

論文内容の要旨

論文題目

光電子分光によるイッテルビウム系近藤物質の電子構造の研究

氏名 大川 万里生

f 電子を含む希土類やアクチノイドの化合物には、低温で近藤効果により電子有効質量が自由電子の 100-1000 倍にも達する物質群がある。これら「重い電子系」と呼ばれる物質は、希薄磁性合金での孤立磁性イオンによる不純物近藤効果とは異なり、希土類・アクチノイドが磁性イオンとして結晶格子の構成要素となっている。このような高濃度近藤系において、電子間 Coulomb 斥力が強く局在的な f 電子が低温で重い遍歴電子へと変容する過程は古くから盛んに研究されてきた。また、f 電子系は、量子臨界現象や非従来型超伝導、金属絶縁体転移など物性物理において特に興味を持たれる現象が広範に実現することから、強相関電子系研究で重要な地位を占めている。

光電子分光は物質の電子構造を直接観測するこのできる実験手法であり、物質科学の研究において幅広く威力を発揮している。しかしながら、表面敏感な実験手法であるため、f 電子系のような特異な表面状態を形成する物質のバルク電子状態を観測するためには、バルク敏感な低エネルギー紫外光及び高エネルギーの硬 X 線が光源として必要である。ただし、このような光源を用いた光電子分光を実現するには、非常に高エネルギーまたは低エネルギーの光電子を高精度で検出する高度な技術が必要であり、今世紀に入りようやく実現してきた。我々は、これら放射光硬 X 線と紫外レーザーを用いた先端的なバルク敏感光電子分光を用い、超伝導や量子臨界現象を示す YbAlB_4 系物質の価数状態および近藤絶縁体 YbB_{12} のギャップ構造の研究を行った。

1. 量子臨界性を示す重い電子系超伝導体 β -YbAlB₄における強い価数揺動状態

f電子系は物質により重いFermi液体状態や反強磁性など様々な基底状態をとり、それらは圧力、磁場といった非熱的パラメータで制御することができる。特に磁気秩序の相転移温度が絶対零度となる量子臨界点のまわりでは、低温で磁氣的量子揺らぎの効果が支配的となり、系の物理量はFermi液体論で記述できない異常金属として振る舞う。さらに、量子臨界点の周りで発現する非従来型超伝導はCe系などで多数報告されており、磁気揺らぎに起因する非従来型超伝導が実現していると考えられている。 β -YbAlB₄は、Yb系で初めて報告された超伝導体($T_c = 80$ mK)であり、さらに極低温においても非Fermi液体的な振る舞いを示し、圧力・磁場といった外部パラメータを導入せず相図の量子臨界点上にある。このことから、加圧や磁場の導入が困難な光電子分光を用いて、量子臨界現象に迫るのに最適な物質といえる。光電子スペクトルからわかる情報として代表的なものに構成イオンの価数がある。Yb系重い電子化合物において、Yb価数の整数値(3+)からのずれは、近藤効果によるYb 4f電子と伝導電子の混成の強さを反映しており、この実験を行うことで、本物質の量子臨界現象の起源について考察を行うことができる。そこで、我々はバルク敏感硬X線光電子分光を用いて、 β -YbAlB₄のYb価数の定量的評価を試みた。その結果、 β -YbAlB₄のYb 3d内殻光電子スペクトルにおいて、Yb 3d準位はスピン軌道相互作用により $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ に分裂し、そのいずれにも2価と3価の多重項構造が確認できた。 β -YbAlB₄のYbサイトは全て等価であることから、本物質はYb価数が整数値3+からずれている価数揺動系であることが分かる。Yb価数の値を定量的に評価するために、スペクトル形状にAl 1s準位の影響がない $3d_{5/2}$ 準位のフィッティングによる解析を行った。ここで、Yb価数は、2価成分と3価成分のピーク面積比として得られ、その値は2.80+であった。これほど強い価数揺動と量子臨界点が共存する物質は他に例が無く、この結果はDoniach相図のような磁気相関のみを考慮した単純な量子臨界点の描像が β -YbAlB₄に対しては適用できないことを強く示唆している。また、このような特異な振る舞いがYb系で唯一発見されている超伝導体で生じているという事実は興味深く、価数揺動が超伝導状態の形成に何らかの役割を果たしている可能性がある。

2. 重い電子系 α -Yb(Al,Fe)B₄におけるYb価数のFeドーパ量依存性

YbAlB₄化合物は結晶多形であり、前節での量子臨界性・超伝導を示す β 型と、ab面内において空間反転対称性を持たない α 型(基底状態はFermi液体)が存在する。両物質とも、最近の研究からAlをFeで置換することで加わる化学的圧力効果により反強磁性秩序が誘起されることがわかっている。さらに興味深いことに、 α -YbAlB₄は約1%のFeドーパで量子臨界点が誘起される。従って、 α -Yb(Al,Fe)B₄のFeドーパ量を制御することで、相図上の量子臨界点を含む広範囲にわたる測定が可能となる。そこで我々は、硬X線光電子分光による α -Yb(Al,Fe)B₄のYb価数のFeドーパ量依存性を調べ、本系における量子臨界現象と4f電子の振る舞いについて議論を行った。その結果、量子臨界点の存在が示唆される $x = 0.01-0.02$ 付近において、 β -YbAlB₄と同様におよそ2.8価の強い価数揺動を示し、さらにYb価数の跳びが存在することが明らかになった。最近の理論で、1次の価数転移(first order valence transition: FOVT)量子臨界点近傍における価数の振る舞いと量子臨界現象が議論されている。このモデルによれば、 α -YbAl_{1-x}Fe_xB₄における量子臨界現象は、Feドーパにより化学的圧力が加わりFOVT量子臨界点至近の価数クロスオーバー領域を横切ったことによる可能性がある。我々の結果は、本物質における量子臨界現象が臨界磁気ゆらぎに加え価数転移量子臨界点における臨界価数ゆらぎという新しい量子臨界現象を考慮されるべきであることを示唆しているといえる。また、 α -YbAlB₄と β -YbAlB₄は極低温以外では物性が非常に似通っており、 β -YbAlB₄が示す量子臨界現象および超伝導においても臨界価数ゆらぎの役割に興味を持たれる。

3. 近藤絶縁体 YbB_{12} におけるギャップ状態の温度変化とそのダイナミクス

希土類化合物の中に近藤効果的な現象が見られるにも関わらず、低温で絶縁体として振る舞う物質があり、これらは近藤絶縁体(あるいは近藤半導体)と呼ばれている。 YbB_{12} は近藤温度 $T_K = 250$ K の価数揺動系で、低温で絶縁体となる典型的な近藤絶縁体である。そのギャップ形成機構は、結晶場分裂した $\text{Yb } 4f_{7/2}$ の四重項基底状態 Γ_8 が伝導電子と混成することで Fermi 準位にギャップが生ずると考えられている。我々は、極超高分解能のレーザー光電子分光装置による YbB_{12} のギャップの詳細な温度依存性の測定と、ポンプ・プローブ時間分解光電子分光装置による Fermi 準位近傍の電子の過渡特性を調べ、ギャップ形成の直接観測を試みた。その結果、高分解能測定による YbB_{12} スペクトルの温度依存性をからは、降温とともに Fermi 準位におけるスペクトル強度が低下し、15-50 meV に複数のピーク構造が成長している様子が見られた。熱分布の影響を除いた状態密度の Fermi 準位およびピーク位置 17 meV におけるスペクトル強度の温度変化をプロットすると、高温(200 K 以上)から徐々に Fermi 準位上の状態密度が減少していき、特徴的な温度 $T^* = 110$ K で急激にギャップが開き出しピークが成長することが明らかになった。これは、 T^* が混成ギャップが開く特性温度であることを示唆する。しかしながら、7 eV 励起光によるパルク敏感測定でも Fermi 端が明確に観測されており、金属的な表面状態の影響を排除できておらず、擬ギャップか真のギャップかを判別できない。そこで、時間分解光電子分光による光励起電子の過渡特性の測定を行った。その結果、低温ではポンプ光により励起された電子が長時間緩和(寿命 >100 ps)せず、高温ではこのような長時間緩和成分は明確には見られない振る舞いが観測された。この長時間成分の強度の温度変化を見ると、100 K 付近で不連続に増大している様子が見られ、この温度はギャップの温度変化の高分解能測定から得られた T^* と一致している。長時間成分の存在はギャップが Fermi 準位上に開いたことに依ると考えられ、 T^* が混成ギャップの特性温度であることが確認できた。