

磁性体の電子分光

——円偏光軟 X 線を使った研究を中心として——

大阪大学大学院基礎工学研究科

今田 真

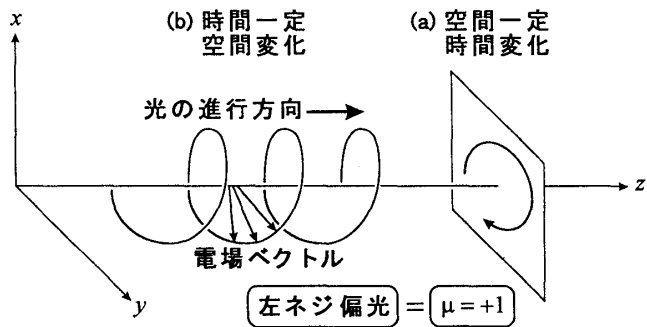
はじめに

磁性の起源が電子の持つスピンと軌道角運動量であることはいうまでもない。では、スピンと軌道角運動量が、それぞれどれだけの磁気モーメントを生み出しているかを分離するにはどうしたらよいであろうか。そのためのひとつの方法が、円偏光軟 X 線を用いた光吸収実験(内殻光吸収磁気円二色性, XMCD)である。¹⁾ 最近では光電子顕微鏡などと組み合わせることで、ナノ領域の磁区構造を電子状態もろとも測定することも可能となってきた。今後はさらに光学活性を持つような有機分子のように、磁気を持たないけれど鏡映対称性を持たない系の研究も期待がもたれている。

I. 基礎編

I-1. 円偏光とその光源

円偏光の極性を定義するには観測者が空間的に止まって電磁場の時間変化を見るか、時間を止めて空間変化を見るかの二通りが考えられる。前者の定義が「光スピン($\mu = \pm 1$)」であり、後者が「左(右)ネジ偏光」である。光スピンは、光の進行方向に z 軸の正の向きをとった右手系の直交座標で、ある点での電磁場の時間的な回転が、図 1(a)のように x 軸から y 軸の向きである場合を $\mu = +1$ とする(光スピンの向きはこのとき光の進行方向を向いている)。この時、ある瞬間の電場ベクトルの分布のスナップショットは、図 1(b)のように左ネジの山に相当するので、これを左ネジ偏光と呼ぶ。光スピンと同じものをヘリシティ(helicity)ともいう。一方、右回り(左回り)円偏光という呼び方は、観測者が光に相(あい)対して見るか、光の進む向きを見るかで、電磁場の回転方向が違ってくるので混乱を生じる。



軟 X 線領域の円偏光放射光を得る手法は 2 通りある。一つめは、電子蓄積リング²⁾の偏向磁石部で電子が円弧軌道の運動をする際に発生する放射光を利用する。³⁾ 軌道面内に放出される光は面内の直線偏光だが、軌道面より少し上および下に放出される光は互いに逆の極性の楕円偏光である。この手法の長所は、リングには手を加えずに、光を取り出すスリット等の光学系のみの調整で円偏光を得られる点である。円偏光度はリング面から離れるほど高いが、光強度は逆に弱くなるので、高い円偏光度を得るには強度を犠牲にする必要がある。

二つめは、ヘリカルアンジュレータを利用する方法である。⁴⁾ リングの直線部に周期的な磁場をかけて電子を蛇行させることで光を発生させる装置がアンジュレータである。鉛直磁場を用いると、蛇行の変位が水平方向なので、水平直線偏光が発生する。ヘリカルアンジュレータでは鉛直磁場と水平磁場を組み合わせるらせん磁場を作ることによって、電子をらせん運動させて円偏光を発生させる。らせんの軸上できわめて円偏光度が高いことが利点である。

I-2. XMCD の実験方法

内殻光吸収(XAS)は、内殻(例えば Fe の 2p 軌道)の電子がフェルミ準位より上の非占有電子状態に

励起されることで生じる。磁気円二色性(MCD)を評価するには、入射光に平行な磁場を試料にかけておき、円偏光のスピンを反転させてそれぞれに対する XAS スペクトルを測定する。もちろん、光のスピンの代りに試料の磁化方向を反転させてもよい。

軟 X 線は非常に物質に吸収されやすいので、光吸収を透過法で測定するには、有機膜等への蒸着によって非常に薄い試料を準備しなければならない。より一般的な手法は、電子全収量、即ち光吸収後に試料から放出される電子の総量を、試料に直結した電流計で測定する手法である。これは、放出される電子の総数が光吸収強度に比例するとの経験則による。ほかに、⁹⁾ 電子のかわりに蛍光を測定する蛍光収量法⁶⁾や、光反射率を測定してクラマース-クロニツヒ変換を介して光吸収を求める^{7,8)}などの手法がある。

光電子の脱出深度は高々数十 Å なので、試料表面の酸化などの汚れは致命的であり、測定は 1×10^{-8} Pa 程度の超高真空中で試料表面をやすりかけや劈(へき)開などで清浄化してから行う。また、液体窒素や He 冷凍機を用いて試料の温度変化を追うこともできる。試料にかかる磁場は永久磁石を組み合わせた磁気回路⁹⁾を用いて 1 T 以上を実現できる。MCD の磁場依存性を測定するには電磁石や超伝導マグネットを使用する。

I-3. 代表的な XMCD とその起源

図 2 に CoPt_3 中の Co の 2p 軌道から 3d 軌道への内殻光吸収(2p XAS)における MCD を示す。¹⁰⁾ I_+ (I_-) は試料の磁化と円偏光のスピンの平行(反平行)のときのスペクトルである。本稿では、MCD を $I_+ - I_-$ で定義する。2p 内殻のスピンの軌道相互作用が大きいので、2p 空孔の全角運動量 $j=3/2$ と $j=1/2$ の状態(図中の $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ にはっきり分離している。2p 領域で正、2p_{1/2} 領域で負の MCD が観測される。

MCD の符号は、円偏光の選択則と内殻のスピンの軌道相互作用を考えるだけで理解できる。¹¹⁾ z 軸の正の向きに進む $\mu = \pm 1$ の円偏光による遷移オペレータは、電気双極子近似のもとで $x \pm iy$ に、従って $Y_{1\mu}$ に比例する。励起の際に電子スピンの向きは保存される。軌道角運動量の方位量子数 l と磁気量子数 l_z で指定される軌道から l' , l'_z なる軌道への遷移確率は $|Y_{1\mu}|^2 Y_{1\mu} Y_{1\mu} d\Omega$ に比例する。この表式¹²⁾ から、良く知られた選択則 $l' = l \pm 1$, $l'_z = l_z + \mu$ に加え、遷移確率の磁気量子数依存性が導かれる。p 軌道から d 軌道への遷移の場合、各 d 状態への遷移確率の l'_z 依存性は図 3(a) ようになる。すなわち、 $\mu = +1$ (-1) の場合、 $l_z = +1, 0, -1$ の内殻状態からそれぞれ $l'_z = 2, 1, 0$ ($0, -1, -2$) の d 状態への遷移が $6:3:1$ ($1:3:6$) の確率で起こる。この p→d 遷移のように、 l が増える遷移では、 μ と同じ符号の l_z を持つ電子が選択的に励起され、一方、f→d 遷移のように l が減る遷移では逆になる。これは、電子が回っているのと同じ向き(逆向き)に回転している円偏光によっては電子の回転が上がる(下がる)として理解できる。

一般に比較的深い内殻(結合エネルギーで数百 eV 以上)のスピンの軌道相互作用は大きく、全角運

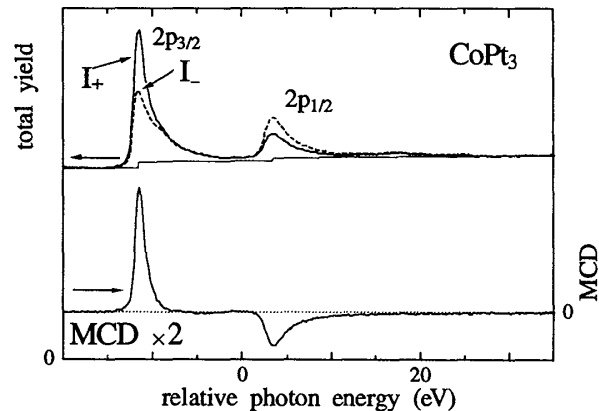


図 2

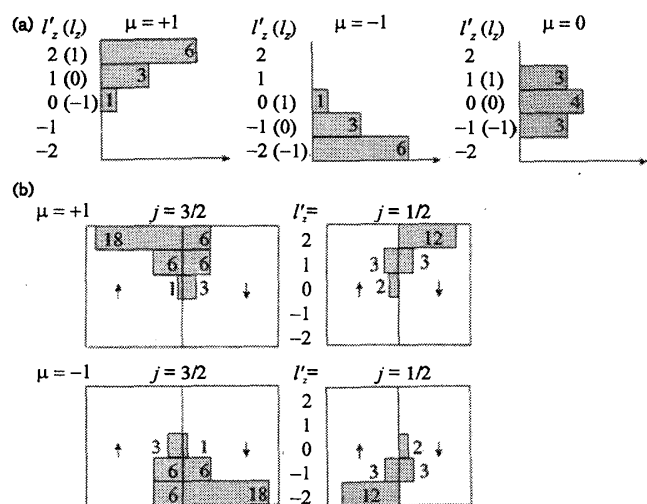


図 3

動量 $j=1+s$ がかなり良い量子数になる。その結果、スピンと軌道角運動量の向きが、 $j=1+1/2$ 状態では平行に、 $j=1-1/2$ 状態では反平行になる。図 3(b)に、内殻 2p 状態の j が良い量子数であるときの、円偏光による 2p 軌道から 3d 軌道の各状態への遷移確率の分布を示す。

さて、3d 軌道は部分的に占有されている。それぞれの遷移に対する光吸収強度は、各 3d 状態が空である確率すなわち $1-(占有率)$ と上記の遷移確率との積になる。今、磁気モーメントが z 軸の正の向きに向いている遷移金属原子による 2p XAS の MCD を考えてみよう。遷移金属化合物の場合、磁気モーメントはおもにスピンが担うので、占有率は $s_z = -1/2$ の方が $s_z = 1/2$ より多い。従って図 3(b)より $2p_{3/2}$ 領域では $\mu=+1$ の吸収の方が $\mu=-1$ より強くなり、正の MCD が出る。同様に、 $2p_{1/2}$ 領域では負の MCD が出る。このように、図 2 の MCD の符号は Co 3d 電子のスピン偏極に由来していることがわかる。

I-4. XMCD の総和則

選択則を定量的に利用して、磁気モーメントに対する軌道角運動量とスピンの寄与を分離しようというのが、いわゆる磁気光学総和則である。それは、あるエネルギー領域の光吸収強度が単一の内殻軌道から単一の外殻軌道への遷移のみによると考えてよいときに成立する。

まず、軌道角運動量についての総和則は、 L_+ と L_- 、さらに磁気モーメントと平行な偏光ベクトルを持つ直線偏光の吸収強度 I_0 の光エネルギー積分から下式のように外殻軌道の $\langle L_z \rangle$ を求めるものである。¹³⁾

$$\int d\omega (L_+ - L_-) / \int d\omega (L_+ + I_0 + L_-) = \{ [l(l+1) - l'(l'+1) - 2] / \{ 2l'(l'+1) \} \} \cdot \langle L_z \rangle / n_h$$

これは、 $2p \rightarrow 3d$ XMCD の場合、

$$\int d\epsilon (L_+ - L_-) / \int d\epsilon (L_+ + L_-) = (3/4) \cdot \langle L_z \rangle / n_h$$

となる。

ここで、 l' (l) は外殻(内殻)の軌道角運動量の方角量子数、 n_h は始状態における外殻軌道のホール数である。

次に、スピンについての総和則は、上記の Co の 2p XAS のようにスピン軌道相互作用の大きな内殻からの光吸収に適用される。即ち内殻ホールの全角運動量 j が良い量子数であって、光吸収スペクトルが $j_+ = 1+1/2$ 領域と $j_- = 1-1/2$ 領域に完全に分離しているときに正しい。総和則は、 L_+ 、 L_- 、 I_0 の各領域での積分と、 $\langle S_z \rangle$ および $\langle T_z \rangle$ (磁気双極子オペレータ T の z 成分 ($T = \sum_i (s_i - 3r_i(r_i \cdot s_i) / r_i^2)$), ただし $\sum_i$ は電子についての和) の次のような関係式である。¹⁴⁾

$$\begin{aligned} & \left[\int_{j_+} d\omega (L_+ - L_-) - \{ (l+1)/l \} \int_{j_-} d\omega (L_+ - L_-) \right] / \int_{j_+ + j_-} d\omega (L_+ + I_0 + L_-) \\ &= \{ [l(l+1) - l'(l'+1) + 2] / \{ 3l \} \} \cdot \langle S_z \rangle / n_h \\ &\quad - \{ [l'(l'+1) (l'(l'+1) + 2l(l+1) + 4) - 3(l-1)^2(l+2)^2] / \{ 6l'(l'+1) \} \} \cdot \langle T_z \rangle / n_h \end{aligned}$$

$2p \rightarrow 3d$ XMCD の場合、さらに $\langle T_z \rangle$ も無視すると、

$$\left[\int_{j_+} d\epsilon (L_+ - L_-) - 2 \int_{j_-} d\epsilon (L_+ - L_-) \right] / \int d\epsilon (L_+ + L_-) = \langle S_z \rangle / n_h$$

となる。

これらの選択則を用いる際に、注意すべき点がいくつかある。まず、(A)円偏光度および試料の磁化は、どちらも一般的には 100% でないので補正を要する。磁化に関しては、磁場依存性を測定して飽和まで外挿する方法もある。次に、(B) L_+ と L_- を測定した際に光強度が異なっていた場合には、磁気円二色性が出ないはずのエネルギー領域で L_+ と L_- が一致するように規格化する必要がある。

光吸収に内在する問題として、(C)光吸収スペクトルのバックグラウンドがある。バックグラウンドは、内殻から連続帯への励起を反映して光吸収のピーク付近で不連続に増加する。これを図 2 のような階段関数と考えて差し引くことが多い。

次に、(D)正孔の数 n_h を正確に知ることはかなり難しい。バンド計算の結果を用いるのは一つの方法である。光吸収や光電子のスペクトル形状解析を用いて評価できる場合もある。

スピンについての総和則固有の問題として (E)磁気双極子オペレータの期待値 $\langle T_z \rangle$ の問題がある。遷移金属原子がイオンの場合¹⁵⁾と金属的な場合¹⁶⁾の議論に共通の結論は、遷移金属原子の周囲の

対称性が低い場合にその寄与が大きいこと、 $\langle T_z \rangle$ の大きさが 3d 電子数に強く依存することである。

さらに、(F)スピン総和則の前提である「内殻ホールの全角運動量 j が良い量子数である」ことが厳密に成立していないという問題がある。遷移金属と希土類元素について、理論計算をもとにこの影響が議論されており、¹⁷⁾ 例えば遷移金属の後半の Mn から Ni の 2p XAS においては、スピン総和則は $\langle S_z \rangle$ を 6/9 割に過小評価している。

II. 応用編

II-1. XMCD のスペクトル形状

光吸収や光電子放出スペクトルにおいて、複数のピークや肩構造が生ずる原因としては、大きく分けて 2 通り考えられる。まず一つは、終状態において電子数の異なる状態が生ずる場合である。これは例えば、化合物中の遷移金属 3d 軌道が周囲の原子軌道(リガンド軌道と呼ぶ)と混成して、 $|3d^n\rangle$ 状態と $|3d^{n+1}\bar{L}\rangle$ 状態(リガンド軌道から電子が一つ 3d 軌道に移り、 $3d^{n+1}$ 状態とリガンド軌道のホール $\bar{L}$ が生じた状態)の重ねあわせで記述される状態である。もう一つの原因は、原子内の交換相互作用をはじめとした電子間相互作用や、上述の結晶場などである。例えば、始状態 $|3d^n\rangle$ と終状態 $|2p^5 3d^{n+1}\rangle$ はいずれも交換相互作用等のために全スピンなどの異なる複数の固有状態(多重項)に分かれる。

具体的な計算としては、ある大きさのクラスター(原子集団)についてのハミルトニアンを設定し、これを数値的に解くことで始状態と終状態を求める。始状態と各終状態の間の遷移確率を、偏光に応じたオペレータを用いて計算することでスペクトルが得られる。実験を再現するようにハミルトニアン中のパラメータを選ぶことで、そのモデルの範囲内で物質中の電子状態を再現できる。^{18, 19)} さらにこれらのパラメータから、磁性の発現機構やそれを支配する各種の相互作用について定量的な情報を得られる。

II-2. 非磁性元素の XMCD

強磁性体中の非磁性元素の XAS の MCD を測定することによって、非磁性元素であってもわずかに磁気モーメントを持っていたり、状態密度がわずかに交換分裂を起している様子を捉えられる。

図 4 に強磁性化合物 CoS_2 の S 2p-XAS (b) とその MCD (c) を X 線逆光電子分光 (X-BIS) スペクトル(a) とともに示す。²⁰⁾ X-BIS は、フェルミエネルギーより上の非占有電子状態の状態密度を反映する。図の(a), (b) の類似性より、2p-XAS のピーク A, B はそれぞれ、S 2p 内殻からピーク A', B' に対応する非占有バンドへの遷移である。選択則より、S 3d 状態への遷移が支配的である。(c) の MCD から、これらの非占有バンドの S 3d 成分が交換分裂を起している、即ち状態密度がスピンに依存していることが分かる。さらに、XAS 強度は B が A の 3 倍程度であるのに、MCD は逆に A が B の 2 倍程度であることから、S 3d 成分の交換分裂はバンド A' の方が B' より約 6 倍も大きいことがわかる。磁性を主に担っている Co 3d 状態は、バンド A' では大きいに対し、B' ではとても小さい。この Co 3d 成分の交換分裂が、S 3d-Co 3d 間の混成を通して S 3d 成分の交換分裂を引き起こしていると考え、上の結果を理解できる。

最近注目されているペロブスカイト Mn 酸化物でも、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の O 1s-XAS で MCD が観測されている。²¹⁾

MCD は 1s-XAS の低エネルギー領域で最も顕著である。この領域は O 1s 軌道から、O 2p 軌道の中でも Mn の e_g 軌道の majority spin と混成している状態への励起に相当すると考えられており、MCD の符号から O の 2p 軌道には Mn のスピンと同じ向きの軌道角運動量が誘起されてい

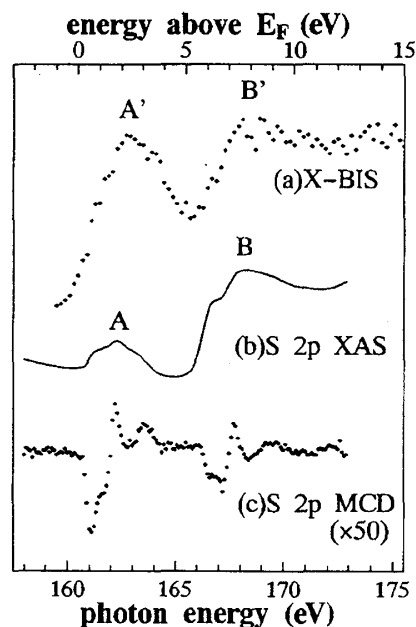


図 4

ることがわかる。これは、この系の強磁性および絶縁体-金属転移の起源の観点からも重要な情報を提供している。

II-3. 光電子分光の MCD

光電子分光においても磁気二色性が報告されている。最初の報告は、Fe の 2p 内殻光電子スペクトル(XPS)における磁気円二色性(MCD)であった。²²⁾

内殻 XPS における円偏光の選択則は、上で示した光吸収のそれと同じであるが、励起された電子が光電子として放出される点異なる。内殻のスピンの軌道相互作用も同様に働くので、2p 内殻から d 連続状態への遷移確率は、図 3(b)と同じになり、 μ と内殻の j を指定することで、 s_z と l_z を選択的に励起できる。ただし、励起された電子は真空中に放出されるので、XPS の MCD の起源は偏極した内殻ホールと、磁性を担う外殻電子との相互作用である。最も大きな相互作用は両者のスピン間の交換相互作用である。 μ を反転すると、内殻ホールのスピンが反転するので、エネルギーは交換相互作用の分だけずれ、MCD スペクトルは正負の微分形を取る。また、 $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ では、励起される電子のスピンが逆なので、MCD スペクトルの形状は符号が反転する。

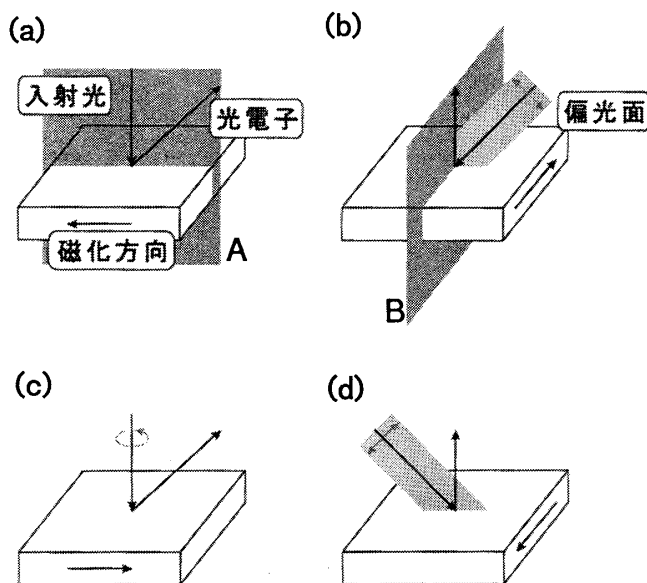


図 5

さて、このように考えると、円偏光を磁気モーメントと垂直に入射すれば、量子化軸が直交しているため、磁気円二色性は生じないと考えられる。ところが、このような条件下でも顕著な MCD がみいだされた。²³⁾ 即ち、図 5(a)のように表面に平行に磁化した試料に、表面に垂直に円偏光を入射し、磁化、入射両ベクトルを含む面内のある角度に放出された光電子を測定したときに、磁化の反転にともなって上記と同様の変化があった。

さらに意外な磁気二色性が、図 5(b)のような条件で見出された。²⁴⁾ 表面に平行に磁化した試料に、偏光面(電場ベクトルの方向)が磁化と垂直な直線偏光を斜めからかつ磁化に垂直に入射し、表面に垂直に放出される 3p 内殻光電子を測定したとき、磁化を反転した際に光電子スペクトルが変化した。意外なのは、偏光ベクトルと磁化の関係は常に垂直であるのに、磁化を反転するだけで二色性が出ることである。

これら「一見禁止されている」2種類の磁気二色性においては、光電子の角度分解測定をしたことが本質的である。まず、図 5(a)の配置であるが、光の入射方向と光電子放出方向を含む面(A)で系に鏡映操作を行うと、光のスピンと磁化ベクトルはともに軸性ベクトルなので、図 5(c)のようになり、磁化は反転されるが光のスピンも反転してしまう。磁化ベクトルのみを反転した配置に移すような対称操作は存在しない。(a)の配置と(c)の配置では同じスペクトルが得られるはずだが、磁化のみを反転した場合には異なるスペクトルが得られてよいことになるので、上記の磁気二色性は存在しうる。同様に、図 5(b)の(B)で示す面についての鏡映操作でも、図 5(d)のようになり、磁化のみの反転を得るような対称操作は存在しないので磁気二色性は存在してもよい。

しかしながら、「存在する」ことの起源を見いだすには微視的な検討が必要である。²⁵⁾ 角度分解測定で観測される光電子は、真空中では平面波で表される。固体効果は後回しにして、原子からの光電子放出を考えるには、この平面波を原子核の周りで球面波展開すればよい。例えば遷移金属の p 光電子放出の場合、p 電子は d 及び s 対称性を持つ部分波に遷移する。図 5(a) の配置では、このうちの方、例えば $p \rightarrow d$ 部分波の遷移確率を計算すると、図の方向に電子が飛び出したときに残される p ホールの l_z は図 3(a)の $\mu = \pm 1$ と同様に偏極している。従って光スピンと磁化の量子化軸がそろ

っている時と同じ磁気二色性が生じる。一方、図 5(b) では、 $p \rightarrow d$ 遷移だけではなく、 $p \rightarrow s$ 遷移も考える必要があり、両者の phase shift の違い、つまり干渉によって初めて内殻ホールの l_z の偏極が生じる。

固体効果を取り入れると、原子の配列が光電子を散乱することによる光電子回折の効果も入ってくる。実際、磁気二色性の角度分布が光電子回折の影響を強く受け、時には磁気二色性の符号まで反転することが実験的にも明らかになっている。²⁶⁾ 逆に光電子回折の立場からは、偏光やスピン依存性²⁷⁾を利用して反強磁性体やフェリ磁性体の磁気配列を解明しようという動きもある。

III. 顕微分光編

物質の磁気は、身近なところでは電車の切符や銀行のキャッシュカード、パソコンのハードディスクなどに情報を記録するのに応用されている。音楽用のミニディスク(MD)も、読み出しにはレーザーを使っているが、記録には磁気を使っている。磁気によって反射光の偏光が変化する現象(磁気光学効果)を用いて情報を読み取っている。これらの磁気記録では、情報は微小領域の磁化方向(すなわち N 極や S 極の向き)の形で記録されていて、どれだけ記録密度を上げられるかは、どれだけ高い空間分解能で磁化させたり磁化方向を読み出せるかにかかっている。

では、磁気記録に実用化できるかどうかを別にして、磁化方向の分布(磁区構造)はどの程度の空間分解能で測定できるであろうか。最高分解能はスピン分解 STM で、原子分解能すなわち原子 1 個 1 個の磁化方向を知ることができ、たとえば反強磁性スピン配列を観測することに成功している。しかし、原子分解能のスピン分解 STM はきわめて高度な技術が必要とし、筆者の理解では成功しているのは世界中で 1 グループのみである。その次ということになると、いずれも 10 nm オーダーの空間分解能をもつ手法がいくつかある。²⁸⁾ XMCD の空間分布を測定する XMCD 顕微分光もそのなかのひとつである。

III-1. 軟 X 線顕微分光の手法

透過法による XMCD 顕微分光では、一般の光学顕微鏡と同様に、試料を透過した光を集光することで、スクリーン上に試料の拡大像を得る。ただし、軟 X 線の集光のためにはフレネルゾーンプレートを用いる(図 6(a)) 透過法を用いる際の制約は、軟 X 線が物質に非常に吸収されやすいため、試料を薄くしなくてはならない点である。従って蒸着膜を測定するときも、Si や金属の単結晶基板のような分厚いものを用いることはできず、非常に薄い有機膜などの上に蒸着する。

分厚い試料の測定を可能にするのが光電子顕微鏡(PEEM)を使って XMCD 顕微分光を行うことである(XMCD-PEEM)。試料上で光が吸収されると、試料表面から低エネルギーの二次電子と光電子が放出される。経験的に二次電子の強度は光吸収強度に比例するので、二次電子強度の分布を測定すれば XMCD 顕微分光を行うことができる。PEEM は、図 6(b)のように、試料から放出された電子を電子レンズを用いて蛍光スクリーン上に拡大投影しこれを CCD カメラで取り込むことで、試料表面の光電子強度分布の顕微鏡像を得るものである。これはちょうど一般の電子顕微鏡から、電子を試料に入射させる部分を取り除いたようなものである。PEEM 法では、透過法と逆に、得られた像の明るい部分が光電子強度が強い即ち

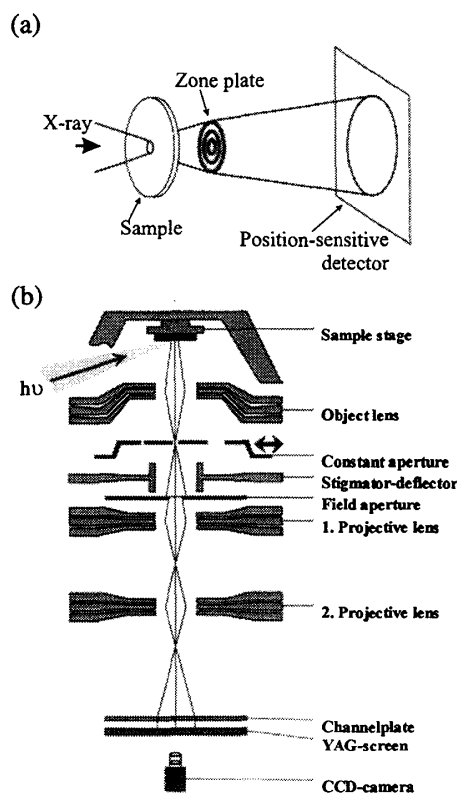


図 6

光吸収強度の強い部分に対応する。低エネルギーの紫外線励起による PEEM の空間分解能は最高で 15nm 以下と報告されており、最近では、さらに進んで光電子のエネルギー分解とイメージングとを両立させた画期的な PEEM も開発されている。PEEM 法における制約は、2 次電子を観測するため外部磁場中で測定できないことである。

透過法、PEEM 法いずれにおいても、高い空間分解能を得るには試料上での光密度を高くすることが不可欠である。そのためには、試料の直前に大きな縮小倍率を持つ前置集光系を置くことが効果的である。フレネルゾーンプレートは集光と分光の両方の機能を持っているので、分光器兼前置集光系としても用いられている。

III-2. 磁区構造の観察

SPRING-8 でわれわれが行った日独共同研究の成果が主に 3 報の論文²⁹⁻³¹⁾にまとめられているので、詳しくはこれらの論文かほかのところに示した日本語の報告³²⁾をご参照いただくことにして、ここではそれぞれを簡単に紹介する。

最初に紹介するのは、磁区構造の観察である。²⁹⁾ パルス磁場による磁区構造の変化を調べる目的で、Si 基板上に電子線リソグラフィとリフトオフ法で多結晶 Co 薄膜(30 nm 厚)の長方形を作製した。なお、試料作製は、大阪大学基礎工学研究科の蒲生グループで行っていただいた。長方形の 2 辺はいずれも $0.532\text{ }\mu\text{m}$ まで 2 倍のステップで変化させた。図 7(a)が 2 辺が $28\text{ }\mu\text{m}$ の長方形について得られた磁気コントラストである。この磁気コントラストは、Co の 2p 軌道から 3d 軌道への光吸収ピークのエネルギーを持つ円偏光を試料に入射して PEEM 像を測定することで得られた。円偏光は図の右下の矢印の方向に、試料面と 30° の角度で入射させ、 L_x , L_y は長方形の x, y 方向それぞれの長さを表す。最も明るい(暗い)部分が光の入射方向と同じ(逆)向きすなわち上(下)向きに磁化している磁区である。中間の明るさの部分はほぼ横向きに磁化しているので、磁区構造の並び方から右あるいは左向きと推定できる。

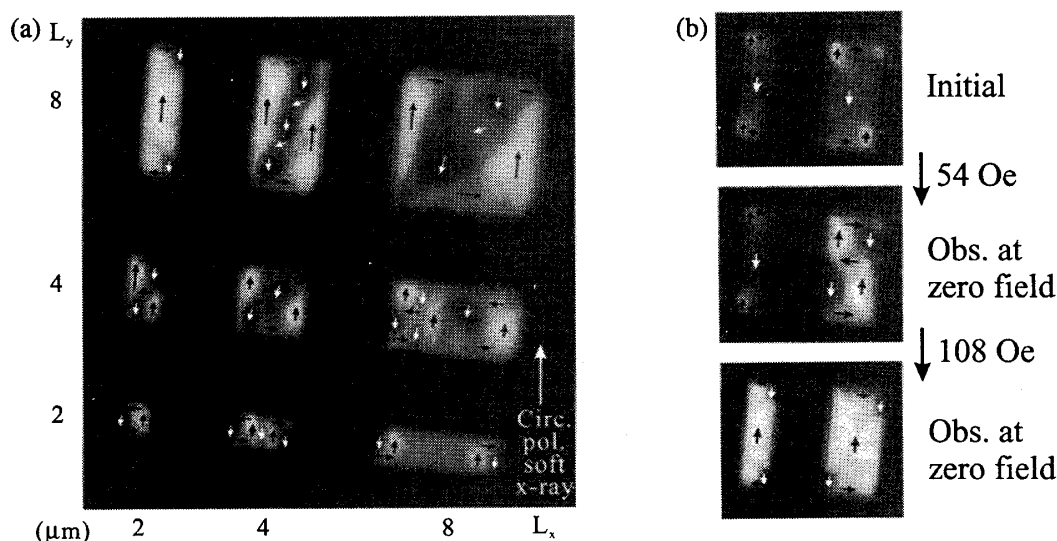


図 7. 30 nm 厚 Co 薄膜微小構造の磁区構造(a)と磁化反転過程(b)。 (b)ではパルス磁場をかけた後にゼロ磁場中で測定している。

次にこれらのマイクロ構造にパルス磁場を印加した。パルス磁場の強度は 36 Oe から始めて 18 Oe ずつ大きくしていったパルス磁場印加直後にゼロ磁場下で磁区構造を観察した。例として図 7 (b) に $L_x \times L_y = 2 \times 8$ および $4 \times 8\text{ }\mu\text{m}^2$ のパルス磁場による変化を示す。 $2 \times 8\text{ }\mu\text{m}^2$ の長方形は 108 Oe のパルス磁化で下向きにほぼ飽和した状態から上向きにほぼ飽和した状態に変化した。一方、 $4 \times 8\text{ }\mu\text{m}^2$ の長方形では 54 Oe のパルス磁場で下向きにほぼ飽和磁化した状態から上下に渦状の磁区の有る状態に、続いて 108 Oe のパルス磁場で上向きにほぼ飽和磁化した状態に変化した。

III-3. 非強磁性 Fe を介した強磁性膜間の交換結合振動

Fe はバルクでは bcc 構造をとるが、たとえば fcc 構造をとる Cu の (001) 面上に成長させると、十数層の膜厚までは fcc 構造をとる。とくに、特定の膜厚領域では fcc-Fe は表面または界面のみが強磁性で膜内部は非強磁性となる。さて、非強磁性膜を間に挟んだ強磁性膜同士の磁氣的結合は、非強磁性膜の膜厚に依存して、強磁性的・反強磁性的と振動的に変化する現象(交換結合振動)が知られている。われわれは上記の内部が非強磁性の fcc-Fe を 2 層の強磁性膜の間に挟んだときにも、交換結合振動が見られる可能性があると考え、その検証のために Ni/Fe/Co の 3 層膜の XMCD-PEEM を行った。³⁰⁾

膜厚依存性を測定するもっとも効率的な方法は楔形に膜厚を連続変化させて顕微分光を行うことである。まず、Cu (001) 上に fcc-Co を蒸着し、その上にアパチャーを通してかつ試料+アパチャーの角度を前後に揺らしながら Fe を楔形に蒸着、同様にして Ni を直交した向きの楔形に蒸着した。こうして図 8 のような 2 重楔形構造が得られ、XMCD 顕微分光で観測することで Fe と Co が(この範囲内で)任意の膜厚の時の状態を一度に知ることができる。

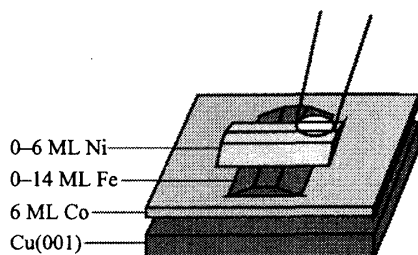


図 8. 2 重楔形 Ni/Fe/Co

中間 Fe 層の磁気モーメントを定量的に見積もるために、XMCD の磁気光学総和則を用いた。このためには光吸収ピークにおいて PEEM 像を撮るだけでは不十分である。すなわち、円偏光の極性を設定して Fe 2p XAS 領域全体にわたる 121 点の光エネルギーにおいて PEEM 像を測定した後、極性の反転を行って同様の測定を繰り返した。測定に要した時間は、分光器駆動や偏光反転の時間を含めて 1 時間 15 分であった。この測定によって PEEM の CCD カメラの各

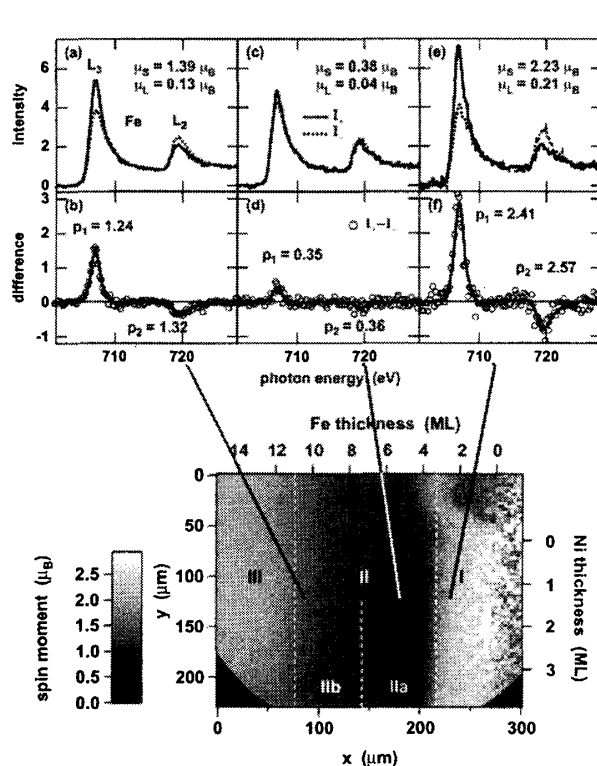


図 9. 2 重楔形 Ni/Fe/Co 3 層膜のいくつかの点での XMCD スペクトルとスピン磁

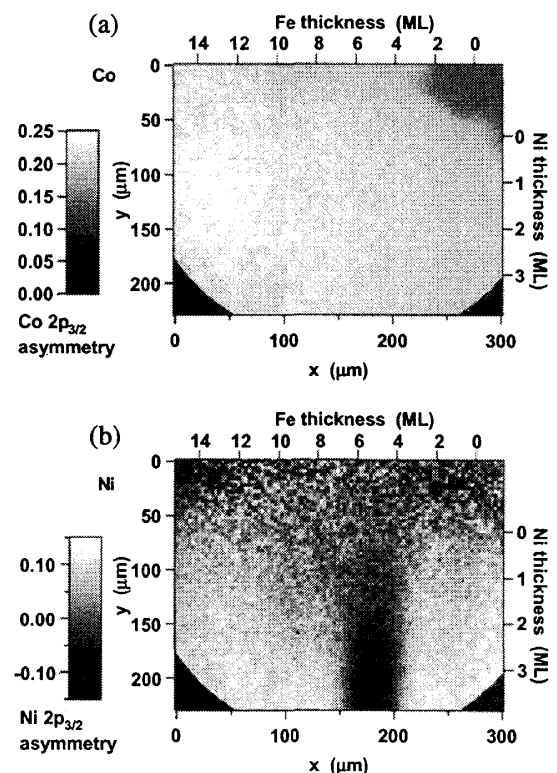


図 10. 2 重楔形 Ni/Fe/Co 3 層膜の Ni および Co 層の XMCD 強度分布

ピクセルにおいて図 9 (a), (c), (e) のように 2 本の XAS スペクトル(実線が正のヘリシティ、破線が負のヘリシティの円偏光によるスペクトル)が得

られる。この2本の差分であるMCDスペクトル(図9(b), (d), (f))を磁気光学総和則を用いて解析することによって、この領域のFe 3d電子のスピン磁気モーメント(μ_s)と軌道磁気モーメント(μ_L)を求めた(図上段の値)。ここでスピン(軌道)磁気モーメントとは磁気モーメントのうち電子のスピン(軌道角運動量)による寄与のことである。

このようにして7,600組のXMCDスペクトルの解析から求めたFe 3dスピン磁気モーメントの分布がFig. 4(g)である。x-y座標は試料上の位置を表し、副尺に示すようにx方向にFe膜厚が、y方向にNi膜厚が変化している。Feスピンモーメントの大きさはFe膜厚に強く依存しており、これはFe/Cu(001)におけるFe膜厚依存性とよく似ている。すなわち、領域Iでは膜全体が強磁性のひずんだfcc的構造、領域IIでは表面または界面のみ強磁性で内部は非強磁性のひずんだfcc的構造(領域Iとはひずみ方が異なる)、領域IIIでは膜全体が強磁性のbcc構造になっている。さて、Fe膜厚5.5 ML付近のNi膜厚1.5 ML以上の領域IIaでは、Feスピン磁気モーメントが顕著に減少していることがわかる。

では、Fe層を挟むCo, Ni層はどうなっているであろうか。図10(a), (b)にCo, Niの $2p_{3/2}$ ピーク強度の円偏光反転時の非対称性の分布を示す。これらはそれぞれ定性的にCoおよびNiの3dスピン磁気モーメントの分布を反映していると考えてよい。下地のCo層においては領域IIaも含むほぼ全領域にわたってほぼ一定の正の値を取っている。これに対し、Ni層は領域IIaで負、それ以外ではほぼ一定の正の値となっている。従ってCo層とNi層は領域IIaでは反強磁性的に、それ以外では強磁性的に結合している。

Co-Ni層間の反強磁性結合の起源は、領域IIではFe層内部が非強磁性であることと関連があると考えられる。すなわちこの非強磁性層を挟んだCo層とNi層の間に振動的交換結合が働いたために、領域IIaで反強磁性的に、IIbで強磁性的に結合したと解釈される。「振動」の2度目が見えていないが、これは相当するFe膜厚ではFe層全体が強磁性bcc層に転移しているためと考えられる。これを検証するために、製膜時条件を変えてfcc-bcc転移を起こす膜厚をより大きくした試料について調べたところ、2度目の反強磁性結合によるNiモーメントの変化が観測された。

III-4. 容易磁化方向転移と磁気異方性エネルギー

Ni薄膜上にCoを蒸着した際に見られる磁化容易方向転移のメカニズムを探るために、2重楔形2層膜Co/Ni/Cu(001)について円偏光励起の顕微分光を行った。³¹⁾ 試料はCu(001)上に0.14 MLのNiと0.4 MLのCoを直交した楔形状にエピタキシャルに成長させたものである。この試料は、作成中やその後に磁化は行わなかった。

4節と同様に各ピクセルのNi 2p-3d MCDスペクトルの解析から求めたNi 3dスピンモーメント μ_s の分布が図11である。中央付近の斜めの白点線の上下でコントラストが定性的に異なり、上部では4段階、下部では2段階のコントラストが見られる。ここで示

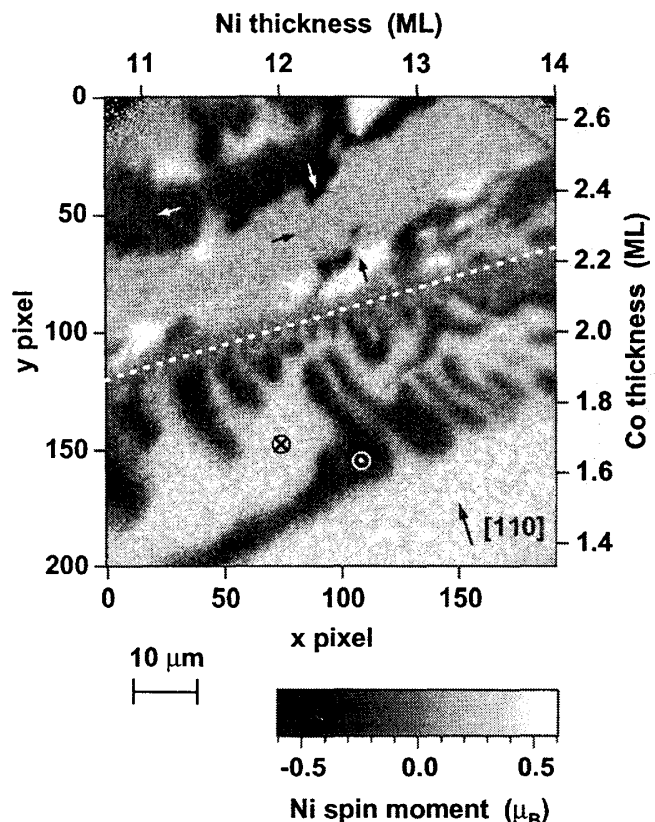


図11. 2重楔形2層膜Co/NiにおけるNi 3dスピン磁気モーメントの分布

されているのは、スピンモーメントの光の入射方向(図の下から上の向きで試料表面から 30° の角度)の成分である。Ni が面内方向に磁化する場合、磁化容易方向は[110]方向と等価な4方向が考えられる。従って、上部の4段階のコントラストは図に示す4方向の面内磁化に相当する。一方下部の2段階のコントラストは面直磁化で試料面に対して手前向きか奥向きかの2方向に相当する。以上より、この膜厚領域で元来面直磁化するNi層がCo層を上から蒸着することで面内磁化に転移し、磁化容易方向転移はNiとCo両方の膜厚に依存することが分る。

次に、Niの軌道モーメント μ_L (磁気モーメントに対する電子の軌道角運動量の寄与)の分布を見積もった。 μ_S の大きさは磁化容易方向転移を境にほとんど変化せず $0.65\mu_B$ なのに対し、 μ_L は面内磁化相で $0.05\mu_B$ 、垂直磁化相で $0.08\mu_B$ と優位な変化を示していた。

ここで見られた磁化容易方向転移の起源はCo、Ni膜の磁気異方性エネルギーの競合と考えることができる。異方性エネルギーはスピン軌道相互作用によっているので、これは $\Delta\mu_L$ に比例すると考えられる。上記の μ_L 、 μ_S の値を用いるとNi一原子当りの異方性エネルギーは $50\text{--}90\text{ }\mu\text{eV}$ と見積もられた。

- 1) 今田真, 菅滋正, 宮原恒晃: 日本物理学会誌 **55**, 20 (2000).
- 2) 日本物理学会編: 「シンクロトロン放射」, (培風館, 1986).
- 3) C. T. Chen, et al.: Phys. Rev. B **42** (1990) 7262.
- 4) 小貫英雄: 放射光 **5** (1992) 1.
- 5) Y. U. Idzerda, et al.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **347** (1994) 134.
- 6) T. Böske, et al.: Phys. Rev. B **49** (1994) 4003; M. van Veenendaal, et al.: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 1508.
- 7) T. Koide, et al.: Phys. Rev. B **44** (1991) 4697.
- 8) C.-C. Kao, et al.: Phys. Rev. B **50** (1994) 9599.
- 9) S. Muto, et al.: Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 1470.
- 10) S. Imada, et al.: Phys. Rev. B **59** (1999) 8752.
- 11) S. Imada and T. Jo: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1990) 3358.
- 12) E. U. Condon and G. H. Shortley: *The Theory of Atomic Spectra*, (Cambridge University Press, London, 1964).
- 13) B. T. Thole, et al.: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1943.
- 14) P. Carra, et al.: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 694.
- 15) J. P. Crocombette, et al.: J. Phys.(Condens. Matter) **8** (1996) 4095.
- 16) R. Wu, et al.: J. Magn. Magn. Mater. **132** (1994) 103.
- 17) Y. Teramura, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1053.
- 18) T. Jo and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B **43** (1991) 8771.
- 19) 田中新: 日本物理学会第54回年会, 28a-ZH-3 (1999).
- 20) T. Muro, et al.: Phys. Rev. B **53** (1996) 7055.
- 21) E. Pellegrin, et al.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **86** (1997) 115.
- 22) L. Baumgarten, et al.: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 492.
- 23) C. M. Schneider, et al.: Phys. Rev. B **45** (1992) 5041.
- 24) Ch. Roth, et al.: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3479.
- 25) G. van der Laan: Phys. Rev. B **51** (1995) 240.
- 26) F. U. Hillebrecht, et al.: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2883.
- 27) B. Hermsmeier, et al.: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 478.
- 28) A. Hubert and R. Schäfer: *Magnetic Domains* (Springer, Berlin, 1998).
- 29) S. Imada, S. Ueda, R. Jung, Y. Saitoh, M. Kotsugi, W. Kuch, J. Gilles S. S. Kang, F. Offi, J. Kirschner, H. Daimon, T. Kimura, J. Yanagisawa, K. Gamo, and S. Suga: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L585 (2000).
- 30) W. Kuch, J. Gilles S. S. Kang, F. Offi, S. Imada, S. Suga, and J. Kirschner: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **109**, 249 (2000).
- 31) W. Kuch, J. Gilles S. S. Kang, S. Imada, S. Suga, and J. Kirschner: Phys. Rev. B, **62**, 3824 (2000).
- 32) 今田真: 日本応用磁気学会誌, **25**, 1252 (2001).