

称号及び氏名 博士（工学） 山本 和矢

学位授与の日付 平成 20 年 3 月 31 日

論文名 「放射光を用いた光電子分光法による
価数揺動を示す f 電子系の電子状態の研究」

論文審査委員 主査 萱沼 洋輔

副査 大同 寛明

副査 堀中 博道

副査 三村 功次郎

論文要旨

固体物理学において、金属、半導体など電子が結晶内を自由に動き回る遍歴電子の一体バンド描像と、絶縁体などの結晶格子近傍に電子が存在する局在電子モデルという大きな二つの枠組みで物性が理解されてきた。しかし、1980年代以降、これらの中に位置する強相関電子系と言われる領域において様々な異常物性が出現し、物性研究者の注目を浴び続けている。

強相関電子系の代表格である希土類化合物は、 f 電子と伝導電子との相互作用を通して発生する近藤効果と RKKY 相互作用の微妙なバランスによって異方的超伝導など興味深い物性を示す。その中で近藤効果が優勢な場合において、伝導電子と f 電子の混成によって f 電子数が連続的に増減を繰り返す価数揺動が引き起こされる。さらに Sm, Eu, Yb を含む希土類化合物において温度、圧力、磁場などの外場に誘起されて価数が一次的もしくは二次的に変化を示すことがある。これを本研究では狭義の価数揺動と呼ぶ。

本研究では狭義の価数揺動に着目し、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ および六方晶 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) の電子状態、特に価数揺動に重要な役割を果たす f 電子状態に対する知見を得るために、硬 X 線および軟 X 線光電子分光法、X 線吸収分光法を用いた実験的研究を行った。内殻準位および価電子帯電子構造の観測から、物質本来の希土類価数を精度良く評価することに成功するとともに、価数揺動には f 電子と伝導電子間の相互作用が重要な役割を果たしていることを示した。特に $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ では、低温において局在モデルで説明できる Eu^{3+} の電子状態が、価数転移を境として、その局在性に乱れが生じることを明らかにした。また $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ では、量子臨界点におけるスピンの揺らぎ効果に加えて、電荷の揺らぎ効果が重要となるモデルを提案した。本論文は以上の研究により得られた成果をまとめたものである。

本論文は 5 つの章から構成されており、以下にその概要を示す。

第 1 章では、強相関 f 電子系における価数揺動現象の位置づけと、本研究で取り上げた $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ と $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ に関する研究の現状やその問題点などについて述べた。また本論文の目的と構成を示した。

第 2 章では、本研究での実験に使用したシンクロトロン放射光およびそれを励起光源とした光

電子分光法, X線吸収分光法の基本原理, ならびにスペクトルから得られる情報について述べた. また, 実際の実験条件について記した.

第3章では, 80 K で温度誘起価数揺動を示す $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ に対して $\text{Eu } 3d$, $\text{Ni } 2p$, $\text{Ge } 2p$ 準位の硬 X 線・軟 X 線による光電子分光実験, また $\text{Eu } 4f$ 電子状態を直接明らかにするために行った $\text{Eu } 3d\text{-}4f$ X 線吸収分光および共鳴光電子分光実験の結果を示した. 測定は価数転移温度 80 K を挟んだ 40 K と 120 K で行った. 得られた各スペクトルに対して Atomic Model による理論スペクトルとの比較を行い, Eu 平均価数の温度変化の評価や, 価数転移温度前後での f 電子と伝導電子間の混成の変化などについて考察を行った.

以前の $\text{Al } K\alpha$ 線を用いた光電子分光実験では, 表面の Eu^{2+} 成分が支配的なスペクトルとなり, ほとんど温度変化を示さなかった. 本研究では, 試料表面の清浄化をヤスリ掛けから破断にした上で軟 X 線による $\text{Eu } 3d$ 光電子分光実験を行うことによって, 価数転移に伴う明瞭なスペクトル変化を観測したが, 依然として表面状態の影響が残っていた. そこで, さらに検出深さの大きい硬 X 線を用いた光電子分光実験を行い, 得られたスペクトルから Eu 平均価数を 40 K では 2.70 ± 0.03 価, 120 K では 2.40 ± 0.03 価と評価した. よって硬 X 線と軟 X 線の双方より得られた $\text{Eu } 3d$ 光電子スペクトルを比較することで, スペクトル中の表面状態を正確に分離し, さらには物質本来のバルクの電子状態の観測が可能であることを明らかにした. この点は, バルクが示す Eu 平均価数を精度良く評価する上で本質的に重要である. また, $\text{Eu } 3d\text{-}4f$ X 線吸収スペクトルから評価した Eu 平均価数も 40 K では 2.70 ± 0.03 価, 120 K では 2.35 ± 0.03 価という値を示すことで, $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ の Eu 価数評価が正しいということを裏付けた.

一方で, $\text{Eu } 3d\text{-}4f$ 共鳴光電子スペクトルと Atomic Model による理論計算スペクトルとの比較から評価した Eu 価数は, 上記した値と大きく異なり 2 価に近い値を与えた. これは表面の寄与を示唆するものではなく, 共鳴励起の中間過程における内殻ホールの影響が寄与している. 共鳴条件で励起することにより Coster-Kronig 緩和過程を経て放出される電子が存在する. つまり X 線によって $\text{Eu } 3d$ 電子が $4f$ 非占有準位に励起され, 内殻ホールが存在する中間状態をとる. その内殻ホールポテンシャルの影響を受けて局在性の強い $\text{Eu } 4f$ 軌道が引き込まれ, 伝導電子との再混成を通して電子が再配置することによって, 共鳴光電子スペクトルでは Eu 価数が 2 価に近い状態で観測される可能性を考えた.

硬 X 線による $\text{Ni } 2p$, $\text{Ge } 2p$ 光電子スペクトルでは, 顕著な温度変化を示した $\text{Eu } 3d$ 光電子スペクトルとは対称的に, 温度変化が見られず, 価数シフトも示さなかった. このことから Ni と Ge のそれぞれの原子は, Eu の価数揺動には積極的に参加することなく Eu 原子に対する化学的圧力効果に働く要素として結晶中に存在していると考えられる.

硬 X 線・軟 X 線を用いた $\text{Eu } 3d$ 光電子スペクトル, そして $\text{Eu } 3d\text{-}4f$ 共鳴光電子スペクトルに共通して, 3 価が優勢な 40 K では鋭い多重項構造を示す Eu^{3+} 成分が, 2 価が優勢な 120 K においてブロードな構造へと変化した. 120 K におけるスペクトル形状の変化は Atomic Model による理論計算では再現が困難であることから, f 電子の局在性が崩れることで多重項構造が原子が本来もつ状態からさらに分裂するために, Eu^{3+} 成分がブロードな構造になるという可能性を示唆する. 上記したような物理現象を想定した場合, Eu^{2+} 成分にも同様な温度変化が観測されるはずだが, 局在モデルが成立する際の Eu^{2+} 成分のスペクトル構造が Eu^{3+} 成分の構造と比較して元々ブロードであることや, エネルギー分解能などの関係から明瞭な変化は観測されなかった. このような局在モデルの破綻は, $\text{Eu } 4f$ 電子が時間的空間的に揺らぐことで引き起こされるというモデルで定性的に説明されると共に, 価数転移温度前後で f 電子と伝導電子の混成に変化が生じた結果であると示唆される. つまり, $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ の価数揺動には, f 電子と伝導電子の混成が重要な役割を果たしている可能性を与える結果を得た.

第4章では, Cu を Al で置換していくことにより, Yb 価数が 2 価から 3 価へと変化し, 同時に Doniach の相図に従って近藤効果が優勢なフェルミ液体相から量子臨界点 ($x = 1.5$) を經由して

RKKY 相互作用が優勢な磁気秩序相へと系統的に変化する六方晶 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) に対する軟 X 線・硬 X 線を用いた光電子分光実験ならびに Yb, Cu L_{III} 端 X 線吸収分光実験の結果を示した。得られたスペクトルを理論計算と比較することで、Al 濃度 x とともに変化する Yb 価数や Cu の電子状態について考察した。

硬 X 線を用いた Yb $3d$ 光電子スペクトルおよび Yb L_{III} 端 X 線吸収スペクトルより Yb 価数を評価し、 $x=0$ から量子臨界点までのフェルミ液体相では、Al 濃度 x の増加に伴い系統的な増加を示し、磁気秩序相である $x=2.0$ では、Yb L_{III} 端 X 線吸収スペクトルから ~ 2.95 価、そして硬 X 線を用いた Yb $3d$ 光電子スペクトルから ~ 2.90 価と評価した。これらの結果から、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ では量子臨界点や磁気秩序相においても中間価数状態にあることが明らかとなった。

軟 X 線を用いた価電子帯光電子スペクトルでは、Al 濃度 x に依存した Yb 価数の系統的な変化が観測され、同時に Cu $3d$ 部分状態密度の大きな変化も明らかとなった。近藤温度が ~ 1000 K と評価され、混成が最も大きい $x=0$ では、Cu $3d$ 部分状態密度のエネルギー幅が最も広く、Al 濃度 x を増加することによって、系統的に Cu $3d$ 部分状態密度の一部が高結合エネルギー側へシフトし、エネルギー幅が狭くなることが観測された。これは Al 濃度 x の増加に伴い、Cu $3d$ 電子が局在化傾向に転じていることを示唆する。

硬 X 線を用いた Cu $2p$ 光電子スペクトルから、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ 中の Cu は Al 濃度 x に依存せず、 Cu^+ で安定であることが示された。また非占有電子状態を明らかにするために測定した Cu L_{III} 端 X 線吸収スペクトルは、3 つの構造が明瞭な Al 濃度 x 依存性を示した。スペクトル中 934.1 eV 付近の最もフェルミ準位近傍に位置する構造は Cu $4s$ と Yb $4f$ との混成強度を示すと考えられ、この構造は量子臨界点や磁気秩序相に対応する Al 濃度 ($1.5 \leq x \leq 2.0$) においてもはっきりと観測された。

以上の実験結果から、近藤効果と RKKY 相互作用の競合を説明するモデルでは量子臨界点においてスピン揺らぎの効果のみが重要であるとされてきたが、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ において量子臨界点から磁気秩序相にかけても中間価数状態を示すことから、量子臨界点ではスピン揺らぎのみならず電荷揺らぎの効果も取り入れるべきとのモデルを提案した。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、希土類化合物が示す価数揺動に関する知見を得ることを目的として、光電子分光および X 線吸収分光等の実験的手法を用いて、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ および $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$) の電子状態を研究したものであり、以下の成果を得ている。

1. $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ の Eu $3d$ 内殻光電子スペクトルの温度変化から Eu 平均価数を評価することで、バルク電子構造の情報を得るには破断試料表面に対して検出深さが深くなる硬 X 線を励起光として用いることが本質的であると示した。
2. $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ の Eu $3d$ 内殻光電子、Eu $3d-4f$ 共鳴光電子スペクトルの高温相に観測される 3 価の Eu 多重項構造が、局在モデルで説明できない構造へ変化することを初めて示した。この変化を、Eu $4f$ 電子が時間的空間的に揺らぐモデルで定性的に説明すると共に、転移温度前後で f 電子と伝導電子の混成が変化する可能性を論じた。
3. $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8})_2$ の Eu $3d-4f$ 共鳴光電子スペクトルから、共鳴励起の中間過程において内殻ホールの影響が寄与することで 2 価に大きく偏ったスペクトルが観測されることを示した。

4. $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ の Yb $3d$ 硬 X 線光電子および Yb L_{III} 端 X 線吸収スペクトルから、Yb はフェルミ液体相のみでなく量子臨界点や磁気秩序相においても中間価数状態をとること、さらに $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ の Cu L_{III} 端 X 線吸収スペクトル中に Cu $4s$ と Yb $4f$ の混成に起因する構造を見出し、この混成が量子臨界点や磁気秩序相においても生じていることを示した。
5. $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ の近藤効果と RKKY 相互作用の競合を説明するモデルとして、量子臨界点においてスピン揺らぎの効果に加えて電荷揺らぎの効果も取り入れるべきであると実験的に初めて示した。

以上の成果は、光電子分光において硬 X 線の利用がバルク電子構造の情報を得るうえで本質的であることを示すとともに、価数揺動の物理に対して有益な情報を提供したものであり、物性物理学への貢献は大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。