

## 第6章 磁気光学スペクトルと電子構造

### 第6章の内容

この章ではこれまで述べてきたような磁気光学スペクトル(あるいは誘電率テンソルの対角および非対角成分のスペクトル)を、いくつかの具体的な物質について示し、それがそれぞれの物質のどのような電子構造に基づいて生じているのかについて述べる。この章で扱う物質の中には、磁気光学効果の原因となる電子構造がまだ十分には解明されておらず、むしろ電子構造を知るための手段として磁気光学効果を測定しているようなものもあることをお断りしておく。また、この本では磁気光学スペクトルが測定されているすべての物質を網羅することはせず、それぞれのカテゴリーで、典型的な物質について電子構造との関係を論じるにとどめる。

### 6.1 局在電子系の電子状態と光学遷移

酸化物やハライドなど絶縁性の磁性体では、磁性のもととなっている遷移元素の 3d 電子や希土類元素の 4f 電子は、空間的に原子核のすぐ近くに局在しているため固体中であっても 1 電子的なバンド描像では表せず、多電子系の取り扱いを必要とする。一方、酸素などのアニオンの価電子は結晶全体に広がって半導体と同じようなバンド(価電子帯)を作っていると考えられる。このように絶縁性の磁性体では空間的に広がった電子系と、空間的に狭い領域に局在した電子系とが共存していることになる。

広がった電子系においてはハートリー-フォックモデルが成立し、自由電子を出発点として周期ポテンシャルを摂動として扱うことがよい近似となっているのに対し、局在電子系ではハイトラー-ロンドンモデルが成立し、孤立した原子中の束縛電子状態を出発点にとり結合を摂動として取り入れた状態がよい近似となっている。我々はこのような共存系の中の光学遷移を取り扱おうとしているので、物理学の最も難しい領域に突き当たることになる。

ところが、幸いなことに絶縁性磁性体における d 電子系が関与する光学遷移は空間的にみると比較的狭い領域で起きているので、電子系を局在近似で扱って実験結果をよく説明できる。例えば、遷移元素のまわりのアニオンの p 電子系から電子が 1 個遷移元素の d 電子系に光励起されたとすると、p 電子系にできたホールと励起された d 電子との間にクーロン力が働いて励起子が形成される。しかし、d 電子が原子に強く束縛されているために、励起子は自由に動けない状態になっている。このため、d 電子を局在近似で取り扱える。

したがって、たいいていの場合、遷移元素を中心とし隣接するアニオン(配位子)までを含めたクラスターを考え、その中で分子軌道で 1 電子状態を求め、これをベースにして多重項のエネルギー準位を求めるというやり方で多くのスペクトルが説明される。

図 6.1 にはアニオン X の作る八面体の中心に遷移元素 M がおかれた  $\text{MX}_6$  クラスタを示す。このクラスタにおける電子準位を模式的に描いたものが図 6.2 である<sup>1)</sup>。図の左側は遷移元素イオンの電子準位で、立方対称の結晶場を受けた d 電子軌道は軸方向に伸びた  $d_{xy}$  軌道の準位と 2 つの軸で作られる平面内に伸びた  $d_{\epsilon}$  軌道の準位とに分裂する。一方、図の右端は配位子 X の電子軌道準位で、p 軌道については M と X とを結ぶ直線の方向に伸びた  $p_{\sigma}$  軌道と、それに垂直な方向に伸びた  $p_{\pi}$  軌道とにエネルギーの分裂が起きる。中心に描かれているのが分子軌道を作ったときのエネルギー準位である。図中  $a_1$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$ ,  $e_g$  などと記されているが、これは正八面体のもつ対称性に対応する回転群  $O_h$  の既約表現の基底につけられた記号である。群論について論じるのは本書の範囲を越えるので、ここでは波動関数を対称性にしたがって分類し、目印をつけたものと理解されたい。a は s-電子のように丸い対称性をもち、軌道の縮重をもたない。一方、 $t_{1u}$  は p-電子のように空間的に奇関数で 3 重に縮退(同じ状態に 3 つの軌道が対応する)している。 $t_{2g}$  (3 重縮退)と  $e_g$  (2 重縮退)はいずれも偶関数で、それぞれ、 $d_{\epsilon}$ ,  $d_{\gamma}$  軌道と同じような対称性をもっている。また、右肩に\*のついてるのは反結合性軌道、なにもついてないのは結合性軌道、n がついてるのは非結合性軌道である。

$t_{2g}$  と  $t_{2g}^*$  軌道は遷移元素 M の  $d_{\epsilon}$  軌道と配位子 X の  $p_{\pi}$  軌道が混成したものであり、 $e_g$  と  $e_g^*$  軌道は M の  $d_{\gamma}$  軌道と X の  $p_{\sigma}$  軌道とが混成したものである。 $t_{2g}^*$  軌道と  $e_g^*$  軌道との分裂を配位子場分裂と呼び、共有結合性が強いものほど大きな分裂を受けることが知られている<sup>2)</sup>。

このような  $\text{MX}_6$  クラスタの電子状態間の光学遷移を考えると、大きく分けて 3 種類の遷移がある。

[1] 配位子場遷移(結晶場遷移, d-d 遷移ともいう)

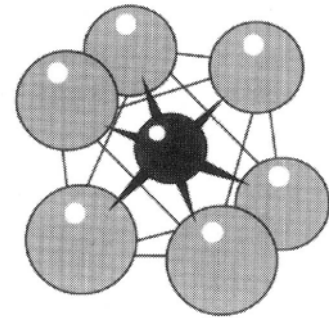


図 6.1 アニオン X の作る八面体の中心に遷移元素 M が置かれた  $\text{MX}_6$  クラスタ

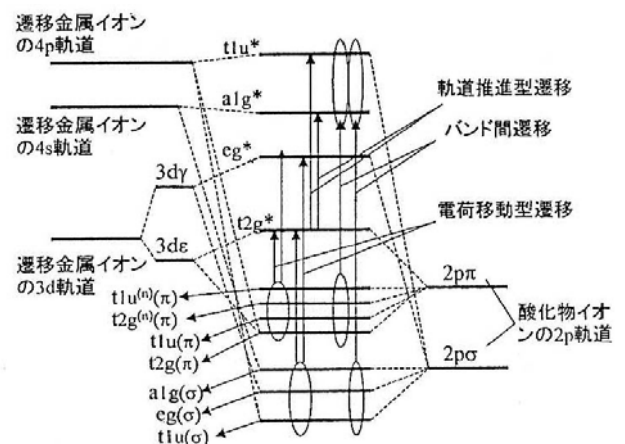


図 6.2 図 6.1 のクラスタにおける電子準位図<sup>1)</sup>

遷移元素の d 電子に由来した準位間の遷移である。この遷移は同じパリティ\*をもつ電子軌道間の遷移であるため、本来は禁止されているのであるが†\*, p電子との混成および奇パリティのフォノンとの結合によってはじめて許容される弱い遷移である。また、先に述べたようにこのような遷移は、局所的に起きるので多重項間の遷移としての取り扱いを必要とする。2)

[2] 電荷移動遷移

配位子の p 電子に由来する準位から遷移元素の d 電子系への遷移である。この遷移において p-軌道に由来する奇パリティ状態から、d-軌道に由来する偶パリティ状態への遷移が起きるので、パリティ許容となり非常に強い振動子強度の吸収をもたらす。この型の遷移においては d<sup>n</sup>電子系から d<sup>n+1</sup>電子系への電子数の変化と同時に、p電子からなる価電子帯に残されたホールとのクーロン相互作用も考慮せねばならない。

[3] 軌道推進型遷移

遷移元素の d 電子系から、高いエネルギーをもつ s, p 電子系への遷移である。遷移元素の s, p 軌道と配位子の s, p 軌道は混成して伝導帯を形成しているから、この遷移においてもパリティ許容遷移が存在し得る。この遷移によって d<sup>n</sup>電子系から d<sup>n-1</sup>電子系への変化が起きるが、このことのほかに伝導帯に励起された電子と d<sup>n</sup>系に残されたホールとの間のクーロン相互作用についての考慮が必要である。

磁気光学効果に大きな寄与をするのは、これらのうち [2] と [3] の遷移であることが、振動子強度についての考察から知られている。

次に、スピン許容であるかどうかに着目しよう。始状態と終状態のスピンが異なる場合電気双極子遷移は本来禁止される。磁気双極子遷移は異なるスピン状態間を結びつけるが磁気双極子遷移は振動子強度が弱く、磁気光学効果にほとんど寄与しない。スピン軌道相互作用によって異なるスピン状態が混成することにより許容されることがあるが、この場合の強度はスピン軌道相互作用の大きさを Δ<sub>SO</sub>, 両状態のエネルギー間隔 W とすると、(Δ<sub>SO</sub>/W)<sup>2</sup> の程度の大きさである。したがって、このメカニズムによる振動子強度は弱い。

このようなわけで磁気光学効果に寄与するのは、スピン許容電気双極子許容遷移でなければならない。

磁気光学効果が最もよく研究され、かつ最もよく解明されているのは、一連の絶縁性の鉄酸化物磁性体である。このような結晶は光(可視～赤外光)を透過するので、透明磁性体とも呼ばれる。絶縁性の結晶では 3d 電子は遷移金属イオンの付近に束縛されており、その電子状態はバンドの描像を用いなくても、分子軌道法のようなイオンのモデルによって説明できる。

ここでは、デバイス応用の進んでいる鉄ガーネットに焦点を当て、その電子構造と磁気光学効果の関係について述べる。

6.1.1 鉄ガーネット

イットリウム鉄ガーネット(Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: 英語名の頭文字をとって YIG と略称される)は空間群 Oh<sup>10</sup> をもち、立方晶系に属するガーネット構造をもつフェリ磁性体である。この結晶構造にはカチオン(陽イオン)の占める位置に四面体位置、八面体位置、十二面体位置の 3 つがある。単位胞には 8 分子が含まれるが、1 分子あたり四面体位置に 3 個の Fe<sup>3+</sup> が、八面体位置に 2 個の Fe<sup>3+</sup> が存在する。四面体位置の Fe<sup>3+</sup> と八面体位置の Fe<sup>3+</sup> とは反強磁性的に結合している。この物質はマイクロ波の回路素子として、あるいは、磁気バブルメモリ材料として用いられるが、大きなファラデー効果を有することから光アイソレータなどの材料として研究されている。Y の位置を化学的性質のよく似た希土類元素で置換した希土類鉄ガーネットも非常によく似た磁気光学的性質を示す。

図 6.3 は Kahn らが報告する YIG の誘電率テンソルの対角成分 ε<sub>xx</sub>, および、非対角成分 ε<sub>xy</sub> のスペクトルである<sup>3)</sup>。ε<sub>xx</sub> は 4.17eV にピークをもつが、その付近のエネルギー位置に ε<sub>xy</sub> のピークも現れる。透明領域のファラデー回転は 3.4 節に述べたよ

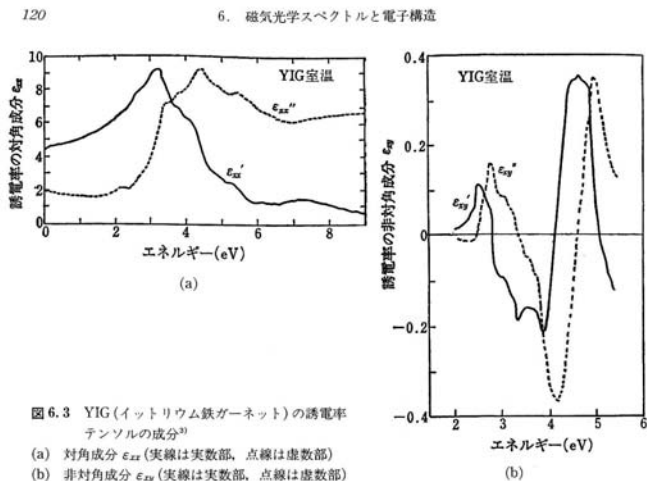


図 6.3 YIG (イットリウム鉄ガーネット) の誘電率テンソルの成分<sup>3)</sup>  
 (a) 対角成分 ε<sub>xx</sub> (実線は実数部、点線は虚数部)  
 (b) 非対角成分 ε<sub>xy</sub> (実線は実数部、点線は虚数部)

\* パリティというのは、波動関数の空間的な対称性が偶関数であるか奇関数であることを示す言葉で、偶奇性ともいう。s 電子と d 電子は偶、p 電子と f 電子は奇である。

† 始状態 |n> と終状態 |m> との間の電気双極子遷移の振動子強度 f<sub>mn</sub> は

$$f_{mn} = \frac{2m\omega_{mn}}{\hbar q^2} \left| \langle n | qx | m \rangle \right|^2 = \frac{2m\omega_{mn}}{\hbar} \left| \int \phi_n^* x \phi_m d^3r \right|^2$$

で与えられる。x が奇関数であるから、φ<sub>n</sub> と φ<sub>m</sub> がおなじパリティをもつと全空間での積分は 0 になってしまう。積分が有限の値をもつためには、φ<sub>n</sub> と φ<sub>m</sub> のパリティが異ならねばならない。

うに  $\epsilon_{xy}$  に対応するので、この 4eV ピークの裾が観測されているものと考えられる。

図 6.4 は、品川による YIG の多電子準位図である<sup>4)</sup>。YIG 中の Fe の占めるサイトには 2 種類がある。1 つは 6 個の酸素イオンの作る八面体で囲まれた八面体配位のサイトであり、もう 1 つは 4 個の酸素イオンの作る四面体で囲まれた四面体配位のサイトである。両サイトの Fe スピンは反強磁性的に結合している。磁気光学効果に寄与するのは、振動子強度の大きい電荷移動遷移である。Fe-O における基底状態の電子配置は  $6S(3d^5 2p^6)$  である。O<sup>2-</sup> から Fe<sup>3+</sup> への電荷移動が起きると励起状態の電子配置は  $6P(3d^6 2p^5)$  となる。YIG はフェリ磁性体である。分子場とスピン軌道相互作用によって基底、励起両準位ともに多数の準位に分裂する。図 6.4 の右端の 2 つの準位図は、八面体配位および四面体配位の多電子準位図となっている。図中に、右円偏光 P<sup>+</sup> および左円偏光 P<sup>-</sup> で許される光学遷移が実線および点線で書き込まれている。

### 6.1.2 ビスマス添加希土類鉄ガーネット

希土類鉄ガーネットの希土類元素を Bi (ビスマス) で置換していくと図 6.5 に示すようにファラデー回転の符号が変わるとともに回転角が増加する効果がみられる<sup>5)</sup>。薄膜の実験によると、この効果は図 6.6(b) に示すように、2.8eV (442nm) と 3.4eV (365nm) を分散の中心とする遷移による磁気光学効果が強められているのである。Scott らの解析によれば、これらの遷移の振動子強度は  $10^{-3}$  程度であって、電荷移動型遷移によるものと考えられる<sup>6)</sup>。八面体配位でのスピン許容の電気双極子許容遷移は  $6A_{1g} \rightarrow 6T_{1u}$ 、四面体配位でのそれは  $6A_1 \rightarrow 6T_2$ 。これらの遷移において  $\lambda T \cdot S$  で表せるスピン軌道相互作用パラメータを計算すると、八面体位置の Fe<sup>3+</sup> の  $t_{1u} \rightarrow t_{2g}$  遷移においては  $\lambda = -\zeta_{3d} - \zeta_{2p}$ 、 $t_{2u} \rightarrow t_{2g}$  では  $\lambda = \zeta_{3d} - \zeta_{2p}$ 、四面体位置での Fe<sup>3+</sup> の  $t_1 \rightarrow e$  および  $t_2 \rightarrow e$  遷移では  $\lambda = -\zeta_{2p}$  となる。したがって、最もエネルギーの低い八面体位置の Fe<sup>3+</sup> の  $t_{1u} \rightarrow t_{2g}$  遷移が磁気光学効果に寄与しているものと判断している。

Bi の添加による磁気光学効果の増強の効果については、品川が次のようなメカニズムで説明した<sup>7)</sup>。Bi はガーネット構造の十二面体位置の希土類を置換し、Bi の 6p 軌道は隣接する酸素イオンの 2p 軌道と分子軌道を作って、酸素の 2p 軌道の実効的なスピン軌道相互作用を変化させる。この実効的なスピン軌道相互作用  $\zeta_{*2p}$  は

$$\zeta_{*2p} = \zeta_{2p} + S^2 \zeta_{6p}$$

のように表せる。 $\zeta_{2p} \sim 0.03\text{eV}$ 、 $\zeta_{6p} \sim 2.1\text{eV}$ 。ここで S は酸素の 2p 軌道と Bi の 6p 軌道との重なり積分である。いま、 $S = 0.1$  とすると  $\zeta_{*2p} \sim 0.05\text{eV}$  となる。このため四面体位置の Fe<sup>3+</sup> による電荷移動遷移が磁気光学効果におよぼす寄与の相対的比重が高くなり、スペクトルの形に変化を生じる。遷移のパラメータとして表 6.1 に示すものを用い、ファラデー効果の分散曲線を計算すると図 6.6(a) に示す実線 (無添加:  $\zeta_{2p} \sim 0.03\text{eV}$ ) と点線 (Bi 置換  $\zeta_{*2p} \sim 0.05\text{eV}$ ) のスペクトルが得ら

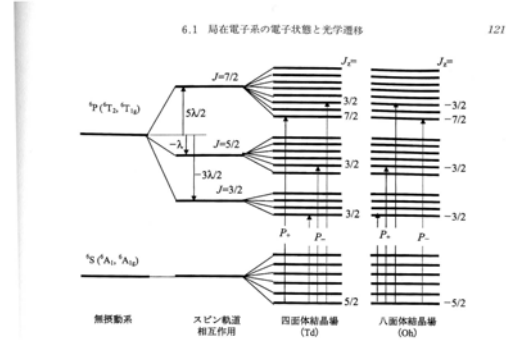


図 6.4 電気双極子許容遷移に関する多電子状態<sup>4)</sup>。励起状態  $6T_{1u}$  はスピン軌道分裂を受けている。

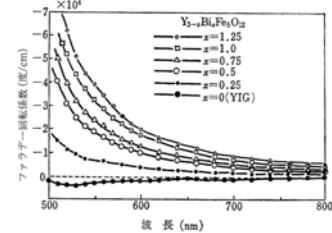


図 6.5 YIG (Y<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) の Y サイトを Bi で置換したときのファラデー回転係数スペクトルの変化<sup>5)</sup>

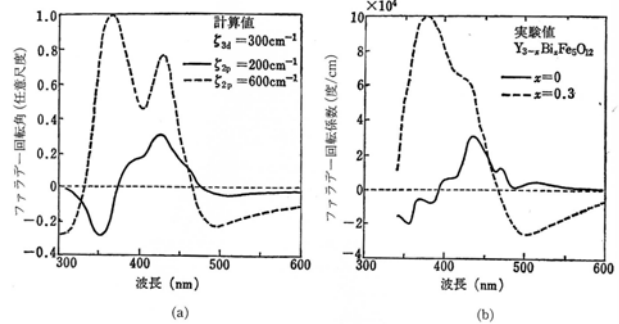


図 6.6 Bi 添加鉄ガーネットの磁気光学スペクトルの理論計算と計算結果<sup>7)</sup>  
(a) 理論計算で得られたファラデー回転角のスペクトル  
(b) 薄膜についての実験で得られたファラデー回転角のスペクトル

表 6.1 YIG: Bi のファラデー回転スペクトルの計算に用いた光学遷移のパラメーター

π 型遷移とスピン軌道相互作用係数			ファラデー回転スペクトルの解析に用いたパラメーター		
配位	π 型遷移	スピン軌道相互作用係数 (λ)	ω <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )	f	γ <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )
A	oct	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}$	21640	$(1.0 \times 10^{-3})$	1000
B	tet	$t_1 \rightarrow e$	23110	$1.8 \times 10^{-3}$	1800
C	tet	$t_2 \rightarrow e$	25600	$3.1 \times 10^{-3}$	2700
D	oct	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}$	27400	$1.1 \times 10^{-2}$	2500

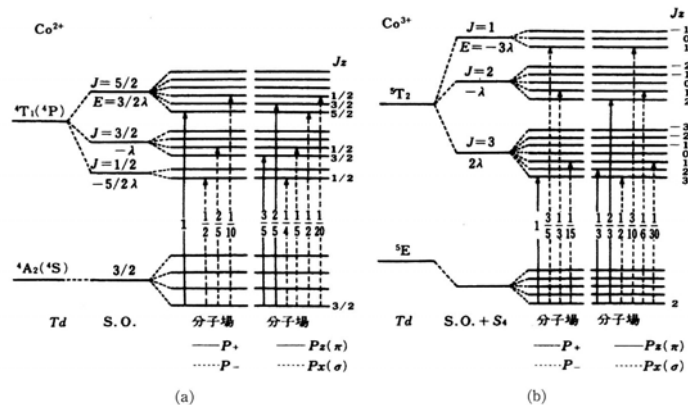


図 6.7 YIG: Co の多電子エネルギー準位図と直線偏光 ( $P_x, P_z$ ) と円偏光 ( $P_+$ ) に対する選択則<sup>8)</sup>  
(a) Co<sup>2+</sup>, (b) Co<sup>3+</sup>

\*ここでは、多電子状態を表すのに点群の既約表現ではなく、それと等価な回転群の表現を用いている。

れる．2p軌道の実効スピン軌道相互作用の増加によって $\phi_F$ の増大が説明できる．計算されたスペクトル形状の変化はWittekoekが薄膜で得た実験結果<sup>8)</sup>(図 6.6(b))の実線(無添加)および点線(Bi置換)とよく対応する．

### 6.1.3 Co置換磁性ガーネットの磁気光学効果

YIGに添加されたCoイオンはYIGのいわゆるウィンドー領域に大きな磁気光学効果(ファラデー効果, コットン-ムートン効果)をもたらすが, そのスペクトルは,

Coイオンにおける, 交換相互作用とスピン軌道相互作用で分裂した3d電子系の多重項間の光学遷移で説明される数少ない例の1つである<sup>9)</sup>. Coイオンは四面体位置に入りFeを置換するが, Siを共添加すると2価( $\text{Co}^{2+}$ )に, 添加しないと3価( $\text{Co}^{3+}$ )になる. 四面体配位における $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ )と $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ )の電子準位のうち観測されるスペクトルに関連するものを図 6.7(a), (b)に示す. 右円偏光に対する遷移強度 $P_+$ と左円偏光に対する遷移強度 $P_-$ の差がファラデー効果に寄与し, x方向と, z方向の直線偏光に対する遷移強度 $P_x$ と $P_z$ の差がコットン-ムートン効果に寄与する. 図 6.8 上段には実験で得られた(a)ファラデー回転スペクトルと(b)コットン-ムートン効果の複屈折のスペクトルが示されている. 実線は $\text{Co}^{3+}$ , 点線は $\text{Co}^{2+}$ のスペクトルである. これに対して, 理論的に計算されたスペクトルが図 6.8 下段(a), (b)に示される. 実験と理論の対応は極めてよい.

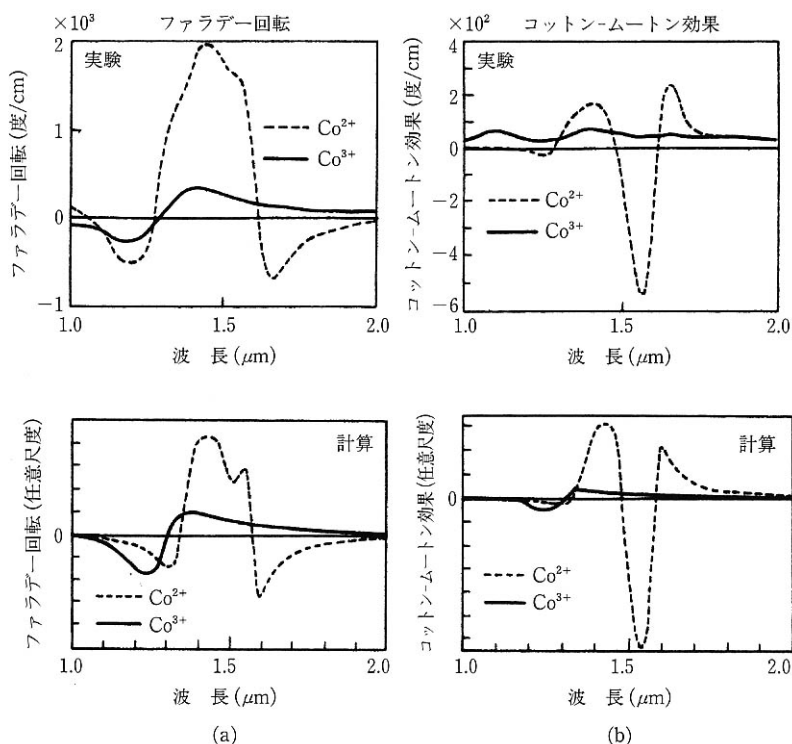


図 6.8  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Co}$  のファラデー回転 (a) およびコットン-ムートン効果 (b) のスペクトル<sup>9)</sup> 上段は実験データ, 下段は理論に基づく計算結果. また実線は  $\text{Co}^{3+}$ , 点線は  $\text{Co}^{2+}$  である.

磁性ガーネットの磁気光学効果の詳細な理論的取り扱いについては, 品川の著書を参照されたい<sup>10)</sup>.

## 6.2 局在系とバンド系の中間の系: 遷移元素カルコゲナイドとニクタイト

### 6.2.1 遷移元素カルコゲナイド

カルコゲンというのは広義では VI 族元素の総称であるが, 狭義にはイオウ族, つまり, S, Se および Te の総称として使われることが多い. ここでは狭い意味で使うことにする. カルコゲンを含む化合物をカルコゲナイドという.

酸化物は一般にイオン結合性が強く, 電気的には絶縁性, 磁気的には局在モーメントによる磁性, 光学的には透明であるのに対し, カルコゲナイドでは共有結合性が強く電気的には半導性~金属伝導性, 磁気的には局在磁性~金属磁性(バンド磁性), 光学的には赤外透明~不透明と, 幅の広い物性を示す. S→Se→Te の順に周期表の下へいくほど共有性が強まり, 金属伝導性に近づく傾向が見られる. これらの物質の中には温度変化, 圧力印加, 不純物の添加などによって金属・非金属転移を起こすものもある. 非金属相では, カルコゲナイド・イオンの p 軌道を主とする結合分子軌道(価電子帯)と主として遷移元素の 3d 軌道に由来する反結合分子軌道の間に電荷移動ギャップが存在し, 半導体となっている.

天然に存在する遷移元素の多くがカルコゲナイドとして見いだされる. その代表例はパイライト(黄鉄鉱 $\text{FeS}_2$ )とカルコパイライト(黄銅鉱 $\text{CuFeS}_2$ )である. どちらも金ピカの鉱物で fool's gold と呼ばれている. しかし, これらは Fe を含んでいるにも関わらず磁石にはつかない. 正確に言えば,  $\text{FeS}_2$  は温度変化のない弱い常磁性であり,  $\text{CuFeS}_2$  は反強磁性である. 強磁性を示すカルコゲナイドは少なく, Cr を含む一連のカルコゲンスピネルとパイライト構造の  $\text{CoS}_2$  など数えるくらいしかない. それらの磁気転移点は低温にある. ピロタイト(磁硫鉄鉱 $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), および,  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  は室温で磁化を示すフェリ磁性体であるが, これはむしろ例外的なものである.

この節では, 遷移元素カルコゲナイドの代表例として, スピネル型の強磁性半導体  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  とパイライト型の金属伝導性強磁性体  $\text{CoS}_2$  について筆者が得た実験データと解析結果とを示す.

#### a. $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ の磁気光学スペクトル

$\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  はスピネル構造(空間群  $\text{Oh}^7(\text{Fd}3\text{m})$ )を有し,  $T_c$ (キュリー温度)を 130K にもつ強磁性体である. 電気的には半導体で不純物の添加により p と n の両型が得られる. この物質は磁性と半導体性の絡み合った

特異な性質を示すことが知られている<sup>11,12)</sup>.

Bongersらは1968年、この物質が吸収端より低エネルギー側で大きなファラデー回転を示すことを報告した<sup>13)</sup>. ファラデー回転角は1.12 μmにおいて9000deg/cmであるという. 筆者はこの大きなファラデー効果の原因を明らかにするために、1~4eVの波長領域でカー効果のスペクトルを測定した.

図6.9はp型CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>の磁気光学スペクトルの温度変化である<sup>14)</sup>. この図には、4.3節で述べた解析法によって求めた誘電率テンソルの非対角成分のスペクトルを示してある. スペクトルは大変複雑で多くの微細構造を示している. 各構造のピークの半値幅は狭く、遷移が局所的に起きていることを示唆する.

最も低いエネルギーの位置にみられる2重項構造はこの物質の光学吸収端に対応し、温度の低下とともに低エネルギー側に移行する、いわゆる、magnetic red shift(赤色移行)を示している. このほかいくつもの強い磁気光学構造が見られる. これらが4.3節で紹介した反磁性スペクトルまたは常磁性スペクトルのどちらの構造であるかを判断するのは容易ではない. なぜなら非常に多くの構造が接近して存在するからである. そこで式(4.38)にもどり、基底状態は1準位のみを考え、 $A_m = (Nq^2/2m^* \epsilon_0) \omega_m \{ (f^+)_m - (f^-)_m \}$ のように置くと、

$$\epsilon'_{xy} = \sum_m \frac{2A_m \gamma}{(\omega_m^2 - \omega^2 + \gamma^2)^2 + 4\omega^2 \gamma^2}$$

$$\epsilon''_{xy} = \sum_m \frac{-A_m (\omega_m^2 - \omega^2 + \gamma^2)}{(\omega_m^2 - \omega^2 + \gamma^2)^2 + 4\omega^2 \gamma^2}$$

を得る. これからベル型の $\epsilon_{xy}$ 'の式によって実験にフィッティングをして見ればよいことがわかる.

この結果、4.2Kのスペクトルについて図6.10のようなフィッティングを行うことができた. ローレンツ振動子の重ね合わせで、このようによいフィットが得られたことは磁気光学効果が局所的に起きていることを示唆している. 分解した各構造の $\omega_m$ を温度に対してプロットすると図6.11のようになる. 黒丸は $A_m < 0$ 、白丸は $A_m > 0$ である. C<sub>1</sub>とC<sub>2</sub>, D<sub>1</sub>とD<sub>2</sub>, E<sub>1</sub>とE<sub>2</sub>は、それぞれ、エネルギー位置の温度変化が同じでかつ $A_m$ の符号が異なるのでスピン軌道分裂対(したがってType I=反磁性項)と見なすことができる. スピン軌道分裂の大きさはCが0.1eV, D, Eが0.15eVである. 一方、A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>とB<sub>2</sub>は $A_m$ が同符号であり常磁性項である. 温度変化をみると、A, Cは温度低下とともに低エネルギー移行(red shift)するが、D, E, Fは高エネルギー移行(blue shift)する. Bは温度変化しない.

図6.12には神原らの計算したCdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>の多数スピンバンドと少数スピンバンドのバンド状態密度が示されている<sup>15)</sup>. 観測された構造Aの遷移は吸収端に対応する. これはバンド構造との比較から、L点における満ちたd電子の性質をもったt<sub>2g</sub>軌道から空いたe<sub>g</sub>軌道(d電子とp電子の混成軌道)への遷移に帰属できる. 一方、最も顕著な反磁性スペクトルを示す構造Cは、吸収端と同じ温度移動を示すことから終状態が同じであると考えられる. スピン軌道分裂が大きいことから、始状態にSeの4pの寄与があると想像される. Γ点での価電子帯→e<sub>g</sub>帯遷移の可能性が大きい. より詳細な実験結果とバンド構造の対応を論じるにはブリュアン域の対称点における波動関数を基底として、スピン軌道相互作用を取り入れた計算を行って磁気光学効果のスペクトルを評価する必要がある. また、遷移が局所的に起きている場合には多重項の取り扱いも必要と思われる.

## b. CoS<sub>2</sub>の磁気光学スペクトル

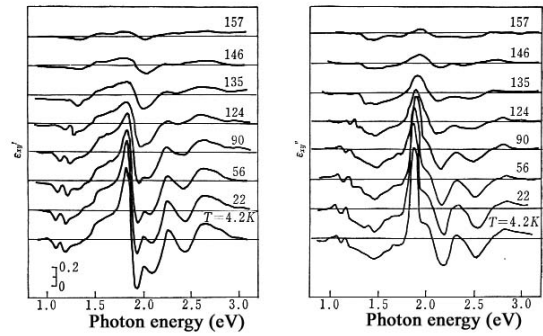


図 6.9 磁性半導体CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> の磁気光学スペクトル

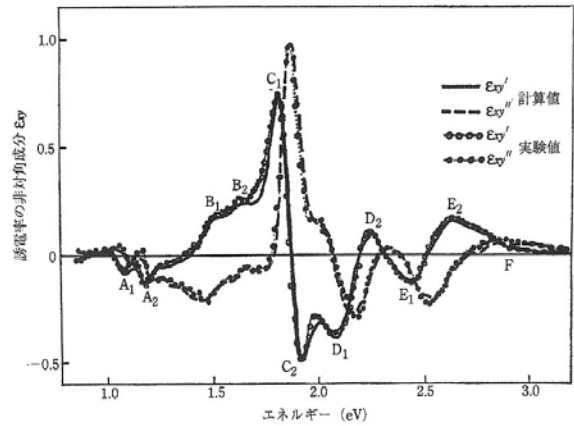


図 6.10 CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> の 4.2 K の  $\epsilon''_{xy}$  スペクトルの式(6.1)による分解

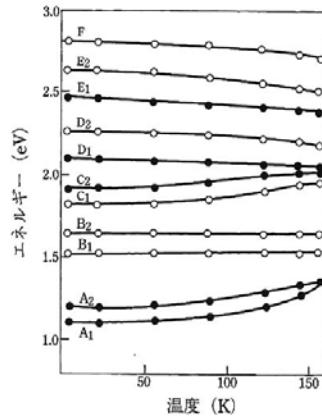


図 6.11 磁気光学スペクトルを式(6.1)で分解したときの中心エネルギーの温度変化<sup>14)</sup>

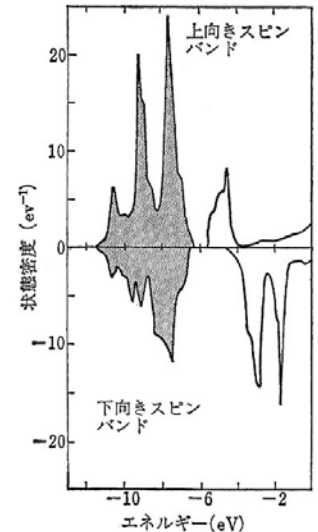


図 6.12 DV-Xα法で計算したCdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>のバンド構造(状態密度図)<sup>15)</sup>

FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub>, CuS<sub>2</sub>などの一連のパイライト型化合物は、硫化物の中で、電子構造と物性との関係の理解が最も進んでいる物質群である<sup>16)</sup>。本書でその詳細を論じる余裕はないが、遷移元素あたりの3d電子の数が電気伝導性と磁性をコントロールしているという点で他に類をみない。

これらの物質ではd電子は低スピン状態にあると考えられている。通常は遷移元素のd軌道にはフントの規則が働き、なるべく、スピンを揃えて占有していくのであるが、低スピン状態では、フントの規則が破れ、配位子場分裂したt<sub>2g</sub>軌道(スピンまで含めて6重)を先に満たしていくような電子の占有の仕方をする。このため、FeS<sub>2</sub>(Feは2価で3d<sup>6</sup>と考えられる)では、価電子帯頂にある純粋なd状態に近いt<sub>2g</sub>軌道が6個の電子(3個の↑スピン電子と3個の↓スピン電子)で満たされ、スピン磁気モーメントを完全に失う。また、伝導帯を構成するe<sub>g</sub>軌道(d軌道とp軌道の混成軌道)は空いているため、ウィルソン型の半導体になっている。d電子の数が1つ多いCoS<sub>2</sub>では、その電子がe<sub>g</sub>軌道に入り、金属伝導性を示す。また、フェルミ面が狭いe<sub>g</sub>帯の中にくるため、金属強磁性(キュリー温度は116K)をもたらす。

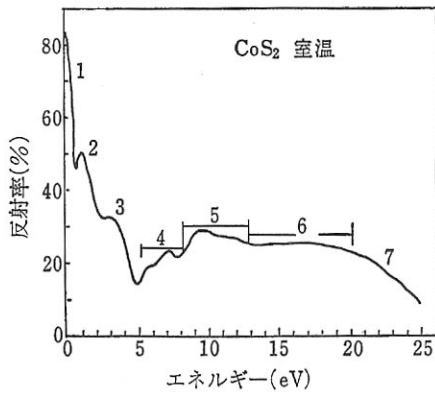


図 6.13 CoS<sub>2</sub>の室温における0.2~25eVの反射スペクトル<sup>17)</sup>

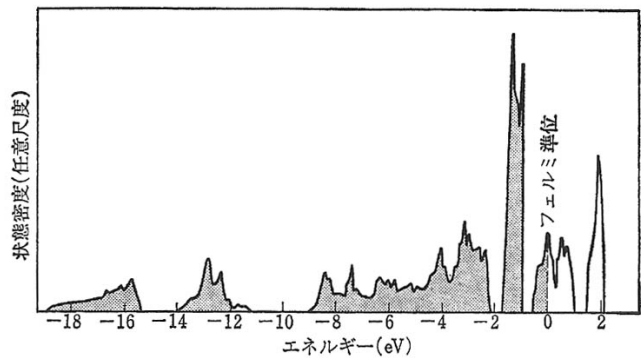


図 6.14 CoS<sub>2</sub>のバンド状態密度<sup>18)</sup>

図 6.13 は、光エネルギーが0.2~25eVの範囲でのCoS<sub>2</sub>の反射スペクトルである<sup>17)</sup>。0.8eV付近から低エネルギーに向かっての反射の立ち上がりは、自由電子の集団運動に基づく、いわゆる、ドルーデ項に起因するものであるが、それ以上のエネルギー位置において反射のスペクトルに見られる構造は、バンド間遷移によって生じていると考えられる。

図 6.14 は、Bullettによって計算されたCoS<sub>2</sub>のバンドの状態密度である<sup>18)</sup>。フェルミ面の約1eV下には、非常に鋭い状態密度をもつ非結合性のt<sub>2g</sub>が現れ、その下にSのpに基づく価電子帯が広がっている。伝導帯はFeのd $\gamma$ とSのpとの混成したe<sub>g</sub>帯からなり、底の部分と上の部分に2つのピークをもつ。このうち、底の方にあるd電子の性質を強く持った鋭いピークの中に、フェルミ面が位置する。上の部分はS<sub>2</sub>分子のp軌道に由来する状態である。

反射スペクトルのクラマース-クローニヒ解析から求めた吸収スペクトルには、2つの山がみられるが<sup>19)</sup>、これらは、t<sub>2g</sub>帯を始状態とし、それぞれ、伝導帯の底部の狭いバンドのフェルミ面より上の部分と、上部のp性のバンドとを終状態とする遷移によって生じていると考えられる。低エネルギー側の遷移は同じFeイオンの局在したt<sub>2g</sub>軌道から、やや広がったe<sub>g</sub>軌道への遷移である。この遷移によってできるt<sub>2g</sub>正孔は、スピン軌道相互作用を受けて軌道状態の縮退が解けるので、磁気光学効果が期待できる。

図 6.15 にはこの物質の4.2Kにおける磁気光学スペクトルを誘電率テンソルの非対角成分の形で示してある<sup>20)</sup>。このスペクトルには、いくつかの構造がみられるが、そのうち最も強い0.8eVの構造は4.3節に述べた典型的な反磁性型のスペクトルである。0.8eVにおけるカー回転角の値はピークで1.1°であり、遷移元素硫化物としては異常に大きい。

この構造の幅の鋭さから、磁気光学効果に寄与する遷移は局在遷移であることが推測される。そこで関連する遷移を ${}^2E(t_2^6 e^1) \rightarrow {}^2T_2(t_2^5 e^2)$ 間の遷移と考える解析を行った。基底状態 ${}^2E$ は1次の範囲ではスピン軌道分裂を受けない。励起状態 ${}^2T_2$ のみスピン軌道分裂を受けるので、4.4節に述べた反磁性項のような状況が実現する。それを図6.16に示す。この図において、十分低温では基底状態のスピンは↑のみであるので、その電子状態としては $|u \uparrow\rangle$ と $|v \uparrow\rangle$ が考えられる。(u, vはE状態の基底でd $\gamma$ のような対称性をもつ。)励起状態 ${}^2T_2$ がスピン軌道分裂してできた $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_8$

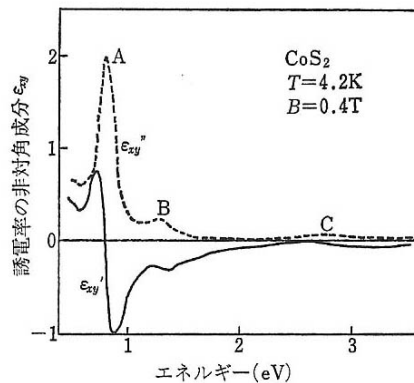


図 6.15 CoS<sub>2</sub>の4.2Kにおける誘電率テンソルの非対角成分のスペクトル<sup>20)</sup>

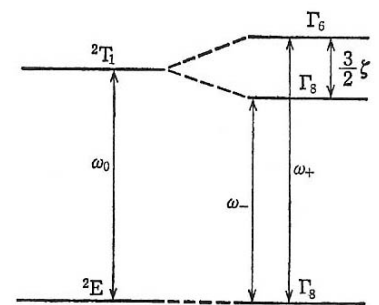


図 6.16 CoS<sub>2</sub>の磁気光学効果に寄与する電子状態の模式図<sup>20)</sup>

の基底のうち、スピン許容遷移に関与するのは

$\Gamma_8$ については

$$|\phi_1^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha, \uparrow\rangle + i|\beta, \uparrow\rangle) \quad (L=+1 \text{ に相当})$$

$$|\phi_2^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\alpha, \uparrow\rangle - i|\beta, \uparrow\rangle + 2|\gamma, \uparrow\rangle) \quad (L=-1, 0 \text{ に相当})$$

$\Gamma_6$ については

$$|\phi_3^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha, \uparrow\rangle - i|\beta, \uparrow\rangle + |\gamma, \uparrow\rangle) \quad (L=-1, 0 \text{ に相当})$$

である。ここに、 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle$ は $T_2$ の基底である。これらと $|u \uparrow\rangle$ および $|v \uparrow\rangle$ との間の右円偏光および左円偏光に対する電気双極子遷移の行列をウィグナー-エッカートの定理などを使って計算すると表 6.2 のようになる。 $\Gamma_6$ と $\Gamma_8$ の分裂幅は $(3/2)\zeta$ である。

式に従って $\epsilon_{xy}$ を評価すると、 $\zeta$ として $\text{Co}^{2+}$ の自由イオンの値(0.066eV)をとり、線幅 $\gamma$ として $0.124\text{eV}(=1000\text{cm}^{-1})$ をとると、図 6.16 のように、実験で得たスペクトルをよく再現することができる。(図では $\epsilon_{xy}$ 'に適当な一定値を加えてフィットしてある。この値は自由電子の偏極による項が影響しているものと考えられるが、詳細は不明である。) 以上の解析により、 $\text{CoS}_2$ の磁気光学効果は $\text{Co}^{2+}$ のd電子のスピン軌道相互作用で決まっていることが判明した。

表 6.2  $\text{CoS}_2$ の $d^7$ の基底状態と励起状態の間の円偏光電気双極子遷移の行列要素

$P_{mn}(\text{RCP})$	$\Gamma_8$			$\Gamma_6$			$P_{mn}(\text{LCP})$	$\Gamma_8$			$\Gamma_6$					
	$E$	$T_1$	$ \phi_1^+\rangle$	$ \phi_2^-\rangle$	$ \phi_3^-\rangle$	$E$		$T_1$	$ \phi_1^+\rangle$	$ \phi_2^-\rangle$	$ \phi_3^-\rangle$	$E$	$T_1$	$ \phi_1^+\rangle$	$ \phi_2^-\rangle$	$ \phi_3^-\rangle$
$ u, 1/2\rangle$	0		0	$1/\sqrt{6}$	$1/\sqrt{3}$		$ u, 1/2\rangle$	$1/\sqrt{2}$	0	0	$ v, 1/2\rangle$	0		$1/\sqrt{2}$	0	1
$ v, 1/2\rangle$		$\sqrt{3}/\sqrt{2}$	0	0	0		$ v, 1/2\rangle$	0	$1/\sqrt{2}$	1						

### c. $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ 系の磁気光学スペクトル

一連のテルル化クロムはNiAs構造に由来する結晶構造をもち、カチオン空孔のオーダーに伴う超構造を示すとともに多様な磁性を示す<sup>21)</sup>。これらのうち、 $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ はキュリー温度 325Kをもつ強磁性体で、金属的電気伝導性を示す。筆者は $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ 単結晶の反射スペクトル、および、磁気光学カーブスペクトルを報告した<sup>22)</sup>。図 6.17(a)の実線は室温における反射スペクトルから計算して求めた $\sigma'_{xx}$ のスペクトル、点線はバンド計算結果<sup>23)</sup>に基づいて推定した結合状態密度を角周波数で割ったスペクトルである。対応は極めてよい。図 6.17(b)の実線はカーブスペクトルから求めた $\sigma''_{xy}$ のスペクトルである。構造a', b'は占有状態密度の高い状態から、フェルミ面以上の非占有状態への遷移である。一方、構造c'は占有された5p状態から、非占有の3d状態への遷移に対応する。バンド計算では磁気光学スペクトルの評価は行われていないので、4.5節に述べる方法で非対角成分を推測した。結果を同図に点線で示すが、0.5eV程度のシフトでほぼ一致する。

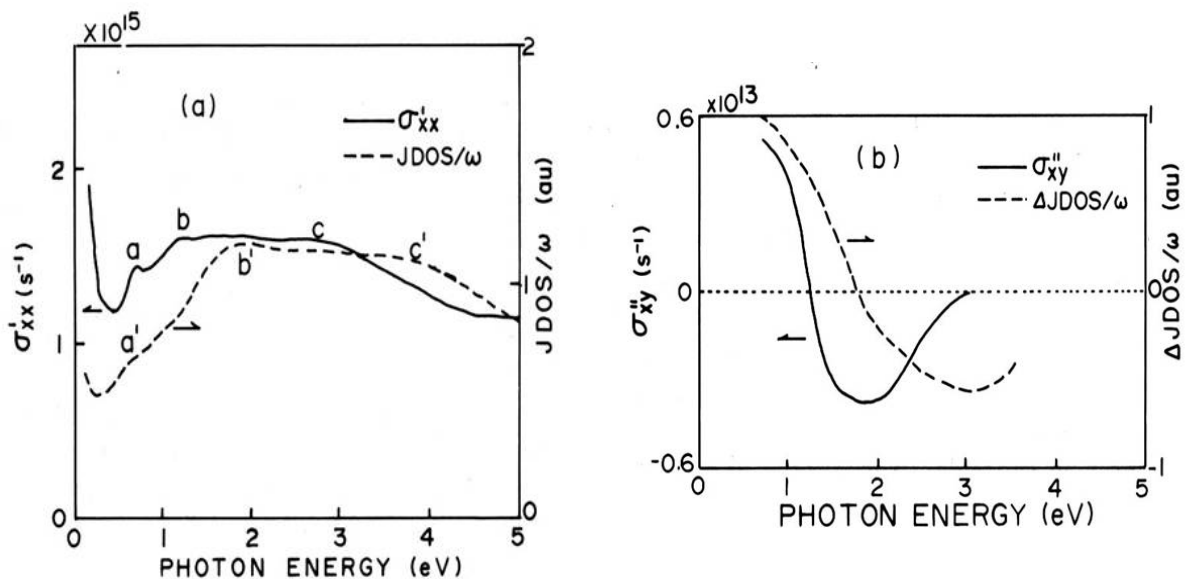


図 6.17  $\text{Cr}_3\text{Te}_4$ の伝導率テンソルの(a)対角成分および(b)非対角成分。実線は実験結果、点線はバンド計算結果に基づいて推定した結合状態密度<sup>23)</sup>に基づいて計算したスペクトル







図 6.20 に実線で示すスペクトルを得た<sup>35)</sup>. Mn の 4p 軌道と Bi の 6p 軌道との間、および、Mn の 3d 軌道と Bi の 6d 軌道の間には強い混成が見られ、2eV 付近の磁気光学効果を伴う遷移は主として Bi に由来する占有された 6p バンドと占有されていない 6d バンド (少数スピン) の間の遷移の寄与であると結論した. この計算結果を Di らの実験データと比較し、1.85 eV のピークはよく再現されるが、3.5eV の構造については実験との一致が悪い. 3.5eV のピークは  $C1_b$  構造の仮想的な  $Mn_2Bi$  相の存在によると考えている<sup>35)</sup>. 一方、Köhler らは 3eV 付近のピークは酸化物の形成によるとしている<sup>36)</sup>.

### b. MnSb と MnAs

MnSb は、古くから研究された化合物磁性体である<sup>37)</sup>. MnBi 同様六方晶系の NiAs 構造をもち比較的大きな磁気光学効果を有するが、磁化容易軸が c 軸に垂直な面内にあるため光磁気記録材料としては研究されていない. MnSb バルク多結晶の比較的広いエネルギー範囲の磁気光学スペクトルは、Buschow らにより報告されている<sup>29)</sup>. 筆者らのグループではブリッジマン法で MnSb バルク単結晶を作製し、室温にいて磁気光学スペクトルを測定した、結果を図 6.21 に示す<sup>38)</sup>. カー回転のスペクトルは 2eV 付近および 3.5eV 付近にピークをもち、4.8eV 付近でゼロを横切り、6eV 付近に逆極性のピークを示す. スペクトルは結晶方位によって微妙に異なる. 一方、カー楕円率のスペクトルは、5eV にピークをもち、秋永らは MBE 法で GaAs 基板やサファイヤ基板上に MnSb をエピタキシャル成長した<sup>39)</sup>. 池亀らは原子状水素援用ホットウォール法で MnSb を GaAs 上にエピタキシャル成長し磁気光学スペクトルを測定した. 薄膜のスペクトルはバルクと若干の違いがみられるが基本的な構造の違いはない<sup>40)</sup>.

MnAs は、125°C と 45°C に構造相転移点をもち、125°C 以上および 45°C 以下では六方晶の NiAs 構造、中間の温度 (45°C < T < 125°C) で斜方晶の MnP 構造をとる. 45°C 以下の相は強磁性であるが、それ以外の相は常磁性である. 構造相転移のため、バルク単結晶の作製は困難であるが、GaAs 基板上に作製した MnAs のエピタキシャル薄膜は、NiAs 構造が安定化し強磁性を示す<sup>41)</sup>. 図 6.22 は森下らの報告する MnAs の室温における磁気光学スペクトルである. カー回転スペクトルは MnSb に類似しており、1.7eV と 2.7eV にピークをもち、4eV 付近でゼロを横切る<sup>42)</sup>.

図 6.23 は Oppeneer らの計算した一連の NiAs 構造の磁気光学効果スペクトル (実線は CrBi, 破線は CrTe, 点線は MnAs, 一点鎖線は MnSb) である<sup>35)</sup>. 計算された MnSb のカー回転スペクトルは 2eV 付近と 3eV 付近にピークを示し、4.5eV 付近で 0 を横切る. 楕円率スペクトルは 3.5eV 付近にピークを示す. この傾向は図 6.21 の実験結果とほぼ対応している. 一方、計算された MnAs のカー回転スペクトルは MnSb よりやや低エネルギーの 1.7eV 付近にピークを示し、3.7eV 付近で 0 を横切り、楕円率は 3.5eV でピークになり、1.5eV 付近で 0 をとる. この傾向も図 6.22 の実験結果をよく再現している.

### c. PtMnSb

$X_2YZ$ ,  $XYZ$  (X=Cu, Au, Pd, Ni, Co; Y=Mn; Z=In, Sn, Ga, Ge, Sb, Si) という組成の規則格子をもつ合金をホイスラー合金と総称する. Mn のように、単体では強磁性を示さない元素を組み合わせると、強磁性になるということを Heusler が 1903 年に発見した当時には非常に騒がれたものであったという<sup>43)</sup>.

ホイスラー合金には  $L2_1$  と  $C1_b$  の 2 つの相がある. PtMnSb は  $C1_b$  相のホイスラー合金である. 空間群は F43m で 4 つの面心立方格子が互いに他と重なっている.  $L2_1$  構造では面心格子は  $X_1(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $X_2(3/4, 3/4, 3/4)$ ,  $Y(0, 0, 0)$ ,  $Z(1/2, 1/2, 1/2)$  の格子点で特徴づけられる.  $C1_b$  では  $X_1$  位置が空格子点になっている. Mn の位置は  $L2_1$  では  $O_h$  (八面体配位),  $C1_b$  では  $T_d$  (四面体配位) である.

PtMnSb のカースペクトルは van Engen らによって 0.5 ~ 4.5eV の範囲で測定され 1.7eV

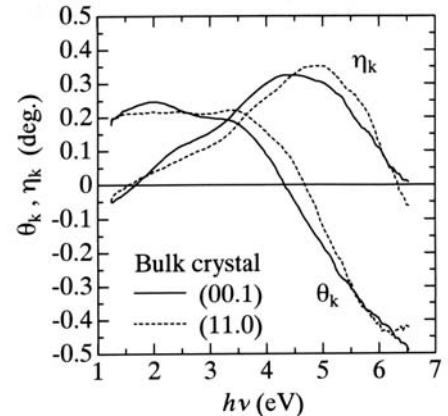


図 6.21 MnSb バルク単結晶のカー回転  $\theta_k$  およびカー楕円率  $\eta_k$  のスペクトル

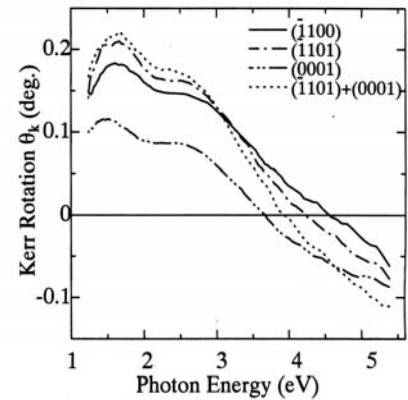
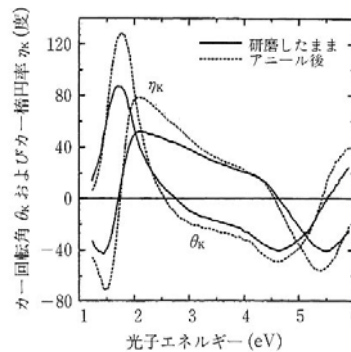
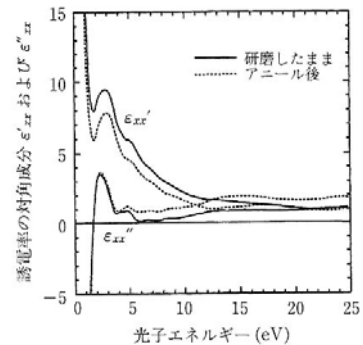


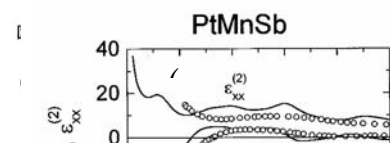
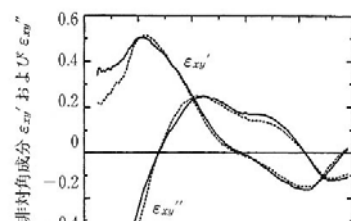
図 6.22 GaAs 基板上にエピタキシャル成長した MnAs 薄膜のカー回転スペクトルの結晶方位依存性



(a)



(b)



において  $1.2^\circ$  におよぶ大きなカー回転のピークが観測された<sup>44)</sup>。筆者のグループでは、ブリッジマン法で作製された単結晶における磁気光学スペクトルとその解析を行った<sup>45,46)</sup>。図 6.24(a)のカースペクトルに示すように研磨したままの単結晶(実線)では、 $1.75\text{eV}$ におけるカー回転角のピーク値は  $1.4^\circ$  という値をとり、研磨後高真空中でアニールすると点線のように  $2.1^\circ$  に増強した。この試料の反射スペクトルからクラマース・クローニヒ変換して得られた誘電率の対角成分のスペクトルを図 6.24 (b)に示す。アニール前に比べアニール後のスペクトルでは誘電率の虚数部が大幅に減少していることがわかる。このデータを使って求めた  $\epsilon_{xy}$  のスペクトルを図 6.24(c)に示す。驚いたことに  $\epsilon_{xy}$  のスペクトルはアニール前後でほとんど変化していないことがわかる。このことから、 $1.75\text{eV}$  のピークは誘電率の対角成分の絶対値の減少によるエンハンス効果を反映していることが明らかになった。

PtMnSbのバンド構造は、de Grootらによって初めて計算され、ハーフメタルであることが明らかにされた<sup>47)</sup>。ハーフメタルとは、多数スピンのバンドは金属的でフェルミ準位がバンドの中に存在するが、少数スピンのバンドは半導体的で、フェルミ準位はバンドギャップの中に存在する。少数スピンのバンドのギャップ間遷移が強い磁気光学効果をもたらすとされた。その後、Oppeneerらによって詳細な第1原理バンド計算が行われ、磁気光学スペクトルが評価された<sup>48)</sup>。図 6.25 に引用するようにピークエネルギーの位置が一致していないことを除けば回転角の大きさ、ピーク形状は筆者らの実験結果とよく対応している。3.6節で述べたように観測されるカー回転と楕円率は式(3.81)で  $n_0=1$  とおいて、

$$\Phi_K = \theta_K + i\eta_K = \epsilon_{xy} / \left\{ (1 - \epsilon_{xx}) \sqrt{\epsilon_{xx}} \right\} = -\sigma_{xy} / \left\{ \sigma_{xx} (1 + i\sigma_{xx} / \omega\epsilon_0) \right\}$$

に示されるように、誘電率の非対角成分  $\epsilon_{xy}$  から単純に生じているものではなく対角成分  $\epsilon_{xx}$  の大きさにも依存するものとなっている。図 6.25(c)の  $\text{Im}(\omega D)^{-1}$  は導電率テンソル対角成分の寄与による磁気光学効果の増強を評価したものである。ここに  $D = \sigma_{xx} [1 + (4\pi/\omega)\sigma_{xx}]^{1/2}$  である。明らかに  $1\text{eV}$  付近のカー回転のピークは対角成分が小さくなることによる効果である。このエネルギー領域の  $\sigma_{xy}$  は少数スピンのバンドにおけるバンド間遷移による。一方  $4\text{eV}$  付近のピークは  $\sigma_{xy}$  のピークに起因するものである。

### 6.2.4 希土類カルコゲナイド

希土類イオンは原子量が大いためスピン軌道相互作用の大きさも大きい。このため大きな磁気光学効果が期待される。実際、Euのカルコゲン化物は大きな磁気光学効果を示すことが知られ、SuitsらはEuOを記録媒体とした光磁気記録を1971年に発表した<sup>49)</sup>。

TmS, TmSeも大きな磁気光学効果を示す材料として注目される。この物質の磁気光学効果に次いでReimらが新しいメカニズムを提案している<sup>50)</sup>。

この節では、はじめにEuカルコゲナイドのうち、磁気光学効果が最もよく理論的に説明されているEuSについて実験と理論とを紹介し、次いでTmカルコゲナイドの磁気光学スペクトルとその解析について述べる。

#### a. EuS

EuSはNaCl型の面心立方格子をもち、空間群は  $Oh^5\text{-Fm}3m$ 、格子定数は  $5.957\text{\AA}$  である。磁性的にはTcを  $16.2\text{K}$  に持つ強磁性体で、モーメントからはEuの状態は  $\text{Eu}^{2+}(4f^7:8S)$  と考えられている。一連のEuカルコゲナイドの吸収スペクトルには、図 6.26 のように吸収端の付近に幅の広い吸収帯がみられるが、この吸収帯の裾がTc以下で温度低下とともに低エネルギーへ移行するいわゆるred shiftを示す<sup>51)</sup>。

三谷らはNaCl基板上にエピタキシャル成長させたEuS薄膜について、磁気光学スペクトルを測定し、図 6.27 の結果を得た<sup>52)</sup>。(a)はファラデー回転スペクトル、(b)は磁気円二色性である。通常、

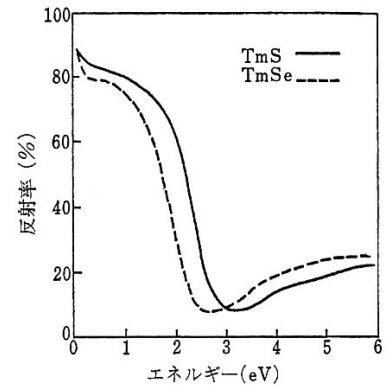
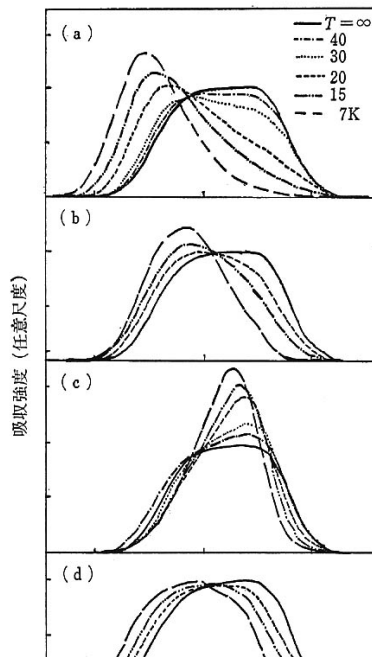
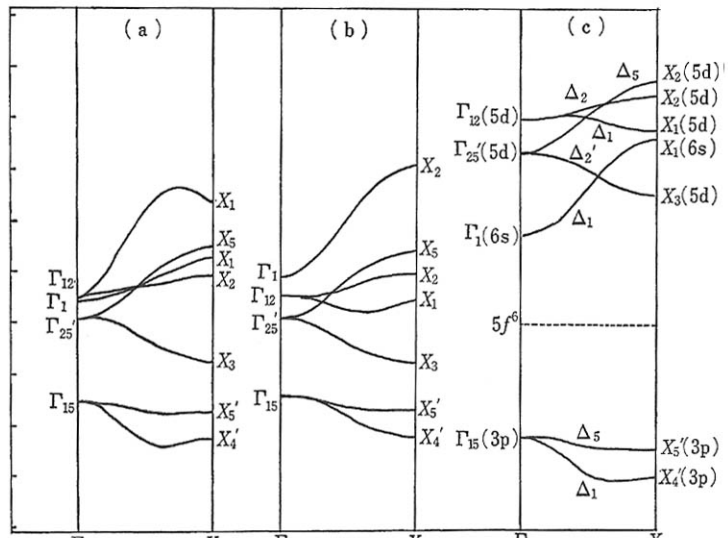


図 6.30 TmS, TmSe の反射スペクトル<sup>52)</sup>

図 6.29 摂動計算に基づいて描いた円偏光吸収スペクトル<sup>53)</sup>

(a)  $\Delta L = +1$  の吸収スペクトル

円二色性は左右円偏光の吸収の差として測定されるが、EuSでは非常に大きいのでそれぞれの偏光状態で吸収スペクトルを測定している。

一方、図 6.28 は酒井らが報告したEuSのバンド構造である<sup>53)</sup>。このバンドの特徴は、Sの 3p価電子帯とEuの 5sおよび 5d伝導帯の間に局在した 4f準位が現れることである。したがって、吸収端は 4f→5sまたは 4f→5dということになる。バンド構造上はたしかに 5sの方がエネルギーが低いのであるが、槽谷らは光学遷移のエネルギーは 5d電子と 4fホールとのクーロン引力のために、f→d遷移の方が低くなることを示している。したがって、いま考えている吸収帯は、 $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(^7F_J)5d^1(^1T_{2g})$ 遷移に指定される。酒井はこの励起状態においてd-fの原子内交換相互作用、スピン軌道相互作用、伝導帯のd電子と隣接Euのf電子との原子間交換相互作用などを摂動として、多重項エネルギー準位を計算した。図 6.29 はその結果に基づいて描いた円偏光吸収スペクトルである。(a)は  $\Delta L=+1$  の吸収、(b)は  $\Delta L=-1$  の吸収、(c)は  $\Delta L=0$  の吸収である。(d)はこれらを合成した非偏光吸収である。(a)には温度とともに吸収端がred shiftする様子がはっきりとみられる。また、この図で示した(a)~(c)のスペクトルは図 6.27 の実験データをよく説明している。

このように EuS の磁気光学効果は 4f→5d 磁気励起子の多重項間遷移によって、よく説明されることがわかった。

### b. TmS, TmSe

TmS, TmSeはNaCl型の結晶構造で、金属伝導性を示し、低温で磁氣的に整列する。TmSの 4f電子は局在した  $4f^{13}$  と考えられるが、TmSeではfはフェルミ面の近くに現れ、いわゆる、価数揺動状態になっている。磁性の違いにも関わらず、図 6.30 の反射スペクトルに見られるように、両物質の光学的性質は非常に似通っていて、いわゆるプラズマ端がみられている。プラズマ周波数はTmSでは 2.6eV、TmSeでは 2.35eVである。図 6.31 のTmSのカー効果のスペクトルには強い構造がみられる。その中心はTmSで 2.6eVである。TmSeも同様のカー効果を示し、その中心は 2.35eVであった。この結果はプラズマの周波数で磁気光学効果が増強されることを示している<sup>50)</sup>。観測された大きな磁気光学効果について、Reimらは 4.6 節で紹介したスキュー散乱のメカニズムで説明した。しかし、Haasらはこの効果を現象論的な効果として説明できることを明らかにした<sup>54)</sup>。PtMnSbの場合と同様に、観測されるカー回転と楕円率、誘電率の非対角成分  $\epsilon_{xy}$  から単純に生じているものではなく対角成分  $\epsilon_{xx}$  の大きさにも依存するものとなっている。彼らは式(3.67)を出発点として、 $\epsilon_{xx}$  に式(4.14)で表されるドルーデ項をいれれば、たとえ  $\sigma_{xy}=1+i$  という一定値をとったとき、スクリーンされないプラズマ共鳴のエネルギー  $\hbar\omega_p=5eV$ 、プラズマの緩和時間： $\tau_p=0.1eV$ 、バンド間遷移の中心：4eV、遷移の半値幅 4eVとして計算したときのカー効果のスペクトルを図 6.32 に示してある。混成プラズマ、あるいは、結合プラズマといわれるドルーデ項とローレンツ項との重畳によって  $\epsilon'_{xx}=0$  になるエネルギーは 2.4eV

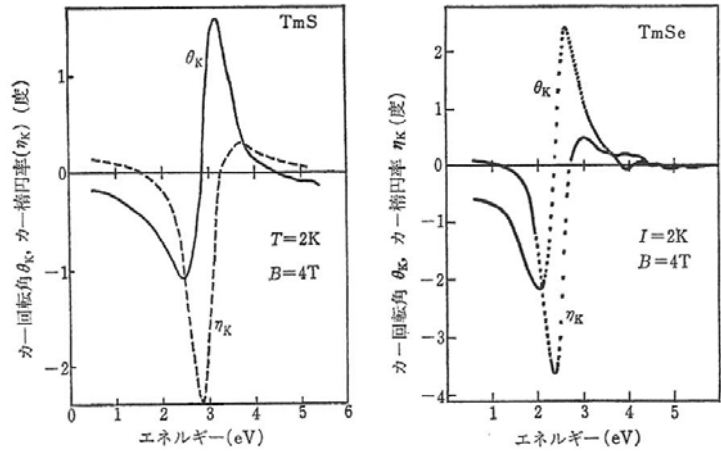


図 6.31 TmS, TmSeのカー効果のスペクトル<sup>52)</sup>

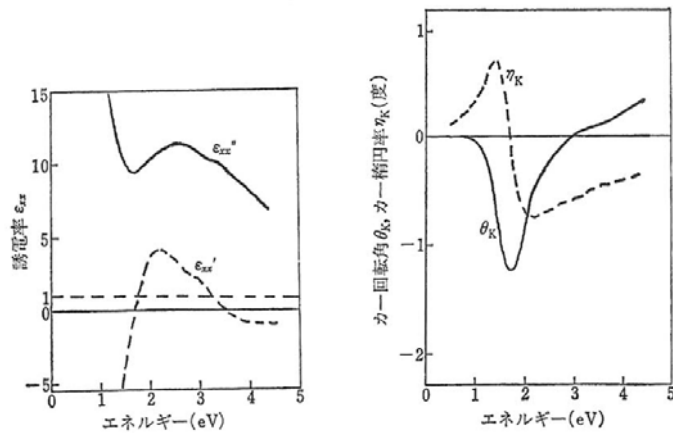


図 6.32 プラズマ共鳴によるカー効果のエンハンスメント<sup>53)</sup>

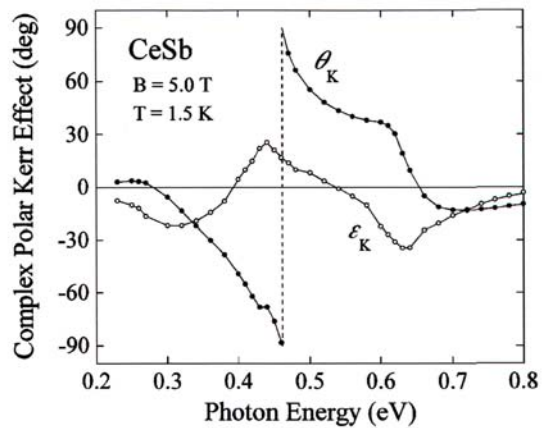


図 6.33 CeSbのT=1.5 K, B=5 Tにおける磁気光学スペクトル<sup>55)</sup>

となり、まさにその位置でエンハンスメントが起きている。このようなエンハンス効果はプラズマ・エンハンスメントと呼ばれている。TmSの大きな磁気光学効果は、現在ではプラズマエンハンス効果が主因であると考えられている。

### 6.2.5 希土類ニクタイト

希土類のニクタイトは重いフェルミ粒子(heavy fermion)系として詳細な研究がなされている。このうち、CeSbは現存するすべての物質の中で最大の90°におよぶ巨大カー回転を示すことで注目される。図6.33にスペクトルを示す<sup>55)</sup>。

### 6.2.6 ウラニウム化合物

ウラニウム化合物の磁気光学

効果はスイスのETHのグループ(Wachter, Schoenes, Reimら)によって系統的に研究された<sup>56,57,58)</sup>。この系列の中で最も大きなカー効果を示すのはUSb<sub>0.8</sub>Te<sub>0.2</sub>である。研究されているのはNaCl構造のモノカルコゲナイドUS, USe, UTeとモノニクタイトUAs, USbおよびその固溶体とTh<sub>3</sub>P<sub>4</sub>構造のU<sub>3</sub>P<sub>4</sub>などである。

この節ではウラニウムモノカルコゲナイドの磁気光学スペクトルとその解析について述べる。US, USe, UTeは金属伝導性の強磁性体で、キュリー温度はそれぞれ180, 160, 102Kにある。図6.34にはUSのT=15K, B=4Tにおけるカースペクトルが掲げられている。USのカー回転の最大値は2.7°, カー楕円率の最大値は3.5°である。ちなみにUSeではカー回転は3.3°, カー楕円率は4°に達する。

このデータから、5.3節に述べた解析を行った結果得られた伝導率テンソルの非対角成分を、図6.35に示す。図において実線と破線は自由電子の寄与を式(4.59)を用いて評価した非対角成分の実数部および虚数部である。これから、伝導電子の寄与はかなり大きな部分を占めることがわかる。

$\sigma$ の対角および非対角成分を比較することによって、USの磁気光学スペクトルにみられる1eV付近の反磁性型のスペクトルは、 $\sigma_{xx}$ の1eV付近のバンド間遷移(5f(E<sub>F</sub>)→6d<sub>2g</sub>)においてスピン軌道分裂を考慮することで解釈できる。

一方、ウラニウム・モノニクタイトUP, UAs, USbは反強磁性なので、通常は磁気光学効果が観測できないのであるが、10Tを越える強磁界中でスピンフリップを起こしてやれば測定可能となり、UP→UAsの順に磁気光学効果が強まる傾向がみられた。そこで、モノニクタイトUSbとモノカルコゲナイドUTeの固溶体を作製することにより、USb<sub>0.8</sub>Te<sub>0.2</sub>で最大9°におよぶカー回転を得た<sup>58)</sup>。

磁気整列温度が低いので実用性はないが、このようなスピン軌道相互作用の大きな物質で研究することは発見法的に重要である。McGuireらはこの物質にヒントを得て、アモルファス希土類・遷移金属合金においてf電子準位がフェルミ面近くにくる軽希土類の利用を検討している<sup>59)</sup>。

## 6.3 金属および合金の磁気光学効果

金属の磁気光学効果が左右円偏光に対するバンド間遷移の差に基づいて生じることは、4.4節に説明した通りである。強磁性遷移金属のバンド計算が進展し、最近では、計算結果に基づいて遷移行列を求め、伝導率テンソルの非対角成分のスペクトルを理論的に求めるところまで行われている。一方、希土類金属についてはバンド計算結果から磁気光学効果の大きさを直接計算するところまでに至っておらず、実験データとバンド構造との対応関係が検討されているのみである。この節では、はじめに、おなじみのFeとNiを例にとってバンドと磁気光学効果の関連について考察する。さらに、遷移金属と通常金属、3d遷移金属と4d・5d遷移金属との合金、遷移金属と希土類金属の合金などの磁気光学効果も研究されている。

### 6.3.1 鉄, コバルト, ニッケル

図6.36(a)には、Fe, CoおよびNiの伝導率の対角成分の実数部 $\sigma_{xx}$ (吸収スペクトルに相当)<sup>60)</sup>が、(b)には非対角成分の虚数部 $\sigma_{xy}$ (磁気円二色性吸収に相当)<sup>61)</sup>がプロットされている。ここではErskineのまとめたデータを示す<sup>62)</sup>。非対角成分の1~2eVのスペクトルはFe, CoとNiの3つでたいそう似通っているが、1eV以下と2.5eV以上で非常に異なっている。

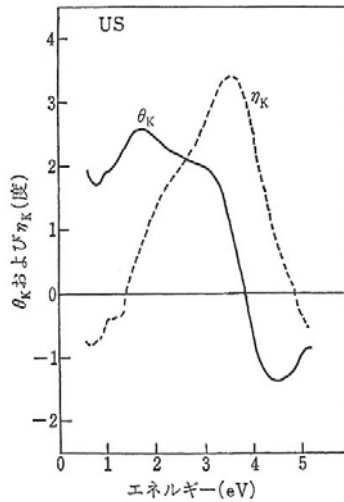


図 6.34 ウラニウムモノカルコゲナイドのカースペクトル<sup>56)</sup>

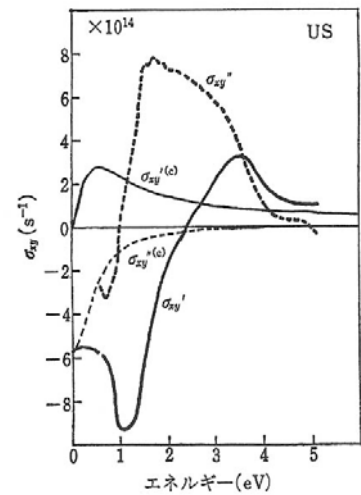


図 6.35 ウラニウムモノカルコゲナイドの伝導率テンソルの非対角項<sup>56)</sup>  
実線は実数部、点線は虚数部。

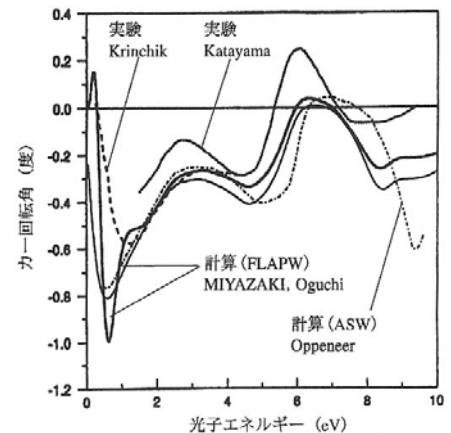


図 6.37 バンド計算に基づいて求めたFeのカー回転角のスペクトル。一点鎖線はASW法<sup>65)</sup>、実線はFLAPW法<sup>66)</sup>、比較のために実験結果を示す。点線はKrinchik<sup>61)</sup>、実線はKatayama<sup>62)</sup>による。

Feの結晶構造はbcc(体心立方格子), Coはhcp(六方最密格子), Niはfcc(面心立方格子)である. Fe(bcc)のカー回転スペクトルとしては、図 6.37 に点線で示すKrinchikらのデータ(0.2-4.2eV)<sup>61)</sup>が長く引用されてきたが、最近になり、片山らによって図 6.37 に実線で示す広いエネルギー範囲(2-9eV)のデータが報告された<sup>63)</sup>。バンド計算からFeのカー回転スペクトルを求めることは 1970 年代にSinghらによって行われたが<sup>64)</sup>、最近になって第 1 原理計算によって計算されるようになり、実験との一致も大幅に改善された。図 6.37 には、OppeneerらのASWによる計算結果<sup>65)</sup>を一点鎖線で、宮崎、小口らによるFLAPW法によって計算したbccFeの磁気光学スペクトル<sup>66)</sup>を実線で示す。細線は補正のない計算結果、太線は実験条件にあわせて補正した結果を示す。実験のスペクトルに見られている 7eV以下の構造は、少数スピン 3dバンドからspバンド中にあるフェルミ面への遷移によると考えられる。

Feの磁気光学効果に交換エネルギーとスピン軌道相互作用のいずれが効いているのであろうか。Misemerらは、Feにおいて交換分裂の大きさとスピン軌道相互作用の大きさをパラメータとしてバンド計算を行い、磁気光学効果を表す $\sigma''_{xy}$ の大きさを見積もった。その結果、図 6.38 に示すようにスピン軌道相互作用には比例するが、交換分裂に対しては単純な比例関係はないことがわかった<sup>67)</sup>。

Coの結晶構造は、バルク結晶ではhcpであるが、超薄膜ではfccにもなると考えられている。図 6.39 にfcc Co薄膜のカー回転スペクトルの実験値<sup>68)</sup>が、理論計算値<sup>69)</sup>とともに示されている。カー回転のピーク値はfcc Coの方がhcp Coより大きい。一方、Niについても同様の計算が行われていて、定性的にスペクトル構造を説明することができる<sup>70)</sup>。

### 6.3.2 ガドリニウム

Erskineらは一連の希土類金属の磁気光学効果を解析した<sup>71)</sup>。図 6.40(a), (b)には前項と同様、 $\sigma$ の対角および非対角成分の吸収性部分のスペクトルが示されている。バンド状態密度の計算によれば、 $E_F$ 以下の満ちた伝導帯状態はほとんどd性であるが、d電子帯はp軌道との混成によって大きく2つのグループに分裂する。4f準位は $E_F$ より7eVも深いところにあると考えられる。磁気光学スペクトルにみられる2つのピークは $E_F$ 付近の満ちたp状態から分裂した2つの5d状態への遷移に対応するものと考えられている。

### 6.3.3 希土類遷移金属のアモルファス合金

希土類と遷移金属のアモルファス合金は光磁気材料として、主に実用的観点から研究が進められた<sup>72)</sup>。その対象はGdCoとTbFeを中心として、それらの間の合金系が対象である。希土類と遷移金属が合金を作った場合、バンド構造がど

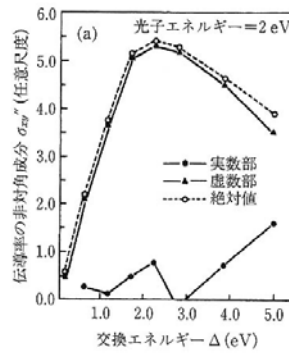


図 6.38 バンド計算から求めた  $\sigma''_{xy}$  の (a) 交換エネルギー  $\Delta$  依存性および (b) スピン軌道相互作用依存性<sup>67)</sup>

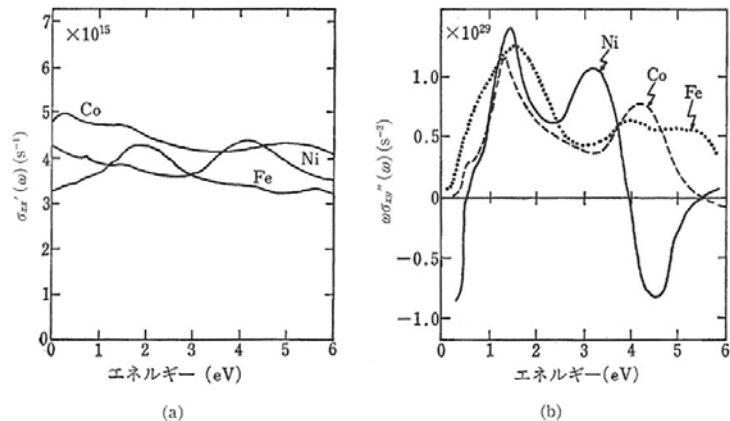
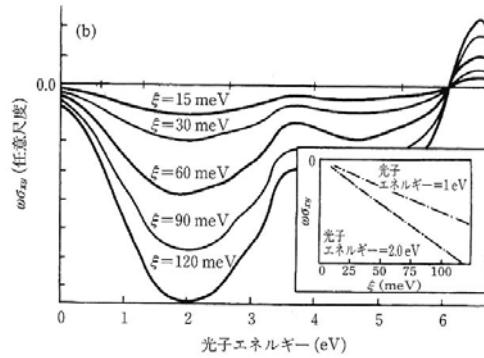


図 6.36 Fe, Co, Ni の伝導率テンソル<sup>61)</sup>(Ni の非対角成分については 5 倍に拡大して示してあることに注意)

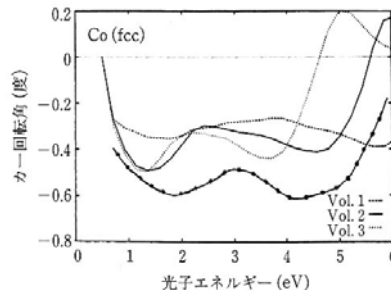
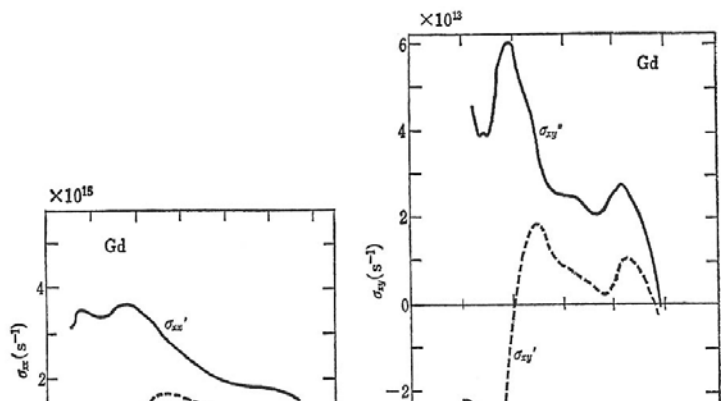


図 6.39 fcc Co のカー回転スペクトルの実験値(黒丸)<sup>68)</sup>と、3つの単位胞体積(vol.2は実験で得られた体積を用いた場合、vol.1は体積を縮小して計算した場合、vol.3は体積を拡大して計算した場合)について計算されたスペクトル<sup>69)</sup>



のようになるのか、フェルミ面はどこにくるのかについては理論的にも実験的にも確実なことはなにも分かっていない。田中らは、アモルファス希土類遷移金属合金のバンド状態密度を計算した<sup>73)</sup>。しかし、磁気光学スペクトルは計算されていない。

図 6.41 は高周波スパッタ法で作製され、室温付近に補償温度を持つGdCoのアモルファス薄膜について、ガラス基板側から測定したカースペクトルである<sup>74)</sup>。この系の物質で磁気光学効果が誘電率テンソルの非対角要素として報告されている例は非常に少ない。そのわずかな例として図 6.42 にTbFeのデータを掲げる<sup>75)</sup>。

アモルファス希土類遷移金属合金の磁気光学効果は、500nmより長波長では、主に遷移元素のそれから由来すると考えて差し支えないことが、これまでの研究によって明らかになっている。しかし、短波長になると希土類からの寄与が重要になることが結晶性の合金の研究から明らかにされており<sup>76)</sup>、さらには、軽希土類のf準位がフェルミ面に近いことからf→d遷移によるカー効果の増大が期待されるなど<sup>59)</sup>、希土類の寄与についても研究が進められている。Choeらは、軽希土類と遷移金属のアモルファス合金であるNd-Co系、Ce-Co系合金についてカー回転スペクトルを測定し、Tb-Co、Gd-Coなど重希土類と遷移金属の合金、および、f電子をもたないYとCoの合金のスペクトルと比較した<sup>77)</sup>。その結果、図 6.43 に示すように軽希土類は短波長側のカー回転を増強することが明らかになった。Y-Coでは4f電子の寄与がないと考えられるので、長波長側で増大するスペクトルはCoに由来していると考えられる。希土類の違いは短波長に現れている。Tbでは4f電子系の寄与がCoの寄与をうち消す方向に働くが、NdではCoのスペクトルに加わる方向に働く。この現象は、重希土類と遷移金属とは反強磁性的に結合しているのに対し、軽希土類と遷移金属は強磁性的に結合するため、軽希土類と遷移金属の磁気光学的寄与が足しあわされるとして説明することができる。

### 6.3.4 遷移金属と貴金属の合金

遷移金属Fe, Co, Mnと白金族Pt, Pdの合金はL1<sub>0</sub>型の規則合金を形成し、室温で強磁性を示す。また、FeとAuとは非固溶であるが、非平衡状態で人工的に積層したFeAuはL1<sub>0</sub>型の規則合金を形成することが、実験的に確かめられている<sup>78)</sup>。山口らは、バンド計算に基づいてL1<sub>0</sub>型をもつ一連のTM-PtおよびTM-Au合金の磁気光学スペクトルを求めた<sup>79)</sup>。計算結果を図 6.44 の実線に示す。●印、×印および+印が実験値である。MnPtについては、MnPt<sub>3</sub>の計算結果(一点鎖線)と実験データ<sup>80,81)</sup>を示す。CoPtについてはL1<sub>0</sub>相の実験結果<sup>82)</sup>を、FePtについてはL1<sub>0</sub>規則合金(●、×)とfcc不規則合金(+ )の実験結果を示す<sup>83,84)</sup>。FeAuについては[Fe(1ML)/Au(1ML)]<sub>100</sub>人工格子のスペクトルを掲げる<sup>85)</sup>。これらの系ではプラズマ・エンハンスメント効果はあるとしても低エネルギー領域にあり、伝導率テンソルの非対角成分の寄与が大きいことが導かれている。

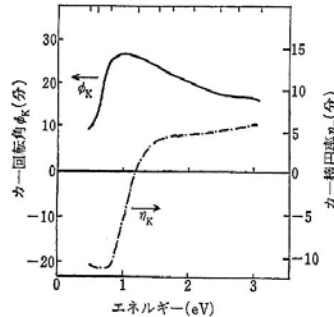


図 6.41 アモルファス GdCo 薄膜の磁気光学スペクトル<sup>74)</sup>

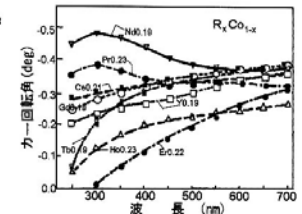


図 6.43 さまざまな希土類とコバルトのアモルファス合金における極カー回転スペクトル<sup>77)</sup>

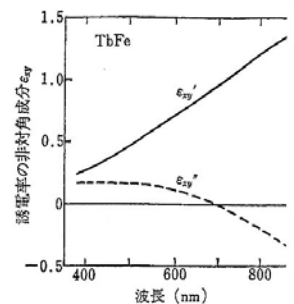
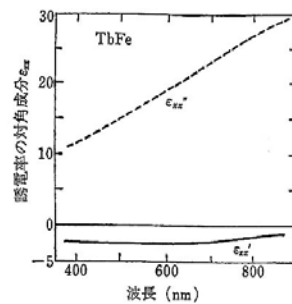


図 6.42 アモルファス TbFe 薄膜の誘電率テンソルの非対角成分<sup>75)</sup>  
実線は実数部、点線は虚数部。

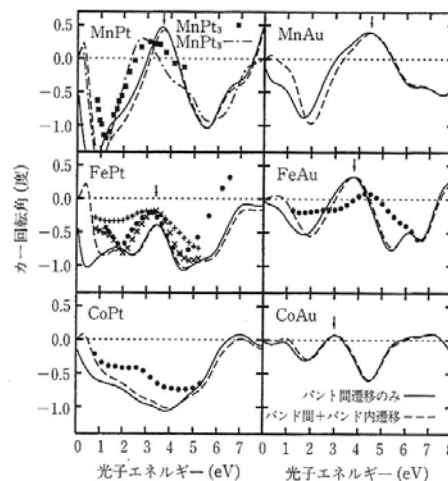


図 6.44 L1<sub>0</sub>構造をもつ遷移金属とPtの合金および遷移金属とAuの人工規則合金のカー回転スペクトルの理論計算値<sup>79)</sup>(実線はバンド間遷移のみ、破線はバンド間遷移の寄与を加えたもの)と実験値(●、×、+)と実験値を示す。FePtについては不規則合金(+ )と規則合金(×、●: L1<sub>0</sub>)の実験値を示す。FeAuについてはFe/Au人工規則合金のスペクトルを示す。

### 参考文献

- 1) D.S. McClure: *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals* (Academic Press, 1959).
- 2) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺 行人: 「配位子場理論とその応用」(裳華房, 1969).
- 3) F.J. Kahn, P.S. Pershan and J.P. Remeika: *Phys. Rev.* 186 (1969) 891.
- 4) 品川公成: 応用磁気セミナー「光と磁気—その基礎と応用—」テキスト(日本応用磁気学会, 1988.12.8) p.11.
- 5) H. Takeuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 14 (1975) 1903.
- 6) G.B. Scott, D.E. Lacklison, H.I.R. alph and J.L. Page: *Phys. Rev. B* 12 (1975) 2562.
- 7) 品川公成: 日本応用磁気学会第 38 回研究会資料 (1985.1) p.7.



- 8) S. Wittekoek, T.J.A. Popma and J.M. Robertson: Proc. MMM Conf. (1973) 944.
- 9) 佐藤勝昭, 阿萬康知, 玉野井健, 齊藤敏明, 品川公成, 対馬立郎 : 日本応用磁気学会誌 **13** (1989) 157.
- 10) K. Shinagawa: *Magneto-Optics*, eds. S. Sugano and N. Kojima (Springer, Berlin, 1999) Chap. 5, p. 137.
- 11) 増本 剛, 対馬立郎, 関沢 尚, 清沢昭雄: 日本金属学会会報 **10** (1971) 113.
- 12) 増本 剛, 寺西暎夫, 対馬立郎, 関沢 尚: 日本金属学会会報 **10** (1971) 183.
- 13) P.F. Bongers, G. Zanmarchi: Solid State Commun. **6** (1968) 291.
- 14) K. Sato and T. Teranishi: Nuovo Cimento **2D** (1982) 1803
- 15) T. Kambara, T. Oguchi G. Yokoyama and K.I. Gondaira: Jpn. J. Appl. Phys. **19** Suppl.19-3 (1980) 223.
- 16) K. Sato: Prog. Cryst. Growth and Charact.: **11** (1985) 109.
- 17) S. Suga, K. Inoue, M. Taniguchi, S. Shin, M. Seki, K. Sato and T. Teranishi: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 1848
- 18) D.W. Bullett: J. Phys. C **15** (1982) 6163.
- 19) K. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 1617.
- 20) K. Sato and T. Teranishi: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 2955.
- 21) Landolt-Börnstein III/27a, Magnetic Properties of Pnictides and Chalcogenides, eds. K. Adachi and S. Ogawa (Springer, Berlin, 1989) p.70.
- 22) K. Sato, Y. Aman and H. Hongu: J. Magn. Magn. Mater. **104-107** (1992) 1947.
- 23) J. Dijkstra: J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989) 9141.
- 24) J.K. Furdyna: J. Appl. Phys. **64** (1988) R29.
- 25) 小柳 剛, 中村公夫, 山野浩司, 松原覚衛: 日本応用磁気学会誌 **12** (1988) 187.
- 26) 岡 泰夫 : 日本応用磁気学会誌 **17** (1993) 869.
- 27) K. Onodera and H. Oba: Cryst. Res. Technol. **31** (1996) S 29.
- 28) R.L. Aagard, F.M. Schmidt, W. Walters, and D.Chen: IEEE Trans Mag. **MAG-7** (1971) 380.
- 29) K.H.J.Buschow, P.G.van Engen and R.Jogerbreur: J. Magn. Magn. Mater. **38** (1983) 1.
- 30) Tu Chen, W.E. Stutuis: IEEE Trans. Mag. **MAG-10** (1974) 581.
- 31) D. Chen, J.F. Ready and E. Bernal: J. Appl. Phys. **39** (1968) 3916.
- 32) G.Q. Di and S. Uchiyama: Phys. Rev. **B 53** (1996) 3327.
- 33) K.-U. Harder, D. Menzel, T. Widmer and J. Schoenes: J. Appl. Phys. **84** (1998) 3625.
- 34) R. Coehoorn, R.A.de Groot: J. Phys. F, **15** (1985) 2135.
- 35) P.M. Oppeneer, V.N. Antonov, T. Kraft and H. Eschrig: J. Appl. Phys. **80** (1996) 1099.
- 36) J. Köhler and J. Kübler: J. Phys. Cond. Matt. **8** (1996) 8681.
- 37) T. Okita and Y. Makino: J. Phys. Soc. Jpn. **25** (1968) 120.
- 38) K. Sato, Y. Tosaka and H. Ikekame: J. Magn. Soc. Jpn. **20**, Suppl. S1 (1995) 255.
- 39) H. Akinaga, K. Tanaka, K. Ando, T. Katayama: J. Cryst. Growth **150** (1995) 1144.
- 40) H. Ikekame, Y. Morishita and K. Sato: J. Magn. Soc. Jpn. **20** (1996) 181.
- 41) M. Tanaka, J.P. Harbison, T. Sands, T.L. Cheeks, V.G. Keramidas and G.M. Rothberg: J. Vac. Sci. Technol. **B 12** (1994) 1091.
- 42) Y. Morishita, K. Iida, J. Abe and K. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L1100.
- 43) F. Heusler: Verh. Dtsch. Phys. Ges., **5** (1903) 219.
- 44) P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, R. Jungebreur and M. Erman: Appl. Phys. Lett. **42** (1983) 202.
- 45) H.Ikekame, K.Sato, K.Takanashi and H.Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) Suppl. 32-3, 284.
- 46) K. Sato, H. Ikekame, H. Hongu, M. Fujisawa, K. Takanashi and H. Fujimori: Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf. Ferrites (ICF6) Tokyo and Kyoto, 1992, p. 1647.
- 47) R.A.de Groot, F.M. Mueler, P.G. van Engen and K.H.J Buschow: J. Appl. Phys. **55** (1984) 2151.
- 48) V.N. Antonov, P.M. Oppeneer, A.N. Yaresko, A.Ya. Perlov and T. Kraft: Phys. Rev. **B 56** (1997) 13012.
- 49) J.C. Suits: IEEE Trans. Magn. **MAG-8** (1972) 421.
- 50) W. Reim, O.E. Husser, J. Schoenes, E. Kaldis, P. Wachter and K. Seiler: J. Appl. Phys. **55** (1984) 2155.
- 51) S. Methfessel and D.C. Mattis: *Handbuch der Physik*, ed. by S. Flugger (Springer, Berlin, 1968) Vol.XVIII/1, p.399.
- 52) T. Mitani, M. Ishibashi and T. Koda: J. Phys. Soc. Jpn. **38** (1975) 731.
- 53) O. Sakai, A. Yanase and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 596.
- 54) H. Feil and C. Haas: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 65.
- 55) R. Pittini, J. Schoenes, O. Voigt and P. Wachter: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 944.
- 56) J. Schoenes: *Handbook of Physics and Chemistry of Actinides*, ed. by A.J. Freeman and G.H. Lander (North-Holland, Amsterdam, 1984) Vol.1, Chap.5, p.341.
- 57) W. Reim: J. Magn. Magn. Mater. **58** (1986) 1.
- 58) J. Schoenes and W. Reim: J. Magn. Magn. Mater. **54-57** (1986) 1371.
- 59) R.J. Gambino and T.R. McGuire: J. Magn. Magn. Mater. **54-57** (1986) 1365.
- 60) P.B.Johnson and R.W.Christy: Phys. Rev. **B9** (1974) 5056.
- 61) G.S. Krinichik and V.A. Artemjev: Sov. Phys. JETP **26** (1968) 1080.
- 62) J.L. Erskine: AIP. Conf. Proc. No.24 (1975) 190.
- 63) T. Katayama, N. Nakajima, N. Okusawa, Y. Miyouchi, T. Koide, T. Shidara, Y. Suzuki and S. Yuasa: J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 1251.
- 64) M. Singh, C.S. Wang and J. Callaway: Phys. Rev. **B11** (1975) 287.
- 65) D.K. Misemer: J. Magn. Magn. Mater. **72** (1988) 267.
- 66) P.M. Oppeneer, T. Mauer, J. Sticht and J. Kübler: Phys. Rev. **B45** (1992) 100924.
- 67) H. Miyazaki and T. Oguchi: J. Magn. Magn. Mater. **192** (1999) 325.
- 68) T. Suzuki, D. Weller, C.A. Chang, R. Savoy, T. Huang, B.A. Gurney and V. Speriosu: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 2736.
- 69) T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johnson: J. Magn. Soc. Jpn. **19**, Suppl. S1 (1995) 303.
- 70) C. S. Wang and J. Callaway: Phys. Rev. **B9** (1974) 4897.
- 71) J.L. Erskine and E.A. Stern: Phys. Rev. **B8** (1973) 1239.
- 72) 今村修武 : 日本応用磁気学会誌 **8** (1984) 345.
- 73) H. Tanaka and S. Takayama: J. Appl. Phys. **70** (1991) 6577.
- 74) K. Sato and Y. Togami: J. Magn. Magn. Mater. **35** (1983) 181.
- 75) R. Allen and G.A.N. Connell: J. Appl. Phys. (Part 2) **53** (1982) 2353.
- 76) T. Katayama and K. Hasegawa: Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981) p.915.
- 77) Y.J. Choe, S. Tsunashima, T. Katayama and S. Uchiyama: J. Magn. Soc. Jpn. **11**, S1 (1987) 273.
- 78) K. Takanashi, S. Mitani, M. Sato, H. Fujimori, H. Nakajima and A. Osawa: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1199.
- 79) M. Yamaguchi, T. Kusakabe, K. Kyuno and S. Asano: Physica **B 270** (1999) 17.
- 80) T. Kato, H. Kikuzawa, S. Iwata, S. Tsunashima and S. Uchiyama: J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 713.

- 81) 岩田聡、加藤剛、網島滋:日本応用磁気学会誌 **20** (1996) 27.
- 82) G. P. Harp, D. Weller, T.A. Rabedeau, R.F.C. Farrow and R.F. Marks: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **313** (1993) 493.
- 83) A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G.R. Harp, R.F.C. Farrow, R.F. Marks, R. Savoy and J.C. Scott: Phys. Rev. **B 50** (1994) 3419.
- 84) S. Mitani, K. Takanashi, H. Nakajima, K. Sato, R. Schreiber, P. Grünberg and H. Fujimori: J. Magn. Magn. Mater. **156** (1996) 7.
- 85) K. Sato, J. Abe, H. Ikekame, K. Takanashi, S. Mitani and H. Fujimori: J. Magn. Soc. Jpn. **20** (Suppl. S1) (1996) 35.