

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 28 日現在

機関番号：82118
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22540341
 研究課題名（和文）強磁場下の混合原子価希土類化合物の X 線吸収磁気円二色性と共鳴 X 線発光分光の理論
 研究課題名（英文）Theory of X-ray Absorption Magnetic Circular Dichroism and Resonant X-ray Emission Spectra for Mixed Valence Rare-earth Compounds in High Magnetic Fields
 研究代表者
 小谷 章雄（KOTANI AKIO）
 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・共同研究員
 研究者番号：90029504

研究成果の概要（和文）：強磁場下の混合原子価希土類化合物の X 線吸収磁気円二色性（XMCD）の理論を不純物アンダーソン模型により構築し、最近わが国で開発されたパルス強磁場下の XMCD 実験データを解析した。まず、硬 X 線による YbInCu₄ の Yb L_{2,3} 吸収端 XMCD（電気双極子遷移）の磁場依存性を、1 次の磁場誘起価数転移を考慮して解析し、さらに YbAgCu₄ における電気四重極子遷移による XMCD の同定に成功した。さらに最近、軟 X 線による EuNi₂(Si_{0.18}Ge_{0.82})₂ の Eu M_{4,5} 端 XMCD 実験データの理論解析においても成果をあげた。また、将来の実験に備えて、強磁場下の共鳴 X 線発光分光の理論の準備をおこなった。

研究成果の概要（英文）：We constructed the theory of X-ray absorption magnetic circular dichroism (XMCD) of mixed-valence rare-earth compounds in high magnetic field with the impurity Anderson model, and analyzed experimental data of XMCD spectra measured by pulsed high magnetic field which was developed recently in Japan. We first analyzed the field dependence of hard X-ray XMCD spectra by electric dipole transition at the Yb L_{2,3} edges of YbInCu₄, taking into account the field-induced valence transition of the first order, and then succeeded in assigning the XMCD by the electric quadrupole transition for YbAgCu₄. More recently, we analyzed successfully the soft X-ray XMCD experimental data at the Eu M_{4,5} edges of EuNi₂(Si_{0.18}Ge_{0.82})₂. Finally, we made some calculations of resonant X-ray emission spectroscopy (RXES), aiming at future RXES experiments in high magnetic fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：混合原子価、希土類、強磁場、X線吸収、磁気円二色性、共鳴 X 線発光

1. 研究開始当初の背景

強磁場下の物性研究においてX線分光法は最も優れた研究手段の一つであるが、技術上の困難のため研究が遅れていた。ようやく数年前に、世界にさきがけてわが国で、パルス磁場を用いたX線吸収とその磁気円二色性(XMCD)の実験が画期的な成功を収め、実験研究への道が開かれた。しかし、実験データを解析し、そこから電子物性の情報をひきだすための理論が欠けていたので、新たに理論を構築することが急務であった。研究代表者の小谷は、以前に強磁性希土類化合物のXMCDに対する理論研究の実績があったので、その理論をさらに発展させ、強磁場下の混合原子価希土類化合物におけるXMCDの理論を作り、実験家と協力して、新しい実験データの理論解析を開始した。

2. 研究の目的

(1) 強磁場下の混合原子価希土類化合物に対する硬X線吸収 XMCD の理論を構築し、わが国の新しい技術により観測された実験データを理論解析する。

(2) その後、わが国で軟X線吸収 XMCD に対する同様な実験が成功したので、硬X線吸収 XMCD の理論を発展させ、軟X線実験結果の理論解析にも応用する。

(3) 強磁場下の XMCD に比べてさらに強力な実験手段として、強磁場下の共鳴X線発光分光実験が将来実現する可能性を考慮し、その理論研究の準備をおこなう。

3. 研究の方法

理論の基礎になるモデルは、強磁場下の希土類化合物を記述する単一不純物アンダーソンモデルである。希土類化合物としては、混合原子価 Ce 化合物、Yb 化合物、および Eu 化合物を扱った。従来の強磁性体に対するゼロ磁場下の XMCD の理論を拡張して、強磁場下に適用した。まず、 $L_{2,3}$ 吸収端 XMCD に対して、結晶場効果を等価演算子法で、また伝導電子帯の幅の効果を $1/N_f$ 展開法 (N_f は $4f$ 状態の縮重度) で取り入れた。次に、理論を希土類 $M_{4,5}$ 吸収端 XMCD に拡張し、更に、XMCD の理論に替わって、強磁場下の共鳴X線発光分光スペクトルの理論を準備した。いずれも、ゼロ磁場で小谷が開発した理論方法(数値的直接対角化法など)を適用しながら、さらにこれを拡張・発展させた。

4. 研究成果

(1) 混合原子価 Ce 化合物と Yb 化合物に対して、強磁場下の XMCD を記述する一般理論を作った。不純物アンダーソン模型を用いて、基底状態における Ce および Yb の価数と磁化の磁場依存性を扱い、近藤束縛状態が磁場によって不安定化する過程がそれらを決定することを示した。次に、Ce および Yb の $L_{2,3}$ 端のX線吸収(XAS)とXMCDのスペクトル形状を計算し、それらの磁場依存性が価数と磁化の磁場依存性を直接に反映することを示した。希土類 $4f$ 状態に対する結晶場の効果についても詳しくしらべた。

(2) 上記の一般理論の応用として、最近のパルス磁場実験で得られた $YbInCu_4$ の Yb $L_{2,3}$ 端 XAS と XMCD スペクトルを理論解析した。図1と図2は、これらのスペクトルの計算と実験の結果である。温度は 0 K (計算) と 5.0 K (実験) である。30 T 近傍の磁場で磁場誘起価数転移が起き、Yb の価数が急激に変化することに対応して、Yb L_3 XMCD の強度が理論・実験ともに急激に増大することがわかる。 L_2 XMCD の符号が理論と実験で異なる理由について、結晶場効果や $5d$ バンドのスピンスピン効果を考慮した詳しい検討をおこなった。

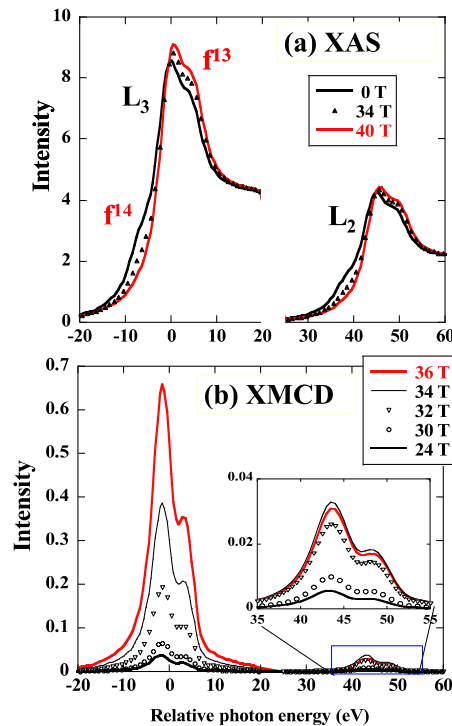


図1 $YbInCu_4$ の Yb $L_{2,3}$ 端 XAS と XMCD の計算結果

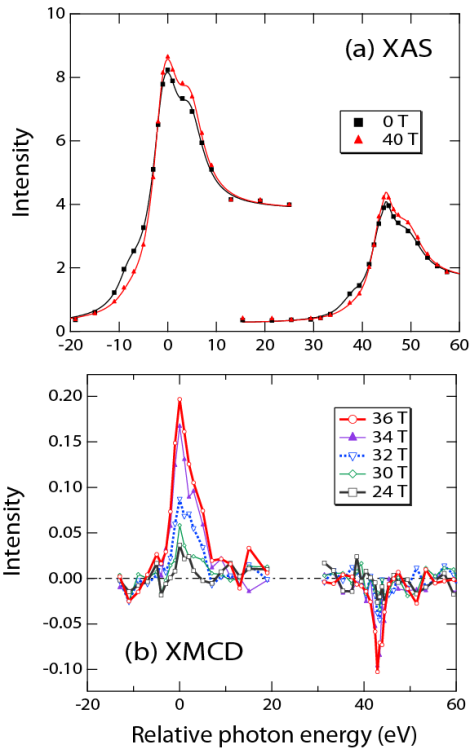


図2 YbInCu₄のYb L_{2,3}端 XAS と XMCD の実験結果

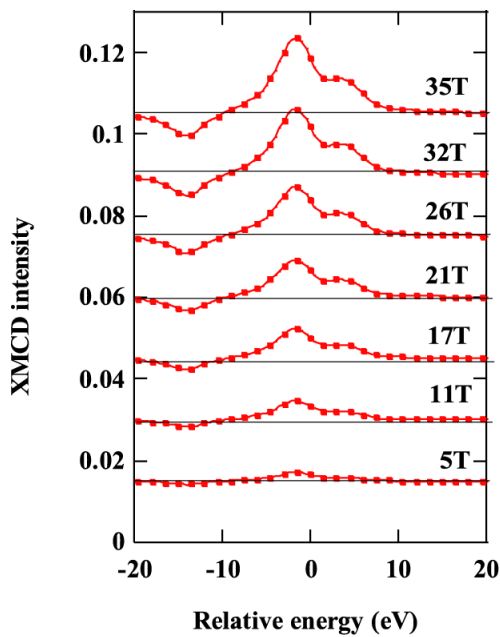


図3 YbAgCu₄のYb L₃ XMCD の計算結果

(3) YbInCu₄の実験に引き続いて YbAgCu₄ に対する同様な実験がおこなわれたところ、YbInCu₄に類似した L₃ XMCD スペクトルに加えて、その低エネルギー側に負の XMCD ピーク

が新たに観測された。詳しい理論解析の結果、この新しい XMCD は電気四重極子遷移によって生じることが判明した。L₃ XMCD スペクトルの計算結果（温度は 0 K）と実験結果（4.8 K）を図 3 と図 4 に示す。図 3 の相対エネルギーが -15 eV 近傍の負のピークが電気四重極子遷移によるもので、0 eV 近傍の正の XMCD は通常の電気双極子遷移によるものである。電気双極子遷移による XMCD の強度は磁場とともに単調に増加するのに対して、電気四重極子遷移の場合は 50 T 付近で最大となり、それ以上の磁場で減少することが理論的に導かれた。また、YbAgCu₄で観測された電気四重極子遷移の XMCD が YbInCu₄では観測されていない理由を、二つの物質の電子構造の違いに基づいて説明することに成功した。

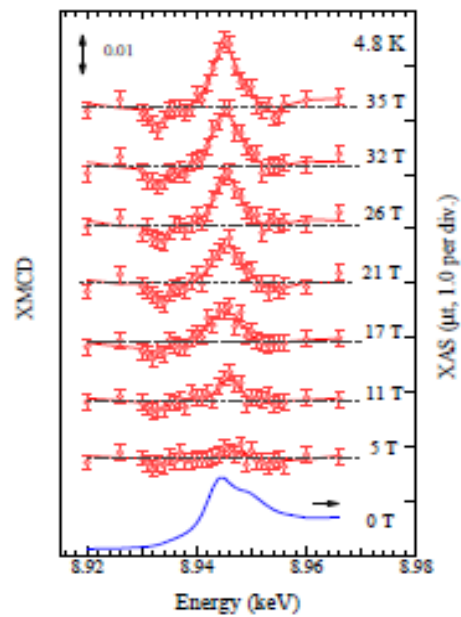


図4 YbAgCu₄のYb L₃ XMCD の実験結果（最下段は Yb L₃ XAS）

(4) パルス磁場による L_{2,3}端 XMCD 実験（硬 X 線による）の成功に続いて、極く最近パルス磁場による M_{4,5}端 XMCD 実験（軟 X 線による）の技術開発がわが国で成功裏におこなわれ、EuNi₂(Si_{0.18}Ge_{0.82})₂の Eu M_{4,5}端 XMCD の磁場依存性が観測された。そこで、これまでの L_{2,3}端 XMCD の理論を拡張・発展させて、Eu M_{4,5}端 XAS および XMCD の理論解析をおこなった。図 5 は XAS の実験結果から得られた価数（赤丸）と理論計算の結果（実線）を比較したものであり、図 6 では磁化の実験結果（実線）と計算結果（赤丸）を比較している。図 6 では、磁化の計算結果を Eu²⁺, Eu³⁺および磁性不純物からの寄与に分解した結果も示されてい

る。M_{4,5}端 XMCD の特徴は、実験結果に総和則を適用して、Eu²⁺と Eu³⁺の磁化を分離して観測できることであり、その結果も示されている。ここで、Eu²⁺の磁化の実験値は、Eu²⁺と磁性不純物の磁化の計算値の和に対応している。図5、図6ともに、実験と理論計算の結果はよく一致している。なお、EuNi₂(Si_{0.18}Ge_{0.82})₂はゼロ磁場で温度誘起価数転移を示すことも知られており、われわれの理論を応用して価数と帯磁率の温度依存性を計算し、既存の実験結果をよく再現することにも成功をおさめることができた。

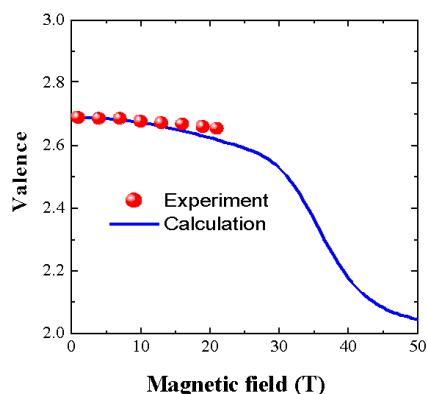


図5 EuNi₂(Si_{0.18}Ge_{0.82})₂におけるEuの価数の計算と実験結果

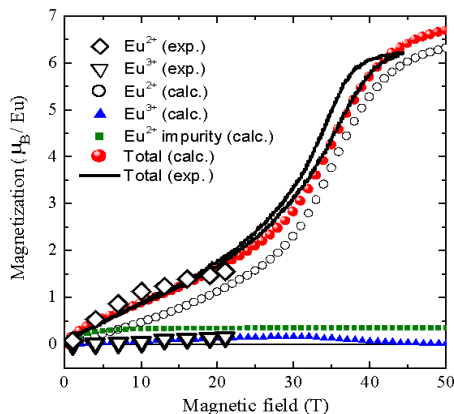


図6 EuNi₂(Si_{0.18}Ge_{0.82})₂における磁化の計算と実験結果

(5) 強磁場下で共鳴X線発光分光の手法を用いれば、磁場による電子状態の変化を極めて詳細に検知できる筈である。現実問題として、強磁場下で高分解能の共鳴X線発光分光を観測するためには、技術的な課題が残されていて、今は実験データが得られる段階にま

で到っていない。本研究では、将来の実験の進歩に備えて、理論の整備をおこない、学会発表などをおこなった。また、それに密接に関連する共鳴X線発光分光の理論として、混合原子価 Yb 化合物の結晶場単位や近藤ギャップの電子励起を起源とする共鳴X線発光スペクトルの理論的予測をおこなった。また、CeO₂や CeFe₂の L₃端X線吸収における内殻正孔効果を共鳴X線発光分光の利用により確認するという新しい研究を実施し、成果をあげることができた。

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 15 件)

- ① 小谷章雄、Theory of Electric Quadrupole Transition in the XMCD Spectra at the Yb L₃ Edge of Mixed Valence Yb Compounds in High Magnetic Fields, J. Phys. : Conf. Series、査読有、Vol. 430、2013、pp. 012002-1-5
- ② 小谷章雄、中村哲也、Theoretical Analysis of Experimental Valence and Magnetization Data around the Field- and Temperature-Induced Valence Transitions of EuNi₂(Si_{0.18}Ge_{0.82})₂ : Unified Interpretation for the Results from Soft X-ray Absorption, Its Magnetic Circular Dichroism, and Magnetostatic Measurements, J. Phys. Soc. Jpn.、査読有、Vol. 82、2013、pp. 044710-1-9
- ③ 中村哲也、広野等子、木下豊彦、鳴海康雄、林美咲、野尻浩之、光田暁弘、和田裕文、児玉謙司、金道浩一、小谷章雄、Soft-X-ray Magnetic Circular Dichroism under Pulsed High Magnetic Fields at Eu M_{4,5} Edges of Mixed Valence Compound EuNi₂(Si_{0.18}Ge_{0.82})₂, J. Phys. Soc. Jpn.、査読有、Vol. 81、2012、pp. 103705-1-5
- ④ 中村俊幸、松田康弘、J.-L. Her、金道浩一、道村真司、稲見俊哉、水牧仁一朗、河村直己、鈴木基寛、B. Chen、H. Ohta、吉村一良、小谷章雄、High-Magnetic-Field X-ray Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy in the Mixed-Valent Compound YbAgCu₄, J. Phys. Soc. Jpn.、査読有、Vol. 81、2012、pp. 114702-1-12
- ⑤ 小谷章雄、Theoretical analysis of X-ray magnetic circular dichroism at the Yb L_{2,3} absorption edges of YbInCu₄ in high magnetic fields around the field-induced valence transition, Eur.

- Phys. J. B、査読有、Vol. 85、2012、pp. 31-1-13
- ⑥ 小谷章雄、K. O. Kvashnina、P. Glatzel、J. C. Parlebas、G. Schmerber、Single Impurity Anderson Model versus Density Functional Theory for Describing Ce L_3 X-Ray Absorption Spectra of CeFe₂: Resolution of a Recent Controversy、Phys. Rev. Lett.、査読有、Vol. 108、2012、pp. 036403-1-6
- ⑦ 小谷章雄、Theory of Low Energy Excitations in Resonant Inelastic X-ray Scattering for Rare-Earth Systems: Yb Compounds as Typical Examples、Phys. Rev. B、査読有、Vol. 83、2011、pp. 165126-1-10
- ⑧ 小谷章雄、Crystal Field Effect on X-ray Magnetic Circular Dichroism Spectra at the $L_{2,3}$ Absorption Edges of Mixed-Valence Ce and Yb Compounds in High Magnetic Fields、Eur. Phys. J. B、査読有、Vol. 81、2011、pp. 49-63
- ⑨ 小谷章雄、Theory of high-magnetic-field XAS and XMCD spectra at the Yb L and M edges around the field-induced valence transition of YbInCu₄、J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.、査読有、Vol. 181、2010、pp. 168-173
- ⑩ 齊藤敏明、片山利一、石川貴之、山本眞史、朝倉大輔、小出常晴、三浦良雄、白井正文、Interface structure of half-metallic Heusler alloy Co₂MnSi thin films facing an MnO tunnel barrier determined by x-ray magnetic circular dichroism、Phys. Rev. B、査読有、Vol. 81、2010、pp. 144417-1-6

[学会発表] (計 15 件)

- ① 小谷章雄、YbInCu₄ と YbAgCu₄ の Yb L_3 吸収端の強磁場 XMCD における電気四重極子遷移、日本物理学会、2013 年 3 月 26 日、広島大学
- ② 芝田悟朗、石神啓介、原野貴幸、高橋文雄、吉松公平、門野利治、藤森淳、小出常晴、組頭広志、古瀬光穂、淵野修一郎、岡野眞、藤平潤一、内田公、渡辺和訓、藤平誠一、藤平秀幸、ベクトル型超伝導マグネットを用いた強磁性薄膜 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ の角度依存 XMCD、日本物理学会、2012 年 9 月 18 日、横浜国立大学
- ③ 小谷章雄、CeFe₂ の Ce L_3 端 X 線吸収および共鳴 X 線発光スペクトルにおける Ce5d バンド状態密度と内殻正孔の効果、日本物理学会、2012 年 9 月 18 日、横浜国立大学
- ④ 小谷章雄、松田康弘、強磁場下の YbAgCu₄ の Yb L_3 吸収端 XMCD における電気四重極子

遷移、日本物理学会、2012 年 3 月 27 日、関西学院大学

- ⑤ 小谷章雄、中村哲也、鳴海康雄、林美咲、光田暁弘、広野等子、児玉謙司、森岡貴之、木下豊彦、和田裕文、金道浩一、野尻浩之、パルス強磁場による EuNi₂(Si_{0.18}Ge_{0.82})₂ の軟 X 線吸収 MCD 実験の理論解析、日本物理学会、2011 年 9 月 23 日、富山大学
- ⑥ 小谷章雄、Theory of Low Energy Excitations in Resonant Inelastic X-ray Scattering for Rare Earth Systems、7th International Conference on Inelastic X-ray Scattering、2010 年 10 月 12 日、Grenoble
- ⑦ 小谷章雄、K. O. Kvashnina、S. M. Butorin、P. Glatzel、A New Method of Directly Determining the Core-hole Effect in the Ce L_3 XAS of Mixed Valence Ce Compounds --- An Application of Resonant X-ray Emission Spectroscopy、37th International Conference on Vacuum Ultra-violet and X-ray Physics、2010 年 7 月 12 日、Vancouver
- ⑧ 小谷章雄、YbInCu₄ の磁場誘起価数転移における X 線吸収磁気円二色性と共鳴 X 線非弾性散乱の理論、日本物理学会、2010 年 3 月 21 日、岡山大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小谷 章雄 (KOTANI AKIO)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・共同研究員

研究者番号：90029504

(2) 研究分担者

小出 常晴 (KOIDE TSUNEHARU)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・加速器科学支援センター・シニアフェロー

研究者番号：10150012