

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21244049

研究課題名（和文） 強磁場下の共鳴軟エックス線回折の開発

研究課題名（英文） Research and Development of Resonant Soft-X-ray Diffraction Under High Magnetic Field

研究代表者

田中 良和 (TANAKA YOSHIKAZU)

独立行政法人理化学研究所・石川X線干渉光学研究室・専任研究員

研究者番号：90250109

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、新機能性物質の電子が織りなす秩序状態に焦点をあて、それと物質の特性の関係を解明することである。特に秩序状(構造カイラリティおよび磁気カイラリティなど)を原子レベルで直接観察するための新しい軟X線回折法を開発することである。この目的を実現するために、従来の軟X線回折装置にあらたに偏光解析装置および磁場発生装置を導入した。これによって、いままで見ることができなかったマルチフェロイック物質のスピンのカイラリティや軌道秩序の観測が可能になった。これらの装置の実現は、世界ではじめての試みである。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this research project is to establish a new method that clarifies the relation between the ordering state and the novel physical property, focusing on the observation of spin, orbital, and structural motifs appeared in the new functional materials. For this purpose, we have introduced a polarization analysis apparatus, a superconducting magnet, and a pulse magnet in our soft x-ray diffractometer. In a consequence, we have successfully observed orbital ordering states and spin chiral ordering states appeared in several multiferroic materials. This innovation has been realized for the first time in the world.

交付決定額

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	27,900,000	8,370,000	36,270,000
2010年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2011年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	37,600,000	11,280,000	48,880,000

(金額単位：円)

研究分野：放射光物性

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：共鳴X線回折, 分散補正, 強磁場, カイラリティ, 磁気秩序, 軌道秩序,

## 1. 研究開始当初の背景

共鳴軟X線回折は、2001年頃から世界的に開発が進められた比較的新しい実験手法である。当時、すでに硬X線の領域では、磁気、軌道、電荷などの通常のX線回折では見られない秩序状態を観る手法として開発が進められていた。しかし、そのエネルギー領域では、たとえば3d遷移金属などの重要な物理的性質を担う軌道秩序を直接見ることが困難であった。当初、そのような困難を打ち破るために共鳴軟X線回折の開発が進められていた。

我々は、2008年に構造カイラリティをもつ水晶（右、左水晶が存在する）に対して円偏光を用いた共鳴軟X線回折の実験を行った。さらに、 $\text{AlPO}_4$ やTeの構造カイラリティを観る実験を行った。これらの一連の研究によって、我々は、この実験手法が、通常のX線回折では観察することが困難な「構造カイラリティの判別」に用いることができることを見出した。この発見は、軟X線回折はさらに未知なる可能性を秘めていることを示すこととなった。実際、この発見によって2008年以降、世界的に円偏光を用いる研究が活発になっている。特に、マルチフェロイック物質に応用する研究事例が増えている。マルチフェロイック物質は、いままでのエレクトロニクス概念を覆す材料であり、外部磁場による誘電特性の制御、逆に外部電場による磁気構造の制御など新しい特性を備えた材料として注目を浴びている。マルチフェロイック材料の多くは、磁気構造が、らせんあるいはサイクロイダル構造をとることが多い。これらの非整合磁気構造は、カイラリティをもっている（右手系、左手系の区別）。円偏光による共鳴X線回折を利用して、我々は、このようなカイラリティの区別することができる。中性子回折も同様の区別ができるが、X線の場合は、集光することが容易である。本研究課題では、このようなX線の特性を生かした研究を進めることを目指した。

## 2. 研究の目的

強相関物質、高温超伝導体、液晶、高分子伝導体などのように電子-電子間の複雑な相互作用が新機能・物性を発現し、革新的機能物質として期待されている物質が発見されつつある。このような物質の構造を知ることが、その物質の性質を理解する上で欠くことができない。特にそれらの電子状態の秩序、すなわち電荷、スピン、軌道の周期構造を知ることが、新機能性物質を開拓する上で重要である。本研究の目的は、それら新機能性物質の電子が織りなす秩序状態に焦点をあて、それと物質の特性の関係を解明するため、秩序状態（特に構造カイラリティおよび磁気カイラリティ）を原子レベルで直接観察するため

の全く新しい軟X線回折法を開発することである。

## 3. 研究の方法

この目的を実現するために本研究課題では、あらたに偏光解析技術および超伝導磁石を軟X線回折装置に導入する。それによって従来の軟X線回折法の弱点を克服し、新たな革新的技術を展開することを目指す。偏光解析装置によって、回折X線の偏光状態の詳細を知ることができる。これによって、磁気秩序、軌道秩序など、通常観ることができない秩序状態を詳細に観ることができる。また、偏光状態の観察はX線回折の理論を構築する上で欠かすことができない。

機能性物質として期待されている物質では、温度、圧力、電場、磁場などのさまざまな外場によってその性質が大きく変化することが期待される。本研究では、外場として磁場に注目し、超伝導磁石を軟X線回折装置に導入することによって、新機能性物質の磁場誘起相転移などの多くの現象を観察、解明することができると考えている。

## 4. 研究成果

4-1 偏光解析装置および軟X線回折用冷凍機を導入することによって、いままで見られなかったマルチフェロイック物質  $\text{CuFeO}_2$  の軌道秩序の存在が明らかになった。この物質は、マルチフェロイック材料の中でも、その強誘電性の発現機構が特異であることが分かっている。いままで理論的な説明はあったが、それを証明する詳細な実験的証拠を得ることは困難であった。共鳴軟X線回折では、直接、軌道、スピン、電荷の秩序を観ることができる。我々は、偏光解析装置を用いて、FeのL吸収端近傍の軟X線による回折実験を行い、 $\text{CuFeO}_2$ の軌道秩序状態を直接観察することに成功した。この実験では、「軌道秩序による回折では、入射X線の偏光が回転する」という共鳴回折の特性を利用している。

また、この研究の技術的側面として、冷凍機の導入が重要であったことを指摘しておきたい。Gaを少量添加した化合物では、磁場印加がなくとも強誘電性が現れることが分かっている。そのおかげで、磁場がない状態で  $\text{CuFeO}_2$  の強誘電相を測定することができる。しかしながら、いずれにしても強誘電性が現れるのは、約10 K程度の比較的低温領域である。通常、軟X線回折装置では、多くのモータを超高真空チャンバー内に持ち込むために、低温実験が非常に困難である。本研究では、超高真空内のモータの数を極力減らした。また導入した冷凍機は、外からの熱輻射を最低限に抑える工夫をしてある。そのために最低温度4 Kまで到達することができる。今回測定した  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x=0.022$ ) の転

移温度は 8 K である。このような低温における軟 X 線回折実験は、まだ世界には例がない。

4-2 六方晶フェライト  $Ba_{0.5}Sr_{1.5}A_2Fe_{12}O_{22}$  ( $A=Zn, Ni$ ) は、マルチフェロイック物質のひとつである。この磁気構造は、c 軸に沿ってらせん構造をとり、右ねじ、左ねじのカイラリティ構造を持つことが知られている。マルチフェロイック物質では、カイラリティの符号が、電気分極の符号と 1 対 1 対応の関係にあるため、その磁気ドメインの空間分布とその形成過程を調べることは重要である。

我々が 2008 年に発見した円偏光と構造カイラリティの関係は、磁気カイラリティに応用することができる。すなわち、円偏光入射 X 線の右、左と磁気らせん構造の右、左がお互いに結合する。その結果、回折強度の違いによって、磁気らせん構造の右、左を区別することができる。もちろん、中性子回折実験においても右、左を区別は可能である。X 線と中性子との決定的な違いは、X 線の場合は、集光が容易であることである。我々は、KB ミラーと呼ばれる二つの湾曲ミラーを用いて、焦点サイズ縦 12 ミクロン、横 30 ミクロンの X 線スポットを実現した。その集光ビームを用いて、六方晶フェライト  $Ba_{0.5}Sr_{1.5}A_2Fe_{12}O_{22}$  ( $A=Zn, Ni$ ) の右、左らせん磁気構造の 2 次元ドメイン構造を観察することに成功した。その結果、比較的平坦な表面において、サブ mm 程度の比較のおおきなドメイン構造が形成されている様子が見られた。今後、外部磁場、電場によるドメイン構造の形成過程をつぶさに観察する予定である。

4-3 高い対称性の結晶構造をもつ物質が、何らかの外的あるいは内的要因により、その対称性を壊された時に、いままで見られなかった新奇な物性を示す可能性がある。トポロジカル絶縁体や Skyrmion 格子などが例として挙げられる。SrFeO<sub>3</sub> は立方晶ペロブスカイト構造をとる。その磁気構造は非常に複雑であり、中性子回折の結果、温度 130 K 以下でらせん磁性を持つことがわかっている。さらに磁場の存在下ではそのスピン秩序に少なくとも 5 種類の相が存在し、さらに Skyrmion の存在を示唆するような異常ホール効果が報告されている。我々は共鳴軟 X 線回折を行い、その磁気構造の測定を行った。

その結果、中性子回折では見られなかった 2 成分の伝播ベクトルの存在が明らかになった。これが観察できる理由は、X 線回折は、中性子回折と比較し高い逆格子分解能を有するからである。この研究は、現在継続中であり、以下に示すマグネットを利用した磁場中 X 線回折実験を展開している。

4-4 我々は、新機能性物質の磁場誘起相転移

などの多くの現象を観察、解明するために、共鳴軟 X 線回折のための、超伝導マグネットとパルスマグネットを開発した。

開発当初、 $10^{-8}$  Pa という超高真空中に磁場発生装置を導入することは、技術的に困難を極めることが予想された。実際に、多くの問題に直面したが、最終的にマグネット本体を小型の真空容器内に封入することによりこの困難を克服することができた。同様の設計思想を元に、20 テスラ級縦磁場パルスマグネットも完成させることができた。これらの装置の実現は、世界ではじめてである。現在、これらの装置を用いた研究が、進行している。今後、マルチフェロイック物質をはじめ様々な新機能性物質の磁場誘起による相転移現象の研究に貢献できると期待している。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. A. J. Princep, Y. Tanaka 7/10, High-order Ho multipoles in  $HoB_2C_2$  observed with soft resonant x-ray diffraction, J. Phys.: Condens. Matter, **24** (2012) 075602, refereed.
2. Y. Tanaka, and S.W. Lovesey, Determination of absolute chirality using resonant X-ray diffraction, Eur. Phys. J. Special Topics **208** (2012) 69-76, refereed.
3. Y. Tanaka 1/11, Determination of structural chirality of berlinite and quartz using resonant x-ray diffraction with circularly polarized x-rays, Phys. Rev. B, **81** (2010) 144104, refereed.
4. Y. Hiraoka, Y. Tanaka 2/10, Spin-chiral domains in  $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$  observed by scanning resonant x-ray microdiffraction, Phys. Rev. B, **84** (2011) 064418, refereed.
5. S. Kimura, Y. Narumi, N. Terada, Y. Tanaka 4/14, Field Induced Lattice Deformation in a Quasi-One-Dimensional Antiferromagnet  $BaCo_2V_2O_8$ , J. Phys. Soc. Japan, **79** (2010) 043706, refereed.
6. N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda, Y. Tanaka 4/6, Charge disproportionation associated with spin ordering in delafossite  $CuFeO_2$  as seen via resonant x-ray diffraction, Phys. Rev. B, **81** (2010) 064424, refereed.
7. Y. Tanaka, S.P. Collins, S.W. Lovesey, M. Matsumami, T. Moriwaki, S. Shin, Determination of the absolute chirality of tellurium using resonant diffraction with circularly polarized x-rays, J. Phys.

Condens. Matter, **22** (2010) 122201, refereed.

8. N. Terada, T. Nakajima, Y. Tanaka 6/7, Exchange-striction associated with the elliptical proper helical magnetic structure in the ferroelectric phase of  $\text{CuFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ , J. Phys. Conf. Ser. **211** (2010) 012005, refereed.

〔解説記事〕 (計 2 件)

1. 田中良和, A. Chainani, 辛埴, 円偏光 X 線 でみる結晶カイラリティ, 日本物理学会誌, **65** (2010) 29-34.

2. 田中良和, A. Chainani, 辛埴, 共鳴 X 線回折を用いたキラリティー解析, 放射光, **22** (2009) 241-248.

〔学会発表〕 (計 12 件)

1. 金子周史, 中島多朗, 満田節生, 田中良和 9/9, 3次元中性子偏極解析及び共鳴 X 線散乱を用いたマルチフェロイック  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  のらせん磁気相における磁気・結晶構造の精密探査, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 27 日, 西宮.

2. 平岡裕治, 田中良和, 辛埴, 薄井智靖, 中村浩之, 若林裕助, 木村剛, 共鳴円偏光 X 線回折による六方晶フェライト  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{A}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  (A=Zn, Ni) のらせん磁気ドメインの観測, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 27 日, 西宮.

3. 松田太一, 和達大樹, 田中良和 3/14, 他, 共鳴軟 X 線回折で見た  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  の磁気構造の Co 置換量依存性, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24 日, 西宮.

4. 松田太一, 和達大樹, 田中良和 3/13, 他, 共鳴軟 X 線回折で見た  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  の磁気構造, 第 25 回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム, 2012 年 1 月 7 日, 鳥栖.

5. 松田太一, 和達大樹, 田中良和 3/13, 他, 共鳴軟 X 線回折で見た  $\text{SrFeO}_3$  の磁気構造, 2011 年度秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山.

6. 田中良和, 共鳴軟 X 線で観るカイラリティ構造, 日本物理学会 2011 年度秋季大会, シンポジウム講演, 2011 年 9 月 22 日, 富山.

7. 大浦正樹, 和賀井達也, 田中良和, 富樫格, 仙波泰徳, 大橋治彦, 辛埴, 軟 X 線発光分光法による時間分解分光の試み II, 第 24 回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム, 2011 年 1 月 9 日, つくば.

8. 田中良和 1/8, 高田恭孝, 小島太郎, A. Chainani, 他, BL17SU における軟 X 線回折装置の開発, 第 24 回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム, 2011 年 1 月 9 日, つくば.

9. 田中良和 1/10, 寺田典樹, 中島多朗, 他, 共鳴軟 X 線回折による  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x=0.022$ )

の長周期軌道変調の直接観察, 日本物理学会 2010 年度秋季大会, 2010 年 9 月 24 日, 大阪.

10. 鳴海康雄, 寺田典樹, 田中良和 3/12,  $\text{BaVS}_3$  の強磁場 X 線回折, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 22 日, 岡山.

11. 田中良和, S.P. Collins, S.W. Lovesey, 松波雅治, 森脇太郎, 円偏光共鳴 X 線回折で観るテルルのカイラリティ, 第 23 回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム, 2010 年 1 月 6 日, 姫路.

12. 寺田典樹, 中島多朗, 満田節生, 田中良和, 北澤英明, 共鳴 X 線回折による  $\text{CuFeO}_2$  の超格子反射の観測, 日本物理学会 2009 年度秋季大会, 2009 年 9 月 28 日, 神戸.

〔国際学会発表〕 (計 3 件)

1. Y. Hiraoka, Y. Tanaka, S. Shin, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, High resolution mappings of spin-chiral domain by using resonant X-ray diffraction for helimagnetic hexaferrites, The 4th APCTP workshop on multiferroics, 2012, Beijing, China.

2. Y. Tanaka and S.W. Lovesey, Determination of Absolute Chirality using Resonant X-ray Diffraction, Resonant Elastic X-ray Scattering, 2011, Aussois, France.

3. T. Matsuda, H. Wadati, Y. Tanaka 3/13, Magnetic structures of  $\text{SrFeO}_3$  observed by resonant soft x-ray diffraction, FIRST-QS2C Workshop on Emergent Phenomena of Correlated Materials, 2011, Okinawa, Japan.

〔その他〕

ウェブサイト

<https://anago.harima.riken.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 良和 (TANAKA YOSHIKAZU)

独立行政法人理化学研究所・石川 X 線干渉光学研究室・専任研究員

研究者番号: 9 0 2 5 0 1 0 9

(2) 研究分担者

高田 恭孝 (TAKATA YASUTAKA)

独立行政法人理化学研究所・石川 X 線干渉光学研究室・専任研究員

研究者番号: 9 0 2 6 1 1 2 2

Chainani Ashish (CHAINANI ASHISH)

独立行政法人理化学研究所・石川 X線干渉光  
学研究室・専任研究員  
研究者番号：80425636

大浦 正樹 (OURA MASAKI)  
独立行政法人理化学研究所・軟 X線分光利用  
システム開発ユニット・ユニットリーダー  
研究者番号：50250113

鳴海 康雄 (NARUMI YASUO )  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：50360615

(3)連携研究者  
なし