

修士論文 (1996年度)

高分解能光電子分光によるセリウム化合物の電子状態*

東北大学大学院理学研究科 物理学専攻 放射光・光電子研究室

組頭 広志

目次

第一章 序論	795
§ 1-1 CeSbの物性	795
§ 1-2 <i>p-f</i> mixing model	797
§ 1-3 実験目的	798
第二章 実験	799
第三章 結果と考察	800
§ 3-1 LaSbの実験結果と考察	800
§ 3-2 CeSbの実験結果と考察	804
第四章 まとめ	807
参考文献	808
謝辞	809

要旨

複雑な磁気構造に代表される異常物性が報告されているCeSbについて、その常磁性相と反強常磁性相における電子状態を調べるために高分解能角度分解光電子分光を行った。常磁性相(30 K)から反強常磁性相(10 K)にかけて、 Γ 点付近のSb 5p_{3/2}からなるホール・ポケットと、X(M)点付近に存在するCe 5d_{z²}によるエレクトロン・ポケットが大きくなるといった相転移に伴うバンド構造の変化を初めて角度分解光電子分光法でとらえることに成功した。この結果は*p-f* mixing modelによる予測と定性的に一致し、CeSbの示す複雑な磁気構造が、その特徴的なバンド構造と密接な関係があることを示している。

*この論文は、私の修士論文「高分解能光電子分光によるセリウム化合物の電子状態」の内容の中から、すでに他の雑誌に掲載済み[1-4]の部分を除き、物性研究に掲載する原稿として書き直したものである。まとめ直す課程で、東北大学に提出した修士論文と記述に若干の違いが生じたことをあらかじめ断っておく。

第一章 序論

高分解能角度分解光電子分光法はフェルミ面のトポロジーのみならず、フェルミレベル以下の微細なバンド分散を直接実験的に観測出来る非常に強力な実験手段である[5,6]。しかし、これまで強相関f電子系については角度分解を用いた実験はほとんど行われていない。一方、強相関f電子系のフェルミ面は、de-Haas van Alpen (dHvA)効果の実験でよく研究されてきた。しかし、dHvAの実験は極低温（～1 K以下）に限定されるという制約をもっている。dHvAに比べ、高分解能光電子分光法は以下のような利点を持つと考えられる。1) 測定温度の範囲が広く、温度（相転移等）によるフェルミ面の変化が観測できる。2) フェルミ面のみならずフェルミ準位以下の広い範囲のバンド構造を測定できるのでフェルミ面の性格（電子的、ホールの）をも決定できる。3) バンド構造そのものを実験的に決定できるためブリリュアンゾーン中のフェルミ面の絶対位置を決定できる。

本研究の目的は、高分解能の角度分解光電子分光法によって相転移前後のCeSbのバンド構造を実験的に決定し、Ce 4f電子による多体効果がバンド構造に与える影響を調べることにある。

§ 1-1 CeSbの物性

単純なNaCl構造を持つにも関わらず、

CeSbは図1に示した複雑な磁気構造[7]に代表される異常物性[8,9]を示すことで良く知られている。特に、1) 光電子スペクトルにおける2ピーク構造[10]、2) dHvA効果の測定における付加的な大きなフェルミ面[11]、3) 他の希土類アンチモンから予測される結晶場分裂の大きさに比べて非常に小さい値をもつといった結晶場異常[12]、4) フェリ磁性に代表される強い磁気異方性[13]、といった興味深い電子及び磁気構造を示すことから、実験、理論ともに最も良く研究がなされている。また最近、Pittini等によって90°もの巨大Kerr効果が発見[14]されその工学的応用は計り知れない可能性を秘めている[15]。

温度によるCeSbの磁気構造は、 $T_N=16$ Kで常磁性相 (P) から反強常磁性相 (AFP) に一次相転移し、少なくとも6つの違ったAFP相をえて、 $T=6$ Kで反強磁性相 (AF) に二次相転移する。CeSbのAFP及びAF相におけるCe 4f電子のスピンの配列は、強磁性的にオーダーした面の周期的な積み重ねによって記述され[7]、CeSbに特有のAFP相においては常磁性面 (o) がその間に入ることになる。強磁性面の磁化の方向を上向き (+)、下向き (-) で表すと、例えば五つ目のAFP相 (AFP5) は、(+ +--+--+o-) といった周期構造で記述できる。また、CeSbは、常磁性相において高密度近藤物質的な振る舞いを示し、電子比熱 γ から近藤温度を見積も

ると約100 Kとなる。これはCeSbのCe原子あたり0.021というキャリアー数[8,16]から考えると異常な値であり、CeSbの常磁性相で見られる近藤的な振る舞いが近藤効果で説明できるかは今の所ははっきりとした結論は得られていない。

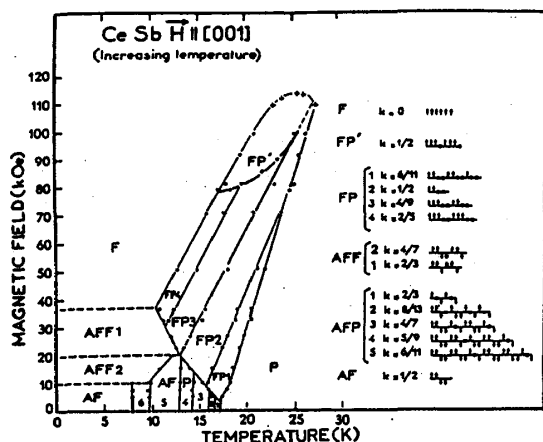


図1 CeSbの磁気相図[7].

一方、dHvAの実験[11]などからCeSbの示す異常な磁気構造がCeSbのバンド構造と非常に密接な関係を持つことが示唆されてきた。例として、図2と図3にそれぞれ、LaSb[17]とCeSb[11]のdHvAの実験結果を示す。CeSbのバンド構造は、その参照物質であるLaSbの実験とそのバンド計算による解析[18-20]から明らかになっている。両者のフェルミ面はお互いによく似ている。このことは、CeSbの4f電子が固体中で良く局在していることを示している。しかし、CeSbのフェルミ面はCe 4f電子とバンドとの相互作用による影響を

受けて分裂していることがわかる。

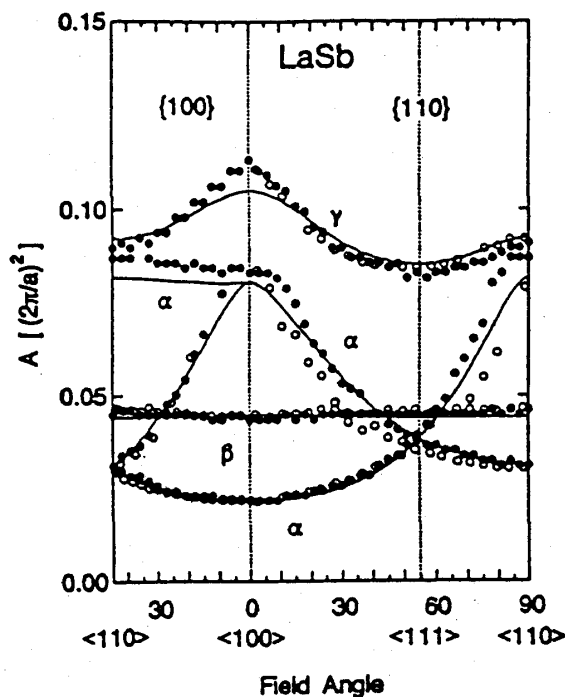


図2 LaSbのdHvA振動数の角度依存性[17].

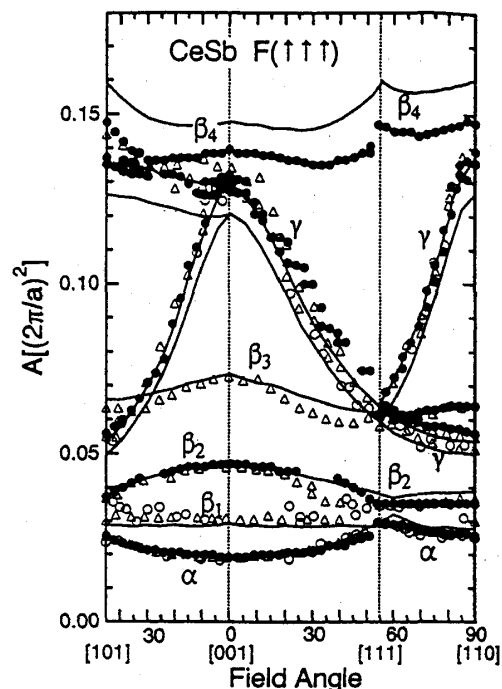


図3 CeSbのdHvA振動数の角度依存性[11].

CeSbの角度積分共鳴光電子スペクトル(4fスペクトル)[10]はCe 4fの多体効果による2ピーク構造を持つ。フェルミレベルに近い方からそれぞれ、始状態を基本にして、p-f結合、反結合状態と呼ばれている[21]。これらのエネルギー位置が、通常の一電子近似による混成効果と反対になっているのは、多体効果の終状態に由来する[22-24]。このことは、他のCe化合物同様、CeSbが強い電子相関を持っていることを意味する。

また、CeSbは圧力においても様々な変化[25,26]を示す。圧力をかけることはp-f混成強度を増加させることに対応するので、CeSbの物性がかなりp-f混成強度に敏感なことを示している。

§ 1-2 p-f mixing model

糟谷等のp-f mixing model[21]は、CeSbの示す複雑な磁気構造とその電子構造を以下のように説明している。

CeSbのバンド構造は基本的にその参照物質である4f電子のないLaSbとはほぼ同じである。価電子帯は主にSb 5pから構成され、この5pバンドはスピン・軌道相互作用により Γ_8 の対称性をもつ $5p_{3/2}$ と Γ_6 の対称性をもつ $5p_{1/2}$ に分裂する。この $5p_{3/2}$ バンドが、 Γ 点にホール・ポケット形成する。また、伝導帯は主にCe 5d t_{2g} のバンドからなり、X点にエレクトロン・ポケットを形成する。このSb 5pのホール・ポケットとCe 5dの

エレクトロン・ポケットとがわずかに重なることによってCeSbは半金属となる。一方で、Ce 4f準位はスピン・軌道分裂によって $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ に分裂し、さらに $4f_{5/2}$ は単純立方晶の対称性をもつ結晶場分裂によって Γ_8 の対称性を持った四重項($4f(\Gamma_8)$)と、 Γ_7 の対称性を持った二重項($4f(\Gamma_7)$)に分裂する。ここで基底状態は $4f(\Gamma_7)$ となる。p-f mixing modelの重要な機構の一つに、Sb $5p_{3/2}$ と $4f(\Gamma_8)$ が同じ Γ_8 の対称性を持つことから強く混成するといったp-f(Γ_8)混成効果がある。この混成効果による結合-反結合効果によって $4f(\Gamma_8)$ 準位は下げられ、反対にSb $5p_{3/2}$ バンド(ホール・ポケット)はフェルミ準位に向かって押し上げられる。このp-f(Γ_8)混成効果は、 Γ 点のホールに混成が限定されるため強い異方性を示す。また、キャリアが少ないことから、p-f(Γ_8)混成強度は非線形的に増大することに特徴がある。一方、 $4f\Gamma_7$ とCe 5d t_{2g} の混成(d-f mixing)は、p-f(Γ_8)混成効果に比べて非常に弱い。

このようなp-f(Γ_8)混成効果を取り入れたバンド計算は、

1) まず、4f電子のない参照物質であるLaSbのバンド計算[18,20]を行う(図4)。

2) 次に、光電子分光実験の解析から"有効4fレベル"を求める[23,24]。

3) "有効4fレベル"のエネルギー位置に対称性を考慮した一本の4fバンドを入れ、LaSbのバンドと混成させる。

といった手順によって行われる[21, 27-29]。ここで、4f電子による多体効果を、一本の"有効4fレベル"と、自己エネルギーをハートリー・フォックの近似で取り扱うことによって考慮している。この結果得られた強磁性相CeSbのバンド構造を図5に示す[20]。ここでバンド計算の約0.10 Rydに位置しているフラットなバンドが4fバンドである。また、 $p-f(\Gamma_8)$ 混成効果によって $Sb_{3/2}$ の2本のバンドがアップスピンバンドとダウンスピンバンドに分裂して4本のバンドになっている。つまり、LaSbの2本の β -, γ -ホールブランチが、CeSbではそれぞれ2つに分裂し、4本の β_1 -, β_2 -, β_3 -, β_4 -ホールブランチとなる。この効果は、dHvAの測定結果において明確に観測されている（図3と図4参）。

$p-f$ 混成モデルに基づいたバンド計算は4f電子の多体効果によって影響を受けたフェルミ面の形状を良く再現している。しかし、注意すべき点は、バンド計算はあくまでも一電子近似であるので、光電子スペクトルに現れている多体効果による2ピーク構造は再現できないことであり、また、約0.10 Rydに位置しているフラットな4fバンドはかなりの分散を示しているが、実際4f電子がこの様なバンドを形成している訳ではないことである。

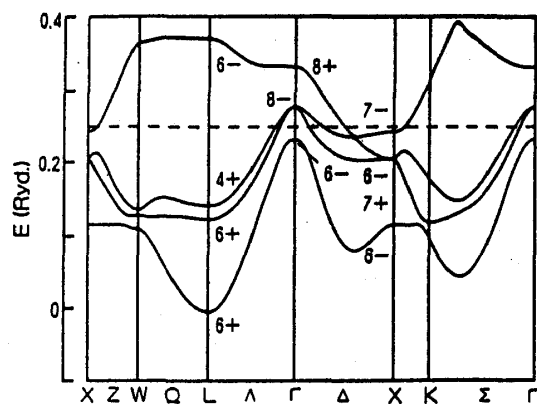


図4 LaSbのバンド計算 (relativistic APW) [18]。

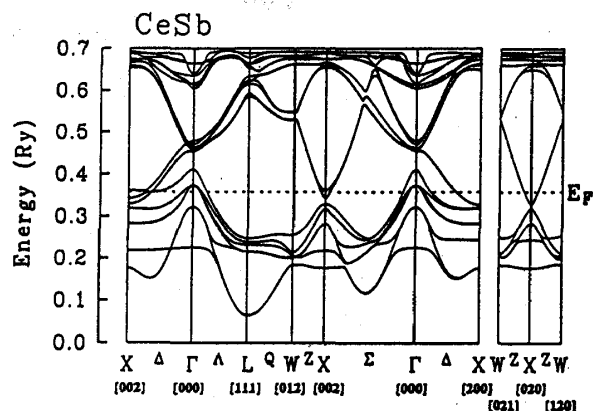


図5 磁場を[001]方向にかけた場合の強磁性相CeSbのp-f mixing modelに基づいたバンド計算[20]。

§ 1-3 実験目的

CeSbの常磁性相から反強常磁性相への相転移 ($T_N=16$ K) は、 $p-f$ 混成効果によるものと考えられている[21]。当然、このような温度による相転移前後のフェルミ面は $p-f$ 混成効果によって

変化してることが予測される。

しかし、dHvAの実験は極低温領域に限られ（重い電子系の場合、その大きな有効質量のため条件はさらに厳しくなる。）、上記の常磁性-反強常磁性相転移に伴ったバンド構造の変化といった温度領域での実験は原理上不可能である。これに対して、角度分解光電子分光法は原理的にあらゆる温度（本実験で用いた装置では、 $T=8\sim 400\text{ K}$ ）での測定可能である。さらに、角度分解光電子分光はフェルミ面の情報のみならず、バンド構造まで実験的に決定できる。このような角度分解光電子分光法のみが持つ特性を生かして、CeSbの磁気相転移に伴うバンド構造の変化を調べることは、CeSbの物性解明において非常に重要であると考えられる。

第二章 実験

実験は東北大学においてその建設に従事してきた極低温・高分解能光電子分光装置を用いた。本装置の概略図を図6に示す。高分解能化のために、直径30 cmの大きなアナライザーを用い、地磁気の影響を防ぐために二重の μ -メタルで覆っている。これによって最高分解能15 meVを達成している。また、外部からスリットをとりつけることにより角度分解測定が可能である。試料は、He循環型のクライオスタットによって8 Kまで冷却可能である。

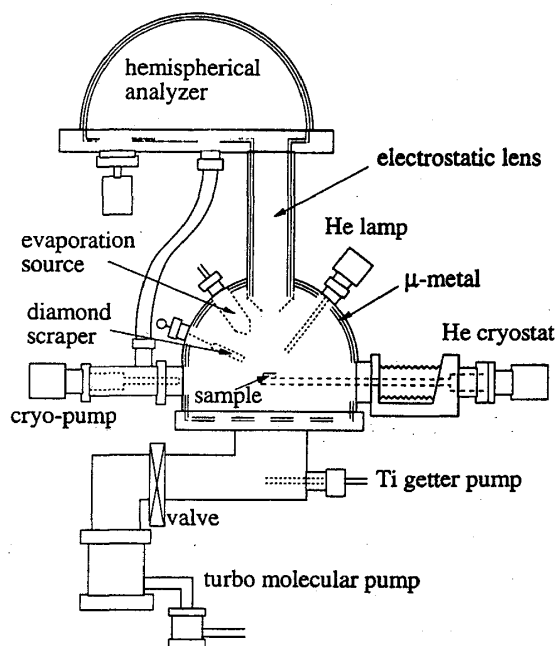


図6 極低温・高分解能光電子分光装置の概略図

本実験では、バンド分散を得るために数十本のスペクトルを撮る必要があり、また試料の劣化が早いために角度分解能は $\pm 1^\circ$ 、エネルギー分解能は50 meVにセットした。測定方向は、LaSbとCeSbが単純なNaCl構造を持ち、(100)面で簡単に劈開できることを利用して、測定方向を Γ -X(M)方向にセットした。主に価電子帯がSb 5pバンドであることから、Sb 5pに対する光励起断面積の大きいHe I励起光を用いた[32]。光電子分光測定に必要な清浄試料表面は、 2×10^{-11} Torrの超高真空中で高品質のCeSb(LaSb)単結晶を(100)面で劈開することによって得た。また、試料温度は常磁性相、反強常磁性相そ

れぞれ10 Kと30 Kにセットした。LaSbについてはCeSbの常磁性相と比較するために同じ30 Kで測定した。試料温度は実験を通して同じ温度に保ち続け、その誤差は1 K以下である。フェルミ準位 (E_F) はサンプルサブストレートに蒸着した金のフェルミエッジから見積もった。フェルミ準位の位置の誤差は、5 meV以下と見積もられた。試料の劣化はバックグラウンドの増加として現れることを利用して、劈開直後のNormal Emission ($\theta=0^\circ$) のスペクトルを基準にとり、一時間ごとにこのスペクトルを測定することによって表面の劣化をチェックした。なお、すべての角度分解スペクトルは同じ劈開面について取ったものである。

測定に用いた試料は鈴木孝教授からいただいた。測定に用いたCeSbの単結晶の格子定数等の値は、dHvA信号が観測されている試料[8]とほぼ同じであることから、その品質が保証されている。

第三章 結果と考察

§ 3-1 LaSbの実験結果と考察

図7に30 KにおけるLaSbの Γ -X方向 (図8参照) の高分解能角度分解光電子スペクトルを示す。スペクトルの強度は、それより高結合エネルギー側に構造がないことから、約3.5 eV結合エ

ネルギー付近で規格化した。角度分解スペクトルの横に記してある ($\theta=$) は試料表面に対して垂直方向 ($\theta=0^\circ$ 、Normal emission) からの角度を示す。

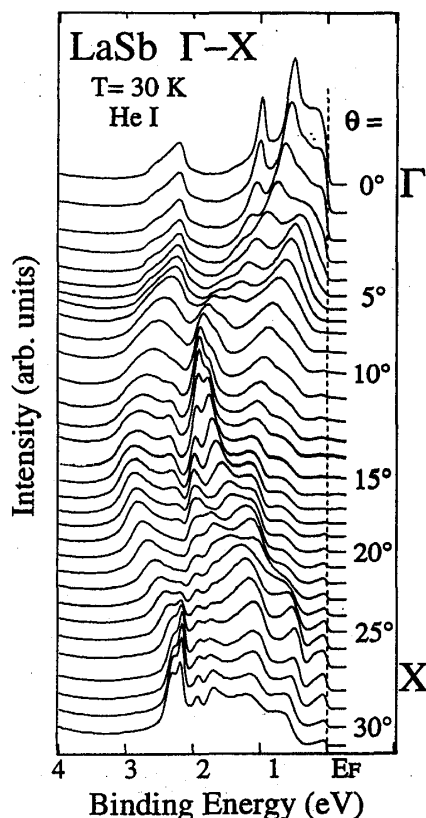


図7 LaSbの高分解能角度分解光電子スペクトル。

スペクトルが角度を変化させることによって系統的な変化を示していることから、この測定が角度分解測定になっていることがわかる。角度(θ)は結合エネルギーの関数として、波数ベクトル k に変換することができるので[26]、これらの角度分解光電子スペクトルの変化はLaSbの Γ - Δ -X (X-W-X) 方向のバンド構造を直接反映していると考えられる。($\theta=0^\circ$ のスペクトルが図6の

ブリリユアン・ゾーンの Γ 点とX(Z)点に、 $\theta=27^\circ$ がX(X)点とX(Y)点に対応する。)

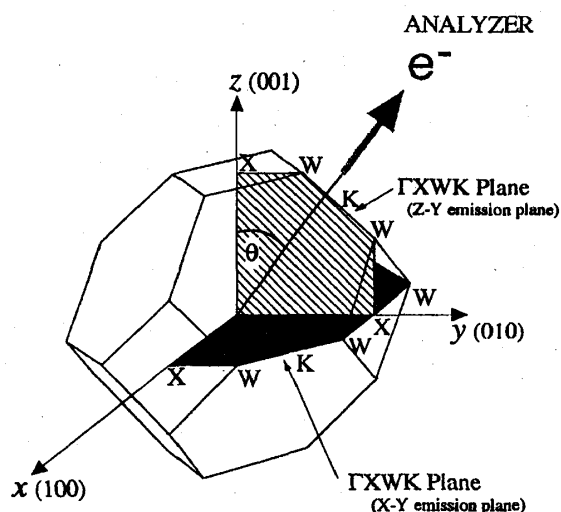


図8 LaSb (fcc) のブリリユアンゾーン。測定は、 Γ -X方向 (Γ XWK(z-y) emission plane) で行った。

これらの高分解能角度分解光電子スペクトルの振る舞いは、CeBi[3]、および後で述べるCeSbの振る舞いと非常に類似している。フェルミレベル近傍のスペクトルの変化に注目すると、二つの特徴的な振る舞いがあることがわかる。一つは、 $\theta=0^\circ \sim 10^\circ$ において大きいブロードなピークが角度が大きくなるに従って高結合エネルギー側に移動しているものであり、もう一つは $\theta=18^\circ \sim 30^\circ$ に存在する小さいがはっきりとした構造である。 $\theta=0^\circ \sim 10^\circ$ のフェルミ準位近傍の状態を詳しく見ると、フェルミレベル上の状態密度が急に増大することから、 $\theta \sim 4^\circ$ と $\theta \sim 2^\circ$ の辺りで二本のバンドがフェルミ準位

を切っていることがわかる。さらに、 $\theta=18^\circ \sim 30^\circ$ の分散は、 $\theta \sim 18^\circ$ で E_F 上に突然現れ、非常に小さい分散を示しながら $\theta \sim 26^\circ$ で約0.20 eVに最大値を取り、再びフェルミ準位に近づくという特徴的な振る舞いを示している。これらはそれぞれ Γ とX点にホール・ポケットとエレクトロン・ポケットの存在を示唆していると考えられる。

これらのバンド分散を詳しく見るためにバンドマッピングをおこなった。バンドマッピングは、1) 図7の高分解能角度分解光電子分光スペクトルに、ピーク位置が変わらない事を確認しながらスムージングをかけ、2) その二階微分を取り、3) その二階微分の強度の平方根をグレースケールで表示するといった方法で行った(図9参)。

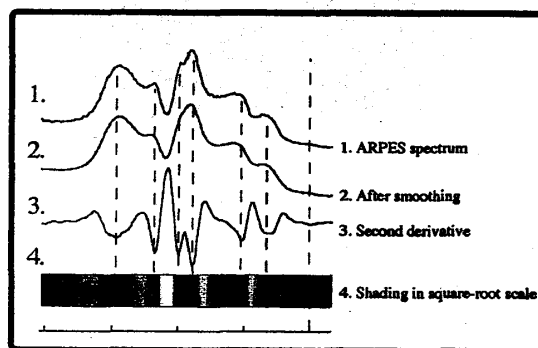


図9 二階微分を用いたバンドマッピングの説明図。黒い部分がピークに対応する。

その結果得られたLaSbのバンド分散を図10に示す。図の濃い部分がエネルギーバンドに対応している。ここで、実験的に得られたバンドの分散が、 Γ

(X) 点及び、X (X) 点に対して対称的になっているということは、本実験の測定方向が正確であることを示している。また、フェルミ準位に対して明暗が反対称になっている部分があるが、これはフェルミエッジの二階微分を取ることによってできたものである。このことは、フェルミ準位をバンドが切っていることを強調するだけでなく、後で詳しく述べるがサテライト構造を分離するのに役立っている。

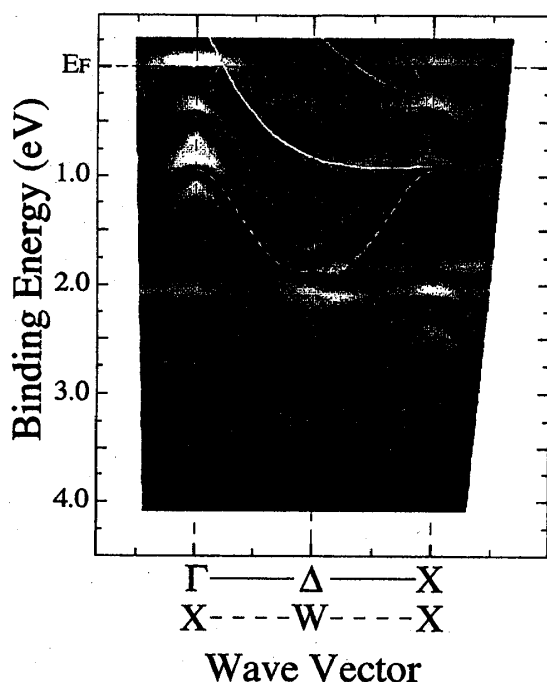


図10 高分解能角度分解光電子スペクトルから得られたLaSbのバンド構造。実線と点線は長谷川によるバンド計算の結果[18]。

実線と点線はdHvAの実験結果（図2[11]）を良く再現している長谷川によるバンド計算の結果（図4[18]）である。実線が Γ - Δ -X、点線がX-W-Xのhigh-symmetry lineについての計算結果であ

る。角度分解光電子分光法では二次元的な情報しか得られず、また、 $k_{\perp}$ 方向のlife time broadeningによるぼけによってすべての垂直方向の波数（ $k_{\perp}$ ）を平面に投影した情報を得ていることになる。しかしながら、high-symmetry line上の大きい状態密度によって角度分解光電子スペクトルは、主にhigh-symmetry line上のバンド構造を反映することが実験、理論的に良く知られている。このため、二本のhigh-symmetry lineを考慮した。また、バンドの曲率の大きい部分に対応するバンド分散の強度は小さくなる。

実験的に得られたバンド分散とバンド計算の結果が、非常に良い一致を示していることがわかる。特にX-W-Xについてはほぼ完全に一致していると言ってよい。しかし、 Γ - Δ -Xの分散については定性的には良くあっているものの定量的にはエネルギー位置が少し違っている。具体的には、実験的に得られたSb $5p_{3/2}$ のバンドが低結合エネルギー側にある。この Γ - Δ -Xにおける実験と計算の不一致は、このバンド計算がdHvA測定から得られたフェルミ面を再現するために非占有状態にあるLa 4f準位を占有状態まで下げており、これによってバンド計算のSb $5p_{3/2}$ は必要以上に押し上げられた結果によるものと考えられる。一方、バンドがフェルミ準位を切っている位置はお互いにほぼ一致していることがわかる。図10でSb $5p_{3/2}$ の一枚目のバンドはフェルミ準

位を切っていないように見えるが、図7の角度分解スペクトルで $\theta=4\sim5^\circ$ 辺りでフェルミ準位を切っていることがわかる。これは、 $\theta=4\sim5^\circ$ 辺りに非常に強度の大きいバンドが近くにあることから、二階微分の過程で見えなくなってしまうためと考えられる。この $\theta=4\sim5^\circ$ はだいたいバンド計算の結果を一致する。また、 Γ 点辺り約2.5~3.0 eV、X点辺り1.7 eVと2.0 eVに付加的なバンド構造があるが、これは他のhigh-symmetry lineからの寄与と思われる。これに関しては、現在酒井等[32]によって計算がおこなわれており、角度分解のスペクトル強度を良く再現している結果が得られている。 Δ (W) 点付近でフェルミ準位の辺りに構造があるが、この辺りに対応する角度分解スペクトル ($\theta=9^\circ\sim15^\circ$) がフェルミエッジを持たないことを見ても明らかなようにHe I_pによるサテライト構造である。

実験的に得られたバンド分散とバンド計算との比較から、 Γ 点付近に存在する2つのホールポケットがSb 5p_{3/2}のバンドからなり、X点付近に存在するエレクトロンポケットがLa 5d_{t_{2g}}のバンドからなることが明らかになった。ここで、3つのエレクトロンポケットを同時に観測しているが、このことは図11に示すように説明できる。角度分解光電子分光では斜線で囲った部分のhigh-symmetry lineのバンド分散を見ていることになるので、Normal emissionでは Γ 点と同時にその上のX点・X(Z)

を見ていることとなり、 $\theta=20\sim30^\circ$ ではX点に存在する電子面の Γ - Δ -Xにのびた長軸方向 (X(Y)) とX-W-Xの短軸方向 (X(X)) を同時に見ていることとなる。さらに、フェルミ準位を切っている位置がX(X)とX(Y)とで違っていることからエレクトロンポケットの形状が、楕円形であると考えられる。

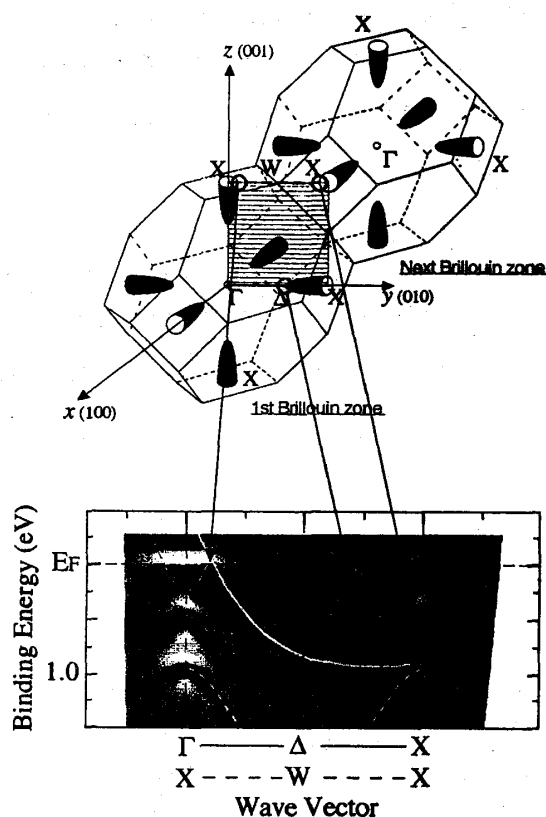


図11 エレクトロン・ポケットの説明図

これらの Γ 点の二つのホール面とX点の一つの電子面は、それぞれdHvAの γ 、 β -ホール・ブランチと、 α -エレクトロン・ブランチ (図2参) に対応していると考えられる。

§ 3-2 CeSbの実験結果と考察

図12 (a) と (b) に、 Γ -X (M) の方向で測定したCeSbの30 Kと10 Kの高分解能角度分解光電子スペクトルを示す。試料温度30 Kと10 Kは、それぞれCeSbの常磁性 (P) 相と5番目の反強常磁性 (AFP5) 相に対応する。また、図13にAFP5相の磁気構造と対応するブリリュアンゾーンを示す。なおスペクトルの規格化や角度 (θ) は、LaSbの場合と全く同じである。

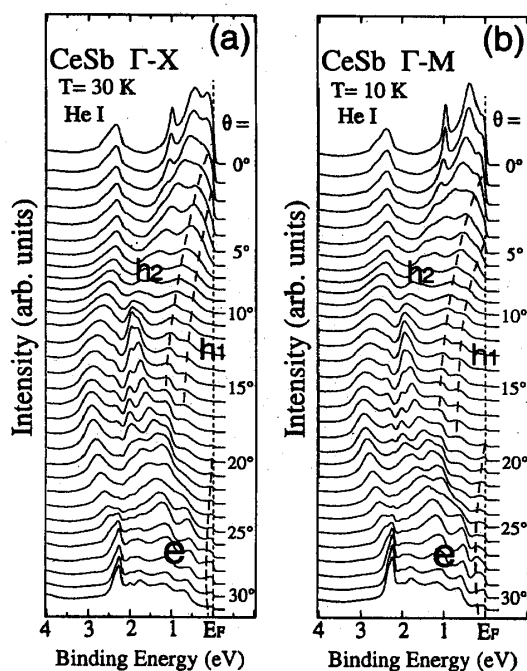


図12 常磁性相 (a) と反強常磁性相 (b) CeSbの高分解能光電子スペクトル。

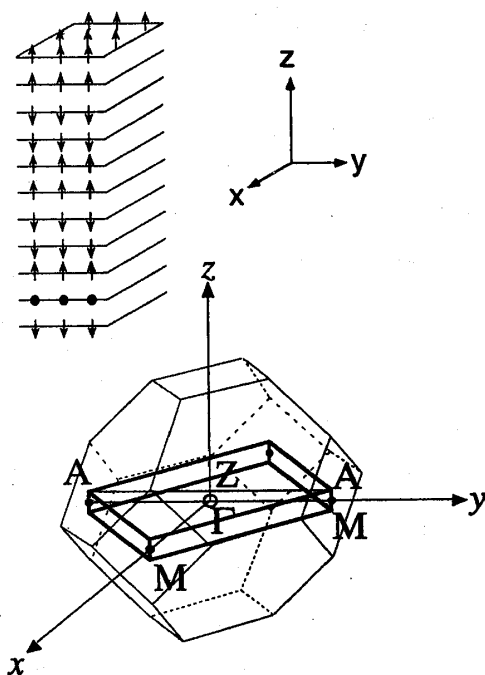


図13 (上) CeSbのAFP5相の磁気構造。上向き矢印と下向き矢印はCe 4fスピンの磁化方向を示す。また、黒丸は常磁性を示す。

(下) 11枚周期で折り畳まれたAFP相CeSbのブリリュアンゾーン[太線]と周期構造をもたない場合のfccブリリュアンゾーン[細線]。

まず、全体的なスペクトルの振る舞いはLaSbのものと良く似ていることがわかる。さらに、CeSbにおいてもLaSbで観測された二種類の特徴的なフェルミ準位を横切るバンドがあることがわかる。一つは、灰色の点線で示してある $\theta=0^\circ$ (Γ 点) の辺りでフェルミ準位を切っている二本のバンドであり ("h1"、"h2")、もう一つは点線で示してある $\theta=18\sim 20^\circ$ の付近でフェルミ準位を切っているバンド"e"である。両方のスペクトルの振る舞いはお互いに似ているが、フェルミ準位近傍の形状が相転移前後で変化していることがわかる。

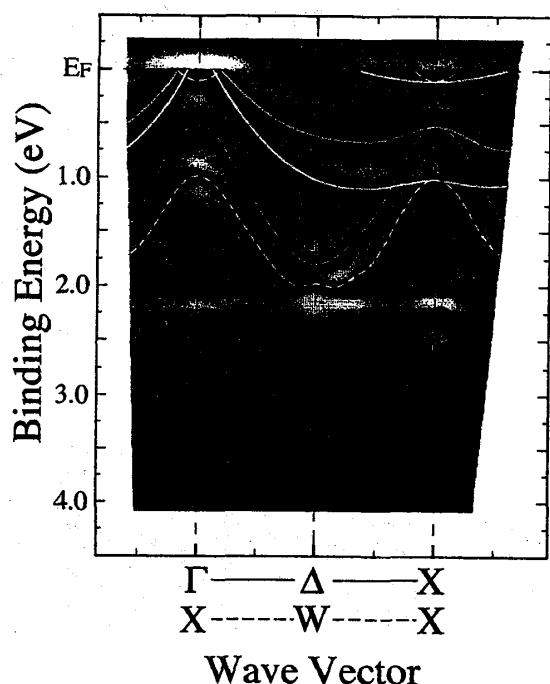


図14 高分解能角度分解光電子スペクトルから得られた常磁性相CeSbのバンド構造。実線と点線は見やすくするために引いたものである。

具体的には、“h1”、“h2”のバンドがフェルミ準位を切る位置がP相では $\theta=3\sim4^\circ$ と $\theta=0^\circ$ 辺りなのに対して、AFP5相では $\theta=5\sim6^\circ$ と $\theta=1\sim2^\circ$ となっている。さらに“e”のバンドのフェルミレベルを切る位置が、P相では $\theta=19\sim20^\circ$ 辺りなのに対して、AFP5相では $\theta=18\sim19^\circ$ になっている。

この様子を詳しく見るために、LaSbの時と同じ方法でバンドマッピングを試みた。P相と、AFP5相の結果を、それぞれ図14と図15に示す。なお、図中の実線と点線は見やすくするために引いたものである。また、点線で示したバンド分散が中点 (Δ (W)) に対して対称的なことからX-W-Xのhigh-symmetry linからの寄与であり、LaSb

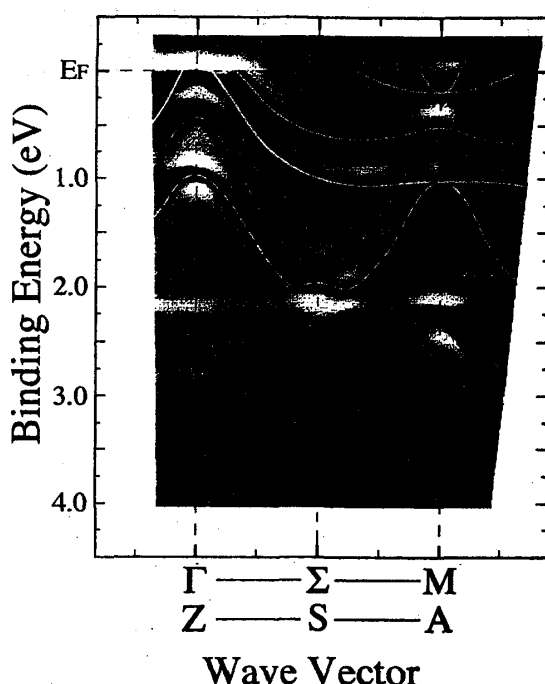


図15 高分解能角度分解光電子スペクトルから得られた反強磁性相CeSbのバンド構造。実線と点線は見やすくするために引いたものである。

の結果との類推により実線で示したバンド分散が、 Γ - Δ -Xのhigh-symmetry linからの寄与であることがわかる。これにより、 Γ 点にホール・ポケットを形成している二つのバンドがSb $5p_{3/2}$ の性質を持ち、X点に存在しているエレクトロン・ポケットがCe $5d_{t_2}$ のバンドによるものということがわかる。

まず、LaSbとCeSbのP相の結果を比べてみる。本実験はHe I励起光で行ってなっているので、Ce $4f$ の状態に対する小さい光励起断面積[31]のために、p-f結合、反結合状態[10]は見えていない。バンドの位置に多少の違いが見られるものの、全体的な振る舞いは全く同じである。このことは、CeSbの $4f$ 電子がよくその原子状態を保っているこ

とを示している。LaSbとCeSbのP相の結果にみられるバンドのエネルギー位置の違いは、格子定数の違いによるものなのか、 p - f 混成効果の違いによるものなのか、現時点でははっきりしない。この問題を解決するために、CeSbの常磁性相におけるバンド計算を行う必要があると思われる。

次に、CeSbのP相とAFP5相の結果を比較する。磁気相転移前後でフェルミレベル近傍の電子状態が大きく変化していることがわかる。一方で、結合エネルギー1.0 eV以上のバンド構造は、ほとんど変化が見られない。AFP5相においては、バンドは11回折り畳まれていることになるが、図7で説明したとおり、角度分解スペクトルは Γ -X-W-K面の分散をすべて投影した情報を得ているためほとんど影響がないと考えられ、CeSbの詳しいバンド計算の結果が必要であると考えられる。一方で、 Γ - Σ -M上のバンド構造は、 Γ - Δ -Xとほぼ同じ事が予測される。このことは、AF-IA相におけるCeBiのバンド計算の結果[33]からも明らかである。そのため今後、 Γ - Σ -Mと Γ - Δ -Xのhigh-symmetry line (図14、15の実線) について議論することにする。

フェルミ準位近傍のバンド分散を比較した図を図16に示す。(a) がP相、(b) がAFP相である。また、図中の"hl"、"h2"、"e"は図11の分散と対応している。P相からAFP5相への磁気相転移後、"hl"と"h2"バンドが押し上げら

れ、"e"バンドが押し下げられるといったバンド構造の変化が明確に観測されている。また、これによって、Sb $5p_{3/2}$ バンド ("hl"、"h2") によるホール・ポケットと、Ce $5d_{t_2}$ バンド ("e") による電子・ポケットが増大している様子もよくわかる。

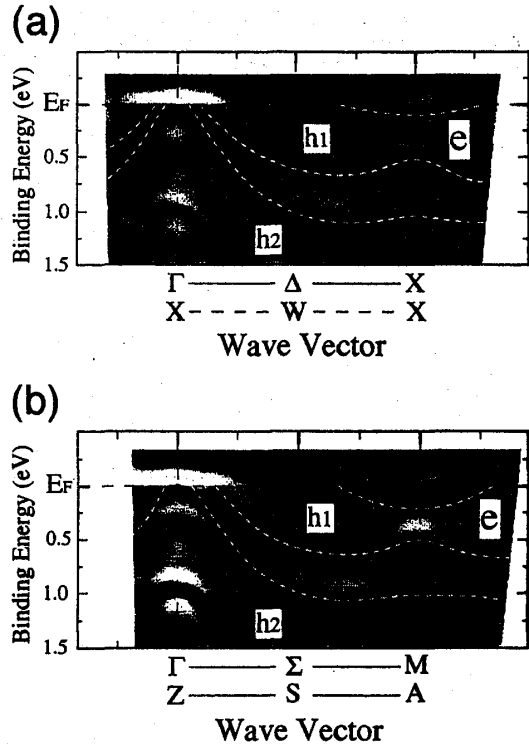


図16 常磁性相 (a) と反強磁性相 (b) CeSbのフェルミ準位近傍の実験的に得られたバンド分散。磁気相転移に伴ったバンド構造の変化が明確に観測されている。

p - f mixing modelによれば、このバンド構造の変化は、異方的 p - f (Γ_8)混成効果によって図17の様に説明することができる。

常磁性相においては、熱励起によってCe $4f$ 電子は基底状態の $4f(\Gamma_7)$ から p - f Γ_8 混成効果によるエネルギー利得の大きい $4f(\Gamma_8)$ へ遷移することができるため、CeSbはエネルギー的に安定してい

る。しかし、温度が結晶場分裂 ($\Delta_{CF}=37\text{ K}$) 以下になると $4f(\Gamma_8)$ 状態の占有率は著しく減少し、系はエネルギー的に不安定な状態になる。このため T_N 以下の温度では、CeSb は $4f$ 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 軸方向とすると、 X - Y 面内で $4f$ 波動関数が $\text{Sb } 5p_{3/2}$ の方向広がっている $4f(\Gamma_8 |J_z=5/2\rangle)$ の状態を取ることによって、面内で両者の波動関数の重なりを大きくし、系は p - $f(\Gamma_8)$ 混成強度を増大することができるためである。この結合・反結合効果によって、 $4f(\Gamma_8)$ はさらに押し下げられ $4f(\Gamma_7)$ に代わって基底状態となり、また、 $\text{Sb } 5p_{3/2}$ のバンドはフェルミ準位に向かってさらに押し上げられ、ホール面は増大する。一方で、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、見かけ上エレクトロン・ポケットが下降し、電子面も大きくなる。この p - $f(\Gamma_8)$ 混成効果は元々のキャリアー数が少ないために非常にホールの数に敏感で、わずかなホール数の増加によって p - $f(\Gamma_8)$ 混成強度は非線形的に増加する。

実験結果は、この p - f mixing model による予測と定性的によく一致している。また、この実験結果は CeSb の複雑な磁気構造が、そのバンド構造と非常に密接にかかわっていることを示している。

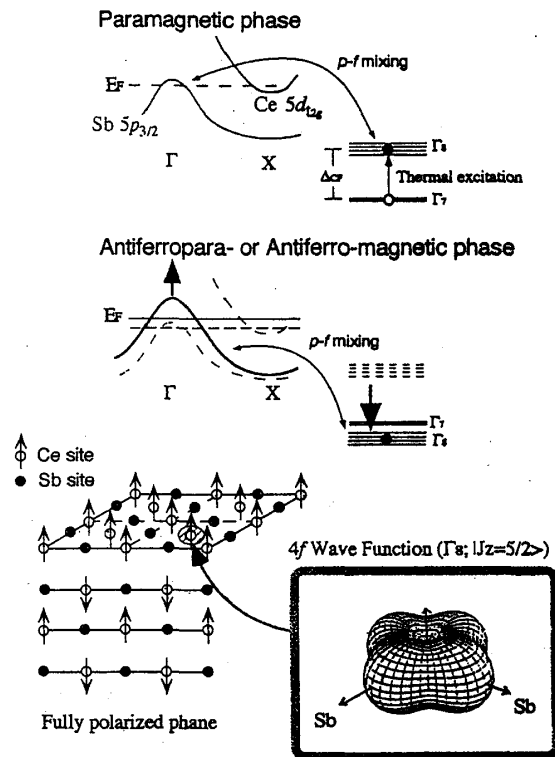


図17 p - f mixing modelによる磁気相転移の説明図。

第四章 まとめ

CeSbの電子構造を調べるためにP相とAFP5相について、その参照物質であるLaSbとともに高分解能角度分解光電子分光を行った。その実験結果明らかになったことを以下に示す。

1) LaSbの実験的に得られたバンド分散は、バンド計算の結果と非常に良く一致する。

2) CeSbのバンド分散は、LaSbのバンド分散と非常に類似しており、このことはCeSbの $4f$ 電子が基本的に良く局在していることを示している。

3) LaSbとCeSb共に、 Γ 点に $\text{Sb } 5p_{3/2}$

のバンドから構成される二つのホールポケットが、X点にLa (Ce) $5d_{x^2-y^2}$ のバンドからなるエレクトロンポケットが存在する。さらに、エレクトロン面の形状は、バンドがフェルミレベルを切る位置から楕円状であると推測できる。

4) CeSbのP相からAFP相への磁気相転移前後で、異方的 p - f 混成効果によるバンド構造の変化を明確に観測した。このことは、CeSbの示す複雑な磁気構造が、そのバンド構造と密接な関係を持っていることを示している。

以上の実験結果は、高分解能角度分解光電子分光法がバンド構造のみならず、フェルミ面のトポロジーを調べるにも非常に有効な実験手段であることを示している。また、温度依存性を測定できる角度分解の利点は、相転移によるバンド構造の変化を調べるのに極めて有効な実験手段であることが示された。今後、この様な高分解能角度分解光電子分光法の利点を生かしたCe化合物の電子構造の研究は、 $4f$ 強相関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。

参考文献

- [1] H. Kumigashira *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 2565 (1996).
- [2] S.-H. Yang *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 946 (1996).
- [3] H. Kumigashira *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 9341 (1996).
- [4] H. Kumigashira *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 3355 (1997).
- [5] 高橋隆、固体物理、29、183 (1994)。
- [6] 高橋隆、固体物理、29、743 (1994)。
- [7] J. Rossat-Mignod *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **52**, 111 (1985).
- [8] Y. S. Kwon, Doctor thesis, "The Discovery of Low Excitations in the Dense Kondo State", Tohoku Univ., (1991).
- [9] 芳賀芳範、博士論文「磁性半金属CeP及びCeAsの磁性と伝導」、東北大学、(1994)。
- [10] A. Franciosi *et al.*, Phys. Rev. B **24**, 3651 (1981).
- [11] R. Settai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3026 (1994).
- [12] R. J. Birgeneau *et al.*, Phys. Rev. B **8**, 5345 (1973).
- [13] O. Vogt and K. Mattenberger, Physica B **215**, 22 (1995).
- [14] R. Pittini *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 944 (1996).
- [15] J. A. C. Bland, Nature **383**, 391 (1996).
- [16] T. Suzuki, Physica B **186-188**, 347 (1993).
- [17] R. Settai *et al.*, Physica B **186-188**, 176 (1993).
- [18] A. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 677 (1985).
- [19] O. Sakai *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 447 (1987).
- [20] 金田保則、博士論文、「希土類

モノプニクタイトの電子状態とフェルミ面」、東北大学、(1988)。

[21] For example, T. Kasuya, *Physica B* **215**, 88 (1995); T. Kasuya *et al.*, *ibid.* **186-188**, 9 (1993) and references there in.

[22] A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **27**, 3992 (1983).

[23] M. Takeshige *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 666 (1991).

[24] 竹茂 求、博士論文、「Ce化合物の光電効果」、東北大学、(1992)。

[25] N. Môri *et al.*, *J. Appl. Phys.* **69**, 4696 (1991).

[26] N. Môri *et al.*, *Physica B* **186-188**, 444 (1993).

[27] T. Kasuya *et al.*, *J. Magn. Mag. Mater.* **63&64**, 9 (1987).

[28] O. Sakai *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **52**, 18 (1985).

[29] O. Sakai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 447 (1987).

[30] F. J. Himpsel, *Adv. Phys.* **32**, 1 (1983).

[31] J.J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Table* **32**, 1 (1985).

[32] O. Sakai *et al.*, to be published.

[33] Y. Kaneta *et al.*, unpublished.

謝辞

高橋隆助教授には、研究を行うにあたっての心構えから論文の書き方にいたるまで懇切丁寧にご教授いただき、その熱心なご指導の下で修士論文を書

き上げるまでに至ったことを深く感謝いたします。

光電子分光法、及び装置についてご指導していただいた佐藤繁教授、鈴木章二助教授、田中章順助手に深く感謝いたします。

アシシ・チャイナニ博士、金亨度博士、横谷尚睦博士、及び梁時熏氏には実験方法やデータの解釈等で多大なご指導をいただき、また光電子分光法のみならず固体物理学の基礎からご教示いただき深く感謝いたします。

赤木修氏、芦原新君、藤沢英樹君、伊藤孝寛君、佐藤宇史君には常日頃ご協力いただいたことを深く感謝いたします。

本研究の対称とした試料をご提供いただいたばかりではなく、それらの物性についてもご指導いただいた鈴木孝教授、笠谷光男助教授に深く感謝いたします。特に鈴木孝教授には貴重な試料を惜しげもなくいただいたばかりではなく、研究会等の発表の機会をいただいたことを深く感謝いたします。

固体物理学の基礎からご教授くださった酒井治助教授、バンド計算の初歩からご指導いただいた金田保則助手に深く感謝いたします。

長谷川彰教授、廉罕雄助手、ラニエロ・ピッテイニ助手には、実験結果の解釈において有益なアドバイスをいただいたことを深く感謝いたします。

江島文雄助手、岡根哲夫博士、佐藤健氏ならびに放射光・光電子研究室の

皆様にはいろいろご協力いただき感謝しております。

磁気研究室の皆様には、試料の取り扱いからその物性測定までいろいろご協力いただき非常に感謝いたしております。特に、芳賀芳範博士、上沢彰洋氏、伊藤卓氏には測定に関していろいろアドバイスしていただき深く感謝いたします。

最後にこの様な機会を与えていただき、精神的にも経済的にも支えていただいた両親に深く感謝いたします。