

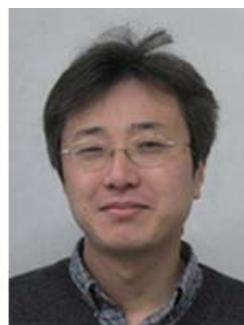
フォーカス 26 <第30回> : 成果事例クローズアップ (NIMS 国際ナノテクノロジーネットワーク拠点)

極低温ローレンツ電顕法を用いた、渦巻状スピン「スキルミオン」の生成とその可視化

^a 科学技術振興機構 ERATO 十倉マルチフェロイクスプロジェクト, ^b 東京大学大学院工学系研究科, ^c 独立行政法人理化学研究所 基幹研究所

于 秀珍^a, 小野瀬佳文^{a, b}, 金澤直也^b, 永長直人^{b, c}, 十倉好紀^{a, b, c}

独立行政法人物質・材料研究機構 外部連携部門 (元・超高压電顕共用ステーション長) 松井良夫



(左から) 于 秀珍, 金澤直也, 小野瀬佳文



(左から) 永長直人, 十倉好紀, 松井良夫

要旨

平成 21 年度の文部科学省ナノネット電顕支援を活用することにより, 私たちは NIMS の極低温電顕を用いて $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ 中のスキルミオン (Skyrmion) と呼ばれる渦状のスピン状態を直接観察することに成功し, その成果は Nature 誌 vol.465, 901-904, (2010) に掲載されました。「スキルミオン」とは, 1960 年代に素粒子物理学者 (Skyrme) により予言されていたものです。物質中に

スキルミオンが生成すると, 特異な電磁気効果が誘起されることが期待されるため, これを直接観察する技術の確立が急務でした。今回私たちは, 非中心対称性の B20 型立方晶構造を持つらせん型磁性体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ という金属間化合物に着目し, 電子顕微鏡の磁界型レンズの垂直磁場を精密制御することにより, らせん型スピン構造を渦状スキルミオン構造に変化させ, 更にその過程をローレンツ電子顕微鏡像として可視化することに世界で初めて成功したのです。更に平成 22 年度には, FeGe において室温近傍でスキルミオンを発生させ, これを可視化することにも成功し, Nature Materials 誌 vol.10, 106-109 (2010) に発表しました。本稿は, 于秀珍他, 顕微鏡 45, 273 (2010) の解説記事をベースに, これまでの一連の研究内容を, できるだけわかりやすく解説したいと思います。

*問い合わせ:

NIMS 国際ナノテクノロジーネットワーク拠点

(独) 物質・材料研究機構

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

電話: 029-859-2777

E-mail: nsnet@nims.go.jp

1. はじめに

1986年、スイス・チューリヒのIBM研究所のBednorzとMuller[1]が「酸化物高温超伝導体」を発見し、大フィーバーをもたらしました。その後、酸化物超伝導体は「強相関電子系物質」と呼ばれる一群の物質系に含まれることが認識されてきました。1990年代には今回の研究の指導者である十倉等が、特異な磁気特性（超巨大磁気抵抗効果など）を有する「マンガン系酸化物」という新たな強相関電子系物質を見出し、これも大フィーバーとなりました。NIMSの前身の無機材研ではこの頃から既に、超高压電顕による極低温観察で十倉グループとの研究協力を行っています[2]。「強相関電子系」物質群は新たな物性を探求するための宝庫とみなされ、今日でも固体物理の最も活発な研究分野となっていますが、その最大の特徴は「スピン」が決定的に重要な役割を担うことです。スピンの秩序状態[3][4][5]が、超伝導発現機構や電磁気応答などの物性と深く関わっていることが分かってきました。このため従来にない新奇なスピン秩序状態とそれに起因する電気磁気機能を応用する分野、「スピントロニクス」が将来の高性能デバイス開発に多大な寄与をすることが期待されているのです[6]。

こうした情勢を背景にNIMS（旧・無機材質研究所）では、超伝導プロジェクト（マルチコアプロジェクト）の第2期（1995年から2001年度）において、磁気構造の可視化を行うための「極低温ローレンツ電顕法」の開発と、マンガン酸化物を代表とする「強相関系材料」への応用を、精力的に展開して参りました[7][8][9]。

超伝導マルチコアプロジェクトは2001年度で終了しましたが、それと入れ替わるように2002年から「ナノテクノロジー総合支援（ナノ支援）プロジェクト」が開

始されました。このプロジェクトは特徴ある大型解析機器を、広く国内の大学、民間企業などに活用していただくもので、われわれも超伝導プロジェクトで整備してきた一連の電子顕微鏡と周辺設備を、多様な材料分野に活用していただく良い機会であると考え積極的に参画しました。2007年以降は「ナノテクノロジーネットワーク」（ナノネット）に衣替えしましたが、NIMSのローレンツ電顕は多様な磁性体の磁気構造をナノレベルで解明することに貢献してきました。今回私たちは、この電顕を新しい合金系の磁性体に活用することによって、「スキルミオンの可視化」という、きわめて挑戦的な課題に取り組み、最終的にこれを成功させることができました。

本研究でまずとり上げた $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ は、非中心対称性のB20型立方晶構造を持つ物質で、約25K以下で「らせん型」のスピン配列をとる（らせん磁性体、図1a, b）ことが、2006年度に実施したナノネット支援による、内田等のローレンツ電子顕微鏡観察[11][12]で既に分かっていました。ところが、2009年になると、この「らせん型」磁気構造状態に、僅かな磁場を印加すると、スキルミオン（Skyrmion）と呼ばれる新規な磁気構造が出現するという報告が、中性子小角散乱実験を基になされたのです[13]。スキルミオンとは素粒子分野の理論研究者であるTony Skyrme[14]が提唱した、トポロジカル（位相幾何学的）なスピン配列状態で、具体的には、図1c, dに模式的に示すようにスピンは「渦状」になります。渦の中心ではスピンは外部磁場と反対方向を、一方外側ではスピンは外部磁場と同一方向に整列します[14][15][16][17]。スキルミオンが出現する温度範囲はしかしながら極めて狭く、中性子小角散乱実験では、TN直下の僅か数ケルビンの狭い温度領域でしか観察されません[13]。一方、モンテカルロ・シミュレーションによれば、二次元的な

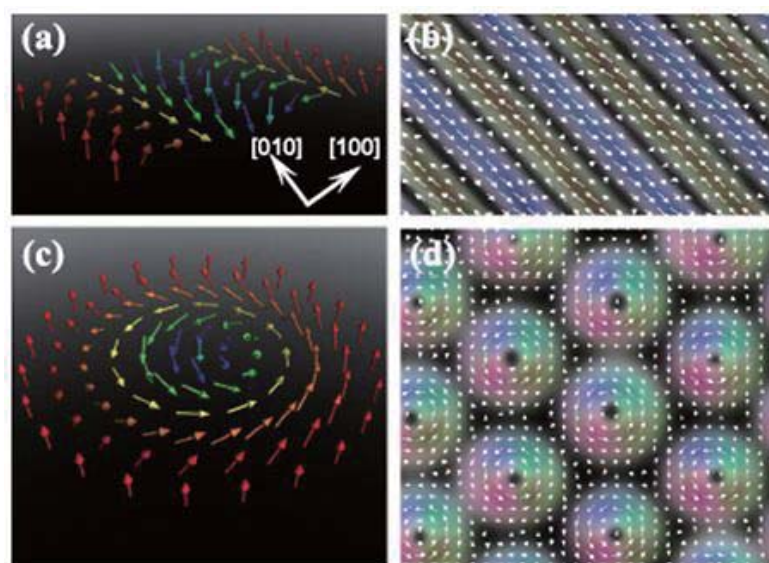


図1 らせん磁性体 (a-b)、スキミオン (c-d) の三次元模式図 (a, c) とモンテカルロ・シミュレーション[18]により理論的に得られた二次元スピントクスチャー (b, d)。矢印は磁化の方向と強さを示します。



図2 (a) スキルミオン観察に用いられた、300kV 汎用分析型電子顕微鏡 (Hitachi : HF-3000S)



図2 (b) 試料研磨に用いられたイオン研磨装置 (Gatan 社製 PIPS)

薄膜試料では、スキルミオン格子が比較的安定に存在することが理論的に予測されました [18]. 透過型電顕 (TEM) のサンプルは必然的に薄膜ですから、透過電顕によるローレンツ観察が他の手法 (例えば中性子回折法) に比べて、スキルミオンを捉えるのには極めて有効であると考えられました. また位相計測法 (TIE) と併用することによって、磁化の空間分布をナノレベルでマッピングすることも出来るのです [18][22]. 今回、私たちは冷陰極電界放出型電子銃 (Cold-FEG) を備えた、300kV 分析電子顕微鏡 (Hitachi HF-3000S) (図2 (a) に外観写真を示します) の磁界型対物レンズの励磁を精密制御して、らせん磁性体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ に百ガウス程度の磁場をかけ、スキルミオン格子を生成させ、さらに渦状の磁化分布をローレンツ電顕像として可視化することに世界で初めて成功したのです [19][20][21].

2. ローレンツ電子顕微鏡法と磁場印加の原理

私共がこれまでマンガン酸化物等の磁区観察に用いてきた、標準的なローレンツ電顕 (Hitachi: HF-3000L) は、強磁性体の自発磁化を観察するのが主たる目的でしたの

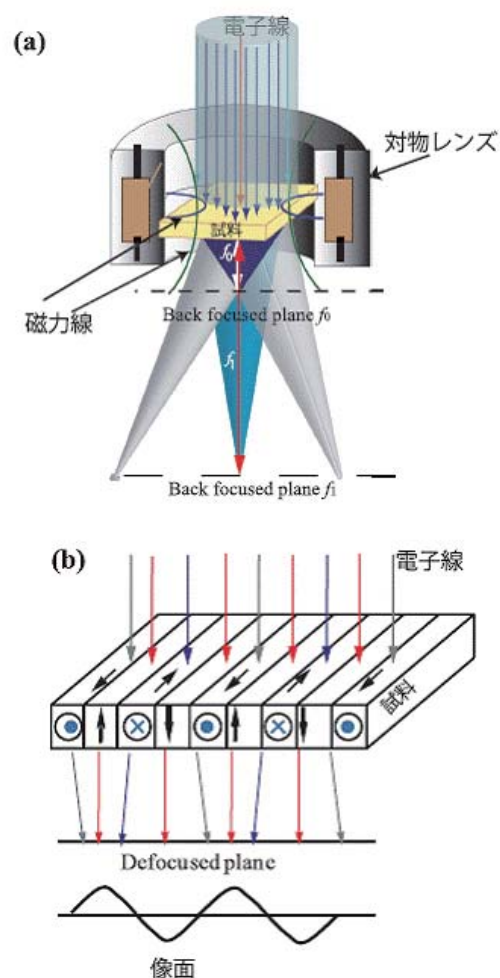


図3 (a) 対物レンズ電流を変化させた時の電子顕微鏡の結像光路図.
(b) ローレンツ電顕法の模式図 [21].

で、試料への磁場印加機能は極めて限定的で、今回スキルミオン生成に必要な、数百ガウスの磁場を「試料面に垂直方向に」印加する機能はありません. したがってこの装置では、らせん型磁性体に垂直な磁場をかけて、スキルミオンに変化させるのは不可能です. そこで今回我々は、もう1台の汎用型分析電子顕微鏡 (Hitachi: HF-3000S) を使用することを検討しました. TEM の通常観察モードでは高い倍率と原子レベル分解能を得るために、レンズ電流を大量に流し、焦点距離を短くするのが一般的です. この場合図3 (a) の青色の結像経路のように、加速電圧 300kV の場合、試料面ではおよそ 2T-3T の強磁場が発生しており、試料の磁化は一般に飽和してしまいます. スキルミオンもこのような強磁場下では存在できません. 一方、図3 (a) の水色で示した結像光路のように、レンズ電流を減らすと、試料面での磁場が減少します. うまく制御すれば、スキルミオン生成条件 (数百ガウス) を得ることが原理的に可能です. また焦点距離を長くすると、カメラ長が長くなることによって、回折図形の拡大倍率が大幅に増大しますから、試料中の自発磁化に対応した電子線の偏向の検出がより容易になります. つまり、対物レンズ電流を減少させることによって、スキル

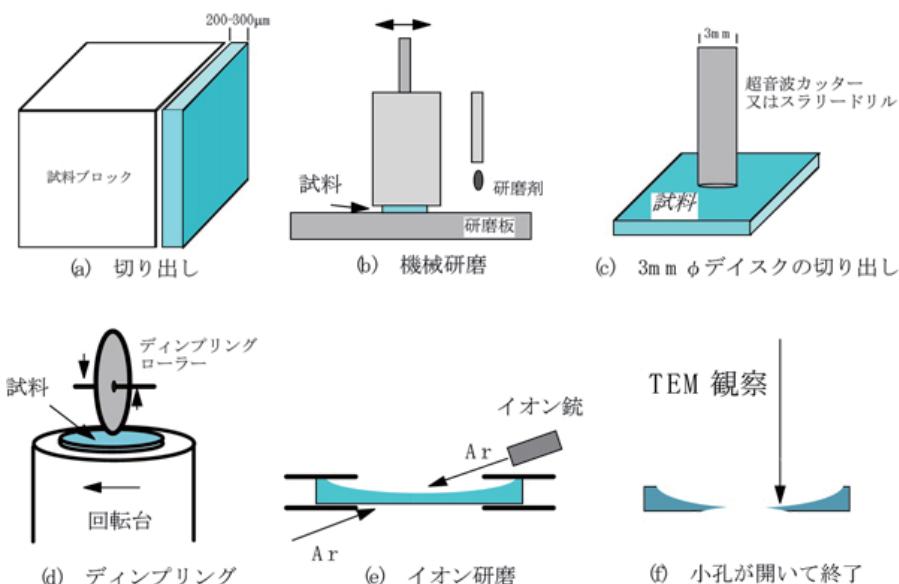


図4 試料研磨手順の模式図

ミオンを生成させ、かつそれをローレンツ観察することが可能になるわけです。図3 (b) は、ローレンツ電顕法による磁性体の観察原理の模式図です。試料内部の、入射電子線と平行な磁化成分は、電子線の偏向に寄与せず、磁気コントラストは現れません。一方、入射電子線と垂直な磁化成分（薄い試料の面内成分）には、ローレンツ力が働くため、電子線は偏向され、収束像（明るい）や発散像（暗い）が像面に形成され、磁気コントラストが得られます。このような観察法は「フレネル法」とも呼ばれ、白黒のコントラストから観測面に平行な磁化の情報を得ることが出来ます。

3. 実験

今回の観察用試料は単結晶 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ で、ERATO にて浮遊帯域溶融 (FZ) 法 [10] によって作製されました。これを受けて NIMS では機械研磨とイオン研磨で 20nm 程度まで薄くし、電顕観察用のサンプルを得ました。今回使用したイオン研磨装置（米国 Gatan 社製 PIPS）の外観写真を図2 (b) に示しました。機械研磨からイオン研磨装置にいたる一連の手順の模式図を図4 (a) - (f) に示します。得られた試料は電子顕微鏡用の液体ヘリウムホルダ（オックスフォードインスツルメント製）に取り付けた後、前述の冷陰極電界放出型電子顕微鏡（日立 HF-3000S, 300kV）で観察を行いました。対物レンズ電流をゼロから徐々に増加させ、らせん磁性体に垂直な磁場を印加しながら、磁区構造の観察を行いました。磁化分布を求めるため、位相計測法・強度輸送方程式法（計算は QPt (HREM Ltd. 製) ソフトを使用) [21] を用いて、正焦点から外した二枚（アンダーフォーカスとオーバーフォーカス）のフレネル型ローレンツ電顕像の位相変化を抽出

し、磁化の空間分布をマッピングしました。次章に観察結果を述べます。

4. らせん状態の磁化分布の観察

図5 (a, b) は 25K・無磁場条件での $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ のローレンツ電顕像です。白黒の縞状（ストライプ）パターンが観察されますが、アンダーフォーカス像 (a) とオーバーフォーカス像 (b) のコントラストが反転していることから、このコントラストが磁気構造を反映していると判定されます。強度輸送方程式法 (TIE) でこれらのローレンツ像の z 方向（電子線と平行）の位相変化を計算することにより、試料面内の 2 次元磁化分布が得られます。その結果を図5 (c) に示しますが、各カラーと矢印が磁化の方向および大きさの対応関係を表しています。この磁化分布はモンテカルロ・シミュレーション [18] により理論的に得られた 2 次元系らせん磁気構造 (図1b) とよく一致しており、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ が極低温・無磁場条件ではらせん型スピン構造を持つことを実証しています。また、

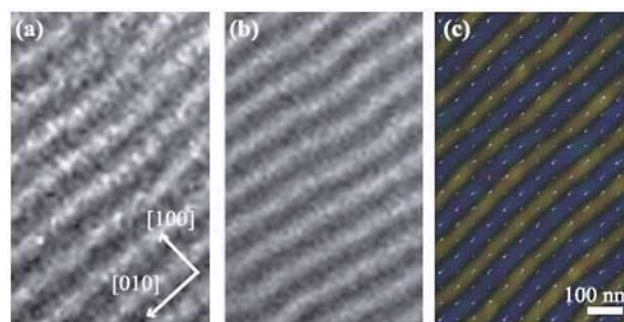


図5 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ における、自発的ならせん磁気構造 [19]. (a) オーバーフォーカス像. (b) アンダーフォーカス像. (c) 磁化分布.

らせんスピンの繰り返し周期とその方向は、それぞれ 90nm と [100] であり、中性子散乱実験の結果と一致していることも分かりました。

5. 弱磁場印加によるスキルミオンの生成および消滅

ここからが本支援研究のクライマックスです。らせん型のスピン配列に、数百ガウスの磁場を印加すると、確かに渦巻状のスキルミオンが出現することが確認されたのです。図 6 には、 $T=25\text{K}$ における様々な磁場におけるローレンツ電顕像（オーバーフォーカス像）を示します。図 6 (a) には前章で述べた無磁場のらせん磁気構造が観察されています。このらせん磁気構造に、徐々に磁場を印加すると、図 6 (b), (c) に示すように縞状パターンが崩れ始め、同時にスキルミオンの渦巻状スピンに対応すると思われる、白い粒状のパターンがところどころに現れ始めます。アンダーフォーカスでは粒上コントラストが黒に変わりますので、磁気構造を反映したのであると考えられます。このようならせん磁性とスキルミオンとの共存相では比較的スキルミオン単体が独立して運動することが期待できます。印加磁場を 50mT(500 ガウス)まで増加すると縞状パターンはほぼ完全に消失し、ほぼ

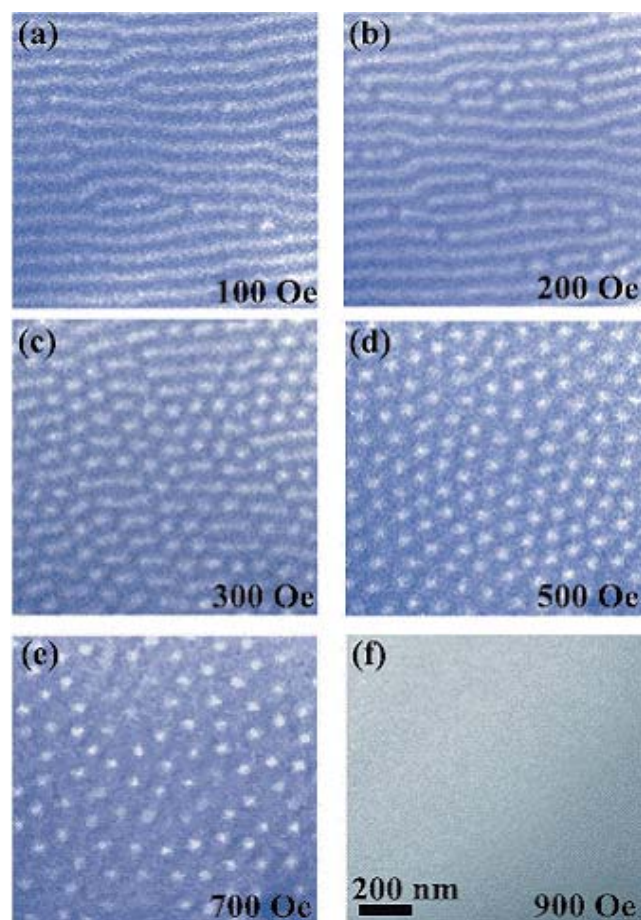


図 6 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ の、25K におけるローレンツ電子顕微鏡像の磁場変化 [19]

完全なスキルミオンの三角格子が形成されました。さらに磁場を 70mT (700 ガウス) まで増加させると、図 6 (e) に示すように、スキルミオン格子も崩れはじめ、スピンが外部磁場方向（試料と垂直方向）に沿って揃った強磁性状態が局所的に現れ、スキルミオンと強磁性相が共存している状態が観察されます。最終的に磁場を 80mT(800 ガウス) 以上に上げますと、スキルミオンはほぼ完全に消失、強磁性の単一ドメインが形成されるため、ローレンツ像は一樣なものとなります (図 6 (f))。

6. 単一スキルミオン内の磁化分布

これまでは、スキルミオンの生成過程について述べましたが、個々のスキルミオンの磁化状態について、より詳細に解析を行いました。図 7 に $T=25\text{K}$ における、磁場下 ($B=50\text{mT}$) のローレンツ顕微鏡像 (a-b) とその磁化分布 (c) を示します。この図は位相計測法・強度輸送方程式法を用いて、高分解能ローレンツ実空間像 (a-b) を解析することにより得られた磁化の面内成分の空間分布マップです。図 7 (d) は図 7 (c) の拡大像で、カラーは磁化の方向を表しており、例えば磁化が右を向いている場合には赤色で表示されています。また、鮮やかな（明るい）色ほど磁化の面内成分が大きいことを示しており、黒い領域では磁化の面内成分は極めて弱くなっています。スキルミオンの直径とスキルミオン格子の格子定数はほぼ等しく、およそ 90nm です。実空間観察したスキルミオン格子の磁化分布と、モンテカルロ・シミュレーションにより理論的に得られた 2 次元系スキルミオンの面内磁化成分 (図 1 (c)) は非常によく一致しており、中心および外周のスピン方向が面に垂直であることが強く示

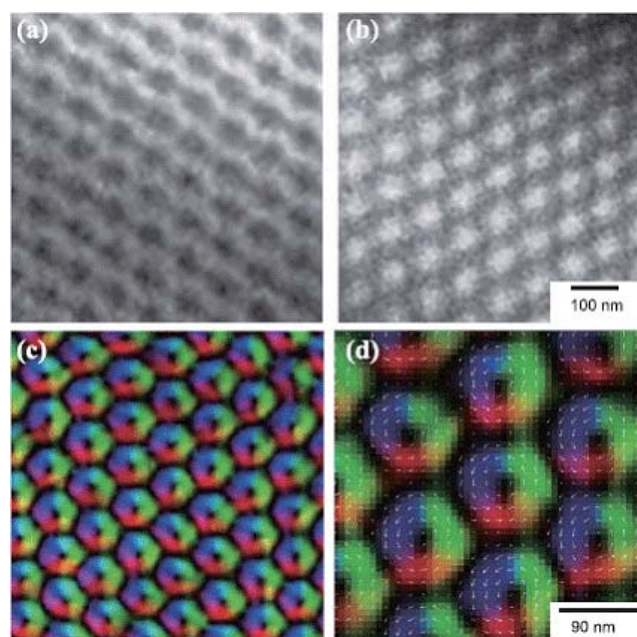


図 7 スキルミオン格子のローレンツ像 (a-b)、TIE による磁化分布 (c) とその拡大像 (d) [19]。

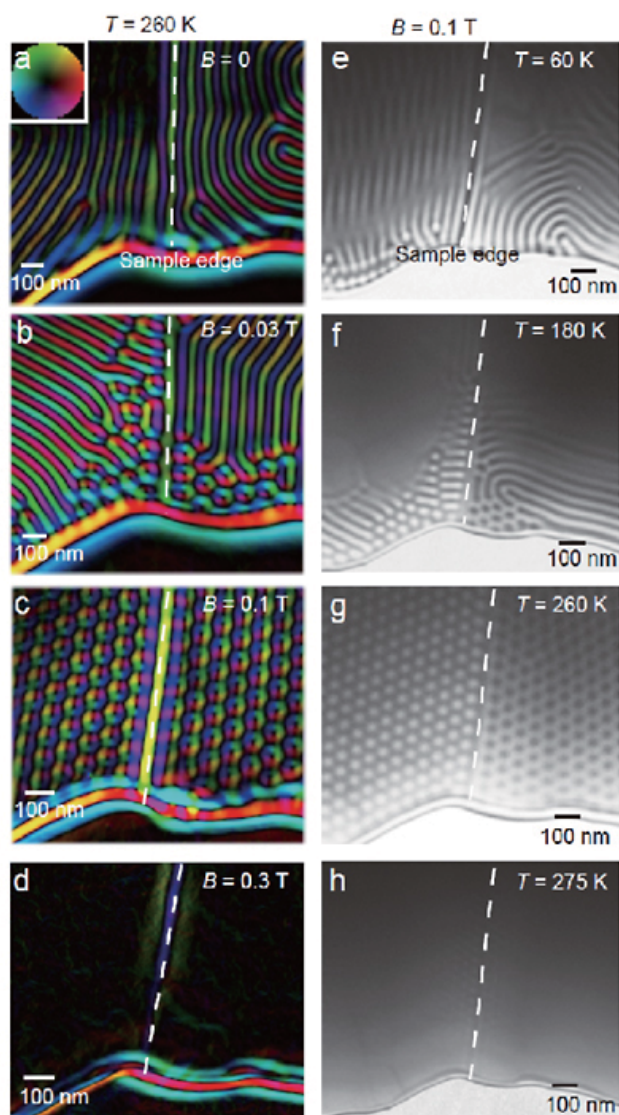


図8 FeGeの室温近傍でのスキルミオン観察結果 [23]. 中央部の破線は結晶界面に相当します. 左カラムの(a) - (d)は温度260Kに固定して、磁場によるスキルミオン生成と消失過程のTIE解析結果を示します. 一方右カラムは、磁場を0.1テスラ(1000 Gauss)に固定して、60Kから275Kのローレンツ像の温度変化を示します.

唆されます. 中心部と外周部の面積を比較すると、外周部が大きいため、外周部のスピンは磁場と同一の方向を、一方中心部では磁場と反平行に整列していると考えられます.

7. 室温近傍でのスキルミオン観察 (FeGe)

これまで $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ について、約25Kという極低温でのスキルミオン観察結果を紹介しました. 基礎科学としては大変興味深いものの、これを実用デバイスとして利用するにはもう少し高温、できれば室温に近い温度でスキルミオンを生成させることが必要となります. そこで次のステップとして私たちはFeGeという物質系に着目して同様の実験を行いました. その結果は2011年のNature Materials誌に掲載されました [23]. 図8に得られた結果の一部を紹介いたします. 左カラムのカラー像(TIE)は、約260Kという極めて室温に近い条件で得られたもので、無磁場(図8(a))ではらせん磁気構造による縞状コントラストが、磁場の上昇とともにスキルミオンの三角格子に変化するが(図8(b), (c)), 最終的には強磁性になり複雑なコントラストは消失しました. 一方右カラムは磁場を $B=0.1\text{T}$ に固定し、温度を60Kから275Kに変化させた結果も示します. ここで一点特筆すべきは、中央に結晶界面が存在しており、その両側では渦状スピンの巻き方向(カイラリティー)が反転していることです.

8. 終わりに

今回私たちは、ナノネット電顕支援制度を活用することによって、らせん磁性体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ に対して、電子顕微鏡内で対物レンズ磁場を巧みに制御して、渦状スキルミオン格子を生成し、さらにこれをローレンツ電子顕微鏡像として実空間観察(可視化)することに世界に先駆けて成功しました. 実空間観察により得られた2次元ス

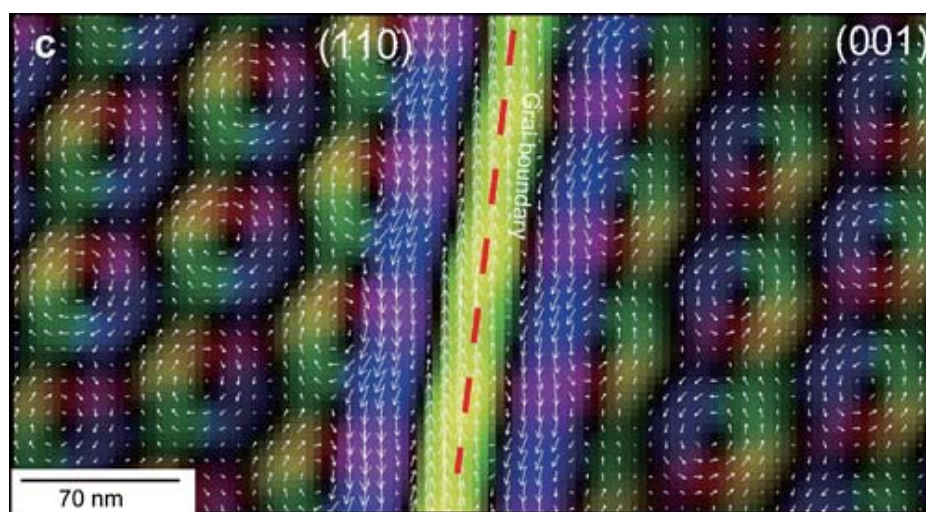


図9 図8(c)の拡大図. 中央の結晶粒界を挟んで、スキルミオンのスピン回転方向(カイラリティー)が反転していることが分かります [23].

スキルミオンのスピン構造はモンテカルロ・シミュレーションにより理論的に得られた2次元系構造とよく一致することが分かりました。スキルミオンは、まず無磁場状態で25K程度に冷却してらせん磁気構造を生成させ、ここに百ガウスオーダーの磁場をかけることによって、徐々に生成しますが、約500ガウスで、ほぼ完全なスキルミオン三角格子となることが確認できました。また、実空間観察という特性を生かして、渦状スキルミオンと縞状らせん磁気、あるいは渦状スキルミオンと強磁性の共存状態をナノレベルで観察することにも成功し、相境界では単一のスキルミオンが独立に運動しうることなどの知見が得られました。モンテカルロ・シミュレーションによれば、スキルミオンは二次元系（薄膜）で特に安定に存在すると予測されているため、薄膜試料を前提とする透過型ローレンツ電顕法は、このような非線形のトポロジカルスピン構造の解析に極めて有効であり、今後も多大な貢献が出来るかと期待しています。

謝辞

本研究は、科学技術振興機構・ERATO・十倉マルチフェロイクスプロジェクト、物質・材料研究機構（NIMS）、東京大学、理化学研究所、及び韓国 Sung Kyun Kwan 大学の共同研究です。本稿で主に紹介した、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ に関する共同研究者である、J.H. Park 及び J.H. Han（韓国 Sung Kyun Kwan 大学）に深く感謝いたします。また後半で紹介した FeGe に関する共同研究者である、石渡晋太郎（東大）、木本浩司（NIMS）、張偉珠（NIMS）の各氏にも深く感謝いたします。

さらに有益な助言を頂いた、有馬孝尚（東大）、石塚和夫（HREM Research Ltd）、浅香透（名工大）、金子良夫（ERATO）の各氏に深く感謝いたします。

今回のナノネット支援の責任者は平成21年度までは松井が務めました。平成22年度からは原徹氏（NIMS）が引き継いでおります。原氏を始めとする、電顕支援関係者のサポートに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Muller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [2] Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, and Y. Matsui, Phys. Rev. B 51, 3297 (1995)

- [3] E.P. Wigner: Phys. Rev. 46, 1002-1011 (1934)
- [4] Y. Tokura, and N. Nagaosa: Science, 288, 462-468 (2000)
- [5] J.M. Tranquada et al.: Nature, 375, 561-563 (1995)
- [6] 永長直人, 十倉好紀: 日本物理学会誌, 64, 413 (2009)
- [7] T. Asaka, T. Kimura, T. Nagai, X. Z. Yu, K. Kimoto, Y. Tokura and Y. Matsui, Phys. Rev. Lett. 95, 227204, (2005)
- [8] T. Nagai, H. Yamada, M. Konoto, T. Arima, M. Kawasaki, K. Kimoto, Y. Matsui and Y. Tokura, Physical Review. B 78, 184414 (2008)
- [9] X. Z. Yu, Run-Wei Li, T. Asaka, K. Ishizuka, K. Kimoto and Y. Matsui, Appl. Phys. Lett. 95, 092504 (2009).
- [10] Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch and M. Roth: Solid State Commun., 19, 525-528 (1976)
- [11] M. Uchida, Y. Onose, Y. Matsui, and Y. Tokura: Science, 311, 359-361 (2006)
- [12] 内田正哉, 小野瀬佳文, 松井良夫, 十倉好紀, 固体物理, Vol.41(No.5) 345-351 (2006)
- [13] S. Mühlbauer et al.: Science, 323, 915-919 (2009)
- [14] T. Skyrme: Nuclear Physics, 31, 556-569 (1962)
- [15] R. Rajaraman: Solitons and Instantons. Elsevier North-Holland, Amsterdam (1987)
- [16] S.L. Sondhi, A. Karlhede, S.A. Kivleson and E.H. Rezayi: Phys.Rev. B, 47, 16419-16426 (1993)
- [17] S.V. Grigoriev et al.: Phys. Rev. B, 76, 224424 (2007)
- [18] S. D. Yi, S. Onoda, N. Nagaosa, and J. H. Han, Phys. Rev. B 80, 054416 (2009)
- [19] X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa and Y. Tokura, Nature 465, 901-904 (2010).
- [20] 小野瀬佳文, 于 秀珍, 金澤直也, 松井良夫, 永長直人, 十倉好紀: 固体物理, 45, 31 (2010)
- [21] 于秀珍, 小野瀬佳文, 金澤直也, 永長直人, 十倉好紀, 松井良夫, 顕微鏡 45, 273 (2010).
- [22] K. Ishizuka and B. Allman: J. Electron Microsc., 54, 191-197 (2005)
- [23] X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, Y. Tokura, Nature Mater. 10, 106-109 (2010).

(物質・材料研究機構 元・超高压電顕共用ステーション長, 現・外部連携部門 連携コーディネーター 松井良夫)