

研究課題別評価書

1. 研究課題名

時間分解 X 線磁気円二色性分光法の開発

2. 氏名

松田 康弘

3. 研究のねらい

X 線磁気円二色性 (XMCD) 分光は元素選択的に電子・磁気状態を調べることができる優れた計測手法であるが、強磁場環境の導入が技術的に困難であったため、従来、その適用はほとんどが強磁性体の研究に限られてきた。本研究の目的は、これまでにない強磁場領域での XMCD 計測をパルス磁場技術により実現し、常磁性体や反強磁性体も含めた広範囲な物質に適用可能な“スピン偏極電子のマイクロな計測手法”を確立させることにある。さらにパルス磁場と放射光 X 線の時間構造を利用して時間分解計測へと展開し、磁氣的励起状態の時間発展を電子状態から解明できる時間分解 XMCD 分光技術の開発を行う。この技術により、基底状態が非磁性の物質についても励起状態における磁気特性を調べることが可能となり、広範囲な磁性物質について電子状態とそのダイナミクスの解明が大きく進展すると期待される。

4. 研究成果

2-1. 40 T 強磁場中における X 線磁気円二色性分光技術の開発

X 線磁気円二色性 (XMCD) 分光の実験は放射光 X 線を用いて、従来、最高 10 T、通常は 2 T 程度の磁場中で行われてきた。この磁場の上限を大幅に引き上げることができれば、測定対象物質を画期的に拡張できる。特に、軌道混成や結晶場などの効果で低磁場領域では非磁性である物質において、励起状態にある磁氣的状態を調べることが可能となり、従来の XMCD 計測の枠を超えた新たな研究領域を切り開く可能性がある。本研究では、その実現のため、世界的にもユニークな超小型のパルスマグネットを開発し、従来の磁場上限を一挙に 4 倍の 40 T まで引き上げ、その下での XMCD 測定技術を確立した。図1は本研究で開発した超小型パルスマグネットの写真である。磁場発生空間を直径 3-5mm、長さ 16mm と大幅に制限したため、装置全体のコンパクト化に成功し、放射光施設への強磁場環境の導入を画期的に容易にした。実際に、この超小型パルス磁場装置を、円偏光制御された放射光 X 線と組み合わせ、SPring-8 において、世界最高磁場での XMCD 計測に成功した。



図1. 開発した超小型のパルスマグネット。可能な発生磁場の上限は約 50 T であるが、放射光施設では安全上の問題から、通常 40 T までで実験を行っている。

2-2. 希土類磁性体の価数揺動状態の解明

開発した計測技術の応用として、希土類元素である、ユウロピウム(Eu)、イッテルビウム(Yb)、セリウム(Ce)を含む、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x=0.82, 0.85$)、 EuNi_2P_2 、 YbInCu_4 、 CeRh_2Si_2 等の磁性体についてXMCD測定を行った。これらは、4f電子と伝導電子の局在-遍歴相関が強く、価数揺動または重い電子系として知られる物質群である。得られた結果の中から最も興味深いものを図2、3に示す。

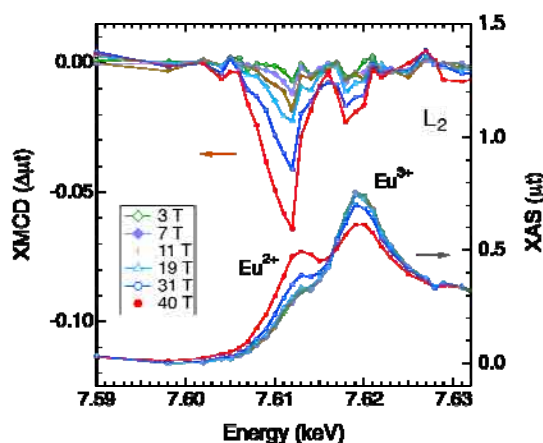


図2. 最高 40 T の強磁場中での $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x=0.82$) の X 線磁気円二色 (XMCD)、X 線吸収 (XAS) スペクトル。測定温度は 5 K。

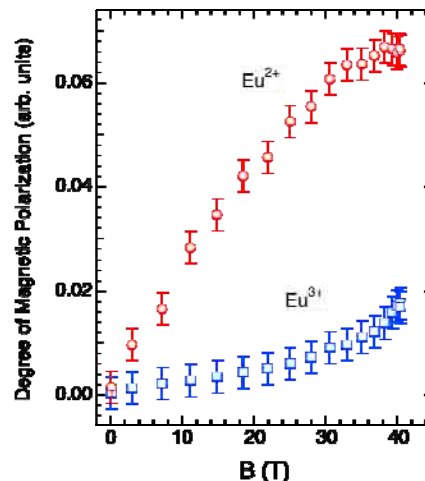


図3. XMCD スペクトルから算出した $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x=0.82$) の Eu 5d 電子の 2 価、3 価状態それぞれにおける磁気偏極度の磁場依存性。

図2は $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x=0.82$) の最高 40 T 強磁場中の XMCD スペクトル、及び X 線吸収スペクトル (XAS) である。実験は 5 K の低温下で行った。XMCD、XAS 両スペクトル共に Eu の 2 価と 3 価の成分それぞれからの信号が明瞭に分離して観測されている。XAS の 2 つのピーク強度は 2 価、3 価の状態混成度合いを直接的に反映し、スペクトルの磁場依存性から磁場中で価数状態が大きく変化していることがわかる。XMCD スペクトルにも 2 本のピークが観測されるが、2 価状態が全角運動量 $J=7/2$ の磁気状態であるのに対して、3 価は $J=0$ の非磁性状態であるため、2 本のピーク構造の起源は自明ではない。図3はスペクトルから見積もった Eu 5d 電子の磁気偏極度の磁場依存性である。ここで、XMCD ピーク強度を吸収スペクトルのピーク強度で規格化した値を磁気偏極度として定義した。注目すべき点は、磁性状態 (2 価) と非磁性状態 (3 価) で磁場依存性が定性的に異なっていることである。この試料の磁化の磁場依存性はむしろ非磁性状態の 3 価の振る舞いに似ており、3 価の信号はもともと局所的な磁気モーメントが無いところに、波動関数の混成を介して試料全体の磁気特性が反映していると考えられる。すなわち、3 価状態では伝導電子を介した広がった状態における磁気状態をみている可能性がある。一方、2 価状態では局所磁気モーメントの示す磁気応答を強く反映していると考えられる。図3から、2 価の信号は磁場に対して上凸の変化を示し、40 T 付近で飽和している。これは、同じ化合物で Ge 組成を少し増加させた $x=0.95$ の試料で現れる反強磁性状態での磁化曲線と類似性がある。反強磁性状態では局所磁気モー

ントが試料全体の磁気特性を決定している。ここで示した $x=0.82$ の試料では、低温で価数揺動状態となり非磁性であるため、試料全体の磁化曲線は揺動状態の磁場による抑制と局在磁気モーメントの磁化過程を同時に反映する。そのため、仮に全てのEuイオンが 2 価の磁性状態であった場合の仮想的な $x=0.82$ の試料の磁化を測定することができたら、図3で示した 2 価の信号の磁場依存性の様になると期待できる。これらの結果は価数選別した強磁場XMCD計測でなければ得ることは不可能であり、従来の低磁場XMCDで得られるものとは質的に異なる情報である。

2-3. 波長分散 X 線吸収分光法によるパルス強磁場中時分解計測手法の開発

上記で述べた計測手法をさらに発展させ、パルス強磁場により励起された磁気状態の時間発展を XMCD によりプローブできれば、これまでにないマイクロな磁気ダイナミクス計測手法となる。その実現のため、最短 500ns のゲート幅でエネルギー分散スペクトルが測定可能な分散型 X 線吸収分光装置 (DXAFS 装置) とパルス強磁場技術の組み合わせ技術開発を行った。DXAFS 装置及び高速のマルチチャンネル X 線検出器は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の Photon Factory AR-NW2A ビームラインに整備されているものを用いた。検出器へのゲート信号とパルス磁場のタイミングを図4に示す。この測定では 100 μ s の時間幅でスペクトル計測しており、14.4 μ s の不感時間を伴うが、連続してスペクトルを計測できる。この例では ms 程度のダイナミクス計測が可能である。放射光 X 線の ps のパルス構造を用いた実験を行うには、サブマイクロ秒程度の超高速パルス磁場の開発が必要で

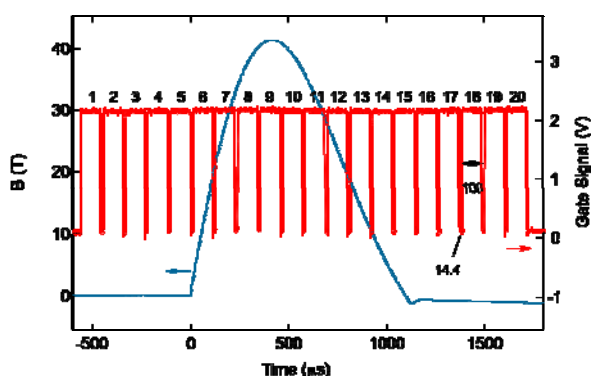


図4. 波長分散方式でのパルス強磁場下での X 線スペクトル測定における、検出器ゲートタイミングとパルス磁場。

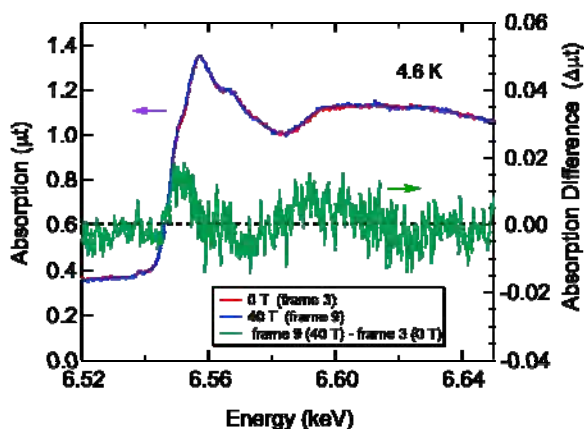


図5. 40 T とゼロ磁場での Mn(taa) の 4.6 K での Mn の K 端吸収スペクトルと、その差分スペクトル。

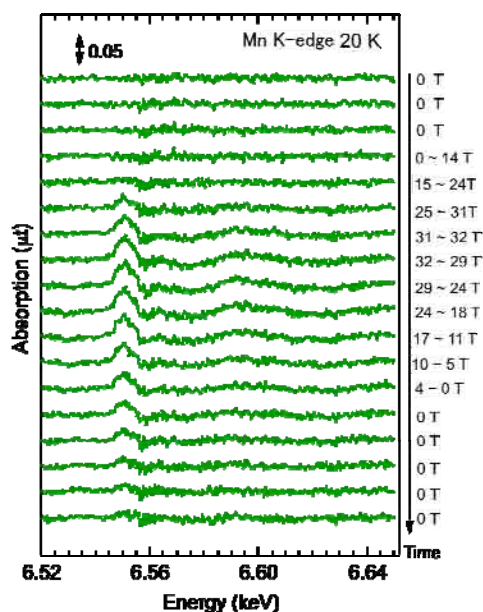


図6. Mn(taa) の 20 K での差分吸収スペクトルのパルス磁場印加による応答。

あり、これは将来的な課題である。

この計測技術を用いて、スピントロニクス物質 Mn(taa)の磁場中 XAS の研究を行った。図5は 4.6 Kにおける Mn の K 端近傍での 40 T とゼロ磁場における XAS スペクトルである。スペクトルの磁場依存性は図のスケールではほとんど見られないが、スペクトル差分をとると磁場効果が明瞭に現れる。このような微小な磁場変化が観測できたのは、DXAFS 方式により高精度測定が可能になったためである。また、20 K におけるスペクトル差分信号のパルス磁場の印加にともなう応答を図6に示した。この結果から、磁場中でスピントロニクス物質が誘起され、局所的な格子変形が起こったことが強く示唆される。また、興味深いことに、磁場誘起信号は磁場印加直後、磁場がゼロになったあともしばらく有限に残り、その度合いは温度に強く依存することがわかった。このことから、スピントロニクス物質転移におけるダイナミクスに関する情報が得られ、特性緩和時間を $34 \mu\text{s}$ 、ポテンシャルバリアを 49 K と見積もることに初めて成功した。

5. 自己評価

未踏強磁場領域での XMCD をパルス磁場技術を用いて実現するという、当初の目的は基本的に達成された。40 T という磁場はこれまでの定常磁場の上限の 4 倍程度であり、従来は XMCD の研究対象とならなかった多くの反強磁性体、常磁性体を研究可能にした点は評価できる。さらに、実際に、価数揺動現象を示す Eu イオンの XMCD が強磁場領域で価数依存となることを発見し、XMCD メカニズムが価数によって異なることを見出した。これは、従来の XMCD 計測の範疇を超える新たな XMCD 計測の応用であり、強磁場 XMCD が単なる磁場範囲の拡張以上の意味があることを証明した点で重要である。以上のことから、本研究前半部分における当初目標の基本的な要素は達成されたと評価できる。

磁場強度を大幅に拡張できたため、磁場により励起状態を誘起することが可能となった。瞬間的なパルス磁場での励起がどのような緩和過程となるかを XMCD によって電子状態からみることが、本研究の後半の目的であった。このダイナミクス計測の実現に向けて、サブマイクロ秒の 40 T 超高速パルス磁場と波長分散 X 線分光 (DXAFS) の組み合わせ技術の開発を行った。超高速パルス磁場は、新しい電源の製作により試験的なパルス磁場発生を行い、従来の 1 ms パルスに比べて 2 桁程度短い $6 \mu\text{s}$ の短パルス化に成功した。しかしながらサブマイクロ秒はまだ達成しておらず、磁場値も 1 T 程度の弱磁場であるため、今後のマグネット部分の開発が必要である。一方で、DXAFS 装置と 1ms の 40 T パルス磁場の組み合わせ技術は確立でき、ダイヤモンド移相子を組み合わせれば XMCD 測定が可能な段階まで到達できた。研究の後半部分については、達成度は当初の 30%程度であると評価できる。

以上から、本研究の全体についての達成度は当初の目標の 70~75%程度と自己評価できる。

6. 研究総括の見解

元素選択的に電子・磁気状態を計測できる XMCD にパルス磁場技術を導入し未踏強磁場を発生させ、強磁性体のみならず、常磁性体や反強磁性体も測定可能とすること及びパルス磁場励起における緩和過程ダイナミクス計測も目的とする意欲的な研究である。主たる成果は次の3

点である。

1. ユニークな超小型パルス磁場装置の開発に取り組み、XMCD計測の磁場上限を 40 T まで引き上げることに成功した。SPring-8 において、この超小型パルス磁場装置を円偏光制御された放射光 X 線と組み合わせ、世界最高の強磁場 XMCD の計測に成功した。
2. この計測で、価数揺動現象を示す Eu イオンの XMCD が強磁場領域で価数依存となることを発見し、XMCD メカニズムが価数によって異なることを見出した。
3. 磁場による励起の緩和過程ダイナミクス計測用に 40 T 超高速パルス磁場と波長分散 X 線分光を組み合わせた技術を開発した。

40 T の XMCD を世界に先駆けて開発し、従来は XMCD の研究対象とならなかった多くの反強磁性体、常磁性体を研究可能にした点は高く評価できる。

これらの成果は 6 篇の原著論文にまとめられ、4 件の招待講演で発表された。また平成 19 年に日本物理学会学術誌 Papers of Editors' Choice、平成 21 年に第 30 回本多記念研究奨励賞を受賞している。

材料やデバイスのスピン偏極または磁氣的励起状態ダイナミクスを電子状態から理解することは新機能材料の開発に繋がる研究であり、波及効果は極めて大きい。今後の研究には、更なる強磁場及び超高速パルス磁場の開発、XMCD 開発者メリットを生かして、この方法の有用性を示し新たなサイエンスを展開することを望む。

7. 研究成果リスト

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

(1) 論文(原著論文)発表

論文(国際)

- Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang, K. Yoshimura, "High-Magnetic-Field X-ray Absorption Spectroscopy of Field-Induced Valence Transition in YbInCu_4 ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **2007**, 76, 034702 1-6.
- Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, A. Mitsuda, H. Wada, H. Miyazaki, I. Harada, "High-Magnetic-Field X-ray Absorption Spectroscopy of Field-Induced Valence Transition in $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **2008**, 77, 054713 1-7.
- Z. W. Ouyang, Y. H. Matsuda, H. Nojiri, Y. Inada, Y. Niwa, T. Arima, "Insulator-metal phase transition of $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ studied by x-ray absorption spectroscopy in pulsed magnetic fields", *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 21, 016006 (5pp).
- Y. H. Matsuda, Z.W. Ouyang, H. Nojiri, T. Inami, K. Ohwada, M. Suzuki, N. Kawamura, A. Mitsuda, H. Wada, "X-Ray Magnetic Circular Dichroism of a Valence Fluctuating State in Eu at High Magnetic Fields", *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 046402.

論文(国内)

- 松田康弘、"X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy in Pulsed High Magnetic Fields"、*X線分析の進歩* **2009**、40、51-59.

(2)受賞

- ・ 2009年3月 第30回本多記念研究奨励賞、「強磁場 X 線分光法の開発と磁性研究への応用」

(3)著書

- ・ 松田康弘、稲見俊哉、大和田謙二、野尻浩之、超小型パルスマグネットを用いた放射光 X 線分光：強磁場中の電子状態をみる新手法、固体物理, 2008, vol42, 881-889.
- ・ 松田康弘、パルス強磁場における X 線磁気円二色性分光、固体物理, 2009, Vol. 44, 577-586.

(4)学会発表

口頭発表(国際)

- ・ Y. H. Matsuda, J. L. Her, T Inami, K. Ohwada, Z. W. Ouyang, K. Okada, H. Nojiri, A. Mitsuda, H. Wada, K. Yoshimura, H. Amitsuka, N. Kawamura, A. Kotani, XMCD spectroscopy on valence fluctuating and heavy fermion compounds in very high magnetic fields up to 40 T, The 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS14), 2009.

口頭発表(国内)

- ・ 松田康弘、Ouyang Zhongwen、野尻浩之、稲見俊哉、大和田謙二、鈴木基寛、河村直巳、光田暁弘、和田裕文、Eu 価数揺動物質のパルス強磁場 XMCD、第21回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(2008).
- ・ 松田康弘、Ouyang Zhongwen、野尻浩之、稲見俊哉、大和田謙二、鈴木基寛、河村直巳、光田暁弘、和田裕文、EuNi₂(Si_{1-x}Gex)₂ のパルス強磁場 XMCD、日本物理学会(第63回年次大会)(2008).
- ・ 松田康弘、オーヤン ゾンヴェン、岡田郷子、野尻浩之、稲見俊哉、大和田謙二、河村直己、鈴木基寛、吉村一良、価数転移物質YbInCu₄のパルス強磁場XMCD、日本物理学会 2009 年春季大会(2009).
- ・ 松田康弘、何 金龍、中野元裕、丹羽尉博、稲田康宏、強磁場DXAFSでみるMn錯体の磁場誘起スピנקロスオーバー、第23回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム(2010).

(5)招待講演

招待講演(国際)

- ・ Y. H. Matsuda, High Magnetic Field X-ray Magnetic Circular Dichroism in Valence Fluctuating Compounds, Energy Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy: Scientific Opportunities and Technical Challenges (2009).
- ・ Y. H. Matsuda, X-ray absorption and magnetic circular dichroism spectroscopy in pulsed high magnetic fields, The 2009 Gordon Research Conference (GRC) on X-ray Science(2009).

招待講演(国内)

- 松田康弘、パルス強磁場中での X 線内殻磁気分光、日本物理学会(第62回年次大会)(2007).
- 松田康弘、強磁場 XMCD でみる希土類価数揺動物質の電子・磁気状態、第44回 X 線分析討論会(2008).