

パルス強磁場を用いた放射光 X 線分光： 磁場中電子状態の解明へ

松田康弘 東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

要旨 高輝度放射光によって X 線領域での短時間計測が可能になり、40 T (テスラ) 級のパルス強磁場との組み合わせが実現できるようになってきた。X 線と強磁場の組み合わせは技術的困難のためこれまでほとんど行われておらず、この技術により新しい研究展開が期待できる。特に低温・強磁場下での量子現象の解明において、放射光 X 線は電子状態をみるマイクロプローブとして期待される。本稿では、放射光 X 線実験に強磁場を導入する意義を述べた後に、放射光 X 線とパルス磁場の組み合わせ技術について解説する。また、実際の測定例として重い電子系 YbAgCu₄ の磁場中 X 線分光の最新の研究結果を紹介する。

1. はじめに

1.1 強磁場は必要か

物性研究において温度と圧力は重要な環境因子であるが、第3の環境因子として磁場をコントロールし、その応答を調べることは、電子状態の理解に有効である。一般に磁場中ではゼーマン効果やランダウ量子化のためエネルギー準位は離散化し、そのエネルギー分裂から物質のマイクロパラメーターを決定できる。また、磁化のようなマクロ量においても、ある磁場で急激に磁化が増大するメタ磁性や、(外部磁場増加にも拘わらず)磁化が一定値をとる磁化プラトーなどの特徴的な現象から、どのような相互作用や環境下に電子がおかれているのかを知ることができる。さらには電子波動関数の空間広がりも磁場により収縮するため、ナノ構造や結晶のポテンシャルとの相関から、しばしば特異な性質が現れる。

これらのことから、磁場は物性研究において広く応用可能な重要な環境因子といえる。しかし一方、物質への磁場効果は一般に小さく、磁場中の自由電子のスピンゼーマンエネルギーは、温度に換算して1 T (テスラ) で約1.35 K である。これは、ある物質中のエネルギーギャップや相互作用の大きさと同程度のエネルギースケールを外的環境因子によって変化させようとした場合に、磁場よりも温度を変化させた方が実験技術的に一般に容易であることを示している。

磁場を用いる研究が特に有効なのは、本質的に熱励起の抑制が重要な量子現象の観測や、低温・強磁場下で高温とは異なる新たな状態や相が誘起される場合だと思われる。ただし、磁場のエネルギーよりも十分低い温度でなければこのような磁場研究の利点は十分発揮されない。例えば、研究室で手軽に使える磁場が1 T ならば、0.1 K 以下程度

の極低温が必要になるであろう。極低温における小さなエネルギースケールの現象を取り扱うには高度な専門的実験技術が必要であり、技術的制約も多くなる。ならば、4 K 程度の比較的扱いやすい低温環境においても磁場による量子現象を観測可能とするため、数十テスラの強磁場環境を実現しようとするのは1つの選択肢である。近年の超伝導マグネット技術の発展により20 T の磁場が市販の装置で発生可能であるが、30 T 以上の定常磁場は専用施設でのみ利用可能であり、45 T が定常磁場の現時点での世界最高値である¹⁾。より高い磁場は瞬間的に強磁場を発生させるパルス技術で可能となり、90 T 程度まではマグネットの破壊を伴わずに発生が可能である²⁾。100 T 以上の磁場を非破壊型マグネットで発生させることにはまだ世界中で成功していない。マグネットの破壊を伴う手法では1000 T 程度までの磁場発生が可能であるが³⁾、磁場の発生時間はマイクロ秒領域になる。物性研究における強磁場の重要性は世界的に高く認識されており、日本も含め、各国に最先端の施設が整備されている⁴⁾。

1.2 放射光 X 線と磁場

強磁場研究の醍醐味が電子状態の微視的理解にあるとすれば、磁場制御された状態をいかにして“みる”のかは極めて重要である。しかし、磁場中の電子状態をみる手法は多くない。強磁場を発生させる空間は、外からアクセスしづらいマグネット内部の空間的に小さい領域に限られ、電磁的・力学的ノイズも大きいため測定手法が限定される。また、プローブするのが荷電粒子であれば磁場と直接相互作用することを考慮に入れなければならない。このことが致命的になることもある。さらにパルス強磁場では時系列の測定が要求される。

これらの観点からみて、実験技術的に放射光 X 線は強

磁場と極めて相性の良いプローブと言える。第1に、X線は磁場と直接相互作用しない、第2に、極めて高輝度であるため、狭い空間での微小試料の測定、また、非常に短時間での計測が可能である。これらの特徴がパルス強磁場における放射光X線実験を可能にしている。さらに、放射光X線は元素・軌道選択性を有し、偏光制御技術によりスピンや軌道秩序なども観測可能なマイクロプローブであるため、磁場中の電子状態を調べるのに極めて有効である。放射光X線を用いれば、これまで解明できなかった強磁場中での新奇現象を理解する決定的な実験を行えると期待でき、近年、世界の放射光施設でパルス強磁場環境の構築が行われている⁵⁻⁹⁾。

1.3 強磁場実験は難しい？

強磁場発生における可能な磁場の上限は、大電流に伴うマグネットのジュール発熱と磁場発生時のマクスウェル応力により決められている。超伝導マグネットはジュール発熱の問題を完全に解消するが、ある磁場以上では線材の超伝導状態が壊れるため発生磁場が制限される。X線利用を前提とした設計では超伝導マグネットの最高磁場は大型のものでも10 T-17 T程度である。20 T以上の定常磁場装置では常伝導マグネットや常伝導・超伝導のハイブリッドマグネットを用いるが、ジュール発熱のため消費電力がメガワット級になり大型の電源が必要となる。さらに、高効率の冷却装置も必要であり、大量の水を必要とするため専用大型施設の建設が必要である。現状では放射光X線と定常強磁場の2つの大型施設の複合例は世界的にも存在しない¹⁰⁾。

パルス磁場の最大の魅力は定常マグネットでは不可能な50 T以上の強磁場が発生可能になる点であるが、もう一つの側面として、短い磁場発生時間のためジュール発熱量が少なく、電源や冷却装置を小型・簡略化できるという簡易性がある。パルス強磁場装置の規模は大型施設から手のひらサイズまで自由度が高く、小型のパルス磁場装置は2~3人の規模の小さい研究グループでも十分運用可能であ

る。20 Tを超える強磁場が必要な場合、パルス強磁場は定常強磁場に比べて格段に装置導入への敷居が低い。パルス磁場装置の作り方の詳細は教科書や過去の解説記事を参考にしていきたい¹¹⁻¹³⁾。

放射光X線実験を考えたとき、測定技術としてのパルス強磁場利用の難易度はどうだろうか。パルス磁場の最大の弱点は、短い磁場発生時間と繰り返し周期の遅さによる実効的な計測時間の短さにある。しかし逆に言えば、十分なカウント数の信号さえ得られれば、パルス磁場実験はさほど難しくはない。実際、放射光X線施設におけるパルス強磁場装置の導入はここ数年で世界的に進んでおり、X線回折、X線吸収分光を中心に測定技術がある程度確立してきている¹⁴⁻¹⁹⁾。以下2章では、放射光X線実験におけるパルス磁場技術について、超小型パルスマグネットを中心に具体例を示しながら詳しく述べる。また3章において、吸収端近傍のX線吸収スペクトル(XAS)とX線磁気円二色性(XMCD)によって、重い電子系YbAgCu₄の強磁場下のYb価数状態を調べた最新の研究結果について紹介する。

2. 放射光X線実験におけるパルス強磁場技術

2.1 パルス磁場装置の構成

Fig. 1に一般的なパルス磁場装置の概念図を示した。一見して分かる通り、構成は極めてシンプルであり、(i)コンデンサー電源部、(ii)充電・放電・接地の各スイッチ、(iii)負荷コイル(マグネット)から成っている。ここで、(ii-b)のクローバースイッチは、コイルに放電後、コンデンサーに逆充電しないで負荷コイルを適当な時定数で短絡する回路である。コンデンサー保護とパルス幅を伸ばす効果があるが、場合によっては省略できる。それぞれの構成要素に要求される性能は、発生磁場の強度(I)、磁場発生空間の大きさ(V)、磁場持続時間(t)で大凡決まる。I=50 T, V:直径15 mm, 長さ200 mm, t=10 msを想定す

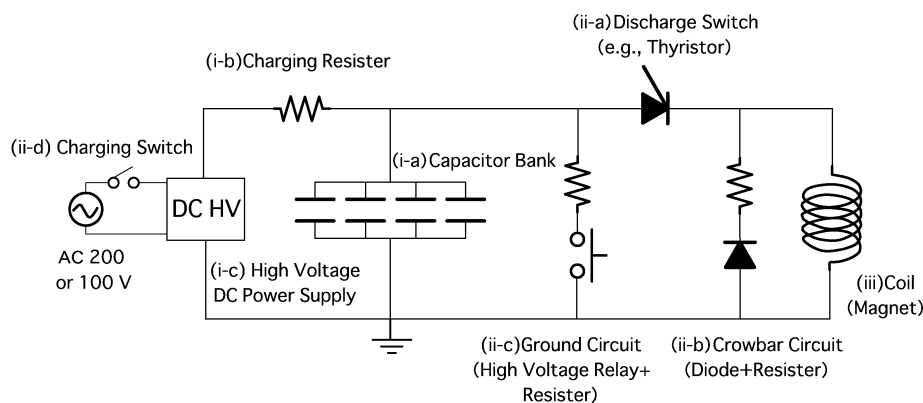


Fig. 1 A schematic diagram of a pulsed magnetic field generator.

ると、おおよそ300 kJ 程度のエネルギーの電源（例えば、静電容量 $C = 6 \text{ mF}$ 、充電電圧 $V = 10 \text{ kV}$ ）が必要となる²⁰⁾。これは中規模クラスのパルス磁場電源であり、大学の1つの研究室で運営できる程度の大きさであるが、全体で重量は1トンクラスになる。放射光 X 線施設としては、SPring-8 BL19LXU に500 kJ のパルス磁場装置が導入されており¹⁵⁾、ESRF ではビームライン間を移動可能な130 kJ の装置が利用可能となっている⁷⁾。

2.2 ポータブル型パルス磁場装置

パルス磁場装置は設計の自由度が高く、超小型のマグネットを想定すれば電源装置の大きさは家庭用冷蔵庫程度に小さくできる。上記の記号を使えば、 $I = 50 \text{ T}$ 、 V ：直径3 mm、長さ15 mm、 $t = 1 \text{ ms}$ ならば、必要となる電源のエネルギーは1 kJ 程度となる。注目すべきは V で、磁場発生空間が中規模装置の場合の体積比で300分の1程度になっている。磁場のエネルギーは発生空間の体積に比例するため必要なエネルギーも300分の1程度に小さくなると考えると分かりやすい。もっとも実際には磁場発生に必要なエネルギーの大部分はジュール熱で消費されるので、マグネットそのものの体積や材質、磁場持続時間によって左

右されるが、実効的には必要なエネルギーの算出は磁場発生空間の体積比からの推測でそれほど外れない。（マグネットの大きさでインダクタンスも大凡決まり、磁場発生時間も大体決まるためである。）内径3~5 mm の手のひらサイズの超小型マグネットは内側にクライオスタットを組み込むには小さいが、逆に、クライオスタットの中に入れてしまうには便利な大きさである。試料の大きさは1 mm 角程度である必要があるが、放射光 X 線実験には十分な大きさである。

2004年に筆者らが製作し、SPring-8 で現在も使用している2.4 kJ の小型電源（コンデンサーバンク）の概略図を Fig. 2 に、それと組み合わせて使用する超小型マグネットの概略図、及び、発生磁場波形を Fig. 3 に示した。Fig. 2 の小型コンデンサーバンクは超小型マグネットとの組み合わせを前提としており、クローバー回路の時定数 L/R がコイル自身のインダクタンス L (50~200 μH) と抵抗 R (100~300 $\text{m}\Omega$) でミリ秒程度になるためクローバー抵抗は基本的に不要になっている。安全面を考えて太めのアース線が必要であるが、電力供給は通常の100 V コンセントを利用でき、最速で24秒で充電完了できる。最速充電時でも電力は100 W 程度であり電力的にはほとんど問題に

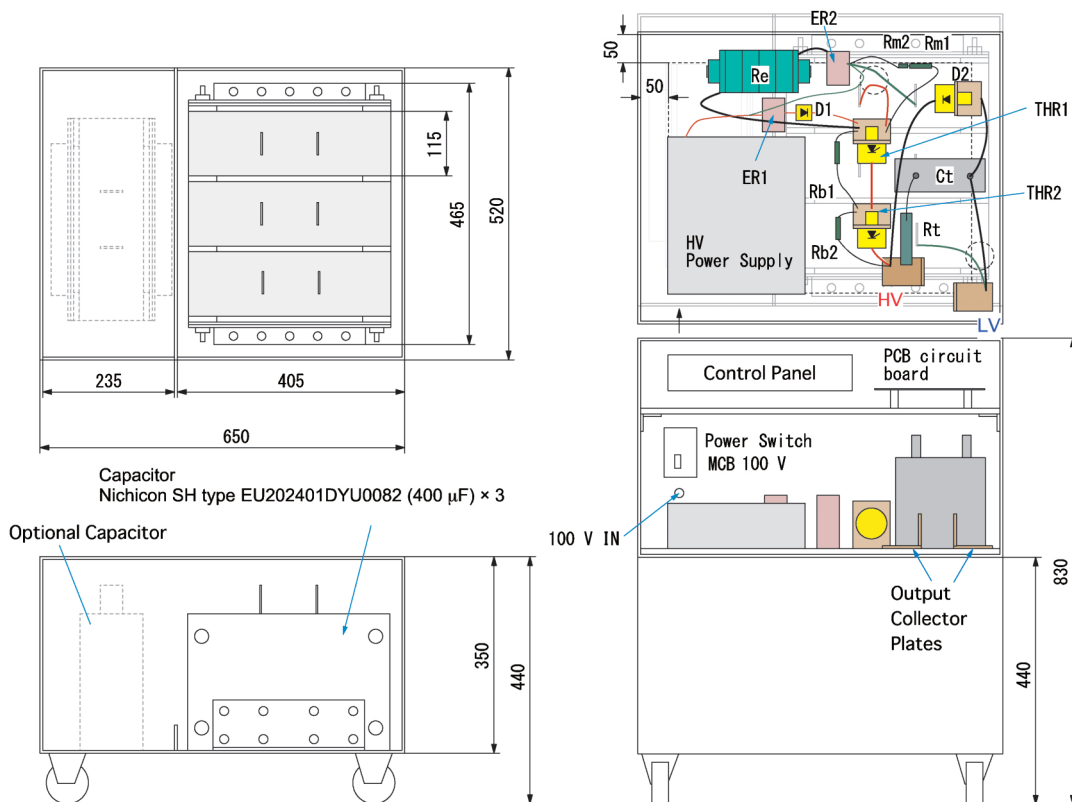


Fig. 2 A schematic view of the portable capacitor bank. The left hand side figure represents only the bottom part of the capacitor bank. ER1 is a high voltage relay and D1 is a diode for charging. Rm1 and Rm2 are resistors and work as a divider for monitoring the charging voltage. Re and ER2 are a resistor and a high voltage relay, respectively, for grounding. D2 is a diode for Crowbar circuit. THR1 and THR2 are thyristors for a discharge. Rb1 and Rb2 are the balance resistors for the thyristors. Ct and Rt are a capacitor and a resistor for the impedance matching.

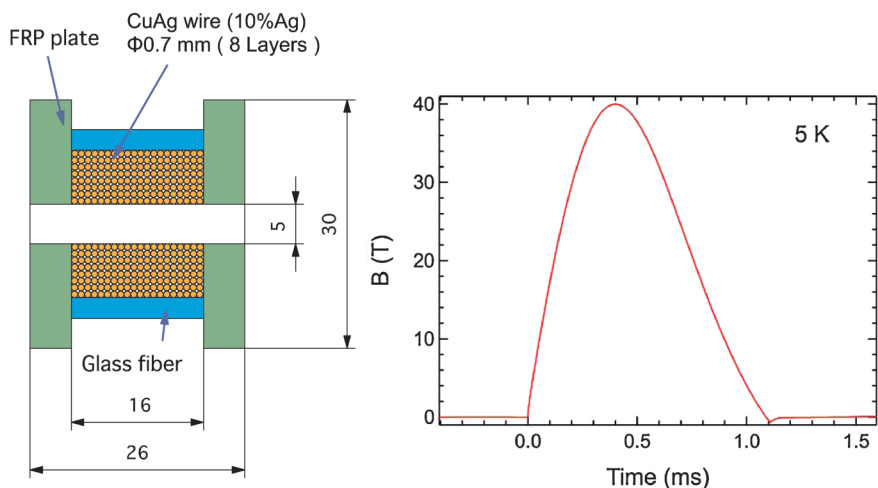


Fig. 3 Schematic view of a miniature pulsed magnet and the typical waveform of a 40-T pulsed magnetic field.

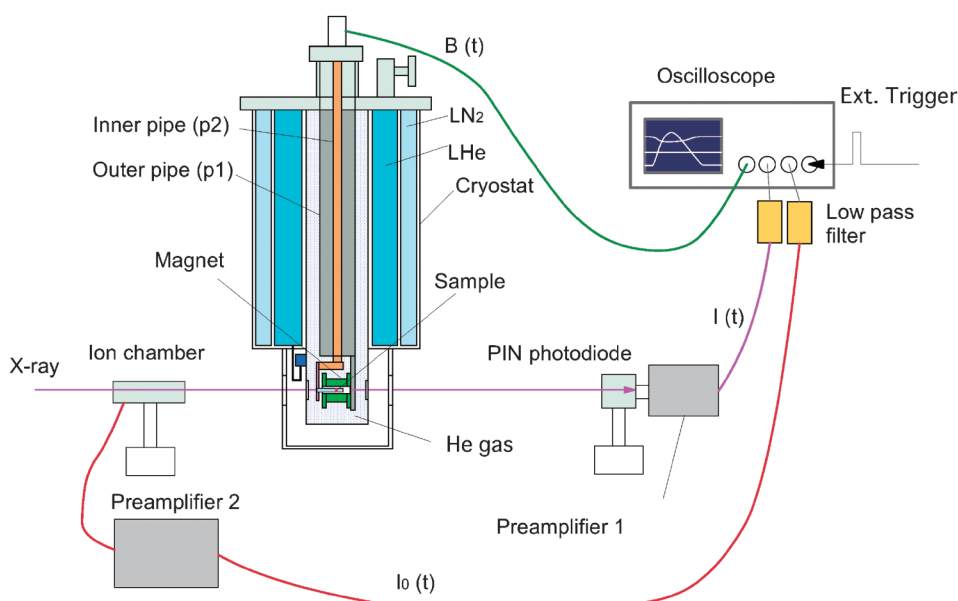


Fig. 4 Schematic diagram of an experimental setup for the x-ray magneto-absorption measurement.

ならない。

2.3 強磁場下での放射光 X 線実験技術

放射光 X 線とパルス強磁場の組み合わせは2001年頃から開発がはじめられたが、当初はミリ秒という短い時間で果たして実際の研究に使える程度の質の良いデータが得られるかどうか不明であった。現在、SPring-8などの第3世代の放射光施設の高輝度 X 線を用いれば、X 線回折の基本ブラッグ反射や、吸収端近傍の X 線吸収スペクトル (XAS) であれば、検出 X 線として十分な光子数が得られることが確認されている。

Fig. 4 は、X 線吸収スペクトルを例とした測定系の概念図である。試料はマグネットとともに冷凍機にセットされ、入射 X 線と透過 X 線のそれぞれの強度を時系列で測

定する。測定開始は磁場発生スタート信号 (スタートトリガ) を分岐して、磁場と同時刻の X 線強度を波形記録装置に記録する。

パルス磁場を用いることで考慮しなければならない実験上の重要事項・注意点について以下に整理してみたい。

(1) 時系列測定

パルス磁場は時間とともに磁場が変化するため、時系列測定における時間分解能が磁場分解能を決める。40 T のピーク強度をもつ磁場波形のパルス幅 (正弦波近似で 1/2 周期) を 1 ms として、10 μ s の時間分解能で測定すれば、磁場の時間変化が一番大きい立ち上がりのゼロ磁場付近で 2 T 程度の磁場分解能、頂上付近では 0.005 T 程度の磁場分解能となる。この場合、X 線検出器やアンプ、波形記録装置には 100 kHz 程度の応答速度が要求される。また、

測定データの統計誤差を 1% 以下にするには 10^4 程度の光子数が少なくとも必要となるが、 $10 \mu\text{s}$ でそれを実現するには 10^9 光子/秒が要求される。信号強度が弱い場合に磁場分解能を落とさずに高い S/N を得るには、より長時間のパルス磁場を用いるか、繰り返しによる積算を行う必要がある。

一方、パルス磁場の頂上付近のみで測定する場合には、検出器への電気的なゲートか機械的シャッターを用いることで、高感度の（しかし時間分解能の悪い）検出器を用いることもできる。 40 T 、 1 ms のパルス磁場なら、頂上付近 $100 \mu\text{s}$ のゲート幅で $\pm 0.3 \text{ T}$ での測定ができる。この測定方式は、例えば一般に応答速度の遅い 2 次元の検出器を利用する場合等に有効であり、特に X 線回折実験などで威力を発揮する²¹⁾。

一般に ms 程度のパルス磁場では放射光の持つ時間構造を気にせずに準定常光として考えて良い場合が多い。例えば、 $10 \mu\text{s}$ は SPring-8 のリング約 2 周分の電子バンチに相当するので、この時間分解能では放射光の時間構造（バンチ構造）は平均化される。ただし、放射光の持つ時間構造が不均一な場合や、シングルバンチなどの小数バンチモードの場合には、パルス磁場の 1 ショット毎の X 線強度を揃えるため、パルス磁場のスタートトリガと放射光との同期をとることが要求される。

ここで、パルス磁場の繰り返し周期（ショット間の待ち時間）について述べたい。レーザー分光などで良く用いられる時間分解測定は、一般に、観測したい現象の緩和時間よりも十分長い周期で通常 kHz 程度の多数回の繰り返し積算を行う。パルス磁場実験でも繰り返し周期が短ければ、高い S/N 比の実験結果が得られると期待されるが、実際は例えば 40 T のパルス磁場発生を 1 分周期で行うのは超小型マグネットでも容易では無い。これは、ジュール熱を除去するのに一定の時間を要するためである。パルスマグネットは線材のまわりに補強剤としてエポキシ樹脂やガラス繊維など熱伝導の悪い材料を多く使用しており、冷却が遅い 1 つの原因になっている。マグネットの温度上昇は様々な条件に依存するが、超小型マグネットの場合、 40 T 発生で初期温度 5 K から $100 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ 程度まで上昇する。これを液体ヘリウムによる間接的な冷却方式で冷却した場合、繰り返し周期は 15 分程度である。最も一般的で高効率なパルスマグネットの冷却は、液体窒素で直接マグネットを冷却する方法であるが、X 線実験で液体窒素冷却を用いるには X 線の光路を確保する工夫が必要である。中規模クラスのスプリットペア型マグネットの下半分だけを液体窒素で冷却する方式が SPring-8 BL19LXU で採用されている。ESRF の XAS 測定用の超小型マグネットは、急冷用の液体窒素パスをマグネット内の構造に持ち、専用の液体窒素フロー冷却クライオスタットで最高 0.1 Hz という極めて早い繰り返し周期を実現している²²⁾。磁場も 30 T が 1 ms のパルス幅で発生可能である。

ただし、このような冷却用の構造は磁場発生効率を低下させるため、より強磁場の発生や耐久性の向上が今後の課題である。

(2) 電気的ノイズ

パルス磁場発生時には、数 kV ～ 数十 kV の電圧、数 kA ～ 数十 kA の電流を扱う。Fig. 2, 3 で紹介した小型コンデンサーバンクと超小型マグネットの組み合わせでは、電圧は $1 \sim 2 \text{ kV}$ 、電流は $3 \sim 4 \text{ kA}$ 程度である。磁場の発生時には、スイッチングやインピーダンス非整合性から生じる高周波ノイズが発生しやすいため、検出器はマグネットの駆動用ケーブルやコンデンサー電源からは出来るだけ遠ざけるように配置する。マグネットからの漏れ磁場については、小型マグネットの場合には X 線検出器などへの影響が問題になったことは経験上ほとんど無い。ボア径 5 mm 、長さ 16 mm の超小型マグネットにおいて、 40 T 発生時にマグネット中心から 30 cm 離れた位置では磁場は 4 ガウス程度と見積られる。これは磁場発生空間が小さく、磁場がおおよそマグネットからの距離の 3 乗に反比例して減衰するためである。

(3) 機械振動

パルス磁場では大電流が瞬間的に流れるため大きな電磁力が発生する。ケーブルについては同軸タイプにすることで全体としての力の発生を軽減できるが、マグネット電極部分では電流方向が大きく変化することは避けられないため電磁力を受けやすい。この電磁力はマグネットを機械的に振動させ、さらには周辺のコライオスタットなどにも振動が及ぶことがあり、しばしば測定上大きな問題となる。特に試料位置に敏感な X 線回折実験などでは致命的である。

マグネットやケーブルはしっかりと固定することが基本であるが、磁場発生時の振動を完全にゼロにすることは至難の業である。マグネット支持部分を試料支持部分と機械的に分離させることが有効であり、中規模のパルス磁場装置では、クライオスタットをマグネットから構造的に縁切りすればよい。超小型マグネットの場合は、クライオスタット内部で試料とマグネットを可能な限り分離して固定する。冷凍機インサートの先端にマグネットと試料が配置されるが、同軸配置した長さ約 900 mm の 2 本の独立のパイプ (Fig. 4 : p1, p2) にそれぞれ支持されており、上方のフランジ部分でのみ結合している。この場合、 1 ms 程度のパルス幅の磁場であれば、機械的振動が試料に伝わる前に磁場発生が終了するため、実質的には機械振動の影響をほとんど受けずに測定することが可能である。

(4) 試料温度

金属的な試料である場合、パルス磁場を印加すると試料に渦電流が発生するため試料温度が上昇する。これを完全に防ぐ手段は無いため、測定には十分注意が必要である。金属的な試料を測定する場合は、可能な限り磁束の貫く面積を小さくするように試料を加工して、パルス幅の長い磁

場発生装置を用いる。また、真空環境での熱伝導型の冷却方式よりもヘリウムガス冷却などの冷媒による直接的な試料冷却方法が温度上昇を抑制するのに有利である。相転移などの特徴的な現象が温度と磁場の関数になっている場合には、低磁場領域において定常磁場の結果と比較することで、実際の温度上昇の程度をある程度見積もることができる。絶縁体試料では渦電流による温度上昇効果は無い。しかし、磁化することでエントロピーの変化は起こるため、磁場の掃引速度が大きいときに周囲の環境との熱交換が十分行われず、温度が変化する可能性がある。このような状況が疑われる場合には、発生磁場を徐々に上げていき、得られた結果が磁場の掃引速度に依存しないかどうか確かめることが必要である。

放射光 X 線の照射による試料温度上昇は、パルス強磁場実験に限らずしばしば問題となる。しかし特にパルス磁場実験では、短い計測時間内に多くの光子数を確保するため強めの X 線を用いることが多いため、より注意が必要である。機械的なシャッターやチョッパーを用いて X 線を切り出し、パルス磁場と同期させれば、測定時間だけ X 線が照射され、平均の熱量が減少して温度上昇が軽減される。これは試料の冷却方法やパルス磁場の時間幅、試料の X 線吸収強度などに依存するが、我々はこの方法の有効性を試料自身の相転移温度などで確認している。論文などにはあらわに記述されていないが、国際会議やワークショップで得られた情報では^{23,24)}、ESRF (仏) や APS (米) の研究者らも一定の効果があるとの認識を持っており、実際にパルス磁場実験に用いているようである。

(5) マグネット・電極まわりの処理

パルスマグネットの周辺には金属製のものをできるだけ置かないことが重要である。導電性物質には渦電流が流れ、マグネットのつくる磁場との間に電磁力が生じる。銅やアルミなどの非磁性金属は定常マグネットの場合には使用できるが、基本的にパルスマグネットの周辺には使えない。試料ホルダーなどには、強化プラスチックやエポキシ樹脂、サファイアなどを用いる。材料選定には、低温にした際の熱収縮度や熱伝導特性などを考慮することも重要である。どうしても金属製部品をマグネット周辺で使う必要がある場合には、できるだけ電気伝導性の悪い材料にし、また、パルス磁場の進入深さ(表皮深さ)よりも十分薄くする。マグネットそのものを熱伝導で冷却するには肉厚の金属製ホルダーを用いることもあるが、できるだけ渦電流が流れにくいようにスリットを入れるなど構造を工夫するとともに、大きな力がかかることを想定して必要な部分はネジ止めや溶接処理しておく。マグネットに電流を供給する電極とケーブルはパルスマグネット近くでどうしても使用が避けられない金属部品である。電極は先にも述べたが、大きな電磁力がかかりやすく、パルスマグネットにおけるトラブル多発箇所の1つである。電極、マグネット、ケーブルの接続はネジ止めや半田づけで強固に行い、

十分な機械的強度を持たせる必要がある。ケーブルは電磁力とインダクタンスの観点から同軸型が望ましい。

3. 強相関電子系の強磁場電子状態

3.1 重い電子系の価数と強磁場 XAS/XMCD

希土類元素の 4f 電子は元来局在性が強いが伝導電子と混成(c-f 混成)することで遍歴性を獲得し、強いクーロン相互作用のため重い電子や価数揺動などの興味深い状態が現れる。このとき 4f 電子のエネルギー準位はフェルミエネルギー近傍に位置すると考えられ、4f 殻の電子占有数 n_f は整数値から僅かにずれる。このずれの量は相互作用や混成の大きさに決まるため、希土類元素の n_f を正確に決めることは重要である。 n_f は元素の価数と 1 対 1 対応にあり、例えば、Ce 3 価(f^1)は $n_f=1$ 、4 価(f^0)は $n_f=0$ に対応する。価数揺動状態にある Ce の α 相では Ce 価数は 3.17 で、 n_f は 0.83 である²⁵⁾。

希土類元素の価数揺動現象の研究の歴史は長い²⁶⁾、重い電子系では n_f の整数値からのずれは小さく、価数揺動性についてはそれほど明らかとは言えない。最近では、量子臨界点近傍で観測される非フェルミ液体や超伝導などのエキゾチックな物性の理解に、スピン揺らぎだけでなく価数揺らぎが重要であるとの理論的な予測もあり²⁷⁾、希土類磁性体における価数状態の解明は希求の課題と言える。特に磁場によって低温で臨界点近傍に系を連続的に制御した際の価数状態の変化の観測は興味深い²⁸⁾。

XAS は価数に敏感であるため、価数状態の選別が可能である。また、XMCD は右回りと左回りの円偏光 X 線を用いてその左右円偏光での吸収差分を測定するが、終状態の電子の磁気偏極(スピンまたは軌道磁気モーメントに相当)を検知する。XAS で価数選別し、その円偏光差分である XMCD により、価数選別した磁気状態の観測が可能となる。

3.2 YbAgCu₄ の測定例

YbAgCu₄ は近藤温度 $T_K \sim 150$ K の典型的な重い電子系の 1 つである²⁹⁾、同時に Yb が中間価数を取る価数揺動物質としても知られている³⁰⁾。最近の理論では、重い電子(近藤格子)と価数揺動のクロスオーバー近傍に位置する物質としても注目されており³¹⁾、磁場誘起価数変化が期待されている。これまでに磁化測定や磁歪などから磁場による価数変化が示唆されている³²⁾、一方で価数は磁場依存しないとして実験データの解析を行う報告もあり³³⁾、直接的な手法で磁場中の価数を決めることが望まれていた。

Fig. 5 は本稿で紹介した超小型マグネットを用いて測定した YbAgCu₄ の 35 T および 0 T の磁場中 XAS の結果である。測定は X 線のエネルギーを固定してパルス磁場を印加、左または右円偏光 X 線それぞれで 2 回ずつ、計 4

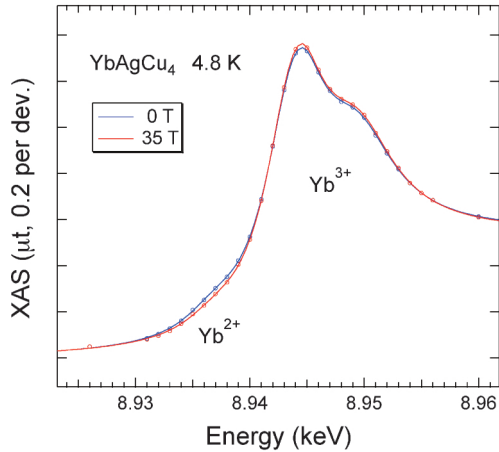


Fig. 5 X-ray absorption spectra (XAS) in YbAgCu₄ at 0 and 35 T. The circles are the experimental results. The solid curves represent the results of the curve fitting.

回測定している。右回り円偏光での吸収強度を μ^+ 、左回りを μ^- とすると、生データは $\mu^+(E_n, B(t))$, $\mu^-(E_n, B(t))$ として得られる。 E_n ; $n = 1, 2, \dots$ は各測定での X 線エネルギー、 $B(t)$ は磁場で時間の関数とみなせる。X 線のエネルギー点は 28 点 ($n = 1 \sim 28$) であり、パルス磁場の全ショット数は 112 回、ショット間の待ち時間は 15 分なので所要時間は 1 日と 4 時間である。時間 $t_i \sim t_j + \Delta t$ での磁場平均値を B_j とおけば、磁場 B_j での μ^+ , μ^- が各 E_n について求められるので、XAS スペクトルは横軸を E_n ($n = 1, 2, \dots, 28$) として $\{\mu^+(E_n, B_j) + \mu^-(E_n, B_j)\}/2$ をプロットすれば得られる。後で紹介する XMCD スペクトルは $\mu^+(E_n, B_j) - \mu^-(E_n, B_j)$ を E_n についてプロットする。 B_j には時間幅に相当する磁場の誤差を含み、パルスの頂上付近でその誤差は最小になる。**Fig. 5** では最高 35 T のパルス磁場の頂上付近 $\Delta t = 120 \mu s$ における XAS スペクトルを 0 T のスペクトルとともに示している。35 T では 8.944 keV 付近の主ピークの強度が僅かに増加し、8.937 keV 付近の肩構造が小さくなっていることがわかる。実線はフィッティングの結果であり、過去の研究報告に従って³⁴⁾、主ピークと肩構造をつくるそれぞれの吸収バンドを Yb^{3+} と Yb^{2+} の寄与であるとした。 Yb^{3+} のピークが 2 本になっているのは結晶構造に起因したバンド構造を反映していると考えられている。 Yb 価数は 2 価と 3 価の吸収強度の比から平均値として求められ、4.8 K での Yb 価数は 0 T で +2.919、35 T では +2.943 と見積もられた。スペクトルの磁場変化は微小であるため、**Fig. 6** には磁場中の結果から 0 T の結果を引いた差吸収スペクトル (dXAS) を各磁場値について示した。フィッティングについても差をとって示した (実線) が、実験結果を良く再現していることがわかる。磁場によるスペクトル変化が Yb^{3+} と Yb^{2+} の吸収強度比の変化で説明できることが理解できる。

Fig. 7 にはスペクトルの強度比から算出した Yb 価数を

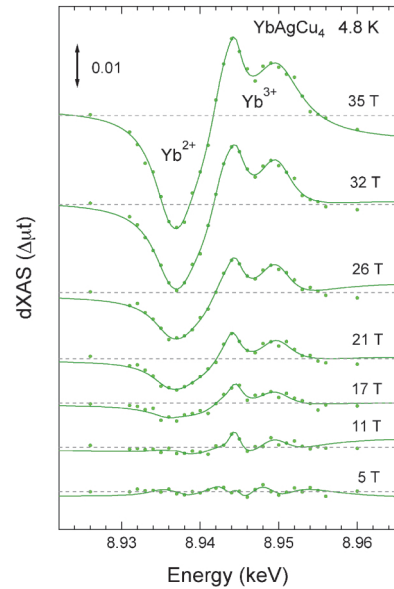


Fig. 6 Difference absorption spectra (dXAS) deduced by subtracting the zero field spectrum from that in magnetic fields. The solid curves denote the results of the curve fitting. The dashed line is the zero level for each spectrum.

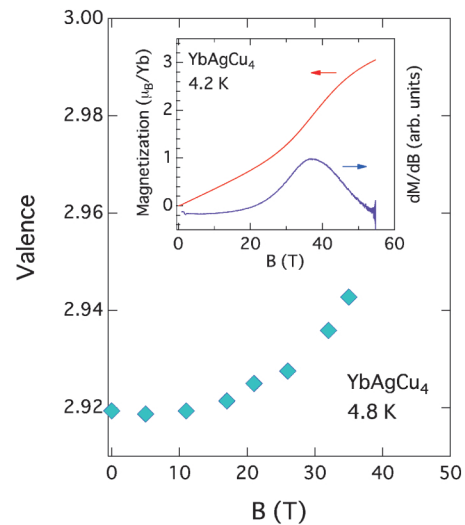


Fig. 7 Magnetic field dependence of the valence of Yb deduced from the X-ray absorption spectra. The magnetization (M) and the field derivative (dM/dB) are shown in the inset.

磁場の関数で示した。低磁場では価数の磁場依存性は小さいが、10 T 付近から磁場とともに増加する。挿入図は磁化 M と微分磁化 dM/dB の磁場依存性であるが、この急激な価数の変化が磁化の増加 (メタ磁性) と対応していることがはっきりとわかる。(磁化測定には従来型のパルスマグネットを用いている。) この結果から、YbAgCu₄ のメタ磁性は磁場誘起価数転移が起源であることが強く示唆される³⁵⁾。

YbAgCu₄ の XMCD スペクトルを **Fig. 8** に示した。比較のため、35 T の XAS スペクトルと差吸収スペクトルも示

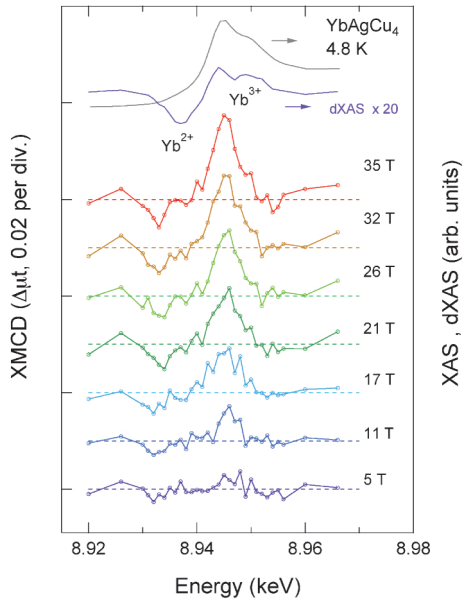


Fig. 8 XMCD spectra in YbAgCu₄ at magnetic fields. The XAS and dXAS spectra at 35 T are shown for comparison. The dashed line denotes the zero level for each spectrum.

している。8.944 keVの正のXMCDピークはYb³⁺ (f¹³)に対応し、YbのL₃吸収(2p_{2/3}→5d)の終状態である5d電子が4f-5d交換相互作用によって磁気偏極していることを示している。これは、Yb³⁺がJ=7/2 (L=3, S=1/2)の大きな磁気モーメントが期待されることから自然な結果である。一方、それより低エネルギー側8.933 keV付近に負のXMCD信号が観測されている。この信号の解釈にはまだ議論の余地があるが、我々は、Yb²⁺ (f¹⁴)由来のc-f混成の大きさを反映した信号である可能性を検討している。Yb²⁺ (f¹⁴): L=S=J=0では4f電子の磁気モーメントはゼロである。しかし、観測しているのはYb²⁺ (f¹⁴)サイトの5d電子であり、これらがYb³⁺ (f¹³)の磁気モーメントにより伝導電子を介して磁気偏極する可能性がある。このとき、伝導電子の磁気偏極度はc-f混成の強さを反映すると考えられる。これは価数揺動物質EuNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂で観測された価数選別XMCDの解釈として我々が提唱したのと同じ機構である¹⁸⁾。また、今回観測されたこの低エネルギー側の負のMXCDは、類似の価数揺動物質であるYbInCu₄のXMCDには観測されていない³⁶⁾。YbInCu₄の磁場誘起価数転移は1次の鋭い転移であり、弱磁場低温相での近藤温度T_K=400 Kに比べ、強磁場相ではT_K=25 Kと大きく変化するため、c-f混成の大きさが強磁場中では急激に小さくなると期待される。一方で、YbAgCu₄では近藤温度T_K=150 Kは価数変化の前段で変化は小さいと期待され³⁰⁾、そのため、比較的にブロードな磁場誘起転移になっていると考えられる。つまり、YbAgCu₄では強磁場相でも比較的大きなc-f混成を持つため、YbInCu₄では観測されなかったYb²⁺ (f¹⁴)由来のc-f混成を起源と

するXMCD信号が観測されたと考えられる。以上の仮説が正しければ、価数選別XMCDからc-f混成を評価することができることと期待され、他の重い電子系や価数揺動物質にも応用可能である。

4. おわりに

パルスマグネットを用いた放射光X線分光実験技術についての解説とその応用例について紹介した。紙面の都合もあり、応用例については最新の成果の1つである重い電子系YbAgCu₄のみを取り上げた。ここで紹介したXAS及びXMCDの他、X線回折実験による磁場誘起構造変化の研究や¹⁴⁻¹⁶⁾、共鳴X線磁気回折実験によるスピン構造の研究³⁷⁾、さらには強磁場メスbauer吸収スペクトル測定³⁸⁾など、5 keV以上の硬X線を用いたパルス強磁場実験は多くの成果を上げており、今後も様々な物質系に応用可能である。

しかし一方で、今後の課題としてパルス磁場の繰り返し遅さの克服があり、冷却効率のさらなる改善や、複数のマグネットによる連射方式などの新しい技術の開発が望まれる。それにより、例えば、現在観測が難しい1%以下のXMCD信号も高いS/N比で測定可能になると期待される。また、0.3~3 keVの軟X線領域での強磁場実験は、鉄系遷移金属元素の3d、希土類元素の4f、または酸素やカルコゲンのp電子を直接的に見るため、磁性や軌道混成の理解に極めて重要である。現在のところ、SPRING-8のBL25SUにおいて25 Tでのパルス強磁場XMCD実験に世界で唯一成功している³⁹⁾。ヨーロッパでも軟X線でのパルス強磁場実験技術開発に積極的であり、フランスのSOLEILやスイスのSLSでパルス磁場導入の計画がある²⁴⁾。

最初に述べたように、物性研究において磁場応答は電子状態を知るのに有効であり、放射光X線は極めて磁場と相性が良い優れた微視的プローブである。パルス磁場を用いた放射光X線実験が対象とする物質、現象は多岐にわたり、測定技術のさらなる発展とともに今後益々その必要性が高まると期待される。

謝辞

本稿で紹介した我々の超小型パルスマグネットを用いた放射光X線実験技術の開発は、2002年に当時岡山大理学部(現 東北大金研)の野尻浩之氏、原研(現 原子力機構)の稲見俊哉氏、大和田謙二氏とともにSPRING-8 BL22XUで開始した。各氏には現在も多大なご協力を得ており、ここに感謝する。東北大金研(現 華中科技大学:中国)のOuyang Zhongwen氏、東大物性研(現 長庚大:台湾)のHer Jim-Long氏には研究遂行において大いに助けられた。JASRIの鈴木基寛氏、河村直己氏、水牧仁一朗氏にはSPRING-8 BL39XUで、原子力機構の道村真司氏には主

に BL22XU で大変お世話になった。YbAgCu₄ の良質結晶は京都大学の吉村一良研究室から提供していただき、XAS, XMCD 測定は私の研究室で現在修士 2 年の中村俊幸君が中心になって行ってくれた。ここに感謝したい。他にも、ここでは紹介できなかった研究成果については、多くの方々からの良質試料の提供や技術的支援を受けて得られている。また本研究の一部は、科学研究費補助金、基盤研究 (B) No. 22340091, 及び、基盤研究 (A) No. 22244047 の援助を受けている。

参考文献

- 1) John R. Miller: IEEE Transactions on Applied Superconductivity **30**, 1385 (2003).
- 2) N. Harrison, S. E. Sebastian, C. H. Mielke, A. Paris, M. J. Gordon, C. A. Swenson, D. G. Rickel, M. D. Pacheco, P. F. Ruminer, J. B. Schillig, J. R. Sims, A. H. Lacerda, M.-T. Suzuki, H. Harima, and T. Ebihara: Phys. Rev. Lett. **99**, 056401 (2007).
- 3) Fritz Herlach: Reports on Progress in Physics **62**, 859 (1999).
- 4) “High Magnetic Fields, Science and Technology”, vol. 1, eds., F. Herlach and N. Miura (World Scientific, 2003).
- 5) Y. H. Matsuda, Y. Ueda, H. Nojiri, T. Takahashi, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murakami and T. Arima: Physica B **346-347**, 519 (2004).
- 6) Y. Narumi, K. Kindo, K. Katsumata, M. Kawauchi, Ch. Broennimann, U. Staub, H. Toyokawa, Y. Tanaka, A. Kikkawa, T. Yamamoto, M. Hagiwara, T. Ishikawa and H. Kitamura: J. Synchrotron Rad. **13**, 271 (2006).
- 7) P. Frings, J. Vanacken, C. Detlefs, F. Duc, J. E. Lorenzo, M. Nardone, J. Billette, A. Zitouni, W. Bras and G. L. J. A. Rikken: Rev. Sci. Instrum. **77**, 063903 (2006).
- 8) O. Mathon, P. van der Linden, T. Neisius, M. Sikora, J. M. Michalik, C. Ponchut, J. M. De Teresa and S. Pascarelli: J. Synchrotron Rad. **14**, 409 (2007).
- 9) Z. Islam, J. P. C. Ruff, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, K. A. Ross, B. D. Gaulin, Z. Qu and J. C. Lang: Rev. Sci. Instrum. **80**, 113902 (2009).
- 10) グルノーブル(仏)において、放射光 X 線施設 ESRF と中性子実験施設 ILL で同時に利用可能な 40 T 級ハイブリッドマグネット施設の建設計画があるが、2011年 3 月現在では予算確保も含め未だ具体化はなされていない。
- 11) 実験物理学講座 2 基礎実験技術 II (丸善) 第 3 章
- 12) 野尻浩之: 固体物理 **37**, 465 (2002).
- 13) 松田康弘, 稲見俊哉, 大和田謙二, 野尻浩之: 固体物理 **40**, 882 (2005).
- 14) Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang and K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 024710 (2006).
- 15) N. Terada, Y. Narumi, K. Katsumata, T. Yamamoto, U. Staub, K. Kindo, M. Hagiwara, Y. Tanaka, A. Kikkawa, H. Toyokawa, T. Fukui, R. Kanmuri, T. Ishikawa and H. Kitamura: Phys. Rev. B **74**, 180404(R) (2006).
- 16) C. Detlefs, F. Duc, Z. A. Kaze, J. Vanacken, P. Frings, W. Bras, J. E. Lorenzo, P. C. Canfield and G. L. J. A. Rikken: Phys. Rev. Lett. **100**, 056405 (2008).
- 17) M. Sikora, O. Mathon, P. van der Linden, J. M. Michalik, J. M. de Teresa, Cz. Kapusta and S. Pascarelli: Phys. Rev. B **79**, 220402(R) (2009).
- 18) Y. H. Matsuda, Z. W. Ouyang, H. Nojiri, T. Inami, K. Ohwada, M. Suzuki, N. Kawamura, A. Mitsuda and H. Wada: Phys. Rev. Lett. **103**, 046402 (2009).
- 19) J. P. C. Ruff, Z. Islam, J. P. Clancy, K. A. Ross, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. A. Dabkowska, A. D. Dabkowski and B. D. Gaulin: Phys. Rev. Lett. **105**, 077203 (2010).
- 20) 標準的なマグネットのインダクタンスは 1 mH 程度となり、電気抵抗を無視した簡単な近似でパルス幅 (正弦波近似で半波) を算出すると $\pi(LC)^{0.5} \sim 7.7$ ms となる。
- 21) T. Inami, K. Ohwada, M. Tsubota, Y. Murata, Y. H. Matsuda, H. Nojiri, H. Ueda and Y. Murakami: J. Phys.: Conf. Ser. **51**, 502 (2006).
- 22) P. J. E. M. van der Linden, O. Mathon, C. Strohm and M. Sikora: Rev. Sci. Instrum. **79**, 075104 (2008).
- 23) Gordon Research Conferences: X-Ray Science (August 2-7th 2009, Waterville, USA).
- 24) Workshop SOLEIL “X-ray Spectroscopy in High Magnetic Field” (November 16-17th, 2010, Synchrotron SOLEIL L’Orme des Merisiers, Saint-Aubin, France).
- 25) C. Dallera, M. Grioni, A. Palenzona, M. Taguchi, E. Annese, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, Th. Neisius and L. Braicovich: Physical Review B **70**, 085112 (2004).
- 26) J. M. Lawrence: Rep. Prog. Phys. **44**, 1 (1981).
- 27) K. Miyake: J. Phys.: Cond. Matter **19**, 125201 (2007).
- 28) S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake and J. Flouquet: Phys. Rev. Lett. **100**, 236401 (2008).
- 29) I. V. Svechkarov, A. S. Panfilov, S. N. Dolya, B. Verkin, H. Nakamura, M. Shiga and P. Schlottmann: Phys. Rev. B **64**, 214414 (2001).
- 30) P. Schlottmann: J. Appl. Phys. **73**, 5412 (1993).
- 31) S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake and J. Flouquet: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 104706 (2009).
- 32) K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto and G. Kido: Phys. Rev. Lett. **60**, 851 (1988).
- 33) T. Graf, J. M. Lawrence, M. F. Hundley, J. D. Thompson, A. Lacerda, E. Haanappel, M. S. Torikachvili, Z. Fisk and P. C. Canfield: Phys. Rev. B **51**, 15053 (1995).
- 34) A. L. Cornelius, J. M. Lawrence, J. L. Sarrao, Z. Fisk, M. F. Hundley, G. H. Kwei, J. D. Thompson, C. H. Booth and F. Bridges: Phys. Rev. B **56**, 7993 (1997).
- 35) 中村俊幸, 何金龍, 松田康弘, 金道浩一, 稲見俊哉, 道村真司, 水牧仁一朗, 河村直己, 鈴木基寛, 陳斌, 太田寛人, 吉村一良: 日本物理学会講演概要集 **65** (2-3), 515, 23pPSA (2010).
- 36) 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, M. Suzuki and A. Kotani: J. Phys.: Conf. Ser. **190**, 012019 (2009).
- 37) T. Inami, K. Ohwada, Y. H. Matsuda, Z. W. Ouyang, H. Nojiri, T. Matsumura, D. Okuyama and Y. Murakami: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 033707 (2009).
- 38) C. Strohm, P. Van der Linden and R. Ruffer: Phys. Rev. Lett. **104**, 087601 (2010).
- 39) M. Hayashi, Y. Narumi, H. Nojiri, T. Nakamura, T. Hirono, T. Kinoshita, K. Kodama and K. Kindo: J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Available online 22 December 2010, in press.

● 著者紹介 ●



松田康弘

東京大学物性研究所 准教授

E-mail: ymatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：強磁場中での固体の分光学的研究

【略歴】

1996年東北大学大学院工学研究科博士課程修了，東京大学物性研究所助手，2002年岡山大学理学部助教授，2006年東北大学金属材料研究所助教授，2006-2009年科学技術振興機構さきがけ兼務，2008年東京大学物性研究所准教授，現在に至る。

Synchrotron x-ray spectroscopy using pulsed high magnetic fields: A new probe for electronic states in high magnetic fields

Yasuhiro H. MATSUDA Institute for Solid State Physics, University of Tokyo
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa Chiba 277-8581, Japan

Abstract Synchrotron light source allows us to do a short time measurement in an x-ray region owing to the strong x-ray beam and a high-magnetic-field x-ray experiment using a pulsed magnet field has been realized. Since x-ray experiments had never been made in high magnetic fields, a new research field would be developed by this new technique, particularly, for the study of the field-induced quantum phenomena at low temperatures. The synchrotron x-rays are expected to be a new probe of the electronic states in high magnetic fields. In this review, after showing the purpose of the high magnetic field x-ray study, the experimental techniques for the synchrotron x-ray experiment using a pulsed high magnetic field are explained. Results of the high-field x-ray spectroscopy of a heavy fermion compound, YbAgCu_4 are presented as an example of the latest research.
