

S23013, S23026

## 内殻硬 X 線光電子分光による強相関 Nd 化合物のバルク電子構造の解明 Probing bulk electronic structures on strongly correlated Nd compounds

藤原 秀紀<sup>a</sup>, 榎本 彬人<sup>a</sup>, 阪口 真衣<sup>a</sup>, 中島 将<sup>a</sup>, 関山 明<sup>a</sup>, 入澤 明典<sup>b</sup>, 今田 真<sup>b</sup>  
Hidenori Fujiwara<sup>a</sup>, Akito Enomoto<sup>a</sup>, Mai Sakaguchi<sup>a</sup>, Sho Nakajima<sup>a</sup>,  
Akira Sekiyama<sup>a</sup>, Akinori Irizawa<sup>b</sup>, Shin Imada<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

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

籠状構造を有する強相関 Nd 化合物のバルク電子構造を明らかにするべく、励起光源に軟 X 線および硬 X 線を用いた光電子分光測定を実施した。中和銃を用いることにより、絶縁物質である半透明単結晶 NdGaO<sub>3</sub> (100) の電子状態の観測に成功し、Nd 3d 内殻スペクトルのサテライト構造から、Nd 4f 電子状態が価電子帯電子と強く混成していることを見出した。

We have studied the electronic structures of strongly correlated Nd compounds utilizing laboratory-based soft X-ray and hard X-ray photoemission spectroscopy. The bulk electronic states of a semi-transparent single crystalline insulator NdGaO<sub>3</sub> (100) are observed successfully by using neutralizer to compensate the charging effects. The satellite structure in the Nd 3d core-level spectra suggests that the Nd 4f states are strongly hybridized with the ligand states.

**Keywords:** HAXPES, SXPES, strongly correlated electron systems

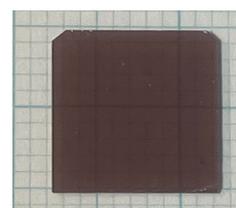
### 背景と研究目的

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種類が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 NdTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> が予言されており[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ことが重要である。本研究では、これらの軌道混成の程度を議論するために Nd 化合物の系統的な測定を計画し、ペロブスカイト型酸化物や誘電体薄膜の基盤材料として知られる NdGaO<sub>3</sub> を参照物質として用い[3,4]、光電子分光による強相関籠状 Nd 化合物の Nd 4f 電子構造解明を試みた。

### 実験

立命館大学 SR センター デュアル X 線光電子分光装置 SA-1 にて、室温における軟 X 線光電子分光 SXPES (Al K $\alpha$  線:  $h\nu \sim 1486$  eV) および硬 X 線光電子分光 HAXPES (Cr K $\alpha$  線:  $h\nu \sim 5.4$  keV) 測定を実施した。

- (1) 今回の実験では、清浄表面を得るための真空中での単結晶 NdTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の破断が不十分であったため、参照試料である NdGaO<sub>3</sub> (100) 単結晶基板の測定を先行実施した。
- (2) 基板表面に Ar スパッタリングを加速電圧 500 V で 1 分間行うことにより、基板試料の清浄表面を得た。
- (3) NdGaO<sub>3</sub> 基板は半透明の絶縁体であり(Fig.1)、Al K $\alpha$  ( $h\nu \sim 1486$  eV) を励起光源に用いた広いエネルギー帯域の光電子分光測定からも、帯電対策をしなければ 600 eV 程度のチャージアップすることが明らかとなったため、装置付属の中和銃を用いて帯電を緩和することで本質的な電子構造の観測を行った。
- (4) バルク電子構造を明らかにするべく、Al K $\alpha$  による軟 X 線光電子分光 (SXPES) および Cr K $\alpha$  ( $h\nu \sim 5.4$  keV) 線による硬 X 線光電子分光



**Fig. 1.** Single crystalline NdGaO<sub>3</sub> (100) sample.

(HAXPES)により、Ga 2*p*, Nd 3*d* 内殻光電子スペクトルを測定した。また、Al K $\alpha$ により、価電子帯光電子スペクトルを測定した。

## 結果、および、考察

図 2 に NdGaO<sub>3</sub> の SX PES による 広エネルギー帯域での光電子スペクトル (Wide Scan) を示す。清浄表面処理を行わず、導入した基板のまま測定したデータ (緑線) では、結合エネルギー 0 eV から 600 eV 付近まで光電子強度がなく、試料帯電によるチャージアップの影響が深刻であることを示している。このため、測定中に低エネルギー電子線とイオンビームを同時に照射するデュアルビーム中和銃を用いて外から電荷補正することでチャージアップの影響を抑え、本質的な光電子スペクトルが測定可能であることを見出した (青線)。本測定では清浄表面を得るために、Ar スパッタリングをあらかじめ行い、最終的に表面汚染の指針である C 1*s* 成分を抑制することに成功し、本質的なスペクトルの取得に成功した (赤線)。

図 3 に Nd 3*d* 内殻に対する SX PES および HAXPES スペクトルを示す。両スペクトルのピーク形状は定性的に一致しているが、SX PES スペクトルは 3*d* 内殻ピークの低結合エネルギー側に O KLL Auger に由来するサテライト構造が現れるため [5]、本質的なバルク Nd 3*d* スペクトルを測定するためには HAXPES が適していることが明らかとなった。さらに、Nd 3*d* 内殻 HAXPES スペクトルの主ピークの低結合エネルギー側に肩構造が現れ、これは局在 Nd<sup>3+</sup> イオンモデル計算では説明できない [6]。この肩構造は銅酸化物高温超伝導帯の母物質である NdCuO<sub>4</sub> でも観測され、Nd 4*f* 軌道と配位子との混成による電荷移動に由来しており [7]、参照物質 NdGaO<sub>3</sub> の Nd 4*f* 電子でも配位子の価電子帯の電子と混成していることを示す。引き続き強相関籠状 Nd 化合物でも同様の測定を行い、軌道混成の程度に関する議論を行いたい。

## 参考文献

- [1] T. Namiki, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 073706 (2016).
- [2] T. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 083704 (2017).
- [3] L. Vasylechko, *et al.*, J. Alloys Compd. **297**, 46 (2000).
- [4] M. K. Srivastava, *et al.*, J. Appl. Phys. **110**, 123922 (2011).
- [5] R. T. Haasch, E. Breckenfeld, and L. W. Martin, Surf. Sci. Spectra **21**, 122 (2014).
- [6] A. Tanaka and T. Jo, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2788 (1994).
- [7] M. Horio, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 257001 (2017).

## 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 SR センター紀要、および日本物理学会において成果公開予定である。

さらに、2024 年 1 月の放射光学会にて成果の一部を発表済みである(下記)。

「内殻・価電子帯光電子分光でみる立方晶 NdTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の Nd 4*f* 電子状態」

榎本彬人, 野末悟郎, 尾瀬朱音, 堤美和, 鳥井優杜, 阪口真衣, 水上昂紀, 藤原秀紀, 木須孝幸, 濱本諭, 大浦正樹, 山神光平, 入澤明典, 今田真, 菅原仁, 関山明

第 37 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム [12P-435] (2024/1/12 於アクリエ姫路)

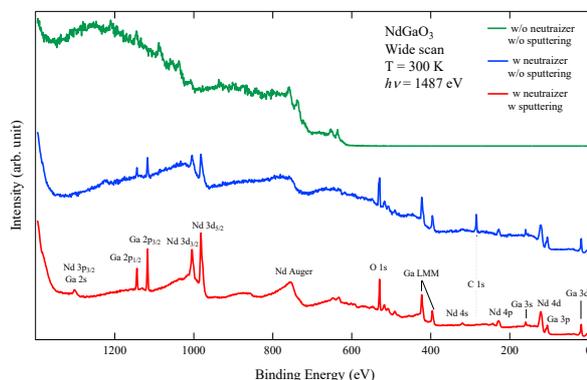


Fig. 2. Wide scan XPS result of single crystalline NdGaO<sub>3</sub> (100).

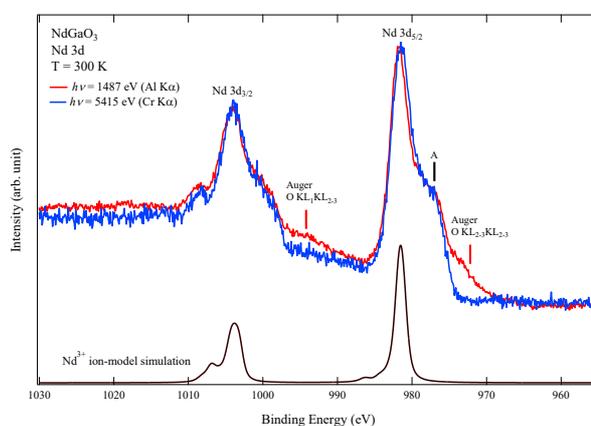


Fig. 3. Nd 3*d*-XPS of single crystalline NdGaO<sub>3</sub> (100) and calculated spectrum for Nd<sup>3+</sup> ion.