

「放射光光電子分光法による希土類化合物の基礎物性の解明」

日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター

藤森 伸一

1. 研究の背景と目的

希土類 (レア・アース) 元素は、車載用の高性能モーターや、磁性半導体、白色 LED 等の先端デバイス材料において必要不可欠な元素であるが、特に周期律表で中心付近に属するユウロピウム(Eu)やガドリニウム(Gd)などの中希土類元素は、その特異な光学および磁気的な性質から幅広く応用されている。その一方で、希土類元素の生産地は世界的に極めて偏在しており、その有効利用や代替材料の開発は、国家戦略的にも重要な課題となっている。これら希土類の特異な物理化学的性質は、不完全に占有された $4f$ 電子殻に起因しているが、 $4f$ 電子は原子サイトに局在しようとする性質と、結晶全体を遍歴しようとする正反対の性質が拮抗しており、その統一的な理解は容易ではない。この理解が進んでいない大きな理由の一つには、これらの化合物の電子状態が直接的に観測されていないことが挙げられる。

我々は、SPring-8 日本原子力研究機構専用ビームライン BL23SU において、高輝度軟 X 線放射光を用いた光電子分光実験の技術開発とその強相関電子系への応用を行ってきたが、特に近年物質の 3 次元的な電子構造を測定できる 3 次元角度分解光電子分光法(3D-ARPES)を開発し、さまざまな強相関電子系物質に対する適用を行ってきた。本研究課題では、この 3D-ARPES を希土類化合物高品位単結晶に適用することによって、これまで捉えることができなかった希土類化合物の電子状態を 3 次元的に決定し、希土類化合物の物性を支配する $4f$ 電子の遍歴性・局在性を明らかにすることによって、その物性の起源を電子状態から解明することを目的とする。中希土類化合物の基礎的な電子状態を明らかにすることによって磁性と電子状態の関係を解明し、その有効利用や代替材料の開発へと繋げることを研究目的とした。

2. 研究方法・研究内容

本申請課題では、SPring-8 原子力機構専用軟 X 線ビームライン BL23SU に設置された光電子分光装置を利用した。BL23SU では $h\nu=400-1000$ eV 程度の高輝度軟 X 線放射光が利用可能であり、高輝度軟 X 線の特徴を生かしたバルク敏感な角度分解光電子分光(ARPES)や、特定の元素軌道を選択できる共鳴光電子分光(RPES)などの高度な光電子分光実験が実行可能であり、世界的に見ても先端的な軟 X 線分光実験が可能である。申請者らは、これまで BL23SU において ARPES を、様々な物質系に適用し、その電子状態を明らかにしてきた。角度分解光電子分光(ARPES)は物質のフェルミ面やバンド構造を実験的に導出できる実験手法であるが、従来の ARPES では運動量空間の「線」(1 次元)のバンド構造、あるいは「面」(2 次元)のフェルミ面の測定が一般的であった。3D-ARPES では、運動量空間を「立体」(3 次元)としてスキャンする手法であり、特に 3 次元的な電子状態を持つ物質の研究において有効である。2 次元測定約 20 倍のデータ取得が必要となるが、申請者らは近年 SPring-8 BL23SU において 3D-ARPES の測定環境の整備を行い、実際に利用可能なマシンタイム内でのデータ取得に成功した。

本研究課題を効率的に推進するため、中希土類化合物に多い微小試料(1mm 角以下)の高精度アライメント方法の技術開発を行った。デジタル顕微鏡を整備することによって実験前の試料取り付け角度を精密に決定し、さらに測定中の試料観察カメラを整備することによって測定試料位置を精密に決定することにより、高統計精度で信頼性の高いデータを実験的に導出することが可能となった。

3. 研究成果

研究期間内において、主に以下の二つの課題に対する研究を行った。

①EuCu₂Si₂, EuCu₂Ge₂における Eu 価数と電子状態の研究 [1]

希土類化合物は複雑な磁性を示すことが知られているが、特に Eu 原子は 2 価(Eu²⁺)の時は磁性を持つ一方で 3 価(Eu³⁺)の時は非磁性となり、磁気的な性質が大きく異なるため、磁気デバイスなどへの応用が期待されている。一方で、価数の違いによる電子状態の違いについては十分に調べられていないため、本課題では価数の異なる Eu 化合物 EuCu₂Si₂ (Eu³⁺)と EuCu₂Ge₂ (Eu²⁺)に対して ARPES 実験を行い、その基礎的な電子状態を明らかにした。光エネルギー $h\nu=800$ eV で測定した角度積分スペクトルを図 1(a)に示す。価電子帯スペクトルは Cu 3d 軌道および Eu 4f 軌道の寄与から構成されており、EuCu₂Si₂ と EuCu₂Ge₂ で共通な 4 eV 付近に中心を持つピークが Cu 3d 状態からの寄与である。一方で、Eu 4f 状態は異なる価数(異なる 4f 電子数)を反映して異なるエネルギー位置に存在しており、これらの化合物の Eu 価数が予想されていた価数状態にあることが実験的にも明らかになった。さらに $h\nu=680, 710$ eV で測定した EuCu₂Si₂ と EuCu₂Ge₂ の角度分解光電子スペクトルを図 1 (b), (c)にそれぞれ示す。スペクトルには明瞭なエネルギー分散が観測されていることが分かる。両者は EuCu₂Ge₂ において 0-1 eV 付近に観測されている Eu²⁺状態の Eu 4f 電子状態以外の構造非常

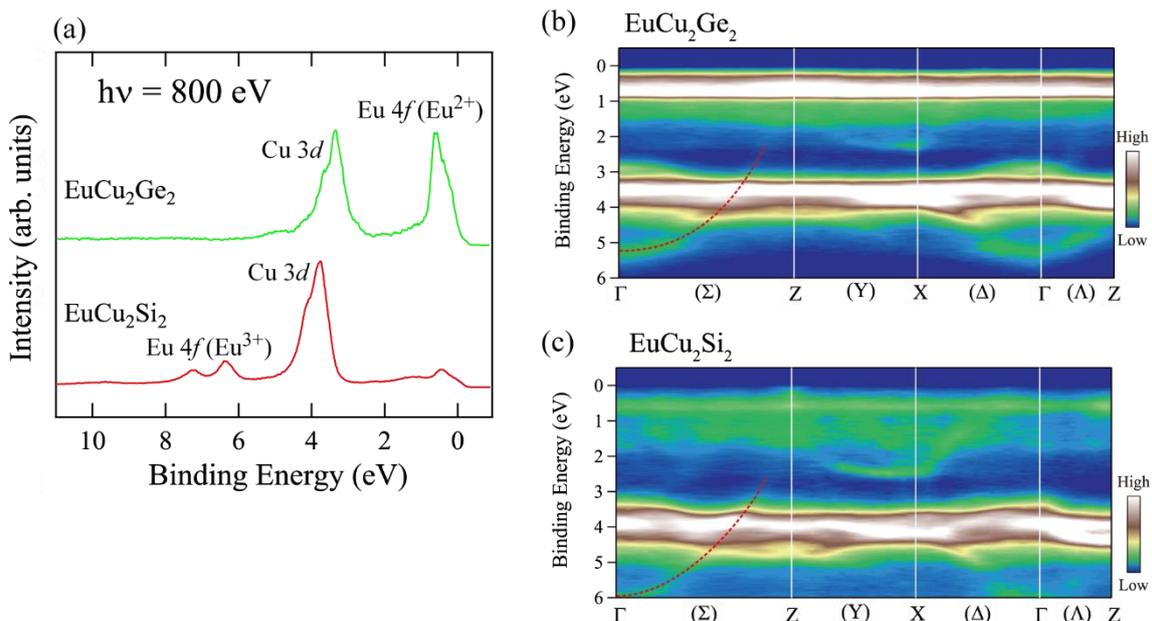


図1 EuCu₂Si₂, EuCu₂Ge₂の光電子スペクトル(a) $h\nu=800$ eVで測定した EuCu₂Si₂と EuCu₂Ge₂の角度積分光電子スペクトル (b) $h\nu=680, 710$ eVで測定した EuCu₂Si₂と EuCu₂Ge₂の角度分解光電子スペクトル

に似通っていることが分かる。一方で、 EuCu_2Si_2 では EuCu_2Ge_2 に比べて高エネルギー側にバンド構造全体がシフトしており、Eu 原子の価数が変化することにより、Cu-Si 層に電子が移動していることを示している。この結果は、Eu 原子価数と Eu 以外の原子の電荷移動の様子を初めて観測した結果である。

② EuRh_2Si_2 における反強磁性転移の観測 [2]

Eu 化合物は様々な磁性状態を示すことが明らかとなっているが、その磁性の起源や、磁性転移に伴う電子状態の変化は明らかになっていない。そこで Eu 化合物における磁性と電子状態の関係を明らかにするため、Eu 化合物 EuRh_2Si_2 に対して ARPES 実験を行った。図 3 に EuRh_2Si_2 の結晶構造と磁気構造、ならびに運動量空間における最小構成単位を表すブリルアンゾーンを示す。 EuRh_2Si_2 はネール温度 $T_N=24.5$ K で反強磁性を示し、ランダムな方向を向いていた磁気モーメントが縦方向に逆向きに揃う。この反強磁性転移に伴って化合物中の電子が感じる周期性にも変化が生じるため、ブリルアンゾーンの形と大きさが変化することが期待される。このような磁気転移に伴う電子状態の変化を調べるため、ARPES を用いてフェルミ面の温度変化測定を行った。図 3 に $h\nu=670, 730$ eV で測定した角度分解光電子分光によるフェルミ面マッピングを示す。 $h\nu=670, 730$ eV では運動量空間中で異なる運動量面を測定しているが、常磁性状態では運動量空間中で異なる対称性の平面に対応しており、実際に常磁性状態にある 40 K と 30 K で測定したフェルミ面は、 $h\nu=670$ eV と $h\nu=730$ eV では異なる構造を持っていることが分かる。一方で、反強磁性状態では磁気的秩序によって運動量空間の周期性が変化することにより、 $h\nu=670$ eV と $h\nu=730$ eV における測定は運動量空間において同じ対称性を持つ平面における測定に対応する。実際に反強磁性相である 20 K で測定した $h\nu=670$ eV のデータを見ると、破線で囲んだ部分の構造が変化し

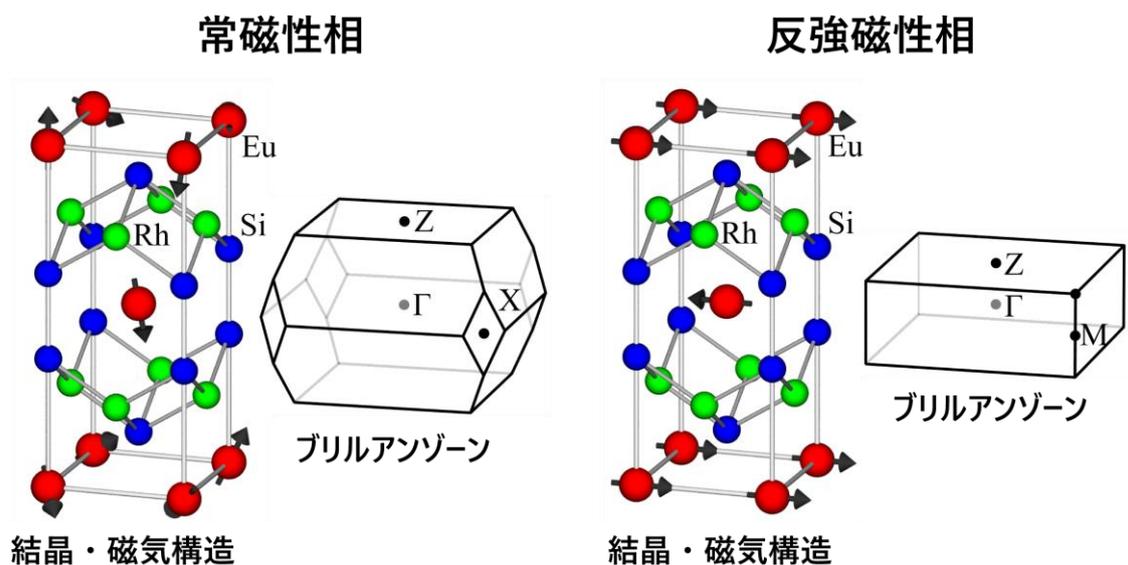


図 2 常磁性相と反強磁性相における EuRh_2Si_2 の結晶・磁気構造と運動量空間における周期性を表すブリルアンゾーン。常磁性相では Eu 原子は磁気的にランダムな方向を向いているが、反強磁性相では Eu 原子が磁気的に整列して新たな周期性が発現するため、運動量空間における周期性も変化する。

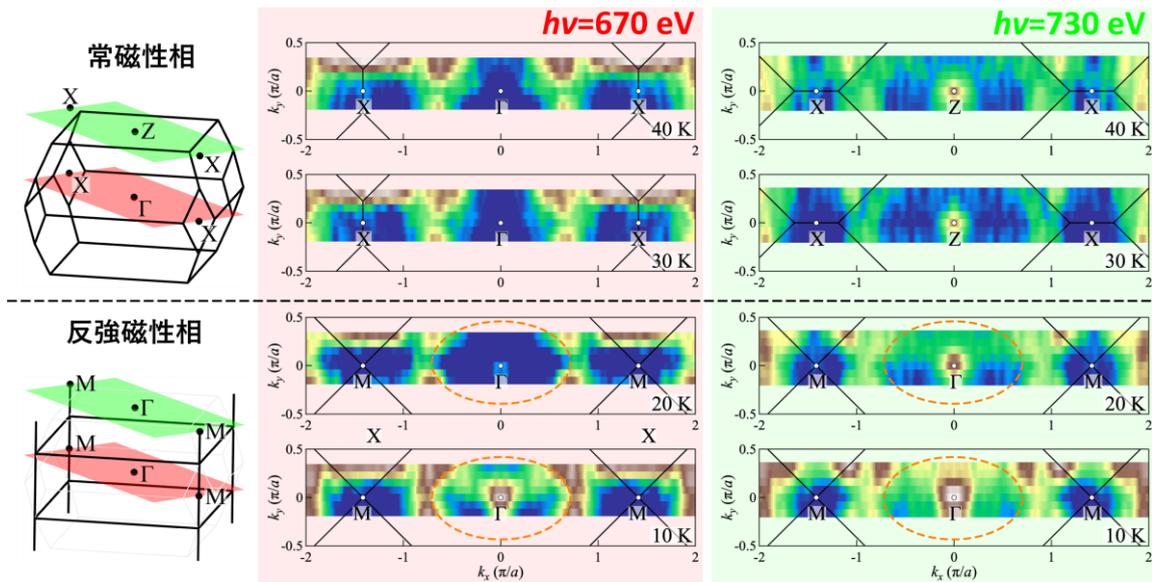


図3 EuRh₂Si₂の電子構造を表すフェルミ面の温度変化。 $h\nu=670\text{ eV}$ と $h\nu=730\text{ eV}$ では運動量空間中の異なる二次元面を測定している。常磁性相(40 K, 30 K)の周期性では両者は異なる二次元面の測定に対応するため異なるフェルミ面を持つが、反強磁性相(20 K, 10 K)の周期性では両者が同じ対称性となり、点線で示した領域のフェルミ面の構造が等しくなっている。

ており、 $h\nu=730\text{ eV}$ のデータと似通った構造を持ち始めていることが分かる。さらに低温となる10 Kでは、 $h\nu=670\text{ eV}$ のデータの破線で囲んだ部分の強度が強くなっており、 $h\nu=730\text{ eV}$ のデータとほぼ同じ構造を持っていることが分かる。この結果は反強磁性転移によってEuRh₂Si₂において電子が感じる周期性が変化したことを示しており、反強磁性転移による電子状態の変化を電子分光によって明確に捉えた前例のない結果である。今後、Eu化合物における磁性の発現機構解明に繋がることが期待される。

4. 研究がもたらす効果および波及効果

本研究課題により、これまで十分に理解されてこなかったEu化合物の基礎電子状態を明らかにすることができた。EuCu₂Si₂, EuCu₂Ge₂に対する研究では、価数の違いによる詳細な電子状態の違いを明らかにすることにより、Euの価数と電子状態の関係を明らかにした。さらにEuRh₂Si₂に対する研究では、磁性転移による電子状態変化を観測することに成功した。このような電子状態の解明は基礎的な重要性を持つことはもちろんであるが、近年強相関電子系物質は様々なデバイス材料として期待されており、その電子状態の根本的な理解は応用においても重要な位置を占めている。本課題は基礎研究的な位置づけとはなるものの、今後、Eu等の中希土類の電子状態に対する理解が進展し、中希土類原子を用いた新規デバイス材料などの開発においても大きな寄与をもたらすと期待される。

参考文献

- [1] I. Kawasaki, S. Fujimori *et al.*, submitted to Phys. Rev. B.
- [2] M. Güttler, A. Generalov, S. Fujimori *et al.*, Nat. Comm. 10, 796 (2019).