

強相関電子系の 多重極限下電子構造

飯塚 拓也
博士 (理学)

総合研究大学院大学
物理科学研究科
構造分子科学専攻
平成二十三年度
(2011)

目次

第 1 章	序論	1
1.1	導入	1
1.2	強相関 f 電子系	1
	f 電子が引き起こす物性 近藤一重項	2
	近藤効果・近藤温度	5
	高濃度近藤問題	5
	RKKY 相互作用	6
1.2.1	近藤効果と RKKY 相互作用の共存	8
1.2.2	Doniach の相図	8
1.2.3	非フェルミ液体・量子臨界点	9
1.2.4	$c-f$ 混成	12
1.2.5	重い電子系の光学応答	14
1.3	格子定数による基底状態の操作：化学圧力 物理圧力	16
1.3.1	化学圧力	16
1.3.2	物理圧力	18
1.3.3	化学圧力と物理圧力の再現性	19
1.3.4	実験的アプローチとしての摂動 圧力 磁場	20
1.3.5	本研究の目的	20
第 1 章	参考文献	23

第 2 章	実験手法	25
2.1	温度依存反射スペクトル分光法	25
2.1.1	赤外領域 (6 meV - 1.5 eV)	25
	自動測定プログラム	29
	反射スペクトルの補正	31
	マイケルソン型干渉分光計 FT/IR の動作原理	34
2.1.2	テラヘルツ領域 (3 - 16 meV)	35
	Martin-Puplett 型干渉計 FT/IR の動作原理	35
	長波長領域での窓の形状	36
2.1.3	可視-真空紫外領域 (1.2 - 30 eV)	38
	BL7B の分光方法	41
2.2	光電子分光	44
2.2.1	共鳴光電子分光	44
2.3	低温高圧下 赤外テラヘルツ反射率分光法	47
2.3.1	高圧環境の発生方法	47
2.3.2	ダイヤモンドアンビルセル	48
2.3.3	圧力の決定 ルビー蛍光法 [13]	51
	ルビーの形状	52
2.3.4	放射光を利用した赤外テラヘルツ顕微分光	54
2.3.5	シンクロトロン光 UVSOR	54
2.3.6	赤外テラヘルツビームライン BL6B	54
2.3.7	赤外テラヘルツ顕微ステーション 光学系	58
	空間分解能	61
2.4	低温磁場下 テラヘルツ反射スペクトル分光	62
第 2 章	参考文献	65
第 3 章	物質の光学応答	67
3.1	反射測定における光学定数	67
3.2	Kramers-Kronig 解析	69
3.2.1	スペクトルの外挿	69
3.3	誘電関数を記述するモデル	71
3.3.1	半導体的性質：ローレンツ振動子モデル	71
3.3.2	金属的性質：ドルーデの自由電子模型	73
第 3 章	参考文献	75

第 4 章	c - f 混成の圧力による成長: CeIn_3	77
4.1	CeIn_3 の基礎物性	77
4.1.1	電気抵抗率	78
4.1.2	比熱	79
4.1.3	帯磁率	79
4.1.4	dHvA 効果測定	80
4.1.5	非弾性中性子散乱	83
4.1.6	In-NQR	84
4.2	試料 CeIn_3	84
4.3	実験結果: 常圧下	85
4.3.1	常圧下反射率スペクトル分光 温度依存性	85
4.3.2	常圧低温下光電子分光	89
4.3.3	考察: 常圧下	91
	光学伝導度で現れる肩構造	91
	光学伝導度の数値計算による検証	92
	Hancock の方法 [15]	92
	次元性・温度依存性	93
4.3.4	"局在" 側でも有限の V	101
4.3.5	$c-f$ 混成ギャップについての他の光学測定の例	102
	$\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$	102
	充填スクッテルダイト化合物: $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$	104
4.3.6	スピンギャップとチャージギャップ	108
4.3.7	CeIn_3 の $c-f$ 混成ギャップ	109
4.4	実験結果: 高圧下	111
4.4.1	低温高圧下テラヘルツ反射分光	111
4.4.2	反射率スペクトルの補正	113
	Sacchetti らの方法 [13]	113
	松波らの方法 [14]	113
	本研究で行った補正方法	115
4.4.3	考察: 高圧下の実験結果について	119
4.5	4 章まとめ	122
第 4 章	参考文献	123

第 5 章	$c-f$ 混成の温度及び磁場によるコントロール: YbIr_2Si_2	127
5.1	背景	127
5.2	YbIr_2Si_2	128
5.3	実験結果：温度依存性	131
5.4	考察	133
	5.4.1 拡張 Drude モデル	133
5.5	実験結果：磁場依存性	136
5.6	5 章まとめ	138
第 5 章	参考文献	139
第 6 章	総括	141
6.1	まとめ	141
6.2	今後の展望	144

謝辞

第 1 章

序論

1.1 導入

金属であるか絶縁体であるかをはじめとする物の性質、すなわち物性発現の起源を探るのが、物性物理学の基本的な動機付けである。

金属では、各原子がその最外殻電子を放出して陽イオンとなり、陽イオンは出来るだけ最密充填になるような構造の結晶をなす。単体金属の場合は、イオンを剛体球と考え、この中で充填率が高い (74 %) 六方最密構造や面心立方構造となる。このように元素が周期的に並び結晶化した固体については、理論的アプローチとしても簡単化しやすい。バンド理論は、これら周期性などを利用して数学的に簡単化を施し、一電子の振る舞いに注目して他の電子・原子核からのクーロンポテンシャルを平均化 (局所密度近似:LDA) することで一定の成功を収めてきた。

伝導電子として放出された多数の電子は、イオン間にとどまらず結晶中を自由に動き回って陽イオンを凝集させる。この伝導電子の波動関数は結晶全体に広がり、ブロッホ電子として波数 k 空間でフェルミ面を形成する。最外殻電子を放出した後の陽イオンが持つ電子軌道は一般にはすべて閉殻であり、電子スピンによる磁気的な影響は及ぼさない。

また、電子の (静止) 質量 ($m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{kg}$) に比べ、例えば陽子の質量 ($m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{kg}$) は 1800 倍と重いいため影響をほとんど無視することができる。これをもとに原子座標を固定されているものとして扱ったボルン-オッペンハイマー近似は一定の成功を収めた。

このように研究が進んできた結果、電子相関と呼ばれる通常バンド理論で考慮することができなかつた多体的な電子間の相互作用が、現在の超伝導現象を記述する BCS 理論に当てはまらない、非 BCS 理論超伝導などの魅力的な物性発現のカギとなっている事を浮き彫りにしてきた。

このことから強相関電子系が世界的に注目を集め、研究が進んでいる。

1.2 強相関 f 電子系

重い電子系の物理を最も特徴づけるのは f 電子の存在である。原子番号 57 番のランタン (La) から 71 番のルテチウム (Lu) まではランタノイドと呼ばれる。セリウム (Ce) 以降の元素はキセノン (Xe) の閉殻の電子軌道のうち $5s \cdot 5p$ よりも内側に、閉殻でない $4f$ 電子の軌道をもつことにその特徴がある。そしてセリウム (Ce) から原子番号が 1 つ増え

るごとに、 $4f$ の電子軌道の持つ 14 の軌道に 1 つずつ電子が増えていく。

これらの元素は電子構造に類似性のある原子番号 21 の Sc, 39 の Y を合わせて希土類元素 (第 3 族元素) と呼ばれる。89 番の Ac を含め、同じく内核の $5f$ 電子をもつ原子番号 90 の Th から 103 の Lr までをアクチノイド元素という。

図 1.1 にセリウム原子の電子軌道の動径方向の存在確率を示す。このように、セリウム原子が $(5d)(6s)$ を伝導電子として放出した状態においても、閉殻である $4f$ 電子の軌道が、閉殻である $(5s)(5p)$ の内側に位置している。

この閉殻の中にある (比較的) 局在した $4f$ 電子と伝導電子との協調的あるいは対立的な交換相互作用により、電子の重さが自由電子のものに比べて重くなっているかのような振る舞い (大きいものでは 1000 倍程度) や、磁氣的秩序、非 BCS 超伝導、金属絶縁体転移など多彩な物性を示すことになる。

加えて、周期番号の大きい、重い原子核のつくるポテンシャル中において $1s$ 電子は内核に位置しているため、その電子の軌道半径が小さく電子速度が速くなる。その速度はセリウム原子核の場合、光速の 42% にのぼり、相対論的效果によって $1s$ 電子の質量が 19% 増す。その結果、その外側の軌道に対する原子核ポテンシャルが遮蔽され、 f 電子の軌道も水素様モデルのものより外側へ押し出される。(図 1.1 の実線)

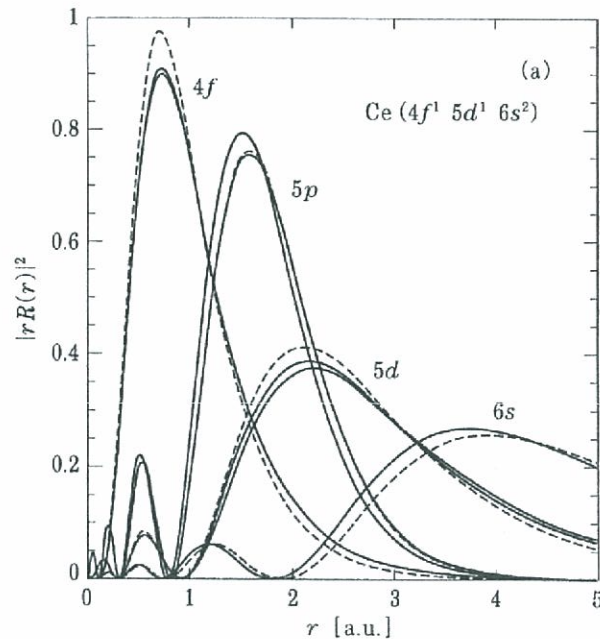


図 1.1 セリウム原子の電子軌道の動径方向の存在確率 (破線)。セリウム原子が $(5d)(6s)$ 電子を放出した Ce^{3+} の状態においても、 $4f$ 軌道が $5s \cdot 5p$ よりも内側に位置している。実線は電子速度の相対論的效果を受けた $1s$ 軌道 (セリウムの場合、光速の 42%) のポテンシャル遮蔽を考慮したもの。[1]

f 電子が引き起こす物性 近藤一重項

ここでは f 電子と伝導電子の間での相互作用によって生じる、基底状態や $c-f$ 間の相互作用について述べる。

磁性不純物のもつ上 (下) 向きのスピンは、伝導する電子全体としての下 (上) 向きの

スピンの打ち消されるような基底状態の方が安定であることが芳田らによって示されている。

この芳田らの磁性不純物と集団の伝導電子が作る一重項は次のように導かれる。フェルミレベルに位置している伝導電子の波動関数の真空準位を $|F.S. \rangle$ と書くと局在スピンの状態に応じて、(これをフェルミ面上に余分に付け加えた集団の電子に背負わせることで) 次のように書ける。

$$\begin{aligned} \phi = & f_{\uparrow}^{\dagger} \left(\sum_k \Gamma_{k\downarrow} c_{k\downarrow}^{\dagger} \right) |F.S. \rangle \\ & + f_{\downarrow}^{\dagger} \left(\sum_k \Gamma_{k\uparrow} c_{k\uparrow}^{\dagger} \right) |F.S. \rangle \end{aligned} \quad (1.2. 1)$$

ここで、スピン込みの電子の入れ替えに対して $\Gamma_{k\uparrow} = \Gamma_{k\downarrow}$ の時には全スピンの三重項を、 $\Gamma_{k\uparrow} = -\Gamma_{k\downarrow}$ の時には全スピンの一重項となる。^{*1}

この場合、量子力学で言う安定状態 (基底状態) は以下のようにして求められる。波動関数 (試行関数) で (有効) ハミルトニアンを挟み、エネルギー固有値の式を導出し、通常の変分法によってその最小値を決める。このときのエネルギー固有値を色々な波動関数 (試行関数) でもとめ、より低い値をとるものが安定状態 (基底状態) である。[4] この芳田らの検証の結果、近藤一重項状態がより安定であることが示された。

この近藤一重項状態では、 f 電子のスピンは見かけ上 (測定上) は伝導電子に遮蔽されているため、直接的には観測されない。

そしてこの時、局在スピンによる伝導電子の散乱が (磁性不純物) 近藤効果であり、より低温域で、その散乱される伝導電子を媒介として、隣り合う f 電子が反強磁性秩序に至るのが RKKY 相互作用の効果である。図.1.3 に、式.1.2. 1 での近藤一重項状態での概念図を示す。

図 1.2 近藤一重項状態について、式.1.2. 1 を概念図として表したもの。 f 電子のスピン (青矢印) を伝導電子 (赤矢印) の作る正味のスピンの遮蔽している。

^{*1} これは水素分子に対するモデルでのハイトラーロンドン (HL) 近似の式に相当しているが、HL の場合は電子の座標の入れ替えであるので、この場合と一重項・三重項の土が逆になっている。

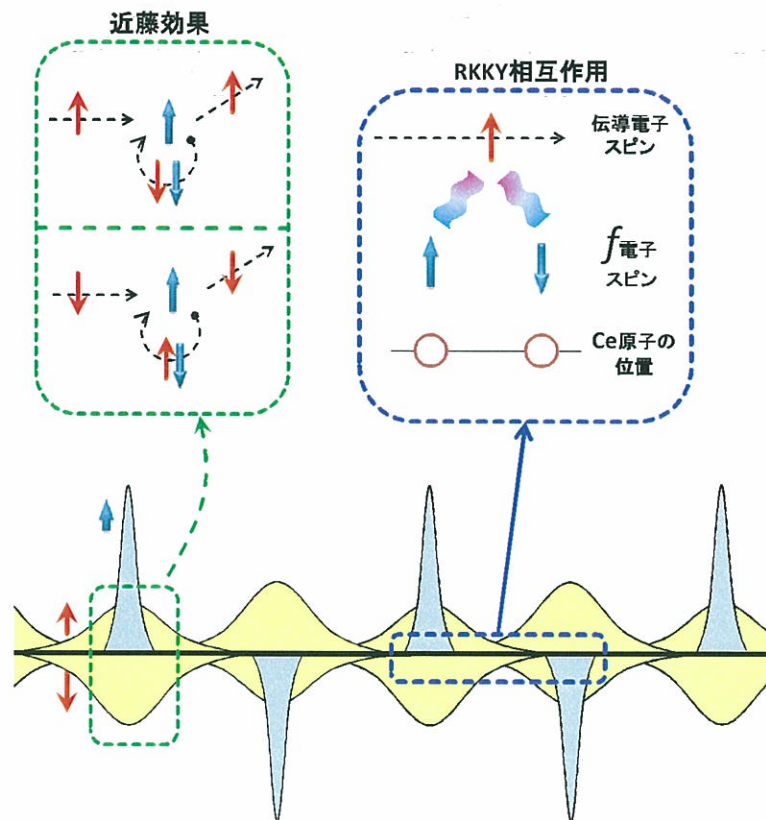


図 1.3 近藤一重項状態で起きている現象。左挿絵が近藤 (散乱) 効果・右挿絵が RKKY 相互作用。下段は一般的な重い電子系金属のうち、特に反強磁性秩序を示すものについての $\uparrow\downarrow$ スピンの空間電荷分布にあたる。(図は一次元的な並びについて描いている。)

近藤効果・近藤温度

金属の電気抵抗は、温度の低下に伴い電子散乱が減るため、その電気抵抗率は単調に低下する。これに反して、非磁性金属に微量の磁性元素を混ぜた時には、低温で電気抵抗が極小を示す現象が発見されその輸送現象に興味を持たれた。これが近藤効果発見の端緒である。

これは近藤によって 1964 年に磁性体スピンの存在を加味した模型によって

$$\rho(T) = \rho_0(1 + 2J\rho_c \log \frac{D}{T}) \quad (1.2. 2)$$

と導かれた。ここで J は局在電子と伝導電子の交換相互作用、 D はフェルミ準位近傍で伝導に寄与するバンドの幅である。この低温で起こる散乱は図.1.4 のように理解される。

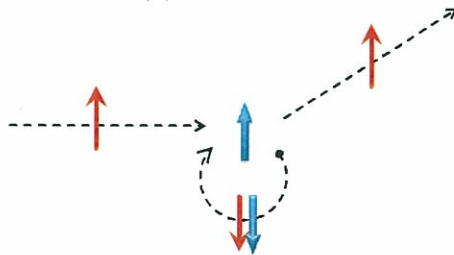


図 1.4 近藤効果においておこるスピン反転散乱。

この定数項を落として、温度依存性のみを示したのが、後述の Doniach の相図 (図.1.7) に用いられる次の比例式である。

$$T_K \propto \exp\left(-\frac{1}{J \cdot D(E_F)}\right) \quad (1.2. 3)$$

注目する点としては、この式では低温で電気抵抗率は発散し、重い電子系物質群で見られるような電気抵抗の極大は記述出来ない点である。そして電気抵抗率 $\rho(T)$ において $\rho(T) \sim -\log T$ で発散していく中腹がちょうど近藤温度 T_K に相当している。 f 電子を持つ元素が不純物として含まれた金属における (不純物) 近藤効果においては、近藤温度 T_K 以下では近藤一重項が形成され、局在電子のスピンが良く遮蔽されている状態である。

高濃度近藤問題

近藤一重項とともに語られるのがノジュールの電子の使い切り問題である。

金属中の希薄な不純物は、近藤温度以下で伝導電子によって磁氣的に遮蔽され、近藤一重項状態を形成する。遮蔽はフェルミエネルギー近傍の $k_B T_K$ 程度の幅の中の電子 (\sim 伝導電子) によって行われるので、遮蔽する電子の数は $N\rho_c(0)T_K$ 程度である。ここで $\rho_c(0)$ はフェルミ面上での伝導電子の状態密度 (格子点当たり)、 N は格子点の数である。重い電子系などの希土類化合物では、すべての単位胞に少なくとも 1 個以上の磁性イオンが置かれているので、そのすべてが近藤一重項状態を組むには $N_{screen} \sim N^2 \rho I_K$ の伝導電子が必要になる。この遮蔽に必要な伝導電子数が、実際の伝導電子の総数を超過する場合、伝導電子の数が足りなくなり、 f 電子のスピンを遮蔽仕切れなくなる。これを高濃度近藤系におけるノジュールの Exhaustion 問題という。

RKKY 相互作用

Ruderman と Kittel が金属中の局在スピン同士に働く相互作用について論じ [3], この相互作用を協調現象として発現する磁性について糟谷・芳田らが展開したため, RKKY 相互作用と呼ばれている。この伝導 (c) 電子を介した相互作用によって重い電子系物質の”局在”側の f 電子同士は (多くの場合) 反強磁性秩序をなす。(図.1.6)

この有効相互作用 (スピン間の相互作用) を記述する有効ハミルトニアンと交換相互作用は,

$$H_{\text{RKKY}} = - \sum_{i>j} J_{\text{RKKY}}(|R_i - R_j|) S_i \cdot S_j$$

$$J_{\text{RKKY}}(r) \propto D(E_F) J^2 \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (1.2.4)$$

と記述される。ここで, k_F は波数空間における原点からフェルミ面までの距離 (フェルミ波数) である。想定している局在スピン間の距離によって, 反強磁性的 ($J_{\text{RKKY}} < 0$) か強磁性的 ($J_{\text{RKKY}} > 0$) かが決まる (図.1.5)。

この相互作用は, f 電子系物質群においては反強磁性的になることが多く, この特性温度は

$$T_{\text{RKKY}} \propto J^2 D(E_F) \quad (1.2.5)$$

とされている。

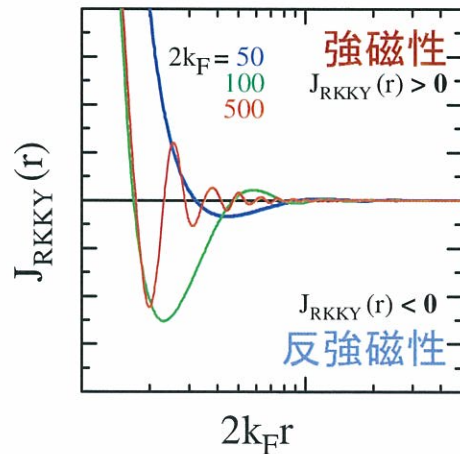


図 1.5 RKKY 相互作用の交換相互作用項 J_{RKKY} の形。振動関数であり反強磁性 ($J_{\text{RKKY}} < 0$)・強磁性 ($J_{\text{RKKY}} > 0$) に対応している。あるフェルミ波数の値について, その 2・10 倍のときの関数 J_{RKKY} の動きを示している。

物理圧力による反強磁性秩序の喪失は, 格子定数の変化による, この J_{RKKY} の正負の入れ替わりが強く関わっていると思われる。そうすると, 量子臨界点を越えた先では, f 電子の強磁性的な秩序が現れると予想され, フェルミ液体の振る舞いと関連性や, 少ないながら存在する強磁性秩序を示す重い電子系物質との関連性が予想される。

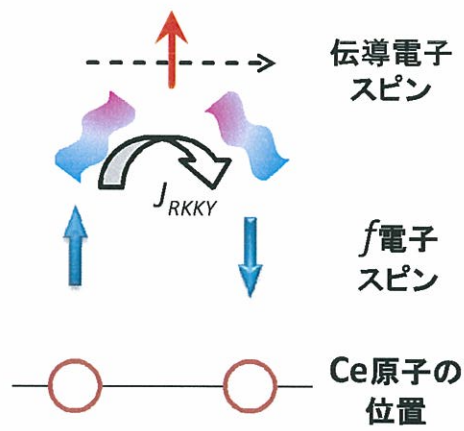


図 1.6 RKKY 相互作用の概念図。伝導電子を介して、隣り合うサイトの f 電子同士が (多くの場合) 反強磁性秩序を形成する。強磁性・反強磁性は J_{RKKY} の符号による。

1.2.1 近藤効果と RKKY 相互作用の共存

伝導電子と f 電子の相互作用として、近藤効果と RKKY 相互作用がある事を見てきた。それぞれの特性温度の温度依存性を振り返ると、近藤効果は f 電子のスピンモーメントを集団の伝導電子のスピンで打ち消すように、そして RKKY 相互作用は伝導電子を媒介にして f 電子のスピンモーメントの向きを（多くの場合反強磁性的に）そろえるように働く。

これは伝導電子と f 電子間の電子相関の強さを表す交換相関項 J_{cf} の大小に対して次のような特性温度としてあらわされている。

$$T_K \propto \exp\left\{-\frac{1}{J_{cf}D(E_F)}\right\} \quad (1.2.6)$$

$$T_{\text{RKKY}} \propto J_{cf}^2 D(E_F) \quad (1.2.7)$$

これらの特性温度 T_K , T_{RKKY} は、電気抵抗の磁気散乱成分や磁気モーメントなど様々な重い電子系物質の物性に共通して現れる相似的な特徴について、そのスケールの基準となる指標である。例えば電気抵抗の最大値などが近藤温度とスケールしており、混成強度と対応していると考えられている。

各サイトに局在した1つの $4f$ 電子の持つスピンは、遍歴する伝導電子の集団によって生み出される正味1つ分のスピンによって遮蔽され打ち消される。その結果として f 電子同士は互いに磁気的な秩序を示さずに、常磁性秩序をなそうとする（近藤遮蔽）。一方で二つの $4f$ 電子が、伝導電子を媒介として相互作用する場合、 $4f$ 電子同士は（多くの場合反強磁性的な）磁気秩序を成そうとする（RKKY 相互作用）。

この伝導電子と f 電子の間の二種類の相互作用の大小は $4f$ 電子の局在性・遍歴性を特徴づける。

1.2.2 Doniach の相図

この近藤温度と RKKY 相互作用の特性温度のどちらが高いか（支配的であるか）によって、基底状態が決定されているという考え方が Doniach[5] によって示され、今では一般的に受け入れられている基本概念である。Doniach の相図を、図.1.7 に示す。

f 電子の向きをそろえようとする RKKY 相互作用の特性温度が、 f 電子の向きを散乱させ遮蔽させようとする近藤効果の特性温度より上回るときに、 f 電子の向きが反強磁性秩序に並ぶという考え方である。そして、結晶構造、格子定数などによって物質ごとに異なる交換相互作用 J_{cf} を持つため、各物質はこの相図状の横軸状に位置しているとされる。

重い電子系物質群の基底状態は、大きくはその磁気秩序によって区別されており、反強磁性秩序をとるものについては f 電子が比較的局在しているとされ、秩序温度である Néel 温度から相図上の位置が決定されている。低温下においても磁気秩序をもたない物質については、“重い電子系”として区別され、 f 電子が比較的遍歴しているとされ、これは、電気抵抗などで現れる近藤効果のスケールで決定されている。

この相図は実験においても観測されている。ここで、 J_{cf} のコントロールの例として、

電気抵抗率の相図を YbRh_2Si_2 (図.1.8), 及び CeRh_2Si_2 (図.1.9) について示す。このような反強磁性秩序などの物理現象のスケールについて, f 電子が1つだけのセリウム系物質と f 電子が13個 (ホールが1個) のイッテルビウム系物質では10倍ほどその温度スケールが異なること, また圧力に対する応答がセリウム系物質では, f 電子がより遍歴的になるのに対して, イッテルビウム系物質ではより局在していくという, 真逆の傾向を示すことが知られている。

これらは外部摂動としての磁場によって電子相関 J_{cf} をコントロールし測定されたものである。これら実験における相図に, Doniach の相図と同形の相図が描かれていることがわかる。

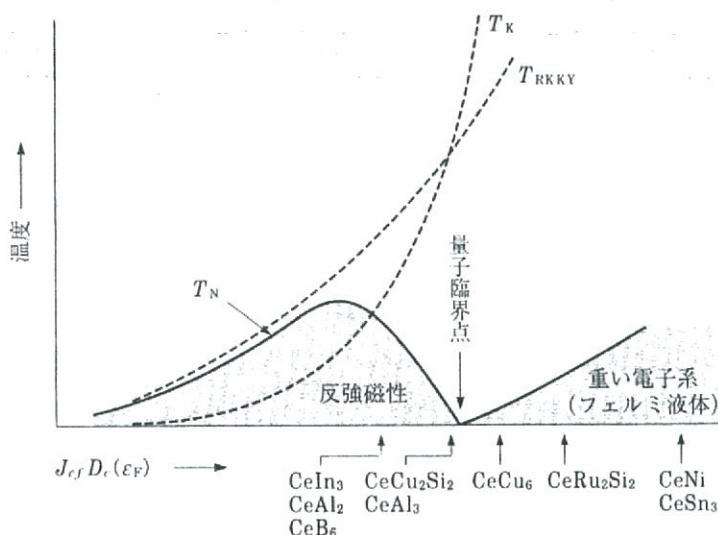


図 1.7 Doniach の相図 [5]

1.2.3 非フェルミ液体・量子臨界点

単純な金属物質における伝導電子は, 電子間相互作用を無視した (よってスピンによる相互作用も考慮しない) 自由電子ガスモデルで記述される。これをフェルミ粒子として, 1つの準位は1つの電子が占有する ($\uparrow\downarrow$ スピンは別途考慮) としてフェルミ統計で記述したものが, 一般的な自由電子ガス (フェルミガス) モデルと呼ばれるものである。

電子間の相互作用を考慮したものをフェルミ”気体”の対比としてフェルミ液体と呼ぶ。このモデルの端緒は, ヘリウム同位体の ^3He の液体状態を記述するために Landau によって提唱された理論である。 ^3He は核スピンをもち, 低温下で ^4He には見られない凝集状態を示す。これは ^3He - ^4He 希釈冷凍機などで既に応用されている。

このスピンをもったフェルミ粒子の低温下での相互作用は, (磁気秩序によってスピン自由度が縛られていない) 電子についても記述することができる。こうして, 電子について記述できるように拡張されたものがフェルミ液体モデルである。

フェルミ液体モデルの最も一般的な特徴は, 通常の純良金属のように, 電気抵抗率の温度依存性に $\rho(T) \propto T^2$ の項を含むことや, 電子比熱の温度依存性において T に比例する

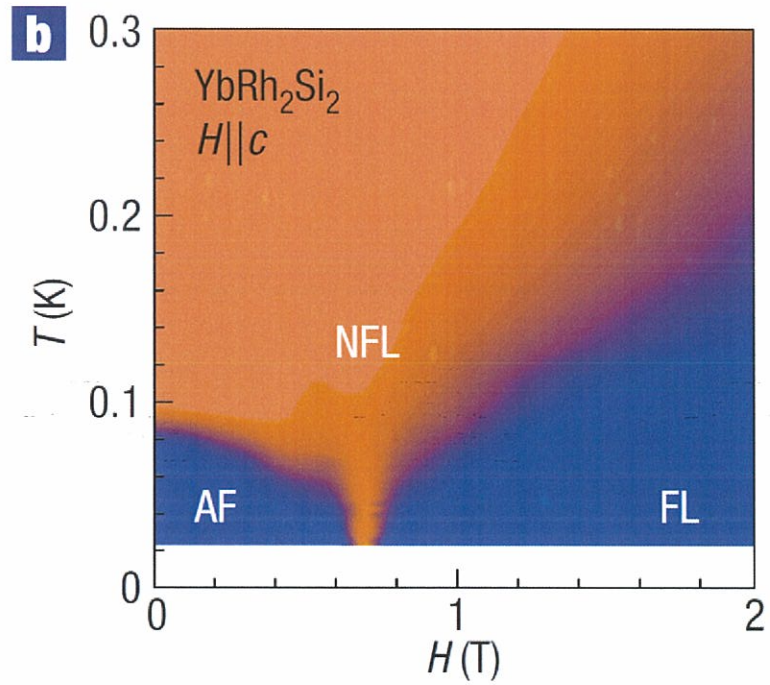


図 1.8 YbRh₂Si₂ の電気抵抗率の温度・磁場依存性。電気抵抗と温度の関係 $\rho(T) \propto T^n$ において、次数 n が 2 に近いフェルミ液体状態であるか (青色)、1 に近い非フェルミ液体状態 (オレンジ色) であるかを相図上に示している。反強磁性秩序相においても電気抵抗は $\rho(T) \propto T^2$ であるため、このプロットに従い青で示されているがフェルミ液体状態とは異なる電子状態である。[6]

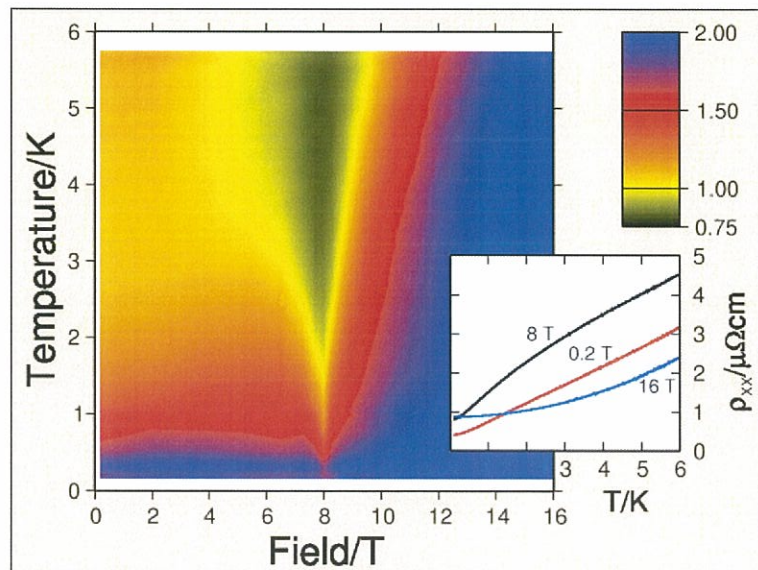


図 1.9 CeRh₂Si₂ の電気抵抗率の磁場依存性。図.1.8 と同様に、温度に対する比例次数でプロットされている。[7] この温度スケールは Yb 系物質のおよそ 10 倍程度である。

項があることである。

実際に、Doniach の相図においても、遍歴側においては電気抵抗率においてフェルミ液体的な振る舞いが観察されている。 $(\rho(T) \propto T^2)$

そして、現在関心を集めているのが、磁気秩序が無くなる境界から、純良金属的なフェルミ液体までの、非フェルミ液体状態、及び反強磁性秩序の壊れる境界線が $T = 0$ K に行きつく量子臨界点の近傍で起こる現象である。

この非フェルミ液体状態では、例えば電気抵抗率の温度依存性が、フェルミ液体的な $\rho(T) \propto T^2$ でなく、 T リニアであるという特異な振る舞いをする。そして量子臨界点近傍では超伝導が観測されるなど、示唆に富む挙動を示している。

これら量子臨界点近傍を記述するシナリオとして、現在提唱されているモデルとしては、スピン密度波 (SDW: Spin Density Wave) や、近藤崩壊モデル (KBD: Kondo Break Down) などがある。[6] 近藤崩壊モデルでは、反強磁性秩序の相内では f 電子が完全に局在しており、近藤効果は完全に消えることになる。これは、磁気秩序の崩壊が、 f 電子の(完全な)局在から非局在への転移と関連して起きている事を暗に示している。一方で、遍歴的な反強磁性秩序を記述するのがスピン密度波モデルである。

これら二つのシナリオの違いは、図.1.10 に示すように相図上において、遍歴・局在を分ける境界がどこに引かれるかという違いで明確化される。[6]

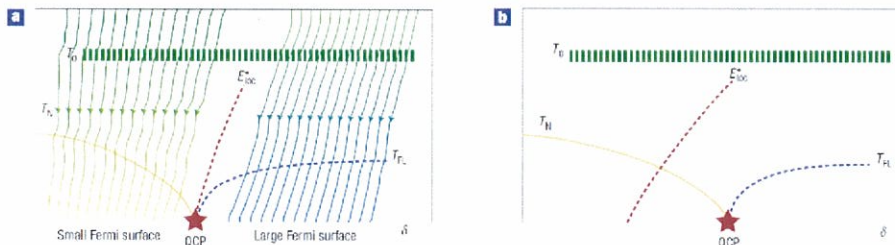


図 1.10 二種類のケースについての量子臨界点の模式図。縦軸が温度 (エネルギースケール) で、横軸がコントロールパラメーター $\delta \propto T_K/T_{RKKY}$ である。 $\delta \rightarrow 0$ で、近藤スクリーニングが崩壊する事による近藤崩壊モデル (a) と、スピン密度波 (b) による量子臨界を示す。 T_N は Néel 温度、 T_{FL} は低温でのフェルミ液体状態の始まりを示す。 f 電子の局在/遍歴を分ける境界線が E_{loc}^* である。矢印はそれぞれの基底状態へ向かう繰り込み群 (renormalization-group) を示すもので、この時 E_{loc}^* はこれらを分けるラインとして存在している。 T_0 は温度による近藤効果のクロスオーバーを示す。この温度以上では局在 f 電子のモーメントはインコヒーレント、以下ではコヒーレントであり近藤遮蔽が起きているとも書きかえられる。[6]

1.2.4 $c-f$ 混成

重い電子系について、その電子構造を理解するうえで最も単純化されたモデルは、磁性不純物に対するアンダーソン模型の d 電子を f 電子に置き換えて周期的にならべた、周期アンダーソンモデル (Periodic Anderson Model:PAM) である。

$$\hat{\mathcal{H}}_{PAM} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + E_f \sum_{i\sigma} \hat{f}_{i\sigma}^\dagger \hat{f}_{i\sigma} + U \sum_i \hat{f}_{i\uparrow}^\dagger \hat{f}_{i\uparrow} \hat{f}_{i\downarrow}^\dagger \hat{f}_{i\downarrow} + \sum_{i\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}f} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \hat{f}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + V_{\mathbf{k}f}^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{f}_{i\sigma}) \quad (1.2. 8)$$

ここで $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は伝導電子の運動エネルギー、 E_f は f 準位にいる f 電子のもつエネルギー、 U は f 軌道の同じ軌道に電子が来たときに生じるクーロンエネルギー、 $V_{\mathbf{k}}$ は伝導電子と f 電子の混成 (混成強度) を表すエネルギーである。

$c-f$ 混成のバンド描像におけるイメージをつかむため、以下に単純化を施してバンド分散を描いてみる。

バンド分散 (傾き) が大きな伝導電子、分散の傾きが小さい (ここでは簡単のため傾きを 0 としている) f 電子 1 つずつの軌道のみを考えると、クーロン斥力 (U) の項は $\hat{f}_{i\uparrow}^\dagger \hat{f}_{i\uparrow} \hat{f}_{i\downarrow}^\dagger \hat{f}_{i\downarrow}$ が 0 となり、式(1.2. 8) は以下のように単純化される。

$$\hat{\mathcal{H}}_{c-f} = \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} + \epsilon_f \hat{f}^\dagger \hat{f} + V_{\mathbf{k}f} \hat{f}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{k}f}^* \hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{f} \quad (1.2. 9)$$

この時のエネルギー固有値は次式となる。

$$\epsilon^{(\pm)} = -\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_f \pm \sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_f)^2 + 4|V_{\mathbf{k}f}|^2}}{2} \quad (1.2. 10)$$

この混成による新たなバンドの形成を模式的に示したものが図.1.11 である。

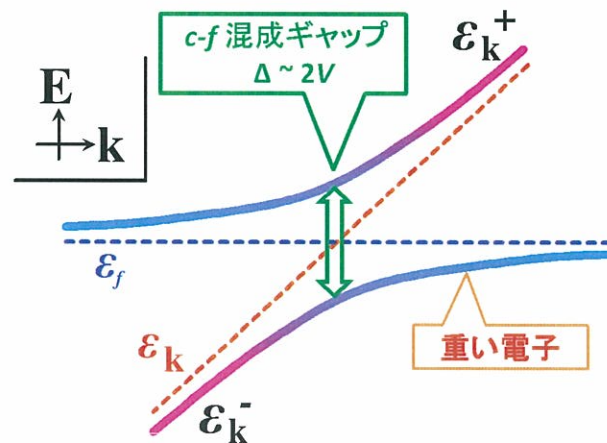


図 1.11 周期アンダーソンモデルで予想される、バンド構造の混成の様子。破線は $c-f$ 混成をする前の、伝導電子 $\epsilon(\mathbf{k})$ (赤線) と局在電子 ϵ_f (青線) を示す。

$c-f$ 混成が起きる、すなわち有限の V のとき伝導電子と局在した f 電子の軌道は新たな二つのバンドを形成する。このバンド間のエネルギーギャップを $c-f$ 混成ギャップ

と呼ぶ。混成強度をさらに強くするとこの $c-f$ 混成ギャップは開いていく傾向にある。フェルミエネルギーが、このフラットなバンドより上にあり、 f 軌道に電子が入る場合においては多体的な効果が発生し現実の重い電子系を成すと考えられている。[1]

このモデルから、 $c-f$ 混成強度を強めることで混成ギャップが開いていく様子を実感的につかむことができる。しかし、 ϵ_f や行列要素 $V_{\mathbf{k}f}$ の \mathbf{k} 依存性を考慮していない点でこのモデル化は単純化しすぎている。例えば f の分散がない場合では半導体にはなりえず、近藤半導体の存在自体と矛盾する。実際は f 軌道自身が \mathbf{k} 依存性 (バンド分散) を持っており、その大きさはおよそ $c-f$ 混成ギャップと同程度である。[2]

1.2.5 重い電子系の光学応答

この $c-f$ 混成によるバンド構造に対応した光学伝導度は、物質置換による $\text{YbIn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cu}_4$ の光学伝導度に対して Hancock ら [12] によって適用され、そこでは以下のように説明されている。(図.1.12)

『 $c-f$ 混成によって生じたバンド構造において、フェルミ準位が e^- を少しかすめるようなエネルギーに対応している場合を考える。(図.1.12 中左図) バンド内で金属的な遷移(バンド内遷移)を表す、赤で示した Drude 成分と、ある占有バンドから別の非占有バンドへの遷移として、閾(しきい)値を持ってあるエネルギー以上から現れる青で示した Lorentz 成分(バンド間遷移)が考えられる。これら Drude 成分と Lorentz 成分の和としての光学伝導度では、 $c-f$ 混成ギャップに対応するエネルギー領域で肩構造を持つと予想される。』

この方法によって、光学伝導度における中赤外領域のピークについてフィッティングを行いこれを $c-f$ 混成ギャップと関連付けて議論をしている。

しかし一方で、そもそも置換によって周期性を乱した試料について、周期性から導かれたバンド理論を適用することについて疑問が残る。バンド理論においては、不純物を混ぜない限りは、各バンドの占有数は 0(非占有), 1(電子一つ), 2(上下スピんで電子二つ)のいずれかでなければならず、 E_- の端にフェルミエネルギーがわずかに掛かるという状況はおこりえないとの指摘もある。[2] このため置換系でない、単結晶試料についても起きている重い電子の応答を説明できない。

また、これは 1 次元の波数空間に対してなされたものであることに注意が必要である。本来、波数空間は光電子などで観測されているように 3 次元的に広がっている。詳しくは後述するが、この波数空間の次元性・温度依存性について、周期アンダーソンモデルで想定されたバンド構造としての $c-f$ 混成ギャップ間の遷移は、次元によってはもはやピーク状をなさなくなる。

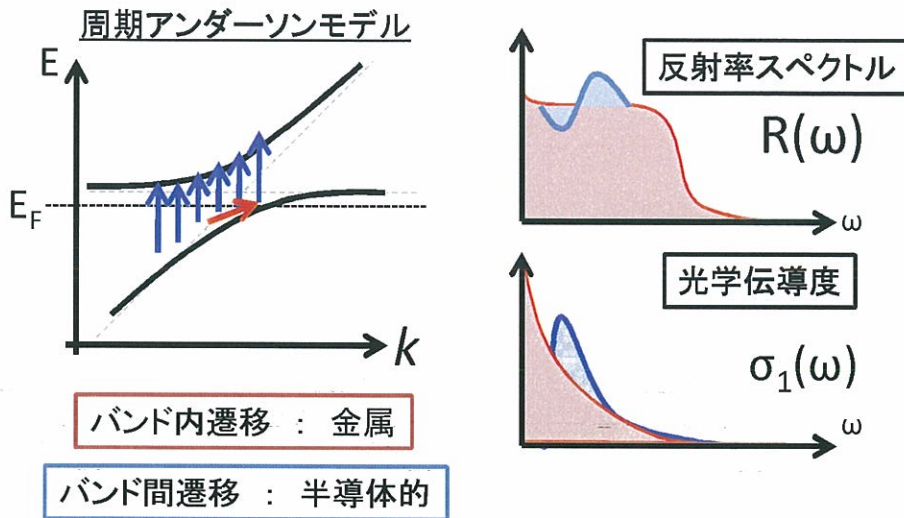


図 1.12 Hancock ら [12] の考え方に準拠した、より一般的な $c-f$ 混成に対する光学応答の概念図。1 次元の波数空間における $c-f$ 混成のバンド構造 (図中左) から予想される光学スペクトル (図中右)。

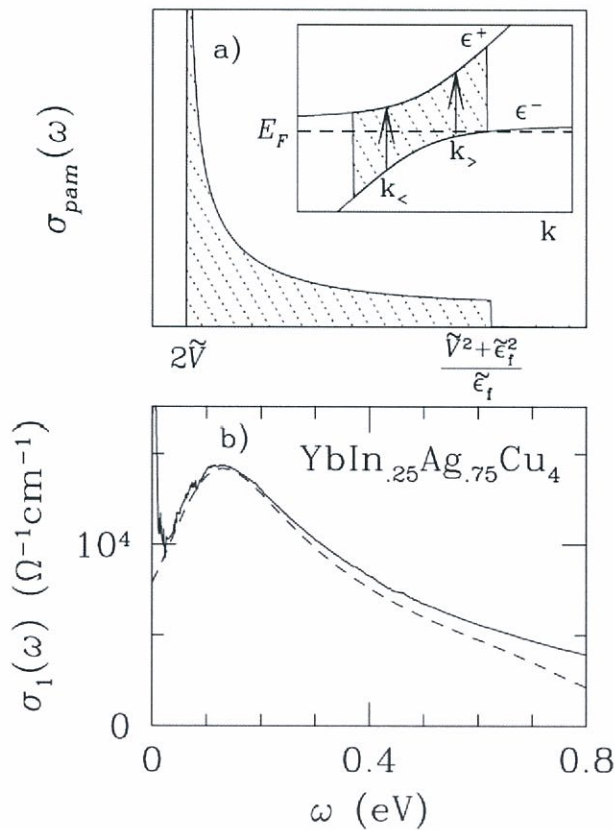


図 1.13 (a) 1 次元の波数空間における $c-f$ 混成のバンド構造から予想される光学スペクトル。(b) 実際に Hancock らが行ったフィッティング結果の例。計算結果に対して適宜ブロードニングを施している。[12]

1.3 格子定数による基底状態の操作：化学圧力 物理圧力

量子臨界点での電子構造を調べるためには、この $c-f$ 混成強度をあるパラメーターによってコントロールし、基底状態が局在から遍歴に至る状態を作り出して、これを系統的に調べることが重要である。

$c-f$ 混成を変化させる方法として、格子定数を縮め $c-f$ 電子間の交換相互作用 J_{cf} を通して、基底状態をコントロールする方法がある。

一つは、イオン半径の異なる元素を置換していくことで格子定数を変える化学圧力、もう一つは、物理的に直接、数ギガパスカル程度^{*2}の圧力を印加することによって格子定数を変える物理圧力と呼ばれる方法がある。

これら格子定数によって基底状態をコントロールする手法にくわえ、図.1.8, 図.1.9 に示したように、磁場によっても基底状態のコントロールすることもできる。

現在では、量子臨界点近傍へアプローチするために、これら化学圧力・物理圧力の2つの手法が、実験手法からくる制約など、場合に依って相補的に用いられている。

1.3.1 化学圧力

物質置換によって、Doniach の相図を再現できるのが化学圧力と呼ばれる手法である。特徴としては、次に述べる物理圧力に比べて、特別な操作をすることなくそのまま測定をすることができるため、多くの実験手法に適用できる。その一方で不純物などが混ざりやすく、低温測定での影響が懸念されることや、単結晶を得ることが難しいことが挙げられる。

例えば、無摂動状態において量子臨界点近傍に位置している CeCu_6 において、Cu のサイトに Au を置換すると、反強磁性秩序相が発現するという報告がある。(図.1.14) これはドーブ量によって、ネール温度が上昇している事からも Doniach の相図においての交換相互作用 J_{cf} (横軸方向) の操作であると考えられている。

^{*2} 1.0 GPa \sim 1.0×10^4 気圧

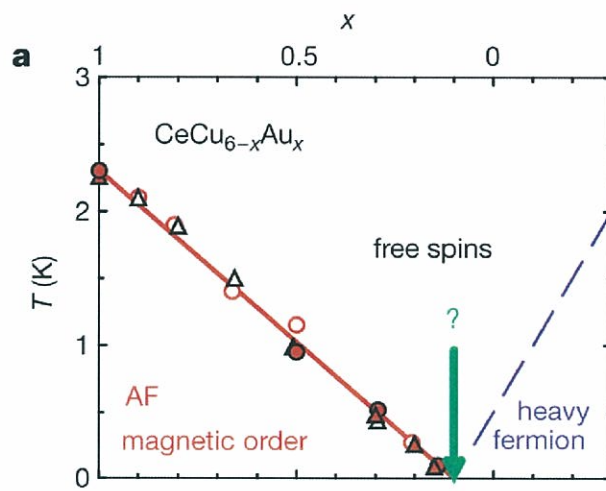


図 1.14 CeCu_6 において、Cu のサイトに Au を置換すると、反強磁性秩序相が発現する。[8]

1.3.2 物理圧力

外部から圧力を印加することで格子定数を縮め、交換相互作用 J_{cf} をコントロールするのが物理圧力である。

特徴としては、等方的に圧力を加えるために、試料を微小なものとし、圧力セルによって試料をもれなく覆う必要がある。その一方で試料として単結晶を用いることができ、不純物による影響は除外されることや、実験環境を保ったまま、試料を入れ替えることなく、注目する物理現象を直接コントロールすることができるというメリットがある。

また、この手法では Ce 系物質については J_{cf} を増大させる傾向であり、Doniach の相図 (図.1.7) で示される基底状態について右方向へ動く変化と考えられている。一方で Yb 系物質では J_{cf} を減少させる傾向であることが知られている。

例として CePd_2Si_2 の圧力下での電気抵抗率の測定から得られた相図を図.1.15 に示す。

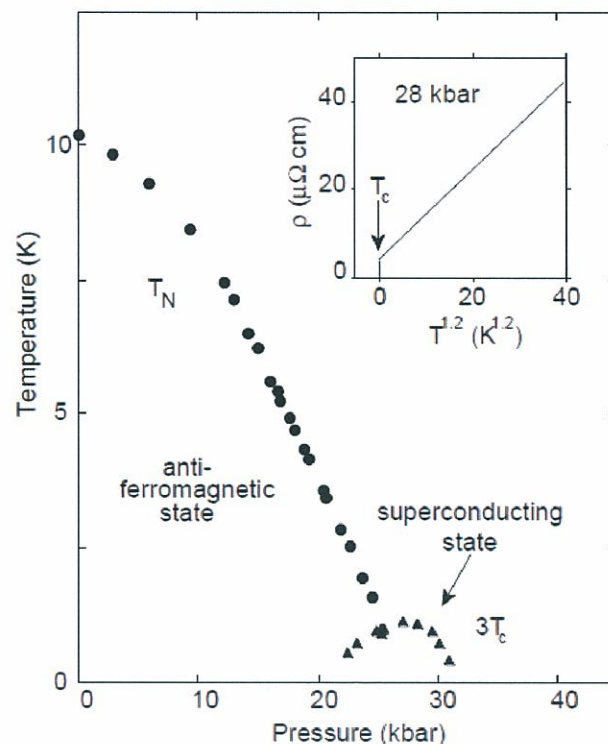


図 1.15 CePd_2Si_2 において、圧力印加によって反強磁性転移温度 T_N が抑制されている。また量子臨界点においては非 BCS 超伝導相が観測されている。[9] (横軸単位: 10 kbar \sim 1 GPa)

1.3.3 化学圧力と物理圧力の再現性

これら二つの手法は、置換比率あるいは圧力に対する変化が、Doniachの相図によって良く説明できるために混成強度をコントロール出来ているとされている。光学測定において、化学圧力と物理圧力の比較を行った Sacchetti らによる報告 [10] を次に示す。試料は

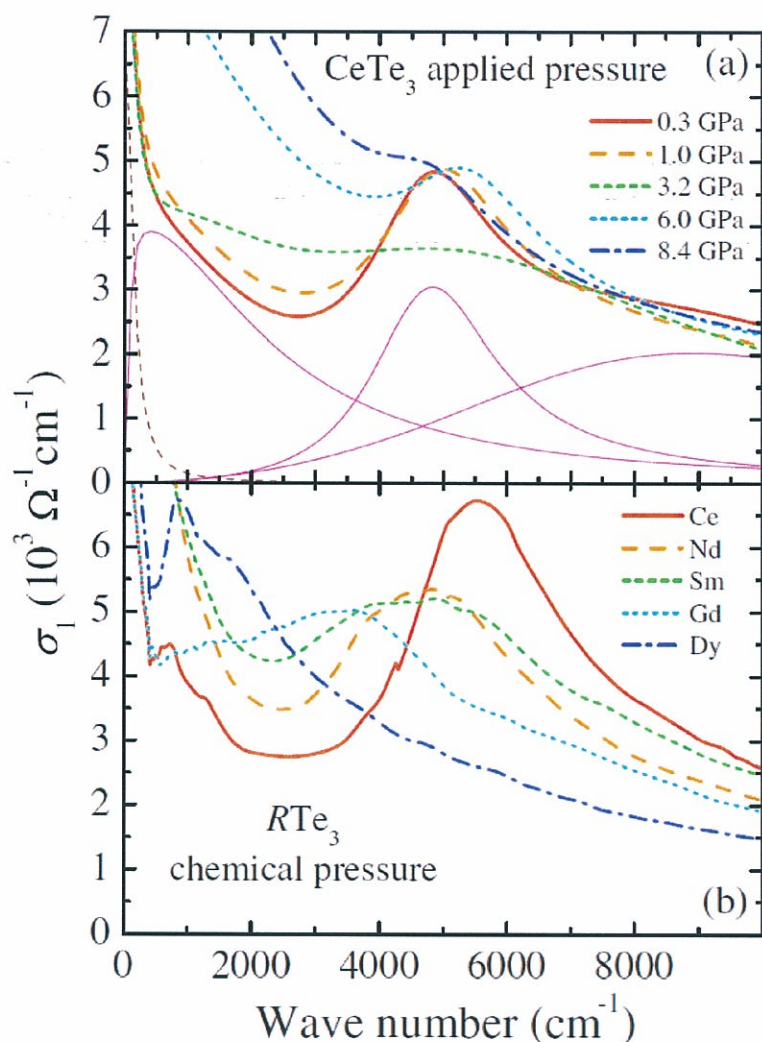


図 1.16 CeTe_3 の光学伝導度の圧力依存性 (a) と、物質置換 (RTe_3 : $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) の光学伝導度 (b) の比較。(a) ダイヤモンドアンビルセルを用いて得られた反射率スペクトルについて、補正を施し Drude-Lorentz フィットングによって導出。[10](b) 常圧下での反射率スペクトルに対して Kramers-Kronig 解析によって得られた光学伝導度。[11]

低温下において電荷密度波を形成し、光学スペクトルにおいてはこの CDW ギャップに対応するエネルギー領域に、対応する構造 (図.1.16 中、 3000cm^{-1} 近傍のへこみ) が現れるものである。このギャップは、圧力の印加 [10] 及び物質置換 [11] によって操作することができ、ギャップの減少と伝導性の復活 (金属絶縁体転移) として現れる。この報告 [10] の中ではこれら化学圧力と物理圧力は定量的に同じ傾向であると結論付けられている。

しかし、ARPESにおいてCDWギャップは $\Delta E = 200 \sim 400$ meV ($\hbar\omega = 1600 - 3200$ cm⁻¹)と見積もられているが、図.1.16の光学伝導度で対応するギャップを形成している中赤外領域のピーク構造に注目し、圧力・置換に対する変化を追ってみると、置換(図.1.16(b))においてはピーク位置が低波数側へシフトしていくように見えるのに対して、圧力下での実験(図.1.16(a))においてはピーク位置はそのままに金属化によるDrude構造に埋もれていくようにも見える。

この報告[10]の中でSacchettiらは、高圧測定において反射率スペクトルのフィッティングにより得られた光学伝導度の3成分([10](a)中ピンク色の線)についてその面積の積分の和(=係る有効電子数)を指標として、物理圧力と化学圧力において同じ傾向であると結論付けている。しかし、この指標では絶縁体から金属へと転移する物質なら何であれ同じ物理現象であると結論されてしまう。また、中赤外領域のピークは物理圧力・化学圧力について、異なる変化を示しているように見える。定性的にみて、金属化する、反強磁性秩序をしめすからと言って、必ずしも化学圧力と物理圧力が同じ物理現象を再現できているとは考えにくく、これらは分けて考察する必要があると思われる。

1.3.4 実験的アプローチとしての摂動 圧力 磁場

上述のように、元素置換により結晶構造を保ったまま格子定数を変える方法(化学圧力)と、外部から試料に圧力を加えて格子定数を変える方法(物理圧力)があること(図.1.16)、また別のアプローチとして磁場による基底状態のコントロールも可能であることを見てきた。(図.1.8, 1.9)化学圧力は短所としては元素置換の比率毎に試料を変えなければならず、不均一性の効果を考慮する必要があるが、長所として、測定手法に制限がない。

一方、物理圧力及び磁場によるコントロールは、実験環境を保ったままその場で同一の試料について $c-f$ 混成強度のみをコントロールできるという長所がある。このため試料としては同一の単結晶を用いることができ、物理現象の変化のみが現れることになる。しかし、短所としては、物理圧力については高圧発生装置の特性上、測定手法に制限があり、また試料空間がサブミリオーダーに制限されること、磁場印加については、磁場による基底状態の変化や、より多くの試料について行うには現在の得られる磁場強度が弱いことなどがある。

これまで、電子構造を直接観測する手法の1つである光学伝導度スペクトルの測定は、化学圧力によって物質をコントロールしたものが主流であり、電子構造変化の解釈を難しくしていた。そこで本研究では、物理圧力によって $c-f$ 混成強度をコントロールし、量子臨界点近傍の電子構造変化をあきらかにすることを目的として研究を行った。

1.3.5 本研究の目的

本研究では希土類化合物において現れる低温下の基底状態について、 f 電子の局在・遍歴性に注目し、これに係る $c-f$ 混成強度をコントロールし、このときの量子臨界点近傍での電子構造の変化を観測することを目的とした。

$c-f$ 混成強度のコントロールについては、置換系でない単結晶試料に対して、物理現象の変化のみをその場でコントロールすることができる圧力・磁場による外部摂動を用いた。

試料は、量子臨界点近傍に位置している重い電子系金属のうち、代表的なものとして、基底状態が反強磁性金属であり、加圧によって非磁性状態へ転移する CeIn_3 と、基底状態が量子臨界点の極近傍 (常磁性相側) に位置する YbIr_2Si_2 の二つを採用した。

電子構造について知見の得られる測定手法のうち、圧力及び磁場による摂動方法からの制約を受けないという理由から、赤外テラヘルツ反射率分光法を採用した。

特に高圧下での赤外テラヘルツ領域の測定については、測定光が散乱される等により、現状として実験室系の環境では測定が非常に困難である。このため低温・高圧環境での測定については、測定光として優れた特性を示す放射光を用いることとし、本研究での目的に適う測定環境を作る必要がある。

こうして得られる、低温下での外部摂動による $c-f$ 混成強度のコントロールに対する反射率スペクトルの変化から、電子構造に対応する光学伝導度の変化を得、量子臨界点近傍での電子構造の変化についての知見を得ることが本研究の目的である。

第 1 章 参考文献

- [1] 上田和夫 大貫惇睦: 重い電子系の物理 (裳華房, 物理学選書 23, 1998)
- [2] 佐宗哲郎: 強相関電子系の物理 (日本評論社, 2009)
- [3] M. A. Ruderman and C. Kittel: Phys. Rev. **96** (1954) 99.
- [4] S. Raimès: "*Many-Electron Theory*" (North Holland, Amsterdam and London, 1972) または小出昭一郎: 基礎物理学選書 5B 量子力学 (II) (改訂版) (裳華房, 2005).
- [5] S. Doniach: Physica **91B** (1997) 231 (North-Holland).
- [6] P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich: Nature Physics **4** (2008) 186.
- [7] R. Daou, C. Bergemann, and S. R. Julian: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 026401.
- [8] A. Schröder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, H.v. Lohneysen, E. Bucher, R. Ramazashvili and P. Coleman: Nature **407** (2000) 351.
- [9] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer and G. G. Lonzarich: Nature **394** (1998) 39.
- [10] A. Sacchetti, E. Arcangeletti, A. Perucchi, L. Baldassarre, P. Postorino, S. Lupi, N. Ru, I. R. Fisher, and L. Degiorgi: Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 026401.
- [11] A. Sacchetti, L. Degiorgi, T. Giamarchi, N. Ru, and I. R. Fisher: Phys. Rev. B **74** (2006) 125115.
- [12] J. N. Hancock, Tim McKnew, Z. Schlesinger, John L. Sarrao, and Z. Fisk: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 186405.

第 2 章

実験手法

この章では、本研究で用いた、測定手法としての赤外分光法と、一般的な温度変化に対する測定について、装置の概略、測定手法および原理について述べる。また、本研究で利用した放射光ビームラインの中で、赤外テラヘルツビームラインである BL6B、及び可視・紫外・真空紫外ビームラインである BL7B については放射光ならではの設計思想にも触れる。

2.1 温度依存反射スペクトル分光法

測定結果の解析方法の制約から、理想的には全エネルギー領域についての反射スペクトルを得る必要がある。実際には光源の領域や、ビームスプリッター・光学窓などの吸収制約を受けるため領域を分けて測定がおこなわれることになる。一般的には各領域での反射スペクトル領域を重複させ、定数倍によって絶対値をすり合わせて解析していくことになる。本研究では、テラヘルツから真空紫外領域までの 4 桁に渡る広いエネルギー領域（およそ 3meV~30eV）での反射スペクトルは、分子科学研究所・木村グループ所有の実験室装置と極端紫外光研究施設（UVSOR-II）のビームライン 7B で測定した。

また温度による変化は、バンド構造のフェルミレベル近傍、即ち反射スペクトルの低エネルギー側に現れることから、可視領域以上については室温についてのみ測定し、これを温度依存性について測定したテラヘルツ~近赤外領域につなぎ合わせた。

測定装置ごとに、すなわち測定領域ごとに分けて、用いた装置のセットアップ・分光原理について述べる。

2.1.1 赤外領域 (6 meV - 1.5 eV)

赤外領域については、木村グループ所有の日本分光社製マイケルソン型フーリエ変換赤外干渉分光計 FT/IR610 を用いた（マイケルソン型干渉計の原理については後述）。この測定では、光源とビームスプリッターとの組み合わせにより 3 つの領域に分けて測定を行う。その組み合わせを表 2.1 に示す。

この組み合わせで作られる干渉光を分光器外部に導き、真空中で試料位置に集光させ、その反射光を検出器へ集光することで測定を行う。

次に光学系のミラー配置について図.2.1 示す。

光学系は水蒸気や二酸化炭素による吸収 (表.2.2) を避けるために、分光器内部を含めた

光路をロータリーポンプによって数 Pa 程度の真空中に排気されている（図中チャンバー内白色部分）。更に試料部分は、8K 程度まで温度を下げるので、残留ガスの吸着を避けるためにロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて 10^{-7} Pa 程度の高真空中に排気する（図中チャンバー内青色部分）。

分光器からの測定光は放物面鏡で絞られた形で、光学窓を通して測定光学系（高真空槽）へと入る。トロイダルミラーによってサンプル位置へと絞られ、試料位置からの反射光はトロイダルミラーと振り分けミラーによって検出器側へ向かう。ここで高真空槽への測定光の入射窓及び検出器への光の経路は試料槽の真空を破らずに変更可能である。これによって、上述の3領域ごとに金蒸着による補正を施す必要はなく、測定手順が簡略化されている。

この光学系では、試料位置への集光点、すなわち測定スポットは固定されている。サンプルホルダーを上下に（図.2.2 では紙面に対して垂直方向）動かすことで参照試料である Au と測定試料のスペクトルを測定し、それらの割り算により補正前の反射スペクトルを得る。後述の自動測定のために、試料の上下動はパルスモーター（ツジ電子株式会社製 PMCD-05 XZ-02）で制御している。

次に試料位置のサンプルホルダー周りの概略図を図.2.2 に示す。

冷却装置は岩谷瓦斯産業社製の Cryo-mini M310 を用いている。この先に、図.2.2 に示すクライオヘッドを取り付け、熱伝導により試料を冷却する。サンプル・リファレンスの位置には温度制御のためのセラミックヒーターと、Si ダイオードセンサーを用いた温度センサーが取り付けられており、Scientific Instruments 社製の Digital temperature controller 9650 を用いて、GP-IB 通信による $T = 8 \sim 300$ K の温度制御が可能である。

測定試料は、前処理としてラッピングフィルムによる研磨を施す（結晶成長面や、十分に平滑さが保証される MBE 成長薄膜等の場合を除く）。シルバーペーストによって円形

領域	6-80 meV	60 meV - 1 eV	0.26 - 1.5 eV
光源	セラミック光源 (SL)	セラミック光源 (SL)	ハロゲンランプ (HL)
検出器	Si-Bolometer	MCT(HgCdTe)	MCT(HgCdTe)
B.S.	broad band Mylar	Ge/KBr	CaF ₂
光学窓	White Polyethylene	KRS-5	KRS-5

表 2.1 赤外領域での装置設定と光学窓・検出器の組み合わせ

波数 (cm^{-1})	気体	振動型
3756	H ₂ O	OH ₂ 逆対称伸縮
3657		OH ₂ 対称伸縮
1595		HOH 変角
2349	CO ₂	OCO 逆対称伸縮
667		OCO 変角

表 2.2 気体の赤外吸収の波数 [3]

の銅製サンプルホルダーに固定する。このホルダーの測定面側はすり鉢状に加工されており、ホルダー自体の反射が検出器へと導かれなくなっている。また、輻射シールドの測定側の面は、これも試料の測定面と同じ方向を向かないように、 10° 程度（紙面内回転）傾いている。参照試料の金は、赤外領域の反射率が高く（図.2.4）、劣化しにくいいため良く用いられる。平坦な反射面を得るために、カバーガラスに金を蒸着して、試料と同じように円形のサンプルホルダーに取り付けて利用している。

この二つの円形サンプルホルダーをクライオヘッドに取り付ける際には、レーザーポインターによって反射面が同じ方向を向くように取り付けられる。これにより測定効率が最適化される。

加えて、自動測定化に関わるものとして、裏面（試料測定面と反対側）に細長いミラーが取り付けられている（利用方法は後述）。

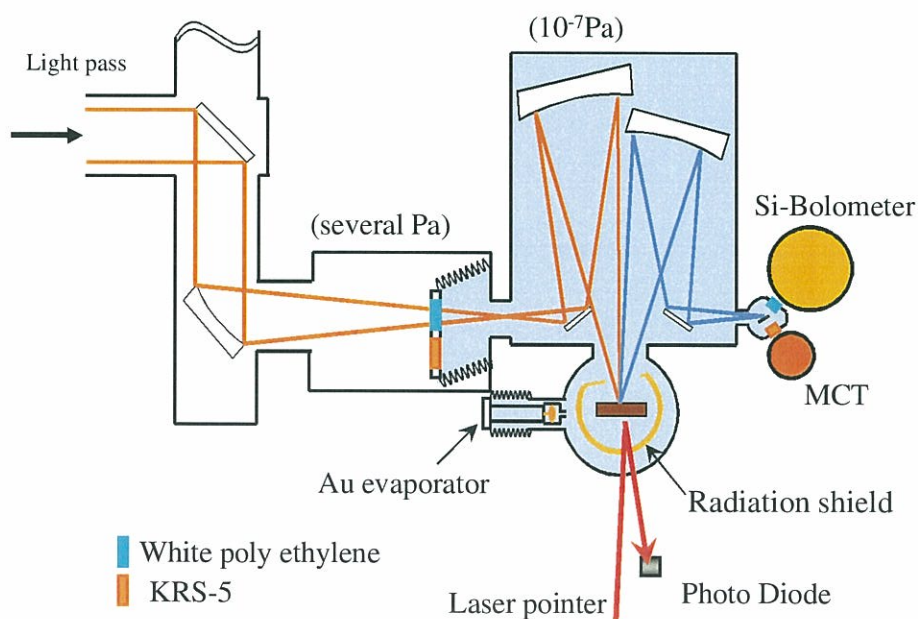


図 2.1 常压下赤外反射スペクトル測定チャンバーの概略図。

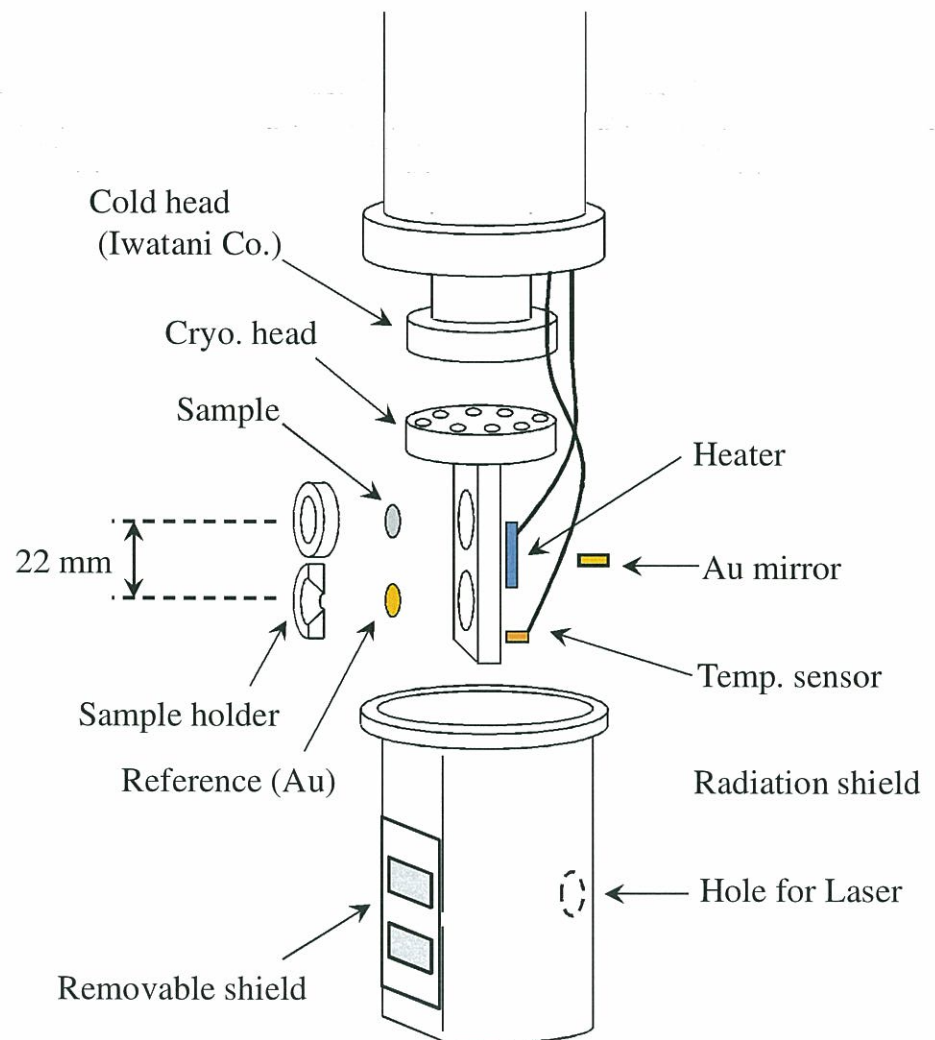


図 2.2 常圧下赤外反射スペクトル測定チャンバー 試料部分概略図。

自動測定プログラム

反射率測定については、高精度な絶対値の決定が不可欠である。特に今回測定した CeIn_3 についていえば、そのテラヘルツ領域の反射スペクトルの温度依存性は室温と最低温で 0.5% の変化であった。この点で実験室光源の長所である光源安定性は重要なカギの一つとなる。これに加えて、測定手法の性質上、金蒸着補正の前後で同じ測定手順を繰り返す必要がある。この時には蒸着前後で測定環境を可能な限り変えない、再現性の高い操作が望まれる。そこでプログラムによる測定の半自動化が望まれる。

以上に述べた測定は全て木村真一准教授により開発された LabVIEW ベースの自動測定プログラムで行っている。[1] 自動化に際して一番大きな問題となるのは、温度変化によるクライオスタットの伸縮を如何に測定プログラムに組み込むかである。今回用いたクライオスタットでは、 $T=8\sim 300\text{K}$ の間で試料位置が $0.7\sim 0.8\text{mm}$ 程度変動する。これは測定温度等によって変動する値であり、このためサンプルの位置を、ステッピングモーターのカウントで決めていては、温度が変化するごとに測定光の焦点から測定試料の位置がずれてしまうことになる。このズレは微少な試料の場合測定効率を著しく下げる原因となりうる。また、最低温到達から測定開始までの時間によっても、クライオスタットのロッド (うで) 部の温度分布の違いからくるズレが生じるため、無視することができない。

これを回避するために、レーザーの反射を利用した位置決定方法を用いている。放射シールドの測定面方向と反対の面に 5mm 程度の穴があり、そこから覗くようにサンプルホルダーの裏に $1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度の横長の金ミラーが貼り付けてある。測定中はここに半導体レーザーをあて、その反射光を 10mm 四方の Si フォトダイオードで受けるように配置する。この状態で z 軸ステッピングモーターを一定間隔 ($500 \text{パルス} = 50 \mu\text{m}$) で動かし、そのときの Si フォトダイオードの電圧値を取得する。ガウス関数でフィットすることによりその中心位置を得、これを試料高さ位置の指標 (Standard Position :SP) とする。この SP と、リファレンスである金が測定位置となるときの値 (Reference Position :RP) を測定前に決定する。この SP と RP の距離はクライオスタットのロッド (約 500mm) に比べ、 11mm 程度と充分短く、温度による伸縮は無視できるとして定数 $|SP - RP|$ とおくことができる。こうして各温度でレーザーの反射により SP が決定し、そしてそこから $|SP - RP|$ だけ下へ動いた点が RP であると決定できる。更にクライオスタットの設計段階で、リファレンスとサンプルの間隔を 22mm としてあり、これも先ほどと同様の理由で、温度によらない定数と考えると、RP から 22mm だけ上に動いた点をサンプル測定位置と決定することができる。

このように温度によって変化するクライオスタットの伸縮という量を、各測定温度で具体的な値 (デジタル値) へと落とし込むことで、自動測定化が可能となる。

プログラムの命令文と測定の流れをまとめたフローチャートを図.2.3 に示す。自動測定プログラムは、テキストベースのコマンドラインによって制御される。測定開始時には、リファレンスの金のシグナル強度が最大となる RP を決定し、そののち半導体レーザーの裏面金の反射配置を調整して、SP を決定し、 $|SP - RP|$ を決定して置く。この値は金蒸着補正の測定を含め、以降同じ値を用いる。ステッピングモーターのバックラッシュに配慮して、およそ作動範囲の中間程度 (11mm) になるように調整している。

測定フローは、最低温から順に、設定温度に到達する ($\text{Set}T = T''\text{K}$) ごとに、温度によ

るクライオスタットの伸縮を評価 (Find SP) し、リファレンスの金と試料の位置で測定を行っている (図.2.3)。光源強度の時間変動や、スキャン中のクライオロード伸縮の影響を最小限に抑えるため、一回のスキャンを5分程度として、各設定温度について、伸縮評価及び試料とリファレンスの金を数回ずつ測定している。

全体の測定時間は検出器の連続使用時間 (Si-Bolometer については 30 ~ 40 時間程度) によって決まる事になる。

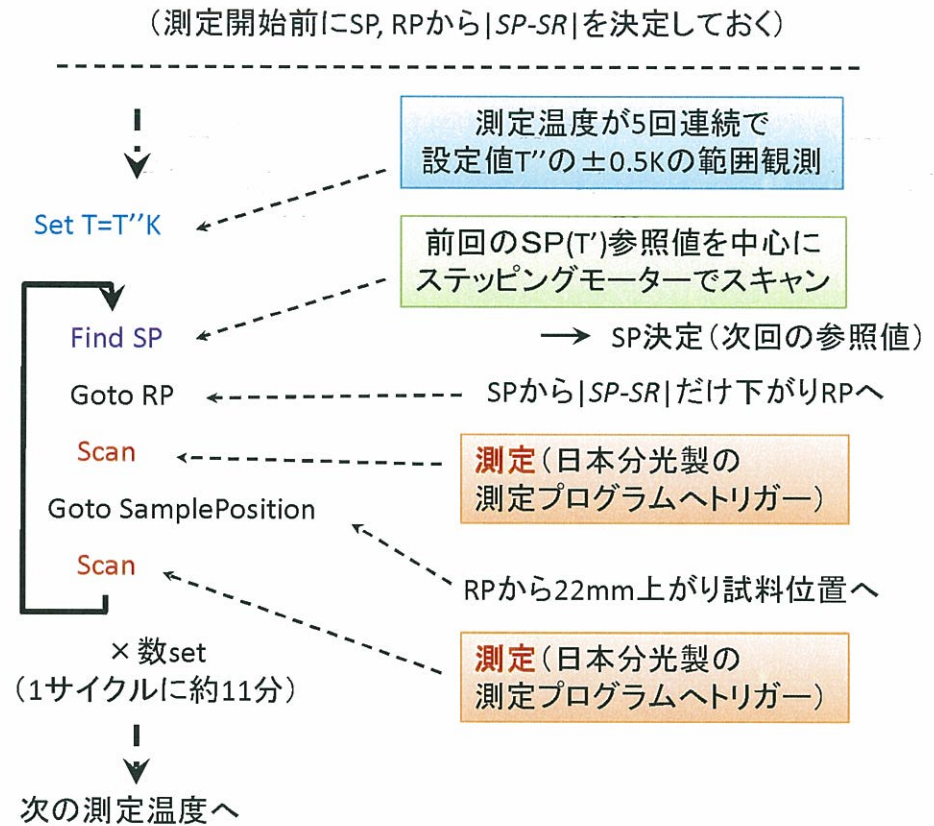


図 2.3 自動測定プログラムの測定フロー。

反射スペクトルの補正

高精度な反射率の絶対値を決定するに当たり、以下の理由により本来の反射スペクトルからずれてしまうことがある。

サンプル表面形状 測定試料の準備として通常は、試料表面を平滑にし測定効率を上げるためにラッピングフィルムで研磨する。しかし厳密に平坦平面を出すことは難しく、緩やかな突型の局面になることが多い。

リファレンス・サンプルのセットアップの違い それぞれの円形サンプルホルダーの向き、測定面の面積が異なっている場合や、自動測定プログラムでは考慮されていない、二点間の距離 (22mm) の温度変化などの影響によってサンプルとリファレンスを厳密に同じ位置・方向に動かすことができない。また、長波長領域では、光軸方向 (前後) のズレが波長程度の時に、スペクトルに大きなうねりを生じる原因となる。

この試料表面形状の影響を考慮するために、Homes[7] らによってその有効性が示され、現在では広く行われるようになった金蒸着による補正を行っている。金の赤外領域での反射率は、金が良い導体であるために、低波数領域ではほぼ 1 とみなせるほどの高い反射率を示す (図.2.4)。上述の反射スペクトルの測定後に試料表面に蒸着して、リファレンスの金との比を得る。これは試料表面の形状の情報を持つ補正関数であり、この補正関数で次式のように割り算をすると、同一形状の表面をもつ試料・リファレンスの比に直すことができ、すなわち表面形状の影響を取り除いた反射スペクトルを得ることができる。

$$\begin{aligned} R(\omega) &= \frac{I_{\text{sample}}(\omega)}{I_{\text{reference}}(\omega)} \bigg/ \frac{I_{\text{evap.sample}}(\omega)}{I_{\text{reference}}(\omega)} \\ &= \frac{I_{\text{sample}}(\omega)}{I_{\text{evap.sample}}(\omega)} \end{aligned} \quad (2.1. 1)$$

ここで、 $I_{\text{sample}}(\omega)$, $I_{\text{reference}}(\omega)$, $I_{\text{evap.sample}}(\omega)$ はそれぞれ、試料、リファレンスの金、試料表面に蒸着された金の反射光の強度スペクトルを示す。実際の実験手順としては、試料の温度変化を測定したのち、室温で試料表面に金を蒸着して再び同じ測定メニューで測定をすることで実験環境を再現し、各温度での補正関数を得る。図.2.5 に補正前後のスペクトルをしめす。特にテラヘルツ領域においては、表面形状や、光学窓、試料とリファレンスの測定位置 (光軸方向など) のずれなどによって、金蒸着補正をする前のスペクトルは補正後のものとは異なっている。金蒸着を施した後の補正関数は、試料の表面形状及び測定位置の情報をもった金のスペクトルであるのでこれ自体の温度依存性は低いと考えられる。よってこの補正関数の温度による違いは、例えばヘリウムフローによって冷却する際の、トランスファーチューブ差し込み口からサンプル位置までのロッドの部分の温度分布やトルクなどによる、測定環境への影響であると考えられる。このような温度に対する影響も補正で取り除くことができる。但し、この蒸着補正が有効であるのは蒸着前後で測定環境を厳密に再現することが大前提である。今回用いた実験装置において、テラヘルツ領域では冷却をヘリウムフローで行っているが、温度制御は自動制御で行っているものの、ヘリウムのフロー量については手で適宜調整していたため、測定結果に生スペクトルのうねりが残ってしまうことがよく起こる。現在は、いわゆる職人芸で高い再現性を出しているが、より一般的な実験手法とするには、この部分についても、フロー量の自動制御

化などが必要であろう。

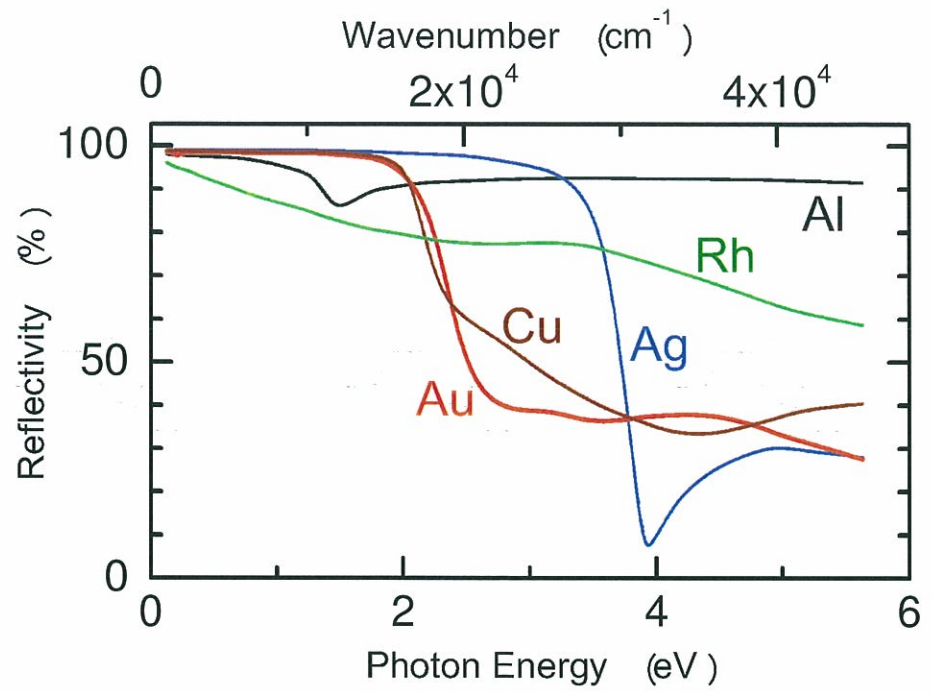


図 2.4 おもな単体金属の反射スペクトル。[3]

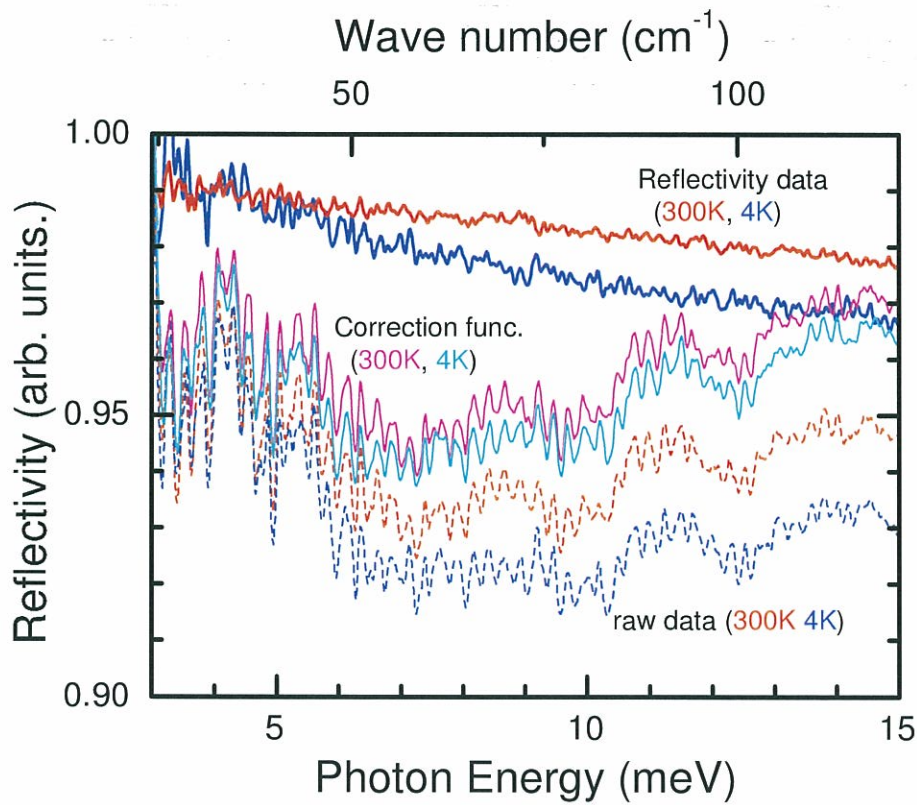


図 2.5 金蒸着補正の効果。T = 300 K, 4 K での、蒸着前 (raw data), 蒸着後 (correction func.), 補正後 (Reflectivity data) のスペクトルを示している。ここで、補正前のスペクトルは 5% だけ下げている。

マイケルソン型干渉分光計 FT/IR の動作原理

分光器内部の概略図を図.2.6 に、得られるスペクトルを図.2.8 に示す。

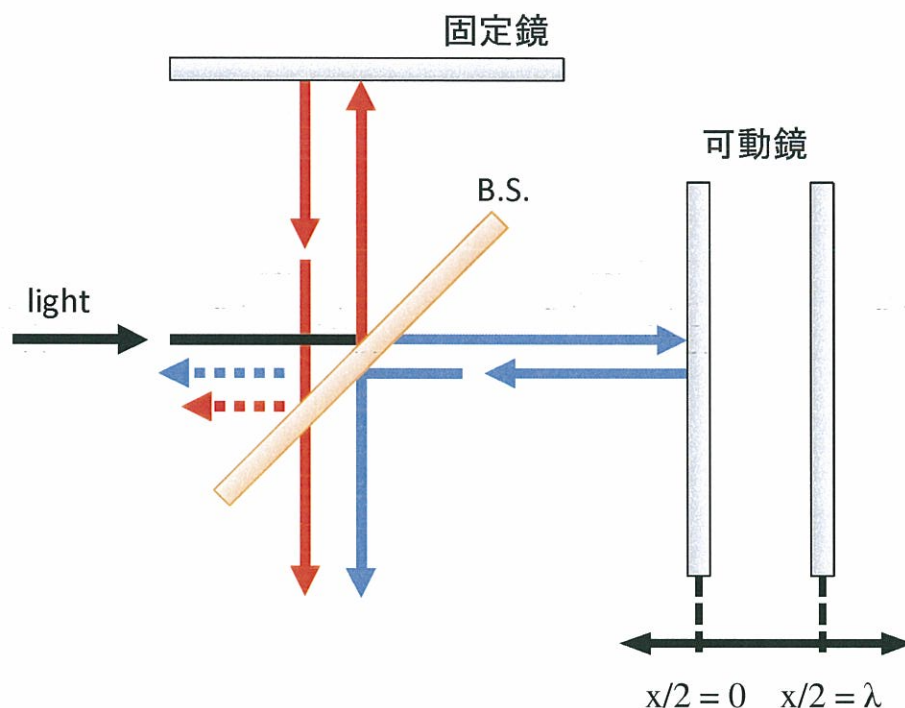


図 2.6 FT/IR 干渉計概略図

光源から出た光は平行光束にされ、中央のビームスプリッター (以下 B.S.) に当たり、半分は反射され、半分は透過する。(図中ではここで反射された光を赤、透過した光を青で示している) まず、透過した光束 (青線) は可動鏡に当たり再び B.S. へ向かい、ここで反射された光が検出器へと向かう。一方、反射された光束 (赤線) は固定鏡から再び B.S. へ向かい、ここで透過した光が検出器へ向かう。

B.S. として物質を用いる場合は、物質固有の吸収領域の無い部分や透過膜の可干渉性を用いるので、広い領域を測る場合は B.S. の組み合わせが必然的に生じる。テラヘルツ領域については、吸収の無い理想的な物質が乏しいため、基板のないワイヤーグリッド (free-standing wire grid: W.G.) をつかって、物理現象である偏光によってビームをスプリットしている。(図.2.7)

こうして検出器位置では可動鏡の動きに応じて、各波長の光が干渉したパターン (インターフェログラム) を得る。これは B.S. から可動鏡までの距離が固定鏡のそれと同じ時に、最大となる (すべての波長について強めあう。)

同時に、可動鏡の稼働距離を He-Ne レーザー (632.8 nm) の干渉パターンで測定している。得られた稼働距離に対する検出強度のインターフェログラムから、フーリエ変換によって波数に対する強度スペクトルを得られる。

このように干渉光の周期性を用いて分光を行っているため、周期的なノイズに弱いという特徴がある。実験的にはポンプの振動などを極力抑える環境作りが必要となる。

本研究でもちいた実験装置は、干渉部を通った平行光束である測定光を試料表面に集光

し、その反射光を外部検出器に再び集光する配置となっている。試料に対する集光反射光学系を、光源と干渉部の間に配置することも、もちろん可能であるが、試料から検出器に集光されるまでの光路が長いと、試料の平坦さ、平滑さが低い場合には測定効率が落ちることが予想されるため、あまり一般的でない。

2.1.2 テラヘルツ領域 (3 - 16 meV)

テラヘルツ領域の測定は木村グループ所有の日本分光社製マーチンパプレット型干渉分光計 FARIS-1 を用いた。テラヘルツ領域では水分子の回転特性吸収 (10cm^{-1} - 550cm^{-1}) が著しく表れる。この影響を低減させるため、赤外領域と同様に干渉計を数 Pa 程度に排気する。試料部分は数 K まで冷却する際の分子の吸着を避けるために、 10^{-6}Pa 以下の高真空にする必要がある。この真空を閉じるために、この領域で透明な z-cut Quartz で仕切られている。

この領域についても、赤外領域と同様に金蒸着による補正を行っている。

相違点として、赤外領域で冷却機構として用いたクライオポンプは、このテラヘルツ領域においてはその振動が強くノイズとして影響する。この振動の影響を避けるために、液体ヘリウムフロータイプのクライオスタットを用いている。

3 - 16 meV	
光源	高圧水銀灯
検出器	Si-Bolometer
B.S.	ワイヤーグリッド
光学窓	White Polyethylene

表 2.3 テラヘルツ領域での装置設定と光学窓・検出器の組み合わせ。

Martin-Puplett 型干渉計 FT/IR の動作原理

得られるスペクトルを図.2.8 に示す。これもマイケルソン型干渉計と基本的な構造は同じであるが、偏光を用いて光をスプリットしているため、その B.S. に相当する部分、及び固定鏡・可動鏡の形状にその特徴がある。まず光源から得た平行光束を金属細線を平行にならべたワイヤーグリッド (W.G.) を用いて紙面に水平 (あるいは垂直) な成分のみにする。このワイヤーグリッドは、細線と平行に偏向した光を反射し、細線と垂直に偏向した光を透過する特性がある。B.S. に相当する部分ではワイヤーグリッドを紙面垂直から 45° 傾けて用いることで、光を二分する (赤線・青線)。さらに固定鏡・可動鏡に 90° に折れた”く”の字のミラー (コーナーミラー) を用いて、その入射光の偏向を 90° 回転させることで、再びワイヤーグリッドに入射する際に、ほぼ 100% を透過・反射させることができる。そのため、通常のマイケルソン型分光器で発生する、光源に向かう 50% のロスはこの時点では発生しない。しかし、検出器部分で、可動鏡によって変調させた光と固定鏡からの光は、偏向方向が 90° 違うため、このままでは干渉しない。これを干渉させるために、それぞれの偏向成分から同じ量の光を取り出せるように、もう一枚のワイヤーグリッドを配置することが必要である。この部分で 50% のロスが生じる。このため、測定光は偏光子を通さずとも偏向した状態となる。この偏向方向はコーナーミラーからの制限によ

り紙面に対して平行または垂直配置のときに効率が最大となるが、測定効率は落ちるものの、平行・垂直から多少ずらした偏光方向の利用にも耐える。

長波長領域での窓の形状

測定に今回のような干渉計をもちいている場合では、チャンバー全体を真空中に引き、かつ測定光を取り出すために、真空窓材の使用が不可避である。ここで、窓材と真空・大気間の屈折率の違いからフレネル反射がおり、窓材内部で往復した光が測定光に混ざることがある。こうなると得られる信号にインターフェログラムのゴーストが現れてしまい、パワースペクトルにおいては振動構造として現れてしまう。これを避けるためには、窓材の内部での多重反射の成分を光学系から外せばよく、このため窓材はくさび型をしている。この振動構造は長波長領域において強く出るため、この領域の検出器 (Bolometer) の真空窓などがくさび状になっている。(図.2.9)

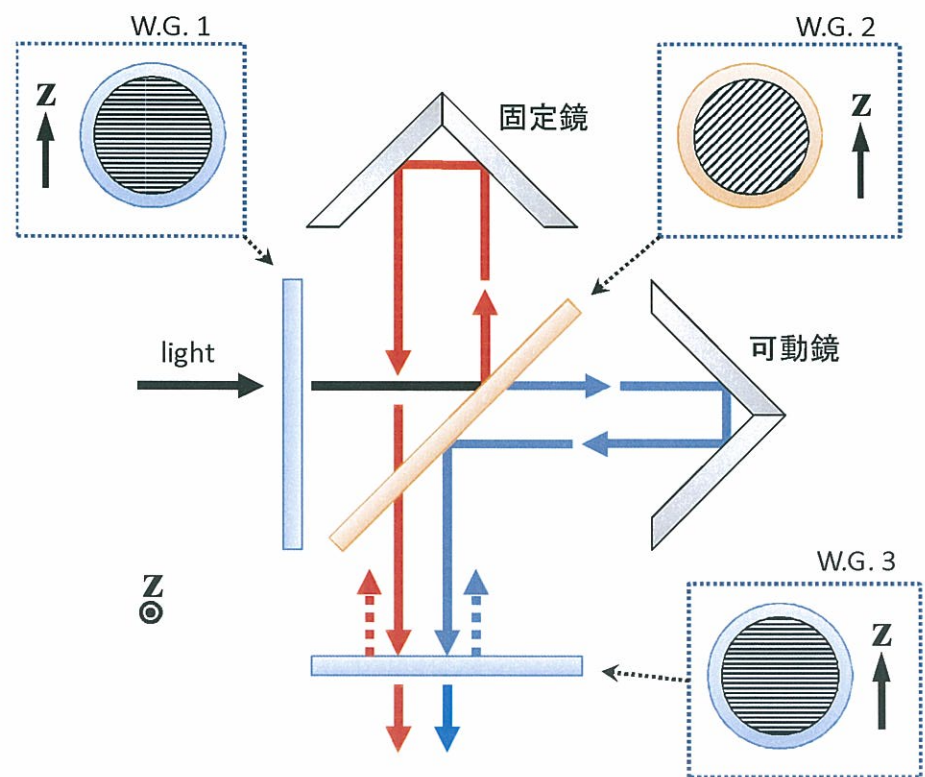


図 2.7 Martin-Puplett 干渉計概略図。

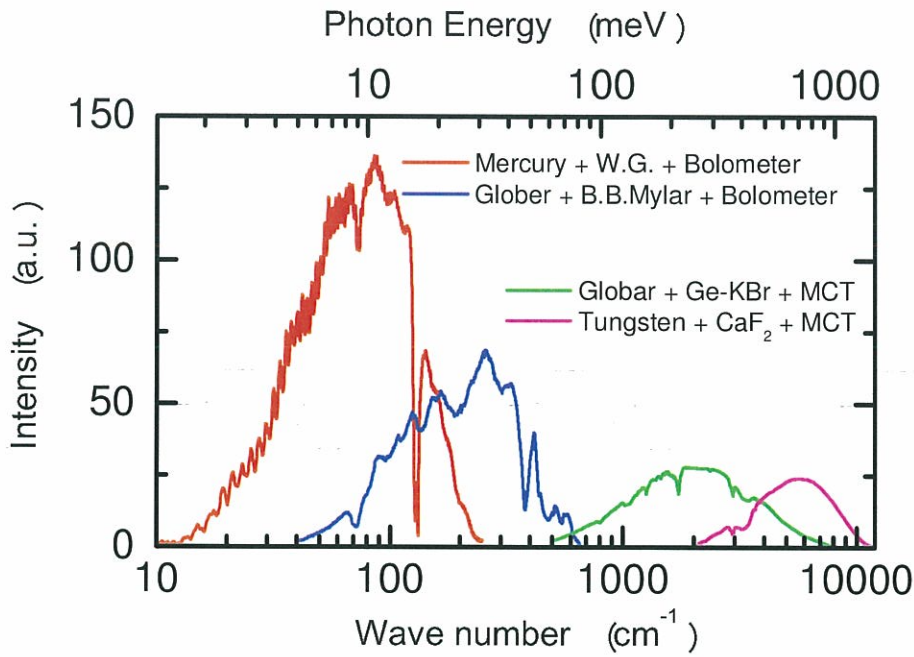


図 2.8 Martin-Puplett 型及び Michelson 型の干渉計で得られるパワースペクトル。
(光源 + B.S. + 検出器)

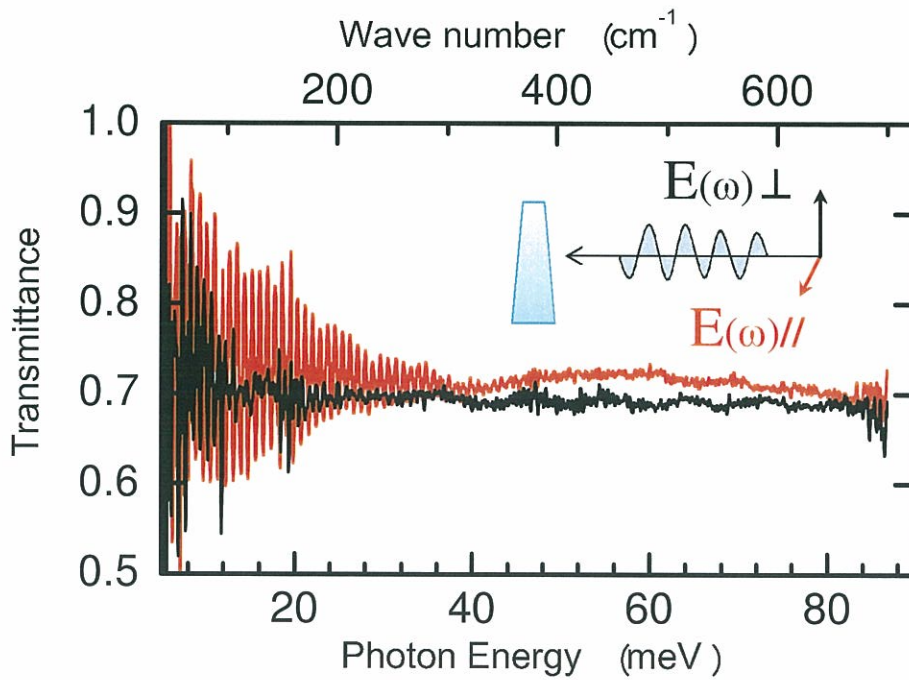


図 2.9 偏光した測定光 (放射光) の偏光方向と窓材 (CVD-Diamond) の向きとの関係。
窓材を適切な角度で配置することで、この干渉を抑えることができる。

2.1.3 可視—真空紫外領域 (1.2 - 30 eV)

可視から真空紫外領域の反射スペクトルの測定は分子科学研究所の極端紫外光研究施設 (UVSOR)BL7B [4] において、シンクロトロン放射光を用いて行った。

実験室系において、白色の紫外光源として一般的なものは、タングステンランプ (320-3000nm) や、重水素ランプ (180-400nm) である。これらの光源は窓材としての合成石英 (カットオフ波長:160nm) や、 MgF_2 (同:115nm), LiF (同:105nm) などで密封されなければならない。高エネルギー側については各窓材のカットオフによって測定領域が限られてしまう。一方で、周波数応答関数として解析 (Kramers-Kronig 解析) をするには、理想的には全エネルギーについての反射スペクトルが要求される。外挿関数をできるだけ減らし、より詳細な議論をするために、実験室光源よりも高いエネルギー領域 (40nm) まで測定することができる BL7B は、唯一の手法となる。

BL7B は 3m 直入射分散型分光器 (modified version of McPherson model 2253) であり、3種類の回折格子と高次光を取り除くための各種フィルターの組み合わせで、6つのエネルギー領域に分けて測定を行う。測定領域の高エネルギー端が、低エネルギー端の倍以下になっているのはこのためである。ビームラインの光学系を図.2.11 に、回折格子・フィルターの組み合わせを表.2.5 に示す。このようにして得られる出力スペクトルを図.2.10 に示す。

base	cut off (nm)	base	cut off (nm)
LiF	103	BaF ₂	133
MgF ₂	112	サファイア	141
CaF ₂	122	合成石英	160
SrF ₂	128		

表 2.4 窓材の透過の短波長限界 [2]

Grating	格子数 (mm ⁻¹)	窓・フィルター	測定領域 (eV)
G1	1200	-	11.3 - 41.3
G2	600	-	8 - 15.5
		LiF	4.1 - 11.3
G3	300	Quartz	3.9 - 7.8
		Pylex	2.1 - 4.1
		O ₅₂	1.2 - 2.5

表 2.5 可視—紫外領域での回折格子・フィルターの組み合わせ。

発光点 (A) からの SOR 光は前置集光系である 2 枚の Au コートミラー (M0:Plane mirror, M1:Toroidal mirror) で、回折格子の手前 3m の入射スリットに集光され、回折格子のチャンバーに導かれる。回折格子によって分光された SOR 光は出射スリット (E) を通りぬけ、測定光として利用される。(図.2.11) 検出器としては、6つの領域すべてにつ

いて、ビームライン備え付けのシリコンフォトダイオード (AXUV-100, IRD Inc.) を用いている。

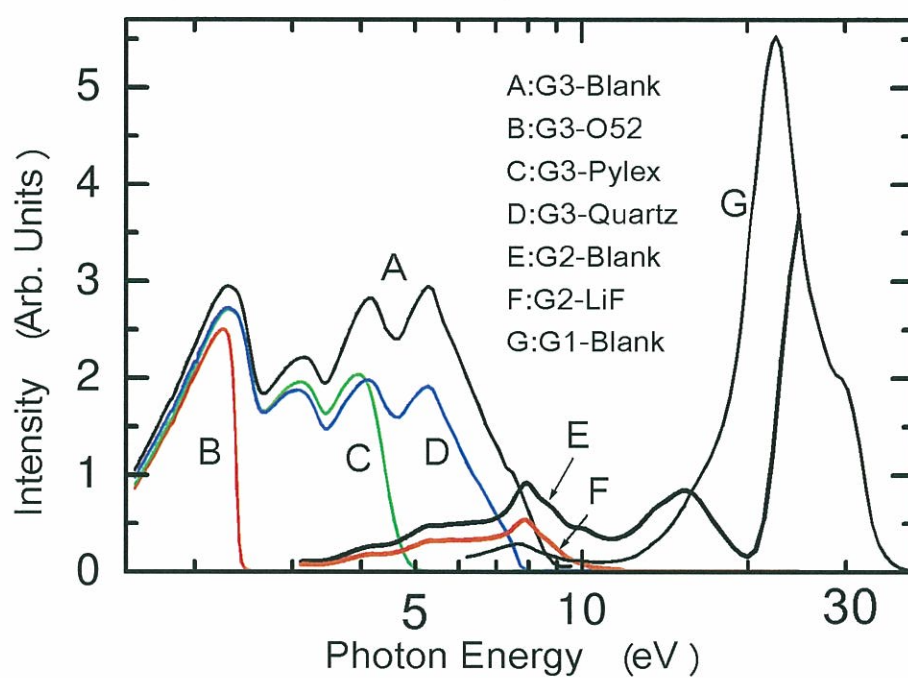
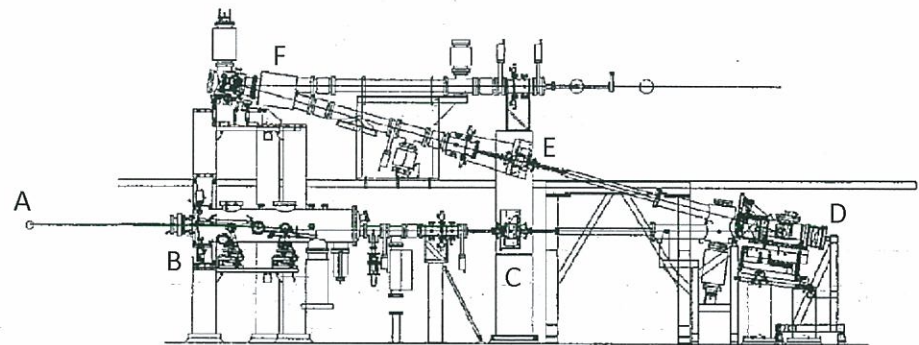


図 2.10 UVOSR BL7B における出力スペクトル。

Pre-Mirrors	Figure	Radius (mm)	Coat material	Base material
M0	Plane	∞	Au	SiC
M1	Toroidal	60568 × 1152	Au	SiO ₂
Gratings	Figure	Radius (mm)	Coat material	Base material
G1 (1200)	Spherical	3000	Au	SiO ₂
G2 (600)	Spherical	3000	Au	SiO ₂
G3 (300)	Spherical	3000	Al	SiO ₂
Post-Mirrors	Figure	Radius (mm)	Coat material	Base material
M21	Toroidal	3483 × 3348	Au	SiO ₂
M22	Toroidal	3786 × 3633	Au	SiO ₂

表 2.6 BL7B 光学素子概要。



- | | |
|-----------------------|------------------------|
| A: Light source point | D: Grating chamber |
| B: Pre-mirror chamber | E: Exit slit |
| C: Entrance slit | F: Post-mirror chamber |

図 2.11 ビームライン BL7B の光学配置。ただし装置の更新に伴い Mirror F から下流については、地上に降り下げられている。

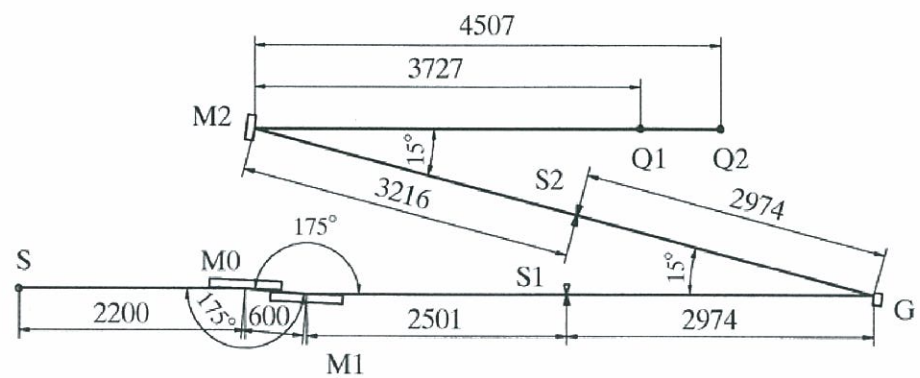


図 2.12 ビームライン BL7B の光学配置。ただし装置の更新に伴い Mirror F から下流については、地上に降り下げられている。

BL7B の分光方法

前述の通り、105nm (11.8eV) 以上の領域（シューマン領域）では良く透過する窓材が存在しない。このため、UVSOR のストレージリングから測定チャンバーまでは、真空槽をつなげる必要がある。この真空度の観点から言うと、試料を頻繁に入れ替える測定チャンバーとの経路は長いほどよく、さらにグレーティングによる分光方法という特性からも、グレーティングスリット間が長いほど分解能は良くなる。

BL7B でも使われている凹面回折格子は、焦点を結ぶ結像点を線上にもち、この点を結んだ円弧はローランド円と呼ばれる。(図.2.13)

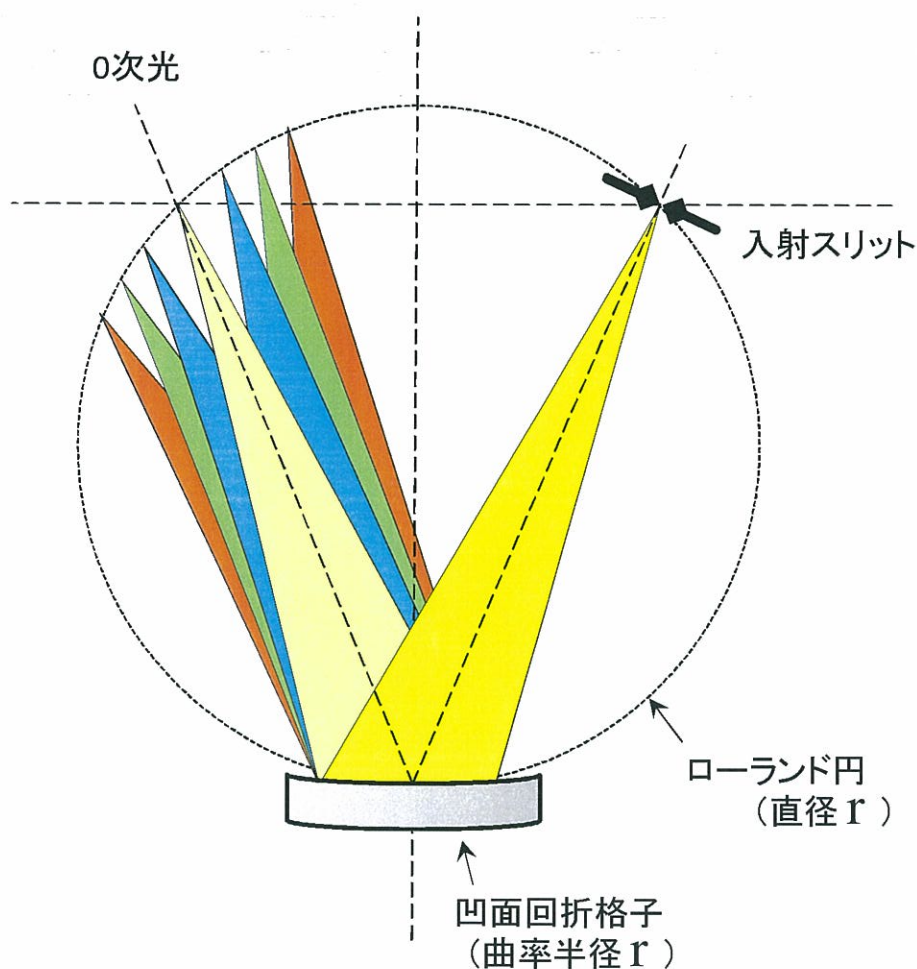


図 2.13 凹面回折格子と対応するローランド円。

ローランド円の円弧上の点を入射スリットとして、凹面回折格子に白色光を入射するとき、入射角度と等しい角度で出射される光が 0 次光となり、そこから離れていくにつれ、短波長側から結像していくことになる。

この分光光を取り出す際には、ローランド円の描像を土台として、さまざまな方式が提唱されている。[2]

ボダール方式（斜入射） 初期位置において、ローランド円上の出射スリットを固定し、

ローランド円（即ち回折格子）がこの固定点上を滑るように、かつ得られる出射スリットの光の角度が一定となるようにグレーティング及び入射点を移動させる。

瀬谷-波岡方式 初期位置においてローランド円上の凹面回折格子及び入射・出射スリットを固定してしまい、凹面回折格子のみをその場で回転させるため、分光機構を極めて簡略化できる。もちろん、分光光は入射・出射スリットは凹面回折格子のローランド円から外れるため、結像点から外れデフォーカスが起きるが、このズレが最小となる角度が瀬谷らにより計算されている。入射スリット・凹面回折格子・出射スリットのなす角が $70^{\circ} 32'$ の配置が最適配置となる。

ジョンソン-尾中方式 この方式では入射・出射スリットは固定し、回折格子だけを前後・回転運動をさせる。この動きはローランド円外の1点を中心とした円弧運動である。このような簡単な操作では正確な結像は得られないが、適切な円弧運動の中心点を選べば焦点のずれを最小限に収めることができる。瀬谷-波岡方式を一歩進めたものといえる。

ここで、特に放射光においては、高真空を維持するためにも、スリットの位置・角度は固定とし、ダクトの稼働のないものが望ましい。

入射点はストレージリングに固定されており、もしこれに合わせてグレーティング及び出射スリットを稼働させようとするとも5m超の真空ダクトが二重振り子のごとく動き回る必要があり、明らかに現実的でない。この点でスリット・角度ともに固定されている瀬谷波岡方式は放射光向きである。さらに、斜入射タイプでは凹面回折格子から分光された光の広がりが大きく、非点収差も大きくなるため分解能・測定効率の低下の一因となる。（凹面鏡は単純に球面の一部を切り取ったものであり、幾何学的に言えば焦点は曲率半径の中心ただ一点である。当然この焦点から離れるほど非点収差が広がる。）

BL7B においてはジョンソン-尾中方式の簡易版が採用されている。McPherson 方式 [5] ともいうべきこの直入射 (Normal Incidence Monochromators : NIM) タイプは、入射・出射スリットの角度は固定されており、高真空を維持するために都合がよい。分光する段階でフォーカス位置がずれてしまうため、測定領域ごとに凹面回折格子の前後位置を中心波数に合わせ、その前後での多少のデフォーカスを容認する形になる。しかし、このデフォーカスによるロス、斜入射配置に比べ軽微なものになる。加えて、測定時に波長を連続的に変えていくときに、出射スリットから出る測定光の方向が変化しないこともメリットとしてあげられる。UVSOR の BL7B についてもオーダーメイドのものである。

図.2.14 に BL7B での分光器の動きを表した模式図を示す。凹面回折格子の座標系からみると、低エネルギーから高エネルギーへとスキャンする場合、図.2.14 a.) から b.) と動くことになる。図に示しているように、ローランド円上の入射点、出射点の位置が異なっている。これを固定座標でみると、図.2.14 c.) のようになる。ここで、淡い色で描かれているのがスキャンの始まり（低エネルギー光を取り出す配置。図.2.14 a.) に対応。）・濃い色で描かれているのがスキャンの終わり（高エネルギー光を取り出す配置。図.2.14 b.) に対応。）を表している。この図.2.14 のように放射光の入射角度が重なるように並べると、出射点を固定することで、多少のデフォーカス（＝ローランド円自体のズレ）はあるものの、エネルギー分解された光を取り出すことができる。

この時の凹面回折格子の回転運動はメカニカルにデザインされたサインバー [6] によって行われ、前進後退の運動については分光器チャンバー自体の移動で実現されることに

なる。

実際の光学系においては、この入射・凹面回折格子・出射のなす角は 15° であり、模式図（図.2.14）に示したものより狭く、デフォーカスはより小さいものである。

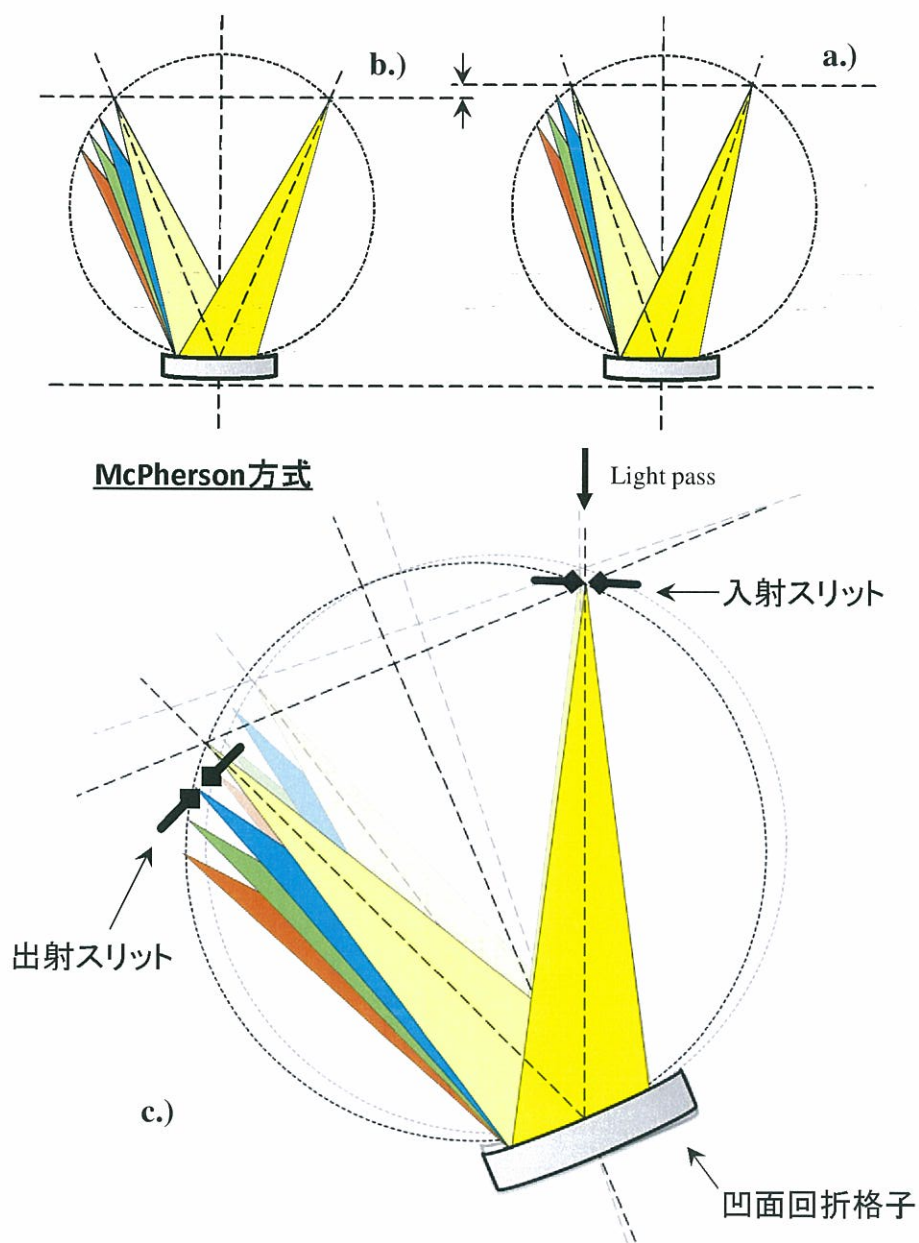


図 2.14 BL7B で採用されている、McPherson 方式。

2.2 光電子分光

光電子分光は、数 eV 以上の強力な単色の励起光を試料に入射することで、試料内部の各電子状態をとっている電子を取り出し、そのエネルギーや波数について分解することで、電子状態を直接観察することができる強力な手法である。レーザー光による単色性の高い励起光を用いた光電子分光では、比較的高いエネルギー分解能が得られる一方で、放射光は選択的に擬単色光を発生させることのできるアンジュレーター光と、グレーティング分光器によって励起エネルギーを選択できるという特徴がある。

図.2.15 に示すように、エネルギー $h\nu$ を持つ励起光は、試料から

$$E_{kin}(E) = h\nu - \phi - E_B \quad (2.2. 1)$$

だけの運動エネルギーをもった光電子を叩き出す。ここで、 ϕ は仕事関数、 E_B は結合エネルギーである。仕事関数・結合エネルギーを乗り越えてなお余分の運動エネルギーを持っていれば真空中へ試料の電子状態を反映した運動エネルギーをもつ電子が飛び出してくる。この電子を、静電場で曲げ、この電圧を操作することで、エネルギー分解することができる。

実際には図.2.16 に示すような二次電子がスペクトルに現れる。この二次電子によるバックグラウンドは、ピークの裾同士を直線で結ぶ、あるいはシャーリーの方式などによってスペクトル強度を反映した曲線をベースラインとする等をしてベースラインを決定し、これを引き算することで考慮される。化学分析におけるスペクトルの評価でも行われている一般的な方法である。二次電子は重い元素になるほど少なくなる傾向であることもあり、本研究においては補正を行っていない。

2.2.1 共鳴光電子分光

共鳴光電子は、通常の光電子放出に加え、内核の準位と f 準位近傍の準位を共鳴させることで入射光に励起される電子状態の断面積が増え、価電子帯の観察したい軌道の光電子の放出量を飛躍的に増やす方法である。共鳴過程の模式図を図.2.17 に示す。

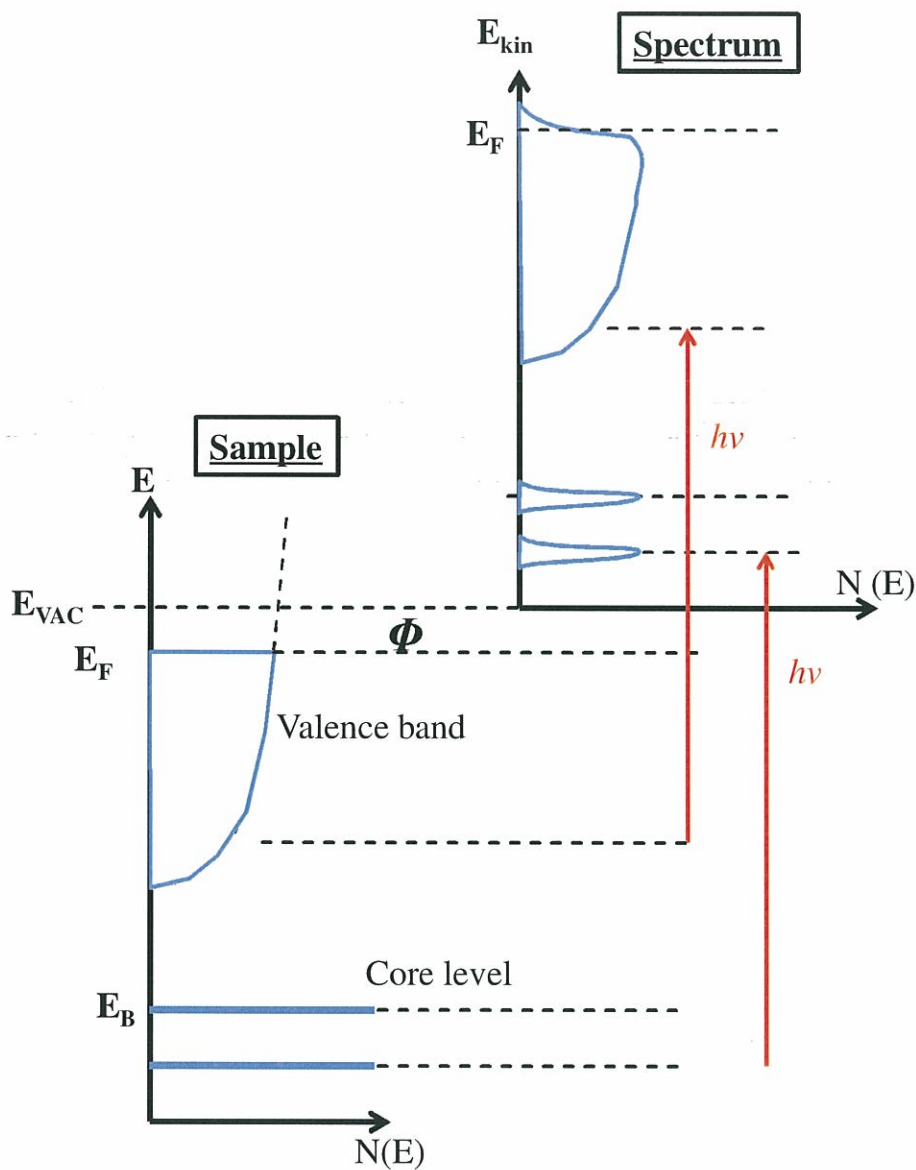


図 2.15 励起光 $h\nu$ に対する光電子の放出過程。光電子のもつ運動エネルギー (E_{kin}) で分解 (分光) することで固体の電子状態の情報を引き出すことができる。

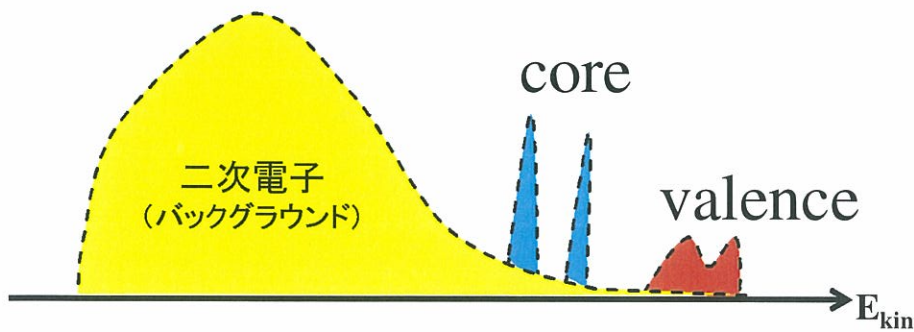


図 2.16 得られる光電子スペクトルの形。二次電子の部分は適宜差し引かれる。

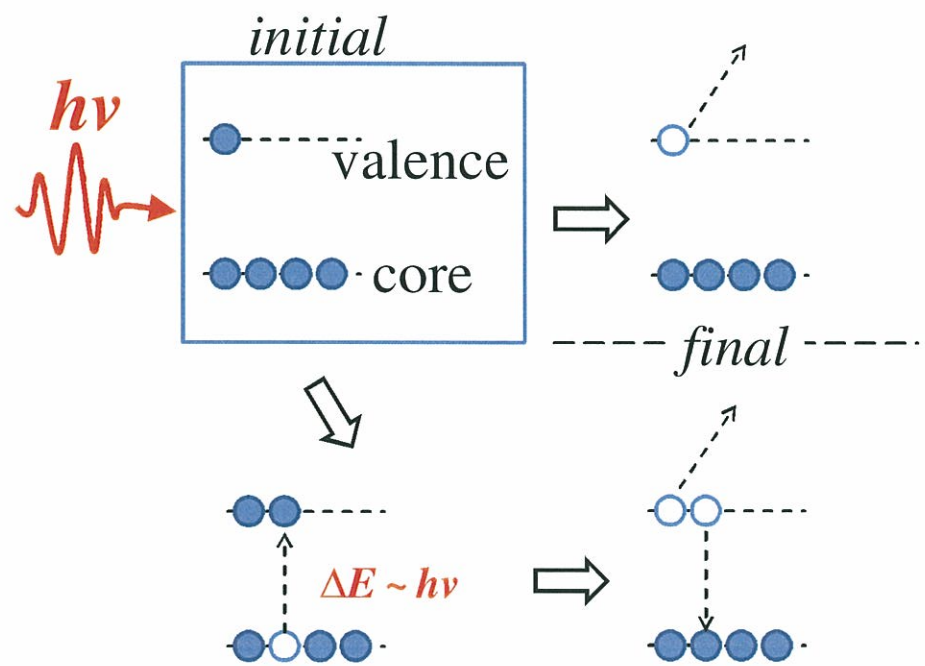


図 2.17 共鳴光電子の過程。

2.3 低温高圧下 赤外テラヘルツ反射率分光法

量子臨界点での電子構造を調べるためには、c-f混成強度を連続的に変化させて、系統的に調べることが重要である。本研究においては、同一試料・同一セットアップで、その場観察で、物理現象のみに摂動を加えることのできる圧力を採用した。ここでは圧力下での赤外反射スペクトルの測定に必要な、高圧装置、圧力決定方法、光学系などについて述べる。

2.3.1 高圧環境の発生方法

高圧力環境の発生方法は、ピストンシリンダー型や、アンビル型があり、測定する物理量や、試料サイズによって使い分けがなされる。試料に対して均一な圧力を加え、その圧力の大きさをモニターするためには試料空間に小片の試料及びリファレンス試料、圧力を評価するマーカーとしての Ruby 粉末をいれ、これらの隙間を圧力を媒介する圧力媒体で満たして封入し、試料空間全体を圧縮する方法が一般的である。

ピストンシリンダータイプ 試料空間が比較的大きいため、配線の必要な電気抵抗・比熱・磁化測定などで用いられる。エンジンのシリンダーのような円筒形をしており、比較的安価に製作できるため、各研究室単位で改良がすすめられている。

アンビルタイプ 頂上が平らな山型のアンビルと、アンビルの頂上の直径より小さい穴のあいた金属板（ガスケット）からなる。対向した二つのアンビルの間にガスケットがはいる、この円筒形の穴が試料空間となる。アンビルとしては硬度の高いダイヤモンドやサファイアが一般的である。これらのうちダイヤモンドは熱伝導がよく、赤外領域を含む広い領域で光を透過するために良く用いられている。アンビルの頂点（キュレット面）を小さくするほど高圧力を発生できる（100GPa）。ダイヤモンドを用いる場合は比較的高価である。

この他にも静水圧性を高めるために、小型のサイコロ状のセルを6方向からプレスするキュービックアンビル方式などがある。

2.3.2 ダイヤモンドアンビルセル

本研究では高圧発生装置として赤外領域の反射率測定で一般的に用いられている、easyLab Technologies Ltd. 社製のダイヤモンドアンビルセル (DAC:DiaceLLR OptiDAC-LT, WCM-7(B)) を用いた。外観の写真を図.2.18, 断面図を図.2.19 に示す。ダイヤモンドは広いエネルギー領域で透明であるので、本研究の用途以外にも高圧下における透過吸収測定や、ラマン分光, X線構造解析など広く用いられている。

ダイヤモンドアンビルセルは、開口部をもったシリンダーに、先端を平にした2つの円錐状のダイヤモンドの先端が向き合うように配置し、その先端の間に試料空間としての穴のあいた金属製の板を挟み込み、ダイヤモンド間の間隔を押し縮めることによって圧力を発生させる装置である。到達圧力によって、キュレット面の面積及びガスケットの材質、穴の直径を選択して使用され、最高到達圧力は100GPa程度である。今回の測定では、長波長領域での回折・散乱を抑えるために、キュレット径1.0mm, 約1カラットのものを使用した。ガスケットとしては5mm四方, 厚さ0.3mmのステンレス鋼(SUS304)に直径0.7mmの穴を放電加工によって開けたものを用いた。この穴が試料空間となる。

試料空間にはダイヤモンドに接するようにサンプル、リファレンスとしての金をいれ、圧力媒体としてKBrとアピエゾングリース、圧力測定のためのルビー粉末を封入した。

そしてシリンダーを圧縮することで高圧環境を生み出している。ダイヤモンドアンビルセルの模式図を図.2.20に示す。

低温での測定のためには、このダイヤモンドアンビルセルを、真空チャンバー内のヘリウムフロー型クライオスタットに設置する。このとき真空中のダイヤモンドアンビルセルの圧力を操作するために、真空外部から圧力をコントロールできるガスメンブレン方式を用いた。ガスメンブレン方式は、ダイヤモンドアンビルセルのシリンダーの片側について、浮き輪状の金属製風船を固定し真空チャンバー外から金属細管を通してガス圧を掛けることによってシリンダーを動かし、試料空間の圧力を操作する方式である。この時のガス種は、高ガス圧下、(100気圧)低温下(数K)においても液化しないことから、ヘリウムガスを用いるのが一般的である。



Plate 1: The WCM7B cryogenic cell showing a general view with the gas membrane inlet tube to the top right. The WCM7 cell is made of stainless steel but is otherwise identical.

図 2.18 本研究で用いたダイヤモンドアンビルセルの外観 [15]

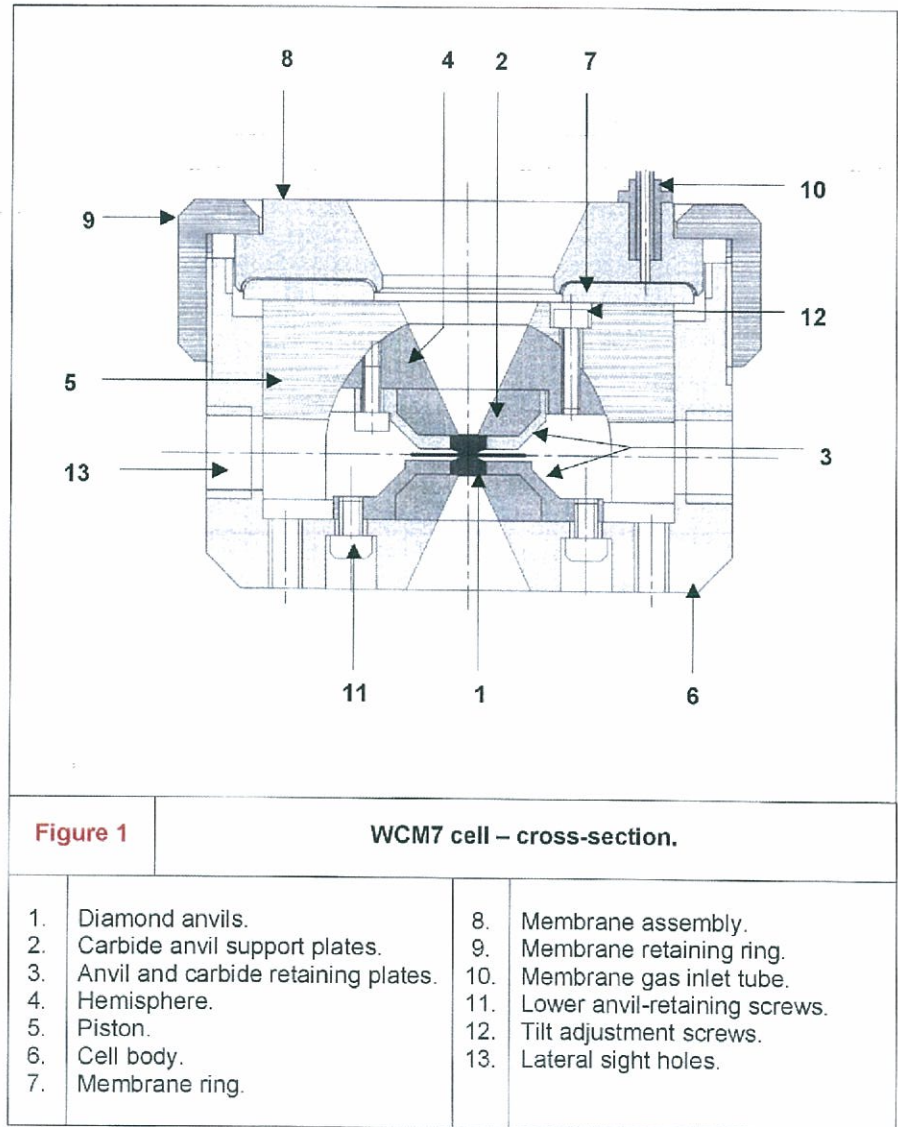


図 2.19 本研究で用いたダイヤモンドアンビルセルの断面図 [15]

2.3.3 圧力の決定 ルビー蛍光法 [13]

反射スペクトルの測定点ごとに、その時の到達圧力をルビー蛍光法により決定した。ルビーに対して励起光としてレーザー光 (波長 532.31nm) を照射すると、可視領域においてピークを持つ蛍光スペクトル R1, R2 が得られる。加わっている圧力に対して、この二つのピーク位置 (nm) はほぼリニアなピークシフトを示すため、このシフト量から到達圧力を決定することができる。

実際には、低温下でも安定して観測することができる R1 ピークについて、その時の測定温度に対する常圧下でのピーク位置を次の経験式

$$R_1(T)(\text{cm}^{-1}) = 14423 + 4.49 \times 10^{-2} \cdot T - 4.81 \times 10^2 \cdot T^2 + 3.71 \times 10^{-7} \cdot T^3 \quad (2.3. 1)$$

で決定し、実際の高圧環境におけるピーク位置との差から、経験式 (Mao-quasi:式 2.3. 2)

$$P = (1904/7.665) \times \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{7.665} - 1 \quad (2.3. 2)$$

により測定時の圧力を決定した。ここで、 λ_0 は測定温度での常圧下でのルビー蛍光のピーク位置 R1 を表す。 $(\lambda_0 (\text{nm}) = 10^{-7}/R_1(T) (\text{cm}^{-1}))$ 室温・常圧では $\lambda_0 = 694.29 \text{ nm}$ である。

この圧力決定方法は、用いるルビーが $P = 100 \text{ GPa}$ を超える超高圧環境まで結晶構造が変わらないため、本研究手法のような数 GPa 程度の圧力領域については安定して用いることができる。

ルビーの形状

ルビーの結晶の小片の蛍光スペクトルのものの方が、ルビー粉末のものよりも鋭く、それだけ圧力の決定精度が高い。今回用いたダイヤモンドアンビルセルによる圧力印加方法は、高圧になるほどに試料空間が平たくつぶれていく傾向である。ここで、結晶ルビー小片を用いていた場合で、二つのダイヤモンドに直に挟まれる環境になると、圧力決定不能に陥ることがしばしばおこる。さらに粉末ルビーを用いる利点として、試料空間内部の全体にわたって圧力をモニターすることができるため、内部圧力の位置依存性をピーク幅から評価することができる。この二点の理由から粉末ルビーを用いることにした。

蛍光スペクトルの測定においては、後述の赤外顕微鏡の集光光学系を活用し、圧力の測定時にはミラーの簡単な切り替え操作によって出来るようになっており、バックラッシュ等の測定環境の変化を最低限に抑えるようにした。また弱いシグナルであっても蛍光スペクトルを高精度で測定するため、可視領域での高精度な分光器であるラマン分光器を流用した。

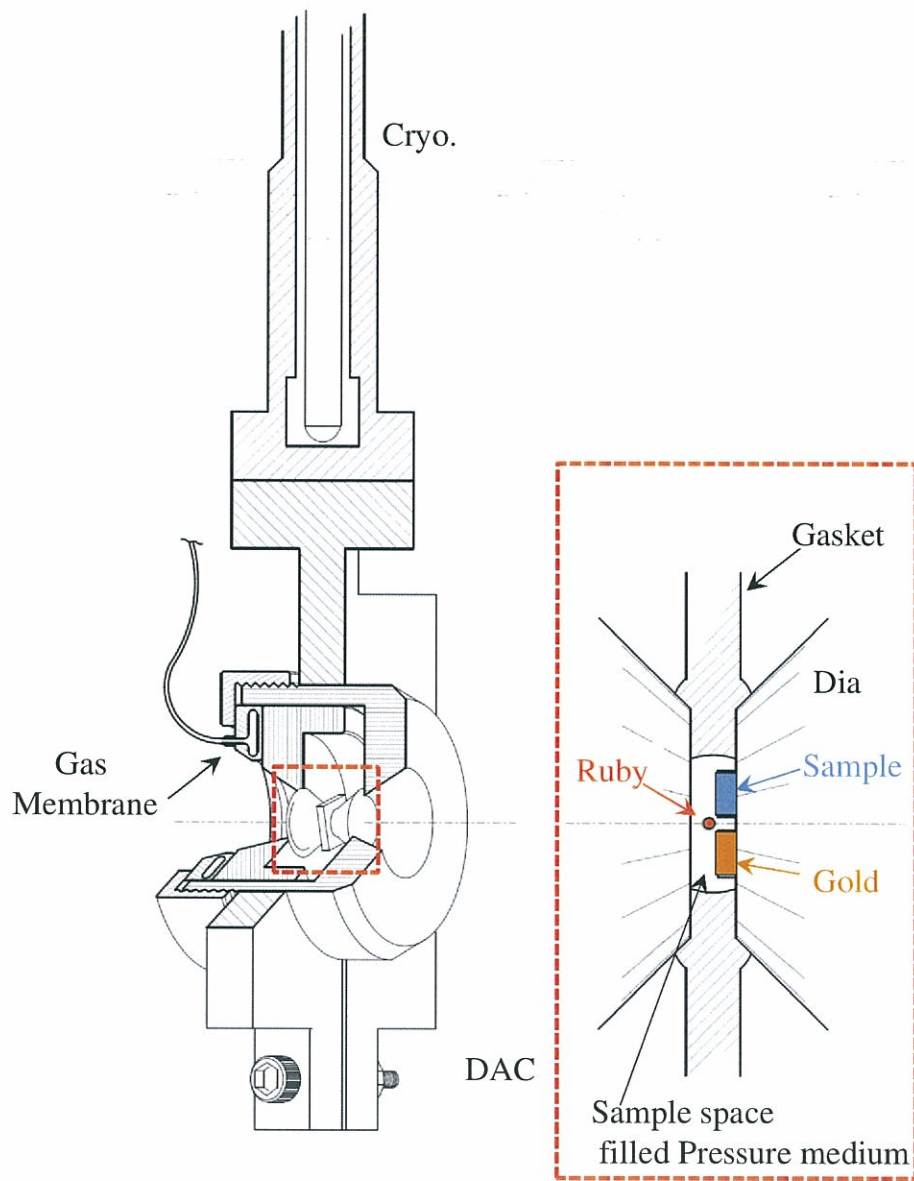


図 2.20 ダイヤモンドアンビルセルの模式図。

2.3.4 放射光を利用した赤外テラヘルツ顕微分光

前節で述べたとおり、ダイヤモンドアンビルセルを用いた分光実験では、その試料空間が $600\ \mu\text{m}$ 程度の小さな領域である。

加えて、反射スペクトルの測定は、ダイヤモンドを通して行われるためダイヤモンドの表面で強度が失われる。このため、高強度で空間分解能の高い赤外顕微鏡が必要となる。ここでは本研究で利用した放射光施設である、極端紫外光研究施設 (UVSOR) の赤外ビームライン BL6B をもとに、放射光を利用した赤外顕微ステーションについての概略を述べる。また、放射光科学における分光手法の発展についても述べる。

2.3.5 シンクロトロン光 UVSOR

光速に近い速度に加速された電子が電場・磁場によって進行方向を曲げられた際に発生する電磁波をシンクロトロン光と呼ぶ。

シンクロトロン光のおもな特徴として、以下が挙げられる。

指向性が高い 実験光源として用いる場合、集光過程や干渉過程での無駄が少なく、非常に効率が良い。これに比べ実験室光源では全方位へ光が散散するため効率は悪い。
白色光である 広い波長領域にわたり清浄な白色光源である。

これらの他に、高輝度性・直線偏光（ストレージリングの面内に対して水平方向）・パルス性などがあげられる。特に本研究では測定領域を数 $100\ \mu\text{m}$ に絞る必要があるため光学系が複雑になりがちであり、光源としての高輝度・高指向性は必要不可欠な要素である。

このストレージリングは周長が $53.2\ \text{m}$ と、比較的小さく、各ビームラインに向けて、放射光を発する部分としては8つの直線部（挿入光源）と曲率半径が $2.2\ \text{m}$ の曲線部（ベンディングマグネット）からなる。トップアップ運転になった現在では、シンクロトロンによって $750\ \text{MeV}$ に加速された電子バンチが一秒ごとの入射が数回ずつ、ビームカレントが $300\ \text{mA}$ になるまで入射され、この入射タイミングを一分毎に配することで、周回する電子バンチの電流値を維持している。実験としてスペクトル測定を行う BL6B においては、エネルギー $E_e = 750\ \text{MeV}$ の電子バンチに対して、およそ $1\ \text{T}$ の定常磁場を印加するベンディングマグネット部から得られる白色光を用いている。ベンディングマグネットから得られる白色光のほかにマグネットを小刻みに配置し、左右に繰り返し曲げることでより高強度な擬単色光を、広いエネルギー領域にわたり選択的に発生させることができる。こうして得られる、高いエネルギー領域で高強度であり波長可変な単色光は、光電子分光において観測される波数空間での電子構造を3次的に観測することを可能にした。このように、放射光科学は、未踏領域に大きく歩を進める尖峰の1分野になっている。

2.3.6 赤外テラヘルツビームライン BL6B

極端紫外光研究施設 (UVSOR) の赤外ビームライン BL6B は世界で初めて建設された赤外領域のビームラインである。BL6B はベンディングマグネットによって曲げられた電子バンチの軌跡を光源としているため、点光源を想定したトロイダルミラーや軸外し放物面鏡では集光性が落ちる。このためこの曲線状の光源に合わせたミラーが必要となる。

1976年に Lopez-Delgado ら [10] によって、電子軌道面内について、この曲線状の光源を一点に集める”マジックミラー”が提唱された。

放射光の赤外領域の利用においては、その発散角(軌道面からの角度)が広いため、これを考慮した3次元的なミラーが必要とされた。後に木村真一准教授らによって3次元に拡張された”3次元マジックミラー(3D-MM)” [11] が提案されている。この3D-MMにより、放射光の指向性を損することなく活用することができる。この3D-MMはすでに SPring-8 の赤外ビームライン 43IR [12]・UVSOR BL6B BL1B において導入実績がある。図.2.21 に上面図、図.2.22 に配置図を示す。図.2.23 に示すのは、SPring-8 赤外のビームライン 43IR との輝度・強度のプロファイル比較である。テラヘルツ領域に着目すると、SPring-8 の 43-IR に比べ、UVSOR の BL6B の方が輝度・強度がともに高く、本研究の目的に合う。

通常、より強いエネルギー領域のビームラインでは、ミラーの熱によるゆがみを避けるため M0 ミラーは水冷されている。この時の冷却水の振動は、グレーティングによる分散型の分光においては無視できる程度であるが、フーリエ変換による分光方法がより簡便で一般的である赤外領域では、この周期的な振動がスパイクノイズとなって現れる。実際、最初に 3D-MM が導入された SPring-8 43IR では水冷による 400Hz 以下の振動によって、測定波数 200cm⁻¹ にノイズが発生することが報告されている [12]。

一方の UVSOR は低エネルギーリングであり、熱負荷が小さいため、BL6B ではミラーに対しては水冷処置をとっておらず、高エネルギー側の光のみをはじくことでミラーの熱負荷を抑えている。

また、ストレージリングへの大気突入などの事故防止のため、最初の集光点の上流に真空窓を設置している。吸収領域の異なる2種類の真空窓(Quartz・CVDDiamond)を使い分ける必要があるため、チャンバー内で高真空側に突き出したベローズに窓材を固定することによって、真空を破ることなく窓が交換できるようになっている。

UVSOR の赤外ビームライン BL6B で得られる赤外領域の放射光はマイケルソン型(Bruker 社製:IFS66V/S, 2011年現在は同社製 Vertex70v に更新済み)とマーチンパプレット型(日本分光製:FARIS-1)の2種類のフーリエ変換型分光器が設置されている。

このいずれかの干渉計を通った後、反射吸収ステーション、あるいは本研究で使用したテラヘルツ顕微ステーションへと振り分けられる。[17] 本研究においては、放射光の輝点をカメラで確認する必要があるため、可視領域で透明なビームスプリッターを用いる必要があった。このためテラヘルツ領域のビームスプリッター(マイラーフィルム:膜厚 6 μ m)を備える Bruker の分光器を用いた。また、高圧実験においては測定面積は 300 μ m と小さいため赤外顕微ステーションを使用した。検出器は Si ボロメーターを用いた。

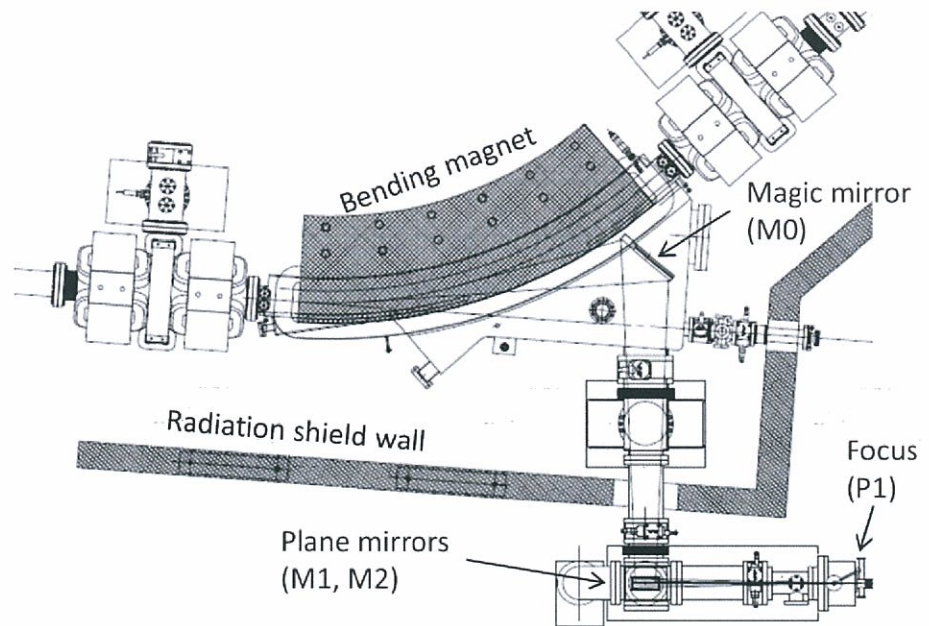


図 2.21 BL6B でのマジックミラーの上面図。バンディングマグネットからの放射光をバンディングチャンバー内で 3 次元マジックミラーで受け、平面鏡 2 枚で Focus 位置にまで集光している。[14]

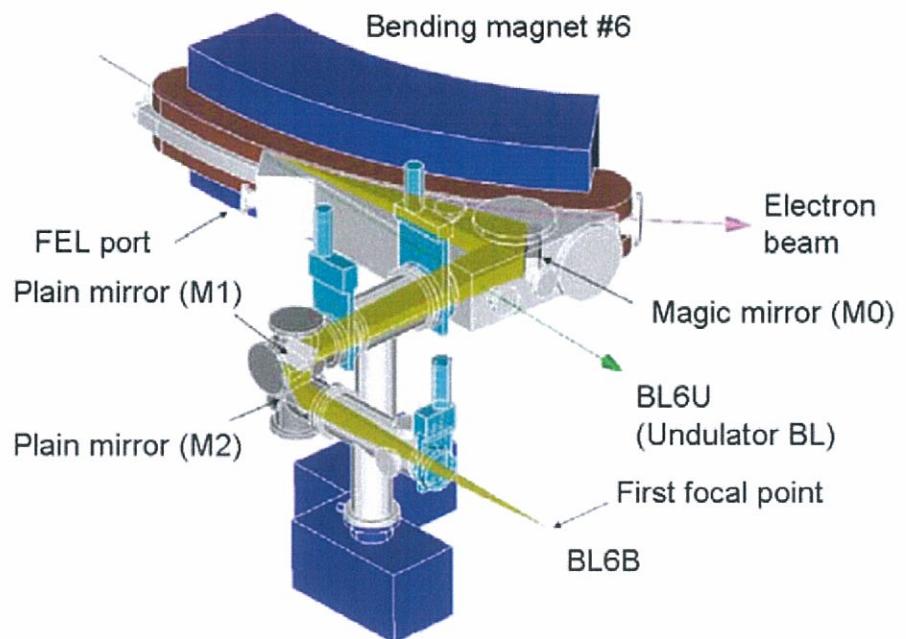


図 2.22 BL6B でのマジックミラーの三次元図。バンディングマグネットからの放射光をバンディングチャンバー内で 3 D マジックミラーで受け、平面鏡 2 枚で Focus 位置にまで集光している。[16]

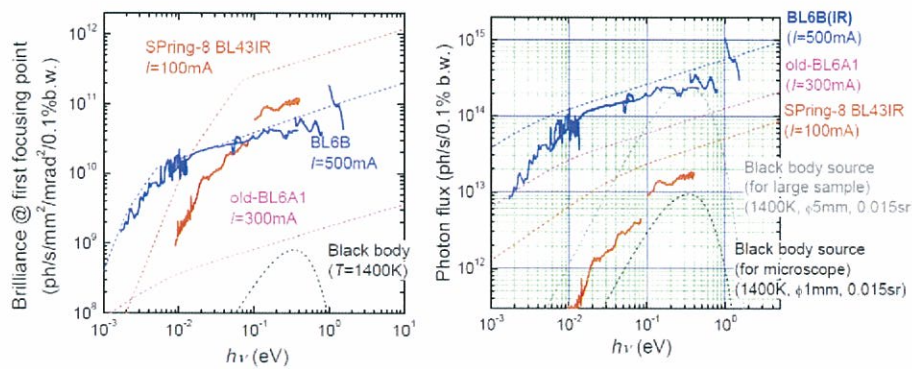


図 2.23 赤外ビームラインの輝度 (左図)・強度の比較 (右図)。点線は計算値, 実線は測定値を表す。テラヘルツ領域に着目すると, SPring-8 の 43-IR に比べ, UVSOR の BL6B の方が輝度・強度がともに高い。

2.3.7 赤外テラヘルツ顕微ステーション 光学系

ビームラインに常設されている反射吸収ステーション・赤外顕微ステーションのうち、本研究では赤外顕微分光ステーションにおいて実験を行った。SOR 光から干渉計を通して得られる干渉光は圧縮光学系、低真空・大気を分ける真空窓を通った後並行光束として赤外顕微ステーションの光学系へと導かれる。

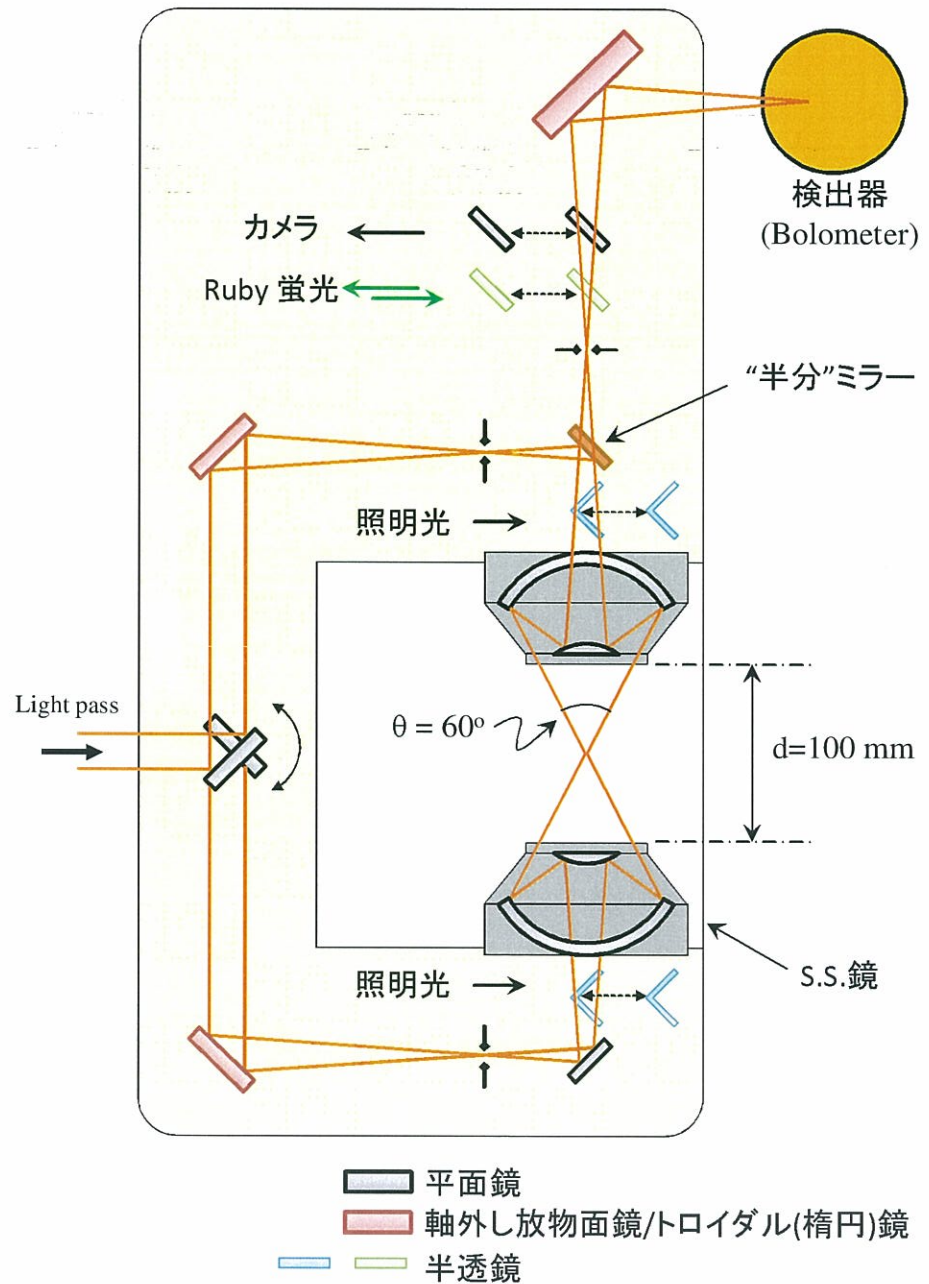


図 2.24 BL6B に設置されている赤外顕微ステーションの光学系概略図。地上と平行な面は太線で示すミラーは金属反射による全反射鏡，細線で示すミラーは半透鏡（ビームスプリッターと同義）。

図.2.24 に BL6B に設置されている赤外顕微ステーションの光学系概略図を示す。光学系は共焦点型顕微鏡であり、これはレンズ (集光光学素子) と、測定試料とは反対側の集光点との間にビームスプリッターまたは半分ミラー等を挟み込み、試料から来る測定光を選択的に取り出し検出器へ導くようになっている。ここで、ビームスプリッターと集光点と等距離の位置にピンホールを置くことで、試料位置において光軸方向 (試料内部への深さ方向) についても空間分解能を持つというのが最大の特徴である。これにより今回の高圧実験において、圧力セルの表面のダイヤモンドからの反射光と、ダイヤモンドの奥の試料からの反射

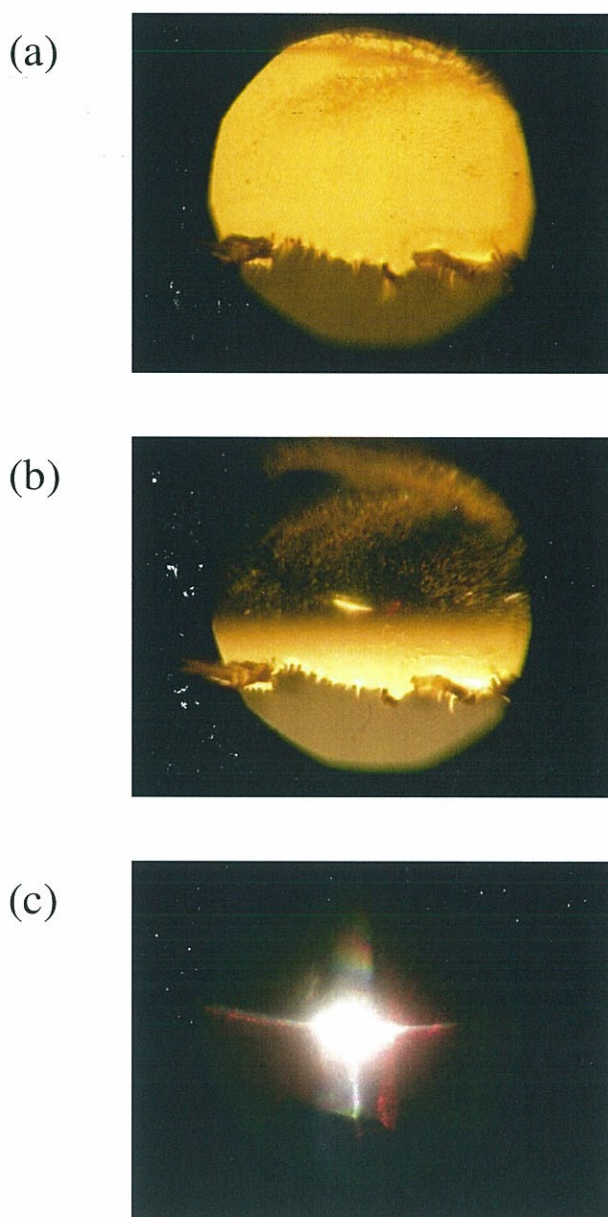


図 2.25 BL6B, 顕微ステーションカメラからの試料面観察像。観察面直径が $500\mu\text{m}$ 程度。試料位置には、ガラス板に金を蒸着し、一部剥がしたものを置いている。(a) 観察光源を入れたところ。(b) 半分ミラーを入れ放射光を導入したところ。(c) 放射光のみ。

光を区別することができる。

この赤外顕微ステーションの光学系の特徴は金属の全反射を利用していることである。可視光領域の一般的な実体顕微鏡などにおいては、光学レンズによる集光方法が一般的である。しかし赤外領域については、レンズとして用いる物質自体の吸収により測定領域が限られてしまうことや、波長に依存した影響として、各波長に対する屈折率の違いから、集光点が光軸方向に対してずれてしまうこと（色収差）がある。このため物質（レンズ）による集光では無く金属反射による集光をすることによって、吸収によって放射光の白色性が損なわれること、また色収差によって測定効率が低下することを回避している。金属反射による集光はシュワルツシルド (S.S.) 鏡と呼ばれる一對の凸面鏡・凹面鏡を利用した集光光学系を用いている。用いている S.S. 鏡は倍率 8 倍、また試料位置を見込む角度は $\theta = 60^\circ$ であり、開口数で言いなおすと、大気の屈折率を $n = 1$ とすれば $N.A. = n \cdot \sin \theta / 2 = 0.5$ である。

光学系に用いる鏡のコート材にはアルミニウムを用いている。金属種については、テラヘルツ領域においては金の反射率が高く物質としても安定であるが、プラズマ端がせいぜい $\hbar\omega \sim 2eV$ 程度であり、測定領域が制限されることに繋がる。また、いわゆる金色を呈する為、カメラによるサンプル位置などの目視確認の際に、色などについての視認性が下がる。そのため、白色金属を呈する金属のうち、酸化等の経時劣化がなく安定で十分に白色光を反射するという理由から、アルミニウムコート製ミラーを用いている。

この特徴のほかには、実験の際にはこのクライオスタットを全体を数十マイクロンオーダーで位置調整をすることによりダイヤモンドアンビルセル内の試料とリファレンスを測定するが、この低温高圧環境を生み出すクライオスタットはその重さが約 14kg と重く、またクライオスタットを横倒しにおくと真空相内に 500mm ほど伸びているロッドへの重力の影響も無視できない。このクライオスタットを縦置きにし、その重さをカウンターウェイトを用いて重り（鉛ブロック：約 10kg）で引っ張り上げる配置にするために、赤外顕微ステーションの光学系は地面と平行方向に配置され、顕微鏡上面に空間を作っている。

また、通常赤外領域の測定では、大気の水蒸気・二酸化炭素などによる吸収を避けるため光路全体を低真空に保つことが一般的であるが、大気圧によってチャンパー自体が歪む影響が避けられない。特にこの赤外顕微鏡の場合は多くのミラーを用いて、広く複雑な光学系を組む必要があり、大気圧のゆがみの影響が強く出ることが懸念される。そこで、安定的な測定のために、真空で引くのではなく赤外不活性な窒素ガスで光路を満たすことによって、大気の吸収を抑えている。窒素ガスは長時間供給が可能な液体窒素ベッセルのガス解放ポートから得ており、2 時間程度のパージによって大気の吸収を抑えることができる。

空間分解能

UVSOR-II の BL6B に設置されている赤外顕微ステーションの試料位置における 2 次元空間分解能を図.2.26 に示す。スペクトル中に見られる吸収は、大気に含まれる水蒸気、二酸化炭素によるものであり、光路を窒素ガスで満たすことで回避できる。 $\hbar\omega = 10 \text{ meV}$ という波長領域でも、 $\phi \sim 100 \mu\text{m}$ 程度のスポットサイズを達成しており、本研究の目的に適った性能を備えている。

本研究の際にも独自にスポットサイズを評価した際 (図.2.25 において金ミラーを動かしながらの強度スキャン) に置いても $500\mu\text{m}$ ピンホール使用時に縦 \times 横が、 $25.7\mu\text{m} \times 37.2\mu\text{m}$ 、ピンホール不使用では $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の空間分解能を確認した。

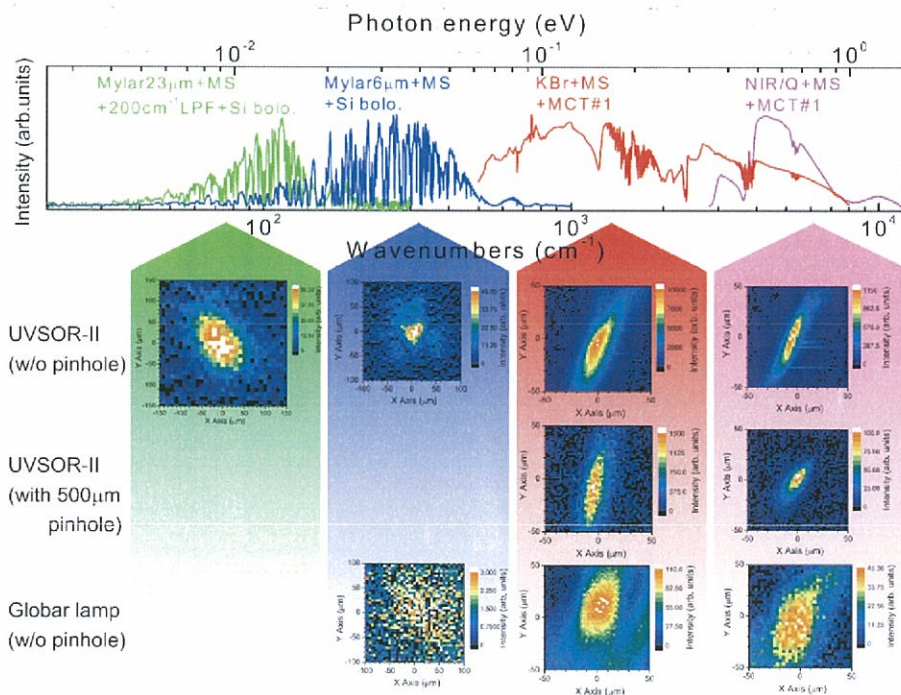


図 2.26 UVSOR-II の BL6B に設置されている赤外顕微ステーションの試料位置における 2 次元空間分解能。上段は各ビームスプリッター + 顕微ステーション (MS)+ フィルター + 検出器の組み合わせの時のスペクトルを示す。大気に含まれる水蒸気の影響が見られるが、顕微鏡内を窒素ガスで置換することで抑えることができる。下段は各波長領域での光源・ピンホールの有無の組み合わせでの空間分解能を表している。特に目的の長波長領域においてもスポットサイズ $\phi \sim 100\mu\text{m}$ を達成しており、本研究の目的に適っている。[14]

2.4 低温磁場下 テラヘルツ反射スペクトル分光

本研究で用いた赤外磁気光学装置の平面図を図.2.27 に、装置のパラメーターを表.2.7 に示す [18]。超伝導磁石は Oxford 社製の Superconducting magnet SM100-8S を用いており、光学系はターボ分子ポンプ程度の真空中に保たれている。赤外干渉計は日本分光社製 FT/IR-6100 を用い、テラヘルツ領域 ($\hbar\omega = 70 - 640 \text{ cm}^{-1}$) について測定を行った。この低真空の赤外干渉計と高真空の磁石との真空はポリプロピレンフィルム (膜圧 $30\mu\text{m}$) でさえぎっている。

この装置を使うことで、温度と磁場を二次元的に変えながら磁気光学スペクトルを測定することができる。磁場方向は図では光の電場方向と垂直である。試料位置は手動のマイクロメーターで行っている。温度制御は Scientific Instruments 社製の Digital temperature controller 9700 で行っている。

金の蒸着機構を有していないため、測定は無磁場 ($B=0\text{T}$)・磁場下 ($B=6\text{T}$) での反射スペクトルの比を慎重に取ることで行った。試料位置において $0\text{T}, 6\text{T}, 0\text{T}, 6\text{T}\dots$ と印加磁場のみを変えて再現性を確認し、そののちリファレンス (Au) においても同様に測定して、クライオスタットや検出器などの強力な磁場による影響や、光源の安定性から来る測定の精度を評価した。本研究においての精度は 0.2% 程度であった。

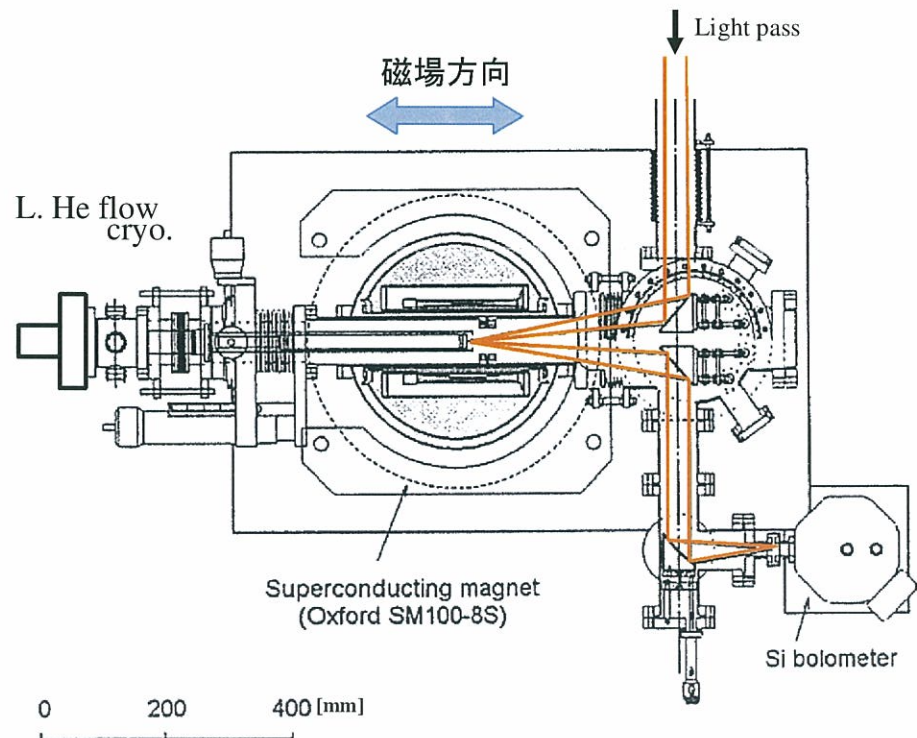


図 2.27 超伝導マグネットの光学系。[18]

Superconducting magnet	(Oxford SM 100-8S)
Magnetic field	6T (at magnet temp. of 4.2 K)
Bore diameter at R.T.	ϕ 78 mm
Cryostat	He flow type
Temperature range	6 - 300 K
Temperature controller (Scientific Instruments Inc. 9700)	RuO ₂ diode sensor Manganin wire heater
Sample size	ϕ 2, 3, 4mm
Vacuum level around sample	less than 1×10^{-6} Pa

表 2.7 磁気光学装置性能表。[18]

第 2 章 参考文献

- [1] 木村真一: 「赤外・テラヘルツ高精度反射スペクトルの温度依存性測定の自動化」 JASCO Report
- [2] 新実験科学講座 4 基礎技術 3 光 [1] pp.167.
- [3] 理科年表 国立天文台 編 丸善 (1996).
- [4] K. Fukui, H. Miura, H. Nakagawa, I. Shimoyama, K. Nakagawa, H. Okamura, T. Nanba, M. Hasumoto, T. Kinoshita: Nuclear Instrument & Methods in Physics Reserach A **467-468** (2001) 601.
- [5] McPherson, Inc. : <http://mcpersoninc.com/synchrotron/uhvmonochromators/nim.htm>
- [6] B. R. Lewis: Applied Optics **21** No.14 (1982) 2523.
- [7] C. C. Homes, M. Reedyk, D. A. Cradles, and T. Timusk: Applied Optics **32** (1993) 2976.
- [8] Hojun Im: Doctor thesis (the graduate unievrstity for advanced stdies, SOK-ENDAI, 2006).
- [9] 組頭広志 尾嶋正治: 分析化学 **56** No.6 (2007) pp409-418
- [10] R. Lopez-Delgado and H. Szwarc: Opt. Commun. **19** (1974) 286.
- [11] S. Kimura, H. Kimura, T. Takahashi, K. Fukui, Y. Kondo, Y. Yoshimatsu, T. Moriwaki, T. Nanba, and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. Meth. **A 467-468** (2001) 437.
- [12] 木村洋昭, 木村真一, 岡村英一, 篠田圭司, 森脇太郎, 福井一俊, 桜井誠, 難波孝夫: 放射光 第 14 巻第 4 号 (2001).
- [13] D. D. Ragan, R. Gustavsen, and D. Schiferl: J. Appl. Phys. **72** (1992) 5539.
- [14] S. Kimura: Frontiers in Optical Methods; Nanocharacterization and Coherent Control, (Springer Monograph, 2011).
- [15] easyLab Technologies Ltd. 社 DiacellR OptiDAC-LT, WCM-7(B) 仕様書:
- [16] 木村真一, 櫻井陽子: 『赤外放射光の利用研究と表面科学への展開』表面科学 **27** (2006), No.5 pp.285.
- [17] UVSOR activity report 2010.
- [18] 木村真一: 『赤外域の円偏光放射光の利用—赤外磁気円偏光二色性—』放射光 第 13 巻 第 1 号 (2000).

第3章

物質の光学応答

物質の電磁波に対する応答は、それぞれの物性を反映したものでありマクスウェル方程式の誘電率に現れる。光学応答は、誘電率を複素数に拡張した、誘電関数 $\epsilon(\omega)$ によって記述される。

3.1 反射測定における光学定数

ここでは媒質の境界面に垂直に入射する光について考察し、反射率や誘電関数等の関係性を見ていく。

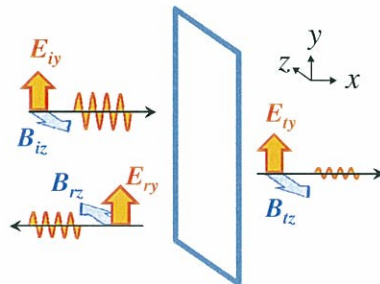


図 3.1 入射・反射・透過光の電場磁場ベクトルの関係。

x 方向に進む電磁波の電場の振幅を表すベクトル \mathbf{E} を次のようにかく。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i \cdot \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)\} \quad (3.1. 1)$$

簡単のために電場ベクトルは y 方向のみの直線偏光だけを考える。この電場ベクトルを物質の表面に照射する時、一部は物質内部に侵入し、一部は反射される。(図.3.1) その電場ベクトルはそれぞれ以下のように表される。

$$\begin{aligned} E_{iy} &= E_i \cdot \exp\{i(k \cdot x - \omega t)\} \\ E_{ry} &= E_i \cdot \exp\{i(-k \cdot x - \omega t)\} \\ E_{ty} &= E_i \cdot \exp\{i(k' \cdot x - \omega t)\} \end{aligned} \quad (3.1. 2)$$

マクスウェル方程式より

$$\begin{aligned} \text{rot}\mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \frac{\partial B_z}{\partial t} &= -\frac{\partial E_y(x)}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.1. 3)$$

の関係から磁場ベクトルは z 方向に

$$\begin{aligned} B_{iz} &= \frac{k}{\omega} \cdot E_i \cdot \exp\{i(k \cdot x - \omega t)\} & (3.1. 4) \\ &= \frac{k}{\omega} \cdot E_{iy} \\ B_{rz} &= \frac{k}{\omega} \cdot E_r \cdot \exp\{i(-k \cdot x - \omega t)\} \\ &= \frac{k}{\omega} \cdot E_{ry} \\ B_{tz} &= \frac{k'}{\omega} \cdot E_t \cdot \exp\{i(k' \cdot x - \omega t)\} \\ &= \frac{k'}{\omega} \cdot E_{ty} \end{aligned}$$

ここで、境界面上で見られる各瞬間の電場ベクトルについて、ガウスの法則より帰結される、電場の連続性の境界条件より

$$E_{iy} + E_{ry} = E_{ty} \quad (3.1. 5)$$

$$B_{iz} - B_{rz} = B_{tz} \quad (3.1. 6)$$

が得られる。磁場の符号の変化については式(3.1. 5)に式(3.1. 4)を入れて $k' = k$ と置くことで確認できる。

ここで (3.1. 6) に式(3.1. 4)を代入して

$$\frac{k}{\omega} \cdot (E_i + E_r) = \frac{k'}{\omega} \cdot E_t \quad (3.1. 7)$$

。辺々を E_i で割り、入射する電場ベクトルに対する反射・透過する電場ベクトルの強度比(反射係数)を $r = E_r/E_i$, $t = E_t/E_i$ と表し、式(3.1. 5)を用いて r を得、さらに屈折率に対して、吸収媒質による吸収を考慮した複素量として複素屈折率 $\tilde{n} = k/\omega = n + i\kappa$ を導入すると

$$r = \frac{\tilde{n}_0 - \tilde{n}}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}} = \rho e^{i\theta} \quad (3.1. 8)$$

となる。ここで、複素屈折率の実部 n は屈折率、虚部 κ は消衰係数、 ρ は反射係数、 θ は位相である。

実験において観測される反射率スペクトルは反射係数の絶対値の2乗 ($R = |r|^2$) で観測される。例えば真空下 ($\tilde{n}_0 = 1$) での反射率は

$$R = |r|^2 = \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2} \quad (3.1. 9)$$

で表される。また $\rho = \sqrt{R}$ より、オイラーの公式より $r = \sqrt{R}e^{i\theta} = \sqrt{R}(\cos \theta + i \sin \theta)$ と表される。実験において観測されるのは、この実部の反射率 R である。

一般に、周期的な摂動に対して線形応答を仮定(摂動の高次項を無視)すると、応答関数の実部と虚部には Kramers-Kronig(KK) の関係が成り立つ。この関係を用いて実部である反射率スペクトル $R(\omega)$ を全エネルギー ($\hbar\omega$) 領域にわたり測定、及び外挿することによって、虚部である位相 $\theta(\omega)$ を得ることができる。こうして得られた $R(\omega)$, $\theta(\omega)$ から $n(\omega)$, $\kappa(\omega)$ が得られる。さらに $\sqrt{\tilde{\epsilon}} = \tilde{n}$ で定義される複素誘電率 $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ を以下より得ることができる。

$$\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2 \quad (3.1. 10)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \quad (3.1. 11)$$

3.2 Kramers-Kronig 解析

周波数応答関数の実部と虚部には、KK の関係式が成り立つ。例えば誘電関数 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ の実部 $\epsilon_1(\omega)$ と虚部 $\epsilon_2(\omega)$ の間には次の関係が成り立つ。

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.2. 1)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.2. 2)$$

ここで、P はコーシーの主値積分を表し、被積分関数の特異点を除いた部分での積分値の意である。

実測できる反射率スペクトルについても $r(\omega)$ を実部と虚部に次のように分解出来る。

$$\ln r(\omega) = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\theta(\omega) \quad (3.2. 3)$$

KK の関係より、全振動数にわたって反射率スペクトル $R(\omega)$ が分かっているときには、次式によって位相 $\theta(\omega)$ を導出することができる。

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.2. 4)$$

こうして得られる反射率スペクトル $R(\omega)$ 、位相 $\theta(\omega)$ から、屈折率 $n(\omega)$ と消衰係数 $\kappa(\omega)$ 及び複素関数 $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ の実部と虚部が得られる。

次式で定義される複素伝導度 $\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ の実部 $\sigma_1(\omega)$ は光学伝導度 (Optical Conductivity) と呼ばれ電子状態を反映した物理量である。

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2(\omega) \quad (3.2. 5)$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} (\epsilon_1(\omega) - 1) \quad (3.2. 6)$$

3.2.1 スペクトルの外挿

反射率スペクトルから KK 解析より光学伝導度が導出できるが、実際の測定においては反射率スペクトル $R(\omega)$ を $\omega : 0 \rightarrow \infty$ まで測定することは出来ない。そこで、常圧下の測定について、測定範囲外を外挿関数で補間する必要がある。

高エネルギー側 ($\hbar\omega \sim 30$ eV 以上) についてはパラメータ a を含んだ次式で外挿している。これは KK 変換を行うプログラムで自動で行われている。

$$R(\omega) = a\omega^{-4} \quad (3.2. 7)$$

低エネルギー側 ($\hbar\omega \sim 3$ meV 以下) については、絶縁体については、測定の低エネルギー端の値が $\hbar\omega = 0$ まで外挿される。金属については、垂直入射光に対する反射率が、入射光の周波数と金属の電気伝導度 σ_{DC} によって決定されるという Hagen-Rubens の式

で外挿される。^{*1}

$$R(\omega) = 1 - \sqrt{\frac{2\omega}{\pi\sigma_{DC}}} \quad (3.2. 8)$$

実際には測定値と合わない事が多いため次のようにパラメータ b を含んだ形で用いられる。

$$R(\omega) = 1 - b\sqrt{\omega} \quad (3.2. 9)$$

^{*1} $R(\omega)$ は無次元量であるので、式の単位を揃えること。横軸が [eV] の場合、プランク定数は単位が [eV·s] のものを用いること。 ($h = 4.135 \times 10^{-15}$ [eV·s], あるいは $h = 6.582 \times 10^{-16}$ [eV·s]) また、 $1[\text{s}^{-1}] = 1.1 \times 10^{-12} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ である。 [1]

3.3 誘電関数を記述するモデル

誘電関数は、半導体的・金属的振る舞いを記述する二つのモデルで理解される。これは固体の電子構造・バンド構造に由来しており、電子構造の解釈のため重要である。

3.3.1 半導体的性質：ローレンツ振動子モデル

ローレンツの振動子モデルは電子のバンド間遷移や、フォノンなどの光学応答を記述する最もシンプルなモデルである。誘電体中の原子に束縛されている電子を考える。質量 m 、電荷 $\sqrt{f_a}e$ 、振動数 ω_a とすると、電子の運動方程式は

$$m \frac{d^2 r_a}{dt^2} = -m\omega_a^2 r_a - m\gamma \frac{dr_a}{dt} + \sqrt{f_a} e E \quad (3.3. 1)$$

と表される。ここで右辺第一項は電子の復元力、第二項は摩擦力、第三項は外場による強制振動を表す。このローレンツの振動子モデルは励起エネルギーが $\hbar\omega_a$ である準位間の遷移に相当している。この運動方程式の解を $r(t) = r_0 e^{-i\omega t}$ とすると

$$m(\omega_a^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)r_0 = \sqrt{f_a} e E \quad (3.3. 2)$$

を得る。

この一方で分極密度 p は

$$p = N \cdot \sum_a \sqrt{f_a} e r_a \quad (3.3. 3)$$

で与えられ、ここで外場 E とそれに伴う分極 P を x 方向と仮定するとその(複素)分極率 $\alpha(\omega)$ は $P = \alpha E$ より次のように求められる。

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}(\omega) &= \frac{P}{E_x} = \frac{N \sum_a e x}{E_x} \\ \dots &= \frac{Ne^2}{m} \sum_a \frac{f_a}{\omega_a^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \end{aligned} \quad (3.3. 4)$$

電束密度と外部電場、分極の関係式は

から誘電率は一般に

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\alpha(\omega) \quad (3.3. 5)$$

であるので、複素誘電率は次のように書ける。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + 4\pi \frac{Ne^2}{m} \sum_a \frac{f_a}{\omega_a^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.3. 6)$$

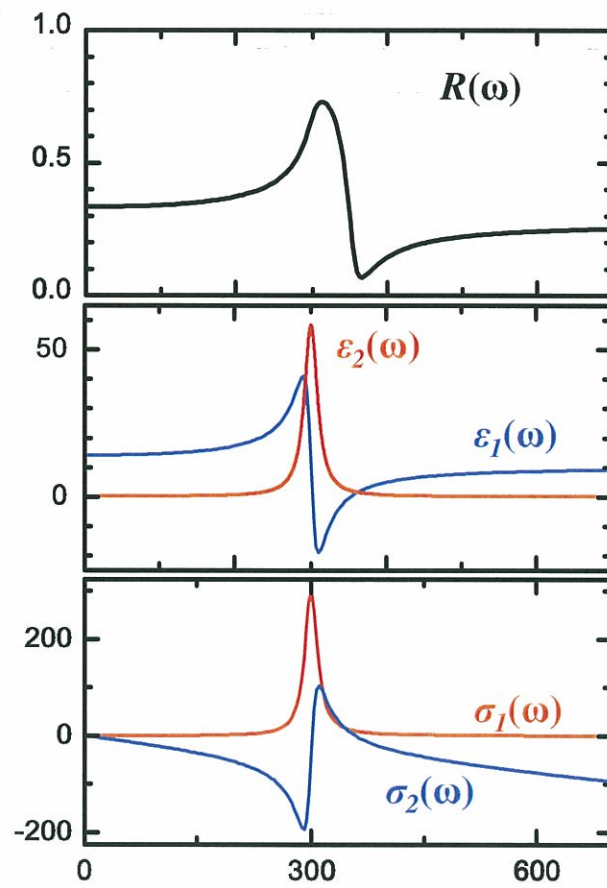


図 3.2 一成分のローレンツモデルによる反射率, 誘電関数, 光学伝導度の例。(計算値)

3.3.2 金属的性質：ドルーデの自由電子模型

伝導電子は特定の原子に束縛されずに結晶中を自由に動き回っている。したがって、ローレンツの振動し模型で $\omega_a=0$ とし、さらに $f_a=1$, $\gamma_a=\tau^{-1}$ として、自由電子の緩和時間 τ を導入すると、密度 N_0 の自由電子系の誘電率は次のように書ける。

$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}(\omega) &= 1 - 4\pi \frac{N_0 e^2}{m} \frac{1}{\omega^2 + i\frac{1}{\tau}\omega} \\ &= 1 - \omega_p^2 \frac{1}{\omega^2 + i\frac{1}{\tau}\omega}\end{aligned}\quad (3.3. 7)$$

ここで、自由電子プラズマ振動 ω_p を次式で定義している。

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N_0 e^2}{m}}\quad (3.3. 8)$$

$\tilde{\epsilon}(\omega)$ の実部と虚部は以下のようになる。

$$\begin{aligned}\epsilon_1(\omega) &= 1 - \omega_p^2 \cdot \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon_2(\omega) &= \omega_p^2 \cdot \frac{\tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}\end{aligned}\quad (3.3. 9)$$

ここで、プラズマ振動数よりも遅い振動数（長波長）においては、有限の緩和時間 τ に対して $\epsilon_1(\omega) \sim 1 - \omega_p^2/\omega^2$ となって、 $\epsilon_1(\omega)$ が負の値をとることがわかる。

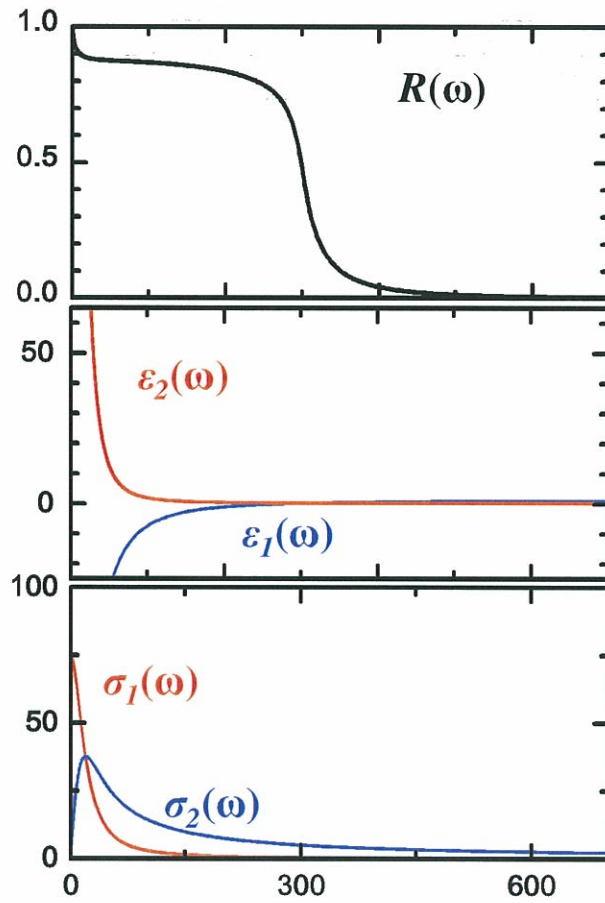


図 3.3 一成分のドルーデモデルによる反射率, 誘電関数, 光学伝導度の例。(計算値)

第 3 章 参考文献

- [1] Martin Dressel and George Grüner: "*Electrodynamics of Solids*" Appendix G.
- [2] 太田 昭男: 新しい電磁気学 (培風館, 1994).
- [3] 日本化学会: 新実験化学講座 4 基礎技術 3 光 II (丸善, 1976).
- [4] 花村 榮一: 固体物理学 (裳華房, 1986).
- [5] 松波 雅治: 博士論文 (神戸大学, 2004).

第4章

$c-f$ 混成の圧力による成長: CeIn_3

■関係発表論文

- S. Kimura, T. Iizuka, and Y. S. Kwon
"Origin of Middle-Infrared Peaks in Cerium Compounds."
J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 013710.
- T. Iizuka, T. Mizuno, C. I. Lee, Y. S. Kwon, and S. Kimura
"Direct Observation of $c-f$ Hybridization Gap Evolution of CeIn_3 by pressure"
submitted.

この章では、重い電子系金属の一つの典型物質である CeIn_3 について、圧力の操作による $c-f$ 混成ギャップの成長を観測することを最終目的として、まず圧力を加えないときの電子状態について、低温下での (共鳴・非共鳴) 光電子分光と、光学伝導度スペクトルの常圧下での温度依存性から知見を得る。そののち低温・圧力下での赤外反射スペクトルの測定から光学伝導度における $c-f$ 混成の成長からその電子状態を考察する。

また周期アンダーソンモデルを想定した数値計算より、 $c-f$ 混成ギャップは次元性・温度依存性を考慮すると、一般的に知られているような中赤外領域でのピーク状には必ずしもならない事を示す。局在側とされる CeIn_3 の光学伝導度において、バンド構造由来としての $c-f$ 混成ギャップが観測されている事、また非弾性中性子散乱で観測されるスピンギャップと $c-f$ 混成ギャップが対応している事を見る。

さらに低温圧力下での光学伝導度において、量子臨界点近傍に近づくにつれてこの $c-f$ 混成から鋭いピークが立ち上がることを見出した。

4.1 CeIn_3 の基礎物性

現在では重い電子系物質の典型例の一つとして認識されている CeIn_3 は、当初ランタニド化合物が示す磁性という観点から興味を持たれ、1965年に Tsuchida らによって見出された物質である。[1] ここでは特に本研究において重要な知見を与えるものを述べていく。

CeIn_3 は銀白色を呈した金属である。結晶構造は AuCu_3 型結晶構造 (図.4.1) であり、格子定数は $a = 4.69 \text{ \AA}$ である。 CeIn_3 は反強磁性へと転移する温度 (Néel 温度) が $T_N = 10 \text{ K}$ であり、このことから Doniach の相図では局在側に位置しているとされている。

4.1.1 電気抵抗率

図.4.2 に CeIn₃ の常圧下及び高圧下での電気抵抗率を示す。常圧下での電気抵抗率の曲線から対数的 ($-\log T$) な温度依存性が $T = 200 - 70$ K まで観測されている。一方で電気抵抗率の曲線から, Cornut ら [4] の理論的な定義による近藤温度は, $T_K = 10$ K と見積もられている。

高圧下での電気抵抗率については圧力領域が $P \sim 10$ GPa まで測定されており, 近藤効果磁気散乱による大きな緩やかなピーク構造が高温側に広がっていく様子が見取れる。(図.4.2)

この電気抵抗率の測定から Néel 温度に対応する折れ曲がりの構造が, 圧力の上昇に伴って低温側へシフトしていくことが確認されている。また電気抵抗からは, 超伝導相は $P_{SC} \sim 2.4 - 2.75$ GPa において, $T_C = 0.2$ K 以下で観測されている。

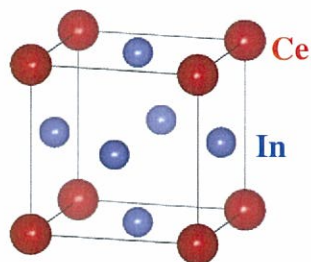


図 4.1 CeIn₃ の結晶構造。

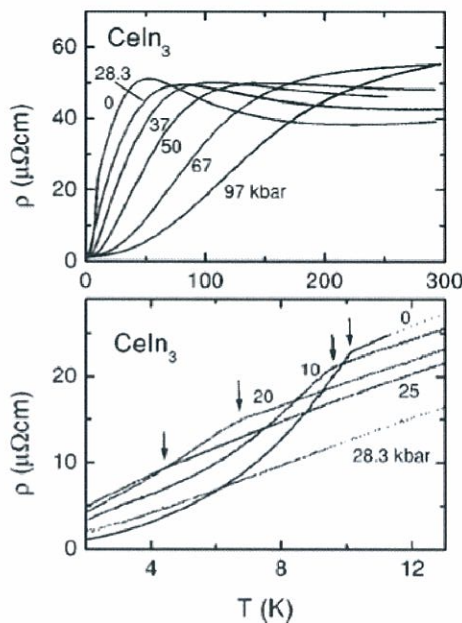


図 4.2 CeIn₃ の電気抵抗率の温度・圧力依存性。[3] 低温域 (下段) では, 反強磁性秩序に伴う折れ曲がり (図中 ↓) が観測されており, 圧力に伴い転移温度 T_N が低温側へ下がっていく。(1 GPa \sim 10 kbar)

一方で電気抵抗率に現れる反強磁性秩序への転移温度 T_N と超伝導への転移温度 T_C が Mathur らにより報告されている (図.4.3)。[2] ここで起こる超伝導はフォノンを介した通常の BCS 理論では説明できない、非 BCS 超伝導として知られている。Mathur らはこれをスピン間の磁気的な相互作用による超伝導であると指摘している。

4.1.2 比熱

常圧状態についての比熱係数 C/T は、断熱ヒートパルス法によって測定されたものが報告されている (図.4.4.a)。[5] 断熱ヒートパルス法とは、試料に対してヒーターにより熱量 (dQ) を加え、この時の温度変化 (dT) から直接的に比熱 ($C = dQ/dT$) を求める方式である。低温領域での比熱では飛びがあり、これは f 電子が反強磁性秩序を示して自由度が低下したことと対応している。また、電子の重さの指標である電子比熱係数 γ が、 $150 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ であり、単純な金属における $1 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ と比べて重くなっている。また、Ce を非磁性の La で置換した LaIn_3 の $7.2 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ と比べても 20 倍以上の値を示しており、これは Ce の持つ $4f$ の存在によって電子が重くなっている事を示している。

LaIn_3 の比熱測定との差の積分値から、磁気的エントロピー S_{mag} を得られ、この量からは $4f$ 電子がとる状態数 (縮退度) を決定することができる (図.4.4.b)。Ce は立方晶系の結晶場中においては Γ_8 四重項と Γ_7 二重項に分裂することが知られているが、磁気的エントロピーより、基底状態は Γ_7 二重項であると決定されている。

4.1.3 帯磁率

図.4.5 に帯磁率の温度依存性を示す。 $T = 20 \text{ K}$ 以上では Curie-Weiss 則に従っており、有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = 2.70 \mu_B$ と見積もられている。そして、 T_N 以下の温度において Curie-Weiss 則から外れて、磁化が下がっている。これは反強磁性秩序への転移と対応している。磁場印加方向については $\langle 100 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ $\langle 111 \rangle$ 方向について調べられて

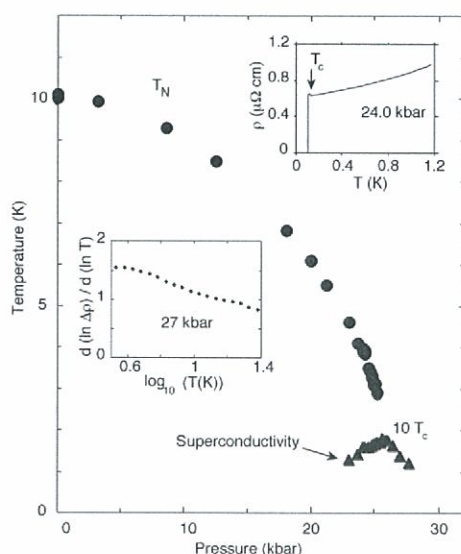


図 4.3 CeIn₃ の電気抵抗率における Neel 温度と超伝導転移温度の温度圧力相図。[2]

おり、磁性においては異方性は観察されていない。この一方で、磁気秩序を抜けた遍歴側においては、後述の dHvA 効果測定において、伝導電子の重さ (サイクロトロン有効質量) について異方性があるとの報告がある。(図.4.7)[6]

4.1.4 dHvA 効果測定

Settai らによって報告されている圧力下でのドハースファンアルフェン (dHvA) 効果測定を図.4.6 に示す。[5] dHvA 効果測定とは、金属の持つフェルミ面の形状について知見を得ることができる手法である。フェルミ面を、印加磁場方向に垂直な面でスライスするときに、その面積が極値となるような閉じた軌道 (極値断面積:図.4.7 の大圏円) からは、印加磁場強度に対して振動する dHvA 振動を観察することができる。この得られる dHvA 振動の周波数からフェルミ面の形状について知見を得ることができる。特に重い電子系では局在・遍歴の変化でフェルミ面の大きさも大きく変化することが報告されているため、重要な実験手法である。この実験手法では、試料の単結晶性がよく不純物の少ないもので、フェルミ面形状を低温下でくっきりさせた状態で測定される。

この dHvA 効果測定において磁気秩序相内では印加圧力に対して共鳴ピーク (図.4.6 中 d ブランチ) がほぼ不変であるが、 $P = 2.7$ GPa において突如として別の共鳴ピーク (a ブランチ) が現れることが報告されている。また、これに伴って、印加磁場によってフェルミ面上を周回する伝導電子のサイクロトロン有効質量 m_c^* が増大している。これは圧力印加に伴い CeIn₃ の基底状態が反強磁性秩序相から抜け出て QCP 近傍に到達したところであり、QCP 近傍で電子状態及びフェルミ面形状が大きく変化していることを示している。

一方で、65 テスラに及ぶパルス磁場による dHvA 測定においては、準粒子の形成によ

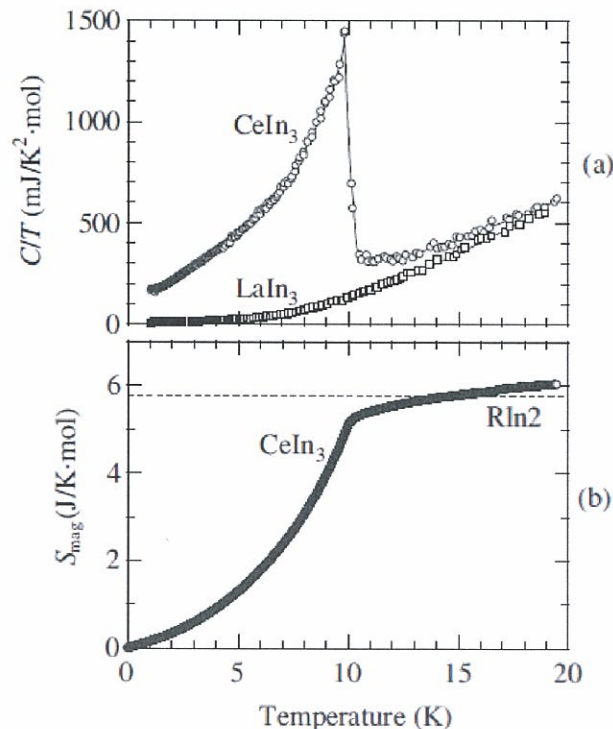


図 4.4 CeIn₃ 及び LaIn₃ の比熱と磁気エントロピー S_{mag} の温度依存性。[5]

る重い電子が、波数空間における特定の方向のフェルミ面においてのみ観測されるという報告がある [6]。

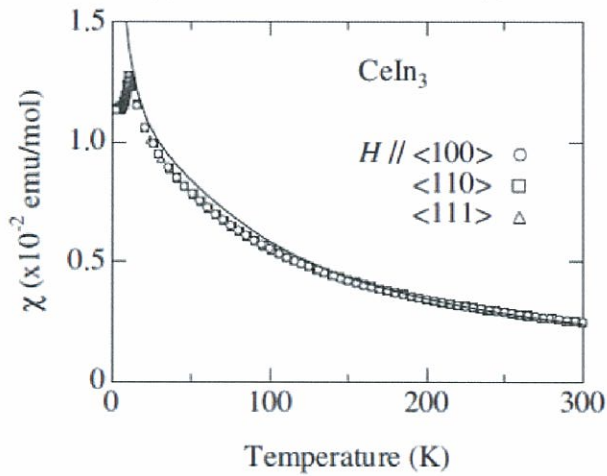


図 4.5 CeIn₃ の比熱と帯磁率の温度依存性。[5]

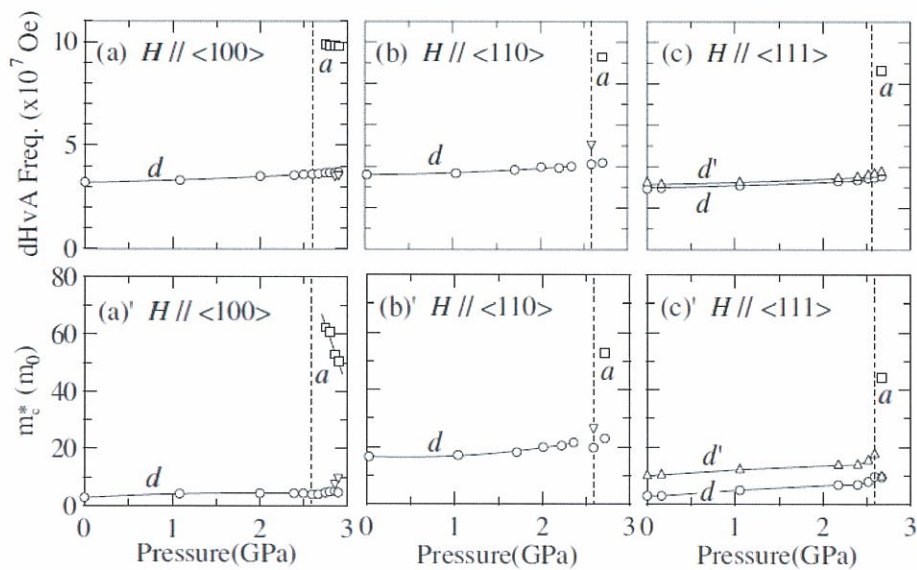


図 4.6 CeIn₃ のドハースファンアルフェン (dHvA) 効果測定より得られる dHvA 周波数 (上段), 及びサイクロトン有効質量 m_c^* (下段) の圧力依存性。[5]

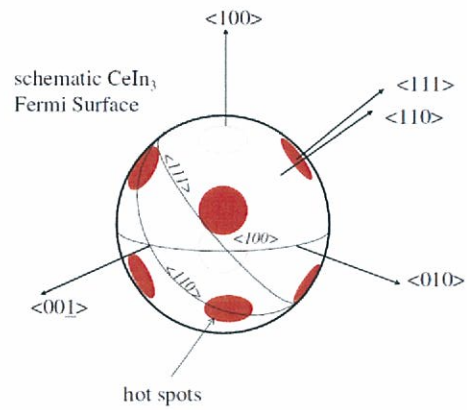


図 4.7 CeIn_3 の dHvA 測定において波数空間上で伝導電子の有効質量が増大していると考えられる場所 (赤丸)。大圏円は各測定の磁場印加方向に対する極値断面積 (100) 方向において観測されていた dHvA 振動が $\langle 111 \rangle$ 方向では変調を受け, $\langle 110 \rangle$ では別の周波数になる。[6]

4.1.5 非弾性中性子散乱

図.4.8 に示すのは、Lawrence らによる非弾性中性子散乱の結果である。[7] 非弾性中性子散乱は結晶場やスピングャップについて知見を得ることができる手法である。CeIn₃ に対しては、 $T = 160 \text{ K}$ において 16 meV を中心とした遷移があり、低温下に伴って強くなる傾向が観察されている。温度によって変化している事から結晶場分裂では無い、磁性に関連したスピングャップが低温下で成長している事を示唆している。

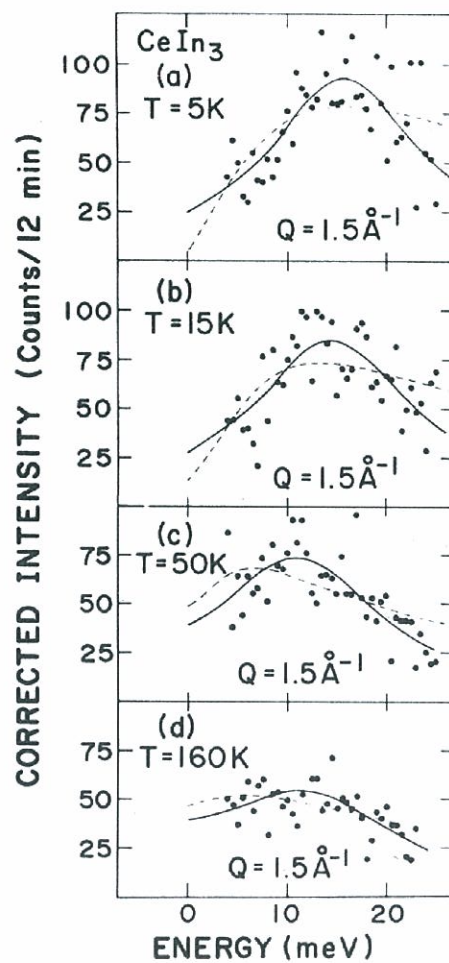


図 4.8 CeIn₃ の非弾性中性子散乱。[7]

4.1.6 In-NQR

図.4.9 は Kawasaki らによる高圧下での核四極子共鳴より得られた温度圧力相図である。原子核周りの球対称でない ($I \geq 1$) 電荷分布のエネルギー準位が、浴する静電ポテンシャルによって分裂し、その分裂間に対応する周波数の電磁波に対して共鳴スペクトルが得られる。

圧力温度相図において、 f 電子の遍歴・局在を分ける特性温度 T^* が観察されている。この T^* より高い温度では f 電子の局在は固く、 T^* より低い温度では遍歴的になってくるという報告がある。この T^* ラインは、第一章で示した量子臨界近傍でのモデルのうち、スピン密度波で示されたような、反強磁性秩序の相内部にまで続くような境界 (E_{loc}^*) に見える。しかし、この実験手法では反強磁性秩序相内でシグナル自体が弱くなってしまい実験を行うことができない。

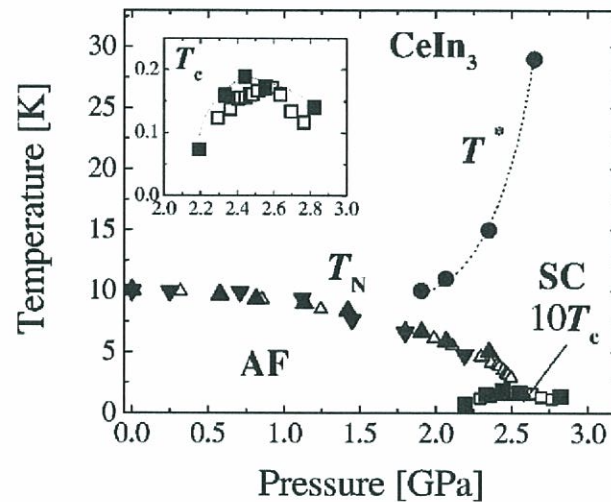


図 4.9 CeIn_3 の高圧下での In-NQR の測定より得られた温度圧力相図。[8]

4.2 試料 CeIn_3

本研究で用いた試料である CeIn_3 は韓国成均館大 Y.S.Kwon 教授から提供された。アルゴン雰囲気中においてトリアーク炉によって多結晶体を作り、これを真空に排気した Quartz 製のるつぼへ封入し、 600°C で 3 週間アニールすることで得られたものである。

試料表面は $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 程度であり、常圧下での反射スペクトル測定では研磨シートによって反射面を得た。高圧下での測定においても、この試料から微小小片を切り取り、研磨シートによって反射面を得た。光電子分光の測定の際には、真空下でやすりがけを行い清浄表面を得た。

4.3 実験結果:常圧下

4.3.1 常圧下反射率スペクトル分光 温度依存性

まず、本研究での常圧下(真空下)での CeIn_3 の反射率スペクトルの測定の結果を図.4.10 に示す。温度は低温度側から昇温していく順に $T = 4, 15, 30, 60, 160, 300$ K である。UVSOR BL7B での、可視・紫外・真空紫外領域の測定については室温についてのみ行い、絶対値を変えずにつなげている。

測定試料の面積が 4 mm^2 程度と大きく、 $\hbar\omega = 2 \sim 3 \text{ meV}$ 程度までは実験によって得られた値であり、これより低波数側はハーゲンルーベンスの外挿式にしたがって外挿を行っている。全温度領域において高い反射率を示し、温度に対する変化は $T = 4 \sim 300$ K の測定温度に対して、遠赤外領域で一番強くても 1 パーセント程度であった。温度依存性は室温については、 $\hbar\omega \sim 30 \text{ meV}$ 程度でへこみが見られるものの、ほぼなだらかな Drude 構造を示している。温度の低下に伴う反射率の低下は、 $T = 15\text{K}$ までは、 $\hbar\omega \sim 5 \text{ meV}$ の部分から折れ曲がるようにして、それ以上のエネルギー領域の反射率スペクトルが低下している。最低温度 ($T = 4 \text{ K}$) においては、 $\hbar\omega \sim 10 \text{ meV}$ 近傍においては、室温から続く反射率の低下が続いているが、 $\hbar\omega \sim 20 \text{ meV}$ 以上では、 $T = 4 \text{ K}$ の反射率は $T = 15 \text{ K}$ のものより高くなっている。

本測定結果は、試料を提供して頂いた Kwon グループ Lee らによる報告 [9] とは、そのスペクトル形状はほぼ同形であるが、温度に対する反射率の増加・減少傾向が異なっている(図.4.14)。Lee らの報告における $\hbar\omega \sim 90 \text{ meV}(700 \text{ cm}^{-1})$ のスパイク状の構造は、ちょうど測定領域の境界(マイケルソン型干渉計 FT/IR の測定領域の低波数端)であるので、干渉が消し去れなかったものと考えられる。このスパイク状の構造は、本測定においては現れていない。

本研究においては特にテラヘルツ領域を重点的に行い、最終的に別のセットアップにおいて、0.5 パーセント以下の再現性を確認しているので、以降本研究で得られた結果(図.4.10)について議論を進めていく。

この反射率スペクトル(図.4.10)から KK 解析で得られた光学伝導度スペクトルを図.4.11 に示す。光学伝導度スペクトルにおいて $\hbar\omega \sim 100 \text{ meV}$ 以上には全測定温度にわたり、ほとんど温度依存性がないことがわかる。この領域はスピン軌道相互作用をとり入れたバンド計算から導出された光学伝導度スペクトルと良く対応しており、バンド構造に因るバンド間遷移由来のものであることが分かっている(図.4.12)[10]。

光学伝導度スペクトル全体の構造として、室温については、光エネルギーの減少に伴い伝導度が単調に増加している、一般的な金属的振る舞いを示している。これら光学伝導度(交流伝導度)スペクトルの低エネルギー側への延長は、電気抵抗率の逆数である電気伝導率に相当する。図.4.11 の左側に Knebel ら [3] によって報告された直流伝導度を示しているが、 $T = 160, 300 \text{ K}$ のものは、光学伝導度と素直につながる。温度が下がるに伴って光学伝導度の $\hbar\omega = 5 \text{ meV}$ 近傍が減少し、擬ギャップが開いていく様子が見られた。一方で対応する直流伝導度は逆に高まっており、低温域では今回の測定より低いエネルギー領域において、幅の狭い Drude 構造が成長していくことを示唆している。

この温度変化のスケールは電気抵抗率の温度変化の磁気散乱の成分 ρ_{mag} の温度スケール

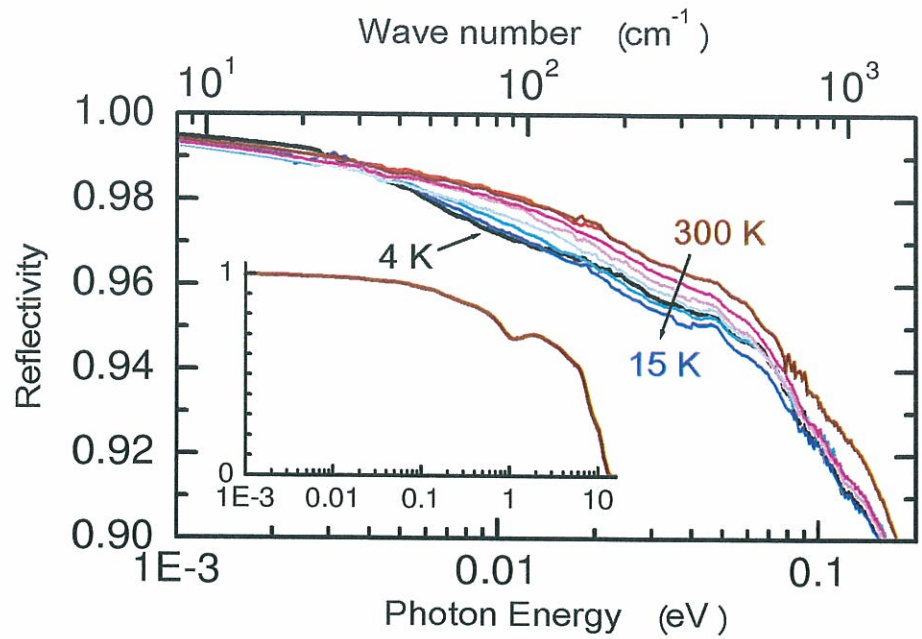


図 4.10 CeIn₃ の反射率スペクトルの温度依存性。挿入図は室温での全領域での反射率スペクトル。

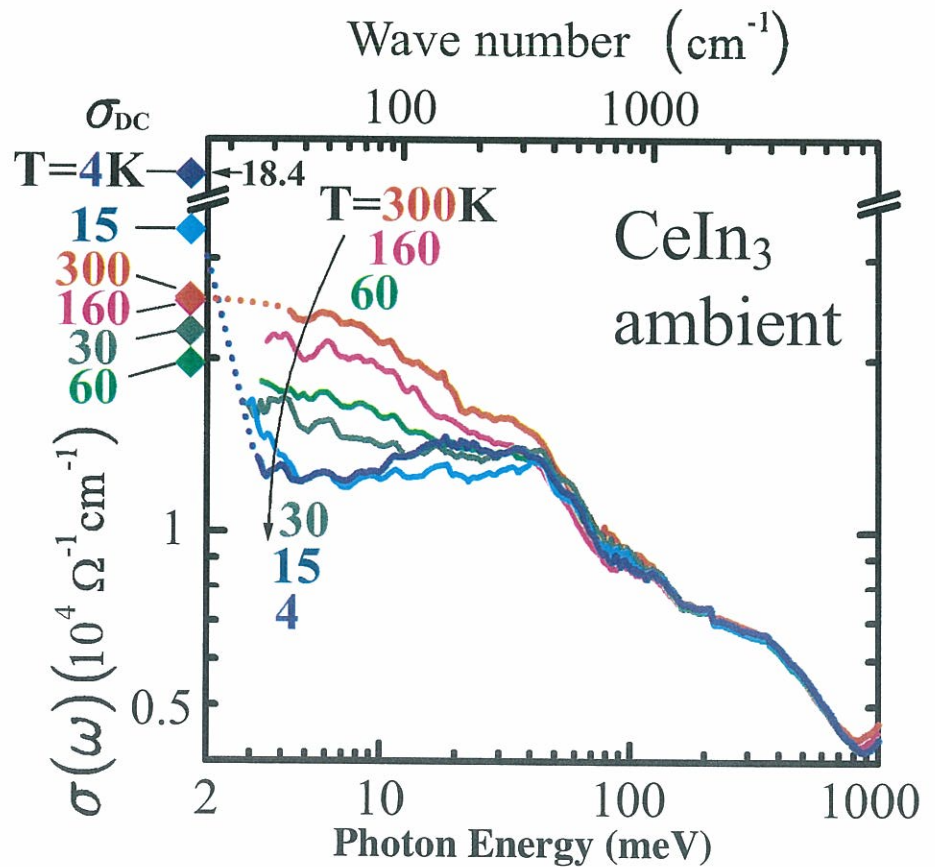


図 4.11 CeIn₃ の光学伝導度の温度依存性。左側のプロット (◆) は Knebel らによる電気抵抗率からえた直流伝導度。

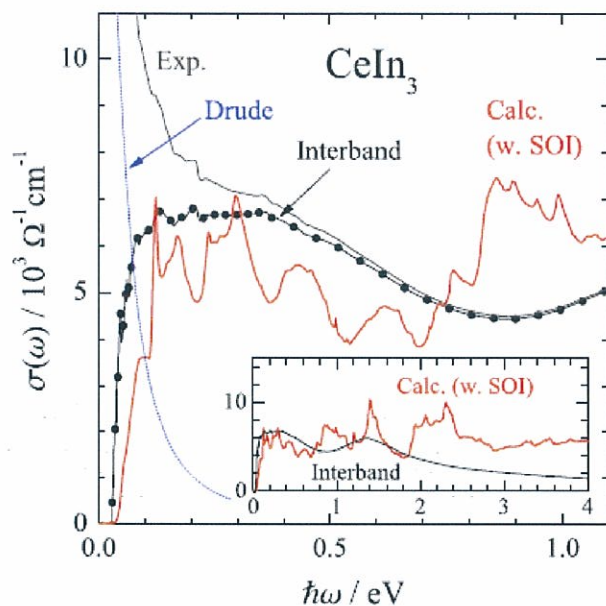


図 4.12 スピン軌道相互作用を考慮し、局所密度近似で計算された CeIn_3 のバンド構造から予想される光学伝導度のバンド間遷移成分。[10] 対応するバンド構造は図.4.16 に示す。

ルと対応している。(図.4.2 の $P = 0$ GPa) また、これに伴って $\hbar\omega = 20$ meV に肩構造が現れるという変化を示している。この温度依存性は、これまで報告された他の Ce/Yb 重い電子系の温度依存性と定性的には同じ変化であるといえる (図.4.2)。

後述のように、この温度依存性で見られる $\hbar\omega = 20$ meV の肩構造が、圧力印加に対して周期アンダーソンモデルで期待される変化を示すことから、この肩構造こそが c - f 混成バンド間の遷移に対応していると考えられる。

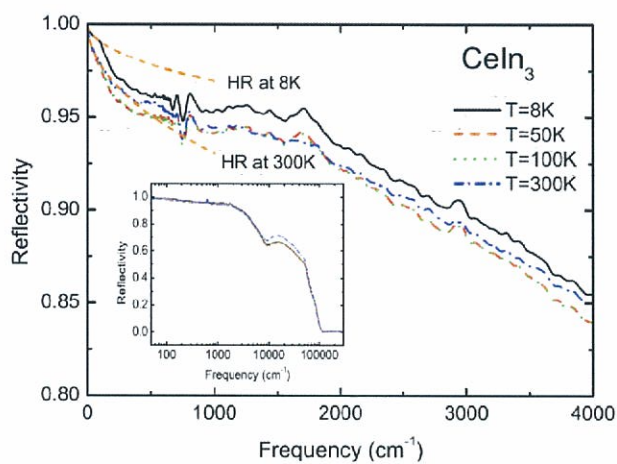


図 4.13 Lee らによる CeIn_3 の反射スペクトルの温度依存性。[9]

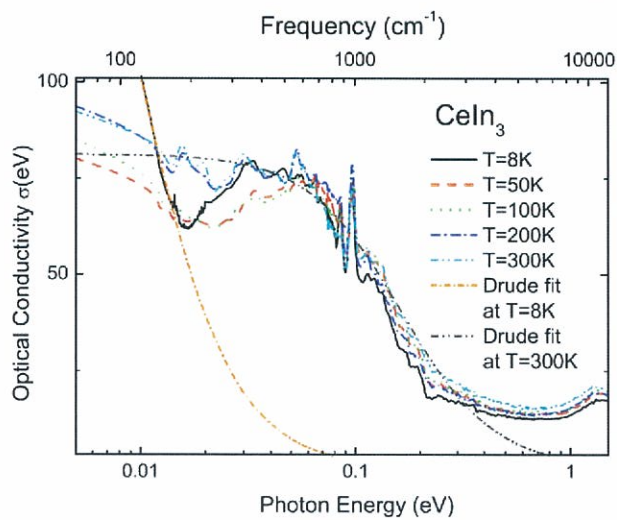


図 4.14 Lee らによる CeIn_3 の光学伝導度の温度依存性。[9]

4.3.2 常圧低温下光電子分光

UVSOR-II BL5U で測定された、 CeIn_3 の光電子分光の結果を図.4.15 に示す。共鳴・非共鳴励起光のエネルギーは、この照射するエネルギーを変化させたときの吸収効率を測定し (X 線吸収分光) 大きくなるエネルギー ($4d-4f$ 共鳴) と、その共鳴が起きる前のエネルギー (非共鳴) としてそれぞれ $\hbar\omega = 120, 113 \text{ eV}$ と決定された。これは先行研究でも決定された値 $\hbar\omega = 122, 114 \text{ eV}$ と大差ない値である。測定温度は $T = 25 \text{ K}$ である。バンド計算 (図.4.16) で得られた、セリウム成分以外の状態密度についても併せて示している。

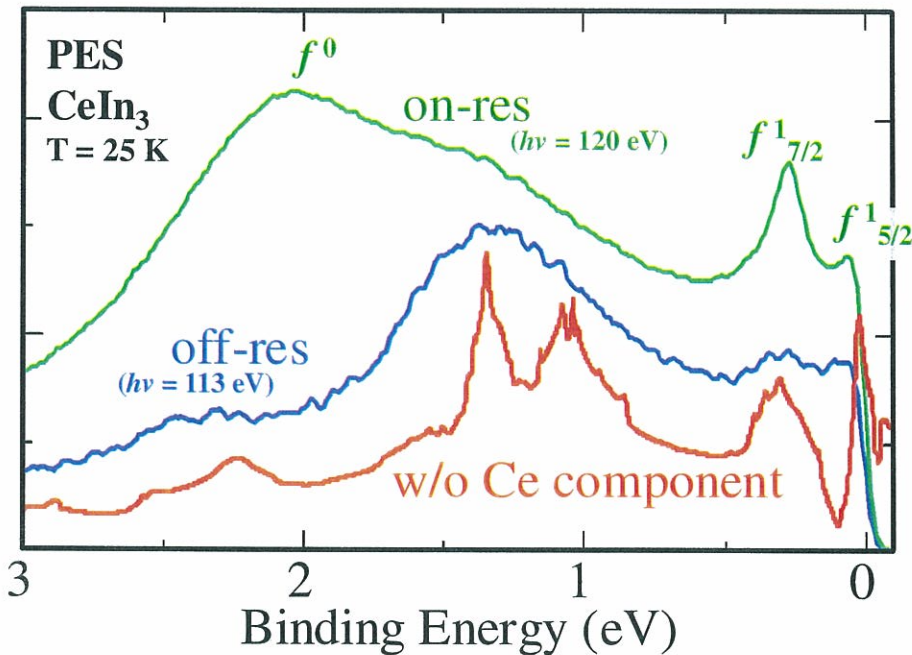


図 4.15 CeIn_3 の共鳴・非共鳴光電子分光の結果。バンド計算 (図.4.16) で得られた結果より、Ce 以外で構成される状態密度を併記している。

この光電子分光の結果について、まず非共鳴のもの (図.4.15 中青線) を見ると、バンド計算から予想された、Ce 以外 (おもに In サイト) の状態密度 (図.4.15 中赤線) によって良く説明できるかのように見える。

一方、 f 電子の寄与を強く増強して見ることでできる共鳴のもの (図.4.15 中緑線) を見ると、他の Ce 系物質でもみられている f^0 終状態ピークとともに、スピン軌道相互作用によって分裂 ($\Delta E_{SO} \sim 250 \text{ meV}$) した二つの f^1 終状態 ($f^1_{7/2}$ 及び $f^1_{5/2}$) が現れている。この二つの f の準位は、先行研究 [12] において測定されている共鳴光電子分光の結果では現れておらず、分解能の向上と、今回の測定がより低温で行われているためと考えられる。そして、 f の準位がフェルミレベル近傍に存在している事を示唆している。

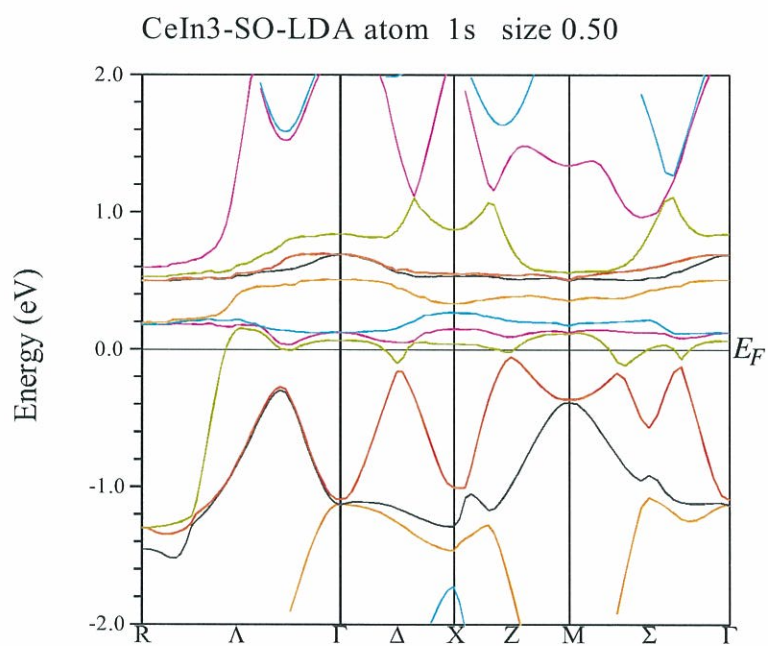


図 4.16 CeIn_3 のスピン軌道相互作用を取り入れたバンド計算。 E_F より上にある 2 つのフラットなバンドは $\text{Ce}4f$ に由来。

4.3.3 考察：常圧下

ここでは、今回の常圧下温度依存性の光学伝導度スペクトル (図.4.11) の測定において、低温域における狭いドルーデ構造の成長とともに生じた $\hbar\omega \sim 10$ meV の肩構造についてを中心に数値的検証・他の物質での混成ギャップサイズなどを踏まえてその起源について議論する。

最終的に温度変化によって現れる、この $\hbar\omega \sim 10$ meV 近傍の構造の低エネルギーの立ち上がり (低エネルギー端) が c - f 混成ギャップ間の遷移であると予想され、次項の低温圧力下テラヘルツ反射分光での検証へと研究を進めた。

光学伝導度で現れる肩構造

従来、重い電子系物質においては低温下で低エネルギー領域の光学伝導度にギャップ、あるいは擬ギャップが開き、直流伝導度との比較から、より狭い Drude 構造 (coherent peak) と、ギャップの発生による肩構造 (incoherent peak) が、共通して観測されている。

このギャップの発生は周期アンダーソンモデルで定性的に良く説明されていた。 c - f 混成ギャップは、Hancock らによる一次元のモデル計算で光学伝導度においてピーク状になるとされている。そして、実験においては”ピーク状”の構造は、おもに f 電子が遍歴的な物質について、中赤外領域に現れており、物質置換などによって変動することからも、これが c - f 混成ギャップであると考えられている。図.4.17 に、 f 電子が遍歴的である、様々な物質において観測されている中赤外領域のピーク構造を示す。[11]

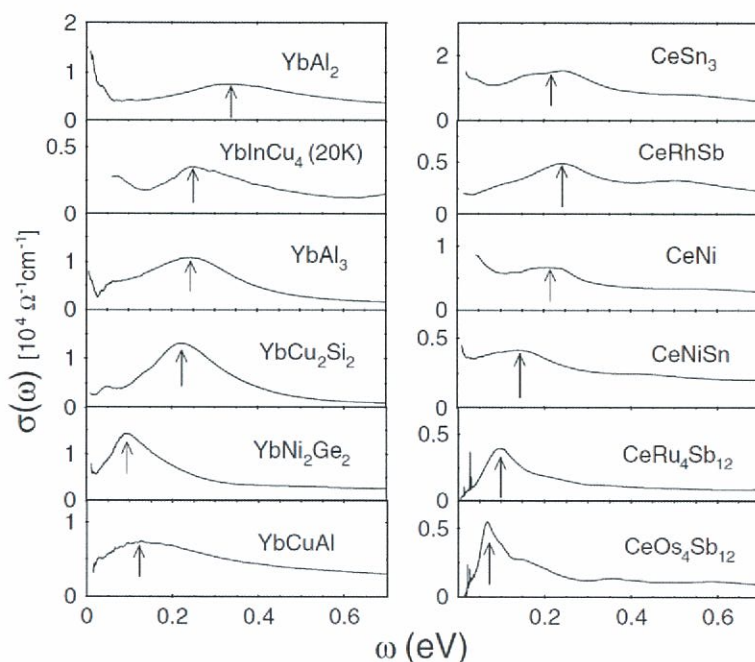


図 4.17 Ce/Yb 系物質の光学伝導度において、結晶構造によらず普遍的に観測される、中赤外領域のピーク構造。測定温度は YbInCu₄ については $T = 20$ K、それ以外の物質については $T = 9$ K。[11]

そして、局所的な物質については、本研究での CeIn₃ の光学伝導度のように、明確な

ピーク構造が現れないことから、量子臨界点を境界にして *c-f*混成が現れるとも考えられている。これは、第一章で述べた量子臨界点近傍のシナリオのうち、近藤崩壊モデルに相当している。

しかし、今回の光学伝導度を見てみると、“ピーク状”ではないものの、他の Ce/Yb 系物質と同様の温度変化を示し低温においては、狭い Drude 構造、肩構造が観測されている。

加えて、スピン軌道相互作用を考慮したバンド計算においては伝導成分以外のバンド間遷移の成分を計算できるが、中・遠赤外領域の光学伝導度を良く説明しており、これがバンド構造由来であることを示唆している (図.4.12)。[10] 加えて、共鳴光電子分光の結果においても *f*¹ 成分が確かにフェルミレベル近傍に存在し、伝導帯との混成を示唆している事を示している。

光学伝導度の数値計算による検証

そもそも、周期アンダーソンモデルにおける *c-f*混成ギャップは、光学伝導度でどのように表れるのだろうか。赤外分光において観察される *c-f*混成ギャップは、そのバンド間遷移として観測される。即ち、光エネルギーに対してある閾値をもち、それ以上のエネルギー領域では有限の値を持っていること、また、*f* の準位がフェルミレベル近傍にあるため、温度によるフェルミディラック分布関数の $k_B T$ 程度のぼやけの影響を強く受けることまでは容易に予想できる。

ここでは、Hancock によって示された一次元波数空間についての予想に準拠し次元性を考慮した数値計算による検証を行った。

また、特に今回の場合は、Ce の *f* 電子が 1 つだけであり他の軌道は非占有であるので *c-f*混成ギャップはフェルミエネルギー近傍に位置していると予想される。電子状態密度のフェルミレベルでの温度分布を与えるフェルミディラック分布関数の影響を強く受けることが予想されるため、この温度依存性を考慮した計算も併せて行った。この温度依存性を調べることは、光学伝導度における *c-f*混成の現れ方が定性的にどのような温度依存性を示すかの具体的なイメージを与える。

Hancock の方法 [15]

これは YbIn_{1-x}Ag_xCu₄ の光学伝導度に対して行われた方法である。YbInCu₄ において、スピン軌道分裂後の *f* 電子 ($j=\frac{7}{2}$) は伝導電子と独立に振舞うが、低温下では電子比熱係数が $\gamma \sim 250$ mJ/mol K² となる重い電子が観測されている。この試料の In サイトに Ag を置換することで混成強度をコントロールしたとしている。

量子統計的に輸送現象を記述する久保-Greenwood 公式は以下のように表される。[15]

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega} \sum_{l,l'} JDOS_{l,l'}(\omega) |p_{l,l'}|^2 \quad (4.3. 1)$$

ここで l, l' は電子バンドの名前を表し $|p_{l,l'}|^2$ はそのバンド l, l' 間の遷移の行列要素である。JDOS_{*l,l'*}(ω) は結合状態密度を表す。記述したいバンド間遷移は混成バンドギャップであるので、 l, l' のバンドは今回の場合、*c-f*混成によって生じた $\epsilon^\pm(k)$ である。

この久保-Greenwood 公式について、行列要素 $|p_{l,l'}|^2$ を結合状態数と一遷移分の行列

要素 $|p_{+,-}|^2$ の積に分解して次式を得る。

$$\sigma_1(\omega) = \frac{e^2}{4\pi^2 m^2 \omega} \int_{\Delta\varepsilon=\omega} \frac{dS}{|\nabla_k(\varepsilon^+ - \varepsilon^-)|} \cdot |p_{+,-}|^2 \quad (4.3. 2)$$

ここで、行列要素 $|p_{+,-}|^2$ を定数と仮定して計算された結果が図.4.18 である。

計算された光学伝導度 $\sigma_{pam}(\omega)$ を見ると、混成バンドギャップのエネルギーギャップ ($E_{gap} = 2V$) に対応するエネルギーを閾値として鋭いピークを持ち、それ以上のエネルギー領域において減衰を示す様子が見て取れる。ここで、この計算においては研究対象の物質が置換系であるので、 c - f 混成によって生じるもののうち下側 ($\varepsilon^-(k)$) のバンドの途中にフェルミレベルが想定されている。このため $\sigma_{pam}(\omega)$ の高エネルギーでは遷移元のバンドが非占有になる部分 $\frac{\tilde{V}^2 + \tilde{\varepsilon}_f^2}{\tilde{\varepsilon}_f}$ で遷移が終了している。

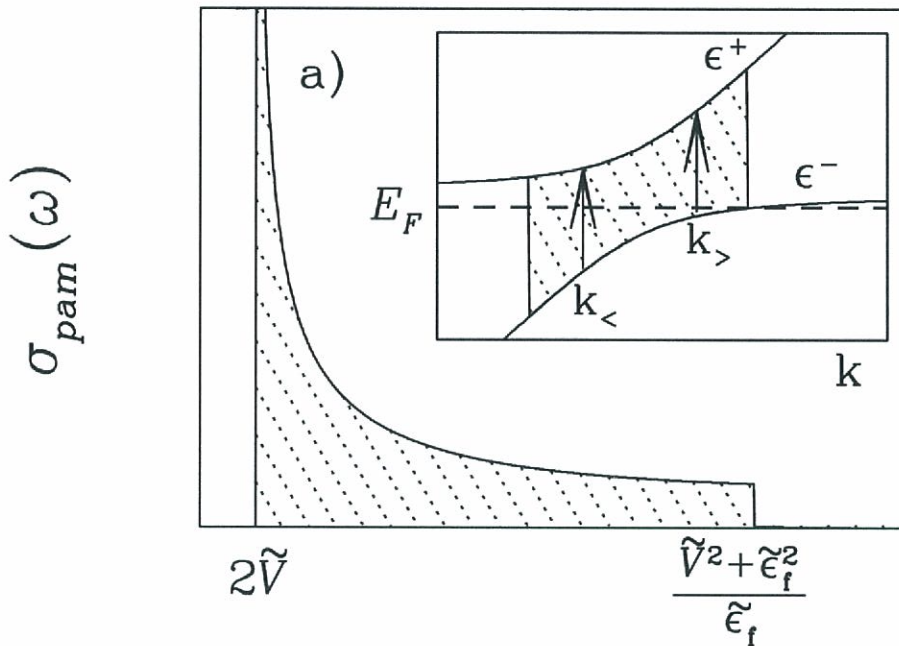


図 4.18 周期アンダーソンモデルから Hancock らによって予想された光学伝導度。温度依存性 (フェルミディラック分布関数) は考えておらず、波数空間は 1 次元を想定している。[15]

次元性・温度依存性

本研究においても、光学伝導度における c - f 混成ギャップのイメージを定性的につかむために、Hancock らと同様に、行列要素 $|p_{+,-}|^2$ を定数として、結合状態密度の計算を行った。

$$\sigma_{calc}(\omega) \propto \int_{\Delta\varepsilon=\omega} \frac{dS}{|\nabla_k(\varepsilon^+ - \varepsilon^-)|} \quad (4.3. 3)$$

伝導成分は考慮していないため、近藤半導体における光学伝導度に対応している。ここではバンド間遷移がフォノンの影響を受けないとして、直接遷移のみを考慮している。

手順としては、以下のように行った。(図.4.19 も参照。)

- $\varepsilon^+(k)$ と $\varepsilon^-(k)$ の引き算から、各波数 k におけるエネルギーギャップを表す曲線を描く。
- 光学スペクトルで見られるエネルギーギャップについての分布になおす。(式(4.3.3)に相当)
- この分布の各点を、一つの遷移に対応する、エネルギー方向に幅を持ったピーク関数(ローレンツ関数)に置き換える。($\Gamma = 2$)

さらに波数空間の次元性を加味するために、波数空間で球対称であると仮定した場合について、その重みを掛けることで次元性がどう表れるかを計算した。この場合は、手順において各次元に対応する重み w を掛けてやればよく、重みはそれぞれ以下である。

$$\begin{aligned}
 w_{2D} &= 2\pi k \cdot \Delta k \\
 &= 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{1/2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} \Delta E \\
 w_{3D} &= 4\pi k^2 \cdot \Delta k \\
 &= 4\pi \frac{2m}{\hbar^2} E \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} \Delta E
 \end{aligned}
 \tag{4.3.4}$$

この重み $w_{2D} \propto \Delta E$, $w_{3D} \propto E^{1/2} \Delta E$ を考慮し、複数の混成強度 V について計算したものを図.4.20 に示す。この計算結果の、波数空間を1次元と仮定したものは、Hancock らによってなされた計算と同様に閾値をもったピークとして現れており、同様の計算が行われている事がわかる。また、この計算結果は、一般的な電子バンド間の差が $E(k) - E'(k) = E_{gap} + Ak^2$ で表されるようなモデルについて計算されたものとも定性的に一致している。[16]

この計算結果(図.4.20:横軸リニア, 図.4.22:横軸対数)を見ると c-f混成が強くなるに従って、ピーク及び肩構造が高エネルギー側へとシフトしていく様子がわかる。また、共通して混成強度 (V) に対応するエネルギー領域 ($\hbar\omega \sim 2V$) に、低エネルギー側からみて立ち上がるような形をしているが、波数空間の次元性によっては必ずしもピークにはならないことがわかる。このモデル計算によると、1次元では Hancock らで示されたようなピーク状、2次元ではステップ関数、3次元ではなだらかな立ち上がりとして現れている。

これは以下の理由による。通常、準位間の遷移はローレンツ関数で記述され、光学伝導度でのバンド間遷移成分もこれに準じている。しかしここで言う一成分の遷移は図.4.19中の紫線に相当しており、これがバンド分散に対応した重みで足しあわされて光学伝導度となるため、光学伝導度のピーク=ギャップ幅の関係は既に崩れており、低エネルギーの端・あるいは立ち上がりの中点と見積もる方が妥当である。図.4.20中に、この足しあわされるバンド分散のうち最もギャップの狭いもの、即ち混成ギャップ E_{gap} に対応する一成分のみのバンド間遷移成分を示す。これは、足しあわされた光学伝導度のどこを混成ギャップと見積もるべきかを示すものである。

この光学伝導度の次元依存性については、実験的にも例えば層状物質などで見ることができる。Li らによる、二次元平面に広がったグラフェンについての光学伝導度 [17] の実験結果を図.4.21 に示す。放射光施設 Advanced Light Source (Berkeley 米) において行われた、中赤外領域での結果である。この報告の中では、2次元の層状物質であるグラフェンは、Dirac cone と呼ばれる電子状態が実現しており、この電子状態のフェルミエネルギーをゲート電圧によって操作している。今回の試算の2次元についての結果と比べる

べきなのは、高エネルギー側の形状であるが、両者ともエネルギーに対して一定となっている。今回の試算のうち2次元のものについては、グラフェンの光学伝導度とも一致しており、計算が正しく行われていることを保証している。

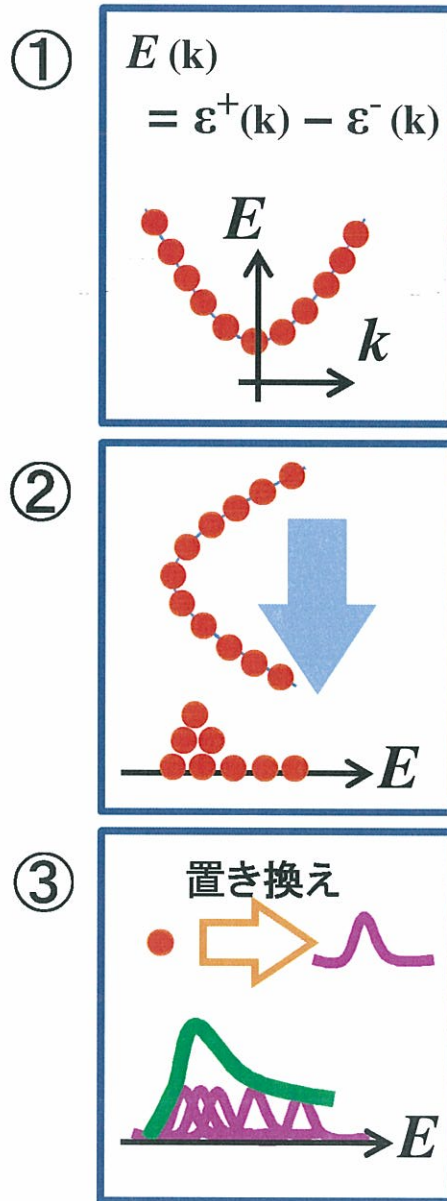


図 4.19 結合状態密度の計算の概略図。

さらに、電子バンド構造において熱による分布関数を与えるフェルミ・ディラック分布関数を考慮するには電子が占有されているバンドには $f(T, E)$ を、非占有側のバンドには $1 - f(T, E)$ を掛けてやればよい。このようにして、上記と同じ手順で光学伝導度を試算したものが図.4.23(低温極限)及び図.4.24(温度変化)である。

試算結果について、再び二次元のものを例にして詳しく見ていく。グラフェン(図.4.21)の電子構造である Dirac cone は、速やかにフェルミエネルギーから離れているためフェルミディラック分布関数の影響が少ない。このために絶対零度と近い光学伝導度を、有

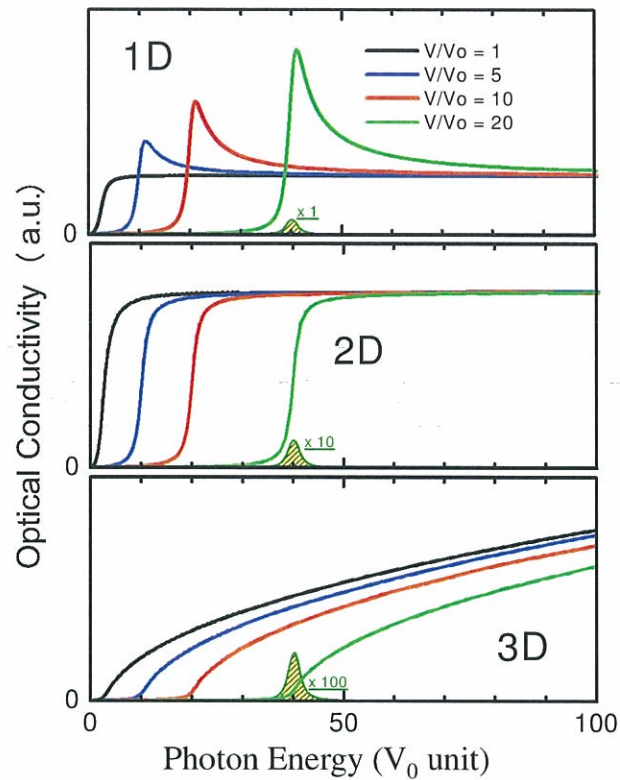


図 4.20 周期アンダーソンモデルから予想される光学伝導度 (結合状態密度)。絶対零度での c - f 混成ギャップ ($E_{gap} = 2V$) 間の遷移に対応している。共通して、混成強度 (V) に対応する光エネルギー領域 ($2V$) に、低エネルギー側からみて立ち上がるような形をしているが、波数空間の次元性によっては必ずしもピークにはならない。斜線で示すのは、次元性について足しあわされるバンド分散のうち混成ギャップに対応する一成分のみのバンド間遷移成分を示している。 ($\Gamma = 2$)

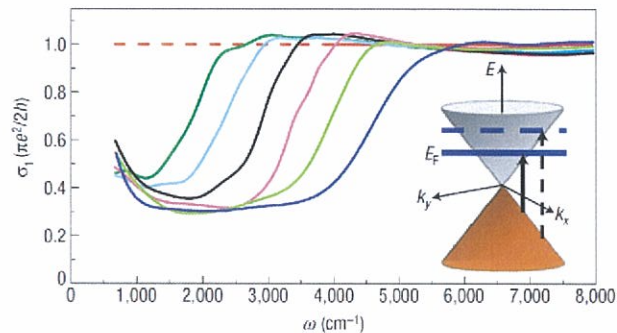


図 4.21 層状物質であるグラフェンの光学伝導度。挿入図はグラフェンにおいて実現している二次元波数空間での電子状態 (Dirac cone)。[17]

限温度においても呈する。^{*1} この一方で、今回の試算で想定している電子構造では、フェルミエネルギー近傍に局在した f 電子の準位が位置しているためフェルミディラック分布関数の影響を強く受けている。図.4.23 に示すように、温度を $T = 0$ K から有限へふると、遷移成分の高エネルギー側が速やかに抑えられているのが分かる。これはモデルの簡単のために、 f 電子の準位をフェルミ準位に置いているためである。

このように、有限温度化に対して最も影響を受けるのが、 c - f 混成している部分から離れた、フラットな f 電子のバンドである。このため二次元においての試算にも現れているように、高エネルギー側の遷移数が強く制限され、その結果ピーク状になっている。またこの高エネルギー側の遷移の抑制は、次元数が上がるに従って強くなる傾向である。

さらに高温域について図.4.24を見ると、高温側に行くに従いこのピーク構造はぼやけていく傾向である。そして、より高温域では、フェルミ準位近傍での占有側・非占有側のバンドにおける電子の存在確率が $f(E) \sim 1 - f(E) \sim 0.5$ となるため絶対零度の試算より $0.5 \times 0.5 = 0.25$ 倍の強度へと落ち着いていく傾向である。

さて、この計算結果で見ても、 c - f 混成ギャップに対応したエネルギー領域より高エネルギー側に現れる肩構造が、温度によって影響を受ける様子が推察できた。また c - f 混成ギャップは、必ずしもピーク様（よう）を呈するとは限らないことに注意が必要である。^{*2}今まで見てきたように、 c - f 混成ギャップは光学伝導度の温度変化をする構造の低エネルギー端・あるいは立ち上がりの中点として見積もるのが妥当である。

但し、この試算では想定している電子構造が単純すぎるため、実際の光学伝導度とはその形状が異なって来る。また f 準位のバンド分散を考慮していない。この計算においては、 c - f 混成における f の準位をフェルミレベルに置いているため温度に対する影響が大きく表れているが、 f の準位が分散を持っている場合はこの影響はより小さくなっていると考えられる。また、電子構造が温度に対して不変であると仮定しているが、実際は反強磁性秩序やフェルミ液体領域になり、 f 電子の基底状態が変化しているため、電子構造は不変である保証はない。

しかし、温度の低下に対して、 c - f 混成ギャップから高エネルギー側において、光学伝導度が増強されていくという重要な知見を得ることができた。この結果もまた、光学伝導度において観察された $\hbar\omega \sim 10$ meV 近傍の構造が、 c - f 混成ギャップに対応するものであるということを支持するものである。

この c - f 混成はフェルミ準位直下、近藤半導体や、比較的混成の弱い系ではどの試料においてもおよそ同じエネルギースケールに、結晶構造などに依存した混成強度 J_{c-f} の関数として現れていると予想される。

さらに付加要因として、本研究においては試料が金属であるので、この試算結果に、低波数側から減衰してくる Drude 成分、及び、より高エネルギー側のバンド構造が加算される。それを考慮して本研究で得られた CeIn_3 の光学伝導度 (図.4.11) を見てみると、温度変化を示しているのは Drude の伝導成分 (低エネルギー側から単調減衰) と、10meV 近傍の肩構造であり、この肩構造は、今回の試算の温度依存性の 3 次元のものと全く同じ変化をしているように見える。

^{*1} 温度計の表示が $T=45$ K。しかし実際は断熱されていることや測定光によって暖められることなどからこれより高い温度であったと推察されている。[17]

^{*2} このモデル計算は、周期アンダーソンモデルを単純化したバンド描像で行っている。動的平均場理論ではピークを記述するものもある。

この計算結果と実験の一致が示唆する重大なことの一つ目は、『 f 電子が十分局在した』と説明される, Doniach の相図で T_{RKKY} がドミナント (支配的) と言われている領域においてさえ c - f 混成が形成されていることである。この一致は計算において0でない有限の混成強度 ($V \neq 0$) を想定しない限り再現しえない。これは, QCP 近傍での急激な物性変化を, 混成が”発生 (無から有へ)”することで記述する近藤崩壊モデルの解釈とは大きく異なる。また, 理論的アプローチより, 有限の V を保ったままでも劇的な物性変化を理論的に説明できることが Watanabe ら [19] によって示されている。

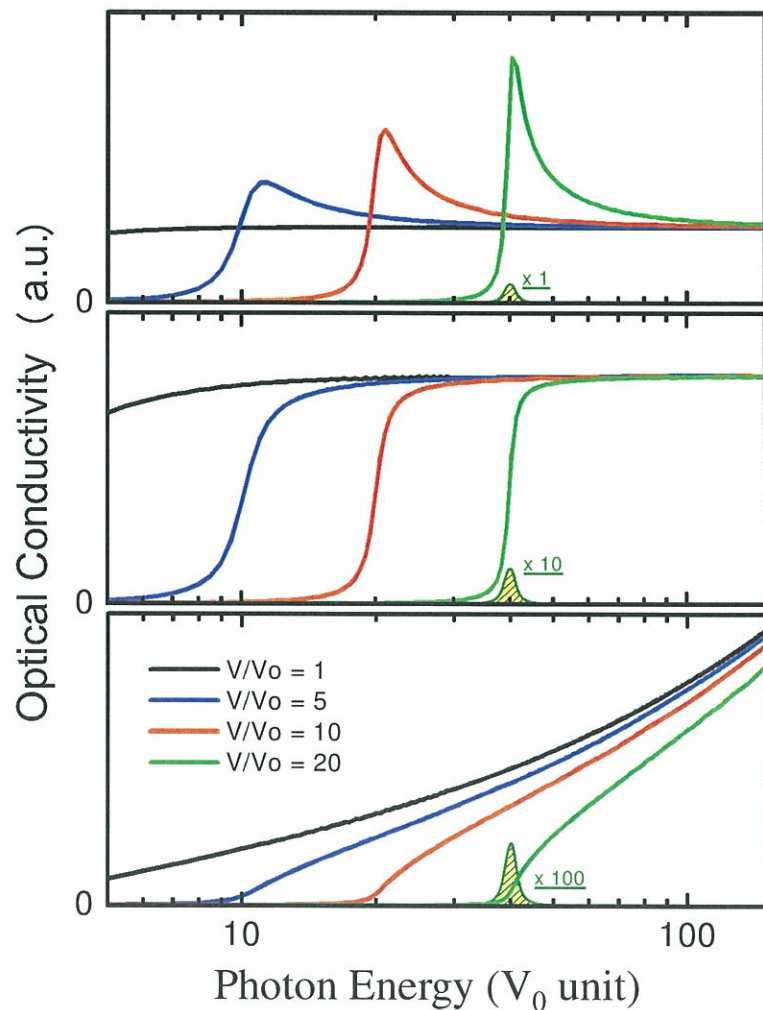


図 4.22 周期アンダーソンモデルから予想される光学伝導度 (結合状態密度)(図.4.20 の対数表示)。斜線で示すのは, 次元性について足しあわされるバンド分散のうち混成ギャップに対応する一成分のみのバンド間遷移成分を示している。

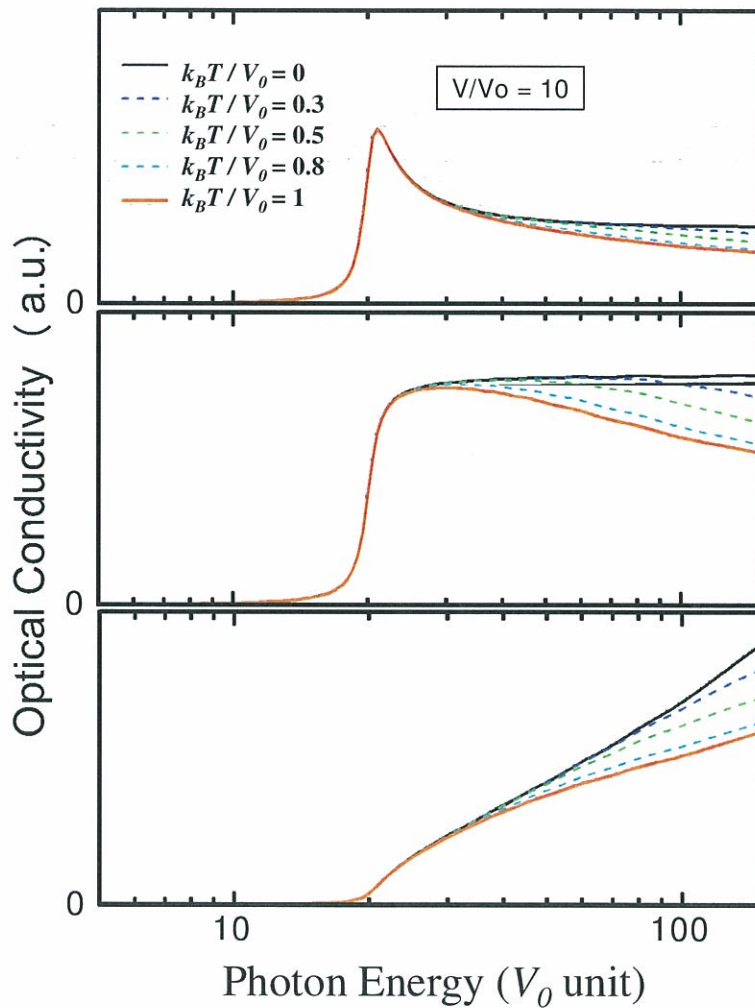


図 4.23 周期アンダーソンモデルから予想される光学伝導度の温度依存性について、図.4.22($T = 0 \text{ K}$)と図.4.24($k_B T = 1$)の間での急激な変化を拡大した図。この急激な変化はモデルの簡単のためにフェルミ準位近傍にフラットな f 準位 ($E_f = 0$) を仮定しているためである。(横軸対数)

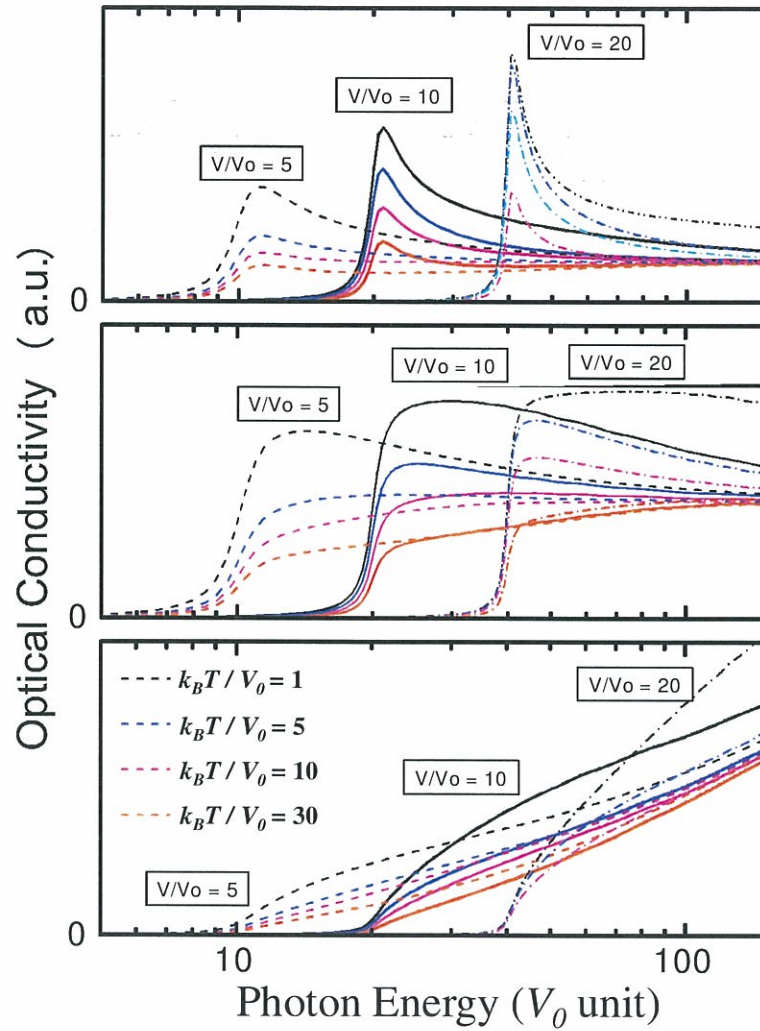


図 4.24 周期アンダーソンモデルから予想される光学伝導度。有限温度での c - f 混成ギャップ ($E_{gap}=2V$) 間の遷移に対応している。(横軸対数)

4.3.4 “局在”側でも有限の V

近藤崩壊モデルにおいては QCP 近傍での有効質量の発散や、フェルミ面の劇的な変化は、周期アンダーソンモデルにおいて、0 であった混成強度が QCP 近傍で有限の値をもち、 c - f 混成が”発生する”為である、というストーリーで語られてきた。[18] また、“局在側”^{*3}では、 f 電子が”局在”しているため、 f 電子の置かれている環境は不純物近藤効果(不純物アンダーソンモデル)によって説明される、とする解釈もある。

しかし、置換系でもない限りは、セリウム原子は周期的に並んでいるので、周期アンダーソンモデルにおいて議論すべきである。不純物アンダーソンモデルはそもそも、不純物として存在する磁性原子のスピンを想定しており、これによって引き起こされる電気抵抗極小などの現象(近藤効果)について、そのときの電子構造を与えるモデルであるので、 f 電子と伝導電子の関係性を記述しようとするときに、他の周期的に並んでいる f 電子を無視して話を進めること自体に無理がある。これでは RKKY 相互作用や、反強磁性秩序の存在そのものを記述しえない。

これら世界的に議論され続けている量子臨界点近傍での劇的な物性変化、すなわちフェルミ面の急激な巨大化・反強磁性秩序から常磁性状態への転移・有効質量の増大について、近藤崩壊モデルでは周期アンダーソンモデルにおいては V が 0 から有限の値へ増加したと理解されている。しかし、これでは量子臨界点から十分遠い反強磁性秩序相においてすでに重い電子の有効質量や、良く知られた門脇-Woods の法則に、局在側の物質が従わない理由を説明できないという問題があった。

CeRhIn₅ に対する理論計算において、有限の混成強度を保ったままで、反強磁性秩序相側、いわゆる”局在側”から遍歴側への劇的な物性変化を説明できることが、Watanabe らによって示されている。[19] CeRhIn₅ は常圧下では反強磁性秩序 ($T_N = 3.8$ K) をしめし、圧力下 $P_C \sim 2.35$ GPa において反強磁性秩序がサプレスされ超伝導状態になる。Watanabe らの計算において想定されたモデルハミルトニアンは、通常の周期アンダーソンモデルにおけるハミルトニアンに c, f 電子間のクーロン相互作用を加えた形をしている。物理量の計算については、このハミルトニアンから得られるオイラーの条件式に、slave-boson 平均場近似が適用された。この結果、反強磁性秩序から常磁性への転移にもなって価数の変化(揺動)が起こっていることや、混成強度を 0 とした計算結果を有限の混成強度でも説明できること、そして dHvA 測定において状態密度が価数転移に伴って急激に増加している事などが理論的に再現されている。

^{*3} この”局在”という言葉は現在でも多少の混乱を呼んでいる [20]。

帯磁率のランジェバンの常磁性(キュリー常磁性)を導出する際には、フェルミレベルにフラットなバンド=局在性を仮定している。そしてこれが磁気秩序= f 電子が局在的という意味であると考えられる。

また一方では周期アンダーソンモデルでのフェルミレベル近傍での f バンドが波数に依存しない、(完全に)フラットなことを指して局在と表現する人もいる。(そこから混成によりフラットな部分が無くなる=遍歴と表現する人もいる。)しかしこの時の f バンドがフラットなのはシンプル化したためで、実際の f 電子は原子軌道に近い形(フラットではない)を保っている。この原子軌道は水素様(よう)モデルで説明される f 軌道について、序論で述べた相対論効果による重さの修正を受けた形であると予想できる。

4.3.5 c - f 混成ギャップについての他の光学測定の場合

我々が得た CeIn₃ の光学伝導度において”局在側”でありながら、あたかも c - f 混成が存在している事が示唆され、理論的にも c - f 混成の混成強度 V を有限に保ったままに、劇的な物性変化を説明可能であることを見てきた。また、 c - f 混成ギャップは光学伝導度において温度変化を示す構造の低エネルギー端・立ち上がりの中点として見積もるのが妥当であることを示してきた。

以上が正しいければ、モデル計算で見られたような次元性に依存した低波数端の構造が、他の光学伝導度でも生じているはずである。この場合に比較が容易なのは Drude 成分を持たない近藤半導体である。ここでは、Adroja らの指摘 [21] に則り、非弾性中性子散乱において低温下でのみ観測されるスピンギャップについても比較していく。今回の数値計算で得られた知見より、光学伝導度における混成ギャップ(チャージギャップ)を『低エネルギーからなぞっていくときに、光学伝導度が立ち上がる場所』として見積もりなおし、非弾性中性子散乱及び中性子スピンエコー法におけるスピンギャップ(こちらはピーク位置で評価)と比較していく。

Ce₃Bi₄Pt₃

Ce₃Bi₄Pt₃ は、現在では低キャリア数のセミメタルと認識されており、磁気構造も温度にとっても敏感である [24]。そして中性子散乱や、比熱及び磁化率の測定において反強磁性秩序 ($T_N \sim 1.1 - 1.2$ K) が観測されている [25]。Bucher らによって指摘された光学伝導度のギャップを図.4.25 に示す。[23]

$T = 300$ K から 100 K まではギャップ構造は見られず、金属的なキャリアの集団励起による Drude 構造が見られている。そして、温度を下げていくに従い 100 K 以下から、遠赤外領域においてギャップの形成が観測されている。この低温下でのギャップは c - f 混成によるものであり、混成ギャップ間の遷移が光学伝導度に現れていると考えられる。しかし、この光学伝導度の形は、可視領域近傍まではほぼフラットであり、ピーク状ではないことがわかる。

また帯磁率においても 100 K 以下 80 K でスピングラスのようなブロードなピークを持つことが報告されている [23]。このため新たな反強磁性秩序化に伴う磁気構造由来の、キャリアへの影響が示唆される。

一方で、非弾性中性子散乱においては結晶場あるいは磁氣的相関の知見をえることができるが、 $2 - 150$ K において行われた非弾性中性子散乱においても 100 K 以下から徐々にギャップ構造が現れることが報告されている。[26] 即ち磁氣的な、スピンに関連したギャップが現れている事を意味している。これは後述のように近藤一重項の形成に対応するものであると考えられる。これら、光学伝導度と非弾性中性子散乱のスペクトルの比較を図.4.26 に示す。光学伝導度の立ち上がりの中点が、非弾性散乱におけるスピンギャップと同じ位置に相当している。

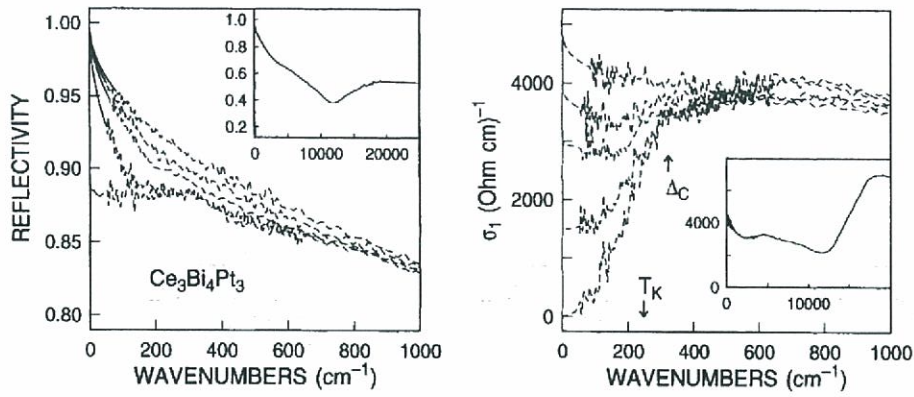


図 4.25 近藤半導体 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ の反射率スペクトルと、KK 解析により得られた光学伝導度。測定温度は下から 25, 50, 75, 100, 300 K である。挿入図は測定領域全体を示している。[23]

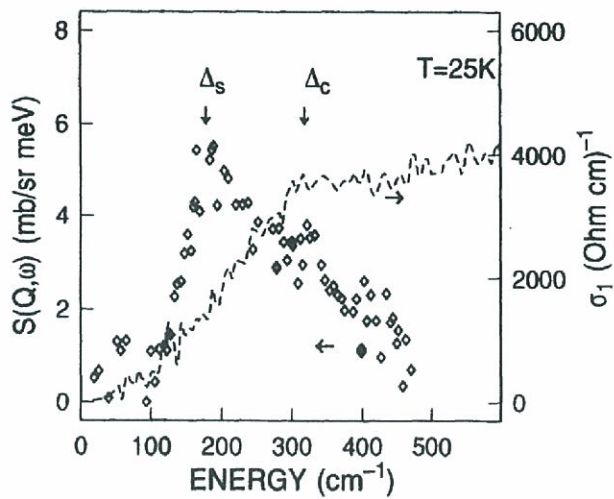


図 4.26 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ の低温下でのみ見られた光学遷移 (Δ_c)・非弾性中性子散乱 (Δ_s) のギャップ構造の比較。 ($T = 25 \text{ K}$) [23]

ドギャップの間接遷移 (図.4.34 中の非弾性中性子散乱の遷移と同様) として議論されている。[32]

一方で、この $\hbar\omega \sim 90$ meV に現れているピーク構造は、バンド構造の別の由来のものであるという指摘があり、実際に tight-binding モデルで計算された充填スクッテルタイトのバンド構造に対して、second-order self-consistent perturbation theory(SC-SOPT) から導出される光学伝導度は、中赤外ピークの急激な成長を再現している [38](図.4.30)。

光学伝導度の $\hbar\omega \sim 50$ meV 以下は今回の試算で予想された図.4.24 の 3 次元のものと同じ形を成しており、即ち *c-f* 混成ギャップ間の遷移は低温で 15 meV 程度に現れている立ち上がり部分であると決定できる。

一方でスピンギャップを見ることが出来る非弾性中性子散乱においては、温度を考慮した補正を施すことで 17 meV にギャップに対応する遷移があることが見出されている [31](図.4.31)。

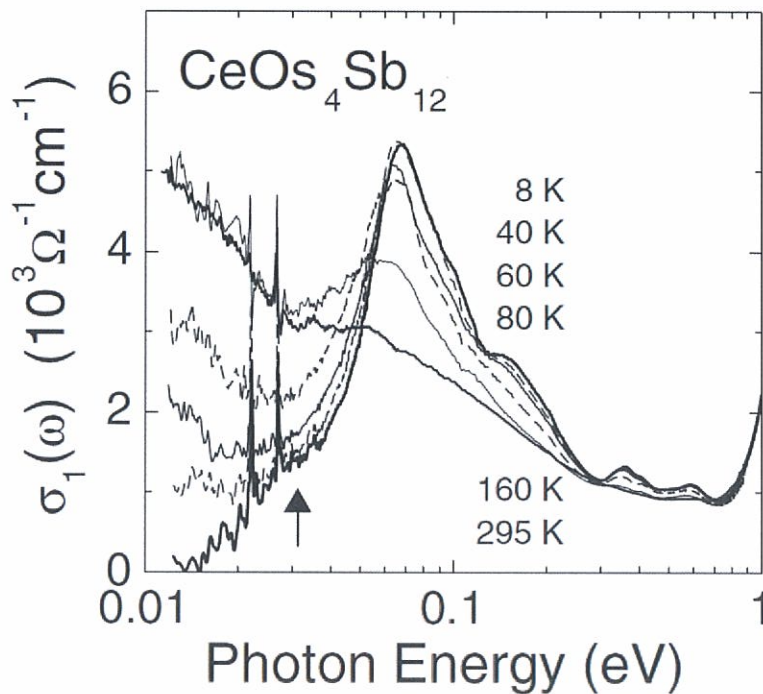


図 4.29 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ の光学伝導度。[32]

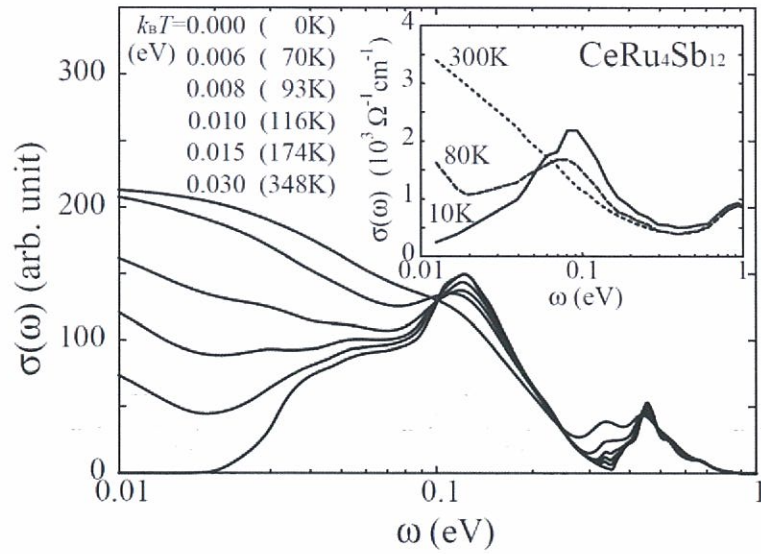


図 4.30 Ce 系充填スキテルタイトの光学伝導度の計算値。挿入図は実験での観測例としての光学伝導度 (CeRu₄Sb₁₂) [38]

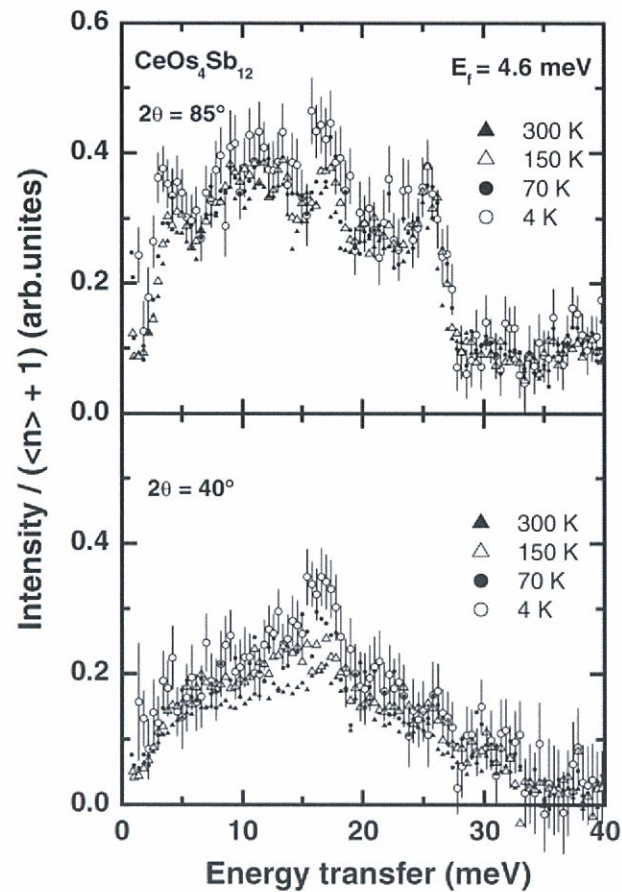


図 4.31 CeOs₄Sb₁₂ のスピングャップ。温度に対する補正を施すと下図になり、17 meV あたりにスピングャップに対応する遷移があることがわかる。 [31]

■CeRu₄Sb₁₂ 次にスクッテルダイト化合物 CeRu₄Sb₁₂ についてみる。磁化率は 100K にブロードなピークが現れることが確認されている [22]。図.4.32 に示すのは Adroja らによって指摘されたスピンギャップとチャージギャップの比較である。[21] 図.4.33 には、図.4.32 でプロットされている光学伝導度の元の図を示す。

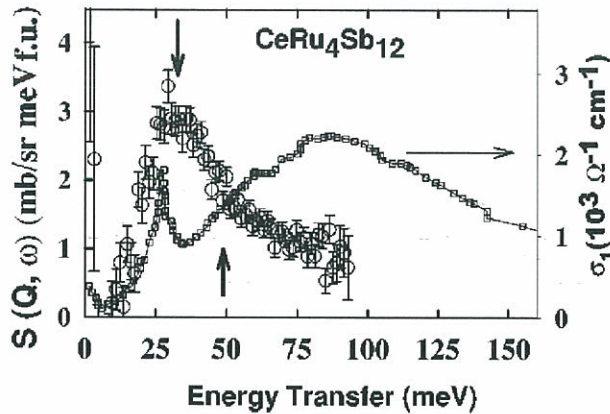


図 4.32 CeRu₄Sb₁₂ の光学伝導度と、非弾性中性子散乱の低温下で現れる構造の比較。[21](光学伝導度については図.4.33 から吸い出されているため荒い)

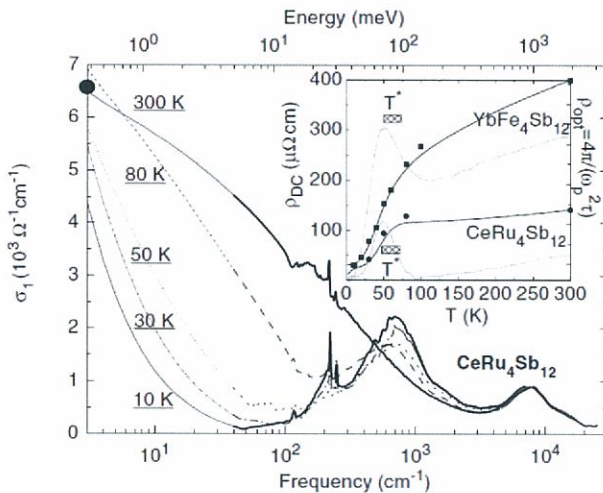


図 4.33 CeRu₄Sb₁₂ の光学伝導度。[33]

光学伝導度においては、CeOs₄Sb₁₂ と同様に $\hbar\omega \sim 100$ meV 弱に大きなピーク構造があるのに加え、低エネルギー側 ($\hbar\omega \sim 24$ meV) に、フォノンによる線上のピークとは別にやや鋭いピーク構造がある。 c - f 混成ギャップサイズは低エネルギー側からみた、立ち上がりの位置であるという計算結果に準拠してみると、混成ギャップサイズは 25 meV 程度であり、スピンギャップと同程度のエネルギー領域に出ている事がわかる。

$\hbar\omega \sim 100$ meV の構造は Ce 系充填スクッテルダイトに普遍的に表れることが計算で示されている (図.4.30) 一方で、 $\hbar\omega \sim 20$ meV の構造が物質置換に対して、ピーク強度を強めているため、 c - f 混成強度の変化に対応するものであると考えられる。

4.3.6 スピンギャップとチャージギャップ

今まで見てきた近藤半導体に現れる磁気秩序を伴ったスピンギャップとチャージギャップ (c - f 混成ギャップ) の形成についての奇妙な相似性は Adroja ら [21] によって指摘されている。(表.4.1) しかし、チャージギャップのエネルギーをピーク位置 (の少し下) として見積もってしまっているために奇妙に映ってしまっている。これを、チャージギャップ (c - f 混成ギャップ) のサイズの見積もりを、低エネルギーから見たときの立ち上がりの中点として見積もりなおした比較を表.4.2 に示す。但しスピンギャップについてはピーク位置として評価している。この整合性から混成状態では両者はおよそ同じエネルギー値をとり、これは f の準位のバンド分散のバンド幅 ($\sim \Delta_S$) が、およそ混成ギャップ ($\sim \Delta_C$) と同程度と見積もられることを意味する。

material	Δ_S (meV)	Δ_C (meV)
CeRu ₄ Sb ₁₂	30	47
YbAl ₃	30	100
Ce ₃ Bi ₄ Pt ₄	12	36
CeNiSn	2 - 4.5	10
YbB ₁₂	14	25

表 4.1 Adroja らによる、非弾性中性子散乱におけるスピンギャップと光学伝導度におけるチャージギャップの比較 [21]。それぞれのギャップの位置の見積もりをピークや低エネルギー端など、各論文に準拠して、まちまちな選び方をしているために整合性がなかった。

material	Δ_S (meV)	Δ_C (meV)
CeRu ₄ Sb ₁₂	24 [21]	24[21]
CeOs ₄ Sb ₁₂	17 [31]	15-20[32]
YbAl ₃	30 [28]	27[27]
Ce ₃ Bi ₄ Pt ₄	22[26]	20[23]
YbB ₁₂	22[35], 20[36]	30 [37]

表 4.2 Adroja らの指摘 [21] について、チャージギャップサイズ Δ_C の見積もりを、低エネルギーから見たときの立ち上がりの中点として見積もりなおした比較。但しスピンギャップ Δ_S についてはピーク位置として評価している。この整合性から混成状態では両者はおよそ同じエネルギー値をとり、これは f の準位のバンド分散のバンド幅 ($\sim \Delta_S$) が、およそ混成ギャップ ($\sim \Delta_C$) と同程度と見積もられることを意味する。* 但し CeNiSn については 1996 年に金属であったとの報告がある [34]。

エネルギースケールについて、近藤半導体の低温下における、この光学伝導度のギャップ (チャージギャップ: Δ_C) と、非弾性中性子散乱における磁気励起に関連したギャップ (スピンギャップ: Δ_S) の関係は電子バンド構造においては以下のように理解することが可能である。周期アンダーソンモデルにおいて、 f のエネルギー準位がバンド分散をもった ($E(k) \neq const.$) 混成バンドを考える。(図.4.34) 運動量がほとんど変化しない光学遷移

Δ_{IR} と、波数空間において運動量 $Q = k - k'$ の変化を伴う磁気散乱 Δ_{INS} としてバンド構造で描くと図4.34 のようになる。

但し、非弾性中性子散乱は非常に高分解能である (1% 程度。10 meV の中性子線を用いると、その時の分解能は 0.1 meV) 一方で、結晶場分裂も合わせて見ることができると、低温下においてはじめて観測されるスピンギャップと混同しないように十分注意する必要がある。また、非弾性中性子散乱において広い角度による測定で、バックグラウンドとしてのフォノンによる散乱を考慮している論文を探す必要がある。^{*4}

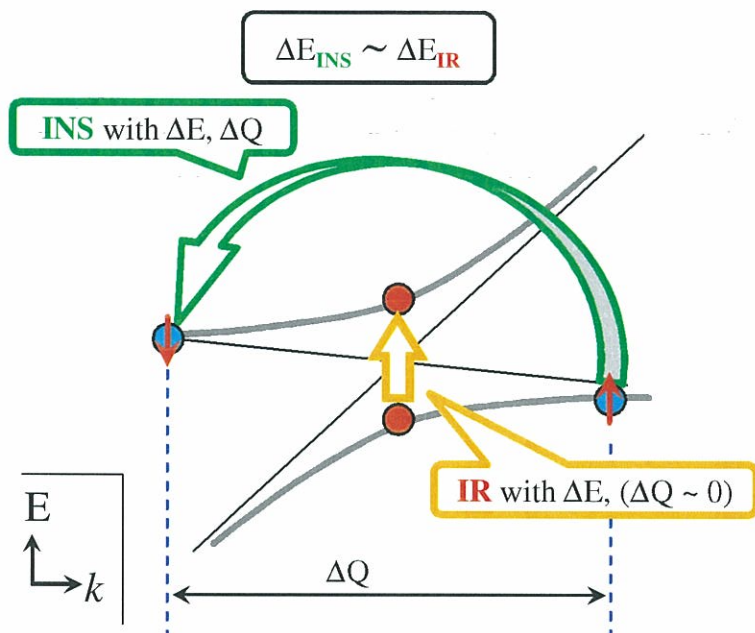


図 4.34 電子バンド構造における非弾性中性子散乱 (INS) と光学伝導度における $c-f$ 混成ギャップに対応するバンド間遷移 (IR) の概念図。磁気励起に対する INS 測定では磁気モーメントに散乱 (Q) され、その非弾性、すなわち散乱過程で吸収された運動エネルギー ΔE を見ている。一方の光学励起は波数方向 (横方向) への励起 (フォノンなど) はほとんどなく、エネルギー方向への遷移となる。

4.3.7 CeIn_3 の $c-f$ 混成ギャップ

光学伝導度の試算において、 $c-f$ 混成に対応するバンド間遷移の次元性・温度依存性を見てきた。そこで、光学伝導度に現れる構造は必ずしもピーク状になるわけではなく、1次元でピーク状、2次元でステップ関数、3次元では緩やかな立ち上がりであった。この試算で混成ギャップは、光学伝導度の低エネルギー側からなぞった時の構造の立ち上がり部分であることが分かった。

この試算は $c-f$ 混成ギャップの他の測定例とも良く一致するものであり、見積もりなおした $c-f$ 混成ギャップに対応するバンド間遷移成分は、 $\hbar\omega : 10 \sim 30$ meV に現れて

^{*4} この非弾性中性子散乱における (結晶場分裂+スピンギャップ) は、技術の進歩によって、現在では非弾性中性子散乱 (INS) に加えて中性子スピンエコー (NSE) 分光法 [39] を行うことによって、見分けることができる。例えば CeCu_6 において結晶場とされていたものが、スピン励起であったことなど重要な知見を我々に与えている (後述)。

いた。そして非弾性中性子散乱から得られるスピギャップと、良い一致を示すことが分かった。

本研究での、 CeIn_3 の常圧下の光学伝導度に現れた構造については、バンド間遷移のみを考慮した試算に加えて低エネルギー側から単調減少として現れる伝導成分 (Drude 成分) が加わる。低温下では、この単調減少から外れ、ギャップ構造が開くという結果であった。

この結果から見積もられたギャップについては、低エネルギー端が $\hbar\omega \sim 15$ meV 程度であり、一方で非弾性散乱において観察されるスピギャップは 16 meV であった (図.4.8)。

以上より、上述の非弾性散乱におけるスピギャップと光学伝導度の c - f 混成ギャップが近い値をとることを考えると、 c - f 混成ギャップであることが十分に期待できる。

4.4 実験結果：高压下

4.4.1 低温高压下テラヘルツ反射分光

UVSOR-II BL6B で測定された、 CeIn_3 のテラヘルツ領域の反射率スペクトルについて、低温下圧力依存性を調べたものを図.4.35 に示す。実際の測定においてはダイヤモンドアンビルセル内の、試料である CeIn_3 及びリファレンスの Au からの反射シグナル $I_s(\omega)$, $I_{Au}(\omega)$ を測定し、この割り算から暫定の反射率スペクトル $R'(\omega) = I_s(\omega)/I_{Au}(\omega)$ を得ている。得られた生データとしての反射率スペクトル $R'(\omega, P)$ のうち傾向を見るために最低圧力から、量子臨界点近傍までの $P = 0.2, 1.4, 1.9, 2.7$ GPa のものを図.4.35(a) に示す。(後述のように定量的な解析をするためには、補正を適用する必要がある。) 顕著な変化が観測されたのは、 $\hbar\omega \sim 20$ meV 以下の領域であり、この領域は、常圧下での光学伝導度スペクトルにおいて肩構造が観測された領域であるため、 $c-f$ 混成の成長を反映した変化であることを示唆している。

これ以上の領域については大きな変化は見られなかった。この高エネルギー側での反射率が一致している事は実験における測定環境の再現性が高いことを保証している。

次にスペクトルの形状については、最低圧力のものを見ると、高エネルギー側に行くに従い単調に減少している金属的な Drude 応答を示しているように見える。しかし、常圧下での反射率スペクトルでは目立った肩構造などは観察できず、KK 解析で得られる光学伝導度スペクトルにおいて初めて $\hbar\omega \sim 20$ meV 近傍に肩構造が現れている事が認識される程度であったのに対し圧力下での結果はより大きな変化として現れている。

この原因としては、ダイヤモンドによって見かけの反射率スペクトルの変化が拡大されていることや、長波長になるに従い測定光が散乱されやすくなること、そして後述の Sacchetti ら [13] が指摘している表面形状からくる散乱による影響などが考えられる。

このような散乱などの影響を取り除き、圧力による物性変化のみの寄与を抽出するために、最低圧力の $R'(\omega, P = 0.2$ GPa) を分母として割り算を行い、そのスペクトル変化 $[R'(\omega, P)/R'(\omega, P = 0.2$ GPa)] として取り出したものが図.4.35(b) である。

高エネルギー側については圧力に対する変化が無いため 1 に落ち着いている。低エネルギー側については反射率の変化として $\hbar\omega \sim 15$ meV では低下する傾向であり、 $\hbar\omega \sim 20$ meV では増加する傾向である。このような反射率スペクトルの変化は光学伝導度においては、反射率の増加している領域の低エネルギー端 (図.4.35 では $\hbar\omega \sim 17$ meV) にピークを持つバンド間遷移が成長している事と対応している。また、この S 字のような構造全体が圧力の増加に伴って高エネルギー側にシフトしていく様子が観察された。

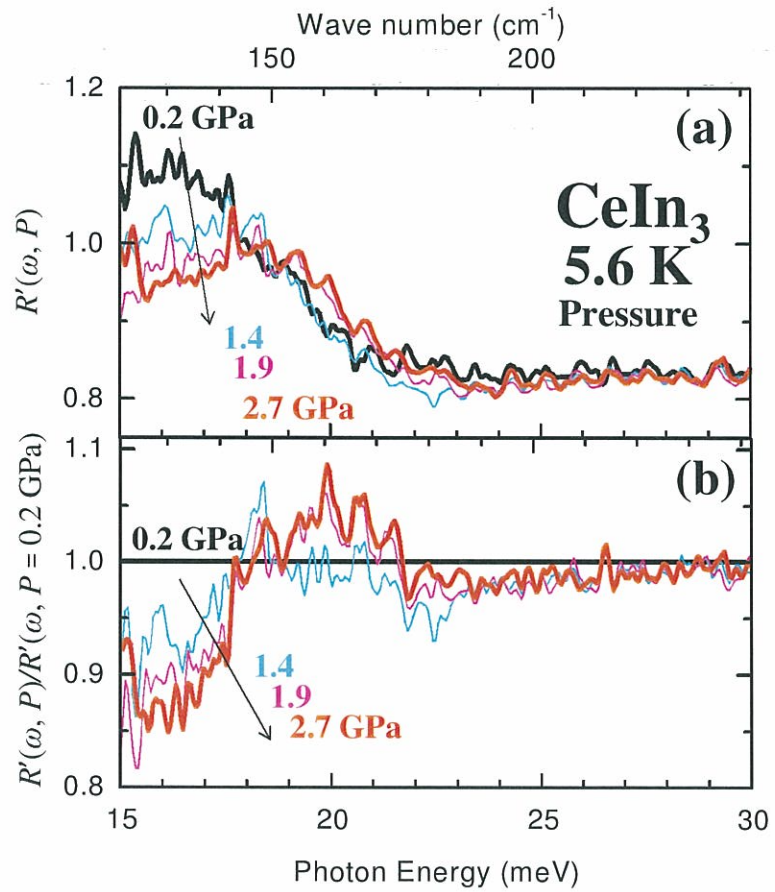


図 4.35 UVSOR-II BL6B での測定生データ。(a) 反射スペクトルの低温下圧力増加に対する変化。 $R'(\omega) = I_s(\omega)/I_{Au}(\omega)$ 。(b) 最低圧力 ($P = 0.2 \text{ GPa}$) で割り算して得られる、各測定圧力の相対変化 [$R'(\omega, P)/R'(\omega, P = 0.2 \text{ GPa})$]

4.4.2 反射率スペクトルの補正

今回の測定において、圧力による反射率の変化を観測しているが、図.4.35のように、そもそもリファレンスの Au とサンプルの大きさが異なることから反射率が1を超えてしまっていることや、常圧下の測定においては金蒸着補正によって補正することができた表面形状による散乱の影響が、高圧実験では補正できない事などの理由により相対的な変化について定性的な事象以上のことは議論できない状態である。

この実験結果から、より定量的な議論をするためには、反射率スペクトル $R'(\omega, P)$ に、妥当な補正を施した後 Drude-Lorentz フィッティングより光学伝導度を得る必要がある。

ここで、同様の高圧下での赤外反射率分光において行われている補正方法として現在までに試行錯誤が繰り返されるなかで、一定の成功を収めている、Sacchetti ら [13] と松波ら [14] の方法を紹介する。

この様々な解析手法が生まれる原因となっているのは、ひとえに、予想されるスペクトル形状が実際の測定結果と異なるためである。

Sacchetti らの方法 [13]

Sacchetti らが行った、高圧実験で得られる反射率スペクトルの補正方法を図.4.36 に示す。これは放射光施設 ELETTRA (Trieste 伊) の赤外ビームライン 9.1 SISSI での実験結果である。

ここでは常圧下の結果より KK 解析を介して予想された反射率スペクトルとアンビルセル内での反射率スペクトルの違いを試料表面の散乱によるものと断定し、長波長側で強くなるような補正関数を想定して補正を行っている。後述の松波らの方法で考慮されている、試料・ダイヤモンド間の多重反射の影響については、隙間に圧力媒体が流れ込まないように、圧力媒体に KBr を用いることでこれを実験的に回避している。

本研究との相違点として、本研究においては試料空間に試料・リファレンスを同時に配置し、同一環境下で測定しているのに対して、Sacchetti らの場合では、ダイヤモンドのキュレットサイズが $400\mu\text{m}$ と小さいため、試料空間全体を使って試料のシグナルを得ており、参照スペクトルとしては圧力セルのダイヤモンド表面を用いている。その後試料をリファレンスの金に置き換えて同様に測定をすることで、最終的な反射率スペクトル (図.4.36 (a) 中, "Measured in Cell(0.3 GPa)") を得ている。加えてこの放射光施設 ELETTRA は、トップアップ運転ではなく、ビームカレント、即ち得られる放射光強度が時間とともに減衰している。

このように我々の実験手法とは状況が異なるため、この補正方法は採用しなかった。

松波らの方法 [14]

図.4.36 に示すのは、松波らが行った、高圧実験で得られる反射率スペクトルの補正方法である。これは放射光施設 SPring-8 (兵庫県 日本) の赤外ビームライン 43-IR での実験結果である。圧力媒体として、液体のフロリナートまたはグリセリンを用いている。解析では、試料・ダイヤモンド間にある屈折率 n' を持った圧力媒体の内部での多重反射を考慮しており、パラメータとしての多重反射をしている時の光が感じる距離は $n't \sim 0.26\mu\text{m}$ とみつもられ、実際の実験環境としても妥当な値となっている。

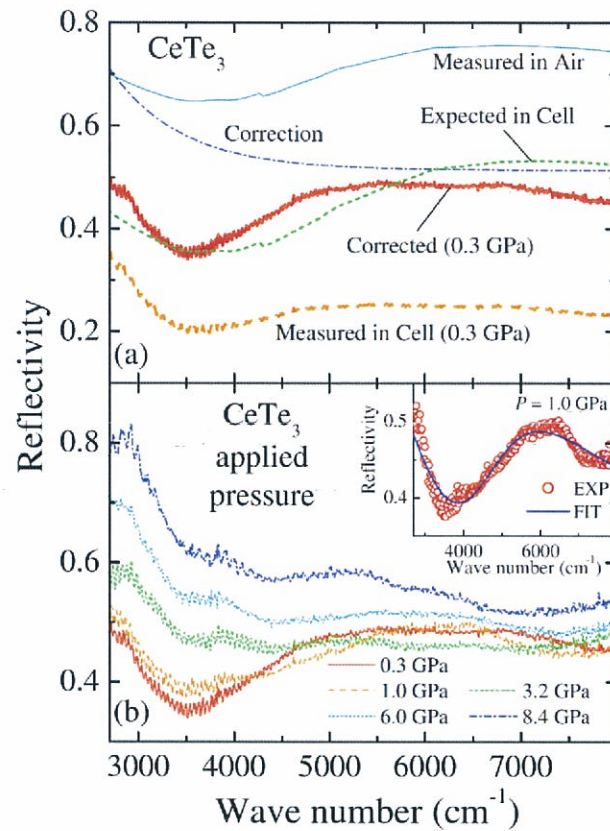


図 4.36 Sacchetti らによるスペクトルの補正方法 [13]。(a) 常圧下での反射率スペクトル (Measured in Air) から, KK 解析によって得られた光学定数より, ダイヤモンドを通したスペクトル (Expected in Cell) は実験値と異なっている。この違いは試料表面などの散乱であるとして, 長波長領域で強くなるような補正関数 (Correction) をもちいて割り算によって補正したものが Corrected(0.3 GPa) である。

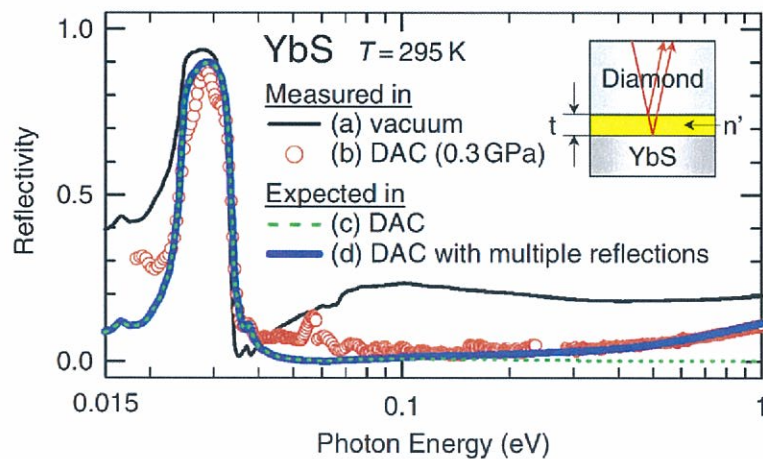


図 4.37 松波らによるスペクトルの補正方法 [14]。(a) 常圧下での反射率スペクトル。(b) 高圧実験においてダイヤモンドを通した反射率スペクトル。(c) 光学定数から導出された, ダイヤモンドを通した反射率スペクトル。(d)(c) について, さらに多重反射の寄与を考慮した反射率スペクトル。パラメータとしての多重反射をしている時の光が感じる距離は $n't \sim 0.26 \mu\text{m}$ とみつもられている。

この多重反射による補正が有効であるのは中赤外領域以上の高波数領域であり、テラヘルツ領域である本研究においては、フィッティングパラメーターの数を増やすデメリットの方が大きいと思われるため、この方法は採用しなかった。

本研究で行った補正方法

我々は松波らの方法で圧力媒体の存在による高波数側になるほど強く出る反射率スペクトルへの影響という重要な知見を得、これを実験的に回避するために、Sacchettiらによって有効性が示された手法である、圧力媒体 KBr を使用することにより試料とダイヤモンドの表面を密着させ、多重反射を回避する手法を採用した。

反射率スペクトルの絶対値については、蒸着補正ができない環境（磁場依存性など）で行われているのと同様に、相対変化の掛け算によって得ることとした。手順としては、まず真空下（常圧下）での温度依存性の反射スペクトルから KK 解析より、光学定数 $n(\omega), \kappa(\omega)$ を得る。屈折率 n_0 の媒質に接した物質の反射率は

$$R(\omega, n_0) = \frac{[n(\omega) - n_0]^2 + \kappa(\omega)^2}{[n(\omega) + n_0]^2 + \kappa(\omega)^2} \quad (4.4. 1)$$

で表されることから、ダイヤモンドに接した物質の反射率スペクトル $R(\omega, n_0 = 2.4)$ を導出することができる。ここではダイヤモンドの屈折率を $n_0 = 2.4$ と仮定して計算している。真空下 ($n_0 = 1$) のものとの比較を図.4.38 に示す。

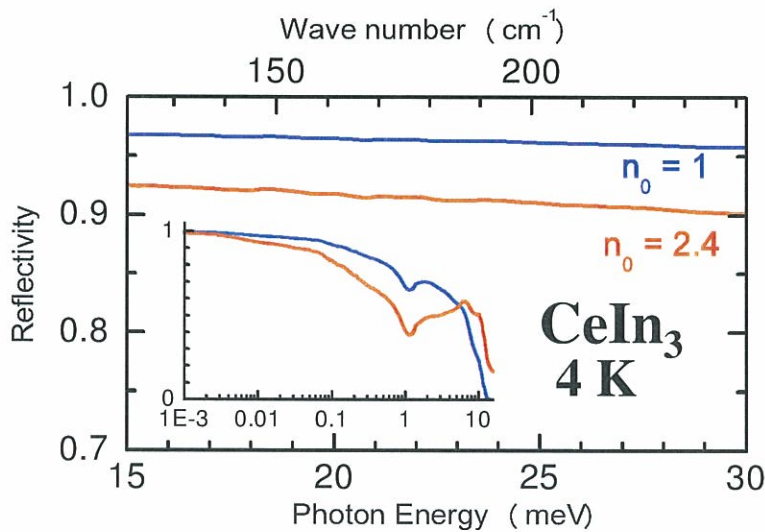


図 4.38 常圧下 ($T=4\text{K}$) の反射スペクトル ($R(\omega, n_0 = 1)$:青線) より得られた光学定数から予想される、圧力セルのダイヤモンドを通じた見かけの反射率 ($R(\omega, n_0 = 2.4)$:赤線)

実験においては、サンプル、リファレンスのシグナル ($I_s(\omega), I_{Au}(\omega)$) から補正前の反射スペクトル ($R'(\omega) = I_s(\omega)/I_{Au}(\omega)$) を得ている (図.4.35(a))。これらの結果を最低圧力で得たスペクトルに対する変化の比 ($R'(\omega, P)/R'(\omega, P = 0.2\text{GPa})$) に直したものが図.4.35(b)であった。ここで、最低圧力 $R'(\omega, P = 0.2\text{GPa})$ と常圧下 $R(\omega, n_0 = 2.4)$ が同じ電子状態であると仮定したうえで、圧力下の実験において最低圧力 $R'(\omega, P = 0.2\text{GPa})$ に対する相対変化の比 (4.35(b)) を $R(\omega, n_0 = 2.4)$ に掛け算することで結果のスペクトル

を得た。このときの仮定は先行研究においても $P = 0 - 0.2$ GPa の間での変化は報告されておらず妥当な仮定である。

得られた反射スペクトルを図.4.39 に示す。

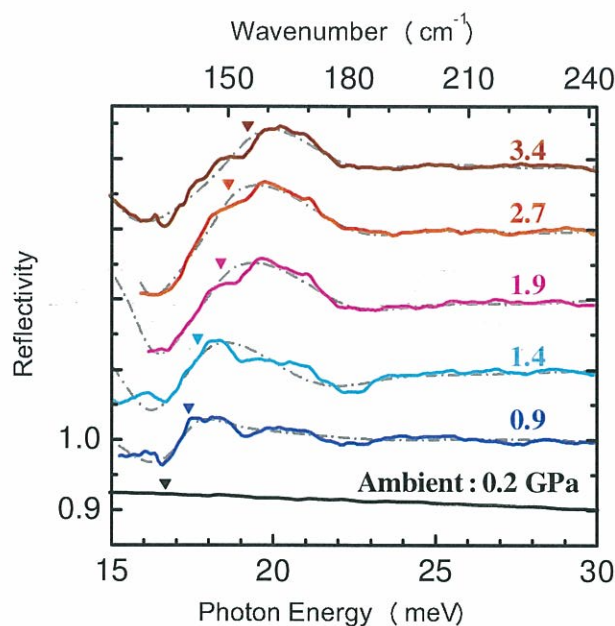


図 4.39 補正後の反射スペクトル $R(\omega, P)$ の低温下圧力依存性 (補正方法は本文参照)。点破線は対応する反射率スペクトルのフィッティング結果を示す。▼点は、光学伝導度 (図.4.40) で現れた鋭いピーク位置を示す。

この補正を有効なものにするには、高圧実験の際に、試料位置など測定環境の再現性が良いことが必要であるが、得られた生データ (図.4.35) の高波数側は良く一致しており、この再現性を保証している。

補正後の反射率スペクトルについても $\hbar\omega = 15 \sim 20$ meV において反射率の構造が強度を増しながら高エネルギー側へシフトしていく傾向が見て取れる。この傾向は $c-f$ 混成ギャップの成長に対応していると期待できる。

こうして得られた低温・高圧下での反射スペクトル $R(\omega, P)$ の結果を、Drude Lorentz フィッティングによって評価した。常圧下での光学伝導度 $\sigma_1(\omega, T = 4 \text{ K})$ のフィッティング結果から初期パラメータを決定しており、変化の強く出ている低波数領域のパラメータ以外を固定してフィッティングを行った。フィッティングパラメータは表.4.3 に示す。常圧でのフィッティングには Genève 大学の A. Kuzmenko 博士のフィッティングソフトウェアを使用した。[40] ダイヤモンドの屈折率 ($n_0 = 2.4$) を考慮した高圧下のフィッティングについては、複素関数が簡便に扱える LabVIEW で自作したもので行った。Center PE, Plasma freq., Gamma はそれぞれ、ローレンツ成分の $\hbar\omega_0, \hbar\omega_p, \gamma$ に相当している。またドルーデ成分については、ローレンツ成分において $\hbar\omega_0 = 0$ としている。

このフィッティングから得られたパラメータより光学伝導度を得た。こうして得た光学伝導度の $c-f$ 混成ギャップの寄与を含むバンド間遷移成分 (Lorentz 成分) についてを図.4.40 に示す。

この光学伝導度において現れている鋭いピークについて、対応する間接遷移成分の面積

を、現れたピークの光エネルギー位置と圧力温度相図 [8] に重ねたのが図.4.41 である。この面積は、対応する間接遷移に係る有効電子数に比例する量である。

	Pressure	0 GPa (ambient)	0.9 GPa	1.4 GPa	1.7 GPa	1.9 GPa	2.1 GPa	2.4 GPa	2.7 GPa	3.4 GPa
D	Plasma freq.	2.33E+00	7.83E-01	7.83E-01	7.86E-01	8.67E-01	8.67E-01	8.64E-01	8.77E-01	7.62E-01
	Gamma	5.84E-02	4.70E-03	1.72E-03	5.89E-04	4.86E-04	4.86E-04	4.86E-04	6.40E-04	2.18E-03
L ₁	Center PE	1.77E-02	1.74E-02	1.77E-02	1.81E-02	1.84E-02	1.84E-02	1.86E-02	1.86E-02	1.92E-02
	Plasma freq.	4.16E-01	2.07E-01	2.60E-01	3.23E-01	3.37E-01	3.67E-01	3.93E-01	3.73E-01	3.65E-01
	Gamma	1.29E-02	1.19E-03	1.42E-03	2.40E-03	1.36E-03	1.21E-03	1.31E-03	9.85E-04	1.39E-03
L ₂	Center PE	4.33E-02	2.46E-02	2.72E-02	2.83E-02	3.01E-02	3.01E-02	2.99E-02	3.09E-02	3.05E-02
	Plasma freq.	1.25E+00	5.35E-01	5.93E-01	7.01E-01	7.10E-01	7.77E-01	7.88E-01	7.74E-01	7.31E-01
	Gamma	5.16E-02	1.42E-02	1.42E-02	1.58E-02	1.42E-02	1.56E-02	1.51E-02	1.54E-02	1.63E-02
L ₃	Center PE	1.49E-01	1.95E-02	2.32E-02	2.42E-02	2.42E-02	2.47E-02	2.40E-02	2.42E-02	2.40E-02
	Plasma freq.	2.88E+00	1.79E-01	2.08E-01	2.43E-01	2.84E-01	3.02E-01	3.02E-01	3.02E-01	3.02E-01
	Gamma	2.36E-01	4.47E-03	4.19E-03	4.77E-03	5.35E-03	5.43E-03	5.35E-03	5.43E-03	5.26E-03

表 4.3 図.4.39 に対する、ダイヤモンドの屈折率を考慮した Drude-Lorentz fitting より得られたパラメーター。各ドルーデ (D)・ローレンツ (L₁,L₂,L₃) 成分を表している (単位:eV)。光学伝導度のピーク構造に相当するローレンツ成分は L₁ である。[40]

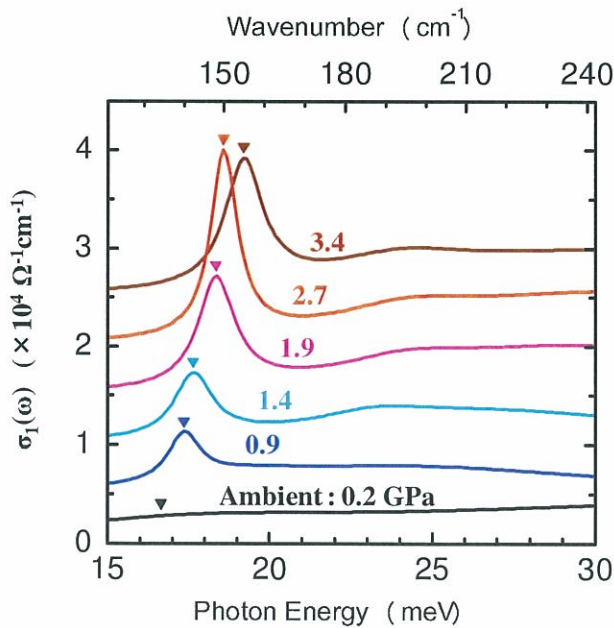


図 4.40 図.4.39 に対する、ダイヤモンドの屈折率を考慮した Drude-Lorentz fitting より得られた光学伝導度。(Lorentz 成分のみ) ▼点は光学伝導度のピーク位置を示す。但し Ambient の点については比較的にブロードであるが初期位置を示すために残している。

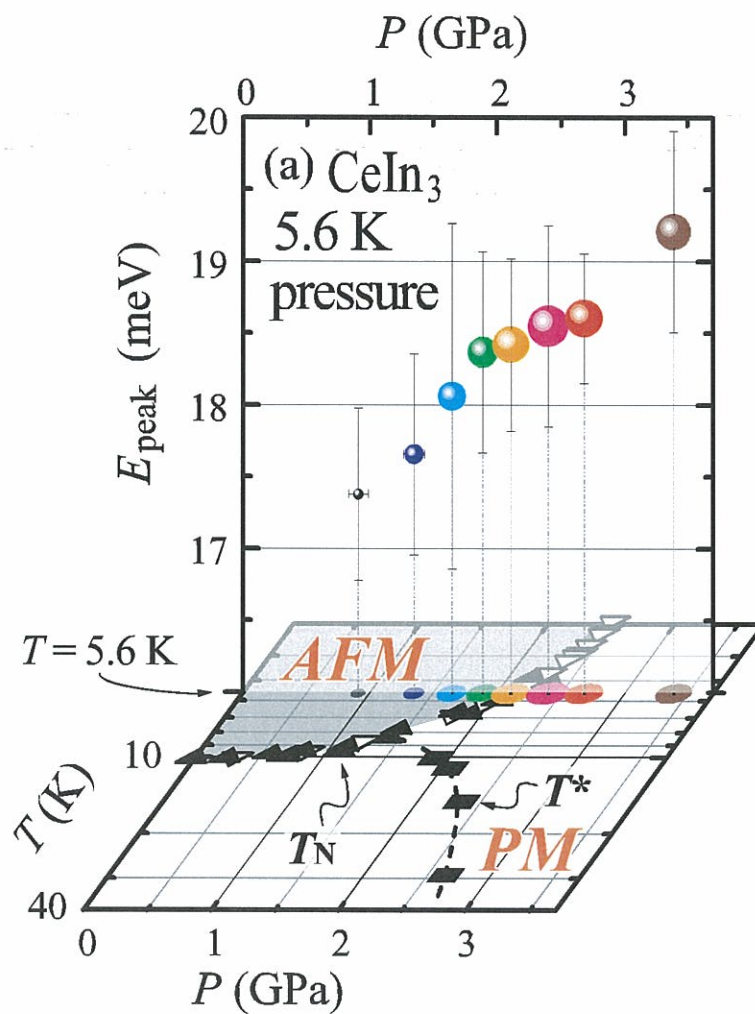


図 4.41 図.4.40 で得られた鋭いピークのエネルギー位置と圧力温度相図 [8] の対応。
●点の面積は光学伝導度における一つの Lorentz 成分の積分値を示しており、これはこの遷移に係る有効電子数に比例する。

4.4.3 考察：高圧下の実験結果について

常圧下の結果から”局在”側である CeIn_3 の光学伝導度において 10 meV に現れている構造が c - f 混成由来であると推定した。低温下において圧力を印加することで混成強度を操作した時、量子臨界点近傍での電子状態の変化はこの 10 meV に現れると強く期待できる。

ここで、光学伝導度において c - f 混成ギャップが、量子臨界点近傍でどのような振る舞いを示すかについて参考になるのは、大貫らによって 1984 年に見出された CeCu_6 [41] である。

CeCu_6 は磁気秩序を持たず、無摂動状態で量子臨界点近傍に位置しているとされ、現在に至るまで盛んに研究されている。この物質の常圧低温下での光学伝導度スペクトルでは、本研究における CeIn_3 に対する低温下圧力印加による量子臨界点近傍への到達の場合と同様のスペクトルが観察されると期待できる。

この CeCu_6 については、非常に低温域において磁気秩序がある ($T_N = 2.5$ mK) とする報告 [42] もあり、一方でスピンや結晶場分裂を観察できる中性子散乱では 2 つのピークが 6.9 と 13.2 meV に観察されており、これらがスピンでなく結晶場による分裂であるという報告 [43] や、中性子スピンエコー法により 12 meV のものは結晶場分裂によるものであるが 6 meV のものは結晶場によるものではない [44] という報告など、今もお活発な議論の中心となっている。

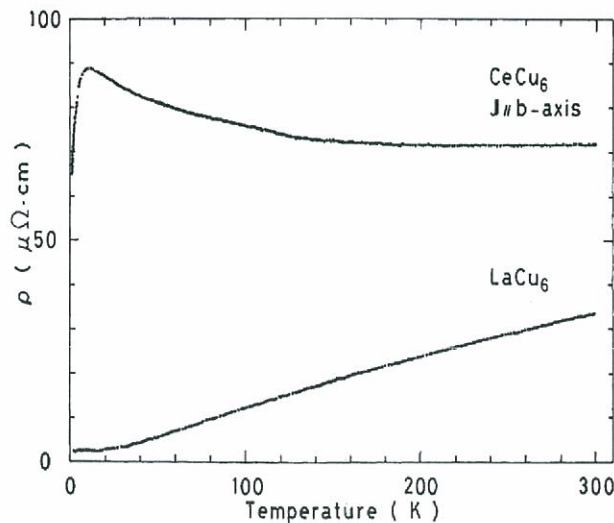


図 4.42 CeCu_6 及びスピンを持たない LaCu_6 の電気抵抗率。[41]

この CeCu_6 に対する低温下での光学実験は Marabelli らによって行われた。(図.4.43)

光学伝導度 (図.4.43) においては室温においてすでに $\hbar\omega \sim 10$ meV に擬ギャップが開いており、これは電気抵抗率 (図.4.42) において近藤効果による磁気散乱の成分 ($\rho_{\text{mag}} = \rho_{\text{CeCu}_6} - \rho_{\text{LaCu}_6}$) が室温においても強く出ている事と対応している。

そして、低温下の量子臨界点では、 c - f 混成ギャップの低波数端の部分に鋭いピーク状の構造が、新たに表れている。これはバンド間遷移としては遷移元の占有バンドと遷移先

の非占有バンドが平行であることを意味していると考えられる。また、中性子スピネコー法において、見出されたスピンギャップ ($\Delta_S \sim 6$ meV[44]) とも対応している。

一方で本研究における CeIn₃ の低温高圧下における光学伝導度は圧力を加えるごとにこのような鋭いピークが成長していく様子をとりえた。

さらに、周期アンダーソンモデルにおいて混成強度の変化は、光学伝導度ではそのエネルギー位置のシフトとして現れると予想されていたがピークエネルギーのシフトがエネルギーに対してシフトしていく様子をはじめて観察した。

しかしながら、常圧下の考察において示した通り、波数空間の次元性を考えた場合ピーク状では無かったことと矛盾している。これは、周期アンダーソンモデルが電子スピンを考慮していないのに対して、実際の試料においては反強磁性的なスピンによる秩序が消失する(二次)転移が起きており、モデルがシンプルすぎるためである事が示唆される。また、 $T_C = 0.2$ K 以下で起こる、スピン揺らぎを媒介する非BCS超伝導相であるとの指摘 [2] があり、スピンを考慮する必要があると考えられる。

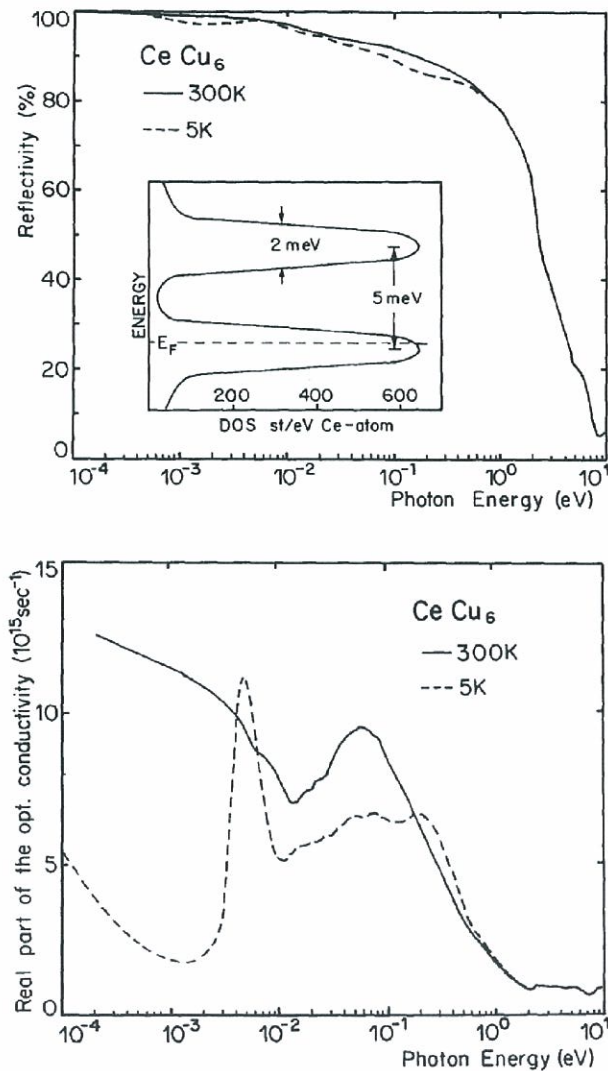


図 4.43 CeCu₆ の反射スペクトルと KK 解析によって得られた光学伝導度。[45]

温度圧力相図 (図.4.41) と、本研究での測定結果を組み合わせた図.4.41 をみると、高圧下測定において現れた光学伝導度は、量子臨界点近傍で既に強いピーク状を示しており、有効電子数が最大であることが分かる。これは In-NQR において観測されている、 f 電子の局在遍歴を分ける T^* ラインとの位置関係から反強磁性秩序相内にまで続いている事が示唆される。これは、反強磁性秩序の崩壊とともに f 電子が遍歴性を帯びるとする近藤崩壊モデルでなく、遍歴的な f によって反強磁性秩序を記述する、即ち反強磁性相と遍歴的な f 電子が共存するスピン密度波のシナリオを支持するものである。

一方で、議論について慎重になるべき点は、1つ目には固体の圧力媒体である臭化カリウム顆粒を用いている事があげられる。固体の圧力媒体を用いることは、一般的には圧力の分布からくる物性転移箇所の点圧が懸念される。しかし、この点については圧力測定に用いているルビー粉末が試料空間の中央付近に分布しており、圧力の分布はそのままルビー蛍光法におけるピークの分布幅として現れるため実際の試料が感じている圧力と見当違いにずれすることは考えにくい。また、本研究で行った高圧実験の測定温度は $T = 5.6$ K であり、この温度領域で固化しないのは、取り扱いが困難な液体ヘリウムしかない。

また液体のグリースのみでは、低温下で固化することに加え、試料とダイヤモンドの隙間に入り、見かけの反射率スペクトルに大きく影響を及ぼす。波長程度の隙間であると測定結果に振動構造が乗る上、加圧に際してダイヤモンド間の間隔を押し縮めるときに、この振動構造も位相が変化することが予想される。これは測定結果の解釈を著しく困難にするものである。

2つ目には反射率スペクトルからのフィッティングがどこまで妥当であるかという点である。Marabelli らの CeCu_6 の光学伝導度の導出において、テラヘルツ領域のみの温度変化からフィッティングによって光学伝導度を得たものも報告されている。[46] この低温 ($T = 5$ K) の光学伝導度は、KK 解析と同様に、やはり $\hbar\omega \sim 5.5$ meV に鋭いピークが現れている。

4.5 4章まとめ

本研究を進める過程で以下の点が明らかになった。

- ・重い電子系の光学伝導度において混成ギャップは、現在までに考えられているような、ピーク形状としては現れないということ、光学伝導度の温度変化をする部分の低波数端こそがギャップに対応している事を考察から導き出した。

- ・Adroja らの、光学伝導度と非弾性中性子散乱で観測されるギャップの相似性指摘について、光学伝導度の肩構造として現れる $c-f$ 混成ギャップを上述のように見積もりなおしたところ、多くの物質について同様のエネルギースケールに現れている事を見出した。

- ・量子臨界点近傍では光学伝導度において c - f 混成の低波数端において、CeCu₆ でみられた物と同様に、鋭いピークが立ち上がることを確かめた。また、この混成ギャップが反強磁性相のなかから現れており、量子臨界点近傍にむかって印加圧力(混成強度)を増すごとにピーク状に成長しながら高エネルギー側にシフトしていく様子を初めて観測した。これは周期アンダーソンモデルでの予想されていたものと、その形状についてはことなるが、CeCu₆ のものと同じく鋭いピーク状をしていた。このことはもう一方で、今回行った高圧実験での測定結果の補正方法が妥当であったことを保証するものである。

- ・温度圧力相図と高圧下において観察された光学伝導度のピーク形状との位置関係(図.4.41)より、高圧下測定において現れた光学伝導度は、量子臨界点近傍で最大となる鋭いピーク状を示しており、これに係る有効電子数が最大であった。これは In-NQR において観測されている、 f 電子の局在遍歴を分ける T^* ラインとの位置関係から反強磁性秩序相内にまで続いている事が示唆される。これは、反強磁性相と遍歴的な f 電子が共存するという、スピン密度波 (SDW) のシナリオを支持するものである。

第 4 章 参考文献

- [1] T. Tsuchida and W. E. Wallace: *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 3811.
- [2] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich: *Nature* **394** (1998) 39.
- [3] G. Knebel, D. Braithwaite, P. C. Canfield, G. Lapertot, and J. Flouquet: *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024425.
- [4] B. Cornut and B. Coqblin: *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4541.
- [5] R. Settai, T. Kubo, T. Shiromoto, D. Honda, H. Shishido, K. Sugiyama, Y. Haga, T. D. Matsuda, K. Betsuyaku, H. Harima, T. C. Kobayashi, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 3016.
- [6] T. Ebihara, N. Harrison, M. Jaime, S. Uji, and J. C. Lashley: *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 246401.
- [7] J. M. Lawrence and S. M. Shapiro: *Phys. Rev.* **B22** (1980) 4379.
- [8] S. Kawasaki, T. Mito, G. -q. Zheng, C. Thessieu, Y. Kawasaki, K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Muramatsu, T. C. Kobayashi, D. Aoki, S. Araki, Y. Haga, R. Settai, and Y. Ōnuki: *Phys. Rev. B* **65** (2001) 020504(R).
- [9] C. I. Lee, K. E. Lee, Y. Y. Song, H. J. Im, S. Kimura, and Y. S. Kwon: *Infrared Physics & Technology* **51** (2008) 488.
- [10] S. Kimura, T. Iizuka, and Y. S. Kwon: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 013710.
- [11] H. Okamura, T. Watanabe, M. Matsunami, T. Nishihara, N. Tsujii, T. Ebihara, H. Sugawara, H. Sato, Y. Onuki, Y. Isikawa, T. Takabatake, and T. Nanba: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 023703.
- [12] H. Kumigashira, H. -D. Kim, T. Takahashi, O. Sakai, M. Kasaya, O. Tjernberg, G. Chiaia, L. Duò, and I. Lindau: *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998) 1035.
- [13] A. Sacchetti, E. Arcangeletti, A. Perucchi, L. Baldassarre, P. Postorino, S. Lupi, N. Ru, I. R. Fisher, and L. Degiorgi: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 026401.
- [14] M. Matsunami, H. Okamura, A. Ochiai, and T. Nanba: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 237202.
- [15] J. N. Hancock, T. McKnew, Zack Schlesinger, J. L. Sarrao, and Z. Fisk: *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 186405.
- [16] Martin Dressel and George Grüner: *"Electrodynamics of Solids"*.
- [17] Z. Q. Li, E. A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M. C. Martin, P. Kim, H. L. Stormer, and D. N. Basov: *nature Physics* **4** (2008) 532.
- [18] 大貫惇睦 上田和夫: 重い電子系の物理, 裳華房 (2009) 第 6 章 5 節

- [19] S. Watanabe and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 033707.
- [20] 播磨 尚朝: 新学術領域研究 (研究領域提案型) 重い電子系の形成と秩序化 Newsletter **3** No.1 (平成 22 年 9 月発行) 研究会報告 『「重い電子系の形成と秩序化」ワークショップ—小さなフェルミ面と大きなフェルミ面—の報告』
- [21] D. T. Adroja, J. -G. Park, K. A. McEwen, N. Takeda, M. Ishikawa, and J. -Y. So: *Phys. Rev. B* **68** (2003) 094425.
- [22] N. Takeda and M. Ishikawa: *Physica B* **259-261** (1999) 92.
- [23] B. Bucher, Z. Schlesinger, P. C. Canfield, and Z. Fisk: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 522.
- [24] T. Pietrus, T. Mioković, A. Schröder, H. von Löhneysen, T. Yoshino, K. Takagi, K. Umeo, and T. Takabatake: *Physica B* **281 & 282** (2000) 745.
- [25] J. Wosnitza, G. Goll, A. D. Bianchi, B. Bergk, N. Kozlova, I. Opahle, S. Elgazzar, M. Richter, O. Stockert, H. v. Löhneysen, T. Yoshino, and T. Takabatake: *New. J. Phys.* **8** (2006) 174.
- [26] A. Severing, J. D. Thompson, P. C. Canfield, Z. Fisk, and P. Riseborough: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 6832.
- [27] H. Okamura, T. Michizawa, T. Nanba, and T. Ebihara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2045.
- [28] A. P. Murani: *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1444.
- [29] E. D. Bauer, A. Ślebarki, E. J. Freeman, C. Sirvent, and M. B. Maple: *J. Phys.:Condensed Matter* **13** (2001) 4495.
- [30] 松波雅治:博士論文 (神戸大学, 2004) pp.44.
- [31] C. Yang, M. Kohgi, K. Iwasa, H. Sugawara, and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 2862.
- [32] M. Matsunami, H. Okamura, T. Nanba, H. Sugawara, and H. Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 2722.
- [33] S. V. Dordevic, D. N. Basov, N. R. Dilley, E. D. Bauer, and M. B. Maple: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 684.
- [34] T. Takabatake, G. Nakamoto, T. Yoshino, H. Fujii, K. Izawa, S. Nishigori, H. Goshima, T. Suzuki, T. Fujita, K. Maezawa, T. Hiraoka, Y. Okayama, I. Oguro, A. A. Menovsky, K. Neumaier, A. Brückl, and K. Andres: *Physica B* **223 & 224** (1996) 413.
- [35] 伊賀文俊:博士論文 東北大学大学院理学研究科 平成元年
- [36] A. Bouvet, T. Kasuya, M. Bonnet, L. P. Regnault, J. Rossat-Mignod, F. Iga, B. Fak, and A Severing: *J. Phys.:Condens. Matter* **10** (1998) 5667.
- [37] H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki, T. Nanba, F. Iga, N.shimizu, and T. Takabatake: *Phys. Rev. B* **58** (1998) R7496.
- [38] T. Mutou and T. Saso: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2900. T. Saso: *Physica B* **378-380** (2006) 259.
- [39] 瀬戸秀樹氏 (KEK 物構研) : 『中性子スピンエコー法の基礎』 <http://neutron-www.kek.jp/home/seto/NSEbasics.html>
- [40] A. Kuzmenko:ReffIT software to fit optical spectra <http://optics.unige.ch/>

[alexey/reffit.html](#)

- [41] Y. Ōnuki, Y. Shimizu and T. Komatsubara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 1210.
- [42] T. Herrmannsdorfer, P. Smeibidl, B. Schroder-Smeibidl, O. Beutler, and F. Pöbell: *Physica B* **284-288** (2000) 1263.
- [43] U. Walter, D. Wohlleben, and Z. Fisk: *Cond.Matt.* **62** (1986) 325.
- [44] U. Witte, O. Stockert, R. Schedler, L. P. Regnault, and M. Loewenhaupt: *Physica B* **397** (2007) 20.
- [45] F. Marabelli, P. Wachter, and E. Walker: *Solid State Commun.* **67** (1988) 931.
- [46] F. Marabelli and P. Wachter: *Phys. Rev. B* **42** (1990) 3307.

第5章

$c-f$ 混成の温度及び磁場によるコントロール: YbIr_2Si_2

■関係発表論文

- T. Iizuka, S. Kimura, A. Herzog, J. Sichelschmidt, C. Krellner, C. Geibel, and F. Steglich
 ”Temperature- and Magnetic-Field-Dependent Optical Properties of Heavy Quasiparticles in YbIr_2Si_2 ”
 J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 123703.

この章では重い電子系金属である YbIr_2Si_2 について、この光学伝導度の温度依存性及び低温下での磁場依存性について議論する。 YbIr_2Si_2 は、量子臨界点近傍に位置する重い電子物質である。この量子臨界点近傍では、 $c-f$ 混成バンドが大きな磁場依存性をもつことが理論的に予測されていた。そこで、この物質の磁場下の光学伝導度スペクトルの測定を行い、磁場下の電子構造の変化を調べた。その結果、磁場印加によって、準粒子の有効質量の減少を観測した。この結果は、 $c-f$ 混成バンドが大きな磁場依存性を持つことを支持している。

5.1 背景

YbIr_2Si_2 は、磁気秩序を示さず Doniach の相図においては遍歴側に位置している。 f 電子が遍歴的である系は、(狭義の) 重い電子系と呼ばれ近藤格子系の物理として記述される。この点から磁気秩序をもたない遍歴的な (狭義の) 重い電子と、磁氣的に秩序をした重い電子の基底状態の相互作用について $c-f$ 混成によって生み出される物性の挙動が注目を集めている。この $c-f$ 混成は伝導 (c) 電子と、エネルギー準位としてはフェルミ準位近傍にある局在した f 電子によって起こる。[2] 遍歴性が十分に強い領域については重い電子は Landau-Fermi liquid (LFL) として理解されている。これは、電気抵抗率の温度依存性について $\rho(T) \propto T^n$ とかいた時には、この次数について $n = 2$ で表される。一方で遍歴性と局在性の境界付近においては、物性は non-Fermi liquid (NFL) と呼ばれる、LFL の予想から外れる振る舞いを示している。これらは、例えば電気抵抗率の温度依存性が LFL からの理論的予想 ($\rho(T) \propto T^2$) から逸脱している事 (次数が $n \neq 2$) で特徴付けられる。[1] 第1章で例示したような、電気抵抗率を温度・磁場による摂動の2次元相図で測

定したものは反強磁性秩序相においても温度の2乗になることを示している。これらの物性の起源について理解を深めるためには遠赤外領域での光学定数の測定から電子構造を見ることが有効である。さらに磁気的な摂動を加えることで、近藤相互作用で現れる有効質量の変化を直接観測出来る事が期待される。

伝導電子の散乱機構としては、不純物や格子欠陥による散乱、格子振動による散乱、電子間相互作用による散乱が考えられる。これらの散乱機構を互いに独立であると仮定すると、全散乱確率は個々の散乱確率の和となる。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{impurity}}} + \frac{1}{\tau_{\text{phonon}}} + \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{\text{mag}}} \quad (5.1. 1)$$

一方で、電気力学的な応答としては、温度に依存する成分と光エネルギーに依存する成分として以下の散乱確率で記述される。

$$\frac{1}{\tau(\omega, T)} = \frac{1}{\tau_0} + aT^n + b(\hbar\omega)^n \quad (5.1. 2)$$

ここで τ_0 は不純物や格子欠陥などによる残留成分、係数 a, b は温度 T 、あるいは光子エネルギー $\hbar\omega$ に対してどのような依存性を持っているかを示す。即ちこの係数 a, b 及び次数 n についてが議論の対象となる。

典型的なフェルミ液体の振る舞いでは次数は $n = 2$ であり、例として CeAl_3 や YbAl_3 が挙げられる。[3] [4] しかしながらフェルミ液体的でない、すなわち次数が $n \neq 2$ であるような振る舞いを示す物質も多く報告されている。例として YbRh_2Si_2 は非フェルミ液体的な振る舞いを示し、次数については $n = 1$ であることが報告されている。[5] これは第一章で例示した電気抵抗率の温度-磁場依存性とも矛盾しない。

5.2 YbIr_2Si_2

YbIr_2Si_2 はフェルミ液体的な基底状態を持ち、近藤温度 $T_K = 40 \text{ K}$ [6] である。また、摂動を加え無い状態でも量子臨界点近傍に位置している物質である。

$T = 0.2 \text{ K}$ 以下について、電気抵抗が温度 T の2乗に比例することや $T = 0.4 \text{ K}$ 以下の電子比熱係数 γ の結果から、低温下においてフェルミ液体的な振る舞いが観測されている。

さらに、電気抵抗の比例次数 n について、 $T = 0.2 \text{ K}$ から $T = 4 \text{ K}$ についてはその次数が $n = 2$ ではなく $n = 1.3$ になっていることが報告されている。

YbIr_2Si_2 及び YbRh_2Si_2 の光学スペクトルについては木村グループの先行研究として、J. Sichelschmidt らによる報告がある。[8] 図.5.1 に反射率スペクトル、図.5.2 に光学伝導度を示す。

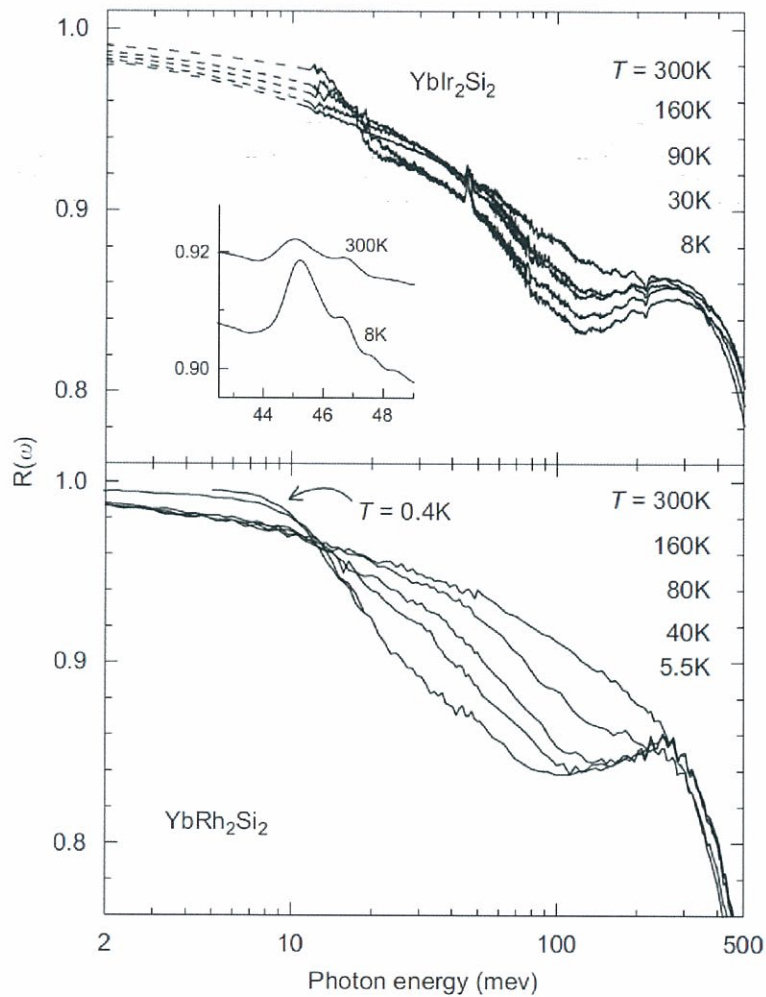


図 5.1 YbIr₂Si₂(上段) 及び YbRh₂Si₂(下段) の反射率スペクトル $R(\omega)$ の温度依存性。温度に対する変化が比較的強い $\hbar\omega = 2 - 500$ meV のエネルギー領域を拡大して表示している。挿入図はエネルギー領域 $\hbar\omega = 30$ eV までの反射率スペクトル $R(\omega)$ のうち、室温 ($T = 300$ K) と最低温 ($T = 8$ K) のものについて示している。

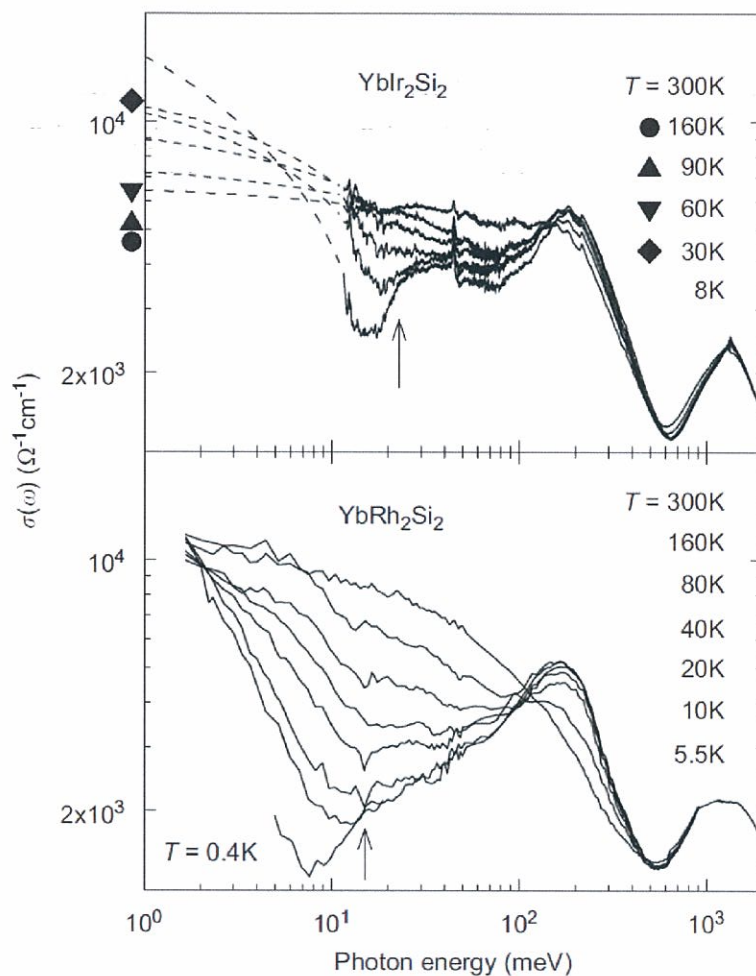


図 5.2 YbIr_2Si_2 (上段) 及び YbRh_2Si_2 (下段) の光学伝導度スペクトル $R(\omega)$ の温度依存性。温度に対する変化が比較的強い $\hbar\omega = 1 - 2000$ meV のエネルギー領域を表示している。

5.3 実験結果：温度依存性

後述の磁場依存性について調べるに当たり YbIr_2Si_2 のテラヘルツ領域の反射率スペクトルを測定した。

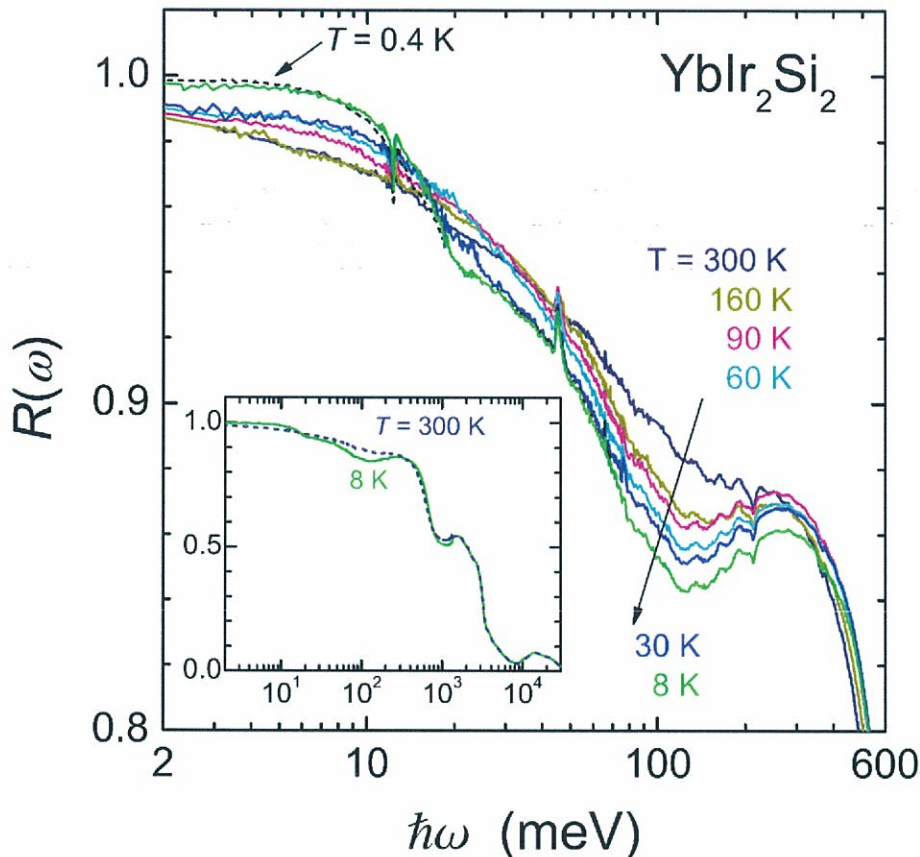


図 5.3 YbIr_2Si_2 の反射率スペクトル $R(\omega)$ の温度依存性。温度に対する変化が比較的強かった $\hbar\omega = 2 - 600$ meV のエネルギー領域を拡大して表示している。挿入図はエネルギー領域 $\hbar\omega = 30$ eV までの反射率スペクトル $R(\omega)$ のうち、室温 $T = 300$ K と最低温 $T = 8$ K のものについて示している。

改めて、テラヘルツ領域の結果を加えた反射率スペクトルを図.5.3 に示す。室温においては、低波数にいくに従って、反射率が単調増加する、いわゆる Drude 構造を示している。温度を下げていくにつれてへこみが $\hbar\omega \sim 110$ meV に現れ、これより低波数側では特徴的な反射率の増加が観察された。この温度変化は他の Yb-Ce 系化合物で見られているように強い電子間相互作用によるものである。 $T = 30$ K 以下については $\hbar\omega \sim 20$ meV 近傍に特徴的な凹みが見られている。これは近藤温度 $T_K = 40$ K 以下で現れていることから重い準粒子のドルーデ応答であることを示唆している。

$\hbar\omega \sim 12$ meV と、 $\hbar\omega \sim 40$ meV の鋭い構造は、低温下で鋭くなっていく傾向があるため光学フォノンによるものである。

反射率スペクトルから KK 解析より得られた光学伝導度と loss function ($-\text{Im}[1/\hat{\epsilon}(\omega)]$) を図.5.4 に示す。

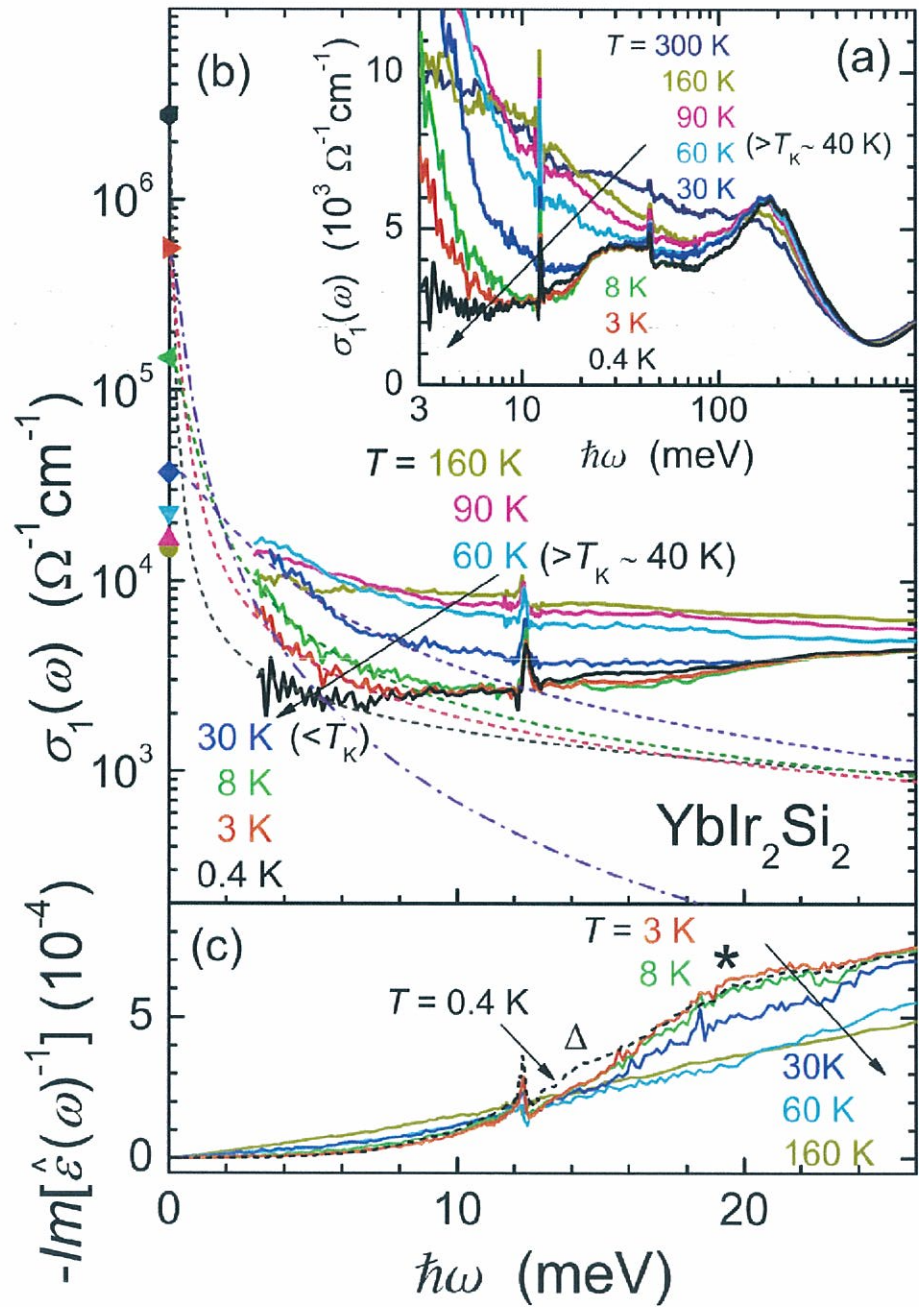


図 5.4 YbIr_2Si_2 の光学伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ (実線) の温度依存性について、log スケールのもを (a)、リニアスケールで低波数を拡大表示したものを (b) に、対応する loss function を (c) に示している。一点鎖線は通常の Drude の式のものであり、破線は拡張 Drude 解析 (本文参照) から得られる、散乱確率の周波数依存性を考慮した Drude 構造を示している。

室温において、光学伝導度の $\hbar\omega \sim 0.6$ eV 以下の領域では Drude 的な、即ち低波数側になるに従い光学伝導度が上昇していく様子が見てとれる。これは *c-f* 混成が室温においては比較的弱く、すなわち *f* 電子は比較的局在しているためであると考えられる。

温度を下げるごとに光学伝導度の低波数側は急激に減少する。これと同時に近藤温度以下である $T \sim 30$ K で、肩構造が $\hbar\omega \sim 25$ meV に現れている。これは LDA バンド計算の Yb-4*f* 準位を 0.42 だけ繰りこんだものとして説明される。[7]

しかしながら以下の二つの理由から $\hbar\omega \sim 25$ meV の肩構造の一部は *c-f* 混成を含んでいると考えられる。これは近藤温度以下で肩構造が明確化している事、また、以降で示すように、この肩構造が磁場によって影響を受ける為である。

近藤温度以下については直流伝導度が急激に上昇している。この一方で、 $\hbar\omega \sim 5$ meV 近傍では光学伝導度は落ちくぼんでいる。これとは対照的に近藤温度以上においては光学伝導度の低波数端は、直流伝導度 $\sigma_{DC}(T)$ とほぼ同じ値になっている。

これは温度の低下に伴って重い準粒子によるドルーデピークが鋭く成長していくことを示している。

loss function については、近藤温度以下で現れている $\hbar\omega \sim 19$ meV の盛り上がりはプラズモンによるものと考えられる。 $T = 0.4$ K ではこの $\hbar\omega \sim 19$ meV にある盛り上がりかわずかに減少し、もう一つの盛り上がり $\hbar\omega \sim 14$ meV に現れている。電気比熱係数 γ は $T = 0.4$ K 以下では定数に落ち着くため、この loss function における $\hbar\omega \sim 14$ meV のピークはフェルミ液体状態における準粒子のプラズモンによるものと結論付けた。

5.4 考察

5.4.1 拡張 Drude モデル

近藤温度 T_K 以下では、低波数に近づくにつれ鋭い立ち上がりを示す Drude 構造を観測した。

YbRh₂Si₂ に対して、木村らによって報告されているように、この光学伝導度 $\sigma_1(\omega)$ は通常の、通常の Drude の式 ($\sigma_1(\omega) = \sigma_{DC}/(1 + \omega^2\tau^2)$) で記述することができない。このドルーデ構造に対して、散乱確率が温度と磁場に対して同じ次数 n で効いてくると考えられる。

複素光学伝導度は式 5.1. 1 の散乱確率 τ を含む以下の式で表される。

$$\hat{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) - i\sigma_2(\omega) = \frac{Ne^2\tau}{m_b} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (5.4. 1)$$

ここで $\sigma_1(\omega)$, $\sigma_2(\omega)$ は伝導度スペクトルの実部と虚部である。 N は有効電子数、 e は素電荷、 m_b は近藤温度 T_K 以上での、リノマライズされる前のバンド質量である。解析にあたって、同じく反射率スペクトルの KK 解析から得られる、loss function のスペクトルも用いた。

次数 n の光子エネルギー $\hbar\omega$ 依存性と温度 T 依存性を明らかにするために有効質量 $m^*(\omega)/m_b$ と散乱確率 $1/\tau$ について拡張ドルーデ解析を行った。コヒーレント部分はリノマライズした周波数依存性として書きだした。

$$\frac{m^*(\omega)}{m_b} = \frac{Ne^2}{m_b\omega} \cdot \text{Im}\left(\frac{1}{\hat{\sigma}(\omega)}\right) \quad (5.4. 2)$$

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{Ne^2}{m_b} \cdot \text{Re}\left(\frac{1}{\hat{\sigma}(\omega)}\right) \tag{5.4.3}$$

N/m_b は、プラズマ端 0.6eV までの積分から $7.1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ と見積もられた。

$$\frac{N}{m_b} = \frac{2}{\pi e^2} \int_0^{\omega_p} \sigma_1(\omega) d\omega \tag{5.4.4}$$

図5.5 に示す通り有効質量 $m^*(\omega)/m_b$ は $\hbar\omega \sim 20 \text{ meV}$ で徐々に増加している。そして $1/\tau$ は $\hbar\omega \sim 10 \text{ meV}$ 以下で徐々に減少している。温度依存性については $\hbar\omega \sim 4 \text{ meV}$ の値を抜き出したものについて、 $m^*/m_b(T)$, $1/\tau(T)$ として図5.5 に示している。有効

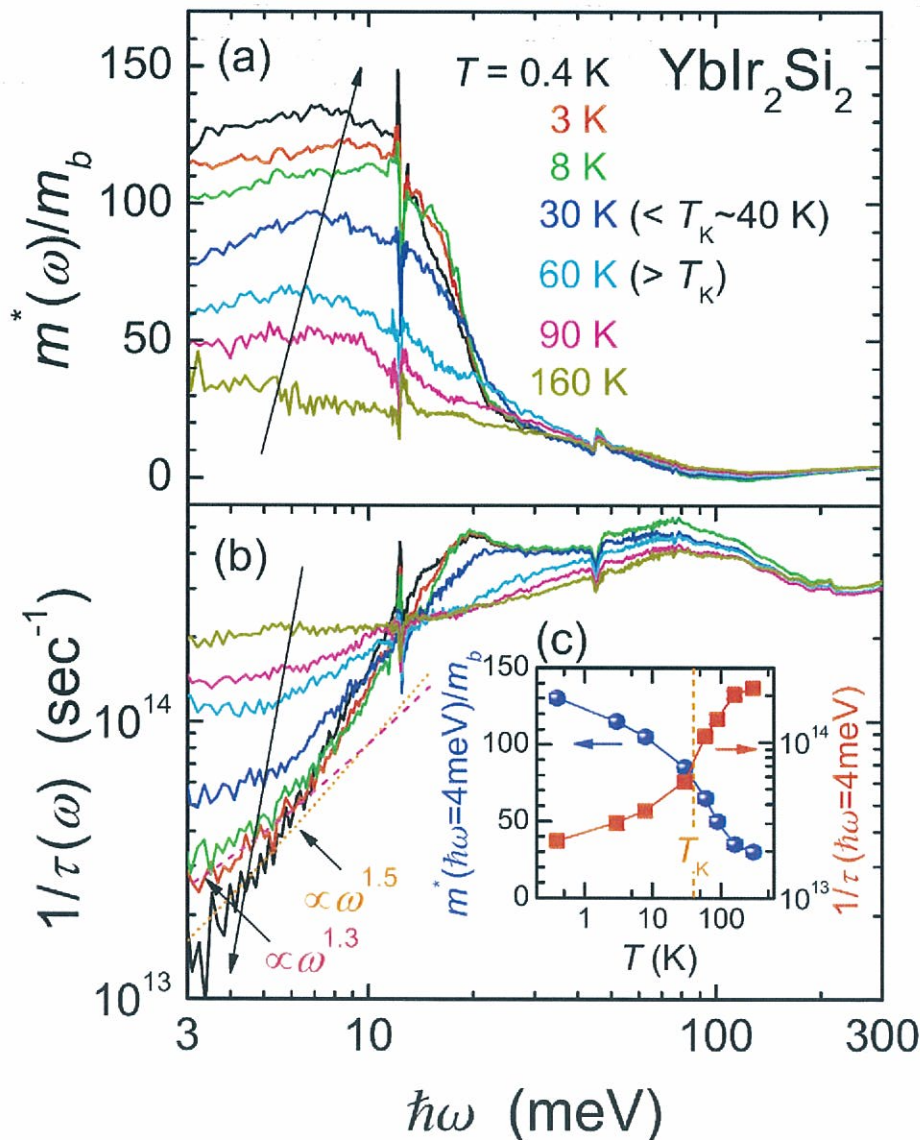


図5.5 拡張 Drude 解析により得られる、有効質量 $m^*(\omega)/m_b$ (a) と散乱確率 $1/\tau$ (b)。挿入図は (a)(b) それぞれの $\hbar\omega = 4 \text{ meV}$ での値を抜き出し温度に対して示したものの。

質量 $m^*(\omega)/m_b$ と散乱確率 $1/\tau$ の両方とも温度に対して連続的な変化を示しているが、

近藤温度 $T_K \approx 40$ K 付近で変化が一番強くなる。低温においては有効質量 $m^*(\omega)/m_b$ は増大しており、その寿命の逆数を表す散乱確率 $1/\tau$ は低下している。これは近藤温度へ向かって温度を下げた時に、準粒子の形成・安定化が進んでいる事を示すものである。図.5.5(c) に有効質量 $m^*(\omega)/m_b$ と散乱確率 $1/\tau$ それぞれの $\hbar\omega = 4$ meV での値の温度に対する変化を示す。近藤温度を境界にして変化が起きている様子が見て取れる。

このことは重い電子の発展としては通常解釈に沿うものであるが、光学伝導度の観測は重要である。 $m^*(\omega)/m_b$ の $\hbar\omega = 10$ meV 以下について YbRh_2Si_2 と同じように、同様の質量の増加を示している。

図.5.5 の $1/\tau(T)$ に示している点線は、近藤温度以下である $T = 0.3$ 及び 4 K について、光子エネルギーの次数について、何乗に比例するかを示したものである。

$$\frac{1}{\tau(\omega, T)} = \frac{Ne^2\rho(T)}{m_b} + b^*(\hbar\omega)^n(T) \quad (5.4. 5)$$

としてフィットを行っている。ここで、光子エネルギーがゼロの直流伝導度であり、最初の式の比例係数 b に関連した、比例定数である。フィットしたパラメーターはそれぞれ $1/\tau(\omega) = 2.5 \times 10^{12} + 8.0 \times 10^{16} \times (\hbar\omega)^{1.5}$, $1/\tau(\omega) = 1.0 \times 10^{13} + 2.9 \times 10^{16} \times (\hbar\omega)^{1.3}$ である。

先述の式は $T = 0.4$ K については $\hbar\omega = 5.5$ meV 以下について、 $T = 3$ K については $\hbar\omega = 7$ meV 以下についてを良く説明している。これらの結果は散乱確率の光子エネルギー依存性が、温度依存性についてと同じ次数 n で説明されることを示すものである。

電気抵抗率の温度依存性は $T = 0.4$ K については $\rho(T) \propto T^{1.5}$, $T = 3$ K については $\rho(T) \propto T^{1.3}$ である。

この比較から、非フェルミ液体的な振る舞いは、光子エネルギーが 0 から少なくとも 5 meV までの領域で、重い準粒子の光学的応答としても現れることが示唆される。

YbRh_2Si_2 の $1/\tau(\omega)$ スペクトルについても、この次数 n は 1 であるが、 YbIr_2Si_2 に比べてより高いエネルギー領域まで ($\hbar\omega \sim 7$ meV) この次数の相似性が確認されている。

このことは YbIr_2Si_2 よりも YbRh_2Si_2 のものの方が、非フェルミ液体のエネルギー領域が広いことを示すと考えられる。

この $1/\tau(\omega)$ のエネルギー依存性を用いて、図.5.4 の光学伝導度に対する拡張ドルーデについても議論を広げた。

$$\sigma_1(\omega) = \sigma_{DC} \frac{\tau(\omega)}{\tau(0)} \frac{1}{1 + \omega^2\tau(\omega)^2} \quad (5.4. 6)$$

これは図.5.4 に示す通り $1/\tau(\omega)$ の良く合っていたエネルギー領域に対しては、この拡張したドルーデ $\sigma_1(\omega)$ の式が良く合っている。このことは重い準粒子によるドルーデ成分が、散乱確率に依存した量であることを意味しており、この散乱確率は光子エネルギーに対して次数 n の依存性を持つことを意味している。

このことは拡張ドルーデを使用することの正当性を保証するものである。一方で、これはマイクロ波帯での光学伝導度を直接観測した結果で報告されている、通常の Drude の式に従うという主張とは矛盾しない。[9] これは十分に低いエネルギー領域であるマイクロ波帯では σ_{DC} が支配的であるためである。

こうして得られた拡張ドルーデについて図.5.4 の中で点線で示しているが、こちらの方がより低エネルギーについての光学伝導度を良く説明している。

5.5 実験結果：磁場依存性

光学伝導度において、低温で現れた 20meV のピーク構造あるいは、loss function について現れた盛り上がりについて調べるために、テラヘルツ領域での磁場依存性について測定を行った。測定領域は $\hbar\omega: 70 - 640 \text{ cm}^{-1}$ (8.7 - 79.4 meV) である。磁場印加方向は c 軸方向である。

測定手順としては、高い実験精度を得るために以下のように行った。ヘリウムフローの温度が十分安定するのを待ったのちに、測定する試料の位置を固定し、0 テスラでの反射シグナル $[I_s(0 \text{ T})]$ を得る。測定後速やかに印加磁場を 6 テスラにし同様に反射シグナル $[I_s(6 \text{ T})]$ を得た。ここで、磁場が 0 テスラから 6 テスラに到達するまでに 15 分程度かかる。これを数回繰り返し、再現性を確認したのち平均をとる。こうして磁場によるスペクトルの変化として、補正関数を得、これを常圧下での測定結果に対して掛け合わせることで、 YbIr_2Si_2 の反射率スペクトルの磁場依存性を得た。

また、印加磁場によるクライオスタットのゆがみや、検出器等実験環境への影響が懸念されたため、測定精度を見るために、同様の実験手順でリファレンスの Au についても測定を行っている。この時の磁場に対するシグナルの変化は定数倍の変化で、およそ 0.2 % 程度であった。対する測定試料の変化は波数依存性があり、全体で 1 % 程度の変化であったため、有意な変化であると期待できる。図 5.6 に、実験において得られた生のデータを示す。そして結果として得られた、 YbIr_2Si_2 の反射率スペクトルの磁場依存性を図 5.7 に示す。

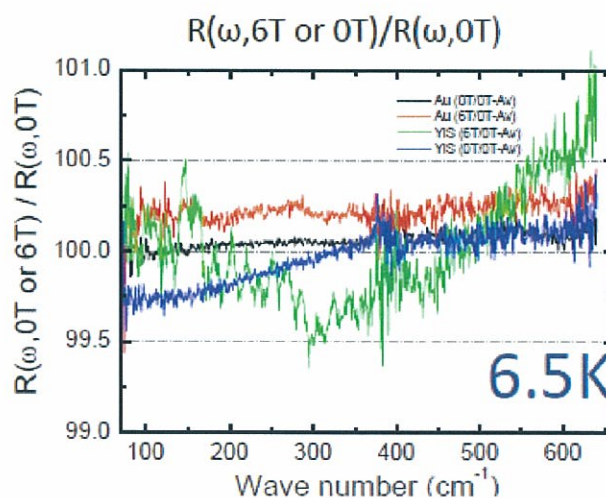


図 5.6 YbIr_2Si_2 の反射シグナルの磁場依存性。測定磁場は試料・Au それぞれについて 0 テスラ → 6 テスラ → 0 テスラ → … の順序で行った。0T/0T はこの一サイクルの測定時間内での変化であり理想的には 100% の一定値になる値である (黒線: Au, 青線: 試料)。磁場印加に対して YbIr_2Si_2 のシグナルが有意な変化を示している事がわかる (青線)。磁場による測定環境への影響は Au について測定された黒線と赤線の違いとして現れるが、0.2 % 以下と非常に安定した測定環境であることが分かる。

もしこの盛り上がりが重い準粒子に対するプラズモンであるならば、準粒子の有効質量の減少に付随して高エネルギー側にシフトするはずである。

図.5.7は反射率スペクトルと光学伝導度及び loss function の $T = 6 \text{ K}$ における磁場依存性を示している。

6 テスラという磁場印加に対して特徴的な変化が表れている部分に矢印を付けている。この変化はとても微小なものであるが、測定精度の誤差が 0.2% であることから確かに変化していると確認できる。そして loss function においてその盛り上がりの位置がずれている事が見てとれる。

反射率スペクトルの準粒子によるプラズマ端 $\hbar\omega_p$ は、高エネルギー側へ $19.3 \pm 0.3 \text{ meV}$ から、 $20.6 \pm 0.3 \text{ meV}$ へとわずかながらにシフトしている。

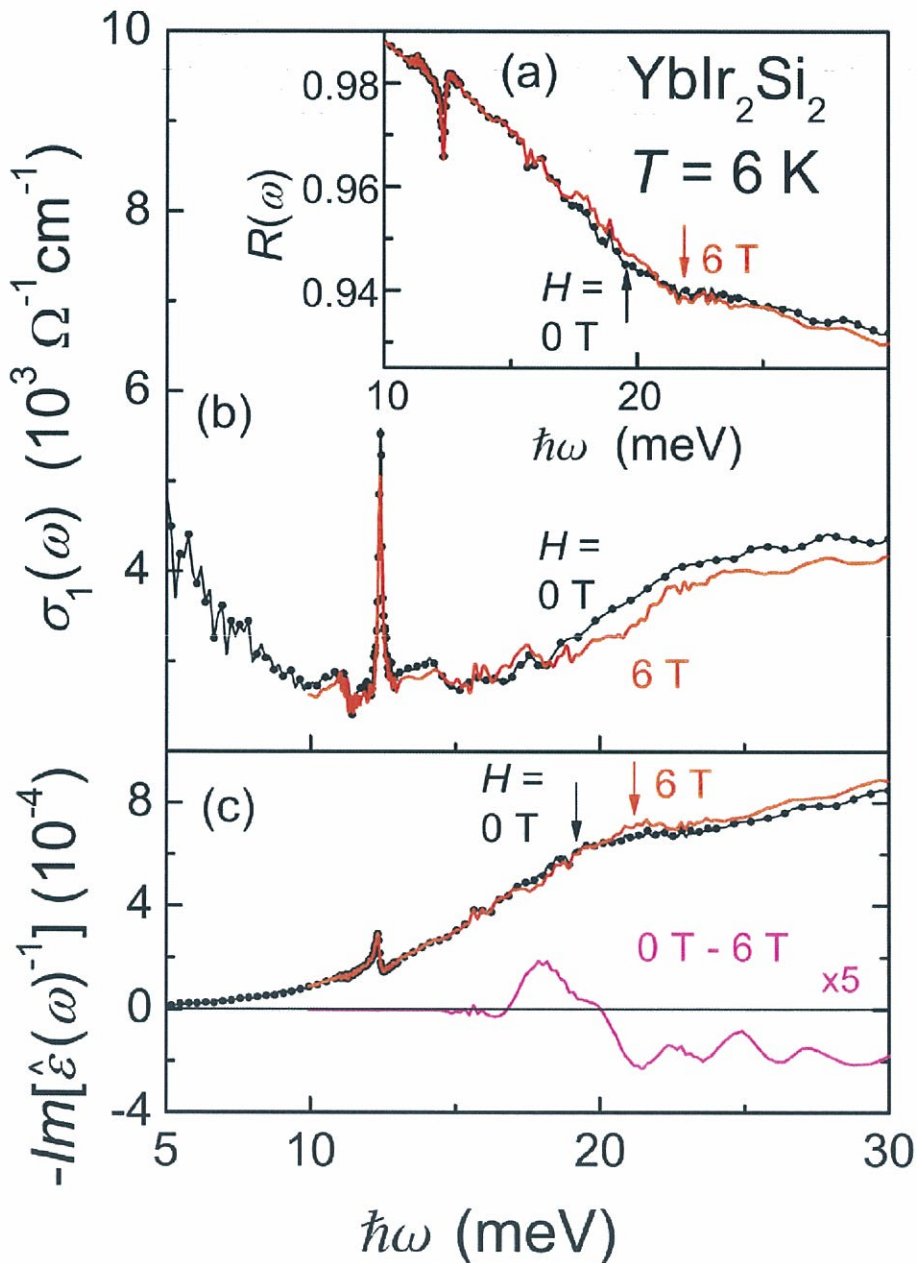


図 5.7 YbIr₂Si₂ の反射率スペクトル (a), 光学伝導度 (b), loss function (c)。黒線は 0 テスラ, 赤線は 6 テスラの磁場下のスペクトルを示す。

印加磁場と有効質量との関係は以下の式で表される。

$$\frac{m^*(H)}{m^*(H=0)} = \left[\frac{\hbar\omega_p(H=0)}{\hbar\omega_p(H)} \right]^2 \quad (5.5. 1)$$

したがって6テスラの磁場印加によって、有効質量は $12 \pm 5\%$ 程度抑制されていると結論できる。この磁場依存性から得られた変化は、 YbIr_2Si_2 について、 $c-f$ 混成が $\hbar\omega \sim 20$ meV であるという知見をもたらした。

5.6 5章まとめ

YbIr_2Si_2 について温度・磁場依存した反射率スペクトルより、対応する光学伝導度を導出した。重い準粒子の振る舞いについて議論した。最低温である0.4Kにおいては、光子エネルギー $\hbar\omega \sim 15$ meV 以下において有効質量が、130倍にまで重くなっていた。近藤温度以下では、光子エネルギー $\hbar\omega$ の関数としての散乱確率は、電気抵抗率における乗数の次数 n と同じ振る舞いを示した。磁場依存性についての観測では、磁場を0テスラから6テスラまで印加すると、有効質量は $12 \pm 5\%$ 程度抑制されることがわかった。電気抵抗率の温度磁気相図で見られたような $c-f$ 混成が磁場によってコントロールされている事を示し、 f 電子の遍歴・局在性に関連した $c-f$ 混成の成分が、光学伝導度の $\hbar\omega \sim 20$ meV に在ることを示すものである。

第 5 章 参考文献

- [1] P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich: *Nature Physics* **4** (2008) 186.
- [2] A. C. Hewson: *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1993).
- [3] A. M. Awasthi, L. Degiorgi, G. Gruner, Y. Dalichaouch, and M. B. Maple: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 10692.
- [4] H. Okamura, T. Michizawa, T. Nanba, and T. Ebihara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2045.
- [5] S. Kimura, J. Sichelschmidt, J. Ferstl, C. Krellner, C. Geibel, and F. Steglich: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 132408.
- [6] J. J. Jooyce, A. B. Andrews, A. J. Arko, R. J. Bartlett, R. I. R. Blythe, C. G. Olson, P. J. Benning, P. C. Canfield, D. M. Poirier: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 17515.
- [7] S. Kimura: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 073103.
- [8] J. Sichelschmidt, S. Kimura, C. Krellner, C. Geibel, F. Steglich: *Physica B* **403** (2008) 775.
- [9] M. Scheffler, M. Dressel, M. Jourdan, and H. Adrian: *Nature* **438** (2005) 1135.

第6章

総括

本章では本研究全体のまとめ、今後の展望について述べる。

6.1 まとめ

本研究では、希土類化合物の二つの基底状態である、 f 電子の局在・遍歴性に注目し、その起源である伝導電子と f 電子の間の混成強度 ($c-f$ 混成強度) をコントロールし、局在性と遍歴性の境界である量子臨界点近傍での電子構造の変化を観測することを目的とした。

第1章では、希土類化合物の示す物性の現状の理解・問題点、そして $c-f$ 混成を外部摂動で操作することの意義などについて詳しく述べた。第2章では本研究で主力的に用いた赤外・テラヘルツ反射率スペクトル分光法に加え光電子分光の測定原理や、各波長領域での分光原理、放射光を用いるメリットについて述べた。また摂動方法としての圧力環境を生み出すダイヤモンドアンビルセル及び磁場環境を生み出す超伝導マグネットについて述べた。第3章では赤外テラヘルツ分光法から得られる解析方法・得られる物理量などについて述べた。

第4章では低温下で基底状態が反強磁性秩序 ($T_N \sim 10$ K) を示す典型物質の一つである CeIn_3 の電子構造について調べた。まず常圧での赤外テラヘルツ反射率分光、及び光電子分光の測定を行い、その結果から電子構造について以下の知見を得た。反射率スペクトルから KK 解析により得られた光学伝導度スペクトルについて、 $\hbar\omega \sim 100$ meV 以上の光エネルギー領域 (中赤外領域) については温度変化は見られなかった。このスペクトルは、スピン軌道相互作用を取り入れた局所密度近似によるバンド計算から求めたバンド間遷移で説明されること、さらに $4f$ 成分以外の部分状態密度に対応する非共鳴光電子スペクトルが、バンド計算から得られた In の成分のみの状態密度で良く説明されることもわかった。これらのことから、光学伝導度スペクトルの中赤外領域のスペクトル構造についてはバンド構造由来であることを示した。

一方、光学伝導度の低エネルギー領域 (テラヘルツ領域) に現れた温度変化について、直流伝導度との対比から、低エネルギー端では、低温下で有効質量の増大を反映した急峻な Drude 構造が現れ、 $\hbar\omega = 10 \sim 20$ meV 付近には肩構造が現れた。この光学伝導度スペクトルに現れる肩構造についての知見を得るために、周期アンダーソンモデルで記述されるバンド構造について $c-f$ 混成ギャップに対応するバンド間遷移成分を、波数空間の次元性・温度依存性を考慮して数値計算から得た。その結果、フェルミ準位近傍に f 準位が在

るため温度変化に対し敏感に変化を示すことや、低エネルギー端から光学伝導度スペクトルをなぞるときに、伝導度がゼロ（絶縁体）から立ち上がる肩構造が $c-f$ 混成ギャップに対応するものであるという知見を得た。この構造は次元性にピーク状 (1D)、ステップ関数 (2D)、 \sqrt{E} に比例してなだらかに増加する (3D) というものであった。

上記で得られた知見より、今までに報告されている強相関 f 電子系の光学伝導度スペクトルについて、ギャップサイズを見積もりなおし、このエネルギースケールが非弾性中性子散乱において観測されるスピンギャップと対応することを確かめた。このことは量子臨界点を境に $c-f$ 混成が現れるのではなく、局在状態においてすでに $c-f$ 混成が存在している事を示すものであり、とくに $c-f$ 混成自体を外部摂動によってコントロールするという、本研究のような Doniach の相図の横軸 ($c-f$ 混成) 方向の走査をする場合についてその重要性を増す。

また、低温下で圧力を印加することによって $c-f$ 混成強度をコントロールしたときの反射率スペクトルの変化を観測し、 $c-f$ 混成ギャップの変化を含む電子構造について調べた。この反射率スペクトルは、 $\hbar\omega = 10 \sim 20$ meV において $c-f$ 混成ギャップ間の吸収による構造が高エネルギー側へとシフトしていくような変化を示しており、 $c-f$ 混成を理論的に説明している周期アンダーソンモデルからの予想と定性的に一致するものである。この反射率スペクトルに対するフィッティングから得られた光学伝導度には、無摂動の低温下で観測された $c-f$ 混成の肩構造が、量子臨界点近傍に近づくにつれて、鋭いピーク状に発達する様子が観測された。無摂動状態において既に量子臨界点に位置している CeCu₆ においても温度の低下に伴い肩構造から鋭いピークが発達することが観測されており、量子臨界点近傍での電子構造について重要な知見を与えるものと考えられる。

第5章では、基底状態が常磁性である YbIr₂Si₂ について、無摂動状態での電子構造を赤外テラヘルツ反射率スペクトル分光法の測定結果から調べた。得られた光学伝導度の伝導 (Drude) 成分について詳細な議論を進めた結果、散乱確率の周波数成分の次数 n が、温度依存性の次数と同じ値で記述できることを確かめた。また、強相関 f さらに、外部摂動として低温で 6 テスラの磁場を印加した時の反射率スペクトルの変化を精密に測定し、その結果磁場によって有効質量が軽くなっている事を実験的に確かめた。この結果は、周期アンダーソンモデルによる $c-f$ 混成の磁場依存性で定性的に説明できることが分かった。

同様の研究手法の中で、本研究が特徴的なのは、 $c-f$ 混成強度のコントロールについては、置換系でない単結晶試料に対して、物理現象の変化のみをその場でコントロールすることができる圧力・磁場による外部摂動を用いた点である。

現在 $c-f$ 混成強度のコントロールは物質置換が主流であり、そのため一試料に対する測定は、Doniach の相図の温度軸 (縦軸) 方向の変化の観測が主であった。一方で本研究のように外部摂動によって $c-f$ 混成強度を直接コントロールするアプローチは Doniach の相図の横軸 ($c-f$ 混成) 方向の変化の観測である。これは、強相関 f 電子系物質群の系統的・立体的な理解に重要な知見を与えるものである。

特筆すべき点としては、測定光として優れた特性を持つ放射光を用い、本研究の目的に適う測定環境を実現した点があげられる。特に高圧下での赤外テラヘルツ領域の測定については、圧力セルの窓を通した反射率スペクトル測定となるため、測定光が散乱される等のロスにより、現状として実験室系の環境では測定が非常に困難である。このため低温・高圧環境での測定については、効率よく測定光を得られ、指向性が高いため複雑な光学系

による利用も可能な放射光を用いた。また低温環境については、クライオスタット周りの地道な改良によって、印加圧力の操作性を保持したまま $T = 6$ K 程度の低温環境を達成した。

6.2 今後の展望

測定手法として無摂動状態での赤外テラヘルツ反射率分光については、より低波数側の測定精度を向上させることが、強相関 f 電子系の特に重い伝導成分を観察するために重要である。測定精度のさらなる向上のためには、本研究においても示されたように、測定を半自動化することがとても有効である。また、冷却機構についても、クライオスタットが温度分布を持つ事が試料位置の再現性に影響するため、He フロー量などについても自動化を進め、金蒸着補正前後の実験環境の変化を抑える事が有効であると考えられる。

高圧実験について言えば、本研究においても低波数領域に変化が大きく表れていたため、他の強相関 f 電子系物質についても重要な物理現象の観測が期待され、同様の高圧測定がおこなわれることが強く望まれる。このような実験手法の普及のためには、実験環境の整備が必要である。しかし、特に高圧実験については、本研究において、パス合わせ等反射率スペクトルの測定環境を整えるのに多大な労力を要した。これに加え圧力測定用の分光器も同時に立ち上げていく必要がある。また試料封入がいわゆる職人芸によるところが大きい点や、低温下においてしばしば圧力操作不能に陥るなどのトラブルも起きやすい。本研究においては、上述のような試行錯誤を繰り返す過程で、6週間程度のマシンタイムを半年ごとに要し、これを数年間続けた結果得られた結果である。一方で、一般的に放射光施設を利用する研究では、利用申請によってマシンタイムを申請するため、上記測定を数週間に圧縮する必要がある。この重要な知見を与える低温・高圧測定の普及のためには上記の不確定要素に対処するノウハウの蓄積とユーザビリティの向上が不可欠である。

測定領域についても、より低波数領域に広げることが望まれる。より低波数では、第5章で示されたように、重い伝導電子についての成長が観測されることが期待され、この $c-f$ 混成強度に対する振る舞いが関心を持たれているためである。今回の測定についてはキュレット面が1mmのダイヤモンドを用いているが、より低圧力領域に焦点を絞る、破損覚悟で、ルビーやサファイアなどの大きな窓材(アンビル部)を用いること等が有効であると考えられる。また、より低温での測定も望まれる。 $T = 100$ mK オーダーに到達できれば Yb 系物質での反強磁性秩序相にも到達出来、より詳細な議論が出来ること期待できる。

また、既に一部で試行されているように、光電子分光においても外部摂動のアプローチによる研究が望まれる。測定の性質上、試料表面を覆うことが出来ないため、等方的な圧力を印加することは現実的で無く、一軸方向に対する圧力にならざるを得ないと思われる。それでもなお外部摂動による電子構造のコントロール・電子構造を直接観測できる光電子分光という組み合わせは、魅力的なアプローチである。

門外漢ながら、以下に筆者なりに発想したものを記しておく。放射光を利用した光電子分光のビームラインにおいては、用いる波長が短く先端技術がおしみにく注がれているため、その測定スポットサイズが赤外分光のものや実験室光源をもつ光電子分光装置に比べ非常に小さいという利点がある。試料自体をアンビル状に加工するなどして、その先端同士を噛ませ、その部分を測定すれば、電子状態に影響を及ぼす程度の圧力に到達することは不可能では無いと思われる。

あるいは、薄膜試料について行われている成長基板の格子定数とのミスマッチによる摂動に加えて、ピエゾ素子に薄膜を成長させる・熱膨張係数の大きい基板を用い選択的にゆ

がませるなどの方法をとれば単結晶性を損することなく、広い測定方位を保ったままに摂動を加えることができると考えられ、角度分解光電子分光による分散の摂動に対する変化を直接観測することも期待できる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの方からのご協力・支援・助言・応援を頂きました。

指導教官の木村真一准教授には、実験環境を提供して頂き、また研究に対する姿勢から叱咤激励を頂きました。実験室の装置・ビームラインのマシントimeを都合して頂きました。ビームラインや、実験室の半自動測定装置、KK変換のプログラムは木村准教授によるものです。長くこの装置に触れているうちに、注ぎ込まれている革新的なアイデアに気づく事が多々あり装置に触れているだけでも本当にためになる勉強になりました。加えて固体物理だけでなく、広い研究分野に触れる機会を与えて頂きました。京都大学原子炉実験所やドイツマックスプランク研究所などでの共同研究にも参加させて頂きました。

伊藤孝寛准教授には、木村グループ在籍当時に、本研究での光電子分光と一緒に測定して頂きました。また、私の突拍子もないどんな質問も真摯に受け止めて下さり、相談に乗って頂きました。

神戸大学の岡村英一准教授には、私の神戸大学在籍時には f 電子系の物理の基礎などをご教授頂きました。神戸を離れてからも、研究会や国際学会で会うたびに、今回の圧力実験で抱えていた課題などについてご助言を頂きました。また本論文をまとめるにあたって貴重な意見を頂きました。

大阪大学の入澤明典助教には赤外ビームラインで実験と一緒に行って頂き、また公私ともに相談に乗って頂き、叱咤激励を賜りました。

松波雅治助教にはセミナー等で有益な助言を頂きました。鋭い観察眼からくる物理の議論に加え、生活面での温かい気配りは大変励みになりました。

森龍也助教には赤外の実験と一緒に行って頂き、またクラスレート化合物やテラヘルツ領域のトピックスについてためになる話を聞くことができました。

井村敬一郎助教には、国際学会で会うたびに有益な助言や励ましの言葉を頂きました。試料を作ることの大変さ、奥深さについても有益な話を聞くことができました。また、同じグループになってからは、親身に相談に乗って頂きました。大変助かりました。

韓国成均館大の Yong-seung Kwon 教授には CeIn_3 の試料を提供して頂きました。また、同じ分野の学生として Kwon グループの Jong-beom Hong 氏とは、同じ学生同士として実験や試料だけでなく色々な話題について話すことができ、有益な時間でした。

研究室の先輩である Ho-jun Im 助教には、分子研に移ってから、光電子から見た f 電子のトピックスなどについて詳しく教えて頂きました。

宮崎秀俊助教には、結晶構造の書き方や、光電子の測定原理・解析方法などを教えて頂きました。また、木村グループの先輩としての叱咤激励を賜りました。

水野貴文氏には、この研究室で高圧実験を基礎から教えて頂き、また毎回の実験と一緒に行って頂きました。高圧実験についてほとんど無経験に等しかったため、この一緒に実

験を行っていくということが、本当にためになったと感謝しています。またこのおかげで装置に対する理解が深まり、多少の改良を施すことができました。

共同研究でお世話になった、マックスプランク固体化学物理学研究所の Jörg Sichelschmidt 博士と、磁場下での赤外反射分光に取り組んでいた Alexander Herzog 氏とは、およそ一ヶ月間の共同研究のなか、有益な話を聞くことができました。Alexander 氏とはその後も、近況や、お互いのその時の課題などについて相談しあうことができました。

本研究での重要な要素となる”放射光”については、その発生原理や特徴などについて加藤政博教授に教えて頂きました。また、実際の利用においては、安定性の評価や、放射光に関する疑問などについて全炳俊助教はじめマシグループの皆様のご助力を賜りました。

本論文をまとめるにあたり、分子科学研究所の横山利彦教授、米満賢治准教授、中村敏和准教授には、貴重なご意見を頂きました。深く感謝いたします。

小杉信博教授、繁政英治准教授はじめ、UVSOR 施設の他のグループの先生方にも、研究を進めるにあたり温かい励ましの言葉を沢山掛けて頂きました。大変に励みになりました。

福井大学の福井一俊教授は、UVSOR BL7B の分光原理などについて私の質問に丁寧に答えて下さいました。京都大学原子炉実験所の高橋俊晴准教授にはテラヘルツ分光器の分光原理などについて私の質問に丁寧に答えて頂き、また同実験所の装置についても詳しく教えて頂きました。技術職員の中村永研氏には、ビームラインの設計や真空排気系などの技術面だけでなく、公私ともに親身に相談に乗って頂きました。酒井雅弘氏始め UVSOR 施設の技術職員の皆様、秘書の萩原久代氏にも大変にお世話になりました。この場に挙げきれませんが、実に多くの人からエネルギーをもらいました。

この場を借りて皆様に感謝の意を表します。ありがとうございました。

最後に、私の研究生生活を支えてくれ、また理解を示してくれた両親と、同じ自然科学研究の道を歩んでいた兄、今年から家族になった義姉、そして友人たちに感謝します。