

称号及び氏名	博士（工学） 雀部 矩正
学位授与の日付	平成 29 年 3 月 31 日
論文名	「内殻 X 線分光微細構造の解析による Ce 金属間化合物電子状態の理論研究」
論文審査委員	主査 魚住 孝幸 副査 岩住 俊明 副査 堀田 武彦

#### 論文要旨

電子間に強い相互作用が働く **3d** 遷移金属化合物や **4f** 希土類金属化合物は、強相関係と呼ばれる。これらは、高温超伝導や巨大磁気抵抗など様々な物性を有し、基礎科学はもちろん、工学的な応用の観点からも広く興味を持たれている。強相関係の代表的な物質群として **Ce** 金属間化合物が挙げられる。**Ce** 金属間化合物では、近藤効果や重い電子状態、多極子秩序など様々な物性が発現し、これらの物性の発現において、**Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)**相互作用と近藤効果が重要になる。これら 2 つの相互作用は **Ce** イオンの局在スピンと伝導電子の **cf**混成相互作用によって生じているが、互いに競合することも知られている。本研究の対象物質である **CeB<sub>6</sub>**では、近藤効果が発現し、さらに **3.2K** 以下で多極子状態のひとつである四極子状態が反強的に秩序化することが知られている。この四極子状態は、隣接 **Ce** サイト間の **RKKY** 相互作用に由来するとされ、**CeB<sub>6</sub>** は **RKKY** 相互作用と近藤効果が共存するという側面を持っている。さらに、**CeIn<sub>3</sub>** と **CeSn<sub>3</sub>** は、同じ **AuCu<sub>3</sub>** 結晶構造を持つにも関わらず、**CeIn<sub>3</sub>** では、**RKKY** 相互作用を反映して、**10.2K** 以下で反強磁性が発現する。一方、**CeSn<sub>3</sub>** では、近藤効果を強く反映して磁気秩序状態は発現せず、価数揺動を示す重い電子状態が発現する。このような特徴は物質の電子状態を強く反映しているので、電子状態を詳しく知ることによって、物性のさらなる理解に繋がる。

強相関係の電子状態研究において、内殻 X 線分光は非常に強力な手法である。内殻 X 線分光には、X 線光電子分光 (XPS)、X 線吸収分光 (XAS) や共鳴 X 線発光 (RXES) など様々な分光過程に加え、偏光や磁場などの利用により物質の電子状態研究を多角的に行

うことができる。さらに、近年の実験技術の飛躍的な進歩により、高分解能な実験が行われ、物質の電子状態に対する新たな知見が得られている。これらのことは、強相関物質の電子状態と密接に関わる物性の解明にも非常に有効であると言える。

本研究では、**Ce** 金属間化合物の近藤効果と **RKKY** 相互作用、またそれらの競合を念頭に、結果として生じる内殻 **X** 線分光のスペクトル微細構造に注目して理論的に調べた。本研究では、特に (1) 電子状態の温度変化、(2) 近藤効果と混成の強さの関係、つまり、近藤効果と **4f** 電子の局在—遍歴性の関係、の視点で近藤効果を考察した。

本論文は、6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、本博士論文の研究背景をまとめた。

第2章では、内殻 **X** 線分光理論の概要を述べた。

第3章では、**Ce** 金属間化合物の近藤効果を反映する内殻 **X** 線分光のスペクトル微細構造について議論した。本章では、近藤効果に注目するために価電子帯を矩形に仮定した不純物アンダーソン模型を用いて解析を行った。希薄な近藤物質では、高温では、**Ce** イオンの局在スピン(**LS**)がスピン自由度を持つ状態となり、低温では、局在スピンの伝導電子によって遮蔽されスピン自由度を失った近藤シングレット(**KS**)状態となることが知られている。本章では、これらの電子状態を配置間相互作用法によって記述した。すなわち、スピンシングレット状態を取る **KS** 状態は  $f^0$ 、 $f^1\mathbf{L}$ 、 $f^2\mathbf{L}^2$  などの基底配置の線形結合で、スピン自由度を持つ **LS** 状態は  $f^1$ 、 $f^2\mathbf{L}$  などの基底配置の線形結合で記述した。ここで  $\mathbf{L}$  は価電子帯フェルミエネルギー以下にある正孔を表す。**Ce** 金属間化合物を対象とする、従来の内殻 **X** 線分光研究では、上記 **KS** 状態に対する基底系がもっぱら採用されてきた。しかしながら、本研究では、温度変化による **LS**—**KS** 転移に伴って生じるスペクトル変化を定量的に明らかにするため、さらに価電子帯の電子—正孔対励起を含む基底配置も考慮して **LS** 状態と **KS** 状態を記述し、それらを始状態として **3d XAS** と **3d RXES** の計算を行った。その結果、局在性の強い **4f** 電子を持つ  $\gamma$ **Ce** 的な状況下では、偏光保存配置のもとで、**3d XAS** に見られる電荷移動(**CT**)サテライトに共鳴させる入射光を用いた場合に、**LS** 状態と **KS** 状態に対する **3d RXES** 構造にはっきりとした変化が現れることを見出した。ここで、偏光保存配置とは、入射偏光ベクトルが散乱面に垂直な実験配置のことを指す。ここでは、遷移経路を分解することにより、近藤シングレットの有無が **CT** サテライトでの励起によって際立つためにそのような変化が生じることを明らかにした。一方、**3d XAS**、および入射偏光ベクトルが散乱面内にある偏光非保存配置のもとでの **3d RXES** では **LS** 状態と **KS** 状態のスペクトルにほとんど違いが見られない。これらの結果は  $\gamma$ **Ce** 的な物質の **LS**—**KS** 状態を調べるプローブとして **3d RXES** が利用できることを具体的実験条件も含めて示した点で意義がある。

本章では、 $\gamma$ Ce 的な状況から混成を大きくしていく、すなわち  $f$  の遍歴性が強くなると、**KS** 状態に対する偏光非保存配置のもとでの **3d RXES** 主ピークがエネルギーシフトすることを見出した。このシフト量は **KS** 状態から **LS** 状態への励起エネルギーに対応するため、偏光保存、非保存配置での **3d RXES** の主ピーク位置を調べることにより、**4f** 電子の局在—遍歴性に関する情報、すなわち近藤シングレット形成に関わるエネルギーが見積もられる。

第 4 章では、**LS—KS** 状態の転移と **Ce4f** 多極子状態の関係に注目して、**CeB<sub>6</sub>** のスペクトル構造を調べた。第 3 章では単純化された模型を用いて一般的な側面を議論したが、現実の系における近藤効果では価電子帯構造を強く反映すると考えられるので、ここでは現実的な価電子帯構造を考慮した不純物アンダーソン模型を用いて計算を行った。これは **LDA** バンド計算と不純物アンダーソン模型を組み合わせる手法であり、この手法では、模型に含まれるスレーター・コスターパラメータを **LDA** バンド計算から見積もることで第 3 章の従来型模型に含まれる調節パラメータの削減が可能であり、その上で現実的な価電子帯構造を考慮できることが大きな特徴である。**CeB<sub>6</sub>** に対して、この枠組みを適用して得られる **KS** 基底状態は、基底多重項が  $\Gamma_8$  となり、実験で知られる結果と一致している。この **KS** 状態に対するスペクトル計算を行い、**LS** 状態に対するスペクトル計算と比較した。その結果、第 3 章で見た **3d RXES** の **LS** 状態と **KS** 状態の違いに由来したスペクトルの変化に加え、現実的な価電子帯構造を考慮したことによる特徴的な変化を見出した。この変化は近藤効果に対する価電子帯構造の影響を表わしたものであり、価電子帯構造と近藤効果の関係を明らかにする上で重要な変化である。さらに、上記手法に多極子間相互作用を考慮することで反強四極子秩序を再現し、多極子状態が影響したスペクトル微細構造に現れる変化を示した。本研究では、**3d RXES** のスペクトル微細構造に注目して、内殻 **X** 線分光のスペクトル構造と **CeB<sub>6</sub>** の近藤効果と **RKKY** 相互作用、またそれらの競合の関係を包括的に示した。

第 5 章では、**AuCu<sub>3</sub>** 型の結晶構造を持つ **Ce** 金属間化合物 **CeIn<sub>3</sub>** と **CeSn<sub>3</sub>** を対象に **4f** 電子の局在—遍歴性に注目して、現実的アンダーソン模型を用いてスペクトル計算を行った。**KS** 基底状態に関して、**CeIn<sub>3</sub>** は基底多重項が  $\Gamma_7$  となり、**CeSn<sub>3</sub>** は  $\Gamma_7$  と  $\Gamma_8$  の混合状態になり、どちらも実験で知られる結果と一致することが確かめられた。**CeIn<sub>3</sub>** については、**KS** 状態と **LS** 状態に対するスペクトル計算を行い、それらを比較した。また、**3d RXES** では、**CeB<sub>6</sub>** の近藤効果に由来するスペクトル変化との比較を行った。その結果、**CeIn<sub>3</sub>** では **CeB<sub>6</sub>** よりも近藤効果に関連するスペクトル微細構造の変化が少ない結果が得られた。一方、**CeSn<sub>3</sub>** に対しては、近藤効果が強いので、**KS** 状態についてのみ **3d XPS**、**3d XAS**、**3d RXES** 計算を行った。特に、**3d RXES** では、**CeB<sub>6</sub>** の場合と同様に、現実的な価電子帯構造を反映したスペクトル微細構造が現れ、**KS** 状態の混

成強度に関わらず、価電子帯構造を反映したスペクトル微細構造が現れることが見出された。さらに、**CeIn<sub>3</sub>**と**CeSn<sub>3</sub>**の**KS**状態に対するスペクトル計算を比較することで、**4f**電子状態の局在－遍歴性に関連する内殻**X**線分光のスペクトル微細構造の変化を示した。

第**6**章では、得られた成果を総括し、今後の発展の方向性について述べた。

## 審査結果の要旨

本論文は、重い電子や多極子秩序など、**Ce**金属間化合物が示す多彩な物性の包括的理解に資することを目的として、その背景にある二つの基本的な相互作用、**RKKY**相互作用と近藤効果の競合に着目し、内殻**X**線分光の立場でそれらに絡む基本情報を与えるものである。

典型的な強相関物質である**Ce**金属間化合物は、ドニアック相図において**RKKY**相互作用が支配的な**RKKY**レジームと近藤効果が支配的な近藤レジームに分類される。本論文では局在的な**4f**電子を持ち、**RKKY**レジームに分類される $\gamma$ -**Ce**的な物質を出発点として、温度上昇による近藤シングレット (**KS**)－局在スピン (**LS**)状態の転移に伴うスペクトル変化、および伝導バンド-**4f**軌道混成 (**c-f**混成)の増大による**RKKY**－近藤レジーム間の転移に伴うスペクトル変化について、従来型の不純物アンダーソン模型を用いて一般的な変化の傾向を調べ、また、具体系として**CeB<sub>6</sub>**、**CeSn<sub>3</sub>**、**CeIn<sub>3</sub>**を対象に、現実的価電子帯構造を考慮する拡張アンダーソン模型を用いて期待される変化を調べ、以下の結果を得た。

- (1) **3d X**線吸収分光(**XAS**)の電荷移動 (**CT**) サテライトで共鳴励起することにより、偏光保存配置のもとでの**3d-4f**共鳴**X**線発光分光 (**RXES**)において、**LS**→**KS**転移に伴い反結合的状態への遷移強度が増大することを示した。
- (2) **3d XAS**の**CT**サテライトでの共鳴励起により、偏光保存配置のもとでの**3d-4f RXES**において**c-f**混成強度(近藤効果)の増大に伴い、反結合的状態への遷移強度が増大すること、また、偏光非保存配置のもとでの**3d-4f RXES**主ピークのエネルギーシフトとして**KS**の束縛エネルギーが見積もられることを示した。
- (3) 拡張アンダーソン模型を用いて具体系である**CeB<sub>6</sub>**、**CeSn<sub>3</sub>**、**CeIn<sub>3</sub>**を調べ、実験で期待される**3d-4f RXES**スペクトルを予言した。

従来手法では観測しにくい  $g$ -**Ce**的な物質の**KS-LS**転移や**c-f**混成の増大に伴うスペクトル変化について、具体的な実験を提案し、期待されるスペクトル変化を予言した点

において、以上の研究成果は、**RXES** 微細構造解析から **Ce** 金属間化合物電子状態に新規で重要な知見を与えるものであり、本分野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。