

## X線磁気円二色性，磁気線二色性を用いた垂直磁気異方性の研究

岡林 潤

東京大学 大学院理学系研究科 スペクトル化学研究センター

### Perpendicular magnetic anisotropy probed by x-ray magnetic circular and linear dichroisms

Jun OKABAYASHI

Research Center for Spectrochemistry, The University of Tokyo

#### Abstract

垂直磁気異方性 (PMA) を示す物質や異種元素からなる界面の軌道磁気モーメントと四極子の効果を調べるために、X線磁気円二色性 (XMCD) と磁気線二色性 (XMLD) を用いた研究を進めている。特に、垂直磁化薄膜の XMLD 測定は今までに報告がなく、実験配置を工夫することで可能となった。この解説では、まず、XMCD と XMLD の特徴と原理を簡単に述べ、次に、PMA を示す例として、 $Mn_{3-x}Ga$  では軌道異方性より四極子異方性が支配的であること、Fe/MgO 界面では軌道異方性により PMA を説明できることを述べる。

#### 1. はじめに

低消費電力にて動作する磁気デバイスの創出を目指したスピントロニクス研究が進展している中、近年では、スピン軌道相互作用を用いた垂直磁気異方性 (PMA) やトポロジカル現象の探索やデバイス開発が進んでいる。特に、極薄膜の界面では空間反転対称性の破れによって軌道角運動量 (磁気モーメント) が増大し、これを用いることが注目されている。スピン軌道相互作用ハミルトニアンは  $H = \zeta LS$  にて記述され、定数  $\zeta$  は元素固有である。スピン角運動量  $S$  は磁気伝導測定において外場による操作性が良いが、軌道角運動量  $L$  の精密測定と外的な操作は未開拓である。一方、わずかな軌道磁気モーメントの変化が磁気異方性などを支配する。本研究では、 $L$  が創る物性とその高次の効果に相当する四極子  $Q (= 3L_x^2 - L^2)$  がつくる物性に着目する。これは、電荷やスピン分布の異方性を表わす。

極薄膜を用いたスピントロニクス研究において、元素選択的な磁気状態、電子状態の理解は不可欠であり、放射光を用いた X 線磁気分光は重要な役割を果たす [1]。X 線磁気円二色性 (XMCD) による元素選択的な磁気状態の計測は普及しつつあり、今後は磁化測定のように簡便に測れる手法になっていくものと思われる。ここで、XMCD の特徴を列挙すると以下ようになる。

- (i) 磁気光学総和則により、元素別のスピン磁気モーメント、軌道磁気モーメントが判る
- (ii) 元素選択的な磁化曲線 (磁化の磁場依存性) を描ける
- (iii) 異種元素間の交換結合が判る
- (iv) 非磁性体に誘起される磁化が判る
- (v) オペランド測定と親和性がある

これらの特徴を活かした研究の例として、この解説では  $Mn_{3-x}Ga$  の PMA、Fe/MgO 界面 PMA について紹介する。

さらに、垂直磁気異方性における軌道磁気モーメントと四極子の効果を議論する。

#### 2. XMCD, XMLD の原理

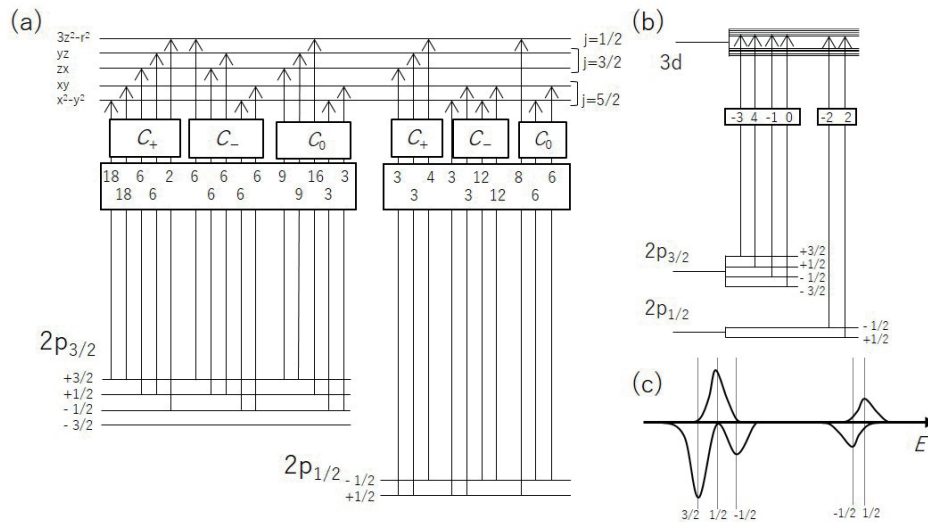
放射光を用いた XMCD の原理について、優れた解説がいくつかある [2-4]。XMCD は、円偏光による吸収強度の差として定義され、スピンと軌道磁気モーメントが議論される。ここでは、あまり馴染みのない XMLD の原理について光学遷移過程を述べる。

軟 X 線領域での  $3d$  遷移金属の  $2p$  から  $3d$  準位への遷移を考える。内殻  $2p$  準位は遷移過程において大きなスピン軌道相互作用により、量子力学的にスピンと軌道の結合した全角運動量  $J = L + S$  で記述され、 $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$  に分裂する。遷移先の  $d$  軌道も  $jj$  表記である必要があり、ここでは  $3d$  軌道のスピンは  $S = +1/2$  のみとして考える。これは、 $3d$  軌道のダウンスピンが占有され、残りのアップスピンの非占有軌道への遷移に相当する。Fig.1(a) に円偏光、直線偏光による  $2p$ - $3d$  光学遷移確率を示す。左右円偏光は磁気量子数を変える遷移、直線偏光では変えない遷移として記され、遷移確率はクレプシュ・ゴールドン係数で表される [5-7]。XMCD は左右円偏光励起による吸収強度  $|C_i|^2$  ( $i = \pm$ ) の差として定義され、XMLD は縦横の直線偏光励起の差として定義され、これは 2 階のテンソルの関数形となり、それぞれ次のように表される。

$$\Delta I_{\text{XMCD}} = AR^2 \sum_{\text{states}} \{|C_+|^2 - |C_-|^2\} \quad (1)$$

$$\Delta I_{\text{XMLD}} = \frac{1}{2} AR^2 \sum_{\text{states}} \{2|C_0|^2 - |C_+|^2 - |C_-|^2\} \quad (2)$$

ここで、 $A$  は係数、 $R^2$  は動径方向の関数として分離される。



**Figure 1** Transition intensities depending on polarizations. (a) Transition from  $2p$  to  $3d$  states in circular polarizations  $C_+$  and  $C_-$ , and linear polarization  $C_0$ . The numbers in boxes are Clebsch–Gordan coefficients. Here, only up-spin states in the  $3d$  states are considered assuming the exchange splitting and down-spin states are occupied. (b) Illustration of  $L$ -edge XMLD processes. The numbers are linear dichroism intensities. (c) XMLD intensities from  $L_{2,3}$ -edges considering the transition probabilities in (b). These are modified from ref. [5].

これらを用いて、 $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$  準位からの XMLD は、Fig.1(b) のように計算される。正負の吸収強度が混在することになり、XMLD は本質的に微分型のスペクトル形状となることが判る。この様子を Fig.1(c) に示している。また、XMCD の総和則によってスピンと軌道磁気モーメントを定量評価できたのと同様に、XMLD にも総和則が存在し、 $L_{2,3}$  吸収端の吸収強度  $I_{2,3}$  と二色性強度  $\Delta I_{2,3}$  の積分を用いて、四極子テンソル成分  $Q_{zz}$  と磁気異方性エネルギー  $K$  を算出できる [8,9]。

$$\langle Q_{zz} \rangle = \frac{l(2l-1)n_h \Delta I_{L3} + \Delta I_{L2}}{2(I_{L3} + I_{L2})}, \quad (3)$$

$$K = \frac{\xi n_h \Delta I_{L3} - 2\Delta I_{L2}}{2A(I_{L3} + I_{L2})} \quad (4)$$

ここで、非占有空孔数  $n_h$ 、 $3d$  スピン軌道結合定数  $\xi$ 、方位量子数  $l$  として表わされる。この表記では、 $Q_{zz}$  が XMCD 総和則における軌道モーメントに対応し、 $K$  が XMCD 総和則のスピンモーメントに対応している。

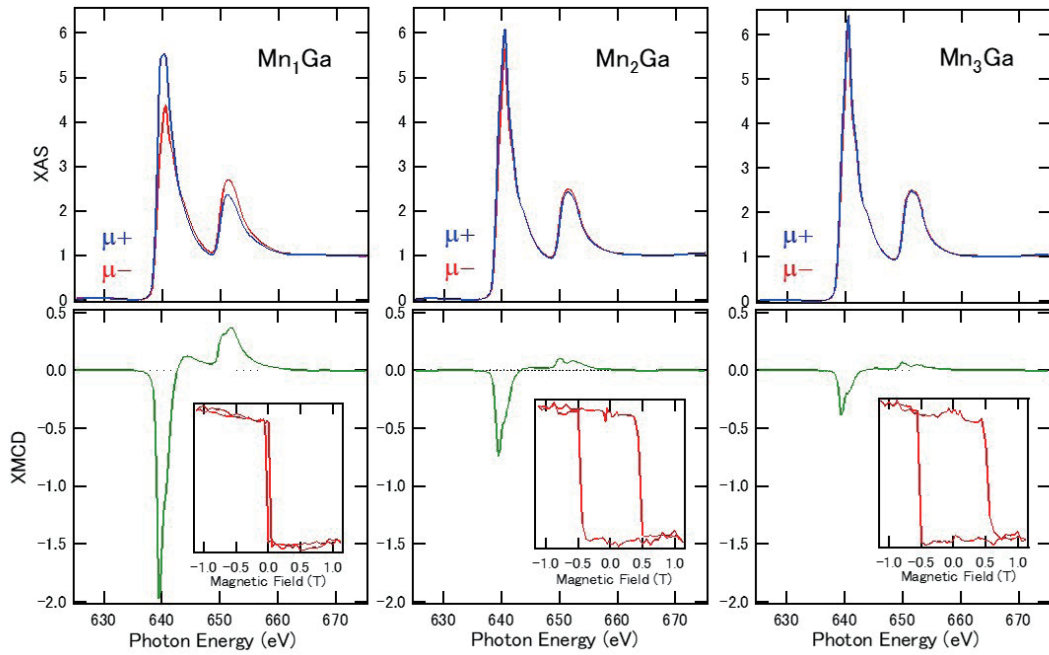
次に、測定配置について考える。XMLD 測定は、入射 X 線の電場ベクトルと試料の磁化の間の相互作用によって吸収が起こる。そのため、磁化方向もしくは光の電場の縦横方向のいずれかを変えて測定する必要がある。J. Stöhr によるこの分野の典型的な教科書では、試料の磁化配置を変えて XMLD 測定を行うものを type-I、偏光方向を変えるものを type-II としている [5]。面内容易磁化軸を持つ多くの薄膜試料では、試料表面に垂直方向から放射光を入射し、入射光と直交方向に磁場印加を行う transverse 配置が必要となる。一方、この解説では PMA を有する試料の XMLD について考える。上記の XMLD の原理を用いて、試料垂直方向に磁化した試料について、残留磁化状態にて斜入射配置にして、直線偏光方向を 2 通りに変えることで (Type-II)、垂直磁化膜の XMLD 測定が可能であることを実証し

た (Fig. 4 挿入図)。実際、 $Q_{zz}$  や磁気異方性定数は、PMA において重要となるため、本手法が異方的な電子・磁気状態の理解に重要な役割を果たす。この手法を用いるには条件がある。残留磁化状態にて、飽和磁化とほぼ同様の磁化を保持していることが必要となる。つまり、角型ヒステリシス ( $M$ - $H$ ) 曲線が必須である。そのため、XMCD にて  $M$ - $H$  曲線を計測した後に XMLD を行い、両方のスペクトルの解析から物性の議論を行う必要がある。以下、 $Mn_{3-\delta}Ga$  と  $Fe/MgO$  界面の 2 例において実証してきた。XMCD, XMLD の測定は、KEK-PF BL-7A (東大理スペクトル化学研究センター) および BL-16A にて行った。

### 3. XMCD, XMLD を用いた $MnGa$ の垂直磁気異方性

$MnGa$  合金薄膜は、 $Mn$  層と  $Ga$  層が 1 層ずつ堆積した規則合金である。この  $Ga$  層を  $Mn$  ( $MnII$  サイト) が置換する際、もとの  $Mn$  層 ( $MnI$  サイト) のスピンと反対向きに  $Mn_3Ga$  まで置換し、 $Mn_{3-\delta}Ga$  の組成で表記されるフェリ磁性体となる。 $Mn_3Ga$  は、ホイスラー合金  $AB_2X$  となる。そして、室温にて大きな PMA を有することから、トンネル磁気抵抗素子において磁化を固定する層 (ピン層) の候補物質として注目されている [10-12]。 $Mn$  系ホイスラー合金は、ハーフメタル性や PMA などの物性を示すことから物質設計において重要な役割を果たすが、一方で、 $Mn$  が加熱により拡散しやすいこともあり、試料作製を低温で行う必要があるなどの制約も受ける [13]。

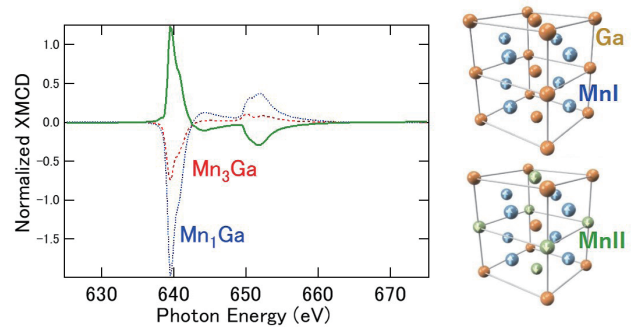
$Mn_{3-\delta}Ga$  が PMA を示す起源については、今まで明確ではなかった。PMA の微視的理解には構成元素のスピン軌道相互作用に基づいた軌道磁気モーメントの異方性により説明される Bruno モデルがある [14]。しかし、 $3d$  遷移金属元素  $Mn$  のスピン軌道相互作用はそれほど大きくなく ( $\xi=40$  meV 程度)、軌道磁気モーメントの異方性では PMA を説明できないことは、第一原理計算でも示唆されている



**Figure 2** MnL-edge XAS and XMCD of  $Mn_{3-\delta}Ga$  for  $\delta = 0, 1,$  and  $2$ . Spectra were measured at the normal incident setup where the incident beam and magnetic field were parallel to the sample film normal.  $\mu^+$  and  $\mu^-$  denote the absorption in different magnetic field direction. The insets show the  $M$ - $H$  curves taken by fixed  $L_{3-}$ edge photon energy. All measurements were performed at room temperature [16].

[15]. XMCDが起源の解明に使えるはずであるが、そう簡単ではない。2種類のMnサイトがあるために、これらを分離して、サイトごとの議論が必要なためである。このような状況は、スピネル型フェライト  $Fe_3O_4$  の  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  サイトでも見受けられるが、酸化物のような局在系の場合には、複数のサイトを配位子場理論計算などにより分離して議論する。一方、合金系である  $Mn_{3-\delta}Ga$  は、XAS形状は金属特有のブロードな形状のために分離が難しい。そこで本研究では、Mn組成の異なる  $Mn_{3-\delta}Ga$  に対してXMCD, XMLD測定を行い、2種類のMnサイトを分離することを試み、Mnサイトの軌道モーメントの異方性は小さいことを実証した。そして、PMAの起源にはMnサイトの格子ひずみがもたらす四極子（磁気双極子）の形成が本質的であることが判った。

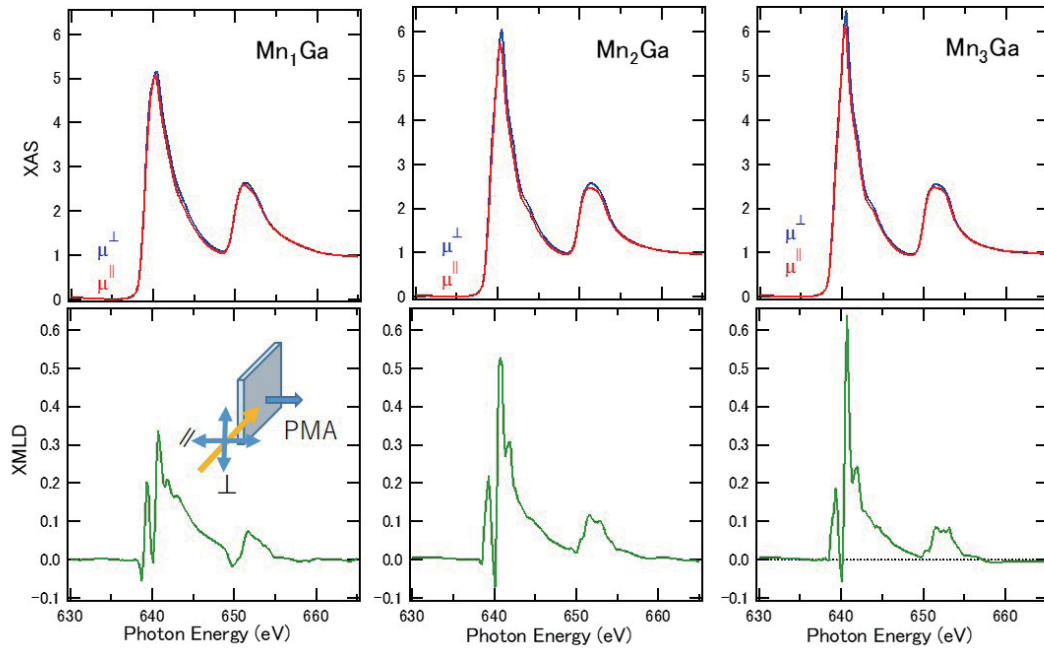
Fig. 2には、 $Mn_{3-\delta}Ga$ のMnL吸収端のXAS, XMCDおよびMn  $L_3$  端での磁場依存性を示す。Mn組成が増えるにつれ、吸収強度に対するXMCD強度が減少していくことが判る。これは、反平行のMn成分が増えたためである。MnGaは1サイトのMnから構成されるため、このスペクトルにXMCD総和則を適用して軌道磁気モーメントを算出できる。一方、 $Mn_2Ga$ ,  $Mn_3Ga$ での0.5 T程度の大きな保磁力は、反平行Mn間の交換相互作用の重要性を意味する。Mnの成分分離のために、これらのXMCDスペクトル間の差分をFig. 3に示す。これには、 $Mn_{3-\delta}Ga$ におけるGaサイトを反平行Mn原子(MnII)が置換することが仮定されるがこれは妥当である。 $Mn_3Ga$ の場合に  $Mn_1Ga$ との差分から反平行Mnサイトのスペクトルを抽出できる。Mn  $L_3$  端 XMCDの形状解析からMnI, MnIIサイトの軌道磁気モーメントの垂直成分はそれぞれ、 $0.163 \mu_B$ ,  $0.093 \mu_B$



**Figure 3** Deconvoluted XMCD spectra of  $Mn_{3-\delta}Ga$  by subtraction from  $Mn_1Ga$ . The MnI and MnII components were separated in this procedure. Illustrations of the unit-cell structures of  $Mn_1Ga$  and  $Mn_3Ga$  are also displayed [16].

と算出でき、軌道異方性では大きな磁気異方性の起源を説明できない。そのため、up-down スピン間の四極子を考慮する必要がある。そこで、残留垂直磁化状態にて、斜入射配置にしてXMLDを行った。Fig. 4のように、Mn組成の増加とともに吸収強度に対するXMLD強度は増加し、XMCDとは逆の振る舞いである。これは、XMLDが磁化の2乗を検出するためである。また、微分形のスペクトル形状になることもXMLD形状の特徴を表わしている。これらのスペクトルについて、2サイトのMnについて分離し、XMLD総和則を適用して四極子成分を求めると、電荷分布配置が1%程度の変形を伴っていることが判り、これがPMAの起源となりうる [16]。

次に、磁気異方性と四極子の関係を検討する。軌道磁気モーメントの異方性  $\Delta m_{orb}$ , 磁気双極子モーメント ( $m_T = -Q_{zz}S$ ) を用いて、磁気異方性エネルギー  $K$  は以下の



**Figure 4** MnL-edge XAS and XMLD of  $Mn_{3-\delta}Ga$  for  $\delta = 0, 1$ , and  $2$ . Spectra were taken at the grazing incident setup where electric field of the incident beam and direction of magnetization were parallel and perpendicular, respectively.  $\mu^\perp$  and  $\mu^\parallel$  denote the absorption in different electric-field directions. The inset shows an illustration of the XMLD measurement geometry. The angle between sample surface normal and incident beam is set to  $60^\circ$ . All measurements were performed at room temperature [16].

ように記述される [17].

$$K \sim \frac{1}{4\mu_B} \xi \Delta m_{orb} + \frac{21}{2\mu_B} \frac{\xi^2}{\Delta E_{ex}} m_T \quad (5)$$

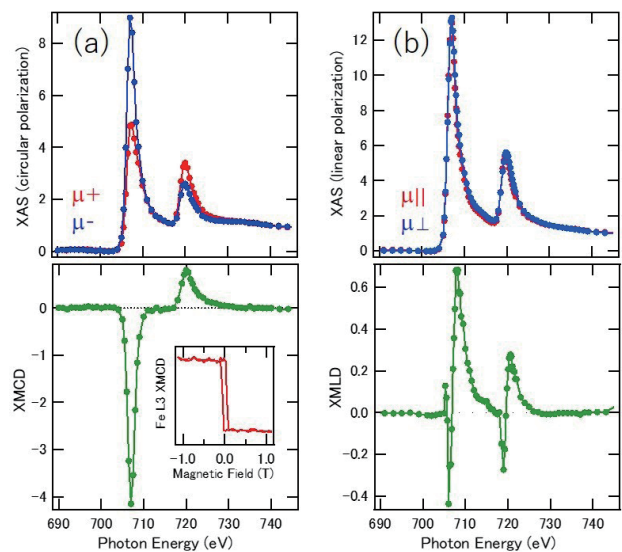
ここで、 $\Delta E_{ex}$  は up, down スピンバンドの交換分裂 (およそ 2-3 eV) を表わす。異方性エネルギーは正の値で大きい程、PMA が安定化するように定義する。 $m_T$  は、 $m_s^{eff} = m_s + 7m_T$  と定義され、XMCD 総和則から実効スピン磁気モーメント  $m_s^{eff}$  を定量評価できる。一方、XMLD 総和則から  $Q_{zz}$  を算出でき、四極子についての議論を可能にする。ここで、四極子の符号について検討する。四極子が  $z$  方向に延びた葉巻型になる場合、占有側の電子系に対して、 $Q_{zz} < 0$  ( $m_T > 0$ ) となる。吸収分光は非占有状態の計測であるため、電子占有側とは符号が逆になる。そのため、格子ひずみにより電荷分布が  $z$  方向に延びた際に、第2項が正となり、PMA が生じる。実際、第一原理計算においても、第1項 (軌道異方性) より第2項 (四極子異方性) が1桁大きいことが示され [15]、Mn 系の PMA に特有のバンド構造に起因していることが判った。このように、異方的な電子・磁気状態を元素選択的に議論するには、XMCD, XMLD を用いた軌道と四極子の計測が不可欠である。

#### 4. XMCD, XMLD を用いた Fe/MgO 界面の垂直磁気異方性

スピントロニクス素子は高速・高記録密度デバイスの開発に向けて、MRAM 市場において急成長を遂げている。その中核をなすトンネル磁気抵抗素子の作製には、PMA 材料が必須であり、トンネル障壁となる高品質 MgO と Fe の組み合わせが最も一般的な系となる。2013 年に Fe/MgO 界面での PMA が見いだされて以降 [18]、トンネル

磁気抵抗比の向上への研究開発が進んでいる。Fe/MgO の界面 PMA は、Fe  $3d_z$  軌道と O  $2p_z$  軌道の化学結合を通して [19]、界面 Fe 原子の電荷変調による軌道磁気モーメントの増大が起源とされる。これを調べるために、XMCD, XMLD を行ってきた [20,21]。

Fe 0.7 nm と MgO 2 nm を堆積した PMA 試料を用いた。Fe 膜厚が 1.2 nm 以下では界面効果により PMA が安定化



**Figure 5** XAS, XMCD, and XMLD of the Fe (0.7 nm)/MgO interface. (a) XAS and XMCD by circularly polarized beams  $\mu^+$  and  $\mu^-$  and (b) XAS and XMLD by linearly polarized beams  $\mu^\perp$  and  $\mu^\parallel$  for Fe  $L_3$ -edges. The inset in (a) is the XMCD hysteresis curve at the Fe  $L_3$ -edge [21].

される [18]。Fig. 5 に XAS, XMCD, XMLD を示す。明瞭な XMCD シグナルが観測され、Fe  $L_3$  端での角形  $M-H$  曲線を描けるため、残留磁化状態での XMLD 測定を可能にする。XMLD 強度は XMCD に比べて 1 桁小さい。XMCD 総和則を用いることで、軌道モーメントの異方性は  $0.08 \mu_B$  となり [20]、原子あたりの磁気異方性エネルギーとして  $500 \mu\text{eV}$  程度となる。一方、XMLD 総和則 (式 (3), (4)) から  $Q_{zz}=0.01$ 、磁気異方性エネルギー  $500 \mu\text{eV}$  となる。 $m_T=0.02 \mu_B$  となり、交換分裂  $3 \text{ eV}$ 、Fe のスピン軌道結合定数  $50 \text{ meV}$  として、(5) 式の第二項の寄与は  $17 \mu\text{eV}$  程度となる。このため、Fe/MgO 界面の PMA では、四極子異方性を考慮することなく、軌道異方性の寄与によって説明できることが判った [21]。

## 5. まとめと今後の展望

XMCD, XMLD を用いて PMA を示す物質の軌道異方性、四極子異方性を議論してきた。Mn<sub>3- $\delta$</sub> Ga では、軌道異方性よりも四極子異方性が支配的 ((5) 式の第 2 項) であり、Fe/MgO 界面では軌道異方性 (第 1 項) で説明できることが判った。また、垂直磁化試料における XMLD の使い方を示し、今後は XMCD と XMLD の双方を用いた研究展開が物性理解に不可欠になると考える。これらは、物質内もしくは異種界面におけるひずみとも関連しており、今後は軌道磁気モーメントと四極子の形 (符号) の自在な操作も可能となるかもしれない [22]。

## 6. 謝辞

本研究は、三浦良雄博士 (NIMS)、三谷誠司博士 (NIMS)、水上成美教授 (東北大) との共同研究によるものであり、感謝申し上げます。また、科研費基盤研究 (S) 「界面スピン軌道結合の微視的解明と巨大垂直磁気異方性デバイスの創製」、豊田理化学研究所特定課題研究「先端磁気分光と理論計算の融合研究: 「界面多極子相互作用」が拓く新しい学理」等の支援のもと、日々の議論を通して進めてきたものであり、関係各位に感謝申し上げます。放射光測定は、課題番号 2019G028 において実施された。

## 引用文献

- [1] J. Okabayashi, Progress in Photon Science II, - Recent Advances, edited by K. Yamanouchi, S. Tunik, and V. Makarov (Springer Nature Switzerland AG, 2019), p. 471.
- [2] 小出常晴, 新しい放射光の科学, 菅野暁, 藤森淳, 吉田博編 第 4 章, 講談社 (2000)
- [3] 宮原恒昱, 放射光 X 線磁気分光と散乱, 橋爪弘雄, 岩住俊明編 第 1 章, アイピーシー (2007)
- [4] 木村昭夫, 放射光学会誌 **28**, 243 (2015).
- [5] J. Stöhr and H.C. Siegmann, Magnetism, From Fundamentals to Nanoscale Dynamics, Springer Series in Solid state sciences (2006).
- [6] H.A. Bethe and E.E Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Spriner-Verlag (1957).

- [7] M. Rose Elementary Theory of Angular Momentum, ローズ, 角運動量の基礎理論, みすず書房 (1971).
- [8] P. Carra, H. König, B. T. Thole, and M. Altarelli, Physica B **192**, 182 (1993).
- [9] S. S. Dhesi, G. van der Laan, and E. Dudzik, Appl. Phys. Lett. **80**, 1613 (2002).
- [10] S. Mizukami, A. Sakuma, A. Sugihara, K.Z. Suzuki, and R. Ranjbar, Scripta Materialia **118**, 70 (2016).
- [11] S. Mizukami *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 014416 (2012).
- [12] K. Rode *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 184429 (2013).
- [13] J. Okabayashi, K. Z. Suzuki, and S. Mizukami, J. Mag. Mag. Mater. **460**, 418 (2018).
- [14] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).
- [15] D. Kim, J. Hong, and L. Vitos. Phys. Rev. B **90**, 144413 (2014).
- [16] J. Okabayashi, Y. Miura, Y. Kota, K. Z. Suzuki, A. Sakuma, and S. Mizukami, Scientific Reports **10**, 9744 (2020).
- [17] G. van der Laan, J. Phys. Cond. Mater. **10**, 3239 (1998).
- [18] J. W. Koo, S. Mitani, T. T. Sasaki, H. Sukegawa, Z. C. Wen, T. Ohkubo, T. Niizeki, K. Inomata, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **103**, 192401 (2013).
- [19] A. Hallal, H. X. Yang, B. Dieny, and M. Chshiev, Phys. Rev. B **88**, 184423 (2013).
- [20] J. Okabayashi, J. W. Koo, H. Sukegawa, S. Mitani, Y. Takagi, and T. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **105**, 122408 (2014).
- [21] J. Okabayashi, Y. Iida, Q. Xiang, H. Sukegawa, and S. Mitani Appl. Phys. Lett. **115**, 252402 (2019).
- [22] J. Okabayashi, Progress in Photon Science III - Future Directions, edited by K. Yamanouchi, A. Manshina, and V. Makarov (Springer Nature Switzerland AG, 2021). Chap. 10.

(原稿受付日: 2021 年 1 月 13 日)

## 著者紹介

岡林 潤 Jun OKABAYASHI



東京大学大学院理学系研究科 准教授

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL: 03-5841-4418

e-mail: jun@chem.s.u-tokyo.ac.jp

略歴: 2002 年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了, 博士 (理学) 取得, 2003 年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻助手, 2006 年東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻助教, 2009 年東京大学准教授  
最近の研究: X 線磁気分光, 光電子分光を用いた軌道物性, 多極子物性の研究  
趣味: 物理の議論, ピアノ演奏 (ショパン, ベートーベン), トロンボーン演奏 (オーケストラ)