

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 8日現在

機関番号：15301

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20102003

研究課題名（和文）

先端光電子分光による f 電子系化合物の高精度バルクフェルミオロジー

研究課題名（英文）High-precision bulk fermiology of f electron systems using advanced photoemission spectroscopy

研究代表者

横谷 尚睦（YOKOYA TAKAYOSHI）

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：90311646

研究成果の概要（和文）：ランタノイド元素やアクチノイド元素を含む化合物は重い電子、エキゾチック超伝導、量子臨界性等学術的に興味深い特性を示す。これらの特性は f 電子間の電子相関効果と f 電子-伝導電子間の混成効果の微妙なバランスの上で発現しており、その機構の解明は物性物理学の重要な課題である。本研究課題では、固体内電子を高精度・高信頼性で観測できる軟 X 線角度分解光電子分光やレーザー光電子分光等の先端光電子分光を f 電子系化合物に適用することにより、重い電子的振る舞いや低温における相転移の起源・機構の理解に直結する f 電子の形成するフェルミ面やバンド構造およびフェルミ準位近傍の微細電子構造を実験的に明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Compounds with lanthanoid and actinoid elements exhibit interesting physical properties including heavy fermion, exotic superconductivity, quantum criticality and so on. These properties have been known to originate from subtle interplay between electron correlation of f electrons and hybridization of f electron and conduction electrons, and the understanding of the mechanism is one of the important issues in condensed matter physics. In this project, we extensively utilized advanced photoemission spectroscopy, such as soft x-ray and laser photoemission spectroscopy to f electron systems, and revealed f-electron Fermi surfaces and band dispersions as well as fine structures near the Fermi level, which lead to deeper understanding of the physical properties.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	40,000,000	12,000,000	52,000,000
2009年度	31,800,000	9,540,000	41,340,000
2010年度	27,600,000	8,280,000	35,880,000
2011年度	17,600,000	5,280,000	22,880,000
2012年度	12,600,000	3,780,000	16,380,000
総計	129,600,000	38,880,000	168,480,000

研究分野：光電子固体物性

科研費の分科・細目：物理学、物性Ⅱ

キーワード：f 電子系化合物、重い電子、電子状態、バルク高精度光電子分光

1. 研究開始当初の背景

f 電子系化合物が示す重い電子状態、磁性、超伝導等の性質は、フェルミ準位近傍の微細な電子構造とその温度変化に起因している。光電子分光は、温度に依存した電子状態を運動量にまで分解して研究できる手法であるため、f 電子系化合物の物性起源の解明のために用いられてきた。しかしながらエネルギー分解能および試料冷却技術の制約により相転移に伴う電子状態変化を観測することは難しかった。加えて、用いる光エネルギーの制約から、得られる結果は表面近傍の電子状態を主に反映し、バルク電子構造を反映していない場合も多かった。これに対して、近年光電子分光の励起光としてレーザー等の低エネルギー光および軟 X 線等の高エネルギー光を使った新しい光電子分光手法が日本の研究グループによって開発され、これまで難しかったバルク電子状態を、高精度かつ高信頼性で観測できるようになった。

レーザーを用いた光電子分光はエネルギー分解能を格段に向上させるとともに低エネルギー故にバルク敏感性も向上させ、4f 電子系超伝導体 CeRu_2 の超伝導ギャップ異方性の直接観測につながった。また、 $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ においては超伝導と磁性の共存に伴う電子状態変化を世界で初めて観測することに成功している。エネルギー分解能と試料冷却技術を向上させることにより重い電子系超伝導体の超伝導状態の直接観測も時間の問題であった。加えて、このエネルギー領域において角度分解光電子分光(ARPES)の実験技術は格段に進歩しており、電荷密度波と超伝導の共存した 2H-NbSe_2 については、超伝導と電荷密度波がフェルミ面上で共存/競合している様子が運動量空間で可視化されるに至った。一方、軟 X 線を使った f 電子系化合物の

研究は、SPring-8 においていち早く軟 X 線領域の高分解能ビームライン建設に着手した日本のグループが世界をリードしている。特に最近においては軟 X 線領域における ARPES 測定の精度が格段に向上し、運動量に依存した 4f、5f 電子構造を直接観測することにより f 電子系物質における重い電子状態の可視化が可能になってきた。加えて、放射性元素の測定が可能な日本原子力研究開発機構のグループでは 5f 電子系化合物の研究が集中的に行われ、重い電子の形成過程を観測する結果が出ていた。

日本が世界をリードするこれらの二つの特徴のある先端的な光電子分光を集中的に f 電子系化合物に適用し、f 電子系化合物が示す重い電子状態、磁性や超伝導等の電子状態を直接観測することにより、これらの現象についてこれまで以上に微視的・定量的議論ができる前段階に来ていた。

2. 研究の目的

本研究提案において我々は、これらの先端的な光電子分光を純良単結晶試料に適用し、f 電子系化合物のフェルミ面や電子構造の温度依存性さらには磁性や超伝導転移等によるエネルギーギャップ構造を明らかにすることを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

バンド構造やフェルミ面形状を研究する軟 X 線 ARPES と相転移に伴う微細電子状態変化を研究する Laser-PES の研究者により研究組織を構築し、試料作製グループが作製した純良単結晶 f 電子系化合物試料および新たに発見された重要物質に対して、硬 X 線等の新しい手法も取り入れ、実験を行った。具体的な内容を以下に記す。

(1) f 電子系化合物の温度依存電子構造・フェルミ面形状変化の軟 X 線 ARPES

重い電子系化合物の局在・遍歴電子状態の直接観測を行うために、4f 系および 5f 系化合物純良単結晶試料を用いた温度依存軟 X 線 ARPES を SPring-8 において行う。

(2) f 電子系化合物の相転移の極超高分解能レーザー光電子分光

磁気相転移および隠れた秩序転移と超伝導との相関を明らかにするために、これらの相転移に伴う電子構造変化を極超高分解能 Laser-PES により研究する。加えて、装置性能の更なる向上により、f 電子系化合物の超伝導ギャップの直接観測を目指す。

(3) 超高分解能広域運動量空間スキャン ARPES 装置の建設

ブリルアンゾーン全体での測定を可能にするため、最近開発された低光エネルギー高分解能放電管を用いた光電子分光装置の建設を行う。

(4) 空間反転対称性のない超伝導体や籠状化合物等の光電子分光

近年数多く発見されている空間反転対称性を持たない超伝導体や異常物性を示す籠状物質において、それらの物性の起源・機構を、先端電子分光により電子構造を調べることにより明らかにする。

4. 研究成果

Ce 系、U 系に加えて Yb 系化合物に対する軟 X 線 ARPES、軟 X 線および硬 X 線光電子分光等により、f 電子由来のバンドおよびフェルミ面の直接観測を集中的に行うことができた。これにより、個々の物質については遍歴・局在性について信頼性のある実験結果を提供できるようになった。一方、全体的には重い電子の形成過程の微視的モデルの検

証を進めることができ、従来のモデルでは説明のつかない観測結果も得られ始めている。Laser-PES をはじめとする低エネルギー高分解能光電子分光研究からは、低温における相転移やクロスオーバーに伴う電子構造変化が観測され、それらの起源・機構に対して重要な知見を与えた。これらの研究成果は、電子構造をエネルギー-運動量空間で、温度依存性も含めて、可視化しており、f 電子系化合物の理解の進展に役割を果たした。

これらの研究を通して、軟 X 線 ARPES、Laser-ARPES 等の既存装置の装置性能や測定技術が更に向上した。(本研究課題で SPring-8 BL25SU に導入した冷凍機は共同利用にも用いられている。) また、新しい測定手法の開発にも繋がった。本研究は、先端光電子分光技術の f 電子系化合物研究への有用性および信頼性をより高いレベルで、世界に先駆けて、示した。f 電子系化合物の研究に留まらず他の物質科学研究にも大きな波及効果を持つ。

(1) 軟 X 線 ARPES による電子構造およびフェルミ面形状の変化

① 典型的重い電子化合物である CeRu_2Si_2 の希釈系化合物 (CeRu_2Si_2 、 $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18})_2$ 、 LaRu_2Si_2) に対する Ce 3d-4f 共鳴軟 X 線 ARPES を行い、各試料において重いフェルミ面の観測に成功した。また、量子臨界点(QCP)をまたぐ組成の試料のフェルミ面形状に大きな変化が観測されないことを見いだした。この結果は、提案されているモデルへの制約を課した。

② 重い電子系化合物 CeNi_2Ge_2 の Ce 3d-4f 共鳴軟 X 線 ARPES を行い、近藤温度 T_K 前後の電子構造の比較から T_K より高温側の電子構造について従来の 4f 電子局在描像では説明の難しい結果を観測した。今後の研究により重い電子の形成過程の理解を更に深めるだ

けでなく、準粒子という基礎的概念に新たな知見を与える可能性がある。

③ CeIrIn₅においてCe 4fの遍歴/局在性を再評価するため、軟X線ARPESを行い、3次元フェルミ面形状をほぼ決定することに成功した。Ce 4f電子がより局在的なCeRhIn₅がLaRhIn₅のバンド計算で得られるフェルミ面によく対応するのと異なり、CeIrIn₅はCe 4f電子を遍歴的に扱ったバンド計算によるフェルミ面が良く対応した。また共鳴角度分解光電子分光から4f電子が本質的に寄与するネットワーク型フェルミ面の存在を明らかにした。

④ 17.5Kにおいて起源・機構のまだわからない隠れた秩序転移を示すURu₂Si₂の3次元フェルミ面形状の直接観測に成功し、Uのf電子に由来するバンドがフェルミ面を形成していることを実験的に明らかにした。この結果は、隠れた秩序転移を理解する上で遍歴描像の妥当性を示した。

☞ 重い電子系物質YbRh₂Si₂と価数揺動物質YbCu₂Si₂の軟X線ARPESにより、バンド分散及びフェルミ面を特定することに成功した。特にYbRh₂Si₂については、価数揺動状態にあり、Yb 4fバンドと伝導バンドとの間の混成があることを実験的に明らかにした。また、硬X線光電子分光からは価数が温度変化し、14Kでは2.9以下となり明らかに価数揺動物質であることが分かった。これらの結果は、この物質の量子臨界点近傍での物理を説明する機構として考えられてきたKondo-breakdown描像を否定する。

(2) 硬X線PESによる価数評価

① 外場なしでQCP近傍に位置するYbAlB₄超伝導体に硬X線内殻光電子分光からYb価数の評価を行い、YbAlB₄においてQCP近傍で顕著な混合原子価状態が実現していることを示した。

(3) 低エネルギー光電子分光によるフェルミ準位近傍の電子構造

① 近藤半導体系Sm_{1-x}Eu_xB₆, Yb_{1-x}Lu_xB₁₂に対して、高エネルギー励起と同様にバルク敏感と考えられている10 eV以下の励起光で高分解能光電子分光を行い、低温で開く狭いエネルギーギャップを観測し、不純物に対する近藤半導体のエネルギーギャップの応答が異なることを見いだした。

② URu₂Si₂の隠れた秩序相の研究においては、Laser-PESのバルク敏感性と高いエネルギー分解能により、隠れた秩序相に特徴的な極めてエネルギー幅の狭い電子構造とその温度依存性の詳細な観測に成功した。加えて、多体効果を反映すると考えられる準粒子分散の微細構造を観測し、高分解能光電子分光が重い電子系の研究により重要な貢献ができる可能性を示した。

③ URu₂Si₂の隠れた秩序状態の起源を調べる為に、ヨーロッパの放射光施設において高分解能ARPESを行った。隠れた秩序相転移温度以上において非常に幅の狭いバンドの観測に成功した。その温度変化から、転移温度以下におけるギャップの形成を観測した。加えて、ブリルアンゾーンの対称性の高い点における測定結果とその温度変化の比較から隠れた秩序相の秩序ベクトルを示唆した。

④ Prを含む充填スクッテルダイト超伝導体PrPt₄Ge₁₂の高分解能光電子分光測定を行い、超伝導ギャップの直接観測に成功した。LaPt₄Ge₁₂の実験結果との比較から、PrPt₄Ge₁₂の異常な超伝導特性が多重超伝導ギャップ構造に起因する可能性を示唆した。

☞ CeT₂Al₁₀(T=Fe, Ru, Os)のT=Ru, Osで観測される低温相転移の機構解明のために高分解能光電子分光を行った。混成による電子構造と相転移に関連する電子構造変化を区別して観測することに成功し、この転移に電子

構造の変化が関与することを示した。

(4) 装置建設、新手法開発等

① Ce化合物において4f軌道と混成する軌道を実験的に同定可能な偏光依存硬 X 線光電子分光法の開発に世界で初めて成功した。

② 重い電子系超伝導体の超伝導ギャップ観測を目標として装置性能が一段と向上した。試料温度 1K、エネルギー分解能 $75 \mu\text{eV}$ 達成した。近い将来、重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 や UAl_2Pd_3 の超伝導ギャップの直接観測が可能な実験技術が確立された。

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)

[雑誌論文] (計 57 件)

① J. Yamaguchi, A. Sekiyama(2 番目) 他 18 人, Different evolution of the intrinsic gap in strongly correlated SmB_6 in contrast to YbB_{12} , New J. Phys. 15 043042-1-043042-12 (2013). 査読有り, 10.1088/1367-2630/15/4/043042

② A. Yasui, H. Yamagami(10番目)他9名, Observation of bulk band dispersions of YbRh_2Si_2 using soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B 87, 075131-1-075131-6 (2013). 査読有り, 10.1103/PhysRevB.87.075131

③ Y. Nakamura, T. Yokoya(9番目)他7名, Comparative Photoemission studies on the superconducting gap of the filled skutterudite superconductors $\text{LaPt}_4\text{Ge}_{12}$ and $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$, Phys. Rev. B 86, 014521-1-014521-5 (2012). 査読有り, 10.1103/PhysRevB.86.014521

④ R. Yoshida, S. Shin(8番目), T. Yokoya(11番目) 他8名, Signature of hidden order and evidence for periodicity modulation in URu_2Si_2 , Phys. Rev. B 82, 205108-1-205108-6 (2010). 査読有り, 10.1103/PhysRevB.82.205108

⑤ A. Sekiyama(1番目), 他11名, The prominent

5d-orbital contribution to the conduction electrons in gold, New J. Phys. 12, 043045-1-043045-11 (2010).

査読有り, 10.1088/1367-2630/12/4/043045

⑥ M. Okawa, S. Shin(15番目) 他13人, Strong Valence Fluctuation in the Quantum Critical Heavy Fermion Superconductor $\beta\text{-YbAlB}_4$: A Hard X-Ray Photoemission Study, Phys. Rev. Lett. 104, 247201-1-247201-4 (2010). 査読有り, 10.1103/PhysRevLett.104.247201

⑦ T. Okane, H. Yamagami(7番目) 他11人, 4f-derived Fermi surfaces of $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ near the quantum critical point: Resonant soft x-ray ARPES study, Phys. Rev. Lett. 102, 216401-1-216401-4 (2009). 査読有り, 10.1103/PhysRevLett.102.216401

[学会発表] (計 151 件)

① Akira Yasui, Electronic structure of Yb compounds studied by soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy, The fourth International Workshop on the Dual Nature of f-Electrons, 2012年7月6日, Himeji

② 横谷尚睦, URu_2Si_2 のレーザー角度分解光電子分光, 第4回 物性科学領域横断研究会凝縮系科学の最前線, 2010年11月14日, 東京大学本郷キャンパス武田先端知ビル

③ Shin-ichi Fujimori, Nature of 5f electronic state in heavy Fermion superconductor UPd_2Al_3 studied by photoelectron spectroscopy, Third International Workshop on the Dual Nature of f-electrons, 2010年5月25日, Max Planck Institute, Dresden, Germany

④ Akira Sekiyama, Three-dimensional soft x-ray ARPES and polarization-dependent hard x-ray photoemission study of strongly correlated electron systems, 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-11), 2009年10月8日, Nara Prefecture New Public Hall, Nara, Japan

〔図書〕(計1件)

S. Suga and A. Sekiyama, Photoelectron Spectroscopy: Bulk and Surface Electronic Structures, Springer, 印刷中(2013), 総頁数 358 頁程度の予定

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称：原子軌道解析装置およびその解析方法

発明者：関山 明

権利者：国立大学法人大阪大学

種類：特許

番号：特許、特願2009-038656

出願年月日：21年2月20日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

横谷 尚睦 (YOKOYA TAKAYOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：90311646

(2)研究分担者

山上 浩志 (YAMAGAMI HIROSHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子

ビーム応用研究部門・グループリーダー

研究者番号：20239867

関山 明 (SEKIYAMA AKIRA)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40294160

(3)連携研究者

辛 埴 (SHIN SHIK)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：00162785