

放射光テラヘルツ分光および光電子分光による 固体の局在から遍歴に至る電子状態

木村 真一

極端紫外光研究施設
光物性測定器開発研究部門
准教授



きむら・しんいち

1966年福島県いわき市生まれ。1991年東北大学大学院理学研究科博士課程修了後、日本学術振興会特別研究員、神戸大助手、分子研助手、神戸大助教授を経て2002年4月より現職。研究テーマは、放射光を使った新しい分光法の開発とそれを用いた物質科学研究。毎朝自転車ですぐ門を上げるのが日課になっている。2008年4月文部科学大臣表彰科学技術賞受賞。

有機超伝導体、遷移金属酸化物、希土類金属間化合物などの強相関電子系と呼ばれる電子間相互作用が強い系は、伝導と磁性が複雑に絡み合いながら、高温超伝導、巨大磁気抵抗、重い電子系などの特徴的な物性を作り出している。これらの物性は、電子状態論からいえば、伝導性（遍歴性）と磁性（局在性）のどちらが強いか起因している。有機超伝導体や遷移金属酸化物の基本的な物性は、前者は伝導を担う分子内、後者は遷移金属の3d電子内でのオンサイトクーロン相互作用（U）と伝導帯のバンド幅（W）の大小に依っており、U/Wが大きい場合は磁性を持った絶縁体（局在）、小さい場合は金属（遍歴）になる。一方で、希土類金属間化合物では、磁性は局在した4f電子が担い、伝導性は別の電子が起源となっており、それらの混成の大小によって、局在性・遍歴性のどちらが主に現れるか決定される。（図1(b), (c)）

希土類金属間化合物で電子の役割が明確に分かれていることは、物性を理解する上で重要である。局在と遍歴の移り変わりは、キャリアと局在4f電子間の交換相互作用（cf交換相互作用）とフェルミ準位上の状態密度の積で決定されることが、Doniachによって導出されている。（図1(a)）^[1]その後、局在と遍歴の境界である量子臨界点（反強磁性磁気相転移温度（ T_N ）や遍歴性を定義する温度（ T^* ）が絶対零度で現れる点、QCP）の近傍で、cf交換相互作用によって生じる重い準粒子

による超伝導や強磁性と超伝導の共存など、新奇物性の発現が観測されてきた。有機超伝導体や遷移金属酸化物でも、QCPの近傍で、はじめに示したような特徴的な物性が出現しており、希土類金属間化合物との共通の物理があるものと思われる。この物質系では、今後も新しい物性が現れることが期待できるため、世界各地で新規物質の探索や電子論からの起源の解明が進められているところである。

このような物性を発現する電子状態は、フェルミ準位（ E_f ）極近傍に現れる。特徴的な物性の出現する温度は室温以下であるため、 E_f から見て室温をエネルギーに換算した値（約24 meV）以下の電子状態が物性に主に効いている。つまり、 $E_f \pm 24$ meVの範囲の電子状態を決定できれば、物性の起源を特定することができることになる。電子状態を測定する重要な手法として、テラヘルツ分光と光電子分光がある。前者は電子占有状態と非占有状態の掛け合わせ（結合状態密度）を高い絶対値精度と高いエネルギー分解能で観測し、かつ、高磁場下や高圧下で測定できるという特徴がある。このような研究を行うために、2004年に、極端紫外光研究施設の放射光源（UVSOR-II）の赤外・テラヘルツビームラインを世界最大の取り込み角を持つように再構築し、最低エネルギー0.5 meVの領域での通常の赤外・テラヘルツ分光および5 meV以上の領域での顕微分光を可能にした。^[2]一方で、後者は電子占有状態の状

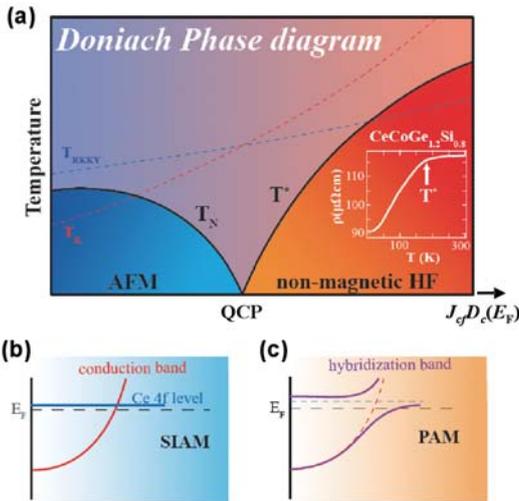


図1 (a)セリウム化合物のDoniach相図。 $J_c D_c(E_F)$ (J_c はcf交換相互作用、 $D_c(E_F)$ は、伝導帯のフェルミ準位の状態密度を表す) が小さい場合は局在性、大きい場合は遍歴性を表す。(b)局在性を記述する不純物アンダーソン模型と、(c)遍歴性を記述する周期的アンダーソン模型の概念図。

態密度だけではなく、放出される光電子の発散角度を分けた測定を行うことで、運動量空間内の各点でのエネルギー固有値 (E - k 曲線) を決定できる。また、放射光を使って励起エネルギーを変えることで、試料表面に垂直方向に運動する電子の固有値も測定できるため、三次元的にバンド構造を決定できる。このような三次元角度分解光電子分光を行うために、2003年にUVSOR-II真空紫外光電子分光ビームラインBL5Uの再構築^[3]と、2006-07年に極低エネルギー高分解能角度分解光電子分光ビームラインBL7Uを建設した。^[4]我々は、これらのビームラインの特徴を生かし、テラヘルツ分光と光電子分光を同一の試料に対して行い、物性を

担う電子状態を特定すべく、研究を進めている。なお、これらのビームラインはUVSOR施設利用に供されている。

重い電子系 Ce-112 の光電子分光

QCPでの電子状態を調べるためには、その点ピンポイントでの測定のみならず、キャリアと局在4f電子間の相互作用(混成強度)をコントロールして、局在からQCPを経由して遍歴に至る過程で、電子状態がどのように変化するかを調べることが重要である。混成強度は、物質の格子定数を変化させることでコントロールができる。そのためには、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)などの高圧装置で試料に直接圧力を加えるか、試料を構成している元素の一部を他の元素に置換して化学圧力を加えればよい。前者は、純粋な試料を使って連続的に混成強度を変えられる利点があるが、DAC内での微小

な試料空間での測定が要求され、かつ、光電子分光測定は不可能である。一方で後者は、大きな試料を利用できるが、混合物質によるランダムネスの効果が否定できない。そこで、これら2つの方法を併用することでそれらの弱点をおさあいながら研究を進めている。

このような方針の1つとして、IM, Hojun 研究員と伊藤孝寛助教が中心となって、韓国成均館大学のKWON, Yong-seung 教授のグループとの共同研究として希土類金属間化合物の角度分解光電子分光および赤外・テラヘルツ分光を行っている。例えば、遍歴性が強い物質である $CeCoGe_{1.2}Si_{0.8}$ では、Ce 4f と Co 3d のそれぞれの分散曲線を区別して測定できる Ce 4d-4f 吸収端近傍の共鳴角度分解光電子分光で調べたところ、Ce 4f と Ce 3d バンドの混成を明確に観測した。(図2)^[5]ここで観測した電子状態は、この系で一般に用いられている周期的アンダーソン模型で予想された cf 混成バンド(図1(c))と一致している。この結果は、理論予測を目に見える形で測定できたところが重要である。

また、同じ結晶構造を持つ $CeNi_{1-x}Co_xGe_2$ では、 $x < 0.3$ での局在状態から $x = 0.3$ の QCP を経て $x > 0.3$ で遍歴

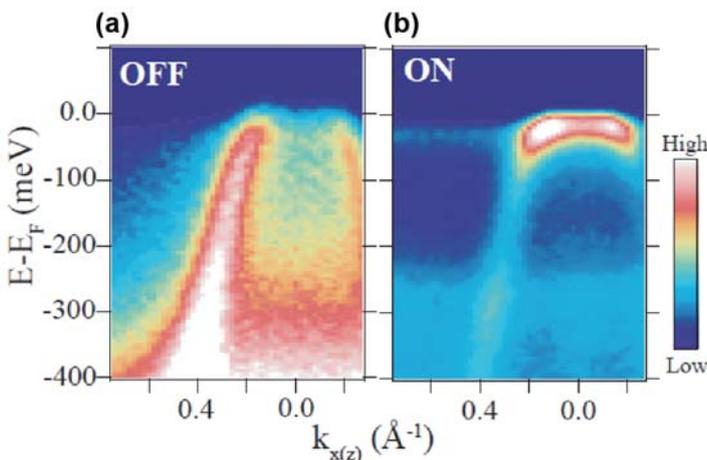


図2 $CeCoGe_{1.2}Si_{0.8}$ の4d-4f共鳴角度分解光電子分光イメージ。(a)は非共鳴での分散曲線で、主にCo 3dバンドを表し、(b)は共鳴での分散曲線で、主にCe 4fバンドを表す。図中の波数 $k_{x(z)}=0$ の点はある対称点を表す。

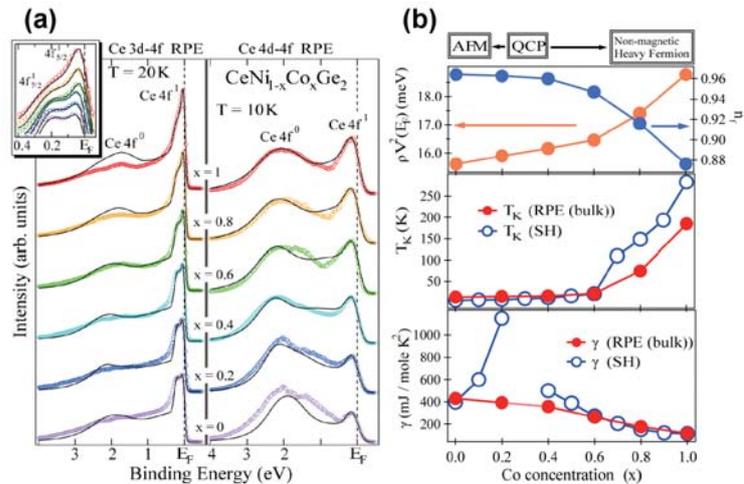


図3 CeNi_{1-x}Co_xGe₂の3d-4fおよび4f-4f共鳴光電子分光から得られたCe 4fスペクトルのx依存性(a)と、不純物アンダーソン模型で解析して得られた混成強度(ρV²)と4f電子占有数(n_f)、近藤温度(T_K)および電子比熱係数(γ)(b)。図中のSHは電子比熱測定から得られた値。

状態へと移行することが知られている。その途中の過程でCe 4fと価電子帯であるNi/Co 3dとの混成がどのように変化するのが、この系の局在性・遍歴性の出現に重要な情報を与える。そこで、xを変化させた際の4d-4fおよび3d-4f吸収端での共鳴光電子分光(図3(a))を行い、Ce 4fおよびNi/Co 3d電子状態のx依存性を測定し、不純物アンダーソン模型で解析を行った。その結果、Ce 4f電子状態およびcf混成強度の両方もQCPで局在・遍歴の境界から予想される不連続ではなく、連続的に変化することがわかった。(図3(b))^[6] また、比熱の測定では、電子比熱係数γのQCPでの発散が見られていたが、光電子分光の解析によって得られたパラメータを使った電子比熱係数はQCPで連続的に変化するという矛盾が観測された。物性物理の教科書によると、比熱によるγ値はフェルミ準位上の状態密度に比例するとされているが、実際には、熱励起による電荷の自由度ばかりでなくスピンの自由度も含んでいる。光電子分光では電荷のみが観測されるため、γの矛盾は、スピンの

自由度(スピン揺らぎ)がQCPで大きいことを表している。QCPでのスピン揺らぎは他のQCP試料でも観測されており、局在から遍歴に至る電子状態には、スピン揺らぎの効果を考慮する必要があることがわかった。

量子臨界点物質 YbRh₂Si₂ の光学応答

それでは、実際にスピン揺らぎがあった場合、フェルミ準位近傍の電子の光学応答にはどのように現れるのだろうか。それを示したのが、YbRh₂Si₂の極低温テラヘルツ分光である。この研究は、ドイツ・ドレスデンのマックスプランク固体化学物理研究所のJ. Sichelschmidt博士とF. Steglich所長との共同で行った。YbRh₂Si₂は、QCPにきわめて近い試料であり、2000年頃から純粋な系のQCP試料の代表として世界的に研究されてきている。この物質の赤外・テラヘルツ分光を我々のグループが行い、キャリアの光学応答の温度依存性を調べた。光学伝導度(図4(a))は、室温の普通の金

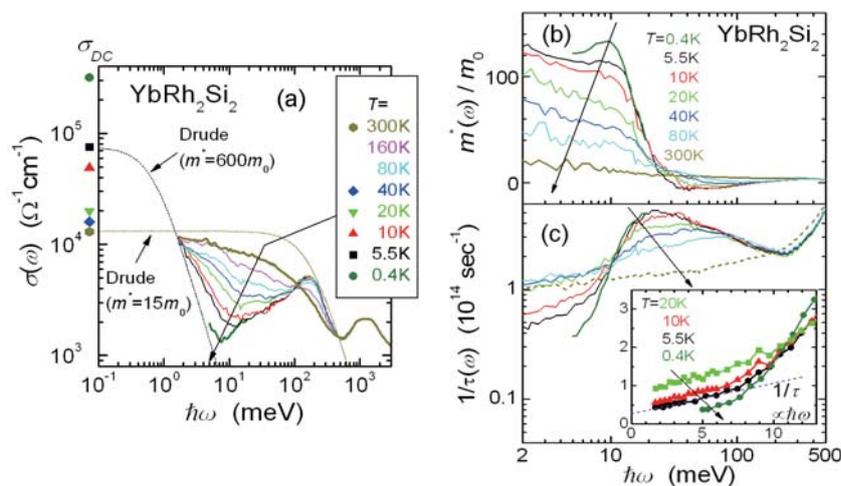


図4 量子臨界点直上の試料YbRh₂Si₂の光学伝導度スペクトルの温度依存性(a)と、複素誘電率スペクトルから得られた有効質量(b)と散乱確率スペクトル(c)の温度依存性。[7]

属状態から、低温での準粒子のコヒーレント状態（10meV以下のエネルギー低下による光学伝導度の増加）およびインコヒーレント状態（200meV付近のピーク）の成長へと連続的に変化する。このスペクトルから有効質量と散乱確率を導きだした結果、低温での有効質量の増加（図4(b)）と散乱確率の急激な減少（図4(c)）が観測された。この結果は、低温での重い準粒子の生成の証拠を示している。また、散乱確率はエネルギーの1乗に比例していることがわかった。これは、フェルミ液体の振る舞い(エネルギーの2乗に比例)

と異なっており、単純なフェルミ液体的な準粒子が生成しているのではないことを示している。この物質の低温での電気抵抗率は、温度の1乗に比例しており、温度と光エネルギーに対してスケーリング則が成り立っている。この電気抵抗率の温度依存性はスピン揺らぎの効果と考えられているため、光学応答の散乱確率、つまりフェルミ準位近傍の電子はスピンによって散乱されていることを示している。[7]

以上で紹介した内容は、局在と遍歴の移り変わりを電子状態の立場から調べた研究成果の一部である。この他に、

有機超伝導体のモット転移境界での超伝導・絶縁体相分離電子状態の実空間イメージングや金属絶縁体転移物質の高圧下テラヘルツ分光などが進行中であり、それらを統一的に理解し、新奇物性の創造に貢献できることを望んでいる。なお、本研究は、分子研国際共同研究、科研費基盤(B)のサポートで行われた。

参考文献

- [1] S. Doniach, *Physica B & C* **91B**, 231 (1977).
- [2] S. Kimura, E. Nakamura, T. Nishi, Y. Sakurai, K. Hayashi, J. Yamazaki and M. Katoh, *Infrared Phys. Tech.* **49**, 147 (2006).
- [3] T. Ito, S. Kimura, H.J. Im, E. Nakamura, M. Sakai, T. Horigome, K. Soda and T. Takeuchi, *AIP Conf. Proc.* **879**, 587 (2007).
- [4] 木村真一, 分子研レターズ **55**, 24 (2007); S. Kimura, T. Ito, E. Nakamura, M. Hosaka and M. Katoh, *AIP Conf. Proc.* **879**, 527 (2007).
- [5] H.J. Im, T. Ito, H.-D. Kim, S. Kimura, K.E. Lee, J.B. Hong, Y.S. Kwon, A. Yasui and H. Yamagami, *Phys. Rev. Lett.*, in press.
- [6] H.J. Im, T. Ito, J.B. Hong, S. Kimura and Y.S. Kwon, *Phys. Rev. B* **72**, 220405(R) (2005).
- [7] S. Kimura, J. Sichelschmidt, J. Ferstl, C. Krellner, C. Geibel and F. Steglich, *Phys. Rev. B* **74**, 132408 (2006).