

S25008

高エントロピー酸化物($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) の価電子帯電子構造解明Valence-band electronic structure of high-entropy oxide
($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$)山崎 篤志^a, 倉原 洋峰^b, 坂東 亮哉^a, 入澤 明典^c, 今田 真^{c,d}Atsushi Yamasaki^a, Hiromine Kurahara^b, Ryoya Bando^a, 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 Science and Engineering, Konan University, ^bGraduate School of Natural Science, Konan University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University, ^dFaculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

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

高エントロピー酸化物では様々な興味深い物理現象が発現し、その起源を電子構造から理解することができると期待される。一方、これらの物質群は良い絶縁体であるため、光電子放出による帯電効果により適切な光電子スペクトルを得ることが困難である。今回、($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) に対してイオン銃と電子銃を併用して試料表面の電荷を補償することで、Cr $K\alpha$ 線励起のバルク電子構造に敏感な価電子帯光電子スペクトルを得ることに成功した。

High-entropy oxides exhibit a variety of intriguing physical phenomena, and it is expected that their origins can be understood through investigations of their electronic structures. However, since these materials are good insulators, it is difficult to obtain reliable photoemission spectra due to charging effects induced by photoemission. In this study, we successfully obtained valence-band photoemission spectra sensitive to the bulk electronic structure under Cr $K\alpha$ excitation by compensating for the surface charge using a combination of an ion gun and an electron gun for ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$).

Keywords: high-entropy oxide, HAXPES, Mott insulator, valence band**背景と研究目的**

高エントロピー酸化物 (High-Entropy Oxides, HEOs) は、複数の異なる金属元素を等モル比で含みながら、単一の結晶構造を安定に維持するという特異な物質群である [1]。特に ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) のような岩塩型 HEO では、化学的無秩序の中に物理的秩序性が現れるという、従来の物質科学の常識を覆す現象が数多く報告されている [2]。本系では、構成金属元素がランダムに配置されているにもかかわらず、約 120 K 以下で長距離反強磁性秩序が発現することが知られており [3,4]、その起源は未解明である。これは、従来のスピングラスや不規則磁性体とは異なる新しい磁性発現メカニズムを示唆するものであり、材料科学・物性物理学の双方にとって極めて重要な研究対象である。本研究では、当該物質の詳細な電子構造を明らかにする実験的アプローチにより長距離秩序発現の起源を解明することを目的とし、その一環として本課題では価電子帯電子構造を明らかにする。

我々はすでに高輝度放射光を利用した内殻光電子分光実験により、当該物質のネール温度 (約 120 K) 上下での Co, Ni, Cu および Zn の $2p$ 内殻光電子スペクトルの温度変化をバルク感度高く詳細に観測している [5]。しかし、当該物質は電気抵抗率の高い絶縁体であるため、試料表面に Au と Pt の薄膜を蒸着して光電子放出に伴う帯電の影響を低減させる必要があった。この Au や Pt の価電子帯が HEO のそれを覆い隠してしまうため、Au や Pt フリーの HEO 価電子帯スペクトルは実験的に得られていなかった。

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 を用いて軟 X 線及び硬 X 線光電子分光 (SX・HAXPES) 実験を行った。固相反応法により合成した HEO 多結晶 (日本大学渡辺忠孝教授提供) を Ag ペーストにより基板に固定し、大気中でニッパーを用いて破断することで清浄表面を得た。スポットサイズ直径 100 μm , 出力 50 W (20 kV) の条件に設定した Cr K α 線源 ($h\nu \sim 5.4$ keV) とスポットサイズ直径 100 μm , 出力 25 W (15 kV) の条件に設定した Al K α 線源 ($h\nu \sim 1.5$ keV) を励起光源とし、室温にて価電子帯, Zn 2*p* 内殻, O 1*s* 内殻について光電子スペクトルを測定した。光電子放出による帯電を防ぐために Ar イオン銃と電子銃を併用して試料表面の電荷を補償した。測定中の真空度は約 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7}$ Pa 程度であった。測定では全エネルギー分解能が約 1.0 eV (Cr K α 線源) と約 0.5 eV (Al K α 線源) になるように設定し、他の実験から既知であった Zn 2*p*_{3/2} 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：

Figure 1(a)には、Cr K α 線及び Al K α 線励起の O 1*s* 内殻光電子スペクトルを示す。Cr K α 線励起では非対称のシングル・ピークが、Al K α 線励起では主ピークの高結合エネルギー側にサテライト・ピークが観測された。励起エネルギーが大きくなるとサテライト・ピーク強度が抑制されることから、このピークが表面由来であることがわかる。このことから、Cr K α 線励起では価電子帯においても十分にバルク電子状態を反映した光電子スペクトルが得られることが期待される。

Figure 1(b)に、得られた価電子帯光電子スペクトルを示す。フェルミ準位付近には、励起エネルギーに依らず 1eV 程度のエネルギーギャップが観測された。これは紫外から可視域での光吸収実験から見積もられた値と同程度である[6]。また、結合エネルギー 10 eV 付近には Zn の 3*d* 電子状態に由来する鋭いピークが見られる。Co, Ni, Cu, Zn の 3*d* 軌道の光イオン化断面積 σ はどちらの励起エネルギーにおいても O 2*p* 軌道における σ の 10~30 倍程度大きいため、これら遷移金属の 3*d* 電子状態が支配的である[7]。

Cr K α 線励起のスペクトルには Al K α 線のそれに比べて、結合エネルギー 4~8 eV と 15 eV 付近に有意な強度の増加が見られる。現在進めている第一原理計算の preliminary な結果からは 4~7 eV 付近に Cu 3*d* 状態と混成した O 2*p* 状態の存在が、また 7~8 eV 付近に Co や Ni の 3*d* 状態と混成した O 2*p* 状態の存在が示されている。スペクトル強度の増加は、励起エネルギーの増加に伴って遷移金属 3*d* 軌道に対する O 2*p* 軌道の σ がやや (数%) 増加することに起因すると推察される。また、Cr K α 線励起では上述のように光電子検出深さが増大するため、O 2*p* 状態が遷移金属 3*d* 状態とのバルクでの強い混成を通してスペクトル強度の増大に寄与した可能性がある。

今回得られたバルク敏感な価電子帯光電子スペクトルが、今後行っていく精密な第一原理計算の結果と合わせて、磁性と電子相関と高エントロピー環境が織りなす本物質系の特異物性の起源を明らかにする一助となることが期待される。

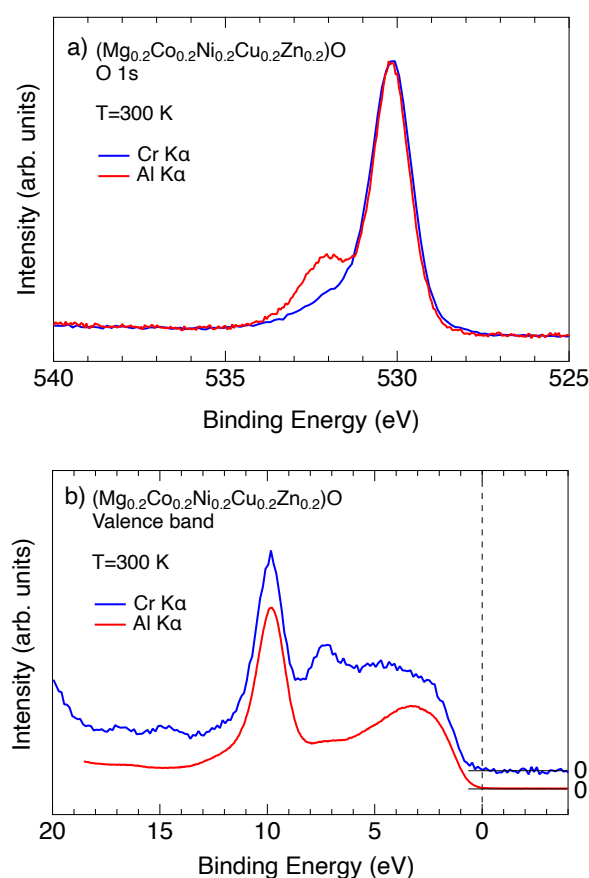


Fig.1. (a) O 1*s* core-level and (b) Valence-band photoemission spectra of HEO excited by Cr K α and Al K α lines.

参考文献

- [1] G. N. Kotsonis *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **106**, 5587 (2023).
- [2] A. Sarkar *et al.*, Dalton Trans. **50**, 1973 (2021).
- [3] M. P. Jimenz-Segura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **114**, 122401 (2019).
- [4] J. Zhang *et al.*, Chem. Matter. **31**, 3705 (2019).
- [5] 倉原ら, 日本物理学会 第 80 回年次大会 (2025) 16aPS-14.
- [6] A. Andipet *et al.*, Inorg. Chem. **64**, 12492 (2025).
- [7] M. B. Trzhaskovskaya and V. G. Yarzhemsky, At. Data Nucl. Data Tables **119**, 99 (2018).

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、今秋富山にて開催される International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2026 (SCES2026)において成果公開される予定である。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。