

硬 X 線磁気円二色性による高圧下での磁性研究 ～複合環境(高圧, 強磁場, 低温)下測定技術の開発～

河村直己 財団法人 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
石松直樹 広島大学大学院理学研究科 物理科学専攻 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1
圓山 裕 広島大学大学院理学研究科 物理科学専攻 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

要旨 X 線磁気円二色性 (XMCD) は、強磁性体を構成する特定の元素の電子状態と磁気状態を調べる有用な実験手法の一つである。最近、第三世代放射光施設を中心に、高圧、強磁場、低温の複合環境下での磁性研究が盛んに行われている。SPring-8 BL39XU では、複合環境下での XMCD 測定の実現とその高精度・高感度化を目指して、集光ミラーの導入や *in situ* 圧力測定の実現、試料環境の整備が推進された。その結果、温度 2 K、磁場 10 T、圧力 170 GPa での XMCD 測定が可能となり、磁性研究の新たな展開が始まっている。

1. はじめに

物質の結晶構造(格子)と磁性との強い相関は、磁性研究における古くからのトピックである。磁性原子のもつ電子スピン間にはたらく相互作用(交換相互作用)の大きさは、その距離や磁性原子を取り囲む配位子の種類・環境(分子場、軌道混成など)に強く依存し、その結果、物質系全体の磁気状態を決定付ける。物質の磁性を原子間距離の観点から理解する上で、その相関に関する直接的な知見を与える外場、「圧力」は重要な熱力学的パラメータといえる。圧力は、原子間距離を減少させ、結晶構造の対称性に作用するパラメータである。局所環境を変化させた結果、電子構造に明確な変化をもたらす、金属-絶縁体転移や磁気体積効果、スピン転移などの現象を引き起こす。そのような現象に対して、電子状態や磁気状態に着目した新しい圧力下の磁性研究として、最近注目されている手法が放射光を利用した硬 X 線磁気円二色性 (XMCD) である。

XMCD は、磁化された試料による左右円偏光の X 線吸収量の差として定義される。その信号は、電子遷移を伴う元素吸収端近傍で観測されることから、吸収原子周りの局所構造と電子状態に関する元素選択的かつ電子殻選択的な情報を与える¹⁻³⁾。また、磁化の反転に伴って XMCD の符号も反転するため、複数種の元素の磁気モーメント間の結合が強磁性的か反強磁性的かを判別することができる。また、磁気光学総和則^{4,5)}を適用することで、注目する磁性元素の軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントとを分離した定量評価が可能である特長から、磁性研究の手法として一段と定着した。XMCD の圧力下測定は、窓材や

圧媒体が利用できない軟 X 線領域では実現困難なのに対し、硬 X 線領域では可能であり、3d 遷移金属や 4f 希土類元素を中心とした多くの物質が測定対象となる。さらに、Mbar 領域を含む広い圧力領域で測定できる上、温度や磁場、電場等の他の外場との融合が容易であることも特徴である。このような特徴を活かした硬 X 線領域 XMCD による高圧下の磁性研究の新たな展開が始まっている。

海外の放射光施設において、高圧下 XMCD 測定が可能なビームラインは決して多くないが、ここ数年はアメリカの APS のビームライン 4-ID-D⁶⁾ やフランスの SOLEIL のビームライン ODE⁷⁾ で精力的に行われている。特にフランスの SOLEIL では、圧力可変のダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を挿入可能な超伝導磁石 (最大 7 T) が導入されており、ESRF のビームライン ID24⁸⁾ との棲み分けがなされている。我が国では、筆者らが 2000 年から SPring-8 BL39XU において高圧下 XMCD 測定の実現・環境整備を進めて来た⁹⁾。現在では、圧力 (170 GPa) だけでなく、温度 (2 K)、磁場 (10 T) を加えた複合環境を実現し、他施設をリードした測定環境を整えている^{10,11)}。

本稿では、SPring-8 BL39XU での XMCD を利用した高圧下の磁性研究を紹介する。高圧下 XMCD の進展は、高輝度放射光光源と X 線光学技術の発展に加えて、円偏光変調法¹²⁾ に代表される高精度・高感度測定による S/N 比や検出効率、統計精度の格段の向上に負うところが大きい。そこで、2 章では SPring-8 BL39XU の装置の特色および測定技術について概説する。3 章では研究成果の具体的な例として、(1) 遍歴電子系 Mn₃GaC における Ga K-吸

収端 XMCD を用いた圧力誘起強磁性の観測, (2)ラーベス相化合物 RCO_2 ($R = \text{Dy, Ho, Er}$) における高圧下での強磁性の安定性について紹介する。4章では, 複合環境下 XMCD を利用した磁性研究に関する今後の展望について述べる。

2. 硬 X 線磁気円二色性ビームラインと試料環境

高圧発生装置 DAC は, ダイヤモンドが硬 X 線領域で透過率が高く, かつ高強度であることから, Mbar 領域の圧力発生も可能な装置として放射光実験で広く使用されている。高圧下 XMCD 測定においても DAC が用いられるが, これは上記の特徴に加えて, 小型, 軽量かつ簡単な圧力発生機構を有していることから, クライオスタットや電磁石のような実験装置に容易に導入でき, 複合環境下測定を実現できることが理由として挙げられる。**Fig. 1** に DAC の概略図を示す。中心に試料室として穴をあけた金属ガスケット (SUS, Re, Be など) を, 対向するダイヤモンド・アンビルの中間に配置し挟み込む。試料室内には試料, 圧力校正用のルビー粉末の他に圧力媒体で満たされており, アンビルを荷重することによって試料室に圧力を発生させる。この時, 対向するアンビルを平行に保ちながら滑らかに荷重を伝えるように装置は設計されている。アンビルの先端径は数 $10 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$, 試料室の径はその $1/3$ 程度であり, 発生圧力によって決定される。荷重は加圧ネジ方式, ヘリウムガス駆動方式などがある。XMCD 測定においては X 線の吸収を低減するために, 高さが 1mm の小型ダイヤモンド・アンビルが対で用いられる。**Fig. 2** にはダイヤモンドの X 線透過率のエネルギー依存性を示している。トータルの厚さ 2mm のダイヤモンドに対して, 5keV の透過率が 10^{-5} 以下となるため, 試料や圧媒体による吸収や測定の統計精度を考慮すると, 硬 X 線領域 ($E > 5 \text{keV}$) でのみ高圧下での測定が現実的といえる。

Fig. 3 に硬 X 線 XMCD ビームライン SPring-8 BL39XU の光学系および装置の概略図を示す^{13,14}。光源の直線アンジュレータから射出した X 線は, ダイヤモンド 111 二結晶分光器によって単色化される。水平偏光 X 線は, ダイヤモンド移相子によって円偏光に変換される。また, 光学ハッチ内のミラーおよび実験ハッチ内の Kirkpatrick and Baez (KB) ミラーによって集光され, 高次光は 1 次光に対する比率が 10^{-7} 以下まで除去される。DAC による高圧下測定では, アンビルによる過大な X 線吸収によって 1 次光の減衰が著しく, XMCD スペクトルの精度は高次光成分の比率にも影響されるので, 高次光の除去が必須である。2009 年に実験ハッチ内に設置された KB ミラーによって, $0.6 \times 0.6 \text{mm}$ (FWHM) のビームが $\sim 5 \times 5 \mu\text{m}$ (FWHM) まで集光されるようになった¹⁵。X 線エネルギー 7.7keV で試料位置での光子数は, $\sim 2 \times 10^{12}$ photons/s

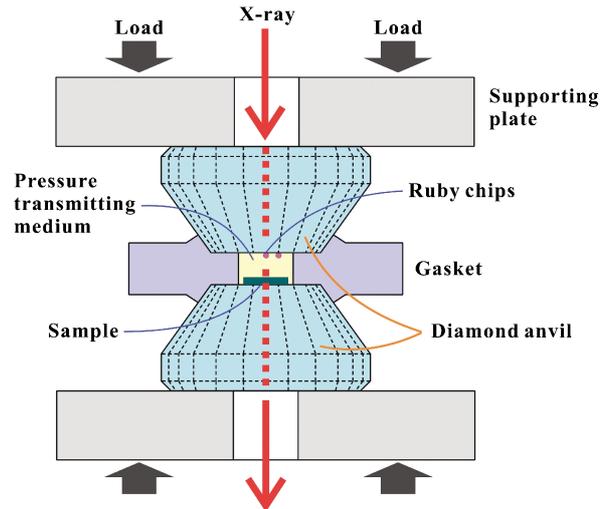


Fig. 1 A schematic illustration of diamond-anvil cell (DAC).

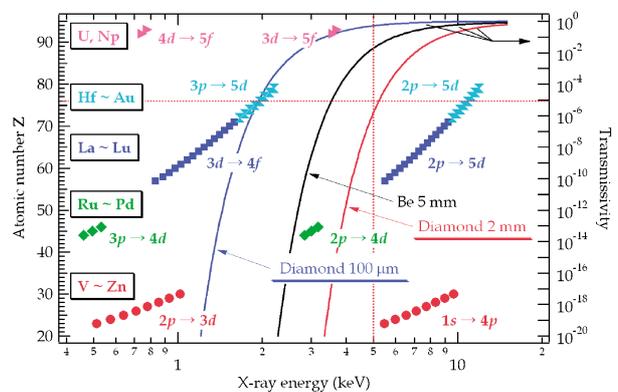


Fig. 2 X-ray transmissivity for diamond ($100 \mu\text{m}$ and 2mm in thickness) and beryllium (5mm) as a function of X-ray energy. Marks represent absorption-edge energies for typical magnetic elements.

(円偏光で $\sim 7 \times 10^{11}$ photons/s) が達成されている。DAC 内の試料サイズが数 $10 \mu\text{m}$ 程度であることから, X 線集光は XMCD の高精度化に必要な不可欠の要素である。この KB ミラーの導入によって高圧下 XMCD 測定の効率化が格段に進展している。また, アンジュレータからの小さな角度発散とダイヤモンド分光器による高いエネルギー分解能によって, 移相子が利用可能なエネルギー範囲 ($5 \sim 16 \text{keV}$) に亘って 0.9 以上の高い円偏光度が維持されている。このような X 線光学技術の発展によって, 微小ビームでも 10^{-4} 以下の検出感度と高い S/N 比が達成され^{16,17}, 100GPa を超える超高圧 XMCD 測定の成功に繋がった¹¹。

SPring-8 BL39XU の試料環境は, 他の放射光施設と比較しても多彩である。**Table 1** に磁石との組み合わせによる試料環境の一覧を示す。磁場の印加には, 最大磁場 0.6T の電磁石 (EM) を用いる。室温では, Mbar 領域までの圧力発生可能な角型 DAC, および英国 easyLab 社の DXR-GM 型 DAC が利用可能である。また, 電磁石とへ

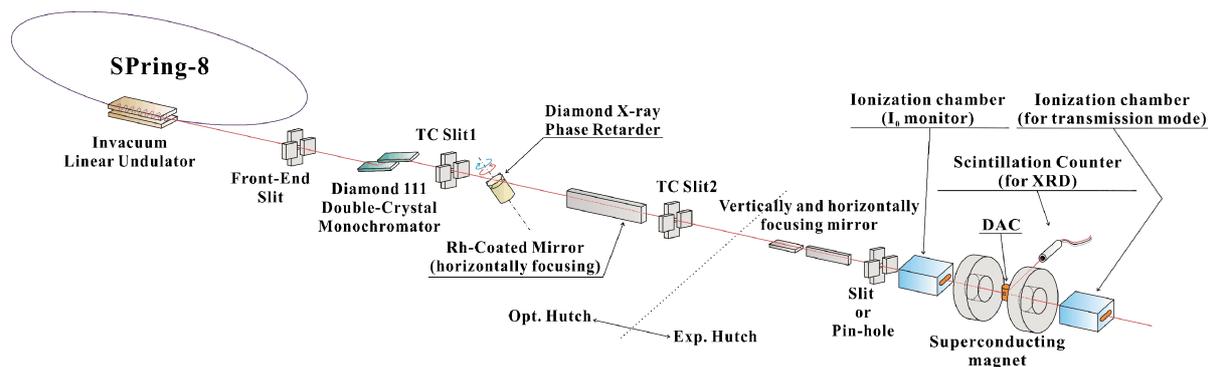


Fig. 3 Layout of the general set-up for the XMCD experiment at SPring-8 BL39XU.

Table 1 Available experimental conditions for high-pressure XMCD measurements at BL39XU of SPring-8.

Magnet	Magnetic field (T)	Temperature (K)	Pressure (GPa)	Cryostat	DAC
EM	0.6	11-330	20	He-flowing	Tiny
EM	0.6	300	>150	—	Box
EM	0.4	10-300	10	He-closed cycle	DXR-GM
SCM	10	2-330	20	SCM (VTI)	Tiny

リウムフロー型，あるいはヘリウム循環型のクライオスタットとを組み合わせることによって低温測定も可能である。後者は，ヘリウムガス加圧による低温での圧力可変を特長とする。さらに高磁場が必要な場合は，超伝導磁石 (SCM) による最大10 T の磁場が利用可能である。筆者らはこの超伝導磁石に挿入可能な小型 DAC (Tiny-DAC) を開発し，2 K, 10 T, 20 GPa という複合環境での XMCD 測定を実現した^{10,18)}。また，通常の透過法による測定が困難な単結晶試料や希薄系試料などに対しては，蛍光 X 線の測定も実施可能である。この場合，入射 X 線に対して 90° 方向から試料を見込む位置に蛍光 X 線用シリコンドリフト検出器 (SDD) を設置して測定を行う。

高圧下での実験において，DAC 試料室内の発生圧力の *in situ* 測定は，物性を議論するための最も重要な要素の一つである。圧力測定には，ルビーの R 蛍光線の波長シフトを圧力の関数としたルビースケールが広く利用されている¹⁹⁾。R 蛍光線は，低温になれば低波長側へ，高圧になれば高波長側へシフトすることが知られている。冷凍機の窓材に X 線が透過可能な透明な窓 (マイラー膜など) を用いれば，低温でもルビースケールを利用した *in situ* 圧力測定が可能である。一方，極低温で高圧を実現するためには，外部からの熱放射を遮蔽する必要があるが，DAC の試料室内部を可視できない。このような場合，X 線を利用した圧力測定法が不可欠であり，一般的には Pt や Au 粉末など標準試料による X 線回折による方法^{20,21)} が用いられている。XMCD 測定では，電磁石や超伝導磁石を用

いるため散乱角に制約があり，一般の高圧下 X 線回折のような Bragg 角 $2\theta_B \leq 45^\circ$ の回折線を取り込むことができない。そこで筆者らは，NaCl 粉末を圧力マーカーとして，その 90° Bragg 散乱による X 線回折から格子定数を導き，圧力決定する方法を開発した^{14,22)}。この 90° Bragg 散乱は，SPring-8 BL39XU 既設の移相子によって垂直直線偏光または円偏光の切り替えが容易にできるメリットを活かした手法である。この方法による圧力決定精度は 0.1 GPa 程度である。

通常，DAC に用いるアンビルは単結晶ダイヤモンドであるため，任意の X 線エネルギーで回折条件を満たして強い Bragg 反射を生じる場合がある。これが透過 X 線強度の急激な減少となり，その結果，吸収スペクトルに大きなとび (グリッチ) が現れる。このグリッチの発生を回避するために，アンビル材料としてナノ多結晶ダイヤモンド (Nano-Polycrystalline Diamond, NPD)²³⁾ を用いた DAC による X 線吸収 (XAS) および XMCD 測定が行われている²⁴⁾。Fig. 4 (a) に示すように，NPD は黄色味を帯びているが，顕微鏡等による試料室の観察やルビー蛍光装置による圧力測定に問題は無い。また，NPD アンビルは単結晶ダイヤモンドと比較しても硬いため，超高圧発生に対する耐圧性にも優れている。多結晶体である NPD はエネルギーに依らず回折条件を満たす (どのエネルギーにおいても Debye リングが発生し続ける) ので，グリッチ・フリーな XAS スペクトルを得ることができる。Fig. 4 (b) に，NPD と単結晶ダイヤモンドを用いた DAC による Fe K-吸収端 XAS スペクトルの比較を示す。単結晶ダイヤモンド・アンビルを用いた場合，多数のグリッチがスペクトル上に観測されており，データ解析が非常に困難となる。一方で，NPD アンビルでは，グリッチが全く観測されず，常圧下と同様のデータ解析を行うことができる。単結晶ダイヤモンドを用いた場合，通常，アンビルの方位を変えることでグリッチを除去するが，測定エネルギーの範囲が広い場合やアンビルの歪が増加する超高圧下では完全に除去することはできない。従って，近い将来，高圧下での XAS や XMCD 測定では，NPD を利用した DAC が主流

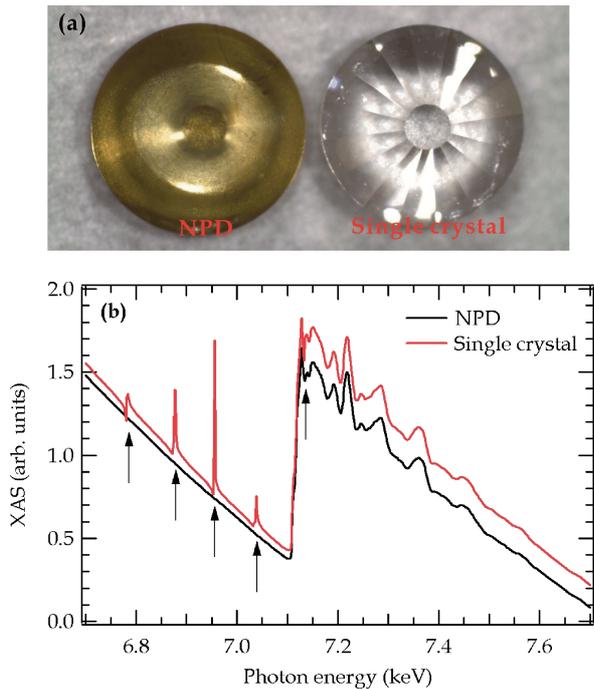


Fig. 4 (a) Photograph of NPD (left) and single-crystalline (right) diamond-anvil, and (b) example of glitch-free XAS spectrum by using NPD diamond-anvil together with the result using single-crystalline diamond-anvil.

になるものと考えられる。

3. 研究の具体例

硬 X 線領域の高圧下 XMCD では、 $3d$ 遷移金属元素の K -吸収端 ($1s \rightarrow 4p$ 遷移) や $4f$ 希土類元素の $L_{2,3}$ -吸収端 ($2p \rightarrow 5d$ 遷移) の吸収端が多く用いられる。この場合、遷移先が磁性を主に担う電子 ($3d, 4f$) 軌道ではないことに加え、他の電子軌道との混成が強く影響することから、得られるスペクトル形状が複雑となり、その理解が困難であった。しかし最近では、偏光変調法などによるスペクトルの高精度・高感度化と理論計算の進展によって、その解釈が進んでいる²⁵⁻²⁷。現在は、この混成効果を利用することによって、元素別の寄与を抽出する試みもある²⁸。ここでは、この特長を活かして実施された複合環境下 XMCD の研究例を 2 つ紹介する。

3.1 Mn_3GaC に対する圧力誘起強磁性相転移

遍歴電子系の Mn を含む磁性体は、しばしば、Mn-Mn 間距離とその磁氣的相互作用が議論されてきた²⁹。そのような Mn 化合物のうち、 Mn_3GaC は単純な結晶構造 (逆ペロブスカイト型) にも関わらず外場によって多彩な磁気秩序を示す。室温で常磁性の Mn_3GaC は $T_C = 248$ K で強磁性へ転移し、さらに温度を下げると $T_I = 168$ K で急激な体積膨張を伴って反強磁性へと 1 次転移する³¹。

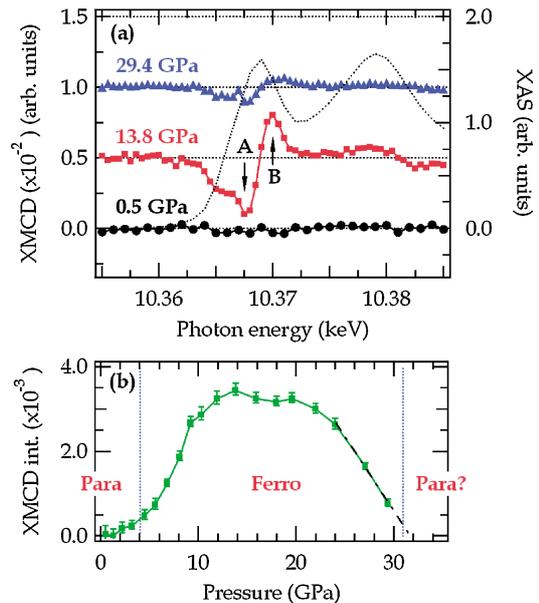


Fig. 5 (a) XMCD spectra at the Ga K -edge in Mn_3GaC at several pressures. Dotted line represents XAS spectrum at 0.5 GPa. All spectra were measured under the magnetic field of 0.6 T at room temperature. (b) Pressure dependence of the peak A intensity of XMCD for Mn_3GaC at room temperature. The vertical dotted lines represent the phase-transition pressures from ferromagnetic to paramagnetic states.

磁性の変化は温度だけでなく磁場や圧力によっても生じる。強磁場下ではメタ磁性転移により反強磁性相から強磁性相へ転移する^{30,31}。また、圧力下では T_I と T_C がそれぞれ減少・増加する強磁性相の拡張が Kaneko らにより発見された³²。0.3 GPa 以上の圧力下では Mn の磁気モーメントが量子化軸から傾いた傾角強磁性相の存在も見出されている。このような多彩な磁性相の発現を電子状態というミクロな観点から議論することは興味深い。したがって、Mn-Mn 間距離や外場に対する応答を扱う複合環境下の研究は重要であるが、これまで温度や磁場に対する研究は多くなされている反面、圧力下による研究は磁化測定や中性子散乱が中心であり、かつ 1.5 GPa 程度が上限であった^{31,32}。

そこで我々は、 Mn_3GaC の強磁性状態の安定性を議論する上で、圧力に対する T_C と T_I の変化を Ga K -吸収端 XMCD を用いて調べた。Ga K -吸収端は $E > 10$ keV の高エネルギー領域に属するため、ダイヤモンド・アンビルに対する X 線透過率も高く (Fig. 2 参照)、圧力下測定が比較的容易であることが利点として挙げられる。また、Ga は非磁性元素であるにも関わらず、Mn $3d$ -Ga $4p$ 電子軌道間の混成を介して XMCD が出現し、それは試料の磁化と同様の振る舞いを示す^{33,34}。これらの利点から、 Mn_3GaC の場合 Ga K -吸収端 XMCD は圧力下に適した磁気プローブとなる。Fig. 5 (a) に室温での代表的な圧力に対する XMCD スペクトルを示す³⁵。常磁性領域の常圧付近では

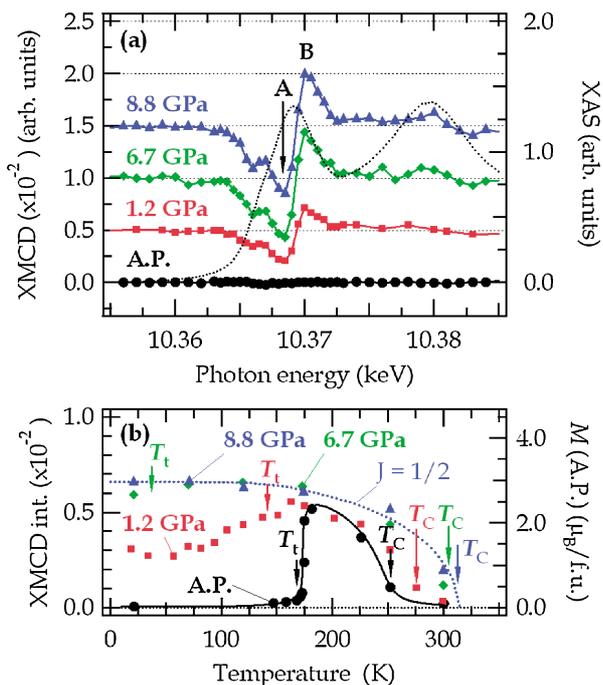


Fig. 6 (a) XMCD spectra at the Ga K-edge in Mn_3GaC at several pressures. Dotted line represents XAS spectrum at ambient pressure (A.P.). All spectra were measured under the magnetic field of 0.6 T at 20 K. (b) Temperature dependence of the peak A intensity of XMCD for Mn_3GaC for several pressures. Black solid line represents the sample magnetization at A.P. Blue dotted line represents a spontaneous magnetization curve for $J=1/2$, which is calculated by the classical molecular field theory.

XMCDは観測されないが、4 GPa以上でXMCDが出現し、圧力とともにその強度が増大する。さらに圧力が増すと、シグナル強度が減少に転ずることが明らかになった。

Fig. 5(b)に、圧力の関数としてピークAの強度をプロットした結果を示す。この図から、室温では4 GPa以上で強磁性相に起因するXMCDが発現し、14 GPa近傍で最大値をとり、その後加圧によって急激に減少していく様子がわかる。この減少を外挿することで、XMCDが0となる圧力が約32 GPaと見積もられ、そこで強磁性相が消失すると考えられる。Kanekoらによって発見された加圧による T_C の上昇は、1.4 GPa以上でも観測され、室温でも強磁性が圧力によって誘起されることが明らかにされた。

さらに T_t の減少についても調べた。**Fig. 6(a)**に、20 KにおけるXMCDスペクトルの圧力変化を示す。常圧では反強磁性相のためXMCDは観測されないが、室温と同様に加圧によって強磁性相が誘起された結果、XMCDが出現する。そのシグナル強度は圧力とともに増大する。各圧力について T_t を決定するために、ピークAの強度の温度依存性を**Fig. 6(b)**にプロットした。温度点数が少ないために T_t と T_C の決定精度は高くはないが、圧力の増加に伴い T_t の減少および T_C の増加が明らかとなった。本研究で求めた T_t および T_C を、Kanekoらの P - T 相図に加え

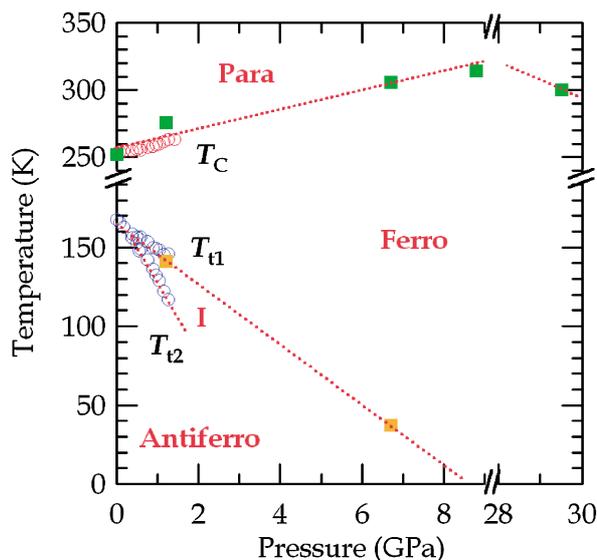


Fig. 7 Pressure-Temperature (P - T) phase diagram for Mn_3GaC . Green and orange squares denote phase boundaries determined by this study. Open circles are the previous result obtained by Kaneko *et al.*³²⁾.

ることによって、圧力領域を大幅に拡張した磁気相図が得られた。その結果を**Fig. 7**に示す。この相図からも Mn_3GaC に対して、強磁性となる温度領域が圧力の増加とともに拡大していることが明らかである。すなわち、 Mn_3GaC はMn-Mn間距離の減少が強磁性を安定化させる方向へとたたらき、9 GPa以上では反強磁性相は消失し強磁性相が基底状態となると考えられる。**Fig. 5(a)**の結果から強磁性が最も安定するのが14 GPa近傍にあると考えられ、それ以上の圧力においては、圧力の増加とともにMn原子は磁気モーメントを失う方向へと移行する。一般に、格子の圧縮はバンド幅の広がりを引き起こし、 T_C は減少する方向にはたらくが、本研究で見られた加圧による T_C の増加は、Mn-Mn間距離の収縮に伴うRuderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用の増強がMn 3d磁気モーメント間の強磁性的結合の強化に寄与すると考えられる。 Mn_3GaC では、この T_C の増加と減少に寄与する効果が競合しているものと考えられ、本結果は、14 GPa近傍で強磁性が最も安定していると結論付けることができる。

3.2 ラーベス相化合物 RCO_2 ($R=Dy, Ho, Er$) に対する高圧下での強磁性安定性

希土類元素(R)と3d遷移金属元素との合金は、その組成と外場に依存した多彩な磁性を示す。特にラーベス相化合物 RCO_2 は遍歴電子磁性の典型物質の一つであり、 T_C 近傍で結晶格子が膨張する顕著な磁気体積効果の特徴とする³⁶⁾。 R が重希土類元素の場合、 R とCoの磁気モーメントが反強磁性的に配列するフェリ磁性相へ転移する。この磁気相転移と磁気体積効果の機構としてCoの磁気

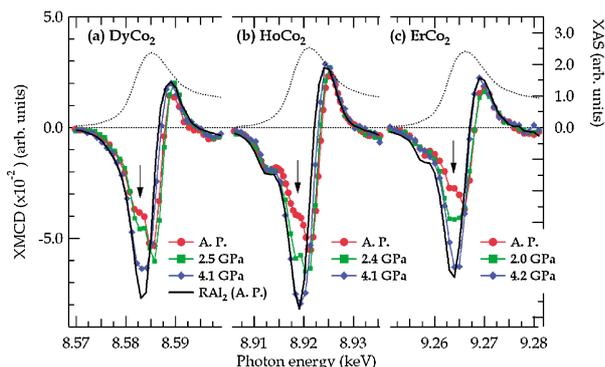


Fig. 8 XMCD spectra at the R L_2 -edge under several pressures in (a) DyCo₂, (b) HoCo₂ and (c) ErCo₂. Dotted lines represent XAS spectra of RAl₂. All spectra were measured at $H=5$ T, $T=5$ K.

モーメントの不安定性が議論されてきた^{36,37}). RCo₂ の Co 3d 電子状態はその磁気分極を安定化させる臨界条件に達しておらず、R の磁気モーメントが作り出す強い内部磁場によって磁気分極を生じると考えられる。R=Dy, Ho, Er の RCo₂ は、それぞれ $T_C=137$ K, 78 K, 32 K で磁化にとびが生じる (1 次転移) フェリ磁性体である³⁸). 一方、圧力下では、低圧領域において T_C は直線的に減少するが、臨界圧力 P_c より高压側では T_C は一定温度へと近づき、同時に磁化の温度変化が連続的な 2 次転移へ移行する。 P_c は R の原子番号の増加に伴って小さくなる系統性があり、R=Dy では $P_c > 4$ GPa³⁹), R=Ho, Er ではそれぞれ $P_c=3.0, 2.5$ GPa⁴⁰)である。この顕著な圧力変化には Co 3d 電子の磁性との強い相関が期待されるが、これまで電気抵抗率や比熱などによる間接的な議論に留まってお^{40,41}), これを直接的に検証した実験はなかった。そこで筆者らは、RCo₂ に対して R L_2 -吸収端での XMCD スペクトルから Co 3d 電子の磁性の圧力変化のみを抽出し、その R 依存性を調べた^{42,43}).

Fig. 8 に、代表的な圧力に対する RCo₂ の R L_2 -吸収端 XAS および XMCD スペクトルを示す。XMCD スペクトルは負から正へと変化する分散型形状であり、その圧力変化は主に負のピーク (**Fig. 8** 中の矢印) に観測された。このエネルギー位置の XMCD では、R に隣接した Co が有する磁気モーメントの影響が R 5d-Co 3d 軌道混成を介して出現する²⁸). 圧力の増加とともに、すべての R に対して負のピークの強度が増大しており、~4 GPa ではスペクトル形状が参照試料の RAl₂ のそれに近づく。RAl₂ では磁性原子は R のみであるため、隣接磁性原子からの影響はない。従って高压側でみられた RCo₂ と RAl₂ の XMCD スペクトルの類似は、加圧による Co の磁気モーメントの減少を示していると考えられる。

本研究では RCo₂ と RAl₂ の XMCD の差分を抽出し、その積分強度が Co の磁気モーメント (M_{Co}) に比例するとして M_{Co} を求めた⁴²). **Fig. 9** は、この解析から導出され

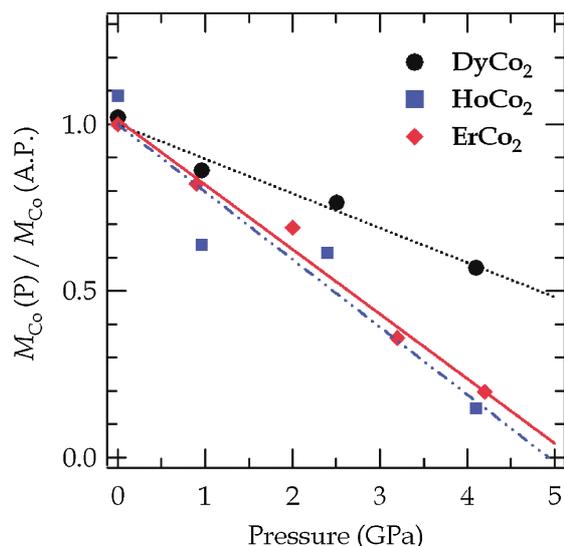


Fig. 9 Relative Co magnetic moment $M_{Co}(P)/M_{Co}(A.P.)$ as a function of pressure. Dotted, dashed, and solid lines represent the fitting results for the linear function.

た M_{Co} の圧力変化であり、常圧の M_{Co} を 1 に規格化したものを比較している。その結果、R に依らず M_{Co} は圧力とともに直線的に減少することが示された。また、R=Ho と Er では、約 5 GPa で M_{Co} が消失するのにに対し、R=Dy では常圧からの M_{Co} の減少量が半分程度と小さい。R=Ho と Er では P_c 以上の 2 次転移の圧力領域でも M_{Co} は常圧の約半分が残存し、5 GPa 以上で R の磁気モーメントだけが強磁性秩序すると考えられる。この結果から、DyCo₂ は HoCo₂ や ErCo₂ よりも加圧に対して安定な Co の磁気状態を有するといえる。その原因として Dy に由来した内部磁場と結晶格子の増大が考えられるが、そのどちらが Co の磁気状態に寄与するかはまだ結論に至っていない。現在、フェリ磁性相での圧縮率測定を進めており、その結果が強磁性安定性に関する有益な情報を与えるものと期待される。

4. まとめと将来展望

本稿では、最近の高圧下 XMCD の進展について、実験装置と研究例を示して概説した。ここで紹介した Mn₃GaC の圧力誘起強磁性や RCo₂ における Co の磁気モーメントの不安定性は、XMCD の特長と測定技術の進歩によって初めて導かれた研究成果である。この他にも、磁気秩序に関する研究^{10,44-47}), 価数揺動系物質に関する研究⁴⁸), 磁気体積効果に関する研究⁴⁹⁻⁵¹)などが高圧下 XMCD の成果として挙げられる。我々は、「高圧」という外場パラメータに加え、低温、強磁場との融合によって複合環境下 XMCD を構築した。測定領域の拡張によって得られた磁気相図は、新奇の磁気相に到達できるだけでなく、マクロな物性測定だけでは得られない元素選択的かつ

電子殻選択的な原子レベルでの知見を提供するため，物性研究者の新たな興味を惹きつけている。

今後，それぞれの外場が「極限」の領域へ近づくことで，XMCD による「多重極限環境」での物性研究が展開される。そこでは複数の外場パラメータが誘起する量子相転移の基礎物性と電子状態，高圧下での新物質合成とその化学状態および物性変化，地球内部の物質構造と物性変化など，地球惑星科学にも踏み込んだ未踏の物理現象が研究対象となるだろう。極低温（mK 領域）の XMCD 測定は未だ報告がないが，パルス磁場による 40 T の強磁場下 XMCD 測定は既に実現しており⁵⁰⁾，さらに高磁場への展開も期待される。また，高圧力では DAC による 400 GPa を越える静的な圧力発生が可能となった⁵⁵⁾。個々の極端条件を融合した「多重極限環境」XMCD 測定を実現するためには，多くの装置開発も必要となってくる。例えば，実験条件に依存しないその場での圧力制御機構，希釈冷凍機へ導入可能な DAC やパルス磁場に対応可能な非金属・超小型 DAC などが挙げられる。また，「多重極限環境」はそれを維持できる時間が測定の律速となろう。そのような環境下での分光測定には放射光のパルス特性との相性がよい。現在，開発が進められている XFEL や ERL が生み出す超高輝度短パルス光が「多重極限環境」XMCD と融合することで，常識を超えた物理現象の発見に繋がると期待している。

謝辞

ここで紹介された内容は，高輝度光科学研究センターの大石泰生氏，鈴木基寛氏，水牧仁一朗氏，湯本博勝氏，大橋治彦氏，広島大学の宮本祥太氏，渡邊真二氏，愛媛大学の入船徹男氏，住友電工の角谷均氏，フランス国立科学研究センター（CNRS）の D. Fruchart 氏，ならびにスペイン Zaragoza 大学の J. Chaboy 氏との共同研究によるものである。ここに感謝いたします。また，これらの研究は科学研究費若手研究（B）課題番号 16740203，および基盤研究（B）課題番号 12440103 の補助を受けて実施され，SPRING-8 利用研究課題（課題番号 2000A0383，2001A0427，2002A0489，2003A0653，2003A0654，2004A0020，2005A0176，2007A2061，2007B1402，2008A1972）の下で推進されたものである。

参考文献

- G. Schutz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).
- C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma and S. Modesti: *Phys. Rev.* **B42**, 7262 (1990).
- T. Koide, T. Shidara, M. Yuri, N. Kandaka and H. Fukutani: *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2592 (1991).
- B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 5291 (1992).
- P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- D. Haskel, Y. C. Tseng, N. M. Souza-Neto, J. C. Lang, S. Sinogeikin, Ya. Mudryk, K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky: *High Pressure Research* **28**, 185 (2008).
- F. Baudelet, O. Mathon, J. P. Itié, A. Polian, J. P. Kappler and S. Pascarelli: *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 346003 (2009).
- G. Aquilanti, O. Mathon and S. Pascarelli: *J. Synchrotron Rad.* **16**, 699 (2009).
- N. Ishimatsu, Y. Ohishi, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Ito, H. Maruyama, S. Nasu, T. Kawakami and O. Shimomura: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **A467-468**, 1061 (2001).
- N. Kawamura, S. Tsutsui, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, H. Maruyama, H. Sugawara and H. Sato: *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012020 (2009).
- N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Yumoto, H. Ohashi, T. Matsuoka, Y. Ohishi and M. Suzuki: in preparation.
- M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1488 (1998).
- 石松直樹，圓山 裕，河村直己：日本結晶学会誌 **49**, 279 (2007).
- N. Kawamura, N. Ishimatsu and H. Maruyama: *J. Synchrotron Rad.* **16**, 730 (2009).
- H. Yumoto, K. Hirata, A. Nisawa, G. Ueno, M. Sato, J. Y. Son, T. Koganezawa, M. Machida, T. Muro, I. Hirose, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Ohashi, M. Yamamoto, Y. Watanabe and S. Goto: *Proc. of SPIE* **7448**, 74480Z (2009).
- Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi and H. Hori: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116801 (2004).
- J. S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J. D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I. G. de Muro, K. Suzuki, F. Plazaola and T. Rojo: *Nano Lett.* **8**, 661 (2008).
- N. Ishimatsu, M. Yamada, H. Maruyama, N. Kawamura and M. Suzuki: *SRMS-5 Conference*, SRMS5-185, (2006).
- H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner and D. J. Steinberg: *J. Appl. Phys.* **49**, 3276 (1978).
- N. C. Holmes, J. A. Moriarty, G. R. Gathers and W. J. Nellis: *J. Appl. Phys.* **66**, 2962 (1989).
- O. L. Anderson, D. G. Isaak and S. Yamamoto: *J. Appl. Phys.* **65**, 1534 (1989).
- N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Suzuki, Y. Ohishi and O. Shimomura: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B238**, 167 (2005).
- T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya: *Nature* **421**, 599 (2003).
- K. Matsumoto, H. Maruyama, N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Yumoto, H. Ohashi, M. Suzuki, T. Irifune and H. Sumiya: submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.*
- J. Igarashi and K. Hirai: *Phys. Rev.* **B50**, 17820 (1994).
- K. Asakura, J. Nakahara, I. Harada, H. Ogasawara, K. Fukui and A. Kontani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2771 (2002).
- I. Harada, K. Asakura, A. Fujiwara and A. Kotani: *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **136**, 125 (2004).
- J. Chaboy, M. A. Laguna-Maruco, C. Piquer, R. Boada, H. Maruyama and N. Kawamura: *J. Synchrotron Rad.* **15**, 440 (2008).
- T. Kanomata, K. Shirakawa and T. Kaneko: *J. Mag. Mater.* **65**, 76 (1987).
- D. Fruchart and E. F. Bertaut: *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 781 (1978).
- K. Kamishima, M. I. Bartashevich, T. Goto, M. Kikuchi and

- T. Kanomata: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1748 (1998).
- 32) T. Kaneko, T. Kanomata and K. Shirakawa: J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 4047 (1987).
- 33) N. Kawamura, H. Maruyama, M. Suzuki and T. Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 074716 (2007).
- 34) M. Takahashi and J. Igarashi: Phys. Rev. **B67**, 245104 (2003).
- 35) N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Isshiki, Y. Komatsu and H. Maruyama: Physica Scripta **T115**, 591 (2005).
- 36) E. Gratz and A. S. Markosyan: J. Phys: Condens. Matter **13**, R385 (2001).
- 37) H. Yamada, J. Inoue, K. Terao, S. Kanda and M. Shimizu: J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 1943 (1984).
- 38) R. Minakata, M. Shiga and Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 1435 (1976).
- 39) N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, Y. Ohishi and O. Shimomura: Nucl. Instrum. Methods **B238**, 167 (2005).
- 40) O. Syshchenko, T. Fujita, V. Sechovsk'y, M. Diviš and H. Fujii: J. Alloys Compd. **317-318**, 438 (2001).
- 41) R. Hauser, E. Bauer and E. Gratz: Phys. Rev. **B57**, 2904 (1998).
- 42) N. Ishimatsu, S. Miyamoto, H. Maruyama, J. Chaboy, M. A. Laguna-Marco and N. Kawamura: Phys. Rev. **B75**, 180402 (2007).
- 43) S. Watanabe, N. Ishimatsu, H. Maruyama, J. Chaboy, M. A. Laguna-Marco, R. Boada and N. Kawamura: J. Phys.: Conf. Ser. **190**, 012021 (2009).
- 44) N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Suzuki, Y. Ohishi, M. Ito, S. Nasu, T. Kawakami and O. Shimomura: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 2372 (2003).
- 45) E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, J. P. Itie, F. Baudelet, O. Mathon and S. Pascarelli: Phys. Rev. Lett. **94**, 075502 (2005).
- 46) N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Suzuki, Y. Ohishi and O. Shimomura: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 064703 (2007).
- 47) N. M. Souza-Neto, D. Haskel, Y. C. Tseng and G. Lapertot: Phys. Rev. Lett. **102**, 057206 (2009).
- 48) K. Matsubayashi, N. Katayama, K. Ohgushi, K. Munakata, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, M. Isobe, Y. Ueda, M. Hedo, I. Umehara and Y. Uwatoko: submitted to Phys. Rev. B.
- 49) P. Gorria, D. Martinez-Blanco, M. J. Perez, J. A. Blanco, A. Hernando, M. A. Laguna-Marco, D. Haskel, N. Souza-Neto, R. I. Smith, W. G. Marshall, G. Garbarino, M. Mezouar, A. Fernandez-Martinez, J. Chaboy, L. F. Barquin, J. A. Rodriguez Castrillon, M. Moldovan, J. I. Garcia Alonso, J. Zhang, A. Llobet and J. S. Jiang: Phys. Rev. **B80**, 064421 (2009).
- 50) L. Nataf, F. Decremps, J. C. Chervin, O. Mathon, S. Pascarelli, J. Kamarad, F. Baudelet, A. Congeduti and J. P. Itie: Phys. Rev. **B80**, 134404 (2009).
- 51) H. Maruyama, N. Ishimatsu, D. Kaneda and N. Kawamura: in preparation.
- 52) 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).
- 53) 赤浜裕一, 川村春樹: 高圧力の科学と技術 **19**, 248 (2009).

● 著者紹介 ●



河村直己

財団法人 高輝度光科学研究センター
(JASRI/SPRing-8)・副主幹研究員
E-mail: naochan@spring8.or.jp
専門: X線磁気分光

【略歴】

1999年岡山大学大学院自然科学研究科物質科学専攻博士課程修了, 博士(理学)。1999年-2001年理化学研究所播磨研究所X線干渉光学研究室基礎科学特別研究員。2001年-高輝度光科学研究センター研究員。2005年4月より現職。



圓山 裕

広島大学大学院理学研究科・教授
E-mail: maruyama@sci.hiroshima-u.ac.jp
専門: X線磁気分光, 磁性物理

【略歴】

1980年岡山大学大学院理学研究科修士課程修了。1981-1983年フランス国立科学研究センター高磁場研究所客員研究員。1985年-1993年岡山大学理学部助手, (1986年, 理学博士, 広島大学)。1993年-2000年同助教授。2001年より現職。



石松直樹

広島大学大学院理学研究科・助教
E-mail: naoki@sci.hiroshima-u.ac.jp
専門: 放射光による高圧物性

【略歴】

1999年東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻博士課程修了, 博士(理学)。1999年-2001年日本原子力研究所関西研究所博士研究員。2001年9月より現職。

Study of magnetism at high pressure using x-ray magnetic circular dichroism in hard x-ray region ～Development of XMCD measurement under high pressure, high magnetic field and low temperature～

Naomi KAWAMURA Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI/SPring-8),
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan
Naoki ISHIMATSU Graduate School of Science, Hiroshima University
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan
Hiroshi MARUYAMA Graduate School of Science, Hiroshima University
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan

Abstract X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) is a powerful tool to investigate the electronic and magnetic states for constituent element in ferromagnetic materials. Recently, study of magnetism under multiple conditions such as high pressure, high magnetic field, and low temperature, has been actively performed at the third generation synchrotron radiation facilities. To realize the XMCD measurement with high accuracy and high sensitivity, a focusing mirror system, *in situ* pressure measurement, and sample environments under the multiple conditions have been installed at SPring-8 BL39XU. Consequently, 2 K, 10 T, and 170 GPa condition is available for the XMCD measurements. The XMCD under multiple conditions has now opened out a new approach to material science.
