

SPring-8 と SACLA を用いた遷移金属化合物のダイナミクス研究 ～偏光 X 線パルスでみる光誘起磁気効果の超高速応答～

和達大樹

兵庫県立大学 大学院物質理学研究科 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

横山優一

高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

山本航平

分子科学研究所 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地

田久保 耕

東京工業大学 理学院化学系 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

平田靖透

防衛大学校 応用物理学科 〒239-8686 神奈川県横須賀市走水 1-10-20

要旨

ポンププローブ X 線分光法による遷移金属化合物の光誘起状態に関する研究を紹介する。この背景には、SPring-8 のような放射光 X 線のみでなく、SACLA のような X 線自由電子レーザーの登場がある。本稿では超高速なダイナミクス、特にピコ秒程度以下の領域の現象を取り上げ、特に時間分解 X 線分光による研究例を紹介する。具体例は、Eu 系の電荷ダイナミクスと、 L_{10} -FePt 薄膜のスピンダイナミクスである。最後に、レーザーの高次高調波発生の利用などによる今後の展望とまとめを示す。

1. はじめに

遷移金属化合物は、磁性や超伝導、金属絶縁体転移などの興味深い性質のために、現代の物性物理学において常に話題の中心となっている¹⁾。最近ポンププローブ X 線分光法により、遷移金属化合物の光誘起状態に関する研究が始まっており、絶縁体から金属への転移などのダイナミクスが報告されている²⁻⁴⁾。これらの測定では、可視レーザーなどのポンプ光と、放射光 X 線などのプローブ光との間の時間差を制御し、光誘起した電子構造の時間依存性を観測する。光誘起したスピンや電荷のダイナミクスは、Fig. 1 のような時間分解 X 線吸収分光法 (XAS) を使用して直接観測することができる。すなわち、3d 系の場合は 2p → 3d、4f 系の場合は 3d → 4f、5d 系の場合は 2p → 5d、の吸収端のエネルギーの X 線を用いた XAS 測定を時間分解型で行うことにより、それぞれ 3d、4f、5d の電子状態の直接観測が可能となる。前二つは軟 X 線領域であり、最後は硬 X 線領域であるため、硬軟 X 線を組み合わせて研究を進めることが必要になる場合が多い。

本稿ではその超高速なダイナミクス、特にピコ秒程度以下の領域の現象を取り上げ、時間分解 X 線分光による研究例を紹介する。まず、次章で東大物性研ビームラインである SPring-8 の BL07LSU⁵⁾ を例に、時間分解 X 線測定

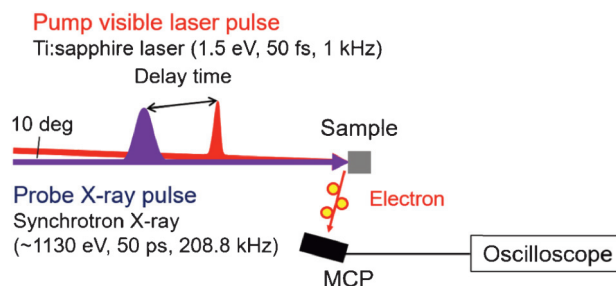


Fig. 1 (Color online) Schematic diagram of setup for time-resolved x-ray absorption spectroscopy⁷⁾. The delay time is the time difference between the visible pump laser pulse and the probe x-ray pulse.

を説明する⁶⁾。その後、SPring-8 での Eu 系の電荷ダイナミクス⁷⁾と、SACLA での L_{10} -FePt 薄膜のスピンダイナミクス^{8,9)}の研究を述べる。最後にレーザーの高次高調波発生の利用などによる今後の展望とまとめを示す。

2. SPring-8 の BL07LSU における時間分解 X 線吸収分光

時間分解 XAS セットアップの概略図を Fig. 1 に示す。チタンサファイアレーザー (エネルギー: 1.5 eV, 周波

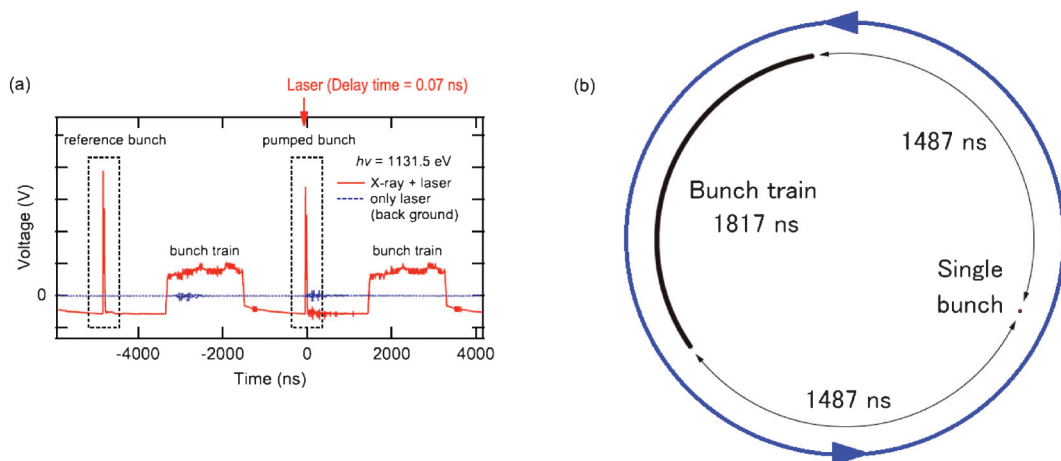


Fig. 2 (Color online) (a) MCP output on the oscilloscope during the time-resolved measurements⁷⁾. (b) H-mode in SPring-8.

数：1 kHz，パルス幅：50 fs) をポンプ光として用いている。プローブ光は SPring-8 の軟 X 線放射光，この図では特に Eu M₅ 端 (3d_{5/2}→4f) 付近である。XAS 強度の時間分解測定のために，マイクロチャンネルプレート (MCP) 検出器のシグナルをオシロスコープで測定する。BL07LSU における測定装置の詳細は文献⁶⁾に報告している。この手法の時間分解能は放射光 X 線の時間幅である 50 ps となり，fs 領域の時間分解測定には SACLA のような X 線自由電子レーザー (XFEL) が必要となる。

時間分解測定におけるオシロスコープの出力例を Fig. 2 (a) に示す。この時，SPring-8 の運転モードは Fig. 2 (b) に示す H モードである。実線と点線は，それぞれ「X 線 ON，レーザー ON」と「X 線：OFF，レーザー：ON」の条件に対応する。実線は測定試料から出る光電子のシグナルであり，点線は特に -3000 ns および 100 ns あたりにノイズがあり，レーザー照射の際の迷光および電子ノイズから来るバックグラウンドであると考えられる。これらのノイズを除去するために，点線を実線から差し引いている。バックグラウンドの除去後バンチから来るシグナルの面積を求め，ポンピングされたバンチ (レーザー照射後) および参照バンチ (レーザー照射前) の面積から XAS の強度を得ている。また，ポンピングされたバンチの面積を参照バンチの面積で割ることにより，変化率を得ている。サンプルがレーザーや放射光 X 線などにより損傷したかどうかは，参照バンチの強度から検証できる。

Fig. 3 は時間分解 XAS 測定で明らかにしたいと考えた現象を示している。Fig. 3 (a) は，価数揺動を示す Eu 系に対し，その価数を制御する研究である，3 章で述べる。Fig. 3 (b) は，強磁性体においてそのスピンの向きを磁場なしで光によって制御・反転する研究であり，4 章で述べる。光による物性の制御は，磁場や電場を使わず，また電極を付けるなどの操作もない非接触なものであり，物性物

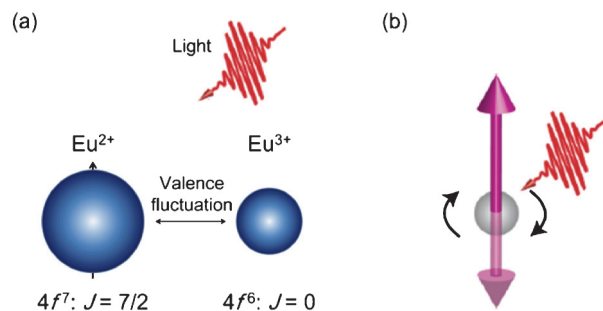


Fig. 3 (Color online) Concept of controlling (a) the valence of Eu and (b) spins in ferromagnets by laser irradiation.

理学の新しいパラダイムとなることが期待できる。

3. SPring-8 の放射光 X 線を用いた Eu 系の価数ダイナミクス観測

強相関電子系の中で 4f 電子電子系は，価数の揺動や転移，近藤効果などのために大きな注目を集めている。価数の揺動や転移の研究にあたり，非常に大きな価数変化の起こる Eu 系は最適な系と言える。Eu²⁺ (4f⁷, J=7/2) と Eu³⁺ (4f⁶, J=0) イオン間の価数の揺動と転移が報告され，特に温度，磁場，圧力などの外部刺激により Eu の平均価数の転移が起こる^{10,11)}。そこで我々は，これまで行われていなかったレーザー照射による価数の制御を行い，その電子状態を時間分解 XAS で直接観測することを試みた。電子の光誘起ダイナミクス構造を調べることで，4f 電子と伝導電子間の混成を光で制御することで新しい電子状態の実現を目指している。時間分解測定のプロブとして，Eu の 4f 状態の直接観測するために，SPring-8 の BL07LSU の軟 X 線放射光を Eu M₅ 端付近で用いた。

この光誘起価数ダイナミクスの研究の対象試料として，

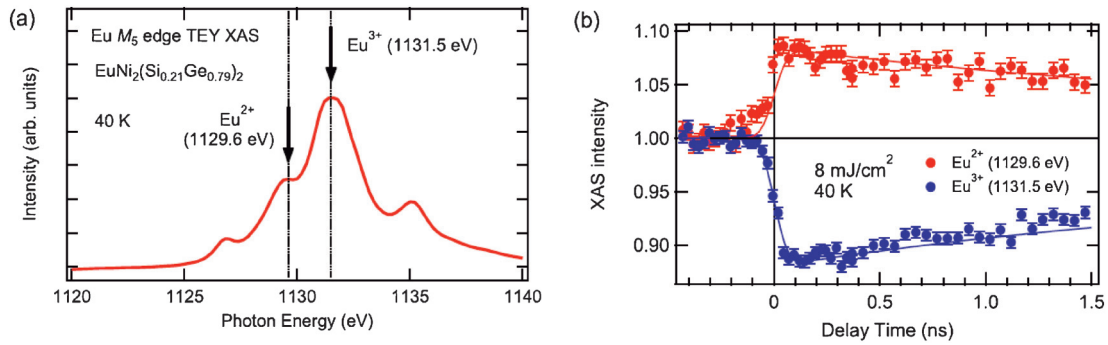


Fig. 4 (Color online) (a) Eu M₅-edge TEY XAS spectra of EuNi₂(Si_{0.21}Ge_{0.79})₂ at 40 K. (b) Time-resolved XAS intensity for Eu²⁺ (1129.6 eV) and Eu³⁺ (1131.5 eV)⁷⁾.

x = 0.79の組成のEuNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂を選択した。その理由は、温度による大きな価数変化(約0.6)と比較的高い温度(約84 K)で価数転移が生じるためである¹¹⁾。まず、40 Kでのレーザーを照射しないEuNi₂(Si_{0.21}Ge_{0.79})₂のXASスペクトルをFig. 4(a)に示す。スペクトルの形状は、過去の報告¹⁰⁾とよく一致している。文献¹⁰⁾の原子多重項計算と比較の比較により、1129.6 eVおよび1131.5 eVのピークは、それぞれEu²⁺およびEu³⁺成分に由来すると分かる。

Fig. 4(b)は、Eu²⁺ (1129.6 eV) および Eu³⁺ (1131.5

eV)のエネルギーでプローブした時間分解XASの強度を示す。遅延 = 0 ns後に、Eu²⁺のXAS強度の急激な増加が約10%観測された。これは、レーザー照射によるEu²⁺の比率の増加を示している。一方、Eu³⁺のXAS強度は、レーザー照射直後に約10%減少した。これらの結果は、レーザー照射によりEuの平均価数がEu²⁺により近くなること、すなわちEuの4f電子とその伝導電子間の光誘起価数遷移を示している。光誘起原子価ダイナミクスのタイムスケールを、次の関数を用いて評価した。

$$I(t) = \begin{cases} 1 & (t \leq 0) \\ I_1 \exp(-t/\tau_{\text{change}}) + I_2[1 - \exp(-t/\tau_{\text{recovery}})] + 1 - I_1 & (t > 0) \end{cases}$$

10 nsより長いゆっくりした回復の成分が見られ、これは試料に熱が伝わるタイムスケールに対応すると考えられる。数十 ns たっても完全には回復していない。次に、このような回復の成分を分離して原子価遷移のタイムスケールを取得するために、変化と回復の強度をそれぞれI₁とI₂として評価した。時間分解XASの時間分解能は約50 psであったため、この関数はガウス応答関数との畳み込みとなる(τ_{Gauss} = 50 ps)。Fig. 4(b)の実線で表されたフィッティング結果から、τ_{change}は時間分解能の50 psより早く、τ_{recovery}は約3 nsとわかった。価数転移のタイムスケールが数 ps よりもはるかに長いことより、光誘起による準安定状態が実現している可能性がある。

光誘起価数ダイナミクスをさらに詳しく調べるために、異なる遅延時間でXASスペクトルを測定した。Fig. 5(a)は、遅延時間 = -0.23, 0.07, 0.87, 4.87, 9.87 nsでのEu M₅端のXASスペクトルを示している。1129.6 eVおよび1131.5 eVのピークは、それぞれEu²⁺およびEu³⁺のメインピークに対応している。レーザーとX線パルス間の遅延時間を変えることにより、XASスペクトルの形状の変化が観測される。これが、Eu²⁺とEu³⁺の間の光誘起の価数ダイナミクスである。Euの平均原子価は、文献¹⁰⁾からのEu²⁺およびEu³⁺の原子内多重項計算によ

て得られた理論スペクトルを用いて評価された。すなわち、さまざまな遅延時間で得られたEu M₅端のXASスペクトルをEu²⁺およびEu³⁺の理論スペクトルの線形結合と比較することにより、Euの価数が得られる。

さまざまな遅延時間での評価されたEuの価数をFig. 5(b)に示す。レーザー照射前のEuの価数は2.76 ± 0.01であり、この値は文献¹¹⁾の50 Kで2.78 ± 0.02とほぼ同じである。レーザーパルスを照射すると、遅延時間 = 0.07 nsでは価数は2.67 ± 0.01に変化し、光誘起価数遷移を示す。その後、図に示すように、価数は徐々に最初の値に回復する。

このように、時間分解測定で得られたXASスペクトルを理論スペクトルと比較することにより、2.76から2.67への光誘起価数転移が明らかになった。レーザー照射により電子の温度は数百 K にまで上昇し、電子温度の上昇と回復は数 ps 以内に完了すると考えられる。本研究で得られたXAS強度の変化すなわち価数の変化は、時間分解能50 psで広げられており、実際に数 ps 以内に起きている価数変化よりも小さく見える可能性が高い。今後XFELを用いたps以下のさらに高速のタイムスケールでの測定を行うことにより、もっと大きな光誘起価数転移の観測が期待できる。その一方、3 ns程度の回復の寿命は実験の時間

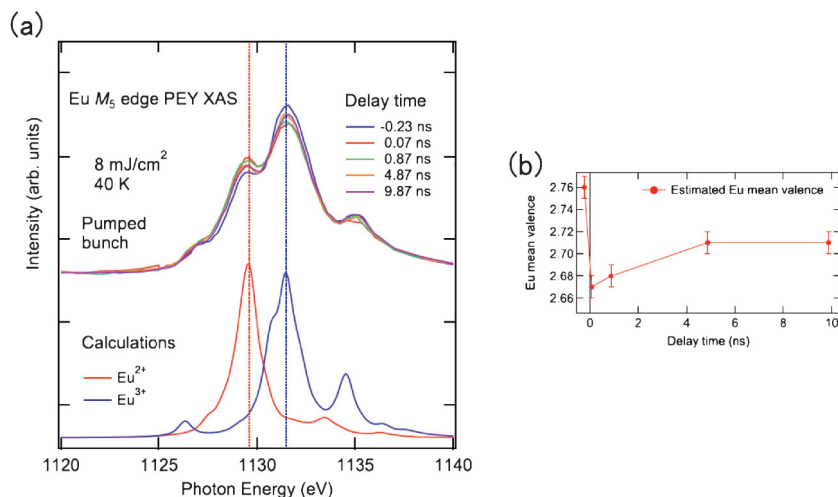


Fig. 5 (Color online) (a) Eu M_5 -edge XAS spectra of $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.21}\text{Ge}_{0.79})_2$ at various delay times. (b) Time-dependent variation of the mean valence of Eu^{7+} .

分解能よりもはるかに長く、光誘起準安定状態の存在を示唆している。この準安定状態については、本研究のような時間分解 XAS による価数測定のみでなく、時間分解 X 線回折などを行うことで、光誘起による結晶構造や格子定数の変化を観測することにより、さらにその性質が明らかになることが期待できる。

4. SACLA の X 線自由電子レーザーを用いた L_{10} -FePt 薄膜のスピンダイナミクス

光による磁性の制御は、そのメカニズム解明と応用の両方の観点から、最近大きな注目を集めている。20年ほど前に報告された時間解決磁気光学カー効果測定では、1 ps 以内に Ni 箔の強磁性が消えるという、予想されていなかった超高速消磁が明らかになった¹²⁾。この発見以来、さらに新しい光誘起磁気現象を発見し、そのメカニズムを説明するために多くの研究が行われている。よく研究されている現象の1つは、フェリ磁性合金 GdFeCo などの磁性元素を複数含む系で見られる、元素に依存したスピンのふるまいである²⁾。また、フェリ磁性合金 GdFeCo で初めて観測された、光のみによるヘリシティ依存磁化制御も興味深く¹³⁾、最近の研究ではフェリ磁性体だけでなく、Co/Pt 超格子薄膜やグラニューラーの L_{10} -FePt などの強磁性体であっても、ヘリシティ依存の光のみによる磁化制御が可能であることが示されている¹⁴⁾。

このような光誘起磁化スイッチングなどの顕著な性質を示す磁性材料には複数の磁性元素が含まれているため、元素分解したスピンダイナミクス測定が必要となる。そこで、放射光 X 線や XFEL のエネルギーの変性を用いることにより、元素の吸収端を利用した X 線磁気測定を行うことで、元素選択的な磁性の情報が得られる。**Fig. 6** は X 線を用いた強磁性状態の測定法を示す。**Fig. 6(a)** は X 線

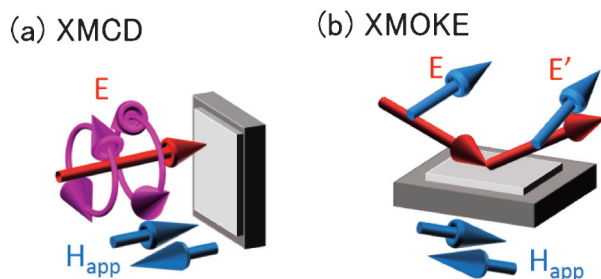


Fig. 6 (Color online) Two experimental techniques for observing the magnetization of perpendicularly magnetized materials: (a) X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) and (b) X-ray resonant magneto-optical Kerr effect (XMOKE).

磁気円二色性 (XMCD) であり、X 線の左右の円偏光を変え、その吸収の差を測定する。**Fig. 6(b)** は X 線磁気光学カー効果 (XMOKE) であり、X 線の円偏光が使えない場合でも、直線偏光した X 線を磁性体にあて、反射光の偏光面の回転を測定する。このように、入射光の偏光が円偏光でも直線偏光でも強磁性状態を観測することができる。

Fig. 7(a) は硬 X 線 XFEL ビームラインである SACLA BL3 での時間分解 XMCD 測定のセットアップを示す。ダイヤモンド X 線移相子¹⁵⁾、タイミングモニターシステム、ポンプレーザーを組み合わせた光学セットアップとなっている。エネルギー幅が 60 eV 程度の準単色の XFEL がダイヤモンド結晶を通ることで円偏光が得られる。そして下流にあるチャンネルカット分光器により X 線が単色となる。タイミングモニターシステムにより、XFEL のジッターと同期化されたレーザーパルスの補正ができ、50 fs 以下の時間分解能が得られている。

以下ではこのような SACLA BL3 でのセットアップを使用した時間分解 XMCD の結果を示す。測定試料は $\text{MgO}(001)$ 基板上に成長させた厚さ 20 nm の L_{10} -FePt の

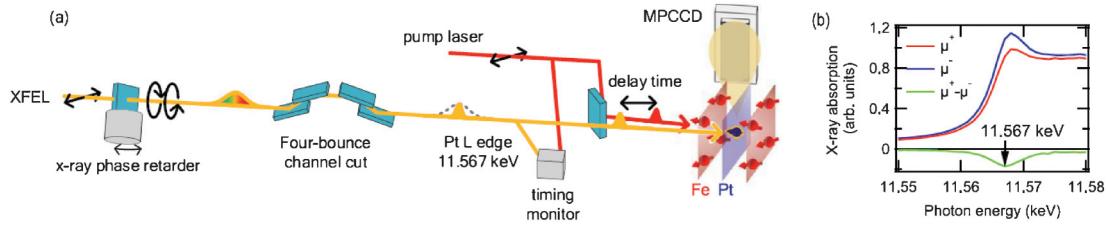


Fig. 7 (Color online) (a) Experimental setup for time-resolved XMCD at SACLA BL3. (b) Static x-ray absorption spectra at the Pt L₃ edge⁸⁾.

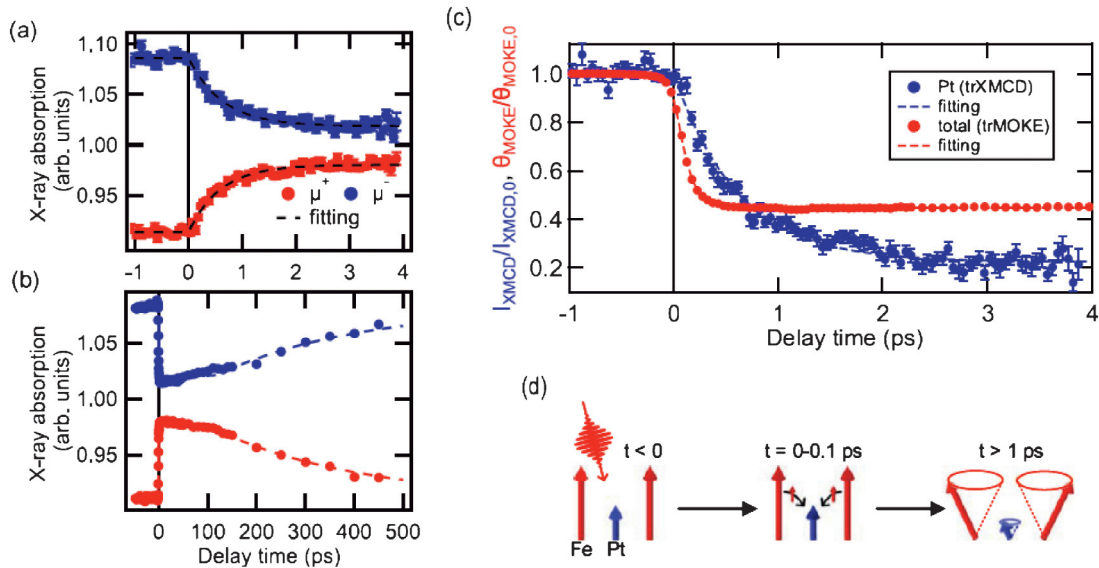


Fig. 8 (Color online) (a) Delay scan graphs of the x-ray absorption intensity. (b) X-ray absorption over a wide delay-time range. (c) Normalized trXMCD and trMOKE intensities tracing the demagnetization on Pt and the whole FePt. (d) Schematic diagram of the laser-induced magnetization dynamics in FePt⁸⁾.

単結晶薄膜である。Co/Pt 超格子薄膜やグラニューラーの L1₀-FePt などのレーザー励起磁化反転を示す系にも含まれる Pt について、その磁気モーメントのダイナミクスの直接観測を目指した。

XMCD 測定にはマルチポート CCD (MPCCD) 検出器による X 線蛍光収量法を用いている。Pt L₃ 端 (2p_{3/2} → 5d: ~11.6 keV) の円偏光 XFEL は、30 Hz の周波数で薄膜試料表面に垂直に入射する。試料から放出された蛍光 X 線は、試料の側に置かれた MPCCD 検出器によってエネルギー分析される。厚さ 50 μm の亜鉛フィルターを使用して、強い弾性散乱を除去している。この検出器により、Pt L_α 蛍光線 (3d → 2p_{3/2}) として 9.15–9.83 keV のエネルギーにわたって積分された光子数を測定した。薄膜試料の磁化は永久磁石を使用して 0.6 T の垂直磁場を印加して飽和させている。

Fig. 7 (b) は、正 (μ^+) および負 (μ^-) の円偏光の XFEL によって測定された、Pt L₃ 端での X 線吸収を示している。 μ^+ および μ^- は、偏光を平均した X 線吸収が 11.567 keV で 1、つまり $(\mu^+ + \mu^-)/2 = 1$ となるように規

格化されている。XMCD は円偏光を変えた時の X 線吸収の差、 $\Delta\mu = \mu^+ - \mu^-$ である。15% 程度の大きさの明確な XMCD が観測され、放射光 X 線で得られた結果とよく一致している。以降の時間分解 XMCD 測定は、XMCD の強度が最大となる 11.567 keV の X 線エネルギーで行った。これは μ^+ や μ^- が最大となる X 線エネルギーより 3 eV 程度低く、得られた XMCD が本質的なものであることを示している。

32 mJ/cm² のレーザー強度で遅延スキャンを繰り返したが、サンプルの連続的な損傷は見られず、遅延スキャンの結果に大きな経時変化は検出されなかった。ポンププロブ遅延の結果スキャンを Fig. 8 (a) に示す。 μ^+ および μ^- の X 線吸収は、 $\mu^+ = \mu^- = 1$ に向かって対称的に変化している。このふるまいは、Pt 5d 磁気モーメントの超高速減磁を示しており、ここで開発した元素選択性のある時間分解 XMCD 測定によって初めて明らかになったものである。Pt の消磁時間は、単一の指数関数を使用してフィッティングすることによって得られた。

$$I(t) = \begin{cases} 0 & (t \leq 0) \\ a[1 - \exp(-t/\tau_{Pt})] & (t > 0) \end{cases}$$

この関数は50 fsの時間分解能を反映するためにガウシアン関数によって畳み込まれている。消磁時間は $\tau_{Pt} = 0.61 \pm 0.04$ ps と得られた。このフィッティング結果は、**Fig. 8 (a)**の破線で示されている。**Fig. 8 (b)**にあるように、より長い遅延時間では μ^+ と μ^- の両方が1 ns以内にレーザーの照射前の値に回復している。

Ptのみでなく試料の全磁化のダイナミクスを得るために、SACLAの時間分解XMCDと同じレーザー強度で、実験室レーザーによる時間分解磁気光学カー効果(MOKE)測定を行った。消磁の時間スケールは、時間分解XMCDの場合と同様に単一の指数関数でフィッティングすることにより、0.1 psより短いと得られた。この値は以前報告された時間分解MOKEの値である0.15–0.38 ps¹⁶⁾と近いものである。時間分解XMCDと時間分解MOKEで得られる超高速消磁ダイナミクスは、 $t < 4$ psの範囲で**Fig. 8 (c)**にプロットされている。XMCD強度とカー回転角は、相対的な変化を議論するために、非励起状態($t < 0$)の値で規格化されている。この物質L1₀-FePtでは、全磁化のほとんどである90%程度をFeが担っていることが、放射光X線のXMCD測定から分かっている¹⁷⁾。これにより、時間分解MOKE測定がFeの磁化を反映し、Feのスピンの超高速ダイナミクスを議論するために使用できると言える。**Fig. 8 (c)**から、 $\tau_{total} < 0.1$ psおよび $\tau_{Pt} = 0.6$ ps、すなわちFeはPtよりもはるかに速く消磁することが分かった。ただし、消磁の大きさに関しては、PtはFeよりも大きく消磁する($t > 1$ ps)。Ptの磁化は励起前の約20%に減少するが、Feの磁化が最大値の40%以上を保っている。これは、一時的にFeとPtの磁気モーメントの比が変化することを意味する。

元素に依存する消磁のタイムスケールを説明する重要な点として、レーザーポンプで励起できるフェルミ準位以下の状態については、FeはPtよりも大きな部分状態密度を

持っている。Pt 5dバンドがFe 3dバンドよりも深いエネルギーにあるためである。これは、Fe 3d状態の多数スピンの電子が、光学的サイト間電子移動を介して直ちに、または空いているFe状態への初期励起によって、Pt状態に励起されることを意味する。従って、レーザー照射中およびその直後の非常に短い時間($t = 0-0.1$ ps)、ホットな多数スピンの電子は、Feからその近傍のPt原子に移動し(**Fig. 8 (d)**)、これにより、Feの磁化は速く減少するが、Ptの磁化はゆっくりと減少することが説明できる。

最近 Hofherr ら¹⁸⁾は、FePtについて実験室レーザーの高次高調波発生(HHG)を用いた時間分解MOKE測定をFe M_{2,3}端(3p→3d: 54 eV)とPt O₂端(5p_{3/2}→5d: 65 eV)で行い、FeとPtで同様の消磁時間を観測した。我々の結果はFeとPtで異なる時定数を示すため、この結果とは一致しない。異なる消磁時間の起源などは、さらなる研究が必要と考えられるが、我々のPt L端を用いた時間分解XMCDはPt 5dのspin状態をもっとも直接的に測定していると考えられる。また、Hofherrらの薄膜は面内方向に、我々の薄膜は面直に磁化されており、このような磁気異方性の違いが消磁時間に影響を与えている可能性もある。

このような時間分解XMCD測定には、硬X線領域ではダイヤモンド移相子で円偏光X線を得ることができるが、軟X線領域では透過型の移相子が難しく、円偏光X線を生成するアンジュレータが必要となる。実際には、XFEL施設においてこのようなアンジュレータがなく直線偏光のみを使う必要があり、その場合は時間分解XMOKEを用いることになる。以下ではこのような例として、軟X線XFELビームラインであるSACLA BL1での時間分解XMOKEの結果を示す。測定試料はサファイア(1120)基板上に成長させたPt(1.7 nm)/[Co(0.4 nm)/Pt(0.7 nm)]₃/Co(0.4 nm)の多層膜である。この系のPtとCoについて、その磁気モーメントのダイナミクスの直接観測を目指した。

Fig. 9 (a)はSACLA BL1での時間分解XMOKE測定の

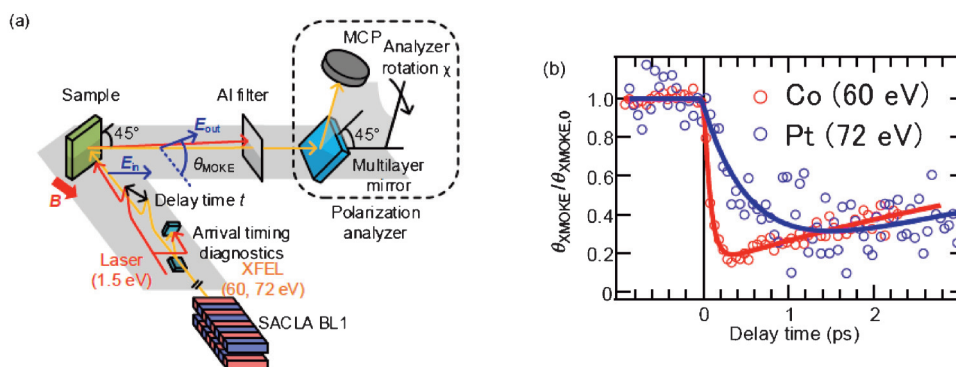


Fig. 9 (a) (Color online) Experimental setup for time-resolved XMOKE at SACLA BL1. (b) Photo-induced dynamics of Co and Pt magnetization dynamics⁹⁾.

セットアップを示す。XFELパルスは薄膜試料に45度の角度で入射する。入射XFELは直線偏光で、試料で反射したXFELの偏光面の回転は、偏光解析装置を回転させることにより得られる。偏光アナライザーは多層ミラーとMCP検出器からなり、その両方が同時に回転する。X線の偏光解析の方法の詳細は文献¹⁹⁾などに説明されている。薄膜試料の磁化は永久磁石を使用して0.5 Tの垂直磁場を印加して飽和させている。BL3同様にタイミングモニターシステムにより、70 fs以下の時間分解能が得られている。XFELおよびレーザーパルスの周波数はそれぞれ60 Hzおよび30 Hzであり、1つおきのパルスを使用して、ポンプ効果の正確な検出と、サンプルが破損していないことの確認ができる。

時間分解XMOKE測定に用いるXFELのエネルギーは、X線吸収測定からCo $M_{2,3}$ 端 (3p→3d) で60 eV, Pt $N_{6,7}$ 端 (4f→5d) で72 eVと決定した。Fig. 9(b)は、時間分解XMOKE測定の結果を示している。ここで、縦軸はレーザー照射前のカー回転角によって規格化されている。レーザー照射による消磁のプロセスに、元素依存性をはっきりと見ることができる。CoとPtの消磁時間スケールを指数関数でのフィッティングで評価し、 $\tau_{Co} = 80 \pm 60$ fs および $\tau_{Pt} = 640 \pm 140$ fs として決定された。

このように我々のSACLAを用いた研究により、 L_{10} -FePt薄膜とCo/Pt超格子の両方の場合において、3d元素であるFeやCoの消磁時間は100 fs程度以下、5d元素であるPtの消磁時間600 fs程度であり、はっきりとした差があることが分かった。これはGdFeCoの時間分解XMCD²⁾で得られた結果であるFeが100 fs程度、4f元素であるGdが400 fs程度とよく似た傾向である。このように、レーザーによる磁化反転などの超高速スピン操作を目指す際に、2つ以上の磁性元素を含みそれらの消磁時間の差にあることが必要ではないか、という重要な指導原理が得られたと考えている。

5. 今後の展望：レーザーの高次高調波発生 の利用

これまで述べたように、時間分解X線測定において1 ps以下の時間分解能が必要な場合はXFELを使うことが必要となり、前章ではSACLAにおける硬X線領域の時間分解XMCDを紹介した。軟X線領域では、例えば米国のXFEL施設であるLCLSから時間分解XMCDが文献²⁰⁾などに報告されている。レーザースライシングを使用して、ドイツの放射光施設BESSY IIでも1 ps以下のX線パルスが得られ、時間分解XMCD測定が行われている²¹⁾。この方法では、50 ps程度の幅を持つ電子バンチから50 fs程度の幅を切り出すことにより、X線の強度が激減するという大きな短所がある。

そこで、前章でも言及した実験室レーザーのHHGにより、1.5 eV程度のチタンサファイアレーザーの奇数倍のエネルギーを持つ光を作ることができ、軟X線領域をカバーするX線源となっている。当初は直線偏光のみが用いられており、時間分解XMOKE測定によりスピンドYNAMIXを観察するために使用されていた。最近では、HHGの円偏光を得ることができるようになり、100 eV程度以下の軟X線でプローブする時間分解XMCD測定が可能となっている²²⁾。その測定のセットアップ例をFig. 10に示す。1 kHzの周波数で動作し、1.5 eV程度のチタンサファイアレーザーの35 fsのパルスは、ビームスプリッターによってポンプビームとプローブビームに分割される。プローブ側のパルスは、ネオンを含む5 mmの長さのガスセルにフォーカスされ、セル内の非線形な光と物質の相互作用により高次高調波が生成される。放出された高次高調波パルスはチタンサファイアレーザーの偏光と平行な直線偏光を持ち、これは反射型の偏光素子によって円偏光に変えることができる。この方法により、例えば39次高調波 (60.8 eV) がCo $M_{2,3}$ 端 (3p→3d) と、35次高調波 (54.6 eV) がPt O_3 端 ($5p_{3/2}$ →5d) と対応することを活かし、実験室で時間分解MCD測定を行い、Co 3dとPt 5dのダイナミクスを元素別に観測できることが報告され

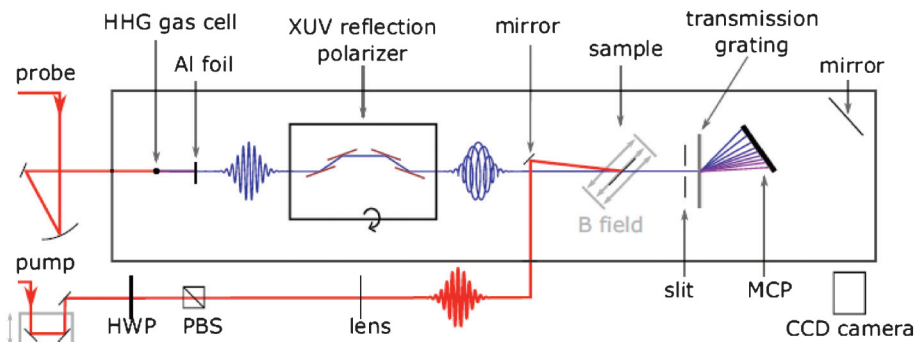


Fig. 10 (Color online) Experimental setup for time-resolved high-harmonic magnetic circular dichroism spectroscopy²²⁾.

ている。

上記のように X 線を用いた超高速ダイナミクス観測のための X 線源として、放射光 X 線, XFEL, そして実験室レーザーの HHG について述べてきた。HHG を用いることで Fig. 10 のように時間分解 XMCD 測定が可能となるが, HHG の強度は高いエネルギーでは急速に減少し, 時間分解測定は 100 eV 程度に大きな壁がある。そこで, レーザープラズマ光源を用いることで, 実験室でも N K 端 (1s→2p) での XAS 測定などが可能となっている²³⁾。文献²⁴⁾などに概説されているような数多くの X 線源を上手に使い分けることで, 多彩なダイナミクス研究が花開こうとしている。

6. まとめ

本稿では, 東大物性研ビームラインである SPring-8 の BL07LSU での時間分解 X 線測定, Eu 系の電荷ダイナミクス, L1₀-FePt のスピンドイナミクスの研究例を述べ, 放射光 X 線と XFEL を組み合わせた研究により, 時間分解能を極限まで活かした測定へと大きな発展を示している様子がお分かりいただけたと思う。このような時間分解測定は, 放射光 X 線と XFEL の専売特許ではなく, 実験室レーザーの HHG による測定も始められている。大型施設と実験室双方の光源の時間分解能を活かすことで電荷とスピンのダイナミクスを観測する研究が, 今後の大きな潮流となると考えている。

謝辞

本研究は筆者たちが東大物性研所属の時代に行ったものです。2 章で述べた SPring-8 の BL07LSU での時間分解 X 線測定については, 東大物性研の山本達, 松田巖の各氏との共同研究によるものです。3 章の Eu 系の電荷ダイナミクス研究は, 大阪府立大学の三村功次郎, 九州大学の光田暁弘, の各氏との共同研究によるものです。4 章の L1₀-FePt のスピンドイナミクス研究は, 東北大金研の関剛斎, 高梨弘毅, 高輝度光科学研究センターの久保田雄也, 鈴木基寛, 矢橋牧名, 理化学研究所の玉作賢治, 兵庫県立大学の田中義人, 高エネルギー加速器研究機構の深谷亮, の各氏との共同研究によるものです。本研究で紹介した研究は, 文部科学省科学研究費の助成事業 (19H05824, 19H01816, 17K14334, 17H02823) と新学術領域 (研究領域提案型)「量子液晶の物性科学」(JP19H05824), 文部科学省「光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP)」(JPMXS0118068681), 東レ科学振興会の科学技術研究助成, のもとに行われました。

参考文献

- 1) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- 2) I. Radu, K. Vahaplar, C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, H. A. Durr, T. A. Ostler, J. Barker, R. F. L. Evans, R. W. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, T. Rasing and A. V. Kimel: Nature **472**, 205 (2011).
- 3) P. Beaud, A. Caviezel, S. O. Mariager, L. Rettig, G. Ingold, C. Dornes, S-W. Huang, J. A. Johnson, M. Radovic, T. Huber, T. Kubacka, A. Ferrer, H. T. Lemke, M. Chollet, D. Zhu, J. M. Glowia, M. Sikorski, A. Robert, H. Wadati, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura, S. L. Johnson and U. Staub: Nat. Mater. **13**, 923 (2014).
- 4) T. Tsuyama, S. Chakraverty, S. Macke, N. Pontius, C. Schussler-Langeheine, H. Y. Hwang, Y. Tokura and H. Wadati: Phys. Rev. Lett. **116**, 256402 (2016).
- 5) S. Yamamoto, Y. Senba, T. Tanaka, H. Ohashi, T. Hirono, H. Kimura, M. Fujisawa, J. Miyawaki, A. Harasawa, T. Seike, S. Takahashi, N. Nariyama, T. Matsushita, M. Takeuchi, T. Ohata, Y. Furukawa, K. Takeshita, S. Goto, Y. Harada, S. Shin, H. Kitamura, A. Kakizaki, M. Oshima and I. Matsuda: J. Synchrotron Radiat. **21**, 352 (2014).
- 6) K. Takubo, K. Yamamoto, Y. Hirata, Y. Yokoyama, Y. Kubota, S. Yamamoto, S. Yamamoto, I. Matsuda, S. Shin, T. Seki, K. Takanashi and H. Wadati: Appl. Phys. Lett. **110**, 162401 (2017).
- 7) Y. Yokoyama, K. Kawakami, Y. Hirata, K. Takubo, K. Yamamoto, K. Abe, A. Mitsuda, H. Wada, T. Uozumi, S. Yamamoto, I. Matsuda, S. Kimura, K. Mimura and H. Wadati: Phys. Rev. B **100**, 115123 (2019).
- 8) K. Yamamoto, Y. Kubota, M. Suzuki, Y. Hirata, K. Carva, M. Berritta, K. Takubo, Y. Uemura, R. Fukaya, K. Tanaka, W. Nishimura, T. Ohkochi, T. Katayama, T. Togashi, K. Tamasaku, M. Yabashi, Y. Tanaka, T. Seki, K. Takanashi, P. M. Oppeneer and H. Wadati: New J. Phys. **21**, 123010 (2019).
- 9) K. Yamamoto, S. E. Moussaoui, Y. Hirata, S. Yamamoto, Y. Kubota, S. Owada, M. Yabashi, T. Seki, K. Takanashi, I. Matsuda and H. Wadati: Appl. Phys. Lett. **116**, 172406 (2020).
- 10) K. Yamamoto, K. Horiba, M. Taguchi, M. Matsunami, N. Kamakura, A. Chainani, Y. Takata, K. Mimura, M. Shiga, H. Wada, Y. Senba, H. Ohashi and S. Shin: Phys. Rev. B **72**, 161101(R) (2005).
- 11) K. Ichiki, K. Mimura, H. Anzai, T. Uozumi, H. Sato, Y. Utsumi, S. Ueda, A. Mitsuda, H. Wada, Y. Taguchi, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi: Phys. Rev. B **96**, 045106 (2017).
- 12) E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois and J.-Y. Bigot: Phys. Rev. Lett. **76**, 4250 (1996).
- 13) C. D. Stanciu, F. Hansteen, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsukamoto, A. Itoh and T. Rasing: Phys. Rev. Lett. **99**, 047601 (2007).
- 14) C.-H. Lambert, S. Mangin, B. S. D. C. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, M. Hehn, M. Cinchetti, G. Malinowski, K. Hono, Y. Fainman, M. Aeschlimann and E. E. Fullerton: Science **345**, 1337 (2014).
- 15) M. Suzuki, Y. Inubushi, M. Yabashi and T. Ishikawa: J. Synchrotron Radiat. **21**, 466 (2014).
- 16) J. Mendil, P. Nieves, O. Chubykalo-Fesenko, J. Walowski, T. Santos, S. Pisana and M. Munzenberg: Sci. Rep. **4**, 3980 (2015).
- 17) K. Ikeda, T. Seki, G. Shibata, T. Kadono, K. Ishigami, Y. Takahashi, M. Horio, S. Sakamoto, Y. Nonaka, M.

- Sakamaki, K. Amemiya, N. Kawamura, M. Suzuki, K. Takanashi and A. Fujimori: *Appl. Phys. Lett.* **111**, 142402 (2017).
- 18) M. Hofherr, S. Moretti, J. Shim, S. Hauser, N. Y. Safonova, M. Stiehl, A. Ali, S. Sakshath, J. W. Kim, D. H. Kim, H. J. Kim, J. I. Hong, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, M. Cinchetti, D. Steil, S. Mathias, B. Stadtmuller, M. Albrecht, D. E. Kim, U. Nowak and M. Aeschlimann: *Phys. Rev. B* **98**, 174419 (2018).
- 19) S. Yamamoto, Y. Kubota, K. Yamamoto, Y. Takahashi, K. Maruyama, Y. Suzuki, R. Hobara, M. Fujisawa, D. Oshima, S. Owada, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, Y. Hirata, S. Yamamoto, M. Kotsugi, H. Wadati, T. Kato, S. Iwata, S. Shin and I. Matsuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 09TD02 (2018).
- 20) D. J. Higley, K. Hirsch, G. L. Dakovski, E. Jal, E. Yuan, T. Liu, A. A. Lutman, J. P. MacArthur, E. Arenholz, Z. Chen, G. Coslovich, P. Denes, P. W. Granitzka, P. Hart, M. C. Hoffmann, J. Joseph, L. Le Guyader, A. Mitra, S. Moeller, H. Ohldag, M. Seaberg, P. Shafer, J. Stöhr, A. Tsukamoto, H.-D. Nuhn, A. H. Reid, H. A. Dürr and W. F. Schlotter: *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 033110 (2016).
- 21) K. Holldack, J. Bahrtdt, A. Balzer, U. Bovensiepen, M. Brzhezinskaya, A. Erko, A. Eschenlohr, R. Follath, A. Firsov, W. Frentrup, L. Le Guyader, T. Kachel, P. Kuske, R. Mitzner, R. Müller, N. Pontius, T. Quast, I. Radu, J.-S. Schmidt, C. Schüßler-Langeheine, M. Sperling, C. Stamm, C. Trabant and A. Föhlisch: *J. Synchrotron Radiat.* **21**, 1090 (2014).
- 22) F. Willems, C. T. L. Smeenk, N. Zhavoronkov, O. Kornilov, I. Radu, M. Schmidbauer, M. Hanke, C. von Kor Schmising, M. J. J. Vrakking and S. Eisebitt: *Phys. Rev. B* **92**, 220405 (2015).
- 23) P. Wachulak, M. Duda, A. Bartnik, Ł. Węgrzyński, T. Fok and H. Fiedorowicz: *APL Photonics* **4**(3), 030807 (2019).
- 24) R. Schoenlein, T. Elsaesser, K. Holldack, Z. Huang, H. Kapteyn, M. Murnane and M. Woerner: *Phil. Trans. R. Soc. A* **377**, 20180384 (2019).

著者紹介



和達大樹

兵庫県立大学 大学院物質理学研究科 教授

E-mail: wadati@sci.u-hyogo.ac.jp

専門：放射光科学、物性物理学

【略歴】

2007年3月，東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了，博士(理学)。2007年4月-2010年7月，プリティッシュコロンビア大学研究員（日本学術振興会海外特別研究員，CIFAR Global Scholarなど）。2010年7月-2013年12月，東京大学大学院工学系研究科特任講師。2014年1月-2019年3月，東京大学物性研究所准教授。2019年4月より現職。



田久保 耕

東京工業大学 理学院化学系 特任助教

E-mail: takubo.k.ab@m.titech.ac.jp

専門：光物性(可視紫外・X線分光/回折；電子線回折)，遷移金属化合物電子構造

【略歴】

2008年3月，東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了，博士(理学)。東京大学新領域創成科学研究科，早稲田大学，プリティッシュコロンビア大学，東京大学物性研究所研究員（日本学術振興会特別研究員，MPI scholarship，物性研究所特任研究員など）を経て，2019年4月より現職。



横山優一

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 博士研究員

E-mail: y.yokoyama@spring8.or.jp

専門：放射光X線による電子状態研究，スパースモデリング・ベイズ推定を用いた解析手法開発

【略歴】

2018年3月，東京大学理学系研究科物理学専攻博士課程修了，博士(理学)。2018年4月-2019年3月，国立研究開発法人物質・材料研究機構 NIMS ポスドク研究員。2019年4月より現職。



平田靖透

防衛大学校 応用物理学科 助教

E-mail: hirata@nda.ac.jp

専門：放射光科学，物性物理学

【略歴】

2010年9月，東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了，博士(理学)。2010年10月，東京大学物性研究所特任研究員。2014年11月，東京大学物性研究所助教。2019年10月より現職。



山本航平

分子科学研究所 助教

E-mail: yamako@ims.ac.jp

専門：放射光X線による磁性体研究。

【略歴】

2017年3月，東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了，修士(理学)。2019年3月，同博士課程 中途退学。2019年4月より現職。

Studying dynamics in transition-metal compounds using SPring-8 and SACLA —Ultrafast photo-induced magnetic responses observed using circularly polarized X-ray pulses—

Hiroki WADATI

Graduate School of Material Science, University of Hyogo
3-2-1 Koto, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo 678-1297

Yuichi YOKOYAMA

Japan Synchrotron Radiation Research Institute
1-1-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

Kohei YAMAMOTO

Institute for Molecular Science
38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585

Kou TAKUBO

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550

Yasuyuki HIRATA

Department of Applied Physics, National Defense Academy of Japan
1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239-8686

Abstract Pump-probe x-ray spectroscopy is a new experimental technique to study photoexcited states in transition-metal compounds. We present recent research using this technique, which includes future prospects such as using high-harmonic generation of laser.