

## 磁性材料と XMCD による磁性研究

圓山 裕\*, 石松直樹

広島大学大学院理学研究科  
〒739-8526 東広島市鏡山1丁目3-1

### Studies of Magnetic Materials Using XMCD

Hiroshi MARUYAMA and Naoki ISHIMATSU

Department of Physical Sciences, Graduate School of Science, Hiroshima University  
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, JAPAN

#### Abstract

X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) has been widely applied to studies of magnetism and magnetic materials. We review recent developments not only in the experiment using helicity-controlled XMCD technique but also in understanding of magnetic states in the following practical materials: permanent magnet, magneto-optical device, and magnetic recording media. It is noted that the XMCD is suitable for studying the magnetic properties originated in the spin-orbit interaction. Feasibility for fundamental research and technological application is presented.

### 1. はじめに

磁性材料は現代社会に不可欠の素材のひとつである。例えば、コンピュータと磁気記録媒体に、光アイソレータなど情報化社会を支える光通信素子に、モーターと発電機、変圧器など省エネルギーと地球環境の保全に関わる機器にも各種の磁性体が利用されている。更に、磁性材料の高性能化は軽薄短小を標榜する現代の科学技術の潮流を推し進めている。ナノ磁性粒子、磁性薄膜などの創製は近未来のスピントロニクスの到来を予想させる。放射光の分野でも、高性能希土類磁石は挿入光源に無くてはならない材料である。一方、基礎研究の分野でも強相関電子系の磁性と電子状態、磁気秩序状態と相転移、結晶磁気異方性、局在性と遍歴性など話題に事欠かない。

磁性は「巨視的に観測される量子現象<sup>1)</sup>」と云われる。その担い手は磁性電子であり、電子間にはたらく交換相互作用と電子相関がその本質である。固体中の電子の磁気状態は構成原子の電子構造や物質の結晶構造とバンド構造に強く依存するために、多様な磁気特性が外場に対する応答として観測される。したがって、物性研究では「構造と磁性」「局所構造と電子状態」に関する視点が不可欠と考えられる。構造の視点から物性を理解する研究の中で、XAFSが磁性材料にも応用されてきた。しかし磁性に注目するとき、XAFSから磁気状態に直接関係する情報を取得することはできない。この目的には円偏光を用いたX線磁気円二色性(XMCD)が相応しく、マイクロな磁気プローブとして既に定着している。

本稿では、磁性材料の磁気特性の評価に用いられるXMCDの実験手法を紹介する。磁性材料として永久磁

石、磁気光学素子、磁気記録媒体などを取り上げて、その磁性の発現機構と電子状態に関する研究にXMCDがどのように活用され得るのか、現状と可能性を紹介する。これらの材料に共通する興味は、注目する磁気特性がスピン軌道相互作用(SOI)に由来する点である。XMCDによる磁性研究の特徴に「軌道磁性」の視点を指摘したい。

### 2. XMCD 実験

磁性体の応用では、母相に固有な磁気特性(磁気モーメント、キュリー温度など)と技術的な特性(残留磁化、保磁力など)が区別される。材料としては後者が重視されるが、基本的な理解は前者を通して得られる。したがって、自発磁化の大きさやキュリー温度、磁気構造と磁気相転移などのマクロな特性に関する情報が不可欠である。また磁気的相互作用は短距離で効く相互作用である。磁性原子の配位構造、元素選択的な電子状態や磁気分極の大きさなどマイクロな情報も重要である。しかしながら、マクロな磁性とマイクロな磁気状態との関係については十分な理解が得られているとは云えない。

XMCD ( $\Delta\mu t$ ) の積分強度は、現象論的に以下の式で説明される。

$$\int (\Delta\mu t) d\omega \propto P_c \times \frac{M(T, H, P)}{M(0, 0, 0)} \cos \theta \times \Delta\rho \quad (1)$$

ここで、 $P_c$ : 円偏光度、 $M(T, H, P)$ : 温度、磁場、圧力の関数としての磁化、 $M(0, 0, 0)$ : 飽和自発磁化、 $\theta$ : X線波数ベクトルと磁気モーメントのなす角、 $\Delta\rho = \rho(\uparrow) -$

$\rho(\downarrow)$ : 状態密度の差 (磁気分極),  $\rho(\uparrow)$ ,  $\rho(\downarrow)$ : up-spin, down-spin バンドの状態密度,  $\rho = \rho(\uparrow) + \rho(\downarrow)$ : 状態密度の和である。磁場方向 ( $\theta = 0, \pi$ ) か偏光 (ヘリシティ:  $P_c = 1, -1$ ) の一方を反転すると,  $\Delta\mu t$  の符号が変わる。X線移相子を用いるとヘリシティの反転が容易かつ高速に実行できる<sup>2)</sup>。これによって, 外場に対する依存性の測定や極端条件下の実験が容易になっただけでなく, 磁場を独立したパラメータとして扱う実験が可能になった点が注目される。また円偏光変調法<sup>3)</sup>の確立によって検出感度 (XMCD/XANES $\sim 5 \times 10^{-5}$ ) や統計精度の向上が得られている。XMCDによる磁性研究を展開するために, 外場 (温度・磁場・圧力など) の極端条件あるいはそれらの複合条件の整備も進められている。

SPring-8のBL39XUに設置されているXMCD測定装置の概略をFig. 1に示す。移相子によって直線偏光から変換された円偏光X線が磁化した試料に照射される。標準的な測定では, X線は電磁石のポールピースの中心に設けられた貫通孔を通して試料に導かれる。電磁石の磁極間には低温装置や高圧装置が挿入され, 磁場に加えて他の外場 (温度や圧力) も印加される。高磁場が必要な場合には電磁石を超伝導磁石に代える。測定条件の現状は以下の通りである。

X線エネルギー: 5.7~13.7 keVの円偏光  
 温度: 1.5~300 K (超伝導磁石の利用)  
       約20~300 K (電磁石+冷凍機)  
       300~600 K (電磁石+簡易電気炉)  
 磁場: 最高10 T (超伝導磁石),  
       最高2 T (電磁石, ポールピースに依存)  
 圧力: 常圧~約50 GPa (室温), 常圧~約10 GPa (低温)  
 試料形状と計測法: 粉末 (透過法), 板状および薄膜 (蛍光法)

試料の形状と磁気特性, 測定する吸収端のエネルギーと元素の濃度などに適した測定条件を見出す必要がある。測定条件は実験目的に深く関係することは言うまでもない。

上記のエネルギー領域では, 3d遷移金属 (TM) K-吸収端, 4f希土類金属 (R) L-吸収端, 5d遷移金属 L-吸収端などを扱えるので, 多くの磁性元素が研究対象となる。それらの光吸収励起終状態が TM(4p) や R(5d) の非占有

伝導バンドであることから, XMCDスペクトルは複雑な形状と微弱な強度を示す場合が多い。しかし検出感度と統計精度の向上によって, 実験と理論の比較による詳細な分析や定量的な議論が可能になりつつある。XMCDはスピン分極とSOIに由来し, K-吸収端の場合, 最隣接原子のp軌道を介したp-d混成効果の重要性が分かっている<sup>4)</sup>。XMCDが局所的な対称性の変化や外場に対する電子状態の応答に敏感なことで, 磁気光学総和則<sup>4,5)</sup>を利用すると磁気モーメントに対する軌道とスピンの寄与が見積もられることは, 磁性研究にとって大変有利である。

### 3. XMCDによる磁性研究

#### 3.1 磁気状態

XMCDスペクトルから得られる最も重要な情報は, 磁気分極の大きさと符号であり, それらの系統性や外場に対する依存性であろう。

##### (a) 元素選択性

室温で強磁性の場合は, 試料を磁極間に挿入し, 磁場を印加するだけで測定条件が適う。大気中での測定が可能なので効率も良い。この標準的な測定条件の実験から得られる元素選択的かつ系統的なデータが有効な例として希土類磁石の場合を紹介する。

現在の主要な永久磁石材料の母相はR-TM化合物 (希土類磁石: Sm-Co系, Nd-Fe-B系) である<sup>6,7)</sup>。永久磁石の特性では, 残留磁化, 保磁力, 最大エネルギー積が重要である。Neomax磁石は保磁力1.7 T, 最大エネルギー積43 MGOeの世界最高性能を実現している。応用ではモーター (電気自動車やロボット), MRI装置用磁石, PC周辺装置やAV装置のアクチュエータ, スピーカー, 放射光光源などが挙げられる。一方, R-TM化合物の磁性では, 一軸異方性の発現, 磁気秩序の形成, 非金属元素 (B, N, H) の役割, スピン再配列現象 (non-collinear磁気構造) などに興味を持たれている。

Neomax磁石の母相の $R_2Fe_{14}B$ 型化合物は, Feが密に分布する層とRが配位する層とが交互に積層した構造を取る。磁化を担うFeイオンと磁気異方性を発揮するRイオンが空間的に隔たっているにも拘わらず, 長距離磁気秩序 (軽希土類化合物は強磁性, 重希土類化合物ではフェリ磁性) を形成する。Fig. 2に,  $R_2Fe_{14}B$ 系のFe K-吸収端XMCDを示す<sup>8)</sup>。吸収端エネルギー $E_0$ から約6 eV高エネルギー側に系統的な変化が見られる。即ち, ① R = Y, La, Ce, Yb, Luでは純FeのXMCDと類似したスペクトル形状が, ② R = Pr, Nd, Smでは負の方向に増加する, ③ R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tmでは逆に正の方向に増加している。このようなRイオンに因るFeサイトでのスペクトル形状の系統的な変化は, Fe 4p電子とR 4f電子の間の強い相関を示唆している。磁気秩序の形成に果たすTM(3d)-R(5d)-R(4f)混成効果は, 今まで考えられて来た以上に重要であることが分かる。Champbellモデルで云

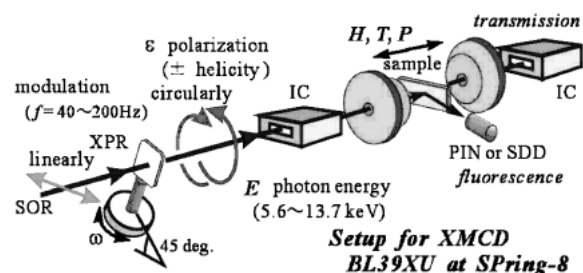


Figure 1. Setup for XMCD experiment on BL39XU at SPring-8.

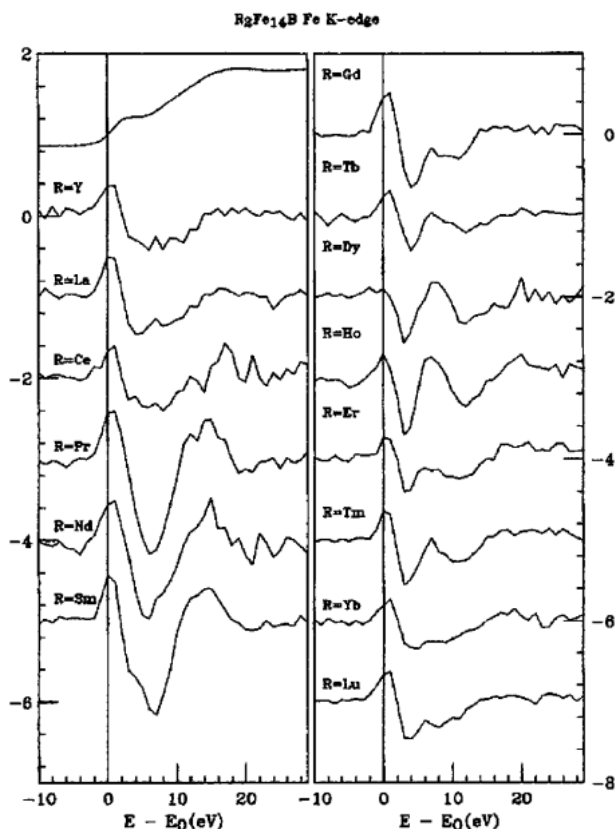


Figure 2. Fe K-edge XMCD spectrum in  $R_2Fe_{14}B$  system ( $R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  and  $Lu$ )<sup>8)</sup>.

う RKKY 相互作用を媒介する TM ( $4p$ )-R ( $5d$ ) 伝導電子に関する情報が得られる意義は大きい。この様な研究から、磁気モーメントの増大とキュリー点の高温化、磁気異方性の増強に関する機構の理解が期待される。

#### (b) 温度依存性

XMCD の温度変化から磁気相転移や磁化補償現象に関する情報が得られる。ここでは希土類-鉄-ガーネット ( $R_3Fe_5O_{12}$ : 略称 RIG) フェリ磁性体における補償現象を紹介する。RIG の飽和磁場は 1 kOe 程度なので、電磁石と冷凍機の組み合わせによって温度依存性を測定できる。冷凍機を使用する場合、約 20~300 K が温度可変である。

RIG は光アイソレータや光サーキュレータなどの磁気光学素子に不可欠の材料である。直線偏光した光がこの素子を透過するとファラデー効果が観測される。光の波数ベクトルが素子の面直磁化に平行か反平行かによって偏光面の回転方向が異なる性質 (非相反性) を利用して、半導体レーザーを安定化して高速・大容量光通信を実現するのが Bi 置換 RIG 単結晶膜 ((R)Bi-IG) である<sup>9)</sup>。R 原子の一部を Bi で置換すると、SOI が大きな Bi  $6p$  軌道が隣接する  $O^{2-}$  の  $2p$  軌道と分子軌道を構成することで O  $2p$  軌道の実効的な SOI が増強されるため、ファラデー回転角が非常に大きくなる<sup>10)</sup>。

RIG は立方晶ガーネット構造を持つフェリ磁性体 ( $T_c$

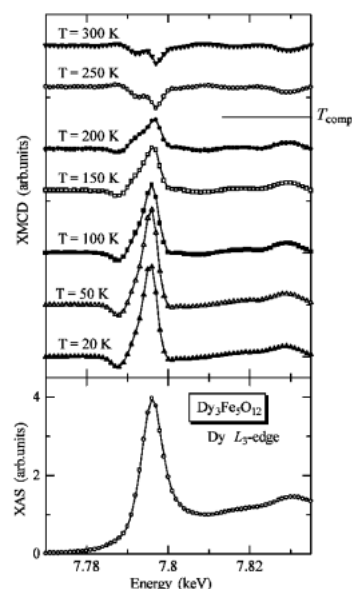


Figure 3. Temperature variation of Dy  $L_3$ -edge XMCD in  $Dy_3Fe_5O_{12}$  at below and above the compensation temperature (226 K). The lower panel shows the XANES spectrum.

~570 K) で、ネールのフェリ磁性理論の基礎となった。 $Fe^{3+}$  イオンは四面体位置 ( $T_d$ ) と八面体位置 ( $O_h$ ) を占有し、 $R^{3+}$  イオンは十二面体位置を占める。3 個の  $Fe^{3+}$  ( $T_d$ ) と 2 個の  $Fe^{3+}$  ( $O_h$ ) は、 $O^{2-}$  イオンを介した超交換相互作用によって反強磁性的に結合する。 $R^{3+}$  イオンは  $Fe^{3+}$  イオンの分子場中で常磁性的に弱く結合している。室温付近では Fe 副格子の磁化が主要だが、温度の低下にしたがって、R 副格子の磁化が急速に増大して支配的となる。Fe と R の副格子磁化が拮抗し、ある温度で自発磁化が消失するのが補償温度である。Fig. 3 は Dy-IG における Dy  $L_3$ -吸収端 XMCD の補償温度 ( $T_{comp} = 226$  K) 前後での符号の反転を示している。低温で主要となるスペクトル構造は R ( $4f$ )-R ( $5d$ ) 原子内交換相互作用による R ( $5d$ ) 電子の分極を表している。磁性イオンの電子状態は、ガーネット型でもスピネル型フェライトでも  $[FeO_4]$  および  $[FeO_6]$  多面体 (RIG では  $[RO_8]$  多面体) が基本ユニットであり、バンド描像を用いなくても、原子モデルから出発して結晶場と SOI を用いて議論される。また最隣接  $O^{2-}$  イオンの  $2p$  軌道を介した混成や電荷移動の効果をも考慮する必要がある。これは共鳴 X 線散乱の機構とも深く関係している。

#### (c) 磁場依存性

XMCD 測定での磁場は量子化軸を決める重要な役割を担っている。一方、高磁場の印加が不可欠なケースには、磁気異方性の大きな試料 (例えば、希土類化合物) の磁気的飽和を得る目的とメタ磁性転移の観測の二つが考えられる。BL39XU には最高 10 T までの横磁場を発生できる超伝導磁石 (Fig. 4) が設置されている。この超伝導磁石にはヘリウムガス再凝縮用冷凍機が取り付けられているので、

液体ヘリウムの補充無しで約1週間の連続運転が可能である。試料を6個まで装着できる試料ホルダーロードを利用できるので実験の効率が良い。ただ試料温度の安定化には時間を要する。

メタ磁性は、反強磁性の基底状態に印加した外部磁場の強度を増していくと、ある閾値を超えたときに起こる強磁性への一次転移を指す。遍歴電子系や強相関電子系のメタ磁性転移に興味を持たれている。ペロフスカイト型  $Mn_3GaC$  における磁場誘起強磁性相の  $Mn\ 4p$  電子分極状態を、 $Mn\ K$ -吸収端 XMCD の磁場依存性を通して調べた<sup>11)</sup>。 $Mn_3GaC$  では、立方晶を保ったまま  $T=180\ K$  で格子の膨張を伴って、強磁性から反強磁性の低温相に1次転移する。**Fig. 5** は、ゼロ磁場で反強磁性状態に在った160 Kで、メタ磁性転移した  $Mn$  の分極状態を示している。磁場の増加に伴うスペクトル強度の急激な増大やヒステリシスも観測された。スペクトル形状は強磁性相でのそれと本

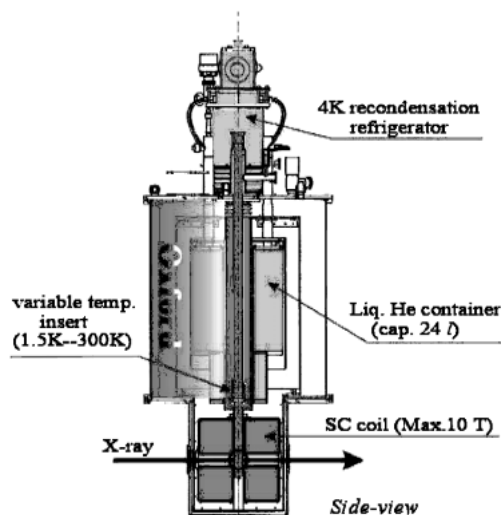


Figure 4. Superconducting magnet capable of supplying 10 T in maximum. This magnet is characterized by split-type, horizontal direction of field, and two refrigerators attached for He-gas recondensation.

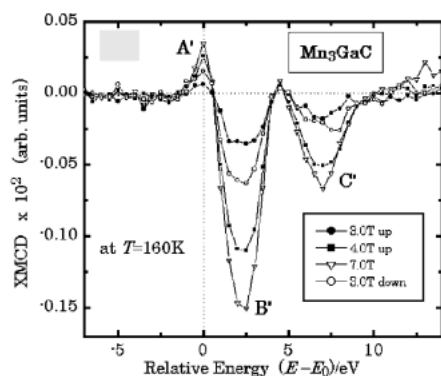


Figure 5. Magnetic field variation of  $Mn\ K$ -edge XMCD in the metamagnetic state at 160 K in  $Mn_3GaC$  perovskite<sup>11)</sup>.

質的に異なる。したがって  $Mn_3GaC$  におけるメタ磁性は磁気構造の転移に因り、 $Mn\ 4p$  電子状態の顕著な変化を伴わないことが分かった。(1)式から XMCD の磁場依存性は一種の磁化率を与えるが、non-collinear な磁気構造の場合、本来の磁化率とは異なる振る舞いが観測されている。磁気異方性と軌道磁気モーメントとの関係が推測される。

#### (d) 圧力依存性

一方、強磁性体に対する圧力効果は、磁気モーメントの減少やキュリー温度の低下、構造相転移に伴う磁気転移など強磁性の不安定化に現れる。圧力効果は磁気体積効果(磁歪、通常は体積膨張)に対する逆効果とも云える。分極状態の圧力依存性は磁性の基本的な問題の一つであるが、放射光による実験は緒に就いたばかりの分野である。

ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた高圧下の XMCD 測定は、 $Fe_{72}Pt_{28}$  不規則合金における  $Fe$  の high-spin と low-spin 転移を  $Pt\ L_3$ -吸収端 XMCD を用いて観測した Baudalet 等の 20 GPa までの実験が最初である<sup>12,13)</sup>。高圧下 XMCD 実験では、アンビルの X 線吸収による X 線強度の低下、ビームの安定性と装置の振動、微小試料の最適化が問題である。したがって高エネルギーの  $Pt\ L$ -吸収端の利用は理に適っているが、 $Fe$  の状態を直接観察する必要がある。我々は、比較的厚さが薄く (1 mm<sup>3</sup>) キュレット径の大きい (350  $\mu m$ ) ダイヤモンド・アンビルを利用することで、50 GPa までの高圧下で  $Fe\ K$ -吸収端 XMCD の精密測定に成功している<sup>14)</sup>。**Fig. 6** は、 $Fe_4N$  の  $Fe\ K$ -吸収端 XMCD の圧力変化を示している<sup>15)</sup>。 $Fe_4N$  は格子の収縮とともに XMCD の強度も減少し、24

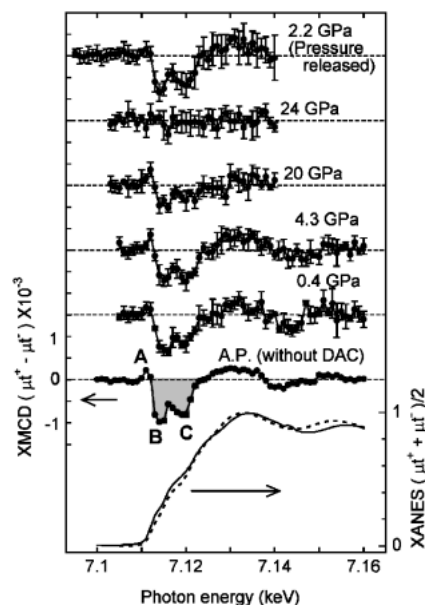


Figure 6. Pressure variation of  $Fe\ K$ -edge XMCD in  $Fe_4N$ . When the pressure is released from 27 GPa, the XMCD spectrum recovers intensity without any hysteresis<sup>15)</sup>.

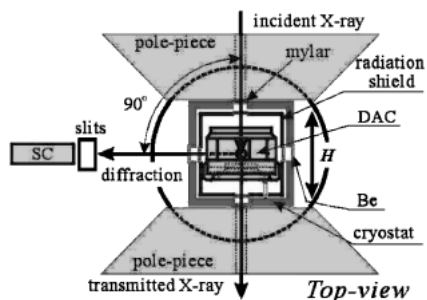


Figure 7. Cross section of diamond-anvil-cell installed in a cryostat. Diffraction from NaCl loaded together with sample is applicable to monitor of the generated pressure.

GPa 付近でその強度が消失する。更に、この圧力誘起の磁気転移は可逆的であることも分かった。24 GPa 以上では、格子の収縮によって  $3d$  電子軌道の混成が増し、強磁性から常磁性への転移が起こると推測される。この実験の様に、格子定数の圧力依存性と構造相転移の有無を高圧下粉末 X 線回折で確認することで、「構造と磁性」の相関についてより深い理解が得られることを指摘しておきたい。

室温での測定であれば、DAC を電磁石の磁極間に挿入するだけで測定条件は満たされる。更に、低温・高圧下での XMCD 実験を可能にするために、DAC を冷凍機に組込んだ低温高圧装置を作成し、性能評価と改良を行っている。Fig. 7 に X 線ビーム位置での装置の断面図を示す。4K-GM 冷凍機を採用したことで、DAC を収納した状態で 4K まで冷却できる。圧力は金属メンブレンによって外部から制御される。セル内の発生圧力は、試料と共に加圧された NaCl の格子定数を円偏光 X 線による 90 度散乱を用いて測定し、Decker の状態方程式を用いて見積もられる。

### 3.2 磁化過程

移相子を利用すると印加磁場を独立したパラメータとして扱える。(1)式によると、XAFS 本来の元素選択性と磁気プローブとしての XMCD の特徴を組み合わせた元素選択的磁気測定が可能となる。Fig. 8 は Koizumi 等<sup>16)</sup>によって行われた Gd/Fe 合金多層膜に関する元素別磁化過程の測定結果である。Gd/Fe 多層膜磁性体の Gd  $L_3$ -吸収端と Fe  $K$ -吸収端を用いた元素別ヒステリシス曲線を表している。この測定では、入射 X 線のエネルギーを特徴的なスペクトル構造を与えるエネルギーに固定して、磁場を掃引しながら XMCD の強度測定ができる円偏光変調法の特長が活かされている。元素別ヒステリシス曲線が磁化の振る舞いと異なることから、磁場強度に依存した多層膜での多様な磁気構造の詳細が議論されている。この元素選択的ヒステリシス測定は多元系の磁化過程や薄膜の磁気特性の研究に適している。中性子磁気散乱やメスbauer分光、NMR 等のマイクロな磁気測定法と較べて、XMCD の元素選択性は他に無い特長である。また一定の印加磁場の

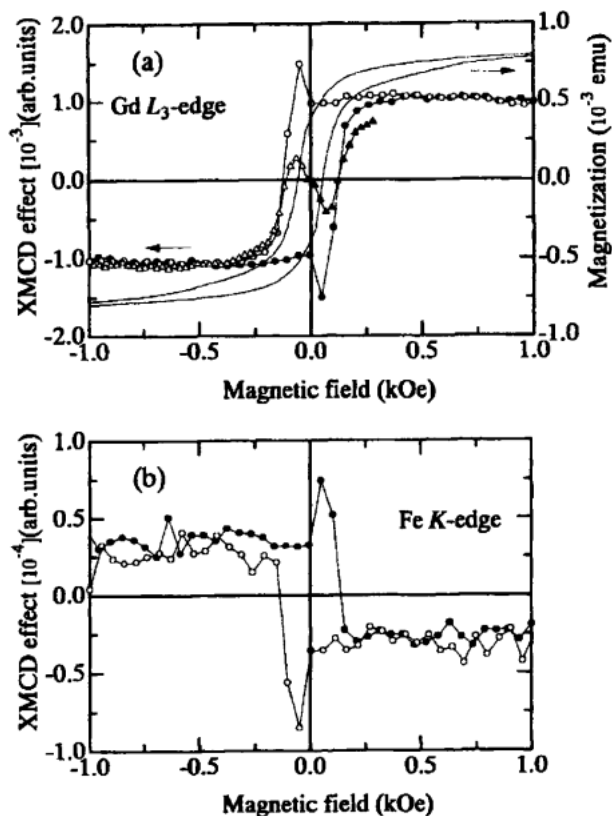


Figure 8. Element-selective hysteresis loop for XMCD intensity at (a) Gd  $L_3$ -edge and (b) Fe  $K$ -edge in Gd/Fe multi-layered film. Solid line in the upper panel displays magnetization hysteresis loop<sup>16)</sup>.

下での XMCD の温度変化は、磁場中冷却過程の元素別測定に対応する。更に温度磁場一定の下で XMCD 強度の時系列データの収録も可能である。磁性の揺らぎに関する研究への応用が考えられる。

一方、磁化の緩和過程を研究する目的で、Fontaine 等による時間分解 XMCD 実験が ESRF で成功している<sup>17)</sup>。一巻きのマイクロ・コイルによってパルス磁場を発生させ、エネルギー分散型 XAFS 分光装置に移相子による円偏光の生成と CCD-PSD (position sensitive detector) によるデータ収録を組み合わせた測定系を用いて、XMCD 強度のナノ秒スケールでの時間変化が測定されている。Fig. 9 に、GdCo<sub>3</sub> アモルファス薄膜に対するパルス幅 22 ns で 0.7 T のパルス磁場に因る Gd  $L_3$ -吸収端 XMCD の励起と緩和の過程が時分割で示されている。容易面型の Gd 磁気モーメントは面直に掛かった磁場に追従して立ち上がり再び面内に戻るが、それは 1 ns よりも速い応答であると結論付けている。同様に Co の磁気モーメントの振る舞いも調べられ、Co  $K$ -吸収端では困難であったが、軟 X 線領域の  $L$ -吸収端で成功している。スピン・バルブ Co/Cu/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> やトンネル接合 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> におけるスピン・ダイナミクスの観測に応用されている<sup>18)</sup>。

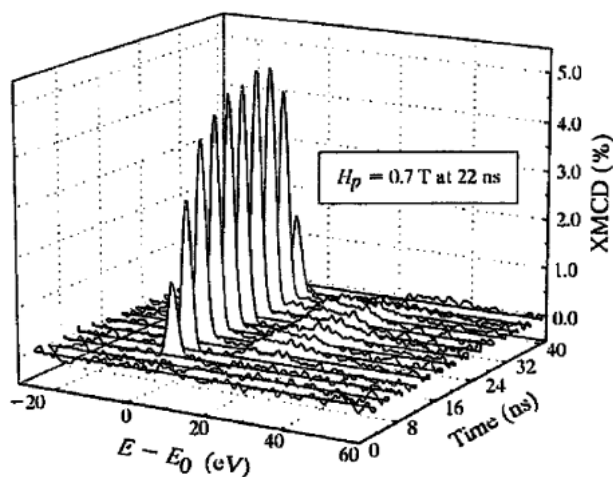


Figure 9. Time-resolved XMCD spectrum recorded at Gd  $L_{3}$ -edge in GdCo<sub>3</sub> amorphous thin-film<sup>17)</sup>.

### 3.3 磁気異方性

磁性材料の応用では磁気異方性が積極的に活用される。結晶磁気異方性は SOI に起因するので、XMCD を用いた研究が適している。最近、垂直磁化膜に関する XMCD 研究が基礎および応用の両面から注目されている。ここでは、次世代のハードディスク材料や MO として有望視されている CoCrPt 合金<sup>19)</sup>や CoPt 規則合金の垂直磁化膜における Pt  $L_{2,3}$ -吸収端 XMCD の例を紹介する。

高度情報化社会に向けて、磁気記録媒体の高密度化と R/W 用磁気ヘッドの高分解能化が重要な課題と云われている<sup>7)</sup>。従来の面内磁気記録では、超常磁性のために 200~300 Gbit/in<sup>2</sup> の記録密度が限界と考えられ、それ以上の密度の実現には垂直磁気記録が不可欠とみられている。垂直磁化膜の次世代ハードディスクでは 1 Tbit/in<sup>2</sup> の記録密度が目標とされている。一方、垂直磁化の発現機構では結晶磁気異方性、薄膜の金相学的構造と結晶配向性、形状異方性などが重要とされているが<sup>7)</sup>、未だ不明の点が多い。XRD と EXAFS 解析から、垂直磁気異方性は柱状の強磁性粒子とそれらを孤立させる偏析非磁性相からなる不均質な構造が重要と指摘されている<sup>20)</sup>。

**Fig. 10**は、SPring-8 BL39XU で行われた垂直磁化膜に関する蛍光法 XMCD 測定の設定図である。試料面に垂直に磁場を印加した状態で、120 eV 程度のエネルギー分解能をもつ SDD (silicon-drift detector) の検出角  $\phi$  と距離  $r$  を調整できる。 $\phi \sim 87^\circ$  の配置で膜厚が数 10 nm~0.1 nm の薄膜でも良好な S/N 比のデータが収録できる。また試料を回転させて膜面に対する入射角  $\psi$  を変えると、XMCD の角度依存性の測定が可能である。 $\phi$ ,  $\psi$ ,  $r$  の値を用いて蛍光法による吸収スペクトルの補正ができる (薄膜の場合にはその必要が無い)。**Fig. 11**は、CoPt 規則合金垂直磁化膜の Pt  $L_{2,3}$ -吸収端 XMCD とバルク試料のそれとの比較を示している。薄膜の測定では面直に磁場を印加

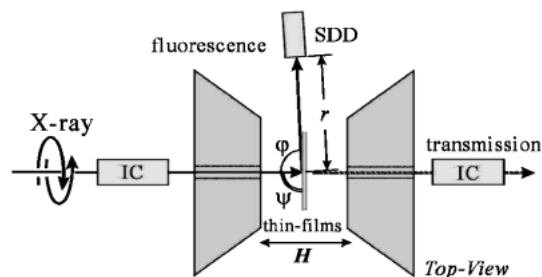


Figure 10. Experimental geometry of XMCD in fluorescence mode for perpendicular magnetization thin-films.

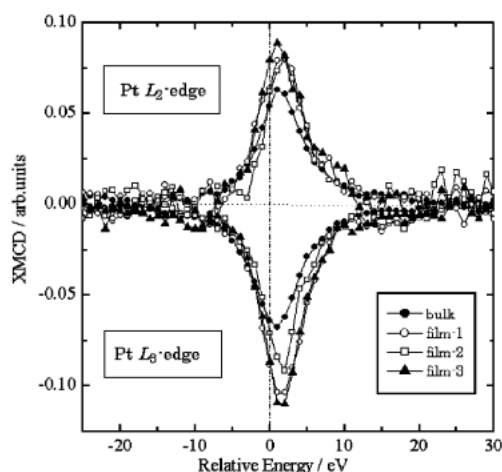


Figure 11. XMCD spectra at Pt  $L_{3}$ - and  $L_{2}$ -edges in CoPt ordered alloy thin-films. Comparison between bulk sample and the thin-films, sputtered on the MgO (111) or (100) substrate, is displayed<sup>21)</sup>.

して、 $\psi = 45^\circ$ ,  $\phi \sim 100^\circ$  の配置 (**Fig. 10** と異なる) で蛍光法によって、バルク試料は透過法で行われた<sup>21)</sup>。 $L$ -吸収端の磁気光学総和則を用いて、角運動量の基底状態期待値の軌道成分  $\langle L_z \rangle$  とスピン成分  $\langle S_z \rangle$  を求め、それらの割合  $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$  比を評価できる。その結果、薄膜の  $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$  比がバルクより大きいこと、 $L_{11}$ -型規則構造 (六方晶) の方が  $L_{10}$ -型 (正方晶) よりも大きいことが分かった。垂直磁気異方性と薄膜の結晶学的構造との関係が推測される。総和則を薄膜に適用する場合、磁気双極子項  $\langle T_z \rangle$  の取り扱いが問題となる。Co/Pt 二層膜の界面での Pt の分極状態が、共鳴磁気 X 線反射率の実験によって議論されている<sup>22)</sup>。XMCD による TM 薄膜や多層膜における磁気異方性に関する研究では、Stöhr によって書かれた解説が参考になる<sup>23)</sup>。

### 3.4 磁気構造

磁氣的相互作用は隣接したスピン間、スピン-軌道間など短距離に働く作用である。したがって原子間距離や配位構造などの局所環境が磁性に強く影響する。本来 XMCD には波数依存性が無いので、長距離磁気構造の議論はできないが、磁性原子の周りの局所的な磁気構造の解析が可能

である。それは、EXAFS 領域で観測される XMCD の振動 (磁気 EXAFS と呼ばれる) を用いた解析である。磁気 EXAFS の振幅は微弱 ( $<10^{-4}$ ) なため、測定では S/N 比の向上と長時間の積算が不可欠である。磁気 EXAFS の最初の実験は Schütz 等<sup>24)</sup> による純 Fe と Gd-IG の Fe K-吸収端の比較であった。希土類化合物では、ラーベス相 DyFe<sub>2</sub> フェリ磁性体の磁気 EXAFS が Nakamura 等によって測定されている<sup>25)</sup>。Fe K-吸収端 EXAFS とその磁気 EXAFS のフーリエ変換に相異が認められる。特に、±ヘリシティでの各 EXAFS の二つのフーリエ変換の間の差分プロファイルを見ると、最隣接原子の Fe と第二隣接原子の Dy では符号が異なり、強度にも相異が認められる。これはフェリ磁性の反強磁性的な結合と磁気モーメントの大きさの違いを反映していると解釈されている。多重散乱理論に基づく計算が J. Rehr, C. Brouder, T. Fujikawa らの各々のグループによって進められている。

#### 4. おわりに

本稿で紹介した磁性材料では、磁気異方性と磁気光学効果に注目した。その両者とも SOI に由来している点で、XMCD による研究が適している。更に、SOI ではスピンと軌道成分が格子 (構造) と強く結合する。したがって「構造と磁性」の相関に対する視点が必要であり、高磁場・高圧・高温低温の実験でも系統的な測定が不可欠である。またスペクトル形状と電子状態やバンド構造との間の帰属の理解は基本的な課題である。その様な研究による磁気状態の理解を経て、新物質の創製と設計に資する知見が得られる。究極の目標は、研究成果の材料科学へのフィードバックにあると思う。スピントロニクスやオービトロニクスの創成と展開につながると素晴らしい。

#### 謝辞

本研究は多くの方々の協力と援助を得て行われました。JASRI の鈴木基寛氏、河村直己氏、大石泰生氏、理研/SPring-8 の石川哲也氏、原研/SPring-8 の下村理氏、KEK-PF の河田洋氏、岩住俊明氏、岡山大学の山寄比登志氏、名大院工の岩田聡氏、Zaragoza 大学の J. Chaboy 氏、CNRS-Grenoble の D. Fruchart 氏に感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 金森順次郎:「磁性」(培風館, 1969年).
- 2) K. Hirano *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1209 (1992).
- 3) M. Suzuki *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1488 (1998).
- 4) J. Igarashi and K. Hirai: *Phys. Rev.* **B50**, 17820 (1994); *Phys. Rev.* **B53**, 6442 (1996).
- 5) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Lann: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1943 (1992); P. Carra, B. T. Thole, M. Alterelli and X. Wang: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- 6) J. M. D. Coey: "Rare-Earth Ion Permanent Magnets" (Oxford Science Pub. 1996).
- 7) 岩間, 田崎, 大内, 内山:「近代磁性材料」(日本材料科学会, 1998年).
- 8) J. Chaboy *et al.*: *Phys. Rev.* **B54**, R15637 (1996).
- 9) 磁性ガーネット単結晶]技術資料(三菱瓦斯化学株式会社).
- 10) 佐藤勝昭:「光と磁気」(朝倉書店, 1988年).
- 11) S. Uemoto *et al.*: *J. Synchrotron Radiation* **8**, 449 (2001).
- 12) F. Baudelet *et al.*: *J. Synchrotron Radiation* **5**, 992 (1998).
- 13) S. Odin *et al.*: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 7291.
- 14) N. Ishimatsu *et al.*: *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A* **467-8**, 1061 (2001).
- 15) N. Ishimatsu *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) in press.
- 16) A. Koizumi *et al.*: *Phys. Rev.* **B61**, R14909 (2000).
- 17) M. Bonfim *et al.*: *J. Synchrotron Radiation* **5**, 750 (1998).
- 18) S. Pizzini *et al.*: "Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures II" (eds. Hillebrands & Ounadjela, Springer, 2003) pp155.
- 19) 鈴木孝雄: 固体物理 **37**(4), 59 (2002).
- 20) C. J. Sun *et al.*: *J. Appl. Phys.* **91**, 7182 (2002).
- 21) 岡本早智, 圓山裕他: 第15回日本放射光学会年会要旨集(2002年) p113.
- 22) J. Geissler *et al.*: *Phys. Rev.* **B65**, 020405 (2001).
- 23) J. Stöhr: *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 470 (1999).
- 24) G. Schütz *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2620 (1989).
- 25) T. Nakamura *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3964 (1998).



圓山 裕

広島大学大学院理学研究科

E-mail: maruyama@sci.hiroshima-u.ac.jp

専門: X線磁気分光

略歴:

1952年 兵庫県生まれ

1980年 岡山大学大学院理学研究科

修士課程修了

1981年~83年 フランス CNRS 高磁場研究所客員研究員

1985年 岡山大学理学部助手

1986年 理学博士 (広島大学)

1993年 岡山大学理学部助教授

2001年 広島大学大学院理学研究科教授



石松直樹

広島大学大学院理学研究科

E-mail: naoki@sci.hiroshima-u.ac.jp

専門: X線磁気分光, 高圧物性

略歴:

1971年 静岡県生まれ

1999年 東京工業大学総合理工学研

究科博士課程修了

1999年 日本原子力研究所関西研博士研究員

2001年 広島大学大学院理学研究科 助手