

氏 名 飯塚 拓也

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1475 号

学位授与の日付 平成 24 年 3 月 23 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 強相関電子系の多重極限下電子構造

論文審査委員 主 査 教授 横山 利彦  
准教授 木村 真一  
准教授 米満 賢治  
准教授 中村 敏和  
准教授 岡村 英一 神戸大学

## 論文内容の要旨

強相関物質の 1 つである重い電子系物質群は、フェルミ準位近傍の局在電子と伝導電子の混成効果によって、磁気秩序（局在）状態から量子臨界点を經由して非磁性（遍歴）状態へ変化する。この量子臨界点近傍では非 BCS 超伝導などの興味深い物性が出現するため、その起源の研究が現在盛んに行われている。本研究で出願者は、量子臨界点近傍での電子状態を直接観測して物性の起源を調べることを目的として赤外・テラヘルツ領域の光学伝導度スペクトルの温度・磁場・圧力依存性を測定した。これらの外部摂動によるスペクトルの変化から、局在から遍歴状態への電子構造変化を明確にした。

重い電子系と呼ばれる希土類を含んだ物質は、伝導電子の有効質量が電子の静止質量のものより、最大で 1000 倍程度まで重くなることから名付けられている。これまでの研究によって、フェルミエネルギー近くに現れる局在した  $4f$  電子と伝導電子との相互作用（近藤効果）が重い電子（遍歴）の起源であることが分かってきた。一方で、磁気モーメントを持つ希土類の  $4f$  電子は、RKKY 相互作用と呼ばれる伝導電子を介した超交換相互作用によって磁気秩序（局在）状態に転移する。この近藤効果と RKKY 相互作用は、伝導電子と  $4f$  電子間の混成 ( $c$ - $f$  混成) の大小によってどちらが律則になるかが決まる。その境界では、磁気転移温度が 0 K になり（量子臨界点）、その近傍では、非 BCS 超伝導や非フェルミ液体などの示唆に富む物性が出現する。この量子臨界点近傍の物性の起源を明らかにするために、電気伝導度や比熱などのマクロスコピックな測定から、磁氣的構造を見る非弾性中性子散乱、四極子秩序などの測定、そして本研究でもちいた光学伝導度スペクトルや光電子分光などの電子構造を調べる手法など様々なアプローチで、世界的に研究が進められている。

量子臨界点での電子構造を調べるためには、圧力や磁場によって  $c$ - $f$  混成強度を変化させて局在から遍歴に至る状態を作り出し、系統的に調べることが重要である。 $c$ - $f$  混成を圧力で変化させる方法として、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る方向（物理圧力）がある。前者は比較的大きな試料を作ることができるため、広く用いられている。しかしながら、元素置換による不均一性の効果を考慮する必要があり、解釈を困難にしている。一方で後者は、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メリットがあるが、高圧セル内の微小試料空間での測定になるため、高度な測定技術が必要である。

これまでは、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、化学圧力によるアプローチが主流であったが、不均一性の効果が入るため、電子構造変化の解釈を難しくしていた。そこで出願者は、物理圧力や磁場によって  $c$ - $f$  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明らかにする事を目的として、高圧下及び磁場下での分光実験を行うことを計画した。

試料は、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秩序(局在)で加圧によって非磁性状態へ転移する  $\text{CeIn}_3$  と、基底状態が量子臨界点の遍歴側近傍に位置する重い電子系  $\text{YbIr}_2\text{Si}_2$  の二つを取り上げた。この 2 つの物質について、無摂動状態の電子構造について調べるために、3 meV から 30 eV という広いエネルギー領域について反射

率スペクトルを測定した。赤外・テラヘルツ領域については実験室系の装置を用いて測定を行い、金蒸着補正を施すことで精度の高い絶対値を得た。可視-真空紫外領域については UVSOR-II BL7B において放射光を用いて測定した。こうして得られる反射率スペクトルから、Kramers-Kronig 解析より光学伝導度スペクトルを導出した。この無摂動状態の結果を踏まえ、それぞれ圧力・磁場による外部摂動に対する光学伝導度スペクトルの変化を測定し、電子構造について議論した。

まず、 $\text{CeIn}_3$  の圧力印加による  $c$ - $f$  混成強度のコントロールに対する電子構造の変化を調べた。この物質は、常圧下では反強磁性転移温度 (Néel 温度) が約 10 K であるが、圧力の印加に伴って Néel 温度は下がっていき、およそ 2.6 GPa において 0 K になり (量子臨界点)、それ以上の圧力では非磁性の重い電子状態に移行する。この物性変化を生み出す電子状態の変化を調べるために、低温・高圧下での赤外・テラヘルツ領域の光学伝導度スペクトルの測定を行った。常圧での  $\text{CeIn}_3$  の光学伝導度スペクトルの温度依存性において、30 K 以下から  $c$ - $f$  混成ギャップとみられる肩構造が、テラヘルツ領域の約 20 meV で現れることが明らかになった。この結果は  $\text{CeIn}_3$  の直流伝導度が重い電子の形成によって低温で増大するという報告と一致している。つまり、光学伝導度スペクトルで観測された肩構造は  $c$ - $f$  混成の形成に伴って成長する混成ギャップ間の光学遷移が観測されたものであり、直流伝導度の増大は、重い電子特有のフェルミ準位近傍に現れる準粒子の伝導バンドとして説明できる。この肩構造が圧力によって高エネルギー側へシフトすると予想された。

次に、低温・高圧下でのテラヘルツ分光を行うために、光学測定用のダイヤモンドアンビル型高圧セル (DAC)、クライオスタット、放射光を用いたテラヘルツ顕微分光装置の開発・改良を行った。また、DAC 内の試料サイズは数百ミクロンであり、汎用のフーリエ干渉計では輝度が足りないため測定が不可能であった。そこで、UVSOR-II の赤外テラヘルツビームライン (BL6B) のテラヘルツ顕微ステーションで実験を行った。測定した領域は  $[120 \text{ cm}^{-1} (14 \text{ meV}) \text{ to } 400 \text{ cm}^{-1} (50 \text{ meV})]$  である。こうして、テラヘルツ領域の反射スペクトルの圧力依存性を調べたところ、20 meV 近傍に位置する混成ギャップが印加圧力の増加に伴いシフトする様子が世界で初めて観測された。これは  $c$ - $f$  混成ギャップの大きさが混成強度の増加によって大きくなることに対応している。また、この  $c$ - $f$  混成ギャップは反強磁性状態から表れ、重い電子状態へ連続的に成長する。反強磁性状態での電子状態を記述する理論として、 $c$ - $f$  混成が残りながらスピン秩序が現れるスピン密度波 (SDW) モデルと、 $c$ - $f$  混成が消える近藤崩壊 (KDB) モデルが提案されているが、本研究の結果は、SDW モデルを支持するものであることがわかった。

加えて  $c$ - $f$  混成をコントロールするもう一つのアプローチとして、 $\text{YbIr}_2\text{Si}_2$  の低温・高磁場下の電子構造変化を調べた。 $\text{YbIr}_2\text{Si}_2$  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 ( $12 \pm 5 \%$ ) 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。

現在の物質科学の中心課題の1つは、電子相関の強い系、いわゆる強相関電子系に現れる新奇物性を理解することである。強相関電子系の代表物質の1つである希土類化合物は、希土類元素が持つ局在した4f電子と伝導電子との混成強度を変化させた時に絶対零度で反強磁性（局在状態）から量子臨界点を經由して重い電子状態とよばれる常磁性相（遍歴状態）へ転移する。その量子臨界点近傍では、従来のBCS理論からは説明できない超伝導やフェルミ液体論では説明できない非フェルミ液体状態などが出現する。これらの起源は、局在電子スピンと伝導電子間に働く相互作用（c-f混成）によって発生していると考えられているが、明確な結論は得られていない。このような物性の起源となっている電子状態を観測する強力な手法として、赤外・テラヘルツ分光法と光電子分光法がある。これらのうち、赤外・テラヘルツ分光法は、混成強度をコントロールすることができる圧力や磁場のもとでも測定が可能であるため、c-f混成効果の違いによって現れる物性を生み出す電子状態を調べるのに適した手法である。

希土類化合物の一種であるCeIn<sub>3</sub>およびYbIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は、量子臨界点近傍に位置する物質である。これらのうちCeIn<sub>3</sub>は、圧力を印加することで、基底状態を反強磁性金属から2.6GPaの量子臨界点を經由して常磁性金属へ移行できる。そのため、圧力下の電子構造変化を調べるのに適した物質である。一方でYbIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は、量子臨界点のごく近くの重い電子状態にいる物質であり、磁場による重い電子の挙動を調べるのに適した物質である。学位出願者は、これらの特徴的な物性の起源の電子構造を明らかにすることを目的として、低温・高圧下および低温・高磁場下の赤外・テラヘルツ分光を新たに開発し、本研究に適用することで、量子臨界点での電子状態に関する重要な知見を得た。

提出された博士論文は、全6章から構成されている。第1章では、希土類化合物の物性の問題点から圧力や磁場の外部摂動を加えた場合の物性の変化について概観し、本研究の目的を示している。第2章では、本研究で用いた温度依存赤外・テラヘルツ反射分光法、光電子分光法、低温高圧下赤外テラヘルツ反射分光法、低温高磁場下赤外テラヘルツ反射分光法の原理と装置の構成と性能が記されている。第3章では、赤外テラヘルツ分光法の解析方法と得られる情報について示されている。第4章では、CeIn<sub>3</sub>の基礎物性を概観し、常圧下の反射・光学伝導度スペクトルおよび共鳴光電子スペクトルから得られる基底状態の電子構造を調べたのち、低温高圧下でのテラヘルツ分光によって、c-f混成が反強磁性状態からすでに現れていることを見出した。この結果は、量子臨界点でc-f混成が現れるのではなく、局在状態においてもすでにc-f混成が存在していることを明確に示した、非常に重要な研究成果である。また、世界的に行われていないシンクロトロン放射光を用いた低温高圧下テラヘルツ分光法を開発し、本研究に適用したことも、特筆すべきである。第5章では、YbIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>のc-f混成によってあらわれる重い電子状態の温度・磁場依存性について詳細に調べている。まず、散乱確率の周波数依存性は、温度依存性と同じべき乗にすることを示している。また、c-f混成による電子構造の磁場下での振る舞いを調べ、磁場によって重い電子の有効質量が軽くなることを明確に示している。第6章は、全体のまとめを行っている。

以上のように、本論文は、過去に行われていない低温高圧下テラヘルツ分光と低温高磁場下テラヘルツ分光を開発し強相関希土類化合物の電子構造研究に適用することによって、圧力や磁場によって混成強度を制御しながら量子臨界点近傍の電子構造を明確にすること

に成功しており，極めて独創的である。また，本研究の成果の一部は，欧文論文として Journal of the Physical Society of Japan や Physical Review Letters をはじめとする 9 報が学術雑誌にすでに公開されている。以上の点に鑑みて，本論文は博士論文に値するものであると審査委員全員が結論した。