

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14398

研究課題名(和文) 定常流下非平衡状態の探索

研究課題名(英文) Exploration of nonequilibrium electronic states under steady flow

研究代表者

松浦 慧介 (Matsuura, Keisuke)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：50824017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：研究当初は、電流などの定常的な流れの下での非平衡状態の探索自体を目的としていたが、本課題で対象としてきた過冷却準安定状態を示す物質をより深く理解する方向性で研究を進めた。特に、温度-外場相図上において、数10 K以下の低温領域で外場を掃引した際に現れるヒステリシス領域が拡大する起源を明らかにした。一次相転移の界面速度が温度と磁場の両方の関数として活性化した挙動を示す場合に、顕著なヒステリシスの拡大を示すことが分かった。また、ヒステリシス領域に埋もれた平衡相転移の決定に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強磁性や強誘電性といった物質の機能は、秩序変数の反転と結びついた一次相転移に付随する履歴現象(ヒステリシス)と密接に関連している。例えば、大きな抗磁場を有する磁性体は永久磁石や記録媒体として利用され、小さな抗磁場を有する磁性体は、モーターやトランス、電源などに利用されている。一次相転移には大なり小なりヒステリシス挙動が伴い、ヒステリシスを自在に制御することが実用上重要となる。しかし、その定量的な理解は難しく、磁場誘起一次相転移材料でしばしば観察される低温での顕著なヒステリシス幅の定性的な理解さえも不明であったが、本研究ではその定量的な理解を進展できた。

研究成果の概要(英文)：Although the initial aim of the research was exploring for non-equilibrium states under steady flow, the research was directed toward a deeper understanding of materials that exhibit supercooled metastable states. In particular, I investigated the origin of the enhanced hysteresis region in the temperature-field phase diagram at low temperatures. We found that the hysteresis broadening is observed when the interfacial velocity of the first-order phase transition exhibits an activated form of both temperature and magnetic field. We also succeeded in determining the equilibrium phase transition line buried in the hysteresis region.

研究分野：磁性、実空間測定

キーワード：ヒステリシス 準安定状態 磁気力顕微鏡 磁気光学カー効果

1. 研究開始当初の背景

強相関電子物質とは、電子間のクーロン斥力が物性に影響する物質を指す。特に、電子間のクーロン斥力のために電子の遍歴性が失われた状態は、モット絶縁体と呼ばれ、非常に多くの物質で研究されてきた。モット絶縁体への転移は、液体-固体転移の電荷自由度版とみなせる。仮に電荷が流体と同様に振舞うとすれば、ランダムに凍結したガラス状態や流れを保ち続ける状態が期待されるが、古典系と量子系で同様の現象が観測されるかどうかは、非自明である。電荷ガラス、磁気スキルミオン、マンガン酸化物や軌道フラストレーション系でも、急冷によって過冷却準安定状態が発現することが分かってきた。固体中の電子内部自由度に関して、過冷却準安定状態は存在する。しかしながら、“流れ”という側面を利用した非平衡状態に関する研究はほぼ進んでいない。例えば、直流電流を試料に印加し続けることで発現するような非平衡状態である。定常電流下の固体中で成り立つか否かは非自明で、現在のところ強相関物質ではほぼ皆無である。 Ca_2RuO_4 という物質で注目されたが、他の物質で報告例はなく、現状ではどのような物質・条件下で観測されるのか明らかではない。

2. 研究の目的 (研究当初)

本研究では、強相関電子系における定常流下非平衡状態の開拓を目指す。過冷却準安定状態は広義の非平衡状態に含まれるが、定常流下非平衡状態に関しても、過冷却電子状態の発現と関連しているのではないかと考えた。これまで、過冷却準安定状態として、電荷ガラスや準安定スキルミオン、電荷・軌道ガラス状態が発見されてきた。これらの物質に共通する特徴として、幾何学的フラストレーションや相競合が関係していることに注目した。

3. 研究の方法

研究当初は、電流などの定常的な流れの下での非平衡状態の探索自体を目的としていたが、本課題で対象としてきた過冷却準安定状態を示す物質をより深く理解する方向性で研究を進めていった。特に、数 10 K 以下の低温領域において、温度-外場相図上において、外場を掃引した際に現れるヒステリシス領域が急激に拡大する起源について調べた。マンガン酸化物の急冷実験に関する研究(K. Matsuura et al., PRB **103**, L041106 (2021)) では、このヒステリシス領域を活用することで、準安定状態と熱平衡状態の相制御が可能となった。今回の研究成果は、同様に低温でヒステリシス領域の拡大が生じる $(\text{Fe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ という物質における、反強磁性 (AFM) 相とフェリ磁性 (FRI) 相間の磁場誘起一次相転移を対象として得られた。本研究では以下のような実験手法をとった。

(1) 比熱及び磁化測定

磁場誘起一次相転移に伴う AFM 相-FRI 相間のエントロピー変化、磁化変化を算出するために、それぞれ比熱、磁化測定を行った。比熱は、Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) の比熱オプションを用いて測定し、磁化は同じく Quantum Design 社製の Magnetic Property Measurement System (MPMS-XL 及び MPMS-3) を用いて測定した。 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の *c* 軸方向に磁場を印加した状態で測定を行った。比熱からエントロピーを求める際は、比熱 $c_p(H, T)$ を温度に関して積分することで得た。比熱測定は 2 K までしか行えなかったため、エントロピーの絶対値を算出するためには 0 K と 2 K の間を外挿する必要がある。今回の物質では、10 K 以下の比熱データを多項式でフィットして、その結果を用いて外挿を行った。比熱測定からエントロピーの磁場依存性を得る場合、様々な磁場下での比熱の温度依存性を測定する必要があるが、一つの磁場に対してかなりの測定時間を要する。したがって、磁場軸に関してデータ数が少なくならざる負えなかった。そこで、磁化の温度依存性のデータを使って、熱力学のマクスウェルの関係式を適用し、エントロピーの磁場勾配の情報を得た。これによって、限られたエントロピーのデータを補い、正確なエントロピーの磁場依存性を得ることができた。

なお、比熱と磁化の両方の測定において、AFM 相あるいは FRI 相の単相のデータのみを活用するという点に注意を払った。そのために、温度掃引時におけるヒステリシス領域や相分離領域を解析データとして除外し、また、磁場掃引時はゼロ磁場冷却と磁場中冷却によってそれぞれ AFM 相及び FRI 相の単相の初期状態を用意することにした。

(2) 磁気力顕微鏡及び磁気光学カー効果を用いた実空間観測

試料表面において、反強磁性絶縁相とフェリ金属相がどのように分布しているのかを調べるために、磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscopy, MFM) による実空間磁気イメージングを行った。MFM 測定は、attocube 社製 attocube AFM/MFM を用いて行った。この装置は、粗動、微動を含んだ複数のピエゾ素子から構成されるステージの上に試料を載せることで、試料表面を 30 μm x 30 μm の範囲で走査できる。また、100K 以下の低温領域で、磁場を -9 T から +9 T まで印加可能である。MFM は、磁性探針を備えたカンチレバーを振動させながら、磁性体試料の表面に接近し、磁性探針と磁性体表面からの漏れ磁場との相互作用によって起こる共振周波数の変化を検出する。この周波数変化の情報から、試料の磁気状態を知ることができる。例えば、今回の研究

で対象とした物質の場合、AFM相では漏れ磁場がないため周波数変化がなく、一方でFRI相では引力的な相互作用となり、周波数が(負に)変化する。

MFМ測定では、最大でも30 μm x 30 μm の範囲でしか走査できない。また一回のスキャンでの測定時間が30分以上かかるため、それよりも早いタイムスケールで起こる変化をとらえることができない。そこで、より広範囲(100 μm x 100 μm 以上)かつ早いタイムスケールで起こる変化を捉えるために、磁気光学カー効果(Magneto-Optical Kerr Effect, MOKE)を用いた実空間観測も行った。MOKE測定は、東京大学物性研究所徳永研究室で行った。セットアップの詳細は、Y. Kinoshita, T. Miyakawa, X. Xu and M. Tokunaga, Rev. Sci. Instrum. **93**, 073702 (2022).に記載されている。磁化した試料に直線偏光を透過すると、偏光面が回転する。この現象はファラデー効果として知られているが、MOKEは反射光に対するファラデー効果といえる。MOKEでは、光の侵入長程度の範囲でしか光と物質間の相互作用が生じないため、一般には強磁性体やフェリ磁性体のように磁化の大きな試料でのみ変化を捉えることができる。

4. 研究成果

以下で述べる成果は、 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ における反強磁性相とフェリ磁性相間の磁場誘起一次相転移を対象として得られた。

(1) ヒステリシス領域に埋もれた熱平衡相転移線の熱力学的決定

相図は物質科学の基礎であり、異なる熱力学相を分ける平衡相転移線は、潜熱などの熱力学的量に関する包括的な情報を含んでいる。非平衡状態を議論する上でも平衡相転移線の情報は、その基礎となる。外場誘起一次相転移を示す材料の中には、平衡相転移線が一次相転移に伴うヒステリシス領域によってしばしば隠れる。このような場合に、平衡相転移線として、ヒステリシス境界の midpoint がしばしば取られる。図1(a)のように、対称操作で2相が結びついている場合、そのように近似しても問題ないが、図1(b)のような対称性が異なる2相が競合している場合に、中点を平衡相転移線として採用するのが妥当か否かは必ずしも自明ではない。そこで、図1(b)のような温度-磁場相図を示す物質を対象にして、平衡一次相転移線を決定する方法を提案した。具体的には、比熱測定と磁化測定を駆使することで、エントロピーと磁化の磁場依存性を正確に測定した(図2)。その後、熱力学におけるクラウジウス・クラペイロンの式

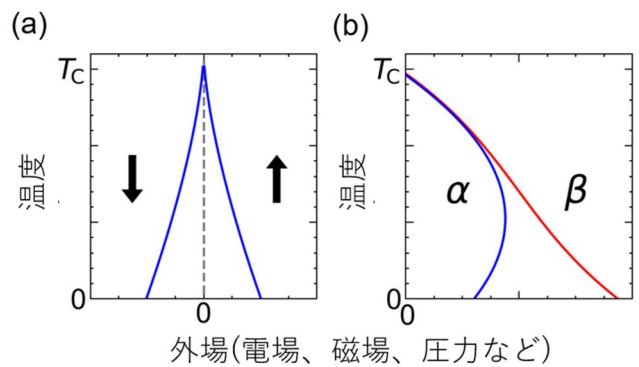


図1: 磁場誘起一次相転移を示す物質の相図. (a) 典型的な強磁性体や強誘電体などの対称操作で2相が結びついている場合. (b) 対称性が異なる2相が競合している物質. 相図は外場を掃引した際に得られる相図を示している.

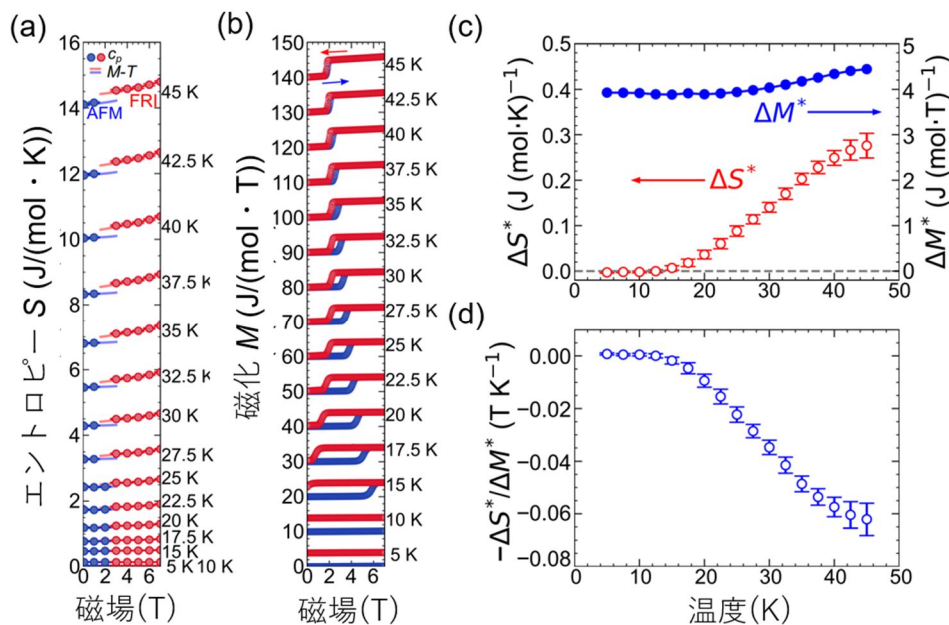


図2: S^* と M^* の決定. (a) 等温エントロピー曲線. (b) 等温磁化曲線. (c) 平衡相転移線上におけるエントロピー変化及び磁化変化の温度依存性. (d) クラウジウス・クラペイロンの式における平衡相転移線上での各点での傾き dH^*/dT^* に対応する量.

$$\frac{dH^*}{dT^*} = -\frac{\Delta S^*}{\Delta M^*}$$

を高温側から逐次的に実行することで、低温まで至る平衡一次相転移線を決定した(図3)。なお、*がついている量は、平衡相転移点上で定義される量であるため、高温側から逐次的に決定される量である。決定した平衡一次相転移線(図3 橙色)は、熱力学第三法則(ネルンスト・プランク仮説)に対して妥当なプロファイルを示し、中点とは著しい相違を示すことがわかった。このことから、大きなヒステリシスを示す外場誘起一次相転移では、潜熱や磁気熱量効果を議論する際に、中点を参照することには注意が必要であり、また平衡一次相転移線がどのようになるかを実験的に明らかにすることができた。なお、この結果に関しては、K. Matsuura *et al.*, *Sci. Rep.* **13**, 6876 (2023). で報告した。

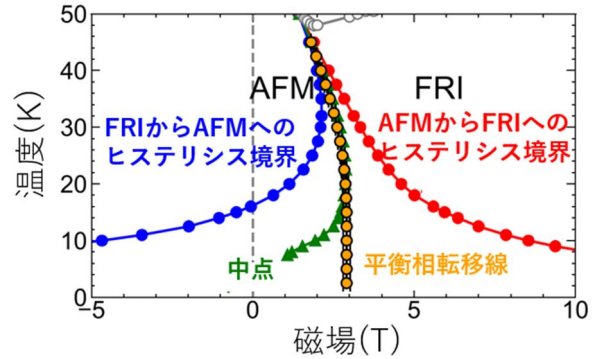


図3: 決定した平衡一次相転移線(橙色). ヒステリシス領域の境界が青および赤丸で表示されており、これらの中点が緑三角で表示されている。

(2) 低温ヒステリシス領域拡大の起源の解明

強磁性や強誘電性といった強秩序を示す物質の機能は、秩序変数の反転と結びついた一次相転移に伴う履歴現象(ヒステリシス)と密接に関連している。一次相転移には必ずヒステリシス挙動が伴い、こうしたヒステリシスを自在に制御することが応用上重要となる。例えば、大きな抗磁場を有する磁性体は永久磁石や記録媒体として利用される一方で、小さな抗磁場を有する磁性体は、そのスイッチング特性を生かして、モーターやトランス、電源などに利用されている。

しかし、その定量的な理解は困難であり、磁場誘起一次相転移材料でしばしば観察される低温での顕著なヒステリシス幅の定性的な理解さえも不明であった。本研究では、一次相転移の界面速度が温度と磁場の両方の関数として活性化した挙動を示す場合、このような顕著なヒステリシス幅の拡大が現れることを示した。

磁場中冷却後に磁場を減磁することで、FRI相からAFM相へのヒステリシス境界付近でのAFM相の核が発見し、その時間依存性を調べた(図4)。MOKE測定の結果では、変化した部分がわかりやすいように、 $t=0$ sの画像で割り算した(図4(d)-(f))。AFM相の核は、時間に対して線形にその半径が大きくなっていったため、成長速度を定義することができた。このAFM相の核の成長速度を様々な温度や磁場範囲で測定した結果が図5である。FRI相からAFM相へのヒステリシス境界付近において、核成長速度が大きくなる傾向が観測できた。得られた成長速度に対して、強誘電体や強磁性体のドメイン壁の速度解析でしばしば用いられているMerz則を今回の系にあう形で適用した。

$$v(T, \delta H) = A \exp\left[-\frac{\Delta}{T \times (\delta H)\mu}\right]$$

H は測定磁場を(1)の研究で決定した平衡一次相転移線からの距離として表した量である。得られた成長速度は、この修正したMerz則を使って、よくフィットすることができた。したがって、ヒステリシス境界付近では、ドメイン壁の運動という観点に立つと、クリーブ領域と呼ばれる熱活性的な領域に相当すると考えられる。

さらに、強誘電体の分野で広く知られているKolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI)モデルと組

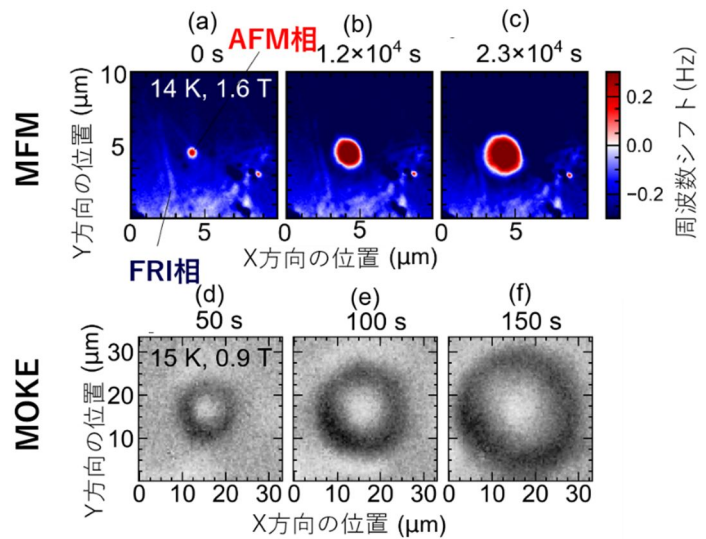


図4: 磁場中冷却でFRI相の単相を得た後、目的温度で磁場を下げ、FRI相からAFM相へのヒステリシス境界付近で試料表面を観察した結果。(a)-(c) MFMによる時間依存性、(d)-(f) MOKEによる時間依存性の結果。

み合わせることで、反強磁性ドメインの成長速度の温度・磁場依存性が観測され、顕著なヒステリシス幅が定量的に再現することができた(図 6)。さらに、実験で観測された転移磁場の磁場掃引速度依存性も、同じアプローチで再現された。このように、今回の成果は、顕著なヒステリシス幅の拡大について、ドメイン成長の微視的観点から定量的かつ包括的に理解することを可能にした。これらの結果については、現在論文を投稿中である。

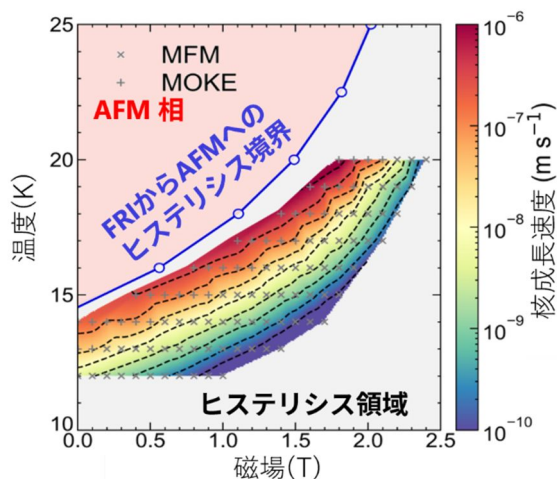


図 5: MFM 及び MOKE による AFM ドメインの成長速度の測定結果.

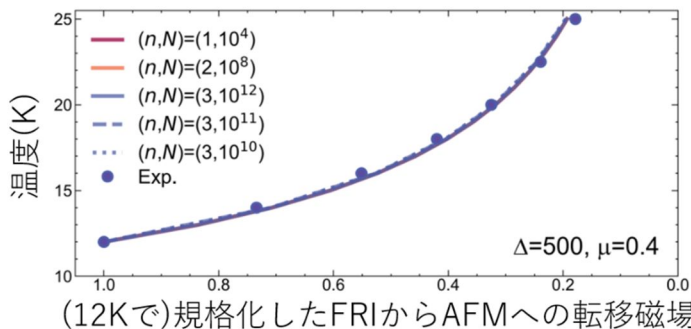


図 6: FRI 相から AFM 相への転移磁場の温度依存性.

上記の主な成果で得られた成果は、必ずしも現在の研究の流行とはそぐわないものであるが、扱っているテーマが相転移やヒステリシスであるため、物性を扱う上では普遍的な内容である。したがって、今回得られた知見は、長期的かつ広く利用されることを期待している。低温でのヒステリシスの拡大を示す物質は、今回の研究で取り扱った物質以外に、巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物、マルテンサイト変態を示す物質やトレハロース水溶液の圧力下での液相-液相相転移など様々な物質で報告されている。また、ヒステリシス領域に埋もれた平衡相転移線の決定方法は、準安定状態を議論する上で不可欠なものである。さらに、ドメインウォールとの関連性があることが明らかにできたことで、ミクロな立場から非平衡状態を議論する基盤となりうる。物理、化学、物質科学など広範な分野にまたがる今後の展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Wang Meng, Matsuura Keisuke, Nakamura Masao, Sawada Masahiro, Kawasaki Masashi, Kagawa Fumitaka	4. 巻 106
2. 論文標題 Magnetic field control of insulator-metal crossover in cobaltite films via thermally activated percolation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 155135, 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.155135	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 Matsuura Keisuke, Nishizawa Yo, Kriener Markus, Kurumaji Takashi, Oike Hiroshi, Tokura Yoshinori, Kagawa Fumitaka	4. 巻 13
2. 論文標題 Thermodynamic determination of the equilibrium first-order phase-transition line hidden by hysteresis in a phase diagram	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 6876, 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-023-33816-6	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西澤葉, 松浦慧介, 大池広志, 三宅厚志, 徳永将史, 車地崇, 十倉好紀, 賀川史敬
2. 発表標題 MFMによる(Fe _{0.95} Zn _{0.05}) ₂ Mo ₃ O ₈ の磁気ドメインの実空間観測
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古澤千晶, 大池広志, 佐藤拓朗, 松浦慧介, 吉川明子, 田口康二郎, 十倉好紀, 賀川史敬
2. 発表標題 準安定スキルミオンの電流下での崩壊過程に関するFIB試料を用いた研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松浦慧介, 西澤葉, 木下雄斗, 三宅厚志, 徳永将史, 車地崇, 大池広志, 十倉好紀, 賀川史敬
2. 発表標題 相競合を有する系でのドメイン成長と低温ヒステリシス拡大
3. 学会等名 強磁場科学研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Matsuura, Y. Nishizawa, H. Oike, V. Kocsis, T. Sato, Y. Tomioka, Y. Kaneko ¹ , M. Nakamura ¹ , T. Kurumaji, M. Kriener, Y. Taguchi, M. Kawasaki, Y. Tokura and F. Kagawa
2. 発表標題 Low-temperature hysteresis broadening and metastability in electronic systems with a first-order phase transition
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松浦慧介, 西澤葉, Markus Kriener, 車地崇, 大池広志, 十倉好紀, 賀川史敬
2. 発表標題 ヒステリシス領域に埋もれた 平衡一次相転移ラインの熱力学的決定
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松浦慧介, 西澤葉, 木下雄斗, 三宅厚志, 徳永将史, 車地崇, 大池広志, 十倉好紀, 賀川史敬
2. 発表標題 相競合を有する系でのドメイン成長と低温ヒステリシス拡大
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------