

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20900

研究課題名（和文）摂動下光電子二色性による磁性転移における微視的電子状態変化の解明

研究課題名（英文）Probing the changes in microscopic electronic structures across the magnetic transitions by photoemission dichroism under a magnetic field

研究代表者

関山 明（Sekiyama, Akira）

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40294160

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）：本課題では従来の光電子分光システムを活用して簡便に磁場中光電子分光を行えるようにするために新たな測定試料キャリアを設計・製作し測定試料表面上で50-200 mTの状態での光電子分光測定が可能になった。このキャリアを用いて単体鉄インゴットおよびMn₂VAlの磁場中硬X線励起光電子磁気円二色性（光電子MCD）測定を行ったところ、Fe、Mn、V 2p内殻光電子スペクトルで明確な光電子MCDを観測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Society5.0実現にはその環境を支える材料が不可欠であるが、とりわけ磁性材料はICT社会に不可欠と言える。一方で磁性材料に求められる性質は多岐にわたり、特に省電力の観点では軟磁性体が有力であるが、残留磁化が小さいことが開発に不可欠な物性解明を妨げることが多々あった。そこで本研究では従来禁忌ともされてきた磁場中光電子分光を実用化し光電子磁気円二色性を観測できるようになった。これは今後の磁性材料・機能制御の点で大きな進歩と言える。

研究成果の概要（英文）：In this project, we have developed the sample holders under a magnetic field for photoemission dichroism, where the external magnetic field of 50-200 mT just above the sample surfaces has been achieved. Using these holders, we have successfully observed the magnetic dichroism in the Fe, Mn, and V 2p core-level photoemission spectra of a single-element crystal Fe, and of Mn₂VAl.

研究分野：物性物理学

キーワード：光電子分光 二色性 磁性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高エネルギー電子分光で磁場下による測定は内殻吸収磁気円二色性(XMCD)や最近では photon-out の共鳴 X 線非弾性散乱(RIXS)で報告がある。これに対して光電子分光では光電子が磁場で曲げられることから、磁場中での光電子分光は試料の残留磁化を磁気回路で磁場を漏らさない環境でのみ可能で印加磁場中光電子分光は不可能と思われていた。しかし光電子運動エネルギーを E_K として磁場による軌道の曲がりには $E_K^{0.5}$ に反比例することから $E_K > 5 \text{ keV}$ といった硬 X 線光電子分光の領域では磁場による光電子の曲がりは殆ど無視できる可能性が指摘された。そこで試行予備実験を行ったところ、試料表面上において $H \sim 1 \text{ kOe}$ の磁場であれば光電子にかかる悪影響は磁場の方向によらず我々の光電子測定条件ではほぼ無視できることも確認した。つまり、従来からバルク感性が強調されている硬 X 線光電子分光では印加磁場に対して鈍感なことから磁場中光電子分光も実用的であることが判明した。

2. 研究の目的

本研究課題では、従来殆ど不可能と思われていた磁場中光電子分光を硬 X 線励起によって実現し、励起光の偏光制御による線/円二色性を組み合わせる。そしてこの手法で、現実の磁性電子系における(エネルギー分解能よりも遥かに小さい)強/反強磁性転移による軌道対称性まで含めた微視的電子状態変化を観測・解明することを目的とする。局在性の高い軌道が不完全殻となり、電子間クーロン反発が物性に顕著な影響を与える強相関電子系・磁性体では占有状態における不完全殻軌道対称性が物性解明の重要な基本情報となる事がある。銅酸化物超伝導体での CuO_2 面内におけるキャリアの $3d_{x^2-y^2}$ 対称性はもちろんのこと、Nd 磁石においても磁気モーメントを与える $4f$ 電子も微視的には異方的な可能性が高い。これらは固体中の結晶場分裂に起因した異方的な軌道対称性に由来し、結晶場基底対称性は磁性転移や高次の多極子秩序解明の鍵となる。従来困難だった、これらの微視的な軌道対称性の直接決定を、我々は“角度分解”内殻光電子線二色性で可能であることを実証した。本研究では、これを発展させ硬 X 線励起偏光制御光電子分光における線/円二色性を磁場中にて測定し、軌道対称性成分と磁気二色性成分の分離手法を開発する。そして従来困難だった磁性転移前後における微視的な電子・軌道・スピン状態全ての変化を直接捉え転移における秩序変数の探索を可能にする。

3. 研究の方法

本研究組織の代表者関山・分担者今田は高輝度放射光施設 SPring-8 で高分解能偏光制御硬 X 線光電子分光の技術開発を進めており定期的の実験を行っている。本課題でも、Si(620)反射で単色化した硬 X 線を二枚のダイヤモンド位相子で直線/円偏光を切替可能な配置で内殻光電子線/円二色線測定を行う。本研究課題における磁場中光電子分光では、最も簡便かつ応用範囲の広い方法としていわゆるネオマックスと呼ばれる小型強力永久磁石の直上に測定試料を固定した状態で超高真空を保つ光電子分光装置内部に輸送し測定する。ここで重要なことは、本来光電子分光装置内は地磁気も遮蔽したゼロ磁場になっており、他の光電子分光測定の障害にならないことである。一方で、バルク試料の光電子分光においては清浄表面を得るために超高真空中へき開・破断など試料に物理的な力を加える必要がある。プロトタイプ実験では試料固定板に永久磁石を貼り付け、その上に直接試料を貼り付けていたが、この方法では 1. 試料に物理的な力を加えた際に試料はおろか永久磁石まで落下し装置内に残る = 実験終了後に定常的に装置内で磁場が発生してしまう危険性がある、2. 低温測定においては試料は永久磁石を経由した間接的な冷却になるため十分低温まで冷却できない恐れがある、という欠点があった。これを克服するために専用の試料固定システムを設計・製作した。試料キャリアの型やサイズは決まっているため、従来のそれと互換性を持たせつつキャリア中心部に小型磁石とほぼ同じ大きさの窪みを作り磁石を埋め込み、かつその上に試料固定版をネジで固定する仕様にした。並行して、磁場中光電子分光の有効性を追求するためにも、これと相補的な高エネルギー分光手法である RIXS-MCD および XMCD の延長とも言える XMCD-EXAFS の実験も進めた。

4. 研究成果

上記のように設計した製作後に磁石を含めて組み立て、試料表面上での磁場が 50–200 mT にできることがわかった。これにより、他の通常の光電子分光と互換性を有した磁場中光電子分光が可能にな

った。そしてテスト測定として単体鉄のインゴットを測定したところ内殻 Fe 2p 励起光電子スペクトルにおいて有限の光電子 MCD を観測することに成功した。また、フェリ磁性体である Mn_2VAl に対しても同様の測定を試みた。残念ながら清浄表面を得ることに成功しておらず、バルク敏感性の高い硬 X 線光電子分光においても V 2p 内殻ピークよりも高い O 1s 内殻ピークを伴う光電子スペクトルしか観測されない等、通常の光電子スペクトルとしては学術論文に掲載できるスペクトルは得られなかった。にもかかわらず、Mn 2p 内殻光電子スペクトルおよび V 2p 内殻光電子スペクトルの両方で有限の光電子 MCD が明瞭に観測されたばかりか両元素で逆向きのスピンを有する結果が得られ、本手法が磁性研究において極めて有効であることを示唆することとなった。

並行して進めた RIXS-MCD では、やはり磁場中 RIXS を Co_2MnSi と Mn_2VAl に対して行い磁性元素の内殻吸収端近傍における蛍光成分で明瞭な MCD を観測した。これを詳細に解析するとこれらの物質がハーフメタル性を有していることを反映していることがわかった。つまり RIXS-MCD によってハーフメタル性を直接的に検証できることが判明した。さらには、 Co_2MnSi の XMCD-EXAFS を測定したところ、通常の XAFS 振動解析では再現できない振動を発見し、理論家との共同研究によりこの振動が数サイト先を含めた磁気的な相互作用を反映していることが解明された。これは、サイトの入れ替わりなど不規則度も問題になるホイスラー磁性合金においては不規則度を実験的に検証することが本手法で可能なことを示唆する有益な成果を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fujiwara H., Umetsu R. Y., Kuroda F., Miyawaki J., Kashiuchi T., Nishimoto K., Nagai K., Sekiyama A., Irizawa A., Takeda Y., Saitoh Y., Oguchi T., Harada Y., Suga S.	4. 巻 11
2. 論文標題 Detecting halfmetallic electronic structures of spintronic materials in a magnetic field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 18654
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-97992-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kogo Junya, Fujiwara Hidenori, Sekiyama Akira, Saitoh Yuji, Umetsu Rie Y., Niki Kaori	4. 巻 91
2. 論文標題 Mn L _{2,3} -edge EXAFS and Magnetic EXAFS Studies on the Halfmetallic Ferromagnet Co ₂ MnSi	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 34702
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.91.034702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西本幸平ほか
2. 発表標題 直線偏光制御硬 X 線光電子分光によるホイスラー合金の価電子帯電子構造研究
3. 学会等名 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤本直央ほか
2. 発表標題 X線吸収磁気円二色性を用いた希土類化合物SmPt ₂ Si ₂ におけるPt磁性出現の可能性の検証
3. 学会等名 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笠原理加ほか
2. 発表標題 共鳴非弾性軟X線散乱によるハーフメタル型ホイスラー合金Co ₂ MnX (X= Si, Ga, Ge)のスピンの偏極電子構造研究
3. 学会等名 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笠原理加ほか
2. 発表標題 磁場中共鳴非弾性軟X線散乱(RIXS)による強磁性ホイスラー合金Co ₂ FeSiのスピンの偏極電子構造研究
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 S. Suga, A. Sekiyama, C. Tusche	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 511
3. 書名 Photoelectron Spectroscopy -Bulk and Surface Electronic Structures- Second Edition	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Society 5.0実現への材料探索に！スピントロニクス材料の電子構造を可視化する新たな測定技術
https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2021/20210921_3
 阪大基礎工関山研
<http://decima.mp.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	今田 真 (Imada Shin) (90240837)	立命館大学・理工学部・教授 (34315)	
研究 分 担 者	海老原 孝雄 (Ebihara Takao) (20273162)	静岡大学・理学部・准教授 (13801)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関