

S22030

内殻硬 X 線光電子分光による
強相関希土類籠状化合物のバルク電子構造の解明
Probing bulk electronic structures on strongly correlated caged materials

藤原 秀紀^a, 野末 吾朗^a, 榎本 彬人^a, 関山 明^a, 入澤 明典^b, 今田 真^b
Hidenori Fujiwara^a, Goro Nozue^a, Akito Enomoto^a, Akira Sekiyama^a, Akinori Irizawa^b, Shin Imada^b

^a大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Engineering Science, Osaka University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: fujiwara@mp.es.osaka-u.ac.jp

籠状構造を有する強相関希土類化合物のバルク電子構造を明らかにするべく、励起光源に Cr K α 及び Al K α 線を用いた硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を実施した。Au-Ga-Ce 近似結晶の Ga 2p, Au 4f 内殻光電子スペクトルの2次元実空間光電子強度マッピングは明瞭な位置依存性を示し、籠状構造の原子サイトにおける構造不均一性を反映する結果を得た。

The electronic structures of strongly correlated rare-earth compounds with caged structures are investigated by laboratory-based hard x-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) with Cr K α and Al K α lines. In the HAXPES experiments for Au-Ga-Ce approximants, the spatial imaging of the core-level spectra are successfully observed for the Ga 2p and Au 4f states, suggesting the chemical disorder in the caged structures.

Keywords: HAXPES, spatial-imaging, chemical disorder, strongly correlated systems

背景と研究目的

非従来型超伝導等の量子臨界現象を示す希土類化合物は、一般的に局在性の強い希土類4f 電子と伝導電子の混成効果が異常物性を引き起こすと考えられている。一般的に局在4f 軌道の一つのスピンの一種の伝導電子により遮蔽され重い準粒子を形成する近藤効果と、様々な磁気秩序状態の起源となる RKKY 相互作用の競合が重要とされてきた。これらの局在的な 4f 電子のスピンの自由度に由来する相互作用に加え、近年、2 つ以上の局在 4f 電子状態において、軌道(多極子)自由度が擬スピンとして2種類の伝導電子と混成する2チャンネル近藤効果が提唱されている。このような複雑な遮蔽機構を示す候補物質として NdTi₂Al₂₀ が予言されているため[1, 2], Nd の 4f 電子の局在・遍歴性や、その混成相手である伝導電子の電子構造を主に反映した価電子帯電子構造を実験的に明らかにする必要がある。さらに、近年発見された籠状構造を有する強相関 Ce 化合物の Au-Ga-Ce 近似結晶において、原子配置の不均一性が電子構造に影響を与えることが示され、並進対称性を持たない準結晶や類似物質の近似結晶の量子臨界物性を制御する重要なパラメータであることが明らかになってきた[3,4]。本研究では上記の強相関籠状物質のバルク電子構造を明らかにするべく、硬 X 線光電子分光を実施した。

実験

立命館大学SRセンター SA-1にて、室温にてHAXPES測定を実施した。

- (1) NdTi₂Al₂₀、及びAu-Ga-Ce近似結晶 (Au_{59.2}Ga_{25.7}Ce_{15.1})を真空中で破断し、清浄表面を得た。本申請の NdTi₂Al₂₀は試料破断に失敗し、試料が剥がれてしまったため、Au-Ga-Ce近似結晶の測定を重点的に進める方針に切り替え、実験を行った。
- (2) 試料表面の清浄性を確認するべく、Al K α (hv ~ 1486 eV)を励起光源に用いて広いエネルギー帯域の光電子分光測定を行い、C 1sやO 1sピーク等の不純物が無いことを確認した。
- (3) バルク電子構造の化学的不均一性を調べるべく、Cr K α (hv ~ 5.4 keV)線により、Ga 2p, Au 4f 内殻光電子スペクトルの位置依存性の測定を行った。
- (4) 得られた内殻スペクトルのピーク位置に測定位置依存性を見出したので、詳細を系統的に明らかにするべく、試料上の測定位置を二次元的に変えた測定を行い、内殻スペクトルの実空間マッピング測定を得た。

結果、および、考察

Fig. 1 に $\text{Au}_{59.2}\text{Ga}_{25.7}\text{Ce}_{15.1}$ の Cr K α ($h\nu \sim 5.4$ keV) 線を用いて測定した Ga 2p $_{3/2}$ 内殻 HAXPES スペクトルを示す。スペクトル形状は金属的な非対称なピーク構造を示すが、試料位置によりピーク位置が約 100 meV 程度異なることを見出した。X 線構造解析により $\text{Au}_{59.2}\text{Ga}_{25.7}\text{Ce}_{15.1}$ は Tsai 型クラスター構造を示し、一部のサイトで Ga と Au がランダムに占有する化学的不均一性を有することが知られている [3]。このため、観測された位置依存性は結晶格子中における Ga サイトの不均一性を反映している可能性がある。申請者等のこれまでの高エネルギー分解能 HAXPES 測定において、Ce 3d 内殻光電子スペクトルが典型的な局在 Ce $^{3+}$ イオンの光電子スペクトルに比べ非常にブロードであり、Ce $^{3+}$ イオン周辺の配位環境の化学的不均一性に由来を示してきた[4]。本研究課題で見出した Ga 2p $_{3/2}$ 内殻ピークの位置依存性は、上記の化学的不均一性を裏付ける重要な結果となり得る。

そこで、Ga 2p $_{3/2}$ 内殻スペクトルのより詳細な位置依存性を系統的に明らかにすべく、Ga 2p $_{3/2}$ 光電子強度の空間マッピングを測定した。電子レンズのパラメータを制御し、試料上の測定位置を二次元スキャンすることにより、Fig. 2 に示す光電子強度の不均一性を反映する結果を得た。得られた空間マッピングのデータから Ga 2p $_{3/2}$ スペクトルの位置依存性を抽出することが可能であるため、今後はスペクトルを抽出するプログラムを開発し、ピーク位置の試料位置依存性を解析する予定である。開発したスペクトル抽出プログラムは SR センターの HAXPES 装置のユーザー向けに公開する予定である。

●今後の研究計画

今回の実験では測定時間の都合上、Ga 2p $_{3/2}$ の空間マッピングのみ有意なデータを得たが、今後は Au 4f 内殻準位の測定を系統的に実施する。さらに、別の組成ではあるが、化学的不均一性が無い試料に対しても同様の測定を行うことにより、Tsai 型籠状構造を有する希土類近似結晶における化学的不均一性が電子構造に与える影響を明らかにする。

参考文献

- [1] T. Namiki, *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan **85**, 073706 (2016).
- [2] T. Hotta, Journal of the Physical Society of Japan **86**, 083704 (2017).
- [3] S. Suzuki *et al.*, *in preparation*
- [4] G. Nozue *et al.*, 10th International on Aperiodic Crystals (国際会議), OP1-05 (2022).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は日本物理学会、放射光学会、及び国際会議 (The 15th International Conference on Quasicrystals) において成果公開予定である。

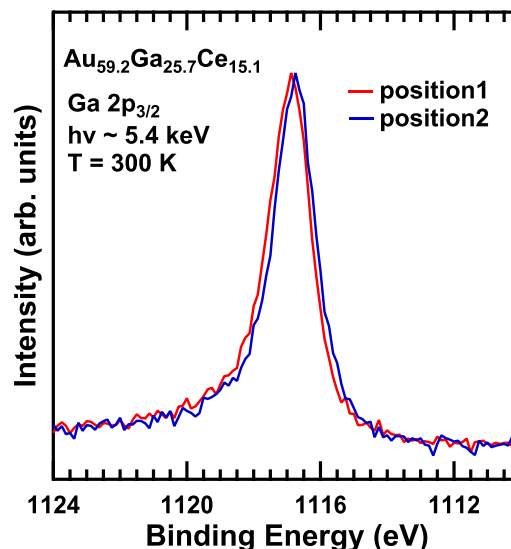


Fig. 1 Au-Ga-Ce 近似結晶の Ga 2p $_{3/2}$ 内殻光電子スペクトルの試料位置依存性

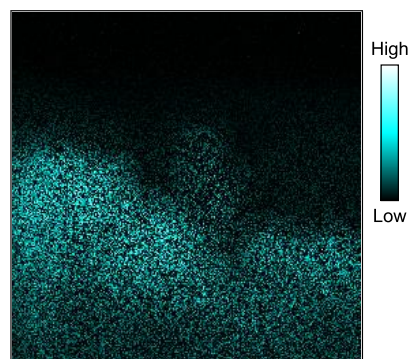


Fig. 2 Au-Ga-Ce 近似結晶の Ga 2p $_{3/2}$ 内殻光電子スペクトル強度の実空間二次元マッピング (測定視野 1.4×1.4 mm 2)