

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25247054

研究課題名(和文) 軟X線共鳴回折によるカイラリティイメージングの研究

研究課題名(英文) Research of Chirality Imaging using Soft X-ray Resonant Diffraction

研究代表者

田中 良和 (Tanaka, Yoshikazu)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員

研究者番号：90250109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 29,500,000円

研究成果の概要(和文)：SPring-8理研ビームライン17SUに設置した軟X線回折計を用い、強相関電子系物質の秩序状態の観察を行っている。特に、円偏光X線を利用することによって、結晶カイラリティ、スピンカイラリティの判別さらにはドメイン分布の観察を行っている。ドメイン分布の観察には、極度に集光したX線ビームが必要である。この科研費プロジェクトでは、ミラー集光による直径15マイクロメートルの集光サイズを、ゾーンプレートシステムに置き換えることによって、その約1/100の数100ナノメートルの集光サイズを実現した。これによって強相関電子系のドメイン観察および外場によるドメイン制御などの研究を推進することができる。

研究成果の概要(英文)：Resonant x-ray diffraction provides us with a powerful tool to observe the orders of spin, orbital, charge in the strongly correlated electron system. The soft x-rays in a range from 500 eV to 1500 eV covers the L_{2,3} absorption edges of the 3d transition metals as well as the M₅ absorption edges of 4f rare-earth metals. Thee resonant transition of these edges enables us to study the 3d or the 4f electronic states directly. We have been studying the spin and orbital states in the strongly correlated electron system. Especially, we used circularly polarized x-ray beam, which reveals the chirality of the spin and orbital orders. In this project, we have developed the focusing system with a fresnel zone plate. This system gives us an extremely focused beam of which size is about 200 nm in diameter. We will proceed the study of observation and control of spin and orbital chiral domains with external fields.

研究分野：物質科学

キーワード：X線・粒子線 放射光 共鳴X線回折 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

軟 X 線共鳴回折は、今世紀になって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。強相関電子系では、外殻 d 電子、f 電子の状態が新規な物性を担っている。これらの電子の秩序状態が、化学的ドーピング、外場による対称性の破れなどにより様々に変化し、高温超伝導、巨大磁気抵抗効果、交差電気磁気特性（マルチフェロイック性）などの新奇物性を生み出している。これらの新奇物性を理解するためには、物性を担う電子状態を直接観察する必要がある。強電子相関が発現される物質群には、3d 遷移金属、4f 希土類元素が多く含まれている。これらの軌道状態の秩序を直接観察するためには、500 eV から 1500 eV のエネルギー範囲の軟 X 線領域が最も適切である。このエネルギー領域は、3d 遷移金属ならば、L 吸収端によって 2p から 3d への双極子遷移、4f 希土類ならば、M 吸収端によって 3d から 4f への双極子遷移による共鳴効果が利用できる。

共鳴 X 線回折では、このような吸収端近傍のエネルギーを使うことによって、軌道、電荷、スピンなどの隠れた秩序状態が観測される。特にこの手法は、X 線の偏光に強く依存する。この性質のため、我々が 2008 年に発見したように、円偏光 X 線を用いて水晶の構造カイラリティを判別することができる。さらに、スピнкаイラリティの判別にも応用できることが分かっている。この手法は、マルチフェロイック物質の磁気カイラリティドメイン、結晶カイラリティドメインを観察するために、非常に有用である。特に集光ビームを用いたマッピングはドメイン分布の観察に役立つ。実際、マルチフェロイック物質では、磁気カイラリティが、その電気磁気特性を支配しており、外場によりそれがどのように変化するか観察することは、それ物性を理解する上で非常に重要である。我々の軟 X 線回折装置では、集光ビームを実現するために、Kirkpatrick-Baez ミラーを利用している。この集光サイズは、15 ミクロン程度である。このようなマイクロサイズの X 線ビームを用いると、走査型イメージングが可能となる。カイラルドメインのイメージングは、ある回折条件に固定したまま、試料を走査することで得られる。本研究課題では、集光サイズをさらに高め、サブマイクロンサイズにすることを旨とした。これによって、より詳細な、ドメイン観察、ドメイン壁の動きなどを観察できると期待される。

2. 研究の目的

高温超伝導、巨大磁気抵抗効果、交差電気磁気特性などの強相関電子系の物質の物性を担っている電子秩序を直接観察することは、その発現、変化を理解する上で欠かせない。上に述べたように、軟 X 線共鳴回折は、これらの電子状態を直接観察することが可能であり、きわめて有用な測定技術である。我々

は、これまで、Kirkpatrick-Baez ミラーによって集光したマイクロビーム X 線を用い、外場によって生じる物質中の磁気カイラル秩序、構造カイラル秩序を明らかにしてきた。本研究の目的は、このマイクロビームの集光性をさらに高め、従来の約 1/100 程度となる 200 ナノメートルビームの実現を目指した。これによって、より細かな物質中のドメインの観察が容易になると期待される。さらには、外場に応答するドメイン壁の移動さえ、観察できると期待される。

3. 研究の方法

我々は、SPring-8、理研ビームライン 17SU に軟 X 線回折装置を構築している。このビームラインでは、500 eV から 2000 eV の軟 X 線が得られる。X 線の偏光状態は、円偏光のヘリシティの切り替え、縦横直線偏光モードへの切り替えを挿入光源ヘリカルアンジュレータで行っている。さらに、Kirkpatrick-Baez ミラーを用いて集光している。この集光サイズは、15 ミクロンである。上記目的を達成するために、Kirkpatrick-Baez ミラーの代替えとしてゾーンプレート集光システムを構築した。ゾーンプレートは、SiC 基盤上に同心円状の縞模様を描いたものである。この縞模様による散乱を利用することによって、凸レンズの様に軟 X 線を集光することができる。ゾーンプレート集光システムは、ゾーンプレート以外に、センタービームストップとピンホールを組み合わせる必要がある。センタービームストップは、ゾーンプレートの中心に入り込むダイレクトビームを止める役割を果たす。いわゆる 0 次光は集光されないから、遮断する必要がある。また、ピンホールは、一次回折光だけを取り出す役割を果たし、その周りに広がった高次回折光を遮断する役割を果たす。本研究では、それぞれの位置を微徴するために、超高真空内で稼働できるピエゾ素子を導入した。設計上の焦点距離は Fe, L₃ エッジで 42 mm とした。

4. 研究成果

本研究課題では、集光ビームを従来の約 1/100 程度にするための研究開発とともに、軟 X 線回折装置を用いて以下に示す研究成果を上げること成功した。

4-1

強相関電子系 Mn 酸化物は、化学ドーブにより巨大磁気抵抗効果を含む様々な相を示すことから、多くの研究がなされている。La_{1-x}Ca_xMnO₃ は Ca ドーブによって、低温領域において、強磁性絶縁体から強磁性金属へと変わる。一方、Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ は、Ca ドーブによって、強磁性絶縁体、さらなるドーブによって、電荷、軌道秩序状態が現れ、その低温では、反強磁性絶縁体相が現れる。これらの相

では、 Mn^{3+} , Mn^{4+} の混合価電子状態が重要な役割を果たしている。Pr と La の違いは主に、原子サイズによる化学的圧力にある。我々は、二つの混合化合物 $La_{1-x-y}Pr_yCa_xMnO_3$ に注目し、この化合物の低温、磁場中における磁気、軌道秩序を軟 X 線回折で観察した。この化合物は、低温における金属-絶縁体転移に伴い、軌道、磁気秩序が様々に変化するため大変興味深い。用いた試料は $x=y=3/8$ のものである。この物質の温度-磁場相図に現れる相を正確に知るためには、共鳴 X 線回折が最も適している。マクロスコピックな物性測定である磁化や電気抵抗などの測定では、軌道、電荷、スピン秩序相を直接知ることはできない。我々は、磁場中の軟 X 線共鳴回折実験を行うことで、この物質の複雑な温度-磁場を構築することに成功した [1]。

4-2

六方晶フェライトは、室温で交差電気磁気効果を示すことから、実用材料の一つとして盛んに研究がなされている。我々は、Y 型六方晶フェライト $Ba_{1.3}Sr_{0.7}CoZnFe_{11}AlO_{22}$ の磁気構造について研究を行った。軟 X 線共鳴回折は、X 線の偏光に依存することから、円偏光を用いると、カイラル磁気構造の掌性を観測することができる。この物質の室温の磁気構造は、二つの q ベクトルで記述されることが、中性子回折で分かっている。非整合ベクトル $q_1=(0,0,\tau)$ で現される磁気構造は、c 軸方向にそって ab 面内に回転するヘリカル構造をもっており、右ネジ巻きと、左ネジ巻きの二種類のドメインが存在する。整合ベクトル $q_2=(0,0,1.5)$ で現される磁気構造は、c 方向の磁気モーメントが、反強磁性的に c 方向に並んでいる。我々は、円偏光軟 X 線マイクロビームを用いて、共鳴回折実験を行い、これらの磁気構造のドメインマッピングの観測に成功し、磁気右、左カイラリティドメインを確認した。さらに磁場操作によって、磁気カイラリティドメインがほぼ単一にそろった様子が観測された。このような磁気カイラリティの外場操作による変化を観測する手法は他になく、軟 X 線共鳴回折の独壇場である [2]。

4-3

以前、円偏光を用いて水晶の右左構造の判別ができることを示した。この原理を応用して外場によって構造カイラリティの反転が観られる結晶の探索を行った。 $DyFe_3(BO_3)_4$ は、結果的に構造カイラリティの反転を観ることができなかったが、 $Dy4f$ 電子に関する非常に興味深い結果が得られた。 $DyFe_3(BO_3)_4$ は、水晶と同じ空間群、 $P3_121$ (右)、 $P3_221$ (左)を有する結晶である。水晶と同様に通常の X 線回折では、これらの掌性は区別することができない。我々は、 DyM_5 吸収端における軟 X 線共鳴回折、 $Fe K$ 吸収端、 $Dy L_3$ 吸収端における硬 X 線共鳴回折を行った。軟 X 線共鳴回折

の実験では、マイクロビームによる 001 禁制反射を測定し、マッピング測定によって、ひとつの単結晶内のカイラルドメインの存在を明らかにした。さらに、回折強度の方位角測定(散乱ベクトル周りの回転)を行うことによって、この化合物のカイラリティを担っている $4f$ 電子の四極子モーメントを可視化することに成功した。四極子モーメントは、右カイラリティ、左カイラリティドメインにおいて、鏡像の関係にあることが見いだされた [3,7]。

このように軟 X 線共鳴回折を用いた様々な研究成果を上げることができた。今後、本研究課題において達成された集光ナノビームを用いると、今まで見えなかったヘテロドメイン構造とそれらの外場による変化の様子がより詳細に観察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 10 件)

1. “Ferromagnetic and antiferromagnetic orders of a phase-separated manganite probed throughout the B-T phase diagram”, Y.W. Windsor, Yoshikazu Tanaka, V. Scagnoli, M. Garganourakis, R.A. de Souza, M. Medarde, S.-W. Cheong, and U. Staub, , Phys. Rev. B, **94** (2016) 214412, refreed.
2. “Magnetic structure and effect of magnetic field on its domain structure in magnetoelectric $Ba_{1.3}Sr_{0.7}CoZnFe_{11}AlO_{22}$ ”, H. Ueda, Y. Tanaka, H. Nakajima, S. Mori, K. Ohta, K. Haruki, S. Hirose, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Applied Physics Letters, **109** (2016) 182902, refreed.
3. “Quadrupole moments in chiral material $DyFe_3(BO_3)_4$ observed by resonant x-ray diffraction”, Hiroshi Nakajima, Tomoyasu Usui, Yves Joly, Motohiro Suzuki, Yusuke Wakabayashi, Tsuyoshi Kimura, and Yoshikazu Tanaka, Phys. Rev. B **93**, 144116 (2016), refreed.
4. “Ultrafast energy- and momentum- resolved dynamics of magnetic correlations in the photo-doped Mott insulator Sr_2IrO_4 ”, M.P.M. Dean, Y. Cao, X. Liu, S. Wall, D. Zhu, R. Mankowsky, V. Thampy, X.M. Chen, J.G. Vale, D. Casa, Jungho Kim, A. H. Said, P. Juhas, R. Alonso-Mori, J. M. Glowia, A. Robert, J. Robinson, M. Sikorski, S. Song, M. Kozina, H. Lemke, L. Patthey, S. Owada, T. Katayama, M. Yabashi, Yoshikazu Tanaka, T. Togashi, J. Liu, C. Rayan Serrao, B. J. Kim, L. Huber, C.-L. Chang, D. F. McMorro, M. Först, and J.P. Hill, Nature Materials, **15**, 601-605 (2016), refreed.
5. “The effect of field cooling on a

spin-chiral domain structure in a magnetoelectric helimagnet $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ” Y. Hiraoka, Y. Tanaka, M. Oura, Y. Wakabayashi, T. Kimura, J. Magn. Magn. Mat., **384** 160-165 (2015), refreed.

6. “Coherent acoustic perturbation of second-harmonic generation in NiO”, L. Huber, A. Ferrer, T. Kubacka, T. Huber, C. Dornes, T. Sato, K. Ogawa, K. Tono, T. Katayama, Y. Inubushi, M. Yabashi, Yoshikazu Tanaka, P. Beaud, M. Fiebig, V. Scagnoli, U. Staub, and S. L. Johnson, Phys. Rev. B **92**, 094304 (2015), refreed.

7. “Observation of quadrupole helix chirality and its domain structure in $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ”, T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, Nature Materials **13**, 611-618 (2014), refreed.

8. “Chirality, birefringence, and polarization effects in α -quartz studied by resonant elastic x-ray scattering”, Yves Joly, Yoshikazu Tanaka, Delphine Cabaret, and Stephen P. Collins, Phys. Rev. B. **89**, 224108 (2014), refreed.

9. “Electric polarization along the c axis in the ferroelectric helimagnetic phase of $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ($x=0.035$)”, Chikafumi Kaneko, Taro Nakajima, Setsuo Mitsuda, Yoshikazu Tanaka, and Noriki Terada, Phys. Rev. B. **90**, 085109 (2014), refreed.

10. “Existence of Orbital Order and its Fluctuation in Superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals Revealed by X-ray Absorption Spectroscopy”, Y.K. Kim, W.S. Jung, G.R. Han, K.-Y. Choi, K.-H. Kim, C.-C. Chen, T.P. Devereaux, A. Chainani, J. Miyawaki, Y. Takata, Y. Tanaka, M. Oura, S. Shin, A. P. Singh, H. G. Lee, J.-Y. Kim, and C. Kim, Phys. Rev. Lett. **111**, 217001, (2013), refreed.

〔学会発表〕(計 22 件)

1. 「コニカルらせん磁性体 $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$ における磁気ドメイン構造」, 上田大貴, 田中良和, 若林裕助, 木村剛, 日本物理学会, 第 72 回年次大会, 大阪大学豊中キャンパス (豊中市), 3月20日 (2017).

2. 「円偏光 X 線による結晶構造および磁気構造キラリティ観察」, 田中良和, 第 4 回豊田理研ワークショップキラリティ対称性の電磁応答, 招待講演, 豊田産業技術記念館 (名古屋市), 11月19日, (2016).

3. 「共鳴 X 線回折による多極子秩序観察と応用」, 田中良和, CMRC 研究会量子ビームを用いた多自由度強相関物質における動的交差相関物性の解明, 招待講演, 物質構造科学研究所 (つくば市), 9月20日, (2016).

4. “Observation of Chiral Structures by

resonant x-ray diffraction”, Yoshikazu Tanaka, Resonant Elastic X-ray Scattering (REXS2016), the Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY), Hamburg, Germany, 13, June (2016).

5. “REXS and polarization light in low quartz”, Y. Joly, Y. Tanaka, D. Cabaret, and S.P. Collins, Resonant Elastic X-ray Scattering (REXS2016), the Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY), Hamburg, Germany, 14, June (2016).

6. 「マルチフェロイック $(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Co}, \text{Zn})_2(\text{Fe}, \text{Al})_{12}\text{O}_{22}$ の磁気ドメイン構造と外場印加効果」, 上田大貴, 田中良和, 大浦正樹, 大田晃二郎, 若林裕助, 木村剛, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学 (仙台市), 3月19日, (2016).

7. 「SACLA を用いて観測した α - MoTe_2 の超高速格子ダイナミクス」, 中村飛鳥, 下志万貴博, 石坂香子, 田久保耕, 平田靖透, 和達大樹, 山本達, 松田巖, 田中良和, 幸埴, 池浦晃至, 酒井英明, 石渡晋太郎, 富樫格, 大和田成起, 片山哲夫, 登野健介, 矢橋牧名, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学 (仙台市), 3月19日, (2016).

8. “Separate Observation of Spin-chiral and Time-reversed Antiferromagnetic Domain Structure and Effect of Magnetic Field in Magnetoelectric Hexaferrite”, Hiroki Ueda, Yoshikazu Tanaka, Hiroshi Nakajima, Shigeo Mori, Yusuke Wakabayashi, and Tsuyoshi Kimura, Core-to-core International Meeting Mag2016 Symposium, Hiroshima University, Hiroshima, 21, February (2016).

9. “Observation and control of spin and crystal chirality in magnetoelectric and piezoelectric materials”, T. Kimura, H. Ueda, Y. Hiraoka, M. Sera, K. Kimura, Y. Wakabayashi, and Y. Tanaka, Core-to-core International Meeting Mag2016 Symposium, Hiroshima University, Hiroshima, 21, February (2016).

10. “Separate Observation of Helical and Time-reversed Antiferromagnetic Domain Structure and Effect of Magnetic Field on Them in Magnetoelectric Hexaferrite”, Hiroki Ueda, Yoshikazu Tanaka, Hiroshi Nakajima, Shigeo Mori, Yusuke Wakabayashi, and Tsuyoshi Kimura, The 16th Japan-Korea-Taiwan Workshop on Strongly Correlated Electron Systems, University of Tokyo, Tokyo, 18, February (2016).

11. 「マルチフェロイック Y 型六方晶フェライトにおける磁気ドメイン構造と外場印加効果」, 上田大貴, 田中良和, 若林裕助, 木村剛, 第 29 回日本放射光学会年会, 東京大学柏の葉キャンパス (柏市), 10, January (2016).

12. 「 $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ 単結晶における鏡像異性体

ドメインの接合について」, 田中良和, 第29回日本放射光学会年会, 東京大学柏の葉キャンパス(柏市), 10, January (2016).

13. “Resonant X-ray scattering in low quartz to characterize the polarization light”, Yves Joly, Yoshikazu Tanaka, Delphine Cabaret, and Steve P. Collins, The 23rd International Union of Crystallography (IUCr) Congress and General Assembly, Montréal, Québec, Canada, 5, August, 2014.

14. “Exploring Materials with Controllable Crystal Chirality”, Kenta Kimura, Yoshikazu Tanaka, and Tsuyoshi Kimura, Chirality2014, Prague, Czech, 27, July (2014).

15. “Helix chiral motif of quadrupole moments in $DyFe_3(BO_3)_4$ ”, T.Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Qura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, and T. Kimura, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Grenoble, France, 7, July, (2014).

16. 「Chiral 結晶における四重極子整列」, 田中良和, 光と chirality の研究会, 「広島大学キラル物性研究拠点」, 東京大学本郷キャンパス(文京区), 招待講演, 4月27日, (2014).

17. 「円偏光共鳴 X 線回折による $DyFe_3(BO_3)_4$ の構造カイラリティの研究-吸収端依存性」, 中島宏, 薄井智靖, 田中良和, 若林裕助, 木村剛, 日本物理学会第69回年次大会, 東海大学(平塚市), 3月27日, (2014).

18. “Observation of multipole helix-chiral domains by resonant x-ray scattering”, T. Kimura, Y. Tanaka, Y. Hiraoka, T. Usui, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Qura, and S. Shin, Y. Wakabayashi, FIRST-QS2C Workshop, Tokyo, Japan, 13, November, (2013).

19. 「円偏光共鳴 X 線回折を用いた $RFe_3(BO_3)_4$ におけるカイラル構造の研究」, 中島宏, 薄井智靖, 田中良和, 若林裕介, 木村剛, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学(徳島市), 9月25日, (2013).

20. “Chiral Domain Imaging in $DyFe_3(BO_3)_4$ observed by resonant x-ray diffraction”, T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, Y. Wakabayashi, S. Shin, and T. Kimura, Resonant Elastic X-ray Scattering (REXS2013), Oxford, England, 15, July, (2013).

21. “Observation of Spin-chiral Domains in Multiferroic Hexaferrites by Scanning Resonant X-ray Microdiffraction”, T. Kimura, Y. Tanaka, Y. Hiraoka, T. Usui, and S. Shin, Resonant Elastic X-ray Scattering (REXS2013), Oxford, England, 15, July,

(2013).

22. “Hexaferrites as magnetoelectric multiferroics”, T. Kimura, K. Okumura, Y. Hiraoka, S. Hirose, and Y. Tanaka, The 11th International Conference on Ferrites (ICF 11), Okinawa Convention Center, Okinawa, Japan, 15, April (2013).

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://anago.harima.riken.jp/wp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中良和 (Tanaka Yoshikazu)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員
研究者番号: 90250109

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

木村 剛 (Kimura Tsuyoshi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号: 80323525

大浦正樹 (Ohura Masaki)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・ユニットリーダー
研究者番号: 50250113

チャイナニ アシシ (Chainani Ashishi)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員
研究者番号: 80425636
(H25-H28/6月)

田口宗孝 (Taguchi Munetaka)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任助教
研究者番号: 10415218

(4)研究協力者

なし()