

真空紫外領域での内殻励起発光 MCD

高山泰弘

東京都立大学大学院理学研究科

MCD for X-ray emission of core excitation in VUV region

Yasuhiro TAKAYAMA

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

1. はじめに

1-1. 磁気円二色性

磁性体に光を入射したとき、入射光が右、左円偏光のいずれであるかによって応答が異なる現象を磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism: MCD) という [1]。放射光の利用によってエネルギー可変かつ十分な円偏光度を持つ光が得られるようになり、15 年程前から内殻励起吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS) について MCD 測定が行われるようになった。当初は、偏光電磁石から軌道面のやや上または下に放出される放射光を利用して円偏光を得ていた [2]。その後、ヘリカルアンジュレーターに代表される挿入光源技術の進歩によって [3]、円偏光度が 100% に近く輝度も極めて高い放射光が真空紫外から硬 X 線領域において得られるようになり、XAS-MCD 測定が盛んに行われるようになった。また、Thole らによる XAS-MCD に関する磁気総和則の発見が更なる XAS-MCD 発展のきっかけとなった [4]。磁気総和則を用いると、化合物中における特定元素、特定軌道の磁気モーメントを軌道、スピン部に分けて評価することが可能である。これが、試料振動法、SQUID などの一般的な磁化測定にはない、XAS-MCD 測定の最も重要な特徴である。

1-2. 発光分光法

近年の放射光の高輝度化とともに、内殻励起発光分光 (X-ray Emission Spectroscopy: XES) が行われるようになった。XES は、試料に光を入射した後に試料からの発光スペクトルを測定する分光法で、XAS が 1 光子の関与する 1 次光学過程を検出するのに対し、XES では 2 光子の関与する 2 次光学過程を検出する [5]。XES は XAS に比べて摂動論的に次数が 1 次高い過程であるので、一般的に検出される信号が微弱である。また、XAS におけるエネルギー分解能は試料への入射光のエネルギー分解能 (= ビームライン分光器の分解能) で決定されるが、XES では試料への入射光のエネルギー分解能だけでなく、発光スペクトルを検出するための分光器 (= スペクトロメーターの分解能) が大きく影響する。最近の真空紫外線から軟 X 線領域での XES 測定でのエネルギー分解能は、最高でも 5000 程度、標準的には 100 ~ 1000 程度である。また、XAS 測定装置に比べて、XES 測定装置はスペクトロメーター部がついている分だけ高価なものになる。これまで XES 研究の発展を妨げてきた主たる要因は、(1) 検出される信号が微弱

である、(2) エネルギー分解能が低い、(3) 装置建設に多額の資金が必要、の 3 点といえるであろう。それでも、XES 測定を行う動機は極めて大きなものである。まず、第一に XAS は入射光のエネルギーのみの関数であるのに対して、XES は入射光と発光エネルギーの 2 変数関数であるため、XAS よりも電子状態に関する情報を遥かに多く含んでいる。特に、入射光が真空紫外線から X 線の領域では、入射光エネルギーを内殻準位と価電子準位のエネルギー差に合わせることで特定の多重項状態に共鳴励起し、その状態からの遷移を観測する共鳴 XES (Resonant XES: RXES) 測定が可能となる。RXES を行うことで、特定元素の特定軌道に関する情報を得ることができる。XES では、光だけがプローブおよび検出に使われるので、真空紫外線、軟 X 線領域でも数 100 Å 以上試料の内部まで電子状態を観測できる。また、始状態と終状態の電子数が等しいため、始状態と同じ電子数のハミルトニアンでの励起状態を直接観測できる。さらに、始状態から終状態への移行において双極子遷移が 2 度起きるため、始状態と終状態の選択則が XAS と異なっている。例えば 3d 遷移金属においては *d-d* 励起、希土類金属においては *ff* 励起が直接観測でき、3d 電子、4f 電子の電子状態の研究手段として極めて有効である。

放射光を用いた XES-MCD については、Co、Fe、Ni の L 吸収端付近で最初の測定が行われた [6,7]。以来、硬 X 線領域での実験例は報告されているが [8-10]、真空紫外・軟 X 線領域での測定例は極めて少ない。本稿では、筆者らが 5 年程前から行ってきた真空紫外領域での XES-MCD 測定装置開発、および PF BL-28A での XES-MCD 測定について解説する [11,12]。2 章では、XES-MCD 測定装置および測定方法について解説する。続く 3 章で、典型的な局在磁性体である Gd を中心とした希土類金属の 4d-4f 共鳴励起 XES-MCD の測定例、さらに 4 章では、遍歴磁性体である Co、Ni の 3p-3d 共鳴励起 XES-MCD の測定例について紹介する。5 章では、最近行った Gd/Co 多層膜の XES-MCD、XAS-MCD による磁化評価について紹介する。

本稿で紹介する XAS 測定は全て TEY 法によって測定した。従って、XAS や XAS-MCD を TEY、TEY-MCD と記述する箇所があるので注意していただきたい。また、MCD 測定での偏光、磁石配置を plus または minus 配置で記述した。plus (minus) 配置は、試料へ磁場を +z 方向に印加したときに、入射光スピンの z 成分が +1 (-1) であることを示している。MCD を強度として数値で表す場合には、

MCD 強度 = (plus 配置 - minus 配置) / (plus 配置 + minus 配置) で定義し、これは -1 から +1 までの値をとる。

2. 実験装置、測定方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は大きく分けて、試料準備槽、磁石槽、スペクトロメーター槽から成る。試料準備槽でヤスリがけなどの表面処理をされた試料は、導入棒で磁石槽に移される。薄膜試料については、別の装置で作製した薄膜試料を一度大気にさらした状態で試料準備槽に移し、表面処理は行わずそのまま測定に用いた。装置内は、ターボポンプおよびイオンポンプによって超高真空に保たれている。磁石槽の真空度は 1×10^{-9} Torr 程度である。

2-1. 磁石槽

磁石槽には、磁石とその駆動系および試料を保持するための銅製のホルダーがある。Fig. 2 に磁石と試料の位置関係を示した。磁石には、馬蹄形をした NdFeB 系永久磁石を用いている。試料を磁石のギャップ間に置くことで、1.2 T の磁場を試料に印加でき、磁石を上下に直線運動させ印加磁場方向を反転させる。磁石には一辺が 5 mm の正方形の窓が開いており、その窓を通して放射光が試料に入

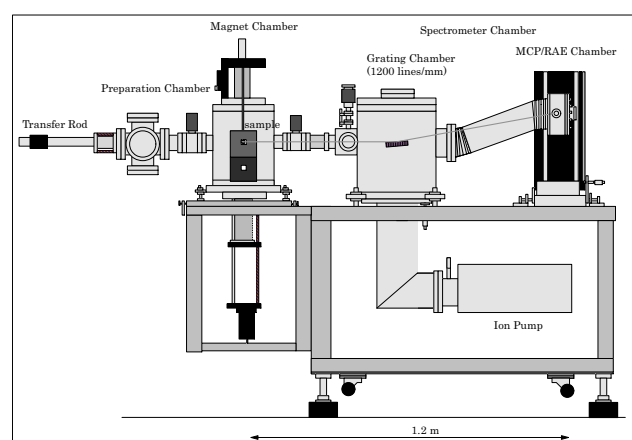


Figure 1
Illustration of the instrument for the XES-MCD measurement. The instrument is composed of the preparation chamber, magnet chamber and spectrometer chamber.

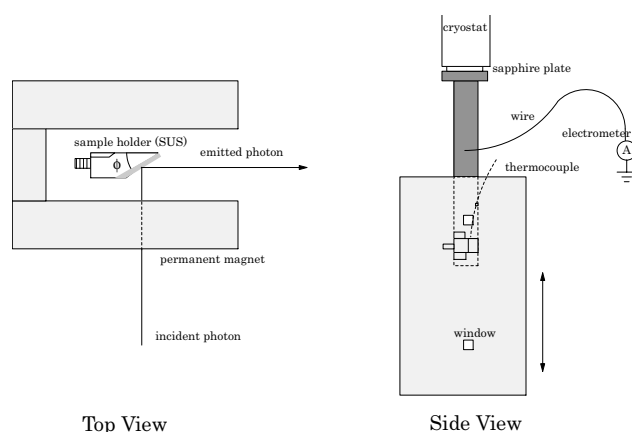


Figure 2
Illustration of the configuration of the magnet and sample holder.

射する。BL-28A では Fig. 1 の紙面の表側から放射光が入射する配置となっている。試料を固定するための銅製のホルダーは、サファイヤ板を間に挟んでクライオスタットと接している。ホルダー全体が電氣的に浮いた状態になっており、ホルダーにとりつけたワイヤーが真空槽と絶縁された状態で真空の外に引き出されている。これを電流計につなぐことで、TEY 法による XAS-MCD が測定できる。現在の試料冷却能力は液体窒素を用いて約 100 K 程度であるが、冷却器をヘリウムクライオスタットに交換中で 30 K 以下まで冷却可能となる予定である。

2-2. スペクトロメーター槽

スペクトロメーター槽内部には、回折格子と二次元検出器が設置されている。60 ~ 240 eV および 240 ~ 1200 eV の光を分光するのに適した刻線密度 1200 lines/mm と 2400 lines/mm の二種類の不等間隔球面回折格子が設置されており、これらは真空中で切り替えが可能である。今回報告するデータは全て 1200 lines/mm の回折格子を用いて測定した。この回折格子への入射光角度は 87° で、+1 次回折光を二次元検出器で検出する。このスペクトロメーターの特徴は、ローランド型の分光器とは違って、回折光のフォーカス位置がほぼ垂直面上にあることである。

二次元検出器は、5 段の Micro Channel Plate (MCP) の下に Resistive Anode Encoder (RAE) を取り付けられたものである。空間分解能は約 60 mm で有効径は 25 mm である。検出器に強力な弾性散乱光が入ると検出器を破損する恐れがあるため、検出器のカウントレートがおおよそ 500 cps 以下になるように入射光強度を調整している。光子エネルギー 60 eV を中心とした場合約 30 eV の幅、120 eV を中心とした場合約 50 eV の幅でスペクトルを測定することが可能である。XES 測定でのエネルギー分解能は、弾性散乱ピーク幅からの見積もりによると、発光エネルギー 60 eV 付近で 0.15 eV 以下、発光エネルギー 120 eV 付近で 0.4 eV 以下である。

3. 希土類金属の 4d-4f 共鳴 XES-MCD

希土類金属磁性体は典型的な局在磁性体として、XAS-MCD の測定が始まった初期の頃から盛んに研究が行われてきた物質である。Gd³⁺ は、単元素で常温でも強磁性を示す希土類金属で、基底状態では 4f 電子が 7 個でスピン角運動量のみに限られた値をもつ。Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺ は 4f 電子をそれぞれ 8、9、10 個もっており、常温では常磁性状態であるが低温では螺旋磁性などの複雑な磁性状態をとる。これらの磁性の起源は、4f 電子間に伝導電子を媒介して RKKY 相互作用が働くためであると考えられている。今回紹介する実験において、全ての測定は約 100 K で行われた。また、試料への光の入射角度 ϕ は 70° の斜入射とした (Fig. 2 参照)。

3-1. Gd の XAS およびその MCD

Fig. 3 に Gd バルク試料についての XAS-MCD を示す。

MCD スペクトルは微弱であるため 10 倍してある。図中のアルファベットは XES-MCD 測定での励起エネルギーを表す。Gd³⁺ の始状態の電子配置は 4f⁷ で、LS 結合の表示で ⁸S_{7/2} の状態をとる。光吸収後の電子配置は 4d¹4f⁶ である。4d-4f XAS は光吸収後の 4d 正孔のスピ軌道相互作用が小さいため、3d-4f XAS のようにスペクトルが大きく 2 つに分裂することはない。低エネルギー側に強度の弱い pre-threshold ピークが複数あり、高エネルギー側には裾を引いた非対称な giant ピークが存在する。pre-threshold ピークに対応する終状態は、⁸S_{7/2} からの双極子遷移が不可能な LS 結合成分を多く含んでおり、弱いスピ軌道相互作用によって僅かに遷移が許容されている。高エネルギー側の giant ピークに対応する終状態は、双極子遷移可能な LS 結合成分を多く含んでおり、4f 電子の直接励起と 4d 正孔生成後の 4d-4f/4f super-Coster Kronig 過程との干渉のために Fano 型のプロファイルを示している [13,14]。XAS に pre-threshold ピークと giant ピークが現れるのは、ほとんどの希土類金属 4d-4f XAS に共通する特徴である。得られた吸収およびその MCD スペクトル形状は、過去に S.

Muto らによって得られた実験結果および H. Ogasawara らによって計算された結果と一致している [14,15]。

3-2. Gd の XES およびその MCD

Fig. 3 中のアルファベットで示された励起エネルギーで XES-MCD を測定した結果が Fig. 4 である。XES 強度は励起光エネルギー依存性が極めて強いので、それぞれのスペクトルは左のアルファベットの後に書かれた数字だけ拡大されている。XES およびその MCD について、横軸 Energy Shift は発光エネルギーから励起エネルギーを差し引いたもので定義されている。つまり Energy Shift 0 eV は弾性散乱に相当する。いずれの励起エネルギーにおいても (準)弾性散乱ピーク強度は極めて強く、非弾性散乱ピーク強度の 1000 ~ 10000 倍程度もある。Energy Shift -20 eV 付近にみられるいくつかの非弾性散乱ピークは、4d-4f 励起後に生成した 4d 正孔に 5p 電子が遷移したことによるものである。従って、これはトータルでは 5p から 4f への励起に対応し、その励起エネルギーにマイナスをかけたものが、ピーク位置での Energy Shift に対応する。特に、XAS での終状態 ⁸D に共鳴励起する C の場合には、Energy Shift -22 eV 付近の非弾性散乱ピークに極めて大きな MCD が現れている。4d-4f XAS では高々 -10% 程度の MCD 強度が現れたにすぎないが、この非弾性散乱ピークの MCD 強度は -30% 程度にもおよぶ。励起エネルギーが吸収端に届かない A や B の場合にも、主に ⁸D の仮想中間状態を介して、微弱であるが -22 eV 付近にピークが観測される。また、C よりも励起エネルギーが高い場合の XES については、励起エネルギーの増加とともに Energy Shift が減少 (絶対値は増加) していく成分がある。これは、発光エネルギーが一定の 5p-4d の蛍光成分 (Fluorescence あるいは Normal X-Ray Emission) である。

さらに、F のエネルギーで励起した場合には -20 eV 付近の 5p-4d 発光に加えて、Energy Shift -5 eV 付近に数本のピークが現れている。F の励起エネルギーでは、スピが一つ反転した中間状態 (XAS の終状態) ⁶D に共鳴励起される。この状態から、スピ多重度が減ったまま 4f から 4d

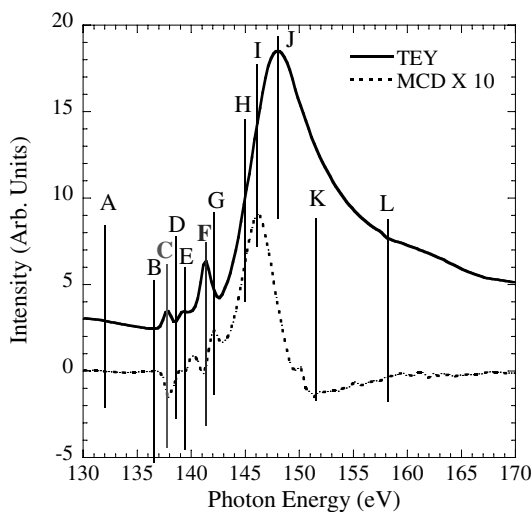


Figure 3
XAS and MCD for Gd in the 4d-4f excitation region. The vertical lines in the figure denote the excitation energy for the XES in Fig. 4.

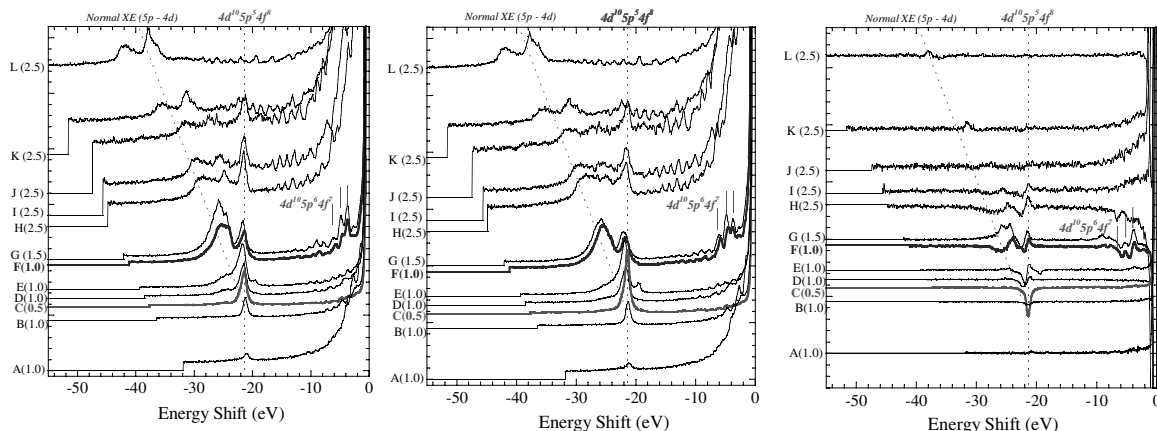


Figure 4
XES and MCD for Gd in the 4d-4f excitation region. The left, center and right figures are spectra for the plus configuration, minus configuration and MCD, respectively. An extremely large MCD appears in the inelastic peak of -22eV for the excitation energy C.

に遷移した結果、これらのピークが現れる。つまり、始状態はスピン 8 重項状態であるが、終状態でスピンの複数列反転した状態をとり、結果として $f-f$ 励起に伴うピークが現れる [16,17]。これらの発光のピークにも明瞭な MCD が現れている。

3-3. スペクトル計算、磁気モーメントの評価

Gd の XAS-MCD の計算では、 $4f^7$ から $4f^8$ への遷移のみを扱い、連続帯への遷移については、実験をうまく説明する q 値を持つ Fano プロファイルを使うことで考慮した。希土類金属の $4f$ 電子は局在性が強いために、スペクトルは原子モデルでよく説明できる。XES での中間状態については、 $4d$ 正孔が $5p$ または $4f$ 電子によって埋められる過程のみを取り扱い、Kramers-Heisenberg の式を用いて XES および XES-MCD を計算した [11,18,19]。ただし、簡単のため中間状態間の干渉効果は無視した。試料は、自己吸収効果等が無視できる程無限に薄い薄膜であると仮定した。Fig. 5 と Fig. 4 を比較すると、Energy Shift -20 eV 付近の $5p$ から $4d$ への XES およびその MCD は理論計算と実験結果は非常によく一致している。励起エネルギーが F の時に現れる -5 eV 付近のピークについても理論計算で再現しているが、スペクトル形状、強度などの一致はあまりよくない。これは、弾性散乱の裾が非常に強いこと、自己吸収効果の影響などのためであると考えられる。また、理論計算には $4d$ 電子が連続帯に励起される過程を含めていないので、蛍光成分は現れていない。

希土類金属の $4d-4f$ XAS-MCD については、光吸収によって生成される $4d$ 正孔のスピン軌道相互作用が小さいために、磁気総和則のうち“スピン総和則”を適用することができず、磁気総和則を用いて磁化を評価するのは不可能である。また、XES-MCD については、スピン、軌道モーメントを評価できるような磁気総和則は見つかっていない。希土類金属は $4f$ 電子の局在性が強く、基底状態はほぼフント基底状態で記述される。印加した磁場によりゼーマン分裂が起き磁化が生じると考えると、有効温度 $1/\beta$ によって状態の占有のされ方が一意的に決まる。フント基底

状態の全角運動量を J_i 、ランダウの g 因子を g_i 、印加磁場を H 、ボーア磁子を μ_B とすると、全角運動量の $J_z = M (-J_i \leq M \leq J_i)$ の成分が占有される確率 $P(M)$ は $\exp(\beta g_i \mu_B H M)$ に比例する。それぞれの $J_z = M$ 成分でスペクトルを計算し、重み $P(M)$ をかけて足し合わせることで有効温度 $1/\beta$ でのスペクトルが計算される [20]。実験で得られたスペクトルを再現するように有効温度 $1/\beta$ を決めれば、試料の磁化は $\mu = \sum P(M) g_i \mu_B M$ で与えられる。つまり、フント基底状態を仮定して、有効温度 $1/\beta$ のみを未知数とすることで、試料の磁化を評価できる。Gd の場合には、 $J_i = 7/2$ 、 $g_i = 2$ である。

この方法によって、Gd、Tb、Dy、Ho について一原子あたりの磁化を評価した結果を Table 1 に示す。Gd については、バルク試料、薄膜試料 (表面を 20 \AA の Pt でコート) について測定した。また、SPring-8 BL25SU で測定した Gd $3d-4f$ TEY-MCD から評価した磁化も比較のために示してある [21]。Gd Bulk 以外の $4d-4f$ TEY については、磁化を定量的に評価できるほど精度の良い測定ができなかったため、磁化はおおよその目安だけを示した。一般に、TEY から評価される磁化の方が XES から評価される磁化よりも小さくなっている。これは、TEY が XES に比べて表面敏感であり、試料の表面では内部よりも磁化しにくいためであると考えられる。とくに、Gd の薄膜試料は表面を Pt でコートしてあるため、TEY の MCD は誤差に埋まるほど小さいものであった。そのような状況下でも、XES には

Table 1 Magnetic moment of the rare-earth samples per atom estimated by the TEY-MCD and XES-MCD.

Sample	$\mu_{\text{TEY}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{XES}} (\mu_B)$
Gd Bulk	0.42	1.8
Gd 500Å film	~ 0	0.94
Gd 1000Å film	~ 0	1.0
Gd Bulk $3d-4f$ TEY	1.6	
Tb Bulk	$< \mu_{\text{XES}}$	2.3
Dy Bulk	$\sim \mu_{\text{XES}}$	0.37
Ho Bulk	$\sim \mu_{\text{XES}}$	0.67

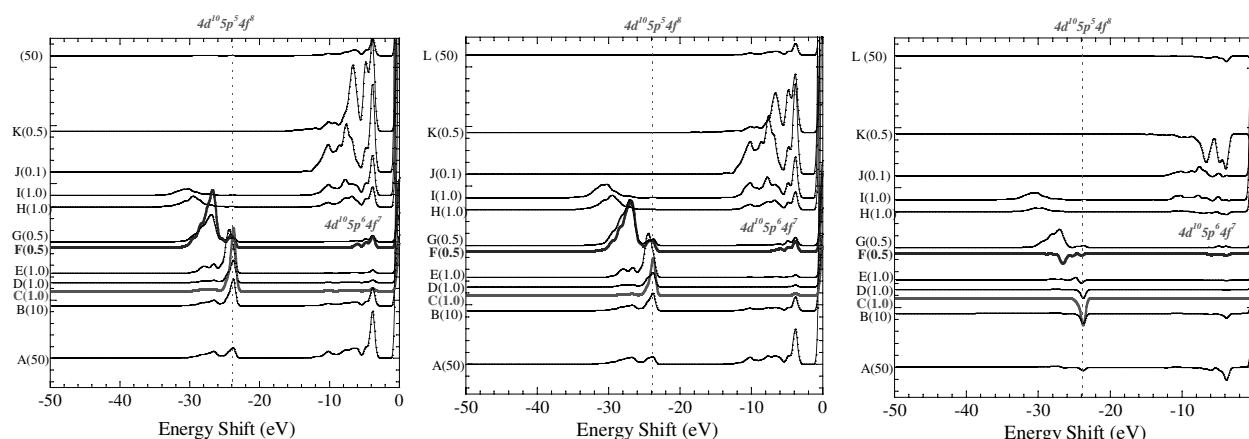


Figure 5

Theoretical calculation of the XES and MCD for Gd. The left, center and right figures are spectra for the plus configuration, minus configuration and MCD, respectively. The magnetic moment of Gd per atom is assumed to be $1.8 \mu_B$. The alphabets in the figures denote the excitation energies in Fig. 3.

明瞭な MCD が観測され磁化を十分な精度で評価することが可能である。Bulk 試料と薄膜試料の XES での磁化の違いは、試料形状による磁化されやすさの違いによるものである。また、Gd の 3d-4f TEY-MCD は比較的バルク敏感であるために XES と同じ程度の磁化が評価されている。しかし、Gd のキュリー温度は 293 K であり、100 K 程度の温度では飽和磁化 $7 \mu_B$ に近い値が得られるはずであろう。なぜ、MCD で評価される磁化が $2 \mu_B$ 程度の小さい値になるのか分かっていない。最近、XAS-MCD で評価される磁化と、SQUID などの標準的な磁化測定法で評価される磁化の不一致が数例報告されており [22,23]、内殻励起による高エネルギー分光 MCD 測定から磁化に関するどのような情報が得られるのか、という本質的な問題を今後解決する必要があるだろう。

4. 3d 遷移金属の 3p-3d 共鳴 XES-MCD

3d 遷移金属の Co, Ni は常温で強磁性を示す。価電子帯は、自由電子に近い 4s 電子と比較的遍歴性の強い 3d 電子からなり、3d 電子間の交換相互作用によって up-spin バンドと down-spin バンドが分裂し、3d 電子が磁性を担っていると考えられている。3d 電子間のクーロン相互作用は数 eV 程度で、Ni の共鳴光電子スペクトルや 2p-3d XAS-MCD でこのクーロン相互作用に起因する 2 正孔束縛状態のサテライトが観測されている [24,25]。3d 遷移金属の 2p-3d および 3p-3d XAS-MCD は過去に非常に多くの測定例があり、3d 遷移金属の磁性についての有力な研究手段となっている。また、Fe, Co, Ni について、2p-3d XES で MCD が観測された例が報告されており [6,7]、そのスペクトル解釈に関する研究も行われている [26]。しかし、これまで 3d 遷移金属について 3p-3d 励起による XES や XES-MCD 測定は全くなされていなかった。

Fig. 6 に、Co, Ni バルク試料の 3p-3d TEY およびその MCD を示す。Co, Ni とも吸収スペクトルは明確な構造のない階段状の関数になっており、吸収端付近で大きな正の MCD が現れる。図中の A, B, C, D の 4 つの励起エネルギーについて 3p-3d 共鳴励起 XES-MCD 測定を行った。3d 遷移金属の 3d 準位と 3p 準位の間エネルギー準位をもつ電子は存在しないので、3p 電子励起後に生じる発光は、3d 電子あるいは伝導体の 4s 電子が 3p 正孔と結合するこ

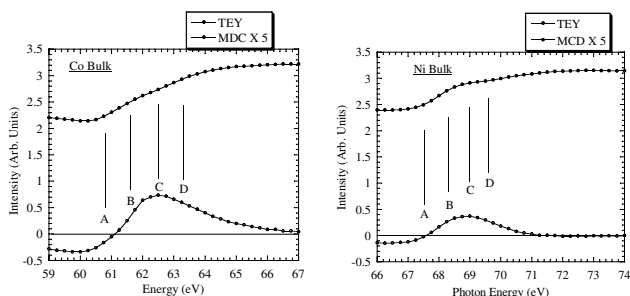


Figure 6
XAS and MCD for the Co (left) and Ni (right) bulk samples. The excitation energies for the XES are indicated in the figures.

とで生じる。Fig. 7 および Fig. 8 から分かるように、XES は希土類の 4d-4f XES と同様に (準)弾性散乱強度が極めて強く Energy Shift $-2 \sim -3$ eV 程度まで裾を引いている。また、Co については -0.6 eV に、Ni についてはやや不明瞭であるが $-0.7 \sim -0.8$ eV に、幅の狭いピークが現れている。この非弾性散乱ピークの強度は試料形状依存性 (薄膜、多層膜、バルク等) を持つことから、結晶場励起 (*d-d* 遷移) に起因すると考えられる。ピーク位置は弾性散乱から -1 eV 以内にあり、かつ弾性散乱の裾が比較的大きな MCD を持つため、この非弾性散乱ピークに関する MCD の有無についてははっきりとしない。さらに、Co については -3.9 eV 付近、Ni については -4.6 eV 付近に中心をもつ、幅の広いピークが観測された。これらのピークは結晶場励起と比較して、強度は非常に弱くピーク幅は非常に広い。同様なピークは、価数揺動系の Ce 化合物などでも観測されており [27,28]、電荷移動型の励起によるピークであると考えられる。このピークについても、強度が非常に弱いため MCD の有無についてはよく分からない。希土類金属で観測されたような非弾性散乱ピークの明瞭な MCD は、3d 遷移金属強磁性体の非弾性散乱では観測されなかった。しかし、Fig. 9 に示すように発光の積分値である全蛍光収量 (Total Fluorescence Yield: TFY) スペクトルには、TEY-MCD と比較して非常に大きな MCD が観測された。TFY と TEY はよく似た振る舞いを示すが、MCD の形状は互いに大きく違っている。これは、TFY についても吸収強度が強い励起エネルギー付近では、自己吸収の影響を強く受けるためによるものと思われる。

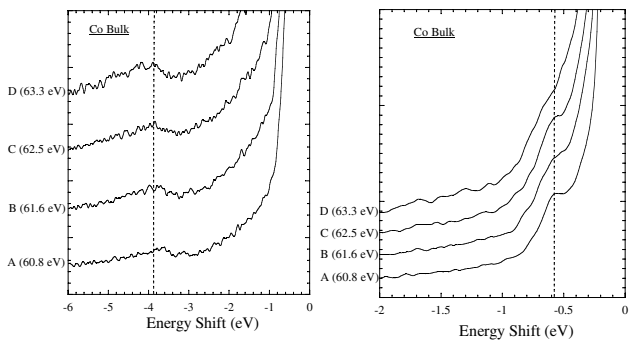


Figure 7
XES for the Co bulk sample. A broad peak and another sharp peak are found at the energy shift of -3.9 eV and -0.6 eV, respectively.

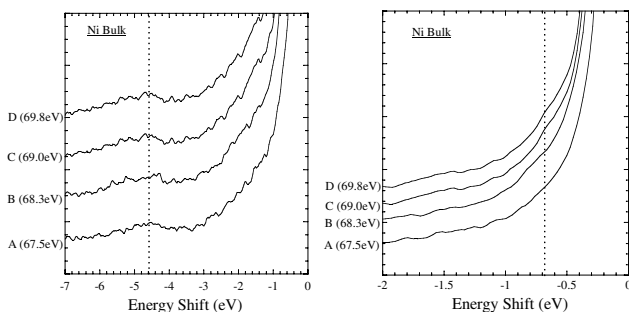


Figure 8
XES for the Ni bulk sample. A broad peak and another unclear peak are found at the energy shift of -4.6 eV and -0.7 eV, respectively.

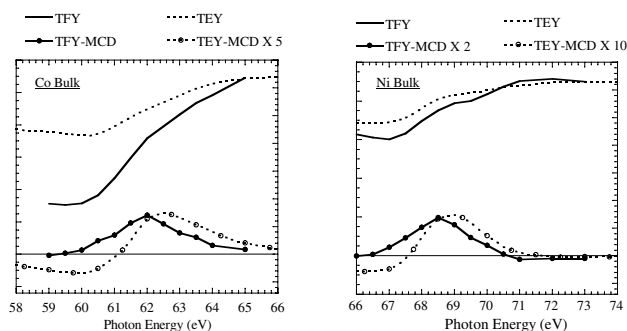


Figure 9
Comparisons of TEY and TFY for Co (left) and Ni (right). The MCD spectra for the TEY and TFY are very different each other.

5. Gd/Co 多層膜の XAS-MCD および XES-MCD による磁化評価

希土類金属と 3d 遷移金属からなる合金、アモルファス、多層膜等では、希土類金属の 4f 電子と 3d 遷移金属の 3d 電子の磁気モーメントが互いに逆向きに結合して、フェリ磁性状態をとることが知られている [1]。工業的な応用としては、1970 年代に GdCo 合金薄膜が補償温度を用いた記録媒体として利用できることが示され、現在では Tb、Fe、Co から成るアモルファス薄膜が、光磁気ディスク (MO) として実用化されている。このようなフェリ磁性体において、希土類金属の 4f 電子、3d 遷移金属の 3d 電子の磁気モーメントが、物質の組成比、形状、温度などにどのように依存するのかを調べることは極めて重要であり、その目的には MCD 測定が最も適している。過去に行われた、Gd と Co の合金や Gd と Co の多層膜による MCD 測定によると、合金、多層膜共に Gd の 4f 電子と Co の 3d 電子の磁気モーメントは常に反強磁性的に結合し、磁気モーメントの優勢な方が磁場方向を向く [21,29]。また、約 100 K の温度では、Gd の原子数濃度が約 20 ~ 30% の間で Gd、Co の磁気モーメントが同時に反転することが分かっている。ただし、XAS-MCD による磁化の評価は比較的敏感であり、表面と内部の状態が一様でない多層膜では正しく磁化が評価されていない可能性がある。今回我々は、Gd/Co 多層膜を作製し、バルク感受性の極めて高い XES-MCD による磁化評価を行った。

5-1. 試料、磁気モーメントの評価法

Gd/Co 多層膜は、MBE 法によって作製した。Si (111) 基板上に Co、Gd、Co、Gd ... の順に薄膜を積層し、一番上は Gd となるようにする。更に酸化を防ぐため、その上に Pt を 20 Å 蒸着した。作製した試料のパラメータを Table 2 に示す。測定温度は約 100 K で、試料への入射光角度 ϕ は直入射に近い 20° である。

Gd については、4d-4f XES で 8D 中間状態に共鳴励起した場合の 5p-4d 発光を測定し、原子模型による MCD スペクトルの計算との比較から磁気モーメントを評価した (3 章参照)。また、比較のために表面感受度が非常に高い 4d-4f TEY-MCD も測定し、原子模型による理論計算によって磁気モーメントを評価した。

Table 2 Parameters of the Gd/Co multilayers created by the MBE method.

	Total thickness	Gd atomic density
Co 500 Å	500 Å	0 %
[Gd 8 Å/ Co 24 Å]×20	640 Å	13 %
[Gd 11 Å/ Co 15 Å]×25	650 Å	25 %
[Gd 11 Å/ Co 13 Å]×27	648 Å	28 %
[Gd 11 Å/ Co 12 Å]×28	644 Å	30 %
Gd 500 Å	500 Å	100 %

Co については 3p-3d の XES-MCD および TEY-MCD 測定から磁化評価を行った。ただし、Co の非弾性散乱ピークにはほとんど MCD が見られないため、XES-MCD は励起エネルギー 61.5 eV での弾性散乱ピーク強度 (~ TFY) の MCD を用いた。磁化の評価は、Co が 100% のときの磁化を 1.72 μ_B とし、XES および TEY の MCD 強度が磁化に比例するとして、Co が 100% の MCD と多層膜の MCD の比率から、多層膜の磁化を評価した。

5-2. スペクトルおよび磁気モーメント

Fig. 10 に、多層膜中の Gd および Co の一原子あたりの磁気モーメントの濃度依存性を示す。比較のために、過去に行われた Gd/Co 多層膜の Gd 3d-4f TEY-MCD および Co 2p-3d TEY-MCD から評価した磁気モーメントも示した。Gd の 4d-4f TEY、3d-4f TEY、4d-4f XES とよく似通った濃度依存性を示しているように見えるが、4d-4f TEY で評価される磁化は極めて小さく (図では 30 倍されていることに注意)、また 4d-4f TEY、3d-4f TEY、4d-4f XES の順に全体として正の成分を多く含んでいるように見える。Co については、Co 100% (Gd 0%) のときの磁気モーメントが同じようになるように規格化したために、磁気モーメントの大きさはどの測定法でも大差なく、また濃度依存性もよく似通っている。

Gd について 3 つの測定結果の違いは、多層膜中の各層の磁化され方の違い、および測定法の表面感受度によると考えられる (Fig. 11)。まず、作製した多層膜の表面は 20 Å の Pt でコートされ、その下は常に Gd 層となっている。この Gd 第一層目と内部の Gd 層では磁化状態が大きく違っている可能性がある。内部の Gd 層は、上下に Co 層があるので Co 層と強く反強磁性結合できる。したがっ

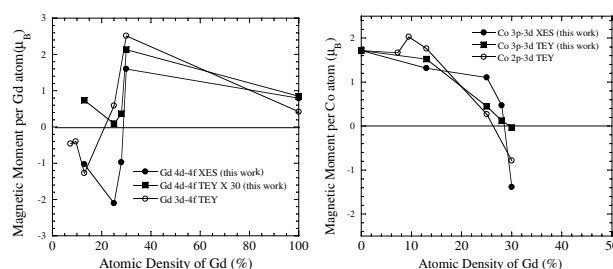


Figure 10
The magnetic moment for Gd (left) and Co (right) per atom in the Gd/Co multilayer estimated from the different measurements. The magnetic moment per Gd atom estimated from 4d-4f TEY is multiplied by 30.

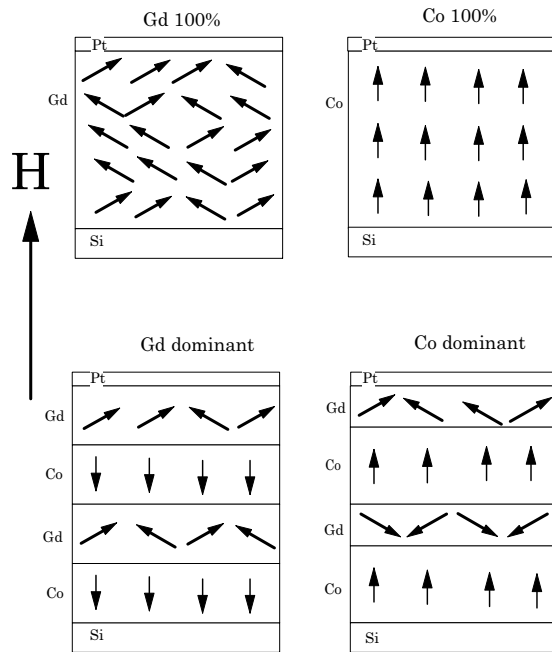


Figure 11
Schematic explanation of magnetic states of Gd and Co layers in the Gd/Co multilayer. The thick and thin arrows denote the magnetic moments for Gd and Co atoms, respectively.

て、Coの磁気モーメントが優勢なとき、内部のGd層は容易に磁場と逆の方向を向くであろう。一方Gd第一層目は、片面しかCo層と接していないため反強磁性結合が弱く、磁気モーメントが磁場方向を向く可能性がありうる。Gdの4d-4f TEY測定では、表面敏感であるためGd第一層目が多く寄与する。また、Gdの3d-4f TEY測定は、比較的バルク成分を観測できるが、それでも表面層の影響を強く受けている。従って、真の多層膜内部の磁化状態測定にはXES-MCDが最適であるといえる。XES-MCDとXAS-MCDを組み合わせることで、表面と内部の磁化状態について少なくとも定性的な情報が得られることが分かる。薄膜についてのバルク敏感な磁化評価としては、ファラデー効果[30]や磁気カー効果[31]による測定例も報告されており、これらの測定法とXES-MCD測定の比較も興味のある課題である。

6. まとめ

以上、これまで行ってきた希土類金属および3d遷移金属を試料とした真空紫外領域でのXES-MCDについて簡単に説明した。XES-MCDは、電子状態、磁性状態について非常に多くの情報を提供してくれるにもかかわらず、様々な理由によって未だ実験例が極めて少ない分野であるといえる。本稿が、XES-MCDユーザーを少しでも増やす機会になれば非常に喜びである。

7. 謝辞

本稿で紹介した研究は、東京都立大学大学院理学研究科の宮原恒昱氏、石井広義氏、塩澤秀次氏、大坪英雄氏、吉田徹夫氏、中村聡氏および日本原子力研究所の岡本淳氏と

の共同研究によって行われた。BL-28Aでの実験では、ビームライン担当者の小出常晴氏、真中浩貴氏に大変お世話になった。XES-MCD測定装置は、東京都立大学からの援助(東京都立大学特別研究費)を受けて建設された。

引用文献

[1] 佐藤勝昭,「光と磁気」朝倉書店(1988).
 [2] C. T. Chen et. al, Phys. Rev. B **42** (1990) 7262.
 [3] S. Yamamoto et. al., Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2672.
 [4] B. T. Thole et. al., Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1943.
 [5] A. Kotani and S. Shin, Rev. Mod. Phys. **73** (2001) 203.
 [6] C. F. Hauge et. al., Phys. Rev. B **48** (1993) 3560.
 [7] L.-C. Duda et. al., Phys. Rev. B **50** (1994) 16758.
 [8] M. H. Krish et. al., Phys. Rev. B **54** (1996) R12673.
 [9] T. Iwazumi et. al., Phys. Rev. B **56** (1997) R14 267.
 [10] T. Nakamura et. al., Phys. Rev. B **62** (2000) 5301.
 [11] Y. Takayama et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 340.
 [12] Y. Takayama et. al., Surf. Rev. & Lett. **9** (2002) 837.
 [13] U. Fano, Phys. Rev. **124** (1961) 1866.
 [14] H. Ogasawara and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1995) 1394.
 [15] S. Muto et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1179.
 [16] J.-J. Gallet et. al., Phys. Rev. B **56** (1996) R14267.
 [17] A. Moewes et. al., Phys. Rev. B **58** (1998) R8059.
 [18] H. Kramers and W. Heisenberg, Z. Phys. **31** (1925) 681.
 [19] M. Nakazawa, Ph. D. thesis, University of Tokyo (1998).
 [20] J. B. Goedkoop et. al., Nucl. Instr. And Meth. **A273** (1998) 429.
 [21] H. Ishii et. al., Photon Factor Activity Report **17B** (1999) 114.
 [22] T. Miyahara et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 2977.
 [23] H. Shiozawa et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2079.
 [24] D. Chandesris et. al., Phys. Rev. B **27** (1983) 2630.
 [25] T. Jo and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **43** (1991) 8771.
 [26] T. Jo and J.-C. Parlebas, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1392.
 [27] S. M. Butorin, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 574.
 [28] M. Magnuson et. al., Phys. Rev. B **63** (2001) 075101.
 [29] T. Hatano et. al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **78** (1996) 217.
 [30] T. Hatano et. al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101** (1999) 287.
 [31] K. Saito et. al., Surf. Rev. Lett. **9** (2002) 943.

(2003年9月17日原稿受付)

著者紹介

高山泰弘 Yasuhiro TAKAYAMA
 東京都立大学大学院理学研究科 助手
 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1
 TEL: 0426-77-1111 (内線 3256)
 FAX: 0426-77-2483
 e-mail: takayama@phys.metro-u.ac.jp

略歴：1998年総合研究大学院大学数物科学研究科研究科博士課程修了、1998年高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設COE研究員、1998年東京都立大学大学院理学研究科助手。理学博士。

最近の研究：内殻励起発光および吸収MCD測定による磁性研究。逆光電子分光。放射光の高次コヒーレンス。