

【本件リリース先】

7月20日(月) 15:00

(資料配付)

文部科学記者会、科学記者会、
原子力規制庁記者会(仮称)、
茨城県政記者クラブ、筑波研究
学園都市記者会

取扱いは、新聞は7月22日の朝刊
から、テレビ・ラジオ・Webは7月21
日の18時以降にお願いします。



令和2年7月20日

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

国立研究開発法人理化学研究所

芝浦工業大学

一般財団法人総合科学研究機構

伝導電子スピンの奇妙な「短距離秩序」を世界最高温度で発見

—新物質 Mn_3RhSi で新しい金属状態が実現—

【発表のポイント】

- 磁性体において、常磁性の相(1)では電子のスピンは方向がバラバラな「無秩序状態」であり、低温で相転移して反強磁性が現れると、スピンが物質全体で反平行に一樣にそろった「長距離秩序(2)」状態となります。一部の金属磁性体では、常磁性の相内で部分的に「秩序」状態がおこる、伝導電子(3)のスピン奇妙な「短距離秩序(4)」が、通常の金属には見られない性質として観測されてきました。しかし、その起源はよくわかっていません。
- 空間反転対称性(5)の破れを起源のひとつと考え、それを検証するための新物質として、空間反転対称性がない Mn_3RhSi (マンガン 3-ロジウム-シリコン)を世界で初めて合成しました(図1, 2)。 Mn_3RhSi を中性子とミュオンを相補的に用いて観測した結果、720 K(447°C)という世界最高温度の「伝導電子スピンの短距離秩序」を発見しました。
- この発見により、これまで起源が未解明だった「伝導電子スピンの短距離秩序」の理解へつながることが期待されます。また、この新しい金属状態で、特異な磁場依存性など未発見の新現象が見つかる可能性が期待されます。

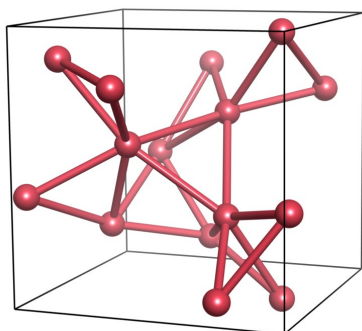


図1: 空間反転対称性がない結晶構造の新物質 Mn_3RhSi 中における磁性イオン Mn の配列。



図2: 合成に成功した新物質 Mn_3RhSi の多結晶体の写真。

【概要】

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(理事長 児玉敏雄、以下「原子力機構」という。)物質科学研究センターの山内宏樹研究副主幹、一般財団法人総合科学研究機構(理事長 横溝英明)中性子科学センターの社本真一サイエンスコーディネータ、国立研究開発法人理化学研究所(理事長 松本紘、以下「理研」という。)仁科加速器科学研究センターの渡邊功雄専任研究員及び芝浦工業大学(理事長 鈴木健夫)理工学研究科地域環境システム専攻のディタ・プスピタ・サリ博士研究員(現:工学部助教)らのグループは、原子力機構が世界で初めて合成した新物質 Mn_3RhSi において、720 K(447°C)という世界最高温度で伝導電子スピンの一部がほぼ固化(短距離秩序化)し相分離していることを中性子とミュオンを相補的に用いた観測で発見しました。

電子のスピンは物質の磁性に原子レベルで関与しています。磁性体において、常磁性の相では電子のスピンは方向がバラバラな「無秩序状態」であり、低温で相転移して反強磁性が現れる相では、スピンが物質全体で反平行に様にそろって「長距離秩序」状態となります。多くの場合、この状態変化は相転移温度から低温においてスピンの整列による磁化の変化、すなわち、秩序変数が発達する形で起こりますが、局所的に秩序が高くなる「短距離秩序」と呼ばれる状態が、その相転移温度以上から現れることがあります。近年、この局所的に秩序が高い領域が相分離して混ざりあった奇妙な中間状態を示す物質が金属磁性体でいくつか見つかっています。

例として、空間反転対称性がない MnSi (珪化マンガン)などでは短距離秩序や部分秩序と呼ばれる伝導電子スピンの一部が固化した状態が見つかっています。しかし、中性子散乱法(6)やミュオンスピン緩和法(7)ではその状態は室温付近までしか確認されておらず、高温では確認できていませんでした。このように、この奇妙な秩序状態は特異な金属の性質として観測されてきましたが、その起源は長年の謎でまだ解明されていません。

今回、新物質 Mn_3RhSi で同様な伝導電子スピンの一部がほぼ固化した短距離秩序状態を世界最高温度で発見しました。このことで、金属磁性体ではこのような秩序状態が空間反転対称性の破れと関連して普遍的に存在する可能性が浮かんできました。この短距離秩序の研究が進むことにより特異な金属の振舞いの理解へつながることが期待されます。また、当研究グループが発見した短距離秩序状態は、常磁性状態の磁化率が通常のキュリー・ワイス則(8)に従わず、これまでの金属電子状態の基本理論であるフェルミ液体論(9)では説明できない状態です。そこでは、電子スピンの液体の中に一部電子スピンの擬固体が混ざった新しい状態になっていると考えられます。すなわち、この電子スピンの短距離秩序は、電子スピンの擬固体と液体の共存相と言えます。この電子スピンの短距離秩序の発見により、今後その理解とこの新しい金属状態での新現象の発見も期待されます。

本研究成果は、英国の科学雑誌『Communications Materials』に7月21日付(英国夏時間)でオンライン掲載される予定です。

1. 背景

通常、相転移は無秩序相(1)から秩序(2)相への均一な状態変化を議論しますが、現実の物質ではその秩序が本質的に2つの相に分離して不均一な場合があります。強相関電子系では、金属相において伝導電子(3)の異常な磁気秩序状態[1]として短距離秩序(4)や部分秩序の相分離状態が観測されています。しかし、このような磁気秩序は、相転移温度近傍の臨界領域における狭い温度範囲に限られるか、低温では量子相転移として観測されるのが一般的でした。

伝導電子スピンの短距離秩序状態は、MnSi[2]や MnGe、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{RuO}_3$ といった金属磁性体で見つかっており、標準的な金属状態から逸脱した性質(異常金属状態)の発現に関係すると考えられているものの、これらの温度範囲は限られ、その起源はよくわかっていません。また局在電子(3)スピンの短距離秩序状態として、よく知られている幾何学的フラストレーション(10)系の MnO でも、出現温度は 530 K(257°C)でした[3]。

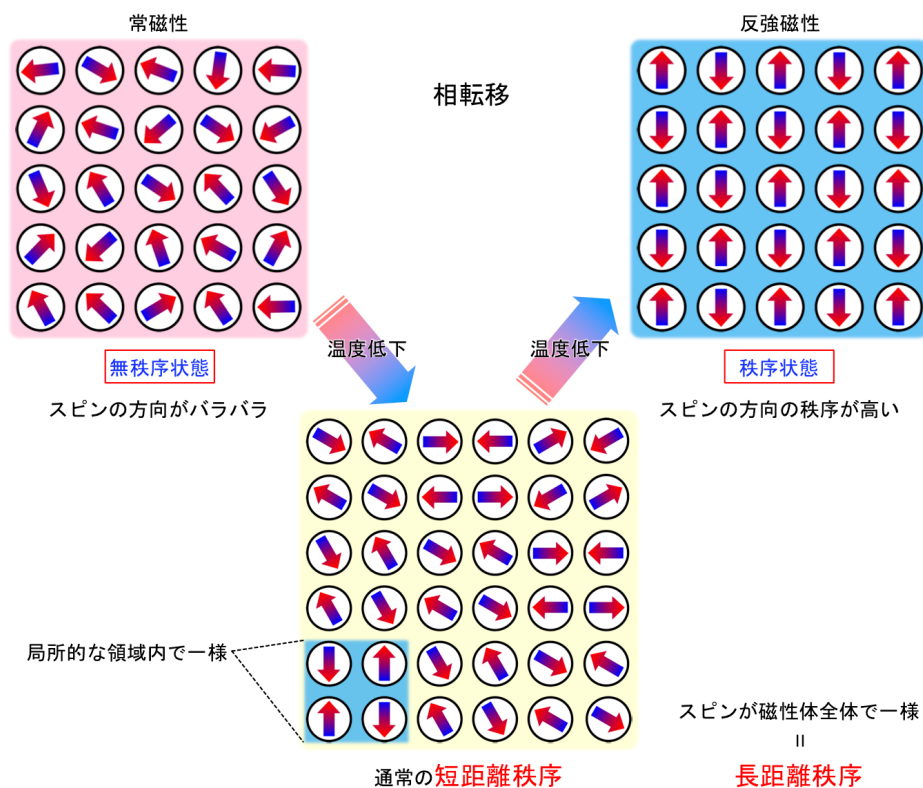


図 3: 磁性体における常磁性から反強磁性への相転移の模式図。多くの場合、無秩序状態から秩序の高い相(秩序状態)へ、相転移温度以下で秩序変数が発達する形で相転移します。局所的な領域内で秩序が高い状態となる「短距離秩序」が起きることもありますが、狭い温度範囲に限られるのが一般的です。

こうした異常金属状態と短距離秩序の関係の整理につながるヒントを得るため、我々は空間反転対称性(5)がない金属磁性体で、相分離して不均一な状態を示す新物質を探索しました。従来の一様な相転移は、ランダウ理論に基づく秩序変数の観点でよく理解されていますが、リフシッツ条件が破れている(11)場合、秩序変数が不均一になるため、相分離する磁気秩序が起こると予想されます。このような条件の破れは、空間反転対称性がない結晶構造を持つ磁性体で起こりうることが知られています[4]。そこで、空間反転対称性がない β -Mnを母物質とした Mn_3TX ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$)に着目したのです。 Mn_3TX は中性子散乱を用いた先行研究があり、磁気散漫散乱が観測されていましたが、その

詳細は不明でした。我々が周辺物質を探索した結果、新物質 Mn_3RhSi の可能性にたどり着き、その合成に世界で初めて成功しました。

2. 研究手法と成果

我々はこの短距離秩序状態を中性子散乱(6)とミュオンスピン緩和(7)を中心に、X線散乱、電子回折なども交えて相補的に利用し調べました。中性子散乱法では全体の平均としての磁気モーメント(スピン)の大きさ、その配列、短距離秩序状態の平均サイズを知ることができますが、全体の体積に短距離秩序状態の体積が占める割合である体積分率がわからないことから、2つの相が同時に存在する相分離状態を識別できませんでした。

今回、ミュオンスピン緩和法を相補的に利用することにより、その短距離秩序状態の体積分率がわかり、初めて、その相分離と短距離秩序状態内の磁気モーメントの大きさがわかるようになりました(図4)。これにより、新物質 Mn_3RhSi では、短距離磁気秩序が無秩序(常磁性)状態と相分離し、長距離磁気秩序の転移温度よりもはるかに高い温度まで維持されていることがわかりました。

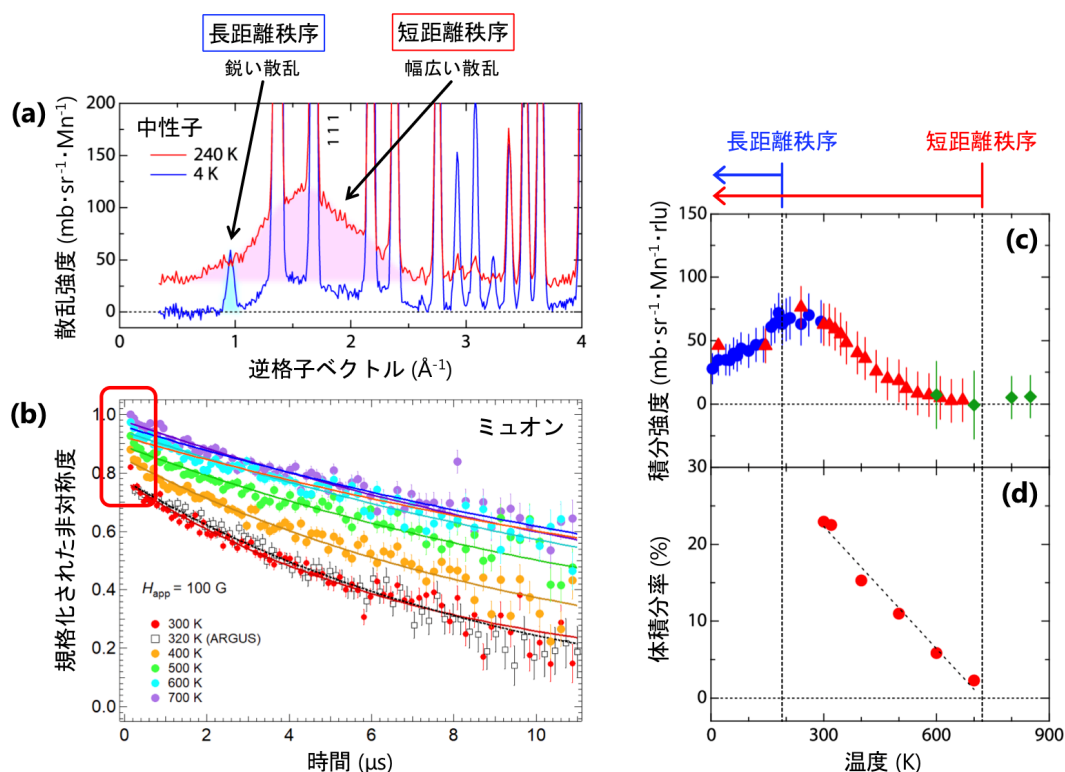


図 4:

(a) 中性子散乱法で見た磁気秩序状態。長距離秩序は鋭い磁気散乱として(水色塗)、短距離秩序は幅広い磁気散漫散乱(赤塗)として観測されます。鋭い散乱の強度、周期性から試料全体の平均磁気モーメントの大きさと配列がわかります。

(b) ミュオンスピン緩和法による非対称性スペクトルの時間変化。初期時間での急落(赤枠)は、試料の秩序部分に有意な体積があること、その後の緩和にほぼ振動が見られないことは、秩序が短距離であることを示しています。

(c) 中性子の散漫散乱を積分した強度の温度変化、および、(d) ミュオンで得られた試料中で短距離磁気秩序の部分が占める体積割合の温度変化。短距離秩序が長距離秩序化する温度よりもはるかに高い温度まで相分離し維持されていることがわかります。

また、局在電子スピンの短距離秩序状態としてよく知られている MnO は面心立方格子でしたが、今回の新物質 Mn_3RhSi は空間反転対称性がない立方晶系で、ハイパーカゴメ格子(12)と呼ばれる3次元的なスピンのフラストレーションを伴う格子の上に、マンガン(Mn)イオンが磁気モーメントをもって配列しています(図1)。さらに、MnO において、530 K(257°C)という高い温度で短距離秩序状態が観測されていましたが、今回は、720 K(447°C)とこの記録を塗り替えました(図5)。

加えて、多くの場合、何らかの相転移の前駆現象として現れる短距離秩序は、類似の磁気構造を保ちつつ長距離秩序に移行しますが、 Mn_3RhSi では反強磁性転移温度(約 190 K)以下においても、短距離秩序が異なる長距離磁気秩序構造と共存した2相分離状態として観測されています。これもまた非常に奇妙な現象と言えます。この状態の起源の解明は、今後の大きな課題です。

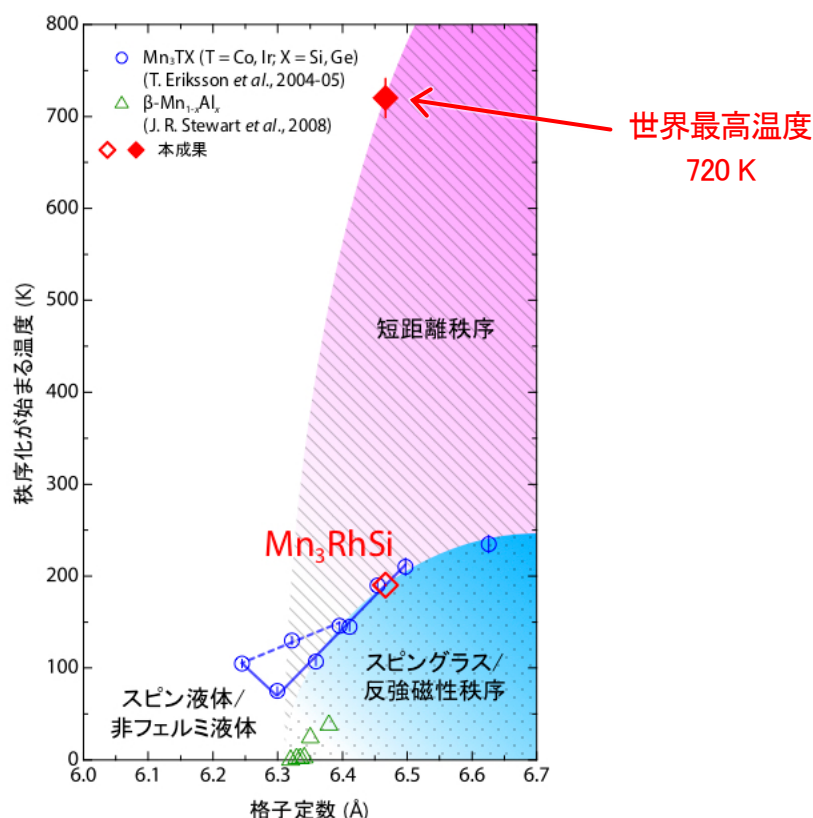


図5: 新物質 Mn_3RhSi に関連する $\beta\text{-Mn}$ 型化合物の格子定数と秩序化が始まる温度の相図。新物質 Mn_3RhSi を含む Mn_3TX 系は、 $\beta\text{-Mn}$ を母物質とする化合物です。 Mn_3RhSi 以外の化合物は他の研究グループによる中性子散乱の結果です。 $\beta\text{-Mn}$ 型化合物では格子定数の変化で多彩な物性が現れるため、今後の研究で新現象の発見が期待されます。

スピングラス(スピランダムに凍結), 反強磁性秩序(スピランに凍結), スピン液体(スピランが弱い相関を持って揺動), 非フェルミ液体(金属の標準状態から逸脱)。

なお本研究では、米国オークリッジ国立研究所の中性子散乱装置(WAND)、英国ラザフォード・アップルトン研究所のミュオンスピン緩和測定装置(HiFi)、および理研 RAL ミュオン施設(英国)の装置(ARGUS)を用いました。

3. 今後の期待

今回の中性子散乱法とミュオンスピン緩和法の相補利用という手段により、これまで見つかっていない新しい短距離磁気秩序状態が新たに発見される可能性があります。当研究グループが発見した短距離秩序状態は、常磁性状態の磁化率が通常のキュリー・ワイス則(8)に従わず、これまでの金属電子状態の基本理論であるフェルミ液体論(9)では説明できない状態です。そこでは、金属中の伝導電子の一部が磁気モーメントをもって小さくクラスター化した部分と金属的で常磁性状態のまま遍歴的な部分とが混ざった新しい状態になっていると考えられます(図 6)。すなわち、この短距離秩序は、伝導電子スピンの擬固体と液体の共存相と言えます。

また、空間反転対称性がないマンガンイオンの 3 次元ハイパーカゴメ格子で同様な伝導電子スピンの秩序状態が見つかったことは、電子スピンの擬固体と液体との共存相がリフシッツ条件の破綻により秩序パラメーターが空間的に分布する普遍的な現象という我々の仮説を支持しています。さらに、この短距離秩序が異常金属相の非フェルミ液体的な振舞いの起源[2]と考えられていることから、固体物性におけるフェルミ液体論から逸脱する異常の多くが、この電子スピンのほぼ固化した秩序状態[5]として、スピン間の相互作用の揺らぎのエネルギースケールに依存して出ている可能性があります。この新しい電子スピンの短距離秩序の発見により、今後その理解とこの新しい金属状態での新現象の発見や新しい応用が期待されます。

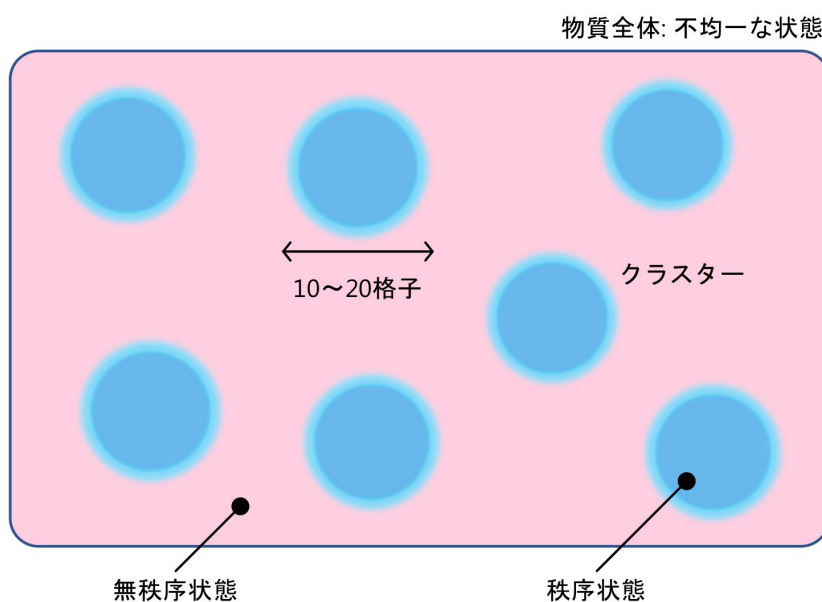


図 6: Mn_3RhSi で予想される短距離磁気秩序状態の模式図。電子スピンの液体(無秩序状態)の中に一部電子スピンの擬固体(秩序状態)が混ざった 2 相共存の状態になっていると考えられます。

【付記】

各研究者の役割は以下の通りです。

山内(日本原子力研究開発機構): 試料合成、中性子実験にかかるデータの収集と解析

ディタ(芝浦工業大学), 渡邊(理化学研究所): μ SR 実験にかかるデータの収集と解析

社本(総合科学研究機構), 山内, ディタ, 渡邊: 本研究データについての説明

社本: 本研究にかかる実験のデザイン

【書誌情報】

雑誌名: Communications Materials

論文題名: “High-temperature short-range order in Mn_3RhSi ”

(マンガン 3-ロジウム-シリコンにおける高温短距離秩序)

著者名: Hiroki Yamauchi¹, Dita Puspita Sari^{2,3}, Isao Watanabe³, Yukio Yasui⁴, Lieh-Jeng Chang⁵, Keietsu Kondo⁶, Takashi U. Ito⁷, Motoyuki Ishikado⁸, Masato Hagihara⁹, Matthias D. Frontzek¹⁰, Songxue Chi¹⁰, Jaime A. Fernandez-Baca¹⁰, James S. Lord¹¹, Adam Berlie¹¹, Atsuhiko Kotani¹², Shigeo Mori¹², Shin-ichi Shamoto^{7,8,3}

所属: ¹日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター, ²芝浦工業大学, ³理化学研究所, ⁴明治大学, ⁵台湾台南大学, ⁶日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター, ⁷日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター, ⁸総合科学研究機構 中性子科学センター, ⁹高エネルギー加速器研究機構, ¹⁰オークリッジ国立研究所, ¹¹ラザフォード・アップルトン研究所, ¹²大阪府立大学

DOI 番号: <https://doi.org/10.1038/s43246-020-0042-1>

【参考文献】

- [1] Y. J. Uemura et al. Nature Physics **3**, 29–35 (2007).
- [2] C. Pfleiderer et al., Nature **427**, 227 (2004).
- [3] B. Hermsmeier et al., Phys. Rev. Lett. **62**, 478 (1989).
- [4] Ph. Materne et al, Phys. Rev. Lett. **115**, 177203 (2015).
- [5] S. Shamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 081008 (2019).

【本件に関する問合せ先】

(研究内容について)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
物質科学研究センター 研究副主幹 山内 宏樹
TEL: 029-282-5175, E-mail: yamauchi.hiroki@jaea.go.jp

国立研究開発法人理化学研究所
仁科加速器科学研究センター 専任研究員 渡邊 功雄
TEL: 048-462-1397 (内線 3339), E-mail: nabedon@riken.jp

芝浦工業大学
工学部 助教 ディタ・プスピタ・サリ
TEL: 048-720-6366, E-mail: dita@shibaura-it.ac.jp

一般財団法人総合科学研究機構
中性子科学センター サイエンスコーディネータ 社本 真一
TEL: 029-219-5300, E-mail: s_shamoto@cross.or.jp

(報道担当)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
広報部 報道課長 小野 徳久
TEL: 03-3592-2346, E-mail: ono.norihisa@jaea.go.jp

国立研究開発法人理化学研究所
広報室 報道担当
E-mail: ex-press@riken.jp

学校法人芝浦工業大学
経営企画部 企画広報課 立岩 大知
TEL: 03-6722-2900 FAX: 03-6722-2901, E-mail: koho@ow.shibaura-it.ac.jp

一般財団法人総合科学研究機構
中性子科学センター 利用推進部 広報担当
TEL: 029-219-5310(内線 4207, 4501) FAX: 029-219-5311, E-mail: press@cross.or.jp

<用語解説>

(1)相：水が氷や水蒸気となるように、同じ物質にも様々な形態があります。この一様な形態の一つ一つを「相」と表現し区別します。相は、固体(相)・液体(相)・気体(相)のような物質の三態の変化だけでなく、同じ状態相の中の物性変化(結晶構造、磁性、電気伝導性など)でも用います。

(2)秩序：ある相が別の相へと変わることを相転移と呼びます。物質は、温度・磁場・圧力など、一定の外部刺激のもとで相転移しますが、温度を条件とした場合、低温では自由度(エントロピー)の低い相へと移行します。磁性体を例にとると、高温では原子磁石(磁気モーメント)の向きが乱雑に揺らいだエントロピーが高い状態(常磁性)にありますが、磁気相転移温度以下になると、磁石の熱揺らぎが徐々に抑えられて整列しエントロピーが失われます。このような自由度が失われた状態を秩序と呼びます。

(3)伝導電子, 局在電子, 遍歴電子：物質の磁性や電気伝導性を担う電子は、原子核の周りを飛び飛びの軌道を持って回っています。原子が周期的に並んだ金属結晶中では、原子核周りの電子軌道を回っていた電子が、ときどき隣接する原子の電子軌道に飛び移り、結晶中を自由に動けるようになります。このように動き回っている電子を遍歴電子、1つの原子の電子軌道に留まっている電子を局在電子と呼びます。金属では、遍歴電子が伝導電子として電気伝導を担います。さらに、物質中の電子間には互いにクーロン相互作用が働くので、動き回りながら、避け合いながら複雑な運動(電子相関)をし、多彩な物性の起源を担っています。

(4)短距離秩序：原子が持つ磁気モーメント(スピン)の方向が磁性体全体でそろった状態を長距離秩序と呼ぶのに対し、局所的な小領域内で磁気モーメントの方向がそろい始める状態を短距離秩序といいます。ここでは金属中の伝導電子の一部が磁気モーメントをもって小さくクラスター化した部分と金属的で常磁性状態のまま結晶中を動き回る遍歴的な部分とに分離し全体として不均一になっている状態を指します。この不均一状態は理論的に議論されているもののまだよく理解されていません。

(5)空間反転対称性：ある構造の前後、左右、上下のすべてを反転させたとき、元と重なる構造は「空間反転対称性がある」「空間反転対称性を持つ」などといいます。逆に重ならない構造は「空間反転対称性がない」「空間反転対称性が破れた」などといいます。空間反転対称性が破れた結晶構造では、スピンの向きを(反)平行にそろえようとする相互作用に加え、(反)平行からずらす相互作用が働き、複雑な磁気秩序の発現に寄与する場合があります。

(6)中性子散乱法：中性子は電荷を持ちませんが、スピンという磁石を持っています。その中性子を物質波として物質内で散乱させたときに、散乱の過程でエネルギー保存則と運動量保存則が成り立ちます。物質に入った中性子と出てきた中性子を比べると、物質内部でどんなエネルギーと運動量のやり取りがあったかがわかります。この原理を用いて、中性子散乱法では物質内部の磁性や格子振動などの情報を得ることができます。

(7)ミュオンスピン緩和法：スピン偏極したミュオンを物質に注入し、ミュオンスピンの感じる内部磁場の大きさや揺らぎを実時間で捕らえることにより物質の様々な性質を明らかにする手法で、その磁化した部分の体積分率を見積もることができる独特な長所があります。

(8)キュリー・ワイス則：孤立した磁気モーメントが互いに相互作用しながらも、常磁性状態として磁気秩序を示さない場合には、磁化率の温度変化はこの基本則に従います。今回の短距離秩序では、全体としては常磁性相ですが、部分的に磁気秩序をもつために、この法則からずれると考えられます。

(9)フェルミ液体論：電子はフェルミ粒子としてフェルミ統計に従いますが、電子同士が弱く相互作用する場合にフェルミ液体と呼ばれ、金属の標準状態を記述する良いモデルとなります。一方、強く相互作用すると非フェルミ液体として金属の標準状態から逸脱すると考えられています。

(10)幾何学的フラストレーション：磁気モーメントが互いに反対方向に向こうとしたとき、幾何学的な配置のためにすべてが反対方向に向けられないことを指します。三角格子やカゴメ格子が有名な例です。MnO は面心立方格子ですが、正四面体を含む格子であり、同じ分類に入ります。

(11)リフシッツ条件の破綻：通常、ランダウ理論において相転移は均一なものと仮定(リフシッツ条件)されていますが、ある状況では秩序変数が空間的に変調し不均一になりうるということが知られています。その一つが今回の Mn_3RhSi のように空間反転対称性がない結晶構造の磁性体であり、スピンを反平行からずらすように働くジャロシンスキー・守谷相互作用によりこの不均一性が生じている可能性があります。

(12)ハイパーカゴメ格子：3次元のカゴメ格子であり、磁気モーメント(スピン)が反強磁性的に反対方向に並ぼうとすると、すべてを交互に反対方向に並べることができず、幾何学的フラストレーションが生じる格子です。

<研究支援>

本研究のオークリッジ国立研究所での中性子散乱実験は、中性子散乱に関する日米共同研究プログラムによって支援されました。またこの研究の一部は、日本学術振興会の科学研究費補助金(C)(No. 25390133)(研究代表者：山内宏樹)および機構内競争的研究資金制度(平成26年度)によって支援されました。 μSR 測定は、実験提案番号(RB)1870002(ARGUS)、1710085(HIFI)、および1670538(CHRONUS&ARGUS)(研究代表者：社本真一)で行われました。新物質 Mn_3RhSi の合成とX線回折による構造の同定には、JST-TRIP“量子ビームによる鉄系高温超伝導の物性研究”(08102000 100600 1100055)のアーケ炉とX線回折装置が用いられました。