

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	Awabaikeli Rousuli
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
<p>Electronic structure of Kondo insulator <math>\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}</math> and Kondo lattice <math>\text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{X}_{15}</math> (<math>\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}</math>) studied by photoemission spectroscopy</p> <p>(光電子分光による近藤絶縁体 <math>\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}</math> および近藤格子 <math>\text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{X}_{15}</math> (<math>\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}</math>) の電子状態の研究)</p>			
論文審査担当者			
主 査	准教授	佐藤 仁	
審査委員	教 授	大原 繁男 (名古屋工業大学大学院工学研究科)	
審査委員	教 授	島田 賢也	
審査委員	教 授	奥田 太一	
審査委員	准教授	中島 伸夫	
〔論文審査の要旨〕			
<p>強相関電子系 Yb 化合物の電子状態は、Doniach 相図により議論されている。Yb 化合物中では、Yb 4f 電子はほとんど局在しているが、僅かに波動関数が広がっており、伝導電子と混成する(c-f 混成)。c-f 混成が強い場合は近藤効果により 4f スピンが消失して基底状態は非磁性となる。一方、c-f 混成が弱い場合は伝導電子を媒介にして 4f スピン間相互作用が生じ、基底状態は磁気秩序を持つ。絶対零度で非磁性状態と磁性状態を分ける点は量子臨界点(QCP)と呼ばれている。非フェルミ液体や超伝導などの興味深い物性は QCP 近傍で見いだされており、QCP における電子状態の特徴を理解することが、強相関電子系の物理を進展させるうえで、重要課題のひとつとされている。その課題にせまるためには、基底状態が適切に制御された系の電子状態を直接調べ、両者の関係を明らかにしていくことが不可欠である。本論文の著者は、c-f 混成の大きさの程度を反映する近藤温度 <math>T_K</math> を指標として、近藤絶縁体 <math>\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}</math> および近藤格子 <math>\text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{X}_{15}</math> (<math>\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}</math>) を系を選び、主に硬 X 線および真空紫外線を励起光に用いた光電子分光を手段として電子状態を調べ、基底状態と電子状態間の関係を詳細に議論している。</p> <p><math>\text{YbB}_{12}</math> は数少ない近藤絶縁体の代表的な物質として知られており、110 K 以下で~15 meV 程度のエネルギーギャップが発達する。本論文の著者は、Yb を Zr に置換すると、磁化率が最大となる温度 <math>T_{\text{max}}</math> が、Zr 濃度とともに高温側に連続的に移動する(50 K (<math>x=0</math>), 200 K (<math>x=0.75</math>))ことに注目した。このことは <math>\text{YbB}_{12}</math> の近藤温度 <math>T_K</math> が Zr 置換で連続的に上昇することを示している。著者は、置換系 <math>\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}</math> について、電子状態の Zr 濃度依存性を系統的に調べた。Yb 3d 光電子分光から、基底状態の決定に重要な役割を果たしている Yb 価数を決定し、Zr 濃度とともに 2 価に近づくことを示した。また、B 1s 内殻、Zr 3d 内殻、価電子帯の <math>\text{Yb}^{3+}</math> 4f 多重項の結合エネルギーが Zr 濃度とともに系統的に変化することを見いだした。これらの実験事実から、著者は次のような電子モデルを構築した。Zr から供給された電子が、伝導帯を満たす事でフェルミ準位(<math>E_F</math>)が上昇し、<math>E_F</math> 上の伝導電子の</p>			

状態密度が増加する。更に  $E_F$  に近づいて来た  $Yb^{3+} 4f$  非占有準位にも電子が移動する事で、 $Yb$  価数が 2 価に近づく。その結果、 $T_K$  の増大には、 $E_F$  上の状態密度の増大が関与しており、 $Yb$  価数とも強く相関していることを明らかにした。

続いて著者は、近藤格子  $Yb_2Pt_6X_{15}$  ( $X=Al, Ga$ ) の電子状態の  $X$  依存性を調べている。 $Yb_2Pt_6X_{15}$  は同一結晶構造をもち、かつ価電子数が同じ同族元素置換にも関わらず、近藤温度  $T_K$  が、 $Yb_2Pt_6Al_{15}$  で  $T_K \sim 60$  K、 $Yb_2Pt_6Ga_{15}$  で  $T_K \sim 2100$  K と大きく異なっている。両者とも非磁性領域に位置しているが、 $Yb_2Pt_6Al_{15}$  はより QCP に近い領域にある。 $Yb 3d$  光電子分光により、 $Yb$  価数は、 $Yb_2Pt_6Al_{15}$  では 3 価に近く、 $Yb_2Pt_6Ga_{15}$  では 2 価に近いことを明らかにした。 $Pt 4f$  内殻、価電子における  $Pt 5d$  ピーク、 $Yb^{3+} 4f$  多重項の結合エネルギーの違いから、 $T_K$  の  $X$  依存性を説明する電子状態モデルを構築した。 $Yb_2Pt_6Al_{15}$  では、 $Yb^{3+} 4f$  非占有準位が  $E_F$  から遠く、 $Yb$  価数は 3 価に近い。 $Yb_2Pt_6Ga_{15}$  では、 $Yb^{3+} 4f$  非占有準位が  $E_F$  に近づくことにより、伝導電子が移動して  $Yb$  価数が 2 価に近づく。伝導電子の移動により  $E_F$  がシフトした結果、 $E_F$  上の伝導電子の状態密度が増加して  $T_K$  が高くなると結論した。

更に著者は、報告されていた  $YbNi_3X_9$  の結果に注目し比較を行っている。 $YbNi_3X_9$  は  $Yb_2Pt_6X_{15}$  と  $Yb$  周りの環境が同じで、 $Ni$  は  $Pt$  と同じ  $d$  電子をもつ。 $T_K$  の  $X$  依存性も同じ ( $YbNi_3Al_9$ ;  $T_K \sim 3$  K,  $YbNi_3Ga_9$ ;  $T_K \sim 570$  K) であるため、比較に適している。著者はまず、電子状態の  $X$  依存性が両者で類似していることを指摘し、 $T_K$  の増減に伴う電子状態の変化が、普遍的なものであると主張している。続いて、 $Yb_2Pt_6X_{15}$  の  $T_K$  の高さは、 $Pt 5d$  バンド幅が広く、 $E_F$  上の  $d$  状態密度が高くなっていることに起因すると結論した。最後に両者の結果をあわせ、 $T_K$ 、 $Yb$  価数、 $Yb^{3+} 4f$  非占有準位、 $E_F$  上の状態密度の間に存在する系統的な関係を見いだした。 $T_K$  が減少するにつれて、 $Yb$  価数は 3 価に近づき、 $Yb^{3+} 4f$  非占有準位はフェルミ準位より遠ざかり、 $E_F$  上の状態密度が減少する。このような系統的な関係は、基底状態が連続的に変化する系を適切に選択する事によって初めて明らかにされたことであり、また、電子状態を指標にすれば、基底状態が適切に制御可能であることを示唆している。

$Yb_{1-x}Zr_xB_{12}$  および  $Yb_2Pt_6X_{15}$  について提示された電子状態モデルは、本質的には類似したものであり、他の  $Yb$  化合物にも広く適用できる普遍的なものであると期待される。実際著者は、 $YbNi_2X'_2$  ( $X'=Si, Ge$ ) についても研究を行い、同様な議論が成り立つことを確認している。 $T_K$ 、 $Yb$  価数、 $Yb^{3+} 4f$  非占有準位、 $E_F$  上の状態密度の間の系統的な関係は、今後  $Yb$  化合物の基底状態の制御を実現させるうえで重要な指針となり得るものである。本論文で展開された議論は、 $Yb$  化合物の基底状態を理解するうえで、貴重な情報を与えるものとして評価できる。なお、本論文の研究成果は、指導教員を含む複数の研究者との共同研究によるものであるが、研究の全段階において著者の主体的・中心的な寄与が認められる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Hard x-ray photoemission study of  $\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$  : the effects of electron doping on the Kondo insulator  $\text{YbB}_{12}$   
A. Rousuli, H. Sato, F. Iga, K. Hayashi, K. Ishii, T. Wada, T. Nagasaki, K. Mimura, H. Anzai, K. Ichiki, S. Ueda, A. Kondo, K. Kindo, T. Takabatake, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi  
J. Phys.: Condens. Matter, 29 (2017) 265601.
- (2) Photoemission study of the electronic structure of the Kondo lattices  $\text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{X}_{15}$  (X=Al, Ga)  
A. Rousuli, S. Nakamura, H. Sato, T. Ueda, Y. Matsumoto, S. Ohara, E. F. Schwier, T. Nagasaki, K. Mimura, H. Anzai, K. Ichiki, S. Ueda, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi  
Phys. Rev. B, 96 (2017) 045117.

参考論文

- (1) Yb valence state in  $\text{Yb}_5\text{Rh}_4\text{Ge}_{10}$   
H. Sato, Y. Utsumi, K. Katoh, K. Mimura, S. Ueda, H. Yamaoka, A. Rousuli, M. Arita, K. Umeo, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi  
Phys. Status Solidi C, 14 (2017) 1600164.
- (2) Different valence states of Tm in  $\text{YB}_6$  and  $\text{YbB}_6$   
H. Sato, H. Nagata, F. Iga, Y. Osanai, A. Rousuli, K. Mimura, H. Anzai, K. Ichiki, S. Ueda, T. Takabatake, A. Kondo, K. Kindo, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., in press.
- (3) Valence transition in polycrystalline  $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Si}_2$  studied by hard x-ray photoemission spectroscopy  
K. Ichiki, T. Matsumoto, H. Anzai, R. Takeshita, K. Abe, S. Ishihara, T. Uozumi, H. Sato, A. Rousuli, S. Ueda, Y. Taguchi, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Hamano, A. Mitsuda, H. Wada, and K. Mimura  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., in press.