

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2011～2015

課題番号：23224009

研究課題名(和文) 超強磁場中性子・XMCDによる量子磁気偏極相の解明

研究課題名(英文) Study of Quantum Magnetic Phases by High Magnetic Field Neutron Scattering and XMCD

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) 163,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、磁場で誘起される量子相転移の研究のために、超低還元温度における強磁場中性子回折、X線分光・回折実験を実現し、磁性体、誘電体、錯体、超伝導体などへ展開した。この結果、磁場誘起量子相について、これまでの手法では得られなかった直接的な秩序変数や電子状態の観測が可能になり、未解明に残された様々な問題に解決がもたらされた。さらに、自由電子レーザーを利用し、電子相転移を捉えるなど、新しいパラダイムへシフトを導き、分光、テラヘルツ科学さらには基礎物理分野にも波及効果をもたらした。これらの結果は、我々が先導する強磁場量子ビーム科学分野の優位性の確保と物質科学の発展に大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：We have developed neutron and X-ray techniques in pulsed magnetic fields and have succeeded in combined them with ultra-low reduced temperature. The direct observation of order parameters and the electronic states by neutron and X-ray enables us to solve important long-time remaining problems such as the high field phases in U-intermetallics, valence state transition in Eu-ternary compounds, spin nematic phase in quantum spin chain and re-entrant transitions in multiferroics. We have also opened new paradigm such as X-ray free electron laser experiments in pulsed high magnetic fields, which uncovered the new three dimensional charge density wave in high-Tc superconductors. Our concept is now spreading over other areas such as spectroscopy, THz-ESR and particle physics. The present research has made our leading status in the area of high magnetic field quantum beam science more solid and has contributed much for the development in this and related areas.

研究分野：物理学、磁性

キーワード：X線 中性子線 超強磁場 量子相転移

1. 研究開始当初の背景

絶対零度近傍の超低温において、磁場や圧力で誘起される量子相転移は、本質的に量子揺らぎが相転移を支配するという点で、物性科学の焦点である。量子臨界相では、通常の秩序状態が抑制され、これに代わって特異な秩序状態が現れる。しかしながら、これまでは、多くの場合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。我々は、約10年前から世界に先駆けて、X線回折、中性子回折およびX線分光(吸収・磁気円二色性)を、パルス超強磁場で実現し、相転移の秩序変数とその背後にある電子状態を直接捉えるというブレークスルーを次々と実現してきた。本課題の開始当初は、これらの達成を進展させ、絶対零度付近で起きる量子臨界状態に迫るために、超低温環境を導入し、熱揺らぎを抑制した超低温還元温度(温度を磁場のエネルギーで割った相対温度)環境下で、中性子・X線分光を実現することが求められていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、超強磁場中性子回折とX線分光に超低温環境を導入し、熱揺らぎを押さえた超低温還元温度下で現れる磁場誘起量子相の振る舞いを明らかにする事である。そのために、(1)これまでの実験系に抜本的な改良を加えて、超低温環境を導入する、(2)スピン液晶状態等の低次元量子系で現れる特異な量子状態を明らかにする、(3)遍歴-局在相関電子系の量子臨界状態を解明し、電荷揺らぎの関わる新しい量子相転移を探求する、の3つの課題の達成を目指して来た。

さらに、大局的な視点から、本研究の成功を通して、我が国が優位性と独創性を有する超強磁場量子ビーム科学という新融合分野形成を戦略的に推進し、世界的な認知度と優位性を高め、確立することが、中心的目標であった。

3. 研究の方法

我々が本研究で用いた方法は以下の通りである。

- (1) 原子炉中性子を用いた時分割法による高精度強磁場中性子回折。
- (2) パルス中性子とパルス強磁場を組み合わせた波数分解型強磁場中性子回折。
- (3) 高性能時分割検出器を用いた高精度放射光利用強磁場X線回折。
- (4) X線自由電子レーザーによる極短パルスX線とパルス磁場を組み合わせた、超高感度強磁場X線回折。
- (5) 軟X線により、磁性元素の価数等の電子状態を直接的に検出するX線吸収分光。
- (6) 軟X線により、磁性をもつ軌道を直接観測する強磁場X線二色分光。
- (7) パルス強磁場実験を国内外で場所を選ばずに容易に行える持ち運び型のパルス強磁場発生装置。

- (8) 中性子・X線実験と相補的な磁化、ESR等の物質評価手法。

4. 研究成果

(1) URu₂Si₂の強磁場相の磁気構造の決定

“隠れた秩序”を示す URu₂Si₂において、30-40 テスラの超強磁場領域に現れる磁場誘起量子相転移の起源は、30年以上に渡る膨大な研究にも関わらず未解明に残されており、強相関電子系の最も重要な課題の1つである。この相転移の起源を解明するためには、磁気構造を直接決定出来る中性子回折が必須であるが、我々以外に30 テスラを越える領域で中性子回折を行えるグループはなく、本研究で、初めて磁気構造の決定に成功し、長年の謎に解答を与えた。

RuをRhで4%置換した系では、磁気相図が単純になり、II相と呼ばれる相が広い磁場温度領域で安定になる。この系について中性子回折を行ったところ、磁気構造が図1に示すようなc面内3倍周期のフェリ磁性構造である事を確定した。中性子非弾性散乱の分散関係において、最もエネルギーの低い点是非整合でその波数は~0.6(1.4)であり、今回の結果は、強磁場中でこの非整合モードが凝縮すると、波数2/3の整合な磁気秩序が生じる事を示す。これは、URu₂Si₂の磁気分散と強磁場の磁気構造に直接的な関係があることを初めて明らかにした重要な結果である。

次に、0%について測定したところ、上記とは異なり、非整合波数~0.6の磁気秩序を示し、基本磁気波数は、II相を含めた3つの相で共通である事が確定した。この波数と電子構造との関係を見ると、c面の波数に対応している。さらに、Rh2%における実験により整合磁気秩序がないことがわかった。これらの結果を総合すると、この物質の磁気秩序は、電子構造の対称性を反映した非整合波数~0.6の磁気相関の凝縮によるもので、Rhドーピングにより整合波数にロックし、イジング的な磁気構造に移行することが確定した。これは、この系の磁場誘起相転移がU系における遍歴と局在の二重性に起因することを示す。

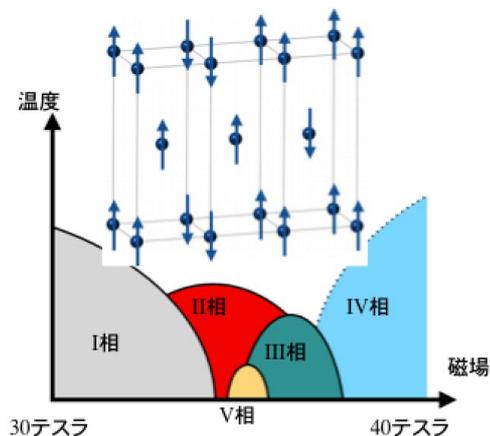


図1 中性子回折で決定された強磁場相の磁気構造。

(2) 価数揺動 Eu 化合物の磁場誘起価数転移

Eu, Yb, Ce 等を含む金属間化合物においては、f 電子と伝導電子の強い混成により、価数揺動状態が出現する。この状態に強い磁場を加えると局在磁性の復活を伴う価数転移が生じる。同様の転移は温度誘起でも生じるが、熱ゆらぎによって、量子的な混成がぼやけるため、低温極限で転移を誘起できる強磁場実験が求められてきた。我々は、本研究において、従来の放射光実験では困難であった超低還元温度 0.35 を達成し、これを 4f 軌道の価数と磁気偏極を直接観測できる軟 X 線吸収分光および磁気円二色性分光と組み合わせることに成功した。これを TrCr_2Si_2 型の Eu 化合物の磁場誘起価数転移に応用し、図 2 に示すように、バルク磁化、価数、価数毎の磁化の 3 つの相関を定量的に明らかにした。

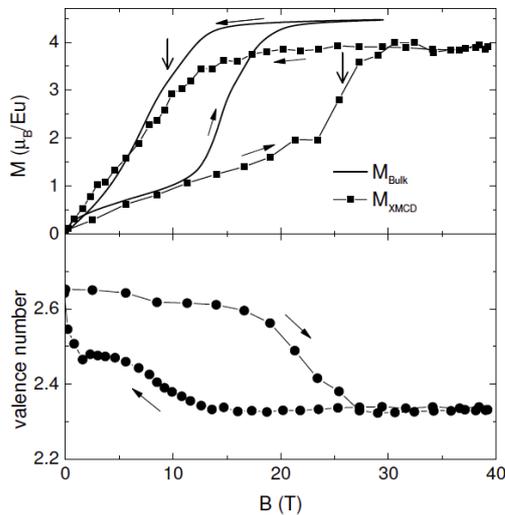


図 2 強磁場 X 線分光実験で決定した $\text{Eu}(\text{RhIr})_2\text{Si}_2$ の XMCD による磁化とバルク磁化、価数の磁場変化の関係。2 つの磁化にずれが見られる。

得られた結果から、価数とバルク磁化の対応が極めて良い一方で、価数毎の磁化と価数の対応には、物質に依存する一定のずれが生じることがわかった。これは、表面における強い反強磁性的な磁気相互作用等の特異な状態の存在を強く示唆する。

今回の一連の実験結果に基づき、研究協力者の小谷らは、価数転移の前後における混成パラメータの定量化およびスピン軌道総和則を用いた解析法を確立した。このように、本研究は、磁場誘起価数転移に対する標準的な理論解析方法の整備に繋がり、波及効果も大きい。

さらに、Ce 系における磁場誘起メタマグ転移における価数変化の有無や、稀釈した金属 Ce の“体積崩壊”現象の研究も行い、価数揺動状態系の磁場誘起転移の研究に大きく貢献した。

(3) Y 系高温超伝導体の 3 次元電荷秩序の発見
電子の局在と遍歴の二重性は、電子間の強い相関により支配される。高温超伝導体にお

いては、最適ドーピングからずれたところで、電荷が局在した電荷密度波が現れ、超伝導相に入ると抑制される一方、磁場で超伝導を弱めると電荷密度波が強くなることが報告されてきた。電気抵抗が消失する意味で、究極の遍歴状態とも言える超伝導状態と電荷が強い相関のために局在する電荷密度波が同時に現れることに、多大な興味を寄せられている。

しかしながら、従来の定常磁場下における X 線回折では、超伝導が消失する上部臨界磁場には遠く及ばなかった。また、電荷密度波に起因する超格子反射が極めて弱いため、従来の放射光利用のパルス磁場 X 線回折では困難であった。

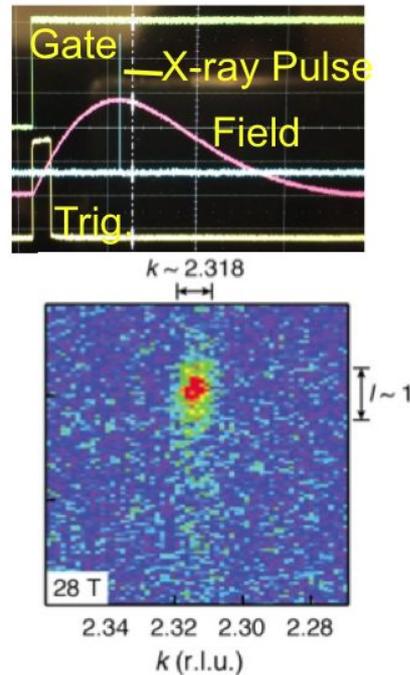


図 3 自由電子レーザーを用いたシングルショット強磁場 X 線回折のタイムチャートと得られた 3 次元電荷密度波の回折像。

我々は、超伝導体にダメージや熱を与えない数十 fs の超短時間幅かつ超高輝度のパルス X 線である X 線自由電子レーザーと独自開発した超小型のパルス磁場コイルとを組み合わせ、図 3 に示すように、世界で初めてのパルス X 線パルス強磁場シングルショット X 線回折に成功した。その結果、Y 系高温超伝導体において、従来の低磁場実験で観測されていた 2 次元電荷密度波が 20 テスラ以上の強磁場下で抑制される一方、c 軸方向の周期が単位格子の周期と一致する 3 次元電荷密度波が支配的になることを見出した。この新しい波数の電荷密度波は、Y 系の格子の面内異方性を反映して異方的であることも明らかになり、これまでの電荷密度波に関する理論的な枠組みの変更を迫る結果となっている。

今回の結果は、電荷の局在によるごく僅かな格子の歪みを超強磁場 X 線回折で決定する

という新しい手法を確立した。これは、低次元導体をはじめとした多様な物質において、磁場誘起電子相転移に伴う電子構造の対称性の変化を、構造により直接観測可能になったことを意味し、大きなインパクトと波及効果をもつ結果である。特に、シングルショットで高精度の測定が可能になったことは、今まで定常磁場に比べてデータの精度で劣る方法と考えられてきたパルス強磁場が、今後は、強度と精度を兼ね備えた主力の手法となることを示しており、強磁場X線回折実験におけるパラダイムシフトをもたらす画期的な成果である。

(4) $S=1/2$ 鎖物質におけるスピン液晶状態

スピン液晶状態は、磁性体におけるエキゾチックな状態として興味を集めているが、これまで、適切なモデル物質が確立していなかった。我々は、 $S=1/2$ の V イオンからなる -TeVO_4 が、良いジグザグ強磁性鎖のモデル物質であり、フラストレートした弱い鎖間相互作用と外部磁場のバランスで様々な磁気相が現れることを見出した。中性子回折で見出された螺旋構造とスピン密度波構造は、系の磁気パラメータがスピン液晶状態をもつ領域にあることを示しており、実際に、強磁場領域に磁場の方向に依存した磁化の飛びを伴う、スピン液晶相への転移があることを見出した。

これらの理論的に予想されている磁気相の他に、12.7 nm という非常に小さな周期のストライプ構造が生じていることを見出した。この短い周期は、長距離相互作用で生じる磁区構造や高温超伝導体のストライプ構造とは本質的に異なる起源のものであり、新しいタイプのストライプ構造として注目されている。

この他に、2次元ダイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ において、 $1/8$ および $1/4$ プラトー領域の強磁場中性子回折を行い、単純な a 軸変調を有する磁気秩序が現れないという結果を得た。さらに、磁化プラトーを有するダイヤモンド鎖物質の $1/3$ 磁化プラトーにおける中性子回折を実施し、フラストレーションによる局在化が現れる Co 化合物の特異な強磁場状態の研究を展開した。

(5) マルチフェロ物質の磁場誘起整合-非整合転移の中性子回折

複数の磁気相互作用と異方性との競合により、スピンの方向が空間的に変調しているノンコリニアな状態を示す磁性体は、しばしばマルチフェロ現象を示す。これらに強磁場を加えると、相互作用や異方性のバランスが変わり、磁気整合相と非整合相が複雑に入り組んだ多様な磁気相図が得られる。このような磁気相図における磁気波数の変化を決定する事は、磁気相互作用、異方性、スピン格子結合の強さなどはもとよりマルチフェロ現象の機構を明らかにするのに必要不可

欠である。

図4は、代表的物質 TbMnO_3 の強磁場中性子回折結果の一例を示す。この系では、Tb と Mn の2つの磁気モーメントの寄与や、強磁場相での相転移の起源が未解明であったが、今回の実験から、強磁場の相転移はスピンの方向変化を伴う転移で波数の変化は少ないことが決定出来た。

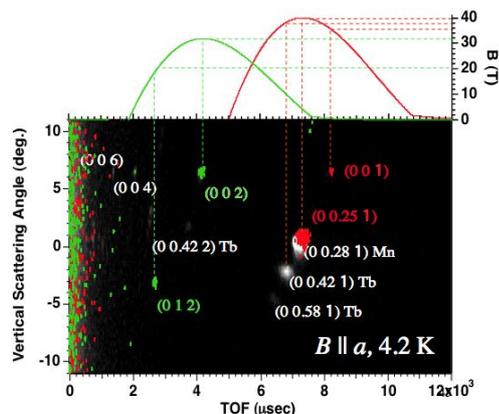


図4 TbMnO_3 の2次元強磁場中性子回折像とパルス磁場波形。磁場の時間制御により、それぞれの波数に対応する磁場を走査して、磁気構造の磁場変化から相図を決定する。

このほかマルチフェロ物質においては、以下の成果が得られた。

MnWO_4 のダブルリエントラント磁気転移における磁気波数は、強磁場相と低磁場相で変わらず、また、強磁場相で、整合磁気秩序をもつ強誘電状態があることを明らかにし、この系の磁気相図の平均場理論による解析と合わせて、磁気相図の全貌を明らかにした。

LiNiPO_4 において、複数の磁化プラトーを含むリエントラント型の強誘電相を見出し、42テスラの強磁場まで、磁気構造を決定した。この磁場は、中性子回折における強磁場の最高記録である。

電子型強誘電体 LuFe_2O_4 の価数別の磁気偏極を強磁場まで測定し、価数の異なる磁気モーメントがフェリ磁性を構成し、磁気相互作用が電荷秩序によりもたらされる事を示し、この物質の電荷-磁気相関を直接的に実証した。

(6) 移動型パルス強磁場装置の普及

上記の研究成果の結果、我々が打ち出した移動型パルス強磁場装置のコンセプトは、今や世界中の量子ビーム施設で標準的なものと見なされるまでに成長した。実際に、アメリカの Advanced Photon Source, Spallation Neutron Source, Linac Coherent Light Source, Rice University, イギリスの ISIS-Rutherford Laboratory, Manchester University, フランスの Institute for Laue Langevin, などでは、我々の協力によりパルス磁場装置が運用・導入され、スイスの Swiss

Light Source でも近々導入予定である。この中で、Rice 大学と Manchester 大学では、量子ビームではなく、分光やテラヘルツ ESR 実験への応用が展開され、東北大学の研究成果物移転制度を通して、我々の設計・製造した装置が販売され、その総額は 1000 万円を越えている。この他に、ハンブルグの European XFEL でも計画がなされ、ILL には、フランス国立強磁場研究所が専門のビームラインを建設予定であるが、研究開始時点でも世界をリードしていた我々の強磁場装置ネットワークは、本研究を通してさらにその先導性と優位性を高めることが出来た。さらに、最近ではアクシオンの探索や真空の二色性の実証などの基礎物理学の実験にも我々の研究の成果が応用されるようになっており、物性科学の枠を越えた発展が期待されている。

(7)まとめ

本研究を通して、超低還元温度における強磁場中性子回折、X 線分光・回折実験が可能になり、磁性体、誘電体、錯体、超伝導体などへの研究が展開され、磁場誘起量子相について、これまでの手法では得られなかった直接的な秩序変数や電子状態の観測が可能になった。これにより、これまで長年未解明に残された様々な問題に解決がもたらされた。さらには、自由電子レーザーを利用した実験のように、新しいパラダイムへのシフトを導き、量子ビームだけでなく、分光、テラヘルツ ESR さらには基礎物理分野にも大きな波及効果をもたらした。これらの結果は、日本が、今後もこの分野の先導性と優位性を確保し、ひいては物質科学における地位を維持発展させることに大きく貢献するものである。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 32 件)うち査読有 29 件

S. Gerberl, H. Jang, H. Nojiri 他 18 名, Three-Dimensional Charge Density Wave Order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ at High Magnetic Fields, *Science* **350**(2015) 949-952. 査読有 DOI: 10.1126/science.aac6257

M. Pregelj, A. Zorko, O. Zaharko, H. Nojiri, 他 3 名, Spin-Stripe Phase in a Frustrated Zigzag Spin-1/2 Chain, *Nat. Commun.* **6**(2015) 7255-1-8. 査読有 DOI: 10.1038/ncomms8255

Y. Narumi, T. Nakamura, 他 8 名, H. Nojiri, Valence-Specific Magnetization of the Charge-ordered Multiferroelectric LuFe_2O_4 using Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism under 30 T Pulsed High Magnetic Fields, *Phys. Rev. B* **91**(2015) 014410-1-8. 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.91.014410

K. Kuwahara, S. Yoshii, H. Nojiri, 他 10 名, Magnetic Structure of Phase II in $\text{U}(\text{Ru}_{0.96}\text{Rh}_{0.04})_2\text{Si}_2$ determined by Neutron

Diffraction under Pulsed High Magnetic Fields, *Phys. Rev. Lett.* **110**(2013) 216406-1-5. 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.216406

M. L. Baker, Y. Kitagawa, T. Nakamura, K. Tazoe, Y. Narumi, 他 5 名 H. Nojiri, X-ray Magnetic Circular Dichroism Investigation of the Electron Transfer Phenomena Responsible for Magnetic Switching in a Cyanide-Bridged [CoFe] Chain, *Inorg. Chem.* **52**(2013) 13956-13962. 査読有 DOI: 10.1021/ic402580n

G. T. Noe, H. Nojiri, 他 4 名, A Table-top, Repetitive Pulsed Magnet for Nonlinear and Ultrafast Spectroscopy in High Magnetic Fields up to 30 T, *Rev. Sci. Instrum.* **84**(2013) 123906-1-7. 査読有 doi: 10.1063/1.4850675

S. H. Do, 他 3 名 and H. Nojiri, Non magnetic Impurity Effects in the Decorated Shastry-sutherland Compound $\text{Cd}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2(\text{BO}_3)_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$), *J. Korean Phys. Soc.* **63**(2013) 1028-1033. 査読有 DOI: 10.3938/jkps.63.1028

A. KOTANI and T. NAKAMURA, Theoretical Analysis of Experimental Valence and Magnetization Data around the Field-and Temperature-Induced Valence Transitions of $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$: Unified Interpretation for the Results from Soft X-Ray Absorption, Its Magnetic Circular Dichroism, and Magnetostatic Measurements, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 044710-1-9. 査読有 doi.org/10.7566/JPSJ.82.04471

J. P. C. Ruff, Z. Islam, R. K. Das, H. Nojiri, 他 2 名, Robust but Disordered Collapsed-volume Phase in a Cerium Alloy under the Application of Pulsed Magnetic Fields, *Phys. Rev. B* **85**(2012) 024104-1-6. 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.85.024104

Z. Islam, 他 2 名, H. Nojiri, B. D. Gaulin, Time-resolved One-dimensional Detection of X-ray Scattering in Pulsed Magnetic Fields, *Rev. Sci. Instrum.* **83**(2012) 013113 -1-4, 査読有 doi: 10.1063/1.3675478

Z. Islam, 他 4 名, H. Nojiri, Y. Narumi, 他 2 名, A Single-solenoid Pulsed-magnet System for Single-crystal Scattering Studies, *Rev. Sci. Instrum.* **83**(2012) 035101-1-8. 査読有 doi: 10.1063/1.3688251

J. P. C. Ruff, 他 3 名, H. Nojiri, 他 2 名, Susceptibility Anisotropy in an Iron Arsenide Superconductor Revealed by X-Ray Diffraction in Pulsed Magnetic Fields, *Phys. Rev. Lett.* **109**(2012) 027004-1-5. 査読有 DOI:10.1103/PhysRevLett.109.027004

M. Pregelj, 他 8 名 H. Nojiri, 他 4 名, Multiferroic $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Br}$: Alternating Spin Chains with Frustrated Interchain Inter

actions, Phys. Rev. B **86**(2012) 054402-1-6.
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.054402

〔学会発表〕(計 134 件)
国際会議 48 件(うち招待 23 件)、国内会議 86
件(うち招待 9 件)

H. Nojiri, Pulsed High Magnetic Field Experiments with X-Ray FEL, Physical Phenomena at High Magnetic Fields -2016.1.6, Tallahassee, USA.

H. Nojiri, Neutron Diffractions in Pulsed High Magnetic Fields, International Union of Crystallography (IUCr2014), 2014.8.8, Montreal, Canada.

T. Nakamura, X-ray Magnetic Circular Dichroism and its Applications to Element Specific Characterization of Magnetic Materials The 59th Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, 2014.11.6, Honolulu, Hawaii.

T. Nakamura, Synchrotron X-ray Studies of Grain Boundary Phase in Nd-Fe-B Sintered Permanent Magnets towards High Coercive Force Performance, 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8), 2013.8.8, Hawaii, USA.

H. Nojiri, Exploring New Magnetic Field Induced States by Combining Neutron Diffraction and XMCD, Applications of High Magnetic Fields(SYNEMAG 2012), 2012.10.17, Grenoble, France.

H. Nojiri, Neutron Diffraction and X-ray Spectroscopies in Pulsed High Magnetic Fields, The 10th International Conference on Research in High Magnetic Fields (RHMF2012), 2012.7.6, Wuhan, China.

〔その他〕

ホームページ等
磁気物理学部門

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

プレスリリース

<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/info/results/2015/1105.pdf>

<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/info/results/2013.html#re0527>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

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

桑原 慶太郎 (KUWAHARA Keitaro)
茨城大学・理工学研究科・准教授
研究者番号：90315747
中村 哲也 (NAKAMURA Tetsuya)
(公材)高輝度光科学研究センター・主幹研究員
研究者番号：70311355

中島 健次 (NAKAJIMA Kenji)
(国研)日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・研究主幹
研究者番号：10272535

大山 研司 (OHYAMA Kenji)
茨城大学・理工学研究科・教授
研究者番号：60241569