

論文内容の要旨

論文題目

光電子分光による重い d 電子系物質の電子状態の研究

氏名 下山田 篤史

第1章 序章

近年、遷移金属酸化物 LiV_2O_4 、 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ などの多軌道 d 電子系物質において、重い電子系によく似た振る舞いが報告され注目されている。4 f , 5 f 電子を持つ Ce, Yb, U 系などにおける重い電子系は、低温において有効質量が $m^* = 100\text{-}1000 m_e$ ほどに増大した金属として振る舞う物質群である。重い電子系では“局在した f 電子”と“遍歴する伝導電子 (s, p, d 電子)”という大きく異なる 2 種類の電子が結晶中に存在しており、近藤温度以下において f 電子は遍歴電子と混成してスピン一重項を組み、低温において重い電子状態を形成する。低温での重いバンド分散の形成を反映して、状態密度 (DOS) においてフェルミ準位 (E_F) 近傍に近藤共鳴ピーク構造が形成される。 d 電子軌道は、 f 電子ほど局在した波動関数を持たず局在と遍歴の挟間に位置している。そのため、 d 電子系物質における重い電子状態が従来の近藤機構で説明できるものか否か、その電子構造及び起源に大きな関心を持たれる (図 1 (a, b))。

本研究では、高分解能光電子分光によって、重い d 電子系物質の E_F 近傍の電子状態を調べ、その重い電子状態の起源を明らかにする目的で研究を行った。

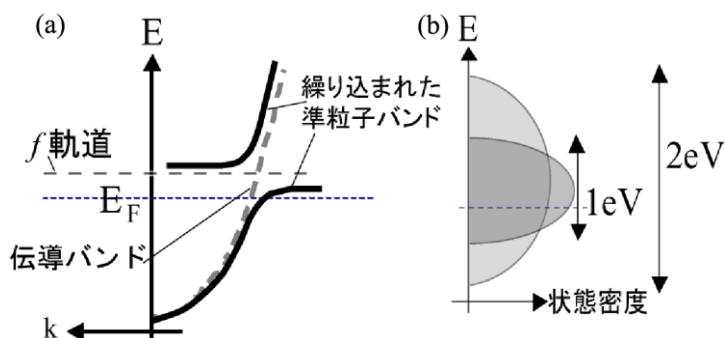


図 1

(a) f 重い電子系の近藤機構；局在 f 電子と伝導電子の混成による重い準粒子バンドの模式図。

(b) 多軌道 d 電子系物質の電子状態密度の模式図。各 d 軌道のバンド幅は同程度の大きさである。

第2章 実験手法

He 放電管 (HeI α ; $h\nu=21.218\text{eV}$, HeII α ; $h\nu=40.814\text{eV}$) 高分解能光電子分光実験

(測定試料; Sr₂RuO₄, Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO₄, 場所; 柏の物性研究所)

レーザー励起 ($h\nu=6.994\text{eV}$) 高分解能光電子分光実験

(測定試料; LiV₂O₄, Sr₃Ru₂O₇, 場所; 柏の物性研究所)

硬X線 ($h\nu=8\text{keV}$) 光電子分光実験

(測定試料; LiV₂O₄, 場所; SPring-8 ビームライン 29)

第3章 重い f 電子系物質の基礎物性と電子状態

重い電子系の基礎物性と電子状態の実験について紹介し、その起源 (近藤機構) について述べる。

第4章 LiV₂O₄ の重い d 電子状態 - 光電子分光による近藤共鳴ピークの示唆

LiV₂O₄ の $T^*=20\text{K}$ をまたいだ基礎物性の温度クロスオーバーの特徴は、 f 重い電子系の特徴に似ており、 T^* 以下での重い電子状態の形成を示唆する。 d 軌道のバンド幅が同程度 (1eV と 2eV) である LiV₂O₄ の重い電子状態の起源が、近藤機構で説明できるか否かは興味を持たれる。そこで、高分解能光電子分光により LiV₂O₄ の E_F 近傍の DOS を調べ、その重い電子状態の起源を明らかにすることを研究目的とした。

LiV₂O₄ のレーザー励起光電子分光を行い (図2)、 E_F の上、 4meV 付近に DOS の鋭いピーク構造を見出した (図3)。ピーク位置、ピーク幅のエネルギースケールは $k_B T^*$ 程度であり、降温に伴い T^* 以下でピーク高さは大きく成長する (図4)。このようなピークの特徴は CeCu₂Si₂ 等の様な $4f$ 重い電子系で観測されている近藤共鳴ピークと非常によく類似していることから、LiV₂O₄ における重い電子状態の起源についても近藤機構の可能性が示唆される。

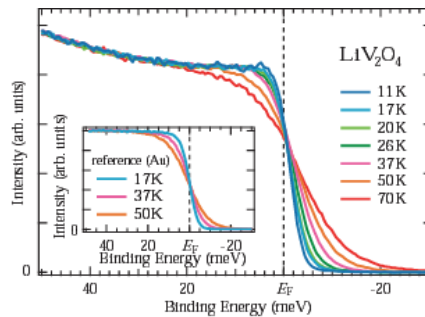


図2 LiV₂O₄ の光電子スペクトルの温度変化。

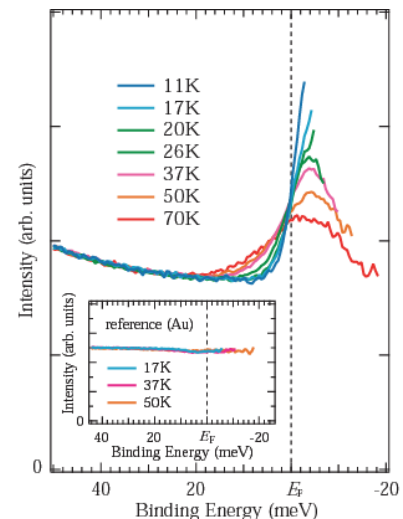


図3 畳み込まれたフェルミ・ディラック分布関数で割られた光電子スペクトルの温度変化。

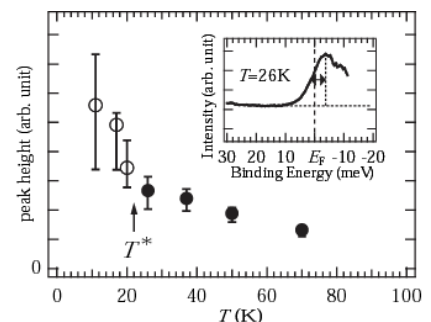


図4 ピークの高さの温度依存性。

第5章 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ における局所的波数空間での強い質量増大

層状 Ru 酸化物 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ 系は、多軌道バンド幅制御モット転移を研究するのに良い対象物質である。モット絶縁体近傍の金属領域 ($0.2 \leq x < 0.5$) において、 T^* 以下で質量増大を示すことが熱、磁気、輸送特性によって報告されている。系のバンド幅制御モット転移を説明するためのモデルとして、軌道選択モット転移 (OSMT) シナリオが提案された。OSMT では、より狭いバンド幅 (1eV) をもつ α, β バンドが $x=0.5$ において初めにモットギャップを開き、局在スピンの性質を現す。一方で、より広いバンド幅 (2eV) をもつ γ バンドは $x=0.2$ においても遍歴的なままである。しかしながら、最近の実験事実は OSMT に疑問を投げかけており、この系に対する理解は依然として混沌としていた。

そこで、モット転移の相境界にある $x=0.2$ の E_F 近傍のバンド分散を高分解能角度分解光電子分光 (ARPES) によって調べることで、上述したようなシナリオの妥当性を議論すると共に、その強い質量増大の起源を明らかにすることを目的として研究を行った。

図5 (a) の $\Gamma-(\pi, \pi)$ 方向の ARPES スペクトルにおいて、フェルミ面を形成する3つの明瞭なバンド α, β, γ が見られる。これは OSMT シナリオとは相いれない。一方、 $\Gamma-(\pi, 0)$ 方向の ARPES スペクトル (図5 (b1-b4)) から、 $(\pi, 0)$ 付近でのみ $m^* > 100m_e$ に及ぶ重いバンド分散が存在することが分かる。図6 (a, b) に示すように、重いバンド分散を形成する準粒子ピークの温度依存性は T^* 以下での質量増大のクロスオーバーと良く対応する。 $(\pi, 0)$ 付近で E_F 近傍に平坦なバンドを形成する γ バンドが強い電子相関によって局在性をもち、 T^* 以下で準粒子ピークの発達と共に良く定義される重いバンド分散を形成することで質量増大を起こす可能性が考えられる。

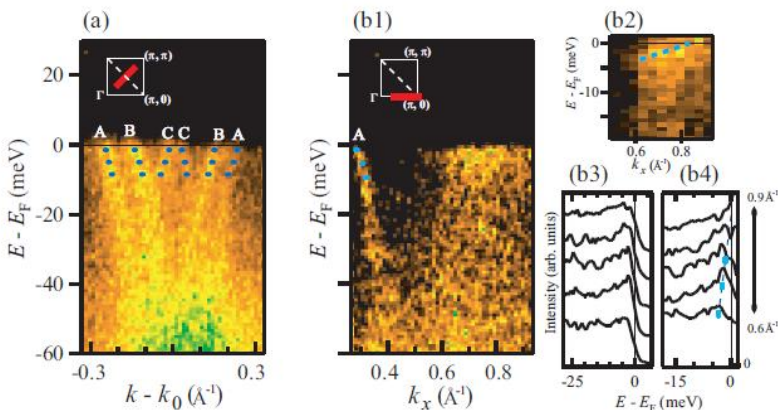


図5 (a) $\Gamma-(\pi, \pi)$ 方向の $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ の ARPES 強度像 ($T=4\text{K}$)。 (b1) $\Gamma-(\pi, 0)$ 方向の ARPES 強度像 ($T=4\text{K}$)。 (b2) 畳み込んだ FD 関数で割った ARPES スペクトルの E_F 付近の拡大図。 (b3) と (b4) はそれぞれ平坦なバンドの EDC 及びそれを畳み込んだ FD で割ったもの。点はスペクトルのピーク位置を表し、破線はそれを繋いだもの。

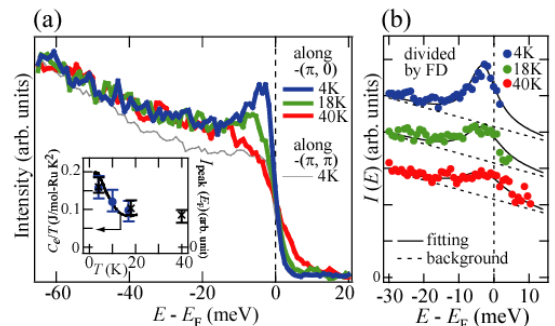


図6 (a) $(0.6\pi, 0)-(\pi, 0)$ の波数領域を積分したスペクトルの温度依存性。細い曲線は $(0.3\pi, 0.3\pi)-(0.7\pi, 0.7\pi)$ の波数領域を積分した $T=4\text{K}$ のスペクトル。挿入図は $I_{\text{peak}}(E_F)$ と C_e/T の温度依存性。 (b) 畳み込んだ各温度の FD で割ったスペクトルの温度依存性。

第6章 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の質量増大の起源について

$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は量子臨界点近傍の常磁性金属であり、6-8 T の磁場印加に伴いメタ磁性転移を示す。磁場によって誘起される量子臨界性の微視的な起源に関心が寄せられている。その DOS は E_F 近傍 ($\sim 1-4\text{meV}$) で鋭いピーク構造を持つことが STM/STS によって報告されており、メタ磁性転移との関連に興味を持たれている。一方、過去の光電子分光実験においては E_F 近傍の電子状態の議論は十分になされていなかった。また、その基礎物性からは T^* 以

下での質量増大の振る舞いが示唆されるが、その起源に関しては今までほとんど議論されていなかった。

そこで、より高分解能の ARPES 実験を行い、 E_F 近傍の電子状態を詳細に調べることによって、STM/STS で観測された E_F 近傍における DOS のピークの起源と共に、 T^* 以下での質量増大の起源を明らかにする目的で研究を行った。

$\Gamma-(\pi, \pi)$ 方向の ARPES スペクトル (図 7) において、バンドは全て明瞭な分散を示す。一方、 $\Gamma-(\pi, 0)$ 方向及び $(\pi, 0)-(\pi, \pi)$ 方向では、 E_F 近傍数 meV に平坦なバンド分散が存在する。 $(0, \pi)-(\pi, \pi)$ 方向の ARPES スペクトル (図 8) においては、丸印で示されるように、 E_F 近傍に重いバンド分散が存在する。 E_F 近傍の平坦なバンドは、STM/STS における E_F 近傍の DOS のピークと対応していると考えられる。重いバンド分散を形成する準粒子ピークの温度依存性は電気抵抗、熱、磁気特性に表れている T^* をまたいでの質量増大のクロスオーバーと対応する (図 9 (a, b, c))。Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO₄ の場合と同様に、 $\Gamma-(\pi, 0)$ 方向及び $(\pi, 0)-(\pi, \pi)$ 方向における E_F 付近に平坦なバンドを形成するバンド構造が電子相関の影響で局在性をもち、 T^* をまたいでの低温化につれて、準粒子ピークが発達すると共にバンド分散が明瞭になる可能性が考えられる。Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO₄、Sr₃Ru₂O₇ 両物質において存在する $(h, 0, 0)$ に沿った低エネルギーのスピンの揺らぎは、 E_F 近傍のバンドと関連する可能性があるが、その関連性については今後注意して検討する必要がある。

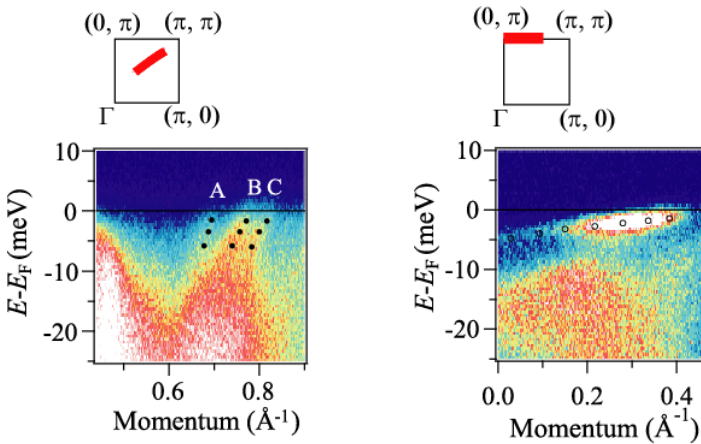


図 7 Sr₃Ru₂O₇ の $\Gamma-(\pi, \pi)$ 方向の ARPES スペクトル ($T = 3.5\text{K}$)。黒丸は MDC のピーク位置を表す。

図 8 Sr₃Ru₂O₇ の $(0, \pi)-(\pi, \pi)$ 方向の ARPES スペクトル ($T = 3.5\text{K}$)。丸印は EDC のピーク位置を表す。

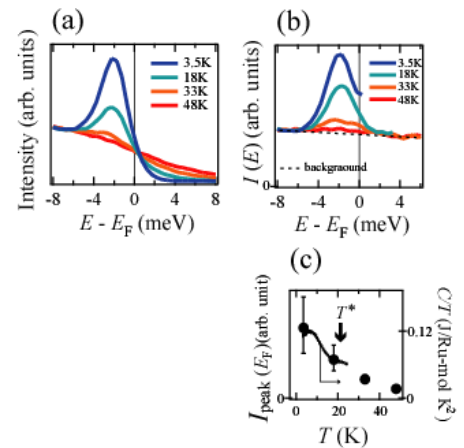


図 9 (a) $(0, \pi)-(\pi, \pi)$ 方向の $k_x = 0.2-0.4 \text{ \AA}^{-1}$ の EDC を積分したスペクトルの温度変化、及び (b) それを分解能を畳み込んだ FD 関数で割ったスペクトルの温度変化。(c) $I_{\text{peak}}(E_F)$ と C_e/T の温度依存性。 $T^* = 20\text{K}$ 。

第 7 章 まとめ

LiV₂O₄ において E_F の上 4meV 付近における DOS の鋭いピーク構造を観測した。そのピーク高さは、降温に伴い T^* 以下で大きく成長する。このようなピークの温度変化は $4f$ 重い電子系の近藤共鳴ピークの温度変化とよく類似していることから、LiV₂O₄ における重い電子状態の起源についても近藤機構の可能性が示唆される。

Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO₄ や Sr₃Ru₂O₇ において、波数空間の一部でのみ重いバンド分散が観測された。重いバンド分散を形成する準粒子ピークの温度依存性は、 T^* 以下での質量増大のクロスオーバーと対応する。 f 電子系においてフェルミ面全体に渡って起こる重い電子状態とは異なり、Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO₄ や Sr₃Ru₂O₇ の質量増大は波数空間の一部でのみ起こることから、その質量増大を議論する際は、多軌道と同時に、全体のバンド幅だけでなく局所的なバンド構造も考慮することが重要であることが明らかになった。