

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 8 月 30 日現在

機関番号：33924

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26707019

研究課題名(和文) 重い電子系エピタキシャル薄膜による価数揺らぎの制御とフェルミオロジー

研究課題名(英文) Controlling the valence fluctuations in epitaxial thin films of heavy fermion systems and directly observing their electronic structure

研究代表者

松波 雅治 (MATSUNAMI, MASAHARU)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30415301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、重い電子系の物理における古くて新しい問題「価数揺動(希土類イオンの価数が時間的・空間的に揺らぐことで平均すると非整数価数を示す現象)」に関して、エピタキシャル薄膜試料の開発と、光電子分光観察によるフェルミオロジーを組み合わせた研究によって新しい展開を切り拓くことを目的としたものである。このために最適化された分子線エピタキシー装置と光電子分光装置を組み合わせた新しい装置の開発を行い、価数揺動を示す重い電子系化合物の電子構造解析を推進した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have performed developed the state-of-the-art apparatuses of angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) combined with molecular-beam epitaxy (MBE) for the investigation of electronic structure in the heavy-fermion compounds, thin films and superlattices. In particular, we have focused on the valence fluctuation feature in the heavy-fermion systems, leading to a wide variety of strongly correlated electron phenomena.

研究分野：物性物理学

キーワード：光電子分光 重い電子系 価数揺動

### 1. 研究開始当初の背景

固体物理において、電子が局在しているか、遍歴しているかということは最も基本的な問題である。強相関電子系においては、局在/遍歴の狭間にいる電子が多彩な物性を引き起こすため、その定義こそが物理の本質となる。代表的な強相関系である重い電子系においては、磁性を担う局在性の強い  $f$  電子が伝導電子との混成相互作用を通じて僅かに遍歴性を帯びると、その準粒子の有効質量が1000倍にも増強されたような状態が実現し、このとき非従来型の超伝導等が観測される。この(磁気)量子臨界点に関しては広く研究が進められているが、これとは別に価数揺らぎによる量子臨界現象(価数量子臨界点)が新しい注目を集めている。

希土類イオンの価数が空間的・時間的に揺らぐことによって、平均すると非整数価数となる現象を意味する「価数揺動」に関する研究は、 $f$  電子の局在/遍歴の二重性と関連して、非常に長い歴史がある。その特徴が顕著に現れる例が、温度変化による一次の価数転移である。このとき、 $f$  電子の局在/遍歴の違いによるフェルミ面のトポロジーの劇的な変化が予想できるが、このような現象に対してのフェルミオロジーによる直接的証拠は得られていない。その最大の原因は、価数転移を示す物質が非常に少ないという点にある。その理由としては、ほとんどの重い電子系では一次転移の臨界終点が絶対零度以下に抑制されているためと考えられている。また、このことが上述の価数量子臨界点の原因と考えられており、その解明の出発点としても、稀にしか起きない一次転移の研究が重要な意味をもつことがわかる。価数転移系のフェルミ面研究が遅れているもう一つの原因は、実験手法の制約に依るところが大きい。比較的高温で起きる転移を対象としているため、ドハース・ファンアルフェン効果の測定は困難であり、必然的に角度分解光電子分光(ARPES)だけがその手段となる。しかしながら、これらの系に関しては角度積分型の測定は広く行われているものの、劈開面を得ることが難しいという点で ARPES の適用が全く進んでいなかった。

### 2. 研究の目的

上記の背景を通じて、価数転移・価数揺動を示す系に対する ARPES によるフェルミオロジーを実現することの困難さと同時にその重要性がわかる。本研究ではまず試料の劈開面の問題を、分子線エピタキシー(MBE)法による単結晶薄膜作製を行うことによって解決することを目指す。基板上に薄膜をエピタキシャル成長させることで、特定の結晶軸方向に“well-defined”な表面を作製することができるため、劈開面を持たない系でも ARPES 測定が可能となる。また MBE 法を用いることで、試料の膜厚を調節することができるため、それによって本来3次元構造を

有する系を2次元へと人工的に制御することができ、その際に価数転移・価数揺動状態がどのように変化するかを追跡することも可能となる。更に、適切な超格子構造を作製することにより、これらの特異な状態を2次元に閉じ込めた際に現れる新しい量子相の探索も可能となる。

したがって、本研究では新たに重い電子系のエピタキシャル薄膜作製に適した MBE 装置を開発し、さらにその場(*in-situ*) ARPES 測定システムを組み合わせることによって、重い電子系の薄膜試料やそれら超格子等の電子構造を可視化できるシステムを構築することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では初めに目的に沿った MBE 装置の設計開発と建設を行った。本研究の開始当初は、この MBE 装置のコンパクトな設計の利点を生かして、当時研究代表者が勤務していた分子科学研究所のシンクロトン放射光施設 UVSOR に運び込んで、ビームラインに設置されている ARPES 装置と超高真空下で連結して使用する予定であった。しかし、本研究遂行中に研究代表者の異動(分子科学研究所→豊田工業大学, 2015年6月)があったため、異動先において新たに最先端の ARPES 装置を開発し、それと本 MBE 装置を組み合わせるという計画の変更を行った。そのため設計や測定パラメータ等の細かい点においても、研究目的を達成できるように更新した。

本研究では、これらの MBE と ARPES 装置を用いて、価数転移・価数揺動系の試料に対する電子構造の研究を行った。

### 4. 研究成果

本研究において初めに開発した MBE 装置の最大の特徴は、標準の MBE 装置と比べて大幅にコンパクト化を進めた点にある(図1)。その最も重要な利点は、本研究で扱う希土類元素は非常に酸化され易いため、それを防ぐためのより高い真空度が比較的容易に得られるところにある。実際に建設された MBE 装置は、従来のものよりもコンパクトでありながら、蒸着用の K-Cell を4つ備えたものであり、その他にも及び反射高速電子線回折装置(RHEED)、水晶振動子による膜厚系が組み込まれている。建設の後には、超高真空を得るための必要なプロセスとしてベーキング処理を徹底的に行い、また当初組み上げた装置からポンプ系を増強し、最終的に  $2 \times 10^{-8}$  Pa の超高真空を実現した。この結果は MBE 装置で希土類元素を取り扱うための条件をクリアしている。

また、MBE で作製した薄膜試料を大気に曝すことなく ARPES 装置へと移送するために、当初はこれら二つの装置を超高真空下で連結することを計画していたが、より効率的な運用を行うために、トランスファーベッセル

(NEG + イオンポンプとゲートバルブを備えた小型の真空チャンバー)を用いる方法を新たに提案し、その開発を行った。現状ではこのトランスファーベッセルを利用することで 24 時間を超える長時間においてスタンドアロンで超高真空状態を保持できることが確認できている。また、これを用いて MBE 装置と ARPES 装置間の試料の移送もスムーズに行えることが確認された。



図 1: 本研究で開発した MBE 装置。

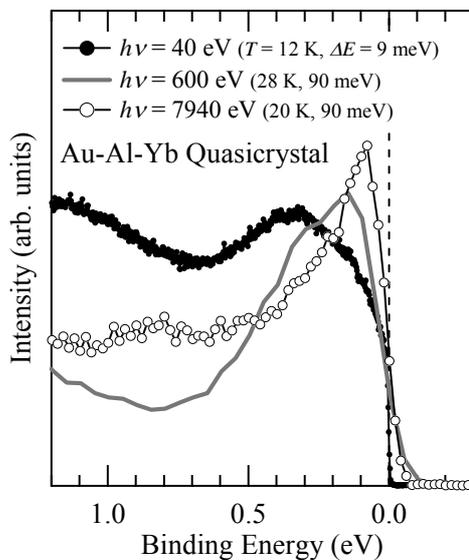


図 2: Au-Al-Yb 準結晶における光電子スペクトルの励起エネルギー依存性。

薄膜試料作製に関しては、Yb と In の化合物として  $\text{YbIn}_3$  薄膜の作製を進める中で、 $\text{MgF}_2$  基板を用いることで高品質な薄膜が得られることがわかった。またこれらの関連物質として Yb を含んだ重い電子系のバルク化合物の作製や光電子分光の測定を進めた。特に、近年発見された価数揺動に由来した量子臨界現象を示す Yb を含む準結晶 (Au-Al-Yb) やその近似結晶等の関連物質に対する光電子分光測定によって、それらの特異な電子構造の観測に成功した (図 2)。特に Au-Al-Yb 準結晶においては硬 X 線のスペクトルに観

測される近藤共鳴ピークが励起エネルギーを下げていくに連れて高結合エネルギー側にシフトしながらブロードになっていくという特異な挙動を示した。この結果は通常の結晶における価数揺動状態とは異なる  $4f$  電子状態の存在を示唆しており、価数量子臨界点に関する非常に重要かつ新奇な知見が得られた。その他に、熱電材料として有名な  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  について、フラックス法を用いて単結晶を独自に作製することに成功し、これを用いて本研究で開発・高度化を進めた光電子分光装置によって測定を行った。光源に He-I と He-II を用いた光電子スペクトルにおいて、Yb の  $4f$  電子の状態がフェルミ準位を横切っておらず、 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  が純粋な +2 価の系であることの証拠が得られた (図 3)。このことは、 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  に価数揺動の兆候はなく、その熱電特性などの機能性に Yb の  $4f$  電子はほとんど寄与していないことを示している。

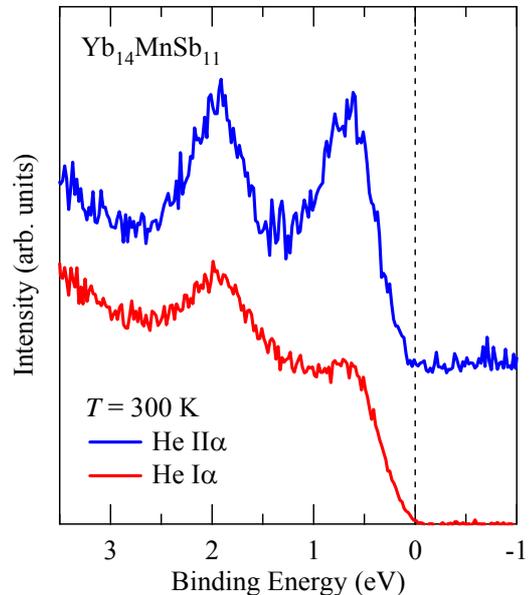


図 3:  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  の光電子スペクトル。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 6 件)

松波雅治 他, 価数揺動を示す準結晶・近似結晶の光電子分光, 日本物理学会・2014 年秋季大会, 2014/9/9, 中部大学 春日井キャンパス (愛知県・春日井市)

松波雅治 他, 価数揺動を示す準結晶と近似結晶の光電子分光, UVSOR シンポジウム 2014, 2014/11/14, 分子科学研究所 (愛知県・岡崎市)。

松波雅治 他, 価数揺動を示す準結晶・近似結晶の光電子分光, 第 28 回日本放射光学会年会・合同シンポジウム, 2015/1/12,

立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県・草津市).

M. Matsunami , Photoemission spectroscopy of quasicrystals and approximants with Tsai-type cluster , Toyota RIKEN International Workshop on Strongly Correlated Electron Systems: Open Space between Heavy Fermions and Quasi-crystals , 2015/11/19 , 名古屋大学 (愛知県・名古屋市)【招待講演】.

松波雅治 他 , 光電子分光で見た f 電子系準結晶・近似結晶 , 日本物理学会・第 71 回年次大会 , 2016/3/21 , 東北学院大学 泉キャンパス(宮城県・仙台市)【招待講演】.

松波雅治 他 , 2 種類の蔡型クラスターにおける電子状態の違い: Yb 系近似結晶の光電子分光 , 日本物理学会・2016 年秋季大会 , 2016/9/14 , 金沢大学 角間キャンパス (石川県・金沢市).

飯塚拓也 , 堀太郎 , 山本晃生 , 松波雅治 , 竹内恒博 , Yb 化合物の熱電材料探索 , 第 13 回日本熱電学会学術講演会 , 2016/9/6 , 東京理科大学 葛飾キャンパス (東京都葛飾区).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.toyota-ti.ac.jp/Lab/Zairyoe/ml/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松波 雅治 (MATSUNAMI, Masaharu)

豊田工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号 : 30415301