

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20540331

研究課題名（和文）放射光X線と中性子を併用する硬磁性体の3次元磁気モーメント密度分布観測法の開発

研究課題名（英文）Observation of three-dimensional magnetic-moment density distribution in hard magnetic materials by using synchrotron radiation and neutron diffraction

研究代表者

伊藤 正久 (ITO MASAHISA)

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90124362

研究成果の概要（和文）：c軸が磁化困難軸である希土類化合物硬磁性体 CeRh_3B_2 の放射光X線磁気実験を行ない、 $hk0$ 系列逆格子点においてスピンおよび軌道磁気形状因子を得た。それらの和である全磁気形状因子と、中性子回折実験にて得られていた $0kl$ 系列の全磁気形状因子（文献値）を組み合わせた全データに最大エントロピー法を適用し、全磁気モーメントの3次元密度分布を得ることに成功した。Ce サイトに 4f 電子に由来すると思われる磁気モーメント密度分布を観測した。本研究により放射光X線磁気回折と偏極中性子回折のそれぞれの特徴を活かした硬磁性体の3次元磁気モーメント密度解析手法が確立された。

研究成果の概要（英文）：We have performed synchrotron X-ray magnetic diffraction experiment of a hard-magnetic material of a rare-earth ferromagnet of CeRh_3B_2 in which c axis is a magnetically hard axis, and we have obtained spin and orbital magnetic form factors for reciprocal lattice points of $hk0$ series. We have obtained the total magnetic form factor by summing them up. We have combined X-ray the magnetic form factor for $hk0$ series by the X-ray magnetic diffraction with the magnetic form factor for $0kl$ series by the polarized neutron diffraction in the literature, and we have performed the maximum-entropy analysis to the combined magnetic form factor data. Finally three dimensional density distribution of the magnetic moment has been successfully obtained. For the Ce sites, magnetic-moment distribution of 4f electrons has been observed. This research has shown that an experimental method has been developed for observing three dimensional density distributions of hard magnetic materials by utilizing both synchrotron X-ray magnetic diffraction and polarized neutron diffraction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：固体物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：X線磁気回折、磁気モーメント、スピン磁気モーメント、軌道磁気モーメント、密度分布、硬磁性体

1. 研究開始当初の背景

(1) 偏極中性子を用いた強磁性体単結晶を対象とする磁気回折は3次元磁気モーメント密度分布を得るほぼ決定的な実験手法であるが、任意の結晶方位方向に磁化が飽和することが条件である。しかし、希土類元素を含む強磁性化合物は強い磁気異方性を持つものが多く、本研究の対象に想定している六方晶 CeRh_3B_2 においては、回折実験に用いられる数テスラ程度の磁場では磁化困難軸である c 軸方向には磁化は殆ど向かず、偏極中性子回折実験により得られる磁気モーメント密度は、その実験条件（磁化 \perp 散乱面）により、磁化に垂直な面への2次元投影図にとどまり、3次元磁気モーメント密度分布は得られていなかった。

(2) 他方、新しい磁気構造解析実験手法として楕円偏光放射光X線を用いた磁気回折法が開発され、注目されつつあった。当研究代表者は開発の初期から本実験に携わっていた。本実験は、磁気形状因子の軌道モーメント成分（軌道磁気形状因子）とスピンモーメント成分（スピン磁気形状因子）を分離して測定できること（LS分離）が特徴の一つである。また、X線光子ヘリシティと中性子スピンとの本質的な違いに起因して、偏極中性子回折とは異なった実験条件（磁化//散乱面）をとることも顕著な特質である。X線磁気回折法を CeRh_3B_2 に適用すると、中性子回折では得られなかった逆格子点での磁気形状因子が得られる可能性があった。さらに、X線磁気回折による磁気形状因子データと偏極中性子回折による磁気形状因子データを組み合わせた全データを、実空間へフーリエ変換することにより、X線磁気回折、偏極中性子回折それぞれ単独では不可能であった3次元磁気モーメント密度分布が得られる可能性があった。

(3) CeRh_3B_2 の主たる磁性の源はCe原子である。通常、Ceは+3価となり1個の4f電子が磁性を担うことが多く、 Ce^{3+} 自由イオンの磁気モーメントは $2.14\mu_B$ である。しかし、 CeRh_3B_2 の磁化測定から得られるCe原子あたりの磁気モーメントは $0.42\mu_B$ で、自由イオンで期待される値の1/5以下と非常に小さい。小さな磁気モーメントであるにもかかわらず、 CeRh_3B_2 は、Ceと非磁性元素との化合物強磁性体のなかで最も高いキュリー温度（115K）を示す、という特異的な磁性を示す。その解明のため、偏極中性子回折実験、磁気円二色性実験、磁気コンプトン散乱等の実験が行なわれており、結晶場の影響、4f電子の遍歴性、5d電子の偏極、伝導電子の磁性等が議論されているが、まだ統一解釈が得られるまでには至っていない。

2. 研究の目的

(1) 本研究の第一の目的は、X線と中性子という異なるプローブを相補的に用いることにより、3次元磁気モーメント密度分布を得るという実験・解析手法を確立することである。具体的には、放射光X線磁気回折法と偏極中性子回折法によりそれぞれ得られる磁気形状因子データを組み合わせ、3次元磁気モーメント密度分布を得る実験・解析手法を開発する。これは、磁気異方性の大きな硬磁性体への適用を想定したものである。X線磁気回折と偏極中性子回折のそれぞれ単独の実験では、強い磁気異方性のために可能な実験配置が限定され、磁気モーメント密度分布は磁化困難軸に垂直な方向の2次元投影図にとどまる。両者の磁気形状因子データを組み合わせ、これらを総合的に活用して3次元密度分布図へ拡張する。その解析手法を確立する。

(2) 磁気異方性の大きな硬磁性体の代表例として CeRh_3B_2 を研究対象とする。既に、偏極中性子回折実験により $0kl$ 系列の磁気形状因子が測定され、これより a 軸投影の2次元磁気モーメント分布図が得られている。本研究では、本物質に放射光X線磁気回折法を適用し、偏極中性子回折では測定されなかった $hk0$ 系列の磁気形状因子を新たに測定し、そのデータを加えることにより、3次元磁気モーメント密度分布図を得る。3次元密度分布図を基に、その特異な磁性を議論する。

3. 研究の方法

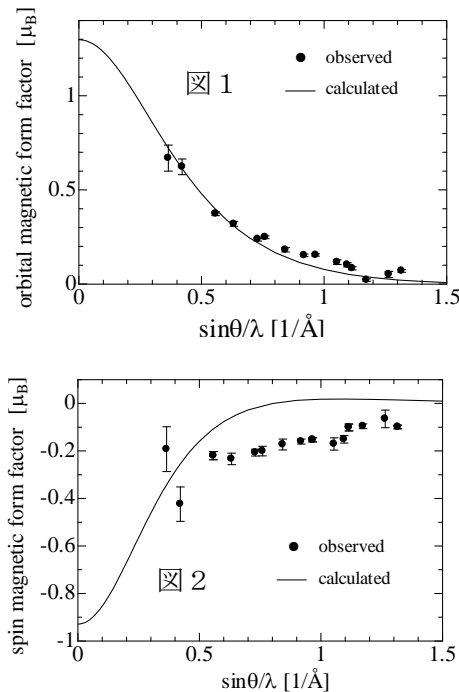
(1) 本研究で想定している対象はCe化合物 CeRh_3B_2 である。偏極中性子回折実験が既に行なわれている。本試料へ新たに放射光X線磁気回折法を適用し、偏極中性子回折実験とは異なる逆格子点系列で磁気形状因子を得る。中性子データにX線データを加え、これらに最大エントロピー法を適用し、3次元磁気モーメント密度分布を得る。

(2) 単結晶（六方晶） CeRh_3B_2 の磁化困難軸は c 軸である。 ab 面は磁化容易面であり、数テスラの磁場で磁化は ab 面内の任意の方向を向く。偏極中性子回折実験では、 a 軸方向へ磁化させ、 a 軸を散乱面に垂直にとり、 $(0kl)$ 面を反射面として $0kl$ 系列逆格子点の磁気形状因子 $\mu_N(0kl)$ が測定され、これより a 軸投影の2次元磁気モーメント密度分布図が得られている（J. A. Alonso et al., J. Mag. Mag. Mat. **177-181**, (1998) 1048.）。本研究では、本試料結晶に放射光X線磁気回折法を適用する。 c 軸を散乱面に垂直にとり、 ab 面に磁場を印加し、磁場方向に磁化を揃えて実験を行なう。これにより、偏極中性子回折実験では測定でなかった $hk0$ 系列逆格子点の磁気形状因子を測定する。

(3) X線磁気回折のLS分離特性を利用し、軌道磁気形状因子 $\mu_L(hk0)$ とスピン磁気形状因子 $\mu_S(hk0)$ を分離して測定する。初めて実測される軌道磁気形状因子とスピン磁気形状因子の、逆格子空間における振る舞いを先ず調べる。次に、それらの和をとり($\mu_X(hk0) = \mu_L(hk0) + \mu_S(hk0)$)、 $hk0$ 逆格子点系列の全磁気形状因子を導出する。X線磁気回折により得られる $\mu_X(hk0)$ と、偏極中性子回折により得られている $\mu_N(0kl)$ を比較し、定性的な議論を行なう。さらに、 $\mu_X(hk0)$ と $\mu_N(0kl)$ を組み合わせた全データへ最大エントロピー解析法を適用し、実空間における3次元磁気モーメント密度分布の導出を試みる。各原子サイトに観測される磁気モーメント密度分布図を基に磁性を議論する。

4. 研究成果

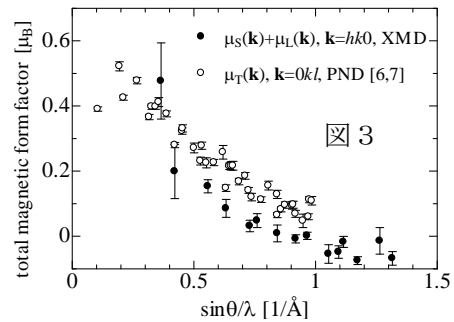
(1) 本研究のX線磁気回折実験により、計15点の $hk0$ 系列逆格子点において軌道磁気形状因子 $\mu_L(hk0)$ 、および、スピン磁気形状因子 $\mu_S(hk0)$ を得た。それらを、それぞれ、図1および図2に示す。これらは初めて分離測定されたCeRh₃B₂の軌道およびスピン磁気形状因子である。これらの図において、軌道磁気形状因子の値が正、スピン磁気形状因子の値が負であることから、磁気モーメントの主成分が軌道モーメントであること、ならびに、スピンモーメントは軌道モーメントに対し逆向きであること、が直接実証された。



(2) 図1と図2の実線はCe-4f電子の双極子近似理論原子モデルに基づく計算曲線である。

ある。実測値と理論計算曲線の比較により、軌道磁気形状因子はCe-4f原子モデルで良く再現されるが、スピン磁気形状因子は再現されないことがわかった。さらに図1では、実測値と理論計算曲線との比較から軌道モーメントの値が $1.3\mu_B$ と評価された。この値は、磁気コンプトン散乱実験ならびに磁化測定による推定値 $1.25\mu_B$ と非常に近い値であった。磁気形状因子の軌道モーメント成分とスピンモーメント成分が異なる振る舞いをすることは本研究で初めて得られた知見である。

(3) X線磁気回折実験によって得られた、 $hk0$ 系列逆格子点における軌道磁気形状因子 $\mu_L(hk0)$ とスピン磁気形状因子 $\mu_S(hk0)$ の和 $\mu_X(hk0) (= \mu_L(hk0) + \mu_S(hk0))$ を導出し、それを図3に黒丸(●)で示す。図3の白抜丸(○)は、偏極中性子回折実験によって得られた $0kl$ 系列逆格子点の磁気形状因子 $\mu_N(0kl)$ である。図3で、 $\mu_X(hk0)$ と $\mu_N(0kl)$ は異なる振る舞いをしていることがわかる。すなわち、 $\mu_X(hk0)$ の方が $\mu_N(0kl)$ に比べ、横軸 $\sin\theta/\lambda$ に対してはやく減衰している。 $\mu_X(hk0)$ の実空間へのフーリエ変換は磁気モーメント密度分布のc軸に垂直な面(ab面)への2次元投影を表し、また、 $\mu_N(0kl)$ の実空間へのフーリエ変換は磁気モーメント密度分布のa軸に垂直な面への2次元投影を表すことになる。このことから、 $\mu_X(hk0)$ と $\mu_N(0kl)$ の異なる振る舞いは、実空間における磁気モーメント密度分布に結晶方位異方性があることを示唆するものである。この結果は、放射X線磁気回折と偏極中性子回折が、それぞれ互いに、実験手法として相補的であることを表わしている。



(4) 本研究のX線磁気回折実験による $hk0$ 系列の磁気形状因子 $\mu_X(hk0)$ と、偏極中性子回折実験により得られていた $0kl$ 系列の磁気形状因子 $\mu_N(0kl)$ を組み合わせた全データ(図3に示されている黒丸と白抜丸)に対し、最大エントロピー解析法(Maximum Entropy Method: MEM)を適用した。MEMは、有限個の逆格子点の回折データから、実空間における密度分布を推定する解析手法である。従来は、

フリーエ合成法が用いられてきたが、必然的に有限個のデータを対象とするため、打ち切り効果等の不正確さの混入が不可避であった。MEM はこれを補う解析手法として近年盛んに用いられるようになった。MEM 解析結果を図4に示す。図4の白線で示される平行六面体は $CeRh_3B_2$ の単位胞を表し、その八つの角に Ce 原子が配置されている。図4で、Ce サイトに白上の磁気モーメント密度分布が観測されている。これは主として 4f 電子の分布を反映していると考えられる。図4は、本研究により初めて観測された硬磁性体 $CeRh_3B_2$ の3次元磁気モーメント密度分布である。

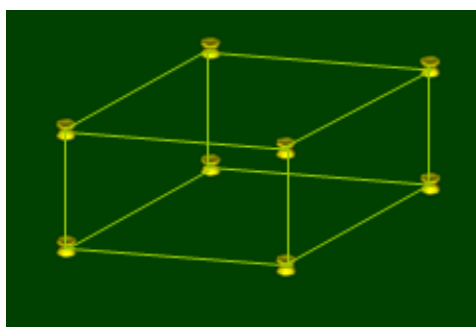


図4

(5) 以上を纏める。まず、①本研究において、楕円偏光放射光X線を用い強磁性体を対象とするX線磁気回折実験システムを高エネルギー加速器研究機構・フォトンファクトリーのBL3Cにて確立し、硬磁性体希土類化合物 $CeRh_3B_2$ へ適用した。②本実験手法のLS分離特性を利用して、磁気形状因子の軌道モーメント成分（軌道磁気形状因子）とスピンモーメント成分（スピン磁気形状因子）を分離して測定することに成功した。③実測値を双極子近似理論原子モデルの計算曲線と比較したところ、実測の軌道磁気形状因子は理論計算曲線で再現されたが、実測のスピン磁気形状因子は理論計算曲線とは異なっていることが判った。これは本研究にて初めて明らかにされたことである。④実測の軌道磁気形状因子とスピン磁気形状因子の和をとり、本X線磁気回折実験による $hk0$ 系列の全磁気形状因子 $\mu_x(hk0)$ を得て、それを偏極中性子回折実験による $0kl$ 系列の磁気形状因子 $\mu_y(0kl)$ を比較したところ、異なる振る舞いをしていることがわかった。これは、定性的には、実空間における磁気モーメントに結晶方位異方性があることを示唆するものであった。⑤ $\mu_x(hk0)$ と $\mu_y(0kl)$ を組み合わせた全データに対し、最大エントロピー解析法を適用し、実空間における3次元磁気モーメント密度分布を得ることに成功し、Ceサイトに4f電子に由来すると思われる磁気モーメント

密度分布を観測することに初めて成功した。⑥以上の結果は世界で初めて得られた成果である。硬磁性体の磁性を担う特定の電子に関わる3次元密度分布を、実空間において直接観測する手法を開発し、さらに、実際に $CeRh_3B_2$ に適用して成果を得たことは、今後の磁気モーメント密度、電子密度分布研究の幅を広げることに寄与することが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① Masahisa Ito, Hiroshi Sakurai, 他6名1番目, Spin and Orbital Magnetic Moment of Pd_3Co Evaluated by X-ray Magnetic Diffraction Experiment, Key Engineering Materials, 査読有, Vol. 459, 2011, pp. 3-6.
- ② Ryouta Nagayasu, Yoshichika Onuki, Masahisa Ito, 他6名9番目, Spin and orbital magnetic form factor of $CeRh_3B_2$ observed by X-ray magnetic diffraction, Photon Factory Activity Report, 査読無, #27, Part B, 2010, p. 86.
- ③ Kosuke Suzuki, Masahisa Ito, 他5名2番目, An Experimental System of X-ray Magnetic Diffraction at the Photon Factory, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 48 No. 5, 2009, 056506 pp. 1-7.

[学会発表] (計15件)

- ① Ryouta Nagayasu, Yoshichika Onuki, Masahisa Ito, 他5名8番目, Study of spin and orbital magnetic form factor of rare earth compound $CeRh_3B_2$ by X-ray magnetic diffraction, 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE2010), 2010.12.10, 桐生市市民文化会館 (群馬県桐生市).
- ② 永易良太, 大貫惇睦, 坂田誠, 伊藤正久, 他7名10番目, X線磁気回折法による希土類化合物 $CeRh_3B_2$ のスピンおよび軌道磁気モーメント密度分布, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010.9.25, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (大阪府堺市).
- ③ Masahisa Ito (invited), Spin density Distribution of Ferromagnets by X-ray Diffraction, Gordon Research

Conference : Electron Distribution and
Chemical Bonding, 2010.7.14, Mount
Holyoke College (South Hadley,
Massachusetts, USA).

- ④Masahisa Ito (Invited), Observation of
spin densities by the X-ray magnetic
diffraction, XXI Congress and General
Assembly of the International Union of
Crystallography (IUCr2008), 2008.8.29,
大阪国際会議場 (大阪府).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 正久 (ITO MASAHISA)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：9 0 1 2 4 3 6 2