

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540351

研究課題名(和文) 時間分割中性子散乱測定による磁気相転移の実時間追跡

研究課題名(英文) Real time observation of magnetic phase transitions by means of time resolved neutron scattering technique

研究代表者

元屋 清一郎 (Motoya, Kiyochiro)

東京理科大学・理工学部・教授

研究者番号：60114683

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：先の研究では乱れない系での磁気相転移の進行過程(磁気構造の時間変化)を直接観測した。本研究ではこれらの長時間変化のメカニズムや発現条件を時間分割中性子散乱測定によって解明した。まず長時間変化を示す物質に故意に乱れを導入した試料においても元の試料と同じ時間変化が観測されることを示し、長時間変化が物質固有の性質であることを証明した。次に磁気構造変化が「核生成・成長型」の進行過程を経る事を示した。ある混晶系の相転移では長時間変化と(早過ぎて実時間観測不能な)通常の変化が共存し、その比率が組成によって連続的に入れ替わる事が確認された。これは長時間変化の起源を探る重要な手がかりになると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In a system without randomness or imperfections we had not directly observed time variations of magnetic structure. In the previous study, we found long-time variations of magnetic structure in some non-diluted uniform magnets by means of time-resolved neutron scattering measurements. In this study we clarified that these long-time variations are the intrinsic property and not caused by inevitable randomness in samples. Based on the precise observations of time variation of neutron scattering patterns, we determined that the magnetic phase transition in CeIr₃Si₂ proceeds with a nucleation-and-growth process. The phase transitions in the mixed system Ce(Ir-Rh)₃Si₂ showed the coexistence of two (normal and slow) components. The weight ratio of these two components varies according with the concentration. We expect that these findings will contribute to find the origin of the anomalous long-time variation of magnetic structure observed in particular materials.

研究分野：磁性物理学

キーワード：磁気構造 磁気相転移 長時間変化 中性子散乱 時間分割測定

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者は 2008 年に逐次磁気相転移を示す磁性体である CeIr_3Si_2 を低温相の温度領域に冷却すると、はじめ中間温度相の磁気構造が出現し、その後数十時間に渡って低温相の磁気構造に変化する現象を発見した。これは規則構造をもつ 3 次元磁性体で初めて観測された現象である。2009-2011 年度科学研究費補助金・基盤研究 (C)「時間分割中性子散乱測定による磁気秩序形成過程の実時間追跡」を受けて磁気構造の時間変化に関する研究を行なった。この研究において CeIr_3Si_2 の磁気構造変化を明らかにし、更に他のいくつかの物質でも類似の現象を観測した。 CeIr_3Si_2 についてはまず低温相、中間温度相それぞれの磁気構造の詳細を決定した。その結果をもとに 2 次元強磁性面の存在および逐次磁気転移は一部の強磁性面の一斉反転に対応する事に着目して長時間変化の起因を推測した。次いで、 CeIr_3Si_2 が示す逐次磁気転移とメタ磁性転移を手がかりとして物質探索した結果、 PrCo_2Si_2 、 TbNi_2Si_2 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ など多くの物質で磁気構造の長時間変化の存在を確認した。

2. 研究の目的

本研究では上記の研究の発展として磁気転移一般の立場から磁気構造の長時間変化を示す物質の特徴を明らかにすることによって、これまで磁性研究で無視されてきた物理量である「時間」の重要性を示し、磁性研究に新たな領域を開拓することを目指す。具体的には下記の項目を順次明らかにする。

(1) 磁気構造の長時間変化が試料の不完全さ(不純物、結晶欠陥など)に起因する不規則性(乱れ)によるものではないことを実証する。

CeIr_3Si_2 で磁気構造の長時間変化を観測したときまず考えた事はこの現象が試料中の不純物や格子欠陥に起因する磁気相互作用の不規則性によるものではないか、すなわちスピンガラスのように乱雑な正負の交換相互作用の存在によるエネルギーの多谷構造によるスローダイナミクス出現の可能性であった。しかし、これまで磁気構造の長時間変化を観測した物質 CeIr_3Si_2 、 PrCo_2Si_2 、 TbNi_2Si_2 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ はすべてシャープな磁気転移(比熱

測定、磁化率測定から)明瞭なメタ磁性転移を示すことから規則度の高い良質単結晶試料であると考えられ、上記の可能性は低いと推測される。この可能性を完全に排除して、観測した時間変化がこれらの物質固有の性質であることを確立する

(2) 磁気構造の長時間変化の多様性の起源を探求する。

これまでに上記の物質などで磁気構造の長時間変化を観測したが、それぞれの物質が示す時間変化の様式は実に多様である。 CeIr_3Si_2 では高温常磁性相から低温相の温度領域に冷却すると最初試料全体が中間温度相で安定な磁気構造となる。その後時間経過とともに低温相の磁気構造を持つ領域の体積が増加し、やがて試料全体が低温相の磁気構造となって変化が終了する。2種類の磁気構造は不連続であり、それぞれの構造自身は変化しない。これに対して $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ で観測された時間変化では長周期反強磁性構造の周期(磁気伝搬ベクトルの大きさ)が温度変化の後連続的に変化してその温度での平衡値に近づく。更に PrCo_2Si_2 、 TbNi_2Si_2 では変化の内容は CeIr_3Si_2 で観測されたものと類似であるが、中性子散乱測定で時間変化が検出される温度範囲は転移温度の近傍に限られる。これらのグループ分けを踏まえて2つの磁気相の磁気構造の特徴と時間変化の様式との関係を精査して時間変化の微視的起源を探求する。

(3) 観測時間領域の拡大により磁性研究に「時間軸」を導入することの意義を示す。

これまでは原子炉に設置された中性子散乱装置によって磁気構造の時間変化を測定してきた。現在の装置で観測可能な特性時間の下限は数分間である。磁化率測定では物質によっては更に短い時定数で表される時間変化も観測している。大強度パルス中性子源に設置された装置の利用によって更に短い特性時間を持つ物質においてもこれまで観測されなかった時間変化を検出することが期待できる。このような測定を実行して磁気構造の時間変化が多くの物質で観測可能な時間スケールで起こる現象であることを示したい。

3. 研究の方法

前項の (1)-(3) についてそれぞれ以下に述べる方法で目的を達成する。

(1) 下記のような実験により磁気構造の長時間変化が試料の不完全さ(不純物、結晶欠陥など)に起因する不規則性によるものではないことを実証する。

CeIr₃Si₂, PrCo₂Si₂, Ca₃Co₂O₆ などの磁性原子を部分的に非磁性原子で希釈した単結晶試料を作成する。試料の結晶性や組成の均一性を評価した後、SQUID 磁化率計、PPMS(比熱計)等による巨視的測定と時間分割中性子散乱測定を行なう。

これらの測定から得た磁気構造変化の特性時間を母物質での特性時間と比較することにより磁気構造の長時間変化が試料の不完全さに起因する不規則性によるものではないことを実証する。

(2) 磁気構造の長時間変化を初めて観測した物質 CeIr₃Si₂ の特徴である逐次磁気転移と低磁場でのメタ磁性転移を併せ持つ物質を検索し、このうち入手あるいは製作可能な物質の(温度または磁場変化後の)磁化率測定を順次行なう(一部は実行中)。ほとんどの物質で(変化量や時定数の大小はあるが)時間変化が観測されている。しかし、変化が検出される温度範囲や変化の量自身および変化の時定数の温度依存性には多様性が見られる。試料の数をこなすだけが目的ではないが、どのような物質でどのような時間変化が現われるかを広く探索することは長時間変化出現の起源を探る上で重要であると考えられる。具体的方法としては次の事を計画している。

(2-1) テトラアーク炉チヨクラルスキー法により ReT₂X₂ 系 (Re=希土類, T=3d 遷移金属, X=Si, Ge) 単結晶試料を作成する。フラックス法による Ca₃T₂O₆ (T=3d 遷移金属) 系単結晶試料を作成する。

(2-2) X 線回折、EPMA(電子プローブマイクロアナライザー)による試料評価。

(2-3) SQUID 磁化率計による外場(磁場、温度)変化後の磁化率時間変化測定。

(2-4) 上記測定から適切な物質を選び中性子散乱測定を行なう。

(3) パルス中性子散乱実験による時間変化測定の実験開発と短時間領域測定の実行。

これまで時間分割中性子散乱実験によって磁気構造の時間変化を検出した物質では2種類の磁気構造に対応する磁気ブラッグ反射の強度は温度変化の後指数関数型の時間変化(一方が増加、他方が減少)を示す場合がほ

とんどであり、その特性時間(時定数)は物質、温度によって数十分から数十時間の範囲であった。大強度パルス中性子源に設置された装置の利用によって更に多くの物質でこれまで認識されなかった時間変化を検出することが期待できる。J-PARC や外国の施設を利用して技術開発と実証実験を行なう。この測定を実行して磁気構造の時間変化が多くの物質で観測可能な時間スケールで起こる現象であることを示したい。(マシタイムの関係で当初具体的な計画・方法を述べる事は出来なかったが、2015年4月(本研究期間終了直後)にオークリッジ国立研究所のパルス中性子散乱装置で実験を行なうことが出来、次項で述べる成果を得た。)

4. 研究成果

(1) 磁気構造の長時間変化が試料の不完全さに起因するものではないことの実証。

(1-1) (Ce-La)Ir₃Si₂ 系 (論文4)

最も顕著な長時間変化を示す物質 CeIr₃Si₂ の磁性原子 Ce の一部を非磁性原子 La で置換した系 (Ce_{0.98}La_{0.02})Ir₃Si₂ の試料を作成して、巨視的・微視的測定を行なった。比熱、磁化率、磁化過程の測定結果は母物質同様のシャープな磁気転移の存在を示し、均一な試料が出来ていることが確認された。図1は常磁性温度から低温相へ急冷した後の中間温度相(a)、および低温相(b)に対応する磁気ブラッグ反射パターンの時間変化を示す。

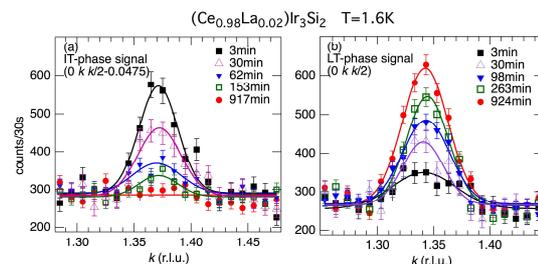


図1. 冷却後の中間相、低温相からの磁気反射パターンの時間変化。

磁気反射パターンの時間変化には CeIr₃Si₂ におけるものとの顕著な差異は見られない。図2は CeIr₃Si₂ と (Ce_{0.98}La_{0.02})Ir₃Si₂ の変化の特性時間をアレニウスプロットにより比較したものを示す。転移温度近傍を除き熱活性化型(直線)の変化であることを示し、さらに障壁エネルギー(直線の勾配)にも両者での大きな差異が無いことが解った。これらの結果はこの系での長時間変化が不純物導入による乱れに起因するものでなく、物質固有の性質であることを示している。

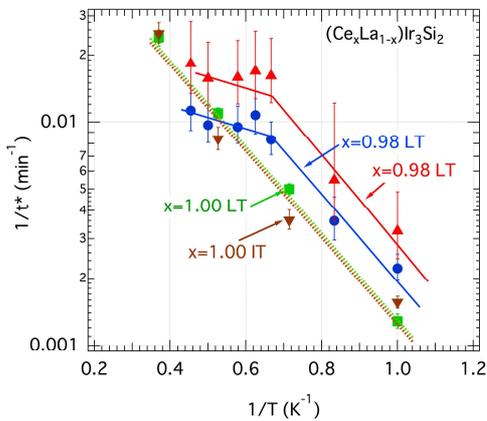


図2. (Ce-La)Ir₃Si₂系における磁気構造変化の特性時間。

(1-2) Ca₃(Co-M)₂O₆系 (論文7)

CeIr₃Si₂とは異なるタイプの長時間変化を示す物質Ca₃Co₂O₆においても同様に非磁性不純物を導入した試料を作成して巨視的および中性子散乱実験を行なった。結果はCeIr₃Si₂系と同じであり、この系でも長時間変化が不純物導入による乱れに起因するものでなく、物質固有の性質であることを示した。

(2) 磁気構造の長時間変化の起源。

(2-1) 時間変化の微視的メカニズム (論文1)

CeIr₃Si₂における磁気構造の時間変化がそれぞれの構造を持つ領域の体積比が入れ替わることによって起こることは既に解っていたがその微視的機構を知るためには総体積でなく各領域の個々の大きさ(磁気相関長)の時間変化を知ることが必要である。初期の実験は強度を優先して分解能を犠牲にした測定であったため磁気相関長に関する十分な情報を得ることが出来なかった。新たにオークリッジ国立研究所の高性能原子炉に設置された中性子散乱装置を用いた実験を行なった。

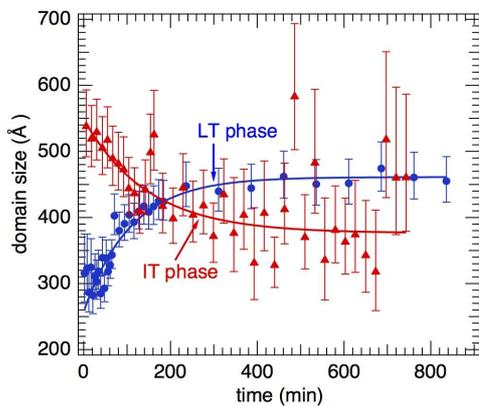


図3. 冷却後の磁気ドメインサイズの時間変化

その結果、磁気相関長(磁気ドメインサイズ)の変化の特性時間が同じ温度での磁気ブラッグ反射強度の変化の特性時間に比べて短いことが解った。両者の差は低温相の磁気構造についてより顕著であった。この結果から磁気構造の変化は空間的に一様に進行しているのではなく、図4に示すような核生成・成長型の変化であることが定量的計算からも結論された。

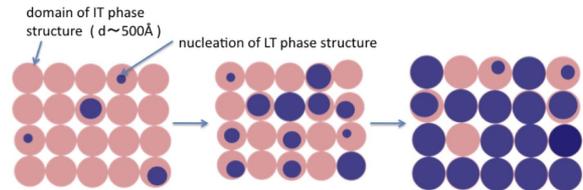
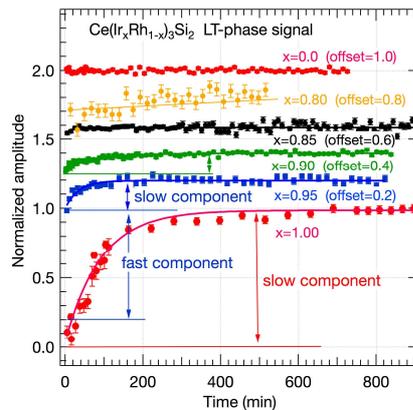


図4. 磁気構造変化の時間進行モデル。

(2-2) 磁気構造時間変化の定量的側面

なぜ特定の物質でのみ長時間変化が観測されるのかという難問が残った。この問題の解決を目指してCeIr₃Si₂と類似の特徴は持つが長時間変化は示さない物質CeRh₃Si₂に着目



し、両者の混晶系を作って実験を行なった。

図5. 低温相比率の時間変化。

図5に示すように、CeIr₃Si₂では低温相に冷却した直後は試料全体が途中通過した中間温度相の磁気構造をとり時間進行とともに低温相の構造を持つ領域が連続的に増加するのに対し、組成がCeRh₃Si₂側に近づくにつれ冷却直後すでに試料の一部は(通常の相転移を経て)低温相構造になっており、残部がCeIr₃Si₂とほぼ同じ時定数での長時間変化を示した。両者の比率は組成によって変化し、相境界を越えると長時間変化の比率は0となった。

この結果はこれまでの研究で「この物質には長時間変化が有るか無いか」という見方をしてきた者にとって盲点を突くものであった。この結果を知った後に以前のPrCo₂Si₂やTbNi₂Si₂の実験結果を見直すと相転移温度からの温度差に依存して長時間変化部分の比率が変化している事が推測された。CeIr₃Si₂-CeRh₃Si₂混晶系やPrCo₂Si₂・TbNi₂Si₂で得られた知見から次のようなことが推測される。

競合する磁気相互作用の存在によって(逐次相転移と多段メタ磁性転移が共存するような)複雑な磁気相図を示す物質では温度・磁場などの外場変化に対して相転移は2段階で進行する。一方は通常の相転移であり、その進行過程は通常の実験では検出されない(異常に長い一次転移の潜伏時間として観測された例はあるが)。他方はCeIr₃Si₂などの示す長時間変化である。多くの物質では前者の寄与が圧倒的に大きく、これまで後者の寄与が検出される事がなかった。逆に、CeIr₃Si₂などは前者の寄与が無視できるほど小さい物質である。この推論を検証することが今後の課題である。

(3) パルス中性子散乱実験。

本研究課題の期間終了後になったが2016年4月にオークリッジ国立研究所のパルス中性子散乱装置で実験を行なうことが出来た。東北大学の野尻浩之教授グループの開発したパルスマグネットを利用してCa₃Co₂O₆をメタ磁性転移の各磁気相まで磁化させた後の緩和過程を時間追跡した。

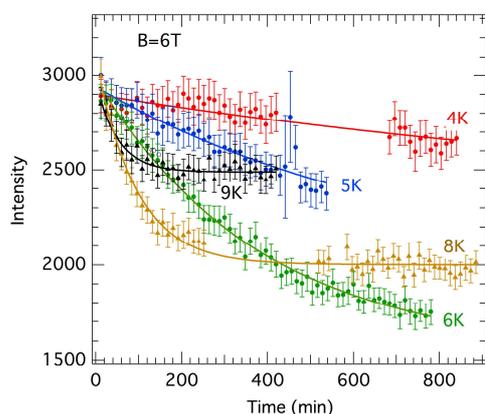


図5. 磁場印加後の(100)磁気ブラッグ反射強度の時間変化。

一例として図5に6Tの磁場により完全に飽和させた後の(1,0,0)近傍の磁気ブラッグ反射強度の時間変化を示す。強度の時間変化の特徴はこの物質で観測されている磁気構造周期の時間変化の特徴と類似であった。また連続パルスを印加する測定も行ない1分以下の時間分解能での測定も試みた。現在詳細な解析を行なっている。以上述べたように当初の研究目的はほぼ達成できたと考えている。ただ(2-2)の最後で述べた推論を検証する研究は未完成であり、今後解決にむけて努力したい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文]すべて査読有(計7件)

(1) Long-Time Variation in Magnetic Structure of CeIr₃Si₂: Observation of a Nucleation-and-Growth Process of Magnetic Domains

K. Motoya, M. Hagihala, T. Takabatake and M. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016)

034722-1--8. DOI:10.7566/JPSJ.85.034722

(2) Chiral Magnetism in an Itinerant Helical Magnet, MnSi- An Extended ²⁹Si NMR Study -

H. Yasuoka, K. Motoya, M. Majumder, S. Witt, C. Krellner and M. Baenitz

J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 印刷中

(3) Anisotropic Chemical Pressure Effect on the Antiferromagnetic Kondo Semiconductor

Ce(Ru_{1-x}Fe_x)₂Al₁₀

K. Hayashi, Y. Muro, T. Fukuhara, T. Kuwai, J. Kawabata, T. Takabatake, M. Hagihala and K. Motoya, Physics Procedia **75** (2015)

121-126., Doi: 10.1016/j.phpro.2015.12.017

(4) Long-Time Variation in Magnetic Structure of Ce_{0.98}La_{0.02}Ir₃Si₂: Effect of Randomness on Time Variation, K. Motoya, T. Moyoshi and M. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014)

024708-1--6., DOI: 10.7566/JPSJ.83.024708

(5) 磁気構造変化の実時間追跡

元屋 清一郎

日本物理学会誌 **69** (2014)628-633.

(6) Study of magnetic excitation spectra of

several Fe-pnictide systems, M. Sato, T.

Kawamata, Y. Kobayashi, Y. Yasui, T. Iida,

K. Suzuki, M. Itoh, T. Moyoshi, K. Motoya,

R. Kajimoto, M. Nakamura, Y. Inamura and

M. Arai, J. Phys. Conference Series

400(2012) 022105-1--4. ,
DOI: 10.1088/1742-6596/400/2/022105
(7) Long-time variation of magnetic structure in
multistep metamagnets $\text{Ca}_3(\text{Co-M})_2\text{O}_6$,
T. Moyoshi and K. Motoya, J. Phys. Conference
Series **391** (2012) 012100-1--4.
DOI:10.1088/1742-6596/391/1/012100
〔学会発表〕(計 11 件)
(1) Ce(Ir-Rh)3Si2 系における磁気構造の長時間
変化：長時間変化出現の必要条件
元屋清一郎, 萩原雅人, 木村州志,
松田雅昌
日本物理学会 2015-9-19 関西大学 (大阪
府、吹田市)
(2) 磁気構造変化の実時間追跡：時間分割中性
子散乱測定
元屋清一郎
化合物磁性研究会 2015-7-24 東京
大学、東京都)
(3) Necessary conditions for the long-time
variation of magnetic structure in
frustrated magnets
K. Motoya, M. Hagihala and M. Matsuda
20th International Conference on Magnetism
2015-7-5--10. (Barcelona, Spain)
(4) Anisotropic Chemical Pressure Effect
on the Antiferromagnetic Kondo
Semiconductor $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$, K. Hayashi,
Y. Muro, T. Fukuhara, T. Kuwai, J. Kawabata,
T. Takabatake, M. Hagihala and K. Motoya,
20th International Conference on Magnetism
2015-7-5--10. (Barcelona, Spain)
(5) Real-time observation of magnetic
structural change in frustrated magnets,
K. Motoya, M. Hagihala, T. Moyoshi,
M. Matsuda and B. Ouladdiaf,
SKIN 2014 (Study of Kinetics by Inelastic
Neutron Scattering) 2014-3-25 (Grenoble,
France)
(6) Time-Resolved Neutron Scattering Study of
Magnetic Structural Change in Frustrated
Magnets,
K. Motoya, M. Hagihala and M. Matsuda,
American Conference on Neutron Scattering
2014-7-2 (Knoxville, U.S.A.)

(7) Mechanism of the long-time variation of
magnetic structure in CeIr_3Si_2 ,

K. Motoya, M. Hagihala and M. Matsuda,
SCES 2014 (Strongly Correlated Electron
System) 2014/7/7-11 (Grenoble, France)

(8) フラストレート磁性体における磁気構造変
化の実時間観察, 元屋清一郎, 茂吉武人,
松田雅昌,

総合科学研究機構中性子散乱研究会 2013/2/26
(東海村、茨城県)

(9) Real-time observation of magnetic structural
change in frustrated magnets, K. Motoya, T.
Moyoshi, M. Hagihala and M. Matsuda,

International Conference on Neutron Scattering
2013/7/8-12 (Edinburgh, England)

(10) Impurity Effect on Long-Time Variation of
Magnetic Structure in Frustrated Magnet
 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

T. Moyoshi, T. Suzuki, K. Motoya and M.
Matsuda,

International Conference on Neutron Scattering
2013/7/8-12 (Edinburgh, England)

(11) Real-time observation of magnetic structural
change in frustrated magnets

K. Motoya, M. Hagihala, T. Moyoshi, Y. Muro,
M. Matsuda and B. Ouladdiaf,

Japan-Australia Joint Workshop on Neutron
Scattering 2013/11/6 (Sydney, Australia)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

元屋清一郎 (MOTOYA, Kiyochiro)
東京理科大学・理工学部・教授
研究者番号：60114683

(3) 連携研究者

茂吉武人 (MOYOSHI, Taketo)
東京理科大学・理工学部・助教
研究者番号：50444394