

令和3年度 MERIT 自発融合研究

空間反転対称性を有する新規極小スキルミオン物質における 超高分解能磁気構造直接観察

遠山慧子¹、吉持遥人²

¹工学系研究科マテリアル工学専攻 柴田研究室博士2年

²工学系研究科物理工学専攻 関研究室修士2年

著者

遠山慧子：電子顕微鏡を用いた超高分解能電磁場観察手法の開発を行っている。本研究では、対象物質の電子顕微鏡観察を行った。

吉持遥人：スキルミオン物質を対象とした物質合成と磁気輸送測定を行っている。本研究では、対象物質の合成と試料評価を行った。

要旨

磁気スキルミオンと呼ばれる磁性体中のスピンの渦巻き構造は、次世代情報担体の候補として盛んに研究が進められている。近年、従来の Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用に基づく理論を覆す新たなスキルミオンの形成機構が提案され、特に正方晶遍歴磁性体 GdRu_2Ge_2 において、このような新機構に由来した多段階のトポロジカル磁気相転移が生じることが発見された。本研究では、 GdRu_2Ge_2 における一連の磁気相転移に伴う局所磁気構造の転移過程を直接的に明らかにすべく、走査透過電子顕微鏡のイメージング手法を用いた磁場の超高分解能実空間観察を試みた。

研究背景

近年、磁気スキルミオンと呼ばれる磁性体中のスピンの渦巻き構造が、次世代情報担体の候補として大きな注目を集めている¹⁻⁴。従来の理論では、スキルミオンの実現には空間反転対称性の破れに起因する Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用が不可欠であると考えられてきた⁵⁻⁹。一方で、最近では全く異なるアプローチによってもスキルミオンを実現できることが予言されている。特に動き回る遍歴電子が媒介する RKKY・多体相互作用が高対称な結晶格子上に存在するとき、従来よりも1桁小さな直径のスキルミオンを実現できることが理論的に提案されている¹⁰⁻¹²。実際、近年のGd合金系を中心とした物質開拓により、このような新機構に基づくスキルミオンが報告されており^{13,14}、さらに2020年には空間反転対称性を有する正方晶物質である GdRu_2Si_2 において、新機構に基づくスキルミオンが発見され、過去最小となる直径1.9 nmの極小サイズのスキルミオンが実現している^{15,16}。

著者2らのグループは、 GdRu_2Si_2 の類縁物質である GdRu_2Ge_2 を対象とした共鳴 X 線散乱実験に基づく解析によって、本物質では複数のトポロジカル磁気相が発現することを報

告している¹⁷。それに加え、一連のトポロジカル磁気相転移過程が、メロンとアンチメロンと呼ばれる半整数値のトポロジカル数を有する磁気構造の多段階転移によって説明できることが明らかとなった。

以上の解析結果は、共鳴 X 線散乱実験による逆格子空間での測定結果を元に再現したものにとまっている。一方、 GdRu_2Ge_2 の持つ複雑な磁気構造変化においては、ドメイン壁等の局所構造も非常に重要である。よって実空間かつ高分解能での磁気構造直接観察が強く求められている。

上記のような磁気構造直接観察が実現する可能性がある手法として、近年、走査透過電子顕微鏡(Scanning transmission electron microscopy: STEM)のイメージング法の一つである微分位相コントラスト(Differential phase contrast: DPC) STEM が急速に発展している¹⁸。STEM は細く絞った電子線プローブを試料上で走査し、透過電子を試料各点で計測することで、材料内部情報を得る手法である。DPC STEM では透過電子が電磁場によって受ける運動量変化を特殊な検出器によって捉え、試料内部局所電磁場を可視化、定量化する。DPC STEM を用いた先行研究として、電子デバイス界面の電場^{19,20}や原子核電場^{21,22}、反強磁性材料内部の原子磁場²³や磁気スキルミオンの観察²⁴などが挙げられ、ナノメートルからオングストローム単位の超高分解能電磁場観察が可能なが示されている。しかしながら、上記のような磁気構造による磁場分布を観察する際には、1 nm 以下の分解能、極低温、0-2 T の外部磁場印加といった厳しい条件が必須である。特に問題となるのが、高分解能と低外部磁場の両立である。通常の高分解能電子顕微鏡では電子線収束のための磁場レンズにより、数 T 程度の強い磁場が強制的に印加されている。そのため、今までの磁気スキルミオンの観察で実現しているのは、DM 相互作用による 100 nm 程度の大きさを持つスキルミオン²や、高外部磁場印加状態での観察¹⁵のみであった。著者 1 のグループでは無磁場環境下での原子分解能観察を可能とする世界初の電子顕微鏡を開発しており²⁵、高分解能での電磁場イメージング手法の開発を行っている。それらを用いれば上記のような分解能と低外部磁場の条件が達成されると期待される。

以上から本研究では、走査透過電子顕微鏡による GdRu_2Ge_2 の磁気構造高分解能観察によって、多彩なトポロジカル相転移過程に伴う様々な局所構造変化を明らかにすることを目的として研究を遂行した。

実験方法・結果

■ 単結晶合成・試料評価

まずモル比通りのGd、Ru、Si、Geの各元素を秤量し、Ar雰囲気中でアーク溶融を行うことで、 GdRu_2Ge_2 の多結晶試料を合成した。次に多結晶試料を元に、Floating-Zone法によって2 mm/hの成長速度で単結晶を合成した²⁶。

得られた試料の試料評価については、多結晶試料における粉末 X 線回折及び、単結晶試料のラウエ X 線回折によって確認した。まず、粉末 X 線回折によって得られた回折パターン

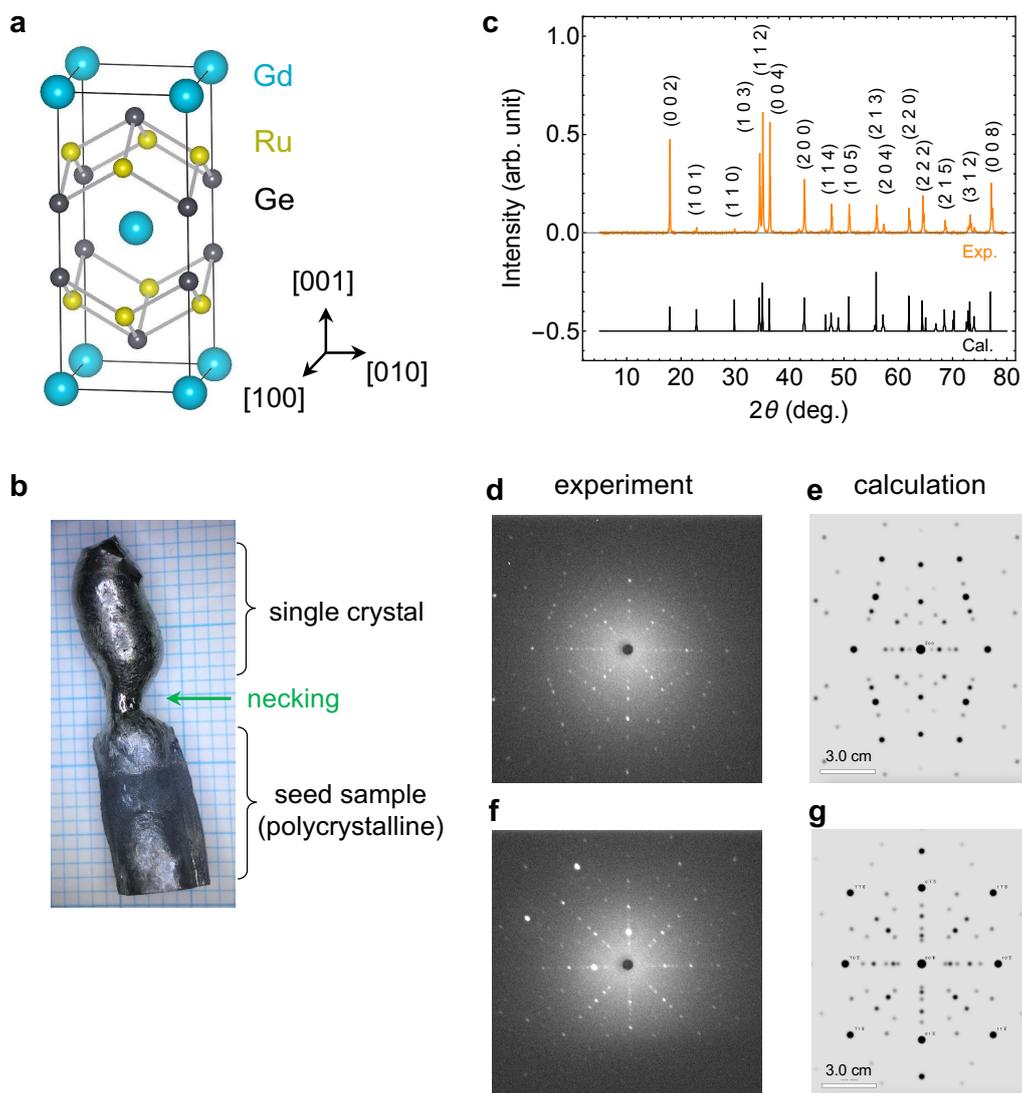


図 1: **a**, GdRu_2Ge_2 の結晶構造。VESTA を用いて描画している。**b**, Floating-Zone 法によって合成した、 GdRu_2Ge_2 の単結晶試料。下部は種結晶であり、上部が単結晶である。緑の矢印は単結晶のドメインを揃える目的で行ったネッキング部分である。**c**, 多結晶試料の粉末 X 線回折パターン。**d-g**, ラウエ X 線回折で測定したラウエパターン (**d,f**) 及び、対応するラウエパターンの理論計算 (**e,g**)。上が a 面、下が c 面のパターンである。

ンを図 1c に示す。測定した回折パターンは、理論計算で求めたパターンと非常によく整合しており、不純物のない試料であることが確認できる。次に、ラウエ X 線回折パターンを図 1d-g に示す。理論計算による回折パターンとよく一致しており、ドメインの揃った良質な単結晶が得られていることが確認できる。

■ 磁化測定

以上で得られた単結晶について、磁気特性を確認するため、磁化測定を行った。測定には Quantum Design 社の MPMS (Magnetic Property Measurement System) を用いて行った。

磁化測定の結果を図 2a-d に示す。まず、図 2a の $B \parallel [001]$ における帯磁率の温度依存性から、Néel 温度 $T_N = 32.8$ K、キュリー温度 $\theta_{CW} = 39.4$ K と見積もられ、これは先行研究²⁶の結果 ($T_N = 33$ K、 $\theta_{CW} = 40$ K) とほぼ一致している。次に、図 2b に磁化の磁場依存性を示している。本物質は容易軸型の磁気異方性を示していることが確認できる。また、図 2c に示すように、 $B \parallel [001]$ における磁場依存性については、多段階のステップ構造が見られて

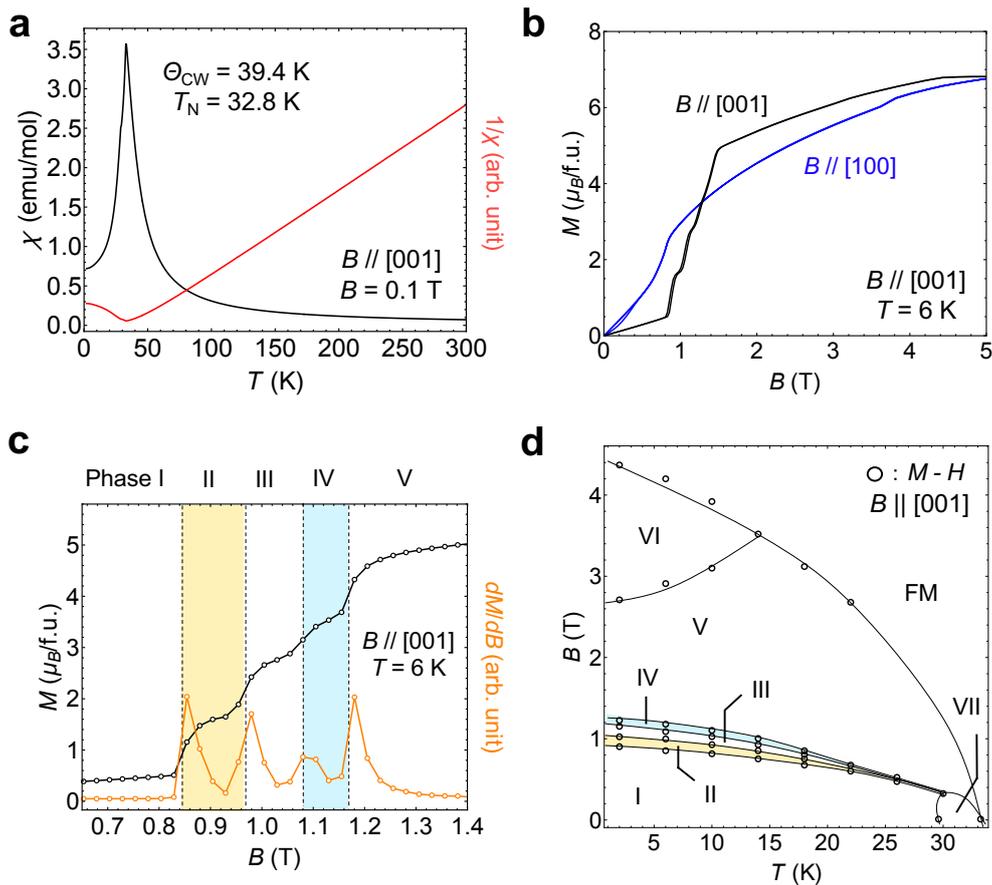


図 2: **a**, GdRu_2Ge_2 における $B \parallel [001]$ 、 $B = 0.1$ T での帯磁率の温度依存性。**b**, $B \parallel [100]$ 及び $B \parallel [001]$ における、 $T = 6$ K の磁化の磁場依存性。**c**, $B \parallel [001]$ 、 $T = 6$ K における、磁化及び磁化の磁場微分の磁場依存性。phase II、IV の 2 相については、色を付けて強調している。**d**, 磁化測定によって作成した、 $B \parallel [001]$ での GdRu_2Ge_2 の温度磁場相図。

おり、複数のトポロジカル磁気相が発現していることを示唆する結果であると考えられる。

また、一連の磁化測定によって明らかにした、本物質の温度磁場相図を図 2d に示す。先行研究¹⁷で報告されている磁気相図が再現されており、青色及び黄色で示した phase II 及び IV の 2 相においてトポロジカル磁気相が発現していると考えられる。以上の試料評価及び磁化測定の結果から、良質な GdRu_2Ge_2 単結晶であることを確認することができた。

■ HAADF STEM 観察

広角度環状暗視野 (high-angle annular dark: HAADF) STEM は試料透過電子のうち、広角度に非弾性散乱された電子を環状型の検出器で選択的に検出し結像する手法である^{27,28}。図 3 に HAADF STEM の概略図を示す。HAADF STEM 法では原子番号の約 2 乗に比例するコントラストが得られ、像が直感的に理解できること、収差や焦点ずれ、試料厚み等の実験条件に対してロバストであることなどから構造観察において多く用いられている。よって前節までで述べた GdRu_2Ge_2 試料の局所構造を実空間で確かめるために、機械研磨および Ar イオン研磨を用いて *c* 面 TEM 試料化し、原子分解能 HAADF-STEM 観察を行った。使用した電子顕微鏡は無磁場対物レンズを搭載した新開発 STEM (JEOL Ltd.)²⁵ であり、加速電圧 200 kV、収束角 20 mrad の条件で観察を行った。

図 4 a, b に低倍、高倍それぞれの取得した HAADF STEM 像を示す。b の輝点一点が原子コラムに相当する。上で述べたように HAADF STEM では原子番号に相当するコントラストが得られるため、明るい点が Gd(Ge) コラム、比較的暗い点が Ru コラムであると考えられる。結晶構造モデルを b 上部に示す。以上の結果より観察試料局所部が X 線回折で得られた構造と一致する構造を持つことを確かめた。

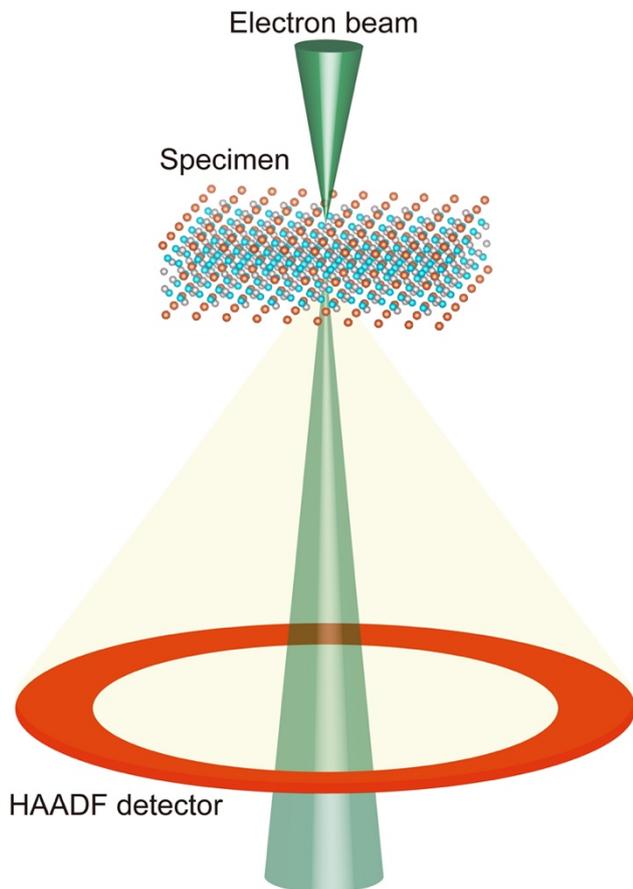


図 3: HAADF STEM 法の模式図。試料に対する HAADF 検出器の位置関係を示している。

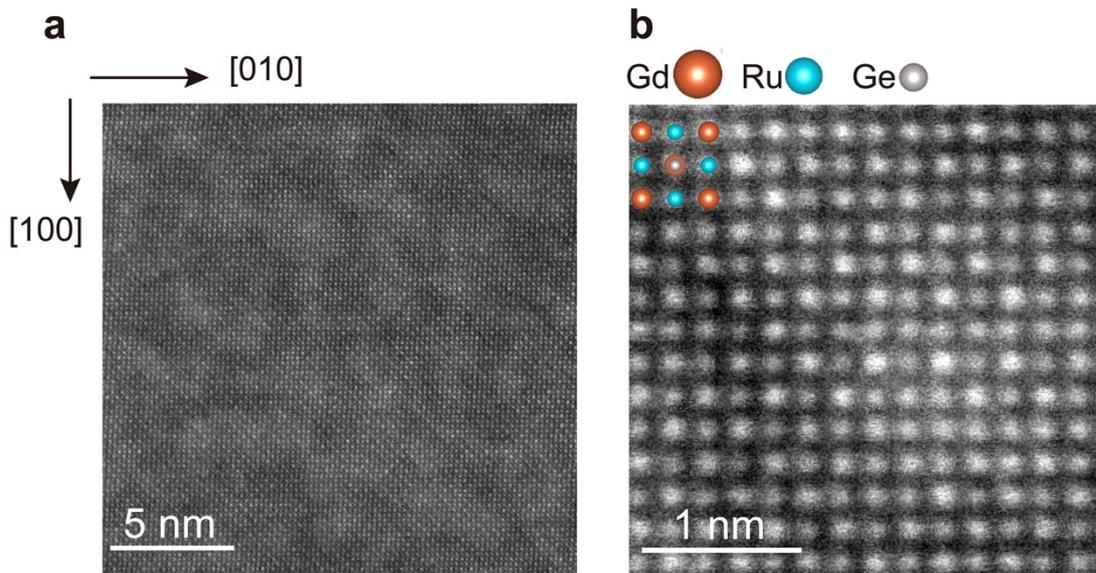


図 4: **a** 低倍と **b** 高倍の GdRu_2Ge_2 試料の HAADF STEM 像。結晶構造モデルを **b** 上部に示す。

■ DPC STEM 観察

図 5 に DPC STEM の模式図を示す。DPC STEM とは、透過電子の位相変化を検出するイメージング手法の一つである。DPC STEM の結像原理を以下に示す。入射電子が試料を透過する際、熱散漫散乱や動力学的効果を見捨て、位相のみが変化するとする(位相物体近似)。その場合、試料透過電子線ディスクの偏向は、試料内部磁場による運動量変化とみなすことができる。電子を古典的な粒子とみなすと、透過電子の運動量変化は厚み方向に積算された試料平面方向磁場に定数を乗じたものとなる。量子的に振る舞う系であってもその期待値は古典的に記述できるとする Ehrenfest の定理²⁹に基づけば、運動量変化と磁場をそれらの期待値と置き換え、成り立つ。その場合、偏向角は電子透過ディスクの重心を求めることと同義である^{30,31}。重心計測は試料下部に設置した、分割型検出器と呼ばれる特殊な検出器で行う。分割型検出器とは、分割された各セグメントそれぞれで電子強度を測定できる検出器である。図 5b に分割型検出器と、偏向された電子透過ディスクを上から見た模式図を示す。電子透過ディスクの重心は分割型検出器の幾何学的重心で重み付けした電子強度を足し合わせることで求めることができる。この重心測定を試料上各点で行うことで磁場の二次元マップを実空間で得る。

前節と同試料に対して、上記 DPC STEM 法を用いて磁場観察を行った。使用した STEM は前節と同様であり、無磁場環境で加速電圧 200 kV 収束半角 1 mrad の光学条件を用いた。He 冷却システムを搭載した Gatan 社製二軸傾斜ホルダーを用い、表示温度 5.5 K で観察を行った。

DPC STEM 観察の結果を図 6 に示す。**a** 横方向磁場像、**b** 縦方向磁場像ともに粒状のコントラストが見られる。これは常温観察時も見られること、図 4a の低倍 HAADF 像にもも

や状のコントラストが重畳していることなどから TEM 試料作製時の表面ダメージによるものと考えられる。

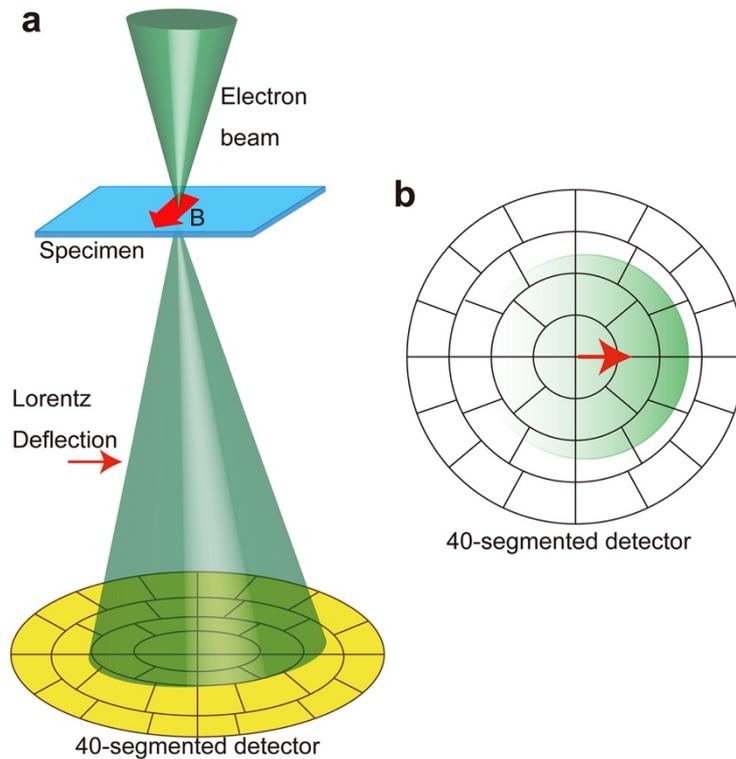


図 5: **a**DPC STEM の模式図と **b** 磁場によって偏向された電子透過ディスクと 40 分割型検出器を上から見た図。

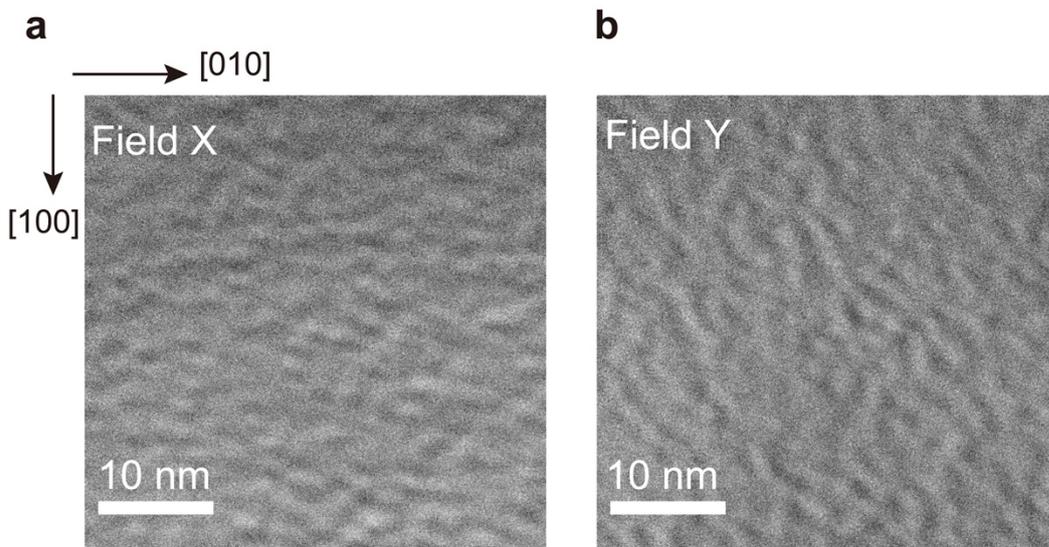


図 6: GdRu_2Ge_2 試料の DPC STEM 像。 **a** は $[010]$ 方向成分磁場像であり、 **b** は $[100]$ 方向磁場像である。それぞれ右向き、下向きの磁場を明るいコントラストとして示している。

結論

空間反転対称性を有する新規スキルミオン物質である GdRu_2Ge_2 を合成し、試料評価と電子顕微鏡観察を試みた。その結果、対象試料が意図した通りの結晶構造であることを確認した。一方、磁場観察においては磁気スキルミオンの可視化に至らなかった。その原因として試料作製におけるアモルファスダメージが考えられる。今後は試料作製方法を検討した上で、再度無磁場化と磁場印加時の高分解能磁気構造観察を行い、 GdRu_2Ge_2 に存在すると考えられる多彩な磁気構造を実空間で可視化することを目指していく予定である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教員である工学系研究科総合研究機構の柴田直哉教授及び、同研究科物理工学専攻の関真一郎准教授に多大なご支援とご指導を賜りました。また、研究を進めるにあたり、総合研究機構の関岳人助教と物理工学専攻の高木里奈助教、マテリアル工学専攻の岩田健史氏に多くの有益なアドバイスをいただきました。

MERIT プログラムの副指導教員である電気系工学専攻の田中雅明教授にも、本研究の提案を許可いただけたことに深く感謝致します。

最後に、本共同研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに心より感謝致します。

参考文献

1. Mühlbauer, S. *et al.* Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet. *Science* **323**, 915–919 (2009).
2. Yu, X. Z. *et al.* Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal. *Nature* **465**, 901–904 (2010).
3. Jonietz, F. *et al.* Spin Transfer Torques in MnSi at Ultralow Current Densities. *Science* **330**, 1648–1651 (2010).
4. Fert, A., Reyren, N. & Cros, V. Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17031 (2017).
5. Seki, S., Yu, X. Z., Ishiwata, S. & Tokura, Y. Observation of Skyrmions in a Multiferroic Material. *Science* **336**, 198–201 (2012).
6. Nagaosa, N. & Tokura, Y. Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 899–911 (2013).
7. Tokunaga, Y. *et al.* A new class of chiral materials hosting magnetic skyrmions beyond room temperature. *Nat. Commun.* **6**, 7638 (2015).
8. Kézsmárki, I. *et al.* Néel-type skyrmion lattice with confined orientation in the polar magnetic semiconductor GaV4S8. *Nat. Mater.* **14**, 1116–1122 (2015).
9. Nayak, A. K. *et al.* Magnetic antiskyrmions above room temperature in tetragonal Heusler materials. *Nature* **548**, 561–566 (2017).

10. Hayami, S., Ozawa, R. & Motome, Y. Effective bilinear-biquadratic model for noncoplanar ordering in itinerant magnets. *Phys. Rev. B* **95**, 224424 (2017).
11. Hayami, S. & Motome, Y. Topological spin crystals by itinerant frustration. *J. Phys. Condens. Matter* **33**, 443001 (2021).
12. Hayami, S. & Motome, Y. Square skyrmion crystal in centrosymmetric itinerant magnets. *Phys. Rev. B* **103**, 024439 (2021).
13. Kurumaji, T. *et al.* Skyrmion lattice with a giant topological Hall effect in a frustrated triangular-lattice magnet. *Science* **365**, 914–918 (2019).
14. Hirschberger, M. *et al.* Skyrmion phase and competing magnetic orders on a breathing kagomé lattice. *Nat. Commun.* **10**, 5831 (2019).
15. Khanh, N. D. *et al.* Nanometric square skyrmion lattice in a centrosymmetric tetragonal magnet. *Nat. Nanotechnol.* **15**, 444–449 (2020).
16. Yasui, Y. *et al.* Imaging the coupling between itinerant electrons and localised moments in the centrosymmetric skyrmion magnet GdRu₂Si₂. *Nat. Commun.* **11**, 5925 (2020).
17. Yoshimochi, H. *et al.* in preparation.
18. Shibata, N. *et al.* Direct Visualization of Local Electromagnetic Field Structures by Scanning Transmission Electron Microscopy. *Acc. Chem. Res.* **50**, 1502–1512 (2017).
19. Shibata, N. *et al.* Imaging of built-in electric field at a p-n junction by scanning transmission electron microscopy. *Sci. Rep.* **5**, 10040–10040 (2015).
20. Toyama, S. *et al.* Quantitative electric field mapping of a p–n junction by DPC STEM. *Ultramicroscopy* **216**, 113033–113033 (2020).
21. Shibata, N. *et al.* Differential phase-contrast microscopy at atomic resolution. *Nat. Phys.* **8**, 611–615 (2012).
22. Ishikawa, R. *et al.* Direct electric field imaging of graphene defects. *Nat. Commun.* **9**, 3878–3878 (2018).
23. Kohno, Y., Seki, T., Findlay, S. D., Ikuhara, Y. & Shibata, N. Real-space visualization of intrinsic magnetic fields of an antiferromagnet. *Nature* **602**, 234–239 (2022).
24. Matsumoto, T., So, Y. G., Kohno, Y., Ikuhara, Y. & Shibata, N. Stable Magnetic Skyrmion States at Room Temperature Confined to Corrals of Artificial Surface Pits Fabricated by a Focused Electron Beam. *Nano Lett.* **18**, 754–762 (2018).
25. Shibata, N. *et al.* Atomic resolution electron microscopy in a magnetic field free environment. *Nat. Commun.* **10**, 2308–2308 (2019).
26. Garnier, A., Gignoux, D., Schmitt, D. & Shigeoka, T. Giant magnetic anisotropy in tetragonal GdRu₂Ge₂ and GdRu₂Si₂. *Phys. B Condens. Matter* **222**, 80–86 (1996).
27. Pennycook, S. J. & Jesson, D. E. High-resolution incoherent imaging of crystals. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 938–941 (1990).

28. Pennycook, S. J. & Jesson, D. E. High-resolution Z-contrast imaging of crystals. *Ultramicroscopy* **37**, 14–38 (1991).
29. Lippmann, B. A. Ehrenfest's Theorem and Scattering Theory. *Phys. Rev. Lett.* **15**, 11–14 (1965).
30. Waddell, E. M. Linear imaging of strong phase objects using asymmetrical detectors in STEM. *Opt. Stuttg.* **54**, 83–83 (1979).
31. Close, R., Chen, Z., Shibata, N. & Findlay, S. D. Towards quantitative, atomic-resolution reconstruction of the electrostatic potential via differential phase contrast using electrons. *Ultramicroscopy* **159**, 124–137 (2015).