

「X線を使って物質の磁性を探る」

第四部 七尾 進 教授

第4部の七尾でございます。

ご紹介いただきましたように、私の研究室はX線を使って磁性体の本性を探ってやろうという研究をずっとやってきたものですから、本日は、その分野の研究についてご紹介したいと思います。

なにせこの分野は、専門の方でないとなかなかとつきにくいし理解しにくいといった面がございますので、というふうにお話ししようかといろいろ考えましたが、テーマをしぼった上で実際の実例に即して、私たちの研究室で実際行ったなかでの事例をご紹介します、というふうにしたいと思います。

私が最初、物のというか物質の不思議というものに触れましたのが、皆様多くの方もそうでしょうけれども、磁石だったわけです。小さい頃、棒磁石とか馬蹄形の磁石で遊んだわけですが、磁石はSN極をあるそばまで近づけますとふっと急にくっつくし、棒磁石を2つくっつけておいて、それを180度ねじりまわして、ちょっと放すとまたきゅつと戻る。大変不思議な力があるので、幼心に飽きずに遊んだ覚えがあります。磁性のメカニズムをかなり理解したつもりになっております現在でも、時には非常に不思議なものだなという感慨に打たれるとことがございます。

磁石というのは、皆さん馴染み深いのは馬蹄形の磁石とか棒磁石ですが、それを小さく刻んでいった場合、例えば2つに分けますと、やはりS極とN極の2つの磁石になります。それをまた2つに分けてもどんどん小さい磁石になっていくわけです。最後は何にいきつくかといいますと、当然原子になるわけです。

(OHP)

これは非常に簡単な原子の模式図で、原子核の周りを電子がまわっている様子を示しています。普通は電子が1個ということは水素以外はなく、たくさんの電子がまわっているわけですが、そのうちの1つを代表させて模

式図的に書いたものです。

電子というのは電荷を持っていますから、それが動きますと実は電流が流れたと同じ効果を生じまして、ここに電磁石があると考えていいわけです。ですからここに電子がぐるぐるまわっていますので、こっち方向に磁場ができる。その成分をLといいます。これは専門用語で、原子の磁気モーメントの軌道角運動量成分とよんでおります。

もう1つの磁石の成分がありまして、それは電子自身なんです。電子は、粒子ともいえるんですが、粗っぽい話でいいますと、ぐるぐる粒子自身が地球のように自転しております。しかもその電子は電荷を持っていますから、電子自身の中にもこのような電荷の動きがあるということで、電子自身も磁気モーメントを持つことになる。それをスピンといいます。ですから電子の磁気モーメントというのは軌道角運動量成分とスピン成分、この2つの和から出来ていることになります。

(OHP)

実際の磁性体は、このまる一個一個が原子のつもりですが、そういうものが並んでおります。たくさんの小さい磁石である原子が並んでマイクロスコピックな磁石になっているということでございます。

ただ、先ほどお話しした原子のなかの全部の電子がこういうふう実際に磁気モーメントに寄与するかというところではございませんで、ほとんどの電子は、このスピンの向きが逆方向に向いたペアをつくっていて、お互いにスピンを打ち消しあっている状況にあります。ですからたくさんの電子のなかでもごく一部の電子だけが、孤独な独り者の電子だけが磁気モーメントに寄与するということになっているわけです。

例えば鉄の場合は、大体2個分の電子だけがこういう磁気モーメントに寄与しています。鉄の場合は、俗に3d遷移金属と申しますが、その3dというのは、そういう独り

身が存在するバンドステート、3d バンドを取り出していったものがございます。

鉄、ニッケル、コバルトという通常の強磁性体の場合は、小さい単位で見ますと、先ほどお話ししましたように原子の磁石がこういうふうに並んでいるわけです。原子も磁石ですから同一方向に並んだ方がエネルギーが低いわけで、一定方向に並ぶ傾向にあるわけです。

特殊な磁性体もございまして、B の方に書いたのがフェリ磁性体というものです。これは2種類以上の原子から成っている磁性体で、1つの原子のスピンの上を向いてますと、他方の原子のスピンは下を向いているというように、お互いに逆向きになっていて、トータルで大きい方の磁気モーメントが全体の磁気モーメントになるといったシステムでございます。これはあとでお話ししますが、我々が光磁気ディスクとして親しみ深い光磁気記録媒体のメディアとしてこのフェリ磁性体が使われております。

このように原子が磁石の単位となっているわけですが、こういう磁性体は、考えてみますと、我々の生活に切っても切れないところにあるわけです。発電機、電動機、センサ、いまお話ししましたコンピュータ用の記録媒体など、運動エネルギーを電気エネルギーに変換する、また電気エネルギーを運動エネルギーに変換するという場合にはなくてはならないものがございますし、また情報を記録として書き込み、また呼び出す場合にも、現在の我々の情報社会の中では必要不可欠なものになっているわけです。

(OHP)

そういう磁性体をX線を使って調べようというわけですが、総称してX線磁気散乱といわれる手法は大体この4つに分けることができます。最初お話ししましたように全部お話しするのは到底時間もございませんし、たぶん具体的なお話にならないと、どういふものか全然ご理解に至らないと思いますので、大きい4つの項目うちでも半分を占めるX線磁気吸収、X線磁気ブラッグ散乱、この2つにお話をしばらせていただきます。

最初に磁気XANES、これは別名磁気円二色性(MCD)とも言われている現象なんです、それを使った研究。次に磁気EXAFSの研究、最後にX線磁気ブラッグ散乱の研究事例をご紹介して、X線磁気散乱が磁性体の研究にどういふふうに使われているかという実際の例をご紹介したいと思います。

(OHP)

X線磁気散乱を絵にしますと、こんな感じになります。X線を物質に入れてやりますと散乱したり吸収したり、または蛍光を発したりします。散乱を使うのが磁気ブラッグ散乱あるいはコンプトン散乱でございます。X線が物質の中の電子にエネルギーを与えて、エネルギーをもらった電子が外に飛び出すなり、またエネルギーの高い電子の軌道

に移るといった現象で起きる吸収あるいは蛍光の発生、そういうものを使ったものが最初のX線磁気吸収に相当するわけです。

(OHP)

X線を使った磁性の研究のやり方はというと、ある向きに磁場をかけて測定したデータと、逆向きに磁場をかけて測定したデータの差をとってその差のデータを解析するといった手法ですので、物質内のスピンの外からかけた磁場の向きに対して有効に反転してくれるような物質でないと測定にかからないわけです。ですから先ほどの例で示したように、試料は強磁性体とフェリ磁性体に限定されるということになります。

X線磁気散乱の実験が行われるようになりましたのはつい10年ほど前が最初でありまして、実験データがちゃんと出るようになってきたのはここ数年来ぐらいのことで、非常に新しい実験でございます。

どうしてかといいますと、X線と磁気モーメントの相互作用が非常に小さいというところに原因がございます。X線は物質中に入射しますと、主として電子の電荷成分と反応して散乱されるわけです。それに対して今からお話ししますX線磁気散乱は、磁気モーメントの成分と反応して散乱されますが、電荷による通常の散乱に比べて、磁気によって散乱される確率は100万分の1程度というぐあいで非常に小さくて、まず通常の測定にはかからない。ですから皆さんX線磁気散乱ということを初めてお聞きになった方もかなりいらっしゃるのではないかと思います。X線は磁気に感じないというのが常識でございました。

ところがこれからお話ししますように、特殊な偏光状態のX線を使ってやりますと、電荷の散乱確率と磁性による散乱確率の積の部分が磁気散乱断面積にきてくるような現象が生じます。特殊な偏光というのは、偏光面が回転する円偏光というものですが、それを使ってやりますと、電荷の散乱に対して磁気による散乱が1000分の1程度というところまで上げることができます。1000分の1程度になりますと、測定することが可能になりますので、実際にデータを得るということができたわけです。(OHP)

ポイントとなる円偏光という現象ですが、通常、これを発生するにはふつうのX線装置ではなかなか難しいわけです。なぜここ10年ぐらいなるまで実験が行えなかったかということ、ふつうのX線源、つまり管球のX線源ではだめで、シンクロトロンという加速器を使ったX線源が出現するのを待たねばならなかったためでございます。

シンクロトロンでは、直径が数十メートルの高真空にした円形のチューブの中を、電子または陽電子を何GeVというものすごいエネルギーで、すなわちほとんど光に近いスピードでぐるぐるまわしてやる。そうすると、円運動は加速度運動ですから、電荷を加速度運動させることになり

電磁波が出ます。波長が長いところは赤外線、短いところは高X線、ハードなX線の領域までの広い範囲のスペクトルの光が出てくるわけです。それを使うことによって初めてX線磁気散乱の実験が可能になるというわけです。

1つは、非常にX線の強度が強いということと、もう1つは、今からお話しますように、偏光状態をコントロールするのが容易であること。おもにその2つの理由でシンクロトロン光の出現というのはこの分野の研究に大きな力となったわけです。

X線も電磁波ですから、電場が揺れながら伝わっているわけです。その電場の向きが、ふつうの直線偏光といわれるものでは一定の方向を向いています。これが、縦軸の場合は垂直偏光、横軸の場合は水平偏光といいますが、通常は垂直か水平にしてX線の実験を行うわけです。一般の光とか通常のX線の発生器から出る偏光は、この偏光面がほとんどランダムな方向を向いた無偏光と言われている光またはX線なわけですが、それを偏光子を通してやりますと直線偏光に偏光できる。それに対してシンクロトロンは最初から直線偏光で出てくるわけです。

円偏光というのは、水平と垂直に偏光した二つの光の位相をちょうど90度ずらしてやりますと、作ることができます。垂直に対してこの図の場合は水平が90度遅れているわけですが、これらを両方を同じ強度で入れてやると、合成しますと、ちょうど垂直が減り始めると水平が増えるというわけで(90度位相がずれてますから)、そのピークをたどってやりますとぐるぐると回転することになります。つまり、円偏光というのは90度位相をずらした水平偏光成分と垂直偏光成分をまぜたものであるということになります。

(OHP)

実際、円偏光はどういうふうにして発生させているのでしょうか。これは、シンクロトロンの模式図でございます。ここに電子とか陽電子がぐるぐるまわっています。そうしますとこっちの方向に光が出てくるわけです。その軌道面に対して目の高さを同じにしてやりますと、軌道面と同じ高さから見ていくわけで、軌道面は全然見えませんから、電子はぐるぐるまわっているにもかかわらず、電子は単振動しているだけとしか見えません。そういうものの動きから出てくるのは確かに直線偏光の光なわけです。

それに対して軌道面よりちょっと上からのぞいてやったり、下からのぞいてやりますと、電子が円運動している状況が見えるようになります。そういう状況では円偏光の成分が見えるようになります。初期の実験は、X線の強度は弱くなるわけですが、軌道面より上の方にずらしたり下のほうにずらしたりして円偏光を得ていたわけです。我々がおこなった、ここでご紹介します磁気ブラッグ散乱実験においても、実際そうやって円偏光の光を得ております。

もう一つの方法は、この電子とか陽電子の軌道をぐにゃぐにゃと曲げてやることです。平面内で曲げるのではなくてらせん状に曲げて、電子がぐるぐるとらせん状に走るようにしてやります。そういうのをWigglerといいます。それを使ってやりますと、こういうふうには電子が回りますから円偏光のX線が出てくるわけです。

(OHP)

実際、これが我々が使ったMulti-pole Wigglerといわれているもので、永久磁石をたくさん並べてあります。そして、水平と垂直方向で永久磁石の並べ方の位相を90度ずらしてあります。ですからここに電子のビームが入ってきますと、電子はぐりぐり、ぐりぐりとこの中で回転する動きとなる。その方向から見て光を取り出してやりますと確かに円偏光の光が出てくるというわけです。

(OHP)

もう一つの円偏光の発生のさせ方ですが、これはまた大変うまい方法でありまして、複屈折現象を使うというわけです。物質によっては光が伝わるスピード・伝搬速度にX軸とY軸で異方性が出るものがあります。X線においてもある回折角にセットしてやりますと、そういう異方性が非常に大きく出ることがございます。

ですから、そういうX軸とY軸と伝搬速度が異なる場合、回折角を変えて伝搬速度をうまく調整してやりますと、X軸とY軸に90度の位相差をつくることができるわけです。

こういう位相子を使ってやりますと、さきほどお話ししました原理、ちょうど垂直と水平を90度ずらした二つの直線偏光を混ぜ合わせると円偏光になるといった原理によって、円偏光の成分を得ることができます。非常に良質なダイヤモンドの単結晶をここに置いてやまして、何秒というわずかな角度を振ってやりますと、円偏光の向きを逆方向に振ることが可能になります。我々の実験にとって円偏光の向きを変えることができるというのは非常にありがたいことです。偏光の向きを逆向きにして差をとってやりますと、試料の方の磁場を引っ張り返さなくても、先ほどお話しした実際の磁性の向きの差に対応したデータを得ることができますので、非常にぐあいがよろしいわけです。

Multi-pole Wigglerにおいても、その回転の向きを変えることができますけれども、短時間にスイッチすることは非常に難しいのです。これには数十分ぐらいかかってしまうので、ほんの数秒でスイッチできるX線位相子というのはこれから円偏光を発生させるために非常にぐあいがいいデバイスだということになります。

(OHP)

さて、そういう円偏光を使った研究例として最初にお話ししますのは、磁気円二色性の話でございしますが、これは磁気吸収とも言われているものでして、非常に簡単な現象

です。

ここに磁性体の材料を置いておきまして、X線をこちらから入れてやります。この場合左回りの円偏光のX線と右回りの円偏光のX線を入れてやりますと、左回り、右回りで磁性体との相互作用のしかたの向きがちょうど逆になりますので、透過してきたX線の量に差が出てきます。要するに吸収量に差が出てきます。ですから右回り、左回りの円偏光X線を入れてやって、それに対する透過X線の強度の差をとってやりますと、この材料の磁性の情報が得られるのです。特にこの差を透過X線のエネルギーの関数として測定してやりますと非常に有用な情報が得られます。

(OHP)

実際の測定装置ですが、実際には先ほどお話ししましたように我々はMulti-pole Wigglerを使っています。したがって、円偏光の回転方向をスイッチするのはあまり簡単ではないので、その代わりに試料にかけの磁場を切り替えて、同じ効果をもたせております。Multi-pole Wigglerから発生した円偏光のX線をモノクロメータ（これはエネルギーをセレクトするためのデバイスです）に通してやります。その通路にX線の強度を測る検出器と透過してきたX線の強度を測る検出器をセットして、その間にこのように試料を入れてやります。このジオメトリで先ほどお話ししましたように磁場を切り替えながら入口、出口におけるX線強度の測定をして、その強度差を、入射してきたX線のエネルギーの関数として記録するわけです。

(OHP)

実際得られましたデータが、こういうカーブでありまして、黒い実線が通常のX線の吸収曲線です。ここに吸収端という異常があります。このエネルギーで物質の中の電子を励起して別な軌道、もっと高いエネルギーの軌道に励起する。そのためにX線が吸収されるのです。このところからそういう吸収が始まるわけです。これ以上エネルギーが低いところでは励起することができないので、こういう吸収現象は起きません。このしきい値を吸収端といっておりますが、吸収端から吸収量が立ち上がって波をうつ。この波の構造が実はみそでありまして、これを解析するといろんなことがわかります。

立ち上がってすぐのそばのところの波のうねりは、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) といわれておりまして、磁性体の中の電子構造の情報がこの中に含まれております。

それから、このエッジからもう少し離れたブルーで示した領域の情報はEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれます。これはご存じの方も多いかと存じますが、いろんな物質の構造を探るのに近年非常にポピュラーに使われている領域のデータでございます。

これの磁気的成分、すなわち先ほど磁場をスイッチして差をとってやったのが赤いカーブでございます。赤いカーブのスケールはこっちですから、大体ピークでも1万分の6ぐらいのオーダーでございまして、最初にお話ししましたように非常に弱いので、なかなか信頼性の高い測定をするというのは難しゅうございます。

(OHP)

これは実際の測定装置の写真ですが、真ん中に大きく見えているのが磁石で、その間に試料が入っている。細く白く流れているのが、X線の通るビームのパスです。こちら側に入力のX線強度検出器、これが透過してきたX線に対する検出器です。壁が赤い色をしていますが、この測定室は、ノイズを避けるために壁を全部銅張りにして、なかなか豪華な測定室になっております。それぐらい気をつかわないと、こういう弱い信号の差というのは測定することが難しいのです。

(OHP)

これは我々が実際に測定した3d遷移金属に対するデータです。このように測定にいろいろ気をつけてやりますと、このような吸収スペクトルの構造が見られるわけです。

(OHP)

3d遷移金属の場合は、K-吸収端というところで測定するわけで、K-吸収端というのは、1sと呼ばれる内角の電子が、4pという状態に励起されるのに伴う吸収端です。

(OHP)

あと、希土類の測定も行っておりまして、希土類の場合には、L-吸収端というものを使います。先ほどのK-吸収端では遷移のパスが1本だけだったのですが、L-吸収端では主として L_2 と L_3 といわれる（もっとあるわけですが）2本の吸収端が非常に強く現れます。この場合は2pの状態から5dの状態に励起されるのに対応しています。それぞれの励起状態の差のエネルギーのところに吸収端が出てくるというわけです。これは希土類ですから、テルビウムとディスプロシウム、ガドリニウムなどに対して測定を行うわけです。

(OHP)

どういう試料に対してこういう測定をアプライするかといいますと、例えば光磁気ディスクの記録媒体が対象になります。実際の光磁気ディスクは、こういった構造になっておりまして、書き込まれるところには、テルビウムと鉄をメインとした合金のアモルファスの薄膜がくっつけられております。これに磁気的なデータが書き込まれるというわけです。

(OHP)

そのデータは磁気的に書き込むのですが、読み出すとき

には、カー効果といいまして、磁化の向きがどっちを向いているかによって、わずかに光の位相面が回転するという現象を使っていますので、どうしても膜面に対して磁化が垂直になっているような磁性体を使わなければなりません。こういうのを垂直磁化膜といいます。これはなかなか実現が難しい磁性膜です。形状異方性という磁性の問題がありまして、磁気モーメントは薄膜の中では膜面の中に寝ている方がエネルギーが低いわけです。

(OHP)

ところがそれに反して先ほどお話ししましたテルビウム-鉄系のアモルファスなどでは垂直方向に磁気モーメント立つという大変ありがたい性質を持っています。そのために非常に高密度な書き込みと読み出しができるのですが、なぜ垂直方向に磁化するのかというメカニズムに関しては諸説ふんぶんしております。いまだに定説がありません。それに対して我々は、磁気円二色性の測定を使いましてどういう情報が得られるかということを試みてみたわけです。

もう一つ、先ほどお話しし忘れましたが、X線磁気散乱の非常に具合のいいところは、軌道角運動量成分とスピン成分というものを分離して解析することができることです。これに対して一般の磁性的な測定手段というのは、両方ともごちゃまぜにした結果しか得られませんから、それはX線の非常にぐあいがいいところでもあります。

(OHP)

磁気円二色性の場合には、これらの成分を分離したデータを得るために、磁気光学総和則というのがございます。式をきちんと導出すると大変ややこしくなりますので、定性的にご説明しますが、磁気光学総和則というのは、要するに先ほどの L_3 -吸収端の吸収面積、それから、 L_2 -吸収端の吸収面積、この比が実は5d電子のスピンと軌道角運動量の磁気モーメントの比に関与しております。この面積比を求めてやるとスピン成分と角運動量成分の比を求めることができるということでもあります。

(OHP)

これは理論的なもので実際に成立するかわからなかったのですが、我々の実験室でガドリニウム、テルビウム、ディスプレイシウム、ホルミウム、こういう希土類について実験して確認してみました。実はこの両方の吸収端の面積の比が-1になったときにはちょうど5dの軌道角運動量成分が0になるわけですが、ガドリニウムというのは実際角運動量をもたないことが知られています。実験データはちょうどガドリニウムの-1の角運動量0からリニアに上がるということを示してまして、実際、磁気光学総和則というのが成り立っていることがわかりました。

(OHP)

それでは実際に我々のところでつくった鉄-テルビウム

のアモルファス薄膜においてはどうか。このグラフのY軸はどれぐらい磁気モーメントが薄膜の垂直方向に向きやすいかという垂直磁気異方性エネルギー、X軸は先ほどの我々の磁気円二色性の測定で割り出したスピンと軌道角運動量の比ですが、この両者に確かにこういう強い相関があるということがわかりました。

(OHP)

そうしますと、諸説ふんぶんありましたアモルファス薄膜の垂直磁気異方性の起源が明らかになってきます。ほかの測定例、ほかの実験結果とも考え合わせますと、鉄の3d電子における軌道角運動量成分が鉄の3d電子とテルビウムの5d電子の相互作用を通じてテルビウム側に伝わって4f電子を含めた全体の軌道角運動量を大きく保つ。そのために垂直の磁気異方性が大きくなるということになります。

どうして磁気垂直向きになりやすいかといいますと、テルビウムの磁性を担っているのは4f電子なのですが、その分布がちょうど原子核の周りにドーナツをめぐらしたような形になっております。こういう軌道角運動量成分の増大がありますと、そのドーナツが周りとの内部応力の影響もあって、膜面に垂直に向くように働きます。そのために垂直磁気異方性が生まれてくるということになるのです。

(OHP)

次に磁気EXAFSについてお話ししたいと思います。磁気EXAFSは、先ほどお話ししましたように吸収端から遠いところの吸収スペクトルのお話でございました。MCD(磁気円二色性)はこの黄色の部分でしたが、ブルーの部分が磁気EXAFSと言われている領域です。

(OHP)

このデータから何が得られるかといいますと、ふつうのEXAFSでは、原子と原子の間の距離、一つの原子の周りにもう一つの原子が距離の関数として何個ぐらいの確率で存在するかという存在確率、そういうものの情報が得られます。通常のEXAFSの場合には原子間の相互作用が散乱因子となっているわけですが、磁気EXAFSの場合には、磁石に相当する磁気モーメントが散乱因子となっており、それが距離とともにどういう確率で存在するかといった情報が得られるわけです。

(OHP)

EXAFSというのはあまり簡単な現象ではないのですが、非常に大雑把に原理をお話しましょう。ある注目する原子の周りにこのようにいろんな原子があるとします。この原子とこの原子に注目してみますと、外からX線が入ってきて、例えばK-吸収端ですと1sの電子を励起します。それが光電子となって外に伝搬していくわけですが、その伝搬は球面波です。つまり、ここで生じた電子の波が

球状に伝わっていきます。それが隣の原子に突き当たると、ここで反射して、ここでまた球面波が出るという状況になります。そうしますと、最初の波と、ここから反射されて出てきた波とが干渉しあう。量子力学的には電子も波なので、干渉しあいますと波が強いところと弱いところが出てくるわけです。ですから距離によっては波が強くなったり弱くなったりします。またエネルギーを変えてやりますと波の波長が変わりますから、その変化の様子を見てやりますと、原子と原子の間の距離を測定することができるわけです。

磁気 EXAFS の場合は、磁気モーメントの相関をみることもできるということになります。

(OHP)

ここでご紹介するのは純鉄の例と、ディスプレイウム-鉄2という希土類と鉄の化合物の例でございます。

(OHP)

これは純鉄のデータでございまして、さっきから何回も出てきますが、ブルーがふつうの EXAFS、赤が磁気 EXAFS でございます。

(OHP)

これをバックグラウンド等を処理してうまく解析してやりますと、EXAFS 関数といわれてるデータになります。

(OHP)

これをフーリエ変換してやりますと、空間情報になります。ブルーはふつうの EXAFS、赤が磁気 EXAFS の場合で、ここの0あたりに鉄の原子があります。鉄の K-edge の場合ですから、それから大体 2.2\AA 離れたところに次の鉄の原子があて、また、しばらく離れたところにもう一つあって、またその次にある、そういう状況が見えるわけです。

鉄は、強磁性体で、一個一個の原子が磁石で、同じ磁気モーメントを持っていますから、ふつうの EXAFS と磁気 EXAFS というのはほとんど同じデータを与えるはずで。

ところがピークの位置はほとんど同じなんです、2 番目のピークが非常に大きくなっていることが観測されます。これは磁気的な強張作用があることを示しています。磁気 EXAFS の場合は多重散乱の効果が、非常に強くて、フーカシング・エフェクトと呼ばれています。これが原子がたくさん並んでいる方向に対しては非常に効果が大きく出てしまうということが原因として考えられます。あと、ピークの位置にわずかながらずれがある。これは磁気 EXAFS 特有のフェーズシフトと言われているものが存在することを示しております。今後磁気 EXAFS をきちんと解明するためには、この多重散乱効果とフェーズシフトの問題をきちんと解析しなければならないという課題が残されていることがわかります。

(OHP)

今度は DyFe_2 という金属間化合物に適用した場合です。

DyFe_2 というのはこのような C15 という構造をしておりましてかなり複雑なわけですが、こういうものに対して EXAFS を行って解析してやりますと――

(OHP)

こっちがふつうの EXAFS、こっちが磁気的な EXAFS です。これも K-edge ですから、鉄から出た光電子を測定していますので原点は鉄です。原点の鉄原子からみると、2 点何 \AA のところに次の鉄原子があって、 3\AA 弱のところにディスプレイウムの原子があるということがわかります。存在確率はこのピーク面積に比例します。

(OHP)

この試料に対して磁気 EXAFS をやってやりますと、こういうカーブが得られます。ディスプレイウムのピークが高いのに対して鉄のピークは低くなっている。これはディスプレイウムが、スピンにして 4.4 個分ぐらいの強い磁気モーメントを持っているのに対して鉄は 2 個ぐらいの磁気モーメントを持っていることを示しております。その 2 倍ないし 2.5 倍ぐらいの差がここに現れているわけです。

(OHP)

ただ気をつけなければいけないのは、この DyFe_2 というのは、最初にお話ししましたフェリ磁性体であり、ディスプレイウムの磁気モーメントの向きと鉄の磁気モーメントの向きは逆を向いているわけです。ところが、さきほどのふつうの解析ではスピンの向きまでは判明しないのです。絶対量の大きさだけが出てくるわけです。

そこで我々は解析法を工夫しました。それは、この式において最後の絶対値同士を引くということがポイントとなっております。これが、ふつうのやり方の解析結果ですが、それに対して我々の工夫した解析法を使ってやりますと、確かに鉄の向きはネガティブでありまして、鉄のスピンの向きとディスプレイウムのスピンの向きが逆になっている状況が見事反映されております。この解析法を使いますと、未知の磁性体の中で、スピンがどういう向きで、どういう大きさを持っているかということをきちんと解析することができます。

(OHP)

最後のテーマは、磁気ブラッグ散乱です。

磁気ブラッグ散乱は、ある方向にブラッグ散乱を起こしてきた X 線強度の、外部磁場の向きを変えたときの差として測定されます。

(OHP)

式が煩雑なんです、磁気散乱のブラッグ散乱の散乱断面積はこの式によって与えられます。式のポイントは、入ってきた X 線の方向と磁石がつくる磁化の方向のなす角を α としますと、 $\sin \alpha$ と $\cos \alpha$ が係数となっていることです。ですから α を 0 か 90 度にしますと、この式は非常に簡単になってしまいます。そしてスピン成分と軌道角運動

量成分の項が独立して得られることになります。この角度で磁気ブラッグ散乱を行ってやりますと、スピン成分がどれぐらいで軌道角運動量成分がどれくらいだということを非常に確実に測定することができるわけです。

実際の測定は入射 X 線の方向と磁場の方向が 90 度の場合と 0 度の場合の、2 つの位置で測定してやることになります。

(OHP)

我々が測定した最初の例は、 DyCo_5 であり、これも金属間化合物です。このディスプロシウムというのは、ガドリニウムとかサマリウムなどと同様中性子を吸収してしまう元素であるために、磁気モーメントの分布を測定する有力手段であった中性子散乱を適用することができません。それに対して X 線では、こういう物質に対する測定が可能ならばかりではなく、他の方法では不可能であった軌道角運動量成分とスピン成分の分離が可能です。

ブラッグ散乱を (101) といわれている面の方向に測定したわけです。そうしてやりますと、このようなデータが得られます。これが磁気ブラッグ散乱のピークです。

(OHP)

ブラッグ散乱のみそは回析ピークの中に特定の原子のみが寄与するものがあることです。(101), (202), (303), (404) とずらっと回折ピークあるが続くわけですが、ある回析ピークでは、例えば (101) ですと、ディスプロシウムしか寄与しない。だから (101) というのはディスプロシウムだけの寄与からできているピークで、(202) はディスプロシウムと 2 倍のコバルトの寄与からできている。そういうふうに分離することができるのです。再び (505) などではディスプロシウムだけのピーク、(707) もディスプロシウムだけのピークですから、そういうピークを解析するとディスプロシウムに対する軌道角運動量成分とスピン成分を分離することができますし、その結果を使うとコバルトの軌道角運動量成分と、スピン成分を分離することができます。

(OHP)

時間がなくなりましたので、結果だけ申し上げますと、このような解析によって求められたこの白丸がディスプロ

シウムの軌道角運動量成分です。黒丸がディスプロシウムのスピン成分ですが、スピン成分の寄与が非常に小さくて軌道角運動量成分の寄与が非常に大きいということがおわかりになると思います。三角は、ディスプロシウムとコバルトのスピン成分の和を示したもので、コバルトを足してもスピン成分というのは小さくて、こういう合金の中では実はスピン成分よりも電子がぐるぐるまわることによって生じる軌道角運動量の成分の寄与が非常に大きいということが明らかになりました。

(OHP)

以上、3 つの例についてお話ししましたけれども、結論は、磁気ブラッグ散乱というのは中性子散乱などがほかの手段に比べて、一つは軌道角運動量成分とスピン成分をきちんと分離した測定ができるということと、もう一つは、いまのところまだ光源の強度が必ずしも十分ではないので、精度の面では納得がいくものではないのですが、原理的には非常に高精度の測定ができるという利点があるということです。将来いろいろな磁性体の詳しい状況、構造とかメカニズム、そういうものが X 線磁気散乱によって明らかになってくると思われます。

例えば、いま高性能永久磁石材料として広く使われていますネオジウム鉄ボロンなどは、非常に微量のほかの元素を入れることによって磁性がすごく変わることが知られています。なぜ変わるかということはいまだによくわかっていないわけですが、これも磁気 EXAFS とか磁気 XANES の測定をやりますと、微量元素から見た磁性というものがよく見えるので、研究には極めて有効です。ですから将来この手法が、磁性材料を開発するうえでも有力な手法になることが期待できます。

今日は時間の関係もありまして急ぎ足のお話になりました大変恐縮でございました。詳しいお話は研究室のほうに展示されておりますので、興味のおありの方はぜひ研究室のほうもまわっていただいて説明を聞いていただければと存じます。

本日はお忙しいなか、ご清聴いただきましてありがとうございます。ありがとうございました。