

## 論文の内容の要旨

論文題目 X線磁気散乱による希土類-遷移金属合金  
の磁性に関する研究

氏名 宮川 勇人

### 1. 緒言

希土類(RE)-遷移金属(TM)磁性体は、その磁気的機能性が多岐にわたって高く磁性材料として広い分野で実用に供せられてきた。現在更に高性能・高機能な材料の開発を目的とし、機能発現のメカニズムを解明、物性を予測・制御しようという研究が幅広く行われている。RE-TM 磁性体の中でも、Sm, Dy といった中性子吸収原子を含む化合物は中性子磁気回折による解析が困難なため、その磁気構造には不明な点が多く残されている。SmFe<sub>2</sub>, DyCo<sub>5</sub> はともに大きな磁気異方性を持つが、その起源である *4f* 電子の軌道磁気モーメントのみを直接的に観測した報告は未だない。

X線磁気ブラッグ散乱は磁性電子の空間分布を反映しており、磁気構造に関する知見が得られるほか、スピン磁気形状因子  $S(k)$  と軌道磁気形状因子  $L(k)$  を互いに独立に評価することが可能である(SL 分離)。SL 分離は中性子磁気回折などの従来の磁気構造解析では原理的に困難であり、大変魅力的である。

X線磁気コンプトン散乱は磁性電子の運動量空間における分布を反映しており、各軌道上の磁性電子の個数を見積もることができるのに加え、フェルミ面の形状や伝導電子のスピン偏極といった情報を抽出することも可能である。

軟X線領域における磁気円二色性を利用した磁気吸収は *3d* 軌道に対する磁気光学総和則が適用可能であるため、スペクトルの積分値から簡単にスピンおよび軌道磁気モーメントを見積もることができ、現在注目を浴びている。

これら 2 つの X線磁気散乱実験および軟 X 線磁気吸収実験のそれぞれからは相補

的な情報が得られ、磁性電子に関する総合的な理解が可能となる。しかし、実験例は少なく、実験結果の蓄積、実験手法・解析方法の確立が必要である。

本研究の目的は次の3つである。

- (1)SmFe<sub>2</sub>, DyCo<sub>5</sub> に対し、2つのX線磁気散乱ならびに軟X線磁気吸収を適用し実験を行う。
- (2)SL分離を行い磁気構造の詳細を決定する。
- (3)X線磁気散乱および軟X線磁気吸収に対しその実験手法・解析方法を確立する。

## 2. 実験方法

### 2.1 X線磁気ブラッグ散乱実験方法

X線磁気ブラッグ散乱から得られる非対称度  $R$  は散乱角が  $2\theta=90^\circ$  の場合、次式で与えられる。

$$R = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} = g f_p \left[ 2 \left( \frac{S(k)}{n(k)} \right) \sin \alpha + \left( \frac{L(k)}{n(k)} \right) (\sin \alpha + \cos \alpha) \right]$$

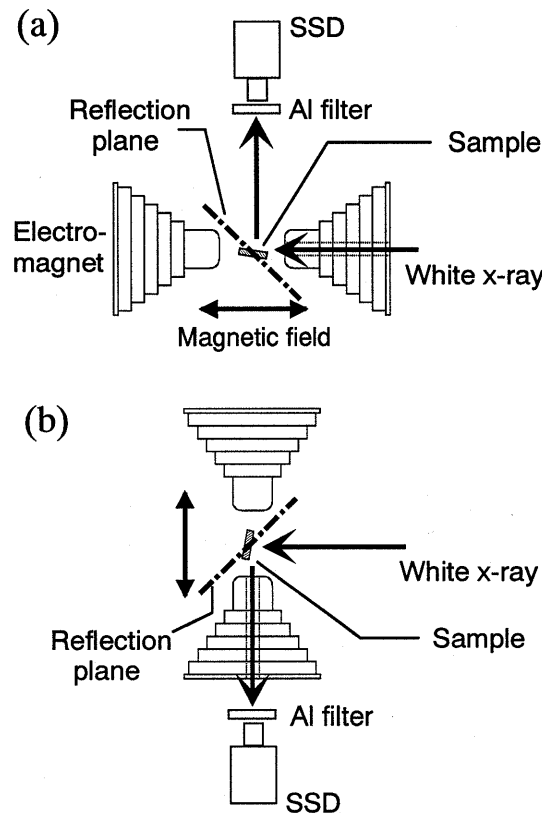


図 1. X線磁気ブラッグ散乱実験レイアウト  
(a) $\alpha=0^\circ$ 配置 (b)  $\alpha=90^\circ$ 配置 ( $\alpha$ は入射光と磁化方向とのなす角度)

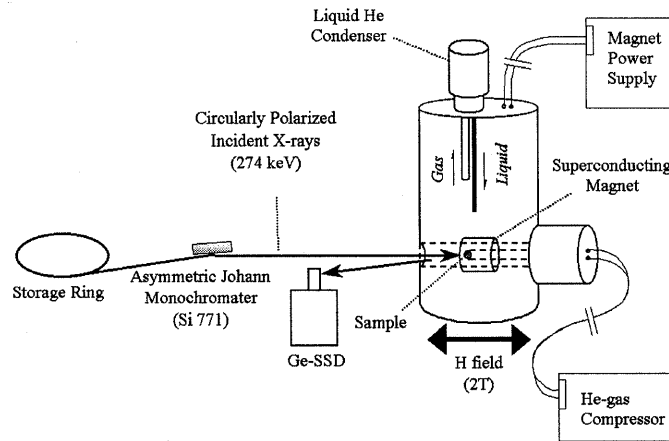


図 2. X線磁気コンプトン散乱実験レイアウト

ここで  $g (= E / mc^2)$  はエネルギーの因子、 $f_p$  は偏光因子であり、 $n(k), S(k), L(k)$  は原子散乱因子、スピン磁気形状因子、軌道磁気形状因子である。 $\alpha$  は X 線の入射方向と試料の磁化方向とのなす角度であり  $\alpha$  の異なる 2 つ配置での実験から、 $S(k)/n(k)$ 、 $L(k)/n(k)$  を独立に求めることが可能である。

図 1 に X 線磁気ブラッグ散乱の実験レイアウトを示す。実験は物質構造科学研究所 (KEK-PF) の放射光施設 BL-3C<sub>3</sub> にて行う。SL 分離を目的とし、 $\alpha=0^\circ, 90^\circ$  の 2 配置にて実験を行う。楕円偏光白色 X 線を磁場中試料に入射させる。散乱角は  $2\theta=90^\circ$  固定とし電磁石による磁場約 1 T を 10 秒ごとに反転させて得られる散乱強度の差分  $I_+ - I_-$  を半導体検出器(SSD)にてエネルギー分散法にて計測する。

## 2.2 X線磁気コンプトン散乱実験方法

磁気コンプトン・プロファイル(MCP)は運動量空間における磁性電子の密度分布を散乱ベクトル(z 軸)上への射影したものであり、理論的には、

$$J_{mag}(p_z) = \iint [n_\uparrow(p_z) - n_\downarrow(p_z)] dp_x dp_y$$

で表される。ここで、 $n_\uparrow(p_z), n_\downarrow(p_z)$  は運動量空間におけるスピン上向き、下向きの電荷密度をそれぞれ示している。

磁場を反転させることにより得られる散乱強度の差分  $I_+ - I_-$  から  $J_{mag}(p_z)$  を測定することが可能である。MCP の積分値はスピンの個数に相当し、MCP からは各電子軌道が担うスピン磁気モーメントの個数を評価することが可能である。

実験は高輝度光科学研究センターの放射光施設(SPring-8)のビームライン BL-08W にて行う。図 2 に実験のレイアウトを示す。単色化した円偏光 X 線を磁場中試料に入射する。散乱角は  $2\theta = 175^\circ$  固定とし、磁場約 2 T を 2 分ごとに反転させ得られる散乱強度  $I_+$  と  $I_-$  を SSD にてエネルギー分散法で計測する。冷却ユニットが付置されており、約 10~300K までの任意の温度にて計測が可能である。

### 3. SmFe<sub>2</sub>の磁気構造解析

磁性体 SmFe<sub>2</sub>は立方晶・MgCu<sub>2</sub>型ラーベス相の結晶構造を持つ金属間化合物であり、キュリー点は 676K と高い。大きな方向性を持つ Sm の 4f 軌道に起因する興味ある磁気特性を有するが、その磁気構造の詳細は不明である。室温における SmFe<sub>2</sub> の伝導電子のスピンの偏極を含めた磁気構造を SL 分離した形で決定するために磁気ブラッグ散乱実験ならびに磁気コンプトン散乱の両実験を行った。

#### 3.1 X線磁気ブラッグ散乱の実験結果

図 3(a), (b)に  $\alpha=0^\circ$ 配置での実験から得られる (h h 0) 面についての回折プロファイルを載せる。(a)は電荷散乱 (b)は磁気散乱にそれぞれ対応する。各ピークの積分強度に理論式をあてはめ SL 分離を行った。得られた磁気形状因子  $2S(k)$ ,  $L(k)$ ,  $L(k)+2S(k)$  を図 4 に示す。図中には、Sm, Fe それぞれのスピンのおよび軌道磁気モーメント  $S_{Fe}$ ,  $L_{Fe}$ ,

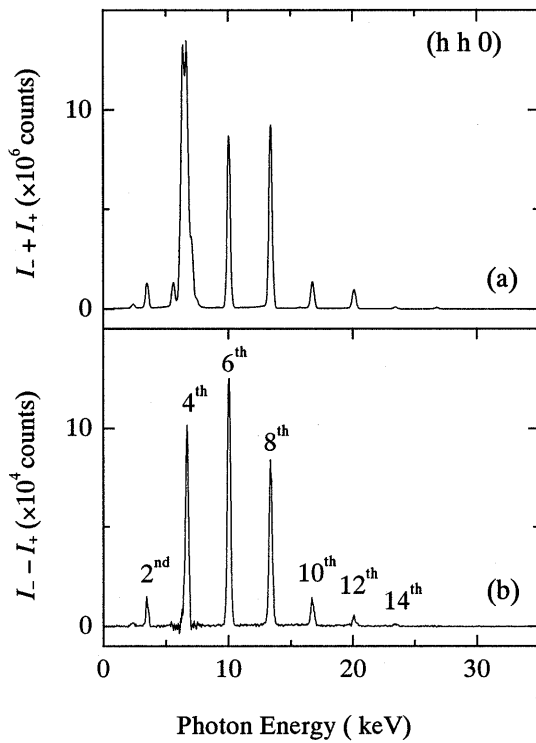


図 3. SmFe<sub>2</sub>(hh0)面の  $\alpha=0^\circ$ 配置におけるX線ブラッグ散乱プロファイル (a)電荷散乱 ( $I_+$  $+I_-$ ) (b)磁気散乱 ( $I_+$  $-I_-$ )

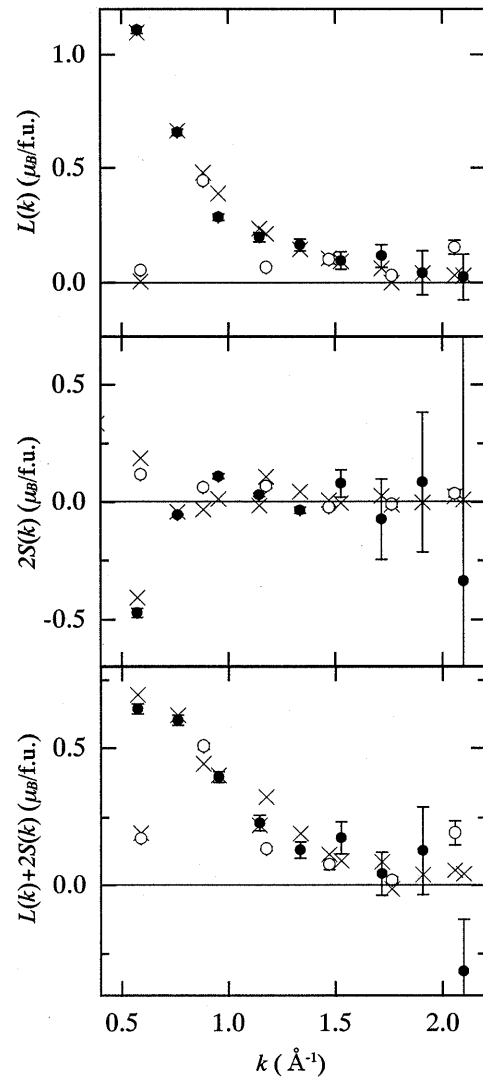


図 4. SmFe<sub>2</sub>の磁気形状因子 (a)  $L(k)$  (b)  $2S(k)$  (c)  $L(k)+2S(k)$

表 1. X線磁気ブラッグ散乱実験から導出した  
SmFe<sub>2</sub> の磁気モーメント

	Sm ion	Fe ion	SmFe <sub>2</sub>
$L (\mu_B)$	2.79	0.20	
$2S (\mu_B)$	-2.55	1.08	
$L+2S (\mu_B)$	0.23	1.28	2.80

$S_{Sm}$ ,  $L_{Sm}$  をパラメータとしてフィッティングを行った結果もあわせて示している。また導出された磁気モーメントを表 1 に示す。 $2S_{Sm}$  と  $L_{Sm}$  は反平行に結合する結果トータルとしては小さくなること、Fe イオンが SmFe<sub>2</sub> の磁化の大部分を担っていることがわかる。

### 3.2 X線磁気コンプトン散乱の実験結果

得られた磁気コンプトンプロファイル(MCP)を図 5 に示す。中央の鋭い落ち込みは、空間的に広がっている伝導電子の寄与が負の方向に働いていることを示している。得られた MCP に対し理論値を用いてフィッティングを行った。結果を図 6 に示す。各軌道上のスピンドensity比を導出した結果、表 2 のようになった。Sm(4f):Fe(3d)の比は磁気ブラッグ散乱実験のからの結果とよく符合している。本実験により Fe の 3d 軌道上のスピンドensityが伝導電子および Sm の 5d 電子を介し 4f 軌道上のスピンドensityと逆結合していることが立証された。

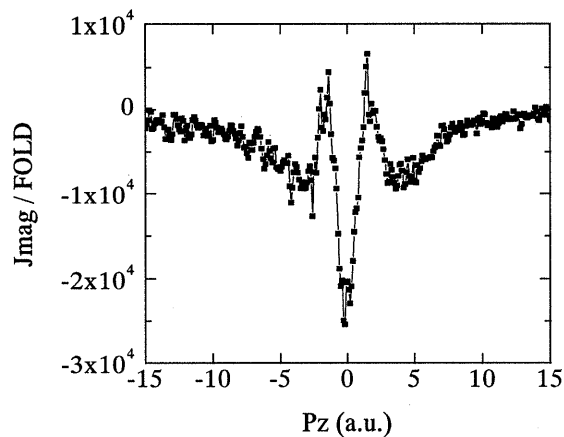


図 5. SmFe<sub>2</sub> の室温における X線磁気コンプトン・プロファイル

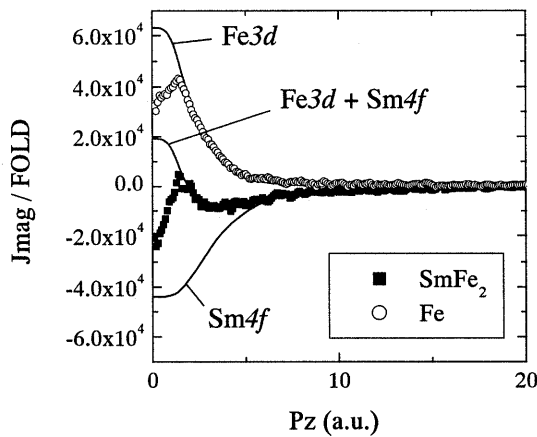


図 6.  $\text{SmFe}_2$  ならびに純鉄の MCP と理論曲線によるフィッティングの結果

表 2. X線磁気コンプトン散乱実験から導出した  $\text{SmFe}_2$  内のスピン磁気モーメントの比

	Sm 4f	Fe 3d	conduction
2S	-2.4	1.1	-0.6

#### 4. $\text{DyCo}_5$ の磁気構造の温度変化

$\text{DyCo}_5$  は  $\text{CaCu}_5$  型結晶構造をもつフェリ磁性体である。Co と Dy の磁気異方性が競合する結果磁気構造が大きく温度依存する系として知られる。本研究では  $\text{DyCo}_5$  に対し 2 つの X 線磁気散乱実験を 10–300 K の幾つかの温度にて行いスピンおよび軌道磁気モーメントの温度変化を導出した。

##### 4.1 $\text{DyCo}_5$ の室温における磁気構造

室温(300 K)における  $\text{DyCo}_5$  の磁気構造を SL 分離した形で決定することを目的とし X 線磁気ブラッグ散乱実験を行った。図 7 に実験から得られた磁気形状因子と対応するフィッティングの結果を示す。得られた各原子の磁気モーメントを表 3 に示す。ただしフィッティングでは Co の軌道磁気モーメントを  $0 \mu_B$  と仮定した。結果の

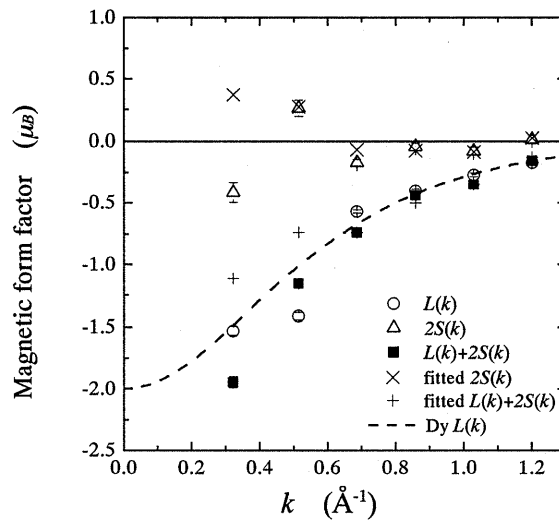


図 7.  $\text{DyCo}_5$  の磁気形状因子と理論値によるフィッティング

表 3. X 線磁気ブラッグ散乱実験から導出した DyCo<sub>5</sub> 内の磁気モーメント(室温)

	Dy ion	Co ion	DyCo <sub>2</sub>
$L (\mu_B)$	-2.0	(0.0)	
$2S (\mu_B)$	-1.6	1.4	
$L+2S (\mu_B)$	-3.6	1.4	3.4

全磁気モーメント 3.4  $\mu_B$ /f.u. は VSM による測定値に比べ大きいとその差は伝導電子の寄与と考えた。

#### 4.3 DyCo<sub>5</sub> のスピンおよび軌道磁気モーメントの温度変化

伝導電子および各軌道が担うの  $2S$ ,  $L$  の温度依存性を決定することを目的とし、X 線磁気コンプトン散乱実験を 10 K-300 K にて行った。10K および 100 K における MCP を図 8 に示す。各温度における MCP に対し理論曲線を用いたフィッティングを行い、各軌道上のスピン分布の温度変化を見積もった。さらに磁気ブラッグ散乱実験の結果および磁化測定の結果を照合し伝導電子を含む DyCo<sub>5</sub> 内のスピンならびに軌道磁気モーメントの温度変化を導出した。結果を図 9 に示す

結果からは、Co のスピン磁気モーメントが測定温度内でほぼ一定であるのに対し、Dy のスピンおよび軌道磁気モーメントが単調に減少していることが見て取れる。低温において支配的な Dy の軌道磁気モーメントが高温では小さくなる結果 Co の磁気異方性が優位となり磁気相変態が生じ易くなること、伝導電子のスピン偏極が各温度にてほぼ一定の値を保つことなどが示された。

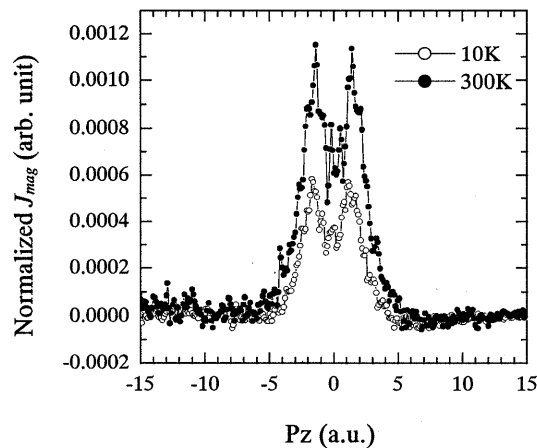


図 9. DyCo<sub>5</sub> の 10 K, 300 K における磁気コンプトン・プロファイル

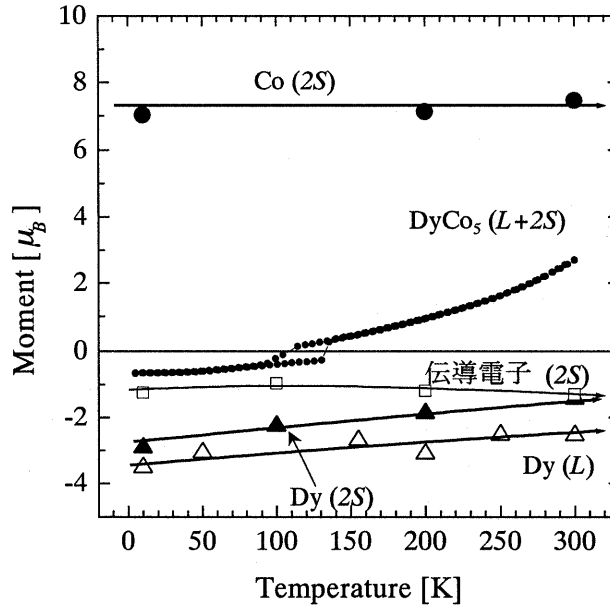


図 10 DyCo<sub>5</sub> 内の磁気モーメントの温度変化。

● Co の 2S、▲ Dy の 2S、△ Dy の L、□ 伝導電子の 2S、  
 —●— DyCo<sub>5</sub> 全体の L+2S (SQUID より) をそれぞれ示している。

## 5. 軟X線磁気吸収による SL 分離

### 5.1 軟X線磁気円二色性と磁気光学総和則

入射 X 線の円偏光が右回りか左回りかにより吸収量に差を生じることを磁気円二色性(MCD)と呼ぶ。磁気光学総和則によれば各吸収端のスペクトル積分値とスピン磁気モーメント( $m_{spin}$ )、軌道磁気モーメント( $m_{orb.}$ )とは以下の関係式によって結びつけられる。

$$m_{orb.} = -\frac{2}{3}n_h \left( \frac{I_{L3} + I_{L2}}{\mu_{L3} + \mu_{L2}} \right)$$

$$m_{spin} = -n_h \left( \frac{I_{L3} - 2I_{L2}}{\mu_{L3} + \mu_{L2}} \right) \times \left( 1 + \frac{2\langle T_z \rangle}{7\langle S_z \rangle} \right)^{-1}$$

ここで、 $I_{L3}$ 、 $I_{L2}$  および  $\mu_{L3}$ 、 $\mu_{L2}$  はそれぞれ  $L3, L2$  吸収端における MCD 積分強度および共鳴 X 線吸収量、 $n_h$  はホール数、 $\langle T_z \rangle$  は磁気双極子演算子の期待値、 $\langle S_z \rangle$  はスピン期待値である。

SmFe<sub>2</sub> 内の Fe が担うスピンおよび軌道磁気モーメントを評価することを目的とし軟 X 線 MCD の実験を行った。

### 5.2 実験方法

実験は SPring-8 のビームライン BL-25SU で室温にて行った。単色化した円偏光 X



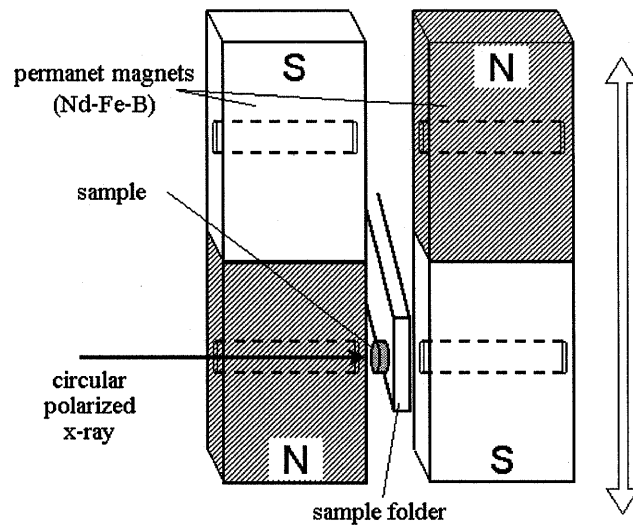


図 11. 軟 X 線磁気吸収実験におけるサンプル部分レイアウト。2つの永久磁石を白矢印方向に移動させることにより磁場約 1.4 T を反転させる。

線を試料に入射させ、この時発生する光電子をカウントすることにより X 線吸収量を測定した(光電子全収量法)。2 個の永久磁石の配置を図 11 中の矢印のように移動させることにより試料位置における磁場を反転させ MCD を計測した。実験には多結晶を使用した。

### 5.3 実験結果

図 12 に Fe  $L_3$ ,  $L_2$  吸収端における共鳴吸収スペクトル(XAS)と MCD スペクトルを示す。スペクトルから積分強度に磁気光学総和則をあてはめた結果、 $2S_{Fe} = 1.20 \mu_B$ ,  $L_{Fe} = 0.03 \mu_B$  を得た。X 線磁気散乱の結果と比較すると  $2S_{Fe}$  は良く合っているが、 $L_{Fe}$  はとても小さい値となった。磁気散乱実験ではフィッティング課程で Fe のモーメントが大きな Sm のモーメント引きずられ、実際より大きい値が出ている考えた。Fe の 3d 軌道上の電子はほとんど伝導電子的に振舞う結果、 $L_{Fe}$  が消失していると考えるのが正しいと思われる。

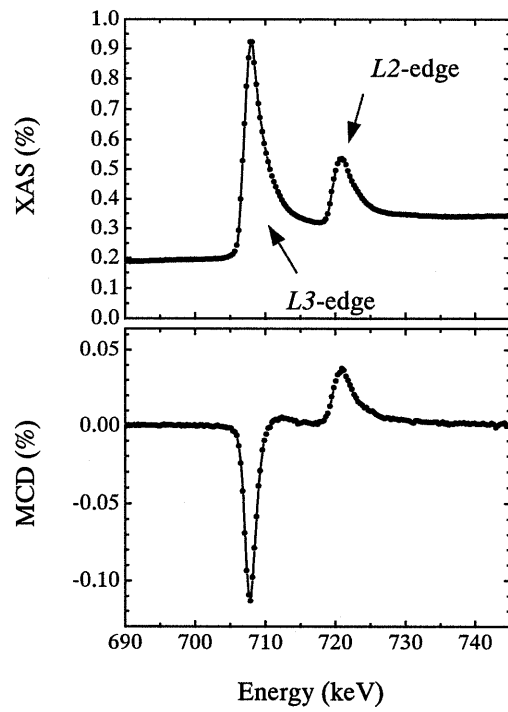


図 12  $\text{SmFe}_2$  における Fe  $L_3, L_2$  吸収端の吸収スペクトル (a)XAS(共鳴吸収量) (b)MCD(磁気円二色性)