

称号及び氏名 博士（工学） 市木 勝也

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 31 日

論文名 「硬 X 線光電子分光による
価数転移系 Eu 化合物の電子状態の研究」

論文審査委員 主査 岩住 俊明
副査 魚住 孝幸
副査 堀田 武彦
副査 三村 功次郎

論文要旨

希土類元素において、最外殻電子である $4f$ 電子は強い局在性を持つ一方、伝導電子と混成し、遍歴性を獲得する場合がある。 $4f$ 電子と伝導電子の混成効果を $c-f$ 混成という。希土類化合物は $c-f$ 混成を通して重い電子、近藤効果、RKKY 相互作用や価数揺動などの興味深い物性を示す。そのうち、価数揺動とは 2 つの異なる価数のイオンが量子力学的に混在し、時間的、空間的にゆらぐ現象であり、そのメカニズムの解明は固体物理学の重要な課題である。

中でも、Eu 化合物の価数揺動は 2 価 ($\text{Eu}^{2+}: 4f^7$) と 3 価 ($\text{Eu}^{3+}: 4f^6$) の間で生じる。さらに Eu 平均価数 v が温度、磁場、圧力に強く依存して変化することがあり、これを価数転移と呼ぶ。Eu 化合物が示す価数転移は、転移温度、転移磁場や転移圧力などの転移点を境界として一次もしくは連続的な転移を示す。また、Eu 化合物には価数の変化量 Δv が 0.6 まで及ぶものもあり、Ce や Yb 化合物が示す Δv の 3–6 倍にもなるため、Eu 化合物は価数転移に伴う電子状態の変化を実験的に捉えやすく、価数転移の研究に最適な試料系である。

本研究では、典型的な価数転移系 Eu 化合物 EuT_2X_2 (T: 遷移金属, X: Si, Ge, P など) の中でも、特に X 置換系の $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ と T 置換系の $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$ に着目した。これらの物質は、組成 x により価数安定状態、一次転移や連続転移の状態を制御できるため、価数転移の研究に最適である。よって、価数転移に対する $c-f$ 混成の役割を理解し、価数転移のメカニズムを解明することを目的として、当該物質に対する硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 実験を行った。Eu $3d$ スペクトルから、 v の温度依存性を精度よく評価すると共に、価数転移の理解には Eu $4f$ 電子と伝導電子間の多体相互作用の取り扱いが重要であると示唆される結果を得た。さらに、熱励起を考慮した不純物アンダーソンモデル (SIAM) に基づく理論計算により、Eu $3d$ スペクトルを高精度に再現した。これにより、Eu 化合物が示す温度誘起価数転移において、 $c-f$ 混成強度 V_{cf} と電荷移動エネルギー I が重要な役割を担うことを明らかにした。本論文は、以上の研究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、Eu 化合物が示す価数転移の特徴について述べた。また、 EuT_2X_2 が示す価数転移に対して電子状態から考察した先行研究やその問題点について述べた。加えて、本論文の目的と

構成を示した。

第2章では、本研究で行った光電子分光法の基本原理やHAXPESの特徴について述べた。また、HAXPES実験に使用したシンクロトロン放射光について述べた。

第3章では、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の基本物性と当該物質に対するHAXPES実験の手順を記したうえで、実験結果を示した。Eu 3*d* スペクトルから ν を評価した。また、Eu 3*d* 内殻に加えてNi 2*p*, Si 1*s*, Ge 2*p* 内殻と価電子帯スペクトルから、価数転移に対する伝導電子の寄与について考察した。さらに、SIAMによるスペクトル計算の詳細を記したうえで、Eu 3*d* スペクトルを高精度に再現した。実験スペクトルの再現を通して導出された固体パラメータから、価数転移のメカニズムについて考察した。

$\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.70, 0.79, 0.82$) の Eu 3*d* スペクトルは、温度降下に伴い Eu^{2+} 3*d* 成分の強度が減少し、 Eu^{3+} 3*d* 成分の強度が増加した。特に、連続的な温度誘起価数転移を示す $x = 0.70$ では、価数転移温度 $T_v = 150$ K を中心として Eu^{2+} , Eu^{3+} 3*d* 成分が連続的な強度変化を示した。一方、一次の温度誘起価数転移を示す $x = 0.79, 0.82$ では、それぞれの T_v である 84 K, 49 K 前後で Eu^{2+} , Eu^{3+} 3*d* 成分が急激な強度変化を示した。各成分の面積強度比から評価した ν は、 $x = 0.70, 0.79, 0.82$ の順に 300 K ではそれぞれ $\nu = 2.28, 2.19, 2.20$ 、20 K では $\nu = 2.80, 2.83, 2.75$ であった。

さらに、 $x = 0.70, 0.79, 0.82$ の Eu 3*d* スペクトル中の Eu^{3+} 3*d* 成分の形状が価数転移の前後で大きく変化した。このようなスペクトル形状の変化は、これまで Eu 化合物のスペクトル解析に多用されてきたアトミックモデルでは説明できない。特に、どの x も 300 K における Eu^{3+} 3*d* スペクトル形状がアトミックモデルによる計算スペクトル形状と大きく異なった。つまり、Eu 4*f* 電子と伝導電子間の多体相互作用が価数転移に対して重要な役割を果たすことを示唆する結果を得た。

また、 $x = 0.79$ の価電子帯スペクトル中の Ni 3*d*4*s*, Ge 4*s* に起因する構造が、 T_v を挟んだ降温に伴い高結合エネルギー側へシフトした。このエネルギーシフトは価数転移と直結しており、価数転移に伴い Eu 4*f* 電子が伝導電子状態へ電荷移動することに起因すると示唆される。また、価電子帯スペクトルの議論の妥当性を保証する結果として、 $x = 0.79$ の T_v を挟んだ降温に伴う Ni 2*p*, Si 1*s*, Ge 2*p* スペクトルの高結合エネルギー側へのシフトを観測した。

以上の結果を踏まえ、Eu 4*f* 電子と伝導電子間の混成相互作用をあらわに考慮した SIAM を用いて、 $x = 0.70, 0.79, 0.82$ の Eu 3*d* スペクトルの再現を試みた。本研究で行ったスペクトル計算の特徴は、Eu 4*f* 電子に対する熱励起の効果を取り込んだ点である。計算では V_{cf} と Δ をパラメータとした。計算の結果、全 x の Eu 3*d* スペクトルについて、 Eu^{2+} , Eu^{3+} 3*d* 成分の強度比やスペクトル形状はもとより、それらの温度依存性も含めて高い精度で再現することに成功した。また、スペクトルの再現を通して、Eu 4*f* 電子の基底状態と励起状態間のエネルギー差が V_{cf} と Δ の影響を受けてアトミックな状態から変化することを示した。特にこのエネルギー差は Δ (または温度) に対して敏感であり、 T_v より高温側で熱励起のエネルギースケール ($k_B T$ 程度) まで縮小する。例えば 300 K において Eu 4*f* 電子は熱励起の効果を受け、基底状態のみならず第 1, 第 2, 第 3 励起状態を占有する。このような V_{cf} と Δ による多重項分布の変化と、Eu 4*f* 電子に対する熱励起の効果が併さり、300 K における Eu^{3+} 3*d* スペクトル形状がアトミックモデルによる計算スペクトル形状から大きく変化することを示した。

SIAM 計算において、 $x = 0.70$ の V_{cf} は 0.45 eV と評価された一方、 $x = 0.79, 0.82$ の V_{cf} は 0.40 eV と評価された。このような V_{cf} の x 依存性は近藤体積崩壊モデルと矛盾しない。この結果は、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ が示す温度誘起価数転移が一次転移であるか連続転移であるかの違いが V_{cf} に起因することを示唆する。また、 Δ の増加に伴い $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の ν が線形的に増加することを示した。つまり、Eu の価数転移において V_{cf} と Δ が非常に重要な役割を担うことを示唆する結果を得た。

第4章では、 $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$ の基本物性と当該物質に対するHAXPES実験の手順を記したうえで

で、実験結果を示した。Eu 3*d* スペクトルから ν を評価した。また、Eu 3*d* および価電子帯スペクトルから、価数転移に対する伝導電子の寄与について考察した。さらに、Eu 3*d* スペクトルを、熱励起を考慮した SIAM に基づく計算スペクトルで再現した。そして、導出された固体パラメータから価数転移のメカニズムについて考察した。

Eu(Rh_{1-x}Co_x)₂Si₂ の $x = 0$ は常圧で $\nu \sim 2$ の価数安定状態を示す。これを反映して、 $x = 0$ の Eu 3*d* スペクトルは、Eu²⁺ 3*d* 成分の強度が 300 K から 20 K の温度領域で常に Eu³⁺ 3*d* 成分の強度より大きく、両成分の強度比は温度依存性をほとんど示さなかった。各成分の面積強度比から評価された ν は、温度に依らず ~ 2.1 であった。一方、 $x = 0.4$ は $T_\nu \sim 200$ K を中心に連続的な温度誘起価数転移を示すと示唆されている。これを反映して、 $x = 0.4$ に対する Eu 3*d* スペクトルは、温度降下に伴い Eu²⁺ 3*d* 成分の強度が減少し、Eu³⁺ 3*d* 成分の強度が増加した。各成分の面積強度比より、300 K で $\nu = 2.57$ 、20 K で $\nu = 2.92$ と評価した。また、高圧下の $x = 0$ は温度誘起価数転移を示すが、HAXPES から評価した $x = 0.4$ の ν の温度依存性は、3.9–4.5 GPa の高圧下における $x = 0$ の ν が示す温度依存性と良く対応する。よって、 $x = 0.4$ の電子状態から高圧下での $x = 0$ の電子状態を考察できると考えた。

さらに、 $x = 0$ の Eu 3*d* スペクトル中の Eu³⁺ 3*d* 成分の形状や、 $x = 0.4$ の Eu 3*d* スペクトル中の Eu³⁺ 3*d* 成分の価数転移に伴う形状変化は、アトムックモデルでは説明が不可能であった。つまり、Eu(Rh_{1-x}Co_x)₂Si₂ の価数転移における Eu 4*f* 電子と伝導電子間の多体相互作用の重要性を示唆する結果を得た。

また、 $x = 0.4$ の価電子帯スペクトル中の Rh 4*d*, Si 3*s* に起因する構造が、300 K から 20 K への降温に伴い高結合エネルギー側へシフトした。一方、 $x = 0$ の価電子帯スペクトルは温度依存性を示さなかった。よって $x = 0.4$ におけるエネルギーシフトは、価数転移に伴い Eu 4*f* 電子が伝導電子状態へ電荷移動することで生じるものと示唆される。さらに、価電子帯スペクトル中の Eu²⁺ 4*f* 成分は、 $x = 0$ より $x = 0.4$ で ~ 150 meV 低結合エネルギー側にシフトした。この結合エネルギー位置の差は V_{cf} の違いに起因すると考察した。

EuNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂ と同様に熱励起を考慮した SIAM を用いて、 $x = 0, 0.4$ の Eu 3*d* スペクトルを高精度で再現した。SIAM 計算において、 $x = 0$ の V_{cf} は 0.30 eV と評価された一方、 $x = 0.4$ の V_{cf} は 0.60 eV と評価された。得られた V_{cf} の x 依存性は近藤体積崩壊モデルや価電子帯 HAXPES の結果と矛盾せず、Eu(Rh_{1-x}Co_x)₂Si₂ が価数安定状態であるか温度誘起価数転移を示すかの違いが V_{cf} に起因することを示唆する。またこの結果から、高圧下での $x = 0$ の温度誘起価数転移が、圧力印加による V_{cf} の増加に起因すると考察した。

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、EuNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂ と Eu(Rh_{1-x}Co_x)₂Si₂ が示す温度誘起価数転移を *c-f* 混成効果の立場から解明することを目的として、硬 X 線光電子分光および不純物アンダーソン模型を用いて実験・理論解析の両面から研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 観測された Eu 3*d* 内殻スペクトルから Eu 平均価数の温度依存性を精度良く評価した。価数転移に伴う Eu 3*d* 内殻スペクトル中の 3 価に起因するスペクトル形状の変化から、EuNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂ と Eu(Rh_{1-x}Co_x)₂Si₂ の温度誘起価数転移の理解には Eu 4*f* 電子と伝導電子間の多体相互作用の扱いが本質的であることを示した。また、他元素の内殻および価電子帯スペクトルから、Eu 4*f* 軌道への電荷移動が価数転移に重要な役割を果たすことを実験的に示した。

- (2) Eu^{3+} 4*f*多重項間の熱励起を考慮した不純物アンダーソン模型を用いて Eu 3*d* 内殻スペクトルの温度依存性を高精度に再現し, *c-f*混成強度と電荷移動エネルギーが Eu 化合物の温度誘起価数転移を記述する重要なパラメータであることを示した.
- (3) 理論解析から導出した $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$ の *c-f*混成強度とネール温度や価数転移温度との比較から, Eu 化合物が示す価数安定状態や一次の価数転移を示す状態, さらには連続的な価数転移を示す状態が *c-f*混成強度の違いに起因することを示した. 同時に, *c-f*混成強度の増加に伴って 300 K の Eu 平均価数が 2.5 価の中間価数状態に近づくことを示した.
- (4) 単位格子体積と電荷移動エネルギーから成る相図の作成を通して, $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$ における *c-f*混成強度の大きさは, 単位格子体積のみならず, 遷移金属が属する周期にも依存することを示した.

以上の諸成果は, 光電子分光において硬 X 線の利用が希土類化合物のバルク電子状態の情報を得る上で重要であることを示すとともに, *c-f*混成効果の取り扱いが Eu 化合物の温度誘起価数転移を理解する上で本質的であるとする重要な知見を与えるものであり, 物性物理学の発展に貢献するところ大である. 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.