

内殻光電子スペクトル線二色性を利用した

立方対称 Yb^{3+} 4f 基底状態における異方的電荷分布の決定

4f軌道が電子で満たされていない不完全殻である強相関4f電子系は4f電子と伝導電子との相互作用により様々な興味深い物性を示す。これらを解明する上で占有4f軌道対称性とそれによる異方的電荷分布決定が重要になることがあるが、従来の実験手法ではその一意的な決定は困難であった。最近、大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻のメンバーを中心とするグループは、立方晶 Yb 化合物において Yb^{3+} 3d 内殻光電子スペクトルに線二色性を有することを発見し、異方的電荷分布の決定に成功した。この手法は今後、様々な物質の異方的電荷分布決定に応用されることが期待できる。

d, f 軌道が不完全殻で電子間クーロン反発が物性に顕著な影響を与える強相関電子系では不完全殻の占有軌道対称性に起因した異方的電荷分布が物性解明の重要な基本情報となる事がある。例えば、銅酸化物高温超伝導体ではキャリアが CuO_2 面で形成される $d_{x^2-y^2}$ 対称性を持つ軌道に占有されることが異方的超伝導の基礎となっている。4f 不完全殻を持つ強相関希土類化合物は、4f 軌道と価電子/伝導帯軌道との混成により低温において磁気/多重極秩序・超伝導・重い準粒子の形成といった様々な物性を示す。これらの物性解明には基底状態における占有4f軌道対称性から決定される異方的電荷分布を知ることが大変重要であるが、軌道対称性が半ば自明な酸化物 d 電子系とは異なり、数~数十 meV の結晶場分裂から希土類 4f 準位分裂とその軌道対称性および異方的電荷分布を一意的に決定するのは困難なことが多い。

従来 4f 軌道対称性の決定に非弾性中性子散乱や帯磁率の異方性の結果が用いられてきた。しかし、これらの結果から 4f 準位分裂と軌道対称性を一意に決定できないことが大変多かった。一方、光励起の 3d-4f 双極子遷移選択則を利用した内殻吸収スペクトルの直線偏光依存性=線二色性による Ce 化合物 Ce^{3+} 4f 基底状態決定例も報告されている。しかし、立方晶に対しては内殻吸収で線二色性が生じず適用できない。よって現実の希土類強相関電子系に対しては 4f 基底状態の決定自身が重要な研究課題となっている。

最近、大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻のメンバーを中心とするグループは、イオンのな多重項構造を示す硬 X 線励起 Yb^{3+} 3d 内殻光電子スペクトル形状が線二色性と角度依存性を持ち、かつそれが不完全殻 4f 軌道異方的電荷分布を反映することから角度分解内殻光電子線二色性によって異方的電荷分布を決定できることを発見し、JPSJ の 2015 年 7 月号に掲載された。物質に照射した単色光によって生成された光電子の運動エネルギーを測定して物質内部の電子状態を知る光電子分光における過程は内殻吸収と同じく光学遷移であり双極子遷移選択則が働く。よって角度分解測定した 3d 内殻光電子スペクトルに、サイト内 3d-4f クーロン・交換相互作用を介して 4f 電荷分布の球対称からのずれに起因する線二色性が得られる。図 1 にサイト間混成効果をあらわに考慮しない立方対称 Yb^{3+} イオン ($4f^{13}$) に対する内殻光電子スペクトル線二色性の計算結果と対応した異方的 4f 電荷分布を示す。立方対称 Yb^{3+} において 4f 準位は、1 個の 4f ホールが結晶軸 $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びた Γ_6 、結

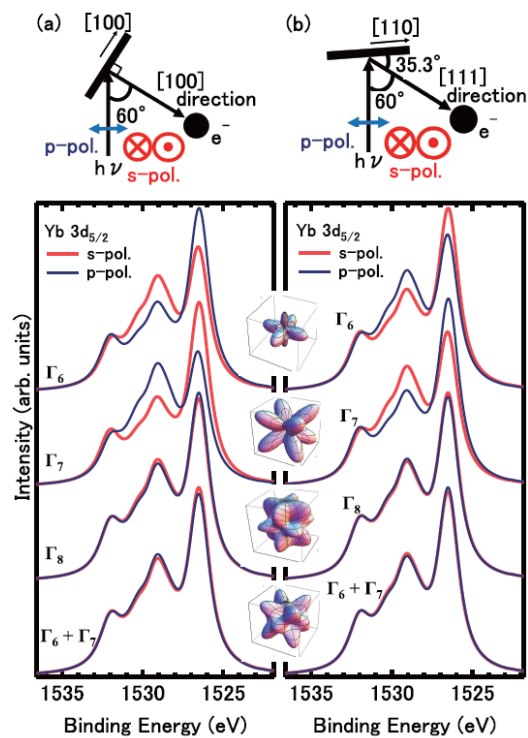


図 1：立方晶における角度分解 Yb^{3+} 3d_{5/2} 内殻光電子スペクトル線二色性の計算結果および対応する 4f ホール電荷分布

晶軸を完全に避ける<111>方向に伸びた Γ_7 、<110>方向に伸びた Γ_8 に分裂するがどれが基底状態になるかは全く自明ではない。内殻光電子線二色性においては、測定パラメータが内殻吸収線二色性における入射光偏光の向きに加え光電子放出角もあるため立方対称でも線二色性観測が可能である。彼らはこの手法を立方晶 YbB_{12} に適用し、基底状態における異方的電荷分布の解明に成功した。 YbB_{12} は温度を下げることで金属から絶縁体へ変化する近藤半導体として知られており、物質の内部は絶縁体でありながら表面は電気を通すトポロジカル絶縁体の候補としても近年注目を集めている。その基底状態はかねてより 4 重縮退であると考えられており、 Γ_8 基底が有力であったが、 Γ_6 と Γ_7 の偶然縮退した状態が基底である可能性も否定しきれていなかった。

図 2 に YbB_{12} の低温における角度分解 $\text{Yb}^{3+} 3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトル線二色性の測定結果を示す。この測定結果から $\text{Yb}^{3+} 3d$ 多重項構造に小さいが有為な線二色性の観測に成功し、光電子放出方向が [100] 方向 (軸と平行な方向) と [111] 方向 (立方体の対角線方向) の場合で線二色性の符号が反転することも見出した。 Γ_8 基底状態を仮定した理論計算は実験結果をよく再現し、 $4f^3$ 配置の Yb^{3+} 基底状態が Γ_6 と Γ_7 の偶然縮退ではなく Γ_8 状態にあることが解明できた。この研究で決定された $\Gamma_8 4f$ 電荷分布(図 2(c))を YbB_{12} の結晶構造(図 2(d))と比較すると、 $4f$ 電荷は Yb イオンを囲む B イオンが作る六角形の辺上に伸びていることがわかる。また、 YbB_{12} は Yb^{2+} と Yb^{3+} の混じった価数揺動物質であり本来は混成効果をあらわに入れた計算が必要と思われていたが、 $\text{Yb}^{3+} 3d$ ピーク構造と線二色性について混成をあらわに入れない Yb^{3+} イオンに対する理論計算で実験結果を十分定量的に再現できることも判明した。

今回の研究では局在的な不完全殻を有する Yb^{3+} イオンに対して行われたが、ここで開発された研究手法は原理的には Yb^{3+} イオンに限定されず局在不完全殻を有する全ての単結晶物質に対して有効であることは明らかである。今後他の希土類イオンや遷移金属イオンを有する物質にもこの手法が適用され異方的電荷分布の解明が可能であり、今後の研究の発展が期待される。

原論文

[Evidence for \$\Gamma_8\$ Ground-State Symmetry of Cubic \$\text{YbB}_{12}\$ Probed by Linear Dichroism in Core-Level Photoemission](#)

[Yuina Kanai, Takeo Mori, Sho Naimen, Kohei Yamagami, Hidenori Fujiwara, Atsushi, Higashiya, Toshiharu Kadono, Shin Imada, Takayuki Kiss, Arata Tanaka, Kenji Tamasaku, Makina Yabashi, Tetsuya Ishikawa, Fumitoshi Iga, and Akira Sekiyama: J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073705 \(2015\).](#)

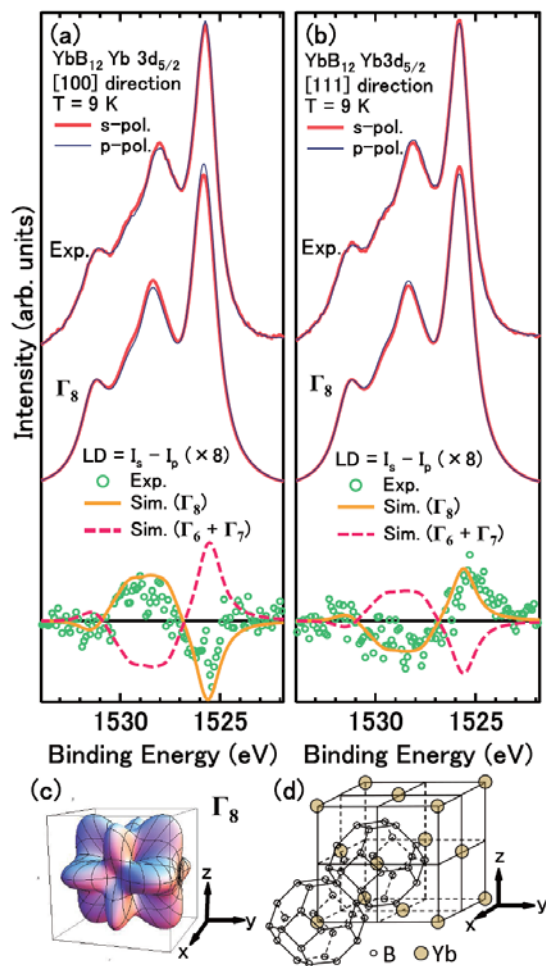


図 2 : (a, b) 立方晶 YbB_{12} の偏光依存角度分解 $\text{Yb}^{3+} 3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトルと線二色性の実験結果と理論計算の比較. (c) 判明した YbB_{12} の異方的 $4f$ 電荷分布. (d) YbB_{12} の結晶構造

問合せ先：関山 明（大阪大学大学院基礎工学研究科）