

「ワイル半金属における磁性とベリー曲率の磁場による制御機構解明」

兵庫県立大学理学研究科

藤井拓斗

1 研究の背景と目的

巨大異常ホール効果 (EAHE) と呼ばれる新たな現象は、次世代メモリ材料の開発につながる可能性があり、注目を集めている。EAHE の大きさは、「ベリー曲率」と呼ばれる仮想磁場の大きさに依存しており、このベリー曲率は、Weyl 点と呼ばれる特異な交差点 (節) を含むバンド構造に由来することが知られている。Weyl 点を持つ物質は「ワイル半金属」と呼ばれ、これまでに多くのワイル半金属で EAHE が観測されている[1,2]。

さらに、磁性を持つワイル半金属 (磁性ワイル半金属) では、外部磁場の印加によってベリー曲率の大きさを制御できることが分かってきた。しかし、ベリー曲率の起源となるバンド構造が外部磁場によってどのように変化するかについては、実験的には明らかになっていない。この原因は以下の2点にあると考えられる：

- 外部磁場下でバンド構造を観測する手法がほとんどない。
- 外部磁場によって誘起される磁気モーメントが交換相互作用を通じてフェルミ準位近傍のバンド構造を変調するものの、その交換相互作用の大きさが実験的に不明である。

本研究の目的は、これまで磁性研究を得意とし、我々が非磁性物質に対して外部磁場下におけるバンド構造特定プローブとして手法構築に成功した核磁気共鳴 (NMR) 法を磁性ワイル半金属に応用し[3]、外部磁場によってバンド構造がどのように変化するかを実験的に明らかにすることである。

2 研究方法・研究内容

本研究は、主に核磁気共鳴(NMR)測定に密度汎関数理論(DFT)計算を組み合わせた手法を用いて行なった。研究対象物質を磁性ワイル半金属候補物質と理論予測されている3つのEu系化合物(α -EuP₃, EuMg₂Bi₂, EuZn₂P₂)として、Eu系化合物に対する系統的な研究を行なった。Eu系化合物は、磁性を示すEu²⁺の場合にスピン角運動量 $S=7/2$, 軌道角運動量 $L=0$, 全角運動量 $J=7/2$ となるため、磁気モーメントの大きさは約 $7\mu\text{B}$ と非常に大きく、スピン軌道相互作用が非常に小さいため、磁気モーメント方向を磁場によって容易に揃えることが可能である。つまり、Eu系化合物は、磁場によって磁気モーメントを制御し易く、大きなバンド構造の変調も期待できる。さらに、NMR測定による研究との相性がよく、^{151/153}Eu核は、NMR測定可能核であり、磁気秩序相において、直接Euサイトの磁気的情報を得られるため、内部磁場や磁気構造の決定が可能となる。また、フェルミ準位近傍のワイル点を形成するバンドの主要軌道をもつPやBiに関してもNMR測定が可能であるため、Euの4f軌道との間での交換相互作用についても調べる事が可能である。具体的には、以下の測定と計算を行なった。

- 3つのEu系化合物に対して、単結晶試料を用いて¹⁵³Eu-NMR測定を行い、NMRスペクトルから得られる内部磁場と電場勾配の大きさの磁場の方向と強度依存性を測定。
- α -EuP₃に関して、³¹P-NMR測定を行い、静的磁化率を反映するナイトシフトと動的磁化率を反映する核スピン格子緩和率の温度・磁場・角度依存性を測定することで、Euの4f電子とPの3p電子間での交換相互作用について詳しく

く調べた。

- iii. DFT 計算を用いて、3 つの化合物のバンド構造と電場勾配の計算を行い、実験結果との比較を行なった。Eu 化合物のような電子間相互作用の大きい系では、電子間のクーロン相互作用 U を任意のパラメータとして取り入れる必要がある。この U を変化させた時に電場勾配がどのように変化するかを調べ、実験結果との比較を行った。

3 研究成果

3 つの Eu 系化合物に対して、 ^{153}Eu -NMR 測定を行い、NMR スペクトルを得ることに成功した。代表的なスペクトルとして、 EuZn_2P_2 に対して磁場 6 テスラを印加した場合の結果を図 1 に示す。磁場印加方向によってスペクトルの分裂幅に差が観測された。スペクトルの分裂幅の差異の大部分は、電場勾配の主軸と Eu サイトが感じる内部磁場の方向の違いに起因している。このことは、外部磁場の印加方向に沿って磁気モーメントが整列した矯正強磁性状態が実現していることを示している。また、スペクトルの解析から、電場勾配に比例する物理量である核四重極周波数 ν_Q が、外部磁場印加方向に依存することが明らかになった。通常、電場勾配は局所的な電荷密度を反映するため、外部磁場の方向によって変化することは、一般的ではない。このような電場勾配の外部磁場印加方向依存性は、 EuMg_2Bi_2 でも同様に観測された。

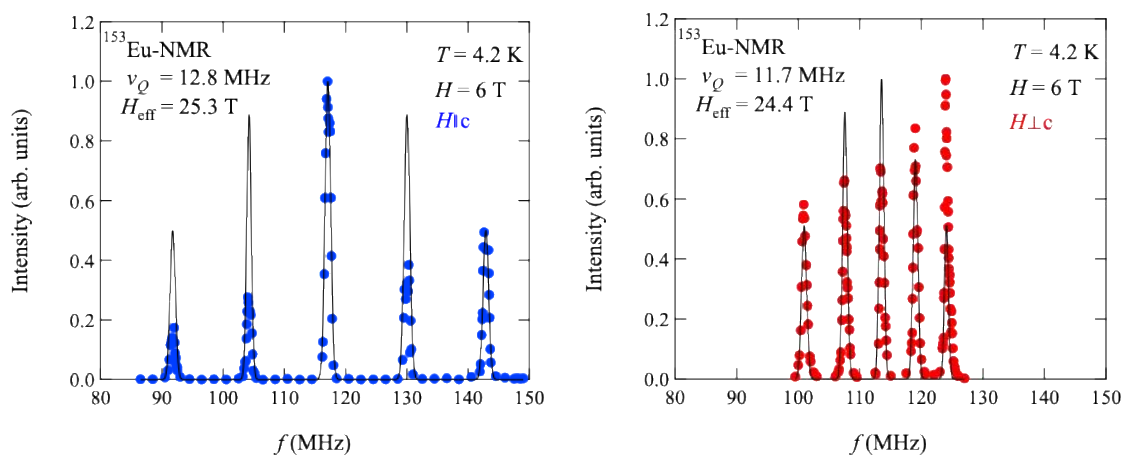


図 1 EuZn_2P_2 における ^{153}Eu -NMR スペクトル (左図)磁場 6 T を c 軸平行に印加 (右図)磁場 6 T を c 軸垂直に印加した場合の結果。実線はそれぞれハミルトニアンに基づいた NMR スペクトルの理論曲線。

磁場下での矯正強磁性状態を仮定して、図 2 で示す各磁気構造について DFT 計算を行い、電場勾配に磁場方向依存性が生じるのかを調べた。DFT 計算は、ワークステーション(Intel® Xeon(R) Gold 6330 CPU @ 2.00GHz × 56)を用いて、DFT 計算パッケージとして WIEN2k 及び FPLO をそれぞれ利用して計算した。計算結果は、実験から得られた電場勾配の絶対値とは一致はしなかったが、磁気構造の違いによって電場勾配が約 10%程度変化するという実験結果と一致する傾向を示した。この結果から、磁気モーメントが揃う方向の違いにより電子状態が変化することが示唆される。絶対値が一致しなかった理由としては、電子間のクーロン相互作用 U を適切に取り入れていないことが考えられる。今後、2-(iii)で述べた方法を用いて、適切な U を決定する予定である。

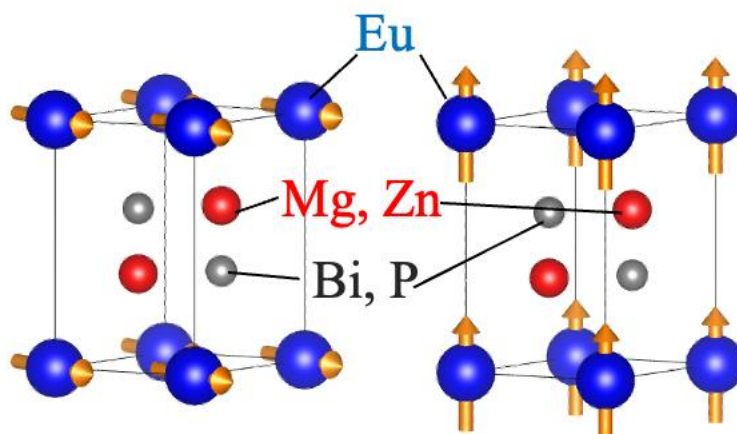


図 2 (左図)外部磁場を c 軸に垂直方向に印加 (右図) 外部磁場を c 軸に平行方向に印加した場合の磁場下での EuZn_2P_2 と EuMg_2Bi_2 で想定される磁気構造

Eu 原子核が感じる内部磁場(H_{eff})にも磁気構造の違いによって異なる結果が得られた。Eu の磁気モーメントを担う $4f$ 電子がつくり出す内部磁場を Eu 原子核が感じる機構は、 $4f$ 電子が Eu の s 電子の電子密度を偏極させ、その結果として原子核が内部磁場を感じる内核偏極相互作用であることを本研究から明らかにした。この内核偏極相互作用は、 s 電子を介して原子核位置で内部磁場を感じるため、一般的には等方的であることが知られている。しかし、本研究で得られた実験結果は、磁気モーメントの方向に応じて Eu 原子核が感じる内部磁場が変化することを示しており、電場勾配の場合と同様に、磁気モーメントの揃う方向によって電子状態が異なっていることを示唆している。これらの結果は、これまで未解明であった外部磁場印加方向の違いによる局所的な電子状態の変化を捉えたものである。

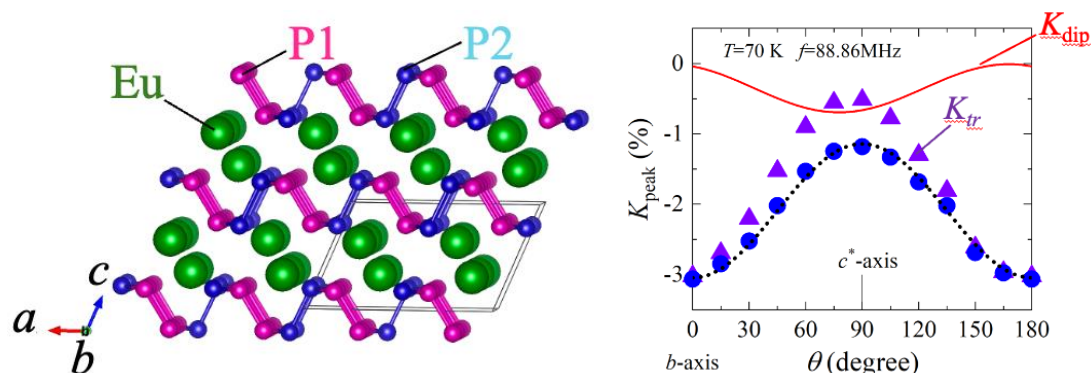


図 3 (左図) α - EuP_3 の結晶構造 (右図)NMR スペクトルから得られるナイトシフトの角度依存性(実験データ●、双極子磁場：実線、トランスファー超微細磁場▲)

次に、磁性サイトである Eu ではなく、フェルミ準位近傍の主要なバンド成分を担う P サイトの電子状態および交換相互作用について、 α - EuP_3 を対象に検討を行った。図 3 左図に示すように、 α - EuP_3 は磁性を担う Eu と 2 種類の P サイト (P1, P2) からなる結晶構造を有しており、P から成る層間に Eu が内包された構造をとる。このた

め、P サイトにおける電子状態は異方的であることが予想される。

そこで、P サイトにおけるナイトシフトの角度依存性を測定し、電子状態の異方性を評価した。測定は常磁性状態にある 70 K で実施し、 a 軸を回転軸として、 b 軸方向から ab 面に垂直な c^* 軸方向に磁場方向を回転させた。ナイトシフトが負の値を示す場合、その主成分は双極子相互作用 (K_{dip}) およびトランスファー相互作用 (K_{tr}) であり、観測されるピーク位置は $K_{\text{peak}}=K_{\text{dip}}+K_{\text{tr}}$ と表される。図 3 右図中の実線は、磁気モーメントが磁場方向に揃っていると仮定して計算した双極子相互作用の角度依存性を示している。一方、実験値との比較から、Eu の $4f$ 電子と P の $3p/3s$ 電子との間に働く交換相互作用に由来する K_{tr} が顕著な異方性を示すことが明らかとなった。これは、磁場印加方向に応じて交換相互作用が変化することを示しており、今後、バンド構造の磁場方向依存性を議論する上で重要な知見となると期待される。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究で対象とする磁性ワイル半金属は、次世代のメモリ素子やスピントロニクスデバイスへの応用が期待される、非従来型の巨大な異常ホール効果を示す材料である。しかしその発現機構や制御因子については、いまだ十分に解明されていないのが現状である。本研究では、磁気モーメントの配向を変化させることによりバンド構造が変化する可能性を示唆する知見を得ており、これは異常ホール効果の起源理解や新機能の設計に資する基礎的知見として、今後の材料設計に大きく貢献することが期待される。

また、本研究で構築・適用した NMR を用いた電子状態の検出手法は、特別な大型設備を必要とせず、一般的な実験室環境でも実施可能である。このため、材料探索の初期段階や多様な物質系への迅速な適用が可能であり、研究開発の加速化に寄与する汎用性の高い手法といえる。これにより、磁性・トポロジ材料の開発競争における国際的優位性の確保にもつながる波及効果が期待される。

[1] M. Kondo *et al.*, Phys. Rev. B 12 011033 (2022).

[2] A. H. Mayo *et al.*, Phys. Rev. X 12 011033 (2022).

[3] T. Fujii *et al.*, Phys. Rev. Lett. 7 130. 076041 (2023).