

■第15回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

光電子分光と光反射分光を組み合わせた強相関電子系の研究

松波雅治 (分子科学研究所 極端紫外光研究施設・総合研究大学院大学)

1. はじめに

強く相互作用する多電子系(強相関電子系)の研究が、近年の物性物理学の重要なテーマとなっている。その理由は、電子間の相互作用(電子相関)がトリガーとなって発現する様々な現象には、固体物理の重要概念が凝縮されているからである。そして、最も重点的に取り組まれている研究分野であるということは、裏を返せば未解決の問題が山積していることを意味している。これに挑むためには、新しい実験技術の開発や方法論に関するブレイクスルーが不可欠である。近年の放射光を用いた実験技術の著しい発展は、この目的を達成するために重要な貢献を果たしている。

その一つの例が光電子分光の発展である。中でも近年急速に発展を遂げた硬 X 線光電子分光は、現在ではスタンダードな実験手法として定着しつつある。例えば、通常、希土類元素の価数評価には 3d 内殻光電子分光が用いられるが、Yb の場合には 3d 内殻準位が結合エネルギー約 1600 eV に位置しているため(Ce は約 800 eV)、従来の軟 X 線光源ではこれを励起できず、Yb 価数を精密に決定することは難しかった。これに対して硬 X 線(5~8 keV)を用いることによって、Yb 3d 内殻光電子分光が十分にバルク敏感な条件で可能となる¹⁾。

また、高圧技術の発達にともなって、圧力下で発現する多彩な強相関電子物性に興味が集まっているが、ここでも X 線散乱実験等を通して放射光の果たしてきた役割は大きい。圧力というパラメータは、固体物理の基本である電子の局在性・遍歴性を連続的に制御できるため、既存の物性研究に威力を発揮するだけでなく、新機能・新物性の創出をも期待される。本研究で扱う光反射分光においては、観測されるスペクトルが Kramers-Kronig (KK) 関係を通して誘電関数(あるいは光学伝導度)等の物質の電子状態を記述するための基本的な情報と結ばれており、その意味で強相関電子系の研究に威力を発揮してきたが、高圧力の適用例は非常に少ない。後述するように、この目的のためには X 線散乱の場合と同じく放射光の利用が極めて有効である。

本稿では、このような放射光実験技術の発展によって可能となった強相関 Yb 化合物に関する研究を紹介し、光電子分光と光反射分光を相補的に組み合わせることが電子状態の包括的理解にとって重要であることを示す。

2. Yb 化合物における Yb 価数の精密決定²⁾

Yb 化合物においては、4f 電子が閉殻となる Yb²⁺(4f¹⁴)と 4f ホールが一つ存在する Yb³⁺(4f¹³)の間で価数揺動が起こり、これが Ce 化合物の場合 [Ce⁴⁺(4f⁰), Ce³⁺(4f¹)] と類似して多彩な物性の起源となる。また、ごく最近の研究により、量子臨界点で超伝導を示す Yb 化合物 β -YbAlB₄ において強い価数揺動が観測されるなど³⁾、Yb の平均価数を正確に決定することの重要性は増している。Yb の価数は 4f 電子の占有数によって決まるが、現在でもこの極めて基本的な物理量の評価に関する問題点は多い。本研究で取り上げた YbS と Yb 金属は Yb²⁺ の典型例として考えられてきたが、過去の Yb L 端の X 線吸収分光(XAS)⁴⁾、及び共鳴非弾性 X 線散乱(RIXS)⁵⁾においては、常圧下でさえ Yb³⁺ 成分が存在し、価数揺動の可能性が示唆されてきた。本研究では、このような Yb の価数評価における矛盾を解決するために、YbS と Yb 金属、および典型的な価数揺動系 YbCu₂Si₂ に対して硬 X 線光電子分光を行った。実験は SPring-8 の BL29XUL にて行い、試料の清浄表面はそれぞれ超高真空中での劈開(YbS, YbCu₂Si₂)、および蒸着(Yb 金属)によって得た。また後述するように、これらのエネルギー損失を評価するために必要な光反射スペクトルの測定は、神戸大学と UVSOR の BL7B にて行なった。

Fig. 1 に YbS, Yb 金属, および YbCu₂Si₂ における Yb 3d 内殻光電子スペクトルを示す。表面成分を評価するために、バルク敏感な直出射配置($\theta=0^\circ$)に加えて表面敏感な斜出射配置(80°)の測定も行った。これらのスペクトルはスピン・軌道分裂によって 1515-1540 eV 付近の 3d_{5/2} と 1560-1585 eV 付近の 3d_{3/2} に分かれる。YbCu₂Si₂ において明らかのように、それぞれの成分は価数揺動によってさらに Yb²⁺ ピークと Yb³⁺ 多重項に分かれる。平均価数はこの Yb²⁺ と Yb³⁺ 成分の積分強度の比から求められ、例えば YbCu₂Si₂ では +2.8 価という値が得られる。この Yb³⁺ 多重項の構造は YbS の 80° のスペクトルにも観測されているが、0° のスペクトルや Yb 金属のどちらの角度にも見られない(その代わりに後述のサテライト構造が観測される)。この原因は、挿入図に示した O 1s 内殻スペクトルによって理解できる。0° においては YbS, Yb 金属ともに O 1s のシグナルはほぼ無視できる。一方で表面敏感な 80° においては微弱ではあるがピーク構造が観測された。これらに関しては、他の単体金属の酸化過程⁶⁾との比較から、YbS の 2 ピークは酸素の化学吸着に起因し、Yb

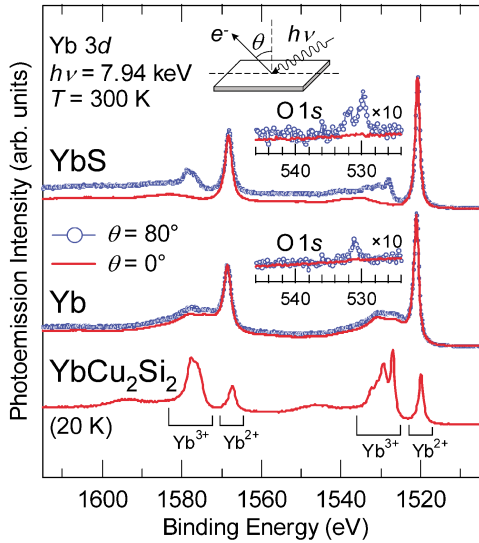


Fig. 1 The Yb 3d core-level spectra for YbS and Yb metal recorded at the emission angles $\theta=0^\circ$ and 80° , in comparison with that of YbCu₂Si₂ ($\theta=0^\circ$). Each inset shows the θ dependence of O 1s core-level spectra in the magnified scale. The definition of θ is also shown in the upper inset.

金属の1ピークは物理吸着によるものと帰属できる。従って、YbSのYb 3d内殻の80°のスペクトルに見られたYb³⁺の構造は、酸化表面(Yb₂O₃)によるものと考えられる。スペクトルの詳しい解析により、表面1~2層が酸化されていることがわかった。これは超高真空中での劈開直後から観測されていることから、過去のYbSの研究⁵⁾で価数揺動が観測された理由は、粉末試料を用いたために酸化表面の影響が顕著に出た結果と考えられる。

Fig. 2において、上述のサテライト構造の起源を特定するためにエネルギー損失関数との比較を行う。エネルギー損失関数は広いエネルギー範囲で測定された光反射スペクトルに対するKK解析から得られる誘電関数 $\epsilon(\omega)$ を用いて計算され、バルク損失関数は $\text{Im}(1/\epsilon)$ 、表面損失関数は $\text{Im}[1/(\epsilon+1)]$ と定義される⁷⁾。YbSにおいて0°のスペクトルのサテライト構造は、バルク損失関数によって見事に説明できることがわかる。一方で80°のスペクトルにおける主要な構造は損失関数では説明できず、この起源がYb³⁺の多重項であることを再確認できる。Yb金属においてはサテライト構造に二つの成分が存在し、これらもまた損失関数で説明できる。その角度依存性についてはバルクと表面の損失関数の割合の変化によって理解できる。従って、YbSの0°、及びYb金属の0°と80°の3d内殻スペクトルのサテライト構造は全てYb²⁺ピークに対する(プラズモン励起やバンド間遷移による)エネルギー損失として帰属される。すなわち、この解析法により、YbS(バルク)とYb金属においては、Yb³⁺成分を含まず、純粋にYb²⁺だけで成り立っていることが明らかとなった。

ここで提案した価数評価の方法は、硬X線光電子分光

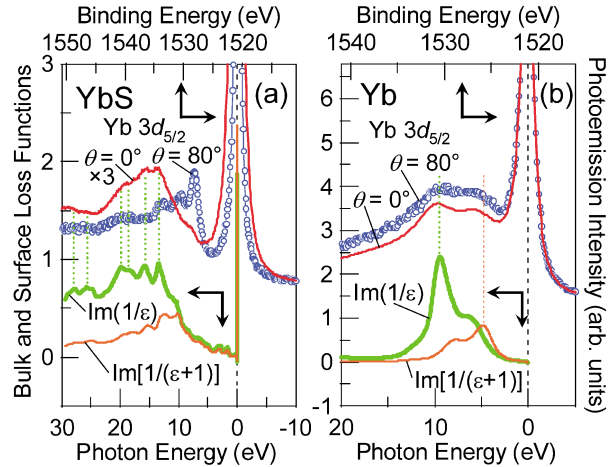


Fig. 2 The satellite structures in Yb 3d_{5/2} core-level spectra for (a) YbS and (b) Yb metal, in comparison with bulk loss function $\text{Im}(1/\epsilon)$ and surface loss function $\text{Im}[1/(\epsilon+1)]$, where ϵ is the complex dielectric function obtained from the measured optical reflectivity. The dotted lines indicate main peak positions in loss functions.

によって深い内殻の測定が可能になったことに加えて、Yb²⁺のエネルギー損失サテライトとYb³⁺多重項とを分離する上で必要な高分解能とシグナル強度が得られること、また酸化表面の影響を排除できる程度のバルク敏感性が十分に効果を発揮することによって可能となるものである。それだけでなく、0~30 eVに渡る広いエネルギー範囲の光反射スペクトルの測定には放射光の利用が不可欠であるが、これもまたこの解析を可能にした重要なポイントである。

3. YbSにおける圧力誘起絶縁体-金属転移⁸⁾

以上の研究からYbSが常圧でYb²⁺のイオン性絶縁体であることがわかった。この系に圧力を印加すると10 GPa以上でエネルギーギャップが閉じ、またYbの価数が+2価からずれる価数揺動状態になることが高圧下の格子定数の測定等から示唆されていたが、一方で近赤外-可視領域のスペクトルにおいては金属化を示すドローデ応答が全く見られず⁹⁾、電子状態に関する情報は完全に欠落していた。そこで、本研究ではYbSに対してフェルミ準位により近い電子状態の圧力依存性を調べるために高圧下赤外分光実験を行った。

実験はSPring-8のBL43IRにおいてダイヤモンドアンビルセル(DAC)と赤外顕微鏡を用いて行った。**Fig. 3(a)**と**(b)**にDACを用いた赤外分光の概念図と、DAC内部における試料セットアップの例を示した。本研究では約20 GPaまでの高圧力を発生させるために、ダイヤモンドのキュレット径が0.6 mmのものを用いている。この場合、直径約0.3 mmの制限された空間に、試料と同時に金フィルム(反射率の標準)、及びルビーチップ(圧力校正用)を適切に配置しなければならない。このような非常に狭い

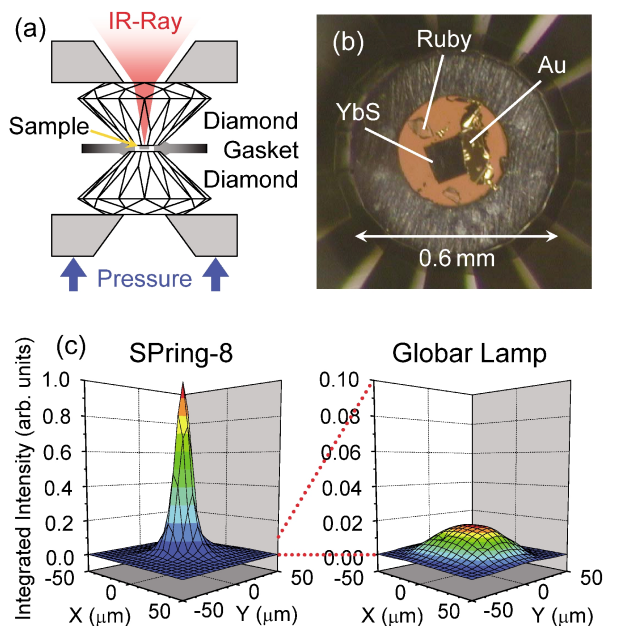


Fig. 3 (a) Schematic diagram of a diamond-anvil cell (DAC). (b) Photograph of the setup for the sample, gold, and ruby in DAC. (c) Comparison of beam profile in the infrared region (0.1-1 eV) between a synchrotron radiation source (SPRing-8) and a conventional thermal source (globar lamp).

試料空間に対して回折効果の強い赤外線を集光するためには放射光の利用が有効である。Fig. 3 (c) に赤外放射光 (SPRing-8) と黒体放射光 (グローバー灯) の試料位置におけるビームプロファイル (0.1~1 eV の積分強度の空間分布) の比較を示す。この結果から赤外放射光はグローバー灯に対して100倍のピーク強度と1/4程度の幅の分布となっていることがわかり、このことは放射光の高輝度性が赤外領域においても非常に優れていることの証拠である。

Fig. 4 (a) に YbS の光学伝導度 $\sigma(\omega)$ の圧力依存性を示す。 $\sigma(\omega)$ は、各圧力下で実際に測定された光反射スペクトルに対してドルーデ・ローレンツモデルによるフィッティングを行い、そのパラメータを用いて計算した。なお、併せてプロットしてある真空のデータは、広いエネルギー範囲で測定された光反射スペクトル (前節と全く同じデータ) から KK 解析によって求めたものである。真空のデータにおける1.4 eV 付近の構造がエネルギーギャップに相当し、圧力の増加と共に低エネルギー側にシフトする。そして8-10 GPa におけるギャップ構造の消失と同時に、低エネルギー側の $\sigma(\omega)$ の上昇で特徴付けられるドルーデ成分の出現が見られ、このことが金属化の証拠を与える。このスペクトルの立ち上がりのエネルギー位置を“遮蔽された”プラズマ振動数と呼ぶが、20 GPa のスペクトルでさえ0.1 eV 程度の極めて低いエネルギー領域に位置していることがわかる。またそれだけでなく、圧力の増加によって二つの特徴的な赤外吸収ピークの成長が観測される (それぞれ MIR, NIR ピークとする)。これらのピークと

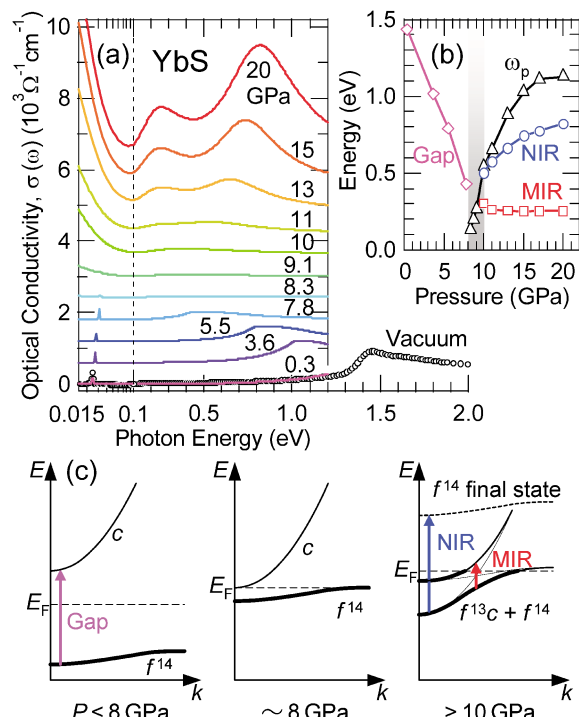


Fig. 4 (a) The optical conductivity $\sigma(\omega)$ of YbS at 0.3-20 GPa, and that obtained with Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectrum measured in vacuum. The spectra are offset for clarity. A logarithmic scale is used below 0.1 eV. (b) Pressure dependence of the gap peak, bare plasma frequency (ω_p), MIR and NIR peaks. (c) Schematic illustrations for the pressure variation of electronic structures in YbS.

(非遮蔽) プラズマ振動数の圧力依存性を Fig. 4 (b) に示した。この“裸の”プラズマ振動数が、遮蔽されたそれとは異なり、圧力の増加とともによく発達していることは、MIR・NIR ピークの存在が見かけ上のプラズマ振動数を強く抑制していることを示しており、このことが過去の研究⁹⁾においてドルーデ成分の観測を妨げていた原因である。

これらの結果から導かれる YbS の電子状態の圧力依存性に関する概略図を Fig. 4 (c) に示す。YbS は 8 GPa 以下の低圧領域では Yb²⁺ の絶縁体であるから、完全に満たされた f^{14} バンドと伝導帯との間に存在するギャップ越しの電子遷移が生じ、その大きさは圧力の増加と共に減少する。8 GPa 付近でそれらのバンドが重なることによって金属となる。さらに10 GPa 以上では両バンドの混成が起これ、そのことによって Yb³⁺ との価数揺動が生じると、次の二つの遷移過程が可能になる。すなわち、混成バンド間の遷移 (MIR) と、伝導帯から f^{14} 終状態への遷移 (NIR) である。NIR ピークは圧力の増加とともに伝導帯が深く沈むことに対応して高エネルギー側へとシフトするが、一方で MIR ピークはほとんどシフトしない。またこの MIR ピークは多くの典型的な f 電子系化合物の光学伝導度においても観測されており¹⁰⁾、重い電子系特有のものである。

以上、本研究の結果は、単純なイオン性絶縁体 YbS に

対して、8 GPa を超える外部圧力を印加することで、伝導電子と f 電子の混成効果に起因した重い電子系に特有の金属へと、劇的に電子状態を変貌させることができることを示している。

4. 今後の展望

本稿では、最新の放射光実験技術を効果的に組み合わせることによって、強相関 f 電子系の電子状態に関する多角的な観察が可能となることを示した。放射光を利用した光電子分光に関しては、本稿で述べた硬 X 線や軟 X 線のみならず、10 eV 程度の低エネルギーにおける高分解能光電子分光も盛んに行われている。 f 電子系の物性のエネルギースケールは (d 電子系等と比較して) 極めて小さいため、より高い分解能が実現できればその適用範囲は格段に広がる。一方でそのエネルギースケールの小ささ故に、外部圧力によって強相関電子物性を幅広く制御することが可能であるから、高压技術の発展と共に赤外分光が果たす役割も増していくはずである。今後もより一層の高分解能 (光電子分光)、及び高圧力 (赤外分光) に関する極限性能の追求とともに、赤外線から硬 X 線までの多様なエネルギーの放射光実験を相補的に組み合わせることによって、強相関電子系の研究に新しい展開を切り拓いていきたいと考えている。

謝辞

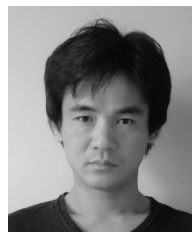
本稿で述べた成果は、多くの方々との共同研究を通して得られたものであります。光電子分光に関しては、理化学研究所播磨研究所の Ashish Chainani 専任研究員、田口宗孝研究員、江口律子研究員 (現岡山大学)、高田恭孝専任研究員、辛埴チームリーダーからご指導・ご協力を頂きました。光反射分光・赤外分光に関しては、神戸大学理学研究科の岡村英一準教授、難波孝夫教授からご指導・ご協力を頂きました。SPring-8 の BL17SU での実験においては、高輝度光科学研究センターの仙波泰徳研究員、大橋治彦副主席研究員のご支援を頂きました。同 BL29XUL での実験においては、理化学研究所播磨研究所の玉作賢治専任研究員、西野吉則専任研究員 (現北海道大学)、矢橋牧名チームリーダー、石川哲也所長のご支援を頂きました。同 BL43IR での実験においては、高輝度光科学研究センターの池本夕佳副主幹研究員、森脇太郎副主幹研究員にご支援を頂きました。測定試料に関しては、物質材料研究機構の辻井直人主任研究員と、東北大学理学研究科の落合明

教授にご提供頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) H. Sato, K. Shimada, M. Arita, K. Hiraoka, K. Kojima, Y. Takeda, K. Yoshikawa, M. Sawada, M. Nakatake, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Takata, E. Ikenaga, S. Shin, K. Kobayashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, M. Yabashi and T. Ishikawa: Phys. Rev. Lett. **93**, 246404 (2004).
- 2) M. Matsunami, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, Y. Ishida, Y. Takata, H. Okamura, T. Nanba, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, N. Tsujii, A. Ochiai and S. Shin: Phys. Rev. B **78**, 195118 (2008).
- 3) M. Okawa, M. Matsunami, K. Ishizaka, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kuga, N. Horie, S. Nakatsuji and S. Shin: Phys. Rev. Lett. **104**, 247201 (2010).
- 4) A. Fuse, G. Nakamoto, M. Kurisu, N. Ishimatsu and H. Tanida: J. Alloys Compounds **376**, 34 (2004).
- 5) E. Annese, J-P. Rueff, G. Vanko, M. Grioni, L. Braicovich, L. Degiorgi, R. Gusmeroli and C. Dallera: Phys. Rev. B **70**, 075117 (2004).
- 6) S. Lutkehoff, M. Neumann and A. Slebarski: Phys. Rev. B **52**, 13808 (1995).
- 7) D. L. Mills: Surf. Sci. **48**, 59 (1975).
- 8) M. Matsunami, H. Okamura, A. Ochiai and T. Nanba: Phys. Rev. Lett. **103**, 237202 (2009).
- 9) K. Syassen, H. Winzen, H. G. Zimmer, H. Tups and J. M. Leger: Phys. Rev. B **32**, 8246 (1985).
- 10) H. Okamura, T. Watanabe, M. Matsunami, T. Nishihara, N. Tsujii, T. Ebihara, H. Sugawara, H. Sato, Y. Onuki, Y. Isikawa, T. Takabatake and T. Nanba: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 023703 (2007).

● 著者紹介 ●



松波雅治

分子科学研究所 極端紫外光研究施設 助教

E-mail: matunami@ims.ac.jp

専門: 固体物性, 赤外分光, 光電子分光
【略歴】

2004年3月, 神戸大学大学院自然科学研究科博士課程修了, 博士 (理学)。2004年4月-2007年3月, 理化学研究所基礎科学特別研究員。2007年4月-2010年3月, 東京大学物性研究所 日本学術振興会特別研究員。2010年4月より現職。