

実習 軟 X 線磁気円二色性分光 (MCD)

ビームライン : BL23SU

日本原子力研究所 放射光科学研究センター 岡根哲夫

1. はじめに

X 線を使って磁性を研究する実験手法として最も代表的なものの一つが X 線吸収磁気円二色性測定である。物質を透過する光の吸収係数とその光の偏光状態によって異なる性質を二色性 dichroism と呼ぶが、磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism ; MCD) とは磁性体の X 線吸収係数が左右円偏光について異なってくる性質のことである。この実験手法は円偏光 X 線の利用を前提とするため、放射光利用技術の発展に伴う形で 1990 年頃から急速に発展してきた比較的新しい研究分野である。

本実習では、SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL23SU とこれに接続して設置されている MCD 測定装置を使って磁性体についての X 線吸収 MCD 測定を行う。

2. X 線吸収と磁気円二色性測定

2.1 X 線吸収分光 (XAS)

X 線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy ; XAS) とは、X 線の吸収に伴って内殻準位の電子が空いた価電子帯、伝導帯へ励起されるとき X 線吸収強度のエネルギー依存性 (吸収スペクトル) を測定する実験手法である。ここでの電子遷移は、双極子遷移、すなわち、方位量子数が l の始状態から $l \pm 1$ の終状態への遷移 (例えば p 軌道から d 軌道) が支配的となる。つまり、遷移の始状態である内殻準位を選ぶことによって遷移の終状態である価電子帯、伝導帯を選択することができる。また、内殻準位のエネルギーは、同じ電子軌道であっても元素によって全く異なっている。つまり励起源である X 線のエネルギーを選ぶことによって、化合物中の特定の元素の特定の電子軌道間の遷移だけを選択的に観測することが可能である。

例えば、代表的な磁性元素である $3d$ 遷移金属の場合、価電子帯の $3d$ 電子が磁性を支配していると考えられているので、 p 内殻準位から $3d$ 準位へ遷移が磁性に関わる情報を得るために重要である。同様に希土類金属やアクチナイドといった f 電子が磁性を支配する元素では、 d 内殻準位からの遷移が重要となる。軟 X 線領域 (だいたい $100 \sim 2000\text{eV}$) での X 線吸収は、 $3d$ 遷移金属の $2p \rightarrow 3d$ 遷移、希土類金属の $3d \rightarrow 4f$ 遷移、アクチナイドの $4d \rightarrow 5f$ 遷移を含むので、磁性体の電子状態を調べる上で有効である。

XAS スペクトルの測定する方法としては、透過光の強度を測定する透過法が最も直接的であるが、軟 X 線は物質に吸収されやすいので、非常に薄い薄膜などの限定された形状の試料でないと十分な透

過光強度が得ることができない。そのため、軟 X 線領域の XAS 測定は一般的に全電子収量法により行われることが多い。この方法は、X 線吸収によって光電子またはオージェ電子が放出されることに応じて試料に流れる電流を試料に直結した電流計で測定する手法である。（本実習でもこの方法により XAS スペクトルを測定する。）これは、X 線吸収によって生じる光電子またはオージェ電子の総数が内殻に正孔ができる確率、すなわち X 線吸収係数に比例するとの経験則に基づく。この方法では試料の表面に近い部分だけを観測することになるので、測定は超高真空中で表面を清浄化した試料について行う必要がある。

2.2 磁気円二色性（MCD）

X 線吸収磁気円二色性（XMCD）は、外部磁場をかけて磁化の向きを一方向にそろえた磁性体試料について測定した XAS スペクトルの円偏光応答の差のことである。円偏光とは光が伴う電磁場が回転している状態を言い、光の進行方向に対して回転が右回りであるものと左回りであるものの 2 通りがある。図 1 のように、試料の磁化の向きと平行に、右回りあるいは左回りの円偏光の X 線を照射すると、得られるスペクトル形状が偏光の向きに応じて変わってくる。これら 2 つの XAS スペクトルの間の差分スペクトルを一般に MCD と呼んでいる。円偏光の向きを反転する代わりに、円偏光の向きを一定にしておいて磁化の向きを反転することによっても等価な MCD が得られる。

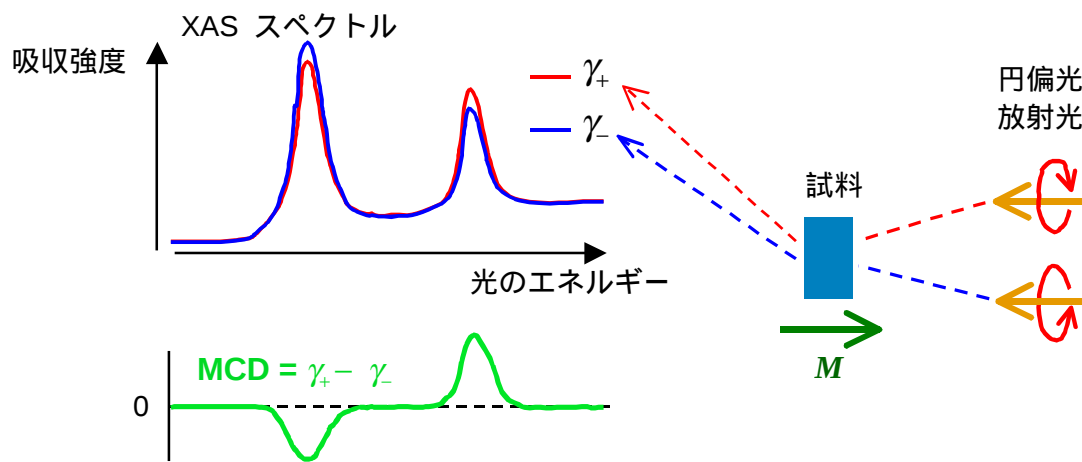


図 1

ここで何故 MCD が観測されるかを、3d 遷移金属の $2p \rightarrow 3d$ XAS（図 2）を例にとって、電子を局所的に扱った描像で定性的に考えてみよう。X 線吸収係数は、電子遷移確率と 3d 準位の空準位状態数との積に比例すると考えられる。ここで考えている双極子遷移は、方位量子数が l の状態から $l \pm 1$ の状態への遷移であり、かつ電子のスピンは保存されている。円偏光による励起になると、磁気量子数が m の始状態から、右円偏光では $m+1$ の終状態へ、左円偏光では $m-1$ の終状態へ電子が遷移するという条件が付け加わることになる。遷移の始状態である $2p$ 内殻準位は、スピン-軌道相互作用により全角運動量 $j=3/2$ （スピン角運動量 S と軌道角運動量 L が平行）の状態と $j=1/2$ （ S と L が反平行）

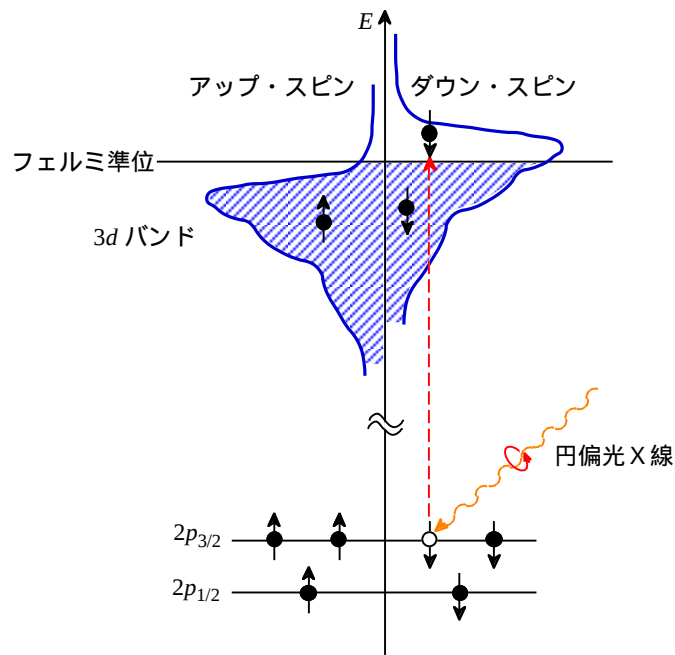


図 2

の状態とに分裂する。(図 1 で 2 つの吸収構造があるのは、この内殻準位のスピン-軌道分裂を反映している)。双極子遷移確率は磁気量子数に応じて異なった大きさを持つが、 $2p_{3/2}$ 始状態と $2p_{1/2}$ 始状態とではその磁気量子数依存性は異なっており、 $3d$ 準位の空き方によって $2p_{3/2}$ 領域と $2p_{1/2}$ 領域とで異なる MCD が現れる。 $3d$ 準位の空き方がアップ・スピンとダウン・スピンで同じである場合 (= スピン偏極度 0) には、遷移確率は右円偏光に対するアップ・スピン電子間の遷移と左円偏光に対するダウン・スピン間の遷移とで同じ大きさとなる (逆の組み合わせも然り) ので、右円偏光と左円偏光で X 線吸収係数は同じになって、MCD は出ない。次にスピン磁気モーメントが発生している状態を考えると、 $3d$ 準位は交換相互作用によってアップ・スピン状態とダウン・スピン状態とにエネルギー的に分裂し、それぞれの状態の電子の空き具合 (正孔の数) は異なっている。これにより右円偏光と左円偏光で X 線吸収係数は異なる大きさを持つようになり、 $2p_{3/2}$ 領域と $2p_{1/2}$ 領域での吸収強度が片方では弱められると同時にもう一方では強められるということが生じでくる。ここで $3d$ 準位の空き方が各々の磁気量子数で等しい場合 (= 軌道磁気モーメントは 0) には、 $2p_{3/2}$ 領域と $2p_{1/2}$ 領域とに MCD が同じ大きさで正負反対称に出ることになる。この MCD の大きさはスピン磁気モーメントの大きさを反映している。さらに $3d$ 準位がスピン-軌道相互作用によって分裂して空準位の空き方が各々の磁気量子数で異なるようになると (= 軌道磁気モーメントの発生) $2p_{3/2}$ 領域と $2p_{1/2}$ 領域とで MCD シグナルの大きさが異なってくる。 $3d$ 軌道磁気モーメントが大きいほどこの MCD スペクトルの非対称度は大きくなることになることになる。(MCD スペクトルの積分強度の $2p_{3/2}$ 領域と $2p_{1/2}$ 領域との和が $3d$ 軌道磁気モーメントの大きさに比例している。)

XMCD 測定の磁性体研究に対する有用性が認められた理由の一つは、MCD スペクトルの積分強度

がシンプルな関係式（サム・ルール）で軌道磁気モーメント並びにスピン磁気モーメントの大きさと定量的に結びつけられていることにある。これによって、MCD 測定から化合物中のある特定元素の特定の電子軌道ごとに軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの大きさを分離して求めることが可能である。このため XMCD 測定は、磁性元素を複数含む化合物や、軌道モーメントが支配的な役割を果たしている磁性、遍歴磁性と局在磁性の境界的なところにある磁性などを研究する上で最も有力な実験手法の一つと言える。本実習ではサム・ルールの適用までは立ち入らないが、興味のある方は文末の参考文献などを参照されたい。

3. ビームライン BL23SU と MCD 測定装置

SPring-8 の原研軟 X 線ビームライン BL23SU の全体構成の概略図を図 3 に示す。ビームラインは大きく分けて、挿入光源、分光光学系、実験装置から成っている。このビームラインには複数の実験装置がタンデムに接続されており、今回の実習で使用する MCD 測定装置はその最下流に設置されている。

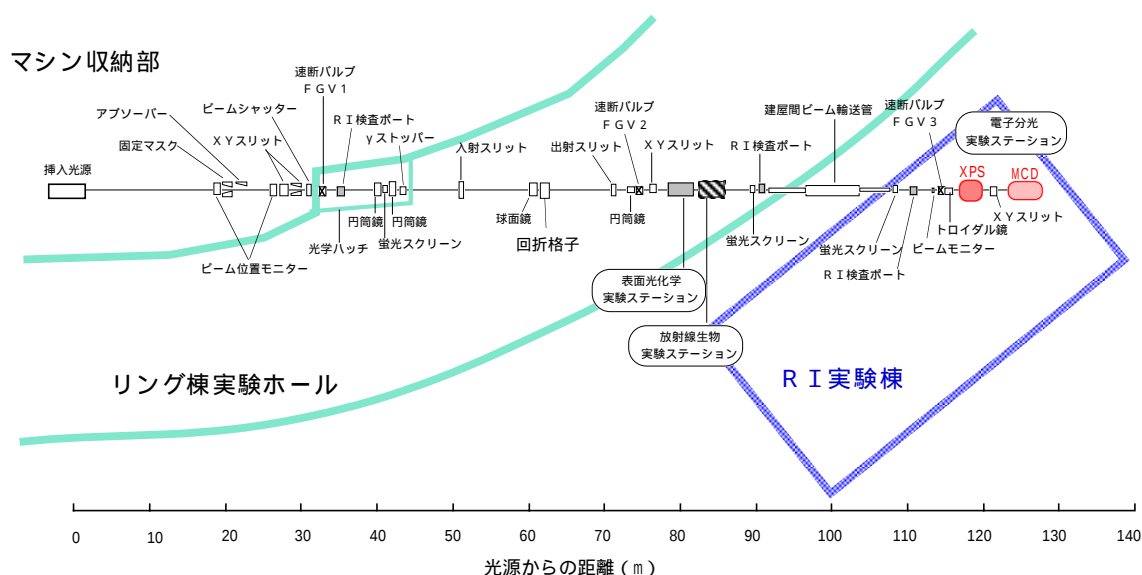
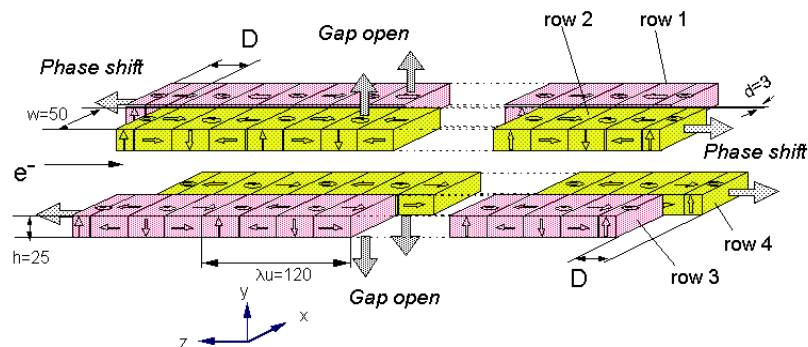


図 3

MCD 測定においては試料に照射する X 線が円偏光を持つ必要があるが、放射光において円偏光を得る最も有力な方法が、ストレージリングの電子軌道中に挿入光源を入れ、電子をらせん的に運動させることによって軸上に円偏光放射光を得る手法である。BL23SU の挿入光源は可変偏光型アンジュレーター（APPLE II 型）（図 4）であり、上下各 2 列の磁石列の位相を変えることで水平・垂直偏光、円偏光、楕円偏光など任意の偏光を取り出すことができる。またこの挿入光源は、磁石列の駆動によって一定の周期で左右の円偏光を連続して切り換えることができるので、偏光切り替えによる XMCD の測定に適した光源である。



The magnetic structure of the APPLE II consists of two pairs of arrays of permanent magnets.

図 4

分光光学系は、前置集光鏡、入射スリット、不等刻線平面回折格子分光器、出射スリット、後置集光鏡から成っている。利用できるエネルギーは大体 400 ~ 2000eV で、高いエネルギー分解能 ($E/\Delta E = 5000 \sim 10000$) での分光測定が可能である。軟 X 線は吸収強度が大きいので、光強度の損失を避けるためもあってビームラインは全て超高真空 ($10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa) に保たれている。

装置は、ビームライン上流から順に、光軸調整槽、超伝導マグネット槽、中間真空槽、試料マニピュレーター部から成り、中間真空槽に試料準備槽、試料導入槽 (ロードロック) が接続された構成となっている (図 5)。試料準備槽で試料表面の清浄化などの処理を行い、中間真空槽で試料をマニピュレーターに装着し、そのまま試料を超伝導マグネット槽に移送して、ここで放射光を照射して実験するシステムである。この装置の真空槽は全て $10^{-6} \sim 10^{-9}$ Pa の高い真空度に保たれている。(注: 軟 X 線ビームラインでは、測定中は実験装置からビームライン全体を経てストレージリングに至るまで窓材を用いずに真空を保ったままで直結しているので、実験装置の真空悪化はビームライン全体から蓄積リングに及ぶ悪影響をもたらす可能性がある。このため試料準備層からの試料の搬送など、実験装置の操作には細心の注意が必要である。)

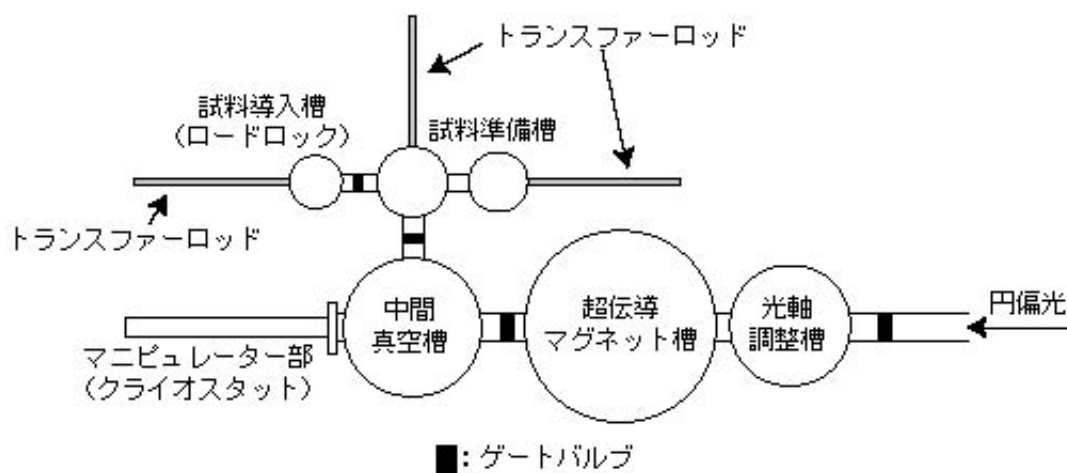


図 5

試料にかかる磁場は、超伝導マグネット（図 6）のコイルに流す電流値を制御することによって 0 から最大 10 テスラまでかけることができる。電流の向きを反転させることによって磁場の向きを反転させることも可能である。試料はマニピュレーターに組み込まれた液体ヘリウム・フロー型の冷却機構とヒーターとの組み合わせで、室温から 20 K までの範囲での温度制御が可能である。

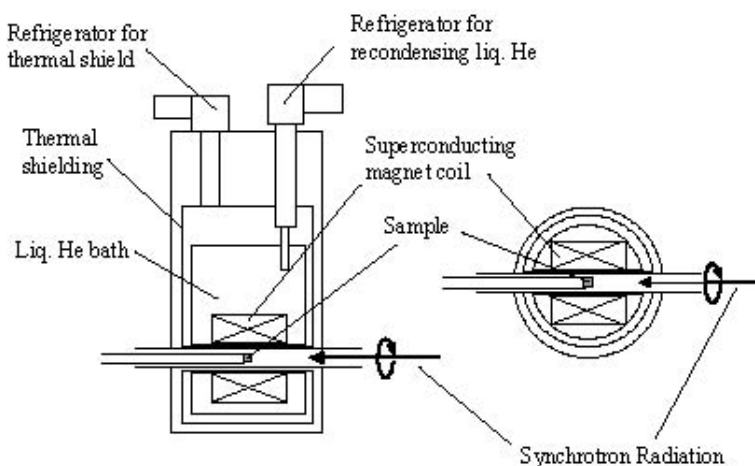


図 6

MCD の測定は、まず試料をキュリー温度以下まで冷やし、試料に超伝導マグネット槽内に設置して磁場を印加し、試料の磁化をそろえる。この試料に磁化の向きと平行に円偏光 X 線を照射し、回折格子を回転させて光のエネルギーをスキャンし、それと連動させて試料に流れる電流値を読み込む。試料に流れる電流は試料とアースの間に高感度の電流計で計測する。このエネルギー・スキャンにさらにアンジュレーターの操作による円偏光の切り替えを同期させ、同一の光のエネルギーごとに右円偏光と左円偏光に対する二つの吸収強度を記録する。この二つの吸収強度の差が MCD となる。実際のスキャンでは、光の強度自体が分光器によるエネルギー・スキャンと共に変化していく。このため、金メッシュを使った光強度モニターでの吸収強度を同時に測定し、これを使って試料での吸収強度を規格化することにより吸収スペクトルを得ている。（図 7）

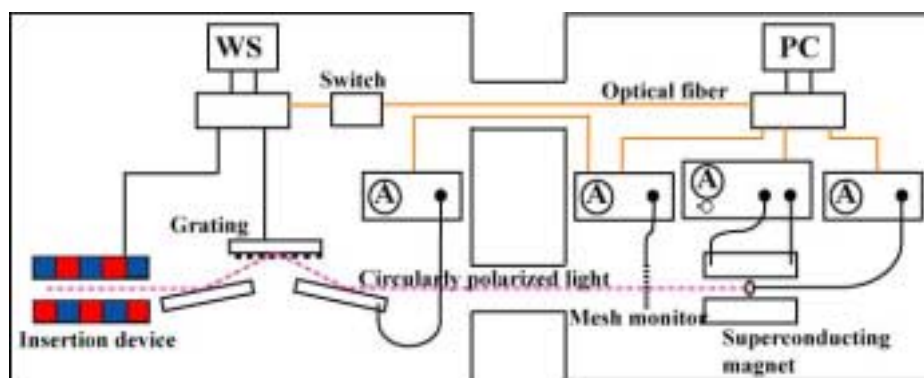


図 7

4. 実習内容

今回の実習では、SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL23SU とこれに接続した MCD 測定装置を使って、3d 遷移金属を含む試料について実際に $2p \rightarrow 3d$ XAS での MCD を測定し、XAS の円偏光応答が磁性状態に依存して大きく異なることを確認する。

参考文献

小出常晴 応用物理 第 63 巻 第 12 号 (1994) p.1210

今田真 他 日本物理学会誌 vol.55, No.1 (2000) p.20

講談社サイエンティフィク 「新しい放射光の科学」 第 4 章