X線とレーザーによる遷移金属化合物の秩序と ダイナミクス研究

兵庫県立大学大学院理学研究科 和達 大樹 1

遷移金属化合物は、高温超伝導、巨大磁気抵抗効果、マルチフェロイック性、金属絶縁体 転移などの興味深い性質のために、物性物理学において常に注目を集めている。これらの 系では d 軌道や f 軌道が部分的に埋まっており、そのため電子が電荷、軌道、スピンの 3つの自由度を持つ。

上記の多彩な性質の背景にはほとんどの場合、電荷・スピン・

軌道 の秩序が起こっており、このような秩序状態を観測することが極めて重要である。本講義 では、シンクトロン放射光とX線自由電子レーザーを用いた秩序状態とそのダイナミクス 研究を紹介する。特に強調したいのは、その超高速なダイナミクス、特にピコ秒程度以下 の領域の現象であり、時間分解X線回折・分光による例を示す。X線によるピコ秒以下の 現象の観測は、X線自由電子レーザー施設、日本のSACLA などの登場によって急速な発 展を見せている。そして、超短パルスレーザーを組み合わせたポンプ・プローブ型の時間 分解測定により、ピコ秒以下のスケールでの格子振動などの格子ダイナミクスや、強磁性 体の磁化が消える(消磁)スピンのダイナミクスが実時間で観測されている。これらの研 究により、今後は物性物理学の最大のテーマとも言うべき磁性研究における大きなブレー クスルーが期待できる。また、大型施設によらず実験室光源で X 線を得る試みも、進展 が大きな分野である。X線による物性研究の幅広さ、面白さ、将来性などを感じていただ きたい。

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、電子状態のダイナミ クスが報告されている。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

¹E-mail: wadati@sci.u-hyogo.ac.jp

る。光誘起したスピンや電荷のダイナミクスは、時間分解 X 線測定により、直接観測す ることができる。

超高速 X 線源における最近の最も重要な発展は、X 線自由電子レーザー(XFEL)の出 現であると言える [2, 3]。XFEL は、それ以前に利用可能であった放射光 X 線よりも何桁 もパルス強度が高く、幅が 10 - 100 fs のコヒーレント X 線のパルスであり、電子加速器 の技術の進歩によって可能となった。以前の X 線源であるシンクロトロン放射光は主に 静的な測定に使われているが、XFEL はその性質上、格子振動やスピン応答の時間スケー ルで動的に物質を研究するのに適している。表 1 に、世界中のさまざまな XFEL 施設の 特性パラメータである、光子ビームのエネルギーの範囲、パルスエネルギーと長さ、繰り 返し周波数を、国名、ビームライン名とともに示す [4]。パルス幅が 10 - 100 fs 程度の範 囲であり、パルス強度が 1 mJ 程度と非常に高いことを示している。

		Photon	X-ray pulse	X-ray pulse	
Country	Name	energy (keV)	energy (mJ)	length (fs)	Rep. rate (Hz)
Japan	SACLA BL2, 3	4-20	0.1 - 1	2-10	60
	SACLA BL1	0.04 - 0.15	0.1	60	60
Italy	FERMI-FEL-1	0.01 - 0.06	0.08 - 0.2	40-90	10(50)
	FERMI-FEL-2	0.06 - 0.3	0.01 – 0.1	20 - 50	10(50)
Germany	FLASH1	0.02 - 0.3	0.01 – 0.5	30-200	$(1-800) \times 10$
	FLASH2	0.01 – 0.3	0.01 - 1	10 - 200	$(1-800) \times 10$
Korea	PAL-XFEL	2.5 - 15	0.8 - 1.5	5-50	60
		0.25 - 1.2	0.2	5 - 50	60
Switzerland	SwissFEL	1.8-12.4	1	10-70	100
Europe	XFEL-SASE1,2	3-25	2	10-100	2700×10
	XFEL-SASE3	0.2 - 3	2	10 - 100	2700×10
USA	LCLS	0.3–12	2-4	2-500	120

表 1: 世界中のさまざまな XFEL 施設の特性パラメータ [4]。

超伝導 RF 加速器(超伝導高周波加速器)の技術を活用し、高い周波数で超高速 X 線パルスを提供する次世代の XFEL が現在開発中である。米国の XFEL 施設である LCLS の アップグレードプロジェクト(LCLS-II)は、最大 1MHz の繰り返し率の軟 X 線を生み出 す次世代の XFEL の最初のものとなる。

本稿では遷移金属化合物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線測定による研究例を紹介する。まず、次章で電磁波の波長とエネ ルギーを説明する。そして、時間分解X線測定の理解に必要な知識を述べた後、時間分 解X線測定の研究例を述べる。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 電磁波の波長とエネルギー

図1は、電磁波の赤外線からX線領域を示しており、波長を上部に、光子エネルギー を下部に示している [5]。示されている主なスペクトル領域には左から順に以下のものが ある。

- 格子振動など熱現象に関連する赤外線 (IR)。
- 赤から紫までの可視領域。人間はこの範囲の電磁波のみ見ることができる。
- 日焼けや電離放射線に関連する紫外線 (UV)。そして、極紫外線 (EUV) と軟 X 線。
- そして硬X線。これは、医療用X線、および回折などの技術を利用した金属や生体 物質の分析に使われる。



図 1: 電磁波の波長とエネルギー [5]。

可視光は典型的には、赤(650 nm)、緑(530 nm)、および青(470 nm)の波長であり、エネルギーでは 1.5 - 3 eV 程度となる。

遷移金属化合物の場合、 $3d \times 0$ 場合は $2p \to 3d$ 、 $4f \times 0$ 場合は $3d \to 4f$ 、 $5d \times 0$ 場合 は $2p \to 5d \otimes 0$ 吸収端のエネルギーのX線を用いることで、それぞれ3d、4f、 $5d \otimes 0$ 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。

光のエネルギーħωと波長λには以下の関係式がある。

$$\hbar\omega \cdot \lambda = 1239.842 \text{ eV nm} \tag{1}$$

1ワットに必要な光子数は、波長を nm の単位で書くと

1 watt
$$\rightarrow 5.034 \times 10^{15} \lambda \text{ [nm]} \frac{\text{photons}}{\text{s}}$$
 (2)

となる。例えば、波長1 nm の軟 X 線のエネルギーは 1240 eV であり、1 ワットに対応す る光子数は 5.034 × 10¹⁵ photons/s となる。

3 時間分解X線測定の理解のために

3.1 時間分解 X 線測定

フェムト秒オーダーの時間幅のレーザーをポンプ光、放射光 X 線あるいは XFEL をプ ローブ光として、ポンププローブ型の測定を行うことができる。典型的な時間分解 X 線 測定のセットアップの概略図を図 2 に示す。チタンサファイアレーザー (エネルギー 1.5 eV、繰り返し周波数 1 kHz)をポンプ光として用いている。典型的なパルス幅は 50 fs 程 度である。プローブ光は放射光 X 線であり、パルス幅が 50 ps 程度である。そのため、こ の時間分解測定における時間分解能は、放射光 X 線のパルス幅である 50 ps 程度となる。



図 2:時間分解X線測定のセットアップの概略図。

物質中の格子振動やスピン応答の時間スケールに到達するためには、1 ps 以下の時間分 解能が必要となる。放射光 X 線を用いてフェムト秒スケールの X 線パルスを作り出す方法 として、レーザースライシングがあり、ドイツの BESSY II などで行われている。しかし、 普通の放射光 X 線の強度の 10⁻⁷ 倍程度に激減させて測定しなければならず、効率的な測 定にはほど遠いものとなる。そこで、フェムトスケールの X 線源と XFEL が登場した。自 己増幅自発放射 (SASE) 型による XFEL が例えばアメリカの LCLS や日本の SACLA とし て稼働している。これらの XFEL で得られる X 線パルスは、完全なコヒーレンスを持ち、 放射光 X 線に比べて輝度が 10 億倍程度強く、パルス幅は 1/1000 程度 (約 50 fs) まで短く なる、という特徴を持つ。²

3.2 3温度モデル

レーザーにより励起された状態の記述は、図3(a)に示すように、3つの相互作用する 自由度、すなわち電子、格子、スピンを含むモデルにより定性的に説明できる[6]。これ

²ここでいう輝度とはピーク輝度であり、単位時間、単位立体角、単位光源面積あたり、単位光子エネル ギーバンド幅に放出される光子数として、単位は photons/mrad²/mm²/sec in 0.1%b.w. などで表される。 高輝度というのは、全光子数が大きいということではなく、光の密度が高いということに注意が必要であ る。

らの3つの自由度は、異なる起源による相互作用によって結びついている。これらの各自 由度には、特定の有効温度を割り当てることができ、電子温度を*T_e、*格子温度を*T_l、ス ピン温度をT_sと示す。すると、<i>T_e、T_l、T_s*の時間発展は、下記のような現象論的な3温 度モデルで記述できる。

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = -G_{el}(T_e - T_l) - G_{es}(T_e - T_s) + P(t)$$
(3)

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = -G_{es}(T_s - T_e) - G_{sl}(T_s - T_l)$$

$$\tag{4}$$

$$C_l \frac{dT_l}{dt} = -G_{el}(T_l - T_e) - G_{sl}(T_l - T_s)$$
(5)

ここで、*G_{el}* は電子と格子の相互作用、*G_{es}* は電子とスピンの相互作用、*G_{sl}* はスピンと格 子の相互作用を示す。これらは現象論的なパラメーターであり、相互作用のメカニズムの 詳細が不明なままでも、相互作用の大きさを比較して議論可能となる。*C_e、C_s、C_l* はそ れぞれ、電子、スピン、格子の熱容量である。*P(t)* はレーザー照射による電子温度上昇 を示す。

有効温度がどこまで上昇するかは、熱容量の大きさによって決まる。例えば、普通の物 質では C_e は C_l よりも 1-2 桁小さく、 T_e はレーザーによる励起後最初の数十 fs 程度以内に 数千 K に達するが、 T_l は比較的低温のままでいることができる。フェムト秒レーザーで 励起した後の T_e 、 T_s 、 T_l の様子を図 3 (b) に示す [6]。金属と誘電体(絶縁体)で T_s の振 る舞いが異なる様子が見られている。



図 3: 3 温度モデル [6]。(a) 相互作用する電子、スピン、格子。(b) レーザーパルス照射後 の電子、スピン、格子の温度の振る舞い。*t* = 0 を中心とするパルスは、照射レーザーの 強度を表す。

レーザー励起後に起きるプロセスは典型的には下記のように考えられる。

- 1. レーザーが可視~赤外の領域では、電子のみがレーザー照射に応答し、ほぼ瞬時に 光子を吸収する。そのため、まずレーザーが試料に当たり、1 fs 程度の時間スケー ルで電子ホール対を生成する。
- 2. 電子系は、50 500 fs 程度以内で、電子電子相互作用によって高温の T_e に平衡化 する。
- 3. 平衡化した電子励起は、100 fs –1 ps 程度の電子格子相互作用時間によって決まる 時間スケールで格子を加熱し、*T_l*を増加させる。

このように、1 ps 程度たつと電子系と格子系は互いに熱平衡、すなわち $T_e = T_l$ となる。 次の疑問は、「スピン温度 T_s はどのようにふるまうのか?」ということになる。

磁化の本質は角運動量であるため、エネルギーとは別に、角運動量の保存を考える必要 がある。レーザー照射により磁化を消す消磁の過程は、一定量の角運動量をスピン系から 取り除く必要がある。一般的に言えば、電子系と格子系の両方が、一時的であってもこの 角運動量を吸収できる。スピン格子相互作用は通常、結晶磁気異方性である 100 µeV と同 程度であると考えられる。従って、対応するスピン格子相互作用時間は、数百 ps 程度と 非常に長くなると理論的には予想されていた。その一方、「実験的に観測してみるとどの ようになるのか?」という疑問が生じる。そのためには、次節以下に述べる、時間分解磁 気光学測定を行う必要がある。

3.3 磁気光学効果

磁化測定の強力な実験手法は、超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いるものである。その 一方、レーザー照射下での fs スケールでの磁化を観測するには SQUID を用いることはで きず、磁気光学効果を用いてスピンダイナミクスが調べられている。磁気光学効果で最も 分かりやすいものはファラデー効果と磁気光学カー効果 (MOKE) である。物質を偏光し た光が透過するとき、試料の磁化の方向に応じて偏光面が回転したり、楕円偏光になった りする現象はファラデー効果と呼ばれる。また、反射光に対する同様の効果はカー効果と 呼ばれる。

可視~赤外の領域では、偏光面の回転が比較的容易に検出できるため、これらの効果が よく用いられている。例えば鉄の場合は、578 nm の可視光を当ててファラデー効果を観 測すると、旋光角は3.825×10⁵ (deg/cm) となる。すなわち厚さ 1 cm あたり約 380000° となるが、実際には 1 cm もの厚さの鉄では可視光は透過しない。例えば、30 nm の厚さ の鉄では透過率は約 70 %であり、回転角は約 1° となる。一方 MOKE では、同じく鉄の 場合 0.75 eV の赤外線を当てて観測すると 0.87° となる。これらの数値は文献 [7] のもの を用いた。 ここで、磁性体とキラル試料における光の透過の様子を比較する。キラル試料として は、グルコースの水溶液や、キラル分子からなる単結晶などを考えることができる。図4 に、直線偏光の光がキラル試料と磁性体を透過した場合(上段)と、反射後の同じ試料を 通過した場合(下段)の比較を示す [8]。例えば、キラル試料として右巻きらせんの場合 を考える。光から見ると、行きも帰りも同じように右巻きらせんに見える。従って、偏光 面の回転はらせんのヘリシティに従い、光の伝播方向に対する回転方向は同じとなる。光 の伝播方向が行き帰りで逆となるため、反射波は元の偏光に戻る。



図 4: 直線偏光の光がキラル試料と磁性体を透過した場合(上段)と、反射後の同じ試料 を通過した場合(下段)の比較 [8]。

磁性体試料は、行きと帰りで光からは異なって見える。磁化 *M* はベクトルであり、こ のベクトルが光の伝搬方向を指しているか反対を向いているかが重要となる。偏光ベクト ルが行きに時計回りに θ だけ回転すると、帰りに反時計回りに θ 回転する。試料を行き来 すると 2 つの電場ベクトルの回転が足し合わされ、最終的な回転角は 2θ になる。このよ うに、磁性体のファラデー効果は、キラル試料の旋光性とは大きく異なる現象と言える。

X線領域においては、偏光角の検出が難しいこともあり、円偏光を用いた磁気円二色性 (MCD) がよく用いられる。これは、磁化の向きを一方向にそろえた磁性体に、磁化の向 きと平行に右円偏光と左円偏光を照射したときの吸収の差である。これは、4章の具体例 で説明する。

3.4 超高速消磁

このような磁気光学効果を用いてスピンダイナミクスが調べられている。時間幅 Δt_1 の 強いポンプパルスを使用して電子ホール対を励起する。そして、時間幅 Δt_2 の弱いプロー ブパルスをポンプに対する遅延時間を変えて、MOKE によって磁化のダイナミクスの情 報を取得する。1 ps 以下の時間分解能を持つこのような時間分解 MOKE の最初の測定は、 Beaurepaire らによって行われた [9]。Beaurepaire らは、2 eV のエネルギーで 7 mJ/cm² の強度のポンプ光を用い、 $\Delta t_1 = \Delta t_2 = 60$ fs 幅のレーザーパルスを使った測定を行った。 図 5 (a) に、多結晶 Ni 膜の結果を示す。ポンプパルスがない場合の残留磁化に対する Ni 薄膜の残留磁化を測定するため、MOKE における直線偏光プローブパルスの偏光面の回 転を用いている。ポンプとプローブパルス間の遅延時間を変化させると、磁化は最初の約 1 ps の時間スケールで急速な減少を示し、次の 15 ps までの遅延時間で約 2/3 のプラトー で飽和するような、遅い回復を示す。



図 5: 磁性体に対するレーザー照射効果。(a) MgF₂ 上の 20 nm の厚さの多結晶 Ni 膜から の時間分解カー効果 [9]。(b) Gd₂₂Fe_{74.6}Co_{3.4} の磁区に対する円偏光レーザーパルス照射 の効果 [10]。

このようにこの研究は、1 ps 以下の時間スケールで超高速な消磁を示しており、数百 ps のスピン-格子緩和時間に基づく予想と矛盾するため、大きな注目を集めた。超高速ス ピンダイナミクスという研究分野の嚆矢たる論文と言える。フェムト秒の超高速消磁が初 めて観測された後、金属では、スピンと他の2つである電子、格子の間に、はるかに強い 結合があることが明らかになった。100 fs よりも速い消磁の原因となる効果的な電子スピ ンまたはフォノンスピン結合のメカニズムは、現在まで活発な議論の対象となっており、 まだ明確な結論は得られていない。

3.5 レーザー励起磁化反転

外部磁場の存在下での磁性体に対するレーザー照射による加熱は、磁化反転を介して少 しの情報を記録するために、熱磁気書き込みで使用されている。そのような記録において 実現できる究極の速度を明らかにすることは、磁気記録と情報処理の将来の発展のために 興味深い問題である。フェムト秒レーザーパルスによって引き起こされる高速な磁化反転 は、フェリ磁性体である GdFeCo 合金で調べられた。そして、磁化と反平行に向けられた 外部磁場 (保磁力よりも小さい強さ)をかけながらの測定により、フェムト秒レーザー励 起により材料が完全に消磁され、磁化が反転した状態で磁気秩序がゆっくりと回復するこ とが分かった。

このように、外部磁場下での GdFeCo のレーザー照射による加熱が、その後の超高速磁 化反転を引き起こす様子が明らかになった。このメカニズムの一つとして、円偏光のフェ ムト秒レーザーパルスが、逆ファラデー効果により、短い磁場パルスとして働くことが考 えられている。このようなレーザーパルスを用いて、磁区の磁化を完全に反転させること ができるか?という疑問が次に生じる。

そこで、図5 (b) に示すように、GdFeCo 合金薄膜の試料に対するレーザー照射効果の ファラデー顕微鏡による観測が行われた。そこでは、磁化が「上」と「下」のドメインは、 それぞれ白と黒の領域として観測される。この試料を励起するために、チタンサファイア レーザーからのレーザーパルスを 800 nm の波長、1 kHz の繰り返し率、40 fs のパルス幅 で使用している。レーザーパルスは、試料表面に垂直に当てている。単一の時間幅 40 fs のレーザーパルスによる励起が磁化を逆転させるのに十分であるかどうかを明確に判断す るために、各パルスが異なるスポットに到達するように、レーザービームをサンプル上で 高速に掃引している。σ⁺ パルスは黒い磁区の磁化を反転するが、白い磁区の磁化には影 響していない。σ⁻ パルスの場合は、逆の状況となっている。従って、単一の 40 fs のレー ザーパルスが存在する間に記録を行うことが可能となる。これらの実験は、外部磁場の助 けを借りずに、単一の 40 fs の円偏光レーザーパルスによって光による磁化反転を実現で きることを明確に示している。

この後、レーザー励起磁化反転が可能となる条件として、垂直磁気異方性を持つこと、 補償温度を持つフェリ磁性体であることなどが提唱された。その後、強磁性 Pt/Co 薄膜 において同様の現象が観測され [11]、フェリ磁性であることは必要ないと考えられるよう になった。このようにメカニズムなどは不明であるが、2つ以上の磁性元素を持つ系で起 こる現象であることは共通している。

3.6 時間分解能の効果

ここでは、レーザー照射後のダイナミクスが、有限の時間分解能でどのように観測され るかを示す。まず、*t* = 0 にレーザー照射された時のダイナミクスを下記のように指数関 数 f(t) として考える。

$$f(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ a(1 - \exp(-\lambda t)) & (t \ge 0) \end{cases}$$

ここに、プローブ光の遅延時間を0とし、有限の時間分解能によりぼやける効果を、下記のようにガウシアン g(t) として考える。

$$g(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp(-t^2/2\sigma^2) \tag{6}$$

すると、実際に測定されるものは $f(t) \ge g(t)$ の畳み込み $h(t) \ge$ なり、

$$h(t) = (f * g)(t) \tag{7}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} f(t-y)g(y)dy$$
(8)

$$= \frac{a}{2} \left(\operatorname{erfc}\left(\frac{-t}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \exp\left(\frac{\lambda^2 \sigma^2}{2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\lambda \sigma^2 - t}{\sqrt{2}\sigma}\right) \exp(-\lambda t) \right)$$
(9)

となる。ここで、erfc(x) は相補誤差関数と呼ばれ、

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-y^2) dy$$
 (10)

と書ける。図 6 に $\lambda = 1, \sigma = 0.4$ としたときの f(t) と h(t) を示す。実験結果の Fitting に は式 (9) を用いることになる。



図 6: f(t)と時間幅を付けた h(t)。

4 時間分解測定X線測定によるスピンダイナミクス測定

4.1 格子のダイナミクス: LCLS での時間分解 X 線回折

ここでは、スピンダイナミクスに進む前に、アメリカの XFEL 施設である LCLS で行った、電荷整列した Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ (PCMO) 薄膜の時間分解 X 線回折の結果 [12] を紹介

する。PCMO のように Mn の平均価数が 3.5 価をとる系では、Mn^{3.5+} が低温で Mn³⁺ と Mn⁴⁺ に電荷整列し、それに伴って軌道やスピンの整列や格子変形も生じる [13]。PCMO 薄膜の場合、立方晶の表記で (011) 方向のペロブスカイト基板を用いることで、PCMO の バルクに非常に近い性質の薄膜ができることが報告された [14]。そこで、PCMO 薄膜の 時間分解 X 線回折を行った。800 nm のレーザーでポンプし、X 線でプローブするポンプ プローブ型の測定である。800 nm のレーザーは、主に Mn³⁺ サイト内での励起を起こし、電荷整列に伴う Jahn-Teller 歪みを緩和すると考えられる。PCMO 薄膜の厚さは 40 nm 程 度であり、800 nm のレーザーの侵入長とほぼ同じである。薄膜試料の場合、試料全体が 励起されるため変化の検出が容易であるという大きな長所がある。測定中の試料温度は液 体窒素吹付けにより 100 K 程度に保たれており、電荷軌道整列の起こる 220 K よりは十 分低温となっている。

X 線回折で観測したピークとしてここでは結晶構造の歪みを反映するピークであるミ ラー指数 (h k/2 0) について述べる (ここでは、単純ペロブスカイト構造の $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 構造を単位胞としている。)。図7 (a) に ($\overline{2} 1/2 0$) の時間分解 X 線回折測定の結果を示す。 ここで t = 0 がポンプレーザーが当たった瞬間である。Mn 1s 端の共鳴を用いない 6.53 keV で測定した ($\overline{2} 1/2 0$) ピークであり、結晶構造のひずみを反映する。ポンプ強度が弱 い時は 2.45 THz の周波数 (周期: ~ 0.4 ps) での強度の振動が見られている。これは、こ のような物質をレーザーパルスで励起した時に生じるコヒーレント光学フォノンのモード のうちで最も遅いものであり、図7 (b) のような最も重い原子である Pr/Ca サイトの動 きに対応する [15]。もう1つ重要な点は、よりレーザー強度を上げていくとピーク強度は 2 倍の周波数で振動するようになることである。下記のような時間に依存する原子ポテン シャル V(t) を仮定した計算を行った。

$$V(t) = -\frac{a}{2} \left(1 - \frac{n(t)}{n_c} \right) y_1^2 + \frac{b}{4} y_1^4 + \frac{c_{21}}{2} (y_2 - y_1)^2 + \frac{c_{32}}{2} (y_3 - y_2)^2 + \frac{c_{43}}{2} (y_4 - y_3)^2 + \frac{c_{43}}{2} (y_4 - y_4)^2 + \frac{c_{43}}$$

ここで、*y_i* は原子移動の座標であり、詳しくは文献 [12] を参照いただきたい。係数 *a*, *b*, *c_{ij}* は格子振動の周波数と原子質量によって決まるエネルギーである。*n*(*t*) がエネルギー 密度、*n_c* がその臨界値を示す。この式に基づく運動方程式を用いて格子のダイナミクスを モデル化し、レーザー強度を上げた場合の2倍の周波数の出現など、多くの実験結果が再 現されている。この一致は、この物質の電荷と軌道の秩序と原子の動きが協奏的に起こっ ていることをよく表している。



図 7: PCMO 薄膜の時間分解 X 線回折 [12]。(a) (2 1/2 0) の時間分解 X 線回折測定。一番上のデータが 0.45 mJ/cm² に対応する。 (b) Pr/Ca 原子の動き。

このように、この研究では PCMO 薄膜においてコヒーレントフォノンが実時間で観測 された。XFEL を用いた時間分解 X 線測定の有力さを強く感じることができた。この結 果を踏まえ、ここからはスピンダイナミクスについて述べる。

4.2 スピンのダイナミクス 1: BESSY II での時間分解 XMCD

21 世紀に入り、電子の自由度のうちスピンを用いるスピントロニクスが盛んに研究さ れている。デバイスにおいてその nm スケールの極小部分のみに磁場をかけることは難し いため、スピンの制御に磁場を使わずに光のみで行うことが求められている。磁性体の スピンを光によって制御することは、磁場を用いず非接触である点で、現代の物性物理学 において最重要テーマの1つとなっている。ここでは、ドイツの放射光施設 BESSY II で 行った、強磁性絶縁体である BaFeO₃ 単結晶薄膜 (*T_c* = 115 K [16, 17]) の時間分解 X 線 MCD (XMCD) 測定による研究について述べる [18]。同種の結晶構造を持つ SrFeO₃ が金 属であることから、レーザー照射による BaFeO₃ の金属化が可能であると予想され、実際 に磁化の消える消磁だけでなく絶縁体金属転移のダイナミクス観測に成功した。

XMCD 測定にはいくつかの方法があり、軟 X 線で静的な測定の場合は文献 [17] でも用 いられているように、試料電流を測定する全電子収量法が一般的である。ここでは軟 X 線 の反射率における XMCD を測定している。この手法では、パルス幅 50 fs のチタンサファ イアレーザー (波長: 800 nm)をポンプ光として、BESSY II の放射光軟 X 線をプローブ 光として用いている。時間分解測定の繰り返し周波数は 3 kHz であり、ポンプレーザーの 周波数によって決まっている。この測定の時間分解能は、放射光 X 線のパルス幅である 70 ps である。

図 8 (a) に、様々な励起レーザー強度での BaFeO₃ 薄膜の Fe $2p_{3/2}$ 端での XMCD 強度の 時間変化を示す。縦軸の値は、ポンプしていない場合の値で規格化している。t = 0 がポ ンプレーザー照射の瞬間であり、XMCD 強度の減少が見られている。ポンプ強度 (F) の 変化に伴い、XMCD 強度の時間変化は異なったふるまいを示す。F が 5.0 mJ/cm² 以下の ときは、消磁は 150 ps 程度とかなり遅く、400 ps 程度後に磁化の回復が見られる。Fが 6.6 mJ/cm²以上のときは、消磁は放射光のパルス幅である 70 ps 以下と速くなり、磁化の 回復は最初の 800 ps の間では見られない。我々は、これらの消磁ダイナミクスの異なっ た振る舞いを、強度 6.6 mJ/cm²以上のレーザーによる絶縁体金属転移によるものと考え た。図 8 (a) の結果より、BaFeO₃ 薄膜おいて図 8 (b) のようなレーザー照射による絶縁体 金属転移のメカニズムを考えた。ポンプレーザーの強度が 5.0 mJ/cm² のときは、BaFeO₃ 薄膜の磁化は 1000 ps 程度の時間スケールで回復する。この 1000 ps の時間スケールは、 電子・スピン・格子が熱平衡に達した後に熱拡散によって磁気転移温度以下まで試料を冷 やすのにかかる時間である。強いレーザー強度下での時間分解 X 線反射率の変化も 1000 ps 程度の時間スケールでの回復を示し、ここでも熱拡散が重要なメカニズムであること を示している。1000 ps 程度の時間でバンドギャップがゆっくり再び開くことは、強い励 起によって系が準安定状態となっていることを示す。このような金属状態の長い寿命のメ カニズムとしては、バンドギャップが閉じたことによって生まれた電子ホール対が、電子 電子と電子格子の相互作用を弱めることでバンドギャップが再び開くことを妨げている、 と考えられる。



図 8: BaFeO₃ 薄膜の (a) 時間分解 XMCD と (b) レーザー照射による金属絶縁体転移 [18]。

このように、強磁性絶縁体である BaFeO₃ 薄膜の電子状態と磁性のダイナミクスが、時間分解 XMCD 測定によって明らかになった。ポンプレーザーの強度が 5.0 mJ/cm² 以下の場合では、絶縁体に特徴的な 150 ps 程度の遅い消磁が観測され、反射率には変化が見られなかった。その一方で、レーザー強度が 6.6 mJ/cm² 以上の時は、反射率に変化が見られた。これは絶縁体から金属状態への転移を示し、その結果放射光のパルス幅である 70 ps 以下の早い消磁が見られている。BaFeO₃ 薄膜が絶縁体金属転移の境界付近にあるため、絶縁体相はキャリア密度に非常に敏感である。従って、図 8 (b) に示した絶縁体金

属転移の起源は、電子電子や電子格子の相互作用が遮蔽されることで安定化された準安定 状態への光誘起モット転移であると考えられる。

スピンのダイナミクス 2: SACLA での時間分解 XMCD 4.3

3.4章で述べたように、1ps以内にNiの強磁性が消えるという超高速消磁が明らかになっ て以降 [9]、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。最も注目されている現象の1つは、3.5章でも述べたフェリ磁 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。例えば、フェリ磁性合金 GdFeCo で初めて観測された、光のみによる円偏光依 存磁化制御 [10] があり、最近の研究ではフェリ磁性体だけでなく、Co/Pt 超格子薄膜な どの強磁性体であっても、円偏光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 [11]。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 のエネルギーの可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。

図 9 (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 セットアップである。ダイヤモンドX線移相子 [19]、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。エネルギー幅が約60 eV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 が得られる。

(a)



図 9: L1₀-FePt 薄膜の時間分解 XMCD [20]。(a) SACLA BL3 でのセットアップ。(b) 時 間分解測定の結果。SACLA で Pt を、実験室で Total を見ている。

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 [20]。測定試料は MgO(001) 基板上に成長させた厚さ 20 nm の L10-FePt の単結晶 薄膜である。Co/Pt 超格子薄膜やグラニュラーの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電荷結合素子 (MPCCD) 検出器による X 線蛍光収 量法を用いている。厚さ 50 μ m の亜鉛フィルターを使用して、強い弾性散乱の成分を除 去している。Pt $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ の吸収端 (~ 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。MPCCD 検出器により、Pt $L\alpha$ 蛍光線 ($3d \rightarrow 2p_{3/2}$) と して、エネルギーが 9.15 - 9.83 keV の範囲内の光子数を測定した。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。

図 9 (b) の Pt がポンププローブ遅延スキャンの結果である。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。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。この関数は 50 fs の時間分解能を反映するために、3.6 章で述べたよう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 τ (Pt) = 0.61±0.04 ps と得られた。このフィッティング結果は、図 9 (b) の破線で示されている。

さらに、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 MOKE 測定を行った。図 9 (b) の Total のように、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 ps [21] と近いものである。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 $L1_0$ -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 [22]。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。図 9 (b) から、 τ (total) < 0.1 ps および τ (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。

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、ポンプレーザーで励 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。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 の $M_{2,3}$ ($3p \rightarrow 3d$) の吸収端 54 eV と Pt O_2 ($5p_{3/2} \rightarrow 5d$) の吸収端 65 eV で行い、Fe と Pt で同様の消磁時間を観測した [23]。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 $2p_{3/2}$ 吸収端を用いた時間分 解 XMCD は Pt 5d のスピン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 らの薄膜は面内に方向に、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。

4.4 スピンのダイナミクス 3: SACLA での時間分解 XMOKE

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 タは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 X 線 MOKE (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。

図 10 (a) は SACLA BL1 での時間分解 XMOKE 測定の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 の偏光面の回転角は、偏光解析装置を回転させることにより得られる。(このよう な紫外・軟 X 線領域に Wollaston プリズムがあればこのような回転は必要なく、もっと簡 便な測定が可能となるが…。) 偏光解析装置は多層ミラーとマイクロチャンネルプレート 検出器からなり、その両方が同時に回転する。薄膜試料の磁化は永久磁石を使用して約 500 mT 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、Co $M_{2,3}$ (3p \rightarrow 3d) の吸収端 60 eV、Pt $N_{6,7}$ (4f \rightarrow 5d) の 吸収端 72 eV である。図 10 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を行い、 τ (Co) = 80±60 fs および τ (Pt) = 640±140 fs と決 定された。このように SACLA を用いた研究により、L10-FePt 薄膜と Co/Pt 多層膜の両 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。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ある、という重要な指導原理が得られたと考えている。



図 10: Pt/Co 薄膜の時間分解 XMOKE [24]。(a) SACLA BL1 でのセットアップ。(b) Co と Pt のスピンダイナミクス。素早く減衰するほうが Co を示す。

5 HHGの利用など今後の展望

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 [25] 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 [26]。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、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 線源として の利用が行われるようになっている。当初は直線偏光のみが用いられており、時間分解 XMOKE 測定によりスピンダイナミクス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 [27]。その測定のセットアップ例を図 11 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 $M_{2,3}$ ($3p \rightarrow 3d$) 吸収端 と、35 次高調波 (54.6 eV) が Pt O_3 ($5p_{3/2} \rightarrow 5d$) 吸収端と対 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ている。



図 11: HHG を用いた時間分解 XMCD [27]。

このように X 線を用いた 1 ps 以下の超高速ダイナミクス観測のための X 線源として、 XFEL と実験室レーザーの HHG が非常に強力である。HHG を用いることで図 11 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。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。

参考文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).
- [2] P. Emma *et al.*, Nature Photonics 4, 641 (2010).
- [3] T. Ishikawa *et al.*, Nature Photonics **6**, 540 (2012).
- [4] R. Schoenlein, T. Elsaesser, K. Holldack, Z. Huang, H. Kapteyn, M. Murnane and M.Woerner, Phil. Trans. R. Soc. A 377, 20180384 (2019).
- [5] D. Attwood, Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation (Cambridge university press, 1999).
- [6] A. Kirilyuk, A. V. Kimel, and T. Rasing, Rev. Mod. Phys. 82, 2731 (2010).
- [7] 佐藤勝昭, "現代人の物理1光と磁気", 朝倉書店 (1988).
- [8] J. Stöhr and H. C. Siegmann, Magnetism, (Springer, Berlin, 2006).

- [9] E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot, Phys. Rev. Lett. 76, 4250 (1996).
- [10] C. D. Stanciu, F. Hansteen, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsukamoto, A. Itoh and T. Rasing, Phys. Rev. Lett. 99, 047601 (2007).
- [11] 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).
- [12] 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. Glownia, M. Sikorski, A. Robert, H. Wadati, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura, S. L. Johnson, and U. Staub, Nat. Mater. 13, 923 (2014).
- [13] Y. Tokura, Rep. Prog. Phys. 69, 797 (2006).
- [14] D. Okuyama, M. Nakamura, Y.Wakabayashi, H. Itoh, R. Kumai, H. Yamada, Y. Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. 95, 152502 (2009).
- [15] H. Matsuzaki, H. Uemura, M. Matsubara, T. Kimura, Y. Tokura, and H. Okamoto, Phys. Rev. B 79, 235131 (2009).
- [16] S. Chakraverty, T. Matsuda, N. Ogawa, H. Wadati, E. Ikenaga, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Y. Hwang, Appl. Phys. Lett. 103, 142416 (2013).
- [17] T. Tsuyama, T. Matsuda, S. Chakraverty, J. Okamoto, E. Ikenaga, A. Tanaka, T. Mizokawa, H. Y. Hwang, Y. Tokura, and H. Wadati, Phys. Rev. B 91, 115101 (2015).
- [18] 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).
- [19] M. Suzuki, Y. Inubushi, M. Yabashi and T. Ishikawa, J. Synchrotron Radiat. 21, 466 (2014).
- [20] 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).

- [21] J. Mendil, P. Nieves, O. ChubykaloFesenko, J. Walowski, T. Santos, S. Pisana and M. Munzenberg, Sci. Rep. 4, 3980 (2015).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] 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. HoŠmann, J. Joseph, L. Le Guyader, A. Mitra, S. Moeller, H. Ohldag, M. Seaberg, P. Shafer, J. Stoä hr, A. Tsukamoto, H.D. Nuhn, A. H. Reid, H. A. Duä rr and W. F. Schlotter, Rev. Sci. Instrum. 87, 033110 (2016).
- [26] K. Holldack, J. Bahrdt, 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. Muä ller, N. Pontius, T. Quast, I. Radu, J.S. Schmidt, C. Schussler-Langeheine, M. Sperling, C. Stamm, C. Trabant and A. Foä hlisch, J. Synchrotron Radiat. 21, 1090 (2014).
- [27] 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).