

## 研究所シリーズ

# 自然科学研究機構

## 磁性と「重い電子」は共存するか？

—低温高圧下テラヘルツ分光によるインジウム化セリウムの電子構造—

分子科学研究所 極端紫外光研究施設

木村 真一

# 自然科学研究機構

## 磁性と「重い電子」は共存するか？ —低温高圧下テラヘルツ分光によるインジウム化セリウムの電子構造—

分子科学研究所 極端紫外光研究施設  
木村 真一

### 1. はじめに

原子の構成要素のうち、電子の質量（静止質量）は、陽子や中性子の質量に比べて約  $1/1800$  であることは一般に広く知られている。しかしながら、ネオジム磁石のような強い磁石の原料として知られる希土類元素（レアアース）を用いて合金を作ると、その中を移動する伝導電子の質量（有効質量）が陽子や中性子の質量程度にまで増える現象が観測されている。このような現象は「重い電子」と呼ばれ、その起源や関連する物性について世界中で盛んに研究が進められている。これらの強い磁石の性質である磁性と重い電子の伝導性のどちらも共通に、希土類元素の持つ  $4f$  電子が重要な役目を果たしている<sup>1)</sup>。

この  $4f$  電子が生み出す二面性である重い電子と磁性がどのような条件下で現れるか、また、どのように移り変わるか、これまでに数多くの研究が成されてきた。その結果、伝導電子と  $4f$  電子の混成 ( $c-f$  混成) 強度の大小が、このような希土類化合物の二面性の移り変わりにかかわっていることが分かってきた。その混成強度を横軸、温度を縦軸にとると、ドニアック相図と呼ばれる1つの普遍的な相図で表されることが知られている(図1)<sup>2)</sup>。ドニアック相図では、混成強度を強くしていくと磁性が絶対零度で消える点があり、量子臨界点と呼ばれている。この量子臨界点の近傍では、従来の理論では説明できない超伝導<sup>3)</sup> など、これまでに解明されていない物理現象が現れ、現在の物性物理学の中心課題の1つになっている。その物理現象が現れるためのベースとなる電子

構造を知ることは、量子臨界点での物理現象の理解のために重要である。

これまで、量子臨界点やその近くの磁性が現れる場合の電子の状態については、主に2つの考え方が提唱されてきた。1つは「近藤崩壊模型」と呼ばれる磁性が現れるところでは重い電子は消えるという考え(図1(a))<sup>4)</sup>、もう1つは「スピン密度波模型」と呼ばれる重い電子を形成したまま磁性を持つという考え(図1(b))<sup>5)</sup>である。現在、このどちらが実際に現れるか、活発な議論が成されているところである。

これら2つの模型では、量子臨界点近くの磁性を持った状態で重い電子を形成するかどうか、つまり  $c-f$  混成を形成するかどうか異なっている。スピン密度波模型では、重い電子状態から  $c-f$  混成が連続的に反強磁性相内まで残っているのに対し、近藤崩壊模型では、磁性を持った状態では  $c-f$  混成が消えると考えられている<sup>6)</sup>。この違いが観測できれば、2つの理論模型のどちらが正しいのか決定できることになる。

物性に寄与する電子構造を観測する方法として代表的なものに、(角度分解)光電子分光法と赤外・テラヘルツ反射分光法がある。これらのうち、光電子分光法は電子が占有されている状態(フェルミ準位以下)の電子状態を明確に観測できるだけでなく、角度分解を用いることで、運動量に対するエネルギー固有値(いわゆるバンド分散)を観測できる強力な実験手法である。しかしながら、高圧力や高磁場等の光電子放出を邪魔する外部摂動下での測定は不可能である。一方で、赤外・テラヘ

きむら しんいち

ルツ反射分光法は、電子占有状態と非占有状態間の光学遷移を測定する方法であるため、得られるスペクトルと電子構造との対応が若干複雑ではあるが、高圧力や高磁場下での測定が可能であることが特徴である。本研究では、高圧力下での電子構造の変化の情報を得る必要があるため、赤外・テラヘルツ反射分光を採用した。これまでわれわれによって示されてきた、*c-f*混成が起きている場合と起っていない場合のそれぞれの電子構造

と、それらの電子構造から期待される光反射スペクトルを図1(c)に示す<sup>7)</sup>。このように、光反射スペクトルは*c-f*混成が起きているかどうかの電子構造を顕著に反映する。そこで、近藤崩壊模型とスピン密度波模型のどちらが実際の系に適用できるか調べるため、圧力によって*c-f*混成強度をコントロールした際の光反射スペクトルを測定した。

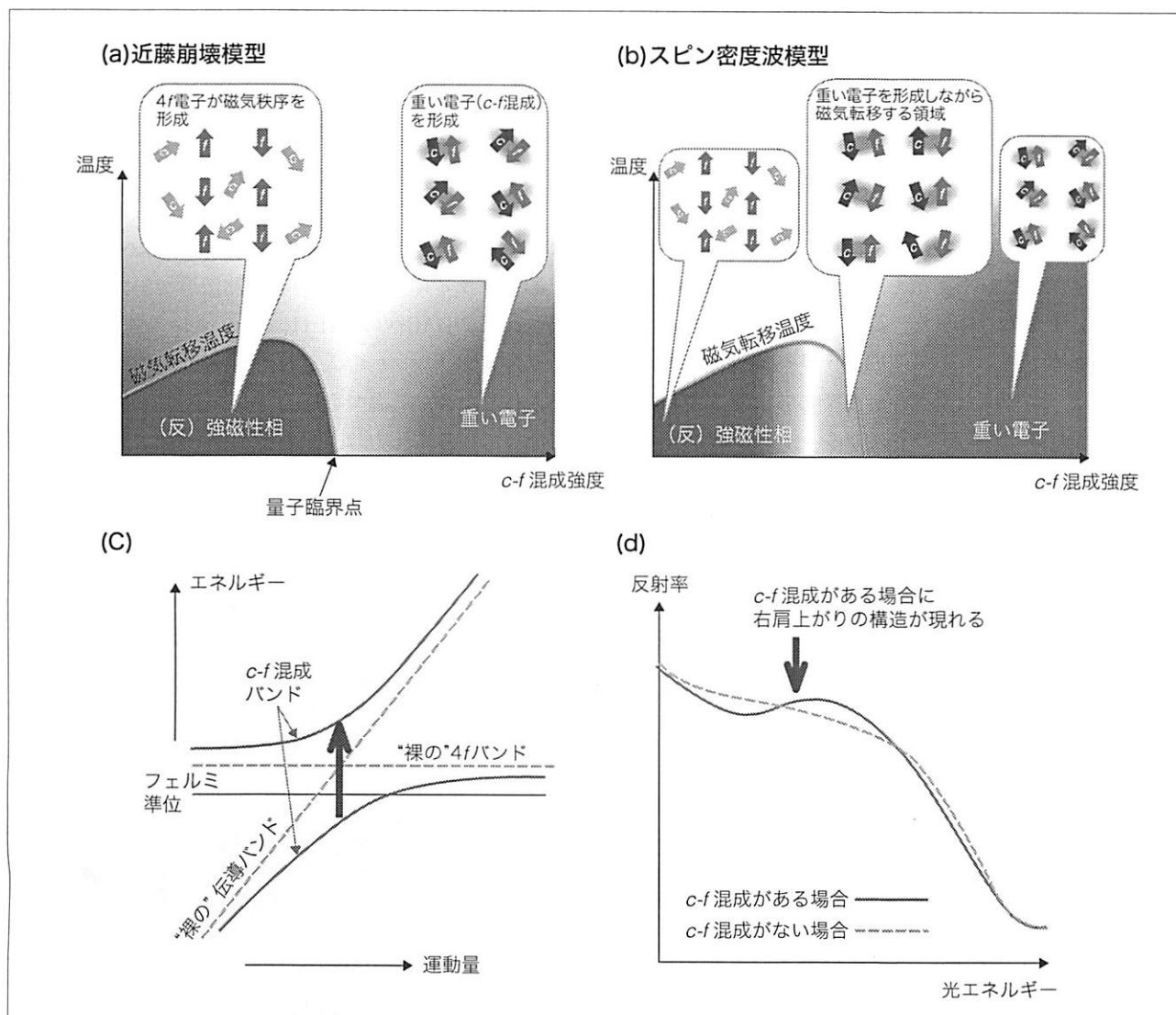


図1 重い電子系希土類化合物の磁性を持った状態((反)強磁性相)と重い電子状態の関係を示したドニアック相図。(a)は近藤崩壊模型での描像、(b)はスピン密度波模型での描像。近藤崩壊模型では重い電子系の起源である伝導電子と4f電子の混成(*c-f*混成)が磁性の現れる(反)強磁性相で消えるのに対し、スピン密度波模型では*c-f*混成が(反)強磁性相でも残っているところに違いがある。(c)*c-f*混成が働いている場合(*c-f*混成バンド)と働いていない場合(\*裸の\*伝導バンドと4fバンド)の電子構造の模式図。*c-f*混成が働いている場合は、太い矢印の光学遷移が現れる。(d)は(c)の電子構造から得られる*c-f*混成が働いている場合と働いていない場合の光反射スペクトルの模式図。*c-f*混成がある場合は、(c)の太い矢印の光学遷移のために右肩上がりの構造が現れることが予想される。

## 2. 試料と実験方法

混成強度を外部から加えた圧力で変化させ、磁性が現れる状態から磁性が現れない重い電子状態まで変化する典型物質の1つにインジウム化セリウム ( $\text{CeIn}_3$ ) がある。この物質は、圧力をかけない状態では反強磁性状態であるが、臨界圧力 ( $2.6\text{GPa} = 26,000$  気圧) に達すると絶対温度  $0.2\text{K}$  以下で超伝導が出現し、さらに高い圧力では重い電子で磁性を持たない状態になることが知られている<sup>8)</sup>。この物質の常圧での磁気転移温度は  $10\text{K}$  であり、液体ヘリウムを使った通常のクライオスタットで十分到達できる温度であるため、測定しやすいことからこの試料を選んだ。

磁性が現れる状態と現れない状態の境界を測定するためには、従来行われている温度を変えながらの赤外テラヘルツ反射分光の測定ではなく、試料に外部から加える圧力を変化させていく測定を、磁気転移温度以下の極低温で行う必要がある。また、高圧を発生させる事ができる空間は極めて狭く、その空間にテラヘルツ光を集光するためには、高輝度な光源が必要である。そこでわれわれは、世界最高輝度のテラヘルツシンクロトロン光が得

られる分子科学研究所極端紫外光研究施設のシンクロトロン光源 UVSOR-IIの赤外テラヘルツビームライン<sup>9)</sup> を用いることにした。テラヘルツ帯は光と電波のはざまの領域であり、これまで強い光源がなかったために、「テラヘルツギャップ」と呼ばれていた領域である<sup>10)</sup>。UVSOR-IIからのシンクロトロン光は、そのギャップを埋める強力な光源であり、この光を使うことで初めて低温・高圧下テラヘルツ反射分光が可能になったものである。

今回用いた試料に圧力を加えるダイヤモンドアンビル型高圧セル (DAC) とそれを冷却するクライオスタットの概念図を図 2(a) に、DACの試料空間内の配置図を図 2(b) に、テラヘルツシンクロトロン光を試料に集光するテラヘルツ顕微鏡とクライオスタットを配置した実際のビームライン実験装置の写真を図 2(c) に示す。DACはクライオスタットの先に接続され、液体ヘリウム温度であるクライオスタットからの熱伝導で  $5\text{K}$  程度まで冷却される。DACへの加圧は、ステンレス製のうきわ状のガスマンブレンへ導入されたヘリウムガスの圧力で調整されるため、低温でも圧力がコントロールできるようになっている。圧力は、試料空間と一緒に導入されたル

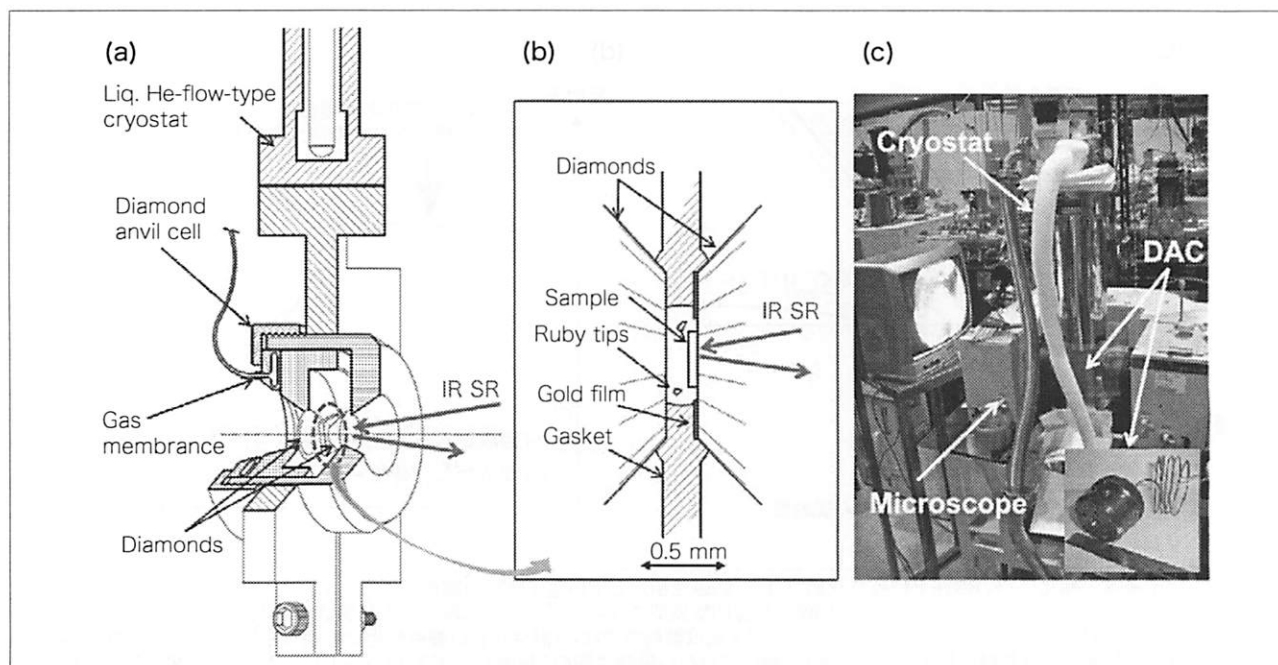


図2 (a) 極低温・高圧下赤外テラヘルツ反射分光を行うためのクライオスタットとダイヤモンドアンビル高圧セル (DAC) の図。赤外テラヘルツシンクロトロン光 (IR SR) は、ダイヤモンドを通して試料に入射される。(b) DAC内の試料等の図。(c) UVSOR-IIのテラヘルツ顕微ステーションでの実験の写真。

ビー粉末の蛍光ラインのシフト<sup>11)</sup>で決定された。試料空間には、加圧のための圧力媒体として、試料と一緒にアピエゾンNグリースと臭化カリウムKBr粉末が封入された。

### 3. 結果と考察

CeIn<sub>3</sub>の5.6Kにおけるテラヘルツ光反射スペクトルの圧力依存性を図3に示す<sup>12)</sup>。CeIn<sub>3</sub>の5.6Kでの反強磁性と常磁性の臨界圧力 ( $P_c$ ) は約2.2GPaである<sup>8)</sup>。圧力が0.2GPaの際には、わずかに隆起してはいるがほぼフラットな反射スペクトルが得られており、*c-f*混成が働いていないことが分かる。この構造は、加圧することで大きく変化し、18meV付近に構造が明確に現れてくる。中性子非弾性散乱<sup>13)</sup>などの他の実験からの情報で、この構造は図1(c)に表されている*c-f*混成によって生じた結合軌道・反結合軌道間の電子遷移によるものであることが推察される。

一点鎖線はモデル計算によるフィッティング結果であり、フィッティングによって得られた*c-f*混成バンド間の電子遷移のエネルギー (光吸収のピーク位置) を▼で示している。圧力の増加に伴い、このエネルギー位置は

高エネルギー側に移動し、同時にスペクトルの分散の大きさが増加する。この2つの現象は、どちらも*c-f*混成強度が圧力によって増加することを意味している。詳細に見ると、0.9GPaではわずかに分散が現れ、1.4GPa、1.9GPaと圧力が高くなるにつれて分散の大きさが増加し、2.7GPa以上では分散の大きさはほぼ一定になるが、光吸収ピークのエネルギー位置は高エネルギー側にシフトしている。ここで注目すべきなのは、臨界圧力2.2GPa以下の反強磁性状態でも*c-f*混成バンド間の光吸収が現れることである。このことは、*c-f*混成は反強磁性相内でもすでに現れていることを示しており、CeIn<sub>3</sub>は重い電子を形成したまま磁性を持つという考えであるスピン密度波模型によく合っていることを示している。

### 4. 今後の期待

今回はインジウム化セリウムという重い電子系の典型物質の測定を行ったが、さらに多くの試料の測定を行い、普遍的な結論を得ることで、超伝導を生み出す電子構造が明らかになると考えられる。このような地道な研究の積み重ねを進めて行くことで、将来は夢の室温超伝導が実現できるかもしれない。また、このような圧力による電子構造変化の測定は、遷移金属酸化物や有機伝導体のエキゾチックな物性の起源を調べるのにも有効であり、これらの物質の測定も行っていきたいと考えている。

### 謝辞

この研究は、ドイツ・シュツットガルト大学の飯塚拓也博士 (当時は総合研究大学院大学物理科学研究科大学院生)、韓国・大邱慶北科学技術院 (DGIST) の権容聖教授との共同研究の成果である。また、科学研究費補助金・基盤研究 (B)「強相関4*f*電子系の量子臨界点における電子状態の光学的・光電的研究」(課題番号18340110)と「室温強磁性半導体を目指した酸化ユーロピウムの基礎研究」(課題番号22340107)の支援を受け、分子科学研究所国際共同研究・分子科学研究所UVSOR施設利用研究の研究課題の一環として行われた。

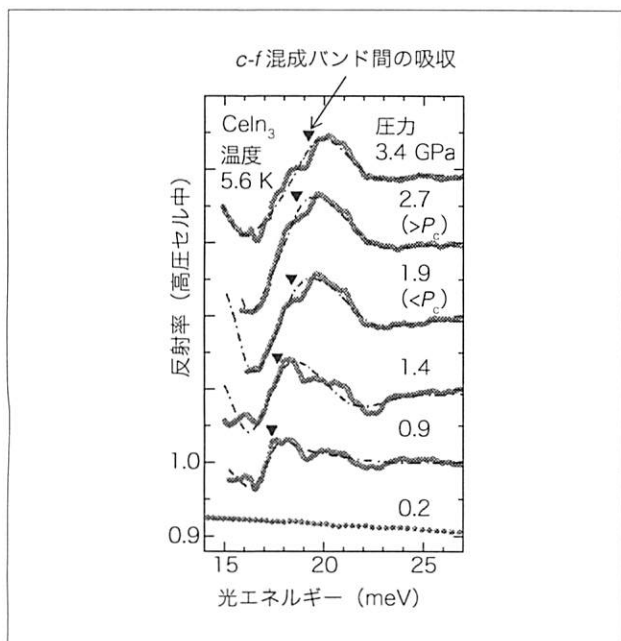


図3 温度5.6Kでのテラヘルツ反射スペクトルの圧力依存性。太い線が測定値で、一点鎖線はモデル計算。▼で示したところが*c-f*混成による吸収で、重い電子の電子構造が現れていることを示す。

## 参考文献

- 1) 上田和夫, 大貫惇睦 : 「重い電子系の物理」, 物理学選書 23, 裳華房 (1998)
- 2) S. Doniach : "The Kondo lattice, and weak antiferromagnetism," *Physica B+C*, Vol. 91, pp. 231~234 (1971)
- 3) O. Stockert, S. Kirchner, F. Steglich, and Q. Si : "Superconductivity in Ce- and U-Based "122" Heavy-Fermion Compounds," *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 81, pp. 011001-1~011001-13 (2012)
- 4) Q. Si, S. Rabello, K. Ingersent, and J. L. Smith : "Locally critical quantum phase transitions in strongly correlated metals," *Nature*, Vol. 413, pp. 804~808 (2001)
- 5) A. J. Mills : "Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems," *Phys. Rev. B*, Vol. 48, pp. 7183~7196 (1993)
- 6) P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich : "Quantum criticality in heavy-fermion metals," *Nature Physics*, Vol. 4, pp. 186~197 (2008)
- 7) T. Iizuka, S. Kimura, A. Herzog, J. Sichelschmidt, J. Ferstl, C. Krellner, C. Geibel, and F. Steglich : "Temperature- and Magnetic-Field-Dependent Optical Properties of Heavy Quasiparticles in  $\text{YbIr}_2\text{Si}_2$ ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 79, pp. 123703-1~123703-4 (2010)
- 8) N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich : "Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds," *Nature*, Vol. 394, pp. 39~43 (1998)
- 9) S. Kimura, E. Nakamura, T. Nishi, Y. Sakurai, K. Hayashi, J. Yamazaki, and M. Katoh : "Infrared and terahertz spectromicroscopy beam line BL6B(IR) at UVSOR-II," *Infrared Phys. Tech.*, Vol. 49, pp. 147~151 (2006)
- 10) M. Tonouchi : "Cutting-edge terahertz technology," *Nature Photonics*, Vol. 1, pp. 97~105 (2007)
- 11) D. D. Ragan, R. Gustavsen, and D. Schiferl : "Calibration of the ruby  $R_1$  and  $R_2$  fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K," *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, pp. 5539~5544 (1992)
- 12) T. Iizuka, T. Mizuno, B. H. Min, Y. S. Kwon, and S. Kimura : "Existence of Heavy Fermions in the Antiferromagnetic Phase of  $\text{CeIn}_3$ ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 81, pp. 043703-1~043703-4 (2012)
- 13) J. M. Lawrence, and S. M. Shapiro : "Magnetic ordering in the presence of fast spin fluctuations: A neutron scattering study of  $\text{CeIn}_3$ ," *Phys. Rev. B*, Vol. 22, pp. 4379~4388 (1980)



アドコム・メディア(株)  
〒169-0073 東京都新宿区百人町2-21-27  
☎ (03) 3367-0571 (代)