

磁気コンプトン散乱で調べる化学結合の形と その磁場依存性～垂直磁化膜の起原～

櫻井 浩* 鈴木宏輔* 伊藤真義** 櫻井吉晴**

1. はじめに⁽¹⁾

多くの量子力学の教科書⁽²⁾では光と電子の運動量とエネルギー保存則の例として、コンプトン散乱の運動方程式が紹介されている。「固体中の電子の運動量はゼロ」として計算すると⁽³⁾⁽⁴⁾、入射X線のエネルギーと散乱角を決めればコンプトン散乱X線のエネルギーが決まる。しかし、実際には固体中の電子の運動量を反映して、コンプトン散乱した光子のエネルギーにはかなりの幅がある。コンプトン散乱X線のエネルギースペクトルから求めた物質中の電子運動量分布をコンプトンプロファイルとよぶ。

さらに、コンプトン散乱が固体中の電子の運動量を観測することから、実空間の波動関数をフーリエ変換(Dirac Transformation)した「運動量空間の波動関数」がコンプトンプロファイルによって観測できる(厳密には「運動量空間の電子密度」=「運動量密度」が観測される)⁽⁵⁾。固体物理学の教科書ではコンプトンプロファイルは「フェルミ面の観測手法」と説明されているが⁽⁶⁾、(運動量空間の)波動関数の測定手法、すなわち化学結合の測定手法(厳密には運動量密度)と考えることもできる。

円偏光X線を用いて強磁性体のコンプトン散乱を測定すると、スピンの依存したコンプトンプロファイルを測定できる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。スピンに依存したコンプトン散乱を磁気コンプトン散乱、磁気コンプトン散乱から求めたスピンに依存する電子運動量分布を磁気コンプトンプロファイルとよぶ。入射X線のエネルギーが原子内の電子の束縛エネルギーよりも十分高い、いわゆるインパルス近似のもとで磁気コンプトン散乱はスピン磁気モーメントのみを観測する⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。これらにより、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離して測定する研究⁽¹⁾が進展した。

磁気コンプトン散乱の研究対象は3d遷移金属・合金、3d遷移金属-4f希土類化合物、アクチナイド化合物など、その

対象範囲は多岐に広がっている⁽¹⁾。2004年に磁気多層膜の磁気コンプトンプロファイルの測定に成功⁽¹²⁾して以来、我々は磁気薄膜の評価手法としても確立させつつある。

2. 数式で説明する磁気コンプトンプロファイル⁽¹⁾

インパルス近似のもとで磁気コンプトンプロファイル $J_{\text{mag}}(p_z)$ は以下の式で表される。

$$J_{\text{mag}}(p_z) = \iint (\rho_{\text{maj}} - \rho_{\text{min}}) dp_x dp_y \quad (1)$$

ここで、 $\rho_{\text{maj}}(\mathbf{p})$ ($\rho_{\text{min}}(\mathbf{p})$)は majority spin (minority spin)の運動量密度である。 $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ は物質中の電子の運動量である。 p_z が散乱ベクトルの方向である。さらに系が一電子状態の波動関数 $\Psi_{\sigma i}(\mathbf{r})$ ($\sigma = \text{maj}(\text{min})$)は majority spin (minority spin)を表す。)で記述される独立粒子で構成されていると考えると、majority spinの(minority spin)運動量密度 $\rho_{\text{maj}}(\mathbf{p})$ ($\rho_{\text{min}}(\mathbf{p})$)は次のように表すことができる。

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{p}) = \sum_i^{\text{occ}} |\chi_{\sigma i}(\mathbf{p})|^2 \quad (2)$$

$$\chi_{\sigma i}(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)^3 \int \Psi_{\sigma i}(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right) d\mathbf{r} \quad (3)$$

式(3)が運動量空間の波動関数である。式(2)の運動量密度は一電子状態の和として表すことができ、したがって、その2重積分である式(1)の磁気コンプトンプロファイルも一電子状態の和として表すことができる。また、磁気コンプトンプロファイルの積分値は、以下の式で表すようにスピン磁気モーメントと等しい。

$$\mu_{\text{spin}} = \int J_{\text{mag}}(p_z) dp_z \quad (4)$$

磁気コンプトンプロファイルの磁場依存性を測定すれば、

$$\mu_{\text{spin}}(H) = \int J_{\text{mag}}(p_z, H) dp_z \quad (5)$$

より、スピン磁気モーメントの磁場依存性を測定することが

* 群馬大学大学院理工学府電子情報部門 1)教授 2)助教(〒376-8515 桐生市天神町1-5-1)

** (公財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 1)副主幹研究員 2)主席研究員
Symmetry of Chemical Bonds and Their Magnetic Field Dependence in Perpendicular Magnetic Anisotropy Films Measured by Magnetic Compton Scattering; Hiroshi Sakurai*, Kosuke Suzuki*, Masayoshi Ito** and Yoshiharu Sakurai** (*School of Science and Technology, Gunma University, Kiryu. **Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), Sayo-gun, Hyogo)
Keywords: Magnetic Compton scattering, magnetic quantum number, perpendicular magnetic anisotropy, multilayer
2015年7月10日受理[doi:10.2320/materia.54.621]

できる．以上から磁気コンプトンプロファイル測定は3つの特徴を有する．

1. 式(1)で表されるように，磁気コンプトンプロファイルは2重積分なので， p_z におけるスピンの依存した運動量密度の「断面積」を観測する．試料を回転させて p_z の方向を変えて測定すれば，スピンに依存した運動量密度の「形状」が観測できる．つまりこれにより式(2)，(3)で表されるように運動量空間の波動関数の対称性(化学結合の対称性)の情報を得ることができる．

2. 式(2)で表されるように，磁気コンプトンプロファイルは一電子状態の和である．したがって，一軸性結晶場における3d電子の各状態のように特徴的な運動量分布を有する場合は，あらかじめモデル計算によって理論的運動量分布を求めておけば，fittingによる解析から各電子状態を分離することができる．

3. 式(4)で表されるように，磁気コンプトンプロファイルの積分値はスピン磁気モーメントを表す．式(5)で表されるように，磁気コンプトンプロファイルの磁場依存性を測定すれば，スピン磁気モーメントの磁場依存性，すなわちスピン選択磁化曲線 (spin specific magnetic hysteresis (SSMH)) を測定することができる．さらに，磁気モーメントはスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの和であるので，振動試料型磁力計または SQUID 磁力計などを利用した磁化曲線を測定してスピン選択磁化曲線との差を求めれば，軌道選択磁化曲線 (Orbital specific magnetic hysteresis (OSMH)) を得ることが可能である．

3. 磁気コンプトンプロファイルのモデル計算⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾

測定した磁気コンプトンプロファイルの解析に先立ちモデル計算を検討した．多層膜は積層方向(膜面垂直(out-of-plane)方向)を z 軸とする一軸性結晶場(円筒対称)にあると考えられる．この場合3d電子の状態は m を磁気量子数とすると図1で示すような $|m|=0, 1, 2$ の3つの状態に分裂する⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾．Hartree-Fock近似によるatomicな状態を仮定して，3d電子の $|m|=0, 1, 2$ の各磁気量子数に対応する磁気コンプトンプロファイルを計算した⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾．さらに，磁気コンプトンプロファイルの異方性， $\Delta J_{\text{mag}}(p_z)$ を以下の通り求めた．

$$\Delta J_{\text{mag}}(p_z) = J_{\text{mag, out-of-plane}}(p_z) - J_{\text{mag, in-plane}}(p_z) \quad (6)$$

ここで， $J_{\text{mag, out-of-plane}}(p_z)$ は p_z が z 軸である磁気コンプトンプロファイル， $J_{\text{mag, in-plane}}(p_z)$ は p_z が z 軸と垂直方向である磁気コンプトンプロファイルである．結果を図2に示す．磁気量子数 $|m|$ によって，磁気コンプトンプロファイルおよびその異方性に特徴があることがわかる．

4. Pd/Co と Pt/Co 多層膜の垂直磁気異方性と磁気コンプトンプロファイル⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾

垂直磁化膜として報告されている Pd/Co, Pt/Co 多層膜に

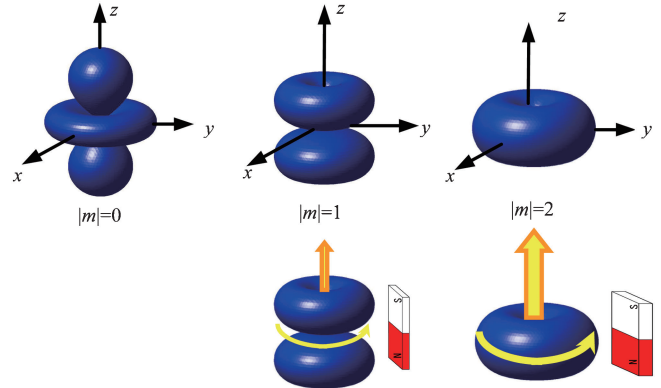


図1 上段は3d電子の磁気量子数 $|m|=0, 1, 2$ に対応する電子軌道．実空間と運動量空間で同一の形状を有する．下段は電子の軌道角運動量によって生じる軌道磁気モーメントのイメージ．軌道角運動量の z 方向成分は $|m|=2$ のほうが $|m|=1$ より大きい．

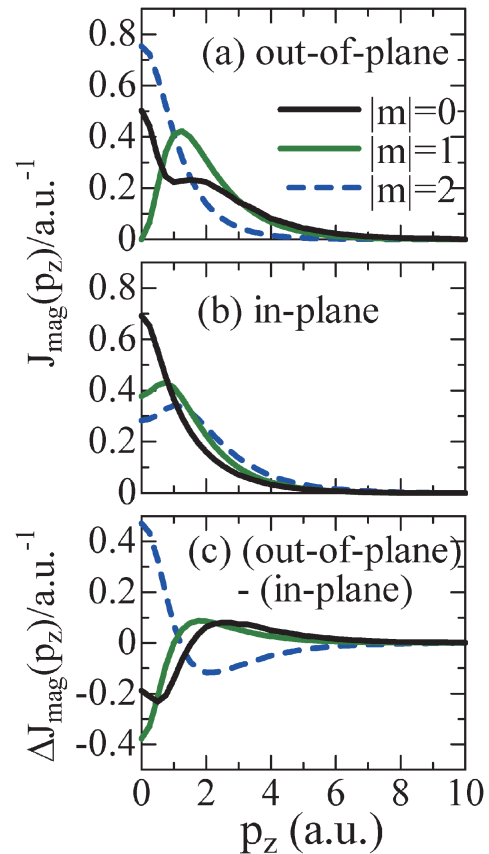


図2 Hartree-Fock近似によるatomicな状態を仮定した3d電子の磁気量子数 $|m|=0, 1, 2$ に対応する磁気コンプトンプロファイルのモデル計算．一軸性結晶場(円筒対称)として，薄膜の膜面垂直(out-of-plane)方向(z 軸)と膜面内(in-plane)方向(z 軸と垂直)およびその異方性を示している．

ついて⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾，磁気コンプトンプロファイルで測定した化学結合と垂直磁気異方性の関係について紹介する．

Pd(x nm)/Co(0.8 nm), Pt(x nm)/Co(0.8 nm)多層膜を厚

さ 4 μm の PET フィルム上に成膜した。成膜した多層膜の全厚は 1 μm であった。X 線回折測定から、Co または Pd, Pt の fcc(111) 配向が観測され、人工周期に相当するサテライトピークが観測された。膜面垂直と膜面平行の各配置で測定した磁化曲線の差から磁気異方性エネルギーを求めた。

図 3 に多層膜 1 周期あたりの垂直磁気異方性エネルギーと格子定数の関係を示す。格子定数は X 線回折で観測された fcc(111) 回折線から求めた。垂直磁気異方性エネルギーの値が正の時、垂直磁化であることを示す。格子定数の増加によって、垂直磁気異方性エネルギーの値が負から正になり、面内磁気異方性から垂直磁気異方性に変化する。その境界は格子定数 0.375 nm 付近である。

Pd(4 nm)/Co(0.8 nm) 多層膜を例として膜面垂直(out-of-plane)方向の磁気コンプトンプロファイル、膜面内(in-plane)方向の磁気コンプトンプロファイルおよびその異方性 $\Delta J_{\text{mag}}(p_z)$ を式(6)によって求めた結果を図 4 に示す。さらに、磁気コンプトンプロファイルのモデル計算図 2 を用いて、磁気コンプトンプロファイルの異方性 $\Delta J_{\text{mag}}(p_z)$ を磁気量子数 $|m|=0, 1, 2$ の 3 成分 fitting によって解析した。異方性 $\Delta J_{\text{mag}}(p_z)$ を fitting した例を図 4 に示している。この解析から磁性を担う Co3d 電子の「化学結合の形」(波動関数の対称性)について $|m|=0, 1, 2$ で分解し、その割合を求めることができる。そこで、図 3 で示した Pd/Co, Pt/Co について図 4 で示すような解析をし、 $|m|=0, 1, 2$ の割合と格子定数の関係を求めた。図 5 に磁性を担う Co3d 電子の $|m|=0, 1, 2$ の割合と格子定数の関係を示す。格子定数の増加に伴って Co 層 3d 電子の $|m|=1$ の割合が増加し、面内磁気異方性から垂直磁気異方性になる格子定数 0.375 nm 付近で $|m|=1$ の割合が最大となる。格子定数がさらに増加すると Co 層 3d 電子 $|m|=2$ の割合が増加する。以上から、弱い垂直磁気異方性を有するときは Co 層 3d 電子 $|m|=1$ の対称性が寄与し、十分な垂直磁気異方性を有するときは Co 層 3d 電子 $|m|=2$ の対称性が寄与することがわかった。

この結果について再び図 1 を眺めながら考えてみよう。 $|m|=1, 2$ に相当する化学結合は電子の軌道運動にともなう角運動量の z 方向成分があり、軌道磁気モーメントを持つ。この軌道磁気モーメントが垂直磁気異方性の原因である。軌

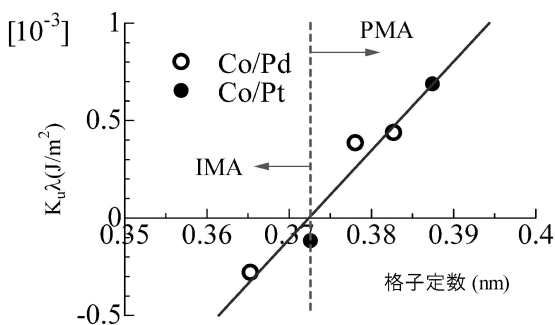


図 3 Pd/Co, Pt/Co 多層膜における格子定数と一周期あたりの垂直磁気異方性エネルギー。

道角運動量の z 方向成分は $|m|=2$ のほうが $|m|=1$ より大きいので、より垂直磁気異方性に有効である。Pd 層または Pt 層の格子定数が大きいので、Co 層における膜面内方向の原子間距離を押し広げる。そのため、膜面内に電子の軌道運動が生じ、膜面と垂直方向に軌道磁気モーメントが生じて垂直磁気異方性が生じる。このとき、原子間隔が十分押し広げ

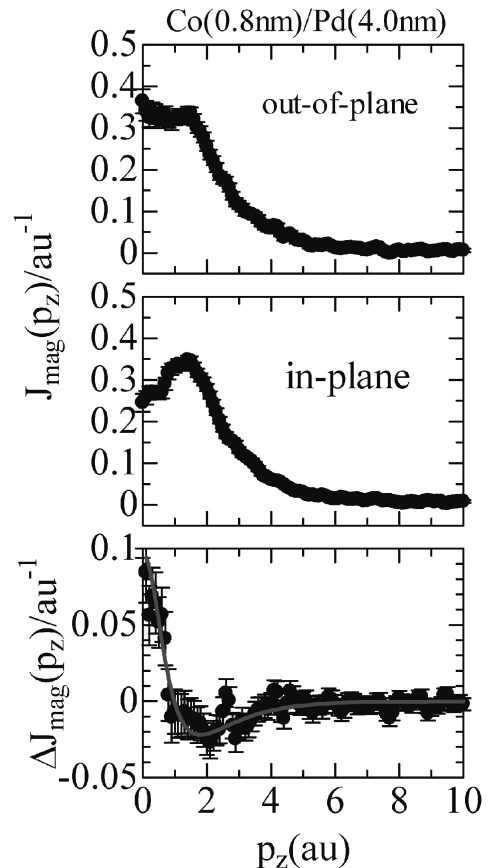


図 4 Pd(4 nm)/Co(0.8 nm) 多層膜を例とした膜面垂直(out-of-plane)方向の磁気コンプトンプロファイル、膜面内(in-plane)方向の磁気コンプトンプロファイルおよびその異方性。異方性について Fitting で解析した結果を実線で示す。

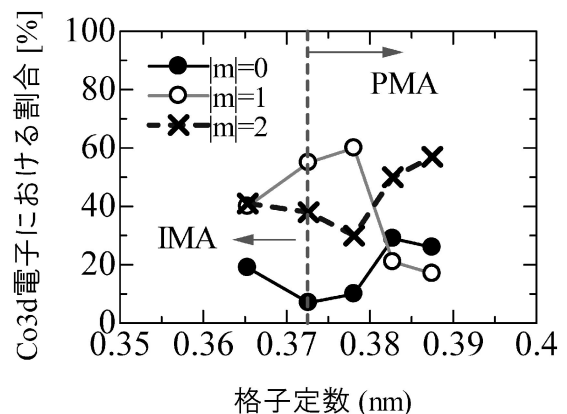


図 5 スピンに依存する Co3d 電子の磁気量子数 $|m|=0, 1, 2$ の各対称性の割合と格子定数の関係。

られれば、 $|m|=2$ が垂直磁気異方性に寄与する。その途中では、 $|m|=1$ が垂直磁気異方性に寄与する。軌道磁気モーメントの膜面垂直方向(垂直磁化方向)成分の大きさが垂直磁気異方性に寄与するとする描像は理論的には20年ほど前に指摘されていたが⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾、磁気コンプトン散乱を用いることで初めて実験的に実証された。

5. スピン選択磁化曲線・軌道選択磁化曲線と磁気量子数別スピン選択磁化曲線

式(5)より磁気コンプトンプロファイルの磁場依存性を測定すれば、スピン磁気モーメントの磁化曲線「スピン選択磁化曲線(spin specific magnetic hysteresis(SSMH))」を測定することができる。振動試料型磁力計またはSQUID磁力計などを利用した全磁化曲線を測定してスピン選択磁化曲線との差を求めれば、軌道選択磁化曲線(Orbital specific magnetic hysteresis(OSMH))を得ることが可能である。伊藤ら⁽²⁴⁾および安居院ら⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾は最近SSMH測定システムを開発し、SSMH・OSMHの測定に成功した。

そこで、我々は磁気トンネル接合膜に着目した。磁気トンネル接合膜では省電力化を目的とした磁化反転磁場低減の研究が進められており、Au/Fe/MgO多層膜は垂直磁気異方性を有しかつ電場誘起磁化反転を示すと報告されている⁽²⁸⁾。そこで、Fe(8 nm)/Au(2 nm)/Fe(2 nm)/MgO(4 nm)多層膜を作製し、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントに分けた磁化反転挙動を調べた⁽²⁹⁾。多層膜の全厚を2.4 μm とし、Alフォイル基板(12 μm)上に製膜した。X線回折測定によってFe(002), Au(002), MgO(002)配向が確認されたが、部分的にFe(110), Au(111)が確認された。各測定における印可磁場は膜面垂直方向であった。図6はAu/Fe/MgO多層膜のSSMH, OSMHおよび全磁化曲線である。SSMHとOSMHの挙動は異なり、SSMHの保磁力は0.1 T, OSMHの保磁力は0.34 Tである。全磁化曲線では垂直磁気特性は観測されないが、OSMHでは残留磁化が観測される。SSMH, OSMHの挙動の違いを調べるために

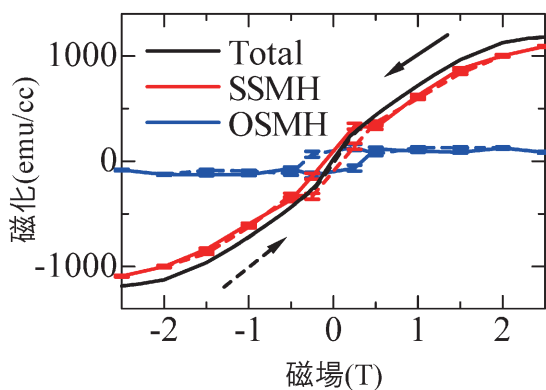


図6 Au/Fe/MgO多層膜におけるスピン選択磁化曲線(SSMH), 軌道選択磁化曲線(OSMH)および全磁化曲線。

磁気コンプトンプロファイルの磁場依存性を検討した。Au/Fe/MgO多層膜の磁性を主に担うFe3d電子のスピン磁気モーメントも、多層膜の積層方向の一軸性の結晶場を仮定すれば磁気量子数 $|m|=0, 1, 2$ の3つの「化学結合の形」を持つ。図7は2.5 Tの磁気コンプトンプロファイルを $|m|=0, 1, 2$ の各寄与に分離した例である。各磁場の磁気コンプトンプロファイルについてこのような解析をすると、磁気量子数別のSSMHを求めることができる。図8は磁気量子数別SSMHである。SSMH, OSMHの挙動と磁気量子数別

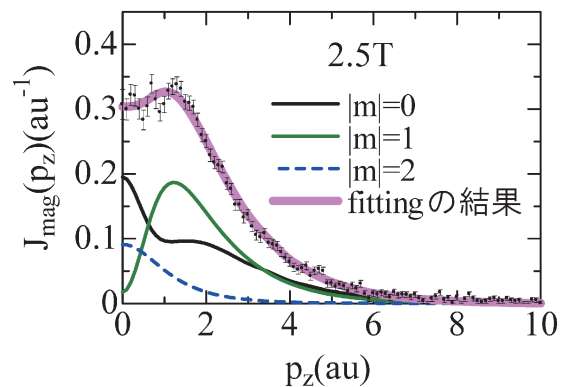


図7 Au/Fe/MgO多層膜の2.5 Tにおける磁気コンプトンプロファイルとfittingによる磁気量子数 $|m|=0, 1, 2$ の各寄与の分離。

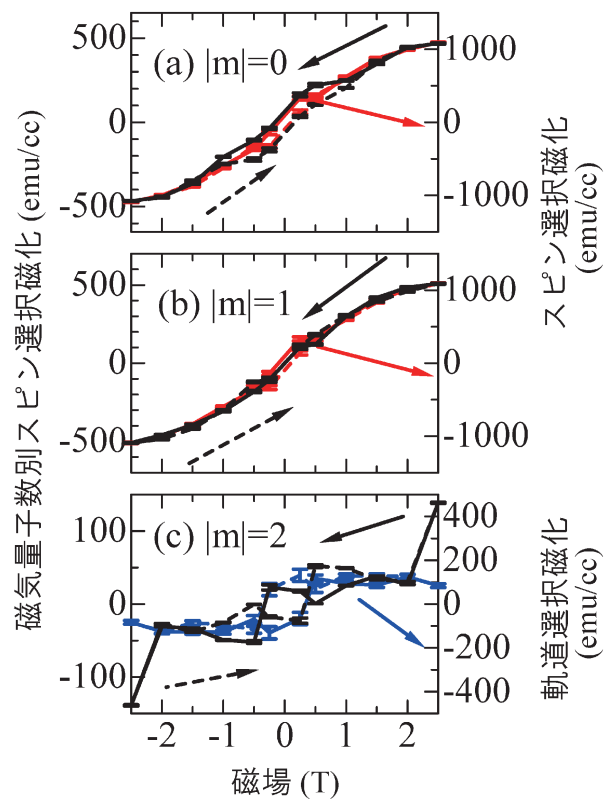


図8 Au/Fe/MgO多層膜の磁気量子数別スピン選択磁化曲線(黒線)である。比較のためにスピン選択磁化曲線(緑線), 軌道選択磁化曲線(青線)を重ねて表示した。

SSMHの挙動を比較するために、図8に図6のSSMHとOSMHを重ねて表示した。図8からOSMHと $|m|=2$ のSSMHは保磁力が等しく残留磁化が観測され、「垂直磁化膜」のような磁化反転挙動を示す。一方、SSMHは $|m|=0, 1$ のSSMHの磁化反転挙動に対応している。

Pd/CoとPt/Co多層膜の垂直磁気異方性についての考察と同様に考えると、次のように考えることができる。全磁化曲線は垂直磁気異方性を示さないが、原子間隔が押し広げられているような部分、例えばFe(002)/Au(002)界面では膜面内に $|m|=2$ の軌道運動が生じ、軌道磁気モーメントを生じるため垂直磁気異方性が生じる。そのため、軌道磁気モーメントの磁化反転挙動は軌道磁気モーメントの起源である $|m|=2$ の電子軌道の磁化反転挙動に対応する。以上の解析から、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの磁化反転挙動が異なり、その起源は波動関数の対称性(磁気量子数別)の磁化反転挙動の違いを反映していることがわかった。

磁気コンプトンプロファイルの測定によって波動関数の対称性の解析(磁気量子数別の解析)、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメント別の解析が可能である。また、これらの磁場依存性の測定によって、SSMH, OSMH, 磁気量子数別SSMHの測定が可能である。これらの測定によって、例えばスピントロニクスデバイスの磁気スイッチングにおける省電力などの指針が得られると期待される。磁気コンプトン散乱を用いた測定は、原子レベルでの磁気物性解析手法として新しい磁石材料開発や磁気デバイスの開発に有用であると考えている。

本稿で紹介した結果は大田実博士(群馬大学大学院工学研究科(現 TDK)), 加藤忠氏, 星和志博士(群馬大学大学院理工学府), 小泉昭久准教授(兵庫県立大学理学研究科), 本間佳哉博士(東北大学金属材料研究所付属量子エネルギー材料科学国際研究センター)のとの共同研究です。

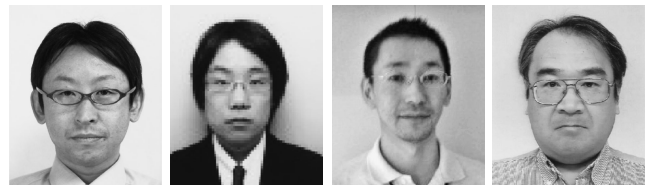
本研究は、科研費基盤(C)24560364, SPring-8 パワーユーザー課題(2006A0097-2008B0097), SPring-8 一般課題(2013A1270, 2014A1171), 東北大学金属材料研究所付属量子エネルギー材料科学国際研究センター共同利用課題(11F0017), 群馬大学 HRCC 研究プロジェクト(Project 2006-Project2014)によるものです。

文 献

(1) X-ray Compton Scattering, ed. by M. J. Cooper, P. E. Mijnarends, N. Shiotani, N. Sakai and A. Bansil, Oxford University Press, New York, (2004).
 (2) 例えば「量子論」: 小出昭一郎著, 裳華房, (2011).
 (3) A. H. Compton: Phys. Rev., **21**(1923), 483-502.
 (4) A. H. Compton: Phys. Rev., **22**(1923), 409-413.
 (5) J. W. M. DuMond: Phys. Rev., **33**(1929), 643-658.
 (6) 例えば「固体物理学入門 上・下」: キッテル著, 宇野良清, 津谷 昇, 森田 章, 山下次郎訳, 丸善, (2005).

(7) P. M. Platzman and N. Tzoar: Phys. Rev. B, **2**(1970), 3556-3559.
 (8) N. Sakai and N. Ono: Phys. Rev. Lett., **37**(1976), 351-353.
 (9) M. J. Cooper, E. Zukowski, S. P. Collins, D. N. Timms, F. Itoh and H. Sakurai: J. Phys. Condens. Matter, **4**(1992), L399-L404.
 (10) N. Sakai: J. Appl. Crystallogr., **29**(1996), 81-99.
 (11) P. Carra, M. Fabrizio, G. Santoro and B. T. Thole: Phys. Rev. B, **53**(1996), R5994-R5997.
 (12) M. Ota, H. Sakurai, F. Itoh, M. Itou and Y. Sakurai: J. Phys. Chem. Solids, **65**(2004), 2065-2070.
 (13) H. Sakurai, M. Ota, F. Itoh, M. Itou, Y. Sakurai and A. Koizumi: Appl. Phys. Lett., **88**(2006), 062507.
 (14) M. Ota, M. Itou, Y. Sakurai, A. Koizumi and H. Sakurai: Appl. Phys. Lett., **96**(2010), 152505.
 (15) 櫻井 浩: 放射光, **20**(2007), 297-305.
 (16) 櫻井 浩, 伊藤真義, 安居院あかね: まぐね, **6**(2011), 270-276.
 (17) P. F. Carcia: J. Appl. Phys., **63**(1988), 5066-5073.
 (18) P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt and A. Suna: Appl. Phys. Lett., **47**(1989), 178-180.
 (19) F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, A. P. van de Mosselaer and W. Hoving: Phys. Rev. Lett., **60**(1988), 2769-2772.
 (20) F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, H. C. Donkersloot and W. Hoving: Appl. Phys. A, **49**(1989), 507-512.
 (21) K. Kyuno, J.-G. Ha and R. Yamamoto: Phys. Rev. B, **54**(1996), 1092-1099.
 (22) K. Kyuno, J.-G. Ha, R. Yamamoto and S. Asano: J. Phys. Condens. Matter, **8**(1996), 3297-3303.
 (23) K. Kyuno, J.-G. Ha, R. Yamamoto and S. Asano: Solid State Communications, **98**(1996), 327-332.
 (24) M. Itou, A. Koizumi and Y. Sakurai: Appl. Phys. Lett., **102**(2013), 082403.
 (25) A. Agui, H. Sakurai, T. Tamura, T. Kurachi, M. Tanaka, H. Adachi and H. Kawata: J. Synchrotron Rad., **17**(2010), 321-324.
 (26) A. Agui, S. Matsumoto, H. Sakurai, N. Tsuji, S. Homma, Y. Sakurai and M. Itou: Appl. Phys. Express, **4**(2011), 083002.
 (27) A. Agui, T. Unno, S. Matsumoto, K. Suzuki, A. Koizumi and H. Sakurai: J. Appl. Phys., **114**(2013), 183904.
 (28) R. Shimabukuro, K. Nakamura, T. Akiyama and T. Ito: Physica E, **42**(2010), 1014-1017.
 (29) K. Suzuki, S. Takubo, T. Kato, M. Yamazoe, K. Hoshi, Y. Homma, M. Itou, Y. Sakurai and H. Sakurai: Appl. Phys. Lett., **105**(2014), 072412.

★★
 櫻井 浩
 1993年3月 群馬大学工学研究科博士後期課程電子情報工学専攻修了
 博士(工学)
 1993年4月 群馬大学工学部助手
 2009年1月 群馬大学大学院工学研究科教授
 2013年4月- 現職
 専門分野: 磁気工学, X線計測
 ©放射光X線を利用したコンプトン散乱による磁性材料の評価の研究に従事。磁気トンネル接合を有する磁気多層膜の電子状態の研究を中心に行っている。
 ★★★



櫻井 浩
鈴木宏輔
伊藤真義
櫻井吉晴