

解説

X線磁気回折

=放射光 X線による強磁性体の磁気形状因子測定=

伊藤 正久

姫路工業大学理学部*

X-ray Magnetic Diffraction
=Magnetic Form Factor Measurements of Ferromagnets
using Synchrotron Radiation=

Masahisa ITO

Himeji Institute of Technology

X-ray magnetic diffraction (nonresonant X-ray magnetic Bragg scattering) of ferromagnets is introduced. This experiment is attractive because magnetic form factors of ferromagnets can be separated into the part of spin magnetic moment and the one of orbital magnetic moment (LS separation). Two kinds of experimental methods are shown. One is the white beam method using synchrotron radiation from a bending magnet, and the other is a monochromatic beam method using synchrotron radiation from an undulator and a phase retarder. In an example of experiments of the former method, LS separation of the magnetic form factor of terbium is shown. Concerning the latter method, it is shown that a combination of a phase retarder and a linear polarizer can enhance magnetic effect greatly, and this method will enable us to measure more precise magnetic form factors of ferromagnets in the near future.

1. 緒言

磁気回折は磁気散乱の一種であるが、磁気散乱といえは中性子を抜きには語れない。中性子散乱はすでに半世紀の歴史があり、5年前にノーベル賞が授与されたことは読者の皆様の記憶に新しいところであろう。中性子磁気散乱は磁性体中の微視的磁気モーメントを調べる実験手段として広く知られ、また使われており、磁性研究への貢献度は非常に大きい。それに比べると放射光を用いる磁気散乱はまだ始まったばかりといえるかもしれない。

放射光を用いる磁気散乱といっても色々ある。まず、弾性散乱（ブラッグ散乱）と非弾性散乱（コンプトン散乱）の2つに大別される。非弾性磁気散乱はいわゆる磁気コンプトン散乱である。通常のコンプトンプロファイルが全電子の運動量分布を表すのに対し、磁気コンプトンプロファイルはスピンを担う電子のみの運動量分布を反映する^{1,2)}。弾性磁気散乱はさらに2つに分けられる。一つは、共鳴磁気散乱、もう一つは、非共鳴磁気散乱である。前者はX線エネルギーを原子の吸収端近傍に合わせるもので

あり、後者は逆に吸収端から離れたX線エネルギーを用いるものである。弾性磁気散乱の断面積は磁性体の微視的磁気モーメントの情報を含むが、共鳴磁気散乱ではそれ以外にさらに電子遷移に関係する状態密度項も加わる。共鳴磁気散乱には共鳴効果により散乱強度がエンハンスされるという大きな特徴がある³⁻⁶⁾。共鳴磁気散乱のもう一つの特徴は、逆格子点を固定して散乱強度のX線エネルギー依存性を測定すると、MCD（磁気円二色性）や磁気EXAFS等の磁気吸収実験⁷⁾と等価な実験となることである。

さて、磁気散乱実験から磁気モーメントの情報を得ることを考えると、共鳴磁気散乱の場合は散乱断面積に状態密度項も一緒に入っているのがこれが予めわかっている必要はないことになるが、通常これは容易ではない。一方、非共鳴磁気散乱の場合は散乱断面積は状態密度項を含まず、従って共鳴によるエンハンス効果はないが、磁気モーメントの情報（具体的には磁気形状因子）が直接得られる。さらに磁気形状因子をスピン成分Sと軌道成分Lに分離すること、あるいは言葉をかえていうと、スピン磁気

* 姫路工業大学理学部物質科学科 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1
TEL 0791-58-0145 FAX 0791-58-0146 e-mail itom@sci.himeji-tech.ac.jp

モーメントと軌道磁気モーメントのそれぞれの形状因子を独立に測定すること、が原理的に可能である。この磁気形状因子のLS分離が非共鳴磁気散乱の最大の特徴であろう。

上記の磁気散乱のうち、筆者が現在関わっているのは弾性非共鳴磁気散乱で、かつ、強磁性体を対象としたものがある。本稿では弾性非共鳴磁気散乱を磁気回折と呼ぶ。強磁性体を対象とするX線磁気回折実験の目的は、スピン磁気モーメントおよび軌道磁気モーメントの磁気形状因子、 $S(\mathbf{k})$ および $L(\mathbf{k})$ (全磁気モーメントの磁気形状因子は $L(\mathbf{k}) + 2S(\mathbf{k})$)、を分離・測定し、それぞれの磁気モーメントの空間分布に関する知見を得ること、さらには、磁性を担う電子の電子状態究明を通して磁性研究に資すること、である。しかしながら、この実験は放射光源の特性(エミッタンスと軌道安定性)に強く依存し、また、回折強度の磁気効果が0.1%オーダーと小さいため精度のよいデータが得にくく、磁性研究に大きく寄与できるほど進展していないのが現状である。現在は、高精度実験のための実験手法の確立を進めている段階である、と言えるであろう。

緒言の最後に強磁性体のX線磁気回折実験の歴史的な経緯に簡単にふれておく。強磁性体の磁気回折実験は1980年代に入ってから行なわれている。Feやフェライトを試料として、1981年にはX線管球を用いて(異常分散項を利用)⁸⁾、1983年には放射光を用いて(円偏光を利用)⁹⁾、磁化反転に伴う回折強度の変化(磁気効果)が観測された。1985年~1988年にX線磁気散乱理論が提唱され¹⁰⁻¹²⁾、非共鳴磁気回折による磁気モーメントの軌道成分とスピン成分への分離(LS分離)の可能性が示された。1990年前後に円偏光放射光を用いたFeの磁気形状因子測定が行なわれたが^{13,14)}、若干実験誤差が大きかった。中性子回折¹⁵⁾あるいはバンド計算¹⁶⁻¹⁸⁾との比較に耐える実験は白色X線90度散乱法¹⁹⁾の開発により可能となった。現在まで、筆者の知る限りでは、強磁性体の磁気回折実験が行なわれている放射光施設は、LURE-DCI⁹⁾、HASYLAB¹³⁾、KEK-AR¹⁴⁾、Daresbury-SRS¹⁹⁻²²⁾、ESRF^{23,24)}、KEK-PF^{25-27,38)}、SPring-8²⁸⁾である。

本稿では実験手法を中心に、筆者が共同研究者とともに行なったPFおよびSPring-8における強磁性体のX線磁気回折実験例を紹介させて戴くこととする。

2. X線磁気回折理論

2.1 放射光の偏光

本稿で紹介するX線磁気回折実験は放射光の偏光を利用するので、放射光の偏光特性について少しふれておく。一般に光の偏光状態はストークスパラメーターと呼ばれる3つのパラメーターで記述される。ここでは P_1 , P_c , P_{45} と記すことにする。それぞれ、直線偏光度、円偏光度、斜め45度直線偏光度、である。X線の進行方向に垂直な2方

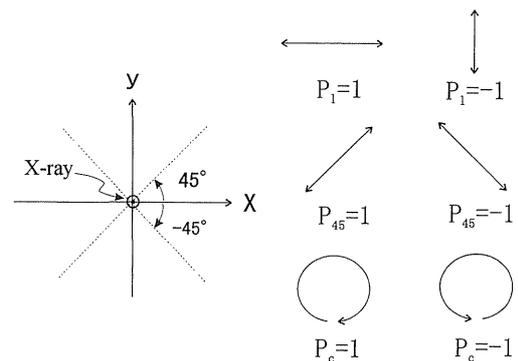


Figure 1. Stokes parameters (P_1 , P_{45} and P_c) which represent polarization of synchrotron radiation.

向(xおよびyとする)のうち1方向(xとする)を散乱面内にとる(Fig. 1)。本実験では散乱面を水平面にとる。直線偏光のうちx方向への偏りの程度を示すものが P_1 , xy面上xに45度の方向への偏りの程度を示すものが P_{45} , 円偏光の度合いを示すものが P_c , である。それぞれのストークスパラメーターの極限をみてみると、 $P_1=1$ はx方向に100%偏った直線偏光、 $P_1=-1$ はy方向に偏った直線偏光、 $P_{45}=1$ はxから45度の方向に偏った直線偏光、 $P_{45}=-1$ はxから-45度の方向に偏った直線偏光、 $P_c=1$ を右回り円偏光とすると、 $P_c=-1$ は左回り円偏光、の状態をそれぞれ表す。それぞれの場合をFig. 1に示した。一般には、 $P_1^2 + P_{45}^2 + P_c^2 \leq 1$ の関係がある。等号は完全偏光状態であり、不等号は部分偏光状態を表す。

本実験は楕円偏光を利用する。放射光源は偏向磁石あるいはアンデュレーターである。偏向磁石の放射光(ベンディング光)は、蓄積リング電子軌道面(水平面)内では直線偏光($P_1 \approx 1$)であるが、軌道面から斜め上方(あるいは下方)に出る光は円偏光成分を持ち楕円偏光となり、これが直接利用できる。アンデュレーター光では軌道面内の非常に強い直線偏光を使う。そのため直線偏光から楕円偏光への偏光変換素子が必要となる。それぞれの放射光源を用いた実験については3.で紹介する。

2.2 散乱断面積

磁気モーメントとX線との相互作用を考慮に入れた散乱断面積は、X線磁気散乱理論¹⁰⁻¹²⁾によると、次のように表わされる。

$$d\sigma/d\Omega = r_e^2 |n(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{\varepsilon}' - i\gamma [\mathbf{L}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{A} + 2\mathbf{S}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{B}] / 2|^2. \quad (1)$$

本稿ではこの式を出発点とする。ここで、記号の意味は次の通りである。 i は虚数単位、 r_e は電子の古典半径、 $\gamma = \hbar \omega / mc^2$ で $\hbar \omega$ はX線エネルギー、 mc^2 は電子の静止質量エネルギー(511 keV)、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ および $\boldsymbol{\varepsilon}'$ は入射X線および散乱X線の電場ベクトル方向の単位ベクトル、 $n(\mathbf{k})$ は電子

電荷密度のフーリエ変換 (電荷散乱因子あるいは構造因子), $\mathbf{L}(\mathbf{k})$ および $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ はそれぞれ軌道およびスピントメント密度のフーリエ変換 (ベクトル量), \mathbf{k} は散乱ベクトル ($\mathbf{k}=\mathbf{k}_0-\mathbf{k}'$: \mathbf{k}_0 および \mathbf{k}' は入射 X 線および散乱 X 線の波数ベクトル), である。 \mathbf{A}, \mathbf{B} は $\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}', \hat{\mathbf{k}}_0, \hat{\mathbf{k}}'$ からなるベクトルで ($\hat{\mathbf{k}}_0, \hat{\mathbf{k}}'$ は $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}'$ 方向の単位ベクトル),

$$\mathbf{A}=2(1-\hat{\mathbf{k}}_0\cdot\hat{\mathbf{k}}')(\boldsymbol{\varepsilon}'\times\boldsymbol{\varepsilon})-(\hat{\mathbf{k}}_0\times\boldsymbol{\varepsilon})(\hat{\mathbf{k}}_0\cdot\boldsymbol{\varepsilon}')+(\hat{\mathbf{k}}'\times\boldsymbol{\varepsilon}')(\hat{\mathbf{k}}'\cdot\boldsymbol{\varepsilon}), \quad (2)$$

$$\mathbf{B}=\boldsymbol{\varepsilon}'\times\boldsymbol{\varepsilon}+(\hat{\mathbf{k}}'\times\boldsymbol{\varepsilon}')(\hat{\mathbf{k}}'\cdot\boldsymbol{\varepsilon})-(\hat{\mathbf{k}}_0\times\boldsymbol{\varepsilon})(\hat{\mathbf{k}}_0\cdot\boldsymbol{\varepsilon}')+(\hat{\mathbf{k}}'\times\boldsymbol{\varepsilon}')\times(\hat{\mathbf{k}}_0\times\boldsymbol{\varepsilon}), \quad (3)$$

である。

ここで, 一軸性の強磁性体 (全ての磁気モーメントが同一方向を向いている) を考える。磁気モーメントは量子化軸 (通常 z 軸にとる) に沿って測られる。量子化軸方向の単位ベクトルを $\boldsymbol{\rho}$ とし, ベクトル量 $\mathbf{L}(\mathbf{k}), \mathbf{S}(\mathbf{k})$ を, $\mathbf{L}(\mathbf{k})=-L(\mathbf{k})\boldsymbol{\rho}, \mathbf{S}(\mathbf{k})=-S(\mathbf{k})\boldsymbol{\rho}$, と表すと, スカラー量 $L(\mathbf{k}), S(\mathbf{k})$ がそれぞれ軌道およびスピン磁気モーメントの磁気形状因子 (あるいは磁気構造因子) となる。全磁気形状因子 $\mu(\mathbf{k})=L(\mathbf{k})+2S(\mathbf{k})$ である。 μ_B をボーア磁子として, $|\mathbf{k}|\rightarrow 0$ への外挿値 $\mu_B L(0), \mu_B S(0)$ が, それぞれ, 軌道磁気モーメント値, スピン磁気モーメント値となる。磁化測定等で観測される磁気モーメント値は $\mu_B\{L(0)+2S(0)\}$ であり, $\mu_B L(0), 2\mu_B S(0)$ がそれぞれ磁気モーメントの軌道分, スピン分となる。

(1)式へ戻る。(1)式の絶対値の中の第1項が電荷散乱振幅 (以下, [電荷] と記す), 第2項が磁気散乱振幅 (以下, [磁気]) を表す。(1)式を書き下すと,

$$|[電荷]|^2+i[電荷]\cdot[磁気]+|[磁気]|^2, \quad (4)$$

という形になる。第1項が電荷散乱項, 第2項が電荷散乱と磁気散乱の干渉項, 第3項が純磁気散乱項である。電荷散乱項に対する干渉項および純磁気散乱項の大きさは, それぞれおおよそ, 10^{-3} および 10^{-6} のオーダーである。強磁性体では電子電荷の配列周期と磁気モーメントの配列周期が同じであるので, 電荷散乱項, 干渉項, 純磁気散乱項の3つの項は常に同一の逆格子点にピークを持つ。電荷散乱項から 10^{-6} オーダーの純磁気散乱項を分離抽出するのは極めて難しいので 10^{-3} オーダーの干渉項を利用する。干渉項を利用できるのが強磁性体の磁気回折の特徴ともいえる。干渉項が観測にかかるためには, この項から実数で残るものが必要となり, これは [電荷]・[磁気] の虚部になる。この虚部を生じさせる方法は次の2つが考えられる。(1)直線偏光を用い, [電荷] の虚部と [磁気] の実部を使う方法。(2)入射 X 線に円偏光を含む光を用い (円偏光成分が入ると入射 X 線の電場ベクトルに虚部を生ずる), [電荷], [磁気] とともに実部を使う。一般に(2)の方

が大きな干渉項が得られるのでここでは(2)を取り上げる。高強度の円偏光 X 線の利用は封入管の時代は極めて難しかったが, 放射光では一般的になりつつある。なおここでは, 電荷散乱因子 $n(\mathbf{k})$ については異常分散項 ($f'+if''$) まで取り入れるが, 磁気散乱因子 $L(\mathbf{k}), S(\mathbf{k})$ については簡単のためとりあえず実数として取り扱うこととする。

ここで, (1)式をもう少し書き下してみる。試料結晶での散乱角を 2θ (ブラッグ角を θ) とする。磁化が散乱面 (水平面) 内にあるとし, 磁化方向と入射 X 線方向のなす角を α とする (Fig. 2)。 $n(\mathbf{k})=f_0(\mathbf{k})+f'+if''$ とし, 磁化の向きが正 (+) あるいは負 (-) のときの回折強度を I_{\pm} とすると, 上で定義したストークスパラメーターを用いて,

$$\begin{aligned} I_{\pm} &= (d\sigma/d\Omega)_{\pm} \\ &= r_e^2 |n(\mathbf{k})|^2 (1+\cos^2 2\theta - P_1 \sin^2 2\theta) / 2 \\ &\quad \pm r_e^2 \gamma (1-\cos 2\theta) [P_c (f_0(\mathbf{k})+f') [L(\mathbf{k}) \cos^2 \theta \{\cos \alpha \\ &\quad + \cos (2\theta-\alpha)\} + S(\mathbf{k}) \{\cos \alpha \cos 2\theta + \cos (2\theta-\alpha)\}] \\ &\quad - P_{45} f'' [L(\mathbf{k}) \sin^2 \theta \{\cos \alpha + \cos (2\theta-\alpha)\} \\ &\quad + S(\mathbf{k}) \{-\cos \alpha \cos 2\theta + \cos (2\theta-\alpha)\}]] \end{aligned} \quad (5)$$

と表される。 $|n(\mathbf{k})|^2 = (f_0(\mathbf{k})+f')^2 + (f'')^2$ である。

(5)式の第1項が電荷散乱強度, 第2項が磁気散乱強度である。ここで, 磁気散乱強度は電荷散乱強度に比べ 10^{-3} オーダーの小さい量なので, 相対的に電荷散乱強度に対して大きくなるようにして測定したい。そのためには, 散乱角 $2\theta=90^\circ$ として電荷散乱強度を最小にすればよい。このときは,

$$\begin{aligned} I_{\pm} &= (r_e^2/2) [|n(\mathbf{k})|^2 (1-P_1) \pm \gamma \{P_c (f_0(\mathbf{k})+f') \\ &\quad - P_{45} f''\} \{L(\mathbf{k}) (\cos \alpha + \sin \alpha) + 2S(\mathbf{k}) \sin \alpha\}] \end{aligned} \quad (6)$$

と表される。磁気散乱項は磁化の反転により符号が変わるので, 反転前後の回折強度の差をとることにより特定できる。回折強度の磁気効果 R (magnetic effect あるいは flipping ratio と呼ばれる) を, $R=(I_+-I_-)/(I_++I_-)$, と定義すると,

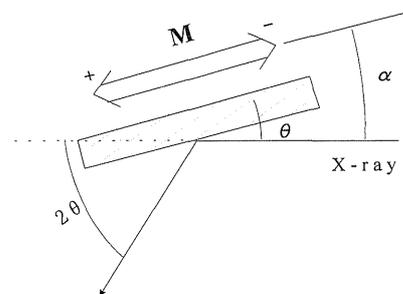


Figure 2. Relation between directions of the incident X-rays, the scattered X-rays and the magnetization of a specimen. The angle α is the one between the directions of the incident X-rays and the magnetization.

$$R(\mathbf{k}) = \gamma f_P \{L(\mathbf{k}) (\cos \alpha + \sin \alpha) + 2S(\mathbf{k}) \sin \alpha\} \\ \times (f_0(\mathbf{k}) + f') / \{(f_0(\mathbf{k}) + f')^2 + (f'')^2\}, \quad (7)$$

$$f_P = [P_c - P_{45} \{f'' / (f_0(\mathbf{k}) + f')\}] / (1 - P_1) \quad (8)$$

と表わされる。 R のおおよその大きさを決めるのは γ であることがわかる。 f_P は偏光因子 (polarization factor) と呼ばれ、重要な因子である。偏向磁石およびアンデューレーターからの放射光の偏光特性 (蓄積リング軌道面内では水平方向の直線偏光である) を考慮し P_{45} を無視すると、

$$f_P = P_c / (1 - P_1) \quad (9)$$

と表される。 f_P の詳細については3.1でふれる。

(7)式で、 γ と α は実験条件で決まり、また、 f_P は後述するように放射光源の性能で決まる定数である。ゆえに、磁気効果 R を実測することにより、 $L(\mathbf{k})$ と $S(\mathbf{k})$ を含んだ磁気形状因子が直接得られることになる。Feなどの3d遷移金属のように軌道磁気モーメントがほとんど凍結され $L(\mathbf{k}) \ll 2S(\mathbf{k})$ と考えられる場合は、

$$R(\mathbf{k}) = \gamma f_P \mu(\mathbf{k}) [(f_0(\mathbf{k}) + f') / \{(f_0(\mathbf{k}) + f')^2 + (f'')^2\}] \sin \alpha, \quad (10)$$

と表される。さらに異常分散項が無視できる場合 ($f_0(\mathbf{k}) \gg f', f''$) は、

$$R(\mathbf{k}) = \gamma f_P \{\mu(\mathbf{k}) / f_0(\mathbf{k})\} \sin \alpha, \quad (11)$$

となる。

2.3 LS分離

(7)式にもどり、議論を簡単にするため異常分散項を省略する。すなわち、

$$R(\mathbf{k}) = \gamma f_P \{L(\mathbf{k}) (\cos \alpha + \sin \alpha) + 2S(\mathbf{k}) \sin \alpha\} / f_0(\mathbf{k}), \quad (12)$$

とする。全磁気形状因子 ($\mu(\mathbf{k}) = L(\mathbf{k}) + 2S(\mathbf{k})$) の軌道磁気モーメント成分 $L(\mathbf{k})$ とスピン磁気モーメント成分 $2S(\mathbf{k})$ を分離して測定するのがLS分離である。LS分離は(11)式で $L(\mathbf{k})$ と $S(\mathbf{k})$ にかかる係数の角度 α 依存性が異なることを利用する。具体的には、 $L(\mathbf{k})$ の係数 $(\cos \alpha + \sin \alpha) = \sqrt{2} \sin(\alpha + 45^\circ)$ と $S(\mathbf{k})$ の係数 $2 \sin \alpha$ の 45° の位相差を利用することになる。 α が特別な値、 0° 、 45° 、 90° 、 135° のときをみる。

$$\alpha = 0^\circ; R(\mathbf{k}) = \gamma f_P L(\mathbf{k}) / f_0(\mathbf{k}), \quad (13)$$

$$\alpha = 45^\circ; R(\mathbf{k}) = \sqrt{2} \gamma f_P \{L(\mathbf{k}) + S(\mathbf{k})\} / f_0(\mathbf{k}), \quad (14)$$

$$\alpha = 90^\circ; R(\mathbf{k}) = \gamma f_P \{L(\mathbf{k}) + 2S(\mathbf{k})\} / f_0(\mathbf{k}), \quad (15)$$

$$\alpha = 135^\circ; R(\mathbf{k}) = \sqrt{2} \gamma f_P S(\mathbf{k}) / f_0(\mathbf{k}), \quad (16)$$

それぞれの配置で、 $L(\mathbf{k})$ 、 $L(\mathbf{k}) + S(\mathbf{k})$ 、 $L(\mathbf{k}) + 2S(\mathbf{k})$ 、 $S(\mathbf{k})$ が得られるので、L配置、L+S配置、L+2S配置、S配置という²⁹⁾。それぞれの実験配置をFig. 3に示す。原理的にはこれら4つの配置のいずれか2つ、あるいは、一般には角度 α の異なる2つの配置で実験を行ない、それらの結果を組み合わせることにより $L(\mathbf{k})$ と $S(\mathbf{k})$ を分離することができる。これがX線磁気回折による磁気形状因子のLS分離の要領である。しかし実際の強磁性体、特に軌道磁気モーメントを有しているものは強い磁気異方性を持つのが通常で、角度 α は結晶格子面と磁化容易軸方向で決まり、(13)~(16)式のような都合のよい値とはならない場合が多い。LS分離の実際については、3.3でhcp-Tbの例を示す。

3. X線磁気回折実験の実際

3.1 白色磁気回折法の概略

光源としては偏向磁石を用い、白色X線を用いるので白色磁気回折と呼んでいる。白色磁気回折法はLaundy等¹⁹⁾によって1990年代に入ってから開発された方法である。白色法の利点は以下のようなものである。(1)偏向磁石の放射光の、蓄積リング軌道面の上下に出射される円偏光成分を含んだ光(楕円偏光)を利用できる。ゆえに特別な光学素子を必要としない。(2)高調波成分を利用できる、すなわち、ひとつの回折格子面で高次の複数の逆格子点の情報と同時に得られる。(3)回折線(ラウエスポット)は常に出ているので結晶のセッティングが容易である。(4)外部磁場反転により磁化反転させるときにも結晶が動いてブラッグ角が少々ズレたとしても、回折にあずかるX線のエネルギーと回折線の方向が少し変わるだけで強度の変化は小さく、従って正確な磁気効果測定が期待できる。一方、欠点は以下のものである。(a)多重散乱を起こしやすい。(b)

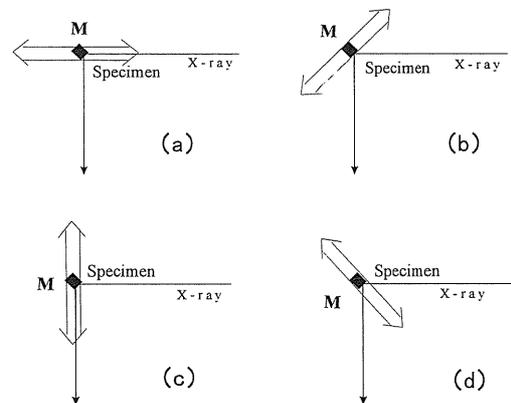


Figure 3. Typical four kinds of experimental configurations, (a) L, (b) L+S, (c) L+2S and (d) S. The arrow denotes the magnetization direction of a specimen.

蛍光 X 線の影響が大きい。加えて、白色法では回折 X 線のエネルギー分析をするため半導体検出器 (SSD) を用いる必要があるが、SSD を用いることによるデメリットもある。例えば、(c) エスケープピークの影響が入ってくる、(d) 測定計数率の上限が高々 10^4 cps 程度であること、等である。特に (a), (b), (c) については実際のデータ解析では注意を要する。

3.2 Fe の実験 = 偏光因子およびエミッタンスの測定 =

ここでは、強磁性体の標準試料ともいべき純鉄の白色磁気回折実験による偏光因子の測定、および、偏光因子プロファイルからの放射光のエミッタンス評価について述べる。

強磁性体を対象とする X 線磁気回折の特徴の一つは偏光因子 f_p である。偏光因子 f_p は直線偏光度 P_l と円偏光度 P_c からなり ((9)式), P_l と P_c は蓄積リングの性能により決まる。観測点が発光点から十分に遠い場合 (無限遠近似), P_l と P_c を決めるのは蓄積リングのエミッタンスパラメーターの一つである、電子ビームの垂直角度発散 σ_y である。Fig. 4 に、筆者が共同研究者とともに実験系の構築を行なっている PF-BL3C で、いくつかの σ_y (9, 11, 13 μrad) の値に対して計算された f_p のプロファイルを示す (点線, 実線, および, 一点鎖線)。Fig. 4 の横軸は観測点から発光点への見込み角 ψ にとってある。光源から距離 L の観測点で、その垂直方向の座標を z とすると ($z=0$ が蓄積リング軌道面位置), $\psi=z/L$ である。Fig. 4 から、(1) f_p のプロファイルは σ_y にきわめて敏感であること、(2) σ_y が小さいほど (すなわち低エミッタンスほど) f_p が大きくなり磁気回折実験に有利であること、がわかる。

さて、(11)式からわかるように偏光因子 f_p は磁気効果 R に比例する。ここで、Fe の特定の逆格子点、例えば 220、での R をいろいろな見込み角 ψ で測定することを

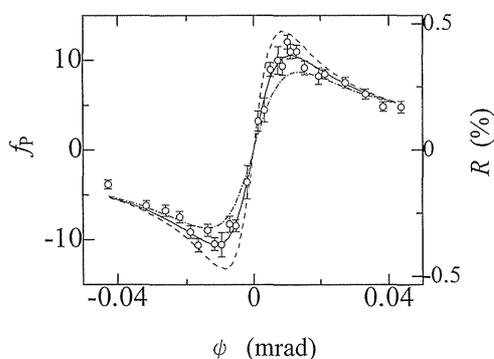


Figure 4. Calculated polarization factor $f_p = P_c / (1 - P_l)$ as a function of viewing angle ψ for three values of σ_y of PF-BL3C; 9 μrad (dotted lines), 11 μrad (solid lines) and 13 μrad (dash-dotted lines). Observed values of the polarization factor by the X-ray magnetic diffraction of Fe (open circles) are also shown.

考える。Fe の磁気形状因子 $\mu(220)$ は中性子回折実験¹⁵⁾やバンド理論計算¹⁶⁻¹⁸⁾で良く分かっている (とする)。ここではバンド理論値¹⁸⁾を用いた。電荷散乱因子 $f_0(220)$ もわかる^{30,31)}。ゆえに $\mu(220)/f_0(220)$ は既知の定数となる。 γ と α も実験条件で決まる定数である。 R の ψ 依存性を測定することは f_p の ψ 依存性を測定することに他ならない。すなわち、

$$R(\psi) = C f_p(\psi), \quad C = \gamma \{ \mu(220) / f_0(220) \} \sin \alpha, \quad (17)$$

である。C は既知の定数であるので、 $R(\psi)$ を測定することにより $f_p(\psi)$ を知ることができる。

PF-BL3C で Fe 220 回折の磁気効果 R の測定より得られた $f_p(\psi)$ を Fig. 4 に示す (白丸)。Fig. 4 で実測と計算の $f_p(\psi)$ プロファイルの比較より、PF-BL3C では $\sigma_y \approx 11 \mu\text{rad}$ 、であることがわかる。このときのエミッタンス結合定数は SPECTRA³²⁾によれば 0.8% である。このように X 線磁気回折実験は縦方向エミッタンス σ_y 、あるいは、エミッタンス結合定数の評価に役立つ。一旦 σ_y がわかれば、任意の観測位置 z 、任意の X 線エネルギーで f_p を知ることができる。これにより任意の強磁性体試料の磁気形状因子を、磁気効果 R の測定から得ることができるようになった。正確な σ_y の評価は X 線磁気回折にとり極めて重要である。なお、 σ_y の評価は垂直偏光強度プロファイルの測定でも行なわれており³³⁾、 $f_p(\psi)$ プロファイル測定による値と一致する結果が得られている。PF-BL3C では f_p の最大値 ≈ 10 であり磁気効果を約 10 倍に大きくして測定できることになる。すなわち、偏光因子 f_p は X 線磁気回折におけるエンハンス因子といえる。低エミッタンスリングほどエンハンス因子は大きくなる。

3.3 Tb の実験 = 4f 電子系の LS 分離 =

ここでは、hcp-Tb の磁気形状因子の白色磁気回折法による LS 分離実験例を示す²⁶⁾。この実験は、Raman Chistyakov 氏、河田洋氏、中村哲也氏、藤井俊行氏、春本将彦氏等との共同研究で、PF-BL3C で行なわれたものである。Tb の基本的な磁性は次の通りである。(1) 210 K 以下の温度で強磁性を示す。(2) 強磁性状態では磁気異方性が強く磁化容易軸は b 軸である。(3) c 軸は極めて強い磁化困難軸で、電磁石程度の磁場では磁化は c 軸方向を向かない。測定は温度 80 K で行ない、回折面は (103) 面を用いた。あらかじめ磁化測定を行ない、磁化が飽和することを確認している。L 配置と L+2S 配置の 2 つの配置を採用し、L 配置では (103) 面を、L+2S 配置では等価な ($\bar{1}03$) を用いた。磁化は常に b 軸を向くので、L 配置では角度 $\alpha = 13.7^\circ$ 、L+2S 配置では $\alpha = 76.3^\circ$ となる。ここでは b 軸が散乱面にのるようにセットされている。また、 $|f_p|$ が最大となる $\psi = \pm 0.01$ mrad の位置で行なっている。

L 配置および L+2S 配置での磁気効果を、それぞれ、 R_L および R_{L+2S} とし、 $\alpha_0 = 13.7^\circ$ とすると、磁気形状因子の軌道成分 $L(k)$ とスピン成分 $2S(k)$ は、(12)式より、

$$L(k)/f_0(k) = \{R_L(k) \cos \alpha_0 - R_{L+2S}(k) \sin \alpha_0\} / \{(\cos^2 \alpha_0 - \sin^2 \alpha_0) \gamma f_P\} \quad (18)$$

$$2S(k)/f_0(k) = \{R_{L+2S}(k) - R_L(k)\} / \{(\cos \alpha_0 - \sin \alpha_0) \gamma f_P\} \quad (19)$$

と表されることになる。

実験で得られた、逆格子点 $h03h$ ($h=2, 4, 5, 6: h=3$ は禁制) での磁気効果 R_L と R_{L+2S} 、および、それらから分離された磁気・電荷形状因子比 $L(k)/f_0(k)$ と $2S(k)/f_0(k)$ を、それぞれ、Fig. 5 と Fig. 6 に示す。Fig. 6 の点線および実線は、それぞれ、フント則と双極子近似³⁴⁾のもとで Tb^{3+} 自由イオンで計算された、 $L(k)/f_0(k)$ および $2S(k)/f_0(k)$ の計算曲線である。分離された $L(k)/f_0(k)$ と $2S(k)/f_0(k)$ を用いて、 $\mu(k)/f_0(k) = L(k)/f_0(k) + 2S(k)/f_0(k)$ を得ることができる。ここで $\mu(k)$ は全磁気形状因子である。Fig. 7 に、本 X 線磁気回折実験、中性

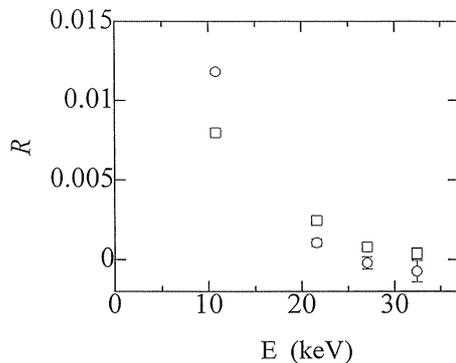


Figure 5. Observed flipping ratio of Tb for L configuration (squares) and L+2S configuration (circles).

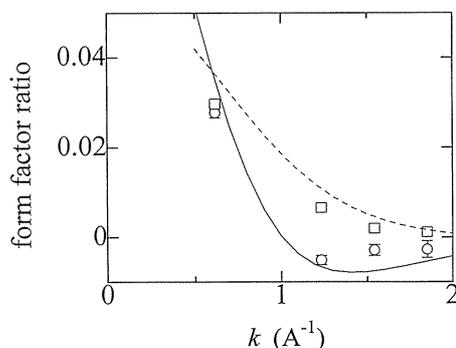


Figure 6. Form factor ratio $L(k)/f_0(k)$ (squares) and $2S(k)/f_0(k)$ (circles) of Tb. The dotted lines and solid line are calculated curve of $L(k)/f_0(k)$ and $2S(k)/f_0(k)$ under the dipole approximation and the Hund's rule.

子回折実験³⁵⁾、および、双極子近似理論の $\mu(k)/f_0(k)$ を比較する。Fig. 6 で実験の $L(k)/f_0(k)$ と $2S(k)/f_0(k)$ は、計算のそれらのおおよその傾向を再現しているが、一致しているとは言い難い。 $L(k)/f_0(k)$ と $2S(k)/f_0(k)$ とともに、実測の方が計算よりも減衰がはやい。これは金属 Tb の 4f 電子は自由原子のそれに比べ実空間で広く分布していることを表している可能性がある。Fig. 7 では、X 線磁気回折実験の方が双極子近似理論より中性子回折実験に近いように見受けられる。

以上、強磁性体の磁気形状因子の LS 分離例を示した。X 線磁気回折は一種の構造解析と考えられる。構造解析の目標の一つは実空間密度分布を得ることである。X 線磁気回折の目標の一つもスピン磁気モーメントおよび軌道磁気モーメントのそれぞれの実空間分布密度、 $S(r)$ および $L(r)$ 、を知ることにある。このためには多数の逆格子点の情報が必要であるが、上記の Tb の一つの格子面での LS 分離に数日から一週間程度かかることを考えると、これは息の長い実験となる。しかしながら今後はこのような実空間での LS 分離実験例を増やし、X 線磁気回折の有効性をより一層確立する必要があるだろう。

3.4 移相子を用いた単色磁気回折実験

最後に、X 線磁気回折の新しい実験手法として、透過型移相子³⁶⁾を用いた単色 X 線磁気回折法²⁷⁾を紹介する。移相子は X 線波長領域の偏光変換素子であり、通常直線偏光から楕円偏光を生成する光学素子として使われる。完全結晶での動力学効果を利用し、単色光を用いる。近年、良質のダイヤモンド単結晶が作られるようになり、X 線領域での透過型移相子が実用化された。ダイヤモンド移相子を用いた最初の、強磁性体を対象とする磁気回折実験は、平野馨一氏との共同研究のもと、PF-BL3C で行なわれている²⁷⁾。詳細は文献²⁷⁾を参照して戴くとして、ここではその結果だけを簡単に紹介する。1)ペンディング光の軌道面内の直線偏光から、ダイヤモンド移相子で変換さ

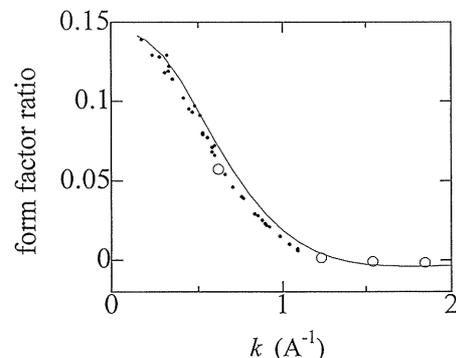


Figure 7. Comparison of the form factor ratio $(L(k)+2S(k))/f_0(k)$ of Tb between the present X-ray magnetic diffraction experiment (circles), the neutron diffraction experiment³⁴⁾ (dots) and a dipole approximation calculation (solid lines).

れた楕円偏光を用いて Fe 220回折の磁気効果を測定したところ、最大0.3%の磁気効果を得た。この値は計算値と合っており、また、白色法とも同じ値であった。これにより移相子が磁気回折実験で有効に機能することが示された。2) 移相子の前に直線偏光子 (ブラッグ角が45度に近い分光器, この場合は43.3度) を置いたところ、磁気効果が2%へと1桁近くもエンハンスされることがわかった。これは、移相子への入射 X 線の直線偏光度が0.992から0.9998へと上昇したためである。

これらの成果をもとに最近行なった、第3世代放射光源である SPring-8 のアンデューター光を用いた実験例²⁸⁾を紹介する。実験は BL39XU で行なっている。基本的な実験配置は PF-BL3C の実験と同様であるが、Fig. 8 に SPring-8 の BL39XU での実験配置を示している。アンデューターの直線偏光 X 線は Si(111) の傾斜型二結晶分光器で単色化され、さらに、Si(333) の二結晶直線偏光子をとおり、ダイヤモンド移相子に入る。移相子結晶でのブラッグ角からのオフセット角度 $\Delta\theta$ に応じて、移相子を透過した X 線は楕円偏光(直線偏光度 P_l , 円偏光度 P_c) に変換される。楕円偏光 X 線は Fe 単結晶試料に入射され、220回折強度の磁気効果が測定される。測定された磁気効果 R を移相子のオフセット角 $\Delta\theta$ に対してプロットしたものを Fig. 9 に示す。Fig. 9 で磁気効果 R が最大10%に達していることがわかる。これはアンデューター光の直線偏光度がもともと高いうえに、直線偏光子でさらに直線偏光度が上昇したためである。図の実線は移相子へ入射される X 線の直線偏光度を0.99999として計算したものであり、実測を良く再現している。この計算では f_p については(9)式ではなく(8)式を用いており、 $P_{45}=0.003$ を入れている。実測曲線にみられる $\Delta\theta$ の正領域と負領域の非対称性はこのわずかな P_{45} 成分の混入で説明できるが、この P_{45} 成分がどこからくるのか現在検討中である。以上、移相子は X 線磁気回折実験において有効に機能するのみならず、直線偏光子と組み合わせることにより磁気効果を大

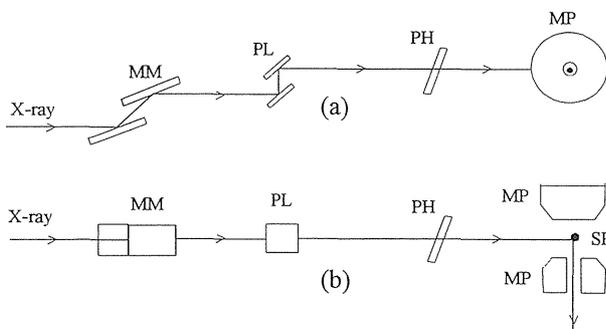


Figure 8. Experimental configuration of the X-ray magnetic diffraction experiment with a phase retarder at SPring-8, BL39XU. MM: monochromator, PL: linear polarizer, PH: phase retarder, MP: pole pieces of an electromagnet and SP: specimen. (a) side view and (b) top view.

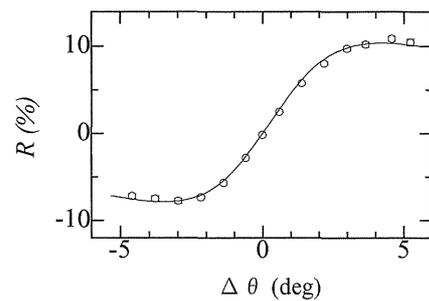


Figure 9. Observed (circles) and calculated (solid lines) magnetic effect R of Fe 220 diffraction using Si(333) linear polarizer at BL39XU of SPring-8.

きくエンハンスできること、従って、移相子を用いる単色磁気回折法は極めて有力な実験手段であることが示された。

4. まとめと展望

放射光 X 線と磁性体との磁氣的相互作用を利用する磁気散乱、特に、強磁性体を対象とする非共鳴弾性散乱 (X 線磁気回折) を紹介した。X 線磁気散乱理論を紹介し、X 線磁気回折では磁気形状因子をスピン成分と軌道成分に分離 (LS分離) することが原理的に可能であることを述べた。X 線磁気回折法では偏光因子 $f_p = P_c / (1 - P_l)$ が重要な因子であり、Fe の実験で f_p を直接測定できることを示した。次いで、Tb の実験では LS 分離の実際を紹介した。最後に、移相子という X 線光学素子を用いた新しい X 線磁気回折法を紹介し、移相子が磁気回折実験で有効に機能すること、さらに、直線偏光子と組み合わせることにより磁気効果を大きくエンハンスできることを示した。これにより、磁化の小さい強磁性体、常磁性体の誘起磁気モーメント、等へと研究対象を広げることができるであろう。また、特定の逆格子点での磁気形状因子、あるいは、その軌道成分およびスピン成分を短時間に高精度で測ることが可能となるので、それらの温度変化や圧力変化を追跡する等の系統的研究も期待される。超高計数率検出器 APD³⁷⁾ を用いれば測定時間のさらなる短縮化も期待できる。移相子は偏光を自在に制御できるので、従来磁化反転により測定していた磁気効果を、円偏光度の符号の反転 (光のヘリシティの反転) により測定できるようになるであろう。これにより磁気回折実験が静磁場下で行なえるようになり、超伝導磁石が利用しやすくなるであろう。そして、より硬磁性へ、あるいは、メタ磁性等へと磁気回折実験の適用領域を広げることができよう。

本稿で紹介した (あるいは現在まで行なってきた) 強磁性体の X 線磁気回折実験はある意味では基礎的な検証実験であり、その有用性がやっと確認されたところであるといえるだろう。今後、この実験手法が様々の強磁性体へ適用され、磁性研究の一手段として広く使われるようになる

こと, さらに, 分離されたスピンおよび軌道磁気形状因子が物性研究に資すること, を期待したい。

謝辞

本稿で紹介したLS分離実験に用いたTb単結晶試料は, 以前ロシアからKEKへ客員研究員として来日されていたRaman Chistyakov氏からお借りしたものです。快く貸して下さった氏に感謝申し上げます。また, 筆者がX線磁気回折実験において共同研究等でお世話になりました皆様に, この場をお借りして御礼申し上げます。PF-BL3Cの実験では以下の各氏(敬称は略させて戴きます)。物質構造科学研究所: 河田 洋, 森 丈晴, 平野馨一, 村上洋一, 安達弘通, 岸本俊二, 飯田厚夫, 松下 正, Raman Chestyakov (現米国在住)。群馬大学: 伊藤文武, 桜井 浩, 橋本英生 (現KEK)。東京大学生産技術研究所: 七尾 進, 渡辺康祐, 中村哲也 (現理研), 富永照男, 宮川勇人。理化学研究所 (理研): 田中良和, 大端 通 (現JASRI)。茨城医療大学: 森 浩一。新潟大学: 落合 明。東京水産大学: 塩谷亘弘。姫路工業大学: 坂井信彦, 小泉昭久, 藤井俊行 (現NTT), 春本将彦 (現大日本スクリーン製造), 村山盛行, 山内邦彦。図書館情報大学: 和光信也, 松本 紳。岡山大学: 圓山 裕, 上村重明, 北本直也。名古屋大学: 坂田 誠, 西堀英治, 加藤健一。島根大学: 高田昌樹, 中田 存。SPring-8・BL39XUの実験では以下の各氏。岡山大学: 圓山 裕, 上村重明, 北本直也。東京学芸大学: 荒川悦雄, 並河一道。物質構造科学研究所: 平野馨一, 岸本俊二。JASRI: 後藤俊治, 鈴木基寛。理研: 河村直己, 石川哲也。姫路工業大学: 春本将彦, 村山盛行, 山内邦彦。以上の各氏にはここから御礼申し上げます。

本研究の一部は, 文部省科学研究費補助金(11440114, 08454101, 07454086, 056402427), および, 住友財団自然科学研究助成金(970184)を使わせて戴きました。また, KEK-PFにおける実験はKEK-PACのProposal No. 93G294, 95G-295, 95G-296, および, 97S1-001のもとで行なわれ, SPring-8における実験は課題番号1997B0032, 1998A0136, 1998A0137, 1999A0188のもとで行なわれました。

参考文献

- 1) N. Sakai and K. Ono: Phys. Rev. Lett. **37**, 351 (1976).
- 2) M. J. Cooper, D. Laundy, D. A. Cardwell, D. N. Timms, R. S. Holt and G. Clark: Phys. Rev. **B 34**, 5984 (1986).
- 3) K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima and H. Kawata: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4099 (1985).
- 4) D. Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. McWhan, D. Mills and C. Vettier: Phys. Rev. Lett. **61**, 1241 (1988).
- 5) J. P. Hannon, G. T. Trammel, M. Blume and D. Gibbs: Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988).
- 6) D. Gibbs, D. E. Moncton, K. L. D'Amico, J. Bohr and B. H. Grier: Phys. Rev. Lett. **55**, 234 (1985).
- 7) G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik: Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
- 8) F. de Bergevin and M. Brunel: Acta Crystallogr. **A 37**, 314 (1981).
- 9) M. Brunel, G. Patrat, F. Bergevin, F. Rousseaux and M. Lemonnier: Acta Crystallogr. **A 39**, 84 (1983).
- 10) M. Blume: J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
- 11) M. Blume and D. Gibbs: Phys. Rev. **B 37**, 1779 (1988).
- 12) S. W. Lovesey: J. Phys. **C 20**, 5625 (1987).
- 13) W. Kaiser, G. Schütz, R. Wienke, P. Fischer, W. Wilhelm and P. Kienle: *HASYLAB Jahresbericht* 525 (1989).
- 14) Y. Sakurai, O. Tsuda, H. Namata, C. H. Kim, Y. Watanabe, S. Nanao, T. Iwazumi, H. Kawata, M. Ando, N. Sakai and N. Shiotani: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L521 (1992).
- 15) C. G. Shull and Y. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **17** Suppl. B-III 1 (1962).
- 16) S. Wakoh and J. Yamashita: J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1712 (1966).
- 17) P. D. DeCicco and A. Kitz: Phys. Rev. **162**, 486 (1997).
- 18) R. A. Tawil and J. Callaway: Phys. Rev. **B 7**, 4242 (1973).
- 19) D. Laundy, S. P. Collins and A. J. Rollason: J. Phys. Condens. Matter **3**, 369 (1991).
- 20) S. P. Collins, D. Laundy and A. J. Rollason: Philos. Mag. **B 65**, 37 (1992).
- 21) E. Zukowski, M. J. Cooper, R. Armstrong, M. Ito, S. P. Collins, D. Laundy and A. Andrejczuk: J. X-ray Sci. Technol. **3**, 300 (1992).
- 22) S. P. Collins, D. Laundy and G. Y. Guo: J. Phys. Condens. Matter **5**, L637 (1993).
- 23) R. D. Bateson and S. T. Bramwell: J. Phys. Condens. Matter **7**, L175 (1995).
- 24) D. Laundy, S. Brown, M. J. Cooper, D. Bowyer, P. Thompson, D. F. Paul and W. Stirling: J. Synchrotron Rad. **5**, 1235 (1998).
- 25) M. Ito, F. Itoh, Y. Tanaka, A. Koizumi, H. Sakurai, T. Ohata, K. Mori, A. Ochiai and H. Kawata: J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2333 (1995).
- 26) M. Ito, T. Fujii, M. Harumoto, T. Nakamura, T. Mori, Y. Murakami and H. Kawata: Photon Factory Act. Rep. #14 48 (1997).
- 27) M. Ito and K. Hirano: J. Phys.: Condens. Matter **9**, L613 (1997).
- 28) M. Ito, K. Hirano, M. Suzuki, E. Arakawa, S. Kishimoto, N. Kawamura, S. Murayama, H. Maruyama and S. Gotro: SPring-8 User Experiment Report No. 2 1998A 159 (1999).
- 29) S. W. Lovesey and S. P. Collins: *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1996) p. 112.
- 30) *International Tables for Crystallography*, ed. A. J. C. Wilson (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992) Vol. C, P. 500.
- 31) S. Sasaki: KEK Report 88-14 (1989).
- 32) H. Kitamura: *Synchrotron Radiation Calculation Program V. 3.0* (1994).
- 33) M. Ito, H. Kawata, Y. Tanaka, A. Koizumi, T. Ohata, T. Mori, N. Sakai, N. Shiotani, M. Matsumoto and S. Wakoh: Photon Factory Act. Rep. #13 38 (1996).
- 34) see for example, E. Balcar and S. W. Lovesey: *Theory of Magnetic Neutron and Photon Scattering* (Clarendon Press, Oxford, 1989) p. 172.
- 35) O. Steinsvoll, G. Shirane, R. Nathans, M. Blume, H. A. Alperin and S. J. Pickart: Phys. Rev. **161**, 499 (1967).
- 36) K. Hirano, T. Ishikawa and S. Kikuta: Rev. Sci. Instrum. **66**, 1604 (1995).

- 37) S. Kishimoto: Rev. Sci. Instrum. **66**(2), 2314 (1995).
38) H. Miyagawa, T. Tominaga, T. Nakamura, Y. Watanabe,

M. Ito, H. Adachi, H. Kawata and S. Nanao: Jpn. J. Appl. Phys. **38** Suppl. 38-1 p. 440 (1999).

きいワード

磁気形状因子

磁気モーメントの実空間密度分布の逆格子空間へのフーリエ変換。電子電荷密度分布のフーリエ変換である原子散乱因子、あるいは、原子形状因子に対応する。Fe, Ni等の遷移金属では主に3d電子が、Tb, Gd等の希土類では4f電子が磁気モーメントの主成分をなし、それぞれの磁気形状因子は3d電子、4f電子の空間分布を反映する。強磁性体では、従来、偏極中性子を用いた磁気回折実験により測定されていたが、最近、楕円偏光放射光でも測定可能となりつつある。

軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメント

磁気モーメントは、電子が原子核の回りを軌道運動すること由来する成分Lと、電子自身が本来持っているスピンの由来する成分Sからなる。それぞれを軌道磁気モーメント、スピン磁気モーメントと呼ぶ。磁気モーメントの空間密度分布のフーリエ変換が磁気形状因子であるのに対応して、軌道、および、スピン磁気モーメントの空間密度分布のフーリエ変換が、軌道、および、スピン磁気形状因子である。中性子磁気回折では常に全磁気形状因子が観測されるが、X線磁気回折では軌道、および、スピン磁気形状因子を分離して観測することが原理的には可能である。