

Study for the Phase Transition of YbInCu₄

En-Jin CHO*

Department of Physics, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

Byung-Hee CHOI · Jai-Kwan JUNG · Jeong-Ho KIM

Department of Physics, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

Takayuki MURO

Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Sayogun, Hyogo 679-5198, Japan

Shigemasa SUGA

Department of Material Physics, Osaka University, Osaka 560-8531, Japan

Young-Seong KWON

Department of Emerging Materials Science, DGIST, Daegu 42988, Korea

(Received 8 April 2024 : revised 17 June 2024 : accepted 20 July 2024)

The $4f$ spectra of YbInCu₄ were measured by photoemission spectroscopy by using 880 eV photons. We analyzed the $4f$ spectra theoretically with the single impurity Hamiltonian. By analyzing the $4f$ spectra theoretically, we found a bare $4f$ binding energy (ϵ_f) rather than a hybridization (Δ_{av}) to be more important in explaining the change of a Yb $4f$ electron number. Hence, we concluded that the change of the ϵ_f in the Kondo volume collapse model was the driving force of the phase transition of YbInCu₄.

Keywords: $3d$ Resonant Photoemission Spectroscopy, Electronic Structure

YbInCu₄ 화합물 상전이 현상에 대한 연구

조은진*

전남대학교 물리학과, 광주 61186, 대한민국

최병희 · 정재관 · 김정호

서울대학교 물리학과, 서울 08826, 대한민국

무로 다카유키 (T. Muro)

일본방사광연구소(Spring-8), 효고현 사요군 679-5198, 일본

수가 시게마사 (S. Suga)

오사카대학교 재료물리학과, 오사카 560-8531, 일본

권용성

DGIST 신물질과학전공, 대구 42988, 대한민국



(2024년 4월 8일 받음, 2024년 6월 17일 수정본 받음, 2024년 7월 20일 게재 확정)

880 eV 광자를 사용해서 광전자분광 실험으로 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4*f* 광전자 스펙트럼을 측정했다. 불순물 모형 해밀토니안을 이용해서 Yb 4*f* 광전자 스펙트럼을 이론적으로 분석했다. Yb 4*f* 전자 스펙트럼을 이론적으로 분석해서, 혼성 상호작용 (Δ_{av})보다 맨 4*f* 전자 에너지 (ϵ_f)가 더 크게 변하는 것을 알았다. 콘도 부피붕괴 모형에서 ϵ_f 변화가 YbInCu₄ 화합물의 상자성 상전이를 일으키는 추진력이라는 결론에 도달했다.

Keywords: 3*d* 공명광전자분광 실험, 전자구조

I. 서 론

YbInCu₄ 화합물은 약 45 K 근처에서 큐리-바이스 (Curie-Weiss) 상자성에서 파울리(Pauli) 상자성으로 상전이 된다 [1–3]. 45 K보다 높은 온도에서 자기 감수율은 온도에 반비례하는 큐리-바이스 상자성을 따르고, 45 K보다 낮은 온도에서 자기 감수율은 온도에 의존하지 않는 파울리 상자성에 속한다. 상전이 온도 근처에서 열용량이 불연속적으로 변하기 때문에 YbInCu₄ 화합물의 다른 상자성에 대한 상전이는 1차 상전이에 해당된다 [3]. 상전이 전과 후의 온도에서 YbInCu₄ 화합물의 결정구조는 정육면체 형태의 C15b 구조이고, YbInCu₄ 화합물의 결정상수는 높은 온도의 $a_0 = 7.13 \text{ \AA}$ 에서 상전이 온도보다 낮은 온도에서 $a_0 = 7.14 \text{ \AA}$ 로 증가한다 [2]. 지금까지 YbInCu₄ 화합물의 결정상수 변화와 상자성 상전이 사이의 연관성을 찾는 많은 연구가 진행되었다 [1–7]. 특히 YbInCu₄ 화합물에서 상전이 온도보다 높은 온도에서 큐리-바이스 상자성을 만드는 것은 모두 채워진 Cu 3*d* 전자나 Yb, In, Cu 여러곳 *sp* 전자들이 아니고, Yb 한곳 4*f* 전자다. 실험에서 측정된 YbInCu₄ 화합물의 유효 상자성 자기모멘트는 $4.37\mu_B$ 이다 [1,2]. 여기서 μ_B 는 보어(Bohr) 자기 쌍극자 모멘트를 나타낸다. 이 값은 자유 Yb 원자의 $4f^{13}$ 전자구조에서 스핀-오비탈 상호작용이 만드는 이중항인 $4f_{7/2}$ 에 의한 상자성 자기모멘트 값인 $4.54\mu_B$ 와 거의 일치한다 [8]. 따라서 상전이보다 높은 온도에서 YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 전자구조는 $4f^{13}$ 으로 추측할 수 있다. 반면에 상전이 온도보다 낮은 온도에서 한곳 자기모멘트는 없고 여러곳 자기모멘트에 의한 파울리 상자성이 된다. 실험에서 측정된 0K에서 파울리 상자성의 자기 감수율은 $6.37 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$ 이다 [1,2]. 그러므로 상전이보다 낮은 온도에서 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4*f* 전자가 여러곳 전자같이 행동해야 한다. 그래서 상전이 온도 전과 후에서 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4*f* 전자구조를 연구하는 것이 필요하다.

YbInCu₄ 화합물의 물리적 성질을 연구하는 다양한 실험 중에서 광전자분광 실험은 Yb 4*f* 전자 스펙트럼을 직접적으로 측정하고 연구할 수 있는 유일한 방법이다. 지금까지 많은 연구 집단에서 다양한 광자를 사용하는 광전자분광 실험으로 YbInCu₄ 화합물의 4*f* 전자 스펙트럼을 측정해서 연구했다 [4–7]. 이들의 연구에 따르면, 상전이 온도 전과 후에서 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4*f* 전자 수(n_f)가 크게 변하기는 하지만 상전이보다 낮은 온도에서 n_f 의 값이 14가 되지는 않는다 [4–7]. 따라서 YbInCu₄ 화합물의 파울리 상자성은 모두 채워진 Yb 4*f* 전자에 의한 것은 아니다.

지금까지 Yb 4*f* 전자 스펙트럼 연구는 광자 에너지에 의존해서 n_f 값이 차이가 나는 원인을 찾는 것에 초점을 맞추었다 [4–7]. 반면에 YbInCu₄ 화합물의 상전이 열개에 대한 연구는 없었다. 그래서 본 논문에서 광전자분광 실험으로 측정된 Yb 4*f* 전자 스펙트럼을 체계적으로 분석하여 파울리 상자성에서 큐리-바이스 상자성으로 상전이 되게 만드는 중요한 원인을 찾고자 한다. 상전이 과정에 대한 열개를 찾으려면, Yb 4*f* 전자 스펙트럼을 이론적으로 분석하는 것이 필요하다. 한곳 4*f* 전자와 여러곳 *spd* 전자들의 혼성 상호작용이 콘도(Kondo) 단일항의 바닥상태를 만드는 앤더슨 불순물 모형 해밀토니안을 사용할 예정이다. 한곳 4*f* 전자가 포함된 화합물의 바닥상태가 콘도 단일항이 되면 4*f* 전자가 한곳 성질을 잃어버리게 된다 [9,10]. 그래서 한곳 Yb 4*f* 전자를 포함하는 YbInCu₄ 화합물이 파울리 상자성을 갖게 되는 것을 자연스럽게 설명할 수 있다. 앤더슨 불순물 모형 해밀토니안은 다음과 쓸 수 있다 [9,10].

$$H = \sum_{\mu=1}^{N_f} \left[\int d\epsilon \epsilon \psi_{\epsilon\mu}^+ \psi_{\epsilon\mu} + \epsilon_f \psi_{\mu}^+ \psi_{\mu} + \int d\epsilon \{V(\epsilon) \psi_{\epsilon\mu}^+ \psi_{\mu} + H.C.\} \right] + U \sum_{\mu,\nu=1}^{N_f} n_{\mu} n_{\nu}.$$

*Correspondence to: ejcho@chonnam.ac.kr

처음 항은 여러곳 전자들로 구성된 전도전자를 나타내며 ϵ 은 전도전자 에너지이고, $\psi_{\epsilon\mu}^+$ 와 $\psi_{\epsilon\mu}$ 는 각각 전도전자 생성 연산자와 소멸 연산자를 말한다. 두 번째 항은 $4f$ 전자를 표현하며, ϵ_f 는 맨 $4f$ 전자 에너지이고 ψ_{μ}^+ 와 ψ_{μ} 는 각각 $4f$ 전자 생성 연산자와 소멸 연산자를 나타낸다. 세 번째 항은 여러곳 전자들과 한곳 $4f$ 전자 사이의 혼성 상호작용을 말하고 $V(\epsilon)$ 는 혼성 상호작용의 크기를 표현하고 H.C.는 에르미트 켤레를 나타낸다. N_f 는 $4f$ 전자의 겹침 수를 말한다. 마지막 항은 $4f$ 전자들 사이의 쿨롱 상호작용을 말하고 U 는 $4f$ 전자들 사이의 쿨롱 상호작용의 크기이고 n_{μ} 는 채워진 $4f$ 전자 수를 나타내며 그 값은 0이나 1이다. 적절한 ϵ_f 와 $\Delta_{av} = \pi|V(\epsilon_F)|^2$ 및 U 를 사용해서 $4f$ 전자 스펙트럼을 계산한다. 여기서 ϵ_F 는 페르미 에너지 준위를 표시한다.

상전이 전과 후의 온도에서 광전자분광 실험으로 YbInCu₄ 화합물의 Yb $4f$ 전자 스펙트럼을 측정한다. 앤더슨 불순물 모형 해밀토니안을 이용해서 이론적으로 계산한 Yb $4f$ 전자 스펙트럼과 실험에서 측정된 Yb $4f$ 전자 스펙트럼을 비교 분석하면서 최고로 적합한 ϵ_f 와 Δ_{av} 및 U 를 찾는다. 상전이 온도 전과 후에서 이론적으로 계산한 결과를 이용해서 YbInCu₄ 화합물의 상자성 상전이를 일으키는 원인을 찾고자 한다.

II. 실험과정

존슨 매티(Johson Matthey) 회사에서 구입한 99.9%의 Yb과 In 분말 및 99.99% Cu 분말을 사용해서 YbInCu₄ 화합물에 필요한 적절한 화학량론 비율을 만들고 균일하게 섞는다. 아르곤 가스 분위기에서 아크 방전으로 균일하게 섞은 YbInCu₄ 구성 성분을 여러 번 녹여서 YbInCu₄ 화합물을 만들었다. YbInCu₄ 화합물을 조금 더 균질하게 만들기 위해서 YbInCu₄ 화합물을 약 800 °C에서 3일 동안 열처리 하였다. X-선 회절 실험으로 YbInCu₄ 화합물 이외의 다른 성분이 존재하는 지를 조사하였다.

일본 스프링-8(Spring-8) 방사광가속기의 살다발선 (beam line) 25SU에서 광전자분광 실험으로 YbInCu₄ 화합물의 Yb $4f$ 전자 스펙트럼을 측정했다. 광전자분광 실험을 수행하는 동안에 주요 방의 진공은 2×10^{-10} mbar 보다 좋았다. 880 eV 광자를 사용한 광전자분광 실험에서 에너지 분해능은 약 100 meV 이다 [11,12]. 광전자분광 실험하는 동안에 O 1s 내각 준위 스펙트럼을 관찰하면서 YbInCu₄ 시료 표면이 깨끗한 지를 판단했다. O 1s 내각 준위 스펙트럼이 관찰되면 다이아몬드 줄을 사용해서 YbInCu₄ 시료 표면을 긁어서 표면을 깨끗하게 만든 후에 다시 Yb $4f$ 전자 스펙트럼을 측정했다. 다이아몬드 줄을 사용해서 YbInCu₄ 시료 표면을 긁은 곳은 시료 준비 방식이고 그 때의 진공은 4×10^{-10} mbar 보다 좋았다.

III. 실험자료 및 분석결과

880 eV 광자를 사용한 광전자분광 실험으로 측정된 YbInCu₄ 화합물의 페르미 준위 근처 스펙트럼들을 Fig. 1에 그렸다. 880 eV 광자를 사용했을 때, 에너지 분해능은 100 eV 광자의 에너지 분해능보다 좋지 않다. 100 eV 근처의 운동에너지에서 전자의 평균 자유이동거리가 약 5-7 Å 정도이기 때문에 [13,14] 100 eV 광자를 이용한 광전자분광 실험에서 측정되는 스펙트럼은 YbInCu₄ 화합물 표면 원자들의 스펙트럼을 많이 포함하고 있다. YbInCu₄ 화합물 표면의 전자구조가 덩어리의 전자구조와 같으면, 에너지 분해능이 좋은 100 eV 광자를 사용해서 광전자분광 실험으로 페르미 준위 근처의 스펙트럼을 측정하면 된다. 그러나 표면과 덩어리의 전자구조가 다르면 오직 에너지 분해능만을 생각해서 100 eV 광자를 이용해서 페르미 준위 근처의 스펙트럼을 측정하고 스펙트럼을 분석하게 되면 잘못된 결과에 도달한다. 특히 덜 채워진 $4d$ 나 $5d$ 전자를 갖는 원자를 포함하는 화합물이나 혼합 원자가를 갖는 희토류 원자를 포함하는 화합물의 표면은 덩어리와 다른 물리적 성질을 갖는다 [15,16]. 그래서 좋은 에너지 분해능을 포기하고, 전자의 평균 자유이동거리가 길게 되는 880 eV 광자를 사용해서 광전자분광 실험을 행했다 [13,14]. 왜냐하면 YbInCu₄ 화합물에서 Yb과 Yb 원자 사이의 길이가 약 5 Å이므로 Yb 원자에 대한 표면의 깊이는 약 5 Å 정도이고, 약 880 eV 운동에너지에서 전자의 평균 자유이동거리는 대략 15-20 Å이므로 덩어리에 대한 표면의 세기 비는 약 15-20%가 되기 때문이다 [2,13,14].

Figure 1의 검은 선으로 나타낸 아래쪽 스펙트럼은 20 K에서 측정된 결과이고 검은 점들로 표시된 위쪽 스펙트럼은 200 K에서 측정된 결과이다. Figure 1의 스펙트럼들은 여러 개 봉우리로 구성되어 있다. Figure 1에 있는 여러 봉우리들의 근원을 찾아보자. 먼저, 페르미 준위 근처의 스펙트럼에 기여하는 것들은 Yb sp , $5d$, $4f$ 전자들과 In sp 전자들 및 Cu sp , $3d$ 전자들이다. 880 eV 광자에서 Yb sp 와 $5d$ 전자들과 In sp 전자들 및 Cu sp 전자들의 충돌 단면적이 Yb $4f$ 전자들과 Cu $3d$ 전자들의 충돌 단면적보다 10배 이상 작기 때문에 [19] 880 eV 광자를 이용한 광전자분광 실험에서 측정된 페르미 준위 근처의 스펙트럼은 주로 Yb $4f$ 전자들과 Cu $3d$ 전자들로 구성되게 된다. 따라서 Fig. 1에 있는 YbInCu₄ 화합물의 스펙트럼은 대부분 Yb $4f$ 전자와 Cu $3d$ 전자 스펙트럼들로 간주되어야 한다. 100 eV 광자에너지에서 Cu $3d$ 전자의 충돌 단면적이 YbInCu₄ 화합물의 sp 전자들의 충돌 단면적보다 매우 크기 때문에 [19] 광전자분광 실험으로 측정된 YbInCu₄ 화합물의 스펙트럼에서 쉽게 Cu $3d$ 전자 스펙트럼을 구별해 낼 수 있다.

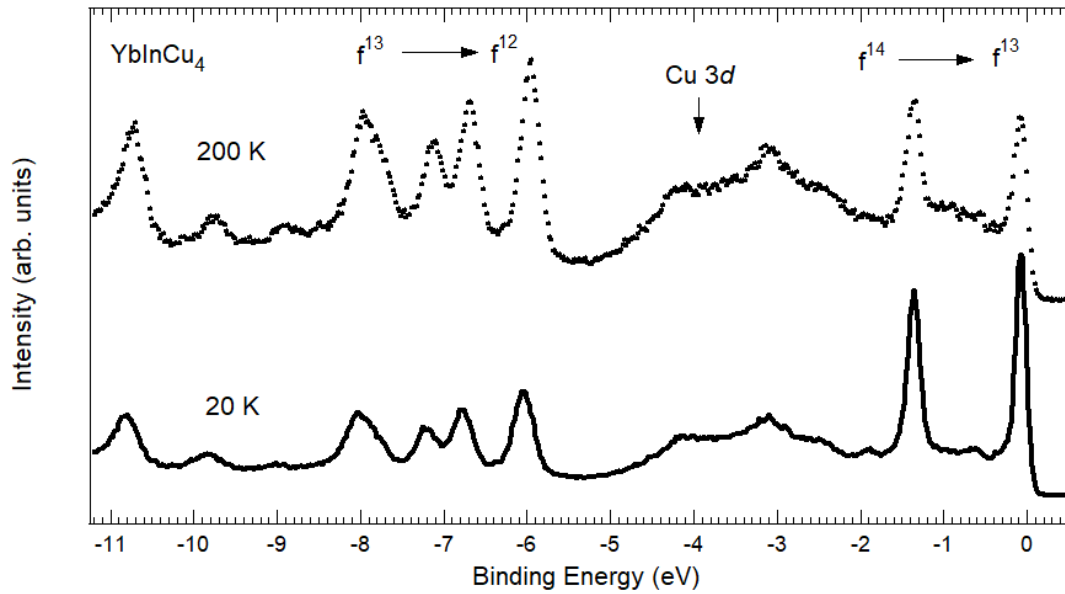


Fig. 1. $4f$ spectra of YbInCu₄. The black lines and the black dots are the $4f$ spectra at 20 K and 200 K, respectively. The peaks between the Fermi energy and 2 eV are the spin-orbit doublet of Yb $4f^{13}$, the peaks in the range of 6 eV to 12 eV the multiplet structures of Yb f^{12} , and the peaks of 2 eV and 4.5 eV correspond to Cu $3d$ spectra.

또 LuInCu₄ 화합물에 대해서 광전자분광 실험으로 페르미 준위 근처 스펙트럼을 측정하게 되면 쉽게 Cu $3d$ 전자 스펙트럼을 특정할 수 있게 된다. 이 방법으로 알게된 사실을 사용하게 되면 [4,5], Fig. 1의 YbInCu₄ 화합물의 스펙트럼에서 2–5 eV 영역에 존재하는 봉우리들은 Cu $3d$ 전자 스펙트럼에 해당된다. Cu $3d$ 전자 스펙트럼은 0–2 eV 영역과 5.8–12 eV 영역에 존재하는 봉우리들과 겹치지 않아서 그 봉우리들에게 영향을 미치지 못한다. 그래서 Cu $3d$ 전자 스펙트럼을 제외하고 분석한다.

YbInCu₄ 화합물의 바닥상태에서 Yb 원자의 $4f$ 전자 상태는 $4f^{13}$ 과 $4f^{14}$ 전자 배열들로 만들어 진다. 따라서 광전자분광실험에서 측정된 Yb $4f$ 전자 스펙트럼은 다중항의 $4f^{12}$ 와 스핀-오비탈 상호작용에 의한 이중항의 $4f^{13}$ 전자구조들로 구성되어야 한다. $4f^{12}$ 다중항과 $4f^{13}$ 이중항 사이의 에너지 차이는 대략 U 만큼이다. 정확한 U 값은 이론적인 분석으로 결정할 예정이다. 그리고 YbInCu₄ 화합물의 Yb 원자에서 스핀-오비탈 상호작용에 의한 $4f^{13}$ 이중항 사이의 에너지 차이는 1.3 eV이고, 세기 비는 0.75 이다. YbInCu₄ 화합물의 $4f^{13}$ 이중항에 대한 결과는 이론적으로 계산한 Yb 원자의 $4f^{13}$ 이중항 결과와 거의 일치한다 [20]. 이 사실을 사용하게 되면, Fig. 1의 스펙트럼에서 약 0.2 eV와 1.5 eV에 있는 봉우리는 이중항인 Yb $4f^{13}$ 전자구조임을 쉽게 알 수 있다. 또 YbInCu₄ 화합물의 표면에 있는 Yb 원자들의 바닥상태 전자구조는 $4f^{14}$ 이고, 광전자분광 실험에서 측정된 표면 Yb 원자들이 기여하는 $4f^{13}$ 이중항의 결합에너지가 덩어리 Yb 원자들의

$4f^{13}$ 이중항의 결합에너지와 다르고 그 차이는 약 0.5 eV 정도이다 [16]. 따라서 0.7 eV와 2.0 eV에 있는 봉우리는 YbInCu₄ 화합물의 표면에 있는 Yb 원자가 기여하는 $4f^{13}$ 전자구조에 해당된다. 100 eV 광자와 880 eV 광자를 이용한 광전자분광 실험으로 측정된 YbInCu₄ 화합물의 Yb $4f$ 전자 스펙트럼을 비교하게 되면, Fig. 1의 0.7 eV와 2.0 eV에 있는 봉우리는 표면 Yb 원자의 기여라는 것을 쉽게 알 수 있다. 왜냐하면 100 eV 광자를 사용했을 때 전자의 평균 자유이동거리가 대략 5–7 Å 정도이므로 [13,14], 덩어리 Yb $4f$ 전자 스펙트럼에 비해서 표면 Yb $4f$ 전자 스펙트럼의 세기가 매우 크게 되기 때문이다. 표면 Yb $4f$ 전자 스펙트럼인 0.7 eV와 2.0 eV 봉우리 세기가 덩어리 Yb 전자 스펙트럼인 0.2 eV와 1.5 eV 봉우리 세기보다 매우 크게 되는 것을 100 eV 광자를 사용한 광전자분 실험으로 확인했다 [4–6]. 그리고 Yb $4f$ 전자들 사이의 쿨롱 상호작용인 U 가 대략 6 eV 정도이므로, 6–12 eV 결합에너지 영역에 존재하는 봉우리들은 $4f^{12}$ 전자구조에 의한 다중항에 대응된다. Figure 1의 6–12 eV 결합에너지 영역에 있는 각 봉우리의 결합에너지와 세기 비는 Yb 원자에서 이론적으로 계산한 $4f^{12}$ 전자구조 다중항의 결합에너지 및 세기 비와 거의 일치한다 [20].

Figure 1의 YbInCu₄ 화합물의 Yb $4f$ 전자 스펙트럼을 보게 되면, 20 K에서 측정된 Yb $4f$ 전자 스펙트럼의 페르미 준위 근처에 있는 $4f^{13}$ 봉우리의 세기가 200 K에서 측정된 Yb $4f$ 전자 스펙트럼의 $4f^{13}$ 봉우리 세기보다 더

크다는 것을 알 수 있다. 이러한 실험적 사실은 20 K에서 YbInCu_4 의 Yb 4f 전자 수가 200 K에서 YbInCu_4 의 Yb 4f 전자 수보다 많다는 것을 말한다. 정확한 Yb 4f 전자 수는 이론적 분석을 통해서 결정할 예정이다. 또 20 K에서 $4f^{12}$ 전자구조의 가장 낮은 에너지를 갖는 다중항 상태의 결합에너지와 200 K에서 $4f^{12}$ 전자구조의 가장 낮은 에너지를 갖는 다중항 상태의 결합에너지 사이에 차이가 존재한다. 이 $4f^{12}$ 전자구조의 가장 낮은 에너지를 갖는 다중항 상태의 결합에너지 차이는 U 와 관련되어 있다. 따라서 YbInCu_4 화합물의 상자성 상전이 전과 후에서 U 가 변한다는 결론에 도달한다. 정확한 U 값은 4f 전자 스펙트럼을 이론적으로 분석하여 구할 예정이다.

불순물 모형 해밀토니안을 사용해서 YbInCu_4 화합물의 Yb 4f 전자 스펙트럼을 이론적으로 계산한 결과를 Fig. 2에 그렸다. Figure 2에서 점들은 광전자분광 실험으로 측정된 실험 자료이고, 빨간색 실선들은 이론적으로 계산한 결과를 나타낸다. Figure 2의 아래쪽에 있는 점들과 빨간색 실선으로 나타난 스펙트럼들은 각각 20 K에서 측정하고 이론적으로 계산한 Yb 4f 전자 스펙트럼들이고, Fig. 2의 위쪽에 있는 점들과 빨간색 실선인 스펙트럼들은 각각 200 K에서 측정하고 이론적으로 계산한 Yb 4f 전자 스펙트럼에 대응된다. 이론적으로 계산한 Yb 4f 전자 스펙트럼과 실험 자료 Yb 4f 전자 스펙트럼을 적절하게 비교하기 위해서, 먼저 광전자분광 실험으로 측정한 Fig. 1의 Yb 4f 전자 스펙트럼 자료에서 YbInCu_4 화합물의 표면 Yb 원자들이 만드는 Yb 4f 전자 스펙트럼에 해당되는 부분을 제거했다. 100 eV 광자에서 전자의 평균 자유이동거리가 5-7 Å 정도이기 때문에 [13,14] 100 eV 광자를 사용한 광전자분광 실험에서 측정된 Yb 4f 전자 스펙트럼 중에서 세기가 크게 증가하는 봉우리가 나타난다. 이 봉우리가 표면 Yb 4f 전자 스펙트럼에 대응된다. 표면 Yb 4f 전자 스펙트럼의 세기와 결합에너지를 정확하게 찾기 위해서, 곡선 맞추기 방법으로 Fig. 1의 Yb 4f 전자 스펙트럼의 실험 자료를 분석했다. 곡선 맞추기 방법으로 분석할 때, 표면과 덩어리 $\text{Yb } 4f^{13}$ 전자구조의 이중항 봉우리들과 덩어리 $\text{Yb } 4f^{12}$ 전자구조의 다중항 봉우리들에 대한 정보뿐만 아니라 광전자가 YbInCu_4 화합물을 탈출할 때까지 만들어지는 비탄성 충돌에 의해서 발생하는 바탕성분을 함께 고려하여 분석했다. Yb 4f 전자 스펙트럼들이 직접적으로 영향을 받지 않는 영역에 있는 스펙트럼을 적절하게 설명하는 바탕성분을 찾는다. 광전자분광 실험으로 측정된 Fig. 1의 Yb 4f 전자 스펙트럼에서 곡선 맞추기 방법으로 찾은 바탕성분 스펙트럼과 표면 Yb 4f 전자 스펙트럼을 빼서 구한 Yb 4f 전자 스펙트럼을 Fig. 2에 점들로 나타냈다.

2-5 eV 결합에너지 범위의 Cu 3d 전자 스펙트럼은 Yb 4f 전자 스펙트럼에 영향을 미치지 않기 때문에 불순물 모형 해밀토니안을 사용해서 이론적으로 계산할 때 Cu 3d 전자 스펙트럼을 전혀 고려하지 않았다. 에너지 분해능이 100 meV 정도인 880 eV 광자를 사용해서 측정된 Yb 4f 전자 스펙트럼에서 Yb $4f^{13}$ 전자구조 봉오리의 결합에너지를 정확하게 찾을 수 없다. 왜냐하면 Yb $4f^{13}$ 전자구조 봉우리의 결합에너지가 콘도 온도에 해당되고 [9, 10, 18] YbInCu_4 화합물의 콘도 온도가 약 50 meV 정도이기 때문이다 [4, 5]. 에너지 분해능이 약 40 meV 정도인 100 eV 광자를 사용해서 측정된 Yb 4f 전자 스펙트럼을 분석하여 Yb $4f^{13}$ 전자구조 이중항의 $4f_{7/2}$ 봉우리의 결합에너지를 정확하게 찾았고, 그 값은 45 meV 이다 [4, 5]. 그래서 Fig. 2에 그린 880 eV 광자를 사용하여 20 K에서 측정된 Yb $4f^{13}$ 전자구조 이중항의 $4f_{7/2}$ 봉오리의 결합에너지를 45 meV가 되게 만들었다. 200 K에서 측정된 Yb $4f^{13}$ 전자구조 이중항의 $4f_{7/2}$ 봉우리의 결합에너지는 30 meV보다 작기 때문에, 에너지 분해능이 약 40 meV 정도의 광전자분광 실험으로 Yb $4f^{13}$ 전자구조 이중항의 $4f_{7/2}$ 봉우리의 결합에너지를 정확하게 찾기 어렵다. 그래서 880 eV 광자를 사용하여 200 K에서 광전자분광 실험으로 측정된 Yb 4f 전자 스펙트럼을 분석할 때, 적절한 ϵ_f 와 Δ_{av} 및 U 를 사용하여 이론적인 계산을 수행하면서 Yb $4f^{13}$ 전자구조 이중항의 $4f_{7/2}$ 봉오리의 결합에너지를 찾는다.

불순물 모형 해밀토니안을 사용해서 4f 전자 스펙트럼을 계산하려면, 적절한 ϵ_f 와 Δ_{av} 및 U 값들이 필요하다. 먼저, ϵ_f 와 Δ_{av} 을 이용해서 이론적으로 계산한 Yb 4f 전자 스펙트럼을 20 K에서 측정된 Fig. 2의 점들로 나타난 Yb 4f 전자 스펙트럼과 서로 비교한다. 적당한 Δ_{av} 을 고정시키고, ϵ_f 을 변화시키면서 $4f^{13}$ 전자구조 봉우리의 결합에너지가 대략 45 meV 근처가 되는 ϵ_f 를 찾는다. 다음으로 ϵ_f 을 고정시키고, Δ_{av} 을 변화시키면서 이론적으로 계산한 $4f^{13}$ 전자구조 봉우리의 결합에너지와 광전자분광 실험으로 측정된 $4f^{13}$ 전자구조 봉우리의 결합에너지가 완전히 일치하게 만드는 Δ_{av} 을 찾는다. 다음으로 ϵ_f 와 Δ_{av} 을 고정하고 U 를 변화시키면서 $4f^{13}$ 전자구조 이중항의 봉우리와 $4f^{12}$ 전자구조 다중항의 가장 낮은 에너지 상태에 대응되는 봉우리 사이의 결합에너지 차이를 가장 잘 설명하는 U 를 찾는다. 마지막으로 4f 전자들 사이의 쿨롱 상호작용인 U 를 고정하고 ϵ_f 와 Δ_{av} 을 적절하게 조절하면서 $4f^{13}$ 전자구조 이중항에 대한 $4f^{12}$ 전자구조 다중항의 세기 비를 가장 적절하게 설명하는 ϵ_f 와 Δ_{av} 을 찾는다. 이 방법으로 20 K의 Yb 4f 전자 스펙트럼에 대해서 이론적으로 계산한 결과를 Fig. 2의 아래쪽 부분에 빨간색 실선으로 그렸다. Figure 2의 아래쪽 그림을 보면, 빨간색 실선으로 표시된

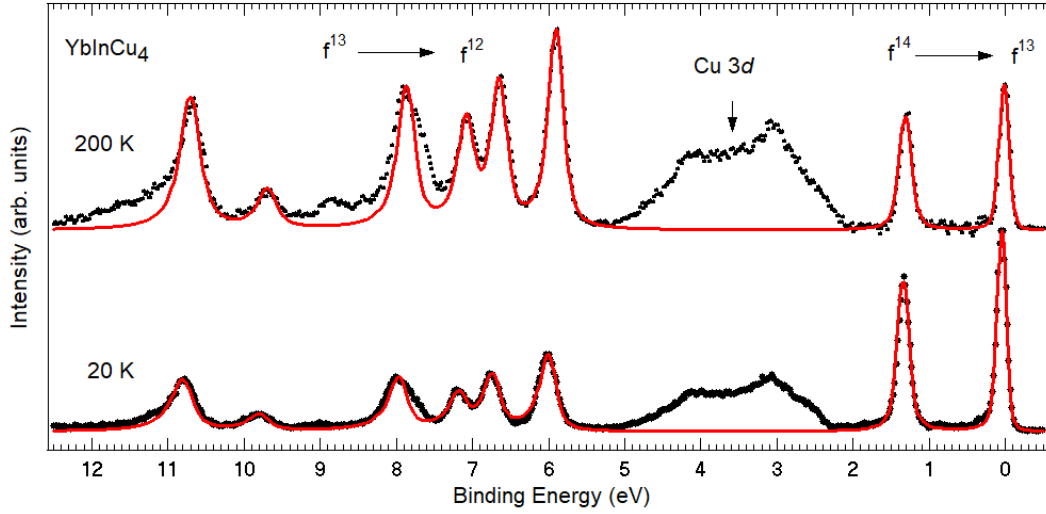


Fig. 2. (Color online) Experimental and theoretical 4f spectra of YbInCu₄. Red lines and black dots correspond to the theoretical and the experimental Yb 4f spectra, respectively. The upper and the lower parts are the Yb 4f spectra measured at 200 K and 20 K, respectively. The peaks between 2 eV and 4.5 eV correspond to Cu 3d spectra.

Table 1. ϵ_f is the bare 4f electron energy, Δ_{av} the average hybridization of a 4f electron and conduction electrons, U the coulomb interaction of 4f electrons, n_f the number of 4f electrons, T_K the Kondo temperature, $\chi_m(0)$ the theoretical magnetic susceptibility at zero temperature, and $\chi_m^{\text{exp}}(0)$ is the experimental magnetic susceptibility [1–3].

	ϵ_f (meV)	Δ (meV)	U (eV)	n_f	T_K (meV)	$\chi_m(0)$ ($\times 10^{-3}$ emu)	$\chi_m^{\text{exp}}(0)$ ($\times 10^{-3}$ emu)
20 K	−370	36.8	6.18	13.31	58.2	3.05	6.37
200 K	−490	34.3	6.24	13.14	26.2	12.4	

이론적으로 계산한 Yb 4f 전자 스펙트럼 결과는 광전자 분광 실험으로 측정된 Yb 4f 전자 스펙트럼을 대단히 잘 설명한다. Figure 2의 빨간색 실선으로 표시된 Yb 4f 전자 스펙트럼을 이론적으로 구할 때, 사용된 가장 적절한 변수들의 값은 $\epsilon_f = -370$ meV, $\Delta_{av} = 36.8$ meV, 및 $U = 6.18$ eV를 사용했다. 그리고 이론적인 계산에서 얻어진 YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 Yb 4f 전자 수 $n_f = 13.31$, 콘도 온도 $T_K = 58.2$ meV, 그리고 0 K에서 자기감수율 $\chi_m(0) = 3.05 \times 10^{-3}$ emu/mol 이다. 이론적으로 계산할 때 사용된 변수들과 얻어진 계산 결과들을 Table 1에 수록했다. 20 K에서 광전자분광 실험으로 측정된 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4f¹³ 전자구조 이중항의 4f_{7/2} 봉우리의 결합 에너지로부터 구한 콘도 온도 값인 45 meV와 이론적으로 계산해서 얻은 콘도 온도 값인 58.2 meV 사이에 차이가 존재한다. 그 이유는 4f 전자들 사이의 쿨롱 상호작용이 유한하기 때문이다. 이론적으로 4f 전자들 사이의 쿨롱 상호작용의 값이 무한대일 때, 광전자분광 실험에서 측정된 Yb 4f¹³ 전자구조 이중항의 4f_{7/2} 봉우리의 결합에너지와 콘도 온도가 일치한다 [9,10,18]. 반면에 4f 전자들의 쿨롱 상호작용이 유한할 때, 이론적으로 계산해서 얻은 콘도

온도와 Yb 4f¹³ 전자구조 이중항의 4f_{7/2} 봉우리의 결합 에너지 사이에 차이가 있을 수 있다.

20 K의 Yb 4f 전자 스펙트럼을 계산할 때 사용되었던 ϵ_f , Δ_{av} , 및 U 변수들을 사용하여 200 K에서 광전자분광 실험으로 측정된 Yb 4f 전자 스펙트럼에 대한 분석을 시작한다. ϵ_f , Δ_{av} , 및 U 변수들을 점차로 변화시키면서 광전자분광 실험으로 측정된 200 K의 Yb 4f 전자 스펙트럼을 가장 잘 설명하는 ϵ_f , Δ_{av} , 및 U 를 찾는다. 이 방법으로 200 K의 Yb 4f 전자 스펙트럼을 이론적으로 계산한 결과를 Fig. 2의 위쪽 부분에 빨간색 실선으로 그렸다. Figure 2의 위쪽 부분에 빨간색 실선으로 표시된 이론적인 Yb 4f 전자 스펙트럼은 광전자분광 실험으로 측정되고 점들로 표시된 200 K의 Yb 4f 전자 스펙트럼을 매우 잘 설명한다. $\epsilon_f = -490$ meV, $\Delta_{av} = 34.3$ meV, 및 $U = 6.24$ eV 변수들을 사용해서 빨간색 실선으로 나타낸 200 K의 Yb 4f 전자 스펙트럼을 이론적으로 얻었다. 200 K에서 이론적으로 계산해서 찾은 YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 Yb 4f 전자 수 $n_f = 13.14$, 콘도 온도 $T_K = 26.2$ meV, 및 0 K에서 자기감수율 $\chi_m(0) = 12.5 \times 10^{-3}$ emu/mol 이다. 이론적인 Yb

4f 전자 스펙트럼을 계산할 때, 사용되었던 ϵ_f , Δ_{av} , 및 U 변수들을 Table 1에 수록했다. 또 이론적으로 계산하면서 얻어진 결과들도 Table 1에 수록하였다. 이론적으로 분석하면서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다. 첫째, 맨 Yb 4f 전자 에너지가 20 K의 Yb 4f 전자 스펙트럼을 계산할 때 $\epsilon_f = -370$ meV에서 200 K의 Yb 4f 전자 스펙트럼을 구할 때 $\epsilon_f = -490$ meV로 ϵ_f 의 절대값이 증가한다. 둘째, 평균 혼성 상호작용이 20 K의 $\Delta_{av} = 36.8$ meV에서 200 K의 $\Delta_{av} = 34.3$ meV로 줄어든다. 온도가 변할 때, Δ_{av} 의 변화는 상당히 작은 편이다. 셋째, Yb 4f 전자들 사이의 쿨롱 상호작용이 20 K의 $U = 6.18$ eV에서 200 K의 $U = 6.24$ eV로 커진다.

IV. 토 론

덩어리 YbInCu₄ 화합물의 상전이 온도는 45 K 근처이다 [1–3]. 5000 eV 광자를 사용한 광전자분광 실험에서 측정된 Yb 4f 전자 스펙트럼을 분석한 결과에 따르면, 상전이보다 낮은 온도에서 덩어리 YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 Yb 4f 전자 수는 13.22이고, 높은 온도에서 Yb 4f 전자 수는 13.1가 되는 것으로 알려졌다 [7]. 그러나 본 논문에서 광전자분광 실험으로 측정된 Yb 4f 전자 스펙트럼을 이론적으로 분석한 결과에 의하면, YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 Yb 4f 전자 수가 200 K의 13.14에서 20 K의 13.31로 변한다. 또 본 논문의 YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 Yb 4f 전자 수에 대한 결과는 다른 연구자들의 800 eV 광자를 사용한 광전자분광 실험으로 측정된 Yb 4f 전자 스펙트럼의 연구결과와 대체로 비슷하다 [6]. 5000 eV 광자를 사용했을 때 전자의 평균 자유이동거리가 매우 커서 덩어리 Yb 4f 전자 스펙트럼을 충분히 많이 측정하게 된다. 따라서 5000 eV 광자를 사용한 광전자분광 실험으로 측정된 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4f 전자 스펙트럼은 대부분 덩어리 성분으로 간주된다. 그래서 본 논문에서 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4f 전자 스펙트럼을 분석해서 찾은 결과인 $n_f = 13.31$ 는 덩어리 YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 Yb 4f 전자 수 13.26과 다르다는 것을 알게 된다 [7]. 또 이론적으로 계산한 0 K에서 자기감수율의 값인 $\chi_m(0) = 3.05 \times 10^{-3}$ emu/mol은 YbInCu₄ 화합물의 자기감수율의 실험결과인 $\chi_m(0) = 6.37 \times 10^{-3}$ emu/mol보다 작다. 그러므로 낮은 온도에서 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4f 전자 수가 13.31보다 작은 값을 가져야 한다. 따라서 0 K의 자기감수율에 대한 이론적인 계산결과도 YbInCu₄ 화합물의 덩어리 Yb 4f 전자 수가 13.31보다 작아야 된다는 것을 뒷받침한다. 본 논문에서 찾은 YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 Yb 4f 전자 수가 덩어리

Yb 4f 전자 수와 다르게 만드는 것은 표면과 덩어리 Yb 원자들과 물리적 성질이 다른 새로운 영역에 있는 Yb 원자들 때문으로 생각된다. 본 연구자들은 새로운 영역의 Yb 원자들을 준표면 Yb 원자들이라고 명명한다. 준표면 Yb 원자들의 Yb 4f¹³와 4f¹² 전자구조 봉우리들의 결합에너지는 덩어리 Yb 4f¹³ 전자구조 봉우리의 결합에너지와 거의 차이가 없고, YbInCu₄ 준표면 바닥상태의 Yb 4f 전자 수가 덩어리 바닥상태의 Yb 4f 전자 수보다 많다는 것이다. 따라서 Fig. 2에 나타난 880 eV 광자를 사용해서 광전자분광 실험으로 측정된 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4f 전자 스펙트럼은 덩어리와 준표면 Yb 원자들의 성분으로 구성되어 있다. 본 논문에서 분석하여 알게 된 20 K와 200 K에서 찾은 YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 Yb 4f 전자 수에 대한 차이가 YbInCu₄ 화합물 덩어리의 Yb 4f 전자 수의 변화량과 거의 일치한다. 그래서 온도 변화에 따른 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4f 전자 스펙트럼이 변한 것은 거의 대부분 덩어리 Yb 원자가 변해서 나타난다고 생각된다. 또 온도에 의존해서 YbInCu₄ 화합물 바닥상태의 Yb 4f 전자 수의 차이가 YbInCu₄ 화합물의 상자성 상전이 현상과 깊은 관련이 있다.

YbInCu₄ 화합물의 상자성 상전이 특징은 높은 온도의 큐리-바이스 상자성에서 낮은 온도의 파울리 상자성이 되는 것이다 [1–3]. 한곳 특성을 갖는 Yb 4f 전자가 큐리-바이스 상자성 특성을 만들고 낮은 온도에서 Yb 4f 전자의 한곳 특성이 사라지고 여러곳 특성을 갖게 되면서 YbInCu₄ 화합물이 파울리 상자성을 갖게 된다. 본 논문의 연구결과에 따르면 큐리-바이스 상자성을 갖는 영역에서 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4f 전자 수는 13.14이고 파울리 상자성을 갖는 낮은 온도에서 Yb 4f 전자 수는 13.31이다. 이 상자성 상전이를 정량적으로 설명하는 모형은 콘도 부피붕괴 모형이다 [21–23]. YbInCu₄ 격자상수의 변화가 단위세포 부피와 혼성 상호작용을 크게 변화게 만들어서 콘도 온도가 커다랗게 변하는 것이 콘도 부피붕괴 모형의 핵심이다 [21–23]. 콘도 부피붕괴 모형의 결과에 따르면, 혼성 상호작용이 작을 때 전도전자들이 한곳 Yb 4f 전자를 완전히 가릴 수 없어서 한곳 Yb 4f 전자가 큐리-바이스 상자성을 갖게 만든다. 또 혼성 상호작용이 클 때 전도전자들이 한곳 Yb 4f 전자를 완전히 가려서 Yb 4f 전자가 한곳 성질을 완전히 잃어 버려서 파울리 상자성이 되는 것이다. 지금까지 알려진 콘도 부피붕괴 모형을 가지고 YbInCu₄ 화합물의 상자성 상전이를 설명하려면 온도에 의존해서 YbInCu₄ 화합물의 격자상수가 크게 변해야 한다. 그러나 YbInCu₄ 화합물의 격자 상수는 상온의 7.13 Å에서 20K의 7.14 Å으로 변한다. 그러므로 격자상수 변화가 작다 [2]. 따라서 온도에 의존하는 YbInCu₄ 화합물 혼성 상호작용의 변화는 작게

된다는 것을 예측할 수 있다. Table 1에 수록된 YbInCu₄ 화합물의 4*f* 전자 스펙트럼을 이론적으로 분석해서 얻은 결과에 따르면, 평균 혼성 상호작용이 200 K의 34.3 meV에서 20 K의 36.8 meV로 변한다. 그래서 YbInCu₄ 화합물 혼성 상호작용의 변화가 적다는 예측이 옳다. 그러므로 온도에 의존해서 크게 변하는 혼성 상호작용이 콘도온도를 커다랗게 변하게 만드는 콘도 부피붕괴 모형으로 YbInCu₄ 화합물의 상자성 상전이를 설명할 수 없다. 따라서 온도에 의존해서 크게 변하는 다른 변수가 필요하다. 본 논문에서 YbInCu₄ 화합물의 4*f* 전자 스펙트럼을 이론적으로 분석한 결과에 의하면, 맨 4*f* 전자 에너지 ϵ_f 가 200 K의 -490 meV에서 20 K의 -370 meV로 크게 변한다. 온도에 의존하는 커다란 ϵ_f 변화가 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4*f* 전자 수를 달라지게 만들고 커다란 콘도 온도의 변화를 이끈다. 그래서 YbInCu₄ 화합물의 ϵ_f 가 크게 변하는 것이 상자성 상전이와 관련된다는 결론에 도달한다. 즉 온도에 의존해서 ϵ_f 변하는 것이 YbInCu₄ 화합물의 상자성 상전이를 추진하는 핵심적인 원동력이다. 콘도 부피붕괴 모형에서 혼성 상호작용의 변화 대신에 ϵ_f 변화를 중요한 매개 변수로 사용하게 되면 YbInCu₄ 화합물의 상자성 상전이를 콘도 부피붕괴 모형으로 체계적으로 설명하는 것이 가능하다. 또 Yb 4*f* 전자들 사이의 쿨롱 상호작용인 U 가 200 K의 6.26 eV에서 20 K의 6.18 eV로 변하는 것은 낮은 온도 영역에서 ϵ_f 의 절대값이 작게 되는 것과 연관이 있다. 파울리 상자성이 되는 낮은 온도 영역에서 Yb 4*f* 전자의 한곳 특성이 약해지기 때문에 Yb 4*f* 전자들 사이의 쿨롱 상호작용이 작아지게 된다.

V. 결 론

상자성 상전이 전인 20 K와 후인 200 K에서 880 eV 광자를 사용한 광전자분광 실험으로 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4*f* 전자 스펙트럼을 측정했다. YbInCu₄ 화합물의 Yb 4*f* 전자 스펙트럼은 스핀-오비탈 상호작용에 의한 4*f*¹³ 전자구조의 이중항과 4*f*¹² 전자구조의 다중항으로 구성되었다. Yb 4*f* 전자 스펙트럼에서 표면 4*f*¹³ 전자구조의 이중항을 찾기 위해서 곡선 맞추기 방법으로 Yb 4*f* 전자 스펙트럼만을 분석했다. 불순물 모형 해밀토니안을 사용해서 이론적으로 분석할 때, 표면 Yb 4*f* 전자 스펙트럼을 제외하고 오직 YbInCu₄ 화합물의 덩어리 Yb 4*f* 전자 스펙트럼만을 분석하였다. 20 K에서 광전자분광 실험으로 측정된 Yb 4*f* 전자 스펙트럼을 이론적으로 분석할 때, $\epsilon_f = -370$ meV, $\Delta_{av} = 36.8$ meV, 및 $U = 6.18$ eV 변수들을 사용했다. 20 K의 Yb 4*f* 전자 스펙트럼을 이론적으로 계산해서 얻은 결과는

$n_f = 13.31$, $T_K = 58.2$ meV, 및 $\chi_m(0) = 3.05 \times 10^{-3}$ emu/mol 이다. 200 K에서 측정된 Yb 4*f* 전자 스펙트럼은 $\epsilon_f = -490$ meV, $\Delta = 34.3$ meV, 및 $U = 6.24$ eV 변수들을 사용해서 이론적으로 분석했다. 200 K에서 분석해서 얻은 결과는 $n_f = 13.14$, $T_K = 26.2$ meV, 및 $\chi_m(0) = 12.4 \times 10^{-3}$ emu/mol 이다.

맨 Yb 4*f* 전자 에너지인 ϵ_f 가 20 K의 -370 meV에서 200 K의 -490 meV로 커다랗게 변했고, Yb 4*f* 전자들 사이의 쿨롱 상호작용인 U 가 20 K의 6.18 eV에서 200 K의 6.24 eV로 증가한다. 반면에 혼성 상호작용인 Δ_{av} 가 20 K의 36.8 meV에서 200 K의 34.3 meV로 살짝 작아지는데, 혼성상호작용의 변화량이 적다. 그래서 Δ_{av} 보다는 ϵ_f 변화가 YbInCu₄ 화합물의 Yb 4*f* 전자 수와 콘도온도를 커다랗게 변하게 만드는 핵심 원동력이다. 그러므로 맨 Yb 4*f* 전자 에너지 변화가 콘도 부피붕괴 모형에서 YbInCu₄ 화합물의 상자성 상전이를 일으키는 중요한 추진력이라는 결론에 도달했다.

REFERENCES

- [1] I. Felner *et al.*, Ytterbium valence phase transition in Yb_xIn_{1-x}Cu₂, Phys. Rev. B **35**, 6956 (1987).
- [2] J. M. Lawrence *et al.*, Structure and disorder in YbInCu₄, Phys. Rev. B **54**, 6011 (1996).
- [3] J. L. Sarrao *et al.*, Thermodynamics of the first-order valence transition in YbInCu₄, Phys. Rev. B **58**, 409 (1998).
- [4] F. Reinert *et al.*, Photoemission experiments on YbInCu₄: Surface effects and temperature dependence, Phys. Rev. B **58**, 12808 (1998).
- [5] D. P. Moore *et al.*, Bulk electronic structure of YbInCu₄ from photoemission: A unique test of the single impurity model, Phys. Rev. B **62**, 16492 (2000).
- [6] H. Sato *et al.*, Soft-x-ray high-resolution photoemission study on the valence transitions in YbInCu₄, Phys. Rev. B **69**, 165101 (2004).
- [7] H. Sato *et al.*, Valence Transition of YbInCu₄ Observed in Hard X-Ray Photoemission Spectra, Phys. Rev. Lett. **93**, 246404 (2004).
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (John Wiley & Sonc, Inc. 1996), Chap. 14.
- [9] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, Electron spectroscopies for Ce compounds in the impurity model, Phys. Rev. B **28**, 4315 (1983).

- [10] N. E. Bickers, D. L. Cox and J. W. Wilkins, Self-consistent large- N expansion for normal-state properties of dilute magnetic alloys, *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
- [11] Y. Saitoh *et al.*, Performance of a very high resolution soft x-ray beamline BL25SU with a twin-helical undulator at SPring-8, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3254 (2000).
- [12] A. Sekiyama *et al.*, Probing bulk states of correlated electron systems by high-resolution resonance photoemission, *Nature(London)* **403**, 396 (2000).
- [13] M. P. Seah and W. A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [14] C. D. Wagner, L. E. Davis and M. Riggs, The energy dependence of the electron mean free path, *Surf. Interface Anal.* **2**, 53 (1980).
- [15] E.-J. Cho and S.-J. Oh, Surface valence transition in trivalent Eu insulating compounds observed by photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* **59**, R15613 (1999).
- [16] E.-J. Cho *et al.*, Surface core-level shifts and electronic structures of Yb compounds studied with use of photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **47**, 3933 (1993).
- [17] L. H. Tjeng *et al.*, Temperature dependence of the Kondo resonance in YbAl_3 , *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1419 (1993).
- [18] E.-J. Cho *et al.*, High resolution photoemission study of YbAl_3 at low temperature, *Physica B* **186-188**, 70 (1993).
- [19] J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [20] F. Gerken, Calculated photoemission spectra of the 4f states in the rare-earth metals, *J. Phys. F* **13**, 703 (1983).
- [21] J. W. Allen and R. M. Martin, Kondo Volume Collapse and the $\gamma \rightarrow \alpha$ Transition in Cerium, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1106 (1982).
- [22] L. Z. Liu *et al.*, α - γ transition in Ce: A detailed analysis of electron spectroscopy, *Phys. Rev. B* **45**, 8934 (1992).
- [23] J. W. Allen and L. Z. Liu, α - γ transition in Ce. II. A detailed analysis of the Kondo volume-collapse model, *Phys. Rev. B* **46**, 5047 (1992).