

μ SR法による物性研究

東京大学理学部 永嶺謙忠

1. はじめに

磁気をもつ物質中での原子スピンの空間的且つ時間的なふるまいを記述する物理量例えば $\chi(q, \omega)$ 又は $\chi(r, E)$ を微視的にとらえ、原子レベルでの磁性体の性質を理解するための実験として、これまでの色々な方法が提案され実現されてきている。ESR, NMR (含メスバウアーが効果、ME)、中性子散乱、光磁気散乱などが代表的なものである。それぞれの測定手法(プローブ)は、原子磁気との相互作用に応じて、固有の応答様式を持っていて、それに応じて、測定対象である原子磁気の特性を記述する空間及び時間に制限がつくことになる。NMRやMEは原子磁気がつくる核の位置での内部場を通じて原子磁気をプローブし、中性子散乱や光磁気散乱は原子磁気と偏極中性子や偏極光の散乱・励起によって、原子磁気の $\chi(q, \omega)$ を知る。

2. 放射性プローブによる高感度測定

巨視的な磁性を磁針やガウスメートルで知ることが出来るように、微視的な磁場を探る高感度の磁針があって、それが原子結晶中の適切な場所に導入されれば、微視的磁性の直接的な観測が可能になる。

いっばんに、スピン偏極した原子核やミュオンは、崩壊する際に発生するガンマ線や陽電子・電子がスピンの方向に対して空間的な非対称性を持って放出されることが知られている。従って、核反応や素粒子崩壊などでスピン偏極した原子核やミュオンを生成し、調べたい試料に照射し、試料中にとめ、崩壊後に放出される放射線をとらえることにより、ミクロの磁針を得ることができる。

この際に、強調されるべき特徴は、放出されるガンマ線や陽電子・電子のエネルギーが MeV のオーダーであり、高感度の検出が可能である点である。原理的には、1つの原子核、ミュオンが入射されると、100%の効率で1つの測定点を与え、止った原子核、ミュオンの数で統計的に処理された情報として物理的観測量を得ることができる。

3. ミュオンと μ SR法

μ SR法のより詳しい解説は参考文献¹²⁾にゆずるとして、要点などをまとめておこう。

ミュオンは、不安定素粒子の1つであり、正と負の電荷を持つ μ^+ と μ^- とがある。基本的性質は表1の通りであるが、物性研究の立場からは μ^+ を軽い陽子（質量：陽子の約1/9） μ^- を重い電子（質量：電子207倍）と考えて大半の現象を理解することができる。物性実験に使われるミュオンは加速器で得られる高エネルギー陽子の核反応でパイオンを発生し、そのパイオンの崩壊によって生まれる。素粒子崩壊の性質によってミュオンは進行方向に100%スピン偏極している（図1a）。

表1 ミュオンの基本的性質

	μ^+	μ^-
質量 [m_μ (MeV)]	105.65946 (24)	105.659 (1)
スピン	1/2	1/2
磁気能率 [μ_μ/μ_B] (陽子との比)	3.1833461 (11)	
磁気因子/2 [g/2]	1.001165910 (12)	1.001165936 (12)
真空中の寿命 [τ_μ (s)]	$2.19711(8) \times 10^{-6}$	$2.1948(10) \times 10^{-6}$
崩壊様式 [decay] (μ^+ のみ)	$e^+ + \bar{\nu}_\mu + \nu_e$ (100%)	

金属などの物質中に導入された μ^+ は100%スピン偏極度を保ったまま格子間位置にとまり寿命 $2.2\mu\text{s}$ で崩壊し、その際にスピンの方向に最高エネルギー50 MeVの陽電子を発生する（図1b）。物質が半導体や絶縁体の場合には一部がミュオニウム（Mu）とよばれる水素原子状の中性束縛状態を取り、スピンが1の常磁性状態は、偏極度50%、磁気能率が電子の場合の約半分の磁気プローブとなる。

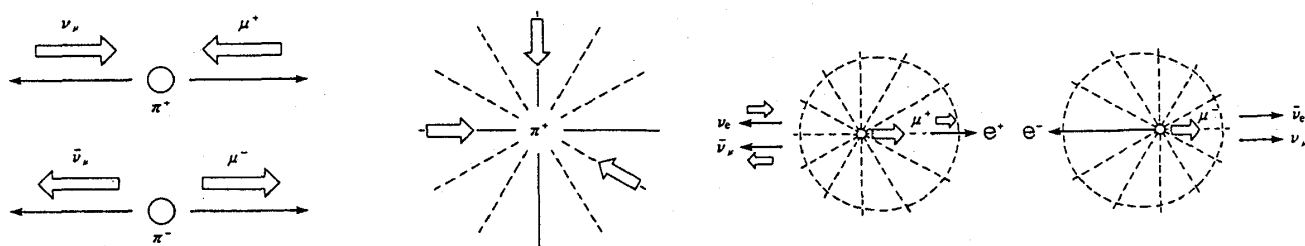


図1a パイオンが死んで偏極スピンしたミュオンが生まれるようす。図1b ミュオンが死んで放出される陽電子・電子の空間分布。

これに対して物質中の負ミュオンは、原子核の周囲に束縛され、ミュオン原子とよばれる単一粒子原子をつくる。核電荷 Z のミュオン原子の基底状態は半径 $260\text{ fm}/Z$ の小さな原子となる。この基底状態は核吸収反応過程との競争のために寿命が Z によっている（酸素:

1.8 μs 、銅: 0.16 μs 、Sr, La: 0.05 μs など)。このZへの依存性のおかげで、 μSR 信号が物質中のどの原子からきているか識別することが出来る。基底状態の磁気能率は、相対論的効果などに応じた補正をうける(酸素: -0.09%, 鉛: -5%)。ミュオン原子内の強い微細相互作用のために、基底状態の偏極度は減少しスピン0をもつ核のミュオン原子の偏極度は約1/6となる。

磁針の方向が進行方向にそろったミュオンを試料中に止め、放出される陽電子・電子に対して、空間に固定された測定系をもつことにより、陽電子・電子の強度の時間変化をミュオン入射時を原点として測る。かくして、微視的な磁場によるミュオンスピンの運動を追跡することができる。これが μSR の基本原理である。 μSR 法はミュオンが物質中でとる状態に応じて $\mu^+\text{SR}$ 、 MuSR 、 $\mu^-\text{SR}$ に分類される。それぞれの特徴は表2の通りである。

表2 μSR 法のまとめ

	$\mu^+\text{SR}$	MuSR	$\mu^-\text{SR}$
偏 極 度	100%	50%	18%
空 間 分 布	$1+0.33\cos\theta$	$1+0.17\cos\theta$	$1+0.06\cos\theta$
寿 命	2.2 μs	2.2 μs	2.2 μs ~ 80 ns (a)
電 子 放 出 率	100%	100%	100% ~ 4% (a)
1 ガウスの外部 磁場での回転周 波数 (kHz)	13.554	1390	13.554(1-e) (b)
結 晶 中 の 位 置	格子間位置	格子間位置	結晶原子核に捕獲
性 格	軽い陽子	軽い中性水素原子	疑似原子核 (c)
主要研究対象	格子間磁性 拡散・空孔捕獲	化学反応	原子核周辺の電子 構造

またミュオンスピンの方向に対して、崩壊電子・陽電子の観測位置、印加する磁場の方向などの条件により、横磁場法(TF- μSR)、零磁場緩和法(ZF- μSR)、縦磁場緩和法(LF- μSR)、準位交互法(LCR)、共鳴法(μSRes)などの分光手法がある。それらを要約すると表3のようになる。

ミュオンの磁気能率が電子と核の場合に比べて中間に位置するために、微視的磁性に対してユニークな応答をする。 $\mu^+\text{SR}$ の場合を例にとろう。表2のように1 Gの外場に対して74 μs の回転周期を持つ。2乗平均値1 Gの磁場の乱れに対して、12 μs の時定数を持つガウス型の緩和を示す。また1 G磁場が 10^{-6} 秒の特性時間でゆらいでいるとすると、20 μs の緩和時間を持つ指数型の緩和になる。実際は、格子間位置の μ^+ の周囲にある核磁気が静的にランダムな場を生み核磁気緩和が起こり、それがミュオンの運動によって narrowing が起こる場合があり、それらの核磁気緩和に重量する型で原子磁気による内部場とそのゆらぎによるミュオンスピンの回転と緩和が観測される(図2)。

ミュオンの寿命2.2 μs に対して、0.01 μs ~ 50 μs 程度が μSR 測定の時間域と考えられるために、広い範囲の微視的磁場の大きさとそのゆらぎに対して、特に弱い磁場のゆっく

表3 μ SR実験手法のまとめ。検出器と磁場の配置及び観測されるスペクトルを示す。

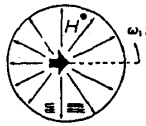
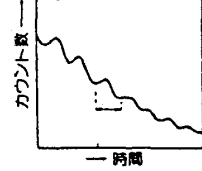
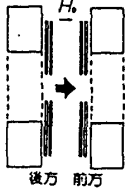
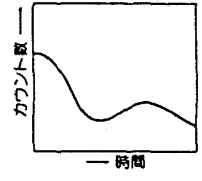
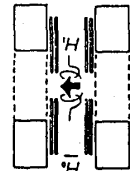
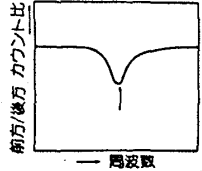
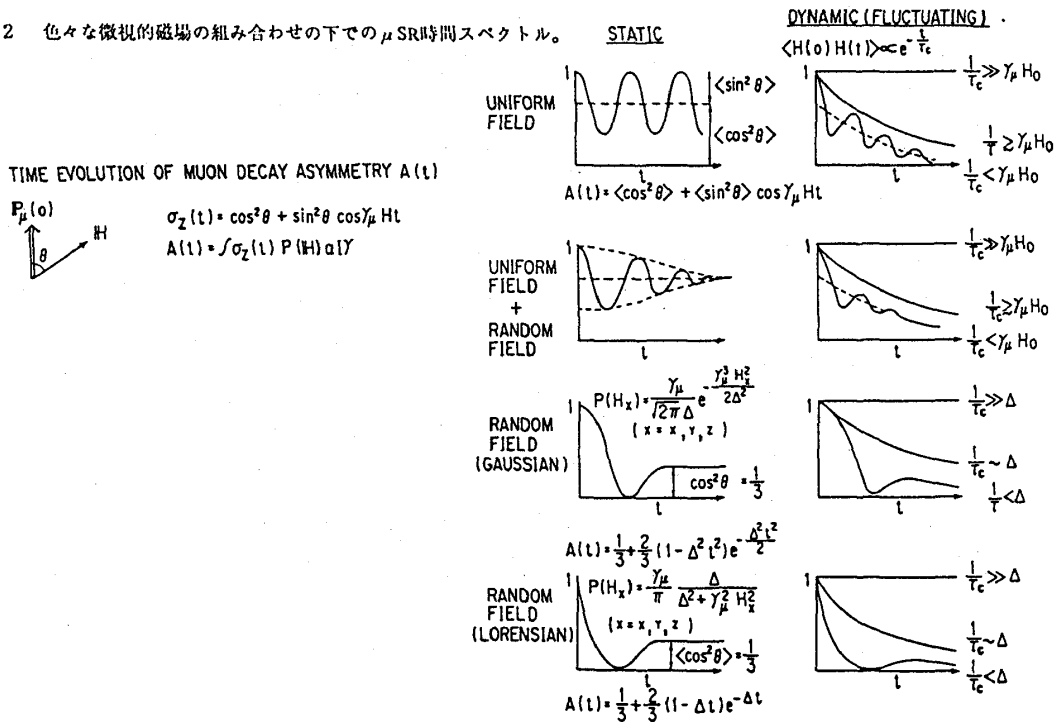
横回転法 (TF- μ SR)	ミュオンスピンを直角方向 かけた外部磁場による内部 に場で回転させる		
縦緩和法 (LF- μ SR) 零磁場法	外場をかけずにランダムな 核磁気や原子磁気の大きさ やゆらぎによるミュオンス ピンの回転・緩和をはかる		
緩磁場法	ミュオンスピン方向の緩磁 場による原子磁気や核磁気 の応答下でのミュオンスピ ン緩和を測る		
単位交互法	ミュオンスピンのゼーマン 準位と周囲の原子磁気や核 磁気のエネルギー準位との 一致による共鳴的なスピ ン緩和を測る		
共鳴法 (μ SRresonance)	ミュオンスピンのゼーマン 準位間エネルギーと一致す る周波数を持つ回転磁場 による共鳴をみる		

図2 色々な微視的磁場の組み合わせの下での μ SR時間スペクトル。



りとしたゆらぎに対して、敏感であるかが理解出来よう。

このユニークな応答時間を持つ特徴の他に、ミュオンの偏極が素粒子崩壊によって自動的に与えられるために、外部磁場を必要とせずに微視的磁場の探索が出来る利点がある。また後で示すように、格子間位置や特定の核の近くへ微視的な磁針を持ちこめるために、ユニークな物性研究が可能となる。

4. 高温超伝導体物質の磁性

μ SR法による磁性研究の代表例として、高温超伝導体関連物質の磁性研究をとりあげる。 μ SR法は、高温超伝導体の研究の初期から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系において酸素濃度(x)の低いテトラII相が反強磁性体であることの発見³⁾、La系、Y系、Bi系などの超伝導相における磁場侵入長の系統的な測定⁴⁾、などに大きな寄与があった。ここでは、 μ SR実験法の典型例として、単結晶のLa系高温超伝導体に関する研究を紹介する。

μ^+ SRでは正ミュオンの存在状態を知り、その場所での内部場を知ることが必要になる。単結晶 LaSrCuO を使った実験では、常磁性を示す高温で、格子間位置の μ^+ の周囲にあるCu, Laなどの核磁気がつくるランダムな静磁場によるスピン緩和の色々なSr濃度についての測定によって、 μ^+ の存在位置が、頂点酸素の約1 Å下の位置であると決定された⁵⁾。

反強磁性 La_2CuO_4 について測定され内部場が、結晶軸依存性の結果から決定された μ^+ の位置で双極子の対称性を持つ内部場の存在が確認された⁶⁾。頂点酸素の位置での大きな伝導電子偏極の存在を示錯している。またクラスター計算による内部場の理論計算との比較からCuの磁気能率の値が $0.25 \mu_B$ 程度であることが導かれた。Sr濃度(x)を増してゆくと、超伝導性が出現する。 μ^+ SR法でみる限り、超伝導転移点の下に磁気転移点があり、 $x = 0.03 \sim 0.14$ ではスピングラス状態が存在するようにみえる(図3a)。

μ SRでは、寿命のちがいにより、 μ が酸素位置にとまり($\mu^+\text{O}$)原子となった状態からの信号のみをとを取りだすことが出来る。従って、酸化物高温超伝導体の酸素位置の電子状態を選択的に知ることが出来る。この際に($\mu^+\text{O}$)近辺の電子状態は、N原子のようになっている点に注意がいる。LaSrCuOで行なわれた常磁性シフトと緩和の測定結果では、面内酸素と頂点酸素と区別された2種の信号が得られ、その内の1方が、シフト及び緩和がきわめて特異な結晶軸と温度に対する依存性を持つことがわかった(図3b)。特に T_c への発散傾向がみられることから、酸素位置の電子スピン偏極と超伝導性との相関に対して、新しい知見を与えている可能性がある。現在零磁場でのスピン緩和の測定が進行中である。

このように、 μ^+ SRは外場をかけることなく、即ち超伝導性を破ることなく高温超伝導性を持った磁氣的性質を探索出来る。また μ^- SRはNMRがむずかしい酸素近傍の電子状態を知ることができる。

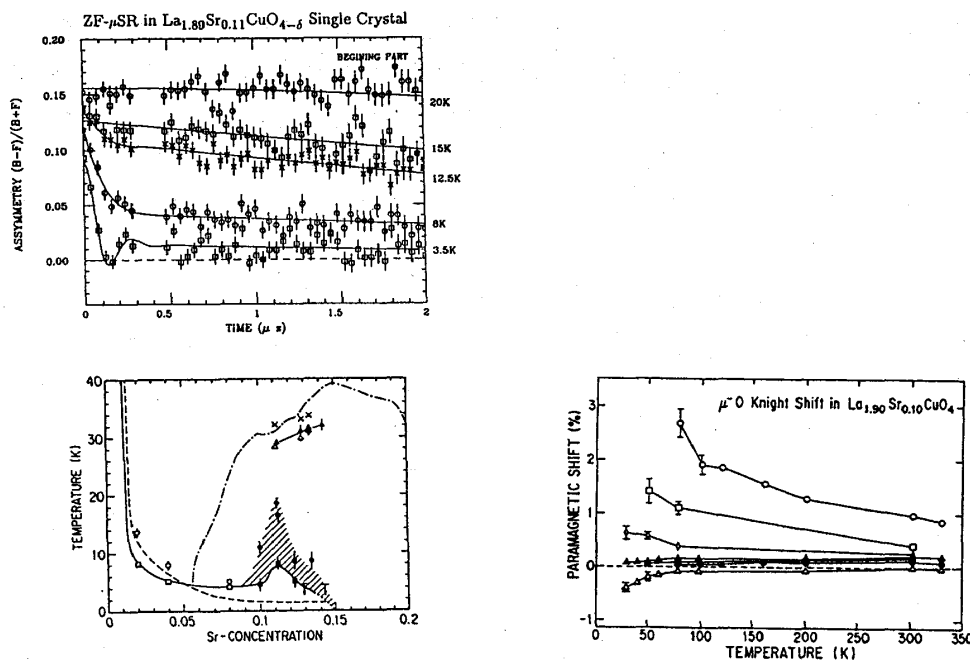
図3a LaSrCuO高温超伝導体中の μ^+ スピン緩和と、それから得られる磁気相図。

図3b LaSrCuO高温超伝導体中の酸素位置での負ミュオンの常磁性シフトの温度依存性。

5. 表面磁性のスピンダイナミクス

最近、高強度で低速(10 keV以下)のミュオンビームの開発が進んでいる⁷⁾。このようなミュオンは、試料表面の数原子層にとまるため、 μ SR法によって、新しい表面磁性の研究が可能になる。磁性体表面、磁性薄膜、磁性超格子、界面磁性体などの新しいプローブとして大きな発展が期待される。特に、これらの2次元磁性体の動的磁性(スピンダイナミクス)については、低速ミュオンの μ SR法が最も強力なプローブとなりうる可能性がある。

本格的な低速ビームの実験の前に、MeV程度の μ^+ ビームで、人工磁性超格子 $[\text{MnSb}/\text{Sb}]$ 系の μ SR実験が、ポリイミドの基板の上に置かれた多層薄膜標的について行なわれた。MnSbの層数に応じて異なる磁気転移が観測され、さらに臨界揺動に対応するスピン緩和が転移点の10倍以上にも広がった温度領域にわたっていることが判った⁸⁾。これらの結果は、理想的な2次元磁性体の動的磁性に体する新しい知見であり、超低速ミュオンビームにより、より一般的な系の実験が可能になる。

6. 低次元磁性体中のソリトン励起

これまでの研究例は、ミュオンが磁性体に対して無摂動的なプローブとして機能する場合をとりあげた。いっぽう、ミュオンが導入されることによる物質の電気的磁氣的応答により物質が新しい微視的な秩序を生み、それが新秩序の生成主であるミュオンによってプローブされる場合がある。これらの研究は、ミュオンやミュオニウムの半導体中での存在状態や電子構造を調べたり⁹⁾、ミュオンやミュオニウムの金属中や絶縁体中の拡散現象を探究する研究¹⁰⁾と強く関連している。

一次元有機半導体ポリアセチレンは、シスとトランスの異性体があり、トランス中では、熱異性化過程で生じた不對電子が、結合交替を介して、ソリトン運動を起こすことが知られている。このトランスポリアセチレンに、正ミュオンを導入すると、ミュオンの減速過程中にピックアップした不對電子がソリトンの1次元運動をすることがわかった(図4)¹¹⁾。この過程は、さらに他のポリマーでも見つかってきている。

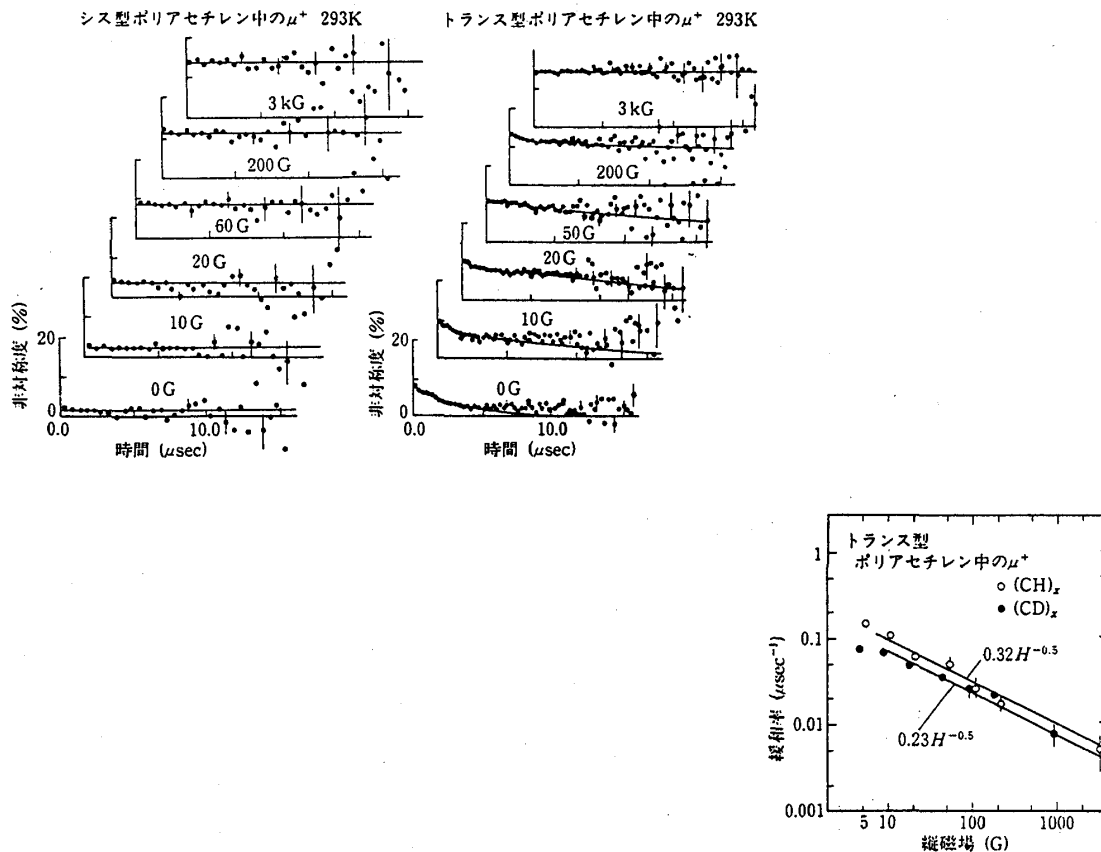


図4 ポリアセチレン中の μ^+ が1次元ソリトン運動をする電子スピンによって緩和するようす。

この現象は、医学生物学やバイオテクノロジーで問題となっている、照射刺激に伴う巨大分子中での高速電子伝達機構の最も基本的なプロセスと考えられる。現在、DNAや核酸を対象とする μ SR 実験が進行している。

7.おわりに

μ SR研究がスタートした1973年以来、 μ SR法の特徴を生かした実験研究によって、「磁性」の研究に成果をあげることができている。しかしながら次に示す限界のために、 μ SR法が十分に活用されているとは言いがたい。

1) μ SR法へのアクセスに関する限界。現在の稼働中の世界中のミュオン源(図5)は、「日常的な磁性研究」にとって、とても豊富にあるとは言いがたい。特に国内では、高エネ研内の東京大学理学部中間子科学研究センターにおけるパルス状ミュオンのみである。より広い利用が μ SR法の新しい発展に導くはずである。

2) ミュオンビーム性能による限界。ビームの飛程が大きく($10\sim 100\text{ mg/cm}^2$)、スポットサイズも大きく(5 mm 四方以上)、大きな試料でないと研究対象になり得ない。また、図5が示すDC状ミュオン施設では5 μ S以上の長時間域 μ SR測定はむずかしく、一方パルス状ミュオン施設では100 ns 以下の早い回転や緩和が測りにくい。

これらの限界をにりこえて、 μ SR研究の将来をきり開くために、次のような努力がなされつつある。

イ) より豊かにミュオンビームを得る。理研が自らの手で英国ラザフォードアップルトン研究所に世界最強のパルス状ミュオン施設を建設中で、1994年末に完成する。年間100日程度日本側の研究専用で使用される。しかしながら、本格的な μ SR研究には、国内における専用加速器の建設が不可欠である。現在中性子実験研究と併用の形で立案されている「大型ハドロン計画」の早期実現が強く望まれる。

ロ) より進んだミュオンビームを得る。前述のように、超低速ミュオンビームが実現されれば、原子層のオーダーの飛程を持つビームとなり、また若干加速することによりマイクロビームを得ることもできる。いっぽう μ SRに最適な時間構造を持つミュオンビームの開発も進んでいる。

最期に、より多くの磁性研究者の μ SR実験への参加を強くよびかけたい。

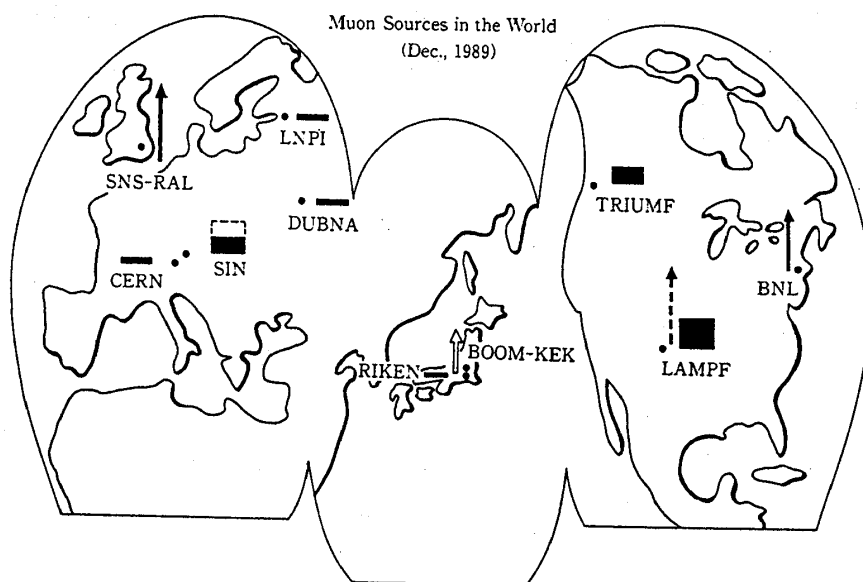


図5 世界中の μ SRファシリティ。矢印はパルス状態を黒帯はDC源を示す。

参考文献

- 1) 石田勝彦、門野良典、西田信彦、西山樟生編、団体物理「 μ SR特集号」,25(1991).
- 2) A. Schenck, Muon Spin Rotation Spectroscopy (Adam Hilger, Bristol, 1985).
- 3) N.Nishida et.al., Japan J. App. Phys., 26(1987)L1856.
- 4) Y. J. Uemura et.al., Phys. Rev. Lett., 62(1989)2317.
- 5) E. Torikai et.al., Hypartire Interactions (1993), in press.
- 6) S. B. Sulaiman et.al., ibid.
- 7) K. Nagamine and K. Ishida, Perspectives of Meson Science, eds. T. Yamazaki, K. Nakai and K. Nagamine (North Holland, 1992)p.441.
- 8) E. Torikai et.al., Hyperfine Interactions (1993), to be published.
- 9) B. D. Patlerson, rev. Mod. Phys. 60(1988)69.
- 10) R. Kadono et.al., Phys. Rev. B39(1989)23.
- 11) K. Nagamine et.al., Phys. Rev. Lett. 53(1984)1763.