

機関番号：34506

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009~2010

課題番号：21740235

研究課題名 (和文) 極低エネルギー光電子分光による多数 f 電子系重い準粒子状態の直接観測と形成起源解明

研究課題名 (英文) Study on the heavy-quasiparticle state in f-electron systems by extremely low-energy photoelectron spectroscopy

研究代表者

山崎 篤志 (YAMASAKI ATSUSHI)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：50397775

研究成果の概要 (和文)：

微小試料に対する測定のため、本学に設置されている光電子分光装置にトロイダル鏡とアパーチャを設計・導入することで、 $h\nu=8.5\text{eV}$ から $40.8\text{eV}$ 、温度 $10\text{K}$ から室温、ビームスポットサイズ $\phi 0.5\text{mm}$ から $\phi 2\text{mm}$ でエネルギー分解能が(最高)  $5\text{meV}$ 程度の実験が可能になった。上記の装置と放射光利用によるバルク敏感光電子分光実験から、これまでの報告より大きな擬ギャップの形成を観測し、複数の f 電子系化合物の電子構造が不純物アンダーソンモデルの枠組みの中で理解できることを示した。

研究成果の概要 (英文)：

In order to do photoemission experiments for small specimens, the toroidal-mirror and aperture systems have been designed and installed into the home-built photoemission apparatus. In the results, the highest energy resolution of  $5\text{meV}$  is achieved under the conditions,  $h\nu=8.5\text{-}40.8\text{eV}$ ,  $T=10\text{-}300\text{K}$ , and the beam spot size  $\phi=0.5\text{-}2\text{ mm}$ . The pseudo gap, which is larger than reported one so far, has been observed possibly due to the highly bulk-sensitive measurement. Furthermore, the 4f electronic structures of many strongly correlated compounds can be reproduced in the framework of the single impurity model.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性, 光電子分光, 強相関電子系

## 1. 研究開始当初の背景

これまで重い電子状態はランタノイド系では Ce や Yb 化合物を中心に観測されてきた。しかし、近年になって Pr や Sm 化合物について精力的に新規物質の純良単結晶を育成する努力がなされ、従来、局在モデルで良く記

述されると考えられてきた 4f 電子を有する Pr や Sm (3 価支配的) 化合物についても、その幾つかでは大きな電子比熱係数や抵抗率のフェルミ液体的な振る舞いが観測された。Ce や Yb 化合物のような f 電子 (またはホール) がひとつの系については、不純物アンダーソン

ンモデルなどの理論と多数の化合物に対する実験結果から、近藤状態や重い準粒子形成のメカニズムに関する理解は進んでいる。その一方、多数 f 電子系において観測される近藤状態的振る舞いや重い電子状態に対しては理論的なアプローチが始まったばかりであり、多数 f 電子を持つ化合物に対して種々の実験データを蓄積し、特異な電子状態や重い準粒子形成のメカニズムを明らかにすることが必要であった。また最近では、Sm を含む化合物で高い超伝導転移温度を示す物質が発見されるなど、多数 f 電子が関与する強相関物理現象の全容解明が望まれていた。

本研究で注目する10eV以下の極低エネルギー励起光を用いた極低エネルギー光電子分光 (ELEPES) については、固体内で励起された光電子の運動エネルギーが小さいために放出過程でプラズモン生成を伴わずエネルギーを失わないため、バルク敏感性が高くなることが知られていた。ここ2-3年で、精度の良い実験に使用できる光源が開発され、ELEPESに注目が集まりつつある。

## 2. 研究の目的

最近の装置作製技術の進歩や測定手法の開発によってバルク電子状態を超高エネルギー分解能で観測することが可能となってきた ELEPES により、多数 f 電子を持つ化合物の重い電子状態に由来する準粒子構造を直接観測し、真のバルク電子状態に関する知見を蓄積すると共に未だ十分に理解されていない多数 f 電子系での重い準粒子形成のメカニズムを明らかにする。

対象物質群として、多数 f 電子を持つ重い電子系化合物が数多く見いだされている希土類充填スクッテルダイトを主たる候補としてあげる。具体的には、重い電子有効質量を持つ化合物であるPrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>やPrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>、価数揺動と重い電子状態が共存するSmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>、その他SmFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>、NdOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>などであり、PrInAg<sub>2</sub>やSmPd<sub>3</sub>、SmB<sub>6</sub>なども対象とすることで物質系に依存しない普遍的な多数 f 電子系準粒子状態の振る舞いについて理解を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 微小試料用集光機構の導入

初年度には本学の ELEPES 装置に対して本研究を遂行するための集光機構を設計・導入した (図1)。これによりφ0.2-1.0mm (実測

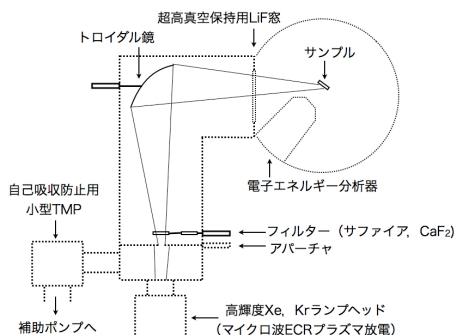


図1. 本研究計画を遂行するために整備した集光機構の模式図。

縦1.4mm 横0.4mm からφ2.1mm) 程度の大きさの微小単結晶試料に対して測定温度10Kから300Kまでの範囲で1meV以下の超高エネルギー分解能で重い準粒子に由来する電子構造を直接観測できる実験環境を整える。光源にはXe放電光(8.5eV)と既存のHe放電光(21.2eV, 40.8eV)を利用可能とする。

多数 f 電子系の重い電子化合物はごく最近になって単結晶の育成に成功したものが多く、純良単結晶のサイズは1mm以下のものがほとんどである。多結晶の焼結体や単結晶の集合体ではバルク敏感な光電子分光実験においてさえ結晶性や表面清浄度の影響を強く受けて電子間の混成が強く抑えられた光電子スペクトルを観測してしまうことが高エネルギー光電子分光から分かっており、これらの問題を可能な限り排除するためには純良単結晶を用いることが最も望ましい。

光電子の励起光源として用いるXeの最低エネルギー共鳴線は、それらのエネルギーが10eV以下であり、バルク敏感な実験手法として利用できる事に加えて、共鳴線の自然幅が現在最も普及している光源であるHeよりも格段に小さく(Xe: 数百μeV, He: 数~十数meV)、これにより回折格子を使わずに光源の高エネルギー分解能化が見込める。また使用する放電管では低ガス圧放電により自己吸収を抑えて、光のエネルギー分解能を上げる。光学パスフィルターでは、アーバックテイルとして知られている励起子吸収端より高エネルギー側では励起子吸収が起こるために透過効率が極端に低下することをパスフィルターとして利用する。Xe光に対してサファイアを用いることによって高エネルギー側のサテライト共鳴線を除去できる。その後、トロイダル鏡を使って試料上に集光させる。この際、試料表面の劣化を防ぐ目的で測定槽

を超高真空中に保たせるために、分光槽と測定槽の間を LiF 窓で分離する。2 種類の光源を用いる理由として、一方の光源を利用したスペクトルにおける終状態（主にマトリクスエレメント）効果によるスペクトル上の構造を他の光源を利用して本質的な構造と分離することが出来るメリットがあるためである。

## (2) 超高エネルギー分解能温度可変 ELEPES による準粒子構造の解明

f 電子系重い電子化合物に対して温度可変 ELEPES 実験を実施し、準粒子構造の温度変化を明らかにする。

## (3) 重い電子系希土類充填スクッテルダイトおよび参照物質の高エネルギー光電子分光

ELEPES と相補的にバルク電子状態に関する知見を得ることが可能な高エネルギー光電子分光 (SX PES, HAX PES) 実験を行い、多数 f 電子系の重い準粒子状態に対して包括的な理解を目指す。初年度には、8keV の硬 X 線を使って PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> や NdO<sub>s</sub>Sb<sub>12</sub> などの希土類 3d 内殻光電子分光を行い、バルクにおける伝導電子-希土類 4f 電子間の混成強度などに関する知見を得る。

## (4) 新規合成重い電子化合物の高エネルギー光電子分光による電子状態の解明

本研究課題実施期間中に鉄系超伝導体が発見され、これらの物質群における超伝導体発現メカニズムに興味を持たれた。本研究においても、最も基本的な結晶構造を持つ FeSe についてバルク電子構造と電子相関について調べるため高エネルギー光電子分光実験を実施した。

## (5) 理論計算との比較による重い準粒子形成モデルの議論・決定

研究代表者自身が行った配置間相互作用を取り入れたクラスターモデル計算や理論研究者から提供されたバンド計算の結果を得られている実験結果と比較することで、既存のモデルの適応性を議論すると共に重い準粒子形成のメカニズムを探った。

## 4. 研究成果

### (1) 微小試料用集光機構の導入

微小試料用集光機構を整備した結果、試料上に縦 1.4mm 横 0.4mm から  $\phi$  2.1mm の Xe 光を集光することに成功した (図 2)。集光条件を最適化することで、 $\phi$  0.2mm アパーチャによる集光については縦方向のビームスポットサイズを更に小さくすることが出来ると考えられる。

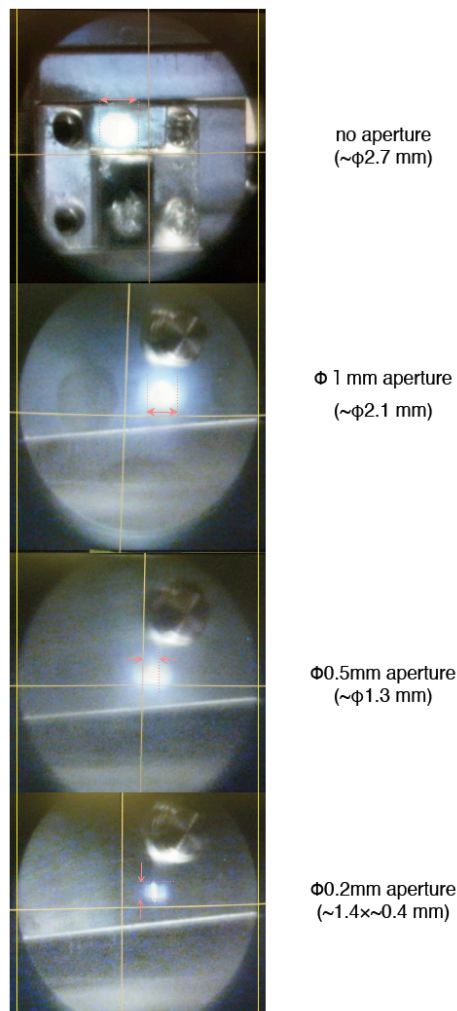


図 2. 設計・導入した集光機構により Xe 光ビームスポットが絞られる様子。

また、トロイダル鏡やアパーチャを導入することで、試料周辺部からの光電子放出を抑制すると共に、理想的な試料上の一点からの光電子放出の状態に近づくことで、エネルギー分解能が向上した (図 3)。具体的には、ミラーとアパーチャがない状態では、最高エネルギー分解能が半値全幅 11meV であったのに対して、5meV となった。これにより、UVSORII などの国立の研究所において整備されている光電子分光装置と同等程度の性能が得られたと言える。

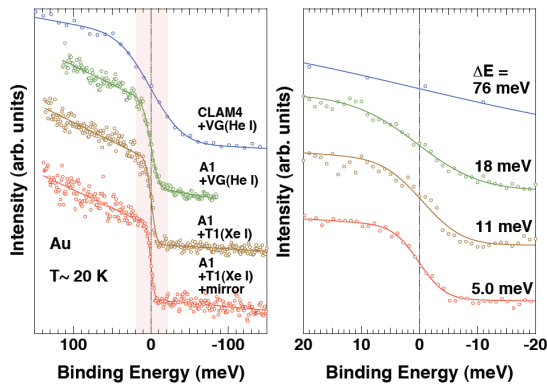


図 3. 本研究計画において整備した超高エネルギー分解能光電子分光装置の性能評価。左図は、金蒸着膜のフェルミ端でのスペクトル（測定温度は約 20K）。最下段のスペクトルが現在稼働中の装置により得られたスペクトル。右図はフェルミ準位近傍の拡大図。

### (2) 超高エネルギー分解能温度可変 ELEPES による準粒子構造の解明

上記のように整備した ELEPES 装置を用いた温度可変測定のためのテストとして、これまでに低温で擬ギャップの形成が報告されている Ce 系充填スクッテルダイト化合物  $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$  の価電子帯を測定した。得られた光電子スペクトルに対して、フェルミディラック分布関数の温度変化の寄与を取り除いたところ、近藤温度 ( $T \sim 100\text{K}$ ) の上下で明確なスペクトル形状の温度変化が観測された。すなわち、20K においてフェルミ準位近傍でスペクトル強度が急激に減少し、フェルミ準位上でゼロになるという擬ギャップが形成されていることがわかる。また、スペクトル強度の急激な落ち込みが見られる結合エネルギーは従来報告されている値より大きく、これはバルク敏感な測定によるものと考えられる。ただし、本測定では単結晶と極低エネルギー励起光源を使用しているため角度積分測定とは言ってもブリルアンゾーンの一部の波数領域しかカバーしていない。したがって、擬ギャップの大きな値がバルクを反映しているのか、波数の大きなところでのフェルミ準位近傍の状態を測り漏らしているのかを今後検証する必要がある。

### (3) 重い電子系希土類充填スクッテルダイトおよび参照物質の高エネルギー光電子分光

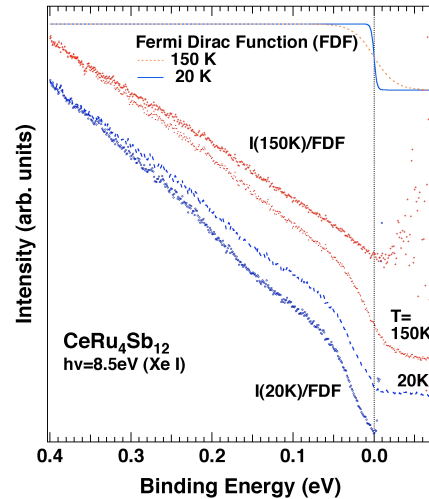


図 4.  $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$  のキセノン光励起光電子スペクトルの温度変化。FDF で割る前後のスペクトルの強度が結合エネルギー 0.4eV において一致するように示している。

重い電子的な振る舞いが観測されている  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{NdO}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{SmO}_4\text{Sb}_{12}$  などに対して、価電子帯、特に重い準粒子に関する知見を得るために希土類 3d 内殻の硬 X 線光電子分光測定を行った。1200eV 程度の励起エネルギーの軟 X 線では、出てくる光電子の運動エネルギーが 500eV 以下になってしまうため、表面電子状態になってしまうため、硬 X 線を励起光源として用いる必要があった。得られた光電子スペクトルは過去に軟 X 線光電子分光により得られたスペクトルと比較して、伝導電子と f 電子との混成効果によるピーク強度が強くなっていることが明らかになった。

### (4) 新規合成重い電子化合物の高エネルギー光電子分光による電子状態の解明

f 電子系ではないが、これまで良く研究がなされているハーフフィルドでモット絶縁体が基底状態である銅酸化物系高温超伝導体と複数の d 電子数を持つ鉄系超伝導体母体との比較を行うことは、f 電子系の参照系としても興味深い。このため、鉄系超伝導体 FeSe に対して、ELEPES, UPS, SXPES, HAXPES 実験を行い、バルク電子状態を議論した。その結果、FeSe は鉄系超伝導体の中でも最も電子相関が強い部類に属している一方で、自己エネルギーの質量への繰り込み、1 粒子の準粒子励起などフェルミ流体論の範疇で議論できることを明らかにした。

(5)理論計算との比較による重い準粒子形成モデルの議論・決定

重い電子状態を示す希土類化合物の硬 X 線光電子スペクトルを理論計算の結果と比較した場合、基本的なスペクトル構造は不純物アンダーソンモデルを基本としたクラスターモデル計算で再現することが可能であった。すなわち、多数 4 f 電子（形式的な f 電子数  $n=2-6$  個）を持つ重い準粒子状態はこれまでよく調べられている Ce 系などと同様に、不純物モデルの枠組みにおける一粒子励起状態として理解することができることを示していると結論づけられる。

## 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 2 件）

- ① A. Yamasaki, Y. Matsui, S. Imada, K. Takase (ほか計21名),  
Electron correlation in the FeSe superconductor studied by bulk-sensitive photoemission spectroscopy,  
Physical Review B **82**, 184511-1-7 (2010)  
査読有り.
- ② Y. Hara, K. Takase, A. Yamasaki, H. Sato, N. Miyakawa, N. Umeyama, S.I. Ikeda,  
Structural and physical properties of FeSe crystals fabricated by the chemical vapor transport method, Physica C **470**, Suppl.1, 2010, S313-S314 (2010)  
査読有り.

〔学会発表〕（計10件）

- ① 松井 陽平, 鉄系超伝導体FeSeのバルク敏感光電子分光, 日本物理学会, 2010年9月24日, 大阪府立大学.
- ② A. Yamasaki, Hard and soft x-ray photoemission spectroscopy of  $A_2V_8O_{16}$  ( $A=K, Rb$ ), the 37<sup>th</sup> International Conference on Vacuum, Ultraviolet and X-ray Physics, 2010年7月13日, バンクーバー (カナダ).
- ③ 山崎 篤志, ホーランド型バナジウム酸化物のバルク電子状態, 日本物理学会, 2010年3月21日, 岡山大学.

- ④ A. Yamasaki, Bulk-Sensitive Photoemission Study of FeSe Superconductor, The International Conference on Magnetism, 2009年7月30日, カールスルーエ (ドイツ).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山崎 篤志 (YAMASAKI ATSUSHI)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：50397775