

Yb 化合物の光電子分光・X線発光分光

佐藤 仁

広島大学放射光科学研究センター 〒739-0046 東広島市鏡山 2-313

要旨 4f電子をもつ希土類化合物は、局在的な4f電子と遍歴的な伝導電子の相互作用により、近藤効果、RKKY相互作用、価数揺動といった、多彩な物性を示す。Ybは1個の4f正孔をもち、1個の4f電子をもつCeとともに、4f電子系の中で最も簡単な系である。本稿では、いくつかのYb化合物に対する光電子分光、X線発光分光の結果について紹介する。

1. はじめに

Ybは4f電子をもつ希土類系列の最後から2番目の元素である。希土類化合物の4f軌道は価電子帯に位置するが、軌道半径が小さく、4f電子は固体中でもほとんど原子周りに局在している。しかし一般には伝導電子とわずかに混成し(c-f混成)、固体中をかくろうじて動き始める。局在4f電子間のCoulomb相互作用とc-f混成を起源として、4f電子系の興味深い物理的性質が生まれる。固体中での希土類元素は通常3価だが、Ybには2価(4f¹⁴)と3価(4f¹³)が存在し、両者が混在した価数揺動の現象がしばしば観測される。YbInCu₄のように、温度や圧力でYbの平均価数が急激に変化する物質もある。本稿では、最初にYbInCu₄に関する結果について紹介する¹⁻³⁾。

Yb化合物の物理的性質は、定性的にはDoniach相図(Fig. 1)により議論されている⁴⁾。縦軸は温度、横軸はc-f混成の大きさに対応する。c-f混成が小さい場合は、伝導電子を媒介として、異なるサイトの4fモーメント間に相互作用(RKKY相互作用)がはたらき、4fモーメントが安定化して低温で反強磁性などの磁気秩序が現れる。逆にc-f混成が大きい場合は、伝導電子のスピンの4f電子のスピンの逆向きにカップルして4fモーメントが遮蔽され

(近藤効果)、低温で非磁性となる。図の T_{RKKY} , T_K は各々の特性温度を表す。 T_K は近藤温度と呼ばれ、 T_K が高いほどc-f混成が大きい。

$T=0$ Kにおいて、非磁性相からc-f混成を小さくすると、磁気秩序相への転移が生じる。熱揺らぎではなく($T=0$ K)量子揺らぎを起源とするので、このときの転移点は(磁気)量子臨界点(QCP)と呼ばれる。非フェルミ液体(電気抵抗率、比熱、磁化率などが低温で通常金属(フェルミ液体)とは異なる温度依存性を示す)や、非従来型超伝導といった興味深い物性は、QCP近傍で多く現れる。QCP近傍での電子状態の特徴を把握することは重要な課題のひとつであるといえる。そのためには、Doniach相図でQCPを通過したとき、電子状態にどのような変化がみられるのかを調べる必要がある。Doniach相図の横軸は、元素置換、圧力、磁場などで制御できる。本稿では元素置換の例としてYbNi₃X₉ (X = Al, Ga)⁵⁾, Yb₂Pt₆X₁₅⁶⁾, 圧力制御の例としてYbNiX₃ (X' = Si, Ge)⁷⁾の結果について紹介する。

2. 光電子分光・X線発光分光

Fig. 2(a)に光電子分光(PES)の概念図を示す。物質に光を照射し、光電効果で放出された光電子の運動エネルギー(E_K)と強度を測定すると、状態密度(DOS)に相当するものが得られる。固体の場合、結合エネルギー(E_B)の基準はフェルミ準位(E_F)で、エネルギー保存則から、 $h\nu = E_B + E_K + \phi$ である($h\nu$: 入射光エネルギー, $\phi = E_V - E_F$: 仕事関数, E_V : 真空準位)。本稿で紹介するPESに用いた $h\nu$ は182 eV(真空紫外域), 800 eV(軟X線域), 6 keV(硬X線域)で、以下それぞれ、VUV PES, SX PES, HAX PESと書くことにする。 $h\nu$ により光電子の脱出深度 λ が異なり、VUV PES ($\lambda \sim 5$ Å)では表面近傍、HAX PES ($\lambda \sim 50$ Å)ではバルク内部、SX PES ($\lambda \sim 15$ Å)ではその中間の電子状態を反映したスペクトルが得られる。ここでの λ の値は大まかな目安で、物質に依

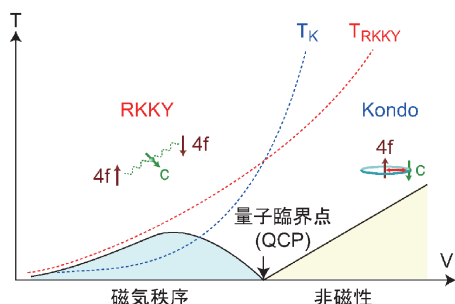


Fig. 1 (Color online) Doniach phase diagram describing the ground state determined by competition between the RKKY interaction and Kondo effect.

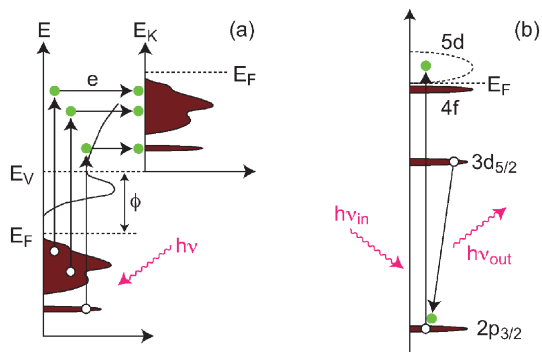


Fig. 2 (Color online) Schematic diagrams of (a) PES and (b) Yb $L\alpha_1$ XES at Yb L_3 edge.

存する。**Fig. 2(b)**は Yb L_3 吸収端における Yb $L\alpha_1$ XES の概念図である。Yb $2p_{3/2}$ (L_3) 準位に相当する $h\nu_{in} \sim 8940$ eV の光を入射すると、 $2p_{3/2}$ 電子が $5d$ 非占有軌道へ励起される (ここまでが Yb L_3 吸収分光 (XAS))。その後、 $3d_{5/2}$ 電子が $2p_{3/2}$ 正孔に遷移し、余剰エネルギーを光 ($L\alpha_1$ 蛍光; $h\nu_{out} = 7416$ eV) として放出する。この光を分光検出するのが Yb $L\alpha_1$ XES である⁸⁾。

以下、先に述べた Yb 化合物の結果について述べていく。VUV PES は広島大学放射光科学研究センター HiSOR、その他の測定は SPring-8 で行った。測定場所は Figure Caption に示す。

3. YbInCu₄

YbInCu₄ は $T_V = 42$ K で価数相転移 (Yb 価数 (平均価数) の急峻な変化に伴い他の物性も変化する) を示す物質である⁹⁻¹¹⁾。高温相での結晶構造は立方晶 ($F\bar{4}3m$) で、温度を下げると格子定数が T_V で急増する。この急増はイオン半径の大きい Yb²⁺ 成分の増加を反映しており、Yb L_3 XAS から、Yb 価数が 2.9 (高温相)、2.8 (低温相) と見積もられている¹⁰⁾。高温相での磁化率は Curie-Weiss 則に従うが、 T_V で急減して一定となる。近藤温度は $T_K \sim 25$ K (高温相)、 ~ 400 K (低温相) と見積もられており¹²⁾、低温相で c - f 混成が大きくなることを示している (T_K が高いほど c - f 混成が大きい)。転移点での構造変化はないと考えられてきたが、最近、正方晶 ($I\bar{4}m2$) への変化が見いだされた¹³⁾。

高分解能条件下での YbInCu₄ に対する PES は、最初に Reinert *et al.* によって行われた¹⁴⁾。彼らは、 $h\nu = 43$ eV で価電子帯 VUV PES スペクトルを測定し、Yb²⁺、Yb³⁺ $4f$ ピークの強度比から Yb 価数の温度変化を詳しく調べた (Yb²⁺ $4f$ ピークは E_F 直下 ($4f_{7/2}$) と $E_B = 1.35$ eV ($4f_{5/2}$)、Yb³⁺ $4f$ ピークは $6 \sim 12$ eV に多重項構造として現れる (**Fig. 8(b)** 参照))。得られた Yb 価数 (**Fig. 4**) は 2.8 (150 K)、2.57 (10 K) で、先の 2.9、2.8 と比較して

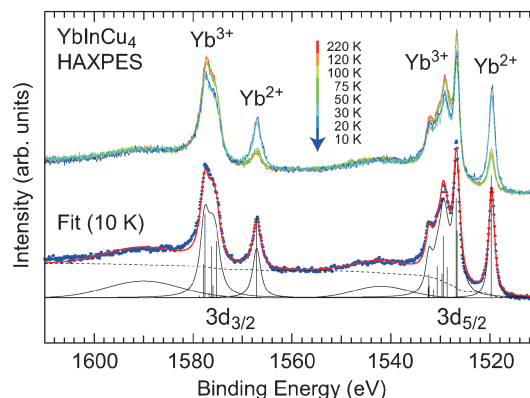


Fig. 3 (Color online) Temperature dependence of Yb $3d$ HAXPES spectra of YbInCu₄ measured at $h\nu = 6$ keV (SPring-8 BL29XU) and fit for the Yb $3d$ HAXPES spectrum at 10 K. (Ref. 2)

2 価に近い。また変化も急峻ではなく連続的である。Reinert *et al.* は、VUV PES スペクトル ($\lambda \sim 5$ Å) は、最表面とバルク内部の間の subsurface 領域を観測しており、その領域での Yb 価数がバルクの状況と異なっているためとした。subsurface 領域での Yb 価数は表面に近い場合 2 価よりとなる (最表面での Yb 価数は 2 価になることが多い)。また、歪みなどにより転移点の異なる相が混在していて、平均すると緩やかに価数が変化するようにみえるのである。

そこで我々は、よりバルク内部の情報を得るために、 $h\nu = 800$ eV で価電子帯 SXPES スペクトル ($\lambda \sim 15$ Å) を測定したところ、 T_V 前後の 50 K と 40 K の間で、Yb²⁺、Yb³⁺ $4f$ ピーク強度に目立った増 (Yb²⁺) 減 (Yb³⁺) が観測された¹⁾。見積もられる Yb 価数 (**Fig. 4**) も 3 価に近くなる。そうすると、 $h\nu$ をさらに高くするのは、全く自然な発想である。SXPES 実施後まもなく SPring-8 で HAXPES の試みが始まり¹⁵⁾、初期に測定 ($h\nu = 6$ keV; $\lambda \sim 50$ Å) の機会を得た。**Fig. 3** に Yb $3d$ 内殻 HAXPES スペクトルの温度変化を示す²⁾。縦軸が光電子強度、横軸が E_B を表す。スペクトルは $3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$ 領域に分かれ、さらに Yb²⁺、Yb³⁺ 成分に明瞭に分離する。1520、1567 eV のピークが Yb²⁺ $3d$ 、1524~1534、1572~1582 eV の構造が Yb³⁺ $3d$ による多重項構造である。Yb³⁺ $3d$ 多重項は、 $3d$ 光電子放出後に生じた $3d$ 正孔と Yb³⁺ $4f$ 正孔間の Coulomb 相互作用の異方性による。 T_V 前後の 50 K と 30 K の間で Yb²⁺ (Yb³⁺) 成分が急増 (急減) しており、急峻な価数相転移がとらえられている。1540、1590 eV の幅の広い構造は、Yb³⁺ $3d$ 励起にともなう、プラズモンサテライトと呼ばれるものである。

Yb 価数は、Yb²⁺、Yb³⁺ 成分の強度比から見積もられるが、プラズモンによる寄与を除くために、スペクトルの fit を行った。Yb²⁺ 成分は単一線スペクトル、Yb³⁺ 成分は原子多重項計算より得られた線スペクトルをローレンツ

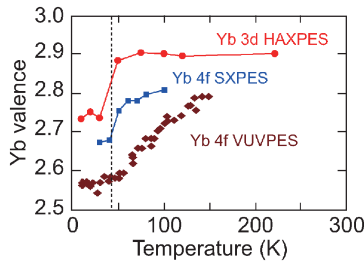


Fig. 4 (Color online) Temperature dependences of Yb valences estimated from Yb 4f VUVPEs (Ref. 14), Yb 4f SXPES (Ref. 1) and Yb 3d HAXPES spectra (Ref. 2).

関数で寿命幅をつけたもの、プラズモンはガウス関数を用い、2次電子（固体中で非弾性散乱を受けた後に放出された光電子）によるバックグラウンドは Shirley 法¹⁶⁾で見積もっている。装置の分解能はガウス関数による畳み込みで考慮した。得られた Yb 価数を、Yb 4f VUVPEs¹⁴⁾、Yb 4f SXPES¹⁾の結果とともに **Fig. 4** に示す。VUVPEs→SXPES→HAXPES となるに従って Yb 価数は 3 価に近づく変化も急峻になっていく。Yb 3d HAXPES から得られた Yb 価数は高温相で 2.90、低温相で 2.74 である。Yb 3d スペクトルは Yb²⁺、Yb³⁺ 成分が明瞭に分離しており、解析もほぼ自明で、Yb 価数の直接評価に適しているといえる。

ところで、 T_V 以下で Yb 価数が 2 価側にシフトするのなら、Yb 4f に電子がどこから移動しているはずである。そこで伝導電子の情報を得るために Cu に注目した³⁾。**Fig. 5(a)** は、150、20 K における Cu 2p_{3/2} XAS スペクトルで、縦軸が吸収強度、横軸が $h\nu$ を表す。スペクトル形状は大まかに Cu 3d 非占有状態を反映しており、価数転移に伴う温度変化が観測されている。 $h\nu=934.4$ eV の主ピークが 20 K で 0.1 eV 高エネルギー側にシフトし、933.2 eV に肩構造が出現している。一方、Cu 2p_{3/2} HAXPES スペクトル (**Fig. 5(b)**) は、 T_V 以下で 40 meV 浅い側（低結合エネルギー側）にシフトする。In 3d_{5/2} ピークも同様のシフトを示すことから、伝導電子による DOS (*c*-DOS) 中で E_F の位置が変わり相対的にシフトしたと考えられる。

結果から T_V において **Fig. 6** に示すような電子状態の変化が生じていると考えられる。縦軸がエネルギー、その右側が *c*-DOS を表す。ここでは *c*-DOS の変化だけに注目することにし、左側の Yb 4f DOS は省略した (**Fig. 9** 参照)。バンド計算によれば¹⁷⁾、YbInCu₄ には *c*-DOS の小さい領域が存在し、 E_F はその領域内に位置している。左図はこの状況を表しており、これを高温相と考える。温度が下がり T_V 以下になると、伝導電子が Yb³⁺ 4f 軌道に移動して Yb 価数が 2 価に近づくとともに、伝導電子が失われた分、 E_F が *c*-DOS の大きい領域へシフトする。このシフトが、Cu 2p_{3/2} XAS ピークと Cu 2p_{3/2} HAXPES ピー

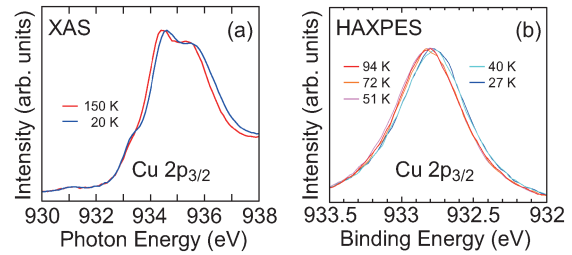


Fig. 5 (Color online) Temperature dependences of (a) Cu 2p_{3/2} XAS spectra (SPring-8 BL23SU) and (b) Cu 2p_{3/2} HAXPES spectra measured at $h\nu=6$ keV (SPring-8 BL15XU). (Ref. 3)

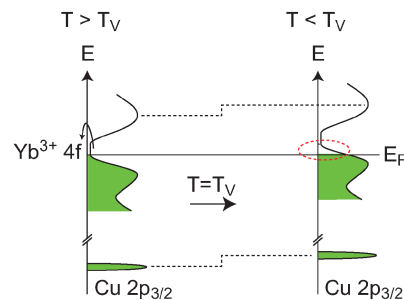


Fig. 6 (Color online) Electronic model of the valence transition in YbInCu₄. (Ref. 3)

クのシフトとして観測されていると考えられる。また E_F のシフトにより新たに生じた非占有状態（図中の丸破線）が、XAS スペクトルの肩構造に対応する。低温相では E_F 上の *c*-DOS が増加するため *c*-*f* 混成が大きくなり、近藤温度が $T_K \sim 25$ K から ~ 400 K へ上昇する。この描像は最初に Figueroa *et al.* により議論されたが¹⁸⁾、最近の Yb L₃ 吸収端での共鳴非弾性散乱実験でも、この描像を支持する結果が得られている¹⁹⁾。

4. YbNi₃X₉ (X=Al, Ga)

YbNi₃X₉ (X=Al, Ga) は 10 年弱前に名古屋工業大学の S. Ohara によって発見された^{20,21)}。この系の特徴は、結晶構造が同じで X が同族元素にもかかわらず、Doniach 相図 (**Fig. 1**) において、QCP をはさみ両極に位置することである。YbNi₃Al₉ の磁化率は 10 ~ 100 K で Curie-Weiss 則に従い、3.4 K 以下で磁気秩序を示す。一方、YbNi₃Ga₉ の磁化率は $T^* \sim 250$ K で緩やかな極大を示し、50 K 以下ではほぼ一定となり、磁気秩序をもたない。このことから、YbNi₃Al₉ は **Fig. 1** において QCP の左側、YbNi₃Ga₉ は右側に位置しており、YbNi₃Ga₉ の方が *c*-*f* 混成が大きいたことが分かる。実際 *c*-*f* 混成の程度を反映する近藤温度は、YbNi₃Al₉ で $T_K=2.7$ K、YbNi₃Ga₉ で $T_K=570$ K と見積もられている²¹⁾。結晶構造は三方晶 (*R*32) で、空間反転対称性を持たないキラル物質である²²⁾。ハニカム構造の Yb₂X₃ 層と、三角格子の Ni 層、X 層が、

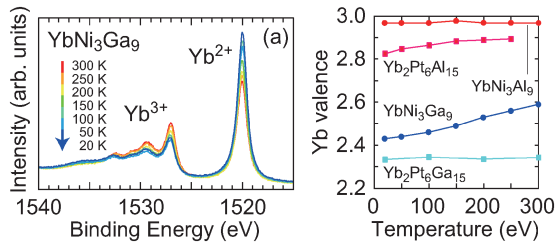


Fig. 7 (Color online) (a) Temperature dependence of Yb $3d_{5/2}$ HAXPES spectra of YbNi_3Ga_9 measured at $h\nu=6$ keV (SPring-8 BL15XU). (Ref. 5) (b) Temperature dependences of Yb valences of YbNi_3X_9 (Ref. 5) and $\text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{X}_{15}$ (Ref. 6) estimated from Yb $3d$ HAXPES spectra.

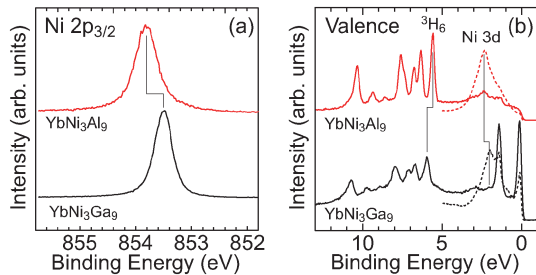


Fig. 8 (Color online) (a) $\text{Ni } 2p_{3/2}$ and (b) valence-band HAXPES spectra of YbNi_3X_9 measured at $h\nu=6$ keV (SPring-8 BL15XU). Dashed lines in (b) are VUV PES spectra measured at $h\nu=182$ eV (HiSOR BL-1). (Ref. 5)

$(\text{X-Ni-X})-\text{Yb}_2\text{X}_3-(\text{X-Ni-X})-\text{X}-(\text{X-Ni-X})-\text{Yb}_2\text{X}_3-(\text{X-Ni-X})-\text{X}-(\text{X-Ni-X}) \dots$ のように積層している。

Fig. 7 (a) に YbNi_3Ga_9 の Yb $3d_{5/2}$ HAXPES スペクトルを示す。 Yb^{2+} 、 Yb^{3+} 成分ともに観測され両者が混在する。降温とともに Yb^{2+} (Yb^{3+}) ピークが増大 (減少) し、Yb 価数が 2 価に近づくのが分かる。このような温度変化は他の価数揺動系でも一般にみられ、 $\sim 2 T_K$ から $\sim 0.3 T_K$ あたりにかけて変化が大きくなる²³⁾。 Yb^{2+} ピークがある程度の強度をもてば、わずかな価数変化でも検出できるのが、Yb $3d$ HAXPES の強力な点である。得られた YbNi_3X_9 の Yb 価数を **Fig. 7 (b)** に示す。 YbNi_3Al_9 の Yb 価数は温度によらずほぼ 3 価、 YbNi_3Ga_9 では 300 K で 2.59、降温とともに減少し、20 K で 2.43 となる。なお、 $E_B \sim 1536$ eV の構造は $\text{Yb}^{2+} 3d_{5/2}$ 励起にともなうプラズモンサテライトである。

Figs. 8 (a), 8 (b) は YbNi_3X_9 の $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 、価電子帯 HAXPES スペクトル (実線) である。 YbNi_3Ga_9 の $\text{Ni } 2p_{3/2}$ ピークは YbNi_3Al_9 より 0.3 eV 浅い側に位置している。 YbNi_3Ga_9 の価電子帯スペクトルには、Yb 価数を反映して、 E_F 近傍の 2 本の $\text{Yb}^{2+} 4f$ ピークと、5~12 eV の $\text{Yb}^{3+} 4f$ 多重項が観測され、 YbNi_3Al_9 では後者だけが現れる。 YbNi_3Ga_9 の $\text{Yb}^{3+} 4f$ は YbNi_3Al_9 より 0.4 eV 深くなる。 $E_B \sim 2$ eV の小さなピークは $\text{Ni } 3d$ によるもので、イオン化断面積が大きくなる $h\nu=182$ eV で測定した VUV PES

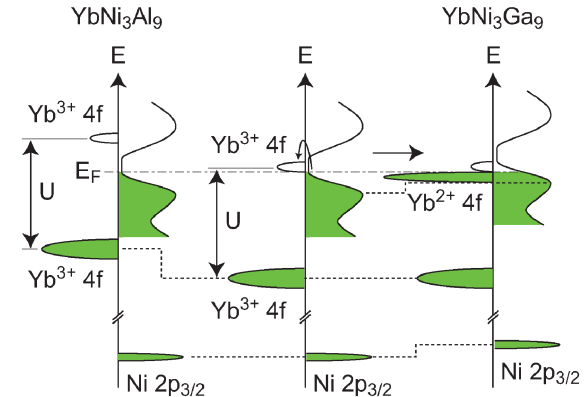


Fig. 9 (Color online) Electronic model of YbNi_3X_9 . (Ref. 5)

スペクトル (破線) では明瞭に観測され、 YbNi_3Ga_9 で浅くなるのが分かる。 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ ピークの傾向と同じであることから、 c -DOS 中での E_F のシフトによるものと考えられる。 $\text{Ni } 3d$ ピークは E_F 側へ裾を引いているので、 YbNi_3Ga_9 で E_F 上の $\text{Ni } 3d$ DOS が増加し、 c - f 混成が大きくなって T_K が上昇したと考えられる。

以上の結果は YbInCu_4 のものと酷似している。すなわち、 YbNi_3Al_9 が YbInCu_4 の高温相に、 YbNi_3Ga_9 が低温相に対応する。Yb 価数は、 YbNi_3Al_9 、 YbInCu_4 の高温相では 3 価に近く、 YbNi_3Ga_9 、 YbInCu_4 の低温相で 2 価側にシフトする。 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ピークも後者で浅くなる。また、先にはふれなかったが、 YbInCu_4 の $\text{Yb}^{3+} 4f$ ピークも、低温相で 60 meV 深くなり¹⁾、 T_K も同じ傾向を示す。従って、**Fig. 6** と似た状況が YbNi_3X_9 にもあてはまる。

Fig. 9 に YbNi_3X_9 の電子モデルを示す。 c -DOS に加え、Yb $4f$ DOS もエネルギー軸の左に示した。 YbNi_3Al_9 の Yb 価数は 3 価に近いので、 $\text{Yb}^{3+} 4f$ 空準位は E_F より上にあり、 $\text{Yb}^{3+} 4f$ 占有準位は、 $4f$ 電子間の Coulomb 斥力 U だけ離れた位置にある。簡単のため多重項分裂を無視して 1 本のピークとした。 $4f$ 電子の局在性から U は X にほとんど依存しないと考えられるので、 $\text{Yb}^{3+} 4f$ 多重項のシフトは、 YbNi_3Ga_9 で $\text{Yb}^{3+} 4f$ 空準位が E_F に近づいたことを示唆している。 E_F に近づいた $\text{Yb}^{3+} 4f$ 空準位に伝導電子が移動し、 c -DOS 中の E_F がシフトしたことで、相対的に $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Ni } 3d$ ピークが浅くなる。また、 E_F 上の c -DOS (主に $\text{Ni } 3d$ DOS と考えている) が増加し、 c - f 混成が大きくなって T_K が上昇する。伝導電子の移動により Yb^{2+} 成分が増加し、 E_F 直下に Yb^{2+} ピークが現れる。以上のように、図のモデルは YbNi_3X_9 の実験結果を定性的に説明している。

5. $\text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{X}_{15}$ ($\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$)

YbNi_3Al_9 と YbNi_3Ga_9 の違いは、 E_F 上での $\text{Ni } 3d$ DOS

の違いによると考えた。そこで Ni と同族の Pt (5d) を含む Yb₂Pt₆X₁₅ に対して同様の測定を行った。Yb₂Pt₆X₁₅ は YbNi₃X₉ と類似の結晶構造をもち、Yb₂X₃ 層、Pt 層、X 層が、(X-Pt-X)-Yb₂X₃-(X-Pt-X)-(X-Pt-X)-Yb₂X₃-(X-Pt-X)-(X-Pt-X) ... のように積層している。YbNi₃X₉ との違いは (X-Ni/Pt-X) 間の X 層の有無だけで、Yb 周りの環境はほとんど同じである。Yb₂Pt₆X₁₅ は磁気秩序をもたず、Doniach 相図 (Fig. 1) では両者とも QCP の右側に位置するが、近藤温度は $T_K = 64$ K (Yb₂Pt₆Al₁₅)²⁴⁾, $T_K \sim 2100$ K (Yb₂Pt₆Ga₁₅)⁶⁾ と見積もられており、YbNi₃X₉ と同様、Yb₂Pt₆Ga₁₅ の方が *c-f* 混成が大きく (T_K が高いほど *c-f* 混成が大きい)、相図の右側にある。同じ X では T_K (Yb₂Pt₆X₁₅) > T_K (YbNi₃X₉) で、Yb₂Pt₆X₁₅ の方が *c-f* 混成が大きい。Yb 3d HAXPES スペクトルから見積もられた 300 K での Yb 価数は Yb₂Pt₆Al₁₅ で 2.89, Yb₂Pt₆Ga₁₅ で 2.34 であった (Fig. 7(b))。Yb 価数の温度変化は、YbNi₃X₉ とは逆に、Yb₂Pt₆Al₁₅ のほうでみられた。これは、先にふれたように、温度変化が $\sim 2 T_K$ から $\sim 0.3 T_K$ あたりにかけて大きくなる²³⁾ ことから理解できる。

Fig. 10(a) に Yb₂Pt₆X₁₅ の価電子帯 HAXPES スペクトルを示す。E_B \sim 5 eV の Pt 5d ピークは Yb₂Pt₆Ga₁₅ で浅くなっている (Pt 4f 内殻ピークも同様な傾向を示す)。Yb₂Pt₆Al₁₅ の Pt 5d ピークの裾の縦線で示した構造が Yb³⁺ 4f 多重項であり、Yb₂Pt₆Ga₁₅ ではほとんど観測されない。Yb³⁺ 4f は Yb 4d-4f 吸収エネルギーにあたる $h\nu = 182$ eV で測定すると、共鳴現象により強調して観測される (Fig. 10(b))。また、イオン化断面積が小さいため Pt 5d ピークはほとんど観測されない。そのため、最も浅い Yb³⁺ 4f 多重項である ³H₆ ピークが明瞭になり、Yb₂Pt₆Ga₁₅ で深くなっているのが分かる。以上のスペクトル変化は YbNi₃X₉ のものと同様で、Fig. 9 の電子モデルが適用できる。

次に Yb₂Pt₆X₁₅ と YbNi₃X₉ を比較しよう。先にふれたように、*c-f* 混成は Yb₂Pt₆X₁₅ の方が大きい。YbNi₃X₉ では、Ni 3d ピークが YbNi₃Ga₉ で E_F 側にあるため、E_F 上の Ni 3d DOS が増加して T_K が上昇すると考えた。このことから、Pt 5d ピークは Ni 3d ピークよりも E_F 側にあり、E_F 上では Ni 3d DOS よりも Pt 5d DOS が大きくなっていると期待される。しかし Fig. 10(a) から分かるように測定結果は逆である。

Pt 5d の波動関数は、Ni 3d の波動関数よりも広がっているため、Pt 5d のバンド幅の方が広い。そうすると、E_F に向かって Ni 3d よりも大きく裾をひいていて、結果的に E_F 上で Pt 5d DOS の方が大きくなっていると考えられる。この状況を Fig. 11 に示した。左から順に T_K が高くなる (YbNi₃Al₉; $T_K = 2.7$ K \rightarrow Yb₂Pt₆Al₁₅; $T_K = 64$ K \rightarrow YbNi₃Ga₉; $T_K = 570$ K \rightarrow Yb₂Pt₆Ga₁₅; $T_K \sim 2100$ K)。E_F 上の Ni 3d DOS, Pt 5d DOS はこの順で大きくなり、これが T_K に反映されていると考えられる。ちなみにパッカー

Fig. 10 (Color online) Valence-band (a) HAXPES ($h\nu = 6$ keV; SPring-8 BL15XU) and (b) VUV PES ($h\nu = 182$ eV; HISOR BL-7) spectra of Yb₂Pt₆X₁₅. (Ref. 6)

Fig. 11 (Color online) Schematic Ni 3d DOS of YbNi₃X₉ and Pt 5d DOS of Yb₂Pt₆X₁₅.

ジを用いたバンド計算 (elk code²⁵⁾、GGA (一般化勾配近似) による DFT (密度汎関数理論) 計算) ではこの状況が定性的に再現される。今後の専門家による理論計算を期待する。実際の DOS の形状は複雑であろうが、単純にはこのような描像でよいと考えている。Yb³⁺ 4f 多重項のピーク位置と Yb 価数も、 T_K に従って系統的な変化を示す。³H₆ ピーク位置は上で示した順番で 5.5 \rightarrow 5.8 \rightarrow 6.0 \rightarrow 6.6 eV のようにシフトし、Yb³⁺ 4f 空準位が E_F に近くなる結果、300 K での Yb 価数が 2.97 \rightarrow 2.89 \rightarrow 2.59 \rightarrow 2.34 のように 2 価に近づくと考えられる。

6. YbNiX₃ (X' = Si, Ge)

一般に Yb 化合物に圧力をかけると、Doniach 相図 (Fig. 1) を左に移動する。従って近藤効果が優勢な非磁性の Yb 化合物を加圧すれば、QCP を通過して磁気秩序を示す可能性がある。磁気秩序相に入るときの Yb 価数の変化が興味の対象である。ここでは、YbNiX₃ (X' = Si, Ge) の結果⁷⁾ について紹介する。

YbNiGe₃ は常圧下で非磁性であり、磁化率²⁶⁾ から $T_K \sim 900$ K 程度である。電気抵抗率の圧力依存性から、 $P_c \sim 8$ GPa で QCP に達すると示唆されている²⁷⁾。高圧下での PES は現在のところ実質的に不可能であり、高圧下での Yb 価数の決定は、X 線を検出する Yb L α_1 XES に頼らなければならない (Fig. 2(b))。加圧に用いる DAC の Be ガスケットを X 線が透過して試料室に出入する。実験の詳

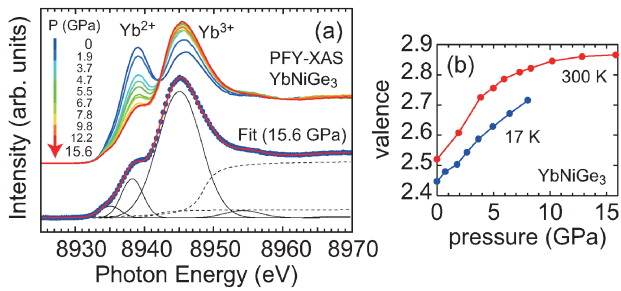


Fig. 12 (Color online) (a) Pressure dependence of Yb L_3 PFY-XAS spectra of YbNiGe₃ measured at 300 K (SPRING-8 BL12XU) and fit for the spectrum at 15.6 GPa. (b) Pressure dependences of Yb valences of YbNiGe₃ at 300 and 17 K estimated from Yb L_3 PFY-XAS spectra. (Ref. 7)

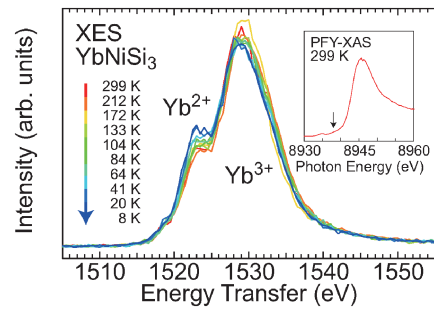


Fig. 13 (Color online) Temperature dependence of Yb L_{α_1} XES spectra of YbNiSi₃ measured at $h\nu_{in} = 8938$ eV (SPRING-8 BL12XU). Inset shows Yb L_3 PFY-XAS spectrum at 299 K. (Ref. 7)

細は文献⁸⁾のとおりである。

Fig. 12 (a) は、300 K で測定した YbNiGe₃ の Yb L_3 PFY-XAS スペクトルの圧力変化である。縦軸は Yb L_{α_1} 蛍光強度であり (**Fig. 2 (b)**), 吸収強度を反映する。全発光強度ではなく、 L_{α_1} 蛍光だけを検出しているため (L_{α_1} 部分蛍光収量法), PFY-XAS と呼ばれる。通常の透過法や、試料電流を測定する全電子収量法と比較して、エネルギー分解能の点で優れている²⁸⁾。透過法、全電子収量法による Yb L_3 XAS スペクトルの分解能は $2p_{3/2}$ 正孔の寿命で決まるが、PFY-XAS の場合は $3d_{5/2}$ 正孔の寿命で決まり、後者の方が寿命が長いからである。

$h\nu_{in} = 8939$ eV (8946 eV) のピークが Yb²⁺ (Yb³⁺) によるものであり、圧力とともに Yb²⁺ (Yb³⁺) 成分が減少 (増大) し、Yb 価数が 3 価側にシフトする様子が分かる。定性的には、圧力により格子が縮むので、Yb がイオン半径の小さい Yb³⁺ の状態を好むためである。Yb²⁺, Yb³⁺ ピークの強度比が Yb 価数を与えるが、解析は Yb 3d HAXPES に比べるとやや複雑である。図の下段に示すように、fit には、Yb²⁺, Yb³⁺ ピークの他にいくつか成分が必要である。8935 eV の小さなピークは $2p-4f$ 四極子遷移による構造である。破線で示した arctan 型の曲線は、Yb²⁺, Yb³⁺ $2p_{3/2}$ から連続準位への吸収によるもの (エッジジャンプ) である。立ち上がりのエネルギー差と強度比は、Yb²⁺, Yb³⁺ ピークのものとも一致させている。8955, 8965 eV の幅の広いピークは、Yb 周りの局所構造を反映する EXAFS (広域 X 線微細構造) を fit するために加えた。

Fig. 12 (b) に得られた Yb 価数の圧力変化を示す。0 GPa での Yb 価数は、300 K で 2.52, 17 K で 2.45 で、Yb 3d HAXPES による値 (2.48 (300 K), 2.41 (20 K))²⁹⁾ と概ね一致する。圧力とともに Yb 価数は 3 価に向かって急増するが、 P_c を境に Yb 価数の圧力依存性が小さくなる。このような傾向は、YbCu₂Si₂³⁰⁾ や YbCuAl³¹⁾ においてもみられており、 $P_c \sim 8$ GPa 近傍でみられる共通のふるまいかもしれない。ただし、これらの系が 2.9 価を超えて圧力

変化が小さくなるのに対し、YbNiGe₃ では 2.9 より小さい価数で飽和するようにみえる。QCP は $T = 0$ K にあるので低温での測定が望ましいが、17 K の測定では残念ながら $P_c \sim 8$ GPa で DAC のダイヤモンドが破損し、その後測定のお機会がなかった。低温において、 P_c での Yb 価数の有無や $P > P_c$ での Yb 価数の不変性などが興味の対象である。

Fig. 12 (a) は、Yb L_{α_1} 蛍光を分光検出している意味では XES だが、 $h\nu_{out}$ 固定で $h\nu_{in}$ をスキャンしており、実質的には XAS スペクトルである。XES では $h\nu_{in}$ 固定で $h\nu_{out}$ をスキャンする。XES スペクトルにも Yb²⁺, Yb³⁺ 成分が観測されるが、PFY-XAS スペクトルの Yb²⁺ ピークの $h\nu_{in} \sim 8938$ eV で測定すると Yb²⁺ 成分が強調して観測される。**Fig. 13** は $h\nu_{in} = 8938$ eV で測定した YbNiSi₃ の XES スペクトルであり、横軸は移動エネルギー $\Delta h\nu = h\nu_{in} - h\nu_{out}$ を表す。PFY-XAS スペクトル (挿入図) には Yb²⁺ ピークはほとんど観測されず Yb 価数は ~ 3 価だが、XES スペクトルには、 $\Delta h\nu = 1523$ eV に Yb²⁺ 成分が明瞭に観測される。また、降温とともにピーク強度が減少し、 ~ 3 価の系であっても価数揺動系のように降温とともに 2 価に近づく傾向にあることが分かる。Yb²⁺, Yb³⁺ 成分の強度比がそのまま Yb 価数を与えるわけではないが、 ~ 3 価の系でこのようなわずかな変化を、Yb 3d HAXPES で検出するのは困難である。なお、常圧下での YbInCu₄ に対する Yb L_3 PFY-XAS, Yb L_{α_1} XES に関しては、Dallera *et al.* による先駆的研究がある³²⁾。ここで述べた特長を活かし、価数相転移に伴う急峻なスペクトル変化を観測している。

7. おわりに

以上、Yb 化合物 YbInCu₄, YbNi₃X₉, Yb₂Pt₆X₁₅, YbNiX₃' の PES, XES の結果について述べてきた。最後に共鳴 HAXPES に関するコメントを述べて本稿を終える。HAXPES で用いる数 keV 領域は、希土類元素の L_3 吸収

端にあたる (Ce; ~ 5.7 keV, Yb; ~ 8.9 keV)。 $h\nu$ を L_3 吸収端近傍でスキャンしながら HAXPES を行うと、 L_3 吸収に伴う共鳴現象により光電子放出強度が増大する。このような共鳴 HAXPES の試みが SPring-8 で始まっている³³⁾。20年程前に CeRh₃ の Ce L_3 吸収端近傍での Ce $3d$ 共鳴 HAXPES の結果が報告されている³⁴⁾。Ce $3d$ スペクトル中に観測される $4f^0$, $4f^1$, $4f^2$ 状態に起因したピーク強度の $h\nu$ 依存性が、Ce $4f$ 電子と伝導電子の間の Coulomb 斥力 U_{fc} の見積りに有用であることが指摘されているが、以降進展がみられなかった。 U_{fc} は価数転移に本質的な役割を果たすことが知られている³⁵⁾。YbRh₂Si₂³⁶⁾ や Yb 系で初の超伝導体 β -YbAlB₄³⁷⁾ でみられる量子臨界現象は、Doniach 相図 (Fig. 1) に代表されるような磁気的なものではなく価数揺らぎが起源とされ³⁵⁾、実験、理論両面から研究が進行中である。これらの現象を説明する相図は U_{fc} を軸としている。共鳴 HAXPES の今後の進展に期待したい。

謝辞

YbInCu₄ は平岡耕一氏 (愛媛大学), YbNi₃X₉, Yb₂Pt₆X₁₅ は大原繁男氏 (名古屋工業大学), YbNiX₃ は Markos A. Avila 氏 (ABC 連邦大学 (ブラジル)), 高島敏郎氏 (広島大学) との共同研究である。貴重な試料の育成と、結果に関して多くのご指導を頂いた。ここに深く感謝する。また、実験・解析に携わり、本稿の内容で学位を取得した内海有希氏 (現物理研究所 (クロアチア)), Awabai-keki Rousuli 氏 (現清華大学 (中国)) に感謝する。圧力依存 XES に関しては全面的に山岡人志氏 (RIKEN) にお世話になった。紙面の都合でお名前を挙げることはできないが、支援頂いた実験ステーション担当者の全ての方に感謝する。HAXPES の共同研究者である三村功次郎氏 (大阪府立大学) には、原稿に対して貴重なコメントを頂いた。最後に、長年にわたってご指導頂いた谷口雅樹氏 (広島大学) に、この場を借りて深く感謝する。

参考文献

- 1) H. Sato *et al.*: Phys. Rev. B **69**, 165101 (2004).
- 2) H. Sato *et al.*: Phys. Rev. Lett. **93**, 246404 (2004).
- 3) Y. Utsumi *et al.*: Phys. Rev. B **84**, 115143 (2011).
- 4) S. Doniach: Physica B+C **91**, 231 (1977).
- 5) Y. Utsumi *et al.*: Phys. Rev. B **86**, 115114 (2012).

- 6) A. Rousuli *et al.*: Phys. Rev. B **96**, 045117 (2017).
- 7) H. Sato *et al.*: Phys. Rev. B **89**, 045112 (2014).
- 8) 山岡人志, I. Jarrige: 放射光 **24**, 53 (2011).
- 9) I. Felner and I. Nowik: Phys. Rev. B **33**, 617 (1986).
- 10) I. Felner *et al.*: Phys. Rev. B **35**, 6956 (1987).
- 11) K. Kojima *et al.*: J. Magn. Magn. Mater. **81**, 267 (1989).
- 12) A. L. Cornelius *et al.*: Phys. Rev. B **56**, 7993 (1997).
- 13) S. Tsutsui *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 063602 (2016).
- 14) F. Reinert *et al.*: Phys. Rev. B **58**, 12808 (1998).
- 15) 高田恭孝: 放射光 **17**, 66 (2004).
- 16) D. A. Shirley: Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- 17) K. Takegahara and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3299 (1990).
- 18) E. Figueroa *et al.*: Solid State Commun. **106**, 347 (1998).
- 19) I. Jarrige *et al.*: Phys. Rev. Lett. **114**, 126401 (2015).
- 20) S. Ohara *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **273**, 012048 (2011).
- 21) T. Yamashita *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 034705 (2012).
- 22) S. Ohara *et al.*: JPS Conf. Proc. **3**, 017016 (2014).
- 23) L. H. Tjeng *et al.*: Phys. Rev. Lett. **71**, 1419 (1993).
- 24) M. Deppe *et al.*: New J. Phys. **10**, 093017 (2008).
- 25) <http://elk.sourceforge.net/>; Y. Zhang and W. Yang: Phys. Rev. Lett. **80**, 890 (1998).
- 26) E. D. Mun *et al.*: J. Magn. Magn. Mater. **322**, 3257 (2010).
- 27) K. Umeo *et al.*: Phys. Status Solidi B **247**, 751 (2010).
- 28) K. Hämäläinen *et al.*: Phys. Rev. Lett. **67**, 2850 (1991).
- 29) H. Sato *et al.*: Phys. Stat. Solidi **C12**, 620 (2015).
- 30) A. Fernandez-Pañella *et al.*: Phys. Rev. B **86**, 125104 (2012).
- 31) H. Yamaoka *et al.*: Phys. Rev. B **87**, 205120 (2013).
- 32) C. Dallera *et al.*: Phys. Rev. Lett. **88**, 196403 (2002).
- 33) SPring-8 パートナーユーザー課題「強相関電子系における量子臨界現象解明のための共鳴硬 X線光電子分光および共鳴発光分光の複合計測技術の構築」代表: 三村功次郎 (大阪府立大学).
- 34) H. Ogasawara *et al.*: Phys. Rev. B **62**, 7970 (2000).
- 35) 渡辺真仁, 三宅和正: 固体物理 **47**, 511 (2012).
- 36) O. Trovarelli *et al.*: Phys. Rev. Lett. **85**, 626 (2000).
- 37) S. Nakatsuji *et al.*: Nature Phys. **4**, 603 (2008).

著者紹介

佐藤 仁

広島大学放射光科学研究センター 准教授

E-mail: jinjin@hiroshima-u.ac.jp

専門: 放射光物性, 強相関電子系

【略歴】

1992年5月広島大学大学院理学研究科博士課程後期中退。同年6月広島大学理学部助手。1996年10月博士(理学)。同大学院理学研究科助手, 同放射光科学研究センター助教授を経て, 2007年4月より現職。

Photoemission and X-ray emission spectroscopy on Yb-based compounds

Hitoshi SATO Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, Kagamiyama 2-313, Higashi-Hiroshima 739-0046, Japan

Abstract Rare-earth compounds with $4f$ electrons exhibit a wide variety of physical properties such as the Kondo effect, RKKY interaction and valence fluctuation due to interaction between the localized $4f$ electrons and itinerant conduction electrons. Yb with one $4f$ hole is the most simple system among the $4f$ electron systems as well as Ce with one $4f$ electron. In this article, we will introduce our photoemission and X-ray emission spectroscopy results of several Yb-based compounds.