

令和元年6月14日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04005

研究課題名(和文) 強磁場自由電子レーザーX線回折・分光法による磁気・電荷・格子相関の解明

研究課題名(英文) Study on Spin-charge-lattice Correlations by High Magnetic Field X-ray Diffraction and Spectroscopy with X-ray Free Electron Laser

研究代表者

野尻 浩之 (NOJIRI, HIROYUKI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：80189399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：強磁場誘起相転移における多自由度相関による秩序状態を研究するために、パルス超強磁場とX線自由電子レーザーを用いたX線回折および発光分光を実現した。これを用いて、1)Y系高温超伝導体の磁場誘起電荷密度波相の相図と量子臨界点の関係の解明、2)スピncrossオーバー錯体Mn(taa)の磁場誘起転移におけるドメイン広がり転移温度および磁場誘起転移のヒステリシス領域における磁化と格子の時間変化の相関の2つを決定した。さらに、低次元導体等の電荷密度波や基礎物理実験への応用も展開した。これらの研究により、パルス超強磁場のX線自由電子レーザー利用研究への応用の一層の広がりが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、新しい物質科学のツールとして急速に発展しつつあるX線自由電子レーザー応用研究において、超強磁場環境を用いる事で、これまで物質に隠れていた微少な対称性の破れを伴う相転移や電荷・スピン・格子の絡み合いにより生じる複合的な相変化について、その起源や振る舞いを明らかにすることに道を開いた。より具体的には、高温超伝導体において、電荷とスピンの局在的秩序と超伝導状態の3者が競合することで、超伝導相内に並進対称性の破れをともなう電荷の波が存在する事を明らかにした。また、スピンの大きさそのものが変化するスピncrossオーバー転移において、格子が段階を追って変化する過程を捉えることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The high magnetic field x-ray diffraction and x-ray emission spectroscopy have been achieved by combining a pulsed magnetic field and a x-ray free electron laser. We have elucidated the phase diagram of magnetic field induced charge density wave in a Y-based high Tc superconductor and its relation to the quantum critical point. We have also determined the relation between the domain size and the transition temperature as well as the relation between the magnetization and the lattice constant in hysteresis area of the spin-crossover transition of Mn(taa). We have also investigate the charge density waves in low-dimensional conductor and the applications for fundamental physics. These studies open the new opportunities of using very high magnetic field for X-ray free electron laser related sciences.

研究分野：磁性・強相関電子系

キーワード：X線自由電子レーザー 強磁場 電荷密度波 超伝導 スピncrossオーバー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

熱揺らぎを抑制した超低温における強磁場誘起相転移では、本質的に量子ゆらぎが相転移を支配し、磁気・電荷・格子等、物質のもつ多自由度相関により特異な秩序状態が現れる。従来は、磁化や電気抵抗などのマクロ測定により、秩序変数を間接的に議論するのみであったが、我々は最近、X線回折、X線分光(吸収・磁気円二色性)、中性子回折をパルス強磁場下で世界に先駆けて実現し、強磁場量子ビーム科学分野を立ち上げた。その結果、超強磁場下において、磁気構造、結晶構造、価数、元素・軌道別磁化などを捉えることで、秩序変数を直接的に決定する事が可能になり、磁場誘起相転移の研究を革新した。

しかしながら、発生時間数ミリ秒のパルス磁場では、電荷の局在やフェルミ面の対称性変化がもたらす微弱な超格子反射測定は困難であった。X線分光においても、1次光学過程である吸収分光等は測定可能だが、2次光学過程を通して電子状態や電子励起に関する豊富な情報が得られる発光分光等は強磁場下では実現していない。このように、パルス磁場は、強磁場という本質的な利点はある一方、精度と方法の点で大きな制約があった。

我々は、この状況の打開のため、極めて高い瞬時強度をもつX線自由電子レーザー:XFELとパルス強磁場を組み合わせた実験手法の開拓に取り組み、銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ において、超伝導状態を抑制した時に現れる磁場誘起電荷密度波による微弱な超格子反射をシングルショットで観測する事に成功した。

本課題では、このような背景の下、我々が先鞭をつけた強磁場自由電子レーザーX線回折・分光法を、世界に先駆けて本格的に展開・確立し、磁気・電荷・格子相関による物質の多自由度の絡み合いを解明することで、強磁場下で現れる特異で多様な磁場誘起相転移を理解することを目指した。

2. 研究の目的

本課題で目指したのは以下の4課題である。

- (1) 銅酸化物高温超伝導体の磁場誘起電荷密度波(CDW)相の対称性の直接決定
- (2) 磁場誘起CDW転移の構造的な検証
- (3) 磁場誘起スピントスオーバー転移:HSCTの構造-スピン状態同時観測による磁気-構造相関の究明
- (4) これらの研究を実施するためにパルス磁場下発光分光測定法の開発を行う。

これらの目的の達成により、XFELとパルス強磁場という2つの極限ツールを組み合わせる独創的かつ先端的研究が実現する。強磁場高精度X線回折では、強磁場下の電子構造の対称性変化や電子の局在が直接捉えられる。一方、X線発光分光では、零磁場でしか行えない光電子分光に匹敵する豊富な電子状態に関する情報が強磁場下で得られる。超強磁場下の発光分光を実現し、磁性、電子状態および電子励起を磁場で制御して調べる強力な手法を確立することの重要性は極めて高く、磁場誘起相転移研究の発展に繋がると期待される。

3. 研究の方法

本課題の実施において、以下のような方法を展開してきた。

- (1) 発生可能な最高磁場をスプリット磁石で40 T、ソレノイド磁石で50 Tまで改良し、冷却効率を格段と向上することで、発光分光などのデータ積算が可能な方法に対応出来る装置を実現する。
- (2) X線回折と発光分光の同時測定を実現するために、新しいチェンバーを開発し、パルス超強磁場下の発光分光測定を世界で初めて実現する。
- (3) 多様な実験を行うために、日本のSACLAにおいて強磁場測定装置の立ち上げを進める。
- (4) X線自由電子レーザーとパルス強磁場を用いた他の測定への波及効果を得るために、基礎物理分野等の研究者と連携して関連研究を実施する。
- (5) X線回折と相補的な手法として、中性子回折や放射光利用実験などを実施する。

4. 研究成果

本研究では、以下の成果が得られた。

- (1) Y123系の磁場誘起相転移の相図決定

Y123系の高温超伝導体において、2つの異なるタイプの磁場誘起電荷密度波相が存在し、強磁場相は3次元電荷密度波相であることは、我々の強磁場X線回折によって発見されたが、その相図の全貌は明らかになっていなかった。その1つの要因は、電荷密度波による超格子反射の強度が極めて弱く、超強磁場下では観測が難しいことである。この点を克服するために、我々はX線自由電子レーザーの高い瞬時強度を利用した。図1に示すように、自由電子レーザーの強度は放射光に比べて桁高いため、放射光実験におけるミリ秒程度のデータ蓄積時間を考慮しても2桁程度有利である。このため、比較的パルス幅の短いパルス磁場の利用が可能であり、シングルショットでの測定が可能となる。この長所を生かして、今回、X線回折では、後方散乱で50 T、前方散乱で40 Tまで発生磁場を延ばすこ

とにより、上部臨界磁場の高い試料における測定も可能となった。

今回我々は、異なるホール濃度 P の試料について系統的に実験を行い、図2のような相図を確定することに成功した。

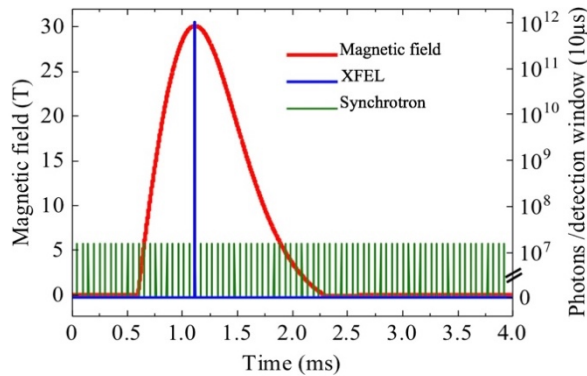


図1 パルス磁場と X 線パルスとの関係。X 線自由電子レーザーでは、極めて高い瞬間強度を生かした単発測定が可能となる。

磁場依存性は、上部臨界磁場の強度に対して普遍的な磁場依存性を示す。これらに加えて、3DCDW 相は b 軸方向にのみ出現すること、電荷密度波の 2 次元面内の波数は 2 次元 CDW と同一であること、3DCDW の相関長は、装置分解能の上限に達しており、長距離であること、 c 軸方向の指数は短距離相関と異なり、 $l=1$ であることなど、以前我々が見出した特徴は全て共通である。

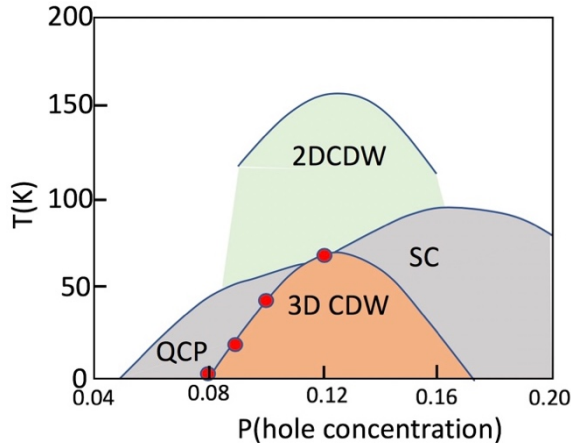


図2 Y123 系の電荷密度波相の相図。3 次元性のある磁場誘起電荷密度波相 (3DCDW) は、 $P=0.12$ 付近で転移温度付近から出現し、低濃度では $P=0.08$ 付近で消失する。この消失は提案されている量子臨界点と符合する。

ホール濃度 $P=0.09$ の試料では、これまでのより高濃度の試料と同様、上部臨界磁場の 60 % 付近の磁場から 3DCDW が出現し、その回折強度は上部臨界磁場を越えると飽和する。さらに低濃度側の $P=0.08$ の試料でも同様の振る舞いが見られるが、量子臨界点より低濃度の $P=0.07$ の試料においては、35 T の強磁場においても、3DCDW は観測できなかった。

これらの結果から得られる実験的な結論は以下の 3 つとなる。(1) $P=0.08-0.12$ の範囲で磁場誘起電荷密度波 (3DCDW) が普遍的に存在する。(2) 3DCDW の強度の

これらの結果は、3DCDW 相は零磁場における超伝導ドームの中に存在しており、また、この転移は、並進対称性の破れを伴う量子臨界点が $P=0.08$ 付近に存在する事を示している。電荷密度波とスピン密度波が、この濃度付近で交代すること、これら 2 つの秩序の波数ベクトルが 90 度異なることを考えると、これら 2 つの相は競合関係あると考えられる。超伝導転移温度に注目すると、QCP 付近では超伝導転移温度の上昇が見られることから、電荷密度波とスピン密度波の競合に加えて、超伝導相も競合しており、前 2 者の競合による量子揺らぎの増大が超伝導の安定化に繋がっていると考える事が出来る。

(2) Mn(taa) の磁場誘起スピントスオーバー転移におけるスピン-格子相関

Mn(taa) は $3d^4$ の Mn^{3+} のイオンのスピントスオーバー物質である。図3のように、低スピン状態では $S=1$ 、高スピン状態では $S=2$ と、大きなゼーマンエネルギーの差を持つことから、磁場誘起スピントスオーバー転移が観測される。結晶構造は、立方晶であり、転移に伴う $Mn-N$ のボンド長の変化を反映して、 10^{-3} 程度の大きな格子定数の変化が観測される。今回、X線回折と X線発光分光を行う事により、スピンと格子の相関について研究を行った。

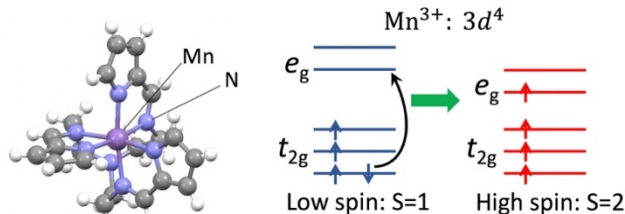


図3 Mn(taa) の Mn 周りの配位構造とエネルギー準位。6 つの窒素イオンが Mn^{3+} に高配位している。低温では低スピン状態、高温では高スピン状態を取り、磁場誘起転移も観測される。

図4は、X線回折、発光分光同時測定装置の模式図と写真を示す。実験は、スタンフォードの LCLS で実施した。同時測定では、スプリット磁石を用いて、低角側で前方散乱による粉末回折を測定し、90 度方向のビームを分光結晶でエネルギー分解した画像を測定する事で、発光分光スペクトルを測定した。今回、実験室内の他の分光系との干渉や、チェンバー窓の制約等から、16 個ある分光結晶のうち、1 ないしは 2 しか集光に利用出来なかったため、10 回程度積算してスペクトルを得ている。分光結晶を真空チェンバー内に入れれば、4-8 程度の結晶を用いる事が可能と

ら、16 個ある分光結晶のうち、1 ないしは 2 しか集光に利用出来なかったため、10 回程度積算してスペクトルを得ている。分光結晶を真空チェンバー内に入れれば、4-8 程度の結晶を用いる事が可能と

なるため、LCLSIIにおける強度の改良と併せれば、シングルショットでの測定が可能であることが確認出来た。

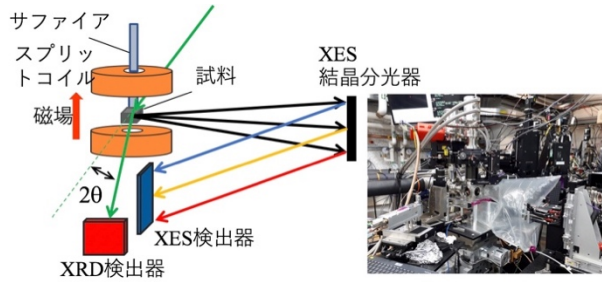


図4 X線回折、発光分光同時測定系の模式図とLCLSにおける設置時の写真。冷凍機2台を用いて、試料とコイルを別々に冷却する。手前のガスバッグの右側が分光結晶モジュールである。

クトルとして測定し、Mn(taa)のスペクトルと比較する事で、スピン数の変化の絶対値を評価可能とした。転移温度付近の低スピン相で、35 Tの強磁場を加えて、スペクトルを測定したところ、図5のような変化が観測された。この変化からスピン数の変化を評価したところ、高スピン状態で期待される $S=2$ より若干小さいことが明らかになった。また、温度変化において、低スピン状態と高スピン状態の割合を、X線回折ピーク強度と発光スペクトルの強度から独立して求めたところ、温度依存性に差違が見られることが明らかになった。

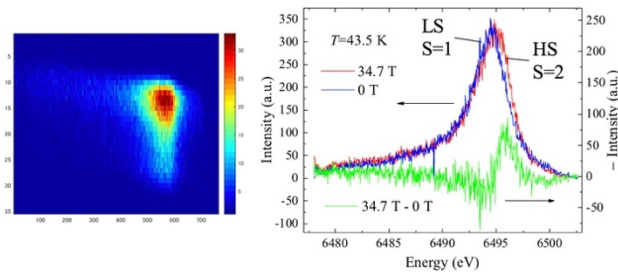


図5 X線発光分光スペクトルのイメージと積分したスペクトルの磁場変化。イメージの水平軸はエネルギー。

響すると予想されるが、概ね、2相に属するイオンの割合を、相関長とは無関係に示す。これに対して、X線回折では、ある相関長以上に発達した領域のみ、線幅が鋭い回折ピークとして観測されるため、マクロな大きな発達した2相の割合を反映する。言い換えれば、後者は長距離相関による相転移を検出するのに対して、前者は局所的なスピンの分布を反映する。この2つが異なる温度依存性を示す事は、スピントロニクスにおける“lattice model”による理解とも一致する。

LCLSの実験では準単色光を用いたため、転移付近のX線回折の分解能が十分でなく、2相の共存と格子定数の分布による広がりを十分に区別出来ない。そこで、SACLAにおいて、単色光を用いたX線回折実験を行った。図6に、転移温度付近において、高スピンと低スピン状態のピークを分離して測定した結果を示す。転移温度付近は、図に示すように、2つの相が共存することが見出されたのに加えて、線幅が、純粋な高スピン相や低スピン相と比べて若干広がることが観測された。それぞれの相の中に、微少な他相が存在する場合、2相の格子定数の違いを緩和するため、主相の格子は、他相の周囲で歪むことが期待されるが、このような歪みの分布が存在すれば、回折ピークの広がりが生じるため、今回観測された線幅の広がりが生じたものと考えられる。

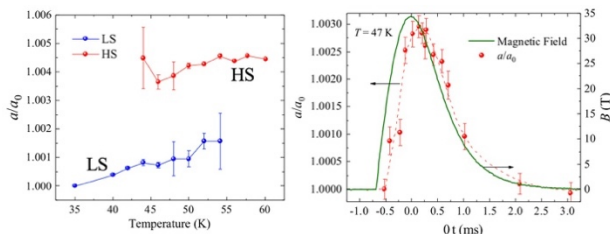


図6 転移点付近のX線回折を2相に分離して求めた格子定数の温度変化と時分割測定により決定した格子定数変化のヒステリシス。

高スピン相に転移する。一方、磁場下降時は、最初に高スピン相における磁歪のあと、低スピン相への転移が起こった後も、格子定数は磁場上昇時に比べて緩やかに変化することが見出された。この結果は、磁場掃引速度の影響は考慮する必要があるものの、相変化の過程に明らかに非対称性が見られることを示している。この点は、基底状態と励起状態の関係が、両者で異なることが主因であると考えられる。

図5は、発光分光スペクトルの2次元イメージと積分したスペクトルの磁場変化を示す。今回は $k\beta$ 吸収を観測した。この吸収は、スピン数の変化に応じてスペクトルが変化することが、Mnを含む稀釈磁性半導体や酸化物の研究で確立しており、回折と分光の同時測定によりスピン-格子相関を観測する事が期待される。

実験では、測定系の確認のため Mn^{2+} を含む MnF_2 のスペクトルを参照スペ

スピントロニクス転移のプロセスは、低スピン状態への高スピン状態の微少な分域の生成から始まり、分域の体積の増加に伴い、2相の格子定数の違いにより、結晶全体の格子定数が急激に変化する領域を経て、高スピン状態が支配的な領域に移行すると考えられる。発光分光は、局所的なMnイオンのスピン状態を反映するため、周囲の環境効果により格子定数の変化の抑制による2相の混成が若干影

図6には、磁場誘起転移に伴う格子定数のヒステリシスも示す。この測定では、図に示す磁場を印可し、磁場とX線パルスの遅延時間を変化させることにより、格子定数の磁場変化—時間変化を決定した。この結果を、磁化過程のヒステリシスと比較したところ、磁場上昇時は、低スピン領域において磁歪による変化の後、不連続に高

(3) 関連研究の成果

その他の研究として、グラファイトの磁場誘起相転移については、低温における回折実験から c 軸方向の波数変調を検出出来る試料の選定に成功し、一定の波数領域において電荷密度波の存在を調べ、幾つかの波数については存在しないことを明らかにした。未探索の領域については、継続して実験を実施する予定である。さらには、CeRhIn₅において、強磁場中の回折実験により電荷密度波相を探索したが、観測出来なかった。電荷密度波相が報告されているのが微細加工した試料であることを踏まえて、歪みを加えた実験について、継続して研究を実施している。これらの結果では、電荷密度波相の検証は出来なかったが、直接の回折実験の実施により、今後の研究推進に大きな手がかりを得る事が出来た。また、関連する U 系の物質の電荷密度波相についても研究を行った。

パルス強磁場と X 線自由電子レーザーを組み合わせた実験として、基礎物理実験への応用が期待されている。本研究では、東大のグループと協力して、Axion や真空の 2 色性の検証に向けた強磁場システムの開発も行った。我々が、本研究で開発した手法を応用する事で、進展が得られており、今後の発展が期待されている。

(4) まとめ

今回の研究により、強磁場 X 線回折と発光分光をこれまでより格段に強いパルス強磁場下で実施する事が可能になり、高温超伝導体のスピン、電荷、格子の相関から生じる磁場誘起電荷密度波相の相関を確定する事が出来た。さらに、発光分光を用いる事で、スピン状態の測定も可能になり、スピントスオーバー転移におけるスピン-格子相関、分域と相関長の発展、格子変化のプロセス、磁場誘起相転移におけるヒステリシス等の新しい知見が得られた。これらの結果は、本研究により開拓された新しい可能性の一端に過ぎず、今後の継続的な研究により、本研究分野の発展と関連分野への波及が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- ① H. Jang, W.-S. Lee, S. Song, H. Nojiri 他13名, Coincident Onset of Charge-density-wave Order at a Quantum Critical Point in Underdoped YBa₂Cu₃O_x, Phys. Rev. B **97** (2018) 224513 5 pages. Doi: 10.1103/PhysRevB.97.224513 査読有り
- ② W. Knafo, D. Aoki, G. W. Scheerer, F. Duc, F. Bourdarot, K. Kuwahara, H. Nojiri, 他2名, URu₂Si₂ under Intense Magnetic Fields: From Hidden Order to Spin-Density Wave, Physica B **536** (2018) 457-460. DOI: 10.1016/j.physb.2017.09.062 査読有り
- ③ T. Inada, T. Yamazaki, T. Namba, S. Asai, 他11名 and H. Nojiri, Search for Two-Photon Interaction with Axionlike Particles Using High-Repetition Pulsed Magnets and Synchrotron X Rays, Phys. Rev. Lett. **118** (2017) 0718030 6 pages. DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.071803 査読有り
- ④ S. Ito 他5名, K. Kuwahara and K. Kakurai, Structure of the Magnetic Excitations in the Spin-1/2 Triangular-Lattice Heisenberg Anti-ferromagnet Ba₃CoSb₂O₉, Nat. Commun. **8** (2017) 235 6pages. DOI: 10.1038/s41467-017-00316-x 査読有り
- ⑤ H. Kunitoshi, T. D. Matsuda, R. Midorikawa, R. Higashinaka, K. Kuwahara, Y. Aoki, H. Sato, First report on the Electronic, Magnetic and thermal Properties of Filled Skutterudite YbOs₄Sb₁₂, J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 114708 6 pages. DOI: 10.7566/JPSJ.85.114708 査読有り

〔学会発表〕 (計 28 件)

(1) 国際会議 (10 件、うち招待講演 6 件)

- ① H. Nojiri, Combining extreme strong pulsed magnetic fields with XFEL-application to field induced phase transitions, Ringberg Meeting on Science with FELs, 2019, Feb. 24-27, Ringberg, Germany, (招待) .
- ② H. Nojiri, Quantum Beam Experiments in Strong Magnetic Fields Generated by a Portable Capacitor Bank, The 16th International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics, Sep. 25-29, 2018, Kashiwa, Japan, (招待) .
- ③ H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, Y. Narumi, C. C. Kao, D. Zhu and J. S. Lee, High Magnetic Field X-ray Experiments with Synchrotron Radiation and Free Electron Laser Sources, International Conference on Research in High Magnetic Field 2018, Jun. 24-28, Santa Fe, USA.
- ④ Y. Narumi, T. Nakamura, Y. Kotani, K. Saito, H. Yasumura, K. Fujiwara, T. Kambe, N. Ikeda, K. Kindo, H. Nojiri, Separation of multiple magnetic sites by 40 T pulsed magnetic field XMCD, International Conference on Research in High Magnetic Field 2018, Jun. 24-28, Santa Fe, USA.
- ⑤ H. Nojiri, Recent Progress in High Magnetic Field Science at SR and XFEL Sources, X-ray Diffraction and Spectroscopy in Very High Magnetic Fields at the Helmholtz Beamline for Extreme Fields, 2018 Jan. 18, Hamburg, Germany, (招待) .
- ⑥ H. Nojiri and T. Kihara, Neutron Diffraction Experiments in Pulsed Magnetic Fields, International

Union of Crystallography 2017 (IUCr2017), 2017 Aug. 21-28, Hyderabad, India, (招待).

⑦H. Nojiri, X-Ray and Neutron Scattering in High Magnetic Fields, Korean Physical Society Meeting, 2016 Apr. 20-22, Daejeon, Korea, (招待).

他3件

(2) 国内会議 (18 件)

①成田佳奈香, 上岡修星, 稲田聡明, 難波俊雄, 浅井祥仁, 松尾晶, 金道浩一, 野尻浩之, OVAL 実験の感度を向上を目指した新型パルス磁石の考察, 日本物理学会第 74 会年次大会, 2019. 3. 14-17, 九州大学.

②野尻浩之, 松澤智, 山家義道, 小型スプリット磁石の開発, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018. 9. 9-12, 同志社大学.

③松澤智, 野尻浩之, 山家義道, S. Song, R. Alonso-Mori, Y. Liu, J.-S. Lee, X 線自由電子レーザーを用いた強磁場 X 線回折・発光分光同時測定装置の開発, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018. 9. 9-12, 同志社大学.

④松澤智, 野尻浩之, 松田康弘, 田中良和, XFEL を用いたパルス磁場 X 線回折装置の開発, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017. 9. 21-24, 岩手大学.

⑤松澤智, 野尻浩之, 安村光正, J.-S. Lee, H. Jang, D. Zhu, C.-C. Kao, W.-S. Lee, Y. Lee, 低ドープ領域の銅酸化物超伝導体における磁場誘起 CDW の探索, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017. 3. 17-20, 大阪大学.

⑥安村光正, 佐原拓郎, 野尻浩之, 小型パルス磁場の冷却効率の改良, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017. 3. 17-20, 大阪大学.

⑦野尻浩之, 佐原拓郎, コンパクトな 2 層パルス磁場磁石の冷却効率の改善, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016. 9. 13-16, 金沢大学.

⑧松澤智, 野尻浩之, 安村光正, J.-S. Lee, H. Jang, D. Zhu, C.-C. Kao, W.-S. Lee, 強磁場 X-FEL 回折実験用パルスマグネットの開発と応用, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016. 9. 13-16, 金沢大学.

⑨樊星, 上岡修星, 稲田聡明, 山崎高幸, 難波俊雄, 浅井祥仁, 大間知潤子, 吉岡孝高, 五神真, 松尾晶, 金道浩一, 野尻浩之, パルス磁石を用いた真空複屈折の探索 I, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016. 9. 13-16, 金沢大学.

他 9 件.

〔図書〕 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hfpm.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 桑原 慶太郎

ローマ字氏名 : (KUWAHARA, keitaro)

所属研究機関名 : 茨城大学

部局名 : 理工学研究科

職名 : 教授

研究者番号 (8 桁) : 90315747

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。