

S23005

スピン液体候補物質 RuCl_3 のバルク電子構造と X 線照射による 電子ドーピング過程の解明

Bulk electronic structure and electron doping process in a spin liquid candidate RuCl_3

山崎 篤志^a, 村上 友梨^b, 入澤 明典^c, 今田 真^{c,d}
Atsushi Yamasaki^a, Yuri Murakami^b, Akinori Irizawa^c, and Shin Imada^{c,d}

^a 甲南大学理工学部, ^b 甲南大学大学院自然科学研究科, ^c 立命館大学 SR センター,
^d 立命館大学理工学部

^aFaculty of Engineering Science, Konan University, ^bGraduate School of Natural Science, Konan University,
^cFaculty of Engineering Science, Ritsumeikan University, ^dThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yamasaki@konan-u.ac.jp

低温強磁場下で量子スピン液体状態となることが期待されている RuCl_3 に対して、励起光に Cr $K\alpha$ 線を用いて硬 X 線光電子分光を行った。硬 X 線照射による Ru $3d$ 内殻光電子スペクトルの形状変化は見られなかった一方で、Ar スパッタリングを行うことでスペクトル形状は大きく変化した。この変化は、Cl 原子の選択的スパッタリングにより欠陥が導入され、その結果、Ru $4d_{j_{\text{eff}}=1/2}$ バンドに電子ドーピングが行われたことに起因することが明らかとなった。

Under high magnetic fields at low temperatures, RuCl_3 is expected to exhibit quantum spin liquid behavior. Hard x-ray photoemission spectroscopy was performed on this material using Cr $K\alpha$ line as the excitation light. The Ru $3d$ core-level spectral shape remained unchanged during x-ray irradiation, which differs from the previous experiment at SPring-8. However, the spectral shape changed significantly upon Ar sputtering. This change is attributed to the introduction of defects by selective sputtering of Cl atoms, resulting in electron doping in the Ru $4d_{j_{\text{eff}}=1/2}$ band.

Keywords: quantum spin liquid, HAXPES, ruthenium chloride, electron doping

背景と研究目的

Ru 原子が 2 次元的な蜂の巣格子を形成する α 型 RuCl_3 は、基底状態において長距離磁気秩序が存在しない量子スピン液体となることが期待され、注目を集めている[1]。一方、別の観点ではこの物質は Ru $4d$ 電子の強いスピン軌道相互作用に由来する $J_{\text{eff}}=1/2$ 状態からなるモット絶縁体であり、この特異な絶縁状態の基礎研究の対象としても興味深い。我々はこれまでに SPring-8 の BL19LXU において、 α 型 RuCl_3 の硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 実験を行い、バルク電子構造に由来する内殻光電子スペクトルを得た。この結果を再現すべく理論計算を行ったところ、単一クラスターモデル計算では再現できない Ru³⁺由来の構造が観測されている可能性が示唆された。その一方で、より低エネルギーに位置する Ru²⁺由来の肩構造の強度が硬 X 線照射時間とともに増大する傾向が見られた。これは表面から深さ 100 nm 程度の領域においても高輝度 X 線の照射による塩素の脱離が起これ、その結果として Ru 蜂の巣格子面に電子がドーピングされたことを示唆している。

本研究では、上記仮説を検証するため、また、高輝度 X 線照射前における Ru²⁺由来構造の有無を明らかにすることを目的として、試料にダメージを与えない程度の光子フラックスを有する励起光源での HAXPES 実験を行う。加えて、X 線照射を Ru 蜂の巣格子面へのキャリアドーピングの手法と捉え、塩素脱離による電子構造の変化を明らかにする。

実験

立命館大学 SR センターSA-1 に設置されているアルバック・ファイ社製 PHI Quantes を用いて HAXPES 実験を行った。化学気相輸送法により育成した α 型 RuCl_3 単結晶をカーボンテープにより固定し、測定槽前室にてカプトンテープを用いて真空中で劈開することで清浄表面を得た。スポットサイズ直径 $100\mu\text{m}$ 、出力 50 W (20 kV) の条件に設定した $\text{Cr K}\alpha$ 線源 ($h\nu \sim 5.4\text{ keV}$) を励起光源とし、室温にて $\text{Ru } 3d$ 内殻光電子スペクトルを得た。この際、X 線照射によるスペクトル形状の経時変化の有無を調べるため、測定時間を約 5 時間ごとに区切ってスペクトルを記録した。その後、試料表面を Ar イオンによりエミッション電流 7.0 mA 、 $5\sim 60$ 秒の条件でスパッタリングすることにより欠陥を導入し、スパッタリング時間を変えてスペクトル形状の変化を記録した。測定中の真空度は約 $4 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ 程度であった。測定では全エネルギー分解能が約 0.7 eV となるように設定し、 $\text{Au } 4f$ 内殻光電子スペクトルのピーク位置を利用してエネルギー較正を行った。

結果、および、考察：

Fig.1(a)に、得られた $\text{Ru } 3d$ 内殻光電子スペクトルを示す。今回の測定では、時間の経過によるスペクトル形状の変化は観測されなかった。このため、SPring-8 において見られたスペクトル形状の経時変化は、表面汚染などではなく高輝度 X 線の照射に起因する可能性が非常に高まった。図には、SPring-8 で得られた、X 線照射時間が短いため形状変化の影響が少ないスペクトルを併せて載せている。エネルギー分解能が異なることを考慮すると、両者の形状はよく一致している。 $\text{Ru } 3d_{5/2}$ 成分に着目すると、結合エネルギー (E_B) 281.5 eV のピークは Ru^{3+} に由来し、光電子放出により生成した $\text{Ru } 3d$ 内殻正孔の電荷を遮蔽するため配位子である Cl の $3p$ 軌道からの電荷移動を伴う終状態であると考えられる。一方、 Ru^{2+} に由来する構造は $E_B = 280\text{ eV}$ 付近に位置することがこれまでの実験から明らかになっている。今回得られたスペクトルでは SPring-8 において得られたスペクトルと同様に、このエネルギー領域において僅かに強度が見られる。このため、 Ru^{2+} 由来のスペクトル重みが存在するかどうかを議論するためには、今後、定量的な解析が必要と考えられる。

Fig.1(b)には、試料表面を Ar スパッタリングした後の $\text{Ru } 3d$ 内殻および $\text{Cl } 2s$ 内殻スペクトルを示す。スパッタリング時間の増加とともに、 $\text{Ru } 3d_{5/2}$ 成分と $3d_{3/2}$ 成分での主ピーク (Ru^{3+} 由来) の低結合エネルギー側に強度の増加が見られる。一方、 $\text{Cl } 2s$ 内殻ではスパッタリング時間の増加とともに強度が減少している。このことから、 Ar スパッタリングにより Cl 原子の選択的スパッタリングが起り、 Cl 原子の欠陥が導入されたことにより $\text{Ru } 4d_{j_{\text{eff}}=1/2}$ バンドに電子ドープが行われたため、 Ru^{2+} 強度が増加したことが明らかになった。なお、 $\text{Ru } 3d$ 内殻と $\text{Cl } 2s$ 内殻では光イオン化断面積が異なるため、これらの内殻でのピーク強度の増減に対して面積強度は保存していないことに注意されたい。

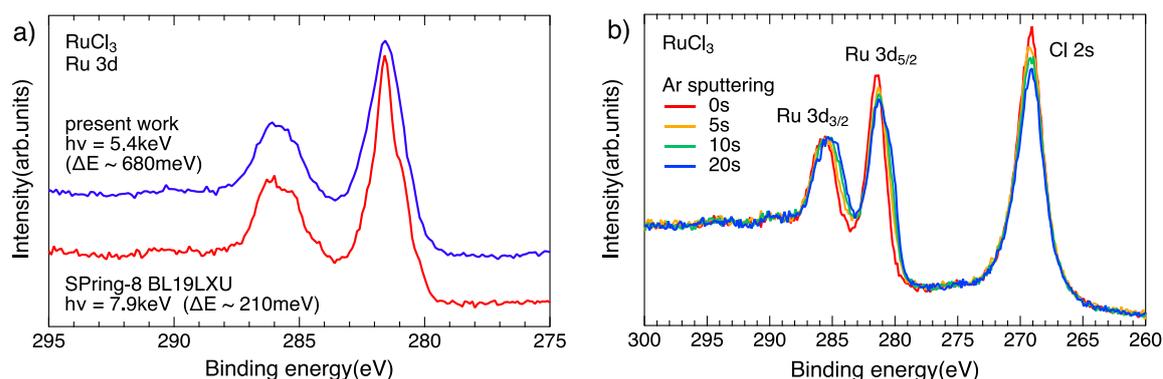


Fig.1. (a) $\text{Ru } 3d$ core-level HAXPES spectrum of $\alpha\text{-RuCl}_3$. The spectrum measured at the beamline BL19LXU in SPring-8 is also shown for comparison. (b) Sputtering time dependence of $\text{Ru } 3d$ and $\text{Cl } 2s$ core-level HAXPES spectra.

参考文献

[1] G. Jackeli and G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett. **102**, 017205 (2009).

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、日本物理学会第 78 回年次大会（2023 年 9 月東北大学）において成果公開された（講演番号 17pB104-13）。また本研究成果を含む内容について、欧文学術誌への論文投稿を予定している。