

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25287081

研究課題名(和文) 遍歴電子スピン系動的階層構造の中性子散乱分光研究

研究課題名(英文) Neutron scattering spectroscopic study of dynamical hierarchical structure of itinerant electron spin system

研究代表者

平賀 晴弘 (Hiraka, Haruhiro)

茨城大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90323097

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：反強磁性金属Crの磁気励起を300 meV弱まで観測することに成功した。スピン密度波形成に伴うエネルギーギャップがその磁気励起スペクトルに現れていること、本研究チームが提唱する「スピンユニットモデル」で、Crの磁気散乱断面積が定性的に説明できることを見出した。本研究では他の反強磁性金属も調べ、チムニー構造という共通する磁気励起が存在する可能性を支持する結果を得た。次のステップとなる強磁性金属の調査を見据え、幾つかの強磁性金属の大型単結晶育成を行った。偏極中性子実験技術の発展と物性研究への普及を目指し、デバイス開発と偏極中性子回折実験による磁気構造解析を行った。

研究成果の概要(英文)： We succeeded to observe the magnetic excitation of the antiferromagnetic metal Cr up to under 300 meV. We found that the energy gap due to the formation of spin density wave appears in its magnetic excitation spectrum and that the magnetic scattering cross section of Cr can be qualitatively explained by the "spin unit model" proposed by this research team. In this study, other antiferromagnetic metals were also investigated, and the results supporting the possibility of the common magnetic excitation of the chimney structure existed were obtained. In anticipation of the investigation of ferromagnetic metals, which is the next step, we have grown large single crystals of ferromagnetic metals. Under the aim of technical development and dissemination of polarized neutron experiments for physical property research, we conducted device development and magnetic structure analysis by polarized neutron diffraction experiment.

研究分野：固体物理

キーワード：金属磁性 中性子 磁気励起 遍歴電子

1. 研究開始当初の背景

基底状態が金属であり、かつ、スピンを内包する鉄系超伝導体の発見は、金属磁性物理の多彩さを我々に示す一方、いかにそれを理解することが困難かを世界へ強烈に知らしめた。これ以降、金属磁性（あるいは遍歴電子磁性）は大きな脚光を浴びているが、応募者は原点に立ち返り、Fe や Ni といった典型的な磁性金属におけるスピンドYNAMIXの理解をまず最初を目指した。まさに、大強度陽子加速器施設 J-PARC が運転を開始し、国内における大強度パルス中性子を使った本格実験がスタートした絶好のタイミングであった。

それまでに本研究グループが得ていた代表的研究成果は次である。試料は金属反強磁性体の典型物質 Mn_3Si 。原子炉定常中性子を利用した過去の調査領域（最大 15 meV）に比べ、格段に広いエネルギー領域（100 meV 以上）に亘る磁気励起観測に成功した。より重要な点は、低エネルギー域で磁気ブリューアン帯の空間周期性に従うスピン波励起が、約 20 meV 以上では全くそれに従属せず、かつエネルギー方向に対して真っすぐな磁気分散（その形状から“チムニー”構造と呼ぶ）を示す点である。このチムニー構造が結晶単位胞よりも小さい空間単位（スピンユニット）のスピン相関を反映しており、それがスピン揺らぎの周波数依存性（エネルギー軸における階層構造）を産み出すとの新たな説を提案し、学会等で注目を浴びていた〔「チムニー型磁気励起の理解に向けて」、研究ハイライト（招待講演）、第 4 回 J-PARC/MLF シンポジウム(2012 年 10 月)〕。

2. 研究の目的

(1) チムニー構造が Mn_3Si 独自の性質に過ぎないのか、あるいは、他の反強磁性金属 (Cr 及び Cr 合金、鉄系超伝導体等) にも共通して見られる性質か否かを見極めることは重要である。さらに Fe や Ni といった強磁性金属の動的研究へと展開し、金属磁性物理という大きな枠組みの中で捉えることを目指す。電子の局在性・遍歴性に基づき、微視的・動的立場から金属磁性の理解を進展させることを研究目的とする。

(2) 磁性研究において、中性子散乱はユニークかつ強力な実験手法である。特に偏極中性子を利用すれば、より精度よく磁気散乱断面積を決定することが可能となる。したがって、偏極中性子実験の普及は今後の磁性研究の発展には欠かせない。中性子スピン偏極子としての Cu_2MnAl モノクロメータ単結晶の量産化、 3He スピンフィルターを導入する中性子分光器の整備、偏極中性子を用いた実際の磁性研究の展開を、二つ目の研究目的とする。

3. 研究の方法

(1) J-PARC/MLF 大強度中性子実験施設のチョッパー型分光器および海外の原子炉実験施設における三軸型分光器を併用して、0.1 meV ~ 数 100 meV の広帯域に亘る中性子非弾性散乱を観測する。試料は、代表的な反強磁性金属である Cr と Fe を微量置換した Cr 合金。また、金属ベースの鉄系超伝導体もターゲットとする。

(2) ① 垂直ブリッジマン法により、偏極子となる Cu_2MnAl 大型単結晶を作製。中性子回折で結晶性や反射率を測定し、単結晶育成条件へフィードバックをかける。② 巨大磁気モーメントの存在が指摘され続けている金属強磁性体 $Fe_{16}N_2$ に対して、ナノ粒子試料を用いた偏極中性子回折実験を行い、磁気モーメントサイズを直接決定することで巨大磁気モーメントの可能性を検討する。

(3) 垂直ブリッジマン法により、金属強磁性体の大型単結晶を育成する。代表的な α -Fe はすでに用意済みである。 α -Fe のスピンドYNAMIXと比較する意味も込め、 $Fe_{1-x}Ga_x$ と Fe_3Si の育成を目指す。

4. 研究成果

(1) 反強磁性金属 Cr のエネルギー広帯域にわたる磁気非弾性散乱

① J-PARC/MLF BL12: 高分解能チョッパー分光器 HRC にて、ネール温度 $T_N = 311$ K 以下でスピン密度波 (SDW) を示す反強磁性金属 Cr の磁気非弾性散乱を観測した。低温の縦偏極 SDW 相において、局所帯磁率 $\chi''(\omega)$ と線幅 $\kappa(\omega)$ を $20 \leq \omega \leq 300$ meV の広いエネルギー領域にわたって、連続的・定量的に決定することに成功した〔村上、山田、平賀 他『物質科学の最前線』、共立出版〕。これにより、 $\chi''(\omega)$ 磁気スペクトル上に 60 meV 近傍で強く鋭いピークを、さらに、高エネルギー側に伸びる弱く緩やかなピーク構造を初めて明らかにした。反強磁性磁気秩序を示さない $Cr_{0.95}V_{0.05}$ では、 $\chi''(\omega)$ に緩やかなピーク構造のみが見られていることから、60 meV-ピークと反強磁性磁気秩序形成との関連が強く示唆された。そこで、Cr の常磁性相 ($T > T_N$) における $\chi''(\omega)$ を BL12 で更に調査した。結果、60 meV-ピークが消え、高エネルギー側に伸びる緩やかなピーク構造が残ることを確認した。これは、フェルミ面のネスティング機構によって生じるエネルギーギャップが T_N を境に開閉するために、ギャップエネルギー近傍の磁気励起スペクトルが変化したと解釈できる。SDW と同様に、超伝導転移温度 T_c 以下でフェルミ面上にエネルギーギャップ $\pm \Delta$ が開く超伝導に対して、BCS 理論は $2\Delta = 3.5 k_B T_c$ を予言している。単純に Cr の SDW へ応用すると、 $2\Delta = 94$ meV のエネルギーギャップが低温で予想されるが、 2Δ に相当する $\chi''(\omega)$ のピークエネルギーはその 6 割程度で

ある。上記BCS理論では単一ギャップ（あるいはシングルバンド）を扱っているが、Crの場合はマルチバンドのためにピークエネルギーがBCS理論と異なっている可能性がある。マルチバンドSDWの磁気励起を理解することは、マルチバンドが深く関与しているとされる鉄系高温超伝導の起源解明にもつながるであろう。そのため、300 meV以上のもう一つの磁気ピークの調査が次の課題である。

線幅 $\kappa(\omega)$ は300 meV付近でも狭く、 Mn_3Si で提案されたチムニー構造（急峻な分散関係）がCrにも存在し得ることを示した。 Mn_3Si の場合と同じく、Crの結晶構造的な単位胞とは異なるスピユニットを仮定することで、 Q 空間内での磁気励起散乱断面積を定性的にできることがわかった。このスピユニットモデルは、より高エネルギー領域での Q スペクトルの変遷も予言できる。その検証のためにも、300 meV以上の高エネルギー領域へ展開する研究を提案するに至った。

② J-PARC/MLF BL14:冷中性子ディスクチョッパー型分光器AMATERAで採取したCrの低エネルギー($\omega \leq 5$ meV)磁気非弾性散乱データを解析した。目的は、そのエネルギー領域に存在する未だ謎多きFincher-Burkeモードの再調査である。特に、AMATERASの低いバックグラウンド環境下で(Q, ω)空間を一気にマッピングすることで、従来の三軸分光法では見過ごされていた可能性のある磁気シグナルの検出を目指した。結果、これまで横偏極SDW相においてのみ報告されていたFincher-Burkeモードを、より低温の縦偏極SDW相でも弱いながら観測することができた。ただし、強度は横偏極時のおよそ1/20。縦偏極SDW相においても横偏極SDW相が僅かながら混在しているだけなのか、あるいは、SDWの揺らぎに関する新しい知見なのか、今後のさらなる調査が必要である。

③オーストラリア原子力科学技術機構ANSTOの研究用原子炉OPALにて、CrのSDWに対するFe不純物効果を中性子散乱によって調査した。試料は合金 $\text{Cr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$ 単結晶で、エネルギー領域は5 meV以下。格子整合位置の反強磁性 Γ 点を起点とし Q と平行な方向にだけ観測される分散モードを、1.5 meV以下で新たに発見した。この散乱起源はいまだ明らかでないが、Feの局在スピがもたらす格子整合反強磁性磁気散乱によって誘起されるCrのフォノンあるいは格子歪みといった磁気振動散乱の可能性を見出した。中性子散乱国際会議ICNS 2017 (2017年7月 Daejeon、韓国)にて本成果を発表する。

(2) 偏極中性子回折実験による磁気構造解析および偏極中性子実験のための装置開発

① 金属強磁性体 Fe_{16}N_2 ナノ粒子におけるFeの巨大磁気モーメントの真偽を確かめるため、LLB研究所(仏)の研究用原子炉ORPHEEにて偏極中性子粉末回折実験を行い、微視的視点から磁気モーメントサイズを決定した。

具体的には、中性子スピが試料の磁化と平行な場合のブラッグ反射強度 I と反平行な場合のそれ I' を測定。より多くのブラッグ反射強度を解析するため短波長中性子を用いる必要があり、 d 空間における分解能を中程度とせざるを得なかった。加えて、装置由来のバックグラウンドが d 空間でうねっていたために、フリッピング比 I'/I を信頼度高く決めることができなかった。そこで、 I' と I の差を取ることでバックグラウンドを完全に除去し、X線粉末回折であらかじめ決めていた結晶構造パラメータを用いることで、三つのFeサイト(すなわち、三つのFe磁気モーメント)が存在する複雑な磁気構造ではあったが解析に成功した。得られた三つのFe磁気モーメントは1.4~2.6 μ_B/Fe のレンジにあり、少なくとも Fe_{16}N_2 ナノ粒子においては3 μ_B/Fe を超えるような巨大磁気モーメントは存在しなかった。この研究成果をPhys. Rev. Bに論文として発表した[Hiraka *et al.*, PRB (2014)]。

② 中性子偏極子として ^3He スピフィルターを備える新たなパルス中性子分光器建設に、分担者(横尾)が中心メンバーとして携わり、ビーム受け入れに向けた整備を大きく進めた。

③ 中性子偏極子・検極子として三軸型分光器で多く使われている合金 Cu_2MnAl について、国内初となる大型良質単結晶の量産を目指した。東北大金属材料研究所 新素材共同研究開発センターと山口泰男名誉教授(東北大)の協力の下、垂直ブリッジマン法により単結晶を作製。森一広准教授(京大)・松田雅昌博士(米国オークリッジ研究所)の協力を得て京大原子炉実験所と米国オークリッジ研究所内HFIR原子炉で、中性子回折によりその結晶性と反射率をチェック。得られた結果を単結晶育成の最適条件化にフィードバックし、最終的に実機作製にまで至った。

(3) 金属ベースの鉄系超伝導体における磁気励起と水素トンネル振動

① J-PARC/MLF BL01:四季にて、鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 系の磁気励起を100 meV以上まで観測することに成功した。キャリア濃度の異なる三試料を用いて調べた結果、従来のスピ波励起では説明困難な高エネルギー磁気分散関係と $\chi''(\omega)$ を明らかにし、遍歴電子スピンの寄与を推測した。この成果を、「2014年度第6回MLFシンポジウム」で発表した。

② J-PARC/MLF BL01:四季にて鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{D}_x$ 系の水素トンネル振動励起を偶然観測した。観測した散乱断面積の絶対値とその Q 依存性から、格子間サイトへ微量(1%程度)に混入したプロトンの運動がその要因であることを明らかにした。また、トンネル振動の寿命を精密に解析したところ、その温度変化から超伝導ギャップの大きさを推定できることも新たに突き止めた。これは金属

電子とプロトンの間の相互作用を反映しているためと考えられる。中性子非弾性散乱法を用いれば磁気励起も同時に観測できることから、超伝導ギャップと磁気励起の関係を信頼度高く議論できる手法を新たに築くことができた。この成果を「2015年度量子ビームサイエンスフェスタ」で発表した。

(4) 金属強磁性体の大型単結晶育成

- ① $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ の大きな磁歪とスピンドイナミクス及びフォノンとの関連を探るため、大型単結晶育成を行った。福田承生名誉教授（東北大）との共同研究により、 $x = 0.1$ と 0.2 の大型単結晶 ($\Phi 15 \times 40\text{mm}$) 育成に成功した。
- ② 金属強磁性体 Fe_3Si のスピンドイナミクスを調査するため、東北大学金属材料研究所・新素材共同研究開発センターと単結晶育成に関する議論を行い、湯蓋邦夫准教授・戸澤慎一郎技官（東北大）の協力により、1 cm サイズの大きさの単結晶化までこぎ着けた。

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 20 件)

- ① K. Yamada and H. Hiraka, “Symphonic use of quantum beams for materials science -now and future-”, *Journal of Physics: Conf. Series* **791**, 012001 1-5 (2017), DOI:10.1088/1742-6596/791/1/012001, 査読有
- ② C. H. Lee, K. Kihou, J. T. Park, K. Horigane, K. Fujita, F. Waßer, N. Qureshi, Y. Sidis, J. Akimitsu, and M. Braden, “Suppression of spin-exciton state in hole overdoped iron-based superconductors”, *Scientific Reports* **6**, 23424 (2016) open access, DOI:10.1038/srep23424, 査読有
- ③ S. Itoh, T. Yokoo, T. Masuda, H. Yoshizawa, M. Soda, Y. Ikeda, S. Ibuka, D. Kawana, T. J. Sato, Y. Nambu, K. Kuwahara, S. Yano, J. Akimitsu, Y. Kaneko, Y. Tokura, M. Fujita, M. Hase, K. Iwasa, H. Hiraka, T. Fukuda, K. Ikeuchi, K. Yoshida, T. Yamaguchi, K. Ono, Y. Endoh, “Science from the Initial Operation of HRC”, *JPS Conference Proceedings* **8**, 034001 1-6 (2015), 査読有
- ④ 平賀晴弘, 山浦淳一, 飯村壮史, 松石聡, 村上洋一, 細野秀雄, “鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の水素高ドーピング域における反強磁性相”, *日本中性子科学会誌「波紋」* **25**, 262-266 (2014), 査読有
- ⑤ H. Hiraka, K. Ohoyama, Y. Ogata, T. Ogawa, R. Gallage, N. Kobayashi, M. Takahashi, B. Gillon, A. Gukasov, and K. Yamada, “Polarized neutron

diffraction study of the microscopic magnetic structure in $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ nanoparticles”, *Phys. Rev. B* **90**, 134427 1-5 (2014), DOI:10.1103/PhysRevB.90.134427, 査読有

[学会発表] (計 18 件)

- ① H. Hiraka and S. Yano, “Incommensurate spin correlations of a Cr alloy with dilute Fe”, *International Conference on Neutron Scattering (ICNS) 2017*, 2017.7.9-13, Daejeon (Korea)
- ② H. Hiraka and D. Matsumura, Fe-induced EXAFS oscillation in antiferromagnetic metal Mn_3Si , *The International Symposium of Quantum Beam Science at Ibaraki University*, 2016.11.20, 茨城大学 (茨城県水戸市)
- ③ 平賀晴弘, “水素のトンネル効果を利用した超伝導ギャップの観測～中性子による金属電子状態の解明に向けて～”, 2015年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2016.3.15, エポカルつくば (茨城県つくば市)
- ④ 堀金和正, “鉄系超伝導体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ の磁気励起”, 第6回 MLF シンポジウム, 2015.3.18, エポカルつくば (茨城県つくば市)
- ⑤ T. Fukuda, H. Hiraka, K. Ikeuchi, Y. Inamura, T. Kikuchi, S. Ohira-Kawamura, and K. Nakajima, “Low Energy Magnetic Excitations and Phonons in Chromium”, *2nd International Symposium on Science at J-PARC (J-PARC 2014)*, 2014.7.14, Tsukuba (Japan)
- ⑥ T. Yokoo, “Polarized neutron spectrometer for inelastic scattering experiments at J-PARC -Status of POLANO project-”, 2014.5.11-16, QENS/WINS 2014, Autrans (France)

[図書] (計 1 件)

村上洋一、山田和芳、平賀晴弘、遠藤康夫、雨宮健太、瀬戸秀紀、神山崇、米村雅雄、共立出版、『物質科学の最前線』KEK 物理学シリーズ第7巻、2015年、260頁

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平賀 晴弘 (HIRAKA HARUHIRO)
茨城大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 90323097

(2) 研究分担者

福田 竜生 (FUKUDA TATSUO)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力研究開発機構 原子力科学研究部

門 量子ビーム応用研究センター・研究副主
幹

研究者番号：80354984

横尾 哲也 (YOKOO TETSUYA)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器
研究機構・物質構造科学研究所・准教授
研究者番号：10391707

堀金 和正 (HORIGANE KAZUMASA)
岡山大学・自然科学研究科・准教授
研究者番号：10406829

(3) 連携研究者
無し

(4) 研究協力者
無し