

博士論文 (要約)

論文題目

**Charge and heat transport phenomena
in electronic and spin structures
in B20-type compounds**

(B20型化合物における
電子・スピン構造と電荷・熱輸送現象)

氏名 金澤 直也

遷移金属と14族元素の1対1の化合物はしばしばB20型結晶と呼ばれる空間反転対称性が破れた結晶構造をとる。これらの物質はB20型化合物と総称され、B20型シリコン化合物においていくつかの重要な物理現象が発見されてきた。特に本研究では、物質系をゲルマニウム化合物に拡張し、それらの物質において発現するスキルミオンと呼ばれる位相幾何学的に安定なスピン構造や線形のエネルギー分散をもったバンド構造における電荷・熱輸送特性を調べた。

高压合成法を用いてMnGeとFeGeの混晶系 $Mn_{1-x}Fe_xGe$ を作製し、それらにおける磁気的性質や磁気構造を明らかにした。Feの割合 x が0.4以上の組成領域において、B20型シリコン化合物と同様、スキルミオンが2次元的に配列した三角格子状態が観測された。一方で、 x が0.4以下、特にMnGeにおいて、スキルミオンが3次元的に配列した立方格子状態が形成している可能性を示した。さらにMnGeにおいて、伝導電子と非共面的な磁気構造との結合に由来する大きなトポロジカルホール効果が観測され、その磁場依存性からも3次元スキルミオン状態を示唆する結果を得た。

分子線エピタキシー法を用いて、FeGeのエピタキシャル薄膜を作製し、それにおけるスキルミオン形成について調べた。80 K以下の低温領域において磁化に比例しないホール電圧が観測され、スキルミオン形成に伴うトポロジカルホール効果であると考えられた。さらに、そのホール効果の異常は磁場印加過程に対して履歴を示し、スキルミオ

ンがゼロ磁場においても準安定的に存在している可能性が明らかになった。

高压合成法を用いて、 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ や $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{Ge}$ を作製し、それらにおける熱電特性を明らかにした。一連の物質の中でも CoGe が室温において最も大きな熱電性能指数($ZT \sim 0.11$)を示した。バンド構造計算を行い、フェルミエネルギー付近に現れるディラック電子構造がその大きな熱電特性の起源であることを示した。

1. B20型ゲルマニウム化合物における磁気特性と輸送特性

背景

B20型 MnSi はらせん磁気構造を発現する物質として非共線的磁気構造研究の初期段階に発見され、らせん磁性の原型として有名な物質である。その MnSi において、転移温度直下に別の磁気相(A-phase)が存在していることも古くより知られていたが、近年になりその磁気相においてスキルミオン磁気構造が形成されていることが明らかになった[S. Mühlbauer *et al.*, *Science* **323**, 915 (2009); X. Z. Yu *et al.*, *Nature* **465**, 901 (2010).]。

スキルミオンは渦状のスピンの配列をしており、そのスピン1つ1つを1点に集めると(スピン空間に写像すると)、スピンの向きが球面を丁度1回覆うことから、位相幾何学(トポロジー)的に安定な磁気構造に属している。この磁気構造は、粒子的な振舞い、非共面的配列、固有のトポジカル数といった、特徴的な性質を持ち、基礎・応用物理の両観点から興味深い物性の源になっている。たとえば、スキルミオンの粒子性は磁気記録媒体における情報ビットとして使用できる可能性がある(第3節)。他にも、金属中でスキルミオンが発現した場合、伝導電子が磁気構造と結合すると、その非共面的配列を反映した仮想的な電磁場(ゲージ場)を感じ、新奇電気・熱輸送特性が出現する(第2節)。これらの物性はトポジカルな性質によって支配されており、物性物理の分野において比較的新しい概念である位相幾何学との関連が注目されている。

B20型ゲルマニウム化合物の作製とその磁気・輸送特性

本研究では、常圧下では作製が困難であったB20型遷移金属ゲルマニウム化合物を高压合成法によって作製することに成功した。また、磁化特性や電気輸送特性の測定を行い、B20型ゲルマニウム化合物の磁気特性の概略を明らかにした。

MnGe と FeGe の混晶系 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ の磁化特性を測定すると、 $x \sim 0.4$ を境界とし、特徴的な物理量が大きく変化した。非共線・非共面磁気構造の磁気モーメントを揃え、強磁性状態へと転移させるのに必要な磁場の値(H_c)がその物理量の一つである。 $x < 0.4$ において、 H_c の値が他のB20型化合物と比較すると1桁程度高くなることが分かった。これは、スピン配列をねじる力(本系においてはDzyaloshinsky-Moriya相互作用が主な寄与を示す)が大きくなっていることを表している。本要旨第2節では、この磁気構造の解明について述べる。一方で、 $x > 0.4$ においてはB20型シリコン化合物と同様の磁気特性を示し、実際にローレンツ電子顕微鏡法によってスキルミオン形成が観測された[K. Shibata *et al.*, *Nature Nanotech.* **8**, 723 (2013).]。

2. MnGeにおける3次元スキルミオン格子形成とトポロジカルホール効果

背景

伝導電子が非共面的な磁気構造と結合しながら運動すると、伝導電子の状態ベクトルはベリー位相と呼ばれる幾何学的な位相を獲得する。この付加的なベリー位相は対応するパラメータ空間におけるゲージ場として働き、電子の輸送特性に新たな寄与をもたらす。特にスキルミオン磁気構造の場合は、そのトポロジカルな幾何学的構造から、実空間における磁束量子($\phi_0 = h/e$)分の仮想磁束として振舞い、電子系に実効磁場をもたらす。特にこの寄与はホール効果に現れ、トポロジカルホール効果と呼ばれている。トポロジカルホール効果は、磁気モーメントの幾何学的な配列によって定まる量であるため、磁場(正常ホール効果)や磁化(異常ホール効果)に比例しない応答として現れることが多い。

前節で示唆されたように、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($x < 0.4$)において他のB20型化合物とは異なった非共線・非共面的な磁気構造が発現している可能性がある。本節ではMnGeの磁気構造を中性子回折実験やトポロジカルホール効果測定の見点から明らかにする。

中性子回折実験による磁気構造の解釈

高圧合成法によって作製したMnGeの多結晶試料の高角/小角中性子散乱実験を行った。転移温度以下において磁気散乱強度が観測され、磁気周期が3 – 6 nmで温度変化することが分かった。特に高角中性子散乱パターンから、ゼロ磁場において磁気変調方向がB20型結晶の $\langle 100 \rangle$ 軸方向を向いていることが示された。さらに、磁場下における小角中性子回折パターンにおいて、磁場印加方向に対して垂直な方向の磁気変調が観測された。これらの結果から、2つまたは3つの独立の $\langle 100 \rangle$ 方向の変調ベクトルを持ったらせん磁気構造の重ね合わせで表現できるスキルミオン格子状態(multiple- q 状態)が発現していること示唆した。

トポロジカルホール効果

MnGeにおいて、正常ホール効果・異常ホール効果では説明出来ないホール電圧が検出でき、非共面的な磁気構造形成に伴うトポロジカルホール効果であると明らかにした。70 K以下においてトポロジカルホール抵抗率を明確に抽出することができ、その大きさはほとんど温度依存しなかった。トポロジカルホール抵抗率は正常ホール係数と仮想磁場の大きさの積に比例するため、キャリア数がほぼ温度変化しないMnGeにおいては、実空間における仮想磁場の大きさが70 K以下において一定であると言い換えられる。これは正しく仮想磁場の大きさがスピン配列で決定されていることを反映している。

さらに、中性子回折実験で得られた磁気構造のモデルを用い、仮想磁場の磁場依存性を計算したところ、単純立方格子モデル(3つのらせん磁気構造の重ね合わせ)がトポロジカルホール抵抗率を良く説明することを示した。

以上の議論から、MnGeにおいて3次的にスキルミオンが配列した状態が形成されている可能性を示した。

3. エピタキシャルFeGe薄膜におけるスキルミオン形成

背景

ローレンツ電子顕微鏡法によるB20型化合物の薄片試料(厚さ100 nm以下)の観察から、試料厚さが磁気周期と同程度以下になったときにスキルミオン磁気構造が広い温度・磁場領域において安定的に存在することが明らかになった。スキルミオンを用いた次世代メモリの開発のためには、スキルミオンホスト物質の薄膜が必要不可欠である。ローレンツ電子顕微鏡による観察結果は、応用化への可能性を大きく拓いたと言える。本研究ではさらに、B20型化合物FeGeの薄膜を作製し、それにおけるスキルミオン形成をトポロジカルホール効果で検出した。

エピタキシャルFeGe薄膜作製とトポロジカルホール効果の観測

分子線エピタキシー法を用いてシリコン(111)基板上にFeGe薄膜を作製した。FeGeが[111]結晶軸方向に成長したエピタキシャル薄膜が得られた。ホール抵抗率の測定結果から、80 K以下の低温領域において磁化に比例しないホール電圧が観測された。これはスキルミオン形成に伴うトポロジカルホール効果であると考えられる。さらに、そのホール効果の異常は磁場印加過程に対して履歴を示し、スキルミオンがゼロ磁場においても準安定的に存在している可能性が明らかになった。

4. CoGeにおける3次元ディラック電子状態と大きな熱電特性

背景

エネルギーと結晶運動量が線形分散の関係を持つバンド構造においては、電子の有効質量がゼロとなり、相対論的效果が有効になるディラック電子状態が存在する。グラフェンやトポロジカル絶縁体や鉄系超伝導体といった様々な物質系においてディラック電子の物性が精力的に研究されている。2次元系であるグラフェンやトポロジカル絶縁体の表面状態とは異なり、B20型化合物CoSiにおいては3次元のディラック電子状態が発現している。ディラック電子の状態密度は次元性(d)が上がるにつれてエネルギー(E)に対する依存性が E^d に比例するようになる。この振舞いは通常の金属における状態密度のエネルギー依存性($\propto E^{1/2}$)と大きく異なる。本研究では特徴的な状態密度のエネルギー依存性に着目し、B20型Co化合物における大きな熱電効果を説明した。

CoGeにおける熱起電力の電子フィリング依存性

高圧合成法を用いて $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ や $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{Ge}$ を作製し、熱起電力の電子フィリング依存性を測定した。フィリングを変化させると、ディラック電子系に特有のゼーベック係数の符号変化が観測され、ゼーベック係数の大きさはCoGeにおいて最大であった。バンド構造計算を行った結果、CoGeにおいてもバンド構造が線形のエネルギー分散をもっていることが分かった。CoSiと同様にゲルマニウム化合物においてもディラック電子状態の存在とそれに伴う大きな熱電効果を検出したと言える。