

2010B1004, 2012A1385

BL39XU

X線磁気円二色性によるラーベス相 RFe_2 ($R=Y, Gd$) 水素化物の
高圧下の磁気状態の研究
XMCD Study of Magnetic States in Laves Phase RFe_2 ($R=Y, Gd$) Hydrides
under High Pressure

石松 直樹^a, 圓山 裕^a, 河村 直己^b, 水牧 仁一朗^b, 中野 智志^c,
三井 隆也^d, 中村 優美子^e, 榊 浩司^e, 榎 浩利^e
Naoki Ishimatsu^a, Hiroshi Maruyama^a, Naomi Kawamura^b, Masaichiro Mizumaki^b,
Satoshi Nakano^c, Takaya Mitsui^d, Yumiko Nakamura^e, Koji Sakaki^e, Toshinori Enoki^e

^a広島大学大学院理学研究科, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c(独)物質・材料研究機構,
^d(独)日本原子力研究開発機構, ^e(独)産業技術総合研究所創エネルギー技術
^aGrad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ., ^bJASRI/SPRING-8, ^cNIMS, ^dJAEA/SPRING-8, ^eRIEF, AIST

C15型ラーベス相化合物 $GdFe_2$ と YFe_2 を GPa オーダーの水素雰囲気下で加圧し、水素化による電子状態と磁気状態の変化を $Gd L_2$ 吸収端および $Fe K$ 吸収端の X線吸収分光法と X線磁気円二色性(XMCD)から調べた。高圧下の水素化により強磁性秩序が消失したことで XMCD の強度が減少し、さらに加圧すると再び強磁性秩序が出現して XMCD の強度が増加した。常圧下と高圧下の強磁性秩序における XMCD の強度を比較すると高圧下の XMCD の強度は常圧の 1/10 程度と小さい。このことから高圧下の強磁性秩序は Fe と希土類原子間の電子軌道の混成が水素の占有によって弱まった電子状態であることが分かった。

キーワード：ラーベス相, 金属水素化物, 高圧力, X線吸収分光法, X線磁気円二色性

背景と研究目的：

C15型のラーベス相化合物は隙間の多い結晶構造のために formula unit (f.u.)あたり5個を超える水素原子を吸蔵する。近年、この物質系において、水素化に伴った結晶構造と磁気特性の変化に興味を持たれている^[1,2]。希土類元素($R = Y, Gd$)と Fe で構成されるラーベス相化合物 RFe_2 は、 Fe の $3d$ 電子軌道が stoner 条件を安定して満たすために強磁性を発現する化合物である^[3]。 $GdFe_2$ は Fe と Gd が磁気モーメントを持ち、これらが反平行に配列する $T_C=793 K$ のフェリ磁性体である。一方、 YFe_2 は Fe のみが磁気モーメントを持つ $T_C=541 K$ の強磁性体である。 YFe_2 を 1 MPa 程度の水素雰囲気下で水素化させた YFe_2H_x ($x < 3.5$) では T_C が減少し磁化が増加する。また、1-3 GPa の水素雰囲気下では $x \sim 5$ の水素化によって強磁性秩序が消失する^[1]。

水素を圧力媒体としたダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて RFe_2 を 10 GPa 以上に加圧した場合、 RFe_2 に新たな磁気転移が見られることが、最近の放射光メスbauer分光によって明らかとなった^[2]。この実験によると、常圧で約 19 T の YFe_2 における Fe の内部磁界は $x \sim 5$ の水素化によって 3 GPa で一旦ゼロとなり、13.5 GPa 以上で 7.7 T の内部磁界が再び現れる^[2]。この結果から YFe_2 が常磁性相となった後、さらに加圧すると再び磁気秩序をもつことが示された。内部磁界の再出現に伴ってアイソマーシフトと四重極シフトの圧力変化も見られており、新たな磁気秩序は $x > 5$ の水素化と結晶構造の変化を経て現れた強磁性相の可能性がある。また、 $GdFe_2$ でも水素化による同様の磁気転移がみられる。 $GdFe_2$ の場合、内部磁界が再出現する圧力は 10.7 GPa であり YFe_2 よりも低い。

水素の占有によって電子軌道間の混成が受ける変調は、X-ray absorption near edge structure (XANES) と X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) のスペクトルから検出できる^[4,5]。本研究では、 $Fe K$ 吸収端と $Gd L_2$ 吸収端の XANES と XMCD を高圧下 ($P < 22.2$ GPa) で測定し、 RFe_2H_x の磁性と電子軌道間の混成に対する水素の効果調べた。特に水素化による常磁性転移と高圧での磁気転移での電子状態の変化を調べた。フェリ磁性の $GdFe_2$ の場合、隣接 Fe サイトとの $Fe 3d-Fe 4p$ 軌道間の混成に加えて、($Gd 4f$)- $Gd 5d-Fe 4p$ 軌道間の混成もあるので、 Fe の磁気分極と Gd の磁気分極の影響が Fe の K 吸収端の XMCD スペクトルに現れる。一方、 YFe_2 の $Fe K$ 吸収端の XMCD

では、Y が非磁性元素であるために Y 4*d*-Fe 4*p* 軌道間の混成は XMCD に影響せず、Fe の磁気分極のみが Fe 3*d*-Fe 4*p* 軌道間の混成を介して XMCD スペクトルに影響する。このため GdFe₂ と YFe₂ の Fe K 吸収端 XMCD を比較することで、Gd と Fe の磁気分極に対する水素の効果を分離して議論できる。また、Gd の L₂ 吸収端では主要な Gd 4*f*-Gd 5*d* 軌道間の混成に加えて Gd 5*d*-Fe 3*d* 軌道間の混成もあるので、XMCD には Gd 4*f* 軌道の磁性と Fe 3*d* 軌道の磁性の影響が期待される。

実験：

本研究ではアーク溶解で作製されたバルク試料をメノウ乳鉢で粉碎し、80 μm 角の微小な薄片を取り出して DAC に封入した。水素源および圧力媒体となる高圧水素流体の封入は、(独)物質・材料研究機構のガス圧媒体封入装置を用いて行われた^[6]。水素は初期圧力 180 MPa で封入された。DAC の圧力はルビー蛍光法により決定した。実験は BL39XU で行われ、XANES は透過配置、XMCD はダイヤモンド移相子を用いた偏光変調法により X 線に対して平行に印加された $H = 0.6$ T の磁場下で測定された。実験は全て室温で行われた。

結果および考察：

図 1 に GdFe₂ と YFe₂ の Fe K 吸収端 XANES と XMCD を示す。水素化していない常圧の XANES は吸収端で立ち上がるプロファイルの中間点(7.1105 keV)にピーク A が見られる。ピーク A は 1*s* 電子から双極子遷移した Fe 4*p* 軌道と隣接サイトの Y 4*d* 軌道または Gd 5*d* 軌道との混成に起因するラーベス相特有の XANES のピークである。GdFe₂ の XMCD は吸収端近傍で負→正→負となる振動的なプロファイル形状である。一方、YFe₂ の XMCD は同じエネルギー領域で正→負→負のピーク形状である。YFe₂ よりも複雑な GdFe₂ の XMCD の形状は Gd の磁気分極に起因する。すなわち、Gd 4*f* 軌道の磁気分極が Gd 5*d*-Fe 4*p* 軌道間の混成を介して Fe K 吸収端 XMCD に影響している。

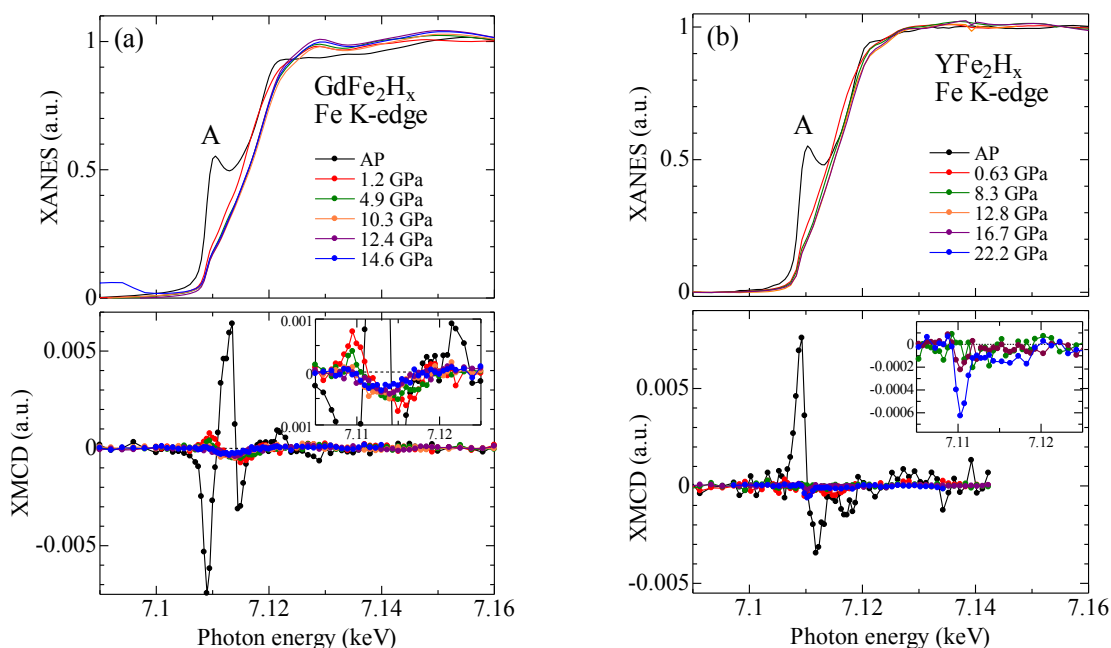


図 1 (a) GdFe₂ と (b) YFe₂ の Fe K 吸収端 XANES と XMCD の圧力変化。XMCD の図のインセットは水素化後の XMCD の拡大図。AP は常圧を表す。

1 GPa までの圧力下における水素吸蔵では、XANES のスペクトルのピーク A が消失している。この時、GdFe₂ の XMCD の振幅は常圧の約 1/10 に減少する。一方、YFe₂ の XMCD 強度はほぼゼロである。この圧力では、試料は RFe₂H₅ の水素化物だと考えられる。この圧力でのラーベス相における水素の占有位置は、C15 型構造に内包される 4Fe, 3Fe-R, 2Fe-2R の 3 種の四面体の中で、4Fe よりも体積が大きな 3Fe-R と 2Fe-2R の四面体内部に水素が占有されると考えられている^[1]。XANES のピーク A の消失は R *nd*-Fe 4*p* 軌道間の混成が弱まった結果と推測されるが、このことと予測される水素の占有位置は矛盾がない。

内部磁界が再度出現する $P > 10$ GPa では、 GdFe_2 の XMCD のプロファイルが変化して負のピークのみになる。しかし、放射光メスbauer分光で見られた内部磁界が増大する圧力変化^[2]と異なり、XMCD 強度の増大は見られていない。この圧力領域で XANES の変化も観測されない。一方、 YFe_2 の場合は、XMCD 強度が $P > 16.7$ GPa で再度出現して加圧で増加した。 $P > 10$ GPa で GdFe_2 と YFe_2 に XMCD が見られることは、水素化した GdFe_2 と YFe_2 が強磁性秩序をもつことを明瞭に示す。しかし、 YFe_2 で観測された XMCD の強度の増加量は小さく、内部磁界に比例すると仮定した場合の XMCD の強度に対し GdFe_2 と YFe_2 の実際の強度は約 1/5 しかない。 YFe_2 の場合は隣接 Fe サイトとの Fe 3d-Fe 4p 軌道間の混成が原因で XMCD が発生し、 GdFe_2 の場合は Fe 3d-Fe 4p 軌道間の混成に加えて Gd 5d-Fe 4p 軌道間の混成が加わって XMCD が発生する。このため、水素化後に GdFe_2 と YFe_2 に共通する微弱な XMCD 強度は、XANES で明らかとなった Gd 5d-Fe 4p 軌道間の混成が弱まった効果に加えて、Fe 3d-Fe 4p 軌道間の混成も水素化で弱まったことを示唆している。

放射光メスbauer分光で見られた内部磁界の増大^[2]に対応する XMCD の変化は、Gd L_2 吸収端 XMCD でも見られた(図 2)。常圧で吸収量に対して 1%の強度があった XMCD は水素化後の 1.2 GPa でその強度が一旦ゼロになり、 $P > 4.9$ GPa で XMCD の強度が再び現れる。最大圧力の 14.6 GPa でもその強度は常圧の約 1/16 と小さいが、内部磁界の圧力変化に対応する増大が明瞭に見られる。また Gd L_2 吸収端の XANES において、吸収端近傍のピーク構造である whiteline の大きさが 4.9 GPa まで加圧で増大し、それより高压では強度変化が見られない。whiteline の増加は Gd が周りの原子との電子軌道間の混成が弱まって局在化したことを示しており、Fe K 吸収端 XMCD で見られた水素化の結果と対応している。XMCD のプロファイルの詳細にみると常圧では Fe と Gd の磁化に対応する 2 つの負のピークがあるが、高压相の XMCD は 1 つのピークの単純なプロファイルに変わっている。高压相の単純なプロファイルは Fe サイトを非磁性の Al に置換した GdAl_2 の XMCD に類似している^[5]。この類似は水素化によって Fe 3d-R nd 軌道間の混成が弱まることと良く対応している。高压で増大する Gd L_2 吸収端 XMCD は、水素化によって Fe 3d-Gd 5d 間の混成が弱められた状態で、主に Gd サイトの磁気モーメントの再出現を捉えている可能性がある。

放射光メスbauer分光では、内部磁界が再度出現して加圧で増加するのに伴って、アイソマーシフトの増加と四重極シフトの減少が高压下で見られている^[2]。これらは新たな水素化と構造相転移に因ると考えられている。しかし、本研究ではこれに対応するプロファイルの変化は Fe K 端の XMCD にのみ見られた。XANES を詳細にみると GdFe_2 では 1.2 GPa、 YFe_2 では 0.63 GPa のプロファイルとそれより高压のプロファイルと吸収端近傍の形状が異なっている。圧力点が少ないため現時点では確実ではないが、この変化が強磁性相の再出現の原因となる電子状態への変化に対応する可能性がある。

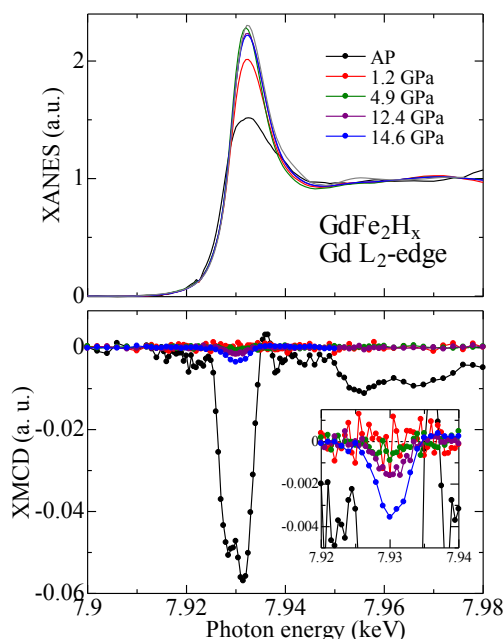


図2 GdFe_2 の Gd L_2 吸収端 XANES と XMCD の圧力変化。
インセットは水素化後の XMCD の拡大図。

まとめと今後の課題：

本研究では、 GdFe_2 と YFe_2 を GPa オーダーの水素雰囲気下で加圧し、水素化による電子状態と磁気状態の変化を Gd L_2 吸収端と Fe K 吸収端の XANES と XMCD から調べた。10 GPa 以上で観測される内部磁界の増大に対応して XMCD 強度の増大とプロファイルの変化が観測された。XMCD の出現は水素化した試料に強磁性秩序があることを示す。しかし、水素化前の XMCD の強度とメスバウアー分光で見られた内部磁界の増加量と比較すると、水素化後の XMCD の強度変化は小さく増加量も僅かであることが本研究の主要な結果であった。ラーベス相の特徴である Fe と R 間の電子軌道の混成が高圧相では水素の占有によって弱まり、その電子状態で強磁性秩序が発生することが分かった。従って、磁気秩序の発生機構が高圧相と常圧相とで異なると考えられる。

謝辞：

この研究は NEDO プロジェクト「水素貯蔵材料先端基盤研究事業/水素と材料の相互作用の実験的解明」および科研費基盤 C(254207560A)の助成を受けて行われた。

参考文献：

- [1] G. Wiesinger, V. Paul-Boncour, S.M. Filipek, Ch Reichl, I. Marchuk and A. Percheron-Guégan, *J. Phys.: Condens. Matter.* **17**, 893 (2005).
- [2] T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, N. Hirao, T. Matsuoka, Y. Nakamura, K. Sakaki, H. Enoki, *J. Alloys Compds.* **580**, S264 (2013).
- [3] E. Gratz and A.S. Markosyan, *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, R385 (2001).
- [4] N. Ishimatsu, S. Miyamoto, H. Maruyama, J. Chaboy, M.A.Laguna-Marco and N. Kawamura, *Phys. Rev. B* **75**, 180402(R) (2007).
- [5] M. A. Laguna-Marco, J. Chaboy and C. Piquer, *Phys. Rev. B* **77**, 125132 (2008).
- [6] K. Takemura, P. C. Sahub, Y. Kunii and Y. Toma, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3873 (2001).

©JASRI

(Received: May 13, 2015; Early edition: November 30, 2015; Accepted: December 11, 2015;
Published: January 25, 2016)