

円二色性特集

軟 X 線内殻吸収磁気円二色性 —Co/Pt 人工格子とペロブスカイト Mn 酸化物の磁性研究—

小出 常晴

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所*

Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism —Studies of Co/Pt Superlattices and Perovskite Manganites—

Tsuneharu KOIDE

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science

Soft x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) in core-level absorption allows a separate, element-selective determination of the spin, orbital, and magnetic dipole moments of the $3d$ and $4f$ states, which predominate the magnetism of $3d$ transition-metal and rare-earth magnetic substances. The basic XMCD sum rules are described. Our recent XMCD studies with use of the sum rules are presented that approached the origin of perpendicular magnetic anisotropy (PMA) in Co/Pt superlattices and of colossal magnetoresistance (CMR) of perovskite manganites. We show that the strong interfacial d - d hybridization produces an enhanced perpendicular Co orbital moment, which causes PMA through the spin-orbit coupling. Clear evidence is presented for a close correlation between the magnetic moments, lattice distortions, and p - d hybridization in manganites, supporting the O $2p$ -hole polaron model.

1. 序

この約10年余りの間に磁気光学と磁性物理がほとんど時期を同じくし、シュトルム・ウント・ドラング (疾風怒濤) の時代を迎えた。

1975年に発表された Erskine と Stern の Ni $M_{2,3}$ 内殻磁気光学効果のパイオニア的理論の予言¹⁾から長い“冬眠”の時期が明け、'80年代後半から VUV~軟 X 線~X 線域の円偏光放射光の利用により、内殻励起磁気光学の飛躍的發展が始まった。光源の特性だけからユニークに決まる放射光固有の偏光特性は、内殻励起磁気円二色性 (XMCD = X-ray Magnetic Circular Dichroism) の実験^{2-7,13,14)}と理論研究⁸⁻¹⁴⁾を可能にし、従来の低エネルギー域 (赤外~可視~紫外) 磁気光学からは全く予想できなかった物理的知見を与える。この新しい手法は、磁性体を構成する各元素を特定し、かつ電子の軌道を選択したフェルミ準位 (E_F) 近傍のスピン依存電子状態・磁気状態の直接的情報を与える特徴と長所を有する。これは、光遷移の一電子内殻始状態がほぼ完全な原子的準位で十分に良く解っていること、内殻準位が元素に固有でかつ軌道に固有のエネルギーを有

すること、及び電気双極子 (E1) 遷移の選択則により特定の軌道を“狙い撃ち”して光励起できること、による。特に (広義の) 軟 X 線域に入る $3d$ 遷移金属 (TM) の $2p, 3p_{1/2, 3/2} \rightarrow 3d$ 内殻吸収、及び希土類金属 (RE) の $3d, 4d_{3/2, 5/2} \rightarrow 4f$ 内殻吸収の XMCD は、磁性の大部分を支配する E_F 近傍の $3d$ 又は $4f$ 準位のスピン、軌道、磁気双極子モーメントの分離決定を可能にする。

磁性物理学も飛躍的發展の時期を迎え、今や磁性物理学のルネッサンスとまで言われている。この大發展の第1原動力は、半導体産業で培われた超微細加工技術とその特性評価技術が磁性金属を含む人工格子や超薄膜の製作に応用され始めたことによる^{15,16)}。第2は、高温超伝導の発見に刺激されたペロブスカイト酸化物全体に対する実験的・理論的研究と高品質単結晶の製作技術の發展による¹⁷⁻¹⁹⁾。これら2つの流れは、当初は一見別々の發展方向に見えたが、研究の進展に伴い驚くべき共通性が現れ始めた。それは、従来の凝縮系物理で別個に扱われていたスピン相関 (磁性) と電荷移動 (電気伝導) が極めて密接に結びつき、さらに電子軌道や格子の自由度との結合も表舞台に登場し

* 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1
TEL 0298-64-5673 FAX 0298-64-2801 e-mail tkoide@ccpfmail.kek.jp

たことである。これは、従来の半導体物理・技術には電子固有のスピンが全く姿を現わさないと対照的である。故に、近年ではスピン(磁性)を積極的にエレクトロニクスに利用するという意味から、スピン(磁気)エレクトロニクスという表現が使われ始めている。

本稿は、この2つの磁性物理の発展に対応する最近の我々の XMCD 研究を提示する。

2. XMCD の軌道総和則とスピン総和則

XMCD の実験研究は、少なくとも $3d$ TM の内殻吸収 (XAS) を扱う限りにおいて、XMCD 総和則⁹⁻¹²⁾が検証されており²⁰⁾、その適用に尽きると筆者は考える。ただし、TM の less-than-half 系ではスピン総和則の適用に補正因子が必要であり²¹⁾、RE の less-than-half 系ではスピン総和則がもはや成立しないことが理論的に指摘されている^{22,23)}。また光電子 MCD と発光 MCD は本質的に多体効果であり興味深い、反面で光電子 MCD と発光 MCD から電子状態に関するどのような物理的情報が引き出せるのか、という実験家にとって重要な基本的問題が未解決である。本稿は内殻吸収 XMCD に限定する。

試料の z 軸と角度 θ をなす方向から円偏光を入射しよう(波数ベクトル $= \mathbf{k}$)。擬 2 次元人工格子ならば積層方向を z 軸に、バルク固体でも立方対称性 (O_h) からわずかでも歪んでいれば c 軸方向を z 軸に定義できる。磁場 B を \mathbf{k} に平行または反平行に印加する。磁場が十分に強ければ試料の磁化 M も θ 方向を向く(ただし人工格子のように磁気異方性の非常に強い系では 1 T 程度以下の弱い磁場では成立しない)。以下では、光子のヘリシティと $3d$ マジョリティスピンが平行と反平行の配置における吸収係数をそれぞれ μ_+ , μ_- とし、XMCD を $\Delta\mu = \mu_+ - \mu_-$ で定義する。この一般の場合の内殻吸収 XMCD の軌道総和則⁹⁾とスピン総和則¹⁰⁾は、角度 θ に依存し $p \rightarrow d$ 遷移に対して次のように書かれる^{6,12)}：

$$m_{\text{orb}}^0 = -2/3 \cdot [\Delta I_{L_3} + \Delta I_{L_2}]^0 \cdot n_h \cdot \mu_B / [I_{L_3} + I_{L_2}], \quad (1)$$

$$m_{\text{spin}} - 7m_T^0 = -[\Delta I_{L_3} - 2 \cdot \Delta I_{L_2}]^0 \cdot n_h \cdot \mu_B / [I_{L_3} + I_{L_2}]. \quad (2)$$

ここに、 n_h は d 軌道の正孔数、 $m_{\text{orb}}^0 = -\langle L_{\theta} \rangle \cdot \mu_B / \hbar$ は軌道磁気モーメント、 $m_{\text{spin}} = -2\langle S \rangle \cdot \mu_B / \hbar$ はスピン磁気モーメント、及び $m_T^0 = \langle T_{\theta} \rangle \cdot \mu_B / \hbar$ であり、 $\langle T_{\theta} \rangle$ は磁気双極子演算子 $T = \sum_i (\mathbf{s}_i - 3\mathbf{r}_i(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}_i) / r_i^2)$ の期待値である¹⁰⁾。ここでは、表示の簡単のため L_2 と L_3 吸収端の XAS ($= (\mu_+ + \mu_-) / 2$) と XMCD ($\Delta\mu = \mu_+ - \mu_-$) の積分強度を、それぞれ I_{L_2} , I_{L_3} , ΔI_{L_2} , ΔI_{L_3} と略記した。また、理論的にスピン・軌道 (SO) 相互作用の 2 次のオーダーで現れると予測される極めて小さな m_{spin} の異方性は無視した。(2) 式右辺の分子における第 2 項の係数 2 は $2p$ 内殻準位の多重度と関係する。一般の場合にこの係数は、内殻準位の軌道角運動量子数を c とする時に $(c+1)/c$ である¹⁰⁾。従

って、 $c=0$ である s 内殻の場合にはこの係数が意味を失い、スピン総和則は破綻する。これは、一電子描像の範囲で考える限り、例えば Fe K ($1s \rightarrow 4p$) XMCD の起源を説明できないことを数学的に示す。

Stöhr と König によれば、 d 軌道に対して次の非常に簡単だが重要な角度平均の関係式が成り立つ¹²⁾：

$$\langle T_x \rangle + \langle T_y \rangle + \langle T_z \rangle = 0. \quad (3)$$

従って(2)式を $\theta = x, y, z$ について角度平均すれば $m_T^0 \propto \langle T_{\theta} \rangle$ の項は打ち消して 0 になり、

$$m_{\text{spin}} = -1/3 \cdot \sum_{\theta=x,y,z} [\Delta I_{L_3} - 2 \cdot \Delta I_{L_2}]^0 \cdot n_h \cdot \mu_B / [I_{L_3} + I_{L_2}]. \quad (4)$$

より m_{spin} が直接に求められる。粉末試料や多結晶試料では、試料が自発的に角度平均を行うから(4)式が適用でき、 $m_T^0 \propto \langle T_{\theta} \rangle$ 項に関する心配は無用である。我々は 4 節

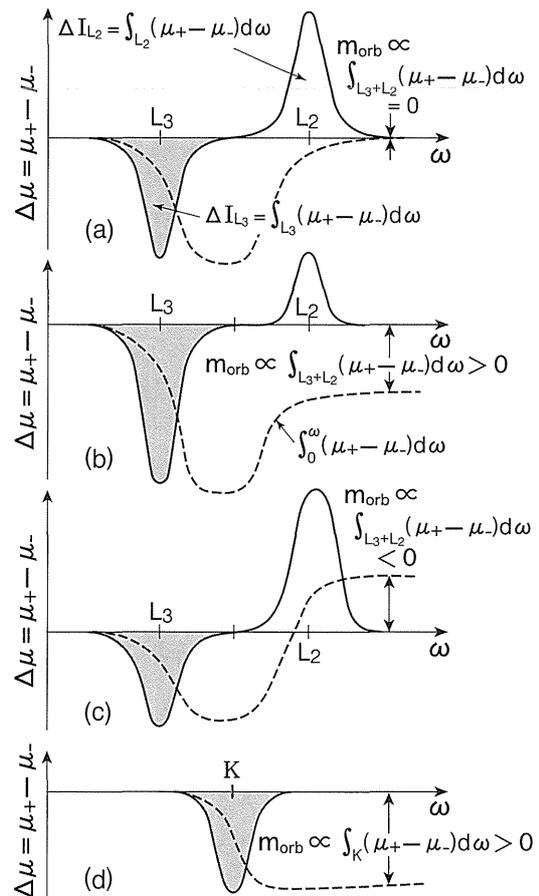


Figure 1. Schematic diagram of TM $L_{2,3}$ and O K -edge XMCD and their energy integrals.

(a) $m_{\text{orb}}(\text{TM}) = 0$ expected for the $3d^5$ high-spin state. (b) $m_{\text{orb}}(\text{TM}) > 0$ with the definition $m_{\text{spin}}(\text{TM}) > 0$ expected for more-than-half d electron systems. (c) $m_{\text{orb}}(\text{TM}) < 0$ expected for less-than-half d electron systems. (d) O K -edge XMCD directly reflecting $m_{\text{orb}}(\text{O})$.

で躊躇せずにこれを用いる。

上記の総和則を概念的に **Fig. 1(a) (b) (c) (d)** に示す。(4)式の右辺分子第2項の係数2を別にすれば、右辺の分子はほぼ XMCD 絶対積分強度であり、それが m_{spin} に比例すると見なすことができる。遷移金属の more-than-half 系では m_{orb} と m_{spin} は平行 (**Fig. 1(b)**) であり、less-than-half 系では反平行 (**Fig. 1(c)**) であることは、XMCD 積分の終端値が負か正かで簡単に判別することができる。さらに我々は $2p$ 内殻正孔の SO 分裂を少しずつ減少させ、最終的に $2p$ 内殻準位を $1s$ 内殻準位に、かつ $3d$ 軌道を $2p$ 軌道に置き換える思考実験を行おう。SO=0 の極限では、軌道総和則(1)により XMCD は軌道モーメントのみの寄与となり一本の XMCD 線が残る (**Fig. 1(d)**)。これは、4 節で扱う O K 内殻 XMCD が O $2p$ 準位の軌道磁気モーメントのみを直接に反映することを意味する。

我々は、(1)~(3)式より、さらに本質的に異方性がある場合に m_{spin} , m_{orb}^{\perp} , $m_{\text{orb}}^{\parallel}$, m_T^{\perp} , m_T^{\parallel} の分離決定まで進むことができるが、その研究の紹介^{6,24)}は別の機会に譲る。

3. 磁性金属人工格子の垂直磁気異方性の研究

Figure 2 に示すように、(Fe, Co)/(Pd, Pt) 人工格子において磁性層を数原子層 (ML) 程度まで薄くすると、磁気モーメントが面垂直方向を向く (**Fig. 2(b)**) 垂直磁気異方性 (PMA=Perpendicular Magnetic Anisotropy) が見出された²⁵⁾。磁気記録素子に应用する場合は明らかに PMA が有利であり、应用上からも重要である。磁気モーメントが面垂直方向に揃うと、スピン・スピン双極子相互作用エネルギーを損することは明らかであり、通常は必ず **Fig. 2(a)** のように面内磁気異方性になる。従って、PMA が出現するためには、このエネルギーの損に打ち勝つエネルギーの得がなければならない。その物理的起源が何か? この問題に関しては、Weller ら⁶⁾ が角度依存 MCXD の実験から m_{orb} の異方性を測定し、磁気異方性が m_{orb} の異方性に起因するという Bruno の理論的予言^{26,27)} を実証した。しかし、まだ PMA に関して重要な問題が残されている。それは、 m_{orb} の異方性、特に m_{orb}^{\perp} 増大のメ

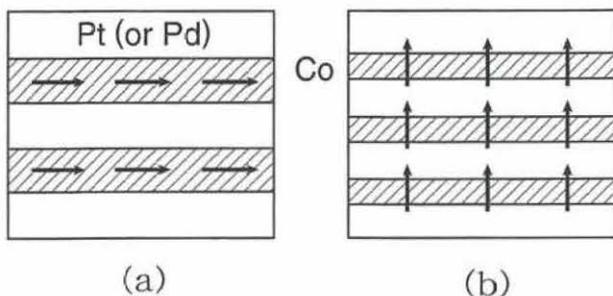


Figure 2. (a) In-plane magnetic anisotropy and (b) perpendicular magnetic anisotropy in magnetic superlattices.

カニズムが何か、である。Weller らの実験⁶⁾は Co $L_{2,3}$ 吸収端だけを観測したので、このメカニズムまでは解らない。この問題は、我々の Co/Pt 人工格子に関する研究²⁸⁾で、Co と Pt 両方の内殻 XMCD を測定することにより明らかにされた。

Figure 3 に Co(t_{Co})/Pt(7.5 ML) 人工格子の Co $M_{2,3}$ と Pt $N_{6,7}$ ($4f_{5/2,7/2} \rightarrow 5d$), $O_{2,3}$ ($5p_{1/2,3/2} \rightarrow 5d$) 内殻 XMCD の t_{Co} 依存性を示す²⁸⁾。ヘリカルアンジュレーター円偏光を用いて垂直入射光反射法で測定が行われた。さらに他のビームラインも利用して広範囲 (4~100 eV) の反射率を測定した。反射率と反射 XMCD ($\Delta R/R$) をクラマース・クローニヒ変換し、吸収 XMCD に比例する誘電率の非対角成分の実数部 ϵ_{xy}^i と無偏光吸収係数を示す対角成分の虚数部 ϵ_{xx}^i が求められた。Co に関して解ることは、Co $M_{2,3}$ の負の大きい XMCD ピークに続く高エネルギー側の正のピークが、 t_{Co} の減少に伴って消えること (非対称度の増大) である。これは軌道総和則(1)により、 m_{orb}^{\perp} が t_{Co} の減少に伴って増大することを示唆する。Pt の $N_{6,7}$ と $O_{2,3}$ 吸収端にも明瞭な XMCD が観測された。金属 Pt

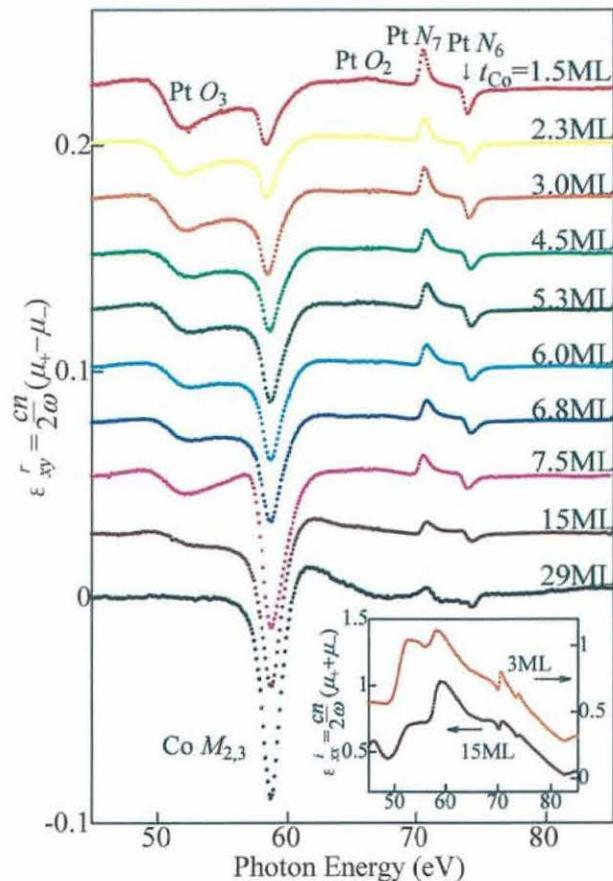


Figure 3. Absorption MCXD spectra of Co(t_{Co})/Pt(7.5 ML) multilayers around the Co $M_{2,3}$ and Pt $N_{6,7}$ and $O_{2,3}$ edges deduced from reflection MCXD and reflectivity spectra by the Kramers-Kronig analysis. Correction for P_C was made. The inset displays the normal absorption for $t_{\text{Co}}=3$ and 15 ML.

は元来非磁性であるから、これは Co/Pt 界面での軌道混成によって、Pt が磁気偏極していることを明瞭に示す。 $O_{2,3}$ 吸収は $M_{2,3}$ 吸収と同じ $p \rightarrow d$ 遷移である。従って Pt O_3 吸収端で負、 O_2 吸収端で正の XMCD は Co $M_{3,2}$ 吸収端の負正の XMCD と同符号であり、Pt の誘起磁気モーメントと Co 磁気モーメントは強磁性 (FM) カップリングであることも解る。さらに、 $4f_{5/2,7/2} \rightarrow 5d$ 遷移を Fig. 1 と同様のモデルで考察すると、 $f \rightarrow d$ 遷移と $p \rightarrow d$ 遷移の XMCD は逆符号である。Figure 3 の Pt $N_{6,7}$ XMCD は、Pt $O_{2,3}$ と Co $M_{2,3}$ XMCD と逆符号であり、上記の FM カップリングをさらに実証する。Pt $O_{2,3}$ XMCD の正負の非対称度は非常に大きい。Pt $N_{6,7}$ XMCD は $O_{2,3}$ XMCD 程ではないが、正負の非対称性を示す。軌道総和則(1)により、これは $m_{orb}(Pt)$ が $m_{tot}(Pt)$ に大きく寄与していることを示す²⁸⁾。XMCD に比例する e_{xy}^* だけを見ると、Pt $N_{6,7}$ と $O_{2,3}$ の XMCD の非対称度が大きく異なり一見矛盾するように思われるが、軌道総和則(1)は XAS 積分で規格化することを考慮すれば決して矛盾ではない。

Figure 3 の最も興味深い点は、Pt 吸収端 XMCD が $t_{Co} = 1.5\text{--}2.3$ ML の最も薄い領域まで存在し続けることである。Pt の磁気モーメントは界面での Co $3d$ -Pt $5d$ 軌道混成から生じているから、この混成に寄与する Co $3d$ 原子

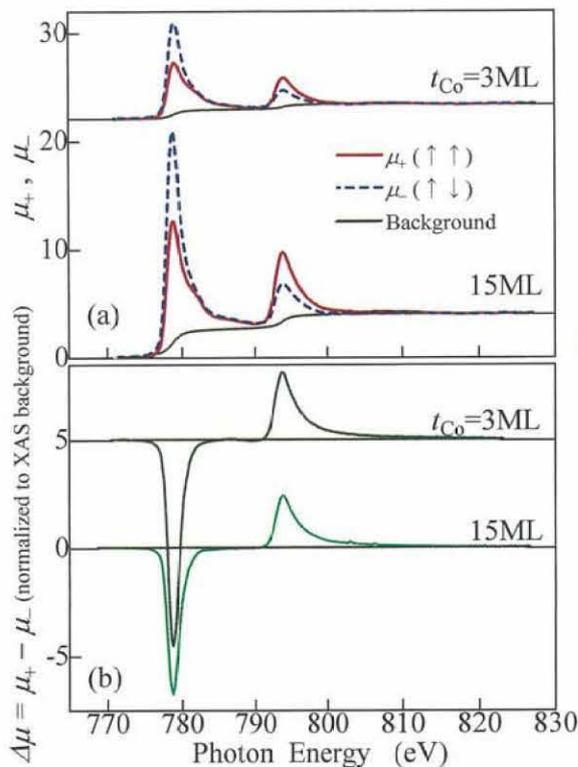


Figure 4. (a) Polarization-dependent XAS spectra of $Co(t_{Co})/Pt(7.5\text{ ML})$ multilayers for $t_{Co} = 3$ and 15 ML around the Co $L_{2,3}$ edges. The thin solid curve denotes the averaged XAS background. (b) Co $L_{2,3}$ MCXD spectra normalized by the edge jump above 820 eV in XAS of Fig. (a).

の影響が Co 層内の内部にまで及んでいるならば、Co 層を薄くした極限では Pt 吸収端 XMCD は減少するはずである。実験データはそうになっていない。この結果は、少なくとも Co 層に関しては、Co $3d$ -Pt $5d$ 軌道混成に関与する Co 原子は界面近傍に局在していることを明瞭に示す²⁸⁾。

Figure 4 は $t_{Co} = 3$ ML と 15 ML に対する代表的直入射 Co $L_{2,3}$ XAS と XMCD を示す²⁸⁾。細い実線で示した 2 段階ステップバックグラウンドを差し引き、XAS と XMCD の積分を実行した。他の t_{Co} に対するデータも含め、軌道総和則(1)を適用して $m_{orb}^{\perp}(t_{Co})$ を求めた結果を Fig. 5 の赤丸で示す。 $m_{orb}^{\perp}(t_{Co})$ は $t_{Co} \approx 6\text{--}8$ ML で極小値を取り、 t_{Co} がそれより減少すると急激に増大し、 t_{Co} がそれより増加するとゆっくり増大する。この不思議な結果は従来の XMCD 研究で観測されなかったものである。Au/Co/Au(111)系⁶⁾や Co/Cu(100)系⁷⁾での結果とは明らかに異なり、実験データは単純な 1 本の $1/t_{Co}$ 則 (破線) に全く合わない。このパズルの解答は Fig. 5 の挿入図に示される。fcc Pt(111) 基板上に Co 層を積層する時に、初めは同じ fcc Co が成長するが、 $t_{crit} \approx 6\text{--}8$ ML を境にして fcc Co \rightarrow hcp Co の構造相転移が起こり、かつバルク fcc Co と hcp Co に対し $m_{orb}(fcc\text{ Co}) < m_{orb}(hcp\text{ Co})$ と考えれば、この不思議な現象が合理的に理解できる²⁸⁾。

この fcc Co \rightarrow hcp Co 構造相転移に伴い、元々 fcc だった Co 層までも hcp Co に転移するのでないことは、我々の Kerr 効果の実験 (Fig. 6(a)) と以下の簡単な議論から証明される。可視域 (~ 3 eV) の fcc Co 1 層当りの Kerr 回転角を A, hcp Co 1 層当りの Kerr 回転角を B, Pt 層全体の Kerr 回転角を C とする。もし $t_{crit} \approx 6\text{--}8$ ML で構造相転移が起こる際に、元々 fcc だった Co 層も hcp Co に転移するならば、 $t_{Co} \leq t_{crit}$ で $\theta_K(t_{Co}) = A \cdot t_{Co} + C$, t_{Co}

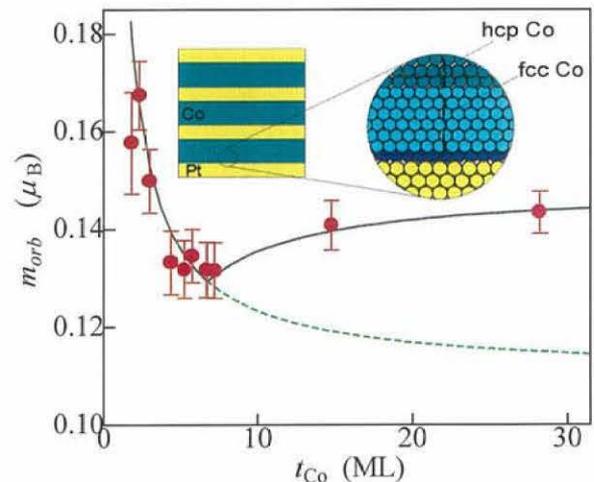


Figure 5. Orbital magnetic moment of Co perpendicular to the film plane as determined from the MCXD and XAS spectra of Fig. 4 using the MCXD orbital sum rule. The solid curve represents a fit to the data based on the model shown in the inset. The dashed curve denotes an extrapolation for a supposed case of all fcc Co layers.

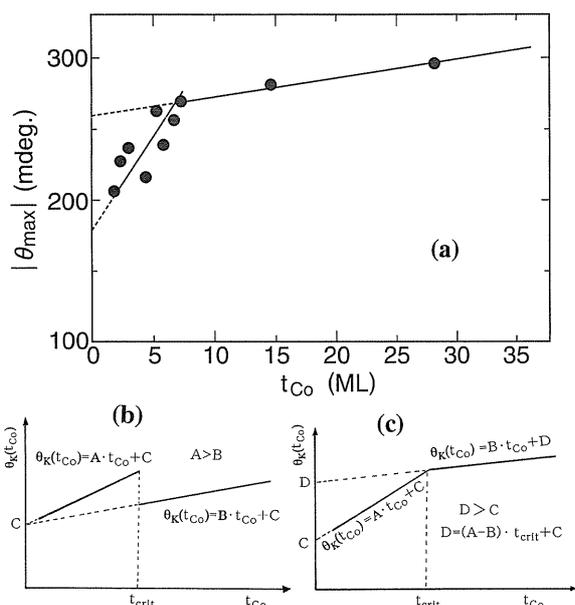


Figure 6. (a) Experimental t_{Co} dependence of the maximum of Kerr rotation angle (θ_K) of Co(t_{Co})/Pt(7.5 ML) multilayers. The solid and dashed lines are guides to the eye.

(b) $\theta_K(t_{\text{Co}})$ expected for the case in which fcc Co layers are changed into hcp Co on structural phase transition from fcc Co to hcp Co with increasing t_{Co} . (c) $\theta_K(t_{\text{Co}})$ expected for the case in which fcc Co is maintained on phase transition from fcc Co to hcp Co.

$\geq t_{\text{crit}}$ では $\theta_K(t_{\text{Co}}) = B \cdot t_{\text{Co}} + C$ である。このエネルギー域では $A > B$ が解っているから、 $\theta_K(t_{\text{Co}})$ は Fig. 6(b) のように、 $\theta_K(t_{\text{Co}})$ は $t_{\text{Co}} = t_{\text{crit}}$ で不連続かつ $t_{\text{Co}} \rightarrow 0$ への外挿値は一致すべし。これに対し、構造相転移に際して fcc Co が保存されるならば、 $t_{\text{Co}} \leq t_{\text{crit}}$ で $\theta_K(t_{\text{Co}}) = A \cdot t_{\text{Co}} + C$ 、 $t_{\text{Co}} \geq t_{\text{crit}}$ では $\theta_K(t_{\text{Co}}) = A \cdot t_{\text{crit}} + B(t_{\text{Co}} - t_{\text{crit}}) + C = B \cdot t_{\text{Co}} + D$ である。ここに $D = (A - B) \cdot t_{\text{crit}} + C$ と置いた。 $A > B$ であるから $D > C$ 。故に、 $\theta_K(t_{\text{Co}})$ は $t_{\text{Co}} = t_{\text{crit}}$ で連続かつ $t_{\text{Co}} \rightarrow 0$ への外挿値は異なるべし (Fig. 6(c))。実験結果 (Fig. 6(a)) は、Fig. 6(c) と一致する。故に fcc Co 層は保存される。

さて m_{orb}^{\perp} 増大は界面 Co 1 層で生じており、 $t_{\text{crit}} \approx 7$ ML で fcc Co \rightarrow hcp Co 構造相転移が起こる、という最も単純なモデル (Fig. 5 挿入図) を取る。バルク Co の m_{orb} (fcc) と m_{orb} (hcp)、及び界面 Co の増大分 Δm_{orb} をパラメーターとしてベストフィットした結果が Fig. 5 の実線である²⁸⁾。構造相転移が起こらず fcc Co のままと仮定した場合を破線で示すが、実験と全く合わない。これより $m_{\text{orb}}(\text{fcc}) = (0.110 \pm 0.01) \mu_B/\text{Co atom}$ 、 $m_{\text{orb}}(\text{hcp}) = (0.148 \pm 0.005) \mu_B/\text{Co atom}$ 、 $\Delta m_{\text{orb}} = (0.064 \pm 0.01) \mu_B/\text{Co atom}$ と決定された²⁸⁾。この研究以前に LSDA 計算²⁹⁾ は $m_{\text{orb}}(\text{fcc}) < m_{\text{orb}}(\text{hcp})$ を予言していたが、この実験によりそれが実証され、 $m_{\text{orb}}(\text{fcc})$ の値も初めて決定された。Figure 5 挿入図の単純なモデル解析 (実線) が実験データを良く再現できることは、 $m_{\text{orb}}^{\perp}(t_{\text{Co}})$ 増大が界面に局在

していることを示すものであり、Fig. 3 の Pt 吸収端 XMCD の結果とも一致する。 $m_{\text{orb}}^{\perp} \approx m_{\text{orb}}(\text{fcc})$ と近似し、SO 相互作用から生ずる磁気異方性エネルギーに対する Bruno の式²⁷⁾ $\Delta E_{\text{SO}} \approx -G/H \cdot \xi_{3d}/4\mu_B \cdot (m_{\text{orb}}^{\perp} - m_{\text{orb}}^{\parallel})$ と $G/H \approx 0.2$ を用いて、磁気異方性エネルギーを計算すると、 $t_{\text{Co}} \leq 2-5$ ML に対しては $\Delta E_{\text{SO}} \approx -(2.3-1.0) \times 10^{-4}$ eV/atom である。他方、面内磁気異方性に導くスピン・スピン双極子相互作用エネルギーは、Co 1 原子当たり $2\pi M_{\text{S}}^2 \approx +0.9 \times 10^{-4}$ eV/atom である。従って $t_{\text{Co}} \leq 2-5$ ML では $|\Delta E_{\text{SO}}| > 2\pi M_{\text{S}}^2$ であり、PMA が出現し得る。さらにこの人工格子試料に対する磁気トルク測定より、 $t_{\text{Co}} \leq 5$ ML で PMA が出現し $t_{\text{Co}} \geq 7$ ML で面内異方性であることが直接に確認され、XMCD の結果と良く一致する²⁸⁾。このモデルでは、 $m_{\text{orb}}^{\perp} \approx m_{\text{orb}}(\text{fcc}) < m_{\text{orb}}(\text{hcp})$ も PMA に寄与することに注目されたい。この PMA 出現のシナリオは、 m_{spin} より 1 桁も小さい m_{orb} が格子の強い異方性を感じて面垂直方向を“向きたがり”、SO 相互作用を通じて m_{spin} を自分と同じ面垂直方向に“引っ張る”という直感的描像である (スピン自身では空間の特定方向を選ぶ能力はない)。

界面 $m_{\text{orb}}^{\perp}(\text{Co})$ 増大の物理的起源を考察しよう。Co 3d マジョリティスピンの大部分は E_F 以下にあるから Co マイノリティスピンのみを考える。人工格子面に垂直方向を z 軸にとり、面内スピン量子化軸を x 軸に選ぶ。まず、界面での 3d-5d 混成は、界面 Co 原子に対する実効的な一軸性結晶場と見なすことができることに着目する。SO 相互作用ハミルトニアン $H_{\text{SO}} = \xi_{3d} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$ による m_{orb} のうち、 $\langle d_{xy} | H_{\text{SO}} | d_{x^2-y^2} \rangle$ と $\langle d_{xz} | H_{\text{SO}} | d_{yz} \rangle$ が m_{orb}^{\perp} を生ずる (H_{SO} は逆向きスピン間にも 0 でない行列要素を持つが、ここではそれを無視する)。第一に、一軸性結晶場により d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$ 状態の一方が E_F 以下にあり他方が E_F より上に位置し、かつそのエネルギー差がバルクでの値より小さい、という状況が生ずれば m_{orb}^{\perp} は増大する。第 2 のもっと重要なメカニズムは、 d_{xz} と d_{yz} 状態は 2 次元ブリュアンゾーン内の対称性の高い点では縮退しており、 H_{SO} によって $|m_l = +1\rangle$ と $|m_l = -1\rangle$ の状態に分裂することである。そのエネルギー差は $\xi_{3d} \approx 70$ meV であり、各々の準位の m_{orb} は $\pm 1 \mu_B$ である。これは ξ_{3d} の 0 次の効果である点が重要である。この 2 つの準位の占有確率の比 (ポルツマン因子) は室温で $\exp(-\xi_{3d}/k_B T) \approx 0.07$ である。従って、3d-5d 混成による実効的一軸性結晶場が適当な強さで、 $d_{xz, yz}$ 状態が対称性の高い (状態密度の高い) 点において E_F すれすれ (厳密には E_F から $\sim \xi_{3d}/2$ 以内) に位置すれば、非常に大きな m_{orb}^{\perp} が出るはずである。このメカニズムはあまりにも偶然性が大きすぎて一見とても現実には起こりそうにない。しかし Co/Pd 人工格子の \bar{M} 点ではそのような状況が生ずることが理論計算³⁰⁾ によって予測されていた。これら 2 つの状況とも一軸性結晶場と E_F の位置が丁度適当な値をとる場合に限って実現し得る。これは、人工格子における振動層間交換カップリングが 3d、

4d, 5d 遷移金属に普遍的に見られるのに対し, 強いPMAが極めて限られた磁性/非磁性金属の組み合わせと(111)の特定面方位においてのみ出現することも説明する²⁸⁾。

最後に, Ptの磁気モーメント, 特に $m_{\text{orb}}(\text{Pt})$ はPMAにどのような寄与をするのだろうか? SO相互作用はon-siteでのみ働くから $m_{\text{orb}}^{\perp}(\text{Co})$ がSO相互作用で $m_{\text{spin}}(\text{Co})$ を直接“引っ張る”のと同じ考えでは全くダメである。この問題はまだ完全に解決されていないが, 現時点では以下のように理解される。 $m_{\text{spin}}(\text{Pt})$ と $m_{\text{spin}}(\text{Co})$ は界面を介して強くFMカップリングしている。同一Pt原子上では $m_{\text{spin}}(\text{Pt})$ と $m_{\text{orb}}(\text{Pt})$ はSO相互作用によってカップリングしている。従って, もしも $m_{\text{orb}}^{\perp}(\text{Pt}) \gg m_{\text{orb}}^{\parallel}(\text{Pt})$ ならば, on-siteのSO相互作用とinter-siteのFM相互作用の2段カップリングを通じて $m_{\text{orb}}^{\perp}(\text{Pt})$ は $m_{\text{spin}}(\text{Co})$ を面垂直方向に向け, PMAに寄与するだろう。しかし, この考えはまだ実験的に検証されていない。

4. ペロブスカイト Mn 酸化物の研究

$\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R=La, Pr, Nd; A=Ca, Sr, Ba) で表される正孔をドーブしたペロブスカイト型 Mn 酸化物は, 電子のスピン, 電荷, 軌道及び格子の自由度の強い相関と競合に起因する多くの興味深い現象を示す。既に膨大な研究が行われたので, その著しい特徴のみを要約する¹⁷⁻¹⁹⁾。(1) T-x 相図は極めてバラエティに富んでおり, 磁場, 電場, 光, 応力, X線等の弱い外部摂動によって各相間の転移が容易に起こる。(2)キュリー温度 (T_C) 近傍において, 外部磁場を印加すると電気抵抗が何桁も変化する超巨大磁気抵抗 (CMR=Colossal Magneto Resistance) が観測される。この現象は応用への大きな可能性を秘めている。(3) R と A の組合せや正孔濃度 (x) を変えることにより自在に物性を制御することができる。(4) x と T のある領域で, 電荷整列や軌道整列の現象が起こる。電荷整列した反強磁性絶縁体 (AFMI) 相は, ~数 T 程度の外部磁場で融解し, 強磁性金属 (FMM) 相へ転移する。(5) $0.2 \leq x \leq 0.5$ の低温側 FMM 相 (強磁性と金属性の同時出現) は, 2重交換 (DE=Double Exchange) 相互作用で説明されている。

我々は最近, 正孔濃度を $0 \leq x \leq 0.8$ の広い範囲に渡って変化させた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ の Mn $L_{2,3}$ 内殻及び O K 内殻 XMCD を詳細に調べた³¹⁾。研究の動機と目的は次の4点である。(i) $0.2 \leq x \leq 0.5$ の FMM 相を説明する Zener の 2重交換 (DE) モデル³²⁾は, $\text{O}^{2-}2p^6$ 閉殻イオンを仮定するアクロバティックな描像だ。もっと単純に Mn^{3+} , Mn^{4+} と O^{2-} イオンの $3d-2p$ 軌道混成で O 2p 準位に初めから磁気偏極した正孔があればもっと合理的ではないか? (ii) $x=0$ の LaMnO_3 は反強磁性モット絶縁体 (AFMI) である。DE 機構は正孔ドーブにより AFMI \rightarrow FMM 相転移を予測するが, 実際には $0 < x \leq 0.15$ の狭いドーブ領域に強磁性絶縁体 (FMI) 相が存在する。これは単純な DE モ

デルで説明できない。この未知の要因は何か? (iii) 格子歪みの重要性が最近指摘され³³⁾, 既に膨大な研究が行われた¹⁷⁻¹⁹⁾。 $T > T_C$ ではポーラロン形成の証拠が増えつつあるが, $T < T_C$ でポーラロンが形成されるかどうかは不明である。(iv) LaMnO_3 は磁気的には A 型-AFMI と言われているが, 2種類の格子歪みにより $H \propto \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ の Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用³⁴⁾が働くため c 軸に極めて小さな FM 成分が残り, これが磁気光学効果を生じ得ることが Solovyev によって予言された³⁵⁾。しかしまだ実験的に検証されていない。これらを XMCD で検証すべし。

実験は, 多結晶試料に対し SQUID で磁化測定を行い, ヘリカルアンジュレーター円偏光及び偏向電磁石部軌道面上下方向の円偏光を利用して, Mn $L_{2,3}$ と O K 内殻 XMCD を光電子全収量 (TEY) 法で測定した。蛍光全収量法はバルク敏感な長所があるが, 2次光学過程のため吸収係数に比例せず XMCD 総和則が適用出来ないので, 我々は採用しない。 LaMnO_3 以外の全ての試料に対しては, キュリー温度 T_C (又はネール温度 T_N) より十分に低い温度 $T=20$ K と 90 K で測定した。 LaMnO_3 だけは, その $T_N \cong 135$ K より僅かに低い AFMI 相の $T=100.0 \pm \Delta T$ K に設定した。この温度の選択と安定度 ($\Delta T < 0.1$ K) は決定的に重要である。何故ならば, LaMnO_3 の電気抵抗は温度低下に伴い指数関数的に増大¹⁷⁻¹⁹⁾するから, あまり低温にすると TEY 法では XAS が全く検出できない。さらに, 極めて僅かの温度変化 (ΔT) でも TEY 法で検出する XAS 強度の変化を生ずるからである。我々は温度コントローラーの検出限界 (0.1 K) 以下の安定度を達成して初めて後述の結果を得ることができた。各測定の前にダイヤモンドやすりで試料表面を清浄化し, $\sim 8 \times 10^{-11}$ – 3×10^{-10} Torr の超高真空下で測定した。正孔ドーブしたペロブスカイト酸化物の表面は非常に不安定であり, この極めて良い真空が必須条件である。磁場強度は $B = \pm 1$ – 3 T である。

Figures 7(a)–(f) に $B = \pm 2$ T の磁場で測定した Mn $L_{2,3}$ 内殻 XAS と XMCD の結果を示す³¹⁾。Figures 7(b) (d) (f) の破線は XMCD のエネルギー積分である。 $x=0$ ($\delta=0.06$) 及び $0.1 \leq x \leq 0.5$ の FMI 相と FMM 相の全領域で大きな XMCD が観測された。第1の注目点は, Mn $L_{2,3}$ XMCD は FMM 相と FMI 相で大差がないことである。第2点は, LaMnO_3 にわずか 6% の過剰酸素導入により大きな XMCD を示す FMI 相が現れることであり, これは O 原子がこの系の磁性に大きく影響することを示唆する。最も興味深いことは, AFMI 相と言われている LaMnO_3 と $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ でも, FMM 相の 1/7~1/10 程度だが明瞭な $L_{2,3}$ XMCD が観測されたことである。これは, 小さいながらも FM 成分が存在することを示し, Solovyev の予言³⁵⁾を初めて実証した。それでは $x=0.8$ の FM 成分は何か? それに対する解答は後述する。全ての

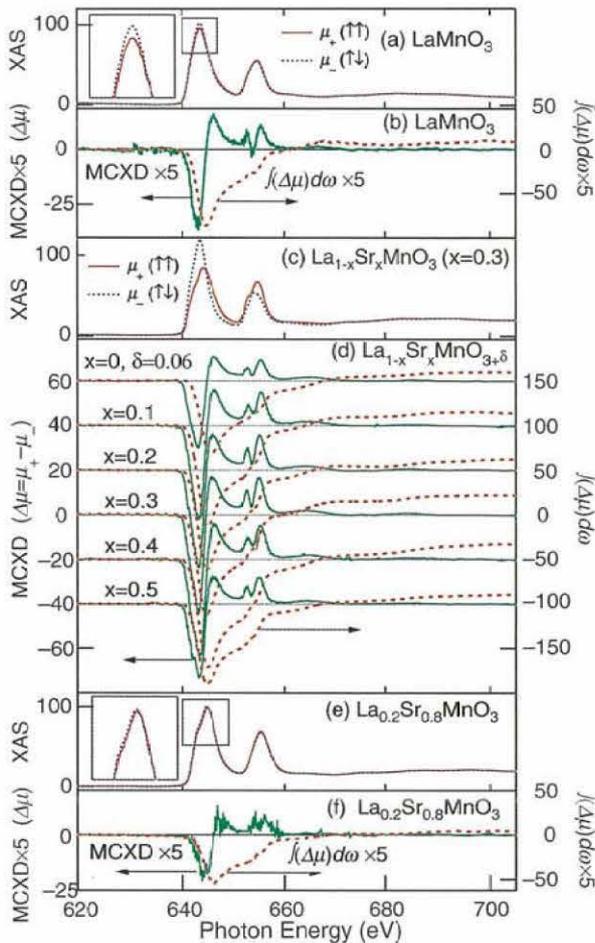


Figure 7. (a) (c) (e) Polarization-dependent Mn $L_{2,3}$ XAS spectra of (a) AFMI LaMnO_3 , (c) FMM $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$), and (e) AFMI $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$. The insets in (a) and (e) show the expanded L_3 peak spectra.

(b) (d) (f) Mn $L_{2,3}$ MCXD spectra and their energy integrals of (b) LaMnO_3 , (d) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$; $x=0.0$ with $\delta=0.06$), and (f) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$. 5-times expanded spectra are shown in (b) and (f). $B=2T$ in all spectra. $T=100.0\text{ K}$ in (a) and (b) and $T=20\text{ K}$ in others. Correction for P_C was made.

$\int_{L_3+L_2} (\Delta\mu) d\omega$ の終端値が正であるから、軌道総和則(1)より $m_{\text{orb}}(\text{Mn}) < 0$ であり $m_{\text{spin}}(\text{Mn}) > 0$ と反平行である。これはこの物質が less-than-half $3d$ 系であることと合致する (Fig. 1(c)を参照)。

Figure 8(a) (b) に O K 内殻 XAS と XMCD を示す³¹⁾。すべての試料における O K XAS ピークは、 $\text{O } 2p$ 準位に正孔が存在することを明瞭に示す。FMM 相 ($0.2 \leq x \leq 0.5$) では大きな O K XMCD が観測されたが、FMM \rightarrow FMI 転移 ($x \sim 0.15$) に伴って O K XMCD は急激に減少する。これは Mn $L_{2,3}$ XMCD が FMM \rightarrow FMI 転移で大きな変化がないのと対照的である。この結果は $\text{O } 2p$ 正孔の軌道偏極が FMM \rightarrow FMI 転移に重要な役を演ずることを強く示唆する。また $\int_K (\Delta\mu) d\omega$ の符号から $m_{\text{orb}}(\text{O}) > 0$ であり (Fig. 1(d)を参照), $m_{\text{orb}}(\text{Mn}) < 0$ と反平行で $m_{\text{spin}}(\text{Mn}) > 0$ と平行である。

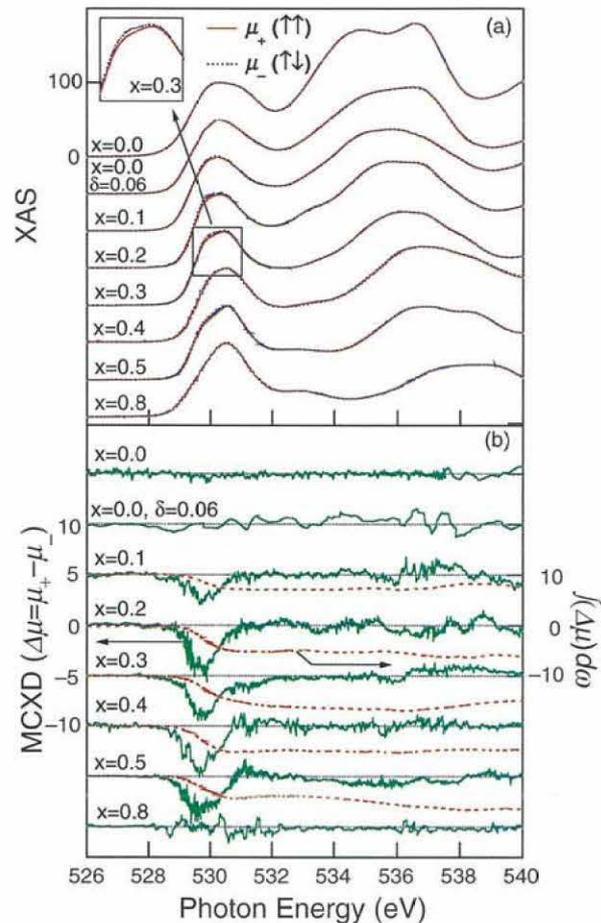


Figure 8. (a) Polarization-dependent O K XAS spectra of LaMnO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$; $x=0.0$ with $\delta=0.06$). The inset shows the expanded spectra at the first peak for $x=0.3$. (b) O K MCXD spectra and their energy integrals of LaMnO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. Both B and T are the same as in Fig. 7.

我々は、まず n_h の情報を必要とせず XMCD 積分だけから決定できる Mn の $|m_{\text{orb}}|/m_{\text{spin}}$ を求めた。 $m_{\text{spin}}(x)$ の x 依存性は $m_{\text{orb}}(x)$ のそれより小さいと予測されるからである。その結果を Fig. 9(a) に示す。次に Fig. 7 と Fig. 8 の結果から $\text{O } 2p \rightarrow \text{Mn } 3d$ 電荷移動が大きいことが判明したから、 LaMnO_3 ($x=0$) と SrMnO_3 ($x=1$) に対する n_{3d} の計算値³⁶⁾ と、その内挿式 $n_{3d}(x) = (4 + \Delta n_{3d}) \cdot (1-x) + (3 + \Delta n'_{3d}) \cdot x$ を用いて総和則(1)(4)を適用した (我々の実験では多結晶試料を用いたから試料自身が角度平均を行う)。Figure 9(a) に、軌道総和則(1)を適用して求めた Mn の $|m_{\text{orb}}|$ を示す³¹⁾。Mn の場合は L_3 と L_2 吸収端が十分に分離していないから、角度平均スピン総和則(4)の適用には十分な注意が必要であり、Teramura ら²¹⁾ の理論的補正係数を用いて m_{spin} を決定し $m_{\text{tot}} = m_{\text{spin}} + m_{\text{orb}}$ も求めた。その結果を Fig. 9(b) に示す。又 XMCD 測定と同じ磁場・温度での SQUID 測定による $m_{\text{tot}}(2T; x)$ を Fig. 9(b) に、磁場強度依存性 $m_{\text{tot}}(B; x)$ を Fig. 10 に示す。

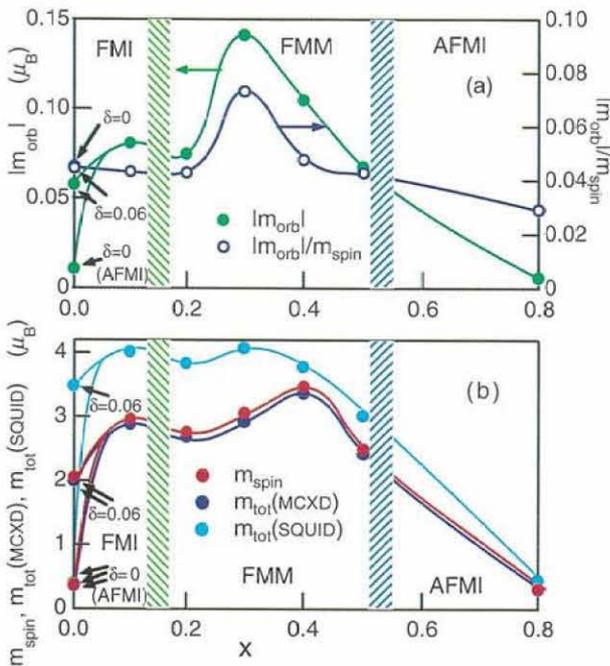


Figure 9. (a) XMCD-derived $|m_{\text{orb}}(x)|/m_{\text{spin}}(x)$ and $|m_{\text{orb}}(x)|$. (b) XMCD-derived $m_{\text{spin}}(x)$ and $m_{\text{tot}}(x)=m_{\text{spin}}(x)+m_{\text{orb}}(x)$, and SQUID-derived $m_{\text{tot}}(x)$ at B and T equal to those for MCXD. A correction factor was taken into account for the XMCD spin sum rule. The hatched parts represent the FMI-to-FMM and FMM-to-AFMI phase-transition regions with increasing x . The solid curves are guides to the eye.

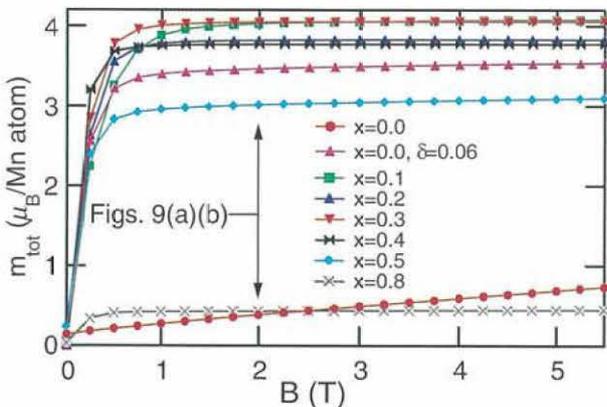


Figure 10. SQUID-derived $m_{\text{tot}}(B; x)$ curve. The arrow denotes B corresponding to that in Fig. 9. $T=100$ K only for LaMnO_3 and $T=20$ K for all others.

$|m_{\text{orb}}|$ は $0.2 \leq x \leq 0.5$ の FMM 相 で強い x 依存性を示し、 $x \approx 0.3$ で最大値を取るが、 $|m_{\text{orb}}|$ も m_{spin} も FMM 相から FMI 相への転移 ($x \approx 0.15$) に際して目だった変化を示さない。Mn の m_{orb} は、SO 相互作用による占有 $d_{xy, yz, zx} \uparrow$ 軌道と非占有 $d_{x^2-y^2} \uparrow$ 軌道の混成、及び占有 $d_{yz, zx} \uparrow$ 軌道と非占有 $d_{3z^2-r^2} \uparrow$ 軌道の混成により、それぞれ $d_{x^2-y^2} \uparrow$ 軌道と $d_{3z^2-r^2} \uparrow$ 軌道に m_{orb} が誘起される機構で理解される。ただし、今の場合は、試料が多結晶だから c 軸 (z 軸) は小さい単結晶ごとに方向が異なるため、 H_{SO} ハミルトニアン行

列要素の一般表式²⁷⁾を用いて、最後に (ϕ, θ) 角度平均を取る必要がある。Co/Pt 人工格子の m_{orb} の場合よりも 0 でない行列要素が多いのはこのためである。 $\xi_{3d} \approx 66$ meV, $10Dq \approx 1-1.5$ eV を取り、 ξ_{3d} の 1 次摂動で m_{orb} (Mn) $\approx 4\xi_{3d}/10Dq \approx 0.18-0.25$ eV を得る。この SO 機構は $e_g : d_{x^2-y^2}, 3z^2-r^2 \uparrow$ 軌道が非占有の時にのみ有効だから、正孔数 (x) が増えれば非占有 e_g 状態数が増加し $|m_{\text{orb}}|$ は増大する。他方、 x が増加すると格子歪みは低下し、Mn-O-Mn 結合角が 180° に近づく。これはバンド幅を増大させ、 $|m_{\text{orb}}|$ を減少させる。この 2 つの相反要因により、 $|m_{\text{orb}}|$ が $x \approx 0.3$ で最大値を取るとして理解される³¹⁾。 $m_{\text{orb}}(0)$ は、強い $3d-2p$ 混成により O $2p$ 準位がスピン偏極し、O $2p$ 正孔の SO 相互作用によって生ずるという 2 段階モデルとは大きさばかりでなく符号さえも完全に矛盾する。 $m_{\text{orb}}(0)$ は $3d-2p$ 軌道混成によって $m_{\text{orb}}(\text{Mn})$ が直接に O サイトにトランスファーされるとする Tanaka のモデル計算³⁷⁾と、符号のみならず大きさまでほぼ一致する³¹⁾。 $m_{\text{orb}}(0)$ の符号は定性的に以下のように理解される。Mn 酸化物がハーフメタルであることを考慮すると、O $2p$ アップスピン電子が Mn e_g アップスピン準位に電荷移動することはほぼ確定であり、O $2p$ 準位は Mn $3d$ 準位と逆向きにスピン偏極するはずである。即ち、 $m_{\text{spin}}(\text{Mn}) > 0$ で定義すれば $m_{\text{spin}}(0) < 0$ (ただし我々の XMCD 実験は $m_{\text{spin}}(0)$ を直接プローブできない)。O $2p$ 準位は more-than-half 系だから、O $2p$ 正孔 SO 相互作用から生ずる軌道モーメントはスピンモーメントと平行であり、 $m_{\text{orb}}(0) < 0$ 。これは実験の $m_{\text{orb}}(0) > 0$ と矛盾する。これに対し、Mn サイトの ab 面内右回り軌道電流は、 ab 面内の O サイトでは逆回転の左回り軌道電流に“見える”。 c 軸上の O サイトから見れば同じ右回りだが、 ab 面内の O 原子の数が 2 倍多い。故に、 $m_{\text{orb}}(\text{Mn}) < 0$ が $2p-3d$ 混成で直接トランスファーされるならば $m_{\text{orb}}(0) > 0$ のはずであり、実験結果と一致する (ただし、この直観的一段階描像がいつも成り立つとは限らない)。

LaMnO_3 の $B=2\text{T}$ での XMCD から求めた $m_{\text{tot}} \sim 0.3-0.4 \mu_B$ は、以前の磁化測定や LSDA 計算³⁵⁾ から得られていた $m_{\text{tot}} \sim 0.1 \mu_B$ の $\sim 3-4$ 倍もあり、当初は大きなパズルだった。しかし、Fig. 10 の SQUID の B 依存性 ($T=100$ K) データからそのパズルは氷解する。残留磁化は $m_{\text{tot}} \sim 0.1 \mu_B$ であるが、 $m_{\text{tot}}(B)$ は B の増大に伴って直線的に増大する。しかも、 $B=2\text{T}$ での $m_{\text{tot}}(\text{SQUID})$ は $m_{\text{tot}}(\text{XMCD})$ と良く一致する。この結果は、 LaMnO_3 は確かに格子歪み下の DM 相互作用による c 軸キント弱 FM³⁵⁾ であり、外部磁場によってキント成分が増大することを明瞭に示す。これとは対照的に、 $x=0.8$ の AFMI 相の $m_{\text{tot}}(\text{XMCD})$ と $m_{\text{tot}}(\text{SQUID})$ は FMM 相での値の $\sim 1/10$ であるが、 $m_{\text{tot}}(B)$ の B 依存性は FMM 相と全く同じである。従って、 $x=0.8$ は従来考えられていた単純な AFMI 相ではなく、磁化が完全に打ち消し合わない弱

FM である。同じ弱 FM 成分でも、 LaMnO_3 と $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ では本質的に異なる³¹⁾。

O 2p 正孔は格子歪みとカップルしポーラロンを形成し得る³⁸⁾。カップリングが弱ければ磁気偏極した O 2p ポーラロンは動くことができ、DE 機構を通じて FMM 相を生じると考えられる。逆に、 x の小さい領域のように格子歪みの大きい場合は、格子とのカップリングが強くとポーラロンは局在化するだろう。強カップリングの極限では強局在したポーラロンはバイポーラロンを形成し³⁸⁾、磁気偏極を失うと同時に動くことが出来なくなるだろう。これはもちろん単純化・極端化したシナリオだが、我々の実験結果を最も合理的に説明すると同時に、AFMI 相と FMM 相の中間の狭い x 領域の FMI 相の出現を説明し得る³¹⁾。FMI 相の FM は、Kanamori-Goodenough 則^{39,40)}により、Mn e_g -O 2p-Mn t_{2g} 超交換 FM 相互作用が支配的になるためと解釈される。

これらの結果から次の結論が得られた³¹⁾。(1) LaMnO_3 は格子歪み下での DM 相互作用によるキャント弱 FM 的 m_{spin} ばかりでなく弱 FM 的 m_{orb} も有するという理論の予言³⁵⁾を初めて実証した。(2) Mn 3d-O 2p 軌道混成が強くと、O 2p→Mn 3d 電荷移動が大きい。(3) $0.2 \leq x \leq 0.5$ では磁気偏極した O 2p 正孔が格子歪みと弱結合して動き得るポーラロンを形成し、DE 機構により FMM 相を生ずる。(4) $0 < x \leq 0.15$ では O 2p 正孔が格子歪みとの強結合のために局在化してバイ・ポーラロンを形成し磁気偏極を失い FMI 相を生ずる。

5. まとめと展望

XMCD による磁性研究は、Erskine と Stern¹⁾のピオニア理論から Schütz²⁾ と Chen³⁾による XMCD 観測までの長い第 1 期、総和則が見い出されるまでの手探りの研究の第 2 期、総和則の発見による研究者数の飛躍的増大の第 3 期があった。極く最近、角度分解・角度平均 XMCD 総和則の提唱¹²⁾、及び横配置 (Transverse Geometry) XMCD の提唱⁴¹⁾とその実証⁴²⁾により、飛躍的発展の第 4 段階に入ったと筆者は考える。本稿では、簡単に触れるだけに留めたが、これらの新手法は、(細心の注意を払って実験し解析するならば) m_{spin} , $m_{\text{orb}}^{\parallel}$, m_{orb}^{\perp} , m_{T}^{\parallel} , m_{T}^{\perp} の 5 つの磁気モーメントを全て決定する^{6,24)}ことを可能にする。低次元磁性体の XMCD 研究には、これらの新手法が極めて有効かつ必須だと筆者は信ずる。

謝辞

本稿で述べた我々の研究は、設楽哲夫、中島伸夫、宮内洋司、岡本淳、藤森淳、福谷博仁、片山利一、鈴木義茂、湯浅新治、N. Nyvlt、高野幹夫、武田保雄の諸氏との共同研究である。若い諸氏の熱意と経験豊富な諸氏の有益な議論に感謝したい。また、Mn 系に関しては、田中新と斉藤智彦の両氏にいろいろ教えて頂いた。ここに感謝申し上げます。

最後に、本研究を含めて精神的・財政的に激励・御支援下さった西川哲治先生、菅原寛考先生、高良和武先生、佐々木泰三先生、小早川久先生に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) J. L. Erskine and E. A. Stern: Phys. Rev. **B12**, 5016 (1975).
- 2) G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik: Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
- 3) C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma and S. Modesti: Phys. Rev. **B42**, 7262 (1990).
- 4) T. Koide, T. Shidara, H. Fukutani, K. Yamaguchi, A. Fujimori and S. Kimura: Phys. Rev. **B44**, 4697 (1991).
- 5) M. G. Samant, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, G. A. Held, B. D. Hermasmeier, F. Herman, M. van Schilgaarde, L.-D. Duda, D. C. Mancini, N. Waasdahl and R. Nakajima: Phys. Rev. Lett. **572**, 1112 (1994).
- 6) D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappent, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet and G. A. Held: Phys. Rev. Lett. **75**, 3752 (1995).
- 7) M. Tischer, O. Hjortstam, D. Arvanitis, J. H. Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson and O. Eriksson: Phys. Rev. Lett. **75**, 1602 (1995).
- 8) T. Jo and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. **B43**, 8771 (1991).
- 9) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan: Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- 10) P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang: Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- 11) R. Wu and A. J. Freeman: Phys. Rev. Lett. **73**, 1994 (1994).
- 12) J. Stöhr and H. König: Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995).
- 13) H. Ebert and G. Schütz (eds.): *Spin-Orbit-Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids* (Springer, Berlin, 1996).
- 14) A. S. Schlachter and F. J. Wuilleumier (eds.): *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray synchrotron Radiation Sources*, NATO ASI Series 254 (Kluwer, Dordrecht, 1994).
- 15) J. A. C. Bland and B. Heinrich (eds.): *Ultrathin magnetic Structures I and II* (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- 16) R. F. C. Farrow, B. Dieny, M. Donath, A. Fert and B. D. Hermsmeier (eds.): *Magnetism and Structure in Systems of Reduced Dimension*, NATO ASI Series 309 (Plenum Press, New York, 1993).
- 17) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- 18) Y. Tokura (eds.): *Colossal Magnetoresistive Oxides* (Gordon and Breach Science, New York, 1999).
- 19) 前川禎通, 三浦 登, 永長直人 (編纂): 固体物理32巻, 4号「巨大磁気伝導の新展開」(アグネ技術センター, 1997).
- 20) C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette: Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- 21) Y. Teramura, A. Tanaka and T. Jo: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1053 (1996).
- 22) Y. Teramura, A. Tanaka, B. T. Thole and T. Jo: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3056 (1996).
- 23) T. Jo: J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. **86**, 73 (1997).
- 24) T. Koide, H. Miyauchi, J. Okamoto, T. Shidara, A. Fujimori, H. Fukutani, K. Amemiya, H. Taketshita, T. Katayama, S. Yuasa and Y. Suzuki: Science (submitted).
- 25) P. F. Garcia, A. D. Meinhardt and A. Suna: Appl. Phys. Lett. **47**, 178 (1985).
- 26) P. Bruno: Phys. Rev. **B39**, 865 (1989).
- 27) P. Bruno: in *Physical Origins and Theoretical Models of Mag-*

- netic Anisotropy* (Ferienkurse des Forschungszentrums Jülich, Jülich, 1993).
- 28) N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Iio, T. Katayama, M. Nyvlt and Y. Suzuki: Phys. Rev. Lett. **81**, 5229 (1998).
- 29) O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring and M. S. S. Brooks: Phys. Rev. **B42**, 2707 (1990).
- 30) R. Wu, D. Wang and A. J. Freeman: Phys. Rev. Lett. **71**, 3581 (1993).
- 31) T. Koide, H. Miyauchi, J. Okamoto, T. Shidara, T. Sekine, A. Fujimori, H. Fukutani, M. Takano and Y. Takeda: Phys. Rev. Lett. (submitted).
- 32) C. Zener: Phys. Rev. **83**, 403 (1951).
- 33) A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. J. Shraiman: Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- 34) 金森順次郎: 磁性 (培風館, 1968).
- 35) I. V. Solov'yev: Phys. Rev. **B55**, 8060 (1997).
- 36) T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Tanaka and M. Takano: Phys. Rev. **B51**, 13942 (1995).
- 37) T. Tanaka: unpublished.
- 38) A. S. Alexandrov and A. M. Bratkovsky: Phys. Rev. Lett. **82**, 141 (1999).
- 39) J. Kanamori: J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- 40) J. B. Goodenough: J. Phys. Chem. Solids **6**, 287 (1958).
- 41) H. A. Dürr and G. van der Laan: Phys. Rev. **B54**, R760 (1996).
- 42) H. A. Dürr, G. Y. Guo, G. van der Laan, J. Leel, G. Lauhoff and J. A. V. Blaud: Science **277**, 213 (1997).

キーワード

XMCD

磁性体の磁化 M と (通常は) 平行方向にヘリシティ $h = \pm 1$ の円偏光光子を入射した時の内殻吸収係数の差を表す X-ray Magnetic Circular Dichroism の省略語である。しかし、必ずしも統一された語にはなっていない。語順を変えた MCXD, MXCD, CMXD 等も使用されている。また、X-ray は文字どりの X 線域だけを指さず、VUV~軟 X 線~X 線をカバーする内殻吸収域全体を意味する。

総和則

c を内殻準位の軌道角運動量量子数とし、全角運動量量子数 $j = c + 1/2$ と $c - 1/2$ で指定される内殻始状態の吸収端域

に渡って内殻吸収 XMCD スペクトルを積分すると、その積分値の 1 次結合と、遷移終状態の軌道磁気モーメント、スピン磁気モーメント、磁気双極子モーメントとの間に簡単な比例関係が存在する。軌道磁気モーメントとの関係式を XMCD 軌道総和則、スピン磁気モーメントと磁気双極子モーメントを含む関係式を XMCD スピン総和則と呼ぶ。これらを利用すると特定軌道の磁気モーメントを分離決定することが可能となる。ただし、スピン総和則は $(c+1)/c$ の係数を含むので、 $c=0$ の s 内殻励起には破綻する。これは、光子の角運動量が電子の軌道角運動量とのみ直接にカップルできることの現れである。