

## 最近の研究から

### PFにおける磁場中回折実験 --- 超巨大磁気抵抗効果の新しい機構の提案

若林裕助<sup>1</sup>, 宮野健次郎<sup>2</sup>

<sup>1</sup>KEK・PF, <sup>2</sup>東大先端研

#### Diffraction measurements under magnetic field at the Photon Factory ---Another mechanism of the colossal magneto resistance

Yusuke WAKABAYASHI<sup>1</sup>, Kenjiro MIYANO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Materials Structure Science, KEK <sup>2</sup>RCAST, University of Tokyo

#### 1. はじめに

KEK PF では 2005 年にリング改造を行い、従来の 7 本の挿入光源の増強に加え、4 本の新たな挿入光源を設置できるようになった。この 4 本には硬 X 線を発生する短周期アンジュレータ (Short Gap Undulator, SGU) を設置する予定となっており、2005 年度に構造生物ビームライン BL-17A が、そして 2006 年度に構造物性ビームライン BL-3A が建設された。BL-3A は大型四軸回折計と、8T 超伝導磁石を備えた大型二軸回折計を設置しており、2006 年 10 月 5 日に初めて X 線の発生を確認した。このビームラインはこの原稿執筆時点で立ち上げ作業中であり、2007 年 1 月から共同利用を開始する。

ビームラインは立ち上げ中であるが、マグネットは昨年度、今は取り壊されてしまった BL-16A1 で稼動した実績がある。既に Mn 酸化物薄膜の軌道秩序状態が磁場によってどのように壊されていくかを観測しており、これまでみられた超巨大磁気抵抗効果と、薄膜に見られるそれが違う機構に起因する可能性を示唆する結果を得ている [1]。本稿では、BL-3A に常設される超伝導マグネットを用いて行われる磁場中 X 線回折の有効性について、この薄膜の結果を通して紹介する。

#### 2. BL-3A

新生 BL-3A は周期長 1.8 cm の SGU を光源としたビームラインであり、PF の SGU ビームライン第二号である。一号機は BL-17A で構造生物のビームラインとして、 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  に集光した光を用いた蛋白質構造解析ステーションとして活躍している。BL-17A の光学系は小さく集光する光を作るためのものであり、アンジュレータの高輝度を活かした光学系である。一方で BL-3A は構造物性ビームラインとして計画がスタートした段階で、マルチポールウィグラービームライン BL-16A の閉鎖と一体の計画となっており、BL-16A の肩代わりが可能か、という観点で見ざるを得ない部分があった。

BL-3A 設計の思想は、BL-16A の代替でありつつ、BL-16A を超える部分を出そう、というものであった。ここ数年の BL-16A の利用形態を調べると、14 keV がカッ

トオフである平行化ミラーを抜いた例が一つしかなかった。そこで、14 keV 以下に特化した設計でよいと判断した。そして、そのエネルギー以下ではどのエネルギーでもそれなりの強度を出すことが必要であった。放射光のエネルギー可変性を活かした共鳴 X 線散乱を行うためである (4 keV から 14 keV の間のエネルギーで、ほとんどの 3d, 5d, 希土類金属のどれかの吸収端をカバーできる)。この条件のためにアンジュレータの周期長として 1.8 cm という条件が決まった。

この段階で色々と計算した結果、BL-16A を超えるフラックスはどうやっても得られないが、桁違いに弱いという事は無いということがわかった。残るは、BL-16A に無かった“何を”加えるかである。

初期の段階では、軟 X 線まで取り出せるようにして、3d 金属の L 吸収端共鳴散乱までカバーできないか、という事を検討したが、モノクロメータを 2 種類置く必要ができるなど、どう考えても非現実的になったために諦めた。現実的な案として、ビームラインの途中、モノクロメータとミラーの間に移相子を組み込んで、可変偏光ビームラインにする、という案が採択された。移相子による偏光の操作には、角度発散の小さな X 線が不可欠であり、既存のビームラインに置いた場合、集光を諦め、左右方向に相当ビームを捨てることで必要な平行度を達成していたが、モノクロメータとミラーの間に移相子を入れることで、取り込むことのできる X 線量を大きくすることができる。

このようにしてデザインされた BL-3A は現在、(1) 回折計は完全に働く、(2) 移相子以外のビームラインコンポーネントは全て回折計制御ソフトの上から制御可能、(3) アンジュレータギャップも回折計制御ソフトから制御可能、という状態に整備されている。2 月以降に移相子の立ち上げが始まったらすぐに、移相子も同じソフトから制御する事となる。この (2) と (3) の制御には小菅氏の STARS システムを用いており、(3) の制御のためには光源系の帯名、塩屋両氏に対応して頂いた。

#### 3. 磁場中 X 線回折に対する需要

BL-3A は四軸回折計も備えているが、そちらはしばらく



**Figure 1** The 8T superconducting magnet attached to the two-circle diffractometer installed to BL-16A1.

く忘れることとして、本稿では以下、磁場中X線回折に話題を絞る。特定領域研究（代表者：青山学院大学 秋光純教授）で昨年度 BL-16A に導入した 8T マグネットをそのまま BL-3A に移設した (Fig. 1)。これまで PF には磁場中 X 線回折用の超伝導マグネットが常備されておらず、磁場中で面白い現象が発見された、あるいは磁場応答が面白い物質が発見された、という場合、PF の回折計を用いた実験はできなかった (BL-3C の白色磁気散乱用に水冷マグネットがあるが、磁気散乱測定用に特化した装置であるため、普通の測定に用いるには無理がある)。そのため、例えば 90 年代後半に物性物理分野で盛んに研究された超巨大磁気抵抗効果についても、ゼロ磁場での測定しかできない状況であった。この例に限らず、(1)f 電子系の研究では温度のほかに磁場を変化させた測定は広く行われており、磁場誘起相も多数報告されている、(2) 超伝導特性も磁場との関連が当然あるなど、物性物理の研究手段として、磁場印加は不可欠なものである。

X 線回折は磁性に敏感なプローブではないため、磁場中の X 線回折は磁場中の中性子散乱実験に比べて遅くまで普及してこなかった。我々の知る限りでは、国内では、90 年代半ばに慶応大の田島研究室に入った 8T マグネットが強磁場中 X 線回折装置の始まりである [2]。その後、全国の大学の実験室系に何台かマグネットが入った後、SPring-8 にもマグネットが導入された。現在ではパルスマグネットで 30 T までの測定が SPring-8 ではなされるようになっている。このように、最近になって急速に磁場中の構造情報を得ることの重要性が認識されてきている。今や磁場中の回折装置は、PF のような施設では "無いほうがおかしい" 装置である。

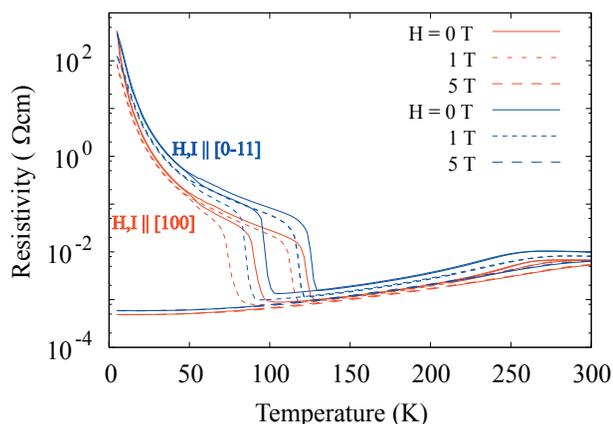
以下、このマグネットを用いて、BL-16A1 で行われた研究について紹介する。

#### 4. 超巨大磁気抵抗効果の新しい機構

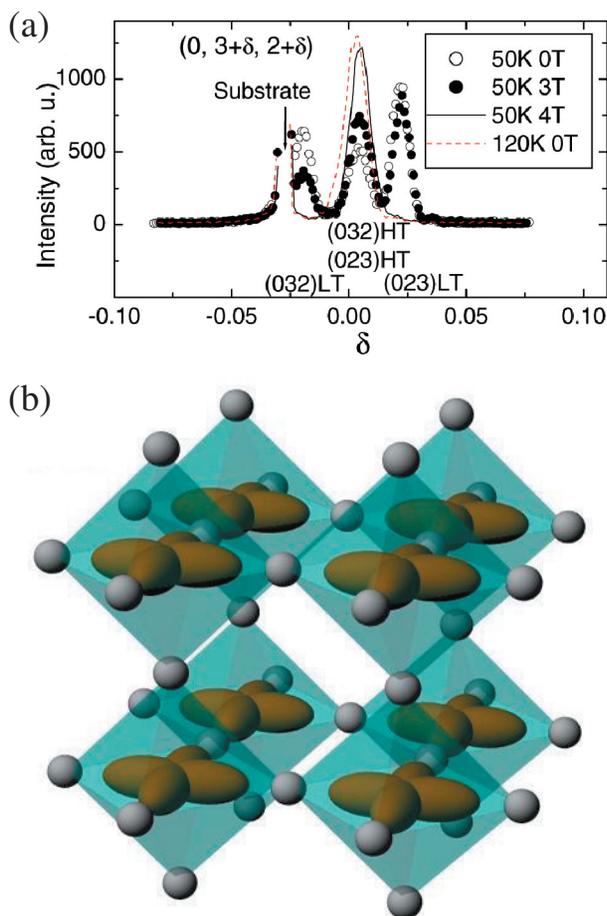
磁気抵抗効果 (磁場によって電気抵抗が変化する効果) は多くの磁気記録媒体の読み取りヘッドに使われている。

これを利用して、ディスク表面近傍の磁場の大きさと向きを電気抵抗の変化として測定して、書き込まれた情報を読み出す、という仕組みである。書き込みを高密度にするためには、非常に小さい領域の磁気情報を読む必要があり、必然的に弱い磁場を検出する必要が出てくる。弱い磁場を検出するためには、磁気抵抗効果が大きいほど良い。最近では巨大磁気抵抗効果を持つ構造体が開発され、HDD の容量が非常に大きくできるようになった。そして、巨大磁気抵抗効果より大きな磁気抵抗効果、超巨大磁気抵抗効果 (CMR) を持つ物質として、マンガン酸化物が注目を集め、およそ 10 年にわたって非常に多くの研究がなされてきた。マンガン酸化物の CMR には、2 種類あることが知られている [3]。一つは、磁場によって電荷秩序状態 (Mn の 3+ イオンと 4+ イオンが交互配列してできる絶縁状態) が壊される、というもの (CMR1)、もう一つは強磁性転移温度付近でのスピンのゆらぎが磁場によって抑制されることに起因する、というもの (CMR2) である。CMR1 は全く違う 2 つの状態を磁場で変化させるので一次相転移となる。こちらの物質群は全体が均一ではなく、金属状態と絶縁体状態が混ざった状態をとり、金属状態が端から端までつながったときに大きな電気抵抗の変化が生じる、という状況であることが多くの研究から明らかにされている [4]。CMR2 はイメージしづらいと思うので、もう少し説明を加えておこう。電気伝導に関係する電子の移動を妨げる要因の一つがスピン散乱である。結晶格子のスピンが全部同じ向きを向いていれば、その中を走る電子は滑らかに動くことができる。しかし、スピンの向きがまちまちな方向を向いている中を電子が動く場合には、ガタガタの道を走るようなもので、色々な方向に電子が力を受けてしまう。磁場を印加して方向をそろえることで道を舗装できる、というのが CMR2 を起こす物質である。

さて、ここで測定したのは Mn 酸化物薄膜である。なぜ薄膜かというと、実際に小さな読み取りヘッドなどを作る段階では薄膜技術を用いて微小な構造を作製するので、薄膜状態での CMR 効果がどのようなものであるかを知る必要があるからである。2 年ほど前までは、明瞭な金



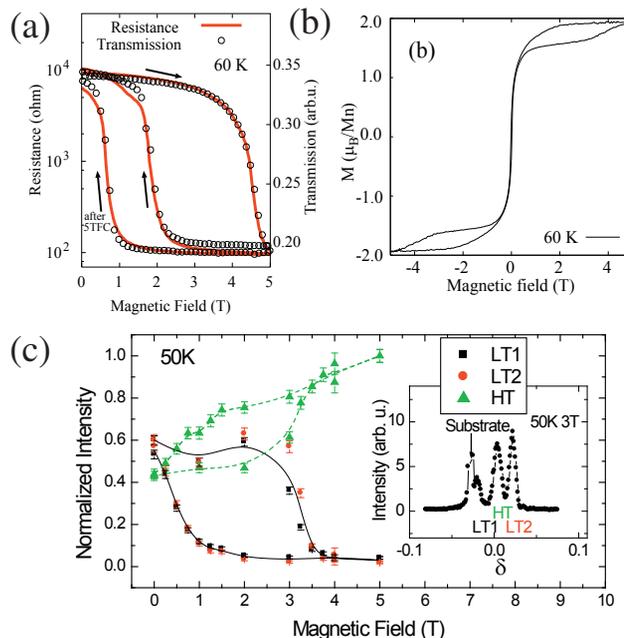
**Figure 2** Resistivity vs temperature along the two orthogonal in-plane directions [100] and [0-11] under several magnetic fields.



**Figure 3** (a) (032) peak profile at 120 K and 50 K under several magnetic fields. (b) Schematic view of the electronic structure in the low-temperature insulating phase.

属 - 絶縁体転移をする薄膜は作られていなかったが、最近になってペロブスカイトの [011] 基板に薄膜を成長させることで明瞭な転移を示す薄膜が作れることがわかってきた [5,6]。そのような薄膜の中の一つ、LSAT 基板に作製した  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  薄膜 (PSMO/LSAT) について、磁場中およびゼロ磁場での測定を行った。ゼロ磁場での測定は NSLS の X22C で、磁場中での実験は PF BL-16A1 で行った。

この薄膜の電気抵抗の温度依存性をいくつかの磁場で測定した結果を Fig. 2 に示す。ゼロ磁場では 100 K 付近に金属 - 絶縁体転移点があるが、5 T では絶縁化しないことが見て取れる。この低磁場低温絶縁相はどのような状態であろうか？ X線回折で見ると、低温では Bragg 反射が金属 - 絶縁体転移点で明瞭に分離し、格子定数が大きく変化していることがわかる。Fig. 3(a) に 120 K と 50 K で測定したピークプロファイルを示した。X線回折で見ると、低温相と高温相の間には、Bragg 反射の分裂以外の違いはなかった。つまり、低温絶縁相でより複雑な構造に変化するということは無く、構造の変化としては単位胞が歪んだ形になるのみだということになった。このひずみ方から、低温絶縁相での電子配置は Fig. 3(b) に示したような、 $x^2-y^2$  型の軌道秩序状態であると期待される。膜ではなくバルクの Mn 酸化物の場合、このような電子配置の場合には電気



**Figure 4** (a) Magnetoresistance and magnetotransmittance at 60 K. (b) Magnetization curve at 60 K. (c) Magnetic field dependence of the peak intensity at 50 K. Low-temperature peaks disappear around 4 T and the high-temperature structure recovers. All the peaks show hysteresis.

抵抗は非常に異方的になる。つまり、電子軌道が延びている面内の伝導度は高く、そうでない方向には大きな電気抵抗を持つ。今の薄膜試料について考えると、電流が [100] に沿っている方向では小さな電気抵抗が、[0-11] の方向では大きな電気抵抗が期待される。しかし、Fig. 1 を見てわかるように、低温絶縁相における電気抵抗は非常に等方的である。

次に、電気抵抗、赤外吸収、磁化、低温相/高温相に該当する Bragg 反射強度の磁場依存性を測定した結果を Fig. 4 に示す。通常、Mn 酸化物では磁化が大きいと電気抵抗が小さい、という相関が完全に成り立っているものであったが、この膜はそうではなかった。60 K では磁場を 4.5 T かけないと電気抵抗が小さくならないが、磁化は 0.5 T もかければ飽和に近いほど出ている。また、磁場を下げたときにはゼロ磁場まで下げきる前に電気抵抗が増大しているが、磁化曲線を見るとそれに該当する変化は全く見られない。この電気抵抗は微視的に見ても同じ傾向を示す。CMR1 のように、二相共存状態が大きな役割を果たすのであれば、電気抵抗と赤外吸収の磁場依存性は異なるはずである。低エネルギーの赤外線吸収率は直流電気抵抗と同じ意味の物理量を測定しているはずであるが、もし絶縁領域と金属領域が混在しており、磁場を大きくするにつれて金属領域が大きくなっていくのだとしたら、金属領域が端から端までつながった瞬間に電気抵抗は大きな変化を示す一方、赤外吸収ではそのような変化は見られないはずである。実験結果はどうかというと、Fig. 4 に示したように、赤外吸収と電気抵抗は完璧に同じ線の上に乗る。つまり、二相共存が重要な役割を果たすという状況では無いことがわか

った。膜の中のCMRでは、通常ならば完全な相関を持つはずの電気抵抗と磁場の関係が崩れており、また二相共存が大きな役割を果たすということも無いということがわかった。これだけ通常と異なった結果が出ているので、通常の機構と異なるCMRが生じていると考えるほうが自然である。では電気抵抗は何に支配されているのだろうか？ここでX線回折強度の磁場依存性を見て欲しい。低温絶縁相のBragg反射強度が磁場を増やしていくと4T前後で消失し、磁場を減少させたときには1T付近で再び現れている。これは磁化曲線とは大きく異なった変化であり、電気抵抗の磁場依存性、つまり磁気抵抗効果と良く似ている磁場依存性である。つまり、構造が薄膜中での磁気抵抗効果に大きな役割を果たしているのではないかと期待できる。ここでは、一つの有望なシナリオを提案する。低温絶縁相では、格子が変形しており、電子の分布が異方的になることによって、電子系が低次元の特徴を持ったものになる。一般に低次元電子系は局在しやすく、金属伝導を生じることがまれである。どのような局在化が起こるかであるが、電気抵抗の温度依存性なども考慮に入れると、ポーラロン(格子ひずみを回りに引き連れた電荷、普通の電子より動きが重い)が形成され、伝導においてはそれがポツポツと飛び移るような機構がもっともらしい。

このような局在化による絶縁化は既に層状物質などで重要であると言われているものである。この薄膜では、電子系の次元性が温度や磁場で変化する、という点が層状物質とは異なり、温度や磁場で変化する電気抵抗として現れているのだろう。

## 5. おわりに

PFで磁場中のX線回折ができる、という状態になったことで、どのような研究が可能になったか、という一つの例をここで紹介した。このマグネットの一番代表的な使い方は、ここで示したように磁場中で性質が変化する物質の構造研究に利用する事であろう。移相子と組み合わせることで、磁性の研究にも力を発揮するに違いない。

ここで紹介した磁石や回折計の立ち上げ・整備は佐賀山基博士、有馬孝尚教授、澤博教授の尽力によるものです。この研究は荻本泰史博士、田久保直子博士、田丸博晴助手、永長直人教授との共同研究として、05S2-003の課題で科研費基盤研究S(15105006)と特定領域研究(16076207)の援助を得て行いました。

## 引用文献

- [1] Y. Uozu, Y. Wakabayashi, Y. Ogimoto, N. Takubo, H. Tamaru, N. Nagaosa, and K. Miyano, Phys. Rev. Lett. **97**, 037202 (2006).
- [2] 田島圭介, 下村晋, 篠田嘉雄, 政田元太, 大隅寛幸, 木田芳利, 固体物理 **32**, 631 (1997).
- [3] H. Aliaga, D. Magnoux, A. Moreo, D. Poilblanc, S. Yunoki, and E. Dagotto, Phys. Rev. B **68**, 104405 (2003).
- [4] T. Wu and J. Mitchell, Appl. Phys. Lett. **86**, 252505 (2005).

- [5] Y.Ogimoto, M.Nakamura, N.Takubo, H.Tamaru, M.Izumi, and K.Miyano Phys. Rev. B **71** 060403(R) (2005).
- [6] Y.Wakabayashi, D.Bizen, H.Nakao, Y.Murakami, M.Nakamura, Y.Ogimoto, K.Miyano and H.Sawa, Phys. Rev. Lett. **96** 017202 (2006).

(原稿受付日: 2007年1月9日)

## 著者紹介

若林裕助 Yusuke WAKABAYASHI

物質構造科学研究所 助手

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL: 029-879-6025

FAX: 029-864-3202

e-mail: yusuke.wakabayashi@kek.jp

略歴: 2001年慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程修了, 2001年千葉大学大学院自然科学研究科助手, 2002年物質構造科学研究所助手。博士(理学)。

最近の研究: 主として強相関酸化物薄膜や表面の構造的研究所。(バルクも測りますし、錯体や有機物も測ります。)

宮野健次郎 Kenjiro MIYANO

東京大学先端科学技術研究センター 教授

〒153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1

TEL・FAX: 03-5452-5075

e-mail: miyano@myn.rcast.u-tokyo.ac.jp

略歴: 1974年ノースウエスタン大学・物理修了, 1976年アルゴンヌ国立研究所所員, 1983年東北大学電気通信研究所助教授, 1988年東京大学工学部助教授, 1991年東京大学工学部教授, 2001年より現職。Ph.D.

最近の研究: 構造変化が可能な強相関酸化物薄膜における外場誘起相転移の研究。光, 電場, 磁場などによる絶縁体・金属転移の分光測定, 超高速ポンプ・プローブ計測をつかった多自由度の相互依存状況の解明と強相関の理解。