

令和元年6月14日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18745

研究課題名(和文)原子層感度高周波ESR法による表面・界面の磁気ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Study of magnetic dynamics on surfaces and interfaces by high frequency and atomic layer sensitive ESR

研究代表者

野尻 浩之 (NOJIRI, HIROYUKI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：80189399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、物質変化の起点である表面・界面の理解から新しい研究領域を切り拓くために、高周波ESRと元素選択的な軟X線磁気円二色性分光を組み合わせて、磁性体表面の原子層レベルの磁気共鳴を観測可能な磁化検出型の電子スピン共鳴手法を発展させることを目指した。今回低温化とWバンドまでの高周波化に成功し、常磁性体にも対応する50 K以下の低温で実験が行えることを実証した。また、感度向上のために各種の変調方法を比較し、それらの有効性を検証した。時分割測定への拡張のために発光分光を用いたXMCDとの組み合わせの可能性を検討し、1000パルス、1秒程度の積算で測定可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、表面や界面における磁性の動的な振る舞いを調べるために原子層感度を有する電子スピン共鳴手法を開発することを目的としている。物質表面の磁性を研究する方法は幾つかあるが、電子スピン共鳴のように、表面の磁性の安定性や動的な性質を低エネルギーで正確に求められる手法は少なく、また、対象物質や応用範囲が限られていた。今回、表面敏感なX線磁気円二色性と高周波を組み合わせ、この手法の応用範囲を一般的な磁性体まで広げる可能性を実証したことは大きな意義がある。さらには、将来的に時間分解測定も可能であることを明らかにしたことで、磁性体の高速スイッチングなどの現象への応用を開く事が期待される。

研究成果の概要(英文)：Studies on X-ray magnetic circular dichroism(XMCD) detection type ESR has been performed to realize an atomic layer sensitive ESR. Such technique is expected to contribute to the understandings of functionalities of surface and interface of magnetic compounds. We have succeeded in the feasibility experiment by combining W-band frequency and sub-50 K cryostat. It enables us to examine paramagnetic compounds for the comparable range of Zeeman and thermal energies creating sizable XMCD signal. Various methods of signal modulations for the higher sensitivity enhancement have been examined and compared. A possibility of time dependent measurement has been also studies. It was turned out that 100 shots accumulation is required to perform such XMCD-ESR when it is combined with a X-ray free electron laser creating sub-ps X-ray pulses.

研究分野：磁性

キーワード：表面 界面 ESR 強磁場 テラヘルツ

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

物質の表面や界面における磁性は、2次元性および物質の端にあつて対称性と周期性が破れているという2つの特別な条件により、特異な振る舞い示す。特に、機能発現の基盤となる動的な振る舞いにおいては、磁気モーメント反転の始点あるいは磁気励起の終端点となるなど、本質的に重要な役割を果たしている。バルク磁性体の研究においても、光励起による相変化等では、光の短い侵入深さのため、表面領域から変化が駆動される。このように、表面や界面は、磁気モーメントの反転から電子移動を伴う相変化まで、物質の変化の起点として働き、そこでは、表面固有の不安定性に起因する動的な性質が重要な役割を果たしている。こうした表面・界面の磁性の動的な側面-不安定性、励起状態、さらには時間発展などの研究は、これからの物質科学の重要な課題である。

近年、表面研究ツールの進歩はめざましく、各種の走査顕微鏡、光電子分光、時間分解磁気光学効果等の各種分光、中性子反射計、X線分光などが開発され用いられている。しかし、磁性研究で本質的に重要な磁気励起等の低エネルギー励起や動的特性を捉える手法、その中でも最有用かつ応用が広い磁気共鳴-ESRについては、未開拓の課題として残されていた。

本研究では、このような背景の下で、研究代表者が本研究の前段として行った研究において、これまで10 GHz帯に留まっていた軟X線磁気円二色性検出型-ESRを35 GHzのQ-bandにまで改良した実績をベースとして、より高周波へ拡張することで、広い波及性を有する表面のESR手法の開発と実証を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、磁性体表面の原子層レベルの磁気共鳴を観測可能な軟X線磁気円二色性(SXMCD)検出型の電子スピン共鳴(ESR)手法であるSXMCD-ESRを飛躍的に発展させ、強磁場、高周波化、空間分解、時間分解の4つの機能を併せもつ、表面・界面磁性対応の磁気共鳴手法を開拓し、表面・界面の磁性研究に革新をもたらすことである。

本課題では、SPring8-BL25SUに最近導入された超伝導磁石を備えたナノビームSXMCD装置を利用し、(1)10テスラ級の強磁場化、(2)強磁場を利用した高周波化、(3)ビーム集光を利用した空間分解能、の3に加えて、発展として、X線自由電子レーザー利用により、(4)数十fsの時間分解能を実現する革新的なSXMCD-ESRの開発を目指した。これにより、磁化の小さな常磁性体、反強磁性体にも適用が広がり、SXMCD-ESRが表面・界面磁性研究の新しいツールとして発展することが期待された。

### 3. 研究の方法

本研究で用いた方法は以下の通りである。

- (1) これまで開発した低周波の装置を元に、高周波化のための設計を行い、そのための各種コンポーネントを開発、製作、試験する。
- (2) これらのコンポーネントを組み合わせて、オフビームの試験を行い、低温化など、感度向上と、応用範囲の拡大に必要なスペックの向上を実現する。
- (3) 実際の放射光を用いた実験を行い、開発した装置によって、SXMCD-ESRが測定可能であることを実証する。
- (4) 強磁場化、高周波化、空間分解能の3点について、実証実験に基づいて、性能を明らかにする。
- (5) X線自由電子レーザーの応用について、予備実験を行い、感度や時間分解能、実効的な測定時間等を評価し、適用範囲を明らかにする。
- (6) これらの研究に適した標準試料を開発し、装置の性能の評価に用いる。

### 4. 研究成果

本研究の主な成果は以下の通りである。

#### (1) 軟X線磁気円二色性分光(SXMCD)-ESRの高周波化

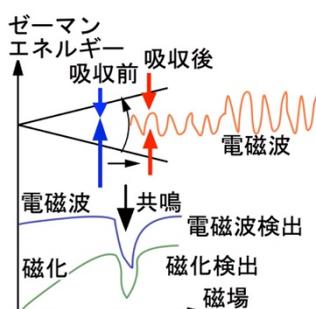


図1 SXMCD-ESRの原理

図1に、SXMCD-ESRの原理を示す。通常のESRが、共鳴における電磁波の吸収を測定するのに対して、軟X線MCDで測定される元素軌道選択的な磁化の共鳴による変化を計測するのがこの手法である。感度を向上するためには、ゼーマンエネルギーで分裂する準位間の分布差を出来るだけ大きくし、吸収を大きくすることが有効である。高周波化のもう一つのメリットとして、分解能が向上する効果がある。前者の分布差を大きくするためには、温度も重要な要因になり、低温にすることで感度が向上する。本研究では、これらの長所を利用するために高周波化を試みた。オフラインでは、360 GHzまでの高周波に対応する測定系を

立ち上げることが出来たが、実験に利用するSPring8の超伝導磁石が一部故障したことにより最高磁場を4.5 T程度に抑える必要があったため、放射光を用いた実験についてはWバンドの95 GHzの測定を行った。この周波数は、これまでの約3倍になり、感度の向上に大きく貢献した。

### (2) 低温 SXMCD-ESR の実現

図2(a)に、今回開発した装置の模式図を、2(b)に試料部及び導波管部の写真を示す。超高真空中の測定であるため、導波管はステンレスと銅のハイブリッドとし、肉厚の銅パイプを導波管と平行に取り付けてアライメント用治具とコールドフィンガーの両方の役割を兼ねることとした。試料部は2枚の銅ミラーで試料を挟んだ共振器を構成し、全電子収量法により XMCD 信号を検出する。冷凍機の輻射シールドのない状態で、最低温度は48 K程度であったが、シールドを装着すればより低温も可能である。この低温化により、従来の装置に比べて、有効測定温度は、約1/20にすることが可能になり感度の大幅な向上に貢献した。その結果、常磁性の錯体試料などについても信号の検出が可能になった。錯体試料は軟X線によるダメージと低温での絶縁体化による光電流の飽和の問題があり、マーカー試料を幾つか探索し、これらの問題点が少ない試料を得る事が出来た。

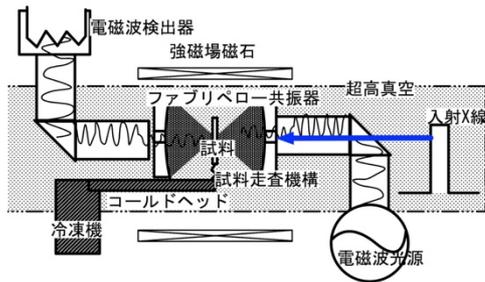


図2 (a) SXMCD-ESR 装置の模式図

2(b) 試料部および導波管部の写真

### (3) 高周波化による信号分解能の向上

図3(a)に、測定した装置を超伝導磁石に組み込んだ写真を示す。試料へのX線照射位置は下流に置いた顕微鏡用の走査装置で高精度の位置操作が可能である。図3(b)には、表面を部分酸化した鉄薄膜を用いた測定例を示す。電磁波の吸収で測定するバルク信号は、磁場変調で測定するため微分形となる。図中に線で示す複数の吸収への分離が可能であり、高周波化の効果が確認出来る。一方で、XMCD検出信号を見ると、この図では直流検出のため、ノイズが大きいバルク信号に対応する信号が見出される。しかしながら、それらの幅や構造はお互いに異なっており、バルクと表面の信号を分離することが可能である。以前の低周波の装置では、信号の波形や線幅の違いは検出出来たが、独立した信号への分離は出来なかったため、大きく実用性が向上した。

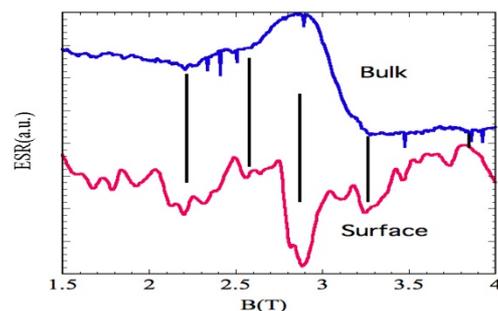
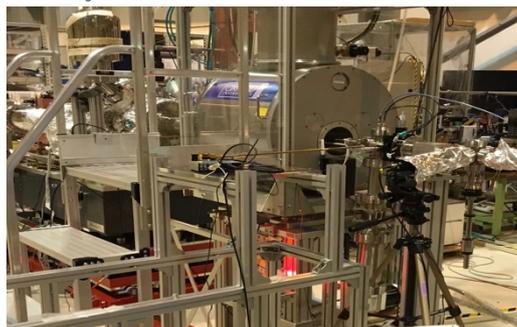


図3 (a) SXMCD-ESR 装置と超伝導磁石。図の手前下側に冷凍機があり、試料を冷却する。

3(b) 測定したバルクおよび表面 ESR 信号の比較。W バンド 95 GHz における測定。

### (4) 信号変調検出法の比較検討

XMCD-ESRの感度向上で重要となるのは、XMCD信号の感度の増強であり、そのために各種信号変調法を検討した。具体的には、1) 交流磁場変調、2) 電磁波変調、3) X線変調およびそれらの複合的な変調である。1)については、信号の増大効果が得られる半面、銅を多用する構造では発熱の問題があり、感度の向上に限界がある。この解決としては、銅をステンレスとの複合管やバンドル管に変えることで改善が見込まれ、有効性が確認出来た。2)については、高周波であることを利用して、1)との2重変調とすることで、信号レベルの違う2つのESR信号を同時に変調検出することを可能とした。3) X線変調については、実験時の光学系の動作不良により、1 Hzの変調による効果の確認に留まったものの、XMCD信号のバックグラウンドやドリフトの除去に

有効であった。本来可能な10 Hzの変調を用いれば、効果的な変調法となり得る。その場合に、問題となるのが磁場変調との同期である。これらの2つの変調は周波数域での分離が難しいため、お互いに位相を同期させることにより、相乗効果を得ることが必要である。

#### (5) 時間分解測定の見直し

時間分解のXMCD-ESRを実現するために、自由電子レーザーを光源とする発光分光を用いたXMCDの利用を見直した。実際にMn系の錯体分子について、 $k\beta$ 発光を測定し、その強度の比較から、発光分光を用いたXMCD測定において、どの程度のデータ蓄積が必要かを検討した。その結果、LCLSIの強度においては、1000パルス程度の積算が必要になることが明らかになった。これはLCLSIIにおいて1 KHzの運転であれば1秒程度でデータが取れる事を意味し、時分解パルスXMCD-ESRが実現可能であることを示す。

#### (6) 装置のコンパクト化

感度の向上やより低温を目指すために課題となるのが、超伝導磁石の漏れ磁場である。漏れ磁場を避けるために、導波管を長くすると伝送損失が増大する他、時分割測定においても不利になる。このため、空洞共振器の設計の自由度を確保し、回路損失を減らすために、超伝導磁石を用いないで超伝導バルク磁石を用いる方法を検討した。その結果、数テスラに磁場を固定して、周波数掃引をする場合は、この方法が有効であることが明らかになった。

### まとめ

今回の一連の研究によって、強磁場と高周波化については、大きな進展があり、時間分解についても目処を得た。一方で、空間分解については、機構としては可能になったが、信号強度の改善や、バルク信号部分の空間分解能などについて検討が必要である。これを踏まえると、今回達成された原子層感度のESRの高度化を生かした応用研究への道が切り拓かれたと評価出来る。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

① Ning Ge, 他 5 名, Z. Ouyang, H. Nojiri and Y-Z Zheng, Rationalization of single-molecule magnet behavior in a three-coordinate Fe(III) complex with a high-spin state ( $S=5/2$ ), *Inorganic Chemistry Frontiers*(2018) 2486-2492, 10.1039/C8QI00701B, 査読有り

〔学会発表〕 (計 7 件)

- ① H. Nojiri, Quantum Beam Experiments in Strong Magnetic Fields Generated by a Portable Capacitor Bank, The 16th International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics, Sep. 25-29, 2018, Kashiwa, Japan, (招待) .
- ② S. Matsuzawa, H. Nojiri, Y. Kotani, T. Nakamura, Development and Application of XMCD detection ESR, International Conference on Coordination Chemistry 2018, 2018.7.30-8.4, Sendai, Japan.
- ③ H. Nojiri, S. Matsuzawa, H. Yasumura, Y. Narumi, C. C. Kao, D. Zhu and J. S. Lee, High Magnetic Field X-ray Experiments with Synchrotron Radiation and Free Electron Laser Sources, International Conference on Research in High Magnetic Field 2018, Jun. 24-28, Santa Fe, USA
- ④ 野尻浩之, XMCD 検出 ESR の開発と応用, 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2018. 3. 3-4 水戸市 (招待) .
- ⑤ H. Nojiri, Recent Progress in High Magnetic Field Science at SR and XFEL Sources, X-ray Diffraction and Spectroscopy in Very High Magnetic Fields at the Helmholtz Beamline for Extreme Fields, 2018 Jan. 18, Hamburg, Germany, (招待) .
- ⑥ 野尻浩之, 軟 X 線 XMCD 検出法による高周波 ESR の開発, 第 56 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2017), 2017. 11. 2-4, 東京工業大学.  
他 1 件

〔図書〕 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hfpm.imr.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

なし

※ 科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。