博　士　論　文

3*d*遷移金属化合物の電子状態に関する X 線分光学的研究

平成 11年 3月

河村　直己

岡山大学大学院
自然科学研究科

博　士　論　文

$3d$ 遷移金属化合物の電子状態に関する X 線分光学的研究

平成 11 年 3 月

河村　直己

岡山大学大学院
自然科学研究科

目 次

Abstract 1

1 序論 2

2 理論的背景 6

2.1 XMCD の現象論 6

2.2 X 線と電子の相互作用 8

2.3 XMCD の理論 12

2.4 K-吸収端における XMCD の理論 14

3 試料とその評価 22

3.1 試料の特性 22

3.1.1 酸化物の特性 22

3.1.2 化合物の特性 28

3.1.3 強磁性 $3d$ 遷移金属の特性 36

3.2 試料の作製と構造評価 37

3.3 Mössbauer 分光実験 42

3.3.1 ^{57}Fe による Mössbauer 分光の原理 42

3.3.2 実験結果およびその考察 47

4 X 線吸収分光法による電子状態の研究 50

4.1 XANES 測定 50

4.1.1 BL-10B および BL-7C の概要 50

4.1.2 測定前の調整と測定 52

4.2 XANES の結果と考察 55

4.2.1 Monoxides の XANES スペクトル 57

4.2.2 コランダム型構造酸化物 の XANES スペクトル ····· 60
4.2.3 Fe 酸化物 の XANES スペクトル ····· 62
4.2.4 金属性 Fe 化合物 の XANES スペクトル ····· 68
4.3 XMCD 測定 ····· 74
4.3.1 BL-28B の概要 ····· 74
4.3.2 測定と測定条件 ····· 77
4.4 XMCD の結果と考察 ····· 79
4.4.1 純 Fe, Co および Ni の XMCD ····· 80
4.4.2 酸化物フェライトの XMCD ····· 88
4.4.3 Fe 化合物における Fe K-吸収端 XMCD ····· 107
4.5 多電子励起 ····· 117
4.5.1 Fe K-吸収端 での MEE ····· 122
4.5.2 3d-TM K-吸収端 での MEE ····· 124
4.5.3 XMCD-MEE のメカニズム ····· 132

5 偏光変調 XMCD 測定 135
5.1 SPring-8 BL39XU ····· 135
5.1.1 真空封止型直線アンジュレータ ····· 135
5.1.2 回転傾斜型 2 結晶分光器 ····· 139
5.1.3 高調波除去ミラー ····· 141
5.1.4 透過型ダイヤモンド移相子 ····· 142
5.2 透過型移相子による円偏光変調法の確立 ····· 146
5.2.1 円偏光変調 XMCD の測定 ····· 148
5.2.2 測定前調整と測定条件 ····· 152
5.3 XMCD の結果と考察 ····· 155
5.3.1 スピネル型フェライトの K-吸収端 XMCD ····· 155
5.3.2 Mn および Fe 化合物 K-吸収端 XMCD ····· 168
5.3.3 多電子励起 ····· 174

6 結論 182

謝辞 185

参考文献 186

Abstract

$3d$ 遷移金属 ($3d$-TM) 化合物における K-吸収端の X 線近吸収端構造 (XANES) および X 線磁気円二色性 (XMCD) を利用して $3d$ -TM の電子状態および磁気状態について調べた．この X 線吸収分光法の特長を活かすことによって，$3d$-TM 化合物の多様な磁気的性質を電子状態の観点から考察した．

$3d$-TM イオンおよび配位子を変化させたときの $3d$-TM および酸素の K-吸収端 XANES スペクトルの系統的な変化から，吸収端近傍の構造は TM イオンの $3d$ 電子状態を強く反映していることを見出した．

スピネル型フェライト MFe_2O_4 (M = Cr ~ Cu) における XMCD の系統的な変化から，サイトによる寄与を分離した．また，金属性 Fe 化合物の XMCD では配位子からの電荷移動による Fe の電子配置の変化を議論した．さらに，K-吸収端に対する磁気光学総和則の適用によって，$4p$ 軌道磁気モーメントを求め，酸化物と金属性化合物では互いに反対符号を持つことが明らになった．

XMCD スペクトル中に観測される多電子励起 (MEE) シグナルに対する系統的な変化から，MEE の特徴を捉えることによってその機構の解明を行った．エネルギー位置，強度，幅等の特徴から shake-up 過程に付随する $3p \rightarrow 4p$ 単極遷移は否定され，終状態が $(1s)^1(3p)^5(3d)^{n+2}$ で表される super Coster-Kronig 遷移であることを提案し，実験的にそれを立証した．

X 線吸収分光法を利用して電子状態を議論するためには，エネルギー分解能および統計精度の点で第三世代放射光の利用が適している．そこで SPring-8 BL39XU において透過型移相子とピエゾ素子およびロックイン検出法の組み合わせによる「偏光変調法」XMCD 測定を確立した．エネルギー分解能および統計精度に格段の向上が得られ，XMCD スペクトルに新たな微細構造が観測された．これによって，電子状態や磁気状態の詳細を議論することが可能となる．

第1章

序論

$3d$ 遷移金属および $4f$ 希土類元素を含む化合物は，非常に変化に富んだ磁性を示す．光磁気記録媒体，光通信素子，高性能永久磁石など様々な磁性体が現代社会に広く浸透しているが，これらの材料の多くが $3d$ 遷移金属あるいは $4f$ 希土類元素を含む化合物磁性体であり，材料科学の基礎を成している．一方，局在電子系と遍歴電子系の論争，結晶場理論，強相関電子系などの磁性理論の発展もまたこれらの磁性体を舞台として行われた．現在，磁性物理学は物性物理学の中で大きな分野を成している．また，化合物の磁性発現の機構，磁気的配列の仕方，温度・磁場・圧力による相転移などの基本的な物性研究に加えて，人工格子多層膜の磁性は広範な応用への展開を示している．近年，磁気工学は半導体工学と肩を並べるほどに盛んである．このような遷移金属や希土類化合物に対する物性研究は数多く行われており，複雑多岐な性質を持つ化合物磁性の解明に貢献しているが，局所的な電子状態というミクロな観点からの研究は十分とは言えない．

一方で，近年，放射光 X 線の特長である高輝度，波長可変性，偏光特性等を利用した物性研究が盛んに行われている．放射光を利用した研究は，基礎物理学・化学はもちろんのこと，半導体工学，金属工学，工業化学，地球科学，医学，生命科学と多岐にわたっており，これからの応用分野における研究には欠くことのできないものとなっている．特に放射光を用いた X 線吸収微細構造による分光法は，様々な物質の局所的な構造を研究する手段として発展してきた．その中でも，X 線近吸収端構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure ; XANES) は吸収原子の非占有電子状態および原子の空間分布に関する情報を与える．これは内殻電子が X 線を吸収することによって外殻へ励起された際に生じた内殻正孔と外殻電子が相関を持ち，様々な物性を引き起こす主原因である外殻電子の状態を反

映するために，化合物の物性を電子状態の観点から探究する手法として有用である．しかし，XANES スペクトルの解析方法は未だ確立していない．スペクトルを通して電子状態を議論するためには，理論計算に頼るか，実験的な立場からスペクトルの系統的な変化を追う必要がある．

また，放射光の偏光特性を活かした実験手法の一つに，円偏光 X 線を利用した X 線磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism ; XMCD) という磁気光学効果を用いた研究がある．これは強磁性体およびフェリ磁性体に対して左右円偏光による吸収量に相違が見られるという現象であり，この XMCD から得られる情報は，内殻電子の非占有状態への励起に伴う磁性体の局所的なスピン・電子状態である．したがって，強磁性を示す化合物に対して XMCD を適用することによって，電子状態というミクロな観点から化合物磁性を議論することが可能になる．

XMCD は 1987 年に Schütz らによって純 Fe の K-吸収端で初めて観測された[1]．それ以来，真空紫外領域から軟 X 線領域，硬 X 線領域に至る様々な元素の吸収端で磁気円二色性の測定がなされている[2-10]．特に軟 X 線領域には $3d$ 遷移金属の L-吸収端，希土類元素の M-吸収端が存在するため，磁性を担っている $3d$ 電子や $4f$ 電子の情報を直接的に得ることができる．また，Carra と Thole [11,12] によって導かれた磁気光学総和則によって，磁気モーメントを軌道とスピンの成分に分離することが可能になった．しかし，この総和則は始状態にスピン・軌道相互作用を持つ系に対してのみ応用できるため，L- および M-吸収端で適用可能である．その有効性と適用限界が理論的にも議論されている．

このように XMCD の磁性研究への適用は，磁性の担い手である d 電子や f 電子に集中されることが多いが，磁性発現に対する p 電子の役割も無視できない．O_2 分子は磁気モーメントを持ち，最近見出されているいくつかの有機磁性体も p 電子が磁性発生に関わっている．したがって，$3d$ 遷移金属の $4p$ 電子の果たす役割も重要である．また，化合物を形成した場合，結合に関与する配位子の p 電子との混成による $3d$ 電子と $4p$ 電子との相関も磁性を議論する上で重要である．始状態にスピン・軌道相互作用が存在しない K-吸収端に対する磁気光学総和則も Igarashi と Hirai によって提案された[13,14]．これによって $4p$ 状態の軌道磁気モーメントの値を見積もることが可であるが，この総和則に対しても有効性と適用限界が議論になっている．

岡山大学理学部物理学科では，以前から硬 X 線領域を中心とした遷移金属および希土類化合物・合金における XMCD スペクトルを数多く報告してきた[15-19]．そ

の中でHarada と Kotani [20,21] はクラスターモデルによる理論計算を行い，ガーネット型フェライトの Fe K-吸収端 XMCD スペクトルを再現することに成功した．また，Matsuyama[22] により希土類化合物の L-吸収端XMCD の系統的な説明に成功している．このように理論的な面からも次第に XMCD の解釈が与えられるようになりつつある．しかし K-吸収端 XMCD スペクトルに関して言えばその解釈はまだ十分に進展していない．したがって，K-吸収端 XMCD に対する実験データを蓄積することによって，理解が進むことが期待される．

XANES および XMCD は以下のような特長を有しているので，遷移金属や希土類化合物の局所的な電子状態を研究する上で有力な方法である．

- 元素選択性： 吸収端を選ぶことによって，特定の元素についての情報を得ることができる．
- 電子殻選択性： 光吸収は主に電気双極遷移によって支配されるので，電子殻を選択できる．
- 角運動量に敏感： XMCD は軌道角運動量に敏感な測定方法であるから，スピン・軌道相互作用を通して磁気モーメントから軌道とスピンの成分に分けることができる．

したがって，XANES や XMCD の測定は遷移金属や希土類化合物に対する電子相関の研究や磁気状態の研究に適しているといえる．本研究では特に $3d$ 遷移金属化合物に着目して，磁性原子の電子状態を局在性と遍歴性の立場から考察する．そのためには確立していない XANE および XMCD スペクトルに対する解釈を与える必要がある．これを実現するためには，

1. $3d$ 遷移金属を変化させた場合
2. 配位子を変化させた場合

のスペクトルの系統的な変化を調べることが有用であると考える．これによって，変化に富んだ化合物磁性の挙動を電子状態の視点から解釈を与えることができる．

本研究の目的は以下の 3 つに大別される．

1. $3d$ 遷移金属化合物の XANES 測定

   $3d$ 遷移金属および配位子を変化させた場合の吸収スペクトルの系統的な変化から遷移金属原子の電子状態の変化を調べる．

2. 強磁性 $3d$ 遷移金属化合物の XMCD 測定

   $3d$ 遷移金属および配位子を変化させた場合の XMCD スペクトルの系統的な変化から遷移金属原子の磁気状態の変化を電子状態の観点から調べる.

3. 二次光学過程の一つである多電子励起状態について

   これまであまり明らかにされていない多電子励起の機構を解明するために, XMCD スペクトルが有用であることを示し, K-吸収端で観測される多電子励起の機構を明らかにする.

以上の目的のために, $3d$ 遷移金属化合物における K-吸収端でのXANES および XMCD 測定を, それぞれ高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光施設 (Photon Factory ; PF) のビームラインBL-7C, 10B および BL-28B で行った.

ところが, 電子状態を議論する上で, PF のような第二世代の放射光では統計精度や分解能のに限界があり, 定量的な議論を行うことが難しいことがわかった. したがって, さらに高分解能・高精度の XMCD スペクトルの測定が必要とされる. これを実現するために, 1997 年 10 月から稼動しはじめた第三世代大型放射光施設 SPring-8 の低エミッタンス・高輝度の特長を利用した新しい測定手法を開発する. すなわち, SPring-8 BL39XU で開発された「偏光変調法」による XMCD では, これまで観測されなかった微弱信号の検出が可能になり, 微細構造を含めた電子状態の詳細な議論が可能となる. これによって今後, 化合物磁性に対する局所的な電子状態の解明に大きく貢献することが期待される.

本論文は以下のように構成されている.

第 2 章では, XMCDの現象論から理論的な考察まで, 最近の研究を含めて紹介する. 第 3 章では, 測定に用いた試料の特徴, 作成方法を述べ, 試料の評価を行う. 第 4 章では, KEK PF で得られた XANES および XMCD の実験結果を示し, スペクトルの強度や形状に着目して定性的な観点および半定量的な観点から電子状態についての議論を行う. また, XMCD スペクトル中に観測される多電子励起スペクトルについての特徴を調べ, そのメカニズムを解明する. 第 5 章では, SPring-8 BL39XU で開発された「偏光変調法」について述べ, 新しく得られた高分解能・高精度 XMCD スペクトルを示す. そして PF のデータとの比較から微細構造を通して電子状態の詳細について議論する. 第 6 章では, 本研究の結論を述べ, 今後の X 線吸収分光に対する展望について述べる.

第2章

理論的背景

2.1 XMCD の現象論

X 線磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism ; XMCD) は，X 線領域での円偏光を利用した磁気円二色性である．磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism ; MCD) は磁気光学効果の 1 種であり，磁性体の左円偏光と右円偏光に対する吸収係数の相違として得られる，磁気光学効果は現象論的には誘電率テンソルの非対角成分から生じる[23]と説明されているが，量子論では電子状態間の光学遷移として記述される．電気双極遷移 (Electric dipole transition ; E1 遷移) が支配的であるならば，次の選択則にしたがって遷移が起こる．

$$\Delta J = 0, \pm 1 \qquad (0 \leftrightarrow 0 \ : \ forbidden) \tag{2.1}$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \qquad (0 \leftrightarrow 0 \ : \ forbidden) \tag{2.2}$$

$$\Delta S = 0 \tag{2.3}$$

$$\Delta M = \pm 1 \tag{2.4}$$

もし，遷移確率に不均衡がある場合や励起状態の分布関数に不均衡があったり，エネルギーに差が生じる場合には吸収係数に差が観測される．

図 2.1 は，$3d$ 遷移金属の $L_{3,2}$-吸収端における遷移の様子を示している．$L_{3,2}$-吸収端では，始状態の内殻 $2p$ 軌道がスピン・軌道相互作用を受けて分裂しており，さらに終状態が直接磁性を担う非占有 $3d$ 軌道で局在しているために，MCD の現象は理解しやすい．例えば，スピン磁気モーメントだけが存在する強磁性体

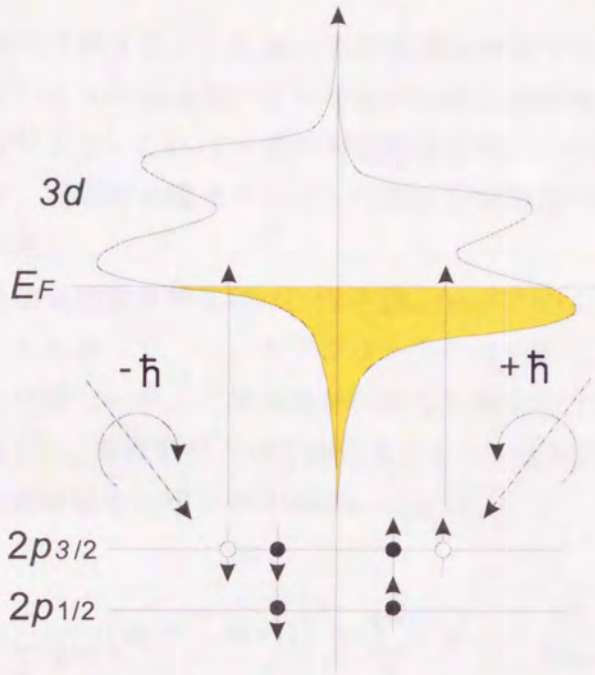


図 2.1: $L_{2,3}$-吸収端における電子遷移の様子.

ではその遷移確率をClebsch-Gordan 係数を計算することによって，MCD スペクトルの積分強度比が $I(L_3) : I(L_2) = -1 : 1$ になることが容易に示される[24-26]. また，スピン，軌道磁気モーメント両方が存在する場合，軌道磁気モーメントのスピン磁気モーメントに対する相対的な大きさが，L_3，L_2-吸収端での MCD スペクトルの正負のアンバランスに反映されることがわかる.

これに対して，K-吸収端ではスピン・軌道相互作用の存在しない内殻 $1s$ 軌道からの遷移であり，さらに遷移先の非占有 $4p$ 軌道が非局在で分極が小さいため，$4p$ 状態に関する複雑なバンド計算や局在している $3d$ 軌道との混成状態を考慮に入れる必要があり，その解釈は難しい.

2.2 X 線と電子の相互作用

X 線が物質に入射すると，X 線の振動電場は物質中の電子に双極子的な振動を誘起する．そのときの加速度によって電子は同じ振動数の光子を球面波として周囲の空間に放射する．これはX線の振動電場と電子の相互作用とみなすことができる．さらに，電磁波と電子スピンとの間にも相対論的な相互作用が存在することが指摘された．

X 線による磁気的散乱断面積は，因子 $(\hbar\omega/mc^2)^2$ のために中性子散乱断面積よりも小さい．したがって，バックグラウンドの電荷散乱のためにこれらの効果を観測することは難しいが，干渉効果を利用して磁気的な散乱効果を取り出すことができる．以下に，電荷散乱との干渉効果としての磁気的散乱断面積を示す[27-29]．量子化された電磁場中の電子の Hamiltonian は，

$$
\begin{aligned}
H &= \sum_j \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}_j - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)\right)^2 + \sum_{ij} V(\boldsymbol{r}_{ij}) - \frac{e\hbar}{2mc}\sum_j \boldsymbol{S}_j \cdot \nabla \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j) \\
&\quad - \frac{e\hbar}{2(mc)^2}\sum_j \boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}_j) \times \left(\boldsymbol{p}_j - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)\right) \\
&\quad + \sum_{\kappa\lambda} \hbar\omega_k \left(C^+(\kappa\lambda)C(\kappa\lambda) + \frac{1}{2}\right)
\end{aligned} \tag{2.5}
$$

と表される．ここで，$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ はベクトルポテンシャルであり，$C^+(\kappa\lambda), C(\kappa\lambda)$ は光子の生成・消滅演算子，$\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{S}$ はそれぞれ電子の位置ベクトル，運動量，スピンであり，j についての和は原子内のすべての電子について行う．電場ベクトル $\boldsymbol{E}$ に対して，

$$
\boldsymbol{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{A}} \tag{2.6}
$$

を利用して Hamiltonian を計算し，スピン・軌道相互作用を表す項については，$(v/c)^2$ より寄与の小さい $\boldsymbol{A}$ の 1 次の項を無視し，$\boldsymbol{A}$ の 2 次の項と $\boldsymbol{A}$ に依存しない項を残す．このとき，上記 Hamiltonian は次のようになる．

$$
H = H_0 + H_R + H' \tag{2.7}
$$

ここで,

$$
\begin{aligned}
H_0 &= \sum_j \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_j^2 + \sum_{ij} V(\boldsymbol{r}_{ij}) + \frac{e\hbar}{2(mc)^2}\sum_j \boldsymbol{S}_j \cdot (\nabla\phi_j \times \boldsymbol{p}_j) && (2.8)\\
H_R &= \sum_{\kappa\lambda} \hbar\omega_k (C^+(\kappa\lambda)C(\kappa\lambda) + \frac{1}{2}) && (2.9)\\
H' &= H_1' + H_2' + H_3' + H_4' && (2.10)\\
& H_1' \equiv \frac{e^2}{2mc^2}\sum_j \{\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)\}^2 && (2.11)\\
& H_2' \equiv -\frac{e^2}{mc}\sum_j \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)\cdot \boldsymbol{p}_j && (2.12)\\
& H_3' \equiv -\frac{e\hbar}{mc}\sum_j \boldsymbol{S}_j \cdot [\nabla \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)] && (2.13)\\
& H_4' \equiv -\frac{e\hbar}{2(mc)^2}\cdot\frac{e^2}{c^2}\sum_j \boldsymbol{S}_j \cdot [\dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}_j) \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j)] && (2.14)
\end{aligned}
$$

以下，電子系と電磁場の相互作用を表す摂動 H' の各項についての簡単な説明を行う.

H_1':Thomson 散乱　入射光子のエネルギーが電子の束縛エネルギーよりも十分大きく，電子の静止エネルギー mc^2 よりも十分小さい場合，この項が効いてくる.

H_2':正常 Zeeman 項　磁場中の原子が放出する X 線のスペクトルがいくつかの線に分裂する現象で，磁場が摂動として加えられた場合，軌道量子数の縮退が解けエネルギー準位が分裂する.

H_3':異常 Zeeman 項　磁場によってスピンの縮退が解け，エネルギー準位がさらに分裂する現象である．ベクトルポテンシャルの空間的な回転により生じる磁場とスピン磁気モーメントの相互作用を意味する.

H_4':　ベクトルポテンシャルの時間的な回転により生じる磁場とスピン磁気モーメントの相互作用を意味する.

ベクトルポテンシャルを次のように拡張する.

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \sum_{q\sigma} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_q} \right)^{1/2} [\boldsymbol{\epsilon}(\boldsymbol{q}\sigma)c(\boldsymbol{q}\sigma)e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} + \boldsymbol{\epsilon}^*(\boldsymbol{q}\sigma)c^+(\boldsymbol{q}\sigma)e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}] \tag{2.15}$$

ここで, V は量子化された体積, σ は波数 $\boldsymbol{q}$ の波の 2 つの偏光方向を示す指標である. また, $\boldsymbol{\epsilon}(\boldsymbol{q}\sigma)$ はそれに対応する偏光の単位ベクトルである. 電磁波は横波であるから,

$$\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(\boldsymbol{q}\sigma) = 0 \tag{2.16}$$

である.

次に散乱断面積を

- 固体系の量子状態を $|a>$ で表すと, これはエネルギー E_a で表される Hamiltonian H_0 の固有状態である. そこに光子 $\boldsymbol{k}\lambda$ 1 個が存在する.
- H'によって遷移確率を計算するとき, 光子$\boldsymbol{k}'\lambda'$ をもつ状態 $|b>$ へ遷移する.

という仮定と, 単位時間あたりの遷移確率 (Fermi の黄金律)

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| < f|H'|i > + \sum_n \frac{< f|H'|n >< n|H'|i >}{E_i - E_n} \right|^2 \cdot \delta(E_i - E_f) \tag{2.17}$$

を用いてを計算すると,

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'} \right)_{\substack{a \to b \\ \lambda \to \lambda'}} \\
= &\left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left| \left\langle b \left| \sum_j e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j} \right| a \right\rangle \boldsymbol{\epsilon}' \cdot \boldsymbol{\epsilon} \right. \\
&-i\frac{\hbar\omega}{mc^2} \left\langle b \left| \sum_j e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j} \boldsymbol{S}_j \right| a \right\rangle \boldsymbol{\epsilon}' \times \boldsymbol{\epsilon} \\
&+\frac{\hbar^2}{m} \sum_c \sum_{ij} \left(\frac{\left\langle b \left| \left(\frac{\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}_i}{\hbar} - i(\boldsymbol{k}' \times \boldsymbol{\epsilon}') \cdot \boldsymbol{S}_i \right) e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_i} \right| c \right\rangle \left\langle c \left| \left(\frac{\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}_j}{\hbar} + i(\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \boldsymbol{S}_j \right) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j} \right| a \right\rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega_k - i\Gamma_c/2} \right. \\
&\left. \left. \frac{\left\langle b \left| \left(\frac{\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}_j}{\hbar} + i(\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \boldsymbol{S}_j \right) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j} \right| c \right\rangle \left\langle c \left| \left(\frac{\boldsymbol{\epsilon}'\cdot\boldsymbol{p}_i}{\hbar} - i(\boldsymbol{k}' \times \boldsymbol{\epsilon}') \cdot \boldsymbol{S}_i \right) e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_i} \right| a \right\rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega_{k'}} \right) \right|^2 \\
&\times\delta(E_a - E_b + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'})
\end{aligned} \tag{2.18}$$

が得られる．磁気的な散乱を導くために，$\omega_{k'} - \omega_k \gg (E_a - E_c)/\hbar$ と仮定する．このとき，式 (2.18) は近似的に次のように計算される．

$$\begin{aligned}\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega' dE'}\right)_{\substack{a\to b\\ \lambda\to\lambda'}} &= \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left|\left\langle b\left|\sum_j e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j}\right|a\right\rangle \boldsymbol{\epsilon}'\cdot\boldsymbol{\epsilon}\right. \\ &\quad \left. -i\frac{\hbar\omega}{mc^2}\left\langle b\left|\sum_j e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j}\left(i\frac{\boldsymbol{K}\times\boldsymbol{p}_j}{\hbar k^2}\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{S}_j\cdot\boldsymbol{B}\right)\right|a\right\rangle\right|^2 \\ &\quad \times\delta(E_a - E_b + \hbar\omega_k - \hbar\omega_{k'}) \end{aligned} \tag{2.19}$$

ここで，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{A} &= \boldsymbol{\epsilon}'\times\boldsymbol{\epsilon} \\ \boldsymbol{B} &= \boldsymbol{\epsilon}'\times\boldsymbol{\epsilon} + (\boldsymbol{k}'\times\boldsymbol{\epsilon})(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\epsilon}) - (\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{\epsilon})(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\epsilon}') - (\boldsymbol{k}'\times\boldsymbol{\epsilon})\times(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{\epsilon})\end{aligned}$$

式 (2.19) の第 1 項は通常の電荷散乱（Thomson 散乱）であり，第 2 項が磁気的な散乱を表す．磁気的な散乱を表す項に虚数因子 i がついているため，この干渉は偏極ベクトルが複素数（円偏光）であり，構造が中心対称性を持たないときに起こることがわかる．

2.3 XMCD の理論

XMCD の理論的背景を多重極遷移を考慮した非相対論的な理論に基づいて示す[30]．磁気的な相互作用を表す Hamiltonian は

$$H_{int} = -\sum_j \frac{e}{mc}\boldsymbol{p}_j \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j, t) \tag{2.20}$$

である．ここで，m，$\boldsymbol{p}$ はそれぞれ電子の質量および運動量である．また，電気 2^L 重極遷移に対する吸収係数は次式に比例する．

$$W_{EL} = 4\pi\lambda \sum_{M=-L}^{L} |\hat{\boldsymbol{e}} \cdot \boldsymbol{Y}_{LM}^{(el)}(\hat{\boldsymbol{k}})|^2 w_{LM}^{(el)}(k) \tag{2.21}$$

ここで，$\hat{\boldsymbol{k}}$，$\hat{\boldsymbol{e}}$ はそれぞれ光子の運動量方向の単位ベクトル，偏光状態を表す単位ベクトルである．また，基底状態を $|\alpha>$，励起状態を $|\eta>$ で表すとすれば，

$$w_{LM}^{(el)}(k) = \frac{8\pi^2}{\lambda}\sum_{\eta}\frac{L+1}{L}k^{2L}|<\eta|Q_{LM}^{(el)}|\alpha>|^2\delta(E_\eta - E_\alpha - E) \tag{2.22}$$

ただし，$Q_{LM}^{(el)}$ は電気多重極遷移の演算子であり，

$$Q_{LM}^{(el)} = -\frac{e}{(2L+1)!!}\sum_j r_j^L Y_{LM}(\hat{\boldsymbol{r}}_j) \tag{2.23}$$

である．また，$kr \ll 1$ および $T = 0$ を仮定している．

E1 遷移および電気四重極遷移 (Electric quadropole transition ; E2 transition) による寄与 W_{E1}，W_{E2} は，

$$\begin{aligned} W_{E1} &= \frac{3}{4}\lambda\{w_{11}^{(el)} + w_{1-1}^{(el)} - i(\hat{\boldsymbol{e}}^* \times \hat{\boldsymbol{e}}) \cdot \hat{\boldsymbol{z}}(w_{11}^{(el)} - w_{1-1}^{(el)}) \\ &\quad + |\hat{\boldsymbol{e}} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}|^2(2w_{10}^{(el)} - w_{11}^{(el)} - w_{1-1}^{(el)})\} \\ W_{E2} &= \frac{5}{4}\lambda\{w_{22}^{(el)} + w_{2-2}^{(el)} + i(\hat{\boldsymbol{e}}^* \times \hat{\boldsymbol{e}}) \cdot \hat{\boldsymbol{z}}[w_{22}^{(el)} - w_{2-2}^{(el)} \\ &\quad - [|\hat{\boldsymbol{e}} \cdot \hat{\boldsymbol{z}}|^2][(w_{22}^{(el)} + w_{2-2}^{(el)}] \end{aligned} \tag{2.24}$$

$$
\begin{aligned}
&-i[(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{z}})^2(\hat{\boldsymbol{e}}^*\times\hat{\boldsymbol{e}})\cdot\hat{\boldsymbol{z}}][(w_{22}^{(el)}-w_{2-2}^{(el)})-(w_{21}^{(el)}-w_{2-1}^{(el)})]\\
&-2(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{z}})\mathrm{Im}[(\hat{\boldsymbol{e}}^*\cdot\hat{\boldsymbol{z}})(\hat{\boldsymbol{k}}\times\hat{\boldsymbol{e}})\cdot\hat{\boldsymbol{z}}](w_{21}^{(el)}-w_{2-1}^{(el)})\\
&+(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{z}})^2|\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{z}}|^2[2w_{20}^{(el)}-4(w_{21}^{(el)}+w_{2-1}^{(el)})-(w_{22}^{el}+w_{2-2}^{(el)})]\}
\end{aligned}
\tag{2.25}
$$

と表される．ここで，$\hat{\boldsymbol{z}}$ は磁性イオンの量子化軸方向を表している．これらの式 (2.25)，(2.25) は $\hat{\boldsymbol{z}}$ の奇数次，偶数次の項にわけて考えることができるが，円偏光X線の吸収に寄与するのは $\hat{\boldsymbol{z}}$ の奇数次の項である．いま，円偏光の偏光ベクトルを

$$
\hat{\boldsymbol{e}}^{(\pm)}=\mp\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{\boldsymbol{e}}_1\pm\hat{\boldsymbol{e}}_2) \tag{2.26}
$$

と定義すると，左右円偏光による吸収の差は次のようになる．

$$
\begin{aligned}
\Delta W_{E1} &= W_{E1}(\hat{\boldsymbol{e}}^{(+)}-\hat{\boldsymbol{e}}^{(-)})\\
&= \frac{3}{2}\lambda(\hat{\boldsymbol{e}}_1\times\hat{\boldsymbol{e}}_2)\cdot\hat{\boldsymbol{z}}(w_{11}^{(el)}-w_{1-1}^{(el)})
\end{aligned}
\tag{2.27}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta W_{E2} &= W_{E2}(\hat{\boldsymbol{e}}^{(+)}-\hat{\boldsymbol{e}}^{(-)})\\
&= -\frac{5}{2}\lambda\{(\hat{\boldsymbol{e}}_1\times\hat{\boldsymbol{e}}_2)\cdot\hat{\boldsymbol{z}}\{[1-(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{z}})^2](w_{22}^{(el)}-w_{2-2}^{(el)})+(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{z}})^2(w_{21}^{(el)}-w_{2-1}^{(el)})\}\\
&\quad -(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{z}})[(\hat{\boldsymbol{e}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{z}})(\hat{\boldsymbol{k}}\times\hat{\boldsymbol{e}}_2)\cdot\hat{\boldsymbol{z}}-(\hat{\boldsymbol{e}}_2\cdot\hat{\boldsymbol{z}})(\hat{\boldsymbol{k}}\times\hat{\boldsymbol{e}}_1)\cdot\hat{\boldsymbol{z}}](w_{21}^{(el)}-w_{2-1}^{(el)})\}
\end{aligned}
\tag{2.28}
$$

したがって，磁気円二色性はスピン・軌道相互作用と伝導バンドの交換分裂に依存しており，強磁性体およびフェリ磁性体の Fermi 準位近傍の空状態におけるスピン偏極を調べることができる．

2.4 K-吸収端における XMCD の理論

ガーネット型フェライトの Fe K-吸収端での XMCD スペクトルの理論的解析は，Harada と Kotani によって初めて行われた[20]．彼らは多重効果を無視した 1 電子近似による解析を行っている．XMCD が観測されるためには，始状態もしくは終状態にスピン・軌道相互作用が存在することが不可欠である．K-吸収端では，内殻 $1s$ 軌道からの遷移であり，始状態にスピン・軌道相互作用は存在しない．しかし，XMCD スペクトルが観測されており，終状態にスピン・軌道相互作用が存在することを考えなければならない．Harada と Kotani の理論では，配位子の O $2p$ 軌道を介して Fe の $4p$ 軌道と $3d$ 軌道とが混成し，それによって $3d$ 軌道への遷移が可能になる．したがって，終状態の $3d$ 軌道がスピン・軌道相互作用によって分離するために，XMCD スペクトルが観測される．ただし，分裂した準位は 0.1 eV 程度であっても，吸収の差をとる XMCD では 1.0 eV の広がりとして観測される (図2.2 参照)．以下，Harada と Kotani らによる理論の簡単な説明を行う．

用いられたモデルはクラスターモデルである．様々な実験的考察から，pre-peak の起源は $3d$ 軌道にあると考えられているので，酸素イオンに四面体的に取り囲まれた (T_d-サイト) Fe^{3+} イオンの $3d$ 軌道を正確に考える．

立方対称の結晶場により 5 重縮退した d 軌道は，3 重縮退した t_{2g} 軌道と 2 重縮退した e_g 軌道とに分裂する (図 2.3 参照)．このときの t_{2g} 軌道と e_g 軌道間のエネルギー差 $10D_q$ はパラメータとして入力される．

吸収過程は E1 遷移のみを仮定する．はじめ，$1s$ から励起された電子はすべて $4p$ に吸収されるが，その後，エネルギー的に低い $3d$ 軌道に落ちると考える．このとき，Fe 原子と結合している O 原子の結合軌道である $2p$ 軌道との間で電荷移動効果を介して，同じ Fe 原子の $3d$ 軌道と $4p$ 軌道とが混成する (図 2.4 参照)．この系に対する Hamiltonian は次のようになる．

$$
\begin{aligned}
H \;=\; & H_{3d-spin-orbit} && (3d\text{軌道のスピン・軌道相互作用}) \\
& +H_{4p-spin-orbit} && (4p\text{軌道のスピン・軌道相互作用}) \\
& +H_{3d-ligand-CT} && (3d\text{軌道と酸素}\,2p\text{軌道間の電荷移動効果}) \\
& +H_{4p-ligand-CT} && (p\text{軌道と酸素}\,2p\text{軌道間の電荷移動効果}) \\
& +H_{3d-4p-exchange} && (3d\text{軌道と}\,4p\text{軌道の交換相互作用})
\end{aligned}
$$

$$+H_{diagonal} \qquad \text{(対角成分項)} \tag{2.29}$$

対角項成分 $H_{diagonal}$ は各状態のエネルギー準位をそれぞれ表しており，多重項に関してはこの対角成分のみ考慮している．また，分子軌道，結晶場および内殻正孔ポテンシャルによる補正も施されている．交換相互作用項 $H_{3d-4p-exchange}$ は $3d$ 軌道と $4p$ 軌道の交換相互作用を表しており，強磁性体ではエネルギー的に安定になるように p 軌道と d 軌道のスピン磁気モーメントは平行になり，交換相互作用定数 J は負値をとる．交換相互作用の非対角成分のために，全体の軌道磁気モーメントは保存されるが，個々の軌道磁気モーメントは保存されない．したがって，交換相互作用とスピン軌道相互作用の両方の交換によって軌道磁気モーメントが誘起されることが可能になる．

Harada と Kotani らの最初の理論では，以下の結論を出している．

(1) pre-peak 位置での XMCD スペクトルを形成しているのは，$3d$ 軌道中の t_{2g} – t_{2g} 軌道間のスピン・相互作用である．

(2) 内殻正孔の寿命によるたたみ込みのために $3d$ スピン・軌道相互作用による準位の分裂を逆に拡大している．

(3) 酸素イオンに八面体的に取り囲まれた（O_h-サイト）Fe^{3+} イオンの XMCD スペクトルは，T_d-サイトとは逆向きの符号であり，強度はT_d-サイトのものより弱い．

しかし，main-peak 位置のつぶれたなだらかな XMCD スペクトルに対する解釈，および pre-peak 位置での分散型スペクトルのアンバランスに対する解釈はなされていない．

これに対して，Suzuki は様々なモデルに対する理論計算により，上記以外に以下の結論を出している[31]．

(1) 吸収の main-peak で XMCD スペクトルがほとんど存在しないのは，$4p$ 軌道が広がった状態密度をもったバンドになっているためである．

(2) pre-peak 位置での peak 強度比のズレは，配位子と $3d$ 軌道との電荷移動効果による結合と $3d$ 軌道のスピン・軌道相互作用による結合の組み合わせで生じている．

図 2.5 にはガーネット型フェライトの Fe K-吸収端 XMCD スペクトルの実験結果が示されている．また，これらの理論によって得られた XANES および XMCD スペクトルの結果を図 2.6 に示す．このように Harada らの理論は実験結果をよく再現していることがわかる．

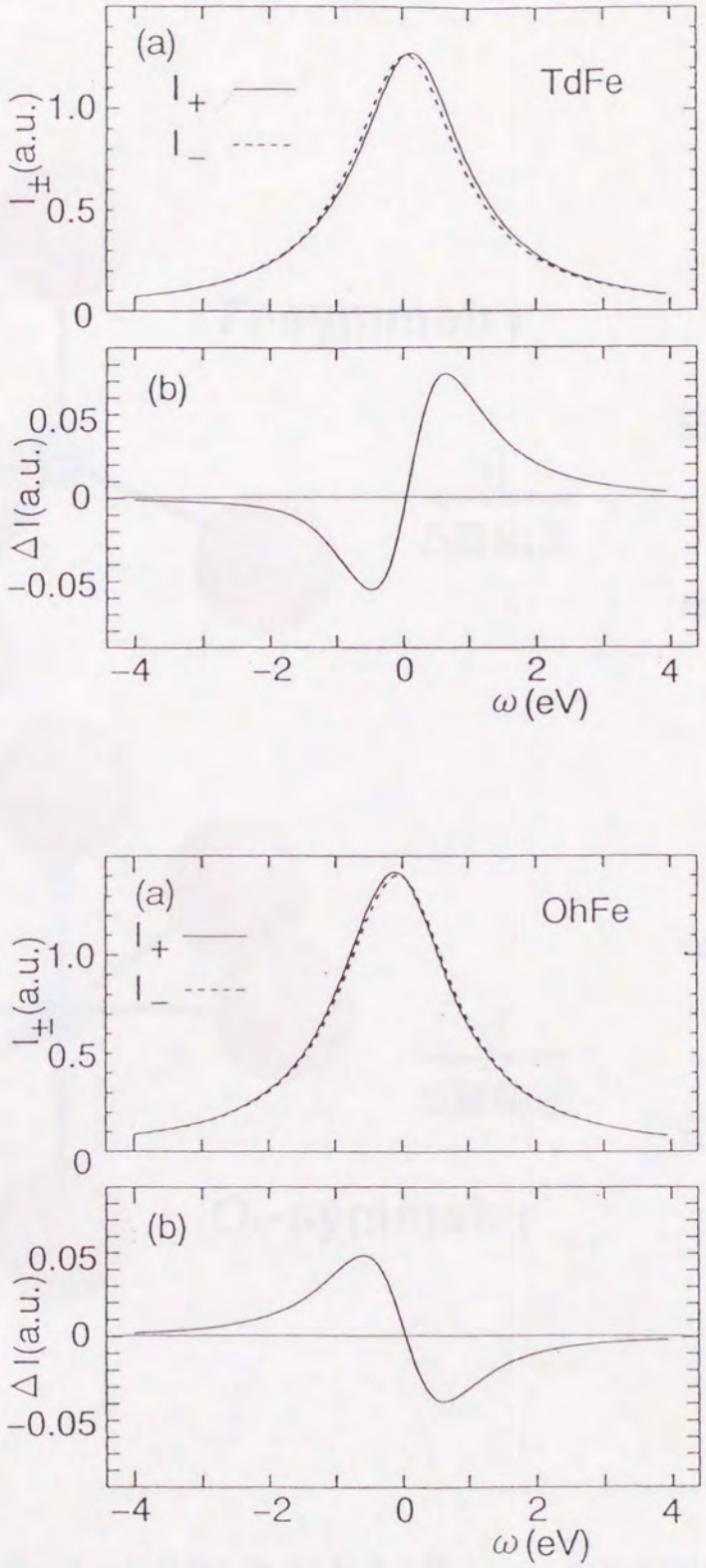


図 2.2: Harada と Kotani の理論計算によって求められたガーネット型フェライト Fe K-吸収端 XMCD (文献 [20]).

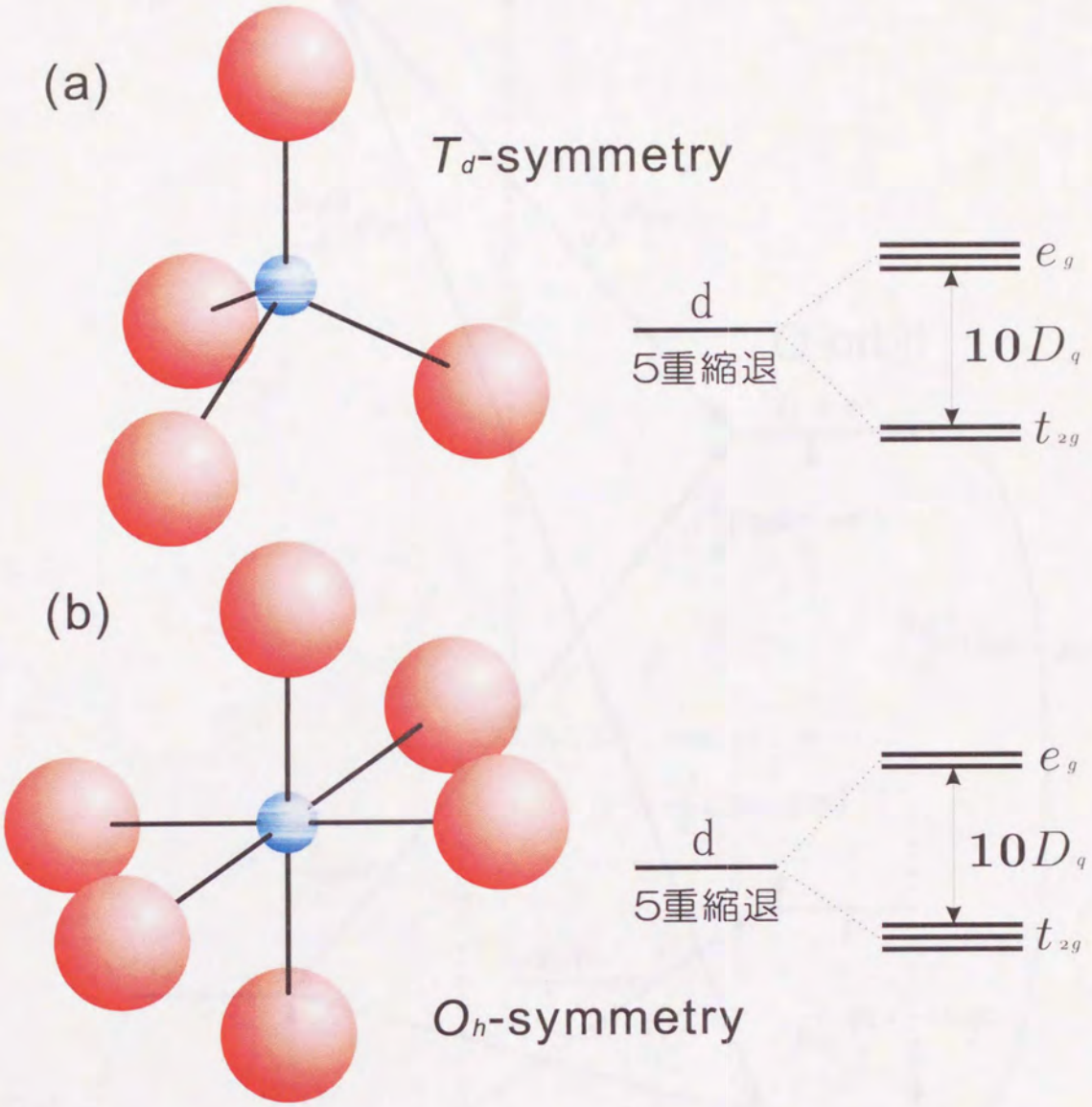


図 2.3: 結晶場によって分裂した $3d$ 軌道の様子. (a) 四面体的に酸素イオンに囲まれた場合 (T_d-サイト) と (b) 八面体的に酸素イオンに囲まれた場合 (O_h-サイト).

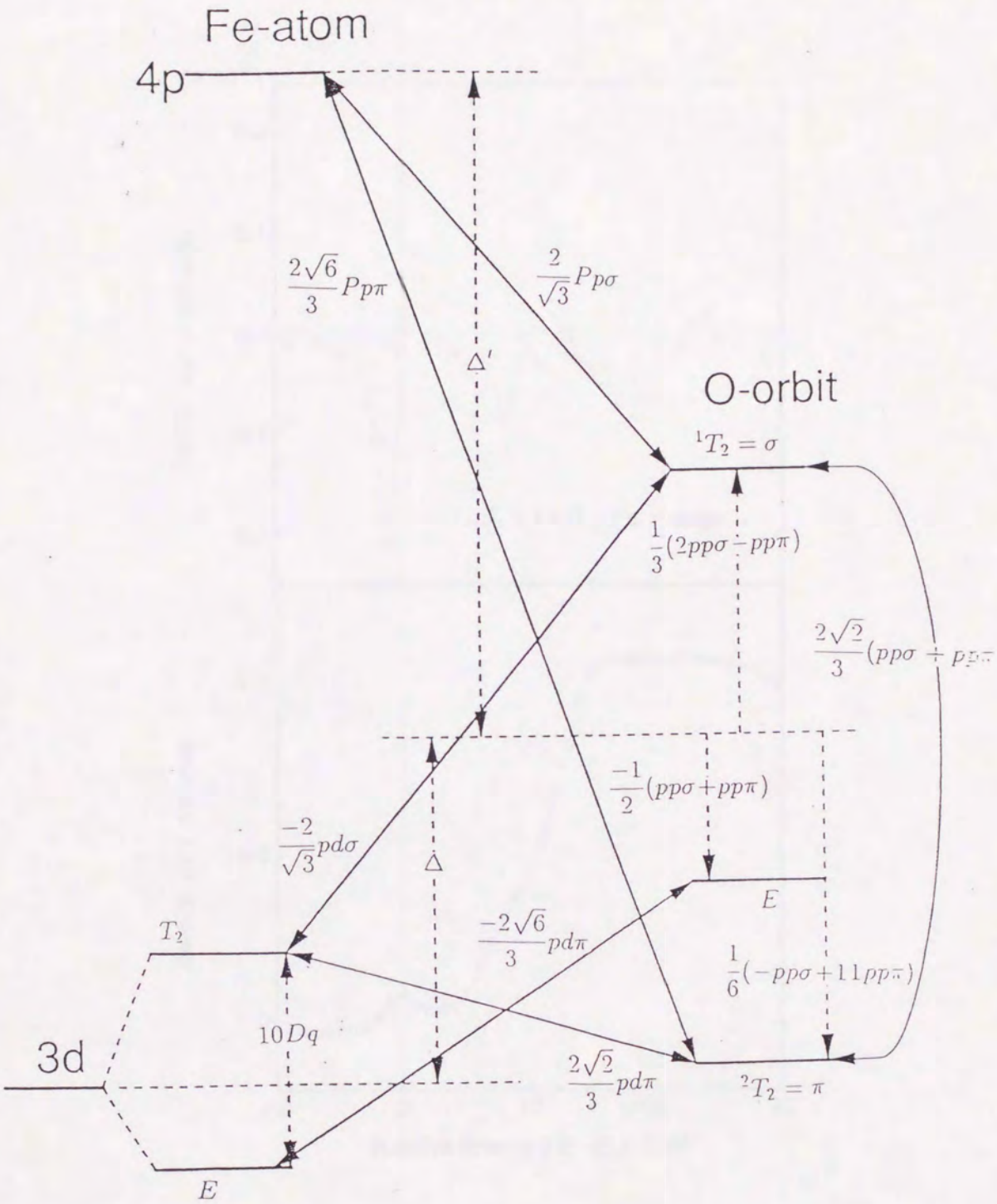


図 2.4: Fe の $3d$ および $4p$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道の混成を表した図 (文献 [31]).

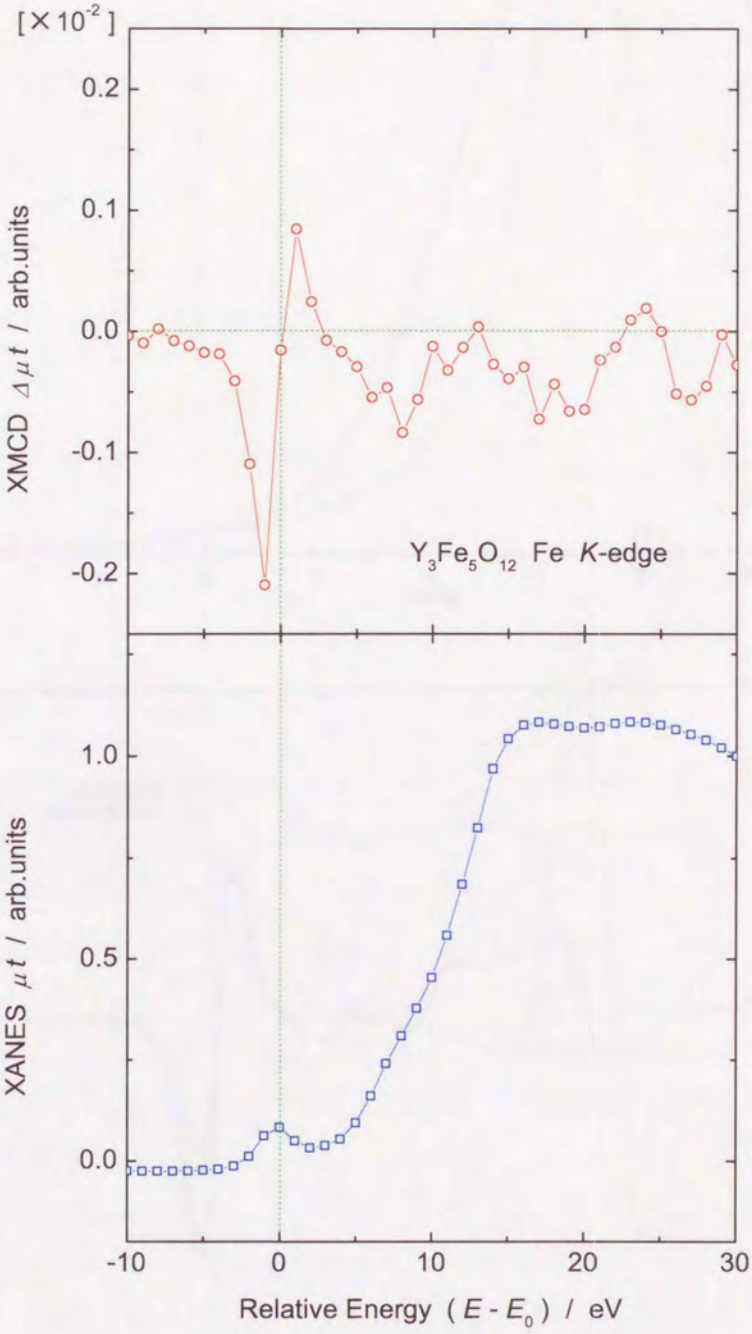
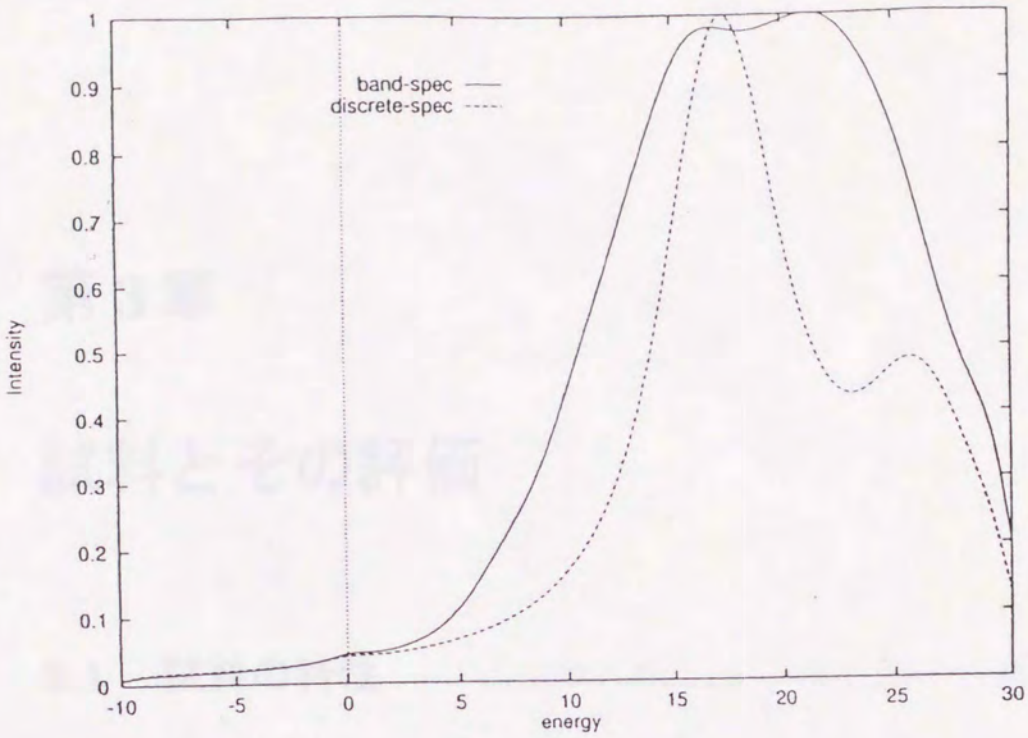


図 2.5: ガーネット型フェライトの Fe K-吸収端における (a) XANES および(b) XMCD スペクトルの実験結果.



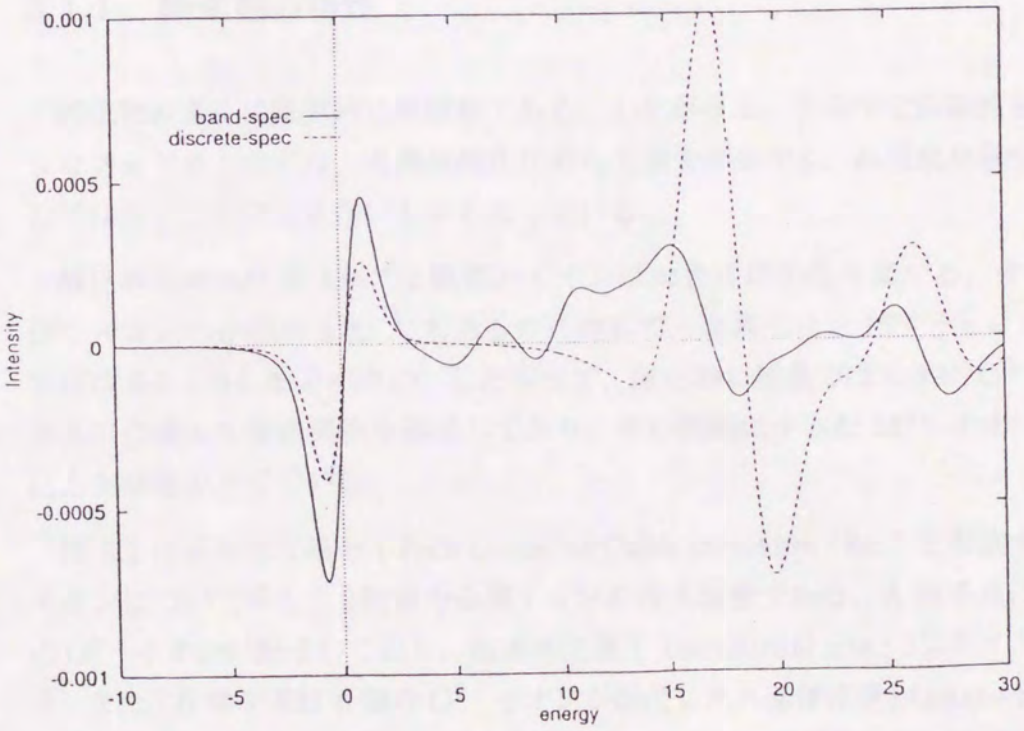


図 2.6: ガーネット型フェライトの Fe K-吸収端における (a) XANES および(b) XMCD スペクトルの計算結果 (文献 [31]).

第3章

試料とその評価

3.1 試料の特性

3.1.1 酸化物の特性

酸化物の多くは電気的に絶縁体である．したがって，その中で強磁性を示すようなフェライトなどは，高周波磁化に対して損失が少なく，高周波用磁性材料としては欠くことのできないものとなっている．

酸化物の結晶に含まれる2種類のイオンは大きさがかなり異なる．すなわち，O^{2-} イオンの半径は 1.32 Å もあるのに対して，金属イオン M^{n+} ($n = 2, 3$) の半径は 0.6 ～ 0.8 Å と小さい．したがって，酸化物の結晶では大きい O^{2-} イオンと互いに接して最密構造を形成しており，その間隙に小さな M^{n+} イオンが入り込んだ構造をとっている．

図 3.1 は面心立方格子 (Face Centered Cubic structure ; fcc) を形成する O^{2-} イオンについて示した2種類の金属イオンの侵入位置である．A 格子点には 4 個の O^{2-} イオンが配位しており，四面体位置 (Tetrahedral site ; T_d-サイト) という．また，B 格子点は 6 個の O^{2-} イオンが配位した八面体位置 (Octahedral site ; O_h-サイト) と呼ばれる．ここで取り上げる酸化物は，反強磁性体である NaCl 型酸化物，コランダム型構造をとる α-Fe_2O_3 と Cr_2O_3，フェリ磁性体であるスピネル型酸化物である．以下でそれらの結晶構造や磁気構造等の化学的および物理的性質について説明する．

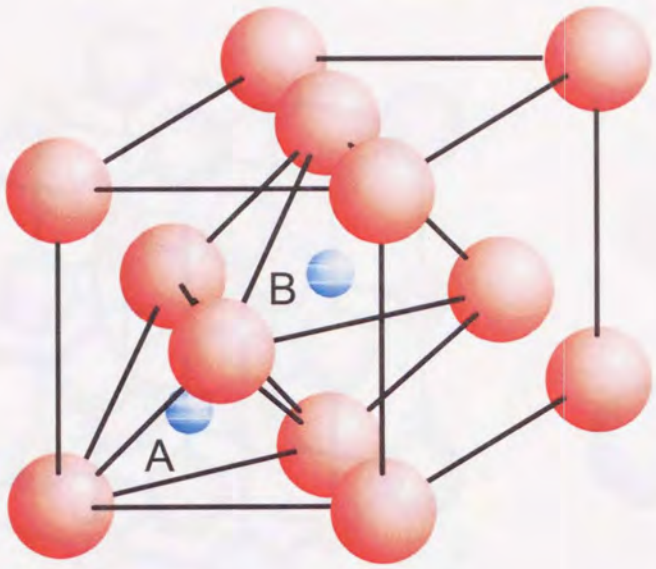


図 3.1: 面心立方格子における (A) 四面体配置 (T_d-サイト) と (B) 八面体配置 (O_h-サイト)

NaCl 型酸化物　$3d$ 遷移金属イオンと酸素イオンが 1:1 の組成比で構成されている $3d$ 遷移金属酸化物は，NaCl 型構造をとっており，$3d$ 遷移金属が酸素イオンに八面体的に囲まれている (図 3.2)．これらの一連の物質はほとんど反強磁性体であり，$3d$ 遷移金属イオンの磁気モーメントが酸素を介した超交換相互作用によって反強磁性的に結合している．このような反強磁性物質のうち，このような反強磁性磁気構造を直接実証したのは Shull と Smart による MnO についての中性子回折の実験が最初であることはよく知られている[32]．彼らは MnO 粉末試料において，Néel 点の前後で中性子回折実験を行い，Néel 点以下で余分な回折線 (超格子回折) を観測し，反強磁性状態でのスピン構造を持つことを明らかにした．

また，CuO は黒銅鉱型構造 (C2/c) を形成する．これは歪んだ NaCl 型構造であり，Cu は O から成る正方形の中心に，O は Cu から成る四面体の中心に位置する．ZnO は ウルツ型構造を形成する．この物質は白色顔料として利用されており，化粧品，医薬，触媒などとしても用いられる．

コランダム型構造酸化物　Fe の酸化物としてよく知られているものに，後で述べるスピネル構造を持つマグネタイト Fe_3O_4 ，マグヘマタイト γ-Fe_2O_3 とコランダム型構造を持つ α-Fe_2O_3 が挙げられる．この結晶は六方晶に属し，最密六方格子を形成する O^{-2} イオンの間隙のうち，八面体位置の 2/3 を金属イオンが占め

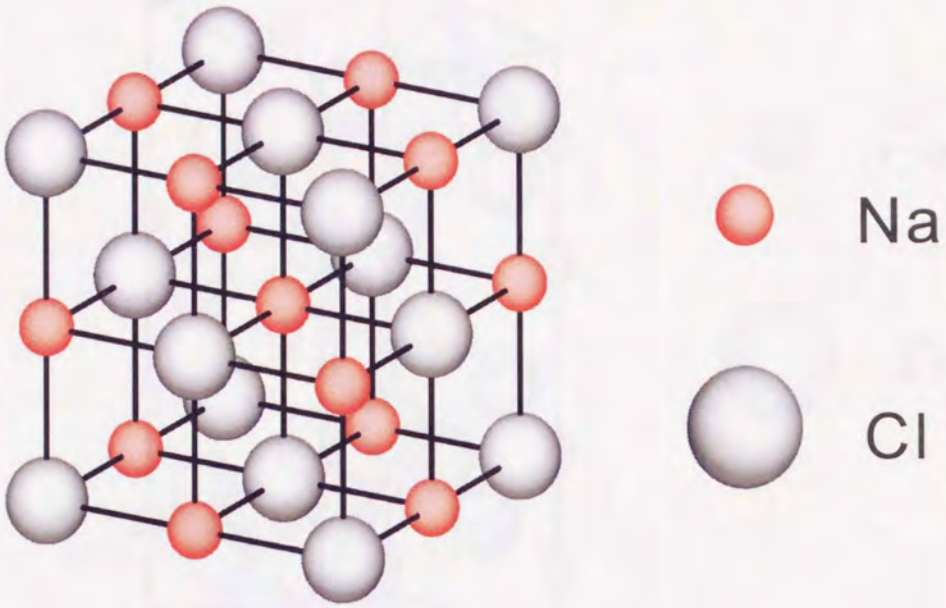


図 3.2: NaCl 型構造

ている．図 3.3 にその結晶構造を示す．この構造に属する $3d$ 遷移金属酸化物は，M_2O_3 で書き表すならば，M = Ti, V, Cr, Fe であり M イオンによって様々な興味深い物性を示す．磁性として興味深いのは α-Fe_2O_3 で，Morin 点と呼ばれる 250K 以下ではスピン軸は c 軸に平行で完全な反強磁性であるが，この温度以上ではスピン軸は c 面内に倒れ，Dzyaloshinski-Moriya によって提唱された $\vec{D}[\vec{S}_1 \times \vec{S}_2]$ 型の異方的交換相互作用によってスピンが傾き，寄生強磁性を生じる[33,34]．

Cr_2O_3 の磁気構造では，この相互作用は消失するため弱強磁性は出現しない．また，Cr_2O_3 では磁気結晶対称性が反転対称を持たない[35] ため，電気磁気効果が観測されている[36,37]．

スピネル型フェライト　スピネル型フェリ磁性酸化物の代表的なものがフェライトである．これは，$MO{\cdot}Fe_2O_4$ という分子式で記述される．ここに M は 2 価の金属イオンで Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg など，またはこれらの混合物である．結晶構造は 図 3.4 に示すようなスピネル格子で，単位胞の中に 32 個の O^{2-} イオンと 8 個の A イオン，16 個の B イオン計 56 個のイオンを含む複雑なものである．O^{2-} イオンは面心立方格子を形成し，O^{2-} 4 個で囲まれた四面体位置 (A 位

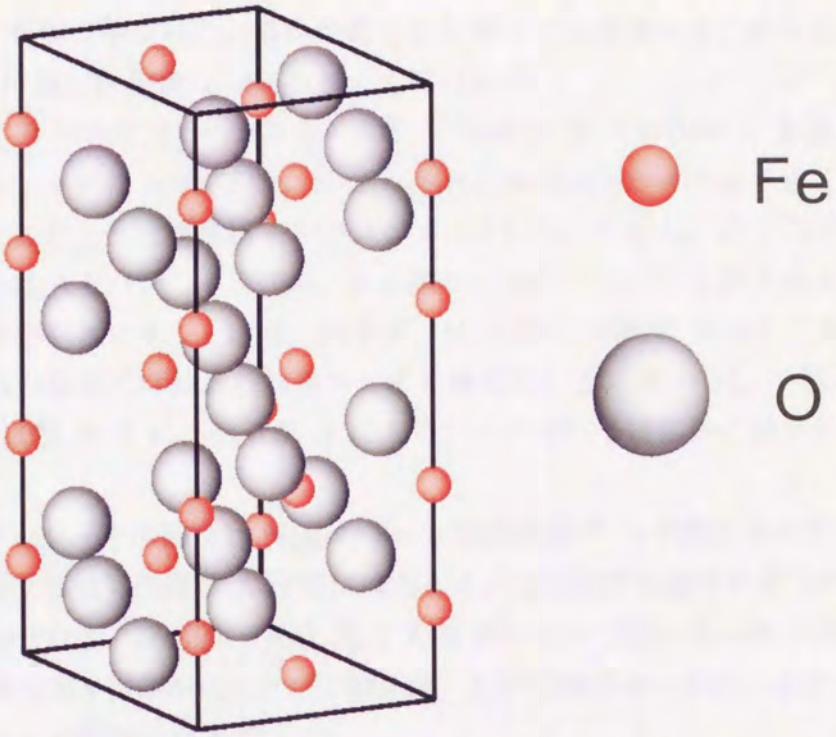


図 3.3: コランダム型構造

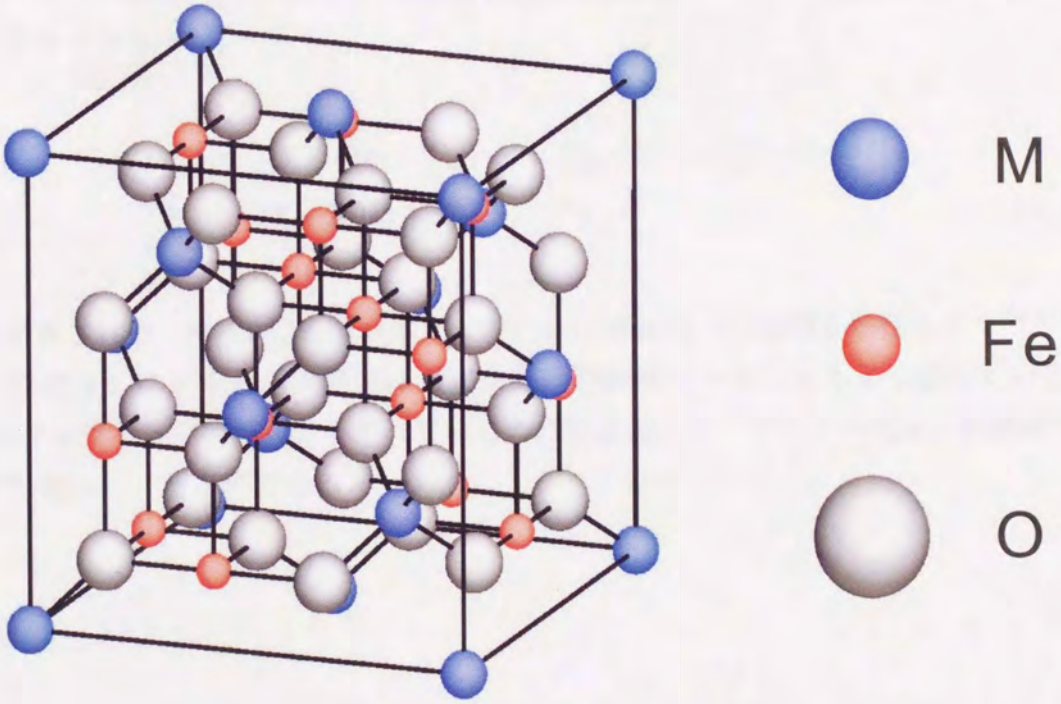


図 3.4: スピネル型フェライトの結晶構造.

置）と，O^{2-} 6 個で囲まれた八面体位置（B 位置）には金属イオンが入る．A 位置はまた $8a$ 位置，B 位置は $16d$ 位置とも呼ばれる．

A 格子点と B 格子点はそのまわりの O^{2-} の数が 2 : 3 であるから，2 価の M^{2+} イオンが A に，3 価の Fe^{3+} イオンが B に入れば静電エネルギーを小さくすることができる．このような結晶格子を正スピネルという．しかし，多くのフェリ磁性を示すものは A に Fe^{3+} イオンが，B に残りの Fe^{3+} と M^{2+} とが入るという構造とる．これを逆スピネルという．例えば，M = Zn の場合には正スピネル構造をとるが，他の場合にはおおむね逆スピネル構造をとる．M = Mn の場合には，その 80% ～ 90% が A に，残りが B に入ることが中性子線回折の結果から知られている[38]．

スピネルフェライトの磁性は Néel のフェリ磁性理論[39] の基礎となったもので，最も主要な超交換相互作用は A-B 間にはたらき，この位置の磁性イオンのモーメントが反平行となり，B-B 間，A-A 間は A-B 間に比べて弱い負の相互作用とされた．A-B 間の相互作用がなければ（例えば，A に磁性イオンがないとき），B-B 間がアンチフェロ配列となる[40]．

A，B 位置を $A[B]O_4$ で示すとき，スピネル型フェライトのイオン分布を示す一般式は，$M^{2+}_{\delta}Fe^{3+}_{1-\delta}\,[M^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{1+\delta}]\,O_4$ である．A-B 間がアンチフェロ配列をとり，M^{2+} のもつ磁気モーメントを $m\,[\mu_B]$（μ_B : Bohr 磁子）とすると，1 分子式あたりのモーメントは，

$$
\begin{aligned}
p_m &= [(1-\delta)m + (1+\delta)\times 5]_B - [\delta m + (1-\delta)\times 5]_A \\
&= (1-2\delta)m + 10\delta
\end{aligned}
\tag{3.1}
$$

と計算される．表 3.1 に各種単体フェライト（MFe_2O_4）の磁性と物性を示す[40, 41]．この表 3.1 によると，実測値はスピンだけの磁気モーメントとよく合っている．Co フェライトの値が大きくずれているのは軌道磁気モーメントが完全には消滅せずに残っているためである．

M^{2+}	Mn	Fe	Co	Ni	Cu (急冷)	Cu (徐冷)	Zn	Mg	Li	γ-Fe_2O_3
分子量	229.6	231.6	234.6	234.4	239.2		241.1	200.0	207.1	159.7
比重 [g/cm^3]	5.00	5.24	5.29	5.38	5.42	5.35	5.33	4.52	4.75	
格子定数 a [Å]	8.51	8.39	8.38	8.34	8.37	$c = 8.70$ $a = 8.22$	8.44	8.36	8.33	8.34
電気抵抗率 ρ [Ω· cm]	10^4	4×10^{-3}	10^7	10^9	10^5	10^2	10^7	10^2		
p_m (計算) [μ_B]	5	4	3	2	1			0	2.5	3.3
p_m (実測) [μ_B]	4.55	4.1	3.94	2.3	2.3	1.3	5	1.1	2.6	2.3
σ_0 [emu/g]	112	98	94	56	30		A.F.	31	69	81
I_0 [T]	0.70	0.64	0.60	0.38	0.20			0.18	0.42	
I_s [T]	0.50	0.60	0.53	0.34	0.17			0.15	0,39	
T_C [K]	573	858	793	858	728		$T_N = 9.5$	713	943	848
g_{eff}	2.004	2.17	2.7	2.198	2.04			2.03 ~ 2.06	2.08	
u-parameter	0.385	0.379	0.381		0.380		0.385	0.381	0.382	
融点 [°C]	1570		1570	1690 ~ 1750	1560		1590	1760		

表 3.1: スピネル型フェライト MFe_2O_4 の磁性と物性.

3.1.2 化合物の特性

$3d$ 遷移金属と非磁性元素との結合によって構成される化合物の種類は無限といってよいほど存在する．ここでは，非磁性元素として比較的軽い元素を取り上げる．遷移金属元素と非金属元素との間で 1:1, 2:3, 1:2, 1:3 の割合で比較的簡単な結晶構造を作って結合する化合物を図 3.5 に示す[42]．これらの化合物はすべて

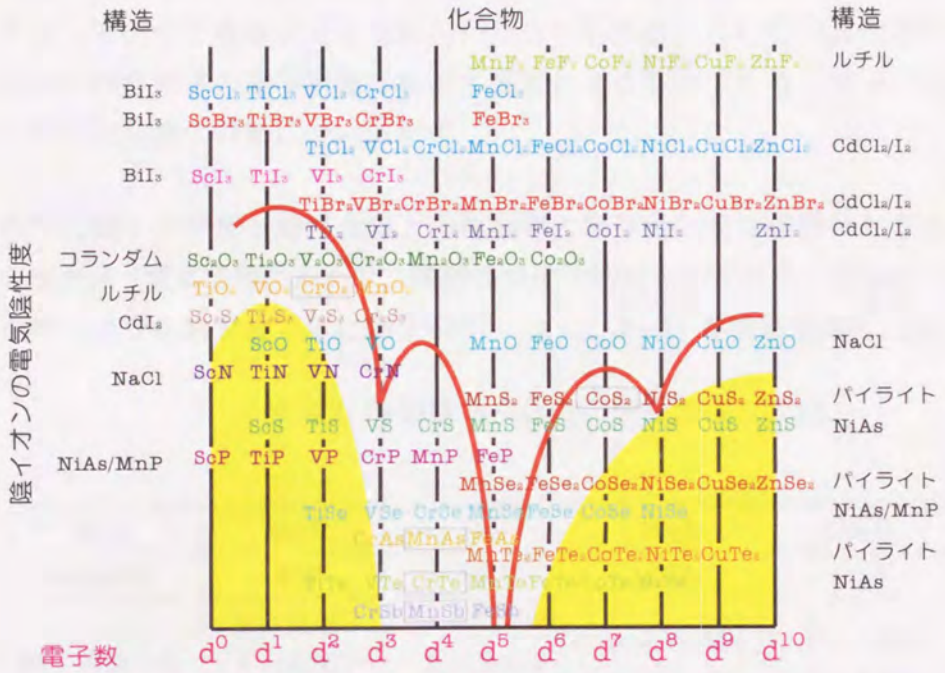


図 3.5: 八面体配位化合物の導電性と磁性．実線の曲線の上は絶縁 (半導) 体，下は導体．影の部分は d 電子が磁気モーメントを持たない範囲．□ は強磁性体であり，白地中の化合物はすべて反強磁性体を表す．

遷移金属原子が 6 個の非金属原子によって正八面体的に取り囲まれている．横軸 d^n は遷移金属元素が正イオンになったときの外殻 d 電子数である．縦軸は非金属原子の負イオンのなり易さを示す電気陰性度である．この図において，白地の上部の化合物はイオン結晶とみなされるが，下に下がるにつれて共有結合が混ざり，その電気伝導度は上部の絶縁体から半導体へと移行する．図中に描かれた太い実線は，上部の非金属伝導体から金属導体へ移行する境界を示しており，曲線より下部ではイオン結合性は薄れ，共有結合性と金属結合性の混ざった金属間化合物とみなされる．

遷移金属の磁気発生の観点から眺めると，上部のイオン結合性化合物では遷移

金属は 2 価，3 価，4 価の正イオンとして整数の d 電子配位 d^n が決まり，それに対応した磁気モーメントを持つ．下部に移行するにつれて発生する磁気モーメントの大きさは小さくなり，図中で示された影の部分では，原子は磁気モーメントを発生しない．

発生した磁気モーメントの磁気配列については，ほとんどの化合物が反強磁性であり，強磁性を示すのは金属伝導を示す 5 個に限られている．この範囲にある化合物の中には，温度・磁場・圧力によって結晶構造の変化，磁化や電気抵抗が急激に変化する現象が見出されているものもある．これらの興味深い現象は，結晶中の磁性原子の電子状態の果たす役割によるものである．以下，本研究で用いられた化合物の特徴について示す．

ホウ化物　ホウ素と遷移金属との化合物の組み合わせは多様であるが，いずれも金属光沢・電気伝導性があり，高融点で化学的に安定である．室温以上で Curie 点を持つホウ化物を表 3.2 に示す[43-52]．また，Fe_2B の結晶構造を図 3.6 に示す．

表 3.2: 強磁性ホウ化物の物性および磁性．

物質	MnB	FeB	Fe_2B	Co_2B	Co_3B
結晶構造	B27	B27	C16	C16	DO_{11}
格子定数 [Å]	$a = 5.560$ $b = 2.977$ $c = 4.145$	$a = 5.506$ $b = 2.952$ $c = 4.061$	$a = 5.109$ $c = 4.249$	$a = 5.016$ $c = 4.221$	$a = 5.223$ $b = 6.629$ $c = 4.408$
Curie 点 [K]	578	598	1015	433	747
飽和磁化 [μ_B]	1.92	1.12	1.9	0.806	1.12

この強磁性磁気モーメントを $3d$ 遷移金属元素の電子数に対してプロットすると図 3.7 のような Slater-Pauling 曲線とよく似た挙動を示すことが知られている[53, 46]．ただし，合金の場合と比べると，M_2B 型ではすべての曲線群が 1 電子分電子の少ない方へずれており，また MB 型ではさらに 1 電子分電子の少ない方へずれている．これは，B が 1 原子あたり 2 個の電子を物質中に放出するドナーとして働いていると考えれば理解できる．それ以外には，B の存在は金属原子同士の交換相互作用に定性的には大きな変化を与えていないことは興味深い．B の影響が遷移金属どうしの磁気的相互作用にはほとんど寄与せず，電子数の変化のみをもたらすからと考えられる．

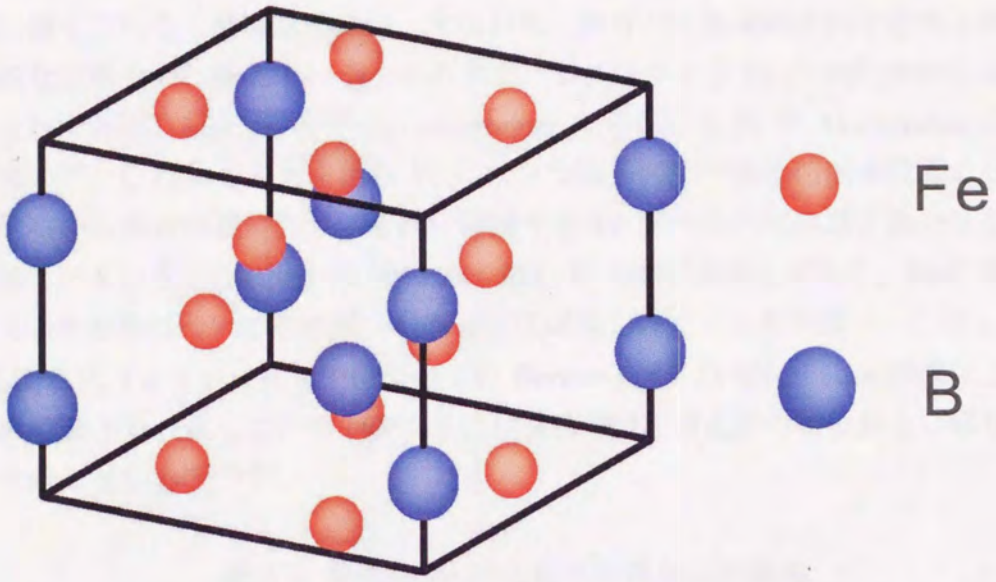


図 3.6: Fe_2B および Co_2B の結晶構造 (C16).

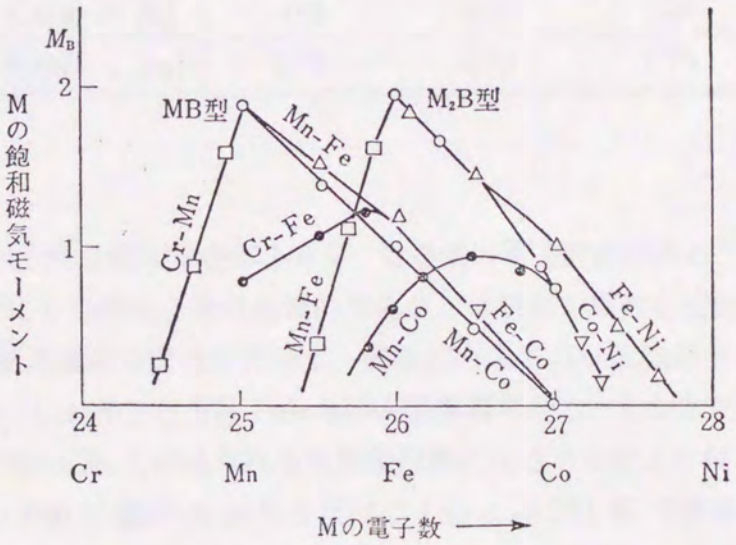


図 3.7: ホウ化物 M_2B および MB の 20K における M の飽和磁気モーメントの M の電子数に対するグラフ (文献 [46,53]).

炭化物 $3d$ 遷移金属炭化物はすべて金属光沢を持ち，電気的に良導体であるとともに硬くてもろく高融点を持つ．すなわち，結合力は金属結合的な要素と共有結合的な要素を兼ね備えている．その中で，セメンタイト Fe_3C は代表的な強磁性炭化物である．Moriya ら[54]は，Mössbauer 効果による Fe の Martensite の研究において，C は体心立方を組む Fe の大きな格子間隙である四面体位置よりも比較的狭い八面体位置に入り，それに隣接する Fe 原子の内部磁場を減少させると結論付けている．この減少は Fe を取り囲む C の数に比例しており，Fe-C 系のすべての化合物についてその減少の割合がほぼ等しいことは興味深い．このことは，$Fe_3C_{1-x}B_x$ ($0 \leq x \leq 0.54$) についての Bernas ら[55] の Mössbauer 効果による研究の結論とも一致している．表 3.3 には強磁性 Fe 炭化物の物性および磁性について示している[43, 56-58]．

表 3.3: 強磁性 Fe 炭化物の物性および磁性.

物質	Fe_3C	Fe_2C	Fe_2C
結晶構造	DO_{11}	六方晶	斜方晶
格子定数 [Å]	$a = 4.525$ $b = 5.087$ $c = 6.743$	$a = 6.27$ $c = 21.4$	$a = 3.82$ $b = 4.72$ $c = 12.5$
Curie 点 [K]	483	653	520
飽和磁化 [μ_B]	1.78	1.72	1.75

窒化物 一般に N は原子半径が小さく，母金属の格子間隙に入る．また，N が多く入った場合にもその化合物は金属的であり，母金属の磁性を定性的に保っている．Fe_4N の結晶構造を図 3.8 に示す．面心立方格子の単位胞の中心に 1 個の N が入っている，いわゆる立方晶 Perovskite 型構造である．面心立方格子を組む Fe は低スピン状態の Fe で形成される反強磁性体になることはよく知られているが，単位胞中にわずか 1 個の N が入るだけで Curie 点 761 K の強磁性体になってしまうというのは興味深い現象である．この原因としては，N が電子のアクセプターとして周辺の Fe に電子空孔を与えているという解釈[59] と，N の侵入によって格子が膨張し，Fe 原子間の d 電子の波動関数の重なりを少なくするという解釈が与えられている[60]．窒化物では金属–窒素間の共有結合と，金属間の結合か

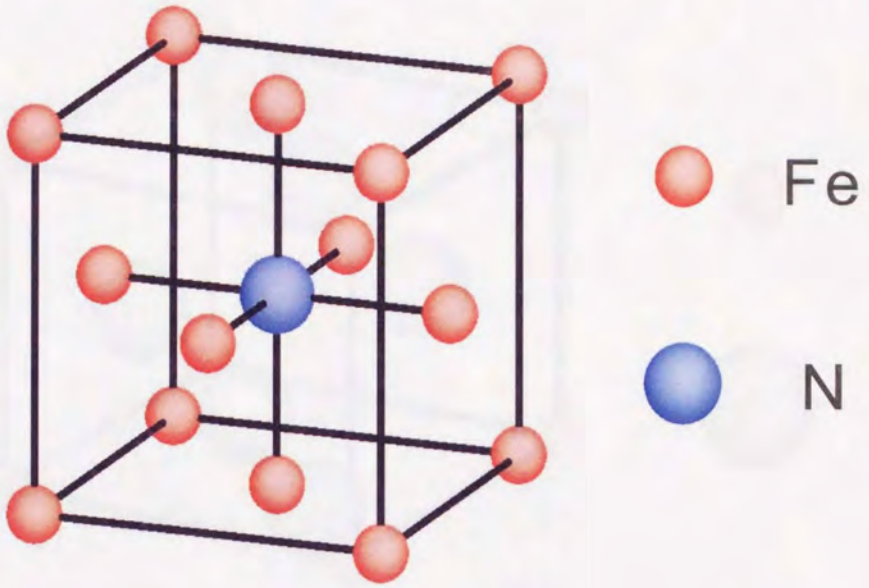


図 3.8: Fe_4N の結晶構造 (Perovskite 型).

ら生じるバンドが重要であると考えられている[61-63].

フッ化物 MnF_2 および FeF_2 は TiO_2 型の P_{4h}^{14} に属する結晶である．Mn および Fe イオンは図 3.9 に示すように，単位胞の角と中心部とにあり，それを F^- が歪んだ正八面体をなして取り囲んでいる．MnF_2 は格子定数 $a = 4.8734$ Å, $c = 3.3099$ Å であり，単軸性反強磁性体 (Néel 点 67.336 K) である[64,65]．中性子回折によれば，単位胞の角と中心部の Mn^{2+} イオンのスピンは，c 軸方向に向いて反平行に揃って体心立方になることが報告されている[67].

FeF_2 は格子定数 $a = 4.6966$ Å, $c = 3.3091$ Å であり，Néel 点 78.11 K の反強磁性体である[66]．スピン構造は MnF_2 と同じである[67].

リン化物 $3d$ 遷移金属のリン化物はホウ化物や炭化物によく類似した性質を示すものが多く，研究報告されているリン化物には，主に MP，M_2P，M_3P 型の化合物がある．MP 型化合物では主に B31 型結晶構造を持つものが多く，特に MnP や FeP では磁気構造がスクリュー構造であるため，磁性の研究対象としては興味が持たれる．室温付近で強磁性を示すものは，Fe_2P および Fe_3P だけであり (た

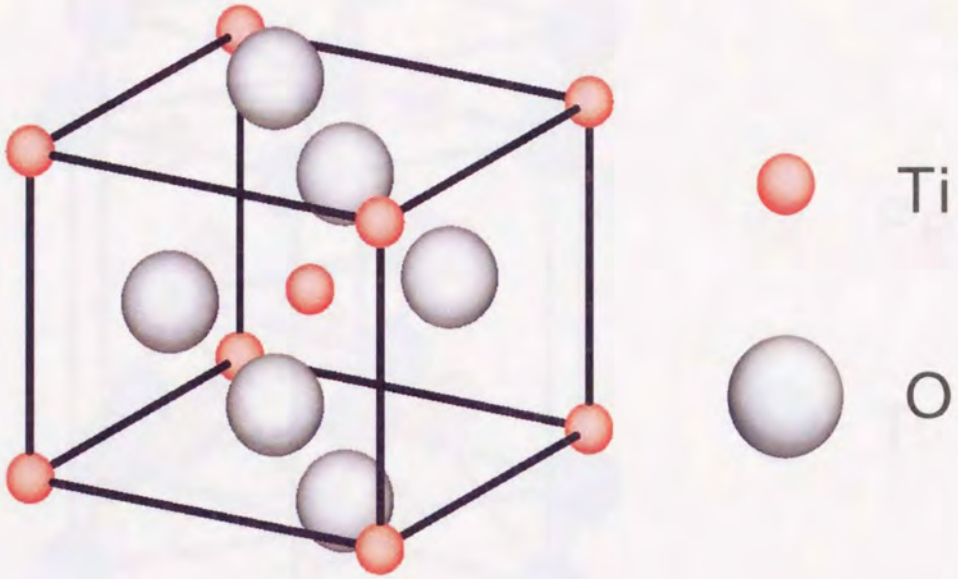


図 3.9: TiO_2 型の結晶構造 (P_{4h}^{14}).

だし，混晶系物質は除く)，本論で取り扱うのはこの 2 つの物質だけである．Fe_2P は M_2P 型化合物の中では Chiba によって最初に研究された物質である[68].

M_2P 型の系統的な研究は Fruchart らによって行われている[69]．彼らは M= Cr, Mn, Fe, Co および Ni, またそれらの混晶について結晶構造の変化と磁性の変化について詳細に研究した．その結果，M_2P 型化合物の結晶構造は，図 3.10 に示されるように，四角形底面を持つピラミッド層とそれに接する四面体層の層状積み重ね構造をしている．詳細に見ると，各化合物で多少の変形があり Fe_2P は六方晶系に属する．Fe の持つ磁気モーメントは 0.85 μ_B で Curie 点は 266 K と報告されている[70]．また，Mössbauer 効果の測定も行われており，ピラミッド配位の Fe と四面体配位の Fe がそれぞれ異なった内部磁場を感じており，四重極相互作用が大きいことを示している[69,71,72].

M_3P 型化合物は図 3.11 で示されるような Ni_3P 型構造を持つ．Ni_3P 型構造は単位胞に 8 分子含まれる四面体構造であるが，P を中心にしたその周囲には 9 個の Ni 原子が存在する．そのうちの 6 個の Ni は P を中心とした歪んだ三角柱プリズムを作り，3 個の Ni はプリズムの側面外にある．P-Ni 間距離は 2.21 ～ 2.34 Å であるが，Ni-Ni 間の最短距離は純 Ni における Ni-Ni 間距離 2.49 Å よりも短

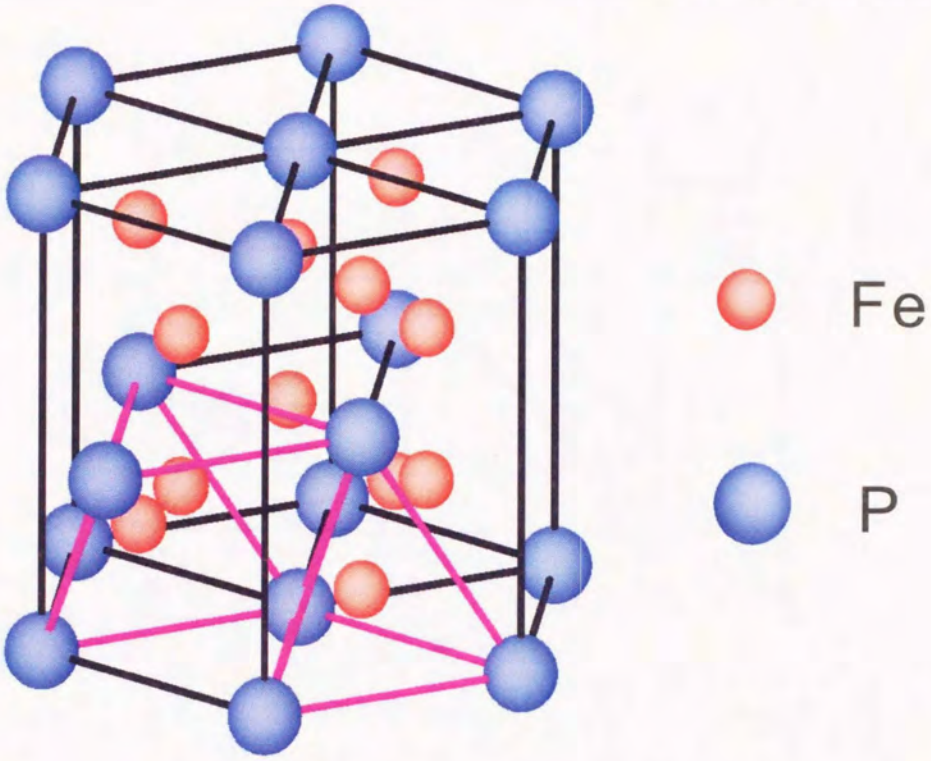


図 3.10: M_2P 型化合物の結晶構造.

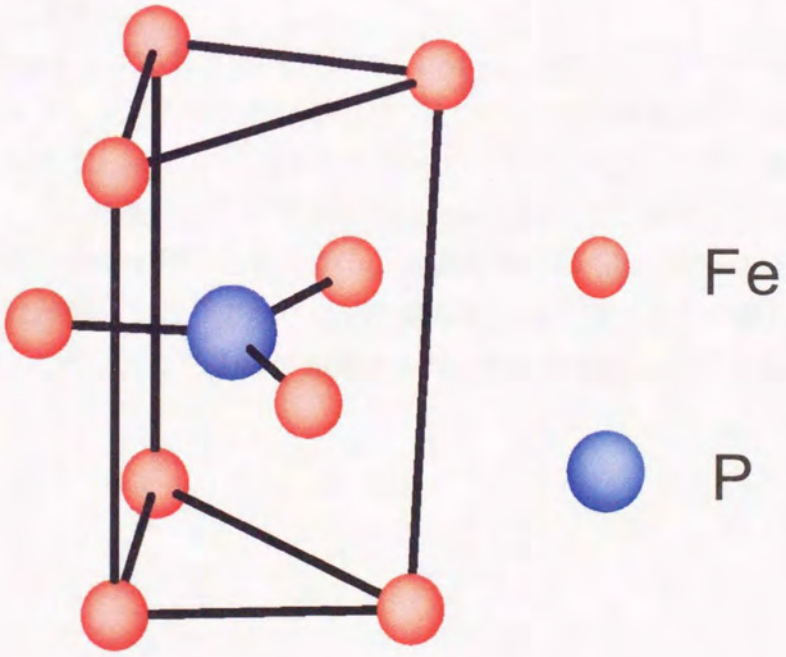


図 3.11: Ni_3P 型の結晶構造

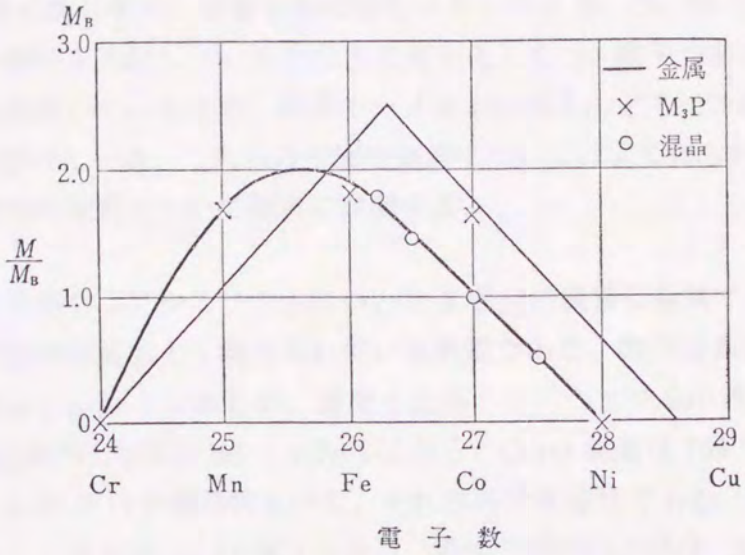


図 3.12: M_3P 型化合物の M の飽和磁気モーメントと M の平均電子数との関係 (文献 [60]).

く，2.43 Å である．

Fe_3P は Curie 点 716 K の強磁性体で，1.84 μ_B の磁気モーメントを持つ[68]．このように磁気モーメントが小さいことは，P から Fe の 3*d* 軌道へ電子が移行していると考えられる．M_3P の混晶の磁気モーメントの変化は，これら遷移金属合金の磁気モーメントの変化を示す Slater-Pauling 曲線によく類似している．図 3.12 にその振る舞いを示す[60]．この図から，金属の場合の Slater-Pauling 曲線よりも全体的に左に移動しており，ホウ化物で見られた振る舞いとよく類似していることがわかる．このことからも，P が電子を化合物中に放出していることがわかる．

3.1.3 強磁性 $3d$ 遷移金属の特性

$3d$ 遷移金属元素の中で，室温で強磁性を示すものは Fe, Co, Ni の 3 種類である．これらの磁性を支配しているのは主に局在化した $3d$ 電子であり，軌道磁気モーメントは凍結しているため，磁気モーメントはほとんどスピン磁気モーメントから寄与を受けている．これらの強磁性金属についてはよく知られているので，以下にその物理的性質について簡単に説明する．

純鉄 鉄は自然界ではアルミニウムについで 2 番目に豊富な金属であり，その化学的性質や物理的性質もよく調べられている物質である．鉄の結晶構造は，室温で体心立方 bcc (α-Fe) であるが，温度を上昇するにつれて 910 °C で面心立方 fcc (β-Fe), 1390 °C で再び bcc (γ-Fe) になる．Curie 温度は 769 °C (1042 K) であるから，α-Fe だけが強磁性を示し，それ以外は常磁性である．1 原子あたりの磁気モーメントは 2.22 μ_B (0 K) である．中性子回折によれば，$3d$ 電子のモーメントが 2.39 μ_B, $4s$ 電子のモーメントは -0.21 μ_B と見積もられている[73]．

純コバルト コバルトは約 400 °C に結晶変態があり，低温側で六方最密格子 hcp, 高温側で立方最密格子 fcc を形成している．1 原子あたりの磁気モーメントは fcc で 1.75 μ_B, hcp で 1.71 μ_B (0 K) である．Curie 温度は 1115 °C (1388 K) であり，強磁性を示す Fe, Co, Ni の中では最も高い．中性子回折によれば，hcp では $3d$ 電子のモーメントとしてスピン分が 1.86 μ_B, 軌道分が 0.13 μ_B と見積もられている[73]．

純ニッケル ニッケルは Curie 温度が 357 °C (630 K) であり，結晶構造は fcc である．1 原子あたりの磁気モーメントは 0.616 μ_B (0 K) であり，三元素の中では磁気モーメントも Curie 点も最も低い．中性子回折によれば，$3d$ 電子のモーメントのうち，スピンが 0.656 μ_B, 軌道が 0.055 μ_B と見積もられている[73]．

3.2 試料の作製と構造評価

試料の作製

測定で用いられた試料ののうち，MFe_2O_4 (M = Cr, Mn, Co, Ni, Cu) については，高周波誘導加熱装置により作製を行った．なお，他の試料については試薬を用いて測定を行った．以下に，高周波誘導加熱装置による試料作成の手順を記す．

1. 秤量

   単純に化学反応式

$$\alpha\text{-}Fe_2O_3 + MO(M = Mn, Co, Ni) \rightarrow MFe_2O_4$$

   にしたがって，α-Fe_2O_3 と MO を 1:1 の割合で電子天秤を用いて秤量する．体積的に α-Fe_2O_3 の方が多くなるので，混合の際α-Fe_2O_3 の損失が大きくなることを考慮して，あらかじめα-Fe_2O_3 の量を少し多くしておくとよい．

2. 混合

   混合の際にはこれらが均一に混ざるように，乳鉢の中で丹念に混合する．目安としては，α-Fe_2O_3は赤色，MnO と NiO は緑色，CoO は茶色，CuO は黒色を帯びているので，これらの色がなくなるまで混合する．

3. 仮焼・焼結

   焼結は，高周波加熱装置 (図 3.13) を用いて行った．固相反応による作成を行うので，それほど高い温度は必要としない．完全に反応を起こさせるためには，空気中で行うことが望ましいが，空気中では被加熱体の酸化の問題や温度上昇が悪いという問題が起こるため，Ar ガスを封入して行った．ただし，$CoFe_2O_4$ と $NiFe_2O_4$ については，被加熱体にステンレスを用いて，空気中で行っても試料を作成することができた．$MnFe_2O_4$ においては温度上昇の問題から，被加熱体にタンタル (Ta) を用いて Ar ガス中で作成した．

4. 粉末 X 線回折による構造評価

焼結を行った試料の評価については後に述べるが，粉末X線回折で評価した．1 回の焼結で試料ができることはほとんどなく，何回か焼結をくりかえす必要がある．試料ができているかどうかの判断は，まず磁石につくかどうか，そして，磁石につく場合には，粉末X線回折を行い，スピネル構造になっているかによって判断する．スピネル構造になっていない場合には，もう 1 度，乳鉢で粉砕し，高周波加熱装置で焼結を行う．すなわち，上記の 3，4 を繰り返す．

粉末 X 線回折

作製した試料の結晶構造の評価は粉末 X 線回折を利用して行った．測定は自然科学研究科棟 3F の X 線回折測定室にある共同利用の 2 軸粉末 X 線回折装置を用いて行った．図 3.14 に得られた X 線回折プロファイルを示す．標準試料としてマグネタイト Fe_3O_4 を用いて，作製した試料がスピネル構造であることを確認し，さらに指数付けを行い[74] 格子定数の決定を行った．スピネル型構造に対しては，次のような消滅則が成り立つ[75]．

$$hkl \text{ のうち 2 つが 4 の倍数} \Rightarrow F = 0$$

また，立方晶系に関する面間隔の式

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.2}$$

(a は格子定数) と，Bragg の法則

$$2d \sin \theta_{\mathrm{B}} = \lambda \tag{3.3}$$

(θ_{B} は Bragg 角，λ は X 線の波長) を利用して標準試料の Fe_3O_4 に対して指数付けを行った．また，これらの粉末 X 線回折により見積もられた格子定数を表 3.4 に示す[40, 41]．これらの結果から，作製されたすべての試料がスピネル型構造になっていることがわかる．$MnFe_2O_4$では，少し不純物が混ざっているために，

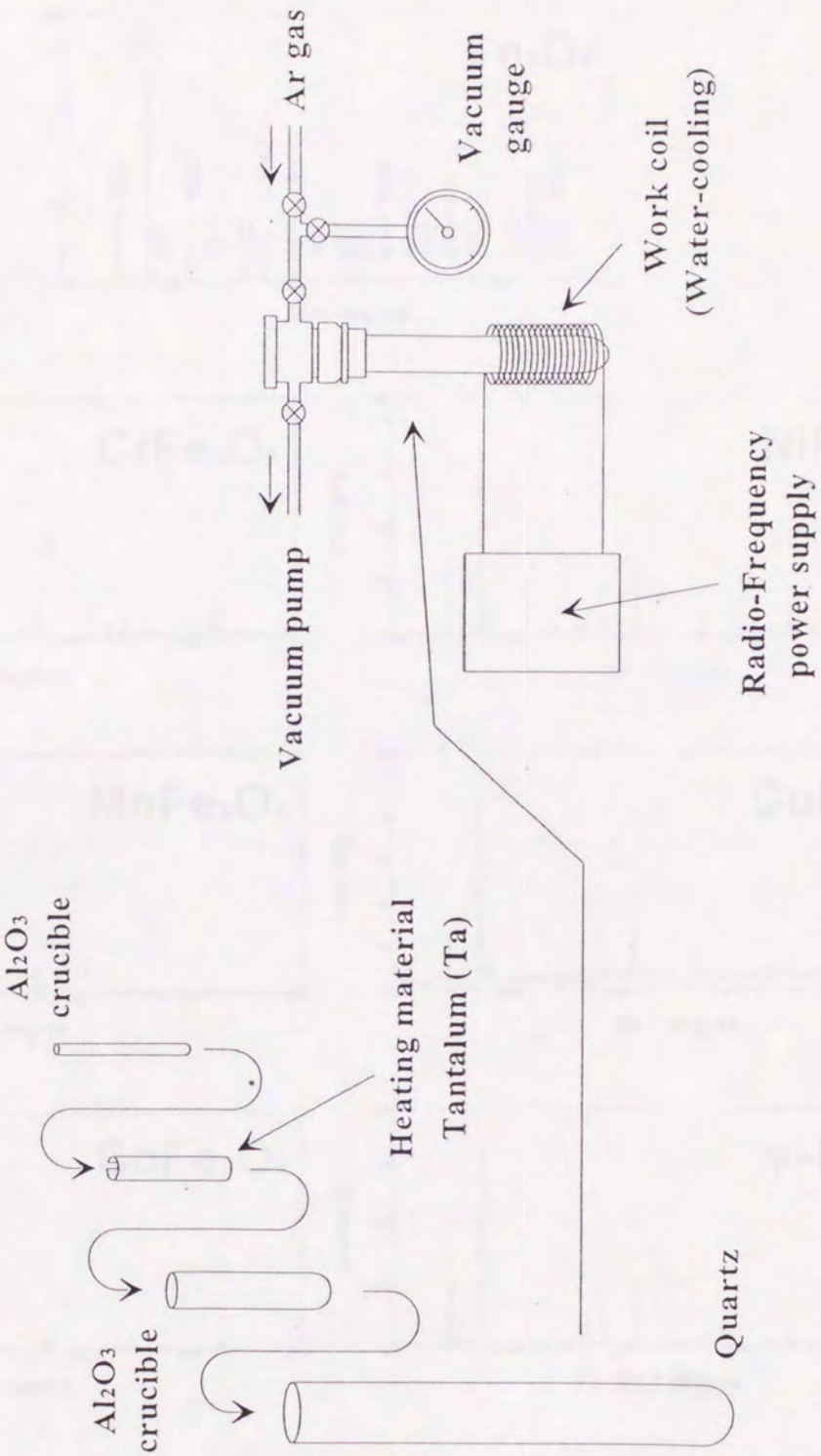


図 3.13: 高周波誘導加熱装置における試料作製の配置図

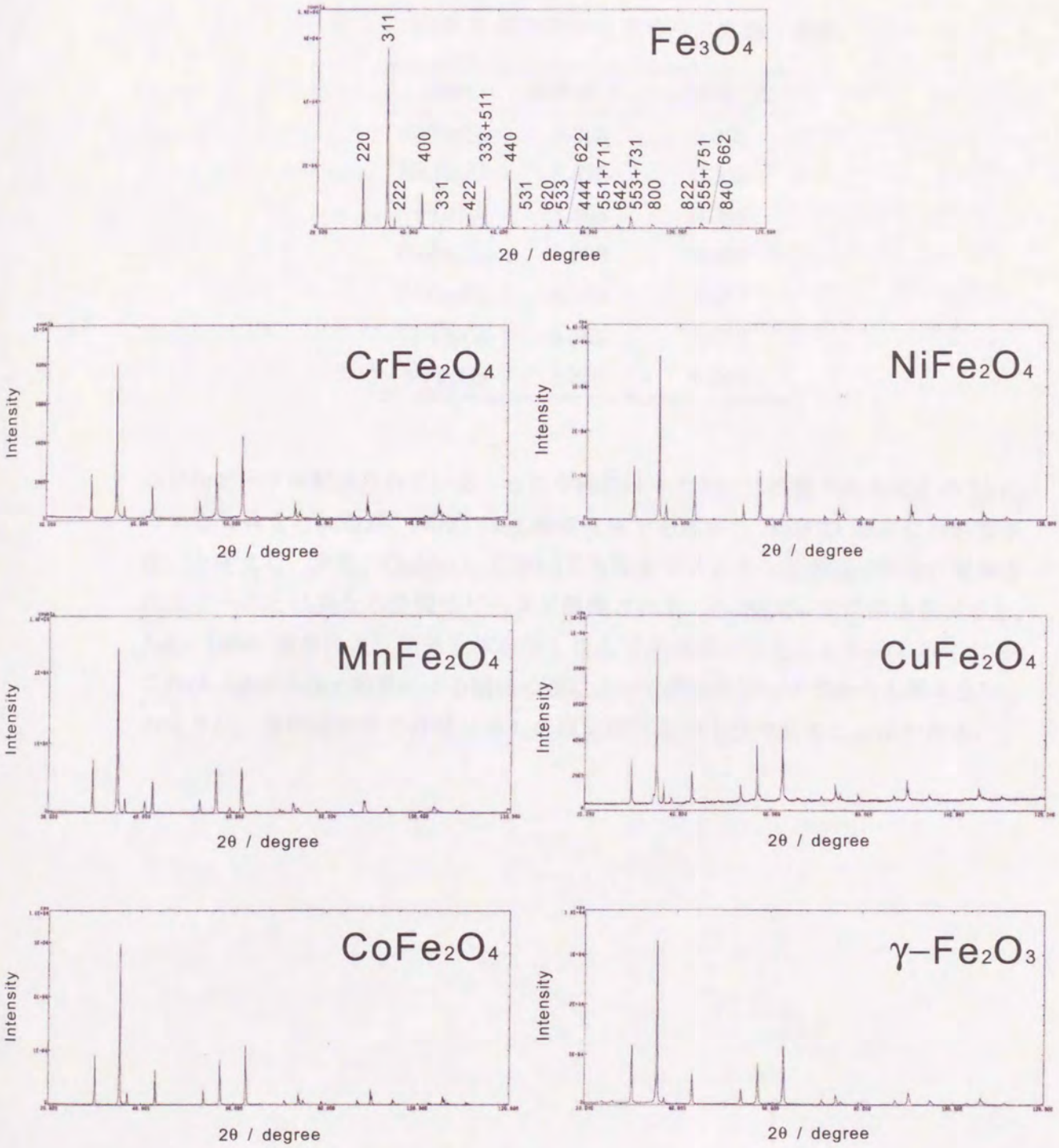


図 3.14: 作製された試料に対する粉末 X 線回折プロファイル．比較のために Fe_3O_4 および γ-Fe_2O_3 の結果も同じ図中に示している．また，Fe_3O_4 に関しては指数付けも行っている．

表 3.4: 粉末 X 線回折から求められた格子定数.

試料	実験値 [Å]	文献値 [Å]
$CrFe_2O_4$	8.385	8.396
$MnFe_2O_4$	8.515	8.525
Fe_3O_4	8.393	8.398
$CoFe_2O_4$	8.383	8.381
$NiFe_2O_4$	8.352	8.337
$CuFe_2O_4$	8.361	8.370
γ-Fe_2O_3	8.355	8.340

余分なピークが観測されている．この不純物はそのピーク位置から未反応の MnO であると考えられるが，MnO は反強磁性体であるから XMCD 測定には影響がないと考える．また，$CuFe_2O_4$ においても完全なスピネル型構造の場合に観測されるピークとは異なる位置にピークが観測される．$CuFe_2O_4$ では徐冷を行うと，Jahn-Teller 効果により結晶全体が少し歪んで正方晶になることが知られており，これは Jahn-Teller 効果による結晶の歪によって現れたピークであると考える．このように，多結晶試料の作成に対しては固相反応で十分であることがわかる．

3.3 Mössbauer 分光実験

Fe 化合物は配位子の変化に対して多種多様な磁性を示す．化合物中の Fe の原子核は，周囲を取り巻く電子の状態に対して敏感である．それらのパラメータとしては，電子スピンがつくる内部磁場，四重極相互作用，アイソマーシフトが挙げられる．^{57}Fe Mössbauer 分光法はそれらのパラメータを比較的容易に知ることができる．そこで Fe 化合物の電子状態を原子核の超微細構造を通して調べるために，Fe を含む化合物に対して Mössbauer 分光実験を行い，内部磁場，四重極分裂およびアイソマーシフトを見積もった．以下，Mössbauer 分光の原理について簡潔に説明を行い，実験結果の考察を行う．

3.3.1 ^{57}Fe による Mössbauer 分光の原理

Mössbauer 効果 励起状態にある放射性原子核から γ 線が放射されると，核は反作用によって γ 線と反対方向に跳ね飛ばされ，γ 線もそのためにエネルギーが低下する．しかし，放射性原子核が固体中に束縛されている場合，反跳なしに γ 線は放射されることがある．この場合，その γ 線は基底状態にある同種の原子核に吸収され，励起状態にまで再び励起することができる．これを Mössbauer 効果という[76]．

反跳なしの γ 線放射を得るためには，なるべく重い核でγ 線のエネルギーが低く，固体としては束縛の強い物質を選ぶことが望ましい．^{57}Co $\rightarrow$ ^{57}Fe は，^{57}Fe の感じる内部磁場の強さから磁性研究に有用であるため，広く用いられている．

^{57}Co から ^{57}Fe へのエネルギー変換の様子は図3.15 に示される．^{57}Co は 270 日の半減期で電子捕獲によって核スピン $I = 5/2$ の励起状態 ^{57}Fe** の第 2 励起状態になり，次いで γ 崩壊で $I = 3/2$ の励起状態^{57}Fe* に移り，さらに 14.4 keV の γ 線を放出して 10^{-7} 秒の半減期で $I = 1/2$ の基底状態^{57}Fe に落ち込む．このとき放出される 14.4 keV のエネルギーを持つ γ 線は反跳なしの放射であるため，試料中の ^{57}Fe によって吸収され ^{57}Fe* の状態へと励起する．ところが，γ 線源中と試料中の状態とは ^{57}Fe の局所的な環境が異なるため，核のエネルギー準位も異なっている．そのため，線源を加振器で振動させ， Doppler 効果を利用すれば，γ 線の波長を変調させることができるので，試料中の^{57}Fe によって放出された γ 線が吸収される．

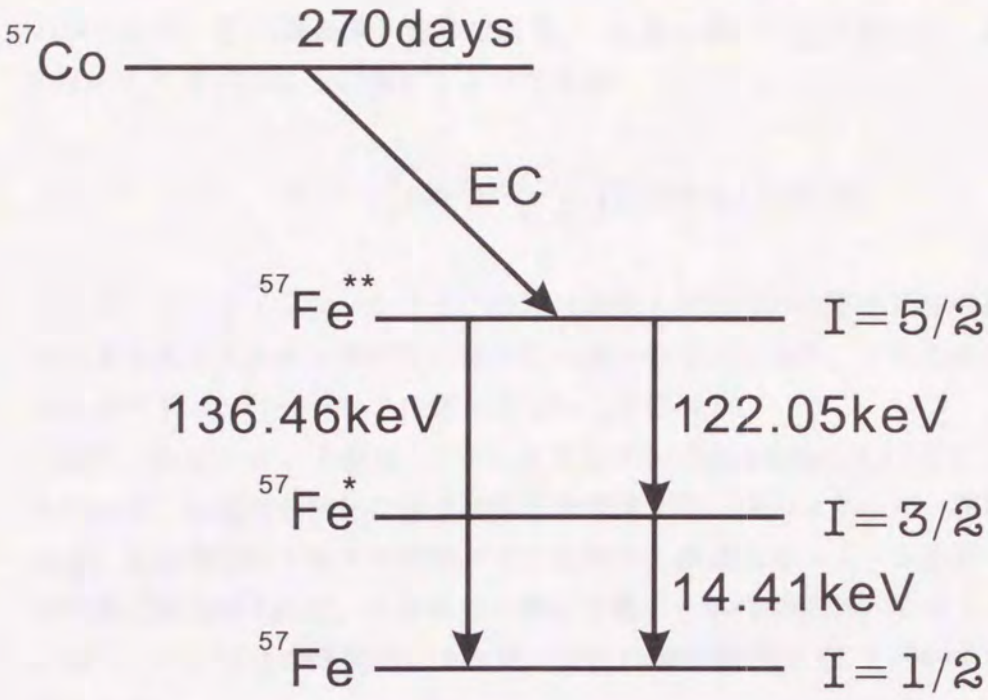


図 3.15: ^{57}Fe 線源の壊変図式.

^{57}Fe の超微細構造 原子核の位置には負の軌道電子も共存しており，正電荷をもつ核は，負電荷の電子雲の密度の高いところに置かれた方がエネルギー的に安定する．同一核でもその原子も化学状態が異なれば，核位置での電子密度異なるため，核のエネルギー状態も異なる．また，原子核のエネルギー状態が異なる場合，核の大きさも異なる．

線源と吸収体における Mössbauer 核の位置の電子密度が等しくない場合，線源の遷移エネルギーと吸収体の遷移エネルギーは異なる．吸収体での遷移エネルギーの方が大きく，線源からの無反跳 γ 線のもつエネルギーが不足している場合，これをドップラーエネルギーで補充してやることによって，共鳴を起こすことができる．このとき補充したエネルギー δ はアイソマーシフトと呼ばれ，次式で表される．

$$\delta = \frac{2}{5}\pi Z e^2 (R_e^2 - R_g^2)\left\{|\phi(0)|_A^2 - |\phi(0)|_S^2\right\} \tag{3.4}$$

ここで，e は素電荷，$|\phi(0)|_S^2$ および $|\phi(0)|_A^2$ はそれぞれ線源と吸収体における Mössbauer 核の位置での電子密度，R_g および R_e はそれぞれ基底状態と励起状態

の核の半径，Z は核の原子番号である． $\Delta R = R_e - R_g$ とおくと，$R_e + R_g \fallingdotseq 2\,R$ として次式のように表すことができる．

$$\delta \;=\; \frac{4}{5}\pi Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)\left\{|\phi(0)|_A^2 - |\phi(0)|_S^2\right\} \tag{3.5}$$

したがって，アイソマーシフトの原因は線源と吸収体の化学的状態の違いおよび核の異なるエネルギー準位での核半径の違いの 2 つにあり，どちらかの条件が失われればアイソマーシフトは起こらないことになる．

原子核が核スピン I を持ち，$I = 0$ でなければ核は自転していることに相当し，その結果，正電荷の回転に伴う核磁石を形成する．核のエネルギー準位が異なる場合，その準位がそれぞれの核スピンを持ち，核磁気モーメントを持つ．また核の位置に磁場があれば，エネルギー準位は量子力学的な制限から $2I+1$ の準位に分裂し，それぞれの準位のエネルギー変化は磁気量子数 M を用いて次のように表される．

$$E_{\mathrm{IM}} \;=\; -g_N \beta_N H M = -\mu_N H \cdot M/I \tag{3.6}$$

ここで β_M は核磁子と呼ばれる単位で g_N は核の g 因子と呼ばれる係数である．また M は I, I–1, I–2, $\cdots$, –I+2, –I+1, –I の $2I+1$ の値を取り得る．^{57}Fe 核は基底状態の核スピンが 1/2 で 2 準位に分裂し，第 1 励起状態は 3/2 であるから 4 準位に分裂する．図 3.16 にこの分裂の様子を示す．分裂準位の組み合わせにより励起状態と基底状態の間の遷移には，8 種類の遷移が考えられるが，

$$\Delta M \;=\; 0, \pm 1 \tag{3.7}$$

という選択律によって，図に示された 6 つの遷移のみが許され，Mössbauer スペクトルにも 6 本のピークが現れる．

原子核の位置における磁場 H は，試料を大きい磁石の磁極の間に置いた場合のような外部磁場と，分子や原子内の電子のスピンに由来する内部磁場がある．内部磁場の大きさは核外電子スピンの大きさに応じて増大するので，Mössbauer スペクトルから求められる磁気分裂の大きさから不対電子数あるいは密度を推定することが可能となる．^{57}Fe に対しては，Fe^{3+} イオンと Fe^{2+} イオンではそれぞれ

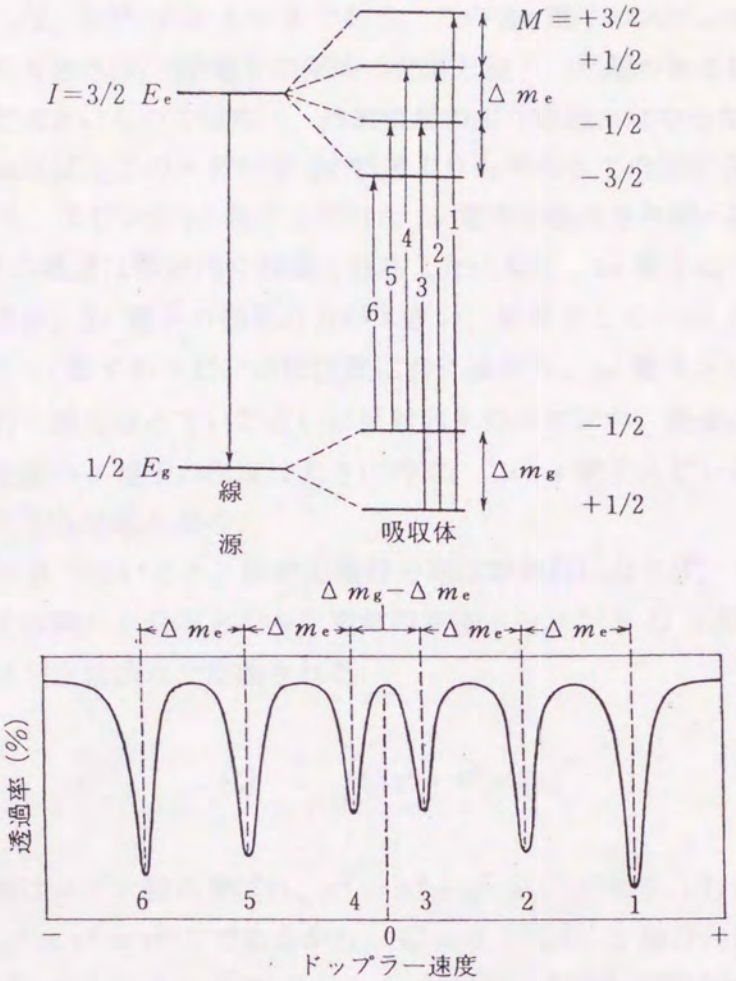


図 3.16: (a) 内部磁場による核のエネルギー準位の分裂と，(b) 対応する Mössbauer スペクトル.

$3d^5$ と $3d^6$ の電子配置を持ち，高スピン状態にある化合物内では，Fe^{3+} では電子スピン $S = 5/2$，Fe^{2+} では $S = 2$ である．この $3d$ 電子のスピンが直接核の位置に作る磁場の大きさは，$3d$ 電子の平均の位置と核との距離がある程度大きいために，それほど大きいものではなく，内部磁場の主な原因とはならない．$3d$ 軌道に不対電子があれば，このスピンが $3d$ 軌道よりも平均して内部に存在する 1 対の $2s$ 電子のうち，スピンが $3d$ 電子と平行な $2s$ 電子の軌道を外側へ膨張させ，反平行な $2s$ 電子の軌道は相対的に収縮されることになる．$1s$ 電子についても同様なことが起こるが，$2s$ 電子の効果の方が大きい．結果として，$3d$ スピンと反平行の $2s$ および $1s$ 電子のスピンが核位置に多く集まり，$3d$ 電子スピンの存在しないときには打ち消し合っていた互いに反対向きのスピンが，完全に打ち消されなくなる．核位置の s 電子の密度は大きいので，この s 電子スピンのわずかな偏りが内部磁場の主な原因となる．

核スピンが 0 でないとき，核の正電荷分布は球対称にならず，スピン軸に沿った分布もしくは離れた分布となり，電気四重極モーメント Q を持つことになる．四重極モーメントは次式で定義される．

$$eQ = \int (3z^2 - r^2)\sigma d\tau_n \tag{3.8}$$

ここで，z 軸はスピン軸が選ばれ，$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ である．もしも球対称であれば，$x^2 = y^2 = z^2 = r^2/3$ であるから，$Q = 0$ となり，z 軸方向に伸びた回転楕円体であれば，$3z^2 > r^2$ により $Q > 0$，z 軸に縮んだ回転楕円体であれば $Q < 0$ となる．

電気的四重極と電場勾配の相互作用のエネルギーは，量子力学的な計算の結果，次のように表される．

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4} \cdot \frac{3M^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \tag{3.9}$$

^{57}Fe の励起状態について $I = 3/2$, $M = \pm\, 3/2, \pm\, 1/2$ を上式に代入すると，エネルギー準位が次の 2 準位になることがわかる．

$$\begin{aligned} E_{\frac{3}{2},\pm\frac{3}{2}} &= \frac{e^2qQ}{4}, \\ E_{\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}} &= -\frac{e^2qQ}{4} \end{aligned} \tag{3.10}$$

この分かれた励起準位と基底状態の間に無反跳 γ 線の共鳴吸収が起これば，Mössbauer スペクトルには 2 本のピークが観測され，そのピーク間の間隔は $e^2qQ/2$ に相当し，これを一般的に四極分裂と呼んでいる．

3.3.2 実験結果およびその考察

図 3.17 に 様々な Fe を含む化合物の^{57}Fe スペクトルを示す．また，解析プログラムによるフィッティングによって得られた内部磁場 H_i, アイソマーシフト δ および四重極分裂QS の値を表 3.5 に示す．比較のために同じ表中に文献値も示してある[77-82]．

フェライトでは純 Fe や他の Fe 化合物と比較して非常に大きな内部磁場を持つことがわかる．これによって，フェライトと他の Fe 化合物では明らかに Fe の電子状態が異なることが示唆される．また，FeB と Fe_2B を比較した場合，内部磁場は Fe_2B の方が大きいのに対し，アイソマーシフトは FeB の方が大きい．一般に，$3d$ 電子数が増加すると s 電子は核からの遮蔽が大きくなり，核位置における電子密度は小さくなるのでアイソマーシフトは大きくなる．このことを考慮すると，FeB は Fe_2B よりも配位子からの電荷移動量が多いことを示している．Shinjo ら[77] の解析によると，FeB では Fe の $3d$ 電子配置は $3d^9$, Fe_2B では $3d^8$ という結果を得ている．この実験結果は，Shinjo らの解析結果と矛盾しない．また，Fe_3C および Fe_4N においてもアイソマーシフトは大きくなっており，配位子からの電荷移動によって Fe の電子配置が $3d^8 \sim 3d^9$ になっていることが示唆される．また，Fe_2P では内部磁場がほとんどゼロである．これは室温での測定のため，Fe_2P の常磁性状態を反映していると考えられる．

このように，配位子を変化させていくことによって，変化に富んだMössbauer スペクトルを示し，その結果，Fe 化合物における Fe の電子状態が配位子の種類に大きく依存していることがわかる．

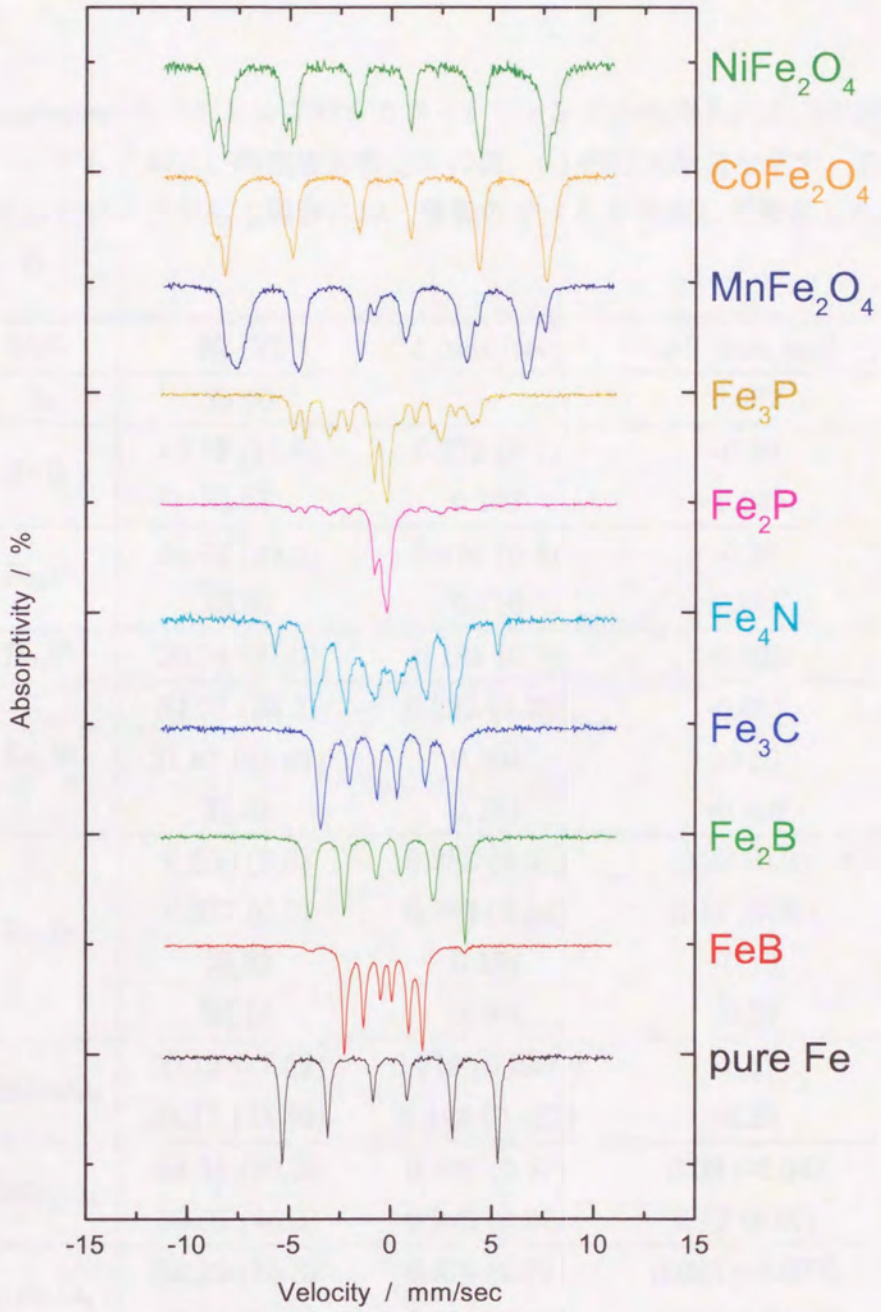


図 3.17: ^{57}Fe による Fe 化合物の Mössbauer スペクトル.

表 3.5: Mössbauer スペクトルに対するフィッティングから得られた内部磁場 H_i, アイソマーシフト δ および四重極分裂 QS の値. ( ) 内は文献値を示す. また, 複数行にわたってデータがある場合には, 複数のサイトを考慮して解析した結果が含まれている.

試料	H_i [T]	δ [mm/sec]	QS [mm/sec]
Fe	33.60	–	0.002
FeB	12.12 (11.8)	0.272 (0.4)	-0.26
	21.67	0.193	-0.046
Fe_2B	24.79 (24.2)	0.126 (0.4)	-0.20
	23.84	0.110	-0.067
Fe_3C	20.54 (21.0)	0.183 (0.3)	-0.029
Fe_4N	34.78 (34.3)	0.222 (0.29)	-0.057
	21.67 (21.67)	0.394	-0.26
	21.38	0.151	-0.016
Fe_2P	0.230 (0.0)	0.233 (0.27)	-0.22 (0.25)
	0.377 (0.0)	0.789 (0.54)	0.13 (0.59)
	28.83	0.454	-0.13
	24.14	0.501	-0.29
$MnFe_2O_4$	50.12 (47.52)	0.219 (0.0299)	-0.17
	45.17 (45.89)	0.418 (0.121)	-0.25
$CoFe_2O_4$	51.51 (50.2)	0.391 (0.57)	0.00 (-0.04)
	50.09 (45.3)	0.245 (0.97)	0.12 (0.02)
$NiFe_2O_4$	53.29 (55.3)	0.376 (0.72)	0.025 (-0.007)
	50.21 (51.1)	0.273 (0.60)	-0.036 (-0.009)

第4章

X 線吸収分光法による電子状態の研究

4.1 XANES 測定

吸収スペクトルを定量的に議論する場合，ある統一された条件の下で規格化を行う必要がある．合金などの金属的な物質の場合，吸収端 E_0 以上では X 線を吸収する原子のまわりの比較的重い原子によって吸収原子から発せられた蛍光X線が第 2 行程や第 3 行程として吸収，散乱され，非常に複雑な振動（EXAFS 振動）を伴う．特に K-吸収端ではその振動が複雑で，かなり高エネルギー側まで尾を引く形となる．したがって，XANES 領域で規格化を行うのことには無理があるといえる．そこで，EXAFS 領域まで X 線の吸収測定を行うことによって，E_0 よりもかなり高エネルギー側の EXAFS 振動が見られない領域を利用して規格化を行うことが良いと考える．以下，XANES スペクトルを利用した電子状態の議論を定量的に行うために，高エネルギー加速器研究機構（KEK）の放射光施設（Photon Factory ; PF）の EXAFS 測定ビームライン BL-7C および 10B についての説明および実験方法について簡単な説明を行う．

4.1.1 BL-10B および BL-7C の概要

KEK PF の BL-10B は，X 線吸収微細構造（X-ray Absroption Fine Structure ; XAFS）を目的としたラインである．BL-10B の概略図を 図 4.1 に示す．ブランチビームライン BL-10B は，主ビームシャッター（Main Beam Shutter ; MBS）より下流には 3 つのブランチビームライン（BL-10A, BL-10B, BL-10C）で独立に実験ができるようにブランチビームシャッター（Blanch Beam Shutter ; BBS）

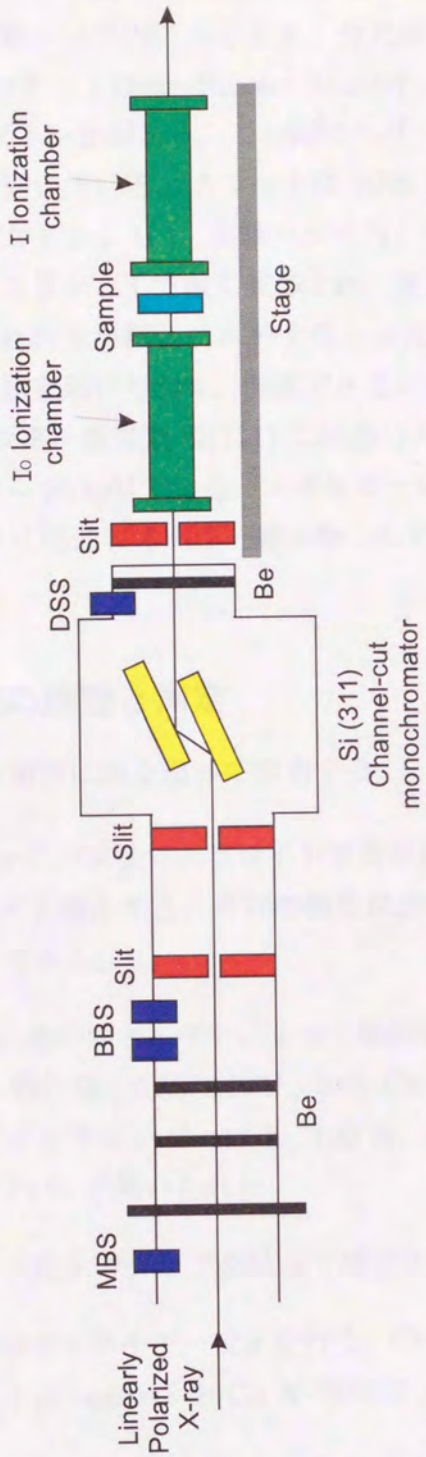


図 4.1: KEK PF BL-10B の光学系の図．分光器は Si(311) チャネルカット型分光器を用いている．

が設けられている．分光器などの主な光学素子は10^{-2} Torr 程度の真空中に入っている．また，実験ハッチ内に入るとき，分光器が温度変化しないように分光器の下流に下流シャッター (Down-Stream Shutter ; DSS) がある．最後にベリリウム (Be) 窓とカプトン窓があり，この間にヘリウム (He) ガスを常時流してベリリウムの酸化を防いでいる．スリットは BBS の直後 (スリット I) とモノクロメータの直前 (スリット II)，実験ハッチ内 (スリット III) にある．光源から出射した放射光はスリット I で粗く成形され，更にスリット II で成形される．スリット III で絞られた光が試料に入射する．分光器は BL-10B では Si(311) チャネルカット型分光器を用いており，測定できるエネルギー範囲は 6 ~ 25 keV，また BL-7C ではサジタル集光型 Si(111) 二結晶分光器を用いており，測定できるエネルギー範囲は 4 ~ 20 keV である．エネルギー分解能は $\Delta E/E \sim 5 \times 10^{-4}$ である．なお，BL-7C には低エネルギー域実験のために高次光除去用のミラーも設置されている．

4.1.2 測定前の調整と測定

測定前の調整を簡潔に順を追って説明する．

(1) 四象現スリットの前後でポラロイド写真を撮り，ビームの中心位置の確認とビームサイズを調節する．今回の測定におけるビームサイズは横約 4 mm，縦約 1 mm である．

(2) 検出ガスは，光のエネルギーによって最適なものを選ぶ．測定エネルギー範囲は Mn K-吸収端 (6.5376 keV) から Cu K-吸収端 (8.9803 keV) であり，I_0 測定用イオンチェンバーは N_2 100 %，I 測定用イオンチェンバーは N_2 85 % + Ar 15 % が用いられた．

(3) 試料ホルダーにリナグラフを貼って感光させ，ビーム位置を確認する．

(4) Cu K-吸収端でエネルギー校正を行う．Cu K-吸収端の吸収測定を行い，前吸収ピーク (pre-peak) を Cu K-吸収端 ($E_0 = 8.9803$ keV) とする．

本研究の目的は，XMCD スペクトルの規格化と XANES スペクトルの系統的な変化に対する $3d$ 遷移金属イオンの電子状態を調べることにある．吸収端近傍では，XANES スペクトルの形状の変化を詳しく調べるためにエネルギーステップは細かく (0.5 eV) した．

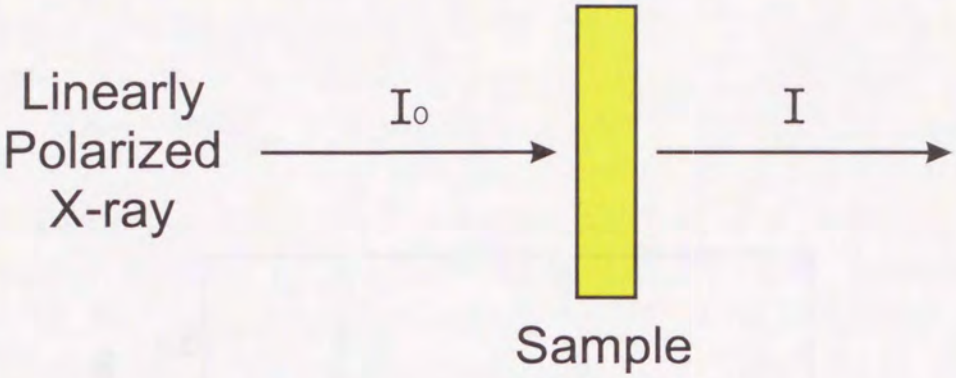


図 4.2: 透過法による XAFS スペクトル測定．試料に対する入射 X 線強度が I_0，透過 X 線強度が I で示されている．

図 4.2 に示されるように，試料に対する入射 X 線強度を I_0，透過 X 線吸収強度を I とすると，X 線吸収スペクトルの定義は次のように表される．

$$\begin{aligned} I &= I_0 \cdot \exp[-\mu t] \\ \mu t &= \ln\left[\frac{I_0}{I}\right] \end{aligned} \tag{4.1}$$

また，定量的な議論を行うために規格化を行う必要があるが，規格化は Victoreen の式[83]

$$(\mu t)_{\mathrm{BG}} = C\lambda^3 - D\lambda^4 + const. \tag{4.2}$$

による fitting からバックグラウンドを取り除いた後，吸収端よりもかなり高エネルギー側の振動構造の現れない部分をもって 1 とした (図 4.3 参照).

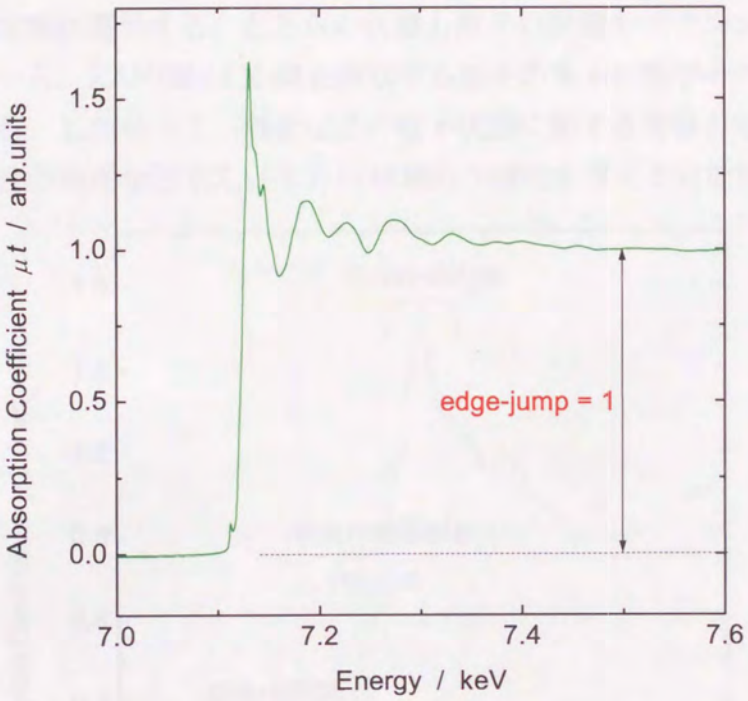


図 4.3: XANES スペクトルの規格化の例．この規格化は試料の厚さによる吸収量の相違をなくすために利用される．定量的な議論を行うときには重要になる．

4.2 XANES の結果と考察

XANES は吸収端から高エネルギー側 20 eV 以内の X 線吸収スペクトルであり，Kossel 構造といわれる不規則な構造をもっている．これをさらに区分すると，前吸収端領域 (pre-edge), 本吸収端領域 (main-edge)，および境界領域 (intermediate region) となる (図 4.4 参照)．吸収端近傍のエネルギーをもつ X 線の吸収によって電子は原子内の高いエネルギーの束縛状態，あるいはイオン化準位のすぐ上の準連続状態に遷移する．どちらの状態も原子の配置やポテンシャルの変化に敏感であるから，XANES は X 線を吸収する原子の電子状態やその周囲の局所構造を反映する．したがって，価数などの電子状態に関する情報が得られ，構造についても結合の角度など EXAFS とは相補的な情報を与える可能性を持っている．

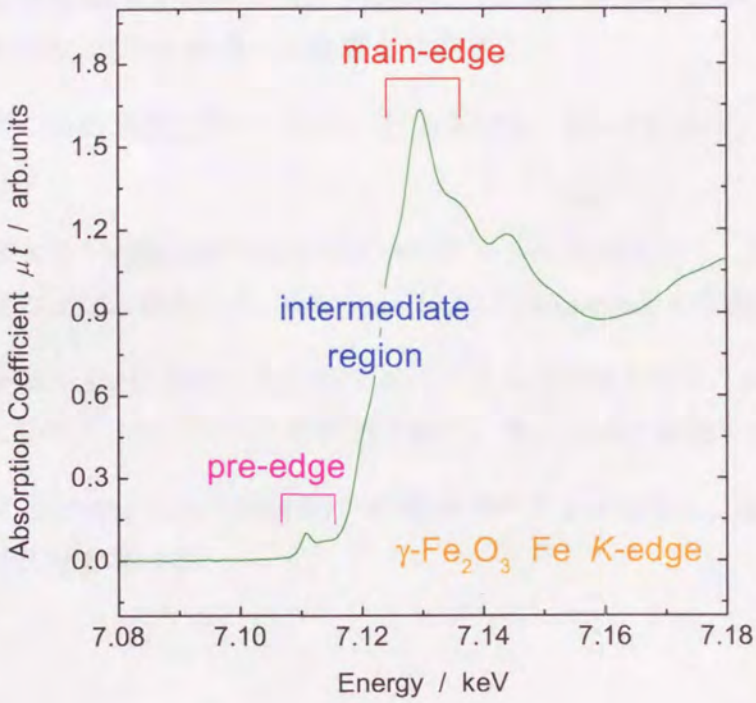


図 4.4: XANES スペクトルの区分分け.

EXAFS の領域では放出された光電子の運動エネルギーが十分大きので散乱が弱く，理論的な取り扱いでは 1 回散乱を仮定し，特殊な場合でも 2 回散乱による解析が行われているが，この XANES 領域では (1) 低エネルギーの光電子波では多原子散乱の確率が増す，(2) この領域では試料の多電子効果が大きく現れる，というようなスペクトルを複雑にする因子が重複するため，1 回散乱を基礎におい

た解析ではスペクトルに現れる構造を再現できないことが多い．したがって，これらの複雑な因子を理解することによって，構造化学的な知見だけでなく，局所的な電子状態についての情報が得られることが期待される．しかし，現状では標準的な解析方法がなく，近似計算との対応や類似物質との比較に頼るところが大きい．

ここでは，様々な $3d$ 遷移金属化合物の XANES スペクトルを通して，固体内の $3d$ 遷移金属の電子状態について調べるために以下のような手順で XANES スペクトルの比較を行う．

1. NaCl 型酸化物 (Monoxides) の XANES スペクトルの比較を行う．$3d^5$ 電子配置を持つ Mn^{2+} イオンから $3d^{10}$ 電子配置を持つZn^{2+} イオンに対する K-吸収端 XANES スペクトルから，$3d$ 電子軌道の充填によるスペクトルの変化および $4p$ 軌道への影響を考察する．

2. 同じ結晶構造を持つ Cr_2O_3 と α-Fe_2O_3，および MnF_2 と FeF_2 の比較を行う．

3. 様々な Fe 酸化物の XANES スペクトルの比較を行う．特に pre-peak の強度の変化に着目して，pre-peak および main-peak の起源について考察する．

4. 金属性 Fe 化合物の XANES スペクトルの比較を行う．また，絶縁性物質の XANES スペクトルとの相違を調べ，電子状態の議論を行う．

5. Monoxides における酸素の K-吸収スペクトルを示し，配位子の立場から電子状態を調べる．

4.2.1 Monoxides の XANES スペクトル

標準的な解析法のない XANES スペクトルを利用して電子状態を議論するためには，前述のように類似物質どうしの比較を行うことが有効であると考える．さらに，XANES スペクトルが吸収原子の周りの局所構造を反映することを考えた場合，比較的単純で同じ局所構造をとる物質どうしの比較が望ましい．そこで，まずはじめに酸素イオンによって正八面体的に取り囲まれた (O_h-サイト) $3d$ 遷移金属 ($3d$-TM) イオンの吸収スペクトルについての考察を行う．

図 4.5 に測定した Monoxides の XANES スペクトルを示す．比較のために酸化物に特有な pre-peak 位置を吸収端 E_0 とした相対エネルギー (E - E_0) で吸収係数をプロットしている．なお，ZnO では pre-peak が観測されないので，図を見やすくする関係から，E_0 を適当な位置に選んで示している．吸収スペクトル中には，ほぼ共通に構造 A ～ F が観測される．CuO に関しては，Cu_2O との比較から pre-peak に相当する構造 A は$3d$ 軌道への遷移，main-peak の肩構造 B, C は $4p\pi$ 軌道への遷移，main-peak に相当する構造 D は $4p\sigma$ 軌道への遷移であるとの指摘がある[84]．孤立原子の場合には，3 種類の $4p$ 軌道は縮退しているが，分子になり結合を生じると，$4p\pi$ と $4p\sigma$ との間でエネルギー差を生じることや対称性の低下によってさらに軌道が分裂することがあり，このような特徴的な微細構造が観測されるようになる．CuO を例に取り上げたが，これらの一連の酸化物の吸収スペクトルに見られる微細構造がほぼ同じであるということは，吸収原子 (ここでは $3d$-TM イオン) の周りの局所構造が同じであることを意味する．したがって，ほぼ同じ電子状態をとるため，微細構造 A ～ D の起源は同じであることに対応している．スペクトル構造が異なる部分もあるが，これは物質によって局所歪を生じることによって吸収原子の周りの局所構造に相違が見られ，それによって電子状態に違いを生じているものと考えられる．

これらの Monoxides の K-吸収端 XANES スペクトルによって pre-peak が $1s \rightarrow 3d$ 遷移であることを以下のような考察によって示すことができる．MnO から NiO までは NaCl 型構造をとっており，2 価の $3d$-TM イオンは，酸素 O^{2-} イオンによってほぼ正八面体的に囲まれている．したがって，O^{2-} イオンがつくる結晶場を受けて，$3d$-TM イオンは図 2.3 (b) に示すように $3d$ 軌道が分裂する．フント則に従って電子を詰めていくとき，Mn^{2+} イオンの電子配置は$3d^5$ であるから，up-spin を持つ電子はすべて埋まっている，いわゆる高スピン状態にある．さらに電子を詰めて行くとき，エネルギーの低い t_{2g} 軌道から順にdown-spin を持つ電子が埋まっていく．このとき，pre-peak の起源が $3d$ 軌道への遷移による

ものであるならば，空孔のない $3d^{10}$ 電子配置を持つ Zn の場合，pre-peak が検出されないことが期待される．実際，ZnO の吸収スペクトルを見ると，完全に pre-peak は検出されない．次に強度変化に着目すると，Mn^{2+} から Ni^{2+} までは pre-peak 強度に変化が見られないのに対して，Cu^{2+} では pre-peak 強度が減少していることがわかる．これは，Cu^{2+} イオンの電子配置が $3d^9$，Zn^{2+} イオンの電子配置が $3d^{10}$ であり，$3d$ 軌道の空孔が少なくなっていくことに対応していると考える．Mn^{2+} イオンから Ni^{2+} イオンまで pre-peak 強度変化が見られないのは，電子配置が $3d^5 \sim 3d^8$ であり，1 原子内には遷移元の $1s$ 軌道には電子が 2 個しか存在せず，$3d$ 軌道に最低 2 個以上の空孔があるためであると考えられる．このように pre-peak が $3d$ 軌道への遷移によるものであるという解釈を与えると，吸収スペクトルの変化との対応が矛盾なく説明できる．

ところが，この pre-peak が $3d$ 軌道への遷移であるならば，これは電気四重極遷移 ($1s \rightarrow 3d$) に対応するかどうかという疑問が浮かび上がる．実際，孤立原子の場合には $1s \rightarrow 3d$ 電気四重極遷移は禁制であるが，固体中では対称性が下がるため，隣接酸素イオンの $2p$ 軌道を通して $4p$ 軌道と混成することによって，遷移モーメントをもつようになることが期待される[20]．pre-peak が双極許容遷移か，もしくは四重極遷移であるにしても，$3d$ 軌道が関係しているという事実は，この pre-peak 領域について何らか別の詳細な情報を得ることができるならば，磁性の研究には有効であることを示している．

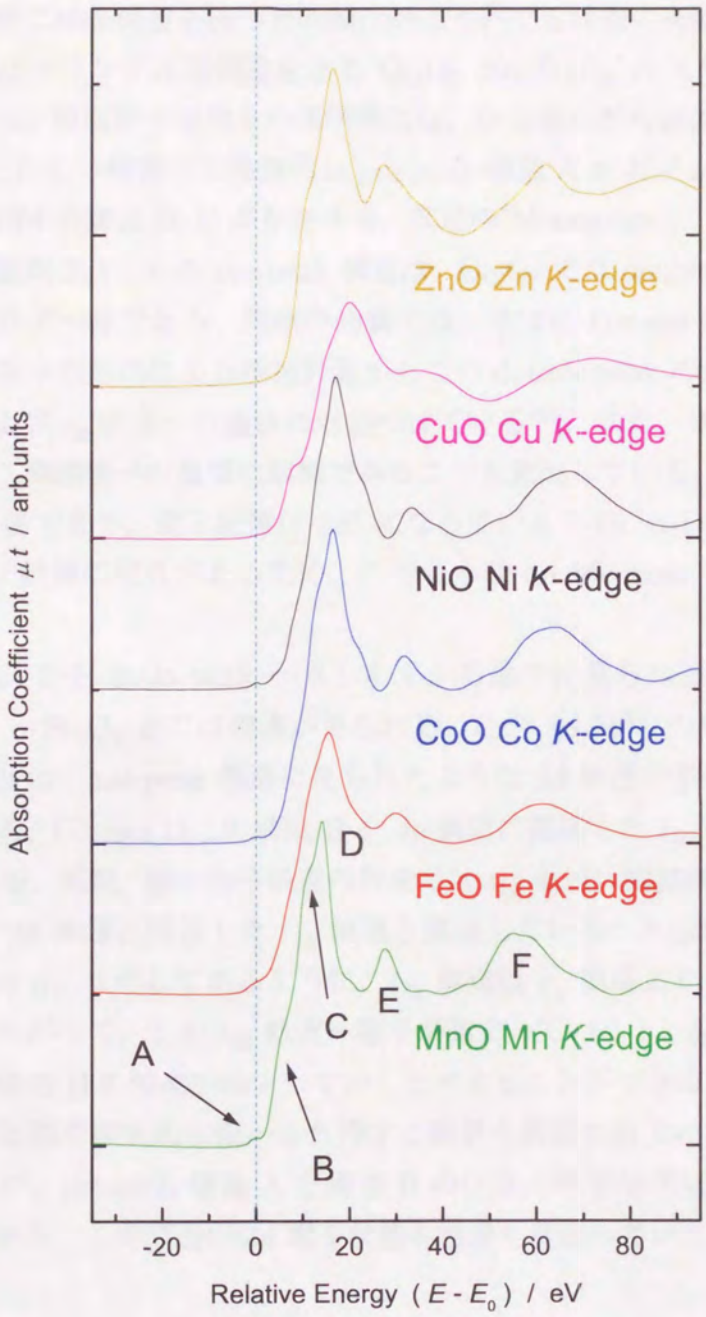


図 4.5: Monoxides の K-吸収端 XANES スペクトル．横軸は pre-peak 位置を吸収端 E_0 とした相対エネルギー (E - E_0)，縦軸は規格化された吸収係数 μt を示す．

4.2.2 コランダム型構造酸化物 の XANES スペクトル

次に，同じ結晶構造を持つ別の酸化物についても同様の考察を行うことにする．図 4.6 ではコランダム型構造をとる Cr_2O_3 とα-Fe_2O_3 の XANES スペクトルを示している．吸収原子の周りの局所構造は，少し歪んだ八面体配位である (図 3.3 参照)．これらの物質にも特徴的な pre-peak 構造 A および main-peak 構造 C とそれに付随する構造 B, D が存在する．前述の Monoxides の XANES スペクトルと同様に観測されている pre-peak 構造は，Cr_2O_3 では double-peak になっていることは注目すべきである．同様の物質では，すでに Grunes によって測定されているが，分子軌道法による理論計算からこの double-peak の起源を結晶場分裂した t_{2g} および e_g 軌道への遷移に対応づけている[85]．また，構造 D のエネルギー位置は第二隣接原子の種類に敏感であることも見出している．Cr_2O_3 では，Cr イオンは 3 価であり，電子配置は $3d^3$ になっているため，α-Fe_2O_3 の Fe^{3+} ($3d^5$) よりも $3d$ 軌道に空孔があるため，このような double-peak を形成していると考えられる．

pre-peak から main-peak へさしかかかる途中に見られる構造 B の強度にも Cr_2O_3 と α-Fe_2O_3 とでは相違が見られる．$Cr^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ の置換に対する構造 B の強度減少は，pre-peak 構造に見られたような $3d$ 軌道の空孔減少と対応付けて理解できる．Grunes はこの構造 B を $4p$ 軌道に関係した t_{1u} 軌道への遷移であるとしている．実際，彼の分子軌道の計算では t_{1u} 軌道は隣接酸素イオンの $2p$ 軌道を介して $3d$ 軌道に関係した t_{2g} 軌道と混成している．八面体対称性の結晶場では，図 2.3 (b) に示してあるように，t_{2g} 軌道は e_g 軌道よりもエネルギーが低くなる．したがって，この t_{2g} 軌道へ電子が詰まっていくと，t_{1u} 軌道へその影響を及ぼし，構造 B の強度が減少していくと考えることができる．構造 B の $3d$ 電子が及ぼす影響を磁気的な面から支持する結果も観測されている．次節で述べることになるが，pre-peak 構造 A と構造 B の位置に顕著な XMCD スペクトルが観測されており，この構造が $3d$ 電子状態を色濃く反映していることを表している．

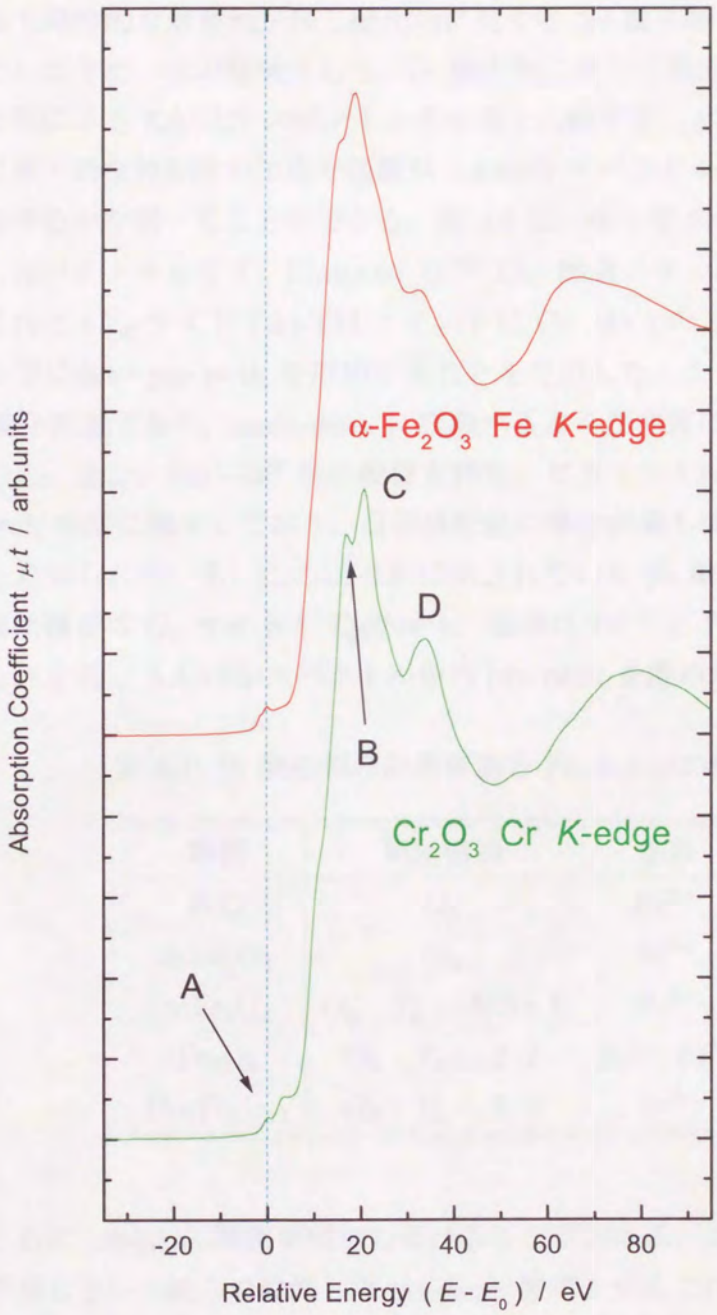


図 4.6: コランダム型構造酸化物 Cr_2O_3 および α-Fe_2O_3 の K-吸収端 XANES スペクトル.

4.2.3 Fe 酸化物 の XANES スペクトル

これまで局所的な対称性が同じ酸化物に対する $3d$ 電子数と微細構造の関係を明らかにしてきた．次の発展として，Fe 酸化物に対して局所的な対称性と Fe イオンの価数による XANES スペクトルの相違を比較することが挙げられる．これによって局所的な対称性の相違や価数が XANES スペクトルの微細構造にどのように寄与するかを調べることができる．図 4.9 に，様々な Fe 酸化物の K-吸収端 XANES スペクトルを示す．Bianconi ら[86] は，酸素イオンによって四面体的に取り囲まれた (T_d-サイト) $3d$-TM イオン (V, Cr, Mn) の K-吸収端XANES スペクトル中に強い pre-peak を形成することを見出した．これらのイオンはすべて $3d^0$ 電子配置であり，main-peak に匹敵するような非常に強い pre-peak を形成している．また，同じ $3d^0$ 電子配置を持ち，ピラミッド配位である V イオンの pre-peak 強度は減少しており，四面体配位の場合が最も強い pre-peak を形成することが知られている．この図 4.9 に示されている Fe 酸化物における Fe イオンの局所構造は O_h-サイトと T_d-サイト，価数は Fe^{3+} と Fe^{2+} だけである (表 4.1)．これを基に XANES スペクトル中の pre-peak を眺めた場合，T_d サイトの

表 4.1: Fe 酸化物の局所構造と Fe イオンの価数

物質	局所構造	価数
FeO	O_h	Fe^{2+}
α-Fe_2O_3	O_h	Fe^{3+}
γ-Fe_2O_3	$O_h : T_d = 5/3 : 1$	Fe^{3+}
Fe_3O_4	$O_h : T_d = 2 : 1$	Fe^{3+}, Fe^{2+}
$Ho_3Fe_5O_{12}$	$O_h : T_d = 2 : 3$	Fe^{3+}

増加とともに pre-peak 強度が増加していることがわかる．これは Bianconi らの結果と矛盾しない．彼らの観測した pre-peak 強度よりもこれらの Fe 酸化物での pre-peak 強度が弱いのは，これらの Fe イオンの電子配置が $3d^5$ もしくは $3d^6$ であり，$3d$ 電子が多く詰まっていることによるものである．これによって，T_d-サイトに存在する Fe イオンの $3d$ 軌道への遷移確率は増加し，強い pre-peak を作り出すことがわかる．

局所構造がほぼ同じ O_h-対称性を持ち，Fe イオンの価数が異なる FeO と α-Fe_2O_3 を比較した場合，構造 B ~ D はα-Fe_2O_3 の方が全体的に高エネルギー側へ

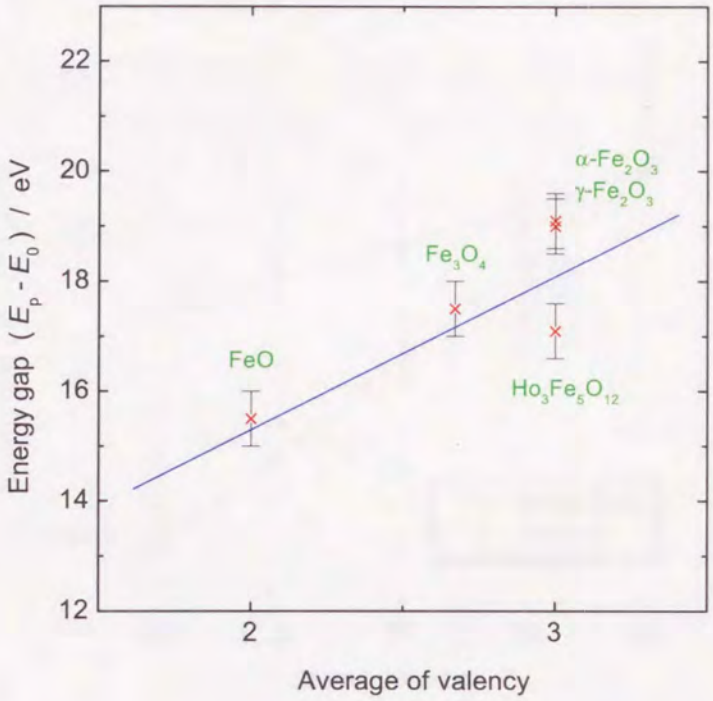


図 4.7: pre-peak から main-peak までのエネルギー差 (Energy gap) を物質中の Fe イオンの平均価数でプロットしたもの．平均価数が増加するとともにエネルギー差が大きくなっていることがわかる．

シフトしていることがわかる．そこで，main-peak の頂点のエネルギー位置を E_p として，pre-peak と main-peak のエネルギー差 $\Delta E_{\mathrm{gap}} = (E_p - E_0)$ を物質中に含まれる Fe イオンの平均価数に対してプロットしたものが図 4.7 である．他の 3 価の Fe イオンを含む酸化物の main-peak の最大値をとるエネルギー位置 E_p に着目すると，Fe^{2+} イオンだけを含んでいる FeO のそれよりは高エネルギー位置に存在していることがわかる．

また，ΔE_{gap} の原子番号依存性にも興味が持たれる．そこで Monoxides MO およびフェライト MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) に対して原子番号 Z に対する ΔE_{gap} をプロットしたものを図 4.8 に示す．この図で明らかなことは，原子番号 Z の増加に従って，ΔE_{gap} は増加しているということである．この原子番号依存性は，Z とともに $1s$ 内殻準位がエネルギー的に深くなっていくことで説明される．詳細に見た場合，唯一の相違は原子番号 $Z = 29$ (Cu) の CuO と $CuFe_2O_4$ だけエネルギー差の大小関係が逆転していることであろう．これは，CuO と $CuFe_2O_4$ が局所的な対称性が異なり，その影響がこのエネルギー差の逆転を引き起こして

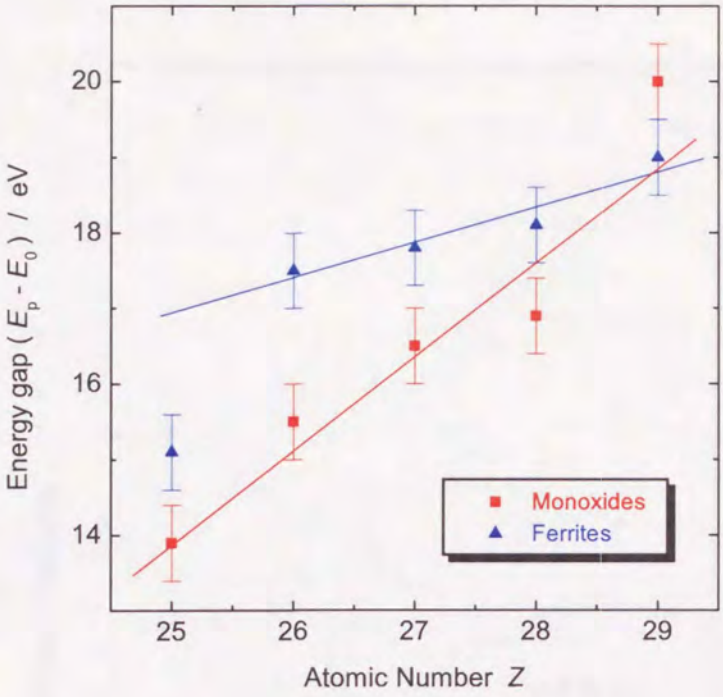


図 4.8: pre-peak から main-peak までのエネルギー差 (Energy gap) を吸収原子の原子番号 Z でプロットしたもの．原子番号 Z とともにエネルギー差が増加傾向にあることがわかる．

いるものと考えられる．また，原子番号 $Z = 26$ (Fe) では FeO と Fe_3O_4 との差が他の MO と MFe_2O_4 との差よりも大きくなっていることに気付く．MO 中の M イオンの局所対称性は O_h-対称性で，その価数は 2 価であり，それは MFe_2O_4 中の M イオンでも Fe_3O_4 を除いて同じである．このことを考慮に入れると，$Z = 26$ で見られる相違は明らかに Fe イオンの価数の相違によるものであると考えられる．すなわち，FeO では Fe^{2+} しか存在しないが，Fe_3O_4 では Fe^{2+} と Fe^{3+} が混在しており，それによる影響と考えられる．以上から，XANES スペクトルの pre-peak と main-peak とのエネルギー差 ΔE_{gap} は吸収原子の価数と密接な関係があることがわかる．しかし，$Z = 29$ (Cu) で見られた相違に関しては疑問が残る．MnO では Mn^{2+} イオンの局所環境は O_h-対称性であり $MnFe_2O_4$ における Mn^{2+} イオンでは主に T_d-対称性である．それゆえに，吸収原子の周りの局所環境が大きく異なるので，$Z = 29$ と同様な現象が期待されるが，Monoxides の方が ΔE_{gap} が小さいという結果になっている．Cu の場合だけが例外かも知れないが，それを実証するためにはさらに系統的な測定が望まれる．

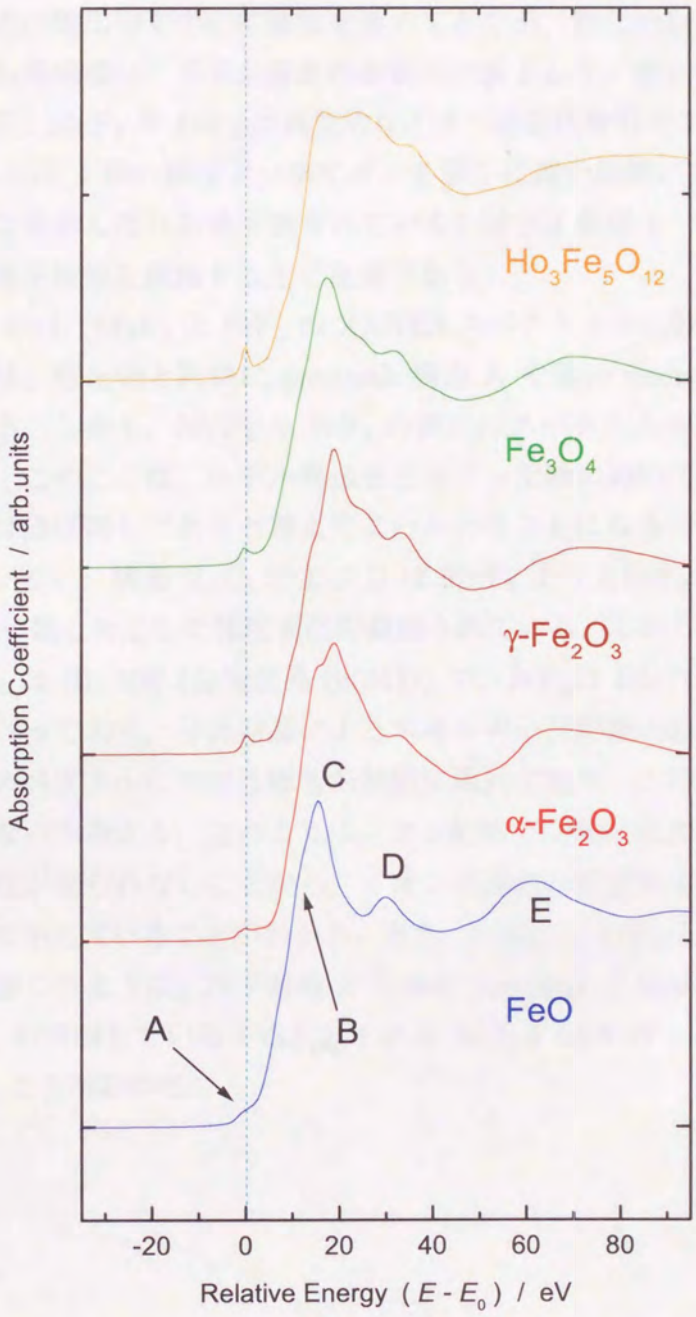


図 4.9: 様々な Fe 酸化物の Fe K-吸収端 XANES スペクトル．pre-peak 構造が観測されるため，そのエネルギー位置を吸収端 E_0 として決定している．

フッ化物の XANES スペクトル

これまでは酸化物を中心に議論を進めてきたが，酸化物以外の絶縁性化合物による比較も興味深い．イオン結晶性物質の代表として，酸化物の次にフッ化物が挙げられる．MnF_2 や FeF_2 は典型的なイオン結晶性物質であり，Mn^{2+} イオンや Fe^{2+} イオンは 4 個の隣接フッ素イオンと僅かに遠い距離にある 2 個のフッ素イオンからなる歪んだ八面体で囲まれている (図 3.9 参照)．したがって，FeO との比較は電子状態を議論する上で重要である．

図 4.10 には，MnF_2 と FeF_2 の XANES スペクトルの比較を行っている．これら両者には，酸化物と同様に pre-peak 構造 A や強い main-peak 構造 C が観測されている．しかも，MnF_2 と FeF_2 の間にはスペクトル形状に大きな相違が見られない．このことは，ルチル構造をとるフッ化物においては，Mn と Fe の $4p$ 電子状態はほぼ同じであると考えてよいということになる．それぞれの構造を詳細に見ていくと，構造 A, C, および D は MnF_2 よりも FeF_2 の方が弱くなっており，$3d$ 電子数と対応した強度変化が観測されている．しかし，実験上の都合により，MnF_2 は BL-10B (分光結晶 Si(311)) で，FeF_2は BL-7C (分光結晶 Si(111)) で測定を行っており，分光結晶によるエネルギー分解能の差によって，MnF_2 の XANES スペクトルにおける構造が鮮明に現れており，この強度変化は本質的なものではないと考える．このように，フッ化物では酸化物よりも XANES スペクトルに変化が見られないことから，イオン結晶性が酸化物よりも強いために局在的な性質を示していることがわかる．また，MnF_2 と FeF_2 との間でも酸化物のところで議論したように，原子番号 Z と共に pre-peak と main-peak のエネルギー差 ΔE_{gap} が増加している (ΔE_{gap} ($Z = 25$) = 13.3 eV , ΔE_{gap} ($Z = 26$) = 15.5 eV) ことがわかる．

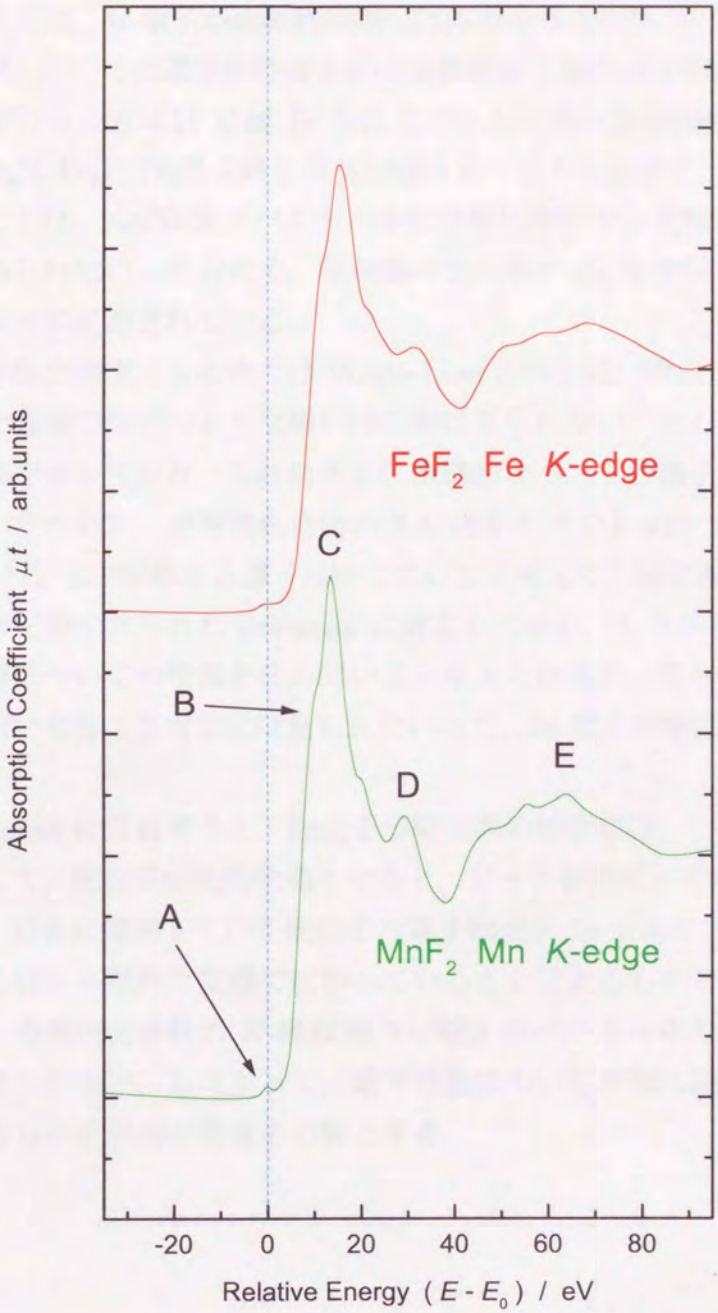


図 4.10: MnF_2 および FeF_2 における K-吸収端 XANES スペクトル．これらの物質にも pre-peak が観測されるので，その位置を吸収端 E_0 として定義している．

4.2.4 金属性 Fe 化合物 の XANES スペクトル

これまでは，$3d$ 電子が比較的局在した系での XANES スペクトルの考察を行ってきたが，ここでは遍歴的性質を持つ金属性化合物の XANES スペクトルに対する考察を行う．図 4.11 に純 Fe をはじめとした様々な金属性 Fe 化合物 (Fe_2B, Fe_3C, Fe_4N, Fe_2P, Fe_3P, FeS) の XANES スペクトルを示す．これらの化合物で特徴的なことは，XANES スペクトル中には酸化物やフッ化物とは異なり pre-peak 構造はみられない．そのため，吸収端エネルギー E_0 は吸収スペクトルの第 1 変曲点によって定義されている．

絶縁性酸化物やフッ化物では White-Line の様な鋭い吸収が見られたのに対し，金属性化合物ではそのような鋭い吸収線は見られない．そして，全体的になだらかな形状を示しており，これはまさに金属的なバンドの様子を表していると考えられる．すなわち，金属性化合物の XANES スペクトルは $3d$ 電子状態よりもむしろ $4p$ バンドの状態を色濃く反映していると考える．吸収端近傍で見られる肩構造は，酸化物で見られた pre-peak に対応しており，したがって，この部分は $3d$ 電子状態についての情報を含んでいると考えられるが，現在の分解能 (~ 1 eV) では識別できるような変化は見られないので，$3d$ 電子状態について議論することは難しい．

main-peak に着目すると，配位子が軽元素の場合には，ピークを形成しているのに対して，配位子が比較的重くなると，ピークを形成していないこともわかる．これは，結合に関与している配位子の電子軌道が $3p$ であり，B $\sim$ N の $2p$ と比較して中心核から離れた位置で広がっていることによるものであると考える．このように，金属性化合物の K-吸収端 XANES スペクトル中ではそれほど特徴的な構造が見られない．したがって，電子状態について詳細に議論を進めて行くためには，さらに系統的な測定を必要とする．

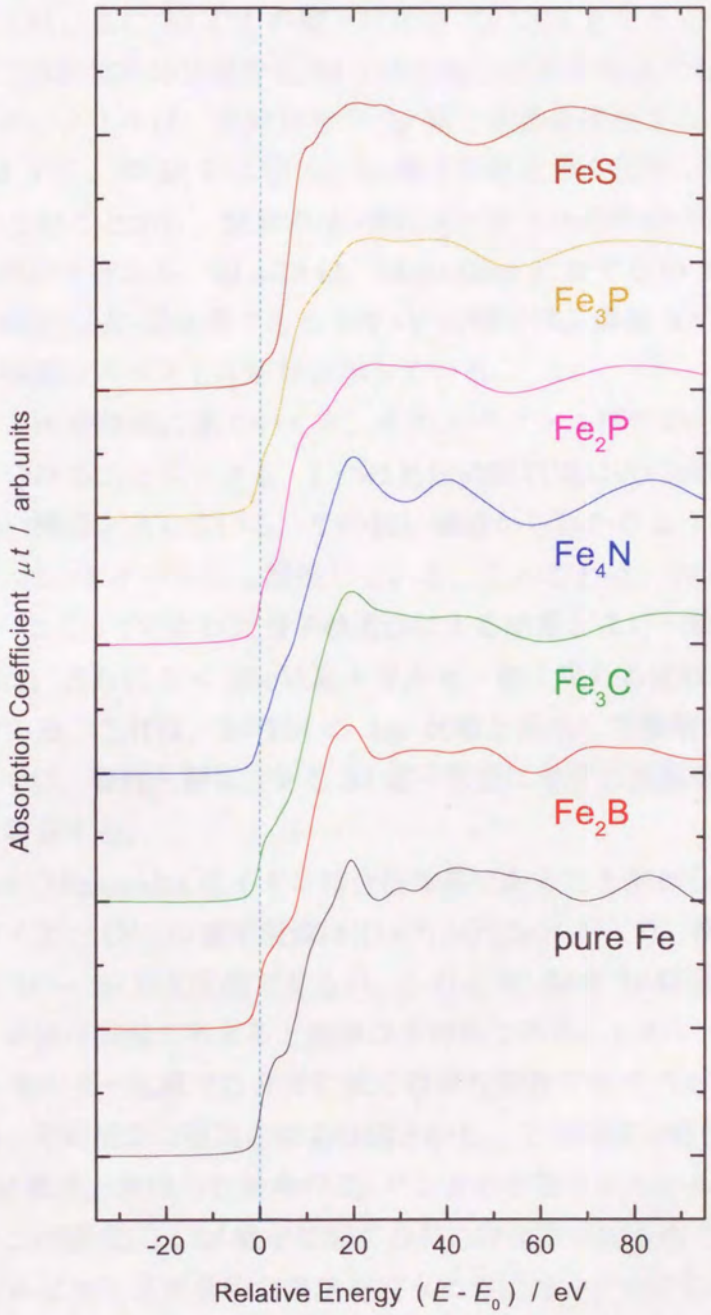


図 4.11: 金属性 Fe 化合物の Fe K-吸収端 XANES スペクトル．吸収端 E_0 はスペクトルの第 1 変曲点によって決定した．比較のために純 Fe の XANES スペクトルも図中に示してある．

Monoxides の O K-吸収スペクトル

これまでは，主に 3d-TM の電子状態を XANES を利用して直接観測してきたが，ここでは配位子の立場から 3d-TM の電子状態を考察する．酸素の K-吸収端 XANES スペクトルは，自分自身の 2p 電子状態を反映するだけでなく，隣接した 3d-TM イオンの 3d および 4s, 4p 電子状態を強く反映したスペクトル形状を示す[87]．このことから，酸素の K-吸収スペクトルの形状を系統的に考察することは興味深いと考える．図 4.13 は，Monoxides に対する O K-吸収端スペクトルである．酸素の K-吸収端である 532 eV 近傍では，隣接 3d-TM イオンに依存した非常に複雑なスペクトル形状を示している．

スペクトルを詳細に見ていくと，そのスペクトル形状から以下のような 2 つの領域に分けることができる．1 つは比較的吸収端に近い領域で，スペクトルは非常に鋭い構造を示している．その鋭い構造からわかるように，この部分は隣接 3d-TMイオンの d バンドと関係している．このことは，Fisher[88] や他の研究者たち[89-91] によって行われた分子軌道法による結果とよい一致を示している．2 番目の領域は，さらに 5 ～ 10 eV 高エネルギー側に現れる比較的幅の広い構造を示す領域である．これは，3d-TM の 4sp 状態と混成した酸素の p 状態を示している．ここでは，磁性と関係のある 3d 電子状態に対する議論を進めるために，第 1 の領域に着目する．

これらの Monoxides はイオン結合性結晶であることが知られているが，この場合，酸素イオン O^{2-} の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ をとる．酸素の K-吸収端の遷移過程は $1s \rightarrow 2p$ が支配的であるが，このとき，酸素 2p 軌道には空孔が存在しないので，単純な描像で考えると遷移は不可能である．しかし，実際は，酸素の K-吸収端エネルギー位置では非常に鋭く複雑な形状を示すスペクトル構造が観測されている．その構造の複雑さおよび鋭さから，この領域は明らかに隣接 3d-TM イオンの 3d 軌道と混成した酸素の 2p バンドの状態を見ていることがわかる．したがって，この領域には 3d 電子に関する有力な情報が含まれていると考える．このスペクトルに対して定量的な議論を行うためには，ピーク位置および積分強度について着目する必要がある．積分強度については以下のような議論ができる．de Groot ら[87] によると，図で色をつけられた部分は隣接 3d イオンの 3d 電子数と対応しており，この部分が 3d 電子状態を反映することが示されている．そこで，実際にこの一連の Monoxides に対して図の部分の積分強度を隣接 3d イオンの 3d 電子数に対してプロットしたものを図 4.12 に示す．比較のために縦軸は MnO の積分強度を 5 としたときの相対的な積分強度を示している．また，図の直線は相

対的な積分強度と 3d 電子数の和が 10 になるような直線である．この図から，酸素の K-吸収端近傍の構造の積分強度が隣接 3d 遷移金属イオンの 3d 電子数とよく対応していることがわかる．CoO と NiO は図の直線からずれているが，これは得られたスペクトルの積分方法に曖昧さが残されているためであると考える．

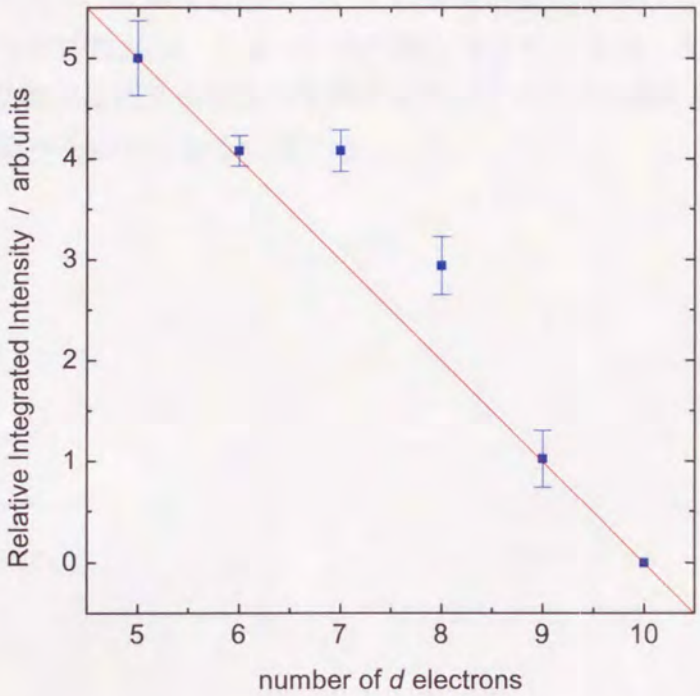


図 4.12: O K-吸収端近傍の XANES スペクトルの積分強度と隣接 3d 遷移金属イオンの 3d 電子数との関係．縦軸の積分強度は MnO の値を 5 としたときの相対的な積分強度を表している．

次に，スペクトル中のそれぞれのピーク位置と電子状態の関係を明らかにする．CuO と ZnO は他の物質と結晶構造が異なり，対称性が低くなっているので，ここでの議論から外すが，それ以外の MnO ～ CoO までは，吸収端近傍に現れる構造の 2 つのピーク間のエネルギー幅が，O_h-対称性で結晶場分裂した 3d 軌道の t_{2g}–e_g 間のエネルギー幅 $10D_q$ であることが推測される (図 2.3 参照)．その場合，NiO で 1 つのピークしか現れないことに対しても矛盾しない．これは，NiO においては Ni イオンの電子配置は $3d^8$ であり，フント則にしたがって電子を詰めていった場合，低エネルギー側の t_{2g} 軌道に電子がすべて埋まり，高エネルギー側の e_g 軌道にしか正孔がないために，シングルピークを形成する．すなわち，MnO ～ CoO で観測されるダブルピークは，それぞれ隣接 3d-TM イオンの 3d 軌道の t_{2g}

と e_g 軌道のエネルギー位置を表していると考えられる．実際に観測されたピークについて，そのエネルギー幅を見積もると MnO で 2.0 eV，FeO で 2.3 eV，CoO で 1.6 eV となる．これは，de Groot ら[87] の観測よりも大きな値を示しているが，それほど矛盾がないと考えられる．いずれにしても，O K-吸収端の XANES スペクトル中に $3d$ 電子状態についての情報が顕著に現れることは，磁性の観点からは興味が持たれる．今後は，別の配位子 (たとえば，B, C, N および F 等) の K-吸収端 XANES の測定を系統的に行い，さらに 隣接 $3d$-TM の電子状態との関係を調べる必要があると考える．

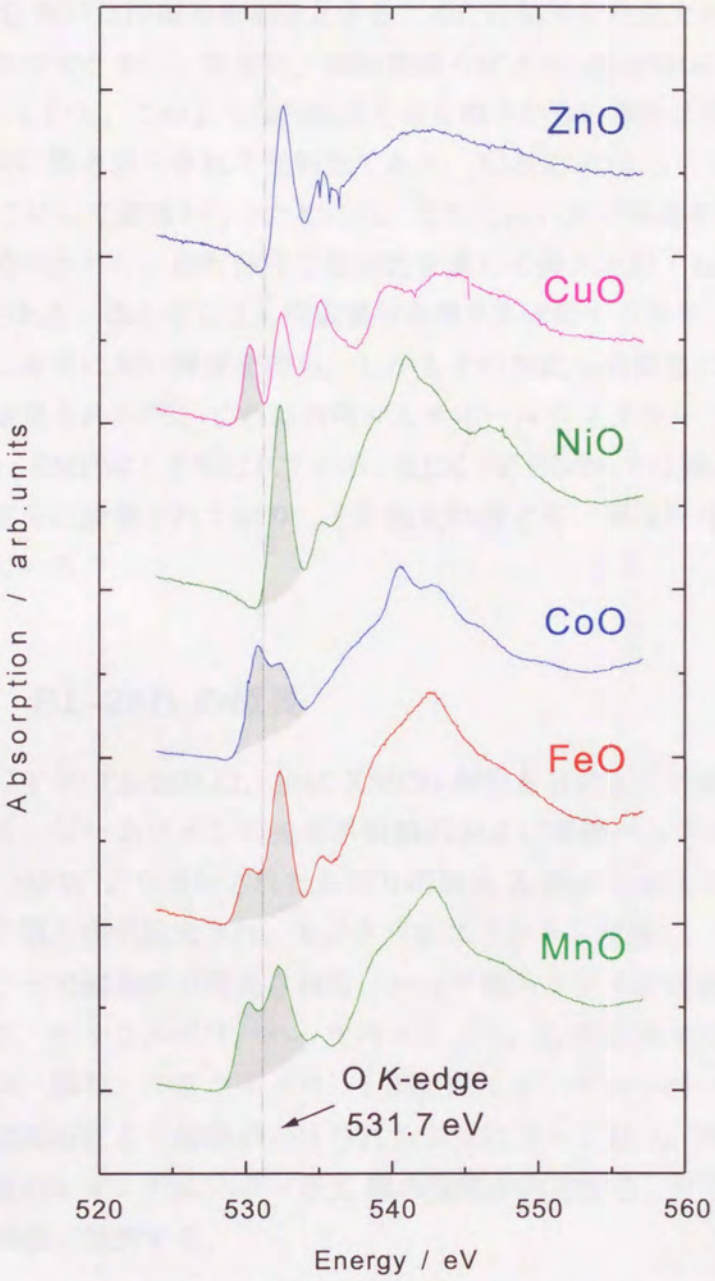


図 4.13: Monoxides に対する O K-吸収端 XANES スペクトル．縦の破線はO K-吸収端エネルギー（ $E = 532$ eV ）を示す．影をつけた部分は隣接 $3d$-TM イオンの $3d$ 電子状態を表す構造である．

4.3 XMCD測定

XMCD 測定は円偏光を必要とするため，円偏光を発生できるビームラインでなければ実行できない．従来は，偏向電磁石による off-orbital 面の円偏光を利用していた．しかし，このような円軌道を走る電子からの放射は基本的には軌道面内の接線方向に撒き散らされる発散光であり，XMCD のように吸収スペクトルの 0.5 % の量に対して議論を行うためには，さらに高い放射強度を持つ光源が望まれる．この目的のために，放射強度や指向性を高める挿入光源 (Insersion Device ; ID) が開発された．歪んだらせん型磁場中を電子が運動する場合，十分に高い円偏光度と同時に非常に高い輝度を持ち，しかもその性能が高調波に対しても保存されることが発見された[92]．これは楕円マルチポールウィグラー (Elliptical MultiPole Wiggler ; EMPW) と呼ばれている．KEK PF BL-28 では挿入光源として EMPW が直線部分に設置されており，その偏光特性と高い輝度を活かした実験が盛んに行われている．

4.3.1 BL-28B の概要

KEK PF の BL-28B は，主に XMCD 測定を目的として建設されたビームラインである．ビームラインの光学系概略図および実験ハッチ内の様子を図 4.14 に示す．EMPW より出射された左回り円偏光 X 線が上流スリットを通過し，前置ミラーで横方向が集光され，モノクロ前スリットを通過し，分光器で単色化され，後置ミラーで縦方向が集光される．ハッチ前スリットを通過し，ハッチ内にビームが入り，ヘリウムパス，ハッチ内スリット，I_0 測定用イオンチェンバー，ヘリウムパス，試料，ヘリウムパス，I 測定用イオンチェンバーの順に通過する．試料には電磁石により磁場がかけられるようになっており，測定は磁場を反転しながら前後のイオンチェンバーで X 線の強度を測定する．以下，主な光学系機器について簡潔に説明する．

EMPW BL-28B の EMPW は，電子蓄積リング (Accumulation Ring ; AR) 内のビームライン AR-NE1 で設置されている挿入光源 EMPW で利用できるエネルギー範囲のちょうど中間を補うことができる[93]．表 4.2 に PF BL-28B，AR NE1A2，AR NE1B で測定できるエネルギー範囲を示す．挿入光源にはウィグラー (Wiggler) あるいはアンジュレータ (Undulator) と呼ばれるものがある．両者

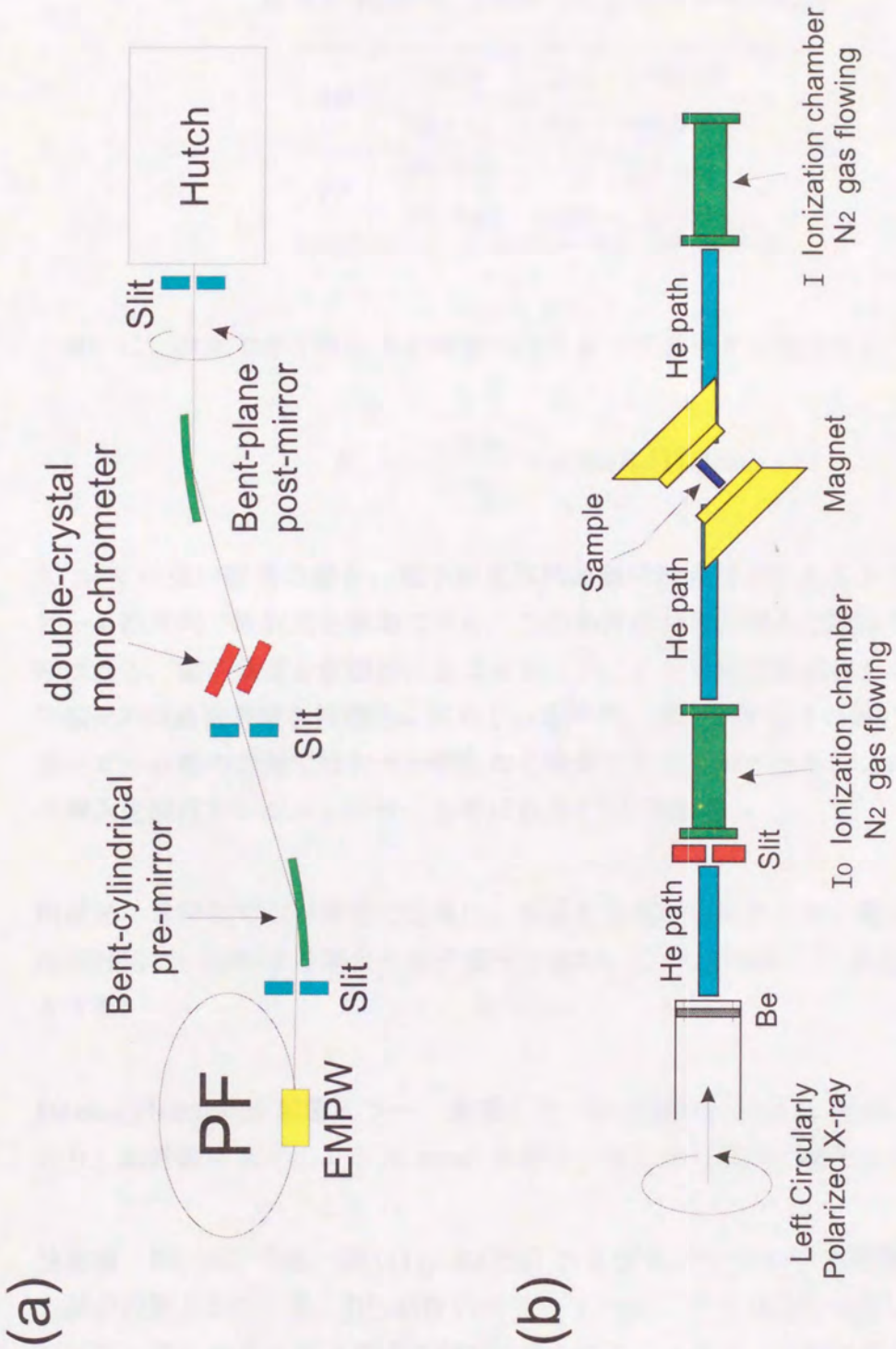


図 4.14: KEK PF BL-28B の (a) 主な光学系を示す図 および (b) 実験ハッチ内の測定概略図.

表 4.2: EMPW で利用できるエネルギー範囲

AR	NE1B	240 – 1500 eV
	NE1A2	6,000 – 100,000 eV
PF	BL-28A	5 – 300 eV
	BL-28B	2,000 – 10,000 eV

の違いは，次式で示す放射光を特徴づける K パラメータに依存する[94].

$$K = \frac{eB_0\lambda_0}{2\pi mc} = 0.934B_0[\mathrm{T}]\lambda[\mathrm{cm}] \tag{4.3}$$

$K \gg 1$ の強い磁場の場合，電子が正弦的運動の頂点付近にあるときだけ，電子ビーム軸方向で放射光を観測できる．この条件のときの挿入光源はウィグラーと呼ばれる．電子軌道を意図的に歪ませることによって高調波成分を卓越させ，楕円偏光の周波数帯域を飛躍的に高めている[92,95]．また，$K \leq 1$ の弱い磁場の場合，電子ビーム軸の方向で放射光を間断なく観測することができる．この条件のときの挿入光源はアンジュレーターと呼ばれる (5.1 節参照).

円偏光 本研究での円偏光の定義は，光源を下流から見たとき，電場ベクトルが反時計回りに回転する場合を左円偏光とよび，この X 線がもつ角運動量を $+1\hbar$ とする.

Bent-cylindrical 前置ミラー 前置ミラーは光源から 18.8 m 地点に設置されており，鉛直振り上げによる 16 mrad 出射で，主に水平方向の集光を行っている.

分光器 BL-28B では，Si(111)，Si(220) および InSb(111) の 3 種類の 2 結晶分光器が設置されている．BL-28B の特長の 1 つにこの 2 結晶分光器のメカニズムがある．第 1 結晶と第 2 結晶を個別に動かすことができ，出射位置を固定するために，エネルギーを変える度に第 1 結晶と第 2 結晶ゴニオメータはそれぞれ平行移動を行う．したがって，実験ハッチに導入される X 線は，電子軌道面よりも 25 mm 高い状態を保つように設計されている.

Bent-plane 後置ミラー 後置ミラーは光源から 30.5 m 地点に設置されており，前置ミラーと同様に 8 mrad 入射の 16 mrad 出射で，主に鉛直集光を行う．

4.3.2 測定と測定条件

測定は，粉末試料をスコッチテープに一様に塗布したものを利用する．試料ホルダーへの取り付けは，磁場をかけたときに試料が動かないようにしっかりと固定する必要がある．試料の厚さは，経験的に吸収係数の edge-jump の大きさが 0.7 程度になるのが望ましい．ただし，試料の密度によっては 1 枚ものでも edge-jump の大きさが 1 を超えるものがあるが，その場合は少々厚くても試料の一様性を重視することが望ましい．測定前に分光器を振って edge-jump を計算して，適当な厚さの試料を選ぶ．表 4.3 に本研究における XMCD 測定の測定条件を示す．XANES および XMCD スペクトルは何回か測定したものを平均する．

表 4.3: XMCD 測定の条件

吸収端エネルギー	Cr K-吸収端 $E_0 = 5.9888$ keV Mn K-吸収端 $E_0 = 6.5376$ keV Fe K-吸収端 $E_0 = 7.1112$ keV Co K-吸収端 $E_0 = 7.7095$ keV Ni K-吸収端 $E_0 = 8.3317$ keV Cu K-吸収端 $E_0 = 8.9803$ keV
エネルギー範囲	-35 [eV] $< (E - E_0) < +100$ [eV]
エネルギー間隔	1 [eV]
計測時間	2 [sec] or 4 [sec]
磁場反転	2回 or 4回
測定回数	5 ～ 15 回
磁場の強さ	～ 0.6 [Tesla]
温度	室温 (Fe_2P のみ 40 K)

試料の磁化ベクトルとX線の波数ベクトルとが反平行 (平行) のときの試料に対する入射 X 線強度と透過 X 線強度をそれぞれ I_0，$I^{\uparrow}$ ($I^{\downarrow}$) とすると，XANES

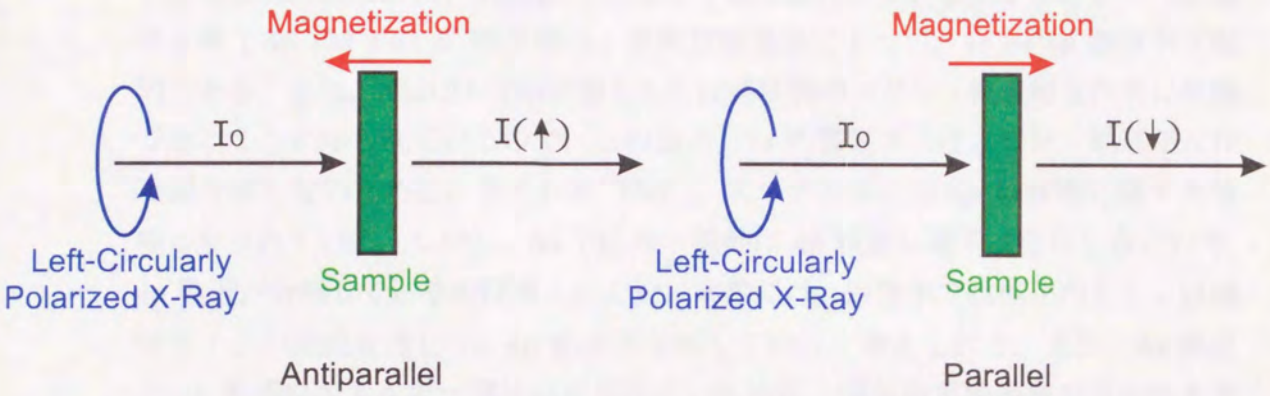


図 4.15: 磁場反転法による XMCD スペクトルの定義.

およびXMCD スペクトルの定義は次のとおりである.

$$\text{XANES} \ : \ \mu t = \frac{1}{2}\left(\ln\left[\frac{I_0}{I^{\uparrow}}\right] + \ln\left[\frac{I_0}{I^{\downarrow}}\right]\right) \tag{4.4}$$

$$\text{XMCD} \ : \ \Delta\mu t = \left[\frac{I_0}{I^{\uparrow}}\right] - \ln\left[\frac{I_0}{I^{\downarrow}}\right] \tag{4.5}$$

バックグラウンドは Victoreen[83] の式 (4.2) にフィットさせて差し引き，試料の厚さによる規格化は BL-10B or 7C で測定した EXAFS スペクトルを利用して行う.

4.4 XMCD の結果と考察

K-吸収端 XMCD は，Schütz らによって観測されたのが始まりである[1]．$3d$ 遷移金属 ($3d$-TM) の K-吸収端は，電気双極遷移によって，$1s \rightarrow 4p$ 遷移が支配的である．また，XMCD は始状態もしくは終状態のスピン・軌道相互作用に敏感であることが知られているので，この場合，$1s$ 内殻電子にはスピン・軌道相互作用が存在しないために，得られた XMCD スペクトルには $4p$ 終状態に関する情報が含まれている．しかし，$3d$-TM は一般的に $4p$ 軌道に電子は存在しないので，$4p$ 軌道が分極しているのは考えにくい．実際には，固体中では原子内もしくは隣接原子との混成を通して，$4p$ 軌道が分極していると考えられる．また，$3d$ 軌道と $4p$ 軌道のエネルギー準位は非常に近いために，電気四重極遷移の可能性を考えた場合，$1s \rightarrow 3d$ 遷移による XMCD の出現を考慮する必要もある．

この節では，酸化物フェライトおよび強磁性 Fe 化合物を中心に，その XMCD スペクトルを通して $3d$ 電子状態および磁気状態を調べるために以下のような手順で XMCD スペクトルの比較を行う．

1. 純 Fe, Co および Ni K-吸収端 XMCD スペクトルを示し，XMCD スペクトルの基本的な構造を Igarashi と Hirai[13,14] のバンド計算との比較によって XMCD スペクトルが示す意味を理解する．

2. スピネル型フェライト MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) および γ-Fe_2O_3 の Fe K-吸収端 XMCD スペクトルを示し，XANES スペクトルの pre-peak 位置および main-peak 位置に観測される顕著な分散型の XMCD スペクトルがどのサイトからの寄与であるかを分離する．

3. スピネル型フェライト MFe_2O_4 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) の M K-吸収端 XMCD スペクトルを示し，定量的な議論を通して $3d$-TM の電子状態，磁気状態を議論する．

4. 強磁性 Fe 化合物に対する Fe K-吸収端 XMCD スペクトルを測定し，配位子を変化させた場合の XMCD スペクトルの系統的な変化から Fe の電子状態および磁気状態について議論する．

4.4.1 純 Fe, Co および Ni の XMCD

純 Fe, Co, Ni における XMCD スペクトルの観測は，強磁性体の標準物質として取り上げられる．古くから純 Fe, Co および Ni はその物理的性質が調べられており，得られた K-吸収端の XMCD スペクトルがどのような電子状態についての情報を含んでいるかを探るには都合のよい物質であると考えられる．図 4.17 ～ 図 4.19 はそれぞれ純 Fe, Co および Ni の K-吸収端の XANES および XMCD スペクトルである．これらの図からわかるようにメインの構造と思われる XMCD スペクトルは，XANE スペクトルの main-peak よりも低エネルギー側の肩構造の位置に現れる．しかし，その構造は純 Fe と Co, Ni とでは E_0 近傍での正のピークの有無という点で明らかな相違がある．K-吸収端の XMCD スペクトルは，電気双極遷移 $1s \rightarrow 4p$ が主であり，原理的には $4p$ 非占有電子状態を反映していると考えられるが，$3d$ と $4p$ エネルギー準位にはそれほど差がないため，E_0 近傍の構造は $3d$ 電子状態を強く反映しているものと考えられる．XMCD はその定義から第 0 近似的に考えた場合，up-spin と down-spin の非占有状態密度の差として考えられる．その立場からこれらの XMCD スペクトルを見直すと，純 Fe で E_0 近傍で正のピークが観測されることは，$3d$ up-spin バンドに空孔があることを示している．

Igarashi と Hirai[13,14] は，tight-binding モデルによるバンド計算を行い，隣接原子の $3d$ 軌道磁気モーメントが p-d 混成を通して内殻正孔をもつ原子の $4p$ 軌道磁気モーメントを誘導すること，その結果，$3d$ 軌道のスピン・軌道相互作用が XMCD スペクトルに支配的な役割を果たすことを示した．図 4.20 ～ 図 4.22 に計算された状態密度および XMCD スペクトルを示す．このように，これらの計算結果は測定された実験結果をよく再現している．さらに Igarashi と Hirai は以下のような K-吸収端における磁気光学総和則を提案している．

$$\frac{\int(\Delta\mu t)dE}{\int(\mu t)dE} = \frac{3}{2}\frac{< L_z >_p}{N_h} \tag{4.6}$$

ここで，$< L_z >_p$ は $4p$ 軌道磁気モーメント，N_h は 1 原子あたりの $4p$ 軌道の正孔数である．これらの $3d$ 遷移金属では， $4p$ 軌道に電子は詰まっていないので，$N_h = 6$ とし，式 (4.6) の左辺の分母の XANES スペクトルの積分強度は，これらの金属ではほぼ同じ (定数) であるとして，実際に得られた実験データから積

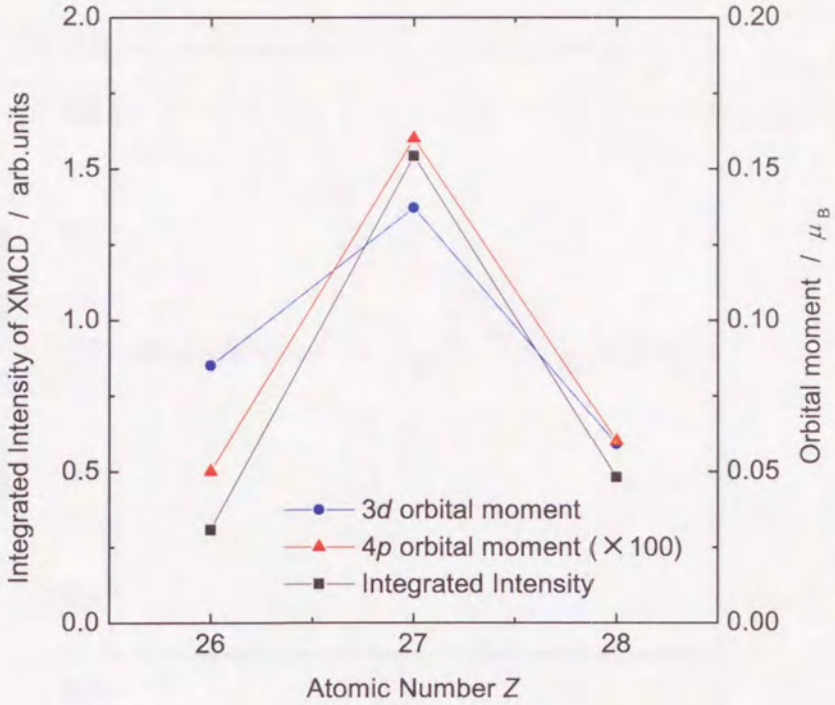


図 4.16: XMCD スペクトルの積分強度と 3d および 4p 軌道磁気モーメントとの関係.

分強度を見積もる．このとき，式 (4.6) は,

$$\int_0^{E_c} (\Delta\mu t) dE \;=\; C \cdot < L_z >_p \tag{4.7}$$

と変形できる．ここで，C は定数である．したがって，XMCD の積分強度は 4p 軌道磁気モーメントに比例することが導かれる．今，積分範囲を -5 eV $\leq$ ($E - E_0$) $\leq$ 15 eV に限定し，得られた XMCD スペクトルの積分を行った．その結果が図 4.16 である．ただし，積分強度は絶対値でプロットしている．Igarashi と Hirai[13, 14] による計算値との比較のために，同じ図中にその値を示している．この図から，XMCD スペクトルの積分強度は 3d 軌道磁気モーメントよりも 4p 軌道磁気モーメントによい対応があると言える．しかし，Igarashi と Hirai のバンド計算による結果では 4p 軌道磁気モーメントも 3d 軌道磁気モーメントと同様の傾向にある．これは 4p 軌道が 3d 軌道の影響を受けているためである．したがって，4p 電子状態を調べることによって，間接的ではあるが 3d 状態について調べることができると考える．

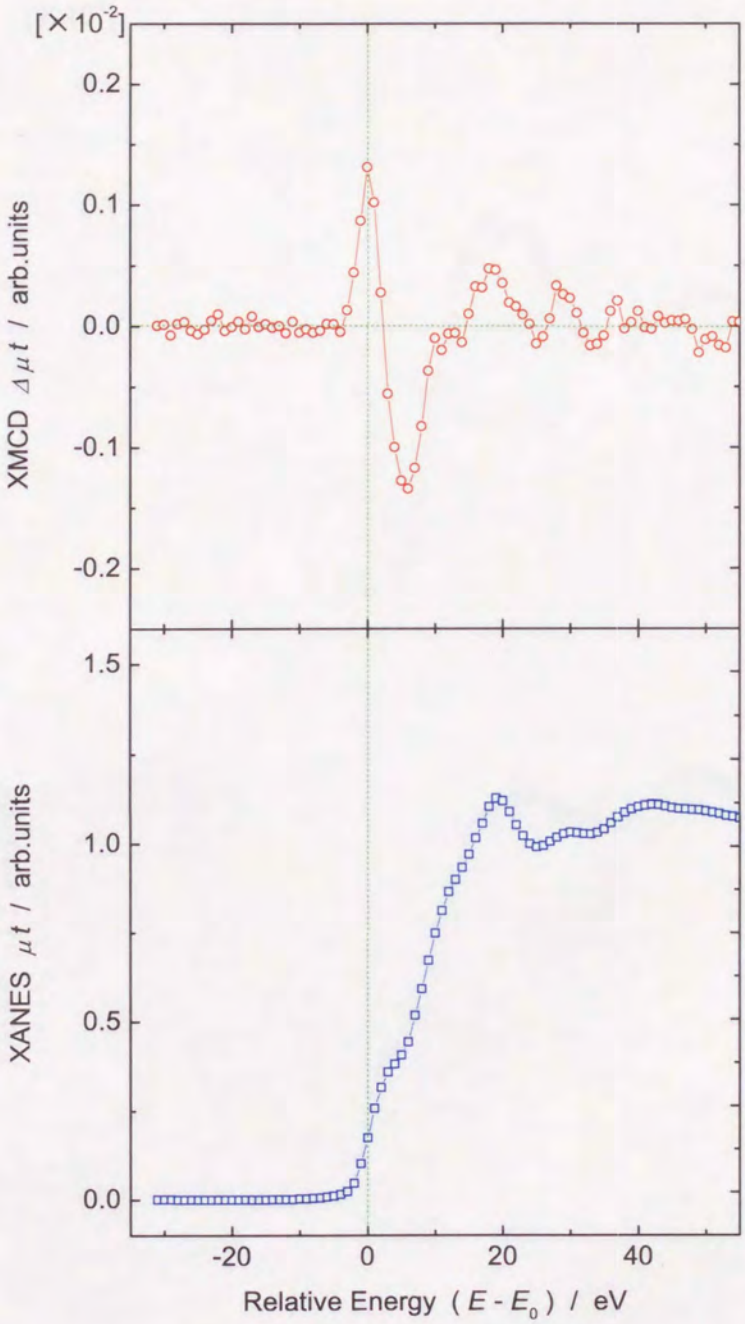


図 4.17: 純 Fe の K-吸収端での XANES および XMCD スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの第 1 変曲点を E_0 とした相対エネルギー(E - E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

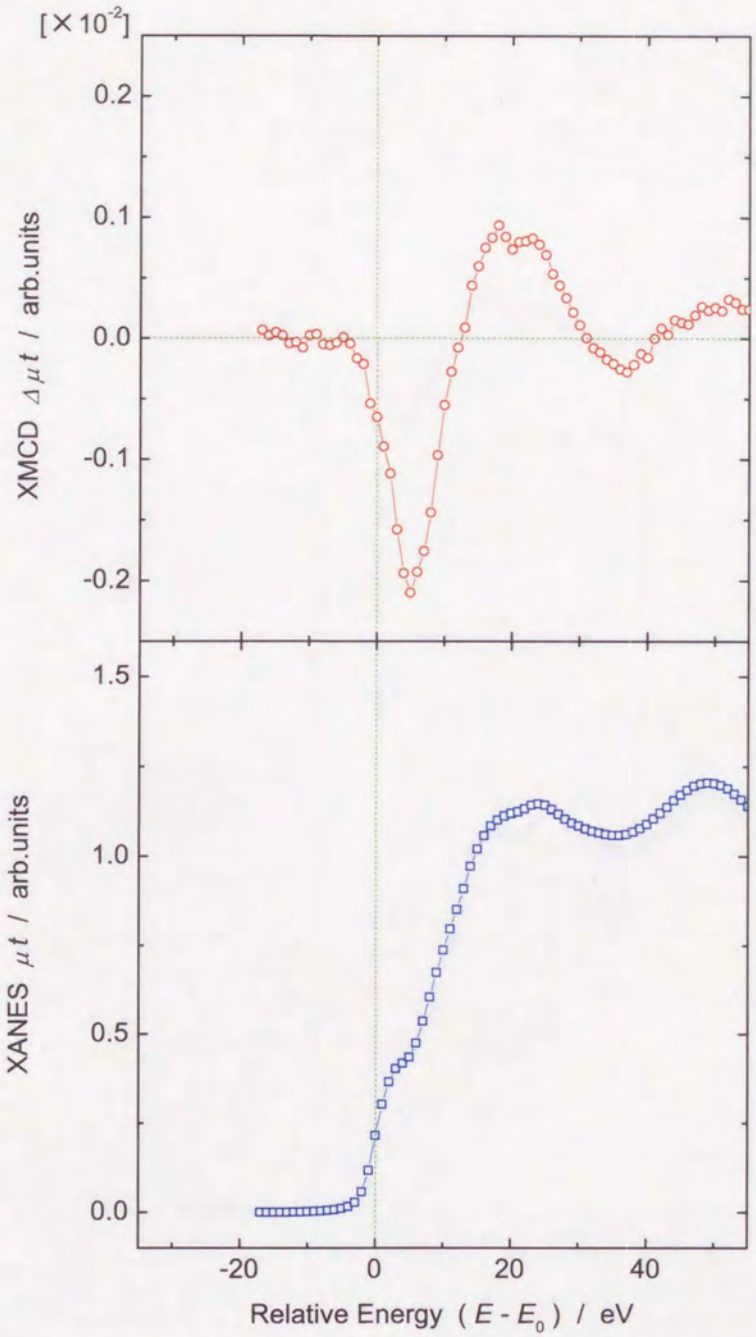


図 4.18: 純 Co の K-吸収端での XANES および XMCD スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの第 1 変曲点を E_0 とした相対エネルギー(E - E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

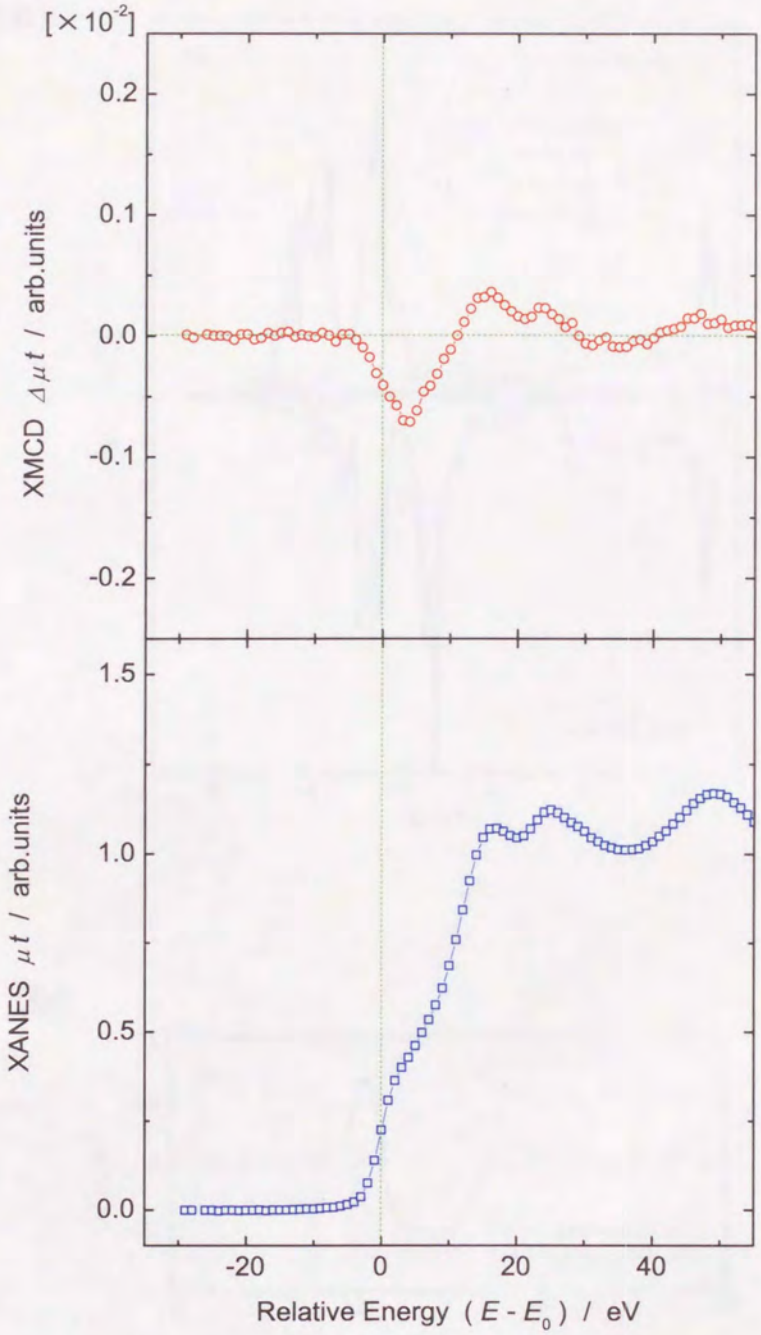


図 4.19: 純 Ni の K-吸収端での XANES および XMCD スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの第 1 変曲点を E_0 とした相対エネルギー(E - E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

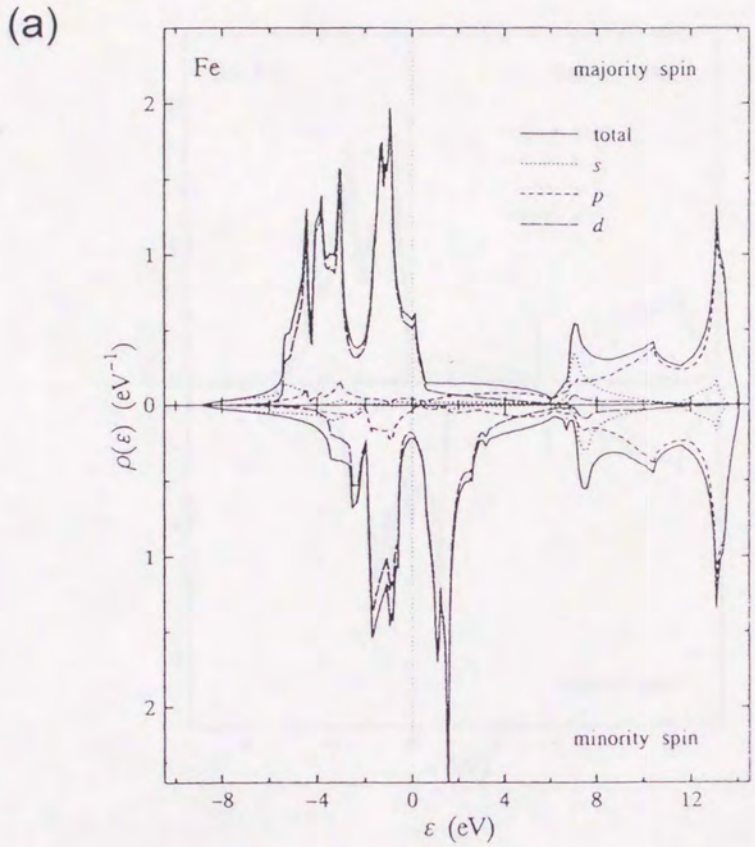
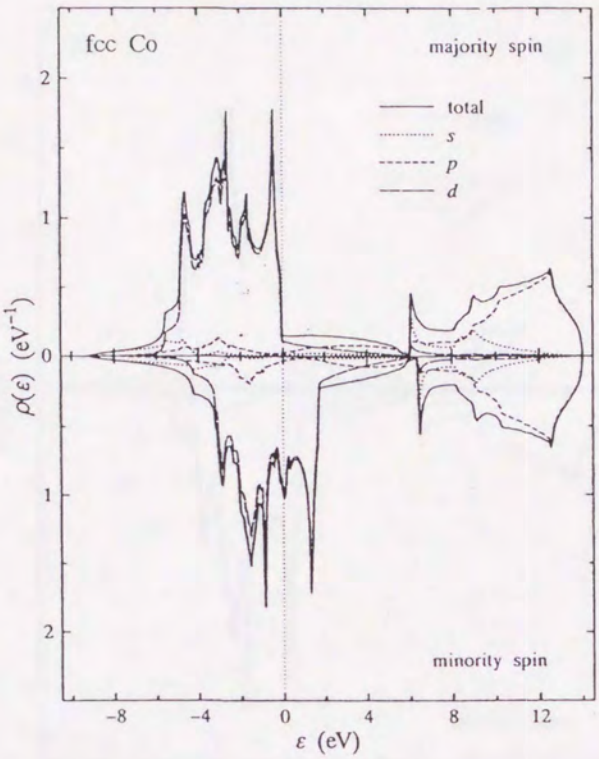


図 4.20: 理論計算による純 Fe の Fermi 準位近傍の (a) 状態密度と (b) XMCD スペクトル (文献 [13]).

(a)



(b)

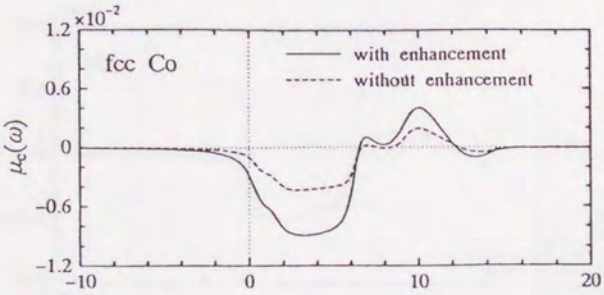


図 4.21: 理論計算による純 Co の Fermi 準位近傍の (a) 状態密度と (b) XMCD スペクトル (文献 [14]).

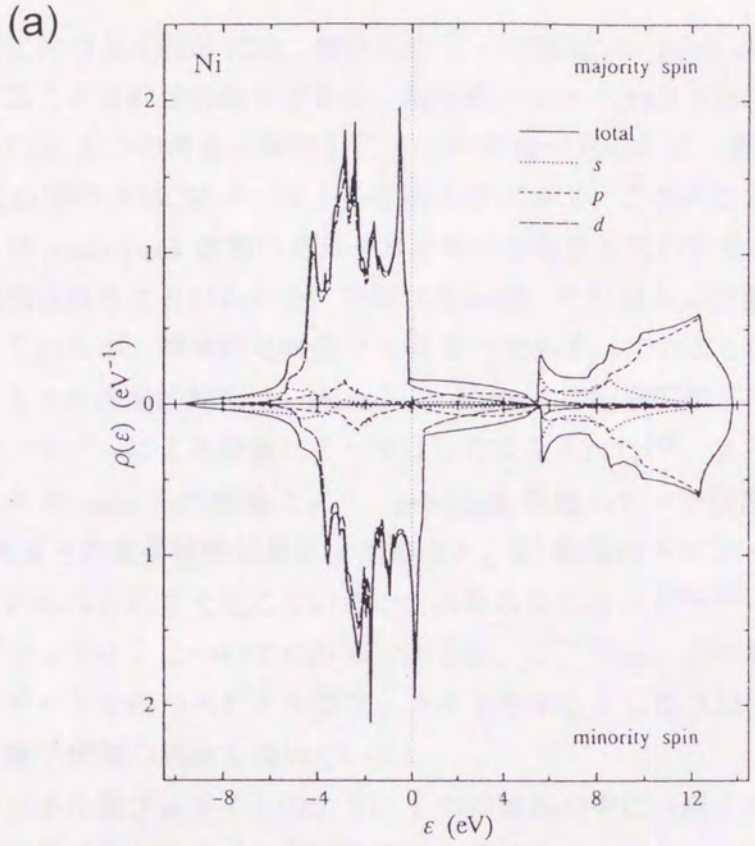


図 4.22: 理論計算による純 Ni の Fermi 準位近傍の (a) 状態密度と (b) XMCD スペクトル (文献 [13]).

4.4.2 酸化物フェライトの XMCD

酸化物の XANES には，特徴的な 2 つの構造 pre-peak および main-peak が存在することは前述の通りである．酸化物フェライトの XMCD はこの XANES で見られる 2 つの構造と関係した 2 つの構造が見られる．例として，Fe_3O_4 の Fe K-吸収端の XMCD スペクトルを図4.25 に示す．この図によると，pre-peak 位置および main-peak 位置にそれぞれ符号を反転させた分散型の XMCD スペクトルが観測されることがわかる．詳細に見れば，それ以外の位置にも微細構造が観測されているが，特徴的な構造はその 2 つである．このような分散型の XMCD スペクトルの理論的解釈は，Harada と Kotani の配置間相互作用を取り入れたクラスターモデルによる計算によってはじめてなされた[20]．また，この理論計算を改良した Suzuki らの理論により，pre-peak 位置のピーク強度比のズレは配位子と $3d$ 軌道との電荷移動効果による結合と，$3d$ 軌道のスピン・軌道相互作用による結合の組み合わせで生じていることが明らかになった[31,21]．彼らは共にガーネット型フェライトについての計算であるが，ここでは，ガーネット型フェライトと同じサイトを持つスピネル型フェライトを中心とした XMCD スペクトルを紹介し，電子状態の議論を進めていく．

スピネル型フェライトのように 1 つの結晶の中に金属イオンの周りの局所構造の対称性の異なるサイトが複数含まれる場合，スペクトルから各サイトによる寄与を分離することによって，電子状態の議論を進めやすくすることができる．各サイトからの寄与を分離するためには，そのスペクトルのそれぞれが比較的鋭い構造を示すことが望ましい．また，電子状態を議論するためには，最初の段階としてその電子構造が簡単である系を選ぶ必要がある．スピネル型フェライトはまさにこれらを満たしている系であると考える．スピネル型フェライトは立方晶であり，単位胞には 2 種類のサイトだけ含んでおり，そのサイトの局所対称性は金属イオンの周りを八面体的に酸素イオンが取り囲んでいる O_h-サイトと四面体的に取り囲んでいる T_d-サイトをそれぞれ 2 : 1 の割合で含んでいる．さらに，このようなスピネル型フェライトの金属イオンを別の $3d$-TM イオンに置換した物質が多数存在することが知られている．このようにスピネル型フェライトは，サイトを分離して電子状態を議論する上で都合のよい物質系であることがわかる．

図 4.25 ～ 図 4.28 には，Fe イオンの一部を空孔 (γ-Fe_2O_3) または別の $3d$ 遷移金属イオン (Mn, Co および Ni) で置き換えたときの Fe K-吸収端 XANES スペクトルおよび XMCD スペクトルを示している．これらすべての試料に共通して，Fe K-吸収端の XMCD スペクトルは XANES スペクトルの pre-peak 位置

を中心に正から負へと変化する，いわゆる分散型のスペクトル形状を示している．また，XANES スペクトルの main-peak の肩の位置を中心として負から正へと変化する分散型のスペクトル形状を示していることもわかる．特徴的な構造は，この 2 つの互いに符号を反転させた分散型のスペクトルである．スペクトルを詳細に見ていくために，XMCD スペクトルだけを取り出して並べたものを図 4.30 に示す．この図を用いて XMCD スペクトルの T_d-サイトおよび O_h-サイトからの寄与がそれぞれ pre-peak 位置および main-peak 位置であることが次のように説明できる[96]．$CoFe_2O_4$ および $NiFe_2O_4$ は，Fe_3O_4 の Fe^{2+} イオンを Co^{2+} イオンまたは Ni^{2+} イオンで置き換えたものであり，それら二価のイオンは O_h-サイトを占める逆スピネル構造であることが知られている[40]．このことを考慮してスペクトルを眺めた場合，pre-peak 位置のピーク強度に対する main-peak 位置の強度が減少していることがわかる．γ-Fe_2O_3 の場合には，Fe_3O_4 に対して O_h-サイトの Fe イオンの 1/6 を空孔で置き換えているが，同様に main-peak 位置の相対的なピーク強度が減少している．この結果は，main-peak 位置に現れる分散型の XMCD スペクトルが O_h-サイトからの寄与であることを示している．また，XANES スペクトルでの議論から，XANES の pre-peak は T_d-対称性を持つ Fe イオンからの寄与が大きいことを示したが，$MnFe_2O_4$ と Fe_3O_4 との XMCD スペクトルの比較からも同様のことが言える．$MnFe_2O_4$ は，Fe_3O_4 に含まれる Fe^{2+} イオンを Mn^{2+} イオンで置き換えているが，Mn^{2+} イオンは主に T_d-サイトに入る正スピネル構造であることが知られている[40]．したがって，$MnFe_2O_4$ における Fe K-吸収端の XMCD スペクトルは，pre-peak 位置の寄与が小さくなることが期待される．図 4.26 で示される結果は期待通りのスペクトル形状が示されている．弱いながらも pre-peak 位置に分散型の XMCD スペクトルが観測されているのは，すべての Mn^{2+} イオンが T_d-サイトに入るわけではなく，一部の T_d-サイトの Fe イオンの寄与によるものと考えられる．これらの結果から，XANES の pre-peak 位置に現れる分散型の XMCD スペクトルは T_d-サイトの Fe イオンからの寄与であり，main-peak 位置は O_h-サイトの Fe イオンからの寄与であることがわかる．これによって，符号に関しても矛盾なく説明できる．T_d-サイトの Fe イオンと O_h-サイトの Fe イオンの磁気モーメントは互いに反平行に結合しており，pre-peak 位置と main-peak 位置に現れる分散型スペクトルの符号が互いに逆符号であることは，これを反映している．

ここで 1 つの疑問が浮かび上がる．もし，pre-peak 位置の寄与が T_d-サイト，main-peak 位置の寄与が O_h-サイトによるものであるということが完全に成り立っ

ているならば，XMCD スペクトルの強度にも定量的に反映されるはずである．そこで，2 つの分散型のスペクトルの積分強度を求め，サイト占有比と XMCD 強度の関係を調べる．ここで用いるサイト占有比 R_c は次式によって定義される．

$$R_c = \frac{P(O_h)}{P(T_d)} \tag{4.8}$$

ここで，$P(O_h)$ および $P(T_d)$ はそれぞれ O_h-サイトおよび T_d-サイトの Fe イオン数である．分散型のスペクトルをそのまま積分すると，正と負が互いに打ち消し合う可能性があるため，XMCD 強度を 2 乗して積分し，それらの平方根を持って評価することにする．すなわち，

$$R_{\mathrm{int}}^2 = \frac{\int_{\mathrm{main}} (\Delta\mu t)^2 dE}{\int_{\mathrm{pre}} (\Delta\mu t)^2 dE} \tag{4.9}$$

という式を利用して評価する．pre-peak 位置と main-peak 位置の積分強度の比をとっているのは，XMCD の強度が磁化に比例しており，試料による差を取り除くためである．もし，サイト占有比と XMCD 強度に相関があるならば，それが R_{int} の値に反映されると考えられる．表 4.4 は実験データから求められた R_{int} 値とサイト占有比 R_c の計算値である．この表から，サイト占有比と XMCD の積分強度の間に相関があると考えられる．現在の分解能および統計精度の範囲では，サイト占有比とよく対応しているといえる．$MnFe_2O_4$ では大きくずれているように思えるが，実際には用いた試料において，Fe イオンが T_d-サイトをどれほど占有しているか，あるいは pre-peak 位置の XMCD 強度が非常に小さく積分強度が見積もりにくい等のことから，R_{rel} と R_c との間にズレが生じたものと考える．両者の対応を厳密に述べるためには，さらに統計精度を上げた測定を必要が必要と考える．このように，サイト占有比と XMCD の積分強度がよく対応していることは，未知の組成比を持つフェライトに対して XMCD 測定を行うことによって，各サイトにどれほどの Fe イオン (他の吸収端を利用すれば他の 3*d*-TM イオン) が含まれているかを，粉末試料で同定することができる．

X 線の共鳴吸収を利用した場合，スピネル型フェライトの Fe イオンの一部を他の 3*d*-TM イオンに置き換えたメリットとして，その置き換えた 3*d*-TM の *K*-吸収端のエネルギーに合わせれば，そのイオンの電子状態について調べることが

表 4.4: 様々なフェライトに対する Fe K-吸収端 XMCD の pre-peak 位置と main-peak 位置に現れる分散型スペクトルの積分強度の比 $R_{\rm int}$ と Fe イオンを含む O_h-サイトの T_d-サイトに対する占有数の比 $R_{\rm c}$. 比較のために, Fe_3O_4 の $R_{\rm int}$ を 2 にした場合の $R_{\rm rel} = R_{\rm int}$ / $R_{\rm int}(Fe_3O_4)$ も示している. (*) Fe^{3+} イオンが T_d-サイトに 0.2 個だけ入っているとした場合の計算値.

物質	$R_{\rm int}$	$R_{\rm rel}$	$R_{\rm c}$
Fe_3O_4	3.3	2	2
$MnFe_2O_4$	10.6	6.4	$9^{(*)}$
γ-Fe_2O_3	1.5	0.9	5/3
$CoFe_2O_4$	1.5	0.9	1
$NiFe_2O_4$	1.4	0.8	1

できるということである. XMCD のように起源を含めた未解決な部分の多い方法を利用する場合, Fe-Co および Fe-Ni 合金のようにスペクトルの系統的な変化を追う必要がある[97,98]. 以下では, Fe 以外の 3d-TM イオンの電子状態について議論する. 図 4.31 ～ 図 4.35 は, 置きかえられた 3d-TM イオンの K-吸収端における XANES スペクトルおよび XMCD スペクトルである. スペクトルを詳細に見ていくために, XMCD スペクトルだけを取り出して並べたものを図 4.36 に示す. Fe K-吸収端 XMCD スペクトルと異なり, これらの 3d-TM イオンの K-吸収端では非常に多様性に富んだスペクトル形状を示している.

注目すべき点は, そのスペクトルが現れるエネルギー位置である. これまで測定されてきた K-吸収端の XMCD スペクトルは, 吸収端から 10 eV 以内にメインの構造を持つものであった. ところが, これらの K-吸収端 XMCD スペクトルは $MnFe_2O_4$ を除き, 主要な構造は XANES スペクトルの main-peak 近傍に現れている (吸収端 E_0 より 20 eV 程度離れている). しかし, このエネルギー位置に現れることは Fe K-吸収端での議論と矛盾しない. $MnFe_2O_4$ を除いて, Fe イオンと置き換えられた Cr, Co, Ni および Cu イオンはすべて O_h-サイトに入ることが知られている[40,41]. Fe K-吸収端での議論から, O_h-サイトに入った 3d-TM イオンからの寄与は XANES スペクトルの main-peak 位置に現れることは明らかであり, この Cr, Co, Ni および Cu K-吸収端で観測された結果はまさにそのことを反映していると考えられる. 唯一の例外である $MnFe_2O_4$ の Mn K-吸収端

の XMCD スペクトルについても，Mn のイオンが主に T_d-サイトを占め，あまり O_h-サイトを占有していないことから説明される．いずれにしても，XMCD スペクトルの出現位置に対する問題は，pre-peak 位置の寄与は T_d-サイト，main-peak 位置の寄与は O_h-サイトによるものであることは明らかである．

次に注目すべき点は，その多様性に富んだスペクトル形状である．Fe K-吸収端で観測されたような分散型のスペクトルを示しているのは，Cr K-吸収端の XMCD スペクトルだけである．Mn K-吸収端においても分散型スペクトルには違いないが，あまりに複雑に正負が入り乱れており，このスペクトルに対する解釈は困難である．得られたスペクトルから電子状態を議論する場合，T_d-対称性結晶場中にある Mn^{2+} イオンの電子配置は $3d^5$ ($e_g^2\ t_{2g}^3$) であり，議論しやすいと思われるが，予想に反した複雑な XMCD スペクトル形状を示しており，これを解決するにはさらに組成の異なる物質，または局所対称性の異なるサイトに入った場合の XMCD スペクトルを測定する必要があると考える．

Co ~ Cu では，主要な構造は XANES の main-peak 位置に観測される正のピークである．Co と Ni はピークが分裂しており，Cu ではシングルピークであるように見える．これらの一連のスペクトル形状は非常に類似しており，O_h-サイトに入った Co, Ni および Cu の電子状態は似通っているものと考えられる．Co から Cu と $3d$ 電子 (正孔) 数が増加 (減少) すると共に，これらのピーク強度が減少しており，$3d$ 正孔数と XMCD 強度の間の相関が示唆される．そこで，Cr, Mn および Fe の場合を含めた XMCD スペクトルの積分強度を見積もり，原子番号 ($3d$ 電子数) との対応を調べた．積分範囲は，それぞれの特徴的な構造の領域に限定し，さらに Fe に対しては T_d-サイトと O_h-サイトで Fe の磁気モーメントの向きが互いに逆であることを考慮に入れて積分を行った．その結果を図 4.23 に示す．この図から，Co ~ Cu に関しては確かに原子番号と共に XMCD 積分強度が線形的に減少している．しかし，Cr ~ Fe に関してはそのような関係が成り立っていない．この図を見る限り，XMCD の積分強度は $3d$ 電子数との対応はないが，$3d$ 電子数の less than half と more than half によって電子状態は異なるはずであるから，そのことを考慮する必要がある．一般的に $3d$-TM の磁気モーメントは大半がスピン磁気モーメントに由来しており，その大きさはフント則に従って電子を詰めた場合に計算される値とよい一致を示すことが知られている．このことから，XMCD の積分強度はスピンの大きさには関係がないと言える．これらの XMCD スペクトルのうち，Co K-吸収端の強度が非常に大きいことに着目すれば，XMCD の積分強度はむしろ吸収原子の軌道磁気モーメントに関係すること

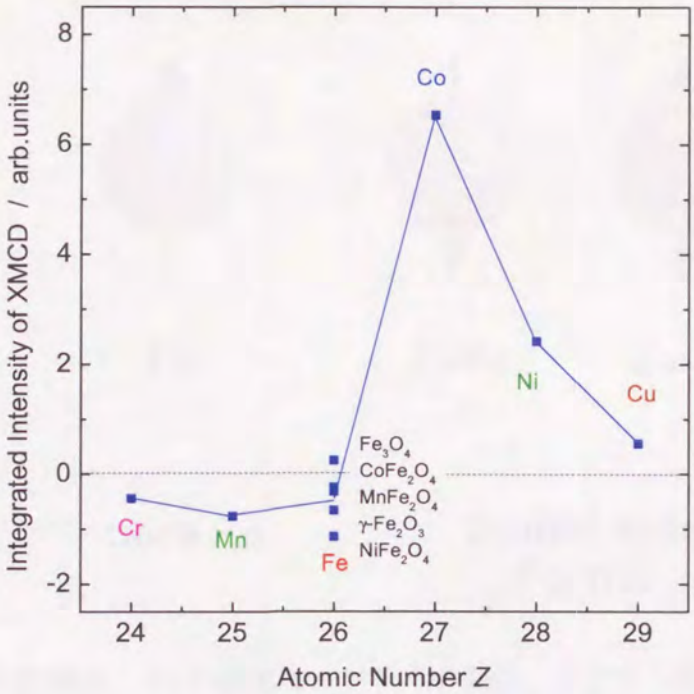


図 4.23: それぞれの 3*d* 遷移金属の *K*-吸収端 XMCD スペクトルの積分強度の原子番号 (3*d* 電子数) 依存性.

が示唆される．これは Igarashi と Hirai[13, 14] によって提案されている *K*-吸収端での磁気光学総和則の示す通りである．ここで測定しているのは *K*-吸収端であるから，主として 4*p* 軌道磁気モーメントを反映していることになるが，隣接酸素イオンの 2*p* 軌道と 3*d* 軌道が混成することによって，4*p* 軌道にモーメントを誘起していると考えられる．3*d*-TM の軌道磁気モーメントは消失していることが知られているが，Co において非常に大きな強度の XMCD シグナルが観測されたことは，わずかながら生き残っている Co の軌道磁気モーメントを反映していると考えられる．したがって，XMCD がスピン・軌道磁気モーメントに敏感であることを考慮に入れると，XMCD スペクトルの積分強度は，吸収原子の軌道磁気モーメントを大きく反映していると言える．

最後に XMCD スペクトルの符号について述べておく．XMCD スペクトルの符号は，着目している原子の磁気モーメントが印加磁場に対して平行あるいは反平行であるかを示す目安となり，その符号によって物質内での磁性原子どうしの磁気的結合状態を調べることができる．したがって，XMCD スペクトルの符号と磁気モーメントの向きとの関係は重要である．基準になるのが純 Fe の XMCD ス

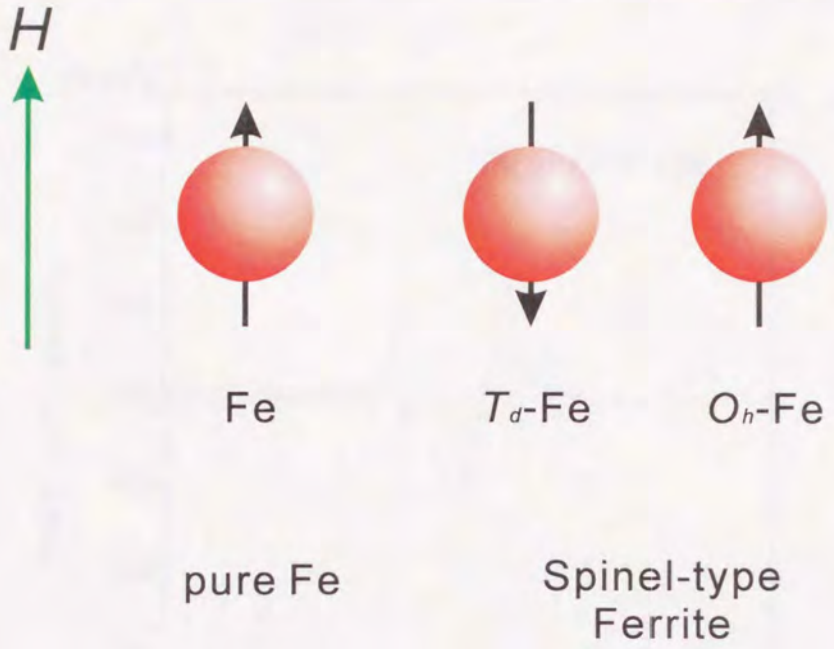


図 4.24: 外部磁場と Fe の磁気モーメントの関係．スピネル型フェライトでは T_d-サイトの Fe イオンの磁気モーメントは外部磁場に対して反平行に配列する．

ペクトルの符号である．先に述べたように純 Fe の XMCD スペクトルは，正から負へと変化する分散型である．これを基準に考えた場合，これらのフェライトの符号はすべて逆符号を示すことは興味深い現象である．例えば，図 4.25 では E_0 近傍で正から負へと変化する分散型のスペクトル形状を示しているが，これまでの議論により，この部分は T_d-サイトからの寄与であることがわかっているので，この符号が純 Fe のものとは反対であることがわかる．T_d-サイトの Fe イオンの磁気モーメントは，印加磁場の向きと反平行の向きを示す (図 4.24 参照)．したがって，印加磁場の向きを基準に考えた場合，純 Fe とフェライトでは同じ Fe でも XMCD スペクトルの符号を反転させていることになる．これは，Co や Ni についても言えることである．純 Co および Ni は，印加磁場に対して両者とも負のシングルピークを示しているが，Co-フェライトや Ni-フェライトでは主要な構造が正のピークとして現れている．O_h-サイトに入る Co イオンや Ni イオンは，印加磁場の向きに対して平行に磁気モーメントを向ける．このことを考えると，Co および Ni でも純 Co や Ni と符号を反転させていることがわかる．このように，XMCD スペクトルの符号の問題についても未解決のままであるが，今後，理論計算を実行する場合，符号も含めて議論を行う必要がある．

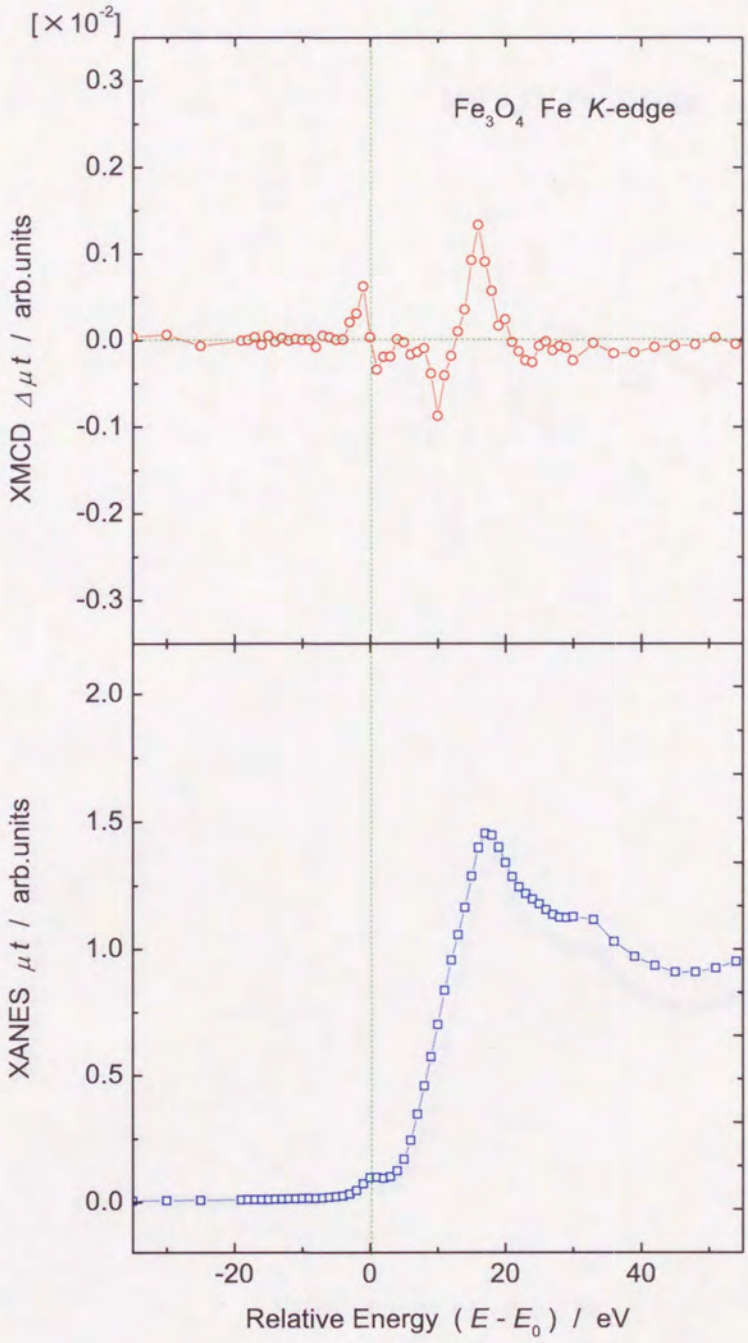


図 4.25: Fe_3O_4 の Fe K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

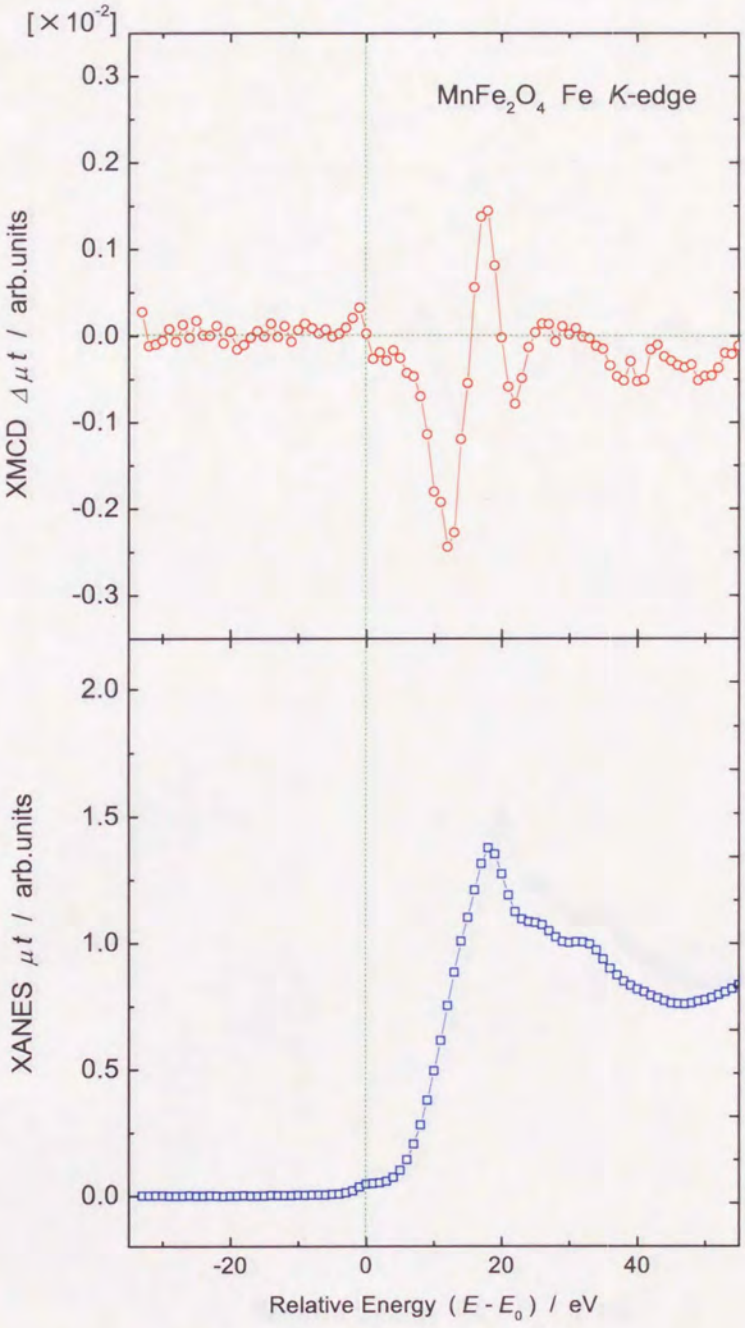


図 4.26: $MnFe_2O_4$ の Fe K-吸収端での XANES (下段) およびXMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

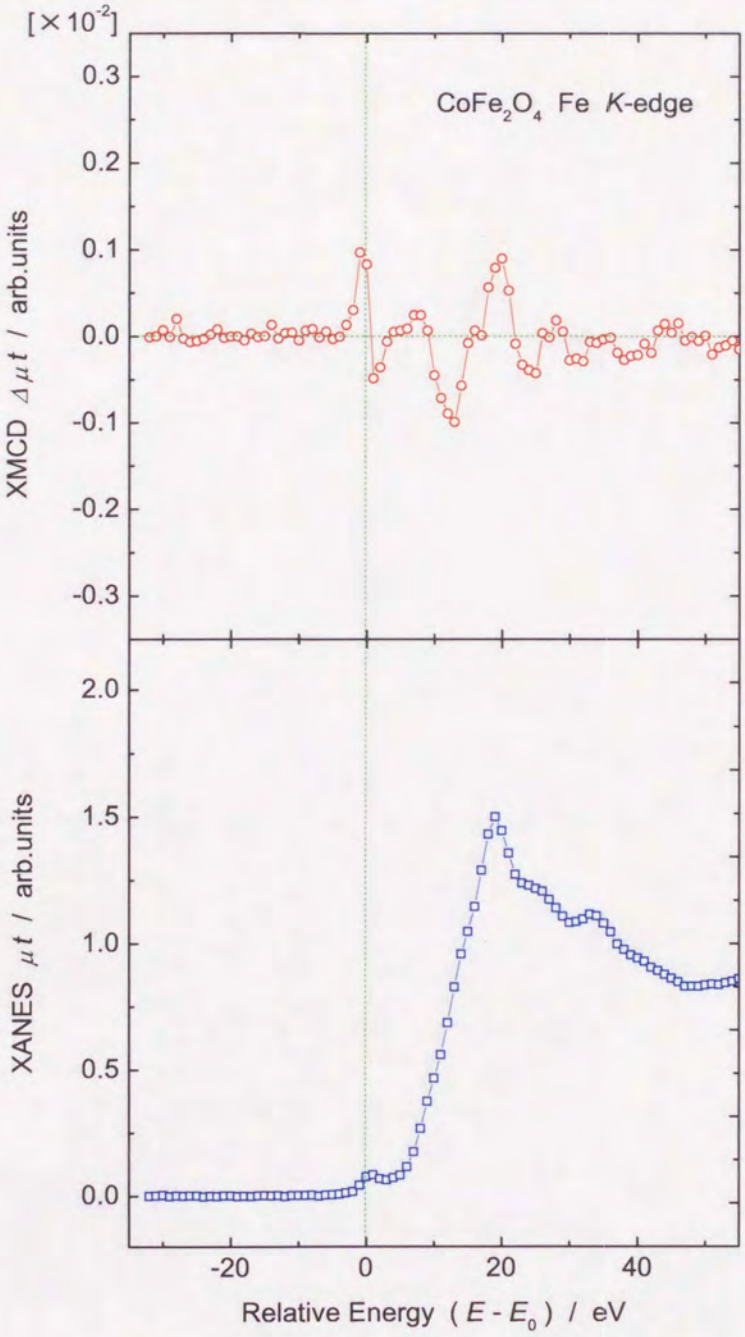


図 4.27: $CoFe_2O_4$ の Fe K-吸収端での XANES (下段) およびXMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

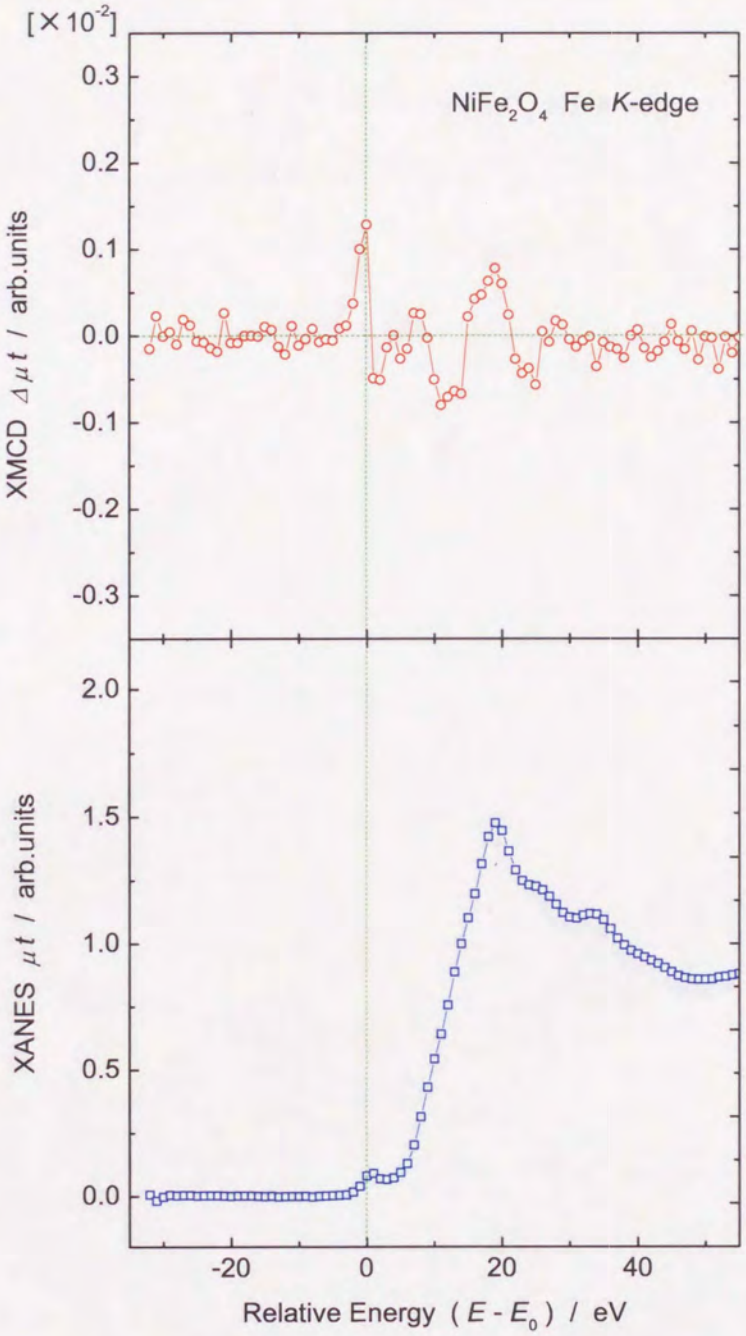


図 4.28: $NiFe_2O_4$ の Fe K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

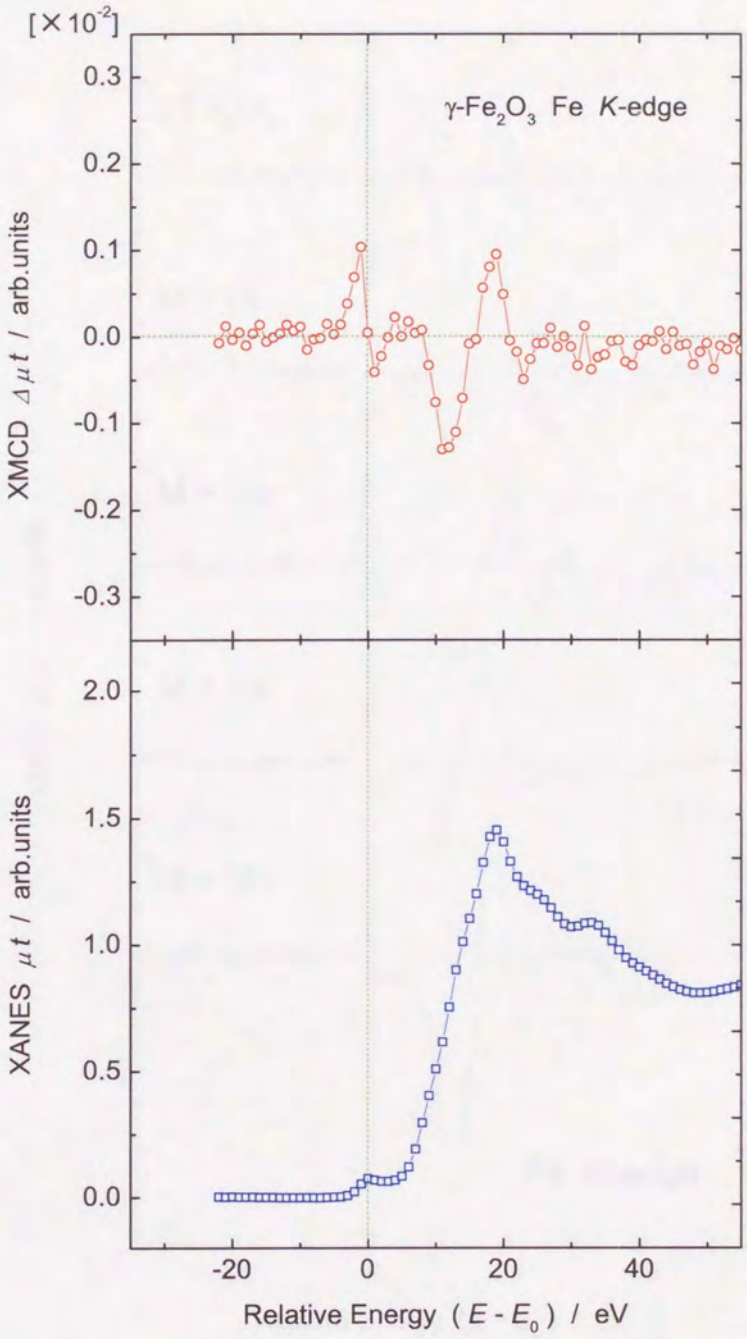


図 4.29: γ-Fe_2O_3 の Fe K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

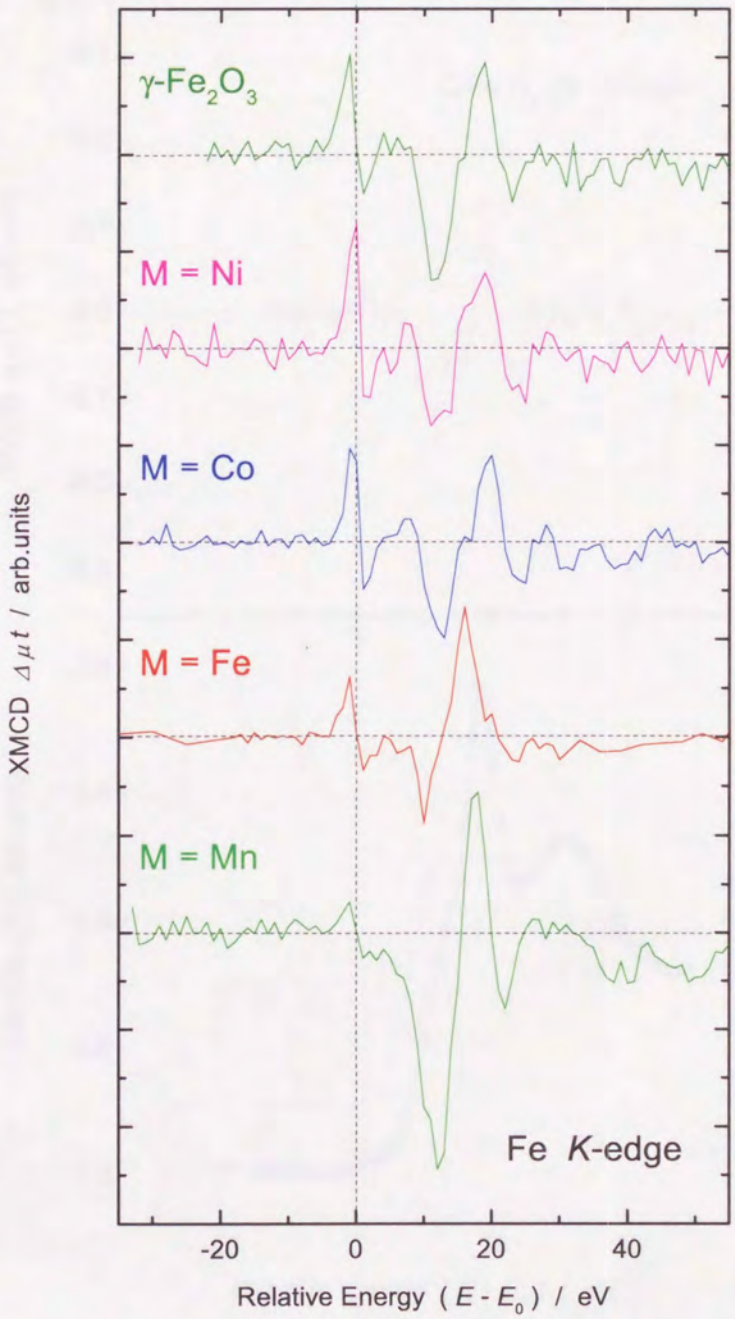


図 4.30: MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) および γ-Fe_2O_3 の Fe K-吸収端での XMCD スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

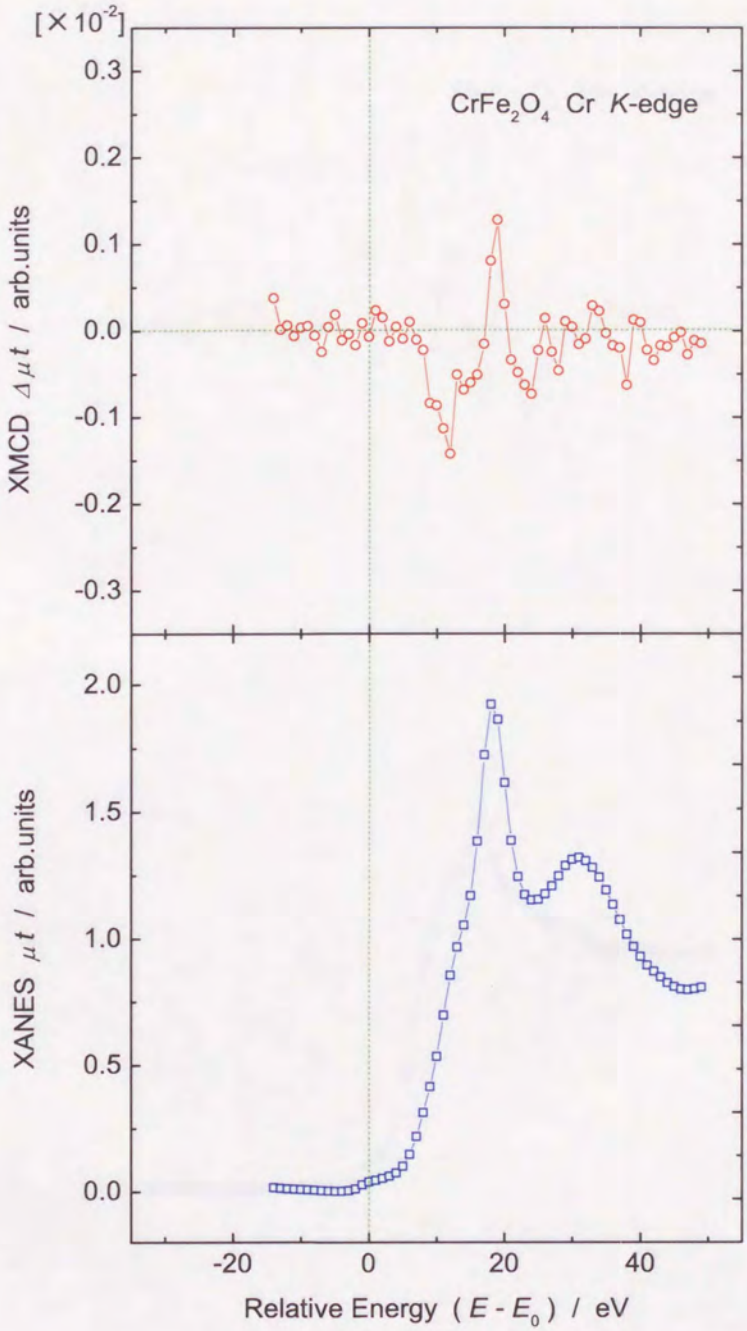


図 4.31: $CrFe_2O_4$ の Cr K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

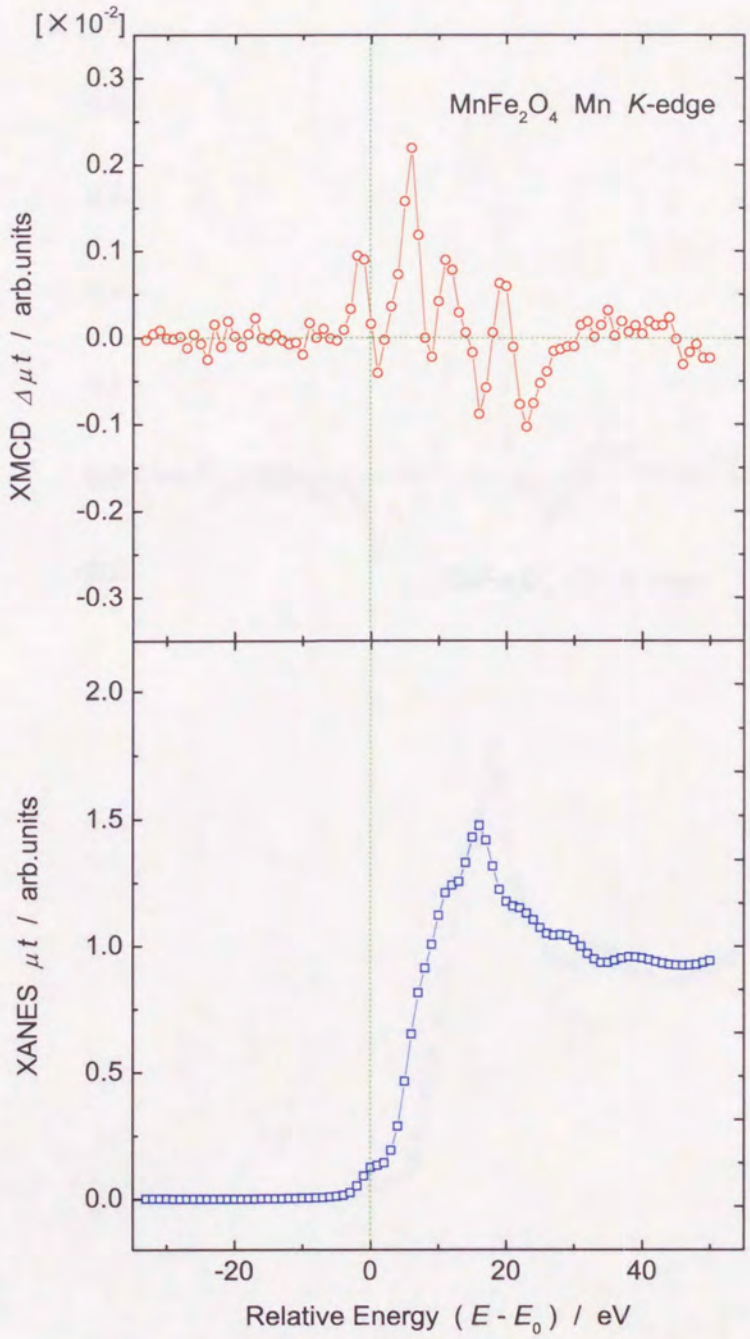


図 4.32: $MnFe_2O_4$ の Mn K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

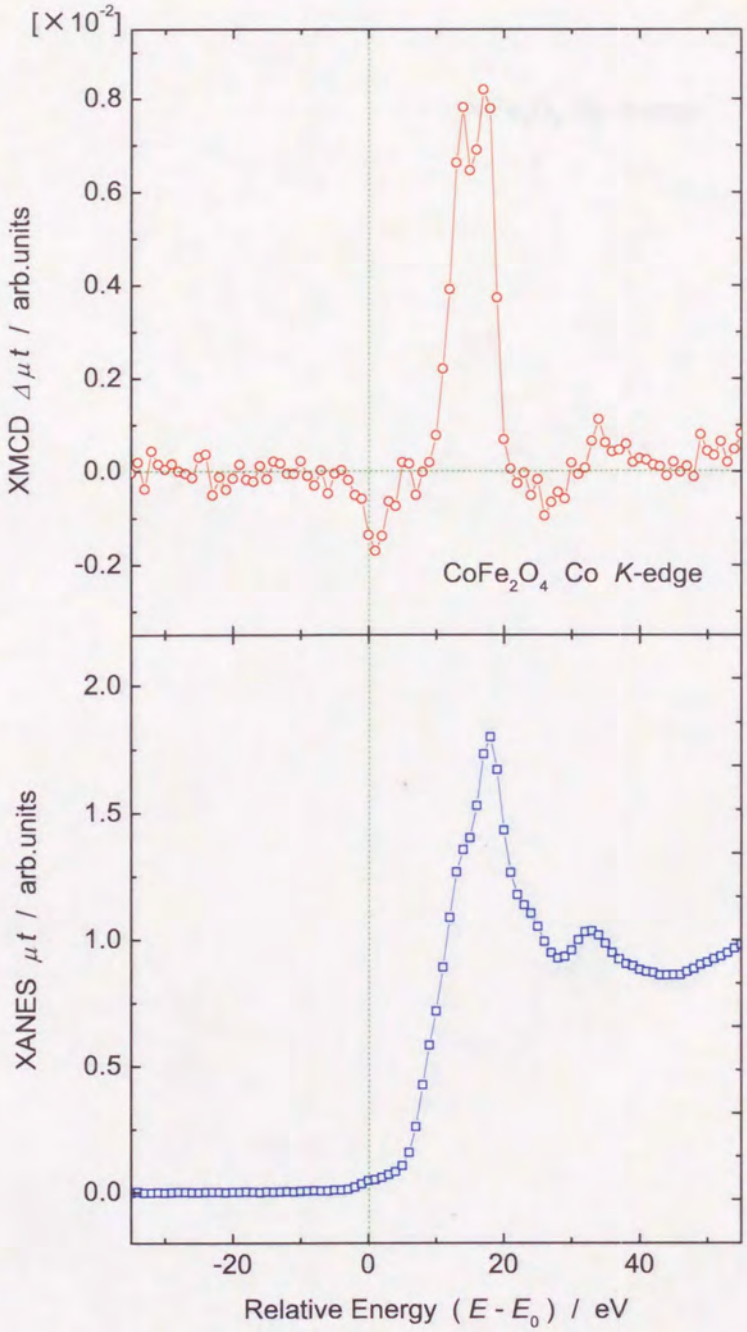


図 4.33: $CoFe_2O_4$ の Co K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

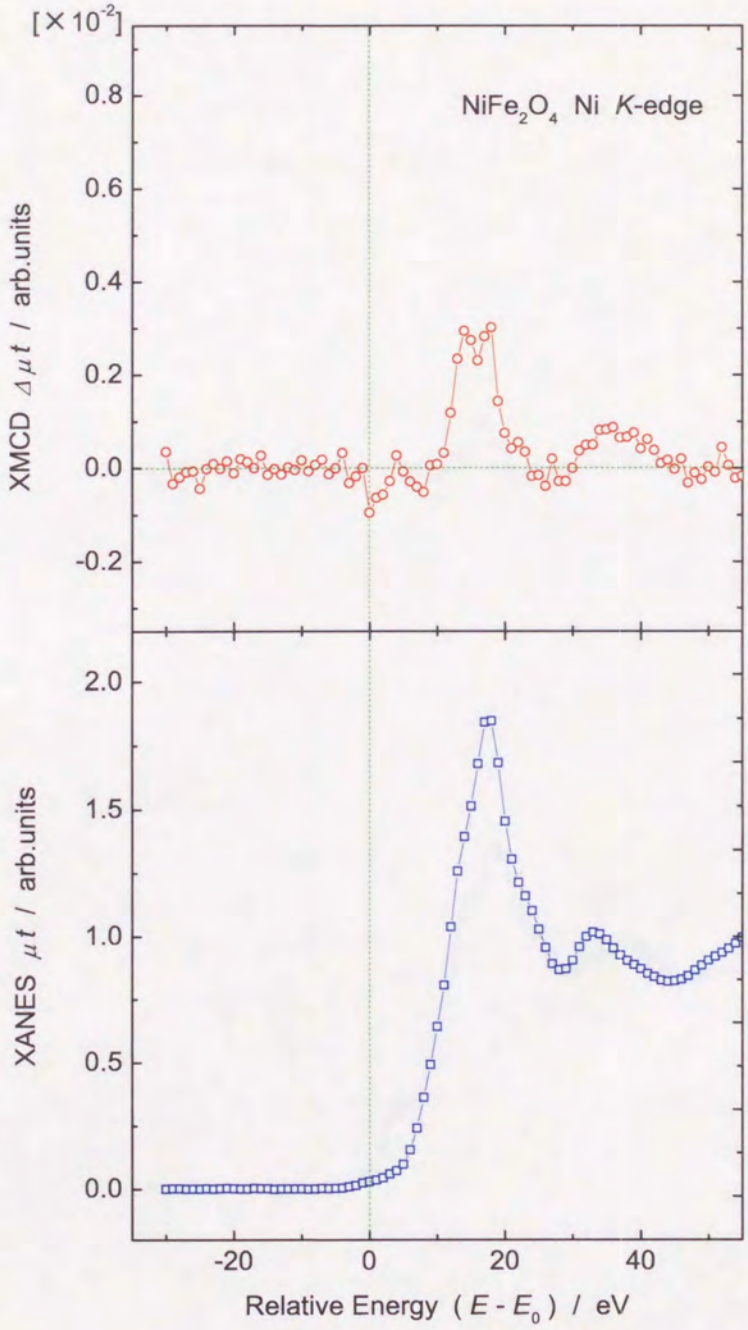


図 4.34: $NiFe_2O_4$ の Ni K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

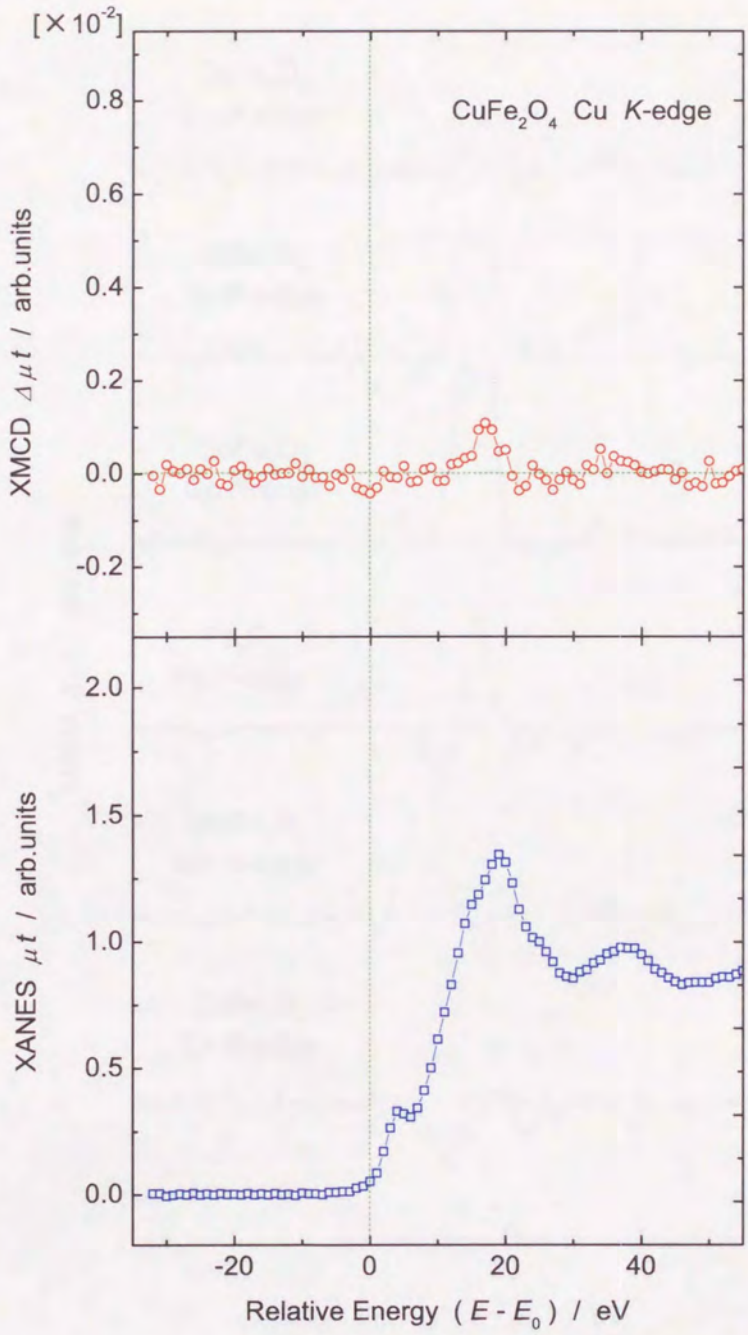


図 4.35: $CuFe_2O_3$ の Cu K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

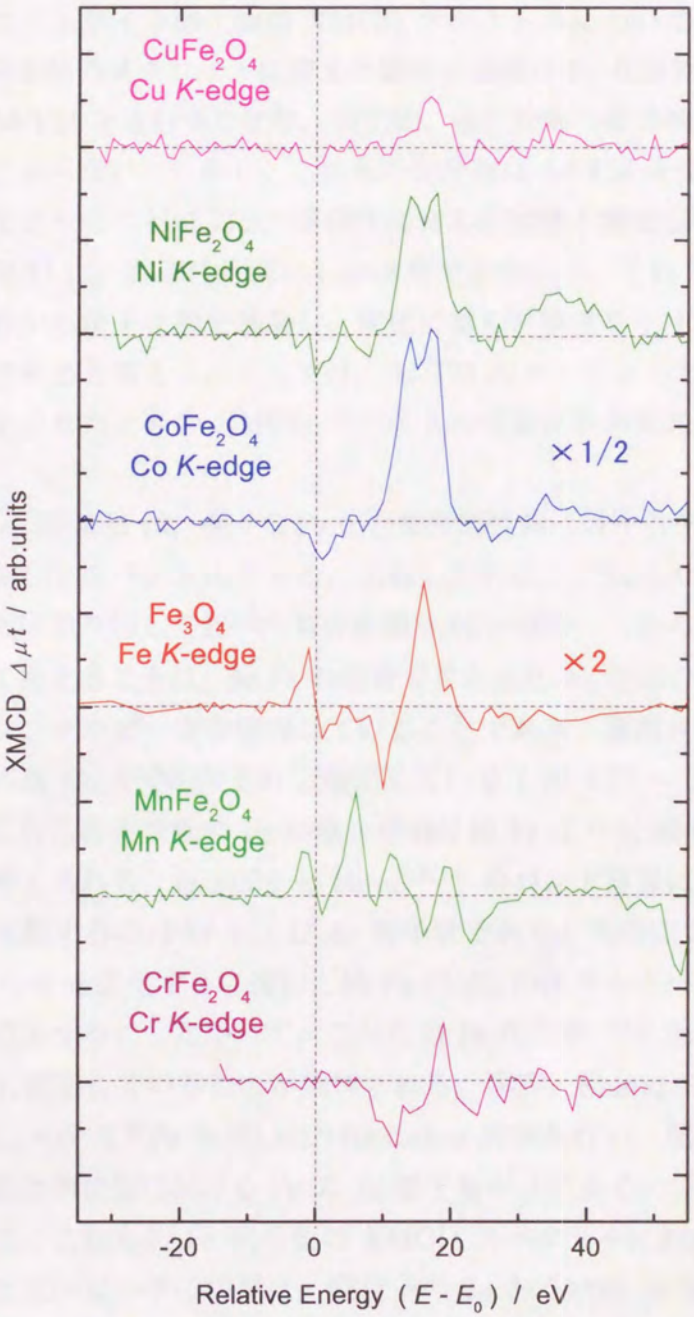


図 4.36: MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) の M K-吸収端でのXMCD スペクトル．XANES スペクトルの pre-peak の頂点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) の関数として示してある．

4.4.3 Fe 化合物における Fe K-吸収端 XMCD

これまでフェライト酸化物の XMCD スペクトルについて扱ってきたが，以下では配位子を他のメタロイドに変えた場合の強磁性 Fe 化合物の XMCD について述べる．3d-TM を含むホウ化物，炭化物，窒化物等の化合物で強磁性を示す物質はそれほど多くない．しかし，これらの化合物は 3d-TM を変化，すなわち 3d 電子数を変化させることによって多様性に富んだ物性（電気伝導度，磁性など）を示す．XMCD は，強磁性物質にしか適用できないが，これらの化合物に関して，磁性の観点から電子状態を議論し，変化に富んだ物性を示す原因を突き止めることが重要であると考える．ここでは，3d-TM のターゲットとして Fe を選び，配位子を変化させたときの XMCD スペクトルの変化を系統的に調べることを目的とする．

図 4.39 ～ 図 4.43 は，様々なFe 化合物強磁性体に対する Fe K-吸収端 XANES および XMCD スペクトルである．比較のために，これらの化合物の XMCD スペクトルだけ取り出して並べたものを図 4.44 に示す．これらのスペクトルに対して共通して言えることは，純 Fe の場合で見られた E_0 近傍の正のピークが消失して，負のシングルピークを形成していることである．観測されたスペクトルの形状はむしろ純 Co や Ni のそれと類似している（図 4.17 ～ 図 4.19 参照）．したがって，これらの化合物の Fe の電子状態は純 Fe よりも 純 Co やNi の電子状態に近いと考えられる．Igarashi と Hirai[13,14] のバンド計算によれば，スペクトルの形状を支配するのは3d および 4s 電子数であり，実際に 3d と 4s の電子数の合計が $8 \rightarrow 9$ と変化するに従い，純 Fe の E_0 のエネルギー位置で見られた正のピークは消失する．したがって，これらの Fe 化合物では Fe の電子数が純 Fe のものよりも増加していることが期待される．実際，Shinjo ら[77] は一連の強磁性 Fe 化合物について^{57}Fe を用いた Mössbauer 実験を行い，配位子からの電荷移動によって化合物状態における Fe の 3d 電子数が $3d^8$ あるいは$3d^9$ になっていることを示した．これらの Fe 化合物の XMCD スペクトルにおいて E_0 近傍で純 Fe で見られた正のピークの消滅は，配位子の 2p あるいは 3p 電子から Fe の 3d 電子への電荷移動によって Fe の電子配置が $3d^8$ あるいは $3d^9$ になっていることに起因すると考える．

得られた Fe 化合物の XMCD スペクトルは共通的して，吸収端近傍では負のシングルピークを示し，これらは局所的な結晶構造にそれほど依存していないように思われる．しかし，スペクトルを詳細に眺めた場合，次の点の相違が見られる．配位子の種類を変化させた場合に，(E - E_0) ～ 7 eV 付近の構造に相違が

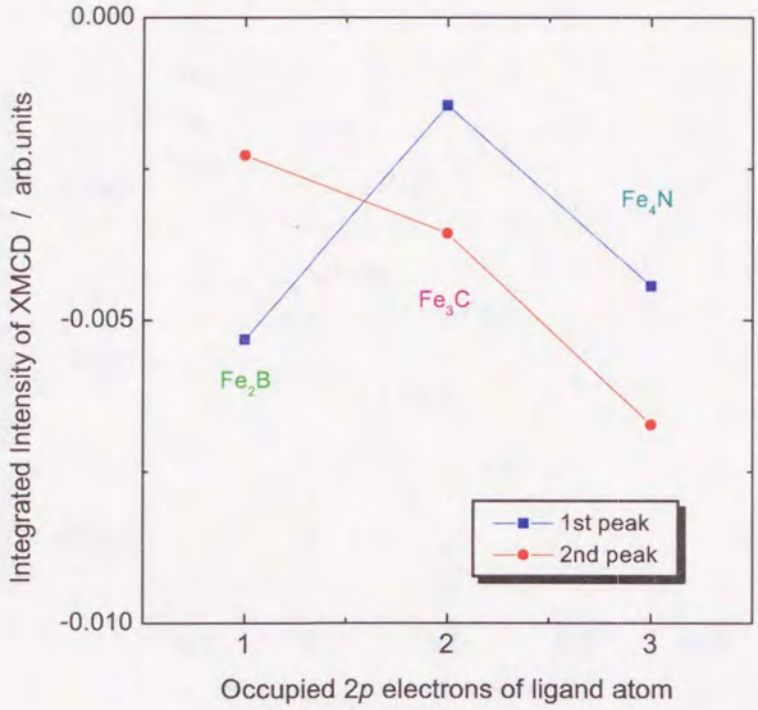


図 4.37: Fe_2B, Fe_3C および Fe_4N の XMCD スペクトルに対して行った Lorentz 関数フィットによる積分結果．横軸は配位子の $2p$ 電子数を示す．低エネルギー側 (1st peak) と 高エネルギー側 (2nd peak) の積分結果を同じ図中に示してある．

見られる．配位子が P の場合には，他の元素の場合と比べて比較的幅の狭いシングルピークであり，(E - E_0) ~ 7 eV 近傍には特別な構造は見られない．ただし，Fe_2P と Fe_3P の負のシングルピークは非対称であるため，実際には別の構造が含まれていると考えられるが，現在の分解能および統計精度ではそれを検出することはできない．配位子が B, C, N の場合，その原子番号 ($2p$ 電子数) の増加に伴って (E - E_0) ~ 7 eV 近傍の肩構造の強度が増加している．そこで，Fe_2B, Fe_3C および Fe_4N の XMCD スペクトルに対して，適当な幅と高さを持つ Lorentz 関数を利用してフィットさせ，肩構造に相当するピークを取り出し，その積分強度を求めた．図 4.37 にその結果を配位子の $2p$ 電子数に対する関数として示す．この結果から，(E - E_0) ~ 7 eV の構造に対する積分強度の絶対値は，配位子の $2p$ 電子数とともに増加しており，これによってこの構造と配位子の $2p$ 電子数とは強い相関があると考えられる．ただし，現段階では例が 3 つしかないので，これが妥当であると判断するのは難しい．しかし，(E - E_0) ~ 7 eV 近傍の構造に対しては，周りの原子の種類に依存した変化が他の金属性 Fe 化合物に対

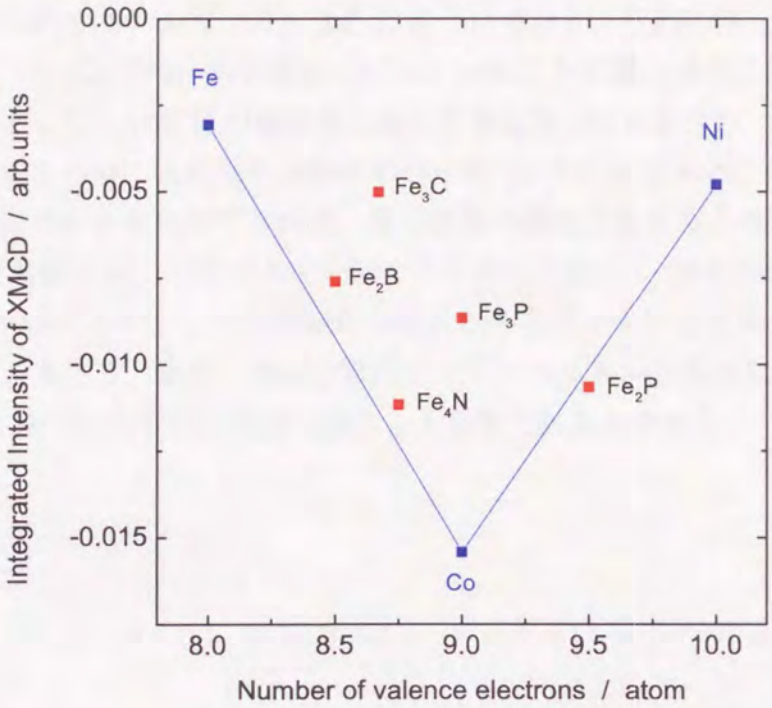


図 4.38: 強磁性 Fe 化合物の XMCD スペクトル積分強度と Fe 原子 1 個あたりの最外殻価電子数との関係．比較のために純 Fe, Co および Ni の結果も示している．

しても観測されており[99,100]，この部分の構造には価電子数に関する情報が含まれている可能性がある．また，これらの化合物の中には複数のサイトを持っているものもあるため，そのサイトによる寄与の相違である可能性も挙げられる．

最後に，配位子からの電荷移動によって Fe の $4p$ 軌道磁気モーメントへ及ぼす影響について考える．式 (4.7) を適用して，最外殻価電子数と Fe の $4p$ 軌道磁気モーメントとの対応を調べる．図 4.38 には $-3 \leq (E - E_0) \leq 12$ eV のごく限られた範囲に対する積分強度と Fe (Co, Ni) 原子 1 個あたりの最外殻価電子数との関係を表している．比較のために，先に求めた純 Fe, Co および Ni に対する結果も示している．この図から，平均最外殻価電子数と Fe の $4p$ 軌道磁気モーメントとはそれほど対応がないように思われる．しかし，これらの Fe 化合物における XMCD スペクトルの積分強度が，純 Fe, Co および Ni の値を結ぶ三角形の中に含まれるのは興味深い．Fe の $4p$ 軌道磁気モーメントと最外殻価電子数との関係は，この図を見る限り明らかではないが，$4p$ 軌道磁気モーメントが Fe と Co の間，あるいは Co と Ni の間の値を示していることは明らかである．このように積分強度の面から見ても配位子からの電荷移動によって Fe の平均的な電子配

置が $3d^6$ からズレて $3d^7 \sim 3d^8$ に近づいており，それに伴って $4p$ 軌道磁気モーメントも Co や Ni の状態に近づいていることを確かめることができる．残念なこととして，XMCD は吸収を利用した測定方法であるため，元素選択的な手法ではあるものの，吸収原子全体の平均を見ていることになる．酸化物フェライトのようにサイトを分離できれば，電子状態の議論は広がると考えるが，このような Fe 化合物に対してサイトを分離するためにはFe の一部を別の元素に置き換えた場合の測定を行い，その系統的な変化から各サイトによる寄与を分離する必要があると考える．また，理論計算によってスペクトルを再現し，Fe の $3d$, $4s$ および$4p$ 電子の占有数を見積もることも重要であると考える．

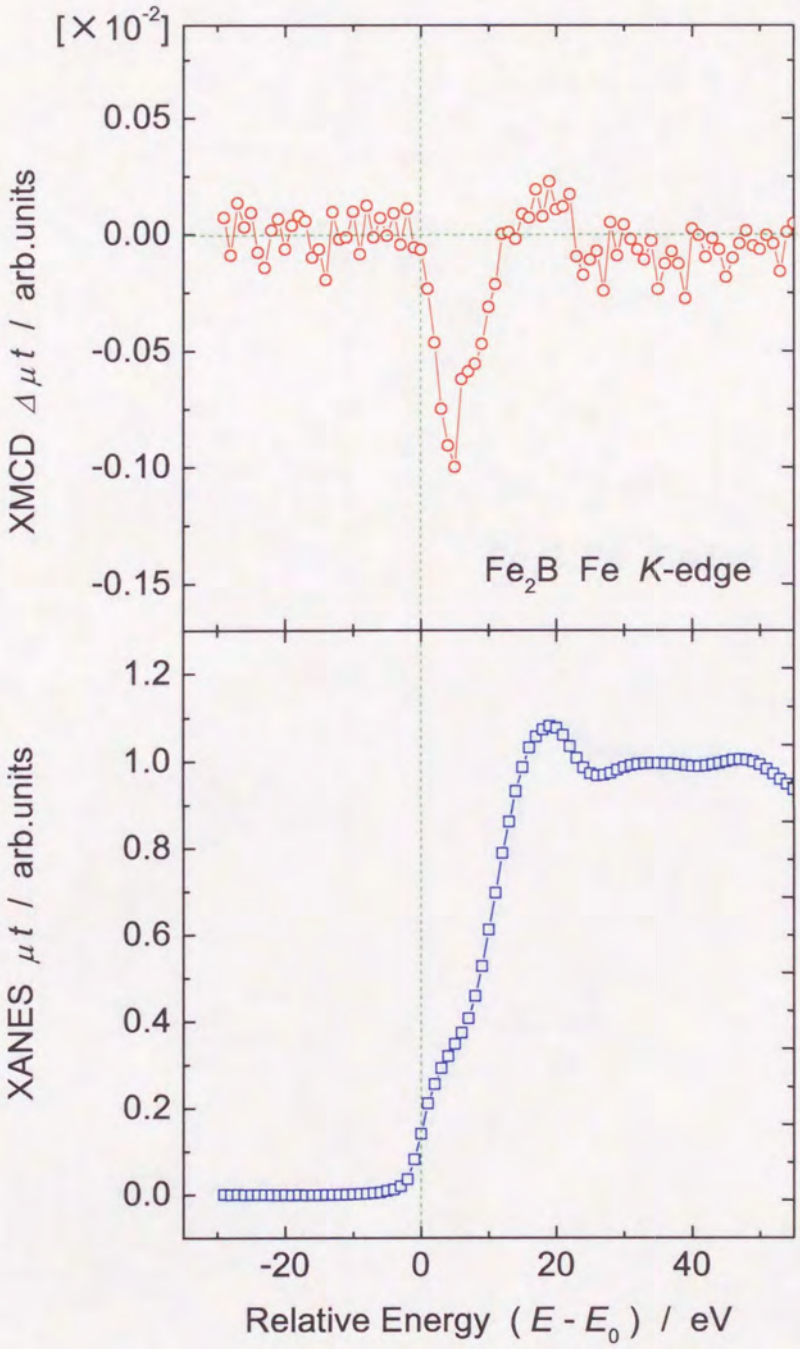


図 4.39: Fe_2B の Fe K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの第 1 変曲点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

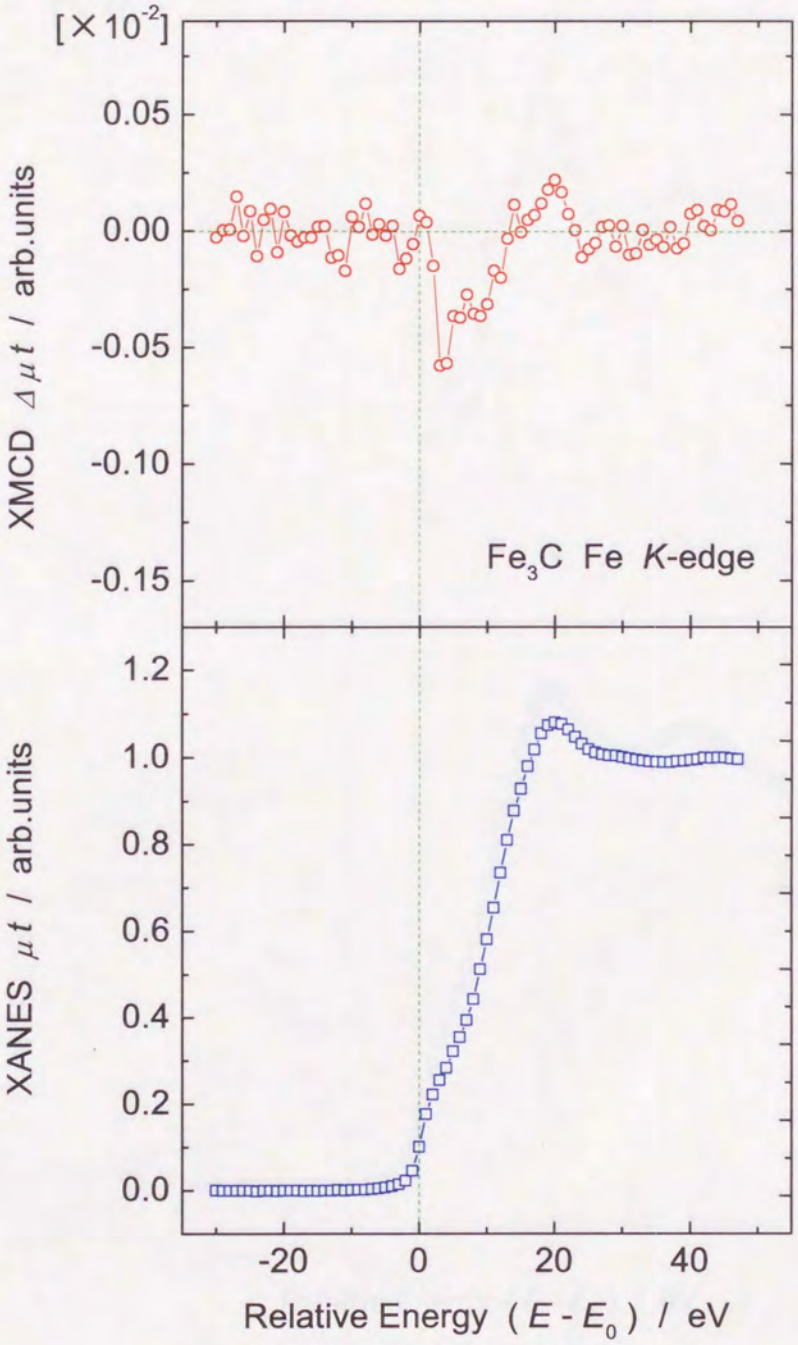


図 4.40: Fe_3C の Fe K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの第 1 変曲点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

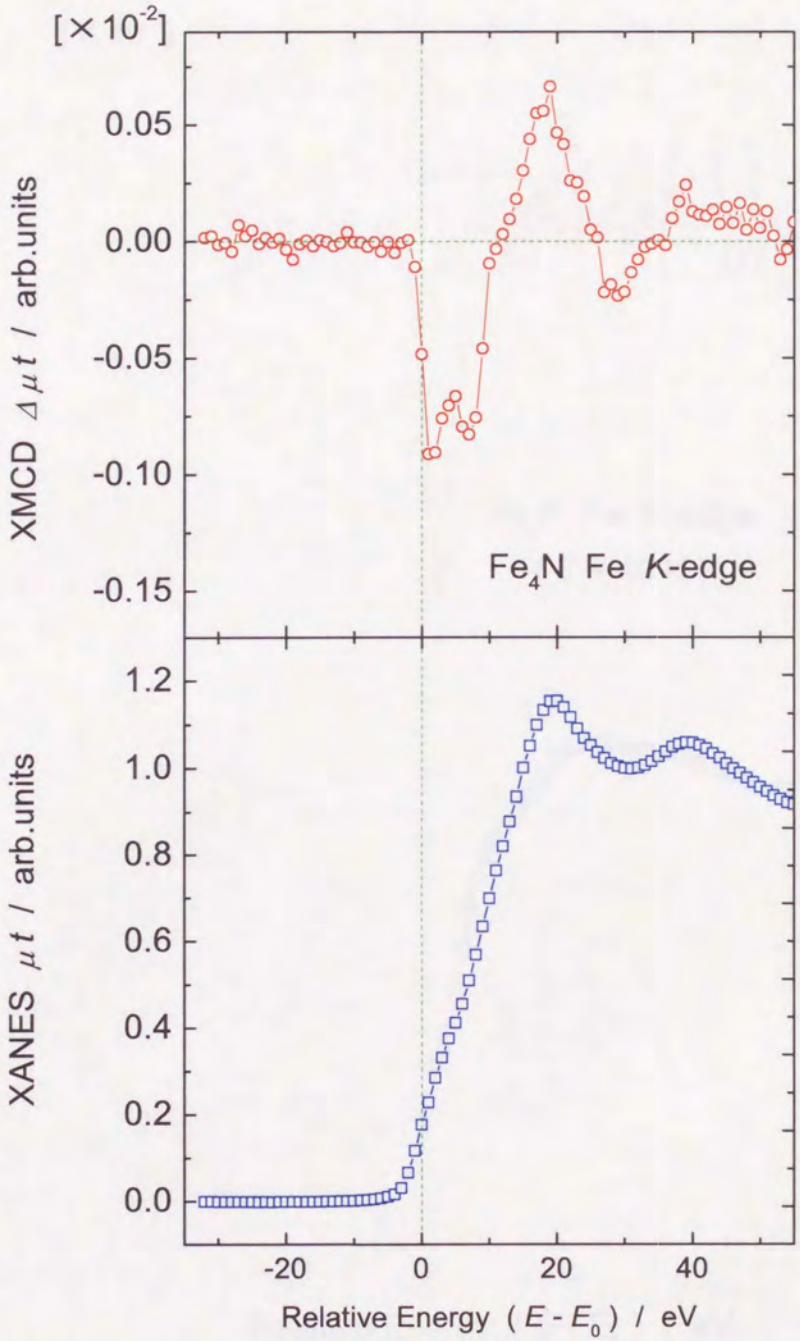


図 4.41: Fe_4N の Fe K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの第 1 変曲点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

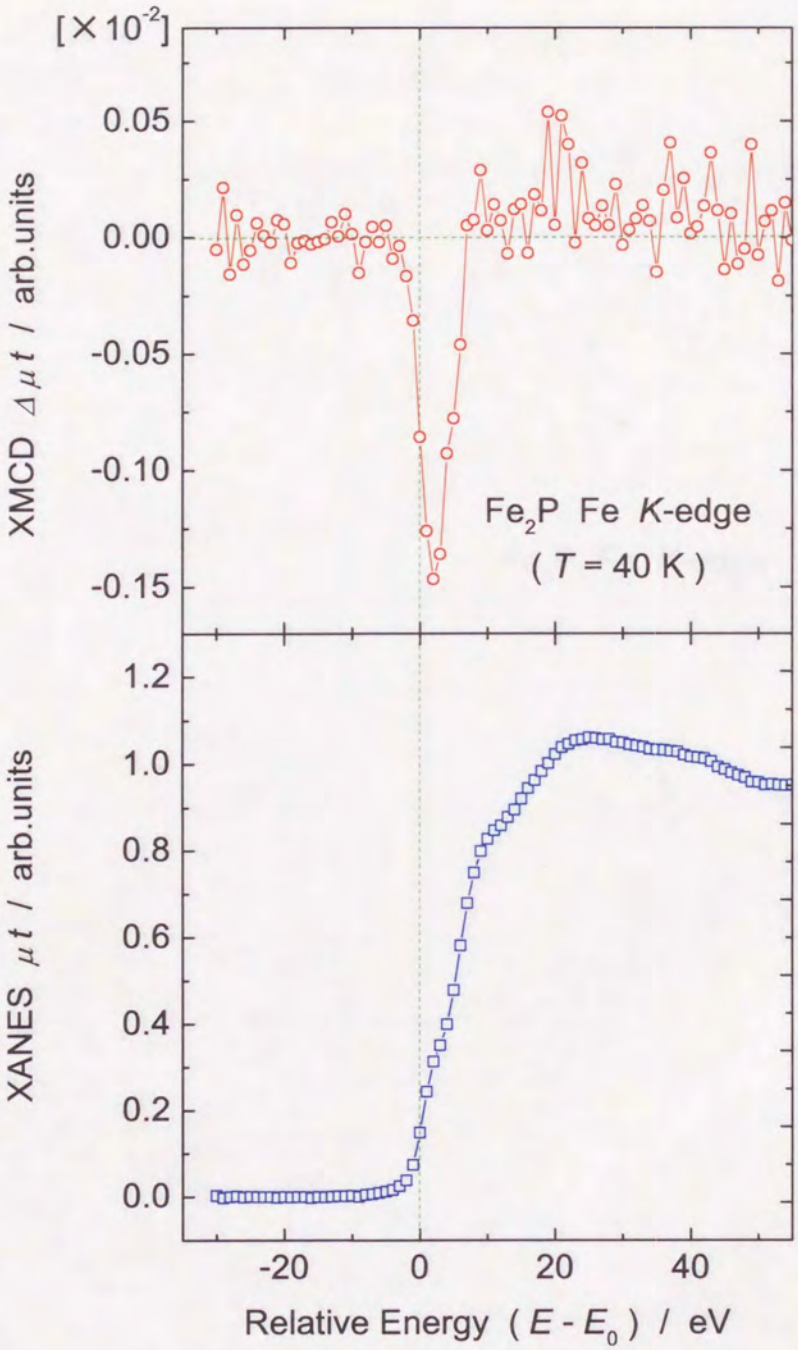


図 4.42: Fe_2P の Fe K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの第 1 変曲点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

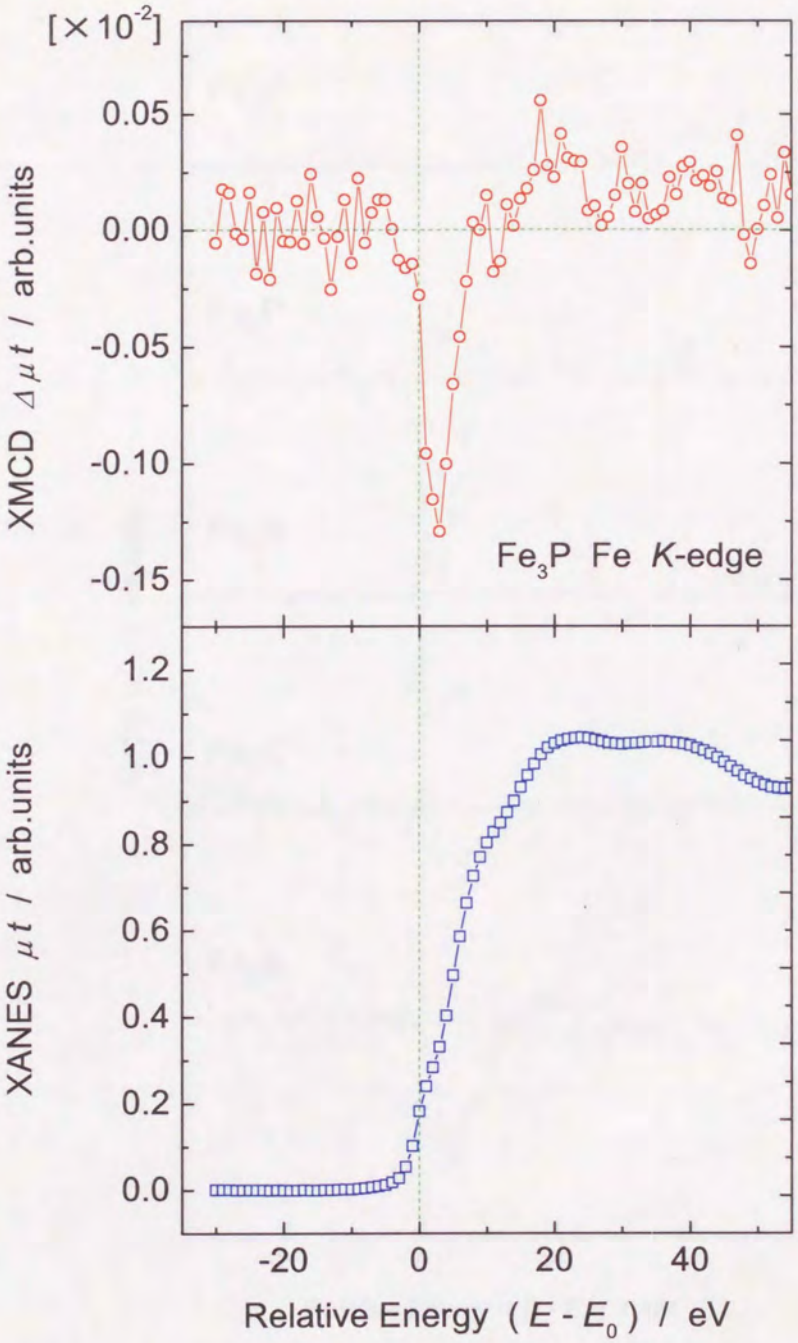


図 4.43: Fe_3P の Fe K-吸収端での XANES (下段) および XMCD (上段) スペクトル．横軸は，XANES スペクトルの第 1 変曲点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) を，縦軸は円偏光度 P_C および角度補正された XMCD スペクトルを示している．

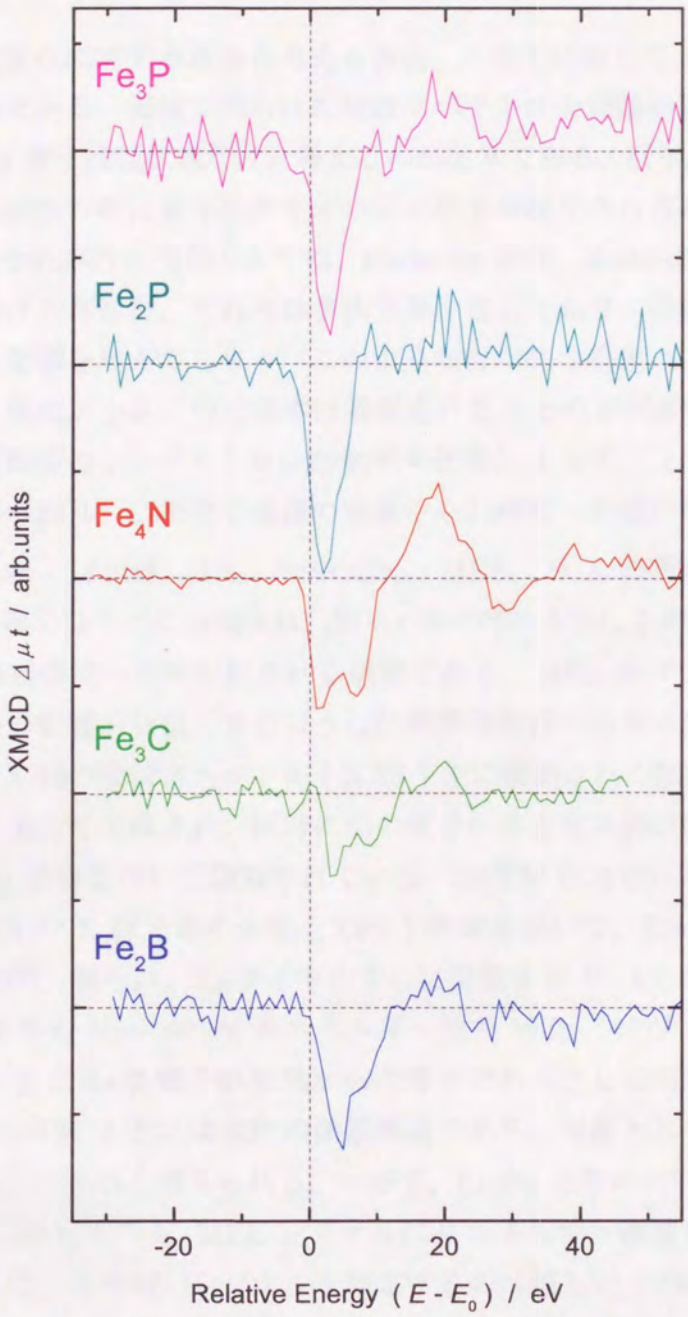


図 4.44: 様々な Fe 化合物の Fe K-吸収端での XMCD スペクトルを並べて示した図. 横軸は, XANES スペクトルの第 1 変曲点を E_0 とした相対エネルギー (E-E_0) である.

4.5 多電子励起

物質の光吸収に対する遷移を考える場合，1 光子に対して 1 電子が励起する過程が支配的である．実験で得られた吸収スペクトルを理論計算によって解析する場合には，1 電子励起状態だけを考えるのが通常である．近年，内殻正孔の生成に伴う脱励起過程の際に蛍光放射やオージェ電子が検出されるという現象が注目されている．それ以外の現象としては，shake-up 過程，shake-off 過程，および自己電離等が挙げられるが，それらは多体効果を含んでおり，吸収スペクトルにわずかながらも影響を与えてしまう．このような付加的な現象は二次光学過程と分類されるが，強度が小さいので通常は無視されることの方が多い．近年，低エミッタンス・高輝度のシンクロトロン放射光の出現によって，この分野への興味や関心が増加しており，二次光学過程の現象やその理解への道が開きつつある．

多電子励起（MultiElectron Excitation；MEE）は X 線吸収に引き続き起こる二次光学過程のひとつに分類され，原子・分子内の 2 個以上の電子が電子の詰まっていない励起準位へ同時励起される過程である．MEE シグナルを検出する実験は隣接原子の影響が無視できるような閉殻構造を持つ希ガスや原子で行われている[101-108]．X 線の吸収スペクトル（XAS）中に観測される効果は，主に内殻正孔が光吸収によって生成され，同時に別の電子が非占有束縛状態へ励起されるという shake-up 過程を用いて議論されている．$3d$-TM 化合物における MEE の研究は，XANES や X 線光電子分光（XPS）実験を用いて，Bianconi らによって行われている[86]．彼らは，T_d-サイトの中心に位置する V，Cr および Mn イオンの K-吸収端よりも 50 ～ 60 eV 高エネルギー側で MEE シグナルを観測して，そのシグナルを 2 正孔- 2 電子終状態からの寄与であるとして同定した．しかしながら，この $3d$-TM イオンは $3d^0$ の閉殻構造であり，現象としては，上記で述べた希ガスと同じであると考えられる．一方で，Kodre とその共同研究者たち[109]，あるいは Frahm ら[110]は，MEE シグナルは高エネルギー領域での EXAFS 振動に重なるために，その弱いシグナルを同定するのは難しいとの指摘をしている．いずれの場合でも，XAS 中に観測される MEE 効果は非常に小さいので，実験的に特定し，定量的に解析を行うのは難しい．

ところが，左右円偏光による吸収スペクトルの差として観測される XMCD においては，その小さな寄与を拡大して取り出すことが可能であり，その結果，大きな XMCD スペクトルとして観測される可能性がある．XMCD スペクトル中に MEE が観測されたという報告は，Dartyge らによってはじめてなされた[111]．

Dartyge らは希土類 (Rare-Earth ; RE) 化合物の希土類元素の $L_{3,2}$-吸収端よりも 110 ~ 160 eV ほど高エネルギー側の XMCD スペクトル中に MEE シグナルを観測し，その遷移が shake-up 過程による $4d \rightarrow 5d$ 単極遷移に相当するとしている．最近，X 線共鳴非弾性散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering ; RIXS) 実験を利用した MEE の研究も行われている．Nakamura ら[112] は，アモルファス $Gd_{33}Co_{67}$ において，Gd L_3-吸収端よりも 154 eV 高エネルギー側で観測される XMCD に付随する MEE スペクトルを観測し，入射光のエネルギーを MEE の観測されるエネルギーの前後に合わせて Gd $L\alpha_{1,2}$ 線に対する発光スペクトルの MCD スペクトルの測定に成功し，$L\alpha_1$ 線のピークの約 4.7 % の強度の MEE を観測した．しかし，MEE のメカニズムを解明するには至っていない．いずれにしても，MEE シグナルがそのような顕著な二色性の効果として検出される理由についての詳細な記述はなされておらず，MEE 現象の機構は未だ解明されていない．

ここでは，様々な強磁性 3d-TM 化合物の K-吸収端での XMCD スペクトル中に観測される MEE シグナルを紹介する．以後，XAS 中の MEE シグナルと区別するために，XMCD スペクトル中に観測される MEE シグナルを XMCD-MEE と称することにする．3d-TM の K-吸収端の XMCD スペクトルは電気双極遷移が支配的であるから，$1s \rightarrow 4p$ 遷移が主体であり，原理的には非占有 4p 電子状態についての情報が得られる．しかし，MEE 過程を理解する上で以下のような利得があると考えられる．

1. 始状態である 1s 軌道にはスピン・軌道相互作用がなく，二色性スペクトルは終状態だけに起因する．

2. 簡単なモデルとして $3p \rightarrow 4p$ 単極遷移が仮定できる．

3. 磁気的な情報は 3d 電子状態によって記述されるため，4p 電子状態からの寄与と分離できる．

4. フェリ磁性酸化物は sharp な形状の XMCD スペクトルを形成するので，MEE シグナルははっきりと観測される可能性がある．

5. 3d-TM 元素依存性が，原子番号との関係を調べるのに有益である．

これらの利点を考えると，3d-TM K-吸収端での MEE の現象を理解するには，RE L-吸収端よりも簡単であるように思われる．したがって，XMCD スペクトル

は MEE の機構を同定するのに貴重な情報を供給するものと考える．上記目的を達成するために，以下のような XMCD 測定を実行する．

1. 様々な強磁性 Fe 化合物における Fe K-吸収端 XMCD スペクトルの測定
2. Fe イオンの一部を Cr, Mn, Co あるいは Ni に置換したスピネルフェライトと Mn Heusler 合金の 3d-TM K-吸収端 XMCD スペクトルの測定

特に，XMCD-MEE シグナルのエネルギー位置が結晶構造や原子番号によってどのように変化するかということに着目する．

まず，XMCD スペクトル中に観測される MEE シグナルについての説明をするために，例として γ-Fe_2O_3 の Fe K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトルを吸収端エネルギー E_0 からの相対エネルギー (E - E_0) の関数として示す．XANES スペクトル中には E_0 近傍に現れる pre-peak 構造と (E - E_0) ~ 20 eV 近傍に現れる main-peak 構造という特徴的な構造が 2 つ観測されており，その構造が現れるエネルギー位置に顕著な XMCD シグナルも観測されていることは前節で示した通りである．ところが，(E - E_0) ~ 60 eV あたりにも顕著な XMCD シグナルが観測されていることがわかる．一方で，XANES スペクトルにおいてこのエネルギー位置には特に顕著なシグナルが観測されていない．さらに詳細に見るためには，XANES スペクトルの微分をとってその変化の様子を見ることが有効である．したがって，XANES スペクトルを微分したものを図 4.45 (a) の破線で示してある．また，XANES スペクトルの (E - E_0) ~ 60 eV 近傍を拡大したものを図 4.45 (a) の挿入図として示している．希ガスにおける XANES スペクトル中に観測されている MEE シグナルは，特定のエネルギー位置で XANES スペクトルの傾きが変化している，あるいは小さいながらもその位置にピークが観測されるものであった[108, 113, 114]．希ガスの場合，隣接原子からの影響を無視することができるので，孤立原子として取り扱うことができ，原子間相互作用を無視できる．したがって，通常，固体で観測される XANES スペクトルに見られるような多重散乱による細かい振動シグナルがほとんど観測されない．EXAFS 理論によれば，原子間距離が小さいほど XANES スペクトルの高エネルギー領域に細かい振動が尾を引く形を取るために，希ガスのように原子間距離が大きいものに対しては，MEE が観測されると期待されるエネルギー位置では細かい振動シグナルは見られない．そのために，XANES スペクトルの微小な変化をとらえやすい．ここで取り扱っている 3d-TM 化合物は固体であるため，多重散乱による影響を受けやすく，XANES スペクトルにおいては細かい振動シグナルが

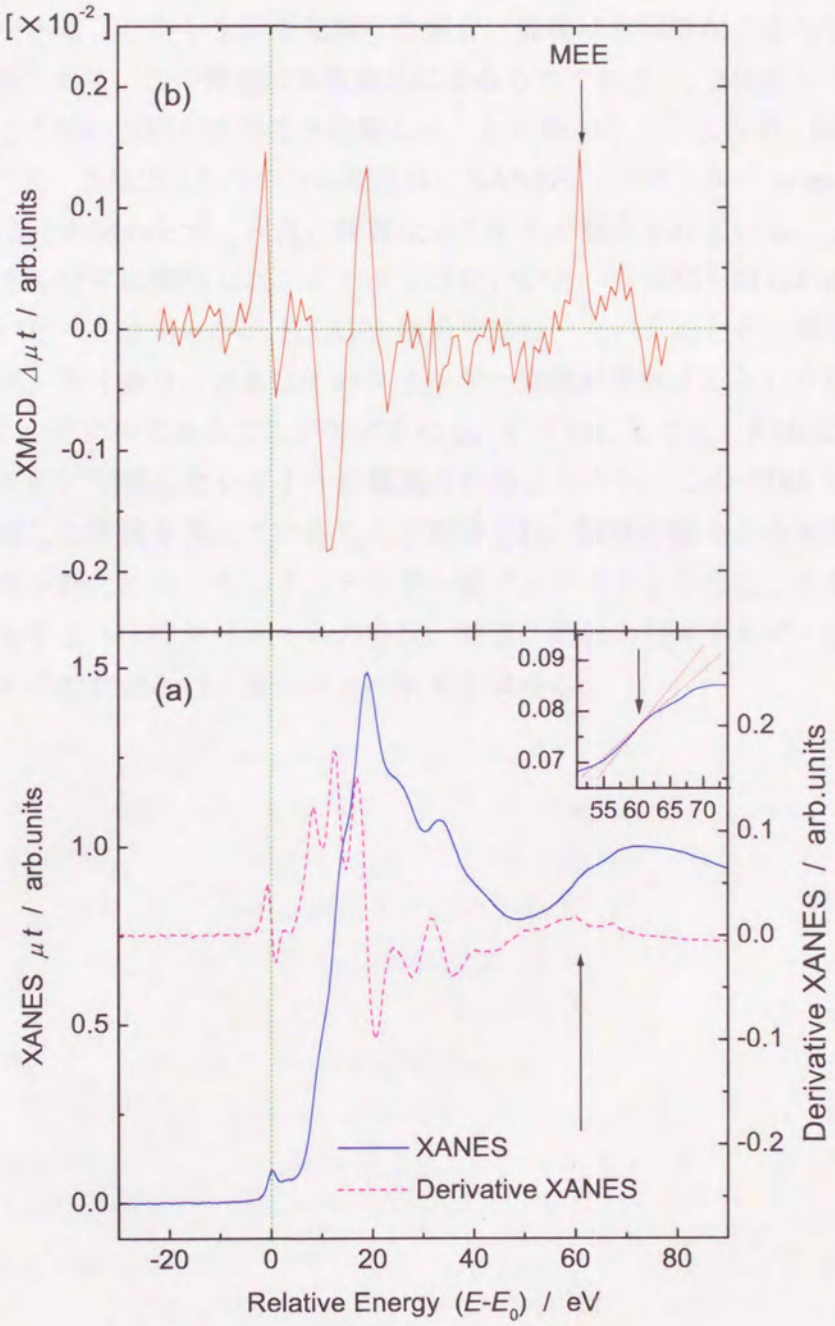


図 4.45: γ-Fe_2O_3 における Fe K-吸収端での (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．XANES スペクトルの pre-peak 位置を E_0 とした相対エネルギーの関数として示してある．図 (a) の破線は XANES スペクトルの微分曲線，挿入図は矢印位置の拡大図である．

かなり高エネルギー領域まで見られる．実際，図 4.45 (a) の拡大図で見られるように，XMCD スペクトル中に見られる MEE シグナルのエネルギー位置には小さい構造がある．しかし全体を見渡した場合，前後にも同様な小さなシグナルが観測されるために，この構造は多重散乱によるものであるか，MEE シグナル独自のものかどうかの区別をすることは難しいことがわかる．ところが，図 4.45 からわかるように，XMCD スペクトル強度は，XANES スペクトルの edge-jump の 0.1 % であるにも関わらず，非常に顕著なシグナルが観測されている．このシグナルが磁気 EXAFS に関係したシグナルではないかという疑問も持ちあがるが，これほど鋭いピークは明らかに EXAFS 構造ではないということと，後に述べることになるが，原子番号とともにそのエネルギー位置が変化するという理由で，磁気 EXAFS シグナルであることが否定される．いずれにしても，XMCD スペクトル中に MEE に関係したシグナルが観測されることから，この MEE は $3d$ 電子状態に関係した情報を含んでいることが期待され，磁性の観点から見た場合には非常に興味が持たれる．そして，スピネル型フェライトを中心とした様々な強磁性物質に対する MEE スペクトルの形状，強度，幅およびエネルギー位置について調べ，その起源およびメカニズムの解明を試みる．

4.5.1 Fe K-吸収端 での MEE

XMCD-MEE の特徴を明らかにするためには，そのシグナルの局所構造や電子状態の依存性を調べる必要がある．そこで，強磁性 Fe 化合物およびフェリ磁性 Fe 酸化物の K-吸収端での XMCD スペクトルを比較する．図 4.46 に，前節で取り扱った様々な Fe 化合物および純 Fe の K-吸収端 XMCD スペクトルを並べたものを示す．図中の矢印が同定された XMCD-MEE を表す．観測された XMCD-MEE のエネルギー位置，強度，幅を見積もるために，これらの試料に対して，適当は幅と大きさの Lorentz 関数のフィットを行った．

まず，XMCD-MEE シグナルが出現するエネルギー位置 E_1 に着目する．図の矢印に注目すると，これらの物質に共通して (E_1 - E_0) ~ 60 eV に観測されていることがわかる．これは明らかに，XMCD-MEE が吸収原子 (ここでは Fe) の周りの局所構造に依存しないことを示している．

また，XMCD-MEE シグナルの幅については，酸化物フェライトは幅が狭く，鋭い構造であるのに対し，金属性 Fe 化合物や純 Fe では比較的幅の広い構造を示している．これは酸化物では絶縁体的，化合物では金属的なバンド構造に由来するものと考える．特に γ-Fe_2O_3 におけるピークの全半値幅 (FWHM) は，1.5 eV であり，de Groot ら[87] によって実験的に見積もられているα-Fe_2O_3 における $3d$ 軌道の結晶場分裂によるエネルギー幅1.3 eV と対応していると考える．

XMCD-MEE シグナル強度に関しては，酸化物よりも化合物の方が小さくなっている．これは Fe の電子の充填と関係があるように思われる．前節で述べた通り，Fe の化合物では配位子からの電荷移動によって，$3d$ 電子数が純 Fe のものよりも多くなっている．したがって，Fe 化合物における XMCD-MEE 強度の減少は $3d$ 電子数の増加に伴う $3d$ 正孔の減少と関係があるように思われる．

最後に，XMCD-MEE のスペクトル形状について考える．これら一連の酸化物，化合物に共通してスペクトル形状は正のシングルピークを形成しており，これは明らかに吸収端近傍におけるプロファイルとは異なっている．このことからも，XMCD-MEE は局所構造や磁気構造，および配位子の種類には依存せず，特にエネルギー位置は吸収原子の種類だけでほぼ決まってしまうことがわかる．この特徴は，XMCD-MEE のメカニズムを解明するためには非常に重要である．

以上の考察より，XMCD-MEE は $3d$ 電子状態を反映していると考えられる．

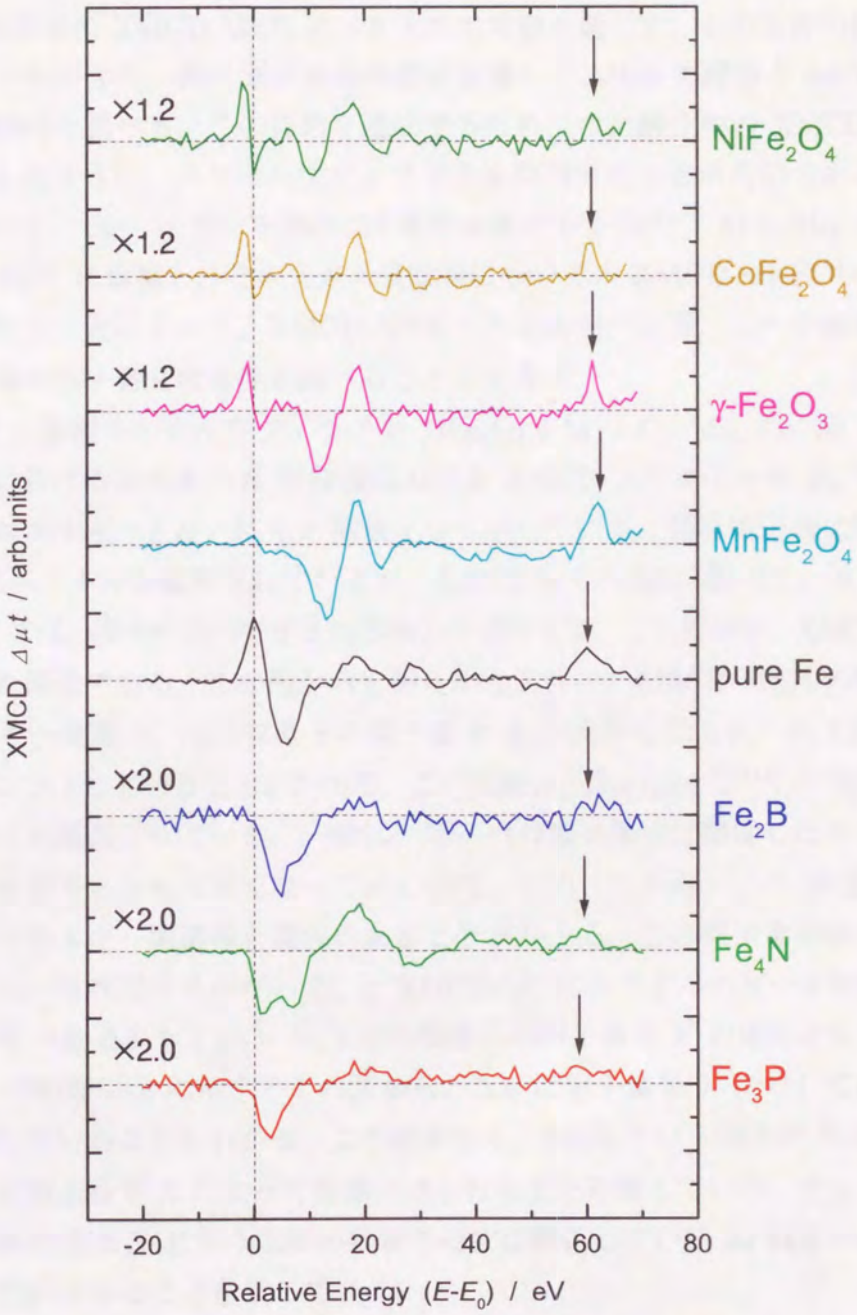


図 4.46: 様々な Fe 化合物および純 Fe における Fe K-吸収端での XMCD スペクトル．吸収端エネルギー E_0 は，酸化物に対しては XANES スペクトルの pre-peak 位置，金属性化合物に対しては第 1 変曲点をもって決定している．

4.5.2 3d-TM K-吸収端 での MEE

Fe K-吸収端の XMCD-MEE スペクトルの考察を通して，その大体の特徴を理解することができた．次に原子番号の変化を通して MEE の現象と 3d-TM 元素との間の関係を調べる．この目的を達成するためには，酸化物の XMCD のところで議論したように，スピネル型フェライトを利用することが有効であると考える．すなわち，Fe^{2+} イオンを別の 3d 遷移金属イオン M^{2+} (M = Mn, Co, Ni) あるいは Cr^{3+} に置換し，その元素の吸収端についての XMCD-MEE スペクトルの考察を行うことによって，XMCD-MEEのエネルギー位置，ピーク強度および幅，符号等の原子番号依存性を調べることができる．

図 4.47 に各種スピネル型フェライト MFe_2O_4 (M = Cr, Mn, Co, Ni) および γ-Fe_2O_3 における各元素の K-吸収端における XMCD スペクトルを E_0 を中心とした相対エネルギー(E - E_0) の関数として示している．吸収端近傍に特徴的な XMCD スペクトルが観測されているが，これについては既に述べている (前節参照)．ここでは，図中の矢印で示される部分に注目する．この部分が，XMCD-MEE と同定した構造である．この図からも明らかなように，XMCD-MEE の観測されるエネルギー位置 E_1 は吸収原子の原子番号 Z が大きくなるにつれて高エネルギー側へシフトしていることがわかる．この現象は，Dartyge ら[111] の RE L-吸収端においても観測されている．一般に，原子内の電子遷移に関係したエネルギー準位は原子番号とともに深くなっていくので，このことから，この MEE 現象は共鳴的なエネルギー間遷移と関係のあることがわかる．この原子番号依存性を調べるために，吸収端エネルギー E_0 と XMCD-MEE シグナルのピーク位置 E_1 とのエネルギー差 $\Delta E = (E_1 - E_0)$ を吸収原子の原子番号 Z の関数としてプロットしたものを図 4.48 に示す．この図から，ΔE は原子番号 Z に対してほぼ線形的に増加していることがわかる．この結果から，MEE という現象が K-吸収端エネルギーと原子番号 Z によって特徴付けられることを表している．そして，この原子番号依存性は XMCD-MEE が物質の磁化に関係している 3d 軌道の非占有電子軌道と関係があることを示している．

次に注目されるのがスペクトル形状であるが，Fe の K-吸収端の場合と同様に，吸収端近傍で観測されるメインの XMCD シグナルの形状とは明らかに異なっている．これは Dartyge ら[111] の観測とは異なる結果である．Dartyge らの RE L-吸収端における観測では，吸収端近傍で観測されるメインのXMCD スペクトルに対して XMCD-MEE スペクトルは符号が逆転して幅広であるが，その形状は類似しているという結果であった．ところが，K-吸収端では符号や幅はもちろんの

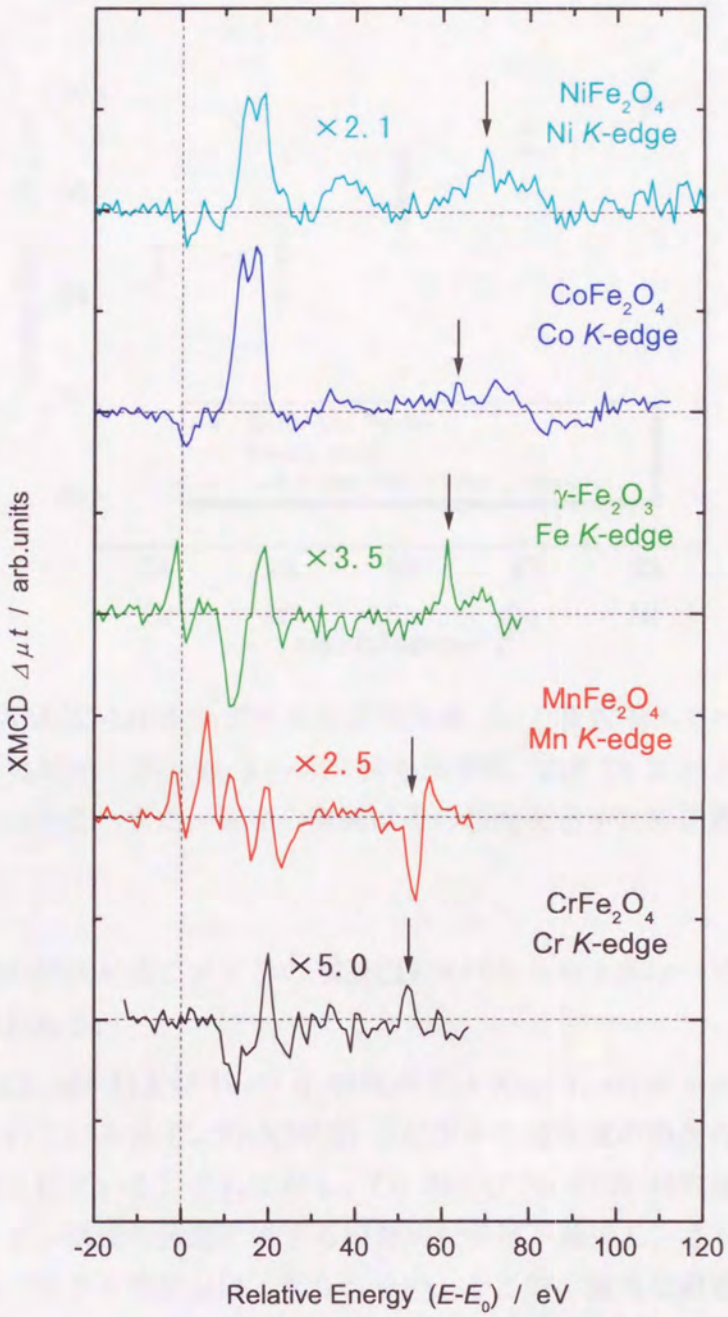


図 4.47: スピネル型フェライト MFe_2O_4 (M = Cr, Mn, Co, Ni) およびγ-Fe_2O_3 における K-吸収端での XMCD スペクトル．吸収端エネルギー E_0 は XANES スペクトルの pre-peak 位置をもって決定している．

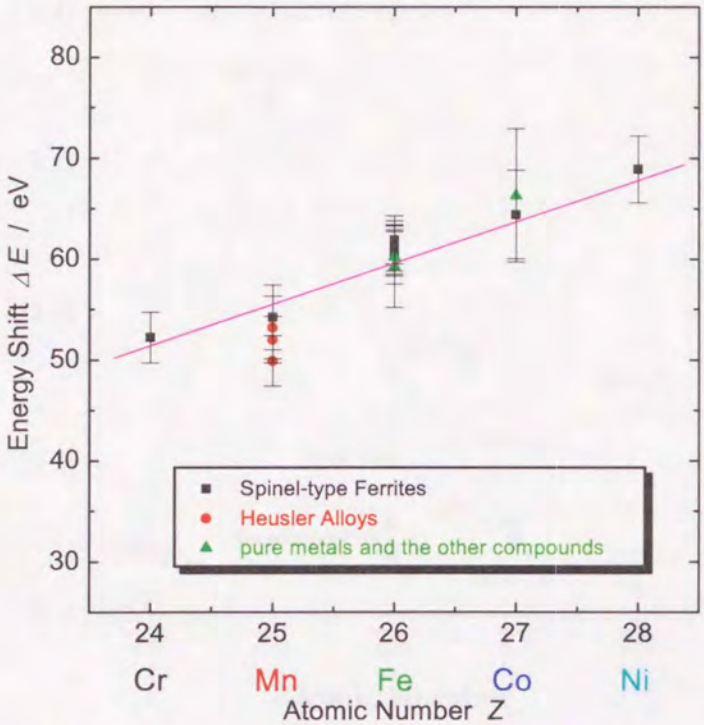


図 4.48: XMCD-MEE シグナルの出現位置 E_1 と吸収端エネルギー E_0 とのエネルギー差 $\Delta E = (E_1 - E_0)$ の原子番号依存性．ΔE は Z とともに増加傾向であることがわかる．また，図中の実線はその傾向を示すために適当に引いた直線である．

こと，その形状が全くメインの XMCD スペクトルと異なっていることに特徴があると思われる．

また，Cr, Mn および Fe の K-吸収端では XMCD-MEE シグナルは吸収端近傍で観測されているメインの XMCD シグナルと同程度の強度のシグナルがはっきりと観測されている．これに対し，Co および Ni の K-吸収端では XMCD シグナルのメイン構造の強度に対する相対的な強度が減少し，さらにその幅も広がっておりスペクトル形状がはっきりしない．そこで，適当な幅をもつ Lorentz 関数で XMCD-MEE シグナルをフィットし，その積分強度と FWHM を見積もった．図 4.49 に XMCD-MEE シグナルの 1st ピークの積分強度の原子番号依存性を示す．純物質 (純 Fe, Co, Ni) に対しては，原子番号，すなわち $3d$ 電子数の増加とともに XMCD-MEE の積分強度が系統的に減少していることがわかる．フェライトに関しても Mn → Co に対しては同様の傾向がある．Cr-フェライトで積分強度が減少しているのは，O_h-サイトに入った Cr^{3+} イオンの電子配置が $3d^3$ であ

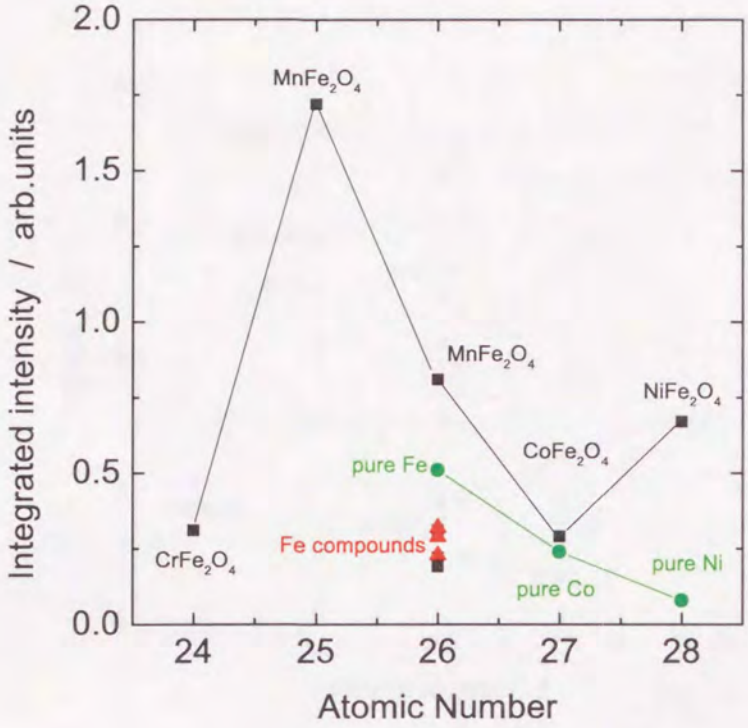


図 4.49: 吸収原子の原子番号と XMCD-MEE の 1st ピーク積分強度の関係．積分強度は適当な幅を持つ Lorentz 関数を利用して求めた．また，黒色は絶縁性物質，赤色は金属性物質，緑色は純物質に対する結果を表している．

り，$3d$ 軌道が more than half である他のイオンと少し事情が異なるためであると考える．Fe で Mn-フェライト以外のフェライトや化合物でその積分強度が小さくなっているが，これは化合物の場合，配位子からの電荷移動による $3d$ 電子数の増加，酸化物の場合は，T_d-サイトと O_h-サイトで Fe の磁気モーメントの向きが反平行に結合しており，Fe イオンによる寄与をお互い打消し合って強度が小さくなっていると考えられる．また，Ni で増加している理由はわからないが，Co と Ni に関しては S/N が悪く，積分結果にも曖昧さが残っていると考えられる．このように，XMCD-MEE の積分強度に関しては多少の疑問点も残るが，$3d$ 電子数を反映しているものと考える．

また，図 4.50 には，フィッティングによって得られたピーク幅を，吸収原子の原子番号でプロットしたものを示している．この結果は，明らかに金属的物質が絶縁性物質よりもそのピーク幅 FWHM が大きいことを表している．吸収原子の原子番号でばらつきはあるものの，同じ吸収原子どうしで比較した場合，金属性物質における FWHM の方が絶縁性物質よりも幅が広いことはこの図から明らか

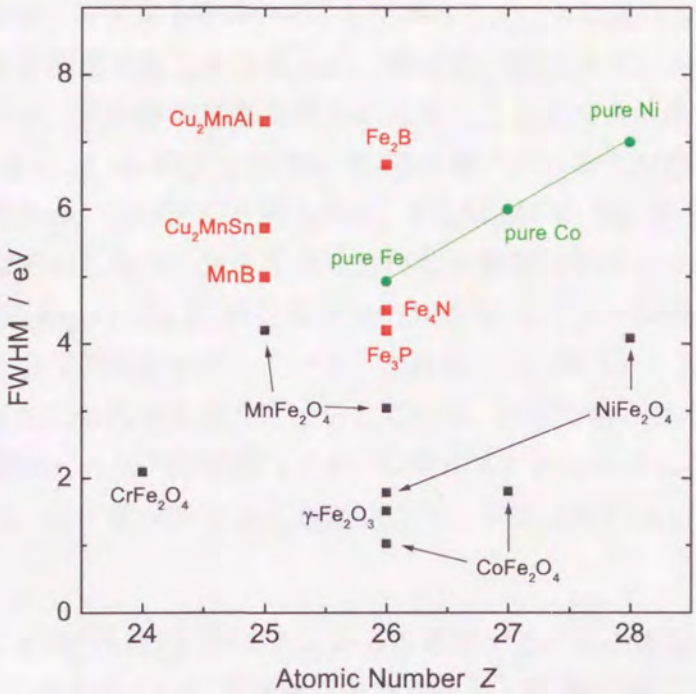


図 4.50: 吸収原子の原子番号と XMCD-MEE の最初のピークのピーク幅 FWHM の関係．FWHM は適当な幅を持つ Lorentz 関数を利用して求めた．また，黒色は絶縁性物質，赤色は金属性物質，緑色は純物質を表している．

である．このように，XMCD-MEE のピーク幅はバンド幅を表しているものと考えられる．

XMCD-MEE シグナルの符号であるが，Mn K-吸収端での XMCD-MEE シグナル以外はすべて最初の構造は正であることがわかる．これは吸収端近傍の XMCD シグナルの符号が表すのと同様に，XMCD-MEE シグナルも吸収原子の磁気モーメントの向きを表しているものと考えられる．このことを Mn を含む磁性体を例に考察する．Mn-フェライトでは，T_d-サイトに入る Mn^{2+} イオンの磁気モーメントは外部磁場と反平行である．それに対して，Cr, Co および Ni はすべて O_h-サイトに入りその磁気モーメントは外部磁場と平行に向ける．そのために，Mn K-吸収端における XMCD-MEE シグナルの最初のピークの符号は負になっていると考えられる．符号に関する疑問を解決するためには，外部磁場と平行に磁気モーメントを向ける物質に対する XMCD-MEE シグナルを観測することが望まれる．例えば，Heusler 合金 Cu_2MnAl における Mn K-吸収端 XMCD 測定は Mn-フェライトとの比較には興味が持たれる．Cu_2MnAl において，Mn は外部磁場に対し

て平行に磁気モーメントを向ける．したがって，この物質の Mn K-吸収端 XMCD スペクトルを測定することによって，XMCD-MEE シグナルの符号と吸収原子の磁気モーメントの向きの関係を明らかにすることができると考える．図 4.51 は，Cu_2MnAl および $MnFe_2O_4$ の Mn K-吸収端における XMCD スペクトルの比較を示す図である．この図から明らかに，Cu_2MnAl の Mn K-吸収端 XMCD-MEE シグナルは正から負へと変化する非対称な分散型の形状を示している．これに対して，$MnFe_2O_4$ の Mn K-吸収端 XMCD-MEE シグナルは負から正へと変化する非対称な分散型の形状を示している．これは，Cu_2MnAl と $MnFe_2O_4$ とで互いに符号を反転した形状であることを示している．両者で幅が異なるが，$MnFe_2O_4$ における最初のピークの半値幅 4.2 eV に対して，Cu_2MnAl における 7.3 eV と幅が広いのは，先で述べたように金属的なバンド構造を反映しているためであると考える．

最後に，XMCD-MEE のメカニズムを考察するための重要なポイントと思われるΔE の Z 依存性について詳細な考察を行う．K-吸収端 XANES スペクトルは p 対称性の終状態の情報を与えることは広く受け入れられているが，p 終状態の状態密度は小さく，エネルギー的にも広がっている．$4p$ 状態への遷移がそのような鋭い XMCD および XMCD-MEE スペクトルを作り出すことは考えにくい．K-吸収端 XANES の頂上の White-Line の様な鋭い構造に着目すると，その構造は半導体や絶縁体において観測されており，一般的に励起子として解釈されている．励起子は $1s$ 内殻正孔と $4p$ 伝導バンドへ励起した電子がお互いに誘引して鋭いエネルギー準位を持つ束縛状態を形成する[115]．励起子のエネルギー準位は原子番号 ($Z+1$) の自由原子のエネルギー準位と類似している．内殻正孔は遮蔽効果を変化させるため，X 線の吸収の際に放出される光電子は第 1 近似的に中心核が ($Z+1$) の電荷を持つ電場によって影響を受けると考えることができる．それ故に，MEE は原子番号 ($Z+1$) によって記述される電子状態と関係した二次光学過程とみなすことができる．この仮定の下で，エネルギー差 ΔE が原子番号 ($Z+1$) の原子の $M_{2,3}$-吸収エネルギーと関係があるかどうか興味が持たれる．$M_{2,3}$-吸収エネルギーは，$3p$-状態から $3d$-非占有状態への電気双極遷移から生じており，この吸収領域では磁気的効果が期待される．さらに，$3d$-TM の $M_{2,3}$-吸収エネルギーは 50 ～ 80 eV の範囲にあり，ここでのエネルギー差 ΔE の相関が示唆される．そこで，ΔE を原子番号 ($Z+1$) の原子の $M_{2,3}$-吸収エネルギー E_M の関数としてプロットしたものを図 4.52 に示す．この図から，$3d$-TM の広い範囲にわたって次式で表現される線形関係が成り立っていることがわかる．

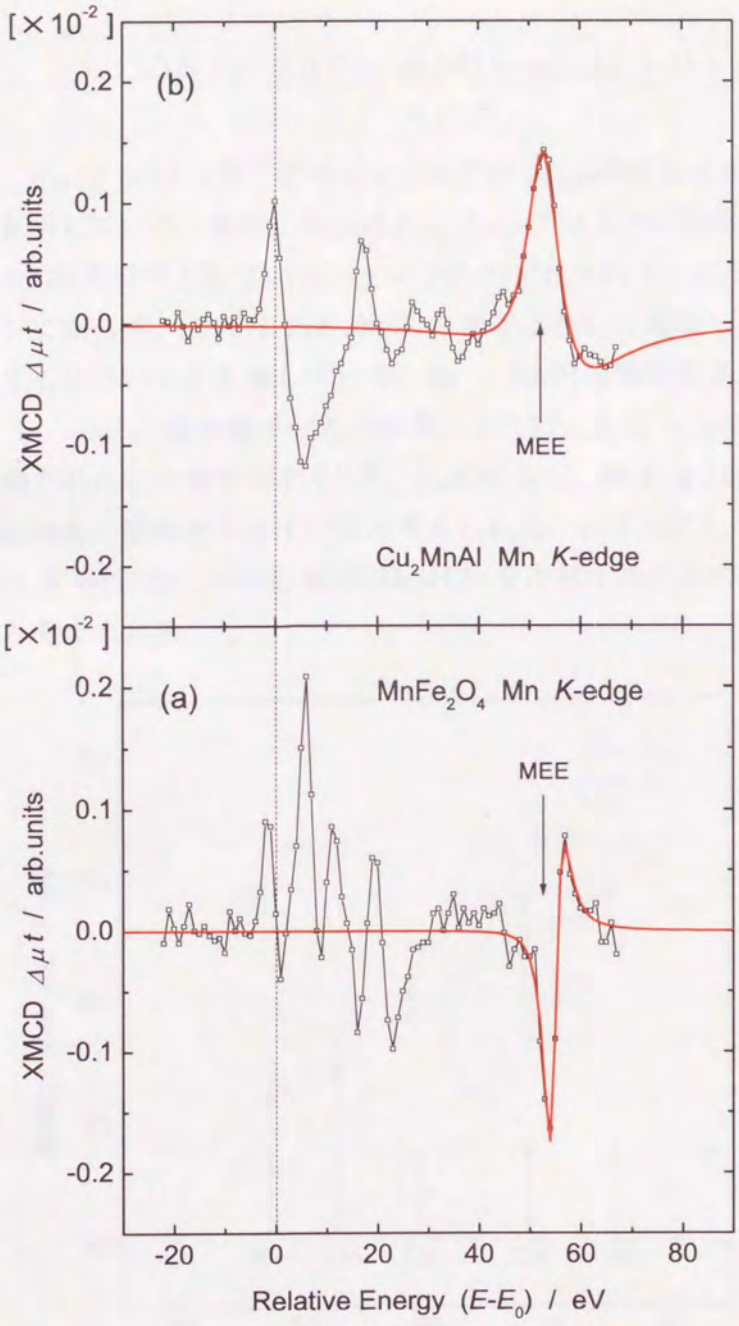


図 4.51: (a) Cu_2MnAl および (b) $MnFe_2O_4$ における Mn K-吸収端での XMCD スペクトル．吸収端エネルギー E_0 は，Cu_2MnAl に対してはXANES スペクトルの第 1 変曲点，$MnFe_2O_4$ に対しては pre-peak 位置をもって決定している．図中の太い実線は，XMCD-MEE シグナルに対して適当な幅を持つ2 つの Lorentz 関数を利用してフィットした結果である．

$$\Delta E = E_1(Z) - E_0(Z) = \alpha E_M(Z+1) + \beta, \tag{4.10}$$

ここで，$E_M(Z+1)$ は原子番号 ($Z+1$) の $M_{2,3}$-吸収エネルギー，α は傾き，β は定数を示している．最小二乗法によるフィッティングの結果，$\alpha = 0.6, \beta = 23.4$ eV という結果が示されている．$\alpha = 1$ からずれており，ΔE と E_M の値が完全に対応しておらず，これは ΔE が Z の増加とともに増加しているが，E_M の増加量よりも小さいことを表している．$3p \to 3d$ 内殻吸収の多重項構造および価電子帯の $3p \to 3d$ 共鳴光電子分光の結果によれば，かなり局在化した状態が $3d$ 状態に観測されたとの報告がある[116]．したがって，傾き α は配位子から金属への電荷移動効果の情報を与えていると考えられる．いずれにしても，式 (4.10) の線形関係は K-吸収端における XMCD-MEE を理解するための重要な見解を提供するものと考えられる．

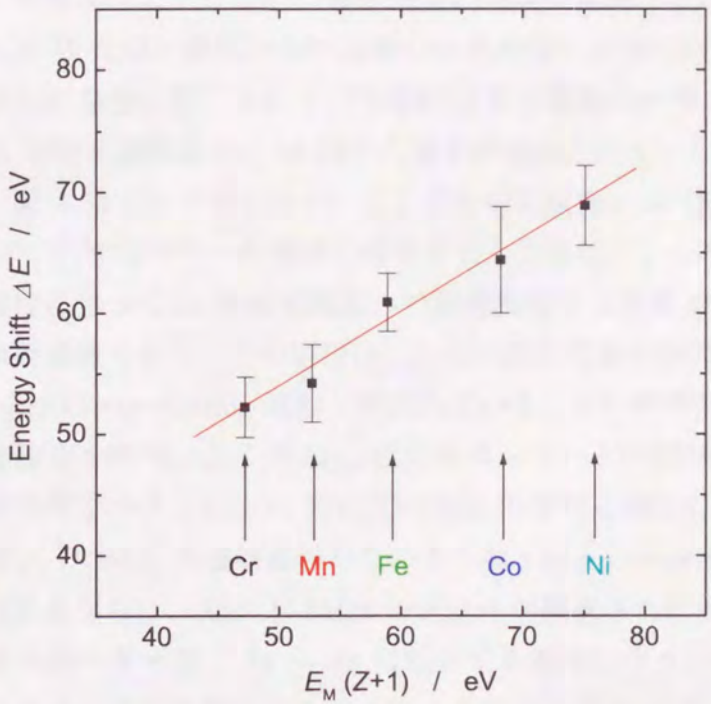
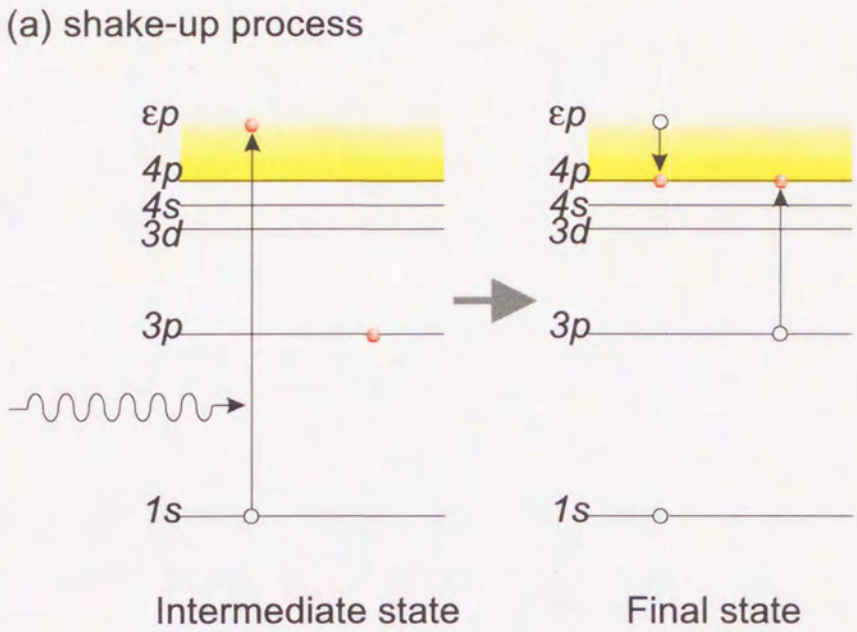


図 4.52: スピネルフェライトに対するエネルギー差 ΔE と原子番号($Z+1$) の原子の $M_{2,3}$-吸収エネルギー E_M との関係．Cr ~ Ni の広範囲にわたって線形関係が成り立っている．図の直線は，最小二乗法によるフィッテング結果である．

4.5.3 XMCD-MEE のメカニズム

MEE の起源を考察するために，まず最初に RE L-吸収端で行われている議論と同様に，次のような簡単なモデルに基づいた単極遷移の可能性を探る．この遷移が shake-up 過程によるものであるとし，始状態 $(1s)^2(3p)^6(3d)^n(4p)^0$ から中間状態 $(1s)^1(3p)^6(3d)^n(4p)^0(\epsilon p)^1$ を経由した終状態 $(1s)^1(3p)^5(3d)^n(4p)^2$ への電気双極遷移を仮定する (図 4.53 (a) 参照)．この場合，この 2 電子励起は結果として 2 正孔を持つ $3p \rightarrow 4p$ 単極遷移に相当し，2 重電離状態にある．もし，この過程が生じるならば，XMCD-MEE は吸収端近傍で観測される XMCD スペクトルと同様のプロファイルを描くはずである．なぜなら，付加的な励起された電子は原子内 $3d$-$4p$ 交換相互作用によって分極している $4p$ 伝導バンドに影響されやすいからである．しかしながら，XMCD-MEE の形状は吸収端近傍の XMCD の形状とは明らかに異なっており，また，$3p \rightarrow 4p$ 遷移が MEE 現象に比較的大きな磁気的効果をもたらす実験的証拠にならないと考える．それゆえに，このような $3p \rightarrow 4p$ 単極遷移は XMCD-MEE の解釈にふさわしくないと考える．

次に，単極遷移に変わる別の遷移過程の可能性を調べる必要がある．XMCD-MEE が K-吸収端の閾値からの過剰のエネルギーと別の内殻電子の励起エネルギーと等しい場合に生じるので， MEE は自己電離の一種であると考えられる．また，図 4.52 の結果から，M-殻から電子が励起されていることがわかる．したがって，図 4.53 (b) で示されているような中間状態 $(1s)^1(3p)^6(3d)^n(\epsilon p)^1$ から終状態 $(1s)^1(3p)^6(3d)^{n+2}$ への遷移を提案する．これは，1 つの $3p$ 電子が $\epsilon p \rightarrow 3d$ 脱励起過程に伴って $3d$ 非占有軌道への同時励起する現象であり，Coster-Kronig 型の非放射過程である．この過程は，3 つの同じ主量子数の電子状態が含まれており，super Coster-Kronig 遷移と呼ばれている．その結果として，この過程は大きな遷移確率を持ち，ΔE が $M_{2,3}$-吸収エネルギーとの関係があり，比較的大きな磁気的効果を示すといった XMCD-MEE の特性を満たしているものと考えられる．XMCD-MEE の遷移過程がこのような super Coster-Kronig 過程を利用して説明されるならば，XMCD-MEE シグナルが観測されたエネルギー E_1 よりもさらに高エネルギー側で $3p \rightarrow 4s$ に相当する遷移に伴うシグナルが観測される可能性がある．これを検出することによって XMCD-MEE の機構を立証することができると考える．しかし，そのシグナル強度は小さいものと考えられるのでさらに統計精度を上げた測定が必要である．また，第一原理に基づく計算によって XMCD-MEE の強度を見積る理論的な検証も必要である．この XMCD-MEE が $3d$ 電子状態を反映する現象であるならば，今後，K-吸収端を利用した XMCD



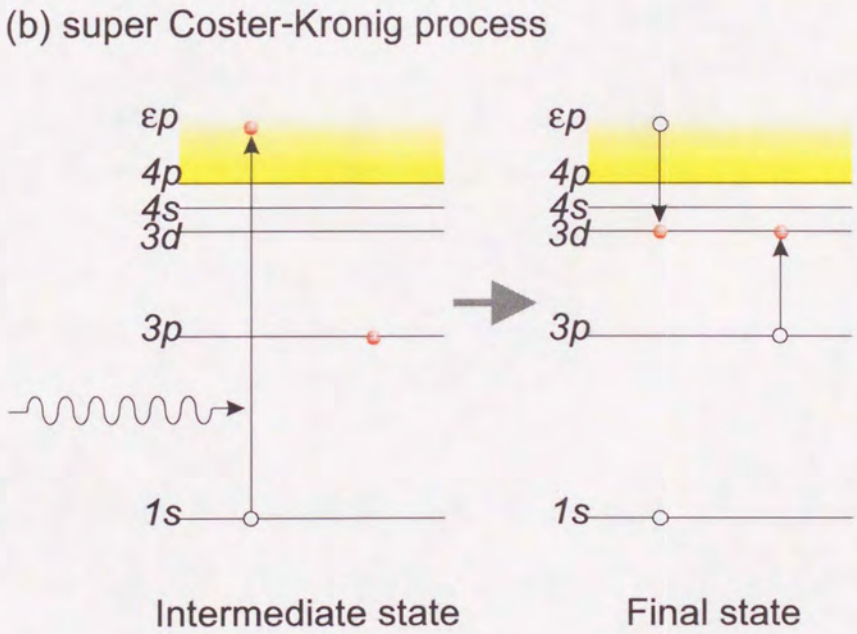


図 4.53: XMCD-MEE のメカニズムを考察するために提案された (a) shake-up 過程および (b) super Coster-Kronig 過程.

測定はミクロな観点から物質の磁性を研究する有効な手段として利用できるであろう.

第5章

偏光変調 XMCD 測定

5.1 SPring-8 BL39XU

播磨科学公園都市に建設された第三世代大型放射光施設 SPring-8 は，KEK PF のような第二世代の放射光施設と比べて低エミッタンス・高輝度・高エネルギーという特長を備えている．これによって，物質科学は基より地球科学から医学・生命科学への利用に渡る広範な利用を通して，物質や自然に関する詳細な情報が得られることが期待される．この SPring-8 の優れた特性を活かすためには，従来の方法を超えた実験方法の確立とそれに伴う実験結果を示す必要がある．そこから電子状態に関するより詳細な議論を行うことができると考える．磁気散乱・吸収実験および分析化学を主目的として建設された SPring-8 BL39XU における光学系の特徴として，挿入光源であるアンジュレータ，回転傾斜型分光器，透過型ダイヤモンド移相子が挙げられる．図 5.1 に BL39XU の光学系の主な機器について示す．以下，BL39XU の光学系の機器のおよびビームラインの特徴を示す．

5.1.1 真空封止型直線アンジュレータ

相対論的電子が磁場の作用の下で円運動を行うとき，非常に強力な指向性の高い放射が発生することは，よく知られた事実である[117-119]．しかし，このような円軌道を走る電子からの放射は基本的には軌道面内の接線方向への発散光であり，さらに高い放射強度を得るためには，電子の蛇行運動による強制放射を電子の進行方向前方の狭い空間領域に集めることによって，放射強度・指向性を驚異的に高める装置を必要とする．この装置は挿入光源と呼ばれており，前節の PF BL-28B

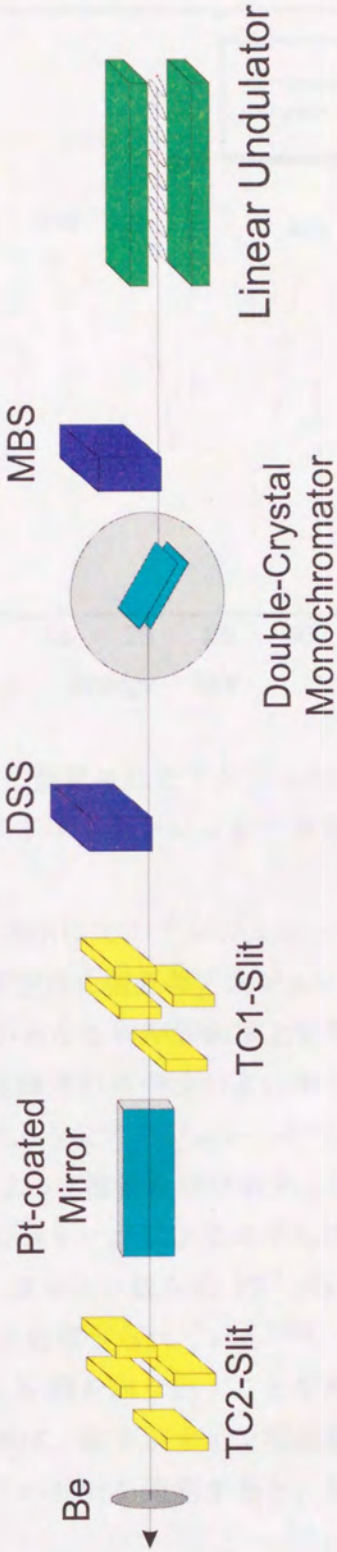


図 5.1: SPring-8 BL39XU の光学系を示す図.

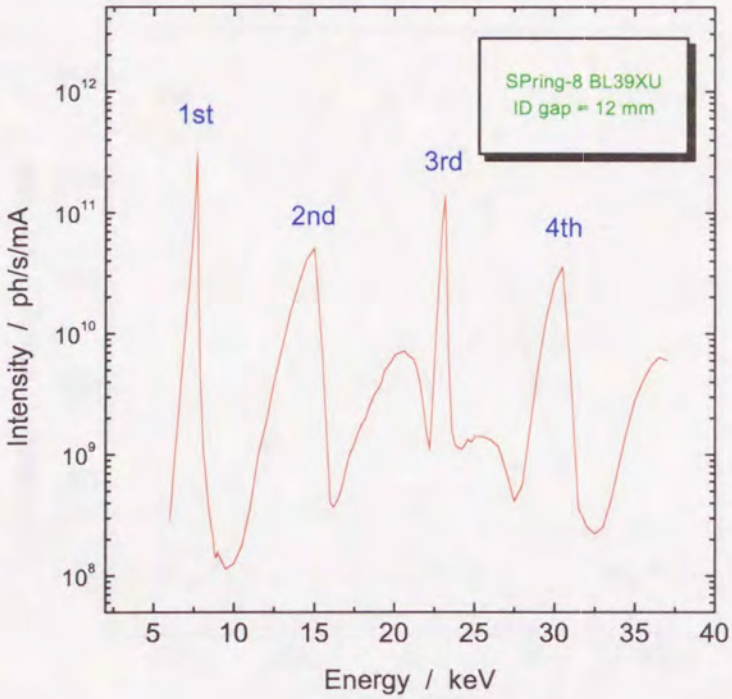
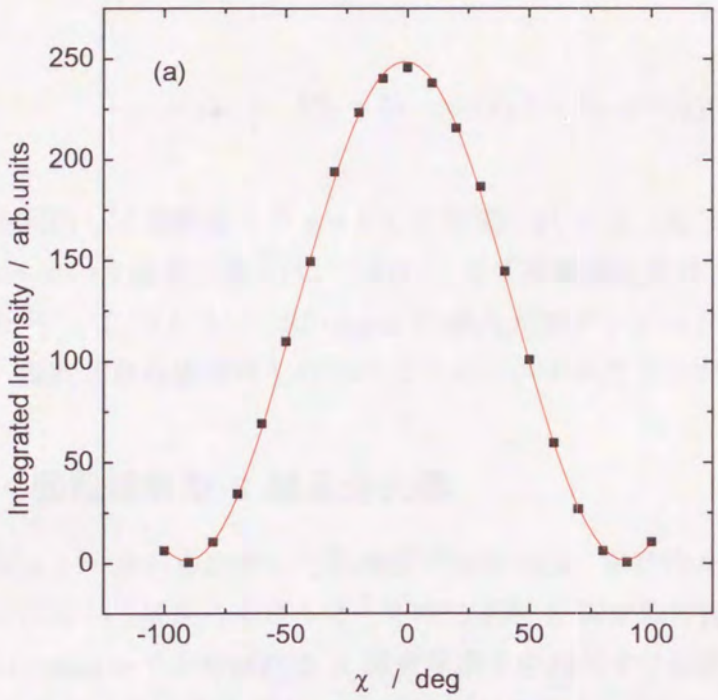


図 5.2: SPring-8 BL39XU に設置されたアンジュレータにおける ID gap = 12 mm の場合のエネルギースペクトル．アンジュレータ特有の準単色光が見られる．

の EMPW や SPring-8 BL39XU でのアンジュレータがこれに相当する．SPring-8 BL39XU の挿入光源は，真空封止型直線アンジュレータと呼ばれ，周期長 32mm，周期数 140 個の磁石配列からなる周期静磁場上を高エネルギーの相対論的電子が通過することによって，高輝度の指向性のよい単色性のアンジュレータ放射が観測されるようになる．このようなアンジュレータでは，磁場の強さ (磁石間距離 ; gap) を変化させることによって波長を選び出すことができる．例えば，ID gap を 12 mm にした場合のアンジュレータによるエネルギースペクトルを図 5.2 に示す．理論計算との比較により，フォトン数が約 10^{12} photons/sec/mA, エミッタンスは 7nm · rad, $\sigma_x = 0.4$ mm と見積もられている[120]．BL39XU のアンジュレータでは原理的に 5 ~ 70 keV の X 線を取り出すことが可能である．また，BL39XU のアンジュレータの磁石配列は，電子がサイン型磁場上を蛇行運動するので，軸上および軌道面内で電子からの放射を観測すると，非常に偏光性のよい直線偏光が得られる[121]．

立ち上げ実験の際に偏光解析が行われ，分光器を通った後の入射光の直線偏光度が見積もられている[122-124]．図 5.3 に偏光解析の結果を示す．図 (a) において，



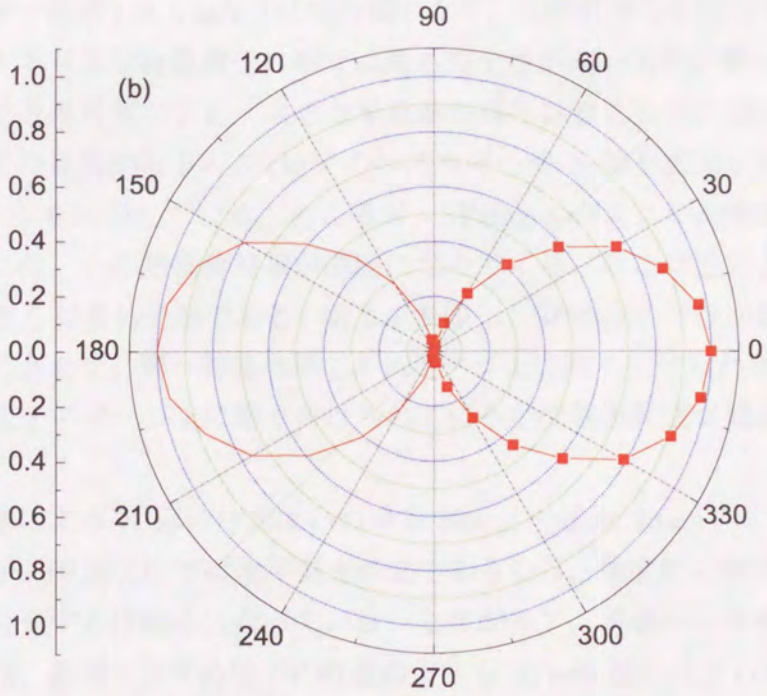


図 5.3: SPring-8 BL39XU における入射光の偏光解析の結果を示す図. (a) 入射光強度に対するアナライザー結晶 (チャネルカット Si (331)) の角度依存性. 実線はフィッティングによる結果を表す. (b) 図 (a) を極座標表示にして表したもの.

偏光 X 線の空間分布は次式で表される.

$$I(\chi) = |S_0 + S_1 \cdot \cos(2\chi) + S_2 \cdot \sin(2\chi)| \tag{5.1}$$

この式を利用して実験値をフィットした結果, $P_1 = S_1/S_0 = 0.9986$, $P_2 = S_2/S_0$ = -0.0046 という結果が得られ, これによって直線偏光度は $P_L = 99.86$ % と見積もられた[123]. このように, SPring-8 の挿入光源アンジュレータから出射した放射光は, 優れた直線偏光性を持つのよいビームであることがわかる.

5.1.2 回転傾斜型 2 結晶分光器

アンジュレータから出射した高輝度の放射光は, 単色性が強いものの完全には単色光ではない. 特定のエネルギーを持つ単色 X 線を取り出すためには, 分光器 (Monochromator) と呼ばれる X 線光学素子を利用する必要がある. 現在の放射光での X 線分光には完全に近い Si 単結晶が多用されている. これは回折 X 線エネルギー領域 (>5 keV) に吸収端がなく, 比較的滑らかな分光特性が得られること, 入手可能な結晶素子の中では最も完全性が高いものが得られること, 非常に安価で入手可能なこと, 大きな単結晶が得られること等の理由による. BL39XU ではその目的から 5 ~ 30 keV のエネルギーの X 線を必要とするため, 結晶面は Si (111) を利用している. ところが, SPring-8 のような高輝度光源が主体となる場合には, その熱負荷対策が問題になってくる. そこで提案された分光器が回転傾斜型 2 結晶分光器である (図 5.4 参照). SPring-8 では回転中心を第二結晶の表面に合わせ, 第一結晶は同じθ ステージ上に取り付けられた y ステージおよびカム式 z ステージ上に取り付けられている定位置出射型 2 結晶分光器を採用している.

結晶による X 線の分光はいわゆる Bragg の法則 $2d\sin\theta = n\lambda$ によって行っているが, BL39XU では水平偏光の光であるから, 強度的に有利になるように σ 配置で分光する仕組みになっている. したがって, 実験ハッチ内に導入される単色 X 線は, 蓄積リングの電子の軌道面よりも 30 mm 跳ね上げられているが, エネルギーを変化させてもその位置は変化しない. また, この分光器は, アンジュレータからの高密度 X 線を幾何学的配置によって減少させる方式を採用しており, 分光結晶の熱的破損を防ぐことができる. また, 第一結晶に最も熱負荷がかかることを考慮して, 冷却効率の向上のためにピンポスト型の直接冷却の方法が採用さ

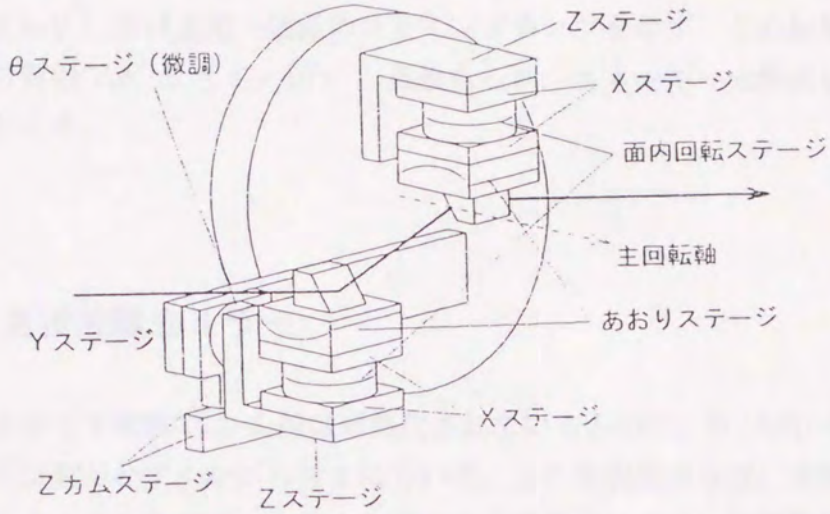


図 5.4: SPring-8 BL39XU における回転傾斜型分光器.

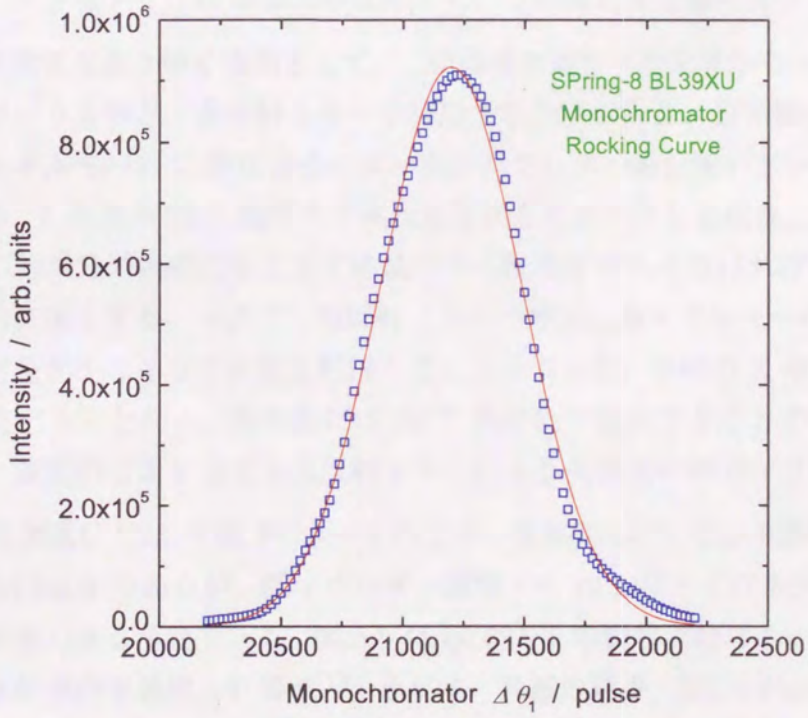


図 5.5: SPring-8 BL39XU の $E = 7.110$ keV における二結晶分光器の第一結晶のロッキングカーブ. 全半値幅 FWHM は 5.86 秒であり, エネルギー分解能は $\Delta E/E \leq 1 \times 10^{-4}$ と見積もられる.

れている．ただし，この場合，2 枚の Si 単結晶の貼り合わせや加工による結晶の歪みという問題が生じており，強度や分解能の低下につながっている．図 5.5 に $E = 7.110$ keV における第一結晶のロッキングカーブを示す．この結果から，エネルギー分解能 $\Delta E/E \leq 1 \times 10^{-4}$ と見積もられ，エネルギー分解能も優れていることがわかる．

5.1.3 高調波除去ミラー

分光器よりも下流側では X 線は単色化されているものの，Si (333) や Si (555) からの高次反射がわずかながら含まれている．この高次光成分は，実験的な面から無視できることもあるが，少なからずバックグラウンドとして実験結果に悪影響を及ぼす．例えば，XMCD の実験では吸収スペクトルの edge-jump の 0.1 % 程度の差を取り出しているため，例え 1/100 程度の高次光が含まれていたとしても，大きなノイズになる．したがって，この高次光を取り除く必要がある．

高次光を取り除く方法として，二結晶分光器を平行配置から少しずらすデチューンという方法と，全反射ミラーを利用する方法がある．分光器のデチューンでは，高エネルギーの X 線ほどそのロッキングカーブの幅が狭いという特徴を利用している．1 次光の 10^{-3} 程度まで高次光を除去しようとした場合，入射光強度のピークの約半分の強度になるまで結晶の平行配置をずらさなければならないため，強度的に損をする．一方で，全反射ミラーの場合，高エネルギーの X 線ほどその全反射角が小さくなる性質を利用することによって，目的の X 線の強度はほとんど損失することなく，高次光だけ 10^{-3} 程度まで除去することができる．したがって，強度的な面を見ても全反射ミラーによる高次光の除去が有効である．

BL39XU では 平面 Pt コートのミラーを採用している．利用できる視斜角は 0 ~ 10 mrad であるが，低エネルギー領域 (< 10 keV) では高次光を 1/1000 以下に除去できる角度である．図 5.6 に BL39XU の調整実験によって得られたミラーの反射率の実験値と計算値[120] を示す．計算の結果，BL39XU のミラーの表面粗さは 42 Å と見積もられた．この図から，例えば入射光エネルギー $E = 7$ keV あたりで利用したい場合に，3 次光の混入を 1/1000 以下に抑えたいとするならば，(21 keV の X 線を 1/1000 以下にすればよいから) ミラーの視斜角を$\theta_{\mathrm{g}} = 5$ mrad にすればよいことがわかる．

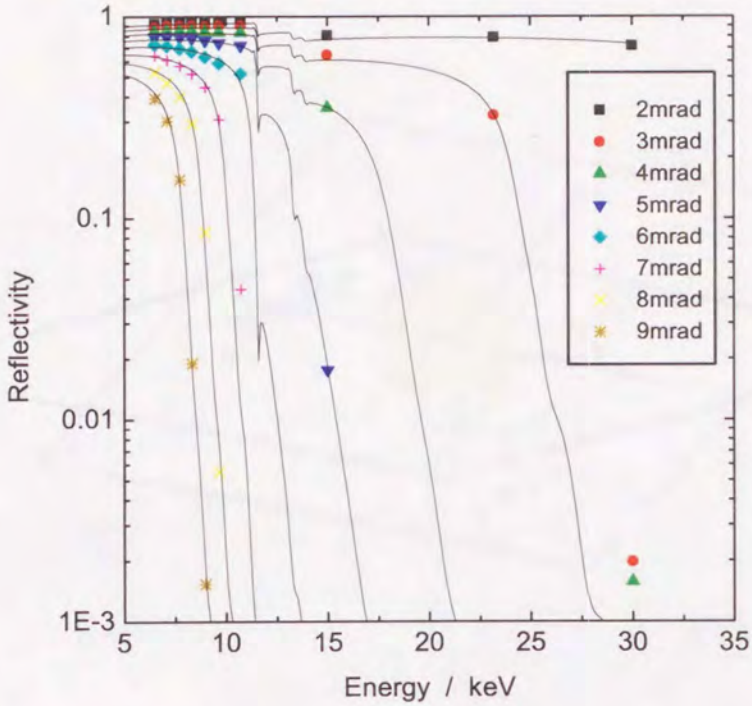


図 5.6: SPring-8 BL39XU の高調波除去用 Pt コートミラーの反射率の実験値と計算値 (実線).

5.1.4 透過型ダイヤモンド移相子

挿入光源から出た光は，分光器によって単色化され，場合によってはミラーを利用することによって高次光が除去されて，ほぼ 100 % の水平直線偏光が実験ハッチに導入される．導入された直線偏光は，そのまま利用することも可能であるが，場合によっては円偏光を必要とすることもある．直線偏光から円偏光を作り出すことを可能にする光学素子が移相子である．可視光領域では古くから雲母や水晶などが利用されてきたが，X 線領域ではダイヤモンドやシリコンを利用する．移相子は結晶による複屈折を利用して偏光状態を変化させるが，完全結晶による動力学的回折理論に従って，その偏光状態の制御を行うことができる．

X 線移相子には大きく反射型と透過型に分類される[125]．反射型の移相子は，結晶の回折現象を利用するが，偏光の変換効率が数 % と悪く，偏光の制御も困難という欠点があったため，実用的ではなかった．Hirano ら[126-128] は，透過型移相子の開発に取り組み，世界で初めて実用的な移相子の開発に成功した．

平面波の X 線が完全結晶に入射する場合，入射 X 線が回折条件をほぼ満たすと，結晶中には X 線の波動場が形成され，多重散乱の影響により散乱面に垂直な

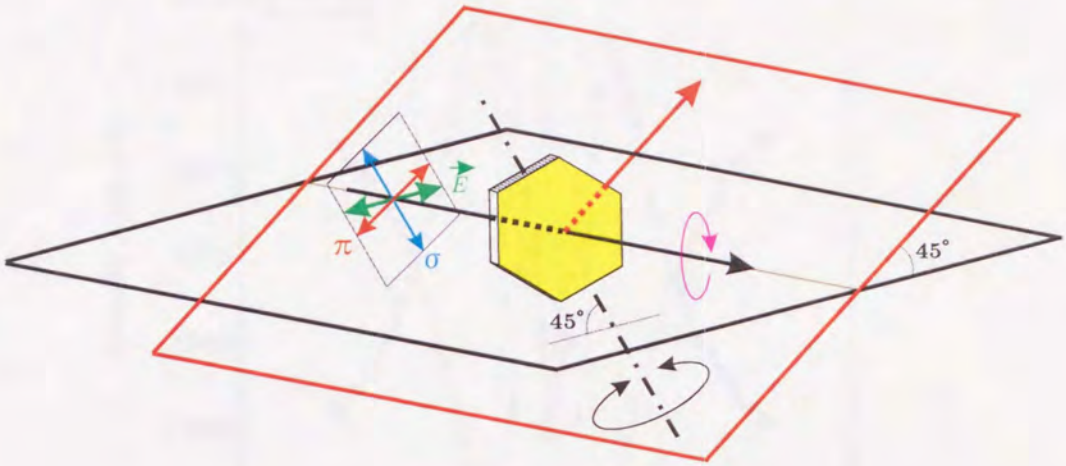


図 5.7: 移相子によって入射 X 線の偏光を変換する様子を示した模式図.

σ 偏光成分と平行な π 偏光成分の波動場の波数ベクトルは僅かに異なる．そのため，波動場が結晶中を伝播するにつれて，2 つの偏光成分間に位相差を生じるため，この位相差 (移相量) を調節することによって，透過 X 線を円偏光や垂直水平偏光に自由に変換することができる．

水平直線偏光を円偏光や垂直直線偏光に変換する場合の仕組みについて，簡単な図を用いて説明する．図 5.7 において，実験ハッチ内に導入される X 線は，水平面内に電場ベクトルを持つ水平直線偏光である．移相子による散乱面を水平面と 45° 傾けることによって，相対的に移相子に入射される X 線の σ 偏光成分と π 偏光成分の強度を等しくする．このとき，移相子の角度を調節することによって σ 偏光成分と π 偏光成分の位相差を調節し，透過 X 線を円偏光 (λ / 4 板)，楕円偏光，垂直直線偏光 (λ / 2 板) に変換することができる．

BL39XU では，透過型 X 線移相子としてダイヤモンドを利用する．図 5.8 には，$E = 8.000$ keV の入射光 X 線に対して 220 Laue 配置で移相子を透過した X 線をカプトン膜を利用して散乱させ，その σ 偏光成分と π 偏光成分の Bragg 条件からのずれ (offset 角) による変化をシンチレーションカウンターで測定した結果を示す．この図から 220 Bragg ピーク位置よりオフセット角 $\pm$ 130″ のところ

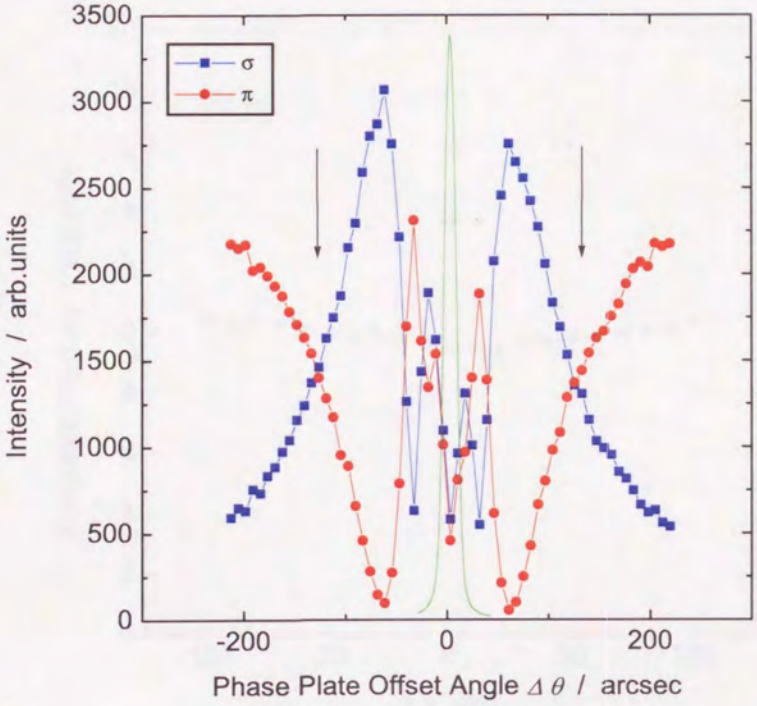


図 5.8: ダイヤモンド 220 反射角近傍で移相子を透過した X 線の σ 偏光成分と π 偏光成分.

で σ 偏光成分と π 偏光成分が一致しており，この位置で円偏光の条件を満たしていることになる．また，最適化された条件の下での円偏光度も見積もられた[123]．入射 X 線の偏光解析と同様に $E = 7.1195$ keV のエネルギーに対して移相子を円偏光条件の位置に合わせ偏光解析を行った．図 5.9 にその結果を示す．式 (5.1) によってフィッティングを行った結果，$P_1 = -0.039$, $P_2 = -0.016$ の結果が得られ，

$$|P_{\mathrm{C}}| = \sqrt{P_{\mathrm{L}}^2 - P_1^2 - P_2^2} \tag{5.2}$$

を利用して円偏光度 P_{C} を求めたところ，99.78 % の円偏光度が得られた[123]．

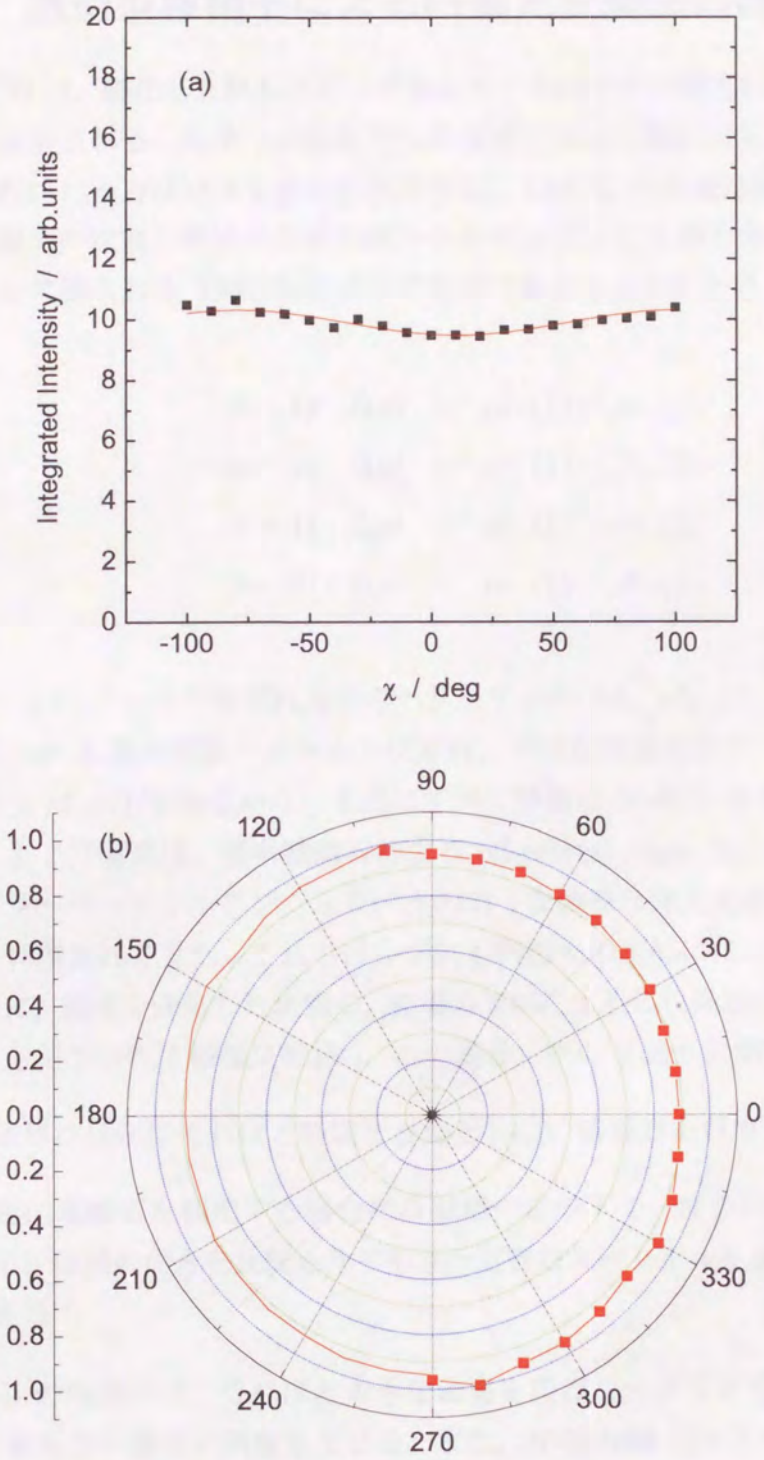


図 5.9: SPring-8 BL39XU における入射光の偏光解析の結果を示す図. (a) 移相子を円偏光の条件に合わせたときの透過 X 線に対するアナライザー結晶 (チャネルカット Si (331)) の角度依存性. 実線はフィッティングによる結果を表す. (b) 図 (a) を極座標表示にして表したもの.

5.2 透過型移相子による円偏光変調法の確立

XMCD は，磁化した試料に対して左回りと右回りの円偏光による吸収係数の差として定義される．今までの測定では円偏光の作成に制約があったため，磁場反転法と呼ばれる方法が広く用いられてきた．XMCD の定義は図 5.10 に示すとおり，円偏光の状態と磁場の向きの組み合わせによって 4 通り考えられる．以下の式によって得られる XMCD はすべて等価であることがわかる．

$$(\mathrm{a}-1)\quad \Delta\mu t = \mu t_+(\uparrow) - \mu t_+(\downarrow) \tag{5.3}$$

$$(\mathrm{a}-2)\quad \Delta\mu t = \mu t_-(\downarrow) - \mu t_-(\uparrow) \tag{5.4}$$

$$(\mathrm{b}-1)\quad \Delta\mu t = \mu t_+(\uparrow) - \mu t_-(\uparrow) \tag{5.5}$$

$$(\mathrm{b}-2)\quad \Delta\mu t = \mu t_-(\downarrow) - \mu t_-(\downarrow) \tag{5.6}$$

ここで，(+), (−) はそれぞれ光子のヘリシティの $+\hbar$, $-\hbar$，(↑), (↓) はそれぞれ電子スピンが X 線の波数ベクトルと反平行，平行な状態を表す．$\mu t_+(\uparrow) = \mu t_-(\downarrow)$, $\mu t_-(\uparrow) = \mu t_+(\downarrow)$ であるから，上式はすべて等価な XMCD を与える．

これまで円偏光は，偏向電磁石による off-orbital plane 光，楕円マルチポールウィグラーやヘリカルアンジュレータのような特殊な挿入光源によって作成された光が利用されてきた．これらはいずれも円偏光の反転にはかなりの時間を要するために，偏光を固定した状態で，磁場の反転による吸収係数の差から XMCD シグナルを得ていた (磁場反転法)．この場合，次の 2 通りの測定が一般的である．

(i) 磁場は反転にそれほど時間を必要としない電磁石を利用する

(ii) 超伝導磁石を利用する場合には磁場一定の下で一度吸収スペクトルを測定し，磁場の向きを反転させてもう一度吸収スペクトルを測定し，それらの差を取る．

上記 (i) の場合には，それほど大きな磁場を得ることができず，試料の磁化が完全に反転しない場合に問題を生じる．また，K-吸収端 XMCD のように非常に微弱なシグナルを検出する場合には，磁場反転に伴う試料の振動はノイズとして検出される可能性があり，S/N の悪化につながる．上記 (ii) の場合には，分光器の機械的な再現性の問題から，分光結晶の角度がわずかに異なっても試料に入射する光のエネルギーが測定の度に異なり，差として得られる XMCD スペクトルに

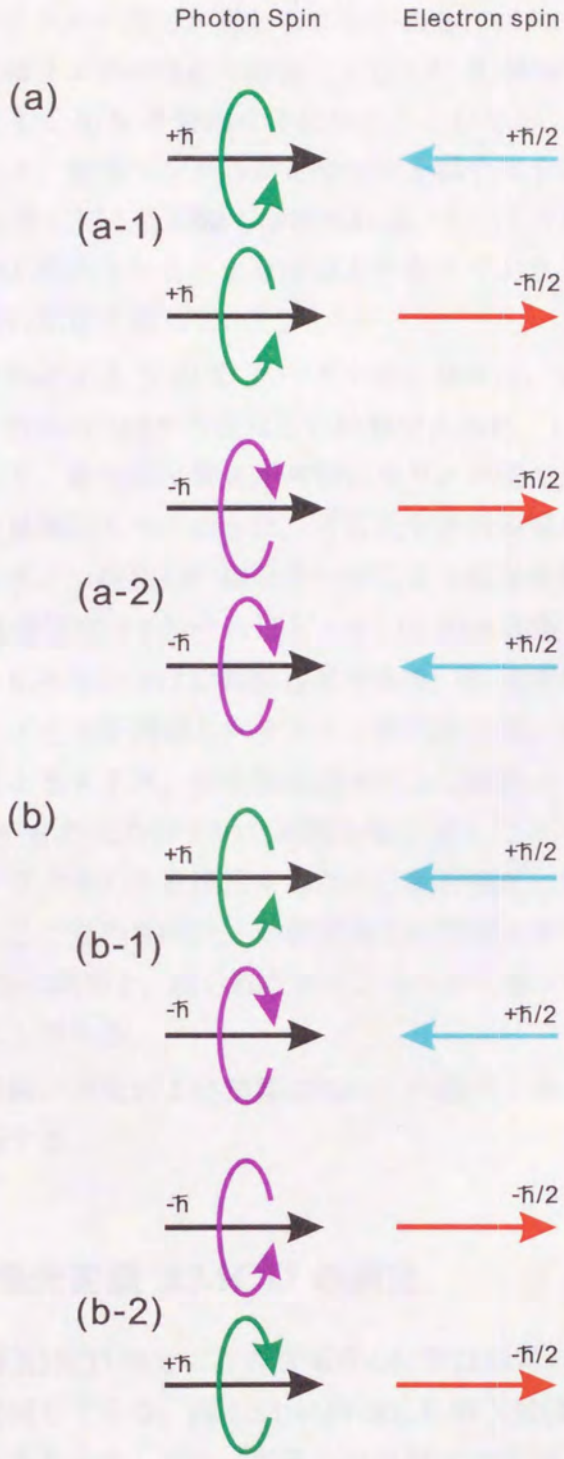


図 5.10: XMCD の定義を示す図．(a) 磁場反転法の場合，(a-1) 左回りの円偏光を固定した状態と (a-2) 右回り円偏光を固定した状態がある．(b) 円偏光状態を反転する場合，(b-1) 入射 X 線の波数ベクトルと磁場の向きが反平行な場合と (b-2) 平行な場合でそれぞれ XMCD が定義することができる．上から下の状態での吸収係数を差し引くことによって，これらはすべて等価な XMCD を表す．

XANES スペクトルの微分が重なることがある．また，1 つ 1 つのスペクトルの測定の間に蓄積リングの電流の減衰による入射 X 線強度に差を生じ，それが吸収係数に差を与えて S/N の悪化につながることがある．その他にも S/N を悪化させる要因として，蓄積リングの安定性や分光器冷却水による振動ノイズによる入射 X 線強度の変化による問題も挙げられる．このように，これまでの磁場反転法による XMCD 測定はさまざまな問題点を抱えており，十分な統計精度を得るためには長時間の測定を要していた．

円偏光の反転による XMCD スペクトルの測定は，光源に円偏光光源を利用している限り，現実的には不可能に近い状態であった．しかし X 線の透過型移相子の出現によって，偏光切り替えが可能になり，円偏光反転による XMCD スペクトルの測定が現実のものとなった．可視光や赤外領域の分光実験ではピエゾ光学変調器とロックイン検出法の組み合わせによる偏光変調分光が従来から行われている．X 線透過型移相子はそれほど大きいものは必要とせず，そのためピエゾ光学変調器との組み合わせは比較的容易であり，X 線領域での偏光変調を可能とする．このピエゾ光学変調器とロックイン検出法を組み合わせることによって，光源のゆらぎによるノイズ，分光器冷却水による振動ノイズ，電源からの周期性ノイズ等の S/N を悪化させていた原因を取り除くことができ，偏光変調の周波数に同期したシグナルのみを検出するため，統計精度に優れた XMCD スペクトルが得られる．ここでの目的は，X 線領域での円偏光変調による高精度・高分解能 XMCD 測定法の開発と，得られたスペクトルから電子状態に関するさらに詳細な議論を行うことである．

以下に，実験の方法および調整についての説明と得られた XMCD スペクトルについて議論する．

5.2.1 円偏光変調 XMCD の測定

円偏光変調 XMCD 測定に必要な機器の配置は通常の透過法による XMCD 測定法とほとんど同じである．図 5.11 に円偏光変調 XMCD 測定に対する測定ブロックダイアグラムを示す．ピエゾ素子を周波数 f で変調させるとき，左回りと右回り円偏光が周波数 f で交互に切り替わる (ヘリシティの交番)．このとき，試料に磁場を印加した状態であれば，試料に対する吸収量に相違が見られ，それがイオンチェンバの出力として検出される．すなわち，左回りと右回り円偏光による吸収係数をそれぞれμt_+, μt_- とすると，ヘリシティの交番に同期して吸収係数が

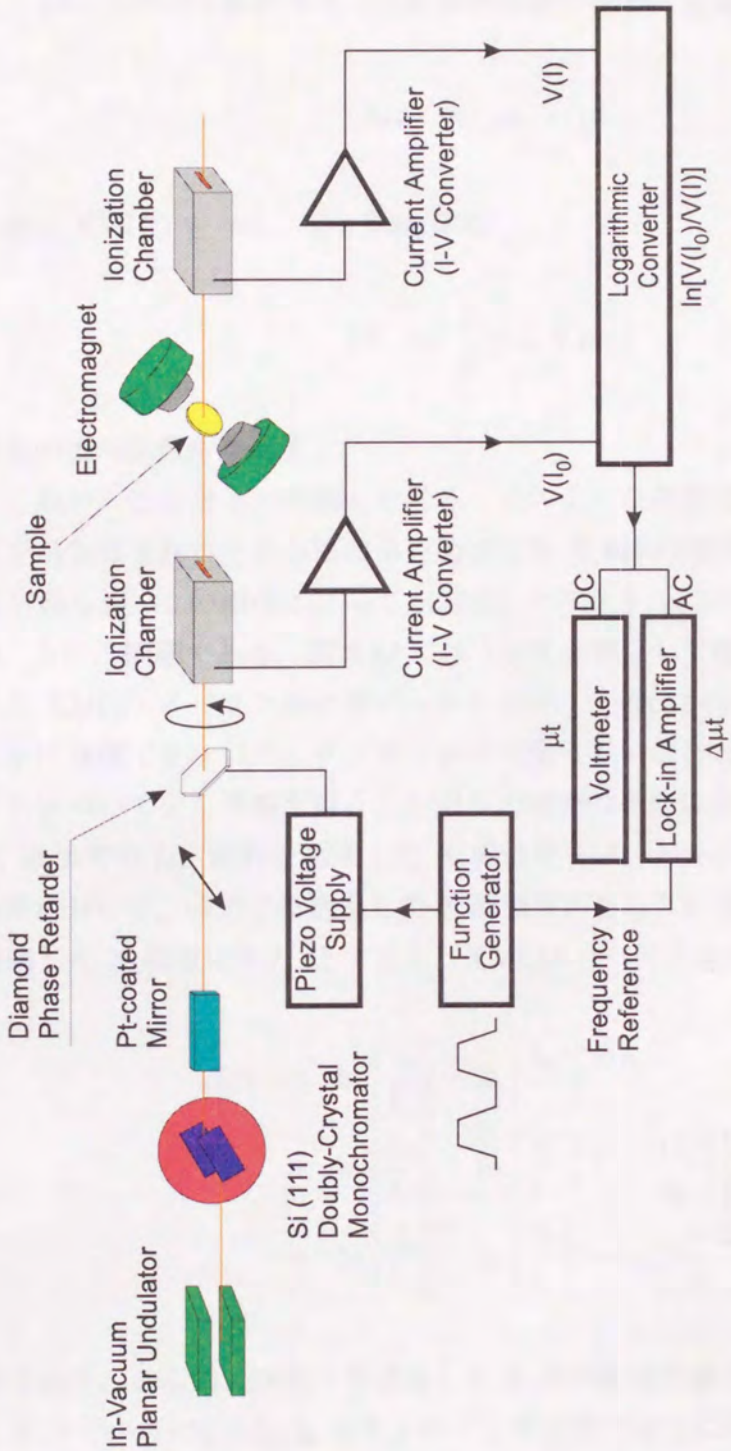


図 5.11: 円偏光変調 XMCD 測定のブロックダイアグラム．計測に用いる機器の配置は磁場反転法と同じである．異なるのは，カレントアンプの出力をログアンプを通してそれをロックインアンプで測定するだけである．カウンティング法ではないので，V/F コンバータは使用しない．

μt_+ と μt_- との間で振動する．この吸収係数の振動の振幅

$$\Delta\mu t = \mu t_+ - \mu t_- \tag{5.7}$$

が，直接 XMCD を与え，また時間平均

$$\overline{\mu t} = \frac{1}{2}[\mu t_+ + \mu t_-] \tag{5.8}$$

が通常の吸収係数を与える．

ところが，ここで 1 つ問題を生じる．このような測定では，左回りと右回りの円偏光が生成されるときの移相子を通過する X 線の光路長が異なり，透過 X 線強度が異なる．この相違によって XMCD スペクトルにバックグラウンドが発生する，という問題である．図 5.12 には MnB を例として偏光変調法によって測定された XMCD スペクトルの生データを示す．この図から XMCD スペクトルに明らかに無視できないバックグラウンドが乗っていることがわかる．

これについて少し考察を行う．左回り円偏光の条件において，移相子を透過した X 線強度を I_0，試料を透過した X 線強度を I_+ とする．また，右回り円偏光の条件において，移相子を透過した X 線強度がΔI_0 だけ弱くなったとして，試料を透過した X 線強度を I_- とすると，XMCD スペクトルは

$$\begin{aligned}\Delta\mu t &= \ln\left[\frac{I_0}{I_+}\right] - \ln\left[\frac{I_0 - \Delta I_0}{I_-}\right] \\ &= \ln\left[\frac{I_0}{I_+}\right] - \ln\left[\frac{I_0}{I_-}\left(1 - \frac{\Delta I_0}{I_0}\right)\right] \\ &= \ln\left[\frac{I_0}{I_+}\right] - \ln\left[\frac{I_0}{I_-}\right] - \ln\left[1 - \frac{\Delta I_0}{I_0}\right]\end{aligned} \tag{5.9}$$

と表される．ここで，移相子を透過した X 線の左右円偏光による相違量 ΔI_0 は，I_0 に比べて小さい($\Delta I_0/I_0 \ll 1$)ので上式は次のように展開できる．

$$\begin{aligned}\Delta\mu t &\simeq \left\{\ln\left[\frac{I_0}{I_+}\right] - \ln\left[\frac{I_0}{I_-}\right]\right\} + \frac{\Delta I_0}{I_0} \\ &= \mathrm{XMCD} + \frac{\Delta I_0}{I_0}\end{aligned} \tag{5.10}$$

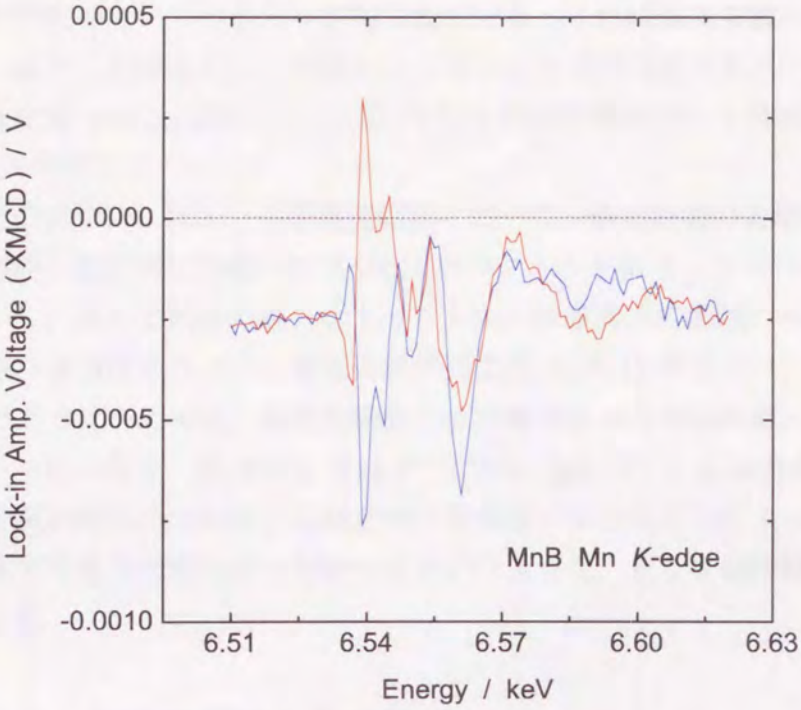


図 5.12: MnB における Mn K-吸収端 XMCD スペクトル．それぞれ磁場の向きが反対の場合のスペクトル．明らかに無視できないバックグラウンドが乗っている．

したがって，$\Delta I_0/I_0$ のオーダーのバックグラウンドが乗ると考えられる．K-吸収端の XMCD は吸収の edge-jump の 10^{-3} 程度の大きさであるから，移相子の透過強度の 10^{-4} 程度の変化に対してもバックグラウンドとして寄与することがわかる．

このバックグラウンドを取り去る方法は，磁場を反転させて円偏光変調法による同様の XMCD スペクトルを取り，互いに反対磁場の XMCD スペクトルの差を取って平均すればよい．式 (5.10) によれば，バックグラウンドは磁場の向きに依存せず，移相子だけで決まる量である．したがって，ある磁場方向に対する偏光変調 XMCD スペクトルを測定したあと，磁場の向きを反対に変えて同様に偏光変調 XMCD スペクトルを測定したものを差し引き，平均を取ればバックグラウンドを完全に取り去ることができる．

このようにして得られた MnB Mn K-吸収端 XMCD スペクトルが図 5.28 に示されている．驚くべきことは，その統計精度と分解能である．例えばフェライトを例に挙げると，図 4.25 の統計精度を出すために PF での測定時間は 10 時間以上費やしたのに対して，SPring-8 では僅か 1 時間弱で図 5.16 で示される程の

統計精度のよいスペクトルが得られている．これは偏光変調の恩恵であるといえる．また，分解能の向上は低エミッタンス光源の恩恵である．これまでの様々な偏光変調 XMCD 測定によって 10^{-5} 台の統計精度が約 1 時間の測定で得られている[129, 130]．

このようにこれまでの磁場反転法と比べて，測定時間の大幅な時間短縮と共に，分解能・統計精度の優れた XMCD スペクトルを得ることができるようになった．しかし，偏光変調法の確立はスペクトルの微細構造の観測のみならず，もう 1 つ重要な自由度を与える．偏光変調法による XMCD 測定では，基本的には磁場一定の下で行うために，磁場反転法では困難であった超伝導磁石による高磁場の印加が可能になる．BL39XU ではすでに超伝導磁石による高磁場下の XMCD 測定の計画が動きつつある．磁場という自由度ができることによって，メタ磁性転移前後での電子状態の変化を調べるというような，新たな磁性研究への発展が期待される．

5.2.2 測定前調整と測定条件

測定を行った試料は Mn ～ Cu を含む試料である．入射光のエネルギーが変化すると，Bragg 回折角が変化するので円偏光度を常に 1 に保つためには，移相子の角度を入射光に合わせて変化させなければならない．従って，はじめて行う吸収端に対してはエネルギーと移相子の角度の関係を実験的に調べておく必要がある．しかし，一度測定しておけば，表として後に利用することができる．表 5.1 には今回測定を行った Mn ～ Cu の K-吸収端近傍における Bragg 回折角を 2 次関数で近似したときの係数を示している．図 5.13 は Fe K-吸収端近傍でのダイヤモンド 220 反射角のエネルギー依存性を示す．また，表 5.2 に測定したときのピエゾ素子の条件を示す．この条件の下で移相子の調整を行えば，偏光変調 XMCD スペクトルの測定を容易に行うことができる．

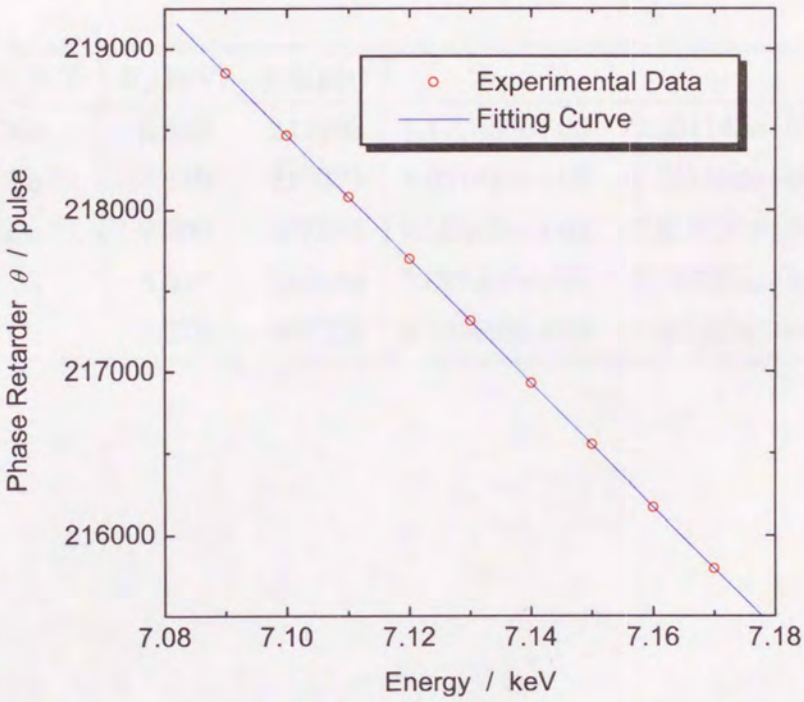


図 5.13: Fe K-吸収端近傍におけるダイヤモンド 220 反射角のエネルギー依存性. 図中の直線は二次関数 $f(E(\mathrm{keV})) = a_0 + a_1 \cdot E + a_2 \cdot E^2$ でフィットさせた場合の結果. エネルギーの狭い範囲では, このような二次関数による近似で十分であることがわかる.

表 5.1: Mn ~ Cu K-吸収端近傍におけるダイヤモンド 220 Bragg 反射角を二次関数 $f(E(\mathrm{keV})) = a_0 + a_1 \cdot E + a_2 \cdot E^2$ で近似した場合の係数値．なお，E_s は調整するときの基準エネルギーとそのときの移相子 (Phase Retarder;PR) の位置を表す.

吸収原子	E_s(keV)	PR(pls)	a_0	a_1	a_2
Mn	6.540	242995	1.177455e+06	-2.361143e+05	1.425259e+04
Fe	7.110	218079	8.021828e+05	-1.258592e+05	6.147211e+03
Co	7.700	197825	6.965605e+05	-9.852294e+04	4.383390e+03
Ni	8.337	180186	5.690486e+05	-6.837691e+04	2.606913e+03
Cu	8.970	207700	6.125692e+05	-7.860425e+04	3.207226e+03

表 5.2: 測定時のピエゾ素子に対する諸条件．ピエゾ素子の種類については，1 はストロークの短いもの，2 はストロークの長いものを表す.

吸収原子	周波数 (Hz)	振幅 (V)	ピエゾ種類	ダイヤモンド厚さ (mm)
Mn	40	2.8	2	0.50
Fe	40	7.0	1	0.73, 0.50
Co	40	6.5	1	0.73
Ni	40	5.5	1	0.73
Cu	40	4.0	1	0.73

5.3 XMCD の結果と考察

このように新しく開発された円偏光変調法によって，S/N 比，検出効率，統計精度において格段に優れた XMCD スペクトルを得ることができるようになった．その結果，これまでノイズの中に埋もれていた微弱なシグナルを検出できるようになった．以下では，得られた XMCD スペクトルを示しながら，$3d$ 遷移金属化合物の電子状態について，さらに詳細な電子状態や磁気状態の議論が可能になることを示す．

5.3.1 スピネル型フェライトの K-吸収端 XMCD

図 5.15 ～ 図 5.19 に MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) に対して円偏光変調法によって測定された Fe K-吸収端 XANES スペクトルおよび XMCD スペクトルを示す．これらの図を通して，KEK PF のデータよりも統計精度および分解能が向上していることは明瞭である．例えば，$MnFe_2O_4$ における Fe K-吸収端 XMCD スペクトルでは吸収端近傍の正から負へと変化する分散型のスペクトルが明瞭に観測されるようになっている．また，すべての Fe K-吸収端で共通して言えることとして，各々のピークが非常に鋭くなっていることが挙げられる．これは SPring-8 の低エミッタンスの光を利用することによって，分解能が向上したためである．また，XANES スペクトルの pre-peak と main-peak 位置で互いに逆符号の分散型スペクトルを示しており，それぞれが T_d-サイトと O_h-サイトからの寄与であることは既に示したが，そのシグナルの中間の ($E - E_0$) ～ 7 eV に微細な構造が見られる．また，main-peak 位置に見られる幅の広い分散型スペクトルにも微細構造を持つものもあり，今後，Fe の電子状態の詳細な議論を行うためには，決して無視できない情報と考えられる．さらに，30 eV < ($E - E_0$) < 60 eV の間にも微細な構造が観測される．このような高エネルギー領域の微細構造から電子状態を議論するのは理論的な面からも非常に難しいが，将来的にはさらに分解能を高めた測定を行い，系統的な変化を追うことによってこれらの微細構造の起源を解明していく必要があろう．なお，($E - E_0$) > 60 eV の領域で見られる多電子励起に関係したシグナルについては後で述べる．

このように分解能および統計精度の優れた Fe K-吸収端 XMCD スペクトルに対して，再びサイト占有比と積分強度の関係を調べてみる．表 5.3 に実験データから求められた $R_{\rm int}$ の値とサイト占有比 $R_{\rm c}$ の計算値を示す．この表の値を PF の場合と比較すると，$MnFe_2O_4$ での値が異なっていることがわかる．統計精度が

表 5.3: 様々なフェライトに対する Fe K-吸収端 XMCD の pre-peak 位置と main-peak 位置に現れる分散型スペクトルの積分強度の比 $R_{\rm int}$ と Fe イオンを含む O_h-サイトの T_d-サイトに対する占有数の比 $R_{\rm c}$. 比較のために, Fe_3O_4 の $R_{\rm int}$ を 2 にした場合の $R_{\rm rel} = R_{\rm int}$ / $R_{\rm int}(Fe_3O_4)$ も示している. (*) Fe^{3+} イオンが T_d-サイトに 0.2 個だけ入っているとした場合の計算値.

物質	$R_{\rm int}$	$R_{\rm rel}$	$R_{\rm c}$
Fe_3O_4	3.0	2	2
$MnFe_2O_4$	4.9	3.2	$9^{(*)}$
$CoFe_2O_4$	1.4	1.0	1
$NiFe_2O_4$	1.2	0.8	1
$CuFe_2O_4$	1.9	1.3	1

向上したことによって, より占有比との対応関係が成り立つと考えられたが, 予想に反してむしろ大きくずれる結果となった. $MnFe_2O_4$ における $R_{\rm int}$ が期待値よりも小さい値となった原因は, pre-peak 位置の XMCD シグナルの寄与が純粋に T_d-サイトだけではないことを示唆している. PF の XANES での議論で示したように, T_d-サイトが存在しない場合でも pre-peak は存在する. この場合, pre-peak を形成する原因が $1s \rightarrow 3d$ 四重極遷移である可能性がある. したがって, サイト占有比と積分強度の対応関係のずれは四重極遷移によるものであると示唆される.

次に, Mn, Co, Ni および Cu K-吸収端の XMCD スペクトルの結果を示す. 図 5.20 ~ 図 5.23 には MFe_2O_4 の M K-吸収端 (M = Mn, Co, Ni, Cu) における XANES および XMCD スペクトルを示している.

$MnFe_2O_4$ の Mn K-吸収端 XANES スペクトルの main-peak の立ち上がり (($E - E_0$) = 11 eV) に着目する. PF のデータではこの部分が肩構造であったものが, SPring-8 のデータではピークを形成している. XANES スペクトルを考察しただけでも SPring-8 のビームの低エミッタンスの効果が効いており, エネルギー分解能が向上していることがわかる. XMCD スペクトルに対しても, Mn K-吸収端では非常に鋭いピークを持つスペクトルが観測されており, 偏光変調法の威力を発揮していると考える. M = Co ~ Cu に対しては, Mn のものよりも統計精度が悪いにも関わらず, PF のデータよりも微細構造がはっきりと観測されている.

PF のデータでは曖昧であったため議論を行わなかったが, Co ~ Cu の XMCD

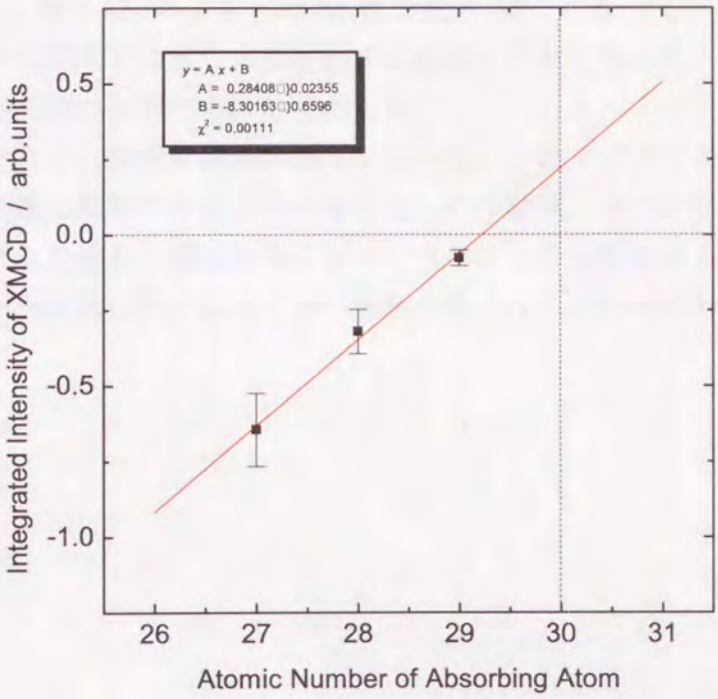


図 5.14: MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Cu) における M K-吸収端での XMCD スペクトルの E_0 近傍の負のシグナルの積分強度．横軸は吸収原子の原子番号を表す．図の直線は最小二乗法によるフィッティング結果である．

スペクトルには共通して E_0 近傍に負の小さなシグナルが観測されている．Fe K-吸収端での議論から，pre-peak は四重極遷移の可能性を指摘したが，その効果も無視できないと考える．Ni-フェライトや Cu-フェライトに対しては T_d-サイトに Ni^{2+} イオンや Cu^{2+} イオンは占有しないことが知られている．そのことを考慮すると，XMCD スペクトル中に観測される E_0 近傍の小さな負のシグナルは M 原子の $3d$ 電子状態を直接反映していると考えられる．絶対強度で比較した場合，Co → Cu と原子番号 ($3d$ 電子数) の増加と共に，E_0 近傍の負のシグナルの積分強度の絶対値が減少していることがわかる．それを定量的に確認するために，図 5.14 に，E_0 近傍の負のシグナルの積分強度の原子番号依存性を示す．このように，pre-peak 位置の負のシグナルの積分強度の絶対値は，原子番号に対して線形的に減少していることがわかる．原子番号 $Z = 30$，すなわち $3d$ 電子数が 0 のとき，この直線は 0 にはならないので必ずしもこの構造の積分強度と $3d$ 空孔数との対応は成り立っているとは言えないが，これらのフェライト中の M イオンの $3d$ 電子数が必ず整数値を取っているとも言えない．酸素からの電荷移動など

によって，例えば Ni イオンの $3d$ 電子数が $3d^{8.5}$ になっている可能性もあるため，そのことを踏まえてもう一度検討する必要があると考える．いずれにしても理論計算との比較は必要とされるであろう．

このように，偏光変調法の導入によって，これまでノイズに埋もれてきた微細構造が明瞭に観測できるようになった．その結果，さらに詳細な電子状態の議論の可能性を見出し，理論計算によってスペクトルを再現することによって，電子状態や磁気状態に関するより深い理解が得られるものと期待される．

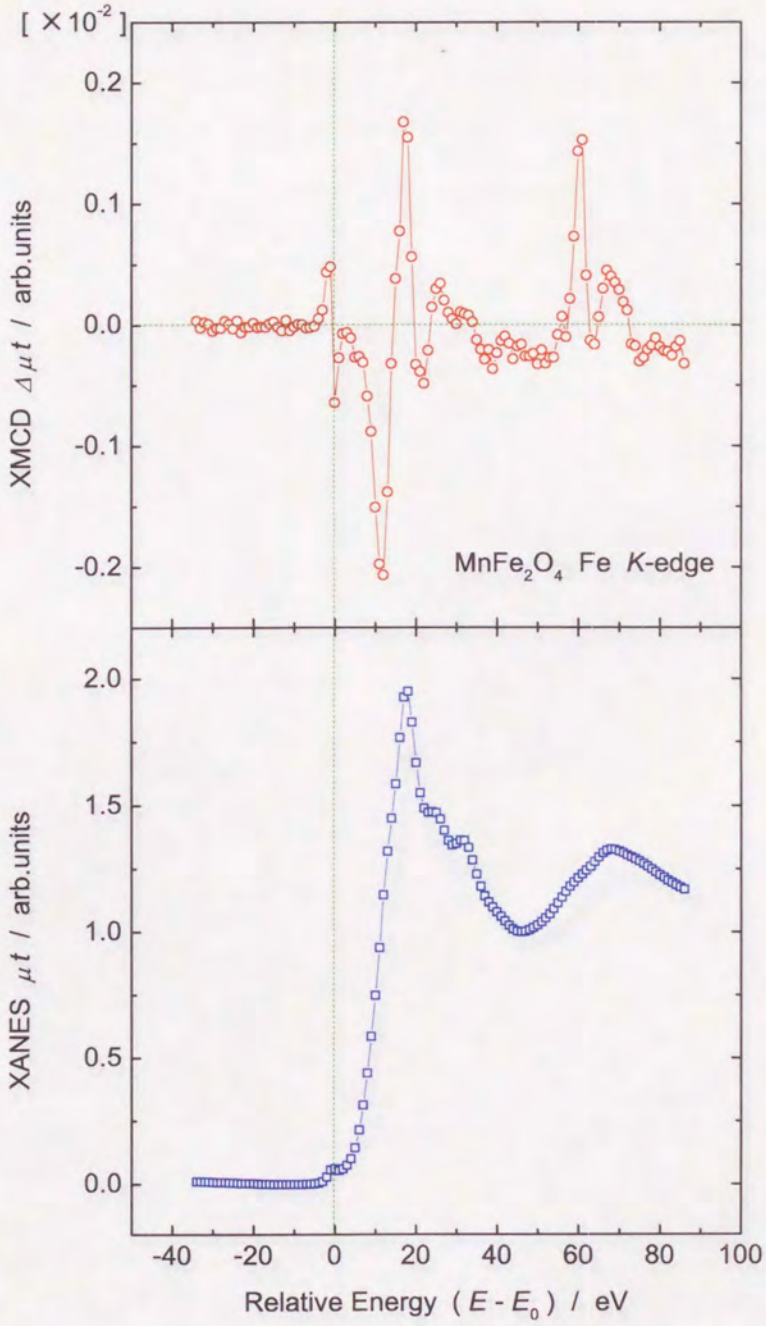


図 5.15: 円偏光変調法によって測定された $MnFe_2O_4$ の Fe K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの pre-peak を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

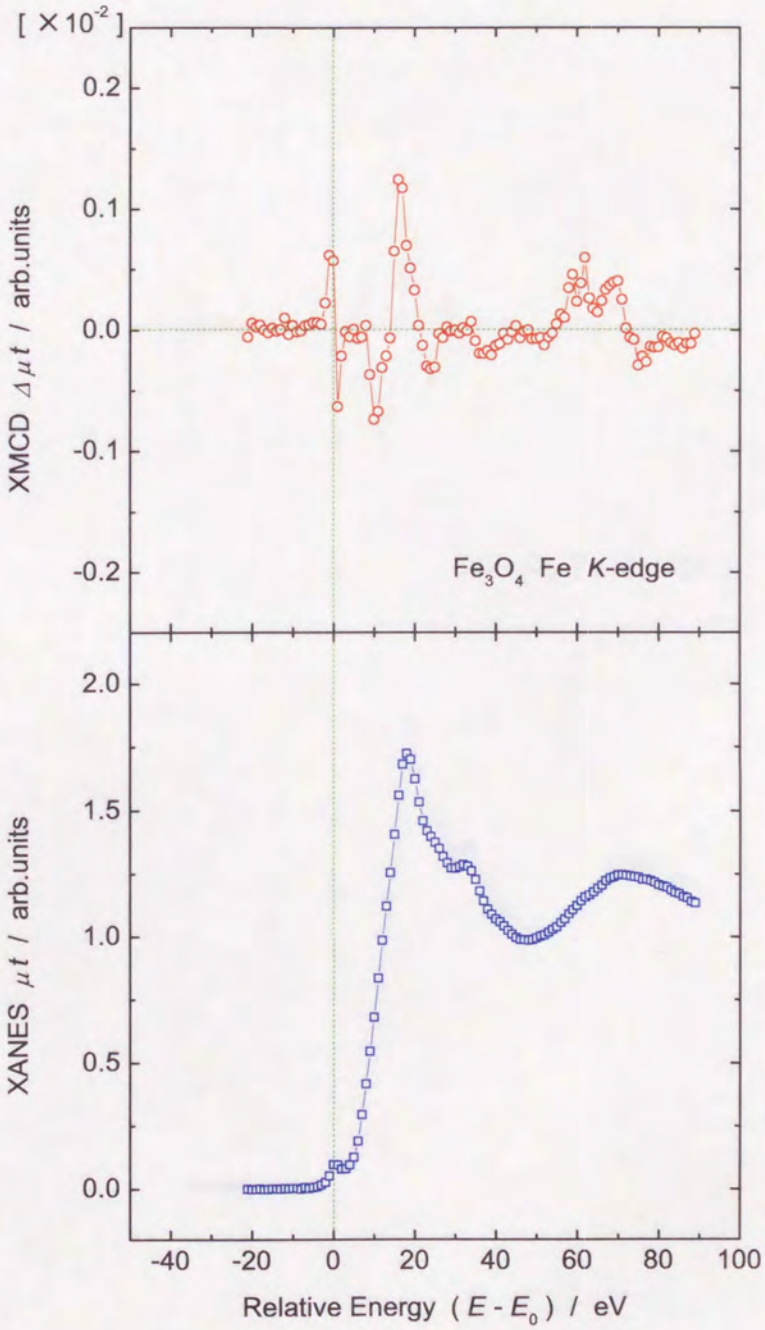


図 5.16: 円偏光変調法によって測定された Fe_3O_4 の Fe K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの pre-peak を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

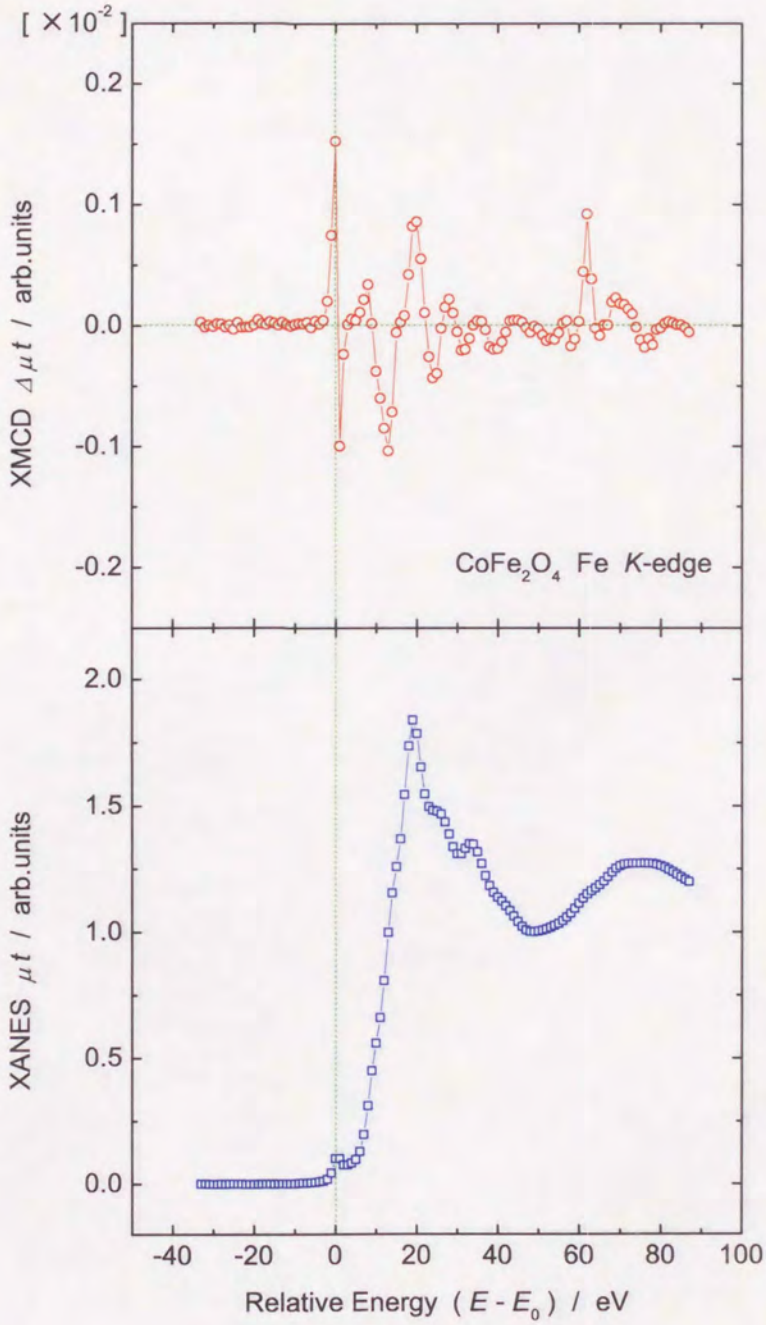


図 5.17: 円偏光変調法によって測定された $CoFe_2O_4$ の Fe K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの pre-peak を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

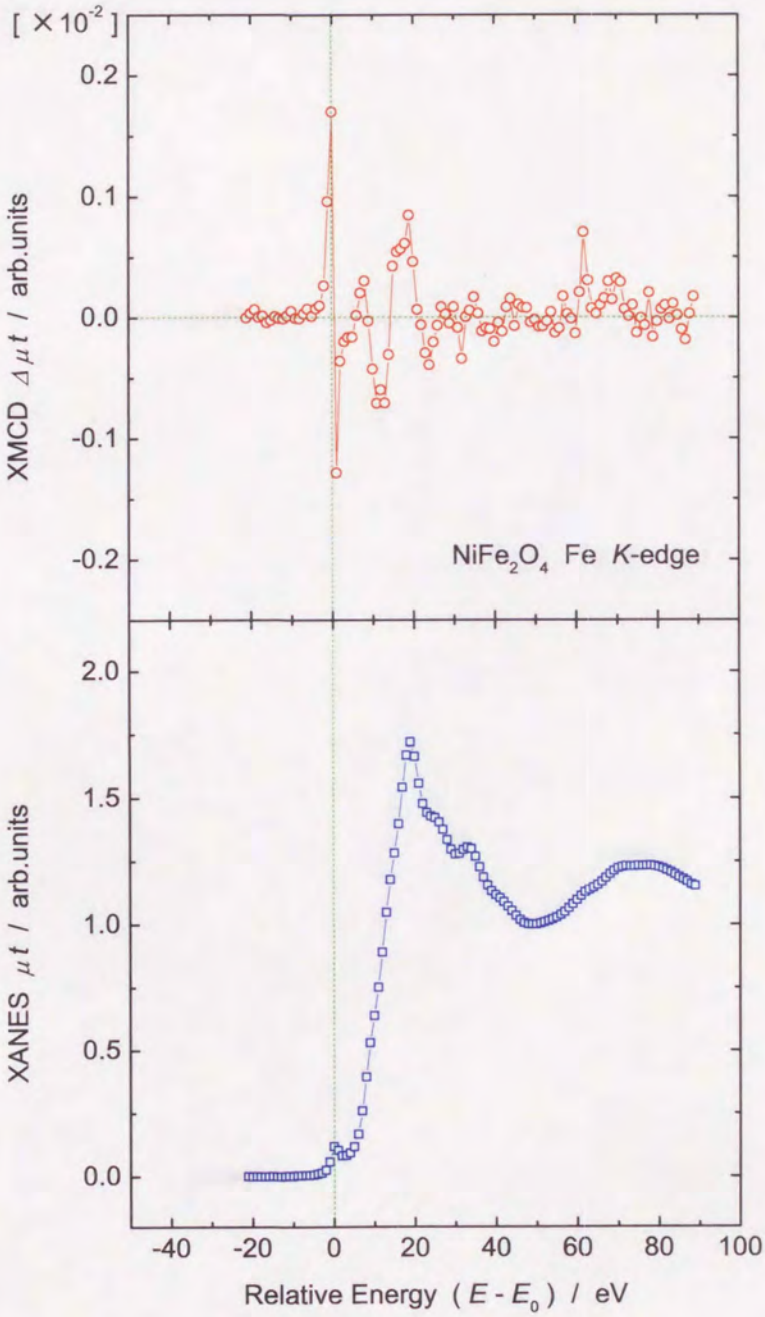


図 5.18: 円偏光変調法によって測定された $NiFe_2O_4$ の Fe K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの pre-peak を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

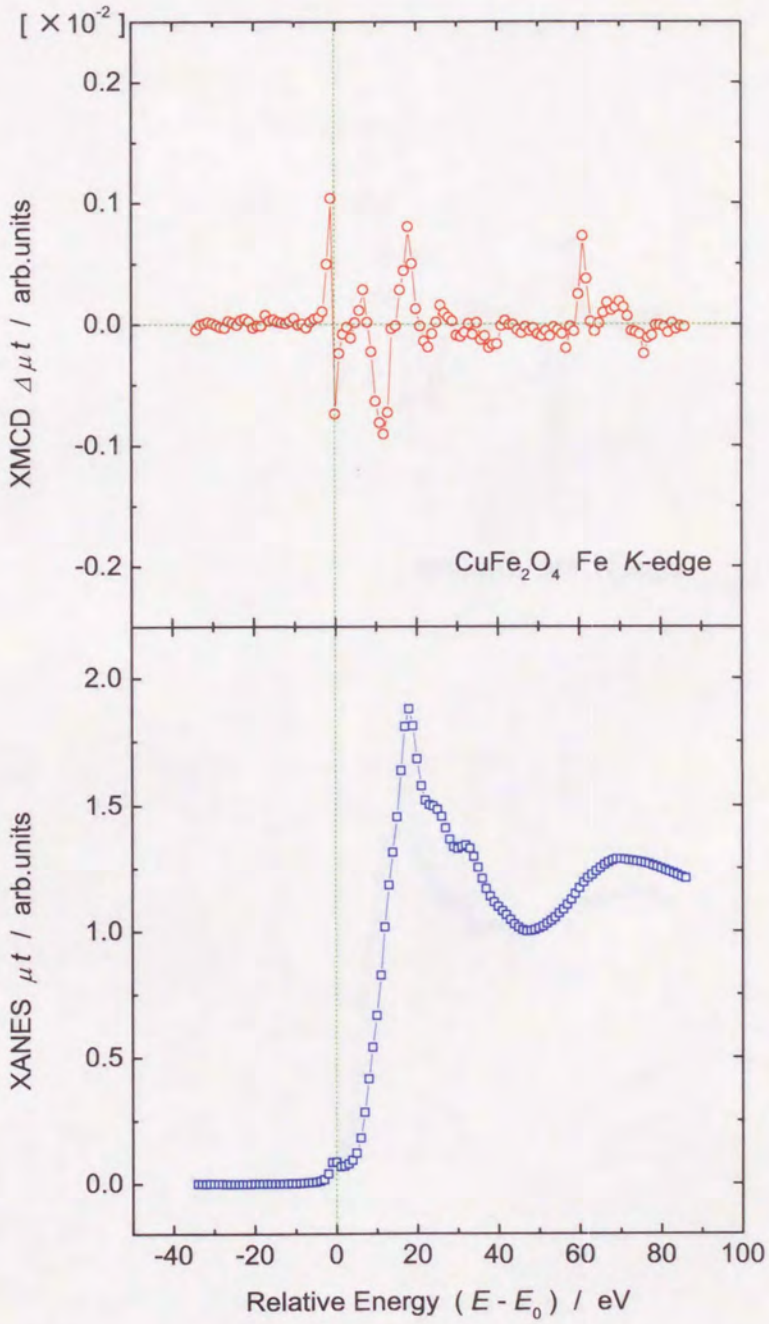


図 5.19: 円偏光変調法によって測定された $CuFe_2O_4$ の Fe K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの pre-peak を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

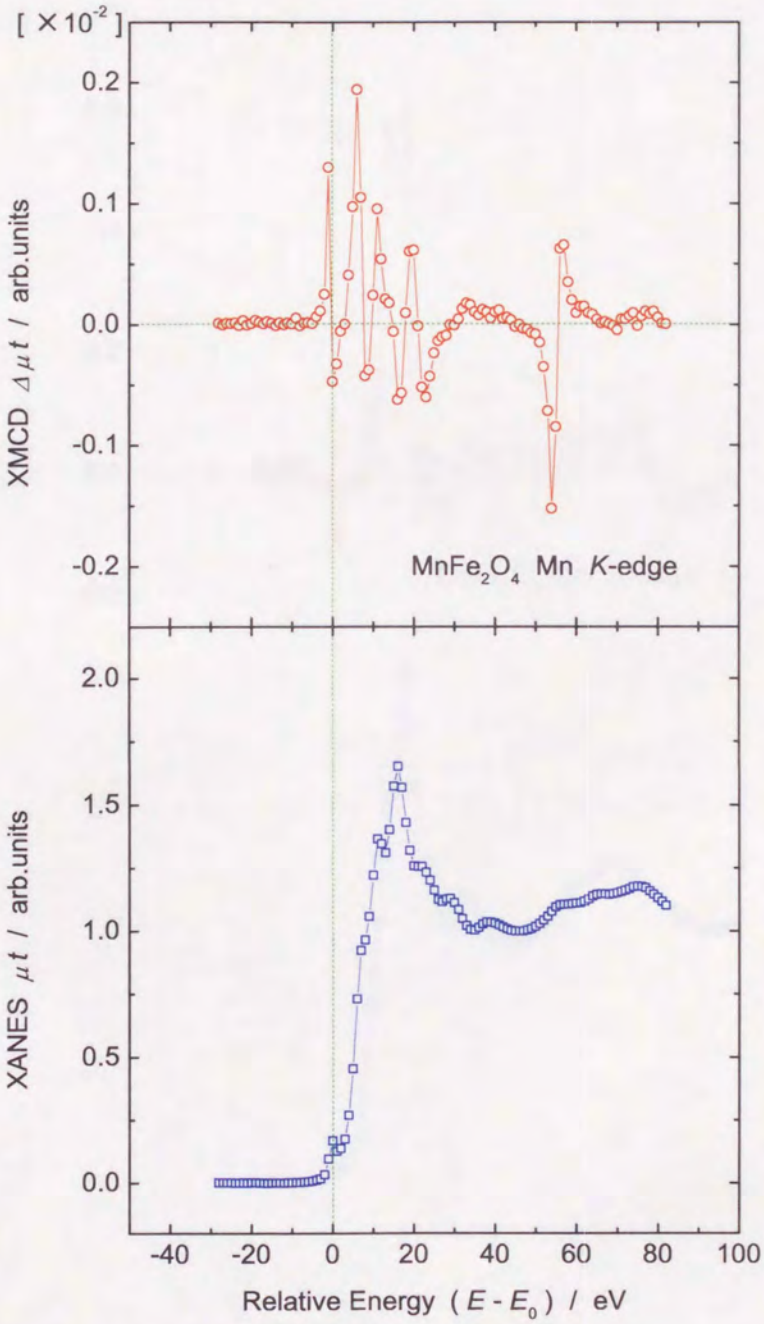


図 5.20: 円偏光変調法によって測定された $MnFe_2O_4$ の Mn K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの pre-peak を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

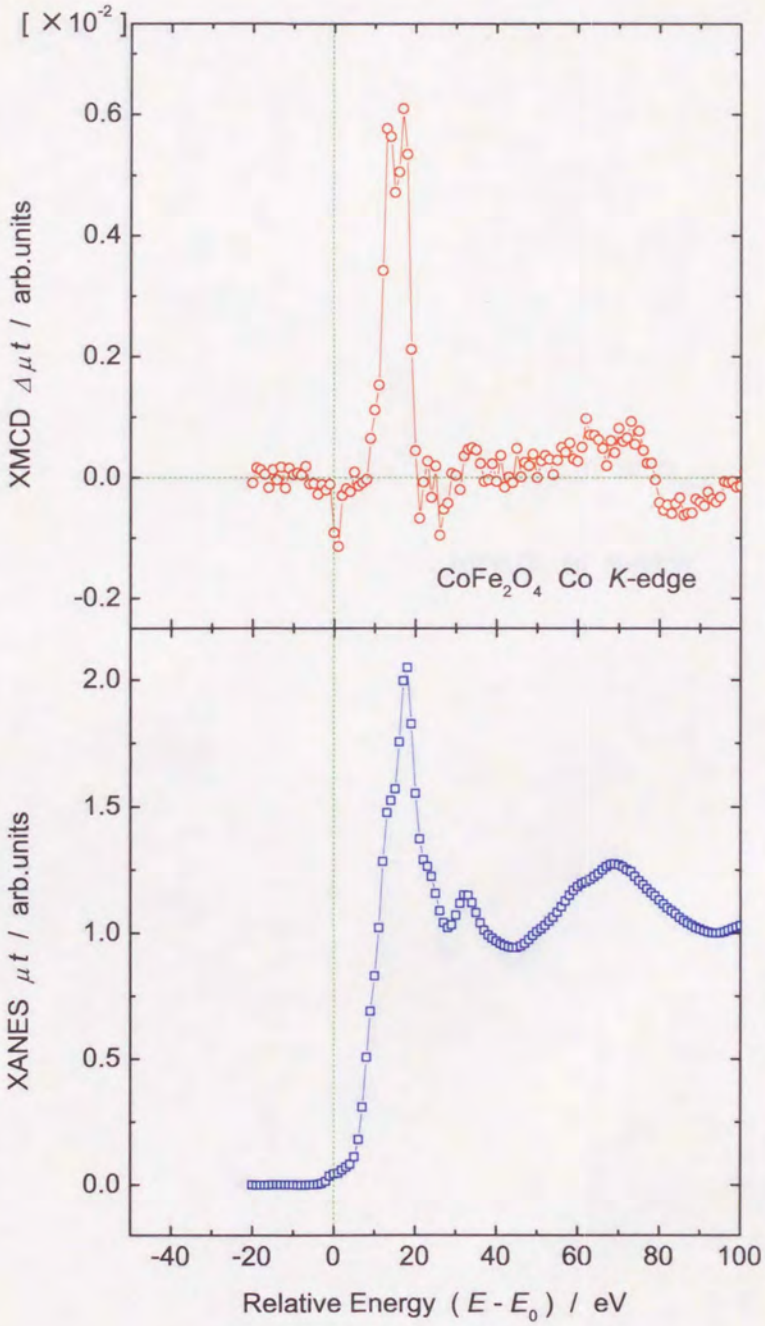


図 5.21: 円偏光変調法によって測定された $CoFe_2O_4$ の Co K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの pre-peak を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

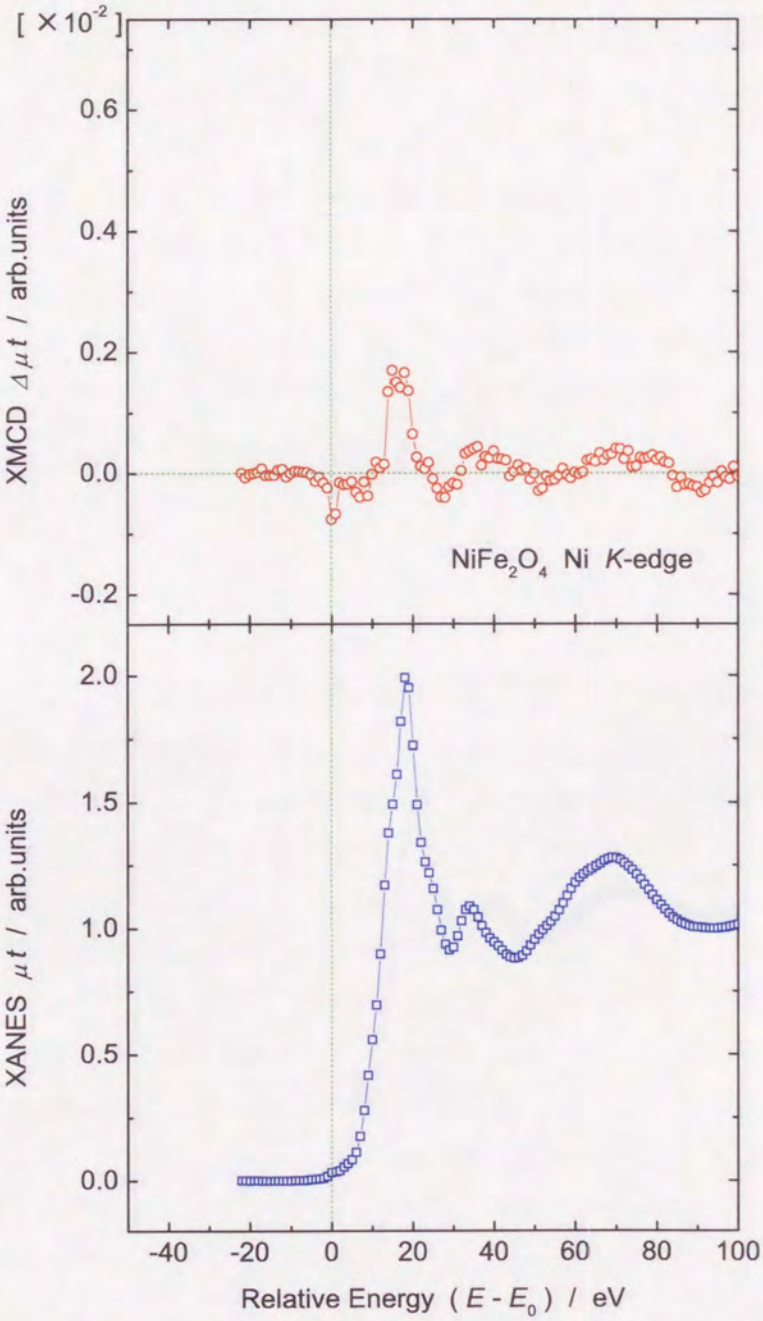


図 5.22: 円偏光変調法によって測定された $NiFe_2O_4$ の Ni K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの pre-peak を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

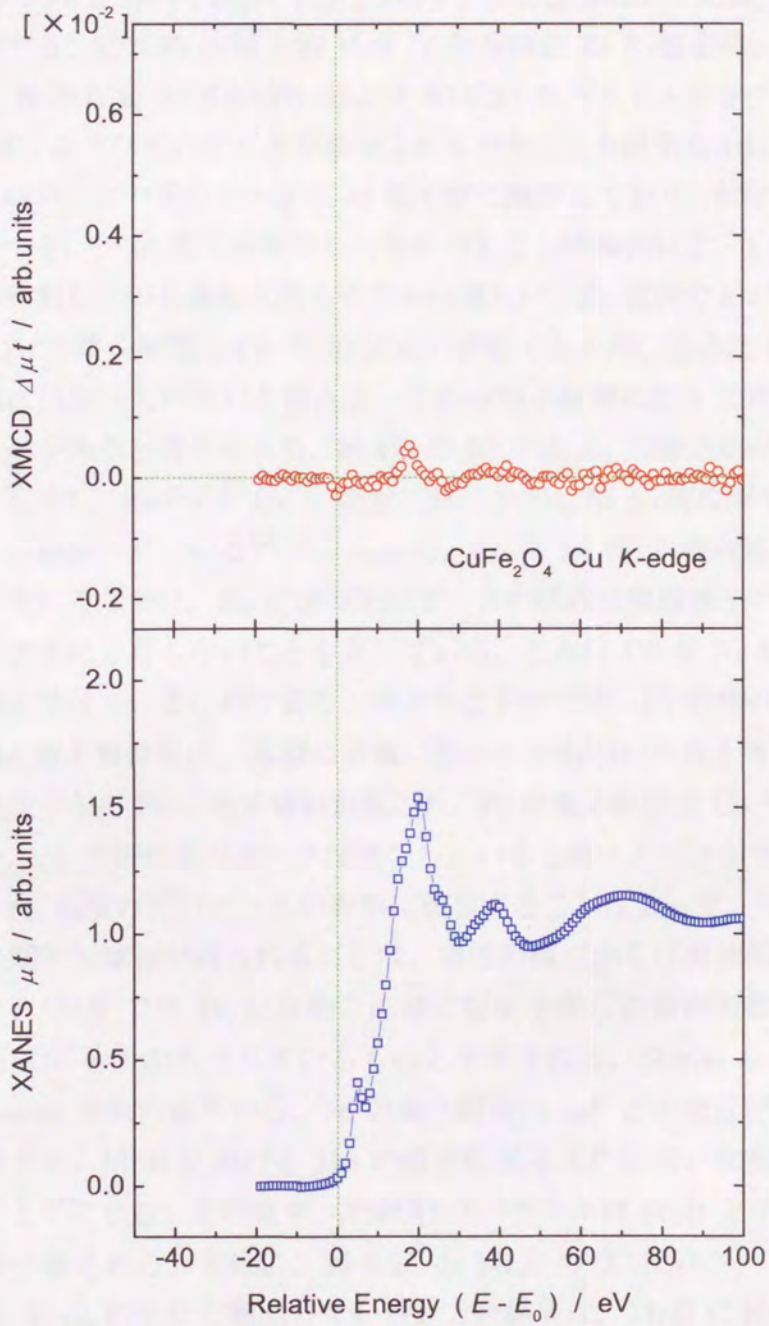


図 5.23: 円偏光変調法によって測定された $CuFe_2O_4$ の Cu K-吸収端における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの pre-peak を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

5.3.2 Mn および Fe 化合物 K-吸収端 XMCD

同様に Fe 化合物 (Fe_2B, Fe_3C, Fe_4N) および MnB の XMCD にも偏光変調法を適用する．図 5.25 ～ 図 5.27 には Fe 化合物の Fe K-吸収端，図 5.28 には MnB の Mn K-吸収端 の XANES および XMCD スペクトルを示す．Fe 化合物では，E_0 位置で小さな正のピークが観測されており，これは明らかに PF のデータと異なっている．この正のピークは $3d$ 電子数に関係しており，配位子からの電荷移動によって Fe の $3d$ 電子が増加したためであると結論付けた．しかし，配位子から電子の移動している量を見積もることは難しい．E_0 近傍で正のピークが現れることとは，Fe の電子配置が Co や Ni に近い状態であるが，完全に Co や Ni と同じ電子配置にはなっていないと言える．これは電子配置に加えて周囲の環境の相違によるものであると考えられる．純 Co や Ni では E_0 近傍で正のピークは観測されない．しかし，Fe-Co や Fe-Ni 合金における Co, Ni K-吸収端では E_0 近傍に正のピークが観測されている[97,98]．しかし，Co や Ni の K-吸収端で正のピークが観測されていることは，E_0 近傍の正のピークの原因は吸収原子の中心殻ポテンシャルの大きさに依存しないことを表している．これは Co や Ni が周囲にいる Fe から影響を受けているためであると考えることができ，E_0 近傍の正のピークの原因には $3d$ 電子数の他に，周囲の環境に依存したものがあると考えられる．すなわち，配位子から Fe へ電荷移動が起こり，Fe の電子配置が Co や Ni に近い状態にあると，E_0 近傍の正のピークは減少していくと考えることができる．いずれにしても，E_0 近傍の正のピークの有無に着目することによって，吸収原子の $3d$ 電子配置に関する情報が得られることは，磁性の観点からは興味深い現象である．

また，MnB では Fe 化合物と同様に配位子からの電荷移動によって，Mn の電子配置が $3d^5$ からずれているものと予測される．Shinjo ら[77] による FeB の Mössbauer 実験の結果から，Fe の電子配置は $3d^9$ との報告がある．これを考慮に入れると，MnB における Mn の電子配置は $3d^8$ に近い状態になっていると考えることができる．その結果，XMCD スペクトルは Fe_2B とほぼ同じ形状を示すことが予測される．実際に，図 5.28 の MnB の XMCD スペクトル形状は，図 5.25 の Fe_2B の形状と類似している．この結果は，MnB における Mn の電子状態が Fe_2B における Fe の電子状態とよく類似していることを示している．実際に MnB における Mn の持つ磁気モーメントと Fe_2B における Fe の持つ磁気モーメントもほぼ同程度の大きさ ($\sim 1.9\ \mu_B$) である．しかし，強度という面では大きく異なっている．この結果は，XMCD スペクトル強度が必ずしも吸収原子の持つ磁気モーメントの大きさを反映していないことを表しているものと考える．

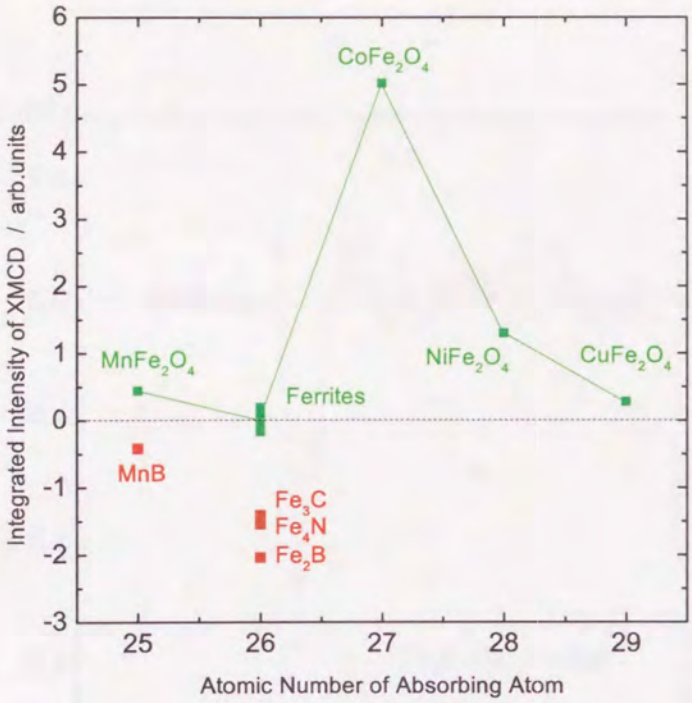


図 5.24: XMCD スペクトルの積分強度の結果．横軸は吸収原子の原子番号を表している．積分範囲はフェライトに関しては-6 eV $\leq$ ($E - E_0$) $\leq +30$ eV，その他は-6 eV $\leq$ ($E - E_0$) $\leq +13$ eV である．

最後に，吸収端近傍のごく狭い領域に対する積分強度の結果について述べる．図 5.24 には積分強度を吸収原子の原子番号に対してプロットしたものを示す．この結果は，PF のデータで行った積分結果に対する傾向とそれほど大きな相違を生じない．注目すべき点は，Fe 化合物 (Fe_2B, Fe_3C, Fe_4N) の Fe と，$CoFe_2O_4$ の Co と $NiFe_2O_4$ の Ni で軌道磁気モーメントが消失していないことである．そして，絶縁性酸化物と金属性化合物では軌道磁気モーメントの向きが反対であることは興味深い現象である．

このように偏光変調法によって，XMCD スペクトルに微細構造が観測されるようになった．これらの微細構造の 1 つ 1 つの持つ意味は未だ未解決のままであるが，それらの起源を追求することによって，磁性体中の特定元素のバンドの分極状態から電子状態および磁気状態の詳細について調べることが可能になるであろう．

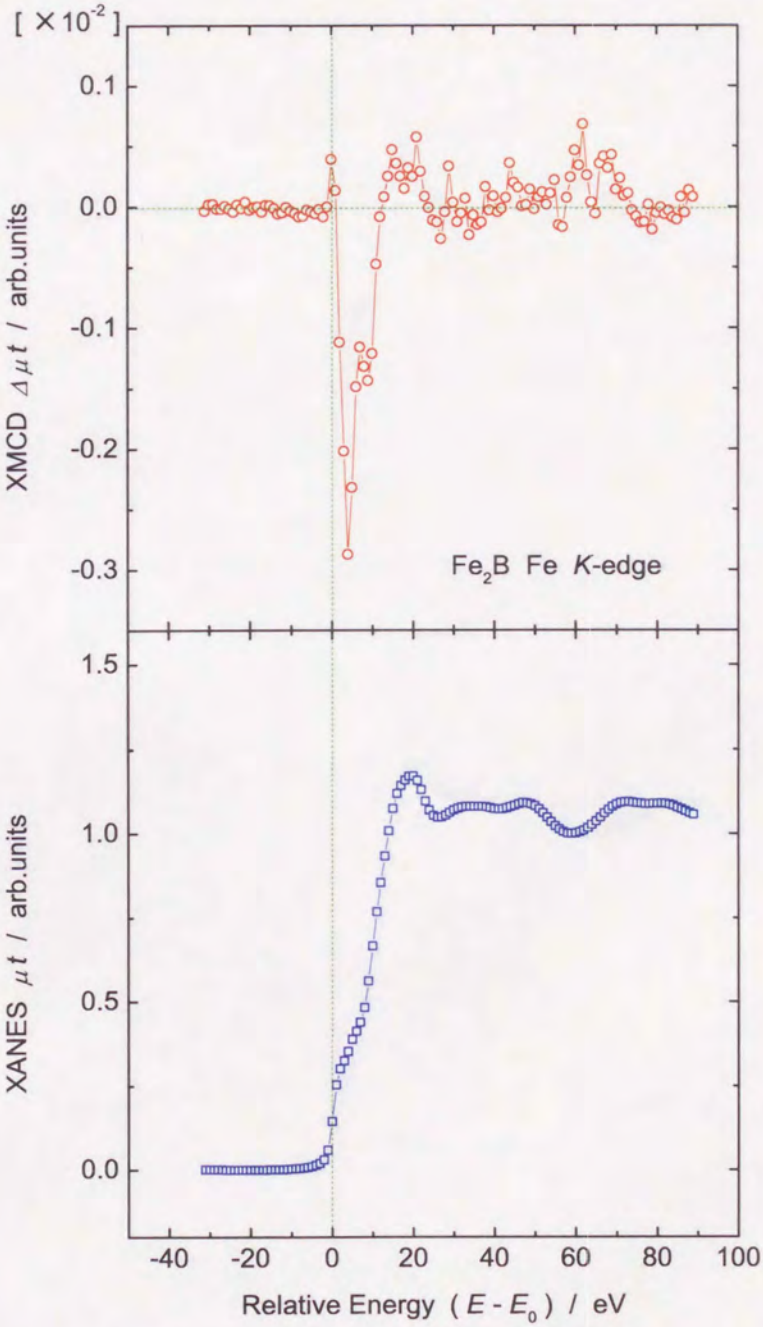


図 5.25: Fe_2B の Fe K-吸収端 における (a) XANES および(b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの第一変曲点を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

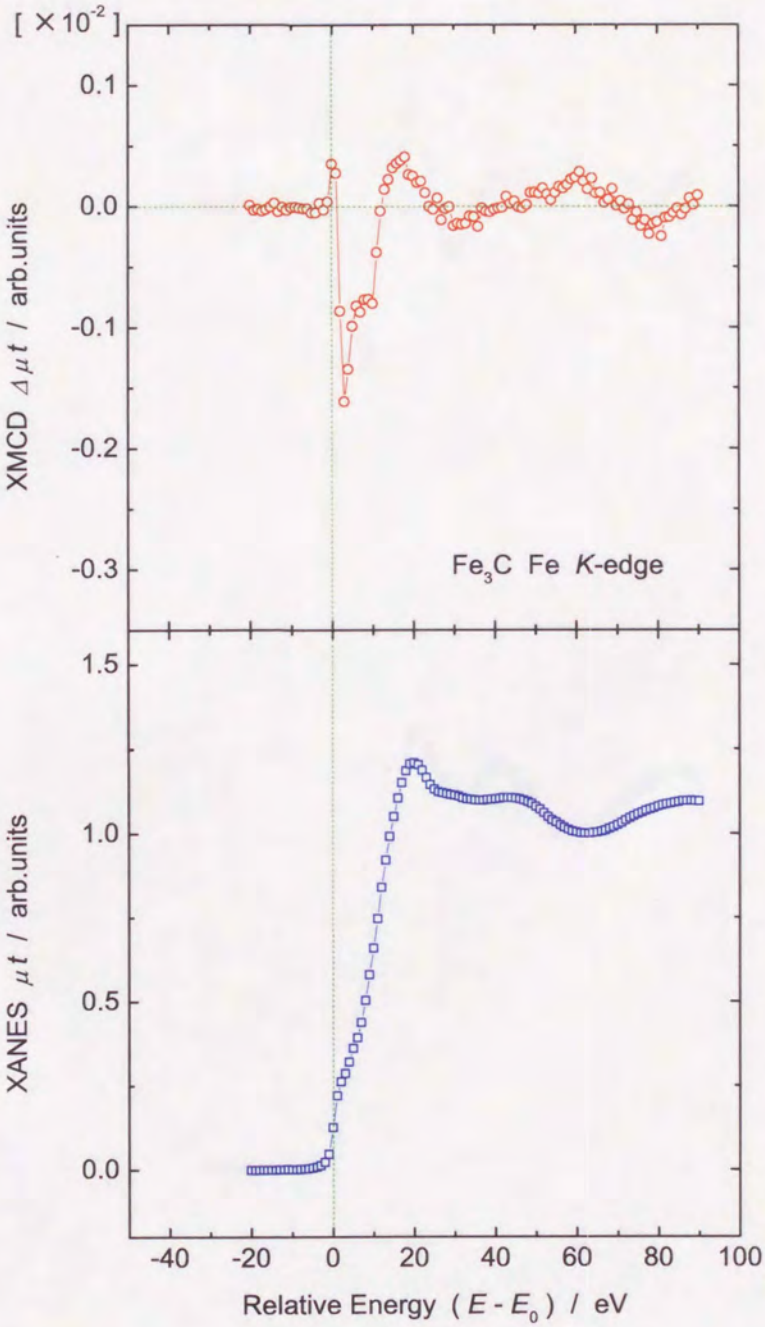


図 5.26: Fe_3C の Fe K-吸収端 における (a) XANES および(b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの第一変曲点を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

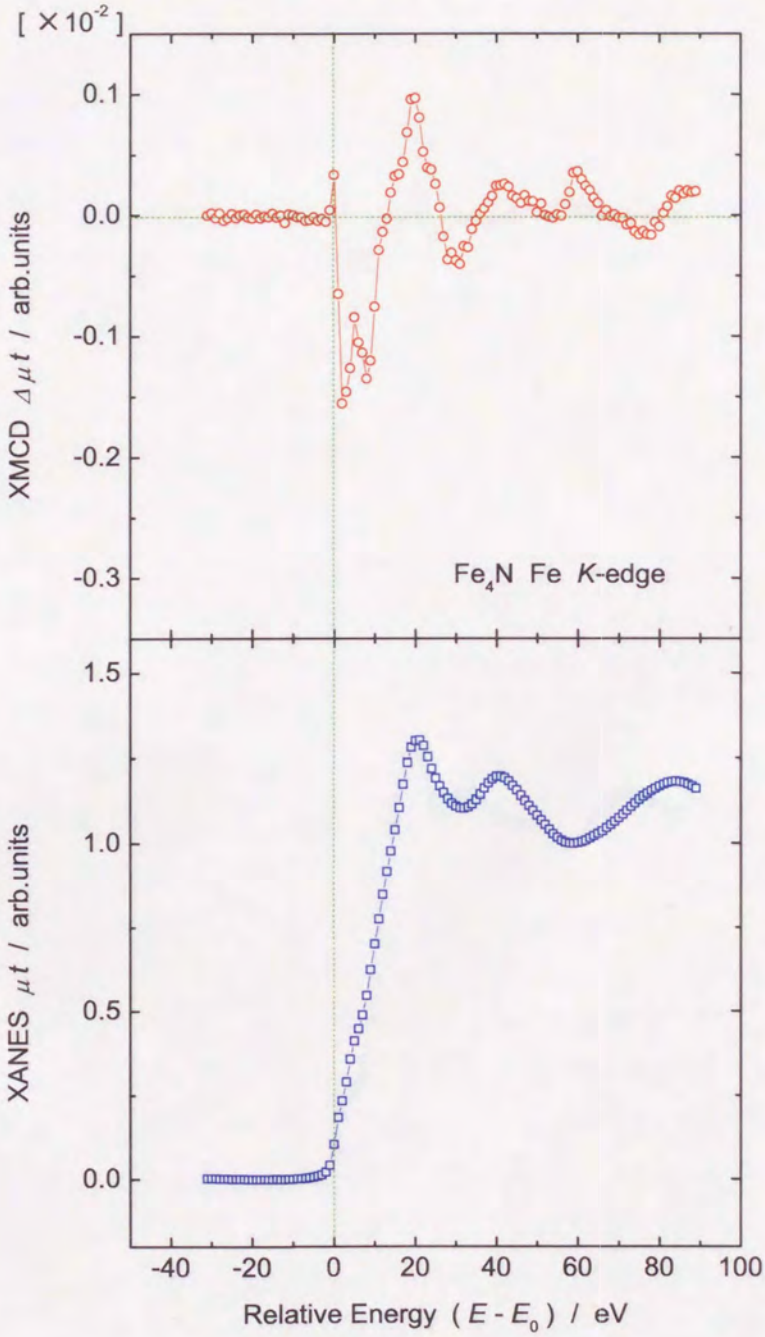


図 5.27: Fe_4N の Fe K-吸収端 における (a) XANES および(b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの第一変曲点を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

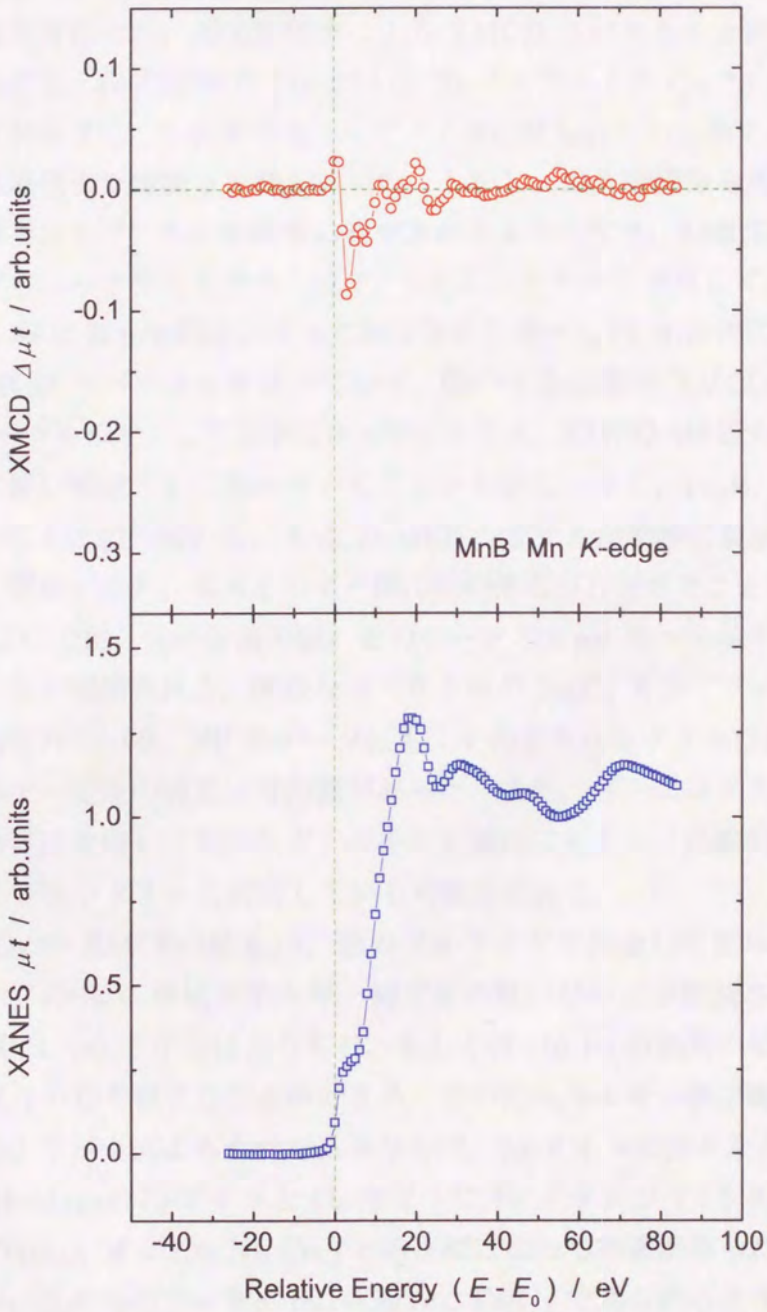


図 5.28: MnB の Mn K-吸収端 における (a) XANES および (b) XMCD スペクトル．横軸は XANES スペクトルの第一変曲点を吸収端 E_0 とした相対エネルギー ($E - E_0$) を表す．XANES および XMCD スペクトルは XANES スペクトルの edge-jump が 1 となるように規格化されている．

5.3.3 多電子励起

吸収端 E_0 よりも 50 ～ 70 eV 高エネルギー側で多電子励起に関係したシグナルが観測されるが，偏光変調法による XMCD スペクトルを通してそれについても考察する．Fe 化合物や Co- および Ni-フェライトの Co, Ni K-吸収端では，その強度が小さく，これまでほとんどノイズに埋もれていた形でその形状はおろか，ピーク位置まで曖昧さを残していた．しかし，偏光変調法を導入することによって，微弱なシグナルが高精度に観測されるようになり，XMCD-MEE のスペクトル形状もはっきりしてきた．以下，MEE シグナルに着目して，その考察を行う．

図 5.32 に偏光変調法によって測定された様々な Fe 化合物における Fe K-吸収端 XMCD スペクトルを並べて示す．図の矢印位置が XMCD-MEE シグナルの 1st ピークを示す．このようにフェライトでは，XMCD-MEE シグナルはこれまで以上に鋭い構造として現れていることがわかる．また，Fe_2B, Fe_3C および Fe_4N においても比較的幅の広いXMCD-MEE シグナルが明瞭に観測されている．さらによく観察すると，高エネルギー側に別の構造が存在することがわかる．例えば，$MnFe_2O_4$ では，矢印位置の鋭い正のピークの 6 eV 高エネルギー側に幅の広い正のピークが観測される．同様なスペクトルが Fe_3O_4 を除くフェライトと Fe_2B でも観測されている．PF のデータにも，そのようなシグナルは観測されていたが，エネルギー位置の特定には困難があった．また，さらに高エネルギー側ではすべての物質に共通して負のシグナルを示す傾向にあるが，比較的幅が広いため，磁気 EXAFS シグナルに対応している可能性がある．

Fe_3O_4 の XMCD-MEE は，他のフェライトで共通して見られるこの 2 本の正のピークの 3eV 程低エネルギー側で正の鋭いピークが観測される．このピークの起源は，(a) サイトによるもの，もしくは (b) Fe の価数の相違によるもの，という観点から考察することができる．この低エネルギー側で観測される正のピークが (a) サイトによるものであるならば，T_d-サイトにほとんど Fe イオンがいない $MnFe_2O_4$ と T_d-サイトと O_h-サイトに Fe イオンが 1 : 1 の割合で存在する他の MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Cu) との比較によって相違が見られるはずである．ところが，これらのフェライトに共通して Fe_3O_4 で見られるような低エネルギー側の正のピークは観測されない．したがって，Fe_3O_4 で見られる低エネルギー側のピークは (b) 価数の相違によるもの，すなわち Fe^{2+} イオンの寄与であることがわかる．

次に強度に着目すると，フェライトにおける比較では，$MnFe_2O_4$ だけが 1st ピーク強度が非常に強いことがわかる．これは，$MnFe_2O_4$ を除くほかのフェライト中

の Fe イオンが T_d-サイトと O_h-サイトで互いに反平行に磁気モーメントを配列しており，それらがシグナルを打ち消しあっていることに対応している．$MnFe_2O_4$ では 2 個の Fe イオンがほとんど O_h-サイトを占めており，互いに平行に磁気モーメントを配列しているために，シグナルを強め合って強度が大きくなっている．また，他の Fe 化合物で強度が弱いのは，配位子からの電荷移動によって $3d$ 電子数が増加しているためであると考えると定性的に矛盾なく説明できる．

次に別の吸収端について着目する．まず，Mn K-吸収端について XMCD スペクトルを並べた図を図 5.33 に示す．図の矢印位置が XMCD-MEE シグナルの 1st ピークを示す．この図からも Fe K-吸収端で議論したことが適用される．MnB では B からの電荷移動によって Mn の $3d$ 電子数が増加しているために，XMCD-MEE シグナル強度が小さくなっていると考えられる．Shinjo ら[77] による ^{57}Fe の Mössbauer 実験では FeB の電子配置は $3d^9$ であるとの報告がなされているが，MnB も FeB と同じ結晶構造を取り，磁性もそれほど相違がないので，FeB と同様の議論ができる．すなわち，配位子の B からの電荷移動によって Mn の電子配置が $3d^8$ 程度になっていると考えられる．その場合，$3d$ 軌道にはほとんど空孔が存在しないので，このように XMCD-MEE シグナル強度は小さく観測される．Heusler 合金 Cu_2MnAl および Co_2MnSi において非常に大きな XMCD-MEE シグナルが観測されるのは，Mn の $3d$ 電子配置が $3d^5$ に近い状態であることを示している．このように，XMCD-MEE シグナルは吸収原子の価数の決定に利用できるものと考える．

図 5.34 には組成式 MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) で示される M K-吸収端 XMCD スペクトルを並べて示してある．この図中の矢印で示されたシグナルが XMCD-MEE シグナルに相当する．原子番号と共にそのエネルギー位置が高エネルギー側へシフトしていることはすでに述べているが (4.5 節参照)，注目すべき点は新たにデータとして付け加えられた $CuFe_2O_4$ の Cu K-吸収端のデータである．$CuFe_2O_4$ の Cu K-吸収端では XMCD-MEE シグナルが観測されないことは興味深い．この XMCD-MEE のメカニズムが終状態 $(1s)^1(3p)^5(3d)^{n+2}$ で記述される super Coster-Kronig 遷移であると提案した (4.5 節参照)[131]．$CuFe_2O_4$ の Cu^{2+} イオンの $3d$ 電子配置は $3d^9$ であることを考慮すると，$3d$ 軌道には電子が 2 個遷移することはできない．したがって，この結果は XMCD-MEE のメカニズムが super Coster-Kronig 遷移であることを矛盾なく説明することができる．また，偏光変調法によって得られた高分解能・高精度 XMCD-MEE シグナルに対して，積分強度の原子番号依存性を再び調べる．図 5.29 にその結果を示す．スピネル型

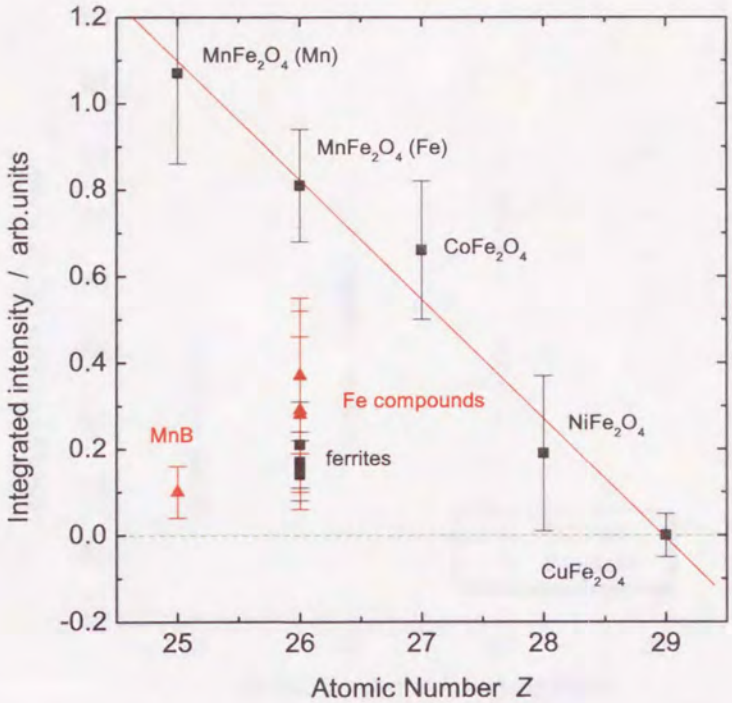


図 5.29: XMCD-MEE シグナルの積分強度の原子番号依存性．観測された XMCD-MEE シグナルに対して，適当な幅を持つ Lorentz 関数による fitting により求められた．図の実線はスピネル型フェライトに対する最小二乗法によるフィッティング結果である．

フェライトに対して，原子番号 ($3d$ 電子数) の増加とともに積分強度がほぼ線形的に減少していることがわかる．また，金属性化合物に対しても積分強度が Co- や Ni-フェライトの結果の間に位置しており，$3d$ 電子配置が $3d^8 \sim 3d^9$ となっていることをうまく説明することができる．すなわち，この結果から XMCD-MEE シグナルの積分強度が吸収原子の $3d$ 電子数とよく対応しているといえる．

偏光変調法によって XMCD-MEE シグナルに詳細な構造が観測された．これは電子状態についてより詳細な議論を行うために有効な情報源として期待される．以下では観測された XMCD-MEE シグナルの 2nd ピークについて議論する．XMCD-MEE のメカニズムは super Coster-Kronig 遷移であると提案したが，これに付随する遷移として，$3p \rightarrow 4s$ に対応したシグナルが，さらに高エネルギー側に観測されることを予測した．この XMCD-MEE の 2nd ピークがそれに相当するものと考える．この 2nd ピークの特徴は，強度が 1st ピークよりも弱く，比較的幅が広いということである．$4s$ 軌道はバンド的に広がっており，この広いピー

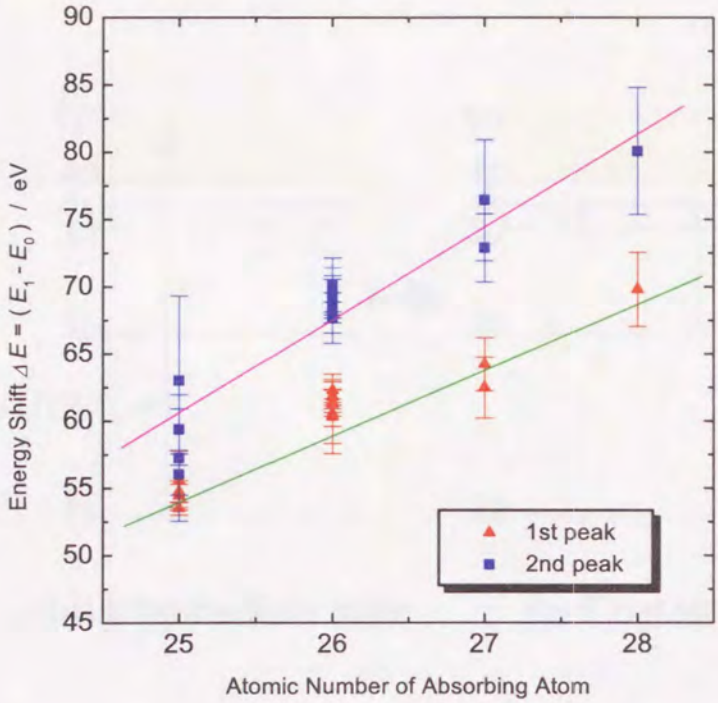


図 5.30: XMCD-MEE シグナルの 1st および 2nd ピーク位置の吸収原子の原子番号依存性．図の直線は視覚的にその傾向をわかりやすくするために引いた線である．

ク幅はまさにそれを反映している．また，強度が弱いのは $\epsilon p \rightarrow 3d$ 脱励起に伴う $3p \rightarrow 4s$ 励起が起こり，この場合は $3d$ 電子が 1 個しか関与しないためである．図 5.30 には，XMCD-MEE シグナルの 1st および 2nd ピーク位置の吸収原子の原子番号依存性を示す．この図から，XMCD-MEE シグナルの 1st および 2nd ピーク位置は共に吸収原子の原子番号に対して線形的に増加する傾向にあることがわかる．これは XMCD-MEE シグナルの 2nd ピークの寄与も共鳴的な遷移に関係していることを表している．現在のところ，これ以上の確証はないが XMCD-MEE の 2nd ピークは図 5.31 で示されるような終状態 $(1s)^1(3p)^5(3d)^{n+1}(4s)^{m+1}$ で表される Coster-Kronig 遷移であると考える．

以上のように，偏光変調法によって MEE に関する微細構造が明瞭に観測された．これにより，MEE シグナルを通して吸収原子の価数を決定できる可能性を示した．また，この XMCD-MEE の起源が 1st ピークについては終状態 $(1s)^1(3p)^5(3d)^{n+2}$ で示される super Coster-Kronig 遷移，2nd ピークが終状態 $(1s)^1(3p)^5(3d)^{n+1}(4s)^{m+1}$ で示される Coster-Kronig 遷移であるとすると定性的

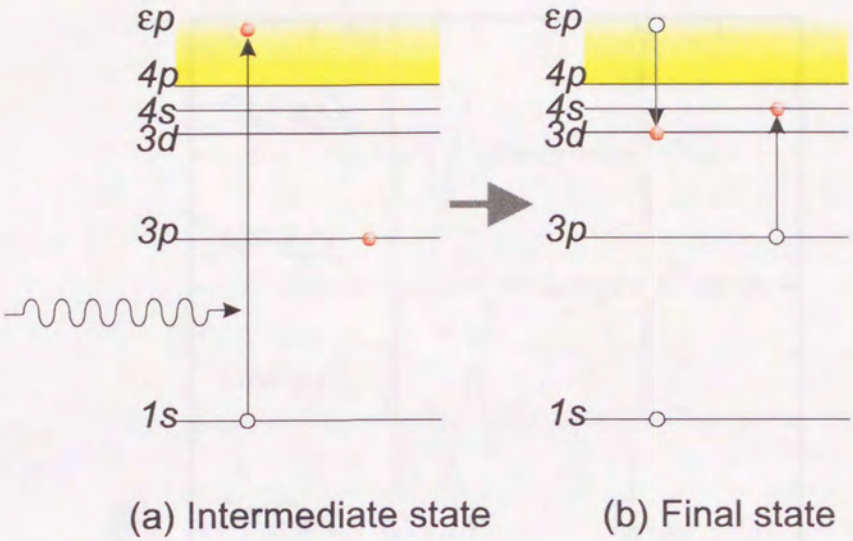


図 5.31: XMCD-MEE シグナルに観測される 2nd ピークの起源の概略図. (a) 中間状態 および (b) 終状態.

な理解が得られる. 今後, 理論計算によるスペクトルの再現, および強度のオーダー評価などの議論を進める必要がある.

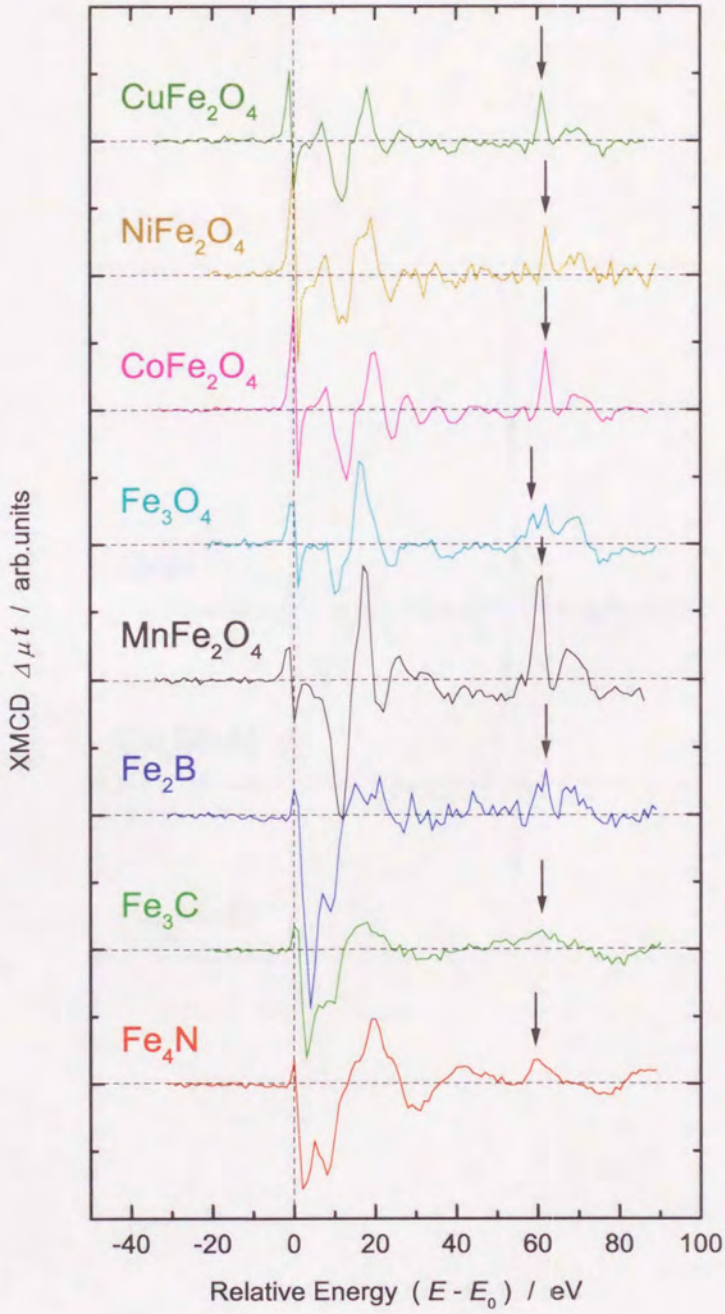


図 5.32: MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) および Fe_2B, Fe_3C, Fe_4N の Fe K-吸収端 XMCD スペクトル．矢印の位置が多電子励起スペクトルに相当する．

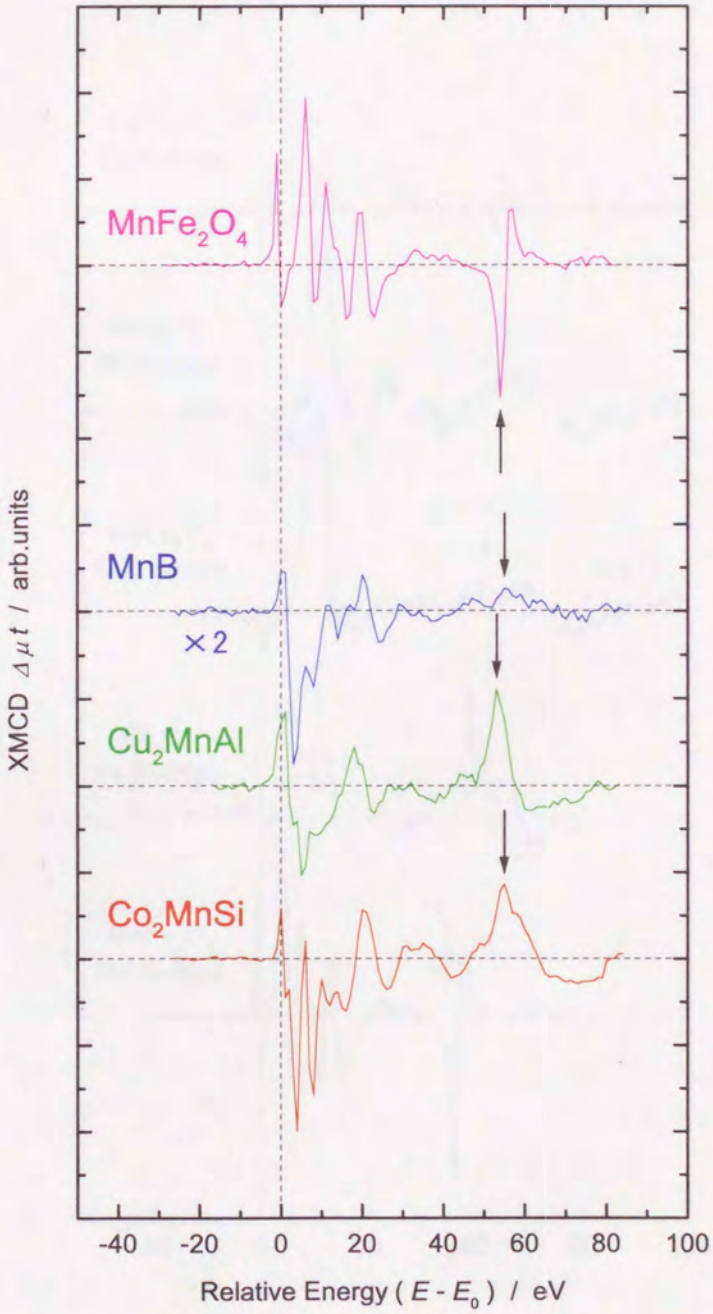


図 5.33: $MnFe_2O_4$, MnB, Cu_2MnAl および Co_2MnSi の Mn K-吸収端 XMCD スペクトル．矢印の位置が多電子励起スペクトルに相当する．

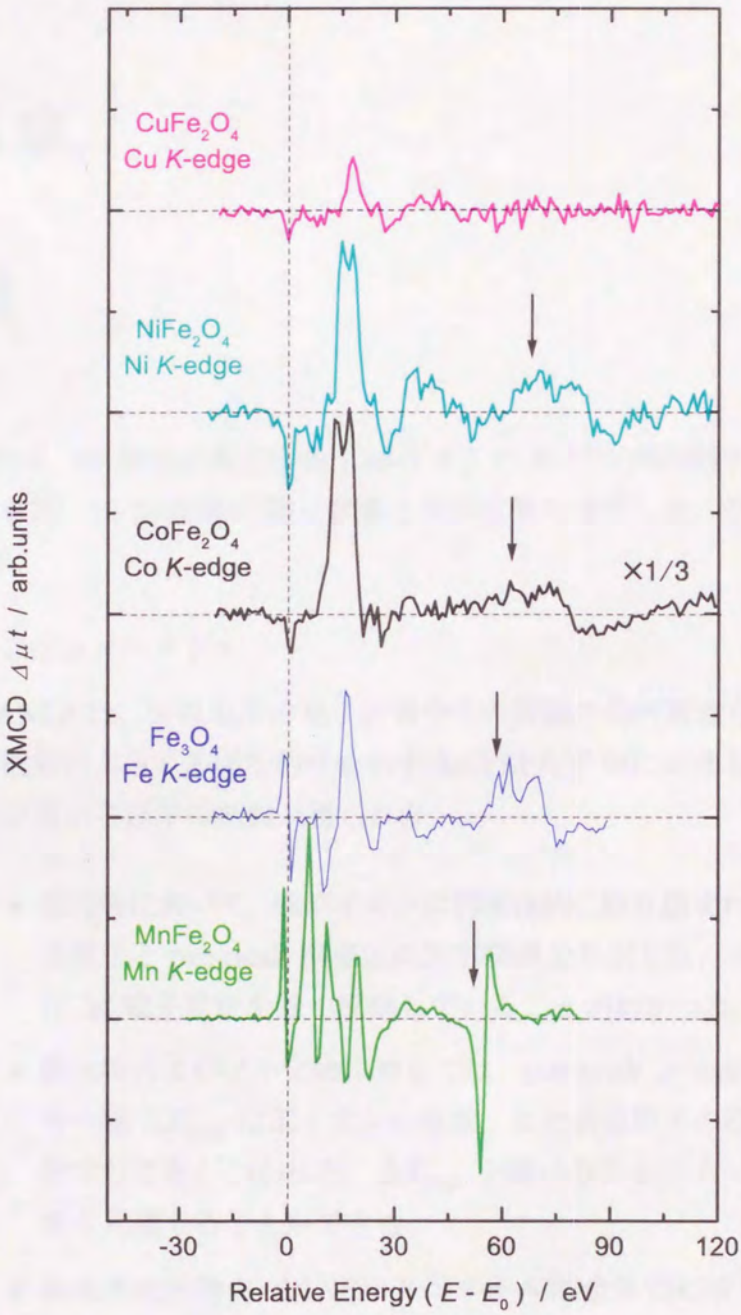


図 5.34: MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) の M K-吸収端 XMCD スペクトル．矢印の位置が多電子励起スペクトルに相当する．

第6章

結論

本研究では，$3d$ 遷移金属化合物（$3d$-TM）の K-吸収端に関するXANESおよびXMCDを用いて $3d$-TM の電子状態と磁気状態を探究した．得られた結論を以下に述べる．

1. XANES スペクトル

   XANES は，吸収原子の電子状態やその周囲の局所構造を反映する．配位子の種類によって多様な物性を示す $3d$-TM 化合物におけるXANES の系統的な変化から以下の結論が得られた．

   - 酸化物において，酸素イオンに四面体的に取り囲まれた（T_d-サイト）吸収原子と pre-peak 構造との対応関係を見出した．すなわち，pre-peak は $3d$ 電子状態を強く反映していることがわかった．
   - 酸化物およびフッ化物に対しては，pre-peak と main-peak とのエネルギー差 ΔE_{gap} は正イオンの価数，また吸収原子の原子番号に伴って増加することがわかった．ΔE_{gap} を調べることによって，吸収原子の価数を見積もることができる．
   - 金属性化合物の XANES スペクトルは全体的に滑らかな形状を示し，金属的なバンド構造を反映することがわかった．配位子の結合に関与している電子軌道（$2p$ または $3p$）の相違による変化は配位子の軌道の広がりを反映していると考えられる．
   - 酸素の K-吸収端 XANES も測定し，配位子の側から $3d$-TM イオンの電子状態を考察した．吸収端近傍で観測される構造の積分強度と隣接

3d-TM イオンの価数との対応関係がわかった．また，構造は結晶場分裂している e_g 軌道と t_{2g} 軌道に対応することがわかった．

2. XMCD スペクトル

円偏光を利用した XMCD は強磁性体の局所的なスピン・電子状態を調べる有力な手法である．XMCD を利用することによって，3d-TM 化合物の磁性について議論を行うことができる．XMCD の系統的な変化から以下の結論が得られた．

- スピネル型フェライト MFe_2O_4 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) の XMCD から XANES の pre-peak 位置および main-peak 位置に現れる二色性の寄与がそれぞれ T_d-サイトおよび O_h-サイトによるものであることがわかった．XMCD の積分強度は吸収原子の 4p 軌道と混成した 3d 軌道磁気モーメントを反映していることが明らかになった．
- 金属性 Fe 化合物の XMCD は分散型のスペクトルを示さず，負のシングルピークを形成する．これは配位子から Fe への電荷移動によって，Fe が $3d^8$ または $3d^9$ を取ったことによると解釈される．
- Igarashi と Hirai[13,14] によって提案されている K-吸収端に関する磁気光学総和則の適用によって 4p 軌道磁気モーメントを求めた．その結果，酸化物と化合物では互いに反対符号を持つことが明らかになった．これは吸収原子の局在性と遍歴性の相違によると考えられる．

3. 多電子励起

固体物質の XANES スペクトルでは識別が困難な多電子励起 (MEE) シグナルを XMCD を利用して検出することに成功した．フェライトを中心とした MEE シグナルについて系統的な変化を調べた結果，以下のような結論が得られた．

- $(E - E_0) > 50$ eV の領域に顕著な MEE シグナルを観測した．そのシグナルは次の 5 つの特徴を持つ．
  (a) エネルギー位置は物質の局所環境に依存しない．
  (b) 3d 電子数の増加と共に幅が広くなり，強度が弱くなる．
  (c) 吸収原子の原子番号と共にエネルギー位置が高エネルギー側へシフトする．

(d) MEE シグナルの符号は吸収原子の磁気モーメントの外部磁場に対する方向を反映する.

(e) MEE シグナルの形状は吸収端近傍で観測される XMCD スペクトルの形状とは異なる.

- 以上の特徴から Dartyge ら[111] が提案している単極遷移による機構は否定された. 終状態が $(1s)^1(3p)^5(3d)^{n+1}$ で表されるようなsuper Coster-Kronig 遷移によって上記の特徴が矛盾なく説明できることが示された.

XANES および XMCD スペクトルから 3d-TM 化合物の価数, 結晶場分裂や電荷移動に関する情報が得られ, 電子状態についての議論が可能であることが示された.

しかし, 電子状態の議論をさらに進めるためには, 第二世代放射光によるスペクトルのエネルギー分解能および統計精度では不十分である. XMCD のような微弱なシグナルを議論するためには, 低エミッタンス・高輝度の特長を持った第三世代放射光の利用が適している. そこで新しい XMCD 測定手法として「偏光変調法」の開発を SPring-8 BL39XU において行った.

4. 偏光変調法 XMCD の確立

- 統計精度および分解能の格段の向上により, PF では観測することのできなかった新たな微細構造が高精度に観測された. フェライトでは鋭い構造がより鮮明に観測され, Fe 化合物では吸収端近傍で微細な正のピークが初めて観測された.

- MEE シグナルでは, Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの相違によるシグナルを識別することができた. また, 終状態 $(1s)^1(3p)^5(3d)^{n+1}(4s)^{m+1}$ で表される Coster-Kronig 遷移に対応したシグナルが観測された. これによって, $(1s)^1(3p)^5(3d)^{n+2}$ で表される super Coster-Kronig 遷移による機構が立証された.

この「偏光変調法」によって, 電子状態, 磁気状態の詳細を探究することが可能となり, 磁性研究の発展に大きく寄与するものと期待される.

謝辞

本論文を終えるにあたり，終始適切なる御指導と御教示を賜りました岡山大学理学部 山嵜比登志教授に心より感謝の意を表し，厚く御礼申し上げます.

また，実験，解析，その他多方面においてその都度御指導を賜りました岡山大学理学部 圓山裕助教授に深く感謝します.

高エネルギー加速器研究機構での実験において多くの御協力と御助言を賜りました高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 岩住俊明助手，日本電気基礎研究所 小林憲司氏に厚く御礼申し上げます.

また，大型放射光施設 SPring-8 での実験において多くの御協力と御助言を賜りました理化学研究所 X 線干渉光学研究室 石川哲也主任，高輝度科学研究センター 後藤俊治氏，鈴木基寛氏，水牧仁一朗氏，姫路工業大学理学部 伊藤正久助教授，小泉昭久助手に厚く御礼申し上げます.

Mössbauer 実験において多くの御協力と御助言を賜りました姫路工業大学理学部 坂井信彦教授，定廣和典氏，高垣昌史氏に厚く御礼申し上げます.

酸素 K-吸収端 XANES 測定に関して多くの御協力と御助言を賜りました京都教育大学 村田隆紀教授に厚く御礼申し上げます.

理論面から多くの御助言を賜りました東京大学物性研究所 小谷章雄教授，岡山大学理学部 原田勲教授，岡田耕三助教授に厚く御礼申し上げます.

また，日頃から多方面にわたり御指導，御助言賜りました岡山大学理学部 大嶋孝吉教授，味野道信助手，岡山大学低温センター 浦上久幸氏に厚く御礼申し上げます.

最後に，日頃から多くの御協力をいただきました岡山大学理学部磁性物理学研究室 上村重明君，浦田顕理君，井上昌大君，三浦靖一郎君，北本直也君，長村充俊君，ならびにその他大勢の皆様に心より感謝致します.

参考文献

[1] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik : Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 737.

[2] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma and S. Modesti : Phys. Rev. **B42** (1990) 7262.

[3] M. Tischer, D. Arvanitis, A. Aspelmeier, M. Russo, T. Lederer and K. Baberscheke : J. Mag. Mag. Mat. **135** (1994) L1.

[4] M. Finazzi and L. Braicovich : Phys. Rev. **B50** (1994) 14671.

[5] S. Pizzini, A. Fontaine, E. Dartyge, C. Giorgetti, F. Baudelet, J. P. Kappler, P. Boher and F. Giron : Phys. Rev. **B50** (1994) 3779.

[6] C. Giorgetti, S. Pizzini, E. Dartyge, A. Fontaine, F. Baudelet, C. Brouder, Ph. Bauer, G. Krill, S. Miraglia, D. Fruchart and J. P. Kappler Phys. Rev. **B48** (1993) 12732.

[7] T. Böske, W. Clemens, C. Carbone and W. Eberhardt : Phys. Rev. **B49** (1994) 4003.

[8] J. Ph.Schillé, J. P. Kappler, Ph. Sainctavit, Ch. Cartier dit Moulin, C. Brouder and G. Krill : Phys. Rev. **B48** (1993) 9491.

[9] Y. U. Idzerda, L. H. Tjeng, H. -J. Lin, C. J. Gutierrez, G. Meigs and C. T. Chen : Phys. Rev. **B48** (1993) 4144.

[10] P. Fischer, G. Schütz, S. Scherle, M. Knüle, S. Stähler and G. Wiesinger : Solid State Commun. **82** (1992) 857.

[11] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan : Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1943.

[12] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang : Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 694.

[13] J. Igarashi and K. Hirai : Phys. Rev. **B50** (1994) 17820.

[14] J. Igarashi and K. Hirai : Phys. Rev. **B53** (1996) 6442.

[15] H. Maruyama, T. Iwazumi, H. Kawata, A. Koizumi, M. Fujita, H. Sakurai, F. Itoh, K. Namikawa, H. Yamazaki and M. Ando : J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 1456.

[16] H. Maruyama, A. Koizumi, H. Yamazaki, T. Iwazumi and H. Kawata : J. Mag. Mag. Matt. **104-107** (1992) 2055.

[17] K. Kobayashi, H. Maruyama, H. Maeda and H. Yamazaki : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 311.

[18] K. Shimomi, H. Maruyama, K. Kobayashi, A. Koizumi, H. Yamazaki and T. Iwazumi : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 314.

[19] H. Yamazaki, H. Maruyama, K. Kobayashi and K. Shimomi : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 317.

[20] I. Harada and A. Kotani : J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1285.

[21] I. Harada, T. Suzuki and A.Kotani : J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3016.

[22] 松山 広志 : 岡山大学 博士論文 (1998).

[23] 佐藤 勝昭 : 「光と磁気」 (朝倉書店,1988).

[24] C. Brouder and M. Hikam : Phys. Rev. **B43** (1991) 3809.

[25] 城 健男 : 放射光 **4** (1991) 333.

[26] 城 健男, 今田 真 : 固体物理 **27** (1992) 177.

[27] 西島 和彦 : 「相対論的量子力学」 (培風館,1979).

[28] 小出昭一郎 : 「量子力学(II)」 (裳華房,1991).

[29] M. Blume : J. Appl. Phys. **57** (1985) 3615.

[30] P. Carra and M. Altarelli : Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1286.

[31] 鈴木智明 : 東京大学 修士論文 (1995).

[32] C. G. Shull and J. S. Smart : Phys. Rev. **76** (1949) 1256.

[33] J. Morin : Phys. Rev. **78** (1950) 819.

[34] T. Moriya : *Magnetism, ed. Rado and Suhl* (Academic Press, New York, 1963) Vol.I, p.85.

[35] B. N. Brockhouse : J. Chem. Phys. **21** (1953) 961.

[36] V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder : Phys. Rev. Lett. **6** (1961) 607.

[37] G. T. Rado and V. J. Folen : J. appl. Phys. **33** (1962) 1126S.

[38] N. S. Satya Murthy *et al.* : *Ferrits*, Proc. Int. Conf. (1971) 60.

[39] L. Néel : Ann. Physiq. **12** vol.3 (1948) 137.

[40] J. Smit and H. P. J. Wijn : *FERRITES* (Philips Tech. Lib., Tokyo, 1965).

[41] M. Robins, G. K. Wertheim, R. C. Sherwood and D. N. E. Buchanan : J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 717.

[42] J. A. Wilson : Adv. in Phys. **21** (1963) 247.

[43] W. B. Pearson : *Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metal* (Pergamon Press, Oxford, 1967) Vol.2.

[44] R. Kissling : Acta Chem. Scand. **4** (1950) 209.

[45] T. Shinohara and H. Watanabe : J. Phys. Soc. Jpn. **20** (1965) 2020.

[46] M. C. Cadeville et A. J. P. Myers : Compt. Rend. **255** (1962) 3391.

[47] A. Iga : J. Phys. Soc. Jpn. **21** (1966) 1464.

[48] M. Kasaya, T. Hihara and Y. Koi : J. Phys. Soc. Jpn. **34** (1973) 63.

[49] I. D. Weisman, L. J. Swartzendruber and L. H. Bennett : Phys. Rev. **177** (1969) 965.

[50] P. J. Brown and J. L. Cox : Phil. Mag. **23** (1971) 705.

[51] R. Fruchart : Compt. Rend. **256** (1963) 3304.

[52] S. Rundqvist : Acta. Chem. Scand. **12** (1958) 658.

[53] N. Lundqvist and A. J. P. Myers : Ark. Phys. **20** (1961) 463.

[54] T. Moriya, H. Ino, F. E. Fujita and Y. Maeda : J. Phys. Soc. Jpn. **24** (1968) 60.

[55] H. Bernas, I. A. Campbell and R. Fruchart : J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) 17.

[56] M. Ron *et al.* : Phys. Letters **20** (1966) 481.

[57] L. J. E. Hoffer and E. M. Cohn : J. Amer. Chem. Soc. **81** (1959) 1576.

[58] H. Lipson and N. J. Petch : J. Iron Steel Inst. **142** (1940) 951.

[59] G. W. Wiener and J. A. Berger : J. Metals **7** (1955) 360.

[60] 近角 聡信 : 「強磁性体の物理」 (裳華房, 1994) (上) p.250.

[61] V. Ern and A. C. Switendick : Phys. Rev. **137** (1965) A 1928.

[62] R. E. Rundle : Acta. cryst. **1** (1948) 180.

[63] S. P. Denker : J. Less-Common Metals **14** (1968) 1.

[64] M. Griffel and J. W. Stout : J. Amer. Chem. Soc. **72** (1950) 4351.

[65] B. Guggenheim : J. appl. Phys. **34** (1963) 2482.

[66] J. W. Stout and G. Shulman : Phys. Rev. **118** (1960) 1136.

[67] R. A. Erickson : Phys. Rev. **90** (1953) 779.

[68] S. Chiba : J. Phys. Soc. Jpn. **15** (1960) 581.

[69] R. Fruchart, A. Roger and J. P. Senateur : J. appl. Phys. **40** (1969) 1250.

[70] A. J. P. Meyer and M. C. Cadeville : J. Phys. Soc. Jpn. **17** (1962) Suppl. (Proc. Int. Conf. Mag. Crys. Vol.1) 223.

[71] A. Gerard : Bull. Soc. Belg. Phys. **5** (1966) 5.

[72] R. E. Bailey and J. F. Duncan : Inorg. Chem. **6** (1966) 1444.

[73] R. M. Bozorth : *FERROMAGNETISM* (D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC., London, 1968) p.867.

[74] カリティ (松村源太郎 訳) : 「X線回折要論」, (アグネ,1976).

[75] 河村 直己 : 岡山大学 修士論文 (1996).

[76] R. L. Mössbauer : Z. Physik **151** (1958) 124.

[77] T. Sinjo, F. Itoh, H. Takaki, Y. Nakamura and N. Shikazono : J. Phys. Soc. Jpn. **19** (1964) 1252.

[78] F. Li, : Solid State Commun. **95** (1995) 753.

[79] S. N. Dolia, : J. Phys. Condens. Matter **3** (1991) 5393.

[80] R. G. Gupta and R. G. Mendiratta : J. appl. Phys. **48** (1977) 845.

[81] P. J. Murray and J. W. Linnett : J. Phys. Chem. Solids **37** (1976) 619.

[82] L. K. Leung, : Phys. Rev. **B8** (1973) 29.

[83] J. A. Victroreen : J. Appl. Phys. **19** (1948) 855.

[84] 小杉信博 : 放射光 **2** (1989) 1.

[85] L. A. Grunes : Phys. Rev. **B27** (1983) 2111.

[86] A. Bianconi, J. Garcia, M. Benfatto, A. Marcelli, C. R. Natoli, and M. F. Ruiz-Lopez : Phys. Rev. **B43** (1991) 6885.

[87] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky and H.Petersen : Phys. Rev. **B40** (1989) 5715.

[88] D. W. Fisher : J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 2455.

[89] R. Brydson, B. G. Williams, W. Engel, H. Sauer, E. Zeitler and J. M. Thomas : Solid State Commun. **64** (1987) 609.

[90] K. Tsutumi, O. Aita and K. Ichikawa : Phys. Rev. **B15** (1977) 4638.

[91] C. Sugiura, T. Mitsuishi and H. Maezawa : Phys. Rev. **B37** (1988) 10895.

[92] S. Yamamoto and H. Kitamura : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1989) 1834.

[93] T. Iwazumi, A. Koyama and Y. Sakurai : Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 1691.

[94] 菊田 惺志 : 「X 線回折・散乱技術(上)」 (東京大学出版会, 東京, 1992).

[95] S. Yamamoto, T. Shioya, S. Sakai and H. Kitamura : Rev. Sci. Instrum. **60** (1989) 1834.

[96] N. Kawamura, H. Maruyama, K. Kobayashi, I. Inoue and H. Yamazaki : J. PHYS. IV, FRANCE **7** (1997) C1-269.

[97] 下見 公人 : 岡山大学 修士論文 (1993).

[98] H. Sakurai, F. Itoh, H. Maruyama, A. Koizumi, K. Kobayashi, H. Yamazaki, Y. Tanji and H. Kawata : J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 459.

[99] 井上 出 : 岡山大学 修士論文 (1995).

[100] 竹内 寿 : 岡山大学 修士論文 (1997).

[101] G. B. Armen, T. Åberg, Kh. R. Karim, J. C. Levin, B. Crasemann, G. S. Brown, M. H. Chen and G. E. Ice : Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 182.

[102] Y. Ito, T. Mukoyama, S. Emura, M. Takahasi, S. Yoshikado and K. Omote : Phys. Rev. **A51** (1995) 303.

[103] S. Schaphorst, A. F. Kodre, J. R. Ruscheinski, B. Crasemann, T. Åberg and J. Tulkki : Phys. Rev. **A47** (1993) 1953.

[104] R. D. Deslattes, R. E. LaViila, M. H. Chen, Y. Azuma and G. S. Brown : Phys. Rev. **A27** (1983) 923.

[105] M. Deutsch and P. Kizler : Phys. Rev. **A45** (1992) 2112.

[106] E. Bernieri and E. Burattini : Phys. Rev. **A35** (1987) 3322.

[107] U. Kuetgens and J. Hormes : Phys. Rev. **A44** (1991) 264.

[108] K. Zhagn, E. A. Stern, J. J. Rehr and F. Ellis : Phys. Rev. **B44** (1991) 2030.

[109] A. Kodre, M. Hribar, I. Arčon, D. Glavič, R. Frahm and W. Drube : *Hamburger Synchrotronstrahlungslabor am Deutschen-Electronen Synchrotron Jahresbericht Report* (Hamburg Synchrotron radiation Laboratory at Germany-Electron Synchrotron Annual Report) (HASYLAB, Hamburg, 1989) p.215 [in German].

[110] R. Frahm, W. Drube, I. Arčon, D. Glavič-Cindro, M. Hribar and A. Kodre : *Proc. 2nd. European Conference on Progress in X-Ray Synchrotron Raditation Research, Rome, 1989*, ed. A. Balerna, E. Bernieri and S. Mobilio (Societa Italiana di Fizica, Bologna, 1990) p.129.

[111] E. Dartyge, A. Fontaine, Ch. Giorgetti, S. Pizzini, F. Baudelet, G. Krill, Ch. Brouder and J. -P. Kappler : Phys. Rev. **B61** (1992) 3155.

[112] T. Nakamura, S. Nanao, T. Iwazumi, K. Kobayashi, S. Kishimoto, D. Ohsawa, R. Katano and Y. Isozumi : J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **92** (1998) 261.

[113] H. W. Schnopper : Phys. Rev. **131** (1963) 2558.

[114] A. Filipponi, L. Ottaviano and T. A. Tyson : Phys. Rev. **A48** (1993) 2098.

[115] B. K. Agarwal : *X-Ray Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).

[116] R. J. Lad and V. E. Henrich : Phys. Rev. **B39** (1989) 13478

[117] J. Schwinger : Phys. Rev. **75** (1942) 1912.

[118] A. A. Sokolov and I. M. Ternov : *Synchrotron Radiation* (Pergamon Press, 1966).

[119] J. D. Jackson : *Classical Electrodynamics* (Wiley, 1965).

[120] S. Goto : *Private Communication.*

[121] 大柳宏之 編 : 「シンクロトロン放射光の基礎」 (丸善, 1996).

[122] H. Maruyama : *SPring-8 Annual Report* (1997) 91.

[123] M. Suzuki, N. Kawamura, S. Goto, M. Mizumaki, M. Kuribayashi, J. Kokubun, K. Horie, K. Hagiwara, K. Ishida, H. Maruyama and T. Ishikawa : *SPring-8 Annual Report* (1997) 235.

[124] H. Maruyama, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Itoh, K. Hirano, M. Kuribayashi, A. Kokubun and S. Goto : *SPring-8 Annual Report* (1997) 317.

[125] K. Hirano, T. Ishikawa and S. Kikuta : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **A336** (1993) 343.

[126] K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka and S. Kikuta : Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L407.

[127] T. Ishikawa, K. Hirano, K. Kanzaki and S. Kikuta : Rev. Sci. Instrum. **63** (1992) 1098.

[128] K. Hirano, K. Kanzaki, M. Mikami, M. Miura, K. Tamasaku, T. Ishikawa and S. Kikuta : J. Appl. Cryst. **25** (1992) 531.

[129] 鈴木 基寛 : SPring-8 利用者情報誌 (JASRI, 1998) Vol.3, No.6, p.40.

[130] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa : Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L1488.

[131] N. Kawamura, H. Maruyama, K. Kobayashi, S. Uemura, A. Urata and H. Yamazaki : J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) *to be published.*