は $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルク母相と同様のらせん磁気相および反強磁性相と帰結した。一方で、Spiral- II 相および AFM- II 相は Pd ドープにより DMI が増強し、価電子密度が増大した短周期らせん磁性相およびキャント反強磁性相と帰結した。
- ③ トポロジカルホール効果と NCMR の測定から、Spiral- II 相においては両者が観測されることから、磁場中で短周期らせん磁気相が強磁性スキルミオンに転移することを明らかにした。また、AFM- II 相においてはトポロジカルホール効果が消失するのに対して NCMR は観測されることを示した。さらに、Spiral- II 相および AFM- II 相でトポロジカルなスピン構造に由来すると考えられる巨大な異常ホール効果が存在することを明らかにした。この結果から、AFM- II 相においては、キャント反強磁性が磁場中で有効磁場を示さない反強磁性スキルミオンに転移することが示唆されると結論づけた。

本章において得られた CPMN ($x = 0-1.61$) 薄膜試料における磁気特性および量子輸送特性から、Pd ドープによる反強磁性交換相互作用 J と DM 相互作用 D の関係について定性的な議論を行い考察する。Fig. 6.7.1 に反強磁性交換相互作用を反映する飽和磁化 M_s とネール温度 T_N および DMI を反映するトポロジカルホール抵抗率 ρ_{TH} と異常ホール抵抗率 ρ_{AH} の Pd 組成依存性を示す。Pd ドープによる反強磁性交換相互作用 J と DM 相互作用 D の変化は大きく 4 つの領域に分けた分類が可能である。まず、グレー色の領域 ($x < 0.45$) は Pd ドープによる磁性の変化が得られない領域に対

応し、 M_s , ρ_{AH} と ρ_{TH} が観測されず、 T_N がノンドープの $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ バルクと同程度 (約 115 K) になっている。すなわち、この領域においては、 J と D はほぼ一定になると考えられる。次に、オレンジ色の領域 ($0.45 < x < 1.01$) においては Pd ドープによる M_s の増大と T_N の上昇が観測され、価電子密度と J の増大がその起源として考えられる。また、 ρ_{AH} と ρ_{TH} の増大も観測され、スキルミオンが生成されることが示唆されることから D も増大していると考えられる。青い領域 ($1.01 < x < 1.38$) においては、 M_s と T_N が Pd 組成 $x = 1.01$ のところで最大値となり、両者ともに減少し始める。ここで、Pd 組成 $x = 1.01$ は、ちょうど $8c$ サイトに Co と Pd で半分ずつ配置している状態に対応付けられ、 J が最大値になる。Pd 組成が 1 を超えると、磁気モーメントを維持する Co 原子の数が $8c$ サイトの半分以下に転じることから、Pd 組成の増加に従って磁気モーメントは減少し J も減少することになる。一方、 D は磁性原子と重金属原子の協奏による相互作用であり、磁性原子が減少しても一定の範囲で重金属組成の増加に伴う D の増大が許容されると考えられる。実際、この領域における ρ_{AH} と ρ_{TH} の増大は D の増大を示唆している。さらに、 $x = 1.38$ において ρ_{AH} と ρ_{TH} の最大値となることから、 D も最大になると理解される。最後に、緑色の領域 ($1.38 < x$) においては、Pd 組成の増加と共に、 ρ_{AH} , ρ_{TH} , M_s および T_N が全て減少する。この領域においては Co 原子の減少で磁性と DM 相互作用の維持が困難になり、 J と D の両者が減少すると結論付けられる。

ここに示した J と D の Pd ドープ量依存性に対する総合的理解は、CPMN 薄膜を広いドープ領域で作成に成功したことによる恩恵であると考えている。次章では FPMN との比較もあわせて D/J と磁気構造の関わりについて総括する。

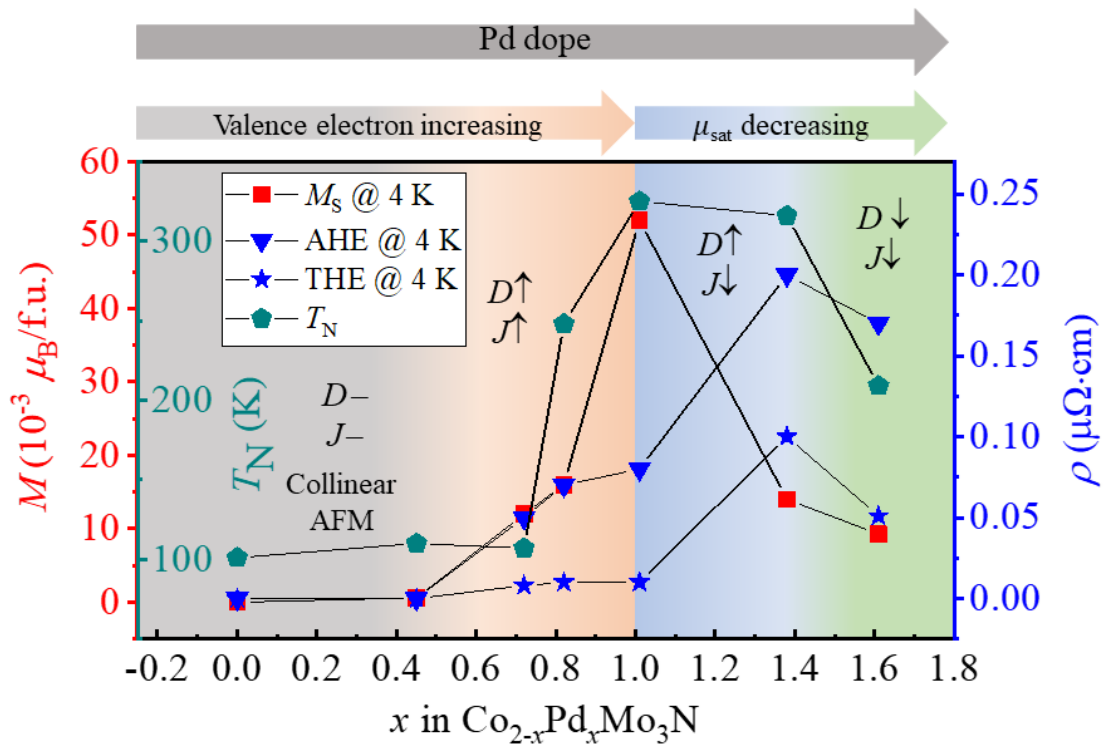


Fig. 6.7.1 CPMNにおける飽和磁化 M_s , 異常ホール抵抗率 ρ_{AH} , トポロジカルホール抵抗率 ρ_{TH} 及びネール温度 T_N の Pd 組成依存性

第 7 章. 充填型 β -Mn 構造カイラル磁性体における磁気構造の D/J 制御

本章では、第 3-5 章で議論した FPMN 薄膜における強磁性スキルミオンと第 6 章で議論した CPMN 薄膜における反強磁性スキルミオン状態を、重金属 Pd ドープに伴う D/J 制御との関わりの観点から比較することで両者の類似性および違いについて総括する。

FPMN と CPMN は同じ充填型 β -Mn 構造をもち、C-Sapphire 基板上で (110) 方位でエピタキシャル成長する。ここで、8c サイトを占有する磁性元素が Fe の場合はカイラル強磁性体、Co の場合はカイラル反強磁性体となる。前述のとおり、DMI はカイラル磁性体において重金属原子と磁性原子の間に働く相互作用であり、その大きさは重金属元素と磁性元素の組成比 (D/J) により決定づけられる。まず、重金属がドープされていないカイラル磁性体においては、カイラリティ由来の空間反転対称性の破れにより、ゼロ磁場中でらせん磁気構造が安定化しやすいことが知られている^{103,104}。ここで、重金属原子ドープにより D/J が増加することで DMI が増大し、隣接スピンを互いに傾ける力が強くなると、らせん磁気構造の周期が次第に短くなる。さらに、らせん磁気構造の周期が短くなり、スキルミオンが安定的に存在できるエネルギーの臨界値を超えると、カイラル磁性体に磁場中でスキルミオンが生成される。磁場中で生成されたスキルミオンのサイズはらせん磁気構造の周期にスケールし、小さければ小さいほど大きな有効磁場が生じることに伴い大きなトポロジカルホール効果が引き起こされる。

一般に、カイラル磁性体に重金属をドープすると、磁性原子の数が減少することに伴い交換相互作用も減少する。一方で、DMI が生じるためには磁性原子が必要であることから磁性原子が一定の範囲内で減少しても D/J は増大するが、重金属原子をドープすると共に、重金属原子による磁性原子間の DMI が生じるために必要な磁性原子がある臨界値より少なくなると、 D/J は減少し始める。すなわち、 D/J の重金属組成依存性はピーク型になると考えることができる。この状況は Fig. 7.1.1 に示

すように、原子 3 つから構成されているシンプルなモデルにより定性的に理解される。重金属原子の数が 0 から 3 まで連続的に変化するとき、重金属原子の数が 0 の場合、DMI が発生しないため D/J は最小値を取る。次に重金属原子の数が増加すると共に D/J が増大し、DMI が生じ始める。ここで、3 原子モデルにおいては重金属原子の数が 1.0 付近にある場合に D/J が最大値を取り DMI も最も強く働くと考えられる。重金属原子の数がさらに増加すると DMI が働くために十分な磁性原子が存在しない状態になり、 D/J が減少し始める。最後に、3 つの原子が全部重金属原子になった場合、DMI が消失し D/J がゼロになる。ここで、材料における D/J は低温におけるトポロジカルホール効果により評価可能である。

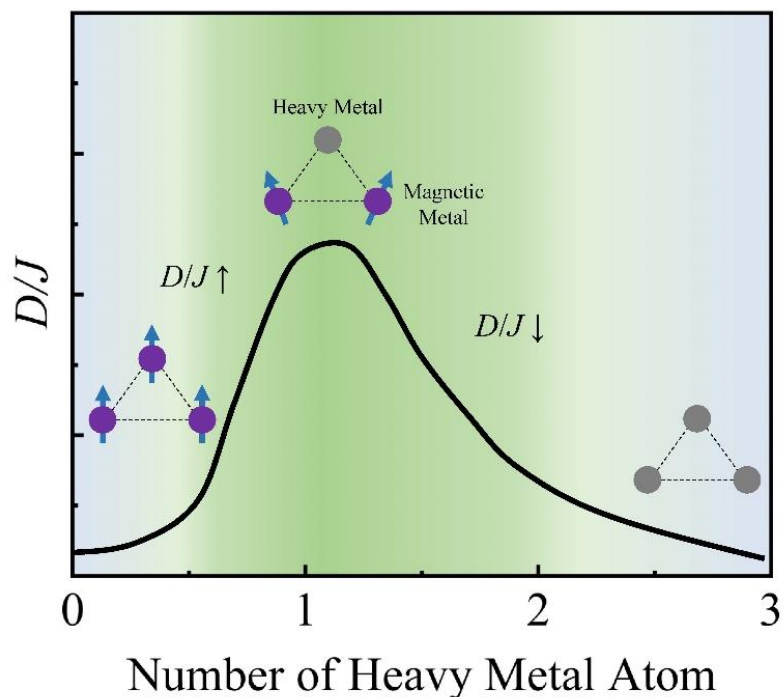


Fig. 7.1.1 3 原子モデルにおける D/J の重金属原子数依存性

次に、FPMN と CPMN 薄膜試料において本研究から得られた磁気特性および量子輸送特性の結果から D と J の具体的な値の導出を試みた結果についてまとめる。強磁性体および反強磁性体における交換相互作用 J は、強磁性キュリー温度 T_C もしくは反強磁性ネール温度 T_N と式 (7-1) に示すような関係をもつ¹⁰⁵。

$$T_C(T_N) = \frac{J}{0.93k_B} \quad (7-1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数である。さらに、磁性交換スティフネス定数 A と J の間には式 (7-2) の関係式が成り立つ¹⁰⁵。

$$A = \frac{Js^2}{a} n \quad (7-2)$$

ここで、 s はサイトの平均スピン数で、充填型 β -Mn 構造の場合は 0.5 とする。また、 n はサイト配位数であり、充填型 β -Mn 構造の場合は 3 とする。さらに、DM 相互作用 D は式 (7-3) により与えられる^{40,59}。

$$\lambda = 2\pi A/D \quad (7-3)$$

Table 7.1.1 および Table 7.1.2 に、式 (3-2)、式 (5-1)、(5-2) および式 (7-1) - (7-3) を用いて見積もられた FPMN および CPMN 薄膜試料における $T_C(T_N)$ 、 J 、 A 、 λ 、 D および D/J の Pd ドープ量 x 依存性をそれぞれまとめる。

Table 7.1.1 FPMN 薄膜におけるパラメータ

x	T_C (K)	J (10^{-21} J)	A (10^{-12} J/m)	λ (nm)	D (10^{-4} J/m ²)	D/J (10^{17} /m ²)
0.32	600	7.70	2.42	62.2	25.40	3.29
0.54	530	6.81	1.61	65.1	15.61	2.29

Table 7.1.2 CPMN 薄膜におけるパラメータ

x	T_N (K)	J (10^{-21} J)	A (10^{-12} J/m)	λ (nm)	D (10^{-4} J/m ²)	D/J (10^{17} /m ²)
0.72	107	1.37	1.51	4.9	19.12	13.92
0.82	248	3.18	3.50	4.4	50.01	15.71
1.01	325	4.17	4.59	3.8	75.13	18.01
1.38	316	4.06	4.46	3.2	78.20	19.23
1.61	209	2.68	2.94	4.2	44.02	16.42

また、Fig. 7.1.2 にそれぞれのパラメータの Pd 組成依存性を図示したものを示す。FPMN の場合は、4 K から 300 K までの温度領域で THE が観測され、FPMN (x = 0.32) 薄膜試料において 100 K 以下の温度領域でノンコプレーナースピン構造の生成に帰結される巨大な THE が観測されることは前述のとおりである。そのため、スキルミオンサイズの導出式 (7-3) を用いた λ と D の計算は 300 K におけるトポロジカルホール効果を用いて行った。FPMN においては、 J と D 両方が Pd 組成の増加と共に減少しており (Fig. 7.1.2 (a))、 J に比べて D の減少率が多いことにより、Pd 組成 x = 0.54 における D/J は x = 0.32 より小さくなることを見出した。また、見積もられるスキルミオンサイズは Loretz-TEM における観察結果と同様に、60 nm 程度で同程度になることが明らかになった。

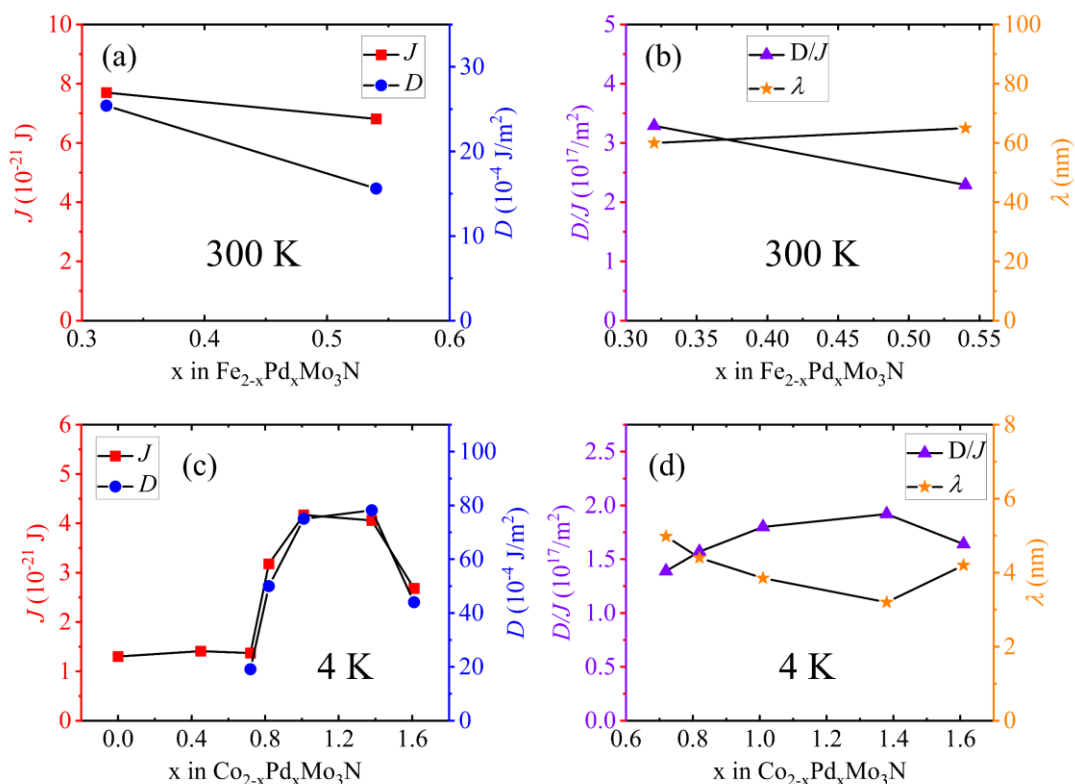


Fig. 7.1.2 FPMN における (a) 強磁性交換相互作用強度 J と DM 相互作用強度 D の Pd 組成依存性, (b) D/J とスキルミオンサイズ λ の Pd 組成依存性, CPMN における (c) 強磁性交換相互作用強度 J と DM 相互作用強度 D の Pd 組成依存性, (d) D/J とスキルミオンサイズ λ の Pd 組成依存性

CPMN においてはトポロジカルホール効果が **Spiral-II** 相でのみ観測されることから、 D と λ を導出する際は 4 K におけるトポロジカルホール効果の結果を用いた。Fig. 7.1.2 (c) に示すように、Pd 組成 $x > 0.6$ の領域において J と D が類似した Pd 組成依存性が得られていることが分かる。ここで、それぞれの最大値は J において $x = 1.01$ 、 D において $x = 1.38$ にあらわれており、定性的には第 6 章における議論と矛盾しないことが明らかになった。一方、 D/J に着目するとその最大値は $x = 1.38$ 近傍で $D/J = 2 \times 10^{17} / \text{m}^2$ 程度になり、それに対応してスキルミオンサイズ λ は最小値 $\lambda = 3.2 \text{ nm}$ と見積もられることを見出した (Fig. 7.1.2 (d))。この結果は、**Spiral-II** 相において形成が予測される強磁性スキルミオンのサイズが 5 nm 以下の極小サイズとなる

可能性を示唆している。ここで、予測されるような極小サイズのスキルミオンについては、これまでに磁気フラストレーションを有する三角格子構造 Gd_2PdSi_3 において極低温 (5 K) で生成するという報告がなされている¹⁰⁶。それに対して、本研究で対象とした充填型 $\beta\text{-Mn}$ 構造カイラル磁性体の $12d$ 副格子には重金属 Mo が配置されている、Pd ドープを $8c$ サイトにする前の状態であっても Mo の強い DMI が存在し、 $12d$ 副格子が磁気フラストレーションを有することがこれまでに指摘されている⁹⁷。すなわち、 $12d$ 副格子における磁気フラストレーションの存在が、Spiral-II 相においてサイズ 5 nm 以下の極小サイズスキルミオンの生成に寄与する可能性が示唆される。また、強磁性スキルミオンはスパイラル構造から生成されるのに対して、反強磁性スキルミオンはキャンテイングした反強磁性相から生成されることがこれまでに理論的に予測がされている¹⁰⁷。いずれにせよ、強磁性スキルミオンと反強磁性スキルミオンの生成メカニズムの違いによりスキルミオンサイズが変化する可能性はあるものの、FPMN における小サイズスキルミオン (60 nm) および CPMN の Spiral-II 相における極小サイズスキルミオンが示唆される結果は、CPMN の高温 AFM-II 相において極めて小さいサイズ (100 nm 以下) の反強磁性スキルミオンが生成されることを示唆する結果であると期待している。

Fig. 7.1.3 (a)、(b)に上記の見積もりに基づいて得られた、FPMN と CPMN における D/J の Pd 組成依存性を模式的に示す。両者ともに Fig.7.1.1 に示した 3 原子モデルにおける D/J の重金属組成依存性と類似したピーク型の Pd 組成依存を示すものと考えている。ここでピークをもつ組成を比較すると、CPMN においては比較的 Pd 組成が大きい $x=1.38$ 、FPMN においては Pd 少量ドープの $x=0.32$ と両者で明確な違いが現れていることが分かる。この結果は、CPMN よりも FPMN の方が Pd ドープの少ない領域における J の変化が比較的大きいことを示唆する。このような違いについ

ては電子状態の違いにより定性的な理解が得られると考えている。Fig. 7.1.3 (c) に示す周期律表から、単純に考えると Pd は Co に比べて価電子が 1 個多いのに対して、Fe に対しては 2 個価電子が多いことになる。ここで、充填型 β -Mn 構造の 8c サイトに対する Pd ドープは、DMI の増大のみならず、価電子をドープする効果も伴うことが自然に予測され、フェルミ準位近傍における状態密度の変化に起因した J の変調が生じるものと考えられる。そのため、価電子数の変化が大きい Fe に対する Pd ドープの場合を考えると、Co に対する場合に比べて少ないドープ量で大きな状態密度の変化が生じ、 J の変化もそれに応じて大きくなると期待される。このような D/J 制御に伴う電子状態の変化については、今後、光電子分光や DFT 計算も合わせて検証を進めることが重要であると考えている。

最後に、本研究で得られた結果をこれまでに報告例のあるスキルミオンホストカイラル磁性体における交換相互作用 J および DM 相互作用 D の値を比較した結果を Fig. 7.1.4 に示す。Fig. 7.1.4 における比較から、本研究で得られた FPMN ($x = 0.32$) における最大値 $D = 25.4 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ と CPMN ($x = 1.38$) における最大値 $D = 78.2 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ は、これまでにカイラル磁性体で報告されている D が全て $5 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ 以下であるのに対して、10 ~ 20 倍程度大きく見積もられていることが分かる。例えば、緑丸で示した $\text{MnSi}^{40,54}$ はスキルミオンサイズは小さい ($\lambda = 50 \text{ nm}$) ものの T_c が低い ($T_c = 275 \text{ K}$) ことから、式 (7-1)-(7-3) により、 J と D が低くなっている。また、緑青六角で示す Co-Zn-Mn^{108} は J が大きく室温以上の T_c を持つ ($T_c = 450 \text{ K}$) のに対して、スキルミオンサイズは 180 nm 程度と比較的大きいことから、 D が小さくなっている。これらの例に対して、本研究は初めてカイラル強磁性体および反強磁性体において重金属 Pd ドープによる D/J 制御を実現したことで、 J と D の最適化がされ、高い動作温度 (FPMN: $T_c = 600 \text{ K}$, CPMN: $T_N = 325 \text{ K}$) と小サイ

ズスキルミオン (FPMN: $\lambda \sim 60$ nm, CPMN: $\lambda \sim 4$ nm at Spiral- II phase) の両立されることを示した結果であると考えている。

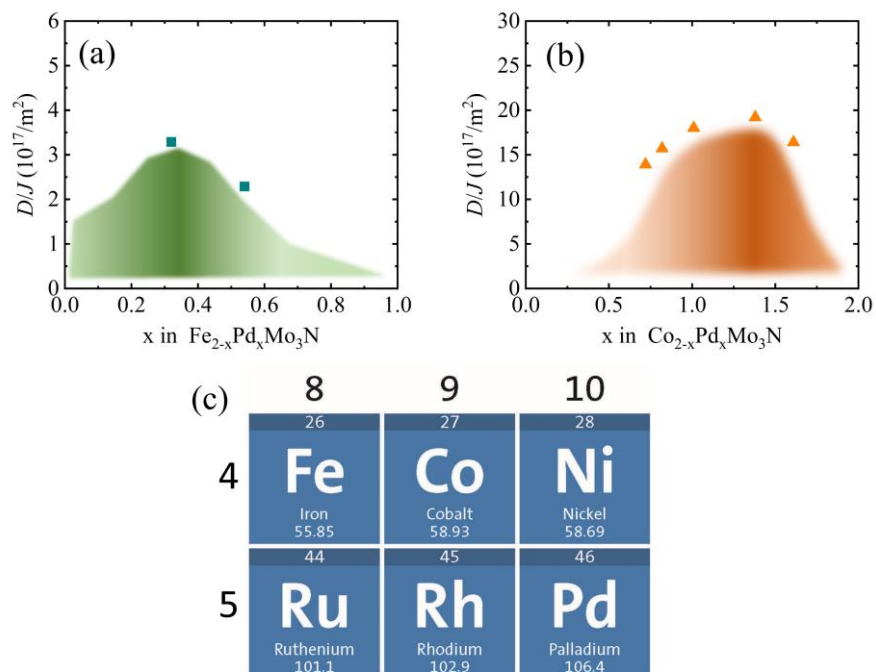


Fig. 7.1.3 (a) FPMN と(b) CPMN における D/J の Pd 組成依存性の模式図, (c) 元素周期表の切り出し

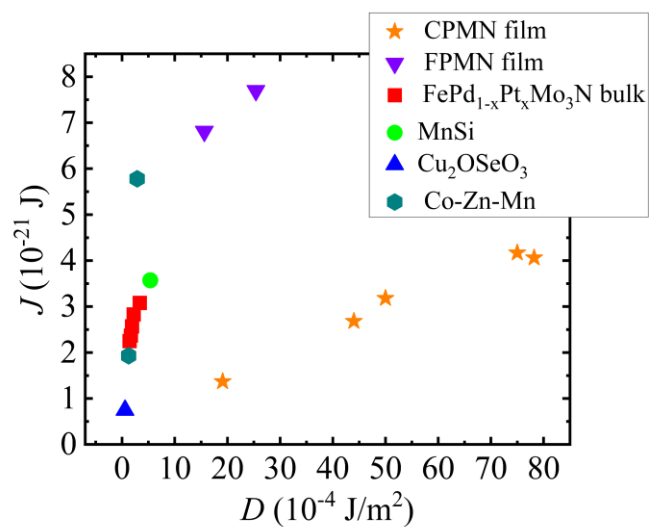


Fig. 7.1.4 カイラル磁性体における J と D ^{40,58,59,115}

第 8 章. 結論

磁気スキルミオンは実空間におけるスピンから構成されているトポロジカル構造であり、トポロジカルの安定性と微小サイズのメリットから次世代スピントロニクスデバイスへの応用に期待されている。スキルミオンの中でも、カイラル磁性体におけるスキルミオンはバルク DMI 起因であることから、サイズが相対的に小さく、バルク材料中に高密度に存在することからスキルミオンデバイス応用に適した系である。ここで、カイラル磁性体におけるスキルミオンは DMI と磁性の交換相互作用のバランス (D/J) で生み出されることから微小サイズスキルミオンと高動作温度 (磁気転移温度) の両立が課題となる。特に、反強磁性スキルミオンはスキルミオンの微小サイズとトポロジカルの安定性および反強磁性体のため漏洩磁場の影響を受けないことから高速動作に必要な要件をすべて満たす、次世代スピントロニクスデバイスのキーマテリアルとして探索がされている。しかしながら、反強磁性スキルミオンは磁気ヘテロ構造の界面に存在するという報告例のみであり、バルク反強磁性体においてははまだ報告例がない現状にある。さらに、有効磁場を示さないことからその検出方法についても未だ確立されていないことが課題とされている。

そこで本研究では、微小サイズで室温動作可能な強磁性および反強磁性スキルミオンの実現と反強磁性スキルミオン検出にも適用可能な電氣的検出手法を探索することを目的とした。目的を達成するために、カイラル磁性体の中で充填型 β -Mn 構造をもち磁性元素を変えることでカイラル強磁性体 ($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{N}$) とカイラル反強磁性体 ($\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$) が母物質となり、磁性元素サイトに重金属 Pd をドーピングすることで D/J 制御が可能な $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ (FPMN) および $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ (CPMN) に着目し、薄膜成長と重金属 Pd ドーピングによる D/J 制御を行った。得られた薄膜試料において磁気特性と量子輸送特性の評価を行いトポロジカルホール効果と NCMR などの電氣的検出手法を合わせて磁気相図を得た。また、Lorentz-TEM 法と XMCD-PEEM 法などの実空間観察手法を用いて形成されるスキルミオン磁気構造の評価を行った。さらに、得られた磁気特性および量子特性の結果から D と J の値の導出を行い、充填型 β -Mn 構造カイラル磁性体における磁気構造の D/J 制御の効果について定性的な評価を行った。

本研究で得られた結果を以下に示す。

- ① FPMN ($x = 0.15-1.01$) における強磁性スキルミオン (第3章~第5章)
- C-Sapphire 基板上に FPMN (110) 方向のエピタキシャル成長に成功した。また、得られた薄膜の面直格子定数が Pd 組成に線形の依存性を示すことから Pd が充填型 β -Mn 構造の磁気副格子 (8c サイト) にドーピングされることを示した。
 - バルク試料では室温以下のキュリー温度のみの報告しかされていないのに対して、全ての組成 ($x = 0.15, 0.32, 0.15, 1.01$) において FPMN 薄膜試料は室温以上で磁化を示し、 $M-T$ および $\rho-T$ 曲線からキュリー温度が全て室温以上であることを示した。
 - FPMN ($x = 0.32$) および FPMN ($x = 0.54$) 薄膜試料においてトポロジカルホール効果の測定から 4 K から室温までの範囲でスキルミオンが生成されていることを示唆する結果を得た。トポロジカルホール抵抗率が 100 K 近傍において符号反転することはスキルミオン有効磁場の反転に由来するものと考えている。さらに、FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料において 100 K 以下の温度領域で観測されるトポロジカルホール抵抗率の増大は、スピンキャンティングにより生じたノンコリニアスピン構造が、磁場中でノンコプレーナースピン構造へと転移したことにより理解されると結論づけた。
 - FPMN ($x = 0.32$)/MgO/Pt トンネリング素子 (素子サイズ $20 \times 20 \mu\text{m}^2$) における磁気抵抗効果 (MR) の測定から、4 K, 100 K と 300 K の温度でゼロ磁場を中心にして低磁場領域において磁場走査方向に対して反転する低温において 10 倍程度まで増大する MR を得ることに成功した。得られた MR はトポロジカルホール効果と類似した温度・磁場依存性を示すことから、トンネリング素子を用いた MR 測定が、トポロジカルスピン構造に由来する NCMR を検出する手法として適用可能であることを示した。
 - FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料において温度 30 K、試料面直方向にスキルミオンが形成される 20 mT の磁場を印加した環境下で Fe $L_{2,3}$ 吸収端における XMCD 測定から、弱磁場下における XMCD の観測に成功した。さらに、Fe L_3 吸収端における XMCD 強度の磁場依存性測定から、磁気ヒステリシス曲線を得た。

得られた磁気ヒステリシス曲線は ± 0.2 T 近傍においてゼロ磁場に対して非対称な変曲点を持つような異常な振る舞いを示すことを見出した。観測された異常はトポロジカルホール効果や NCMR の磁場依存性と類似することから、強磁性状態に弱磁場領域において局所的にスキルミオンが形成されることによる Fe 原子の磁気モーメントの変化に帰結されるものと結論づけた。

- FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料における Lorentz-TEM 法を用いた磁気構造の観察により、温度 90 K、試料面直方向に 20 mT の磁場を印加した環境下でサイズ 60-80 nm 程度の高密度に配列する強磁性スキルミオンの観測に成功した。さらに、室温、試料面直方向に 20 mT の磁場を印加した環境下においてサイズ 60 nm 程度の疎に配列した強磁性スキルミオンの観測に成功した。さらに、室温においてはらせん磁気構造とその先端近傍から形成されるスキルミオンが共存することを見出した。
- 面直方向に着磁させた 1.5 nm Pt キャップ層を積層した FPMN ($x = 0.32$) 薄膜試料において室温で XMCD-PEEM 法を用いた磁気構造の観察により、Fe L_3 CD 像と Fe L_2 CD 像の間で XMCD 強度が反転するサイズ約 30-40 nm の丸状ドメイン構造と長さ 100 nm、幅 30-40 nm の弓状ドメイン構造が観測されることを見出した。また、観測されるドメイン構造は Lorentz-TEM 法で観察されるスキルミオン構造やらせん磁気構造に類似することを示した。

② CPMN ($x = 0-1.61$) における反強磁性スキルミオン (第 6 章)

- C-Sapphire 基板上に CPMN (110) 方向のエピタキシャル成長に成功した。得られた薄膜の面直格子定数が Pd 組成に線形の依存性を示すことから Pd が充填型 β -Mn 構造の磁気副格子 (8c サイト) にドーピングされることを示した。
- 全ての組成において CPMN 薄膜試料は反強磁性相転移 (T_N) とスピンリオリエンテーション転移 (T_{SR}) の 2 つの磁気相転移を示すことを明らかにした。
- Pd 組成 $x > 0.6$ の領域でネール温度の上昇および飽和磁化の増大が観測されることを示した。この結果は Pd ドーピングによる DMI の増大とフェルミ準位近傍の価電子状態密度の増大によりスピンキャンティングの形成されることによると結論づけた。さらに、2 つの磁気相転移とスピンキャンティ

ングの形成により、CPMN ($x = 0-1.61$)の磁気相図は Spiral- I ($x < 0.6, T < T_{SR}$), AFM- I ($x < 0.6, T_{SR} < T < T_N$), Spiral- II ($x > 0.6, T < T_{SR}$) および AFM- II ($x > 0.6, T_{SR} < T < T_N$) に大きく分類される 4 つの磁気状態からなることを示した。

- Spiral- II 相におけるトポロジカルホール効果および NCMR の測定から、この相において強磁性スキルミオンが形成される可能性を示した。一方で、AFM- II 相においては、トポロジカルホール効果が消失し、NCMR が観測されることを見出した。さらに、巨大な異常ホール効果が温度によらず、 T_N 以下の温度領域において観測されることを示した。観測された巨大な異常ホール効果は実空間におけるトポロジカルなスピン構造の存在に起因すると考えられることから、以上の結果は AFM- II 相において反強磁性スキルミオンが生成されていることを示唆すると結論づけた。

③ 充填型 β -Mn 構造カイラル磁性体における磁気構造の D/J 制御

- 本研究で得られた強磁性 FPMN と反強磁性 CPMN 薄膜における磁気特性および量子輸送特性から DM 相互作用 D および交換相互作用 J の値を導出した。 $T = 300$ K におけるトポロジカルホール効果を用いて FPMN において見積もられる強磁性スキルミオンサイズは Lorentz-TEM における観察結果と同等の $\lambda \sim 60$ nm 程度で組成依存をほとんど示さないことを見出した。一方、 $T = 4$ K (Spiral-II 相) におけるトポロジカルホール効果を用いて CPMN において見積もられる強磁性スキルミオンサイズは最小値 $\lambda \sim 3.2$ nm となることを示した。また、見積もられる極小サイズスキルミオンは磁気フラストレーションの効果によるものと考察した。
- 本研究から見積もられる D/J の Pd 組成依存性から、 D/J が最大となる Pd ドープ量が FPMN において $x = 0.32$, CPMN において $x = 1.38$ となることを示した。この結果は、Pd に対する価電子数の差の違いが Fe の方が Co に対して大きいことに起因して、フェルミ準位近傍における状態密度が変化することに起因すると考察した。

- 本研究から見積もられる DM 相互作用の最大値は FPMN ($x = 0.32$) において $25.4 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ 、CPMN ($x = 1.38$) において $78.2 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ となり、これまでに報告例のあるスキルミオンホストカイラル磁性体の値に比べ 10 倍以上大きいことを明らかにした。

以上の結果から、本研究において目的とした室温強磁性スキルミオンの実現について、FPMN 薄膜試料において Lorentz-TEM による実空間スキルミオン磁気構造の観測を含めてその実証がされたものと考えている。また、室温反強磁性スキルミオンの実現については、CPMN 薄膜試料において実空間観測には至っていないものの、トポロジカルホール効果の消失と巨大な異常ホール効果の観測により、ある程度高い可能性で室温反強磁性スキルミオンが生成されていることが示されたと考えている。さらに、トンネリングデバイスを用いた磁気抵抗効果の測定により、トポロジカルなスピン構造に由来する NCMR が検出されることが FPMN および CPMN の双方で示されたことにより、この手法が反強磁性スキルミオンに対しても適用可能な電氣的検出手法であることが示されたと考えている。

今後、反強磁性スキルミオンの弱い磁化により観測の難易度が格段にあがることが予測されるものの実空間観察を実現することが必要不可欠であると考えている。そのため、反強磁性体における磁気構造に対する知見を得る上で有力な手法として、X 線磁気線二色性を利用した XMLD-PEEM 観察を用いた実空間観察を行っていきたいと考えている。また、反強磁性スキルミオンは有効磁場がキャンセルされることにより、トポロジカルホール効果が消失することが特徴となっている一方で、電流と垂直の方向にスピン流が流れることが理論的に予測されている (Fig. 8.1.1)¹⁰⁹。この現象はトポロジカルスピンホール効果 (TSHE) と呼ばれ、反強磁性スキルミオンにより生成されたスピン流を直接的に測定することにより反強磁性スキルミオンを検出することが原理上は可能と期待している。具体的には、スピン偏極した強磁性電極を用いることによるスピン流の直接的な検出方法、すなわち強磁性電極を備えたデバイスによる TSHE の検出が有望であると考えている。反強磁性スキルミオンは磁化と有効磁場を示さないことから、実空間観察の難易度が強磁性スキルミオンに比べ格段にあがることと、反強磁性スキルミオンをデバイス応用するという立場か

ら、今後、電気的手法により反強磁性スキルミオンを検出することの重要度は増してくるものと考えている。そのため、反強磁性スキルミオンの実空間観測と合わせて、電気的手法として THE の消失と NCMR の組合せの他、TSHE の検出法の確立に向けた取り組みについても今後の展望としてあげ、本論文の総括とする。

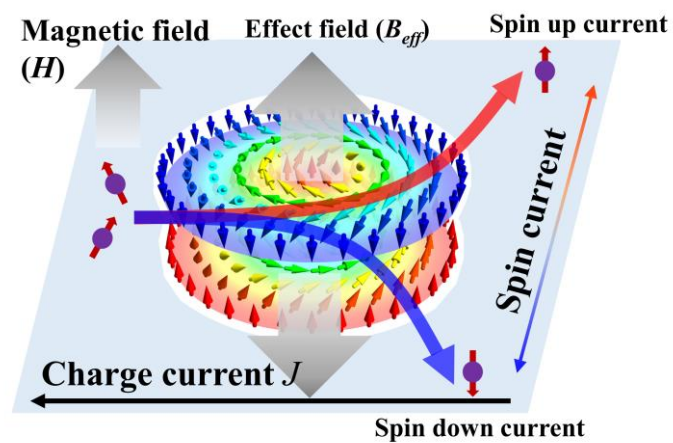


Fig. 8.1.1 反強磁性スキルミオンにおけるトポロジカルスピンホール効果 (TSHE)

引用文献

- [1]A. Fert, P. Grünberg, A. Barthélémy, F. Petroff, and W. Zinn, *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 1 (1995).
- [2]I. Žutić, J. Fabian, and S. das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [3]S.D. Bader and S.S.P. Parkin, *Rev. Condens. Matter. Phys.* **1**, 71 (2010).
- [4]F. Pulizzi, *Nat. Mater.* **11**, 367 (2012).
- [5]M.D. Stiles and A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **66**, 014407 (2002).
- [6]T. Kawahara, K. Ito, R. Takemura, and H. Ohno, *Microelectronics Reliability* **52**, 613 (2012).
- [7]D.C. Ralph and M.D. Stiles, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 1190 (2008).
- [8]C. Song, R. Zhang, L. Liao, Y. Zhou, X. Zhou, R. Chen, Y. You, X. Chen, and F. Pan, *Prog. Mater. Sci.* **118**, 100761 (2021).
- [9]R. Ramaswamy, J.M. Lee, K. Cai, and H. Yang, *Appl. Phys. Rev.* **5**, 031107 (2018).
- [10]A. Brataas and K.M.D. Hals, *Nat. Nanotech.* **9**, 86 (2014).
- [11]A. Hirohata and K. Takanashi, *J. Phys. D Appl. Phys.* **47**, 193001 (2014).
- [12]T. Endoh and H. Honjo, *J. Low Power Electron. Appl.* **8**, (2018).
- [13]T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, and J. Wunderlich, *Nat. Nanotech.* **11**, 231 (2016).
- [14]H. Ohno, *Nat. Mater.* **9**, 952 (2010).
- [15]J.E. Moore, *Nature* **464**, 194 (2010).
- [16]Y. Ando, *J. Phys. Soc. Jap.* **82**, 102001 (2013).
- [17]H. Weng, X. Dai, and Z. Fang, *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 303001 (2016).
- [18]A. Fert, N. Reyren, and V. Cros, *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17031 (2017).
- [19]W. Koshibae, Y. Kaneko, J. Iwasaki, M. Kawasaki, Y. Tokura, and N. Nagaosa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 053001 (2015).
- [20]G. Finocchio, F. Büttner, R. Tomasello, M. Carpentieri, and M. Kläui, *J. Phys. D Appl. Phys.* **49**, 423001 (2016).
- [21]Y. Zhou, *Nat. Sci. Rev.* **6**, 210 (2019).
- [22]S. Luo and L. You, *APL Mater.* **9**, 050901 (2021).
- [23]T.H.R. Skyrme, *Nucl. Phys.* **31**, 556 (1962).
- [24]N. Nagaosa and Y. Tokura, *Nat. Nanotech.* **8**, 899 (2013).

- [25]W.-S. Wei, Z.-D. He, Z. Qu, and H.-F. Du, *Rare Metals* **40**, 3076 (2021).
- [26]I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [27]T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [28]K. Knöpfle, L.M. Sandratskii, and J. Kübler, *Phys. Rev. B* **62**, 5564 (2000).
- [29]A.K. Nayak, V. Kumar, T. Ma, P. Werner, E. Pippel, R. Sahoo, F. Damay, U.K. Rößler, C. Felser, and S.S.P. Parkin, *Nature* **548**, 561 (2017).
- [30]D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, S.E. Lambert, J.E. Stern, I. McFadyen, and T. Yogi, *J. Appl. Phys.* **68**, 1169 (1990).
- [31]A. Casiraghi, H. Corte-León, M. Vafae, F. Garcia-Sanchez, G. Durin, M. Pasquale, G. Jakob, M. Kläui, and O. Kazakova, *Commun. Phys.* **2**, 145 (2019).
- [32]D. Morikawa, K. Shibata, N. Kanazawa, X.Z. Yu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **88**, 024408 (2013).
- [33]J. Tang, L. Kong, W. Wang, H. Du, and M. Tian, *Chinese Physics B* **28**, 087503 (2019).
- [34]R. Juge, S.-G. Je, D. de Souza Chaves, S. Pizzini, L.D. Buda-Prejbeanu, L. Aballe, M. Foerster, A. Locatelli, T.O. Menteş, A. Sala, F. Maccherozzi, S.S. Dhesi, S. Auffret, E. Gautier, G. Gaudin, J. Vogel, and O. Boulle, *J. Magn. Magn. Mater.* **455**, 3 (2018).
- [35]O. Boulle, J. Vogel, H. Yang, S. Pizzini, D. de Souza Chaves, A. Locatelli, T.O. Menteş, A. Sala, L.D. Buda-Prejbeanu, O. Klein, M. Belmeguenai, Y. Roussigné, A. Stashkevich, S.M. Chérif, L. Aballe, M. Foerster, M. Chshiev, S. Auffret, I.M. Miron, and G. Gaudin, *Nat. Nanotech.* **11**, 449 (2016).
- [36]T. Xu, Z. Chen, H.-A. Zhou, Z. Wang, Y. Dong, L. Aballe, M. Foerster, P. Gargiani, M. Valvidares, D.M. Bracher, T. Savchenko, A. Kleibert, R. Tomasello, G. Finocchio, S.-G. Je, M.-Y. Im, D.A. Muller, and W. Jiang, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 084406 (2021).
- [37]W. Kang, Y. Huang, X. Zhang, Y. Zhou, and W. Zhao, *Proceedings of the IEEE* **104**, 2040 (2016).
- [38]K. Wang, V. Bheemarasetty, J. Duan, S. Zhou, and G. Xiao, *J. Magn. Magn. Mater.* **563**, 169905 (2022).
- [39]P. Bruno, V.K. Dugaev, and M. Taillefumier, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 096806 (2004).
- [40]A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P.G. Niklowitz, and P. Böni, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186602 (2009).
- [41]B. Göbel, A. Mook, J. Henk, and I. Mertig, *Eur. Phys. J. B* **91**, 179 (2018).
- [42]K. Nakazawa, M. Bibes, and H. Kohno, *J. Phys. Soc. Jap.* **87**, 033705 (2018).

- [43]A. Kubetzka, C. Hanneken, R. Wiesendanger, and K. von Bergmann, *Phys. Rev. B* **95**, 104433 (2017).
- [44]C. Hanneken, F. Otte, A. Kubetzka, B. Dupé, N. Romming, K. von Bergmann, R. Wiesendanger, and S. Heinze, *Nat. Nanotech.* **10**, 1039 (2015).
- [45]C. Ophus, *Microsc. Microanal.* **25**, 563 (2019).
- [46]M.A. Schofield, M. Beleggia, Y. Zhu, and G. Pozzi, *Ultramicroscopy* **108**, 625 (2008).
- [47]X.Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J.H. Park, J.H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nature* **465**, 901 (2010).
- [48]S. Woo, K.M. Song, X. Zhang, Y. Zhou, M. Ezawa, X. Liu, S. Finizio, J. Raabe, N.J. Lee, S.-I. Kim, S.-Y. Park, Y. Kim, J.-Y. Kim, D. Lee, O. Lee, J.W. Choi, B.-C. Min, H.C. Koo, and J. Chang, *Nat. Commun.* **9**, 959 (2018).
- [49]L. Caretta, M. Mann, F. Büttner, K. Ueda, B. Pfau, C.M. Günther, P. Helsing, A. Churikova, C. Klose, M. Schneider, D. Engel, C. Marcus, D. Bono, K. Bagschik, S. Eisebitt, and G.S.D. Beach, *Nat. Nanotech.* **13**, 1154 (2018).
- [50]N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A.H. MacDonald, and N.P. Ong, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010).
- [51]B. W. Qiang, N. Togashi, S. Momose, T. Wada, T. Hajiri, M. Kuwahara, and H. Asano, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 142401 (2020).
- [52]L. Wysocki, L. Yang, F. Gunkel, R. Dittmann, P.H.M. van Loosdrecht, and I. Lindfors-Vrejoiu, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 054402 (2020).
- [53]J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, R11927 (1996).
- [54]C. Pappas, E. Lelièvre-Berna, P. Falus, P.M. Bentley, E. Moskvina, S. Grigoriev, P. Fouquet, and B. Farago, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 197202 (2009).
- [55]M. Hoffmann, B. Zimmermann, G.P. Müller, D. Schürhoff, N.S. Kiselev, C. Melcher, and S. Blügel, *Nat. Commun.* **8**, 308 (2017).
- [56]L. Peng, R. Takagi, W. Koshibae, K. Shibata, K. Nakajima, T. Arima, N. Nagaosa, S. Seki, X. Yu, and Y. Tokura, *Nat. Nanotech.* **15**, 181 (2020).
- [57]W. Li, C. Jin, R. Che, W. Wei, L. Lin, L. Zhang, H. Du, M. Tian, and J. Zang, *Phys. Rev. B* **93**, 060409 (2016).
- [58]J.D. Bocarsly, C. Heikes, C.M. Brown, S.D. Wilson, and R. Seshadri, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 014402 (2019).
- [59]L. Kautzsch, J.D. Bocarsly, C. Felser, S.D. Wilson, and R. Seshadri, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 024412 (2020).

- [60]B. Göbel, A. Mook, J. Henk, and I. Mertig, *Phys. Rev. B* **96**, 060406 (2017).
- [61]I.K. Robinson and D.J. Tweet, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 599 (1992).
- [62]D. Beauchemin, *Anal. Chem.* **80**, 4455 (2008).
- [63]V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, and J. Susini, *Spectrochim Acta Part B At. Spectrosc.* **62**, 63 (2007).
- [64]R.L. Fagaly, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 101101 (2006).
- [65]S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 548 (1959).
- [66]M.K. Marhas, K. Balakrishnan, V. Ganesan, and R. Srinivasan, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2867 (1996).
- [67]H.W. Fuller and M.E. Hale, *J. Appl. Phys.* **31**, 238 (1960).
- [68]H. Niedrig, *Advances in Imaging and Electron Physics*, (Elsevier, 2021).
- [69]M.R. Teague, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 1434 (1983).
- [70]A.B. Ishizuka K, *J. Electron Microsc.* (Tokyo) **10**, (2005).
- [71]K. Sakata, M. Suzuki-Sakamaki, and K. Amemiya, *Nano Lett.* **21**, 7152 (2021).
- [72]M. Sakamaki and K. Amemiya, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 083901 (2017).
- [73]C.T. Chen, Y.U. Idzerda, H.-J. Lin, N. v. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G.H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [74]K. Fauth, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3271 (2004).
- [75]K. Amemiya, A. Toyoshima, T. Kikuchi, T. Kosuge, K. Nigorikawa, R. Sumii, K. Ito, R. Garrett, I. Gentle, K. Nugent, and S. Wilkins, *AIP Conference Proceedings* **1234**, 295 (2010).
- [76]K. Amemiya, M. Sakamaki, T. Koide, K. Ito, K. Tsuchiya, K. Harada, T. Aoto, T. Shioya, T. Obina, S. Yamamoto, and Y. Kobayashi, *J. Phys. Conf. Ser.* **425**, 152015 (2013).
- [77]K. Tsuchiya, T. Shioya, T. Aoto, K. Harada, T. Obina, M. Sakamaki, and K. Amemiya, *J. Phys. Conf. Ser.* **425**, 132017 (2013).
- [78]S. Hayami and R. Yambe, *J. Phys. Soc. Jap.* **90**, 073705 (2021).
- [79]Y. Hu, *J. Magn. Magn. Mater.* **455**, 54 (2018).
- [80]T. Kubart, O. Kappertz, T. Nyberg, and S. Berg, *Thin Solid Films* **515**, 421 (2006).
- [81]M. Hala, N. Viau, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, *J. Appl. Phys.* **107**, 043305 (2010).
- [82]V.I. Shapovalov, V. v Karzin, and A.S. Bondarenko, *Phys. Lett. A* **381**, 472 (2017).
- [83]B.-H. Hwang, C.-S. Chen, H.-Y. Lu, and T.-C. Hsu, *Mater. Sci. Eng. A* **325**, 380 (2002).
- [84]M.A. Signore, A. Sytchkova, D. Dimaiò, A. Cappello, and A. Rizzo, *Opt. Mater.* **34**, 632 (2012).

- [85]A.R. Denton and N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **43**, 3161 (1991).
- [86]T. J. Prior, S. E. Oldham, V. J. Couper, and P. D. Battle, *Chem. Mater.* **17**, 1867 (2005).
- [87]T.J. Prior, D. Nguyen-Manh, V.J. Couper, and P.D. Battle, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 2273 (2004).
- [88]D. Fuchs, E. Arac, C. Pinta, S. Schuppler, R. Schneider, and H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. B* **77**, 014434 (2008).
- [89]J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Mächler, J.W. Seo, and G. van Tendeloo, *Nature* **394**, 453 (1998).
- [90]I. Bozovic, G. Logvenov, I. Belca, B. Narimbetov, and I. Sveklo, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107001 (2002).
- [91]V. Kumar, N. Kumar, M. Reehuis, J. Gayles, A.S. Sukhanov, A. Hoser, F. Damay, C. Shekhar, P. Adler, and C. Felser, *Phys. Rev. B* **101**, 014424 (2020).
- [92]J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [93]富樫 将孝, 名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻 修士論文 (2018). (未公表)
- [94]A.O. Leonov, T.L. Monchesky, N. Romming, A. Kubetzka, A.N. Bogdanov, and R. Wiesendanger, *New J. Phys.* **18**, 065003 (2016).
- [95]A.O. Leonov and A.N. Bogdanov, *New J. Phys.* **20**, 043017 (2018).
- [96]W. Sun, A. Holder, B. Orvañanos, E. Arca, A. Zakutayev, S. Lany, and G. Ceder, *Chem. Mater.* **29**, 6936 (2017).
- [97]W. Li and J. Zang, *ArXiv:1502.03818*. (2015).
- [98]S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni, *Science* **323**, 915 (2009).
- [99]A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane, Y. Sasago, N. Koide, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4857 (1997).
- [100]Q. Huang, Q. Jiang, Y. Shi, S. Ur Rehman, D. Shi, G. Fu, Z. Li, D. Xu, D. Chen, and Z. Zhong, *J. Magn. Magn. Mater.* **552**, 169242 (2022).
- [101]A. Dasmahapatra, R. Martinez-Casado, C. Romero-Muñiz, M.F. Sgroi, A.M. Ferrari, and L. Maschio, *Physica B Condens. Matter* **620**, 413241 (2021).
- [102]T. Higo, D. Qu, Y. Li, C.L. Chien, Y. Otani, and S. Nakatsuji, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 202402 (2018).
- [103]J. Kishine and A.S. Ovchinnikov, *Solid State Physics* (Academic Press, 2015).
- [104]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).

- [105]Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley Press, 2005).
- [106]T. Kurumaji, T. Nakajima, M. Hirschberger, A. Kikkawa, Y. Yamasaki, H. Sagayama, H. Nakao, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Science* **365**, 914 (2019).
- [107]S. Gao, H.D. Rosales, F.A. Gómez Albarracín, V. Tsurkan, G. Kaur, T. Fennell, P. Steffens, M. Boehm, P. Čermák, A. Schneidewind, E. Ressouche, D.C. Cabra, C. Rüegg, and O. Zaharko, *Nature* **586**, 37 (2020).
- [108]Y. Tokunaga, X.Z. Yu, J.S. White, H.M. Rønnow, D. Morikawa, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Nat. Commun.* **6**, 7638 (2015).
- [109]C.A. Akosa, O.A. Tretiakov, G. Tatara, and A. Manchon, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 097204 (2018).
- [110]C. Luo, H. Ryll, C.H. Back, and F. Radu, *Sci. Rep.* **9**, 18169 (2019).
- [111]G.R. Mario Ulises, *UBC Phys.* **19**, (2021).
- [112]W. Jin and R.M. Osgood, *Adv. Phys. X* **4**, 1688187 (2019).
- [113]中村 哲也, *SPring-8 利用者情報* **19**, (2014).
- [114]小嗣 真人 and 大河内 拓雄, *SPring-8 利用成果集* **163**, (2015).
- [115]S. Seki, X.Z. Yu, S. Ishiwata, and Y. Tokura, *Science* **336**, 198 (2012).

謝辞

本研究の遂行にあたり、実験その他全面的にご指導と助言を賜りました伊藤孝寛准教授に心より感謝し、厚く御礼申し上げます。博士後期課程の指導教員として光電子分光分野の専門家であるにもかかわらず、磁性とスピントロニクスを研究している自分を受け入れ、三年間で充実した研究環境を作って頂きました。自分への信頼と許容を深く感じまして心より感謝の気持ちを申し上げます。修士課程から自分の研究を指導して下さった浅野秀文教授に深く感謝致します。博士後期課程に入り、変わらずに常に懇切丁寧に相談に応じて頂き、数多くの助言や指摘を下さり、研究を進めてゆく上で大きな支えとなりました。お二方のご指導と助言を頂き、本研究が順調に遂行したことを重ねて感謝を申し上げます。

修士の際に始まり、本研究の進展に多く助言を賜り浅野研究室セミナーの場において大変有意義な議論と検討を下さりました植田健二准教授に厚く御礼申し上げます。実験の進め方から論文の書き方まで多く助言して下さいました羽尻哲也博士に心より感謝申し上げます。また、浅野研究室に所属していた中村俊平君、加藤大雅君と深澤健留君たちと、本研究に限らず超伝導やスピントロニクスの分野における多くの議題について常に大変興味深い議論を行っていたことに感謝申し上げます。三人とも明るい性格を持ち、研究にも仕事にも高い熱情を抱いていることを深く感じまして、一留学生として様々な場面で自分の支えとさせて頂いております。皆さんが今後製造業界で大活躍されることを期待しております。

本研究における Lorentz-TEM 観察実験の部分を実施して頂き、貴重なデータを賜りました名古屋大学未来材料研究所齊藤・桑原研究室に所属の富樫将孝さんと米田昌泰君に深く感謝を申し上げます。FPMN 薄膜における構造解釈、Lorentz-TEM データの解析のみならず大変有意義な意見と議論を賜りました桑原真人准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究における磁気トンネリング素子の微細加工プロセスや磁気抵抗効果の測定実験に大きく貢献して下さいました浅野研究室に所属していた深澤健留君と田淵研究

室に所属する修士二年生である森一将君に大変感謝を申し上げます。お二人方とも本研究について大変有意義な意見と議論を賜りましたことに厚く御礼申し上げます。

本研究における XMCD 測定実験は高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー(KEK-PF)で実施され、実験手法、装置の操作やデータ解析に多く助言を賜りましたビームライン担当者の雨宮健太教授に厚く御礼申し上げます。マシンタイム期間中、実験の手伝いに KEK-PF まで同行して頂いた高嶋・伊藤研究室に所属する修士二年生の保科拓海君と杉本卓史君に深く感謝致します。

本研究における XMCD-PEEM 観察実験は SPring-8 大型放射光施設で実施され、サンプルのセットアップから顕微鏡を調整まで、実験の細かい操作に多くサポートを賜りましたビームライン担当者の大河内拓雄博士に深く感謝を申し上げます。マシンタイム期間中、実験の手伝いに SPring-8 まで同行して頂いた高嶋・伊藤研究室に所属する修士一年生の小山正太郎君と三田愛也君に深く感謝致します。

本研究の CPMN 薄膜試料における磁気特性および輸送特性の測定実験は名古屋工業大学において実施され、厚い好意をいただき、測定装置の貴重なマシンタイムを賜りました日原岳彦教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究の FPMN 薄膜試料における輸送特性の測定実験の一部は物質材料研究機構 (NIMS) において実施され、測定装置を使用させていただき、また磁気学会と応用物理学会において本研究について大変有意義な議論を交わした磯上慎二主任研究員に深く感謝申し上げます。

穏やかな研究環境を賜りました同研究室の高嶋圭史教授と大変有意義な時間を共に過ごし、良き大学生活の思い出を賜りました高嶋・伊藤研究室に所属する学生全員に深く感謝致します。今後の皆さんの更なるご発展とご活躍を期待致します。

本研究は日本科学振興会(JSPS)および名古屋大学共晶会八田基金により経済的にサポートを頂きました。JSPS と共晶会の皆様および八田基金を設立して下さった八田泰郎博士に深く感謝申し上げます。

At last, I want to say thanks to my parents who gave me my life and strength, to my dad who supported my dream confirmedly, to my mom who educated me to be gentle and courteous, to my friends who accompanied me through the last 28 years, with their great understanding and tolerance, and to Cai, my true friend, who pulled me out from the abyss, fixing everything before it's too late.

所谓万丈深渊，下去，也是前程万里。

出走半生，归来不必是少年，
只愿风雨不灭书生气，
眼中有光，心中有爱。

所爱隔山海，山海亦可平。
纵有疾风起，人生不言弃。

令和5年1月18日

B. W. Qiang

業績リスト

博士論文を構成する論文リスト(全て査読有)

- 1) B. W. Qiang, N. Togashi, S. Momose, T. Wada, T. Hajiri, M. Kuwahara, and H. Asano, Room-temperature magnetic skyrmion in epitaxial thin films of $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ with the filled β -Mn-type chiral structure, *Appl. Phys. Lett.* 117, 142401 (2021). [Selected as Featured Article]
- 2) Bowen Qiang, Takeru Fukasawa, Tetsuya Hajiri, Takahiko Ito, Takehiko Hihara, and Hidefumi Asano, Magnetic phase diagram and vanishing topological Hall effect in the chiral antiferromagnet $\text{Co}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61, 120901 (2022).
- 3) B. W. Qiang, T. Fukasawa, T. Hajiri, T. Ito, T. Hihara, and H. Asano, Magnetic and Transport Properties of Chiral Antiferromagnetic $\text{Co}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ Thin Films, *AIP Adv.* In publishing.

国際学会における発表(全て査読有)

- 1) Bowen. Qiang, Shumpei Nakamura, Sunao Ishino, Tetsuya Hajiri, and Hidefumi Asano, “Processing and Properties of nitride Hetero-structures”, 11th International Conference on magnetic Superconducting Materials, (Seoul National university, Seoul, Korea, Oral presentation 18 Aug 2019).
- 2) B. W. Qiang, N. Togashi, S. Momose, S. Wada, T. Hajiri, M. Kuwahara, and H. Asano, “Magnetic skyrmions in epitaxial thin films of $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{N}$ with the filled β -Mn-type structure”, The 2020 Magnetism and Magnetic Materials Conference, (Virtual Conference, 16 Nov 2020).
- 3) B. W. Qiang, N. Togashi, S. Momose, S. Wada, T. Hajiri, M. Kuwahara, and H. Asano, “Magnetic skyrmions in epitaxial thin films of the filled β -Mn-type Molybdenum nitride”, The 6th International Conference on New Energy and Future Systems, (Virtual Conference, Invited Talk, 3 Nov 2021). [Invited Talk]

- 4) B. W. Qiang, T. Fukasawa, T. Hajiri, T. Ito, T. Hihara, and H. Asano, “Magnetic and Transport Properties of Chiral Antiferromagnetic $\text{Co}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ Thin Films”, The 2022 Magnetism and Magnetic Materials Conference, (Virtual Conference, 3 Nov 2022).
- 5) B. W. Qiang, T. Fukasawa, T. Hajiri, T. Hihara, H Asano, and T. Ito, “X-ray magnetic circular dichroism study on skyrmion host chiral ferromagnetic $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ thin films”, IEEE International Magnetics Conference 2023, (発表予定).

国内学会における発表(全て査読無)

- 1) 強 博文, 後藤 大尚, 羽尻 哲也, 浅野 秀文, “スパッター法による Cu_3MN ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Pd}$) 薄膜の作製と特性評価”, 2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会, (早稲田大学, オーラル発表, 2018 年 3 月 17 日).
- 2) 強 博文, 中村 俊平, 羽尻 哲也, 浅野 秀文, “ $\text{NbN}/\text{Cu}_3\text{PdN}$ エピタキシャル積層膜の作製と特性評価”, 2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会, (東京工業大学, オーラル発表, 2019 年 3 月 11 日).
- 3) 中村 俊平, 強 博文, 石野 直, 羽尻 哲也, 浅野 秀文, “ $\text{NbN}/\text{Mn}_3\text{GaN}$ ヘテロ積層構造の作製と評価”, 2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会, (東京工業大学, オーラル発表, 2019 年 3 月 11 日).
- 4) 加藤 大雅, 中村 俊平, 松浦 健人, 強 博文, 羽尻 哲也, 浅野 秀文, “ノンコリニア反強磁性体 Mn_3GaN を用いた NbN ジョセフソン接合の作製と特性評価”, 2020 年第 67 回応用物理学会春季学術講演会, (上智大学, オーラル発表, 2019 年 3 月 13 日).
- 5) 強 博文, 富樫 宣孝, 百瀬 秀平, 和田 壮史, 深澤 健留, 羽尻 哲也, 桑原 真人, 浅野 秀文, “室温スキルミオン $\text{Fe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ エピタキシャル薄膜の量子輸送特性及び磁気状態”, IEEE Magnetics Society 東海支部若手研究会, (オンライン会議, 2021 年 1 月 25 日).
- 6) 強 博文, 羽尻 哲也, 松浦 健人, 富樫 宣孝, 桑原 真人, 浅野 秀文, “複金属窒化物薄膜におけるスピン伝導特性”, 2021 年東北大学 RIEC 共同プロジェクト研究会, (オンライン会議, 2021 年 2 月 11 日).

- 7) 強 博文, 富樫 宣孝, 百瀬 秀平, 和田 壮史, 深澤 健留, 羽尻 哲也, 桑原 真人, 浅野 秀文, “室温スキルミオンエピタキシャル薄膜の磁気状態図”, 2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会, (オンライン会議, 2021 年 3 月 16 日).
- 8) 深澤 健留, 強 博文, 百瀬 秀平, 羽尻 哲也, 浅野 秀文, “室温スキルミオンエピタキシャル薄膜の磁気輸送特性”, 2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会, (オンライン会議, 2021 年 3 月 16 日).
- 9) 加藤 大雅, 園田 航, 松浦 健人, 強 博文, 羽尻 哲也, 浅野 秀文, “逆ペロブスカイト窒化物ノンコリニア反強磁性体 Mn_3AN ($A = Ga, Sn$) 薄膜における異常ホール効果”, 2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, (オンライン会議, 2021 年 9 月 10 日).
- 10) 浅野 秀文, 強 博文, 富樫 宣孝, 松浦 健人, 園田 航, 田中 恵理, 羽尻 哲也, 植田 研二, 桑原 真人, “複金属窒化物磁性体薄膜の量子伝導物性とスピントロニクス応用”, 材料物性工学談話会 令和 3 年度第 2 回講演会, (オンライン会議, 2022 年 1 月 24 日).
- 11) 浅野 秀文, 強 博文, 園田 航, 加藤 大雅, 深澤 健留, 松浦 健人, 田中 恵理, 羽尻 哲也, “複金属窒化物磁性体薄膜の量子伝導特性”, IEEE Magnetics Society 東海支部若手研究会, (岐阜大学サテライトキャンパス, 2022 年 2 月 2 日).
- 12) 浅野 秀文, 強 博文, 羽尻 哲也, 松浦 健人, 富樫 宣孝, 桑原 真人, “複金属窒化物薄膜におけるスピン伝導特性”, 2022 年東北大学 RIEC 共同プロジェクト研究会, (オンライン会議, 2022 年 3 月 2 日).
- 13) 強 博文, 深澤 健留, 羽尻 哲也, 伊藤 孝寛, 浅野 秀文, “カイラル磁性体 $Fe_{2-x}Pd_xMo_3N$ におけるトポロジカルホール効果”, 2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会, (オンライン会議, 2022 年 3 月 24 日).
- 14) 強 博文, 深澤 健留, 羽尻 哲也, 富樫 宣孝, 桑原 真人, 伊藤 孝寛, 浅野 秀文, “充填構造カイラル磁性体における磁気スキルミオンのトポロジカル量子物性”, 第 46 回日本磁気学会学術講演会, (オンライン会議, 2022 年 9 月 7 日).

- 15) 強 博文, 深澤 健留, 羽尻 哲也, 富樫 宣孝, 桑原 真人, 伊藤 孝寛, 日原 岳彦, 浅野 秀文 “カイラル反強磁性 $\text{Co}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Mo}_3\text{N}$ における磁気状態と輸送特性”, 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, (オンライン会議, 2022 年 9 月 22 日).
- 16) 森 一将, 強 博文, 深澤 健留, 羽尻 哲也, 伊藤 孝寛, 田淵 雅夫, 浅野 秀文 “ノンコリニア磁気抵抗効果による磁気スキルミオンの電氣的検出”, 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, (オンライン会議, 2022 年 9 月 22 日).
- 17) 強 博文, 深澤 健留, 羽尻 哲也, 富樫 宣孝, 桑原 真人, 伊藤 孝寛, 日原 岳彦, 浅野 秀文 “磁気スキルミオンの観測及び量子輸送特性—強磁性から反強磁性へ”, 第 86 回日本磁気学会スピントロニクス専門研究会, (名古屋大学, 2023 年 1 月 13 日).
- 18) 強 博文, 深澤 健留, 羽尻 哲也, 伊藤 孝寛, 日原 岳彦, 浅野 秀文 “充填 $\beta\text{-Mn}$ 構造カイラル反強磁性体における磁気スキルミオンの量子輸送特性”, IEEE Magnetics Society 名古屋支部若手研究会, (名古屋大学, 2023 年 2 月 2 日).
- 19) 強 博文, 深澤 健留, 羽尻 哲也, 富樫 宣孝, 桑原 真人, 伊藤 孝寛, 日原 岳彦, 浅野 秀文 “充填型 $\beta\text{-Mn}$ 構造カイラル強磁性/反強磁性体における磁気スキルミオンの観測及び量子輸送特性”, 2023 年東北大学 RIEC 共同プロジェクト研究会, (発表予定).