

点接合分光法を用いた強相関希土類化合物のフェルミ面電子状態に関する微視的研究

志賀, 雅亘

<https://doi.org/10.15017/4060158>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

博士論文

題目

点接合分光法を用いた強相関希土類化合物の
フェルミ面電子状態に関する微視的研究

2019年度

九州大学大学院

工学府エネルギー量子工学専攻

志賀 雅亘

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々から多大なるご支援やご指導を頂きました。皆様のご教授のもと、本論文をまとめることができました。はじめに研究および研究生活を支えてくださった皆様に感謝申し上げます。

河江達也准教授には、大学院入学後5年間にわたりご指導・ご鞭撻を賜りました。大学院入学直後は、実験の進め方などが全く分からない状況でしたが、実験を進めていく過程で大局的な視点や論理的な思考などの実験を進めていくうえで非常に重要なスキルや思考力を学ばせて頂きました。また、学会での研究発表などにおいては、お忙しい中繰り返しご指導頂きましたこと、本当に感謝しております。

稲垣祐次助教には、研究室でのゼミや報告会で結果に対する助言や議論等を頂きました。また、日頃から他愛もない会話や相談に快く乗って頂きました。感謝申し上げます。

九州大学工学府エネルギー量子工学専攻の前畑京介准教授には副査を務めて頂きました。本論文の内容・構成に関して、様々なご議論とご指摘を頂きましたこと、感謝申し上げます。

九州大学理学府物理学専攻の光田暁弘准教授には、本研究で用いた希土類化合物の試料を作製して頂きました。また、研究結果について専門的知見からの重要なご意見やご指摘を頂きました。さらには、本論文の副査も務めて頂きました。お忙しい中、真摯なご指導を頂きましたことに心から感謝申し上げます。

九州大学理学府物理学専攻の和田裕文教授には、大変お忙しい中、論文の執筆時に構成や英文に関して細やかなご指導をいただきましたことに感謝しております。

福岡工業大学工学研究院情報システム工学科の丸山勲准教授には、理論的な知見からご意見やご議論を頂きました。また、論文執筆の際には専門的な知見から多くのご意見をいただきましたことに感謝申し上げます。

信州大学教育学部理数科学教育講座理科教育コースの神原浩准教授、天谷健一教授には、強磁性体化合物 (SrRuO_3) 試料を提供して頂きました。この結果については、本論文では触れることができませんでしたが、本実験装置の性能を確かめる上でも非常に重要なものになりました。感謝申し上げます。

茨城大学理学部の伊賀文俊教授には、希土類ホウ素化物 (CeB_6 、 SmB_6) 試料を提供して頂きました。この結果については、本論文では触れることができませんでしたが、非常に興味深い結果を得ることができました。感謝申し上げます。

エネルギー量子工学専攻技術職員の蓮尾斎彦様、山口恭平様には、実験装置や修理の際に多大なるご協力を頂きました。また、実験装置がうまく動かない時でも励ましの言葉をかけて頂きましたことに感謝申し上げます。

九州大学伊都地区低温センターの佐藤誠樹様をはじめとする職員の皆さまには、実験で使用する寒剤を提供頂きましたこと感謝いたします。

エネルギー量子工学専攻事務の皆さまには、予算や旅費の手続きに関してなど大変な面倒を見て頂きましたことに感謝申し上げます。

金沢大学学校教育学類の辻井宏之教授には、学会等でお会いした際には多くのご助言を頂きましたこと感謝しております。

当研究室の先輩であり、金沢大学理工研究域数物科学系の吉田靖雄准教授には、学会等でお会いした際には多くの意見を頂きました。研究結果に対する議論などについて多くのことを学ばせて頂きましたこと感謝いたします。

当研究室の先輩であり、東京工業大学理学院の家永紘一郎助教には、学会等でお会いした際には多くの率直な意見を頂きました。また、私の将来についての相談や研究の進め方についても多くのご助言を頂きましたことに感謝申し上げます。

当研究室の先輩である高田弘樹様には、研究結果の解釈について多くのご意見を頂きました。また、研究以外の私生活についての相談にも乗っていただきました。大変心を砕いていただいたことに心から感謝申し上げます。

同じく当研究室の先輩である西村直人様には、当研究室に在籍されている間、入学当初でなにも分からない私に、装置の原理や装置を丁寧に教えて頂きました。また、本研究で使用した実験装置の立ち上げにもご尽力いただきましたことに感謝申し上げます。

当研究室の卒業生である川崎洋輔君、田中直生君、西村充貴君には外部から来た自分に、いろいろ優しく教えて下さいました。おかげで、すんなりと研究室に溶け込むことが出来ました。卒業生である梶原裕太君には、私の他愛のない会話に付き合ってもらいました。同じく卒業生である沖村健吾君や M1 として在籍している原田琢良君、B4 として在籍している高橋拓也君には実験の試料作製や測定を手伝って頂きました。皆様のご協力に感謝するとともに、研究生活を支えて頂きましたことにもお礼申し上げます。

また、ここに挙げきれなかった全ての皆様に対して感謝の意を示します。

最後に、いつも私の選択を後押ししてくれる両親と私を支えてくれる家族に感謝の気持ちを示します。

概要

強相関電子物質は、電子間に働くクーロン相互作用に由来して多彩な性質を示す。 s, p 軌道の電子に対して波動関数の局在性が強い f 軌道の電子は、クーロン相互作用による電子相関の影響が顕著に現われる。したがって f 電子が主に物性を担う希土類化合物では、その電子相関を起源として重い電子、異常金属、異方的超伝導など様々な量子状態が出現する。これら強相関希土類化合物の電子物性研究は、新奇量子多体现象の解明だけでなく、強力な永久磁石開発など工学的応用にもつながるため、実験・理論ともに活発に実施されている。強相関物質の電子物性は電荷・スピン・軌道に由来する自由度が、わずかなエネルギー範囲内で拮抗することによって決定されるという特色がある。その物性を実験的に解明する方法として、フェルミ面近傍の電子のエネルギー状態を高精度に直接観測する方法が、近年脚光を浴びている。

以上の背景より本論文は、強相関希土類化合物 EuNi_2P_2 、 YbInCu_4 、 YbPd の価数状態に注目し、それら化合物と金属探針からなるナノメートルスケールの点接合を作製し、その間の微分伝導度を測定することによって、それら化合物におけるフェルミ面近傍の電子状態密度のエネルギー依存性を直接観測することによって電子物性を解明したものであり、以下の 6 章から構成されている。

第 1 章では、まず f 電子波動関数の局在性について述べた上で近藤効果について説明し、近藤効果を理論的に取り扱う際の基礎となるアンダーソンモデルについて概説した。続いて、近藤効果を直接観測した例としてトンネル分光実験について紹介した。次に、 Ce 、 Yb 、 U 等の f 電子軌道を持つ元素の化合物で観測される重い電子状態について紹介した。まず、局在電子が周期的に配列した周期アンダーソンモデルについて概説し、局在電子が伝導電子と混成することによって近藤格子を形成することを述べた。さらに、このモデルをもとに重い電子や価数揺動状態の発現について説明し、その際のバンド構造の特色について述べた。最後に、分光実験を用いて重い電子状態を観測した際に得られるスペクトルの特色について述べた。

第 2 章では、まず本研究の実験手法である点接合分光法の測定原理について説明し、微分伝導度 (dI/dV) 信号より試料の電子状態密度を測定できることを示した。次に点接合のサイズや接合部での乱れにより、 dI/dV 信号が電子状態密度を反映しない場合があることを示し、その際の信号の判別法について述べた。続いて、本研究で使用した f 電子波動関数の直接観

測に有利な *needle-anvil* 型点接合の作製方法について説明し、本方法の利点や接合サイズの制御法を述べた。最後に本研究で使用した低温装置の構造を概説した。

第 3 章では、Eu イオンが非整数の価数値を持ち、先行研究において低温で重い電子状態の形成を指摘されている EuNi_2P_2 の点接合分光実験で得られた結果をまとめた。まず、W 探針を用いて測定された EuNi_2P_2 の dI/dV 信号のバイアス電圧依存性を示し、ゼロ電圧近傍に非対称なダブルピーク構造が現れることを示した。次に、Pt 探針による測定、測定時の発熱効果、接合サイズ依存性、などの検討を行い dI/dV 信号が EuNi_2P_2 の電子状態を反映して現れることを示した。さらに、 dI/dV 信号のダブルピーク構造が温度上昇とともに抑制されることを明らかにし、これが探針から近藤格子への電子トンネル過程に関する理論モデルを用いて良く再現できること示し、ダブルピーク構造の起源が伝導電子と f 電子の混成 (c - f 混成) に起因して出現した混成ギャップであると結論付けた。以上より、本物質が Eu 化合物にもかかわらず c - f 混成によって重い電子状態を形成することを、はじめて明らかにした。

第 4 章では、Yb イオンが非整数の価数値を持ち、低温で典型的な重い電子物質である YbInCu_4 の点接合分光実験で得られた結果をまとめた。まず、W 探針を用いて測定した YbInCu_4 の dI/dV 信号に非対称なダブルピーク構造が現れることを明らかにし、これが電子状態を反映した信号であることを示した。さらに、 dI/dV 信号の温度依存性から、このダブルピーク構造は価数転移温度以下の重い電子状態を形成している相でのみ現れることを明らかにした。以上より、 dI/dV 信号のダブルピーク構造は c - f 混成に起因した混成ギャップを反映しており、重い電子状態を形成する物質で見られる一般的信号であると結論付けた。

第 5 章では、Yb イオンが異なる価数 $\text{Yb}^{2.6+}$ および Yb^{3+} を持ってそれぞれが 2 次的に配列し、これが交互に積層した価数秩序構造を取る YbPd の点接合分光実験で得られた結果をまとめた。まず、W 探針および Pt 探針を用いて測定した dI/dV 信号は、ともに非対称なバックグラウンドにゼロバイアス近傍のディップ構造が重なった形状を持つことを示した。さらに、この形状は測定による発熱や点接合部の乱れによって生じたものではなく、電子状態に起因するものであることを示した。続いて、この信号形状が単原子近藤効果の解析で用いられるファノ関数の重ね合わせで再現できることを明らかにし、その温度変化測定と合わせることで $\text{Yb}^{2.6+}$ と Yb^{3+} サイトにおいて独立に近藤共鳴状態が形成されることを示した。以上より、本物質中の Yb イオンは局所的には近藤効果が出現するが、価数秩序により三次元的にコヒーレントな状態が成長できないため、コヒーレントな重い電子状態は形成されていないと結論付けた。

最後に、第 6 章において以上の結果を総括し、今後の展望と課題について述べた。

目次

第1章	序論	1
1.1	d 電子, f 電子の波動関数	2
1.2	近藤効果	2
1.2.1	アンダーソン模型	4
1.2.2	高温領域 ($T \geq T_K$) におけるアンダーソン模型	5
1.2.3	低温領域 ($T \ll T_K$) におけるアンダーソン模型	7
1.2.4	単原子近藤効果における近藤共鳴状態の観測	9
1.2.5	ファノモデルを用いた近藤共鳴状態の解析	11
1.3	重い電子状態	13
1.3.1	周期アンダーソンモデル	14
1.3.2	混成バンドと重い電子形成	15
1.3.3	近藤格子系におけるトンネル分光スペクトル	18
1.3.4	実験的研究による混成ギャップの直接観測	20
1.3.5	点接合分光実験を用いた重い電子系の測定例	21
1.4	本研究の目的と構成	22
第2章	実験方法および実験装置	24
2.1	点接合分光法	24
2.1.1	ballistic 伝導	24
2.1.2	thermal 伝導	25
2.1.3	コンタクト部での発熱による影響	26
2.1.4	コンタクト界面での 2 準位形成による電気伝導特性への影響	27
2.2	本研究におけるコンタクトサイズの制御方法	31
2.2.1	attocube 社製位置制御装置	31
2.2.2	積層型ピエゾ素子	33
2.2.3	フィードバック回路を用いたコンタクトサイズの制御	33
2.3	実験試料のセッティング	34
2.4	微分伝導度の測定方法	34
2.5	極低温装置	36
第3章	EuNi ₂ P ₂ の点接合分光実験	39
3.1	研究背景	39
3.1.1	Eu 化合物の物性	39

3.1.2	これまでに明らかになっている EuNi_2P_2 の物性	40
3.1.3	研究目的	43
3.2	EuNi_2P_2 試料	43
3.3	点接合分光実験結果	44
3.3.1	探針依存性	44
3.3.2	測定による発熱効果	45
3.3.3	コンタクトサイズ依存性	46
3.3.4	温度依存性 I ($T < 60 \text{ K}$)	47
3.3.5	微分伝導度の温度依存性 II ($T > 60 \text{ K}$)	52
3.4	まとめ	54
第4章	YbInCu_4 の点接合分光実験	55
4.1	研究背景	55
4.1.1	Yb 化合物の物性	55
4.1.2	これまでに明らかになっている YbInCu_4 の物性	56
4.1.3	研究目的	58
4.2	YbInCu_4 試料	58
4.3	点接合分光実験結果	59
4.3.1	微分伝導度 dI/dV 信号	59
4.3.2	測定による発熱効果	60
4.3.3	コンタクトサイズ依存性	61
4.3.4	温度依存性	62
4.4	まとめ	63
第5章	YbPd の点接合分光実験	65
5.1	研究背景	65
5.1.1	これまでに明らかになっている YbPd の物性	65
5.1.2	研究目的	67
5.2	YbPd 試料	67
5.3	点接合分光実験結果	68
5.3.1	探針依存性	68
5.3.2	測定による発熱効果	69
5.3.3	コンタクトサイズ依存性	69
5.3.4	ファノモデルによる実験結果の解析	71
5.3.5	温度依存性	75

5.3.6	価数秩序と dI/dV 信号	81
5.4	まとめ	82
第6章	総括	84
6.1	結果	84
6.1.1	EuNi ₂ P ₂	84
6.1.2	YbInCu ₄	84
6.1.3	YbPd	85
6.2	今後の展望	86
6.2.1	EuNi ₂ P ₂	86
6.2.2	YbInCu ₄	86
6.1.3	YbPd	86
	参考文献	87
	在学中に発表した論文	90

第1章 序論

d, f 軌道の波動関数は s, p 軌道波動関数に比べて内殻に局在している。この局在のため d 電子や f 電子を持つ化合物の物性は、 d, f 電子間のクーロン相互作用による電子相関が重要な役割を担うことになる。

例えば、代表的強磁性金属である Fe や Co では $3d$ 軌道の不対電子のスピンの磁気モーメントの起源となり磁化を生じさせる。この d 電子軌道は空間的な広がりが比較的大きいことから、隣接原子の $3d$ 電子と波動関数が重なるため直接的な交換相互作用が可能になる。これにより、フェルミ面上に大きな電子状態密度を持つ電子状態が形成され強磁性出現の起源になる。

f 電子軌道に不対電子を持つ希土類やアクチナイド化合物の磁性は、十分高温では d 電子同様に独立な局在磁気モーメントとして取り扱うことができる。一方、低温になるとその自由度を消失して行くことになるが、 f 電子は d 電子に比べて局在性が強いため、 f 電子間の直接的な相互作用は非常に小さい。したがって f 電子と伝導電子間の混成が重要になる。このとき f 電子イオンは結晶格子上に配置されているため、 f 電子局在磁気モーメントが周期的に配置されたモデルとして取り扱うことができる。この状態の分散関係に注目すると、局在したフラットなバンド分散をもつ f 電子バンドは、幅の広いバンドをもつ伝導電子バンドと混成することで、新たな混成バンドを形成することになる。この混成により f 電子と伝導電子が近藤一重項を形成すると、伝導電子の有効質量が 100 倍から 1000 倍に増加する重い電子状態が出現する。また希土類イオンの f 電子の価数が整数値から非整数値に変化する価数揺動状態が出現する場合もある。さらには強い磁気揺らぎの影響を受け異方的超伝導状態が出現することもある。

1.1 d 電子, f 電子の波動関数

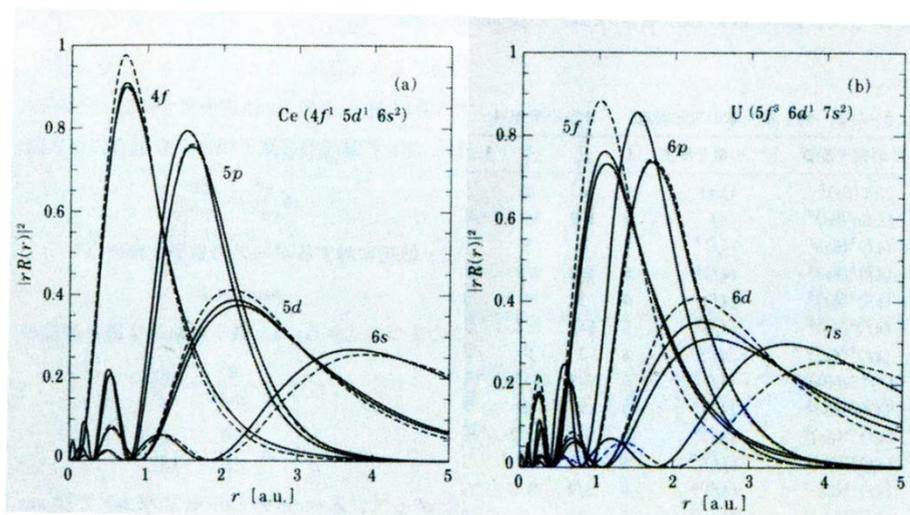


図 1.1 (a)Ce と (b)U 原子の動径方向の波動関数への相対論効果[1]。点線は非相対論、実線は相対論の効果。

この節では、 f 電子の波動関数とその特徴について述べる。図 1.1 に Ce, U 原子の動径方向の波動関数の分布を示す[1]。 f 電子は、大きな軌道角運動量 l をもつ。その為、 f 電子の感じる遠心力ポテンシャルは大きくなる。この大きな遠心力ポテンシャルによって、波動関数内殻に局在する。また、原子番号の大きな原子の近傍のポテンシャルは非常に深いため、電子は原子近傍で大きな運動エネルギーを持ち、その速度は光速に近づく。従って、内殻に局在する電子に対する相対論の効果は無視できなくなる (図 1.1)。 f 電子は高温では局在した磁気モーメントとして振る舞い、低温では、伝導電子(s, p 電子)との混成により f 電子は遍歴的な振る舞いをするようになる。

一方、図 1.1 から分かるように、 d 電子の波動関数は s 電子に比べて局在しているものの、 f 軌道に比べて広がり大きい。これは、隣接原子の d 電子と波動関数が重なる事を示しており、 d 電子間での直接的な交換相互作用が可能になる事を示している。

1.2 近藤効果

この節では、 f 電子のように局在した電子の持つ局在モーメントと伝導電子の間での相互作用によって発現する量子現象である近藤効果について述べる。近藤効果は貴金属

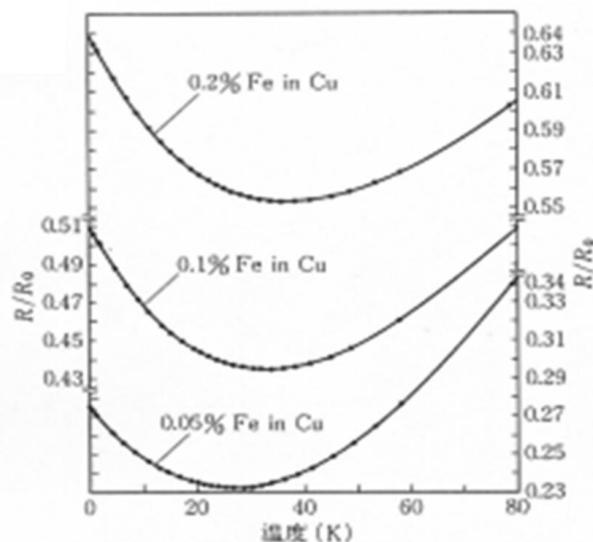


図 1.2 希薄磁性合金 Cu-Fe の電気抵抗測定結果[2]。低温における電気抵抗の発散が観測されている。

に微量の磁性不純物が混入した金属の電気抵抗率が、温度低下とともに極小値を示した後に上昇する現象であり、Kondo が理論的に説明したことから、このような名前と呼ばれるようになった。さらに、その後 Yosida によって、この系の基底状態が不純物局在モーメントと伝導電子スピンから形成された一重項状態であることが示された。現在では単に抵抗の極小現象ではなく、不純物モーメントと伝導電子による一重項形成過程を近藤効果と総称している。

近藤効果は歴史的には、Cu-Fe など常磁性金属内に微量の希薄不純物系で電気抵抗が極小値を取る現象として研究されてきた[2] (図 1.2)。しかし、近年では量子ドット系や分子デバイスなど不純物磁性体以外の系でも観測されており[3]、伝導電子の海に 1 つの局在スピンの不純物として含まれた系で起こる現象として捉えられるようになってきている。近藤効果の発現する特性温度を T_K とすると、 $T \geq T_K$ では伝導電子と局在電子の間に反強磁性的な相互作用が生じている。この相互作用に起因して、伝導電子と局在スピンの間でスピン散乱が起これ、電気抵抗率は温度の減少に伴い対数的に増加する。さらに、 $T < T_K$ では局在スピンの伝導電子によって遮蔽され、低温ではフェルミ液体的な挙動を示し、電気抵抗値は一定値になる。近藤効果は、局在スピンと多数の伝導電子との間で起こる多体効果であり、実験・理論ともに様々なアプローチを用いて研究されてきた。この後では、近藤効果に対する理論的なアプローチを紹介し、その基底状態について説明する。

1.2.1 アンダーソン模型

ここでは、近藤効果に対する理論的なアプローチとしてアンダーソン模型[4]について述べ、局在モーメントの発生について説明する。

まず、アンダーソンハミルトニアンを以下のように定義する。

$$H = \sum_k \sum_{\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E_f f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_k \sum_{\sigma} (V_{fk} f_{\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + V_{kf} c_{k\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}) \quad (1-1)$$

ここで k は伝導電子の波数、 σ はスピンの向き、 ε_k は伝導電子のエネルギー、 E_f は f 電子のエネルギー、 $c_{k\sigma}^{\dagger}$ ($c_{k\sigma}$) は伝導電子の生成 (消滅) 演算子、 $f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}$ は f 電子の生成 (消滅) 演算子、 U は f 電子間のクーロンエネルギー、 $n_{f\uparrow}$ は f 電子の個数演算子、 V_{kf} は f 軌道と伝導電子バンド間の遷移行列要素、 N_0 は伝導電子数である。第一項は伝導電子のエネルギー、第二項は f 電子のエネルギー、第三項は f 電子間のクーロン相互作用、第四項は f 軌道と伝導電子バンドの混成を表す。

このアンダーソンハミルトニアンでは簡単のため、1 個の f 軌道のみを考えている。しかしながら、 f 軌道は多数の伝導電子と結合しているので複雑な多体問題である。その為、以下のような平均場近似を用いる。

$$E_{f\sigma} = E_f + U \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle \quad (1-2)$$

$\bar{\sigma}$ と σ は逆向きスピンを表す。式 (1-2) は f 電子準位に二つ目の電子を入れる際にはクーロン相互作用 U の増加分だけ余分にエネルギーが必要であることを示す。式 (1-1) は以下のように書き換えることができる。

$$H_{MF} = \sum_k \sum_{\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E_{f\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_k \sum_{\sigma} (V_{fk} f_{\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + V_{kf} c_{k\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}) \quad (1-3)$$

グリーン関数を用いることでこのハミルトニアンを解くことができ、その結果 f 電子の状態密度は以下のように与えられる。

$$D_{f\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - E_{f\sigma})^2 + \Gamma^2} \quad (1-4)$$

$$\Gamma = \pi D_c(\varepsilon_F) \langle |V_{fk}|^2 \rangle \quad (1-5)$$

式 (1-4) は局在した f 軌道が伝導電子バンドと混成することで共鳴状態が形成されることを示しており、その幅は 2Γ である。ここで f 電子が磁性を持つ条件を考える。

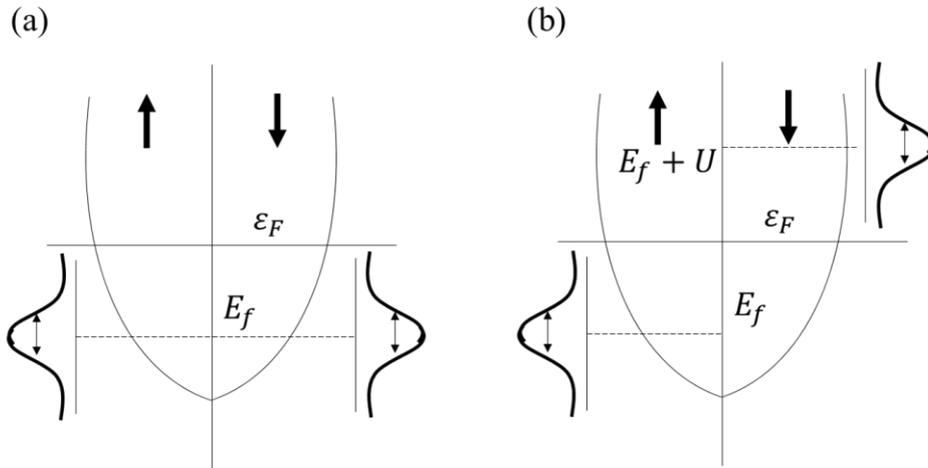


図 1.3(a)非磁性状態の束縛状態の状態密度。(b)磁性状態

$$\langle n_{f\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D_{f\sigma}(\epsilon) d\epsilon \quad (1-6)$$

f 電子数の平均値は式(1-6)に式(1-4)を代入することで、

$$\cot\pi \langle n_{f\sigma} \rangle = \frac{1}{\Gamma} (E_f - \epsilon_F + U \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle) \quad (1-7)$$

として与えられる。これは、 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ の2成分の連立方程式であり、常に $\langle n_{f\sigma} \rangle = \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$ の解を持つ。この束縛状態の状態密度は図 1.3(a)のようになる。この常磁性解は、クーロン相互作用 U が臨界値 U_c より小さいときの解であり、臨界値は以下のようになる。

$$U_c D_f(\epsilon_F) = 1 \quad (1-8)$$

また、 $U > U_c$ の時、エネルギー的に安定な解は $\langle n_{f\sigma} \rangle \neq \langle n_{f\bar{\sigma}} \rangle$ となり f 軌道に磁気モーメントが発生する (図 1.3(b))。このことから、 f 電子が磁気モーメントを持つためには f 電子間のクーロン相互作用が大きいことが必要であることがわかる。

1.2.2 高温領域 ($T \geq T_K$) におけるアンダーソン模型

前節では f 電子と伝導電子の混成を考慮して、 $U > U_c$ の場合、 f 電子が磁気モーメントを持つことを示した。この節では、 f 電子が磁気モーメントを持つ場合のハミルトニアンをもとに、近藤効果による電気抵抗の対数的な増加について議論する。

U が非常に大きい場合は2個目の電子を同じ f 電子軌道に入れるのに必要なエネルギー

第1章 序論

一は非常に大きく、同じ f 軌道に入る電子はほとんど常に一個に限られる。 f 電子はよく局在している為、 c - f 混成項を摂動として取り扱うことができる。この混成項に対する摂動計算を行い整理し、有効ハミルトニアンを求めると

$$H_{eff} = H_c + H_{imp} + H_{cf} \quad (1-9)$$

となる。第一項は伝導電子に対するハミルトニアンで、第二項の H_{imp} はスピンの向きを変えない不純物散乱を記述する。これに対して、第三項の H_{cf} はスピンの自由度に関連し、 f 電子と伝導電子の間の反強磁性的交換相互作用を表す。

$$H_{imp} = -\langle |V|^2 \rangle \left[\frac{1}{E_f + U - \varepsilon_F} - \frac{1}{2} n_f \left(\frac{1}{E_f + U - \varepsilon_F} + \frac{1}{\varepsilon_F - E_f} \right) \right] \frac{1}{N_0} \sum_{kk'} c_{k'\sigma}^+ c_{k\sigma} \quad (1-10)$$

$$H_{cf} = J_{cf} \frac{1}{2N_0} \sum_{kk'} [(c_{k'\uparrow}^+ c_{k\uparrow} - c_{k'\downarrow}^+ c_{k\downarrow}) S_z + c_{k'\downarrow}^+ c_{k\uparrow} S_+ + c_{k'\uparrow}^+ c_{k\downarrow} S_-] \quad (1-11)$$

ここで S はスピン演算子で

$$S_z = \frac{1}{2} (f_{\uparrow}^+ f_{\uparrow} - f_{\downarrow}^+ f_{\downarrow}) \quad (1-12)$$

$$S_+ = S_x + iS_y = f_{\uparrow}^+ f_{\downarrow} \quad (1-13)$$

$$S_- = S_x - iS_y = f_{\downarrow}^+ f_{\uparrow} \quad (1-14)$$

である。また、 $\langle |V|^2 \rangle$ は混成行列要素の平均値である。混成相互作用 J_{cf} は

$$J_{cf} = 2 \langle |V|^2 \rangle \left(\frac{1}{E_f + U - \varepsilon_F} + \frac{1}{\varepsilon_F - E_f} \right) \quad (1-15)$$

と表される。

Kondo は、このハミルトニアンにおいて、 c - f 相互作用を摂動として2次のボルン近似を用いると、電気抵抗は以下のようなことを示した[5]。

$$\rho(T) = \rho_B \left(1 + 2J_{cf} D_c(\varepsilon_F) \log \frac{W}{k_B T} \right) \quad (1-16)$$

ρ_B は第1ボルン近似によって得られた温度に依存しない抵抗値である。第二項は第2ボルン近似によって得られた温度依存性を示す項であり、図1.2の低温側の電気抵抗の対数的増加を説明する。ここで W は伝導電子バンドの幅をあらわす。また、第二項が大きく寄与し始める温度は、

$$k_B T_K = W \exp\left(-\frac{1}{J_{cf} D_c(\epsilon_F)}\right) \quad (1-17)$$

と表され、近藤温度と呼ばれる。

しかしながら式(1-16)は、 $T \rightarrow 0$ の極限を考えると電気抵抗が発散するという物理的に非現実的な解を与える[6, 7]。

1.2.3 低温領域 ($T \ll T_K$) におけるアンダーソン模型

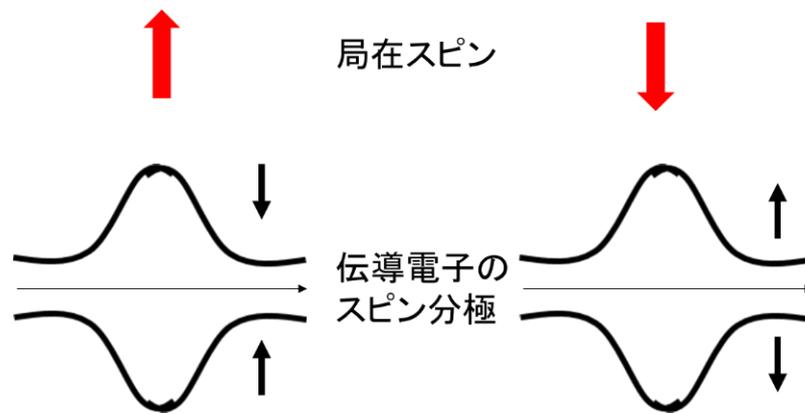


図 1.4 一重項の束縛状態の模式図。左図のように局在モーメントがアップスピンの時、伝導電子は下向きに分極する。ただし、電気的中性は保たれる。

前節では $T \geq T_K$ における電気抵抗の対数的な振る舞いの起源について示した。この節では、 $T \ll T_K$ における基底状態について述べる。Yosida は磁化率が T_K 以下でキュリー則からずれて小さくなることから、絶対零度で非磁性の一重項が形成されていると仮定して、その波動関数について考察した[8]。

基底状態では、局在磁気モーメントのスピンの向きが上向きである時は伝導電子全体が下向きにスピン偏極し、局在スピンの向きが下向きの際には伝導電子が上向きに偏極し一重項が形成される。つまり、局在スピンを伝導電子で遮蔽すると考えれば良い。このスピン偏極をフェルミ面に付け加えた余分な電子一個に担わせればよいので、波動関数は以下のように書くことができる。

$$\psi = f_{\uparrow}^+ \left(\sum_k \Gamma_{k\downarrow} c_{k\downarrow}^+ \right) \psi_F + f_{\downarrow}^+ \left(\sum_k \Gamma_{k\uparrow} c_{k\uparrow}^+ \right) \psi_F \quad (1-18)$$

ψ_F は伝導電子がフェルミ面まで詰まったフェルミ球の状態を表す。よって、スピンゼロの一重項を形成する場合は、

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(f_{\uparrow}^+ \sum_k \Gamma_k c_{k\downarrow}^+ - f_{\downarrow}^+ \sum_k \Gamma_k c_{k\uparrow}^+ \right) \psi_F, \quad \sum_k \Gamma_k = 1 \quad (1-19)$$

この波動関数にハミルトニアンを作用させてシュレディンガー方程式を解く。Yosidaは一重項を仮定して式(1-19)を出発点にした場合の方が、2重項を出発点にとったもの比べてエネルギーが低くなることを示した。この一重項状態を模式図で書いたのが図1.4になる。

以上より、フェルミ球上の多くの電子-正孔が多体的に1/2個の寄与をすることで一重項を形成するという結果が得られる。つまり、アップスピンを持つ局在モーメントの遮蔽は、1/2個のダウンスピンを持つ電子と1/2個のアップスピンを持つ正孔によって行われ、電気的な中性は保たれる。この多体的な相互作用が生じている状態はフェルミ液体として記述される。

ここで、フェルミ面上での電子状態について議論する。基底状態ではフェルミ面上の1/2個の電子が局在スピンの周りに局在していることを述べた。この時、式(1-4)のようなローレンツ関数型の束縛状態がフェルミ面上に形成される。この電子状態は以下のように表される。

$$D_{KR}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - E_f)^2 + \Gamma^2} \quad (1-20)$$

$$\Gamma = k_B T_K \quad (1-21)$$

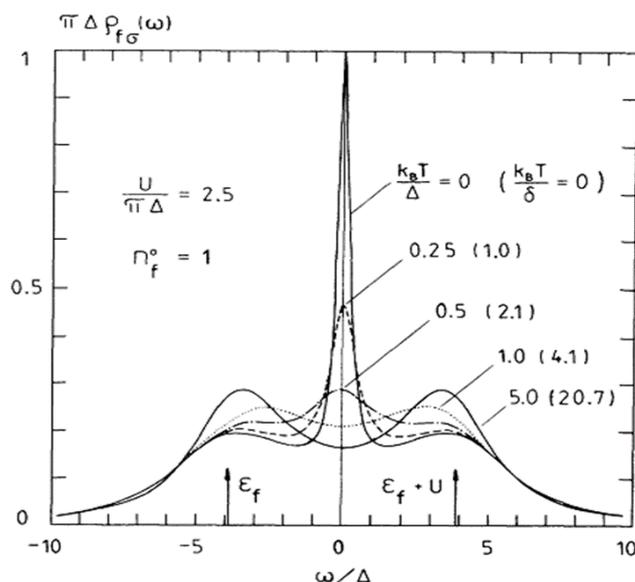


図 1.5 アンダーソンモデルにおいて U を摂動として計算した $T \ll T_K$ における電子状態。フェルミ面上に近藤共鳴準位が形成される[11]

これは、フェルミ面上の磁氣的散乱効果に起因して多体的な共鳴状態の形成を意味している。この共鳴状態の存在は、アンダーソンモデルの U を摂動とした計算や、数値繰り込み群を用いた計算でも再現されており、近藤共鳴状態と呼ばれている(図 1.5)[9-12]。

1.2.4 単原子近藤効果における近藤共鳴状態の観測

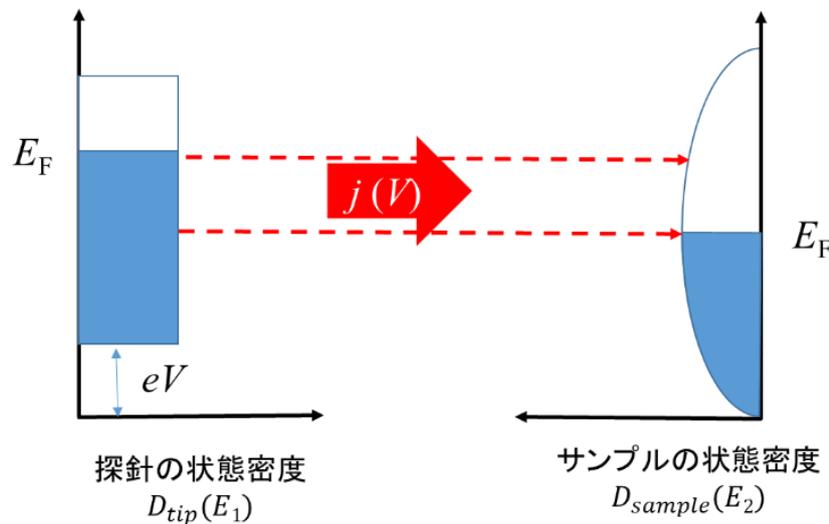


図 1.6 STM 探針と試料間でのトンネル伝導の模式図。

前節で記したように磁性不純物を含んだ貴金属では、電気抵抗などのバルク物性に近藤効果に起因する異常が現れること、十分に低温ではフェルミ面に近藤共鳴状態が形成されることを示した。この異常は貴金属中に磁気不純物が 1 つだけ含まれている場合においても起こるはずであるが、バルク測定では 1 つの磁気不純物の状態を観測することは不可能である。そこで注目された実験方法が、走査トンネル顕微鏡 (STM) である。STM の利点としては、空間分解能が高く不純物 1 個の状態を調べられること、フェルミ面付近の状態密度を直接取得可能であることが挙げられる。

図 1.6 を用いて STM による電子状態密度の測定原理を説明する[13]。STM 探針と測定試料の間は真空状態であるので、電子は真空中をトンネル過程により通過する。この過程では電子のエネルギーの散逸は起きない為、印加電圧を V とすれば電子はエネルギー eV を保ったまま真空中を通過することになる。このとき試料側のエネルギー準位に空き状態があれば電子はトンネル可能であり、その遷移過程は、遷移確率演算子 T 、フェルミ分布関数 $f(E)$ とすると、フェルミの黄金律より、

$$w(1 \rightarrow 2) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k_1 | T | k_2 \rangle|^2 f(E_1) \{1 - f(E_2)\} \quad (1-22)$$

$$w(2 \rightarrow 1) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k_2 | T | k_1 \rangle|^2 f(E_2) \{1 - f(E_1)\} \quad (1-23)$$

と書くことができる。したがって探針側を1、試料側を2とすると、探針と試料間を流れる電流密度 $j(V)$ は

$$\begin{aligned} j(V) &= e \int_{-\infty}^{\infty} dE_1 \int_{-\infty}^{\infty} dE_2 D_{tip}(E_1) D_{sample}(E_2) \delta(E_1 + eV - E_2) \{w(1 \rightarrow 2) - w(2 \rightarrow 1)\} \\ &= \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE_1 D_{tip}(E_1) D_{sample}(E_1 + eV) |\langle k_1 | T | k_2 \rangle|^2 \{f(E_1) - f(E_1 + eV)\} \\ &\sim \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F - eV}^{E_F} dE_1 D_{tip}(E_1) D_{sample}(E_1 + eV) |\langle k_1 | T | k_2 \rangle|^2 \end{aligned} \quad (1-24)$$

で与えられる。ここで $D(E)$ は電子状態密度である。探針の状態密度 $D_{tip}(E_1)$ 、遷移演算子の行列要素の2乗 $|\langle k_1 | T | k_2 \rangle|^2 = \tau$ がフェルミ面近傍でエネルギー E に依存せず一定であるとする、式(1-24)は

$$j(V) \sim \frac{2\pi e}{\hbar} \tau D_{tip}(E_F) \int_{E_F - eV}^{E_F} dE D_{sample}(E + eV) \quad (1-25)$$

となる。これを微分すると

$$\frac{dj}{dV}(V) \sim \frac{2\pi e}{\hbar} \tau D_{tip}(E_F) D_{sample}(E_F + eV) \quad (1-26)$$

が得られる。式(1-26)から微分伝導度 $\frac{dj}{dV}(V)$ は試料と探針の状態密度の積で与えられることが分かる。つまり、状態密度がフェルミ面付近でエネルギー依存性が小さいタングステンや金などを探針に使い STM 実験を行う事で、試料の状態密度を直接的に取得可能であることが分かる。また、実際の測定では電流密度ではなく、微分伝導度として dI/dV を測定する。

次に、貴金属基板上に磁性不純物を吸着させた試料における STM の測定例を示す。図 1.7 に Au(111) 基板上に Co 原子を吸着させた系での STM を用いた微分伝導度測定結果を示す[14]。Co 原子が吸着している直上ではゼロバイアス付近に非対称なディップ構造が現れるが、これは次節で説明するようにファノ共鳴と呼ばれ、近藤共鳴の出現に起因して現れた構造である。一方、Co 原子が吸着していない領域ではフラットな信号である。図 1.7 の点線は実験結果を、ファノモデルを用いて再現した際の計算結果である

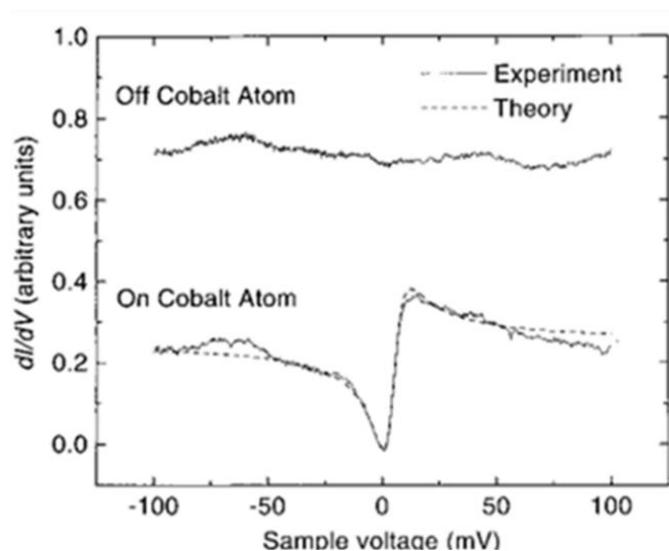


図 1.7 STM を用いた Au(111)面上に吸着させた Co 原子の微分伝導度測定結果 ($T \sim 5$ K)[14]。Co 原子が無いところではフラットな信号である (上)。Co 原子の直上ではゼロバイアス付近に非対称な構造を持つ信号が出現する (下)。

が、実験結果をよく再現出来ていることが分かる。

1.2.5 ファノモデルを用いた近藤共鳴状態の解析

図 1.8(a)に探針と磁性原子を吸着させた試料のフェルミ面近傍のエネルギーにおける状態密度を示す。近藤共鳴の出現による離散的エネルギー準位が、伝導電子による連続的エネルギー準位に重なった形になる。したがって探針から発射された電子は、この試料の離散準位へ入射するトンネル電子と連続状態へ入射するトンネル電子の重ね合わせになる。ファノ共鳴とは、この2つのトンネル過程の干渉現象のことを言う[15]。このファノ共鳴が起きた場合、微分伝導度は

$$\frac{dI}{dV} \propto \frac{1}{1+q^2} \frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} \quad (1-27)$$

$$\varepsilon = \frac{eV - E_0}{\Gamma} \quad (1-28)$$

$$q \propto \frac{t_1}{t_2} \quad (1-29)$$

と表される。 q はファノ因子、 E_0 は離散準位のエネルギー、 2Γ は離散準位つまり近藤共鳴状態の半値幅である。ここでファノ因子 q は、式(1-29)のように離散準位と連続準位

それぞれへの透過行列要素 t_1, t_2 の比によって決まる。図 1.8(b)にファノ因子を変化させた場合の微分伝導度を示すが、両準位へのトンネル確率の比によって信号形状は大きく変化する。

図 1.7 の結果がファノモデルで再現できることは、フェルミ面付近に状態密度が非常に大きい離散準位が形成されている事を示唆している。この離散準位は、近藤一重項形成に起因する近藤共鳴状態（図 1.5）であると考えられるが、この結果だけでは近藤共鳴状態が存在することの検証にはならない。近藤共鳴状態の存在を検証するためには、ゼロバイアスの微分伝導度($dI/dV(0)$)、微分伝導度に現れる非対称な構造の半値幅 Γ の温度依存性を測定する必要がある。近藤共鳴状態の状態密度や半値幅の温度依存性は、

$$D_{KR}(E_F) = \begin{cases} 1 - c \left(\frac{T}{T_K} \right)^2, & T \ll T_K \\ -\ln T, & T \geq T_K \end{cases} \quad (1-30)$$

$$2\Gamma = \sqrt{(ak_B T)^2 + (2k_B T_K)^2} \quad (1-31)$$

と表されることが知られている[16]。つまり、ゼロバイアスの微分伝導度や半値幅が式(1-30), (1-31)と同じ振る舞いをする事を観測できた場合、近藤共鳴状態が存在することを確認できる。

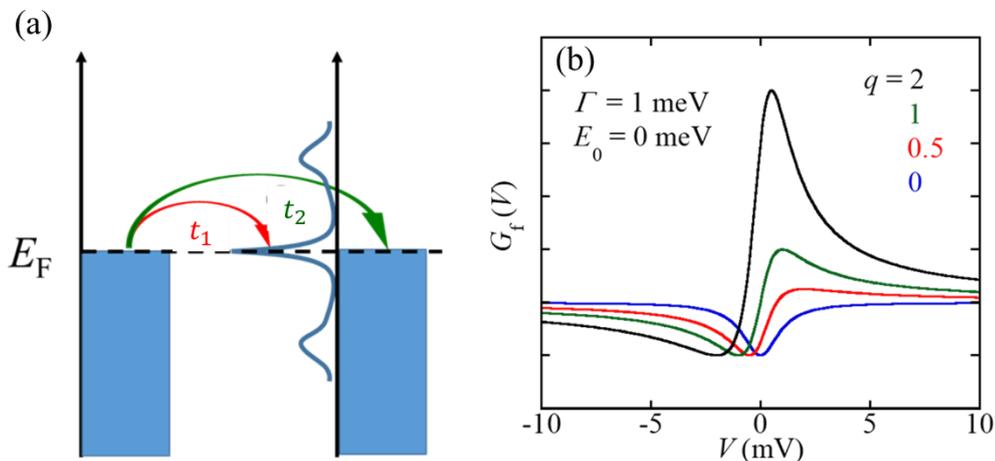


図 1.8 (a)STM 探針から磁性原子を吸着させた試料への電子トンネル過程の模式図。磁性原子を吸着させた試料のフェルミ面近傍の状態密度は近藤共鳴による離散的エネルギー準位が伝導電子による連続的準位が重なった形になっている。(b)ファノモデルを用いた微分伝導度の理論計算。ファノ因子 q の増加に伴い信号が大きく変化していることが分かる。

1.3 重い電子状態

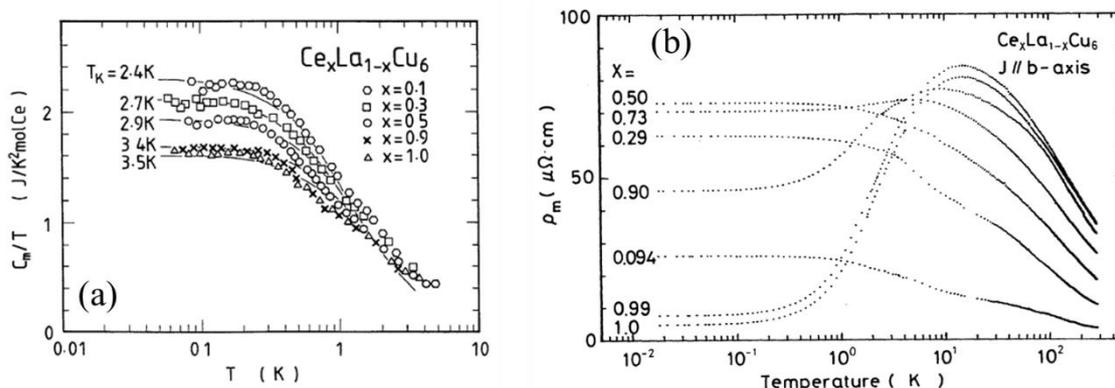


図 1.9 (a) $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の比熱 [17] と (b) 電気抵抗の温度依存性 [18]。

1.2 章では、伝導電子の海に 1 個の局在スピンの存在しているという仮定の下にハミルトニアンを定義し、近藤効果の起源をアンダーソンモデルに基づいて議論した。 $T \geq T_K$ では局在スピンと伝導電子の反強磁性相互作用によってスピン反転散乱が起き、近藤効果により電気抵抗が対数的に増加する。一方、 $T \ll T_K$ ではフェルミ液体として振る舞う非磁性一重項が形成することが示された。この節では、希土類化合物のように局在スピン (f 電子) が周期的に配置された場合を考える。

図 1.9(a) に $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の比熱測定の結果を示す [17]。これから分かるように、極低温域で比熱 C は

$$C = \gamma T \quad (1-32)$$

に従うことが分かる。 γ は電子比熱係数である。この振る舞いは相互作用がなくフェルミ縮退している電子系の基本的な振る舞いと同じである。また、 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の電気抵抗を図 1.9(b) に示す [18]。 $x \leq 0.5$ の濃度において、電気抵抗は温度の減少に伴い、対数的に増加し、より低温では一定値をとるようになる。これはまさに、1.2 節で述べた不純物系の近藤効果と同じ振る舞いである。一方、 $x > 0.5$ の領域において、電気抵抗は温度の減少に伴い対数的に増加し、極大値を取った後、減少する。また極低温域で、電気抵抗は

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (1-33)$$

に従う。ここで ρ_0 は残留抵抗率である。つまり電気抵抗も、比熱と同様にフェルミ液体的な AT^2 という振る舞いを示すことが分かる。

次に、電子比熱係数 γ の値に注目する。相互作用のない電子系では電子の有効質量は電子比熱係数に比例することが知られている。図 1.9(a) に示すように、 $CeCu_6$ では γ の値

は1000 mJ/K²molより大きい。一般的な物質では、 γ の値は1 mJ/K²molであることを考えると、CeCu₆における伝導電子の有効質量は、自由電子に比べて1000倍以上大きいことが分かる。このような低温で γ の値が100倍から1000倍以上に大きくなることは、低温領域で有効質量の大きな準粒子が生成されていることを意味する。この状態を重い電子と呼ぶ。

1.3.1 周期アンダーソンモデル

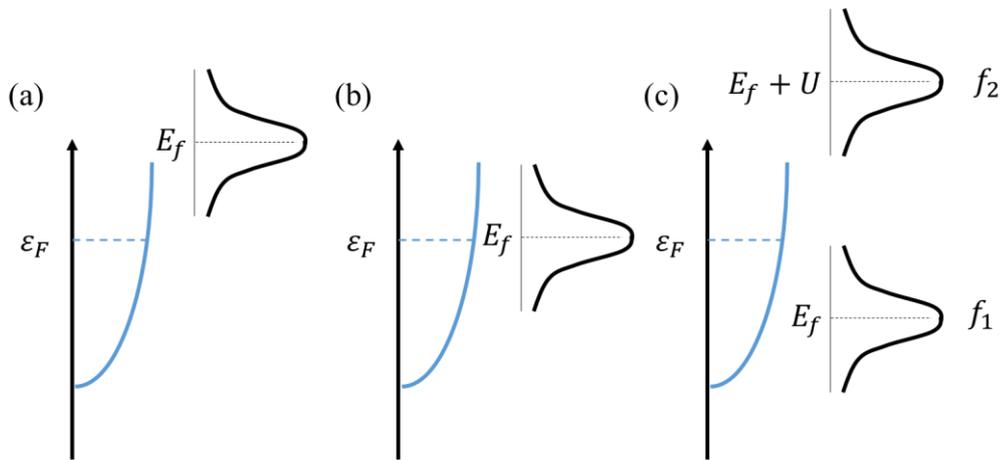


図 1.10 周期アンダーソン模型における f 軌道電子数に対する電子状態密度の変化。(a)空の f 殻 (b) f^0 と f^1 配置の共存 (c)ほとんどが f^1 の状態

この節では、低温領域での重い電子バンド形成について、周期アンダーソンモデルを用いて説明する。周期アンダーソンモデルは、 f 電子を各サイトに並べて伝導電子との混成について考えるモデルである。軌道縮退を無視した周期アンダーソンモデルは次のように書くことができる。

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_k \sum_{\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{i\sigma} E_f f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + U \sum_i f_{i\uparrow}^{\dagger} f_{i\downarrow}^{\dagger} f_{i\downarrow} f_{i\uparrow} + V \sum_{i\sigma} (f_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma}) \\
 &= \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} E_f f_{k\sigma}^{\dagger} f_{k\sigma} + \frac{U}{N_0} \sum_{kk'\sigma} f_{k+q\uparrow}^{\dagger} f_{k'-q\downarrow}^{\dagger} f_{k'\downarrow} f_{k\uparrow} \\
 &\quad + V \sum_{k\sigma} (f_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^{\dagger} f_{k\sigma}) \quad (1-34)
 \end{aligned}$$

E_f は f 準位のエネルギー、 U は同一サイトの f 軌道に2個の電子が入った時のクーロンエネルギー、 V は伝導電子との混成の行列要素である。ここで f 軌道がただ1つのサイ

トで存在するとすれば、この周期アンダーソンモデルは1.2節で述べた不純物アンダーソンモデルに他ならない。この時、式(1-4)で表される共鳴状態が形成され、その共鳴状態の半値幅は $\Gamma = \pi D_c(\epsilon_F) < |V|^2 >$ で与えられる。

図1.10(a)のように f 準位のエネルギーがフェルミエネルギーよりもはるかに高いエネルギーを持っている場合、各 f 軌道に入っている電子数は、平均して1よりもはるかに小さい。(b)のように f 準位のエネルギーとフェルミエネルギーの差が半値幅程度($E_f - \epsilon_F \sim \Gamma$)になると、各 f 軌道に入っている電子数は、1よりも小さいものの1程度の値になる。これは、 f^0 と f^1 の電子配置が混ざっている事を意味する。このような状況は価数揺動状態と呼ばれ、空間・時間的に f 電子数(希土類イオンの価数)が揺らぐことを意味する。この価数揺動状態では、 f 電子は混成によって伝導電子に姿を変え結晶中を動き、再び別の f 軌道に入ることになる。つまり、価数揺動状態にある f 電子は遍歴電子として考えてよいことを意味している。

一方、図1.10(c)のように f 準位のエネルギーがフェルミエネルギーよりもはるかに低く($\epsilon_F - E_f \gg \Gamma$)、クーロン相互作用も十分に大きい($E_f - \epsilon_F + U \gg \Gamma$)場合、各 f 軌道に入っている電子数はほぼ1に保たれる。理論的にはこの状態において重い電子などの様々な現象が現れる。このように、 f 電子が完全に局在している場合は、伝導電子との混成によってスピン自由度が打ち消される。このモデルは近藤格子模型と呼ばれ、その有効ハミルトニアンは、以下のように表される。

$$H_{KLM} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + J_{cf} \sum_i S_i \cdot s_i \quad (1-35)$$

ここで、 S_i はサイト i における局在した f スピンを表し、 $s_i = (1/2) \sum_{\sigma\sigma'} \tau_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$ は同じサイトにおける伝導電子のスピン密度を示している。 J_{cf} は f 電子と伝導電子の交換相互作用である。

1.3.2 混成バンドと重い電子形成

まず、相互作用のない場合($U=0$)の周期アンダーソンモデルを考える。まず、伝導電子と分散のない f 電子の線形結合

$$\begin{cases} a_{k\sigma+}^+ = u_k c_{k\sigma}^+ + v_k f_{k\sigma}^+ \\ a_{k\sigma-}^+ = -v_k c_{k\sigma}^+ + u_k f_{k\sigma}^+ \end{cases} \quad (1-36)$$

を定義する事で、完全に解くことができ、混成バンドの形成が導かれる。式(1-36)をハミルトニアンに代入して、対角化されるように u_k, v_k を決める。結果として、混成バンドのエネルギーは

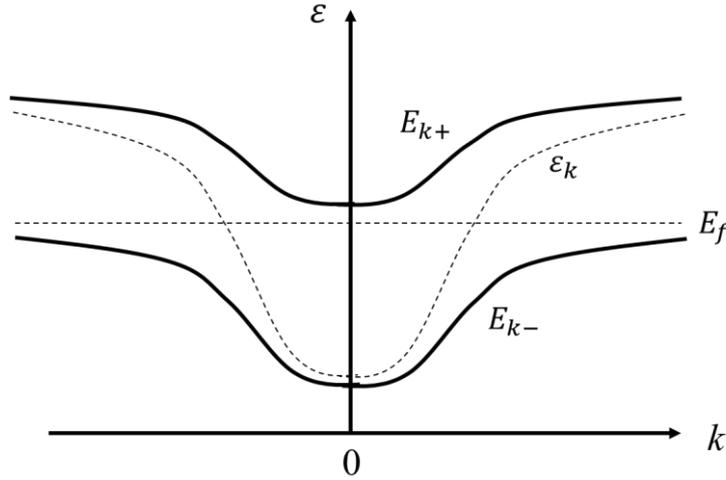


図 1.11 伝導電子と f 電子の混成により形成された混成バンド

$$E_{k\sigma\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_k + E_f \pm \sqrt{(\varepsilon_k - E_f)^2 + 4V^2} \right\} \quad (1-37)$$

で与えられ、図 1.11 のような混成バンド (E_{k+}, E_{k-}) が形成されることがわかる。以上のように、相互作用のない周期アンダーソンモデルを解くことにより、混成バンドの形成を示すことができるが、実際の重い電子系では f 電子間のクーロン相互作用が重要になってくる。相互作用を扱う最も簡単な近似はハートリーフォック近似である。この近似は強い磁気秩序のある場合について良い近似となっている。その為、この近似では常磁性状態が実現せず、準粒子状態の質量が増加することもない。つまり、ハートリーフォック近似では重い電子状態を記述すること事ができない。本論文では、重い電子状態の形成に関して、グッツヴィラー型の波動関数を用いた変分理論[19]を紹介する。

図 1.11 の相互作用のない場合の周期アンダーソンモデルの下側の混成バンドに電子を入れた状態を考える。

$$|\varphi_0\rangle = \prod_{E_{k-} < \varepsilon_F} \prod_{\sigma} a_{k\sigma-}^{\dagger} |vac\rangle \quad (1-38)$$

$a_{k\sigma-}^{\dagger}$ は下側混成バンドに対する生成演算子、 ε_F はフェルミエネルギーである。この波動関数では電子相関の効果が考慮されていない。クーロン相互作用が存在すれば、 f 軌道に電子が 2 個入る確率が抑制される。そこで、2 重占有の確率を減少させるパラメータ g を導入すると、波動関数は

$$|\varphi_g\rangle = P_{n_f} \prod_i [1 - (1 - g)n_{if\uparrow}n_{if\downarrow}] |\varphi_0\rangle \quad (1-39)$$

となる。 P はグッツヴィラー演算子と呼ばれ演算子である。このとき、 n_f と g に関して基底状態のエネルギーは

$$E_g = \frac{\langle \varphi_g | H | \varphi_g \rangle}{\langle \varphi_g | \varphi_g \rangle} \quad (1-40)$$

を最小にするように決定される。これをグッツヴィラー近似を用いて議論する。電子相関を取り入れた状態 $|\varphi_g\rangle$ の行列要素を相関のない状態 $|\varphi_0\rangle$ に繰り込まれたように表現すると

$$E_g = \langle \varphi_0 | H_{eff} | \varphi_0 \rangle + UL_d \quad (1-41)$$

で与えられる。ここで、 L_d は f 軌道が 2 重占有されているサイトの数である。有効ハミルトニアンは

$$H_{eff} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} E_f f_{k\sigma}^+ f_{k\sigma} + V \sum_{k\sigma} q_\sigma[\{n_{f\sigma}\}] (f_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^+ f_{k\sigma}) \quad (1-42)$$

となり、くりこみ因子 $q_\sigma[\{n_{f\sigma}\}] < 1$ がクーロン相互作用によって混成が弱まる効果を表している。 $U \rightarrow \infty$ の極限でのくりこみ因子は、

$$q_\sigma[\{n_{f\sigma}\}] = \frac{1 - n_f}{1 - n_{f\sigma}} \quad (1-43)$$

で与えられる。ここで、式(1-43)の分子は、 f 軌道が空いているとき ($n_f \neq 1$) にのみ伝導電子が f 軌道に入ることができることを示している。

ここで、 f 電子の密度一定という条件を課す場合、 f 電子に対する化学ポテンシャル μ_f を導入すればよい。有効ハミルトニアンは、

$$\tilde{H}_{eff} = H_{eff} - \mu_f \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \quad (1-44)$$

と表すことができる。この式は、 f 電子の密度一定という条件を課す事で、式(1-42)の f 準位のエネルギー E_f が実効的に $E_f - \mu_f$ になることを示している。

ここで、電子相関の効果を再度考える。電子相関によって、式(1-42)の有効ハミルトニアン の c - f 混成を表す第三項は、くりこみ因子 $q_\sigma[\{n_{f\sigma}\}] < 1$ の分だけで減少する。つまり、電子相関を考慮する事によって伝導電子と f 電子の混成が弱くなることを示している。従って、 f 準位の位置を E_f のままにしておくと、混成効果の減少により f 電子数が増加する。 f 電子の密度一定という条件を課す場合、実効的 f 準位 \tilde{E}_f はフェルミエネルギー近傍に押し上げる事で、 f 電子数のバランスを保つことができる。図 1.12(a) は有効混成バンドのバンド分散を示す。この時、フェルミ面近傍の電子状態密度には、 c - f 混成に起因した混成ギャップが開く(図 1.12(b))。

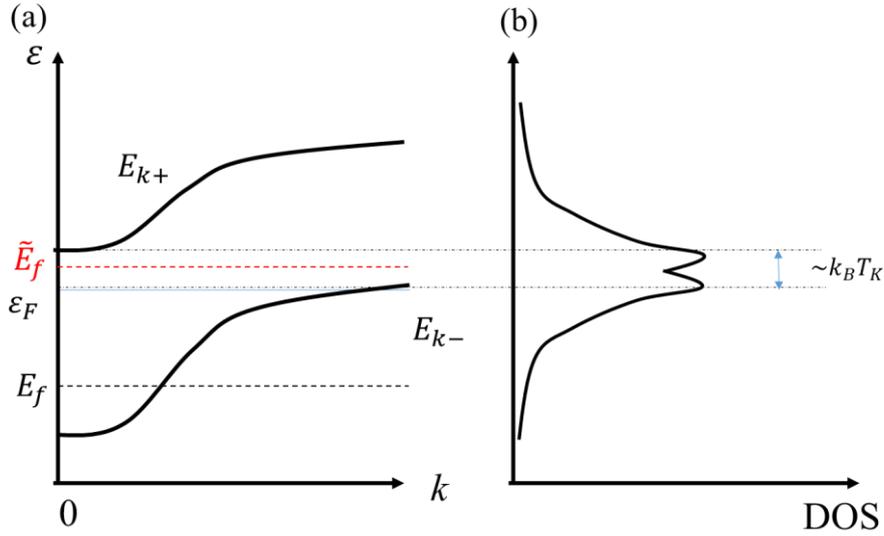


図 1.12 (a)有効混成バンド (b) c - f 混成を考慮した場合の状態密度

電子相関（クーロン相互作用）を考慮した場合、実効的 f 準位はフェルミエネルギー近傍まで押し上げられ、フェルミエネルギー近傍のバンド分散はフラットになる。この結果、フェルミ面近傍の状態密度が増大するため伝導電子の有効質量が増加し、重い電子が形成される。

1.3.3 近藤格子系におけるトンネル分光スペクトル

この節では、図 1.13(a)に示すような近藤格子系への電子のトンネル過程について考える。1.2.5 節で示したように、単原子不純物では 1 つの近藤共鳴状態のみが存在しているため、探針から離散準位と連続準位への電子トンネルについてファノモデルを用いて解析することができた。近藤格子系では多くの近藤共鳴状態が存在していることになるので、複数の離散準位への電子トンネルを取り扱う必要がある。Maltseva らは、平均場近似を用いた計算より近藤格子への電子のトンネルによる微分伝導度が以下のようなことを示した[20]。

$$G(\omega) \propto \frac{1}{\omega - \lambda - i\Gamma} + \left(1 + \frac{q\Delta}{\omega - \lambda - i\Gamma}\right)^2 \times \ln \left[\frac{\omega - i\Gamma - D_1 - \frac{v^2}{\omega - \lambda - i\Gamma}}{\omega - i\Gamma - D_2 - \frac{v^2}{\omega - \lambda - i\Gamma}} \right] \quad (1-45)$$

D_1, D_2 は下部の伝導電子バンド、上部の伝導電子バンドであり、バンド幅 $2D = D_1 + D_2$ である。 λ は再構成した f 準位、 v は混成の行列要素、混成ギャップ $\Delta_{hyb} = 2v/D$ 、それ

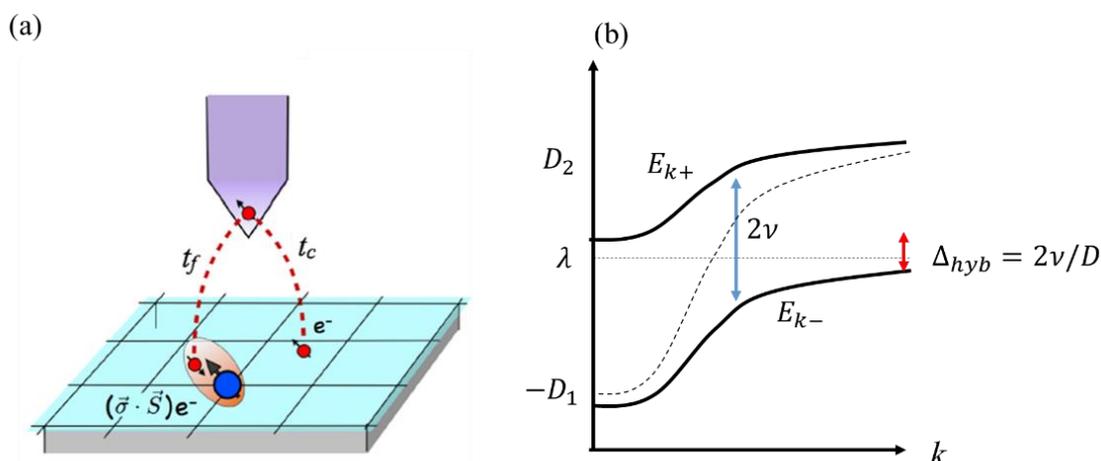


図 1.13(a) 探針から近藤格子への電子のトンネル過程の模式図[20]。 t_f は f 軌道へのトンネル確率、 t_c は伝導電子バンドへのトンネル確率 (b) 伝導電子と f 電子の混成による混成ギャップとそのパラメータ。

それぞれのパラメータの意味は図 1.13(b)に示すとおりである。また単原子系と同じように Δ は近藤共鳴状態の半値幅、 q はファノ因子、 Γ は弾性散乱によるエネルギーの散逸を示す。式(1-45)を用いることで、図 1.14 のような結果を得ることができる。微分伝導度には、ゼロバイアス付近に非対称なダブルピーク構造が現れる。この起源は、図 1.12 で示した伝導電子と f 電子の混成 (c - f 混成) によって出現したダブルピークを反映するものである。また、ピークの強度が非対称であるのは、信号が干渉効果 (ファノ効果) で現れているためである。本論文では、この近藤格子系におけるファノモデルをこれ以後は、

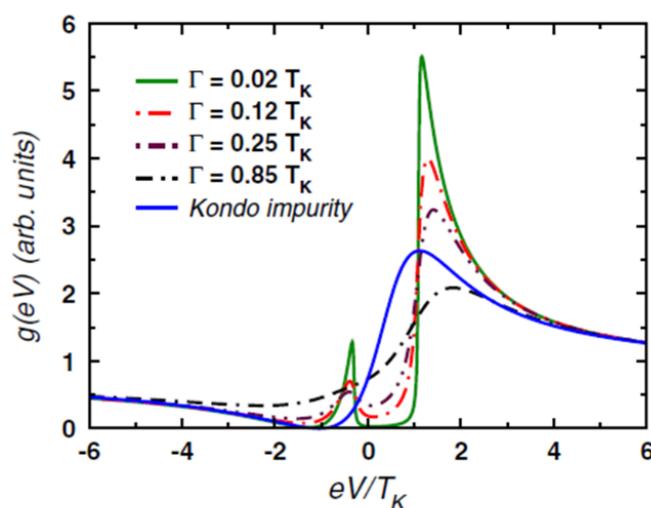


図 1.14 MDC モデルを用いた、近藤格子への電子のトンネル過程における微分伝導度の理論計算[20]。Kondo impurity とは、単原子近藤系におけるファノモデルである。

論文の著者の頭文字を取り、MDC モデルと呼ぶ。

1.3.4 実験的研究による混成ギャップの直接観測

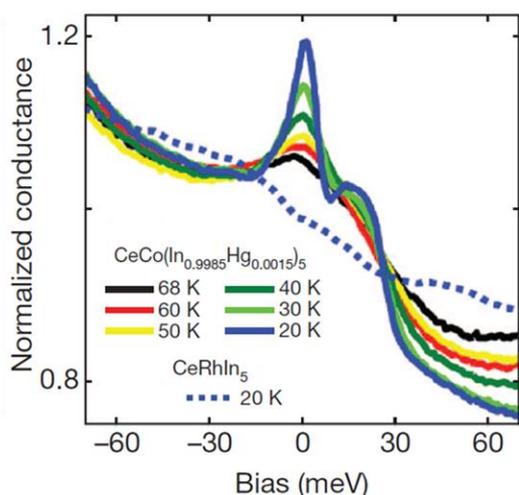


図 1.15 STM を用いた $\text{CeCo}(\text{In}_{0.9985}\text{Hg}_{0.0015})_5$ の微分伝導度測定結果[21]。MDC モデルで予想される非対称なダブルピーク構造が現れる。

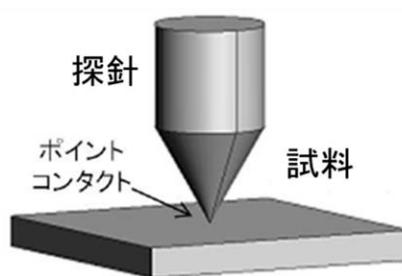


図 1.16 点接合分光実験の模式図

1.2.4 節でも述べたように、STM は近藤共鳴状態を直接観測すること事に優れたプローブである。図 1.15 に STM を用いて得られた重い電子系化合物 CeCoIn_5 のフェルミ面近傍の状態密度の測定結果を示す[21]。この結果からわかるように図 1.14 に示すような状態密度と類似した信号を得られている。これは、STM を用いた研究により、状態密度に現れる混成ギャップの直接観測が可能であることを示唆している。一方、この CeCoIn_5 以外の重い電子系物質における STM 研究は進んでいない。この原因は、STM を用いた研究では、 f 軌道は図 1.1 のように内殻に局在しているため、 f 軌道に電子をトンネルさせることが難しいためである。電子のトンネル現象は、互いの波動関数のオーバーラップがないと起こらないため、 f 軌道への電子トンネルは起こりづらい。

これに対して、点接合分光 (PCS) 法は図 1.16 に示すように、探針と試料を弱く接触させて接合を作るため、STM のように探針と試料の間に真空状態を作らない。したがって、探針と試料が直接つながることになり、より多くの電流が流れるため f 軌道への電子の流れ込みも大きくなる。結果として f 軌道への電子のトンネルが起こりやすいと考えられており、混成ギャップの観測にはより強力な実験法になると期待される。

ここで、点接合分光法について説明する。図 1.16 のように探針と試料を接触させる

ことによってできたコンタクトの接触径 d が電子の平均自由行程 L よりも小さい場合 ($d \leq L$)、電子はエネルギーの散逸なくコンタクト部を通過できる。この条件を満たせば STM のトンネル電流と同じ取扱いができ、1.2.4 節で述べた議論が利用出来る。つまり、点接合分光実験によって得られた微分伝導度は、探針と試料の状態密度の積に比例するといえる。また、 d^2I/dV^2 信号にはフォノンの状態密度を反映してピークやディップ構造が現れることも知られている[22, 23]。

1.3.5 点接合分光実験を用いた重い電子系の測定例

ここで、点接合分光実験を用いた重い電子系の実験結果を紹介する。W. K. Park らは、Au 探針を用いて重い電子物質 URu₂Si₂ の微分伝導度測定を行った[24]。その結果、図 1.17(a)に示すようにゼロバイアス付近に非対称なダブルピーク構造が現れることを報告した。また、この結果は MDC モデルを用いることでよく再現できる。実験結果について MDC モデルを用いてフィッティングすることによって得られた、混成ギャップの温度依存性を図 1.17(b)に示す。混成ギャップは温度の上昇に伴い小さくなり、 $T \sim 27$ K で消失する。また、最低温度での混成ギャップは $\Delta_{hyb} \approx 10$ meV であり、この値は URu₂Si₂ の光学伝導度測定より得られた混成ギャップ測定結果とよく一致している[25]。

この URu₂Si₂ の点接合分光実験結果と STM 実験結果を比較すると、点接合分光実験ではファノ因子が $q \sim 10$ であるのに比べ、STM では $q < 2$ である[26, 27]。この結果は、点接合分光実験の方が STM に比べて f 軌道への電子のトンネル確率が高いことを意味しており、点接合分光実験が重い電子系物質の電子状態測定に対して有効な実験手法であることを示している。

一方、重い電子系物質の STM や点接合分光実験は、 $5f$ 電子の U 化合物が主流になっており、 $4f$ 電子系での報告は数えるほどしかない。図 1.1 にも示したように、 $5f$ 電子は $4f$ 電子に比べて局在性が弱く遍歴性が強い。したがって、 $5f$ 軌道への電子のトンネルは、 $4f$ 軌道へのトンネルに比べて起こりやすくトンネル電流の観測も容易になる。その為、フェルミ面電子状態に関する研究は U 化合物での実験が主流になっている。しかしながら、これまで示してきたように、重い電子系への理論的なアプローチでは、 f 電子の局在性が強いことを仮定して議論している。つまり、理論的な研究との整合性などを考えると、 $4f$ 電子系での STM や点接合分光実験を行うことが重要である。

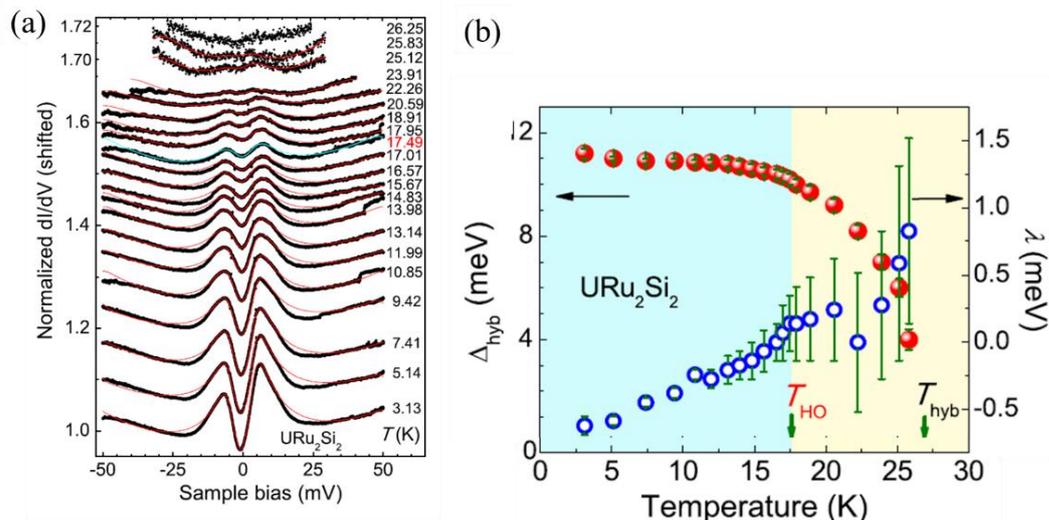


図 1.17(a) Au 探針を用いた URu_2Si_2 の微分伝導度(dI/dV)信号の温度依存性[24]。実線は MDC モデルによる理論計算結果。 (b)混成ギャップの温度依存性(赤丸)[24]。

1.4 本研究の目的と構成

以上述べてきたように、 f 電子化合物では f 電子間の強いクーロン相互作用により、近藤効果、重い電子などの強相関電子現象が起こる。この強相関電子系に関する研究は、これまで電気抵抗、比熱、磁化率測定などのバルク物性の測定が中心に行われてきた。しかしながら、強相関電子現象を深く理解するためには、フェルミ面近傍で出現する電子状態の解明が不可欠である。以上のような背景より、本研究では強相関希土類物質のフェルミ面の電子状態を直接観測することを目的に点接合分光実験を行った。本論文はその結果をまとめたものであり、第2章以降の構成は以下のとおりである。

第2章では、本研究で用いた実験方法と実験装置について説明した。まず、点接合分光法について概説した。続いて接触径（コンタクト径）がナノメートルサイズの点接合の作成方法および接触サイズの変化方法について詳述し、その後、トンネル電流の検知に利用した高精度微分伝導度測定技術について概説した。最後に、低温冷却に用いた 3He クライオスタットについて述べた。

第3章では、 $EuNi_2P_2$ の実験結果について述べた。まず、先行研究から明らかになっている低温における振る舞いについて概説した。その後、点接合分光実験より得られた

スペクトルにおいて、ゼロバイアス近傍にダブルピーク構造が見られることを示した。そして理論モデル (MDC モデル) と対比することで、この信号が混成ギャップの形成を反映した信号として非常に良く理解できることを説明した。

第4章は価数揺動物質 YbInCu_4 についての実験結果について述べた。まず、先行研究から明らかになっている YbInCu_4 の低温における振る舞いについて概説した。その後、点接合分光実験より得られたスペクトルにおいて、ゼロバイアス近傍に EuNi_2P_2 の結果と類似したダブルピーク構造が見られることを示した。そして、この信号が混成ギャップの形成を反映した信号として理解できることを説明した。

第5章では価数秩序物質 YbPd の実験結果について述べた。まず、先行研究から明らかになっている YbPd の物性について説明した後、点接合分光実験結果について述べる。微分伝導度スペクトルは半値幅の異なる2つのファノ信号の重ね合わせとしてよく説明でき、2つの Yb サイトが独立に伝導電子によって遮蔽されると考えることで、良く説明できることを示した。

最後に、第6章で以上の結果を総括する。

第2章 実験方法および実験装置

2.1 点接合分光法

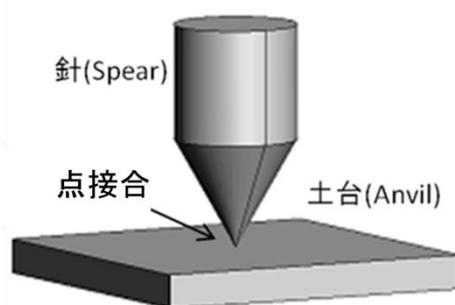


図 2.1 needle-anvil 法の模式図

この節では、点接合分光実験について説明する。点接合とは、2つの金属バルク電極が微小な接触領域を介して結合する系の総称である。この系は接触領域のみが電気抵抗に寄与するという特殊な性質から、その領域内で生じるミクロな現象に対するプローブとなることが、ナノサイエンスが本格的に発展する以前から明らかにされていた。ポイントコンタクトの伝導特性の先駆的な研究は、1974年に Yanson によって needle-anvil 法を用いて行われた[23]。この方法は、図 2.1 のように金属探針(needle)と試料(anvil)を接触させてコンタクトを作製する方法である。

点接合分光実験において2つの電極（探針と試料）間に電圧を印加し電子が探針から試料へ流れる場合、コンタクト径 d と電子の弾性散乱および非弾性散乱に起因する平均自由行程 L_{el}, L_{in} 、これらの大小関係によりコンタクト部での伝導特性は大きく変化する。具体的には、以下の3つの状態に分類される。

- ① ballistic 伝導 ($d \ll L_{el}, L_{in}$)
- ② diffusive 伝導 ($L_{el} < d < \sqrt{L_{el} L_{in}/3}$)
- ③ thermal 伝導 ($d \gg L_{in}$)

2.1.1 ballistic 伝導

ballistic 伝導の場合、図 2.2(a)に示すように、電子はコンタクト内での壁との弾性散乱

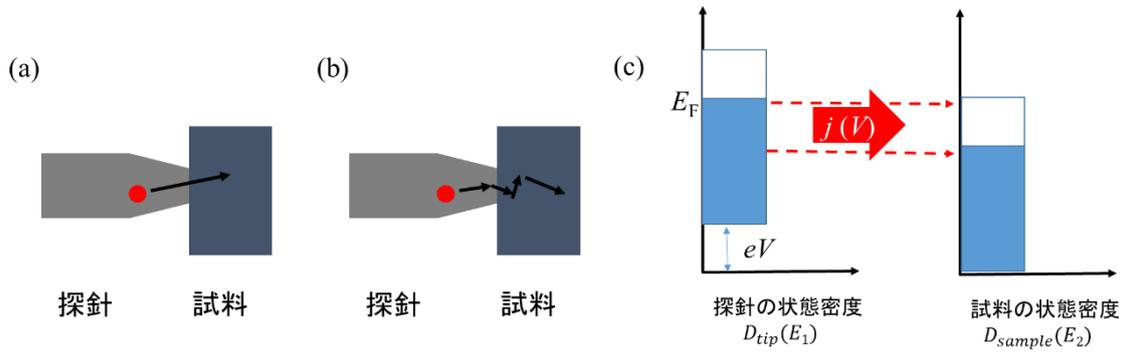


図 2.2(a), (b)ballistic 伝導、diffusive 伝導における電子の挙動の模式図。赤丸が電子を示す。(c)ballistic 伝導における伝導に寄与する電子の模式図。

を除いて直線的な伝導をする。コンタクト間に電圧 V を印加した場合を考える。コンタクト部での伝導は散乱の無い弾道的伝導を仮定すると、コンタクト内での電子のエネルギー緩和は生じない。この為、図 2.2(c)の模式図に示すように、 $E_F \sim E_F + eV$ のエネルギーを持つ電子全てが伝導に寄与することになる。この過程は、1.2.4 節で説明した、トンネル分光と同じである。つまり、コンタクト内での伝導が ballistic 伝導であれば、点接合分光実験によって得られた微分伝導度 (dI/dV) 信号は、試料と探針の電子状態を反映しているということが言える。

diffusive 伝導では、図 2.2(b)に示すように、電子はコンタクト内でランダムな方向に弾性散乱を受けながら拡散的に伝導する。この場合、非弾性散乱によってエネルギー散逸がわずかに起こるため、バリスティック伝導の場合に比べて信号強度が小さくなるが、微分伝導度は電子状態の情報をもつことが分かっている [23]。

2.1.2 thermal 伝導

thermal 伝導の場合、コンタクト部に入射した電子は、フォノンなどとの非弾性散乱により、干渉性が失われる。つまり、コンタクト間への電圧印加によって得た余剰エネルギーは熱エネルギーに変換されるため、コンタクト部での温度は上昇し、印加電圧 V と温度上昇は以下の関係式で表される。

$$T_j^2 = T_{bath}^2 + \frac{V^2}{4L} \quad (2-1)$$

T_j, T_{bath} はそれぞれコンタクト部の温度と熱浴の温度である。 L はローレンツ数と呼ばれ、 $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ をとる。結果として、図 2.3(b)に示すように、thermal 伝導状態に

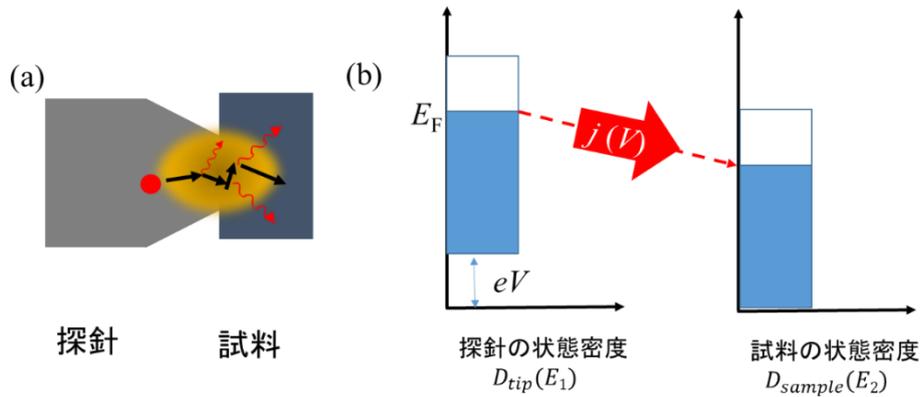


図 2.3(a)thermal 伝導における電子の挙動の模式図。赤丸が電子を示す。赤の矢印は非弾性散乱により誘起されたフォノンを示す。(b)thermal 伝導における伝導に寄与する電子の模式図。コンタクト部での非弾性散乱により、電子はエネルギーを失い、コンタクト部で印加した電圧の降下が生じる。

における点接合分光実験では、バルクの電気抵抗測定を行うことと同じになる。つまり、微分伝導度は電子状態の情報を有しておらず分光測定とは言えない。

2.1.3 コンタクト部での発熱による影響

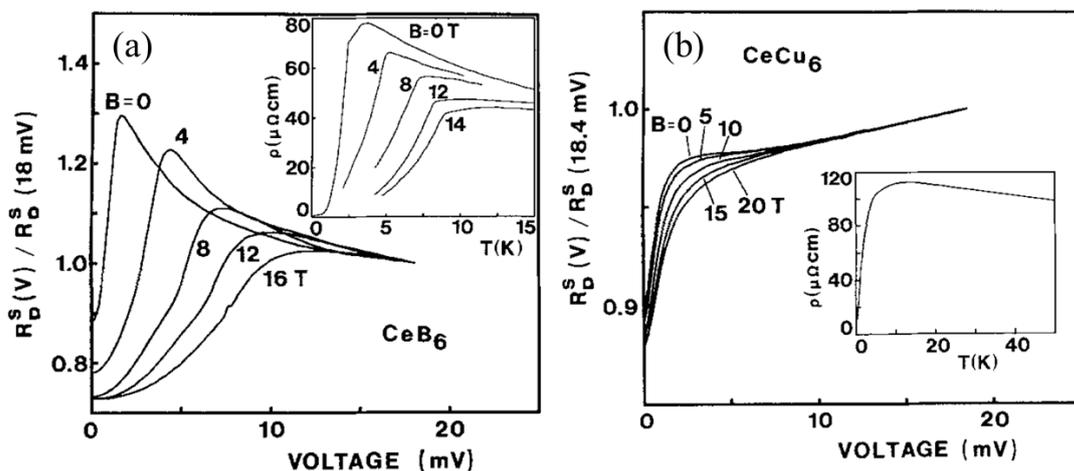


図 2.4(a)Cu 探針を用いて測定した CeB_6 の微分抵抗の対称成分 (dI/dI) の外部磁場依存性[2]。(挿入図) CeB_6 の電気抵抗率の外部磁場依存性[28]。(b)Cu 探針を用いて測定した CeCu_6 の微分抵抗[28]。(挿入図) CeCu_6 の電気抵抗。 CeB_6 、 CeCu_6 共に微分抵抗と電気抵抗率が同じ振る舞いをするサーマル伝導特有の特性が現れている。

前節において thermal 伝導では、コンタクト部での電子の非弾性散乱によって、ジュール発熱が起こることを述べた。この節では、点接合分光実験の thermal 伝導領域で得られる電気伝導特性の特徴について説明する。thermal 伝導では、式(2-1)で与えられるように電圧印加にともない温度上昇するため、点接合分光実験によって得られた微分抵抗 (dI/dV) と印加電圧の関係性 (dI/dV vs V) はバルクの電気抵抗の温度依存性 ($\rho(T)$) と類似した振る舞いを示すことが知られている[23]。

重い電子系物質の場合、*c-f* 混成により伝導電子の有効質量が大きくなる。これにともない、電子の平均自由行程は一般的な金属に比べて短くなり、ballistic 伝導や diffusive 伝導を実現することが困難であると考えられてきた。実際、1990年代に行われたいくつかの Ce 化合物の点接合分光実験[28]では、thermal 伝導特有の特性が観測されている(図 2.4)。しかしながら、近年の重い電子系物質の点接合分光実験[24, 29]において、thermal 伝導では説明できない信号も得られている。これは、サンプルの純良化や点接合の作製技術の向上等に起因していると考えられる。

以上のように点接合分光実験によって得られた dI/dV 信号と試料の電気抵抗を比較することで、非弾性散乱によるコンタクト部での発熱効果の影響を議論することができる。 dI/dV 信号と電気抵抗が異なる振る舞いを示す場合は、試料に由来する信号と考えられ、分光実験を実施できたと言える。

2.1.4 コンタクト界面での 2 準位形成による電気伝導特性への影響

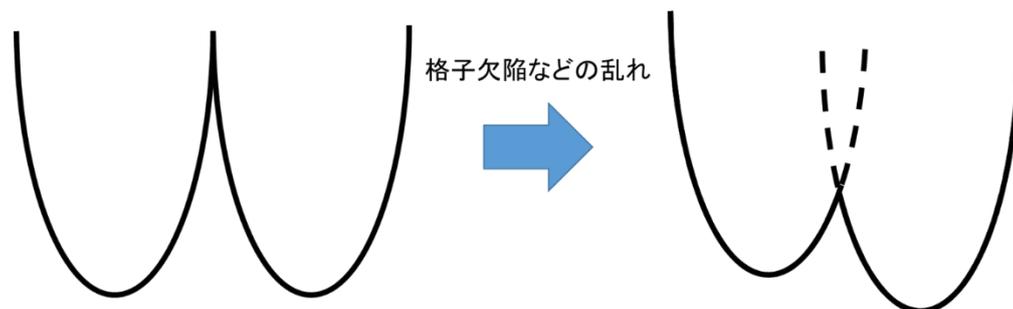


図 2.5 格子欠陥などの乱れによる 2 準位系の形成の模式図

前節では、非弾性散乱によるコンタクト部での発熱効果について説明した。一方、分光実験になっている場合でも、 dI/dV 信号が電子状態を反映しているとは限らない。その代表例として、この節では点接合作製時に探針と試料界面間で発生する乱れによる 2 準位系の形成に伴う、電気伝導特性への影響について述べる。

点接合の作製には、試料となる金属ワイヤに機械的な外力を加えながらワイヤを引き伸ばし細線化することで点接合を作製するブレークジャンクション法や、探針(needle)と土台(anvil)型の試料を機械的に接触させることで、点接合を作製する needle-anvil 法などがある。どちらの実験手法においても、点接合を作製する際に機械的な力が掛かっている為、コンタクト界面で格子欠陥などの乱れが誘起される。このとき格子欠陥によるポテンシャルの乱れに起因して、図 2.5 のような 2 準位系が形成される。Kozub らによって、2 準位系との入射電子の散乱による電気伝導特性の変化が理論的に計算され、以下のように示されることが示された[30]。

$$\frac{d^2V}{dI^2} \sim \frac{1}{R} \frac{dR}{dV} = \sum_j \frac{eC_j}{2E_j} (\sigma_j^+ - \sigma_j^-) \tanh\left(\frac{1}{2\tau}\right) S(v, \tau, p) \quad (2-2)$$

$$S = -\frac{d^2}{dv^2} \left[\frac{v \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2\tau}\right)}{\psi(v, \tau)} \right] \quad (2-3)$$

$$\psi = (1-q) \operatorname{cth} \frac{1}{2\tau} + \frac{p}{2} \left[(1+v) \operatorname{cth} \frac{1+v}{2\tau} + (1-v) \operatorname{cth} \frac{1-v}{2\tau} \right] \quad (2-4)$$

ここで、 $v = \frac{eV}{E_j}$, $\tau = \frac{k_B T}{E_j}$ である。 E_j は 2 準位間のエネルギー差、 σ_j^\pm は上と下の準位における散乱断面積である。この理論計算ではモデルを単純化するため、コンタクト部に 2 準位系が一つ存在していると仮定している。 p は 2 準位系のコンタクト部での位置を表

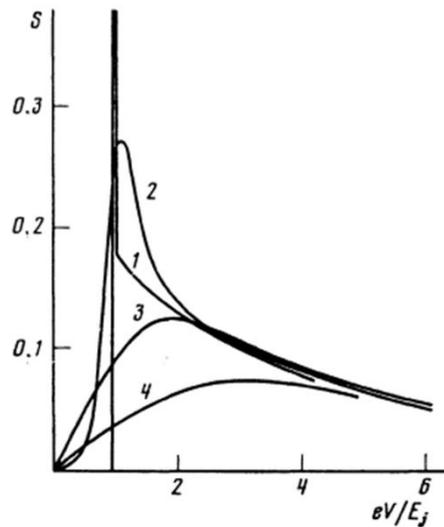


図 2.6 関数 S の理論計算結果[3]。横軸は印加電圧。カーブ 1-4 はそれぞれ $\tau = 0, 0.1, 0.5, 1$ に対応する。温度の上昇に伴いピーク構造がブロードになる。

し、2準位系がコンタクト部の中心に形成されている場合は $p=0.5$ になり、2準位系の位置がコンタクトの外側に近づくほど p は0に近づく。式(2-2)から分かるように、抵抗の2階微分(d^2V/dI^2)信号の形状は関数 S によって決まる。関数 S は式(2-3)および(2-4)から求めることができ、図2.6のようになる。電子と2準位系の散乱により、印加電圧が2準位系のエネルギー差と同じ($eV=E_j$)になると d^2V/dI^2 信号にピーク構造が現れることが分かる。

実際、2準位形成による電気伝導特性への影響は様々な物質の点接合分光実験において報告されている[31-34]。ここでは、その1つとしてCu/Cu界面での点接合分光実験の結果[32]を紹介する。図2.7に点接合分光実験によって得られた d^2V/dI^2 信号の温度変化と式(2-2)を用いた2準位モデルからの計算結果を示している。計算結果は低バイアス側において、実験結果をよく再現している。高バイアス側で計算結果と実験結果のずれが大きくなるが、この原因は電子とフォノンの散乱であると考えられている。挿入図はピーク強度 S_m とピーク位置 V_m の温度変化と計算結果をプロットしている。この結果から分かるように、実験結果と計算結果が一致している。このように低バイアスの d^2V/dI^2 信号に現れるピーク構造は、電子と2準位の散乱に起因するとして説明すること

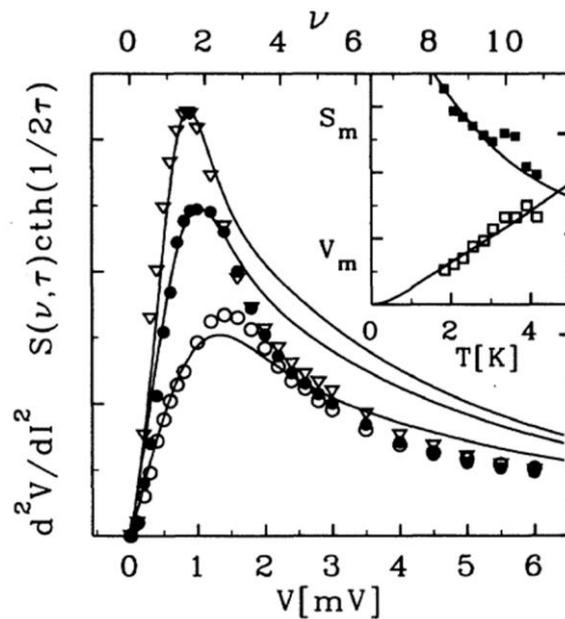


図 2.7 Cu 薄膜の点接合分光実験によって得られた d^2V/dI^2 信号の温度変化と式(2-2)を用いたフィッティング結果[32]。シンボルが実験結果、実線が理論計算の結果を示す。 ∇, \bullet, \circ はそれぞれ $T=1.84$ K, 2.56 K, 3.90 K であり $E_j=0.56$ meV, $p=0.06$ を用いている。挿入図はピーク強度 S_m とピーク位置 V_m の温度変化であり、シンボルが実験結果、実線が計算結果を示す。

ができる。

この2準位系の形成による電気伝導特性を考える上で重要な点は、点接合の接触面の面積を変化させることによる伝導特性の変化、つまり電気伝導特性のコンタクトサイズ依存性である。式(2-2)–(2-4)から分かるように、電子と2準位の散乱を考える場合、2準位の位置 p がパラメータとして導入されている。2準位の位置が変化すれば、 d^2V/dI^2 信号のピーク位置も変化するはずである。図 2.8 に図 2.7 と同じ試料を用いて測定された d^2V/dI^2 信号のコンタクトサイズ依存性を示している。コンタクト部の抵抗が $1.2\ \Omega$ のときには(a),(b)共に $1\ \text{meV}$ 付近にピーク構造が現れている。また、 $20\text{--}30\ \text{meV}$ に現れているピーク構造は電子-格子相互作用によるものであり、Cu のフォノンの状態密度を反映している。コンタクト抵抗を大きく（コンタクトサイズを小さく）して行くと、 $\sim 1\ \text{meV}$ に現れていたピーク構造が高バイアス側にシフトしていることが分かる。これは、コンタクトサイズが変化することで、格子欠陥の数や大きさが変化したことに起因するとして説明可能である。また、ゼロバイアス付近の d^2V/dI^2 信号に異常が現れることは、その1階微分信号 dI/dV のゼロバイアス付近にも異常が現れることを意味する。第1章でも説明した通り、近藤共鳴状態はゼロバイアス近傍に現れる。以上から分かるように、ゼロバイアス付近に現れる異常が「電子状態を反映したもの」か「格子欠陥に起因した

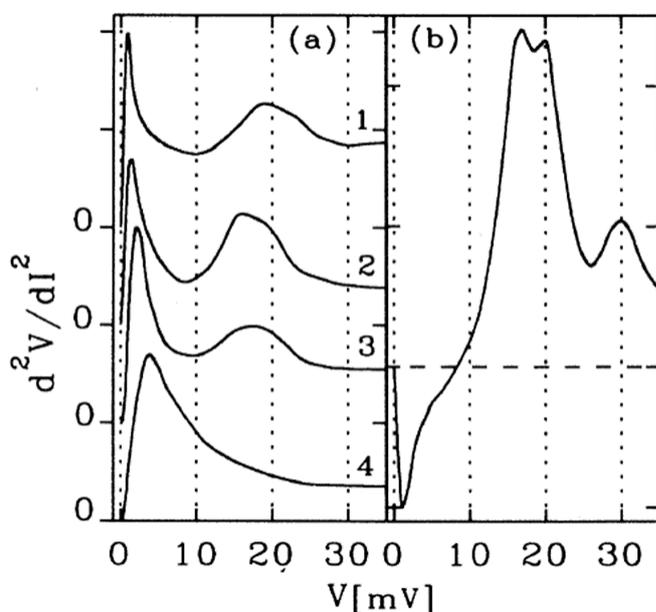


図 2.8(a) MCBJ 法を用いた Cu 薄膜の抵抗の 2 階微分(d^2V/dI^2)信号のサイズ依存性 [32]。図中の 1-4 はそれぞれ以下のコンタクト抵抗を示す (1- $1.2\ \Omega$, 2- $22\ \Omega$, 3- $64\ \Omega$, 4- $400\ \Omega$)。 (b) MCBJ 法を Cu 単結晶の抵抗の 2 階微分(d^2V/dI^2)信号 [32]。

もの」であるかどうかは、微分伝導度のサイズ依存性を測定することで判断することができる。

2.2 本研究におけるコンタクトサイズの制御方法

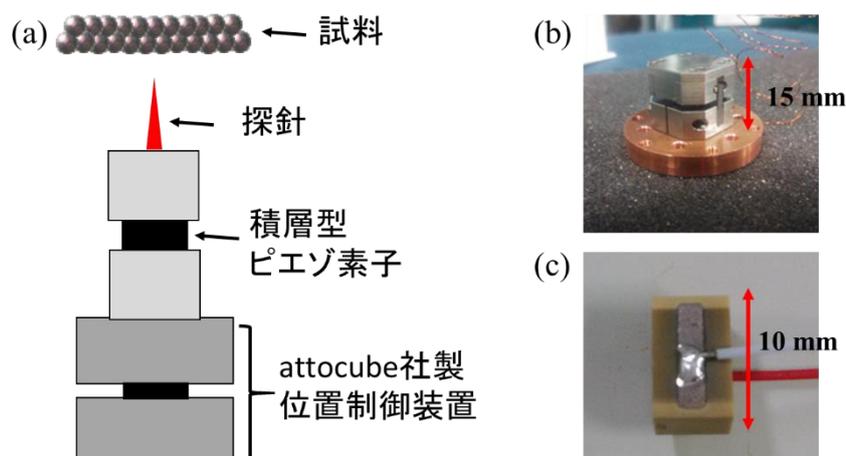


図 2.9(a)本研究で使用した点接合作製機構の模式図 (b)attocube 社製位置制御装置の写真。 (c)積層型ピエゾ素子の写真

本研究では、点接合作製方法として *needle-anvil* 法を用いている。この方法の利点は、異種金属間での点接合分光実験が行える点である。一方、*needle-anvil* 法では、機械的にぶつけることで点接合作製しているため、点接合部には構造的な欠陥や乱れが発生する可能性がある。そこで、本研究では点接合部をより精密に制御するによって、上記の影響を出来る限り低減することを考え、図 2.9(a)に示すような attocube 社製の位置制御装置と積層型ピエゾ素子の 2 種類の圧電素子を組み合わせた装置を製作した。そして、それぞれの素子が粗動用と微細制御用として稼動する。ここでは、attocube 社製の位置制御装置と積層型ピエゾ素子について概説し、その後本研究で用いたフィードバック回路によるコンタクトサイズの制御について説明する。

2.2.1 attocube 社製位置制御装置

本研究では、粗動用の圧電素子として attocube 社製の位置制御装置を使用した。この装置は内部に圧電素子を組み込んであり、電圧印加による素子の収縮運動を利用して位

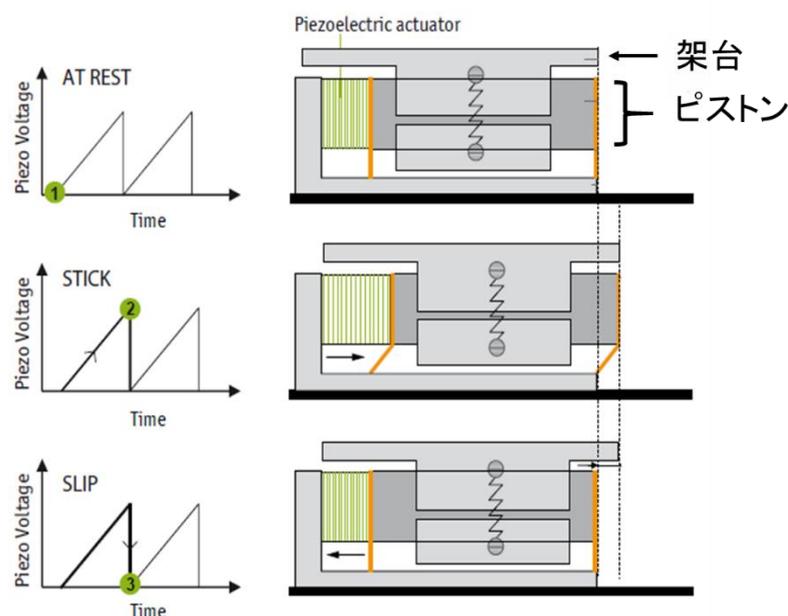


図 2.10 attocube 社製位置制御装置の動作機構の模式図[35]

置の制御を行う。具体的には図 2.10 の左に示すような電圧波形を圧電素子に印加する。素子にゆっくりと電圧を印加して行くと、図 2.10(中)のように素子はゆっくりと伸びて行く。同時に圧電素子と連結したピストンも移動する。このとき、ピストンと接触した架台は静止摩擦力が働くために一緒に移動する。次に、図 2.10(下)のように印加している電圧を急激に落とす。これにより圧電素子は収縮するが、そのスピードが速い場合はピストンと架台の間に静止摩擦力が働かないため架台は移動しない。この収縮運動を繰り返すことによって架台の位置を制御することができる。attocube 社製の位置制御装置の可動範囲は約 3 mm で分解能は約 0.5 nm である。

attocube 社製の位置制御装置は上で示したように、中に設置されている圧電素子の収縮運動の速さの違いを利用して動作させるため、回路の応答速度が非常に重要となる。応答速度が遅いと常に静止摩擦力が働いてしまい、装置を動かすことができない。応答速度は回路の時定数に依存しており、時定数の値が小さいほど、回路の応答速度は速くなる。時定数 η は

$$\eta = RC \quad (2-5)$$

で表され、 R は回路の全抵抗、 C はピエゾ素子の静電容量である。この装置の静電容量は室温でも約 600 nF という大きな値を持つため、低温領域で装置を動かすためには、回路の全抵抗を低くし、同時に室温からの熱が冷凍機に入らないようにしなければならない。本装置では、2.5 節で記述する通り、銅線と超伝導線を組み合わせることで、リード線の抵抗を下げるるとともに、室温からの熱流入を抑えるような仕組みになっている。

2.2.2 積層型 piezo 素子

前節で attocube 社製の位置制御装置の動作機構について説明した。attocube 社製の位置制御装置では、パルス電圧印加による圧電素子の収縮運動を利用して動作している。したがって、パルス電圧の振幅によってその移動分解能が決定されるのだが、電圧幅が非常に小さい場合は、架台が上手く移動しなくなる。そこで、より精密にコンタクトサイズを制御するために、積層型 piezo 素子を利用した。積層型 piezo 素子の場合には印加電圧を制御することによって、連続的なサイズ変化が可能になる。また、今回積層型 piezo 素子を使用した理由としては、コンタクトサイズを制御する際に必要な力が単層型の piezo 素子では十分ではないという点も挙げられる。

今回の実験で使用した積層型 piezo 素子は、日本セラテック(株)の PAC166J($6 \times 6 \times 10$ mm 変移量 $10 \mu\text{m}/150 \text{ V}$ (室温))である。実験を行った低温においては、piezo 素子の変位量は室温の 10 分の 1 程度になる。したがって、低温では可動範囲は数 nm で、分解能は数 Å である。積層型 piezo 素子は attocube 社製の位置制御装置に比べて分解能が高いため、これを利用することでより精密なコンタクトサイズの制御が可能になったといえる。

2.2.3 フィードバック回路を用いたコンタクトサイズの制御

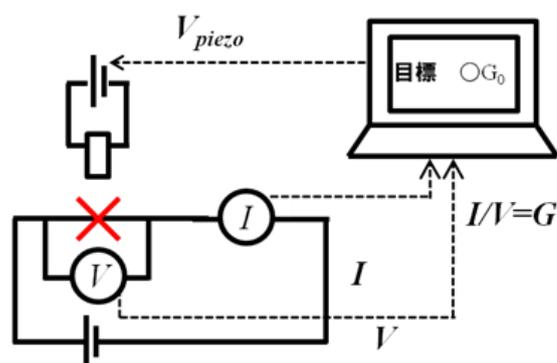


図 2.11 フィードバックシステムによるコンタクト径の制御方法の模式図。

needle-anvil 法では機械的に点接合を作製している為、測定時の温度ドリフトなどの外的擾乱に非常に弱い。その為、温度依存性などを測定する際、コンタクトサイズを一定に保つ必要がある。そこで、本研究では、フィードバックシステムを用いたコンタクトサイズの制御機構を導入している。この模式図を図 2.11 に示す。測定器からのデー

第2章 実験方法および実験装置

タをコンピュータに取り込み、そのときの微分伝導度(dI/dV)を計算し、目標とする微分伝導度より大きければ積層型ピエゾ素子への印加電圧を減少させ、コンタクトサイズを小さくする。同様に目標値より小さければ積層型ピエゾ素子への印加電圧を増加させ、コンタクトサイズを大きくする。コンピュータ制御のためのプログラムは VisualBasic を用いて構築し、測定器とコンピュータの連絡は GPIB インターフェースを用いて行った。ピエゾ素子への電圧印加は、200 V までの電圧発生が可能である Keithley2400 ソースメータを用いている。

2.3 実験試料のセッティング

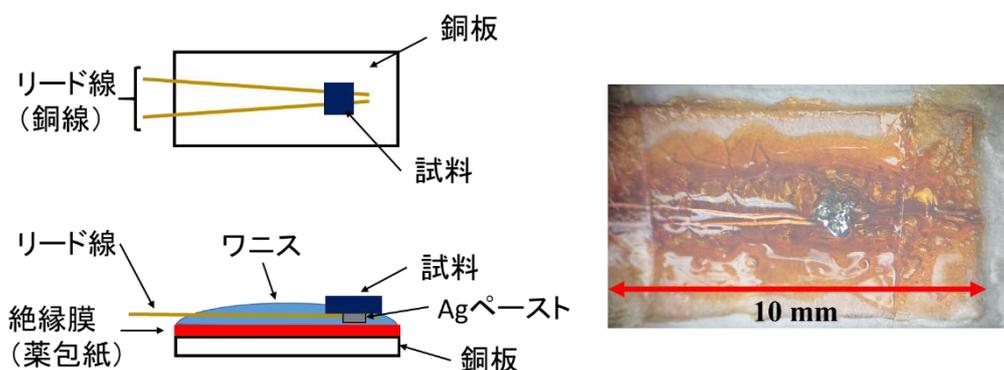


図 2.12 実験試料の配置図。実際に使用した実験試料の写真

ここでは、実験試料のセッティングについて説明する。図 2.12 に本研究における試料セッティング時の概略図を示している。4 探針測定をする為の 2 本のリード線（銅線 0.2 mm）と試料は Ag ペーストを使用して接着している。また、試料の基板には銅板を使用し、電氣的絶縁には葉包紙を使用している。試料の接着にはワニスを用いている。

2.4 微分伝導度の測定方法

点接合分光実験では、コンタクト部における微分伝導度(dI/dV)信号測定を通して電子状態の直接観測を行う。本実験では高精度に dI/dV 信号を測定するためロックイン法を用いている。図 2.13 に測定に用いた回路図を示している。この方法では、スイープ電圧 V_{DC} に微小な交流電圧 $\Delta V = A \sin \omega t$ を混ぜ込み、それによって生じる V_{sample} の振動成分

をロックインアンプで検出する。測定回路に V_{DC} と ΔV を印加すると、回路内には $I + \Delta I$ の電流が流れる。この時 ΔI は交流電圧 ΔV 印加に伴う電流の振動成分であり、 $A' \sin \omega t$ と表せる。したがって、サンプルにかかる電圧値 $V_{sample}(I + \Delta I)$ はテイラー展開によって、以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 V_{sample}(I + \Delta I) &= V_{sample}(I) + \frac{dV_{sample}(I)}{dI} \Delta I + \frac{1}{2} \frac{d^2V_{sample}(I)}{dI^2} (\Delta I)^2 + \dots \\
 &= V(I) + \frac{dV_{sample}(I)}{dI} A' \sin \omega t + \frac{d^2V_{sample}(I)}{dI^2} \frac{1}{4} A'^2 (1 - \cos 2\omega t)^2 + \dots
 \end{aligned} \tag{2-6}$$

この式の中の A' は測定回路および実験装置によって決まる数値である。その為、ロックインアンプを用いて、電圧の ω 周期成分を読み取ることで、微分抵抗 dV/dI を直接測定することが出来る。微分伝導度 (dI/dV) を求めるには、 dV/dI の逆数を取ればよい。また、電圧の 2ω 成分も同時測定することで微分伝導度の2階微分 (d^2I/dV^2) 信号も直接的に測定することが可能になる。 d^2I/dV^2 と d^2V/dI^2 の間には

$$\frac{d^2I}{dV^2} = - \frac{d^2V}{dI^2} / \left(\frac{dV}{dI} \right)^3 \tag{2-7}$$

という関係式があるので、これによって d^2I/dV^2 もロックイン法を用いることで、直接

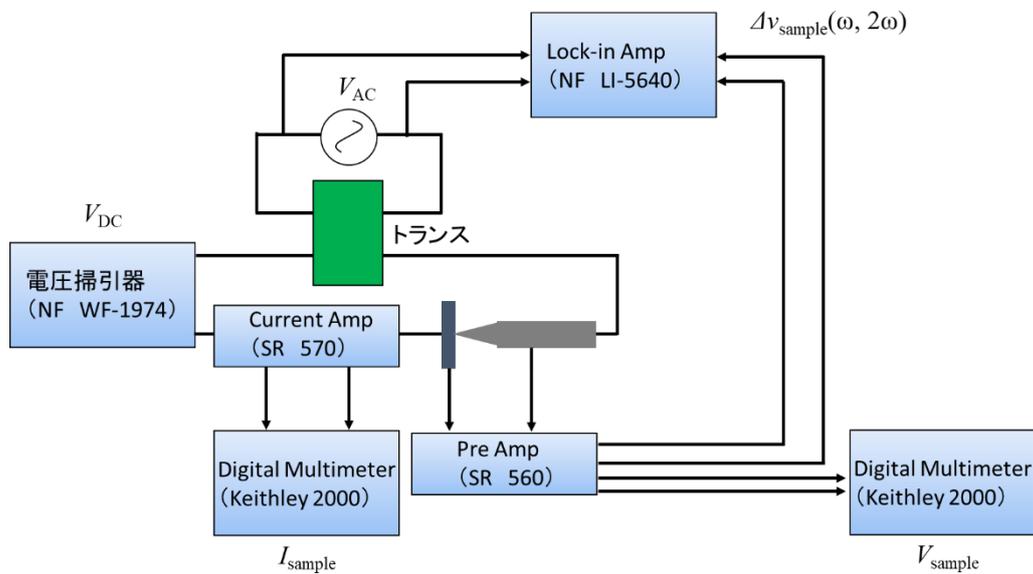


図 2.13 ロックインアンプを用いた dI/dV 測定回路図。絶縁トランスを介して周期 ω の変調交流電圧 ΔV を混ぜ込み、サンプルへの印加電圧と同周期 ω の成分 ΔV_{sample} をロックインアンプによって検波することで高精度化している。

的に測定することが出来る。

上記の手法を用いて、 dI/dV 信号および d^2I/dV^2 信号の測定を行った。電圧の掃引速度はおおよそ 1 mV/sec に設定している。また、電圧に対する信号の測定分解能は熱雑音と試料にかかる交流電圧の大きさによって決まり、 $\{(k_B T)^2 + (e\Delta V_{\text{sample}})^2\}^{1/2}$ 程度である[36]。実験では、電圧源の交流振幅を $\Delta V_{\text{sample}} < 0.9 \text{ meV}$ 、周波数 $f = 1 \text{ kHz}$ の条件で発生させ、これを絶縁トランスを通して回路へ混ぜ込むことで、測定を行った。

2.5 極低温装置



図 2.14 本実験で用いた極低温 needle-anvil 型実験装置の全体図。液体 He ベッセルに直接挿入して実験を行う。

重い電子物質で実験を行うためには $T < 1 \text{ K}$ の低温域は不可欠である。そこで、本研究ではこれを実施するため、 $T < 1 \text{ K}$ の温度域で稼動する極低温 needle-anvil 型の実験装置を自作した。

needle-anvil 型の実験装置の全体図を図 2.14 に示す。装置は液体 ^3He の排気で低温を生成する ^3He クライオスタットに組み込んであり、 $T \sim 0.5 \text{ K}$ までの冷却が可能である。また、素早い試料交換と低温環境の長時間維持のため、液体 He ベッセルに直接挿入で

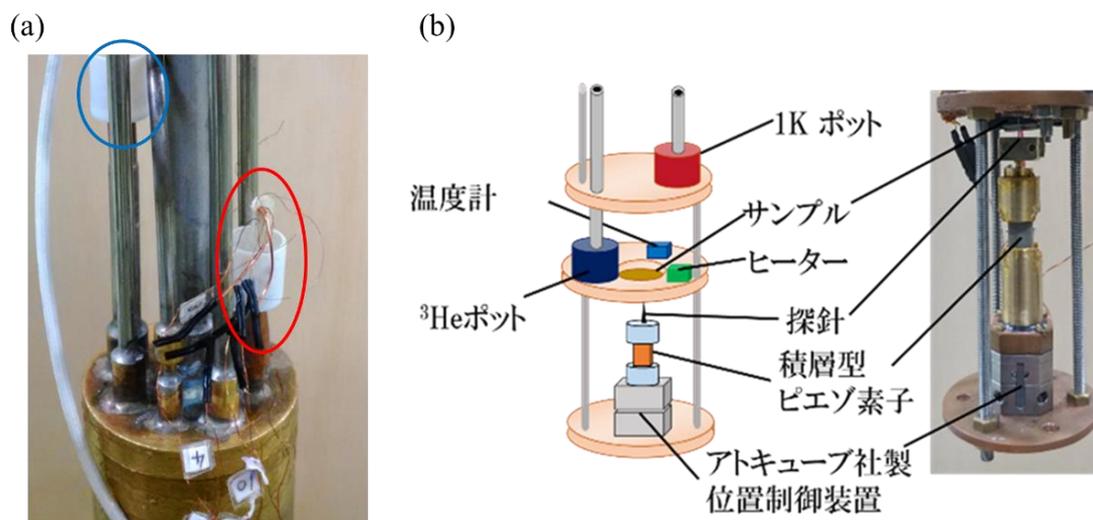


図 2.15(a)室温から断熱管への熱流入を防ぐための熱アンカー。青丸の部分が、測定用のマンガンニン線の熱アンカー。赤丸の部分が attocube 装置用のリード線の熱アンカー。(b)断熱管内部の詳細図とその実物写真。

きるよう設計されている。各種配管にはステンレスパイプ、リード線にはマンガンニン線と熱伝導の悪い材料を用いることで、室温部から低温部への熱流入を出来る限り低減している。2.3.1 節で述べたように、attocube 社製の位置制御装置を動作させるためにはリード線の電気抵抗を小さくしなければならず、マンガンニン線は使用できない。そこで本研究では、図 2.15(a)に示すように、室温から液体 He ベッセルまでを銅線を用いて配線し、液体 He 中を潜らせた上で超伝導線に接続し、超伝導線を $T=4.2\text{ K}$ にすることで超伝導転移させた上で断熱管に挿入する方法を採用した。超伝導状態では電気抵抗がゼロになるのに加えて、普通の金属では熱伝導に寄与する伝導電子がクーパーペアを組んでしまうので熱伝導も非常に小さくなるので、超伝導線を使うことで熱絶縁が可能となる。つまり、本装置では銅線と超伝導線を組み合わせることによって、リード線の電気抵抗の低減と、室温部から実験スペースへの熱流入の抑制を行っている。

測定用のマンガンニン線についても、図 2.15(a)に示すように断熱管上部において一度液体 He 中に晒し、室温部からの熱流入を遮断している。このように熱流入を厳しく防ぐことで、原子サイズコンタクトの数時間にも及ぶ維持が可能となっている。図 2.15(b)に本実験装置に needle-anvil 型実験装置を装着した際の配置図を示す。

次に、1K pot, ^3He pot を用いた低温生成機構について説明する[37]。断熱管上部には図 2-14(c)のようにベッセル内の液体 ^4He を 1Kpot に取り込むラインが存在する。液体 ^4He を直径 0.08 mm、長さ約 20 cm のインピーダンスを通して 1Kpot 内に連続的に取り込み

第2章 実験方法および実験装置

ながら、 ${}^4\text{He}$ を減圧排気することによって蒸発させ、気化熱を奪うことで $T=4.2\text{ K}$ 以下の低温を生成している。原理的には ${}^4\text{He}$ の気化熱と外部からの熱侵入がバランスする温度まで冷却可能であるが、実際は $T=1.5\text{ K}$ 程度の温度しか得られない。これは、 ${}^4\text{He}$ が $T=2.17\text{ K}$ 以下で超流動転移するため、超流動 ${}^4\text{He}$ のフィルムフローが内壁を伝って高温側へ登って行くためである。高温側では蒸気圧が高いため、ポンピングによる排気能力はほとんどフィルム部分の蒸気の排気に使われる。故に、このフィルムフローによる蒸発とポンプの排気能力が釣り合った所で装置の最低温度が決まり、本装置の 1K pot では $T=1.5\text{ K}$ 程度が限界となる。さらに低温を生成する場合は ${}^3\text{He}$ を利用する。 ${}^3\text{He}$ pot に ${}^3\text{He}$ ガスを導入し、1Kpot との熱交換により ${}^3\text{He}$ を液化させる。次に、 ${}^3\text{He}$ を減圧排気によって蒸発させ、気化熱を奪うことで $T\sim 0.5\text{ K}$ を生成する。この装置は、シングルショット型となので、一度の液化による $T\sim 0.5\text{ K}$ の維持時間は約2時間程度である。

今回作製した装置は液体 He 中での真空維持に、図 2.14 に示すテーパシールを用いている。このテーパシールは真空グリスをテーパ部分に塗布するだけで真空を保つことができるため、簡便な脱着が可能になっている。しかし、テーパ部に少しでもずれがあるとリークが生じ断熱管内を真空に保つことができない。作製した装置は、研磨粉として使われる緑色炭化珪素微粉末(#240,#800)とピカールを用い、お互いにこすり合わせてずれを解消した。

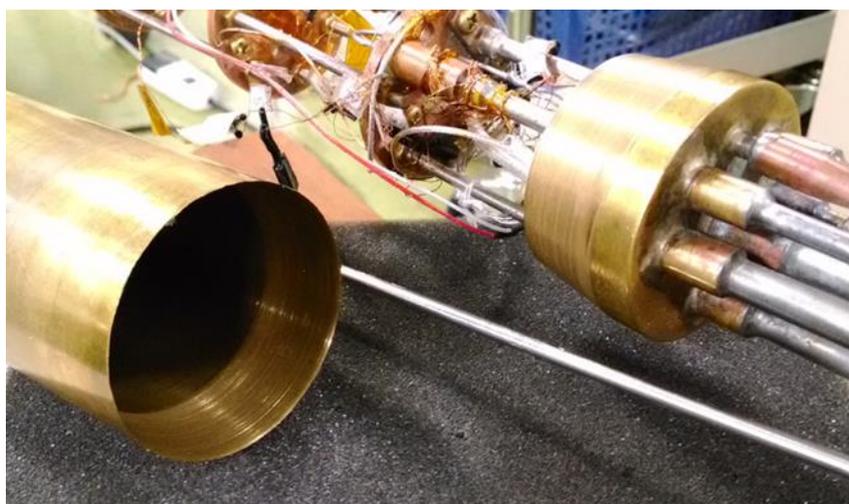


図 2.14 断熱管のテーパシール

第3章 EuNi₂P₂の点接合分光実験

3.1 研究背景

第1章では、理論的観点から近藤格子における重い電子フェルミ液体の形成過程について述べた。この重い電子の形成過程は、光電子分光法などを用いることで観測することができる。しかしながら、実験による重い電子状態の直接観測の報告はわずかである。この原因は、重い電子の形成の直接的な証拠となる混成ギャップの大きさが近藤温度に比例する為、数 meV の高い分解能を持つ測定手法による実験が必要であることや低温の実験環境が必要になることが挙げられる。したがって、高いエネルギー分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いたトンネル分光 (STS) や点接合分光法 (PCS) は混成ギャップの直接観察に適した測定手法であると考えられる。

これまでに報告された STS や PCS 研究は 5f 電子系の URu₂Si₂ や UPd₂Al₃、基底状態が秩序相 (反強磁性、超伝導) である 4f 電子系の YbRh₂Si₂ や CeCoIn₅、近藤半導体の SmB₆ などである。5f 電子は 4f 電子に比べて遍歴的である。また、周期アンダーソンモデルによる重い電子形成の理論的研究では、基底状態が非磁性の状態を仮定して計算している。これらの事から、4f の非磁性金属での STS や PCS を行うことは近藤格子系における重い電子フェルミ液体の形成過程を理解するために重要になる。そこで、本研究では非磁性の重い電子系である EuNi₂P₂ に注目し点接合分光実験を行った。

3.1.1 Eu 化合物の物性

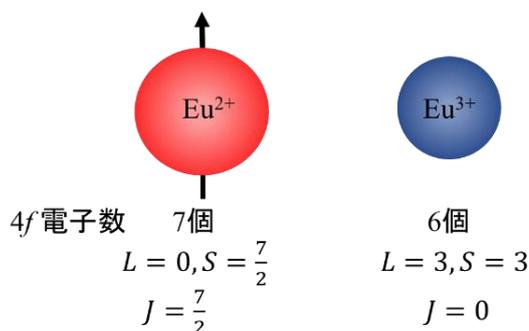


図 3.1 Eu イオンの電子数と磁気状態

この節では Eu 化合物の、一般的な物性について説明する。図 3.1 に示すように、Eu イオンは2価 Eu²⁺と3価 Eu³⁺の二つの状態をとる。2価の場合、4f軌道に7個の電子が入る 4f⁷となるため、全軌道角運動量 $L = 0$ 、全スピン角運動量 $S = 7/2$ となり全角運動量が $J = 7/2$ の状態が実現する。3価の場合、4f軌道に6個の電子が入る 4f⁶となるため、全軌道角運動量 $L = 3$ 、全スピン角運動量 $S = 3$ となり全角運動量が $J = 0$ の非磁性状態が実現する。価数揺動とは Eu などの希土類イオンの価数が2状態間を時間的・空間的に揺らぐ現象のことを呼ぶ。一般的な Eu 化合物の価数揺動は、2つの価数状態間のエネルギー差が Ce や Yb 化合物に比べて小さいため、電子が2状態間を熱的にホッピングすることによって揺らぐことで引き起こされる。したがって、Eu 化合物における Eu の価数は温度に強く依存し、また圧力や磁場などによっても大きく変化する[38-40]。さらに、多くの Eu 化合物の価数転移は一次転移であり、低温では3価に近い状態が実現する。つまり、Ce や Yb 化合物のように、低温で価数揺動状態が維持される Eu 化合物は非常に少ない。

3.1.2 これまでに明らかになっている EuNi₂P₂の物性

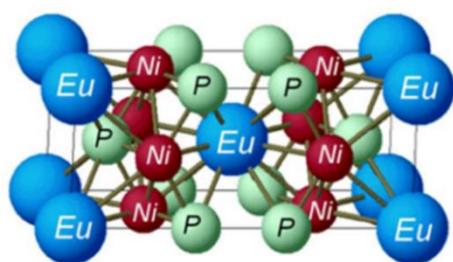


図 3.2 (a)EuNi₂P₂の結晶構造 (ThCr₂Si₂型) [41]。

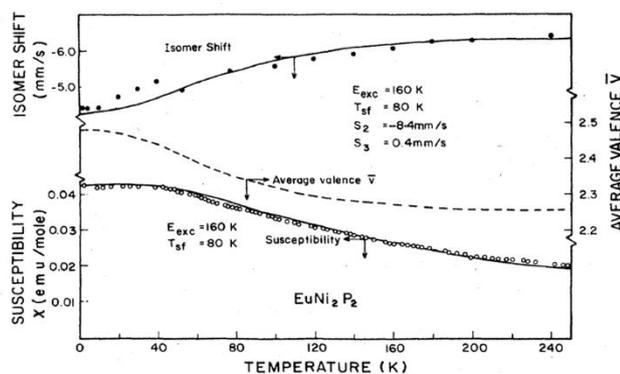


図 3.3 Eu イオンの平均価数の温度依存性 (点線) [42]

EuNi₂P₂は代表的な価数揺動物質として知られている。この節では、EuNi₂P₂の基礎的な物性について説明する。EuNi₂P₂は正方晶 ThCr₂Si₂型の結晶構造を有する(図 3.2)。図 3.3 にメスバウアー測定から求めた EuNi₂P₂における Eu の平均価数の温度依存性を示す[42]。Eu の平均価数は高温($T=300$ K)では $\bar{v} \sim 2.3$ であり、温度の低下に伴い平均価数は連続的に変化し、低温 ($T=1.4$ K) でも $\bar{v} \sim 2.5$ の中間価数状態が維持される[42]。前節で述べたように、一般的な Eu 化合物においては、Eu の価数は価数転移温度で Eu の平

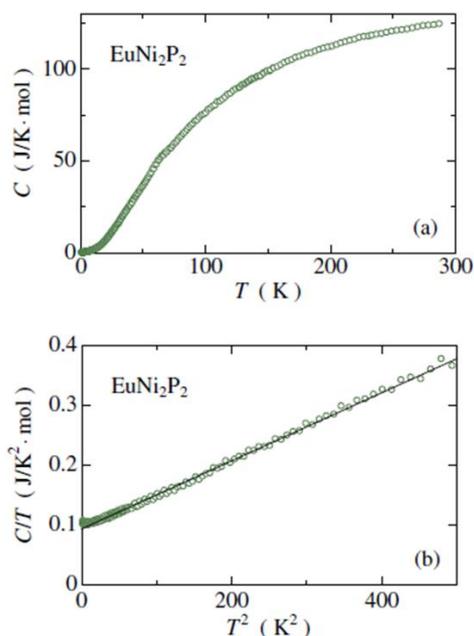


図 3.4 比熱の温度依存性(a) C vs T ,
(b) C/T vs T^2 プロット[44]

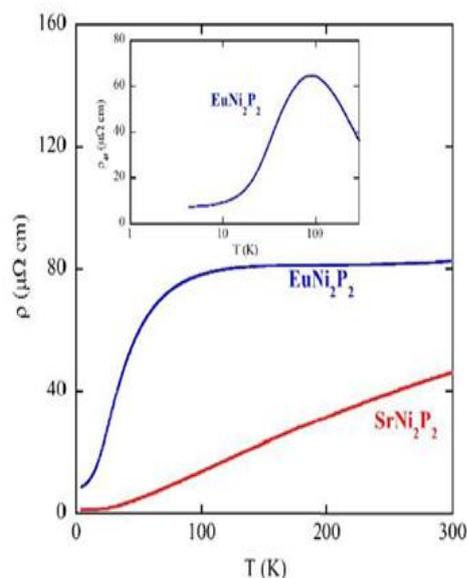


図 3.5 EuNi₂P₂とSrNi₂P₂の電気抵抗
の温度依存性[45]。(挿入図) 電気抵抗
率の $4f$ 電子の寄与。横軸は対数軸。

均価数が一次転移的に変化し、低温では3価に近い値をとる。一方、EuNi₂P₂は低温で価数揺動状態が維持されており、Eu化合物の中でも非常に稀な化合物であると言える。

1995年にFisherらにより多結晶試料の比熱測定が行われた。低温比熱は電子比熱と格子比熱の和 $C = \gamma T + \beta T^3$ として表され、多結晶EuNi₂P₂の電子比熱係数は $\gamma = 100 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ であることが報告された[43]。また近年、単結晶試料においても比熱測定が行われ、電子比熱係数が $\gamma = 93 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ という大きな値をとることや、0.08Kまで相転移がないことが報告されている(図3.4)[44]。

次にEuNi₂P₂の電気抵抗について記す。図3.5にEuNi₂P₂とその電気抵抗の非磁性成分を見積もるために測定したSrNi₂P₂の電気抵抗率を示す[45]。挿入図はEuNi₂P₂からSrNi₂P₂の電気抵抗率を差し引いて4f電子の寄与を見積もった結果である。この結果からわかるようにEuNi₂P₂における4f電子の電気抵抗率 ρ_{4f} は、室温から100K以下の温度まで、Ce化合物など典型的重い電子系物質で見られる対数的($-\log T$)増加を示している。そして80K近傍でピークを取った後は、低温になるにしたがい抵抗率は急激に減少している。最終的に10K以下では $\rho = \rho_0 + AT^2$ で表されるフェルミ液体的な振る舞いを示し、その時のA値は $A = 2.55 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm}$ と大きな値をとることがわかる。

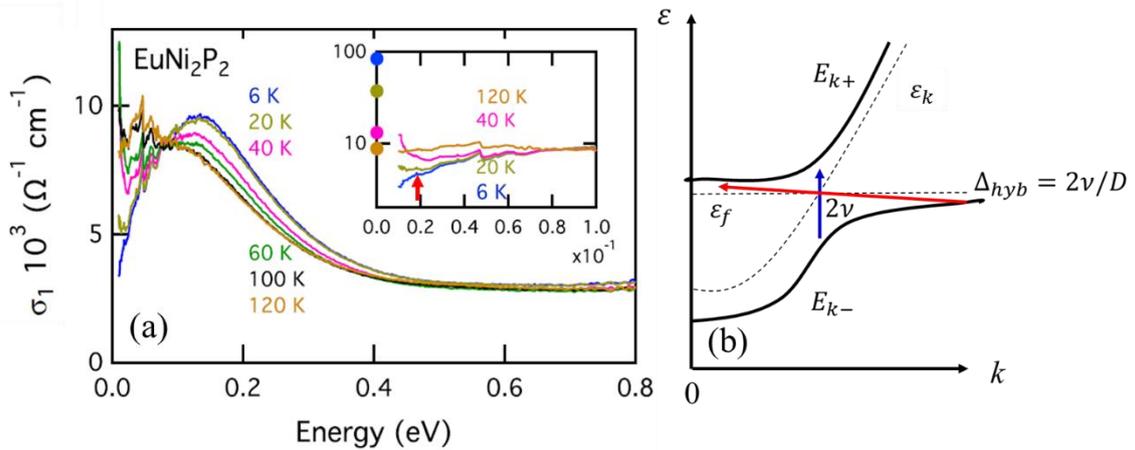


図 3.6 (a)光学伝導度の温度依存性[46]。100 K 以下では 0.1 eV 付近に中赤外ピーク構造が出現。(挿入図) 光学伝導度の低エネルギー領域の拡大図。矢印は間接遷移に対応する肩状の構造を示す。(b) c - f 混成によるバンド構造の再構成の模式図。実線(E_{k+} , E_{k-})は c - f 混成によって分裂したバンドを示している。点線(ϵ_k , ϵ_f)は、それぞれ c - f 混成が働いていない場合の伝導電子バンドと f 電子バンドを示す。青の矢印は光学遷移と呼ばれる遷移で、中赤外ピークの起源であり、そのエネルギーは $2v$ と対応する。赤の矢印は磁気励起と呼ばれる遷移で、遠赤外ピーク (光学伝導度の肩状の構造) の起源であり、そのエネルギーは混成ギャップ Δ_{hyb} と対応する。

以上に示したように比熱測定や電気抵抗測定の結果は、EuNi₂P₂ は低温で重い電子状態の形成を示唆している。

このような EuNi₂P₂ で見られる価数揺動状態、重い電子状態形成の起源を明らかにする為、光学伝導度測定[46]や角度分解光電子分光測定[41]が行われている。図 3.6(a)に EuNi₂P₂ における光学伝導度の測定結果を示す。温度の減少に伴い、ゼロエネルギーに半値幅の狭いピーク (Drude) 構造や中赤外領域 (0.13 eV) に現れるピーク構造が観測されている(図 3.6(a))。重い電子系化合物では、第 1 章でも説明した通り、伝導電子と f 電子の混成(c - f 混成)により、フェルミ面近傍でバンドが 2 つに分裂する(図 3.6(b) E_{k+} , E_{k-})。この時、中赤外領域に現れるピーク構造は、図 3.6(b)の青の矢印で示している光学遷移を反映している。また、遠赤外領域 ~ 0.02 eV 付近に肩状の構造が現れる(図 3.6(a)挿入図)。この肩状の構造は、低温で鮮明に現れており、図 3.6(b)の赤の矢印で示している磁気励起 (混成ギャップ) を反映していると考えられる。ゼロエネルギーに鋭い Drude 構造が現れる事、 c - f 混成に起因したバンド分裂による 2 つの遷移 (直接遷移、間接遷移) が現れる事は、Ce や Yb 化合物など多くの典型的重い電子系物質で観測されている結果と類似しており、EuNi₂P₂ の重い電子形成においても Ce や Yb 化合物と同様

に伝導電子と f 電子の混成 (c - f 混成) が重要な役割を担っている可能性があることを示唆する。

以上に記したようにメスバウアー効果、電気抵抗、比熱の測定結果は、EuNi₂P₂ は Eu 化合物にも関わらず低温下で価数揺動状態を維持したまま、重い電子状態の形成を示唆する。そして光学伝導度の結果は、その起源が Ce や Yb 化合物などの典型的重い電子系と同様に c - f 混成によるものであることを示唆する。

3.1.3 研究目的

これまでの実験結果は EuNi₂P₂ の低温における価数揺動状態や重い電子状態の形成は、 c - f 混成によるものである事を示唆する。しかし、一般の Eu 化合物は電子が 2 状態間を熱的にホッピングするため、量子力学的な混成の影響は小さいとされてきた。EuNi₂P₂ における混成効果を確認するには、そのフェルミ面における電子状態や温度変化を明らかにする必要がある。そこで、本研究では、点接合分光実験を用いることで EuNi₂P のフェルミ面近傍での電子状態測定を通して、EuNi₂P₂ の価数揺動状態や重い電子状態の形成の起源を明らかにすることを目的とする。

3.2 EuNi₂P₂ 試料

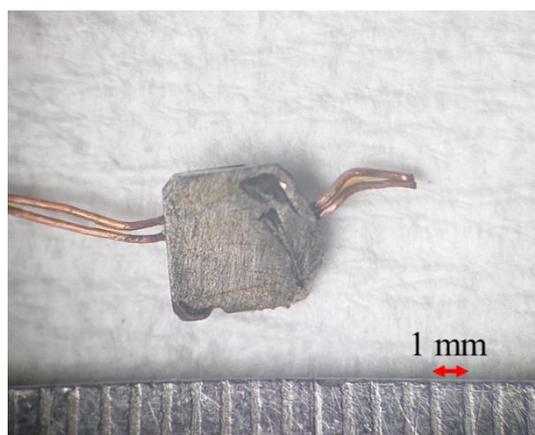


図 3.7 スズ flux 法によって作成した単結晶の EuNi₂P₂

試料は、スズ flux 法によって作成した単結晶の EuNi₂P₂ を使用した[47]。試料の写真を図 3.7 に示す。試料ができているかの確認は、X 線回折実験、電気抵抗測定、磁化率測定を元に行った。点接合は、機械的研磨をした EuNi₂P₂ の c 面 (001) に探針を接触さ

せることで作成した。また、探針は Pt、W（直径 0.2 mm）の二種類を使用した。

3.3 点接合分光実験結果

3.3.1 探針依存性

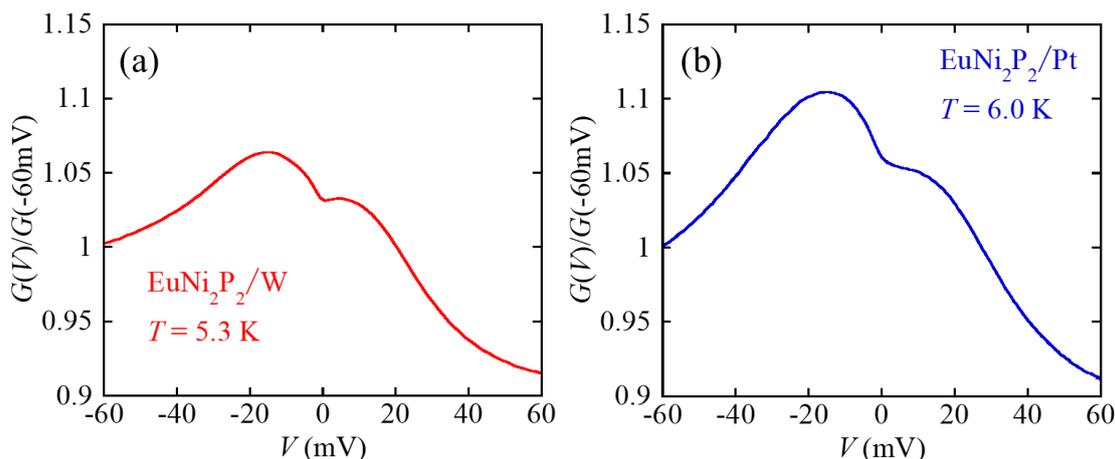


図 3.8 (a) W 探針を用いて測定した EuNi₂P₂ の dI/dV 信号。(b) Pt 探針を用いた EuNi₂P₂ の dI/dV 信号。それぞれの測定温度は $T = 5.3\text{ K}$, 6.0 K

図 3.8(a)に W 探針を用いて測定した EuNi₂P₂ の dI/dV 信号を示す。この結果から、①信号が非対称である ($G(-60\text{ mV}) > G(60\text{ mV})$)、②ゼロバイアス付近 ($V \sim \pm 15\text{ mV}$) にダブルピーク構造が現れることが分かる。この二つの特徴が EuNi₂P₂ の本質的な信号であるのかを確認するため、探針を Pt に変えて EuNi₂P₂ の微分伝導度 (dI/dV) を測定した。ここで探針を Pt に変えた測定では、W 探針による測定と同一の EuNi₂P₂ 試料を用いている。このとき EuNi₂P₂/W 測定で用いた試料をクライオスタットから取り出し、表面を研磨して装置に設置している。図 3.8 (b) に EuNi₂P₂/Pt の結果を示すが、 dI/dV 信号は W 探針の場合と類似のバイアス電圧依存性を示している。Pt 探針を用いた方が W 探針を使用した場合に比べてピーク強度の増加が観測されているが、ピーク強度は弾性散乱と非弾性散乱の割合等に依存するため、コンタクトの形状や状態によって影響を受ける。つまり、ピーク強度の変化については、測定において探針を変えたことにより表面状態も変化していると考えられるため、単純な比較はできない。一方、W 探針を使用した場合に見られた二つの特徴、①信号が非対称である、②ゼロバイアス付近 ($V \sim \pm 15\text{ mV}$) にダブルピーク構造が現れる、が Pt 探針を使用した場合もはっきりと観測されている。この結果は、上記の二つの特性が EuNi₂P₂ の本質的な信号である可能性が高いことを示

唆している。しかしながら、点接合分光法を用いた微分伝導(dI/dV)測定ではコンタクトの状況により、 dI/dV 信号が電子状態を反映しない場合がある。以下の節では、この点について議論する。

3.3.2 測定による発熱効果

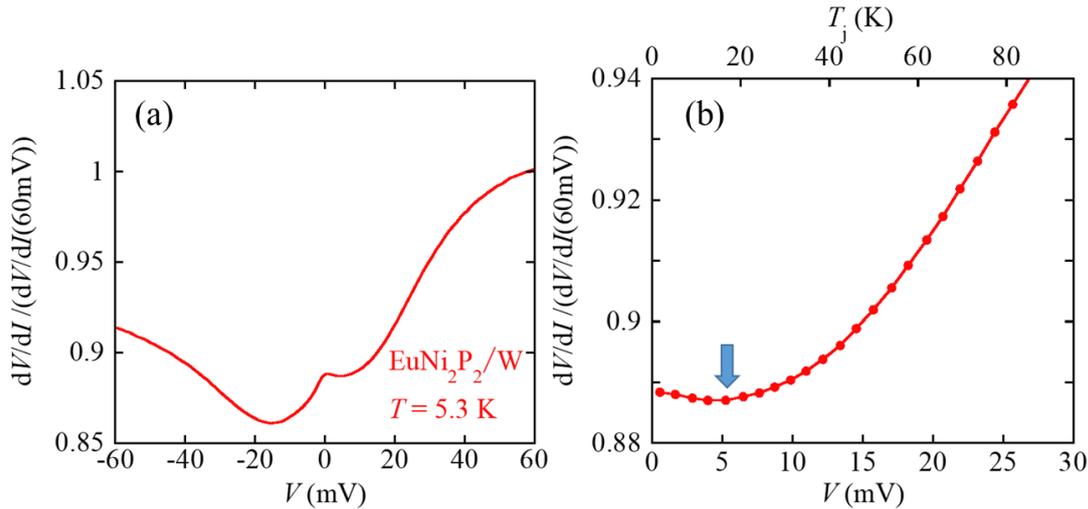


図 3.9 (a) W 探針を用いて測定した EuNi₂P₂ の dV/dI 信号。これは図 3.7(a)で示した微分伝導度(dI/dV)を反転させたものである。(b) 図 3.9(a)の正側の低バイアス領域の拡大図。 上部横軸は、式(2-1)を用いてコンタクト部の温度を見積もったものである。矢印は微分抵抗が極小値を取る電圧部を示している。これ以下のバイアス電圧で微分抵抗は上昇する。

この節では、点接合分光実験で問題になる、測定によるコンタクト部での発熱効果について議論する。2章でも示したように、点接合のコンタクト径が電子の平均自由行程に比べて非常に大きい場合 (thermal 伝導)、電子はコンタクト部に入射した電子は、印加電圧によって得た余剰エネルギーを非弾性散乱によって全て失う。従って、コンタクト部ではジュール発熱が起こり、微分伝導度(dI/dV)信号は電子状態の情報を有さなくなる。そこでこの節において、今回の EuNi₂P₂ の点接合分光実験では、この効果は無視できることを示す。

今回の実験で得られた EuNi₂P₂ の微分抵抗(dV/dI)と電気抵抗 ρ の温度依存性を比較し、コンタクト部での発熱の影響を議論する。図 3.9(a)に EuNi₂P₂ の微分抵抗(dV/dI)を示す。これは、図 3.6(a)で示した微分伝導度(dI/dV)を反転させたものである。図 3.9(b)は微分抵抗の電圧プラス側の低バイアス領域のみを拡大したものである。上段横軸は式

(2-1) を用いて印加電圧をコンタクト部の温度に換算したものを示す。図 3.9(b)から分かるように、低バイアス ($V < 5$ mV) で微分抵抗が上昇している。一方、EuNi₂P₂の電気抵抗は、図 3.5 に示すように、100 K 以下では単調に減少する。以上からわかるように、微分伝導度に現れるゼロバイアスのディップ構造は、コンタクト部の発熱効果では説明できない。つまり、EuNi₂P₂の点接合分光実験で得られた dI/dV 信号に現れるダブルピーク構造は、thermal 伝導に起因するものではないことが分かる。

3.3.3 コンタクトサイズ依存性

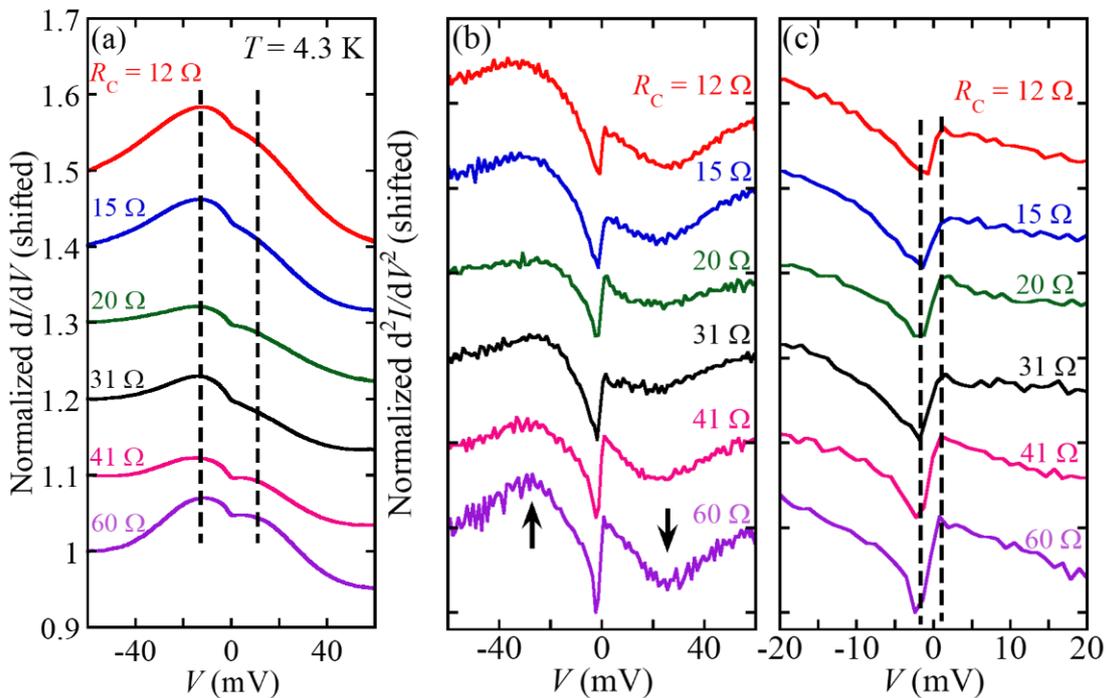


図 3.10(a) W 探針を用いて測定した EuNi₂P₂の dI/dV 信号のコンタクトサイズ依存性。(b) 2 階微分伝導度信号 d^2I/dV^2 。(c) 微分伝導度の 2 階微分信号の低バイアス部分の拡大図。点線はピーク (ディップ) 構造の位置を示すガイドライン。 R_c はコンタクト抵抗を示す。

前節で、今回の EuNi₂P₂の点接合分光実験結果が、thermal 伝導領域で実施された測定ではないことを示した。つまり、図 3.8 で得られた dI/dV 信号は EuNi₂P₂の電子状態を反映した結果である可能性がある。そこで、この節では EuNi₂P₂微分伝導度を、界面のコンタクト抵抗を変化させながら測定しその再現性を追跡することで、 dI/dV 信号に現われるゼロバイアスディップ構造の起源を見ていく。

図 3.10(a)に EuNi₂P₂/W 界面のコンタクト抵抗、つまり接触面のサイズ(コンタクトサ

イズ)を変化させながら測定した微分伝導度 dI/dV 信号を示す。コンタクトサイズを変化させた場合でも、ゼロバイアス付近のダブルピーク構造のピーク位置は、点線で示すように大きく変化しない。また、非対称的な形状についても、サイズを変化させても本質的な変化は見られない。図 3.10(b)に 2 階の微分伝導度信号 d^2I/dV^2 を示す。1 meV 付近にピーク構造が現れることがわかる。また、黒の矢印で示す 20–30 meV のディップ構造は、電子–格子相互作用によるものであると考えられ、W 中のフォノンの状態密度が最大になるエネルギーにおおよそ対応している[23]。この結果から明らかなように、コンタクトサイズを変化させてもピーク (ディップ) 位置は変化しない (図 3.10(c))。これらの結果は、EuNi₂P₂ のダブルピーク構造がサイズに依存しないことを示しており、このダブルピーク構造が 2 章で示した格子欠陥や乱れによる 2 準位系の形成に起因するものではなく、EuNi₂P₂ の電子状態を反映して現れている可能性が高いことを示している。

3.3.4 温度依存性 I ($T < 60$ K)

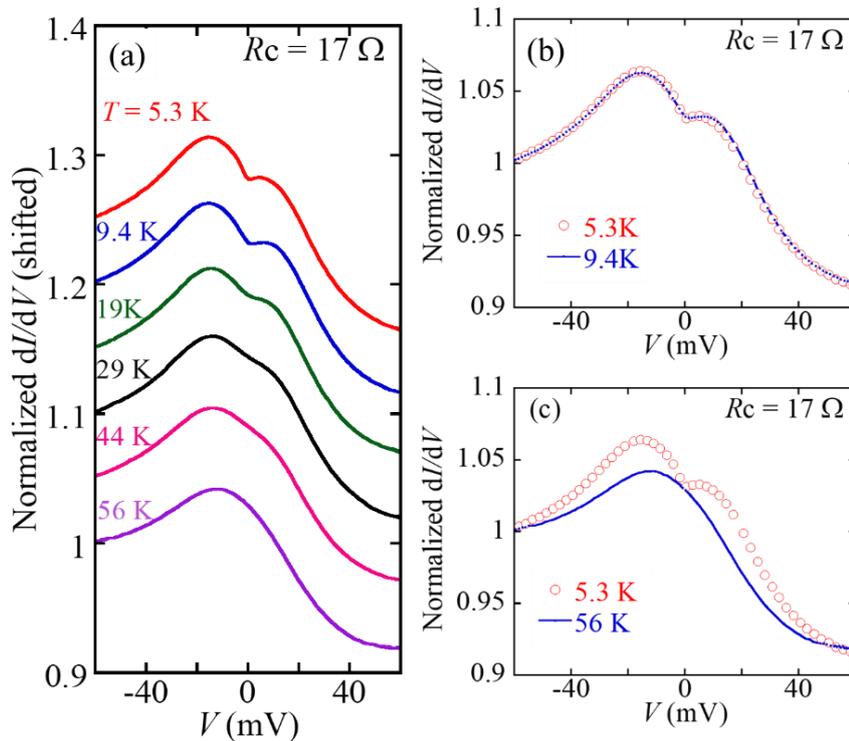


図 3.11 (a) W を用いて測定した EuNi₂P₂ の微分伝導度(dI/dV)の温度依存性($R_c = 17 \Omega$)。 (b) $T = 5.3$ K と 9.4 K の微分伝導度。 (c) $T = 5.3$ K と 56 K の微分伝導度。

この節では、微分伝導度信号の温度依存性について議論する。図 3.11(a)に W 探針を用いて測定した EuNi₂P₂ の dI/dV 信号の温度依存性を示す。温度の低下に伴い、ダブルピーク構造が鮮明になって行く。また図 3.11(b)に示すように、 $T=5.3\text{ K}$ と 9.4 K における dI/dV 信号はほとんど変化しておらず、 $T \lesssim 10\text{ K}$ では信号が変化しないことがわかる。この温度域は、EuNi₂P₂ の電気抵抗がフェルミ液体的な振る舞い $\rho \propto AT^2$ を示す温度域 ($T \lesssim 10\text{ K}$) と対応している。フェルミ液体温度以下において、電子状態の変化は非常に小さい。つまり、 10 K 以下において微分伝導度 dI/dV 信号がほとんど変化しないことは、 dI/dV 信号が状態密度を反映していることを強く示唆している。一方、 $T=5.3\text{ K}$ と 56 K の dI/dV 信号の比較を図 3.11(c)に示す。 $T=5.3\text{ K}$ において鮮明に現れていたダブルピーク構造は、 $T=56\text{ K}$ でははっきり見ることが出来ない。ただし、重要な点としては $T=56\text{ K}$ においてもシングルピークではなく、ダブルピークと思われるブロードなピーク構造がゼロバイアス付近に残っていることである。また、微分伝導度のバックグラウンドである非対称成分 ($G(-60\text{ mV}) - G(60\text{ mV})$) は、温度が一桁以上変化してもほとんど変化していない。この結果は、温度変化させてもコンタクトが破断するなど、界面に大きな変化が起こっていないことを保障するものである。

次に微分伝導度に現れるダブルピーク構造と非対称成分の起源について考える。

3.1.2 節で述べたように、これまでの EuNi₂P₂ におけるバルク物性測定では、低温で重い電子状態の形成を示唆する結果が得られている。つまり、低温では Eu の磁気モーメントは近藤効果により伝導電子によって遮蔽され、近藤一重項状態が発現していると考えられる。そこで、1 章で述べたファノ関数を用いて EuNi₂P₂ で得られた dI/dV 信号の解析を行う。

まず、多数の磁気モーメントが存在すると仮定して、(1-28)式で与えられる単原子近藤系で導入されたファノ関数を用いて dI/dV 信号を再現する。実際の点接合分光実験やトンネル分光実験では状態密度とは関係しない電子の非弾性散乱が起こるため[20]、半値幅 Γ にエネルギー依存性を持たせた以下のようにファノ関数を導入する。

$$F(eV) = \frac{S}{\pi(q^2 + 1)} \frac{(q\Gamma(eV) + eV)^2}{\Gamma(eV)^2 + (eV)^2} \quad (3-2)$$

$$\Gamma(eV) = \Gamma_0 + \Gamma_1 |eV - \lambda| \quad (3-3)$$

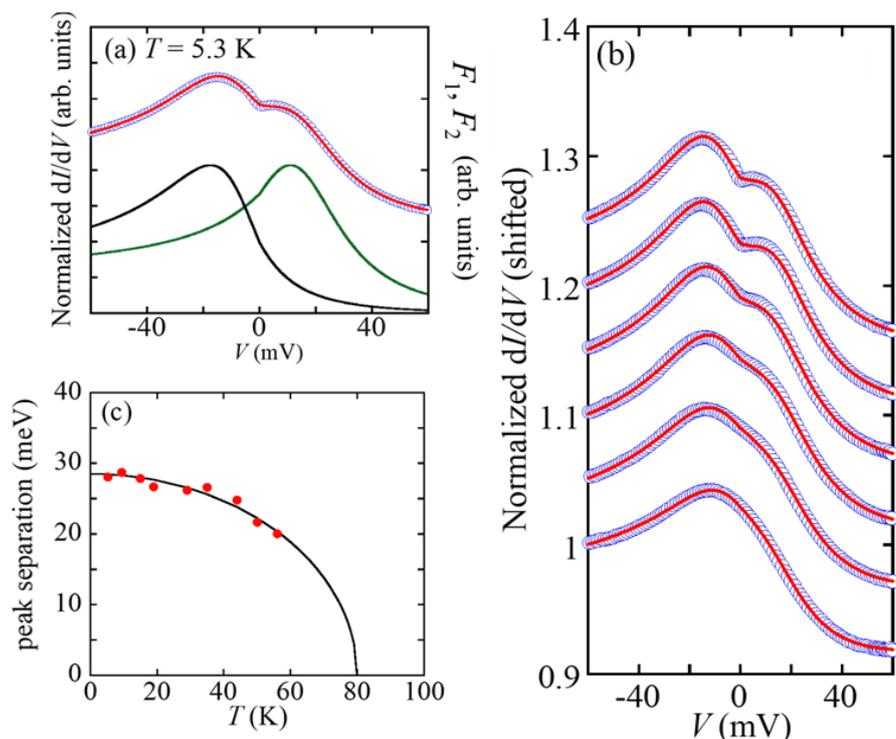


図 3.12 (a)式 (3-4) を用いた $T = 5.3\text{K}$ の微分伝導度のフィッティング。(b) 式 (3-2) を用いたフィッティング。データは図 3.11(a)。(c)ピーク間隔の温度依存性。実線は $\sqrt{1 - (T/T_0)^2}$ を用いたフィッティング。

また、微分伝導度のダブルピーク構造を再現するために、信号はピーク間隔 Δ_p 離れた2つファノ関数の重ね合わせと仮定する。

$$G_{f3} = F_1 \left(eV_1 - \lambda + \frac{\Delta_p}{2} \right) + F_2 \left(eV_2 - \lambda - \frac{\Delta_p}{2} \right) + f_0 \quad (3-4)$$

ここで λ, f_0 はそれぞれピーク位置とバックグラウンドを示している。式(3-4) G_{f3} を用いて $T = 5.3\text{K}$ の実験結果を再現したものを図 3.12(a)に示す。このグラフからわかるように、式 (3-2) (3-4) を用いることで実験結果を非常によく再現できる。また、各温度の実験結果を G_{f3} を用いて再現したものを図 3.12(b)に示す。ここでも全ての温度で実験結果をよく再現できている。さらに、驚くべきことにファノ関数のフィッティングに用いた F_1, F_2 内の全てのパラメータ (信号強度 S 、ファノ因子 q 、半値幅 Γ) が、それぞれ互いに同じであるという結果が得られた (表 3.1)。この結果は、EuNi₂P₂には全く同じ局在準位 (近藤共鳴) を持つ状態が複数存在することを意味している。つまり、EuNi₂P₂は低温で近藤一重項状態が周期的に配列した状態、すなわち近藤格子を形成していることを直接的に示す実験結果であると考えられる (図 3.13)。

表 3.1 式 (3-4) を用いたフィッティングに使用したパラメータ。

温度 T	5.3 K	9.4 K	15 K	19 K	29 K	35 K	44 K	50 K	56 K
信号強度 S	0.33	0.32	0.31	0.30	0.29	0.26	0.25	0.22	0.21
ファノ因子 q	-3.42	-3.38	-3.37	-3.34	-3.01	-2.86	-2.58	-2.19	-2.00
半値幅 Γ	28.06	28.72	27.87	26.69	26.17	26.61	24.81	21.68	20.05
ピーク間隔 Δ_p	28.06	28.72	27.87	26.69	26.17	26.61	24.81	21.68	20.05

図 3.12(c)に、それぞれの温度でのフィッティングから得られたピーク間隔 Δ_p の温度依存性を示す。温度の上昇に伴いピーク間隔が減少していることが分かる。この温度依存性を

$$\sqrt{1 - (T/T_0)^2} \quad (3-5)$$

という関数を用いてフィッティングしている。式(3-5)は、CeCoIn₅のSTM実験より得られたフェルミ面電子状態密度の温度依存性から c - f 混成強度を見積もる際に使われている[48]。その為、EuNi₂P₂の dI/dV 信号に現れたダブルピーク構造が混成ギャップを反映している場合、この式を用いることで実験結果を再現できると考えた。式(3-5)を用いることで結果をよく再現でき、ピーク幅が閉じる温度 T_0 は約 80 Kであることが分かる。この温度は、EuNi₂P₂の熱膨張率測定より得られた近藤温度とよく一致している[44]。以上の解析より、ダブルピーク構造は近藤温度以下で出現することが分かる。これらの結果は、近藤温度以下になると近藤格子を形成し、微分伝導度にダブルピーク構造が現れることを示唆している。

以上見てきたように、ダブルピーク構造は近藤格子の形成によってフェルミエネルギー付近に混成ギャップが開くことに起因すると考えられる。そこで、次に近藤格子系における微分伝導信号を説明するために導入された MDC モデルを用いて、実験結果を再現してみる。上記の単原子近藤系で用いるファノ関数によるフィッティングではピークを分離し、その間隔について述べた。しかしながらこの場合、そのピーク間隔の値は c - f 混成により出現した混成ギャップの大きさと直接一致するわけではない。一方、MDCモデルによるフィッティングでは混成ギャップ Δ_{hyb} がパラメータとして導入されているため、その絶対値や温度依存性を直接的に解析することが可能となる。

図 3.14(a)に MDC モデルを用いたフィッティングの結果を示すが、全ての温度で実験結果をよく再現できることが分かる。MDCモデルは、混成ギャップ Δ_{hyb} を持つ近藤格子へのトンネル過程を、理論的に計算したものである。したがって、EuNi₂P₂にお

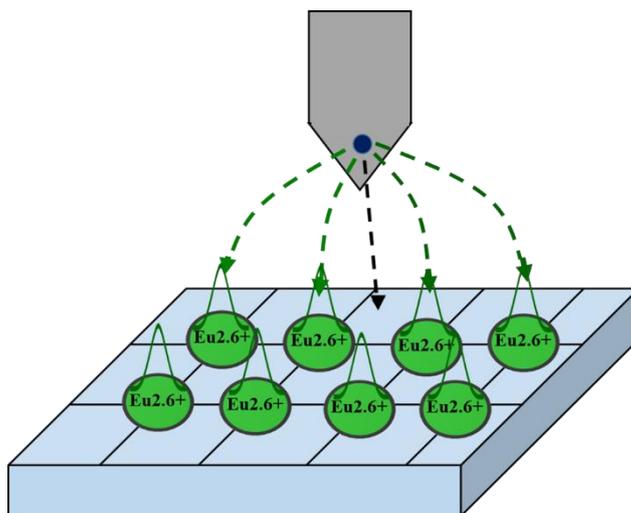


図 3.13 EuNi₂P₂への電子のトンネル過程の模式図。緑の矢印は近藤共鳴状態への電子のトンネル。黒の矢印は伝導電子バンドへのトンネル。すべてのEuサイトで全く同じ近藤共鳴状態が形成される。

る dI/dV 信号の温度変化がこのモデルでよく再現できることは、EuNi₂P₂が低温で近藤格子を形成することの直接的証拠と言える。

また、それぞれのフィッティングから得られたパラメータ q_f と λ の温度依存性を図 3.14(b) に示す。 q_f は $q_f \equiv q\Delta/\Delta_{hyb}$ と定義されており、温度にほとんど依存しないことが分かる。加えて EuNi₂P₂ におけるファノ因子は、これまでに報告された希土類化合物の点接合分光実験のファノ因子に比べて大きい。SmB₆ の点接合分光実験で得られた $|q_f| \sim 0.2$ である。EuNi₂P₂ のファノ因子が大きい原因は、EuNi₂P₂ が低温で、強い価数揺動状態にあるからだと考えられる。強い価数揺動状態にある事は、伝導電子と f 電子間での電子の移動が起こりやすいことを示唆している。つまり、 f 軌道へのトンネル確率が大きくなり、ファノ因子の増加につながったと考えられる。また λ は、フェルミエネルギーから $c-f$ 混成ギャップの中心までのずれを表している。したがって、EuNi₂P₂ はフェルミエネルギーより 8 meV 高い位置に混成ギャップの中心が存在していることが分かる。

次に、フィッティングから求めた混成ギャップ Δ_{hyb} の温度依存性を図 3.14(c) に示す。温度上昇に伴い、混成ギャップの大きさは小さくなる。また、図中のガイドラインで示すように、近藤温度 $T_K \sim 80$ K 付近で消失する。つまり、近藤温度より低温では近藤格子の形成によって混成ギャップが開き始めることを示唆しており、単原子近藤系のファノ関数を用いたフィッティングの結果と矛盾しない。また、低温 ($T = 5.3$ K) で混成ギャップは $\Delta_{hyb} = 17$ meV と見積もられる。この値は EuNi₂P₂ の光学伝導度

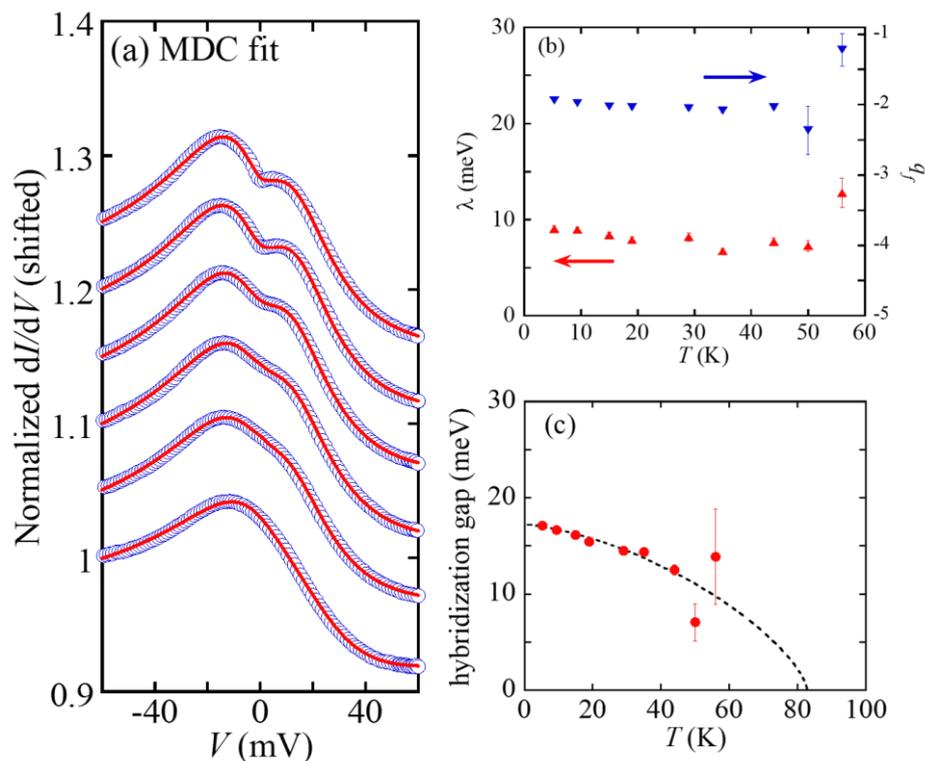


図 3.14 (a)MDC モデルを用いたフィッティング。データは図 3.11(a)。 (b) q_f と λ の温度依存性。 (c)混成ギャップ Δ_{hyb} の温度依存性。点線はガイドライン。

測定 (図 3.6) によって得られた肩状の構造のエネルギー位置 (~ 20 meV) とほぼ一致している。

これまで、STM や点接合分光実験において非磁性希土類化合物において混成ギャップを観測した例はなかったが、本実験結果は混成ギャップを初めて観測した例と考えることができる。同時に以上の結果は、EuNi₂P₂が低温において近藤格子を形成することによって、 c - f 混成による混成ギャップが形成されると考えることで非常によく説明できる。つまり、低温で観測された EuNi₂P₂の重い電子状態の形成は、Ce 系や U 系化合物と同様に c - f 混成により混成ギャップが開くことに起因すると理解できる。

3.3.5 微分伝導度の温度依存性 II ($T > 60$ K)

前節では低温における点接合分光実験結果は、近藤温度 (80 K) 以下では近藤格子の形成によって混成ギャップが開き、それに起因して重い電子状態が形成されると考

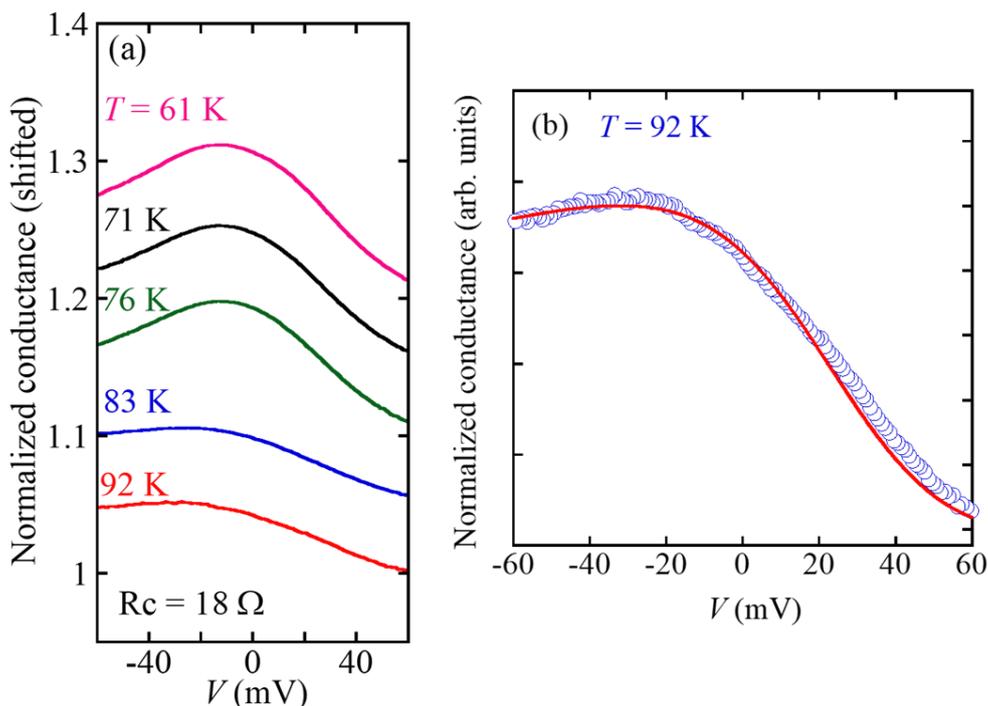


図 3.15 (a)W を用いて測定した EuNi₂P₂ の微分伝導度 (dI/dV) 信号の温度依存性。(b)単サイトのファノ関数を用いたフィッティング。○は図 3.14(a)の 92 K のデータ。実線は単原子近藤系におけるファノ関数。

えることで非常に上手く説明できることを記した。この節では近藤温度より高温側における点接合分光実験結果について記す。

図 3.15(a)に 60 K 以上の W 探針を用いた EuNi₂P₂ の点接合分光実験結果を示す。温度の増加に伴いゼロバイアスの微分伝導度($G(0)$)が急激に低下していることが分かる。このとき、80 K 以下のブロードなピーク構造は MDC モデルによって再現可能である。しかし、80 K 以上では MDC モデルによる信号の再現は難しくなり、図 3.15(b)で示すように単原子近藤系のファノ関数を 1 つだけ用いたフィッティングの方が実験結果をよく再現する。つまり一連の温度変化は、近藤温度 ~ 80 K 以上では、各 Eu サイトは近藤効果による近藤一重項状態は形成されているが、結晶全体に広がる近藤格子状態には移行していないということを示唆している。そして 80 K 以下の低温になると、各サイト間のコヒーレンスが成長し近藤格子状態が形成され、混成ギャップが成長するとともに重い電子状態が出現するというシナリオを示す。

最後に図 3.5 に示した EuNi₂P₂ の電気抵抗の温度依存性との整合性について触れる。電気抵抗は 200 K 以下において、近藤効果の出現を示す対数的増加($-\log T$)が見られる。一方、80 K 以下で急激な減少に転じ、十分に低温では重い電子状態の形成を示す

AT^2 項が見られる。この温度依存性から見出された EuNi₂P₂の物性は、今回の EuNi₂P₂の微分伝導度の温度依存性から理解される描像とよく一致している。この比較からもわかるように、EuNi₂P₂の点接合分光実験によるフェルミ面近傍の電子状態測定結果は、単サイト近藤効果が近藤格子状態を形成するクロスオーバー過程を直接観測した実験例と捉えることができる。

3.4 まとめ

単結晶 EuNi₂P₂の点接合分光実験よりフェルミ面近傍の電子状態測定を行い、以下結果を得た。

- W探針を用いた EuNi₂P₂で得られた微分伝導度(dI/dV)信号は、フェルミ液体温度に対応する $T \leq 10\text{K}$ においてほとんど変化しない。
- 単原子近藤系で利用されるファノ関数の重ね合わせで信号を良く再現でき、そのときのフィッティングパラメータは2つのファノ関数で同じであることを明らかにした。これは、同じ近藤共鳴準位を持つ状態が多数存在することを意味する。
- 近藤格子系の dI/dV 信号解析のために提案された MDCモデルを用いて信号を解析することで、混成ギャップの温度依存性を明らかにした。同時に、近藤温度 $\sim 80\text{K}$ で混成ギャップが消失することを明らかにした。
- 近藤温度 $\sim 80\text{K}$ 以上では、MDCモデルによる信号の再現は難しい。一方、単一の単原子近藤系のファノ関数で実験結果をよく再現できる。これは、近藤温度以上では、各サイトは近藤効果による近藤一重項状態が形成されているとことを意味する。
- 以上の結果は、単サイト近藤効果が低温になるとともにサイト間のコヒーレンスが成長し、近藤格子状態を形成するクロスオーバー過程を直接観測した実験例と考えることができる。

第4章 YbInCu₄の点接合分光実験

4.1 研究背景

第3章では、EuNi₂P₂の点接合分光実験の結果を示し、微分伝導度(dI/dV)信号のゼロバイアス付近にダブルピーク構造が観測されることを述べた。この結果は、低温で近藤格子を形成することによって、フェルミエネルギー付近に混成ギャップが開くとして説明できる。一方、Eu化合物では4*f*軌道に電子が複数個含まれている。このため、フェルミ面近傍における電子状態について理論研究と対比させながら一般的議論を行うには、4*f*軌道に電子あるいは正孔の数が一つのCeやYb化合物で点接合分光実験を行うことが必要である。一般的にCe化合物は近藤温度が低く、低温で磁気秩序が起きる。そこで、本研究ではYb化合物に注目する。

以上の背景より、我々はYbInCu₄に注目した。本研究では、この物質の低温物性の解明とEuNi₂P₂の dI/dV 信号に現れたダブルピーク構造の一般性を明らかにすることを目的として、点接合分光実験を行った。

4.1.1 Yb化合物の物性

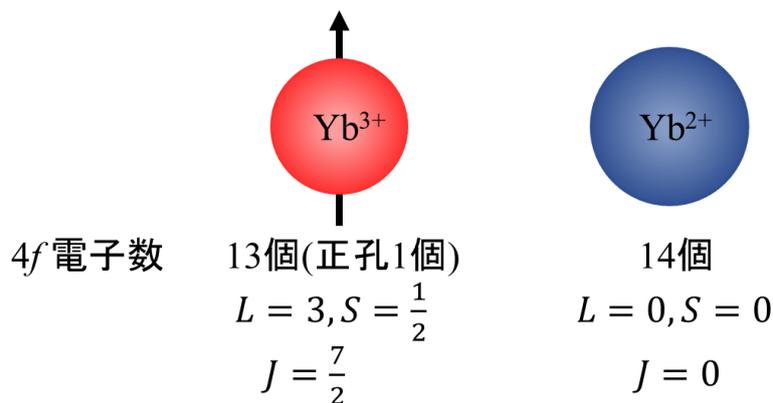


図 4.1 Yb イオンの電子数と磁気状態

この節ではYb化合物の、一般的な物性について説明する。図4.1に示すように、Ybイオンは3価Yb³⁺と2価Yb²⁺の二つの状態をとる。3価の場合、4*f*軌道に13個の電子

が入る $4f^{13}$ となるため全軌道角運動量 $L=3$ 、全スピン角運動量 $S=1/2$ となり全角運動量が $J=7/2$ の状態が実現する。一方、2価の場合は $4f$ 軌道に14個の電子が入る $4f^{14}$ となり閉殻構造をとる。Yb化合物でも、Eu化合物と同様に価数揺動状態が出現することが知られている。また、一般的なYb化合物におけるYbイオンの平均価数は温度低下に伴い、連続的に変化する。加えて、Yb化合物では、圧力印加に伴い Yb^{3+} が安定となるので磁気秩序相が安定化する。

4.1.2 これまでに明らかになっている YbInCu₄ の物性

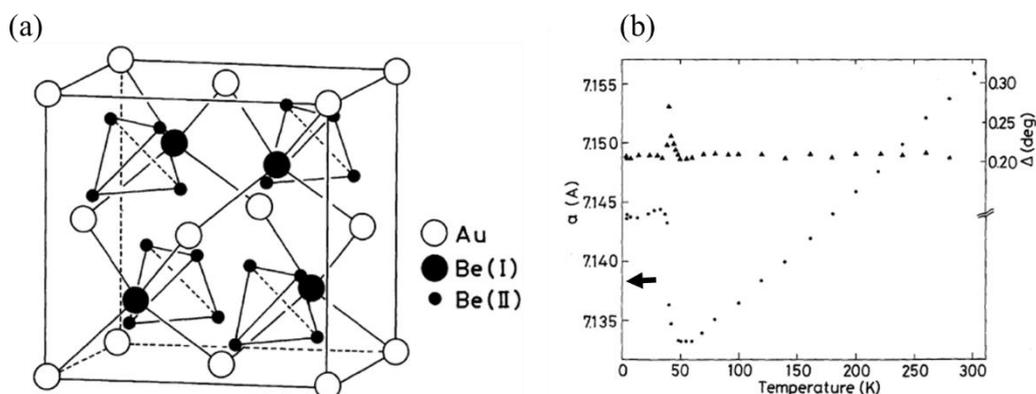


図 4.2 (a) C15b (AuBe₅)型の結晶構造。YbInCu₄の場合、AuサイトにYb、Be(I)にCu、Be(II)にInが入る。(b)格子定数 a の温度依存性 (左軸)。[49]

この節では、これまでに明らかになっている YbInCu₄ の物性について説明する。YbInCu₄ は、図 4.2(a)に示すような C15b(AuBe₅)型の結晶構造をとり、AuサイトにYb、Be(I)にCu、Be(II)にInが入る。図 4.1(b)にX線回折実験より求めた、格子定数 a の温度依存性を示す[49]。 $T \sim 40$ K 付近で格子定数が増加していることが分かる。近年、Tsutsuiらによる高エネルギーX線回折実験から、 $T_c \sim 40$ K において立方晶から正方晶への構造相転移が起こっていることが明らかにされた[50]。この構造相転移に伴い、Ybイオンの価数が増加することが示された。図 4.3 に共鳴非弾性X線散乱実験の結果を示す[51]。2つのピーク構造が現れており、低エネルギー、高エネルギーのピーク構造はそれぞれ Yb^{2+} と Yb^{3+} の吸収を示している。構造相転移が起こる $T \sim 40$ K 以下で、 Yb^{2+} の吸収に対応するピーク構造の強度が増加している。これは、高温では平均価数が3+に近い状態ではほぼ局在していた f 電子が、構造相転移によって2+に近い状態になっていることを表している。挿入図に Yb^{2+} のピークの温度依存性を示す。この結果から $T \sim 40$ K におい

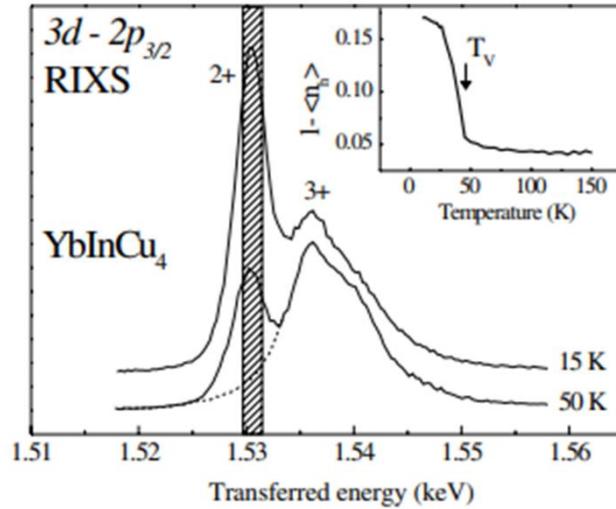


図 4.3 YbInCu₄ の共鳴非弾性 X 線散乱実験[51]。網掛けの領域が Yb²⁺ の吸収ピーク。
 $E \sim 1.538$ keV のピーク構造は Yb³⁺ の吸収ピーク。挿入図は Yb²⁺ のピーク強度の温度依存性を示す。

て価数が急激に変化していることがわかる。この価数の一次転移を価数転移と呼ぶ。また、YbInCu₄ の低温における Yb の平均価数は $v \sim 2.85+$ である。

次に、Yb イオンの磁気モーメントについて考える。図 4.4 に磁化率の温度依存性を示す[52]。 $T_V \sim 40$ K 以上ではキュリーワイス的な振る舞いを示す。一方、価数転移温度以下では磁化率は温度依存しない。挿入図は降温・昇温過程における磁化率の温度変化を示している。降温・昇温過程においてヒステリシスが現れており、40 K における相転移は一次相転移であることがわかる。また、不純物近藤モデルを用いた磁化率の解析から近藤温度が見積もられ、価数転移より高い温度領域では 25 K であるが、価数転移より低温域では 400 K 以上になることが明らかになっている[53]。

YbInCu₄ とその非磁性参照物質である LuInCu₄ における比熱測定結果を図 4.5 に示す[4]。YbInCu₄ の比熱から LuInCu₄ の比熱を差し引くことで、Yb の 4f 電子の比熱への寄与を求めている。 $T \sim 40$ K において価数転移に対応する鋭いピーク構造が現れる。また、低温において全比熱は電子比熱と格子比熱の和 $C = \gamma T + \beta T^3$ として表され、その際の電子比熱係数は $\gamma = 50$ mJ/K² mol であることが報告されている。つまり、比熱測定の結果は、価数転移温度より十分低温において重い電子状態が形成されていることを示している。

以上の実験結果をまとめると、 $T_V \sim 40$ K の価数転移以下の温度域において、YbInCu₄ の伝導電子と f 電子の混成強度が急激に増加することで平均価数が変化し、同時に重い

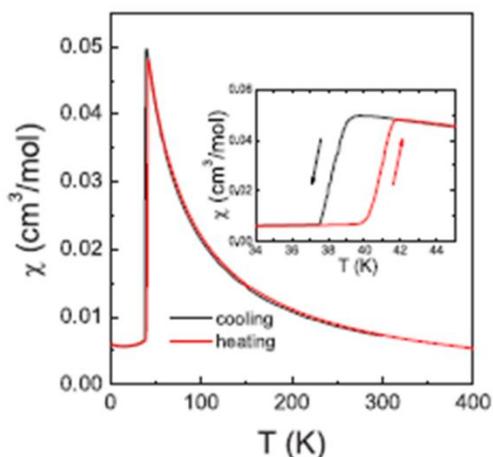


図 4.4 磁化率の温度依存性[52]。
黒線が降温過程、赤線が昇温過程
である。(挿入図) 価数転移温度
 $T_v \sim 40$ K 付近の拡大図

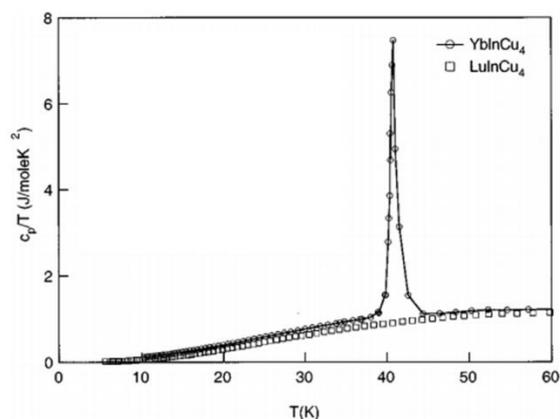


図 4.5 YbInCu₄ と LuInCu₄ の比熱の温度
依存性[53]。

電子状態を形成することを示している。

4.1.3 研究目的

これまでの実験結果は、YbInCu₄ の低温相で重い電子状態が形成されていることを示しており、その起源は伝導電子と 4f 電子間の *c-f* 混成によるものであると考えられている。もし、*c-f* 混成によって重い電子状態が形成されているならば、第1章図 1.12(b)で示したような混成ギャップが存在するはずである。しかしながら、これまでに YbInCu₄ のフェルミ面近傍における電子状態の直接観測は行われておらず、重い電子形成の起源に関する直接的な証拠は得られていない。そこで、本研究は点接合分光実験を用いた YbInCu₄ のフェルミ面近傍での電子状態測定を通して、YbInCu₄ の重い電子状態の形成の起源を明らかにすることを目的とする。

4.2 YbInCu₄ 試料

試料は、InCu flux 法によって作製した単結晶の YbInCu₄ を使用した[54]。作製した試料が想定通りにできているかの確認は、X 線回折実験、磁化率測定をもとに行っている。

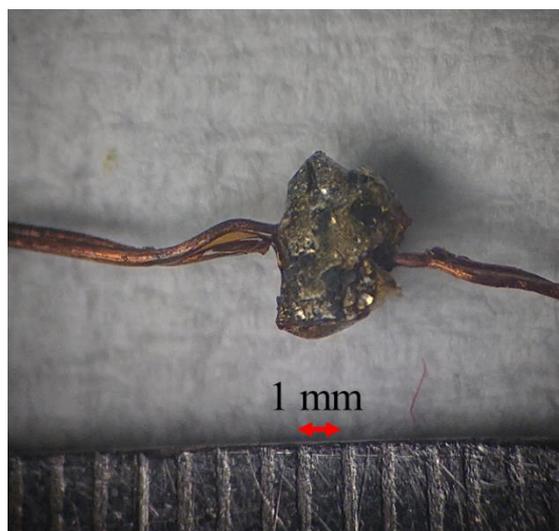


図 4.6 InCu flux 法によって作成した単結晶の YbInCu₄。

4.3 点接合分光実験結果

4.3.1 微分伝導度 dI/dV 信号

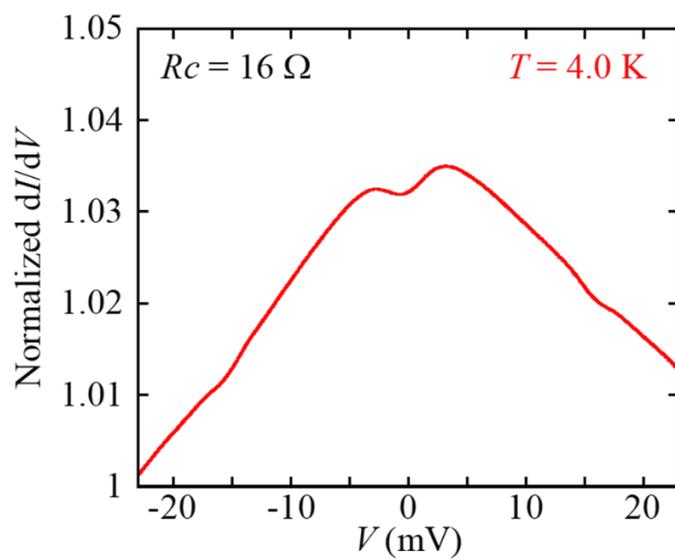


図 4.7 W 探針を用いた EuNi₂P₂ の dI/dV 信号。

図 4.7 に W 探針を用いて測定した YbInCu₄ の dI/dV 信号を示す。測定用の探針は W (直径 0.2 mm) を使用している。この結果から ①信号が非対称である ($G(25 \text{ mV}) > G(-25 \text{ mV})$)、②ゼロバイアス近傍 ($|V| \sim 3 \text{ mV}$) にダブルピーク構造が現れる、という特徴がはっきりわかる。このゼロバイアス近傍のダブルピーク構造に関しては、EuNi₂P₂ で観測されたダブルピーク構造に類似している。一方、 $V \sim \pm 15 \text{ mV}$ 付近に異常が現れている。この構造は EuNi₂P₂ では現れておらず、起源は明らかではないが価数転移に関連しているのではないかと考えている。以上記したように、YbInCu₄ においても特徴的な信号が見られている。これが、その電子状態に起因する信号であることを確認するため、まず測定による発熱の影響について次節で議論する。

4.3.2 測定による発熱効果

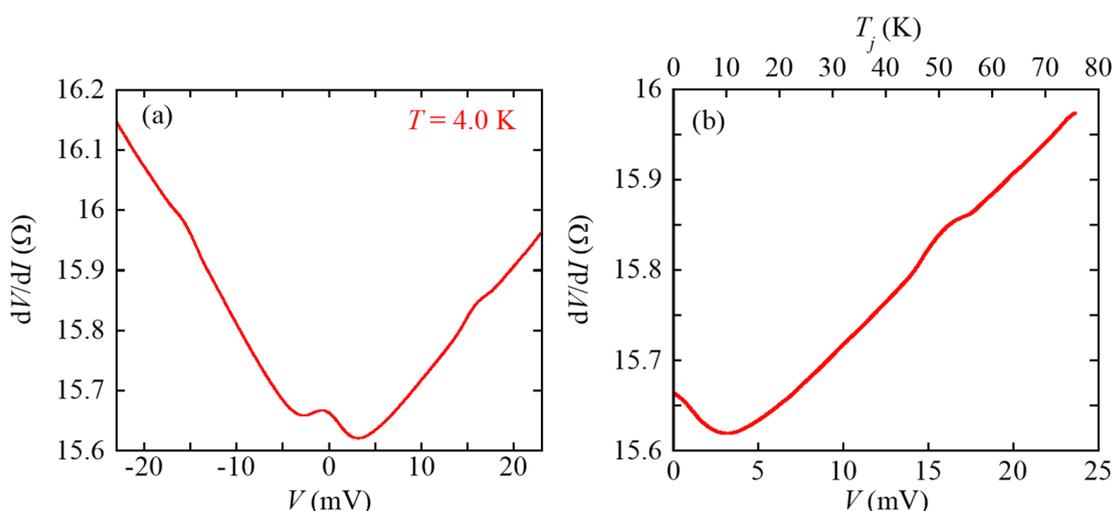


図 4.8(a) W 探針を用いて測定した YbInCu₄ の dI/dI 信号。これは図 4.7 で示した微分伝導度(dI/dV)を反転させたものである。(b) 図 4.8(a)の正側の低バイアス領域の拡大図。上部横軸は、式(2-1)を用いてコンタクト部の温度を見積もったものである。

第3章で示した EuNi₂P₂ の実験結果と同様の方法で、測定によるコンタクト部における発熱の影響について議論する。まず、今回の実験で得られた YbInCu₄ の微分抵抗(dI/dI)と電気抵抗 ρ の温度依存性を比較する。図 4.8(a)に YbInCu₄ の微分抵抗(dI/dI)を示す。これは、図 4.7 で示した微分伝導度(dI/dV)を反転させたものである。図 4.8(b)は微分抵抗の電圧プラス領域について、拡大したものである。図 4.8(b)からわかるように、 $V \leq 3 \text{ mV}$ の低バイアス領域で微分抵抗が上昇している。一方、YbInCu₄ の電気抵抗は、 $T_j \sim$

40 K 以下では単調に減少する[53]。これからわかるように、 dI/dV 信号の電圧依存と電気抵抗率 ρ の温度依存性が異なる振る舞いをすることは明白である。つまり、微分伝導度に現れるゼロバイアスのディップ構造は、測定によるコンタクト部の発熱効果では説明できない。以上より、YbInCu₄ の点接合分光実験で得られた dI/dV 信号に現れるダブルピーク構造は、thermal 伝導に起因するものではないと結論付けることができる。

4.3.3 コンタクトサイズ依存性

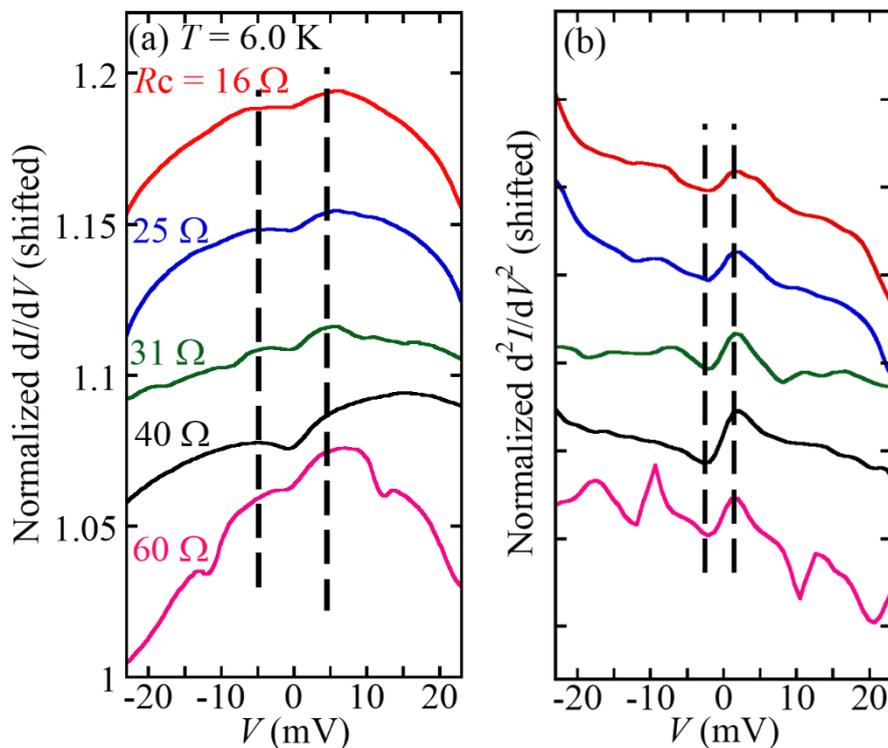


図 4.9(a) W 探針を用いて測定した YbInCu₄ の dI/dV 信号のコンタクトサイズ依存性。
(b) 2 階微分伝導度信号 d^2I/dV^2 。点線はピーク（ディップ）構造の位置を示すガイドライン。 R_c はコンタクト抵抗を示す。

前節で、今回の YbInCu₄ の点接合分光実験結果が、thermal 伝導領域で実施された測定ではないことを示した。つまり、図 4.7 で得られた dI/dV 信号のダブルピーク構造は YbInCu₄ に由来した信号であると言える。そこで、この節では EuNi₂P₂ 実験で示した解析と同様に、界面における探針と YbInCu₄ 間のコンタクト抵抗を変化させながら dI/dV 信号および d^2I/dV^2 信号を測定しその再現性を追跡することで、 dI/dV 信号に現われるゼロバイアスディップ構造の起源について考える。

図 4.9(a)に YbInCu₄/W 界面におけるコンタクト抵抗、つまり探針と試料の接触面積(コンタクトサイズ)を変化させながら測定した微分伝導度 dI/dV 信号を示す。コンタクトサイズを変化させた場合でも、ゼロバイアス付近のダブルピーク構造のピーク位置は、点線で示すように大きく変化しない。図 4.9(b)に 2 階の微分伝導度信号 d^2I/dV^2 を示す。2meV 付近にピーク構造が現れているが、コンタクトサイズを変化させてもこの位置が変わらないことが、この測定からもわかる。この結果は、YbInCu₄のダブルピーク構造がサイズに依存しないことを示しており、この構造が第2章で示した格子欠陥や乱れによる2準位系の形成に起因するものではなく、YbInCu₄の電子状態を反映して現れていることを示している。

4.3.4 温度依存性

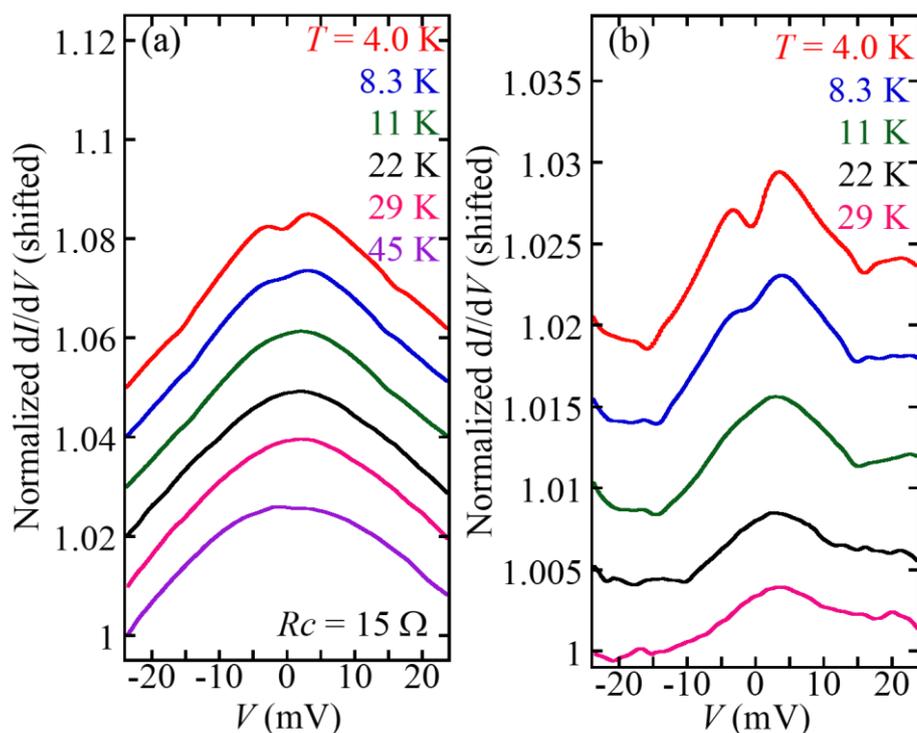


図 4.10(a) W を用いて測定した YbInCu₄ の微分伝導度(dI/dV)の温度依存性($R_c = 15 \Omega$)。 (b) $T = 45 \text{ K}$ の結果をバックグラウンドとして差し引いた結果。

この節では、微分伝導度信号の温度依存性について議論する。図 4.10(a)に W 探針を用いて測定した YbInCu₄ の dI/dV 信号の温度変化を示す。YbInCu₄ の dI/dV 信号に現れるダブルピーク構造は、EuNi₂P₂ の場合に比べて強度が弱い。そこで、 $T \sim 40 \text{ K}$ 以上の実験結果をバックグラウンドとして差し引くことで、ダブルピーク構造を明らかにする。

その結果を図 4.10(b)に示す。ゼロバイアス付近のダブルピーク構造は、温度の低下に伴い、鮮明になる。一方、温度上昇に伴い、ピーク位置が低バイアス側にシフトしているように見える。加えて、 $V \sim \pm 15$ mV 付近に現れるディップ構造も、 $T_v \sim 40$ K 以下で現れている。以上からわかるように、 dI/dV 信号のダブルピーク構造および $V \sim \pm 15$ mV 付近のディップ構造は価数転移後の重い電子状態を形成と関連している可能性が高い。このゼロバイアス付近のダブルピーク構造は、近藤格子への電子のトンネル過程 (MDC モデル) で予想される信号と類似している。つまり、YbInCu₄における重い電子の形成は、 c - f 混成による混成ギャップがフェルミ面近傍に形成されることに起因すると理解できると思われる。また、これらの結果は、EuNi₂P₂ や YbInCu₄ の点接合分光実験で観測されたゼロバイアス近傍のダブルピーク構造が、近藤格子系で現れる一般的な特徴であることを強く示唆している。

一方、YbInCu₄ の dI/dV 信号は、EuNi₂P₂ の解析で行った MDC モデルによるフィッティングは出来なかった。この原因として、YbInCu₄ の表面層の影響が考えられる。YbInCu₄ は、真空中でサンプルを劈開した場合でも、清浄表面が現れないことが知られている。また、 dI/dV 信号に現れたダブルピーク構造のピーク間隔はおおよそ 7 meV であり、このピーク間隔から近藤温度を見積もると、 $T_K \sim 70$ K になる。前述のように磁化率から求めた近藤温度は、400 K 以上であり、今回の結果とは大きく異なっている。これらの点を解決するためには、清浄な表面を持つ試料での測定などを行い、今後より研究を進める必要があると考えている。

4.4 まとめ

単結晶 YbInCu₄ の点接合分光実験よりフェルミ面近傍の電子状態測定を行い、以下の結果を得た。

- W 探針を用いて測定した YbInCu₄ の微分伝導度 (dI/dV) 信号には、価数転移温度以下 $T \leq 11$ K において、ゼロバイアス付近にダブルピーク構造と、 $V \sim \pm 15$ mV 付近にディップ構造が鮮明に現れる。
- YbInCu₄ で得られた dI/dV 信号は、近藤格子系の dI/dV 信号解析のために提案された MDC モデルで予想されるダブルピーク構造と形状が類似しており、YbInCu₄ における重い電子の形成は、 c - f 混成による混成ギャップがフェルミ面近傍に形成されることに起因すると理解できる。

第4章 YbInCu₄の点接合分光実験

- 以上の結果は、EuNi₂P₂やYbInCu₄の点接合分光実験で観測されたゼロバイアス近傍のダブルピーク構造が、近藤格子系で現れる一般的な特徴であることを強く示唆している。

第5章 YbPd の点接合分光実験

5.1 研究背景

第3、4章では、希土類イオンの平均価数が非整数値を取り、結晶中に一様に配置した状態（価数揺動状態）にある Eu, Yb 化合物において点接合分光実験を行い、そこで得られた結果について記した。微分伝導度のゼロバイアス付近に非対称なダブルピーク構造が観測された。この結果は、低温で近藤格子を形成することによって、フェルミエネルギー付近に混成ギャップが開くとして説明できる。

一方、執筆者が知る限り、2種類の価数状態の希土類イオンが周期的に配置、すなわち価数秩序する物質における点接合分光実験は報告されていない。そこで、価数秩序物質 YbPd に注目し、その点接合分光実験を行った。この章では、微分伝導度測定を通して YbPd の低温物性を探り、そこで明らかになったことについてまとめる。あわせて、これまで示した EuNi_2P_2 や YbInCu_4 の点接合分光実験結果と YbPd の結果を比較することで、希土類イオンの価数状態とフェルミ面近傍の電子状態密度の関係について議論する。

5.1.1 これまでに明らかになっている YbPd の物性

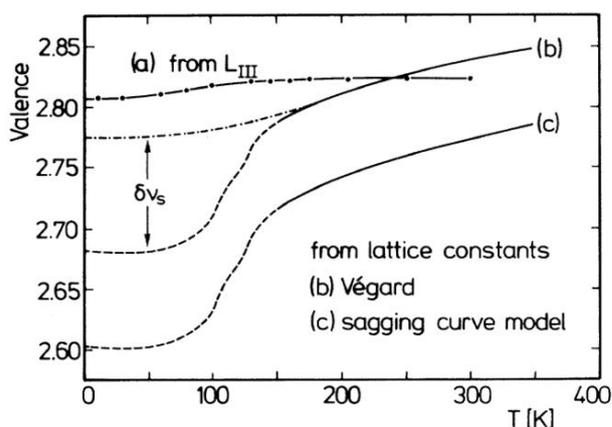


図 5.1 X 線の L_{III} 端吸収より見積もった Yb の平均価数（図中(a)） [55]。

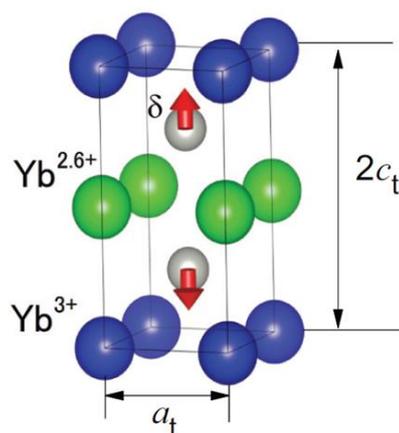


図 5.2 YbPd の価数秩序下 ($T_2 = 105 \text{ K}$) での結晶構造の模式図 [56]。

この節では、これまでに明らかになっている YbPd の基礎的な物性について述べる。YbPd は室温において CsCl 型の立方晶構造を有している。また、図 5.1 に示すように、Yb の平均価数は室温で 2.8+ であり、Yb の平均価数はほぼ温度依存しないことが分かる [55]。また、以下に示すような相転移が 4 つの温度 $T_1 \sim T_4$ で起こる。①立方晶から正方晶への構造相転移 ($T_1 = 125$ K) ②価数秩序 ($T_2 = 105$ K) ③反強磁性転移 ($T_3 = 1.9$ K, $T_4 = 0.5$ K)。加えて、X 線の回折実験より価数秩序が起きる $T_2 = 105$ K 以下の温度では、図 5.2 に示すように、c 軸方向に Yb の 3+ と 2.6+ が交互に並んだ構造になることが明らかになった [56, 57]。つまり、YbPd は価数秩序下においても非整数の中間価数を持つ希土類イオンが存在していることを示しており、価数秩序下でも価数揺動状態の希土類イオンサイトが残っている非常に稀なケースであると言える。そのため YbPd は、3+ と 2+ のような整数価数の希土類イオンが周期的に配置される一般的な価数秩序物質とは異なった特性を示すことが、以下のように明らかになっている。

2018 年、Ohyama らによる中性子回折実験より、 $T_3 = 1.9$ K の反強磁性転移温度以下での Yb^{3+} と $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトの磁気モーメントの大きさが調べられ、それぞれ $0.3 \mu_B$, $0 \mu_B$ であることが明らかにされた [58]。この Yb^{3+} サイトの磁気モーメントは Γ_8 の結晶場基底状態から予想される磁気モーメントに比べて小さい。また、Tokiwa らの希釈冷凍機温度域での YbPd の比熱測定から、 $T_3 = 1.9$ K と $T_4 = 0.5$ K において反強磁性転移に起因する異常が現れ、 $T = 1$ K より低温側の電子比熱係数 γ が 200 mJ/mol K^2 と大きな値を取ることが明らかになっている (図 5.3) [59]。これらの結果は低温で重い電子状態の形成を示唆する結果であるが、図 5.4 に示すように電気抵抗には、一般的な重い電子系に見られ

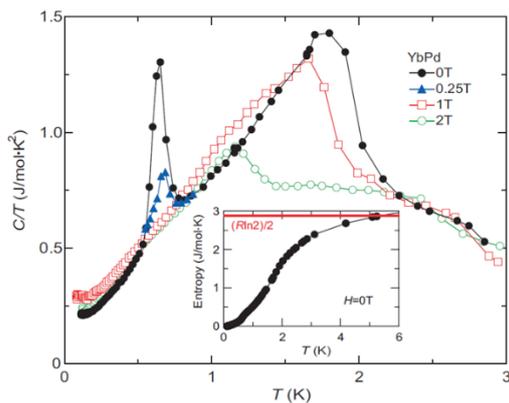


図 5.3 磁場中比熱の温度依存性。磁場印加に伴い、磁気転移が抑制。(挿入図) ゼロ磁場中の比熱測定から求めた、磁気エントロピー [59]。

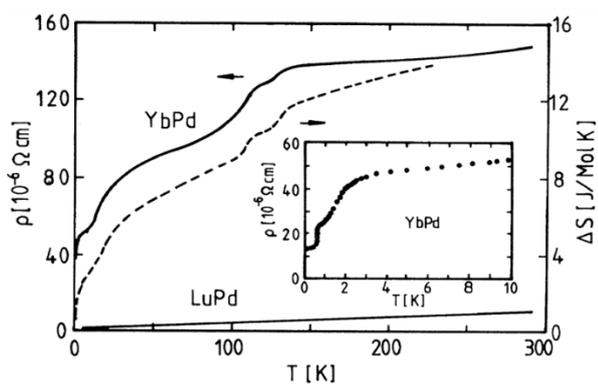


図 5.4 (実線) 電気抵抗の温度依存性。(挿入図) 低温部の拡大図。4 つの相転移が観測される [55]。

るような温度に対して対数的($-\ln T$)に上昇する振る舞いは現われず、温度の低下にともない電気抵抗が減少するという金属的な振る舞いが見られている[55]。一方、整数価数で価数秩序する Yb_4As_3 や Eu_4As_3 などの化合物の電気抵抗は、キャリア濃度が減少することで、半金属的な振る舞いを示す[60, 61]。キャリア濃度の減少は、近藤効果による局在磁気モーメントの遮蔽を阻害することが予想される。実際に、現在まで整数価数で価数秩序する物質において近藤効果が観測された例はない。

5.1.2 研究目的

YbPd は価数秩序しているにもかかわらず、 Yb^{3+} サイトにおける磁気モーメントの抑制、電気抵抗の金属的な振る舞い、電子比熱係数の増大など、一般的な整数価数で価数秩序する物質系とは異なる物性を示す。この起源として近藤効果が関与している可能性がある。そこで本研究は、点接合分光法を用いて YbPd のフェルミ面近傍の電子状態を直接観測することで、その低温物性を解明することを目的とする。

5.2 YbPd 試料

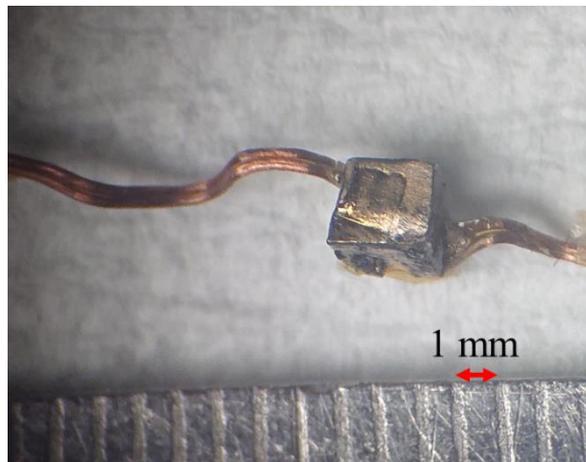


図 5.5 Yb flux 法によって作成した単結晶の YbPd

単結晶 YbPd は Yb の自己 flux 法によって作成した[57]。作成した試料の写真を図 5.5 に示す。作成した試料は立方体 ($\sim 1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$) であり、金属光沢を有している。結晶構造の確認は X 線回折実験によって行った。あわせて、エネルギー分散型 X 線分析より Yb と Pd の組成比が Yb: Pd $\sim 1 : 1$ であることも確認した。

今回の実験では同じ作成方法で作成した2つのYbPd試料を用意した。本論文では、それぞれの試料を#1,#2と呼ぶ。探針はプラチナ(Pt)とタングステン(W)(共に直径0.2mm)を使用した。点接合はYbPdの(100)面に作成した。これ以後に示す実験結果は、以下に記す3つの条件で測定したものである。

- ① YbPd(#1)/Pt これをrun1とする。
- ② run1後、YbPdを取出し表面を研磨後、再度測定。YbPd(#1)/Pt これをrun2とする。
- ③ YbPd(#2)/W これをrun3とする。

5.3 点接合分光実験結果

5.3.1 探針依存性

この節では、まず点接合実験結果に対する探針依存性について記す。図5.6(a)にPt探針を用いて測定したYbPdの点接合分光実験結果を示す。この図からわかるように、信号には① dI/dV 信号が非対称である、②ゼロバイアスにディップ構造が現れる、という2つの特徴が見られる。この特徴がYbPdの本質的な物性を反映するものであるのかを確認するために、探針をWに変えて測定を行った。図5.6(b)から明らかのように、探針をWに変えた場合でも信号に大きな変化は現れず、上記の特徴①②がYbPdの本質的な物性を反映したものである可能性が高い。

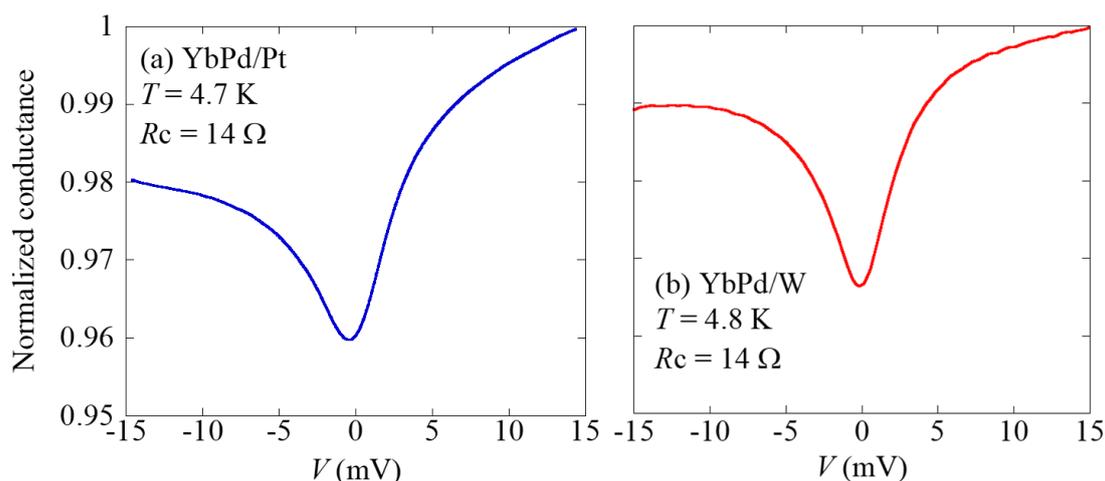


図 5.6(a) Pt 探針を用いて測定した YbPd の微分伝導度(dI/dV)信号 (Run1)。 $T = 4.7$ K, $R_c = 14 \Omega$ (b) W 探針を用いた YbPd の微分伝導度信号 (Run3)。 $T = 4.8$ K, $R_c = 14 \Omega$

5.3.2 測定による発熱効果

第 3、4 章でも示したように、YbPd の微分抵抗(dI/dV vs V)と電気抵抗の温度依存性($\rho(T)$)を比較することで、コンタクト部での発熱効果について議論することができる。図 5.7(a)に Pt 探針を用いて測定した YbPd の微分抵抗(dI/dI)信号を示す。微分抵抗はバイアス電圧の減少 (15 mV から 0 mV) に伴い単調に増加する。一方、電気抵抗は、図 5.4 に示すように温度の減少に伴い、単調に減少する。YbPd の微分抵抗と電気抵抗を図 5.7(b)に示すが、異なる振る舞いを示していることは明白である。

この結果は、今回の YbPd 点接合分光実験が thermal 伝導領域ではなく、ballistic あるいは diffusive 伝導領域で実施されたことを示している。つまり、今回の YbPd における点接合実験で得られた微分伝導度信号は、電子状態を反映している可能性が高い。

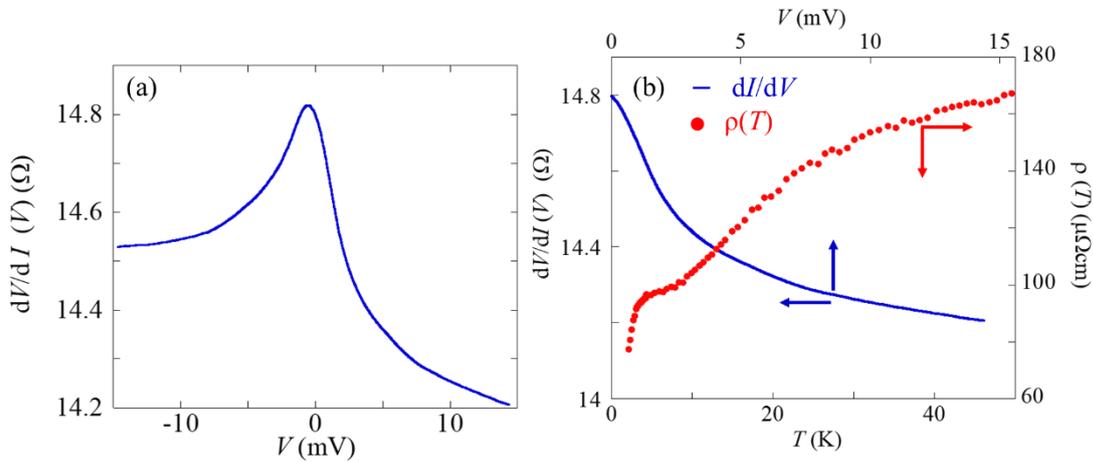


図 5.7(a) Pt 探針を用いて測定した YbPd 微分抵抗(dI/dI)信号 (Run1)。 $T = 0.5$ K, $R_c = 14$ Ω 。(b) 図 5.6(a)の正バイアス側の dI/dI 信号と YbPd の電気抵抗の温度依存性。

5.3.3 コンタクトサイズ依存性

この節では、点接合の接合径を変化させながら、そのコンタクトサイズ依存性を測定した結果について議論する。これより、上記の 2 つの特徴 ① dI/dI 信号が非対称である ②ゼロバイアスにディップ構造が現れる、が YbPd の物性を反映した信号であるのかを確認して行く。図 5.8(a)に Pt 探針を用いて、 $T = 2.3$ K において測定した微分伝導度信号のコンタクトサイズ依存性を示している。これからわかるように、コンタクト部の抵抗を 8 Ω から 83 Ω まで、一桁以上変化させた場合でも、上の①②の特徴に大きな変化は

見られない。また、図 5.8(b)には $T=0.5\text{ K}$ において測定した、コンタクトサイズ依存性を示しているが、 $T=2.3\text{ K}$ の結果と比べて大きな変化は見られないことがわかる。YbPd は、 $T_3 = 1.9\text{ K}$ において反強磁性転移する。これらの結果より、反強磁性転移は微分伝導度信号に大きな影響を与えないと言える。

第 3、4 章で議論したように、ゼロバイアス近傍のディップ構造は格子欠陥等の乱れを反映して現れている可能性もある。そこで乱れ等による影響を明らかにするため、図 5.8(c), (d)に Pt 探針を用いて測定した $T=2.3\text{ K}$ 、 $T=0.5\text{ K}$ における微分伝導度の 2 階微分信号(d^2I/dV^2)を示す。図 5.8(c), (d)は、それぞれ図 5.8(a), (b)に示した微分伝導度信号を測定した際に同時測定した結果をプロットしている。ガイドラインで示すように、ピーク位置はコンタクトサイズに依存しないことがわかる。この結果は、ゼロバイアスに現れるディップ構造の起源が格子欠陥や乱れによるものでなく、YbPd の電子状態を反映した本質的な信号であることを示唆している。

また、W 探針を用いた場合のサイズ依存性の結果を図 5.9 に示す。この結果からわかるように、異なる金属を探針に用いた場合もサイズ依存性に本質的違いは現れない。以上の結果より、YbPd の微分伝導度信号に現れた 2 つの特徴、① dI/dV 信号が非対称である ②ゼロバイアスにディップ構造が現れる、は YbPd のフェルミ面近傍の電子状態を反映した本質的な信号であると結論付けた。

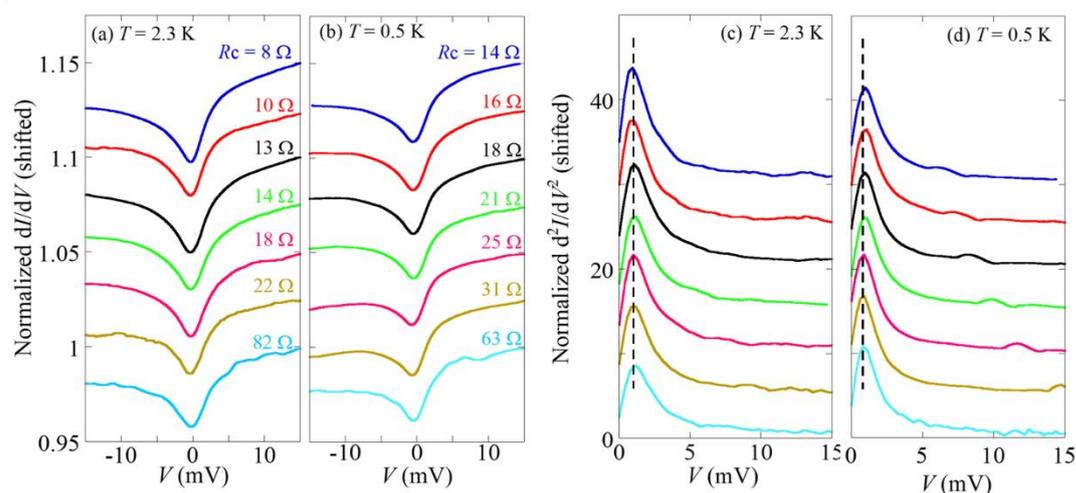


図 5.8 Pt 探針を用いて測定した (a) $T = 2.3\text{ K}$, (b) $T = 0.5\text{ K}$ における YbPd 微分伝導度 (dI/dV)信号 (Run1)。 (c) $T = 2.3\text{ K}$, (d) $T = 0.5\text{ K}$ における 2 階微分信号(d^2I/dV^2)。

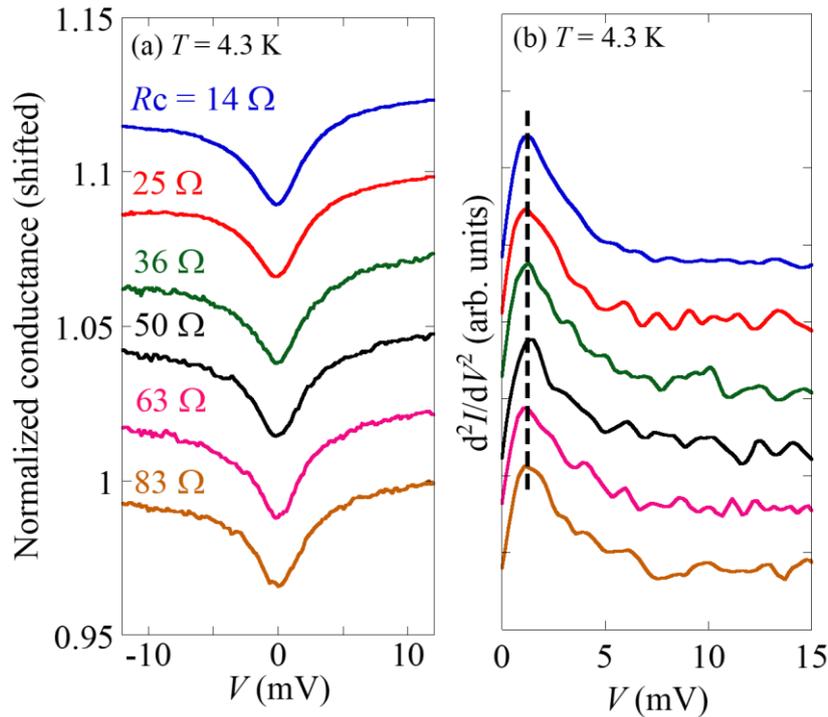


図 5.9 (a)W 探針を用いて測定した $T = 4.3$ K における YbPd(#2)微分伝導度(dI/dV)信号 (Run3)。 (b)2 階微分信号(d^2I/dV^2)。

5.3.4 ファノモデルによる実験結果の解析

図 5.10(a), (b)に Pt 探針を用いて測定した微分伝導度(dI/dV)信号の温度依存性を示す。温度の上昇に伴い、ゼロバイアスのディップ構造の深さが浅くなる。一方、非対称成分に大きな変化は見られない。図 5.10(b)は、図 5.10(a) (Run1) の測定後に、サンプルを取り出して表面を研磨した同一試料で得られた測定結果である (Run2)。図 5.10(b)から明らかなように、ゼロバイアスのディップ構造の温度依存性に大きな違いは現れない。さらに、図 5.10(c)は W 探針を用いた場合の微分伝導度(dI/dV)信号の温度依存性である。この測定ではバッチ番号の異なる YbPd(#2)の試料を使用している。この結果からわかるように、W 探針を用いた場合でも dI/dV 信号の温度依存性には、Pt 探針を用いて測定した場合と比べて本質的な違いは現れない。以上の結果より、YbPd の dI/dV 信号で見られた温度依存性は、YbPd のフェルミ面近傍における電子状態密度の温度変化を反映していると結論付けた。

YbPd の dI/dV 信号に現れる 2 つの特徴、①信号が非対称である、②ゼロバイアスにディップ構造が現れる、の起源について考える。5.1 節でも述べたように、中性子回折や比熱測定の結果から、低温において重い電子状態の発現を示唆する結果が得られてい

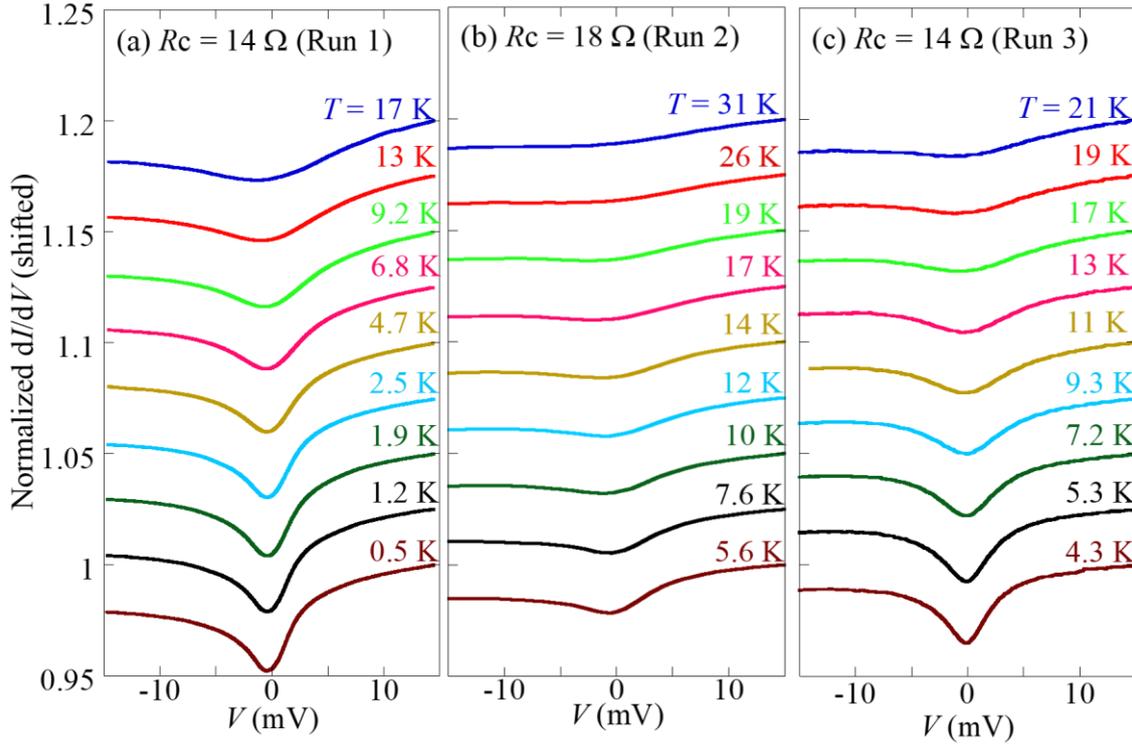


図 5.10 Pt 探針を用いて測定した YbPd の dI/dV 信号の温度依存性(a)Run1 (b)Run2。(c)W 探針を用いて測定した YbPd(#2)の dI/dV 信号の温度依存性(Run3)。

る。そこで、YbPd の dI/dV 信号が、近藤共鳴状態に起因して出現していると考えて、単原子近藤系で用いられるファノ関数を用いて実験データのフィッティングを行う。

まず、式(1-27)で与えられる単一のファノ関数のみを用いてフィッティングを行った。図 5.11 に示すように、ゼロバイアスのディップ構造を再現することは出来るが、高バイアス側で実験データとの誤差が大きくなる。これからわかる通り、単一つのファノ関数のみを用いて YbPd の dI/dV 信号を再現することは出来ない。

5.1.1 節で述べたように YbPd における Yb イオンの価数は、価数秩序によって $T_2 = 105$ K 以下では Yb^{3+} と $\text{Yb}^{2.6+}$ が周期的に配置した構造をとる。したがって、この解析でも 2 種類の Yb 磁気モーメントが存在すると仮定して、信号を以下のように 2 種類のファノ関数の足し合わせで再現を試みる。

$$G_{f3} = A_1 G_{f1} + A_2 G_{f2} \quad (5-1)$$

G_{f1}, G_{f2} は式(1-28)で示した単原子近藤系のファノ関数であり、それぞれ半値幅が狭いものを G_{f1} 、半値幅が広いものを G_{f2} とする。 A_1, A_2 は定数である。図 5.12(a) は Pt 探針を用いて測定した YbPd の微分伝導度(dI/dV)信号を示すが、この結果を式(5-1)を用いてフィッティングした結果を図 5.12(b)に示す。ここで、パラメータはそれぞれ、 $(\Gamma_1, E_{01}, q_1) =$

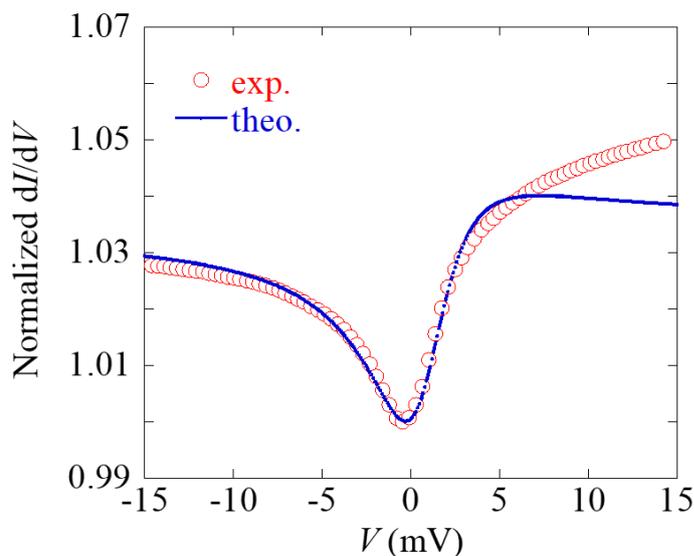


図 5.11 Pt 探針を用いた $T = 0.5$ K の YbPd の dI/dV 信号と単原子近藤におけるファノ関数を用いたフィッティング。

(4.5 meV, 0.15 meV, 0.1)と $(\Gamma_2, E_{02}, q_2) = (70 \text{ meV}, 5 \text{ meV}, 0.52)$ である。このフィッティング結果から明らかのように、2 種類のファノ関数を用いることで $|V| \leq 60$ mVの範囲において実験結果を非常によく再現できる。

次に、W 探針を用いた場合も 2 つのファノ関数でフィッティングが可能なのか確認を行った。このとき、YbPd は異なるバッチ番号の試料を用いている。図 5.13 に W 探針を用いた場合のフィッティング結果を示すが、この場合も非常によく再現できていることがわかる。このとき、フィッティングパラメータはそれぞれ、 $(\Gamma_1, E_{01}, q_1) = (3 \text{ meV}, 0.14 \text{ meV}, 0.1)$ と $(\Gamma_2, E_{02}, q_2) = (70 \text{ meV}, 5 \text{ meV}, 0.52)$ であり、Pt 探針を用いて測定した dI/dV 信号のフィッティング結果とほぼ一致している。

以上のように実験結果は、式(5-1)で示す 2 つのファノ関数の重ね合わせで再現できるのだが、この意味について考察する。既述のように YbPd には、価数秩序によって Yb イオンの価数が 3+サイトと 2.6+サイトの 2 種類が存在している。このとき Yb サイトの磁気モーメントは中性子実験より、Yb³⁺サイトでは $0.3 \mu_B$ であり Yb^{2.6+}サイトでは $0 \mu_B$ であることが明らかになっている。この Yb³⁺サイトの磁気モーメントは予想される値よりも小さく、磁気モーメントが抑制されている。ここで、図 5.12(b)や図 5.13 のように、 dI/dV 信号が 2 つのファノ関数で再現できるということは、それぞれの Yb サイトで独立に近藤共鳴状態が形成されていることを強く示唆する(図 5.14)。つまり、近藤効果によって Yb サイトの磁気モーメントが遮蔽されるため、磁気モーメントの抑制あ

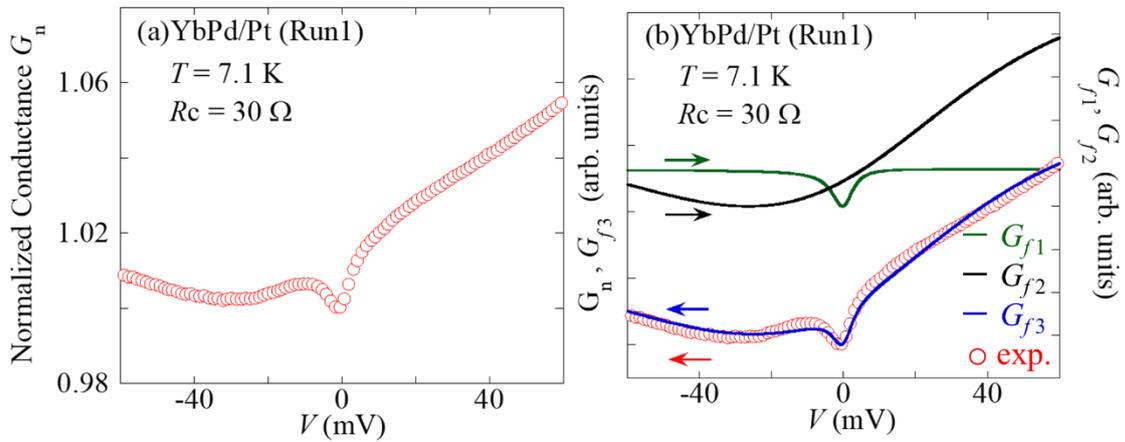


図 5.12(a) Pt 探針を用いた $T=7.1$ K の YbPd の dI/dV 信号。(b) ファノ関数を用いたフィッティング。 $G_{f3} = A_1 G_{f1} + A_2 G_{f2}$, G_{f1} , G_{f2} , G_{f3} はそれぞれ緑の実線、黒の実線、青の実線。

るいは消失が観測されている可能性がある。ここで、2つのファノ関数 G_{f1} , G_{f2} がどちらの Yb サイトに対応するのか考える。近藤温度が高いということは磁気モーメントとの結合が強いということを意味するため、YbPd では中間価数を取り伝導電子との混成が強い $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトの近藤温度 ($T_{K\ 2.6+}$) の方が、 Yb^{3+} サイトの近藤温度 ($T_{K\ 3+}$) より高いはずである。つまりゼロバイアス近傍のディップ構造を再現した G_{f1} が Yb^{3+} サイトに対応する。一方、非対称なバックグラウンド信号を再現する G_{f2} が $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトを反映する

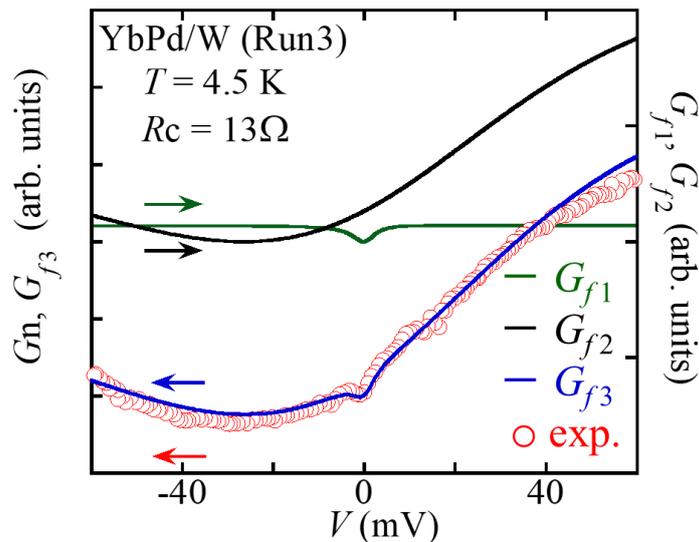


図 5.13 W 探針を用いた $T=4.5$ K の YbPd(#2) の dI/dV 信号 (Run3) とファノ関数の和を用いたフィッティング。 G_{f1} , G_{f2} , G_{f3} はそれぞれ緑の実線、黒の実線、青の実線で示す。

と考えるのが妥当である。このように、YbPd は価数秩序後、近藤温度の異なる 2 つの Yb サイト 3+、2.6+ が共存するため、その結果として dI/dV 信号には近藤温度の異なる 2 つの近藤共鳴状態が観測されていると考えられる。

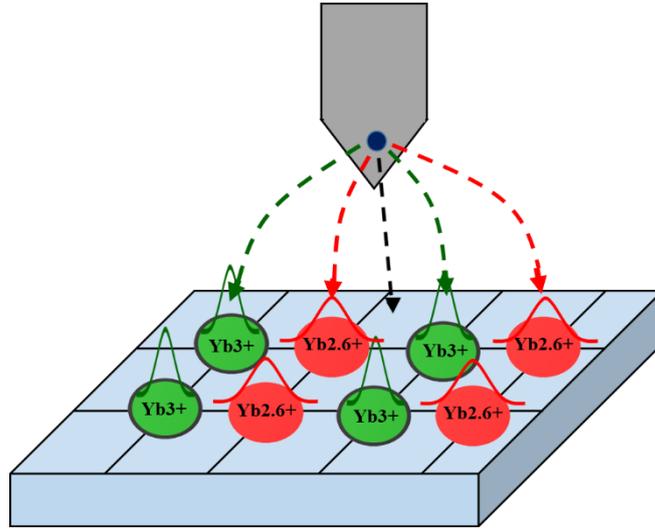


図 5.44 YbPd への電子のトンネル過程の模式図。緑の矢印は Yb^{3+} サイトの近藤共鳴状態への電子のトンネル。赤の矢印は $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトの近藤共鳴状態への電子のトンネル。黒の矢印は伝導電子バンドへのトンネル。異なる価数状態の Yb サイトでは近藤温度 (半値幅) の異なる近藤共鳴状態が形成されていると考えられる。

5.3.5 温度依存性

5.3.4 節で見てきたように、 dI/dV 信号は 2 種類のファノ関数の重ね合わせで非常によく再現できる。これは近藤効果によって、2 つの Yb サイトの磁気モーメントが伝導電子により独立に遮蔽されるため、磁気モーメントの抑制あるいは消失が起きていることを強く示唆する。この節では、この近藤効果の出現を確認することを目的に、 dI/dV 信号の温度依存性を議論する。

まず図 5.15 に、 $|V| \leq 50$ meV のバイアス電圧を印加して測定した dI/dV 信号の温度依存性と、ファノ関数 (G_{f2}) を用いてフィッティングした結果を示す。ゼロバイアス近傍で見られるディップ構造は、温度の上昇に伴い浅くなり、 $T \sim 40$ K 付近で消失する。一方、 $T = 7.1$ K–37 K において、 G_{f2} のフィッティングパラメータは、 $(\Gamma_2, E_{02}, q_2) = (70 \text{ meV}, 5 \text{ meV}, 0.52)$ であり、ほとんど温度変化しない。つまり、 $V \sim -20$ mV 近傍に極

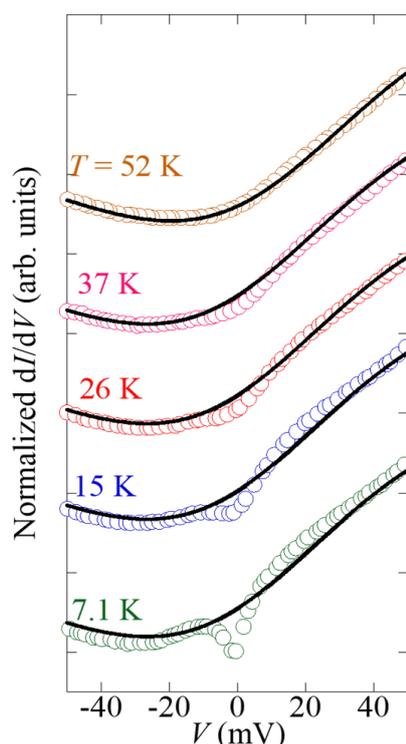


図 5.15 Pt探針を用いて $|V| \leq 50$ meVのバイアス電圧を印加して測定した YbPd の dI/dV 信号とファノ関数によるフィッティング。実線はファノ関数 (G_{f_2}) を示している。ゼロバイアスディップ構造は $T \sim 40$ K で消失しているが、 $V \sim -20$ mV のディップ構造はほとんど変化しない。

小値を持つ非対称なバックグラウンド信号は、この温度域ではほとんど変化しない。第1章でも述べたように、 dI/dV の半値幅は近藤温度と対応している。そこで、 G_{f_2} の半値幅 $\Gamma_2 = 70$ meVから近藤温度を見積もると、 $\Gamma_2/k_B \sim 800$ Kとなる。この高い近藤温度から考えると、 $T = 7.1$ K-37 Kにおいて非対称なバックグラウンド信号が温度依存しないことは妥当である。これに対して $T = 52$ Kにおける G_{f_2} のフィッティングパラメータは、 $(\Gamma_2, E_{02}, q_2) = (70 \text{ meV}, 12 \text{ meV}, 0.45)$ となり、 (E_{02}, q_2) のパラメータ値は $T = 7.1$ K-37 K で得られた結果と比べて少し変化している。これは、ゼロバイアス近傍のディップ構造が消失したことで、非対称成分が低バイアス側にシフトしたように見えるためである。ただし、局在 f 電子と伝導電子の混成の強さを反映する Γ_2 の半値幅は、上述したように $52\text{K} \ll \Gamma_2/k_B$ により変化していない。

印加電圧を広くすると、コンタクト部に流れる電流は増加する。そのため、ジュール熱によるコンタクト部での発熱が起こることが予想される。実際、印加電圧を大きくするとゼロバイアスのディップ構造の深さは浅くなり、半値幅は広がっている。そこでジュール熱の影響を避けるため、低温域における信号のフィッティングは印加電圧が狭

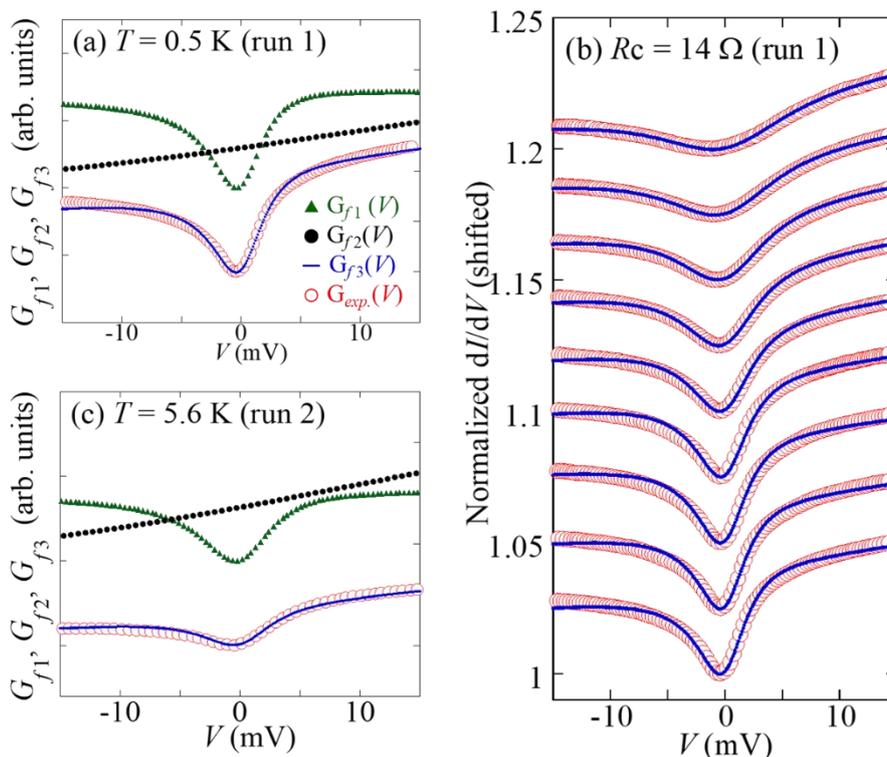


図 5.16(a) Pt 探針を用いた $T = 0.5$ K における YbPd の dI/dV 信号(Run1)とファノ関数を用いたフィッティング。 G_{f1} 、 G_{f2} 、 G_{f3} はそれぞれ緑の三角、黒の丸、青の実線に対応する。(b) Pt 探針を用いた YbPd の dI/dV 信号(Run1)の温度依存性とファノ関数 (G_{f3}) を用いたフィッティング。データは図 5.10(a)に示しているものを使用。(c) Pt 探針を用いた $T = 5.6$ K における YbPd の dI/dV 信号(Run2)とファノ関数を用いたフィッティング。

い領域 $|V| \leq 15$ meV で取得した図 5.10 に示す信号に対して行う。このとき、バックグラウンドについては図 5.12, 5.13, 5.15 で得られた G_{f2} のパラメータを使用する。

図 5.16(a) に $T = 0.5$ K で取得した信号のフィッティング結果を示す。パラメータはそれぞれ、 $(\Gamma_1, E_{01}, q_1) = (2.6 \text{ meV}, 0.15 \text{ meV}, 0.2)$ と $(\Gamma_2, E_{02}, q_2) = (70 \text{ meV}, 5 \text{ meV}, 0.52)$ である。ここでファノ関数の中心エネルギーを表す (E_{01}, E_{02}) はともに正の値を取っている。この結果は、近藤共鳴状態がフェルミ準位よりも上に形成されていることを示唆しており、一般的な Ce 化合物の振る舞いと類似している。Ce 化合物の場合、 $4f$ 軌道に電子が一つ存在しているため、近藤共鳴状態はフェルミ準位よりも上に現れる。一方、一般的な Yb 化合物は $4f$ 軌道に正孔 (ホール) が一つ存在するので、電子-正孔の対称性により、近藤共鳴状態はフェルミ準位よりも下に現れる。フィッティング結果は、YbPd は Yb 化合物にも関わらず、Ce 化合物と類似した電子状態を有することを示唆してい

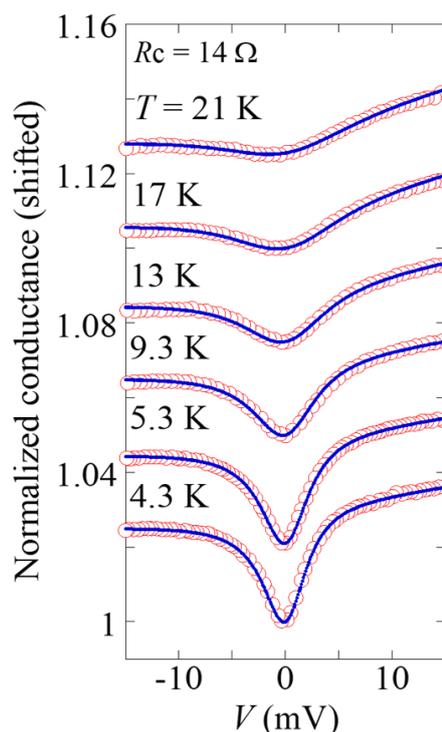


図 5.17 W 探針を用いた YbPd(#2)の dI/dV 信号(Run3)の温度依存性とファノ関数 (G_{f3}) を用いたフィッティング。

る。実際、圧力下での電気抵抗や比熱実験から、YbPd は圧力印加によって磁気秩序が抑制されることが明らかになっている[62, 63]。この圧力印加に伴い磁気秩序が抑制される振る舞いは、Ce 化合物と類似しており YbPd の電子状態が Ce 化合物に近い状態であることを示唆している。

図 5.16(b)は dI/dV 信号の温度変化をファノ関数 G_{f3} を用いてフィッティングした結果である。この実験データは図 5.9(a)に示したものと同一である。温度の上昇にともない G_{f1} のフィッティングパラメータである (Γ_1, E_{01}, q_1) は変化する。一方、 G_{f2} のフィッティングパラメータ (Γ_2, E_{02}, q_2) は温度変化しない。また、YbPd の試料表面を研磨して再度 dI/dV 測定を行った(Run2)。その Run2 で得られた結果を G_{f3} を用いてフィッティングした一例として、 $T = 5.6$ K のデータを図 5.16(c)に示す。パラメータはそれぞれ、 $(\Gamma_1, E_{01}, q_1) = (3.55 \text{ meV}, 0.12 \text{ meV}, 0.14)$ と $(\Gamma_2, E_{02}, q_2) = (70 \text{ meV}, 5 \text{ meV}, 0.52)$ である。このとき信号の非対称性をあらかずバックグラウンド G_{f2} のパラメータは Run1 と同じである。また、図 5.17 に W 探針を用いて測定した YbPd(#2)における dI/dV 信号とそのフィッティング結果を示す。 G_{f1} , G_{f2} のパラメータはそれぞれ、 $(\Gamma_1, E_{01}, q_1) = (2.5 \text{ meV}, 0.14 \text{ meV}, 0.1)$ と $(\Gamma_2, E_{02}, q_2) = (70 \text{ meV}, 5 \text{ meV}, 0.45)$ である。サンプルのバツ

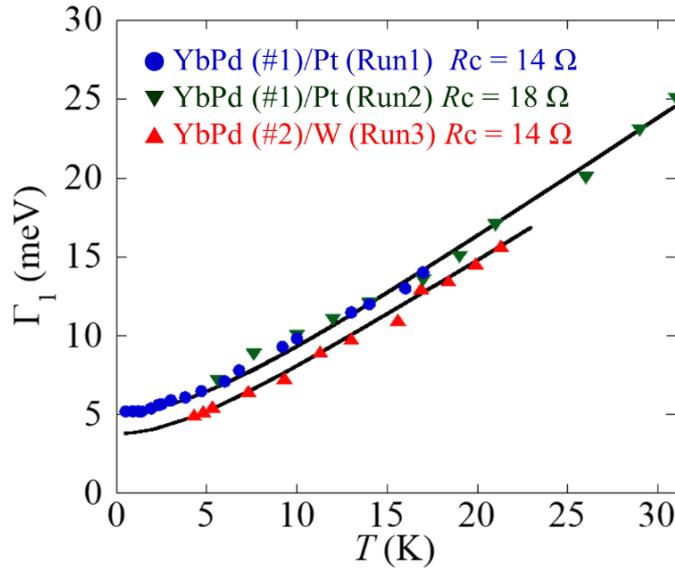


図 5.18 G_{f1} の半値幅 Γ_1 は温度依存。Pt 探針を用いた YbPd(#1)の結果(Run1 および Run2), W 探針を用いた YbPd(#2)の結果(Run3) はそれぞれ青の丸、緑の三角、赤の三角で表している。

チ番号を変えて W 探針を用いて測定した場合でも、非対称なバックグラウンド成分 G_{f2} はほぼ同じパラメータでフィッティングできる。これらの結果は、 dI/dV 信号の非対称なバックグラウンドが、試料表面の不純物や乱れなどではなく、YbPd の本質的な特徴であることを示しており、5.3.4 節で述べたように近藤共鳴状態に起因することを示唆している。

以上見てきたように非対称なバックグラウンド信号は温度変化がほとんどない。これは G_{f2} の半値幅 $\Gamma_2 = 70$ meVから見積もった近藤温度 $\Gamma_2/k_B \sim 800$ Kと測定温度の比較から考えても妥当な結果である。次にゼロバイアス近傍のディップを反映した G_{f1} 信号から得られる半値幅の温度依存性について議論する。フィッティングから得られた G_{f1} の半値幅 Γ_1 は数 meV 程度であり、測定温度と同程度である。そのため、第一章で示した近藤共鳴状態の半値幅には、近藤温度だけでなく測定温度 T の揺らぎを含む事になり、

$$2\Gamma = \sqrt{(ak_B T)^2 + (2k_B T_K)^2} \quad (5-2)$$

与えられる温度依存性を持つ。図 5.18 に、この式(5-2)を用いて計算した G_{f1} における半値幅 $2\Gamma_1$ の温度依存をプロットしている。Run1, 2 は異なる Run であるにもかかわらず、式(5-2)を用いることで単一の曲線上に再現されている。これは、試料#1 の特性を捉えた結果と考えられる。一方、探針を W、試料も#2 に取り替えて測定した場合でも、

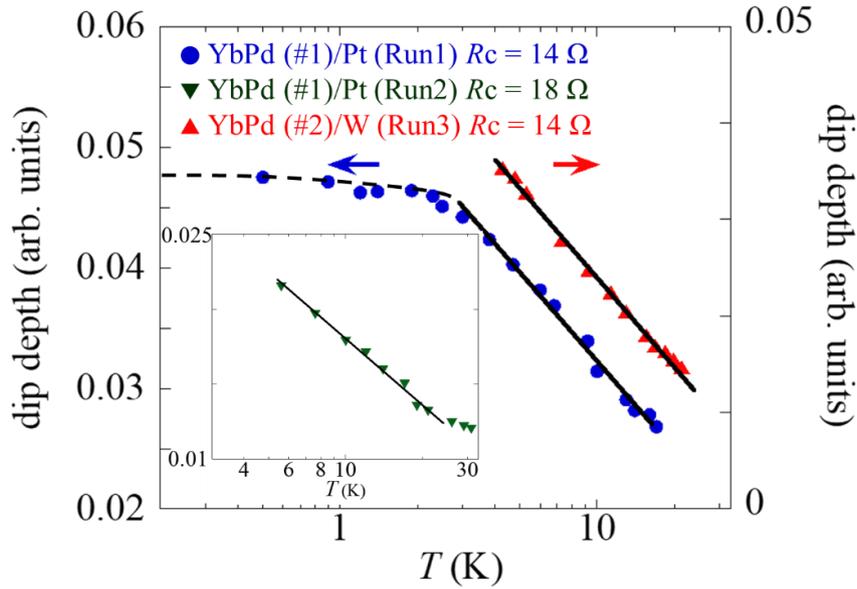


図 5.19 ゼロバイアスディップ構造の温度依存性。Run1, Run2, Run3 はそれぞれ青の丸、緑の三角、赤の三角。実線は、 $-\log T$ を示すガイドラインである。 $T \leq 1$ Kでは、点線で示すように、飽和する振る舞いが観測される。（挿入図）は Run2 の結果である。

$2\Gamma_1$ はほぼ同じ温度依存性を示していることがわかる。ここで $T = 0$ K に注目すると、このときは温度揺らぎがないため $\Gamma(0) = k_B T_K$ となる。図 5.18 の y 切片の値は、YbPd(#1) の場合では $2\Gamma_1(0) \sim 5$ meV、YbPd(#2) の場合では $2\Gamma_1(0) \sim 3.8$ meV である。この半値幅を $\Gamma(0) = k_B T_K$ に代入して G_{r1} 信号の近藤温度を見積もると YbPd(#1) の場合 $T_K \sim 30$ K、YbPd(#2) の場合 $T_K \sim 22$ K となり、Run1、2、3 の近藤温度は、ほぼ同じであることがわかる。以上の結果より、Yb³⁺ サイトの $T_K \sim 20 - 30$ K であると見積もることが出来る。

式(5-2)に含まれる定数 α に注目すると、YbPd(#1) の場合 $\alpha \sim 9$ 、YbPd(#2) の場合 $\alpha \sim 8$ である。金属基板表面に磁性不純物をドーピングした試料の STM 実験や量子ドットの実験で得られた定数 α は ~ 5 であり[64, 65]、今回の YbPd の点接合分光実験で得られた値の方が大きいことが分かる。この定数 α の違いが現われる起源は明らかではないが、磁気モーメントを担うイオンの構造が影響するのではないかと考えている。金属基板表面に磁性不純物をドーピングした試料や量子ドットは局在磁気モーメントが孤立した系である。それに対して YbPd の場合は、Yb イオンが周期的に配置されている。この違いに起因して定数 α の増加が引き起こされている可能性があるのではないかと考えている。実際、複雑な 3 次元的構造をもつ有機磁性体を金属表面にドーピングした系において、STM 実験から求められた実験値は $\alpha \sim 15$ になることが報告されている[66]。

ゼロバイアスディップ構造が近藤共鳴状態を反映する場合、その振幅の温度依存性は第1章の式(1-30, 31)で与えられるように、近藤温度付近では温度低下とともに $-\log T$ という対数的な上昇を示し、十分に低温では飽和する。このような振る舞いは実際に、単原子近藤系の実験でも確認されている。ここで得られた dI/dV 信号が近藤共鳴状態に起因した信号であることを確認するため、図 5.19 にゼロバイアスディップの振幅が示す温度依存性をプロットする。Run1, Run2, Run3 すべてにおいて、ディップ振幅は異なるものの、ほぼ同じ温度依存性を示す。まず、 $T \sim 25$ K以下から $-\log T$ に従い対数的に増加する。そして、 $T \leq 3$ K以下において対数的な増加は抑制されはじめ、 $T \leq 1$ Kで飽和する。この一連の温度変化も、ゼロバイアスディップ構造が近藤共鳴状態に起因する信号であることを示している。

5.3.6 価数秩序と dI/dV 信号

この節では、電気抵抗や比熱などこれまでのバルク実験で明らかになっていた YbPd の物性と、今回の点接合実験で得られた dI/dV 信号の関係について議論する。既述のように YbPd は価数秩序によって、価数の異なる Yb^{3+} , $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトが共存する。この2つのサイトの存在は、最低温域における磁気モーメントの違いに反映される。また dI/dV 信号でも異なる近藤温度を持つ近藤共鳴状態が観測されたように、局所的な電子状態の違いとして理解される。この共存を反映する物性は、電気抵抗というバルク物性にも出現していると考えられる。電気抵抗には、5-10 K 付近で電気抵抗率の温度依存性が平坦になる領域が観測されている。この特徴は、以下のように2つの価数状態から予想される抵抗特性を重ね合わせることで理解することができる。 $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトは伝導電子との混成が強いため金属的な振る舞いをするのが期待され、温度の低下に伴い電気抵抗率が減少すると予想される。一方、 Yb^{3+} サイトは近藤効果により、 ~ 20 K 以下の温度域では温度の低下とともに電気抵抗率が上昇する振る舞いが予想される。つまり、電気抵抗率の平坦な領域は、金属的振る舞いと近藤効果の重ね合わせにより出現したと理解することができる。

この電気抵抗率における近藤効果の存在は、圧力下実験からも確認されている。YbPd に圧力を印加して行くと価数秩序は抑制され、8 GPa 程度の圧力下では価数秩序相は完全に破壊される。このときの電気抵抗率の温度変化は、 $T \sim 100$ K 付近で極大値を取り、その後単調に減少する[63]。この温度依存性は、典型的な重い電子系化合物の振る舞いであり、価数秩序相が破壊されることで、コヒーレントな重い電子状態が形成されたことを示唆している。逆に常圧の結果は、 Yb^{3+} と $\text{Yb}^{2.6+}$ のサイトが c 軸方向に交互に配置

しているため、3次元的に広がったコヒーレントな重い電子状態の形成が抑制されることを示唆している。つまり、同じ価数状態間では局所的にコヒーレントな状態を形成できるが、異なる価数状態間ではコヒーレントな状態が形成されない。結果として、 dI/dV 信号で観測されたように、異なる近藤温度を持つ近藤共鳴状態が独立して形成される。コヒーレントな重い電子状態を形成する化合物では第1章で説明したように、伝導電子と f 電子の混成に起因して、フェルミ面近傍で混成ギャップが形成される。この混成ギャップは、 dI/dV 信号のゼロバイアス近傍にダブルピーク構造として観測することができる。実際、第3、4章で記した EuNi_2P_2 や YbInCu_4 などのように希土類サイトの価数状態が一様な化合物では、 dI/dV 信号のゼロバイアス付近に非対称なダブルピーク構造が現れている。一方、前述したように YbPd の dI/dV 信号にはダブルピーク構造が現れない。 YbPd でダブルピーク構造が現れないことは、価数秩序によって異なる価数状態 Yb サイトが存在するためコヒーレントな重い電子状態が形成されないためと理解できる。また、比熱で観測された YbPd の低温域における電子比熱係数の増大は、 Yb^{3+} の近藤共鳴状態がフェルミ面近傍に形成されることに起因していると考えられる。

最後に、 Yb^{3+} サイトでの近藤効果の起源について考える。Ohyama らによる中性子散乱実験により $3+$ サイトでの磁気モーメントの大きさは、 $T \sim 0.6 \text{ K}$ で $\sim 0.3 \mu_B$ であることが報告されている。また、 YbPd の dI/dV 信号に現れるゼロバイアスディップ構造は、 $T \leq 1 \text{ K}$ では飽和している。前述のように一般的な価数秩序物質は整数価数で秩序するため、伝導電子密度が非常に低い。したがって、近藤効果が発現しない。一方、 YbPd では価数秩序相でも価数揺動状態の $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトが存在しているため、低温でも金属的な振る舞いが残る。結果として、 YbPd の伝導電子は価数揺動状態の $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトから供給されるため、その伝導電子が近藤効果により Yb^{3+} サイトの磁気モーメントを遮蔽することが予想される。しかしながら価数秩序によって伝導電子数が限られているため、 Yb^{3+} サイトにおける磁気モーメントは完全には遮蔽されない。そのため、 $\sim 0.3 \mu_B$ という磁気モーメントが最低温でも残留していると考えられる。

5.4 まとめ

単結晶 YbPd の点接合分光実験よりフェルミ面近傍の電子状態測定を行い、以下の結果を得た。

- YbPd で得られた微分伝導度(dI/dV)信号は、 $V = 0, -20$ mV付近にディップ構造が現れる。
- 得られた信号は単原子近藤系で利用されるファノ関数の重ね合わせで良く再現することができる。これは、異なる近藤温度（半値幅）を持つ2つの近藤共鳴状態が共存していることを示しており、 Yb^{3+} と $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトでの近藤共鳴状態に対応している。このとき、 Yb^{3+} サイトの近藤温度は $T_K \sim 20 - 30$ Kであり、 $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトでは $T_K \sim 800$ K である。
- YbPd の低温物性は、近藤温度 $T_K \sim 20 - 30$ Kの Yb^{3+} サイトと、 $T_K \sim 800$ K の金属的な $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトの重ね合わせとして理解できる。一方、コヒーレントな重い電子状態の形成を反映するダブルピーク構造は、YbPd では観測されなかった。これは、価数秩序によって、異なる価数状態の Yb サイトが共存することにより、3 次元的にコヒーレントな状態が形成されないためと考えられる。
- YbPd における Yb^{3+} サイトでの近藤効果は、 $\text{Yb}^{2.6+}$ の価数揺動状態によって伝導電子が供給されることによって発現していると考えられる。

第6章 総括

6.1 結果

6.1.1 EuNi_2P_2

単結晶 EuNi_2P_2 の点接合分光実験よりフェルミ面近傍の電子状態測定を行い、以下結果を得た。

- W 探針を用いた EuNi_2P_2 で得られた微分伝導度(dI/dV)信号は、フェルミ液体温度に対応する $T \leq 10\text{K}$ においてほとんど変化しない。
- 単原子近藤系で利用されるファノ関数の重ね合わせで信号を良く再現でき、そのときのフィッティングパラメータは2つのファノ関数で同じであることを明らかにした。これは、同じ近藤共鳴準位を持つ状態が多数存在することを意味する。
- 近藤格子系の dI/dV 信号解析のために提案された MDC モデルを用いて信号を解析することで、混成ギャップの温度依存性を明らかにした。同時に、近藤温度 $\sim 80\text{K}$ で混成ギャップが消失することを明らかにした。
- 近藤温度 $\sim 80\text{K}$ 以上では、MDC モデルによる信号の再現は難しい。一方、単一の単原子近藤系のファノ関数で実験結果をよく再現できる。これは、近藤温度以上では、各サイトは近藤効果による近藤一重項状態が形成されているとことを意味する。
- 以上の結果は、単サイト近藤効果が低温になるとともにサイト間のコヒーレンスが成長し、近藤格子状態を形成するクロスオーバー過程を直接観測した実験例と考えることができる。

6.1.2 YbInCu_4

単結晶 YbInCu_4 の点接合分光実験よりフェルミ面近傍の電子状態測定を行い、以下の結果を得た。

- W 探針を用いて測定した YbInCu_4 の微分伝導度(dI/dV)信号には、価数転移温度以下 $T \leq 11$ Kにおいて、ゼロバイアス付近にダブルピーク構造と、 $V \sim \pm 15$ mV 付近にディップ構造が鮮明に現れる。
- YbInCu_4 で得られた dI/dV 信号は、近藤格子系の dI/dV 信号解析のために提案された MDC モデルで予想されるダブルピーク構造と形状が類似しており、 YbInCu_4 における重い電子の形成は、 c - f 混成による混成ギャップがフェルミ面近傍に形成されることに起因すると理解できる。
- 以上の結果は、 EuNi_2P_2 や YbInCu_4 の点接合分光実験で観測されたゼロバイアス近傍のダブルピーク構造が、近藤格子系で現れる一般的な特徴であることを強く示唆している。

6.1.3 YbPd

単結晶 YbPd の点接合分光実験よりフェルミ面近傍の電子状態測定を行い、以下の結果を得た。

- YbPd で得られた微分伝導度(dI/dV)信号は、 $V = 0, -20$ mV付近にディップ構造が現れる。
- 得られた信号は単原子近藤系で利用されるファノ関数の重ね合わせで良く再現することができる。これは、異なる近藤温度(半値幅)を持つ2つの近藤共鳴状態が共存していることを示しており、 Yb^{3+} と $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトでの近藤共鳴状態に対応している。このとき、 Yb^{3+} サイトの近藤温度は $T_K \sim 20 - 30$ Kであり、 $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトでは $T_K \sim 800$ Kである。
- YbPd の低温物性は、近藤温度 $T_K \sim 20 - 30$ Kの Yb^{3+} サイトと、 $T_K \sim 800$ Kの金属的な $\text{Yb}^{2.6+}$ サイトの重ね合わせとして理解できる。一方、コヒーレントな重い電子状態の形成を反映するダブルピーク構造は、 YbPd では観測されなかった。これは、価数秩序によって、異なる価数状態の Yb サイトが共存することにより、3次元的にコヒーレントな状態が形成されないためと考えられる。
- YbPd における Yb^{3+} サイトでの近藤効果は、 $\text{Yb}^{2.6+}$ の価数揺動状態によって伝導電子が供給されることによって発現していると考えられる。

6.2 今後の展望

3章から5章までの結果から、点接合分光実験による、フェルミ面近傍の電子状態測定を通して、強相関希土類化合物で発現する価数揺動状態、重い電子状態の起源を実験的に明らかにした。強相関希土類化合物における点接合分光実験の報告例は少なく、より一般的な理解につなげるためにも以下のような研究を計画している。

6.2.1 EuNi_2P_2

EuNi_2P_2 における点接合分光実験によって c - f 混成に起因する混成ギャップの観測には成功した。 c - f 混成強度の変化に伴う混成ギャップの変化の観測を目指す。そこで、 $\text{EuNi}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$ に注目している。 EuNi_2P_2 は前述のように平均価数が2.5価である。一方 EuNi_2Ge_2 は価数が2.2価で $T=30\text{ K}$ で反強磁性秩序を示すことから、 f 電子が局在していると考えられる。つまり、Ge濃度の増加に伴い、 c - f 混成強度が減少していると予想される。そこで $\text{EuNi}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x)_2$ において、Ge濃度を系統的に変化させながら点接合分光実験を計画している。

6.2.2 YbInCu_4

YbInCu_4 における点接合分光実験によって混成ギャップに起因したと思われるダブルピーク構造は観測できたものの、MDCモデルを用いたフィッティングは出来なかった。しかしながら、強相関希土類化合物で発現する量子現象を理解する為に、YbやCe化合物での実験が必要である。そこで、Yb化合物の中でも、 YbInCu_4 のように価数転移を起こさず、Ybの平均価数が温度の減少に伴い、連続的に変化する YbAl_3 などの価数揺動物質の点接合分光実験を計画している。

6.2.3 YbPd

価数秩序物質 YbPd における点接合分光実験によって、近藤効果の発現を近藤共鳴状態の観測を通して直接観測し、 $\text{Yb}^{2.6+}$ の価数揺動サイトの存在が近藤効果の発現に重要である可能性を示した。そこで、この確証を得るために、 Yb_4As_3 などの近藤効果が発現しない価数秩序物質の点接合分光実験を計画している。

参考文献

- [1]上田和夫、大貫惇睦「重い電子系の物理」(裳華房)
- [2]J. P. Franck et al., Proc. Roy. Soc. A 263, 494 (1961)
- [3]S. M. Cronenwett, T. H. Oosterkamp, and L. P. Kouwenhoven, Science 281, 540 (1998)
- [4]P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961)
- [5]J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 32, 37 (1964)
- [6]A. A. Abrikosov, Physics 2, 5 (1965)
- [7]K. Yosida and A. Okiji, Prog. Theor. Phys. 34, 505 (1965)
- [8]K. Yosida, Phys. Pev. 147, 223 (1966)
- [9]K. Yosida, and K. Yamada, Prog. Theor. Phys. 53, 1286 (1975)
- [10]K. G. Wilson, Rev. Mod. Phys. 47, 773 (1975)
- [11]B. Horvatic, D. Sokcevic, V. Zlatić, Phys. Rev. B 36, 675 (1987)
- [12]K. Yamada, Prog. Theor. Phys. 53, 970 (1975)
- [13]武内義向、御子柴宣夫 「トンネル現象の物理と応用」(培風館)
- [14]V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala et al., Science 280, 567 (1998)
- [15]U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
- [16]M. Ternes, A. J. Heinrich, and W. -D. Schneider, J. Phys.: Cond. Matt. 21, 053001 (2009)
- [17]K. Satoh, T. Fujita, Y. Maeno, Y. Ōnuki, and T. Komatsubara, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 1012 (1989)
- [18]A. Sumiyama, Y Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibusaki, and T. Komatsubara, J. Phys. Soc. Jpn. 55, 1294 (1986)
- [19]T. M. Rice, and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. 55, 955 (1985); Phys. Rev. B34, 6420 (1986)
- [20]Marianna Maltseva, M. Dzero, and P. Coleman, Phys. Rev. Lett. 103, 206402 (2009)
- [21]P. Aynajian, E. H. daSilvaNeto, A. Gyenis, R. E. Baumbach, J. D. Thompson, Z. Fisk, E. D. Bauer, and A. Yazdani Nature 486, 201 (2012)
- [22]A. G. Jansen, F. M. Mueller, and P. Wyder, Science 199, 1037 (1978)
- [23]Y. G. Naidyuk and I. K. Yanson, “*Point-Contact Spectroscopy*” (Springer, New York, 2005)
- [24]W. K. Park, P. H. Tobash, F. Ronning, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and L. H. Greene, Phys. Rev. Lett. 108, 246403 (2012)
- [25]J. Levallois, F. Lévy-Bertrand, M. K. Tran, D. Stricker, J. A. Mydosh, Y.-K. Huang, and D. van der Marel, Phys. Rev. B 84, 184420 (2011)
- [26]A. R. Schmidt, M. H. Hamidian, P. Wahl, F. Meier, A. V. Balatsky, J. D. Garrett, T. J. Williams, G. M. Luke, and J. C. Davis, Nature (London) 465, 570 (2010)

- [27] P. Aynajian, E. H. da Silva Neto, C.V. Parker, Y. Huang, A. Pasupathy, J. Mydosh, and A. Yazdani, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A 107, 10383 (2010)
- [28] Y. G. Naidyuk, M. Reiffers, A. G. M. Jansen, and I. K. Yanson, Z. Phys. B – Condensed Matter 82, 221 (1991)
- [29] N. K. Jaggi, O. Mehio, M. Dwyer, L. H. Green, R. E. Baumbach, P. H. Tobash, E. D> Bauer, J. D. Thompson, and W. K. Park Phys. Rev. B 95, 165123 (2017)
- [30] V. I. Kozub and I. O. Kulik Sov. Phys. JETP 64, 1332 (1986)
- [31] D. C. Ralph, and A. Buhrman Phys. Rev. Lett. 69, 2118 (1992)
- [32] R. J. P. Keijsers, O. I. Shklyarevskii, H. van Kempen Phys. Rev. B 51, 5628 (1995)
- [33] R. J. P. Keijsers, O. I. Shklyarevskii, and H. van Kempen Phys. Rev. Lett 77, 3411 (1996)
- [34] L. Fruchter, F. Bouquet, and Z. Z. Li Physica C 483, 213 (2012)
- [35] attoCATALOG.pdf HP: <http://attocube.com/attodownloads/>
- [36] E. L. Wolf, “Principles of Electron Tunneling Spectroscopy” (Oxford, New York 1989)
- [37] 小林俊一、大塚洋一 「低温技術」(東京大学出版会)
- [38] C. U. Segre, M. Croft, J. A. Hodges, V. Murgai, L. C. Gupta, and R. D. Parks, Phys. Rev. Lett. 49, 1947 (1982)
- [39] H. Wada, M. F. Hundley, R. Movshovich, and J. D. Thompson, Phys. Rev. B 59, 1141 (1999)
- [40] A. Mitsuda, H. Wada, M. Shiga, H. Aruga Katori, and T. Goto, Phys. Rev. B 55, 12474 (1997)
- [41] S. Danzenbächer, D. V. Vyalikh, Yu. Kucherenko, A. Kade, C. Laubschat, N. Caroca-Canales, C. Krellner, C. Geibel, A. V. Fedorov, D. S. Dessau, R. Follath, W. Eberhardt, and S. L. Molodtsov, Phys. Rev. Lett. 102, 026403 (2009)
- [42] R. Nagarajan, G. K. Shenoy, L. C. Gupta, and E. V. Sampathkumaran, Phys. Rev. B 32, 2846 (1985)
- [43] R. A. Fisher, P. Radhakrishna, N. E. Phillips, J. V. Badding, and A. M. Stacy, Phys. Rev. B 52, 13519 (1995)
- [44] Y. Hiranaka, A. Nakamura, M. Hedo, T. Takeuchi, A. Mori, Y. Hirose, K. Mitamura, K. Sugiyama, M. Hagiwara, T. Nakama, Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn 82, 083708 (2013)
- [45] H. Wada, K. Tanabe, I. Yamamoto, A. Mitsuda, Solid State Comm. 300, 113665 (2019)
- [46] V. Guritanu, S. Seiro, J. Sichelschmidt, N. Caroca-Canales, T. Iizuka, S. Kimura, C. Geibel, and F. Steglich, Phys. Rev. Lett. 109, 247207 (2012)
- [47] E. V. Sampathkumaran, L. C. GuPTA, and R. Vijayaraghavan, Phys. Lett. 88A, 180 (1982)
- [48] M. Haze, R. peters, Y. Torii, T. Suematsu, D. Sano, M. Naritsuka, Y. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn 88, 014706 (2013)

- [49]K. Kojima, Y. Nakai, T. Suzuki, H. Asano, F. Izumi, T. Fujita, and T. Hihara, *J. Phys. Soc. Jpn* 59, 792 (1990)
- [50]S. Tsutsui, K. Sugimoto, R. Tsunoda, Y. Hirose, T. Mito, R. Settai, and M. Mizukami, *J. Phys. Soc. Jpn* 85, 063602 (2016)
- [51]C. Dallera, M. Griori, A. Shukla, G. Vankó, J. L. Sarrao, J. P. Rueff, and D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett* 88, 196403 (2002)
- [52]M. Y. Zhang, R. Y. Chen, T. Dong, and L. Wang *Phys. Rev. B* 95, 165104 (2017)
- [53]J. L. Sarrao, A. P. Ramirez, T. W. Darling, F. Freibert, A. Migliori, C. D. Immer, Z. Fisk, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* 58, 409 (1999)
- [54]J. L. Sarrao, C. D. Immer, C. L. Benton, Z. Fisk, J. M. Lawrence, D. Mandrus, and J. D. Thompson *Phys. Rev. B* 54, 12207 (1996)
- [55] R. Pott, W. Boksich, G. Leson, B. Politt, H. Schmidt, A. Freimuth, K. Keulerz, J. Langen, G. Neumann, F. Oster, J. Röhler, U. Walter, P. Weidner, and D. Wohlleben, *Phys. Rev.Lett.* **54**, 481 (1985)
- [56] R. Takahashi, T. Honda, A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, T. Ebihara, T. Kimura, and Y. Wakabayashi, *Phys. Rev. B* 88, 054109 (2013).
- [57] A. Mitsuda, M. Sugishima, T. Hasegawa, S. Tsutsui, M. Isobe, Y. Ueda, M. Udagawa, and H. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, 084712 (2013).
- [58] K. Oyama, M. Sugishima, K. Tanabe, A. Mitsuda, H. Wada, K. Ohoyama, T. Matsukawa, Y. Yoshida, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, and K. Iwasa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 87, 114705 (2018).
- [59] Y. Tokiwa, S. Grüheit, H. S. Jeevan, C. Stingl, and P. Gegenwart, *J. Phys.: Conf. Ser.* 273, 012062 (2011).
- [60] A. Ochiai, T. Suzuki, and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59, 4129 (1990).
- [61] A. Ochiai, Y. Shima, and M. Shirakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72, 3174 (2003).
- [62] A. Miyake, K. Kasano, T. Kagayama, K. Shimizu, R. Takahashi, Y. Wakabayashi, T. Kimura, and T. Ebihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, 084706 (2013).
- [63] M. Sugishima, K. Yamada, A. Mitsuda, H. Wada, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, K. Suga, and K. Kindo, *J. Phys.: Condens. Matter* 22, 375601 (2010).
- [64] A. F. Otte, M. Ternes, K. V. Bergmann, S. Loth, H. Brune, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, and A. J. Heinrich, *Nat. Phys.* 4, 847 (2008).
- [65] S. M. Cronenwett, T. H. Oosterkamp, and L. P. Kouwenhoven, *Science* 281, 540 (1998).
- [66] Y.-h. Zhang, S. Kahle, T. Herden, C. Stroh, M. Mayor, U. Schlickum, M. Ternes, P. Wahl, and K. Kern, *Nat. Commun.* 4, 2110 (2013).

在学中に発表した論文

“Spin polarization measurements in ferromagnetic SrRuO₃ using point-contact Andreev reflection technique”

Journal of Physics: Conference Series, Vol. **807**, 082001

M. Shiga, N. Nishimura, Y. Inagaki, T. Kawae, H. Kambara, and K. Tenya

“Development of point-contact spectrometer for spin polarization measurements”

Journal of Physics: Conference Series, Vol. **897**, 012001

M. Shiga, N. Nishimura, H. Takata, Y. Inagaki, H. Kambara, K. Tenya, and T. Kawae

“Low-temperature hydrogen absorption into V and Nb metals from liquid hydrogen”

Journal of Physics: Conference Series, Vol. **969**, 012008

H. Takata, K. Ienaga, M. Shiga, Md Islam, Y. Inagaki, H. Tsujii, K. Hashizume, and T. Kawae

“Observation of Kondo resonance in valence-ordered YbPd”

Physical review B, Vol. **100**, 245117 (Editor’s Suggestion)

M. shiga, K. Okimura, H. Takata, A. Mitsuda, I. Maruyama, H. Wada, Y. Inagaki, and T. Kawae

“Point-Contact Spectroscopy Study of YbPd/W Interface”

JPS Conference Proceedings (to be published)

M. Shiga, T. Harada, T. Takahashi, A. Mitsuda, H. Wada, Y. Inagaki, and T. Kawae

“Point-Contact Spectroscopy Study of Kondo insulator SmB₆”

JPS Conference Proceedings (to be published)

T. Harada, M. Shiga, K. Okimura, Y. Inagaki, F. Iga, and T. Kawae