

研究種目:基盤研究(B)
研究期間:2006~2008
課題番号:18340110
研究課題名(和文) 強相関4f電子系の量子臨界点における電子状態の光学的・光電的研究
研究課題名(英文) Optical and Photoelectrical Studies on Strongly Correlated
4f-Electron Systems at the Quantum Critical Point
研究代表者
木村 真一(KIMURA SHIN-ICHI)
分子科学研究所・極端紫外光研究施設・准教授
研究者番号:10252800

研究成果の概要:強相関希土類化合物では、外部からの圧力や磁場・温度を変化させることで、局在から量子臨界点を経由して非局在状態へ移行する。その量子臨界点近傍では、磁性と伝導が複雑に絡み合い、非従来型の超伝導などの特異な物性が現れる。本研究では、このような特異な物性の起源となっている電子状態を低温・高磁場・高圧下の赤外・テラヘルツ分光およびシンクロトロン放射光を用いた三次元角度分解光電子分光で解明した。

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2007年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2008年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野:物性物理学

科研費の分科・細目:物理学・物性II

キーワード:強相関電子系, 希土類化合物, 量子相転移, 量子臨界点, シンクロトロン放射光, 光物性, 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

近年、電子の局在から非局在状態への移行過程およびその境界である量子臨界点での性質が物性物理における大きな問題になっている。物質に発現する多彩な物性は、固体内で互いに競合している基本的な相互作用が拮抗した結果生ずる電子の局在と非局在状態のどちらか、またはその移り変わりを反映したものと見られるためである。希土類化合物、遷移金属酸化物、有機超伝導体などの強相関電子系と呼ばれる電子間相互作用の大きい系では、局在と非局在の境界にある量子臨界点に高温超伝導などの非BCS超伝導

をはじめとする新奇な物性が出現する。この局在から非局在へ至る過程を追った電子状態の研究は、これまでほとんど行われてこなかった。

2. 研究の目的

本研究では、強相関電子系の局在から非局在への移行に対する電子状態の変化を調べるために、局在・非局在が明確に区別できる希土類(4f電子系)化合物を取り上げた。なぜなら、この化合物は置かれた環境(温度・圧力・磁場)に応じて局在である磁性絶縁体

から、異方的超伝導が現れる量子臨界点を経て非局在の異常金属に至る、極めて多彩な物性を示すためである。このような局在から非局在に至る電子状態の変化を統一的に理解するために、混晶による化学圧力や外部からの静水圧・磁場によって混成強度をコントロールし、その際の電子状態変化を低温・高圧・高磁場下の多重極限環境下赤外・テラヘルツ分光、および共鳴角度分解光電子分光によって調べ、混成強度の変化によって、電子状態がどのように変化するかを調べることを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、強相関電子系の低温・高圧・高磁場の多重極限下の赤外・テラヘルツ分光および低エネルギー励起角度分解光電子分光によって、混成強度をパラメータとして f 電子系の局在から非局在に至る電子状態を決定し、特徴的な物性の変化の起源を探るため、多重極限環境下赤外・テラヘルツ分光、および共鳴角度分解光電子分光を行った。まず、既存の装置では性能が不足していた多重極限下テラヘルツ分光装置と低エネルギー励起光電子分光装置の設置・調整を行った。その結果、最低温度 0.4K、最低エネルギー 2meV のテラヘルツ反射分光測定、最低温度は 8K だが最高圧力 6GPa、最低エネルギー 5meV の低温・高圧下テラヘルツ分光測定、励起エネルギー 10eV 以下、エネルギー分解能 1meV 以下の角度分解光電子分光が可能になった。

4. 研究成果

(1) 共鳴角度分解光電子分光を用いて、重い電子の起源である伝導帯と局在 4f 準位との混成 (c-f 混成) の直接観測に成功した。(図 1) [論文番号⑨]

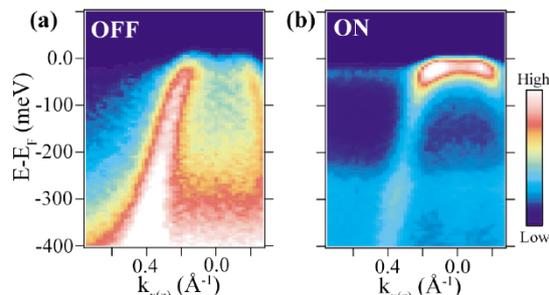


図 1. CeCoGe_{1.2}Si_{0.8} の Ce 4d-4f 共鳴角度分解光電子分光。(a) は非共鳴イメージで主に Ce 3d バンド、(b) は共鳴イメージで主に Ce 4f 成分を表している。

(2) 伝導帯と 4f 準位との混成 (c-f 混成) を変化させることができる CeNi_{1-x}Co_xGe₂ (x = 0 ~ 1) で Ce 4f 電子状態と c-f 混成によって生じた準粒子の混成強度依存性 (x 依存性) を測定した。その結果、Ce 4f 電子状態は x に対して連続的に変化したが、準粒子は量子臨界点で有効質量が発散し、かつ、散乱確率がランダウのフェルミ液体理論から予測されるエネルギーの 2 乗ではなく、非フェルミ液体を表すエネルギーの一乗に比例することがわかった。量子臨界点に近い YbRh₂Si₂ でも同様に、10meV 以下のエネルギーで有効質量の発散と、散乱確率がエネルギーの一乗に比例する減少が観測され、量子臨界点での普遍的な性質であることが実験的に示すことに成功した。(図 2) [論文番号⑧, ⑬]

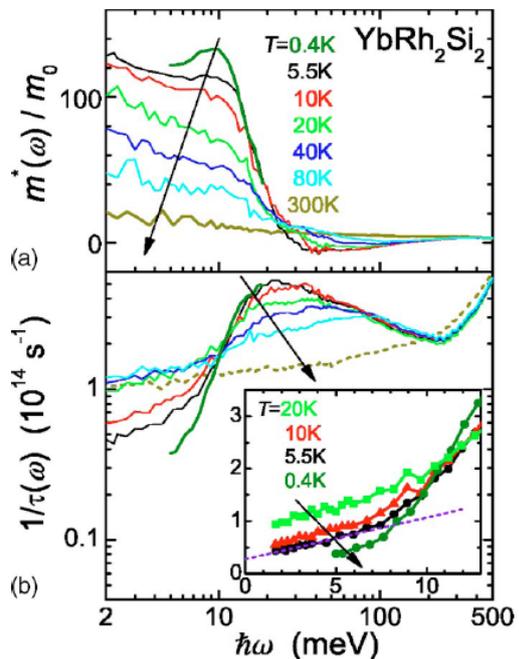


図 2. YbRh₂Si₂ の有効質量(a)と散乱確率(b)スペクトルの温度依存性。どちらも 10meV 以下で重い準粒子の振る舞いが表れている。特に、低温での散乱確率は、6meV 以下で非フェルミ液体を表すエネルギーの一乗に比例することがわかる。

(3) アルカリ土類鉄アンチモンスクッテルダイトで、鉄 3d を起源とした重い電子状態を初めて観測した。その原因は、重い電子系の起源である近藤効果と同じように、Fe 3d 電子のスピンの揺らぎが伝導電子を散乱することで生じていることがわかった。また、同様に d 電子系でスピンの揺らぎが強いと考えられている ZrZn₂ でも、準粒子の散乱確率がフェルミ液体では説明できず、スピンの揺らぎによる非フェルミ液体になっていることがわか

った。[論文番号⑩, ⑪, ⑮, ⑯]

(4) 強相関 Ce, Yb 化合物の光学伝導度スペクトルには、中赤外領域に共通にピーク (mid-IR) が現れる。その起源は、以前より c-f 混成ギャップによるものであると説明されてきたが、明確な証拠が得られていなかった。そこで、単純な結晶構造を持つ CeX_3 ($X = Pd, Sn, In$) に対してスピン軌道相互作用を取り入れた正確なバンド計算を行い、光学伝導度を導出した。その結果、 CeX_3 の mid-IR ピークはバンド計算から導かれ、mid-IR ピーク起源は、フェルミ準位近傍の複雑なバンド構造によるものであることがわかった。(図 3) [論文番号④]

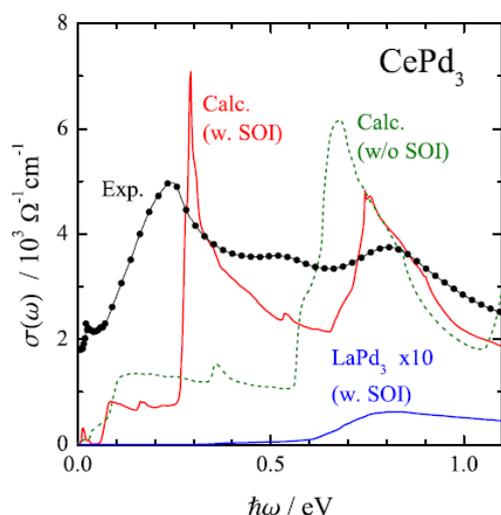


図 3. 実験で得られた $CePd_3$ の光学伝導度スペクトル (Exp.) とスピン軌道相互作用と取り入れたもの (w. SOI) と入れないもの (w/o SOI) の計算との比較。 $CePd_3$ は、3 つの mid-IR ピークと 0.1eV 以下に肩構造が観測されるが、スピン軌道相互作用を入れると、それらの構造が再現される。

(5) 0.6GPa の圧力によってバンド半導体 (エネルギーギャップ E_g : 約 100 meV) から混合原子価半導体 ($E_g \sim 10$ meV) へ転移する SmS の価数転移の起源を調べるため、テラヘルツ反射スペクトルの圧力依存性を測定した。その結果、圧力に伴ってエネルギーギャップが減少するが、ギャップが閉じる前に混合原子化状態へ転移することがわかった。その転移する時のギャップの大きさは約 40meV であり、Sm 4f-5d 間に生じる励起子の結合エネルギーに等しいことがわかった。つまり、 Sm^{2+} 4f と励起子のエネルギーが一致した時に Sm^{2+} 4f 電子が解放されて Sm^{3+} になり、価数転移が起こっていると考えられる。[論文番号

⑤]

(6) 低温・磁場下での電子状態の空間的不均一性を測定することを目的として、赤外磁気光学イメージングを開発し、有機超伝導体 κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br のモット転移境界での電子状態の空間分布および強磁性半導体 EuO の強磁性転移近傍の磁気ポーラロンによる電子状態不均一性を調べた。[論文番号⑦, ⑫]

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 H. Miyazaki, T. Ito, H.J. Im, S. Yagi, M. Kato, K. Soda, S. Kimura, "Direct Observation of Momentum-Dependent Exchange Interaction in a Heisenberg Ferromagnet", Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 掲載決定. 査読有
- ② H.J. Im, T. Ito, S. Kimura, H.-D. Kim, J.B. Hong, Y.S. Kwon, "Crystalline electric field effects in Ce 3d core-level spectra of heavy-fermion systems: Hard X-ray photoemission spectroscopy on $CeNi_{1-x}Co_xGe_2$ ", Phys. Rev. B **79** (2009) 掲載決定. 査読有
- ③ H. Miyazaki, T. Ito, H.J. Im, K. Terashima, S. Yagi, M. Kato, K. Soda, S. Kimura, "Single Crystalline Growth and Magnetic, Optical and Photoelectrical Properties of EuO Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 掲載決定. 査読有
- ④ S. Kimura, T. Iizuka, Y.S. Kwon, "Origin of Middle-Infrared Peaks in Cerium Compounds", J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 013710 (2009) (4 pages). 査読有
- ⑤ T. Mizuno, T. Iizuka, S. Kimura, K. Matsubayashi, K. Imura, H.S. Suzuki, N.K. Sato, "Excitonic Instability in The Transition from The Black Phase to The Golden Phase of SmS under Pressure Investigated by Infrared Spectroscopy", J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 113704 (2008) (4 pages). 査読有
- ⑥ K. E. Lee, C. I. Lee, H. J. Oh, M. A. Jung, B. H. Min, H. J. Im, T. Iizuka, Y. S. Lee, S. Kimura, Y. S. Kwon, "Optical properties of the charge-density-wave compound $CeTe_2$ ", Phys. Rev. B **78**, 134408 (2008) (5 pages). 査読有
- ⑦ S. Kimura, T. Ito, H. Miyazaki, T. Mizuno, T.

- Izuka, T. Takahashi, "Electronic inhomogeneity EuO: Possibility of magnetic polaron states", *Phys. Rev. B* **78**, 052409 (2008) (4 pages). 査読有
- ⑧ K.E. Lee, C.I. Lee, H.J. Oh, H.J. Im, T. Park, S. Kimura, Y.S. Kwon, "Optical evidence for a change in the heavy electron Fermi surface at a magnetic quantum critical point of $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$ ", *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 285202 (2008) (5 pages). 査読有
- ⑨ H.J. Im, T. Ito, H.-D. Kim, S. Kimura, K.E. Lee, J.B. Hong, Y.S. Kwon, A. Yasui, H. Yamagami, "Direct Observation of Dispersive Kondo Resonance Peaks in a Heavy-Fermion System", *Phys. Rev. Lett* **100**, 176402 (2008). 査読有
- ⑩ S. Kimura, N. Kimura, H. Aoki, "Low-Energy Electrodynamics of Heavy Quasiparticles in ZrZn_2 ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 084710 (2007) (5 pages). 査読有
- ⑪ S. Kimura, H.J. Im, T. Mizuno, S. Narazu, E. Matsuoka, T. Takabatake, "Infrared study on the electronic structure of the alkaline-earth-filled skutterudites $\text{AM}_4\text{Sb}_{12}$ (A=Sr, Ba; M=Fe, Ru, Os)", *Phys. Rev. B* **75**, 245106 (2007) (6 pages). 査読有
- ⑫ T. Nishi, S. Kimura, T. Takahashi, H.J. Im, Y.S. Kwon, T. Ito, K. Miyagawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto, K. Kanoda, "Magnetic-field-induced superconductor-insulator-metal transition in an organic conductor: An infrared magneto-optical imaging spectroscopic study", *Phys. Rev. B* **75**, 014525 (2007) (5 pages). 査読有
- ⑬ S. Kimura, J. Sichelschmidt, J. Ferstl, C. Krellner, C. Geibel, F. Steglich, "Optical observation of non-Fermi-liquid behavior in the heavy fermion state of YbRh_2Si_2 ", *Phys. Rev. B* **74**, 132408 (2006) (4 pages). 査読有
- ⑭ S. Kimura, E. Nakamura, T. Nishi, Y. Sakurai, K. Hayashi, J. Yamazaki, M. Katoh, "Infrared and terahertz spectromicroscopy beam line BL6B(IR) at UVSOR-II", *Infrared Phys. Tech.* **49**, 147-151 (2006). 査読有
- ⑮ S. Kimura, T. Mizuno, H.J. Im, K. Hayashi, E. Matsuoka, T. Takabatake, "Iron-Based Heavy Quasiparticles in $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$: An Infrared Spectroscopic Study", *Phys. Rev. B* **73**, 214416 (2006) (5 pages). 査読有
- ⑯ Sichelschmidt, V. Voevodin, H.J. Im, S. Kimura, H. Rosner, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, U. Burkhardt, J.A. Mydosh, Yu. Grin, F. Steglich, "Optical Pseudogap from Iron States in Filled Skutterudites $\text{AFe}_4\text{Sb}_{12}$ (A = Yb and Ca, Ba)", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037406 (2006) (4 pages). 査読有
- ⑰ S. Kimura, "Infrared spectroscopy under multi-extreme conditions: Direct observation of pseudo gap formation and collapse in CeSb", *SPring-8 Research Frontiers* 2005, pp. 96-97 (2006). 査読有
- [学会発表] (計 87 件)
- ① 木村真一, 飯塚拓也, 権容聖, " CeX_3 (X = Pd, Sn, In)の中赤外ピークの起源", 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 28 日, 立教大学.
- ② 木村真一, "重い電子系の共鳴角度分解光電子分光 (招待講演)", PF 研究会「高分解能角度分解光電子分光研究と将来展望」, 2008 年 12 月 18 日, 茨城県つくば市.
- ③ 木村真一, "赤外放射光の利用 (招待講演)", 電気学会「量子ビームによるナノバイオエレクトロニクス技術調査専門委員会セミナー」, 2008 年 11 月 27 日, 愛知県岡崎市.
- ④ S. Kimura, "Optical and photoelectrical studies on the electronic structure of rare-earth compounds across the quantum critical point (Invited)", JAEA Actinide Network 1st International Workshop on Synchrotron Radiation Light Source for Actinide Research, 2008 年 10 月 29 日, 茨城県東海村.
- ⑤ 伊藤孝寛, 尾上順, 龍崎奏, 木村真一, "光電子分光による電子線照射 C_{60} ポリマーにおける一次元電子状態の観測", 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 22 日, 岩手大学.
- ⑥ H.J. Im, T. Ito, H. Miyazaki, S. Kimura, K.E. Lee, J.B. Hong, Y.S. Kwon, Y. Saitoh, S.-I. Fujimori, T. Ohkochi, A. Yasui, H. Yamagami, "Hybridization dependence of bulk Ce 4f-Fermi surface in heavy-fermion systems", 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学.
- ⑦ 木村真一, J. Sichelschmidt, C. Krellner, C. Geibel, F. Steglich, " YbIr_2Si_2 の光学伝導度の非フェルミ液体的ふるまい", 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 20 日, 岩手大学.
- ⑧ 木村真一, 高橋俊晴, "相対論的電子ビームからの大強度 THz コヒーレント放射光 (招待講演)", 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2008 年 9 月 2 日, 中部大学.
- ⑨ S. Kimura, "Optical and photoelectrical

- studies on the electronic structure of Ce-compounds (Invited)", The First Nagoya Summer School on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems, 2008年8月20日, 愛知県岡崎市.
- ⑩ H.J. Im, T. Ito, H.-D. Kim, S. Kimura, K. E. Lee, J. B. Hong, Y. S. Kwon, A. Yasui, H. Yamagami, "Dispersion of Kondo resonance peaks in CeCoGe_{1.2}Si_{0.8}: Ce 4d-4f resonant angle-resolved photoemission", International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2008年8月19日, ブラジル・リオデジャネイロ.
- ⑪ H.J. Im, T. Ito, H.-D. Kim, S. Kimura, K. E. Lee, J. B. Hong, Y. S. Kwon, A. Yasui, H. Yamagami, "Direct observation of dispersive Kondo resonance peaks in a heavy-fermion system", The International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids 2008, 2008年6月30日, カナダ・ウィスラー.
- ⑫ T. Ito, H.J. Im, S. Kimura, Y.S. Kwon, "VUV Three-Dimensional Angle-Resolved Photoemission Study on CeTe₂", The International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids 2008, 2008年6月30日, カナダ・ウィスラー.
- ⑬ T. Mizuno, T. Iizuka, S. Kimura, K. Matsubayashi, K. Imura, H.S. Suzuki, N.K. Sato, "Excitonic Instability in SmS: An Infrared Study on the Black-to-Golden Phase Transition under Pressure", The International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids 2008, 2008年6月30日, カナダ・ウィスラー.
- ⑭ H. Miyazaki, T. Ito, H. J. Im, S. Yagi, M. Kato, K. Soda, S. Kimura, "Direct photoelectrical observation of electronic structure modification of EuO due to the ferromagnetic ordering", The International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids 2008, 2008年6月30日, カナダ・ウィスラー.
- ⑮ S. Kimura, "Infrared Synchrotron Radiation (Invited)", India-Japan Workshop on Quantum Beam Science, 2008年3月8日, インド コルカタ.
- ⑯ S. Kimura, "Infrared Magneto-optical Imaging on Correlated Materials (Invited)", 4th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, 2007年9月26日, 兵庫県淡路市.
- ⑰ S. Kimura, "Electrodynamics on spin fluctuation materials (Invited)", Berichte aus der Physik, 2007年7月27日, ドイツ ドレスデン.
- ⑱ T. Ito, "Angle-resolved photoemission study on strongly correlated f electron systems (Invited)", Festkörperphysikalisches Kolloquium, 2007年7月27日, ドイツ ドレスデン.
- ⑲ J. Sichelschmidt, S. Kimura, C. Krellner, C. Geibel, F. Steglich, "Electrodynamics of the clean non Fermi liquid compounds YbRh₂Si₂ and YbIr₂Si₂", International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2007, 2007年5月14日, アメリカ・ヒューストン.
- ⑳ T. Mizuno, S. Kimura, K. Matsubayashi, K. Imura, H. S. Suzuki, N. K. Sato, "Change of the electronic structure of SmS under pressures", International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2007, 2007年5月14日, アメリカ・ヒューストン.
- [図書] (計 2 件)
- ① 木村真一, "放射光顕微赤外分光", 「高分子分析入門」, (講談社サイエンティフィク, 2009), 印刷中.
- ② 雨宮健太, 木村真一, "光のエネルギーを切り出す(真空紫外・軟 X 線編)", 「放射光ビームライン光学技術入門～はじめて放射光を使う利用者のために」, (日本放射光学会編, 2008), pp. 151-175.
- [その他]
- ① 難波孝夫, 木村真一, 平成 20 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 (研究部門) .
- ② 木村真一, 平成 20 年度 森田記念賞 [東北大学物理系同窓会 (泉萩会)]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 真一 (KIMURA SHIN-ICHI)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・准教授

研究者番号 : 10252800

(2) 研究分担者

伊藤 孝寛 (ITO TAKAHIRO)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・助教
研究者番号 : 50370127