

「高分解能光電子分光で探る f 電子化合物の磁性と伝導」

組頭広志 <東北大学大学院理学研究科>

1. はじめに

光電子分光法 (PES) は、外部光電効果を利用して結晶中の電子構造を直接観測できる有力な実験手段であり、近年の高分解能化・低温化の努力によって、物性を支配しているフェルミ準位近傍の微細な電子構造を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、光電子分光法より洗練された手法である角度分解光電子分光法 (ARPES) によって、高温超伝導体のフェルミ面形状、超伝導ギャップとその異方性が決定されるなど、光電子分光法は常に重要な情報を提供してきた[1]。しかしながら、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) については、PES、特に ARPES を用いた研究はほとんど行われていない。これは、f 電子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装置の分解能・最低到達温度が共に不十分であったためである。しかし、最近の更なる高エネルギー分解能化 ($\Delta E \sim 5 \text{meV}$) と低温化 ($< 10 \text{K}$) によって、これまで測定が困難とされてきたフェルミ準位近傍の微細構造を直接観測することが可能となってきた。これによって、(1) 近藤効果を通して形成される近藤共鳴ピーク、(2) 磁気相転移に伴ったフェルミ面変化、(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を進めることができています。本セミナーでは、高分解光電子分光法によってどのような情報が得られるのかについて重点を置きながら、高分解能光電子分光法による最近の f 電子系化合物の研究を中心に説明する。

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。電子相関の無視できる (一電子描像がよい近似として成り立つ) 場合には、一般に、バンド分散を得ればその物性が記述できるのに対して、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 (BIS)) 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。例として図 1 に Ce 化合物の PES (BIS) スペクトルの模式図を示す。フェルミ準位 (E_F) より約 $2 \sim 3 \text{eV}$ 下のピークは、 f^0 終状態と呼ばれ、一つの 4 f 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、BIS 側の約 $3 \sim 4 \text{eV}$ にあるピーク (f^1 終状態) は一つの 4 f 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、4 f 電

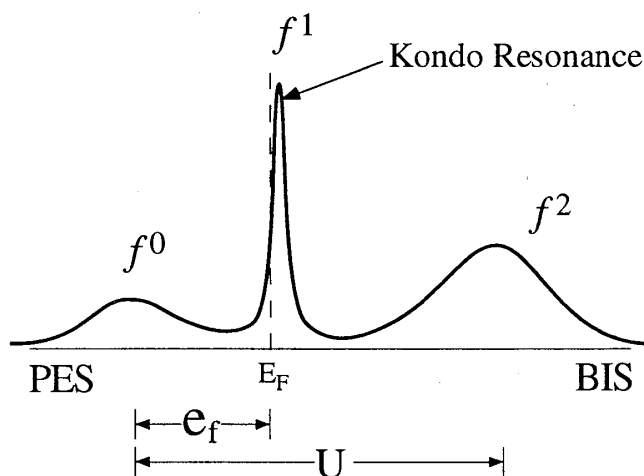


図1、Ce化合物の光電子スペクトルの模式図

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 e_f 、f 電子と他の電子との混成強度 Δ 、f 電子の価数 N_f 等）が得られている[2]。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（この場合、熱力学的物理量に反映されるという意味）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~50meV）のため、従来の光電子分光の分解能（~300meV）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。図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スペクトルを示す[3]。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が観測され、かつその強度が近藤温度にスケールしていることがわかる。このように、光電子分光装置の高分解能化によって数eVのエネルギースケールの情報のみならず、物性を支配しているフェルミ準位近傍の $k_B T_K$ 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ってきた[3,4]。

しかしながら、これらの研究から f 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'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、PES、BISスペクトルを一不純物アンダーソンモデル

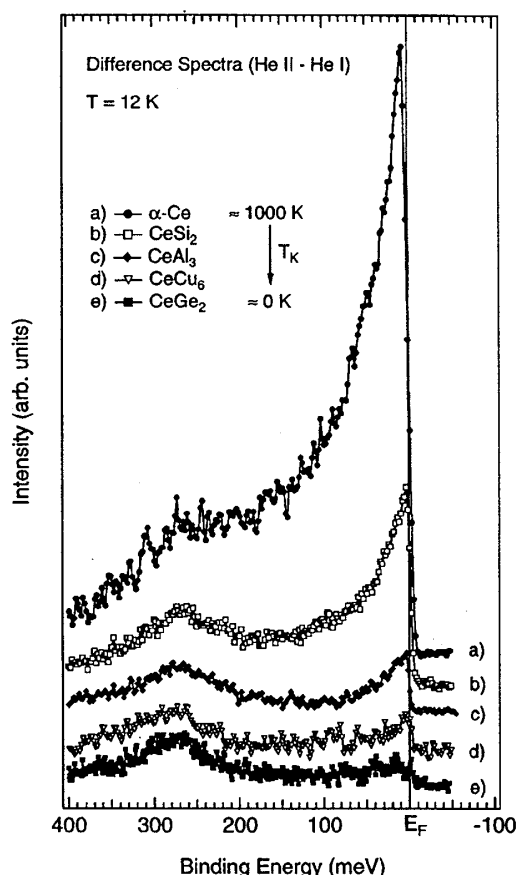


図2、様々なCe化合物におけるフェルミ準位近傍の高分解能光電子スペクトル[3]

子化合物において「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たものの、Heavy Fermion、価数揺動状態、複雑な磁気構造に代表される f 電子化合物の特異な磁性・伝導に関する詳細な情報は得られていない。なぜなら、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、他の伝導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こと（格子効果）に起因しているからである。この格子効果に対する最も直接的な情報は、波数分解した情報を与える角度分解光電子分光によって得ることができる。つまり、ARPESにより f 電子化合物のバンド分散・フェルミ面、及びその温度相転移に伴う変化に関する情報を得ることで、より詳細な物性との比較や相転移機構の解明が可能となる。以下に、我々のグループにより世界に先駆けて行われた、“高分解能化された (HR-)” 角度分解光電子分光法 (HR-ARPES) による最近のフェルミ面研究を紹介する。

3. HR-ARPESによる強相関 f 電子化合物のフェルミ面決定

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。しかしながら、多くの f 電子化合物は、近藤効果やRKKY相互作用だけでは理解しがたい磁性を示す。その代表的な化合物として、Ce-、U-モノプニ

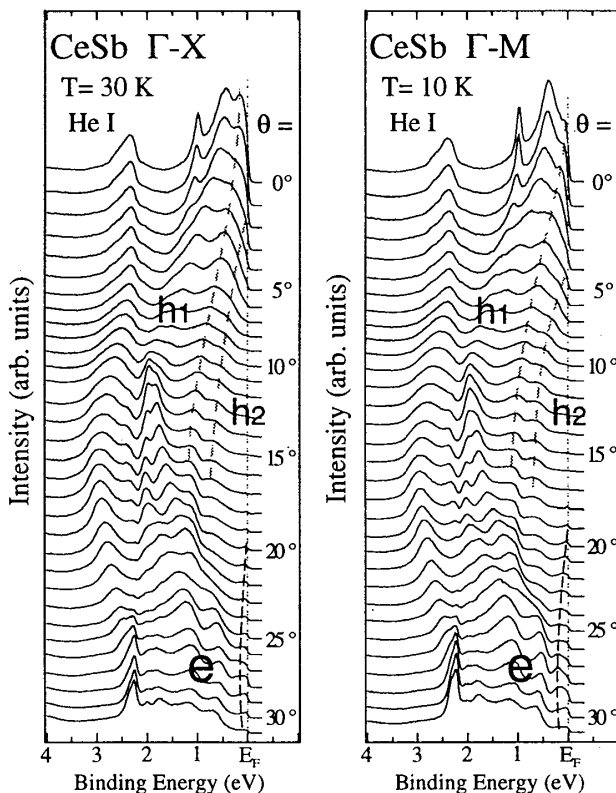


図3. 常磁性相 (右) と反強常磁性相 (左) CeSbのHR-ARPESスペクトル。

クタイト (CeXp、UXp; Xp=N~Bi) があげられる[5]。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相転移を示し[6]、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の複雑な磁気及び電子構造を最も良く説明していると考えられるp-f混成モデルによると、その磁気相転移は、局在Ce4f電子の結晶場準位と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ていると考えられている[7]。このモデルの妥当性はdHvAをはじめとする様々な実験によって検討されてきたが[5,8]、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ARPESの利点を用いることによって、de Haas-van Alphen (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ったCeSbの磁気相転移（常磁性-反強常磁性相； $T_N=16\text{K}$ ）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[9]。

図3にCeSbのfccブリルアンゾーンの ΓX 方向に測定した常磁性（左図）と反強常磁性相（右図）CeSbの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。また、図4に、HR-ARPESスペクトルから得られたバンド分散を示す。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[10]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 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 点にエレクトロン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

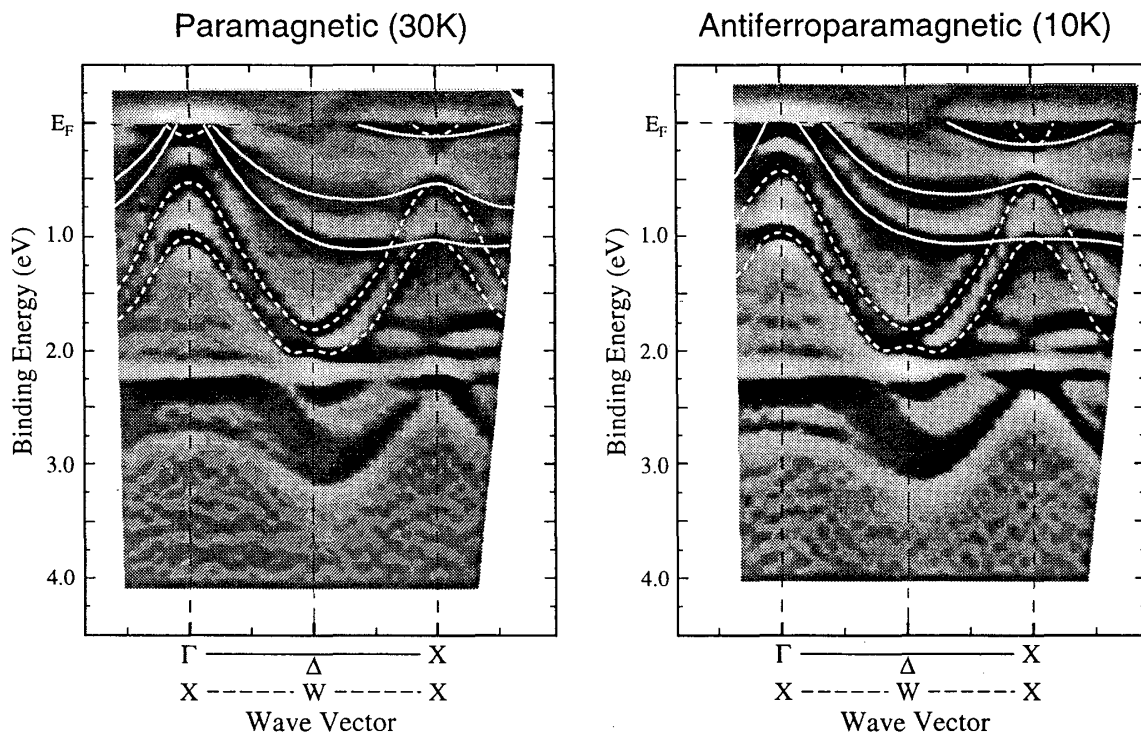


図4、図3のHR-ARPESスペクトルから描き出した常磁性相（右）と反強常磁性相（左）CeSbのバンド構造。色の濃い部分がエネルギーバンドに対応する。実線と点線は、それぞれブリルアンゾーン中の ΓX と XWX 対称線上の分散に対応する。

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(h1, h2)はSb5p_{3/2}バンドであり、エレクトロン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ARPESの結果[11]は図4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電子が固体中で強く局在していることを示していると考えられる。

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（30K）および反強常磁性（10K）についてより高分解能のHR-ARPES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図5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(h1, h2)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、ホールおよびエレクトロン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、基底状態において4f(Γ₈)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(Γ₈)状態に遷移することが

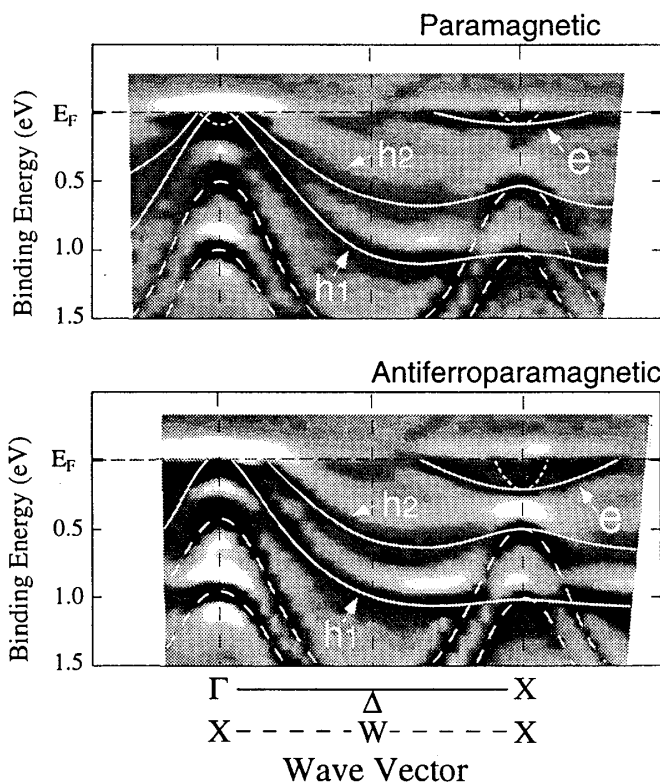


図5、HR-ARPESにより決定されたCeSbの常磁性相（上図）と反強常磁性相（下図）のフェルミ準位近傍のバンド構造。磁気相転移に伴い、Γ点のホールポケット (h1,h2) およびX点のエレクトロンポケット (e) の体積が変化していることが分かる。

ができる。この熱励起された4f電子は、同じ対称性 (Γ₈) 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 (Δ_{CF}=37K) 以下になると4f(Γ₈)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、結晶中のx-y面内で4f電子のスピンを強磁性的にオーダー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、x-y面内で4f波動関数がSb5p_{3/2}の方向に伸びる4f(Γ₈)|J_z=5/2>の状態をとることによって、面内で両者の波動関数の重なりを大きくしてp-f(Γ₈)混成強度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(Γ₈)は押し下げられ、4f(Γ₇)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点のエレクトロン・ポケットが下降し電子面も大きくなる。HR-ARPESの結果は、p-f混成モデルによる予測と定性的に良く一致している。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示している。

3-2. USbのフェルミ面；金属それとも半金属？

5f電子を最外殻に持つ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、 $T_N=214\text{K}$ 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で、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[12]。最近、高品質単結晶試料においてdHvA実験が行われ、得られたブランチのバンド計算による解析から、USbはLaSbやCeSbと同様、Sb5pバンドとU6dバンドがわずかに重なった半金属であり、U5f電子は固体中で局在していると報告されている[13]。また、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[14]。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HR-ARPESは極めて強力な実験手段となる。

図6にHR-ARPESにより得られた反強磁性相USbのバンド分散（左側）とその非磁性参照物質であるLaSbのバンド分散（右側）を示す[11]。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[16]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（図6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[15]。このことは、報告されている比較的小さな電子比熱 ($\gamma \sim 4\text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$) [17]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バンドによるエレクトロンポケットが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エレクトロンポケットが観測される。このように、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

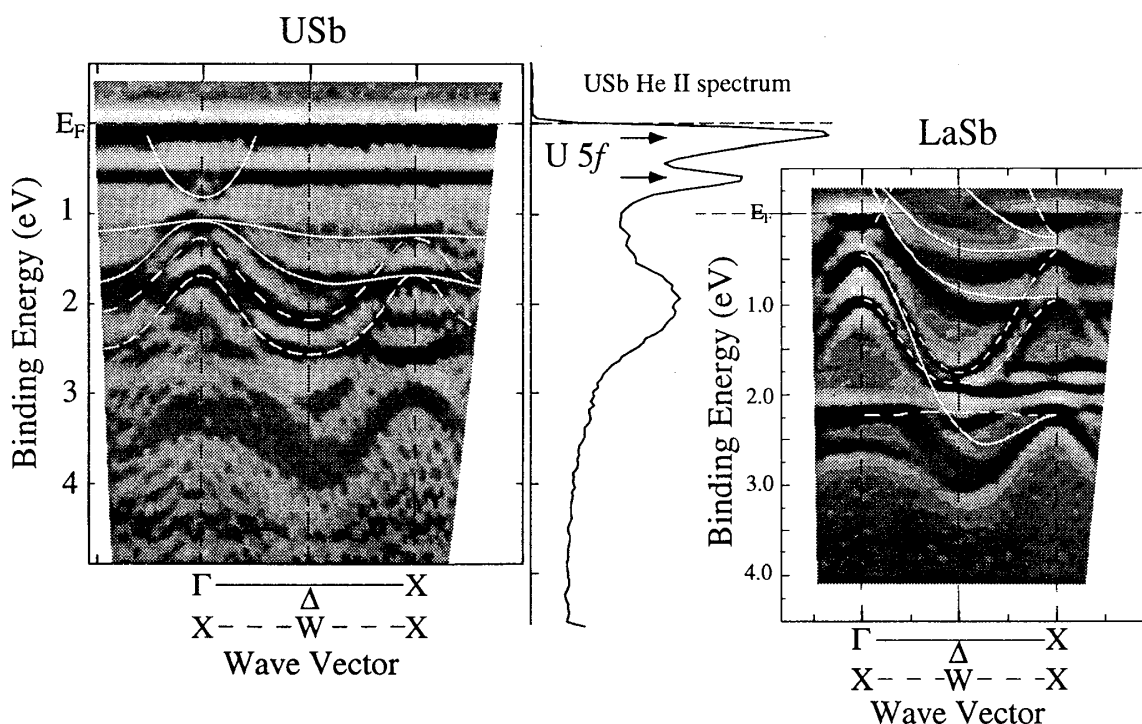


図6、HR-ARPESにより決定された反強磁性相USb（左図）とLaSb（右図）のバンド構造。
 図中央は、USbのHeII励起光によるスペクトル。LaSbにおける実線と点線は、それぞれ
 「XとXWX対称上のバンド計算の結果[16]。USbにおける実線と点線は実験結果を示す。

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。また、この結果から、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いことも明らかになった。さらに、温度を変化させたHR-ARPESの測定から、反強磁性相から常磁性相への磁気相転移に伴ってU6dバンドとU5fピークが大きな変化を示すことが観測されており、USbの磁気相転移がd-f混成に起因したものであることが示唆されている。

4. 近藤絶縁体のc-f混成ギャップ

近藤絶縁体は、c-f混成ギャップ形成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[18]。これらの物質は、高温では局在f電子を持つ金属である。しかしながら、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バンドとの混成(c-f混成)の結果、フェルミ準位上にギャップを形成することで絶縁体になると考えられている。近藤絶縁体の物性を解明するためには、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。さらに、この物質においては、f電子化合物における準粒子バンドの形成が、ギャップ形成という形であらわに観測できるため、「温度

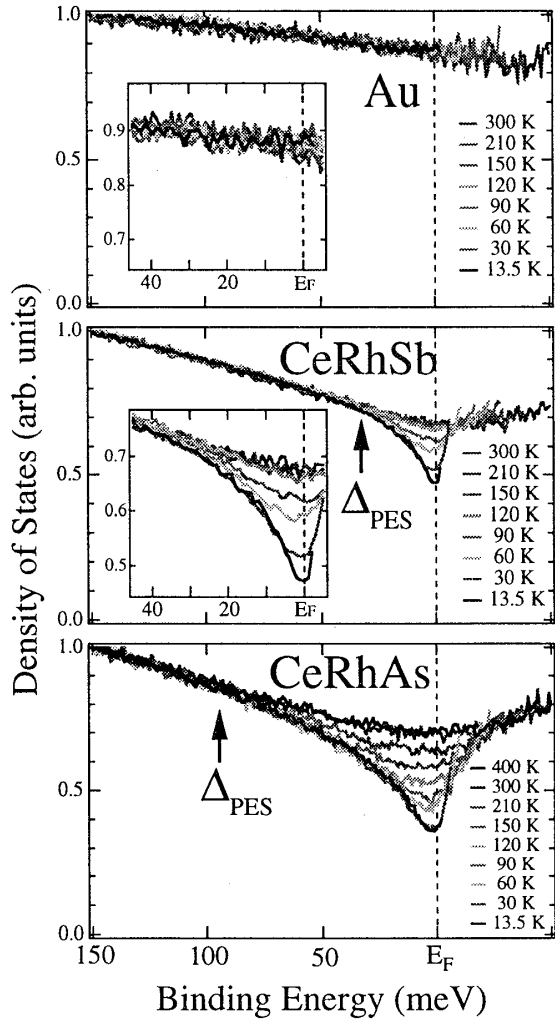


図7、フェルミレベル極近傍のAu, CeRhSb, CeRhAs の状態密度の温度変化

フェルミ準位近傍の状態密度の温度変化を示している。これらは、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ものである。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は、(1)ギャップの大きさ (CeRhSb、30-35meV; CeRhAs、90-100meV) は近藤温度にスケールする、(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ーであることを示していると考えられる。一方、ギャップ形成は、 T_K よりも低い温度 (T_{coh} (CeRhSb、 $T_{coh} = 90-120$ K; CeRhAs、 $T_{coh} = 210-300$ K)) から始まることが見て取れる。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 ($T_{coh} (< T_K)$) によって支配されていることを示している。これらの結果から、近藤絶縁体のc-f混成ギャップ形成に、 $k_b T_K$ と $k_b T_{coh}$ という

によってどの様に準粒子バンドが形成されるのか」、また、「準粒子バンド形成と近藤一重項形成との関係はどうなっているのか」といった本質的な問題に関する知見を得ることができる。このような温度によるギャップ形成の観察は、光電子分光法の最も得意とするところであるが、未だその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されていない。これは、これまで装置分解能が近藤絶縁体のc-f混成ギャップ(5~10meV)に対して不十分だったためである。そこで、東北大において新たに建設を進めている超高分解能 ($\Delta E \sim 5$ meV) 光電子分光装置を用いて、近藤絶縁体におけるc-f混成ギャップ形成に伴った電子構造の変化を直接観測することを試みた[19]。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。その結果を図7に示す。

上から、Au、CeRhSb、CeRhAsのフェルミ準位近傍の状態密度の温度変化を示している。これらは、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ものである。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は、(1)ギャップの大きさ (CeRhSb、30-35meV; CeRhAs、90-100meV) は近藤温度にスケールする、(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ーであることを示していると考えられる。一方、ギャップ形成は、 T_K よりも低い温度 (T_{coh} (CeRhSb、 $T_{coh} = 90-120$ K; CeRhAs、 $T_{coh} = 210-300$ K)) から始まることが見て取れる。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 ($T_{coh} (< T_K)$) によって支配されていることを示している。これらの結果から、近藤絶縁体のc-f混成ギャップ形成に、 $k_b T_K$ と $k_b T_{coh}$ という

2種類のエネルギースケールが存在するということが明らかになった。

5. おわりに

以上の研究結果は、高分解能光電子分光が強相関 f 電子系の物性解明においても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ことが示されたと思う。今後、更なる装置の高分解能化・極低温化、また、高輝度シンクロトロン放射光の利用によって、Heavy Fermionや近藤絶縁体と呼ばれる物質の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、および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情報を得ることが可能になると思われる。強相関 f 電子系の物性理解の困難さ（面白さ）は、測定手段によって違った一面が見えることであり、その様々な側面が測定技術の進歩によって明らかになることによって、系の物性理解がより深まることが期待される。今後、高分解能角度分解光電子分光法による f 電子化合物の電子構造の研究が、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を期待したい。

本文中で紹介した研究は、東北大学理学研究科放射光・光電子物理研究室の高橋隆助教授のグループにおいて、鈴木孝教授、笠谷光男教授、酒井治助教授（東北大学）、落合明助教授（新潟大学）、金田保則（東京大学）、播磨尚朝（大阪大学）の各氏との共同研究によって行われたものです。

参考文献

- 1) 例えば、J. C. Campuzano et al.: *Physics and Chemistry of Transition Metal Oxides*, edited by H. Fukuyama and N. Nagaosa (Springer, 1998), p.152); Z.-X. Shen and D.S. Dessau: *Physica Reports* **253** (1995) 1.
- 2) J. W. Allen et al, *Adv. Phys.* **35** (1996) 275 .
- 3) M. Garnier et al.: *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4127.
- 4) D. Malterre, M. Grioni, and Y. Baer, *Adv. Phys.* **45** (1996) 299.
- 5) 鈴木孝 : 固体物理、**33** (1998) 351.
- 6) J. Rossat-Mignod et al.:*J. Magn. Magn. Mater.* **52** (1985) 111.
- 7) H. Takahashi and T. Kasuya:*J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** (1985) 2697.
- 8) R. Settai et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 3026.
- 9) H. Kumigashira et al.: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 13654.
- 10) 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** (1983) 1、高橋隆 : 固体物理、**30** (1995) 929 およびその連載。
- 11) H. Kumigashira et al.: *Phys. Rev. B* **58** (1998) 7675.
- 12) J. Schones, B. Frick and O. Voight : *Phys. Rev. B* **30** (1984) 6548.
- 13) A. Ishiguro et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 2764.
- 14) T. Kasuya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 3394.
- 15) H. Kumigashira et al.: *Physica B* **259-261** (1999) 1124.
- 16) A. Hasegawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 677.
- 17) H. Rudigier, H. R. Ott and O. Vogt : *Phys. Rev. B* **32** (1985) 4584.
- 18) 高畠俊郎 : 固体物理、**33** (1998) 337.
- 19) H. Kumigashira et al.: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 1943.