

5-7 Eu 化合物に現れる「重い電子」はどのように形成されるのか？

—局在・磁気的な Eu 4f 軌道がつくるバンド構造の放射光による直接観測—

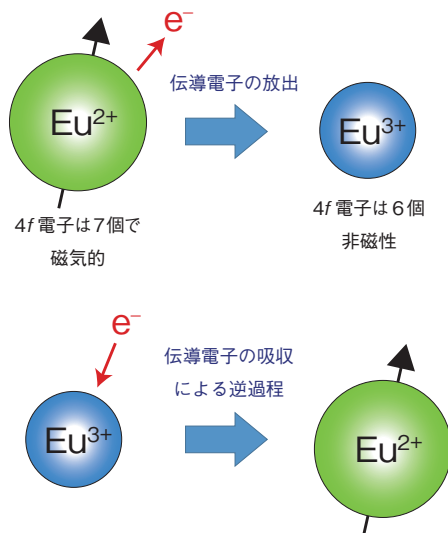


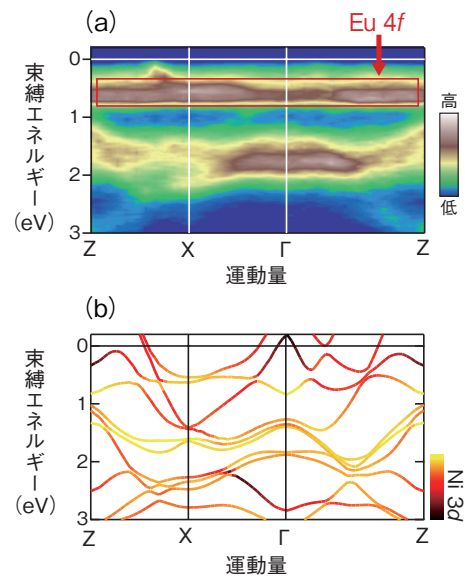
図5-14 Eu 化合物の価数の不安定性

Eu 化合物では 2 価状態と 3 価状態のエネルギー差が非常に小さく、伝導電子とやり取りすることで価数が時間・空間的に揺らぎます。

希土類化合物は、多様な超伝導など複雑な物性を示すことから、強相関電子系の中でも重要な位置を占めています。また、希土類元素は強い磁力を持つ永久磁石の材料になることから、その化合物は高機能磁気デバイスの素材となるポテンシャルを持ちます。これらの物性の本質は、希土類元素が持つ 4f 電子にあります。これらの 4f 電子が他の電子軌道と混ざりながら、結晶中を飛び回る遍歴性を獲得し、バンド・フェルミ面を形成することにより、多様な磁性・超伝導現象を引き起こします。ただし、このような遍歴性を持つためには、4f 電子の束縛エネルギーが比較的小さいことが必要であり、超伝導を示す物質系はセリウム (Ce)、イッテルビウム (Yb) 化合物に限られていました。しかし、近年、ユウロピウム (Eu) 化合物においても 4f 電子が遍歴性を獲得して特異な物性を示すものがあることが分かってきており、注目されています。

希土類化合物中の希土類元素は、そのほとんどにおいて 3 価が安定になることが知られています。しかし、Eu 化合物では 2 価と 3 価状態のエネルギー差が小さいため、図 5-14 に示すように伝導電子とのやり取りを通じて 4f 電子数が不安定になるという特徴があります。4f 電子数の不安定性は、比較的簡単に 4f 電子が結晶中を動き回りやすくなることを意味し、それが Eu 化合物の物性の起源であると言えます。現時点では超伝導を示す Eu 化合物の報告はありませんが、4f 電子の電子相関効果により電子の質量が極めて大きくなる重い電子状態の発現がいくつかの化合物で報告されています。

今回私たちは、Eu 化合物で初めて重い電子状態を観測

図5-15 EuNi₂P₂ のバンド構造と計算の比較

(a) 角度分解光電子分光法によって得られた EuNi₂P₂ のバンド構造です。横軸は運動量空間の座標で、イメージの色は光電子強度を示しており、強度が強いところがバンド構造に対応しています。(b) 実験と同じエネルギー・波数領域における計算によるバンド構造です。バンドの色はそれぞれ Ni 3d の電子軌道からの寄与を示しています。

された EuNi₂P₂ という物質に対して、角度分解光電子分光実験を SPring-8 の原子力機構専用軟 X 線ビームライン (BL23SU) で実施しました。角度分解光電子分光法は放出された電子の運動エネルギーと放出角度を測定することにより、物質のバンド構造を直接観測できる手法です。

図 5-15 (a) は EuNi₂P₂ に対する角度分解光電子分光法により得られたバンド構造を示します。実験の結果、Eu 4f 電子が作るフラットなバンド構造を明瞭に観測することができました。バンドがフラットであることは電子の有効質量が大きいことを意味し、このバンド形状が重い電子状態の起源であると考えられます。また、理論計算 (図 5-15 (b)) との比較の結果、4f 軌道は、Ni の 3d 等の他軌道と混成していることが明らかとなりました。この結果から、価数の不安定性により Eu の 4f 電子が遍歴性を獲得し、他の電子軌道と共同でバンド構造を形成していることが明らかになりました。また、4f 成分はフェルミ準位にも存在することを確認することができました。電気伝導や熱物性はフェルミ準位の電子の運動によって決まるため、これは 4f 軌道由来の重い電子が物性に大きな影響を与えていることを意味します。

この結果は Eu 化合物において重い電子状態が形成されるメカニズムを解明する上で大きな手掛かりになると考えられます。今後は EuNi₂P₂ のような 4f 電子が遍歴する重い電子系物質で、超伝導などの新しい物性が発見され、Eu 化合物の研究がさらに展開していくことが期待されます。

(川崎 郁斗)

●参考文献

Kawasaki, I. et al., Electronic Structure of the Intermediate-Valence Compound EuNi₂P₂ Studied by Soft X-Ray Photoemission Spectroscopy, Physical Review B, vol.104, issue 16, 2021, 165124, 8p.