

# 希土類化合物の電子状態を赤外分光で探る

神戸大学大学院理学研究科 岡村英一

## § 1 はじめに

物質の中には、温度や外部圧力、外部磁場などのパラメーターを変化させると、その電子が局在状態と非局在（遍歴）状態の間を移り変わったり、相転移したりするものが多く知られている。局在・非局在の変化は実験的には、例えば電気伝導特性が金属的な振る舞いから絶縁体的な振る舞いへ変化（金属－絶縁体転移）したり、磁気特性が局在磁気モーメントに特有の振る舞いから遍歴磁気モーメントのそれへと変化したりする形で観測される。電子が示すこのような局在・非局在の二面性は単純なバンド理論では理解することができず、その起源には電子間の強いクーロン相互作用（電子相関）が関与する場合が多い。このような物質は「強相関電子系」とよばれている。多くの電子の間に作用する複雑な相互作用を取り入れた物理モデルの構築は容易ではなく、強相関電子系における電子の局在・非局在の状態変化を正しく理解することは現代の物性物理学の中心的課題の一つであり、実験・理論の両面から非常に活発な研究が行われている。

このような物質の性質は様々な実験的手法で調べられているが、最もよく用いられる基本的手法は電気抵抗、磁化率、比熱、格子定数など、バルク物理量の測定である。一方物性を決定づけるフェルミ準位ごく近傍の電子状態（電子の状態密度やダイナミクス）をエネルギーの関数として詳しく調べるためには、赤外分光、光電子分光、トンネル分光などの分光学的手法が必要になる。ミクロな電子状態を調べる分光学的手法はバルク物理量の測定では求まらない情報を与えるため、強相関電子系の研究においては特に重要な研究手法と

して認識されている。

筆者らは局在・非局在のクロスオーバーや転移を示す多くの希土類化合物について赤外分光実験を行い、その電子状態を調べてきた。本稿では、局在・非局在の二面性をもたらす希土類化合物のユニークな電子状態が、赤外分光によってどのように観測されるのかを紹介したい。まず §2 で希土類化合物の基礎物性と電子状態を解説した後、§3 で赤外分光から物質の電子状態に関してどのような情報が求まるのかを述べる。そして §4 で赤外分光による研究例として典型物質  $\text{YbAl}_3$ 、 $\text{YbB}_{12}$  および  $\text{YbInCu}_4$  の結果を紹介した後、§5 で多くの Ce、Yb 化合物の光学スペクトルで観測された普遍的スケールングについて紹介する。さらに §6 では外部圧力によって電子の局在・非局在の度合いをチューニングしながら赤外分光を行った結果を紹介する。厳密さより専門外の読者にもわかり易くという観点に立って紹介するため、詳細については引用論文を参考にしていきたい。

## § 2 希土類化合物の物性と電子状態<sup>1)</sup>

ここで扱う希土類化合物は主に Ce（セリウム）や Yb（イットルビウム）などの希土類元素を含む金属間化合物であり、その物性発現の主役は希土類元素の 4f 軌道を占める電子（f 電子）である。4f 軌道は希土類原子の比較的内側に位置しており、室温程度の高温では f 電子は希土類原子に局在している。しかし 10 K 程度以下の低温では、f 電子は自由な伝導電子との波動関数の混成（c-f 混成とよぶ）を通じて準粒子を形成し、結晶中を遍歴する場合がある。この準粒子の有効質量  $m^*$  は c-f 混成の強さで決まり、本来局在性が強い f 電子の性質を反映して（混成がない時の）伝導電子のそれよ

りも重くなる。  $m^*$  はフェルミ準位における状態密度に比例するため、実験的には例えば低温における電子比熱の温度係数  $\gamma$  の増大として観測できる。すなわち通常の金属では  $\gamma$  が  $1 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$  程度であるのに対して、希土類化合物の  $\gamma$  は  $10 \sim 1000 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$  という大きな値が観測される。そのためこの状態は「重い電子」状態、あるいは「ヘビー・フェルミオン」状態ともよばれる<sup>1)</sup>。

以上のような  $4f$  電子の局在・非局在の二面性は、希土類化合物の諸物性に明確に観測されている。例えば磁化率の温度依存性では、高温で  $f$  電子の持つ局在磁気モーメントによる磁性（キュリー・ワイス常磁性）を示すのに対して、十分低温では温度に依存しない遍歴磁性（パウリ常磁性）を示す。また電気抵抗における  $f$  電子の寄与  $\rho_m$  に着目すると、高温から冷却するにつれて  $f$  電子の局在磁気モーメントによる近藤効果（ $-\log T$  に比例する抵抗の増大）が現れるが、十分低温では  $c$ - $f$  混成によってできた重い準粒子が結晶中にコヒーレントに広がったバンドを形成するため、再び金属的な（冷却により減少する） $\rho_m$  が観測される。また磁気秩序や超伝導を示す物質も知られている。このように多くの希土類化合物が低温で「重い電子金属」となる一方で、中には  $10 \text{ meV}$  程度の小さなエネルギーギャップを形成して半導体（絶縁体）となる希土類化合物も知られており、「近藤半導体（絶縁体）」とよばれている<sup>2)</sup>。

このような重い電子状態を考える上で最も単純なケースは、 $4f$  電子 1 個を持つ 3 価の  $\text{Ce}$  が周期的に並んだ  $\text{Ce}$  化合物の場合である。また 3 価の  $\text{Yb}$  の場合は  $4f$  電子数が 13 であり、 $4f$  殻に正孔を 1 個持つため、電子・正孔対称性により  $\text{Ce}$  の場合と同様の扱いができる。このようなケースに対して  $f$  電子と伝導電子の混成状態を考察するミクロなモデルとして、単イオン・アンダーソン模型 (Single ion Anderson model, SIAM)、および周期アンダーソン模型 (Periodic Anderson Model, PAM) が知られている<sup>1)</sup>。図 1 にその概念図を示す。SIAM は単一格子点の  $f$  電子と伝導帯の間の混成  $V$ 、および 2 個の電子が  $f$  軌道を占有する場合に生じるクーロン相互作用  $U$  を取り入れる。その基底状態は  $f$  電子と伝

導電子がスピン 1 重項を形成して  $f$  電子の局在磁気モーメントが消失した状態であり、その特徴的エネルギー（一重項形成によるエネルギーの利得）は近藤温度 ( $T_K$ ) とよばれる。現実には  $f$  電子が格子を形成しているが、 $f$  電子の局所的励起に強く依存する物理量、たとえば電子比熱や磁化率などは SIAM で良く記述できる場合が多い。また重い電子が形成されるよりも高温で電気抵抗に現れる近藤効果も SIAM で理解することができる。

一方 PAM では  $f$  電子の周期的配列を陽に取り入れるが、 $f$  電子は直接隣の格子点へ移動できず、伝導電子との混成を通してのみ移動できる。 $U \neq 0$  での PAM は厳密に解けないため様々な近似解が報告されている<sup>1)</sup>。まず金属を想定した電子フィリングに対する計算結果によれば、フェルミ準位 ( $E_F$ ) 付近における電子のエネルギーと運動量の分散関係および状態密度は図 2 のように表せる<sup>1,3)</sup>。すなわち  $E_F$  付近では平らな（分散が無い） $f$  準位と伝導帯が混成することにより、2 つのバンド  $\tilde{\epsilon}_k^\pm$  および有限なエネルギーギャップ（混成ギャップ）が生じる。ただしこのギャップは全状態密度には現れない。（ $E_F$  は一方のバンドを切っており、フェルミ面がある）また混成ギャップの最小値は  $2\tilde{V}$  で与えられ、 $\tilde{V}$  は  $U=0$  の場合の値  $V$  に比べて小さい。（ $V$  は電子相関  $U$  のために「繰り込まれて」小さな値  $\tilde{V}$  となる）状態密度で  $E_F$  に現れる鋭いピークは「近藤共鳴ピーク」とよばれる。（そのエネルギー幅は非常に狭いため、G. Mahan は近藤共鳴ピークが "nature's closest approximation to a delta function" であると述べている<sup>4)</sup>。）近藤共鳴ピーク付近では状態密度がエネルギーに対して急激に変化し、バンドの傾きは  $U=0$  の場合に比べてずっと小さい。 $f$  電子の大きな  $U$  によってもたらされるこのユニークな電子状態が、 $m^*$  の増大など様々な特異物性の出現につながっている。

一方低温でエネルギーギャップが開く近藤半導体の電子状態は、やはり PAM に基づいて図 3 の模式図のようになると考えられている<sup>1,2)</sup>。全体的なエネルギー分散は重い電子金属の場合 [図 2 (a)] と似ているが、近藤半導体の場合は全状態密度に

もギャップ $\Delta$ が生じ、 $E_F$ がギャップの中に位置するという決定的な違いがある。ただしこのギャップは強い電子相関の影響を受けているため、Si や InSb などのバンド半導体と異なり大きな温度依存性を示す<sup>2)</sup>。ここで金属・半導体いずれの場合も、現実の物質ではf状態の軌道縮退 (Ceは6重, Ybは8重) や結晶場によるf準位の分裂、さらに物質固有のバンド構造などのため、これらの模式図よりもずっと複雑なエネルギー分散となっていると考えられる。

### § 3. 赤外分光でわかること<sup>5,6)</sup>

光反射率など物質の光学スペクトルを測定することで、その物質のミクロな電子状態の情報を含む光学定数、例えば振動数に依存する誘電関数 $\epsilon(\omega)$ 、屈折率 $n(\omega)$ 、光学(交流)伝導度 $\sigma(\omega)$ などを得ることができる。特に赤外、遠赤外領域(波長1~200  $\mu\text{m}$ 程度、光子エネルギー5 meV~1 eV程度)は、強相関電子系の物性で重要な役割を果たす低エネルギー素励起やエネルギーギャップ、フォノンなどによる信号が観測される重要な領域である。強相関電子系の研究では一般に $\sigma(\omega)$ が用いられる。その理由は $\omega \rightarrow 0$ の極限で $\sigma(\omega)$ が直流伝導度と一致するため電気抵抗の測定結果と比較が容易であること、そして $\int \sigma(\omega) d\omega$ が総和則によって電子密度や $m^*$ の情報を与えることにある<sup>5,6)</sup>。

図4に金属および絶縁体において期待される典型的な光反射スペクトル $R(\omega)$ および $\sigma(\omega)$ を模式的に示す。金属物質では自由キャリアの集団振動(プラズマ振動)のために、 $R(\omega)$ にはプラズマ振動数 $\omega_p$ 以下で非常に高い反射率(プラズマ反射)が観測される。Au, Ag, Cu, Alなどの一般的な金属では原子1個あたり1~3個という高密度のキャリアがあり、 $\omega_p$ は一般に可視から紫外領域(光子エネルギー2~5 eV程度)にある。 $\sigma(\omega)$ には $\omega=0$ にむけて上昇する成分が現れ、 $\sigma(\omega=0)$ は直流伝導度 $\sigma_{DC}$ に一致する。 $\sigma(\omega)$ に現れるこの自由電子の応答はドルーデモデルでは $\sigma(\omega) = \sigma_{DC} / (1 + \omega^2 \tau^2)$ と表される<sup>5,6)</sup>。ここで $\tau$ は電子の緩和時間である。一方

絶縁体(半導体)の $R(\omega)$ 、 $\sigma(\omega)$ は一般に低い、光学フォノンによるピークが遠赤外領域に観測されることが多い。そしてエネルギーギャップ $\Delta$ よりも大きな光子エネルギーでは電子励起が可能になるため $\sigma(\omega)$ が上昇する。さらに金属・絶縁体いずれの場合も、バンド間遷移によるピークが一般に1 eV以上の領域に現れる。

$\sigma(\omega)$ を測定する実験手法として、我々は遠赤外から真空紫外領域まで(光子エネルギー10 meV程度から30 eV、波長100  $\mu\text{m}$ から40 nmまで)の広い範囲で $R(\omega)$ を測定し、クラマース・クローニッヒ解析という数値解析を用いることにより $\sigma(\omega)$ を得ている。この実験手法については、例えば文献7)を参照されたい。

### § 4. 希土類化合物の光学スペクトル

1984年にSieversのグループは重い電子金属CePd<sub>3</sub>の光学スペクトルを報告し<sup>8)</sup>、それらが一般的な金属と大きく異なることを示した。即ち低温の $\sigma(\omega)$ スペクトルには重い電子による非常に幅の狭いドルーデ応答が、そして0.2 eV程度の中赤外(mid-IR)領域に特徴的な吸収ピークが観測された。その後重い電子によるドルーデ応答はGruner, Degiorgi, Dresselらによって詳しく調べられ<sup>9)</sup>、遠赤外、ミリ波からマイクロ波領域にかけて非常に幅の狭いドルーデピークを形成することが明らかにされた。一方mid-IR吸収についてもSchlesingerら<sup>10)</sup>、Basovら<sup>11)</sup>、筆者ら<sup>12,13)</sup>により詳しい研究がされた。また近藤半導体についてもSmB<sub>6</sub>がWachterら<sup>14)</sup>及びKimuraら<sup>15)</sup>により、Ce<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>Pt<sub>3</sub>がSchlesingerら<sup>16)</sup>により、そしてYbB<sub>12</sub>が筆者ら<sup>17,18)</sup>によって詳しく調べられた。ここでは典型例として筆者らの研究結果より重い電子金属YbAl<sub>3</sub><sup>19)</sup>、近藤半導体YbB<sub>12</sub><sup>17,18)</sup>、そして局在・非局在相転移を示すYbInCu<sub>4</sub><sup>20)</sup>の赤外分光実験の結果を紹介する。

#### (1) 重い電子金属 YbAl<sub>3</sub>

YbAl<sub>3</sub>はYb化合物で代表的な重い電子金属である。その電気抵抗は温度 $T=40$  K以下で $T^2$ に比例するフェルミ液体的挙動を示し、低温で $\gamma \sim 58$  mJ/K<sup>2</sup>molが観測されている<sup>21)</sup>。帯磁率は120 Kで極大を持

ち高温側は Cuire-Weiss (局在) 常磁性, 低温側は Pauli (遍歴) 常磁性を示す<sup>22)</sup>. その  $T_K$  は 600 K 程度と見積もられており, f 電子の混成がかなり強く価数が 3 からずれる価数揺動物質である.

図 5 に  $R(\omega)$ ,  $\sigma(\omega)$  の測定結果を示す<sup>19)</sup>. 室温の  $R(\omega)$  において 0.2 eV 付近に大きなくぼみが観測されており, 冷却と共に深くなっていくが, 最低温度でも  $\omega \rightarrow 0$  で 1 に向かって増加する金属的挙動を示している. 一方局在 f モーメント持たない参照物質  $\text{LuAl}_3$  では, このようなくぼみは観測されていない.  $\sigma(\omega)$  においてはまず 0.25 eV 付近にブロードな吸収ピーク (mid-IR 吸収ピーク) が観測され, 冷却と共に発達している. これは  $R(\omega)$  のくぼみに対応する構造であり,  $\text{LuAl}_3$  がこのくぼみを示さないことより, c-f 混成と密接に関わった光吸収があることを示す. 0.1 eV 以下の領域にはドルーデピークが観測されるが, 冷却と共に強度が減少し 8 K では 15 meV 付近に伝導度の鋭い極小が生じている. ここで金属である  $\text{YbAl}_3$  の直流伝導度  $\sigma_{\text{DC}}$  は冷却によって増加する<sup>21)</sup>ことに注意されたい. 8 K で  $\sigma_{\text{DC}} \sim 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  である<sup>21)</sup>から, 我々の測定範囲よりも低エネルギー側で  $\sigma(\omega)$  は 100 倍程度急激に増加し,  $\delta$ 関数のような非常に鋭いピークが存在することになる (図 5(c)の破線による外挿部分). これが重い電子のドルーデ応答であるが, 近藤共鳴ピークが  $\sigma(\omega)$  に現れたものと見なすこともできる. 一方 0.2 eV 付近の mid-IR 吸収ピークも強い温度依存を示すが, これは図 2 に矢印で示すようなバンド間遷移による吸収ピークと考えられる. 以上のようなスペクトルは図 6 に示すような PAM による理論的予測<sup>23,24)</sup>と定性的によく一致している.

次に「拡張ドルーデモデル」を用いた解析により  $\text{YbAl}_3$  の振動数に依存する電子散乱率  $1/\tau(\omega)$  と有効質量  $m^*(\omega)/m_b$  を求めた結果を図 7 に示す<sup>19)</sup>. 温度 8 K で  $1/\tau(\omega)$  が  $\omega^2$  に比例するフェルミ液体の性質をほぼ示すこと, そして  $m^*(\omega)$  がバンド有効質量  $m_b$  に比べて 30 倍程度増強されていることがわかる. これは  $\gamma$  の値から推測される  $m^*$  の増強とコンシステントである. (最近 Kimura ら<sup>25)</sup> は  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  の拡張ドルーデ解析をさらに低エネルギー・低温まで行い, 散乱率が  $\omega$  に比例する非フェルミ液体的挙動

を光学的に観測している.)

## (2) 近藤半導体 $\text{YbB}_{12}$

代表的な近藤半導体として有名な  $\text{YbB}_{12}$  は 1983 年 Kasaya ら<sup>26)</sup>により日本で発見された物質であり, 1988 年 Iga らにより初めて単結晶育成が報告された<sup>27)</sup>. その帯磁率は高温での Curie-Weiss 則から 80 K で極大を示し,  $\text{YbAl}_3$  と同様に c-f 混成の強い価数揺動物質である. しかしさらに冷却すると  $\text{YbAl}_3$  と異なり帯磁率が急激に減少する. これは  $E_F$  にエネルギーギャップが形成されて状態密度が減少するためである. 電気抵抗やホール係数も急激に増加し, その活性化エネルギーよりギャップの大きさは約 13 - 15 meV と見積もられた<sup>2,27)</sup>.

図 8 に  $\text{YbB}_{12}$  単結晶試料で測定した  $R(\omega)$  および  $\sigma(\omega)$  を示す<sup>17,18)</sup>. 0.05 eV 以上の領域では  $\text{YbAl}_3$  のスペクトル (図 5) と非常によく似ており,  $R(\omega)$  のくぼみと  $\sigma(\omega)$  の mid-IR 吸収ピークが観測される. つまり金属と半導体という本質の違いにも関わらず,  $E_F$  から 0.1 eV 程度かそれ以上のエネルギー領域における電子状態は,  $\text{YbAl}_3$  と  $\text{YbB}_{12}$  で非常によく似ていることがわかる. しかし 0.05 eV 以下では両者は大きく異なり, 図 8 の  $\text{YbB}_{12}$  では低温の  $R(\omega)$  において  $\omega \rightarrow 0$  で 1 に近づく成分が消失する. これに対応して  $\sigma(\omega)$  が大きく減少し, 8 K では 15 meV に立ち上がり (図 8(c)の赤い矢印) を持つ明確なエネルギーギャップが観測される. このギャップの大きさ (15 meV) は活性化エネルギーから求めた値とコンシステントである. そしてギャップの少し上 (40 meV 付近) には肩のような構造 (図 8(c)の黒い矢印) があり, mid-IR 吸収ピークへとつながっている. 我々は詳しい考察の結果,  $\text{YbB}_{12}$  のギャップは間接ギャップであり, 15 meV の立ち上がりから肩構造へかけての部分は主に図 3(a)の青い矢印のような, 電子の間接遷移による吸収から生じると考えている<sup>18)</sup>. 一方 mid-IR 吸収は  $\text{YbAl}_3$  と同様の直接遷移 (図 3 の赤矢印) から生じ, このため 0.05 eV 以上のスペクトルは金属である  $\text{YbAl}_3$  とよく似ていると考えている<sup>18)</sup>. このように  $\text{YbB}_{12}$  について, バルク物理量からは求まらないギャップの詳しい温度変化を高いエネルギー分解能で観

測することに成功した。なお希釈近藤半導体である  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$  についても実験を行い、Yb 格子が非磁性 Lu で希釈された場合のギャップや肩構造の変化についても詳しく調べた<sup>28)</sup>。

### (3) 価数転移物質 $\text{YbInCu}_4$

$\text{YbInCu}_4$  は室温付近では Yb がほぼ 3 価で f 電子による局在磁気モーメントを持つが、冷却すると  $T_V \sim 42 \text{ K}$  において 1 次相転移を起こし、Yb の価数が約 2.7 の非局在状態 (価数揺動状態) となる<sup>29)</sup>。それに伴い同じ結晶対称性を保ったまま格子定数がわずかに増加し、電気抵抗、磁化率などが急激に変化する。多くの重い電子物質では温度変化による局在・非局在の変化は (磁気転移や超伝導転移を伴う場合を除けば) 連続的なクロスオーバーとして観測されるのに対して、この物質では不連続な相転移として現れることは非常に興味深く、活発な研究が行われた。筆者らは  $\text{YbInCu}_4$  の物性変化においてミクロな電子状態自身が 1 次相転移を起こしたのかどうか調べるため  $R(\omega)$  の温度変化を調べた。過去に報告された  $R(\omega)$  データ<sup>30)</sup> では  $T_V$  で鋭い温度変化が観測されなかった。筆者らはこのような結果は機械的研磨による試料表面の劣化が原因ではないかと考え、破断した試料表面で赤外分光実験を行った<sup>20)</sup>。 $\text{YbInCu}_4$  の破断では大きな結晶面は得られず 0.1 mm 程度のごく小さな光沢面しか出せない。このため実験は大型放射光施設 SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR<sup>31-33)</sup> において、顕微赤外分光装置とシンクロトロン放射光源 (SR) を用いて行った。この装置では試料位置で波長限界に近い 15  $\mu\text{m}$  程度のスポット径が得られるため、微小光沢面でも容易に測定を行うことができる。

(SPring-8 の顕微赤外分光装置については既に解説<sup>31-33)</sup> が出版されており、詳細は省略する。) 測定結果を図 9 に示す<sup>20)</sup>。 $R(\omega)$  は  $T_V$  付近で大きく変化し、中赤外領域の反射率が著しく増加した。高温相の  $\sigma(\omega)$  には目立った構造が無いが、低温相では 0.25 eV に強い mid-IR 吸収ピーク (赤い矢印) が出現している。 $R(\omega)$  の詳しい温度変化を図 10 に示す。 $R(\omega)$  の大きな変化は幅 2 K 程度の狭い温度範囲で完了し、かつ冷却時と昇温時で約 1 K のヒステリ

シスがはっきりと認められた。これより  $T_V$  で観測される急激な物性変化は、ミクロな電子状態自身が 1 次相転移を起こした結果であることが明確に示された<sup>20)</sup>。

### 5. mid-IR 吸収の普遍的スケーリング<sup>12,13)</sup>

筆者らは他の多くの Ce, Yb 化合物についても測定を行ったところ、図 11 に示すようにやはり mid-IR 吸収が観測された<sup>12)</sup>。ここで測定された化合物の  $\gamma$  は 17~260  $\text{mJ/K}^2\text{mol}$  という広い範囲に渡り、その c-f 混成の度合いも広い範囲を持つ。この結果より mid-IR 吸収は多くの Ce, Yb 化合物の重い電子状態ではほぼ普遍的に観測される現象であることがわかる。しかし図 11 で mid-IR 吸収のピークエネルギー  $E_{\text{mIR}}$  は各物質で異なっている。大まかには  $\gamma$  が小さい (f 電子の混成が強く、局在性が小さい) 物質ほど  $E_{\text{mIR}}$  が大きくなっているが、単純に  $\gamma$  の大きさ ( $m^*$  の増強) だけではスケールできない。そこで物質による  $E_{\text{mIR}}$  の違いを以下のように考察した。

希土類物質における  $E_{\text{mIR}}$  は筆者らの研究以前にも議論されており、Schlesinger らのグループは、PAM の結果に基づいて mid-IR 吸収のエネルギー  $E_{\text{mIR}}$  が c-f 混成強度  $\tilde{V}$  などにより

$$E_{\text{mIR}} \cong 2\tilde{V} \propto \sqrt{T_K W} \quad (1)$$

と表されるべき事を主張した<sup>11)</sup> ( $W$  は c-f 混成がない時の伝導帯幅) そこで筆者らは (1) の右辺の  $T_K$ ,  $W$  を実験的に観測できる物理量で表し、図 11 の物質群について (1) が成り立つか調べた。まず SIAM, PAM の結果を用いて (1) の関係式を

$$E_{\text{mIR}} \propto \sqrt{a/(\gamma\gamma_0)} \quad (2)$$

と表す<sup>12)</sup>。ここで  $a$  は f 電子の軌道縮重度で決まる定数であり、 $\gamma_0$  は f 電子・正孔を持たない非磁性参照物質である La, Lu 化合物 (CeNi に対して LaNi, YbAl<sub>3</sub> に対して LuAl<sub>3</sub> など) の電子比熱係数である。

( $\gamma_0$  は  $W^{-1}$  の目安として使われている。) 測定された  $E_{\text{mIR}}$  (図 11 の矢印) を (2) 式の右辺に対してプロットしたものを図 12 に示す。 $\gamma$ ,  $\gamma_0$  の値は文献で報告されている値を用いた。ここで我々が  $\sigma(\omega)$  を測定した物質だけでなく  $\text{YbAgCu}_4$ <sup>10)</sup>,  $\text{CePd}_3$ <sup>33)</sup>,  $\text{CeCu}_6$ <sup>34)</sup>,  $\text{YbSi}_2\text{Rh}_2$ <sup>25)</sup> についても、他の研究者が報告

した $\sigma(\omega)$ から  $E_{\text{mIR}}$  を読み取ってプロットした。また低温で強いスピン揺らぎなどにより非フェルミ液体的な $\gamma$ の増大がおきる物質 (CeRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) については、その増大分を $\gamma$ から差し引いてプロットしている<sup>12)</sup>。図12より、これら化合物に対して  $E_{\text{mIR}}$  と  $\sqrt{a/(\gamma\gamma_0)}$  の間にスケーリングが成り立つ、即ち式(2)の関係がよく成り立っていることがわかる。図12の直線は比例定数  $S_{\text{exp}}$  の目安であり、 $S_{\text{exp}} = (7\sim 9) \times 10^{-22} \text{ J}^2/\text{K}^2\text{mol}$  と見積もられる。一方理論的には(2)式の比例定数は  $S_{\text{th}} = \sqrt{8\pi^3/9} \cdot N_A k_B^2 = 6.0 \times 10^{-22} \text{ J}^2/\text{K}^2\text{mol}$  と与えられ、 $S_{\text{exp}}$  と  $S_{\text{th}}$  は非常によく一致している。ここで扱われた物質は多様で、その多くが異なる化学組成、結晶構造や対称性を持ち、かつf電子の混成強度は広い範囲にわたっている。さらに(2)が非常に単純化されたモデルであることを考慮すると、観測された  $E_{\text{mIR}}$  は図12で驚くほど良くスケーリングしており、理論的に予測される比例係数との一致も良い。よって今回取り上げた多くのCe, Yb化合物について mid-IR 吸収のピークエネルギーは PAM に基づいて理解できると考えられる。

重い電子物質については門脇-Woods (K-W)則という普遍的なスケーリング則が知られている<sup>36)</sup>。これは低温での重い電子状態において、比熱係数 $\gamma$ と電気抵抗の $T^2$ 項の係数 $A$ に関して、様々な物質について $\gamma/A^2$ がほぼ一定になると言う普遍則である。ここで $\gamma$ は有効質量に比例し、 $A$ は電子・電子散乱による寄与であるから、強い電子相関でおきる $m^*$ の増強と電子散乱率の変化(繰り込み効果)が、個々の物質の詳細にかかわらず一定の関係を保つという意味を持つ。希土類化合物のK-W則は強い電子相関を考慮したフェルミ液体論で理解でき、最近ではf軌道の縮重度を考慮したGrand K-W則も報告されている<sup>37,38)</sup>。このような重い電子状態の基底状態に加えて、励起スペクトルである $\sigma(\omega)$ においても普遍的なスケーリングが観測されたことは非常に興味深く、希土類化合物の電子状態を考察する上で大きな意義を持つ<sup>39)</sup>。

## § 6. 外部圧力による電子状態のチューニ

### ングと赤外分光

前節で紹介した研究では f 電子の混成の度合いが異なる多くの物質に渡って  $\sigma(\omega)$  を系統的に調べた。その一方で、同一物質において電子混成をチューニング (調整) して赤外分光を行うことができれば、c-f 混成がもたらすマイクロ電子状態に関して、より多くの情報が求められることが期待される。物質の電子混成を変化させるには、物質に外部圧力を加えて原子間距離を変える方法が有効である。我々は最近、40 GPa (約40万気圧) におよぶ高圧力下における希土類化合物の赤外分光により、その電子状態を調べている。高圧発生に用いるダイヤモンドアンビルセルとよばれる装置では0.1 mm程度の微小試料しか使えないため、実験には前述のSPring-8赤外顕微分光装置<sup>31-33)</sup>を用いている。これまでに単体Yb, YbAl<sub>2</sub>, YbSなどの希土類物質に対して高圧赤外分光を行っており、ここではYbでの結果を紹介する<sup>40)</sup>。

単体Ybは常圧でYbの価数が2であり、4f軌道は(4f)<sup>14</sup>配置の閉殻であるため局在モーメントを持たない金属である。しかし加圧するとYbの価数が徐々に増加して3価に近づき、30 GPaでは平均価数がおおよそ2.6となることが、X線吸収の実験より判っている<sup>41,42)</sup>。3価のYbは(4f)<sup>13</sup>電子配置でf正孔に伴う局在磁気モーメントをもつ。このため圧力下Ybにおける価数の増加は、圧力誘起の非局在・局在クロスオーバーと捉えられる。(Ybの原子半径は2価の場合より3価の場合の方が小さいため、一般にYb化合物では加圧と共に価数が3価に近づく性質がある。)

図13に室温で常圧から20 GPaまでYbの反射スペクトルを測定した結果を示す<sup>40)</sup>。常圧では光子エネルギー増加と共に $R(\omega)$ が減少する、一般的金属によく見られるスペクトルであったのが、5 GPaでは0.4 eV付近の中赤外領域に大きなくぼみが見れ、さらなる加圧と共にくぼみが低エネルギー側へとシフトしている。(0-4 GPaでもスペクトルは大きな変化を示す<sup>39)</sup>が、価数クロスオーバーとは直接関係ないためここでは省略する。) このくぼみは $\sigma(\omega)$ における吸収すなわち mid-IR 吸収に対

応し、この結果は加圧と共に mid-IR 吸収が低エネルギー側へシフトすることを示している。同様の mid-IR 吸収のシフトを  $\text{YbAl}_2$  においても観測しており、これは次のように理解できる。すなわち加圧によって非局在から局在状態へと電子状態が変化するにつれて、系は図 12 のスケーリング図で言えば右上から左下へと移動するはずである。(左下ほど  $\gamma$  が小さく  $m^*$  が大きい物質であり、局在性が強い。) すなわち  $\text{Yb}$ ,  $\text{YbAl}_2$  で加圧によって観測される mid-IR 吸収の低エネルギー側へのシフトは、加圧によってより多くの  $\text{Yb}$  が 2 価から 3 価へと変化し、ミクロな電子状態が局在性を強めるクロスオーバーに対応していると考えられる。圧力下のデータについては現在より詳しい解析を進めているところであるが、今後  $\text{Ce}$  化合物についても同様の研究を行うことにより、希土類化合物の c-f 混成電子状態に関して新しい知見が得られるものと期待している。

## § 7. 終わりに

本稿では、希土類重い電子物質において本来局在性が強い f 電子が伝導電子と混成することにより生じるユニークな電子状態が、赤外光学伝導度という実験手法によってどのように観測されるのか、まず典型物質  $\text{YbAl}_3$ ,  $\text{YbB}_{12}$ ,  $\text{YbInCu}_4$  での筆者らの実験結果を通して紹介した。またさらに多くの希土類化合物について観測された光学伝導度の普遍的なスケーリング、そして高圧力を加えて f 電子の混成をチューニングした上での赤外分光の結果についても紹介した。冒頭で述べたように、赤外分光は強相関電子系の重要な研究手段として広く認識されているが、世界的に見てその報告例は遷移金属化合物(特に酸化物)に関するものが圧倒的に多く、希土類化合物に対する報告はずっと少ないのが実情である。本稿を通じて希土類化合物の電子状態に対する赤外分光実験の有用性と面白さが、より多くの研究者に伝われば幸いである。

今後の課題としては、実験的にはより多くの希土類物質の赤外分光データを蓄積する必要がある。特にこれまでの  $\text{Ce}$ ,  $\text{Yb}$  などの  $f^1$  系に加えて、複数の f 電子を持つ  $\text{Pr}$  ( $f^2$  系),  $\text{U}$  ( $f^2$  or  $f^3$  系) など

の化合物に対する実験研究が望まれる。また圧力で希土類化合物の f 電子混成をチューニングした上での赤外分光研究は、ごく最近開始した研究である。今後さらに発展させ、低温での圧力誘起量子臨界現象におけるミクロ電子状態の変化などを研究したいと考えている。

一方実験データを解釈する理論的枠組みに関しては、今後 PAM よりさらに現実的な理論モデルでの  $\sigma(\omega)$  の解析<sup>43,44)</sup>が望まれる。すなわちこれまで  $\sigma(\omega)$  の解析に用いられてきた PAM に基づく分散(図 2, 3)には、f 電子の軌道縮退、結晶場やバンド構造など、現実の物質で存在する効果が考慮されていない。ある近似の範囲内でこれらを取り入れて  $\text{YbB}_{12}$  や  $\text{YbAl}_3$  のエネルギー分散を計算した理論的研究<sup>43,44)</sup>は、 $E_F$  付近の分散が実際には非常に複雑で図 2, 3 のように単純な状況にはならないことを指摘している。今後はそのようなより現実的なモデルによって  $\sigma(\omega)$  を解釈することが望まれる。

## 謝辞

ここで紹介した研究は多くの方々との共同研究です。難波孝夫氏には希土類化合物の光学的研究を行う機会を与えて頂きました。ここで紹介したデータはかつて大学院生だった妹尾和宜、渡辺達也、西原知宏、道澤孝弘、松波雅治の各氏と共に測定したものです。また UVSOR での実験とクラマース・クローニッヒ解析に関して木村真一氏に、SPring-8 での実験に関して森脇太郎、池本夕佳、木村洋昭の各氏に大変お世話になりました。辻井直人、海老原孝雄、菅原仁、伊賀文俊、高島敏郎、佐藤英行、大貫惇睦、石川義和の各氏には貴重な良質試料を提供して頂きました。また重い電子系の理論的側面について武藤哲也、紺谷浩、佐宗哲郎、播磨尚朝の各氏に有用な議論をして頂きました。さらに斯波弘行氏より原稿執筆に関して多くの貴重な助言をいただきました。これらの方々には深く感謝します。紹介した研究の一部は SPring-8 (課題番号 2004A0778-NSa-np, 2006A1346, 2006B1132) および UVSOR 施設利用によって行われ、また科研費・基盤研究 B (17340096) の補助

を受けています。

### [参考文献]

- 1) 大貫惇睦, 上田和夫:「重い電子系の物理」(裳華房, 1998年)
- 2) 高島敏郎: 固体物理 **33** (1998) 337.
- 3) D. L. Cox: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2730.
- 4) G. D. Mahan and J. O. Sofo: Proc. Nat. Acad. Sci. USA **93** (1996) 7436.
- 5) 工藤恵栄:「光物性の基礎」(オーム社 1990年)
- 6) M. Dressel and G. Gruner: Electrodynamics of Solids (Cambridge University Press 2002).
- 7) 井戸立身, 内田慎一: 日本物理学会誌 **47** (1992) 212.
- 8) B. C. Webb, A. J. Sievers and T. Mihalisin: Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 1951.
- 9) L. Degiorgi: Rev. Mod. Phys. **71** (1999) 687, および引用文献.
- 10) J. N. Hancock, T. McKnew, Z. Schlesinger, J. L. Sarrao and Z. Fisk: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 186405.
- 11) S. V. Dordevic, D. N. Basov, N. R. Dilley, E. D. Bauer and M. B. Maple: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 684.
- 12) H. Okamura, T. Watanabe, M. Matsunami, T. Nishihara, T. Tsujii, T. Ebihara, H. Sugawara, H. Sato, Y. Onuki, Y. Isikawa, T. Takabatake and T. Nanba: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 023703.
- 13) 岡村英一: 日本物理学会誌 **63** (2008) 1月号掲載.
- 14) G. Travaglini and P. Wachter, Phys. Rev. B **29** (1984) 893.
- 15) S. Kimura, T. Nanba, S. Kunii and T. Kasuya, Phys. Rev. B **50** (1994) 1406.
- 16) B. Bucher, Z. Schlesinger, P. C. Canfield, and Z. Fisk: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 522.
- 17) H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki, T. Nanba, F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake: Phys. Rev. B **58** (1998) R7496.
- 18) H. Okamura, T. Michizawa, T. Nanba, S. Kimura, F. Iga, and T. Takabatake: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1954.
- 19) H. Okamura, T. Michizawa, T. Nanba, and T. Ebihara: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2045.
- 20) H. Okamura, T. Michizawa, T. Nanba, and T. Ebihara: Phys. Rev. B **75** (2007) 041101(R).
- 21) T. Ebihara, S. Uji, C. Terakura, T. Terashima, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Inada, and Y. Onuki: Physica B **281&282** (2000) 754.
- 22) A. L. Cornelius, J. M. Lawrence, T. Ebihara, P. S. Riseborough, C. H. Booth, M. F. Hundley, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. H. Jung, A. H. Lacerda, and G. H. Kwei: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 117201.
- 23) A. J. Millis and P. A. Lee: Phys. Rev. B **35** (1987) 3394.
- 24) P. Coleman: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1026.
- 25) S. Kimura, J. Sichelschmidt, J. Fersti, C. Krellner, C. Geibel and F. Steglich, J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 36; Phys. Rev. B **74** (2006) 132408.
- 26) M. Kasaya, F. Iga, K. Negishi, S. Nakai, and T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **31-34** (1983) 437.
- 27) F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake: J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 337.
- 28) H. Okamura, M. Matsunami, T. Inaoka, T. Nanba, S. Kimura, F. Iga, S. Hiura, J. Klijn, and T. Takabatake: Phys. Rev. B **62** (2000) R13265.
- 29) J. L. Sarrao, C. D. Immer, C. L. Benton, Z. Fisk, J. M. Lawrence, D. Mandrus, and J. D. Thompson: Phys. Rev. B **54** (1996) 12207.
- 30) J. N. Hancock, T. McKnew, Z. Schlesinger, J. L. Sarrao, and Z. Fisk: Phys. Rev. B **73** (2006) 125119.
- 31) 木村真一, 池本夕佳: 放射光 **18** (2005) 290.
- 32) 難波孝夫: 分光研究 **54** (2005) 263.
- 33) 難波孝夫: 固体物理 **41** (2006) 269.
- 34) B. Bucher, Z. Schlesinger, D. Mandrus, Z. Fisk, J. Sarrao, J. F. DiTusa, C. Oglesby, G. Aeppli and E. Bucher, Phys. Rev. B **53** (1996) R2948.
- 35) F. Marabelli and P. Wachter, Phys. Rev. B **42** (1990) 3307.
- 36) K. Kadowaki and S. B. Woods, Solid State Commun. **58** (1986) 507.
- 37) N. Tsujii, H. Kontani and K. Yoshimura: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 057201, および引用文献.
- 38) 辻井直人, 紺谷浩, 吉村一良: 日本物理学会誌 **60** (2005) 872, および引用文献.
- 39) H. Kontani: JPSJ Online - News and Comments (February 13, 2007).
- 40) H. Okamura, K. Senoo, M. Matsunami, and T. Nanba: J. Phys. Soc. Jpn. **76** Suppl. A, pp9.
- 41) K. Syassen, G. Wortmann, J. Feldhaus, K. H. Frank, and G. Kaindl: Phys. Rev. B **26** (1982) 4745.
- 42) A. Fuse, G. Nakamoto, M. Kurisu, N. Ishimatsu, and H. Tanida: J. Alloys Comp. **376** (2004) 34.
- 43) T. Saso: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2894.
- 44) H. Kuroiwa, Y. Imai, T. Saso: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 124704, および引用文献.



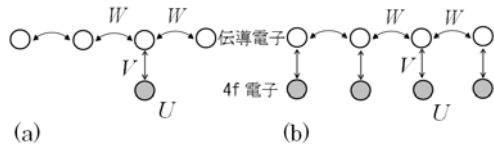


図1(a)単イオン・アンダーソン模型(SIAM)および(b)周期アンダーソン模型(PAM)の模式図<sup>1)</sup>。白丸は各結晶格子点の伝導電子を、黒丸はf電子を表す。伝導電子が隣の格子点へ飛び移る確率は伝導帯のバンド幅  $W$  に比例し、f電子と伝導電子の混成エネルギーは  $V$ 、そしてf軌道に電子が2個入る場合のクーロン相互作用が  $U$  である。図では各格子点に1個ずつ伝導電子があるように描かれているが、実際の電子フィリングはパラメーターで指定される。

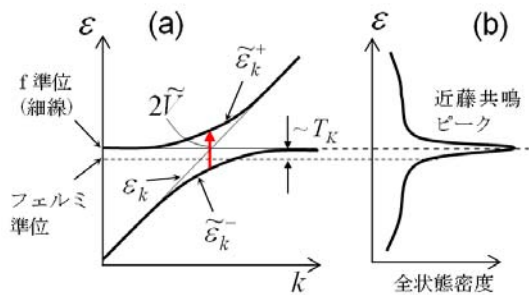


図2(a) : PAM で予測される重い電子金属の(a)エネルギー分散および(b)全状態密度<sup>1,3)</sup>。  $\varepsilon_k^\pm$  (太線) と  $\varepsilon_k$  はそれぞれf準位との混成がある時と無い時の分散。  $\tilde{V}$  は混成エネルギー、  $T_K$  は近藤温度である。これはCe化合物を想定した図で平らなf準位がフェルミ準位より上にあるが、Yb化合物を想定するとf準位はフェルミ準位の下になる。赤い矢印は  $\sigma(\omega)$  に現れるmid-IR吸収に対応する電子遷移を模式的に表す。軌道縮退などはここでは考慮されていない。

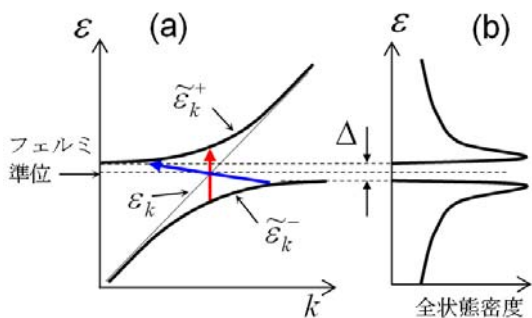


図3 : PAM で予測される近藤半導体(絶縁体)の(a)エネルギー分散および(b)全状態密度<sup>1,2)</sup>。図2の金属の場合と異なり、全状態密度にエネルギーギャップ  $\Delta$  が生じる。赤および青の矢印は、それぞれ本文で議論される電子の直接および間接遷移を表す。これはフェルミ準位に関して占有状態と非占有状態が対称な、最も単純化された模式図であり、また軌道縮退や結晶場などの効果は考慮されていない。

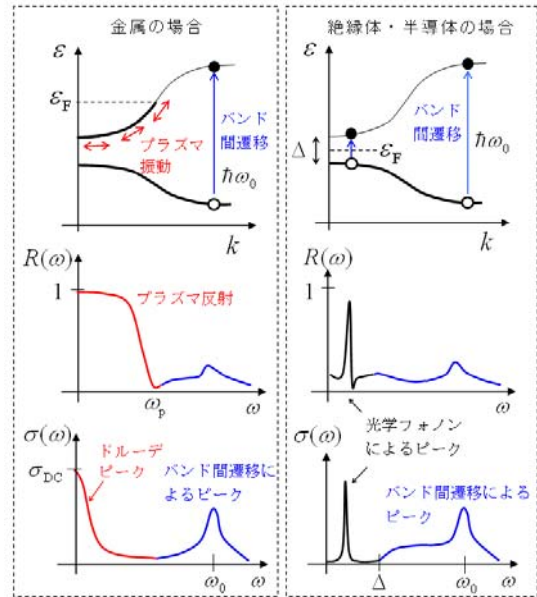


図4 : 金属および絶縁体・半導体におけるバンド図(上段)、反射率  $R(\omega)$  (中段)、および光学伝導度  $\sigma(\omega)$  (下段)の模式図。

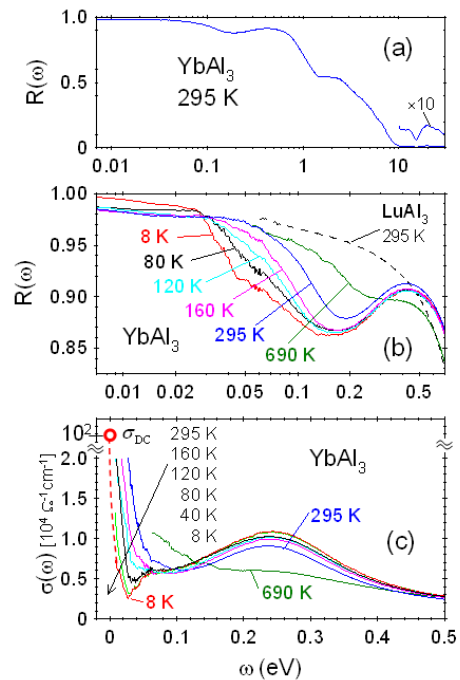


図5 : 重い電子金属  $\text{YbAl}_3$  の(a)(b)反射スペクトル  $R(\omega)$  および(c)光学伝導度  $\sigma(\omega)$ <sup>19)</sup>。(c)で  $\sigma_{DC}$  は8 Kにおける直流伝導度の値であり、破線は  $\sigma_{DC}$  と  $\sigma(\omega)$  の外挿を示す。

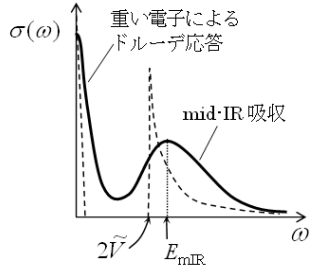


図 6: PAM によるエネルギー分散 (図 2) から理論的に予測される光学伝導度スペクトル  $\sigma(\omega)$  の模式図<sup>23,24</sup>。破線と実線はそれぞれスペクトル拡がりがない場合とある場合を示す。

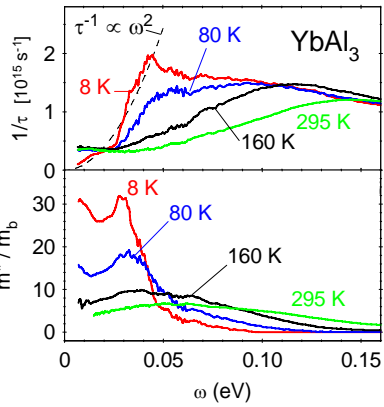


図 7: 拡張ドルーデモデルで求めた  $\text{YbAl}_3$  の電子散乱率  $1/\tau(\omega)$  および有効質量  $m^*(\omega)/m_b$ <sup>19</sup>。ここで  $m_b$  は c-f 混成が無い場合のバンド有効質量。

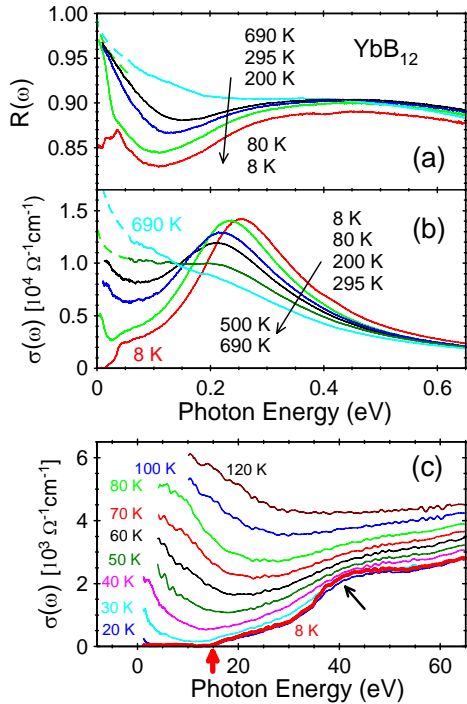


図 8: 近藤半導体  $\text{YbB}_{12}$  の (a) 反射スペクトル  $R(\omega)$  および (b)(c) 光学伝導度  $\sigma(\omega)$ <sup>18</sup>。(c) で赤い矢印は  $\sigma(\omega)$  の立ち上がり、黒い矢印は肩構造を示す。

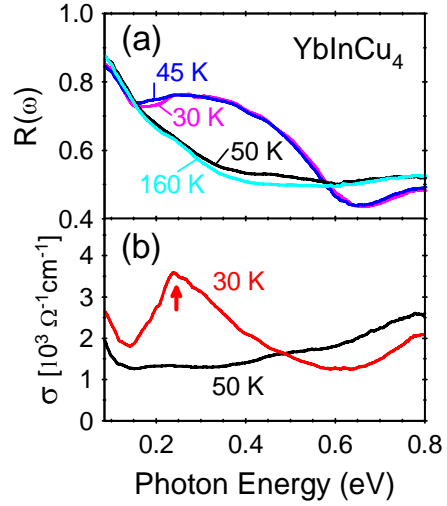


図 9: f 電子の局在・非局在転移を示す  $\text{YbInCu}_4$  の  $R(\omega)$  および  $\sigma(\omega)$ <sup>20</sup>。(b) の矢印は低温相で現れる mid-IR 吸収ピークを表す。

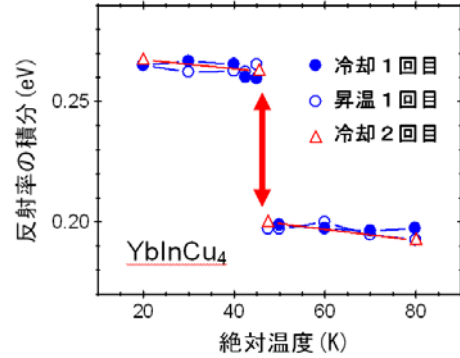


図 10:  $\text{YbInCu}_4$  の反射率 (0.2-0.5 eV 範囲での積分) の詳しい温度変化<sup>20</sup>。

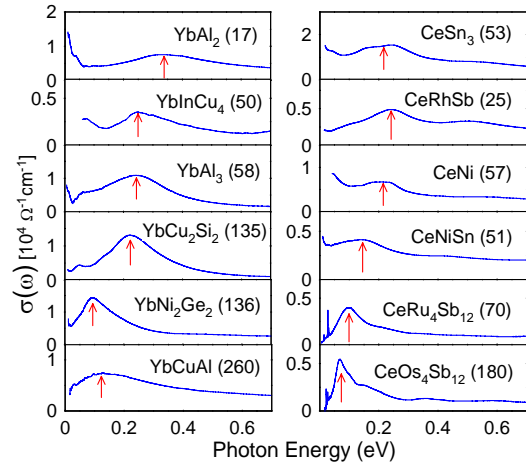


図 11: 様々な Ce, Yb 化合物の低温における  $\sigma(\omega)$  スペクトル<sup>12</sup>。測定温度は  $\text{YbInCu}_4$  が 20 K, 他は 8 K。矢印は mid-IR 吸収のピークエネルギーを示す。かっこ内の数字は各物質の  $\gamma$  (電子比熱の温度係数) であり, 単位は  $\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ 。

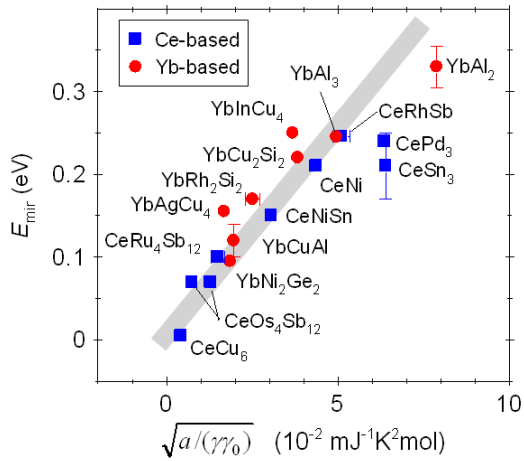


図 12: 様々な Ce, Yb 化合物における mid-IR 吸収のエネルギー  $E_{\text{mir}}$  の、(2)式の右辺（混成エネルギーに比例する量）に対するプロット<sup>12)</sup>。両者がよくスケールしていることがわかる。グレーの直線は傾きの目安であり、理論から予測される値  $6.0 \times 10^{22} \text{ J}^2/\text{K}^2 \text{ mol}$  に近い。

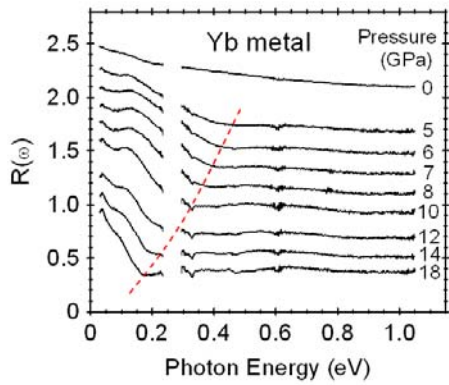


図 13: 単体 Yb の室温・高圧力下における赤外反射スペクトル<sup>40)</sup>。破線で示すように、圧力増加に伴い  $R(\omega)$  における顕著な窪みが低エネルギー側へシフトしている。このシフトは光学伝導度における mid-IR 吸収の低エネルギーシフトに相当する。