

論文内容要旨

(NO. 1)

氏名	松澤 智	提出年	平成 30 年
学位論文の 題目	パルス強磁場下 X 線自由電子レーザー回折・分光装置の開発と応用		

論文目次

第 1 章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 強磁場放射光実験のこれまで
- 1.3 パルス強磁場実験における XFEL の可能性
- 1.4 本研究の目的

第 2 章 XFEL 強磁場 X 線回折装置の開発

- 2.1 パルス磁場発生装置の概要
- 2.2 小型スプリットコイルの開発
- 2.3 パルス磁場 X 線回折実験のセットアップ
- 2.4 X 線回折による CDW の観測

第 3 章 銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ における電荷密度波

- 3.1 研究背景
- 3.2 実験条件の確認
- 3.3 実験結果と考察
- 3.4 まとめ

第 4 章 強磁場 X 線回折・発光分光同時測定装置の開発

- 4.1 背景
- 4.2 同時測定用コイルの開発
- 4.3 同時測定装置の開発
- 4.4 測定手法

第 5 章 スピントロニクス材料 $\text{Mn}(\text{taa})$ における磁場誘起転移の観測

- 5.1 研究背景
- 5.2 予備実験
- 5.3 実験結果と考察

5.4 まとめ

(NO.2)

第6章 粉末X線回折装置の開発と転移ダイナミクスの観測

6.1 背景

6.2 粉末X線回折チャンバーの開発

6.3 実験結果と考察

6.4 まとめ

第7章 総括

1. はじめに

近年、様々な磁性体や高温超伝導体などの強相関電子系において、低温・強磁場で誘起される多彩な秩序状態が発見されている。これらの秩序を研究するため、多くの強磁場実験技術が開発されてきたが、強力な X 線光源である放射光とパルス磁場を組み合わせた強磁場 X 線回折や X 線吸収分光もその 1 つである。X 線実験は、結晶構造や電子状態を研究する上で、他の手法では得られないマイクロな知見をもたらすため、磁場誘起の構造相転移や電子相転移の研究において非常に有用な実験手法として用いられてきた。しかし、瞬間的に磁場を発生させる手法であるパルス磁場は、強磁場を出せるが磁場の持続時間が短いという特徴を持つため、測定に時間制限がかかることから、一般的には信号が強い物質や測定手法との組み合わせしか実現されなかった。そのため、X 線回折であれば、パルス磁場中の測定は主に基本ブラッグ反射に限られており、例えば、電荷密度波(CDW)に起因した超格子反射のような微弱信号の観測は、放射光をもってしても不可能とされていた。また、回折だけでなく X 線分光法においても、吸収分光が一部行われているだけで、発光分光のような信号が弱い 2 次光学過程の分光法は、強磁場下ではこれまで困難とされてきた。

このような背景のもと、本研究では、放射光と比べて瞬時強度が極めて高い X 線自由電子レーザー(XFEL)を用いることで、これまでパルス磁場下では測定することができなかった微弱信号の観測を目的として装置開発を行った。具体的には、XFEL 施設に導入可能な小型スプリットコイルの開発を行うことで、30 テスラ級のパルス強磁場 X 回折手法を実現させ、以下の測定と発展的な開発を行った。(1) 銅酸化物高温超伝導体における磁場誘起 CDW の観測、(2) 強磁場粉末 X 線回折・発光分光同時測定の実現と磁場誘起スピントロニクスオーバー転移の観測、(3) 強磁場粉末 X 線回折の開発とスピントロニクスオーバー転移における転移ダイナミクスの観測。

2. XFEL 実験用小型スプリットコイルの開発

先行研究である放射光パルス磁場 X 線回折で開発されてきた小型スプリットコイルをもとに、今回のコイルの開発を行った。先行研究ではこれまで最大磁場が 33 T であったが、本研究では引っ張り強度が高い有機系繊維であるザイロンを導線と一緒に巻くことでコイルの各層を補強し、機械的強度を上げることで最大磁場を 40 T にまで引き上げることに成功した。また、パルス磁場の発生後は、ジュール熱が生じるためコイルの冷却が必要となるが、ビームタイムが限られた外部施設で実験を行う場合は、磁場発生の繰り返し速度が重要になる。そこで、コイルの一部に熱伝導の良いサファイアを埋め込むことによって冷却速度の改良を行った。その結果、強磁場化に伴う冷却時間の増加を抑えることに成功し、XFEL 施設でも十分に使用可能な繰り返し速度(35 T 発生時で 30 分程度の冷却時間)の小型コイルを開発することができた。

この小型コイルをアメリカの XFEL 施設 LCLS に導入することによって、世界で初めてパルス磁場を用いた XFEL 実験に成功し、強磁場下における微小信号観測を実現させた。

3. 強磁場 X 線回折による磁場誘起電荷密度波(CDW)の観測

近年、銅酸化物高温超伝導体の複数の物質において CDW が発見されており、擬ギャップや超伝導との関係について多くの注目を集めている。今回対象とした $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (YBCO) は、ホールドーピング量 $p \sim 0.12$ 付近において、超伝導相直上の温度付近から短距離で 2 次元的な CDW が出現し始めることが X 線回折の実験からわかっていた。一方で、NMR やホール係数測定、超音波測定などからは、超伝導相に入った低温でも 30 T 級の磁場をかけて超伝導を壊すことにより、磁場誘起の CDW が出現すると示唆されていた。

しかし、CDW の構造を直接観測することができる X 線回折は、技術的に 17 T までの定常磁場放射光 X 線回折しか存在していなかったため、磁場誘起 CDW の構造が決定できず、大きな課題として残されていた。そこで本研究では、XFEL を用いた 30 T 級のパルス強磁場 X 線回折を実現させることで、磁場誘起 CDW の観測に成功した。その結果、ゼロ磁場で観測されていた波数 $Q=(0, 2-q, 0.5)$ の 2 次元 CDW に加え、低温・強磁場において、波数 $Q=(0, 2-q, 1)$ の新たな CDW が出現し、それが 3 次元性をもつことを発見した。この結果は、2 種類の CDW が存在することを直接的に示した点で、非常に大きな意義があるといえる。

また、ドーピング量 $p \sim 0.07$ から 0.12 までの組成依存性を測定した結果、これまでホール係数測定により示唆されていたフェルミ面の再構成が生じる領域と磁場誘起 CDW が出現する領域がほぼ対応することを見出した。これらの結果は、YBCO における磁場誘起 CDW 研究を大きく進展させただけでなく、実験技術的にも XFEL を用いたパルス磁場 X 線回折が有用であることを十分に証明するものである。

4. X 線回折・発光分光同時測定の開発と磁場誘起スピントロニクスオーバー転移の観測

X 線発光分光(XES)は、3d 遷移金属においてスピンに関する情報を得ることができる手法として利用されている。しかし、実験技術的には、発光が 2 次光学過程であることから信号強度が弱く、パルス磁場中の実験は、放射光では困難とされていた。しかし、発光分光は吸収分光と比較したときに、入射 X 線のエネルギー

一を走査する必要がないことから、回折と発光分光を組み合わせた同時測定が可能であるという特徴をもつ。そこで本研究では、アメリカの XFEL 施設 LCLS でパルス磁場粉末 X 線回折・発光分光同時測定装置を開発し、実証実験を目指した。この同時測定は、回折から結晶構造、分光からスピンに関する情報を一度に得られることから、この実験技術開発により、磁場誘起相転移におけるスピン・格子相関を調べることが可能になる。測定対象には磁場誘起のスピンクロスオーバー転移を示す錯体 Mn(taa)を選び、スピンクロスオーバー転移における格子とスピンの相関を調べた。結果として、温度転移および磁場転移の両方を同時測定で観測することに初めて成功し、転移において格子とスピンが概ね同じ振る舞いで変化することを実験的に示すことに成功した。

5. 粉末 X 線回折装置の開発と磁場誘起スピンクロスオーバーにおける転移ダイナミクスの観測

XFEL の特徴は、パルス幅が数十フェムト秒という短パルス性と高強度にある。そのため、放射光と異なり、粉末試料であってもパルス磁場中でシングルショットの X 線回折が可能となる。これらの特徴を活かして、時間変化するパルス磁場中の各点で、スナップショット的に測定を行うことにより、磁場誘起転移の時間依存性を観測することが可能となる。本研究では、LCLS で行った上記 2 つの開発とは独立に、日本の XFEL 施設 SACLA においてパルス磁場粉末 X 線回折装置の開発を行った。測定試料には、回折・発光分光同時測定で使用した Mn(taa)を用いた。この物質における磁場誘起スピンクロスオーバー転移の時間依存性を粉末 X 線回折で観測することにより、磁場誘起転移のダイナミクスを調べた。その結果として、これまでに観測されていた磁化ヒステリシスに対応して、格子定数の磁場履歴においても大きなヒステリシスを示すことを明らかにした。これらの結果は、Mn(taa)の転移が磁場の掃引に対して応答が非常に遅い物質であることを示している。

6. まとめ

本研究では、これまで放射光では不可能とされてきた強磁場中の微小信号観測を目的として、XFEL とパルス磁場を組み合わせた強磁場 X 線回折および発光分光手法の開発を行った。この開発により、強磁場中の CDW 観測や回折・発光分光同時測定によるスピン・格子相関の研究、パルス磁場中での時間依存性測定による転移ダイナミクスの観測が可能となった。いずれも XFEL を用いることで初めて実現可能な実験であり、本研究によって、新たな強磁場 X 線実験手法を開拓することに成功したといえる。これは今後、磁場誘起秩序や相転移のダイナミクスを研究していく上で、極めて強力な手法になり得る。

別 紙

論文審査の結果の要旨

本研究の目的は、強磁場下で現れる多様な磁場誘起相を研究する新しい方法として、X線自由電子レーザー(XFEL)とパルス強磁場を組み合わせた回折および分光手法を開発し、これらを用いて、銅酸化物高温超伝導体における電荷密度波および Mn(taa)錯体における磁場誘起スピncrossオーバー転移における格子とスピン状態の変化を研究し、有用性を検証するとともに、強磁場下の X線実験により初めてわかる新現象を見出すことである。

本研究では、初めて XFEL とパルス強磁場を組み合わせた回折実験を実現し、XFEL の高い瞬時強度を生かすことで、これまで行われて来た放射光とパルス強磁場の組み合わせでは不可能であった電荷密度波による格子の微小な変形を観測する事に成功した。さらには、発光分光との同時測定により、格子とスピン量子数を超強磁場下で同時に測定することにも成功した。これらは、実験技術に大きな飛躍をもたらした点で革新性が認められる。

銅酸化物高温超伝導体においては、低磁場における X線回折実験により見出された電荷密度波と強磁場下で見出される NMR スペクトルの分裂やホール係数の異常との間に大きな矛盾が存在し、その解決が望まれていた。本研究で初めて 30 テスラを越える領域での X線回折を行う事で、強磁場と低磁場に対応する 2 種類の電荷密度波が存在する事が直接的に示され、この問題が解決された。さらに、ホール係数の符号反転と強磁場電荷密度波に対応する事が示された。これは銅酸化物高温超伝導体の強磁場相について、予想されなかった新しい知見を見出したものとして高く評価出来る。

磁場誘起スピncrossオーバー転移の研究では、発光分光によりスピン数を評価出来ることを利用して、転移における格子異常とスピン数の変化の関係を、同時測定から定量的に示した。さらには、高分解能粉末回折を行う事で、高スピン状態と低スピン状態の寄与を分離し、XFEL のパルス性を生かして、転移の時間依存性を決定する事に成功した。これらは、従来の放射光を利用した実験では得られない結果であり、その独創性が認められる。

以上の諸点から、本研究が博士論文として適切であると判定出来る。また、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、松澤智提出の博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。