

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：17104

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2019～2023

課題番号：19KK0070

研究課題名（和文）高圧力下におけるランタノイド系希土類金属強磁性元素の磁気構造の究明

研究課題名（英文）Investigation of magnetic structures for lanthanoid ferromagnetic elements under high pressure

研究代表者

美藤 正樹（Mito, Masaki）

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60315108

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：低温高圧物性実験の分野で、研究代表者は磁気測定技術の開発を精力的に実施してきた。その研究過程で、多くの単一金属強磁性体を研究対象にしてきた。結晶構造の変化やグレインサイズの減少などが理由で、それらの磁気転移温度は減少し、磁気信号自体も小さくなるのが一般的である。実際の所、高精度を謳ったとしても磁気測定には検出感度限界があり、それだけで磁気秩序の有無を断定することは難しい。そこで、高圧下における単一金属強磁性体の磁気秩序の有無を検証するために、スペインとフランスのグループと、ラウエランジェバン研究所での低温高圧中性子回折実験に挑戦した。これによって最強の高圧力下磁性研究グループを構築できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我が国の高圧・低温下における精密磁気測定は、諸外国と比べても高い実験技術に裏付けられた優位性を有している。しかし、グループ内で協力して実験技術を成熟させ、サイエンスを発展させていこうとする団結力は、西欧のグループに一日の長がある。例えば、高圧物性研究における高圧力下中性子回折実験がそれに当たる。そこで、我々の超伝導量子干渉素子を用いた高圧力下精密磁気測定とILLの低温高圧中性子回折実験のタイアップを計画し、実際、それを実現させることが出来たことは国際共同研究の一つの在り方として学術的にも社会的にも意義深い。

研究成果の概要（英文）：We have developed the technique of magnetic measurements under high pressure environment, and have targeted single-element ferromagnets. There we have often observed the decrease in Curie temperatures and the reduction of the magnetic signal. However, there is a detectable limit in any magnetic measurements, and we cannot conclude that there magnetic orders survive or not. Thus, we have started the low-temperature and high-pressure neutron diffraction experiments in the Laue-Langevin institute along with Spanish and French groups, such that we have succeeded in constructing the nice research group for the research of the high-pressure magnetism.

研究分野：高圧物性

キーワード：高圧実験 磁気測定 中性子回折実験 希土類強磁性元素

1. 研究開始当初の背景

「磁化」は示量性の物理量であり、試料体積を小さくすると磁化の大きさも小さくなる。高圧力環境で磁化を測定したい時、試料サイズをそのままに加圧装置を大きくして荷重を大きくするか、加圧装置のサイズをそのままに試料サイズを小さくするかになる。低温実験と組み合わせるとなると、後者の方法が有利であり、ダイヤモンドアンビルセル(Diamond Anvil Cell: DAC)を用いると 10 GPa を超える高圧下での実験が可能になる。しかし、磁気測定感度の問題があり、現状、全ての磁性体が 10 GPa 以上で測定対象になるわけではない。低温高圧環境下での磁気測定方法としては、“電磁誘導を用いた方法”と“超伝導量子干渉素子(Superconducting Quantum Interference Device: SQUID)を用いた方法”があるが、検出感度としては後者が前者を凌駕する。

研究代表者のグループでは、過去、DAC と SQUID を融合した低温高圧力下精密磁気測定システムを世界のグループに先駆けて開発し、強磁性体や超伝導体といった磁気信号が大きな物質群に対して先駆的な実験を実施してきた。強磁性体では、鉄そしてガドリニウムから始まる 6 つのランタノイド系強磁性金属、希土類化合物、遷移金属を含む分子磁性体などが研究対象となった。多くの物質は、高圧力下において磁気相互作用の低下、グレインサイズの減少、結晶構造のアモルファス化などが要因となり、磁化が検出感度以下になり、磁性消失を示唆する磁気測定の結果となった。特に、**図 1** に示すようにランタノイド系強磁性金属の場合、結晶構造の変化と磁性の変化の因果関係は物性物理学的に重要な研究テーマであり、せめて 30 GPa までの圧力域で磁性を追跡し続けることが求められる。そこで、本研究課題は、「我々の SQUID を用いた低温高圧力下精密磁気測定に、フランスのラウランジェバン研究所(Institut Laue-Langevin: ILL)での高圧力下中性子回折実験を融合し、ランタノイド系強磁性金属 (ガドリニウム Gd, テルビウム Tb, ディスプロシウム Dy, ホロミウム Ho, エルビウム Er, ツリウム Tm) の磁気秩序消失の有無を検証すること」を目的とする。海外の研究を見渡した時、ランタノイド系強磁性金属の高圧中性子回折実験は、米国グループによるオークリッジ研究所での天然薄膜試料を用いた狭い回折範囲の実験に限られており、本質的に改善すべき項目が複数存在する。課題申請時に、スペインの共同研究グループが ILL にて高エネルギーの中性子を利用した低温高圧仕様の回折計(Xtreme-D)の完成に成功しており、それを用いた低温高圧中性子回折実験を計画した。

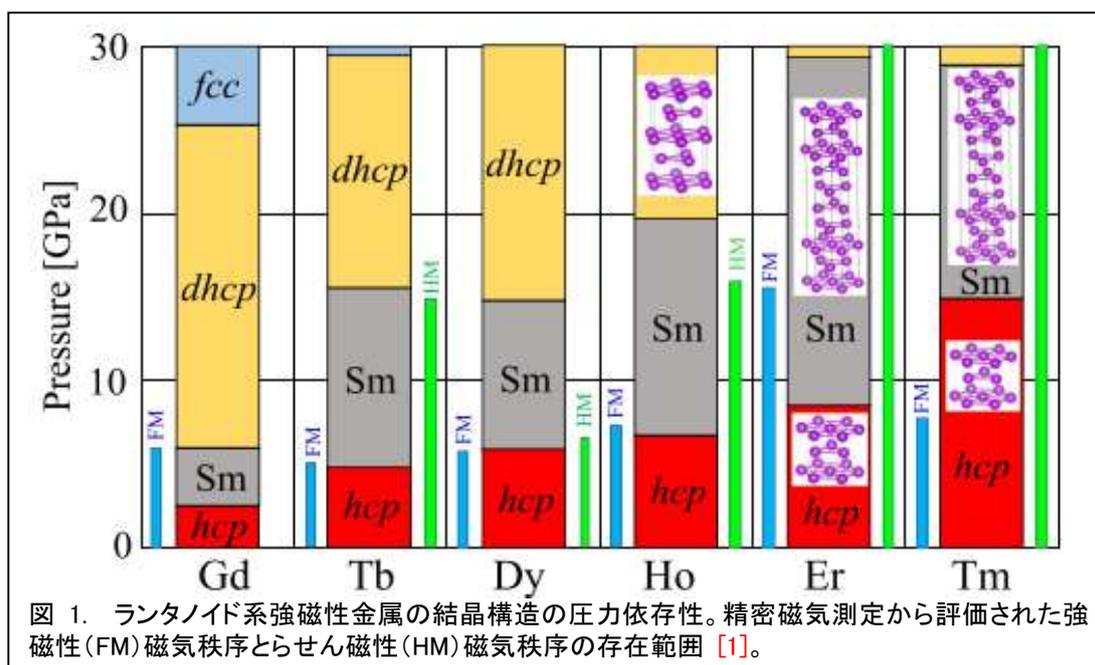


図 1. ランタノイド系強磁性金属の結晶構造の圧力依存性。精密磁気測定から評価された強磁性(FM)磁気秩序とらせん磁性(HM)磁気秩序の存在範囲 [1]。

2. 研究の目的

本研究課題は ILL サイドにとっても、磁気測定データの揃った物質を研究対象にすることで、低温高圧中性子回折実験の信頼度・精度を世にアピールする格好のチャンスとなり、我々サイドと ILL サイドの両方にとって相乗効果を期待できる。研究課題がスタートした 2019 年度の段階で新型コロナウイルスが蔓延したため、ILL での本格的実験開始は 2021 年度にずれ込んだ。この計画変更を反映した研究目的を以下に列挙する。Gd-Ho については、電磁誘導法を用いた高圧力下帯磁率測定と高圧力下電気抵抗測定の先行研究があり、Sm, Er, Tm については高圧力下電気抵抗測定の先行研究はあったが、SQUID を用いた精密磁気測定の先行研究は我々のグループ以外にはなかった。数種類のランタノイド金属に対する ILL での高圧中性子回折実験は

長期間にわたる実験になるため、磁気測定結果に確実性が乏しい部分が残っている場合には、最新の SQUID 磁気測定技術を用いて磁気秩序温度の追跡を行うこととした。

- (1) Gd, Tb, Dy, Ho に関する先行研究の磁化測定の結果を再確認するために、高精度化を図った磁気測定システムを用いて、高圧下で交流磁化・直流磁化測定を行い、磁気転移温度の圧力依存性の確度を高めた。
- (2) 30 GPa を定常的に発生できる超小型 DAC の開発にした。その新型 DAC を用いて、Er と Tm に対して交流磁化磁化測定を行い、磁気転移温度の圧力依存性を調べた。
- (3) Gd-Tm が高圧下でサマリウム構造と呼ばれる結晶構造を有するが、Gd-Tm の高圧力下での磁性状態を系統的に理解するために、サマリウム Sm に対して直流磁化測定を行い、磁気転移温度の圧力依存性を調べた。
- (4) 上記の実験を通じて調査した磁気転移温度の圧力依存性を参考に、Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm に対して低温高圧力下中性子回折実験を行い、磁気秩序温度の追跡に加え、磁気構造の追跡を行い、最終的には 30GPa までの領域での磁気秩序の有無を検証する。

3. 研究の方法

(1) 高圧力下交流磁化測定

市販の SQUID 磁束計に挿入な小型 DAC を、平行調整機能を解除した仕様に変更し、30 GPa を定常的に発生できるようにした。この開発成功は、高圧物性分野では画期的なことである。これと、SQUID 磁束計中で交流磁場を印加した際の磁化検出法を融合し、高精度に交流磁化を検出する手法を確立した[2]。この方法を用いて、Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm に対して交流磁化測定を行った[1, 3]。

(2) 高圧力下直流磁化測定

図 2 に示すような仕様でコイルを振動させて検出コイルを貫く磁束を周期変化させ、SQUID を用いて検出する「コイル信号型 SQUID 磁束計」に、中型 DAC をセットし、3-1 の手法の 2 桁増しの精度で電圧の変化として磁化を検出できる手法を確立した[2]。これを Ho と Sm に対して適用した[3, 4]。

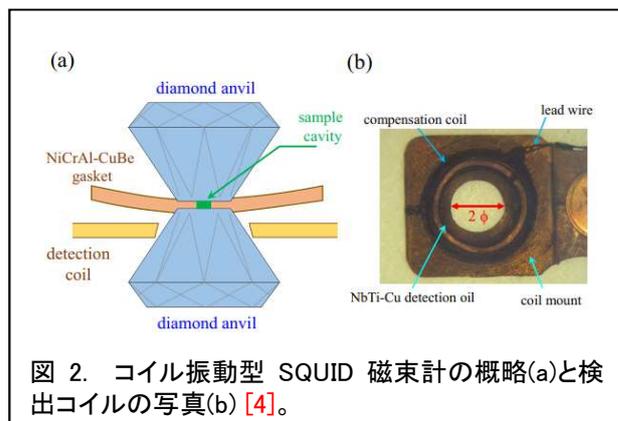


図 2. コイル振動型 SQUID 磁束計の概略(a)と検出コイルの写真(b) [4]。



図 3. Paris-Edinburg セルにおける試料周辺部の写真。

(3) 高圧力下中性子回折実験

ILL の BL-20 と Extreme-D において、Paris-Edinburg セルを用いて、5-300 K の温度域と 30 GPa までの圧力領域で中性子回折実験を行った。図 3 に Paris-Edinburg セルにおける Tb サンプルをセッティングしたときの様子を示す。この実験については、全面的に ILL のテクニカルグループの手助けを受けた。なお、Paris-Edinburg セルで使用する焼結性ダイヤモンドアンビルについては、2020 年度予算で必要個数を ILL 側に提供し、数年間にわたる高圧実験を安定的に実施できるように準備した。

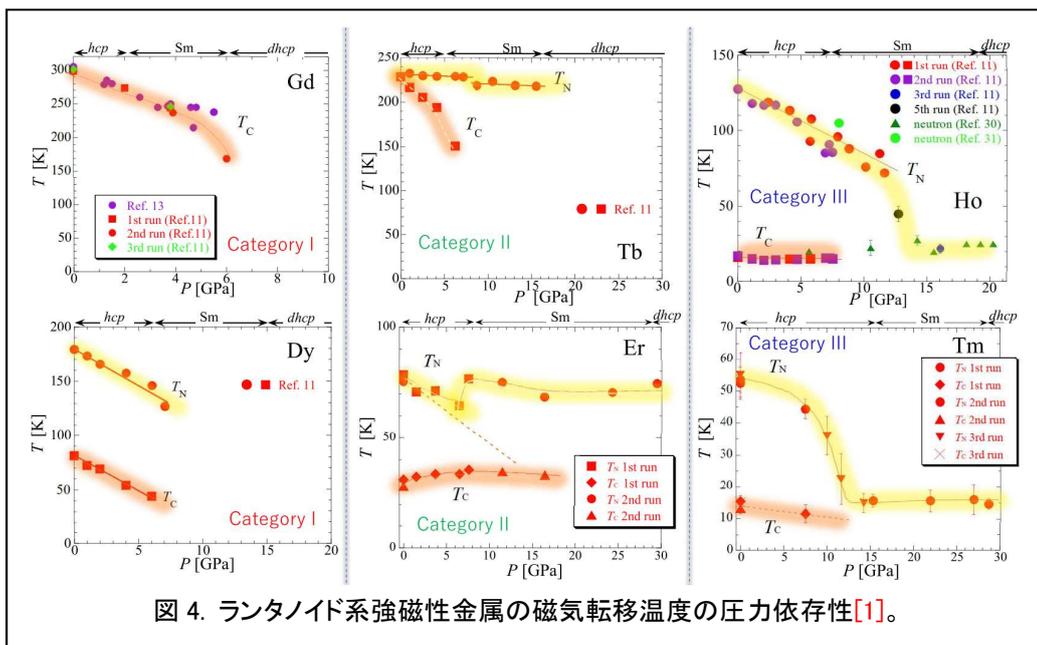
4. 研究成果

(1) Gd, Tb, Dy, Ho の高圧下交流磁化・直流磁化測定

Gd, Tb, Dy, Ho に対して方法 3-1 を用いて交流磁化を測定し、Ho については方法 3-2 を用いて直流磁化も測定し、hcp → Sm-type → dhcp → fcc 構造の構造変化を起こった際の磁気特性の変化を追跡し、金属ごとに磁気転移温度の圧力依存性の最高精度版を論文発表した[3]。この情報は高圧力下中性子回折実験を行う上で非常に重要な情報となった。

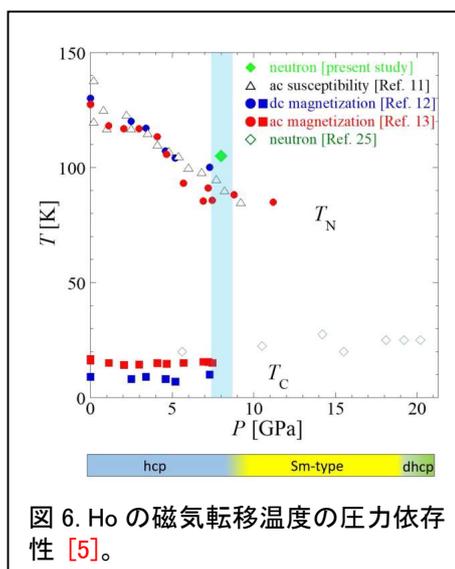
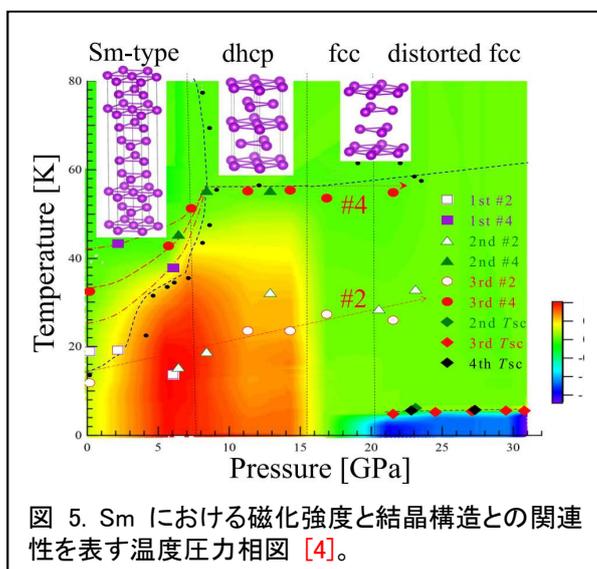
(2) Er と Tm の高圧下直流磁化測定

Er と Tm に対して方法 3-1 を用いて交流磁化を測定し、図 4 に示すような形で、磁気転移温度の圧力依存性の最高精度版を Gd・Ho のそれらと比べて論文発表した[1, 3]。



(3) Sm の高圧下直流磁化測定

Sm は反強磁性金属であり、Gd-Tm の 6 種の金属に比べて磁気信号が非常に小さく、3-1 の手法では DAC 中の Sm 試料の磁気信号を検出することが出来なかった。そこで、3-2 の手法を用いて磁気信号を検出した。その結果、図 5 のような磁化強度と結晶構造との関連性を表す温度圧力相図を作成することができ、20 GPa を超えるところで超伝導の出現を示唆する結果を得た[4]。



(4) Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm の低温高圧力下中性子回折実験

Gd は中性子吸収率が高く、通常流通している ^{157}Gd が主成分の試料を用いては、ダイヤモンドやガasketによるバックグラウンド信号が存在する中、Gd の情報を検出することは極めて難しい。初年度に、そこで中性子吸収率が ^{157}Gd のその $3 \times 10^{-4} \%$ である ^{160}Gd 98.12% (^{157}Gd 0.43%) を米国オークリッジ国立研究所から購入した。この試料の実験はコロナ禍の中 2021 年度に実施したが、有益な磁気信号を検出することが出来ずに終わった。しかし、2023 年度のテスト実験で磁気信号を検出することが判明し、2024 年度 6 月末に Extreme-D を用いて再挑戦することになっている。

Dy については、Gd ほどではないにしても中性子吸収率が高く、天然試料では実験が厳しことから、優先順位を後位にした。

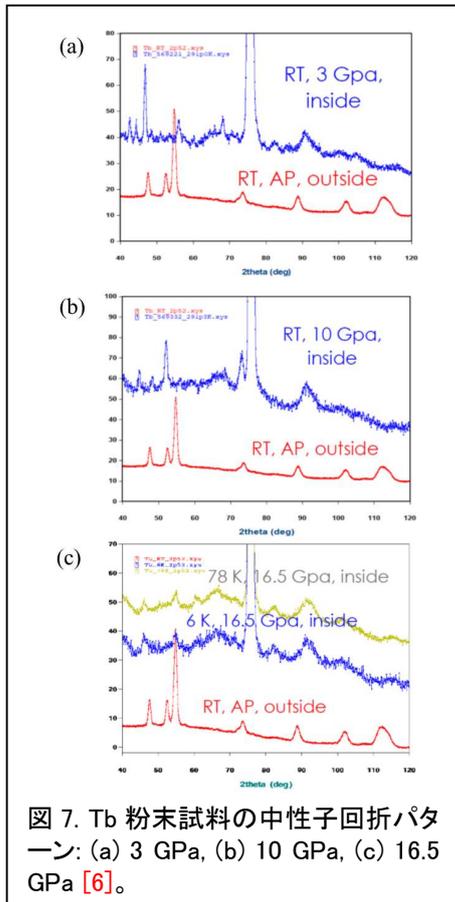


図 7. Tb 粉末試料の中性子回折パターン: (a) 3 GPa, (b) 10 GPa, (c) 16.5 GPa [6].

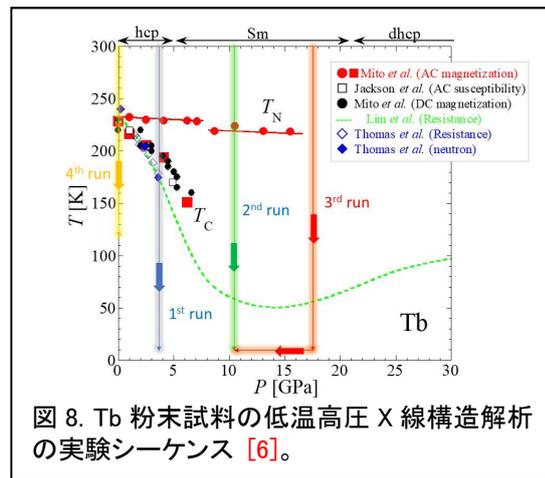


図 8. Tb 粉末試料の低温高压 X 線構造解析の実験シーケンス [6].

Tb と Ho については、2022 年度に実験を行った。まず、Ho については、0 GPa と 8 GPa の両圧力で室温から 5 K までの結晶構造と磁気構造の両方を高い精度で解析することに成功した。そこでは、図 6 に示すように、磁化測定で強磁性的磁気異常が観測されなくなる 8 GPa の圧力で、磁気秩序は存在しないことの確証を得た【Scientific reports (2023)】。これは、我々の精密磁気測定の結果と矛盾しないものであり、他の先行研究より我々の SQUID を用いた磁化測定の方が信頼おけることを示唆した。また、8 GPa で生き残っている高温相のらせん磁気構造の状態も特定することが出来た。Tb については、図 7 に示すように、0, 3, 10, 16.5 GPa の圧力下で中性子回折実験に成功したが、室温での結晶情報を使っている低温での磁気構造が精度よく解析できない事態となった。

そこで、2023 年度に SPring-8 の BL10XU で図 8 に示すような温度・圧力変化で X 線構造解析実験を行った。一度 16 GPa 強の圧力下で 10K 以下に降温するとその後、大気圧・室温下に戻しても Sm 構造相が残存することが分かった。今のこの 2 種類の実験情報を使って、低温高压下での結晶構造と磁気構造の解析を進めている。

Tm については 2023 年度に室温から 5K の範囲で 20 GPa までの実験に成功しており、この結果も現在解析中である。

Er については、図 1, 4 に示すように、6 種のランタノイド系強磁性金属でも磁気秩序が圧力に対して最も安定であるため、結果的にマシンタイムの関係で実験対象に残すことが出来なかった。

引用文献

- [1] Masaki Mito, Yuta Kimura, and Javier Campo, “High pressure studies of the T - P phase diagrams of erbium and thulium up to 30 GPa by using ac magnetization experiments”, Phys. Rev. B **109**, 64414 (2023).
- [2] 美藤 正樹, “超伝導量子干渉素子を用いた高圧力下磁気測定”, 高圧力の科学と技術 **32**, 138-146 (2023).
- [3] Masaki Mito, Yuta Kimura, Kanako Yamakata, Masahiro Ohkuma, Hiroataka Chayamichi, Takayuki Tajiri, Hiroyuki Deguchi, and Mamoru Ishizuka, “Relationship of magnetic ordering and crystal structure in lanthanide ferromagnets Gd, Tb, Dy, and Ho at high pressures”, Phys. Rev. B **103**, 024444 (2021).
- [4] Masaki Mito, Hiroataka Kondo, Taiki Arase, Kunihiko Irie, Seishi Takagi, Hiroyuki Deguchi, Takayuki Tajiri, and Mamoru Ishizuka, “High-pressure magnetic properties of antiferromagnetic samarium up to 30 GPa using a SQUID-based vibrating coil magnetometer”, Phys. Rev. B **104**, 054431 (2021).
- [5] M. Pardo-Sainz, F. Cova, J. A. Rodriguez-Velamazán, I. Puente-Orench, Y. Kousaka, M. Mito and J. Campo, “Revisiting the magnetic structure of Holmium at high pressure by using neutron diffraction”, Scientific Reports **13**, 12168 (2023).
- [6] 美藤正樹, SPring-8 利用実験課題報告書 (課題番号: 2023B1186) .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Ohkuma, M. Mito, M. Pardo, Y. Kousaka, S. Iwasaki, K. Ohishi, J. Akimitsu, K. Inoue, V. Laliena, J. Campo	4. 巻 10
2. 論文標題 New magnetic intermediate state, "B-phase", in the cubic chiral magnet MnSi	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 41104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0084342	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 該当する
1. 著者名 美藤正樹	4. 巻 32
2. 論文標題 超伝導量子干渉素子を用いた高圧力下磁気測定	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 高圧力の科学と技術	6. 最初と最後の頁 138-146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Masaki Mito, Hirotaka Kondo, Taiki Arase, Kunihiko Irie, Seishi Takagi, Hiroyuki Deguchi, Takayuki Tajiri, and Mamoru Ishizuka	4. 巻 104
2. 論文標題 High-pressure magnetic properties of antiferromagnetic samarium up to 30 GPa using a SQUID-based vibrating coil magnetometer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 54431
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.054431	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 Mito Masaki, Fukuyama Tomoya, Kitamura Yuichiro, Deguchi Hiroyuki, Edalati Kaveh, Horita Zenji	4. 巻 127
2. 論文標題 Magnetic measurements of hydrogen desorption from palladium hydride PdH _{0.64} prepared by severe plastic deformation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 215109 ~ 215109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0010025	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 Edberg R., Bakke I. M. B, Kondo H., Sandberg L.Orduk, Haubro M. L., Guthrie M., Holmes A. T., Engqvist J., Wildes A., Matsuhira K., Lefmann K., Deen P. P., Mito M., Henelius P.	4. 巻 102
2. 論文標題 Effects of uniaxial pressure on the spin ice Ho ₂ Ti ₂ O ₇	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 184408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.184408	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 該当する

1. 著者名 Mito Masaki, Kimura Yuta, Yamakata Kanako, Ohkuma Masahiro, Chayamichi Hirotaka, Tajiri Takayuki, Deguchi Hiroyuki, Ishizuka Mamoru	4. 巻 103
2. 論文標題 Relationship of magnetic ordering and crystal structure in the lanthanide ferromagnets Gd, Tb, Dy, and Ho at high pressures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 24444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.024444	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 Tajiri Takayuki, Mito Masaki	4. 巻 498
2. 論文標題 Crystal structure of high-density Fe ₅₆ cluster Nd ₂ Fe ₁₄ B under high pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 166163 ~ 166163
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2019.166163	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 Mito M., Tsuruta K., Tajiri T., Ikeda N., Ohkuma M., Kohno A., Konishi K., Deguchi H.	4. 巻 10
2. 論文標題 Strong suppression of Curie temperature of spin-polarized ferromagnet La _{1-x} Sr _x MnO ₃ by application of dynamic strain	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 025220 ~ 025220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5124951	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 -

1. 著者名 Masaki Mito, Yuta Kimura, and Javier Campo	4. 巻 109
2. 論文標題 High pressure studies of the T-P phase diagrams of erbium and thulium up to 30 GPa by using ac magnetization experiments	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 64414
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.109.064414	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 該当する

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 荒牧武生, 美藤正樹
2. 発表標題 超小型ダイヤモンドアンビルセルとSQUID磁束計を用いた Liの高圧力磁気測定
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村祐太, 美藤正樹, 出口博之
2. 発表標題 ランタノイド系強磁性体Tm, Erにおける高圧力下磁気測定
3. 学会等名 第126 回日本物理学会九州支部例会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村祐太, 近藤広隆, 大隈理央, 美藤正樹, 出口博之
2. 発表標題 希土類金属強磁性体Dy, Tb, Ho の高圧力下磁気測定
3. 学会等名 第125回日本物理学会 九州支部例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤広隆, 荒瀬太輝, 本原拓弥, 美藤正樹, 高木精志, 石塚守
2. 発表標題 希土類金属元素サマリウムの高圧力下磁気測定
3. 学会等名 第125回日本物理学会 九州支部例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 J. Campo, M. Pardo-Sainz, F. Cova, J. A. Rodriguez-Velamazan, I. Puente-Orench, Y. Kousaka, M. Mito
2. 発表標題 Revisiting the magnetic structure of Holmium at high pressure by using neutron diffraction
3. 学会等名 IUCr High-Pressure Workshop 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 導電性反磁性材料の生産方法及び導電性反磁性材料	発明者 美藤正樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-193922	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>単一元素金属における54番目の超伝導現象を発見 サマリウムの高圧力下磁気測定をはじめて成功 https://www.kyutech.ac.jp/whats-new/press/entry-8481.html</p> <p>長年の謎であった「ホルミウムの高圧力下の強磁性磁気秩序の有無」の真偽を明らかにしました https://www.kyutech.ac.jp/whats-new/topics/entry-10037.html</p>

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
研究分担者	片宗 優貴 (Katamune Yuki) (50772662)	九州工業大学・大学院工学研究院・准教授 (17104)	
研究分担者	高阪 勇輔 (Kousaka Yusuke) (60406832)	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (24403)	

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