

専用ビームラインの研究から  
 ～BL23SU（日本原子力研究開発機構）～

## 軟 X 線磁気円二色性で明らかになった $\text{CeFe}_2$ の特異な 4f 磁性

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
 物質科学研究センター 齋藤 祐児

### Abstract

BL23SU (JAEA 重元素科学 II) では、挿入光源をツインヘリカルアンジュレータに更新後、高い測定精度を武器に、様々な磁性材料に対する内殻吸収磁気円二色性の利用研究を進めて来た。本稿では、 $\text{CeFe}_2$  に対する応用例を紹介する。これにより、その 4f 電子が温度や磁場変化に対し極めて敏感であるという、他の手法では抽出が困難な、特異な磁氣的性質を有することが判明した。

### 1. はじめに

日本原子力研究開発機構 (JAEA: Japan Atomic Energy Agency) の専用軟 X 線ビームライン BL23SU (JAEA 重元素科学 II) では、平成 22 年 1 月から、現在の挿入光源である真空封止型ツインヘリカルアンジュレータの 1 Hz 円偏光反転モードを用い、内殻吸収スペクトル (XAS: x-ray absorption spectroscopy) における磁気円二色性 (XMCD: x-ray magnetic circular dichroism) 測定を開始した。その直後には、RI 実験棟内の XMCD 装置において、それ以前から 1 桁以上の精度向上を達成し、控えめに言って世界トップクラスの測定精度を実現した<sup>[1]</sup>。以来、U 化合物<sup>[2,3]</sup>に加えて、外部ユーザーを主体とするスピントロニクス関連材料等の研究を進めて来た<sup>[2,22]</sup>。

本稿では、最近の  $\text{CeFe}_2$  の XMCD 研究<sup>[23]</sup>で明らかになった、Ce 4f 電子の特異な磁性について大まかに紹介する。希土類やアクチノイド化合物が示す磁性、超伝導等の多様な物性は、局在性の強い f 電子の固体中での非局在性/不安定性に由来すると考えられ、長年の研究テーマとなっている<sup>[24]</sup>。Ce は固体中で、 $\text{Ce}^{3+}$  (4f<sup>1</sup> 電子配置、磁性イオン) と  $\text{Ce}^{4+}$  (4f<sup>0</sup>、非磁性イオン) の中間の原子価を取り得ることが知られている。なお、U 化合物の物性には、 $\text{U}^{3+}$  (5f<sup>3</sup>) ~  $\text{U}^{6+}$  (5f<sup>0</sup>) が関係しており、その理解のためには、Ce 4f 電子状態の理解が基礎となる。

$\text{CeFe}_2$  は、常圧下で  $T_C \sim 230$  K の強磁性体 (磁石にくっつく) である。他の希土類系列物質と比べて、磁

気モーメントが小さく、 $T_C$  が 300 K 以上低いことから数多くの研究がなされており、20 年程前迄に Ce の価数が約 3.3 で 4f 電子の顕著な非局在性がそれらの物性の起源であることが分かっている。本物質では、わずかな圧力印加や少量の Fe 置換により、低温で反強磁性相が現れるという特異な物性を示し (温度を下げて、磁石にくっついてた物が、くっつかなくなることは非常に珍しい)、その起源解明のための研究が続いている。この様な現象は、格子定数が減少する場合だけで無く、増加する (固体効果が減少し、孤立  $\text{Ce}^{3+}$  に近づくと考えられる) 場合においても観測されるため、4f 電子の非局在性が直接的な起源では無い<sup>[25]</sup>。最近の磁性についての半古典的モデルによる理論研究の結果は、本物質系の磁気相図に定性的な説明を与えるものの、温度降下による強磁性-反強磁性転移を記述できていない<sup>[25]</sup>。この結果は、常圧の  $\text{CeFe}_2$  の段階で既に、Ce と Fe の両方またはどちらかの電子状態や磁氣的性質に、未知の特異な温度変化が存在し、その場合には、磁場変化をも伴うはずであると感じられた。そのため、純良単結晶の入手も相まって XMCD の温度及び、磁場依存性測定を実施した。

### 2. XMCD の原理

磁性体に光を入射した際、その磁化に対する左右の円偏光の内殻吸収強度が異なる性質が XMCD であり、元素と軌道を選択して磁性情報を得ることができる。その原理については、本ビームラインのヘビーユーザーでも

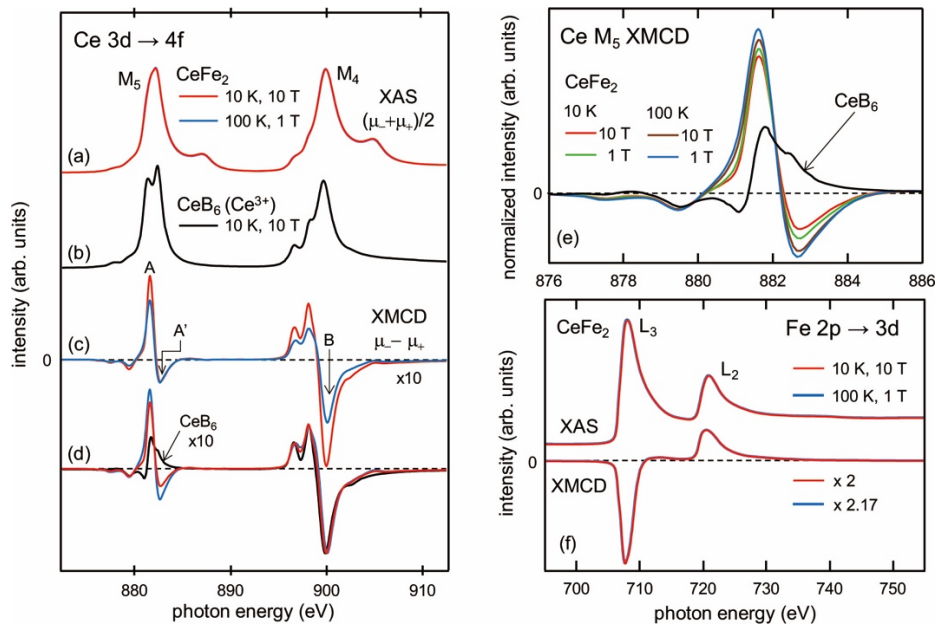


図1 CeFe<sub>2</sub>及び、CeB<sub>6</sub>のXASとXMCD実験スペクトル。(d)と(e)では、ピークBの強度で規格化。

ある木村昭夫教授（広島大学大学院）による最近の優れた解説記事<sup>[20]</sup>を参照されたい。軟X線領域のXMCD実験では、磁性の主役を調べるため、3d遷移金属のL<sub>2,3</sub>(2p→3d)吸収端、希土類元素のM<sub>4,5</sub>(3d→4f)端が主要な測定対象であるが、この解説記事では、磁性の脇役である非磁性元素の微弱なXMCDの精密測定を基に、詳細な議論が可能となった実例<sup>[17]</sup>も紹介されている。また、この解説記事では触れられていないd→f遷移確率については、文献<sup>[27]</sup>を参照されたい。

### 3. 実験

BL23SUのXMCD装置において、CeFe<sub>2</sub>単結晶試料を真空中で劈開し、超伝導マグネットにより放射光と平行に[111]方向に磁場(H=±10 Tまで)を印加し、全電子収量法で測定を行った。

### 4. 結果と考察

図の構成と順序が異なるが、図1(f)は、同一強磁性相内の(温度T=10 K、磁場H=10 T)と(100 K、1 T)で測定したCeFe<sub>2</sub>のFe L<sub>2,3</sub>端のXASとXMCDスペクトルである。そして、図2(a)に、10 Kと100 Kにおける、Fe L<sub>3</sub> XMCDピーク強度の磁場依存性を示した。通常のXMCD実験では、XASとXMCD共にスペクトル形状には変化が無く、XMCDの振幅のみが温度や磁場依存性を示すことが圧倒的に多く、

この場合、一定温度でのXMCD強度の磁場依存性は、単純に元素と軌道選択的(この場合Fe 3d)等温磁化曲線と見なすことができる。得られたデータは共に強磁性的な振る舞いであり、図2(a)の挿入図のバルクの磁化(M)測定データと矛盾無く、目立った特異性は無い。

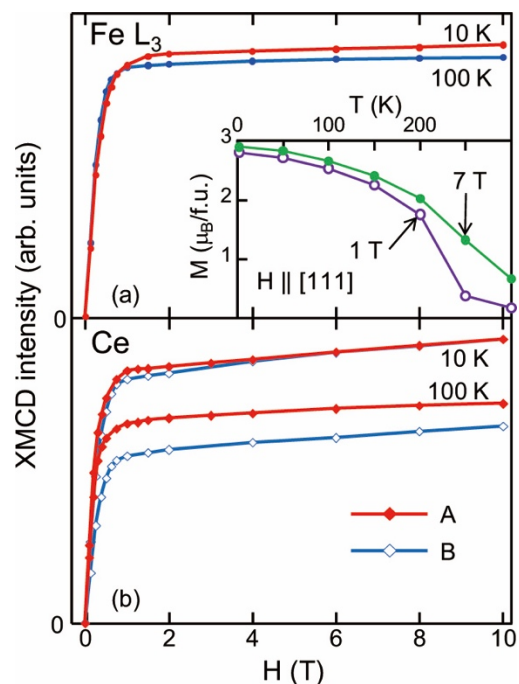


図2 (a) Fe L<sub>3</sub> XMCDピーク強度の磁場依存性。挿入図：バルク磁化(M)の測定結果。(b) Ce M<sub>4,5</sub> XMCDのピークAとBの強度の磁場依存性。

図 1 (a), (c)は、図 1(f)と同じ条件下での CeFe<sub>2</sub>の Ce M<sub>4,5</sub>端の XAS と XMCD スペクトルである。一見で分かるのは、XAS 形状には変化が無い一方で、XMCD は一様な振幅変化では無いことである。この様な実験結果は、均一な物質においては、前例が見当たらない。この XMCD の形状は、図 1(d)の様に M<sub>4</sub>端の XMCD ピーク B で強度を規格化することにより、M<sub>5</sub>端で変化が顕著であり、更に、図 1(e)に示す様に、系統的な温度及び、磁場依存性を示す。

図 2(b)は、図 1(c)のピーク A と B に対して図 2(a)と同様の測定を行い、(10 K, 10 T) の値で規格化した結果であり、両者の振る舞いに明瞭な違いが観測された。また、両方のピーク共に、図 2(a)よりも大きな温度依存性を示しているが、その一方で図 1(c)のピーク A'の振幅は、図 1(e)の 4 つの条件下でほぼ一定であり、もはや Ce 4f モーメントの等温磁化曲線の枠に収まっていない。この様な実験結果の定量的な解析は、筆者等の力量をはるかに超えてしまったのであるが、定性的な解釈を以下の様に試みた。

図 1(b), (d), (e)に Ce<sup>3+</sup>の参照スペクトルとして、CeB<sub>6</sub>に対する実験データを示している。その単純で無い形状は、Ce<sup>3+</sup>イオンの 3d<sup>10</sup>4f<sup>1</sup> → 3d<sup>9</sup>4f<sup>2</sup>電気双極子遷移による多重項構造 (3d と 4f が共に不完全殻なので、クーロン及び、交換相互作用が働く) として説明される<sup>[28]</sup>。ここで、Ce<sup>3+</sup>イオンは基底状態でフントの規則による J = 5/2 の全角運動量を持つ。

4f 電子の非局在化に伴い Ce M<sub>4,5</sub> 端の XAS と XMCD スペクトル形状が変化し得ること自体は、20 年以上前に、内殻分光実験の解析に広く用いられている不純物モデルを基に明らかにされている<sup>[29]</sup>。具体的には、Ce 4f 基底状態で 4f<sup>1</sup> (J = 5/2) に 4f<sup>0</sup> が加わるだけでなく、4f<sup>1</sup> (J = 7/2) 状態も混入することに由来する。この J = 7/2 状態は Ce<sup>3+</sup>イオンの基底状態から約 0.3 eV の励起状態である。その結果、

- 4f<sup>0</sup>成分が、XAS の高エネルギー側のサテライトピークを生じる (≒異なる価数のケミカルシフト)。
- J = 7/2 成分は、J = 5/2 成分とは異なる多重項構造の XAS と XMCD スペクトルを生じるため、XAS メインピークの微細構造を不鮮明化すると共に、主に M<sub>5</sub>端の XMCD 形状変化を引き起こす。

従って、今回の Ce に関する実験結果は、以下の様に見なすことができる。

- 図 1(a)から、Ce 4f 電子数 (並びに、上記 3 成分の割合) が温度及び、磁場に依らず一定。
- 図 1(d), (e)から、J = 5/2 と 7/2 成分は磁氣的に異なる温度及び、磁場依存性を示し、温度上昇及び、磁場減少と共に J = 7/2 成分の相対寄与が増加する。

Ce<sup>3+</sup>イオン (J = 5/2) の磁化の温度及び、磁場依存性が、Brillouin 関数 B<sub>J</sub>(x)を使って表されることは、局在磁性理論の初歩として良く知られているが、仮に J = 7/2 状態が基底状態である場合と比較したのが図 3 であり、両成分の振る舞いが同じで無いことが分かる。ここで、

$$H_{Ce} = H + H_m$$

は、(外部) 磁場 H と Weiss 分子場 H<sub>m</sub>による単純な有効局所磁場と考える。H<sub>m</sub>の主要素は Fe 3d 磁化であり、図 2(a)から 10 K と 100 K とで大差は無い。従って、この図 3 は、高温で J = 7/2 成分の相対寄与が増加するという実験結果の定性的説明を与える。

磁場依存性については、図 3 を頼りにするだけでは無く、J = 5/2 と 7/2 の磁氣的相互作用の違いについ

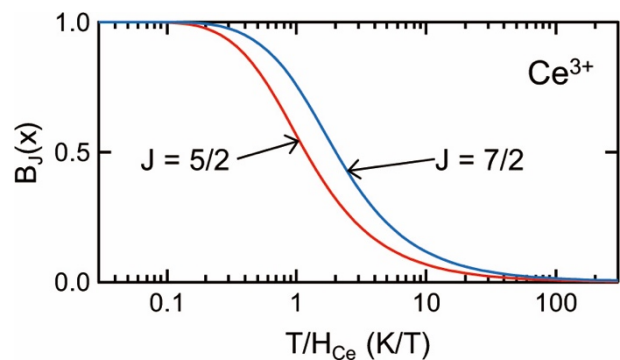


図 3 Brillouin 関数の比較。

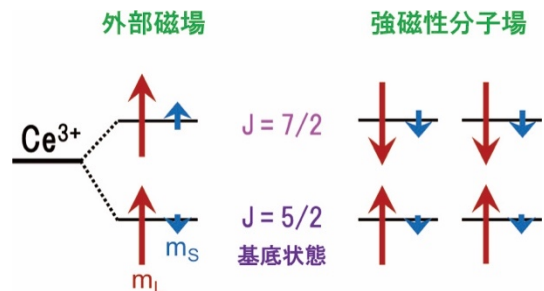


図 4 外部磁場及び、強磁性分子場による Ce 4f 磁気モーメント配列。

での考察を必要とする。この2つの  $J$  状態は、スピン軌道相互作用による分裂であり、図4左側に示す様に、 $J=5/2$  ではスピン磁気モーメント ( $m_s$ ) と軌道磁気モーメント ( $m_l$ ) は反平行 ( $m_l/m_s = -4$ )、 $J=7/2$  では平行 ( $m_l/m_s = 3$ ) である。外部磁場は、双方の全磁気モーメント ( $m_l + m_s$ ) を平行に揃える。一方で、強磁性分子場は、Heisenberg モデルとの関係により、同図右側に示す様に、原子間のスピン磁気モーメントを揃えた、 $J=5/2$  と  $7/2$  の全磁気モーメントが反平行となる (一見奇妙な) 状態を安定化する。従って、両成分が混ざった強磁性  $4f$  状態に外部磁場を印加すると、 $J=5/2$  成分はより安定化する一方で、 $J=7/2$  成分はその磁化が減少 (キャンセル) することになり、実験結果とコンシステントと言える。即ち、今回の Ce に対する実験データは、非局在性の強い  $4f$  電子を持つ強磁性体に特有の、他の実験手法では明確に抽出できない現象であると考えられる。

先に触れた、本物質系における磁気的な不安定性に関する理論研究<sup>[25]</sup>では、Ce の中間原子価状態は考慮されていないが、反強磁性相の出現には Ce-Ce 間の磁気的相互作用が重要であることが示されている。ほとんど全ての  $3d$  遷移金属-希土類磁石では、 $3d-3d$  及び  $3d-4f$  相互作用が支配的で、 $4f-4f$  相互作用は無視して差し支えない<sup>[30]</sup>。今回の実験データと磁気的不安定性がどの程度関連しているかは現時点でも定かでは無いが、今後の  $\text{CeFe}_2$  及び関連物質の研究に新たな進展のきっかけを与えていると期待したい。

## 5. まとめ

本稿では、強磁性体  $\text{CeFe}_2$  の高精度軟 X 線 XMCD 研究を紹介した。同一強磁性相内において、Fe  $3d$  状態に特異性は無いものの、Ce  $M_{4,5}$  ( $3d \rightarrow 4f$ ) 端 XAS 形状 (即ち  $4f$  電子数) に変化が無いにもかかわらず、XMCD 形状が温度及び、磁場依存性を示すという均一な物質では非常に珍しい、予想を超越したデータを得た。その起源は、 $4f$  電子の顕著な非局在性により、 $\text{Ce}^{3+}$  の  $J=5/2$  と  $7/2$  の2つの成分が磁性に関与しており、両成分の異なる磁気的性質によって定性的に理解できることが分かった。このことは、本物質系にお

いて未説明の問題として残る、磁気的不安定性に関連すると考えられる。

BL23SU の高精度 XMCD を磁性研究のスタンダードツールの一つとして今後も威力を発揮し続けたいと考えている。

## 謝辞

本研究は、保井晃氏 (高輝度光科学研究センター)、淵本寛人氏、中谷泰博氏、藤原秀紀氏、関山明氏 (大阪大学)、今田真氏 (立命館大学)、鳴海康雄氏、金道浩一氏 (東京大学)、高橋稔氏、海老原孝雄氏 (静岡大学) との共同研究である。XMCD 測定は SPring-8 の BL23SU で実施した (課題番号 2011B3834、2012A3834、2012B3834)。また、JSPS 科研費 (JP20102003、JP16H01074、JP23740240、JP16H04014) の助成を受けている。

## 参考文献

- [1] Y. Saitoh *et al.*: *J. Synchrotron Radiat.* **19** (2012) 388-393.
- [2] Y. Takeda *et al.*: *Phys. Rev. B* **88** (2013) 075108.
- [3] Y. Takeda *et al.*: *Phys. Rev. B* **97** (2018) 184414.
- [4] K. Ito *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 102507.
- [5] K. Ito *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011) 252501.
- [6] M. Ye *et al.*: *Phys. Rev. B* **85** (2012) 205317.
- [7] M. Ye *et al.*: *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 232201.
- [8] T. Harano *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 222404.
- [9] K. Ito *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 232403.
- [10] K. Ito *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **115** (2014) 17C712.
- [11] G. Shibata *et al.*: *Phys. Rev. B* **89** (2014) 235123.
- [12] Y. Takahashi *et al.*: *Phys. Rev. B* **90** (2014) 024423.
- [13] M. Kobayashi *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014) 032403.
- [14] K. Sumida *et al.*: *Phys. Rev. B* **91** (2015) 134417.
- [15] K. Ishigami *et al.*: *Phys. Rev. B* **92** (2015) 064402.
- [16] K. Ito *et al.*: *J. Appl. Phys.* **117** (2015) 193906.
- [17] M. Ye *et al.*: *Nat. Commun.* **6** (2015) 8913.
- [18] Y. K. Wakabayashi *et al.*: *Sci. Rep.* **6** (2016) 23295.
- [19] Y. K. Wakabayashi *et al.*: *Phys. Rev. B* **95** (2017) 014417.
- [20] Y. K. Wakabayashi *et al.*: *Phys. Rev. B* **96** (2017) 104410.
- [21] K. Nagai *et al.*: *Phys. Rev. B* **97** (2018) 035143.
- [22] F. Takata *et al.*: *Phys. Rev. Materials* **2** (2018) 024407.
- [23] Y. Saitoh *et al.*: *Phys. Rev. B* **96** (2017) 035151.

- [24] 例えば、S. Wirth and F. Steglich: *Nat. Rev. Mater.* **1** (2016) 16051.  
 [25] J. Wang *et al.*: *Phys. Rev. B* **86** (2012) 014422.  
 [26] 木村昭夫：放射光 **28** (2015) 243-252.  
 [27] S. Imada and T. Jo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 3358-3373.  
 [28] 例えば、Y. Saitoh *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** (2016) 114713.  
 [29] M. Finazzi *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4654-4657.  
 [30] M. D. Kuz'min *et al.*: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 172412.

齋藤 祐児 SAITOH Yuji

(国) 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター  
 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1  
 TEL : 0791-58-2601  
 e-mail : ysaitoh@spring8.or.jp

BL23SU ならびに BL22XU のご利用を希望される方は、  
 JAEA 微細構造解析プラットフォーム事務局 (harima-usersoffice[at]jaea.go.jp) に御相談ください。  
 利用相談は随時無料で受け付けています。  
 装置の概要や利用方法については、JAEA 研究連携成果展開部ホームページをご覧ください。  
<https://tenkai.jaea.go.jp/facility/index.html>  
<https://tenkai.jaea.go.jp/facility/3-facility/05-support/index-141.html>