

博士論文要旨

論文題名：偏光依存硬 X 線光電子分光による一次フェリ磁性転移を示す ErCo₂ の電子状態の研究

立命館大学大学院理工学研究科
基礎理工学専攻博士課程後期課程

アミーナ アブデル - サミア アボジド ファルギリ
AMINA Abdelsamea Abozeed Farghaly

本論文において、一次フェリ磁性体 ErCo₂ の電子状態(価電子帯および内殻)を偏光依存硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いて研究した。ErCo₂ の価電子帯 HAXPES の温度依存性をバルク敏感測定することでキュリー温度(T_C)の上下で価電子帯を調べることができた。また、常磁性状態における偏光依存 HAXPES を用いて ErCo₂ の価電子帯光電子スペクトルの偏光依存性を観測することに成功した。

バンド構造計算を ErCo₂ の菱面体構造と立方晶の両相について行ない、ErCo₂ の磁気秩序相と無秩序相の電子状態について次のような性質を再現した(a)秩序相において Er 4f と Co 3d 磁気モーメントが逆向きであること、(b)フェルミ準位(E_F)の直下に遍歴的な Co 3d バンドの鋭いピークがある(これが ErCo₂ の遍歴電子メタ磁性転移(IEM)の起源である)こと、(c)常磁性相において、局在的なために秩序相と無秩序相での状態がほとんど変わらない Er 4f 状態を除けば、部分状態密度(PDOS)が局所的な多数スピンバンドと少数スピンバンドで同じであること、(d) 低温菱面体において非等価な Co 9e サイトと Co 3b サイトの Co 原子が、状態密度(DOS)も磁気モーメントも大きく変わらないこと、(e)E_F 近傍における状態密度への寄与が Co 3d バンドによるものが最大であること。

さらに、ErCo₂ の価電子帯 HAXPES の実験結果は、バンド計算の結果に光イオン化断面積を考慮することで、そのほとんどの構造が再現された。価電子帯光電子スペクトルの実験結果と計算結果の両方において、鉛直偏光で s 電子状態の寄与が減ることが確認された。次に、直線偏光励起 HAXPES を用いて、ErCo₂ における Er 3d および Co 2p 内殻光電子スペクトルを測定した。Er 3d_{5/2} 内殻光電子スペクトル(XPS)の偏光依存性と直線二色性(LD)をバルク敏感光電子分光を用いて、ErCo₂ の結晶方位を変化させて観測した。異なる結晶方位の測定に基づき、バックグラウンドの偏光依存性を取り除いて本質的な LD 成分を抽出することに成功した。立方対称場を取り入れた全多重項理論を用いて LD を計算し、観測された LD を形状と大きさの両方について再現できる Er³⁺ 4f 基底状態として Γ_8^3 , Γ_8^4 および Γ_7 状態があることを示した。さらに、実験で求めた LD と理論計算との比較を通して、Er³⁺ 4f 電子の多極子を求められることを明らかにした。具体的には、理論計算を通して、LD の大きさが 4 次の多極子の大きさと比例すること、また LD の大きさは 6 次の多極子の

きさとは無関係であることが示された。このことを用いて、実験的に得られた LD の大きさから 45 K における 4 次の多極子の大きさを $\langle O_4/F_4 \rangle = -36$ と見積もった。この値は、比熱測定に基づいて推測された結晶場パラメータと矛盾しない。

結晶場のもとでの多重項計算で、 Er^{3+} の可能な全ての基底状態について LD の温度依存性を求めた。その結果、十分高温においては LD が符号を変えずに単調に減少するが、低温においては温度依存性が単調ではない場合があることがわかった。これは、4 次の多極子の大きさの温度依存性で説明することができる。

本論文の研究は、希土類 4f 軌道の 4 次の多極子を定量決定する手法を開発した点で、光電子分光を用いた基礎・応用研究において役立てられると期待される。今回得られた知見に基づき、今後は他の RCo_2 系から、立方晶だけでなく正方晶や六方晶の希土類化合物に研究を広げることができると期待される。さらに、他の分光学的手法の偏光依存性実験を用いることで、6 次の多極子の定量化手法を開発することも重要な課題である。

Abstract of Doctoral Thesis

Title : **Electronic States of the First Order Ferrimagnet ErCo₂ Studied by Polarization Dependent Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy**

Doctoral Program in Sciences and Engineering
Graduate School of Science and Engineering
Ritsumeikan University

アミーナ アブデル - サミア アボジド ファルギリ
AMINA Abdelsamea Abozeed Farghaly

In this thesis, the electronic states (valence band and core level) of the first order ferrimagnet ErCo₂ studied by polarization dependent hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES). Bulk sensitive measurement of temperature dependent ErCo₂ valence band HAXPES has been successfully performed and ErCo₂ electronic structure has been investigated above and below Curie temperature (T_C). Also, the polarization dependent ErCo₂ valence band photoemission spectra have been fruitfully observed in the paramagnetic cubic phase using linear polarized HAXPES. Band structure calculations have been performed in both rhombohedral and cubic structure of ErCo₂; and these calculations revealed many characteristics for ErCo₂ electronic structure in the disordered and ordered magnetic state such as: (a) verifying the antiparallel orientation between Er 4*f* and Co 3*d* magnetic moment in the ordered magnetic state, (b) demonstrating a sharp peak lies just below the Fermi level (E_F) in Co 3*d* band due to the high contribution of itinerant electrons Co 3*d* which is the reason for itinerant electron metamagnetism (IEM) in ErCo₂ compound, (c) in the paramagnetic phase, the partial density of states (PDOSs) of majority and minority spins are almost same except Er 4*f* band due to its localized nature, so DOS of Er 4*f* band in both ErCo₂ structures has no essential differences, (d) in the rhombohedral structure, although Co 9e and Co 3b located in two different positions, the DOS and moments of two Co atoms have no crucial differences, (e) the main contribution to the total DOS around E_F is due to the contribution of Co 3*d* subbands .

Furthermore, band structure calculations and photoionization cross section reproduced and described well most features of the experimental ErCo₂ valence band HAXPES data. Both the experimental and calculated ErCo₂ valence band photoemission spectrum confirmed that the *s* electronic state was suppressed in the case of vertical polarized light.

Er 3*d* and Co 2*p* core-levels photoemission spectra of cubic ErCo₂ have been investigated using linear polarized HAXPES. Polarization dependent Er 3*d*_{5/2} core-level photoemission spectra (XPS) and the linear dichroism (LD) have been successfully observed by means of bulk sensitive hard X-ray photoemission at different orientations of cubic ErCo₂. Intrinsic LD has been extracted by cancelling out the polarization dependent background based on the measurements at two different

sample orientations. The calculated LD by full multiplet theory under cubic CEF reproduced the observed LD in both shape and size at Er³⁺ 4*f* ground states (Γ_8^3 , Γ_8^1 and Γ_7). Theoretical calculations elucidated that the multipole moment of Er³⁺ 4*f* electrons in the cubic CEF can be estimated using LD in Er 3*d* XPS. These calculations revealed that there is a linear relationship between the size of LD and the size of fourth order moment, while there is no relation between LD and sixth order multipole moment. Using the experimental LD size we have estimated that the value of the fourth order multipole moment at 45 K is $\langle O_4/F_4 \rangle = -36$. This value is consistent with the CEF parameter estimated based on the specific heat measurement.

LD temperature dependent in Er 3*d* XPS was estimated for all Er³⁺ ground states by means of the full multiplet theory under cubic CEF, the results confirmed that at sufficient high temperature LD reduces monotonously without flip of its sign. However, it was observed that sometimes LD has non-monotonous temperature dependence at low temperatures; this behavior of LD along high and low temperature ranges can be explained by the fourth order multipole moment. The ionic calculations including the full multiplet theory for Er³⁺ ion under cubic CEF splitting elucidated the crucial role of the fourth order multipole moment to interpret the behavior of LD temperature dependent at all temperatures range.

The study presented in this thesis is expected to be valuable for both the academic research and the field of photoemission spectroscopy owing to the developed method to quantify experimentally the fourth order multipole of rare-earth 4*f* orbital. These interesting findings motivate us in our future plan to proceed toward extending the present study along the series of RCo₂ and R-T compounds crystalized in the cubic, tetragonal and hexagonal structures. Also, we will try to estimate the relation between LD and sixth order multipole moment using other photoemission spectroscopy techniques.