

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04679

研究課題名(和文)メカニカルアロイング法による新規スキルミオン物質の創製

研究課題名(英文)Synthesis of novel skyrmion host materials via mechanical alloying

研究代表者

肖 英紀(肖英紀)(So, Yeong-Gi)

秋田大学・理工学研究科・講師

研究者番号：10719678

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):磁気スキルミオンと呼ばれるナノスケール磁気渦構造が、次世代磁気メモリの担体として期待されている。B20型構造をもつ遷移金属ゲルマニドは典型的なスキルミオンホスト材料であり、近年精力的に研究されているが、ほとんどの場合これらの合成には高温高压合成法が必要であり、元素選択が極めて限定的であった。そこで本研究は、より簡便に、かつ幅広い物質選択を可能にする合成手法として、メカニカルアロイング法をスキルミオン物質探索に応用することを目的とした。メカニカルアロイング法により、種々の2元素および3元素遷移金属ゲルマニドにおけるB20型構造の形成を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来高温高压合成を必要としたB20型遷移金属ゲルマニドの簡便な合成法が確立し、今後同手法を用いて、B20型合金以外にも通常合成では現れない新規なスキルミオン物質の探索に応用可能であると考えられる。幅広い元素置換、組成制御が可能となり、次世代磁気メモリ開発に向けて、物質選択の幅が広がることが期待される。

研究成果の概要(英文):Magnetic skyrmions are promising for use in future data storage devices because of their topological stability at nanometer-scale dimensions. Transition-metal monogermanides with a B20-type chiral structure were typical examples of chiral magnets that host stable magnetic skyrmions. Although skyrmion-host B20-type alloys have been intensively studied, the synthesis process have so far been limited to a high-pressure and high-temperature synthesis. Mechanical alloying is one of materials processing techniques for the formation of several alloys and compounds that are difficult or impossible to be produced by a conventional melting process. In this study, we applied mechanical alloying to synthesize B20-type transition-metal monogermanides, and successfully obtained several binary and ternary B20-type alloys without a high-pressure synthesis.

研究分野：工学

キーワード：スキルミオン 合金 磁性

### 1. 研究開始当初の背景

近年、反転対称をもたない結晶構造をもつ様々な磁性体において、図 1 に示す磁気スキルミオンと呼ばれるナノスケールの磁気渦構造が見出され、このナノ磁気構造 1 つを超低電流密度で駆動できることから、スキルミオン 1 つを 1 ビットとみなした低消費電力かつ高密度な次世代磁気記録デバイスの応用が検討されている[1,2]。現在最も多く研究されているスキルミオン発現物質は B20 型構造をもつ FeGe 等の遷移金属ゲルマニウム化合物であるが、ほとんどの場合これらの合成には高圧・高温条件を必要とする。スキルミオン形成に関する物質依存性を体系的に理解するためには、より簡便かつ系統的な物質探索可能な新たな合成プロセスが求められる。

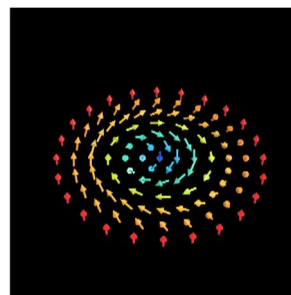


図 1. 磁気スキルミオン模式図

### 2. 研究の目的

本研究では、ボールミルを用いたメカニカルアロイング法をスキルミオン物質合成に応用することを目的とした。メカニカルアロイング法は、ボールミル装置内でボールと共に原料同士が回転・衝突・反応を高速で繰り返すことにより合金化する比較的簡便な手法であり、通常合成では現れない非平衡相や新規物質の創製が期待できる。したがって、高圧合成を必要としない B20 合金の合成が期待できるほか、従来 B20 構造に固溶しない元素の導入や B20 相の組成幅が広がることを見込まれる。典型的な B20 型合金として知られる 2 元系 TMGe(TM=Cr, Mn, Fe, Co)および TM を複数組み合わせさせた 3 元系合金について、メカニカルアロイング法による合成を試みた。

### 3. 研究の方法

試料は全て高純度原料粉末を所定の仕込み組成で秤量し、遊星型ボールミル装置(Fritsch, Premium Line PL-7)を用いて作製した。ジルコニア容器(45 ml)中にジルコニアボール(5 mm)および原料粉末を入れ、600 rpm~1000 rpm の回転(公転)速度で合成した。このときの原料対ボール重量比は 3 g : 51 g とした。安定性の評価および結晶性の制御のために、得られた合金粉末を Ta 箔に包み、石英管に真空封入した後、電気炉を用いて適宜熱処理を施した。各試料の相同定および結晶サイズの評価には粉末 X 線回折および透過型電子顕微鏡観察を用いた。磁化測定は振動試料型磁力計(VSM)を用いて 200 Oe の磁場中室温から 80 K の温度範囲で行った。

### 4. 研究成果

#### (1) メカニカルアロイング条件の探索

FeGe 合金に対して種々のボールミル条件におけるメカニカルアロイングを実施し、B20 相形成に最適な実験条件を検討した。その結果、ボールミル回転速度 1000 rpm 条件下で回転時間を変化させた場合、1 h 以上の合成により単相性の高い B20 相が得られることがわかった。0.5 h では B20 相以外の第 2 相が顕著に現れ、また 5 h のように長時間合成した場合、再び第 2 相が現れており、B20 相形成に最適な合成時間が 1 h から 3 h の範囲にあることがわかった。回転速度を 600 rpm から 1000 rpm まで変化させた場合、1000 rpm のみ単相性の高い B20 相が得られており、以降 1000 rpm の条件における他の合金系の合成を試みた。

#### (2) B20-TMGe(TM= Cr, Mn, Fe, Co)合金の作製

図 2 に 1000 rpm の条件で作製した TMGe (TM= Cr, Mn, Fe および Co)の粉末 X 線回折図形を示す。いずれの合金においても B20 構造の指数付けができ、B20 相の形成が確認できた。TM= Cr, Mn および Fe については、概ね B20 相の単相試料が得られた。一方、TM= Co では矢印で示した第 2 相がわずかに確認された。これは、合成条件の修正により改善できると考えられる。全ての試料の格子定数は他の合成法により作製された既報の B20 構造の格子定数[3]をよく再現した。以上のことから、メカニカルアロイング法を用いて高圧合成や化学輸送法等の従来法と同様に、単相性の良い B20 型合金を合成可能であることが示された。

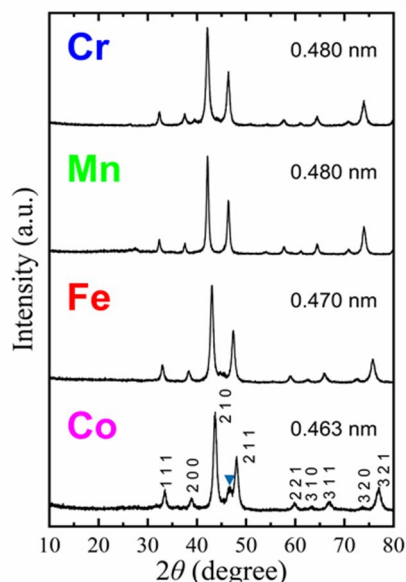


図 2. TMGe(TM= Cr, Mn, Fe, Co)の粉末 X 線回折図形

次に、得られた B20 相の安定性を評価するため、種々の温度で熱処理実験を実施した。図 3 に FeGe 合金を例として、メカニカルアロイング後種々の温度で 100 h 熱処理を施した試料の粉末 X 線回折図形を示す。図中メカニカルアロイング直後の状態を as-milled と表記した。FeGe の場合、熱処理温度の上昇とともに回折ピークがシャープになっていることから、結晶性の改善、結晶子サイズの増大が示唆される。また、923 K の温度まで B20 構造を保持し、973 K では他の構造へ変化することがわかった。他の TMGe 系についても、ある温度まで安定に B20 構造を保持し、それより高温熱処理では他相へ変態することがわかった。変態温度は合金系に依存しており、FeGe および CrGe では比較的高温まで B20 構造が保持されるが、MnGe および CoGe では 700 K 以下の温度で B20 構造から変態する。このことは、FeGe および CrGe は大気圧下での平衡状態図に存在する熱力学的安定相であるが、MnGe および CoGe は状態図に現れない準安定相であることと相関がある。メカニカルアロイングを用いることによって、このような準安定相の形成も可能であることが示された。

一般的に、メカニカルアロイング法により作製された試料は微細結晶粒の集合体となる。そこで各 TMGe 合金における粉末 X 線回折ピークの半値幅から、結晶子を球形と仮定したシェラーの式により結晶子サイズを算出し、熱処理温度に対してプロットした図を図 4 に示す。ここで 273 K に示したプロットは熱処理を施していない as-milled 試料である。熱処理していない as-milled 試料の結晶子サイズはおよそ 10 nm であり、熱処理を施すことによって結晶子サイズが増加することがわかる。また、熱処理温度の上昇に伴い、その効果も顕著である。ただし、一般的な合金の結晶粒径と比較すると微細である(例えば高压合成で作製した FeGe では 10000 nm 以上[4])。MnGe や CoGe は熱的な安定性が低く、高温熱処理により他相に変化するため、結晶子サイズを大幅に改善することはできなかった。図 5 は 923 K 熱処理を施した FeGe 合金の透過型電子顕微鏡明視野像である。試料が厚く電子線が透過しないため、この図から判別は難しいが、解析の結果 B20 構造をもつ数 10 nm ~ 数 100 nm の結晶子が凝集した粒子から成ることが確認できた。図 4 の結果では 923 K 熱処理の FeGe 合金では結晶子サイズは約 60 nm と見積もられており、概ね一致する結果となった。今後、図 5 のような凝集粒子を薄片化し、内部構造まで電子顕微鏡により明らかにすることが課題である。

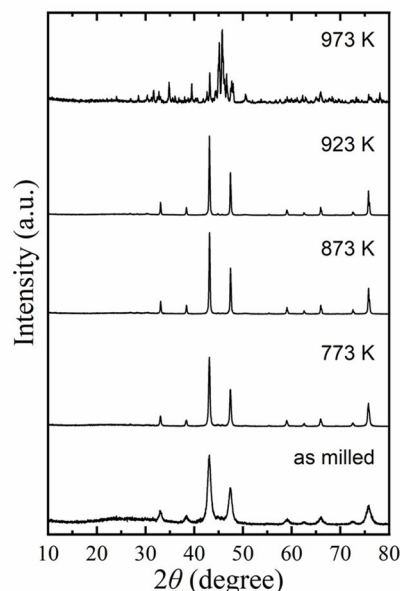


図 3. 熱処理した FeGe 合金の粉末 X 線回折図形

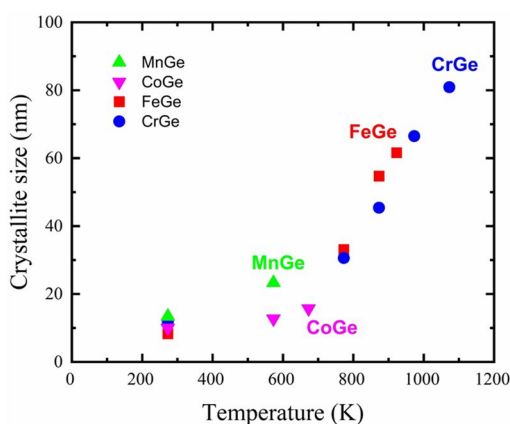


図 4. 各 TMGe 合金における結晶子サイズの熱処理温度依存性

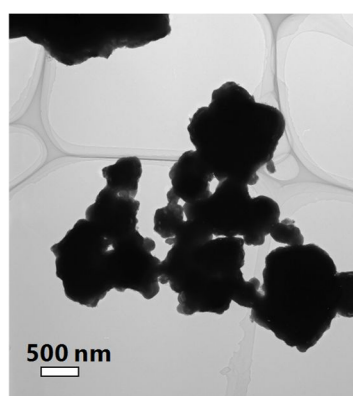


図 5. 923 K 熱処理後の B20-FeGe の透過型電子顕微鏡における明視野像

作製した試料のうち、B20 型 FeGe 合金はキュリー温度が室温に近い磁気スクリムン発現物質として知られている[5]。図 6 に VSM により測定した B20 型 FeGe 合金の磁化の温度依存性を示す。図より、強磁性転移を示すキュリー温度が 266 K と見積もられ、高压合成で作製された FeGe における報告と概ね一致した。

### (3) 3 元系 B20 型合金固溶体の作製

2 元系の結果に基づいて、3 元系合金における B20 型合金の作製を試みた。TMGe (TM= Cr, Mn, Fe および Co) の作製に用いた 4 種の TM 元素を、例えば  $Mn_xFe_{1-x}Ge$  合金のように、2 種類組み合わせた 3 元系ゲルマニドをメカニカルアロイングにより合成し、B20 型構造の形成を調査した。その結果、作製した 6 通りの TM 元素の組み合わせに対して、全ての合金系かつ  $x=0\sim 1$  の全組成範囲において B20 型構造の形成を確認した。図 7 にメカニカルアロイングにより作製した各種 3 元系 B20 型 TM ゲルマニド合金の格子定数の組成依存性を示す。TM 元素の組成比により、格子定数が系統的に変化していることがわかる。格子定数の増減の傾向は、TM 元素の原子サイズの傾向と良く一致しており、TM 元素が系統的に置換していることを示している。

以上のように、3 元系においても、メカニカルアロイングによる B20 合金作製が可能であることがわかった。焼結法と組み合わせたバルク合成も可能であることがわかっており [6]、今後組成の異なる一連の B20 合金に対する系統的な物性研究ならびにスキルミオン観察に展開していく予定である。さらに、従来 B20 構造に固溶しない元素の導入や新規な元素の組み合わせによる B20 型構造の探索が見込まれる。

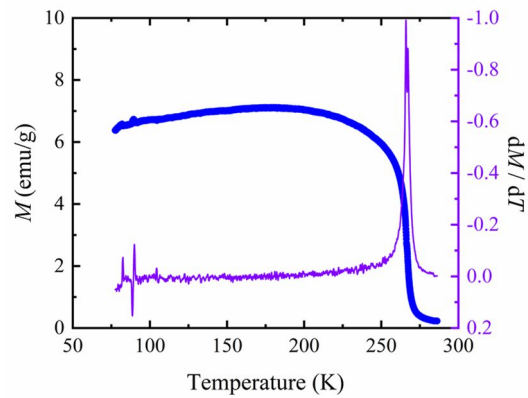


図 6. B20 型 FeGe 合金の磁化の温度依存性

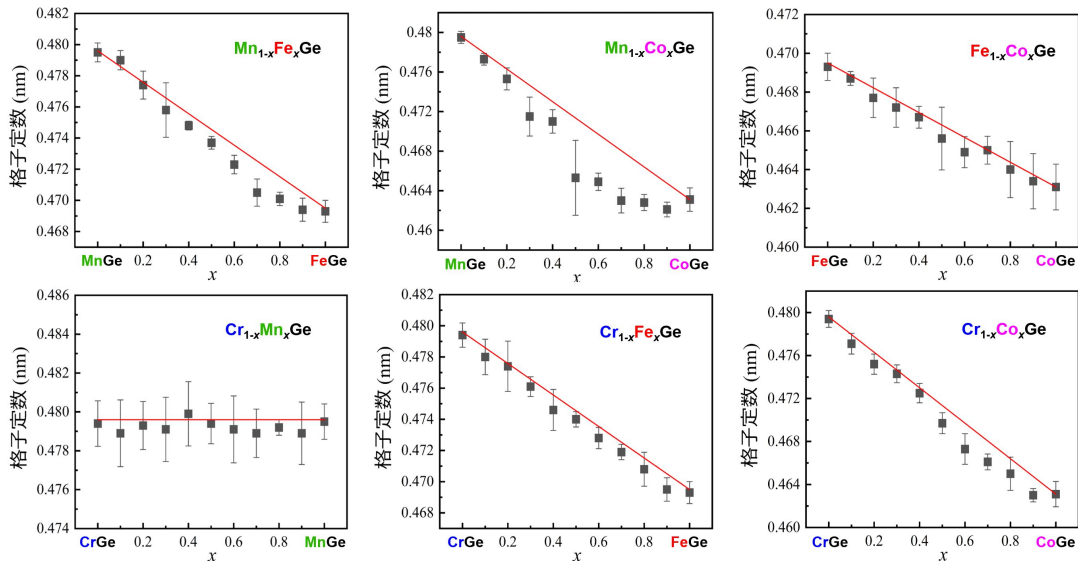


図 7. 各種 3 元系 B20 型 TM ゲルマニド合金の格子定数の組成依存性

### 参考文献

- [1] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii and P. Böni *Science*, **323** (2009) 915.
- [2] N. Nagaosa and Y. Tokura, *Nature Nanotechnology*, **8** (2013) 899.
- [3] Y. Xu, M. Yamazaki and P. Villars, *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) 11RH02.
- [4] M. Nagao, Y.-G. So, H. Yoshida, K. Yamaura, T. Nagai, T. Hara, A. Yamazaki and K. Kimoto, *Physical Review B* **92** (2015) 140415R.
- [5] X.Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W.Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui and Y. Tokura, *Nature Materials* **10** (2011) 106.
- [6] T. Hiroto, Y.-G. So and K. Kimura, *Materials Transactions* **59** (2018) 1005.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nagase T., Komatsu M., So Y.G., Ishida T., Yoshida H., Kawaguchi Y., Tanaka Y., Saitoh K., Ikarashi N., Kuwahara M., Nagao M.	4. 巻 123
2. 論文標題 Smectic Liquid-Crystalline Structure of Skyrmions in Chiral Magnet Co <sub>8.5</sub> Zn <sub>7.5</sub> Mn <sub>4</sub> (110) Thin Film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 137203
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.123.137203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagase Tomoki, So Yeong-Gi, Yasui Hayata, Ishida Takafumi, Yoshida Hiroyuki K., Tanaka Yukio, Saitoh Koh, Ikarashi Nobuyuki, Kawaguchi Yuki, Kuwahara Makoto, Nagao Masahiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Observation of domain wall bimerons in chiral magnets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3490
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-021-23845-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 船津和哉, 肖英紀
2. 発表標題 メカニカルアロイング法によるB20型合金の作製III
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田虎ノ介, 肖英紀
2. 発表標題 希薄SiドーブFeGe合金におけるB20型構造の形成
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田虎ノ介, 肖英紀
2. 発表標題 希薄SiドープFeGe合金におけるB20型構造の形成
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 船津和哉, 肖英紀
2. 発表標題 メカニカルアロイング法によるB20型合金の作製III
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安井隼太, 小松正弥, 肖英紀
2. 発表標題 -Mn型Co-Zn-(V, Cr)合金の作製II
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 船津和哉, 肖英紀
2. 発表標題 メカニカルアロイング法によるB20型合金の合成II
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 船津和哉, 肖英紀
2. 発表標題 メカニカルアロイング法によるB20型合金の合成
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安井隼太, 小松正弥, 肖英紀
2. 発表標題 -Mn型Co-Zn-合金の磁性における複合添加の影響
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安井隼太, 小松正弥, 肖英紀
2. 発表標題 -Mn型Co-Zn-(V, Cr)合金の作製
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小松正弥, 肖英紀, 濱中幸祐, 富樫将孝, 桑原真人, 長尾全寛
2. 発表標題 Co-Zn系 -Mn型合金の作製と磁気構造観察III
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 肖英紀, 小松正弥, 高場健太郎, 鈴木潤士, 桑原真人, 長尾全寛
2. 発表標題 -Mn型Co-Zn合金の合成と磁気構造観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第74回学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------