

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：82502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13508

研究課題名(和文)新しいX線磁気円二色性顕微分光法の開発と応用研究への適用

研究課題名(英文)New magneto-optical effect in the hard x-ray region for magnetic microscopy

研究代表者

稲見 俊哉 (Inami, Toshiya)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所 放射光科学研究センター・グループリーダー (定常)

研究者番号：30354989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：硬X線領域の磁気円二色性(XMCD)測定は、比較的深い侵入長と、放射光利用による中程度の空間分解能のおかげで、バルク敏感な磁気顕微鏡として重要な地位を占めている。一方、重要磁性元素である鉄やコバルトを含む3d遷移金属元素に対して感度が低いという問題があった。この問題を解決するために、XMCDの原理から見直すことで、X線領域の新しい磁気光学効果、X線磁気円偏光発光(XMCPE)を提案し、さらに、鉄を試料として、XMCPEが存在すること、20%近い高い反転比を示すことを実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Magnetic circular dichroism in the hard x-ray region (HXMCD) is a suitable technique for realizing a bulk-sensitive magnetic microscope, because of relatively long penetration depth into materials and a good lateral resolution by using synchrotron radiation, and is actually used in recent microscopic researches on ferromagnetic materials. On the other hand, it has been known that the flipping ratio of HXMCD for 3d transition metal elements, such as Fe, Co and Ni, is very small, although these elements are important ones for magnetic materials. In this research, I have proposed a new magneto-optical effect in the hard x-ray region, which is called x-ray magnetic circularly polarized emission (XMCPE), and have experimentally confirmed the existence of XMCPE and remarkably large flipping ratio (about 20%) for a Fe specimen.

研究分野：磁性

キーワード：磁気円二色性 X線磁気円二色性 顕微磁気分光 磁気顕微鏡 X線磁気円偏光発光 磁気円偏光発光

1. 研究開始当初の背景

永久磁石や電磁鋼板など機能性磁性材料は現代社会における電力-動力変換、電力-電力変換の要であり、保持力の向上や鉄損の低減など、その性能向上は常に求められている。これら（薄膜でない）バルク磁性材料の特性を理解するためには、材料内部の磁区構造と、その静磁場、振動磁場への応答を観察することが欠かせない。しかしながら、この物質内部の磁化の顕微観察という測定は、意外にも困難な課題であることが知られている。磁場に対する感度が高く侵入長に優れる偏極中性子ラジオグラフィでは検出器がボトルネックであり、必要とされる $1\ \mu\text{m}$ 程度の空間分解能の実現は将来のことである。一方、集光性に優れ比較的侵入長の長い硬 X 線領域の磁気円二色性顕微分光法では、重要磁性元素である鉄やコバルトを含む $3d$ 遷移金属元素に対し感度が低い（反転比で 0.5% 以下）という問題点があった。そこで、集光性と侵入長を満たす硬 X 線において、 $3d$ 遷移遷移金属元素に対して高い感度を持つ磁気分光法を新たに見出すことが強く求められていた。

2. 研究の目的

磁気円二色性 (MCD) とは、円偏光の光を磁化した物質に入射した場合、光の吸収量が磁化の向きに応じて、あるいは円偏光の向きに応じて変わる現象で、磁化の向きを $+$ と $-$ 、左右円偏光を L と R、吸収強度を I で表すと、その大きさは反転比という指標で表され、

$$\frac{I(R, +) - I(L, +)}{I(R, +) + I(L, +)} = \frac{I(R, +) - I(R, -)}{I(R, +) + I(R, -)} \quad (1)$$

で定義される。特に X 線領域のものを XMCD と呼び、主に X 線の内殻励起を利用している。

さて、上述した $3d$ 遷移金属元素の硬 X 線領域 (K 吸収端: $1s \rightarrow 4p$ 遷移) での XMCD の小さい反転比の原因は、遷移に関わる $1s$ 軌道にも $4p$ 軌道にも有効なスピン軌道相互作用がないという本質的なものであり、全く逃れようがないものである。しかし、後述するように、XMCD を基本原理から見直してみると、 $3d$ 遷移金属元素の硬 X 線領域で大きな反転比をもつ新しい磁気光学効果 (X 線磁気円偏光発光: XMCPPE) を提案できることが分かった。

そこで、本挑戦的萌芽研究の範囲では、当初、次の 2 点について達成することを目的とした。

- (i) この X 線磁気円偏光発光という現象が実際に存在すること、また、 $3d$ 遷移金属元素に対し 10% を超える大きな反転比を示すことを実験的に証明する。
- (ii) X 線磁気円偏光発光を利用した顕微測定系を構築し、実用研究に提供可能な手法であることを示す。

3. 研究の方法

X 線磁気円偏光発光とは、磁化した試料の発する X 線が広義の磁気円二色性を示すというもので、もう少し具体的には磁化した試料の蛍光

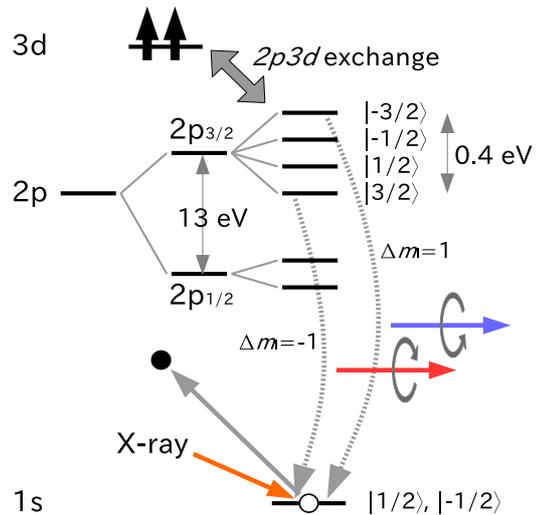


図 1: 鉄 $K\alpha_1$ 蛍光における円偏光発光の原理

X 線あるいは特性 X 線が円偏光を含んでいるというものである。これまで、可視光領域での磁気円偏光発光に関する報告はあったものの、X 線領域での報告はなかった。ここではまず、金属鉄を例に取り、 $3d$ 遷移金属元素の蛍光 X 線 ($K\alpha$ 線) における X 線磁気円偏光発光の成因について定性的な説明を与える。概念図を図 1 に示す。 $K\alpha$ 発光は、X 線や電子線により $1s$ 電子が励起され、残った $1s$ 空孔を $2p$ 軌道の電子が埋める際に X 線を放出するものである。終状態は $2p$ 軌道に 5 つ電子が入った $2p^5$ であり、大きなスピン軌道相互作用により $2p_{3/2}$ の四重項と $2p_{1/2}$ の二重項に分かれる。金属鉄の場合この分裂幅はおおよそ 13 eV であり [1]、 $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ の遷移が $K\alpha_1$ 線、 $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ の遷移が $K\alpha_2$ 線である。 $3d$ 軌道に磁気モーメントがある場合、 $2p3d$ 交換相互作用により、これら四重項と二重項はさらに分裂する。分裂幅は金属鉄で約 0.4 eV と報告されており [2]、スピン軌道相互作用に対する摂動とみなせる。この分裂は交換相互作用によるものなのでスピン分極を生じ、一方、スピンと軌道は大きなスピン軌道相互作用で結合しているため、同時に軌道分極が生じる。この軌道分極により発光 X 線に円偏光度の偏りが生じることになる。

本萌芽研究では、この X 線磁気円偏光発光が存在し、 $3d$ 遷移金属元素において大きな反転比を持つことを実証するために、金属鉄を試料とし、X 線の円偏光度を測定する装置を組みあげ、蛍光 X 線の円偏光度を測定することとした。続いて、上述の定性的な説明に加えて、半定量的な説明を与えるために、多重項計算を行った。計画段階であった集光光学系と平行化光学系を組み合わせた磁気顕微鏡の構築とそれを用いた実材料の測定は、散乱強度が不足していたこともあり取りやめた。

4. 研究成果

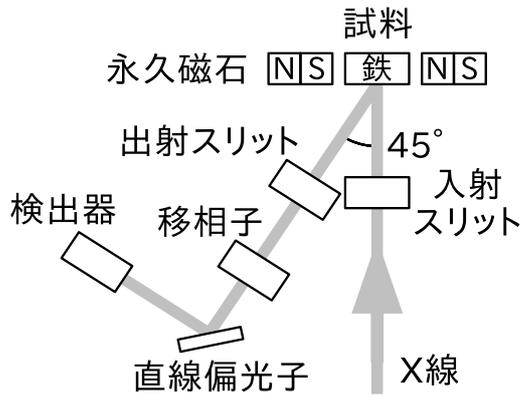


図 2: X 線磁気円偏光発光実験セットアップ

まず、今回行った X 線磁気円偏光発光を観測するための実験装置の上面図を図 2 に示す。円偏光度測定装置の本体は、移相子と直線偏光子である。実験は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL22XU で実施した。挿入光源からの放射光 X 線は 2 結晶分光器で単色化された後、2 枚の全反射ミラーで集光及び高調波除去が行われる。X 線のエネルギーは鉄 K 吸収端のホワイトラインに合わせ、7.13 keV とした。実験ハッチ内に導かれた放射光 X 線は入射スリットで横 $100 \mu\text{m}$ 、縦 $75 \mu\text{m}$ に切り出し、試料に照射した。試料は鉄単結晶で、永久磁石で挟むことで磁化を飽和させた。磁場の強さは約 0.5 T であった。

試料からの蛍光 X 線 (鉄 $K\alpha_1$ 線) は、試料面から 45° 、試料から 60 cm の位置に設置された出射スリットで横 $75 \mu\text{m}$ 、縦 $75 \mu\text{m}$ に制限された。この入射スリットと出射スリットの組み合わせにより、下流の光学素子に供給される蛍光 X 線は角度発散でおよそ $120 \mu\text{rad}$ まで平行化される。平行化された蛍光 X 線は、続いて、移相子で円偏光と直線偏光の相互変換が行われる。移相子は $500 \mu\text{m}$ 厚のダイヤモンド単結晶で、220 反射近傍で動作させた。ここでは、移相子で $\pi/2$ だけ移相した場合、右円偏光を鉛直直線偏光に、 $-\pi/2$ だけ移相した場合、左円偏光を鉛直直線偏光に変換すると定義した。

最後に、直線偏光子を用いて鉛直直線偏光を主に選択し、半導体検出器で検出する。直線偏光子はゲルマニウムの単結晶で、400 反射 (散乱角は約 86.4°) を用いた。直線偏光子は同時にエネルギー分析器を兼ねており、Bragg 角を走査することで発光スペクトルを得た。角度発散から推定したエネルギー分解能は 0.83 eV である。なお、移相量が $\pm\pi/2$ の時の検出器位置での強度 I^\pm は、

$$I^\pm = I_0(1 \pm P_2)/2 \quad (2)$$

と表され、ここで、 I_0 は全強度 $I^+ + I^-$ 、 P_2 は円偏光度である。ここから反転比 $(I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)$ が円偏光度そのものになっていることが分かる。

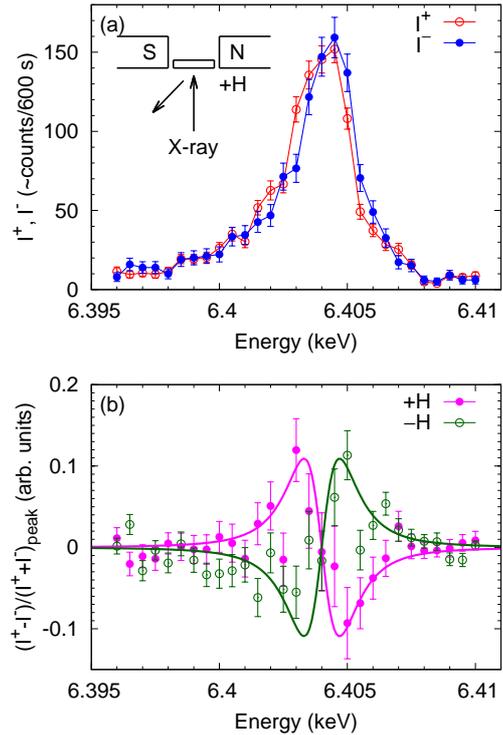


図 3: (a) 円偏光解析した鉄 $K\alpha_1$ 蛍光スペクトル、(b) その差分スペクトル。

得られた鉄 $K\alpha_1$ 蛍光スペクトルを図 3(a) に示す。赤白丸のスペクトルが I^+ 、青黒丸のスペクトルが I^- である。磁場の印加方向は挿入図に示し、この方向を正 (+) とする。統計はそれほど良くないが、赤と青のスペクトルが一致していないことは明白であり、赤のスペクトルが約 0.3 eV 低エネルギー側にずれていることが分かる。両者が一致していないということは、式 (2) から明らかなように、鉄 $K\alpha_1$ 蛍光スペクトルが円偏光を含んでいることを示している。

図 3(a) の I^+ と I^- の差分を和スペクトル $I^+ + I^-$ のピーク値で規格化したスペクトルを図 3(b) にマゼンタ色の黒丸で示す。縦軸はおおよその円偏光度に対応しており、まず、円偏光度が最大で約 10% を超えていることが分かる。また、磁石を反転させ、磁場を負 (-) 方向に印加した場合の差分スペクトルを緑白丸で示す。ここからは磁化が反転すると円偏光の左右あるいは正負が反転することが分かる。より正確な円偏光度は、 6.405 keV で統計を上げて測定を行い、反転比から実測で 12%、さらに、磁場と観測方向が 45° 傾いていること等を補正すると、18% に達することが分かった。以上の結果をまとめると、実験的には以下のことが明らかになった。

- (i) 磁化した鉄の $K\alpha_1$ 蛍光 X 線はエネルギー分解すると円偏光を含んでいる。
- (ii) 磁化を反転すると円偏光の正負が反転する、つまり、鉄の $K\alpha_1$ 線が広い意味での磁気円二色性を示す。

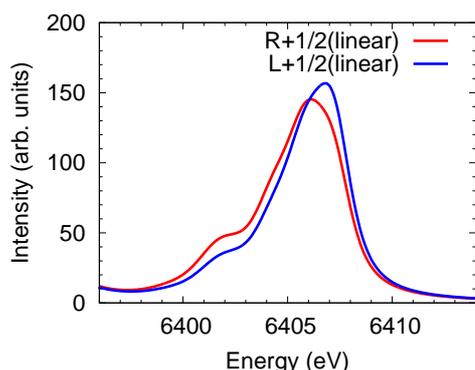


図 4: 多重項計算による円偏光解析した鉄 $K\alpha_1$ 蛍光スペクトル

(iii) 円偏光度は $3d$ 遷移金属元素の硬 X 線領域の遷移にも関わらず約 18% と大きく、軟 X 線領域の鉄の MCD の反転比 30% に迫るものである。

得られた実験結果をある程度定量的に評価するために多重項計算を行った。プログラムは CTM4XAS 5.5 を用いた [3]。始状態 $1s^13d^6$ 、終状態 $2p^53d^6$ 、Slater 積分は Hatree-Fock 値の 72% とし、 $10Dq = 0.9$ eV、交換磁場の値は 7 meV とした。寿命幅と装置分解能は、それぞれ、Lorentz 線幅 1.5 eV、Gauss 線幅 0.84 eV とし取り入れた。得られた結果を図 4 に示す。CTM4XAS 5.5 の出力のから、右円偏光強度と直線偏光強度の半分の和を赤、左円偏光強度と直線偏光強度の半分の和を青として示した。金属状態と比べて線幅は広がるものの、多重項計算においてもスペクトルが分裂すること、分裂の程度を再現しており、理論的にも鉄 $K\alpha_1$ 線が円偏光を含んでおり、X 線磁気円偏光発光という磁気光学効果を示すことを明らかにできた。

以上まとめると、これまでは、集光性に優れた比較的侵入長の長い硬 X 線において $3d$ 遷移金属元素に対して感度の高い磁気分光法を見出すことは不可能と考えられていたが、本挑戦的萌芽研究において、X 線磁気分光の原理から丁寧に見直すことによって、X 線領域の新しい磁気光学効果である X 線磁気円偏光発光を提案することができ、加えて、それが実際に観測できること、大きな反転比を持つことを実験的に示すことができた。特に後者は本手法を実用計測手法に発展させるうえで極めて重要な点であり、本挑戦的萌芽研究の期間内では実用材に対する演示実験まで達成できなかったものの、今後、集光光学系と平行化光学系を組み合わせた放射光磁気顕微鏡を構築し、電磁鋼板の性能向上や次世代永久磁石の開発に寄与するような研究へ発展させることを計画している。この観点から、この X 線磁気円偏光発光を用いた磁化測定原理と、励起源を放射光や電子線とした磁気顕微鏡について特許の出願も行った。

参考文献

- [1] X. Wang *et al.*, PRB **56** 4553 (1997).
- [2] L. Baumgarten *et al.*, PRL **65** 492 (1990).
- [3] E. Stavitski and F. M. de Groot, Micron **41** 687 (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① T. Inami, Magnetic Circular Dichroism in X-ray Emission from Ferromagnets, Phys. Rev. Lett., 査読有, Vol. 119, 2017, 137203/1-5
DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.137203

〔学会発表〕 (計 2 件)

- ① 稲見俊哉、X 線発光における磁気円二色性の観測、日本物理学会第 73 回年次大会、2018 年 3 月 25 日、東京理科大学野田キャンパス

- ② 稲見俊哉、X 線発光における磁気円二色性の観測、第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2018 年 1 月 10 日、つくば国際会議場

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：磁性体観察方法、磁性体観察装置
発明者：稲見俊哉、綿貫徹、上野哲朗、安田良
権利者：量子科学技術研究開発機構
種類：特許
番号：特願 2018-54701
出願年月日：平成 30 年 3 月 22 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

- ① <http://www.qst.go.jp/information/itemid034-002790.html>

- ② http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2017/170927/

プレス発表

- ③日刊工業新聞 (30 面)「磁石の向きで振動方向変化 - 蛍光 X 線の性質発見-」平成 29 年 9 月 28 日

- ④ 科学新聞 (4 面)「蛍光 X 線の円偏光発見 - 量研機構が実測成功-」平成 29 年 10 月 6 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲見 俊哉 (INAMI TOSHIYA)
国立研究開発法人量子科学技術研究開発
機構・量子ビーム科学研究部門放射光科
学研究センター磁性科学研究グループ・
グループリーダー
研究者番号：30354989