

# 共鳴非弾性軟 X 線散乱の磁気円二色性による磁性研究

宮脇 淳

東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

菅 滋正

大阪大学産業科学研究所 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1

独ユーリッヒ研究センター

藤原秀紀

大阪大学基礎工学研究科 〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3

池野豪一

大阪府立大学工学研究科 〒599-8570 大阪府堺市中央区学園町 1-2

JST さきがけ 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

原田慈久

東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

## 要旨

共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) は、**photon-in/photon-out** の測定原理により、電場や磁場などの外場中でも散乱過程が影響を受けることなく電子状態を測定することが可能であり、磁場中における磁性体の電子状態測定に有用な手法である。近年の急速なエネルギー分解能の向上によって、RIXS では、蛍光成分にとどまらず、**dd** 励起やマグノンなどを分離観測することが可能となっている。そこで、我々は、軟 X 線 RIXS を磁場中で測定することが可能となるコンパクトな永久磁石システムを開発し、RIXS における磁気円二色性の測定を行ったので、磁石システムの特徴、得られた結果について紹介する。

## 1. はじめに

共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) は、物質の内殻に共鳴する X 線を照射し (photon-in)、散乱された X 線をエネルギー分解することによって (photon-out)、電子状態や素励起を調べることができる分光手法である<sup>1,2)</sup>。中でも軟 X 線 RIXS (SX-RIXS) は、放射光光源と測定装置の性能向上に伴って、この十数年で劇的なエネルギー分解能の向上を遂げてきた。これにより、SX-RIXS はバルクの電子状態を調べるための X 線分光の手法において重要な位置を占めるようになってきている。現在では、高エネルギー分解能化によって、**dd** 励起やオービトン、マグノン、フォノンなどの素励起の運動量分散の観測が実際に可能となっており、電気伝導や磁性などの重要な物性をより直接かつ詳細に議論できるに至っている。RIXS は **photon-in/photon-out** で測定することから、バルク敏感性、元素・軌道・化学状態選択性、入射光のエネルギー・運動量・偏光依存性など、多くの利点を有しており、これまでも物質の状態 (固体、液体、気体) や電気伝導度 (金属、半導体、絶縁体) に関わらず様々な物質に適用されてきた。中でも、電場や磁場などの外場中でも散乱過程が影響

を受けることなく電子状態を測定できるというのは RIXS の大きな特長であり、磁場中での RIXS 測定を活用した手法として、RIXS における磁気円二色性 (RIXS-MCD) の測定が行われ、スピン分解した価電子帯励起の抽出が試みられてきた<sup>3-5)</sup>。

RIXS-MCD は、Strange らによって初めて理論的に予言され<sup>6)</sup>、原理的にはスピン分解光電子分光から得られる情報と同等の情報得られ、X 線吸収分光における MCD (XAS-MCD) と相補的なものであることが示された。実験的には、Duda らが、遍歴電子系である **3d** 遷移金属からの蛍光 X 線の MCD の測定を初めて行い<sup>7)</sup>、Yablonskikh らが局在電子系の磁性体の RIXS-MCD の測定を行っている<sup>8)</sup>。Braicovich らは、XAS-MCD が観測されない実験配置 (磁化方向と円偏光の偏光ベクトルが直交する配置) での RIXS-MCD 測定へと進展させ、XAS-MCD の影響を排除することによって定量性の議論も行っている<sup>9-11)</sup>。ところが、XAS-MCD が一般的なツールとして利用されているのに対して、これまでの先人たちの多大な努力にも関わらず RIXS-MCD は広く利用されているとは言えない状況にある。この一つの理由としては、XAS に比べて RIXS の測定が非常に複雑であることが挙

げられる。もう一つのより本質的な理由は、RIXS-MCDの解析には、定量的かつ精度の高い理論計算が必要になることであろう。これは、総和則が確立されているXAS-MCDが、実験だけから磁気モーメントを定量的に得る強力な手法として広く利用されていることと対照的である。

しかし、RIXS-MCDの持つ可能性は、実は総和則が存在しないことを補って余りあるほどのものである。RIXS-MCDは、RIXSの持つあらゆる特徴を活用して磁気的な情報を引き出せるだけでなく、*dd*励起のRIXS-MCDを議論することによって、局在した個々の*d*軌道に対する磁気的な情報を得ることが可能である。過去の研究では、エネルギー分解能の制約によって、蛍光成分におけるRIXS-MCDの議論が主であった。しかし、現在得られる高エネルギー分解能をもってすれば容易に*dd*励起の分離、観測が可能であり、RIXS-MCDは磁性研究の非常に有力な手法になり得る。そこで、我々は、RIXS-MCDの有用性を示し、より広汎な利用を促すため、世界中の放射光施設におけるあらゆるRIXS装置で利用できるように汎用性を持った、コンパクトな永久磁石のシステムをSPRING-8 BL07LSUのHORNETエンドステーションにて開発した<sup>12-14</sup>。電磁石や超電導磁石を使用すればより強大な磁場を得ることも可能であるが、SX-RIXSで多く調べられる3*d*遷移金属、また、その酸化物の多くは軟磁性であり、RIXS-MCDの測定に必要な単磁区は永久磁石の磁場で十分得られるので、我々のシステムでは可搬性、汎用性を優先し永久磁石を採用している。本稿では、磁石システムの特徴を紹介し、本システムを利用した磁性研究の中から、弱強磁性体である $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のRIXS-MCDの結果について紹介する<sup>15</sup>。

## 2. 磁石システム

Fig. 1(a)と1(b)に我々が開発した磁気回路の模式図と写真を示す。磁気回路は、Nd-Fe-B永久磁石、鉄でできたヨーク及び真鍮でできた支柱で構成される。磁気回路全体の大きさは、ICF114から導入し、マウントできるような $\phi 65$  mm以下に設計されており、既存のチャンバーや光学システムを変更することなく導入することが可能である。磁極の間隔はヨークの部品を交換することによって変更可能であり、様々な大きさの試料ステージに対応可能である。磁極の $\phi 2$  mmの貫通穴はX線を通すために利用し、ヨークの板の $\phi 16$  mm貫通穴は磁極間に配置される試料の位置を確認するために設けてある。

Fig. 1(c)に磁気回路と位置調整機構(zステージ、回転ステージ、角度調整用ベローズ)で構成される磁石システムの写真を示す。zステージは磁気回路を試料位置まで移動させるのに利用し、磁場を利用しない通常の実験時には退避させることが可能である。回転ステージは磁気回路を回転させるために利用し、試料に対する磁化方向を変化させ、磁場反転によるMCDの測定が可能である。支柱は中空となっており、磁極間に位置する試料をヨークの下の板の貫通穴からモニターできるようにになっている。磁場の大きさは、磁気回路の大きさ、特に磁極の間隔に依存するが、磁極の間隔が11 mmの時(後述する専用の試料ステージに最適化された間隔)、磁極中心の磁場の実測値は約0.25 Tである。この磁場の大きさは、物性を変化させるには十分でないが、RIXS-MCDを測定するために必要な単磁区を、SX-RIXSで広く研究される遷移金属酸化物や合金で得るのに相応な大きさとなっている。

Fig. 2(a)に、SPRING-8 BL07LSUのHORNETエンドス

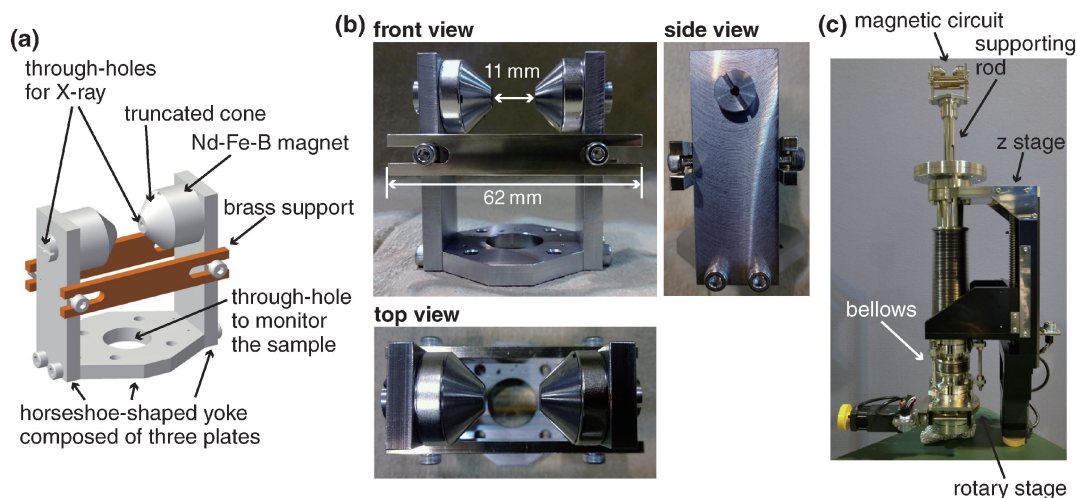


Fig. 1 (Color online) (a) Schematic representation and (b) photographs of the magnetic circuit. The magnetic circuit is composed of Nd-Fe-B magnets, a horseshoe-shaped yoke and truncated cones made of Fe, and brass supports. The magnets are fixed by a screw with a through-hole for the X-ray beam. (c) Photograph of the complete magnet system.

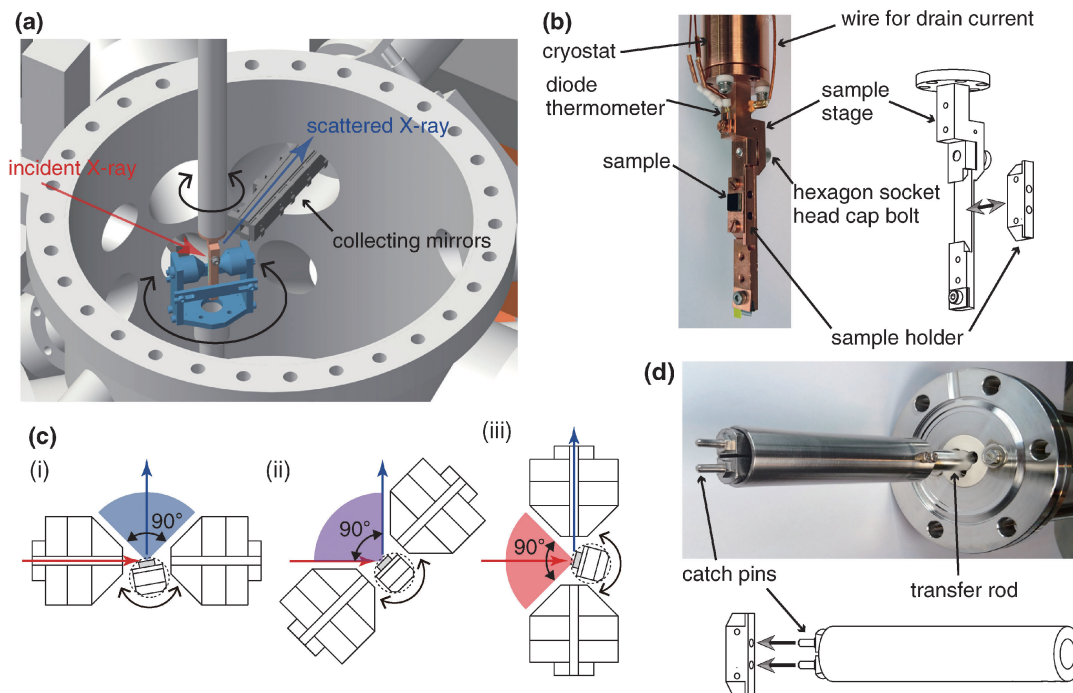
ーションで本磁石システムを利用した際の実験配置の模式図を示す。この実験配置では、磁石システムと試料ステージは、それぞれ真空チャンバーの下と上から導入されており、RIXS 分光器の散乱角は $90^\circ$ となるように設定されている。Fig. 2(b)に磁極間隔11 mm で利用可能な専用の試料ステージを示す。この試料ステージは、1つの試料ホルダーを取り付けられるようになっており、ステージとの電気伝導と熱伝導を確保するため、また、磁場による試料位置の変化を防ぐため、背面のボルトを真空中で締めることによってステージと密に接触させ、固定して使用する。Fig. 2(c)に、散乱面における実験配置を示す。磁極の貫通穴を利用して、磁場は入射 X 線に対して (i) 平行、(ii)  $45^\circ$ 、(iii) 垂直の3つの配置を取ることができ、(i)の配置では分光器回転に対応して $90^\circ \pm 45^\circ$ の散乱角での測定が可能である。試料ステージの幅は7 mm で、試料を含む試料ステージ全体の大きさは $\phi 9$  mm (Fig. 2(c)の試料周りの点線の円)に収まっており、磁極間隔11 mm の磁気回路中で自由に回転させることができ、任意の入射角を設定できる。Fig. 2(d)に試料ホルダーを掴むトランスファーロッドの先端部を示す。試料ホルダーの大きさは、幅7 mm、厚さ3.5 mm と小さいため、試料移送機構には専用の方法を採用しており、以下の方法で試料ホルダーを掴み移送す

る (Fig. 2(d)下)。試料ホルダー側面には2つの穴が空いており、そこへトランスファーロッド先端のピンを差し込み、その後、トランスファーロッドを回転させるとピンの間隔が狭くなる。これにより試料ホルダーは確実にホルドされる。

### 3. $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の RIXS-MCD

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、ジャロシンスキー守谷相互作用 (DMI) の典型的な物質と知られ、室温で弱強磁性を示すことが知られている<sup>16)</sup>。Fig. 3に $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造と磁気構造を示す。 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の交換相互作用は基本的には反強磁性であり (ネール温度約950 K)、モーリン温度  $T_M \approx 250$  K 以下では、 $\langle 111 \rangle$ 方向に磁化した完全な反強磁性体である (Fig. 3(a))。しかし、 $T_M$ 以上では、(111)面内に磁化方向が変わり、反強磁性的にカップルしたスピンモーメントが DMI によって(111)面内でわずかに傾き、弱強磁性を示す (Fig. 3(b)と3(c))。

DMI は、Dzhyaloshinskii が対称性に基づき議論し、その後、守谷が  $D_{ij} \cdot S_i \times S_j$  の表式で表されることを解析的に導き出し、結晶の対称性が重要であることを明らかにした<sup>17,18)</sup>。しかし、一般的に  $D_{ij}$  の方向 (符号)・大きさを

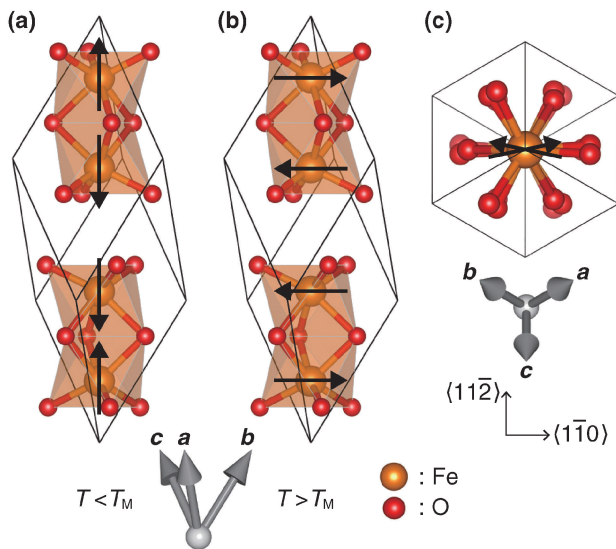


**Fig. 2** (Color online) Schematic representation and photographs of the experimental setup and the dedicated sample transfer system. (a) Experimental configuration of RIXS-MCD at the HORNET end-station in SPring-8 BL07LSU when the angle of the magnetic field is set at  $45^\circ$  to the incident X-ray. (b) Sample stage fixed to a cryostat with a mounted sample. (c) Cross-sectional views of the experimental configurations of RIXS-MCD on the scattering plane. The black (red) and blue arrows indicate the incident and scattered X-rays, respectively. The colored quadrants represent the clearance angle for the incident and/or scattered X-rays. The 9 mm-diameter dotted circle around the sample stage indicates the area required for rotating the sample stage with a mounted sample. (d) Catching device for the transfer of the sample mounted at the end of a transfer rod.

計算で決定するのは、対称性だけでなく複数の超交換相互作用を厳密に議論する必要があるため、いまだに困難な課題である。また、磁性体中でDMIのみが働くということではなく、DMIよりも圧倒的に強力な通常の交換相互作用が常に存在するため、実験的にも $D_{ij}$ を評価することは困難である。 $D_{ij}$ を評価するための手法は積極的に探索されているが<sup>19,20</sup>、評価のためにはDMIに関わる電子状態を特定し、選択的に観測することが重要となる。

電子状態や磁性を調べるX線分光手法としてはXAS-MCDやXASの磁気線二色性(XAS-MLD)が広く知られている。XAS-MCDは、全体として磁気モーメントが存在することが測定に必要であり、基本的に強磁性体のみ適用可能である。一方、XAS-MLDは、全体では磁気モーメントを持たない反強磁性体にも適用できるが、主に磁化方向に関する情報を与えるのみである<sup>21,22</sup>。このため、XAS-MCD、XAS-MLDでは $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の弱強磁性、DMIの起源となる軌道に関する議論ができない。一方、RIXS-MCDであれば、個々の $dd$ 励起におけるRIXS-MCDを測定可能で、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の弱強磁性を誘起する $d$ 軌道を特定できることが期待される。そこで、我々は、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)単結晶のFe  $L$ 端( $2p \rightarrow 3d$ 励起)XAS-MCDとRIXS-MCD双方を測定し、電荷移動遷移を含む第一原理多重項計算による解析から、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の弱強磁性を誘起する電子状態、 $d$ 軌道の特定を行った。

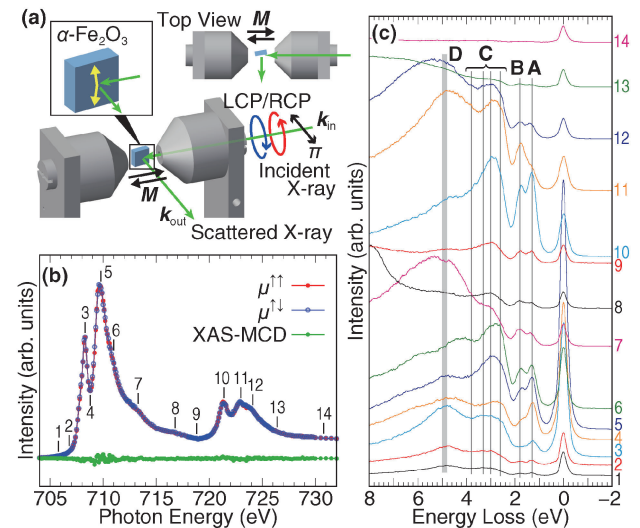
$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)単結晶のFe  $L$ 端XAS及びRIXSは、



**Fig. 3** (Color online) (a) and (b) Crystal and magnetic structures of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with rhombohedral unit cell. Blue (black) arrows on the Fe atoms indicate the direction of the magnetic moment (a) below and (b) above the Morin temperature,  $T_M \approx 250$  K. (c) Projection of the crystal structure of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onto the (111) plane. Blue (black) arrows in (c) schematically denote canted magnetic moments in the weak ferromagnetic phase. The canting angle is  $\sim 0.065^\circ$ . The  $\langle 11\bar{2} \rangle$  and  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  directions on the (111) plane are indicated. The figures were created using VESTA<sup>23</sup>.

SPring-8 BL07LSUのHORNETエンドステーションで測定した<sup>12,13</sup>。全ての測定は $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が弱強磁性を示す室温で行った。XASは酸素の $K$ 蛍光X線の逆部分電子収量法(IPFY)で測定した<sup>24</sup>。Fe  $L_{2,3}$ 端RIXSのエネルギー分解能は約250 meVに設定した。**Fig. 4(a)**にXAS-MCD、RIXS-MCDの実験配置を示す。磁場は入射X線に平行に配置し、試料は表面から入射角 $10^\circ$ の斜入射配置とした。散乱角は $90^\circ$ である。この配置では、弱強磁性成分が(111)面上で磁化方向に揃い、反強磁性的にカップルした磁気モーメントの主成分は、磁場と入射X線に対して直交する。 $\mathbf{k}_{in} \parallel \langle 11\bar{2} \rangle$ と $\mathbf{k}_{in} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ の2つの面内角依存性を測定したが、(111)面内の磁気異方性が小さいため、いずれの配置でも磁化は磁場方向に揃い、**Fig. 4(a)**に示したとおりとなる。

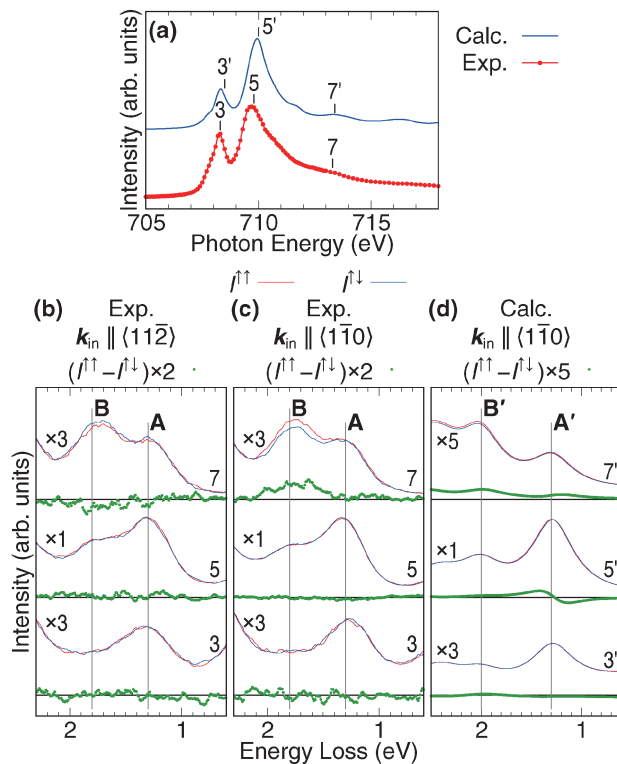
**Fig. 4(b)**に、左右円偏光で測定した $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)単結晶のFe  $L_{2,3}$ 端XASとXAS-MCDを示す。XASは、結晶場によるピークの分裂(No. 3とNo. 5, No. 10とNo. 11)、電荷移動状態への励起に対応するサテライト構造(No. 7)が観測され、過去の実験、理論の結果と良く一致した<sup>22,25,26</sup>。有意なXAS-MCD信号は観測されなかった。これは、スピンの傾きが約 $0.065^\circ$ と非常に小さく、全体のスピン磁気モーメントが著しく小さかったためである。**Fig. 4(c)**にRIXSスペクトルの励起(入射X線)エネルギー依存性を示す。明瞭な励起エネルギー依存性を有



**Fig. 4** (Color online) Experimental configuration and Fe  $L_{2,3}$ -edge XAS and RIXS results of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal. (a) Schematic representations of the experimental configuration for the present XAS- and RIXS-MCD measurements. The incident angle from the sample surface was  $10^\circ$ . Arrows on the sample represent the directions of the canted magnetic moments on the (111) plane. (b) Fe  $L_{2,3}$ -edge XAS and XAS-MCD spectra of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> measured in IPFY-mode in a magnetic field of  $\sim 0.25$  T. (c) Excitation energy dependence of RIXS spectra measured by  $\pi$ -polarized X-rays without a magnetic field. Numbers labeled on RIXS spectra correspond to the excitation energies shown in (b).

し、エネルギー損失が一定のピークが観測された (Fig. 4 (c) のピーク A-D)。観測されたエネルギー損失の大きさは、光学吸収の結果と一致した<sup>27-29)</sup>。

Fig. 5(a) に示した No. 3, 5, 7 の励起エネルギーで測定した RIXS-MCD の結果を Fig. 5(b) と 5(c) に示す。 $k_{in} \parallel \langle 11\bar{2} \rangle$  の配置では (Fig. 5(b)), 測定したどの励起エネルギーでも明瞭な RIXS-MCD は観測されなかった。一方、 $k_{in} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$  の配置では (Fig. 5(c)), メインピーク (No. 3 と No. 5) での励起では RIXS-MCD が観測されなかったのに対し、サテライト構造 (No. 7) での励起では 1.8 eV の *dd* 励起 (ピーク B) で明瞭な RIXS-MCD が観測された。*dd* 励起 (Fig. 4(c) のピーク A, B, C) の中で有意な RIXS-MCD が観測されたのは、このピーク B のみであり、ピーク A, C では、 $k_{in} \parallel \langle 11\bar{2} \rangle$ ,  $k_{in} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$  の両方の配置で測定したどの励起エネルギーでも有意な RIXS-MCD



**Fig. 5** (Color online) Comparison of the experimental and calculated XAS and RIXS-MCD spectra of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . (a) Experimental and calculated Fe  $L_{2,3}$ -edge XAS spectra. The transition energy in the calculated XAS is shifted by -14 eV to align the main peaks of the  $L_3$  edge with the experimental ones. (b) and (c) Experimental RIXS-MCD spectra in the configurations of  $k_{in} \parallel \langle 11\bar{2} \rangle$  and  $k_{in} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ . (d) Calculated RIXS-MCD spectra in the configuration of  $k_{in} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ . The energy loss in the calculation is shifted by -1.35 eV. To clearly see the RIXS-MCD, RIXS spectra ( $I^{\uparrow\uparrow}$  and  $I^{\downarrow\downarrow}$ ) are multiplied by the factor indicated on each spectra, and the difference spectra ( $I^{\uparrow\uparrow} - I^{\downarrow\downarrow}$ ) are further multiplied by a factor of 2 and 5 for the experimental and calculated spectra, respectively. Numbers labeled on the RIXS spectra indicate the excitation energies shown in (a).

は観測されなかった。観測された RIXS-MCD は、磁場反転によってその符号が反転し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の弱強磁性によって誘起されたものであることを確認している。また、一方の配置 ( $k_{in} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ ) のみで RIXS-MCD が観測されるといふ異方性も、観測された RIXS-MCD が非対称な超交換相互作用である DMI 由来の弱強磁性の結果であることを示唆している。これらの結果は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の RIXS-MCD の起源が、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の弱強磁性、DMI 由来であることを意味する。No. 7 のサテライト構造は、電荷移動状態への X 線吸収に対応し、この中間状態が RIXS-MCD の観測に重要な役割を果たしていることが予想される。

RIXS-MCD の起源を明らかにするために、量子化学的なアプローチに基づく第一原理多重項計算を行った。具体的には、Madelung 場に埋め込んだ  $\text{FeO}_6^{9-}$  クラスタに対して相対論分子軌道計算を行った後、配位子の O から Fe 原子への電荷移動遷移を考慮した配置間相互作用計算を行った。本手法は、Anderson 不純物モデルなどのモデルハミルトニアンを用いた計算と比較して、結晶場分裂や電荷移動エネルギーなどの経験的パラメータが不要であり、任意の対称性・原子配列に対して適用できるという特徴がある。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の DMI を議論するためには、非対称な構造を反映し、スピン軌道相互作用を取り入れた上で、Fe-O 間の共有結合をより正確に取り扱う必要があるが、本手法はこれらの要件を満たすものである。Fig. 5(a) に実験と計算の XAS の比較を示す。計算で得られた XAS は、結晶場によるピーク分裂、電荷移動状態に対応するサテライト構造を良く再現している。Fig. 5(d) は、実験で RIXS-MCD が観測された  $k_{in} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$  の配置で RIXS-MCD を計算したものである。1.8 eV の *dd* 励起に対応するピーク B' では、メインピーク (No. 3' と No. 5') の励起では RIXS-MCD がほぼないのに対し、サテライト構造 (No. 7') での励起では小さいながらも明瞭な RIXS-MCD が得られた (差分スペクトル  $I^{\uparrow\uparrow} - I^{\downarrow\downarrow}$  に注目)。一方、ピーク A' では、無視できる程度の RIXS-MCD しか得られていない。これらの結果は、実験結果と定性的に良く対応している。

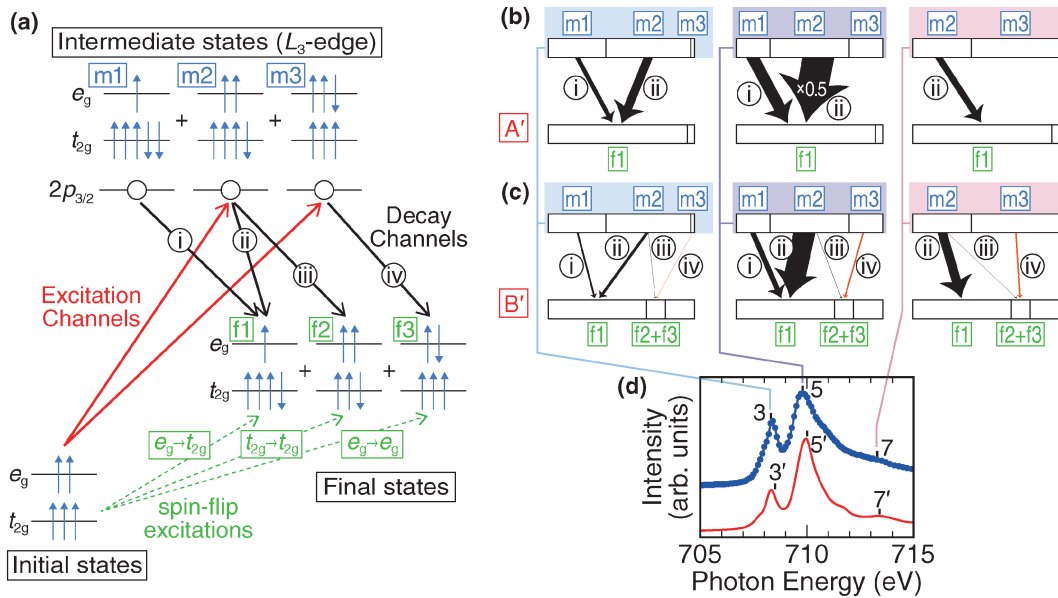
ピーク A, B での RIXS-MCD の振る舞いを決定付ける *dd* 励起を特定するため、計算で得られた始状態、中間状態、終状態それぞれの多重項状態を構成する主要な電子配置の割合を求め (Table 1), RIXS の電子遷移過程の解析を行った (Fig. 6)。Table 1 に示すように、始状態は高スピン  $\text{Fe}^{3+}$  の  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  が主要な配置であるが、中間状態は電荷移動状態の割合が増え、No. 7' では電荷移動状態が大部分を占める。終状態は  $3d^5$  が主要な配置となっている。これらの電子配置から求められた RIXS 過程における遷移可能な励起・緩和チャンネルを模式的に Fig. 6(a) に示す。始状態と終状態に占める電荷移動状態の割合が非常に少なかったため、始状態・終状態では  $3d^5$  状態のみを考慮し、中間状態では  $2p^53d^6$  状態のみを考慮している。ピーク A,

**Table 1** Results of the configuration analysis for many-electron wave functions at the  $L_3$  edge. The values represent the percentages of the electronic configurations in each state. Nos. 3', 5', and 7' for the intermediate states correspond to the photon energies shown in Fig. 5(a). A' and B' for the final states indicate the RIXS peaks labeled in Fig. 5(d).

	Configuration	Percentage		
<b>Initial state</b>				
	$(2p)^6(t_{2g})^3(e_g)^2$	95%		
	$(2p)^6(3d)^6\bar{L}$	4%		
<b>Intermediate state</b>				
		No. 3'	No. 5'	No. 7'
<b>m1</b>	$(2p)^5(t_{2g})^5(e_g)^1$	30%	6%	0%
<b>m2</b>	$(2p)^5(t_{2g})^4(e_g)^2$	44%	14%	2%
<b>m3</b>	$(2p)^5(t_{2g})^3(e_g)^3$	2%	6%	3%
	$(2p)^5(t_{2g})^6(e_g)^1\bar{L}$	0%	0%	5%
	$(2p)^5(t_{2g})^5(e_g)^2\bar{L}$	11%	38%	34%
	$(2p)^5(t_{2g})^4(e_g)^3\bar{L}$	12%	32%	46%
	$(2p)^5(t_{2g})^3(e_g)^4\bar{L}$	1%	4%	10%
<b>Final state</b>				
		A'	B'	
<b>f1</b>	$(2p)^6(t_{2g})^5(e_g)^0$	1%	14%	
<b>f2 + f3</b>	$(2p)^6(t_{2g})^4(e_g)^1$	91%	64%	
	$(2p)^6(t_{2g})^3(e_g)^2$	2%	12%	
	$(2p)^6(t_{2g})^2(e_g)^3$	1%	6%	
	$(2p)^6(3d)^6\bar{L}$	4%	4%	

Bでは、i, ii, iii, ivの4つの緩和チャンネルが考えられ、取り得る終状態は  $e_g \rightarrow t_{2g}$ ,  $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ ,  $e_g \rightarrow e_g$  の3つのスピン反転励起状態である。

これらの緩和チャンネルが各励起エネルギー（No. 3' と No. 5', No. 7'）でピーク A' と B' にどれだけ寄与するか解析を行った結果を Fig. 6(b) と 6(c) に矢印線の太さに対応する相対強度で模式的に示す。ピーク A' では、緩和チャンネル i と ii が主要、すなわち、 $e_g \rightarrow t_{2g}$  のスピン反転励起が主要である。ピーク A では RIXS-MCD は得られないことから、RIXS-MCD の原因として緩和チャンネル i, ii による  $e_g \rightarrow t_{2g}$  スピン反転励起は排除される。ピーク B' では、4つの緩和チャンネル i, ii, iii, iv 全てが寄与するが、緩和チャンネル iii の寄与は3つのどの励起エネルギー（No. 3' と No. 5', No. 7'）でもごくわずかであり、チャンネル i と ii は RIXS-MCD を生み出さないので、チャンネル iv が RIXS-MCD の発現に重要であることが示唆される。ここで、No. 7' での励起でのみ RIXS-MCD が得られたことを考えると、緩和チャンネル iv の寄与の増大が、RIXS-MCD と良く関連していることがわかる。No. 5' と No. 7' の励起で、緩和チャンネル iv の遷移強度は同程度であるが、No. 5' では緩和チャンネル i と ii の強度が非常に強いため iv の寄与が抑えられ、無視できる程度の RIXS-MCD 強度になったと考えられる。これらの解析により、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で観測された RIXS-MCD は  $e_g \rightarrow e_g$  スピン反転励起の寄与の結果であると結論される。



**Fig. 6** (Color online) Possible transition channels for the  $L_3$ -edge RIXS of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) Possible electronic spin configurations for the initial, intermediate, and final states at the  $L_3$  edge. States m1, m2, and m3 stand for the intermediate states of the  $2p^53d^6$  configurations, and states f1, f2, and f3 for the three different final states of the  $3d^5$  configurations in Table 1. (b) and (c) Schematic representation of the transition intensities for each channel in RIXS peaks A' and B' at three excitation energies (Nos. 3', 5', and 7'). The widths of the arrows indicate the transition intensities for each channel and can be directly compared with each other. The black arrows labeled by the Roman numerals correspond to the decay channels in (a). (d) Experimental and calculated Fe  $L_3$ -edge XAS spectra.

$e_g \rightarrow e_g$  スピン反転遷移が RIXS-MCD の原因であるということは、とりもなおさず、 $e_g$  軌道が RIXS-MCD の起源であるということの意味する。 $e_g$  軌道は配位子である酸素原子方向に向いた軌道であることから容易に想像できるように、 $t_{2g}$  軌道よりも酸素原子との混成がより大きい状態となっている。Mulliken の密度解析の結果、Fe の  $t_{2g}$  と  $e_g$  軌道中の O- $2p$  原子軌道の密度はそれぞれ 0.043 と 0.097 であり、 $e_g$  軌道の方が酸素原子との混成を通じてより非局在していることを支持しており、Fe-O 間の結合が DMI に重要であるという理解とも一致する。以上から、実験と理論との組み合わせにより、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の DMI の起源は酸素原子とより強く混成し、より共有結合的になっている  $e_g$  軌道であることが明らかとなり、本研究の RIXS-MCD 測定によって DMI を誘起する異方的なスピン軌道相互作用を生み出す電子状態の特定に成功した。

#### 4. まとめと今後の展望

今回、我々は RIXS-MCD 測定のためにコンパクトかつ取扱容易な永久磁石システムの開発を行い、それを利用して  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の RIXS-MCD の測定を行った。開発を行った磁石システムは、設計通りの性能である約 0.25 T の磁場を発生し、すでにいくつかの物質で RIXS-MCD の測定に成功した。弱強磁性体の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の RIXS-MCD 測定では、XAS-MCD が観測できない程小さいにもかかわらず、個々の  $dd$  励起の RIXS-MCD の観測と詳細な理論解析によって、DMI を発現させる電子状態の同定に成功した。このように、磁性に複雑に寄与する個々の  $d$  軌道の寄与を、選別された  $dd$  励起の RIXS-MCD から直接かつ精密に明らかにすることが可能である。RIXS-MCD は、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のように XAS-MCD が観測されないほぼ反強磁性体の物質系以外にも、より一般的に、強磁性体にももちろん適用可能で、局在電子系の磁性全般で磁性と軌道の物理を議論することができる非常に強力な手法である。応用面では、スピンと軌道が関与する分野として近年提唱されているスピン軌道エンジニアリングやスピンオービトロニクスの研究などで軌道の重要性が増しており、本研究で示した実験と理論による精密な軌道の解析は大きな威力を発揮するであろう。また、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の DMI のように、弱いながらも物性に重要な働きをするスピンホール効果やラッシュバ効果などは、スピンオービトロニクスで積極的に活用されている。RIXS-MCD は、 $dd$  励起により個々の  $d$  軌道間の励起を議論できるため、本研究で示したように非常に微小な磁性をも敏感に観測することができ、この点でも利用価値は高い。さらに、スピンオービトロニクスなどのデバイスの分析を考えた時、RIXS は *operando* 分光との相性が非常に良いため、この点でも適した手法と言える。このように、RIXS-MCD は、基礎だけでなく、応用への広い展開も期待される。

SX-RIXS 装置の発展は、現在もまだまだ途上にあり、さらなる高エネルギー分解能化、分光器の連続回転による角度分解 RIXS を目指して、世界中で開発が行われている。高エネルギー分解能化と分光器回転の開発は密接に関係しており、高エネルギー分解能化によって観測が可能となった、より低エネルギーの素励起であるマグノンやフォノンの分散を測定したいという要求に応える形で、分光器の連続回転の開発が行われてきた。SPring-8 BL07LSU の RIXS 分光器は、アップグレードによって 45~135° の散乱角を真空を破ることなく連続して回転させることが可能となっており、マグノンなどの分散が測定できるようになっている。今後は、RIXS による磁場中でのマグノンの分散の測定などの要望がより高まると予想される。また、さらなる高エネルギー分解能化によってより低エネルギーのマグノンの分散測定が可能となると、より強磁場、磁場方向可変な磁石システムの必要性も高まると考えられ、超電導磁石の導入が必要となるであろう。しかし、RIXS では散乱 X 線の集光光学系のため空間的制約が大きく、光学系や分光器回転のための特殊なチャンバーと共存可能な超電導磁石の開発が望まれる。

#### 謝辞

本研究は、元大阪府立大学工学部修士課程学生 浦崎真人氏、元東京大学物性研究所博士研究員 丹羽秀治氏（現筑波大学）、元東京大学大学院新領域創成科学研究科博士課程学生 木内久雄氏（現京都大学）との共同研究で行われました。ここに感謝いたします。また、磁石システムの開発、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の RIXS-MCD 測定は、東京大学物性研究所嘱託研究員制度、東京大学物性研究所の共同利用課題によって行われました。

#### 参考文献

- 1) A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- 2) L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill and J. van den Brink: Rev. Mod. Phys. **83**, 705 (2011).
- 3) L.-C. Duda: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **110-111**, 287 (2000).
- 4) L. Braicovich, F. Borgatti, A. Tagliaferri, G. Ghiringhelli, N. Brookes, P. Ferriani and C. Bertoni: Appl. Phys. A **73**, 679 (2001).
- 5) L. Braicovich: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 695 (2005).
- 6) P. Strange, P. J. Durham and B. L. Gyroffly: Phys. Rev. Lett. **67**, 3590 (1991).
- 7) L.-C. Duda, J. Stöhr, D. C. Mancini, A. Nilsson, N. Wassdahl, J. Nordgren and M. G. Samant: Phys. Rev. B **50**, 16758 (1994).
- 8) M. V. Yablonskikh, Y. M. Yarmoshenko, V. I. Grebennikov, E. Z. Kurmaev, S. M. Butorin, L.-C. Duda, J. Nordgren, S. Plogmann and M. Neumann: Phys. Rev. B **63**, 235117 (2001).
- 9) L. Braicovich, G. van der Laan, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, M. A. van Veenendaal, N. B. Brookes, M. M. Chervinskii, C. Dallera, B. De Michelis and H. A. Dürr:

- Phys. Rev. Lett. **82**, 1566 (1999).
- 10) L. Braicovich, A. Tagliaferri, G. van der Laan, G. Ghiringhelli and N. B. Brookes: Phys. Rev. Lett. **90**, 117401 (2003).
  - 11) L. Braicovich, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, G. van der Laan, E. Annese and N. B. Brookes: Phys. Rev. Lett. **95**, 267402 (2005).
  - 12) Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin and M. Oshima: Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
  - 13) S. Yamamoto, Y. Senba, T. Tanaka, H. Ohashi, T. Hirono, H. Kimura, M. Fujisawa, J. Miyawaki, A. Harasawa, T. Seike, S. Takahashi, N. Nariyama, T. Matsushita, M. Takeuchi, T. Ohata, Y. Furukawa, K. Takeshita, S. Goto, Y. Harada, S. Shin, H. Kitamura, A. Kakizaki, M. Oshima and I. Matsuda: J. Synchrotron Rad. **21**, 352 (2014).
  - 14) J. Miyawaki, S. Suga, H. Fujiwara, H. Niwa, H. Kiuchi and Y. Harada: J. Synchrotron Rad. **24**, 449 (2017).
  - 15) J. Miyawaki, S. Suga, H. Fujiwara, M. Urasaki, H. Ikeno, H. Niwa, H. Kiuchi and Y. Harada: Phys. Rev. B **96**, 214420 (2017).
  - 16) A. H. Morrish, *Canted Antiferromagnetism: Hematite* (World Scientific, Singapore, 1994).
  - 17) I. Dzyaloshinsky: J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
  - 18) T. Moriya: Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
  - 19) V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, S. P. Collins, G. Nisbet, G. Beutier, Y. O. Kvashnin, V. V. Mazurenko, A. I. Lichtenstein and M. I. Katsnelson: Nat. Phys. **10**, 202 (2014).
  - 20) A. Hrabec, N. A. Porter, A. Wells, M. J. Benitez, G. Burnell, S. McVitie, D. McGrouther, T. A. Moore and C. H. Marrows: Phys. Rev. B **90**, 020402 (2014).
  - 21) G. van der Laan and B. T. Thole: Phys. Rev. B **43**, 13401 (1991).
  - 22) P. Kuiper, B. G. Searle, P. Rudolf, L. H. Tjeng and C. T. Chen: Phys. Rev. Lett. **70**, 1549 (1993).
  - 23) K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr. **41**, 653 (2008).
  - 24) A. J. Achkar, T. Z. Regier, H. Wadati, Y.-J. Kim, H. Zhang and D. G. Hawthorn: Phys. Rev. B **83**, 081106(R) (2011).
  - 25) H. Kurata, K. Hojou and T. Uozumi: J. Electron Microsc. **47**, 293 (1998).
  - 26) F. M. F. de Groot, P. Glatzel, U. Bergmann, P. A. van Aken, R. A. Barrea, S. Klemme, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, W. M. Heijboer and B. M. Weckhuysen: J. Phys. Chem. B **109**, 20751 (2005).
  - 27) L. Marusak, R. Messier and W. B. White: J. Phys. Chem. Solids **41**, 981 (1980).
  - 28) D. Sherman and T. Waite: Am. Mineral. **70**, 1262 (1985).
  - 29) P. Chen, N. Lee, S. McGill, S.-W. Cheong and J. L. Musfeldt: Phys. Rev. B **85**, 174413 (2012).

## 著者紹介



### 宮脇 淳

東京大学物性研究所 助教  
E-mail: miyawaki@issp.u-tokyo.ac.jp  
専門：X線分光学，固体物理  
【略歴】  
2007年3月東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了。博士（理学）。  
2007年4月理化学研究所放射光科学総合研究センター研究員。2012年11月より現職。



### 菅 滋正

大阪大学産業科学研究所 招聘教授，ドイツ・ユーリッヒ研究センター客員  
E-mail: ssmsuga@gmail.com  
専門：固体電子物性，放射光科学  
【略歴】  
1968年東京大学工学部卒，1973年同大学院工学系研究科物理工学専攻修了，博士（工学），同年ドイツ・マックスプランク固体研究所研究員，1976年東京大学助教授軌道放射物性研究施設，1989年大阪大学教授 基礎工学研究科，2009年定年退職，以後上記のように日独で研究に専念。



### 藤原秀紀

大阪大学基礎工学研究科 助教  
E-mail: fujiwara@mp.es.osaka-u.ac.jp  
専門：固体電子物性，放射光科学  
【略歴】  
2006年大阪大学基礎工学研究科博士課程修了，博士（工学），2007年 Alexander von Humboldt 財団研究員（ドイツ，ケルン大学），2010年より現職。



### 池野豪一

大阪府立大学工学研究科 准教授  
JST さきがけ研究員（兼任）  
E-mail: ikeno@mtr.osakafu-u.ac.jp  
専門：計算材料科学，電子分光，マテリアルズインフォマティクス  
【略歴】  
2007年3月京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士課程修了。博士（工学）。  
2007年4月京都大学大学院工学研究科博士研究員（産官学連携）。2009年4月ユトレヒト大学化学科博士研究員，2010年4月京都大学福井謙一記念研究センターセンターフェロー，特定助教を経て，2013年4月大阪府立大学21世紀科学研究機構特別講師。2018年4月より現職。



### 原田慈久

東京大学物性研究所 教授  
E-mail: harada@issp.u-tokyo.ac.jp  
専門：軟X線分光学，溶液科学  
【略歴】  
2000年3月東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程修了。博士（工学）。  
2000年4月理化学研究所基礎科学特別研究員，連携研究員，2007年6月東京大学大学院工学系研究科特任講師，特任准教授を経て2011年12月より東京大学物性研究所准教授。2018年4月より現職。



# Magnetism studied by magnetic circular dichroism in resonant inelastic X-ray scattering

**Jun MIYAWAKI**

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

**Shigemasa SUGA**

Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan  
Jülich Research Center PGI-6, Jülich, Germany

**Hidenori FUJIWARA**

Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Ibaraki, Osaka 560-8531, Japan

**Hidekazu IKENO**

Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8570, Japan  
Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

**Yoshihisa HARADA**

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

**Abstract** Resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) is photon-in/photon-out technique and can measure electronic structure even in electric and/or magnetic field. Thanks to the drastic improvement of the energy resolution in RIXS over the past ten years or so, RIXS can now allow us to easily study not only fluorescent spectra but also  $dd$  excitations. Thus, in order to measure magnetic circular dichroism in RIXS (RIXS-MCD) of  $dd$  excitations, we developed a compact and portable permanent magnet system, and measured RIXS-MCD of several magnetic systems. In this topic, we will provide the detailed information of the developed magnet system and discuss obtained RIXS-MCD results of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.