

磁場中共鳴非弾性軟 X 線散乱によるハーフメタル型ホイスラー合金のスピンの偏極電子構造研究

藤原秀紀

大阪大学基礎工学研究科 〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3

梅津理恵

東北大学金属材料研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

宮脇 淳

量子科学技術研究開発機構 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-901

原田慈久

東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

菅 滋正

大阪大学産業科学研究所 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1

要旨

スピントロニクス材料のスピンの偏極電子構造を解明する方法として、外部磁場摂動下における共鳴非弾性軟 X 線散乱 (RIXS) の磁気円偏光二色性 (MCD) を用いた分光手法を確立したので紹介する。ハーフメタル性が予言されているフルホイスラー合金である強磁性体 Co_2MnSi 、およびフェリ磁性体 Mn_2VAl 純良単結晶に対する RIXS-MCD から、両物質のハーフメタル型電子構造を実証することに成功した。RIXS-MCD は有効磁場によって Zeeman 分裂した $2p$ 内殻軌道のスピンの偏極を利用した photon-in/photon-out の実験手法であるため、ハーフメタル物質に限らず様々なスピントロニクス材料に対して適用できることから、今後幅広い利用が期待できる。

1. はじめに

従来の電荷を利用した半導体エレクトロニクスに代わる次世代省エネルギーデバイス開発の有力な候補として、電荷に加えて電子スピンの自由度を利用するスピントロニクスが注目されており、磁気メモリ素子等への応用に向けて精力的な研究開発が進行中である。スピントロニクス材料の性能は電気伝導を担うフェルミ準位 (E_F) におけるスピンの偏極度 P (最大値 1) により評価される。このスピンの偏極度は電子の上向きスピンと下向きスピンの状態密度 (D_\uparrow 及び D_\downarrow) により、 $P = (D_\uparrow - D_\downarrow) / (D_\uparrow + D_\downarrow)$ と定義される。例えば、磁気抵抗素子の性能を示すトンネル磁気抵抗 (TMR) 比は、ブロック層を挟む二つの磁性層のスピンの偏極度 P_1 と P_2 により TMR 比 $= 2P_1P_2 / (1 - P_1P_2)$ で与えられることから、二つの層のスピンの偏極度の積 P_1P_2 が 1 に近いほど、高い性能を発揮する。このため、特にスピンの偏極度 1 の物質をハーフメタルと呼び、理想的なスピントロニクス材料として世界的に注目を集めている。

ハーフメタル型電子構造は上向き (または下向き) スピンの電子のみが E_F に状態を持ち、もう一方のスピンは半導体的なバンドギャップを持つ (Fig. 1)。候補となる物質は第一原理計算から幾つか予測されており、強磁性体

Co_2MnSi 等の $L2_1$ 型ホイスラー合金 X_2YZ ($X, Y =$ 遷移金属, $Z =$ 典型元素) が代表的な物質として知られている^{1,2)}。ところが、ホイスラー合金の磁気特性や電子構造が結晶の化学量論的不安定性や、長距離規則度に依存することが知られているため^{3,4)}、ハーフメタル型電子構造の検証も含め本質的な電子構造の詳細を議論するためには、組成比や長距離規則度が良く制御された純良単結晶試料での測定が必要不可欠である。ホイスラー合金のバルク単結晶試料は軟磁性体であることが多く、スピンの偏極電子構造の解明には外部磁場中において試料の磁区を揃えた上で、

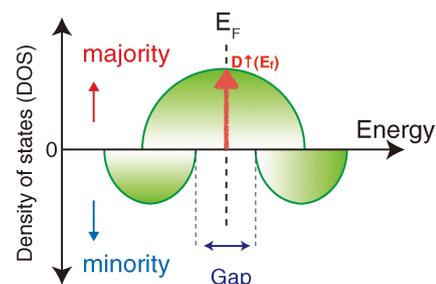


Fig. 1 (Color online) Schematic picture of the electronic structures of halfmetallic materials

スピンを分解して電子構造を計測する必要がある。

一般的にスピン偏極電子構造を調べる有力な方法としてスピン分解光電子分光 (spin-PES) が知られているが、試料を単磁区化するために外部磁場印加中で測定する必要がある場合は、実験が困難である。この問題は光電効果によって試料の外に励起された光電子の軌道がローレンツ力で曲げられてしまうことに起因し、特に spin-PES 測定で用いられる真空紫外領域の低エネルギー励起光電子分光 (数 eV~数10 eV) では影響が大きい。このため、ハーフメタル型ホイスラー合金の spin-PES は、これまで残留磁化により単磁区化できる薄膜試料等に限定されてきた⁵⁾。

以上の技術的課題を克服する分光技術として、著者らは共鳴非弾性軟 X 線散乱 (RIXS) に着目し、外部磁場中における RIXS スペクトルの磁気円二色性 (MCD) からスピン偏極電子構造を観測する手法を確立した。RIXS-MCD では簡便な測定からスピン偏極キャリア密度やバンドギャップの大きさをスピンの分解して評価することが可能である。将来的にはスピントロニクス材料研究における一般的な電子構造探索手法になると考えられるため、本稿で紹介する。

2. RIXS-MCD によるスピン偏極電子構造観察

RIXS は、内殻吸収端の励起光エネルギーの X 線を試料に照射し、散乱される光を検出する photon-in/photon-out の分光手法であり、内殻吸収を利用した高エネルギーの共鳴ラマン散乱である。このため、測定中に外部磁場や電場を自在に印加することが可能である。RIXS の光学過程は内殻準位から非占有状態への励起と、生成された内殻ホールへの価電子帯の電子の脱励起 (decay) の 2 段階からなり⁶⁻⁸⁾、Kramers-Heisenberg の式、

$$\sigma(\nu_{in}, \nu_{out}) \propto \sum_b \left| \sum_i \frac{\langle b | \hat{F}_2^{(\mu_2)} | i \rangle \langle i | \hat{F}_1^{(\mu_1)} | a \rangle}{E_i - E_a - h\nu_{in} - i\Gamma_i} \right|^2 \times \delta[(h\nu_{in} - h\nu_{out}) - (E_b - E_a)] \quad (1)$$

で記述される。ここで a, i, b はそれぞれ始状態、中間状態、終状態を示し、それぞれのエネルギーを E_a, E_i, E_b 、さらに中間状態の内殻ホールの寿命を Γ_i と表記している。 \hat{F}_1, \hat{F}_2 は始状態から中間状態、及び中間状態から終状態への左右円偏光 (μ_1, μ_2) に対する電気双極子遷移の演算子を表す。始状態から中間状態への励起過程は X 線吸収分光と全く同じ光学過程であるため、X 線吸収分光で用いられる多彩な分光技術が応用できる。

磁性体の電子構造をスピン成分に分解して測定するためには、X 線吸収分光の磁気円二色性 (XAS-MCD) を応用し外部磁場中の磁性体試料に対する RIXS-MCD を測定する。外部磁場により試料の磁区を揃えることにより、遷

Optical Process of RIXS-MCD on Co₂MnSi

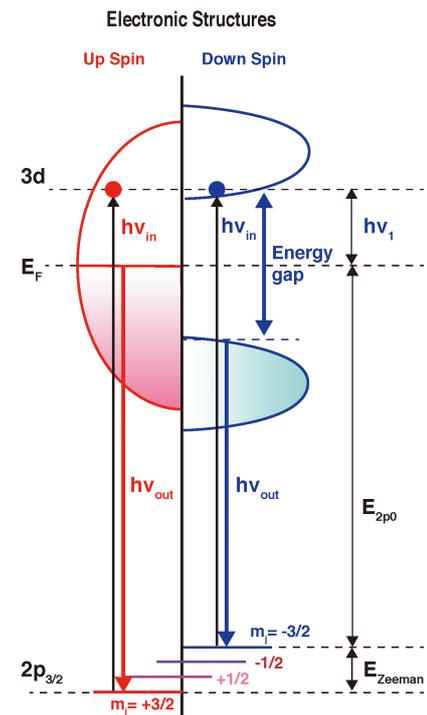


Fig. 2 (Color online) Optical process of RIXS-MCD on the half-metallic ferromagnet. The relative photon energy is defined as $h\nu_1 = h\nu_{in} - E_{2p0}$, where E_{2p0} is the energy difference between the E_F and $2p_{3/2} m_j = -3/2$ states.

移金属磁性元素の 3d 電子による有効磁場により遷移金属元素の 2p 内殻準位が Zeeman 分裂する。特に $2p_{j=3/2}$ 状態に注目すると、磁気量子数 $m_j = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ により指定される 4 つのエネルギー準位のうち、 $2p_{3/2} m_j = -3/2, +3/2$ 状態がそれぞれ下向きスピン、上向きスピン成分のみから成るため、これらのスピン偏極ホールを利用することで価電子帯 3d 電子状態のスピン偏極電子構造を測定することができる (Fig. 2)。例えば、 $2p_{3/2} m_j = -3/2$ 始状態の電子を励起する場合、下向きスピン状態にスピン偏極した内殻ホールが生成される。RIXS の光学過程はスピン成分を変えない電気双極子遷移が主であるため、このスピン偏極した内殻ホールには下向きスピン成分の価電子帯 3d 電子のみが脱励起することが可能である。このため、RIXS-MCD スペクトルから下向きスピン状態の価電子帯電子構造を元素選択的に捉えることができる。同様に入射光の励起エネルギーを選び、 $2p_{3/2} m_j = +3/2$ の電子を励起することにより、上向きスピン成分の電子構造を捉えることが可能となる。特に、電子構造が第一原理計算でよく説明できるような比較的電子相関の影響が小さい物質の場合には、(1)式の遷移行列要素の積を遷移確率で重み付けした占有側、非占有側の部分状態密度 (D_{occ}, D_{unocc}) の積として近似することができる⁹⁾。このため、3 節で詳述するように、RIXS スペクト

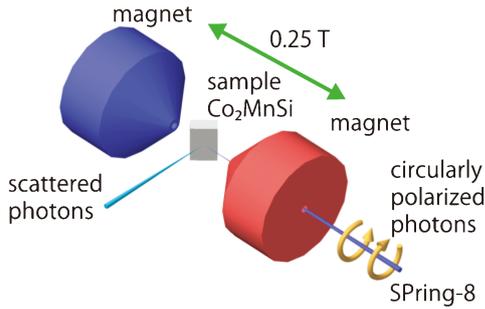


Fig. 3 (Color online) Geometry of the RIXS experiments in an external magnetic field.

ルは下記の式に示す通り部分状態密度を反映する^{10,11)}。

$$\sigma^{\mu_1, \mu_2}(\nu_1, \nu_{\text{out}}) \propto \sum_{j m_j m_s} \sum_{m'_j m'_s} \int d\epsilon_{\nu-1} \times \frac{w_{j m_j m_s}^{(\mu_2)} w_{j m'_j m'_s}^{(\mu_1)} D_{(m+\mu_2) m'_s}^{\text{occ}}(\epsilon_{\nu-1}) D_{(m+\mu_1) m_s}^{\text{unocc}}(h\nu_1 + E_F)}{(\epsilon_{\nu-1} - E_{2p_{j m_j}} - h\nu_{\text{out}})^2 + \Gamma_i^2} \quad (2)$$

磁場中においては、 $2p$ 内殻の Zeeman 分裂が m_j で指定される $2p$ 内殻のエネルギー位置 ($E_{2p_{j m_j}}$) に反映される。特に価電子帯のスピン軌道相互作用は無視できるほど小さいと仮定できる場合、RIXS-MCD スペクトルによりスピン分解部分状態密度 (PDOS) を直接反映した電子構造を観測することができる。

実験では、**Fig. 3** に示すように試料に外部磁場を印加した状態で左右円偏光軟 X 線を入射し、RIXS スペクトルを測定する。磁場中 RIXS の測定に必要な磁場印加機構は東京大学物性研究所と共同で開発し、SPring-8 BL07LSU の高分解能軟 X 線発光分光器に設置した¹²⁻¹⁵⁾。磁場印加用の磁気回路は、1 対のネオジウム永久磁石を対向して設置し、試料に 0.25 T の外部磁場を印加することが可能である。磁石の中央には入射 X 線を試料に照射するための穴が開けられており、入射 X 線の向きが外部磁場に平行となる配置で MCD を効率良く測定することができる。また、磁石は回転導入器の上に取り付けられているため、磁場反転が可能である。これにより、磁場に追従する本質的な磁気・電子状態を測定することが可能となっている。

3. L₂₁ 型ホイスラー合金の RIXS-MCD

磁場中 RIXS の測定例として L₂₁ 型フルホイスラー合金の強磁性体 Co₂MnSi、およびフェリ磁性体 Mn₂VAI についての実験結果を紹介する。両物質とも第一原理計算によりハーフメタル型電子構造が予言され^{16,17)}、その電子構造、磁性の詳細を解明するべく主に光電子分光 (PES) や XAS-MCD を用いた研究が報告されている¹⁸⁻²⁴⁾。我々は Co₂MnSi 及び Mn₂VAI 純良単結晶試料のバルクの本質的なスピン偏極電子構造を解明するために、RIXS-MCD 測

定を行った。

Fig. 4 に外部磁場中で測定した Co₂MnSi に対する RIXS スペクトルの円偏光依存性を示す。励起エネルギーを Co、及び Mn の $2p_{3/2}$ 吸収端に選ぶことで (**Fig. 4(a)** および (**b)**)、元素選択的に電子構造を観測することが可能である。特に低励起エネルギー領域の Co $2p_{3/2}$ RIXS スペクトルは、一定の損失エネルギー (約 1.5 eV) でピーク構造が現れ (**Fig. 4(c)**)、非占有状態側の Co $3d$ 電子状態が吸収ピークより下で比較的局在的な性質を持つことを示唆している。一方で、Mn 吸収端の RIXS スペクトルは、励起エネルギーの増加に伴い高損失エネルギー側にピークが線形にシフトする傾向が見られる (**Fig. 4(d)**)。この結果は価電子帯の情報を主に反映した蛍光成分が支配的であることを示しており、非占有状態側の Mn $3d$ 電子構造が吸収ピーク近傍で比較的遍歴的であることを示している。さらに最も重要な特徴として、両吸収端に共通して RIXS スペクトルに明瞭な円偏光依存性が観測されている。特に Co の 1.5 eV (Mn の 2 eV) 付近のピーク構造に着目すると、Co と Mn の両方で磁場と円偏光の光スピンの反平行となる配置 (μ^-) の RIXS スペクトル強度が平行配置 (μ^+) の RIXS スペクトル強度よりも大きくなる傾向にあり、全電子収量法で得られた XAS-MCD スペクトル (**Fig. 4(a)**, (**b)**) の負の MCD とよく対応している。

Co および Mn $2p_{3/2}$ 吸収端における磁場中 RIXS の円偏光依存性の詳細を調べるため、励起エネルギーと損失エネルギーに対する円偏光平均 RIXS スペクトル (**Fig. 5(a, b)**) と差分スペクトル (**Fig. 5(c, d)**) の 2 次元強度プロットを示す。Co および Mn $2p_{3/2}$ RIXS の円偏光平均スペクトルは、共に吸収端より上で励起エネルギーに対して線形にシフトする蛍光成分が支配的であることを示し、さらに蛍光成分の立ち上がりが弾性散乱ピークから離れたギャップ構造を示す。このギャップ構造の大きさは Co で約 1.0 eV、Mn では約 1.5 eV と元素ごとに異なり、Co 及び Mn $3d$ の PDOS が大きく異なることを示している。また、Co、Mn $2p_{3/2}$ RIXS スペクトル共に明瞭な MCD が観測され、 $3d$ 電子構造が強くスピン偏極していることを示唆している。Co $2p$ 吸収端では低励起エネルギー側で 1.5 eV 付近に dd 励起^{*1}が観測され、779 eV 近傍から蛍光成分が主体となる (**Fig. 5(c)**)。励起エネルギーの増加に対し、まず負の MCD が現れ弾性散乱ピークに対して明瞭なギャップ構造を示し、さらに高励起エネルギー側に 1 eV 程度遅れて正の MCD が観測された。この正の MCD は負の MCD のギャップの中に現れるという特徴を有する (**Fig. 5(c)** 図中の矢印)。同様に Mn 吸収端の RIXS-MCD においても、まず負の MCD が弾性散乱ピークから離れて観測され、遅れて正の MCD が現れる (**Fig. 5(d)**)。この励起エネルギー

*1 dd 励起は占有 d 軌道から非占有 d 軌道への電子励起であり、RIXS スペクトルでは一定の損失エネルギーを持つ励起構造として観測される。

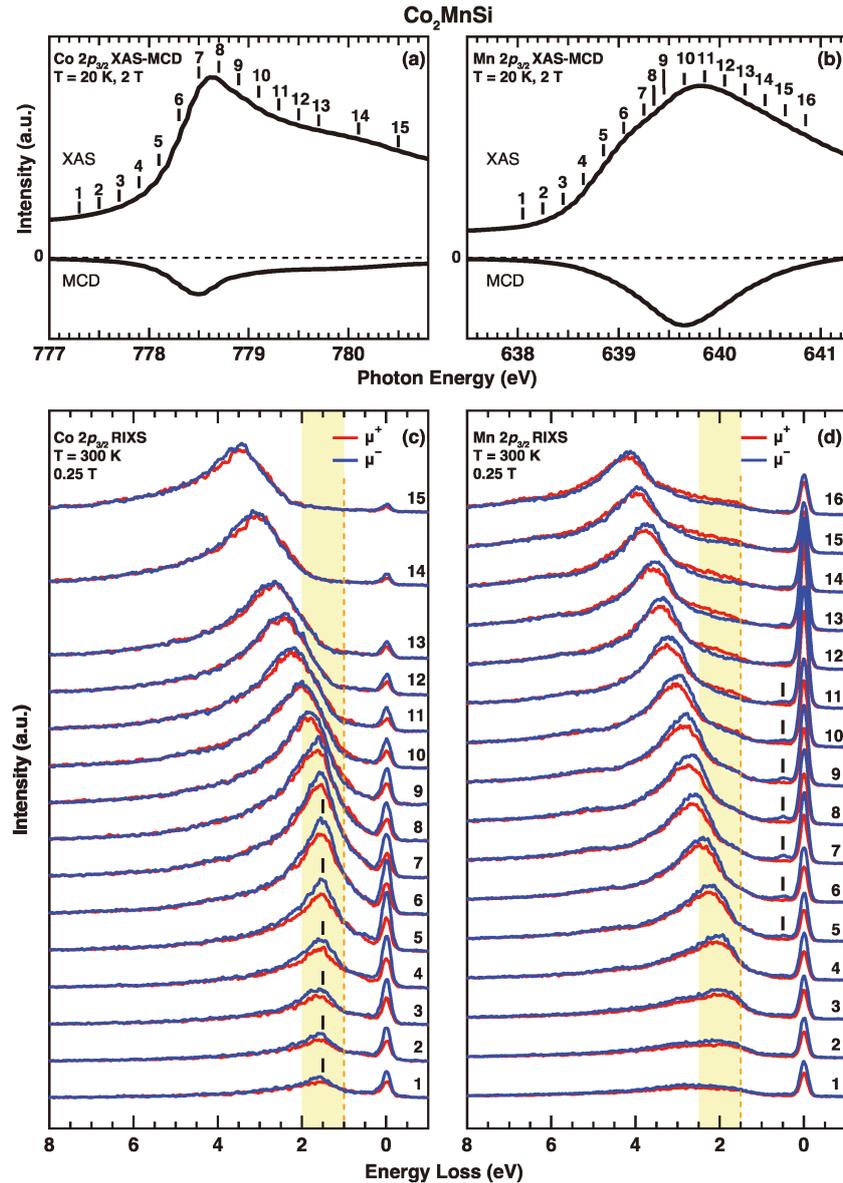


Fig. 4 (Color online) (a, b) XAS and XAS-MCD spectra of Co_2MnSi obtained at the Co and Mn $2p_{3/2}$ edges. (c, d) Photon energy dependence of the Co and Mn $2p_{3/2}$ RIXS spectra for Co_2MnSi obtained by parallel (μ^+) and anti-parallel (μ^-) configuration under external magnetic field.

依存性の特徴は Mn_2VAI の Mn $2p_{3/2}$ RIXS-MCD でも見られるが (Fig. 5(f)), 弾性散乱ピークから負の MCD が分岐する点が Co_2MnSi と大きく異なり, 両物質のスピンの偏極電子構造の違いを強く反映している。一方で, Mn_2VAI の V $2p_{3/2}$ RIXS-MCD の励起エネルギー依存性ではまず正の MCD から観測され (Fig. 5(e)), 後述 (Fig. 8) のように Mn_2VAI がフェリ磁性であることを反映している。

上記の RIXS-MCD の起源を明らかにするために, Co_2MnSi の RIXS-MCD スペクトルのシミュレーションを行った (Fig. 6)。 Co_2MnSi の XAS-MCD スペクトルに対する磁気光学総和則の解析を行い, 遷移金属 $3d$ 状態の軌道磁気モーメントが非常に小さいことを確認した上で, $3d$

軌道のスピン軌道相互作用を無視することにより, RIXS スペクトルが下記の式(2)に従うと近似して計算を行った。

$$\sigma^{\mu_1, \mu_2}(v_1, v_{\text{out}}) \propto \sum_{j m_j, m_s, m_s'} \int d\varepsilon_{v-1} \times \frac{w_{j m_j, m_s}^{(\mu_2)} w_{j m_j, m_s'}^{(\mu_1)} D_{(m+\mu_2)m_s}^{\text{occ}}(\varepsilon_{v-1}) D_{(m+\mu_1)m_s'}^{\text{unocc}}(h\nu_1 + E_F)}{(\varepsilon_{v-1} - E_{2p_{j m_j}} - h\nu_{\text{out}})^2 + \Gamma_i^2}$$

PDOS ($D^{\text{occ}}, D^{\text{unocc}}$) は第一原理計算 (GGA 法) により取得した。ここで, XAS-MCD スペクトル, 及び硬 X 線光電子分光 (HAXPES) による価電子帯光電子スペクトルが, GGA 法による第一原理計算で得られた PDOS に基づ

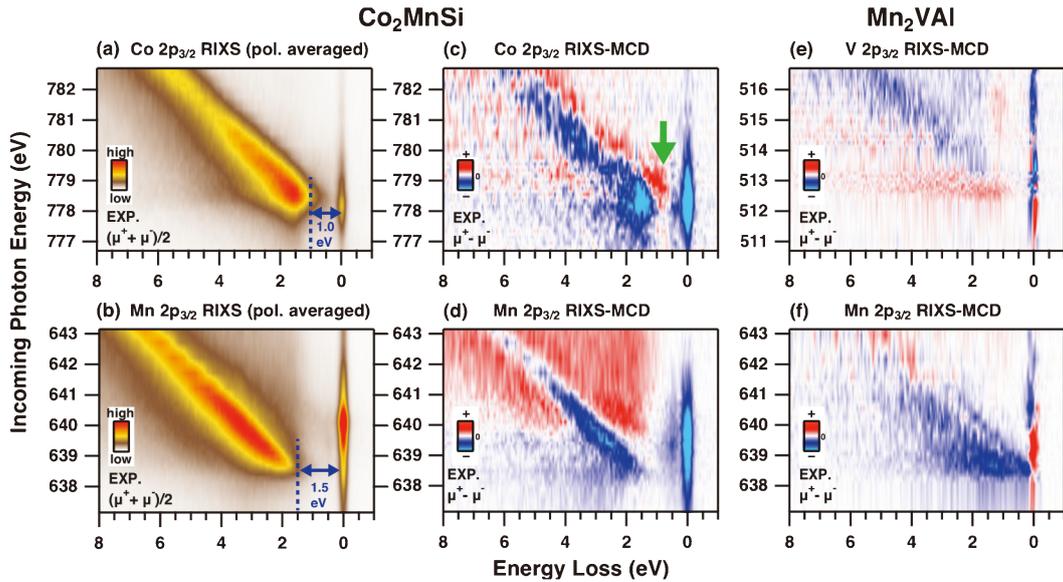


Fig. 5 (Color online) Intensity plot of the RIXS data for Co_2MnSi obtained by the circularly polarized photons. The polarization averaged RIXS at the Co $2p_{3/2}$ edge (a) and at the Mn $2p_{3/2}$ edge (b), and the RIXS-MCD data for the Co and Mn edges in (c, d), respectively. The RIXS-MCD data for Mn_2VAI obtained at the V and Mn $2p_{3/2}$ edges are also shown in (e, f). The gap energies in (a, b) are estimated by the energy difference between the elastic peak and the threshold of the RIXS structures as shown in Fig. 4(c, d).

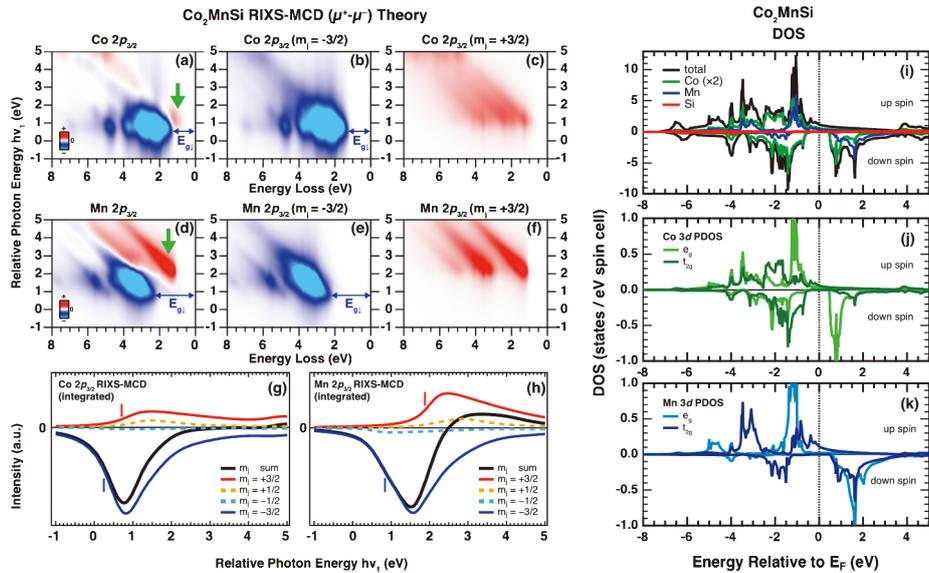


Fig. 6 (Color online) Theoretical RIXS-MCD spectra for Co_2MnSi at the Co $2p_{3/2}$ edge (a). The $m_j = -3/2$ and $+3/2$ components are shown in (b) and (c). Theoretical RIXS-MCD at the Mn $2p_{3/2}$ edge (d) and the $m_j = \pm 3/2$ components are shown in (e) and (f). The green arrows in (a) and (d) indicate the $m_j = +3/2$ components located in the down-spin gap (E_{g1}) of $m_j = -3/2$ components obtained in (b) and (e). The incoming photon energy dependence of the m_j resolved MCD intensity integrated over whole loss energies are also shown in (g) and (h) for Co and Mn edges, respectively. The vertical bars indicate the threshold energies of the $m_j = \pm 3/2$ components. (i) The theoretical prediction of the spin-dependent DOS and PDOS of Co, Mn, and Si. (j) (k) The e_g and t_{2g} components of the PDOS of Co and Mn, respectively.

くシミュレーションにより定性的に良く説明できることを予め確認している (Appendix 参照)。

まず Co $2p_{3/2}$ RIXS-MCD のシミュレーション (Fig. 6 (a)) に着目すると、低励起エネルギー側から負の MCD

が現れ、その後高励起エネルギー側に遅れて正の MCD が負の MCD のギャップ中に観測され、実験の MCD コントラストを定性的によく説明することがわかる。この正負の MCD の起源を解明するため、 $2p_{3/2}$ 状態を m_j 成分に分解

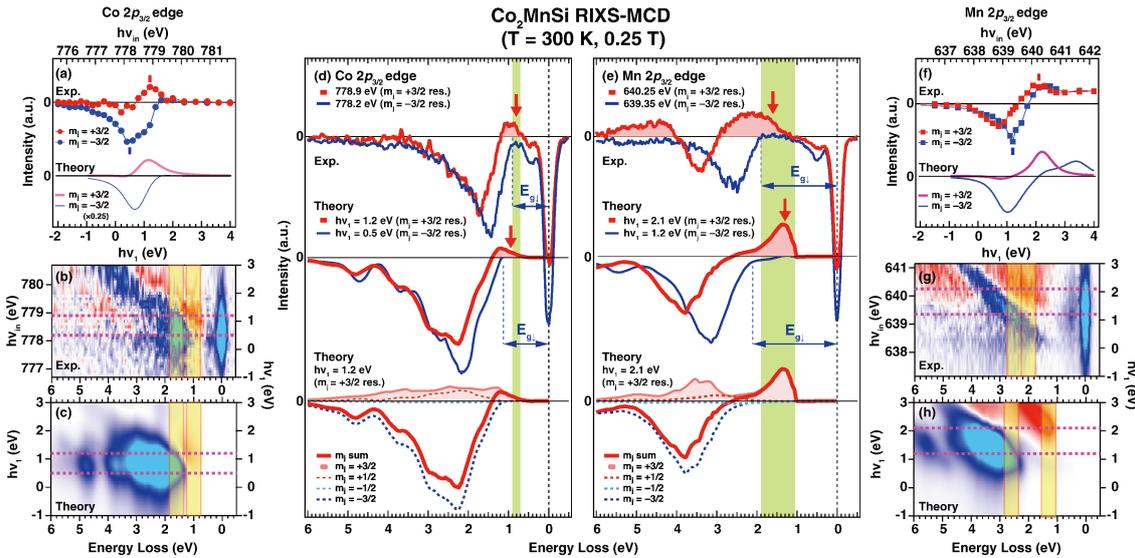


Fig. 7 (Color online) Comparison of the RIXS-MCD spectra between the experiment and theory. Results for the Co (Mn) $2p_{3/2}$ edge are shown in the left (right) half. (a) (f) Incoming photon-energy dependence of the RIXS-MCD intensity of Co and Mn $2p_{3/2}$ edges at the selected loss energy for $m_j = \pm 3/2$ components with full energy window of 0.5 eV as indicated by the yellow-colored hatched area in the intensity plot for experiment (b) (g) and theory (c) (h). (d) (e) The selected RIXS-MCD spectra for the Co (Mn) edge obtained at the $m_j = \pm 3/2$ resonance energies defined by the peak energies as indicated by vertical bars in (a) ((f)), respectively. The experimental data (top curves in (d) and (e)) are compared with theory (middle curves) together with the theoretical m_j resolved spectra at $m_j = +3/2$ resonance (bottom curves). The green hatched regions in (d) and (e) are the guides to the eye for showing the energy range, where $m_j = +3/2$ components are observed in the gap of the $m_j = -3/2$ spectra.

してシミュレーションした結果、負のMCDは下向きスピン成分から成る $2p_{3/2}$ の $m_j = -3/2$ 状態からの励起に由来し (Fig. 6(b)), 正のMCDは上向きスピン成分から成る $m_j = +3/2$ 状態からの励起に起因する (Fig. 6(c)) ことが明らかになった。また、スピン成分が混ざっている $m_j = \pm 1/2$ 成分の寄与を明らかにするため、 $m_j = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ の4つの成分を損失エネルギー方向に積分し、積分強度の励起エネルギー依存性を比較したところ、Co (Fig. 6(g)) と Mn (Fig. 6(h)) 吸収端共に $m_j = \pm 1/2$ 成分の寄与が $m_j = \pm 3/2$ 成分に比べて非常に小さいことが示された。これは、 $m_j = \pm 1/2$ 成分に対する左右円偏光による双極子遷移の遷移確率の差が $m_j = \pm 3/2$ 成分に比べてはるかに小さく、しかも励起過程と脱励起過程の両方に対して作用することに起因している。さらに、 $m_j = \pm 1/2$ 成分には上向きスピンが励起したのち下向きスピンの脱励起する等のスピンフリップ過程が含まれているためMCDが小さくなる。以上の結果から、正負のRIXS-MCD成分は主にスピン偏極した $m_j = \pm 3/2$ 成分に由来していることが示され、RIXS-MCDスペクトルがCo $3d$ スピン偏極電子状態を強く反映していることが明らかになった。同様の傾向はMn $2p_{3/2}$ RIXS-MCDのシミュレーション (Fig. 6(d)) においても観測されているため、RIXS-MCDにより Co_2MnSi のスピン偏極 $3d$ 電子状態を元素選択的に解明できることが示された。さらに興味深いことに、負のRIXS-MCDスペクトルにギャップ構造 (E_g)

が現れ、 $3d$ 電子状態のPDOSの下向きスピン成分のギャップの大きさに対応して (Fig. 6(i), (j), (k)), CoよりもMnの方が大きなギャップが開くことまで明らかになった。また、 Co_2MnSi のハーフメタル型電子構造を反映して、下向きスピン成分による負のMCDのギャップ中に、上向きスピン成分に由来する正のMCDが観測されることが示された。

より詳細に実験結果とシミュレーションとの比較を行うために、実験と理論スペクトルの両方で正負のMCD成分が最も増大する励起エネルギーを選び比較を行った (Fig. 7)。 $m_j = \pm 3/2$ 成分が最も増大する共鳴エネルギーはRIXS-MCDスペクトル強度の励起エネルギー依存性から決定し、実験(点)と理論(線)の共鳴エネルギーはよく対応していることを見出した (Fig. 7(a), (f))。Co $2p_{3/2}$ $m_j = \pm 3/2$ 共鳴条件で得たRIXS-MCDスペクトルに着目すると (Fig. 7(d)), 実験においても負のMCDのギャップ中に正のMCD(矢印)が観測され、理論計算と定性的に対応することが示されている。この正のMCDシグナルの起源は m_j 成分に分解した理論計算スペクトルから $m_j = +3/2$ 成分の上向きスピン状態に由来するため、Co $3d$ 下向きスピン状態が E_F でPDOSを持たないハーフメタル型電子構造を示すことを示唆している。同様の解析をMn $2p_{3/2}$ RIXS-MCDスペクトルに対して行った結果、Coと同様にMn $3d$ 状態もハーフメタル型電子構造と矛盾のない電子構造であることが示された。さらに、HAXPESで

Optical Process of RIXS-MCD on ferrimagnetic Mn_2VAI

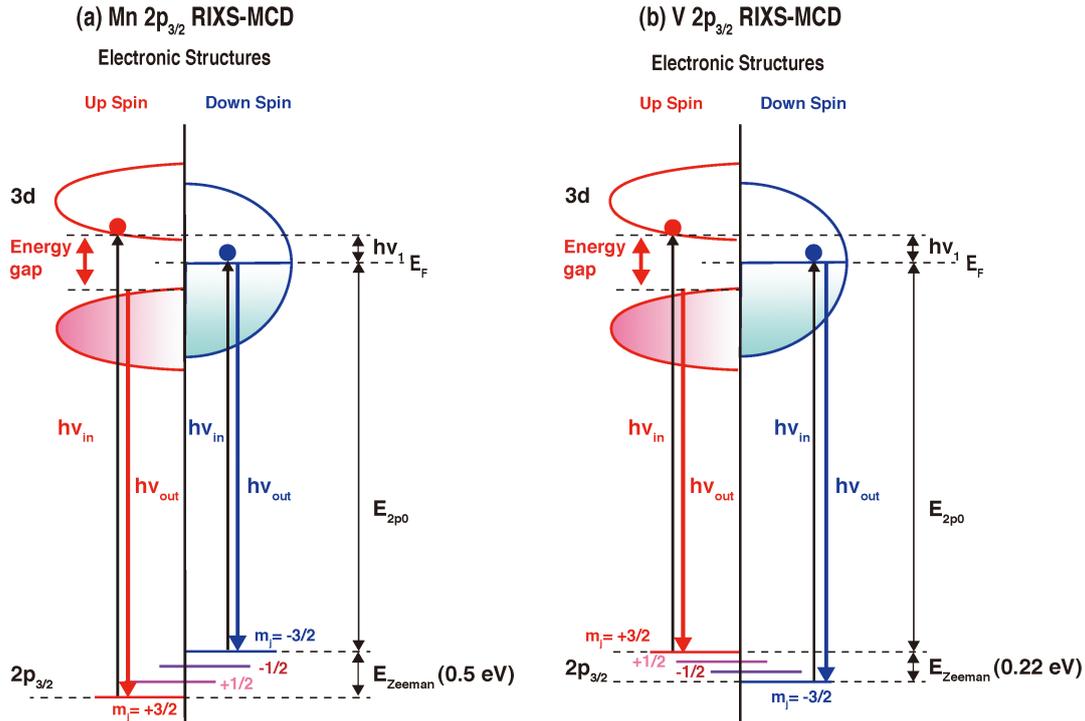


Fig. 8 (Color online) Optical process of Mn RIXS-MCD on Mn_2VAI at (a) Mn and (b) V $2p_{3/2}$ edges.

得られた価電子帯光電子スペクトルと第一原理計算との比較から (Appendix 参照), E_F 上の電子構造は主に Co 及び Mn $3d$ 電子状態に起因する事を確認しているため, RIXS-MCD で下向きスピン成分のギャップ中に観測された上向きスピン状態が E_F に寄与していることが明らかになり, Co_2MnSi がハーフメタルであることを示している。

一方で, Fig. 7(d) (e) 上部に示す Co 及び Mn $2p$ RIXS-MCD スペクトルには 0.5 eV 近傍に励起構造が観測されており, この構造は第一原理計算の DOS に基づくシミュレーションでは再現できていない点は非常に興味深い。この MCD スペクトルに見られる構造は, Co 及び Mn とも $m_j = \pm 3/2$ 共鳴条件の両方で観測されており, さらに低エネルギーに存在する磁気励起構造であることを示唆している。この磁気励起構造のエネルギー (0.5 eV) は別の理論計算により予言されているマグノン励起エネルギーと矛盾しない^{25,26)}。なお, Co_2MnSi でトンネル磁気抵抗素子を作成した際, 室温では TMR 比が大幅に低下することが知られており, これがマグノン励起に由来するのではないかと理論的予測もある。将来的に温度依存性や波数依存性を測定することができれば, この磁気励起構造の起源が明らかになると考えられる。

最後に Co_2MnSi と Mn_2VAI の Mn $2p_{3/2}$ RIXS-MCD スペクトルの違いについて議論する。第一原理計算から Mn_2VAI は上向きスピン側にハーフメタル型電子構造のギャップが現れることが知られているため, 実は Mn_2VAI

の下向きスピン側は E_F のすぐ上に非占有状態が存在する (Fig. 8)。このことが弾性散乱ピークから負の MCD が分岐する (Fig. 5(f)) 理由であると考えられる。実際に我々は Co_2MnSi と同様のシミュレーションを行い, Mn_2VAI の RIXS-MCD スペクトルが計算により良く説明できることを示している⁹⁾。さらに, V $2p_{3/2}$ RIXS-MCD においては, フェリ磁性を反映して V $2p$ 軌道に対する有効磁場が Mn $2p$ 状態と反対向きに作用するため, V $2p$ 軌道の Zeeman 分裂の順番は Mn $2p$ 軌道と反転する (Fig. 8)。この結果, V $2p_{3/2}$ RIXS-MCD の励起エネルギー依存性では (Fig. 5(e)), まず上向きスピン成分を反映した正の MCD が観測され, その後に下向きスピン成分を反映した負の MCD が現れる。この際, V $2p_{3/2}$ RIXS-MCD における正の MCD は弾性散乱ピークから離れて観測され, 両者のエネルギー差は Mn_2VAI の V $3d$ 状態における上向きスピン状態のギャップに相当すると考えられる。以上の結果は, RIXS-MCD から上向き/下向きの両方のスピン成分に対するギャップの大きさを評価できることを意味している。

4. まとめと今後の展望

本稿では Co_2MnSi と Mn_2VAI を中心にハーフメタル型ホイスラー合金のスピン偏極電子構造を RIXS-MCD により観測する方法について紹介してきた。spin-PES と異なり, RIXS-MCD は上向き, 及び下向きスピン成分の両方

に対してハーフメタルギャップの大きさを決定することができる。さらに、現在建設中の次世代軟 X 線放射光リングにおいて設置が予定されている超高エネルギー分解能の RIXS スペクトロメーターを用いることにより、将来的には磁気励起の波数依存性の測定から磁気励起構造の起源やその制御方法まで解明することができると期待される。本手法はハーフメタル型物質に限らず幅広い磁性材料に対して有効であるため、今後のスピントロニクス材料研究において極めて有力な手段となり得る。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、理論計算は黒田文彬博士、小口多美夫教授に御力添えを頂いた。また、関山明教授、永井浩大、椋内利幸、西本幸平氏、入澤明典博士には RIXS、及び HAXPES の実験を遂行する上で多大な協力を頂いた。また、原子力研究開発機構の斎藤祐児博士、竹田幸治博士には XMCD の測定、解析において御指導を頂いた。共同研究者の皆様にはこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。本研究は日本学術振興会科学研究費助成事業基盤研究 C (JP18K03512) 及び挑戦的萌芽研究 (JP20K20900) の支援を受け、SPring-8 BL07LSU、BL23SU 及び BL19LXU において実施した。

Appendix

Co_2MnSi の Co 及び Mn $2p$ 吸収端における XAS-MCD スペクトルを示す (Fig. A1)。実験は SPring-8 BL23SU において全電子収量法により外部磁場 2 T、温度 20 K で測定した。実験スペクトルの形状は第一原理計算 (GGA 法) に基づくシミュレーションにより定性的によく説明できる。さらに、磁気光学総和則^{27,28)}を用いて元素選択的にスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの解析を行った結果 (Table 1)、1 ホールあたりの磁気モーメントの大

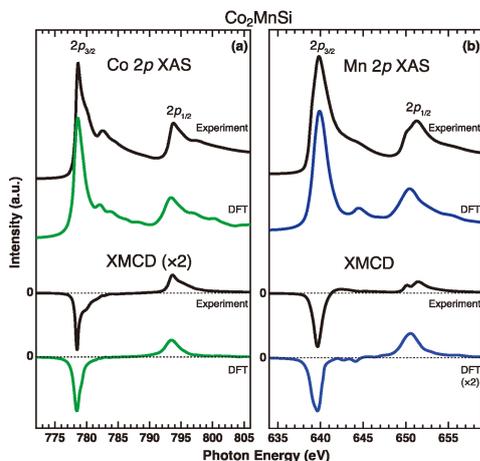


Fig. A1 (Color online) The XAS and its MCD spectra on Co_2MnSi compared with theoretical simulations based on the DFT for Co and Mn $2p$ edges in (a) and (b), respectively.

きさは、第一原理計算とよく対応していることが示された。特に軌道磁気モーメントの大きさが、スピン磁気モーメントに比べて非常に小さいことから、価電子帯 $3d$ 電子状態におけるスピン軌道相互作用は無視できるほど小さいと考えられる。このため、RIXS-MCD のシミュレーションでは $3d$ 軌道のスピン軌道相互作用は考慮していない。

さらに、価電子帯電子構造を実験的に明らかにするために、HAXPES により価電子帯光電子スペクトルを測定した (Fig. A2)。HAXPES は SPring-8 BL19LXU において励起エネルギー 8 keV で測定した。 $3d$ 軌道成分に由来する電子状態を測定するため、実験は s 偏光配置 (s-pol.) で行い²⁹⁾、HAXPES スペクトルが直線偏光配置まで考慮した光イオン化断面積により重み付けした DOS に基づくシミュレーションにより定性的に説明できることを見出した³⁰⁻³³⁾。このため、RIXS-MCD に用いた GGA 法による第一原理計算は Co_2MnSi の電子構造をよく反映しているといえる。このように RIXS-MCD のみならず、XAS-MCD や HAXPES 等、複数の分光手法を利用することに

Table 1 Spin and orbital magnetic moments of Co_2MnSi in unit of μ_B per hole for an Co (Mn) site obtained by DFT and the sum-rule analysis.

Co_2MnSi	m_{spin}/n_h	m_{spin}/n_h	m_{orb}/n_h	m_{orb}/n_h
	(XMCD)	(DFT)	(XMCD)	(DFT)
Co	0.38	0.32	0.009	0.007
Mn	0.47	0.56	0.002	0.002

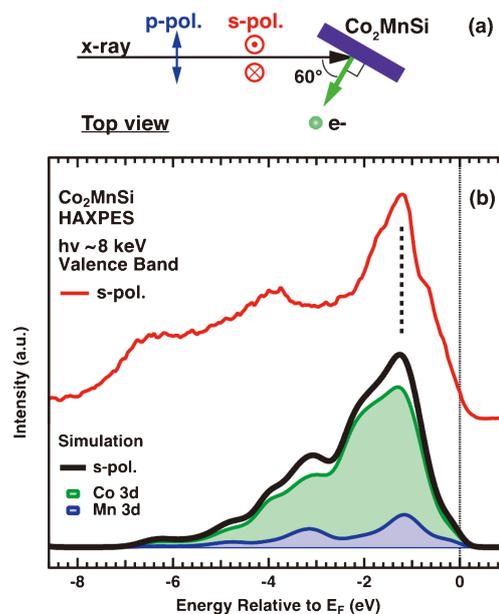


Fig. A2 (Color online) (a) Experimental geometry of the HAXPES measurements. (b) Valence-band HAXPES spectrum of Co_2MnSi obtained by the s-polarization configuration (top) and the theoretical simulation obtained by the DFT (bottom).

より、多様な磁性体の本質的な電子構造を詳細に明らかにすることができる。

参考文献

- 1) 鹿又武編著：“機能材料としてのホイスラー合金” 内田老鶴 圃
- 2) C. Felser *et al.*: “Heusler Alloys”, Springer Series in Materials Science, Springer-Nature (2016).
- 3) R. Y. Umetsu *et al.*: Scripta Materialia **58**, 723 (2008).
- 4) M. Tsunekawa *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 082401 (2015).
- 5) M. Jourdan *et al.*: Nat. Commun. **5**, 3974 (2014).
- 6) F. de Groot and A. Kotani: “Core Level Spectroscopy of Solids”, Advances in Condensed Matter Sciences (CRC Press, Boca Raton, FL, 2008).
- 7) L. J. P. Ament *et al.*: J., Rev. Mod. Phys. **83**, 705 (2011).
- 8) F. Gel'mukhanov *et al.*: Rev. Mod. Phys. **93**, 035001 (2021).
- 9) J. Jiménez-Mier *et al.*: Phys. Rev. B **59**, 2649 (1999).
- 10) R. Y. Umetsu *et al.*: Phys. Rev. B **99**, 134414 (2019).
- 11) H. Fujiwara *et al.*: Scientific Reports **11**, 18654 (2021).
- 12) Y. Harada *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- 13) J. Miyawaki *et al.*: J. Synchrotron Rad. **24**, 449 (2017).
- 14) J. Miyawaki *et al.*: Phys. Rev. B **96**, 214420 (2017).
- 15) 宮脇淳他：放射光 **31**, 353 (2018).
- 16) S. Ishida *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 2718 (1984).
- 17) I. Galanakis *et al.*: Phys. Rev. B **66**, 174429 (2002).
- 18) N. D. Telling *et al.*: Phys. Rev. B **74**, 224439 (2006).
- 19) K. Miyamoto *et al.*: Phys. Rev. B **79**, 100405(R) (2009).
- 20) M. Kallmayer *et al.*: Phys. Rev. B **80**, 020406(R) (2009).
- 21) G. H. Fecher *et al.*: SPIN **04**, 1440017 (2014).
- 22) J. Karel *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 31707 (2015).
- 23) T. Kubota *et al.*: Appl. Phys. Lett. **95**, 222503 (2009).
- 24) K. Nagai *et al.*: Phys. Rev. B **97**, 035143 (2018).
- 25) P. Buczek *et al.*: Phys. Rev. Lett. **102**, 247206 (2009).
- 26) H. Shinya *et al.*: Appl. Phys. Lett. **117**, 042402 (2020).
- 27) B. T. Thole *et al.*: Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- 28) P. Carra *et al.*: Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- 29) H. Fujiwara *et al.*: J. Synchrotron Rad. **23**, 735 (2016).
- 30) M. B. Trzhaskovskaya *et al.*: At. Data Nucl. Data Tables **77**, 97 (2001).
- 31) M. B. Trzhaskovskaya *et al.*: At. Data Nucl. Data Tables **82**, 257 (2002).
- 32) M. B. Trzhaskovskaya *et al.*: At. Data Nucl. Data Tables **92**, 245 (2006).
- 33) A. Sekiyama *et al.*: New J. Phys. **12**, 043045 (2010).

著者紹介



藤原秀紀

大阪大学基礎工学研究科 助教
E-mail: fujiwara@mp.es.osaka-u.ac.jp
専門：固体電子物性，放射光科学
【略歴】

2006年3月大阪大学基礎工学研究科博士課程修了，博士（工学），2006年4月日本学術振興会特別研究員（PD），ドイツ連邦フンボルト財団研究員（ケルン大学），大阪大学大学院基礎工学研究科特任助教などを経て2011年6月より現職。



原田慈久

東京大学物性研究所 教授
E-mail: harada@issp.u-tokyo.ac.jp
専門：軟X線分光学，溶液科学
【略歴】

2000年3月東京大学大学院工学系研究科物理学専攻博士課程修了。博士（工学）。2000年4月理化学研究所基礎科学特別研究員，連携研究員，2007年6月東京大学大学院工学系研究科特任講師，特任准教授を経て2011年12月より東京大学物性研究所准教授。2018年4月より現職。



梅津理恵

東北大学金属材料研究所 教授
E-mail: rie.umetsu@tohoku.ac.jp
専門：固体物性，金属磁性材料
【略歴】

2000年3月東北大学大学院工学研究科材料物理学専攻博士課程修了。博士（工学）。日本学術振興会特別研究員（PD）やJST-CREST研究員などを経て2007年4月東北大学多元物質科学研究所助教。2010年同金属材料研究所助教。同特任准教授，准教授を経て2020年2月より現職。



菅 滋正

大阪大学産業科学研究所 招聘教授
E-mail: ssmsuga@gmail.com
専門：固体電子物性，放射光科学
【略歴】

1968年東京大学工学部卒，1973年同大学院工学系研究科物理学専攻博士課程修了，博士（工学），同年ドイツ・マックスプランク固体研究所研究員，1976年東京大学物性研究所助教授（軌道放射性研究施設）を経て1989年より大阪大学基礎工学研究科教授，2009年定年退職，以後日本と独ユーリッヒ研究所で研究継続中。



宮脇 淳

量子科学技術研究開発機構 主任研究員
E-mail: miyawaki.jun@qst.go.jp
専門：軟X線分光学，固体物理
【略歴】

2007年3月東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了。博士（理学）。2007年4月理化学研究所放射光科学総合研究センター研究員。2012年11月東京大学物性研究所助教。2020年8月より現職

Spin polarized electronic structures of the halfmetallic Heusler alloys probed by resonant inelastic soft x-ray scattering in a magnetic field

Hidenori FUJIWARA Division of Materials Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan.

Rie Y. UMETSU Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai 980-8577, Japan

Jun MIYAWAKI Institute for Advanced Synchrotron Light Source, National Institutes for Quantum Science and Technology, 6-6-11 Aoba, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan.

Yoshihisa HARADA Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

Shigemasa SUGA SANKEN, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan.

Abstract We have developed the versatile spectroscopic technique to probe the spin polarized electronic structures of spintronics materials using the magnetic circular dichroism in resonant inelastic soft x-ray scattering (RIXS-MCD). We have experimentally revealed the halfmetallic electronic structures of single crystalline ferromagnetic Co_2MnSi and ferrimagnetic Mn_2VAl , which are full Heusler alloys having halfmetallicity predicted by the density functional theory. Since RIXS-MCD is a photon-in/photon-out techniques and can probe the spin polarized electronic structures with element specific way using the Zeeman splitting of the $2p$ core levels, it will be utilized for the broad spintronics materials.