

単原子層物質近藤格子における二次元重い電子状態

中村拓人^{1,2}, 杉原弘基², 木村真一^{1,2,3}

¹大阪大学 大学院生命機能研究科, ²大阪大学 大学院理学研究科, ³分子科学研究所

Two-dimensional heavy fermion in a monoatomic-layer Kondo-lattice

Takuto NAKAMURA^{1,2}, Hiroki SUGIHARA², Shin-ichi KIMURA^{1,2,3}

¹FBS, Osaka University, ²Department of Physics, Osaka University, ³Institute for Molecular Science

Abstract

固体中において、局所的な f 電子と伝導電子との混成によって電子の有効質量が自由電子の数百倍から数万倍にも増大する重い電子状態は、非フェルミ液体や非従来型超伝導などの様々な新奇強相関物性発現の起源となる。重い電子系では、混成の大きさに加えて、系の次元性も量子臨界性に密接に関わるため重要なパラメータである。三次元的な重い電子系はよく研究されてきたにも関わらず、二次元重い電子系は候補物質の少なさからほとんど研究されてこなかった。本研究では、Cu(111)単結晶表面に単原子層の YbCu_2 を作製し、その電子状態を放射光角度分解光電子分光 (ARPES) により調べた。その結果、フェルミ準位近傍で局所的な f 電子と伝導電子が混成し、重い電子状態が実現していることを見出した。さらに、放射光の光エネルギーを掃引した励起光エネルギー依存 ARPES により、混成バンドが二次元的であることを確認した。この結果は単原子層 YbCu_2 が二次元重い電子系物質であることを示している。

1. はじめに

固体中における伝導電子と局在電子との多体相互作用は、磁性や超伝導といった強相関物性の起源の一つであり、多くの研究者を魅了してきた研究分野である。希土類化合物では、伝導電子と希土類元素の f 軌道の局在電子との混成 (c - f 混成) により多彩な物性を示す [1]。この物性の変化は、Doniach によって提唱された1つの相図 (Fig. 1(a)) で表される [2]。この図で示すように、混成 J_{c-f} が小さい場合は、伝導電子を媒介とした Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用により隣接磁性原子間のスピン方向を揃えるため磁気秩序が生じる。一方で混成が大きい場合は、近藤効果により伝導電子と局在電子間のスピ

ンが反平行となる近藤一重項を形成することで局在電子の磁気モーメントが遮蔽される一方で、キャリアの有効質量が自由電子の数百倍から数万倍にも達する重いフェルミ液体状態となる。これら二つの状態が競合する領域では、反強磁性的な量子臨界点が存在し、その近傍において非フェルミ液体的振る舞いや非従来型超伝導といった量子臨界現象が発現する [3]。

重い電子系における典型的なバンド構造を Fig. 1(b) に示す。簡単のために、Ce 系のように f 軌道には電子が1つのみ占有している場合を考える。 f 軌道はよく局在しており、ほとんど分散を持たない。近藤効果によって伝導バンドと局在バンドが混成することで、2つのバンド (c - f 混

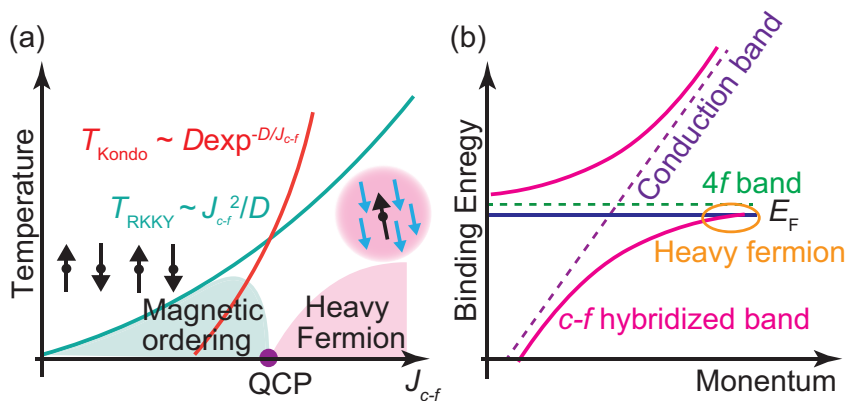


Figure 1 (a) Doniach phase diagram and (b) Schematic band structure of a heavy fermion system.

成バンド)を形成する。この際、電気伝導に寄与するフェルミ準位を横切るバンドは、 f 軌道と混成したことにより非常に平坦な分散を持ち、有効質量が増大する。角度分解光電子分光 (ARPES) は、このようなバンド構造を実験的に直接観測できる極めて強力な手法である。特に、軟X線放射光を用いた光電子分光は、希土類の $4f$ 軌道に対する光イオン化断面積を大きくすることが可能であり、放電管 (He-I 共鳴線: 21.2 eV) やパルスレーザー (6 eV) などの実験室光源などと比べて、高い S/N で $4f$ 軌道に由来する重い電子状態を観測できる。また、希土類元素の内殻共鳴を用いることで、混成バンドの特徴を元素・軌道選択的に抽出できる [4]。加えて、希土類元素の内殻光電子スペクトルを観測することで、重い電子状態に密接に関わる希土類イオン価数を同定することができる。以上のように、希土類化合物の電子状態研究において、軟X線放射光は切り離せない存在である。

近藤格子系の研究では、これまで精力的に研究されてきたバルクの三次元希土類金属間化合物に加えて、近年ではより低次元系である二次元近藤格子が注目されている。低次元系では、次元性の低下に伴う磁気揺らぎの増大や電子相関の増大により、低次元量子臨界現象などの新奇電子物性の発現が期待できる。低次元近藤格子としては、 CeIn_3 と LaIn_3 を交互積層した薄膜超構造に関する研究がよく知られている [5]。そこでは、 CeIn_3 層の膜厚減少に伴い、 CeIn_3 層の反強磁性的秩序が抑制され、電子の有効質量が増大することが報告された。これは、近藤格子の次元性あるいは膜厚が、重い電子状態の形成に大きく寄与することを表している。さらにごく最近では、バルク重い電子系物質である URu_2Si_2 表面における表面量子井戸形成に伴う重い電子の二次元閉じ込めや [6]、遷移金属ダイカルコゲナイド MoTe_2 と WSe_2 を積層した二原子層物質 [7, 8] や van der Waals 系物質 CeSiI [9,10] の重い電子状態など、新しい

二次元近藤格子物質が相次いで報告され、急速な盛り上がりを見せている。また、二次元重い電子系の特徴として、圧力や磁場等の典型的な外場に加えて、外部からのキャリアドーピングにより伝導電子数を直接制御できるため、元素置換等の代わりにキャリア制御により量子臨界現象を研究できる点がある [9]。実際に、前述した MoTe_2 と WSe_2 二層積層構造を組み込んだ重い電子状態を示すデバイスで、ゲート電圧変調による重い電子制御が報告されている [8]。

二次元近藤格子における物性を詳細に調べるには、厚さが原子一層から構成される完全な二次元物質、すなわち単原子層物質を利用した研究が有効である。これまで、様々な系で磁性元素が周期的に配列した低次元近藤格子が作製されてきたが、単原子層物質における重い電子状態を直接観測した例はほとんどない。そこで筆者らは、完全な単原子層物質からなる重い電子状態を示す近藤格子を実現するために、ボトムアップ的に作製できる貴金属単結晶 (111) 表面上の単原子層合金に着目した。Fig. 2(a) に表面原子構造を示す。この系は、原子レベルで平坦な貴金属 (111) 表面に異種原子を吸着することで、最表面で貴金属-異種原子間が合金化することを利用している。基板と吸着原子の組み合わせにより実に多彩に物性を実現可能である [11, 12]。この系を利用すれば、構造として単原子層の重い電子系物質を実現可能ではないかと推察される。そこで、基板として貴金属 $\text{Cu}(111)$ 単結晶、吸着元素として 13~14 個の $4f$ 電子 (0~1 個の $4f$ ホール) を持つ Yb を選ぶことで、二次元的な重い電子状態を示す単原子層近藤格子の作製を目指した。

2. 実験方法

実験は BL-2A MUSASHI にて、試料作製から光電子分光測定まで一貫して超高真空下で行った。基板の $\text{Cu}(111)$

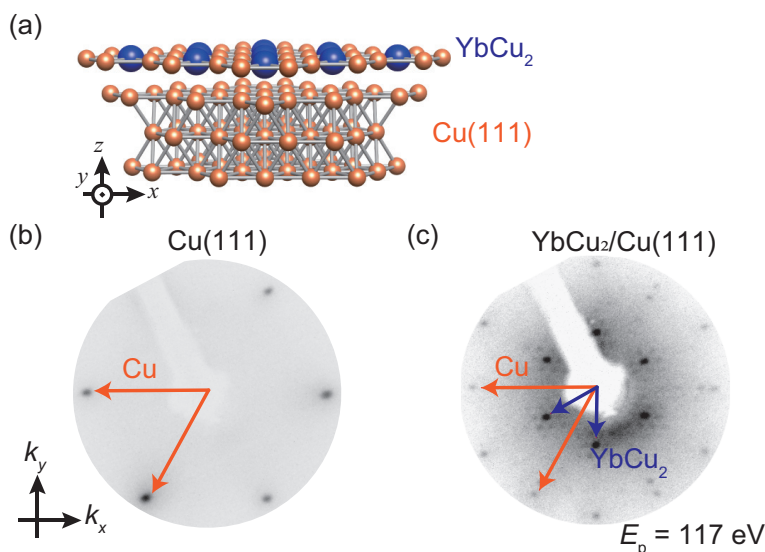


Figure 2 (a) A surface atomic structure of $\text{YbCu}_2/\text{Cu}(111)$. (b) LEED pattern of $\text{Cu}(111)-(1 \times 1)$ substrate taken at the primary energy of 150 eV (c) Same as (b) but for $\text{YbCu}_2/\text{Cu}(111)-(3 \times 3)\text{R}30^\circ$. Both LEED patterns were taken at the temperature of 70 K.

単結晶は、Ar スパッタリング（加速電圧：1 kV）とアニール（温度：350°C）を繰り返すことで表面清浄化を行い、低速電子回折（LEED）にて清浄な表面が得られたことを確認した。YbCu₂/Cu(111)は、Ybを自作のKセルを用いて基板温度 320°C に保持した Cu(111) 上に数 Å 蒸着することで作製した。光電子分光測定は、15 K の低温にて行った。エネルギー分解能は、価電子帯 ARPES と Yb 3d 内殻光電子分光でそれぞれ 20 meV と 150 meV 程度である。

3. 実験結果

3-1. 構造評価

Figs. 2(b) と 2(c) に LEED により測定した Cu(111) 清浄面及び Yb 吸着後の表面回折パターンを示す [13]。赤の矢印が Cu(111) の単位格子を示している。Yb 吸着後は、Cu(111) のスポットに加えて、周期が 1/√3 倍で面に 30° 回転したスポットが出現している。この LEED パターンの特徴は他の貴金属上の表面合金と一致しており [11, 12], 表面に YbCu₂ 層が形成したことを表している。さらに、YbCu₂ 整数次のスポットに加えて、その周囲にサテライトスポットが観測されているが、これは基板の Cu(111) と表面の YbCu₂ 間のわずかな格子定数の違いを反映した Moiré パターンである。二層間の干渉パターンである Moiré パターンの存在は、最表面の YbCu₂ に加えて、二層目の Cu(111) 層もよく配列していることを反映しており、本物質が高品質な単原子層薄膜であることを示している。

3-2. ARPES による電子状態観測

Fig. 3 は、ARPES により観測した YbCu₂/Cu(111) の電子状態である。結合エネルギー 100 meV よりフェルミ準位近くに平坦な Yb²⁺ 4f_{7/2} 準位が、Γ 点を対称としたフェルミ準位を横切るホールバンド (S1) と結合エネルギー 200 meV 近傍を頂点に持つホールバンド (S2) の 2 つの伝導バンドが観測されている [13]。一般に、ARPES により得られた近藤効果による c-f 混成バンドは、周期的アンダーソンモデル (PAM) を用いて詳細に解析することが可能である [14]。周期的アンダーソンモデルで 4f 電子間に働くオンサイトクーロン相互作用の大きさ U を 0 または ∞ とした場合のバンド分散は

$$E_k^\pm = \frac{\epsilon_c + \epsilon_f \pm \sqrt{(\epsilon_c - \epsilon_f)^2 - 4V_k^2}}{2}$$

で表される。ここで、 ϵ_c と ϵ_f はそれぞれ伝導バンドと 4f バンド、 V_k は混成強度である。ARPES イメージから運動量分散曲線とエネルギー分散曲線のピーク位置を追跡することで得られたバンド分散の形状を図中点で示している。この分散形状に合うように ϵ_c と ϵ_f 、 V_k をフィッティングパラメータとしてフィッティングした結果が紫色の曲線であり、分散形状をよく再現している。フィッティングにより得られた混成強度 V_k は 120 meV である。さらに、 $V_k = 0$ meV として推定した c-f 混成がない場合のバンドを黒点線で示しており、非常に急峻なホール型の伝導バンド

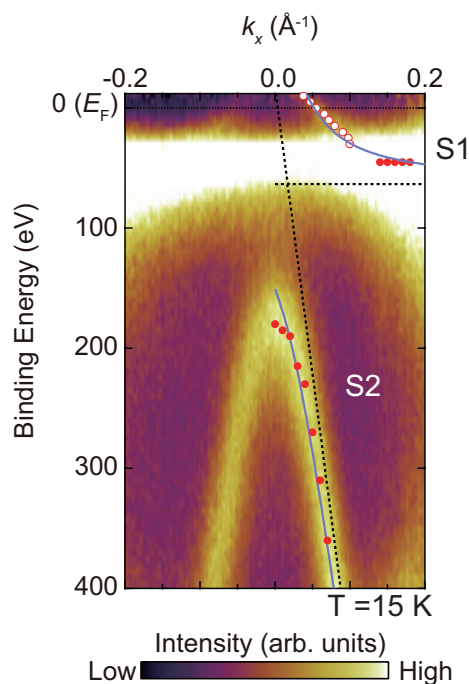


Figure 3 ARPES image near the Γ point taken with circularly polarized 35-eV photons at 15 K. ARPES intensities are divided by the Fermi–Dirac distribution function convolved with the instrumental resolution. The filled and break lines indicate the simulated band dispersions E^\pm with $V_k=120$ meV and 0 meV by the PAM. The open and filled circles indicate the peak positions from energy distribution curves (EDCs) and MDCs, respectively.

だったものが、c-f 混成によりやや平坦なバンドとなったことがわかる。また、フェルミ波数 k_F 及びフェルミ速度 $v_F = |dE/dk|_{k=k_F}$ を用いて、有効質量 $m^* = \hbar k_F / v_F$ を導出することができる。この式から、バンド S1 の有効質量は c-f 混成により 5.65×10^{-33} kg から 6.56×10^{-31} kg まで約 120 倍に増大していることが分かった。上述の ARPES の結果より、c-f 混成した伝導バンドがフェルミ準位上に存在することが明らかとなった。

この c-f 混成バンドが単原子層に由来するのであれば、二次元面内を伝導するはずなので、混成バンドは二次元的であるはずである。ARPES において励起光エネルギー依存性は面直方向の波数依存性を観測していることに対応する。そこで、励起光エネルギーを掃引した ARPES 測定により伝導バンドの次元性の決定を行った。Fig. 4 は Fig. 3 に示した 2 つのホールバンド S1 および S2 に対応する、 Γ 点近傍の $E = E_F$ (フェルミ準位) および $E - E_F = 250$ meV の結合エネルギーにおける運動量分散曲線の分散の励起光エネルギー依存性である。どちらのバンドも励起光エネルギーの変化に対して波数が変化しておらず、これは面直方向に分散がないことを示している。つまり、混成バンドは二次元的なバンドであり、たしかに c-f 混成した二次元電子状態が存在することが明らかとなった。これは、単原子層 YbCu₂ が二次元重い電子系物質であることを明確に示している。

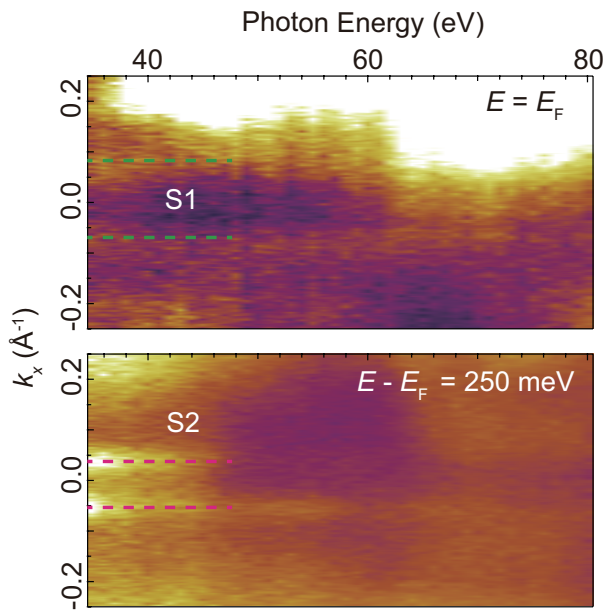


Figure 4 Photon-energy dependence of MDCs at the normal emission at binding energies of 0 eV (upper panel) and 250 meV (lower panel) with the energy windows of ± 10 meV. Dashed lines indicate the guide of the MDC peak position by eye.

3-3. 内殻光電子分光による Yb イオン価数の決定

近藤格子における、伝導電子と局在電子の混成は、希土類イオンの価数にも強く反映される。結晶中の Yb イオンは $4f$ 軌道が閉殻になり非磁性である Yb^{2+} ($4f^{14}$) と磁気モーメントを持つ Yb^{3+} ($4f^{13}$) の 2 つの状態を取りうる。重い電子状態は $c-f$ 混成によって $4f$ 軌道が不安定になる状態であり、そのような性質を反映して一般に希土類のイオン価数は整数値からずれた値をとる。そのため、希土類の価数は、重い電子系の基本的な物理量になる。一方で、結合エネルギーが 1500 eV を超える Yb $3d$ 内殻光電子スペクトルを精度よく観測するには、励起光のエネルギーは 1600 eV 程度が必要であるが、実験室で通常用いられる X 線光源の Al $K\alpha$ 線 (1486.6 eV) や Mg $K\alpha$ 線 (1253.6 eV) では、励起光エネルギーが足りず不可能である。そのため、Yb イオン価数の決定には、さらに高いエネルギーの放射光が必須となる。それに加え、本研究で対象とする単原子層物質は大気中で不安定であるため、表面試料を調製可能な試料清浄化環境および、ユーザー持ち込みの蒸着源が取り付け可能な試料準備槽が必須である。このような装置と、1600 eV を超える高エネルギー放射光を用いた電子状態観測が同一環境下で行えるエンドステーションは、海外の 3 GeV 光源には数多く設置されているが、国内では極めて少なく、PF の BL-13B や本研究で利用した BL-2A MUSASHI にほぼ限られる。また、高分解能な真空紫外光も同時に利用可能であるため、Fig. 3 に示した二次元重い電子状態が実現している試料について完全に同一環境で価数を決定可能であるのも、これら BL の特徴である。

Fig. 5 に $\text{YbCu}_2/\text{Cu}(111)$ の Yb $3d$ 内殻光電子スペクトルを示す。 Yb^{2+} と Yb^{3+} のどちらのピークも観測されている。

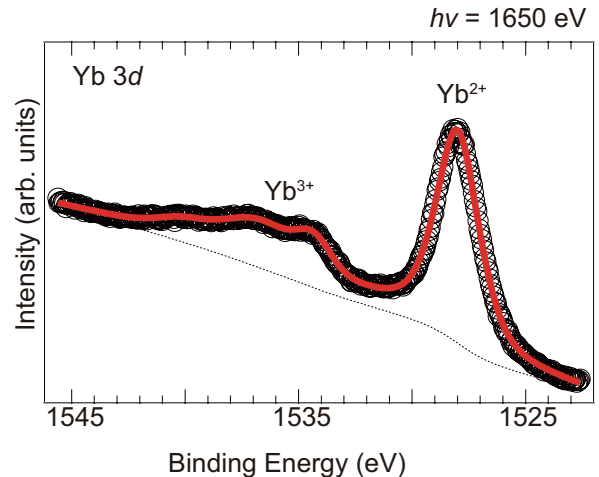


Figure 5 Yb $3d$ core-level spectrum of $\text{YbCu}_2/\text{Cu}(111)$ taken with 1650-eV photons at the temperature of 15 K. Black circles and red lines represent the raw data and fitted curve, respectively. The dotted line indicates the Shirley-type background.

バックグラウンド (点線) を差し引いたのちに両者のピーク強度比からイオン価数を見積もると、 2.41 ± 0.01 となった。 $\text{YbCu}_2/\text{Cu}(111)$ 単原子層には、非等価な Yb サイトは存在しないため、 Yb^{2+} と Yb^{3+} の二つの価数を持つ混合原子層状態であることがわかった。

4. まとめ

単原子層近藤格子 $\text{YbCu}_2/\text{Cu}(111)$ について、BL-2A MUSASHI にて、幅広い励起光エネルギーを用いた光電子分光測定が可能という特色を生かし、ARPES および内殻光電子分光測定を行った。ARPES から、フェルミ準位極近傍で局在的な $4f$ 準位と伝導バンドが混成し、重い電子状態が実現していることを見出した。また、周期的アンダーソンモデルによるバンド構造の解析から、混成により有効質量が 100 倍程度重くなっていることを確認した。さらに、励起光エネルギー ARPES により混成バンドが二次元的であることがわかった。内殻光電子分光から、Yb イオンは混合原子層状態であることを明らかにした。この結果は単原子層 YbCu_2 が二次元重い電子系であることを示している。同物質は原子一層という最小単位で重い電子状態を示す初の物質であり、今後、キャリア数制御などを用いて低次元量子臨界現象の研究が進むことが期待される。

謝辞

本研究は、陳奕同、湯川龍、大坪嘉之、田中清尚、北村未歩、組頭広志の各氏との共同研究によるものである。この場を借りてお礼申し上げる。本研究は、科研費 (課題番号: 22K14605, 20H04453, 23H00090) の補助を受け、KEK 放射光実験施設共同利用実験 (課題番号: 2022G513) により行われた。

引用文献

- [1] P. Coleman, C. Pépin, Q. Si, and R. Ramazashvili, J. Phys.: Condens. Matter **13**, R723 (2001).
- [2] C. Pfleiderer, Rev. Mod. Phys. **81**, 1551 (2009).
- [3] S. Donicah, Physica B+C **91**, 231 (1977).
- [4] H. J. Im, T. Ito, H.-D. Kim, S. Kimura, K. E. Lee, J. B. Hong, Y. S. Kwon, A. Yasui, and H. Yamagami, Phys. Rev. Lett. **100**, 176402 (2008).
- [5] H. Shishido, T. Shibauchi, K. Yasu, T. Kato, H. Kontani, T. Terashima, and Y. Matsuda, Science **327**, 980 (2010).
- [6] E. Herrera, I. Guillamón, V. Barrena, W. J. Herrera, J. A. Galvis, A. L. Yeyati, J. Ruzs, P. M. Oppeneer, G. Knebel, J. P. Brison, J. Flouquet, D. Aoki, and H. Suderow, Nature **616**, 465 (2023).
- [7] V. Vaño, M. Amini, S. C. Ganguli, G. Chen, J. L. Lado, S. Kezilebieke, and P. Liljeroth, Nature **599**, 582 (2021).
- [8] W. Zhao, B. Shen, Z. Tao, Z. Han, K. Kang, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. F. Mak, and J. Shan, Nature **616**, 61 (2023).
- [9] B. G. Jang, C. Lee, J.-X. Zhu, and J. H. Shim, npj 2D Materials and Applications **6**, 80 (2022).
- [10] V. A. Posey, S. Turkel, M. Rezaee, A. Devarakonda, A. K. Kundu, C. S. Ong, M. Thinel, D. I. G. Chica, R. A. Vitalone, R. Jing, S. Xu, D. R. Needell, E. Meirzadeh, M. L. Feuer, A. Jindal, X. Cui, T. Valla, P. Thunström, T. Yilmaz, E. Vescovo, D. Graf, X. Zhu, A. Scheie, A. F. May, O. Eriksson, D. N. Basov, C. R. Dean, A. I. Rubio, P. Kim, M. E. Ziebel, A. J. Millis, A. N. Pasupathy, and X. Roy, Nature **625**, 483 (2024).
- [11] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, and M. Grioni, Phys. Rev. Lett. **98**, 186807 (2007).
- [12] M. Ormaza, L. Fernández, M. Ilyn, A. Magaña, B. Xu, M. J. Verstraete, M. Gastaldo, M. A. Valbuena, P. Gargiani, A. Mugarza, A. Ayuela, L. Vitali, M. Blanco-Rey, F. Schiller, and J. E. Ortega, Nano Lett. **16**, 4230 (2016).
- [13] T. Nakamura, H. Sugihara, Y. Chen, R. Yukawa, Y. Ohtsubo, K. Tanaka, M. Kitamura, H. Kumigashira, and S. Kimura, Nat. Commun. **14**, 7850 (2023).
- [14] A. N. Tahvildar-Zadeh, M. Jarrell, and J. K. Freericks, Phys. Rev. Lett. **80**, 5168 (1998).

(原稿受付日 :2024 年 3 月 21 日)

著者紹介

中村拓人 Takuto NAKAMURA



大阪大学大学院生命機能研究科 助教
〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 1-3
e-mail: nakamura.takuto.fbs@osaka-u.ac.jp

略歴：2021 年大阪大学大学院理学研究科博士課程修了，2021 年大阪大学大学院生命機能研究科 助教。博士（理学）。

最近の研究：固体表面における新しい希土類原子層物質の作製と放射光を用いた強相関電子物性研究

趣味：釣り，華道

杉原弘基 Hiroki SUGIHARA



大阪大学大学院理学研究科 博士前期課程 学生

〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 1-3
e-mail : sugihara@fbs.osaka-u.ac.jp

略歴：2022-2024 年 大阪大学理学研究科博士前期課程 学生

最近の研究：固体表面に作製した希土類原子層薄膜の強相関電子物性

趣味：読書，麻雀

木村真一 Shin-ichi KIMURA



大阪大学大学院生命機能研究科 教授，自然科学研究機構分子科学研究所 教授（クロスアポイントメント）

〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 1-3
e-mail: kimura.shin-ichi.fbs@osaka-u.ac.jp

略歴：1991 年 東北大学理学研究科博士課程修了，理学博士，2013 年 大阪大学 教授，2020 年 分子科学研究所 教授

最近の研究：強相関電子系のプランクスケーリングと新規分光法開発

趣味：ポタリング，料理