

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340094

研究課題名(和文) 40 T 超強磁場・軟 X 線磁気円二色性による電気磁気効果の微視的解明

研究課題名(英文) Microscopic investigation of magneto-electric effect by using 40T high magnetic field soft x-ray magnetic circular dichroism

研究代表者

鳴海 康雄 (Narumi, Yasuo)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：50360615

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000 円、(間接経費) 4,650,000 円

研究成果の概要(和文)：電気磁気効果をつかさどる磁性の微視的なメカニズムの解明を目的として、40テスラパルス強磁場と軟X線吸収分光測定を組み合わせた、40T超強磁場・軟X線磁気円二色性測定装置を世界で初めて開発した。この装置を、電気磁気効果を示すマルチフェロイック物質に応用し、LuFe2O4の混合原子価状態にある2価Feと3価Feの価数選択磁化過程の観測、CuFeO2のFeイオンにおけるスピンと軌道磁気モーメントの分離評価、TbMnO3のTbおよびMnの元素別磁気解析を行った。

研究成果の概要(英文)：High magnetic field x-ray magnetic circular dichroism apparatus in conjunction with a 40 T pulse magnet and a soft x-ray absorption spectroscopy has been developed for magnetic investigations of underlying microscopic mechanisms of electromagnetic effects. By applying the world first novel apparatus to multiferroic systems, we succeeded in observations of valence specific magnetizations of di and tri-valence irons of LuFe2O4, determinations of spin and orbital magnetic moments of Fe(III) in CuFeO2 and element specific magnetic analyses of Tb and Mn in TbMnO3.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：超強磁場 磁気円二色性 電気磁気効果

1. 研究開始当初の背景

本研究が対象にしているマルチフェロイック物質は、磁性を担うスピンの自由度と誘電性を担う電荷の自由度が相互に絡んだ複雑な物理現象を発現し、磁場で誘電性、電場で磁性といった双方向制御が可能な新しいデバイスへの応用の期待から、近年盛んに研究されている。このような系に強い磁場を印加すると、磁気転移を伴った電気分極の異常が観測される。パルス強磁場発生法は、短時間ではあるが 20T を越える強い磁場の発生が可能で、前述のような磁場誘起相転移現象の発見に大きく貢献している。しかし従来の強磁場中の物性測定は、磁化や電気分極などのマクロな測定がほとんどで、複数の秩序変数が絡んだこのような複雑な相転移現象の背後にあるメカニズムに迫るためには、微視的な測定手法の導入が強く望まれる。そのような状況で、パルス磁場が持続する数ミリ秒という短い時間でも、X 線分光や回折実験が十分に観測可能な高輝度光源として放射光が広く利用可能になりつつあり、X 線と強磁場の二つを融合させた新しい強磁場研究の実現が現実味を帯びていた。そのような状況で、比較的高エネルギーの高い硬 X 線を用いた回折実験や吸収分光実験が、40T 領域に及ぶパルス磁場環境下において行われ、幾つかの実験成果も報告されているが、硬 X 線に比べて X 線の透過力が低く、試料環境に超高真空が必要などの課題から、取扱が難しい軟 X 線領域の強磁場研究に関しては、全くの未開拓の状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、放射光のなかでもとりわけ磁性研究に有用な軟 X 線吸収分光(XAS)測定を用いて、電気磁気効果を示すマルチフェロイック物質の誘電性を生み出す磁性の微視的メカニズムを解明するために、パルス強磁場発生装置を備えた軟 X 線吸収分光装置の開発を行った。X 線吸収分光測定の一つである磁気円二色性(MCD)測定では、磁性の担い手として重要な遷移金属の 3d 軌道、もしくは希土類金属の 4f 軌道に相当する軟 X 線領域の共鳴エネルギーを利用することで、元素さらにはその電子状態固有の磁性を直接抽出することができる。本研究で興味を持っているマルチフェロイック物質 $TbMnO_3$ を例に挙げると、この物質は Mn の持つスピンの螺旋状に配列することにより、スピントロニクス機構を介して、電気分極を発現すると考えられている。しかし化合物内には Mn 以外にも大きな磁気モーメントを有する Tb が含まれるために、バルクが示す磁化過程には Tb の持つ磁性成分が多く占められている。従って、電気磁気効果に関与している秩序変数としての磁化と電気分極の関係を明確にするためには、元素毎の磁性の寄与を分離する必要がある。軟 X 線吸収分光測定を生かすことでこのような Tb と Mn の磁性成分を分離して

評価することが可能であるが、従来の軟 X 線 MCD 測定は試料環境に超高真空が必要であるなどの問題から磁場をあまり必要としない強磁性体を中心に研究が行われてきた。しかし、反強磁性相互作用のため強い磁場が必要なマルチフェロイック物質の研究においても、超強磁場と軟 X 線分光を兼ね備えた装置が実現すれば、MCD を利用した革新的な研究が可能になる。

3. 研究の方法

本研究を実現するために、技術開発課題として以下の 3 項目を達成した。

(1)「40T の磁場発生可能なパルスマグネットの開発とこのマグネットを搭載する軟 X 線分光用超高真空チャンバーの開発」磁場を発生するパルスマグネットは銅銀製のコイルとそれを補強する高強度合金マルエージング鋼から成る。このマグネットでは、オフラインの試験で 53T の磁場発生を確認している。マグネットのボア内にはステンレスパイプが貫通し、超高真空チャンバーにアルゴン溶接で接続することで、軟 X 線分光測定に必要な 10^{-7} Pa 以上の超高真空環境をパルスマグネット内に実現した。

(2)「40T パルスマグネットにエネルギーを供給する小型で可搬なコンデンサ電源の開発」フィルムコンデンサを基盤とするコンデンサ電源は、充放電ユニットとコンデンサ部が独立になっており、必要性に応じて蓄積エネルギーを容易に変更可能になっている。現仕様では 13.6mF のコンデンサに 4000V の充電が可能で、最大 108.8kJ のエネルギーを蓄積できる。前述のパルスマグネットにこのエネルギーを投入することで、オンサイトで 39.3T の磁場発生を確認した。また、このコンデンサ電源の制御装置には外部信号と同期する機能が備わっており、放射光の偏光、エネルギー切り替えと同期して、軟 X 線吸収信号を記録しながら同時に自動で磁場発生を行う事ができる。

(3)「絶縁性の磁性誘電体においても全電子収量法を用いた軟 X 線吸収分光測定が可能なシステムの実現」全電子収量法とは、軟 X 線吸収に過程において試料に流れる電流を計測することで X 線吸収量を知る方法である。絶縁性の誘電体であるマルチフェロイック物質においては、帯電によりすぐに電流が飽和してしまうため、そのままの状態では全電子収量法を利用することができない。そこで超高真空中にて破断して得られた試料の清浄表面に、軟 X 線が透過可能な数ナノメートル程度の金属(Ru)薄膜を成形することで導電性を付与して、絶縁体においても軟 X 線吸収計測が可能なる手法を確立した。

具体的な実験方法について、以下に述べる。全ての超強磁場軟 X 線吸収分光測定は、円偏光軟 X 線ビームを発生可能な SPring-8 の BL25SU にて行った。電源装置とパルス電磁石は主に東北大学にて開発し、それを放射光施設

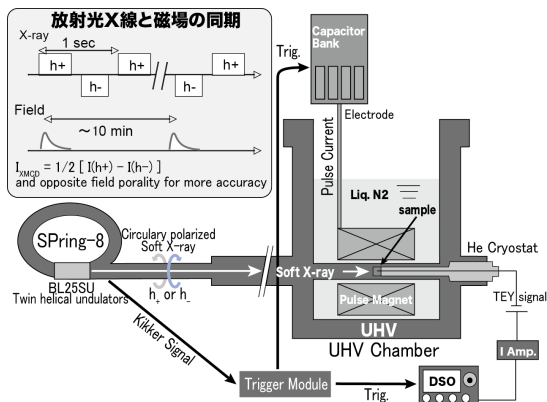


図1 パルス超強磁場軟 X 線磁気円二色性測定の概略

設に持ち込んで実験を行った。図1は測定装置の概略図である。磁場を発生するパルス電磁石は超高真空容器の中に設置され、磁場発生時は液体窒素で冷却されている。試料はヘリウムフロー型クライオスタットのクールドヘッドに熱接触された単結晶サファイア製試料ホルダーにマウントされ、超高真空中で破断することで軟 X 線吸収測定に必要な清浄な試料表面を得る。ツインヘリカルアンジュレーターにより異なる円偏光軟 X 線が周期的に生成され、真空パスを通して試料に照射される。SPring-8 からはその周期に同期されたキッカー信号を得ることができ、パルス磁場電源はその信号に同期することで、軟 X 線の照射に合わせて試料に磁場を印加する。また、それと同時に計測モジュールが試料に流れる電流を計測することで、軟 X 線吸収の磁場依存性を得ることができる。磁気円二色性 (XMCD) の測定では異なる円偏光で同様の吸収測定を行って、その差分から XMCD 信号を得る。全ての計測は PC で制御されており、異なるエネルギー毎に上記の測定を繰り返すことで、吸収や XMCD のエネルギー依存性も自動的に計測することができる。

4. 研究成果

技術的な成果として、前述の 40T 軟 X 線分光装置を世界で初めて実現した事に加え、3 種類のマルチフェロイック物質 (LuFe₂O₄, CuFeO₂, TbMnO₃) に関する測定と、応用例として価数揺動物質 EuNi₂(Si, Ge)₂ と CoFe 電荷移動型錯体に関する強磁場軟 X 線分光測定を実施し、以下の成果を得た。

(1) 電荷秩序型マルチフェロイック物質 LuFe₂O₄ において、混合原子価状態にある Fe²⁺ と Fe³⁺ それぞれの XMCD 測定から、価数毎の磁化の磁場・温度依存性を得た。その結果、反強磁性相関を持つ三次元フェリ磁性秩序温度を越えた常磁性領域においても強い反強磁性相関は維持されており、さらに高温域において自発電気分極と 3 次元電荷秩序が同時に起こる相転移温度を境に、Fe²⁺ と Fe³⁺ の磁気相関が低温相の反強磁性的から高温の強磁性的に変化することを見いだした。これは誘電性の発現に磁気相互作用が関与していることを示唆する新しい結果である。

(2) 三角格子反強磁性体 CuFeO₂ の磁場誘起強誘電相において、Fe の L_{2,3} 吸収端の XAS および XMCD スペクトルを測定し、総和則を用いた解析から、スピン磁気モーメントに対して 44% という非常に大きな軌道磁気モーメントが存在することを見いだした。当該物質の Fe の形式価数は 3 価であるため、常識的には軌道成分はゼロである。しかし本実験結果が示す軌道成分の存在は、鉄の電子状態が平均状態からずれている可能性を示しており、誘電性の発現を電子レベルで指示する結果と考えられる。

(3) 2 種類の磁性イオンを含むマルチフェロイック物質 TbMnO₃ において、40T までの XAS, XMCD 測定を実施し、Tb-M 吸収端において、25T 付近に顕著な XAS 強度の増大を見いだした。一方の Mn-L 吸収端においては明瞭な XMCD 信号を観測することができず、Mn の磁性は反強磁性相互作用によって大きく抑制されていることが示唆される。従来 Tb の磁性は Mn に対して分子場を与えるだけの寄与しか無いと考えられてきたが、誘電性の発現に対しても相互に関与していることが示唆される。

(4) 価数揺動物質 EuNi(Si, Ge)₂ において、Eu-M 端における強磁場 XAS, XMCD を実施し、混合原子価にある Eu²⁺ と Eu³⁺ の価数と磁気モーメントの磁場依存性を決定した。さらに得られたパラメータを用いて不純物アンダーソンモデルによる理論解析を行い、バルクの磁化との比較から良い一致を得た。

(5) 電荷移動を伴ったスピン転移を示す CoFe 一次元錯体に対する強磁場 XAS および XMCD を実施し、常磁性状態の Co および Fe の L 吸収端における XMCD の磁場依存性から、それぞれのイオンのスピン状態を決定した。

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 4 件)

中村哲也, 鳴海康雄, 「X 線吸収分光の最前線」パルス強磁場軟 X 線分光による表面・界面磁性研究の開拓、表面科学、査読無、35 巻、2014 年、158-163

<http://dx.doi.org/10.1380/jsssj.35.158>

Y. Narumi, T. Nakamura, T. Kinoshita, Y. H. Matsuda & H. Nojiri, X-ray Spectroscopies in Pulsed High Magnetic Fields: New Frontier with Flying Magnets and Rolling Capacitor Banks, Synchrotron Radiation News, 査読有、25 巻、2012、12-17 DOI: 10.1080/08940886.2012.736833

[学会発表](計 22 件)

鳴海康雄, 安村光正, 野尻浩之, 中村哲也, 他合計 11 名、マルチフェロイック物質 TbMnO₃ の 40T 軟 X 線分光測定、日本物理

学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 29 日、
東海大学

鳴海康雄、安村光正、野尻浩之、中村哲也、
他合計 7 名、40T パルス強磁場軟 X 線磁気円
二色性測定装置の開発とその応用、日本物理
学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日、
徳島大学

鳴海康雄、森岡貴之、野尻浩之、中村哲也、
他合計 9 名、強磁場 X 線 MCD による 格子
反強磁性体 CuFeO_2 のスピン・軌道状態の解
明、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年
9 月 19 日、横浜国立大学

Y. Narumi, T. Nakamura, 他合計 12 名、
Pulsed-high-magnetic-field soft x-ray
magnetic circular dichroism at L2,3-edges
of transition metal compounds、The 10th
International Conference on Research in
High Magnetic Fields、2012 年 7 月 5 日、中
国・武漢市

齋藤康太、鳴海康雄、野尻浩之、中村哲也、
他合計 12 名、電荷秩序型マルチフェロイツ
ク物質 LuFe_2O_4 の価数選択強磁場磁化測定、
日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月
27 日、関西学院大学

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳴海 康雄 (NARUMI, YASUO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：50360615

(2) 研究分担者

中村 哲也 (NAKAMURA, TETSUYA)
公益財団法人高輝度光科学研究センタ
ー・利用研究促進部門・主席研究員
研究者番号：70311355