

# 重い電子系超伝導体 UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> に対する軟 X 線放射光角度分解光電子分光

藤森伸一<sup>1</sup>, 斎藤祐児<sup>1</sup>, 岡根哲夫<sup>1</sup>, 藤森淳<sup>1,2</sup>,  
山上浩志<sup>1,3</sup>, 芳賀芳範<sup>4</sup>, 山本悦嗣<sup>4</sup>, 大貫惇睦<sup>5</sup>

<sup>1</sup>日本原子力研究開発機構放射光科学研究ユニット 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

<sup>2</sup>東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

<sup>3</sup>京都産業大学理学部物理科学科 〒603-8555 京都市北区上賀茂本山

<sup>4</sup>日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

<sup>5</sup>大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

**要 旨** 超伝導を示す重い電子系化合物 UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> に対して、軟 X 線領域の放射光を用いた角度分解光電子分光法を行い、その電子状態に対する研究を行った。この化合物の超伝導と磁性を担っている U 5f 電子に由来する重い準粒子バンドが実験的に観測され、U 5f 電子は遍歴的な性質が強いこと、また、バンド構造は温度変化を示し、低温での遍歴状態から高温における局在状態へと変化することが明らかとなった。これらの結果は、この化合物の超伝導メカニズムに対しても重要な情報を与えている。

## 1. はじめに

### 1.1 アクチノイド化合物

ウラン原子やプルトニウム原子などを含むアクチノイド化合物は、超伝導や磁性およびそれらの共存など、非常に多様な物性を示すことが知られている。2002年にプルトニウム化合物 PuCoGa<sub>5</sub> が金属間化合物としては非常に高い超伝導転移温度 ( $T_c = 18$  K) を持つ超伝導体であることが米国 Los Alamos 研究所のグループによって報告され<sup>1)</sup>、物性物理学の世界に大きな衝撃を与えた。最近では日本の研究グループによって、磁性的な傾向が強いために超伝導にはならないと考えられていたネプツニウム化合物においても超伝導体 (NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>,  $T_c = 5$  K) が発見され<sup>2)</sup>、アクチノイド化合物の物質科学の対象としての大きな可能性が改めて認識された。

このようなアクチノイド化合物における超伝導の一つの大きな特徴は、超伝導メカニズムが磁性と深く関与していると考えられる点である。特にウラン化合物超伝導体はそのほとんどが  $T_c$  以上の温度で磁気秩序転移を示しており、さらには  $T_c$  以下でこの磁気秩序は超伝導状態と共存する。この磁気秩序と超伝導の共存はウラン化合物超伝導体の最も特徴的な性質であり、そのミクロな起源を理解することは、超伝導という物理現象を総合的に理解する上で非常に興味深く魅力的な研究課題である。これらのアクチノイド化合物の特異な物性は、化合物内で電氣的・磁気

的な性質を支配しているアクチノイド 5f 電子が、お互いに相互作用を持って避けあいながらも、結晶中をある程度自由に移動していることに起因している。低温において 5f 電子はあたかもその質量が真空中の数百倍以上重くなった遍歴電子として振舞うように観測され、これは「重い電子」と呼ばれている。5f 電子はアクチノイド原子周辺に孤立して存在する「局在状態」と、結晶全体に広がる「遍歴状態」の二つの相反する性質が競合・共存する「二重性状態」にあり、その統一的な理解は非常に困難であると同時に、物質中の電子状態の統一的な理解を目指す現代の物性物理学の最も挑戦的な課題となっている。

### 1.2 アクチノイド化合物に対する角度分解光電子分光実験

アクチノイド化合物において、5f 電子がどのようなバンド構造やフェルミ面を形成しているかを知ることが出来れば、このような複雑な物理的性質の起源を理解することが可能であり、この両者を実験的に決定できる角度分解光電子分光 (angle resolved photoelectron spectroscopy, ARPES) は非常に強力な研究手段である。しかしながら、1980年頃から主にウラン化合物を中心に ARPES 実験が行われてきたものの、5f 電子状態に対する情報を得ることが非常に困難な状況であった<sup>3)</sup>。この原因としては、5f 電子は表面ではバルクに比べて局在的な状態になっており、これら従来の実験で使用された表面敏感な低エネルギー

ギー入射光 ( $h\nu=20\text{--}40\text{ eV}$ ) を用いた光電子分光実験では、バルク由来の電子状態を観測できていなかったことが挙げられる。また、低エネルギー入射光では  $5f$  電子に対する散乱断面積が  $d$  状態に比べて相対的に弱く、 $5f$  電子からの寄与を特定することが困難であり、従って理論モデルとの比較も困難であった。

一方で、SPring-8 からの高輝度軟 X 線を入射光として用いた ARPES 実験 (SX-ARPES) が近年可能となり、比較的高いバルク感性が得られるために強相関電子系に対する非常に有効な実験手法であることが明らかとなった<sup>4)</sup>。ウラン化合物は放射性のために実験的な取り扱いが容易ではなく、また法的な規制もあるため通常の化合物に対する研究に比べると実験は困難であるが、我々原子力機構の研究グループでは放射性物質の取り扱いが可能な SPring-8 BL23SU<sup>5)</sup> の RI 実験棟に光電子分光装置を設置し、また、多くの高純度アクチノイド単結晶試料を育成している原子力機構先端基礎研究センターと協力することにより、ウラン化合物に対する SX-ARPES 実験を2004年頃から進めている。複雑で多様な性質を示す  $5f$  電子系を系統的に理解するため、まずは典型的な化合物に対する研究から開始した。比較的遍歴的な  $5f$  電子状態を持つウラン化合物  $\text{UFeGa}_5$  に対する実験を行い、その結果  $U\ 5f$  電子が遍歴的な猫像でそのバンド構造・フェルミ面を含めて理解できることが初めて実験的に明らかとなった<sup>6)</sup>。また、この研究により SX-ARPES がウラン化合物の電子状態を調べる上で非常に強力な実験手段であることを示すことができた。本稿では、さらに重い電子系超伝導体  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  に対して SX-ARPES を適用した結果について以下述べる<sup>7)</sup>。

## 2. 重い電子系超伝導体 $\text{UPd}_2\text{Al}_3$

$\text{UPd}_2\text{Al}_3$  は1991年に C. Geibel らによって発見された超伝導を示す重い電子系化合物である<sup>8)</sup>。Fig. 1 に  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  の結晶構造を示す。超伝導転移温度はウラン化合物の中でも最も高い  $T_c=2\text{ K}$  である。この化合物の特徴は、 $T_N=14\text{ K}$  において比較的大きな磁気モーメント ( $\mu_{\text{ord}}=0.85\ \mu_B$ ) を持った反強磁性を示し、 $T_c$  以下ではこの磁気秩序を保ったまま超伝導に転移して磁性と超伝導が共存することである。比較的大きな磁気モーメントが観測されたことから、この化合物の発見当初は局在的な電子状態を持っていると考えられ、帯磁率や比熱などの諸物性も局在  $5f^2$  配置が作る結晶場モデルで解釈された<sup>9)</sup>。一方で、日本においては高品質単結晶の育成が進められ、極低温において de Haas van Alphen (dHvA) 実験によりフェルミ面のトポロジーに対する研究が行われた。この実験結果は  $U\ 5f$  電子を遍歴電子として取り扱うバンド計算によって非常に良く再現されることが明らかとなり、遍歴的な  $U\ 5f$  電子状態を持つ化合物であると結論された<sup>10,11)</sup>。このように

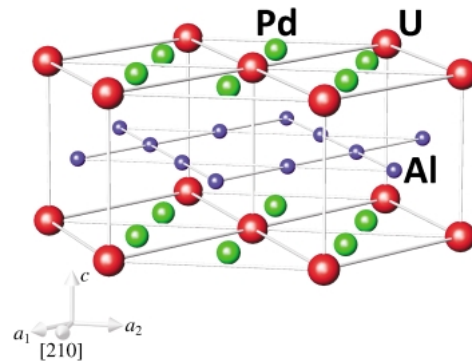


Fig. 1 Hexagonal crystal structure of  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ . The cleaving plane is perpendicular to the  $b$  axis.

$\text{UPd}_2\text{Al}_3$  の  $U\ 5f$  電子状態に対しては、非常に異なる立場の主張が行われている状況にあったが、近年この  $U\ 5f$  電子の「遍歴」「局在」二重性を統一的に理解するため、 $5f$  電子に独立した局在成分と遍歴成分を仮定するモデルが提案されている<sup>12)</sup>。このモデルでは3個の  $5f$  電子が仮定され、そのうち2個の電子が局在して磁性的な性質の起源となり、残り1個の電子が遍歴して dHvA によって観測されている重い電子状態を生成すると仮定されている。このモデルにおいて、局在した電子による磁気モーメントとの交換相互作用を通じて遍歴  $5f$  電子間に引力が生じ、超伝導の起源となると考えられている。このように、この化合物の  $U\ 5f$  電子状態に対しては様々な立場がとられており、一致した見解が得られていない。そこで、我々はこの化合物に対して軟 X 線角度分解光電子分光を利用してバンド構造を導出し、この化合物の  $U\ 5f$  電子状態を明らかにすることを目的として研究を行った。

## 3. 実験

軟 X 線角度分解光電子分光実験は日本原子力研究開発機構専用軟 X 線ビームライン SPring-8 BL23SU<sup>5)</sup> において行った。BL23SU は非密封 RI の取り扱いが可能な RI 実験棟を有しており、この RI 実験棟内に SCIENTA 社製 SES-2002 を用いた光電子分光ステーションを設置している。角度分解光電子分光実験は主に  $h\nu=595\text{ eV}$  の入射光を用い、エネルギー分解能は約  $120\text{ meV}$ 、角度分解能は  $\pm 0.15^\circ$  に設定した。試料は引き上げ法によって作成された高純度単結晶試料<sup>13)</sup> を用い、表面は超高真空中で  $[210]$  方向 (六方晶の中心から側面長方形の中心へ向かう方向) に垂直な面でへき開を行った。軟 X 線領域では入射フォトンの運動量が  $0.2\text{--}0.3\ \text{\AA}^{-1}$  程度となり、この値は通常の結晶の Brillouin ゾーンと同程度の大きさであるため、光の運動量を考慮した自由電子終状態モデルによって運動量の計算を行った。本研究で実験結果との比較に用いた密度汎関数法による相対論的 LAPW 法のバンド計算において、

すべての U 5*f* 電子は遍歴的な価電子として取り扱われている。なお、測定は 20 K 以上で行われているため試料は常磁性状態にあり、バンド計算も常磁性状態を仮定して行った。

## 4. 実験結果及び考察

### 4.1 角度積分スペクトル

まずは全体的な構造および U 5*f* 電子からの寄与を見るために、角度積分光電子スペクトルを示す。Fig. 2a に  $h\nu = 400, 800$  eV で測定した UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の角度積分光電子スペクトル（測定温度 20 K）と、U 5*f* 電子を遍歴電子として取り扱ったバンド計算による U 5*f* と Pd 4*d* の部分状態密度を示す。このエネルギー領域では、U 5*f* 状態と Pd 4*d* 状態が支配的であり、Al 3*s*, 3*p* 状態および U 6*d* 状態からの寄与は一桁以上小さいと考えられる<sup>14)</sup>。どちらのスペクトルも、大まかに  $E_F$  付近に位置するピークと、結合エネルギー 4 eV 付近に位置する構造から構成されている。バンド計算による部分状態密度との比較により、前者が U 5*f* 電子状態による構造であり、後者が Pd 4*d* 状態に由来する構造であると考えられる。

ここで、U 5*f* 電子状態による構造を詳細に議論するために、U 5*f* 電子状態による寄与のみを選択的に導出することを試みる。このエネルギー領域で利用可能な 4*d*-5*f* ( $h\nu = 740$  eV 付近) 共鳴による 5*f* 状態の光電子強度増大は観測されないことが知られているため<sup>15)</sup>、本研究では、 $h\nu = 400$  eV と  $h\nu = 800$  eV における U 5*f* 状態と Pd 4*d* 状態の散乱断面積の違いを用いることによって U 5*f* 電子の近似的な部分状態密度の導出を行った。原子軌道に対する計算では、400 eV から 800 eV に入射光エネルギーを変化させると、U 5*f*/Pd 4*d* の散乱断面積比は約 2 倍になるため、この違いを用いて U 5*f* からの寄与を導出することができる。差分の手順と結果を Fig. 2b を示す。エネルギー分解能を揃えるため  $h\nu = 400$  eV で測定したスペクトルのブロードニングを行ってエネルギー分解能を  $h\nu = 800$  eV のスペクトルと統一し、結合エネルギー 2 eV 以上の領域において両者のテールを一致させて差分を取った。差分スペクトルは  $E_F$  付近にピークを持ち、結合エネルギー 1 eV 付近に弱いサテライト状の構造を伴っている。このピーク構造については、以前の He 放電管を用いて行われた角度積分光電子分光実験<sup>16)</sup> と類似の結果であるが、このサテライト成分がより弱く観測されている。

この結果とバンド計算による部分状態密度との比較を Fig. 2c に示す。Fermi-Dirac 関数で畳み込みを行い、エネルギー分解能で広げた U 5*f* 部分状態密度と比較すると、 $E_F$  付近の構造は実験と計算で比較的良い一致を示すものの、この高結合エネルギー側のサテライト構造は計算によって再現されていないことが分かる。このことから、以前の研究ではこの構造は局在 U 5*f* 電子状態を表すものとし

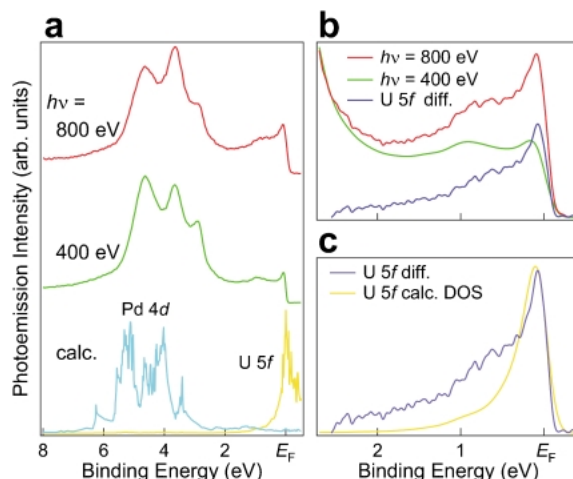


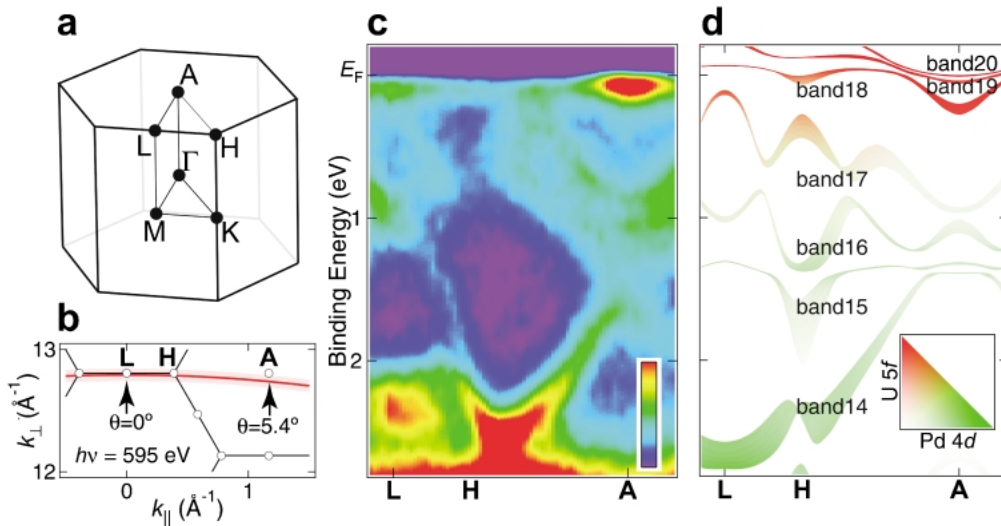
Fig. 2 a, The angle integrated photoelectron spectroscopy (AIPES) spectra measured at  $h\nu = 400$  and  $800$  eV, together with the calculated Pd 4*d* and U 5*f* density of states. b, The procedure of deriving of the experimental U 5*f* partial density of states. The spectrum measured at  $h\nu = 400$  eV (green curve) has been subtracted from that measured at  $h\nu = 800$  eV (red curve). The spectrum measured at  $h\nu = 400$  eV has been broadened to simulate the energy resolution of the spectrum measured at  $h\nu = 800$  eV. Both spectra have been normalized so as to match the tail of Pd 4*d* states located within  $E_B = 2-3$  eV with each other. c, The obtained U 5*f* partial density of states is shown as blue solid curve and is compared with the calculated U 5*f* partial DOS.

て考えられ、この存在を元に 5*f* の二重性モデルが仮定された。この二重性モデルでは、始状態において遍歴・局在の二種類の 5*f* 電子状態が仮定されており、このサテライト構造が局在的な 5*f* 電子に由来している場合、この構造はほとんど分散を持たないことが期待される。

### 4.2 軟 X 線角度分解光電子分光

次に、軟 X 線角度分解光電子分光の結果を示す。Fig. 3a に UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の六方晶の Brillouin zone, Fig. 3b に  $h\nu = 595$  eV で測定した際の運動量空間における測定位置を示す。この実験配置におけるスペクトルは Brillouin zone における L-H-A 高対称ラインをトレースしており、 $\theta = 0^\circ$  が L 点付近に対応し、 $\theta = 5.4^\circ$  が A 点付近に対応している。Fig. 3c に実際に測定した角度分解光電子分光スペクトルを示す。測定温度は 20 K であり、化合物は常磁性状態にある。スペクトルには明瞭な分散が観測されていることが分かる。 $E_F$  近傍には A 点付近に狭い準粒子バンドによる電子面が観測されていることがわかる。このことから、U 5*f* 電子は低温では準粒子バンドを形成して遍歴的な性質を持っていることが結論できる。また、高結合エネルギー側にも明瞭なエネルギー分散が観測されているが、これらの構造は主に Pd 4*d* 電子状態による寄与であると考えられる。ここで注目すべき点は、角度積分スペクトルにおいて「局在的 5*f* 電子」による構造が観測されている





**Fig. 3** **a**, the hexagonal Brillouin zone of  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  in a paramagnetic phase. **b**, The position of the ARPES scan. The red curve represents the momentum position of ARPES cut with  $h\nu = 595$  eV.  $\theta = 0^\circ$  corresponds to the L point and  $\theta = 5.4^\circ$  does the A point. The shaded area indicates the momentum broadening for  $k_\perp$  direction due to the finite electron escape depth. **c**, The density plot of the SX-ARPES spectra measured 20 K. **d**, The calculated energy dispersions to be compared with the experiment. Contribution from the U 5f and Pd 4d states in each band are also indicated on the color scale.

と主張されたエネルギー領域（結合エネルギー約0.8 eV付近）において、明瞭なエネルギー分散が観測されていることである。このエネルギー領域に存在する U 5f 電子状態は大きなエネルギー分散を持つバンドと混じり合っており、このピークが完全な局在的 5f 電子配置による寄与であるという以前の主張<sup>16)</sup>とは矛盾する結果となった。

これらの結果をバンド計算の結果と比較する。**Fig. 3d**に対応する方向のバンド計算結果を示す。ARPES スペクトルにおける  $k_z$  方向へのブロードニングを考慮するため、この図に示したバンド構造は  $k_z$  方向に有限のブロードニング ( $\Delta k_z = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) を取り入れており、エネルギー方向へ有限の幅を持っている。また、各バンドの色は、バンド計算における U 5f および Pd 4d 状態の寄与の強さを示している。スペクトルは、バンド計算と比較的良好一致を示していることがわかる。たとえば A 点付近に観測されている電子面の構造は、計算における band 18 と対応している。また、 $E_F$  から結合エネルギー 1 eV に観測されているバンド構造も、比較的 U 5f 電子状態からの寄与が強い band 16-17 と良好対応を示していることが分かる。さらに、結合エネルギー 1 eV よりも深いエネルギーに位置する分散の早いバンドにおいても、band 14-15 と比較的良好一致を示している。これらの結果から、U 5f 電子を遍歴電子として取り扱ったバンド計算は、実験的なバンド構造をかなり説明できることが明らかになった。

### 4.3 軟 X 線角度分解光電子スペクトルの温度変化

さらに、角度分解光電子分光スペクトルの温度変化の測定を行った。この化合物は典型的な重い電子系の振る舞い

を示しており、特性温度  $T^* \sim 50$  K 付近を境に熱力学的な振る舞いが異なっている。例えば帯磁率は低温では一定値を取るものの昇温とともに上昇して 50 K 付近に緩やかなピークを持ち、この温度以上では Curie-Weiss 的な振る舞いを示す。このことから、50 K 以上の高温では局在的な磁気モーメントが存在しているように見える。また、電気抵抗率も高濃度近藤効果的な振る舞いを示しており、低温でのフェルミ流体的な振る舞いに対して高温側では異なる温度依存性を示している。また、Al 原子サイトにおける局所内部磁場の関数である  $^{27}\text{Al}$  NMR の逆緩和率  $1/T_1$  は低温側で  $T$  に比例する Korringa 関係式を満たしており局所モーメントが存在しないことを示しているが、50 K 以上の温度で一定値をとっており、この温度以上では局在磁気モーメントが存在することを示唆している<sup>17)</sup>。

そこで、高温側の電子状態を明らかにするために試料温度を 100 K に設定して角度分解光電子分光スペクトルの測定を行った。結果を **Fig. 4a** に示す。スペクトルには大きな温度変化が観測されていることが分かる。フェルミ準位付近に注目すると、A 点付近にある準粒子ピークによる構造は、高温側では強度が減少してピーク位置が高結合エネルギー側にシフトしている。その一方で、H 点と A 点の間では、逆に高温で  $E_F$  付近の準粒子ピーク強度が成長していることが分かる。このことから、これらの  $E_F$  付近の温度変化は単純なサーマル・ブロードニングでは説明できないことが分かる。また、高結合エネルギー側にも温度変化が観測されている。たとえば L 点から H 点にかけて、結合エネルギー 1 eV 付近のバンド構造が顕著な温度変化を示している。また、結合エネルギー 2 eV 付近の

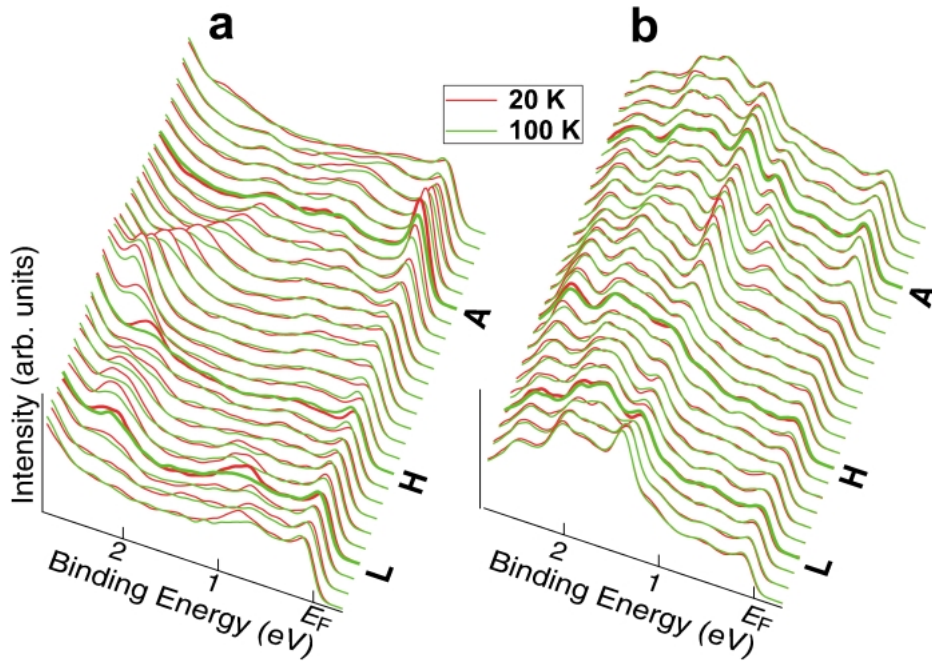


Fig. 4 a, ARPES spectra of  $UPd_2Al_3$  measured at 20 K and 100 K. b, ARPES spectra of  $UNi_2Al_3$  measured at 20 K and 100 K. The temperature dependences were observed in  $UPd_2Al_3$  while they were not in  $UNi_2Al_3$ .

Pd 4d 状態からの寄与が強いバンドについては、高温においてそのピーク強度が弱くなるのが観測されているが、後に述べるようにそのピーク位置は変化していない。

これらのスペクトルの温度変化が本質的であるかを確認するため、 $UPd_2Al_3$  よりも普遍的な U 5f 電子状態を持つ  $UNi_2Al_3$  に対する ARPES スペクトルの測定を行った。 $UNi_2Al_3$  は 300 K までの範囲で帯磁率が Curie-Weiss 的な振る舞いを示していないため、U 5f 電子状態は非常に普遍的で特性温度は 300 K 以上であると考えられている<sup>18)</sup>。結果を Fig. 4b に示す。この温度範囲においてスペクトルの温度変化は  $UNi_2Al_3$  には観測されていないことがわかる。このことから、 $UPd_2Al_3$  に観測されている温度変化は、電子状態の本質的な変化を反映していることが理解できる。

次にこのスペクトルの温度変化の詳細を見るために、スペクトルの二階微分を取ってスペクトルのピーク位置の導出を行った。二階微分を取る際に  $E_F$  のカットオフからの強い寄与を避けるため、まずエネルギー分解能による広がりやを畳み込んだ Fermi-Dirac 関数によってスペクトルを割る処理を行った。Fig. 5a, b にエネルギー分解能による広がりやを畳み込んだ Fermi-Dirac 関数で割った ARPES スペクトルを示す。 $E_F$  付近に位置する準粒子バンドの構造が両者で異なっていることが分かる。Fig. 5c, d に、エネルギー方向に二階微分を取った  $UPd_2Al_3$  のバンド構造の温度変化を示す。このイメージにおいて、強度の強い部分がピーク位置に対応する。これらのスペクトルには非常に大きな温度変化が現れていることが分かる。まず、低温にお

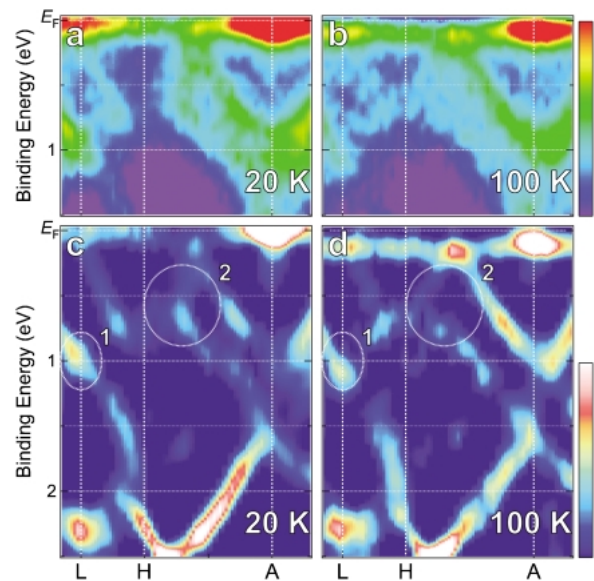


Fig. 5 a–b, ARPES spectra divided by the convoluted Fermi-Dirac function. c–d, Experimental band structure derived by adding the second derivatives of EDC's and MDC's in a proper ratio. Higher intensity part corresponds to the peak position in the ARPES spectra. The circles indicate the positions of changes of the band structure in higher binding energy sides.

いて  $E_F$  付近で狭いバンドを形成してフェルミ面に寄与していた準粒子バンドが高温において高結合エネルギー側にシフトし、フェルミ面への寄与を減少させていることが分かる。また、さらには  $E_F$  から結合エネルギー 1 eV 付近に位置する構造 (図において 1, 2 で囲んだ部分) の変化

もよりはっきりと観測されている。一方で、結合エネルギー 1 eV 以上の Pd 4d 状態の寄与が強いバンドについては、その強度が変化しているものの、バンドのエネルギー位置はほとんど変化していないことがわかる。このことは、このエネルギー領域においては、本質的なバンド構造は温度変化を持たないことを示唆している。

#### 4.4 考察

以上の結果をまとめると、20 K で測定した ARPES スペクトルには明瞭なバンド分散が観測され、U 5f 電子状態に起因する準粒子バンドはフェルミ面に寄与していることが明らかとなった。また、全体のバンド構造は U 5f 電子を遍歴電子として取り扱ったバンド計算によって良く再現され、特性温度以下においてこの化合物の U 5f 電子に対しては、遍歴的な記述が良い出発点になることを示している。一方でバンド構造は温度変化を示し、低温においてフェルミ面を形成していた U 5f 電子準粒子バンドは高温 (100 K) において高結合エネルギー側に移動し、フェルミ準位への寄与が減少して局在的な性質を示すことが明らかになった。この化合物に対する光学伝導度測定の結果を見ると、高温では通常の金属的な Drude ピークが観測されており、フェルミ面には重い準粒子は存在していないものの、50 K 以下では重い準粒子に起因する混成ギャップが観測されて、フェルミ面に寄与する狭い 5f バンドの形成が示唆されている<sup>19)</sup>。これは今回の ARPES で観測されている準粒子の温度変化の振る舞いと一致する。また、この変化に伴って、有限の U 5f 電子の寄与を持つ結合エネルギー 1 eV 程度の範囲にあるバンドも温度変化を示すことが明らかとなった。このような、温度変化による 1 eV (~10<sup>4</sup> K) オーダーのバンド構造の変化は、今回 ARPES によって初めて得られた知見であり、周期的アンダーソンモデル<sup>20)</sup>などの枠組みでも全く予期されていなかったものである。これらの重い電子系の基本的な性質である高温での局在状態から低温での遍歴状態への変化を説明するには、新しい理論的な枠組みを必要としていることを示している。一方で、さらに高結合エネルギー側に位置する U 5f 電子からの寄与が非常に小さいバンドについては本質的な温度変化を示していない。このエネルギー領域におけるピーク強度の変化は、フォノンによる光電子の散乱<sup>21)</sup>などが原因として考えられる。

本研究は、高温における局在状態と低温での遍歴状態という重い電子系の基本的な振る舞いを初めて実験的にとらえたものであり、重い電子の本質を理解する上で非常に重要な結果である。また、この結果は U 5f 電子は高温での局在状態から低温での遍歴状態へと転移を示しており、UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の超伝導を記述するモデルである二重性モデルに対して、特に局在的な U 5f<sup>2</sup> 電子配置の存在に関して再考が必要なことを示唆している。

## 5. まとめと今後の展望

軟 X 線角度分解光電子分光法を用いて重い電子系超伝導 UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の電子状態を観測し、バンド構造の導出およびその温度変化の観測を行った。低温における UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> のバンド構造は、U 5f 電子を遍歴として取り扱ったバンド計算によって比較的よく記述されることが明らかとなり、U 5f 電子に対しては遍歴的な記述がよい出発点となることを示した。また、U 5f 電子状態は特性温度 T\*~50 K 付近を境に温度変化を示し、低温での遍歴的な状態から高温では局在的な状態に変化することが明らかとなった。このような f 電子の遍歴から局在への変化は、今回 SX-ARPES によって初めて観測されたものであり、SX-ARPES が重い電子系研究に対して非常に強力な実験手法であることを示している。

近年の光電子分光技術の飛躍的な進展に伴って、一時は停滞していた重い電子系に対する光電子分光実験が再び活気を呈している。高エネルギー分解能や高バルク敏感性を利用した研究結果が続々と報告されており<sup>22-27)</sup>、今後もこのような新しい光電子分光実験が重い電子系物理の研究に対して大きく貢献できることを願ってやまない。

#### 謝辞

この研究を進める上において、有益な議論をしていただいた佐藤憲昭教授 (名古屋大学)、三宅和正教授 (大阪大学)、阿曾尚文助教 (東京大学)、G. Zwignagl 教授 (Technische Universität Braunschweig)、G. H. Lander 教授 (Institute for Transuranium Elements) に感謝致します。また、この研究は科学研究費補助金 (若手 B, Proposal 15740226) および黎明研究 (日本原子力研究開発機構) の補助を受けています。

#### 参考文献

- 1) J. L. Sarrao, L. A. Morales, J. D. Thompson, B. L. Scott, G. R. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau and G. H. Lander: *Nature* **420**, 297 (2002).
- 2) Dai Aoki, Yoshinori Haga, Tatsuma D. Matsuda, Naoyuki Tateiwa, Shugo Ikeda, Yoshiya Homma, Hironori Sakai, Yoshinobu Shiokawa, Etsuji Yamamoto, Akio Nakamura, Rikio Settai and Yoshichika Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 063701 (2007).
- 3) 例えば T. Ito, H. Kumigashira, T. Takahashi, Y. Haga, E. Yamamoto, T. Honma, H. Ohkuni and Y. Ōnuki: *Phys. Rev. B* **60**, 13390 (1999); T. Ito, H. Kumigashira, Hyeong-Do Kim, T. Takahashi, N. Kimura, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki and H. Harima: *Phys. Rev. B* **59**, 8923 (1999).
- 4) A. Sekiyama, S. Kasai, M. Tsunekawa, Y. Ishida, M. Sing, A. Irizawa, A. Yamasaki, S. Imada, T. Muro, Y. Saitoh, Y. Ōnuki, T. Kimura, Y. Tokura and S. Suga: *Phys. Rev. B* **70**, 060506 (2005).
- 5) Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, A. Agui, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and A. Yokoya: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **474** 253 (2001).

- 6) Shin-ichi Fujimori, Kota Terai, Yukiharu Takeda, Tetsuo Okane, Yuji Saitoh, Yasuji Muramatsu, Atsushi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Yoshifumi Tokiwa, Shugo Ikeda, Tsumama D. Matsuda, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto and Yoshichika Ōnuki: *Phys. Rev.* **73**, 125109 (2006).
- 7) Shin-ichi Fujimori, Yuji Saitoh, Tetsuo Okane, Atsushi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto and Yoshichika Ōnuki: *Nature Physics* **3**, 618 (2007).
- 8) C. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C. D. Bredl, A. Böhm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber and F. Steglich: *Z. Phys.* **84**, 1 (1991).
- 9) A. Grauel, A. Böhm, H. Fischer, C. Geibel, R. Kohler, R. Modler, C. Schank, F. Steglich, G. Weber, T. Komatsubara and N. Sato: *Phys. Rev. B* **46**, 5818 (1993).
- 10) Yoshihiko Inada, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Kenji Sakurai, Yoshihumi Tokiwa, Tetsuo Honma, Etsuji Yamamoto, Yoshichika Ōnuki and Takashi Yanagisawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3643 (1999).
- 11) K. Knöpfle, A. Mavromaras, L. M. Sandratskii and J. Kubler: *J. Phys. Condense Matter* **8**, 901 (1996).
- 12) N. K. Sato, N. Aso, K. Miyake, R. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel, F. Steglich, P. Fulde and T. Komatsubara: *Nature* **410**, 343 (2000).
- 13) Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, Yoshihiko Inada, Dai Aoki, Kenichi Tenya, Masataka Ikeda, Toshiro Sakakibara and Yoshichika Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3646 (1996).
- 14) J. J. Yeh and I. Lindau: *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- 15) J. W. Allen, Y.-X. Zhang, L. H. Tjeng, L. E. Cox, M. B. Maple and C.-T. Chen: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **78**, 57 (1996).
- 16) Takashi Takahashi, Noriaki Sato, Takayoshi Yokoya, Ashish Chainani, Takayuki Morimoto and Takemi Komatsubara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3646 (1996).
- 17) M. Kyogaku, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Sato, T. Sakon, T. Komatsubara, C. Geibel, C. Schank and F. Steglich: *Physica B* **186-188**, 285 (1993).
- 18) Noriaki Sato, Nobuhiko Koga and Takemi Komatsubara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1555 (1996).
- 19) M. Dressel, N. Kasper, K. Petukhov, B. Gorshunov, G. Grüner, M. Huth and H. Adrian: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 186404 (2002).
- 20) A. N. Tahvildar-Zadeh, M. Jarrell and J. K. Freericks: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5168 (1998).
- 21) F. Venturini, J. Minar, J. Braun, H. Ebert and N. B. Brookes: *Phys. Rev. B* **77**, 045126 (2008).
- 22) T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Ōnuki, T. Togashi, C. Zhang, C. T. Chen and S. Watanabe: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057001 (2005).
- 23) Shin-ichi Fujimori, Atsushi Fujimori, Kenya Shimada, Takamasa Narimura, Kenichi Kobayashi, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Hisatomo Harima, Hiroaki Shishido, Shugo Ikeda, Dai Aoki, Yoshifumi Tokiwa, Yoshinori Haga, and Yoshichika Ōnuki: *Phys. Rev. B* **73**, 224517 (2006).
- 24) M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, T. Saita, S. Imada, T. Muro, Y. Ōnuki and S. Suga: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 036405 (2007).
- 25) A. Yamasaki, S. Imada, H. Higashimichi, H. Fujiwara, T. Saita, T. Miyamachi, A. Sekiyama, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa and S. Suga: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 156402 (2007).
- 26) 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.* **100**, 176402 (2008).
- 27) A. Koitzsch, S. V. Borisenko, D. Inosov, J. Geck, V. B. Zabolotnyy, H. Shiozawa, M. Knupfer, J. Fink, B. Buchner, E. D. Bauer, J. L. Sarrao and R. Follath: *Phys. Rev. B* **77**, 155128 (2008).



## ● 著者紹介 ●

### 藤森伸一

日本原子力研究開発機構，放射光科学研究ユニット，放射光先端物質電子構造研究グループ・研究副主幹

E-mail: fujimori@spring8.or.jp

専門：固体物理，特に光電子分光による強相関電子系の電子状態研究

#### 【略歴】

1998年東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了，博士（理学）。1998年日本原子力研究所博士研究員。2001年日本原子力研究所研究員。2007年より現職。この間2007-2008年米国スタンフォード大学客員研究員。

### 斎藤祐児

日本原子力研究開発機構，放射光科学研究ユニット・放射光先端物質電子構造研究グループ サブリーダー・研究副主幹

E-mail: ysaitoh@spring8.or.jp

専門：放射光固体電子分光

#### 【略歴】

1995年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了，博士（工学）。1995年日本原子力研究所研究員。2005年10月より現職。

### 岡根哲夫

日本原子力研究開発機構，放射光科学研究ユニット，放射光先端物質電子構造研究グループ・研究副主幹

E-mail: okanet@spring8.or.jp

専門：固体物理，光物性物理

#### 【略歴】

1995年東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了，博士（理学）。1996年日本原子力研究所博士研究員。1998年日本原子力研究所研究員。2004年より現職

### 藤森淳

東京大学，大学院理学系研究科・教授

E-mail: fujimori@phys.s.u-tokyo.ac.jp

専門：固体物理，光電子分光

#### 【略歴】

1978年東京大学大学院理学系研究科物理修士課程修了，1981年理学博士。1978年科学技術庁無機材質研究所研究員。1988年東京大学大学院理学系研究科助教授。1999年4月東京大学大学院新領域創成科学研究科教授。2007年より現職。

### 山上浩志

京都産業大学，理学部・教授

E-mail: yamagami@cc.kyoto-su.ac.jp

専門：固体電子論

#### 【略歴】

1991年新潟大学大学院自然科学研究科博士課程修了，学術博士。1991年東北大学教養部物助手，理学部助手，理学研究科助手。2000年京都産業大学理学部助教授。2004年より現職。2005年より日本原子力研究開発機構・放射光科学研究ユニット・放射光先端物質電子構造研究グループリーダー

### 芳賀芳範

日本原子力研究開発機構，先端基礎研究センター・研究主幹

E-mail: haga.yoshinori@jaea.go.jp

専門：固体物理

#### 【略歴】

1995年東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了，博士（理学）。1995年日本原子力研究所研究員。2007年より現職。

### 山本悦嗣

日本原子力研究開発機構，先端基礎研究センター・研究副主幹

E-mail: yamamoto.etsuji@jaea.go.jp

専門：固体物理

#### 【略歴】

1994年九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻博士後期課程中退。1994年日本原子力研究所研究員。2000年大阪大学より博士（理学）。2007年より現職。

### 大貫惇睦

大阪大学大学院，理学研究科・教授

E-mail: onuki@phys.sci.osaka-u.ac.jp

専門：固体物理

#### 【略歴】

1976年東京大学大学院理学系研究科博士課程終了。埼玉大学工学部講師，筑波大学物質工学系講師，助教授，教授を経て1994年大阪大学理学部教授。



# Soft X-ray angle resolved photoelectron spectroscopy study of heavy Fermion superconductor UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>

Shin-ichi FUJIMORI<sup>1</sup>, Yuji SAITOH<sup>1</sup>, Tetsuo OKANE<sup>1</sup>,  
Atsushi FUJIMORI<sup>1,2</sup>, Hiroshi YAMAGAMI<sup>1,3</sup>, Yoshinori HAGA<sup>4</sup>,  
Etsuji YAMAMOTO<sup>4</sup>, Yoshichika ŌNUKI<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Synchrotron Radiation Research Unit, Japan Atomic Energy Agency, Mikazuki, Hyogo 679-5148, Japan

<sup>2</sup>Department of Physics, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

<sup>3</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Kyoto Sangyo University, Kyoto 603-8555, Japan

<sup>4</sup>Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

<sup>5</sup>Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

**Abstract** We have performed angle-resolved photoemission experiments in soft X-ray region (SX-ARPES) for the heavy Fermion superconductor UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> to observe its band structure. At low temperatures (20 K), renormalized quasi-particle bands were observed in the vicinity of the Fermi level. The overall structure of ARPES spectra including strongly dispersive bands on the higher binding energy sides is fairly well explained by the band structure calculation treating U 5*f* electrons as being itinerant. This suggests that itinerant description is a reasonable approach to understand their electronic properties at low temperatures. On the other hand, at high temperatures (100 K), the quasi-particle bands moved toward higher binding energies, and became less dispersive. This suggests that the U 5*f* electrons change their character from itinerant one at low temperatures to localized one at high temperatures. These results give important information for the understanding of the unconventional superconductivity in this compound.

---