

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26800191

研究課題名（和文）放射光を用いた角度分解光電子分光による希土類化合物の混成効果の定量評価

研究課題名（英文）Quantitative determination of hybridization effect in rare-earth compounds by synchrotron radiation angle-resolved photoemission spectroscopy

研究代表者

安齋 太陽 (Hiroaki, Anzai)

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：90609736

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：希土類化合物 EuPtP、EuNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub>、YbInCu<sub>4</sub> について放射光を用いた角度分解光電子分光実験を行った。フェルミ準位近傍の電子状態を精密に観測したところ、局在的な 4f 電子と遍歴的な伝導電子に由来するバンドの交点で、ギャップが形成されることが判明した。そのバンド分散の形状は、周期的アンダーソン・モデルを用いて再現された。今回見出した混成効果が、当該物質群が示す価数揺動現象や重い電子状態の発現に関与していることが判明した。

研究成果の概要（英文）：We performed angle-resolved photoemission spectroscopy measurements with synchrotron radiation on EuPtP, EuNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, and YbInCu<sub>4</sub>. From the electronic structure near the Fermi level, we revealed that the presence of an energy gap at the crossing point of the localized 4f and conduction bands. The shape of bands is described by a hybridization-band picture based on the periodic Anderson model. Our results indicate that the c-f hybridization effect in the rare-earth compounds is relevant to the valence transition and heavy-fermion state.

研究分野：固体物理学

キーワード：重い電子系

1. 研究開始当初の背景

高度先端技術は日本の産業の土台であり、今後ますます重要性を増していく。その中で希土類元素を含む化合物は、電気・電子、自動車、機械などのハイテク産業で幅広く利用され、我々の生活を豊かにする高機能材料として活躍している。

希土類化合物の物理概念に *c-f* 混成が挙げられる。図 1 の左側は、結晶内を運動する電子の様子を模式的に表したものである。結晶内を遍歴する伝導電子は、原子周辺に局在する *4f* 電子の影響を受けながら運動する。この相互作用は *c-f* 混成と呼ばれており、混成の強さに応じて多彩な物理現象が発現する。例えば、近藤効果は伝導電子が *4f* 電子の磁気モーメントを遮蔽するのに対し、RKKY 相互作用は磁気モーメントを安定化させる。両者は競合する効果であるが、共に伝導電子と *4f* 電子の相互作用を起源としている。また、価数が温度や圧力により変化する価数揺動現象も、伝導電子を介して電荷が移動すると考えられている (図 1 右側)。そのため、*c-f* 混成の強さを定量的に評価することが、これらの物理現象を理解するための重要な手掛かりとなる。

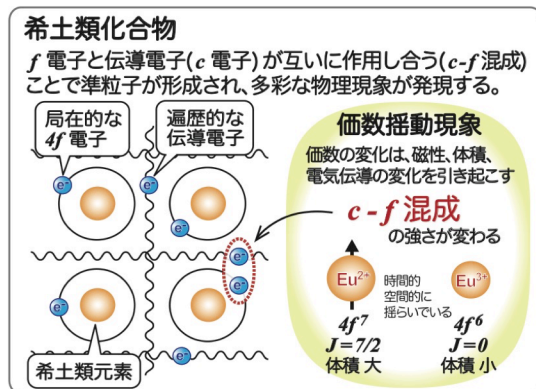


図 1、本研究の学術的背景。

物性を理解するうえで、フェルミ面やフェルミ速度に代表されるフェルミ準位近傍の電子構造を明らかにすることは重要となる。しかし、*4f* 電子系である希土類化合物は、電子軌道の自由度が高いため、フェルミ準位近傍のバンド構造が複雑になる。実際、希土類化合物  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  のフェルミ面は複数のバンドで構成されると報告された。これまで数多く行われてきた電気抵抗や比熱などの輸送係数測定では、バンドを平均した情報しか得られない。このような背景から、バンド分散を一つ一つ区別して議論する研究が求められていた。

我々は、電子をエネルギー  $\omega$  と運動量  $k$  に分解して観測することができる角度分解光電子分光法を用いて研究した。この実験法によりバンド分散 ( $\omega-k$  の関係) を直接的に観測することができる。

2. 研究の目的

本研究では、放射光を用いた角度分解光電子分光実験により、希土類化合物のフェルミ準位近傍のバンド分散を精密に観測し、バンドの形状から *c-f* 混成の強さを定量的に評価した。電子の状態という微視的な情報から、混成効果に由来する価数揺動現象や重い電子状態の発現機構を理解することを目的とした。

3. 研究の方法

希土類化合物のフェルミ準位近傍の電子状態を精度よく観測するために、我々は放射光を活用した角度分解光電子分光実験を行った。複雑に折り重なるバンドは、結晶軸に対する直線放射光の *p/s* 偏光を切り替えて測定し、簡素化する。光電子強度はこの配置に強く依存するため、電子軌道の偶対称成分と奇対称成分を分離して観測することができる。

*c-f* 混成が生じると、バンド分散にエネルギー・ギャップが形成される。その様子を図 2 に模式的に示した。エネルギー方向に分散しない *4f* 電子バンドを青で、大きく分散する伝導電子バンドを赤で表している。両者の軌道が混成すると、交点でギャップが開く。この振る舞いは、周期的アンダーソン・モデルで記述される。このモデルでは、伝導電子が周期的に配置された *f* 電子の場を遍歴することを考えている。具体的な数式を図 2 の中に示した。本研究では、実験結果をこの関数でフィッティングすることで混成エネルギー  $V$  を評価した。

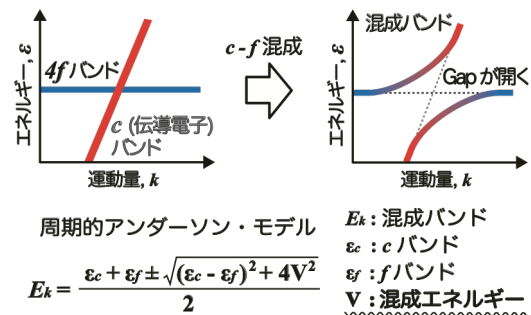


図 2、*c-f* 混成が生じると、バンド分散にギャップが形成される。その形状は、混成の強さを  $V$  として代入した周期的アンダーソン・モデルにて記述される。

4. 研究成果

(1) 価数が一次転移する希土類化合物において、 $\text{EuPtP}$  は  $T_1 = 247 \text{ K}$  と  $T_2 = 201 \text{ K}$  で価数が二段階に転移する珍しい物質である。 $\beta$  相と呼ばれる  $T_2 < T < T_1$  の温度領域では、*c* 軸方向の電気抵抗率が急激に上昇し、当該物質は絶縁体になると報告された。 $\gamma$  相と呼ばれる  $T < T_2$  へ転移すると、抵抗率はフェルミ液体の基本的な性質を示すようになる。この現象を理解するうえで、伝導電子と *4f* 電子の軌道混成の有無や、混成の強さの温度

依存性を理解することは重要となる。本研究では、角度分解光電子分光法を用いた実験から、EuPtP の混成効果の振る舞いを明らかにすることに挑戦した。

図 3(a) に、励起光のエネルギー 34 eV、温度 140 K で測定した EuPtP の角度分解光電子スペクトルを示す。光電子強度は、角度積分スペクトルの強度分布で規格化している。エネルギー  $|\omega| \sim 0.9$  eV に結晶深部 (バルク) の Eu に由来する局在 4f 準位を観測した。本研究にて初めて、 $E_F < |\omega| < 1.9$  eV にかけて大きく分散する伝導電子バンドを観測した。Pt 薄膜の光電子スペクトルと比較することで、我々はこのバンドを Pt 5d 軌道と帰属した。

図 3(b) に運動量分布曲線を示す。これを見ると、Pt 5d バンドのピーク位置が、0.8 eV 付近で不連続に移動するのがわかる。ピーク位置を評価し、その結果を図 3(a) に重ねて表示した。Pt 5d バンドと Eu 4f バンドが交差する  $|k| \sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  でギャップのような構造が形成されている。この形状は、図 2 に示した *c*-*f* 混成に起因するギャップ構造に似ている。

そこで我々は、周期的アンダーソン・モデルを用いてバンドの形状を再現することに挑戦した。評価したピーク位置をモデル関数でフィッティングしたところ、図 3(a) の黒い曲線のようにバンド形状を再現することに成功した。混成の強さは  $V_{\text{eff}} = 0.1$  eV と評価された。この結果は、EuPtP の  $\gamma$  相にて、Eu 4f 電子と Pt 5d 電子が混成することを示している。

本研究から、 $\gamma$  相にて *c*-*f* 混成が生じている実験的証拠が得られた。 $\beta$  相から  $\gamma$  相へ転移する際に電気伝導性が回復することは、Eu 4f 電子と Pt 5d 電子の軌道混成に起因すると示唆される。今後は、広い温度領域にわたって混成の強さを評価し、当該物質にて発現する価数転移現象との関連性を検証する必要がある。

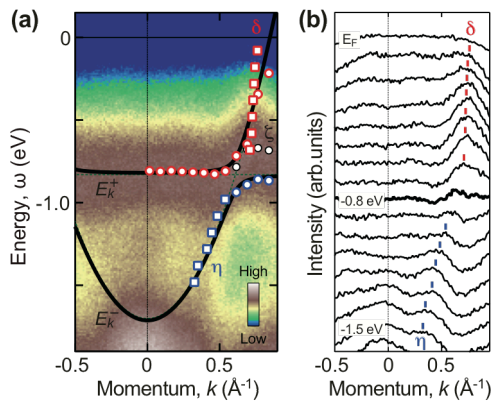


図 3、(a) EuPtP の角度分解光電子スペクトル。運動量分布曲線とエネルギー分布曲線のピーク位置にて決定した形状を赤と青の印で示している。黒の曲線は、周期的アンダーソン・モデルのフィッティング結果。(b) 図(a) の範囲における運動量分布曲線。

(2) 希土類化合物  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  の電気比熱係数は  $\gamma \sim 100 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})$  と評価されており、 $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  は低温で重い電子状態を示すことが知られている。この重い電子状態は、遍歴する伝導電子が原子周辺に局在する Eu 4f 電子と混成し、有効質量が重くなった結果であると予想される。当該物質の重い電子状態の詳細を理解するためには、物性に直接関係するフェルミ準位近傍の電子構造を明らかにする必要がある。本研究では、放射光の偏光特性を用いて、バンドの偶 / 奇対称性成分を選択的に観測し、フェルミ面を構成する電子軌道を特定することに挑戦した。

図 4 に、 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  型の構造をもつ  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  について、結晶軸の  $\Gamma$ -X 方向に対して奇対称 (*s* 偏光) な光を照射して得られた結果を示す。図 4 (a) は、角度分解光電子スペクトルをエネルギー方向に二回微分して表示したバンド分散である。運動量分布曲線やエネルギー分布曲線のピーク位置から、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の三つのバンドを決定した。フェルミ準位に到達するバンドは  $\alpha$  であると判明した。密度汎関数理論によるバンド計算から、当該物質の  $|\omega| < 0.8$  eV で遍歴的な性質を示す軌道は Ni 3d 軌道であると予想された。そのため、本研究で観測した  $\alpha$  バンドは、Ni 3d 軌道の内の一つに由来すると判断される。

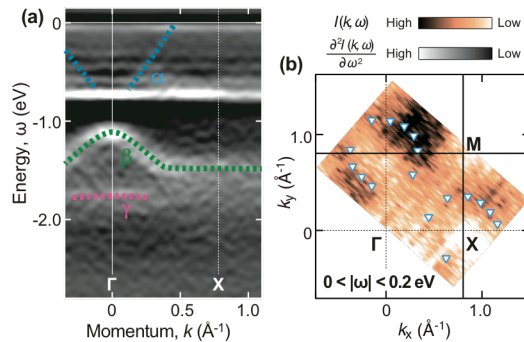


図 4、(a)  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  の角度分解光電子スペクトルをエネルギー方向に二回微分した結果。バンドの分散形状を点線で示している。(b) フェルミ準位近傍の電子状態を  $k_x$ - $k_y$  面に積分して表示したもの。

図 4(b) は、フェルミ準位近傍の状態密度を  $k_x$ - $k_y$  面に積分したもので、フェルミ面に相当する強度分布を示している。X 点周りに光電子強度が円形に分布している。この結果から、X 点では少なくとも Ni 3d バンドの一つが円形のフェルミ面を形成する。実験の偏光配置と *d* 軌道の電子雲を考えると、 $\Gamma$ -X 方向で観測される *d* 軌道は、 $d_{xy}$  軌道もしくは  $d_{yz}$  軌道となる。

当該物質で発現する重い電子状態を理解するためには、偶対称な直線偏光 (*p* 偏光) を用いた実験も行い、フェルミ面を構成する他の Ni 3d 軌道を特定する必要がある。バンド計算では、 $0.1 < |\omega| < 0.8$  eV の範囲で Eu 4f の状態密度が発散的に増加すると予想されている。実際、図 4 (a) に示すように、エネ

ルギー方向に分散しない複数の Eu 4f 準位が観測された。これらの Eu 4f バンドと Ni 3d バンドが混成する可能性がある。今後は、エネルギー分解能をさらに向上させた実験から、混成の有無を検証する必要がある。

(3) 希土類化合物 YbInCu<sub>4</sub> は、 $T = 42$  K で一次の価数転移を示し、転移点を境に磁化率や電気抵抗率が急激に変化する。この物質の特徴は、混成の強さを反映する近藤温度  $T_K$  が高温相で  $T_K \sim 25$  K、低温相で  $T_K \sim 400$  K と大きく変化することである。したがって、当該物質の価数転移現象に  $c-f$  混成が関与すると考えられている。これまでの研究は、内殻準位や価電子帯の状態密度の振る舞いから転移現象を議論していた。本研究では、放射光を用いた角度分解光電子分光実験にてフェルミ準位近傍のバンド分散を観測し、バンドの形状から混成の強さを評価することに挑戦した。

図 5 (a) に、低温相の  $T = 19$  K で得られた角度分解光電子スペクトルを示す。光電子強度が高く、エネルギー方向に分散しないバンドを  $|\omega| \sim 0.05$  eV に観測した。先行研究との比較から、このバンドはバルクに位置する Yb の 4f 準位に由来すると判断される。

本研究にて初めて  $|\omega| \sim 0.13$  eV に平坦なバンドを観測した。このバンドは、バルクの Yb 4f 準位から約 0.08 eV 離れている。結晶場に起因する分裂幅は約 8 meV と予想されている。両者の差は 10 倍あり、0.13 eV のバンドをバルクの Yb 4f 準位と帰属することはできない。我々は、このバンドを結晶の表面とバルクをつなぐ subsurface 領域に由来する局所的なエネルギー準位と帰属した。実際、このバンドのエネルギー位置は、結晶表面とバルクに由来する電子状態の間に位置していた。特徴的なことは、0.13 eV のバンドが表面ブリルアン・ゾーンの  $\bar{M}$  点周辺で分裂し、二次関数のように分散することである。その様子は、図 5 (b) のエネルギー分布曲線のピーク位置からも確認できる。

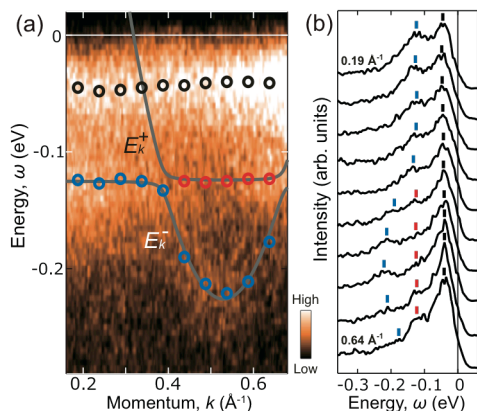


図 5、(a) フェルミ準位近傍における YbInCu<sub>4</sub> の角度分解光電子スペクトル。黒の曲線は、周期的アンダーソン・モデルを仮定した分散形状。(b) 図 (a) に示した領域におけるエネルギー分布曲線。

我々は、前述した周期的アンダーソン・モデルを用いてピーク位置をフィッティングした。その結果を図 5(a) に黒の曲線で示している。このモデルが分散形状を良く再現するのがわかる。当該物質の subsurface 領域にて Yb 4f 電子と伝導電子が混成することを示している。我々は、subsurface 領域の混成の強さを  $V_{eff} \gtrsim 10$  meV と評価した。

本研究から、 $\bar{M}$  点周辺で混成が生じることを見出した。今後は、広い波数空間にわたる実験データを取得し、混成効果の温度依存性を調べる必要がある。それらの結果を総合することで、価数転移現象の仕組みが理解されていくだろう。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① H. Anzai, K. Ichiki, Eike F. Schwier, H. Iwasawa, M. Arita, H. Sato, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Mitsuda, H. Wada, and K. Mimura  
Observation of the  $c-f$  hybridization effect in valence-transition system EuPtP  
Physica Status Solidi C 査読あり (2017).  
DOI : 10.1002/pssc.201600185
- ② H. Anzai, K. Ichiki, E. K. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Mitsuda, H. Wada, and K. Mimura  
Temperature-Dependent Electronic Structure of EuNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy  
Journal of Physics: Conference Series 査読あり 807, 012006 (2017).  
DOI : 10.1088/1742-6596/807/1/012006
- ③ S. Ishihara, K. Ichiki, K. Abe, T. Matsumoto, K. Mimura, H. Sato, M. Arita, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Zhuang, K. Hiraoka, and H. Anzai  
The  $c-f$  Hybridization effect in the subsurface region of YbInCu<sub>4</sub>  
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 査読あり (2016).  
DOI : 10.1016/j.elspec.2016.12.009

[学会発表] (計 9 件)

- ① 石原 涼奈  
希土類化合物 YbInCu<sub>4</sub> の subsurface 領域における混成効果の定量評価  
第 30 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム  
2017 年 1 月 8 日 神戸芸術センター
- ② 安齋 太陽  
はみだし元素 希土類系 ~伝導電子と 4f 電子の深い絆~

第 4 回大阪府立大学 TT-net ワークショップ  
2016 年 10 月 26 日 大阪府立大学

- ③ 石原 涼奈  
角度分解光電子分光法を用いた YbInCu<sub>4</sub> の sub-surface 領域における混成効果  
日本物理学会 2016 年 秋季大会  
2016 年 9 月 15 日 金沢大学角間キャンパス
- ④ Hiroaki Anzai  
Hybridization phenomena in valence-transition system EuPtP revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy  
20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds  
Sep. 7, 2016 Halle, Germany
- ⑤ Suzuna Ishihara  
Hybridization effect in sub-surface region of YbInCu<sub>4</sub>  
39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016)  
July 5, 2016 Zürich, Switzerland
- ⑥ Hiroaki Anzai  
Temperature-Dependent Electronic Structure of EuNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy  
International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2016  
May 10, 2016 Hangzhou, China
- ⑦ 安齋 太陽  
重い電子状態を示す EuNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> における偏光依存角度分解光電子分光  
第 29 回 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム  
2016 年 1 月 10 日 東京大学柏の葉キャンパス
- ⑧ Hiroaki Anzai  
Temperature Dependence of Fermi Surface in Mixed-Valent EuPtP  
19th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation  
Mar. 3, 2015 Higashi-Hiroshima, Japan
- ⑨ 安齋 太陽  
二段の価数転移を示す EuPtP の角度分解光電子分光  
第 28 回 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム  
2015 年 1 月 12 日 立命館大学

[その他]

アウトリーチ活動

安齋 太陽

「挑戦! 1 億分の 1 メートルの膜作り

～見て、触って、体感する真空の力～  
ひらめき☆ときめきサイエンス～ようこそ大学の研究室へ～KAKENHI  
平成 28 年 8 月 6 日 (土) 大阪府立大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

安齋 太陽 (HIROAKI, Anzai)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 90609736

##### (4) 研究協力者

石原 涼奈 (SUZUNA, Ishihara)

大阪府立大学・大学院工学研究科・修士課程 2 年