

Title	High-Resolution Bulk-Sensitive Photoemission Study of Strongly Correlated Yb and Sm Compounds
Author(s)	山口, 淳一
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/54276">https://hdl.handle.net/11094/54276</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	やまぐち じゅんいち 山 口 淳 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 23873 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	High-Resolution Bulk-Sensitive Photoemission Study of Strongly Correlated Yb and Sm Compounds (強相関係YbおよびSm化合物の高分解能バルク敏感光電子分光)
論文審査委員	(主査) 教授 関山 明 (副査) 教授 三宅 和正 教授 木村 剛

### 論 文 内 容 の 要 旨

光電子分光 (PES) は、固体物質の電子状態を直接的に観測できる有力な実験手法である。しかし、従来までのHe共鳴線や低エネルギー放射光 ( $h\nu \sim 20-100$  eV) を用いた低 $h\nu$ -PESでは、固体中における光電子の平均自由行程が短く、固体表面の電子状態観測に制限される。これまで、低 $h\nu$ -PESの結果を中心に強相関物質の電子物性が広く議論されてきたが、それらの結果には輸送測定や磁気測定から得られるバルク物理特性と矛盾するものも少なくない。平均自由行程は光電子の運動エネルギーが20-100 eVで極小をとり、その両側で増大することが知られている。そのため、PESによるバルク電子状態観測には高エネルギーあるいは極低エネルギー励起光の利用が必須である。

本研究では、低 $h\nu$ -PESとバルク物理測定の結果に論争の残る強相関物質群の中でも、複数の興味深いYbおよびSm化合物を対象とし、軟X線-硬X線領域の高輝度放射光 ( $500$  eV <  $h\nu$  <  $10$  keV)、希ガス共鳴線や極低エネルギー放射光 ( $h\nu$  <  $10$  eV) を用いた高分解能バルク敏感PESを行い、電子状態を明らかにした。以下に各研究結果について記す。

1) 高濃度近藤系のYbAl<sub>3</sub>では、バルク物理測定から不純物アンダーソン模型 (SIAM) の破綻が示唆されている。そこでYbをLuで置換し、Yb 4f電子サイトの周期性を破壊した系Yb<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>Al<sub>3</sub>に対して軟X線PES (SX PES) を行い、そのスペクトル解析を行った。Yb 4fスペクトルの温度変化は $x = 0$ ではSIAMの枠内で解釈できないが、 $x = 0.4$ ではSIAMによく従う結果が得られた。SIAMは4f電子サイトの周期性を無視した模型であることから、YbAl<sub>3</sub>における近藤格子効果の重要性が立証された。

2) YbInCu<sub>4</sub>は温度42 KでYb価数が一次転移を示す。これまで低 $h\nu$ -PESによりYb価数の温度依存性が評価されているが、それらのYb価数は明瞭な一次転移を示さず、さらにバルク物理測定から得られる値からも大きく逸脱する。これは同物質の表面層、準表面層の寄与に起因していると考えられているが、それらの層の具体的な物理特性は未だ明らかにされていない。本研究では、Yb 4f SX PESおよびYb 3d 硬X線PES (HAX PES) スペクトルから見積もられるYb価数と平均自由行程の $h\nu$ 依存性を利用し、バルク、準表面層、表面層の各物理特性の定量解析を行った。その結果、バルク価数は転移温度で一次転移を示し、PESで初めてバルク物理測定と矛盾のない結果を得た。さらに、その一次転移機構はSIAMの枠を越えた解釈が必要であることが分かった。また、表面層、準表面層の厚さが見積もられ、それらの層の厚さを合わせると格子定数程度になる。準表面層の価数は典型的な価数揺動系で見られる温度依存性を示し、その振る舞いは定性的にSIAMに従うことが明らかとなった。

3) YbB<sub>12</sub>とSmB<sub>6</sub>は価数揺動系であると同時に、低温でフェルミ単位 ( $E_F$ ) に微小なエネルギーギャップを形成する近藤半導体である。これまでに低 $h\nu$ -PESが数多く行われているが、近藤半導体の表面電子状態は金属的であるという報告もあり、本質的なギャップおよび価数揺動の起源を議論するためには、高分解能かつバルク敏感測定が強く要請され

る。本研究では、 $\text{YbB}_{12}$ 、 $\text{SmB}_6$ とそれらの希土類置換混晶 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ 、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ に対してHAXPESおよび極低エネルギーPES (ELEPES)を行った。3d HAXPESスペクトルからYb、Smバルク価数の置換依存性が詳細に評価された。さらに、両混晶で4f HAXPESスペクトルとELEPESスペクトルの置換依存性に明確な差異があることが分かった。 $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ では $x = 0.15$ のEu置換でも4f格子コヒーレンスと微小ギャップが残存するのに対し、 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ ではそれらが $x = 0.125$ で消失する。さらに、 $\text{SmB}_6$ では15 Kから5 Kの降温によりELEPESスペクトルにおける $E_F$ 近傍のピーク強度が増大するのに対し、 $\text{YbB}_{12}$ ではそのようなスペクトルの温度変化は見られない。混成ギャップ模型に基づけば、ギャップが完全に形成される十分に低温な温度領域では、近藤半導体はバンド絶縁体と等価と見なされ、さらなる降温でPESスペクトルに変化はないと予測される。 $\text{YbB}_{12}$ の低温スペクトルの振る舞いは、その混成ギャップ模型でよく理解でき、 $\text{YbB}_{12}$ は従来までに考えられてきたコヒーレンスギャップを形成する近藤半導体であるといえる。しかし、 $\text{SmB}_6$ のギャップの形成機構は混成ギャップ模型の枠内では説明できない。 $\text{YbB}_{12}$ と $\text{SmB}_6$ は発見以来、同じ4f系近藤半導体と位置づけられてきたが、本研究によりそれらのギャップの形成機構は本質的に異なることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

光電子分光は、固体物質の電子状態を直接的に観測できる有力な実験手法であるが、従来広く行われてきた低エネルギー励起 ( $h\nu \sim 20\text{--}100\text{ eV}$ ) 光電子分光では固体中における光電子の平均自由行程が短く、固体表面の電子状態観測に制限される。平均自由行程は光電子の運動エネルギーが $20\text{--}100\text{ eV}$ で極小をとり、その両側で増大することが知られている。そのため、バルク電子状態観測には高エネルギーあるいは極低エネルギー励起光による光電子分光が有効だと近年認識されてきた。

本学位論文では、強相関物質群の中でも複数の興味深いYbおよびSm化合物を対象とし、軟X線-硬X線領域の高輝度放射光 ( $500\text{ eV} < h\nu < 10\text{ keV}$ )、希ガス共鳴線や極低エネルギー放射光 ( $h\nu < 10\text{ eV}$ ) を用いた高分解能バルク敏感光電子分光を行っている。まず高濃度近藤系の $\text{YbAl}_3$ では、YbサイトをLuで置換して周期性を破壊した系 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Al}_3$ に対して軟X線光電子分光を測定し解析を行った結果、Yb 4fスペクトルの温度変化は $x = 0$ では不純物アンダーソンの枠内で解釈できないが、 $x = 0.4$ では不純物アンダーソン模型によく従うことを見いだした。これにより $\text{YbAl}_3$ における近藤格子効果の重要性が立証された。次に温度42 KでYb価数が一次転移を示す $\text{YbInCu}_4$ のYb 4f 軟X線およびYb 3d 硬X線光電子分光スペクトルからバルク価数は転移温度で一次転移を示し、バルク物理測定と矛盾のない結果を得た。

さらに低温でフェルミ準位に微小なエネルギーギャップを形成する近藤半導体で近藤半導体 $\text{YbB}_{12}$ と $\text{SmB}_6$ 、及びそれらの混晶系 $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$ 、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ に対して硬X線光電子分光および極低エネルギー光電子分光を行った。希土類3d内殻硬X線光電子分光スペクトルからYb、Smバルク価数の置換依存性が詳細に評価した上で極低エネルギー光電子分光を詳細に解析したところ、この両者は発見以来同じ4f系近藤半導体と位置づけられてきたものの、ギャップ形成機構は両者で本質的に異なることを明らかにした。

以上のように、本学位論文ではこれまで解明が困難だった強相関Yb及びSm化合物のバルク電子状態について重要な知見を与えており、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。