

解説

強相関電子系の超高分解能光電子分光

高橋 隆, 組頭 広志, 伊藤 孝寛

東北大学大学院理学研究科*

Ultrahigh-Resolution Photoemission Study of Strongly Correlated Electron Systems

Takashi TAKAHASHI, Hiroshi KUMIGASHIRA and Takahiro ITO

Department of Physics, Tohoku University

Recent remarkable progress in the energy and momentum resolutions in photoemission spectroscopy has revealed the detailed electronic structure near the Fermi level (E_F) of strongly correlated electron systems. The energy resolution has approached the characteristic energy scale which governs the anomalous physical properties of materials. We report here the recent development of high-resolution photoemission (HR-PES) study of strongly correlated f-electron materials based with Ce and U. Using HR-PES, we have found (1) Kondo resonance peak located just at E_F in various metallic Ce compounds and its systematic evolution as a function of Kondo temperature, (2) Kondo-insulator (pseudo) gap in Ce compounds and its temperature dependence which characterizes the anomalous metal-insulator transition, and (3) Fermi surface of Ce and U compounds and its topological change accompanied with the magnetic phase transition as a function of temperature. We discuss the nature of 4f and 5f electrons in these compounds and possible models describing the anomalous physical properties based on the character of f electrons.

1. はじめに

近年の光電子分光実験における高分解能化・低温化の努力によって、物質の物性を支配しているフェルミ準位極近傍の詳細な電子構造が決定できるようになってきた。d電子系強相関化合物の研究においては、高温超伝導体のフェルミ面形状や、超伝導ギャップおよび擬ギャップの直接観測とその異方性が決定されるなど、光電子分光法 (PES) は常に重要な情報を提供してきた¹⁾。しかし、もう一方の強相関電子系である f 電子系化合物 (Ce, U 化合物) においては、高分解能光電子分光、特に角度分解光電子分光 (ARPES)²⁾ を用いた研究は d 電子系ほど進んではいないのが現状である。これは、f 電子系化合物の磁性と伝導を支配しているエネルギースケールに対して、これまでの光電子分光の分解能・最低到達温度が共に不十分であったためである。さらに、f 電子系化合物の試料表面が、大気中のみならず超高真空下においても急速に劣化することも、光電子分光研究を遅らせた原因である。しかし、最近のさらなる高エネルギー分解能化 (<5 meV) と低温化

(<10 K)、さらに光源の高強度化によって、これまで測定が困難とされてきた f 電子系化合物のフェルミ準位近傍の微細電子構造が急速に明らかになってきた。この高分解能化によって、(1)近藤効果を通して形成される「近藤共鳴ピーク」、(2)バンド分散・フェルミ面形状、およびそれらの磁気および構造相転移に伴った変化、さらに(3)「近藤絶縁体」のコヒーレンスギャップ形成、等が実験的に直接観測されるようになり、物性との詳細な比較や、磁性や伝導機構の解明が精力的に進められている。本稿では、高分解能光電子分光を用いることによって強相関電子系化合物の特異な電子状態に関してどのような情報が得られるのかに重点を置きながら、最近の f 電子系化合物の高分解能光電子分光研究の進展について解説する。

2. 近藤共鳴ピーク

強相関 f 電子系の示す特異な物性は、f 電子の波動関数が空間的に局在しているため、電子同士に強いクーロン反発力 (U) が働くことに由来している。電子相関の無視で

* 東北大学大学院理学研究科物理学専攻 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉
TEL 022-217-6417 FAX 022-217-6419 E-mail t.takahashi@map.phys.tohoku.ac.jp

きる（一電子描像が良い近似として成り立つ）場合には、通常バンド計算で得られる一電子バンド分散がその物性を良く記述するのに対して、 f 電子のように電子相関の強い場合には、バンド分散に対応する重要な物理量は一体グリーン関数になる。これは、電子を一つ取り出した（加えた）時の系の反応を記述する量である。系から電子を一つ取り出す（加える）光電子分光（逆光電子分光）は、まさにこの一体グリーン関数を直接観測していることになる。これが、光電子分光法が強相関電子系の研究において常に重要な情報を与えてきた理由の一つである。例として、**Fig. 1** に Ce 化合物の光電子分光（逆光電子分光）スペクトルの模式図を示す。フェルミ準位 (E_F) より約 2~3 eV 下のピークは、 f^0 終状態と呼ばれ、一つの $4f$ 電子を Ce^{3+} から取り去ることに要するエネルギーに相当し、 E_F より約 3~4 eV 上にあるピーク (f^2 終状態) は一つの $4f$ 電子を Ce^{3+} に付け加えることに要するエネルギーに相当する。両者の差が、 $4f$ 電子のクーロン反発力 U である。また、フェルミ準位直上には、近藤一重項形成に伴った近藤温度程度の幅 ($k_B T_K$) をもつ、いわゆる近藤共鳴ピーク (f^1 終状態) が存在する。このように、電子相関によって光電子スペクトルの解釈は複雑になるが、逆に光電子スペクトルを解析することによって、他の実験では得ることが難しい電子間相互作用についての情報を得ることができる。実際、光電子（逆光電子）スペクトルを一不純物アンダーソンモデル等を用いて解析することにより、 f 電子の電子相関の情報（クーロン反発力 U , f 準位の位置 ϵ_f , f 電子と他の電子との混成強度 Δ , f 電子個数 n_f 等）が得られる³⁾。しかしながら、これまで、近藤温度という f 電子系に特徴的な物理量として物性に直接影響を与えている近藤共鳴ピークは、その非常に狭い幅（数 meV~数 10 meV）のため、従来の光電子分光の分解能では観測できず、その存在は必ずしも明らかではなかった。ところが、近年の装置の高分解能化によって、ようやくこの近藤共鳴ピークの存在が明確に観測されるようになってきた。**Figure 2** に Baer 等によって測定された Ce 化合物の高分解能光電子

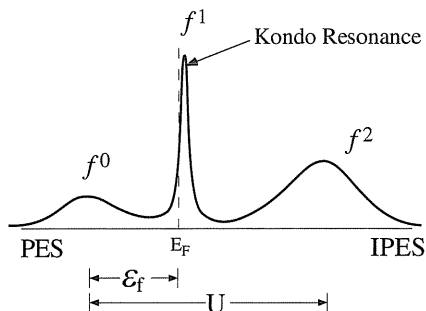


Figure 1. Schematic diagram of $4f$ spectral density of states (DOS) for Ce compound. Photoemission (PES) and Inverse photoemission (IPES) spectra correspond to the spectral DOS below and above the Fermi level (E_F), respectively.

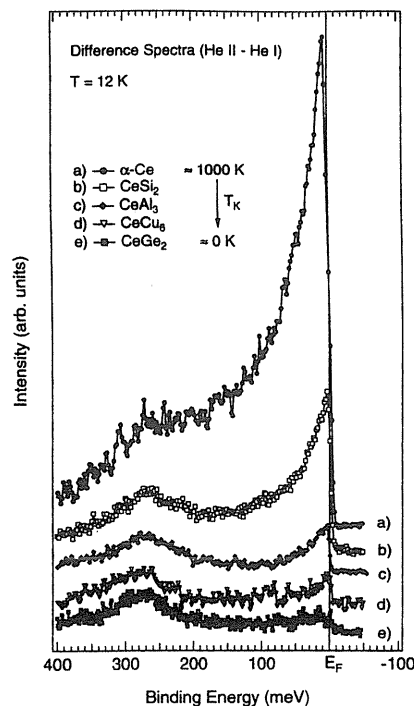


Figure 2. High-resolution ($\Delta E=5$ meV) photoemission difference spectra (He II-He I) for several heavy-fermion Ce compounds with different Kondo temperatures (T_K 's)⁴⁾. Systematic evolution of the Kondo peak at E_F as a function of T_K is clearly observed.

スペクトルを示す⁴⁾。いずれの化合物においてもフェルミ準位上に非常に幅の狭いピーク（近藤ピーク）が観測され、かつその強度が近藤温度に良くスケールしていることがわかる。

このように、光電子分光の高分解能化によって、 f 電子系強相関化合物の物性を支配しているフェルミ準位極近傍の $k_B T_K$ 程度のエネルギースケールの情報までもが得られるようになり⁴⁻⁶⁾、 f 電子系化合物において「近藤効果」が重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。しかしながら、さらに進んで、 f 電子系化合物の示す Heavy Fermion, 価数揺動, 複雑な磁気相転移といった特異な磁性・伝導の起源を探るためには、波数に分解した電子状態の情報が不可欠である。なぜならば、これらの異常物性は、 f 電子が「近藤効果」を通して結晶周期性を反映した準粒子バンドを形成し、さらに他の伝導電子バンドとの相互作用を通して複雑なフェルミ面を形成する「格子効果」に起因しているからである。 f 電子系物質の異常物性の理解のためには、角度分解光電子分光法によるバンド分散・フェルミ面、およびその相転移に伴う変化の観測・決定が重要な役割を果たす。以下に、高分解能角度分解光電子分光を用いた f 電子系化合物のフェルミ面研究を紹介する。

3. 角度分解光電子分光による強相関 f 電子系化合物のフェルミ面研究

3.1 CeSb の磁気相転移機構

f 電子化合物の磁性の基本は、近藤効果と RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) 相互作用である⁷⁾。しかしながら、多くの f 電子系化合物において、近藤効果や RKKY 相互作用だけでは理解し難い複雑な磁性を示す事が知られている。その代表的な化合物として、Ce-および U-モノプニクタイト (CeXp, UXp; Xp=N-Bi) があげられる⁸⁾。特に、CeSb は磁場と温度に対して16以上もの相を持つ複雑な磁気構造を示し⁹⁾、その磁性と電子構造とが複雑に絡み合った異常物性の解明に向けて、現在精力的に研究が行われている。CeSb の複雑な磁気および電子構造を最も良く説明していると考えられる p-f 混成モデル¹⁰⁾によると、その磁気相転移は、Fig. 3 に模式的に示すように、局在 Ce4f 電子の結晶場単位と Γ 点にホールポケットを形成する Sb5p バンドとの異方的混成によるエネルギー利得 (p-f 混成効果) によって引き起こされると考えられている。このモデルの妥当性は de Haas-van Alphen (dHvA) 効果をはじめとする様々な実験によって検討されてきたが^{8,11)}、p-f 混成効果の最も明確な証拠である磁気相転移に伴ったフェルミ面形状の変化についての直接的な観測の報告はない。CeSb の磁気相転移が p-f 混成効果によるものであれば、磁気相転移前後のフェルミ面は p-f 混成効果によって変化していることが期待される。我々は、「測定温度範囲が広い」という光電子分光実験の利点を活

用することで、dHvA 効果などの従来の測定手段では観測することのできなかつた CeSb の磁気相転移 (常磁性相反常磁性相; $T_N=16$ K) 前後のバンド構造とフェルミ面形状の変化を直接観測することを試みた¹²⁾。

Figure 4 に CeSb の fcc ブリルアンゾーンとその ΓX 方向に測定した常磁性相と反常磁性相 CeSb の高分解能角度分解光電子 (HR-ARPES) スペクトルを示す。全体的なスペクトル形状は両相で類似しているが、フェルミ準位近傍に相転移に伴った明らかな変化が観測されていることがわかる。Figure 5 には、測定から得られた「バンド分散」を示した。バンド分散は、スペクトルを二階微分した強度を、結合エネルギーと波数の関数²⁾としてグレースケールで表示したものであり、色の濃い部分がエネルギーバンドに対応する。CeSb 結晶構造の3次元性とブリルアンゾーン中の対称線上の相対的に高い状態密度のため、得られたエネルギーバンドは、ブリルアンゾーン中の ΓX

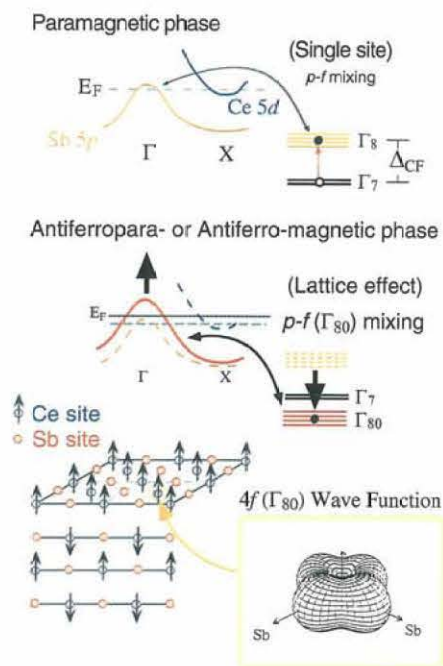
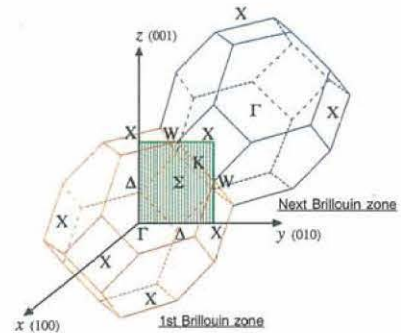


Figure 3. Schematic diagram of the p-f mixing model¹⁰⁾ which describes well the magnetic phase transition of CeSb. For details, see text.

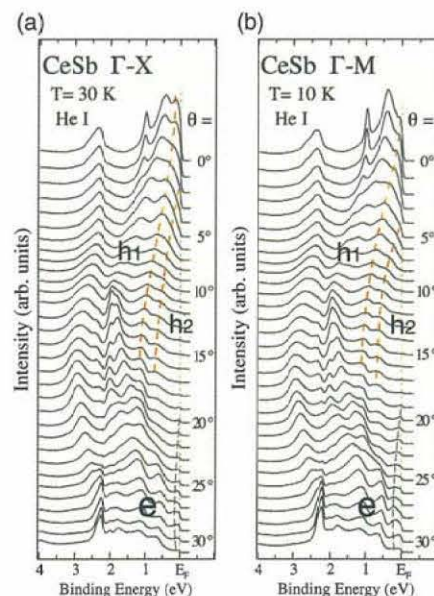


Figure 4. High-resolution angle-resolved photoemission spectra of (a) paramagnetic ($T=30$ K) and (b) antiferroparamagnetic ($T=10$ K) CeSb measured along ΓX (M) direction in the Brillouin zone with He I resonance line. Polar angle (θ) referred to the surface normal is indicated. Dashed lines are guide to eyes. Brillouin zone of fcc CeSb is shown in upper panel.

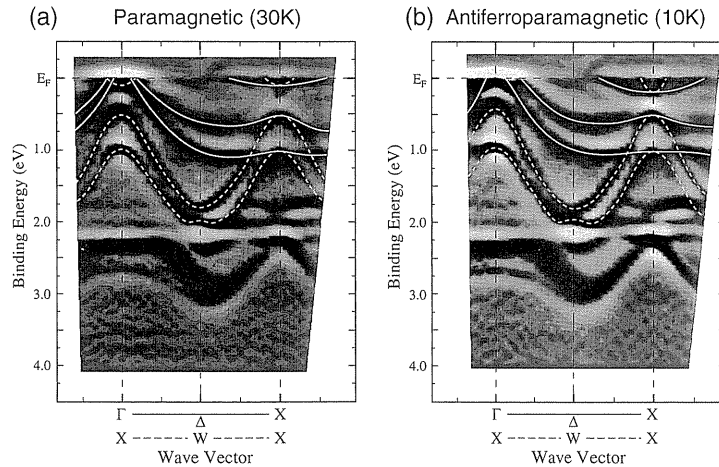


Figure 5. Experimental band structure of (a) paramagnetic and (b) antiferroparamagnetic CeSb determined by HR-ARPES shown in Fig. 4. Dark parts correspond to the energy bands. White solid and broken lines trace the experimental bands along ΓX and XWX high-symmetry lines, respectively.

および XWX 線上のバンド分散を見ていることになる。この2つの対称線は中点に対する対称性から区別でき、実線が ΓX 、破線が XWX 線上のバンドと帰属できる。得られたバンド分散から、CeSbは、 Γ 点にホールポケット、 X 点に電子ポケットを持つ半金属であることがわかる。この結果は、dHvA 実験およびそのバンド計算による解析結果と良く一致する。また、バンド計算との比較により、ホールポケットを形成している二本のバンド (h_1 , h_2) は $Sb5p_{3/2}$ バンドであり、電子ポケットを形成しているバンド (e) は $Ce5d_{t_{2g}}$ バンドと帰属できる。さらに、4f 電子を持たない LaSb の角度分解光電子分光の結果¹³⁾は Fig. 5 の CeSb のバンド構造と非常に良く類似しており、この事は、CeSb の 4f 電子が結晶中で強く局在していることを示しているものである。

磁気相転移前後での電子構造 (フェルミ面形状) の変化を観測するため、常磁性相 (30 K) および反強常磁性相 (10 K) についてより高分解能の測定を行い、両相のフェルミ準位近傍のバンド構造を比較したものが Fig. 6 である。常磁性相から反強常磁性相に相転移すると、 Γ 点の二本の $Sb5p$ バンド (h_1 , h_2) がフェルミ準位に向かって押し上げられ、それと同時に、 X 点の $Ce5d$ バンド (e) が逆に押し下げられていることがはっきりと観測される。つまり、常磁性相から反強常磁性相の磁気相転移に伴って、ホールおよび電子両ポケットの体積が増大していることが観測される。このフェルミ面形状 (バンド構造) の変化は、p-f 混成モデルによって以下のように説明することができる。Ce4f 電子は、Fig. 3 に示すように、基底状態において $4f(\Gamma_7)$ の状態をとるが、常磁性相においては熱励起により、第一励起状態の $4f(\Gamma_8)$ 状態に遷移することができる。この熱励起された 4f 電子は、同じ対称性 (Γ_8) を持つ $Sb5p_{3/2}$ バンドと強く混成し、系全体のエネルギーを安定化させる。しかし、温度が結晶場分裂エネルギー

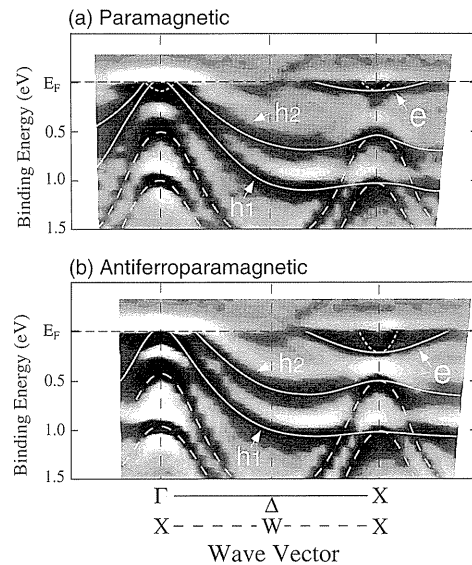


Figure 6. Experimental band structure near E_F of (a) paramagnetic and (b) antiferroparamagnetic CeSb determined by HR-ARPES. White solid and broken lines trace the experimental bands along ΓX and XWX high-symmetry lines, respectively. Correspondence between the bands and HR-ARPES spectra (Fig. 4) is shown with symbols (h_1 , h_2 , and e).

ギー ($\Delta_{CF}=37$ K) 以下になると $4f(\Gamma_8)$ 状態の占有率は著しく低下し、系はエネルギー的に不安定な状態になる。このためネール温度以下では、Fig. 3 に示すように、4f 電子はそのスピンを結晶中の $x-y$ 面内に強磁性的にオーダさせることによって再安定化する。これは、磁化の方向を z 軸とすると、4f 波動関数が $Sb5p_{3/2}$ の方向に伸びる $4f(\Gamma_8 | J_z=5/2 \rangle$ の状態をとることによって $x-y$ 面内で両者の波動関数の重なりを大きくして、p-f (Γ_8) 混成強度によるエネルギー利得を増大しようとするためである。この結合・反結合効果によって、 $4f(\Gamma_8)$ は押し下げられ、4f

(Γ_7)に代わって基底状態となり、逆に、 $Sb5p_{3/2}$ バンドはフェルミ準位に向かって押し上げられて、ホール面体積が増大する。一方、増加したホール数を補償するためにフェルミ準位が上昇し、その結果としてX点の電子ポケットが下降し電子面も大きくなる。角度分解光電子分光の結果は、このp-f混成モデルによる予測と良く一致している。このことは、CeSbの複雑な磁気構造が、p-f混成効果(半金属的バンド構造と密接に関わった4f電子の格子効果)によるものであることを明確に示している。

3.2 USbのフェルミ面; 5f電子と4f電子の違い

5f電子を持つUSbは、CeSbと同様に複雑な磁気構造に代表される異常物性を示すことから様々な研究が行われているが、未だ統一的な理解には至っていない。これまでの研究から、USbは、 $T_N=214$ K以下でtriple- k と呼ばれる複雑な磁気構造を示す反強磁性体¹⁴⁾、電子とホールの数が補償された少数キャリア系であると考えられている⁸⁾。dHvA実験結果の5f電子を局在として扱ったバンド計算による解析から¹⁵⁾、USbはLaSbやCeSbと同様、 $Sb5p$ バンドとU6dバンドがブリルアンゾーンの異なる点でわずかに重なった半金属であり、その磁性はCeSbで成功したp-f混成効果によるものであると考えられてきた。しかし、バンド計算の方法によってフェルミ面の位置や性格に食い違いがあり、その電子構造をめぐって様々な解釈が行われている^{8,15)}。この様に、バンド計算による解釈が確定せず混乱している場合には、「バンド分散(フェルミ面)を直接実験的に観測できる」という長所をもつ角度分解光電子分光は極めて強力な実験手段となる。

Figure 7に角度分解光電子分光により得られた反強磁性相USbのバンド分散とその非磁性参照物質であるLaSbのバンド分散を示す¹⁶⁾。LaSbの図中の実線と点線

は長谷川によるバンド計算の結果¹⁷⁾で、LaSbがCeSbと同様、典型的な半金属であることがわかる。USbとLaSbを比較すると、半金属LaSbのバンド構造と比べて、USbがかなり異なったバンド構造を持つことが明らかである。まず、USbではフェルミ準位近傍に二本のほとんど分散を示さないバンドが存在している。これらは、U5fに対する光励起断面積の大きいHeII励起光を用いた測定(Fig. 7中央)からU5fバンドに帰属され、さらに、高分解能測定からそのバンドがフェルミ準位を切っておらずフェルミ面への寄与が小さいことも明らかとなった¹⁶⁾。このことは、報告されている比較的小きな電子比熱($\gamma \sim 4$ mJ/mol \cdot K²⁾¹⁴⁾と良く一致する。さらに注目すべきは、LaSbで Γ 点にホールポケットを形成していた $Sb5p$ バンドが、USbでは結合エネルギー1 eVより下に存在し完全に満たされていることである。またLaSbではX点に明確に観測されていたdバンドによる電子ポケットがUSbでは観測されず、 Γ 点付近にU6dによるものと考えられる電子ポケットが観測される。このように、従来の予測に反し、USbはLaSbおよびCeSbとは大きく異なったバンド構造(フェルミ面)を持つことが明らかになった。

これらの実験結果は、USbが従来考えられていたような半金属ではなく、 $Sb5p$ バンドが完全に満たされた金属的なバンド構造を持ち、そのフェルミ面はU6dもしくはU6d-5f混成バンドによって形成されていることを示している。このことは、USbの磁性がCeSbで成功を収めたp-f混成効果によるものではなく、むしろd-f混成に起因したものであることを意味し、USbの磁気構造およびその相転移機構の理論的解明に抜本の見直しを迫るものである。

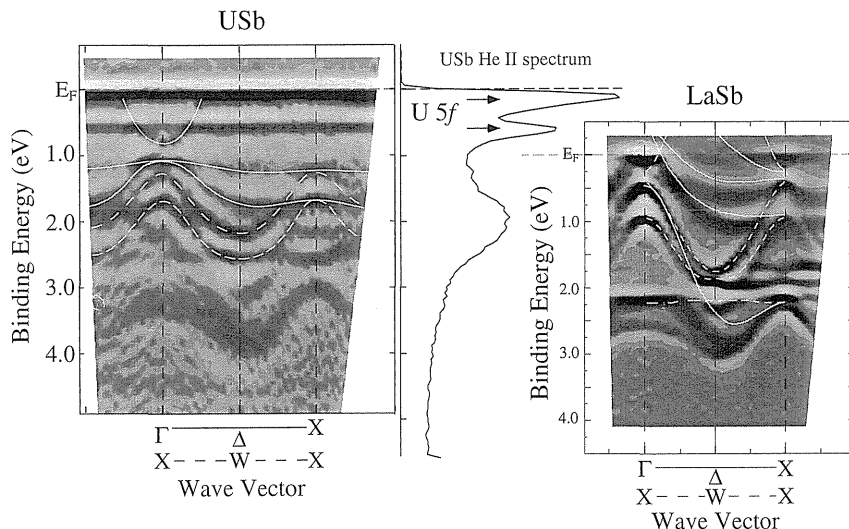


Figure 7. Experimental band structures of antiferromagnetic USb (left panel) and LaSb (right panel) derived from HR-ARPES, together with HR-ARPES spectrum measured with He II resonance line (middle panel).

3.3 重い電子系超伝導体 UPt_3 と URu_2Si_2 のフェルミ面

重い電子系超伝導体である UPt_3 は、磁性と超伝導が共存する p 波対称性の超伝導が出現している可能性が様々な実験から示唆されており、新しいタイプの超伝導体として注目されている。これらの化合物の示す異常物性は、「局在」と「遍歴」の中間的性質を持つ U5f 電子に起因していると考えられている¹⁸⁾。この特異な U5f 電子状態について、実験・理論両面から盛んに研究が行われて来ているが、未だ統一的な理解には至っていない。例えば、dHvA 測定により得られた UPt_3 のフェルミ面形状は、U5f 状態を「遍歴」電子として取り扱ったバンド計算で良く理解されるものの、その有効質量はバンド計算のものに比べて一桁以上大きいことを見出されている¹⁹⁻²¹⁾。このことは、 UPt_3 の電子状態が、U5f 電子のもう一つの顔である「局在性」に由来した強い電子相関によって大きく影響を受けていることを示している。重い電子系超伝導体の異常物性の発現機構の解明には、そのフェルミ準位近傍の電子構造およびフェルミ面についての詳細な情報が必要となる。我々は、高分解能角度分解光電子分光を用いて、 UPt_3 のフェルミ準位近傍の詳細なバンド構造およびフェルミ面の直接観測を試みた²²⁾。

Figure 8 に角度分解光電子分光により得られた UPt_3 のフェルミ準位近傍の「バンド構造」を示す²²⁾。U5f 電子を遍歴電子として取り扱ったバンド計算^{20,22)}との比較から、結合エネルギー 0.3 eV より高結合エネルギー側で大きな分散を示す数本のバンドは Pt 5d バンドに帰属され、実験と計算結果が良い一致を示していることがわかる。一方、フェルミ準位近傍の U5f 電子状態については、両者に明確な違いが観測されている。バンド計算ではいくつかの U5f バンドがフェルミ準位を横切っており、フェルミ準位以下約 0.5 eV の領域でエネルギー分散を示しているのに対し、実験ではフェルミ準位直下 (エネルギー分解

能の範囲内で) 分散を示さない「バンド」が現れている。この U5f バンド幅における実験と計算の食い違いは、U5f 電子間の強い電子相関のためバンドが強く renormalized されて狭くなっているためと考えられる。この renormalized バンドの形成は、高結合エネルギー側約 0.2 および 0.4 eV 付近にバンド計算では予測されていない付加的なサテライト構造 (incoherent part) が観測されていることから確認できる。さらに、本測定結果の解析から、質量増強因子 (λ) は、 $\lambda > 10$ と見積もられ、他の物性測定から得られた値 (dHvA ; 10-50^{19,20)}、比熱 ; ~20²³⁾) と良く一致している。このことは、 UPt_3 の物性を理解する上で、U5f 電子の強い電子相関の効果を適切に取り入れることが必要である事を示している。

URu_2Si_2 は、 UPt_3 と同様に異方的超伝導を示すが、その物性は UPt_3 に比べるとかなり異なっていることが様々な実験から指摘されている¹⁸⁾。両者の違いは、フェルミ準位近傍の U5f 電子状態の違いに起因していると考えられている。 URu_2Si_2 の U5f 電子状態、とりわけそのフェルミ面構造に関して、いくつかのグループから dHvA 測定が報告されている²⁴⁾、フェルミ面の位置および性格 (電子 or ホールの) に関して各グループで結論が異なり、未だ統一的な見解が得られていない。このような場合には、USb の場合と同様に角度分解光電子分光が大きな威力を発揮する。

Figure 9(a) に、高分解能角度分解光電子分光より得られた URu_2Si_2 のフェルミ準位近傍の「バンド構造」を示す²⁵⁾。**Figure 9(b)** には比較のため、対応する URu_2Si_2 のバンド計算²⁶⁾を示した。バンド計算は、U5f 電子を遍歴として取り扱ったものである。実験で、 $\Gamma(Z)$ 点を中心として高結合エネルギー側に大きく分散を示すバンドは、計算との比較から Ru4d バンドに帰属される。このバンドは、フェルミ準位近傍におけるバンドの曲率の定量的違い

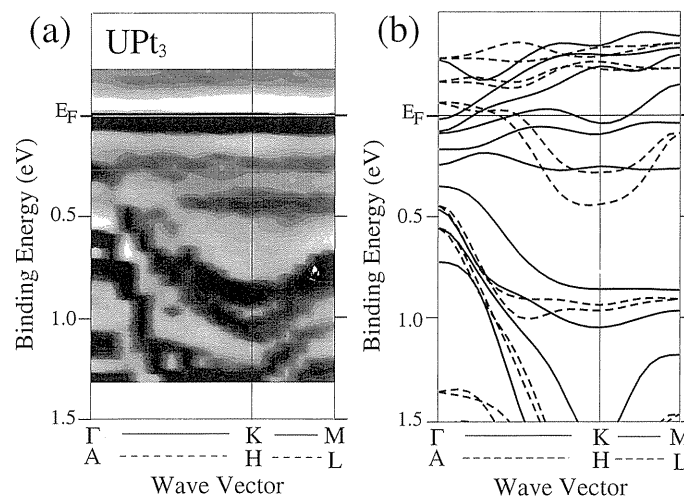


Figure 8. Comparison of band structure near E_F of UPt_3 between (a) HR-ARPES experiment and (b) band structure calculation. In the experimental band structure, dark parts represent bands.

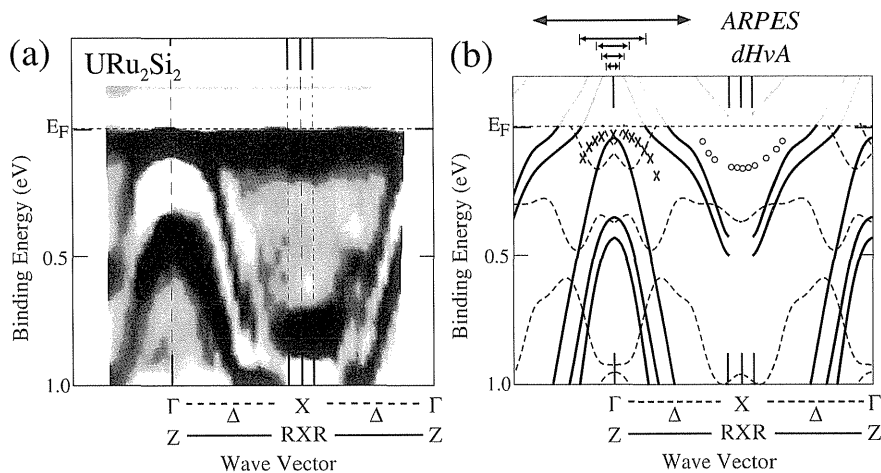


Figure 9. Comparison of band structure near E_F of URu_2Si_2 between (a) HR-ARPES experiment and (b) band calculation²⁶⁾. Peak positions of the topmost Ru $4d$ band and the U $5f$ -Ru $4d$ hybridized band in ARPES spectra (not shown) are superimposed in the calculation with crosses and open circles, respectively. Fermi momenta observed by HR-ARPES and the dHvA experiments²⁴⁾ are shown in upper panel of the calculation.

を除いて、計算と実験で良い定性的一致を示している。フェルミ準位近傍の詳細な測定から、このRu $4d$ バンドはFig. 9(b)中×で示すようにフェルミ準位から約30 meV付近に頂上を持ち、フェルミ準位を切っていない事を見出した。それに対してX点近傍においては、非常に弱いながらも、図中○で示したようなフェルミ準位を横切るエネルギーバンドを見出した。バンド計算との比較から、このブロードな構造は、Z点においてホールポケットを形成するU $5f$ -Ru $4d$ 混成バンドであると結論される。このバンドがフェルミ準位を切る位置から見積もられたフェルミ面の大きさを図の上端に「ARPES」と記した矢印で示した。このフェルミ面の大きさは、dHvA実験²⁴⁾から報告されているどのフェルミ面よりも大きい事から、バンド計算では予測されながらもdHvA測定では観測できていなかったZ点周辺の大きなホール面を高分解能角度分解光電子分光で初めて観測したものであると考えられる。

このように、装置の超高分解能化と極低温化によって、これまでdHvA実験の独壇場であった強相関f電子系化合物のフェルミ面研究が光電子分光でも行えるようになってきている。さらに、上述したように光電子分光はdHvA測定に無いいくつかの長所を持ち、dHvAに先駆けて既にいくつかのf電子系化合物のフェルミ面構造の決定に成功している。

次に、f電子系化合物における相転移に伴った電子構造の変化を超高分解能光電子分光で観測した例として、近藤絶縁体についての研究結果を紹介する。

4. 近藤絶縁体のc-f混成ギャップ

近藤絶縁体は、ギャップ形成に由来すると考えられる様々な異常物性を示すことから、現在、その電子・磁気構造

を解明するために精力的に研究が進められている化合物である²⁷⁾。これらの物質は、高温では局在f電子を持つ金属であるが、低温では絶縁体的性質を示す。この温度による金属-絶縁体転移は、温度の低下とともに、局在していたf電子が電子間のコヒーレンスを通してフェルミ準位近傍に準粒子バンドを形成し、その準粒子バンドと伝導電子バンドが混成(c-f混成)する結果、フェルミ準位上にエネルギーギャップを形成することに起因すると考えられている。近藤絶縁体の物性を理解するためには、このc-f混成ギャップ形成に関する情報が必要不可欠である。しかしながら、これまで光電子分光によるc-f混成ギャップ形成とその温度変化についての報告はない。これは、従来の光電子分光装置の分解能が近藤絶縁体のc-f混成ギャップ(5~10 meV)に対して不十分だったためである。そこで、我々は超高分解能光電子分光装置を用いて、近藤絶縁体におけるc-f混成ギャップの直接観測を試みた²⁸⁾。試料は、同一結晶構造を持ちながらも近藤温度(T_K)の大きく異なる2種類の近藤絶縁体CeRhSb($T_K \sim 360$ K)とCeRhAs($T_K \sim 1200$ K)について行った。その結果をFig. 10に示す。上から、Au, CeRhSb, CeRhAsのフェルミ準位近傍の高分解能光電子スペクトルの温度変化を示している。また、各温度での光電子スペクトルを装置分解能で広げたフェルミ・ディラック関数で割る事によって得た状態密度(density of states)をFig. 11に示す。Auの温度依存性のない状態密度に比べて、CeRhSb, CeRhAsでは、温度の低下とともにフェルミ準位近傍に(擬)ギャップが形成される様子が明確に観測されている。また、このギャップ形成において、(1)ギャップの大きさ(CeRhSb, 30-35 meV; CeRhAs, 90-100 meV)が近藤温度(T_K)にスケールする、(2)その大きさは温度によって変化しない、また(3)ギャップ内外での状態密度の移動はない、といった

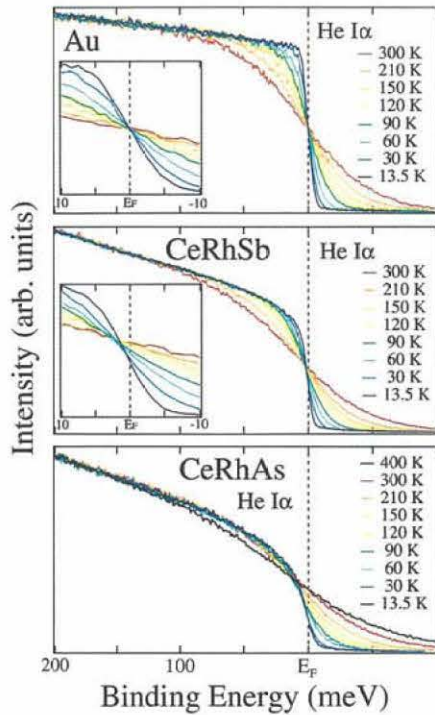


Figure 10. Temperature dependence of HR-PES spectrum near E_F of gold (Au), CeRhSb, and CeRhAs. Insets show the spectra near E_F in expanded energy scale.

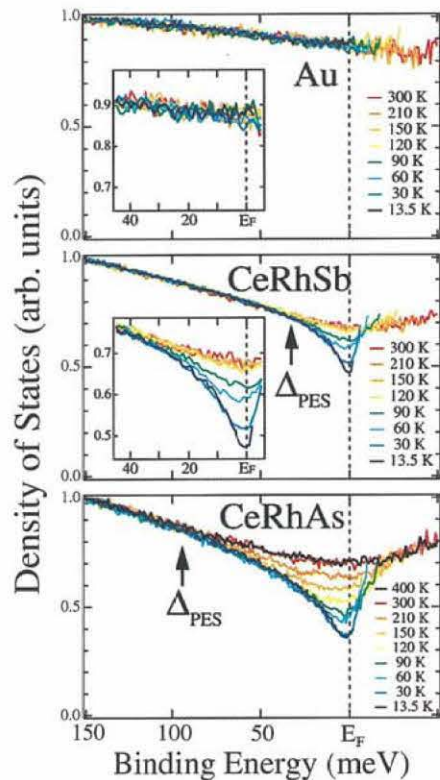


Figure 11. Temperature dependence of spectral density of states near E_F of gold (Au), CeRhSb, and CeRhAs. Insets show the expansion near E_F .

特徴があることがわかる。このことは、近藤絶縁体の c-f 混成ギャップ形成において、近藤温度が重要なパラメータであることを示している。また一方で、ギャップ形成が、 T_K よりも低い温度 (CeRhSb, $T_{\text{coh}}=90-120$ K; CeRhAs, $T_{\text{coh}}=210-300$ K) から始まっていることがわかる。このことは、c-f 混成ギャップの温度変化は、近藤温度とは別の温度 ($T_{\text{coh}} < T_K$) によって支配されていることを示している。これらの結果は、近藤絶縁体の c-f 混成ギャップ形成に、 $k_B T_K$ と $k_B T_{\text{coh}}$ という 2 種類のエネルギースケールが存在することを示唆している²⁹⁾。このように、高分解能光電子分光は、近藤物質の新しい基底状態である「近藤絶縁体状態」における「近藤ギャップ」とその温度発展の詳細を直接観測することに成功している。

5. おわりに

以上の研究成果は、高分解能光電子分光が強相関 f 電子系化合物の物性解明において非常に優れた実験手段であることを示している。特に、温度依存性を測定できる高分解能光電子分光の利点は、相転移の機構を調べる上で極めて有効である。今後、さらなる装置の高分解能化・極低温化、また、超高輝度シンクロトロン放射光の実現によって、Heavy Fermion や近藤絶縁体における、コヒーレンス近藤効果を通して形成される「重い」フェルミ面の形成や消滅、さらに四重極子オーダー等の非常に低い温度での相転移に伴ったフェルミ面トポロジーの変化の観測など、これまで他の測定手段では得ることのできなかった重要な情報を得ることが可能になる。今後、高分解能角度分解光電子分光法が、強相関 f 電子系の物性解明において非常に重要な役割を果たすことが期待される。

謝辞

本研究の中核となった「超高解能光電子分光装置」の建設には、文部省科学研究費、戦略的基礎研究、日本学術振興会日米科学協力等からの援助を受けました。ここに感謝いたします。また、本稿で述べた研究は、鈴木孝、笠谷光男、大貫惇陸、酒井治、播磨尚朝、山上浩志、の各氏との共同研究であり、ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) 例えば、D. W. Lynch and C. G. Olson: Photoemission Studies of High-Temperature Superconductors (Cambridge University Press, 1999).
- 2) 角度分解光電子分光についての解説として、F. J. Himpsel: Adv. Phys. **32**, 1 (1983), 高橋 隆: 固体物理 **30**, 929 (1995) およびその連載.
- 3) J. W. Allen, S. J. Oh, O. Gunnarsson, K. Schönhammer, M. B. Maple, M. S. Torikachvili and I. Lindau: Adv. Phys. **35**, 275 (1986).
- 4) M. Garnier, K. Breuer, D. Purdie, M. Hengsberger, Y. Baer and B. Delley: Phys. Rev. Lett. **78**, 4127 (1997).
- 5) D. Malterre, M. Grioni and Y. Baer: Adv. Phys. **45**, 299 (1996).

- 6) T. Takahashi, T. Morimoto, T. Yokoya, M. Kohgi and T. Satoh: Phys. Rev. **B49**, 15688 (1994).
- 7) 芳田 奎: 「磁性」(岩波書店, 1991).
- 8) 鈴木 孝: 固体物理 **33**, 351 (1998).
- 9) J. Rossat-Mignod, J. M. Effantin, P. Burlet, T. Chattopadhyay, L. P. Regnault, H. Bartholin, C. Vettier, O. Vogt, D. Ravot and J. C. Achart: J. Magn. Magn. Mater. **52**, 111 (1985).
- 10) H. Takahashi and T. Kasuya: J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 2679 (1985).
- 11) R. Settai, T. Goto, S. Sakatsume, Y.-S. Kwon, T. Suzuki, Y. Kaneta and O. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3026 (1994).
- 12) H. Kumigashira, H.-D. Kim, A. Ashihara, A. Chainani, T. Yokoya, T. Takahashi, A. Uesawa and T. Suzuki: Phys. Rev. **B56**, 13654 (1997).
- 13) H. Kumigashira, Hyeong-Do Kim, T. Ito, A. Ashihara, T. Takahashi, T. Suzuki, M. Nishimura, O. Sakai, Y. Kaneta and H. Harima: Phys. Rev. **B58**, 7675 (1998).
- 14) H. Rudigier, H. R. Ott and O. Vogt: Phys. Rev. **B32**, 4584 (1985).
- 15) A. Ishiguro, H. Aoki, O. Sugie, M. Suzuki, A. Sawada, N. Sato, T. Komatsubara, A. Ochiai, T. Suzuki, K. Suzuki, M. Higuchi and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2764 (1997).
- 16) T. Takahashi, H. Kumigashira, T. Ito, A. Ashihara, H. D. Kim, H. Aoki, A. Ochiai and T. Suzuki: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **92**, 65 (1998); H. Kumigashira, T. Ito, A. Ashihara, Hyeong-Do Kim, H. Aoki, T. Suzuki, H. Yamagami and T. Takahashi: Phys. Rev. B, in press.
- 17) A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 677 (1985).
- 18) 例えば, R. H. Heffner and M. R. Norman: Comm. Cond. Mat. Phys. **17**, 361 (1996); G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
- 19) L. Taillefer, R. Newbury, G. G. Lonzarich, Z. Fisk and J. L. Smith: J. Magn. Magn. Mater. **63 & 64**, 372 (1987); L. Taillefer and G. G. Lonzarich: Phys. Rev. Lett. **60**, 1570 (1988).
- 20) N. Kimura, R. Settai, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, K. Maezawa, H. Aoki and H. Harima: Physica B **223-224**, 181 (1996).
- 21) R. C. Albers, A. M. Boring and N. E. Christensen: Phys. Rev. **B33**, 8116 (1986); T. Oguchi and A. J. Freeman: J. Magn. Magn. Mater. **52**, 174 (1985).
- 22) T. Ito, H. Kumigashira, Hyeong-Do Kim, T. Takahashi, N. Kimura, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki and H. Harima: Phys. Rev. **B59**, 8923 (1999).
- 23) G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis and J. L. Smith: Phys. Rev. Lett. **52**, 679 (1984).
- 24) C. Bergemann, S. R. Julian, G. J. McMullan, B. K. Howard, G. G. Lonzarich, P. Lejay, J. P. Brison and J. Franse: Physica B **230-232**, 348 (1997); H. Ohkuni, T. Ishida, Y. Inada, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki and S. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 945 (1997); N. Keller, S. A. J. Wieggers, J. A. A. J. Perenboom, A. de Visser, A. A. Menovsky and J. J. M. Franse: J. Magn. Magn. Mater. **177-181**, 298 (1998).
- 25) T. Ito, H. Kumigashira, T. Takahashi, Y. Haga, E. Yamamoto, T. Honma, H. Ohkuni and Y. Ōnuki: Phys. Rev. **B60**, 13390 (1999).
- 26) R. J. Rozing, P. E. Mijnarends and D. D. Koelling: Phys. Rev. **B43**, 9515 (1991).
- 27) 高島俊郎: 固体物理 **33**, 337 (1998).
- 28) H. Kumigashira, T. Sato, T. Yokoya, T. Takahashi, S. Yoshii and M. Kasaya: Phys. Rev. Lett. **82**, 1943 (1999).
- 29) M. J. Rozenberg, G. Kotliar and H. Kajueter: Phys. Rev. B **54**, 8452 (1996); C. Gröer and R. Eder: Phys. Rev. B **57**, R12659 (1998); A. N. Tahvilder-Zadeh, M. Jallel and J. K. Freeicks: Phys. Rev. Lett. **80**, 5168 (1998).

きいワード

近藤効果, 近藤一重項, 近藤温度, 格子効果, Heavy Fermion, 近藤絶縁体

金属中に d, f 電子を持つ磁性不純物を入れると, 温度の減少に伴い電気抵抗が増大するなどの異常な現象が現れることを近藤効果という。これは磁性不純物原子の局在スピンと伝導電子のスピンとの交換相互作用によって, 近藤一重項と呼ばれるスピン一重項が形成されることに由来する。また, 電気抵抗などの物性に異常が現れる特性温度を, 近藤温度とよぶ。この近藤効果が起こるためには磁性原子はお互いに独立と見なせる程度に希薄であることが必要であるが, Ce 及び U 化合物では, f 電子が結晶格子を組んでいるにも関わらず近藤効果を起こすことに特徴がある。これは, f 電子がその強い局在性のため, 結晶中においても独立に局在スピンとして振る舞っていることを示している。しかしながら, この場合, 低温において f 電子間に結晶周期を反映した長距離秩序が形成されること(格子効果)により, 通常の金属の数百倍から数千倍の電子比熱係数をもつ Heavy Fermion と呼ば

れる状態が現れる。Heavy Fermion の中でも特に, 極低温で金属から絶縁体に転移するものを近藤絶縁体と呼ぶ。この金属—絶縁体転移は, 格子効果により形成された f バンドと伝導電子バンドの混成の結果, フェルミ準位上に近藤温度程度のエネルギーギャップが開くためと考えられている。

準粒子, renormalized バンド, 質量増強因子

相互作用のある電子系において, 電子はフェルミ面近傍で相互作用の衣を着た粒子(準粒子)として振る舞う。そのため, f 電子系のような電子間のクーロン相互作用(電子相関)の強い系では, 相互作用を受けた固体中の電子は有効質量が増加し, フェルミ面上で幅の狭いバンドを形成する。このような, 電子相関の効果を受けた幅の狭いバンドを renormalized バンドと呼ぶ。この時, 一電子近似でのバンドの有効質量 (m_b) と renormalized バンドの有効質量 (m^*) の比を質量増強因子 (mass-enhancement factor: $\lambda = m^*/m_b$) と呼ぶ。