

15
修士論文

レーザー励起光電子分光による
 LiV_2O_4
の電子状態の研究

東京大学 新領域創成科学研究科

物質系専攻

指導教官 辛埴 

46125 下山田 篤史

平成 18 年 1 月

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.1.1	重い電子系とは	1
1.2	$\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 系の物性	4
1.2.1	LiV_2O_4 の結晶構造と電子状態	4
1.2.2	LiV_2O_4 の基礎物性	8
1.2.3	Zn ドープ系の物性	13
1.3	本研究の目的	16
第 2 章	実験手法	19
2.1	光電子分光の原理	19
2.2	実験装置	21
2.2.1	レーザー励起光電子分光装置	21
第 3 章	光電子分光研究	25
3.1	実験条件	25
3.2	結果と考察	25
3.2.1	LiV_2O_4 の光電子分光スペクトル	25
3.2.2	$\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ の光電子分光スペクトル	33
第 4 章	まとめ	39

参考文献

謝辞

LiV₂O₄ の添付論文 ; PHYSICAL REVIEW LETTERS **96**, 026403 (2006).

Title : "Heavy-Fermion-like State in a Transition Metal Oxide LiV₂O₄ Single Crystal : Indication of Kondo Resonance in the Photoemission Spectrum"

Authors : A. Shimoyamada, S. Tsuda, K. Ishizaka, T. Kiss, T. Shimojima, T. Togashi, S. Watanabe, C. Q. Zhang, C. T. Chen, Y. Matsushita, H. Ueda, Y. Ueda, and S. Shin

第1章

序論

1.1 はじめに

高温超伝導体、遷移金属酸化物、重い電子系などは強相関電子系と呼ばれ、物性物理学において最も盛んに研究されている分野の1つである。互いに強い相互作用を及ぼし合う電子の集団が系の物性を担うため、従来のバンド理論における一電子描像の範疇では扱い切れない。強相関電子系では、電子間のクーロン斥力により電荷の励起が抑制され、スピンや軌道といった自由度が系の物性に重要な役割を果たす。電荷とその自由度とが複雑に絡み合うことで、系は新奇的な物性を示す。

光電子分光は固体の電子状態を研究する上で、極めて強力な実験手法である。近年の装置の改良により、エネルギー分解能が飛躍的に向上し、低エネルギーの電子構造の研究が行えるようになってきた。本研究では、低エネルギーの光電子分光を実験手法に用いて、強相関電子系というカテゴリーに属する遷移金属酸化物 LiV_2O_4 の電子構造を明らかにし、その新奇的な物性の起源についての知見を得ることを目的とする。

1.1.1 重い電子系とは

希土類、アクチノイド化合物の中には、低温で近藤効果を介して電子の有効質量が増大するものがある。これらは重い電子系として知られている。[6] 重

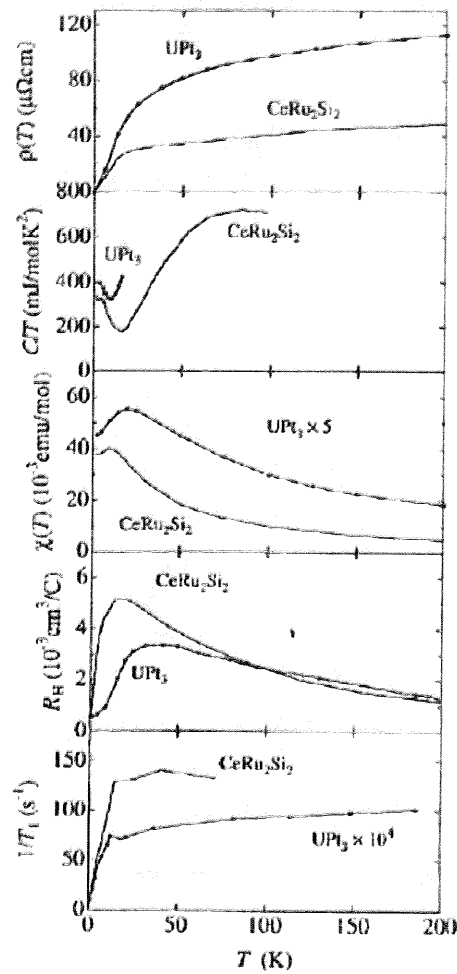


図 1.1: 4f 重い電子系 CeRu_2Si_2 と 5f 重い電子系 UPt_3 における、電気抵抗 ρ 、電子比熱係数 C/T 、帯磁率 χ 、ホール係数 R_H 、核磁気緩和時間 $1/T_1$ の温度変化。

い電子系が形成される舞台としては、局在した電子 (f 電子) と、遍歴している電子の共存が必要である。ここで、4f 重い電子系 CeRu_2Si_2 を例に、近藤効果を介して形成される重い電子系について紹介する。

図 1.1 は、 CeRu_2Si_2 の基礎物性である。電気抵抗は $T=20\text{K}$ 以下の温度において、 T^2 に従うような金属的振る舞いを示す。電子比熱係数 C/T は、 20K 以下

の温度において、急激に増大する。帯磁率は 20K 付近にピークを持ち、 $T < 20\text{K}$ においても大きな値を持つ。ホール係数 R_H 、核磁気緩和時間 $1/T_1$ も $T = 20\text{K}$ をまたいだ温度変化を示す。

f 電子系においては、近藤温度と呼ばれる特徴的な温度 T_K 以下の温度領域で、局在した波動関数をもつ f 電子が遍歴的な伝導電子と近藤効果を通して混成することによって、有効質量の大きい準粒子として、結晶中を遍歴することが可能になる。CeRu₂Si₂ における $T_K \sim 20\text{K}$ 以下での比熱、帯磁率、電気抵抗で観測されている

- ・電子比熱係数 γ が低温で増大する
- ・大きなパウリ磁化率を持つ
- ・電気抵抗が $\rho = \rho_0 + AT^2$ に従い、係数 A が大きい値を持つ

といった特徴は、相互作用を繰り込んだ、有効質量の大きいフェルミ液体的描像で説明されている。

重い電子状態においては、局在電子と遍歴電子の混成した平坦なバンドがフェルミ準位 (E_F) 近傍に現れる。これを反映して、状態密度に近藤共鳴ピークと呼ばれるピーク構造が現れる。図 1.2 に典型的な 4f 重い電子系における一電子状態密度の模式図を示す。一電子状態密度は光電子分光・逆光電子分光実験によって直接観測することが出来る。

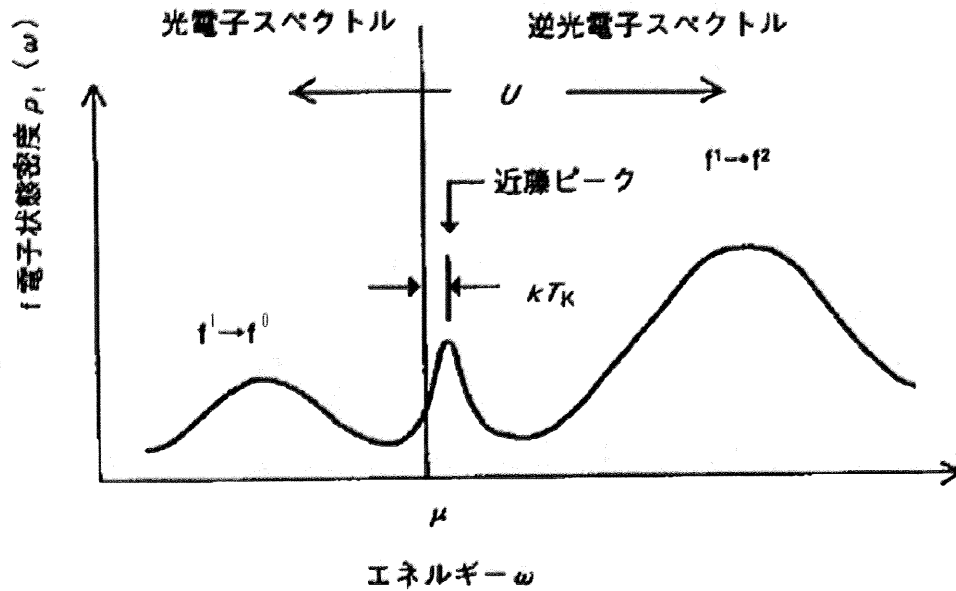


図 1.2: 重い電子系における一電子状態密度の模式図。近藤共鳴ピークは、 E_F から T_K 程度離れたエネルギー位置に頂点を持ち、 T_K 程度のエネルギースケールの幅をもつコヒーレント成分である。

1.2 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 系の物性

1.2.1 LiV_2O_4 の結晶構造と電子状態

LiV_2O_4 は図 1.3 のようなスピネル構造をもち、Li サイトを囲む酸素の四面体、V サイトを囲む酸素の八面体から構成される。V が立方対称の酸素八面体の結晶場をうける場合は、5 重に縮退した V の 3d 軌道は 3 重縮退した t_{2g} 軌道と、2 重縮退した e_g 軌道に分裂する。 LiV_2O_4 の場合は、酸素八面体が trigonal に歪むため [1]、3 重縮退した t_{2g} 軌道は、 a_{1g} 軌道と 2 重縮退した e_g 軌道に分裂する。V の形式価数は 3.5 価であり、V 当たり 1.5 個の電子がこれらの軌道を占有する。(図 1.4)

図 1.5 は、(a) LAPWA(linear augmented-plane-wave) 法によるバンド計算 [3]

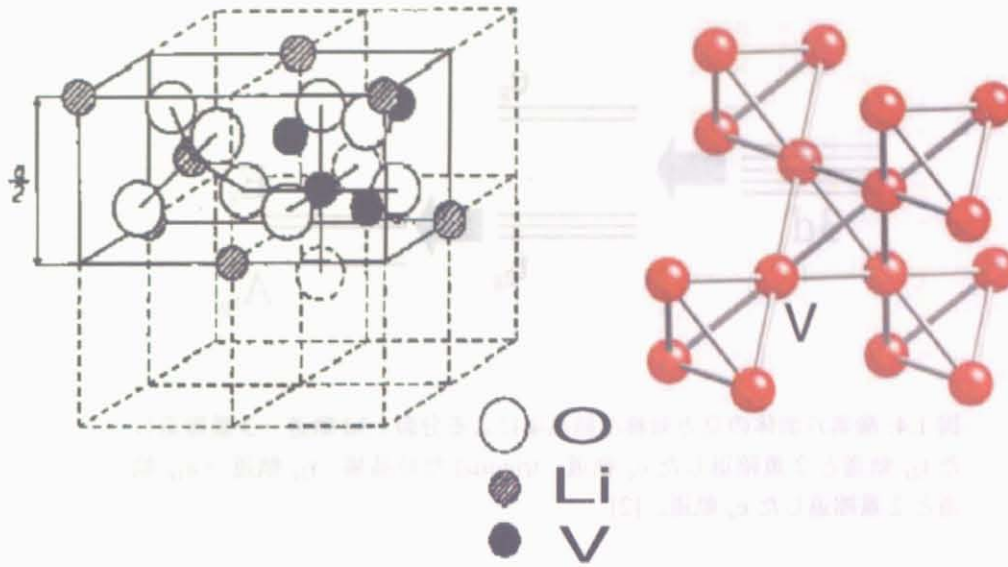


図 1.3: 左図は LiV_2O_4 のスピネル構造。O、Li、V はそれぞれ、酸素、リチウム、バナジウム原子を表す。V は右図のようなパイロクロア格子を形成する。

及び、(b) tight-binding モデル計算による結果である。2~3.5eV のバンドは V の e_g 成分、 E_F 付近の 2eV に渡るバンドは V の t_{2g} 成分、-3~-8eV のバンドは酸素の 2p 成分である。図 1.6 は E_F をよぎる t_{2g} バンドの拡大図である。わずかに分裂した (分裂幅~0.1eV)、バンド幅 1eV の a_{1g} バンドと、バンド幅 2eV の e_g バンドがフェルミ準位をよぎる事が報告されている。[2][3] このようにバンド計算においては、 a_{1g} 、 e_g ともに遍歴的なバンドを示し、その差異は小さい。

図 1.7 は過去に報告されている価電子帯の光電子分光実験の結果である。[4] 上図のように、 $E_B=3\sim 8\text{eV}$ 程度のエネルギー域に O2p の電子構造、 E_F 付近 3eV 程度のエネルギー域に $\text{V}t_{2g}$ の占有電子構造が観測されている。下図はバンド計算による状態密度の計算結果である。観測された $\text{V}t_{2g}$ の電子構造とバンド計算による状態密度との違いは、 LiV_2O_4 が電子間のクーロン相互作用が強い、強相関電子系に属することを示唆する。

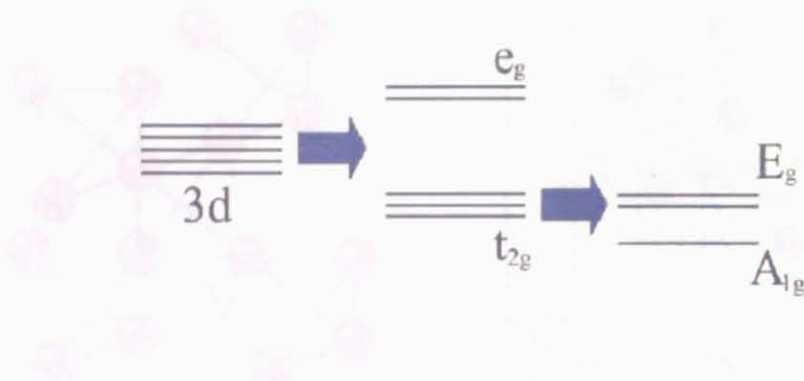


図 1.4: 酸素八面体の立方対称な結晶場による分裂; 3d 軌道 → 3 重縮退した t_{2g} 軌道と 2 重縮退した e_g 軌道。trigonal な結晶場; t_{2g} 軌道 → a_{1g} 軌道と 2 重縮退した e_g 軌道。[2]

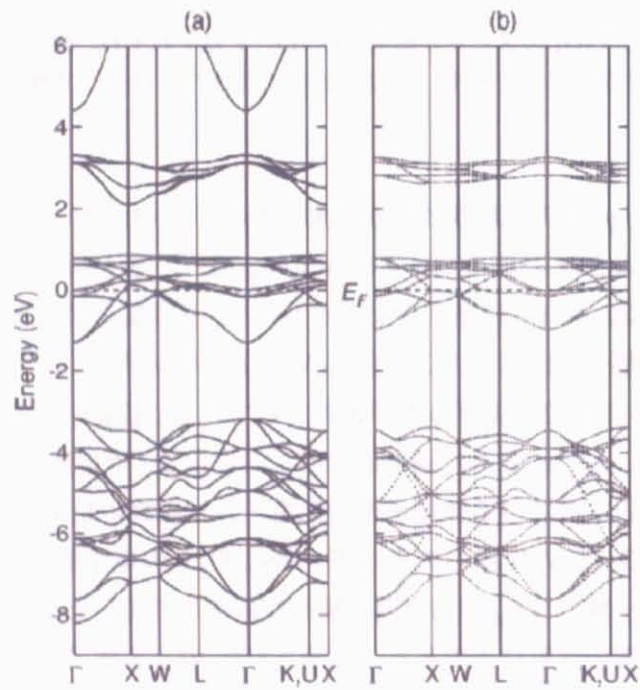


図 1.5: (a) LAPW と (b) tight-binding 法によるエネルギーバンドの計算。2~3.5eV のバンドは V の e_g 成分、 E_f 付近の 2eV に渡るバンドは V の t_{2g} 成分、-3~-8eV のバンドは酸素の 2p 成分。[3]

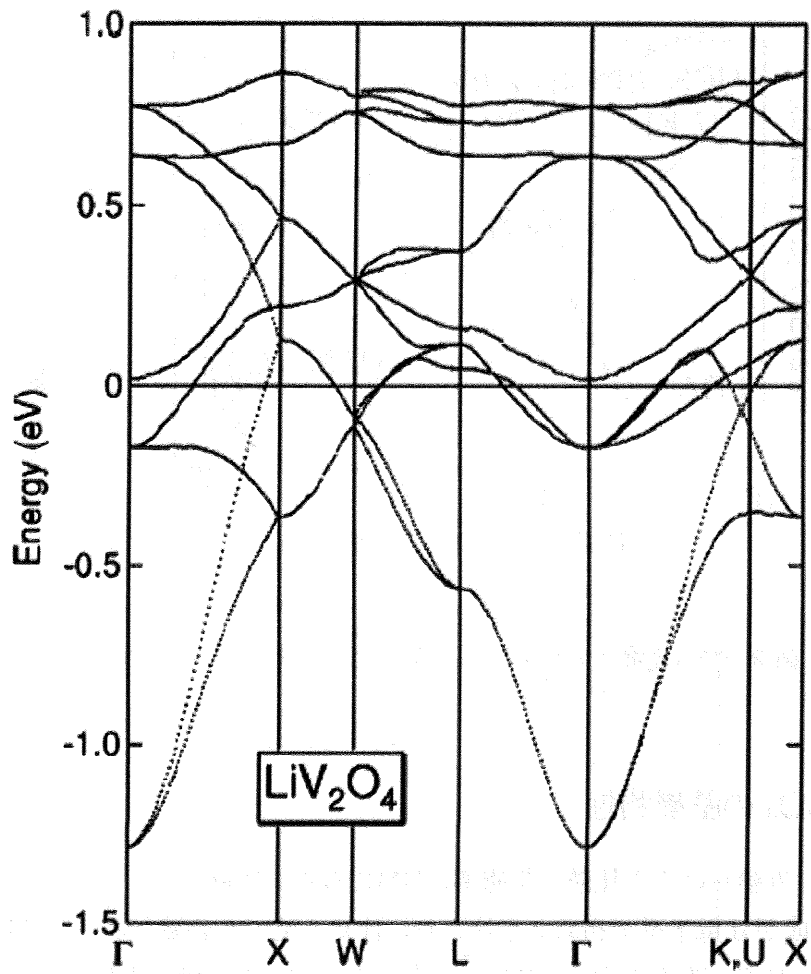


図 1.6: LAPW バンド計算における E_F 近傍の t_{2g} バンドの拡大図。 a_{1g} , e_g とともに遍歴的なバンドを示し、その差異は小さい。[3]

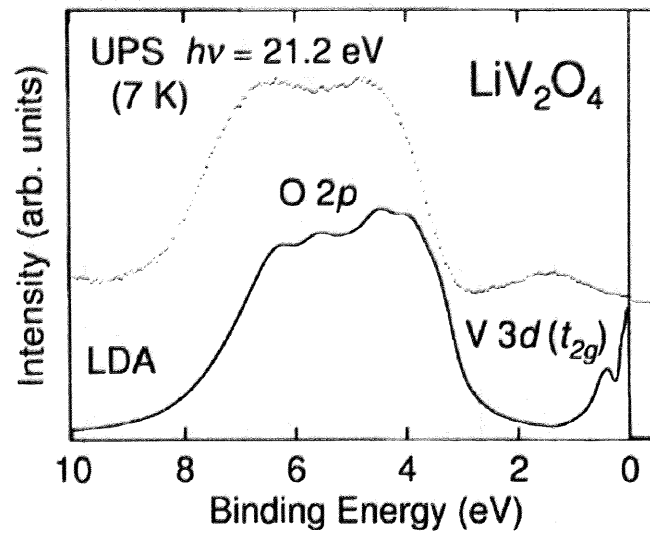


図 1.7: 上; 価電子帯の光電子スペクトル。下; バンド計算による状態密度。[4]

1.2.2 LiV_2O_4 の基礎物性

LiV_2O_4 は、近藤らによる比熱、帯磁率、NMR などの実験から、低温での重い電子系の形成が d 電子系で初めて指摘され、注目を浴びた物質である。[5]

図 1.8 は、 LiV_2O_4 単結晶試料において、重い電子的な振る舞いを報告した電気抵抗、比熱、帯磁率、ホール係数の実験結果である。[7]

電気抵抗は高温での T 線形的な振る舞いから、ある特徴的な温度 $T^* \sim 20\text{K}$ をまたいで、低温での T^2 的な振る舞いへとクロスオーバーする。電子比熱係数、帯磁率、ホール係数も T^* をまたいだ温度変化を示す。電子比熱係数 γ 、帯磁率は T^* 以下で増大し、低温で異常に大きな値を示す。 $\gamma \sim 420 \text{ mJ/mol K}^2$ は LDA バンド計算から見積もられた値より約 25 倍大きい。この値は d 電子系の中では異常に大きく、従来の f 電子重い電子系の γ と比較し得る程の大きさである。また、電気抵抗が $T \ll T^*$ の低温において、増大した A を持ち、 $\rho = \rho_0 + AT^2$ に従って振る舞うことも f 電子重い電子系と類似している。

Anisimov らはオンサイトクーロンエネルギー U を 3eV と仮定し、LDA+U

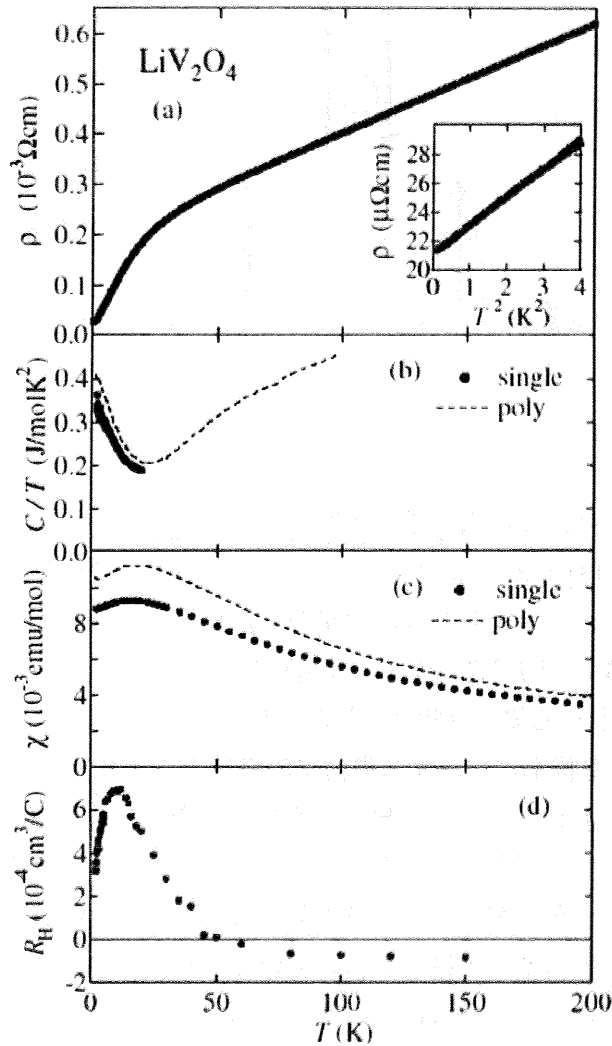


図 1.8: LiV_2O_4 単結晶の電気抵抗、比熱、帯磁率、ホール係数の温度変化。電気抵抗における挿入図は 2K 以下での T^2 プロットである。[7]

によるバンド計算を行った。その結果、 a_{1g} バンドが Upper Hubbard band と Lower Hubbard band に分裂し、Lower Hubbard band にバナジウム当たり 1 個の電子が入り、2 重縮重した幅の広い e_g バンドに残りの 0.5 個の電子が入るといふ、近藤格子模型と同じ舞台設定が得られることを示した。こうして、f 電子系の場合と同様に、 a_{1g} バンドを”局在バンド”、 e_g バンドを”遍歴バンド”と

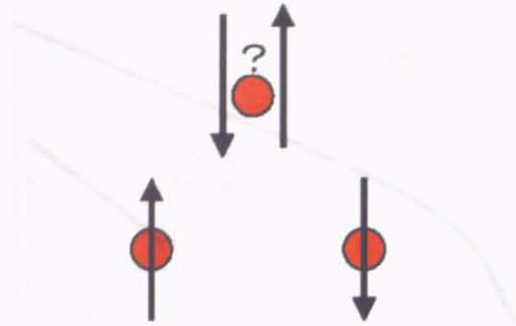


図 1.9: 反強磁性相関を持つ三角格子スピンのフラストレーションの模式図

みなすことで近藤効果による重い電子状態が d 電子系においても形成される可能性が主張された。[2] しかしながら、 LiV_2O_4 においては、 f 電子系と異なり”局在”と”遍歴”のバンドの明確な区別がないために、その重い電子的振る舞いが従来の近藤機構で説明できるかどうか疑問視されてきた。

LiV_2O_4 の低温における異常な物性の起源として、別の立場から考えられているのが、スピネル結晶構造に由縁する幾何学的磁気フラストレーションである。幾何学的磁気フラストレーションが起こる典型的な例は、三角格子上に反強磁性相関をもつ局在スピンの存在する場合であるその時スピンは安定な配置を取れずに系はエネルギー的に縮重する(図 1.9)。 LiV_2O_4 では V 原子は三角格子の三次元版であるパイロクロア格子を組んでいるため、格子上に反強磁性相関をもつ局在スピンの存在場合には、系は幾何学的磁気フラストレーションを引き起こす。

$T \gg T^*$ の高温での帯磁率のキュリー・ワイス的な振る舞いは系が局在磁気モーメントを持つことを示している。しかしながら、幾何学的磁気フラストレーションのために $T=0.02\text{K}$ の低温まで、長距離秩序やスピングラス秩序を起さないことが報告されている。[5]

LiV_2O_4 の T^* 以下での基底状態における幾何学的磁気フラストレーションの重要性を主張する実験報告が中性子散乱、 μSR においてなされている。図 1.10 は LiV_2O_4 多結晶で行われた中性子散乱の実験結果である。[8] 図 1.10 の左列は $\hbar\omega=0.2\sim 0.8\text{meV}$ に渡って平均化された中性子散乱強度の $Q\text{scan}$ の温度変化

である。右列は $Q=0.6\text{\AA}^{-1}$ における動的帯磁率の温度変化である。図 1.11 の上図は $\hbar\omega = 0.5\text{meV}$ における、 $Q=0$ と $Q=0.6\text{\AA}^{-1}$ の散乱強度の温度依存性である。中図、下図はそれぞれ、動的帯磁率を $\chi''(Q,\omega) = \frac{\chi_Q \Gamma_Q \omega}{\omega^2 + \Gamma_Q^2}$ でフィットした時の χ_Q 、緩和率 Γ_Q の温度依存性である。これらの実験結果は、 $T=1.4\text{K} \ll T^*$ においても短距離相関をもった反強磁性揺らぎが存在することを報告している。

また、 μSR の実験においても $T \ll T^*$ における磁気揺らぎの重要性が指摘されている。[9][10]

中性子散乱、 μSR の実験結果で見られる低温下でのスピン揺らぎの発達は、降温につれてスピンの自由度が消失していく従来の近藤機構では説明がつかない。これらの磁気的な揺らぎの重要性を指摘する実験結果に基づき、 LiV_2O_4 の異常な熱、磁気、輸送特性を説明するために、動的なスピン揺らぎの役割が理論的に議論されてきた。[11][12][13]

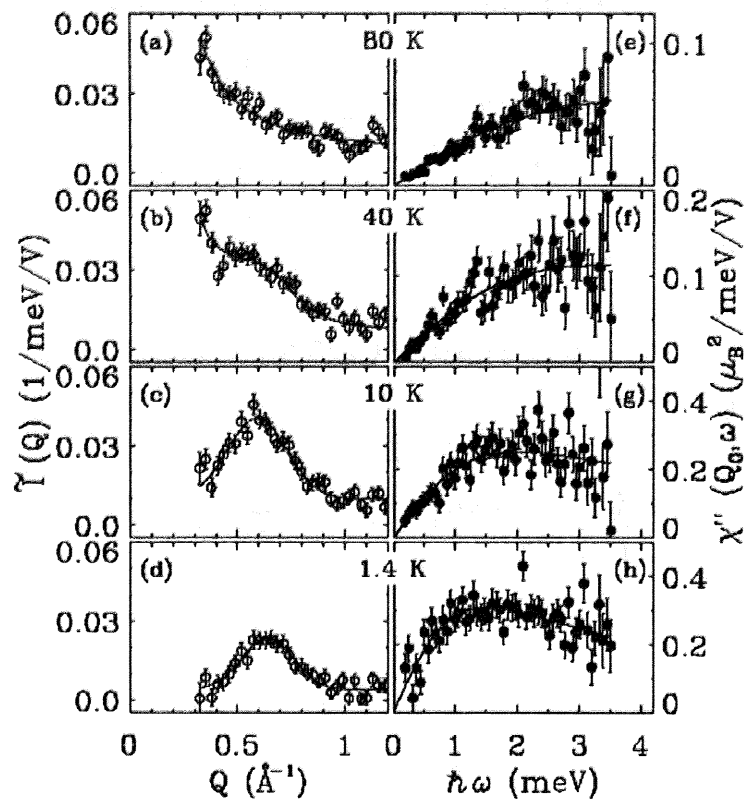


図 1.10: LiV_2O_4 多結晶の中性子散乱の結果。[8] 左列は $\hbar\omega=0.2\sim 0.8\text{meV}$ に渡って平均化された中性子散乱強度の Q scan の温度変化。右列は $Q=0.6\text{\AA}^{-1}$ における動的帯磁率の温度変化。

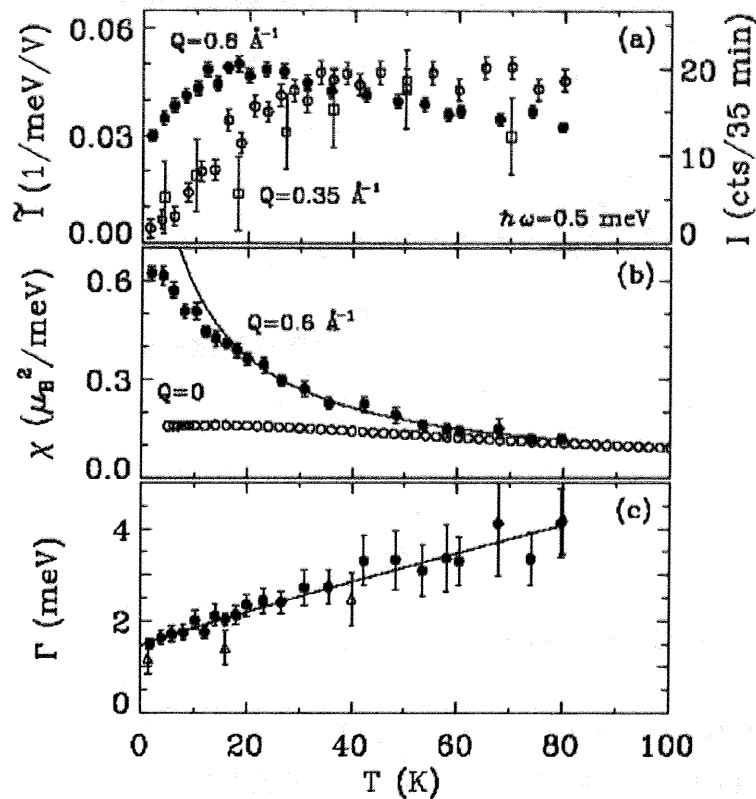


図 1.11: 次の物理量の温度依存性。(a) ($\hbar\omega=0.5\text{meV}, Q=0.35\text{\AA}^{-1}$) と ($\hbar\omega=0.5\text{meV}, Q=0.6\text{\AA}^{-1}$) における中性子散乱強度、(b) χ_Q ($Q=0$ と 0.6\AA^{-1})、(c) 緩和率 Γ_Q (\bullet ; $Q=0.6\text{\AA}^{-1}$ 、 Δ ; $0.6 < Q < 1.3\text{\AA}^{-1}$ に渡っての積分)

1.2.3 Zn ドープ系の物性

LiV_2O_4 に Zn をドープすると、Zn は二価 (3d 閉殻) で Li サイトに入る。Zn ドープは系に、乱れ、微小なバンド幅の減少、電子ドープを引き起こす。Zn ドープにより、 LiV_2O_4 の重い電子的状態は抑制され、系の基底状態が移り変わることが期待される。図 1.12 は Zn 0~40 % ドープの帯磁率の温度変化である。Zn 0 % における帯磁率は、高温ではキュリー・ワイス則に従うような温度変化を示すが、 $T=20\text{K}$ 付近でピークを持ち、低温での大きさ値に落ち着く。低

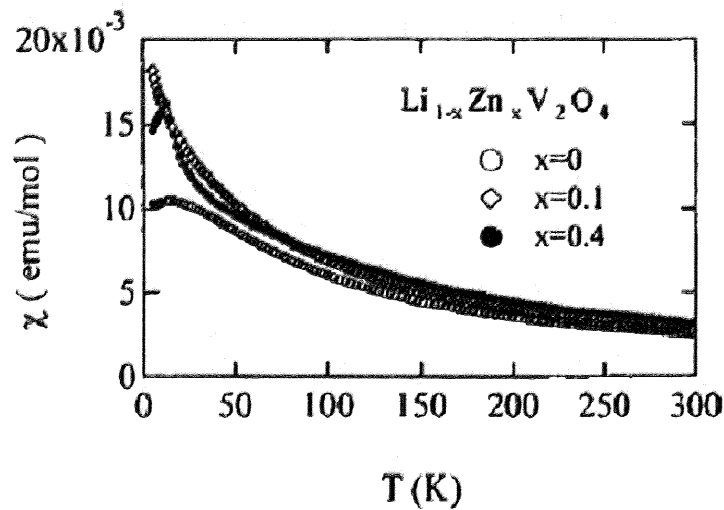


図 1.12: 多結晶試料 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.4$) における帯磁率の温度変化 [14]。

ドーピング域では最低温までキュリー・ワイス則に従うような常磁性的振る舞いを示す。Zn20~30%ドーピング域では、ゼロ磁場・磁場冷却帯磁率において、スピングラスに特有なキント的振る舞いが観測されている。図 1.13 に多結晶試料 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ において帯磁率の測定から得られた磁気相図を示す [14]。低温における系の磁気的特性は、希薄 Zn ドーピング域では常磁性、中間 Zn ドーピング域ではスピングラス、高 Zn ドーピング域では反強磁性を示している。

伝導に関しては図 1.14 に示すような、 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶を用いたマイクロ波光学伝導度の温度変化の実験が報告されている。[15] 各組成の伝導度は $T=300\text{K}$ の伝導度で規格化されている。 $x=0\sim 0.1$ 域では、金属的な振る舞いを示している。 $x=0.1\sim 0.2$ 域では弱い絶縁体的振る舞いを示している。 $x=0.3$ では低温での残留抵抗が 2桁ほど悪くなる絶縁体として振る舞う。図 1.15 は伝導度と帯磁率の実験結果から書かれた相図であり、 $x=0.2\sim 0.3$ 付近で金属・絶縁体転移が起こると報告されている。[15]

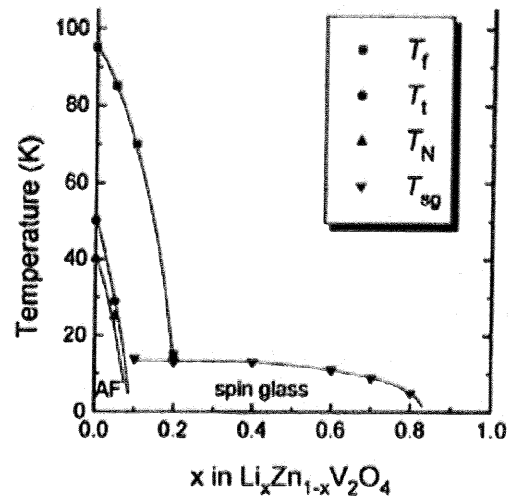


図 1.13: 多結晶試料 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ において帯磁率の測定から得られた磁気相図。 T_f は立方晶から正方晶への構造相転移温度。 T_N 、 T_{SG} はそれぞれ、常磁性状態 (PM) から反強磁性状態 (AF)、スピングラス状態 (SG) への転移温度。 [14]

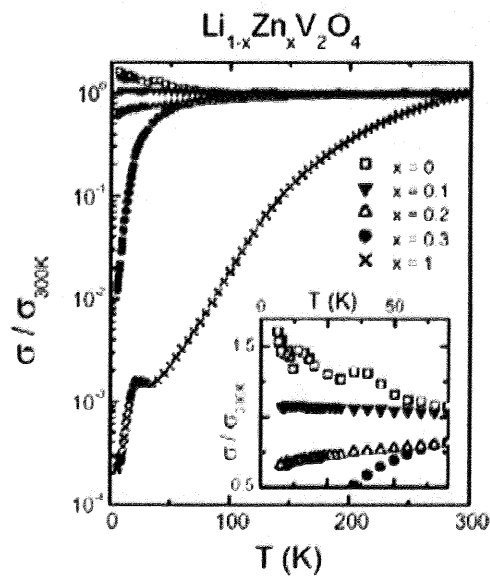


図 1.14: $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶におけるマイクロ波光学伝導度の温度変化。 $T=300\text{K}$ の伝導度で規格化されている。挿入図は $x=0\sim 0.3$ 組成の低温領域の拡大図。 [15]

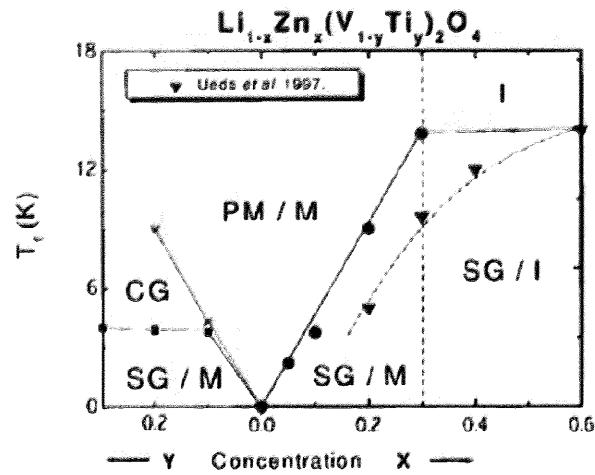


図 1.15: $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 多結晶における相図。P、SG、M、I はそれぞれ、常磁性、スピングラス、金属、絶縁体を表す。x=0.3 付近の点線は金属・絶縁体転移を表す。[15]

1.3 本研究の目的

近藤らの実験で報告された LiV_2O_4 の重い電子的な振る舞いの起源については近藤効果によるもの、幾何学的フラストレーションに由来するものなどが過去に議論されてきた。しかしながら、重い電子的状態における実験的研究が不十分であったために、その起源は明らかになっていなかった。

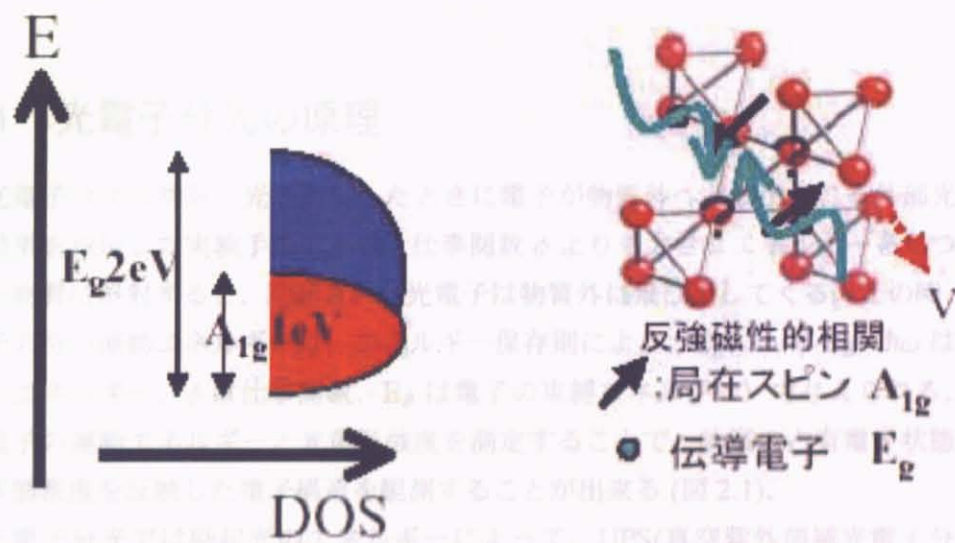
本研究では E_F 近傍の電子構造を調べる事が出来る高分解能光電子分光を実験手法に用いて、

- LiV_2O_4 の電子構造を明らかにし、重い電子的な振る舞いの起源に関する知見を得ること
- 電子構造の Zn ドープ依存性；Zn ドープによる重い電子的状態の移り変わりを調べること

を目的とする。

第2章

実験手法



2.1 光電子分光の原理

光電子分光は、物質に光を照射したときに電子が物質表面から飛び出し、そのエネルギーを測定することによって、物質の電子状態を調べる手法である。光電子は物質外に飛び出すことで、物質内部の電子状態を調べる。このとき、光電子のエネルギーは、物質のバンド構造と関係がある。図2.1は、物質のバンド構造と光電子分光の原理を示している。図2.1の左側は、エネルギー E と状態密度 DOS の関係を示している。図2.1の右側は、物質の結晶構造を示している。図2.1の右側の結晶構造では、赤い球が原子、青い矢印が局在スピ A_{1g} を示している。図2.1の右側の結晶構造では、赤い球が原子、青い矢印が局在スピ A_{1g} を示している。図2.1の右側の結晶構造では、赤い球が原子、青い矢印が局在スピ A_{1g} を示している。

光電子分光では、図2.1の左側のように、UPS(真空紫外領域光電子分光)・XPS(X線領域光電子分光)などと呼ばれることがある。XPSはしばしば内部構造を調べるのに使われる。UPSは幾何学的フラストレーション(近藤効果)に近い。

近藤効果

幾何学的フラストレーション

第2章

実験手法

2.1 光電子分光の原理

光電子分光は物質に光を照射したときに電子が物質外へと放出される外部光電効果を利用した実験手法である。仕事関数 ϕ よりも大きなエネルギーをもつ光を物質に照射すると、励起された光電子は物質外に飛び出してくる。この時、電子の持つ運動エネルギーは、エネルギー保存則により、 $E_K = \hbar\omega - \phi - E_B$ ($\hbar\omega$ は光のエネルギー、 ϕ は仕事関数、 E_B は電子の束縛エネルギー) で与えられる。光電子の運動エネルギーと光電子強度を測定することで、物質の占有電子状態の状態密度を反映した電子構造を観測することが出来る (図 2.1)。

光電子分光では励起光のエネルギーによって、UPS(真空紫外領域光電子分光)、XPS(X線領域光電子分光) などと呼ばれることがある。XPS はしばしば内殻の電子構造を調べるのに用いられ、UPS は内殻、価電子帯、フェルミ準位近傍の電子構造を調べるのに有効である。

光電子分光は物質との相互作用の大きい電子をプローブに用いている。そのため、励起された光電子の脱出深さは図 2.2 のように光電子の運動エネルギーに大きく依存する。[16] 脱出深さが大きいほど物質のバルクの電子状態が反映される。本研究で用いたレーザー光源 (6.994eV) の場合、光電子の運動エネルギーは 2~3eV であるために、その脱出深さが大きく、バルク敏感な電子構造の観測が期待できる。

また、光電子分光は試料表面に非常に敏感で、表面出しに労力を要する。測

定試料は超高真空下で劈開、破断、鍍がけにより清浄表面を出し、試料表面が劣化する前に測定を行わなければならない。

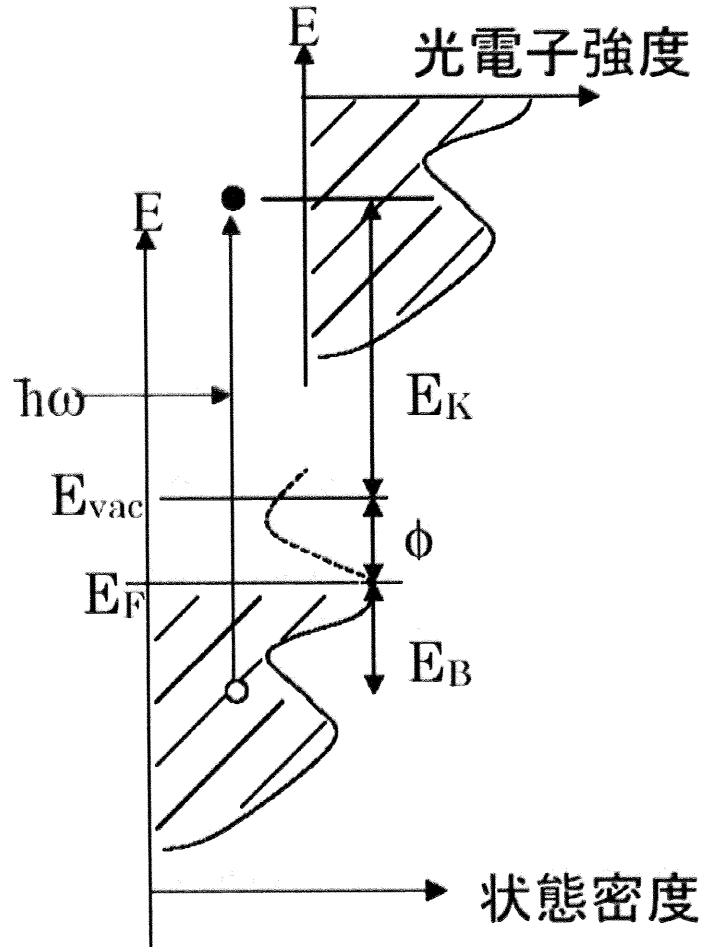


図 2.1: 光電子分光の概念図。 E_K は光電子の運動エネルギー、 $h\omega$ は光源のエネルギー、 ϕ は仕事関数、 E_B は電子の束縛エネルギー。 E_F はフェルミ準位。 E_{vac} は真空準位。エネルギー保存則 $E_K = h\omega - \phi - E_B$ が成り立つ。

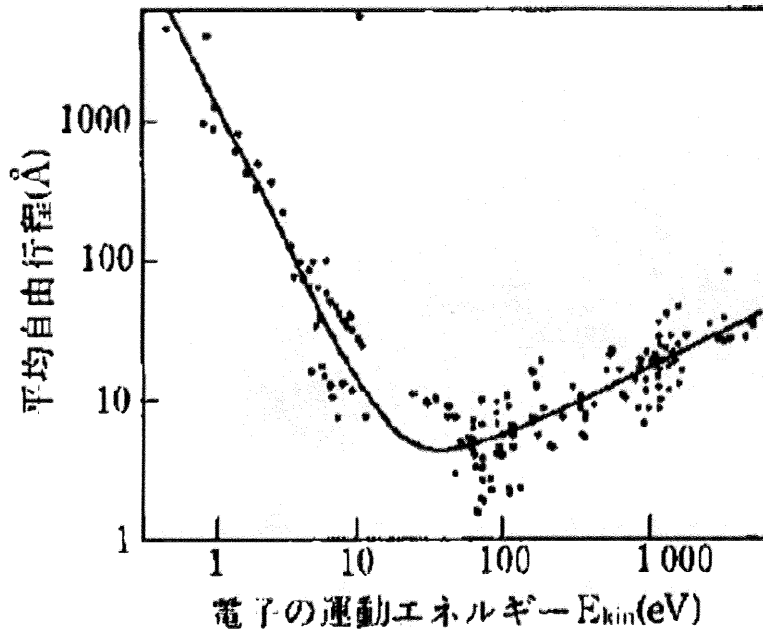


図 2.2: 光電子の脱出深さのエネルギー依存性 [16]

2.2 実験装置

2.2.1 レーザー励起光電子分光装置

図 2.3 は本研究で用いた、レーザー光電子分光装置の概略図である。光源には Nd:YVO₄ レーザー (1064nm : 1.165eV) の 3 次高調波 (354.7nm : 3.487eV) と非線形光学結晶 KBBF を組み合わせることで得られた 2 倍波 (177.3nm : 6.994eV) を用いた。図 2.4 は本研究に用いたレーザー光学系の模式図である。

励起光にレーザーを用いたことで得られている測定分解能は 0.36meV であるため、 E_F 近傍の電子構造を超高分解能で調べることが出来る。レーザー光源のエネルギーが 6.994eV であるために、光電子の脱出長が数百原子層と大きく、バルクの電子状態を反映した電子構造を観測できる。また、試料部温度は

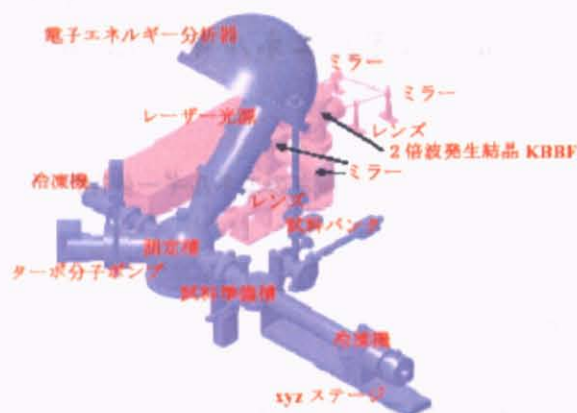
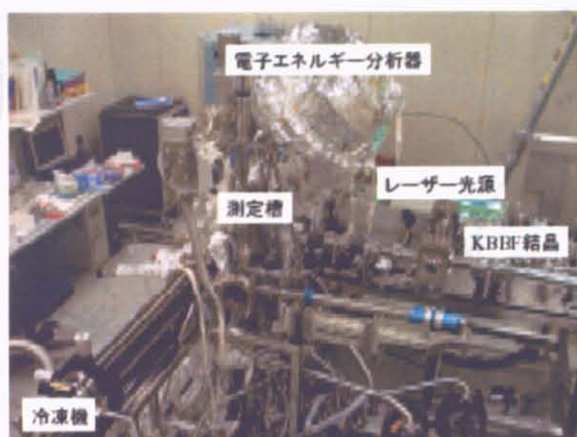


図 2.3: レーザー光電子分光装置の概略図

3K という極低温を達成している。

試料はヘリウム連続流型クライオスタットで冷却した。測定槽等を超高真空中に保つために、各所に真空ポンプを取り付けてあり、測定時真空度は $\geq 1.0 \times 10^{-11}$ である。電子エネルギー分光器には静電半球型アナライザーを用いた。装置についての詳細は文献 [17] を参照していただきたい。

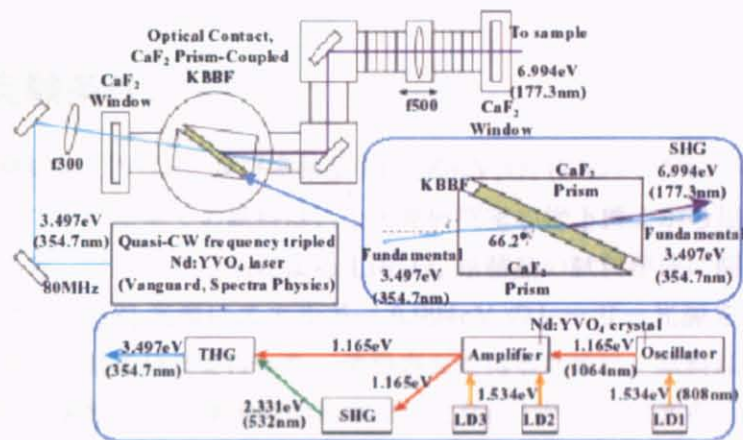


図 2.4: レーザー光学系の模式図

第3章

光電子分光研究

3.1 実験条件

試料は単結晶 LiV_2O_4 、及び多結晶 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ (Zn0%、5%、30%) を用いた。本研究で用いた全ての試料は、上田寛研究室の松下博士から提供して頂いたものである。フラックス法による LiV_2O_4 単結晶の試料作成に関しては論文を参照下せよ。[18] 光源にエネルギー 6.994eV のレーザー光源を用いることで、角度積分光電子分光を行った。清浄表面を得るために、試料は測定直前に超高真空下で破断した。測定時の真空度は 2.0×10^{-11} Torr である。試料のフェルミ準位は真空中で試料基盤上に蒸着した金のフェルミ端で決定し、その測定誤差は ± 0.25 meV 程度である。

3.2 結果と考察

3.2.1 LiV_2O_4 の光電子分光スペクトル

図 3.1 は E_F 近傍 80meV の低エネルギー領域において得られた、単結晶 LiV_2O_4 試料の光電子スペクトルの温度変化である。スペクトルは 35-50meV の Binding Energy (E_B) における光電子強度で規格化されている。挿入図は同じエネルギー範囲における金の光電子スペクトルの温度変化である。金は典型的な金属であるため、標準試料として用いた。金のスペクトル端は E_F 上の中点

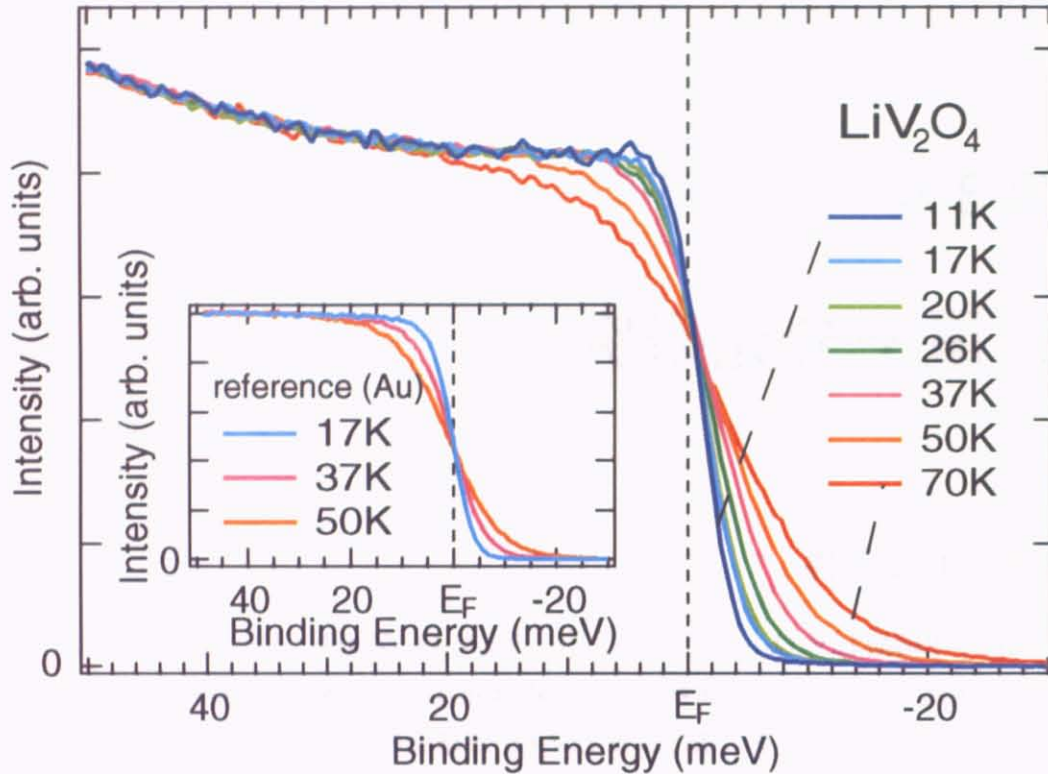


図 3.1: LiV_2O_4 の光電子スペクトルの温度変化。スペクトルは 35-50meV の Binding Energy における光電子強度で規格化されている。挿入図は参照物質である金の光電子スペクトルの温度変化。

で交わり、フェルミ・ディラック分布関数に従う。一方で、 LiV_2O_4 のスペクトル端は非占有状態側 ($E_B < 0$) に交点を持ち、裾を引く。これは非占有状態側に多くの状態密度が存在することを示唆する。 LiV_2O_4 のスペクトルの温度変化の特徴は CeCu_2Si_2 の光電子スペクトルの温度変化 (図 3.4 の挿入図) に似ている。

光電子強度 $I(E)$ は、 $I(E) \propto \text{DOS}(E) \times \frac{1}{e^{-E/T} + 1}$ で与えられる。従って、観測された光電子スペクトルから状態密度 (DOS) を割り出すために、電子の占有確率を表すフェルミ・ディラック分布関数 ($\frac{1}{e^{-E/T} + 1}$) で光電子スペクトルを割るという解析を行った。図 3.2 は行った解析の模式図である。図 3.2 の例 1 のように、光電子スペクトルが E_F に関して対称的なフェルミ端をもつ金属では、状態密

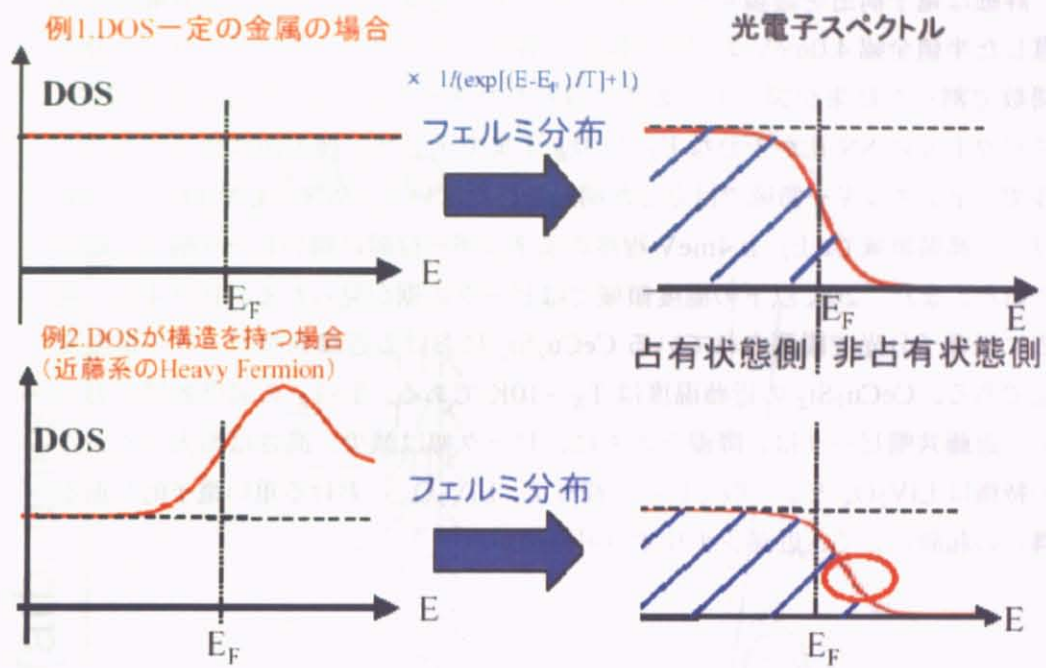


図 3.2: 光電子スペクトルをフェルミ・ディラック関数で割ることで、DOS (状態密度) が得られる。

度 (DOS) が E_F 近傍のエネルギー領域で一定である。図 3.2 の例 2 のように、光電子スペクトルが E_F に関して非対称的なスペクトル端をもつ場合は、DOS は E_F 近傍で構造をもつ。

詳細な電子構造を議論するために、図 3.1 の光電子スペクトルを分解能を考慮した半値全幅 4.0meV のガウス関数で畳み込んだフェルミ・ディラック分布関数で割った結果が図 3.3 である。得られたスペクトルは DOS に対応する。スペクトルは SN 比が十分な E_F 上 $3k_B T$ まで示した。挿入図は金のスペクトルで、全エネルギー領域で目立った構造を持たない。一方で、 LiV_2O_4 は、 26K 以上の高温領域で、 E_F 上 4meV 程度のエネルギー位置に鋭いピーク構造が観測された。また、 20K 以下の温度領域ではピークの裾が見られる。図 3.4 は、過去に光電子分光で観測されている CeCu_2Si_2 における近藤共鳴ピークの温度変化である。 CeCu_2Si_2 の近藤温度は $T_K \sim 10\text{K}$ である。 $T > T_K$ の温度領域において、近藤共鳴ピークは、降温とともに、ピーク幅は減少、高さは増大する。この特徴は LiV_2O_4 とよく似ている。従って、 LiV_2O_4 における重い電子的な振る舞いの起源として、近藤シナリオの可能性が示唆される。

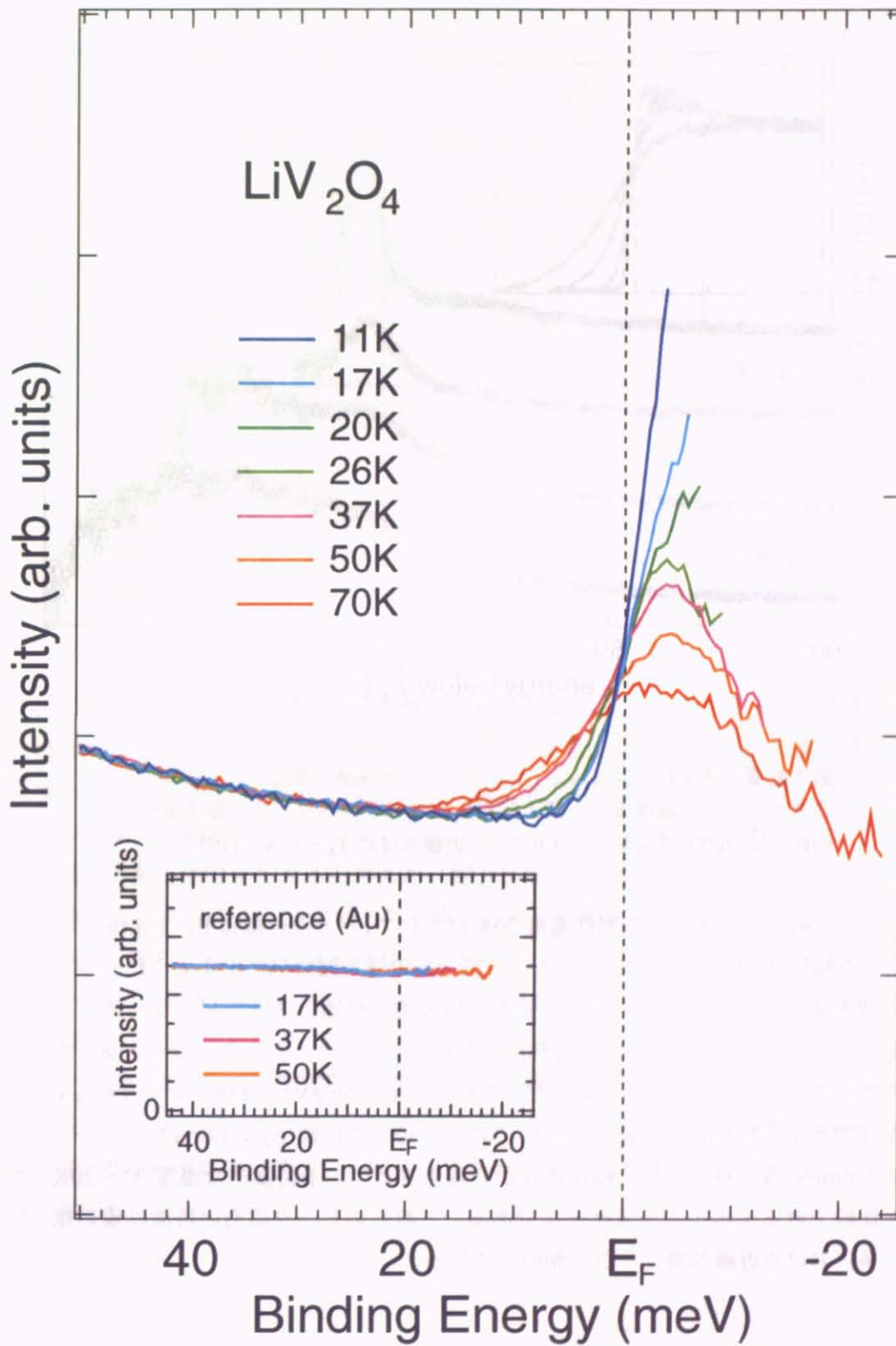


図 3.3: 畳み込まれたフェルミ・ディラック分布関数で割られた光電子スペクトルの温度変化。挿入図は金のスペクトルの温度変化。

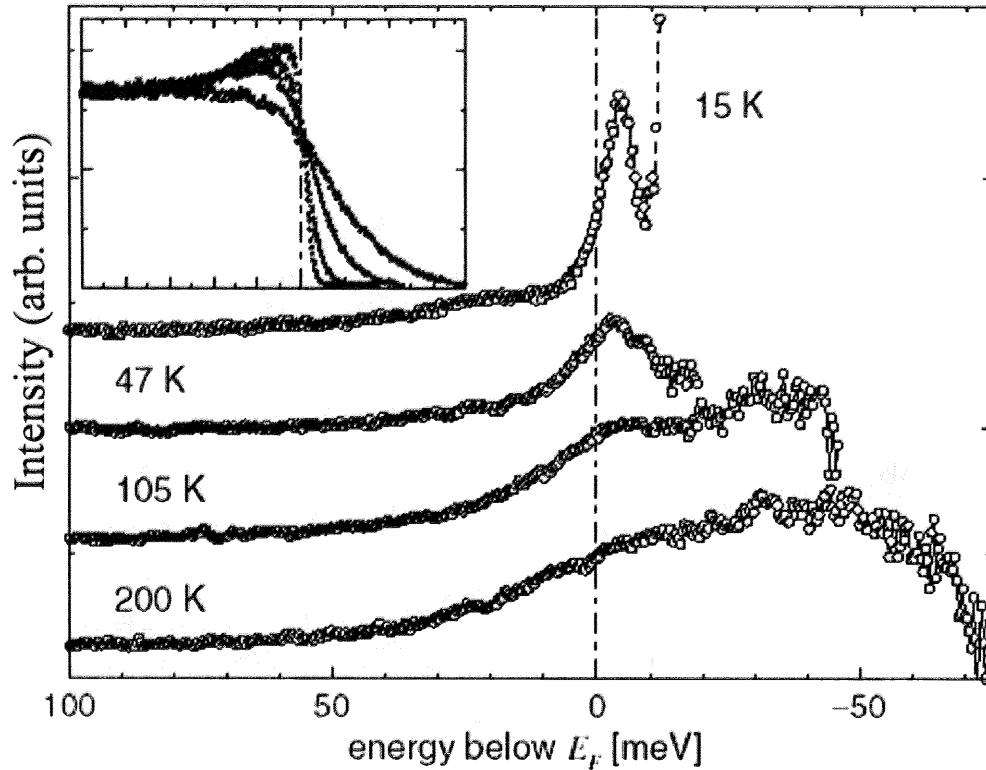


図 3.4: 畳み込まれたフェルミ・ディラック分布関数で割られた CeCu_2Si_2 のスペクトルの温度変化。挿入図が生光電子スペクトルの温度変化。励起光は HeII (40.8eV)。 CeCu_2Si_2 の近藤温度は $T_K \sim 10\text{K}$ 。[19]

ピーク構造が見えている最低温度 26K において、ピーク位置は E_F 上 4.0meV、ピーク幅は 10.4meV である。ここで、図 3.5 の挿入図の例に示すように、強度の最小値をピークの底辺と考え、強度の最大値と底辺との差をピークの高さと定義し、ピークの半値半幅の 2 倍をピーク幅と定義した。測定分解能 4.0meV を考慮すると、26K における本来のピーク幅は $\sqrt{(10.4\text{meV}^2 - 4.0\text{meV}^2)} = 9.6\text{meV}$ 程度である。LiV₂O₄ の場合、26K におけるピーク位置 $E_B = -4.0\text{meV}$ 、ピーク幅 9.6meV は、熱、磁気、輸送特性から報告されている特徴的な温度 $T^* \sim 20\text{K}$ と比較できるエネルギースケールである。これらのピーク構造の特徴は重い電子系における近藤共鳴ピークと類似している。

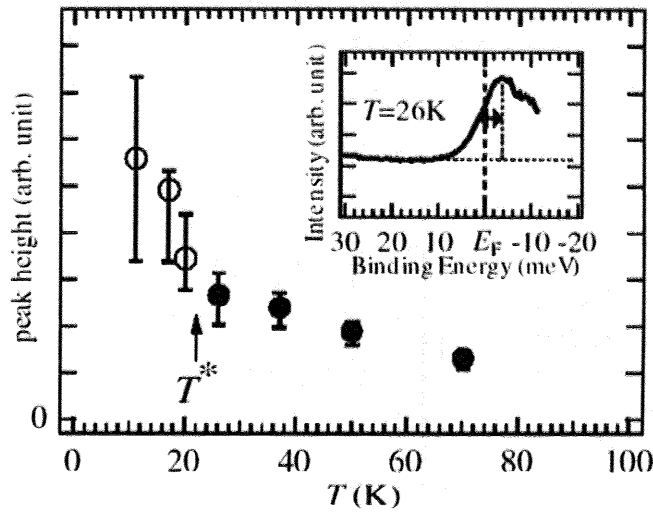


図 3.5: ピークの高さの温度依存性。●はピークの高さ、○は $T < 26\text{K}$ のピークの高さの最小極限を表す。 T^* は LiV_2O_4 のクロスオーバー温度に対応する。誤差棒は E_F の実験誤差を考慮して見積もった。挿入図にピークの幅、高さ、底辺の見積もり方の例を示す。

次に、ピーク構造の温度変化の特徴を詳細に議論するために、ピークの高さの温度変化を見積もった。 $T \geq 26\text{K}$ においては、上記のようにピークの高さを見積もった。 $T < 26\text{K}$ においてはピークの頂点までは見えていないので、スペクトルが見える範囲での E_B の最小値におけるスペクトル強度が、本来のピークの高さの最小極限を与えると考えた。図 3.5 はピークの高さの温度変化である。●はピークの高さ、○はピークの高さの最小極限值を表す。 E_F の測定精度を誤差とした。70K から低温になるにつれて、ピークの高さは徐々に増大する。 $T < 26\text{K}$ での温度に対するピークの高さの増大率は、○がピークの高さの最小極限であるにも関わらず、 $T \geq 26\text{K}$ での温度に対するピークの増大率より大きい。 T^* をまたいでのピークの高さの増大の振る舞いは、 $T < T^*$ でのピークの急速な成長を反映している。この $T < T^*$ でのピークの急速な成長は、比熱、帯磁率、電気抵抗の温度依存性から示唆されている T^* 以下の温度での質量の繰り込みと対応している。

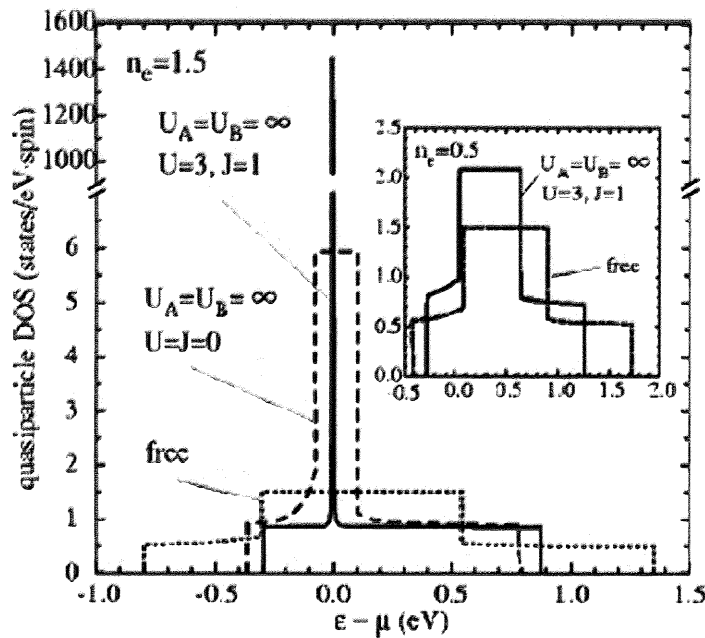


図 3.6: 2 バンド Hubbard モデルに基づいた、 $T=0K$ における準粒子状態密度の計算。、 LiV_2O_4 に対応したパラメータ $W_A=2eV$ 、 $W_B=1eV$ 、 $v=0.2eV$ 、 $\Delta=0.2eV$ 、 $n_e=1.5$ に対しての、相互作用がある場合と、ない場合の計算。挿入図は $n_e=0.5$ の $LiTi_2O_4$ に対応した計算。[20]

2 バンド Hubbard モデルに基づいた計算 [20] では、バンド幅が $1eV$ と $2eV$ でも、 LiV_2O_4 において、 E_F 近傍に鋭いピーク構造を持つ準粒子状態が形成されることが提案されている (図 3.6)。その計算では、バンド間のクーロン斥力が 2 つのバンドの小さな差異を強調し、エネルギーの低い A_{1g} バンドのほうに d 電子を局在させる。結果として、近藤効果による強い質量の繰り込みが起こり、 $T=0K$ において、 E_F 直上に鋭いピーク構造をつくる。従って、鋭いピーク構造の起源の 1 つの可能性として、こうした特殊な近藤シナリオが考えられる。

一方で、スピン (や軌道) 揺らぎを持つ金属状態において、電子構造に鋭いピーク構造ができるかどうかは明らかでない。スピン (や軌道) 揺らぎの役割を考慮に入れた電子構造についての理論的研究が待たれる。

3.2.2 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ の光電子分光スペクトル

本測定では多結晶 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ (Zn 0 %, 5 %, 30 % ドープ) 試料を用いた。帯磁率の測定により、Zn 5 % ドープは 2K においてもスピングラス相にならないこと、Zn 30 % ドープは $T=7\sim 8\text{K}$ 付近でスピングラス相に転移することが確かめられている。

図 3.7 は多結晶体 $\text{Li}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_4$ (Zn 0, 5, 30 %) の光電子スペクトルの温度変化である。スペクトルは 35-50meV の E_B における光電子強度で規格化した。図 3.7 (a) は多結晶 LiV_2O_4 (Zn 0 % ドープ) の光電子スペクトルの温度依存性である。Zn 0 % の各温度のスペクトルでは、非占有状態側に多くの状態が存在する。この振る舞いは単結晶試料の場合と類似する。図 3.7 (b) は、Zn 5 % ドープの光電子スペクトルの温度依存性である。Zn 0 % では $E_B < 0$ 側に多くの状態が明らかに存在するのに対して、Zn 5 % では非占有側の多くの状態はなくなり、光電子スペクトルは典型金属のようなスペクトル端 (フェルミ端) を持つ。図 3.7 (c) は Zn 30 % ドープの光電子スペクトルの温度依存性である。高温でのスペクトルの振る舞いは Zn 5 % の金属の場合と似ているが、 $T=3.5\text{K}$ における光電子スペクトル端は典型金属のフェルミ端とは形状が異なる。

図 3.8 は Zn 5 % と 30 % ドープにおけるスペクトル端の差異の詳細を見るために、各温度でのフェルミ・ディラック分布関数との比較を示したものである。Zn 5 % の (a) $T=15\text{K}$ 、(b) 3.5K の光電子スペクトルはフェルミ・ディラック分布関数でフィッティング出来るようなスペクトル端を持つ。Zn 30 % の (c) $T=20\text{K}$ の光電子スペクトルはフェルミ・ディラック分布関数でフィッティング出来るが、(d) $T=3.5\text{K}$ においてはフィッティング出来ない。

Zn 0、5、30 % 試料における電子構造の違いの詳細を比較するために、各光電子スペクトルを測定分解能 2.2meV を考慮して畳み込んだフェルミ・ディラック分布関数で割った。図 3.9 が得られた DOS に対応するスペクトルである。

(a) Zn 0 % では、質量の繰り込みを反映した非占有状態側のピーク構造と、その温度変化が見られる。

(b) Zn 5 % では、非占有状態側のピーク構造は見られず、各温度での DOS は、 E_F 近傍のエネルギー領域でほぼ一定である。Zn 微小ドーピングによるピーク構造の抑制は、質量の繰り込みが乱れに弱いことを示唆する。

一方、(c) Zn 30 % では、高温においては、Zn 5 % の場合と同様に、 E_F 近傍のエネルギー領域でほぼ一定であるような DOS を持つが、 $T=3.5\text{K}$ においては、 E_F 以下 $1\text{-}2\text{meV}$ 程度のエネルギーから E_F に向けての急激な DOS の減少 (擬ギャップ) が見られる。こうした $T=20\text{K}$ から $T=3.5\text{K}$ の間の温度での、 E_F 近傍 $1\text{-}2\text{meV}$ のエネルギー領域内の DOS の減少は、高温での常磁性相 ($T>7\text{K}$) から、低温でのスピングラス相 ($T<7\text{K}$) へと変化した際の、電子状態の変化を反映していると考えられる。この DOS の減少は、 $T=T_{SG}\sim 8\text{K}$ 付近でスピングラス相を示す Zn ドーピング組成域 (文献 [15] の $x=0.1\sim 0.2$ 付近の組成) における弱い絶縁体的な伝導度の実験結果とも対応していると考えられる。

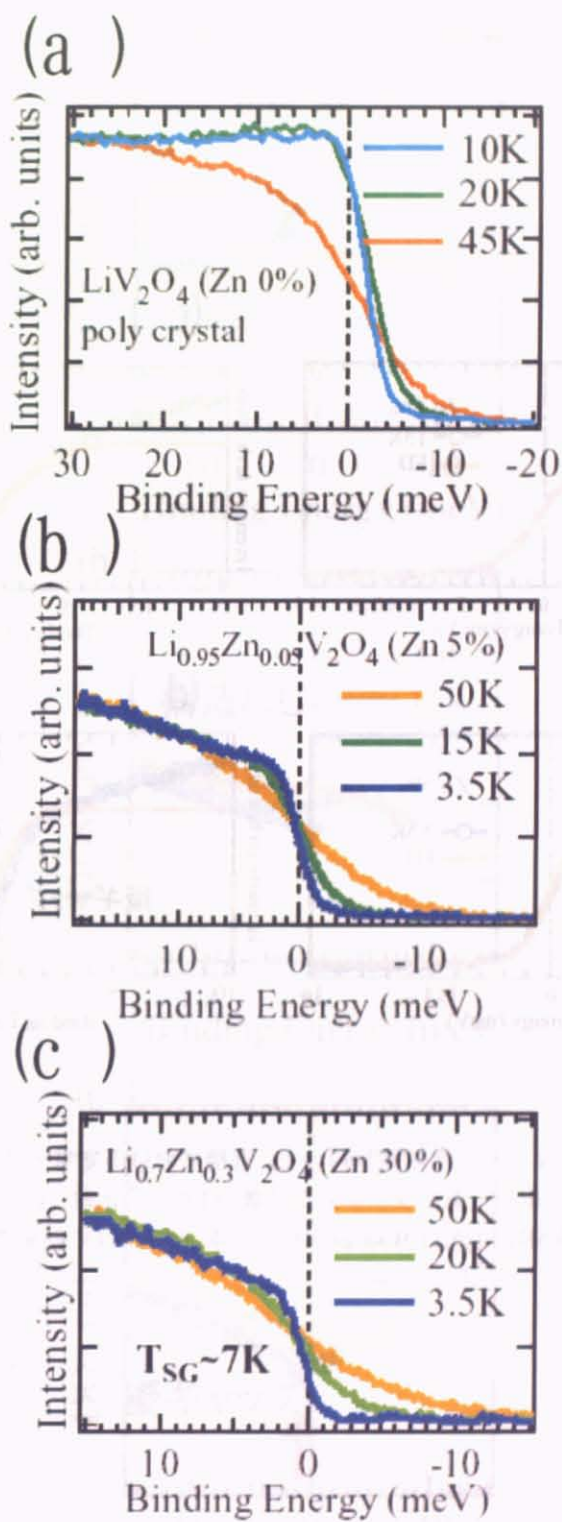


図 3.7: $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ の光電子スペクトルの温度変化。(a) $x=0\%$ (b) $x=5\%$ (c) $x=30\%$

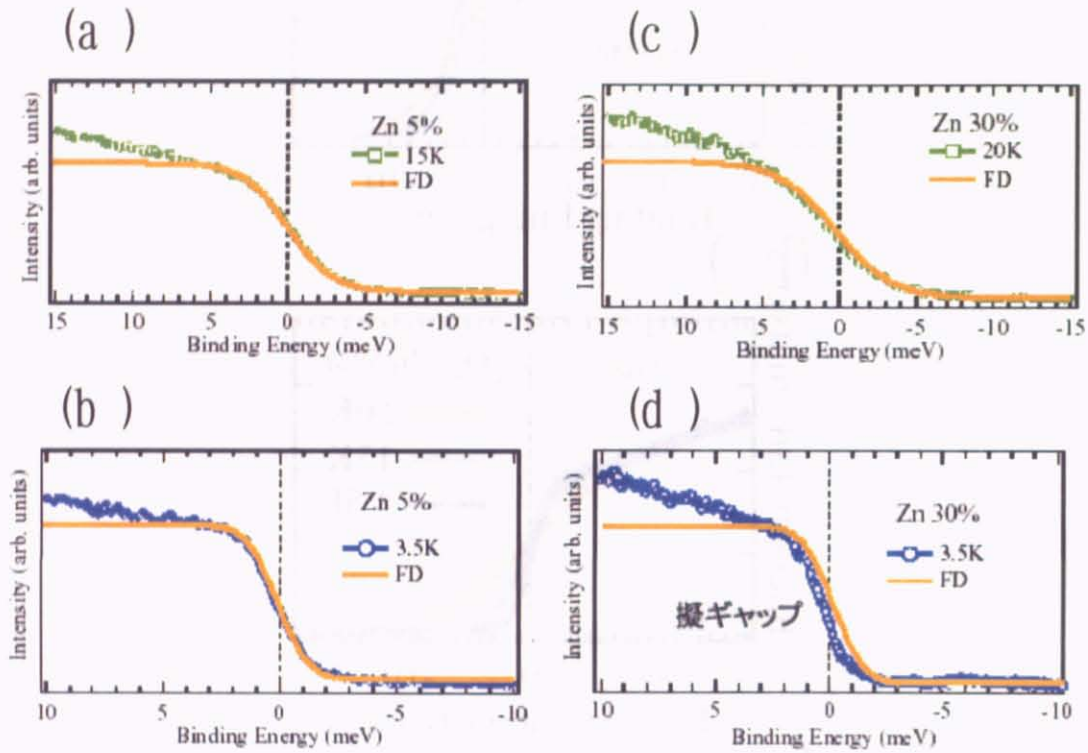


図 3.8: Zn 5、30%ドープ多結晶試料の E_F 近傍における光電子スペクトルと各温度のフェルミ・ディラック分布関数 (FD) との比較。(a)、(b) は Zn5% (15K と 3.5K)、(c)、(d) は Zn30% (20K と 3.5K) の結果である。

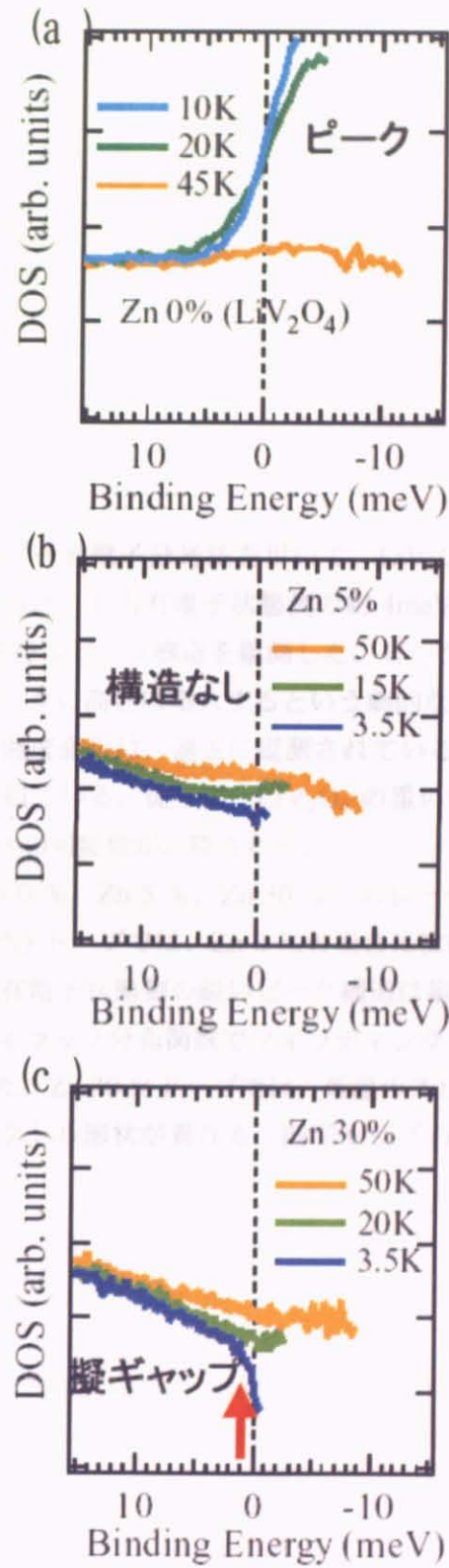


図 3.9: 畳み込まれたフェルミ・ディラック分布関数で割ったスペクトルの温度依存性。(a) Zn 0%, (b) Zn 5%, (c) Zn 30%

第4章

まとめ

本研究では、レーザー光電子分光法を用いて、 LiV_2O_4 の E_F 近傍における電子構造の研究を行った。非占有電子状態側の約 4meV のエネルギー位置に、 10meV より狭い幅を持つピーク構造を観測した。ピーク構造は降温とともに、ピーク幅は減少、ピークの高さは増大するという劇的な温度変化を示す。観測されたピーク構造の温度変化は、過去に観測されている CeCu_2Si_2 の近藤共鳴ピークの温度変化に似ている。従って、 LiV_2O_4 の重い電子的振る舞いの起源として、近藤シナリオの可能性が示唆される。

$\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ (Zn 0 %、 Zn 5 %、 Zn 30 %) のレーザー光電子分光実験を行った。 Zn 微小 (5 %) ドープでは、 Zn 0 % の場合には観測された質量の繰り込みを反映する非占有電子状態側の鋭いピーク構造は観測されず、 $T=3.5\text{K}$ おいてもフェルミ・ディラック分布関数でフィッティングできるようなフェルミ端が観測された。また、 Zn 30 % ドープでは、低温のスピングラス相において、フェルミ端とはスペクトル形状が異なる、擬ギャップ ($1\text{-}2\text{meV}$) 的なスペクトル端が観測された。

参考文献

- [1] O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen, S. Kondo, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4866 (1997).
- [2] V. I. Anisimov and M. A. Korotin, M. Zolfl and T. Pruschke, K. Le Hur and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 364 (1999).
- [3] J. Matsuno, A. Fujimori, and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729 (1997).
- [4] J. Matsuno, K. Kobayashi, A. Fujimori, L. F. Mattheiss, and Y. Ueda, *Physica B* **281-282**, 28 (2000).
- [5] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729 (1997).
- [6] 重い電子系の物理；物理学選書：上田、大貫著
- [7] C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki, and T. Okubo, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1052 (2000).
- [8] S.-H. Lee, Y. Qiu, C. Broholm, Y. Ueda, and J. J. Rush, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5554 (2001).
- [9] A. Koda, R. Kadono, W. Higemoto, and K. Ohishi, H. Ueda, C. Urano, S. Kondo, M. Nohara, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **69**, 012402 (2004).
- [10] A. Koda, R. Kadono, K. Ohishi, S. R. Saha, W. Higemoto, Y. Matsushita, and Y. Ueda, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, L257 (2005).
- [11] Y. Yamashita, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **67**, 195107 (2003).

-
- [12] M. S. Laad, L. Craco, and E. Muller-Hartmann, *Phys. Rev. B* **67**, 033105 (2003).
- [13] S. Burdin, N. B. Perkins, and C Lacroix, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S621 (2004).
- [14] Y. Ueda, N. Fujiwara, and H. Yasuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 778 (1997).
- [15] M. Brando, N. Büttgen, V. Fritsch, J. Hemberger, H. Kaps, H.-A. Krug von Nidda, M. Nicklas, K. Pucher, W. Trinkl, A. Loidl, E. W. Scheidt, M. Klemm, and S. Horn, *Eur. Phys. J. B* **25**, 289 (2002).
- [16] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [17] T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Q. Zhang, C. T. Chen, and S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057001 (2005).
- [18] Y. Matsushita, H. Ueda, and Y. Ueda, *Nat. Matter.* **4**, 845 (2005).
- [19] F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, G. Nicolay, S. Hufner, J. Kroha, O. Trovarelli, and C. Geibel, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 106401 (2001).
- [20] H. Kusunose, S. Yotsuhashi, and K. Miyake, *Phys. Rev. B* **62**, 4403 (2000).

謝辞

本研究に取り組む機会、また研究全般に渡っての適切なご指導をして頂いた辛埴教授には心より感謝いたします。

津田俊輔博士には実験の進め方全般に渡ってのご指導をして頂き深く感謝しております。

最良な研究環境を提供して下さった木須孝幸博士、下志万貴博さんには大変お世話になりました。

石坂香子助手には論文執筆などの際にお世話になり、ありがとうございます。

松下能孝博士（試料提供者）には何度も試料を作っていただいて非常に感謝しております。御陰様で本研究を行うことができました。

最後に、本研究を進める上での様々なサポートをしていただきました以下の方々には深く感謝いたします。江口律子博士（コメント）、馬場輝久さん（D2 かつ一号機担当）、下志万貴博さん（D1）、安藤博徳さん（アドバイザー）、溝上智大殿（M2）、秋元達也君（M1）、和泉信哉君（M1）、大川万里生君（B4）、柴田裕希君（B4）

Heavy-Fermion-like State in a Transition Metal Oxide LiV_2O_4 Single Crystal: Indication of Kondo Resonance in the Photoemission Spectrum

A. Shimoyamada,¹ S. Tsuda,¹ K. Ishizaka,¹ T. Kiss,² T. Shimojima,¹ T. Togashi,³ S. Watanabe,¹ C. Q. Zhang,⁴ C. T. Chen,⁴ Y. Matsushita,¹ H. Ueda,¹ Y. Ueda,¹ and S. Shin^{1,3}

¹Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

²The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Wako, Saitama 351-0198, Japan

³The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Sayo-gun, Hyogo 679-5143, Japan

⁴Beijing Center for Crystal R&D, Chinese Academy of Science, Zhongguancun, Beijing 100080, China

(Received 10 October 2005; published 19 January 2006)

We have performed a vacuum ultraviolet laser excited photoemission spectroscopy on a d -electron heavy-fermion-like material LiV_2O_4 single crystal. We observed a sharp peak structure in the density of states at ~ 4 meV above the Fermi level (E_F). The evolution of the peak height corresponds well with the crossover behavior to the heavy-fermion-like state as observed in the thermal and transport properties. The position, shape, and temperature (T) dependence of the peak structure is quite similar to the Kondo resonance observed in conventional f -electron heavy Fermion compounds.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.026403

PACS numbers: 71.27.+a, 71.38.Cn, 79.60.-i

Heavy fermion (HF) materials have attracted many researchers as an exotic system where the strong electron correlation manifests itself in a wide range of variety [1,2]. The important key in understanding the HF phenomenon is the well-known Kondo effect, which mixes the localized magnetic moment (practically f electrons) and the itinerantly conducting electrons by spin-singlet formation. In such a HF phase as realized in many $4f$ and $5f$ (e.g., Ce, Yb, and U) compounds, a great enhancement of an electron effective mass ($m^* = 100\text{--}1000m_e$) below the Kondo temperature (T_K) is indicated by the measurements of specific heat and magnetic susceptibility. The electronic state is characterized by a sharp peak structure in the density of states (DOS) located at $\sim k_B T_K$ apart from E_F , known by the name of Kondo resonance (KR) peak [2], which has been actually observed by photoemission spectroscopy (PES) in several Ce-based materials [3].

The discovery of the heavy-fermion-like behavior in LiV_2O_4 newly shed light on the possibility of HF state solely composed of $V3d$ electrons. The magnetic susceptibility and the electronic specific heat coefficient (γ) show anomalously large values below $T^* \sim 20$ K [4]. γ (~ 420 mJ/mol K²) is about 25 times larger than that estimated from the bare mass obtained by a local-density-approximation (LDA) band calculation [5]. This value is comparable to that of the typical f -electron HF compounds [1]. The electrical resistivity ρ of LiV_2O_4 single crystals, on the other hand, exhibits a T^2 dependence $\rho = \rho_0 + AT^2$ with an enhanced A at $T \ll T^*$, which is another character of the HF state [6]. LDA calculation in LiV_2O_4 indicates that three bands derived from the $V3d$ orbitals cross E_F , doubly degenerate E_g , and a nondegenerate A_{1g} , whose bandwidths are 2 eV and 1 eV respectively [5]. By considering A_{1g} as the “localized band” and E_g as the “itinerant bands” in analogy with the case of f -electron compounds, the possibility of heavy Fermion state by

Kondo effect was suggested for the first time in d -electron system [7]. However, since there is no significant difference in their band widths like those in the f -electron system, it has been long discussed whether the heavy-fermion-like state in LiV_2O_4 could be explained within a simple Kondo scenario.

Another characteristic feature of LiV_2O_4 is the cubic spinel structure which gives rise to the geometrical spin frustration [8]. LiV_2O_4 shows Curie-Weiss-like behavior in the magnetic susceptibility for $T \gg T^*$ region, indicating the existence of local magnetic moments [4]. However, there is no evidence of the long-range magnetic order (nor spin glass) down to 0.02 K [4], possibly being suppressed by the geometrical magnetic frustration. In addition, recent neutron scattering [9,10] and muon spin relaxation [11,12] experiments indicate that the local magnetic moments with short-range correlation remain down to $T \ll T^*$ region. Based on these results, the possible role of dynamical spin fluctuation has also been often discussed to account for the anomalous thermal, magnetic, and transport properties in LiV_2O_4 [13–15].

To clarify the origin of the heavy-fermion-like state in LiV_2O_4 , more detailed experimental findings are essential. Especially, the peculiarity of the heavy-fermion-like state should be reflected onto the low-energy electronic structure around E_F . For example, the observation of Kondo resonance peak near E_F in CeCu_2Si_2 revealed the validity of high-resolution PES for this purpose [3]. Fortunately, recent instrumental development of the laser PES spectrometer allows us to perform the bulk sensitive and high-resolution measurements [16]. Taking advantage of these capabilities, we can investigate the intrinsic electronic structure in more detail.

In this Letter, we report the result of high-resolution PES study on the d -electron heavy-fermion-like compound LiV_2O_4 using vacuum ultraviolet (VUV) laser excited

PES system. A sharp peak structure located above E_F is observed in the PES spectrum divided by the Fermi-Dirac function (FDF), which approximates the DOS. The T dependence of the peak structure is similar to that of the KR in conventional f -electron HF materials. The result indicates that the origin of the heavy-fermion-like state realized in LiV_2O_4 may be ascribed to Kondo effect.

PES experiments were performed using a Scienta R4000 analyzer with a VUV laser (6.994 eV) [16]. The advantage of using the VUV laser is the long escape depth of the low-energy photoelectrons [17], which allows us to probe the bulk electronic states. While the highest energy resolution of this instrument is 360 μeV , we fixed the energy resolution 4.0 meV in our measurement to obtain a high signal-to-noise ratio. The single crystals of LiV_2O_4 were grown by a flux method [18]. The sample was fractured *in situ* at 11 K just before the measurement to obtain a clean surface. The base pressure of the measurement chamber was lower than 2×10^{-11} Torr. The E_F of the sample was determined by that of a gold film evaporated onto the sample substrate within error of $\delta E_F < \pm 0.25$ meV. The reliability of the T -dependent spectra was carefully checked by the temperature-cycled measurements.

Figure 1 shows the T dependence of PES spectra. The spectra are normalized to the spectral intensities at 35–50 meV in binding energy (E_B), where the intensities are T dependent and coincide very well with each other. The inset shows the spectra of Au in the same energy region as a reference. The spectral edge of Au PES has the midpoint just at E_F with its shape nearly symmetric for above and below E_F , just like the FDF. In contrast, the Fermi edge of LiV_2O_4 takes its midpoint slightly above E_F for all T , with an apparent tail toward the unoccupied ($E_B < 0$) state. This result is strongly indicative of a significant amount of DOS located above E_F . These spectral features in LiV_2O_4 are very similar to that in CeCu_2Si_2 [3].

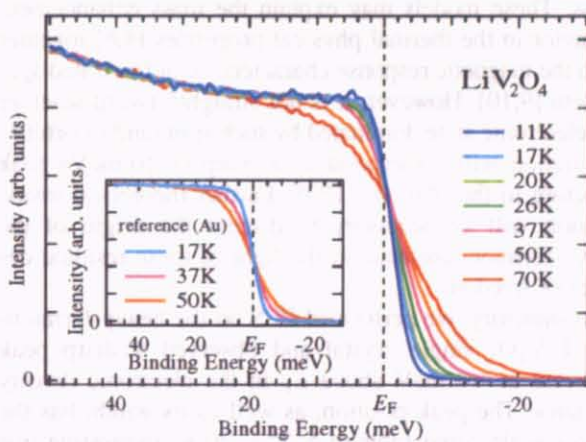


FIG. 1 (color). Temperature dependence of photoemission spectra in LiV_2O_4 . The spectra are normalized to the spectral intensity at 35–50 meV in binding energy. The inset shows the PES spectra of Au as a reference.

To discuss the electronic structure more into the detail following the CeCu_2Si_2 case [3], the experimental PES spectra are divided by FDF convoluted by a Gauss function with a FWHM of $\Delta E = 4.0$ meV. Thus we can estimate the DOS weighted by ion cross section. The result is shown in Fig. 2. We adopted the spectra up to $3k_B T$ above E_F , where high enough signal-to-noise ratio is available. The T -dependent spectra of Au, shown as the reference in the inset, are flat for whole E_B region. By contrast, a clear peak structure is observed in LiV_2O_4 at ~ 4 meV above E_F for high T region ($T > 26$ K) owing to the occupation of DOS by the thermally excited electrons, while merely the left-side tail of the peak is observed at lower T . As T decreases, the peak width becomes narrower simultaneously as the peak height evolves. The T dependence of the peak structure above T^* is qualitatively similar to that of the KR peak observed in CeCu_2Si_2 or CeRu_2Si_2 [19]. At 26 K, the lowest T where the peak shape is available, we can estimate that the peak is located at 4.0 meV above E_F and its width is 10.4 meV. Here we have defined the peak width by twice the half width at half maximum (HWHM) of the peak. The background underneath the peak is determined by the upturning point of the spectral intensity. The inset of Fig. 3 shows how we have estimated the background and

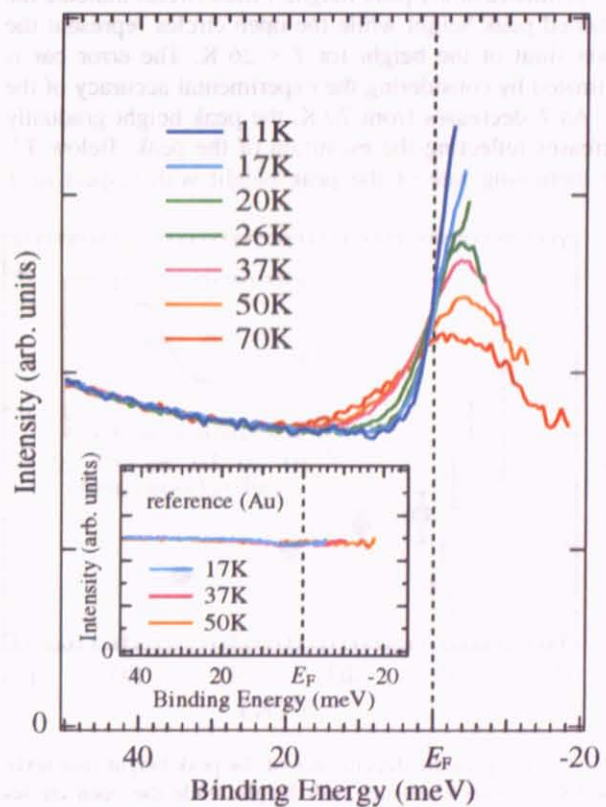


FIG. 2 (color). PES spectra of LiV_2O_4 divided by the broadened FDF at respective temperatures (see text), which approximate the DOS. The inset shows the T -dependent spectra of Au as a reference.

the HWHM of the peak, which are represented by the horizontal broken line and an arrow, respectively. Considering the instrumental resolution of 4.0 meV, the intrinsic peak width should be approximately $\sqrt{\{(10.4 \text{ meV})^2 - (4.0 \text{ meV})^2\}} = 9.6 \text{ meV}$. It is expected theoretically in HF systems that the KR peak at the ground state has the width of $\sim k_B T_K$ and lies at the order of $k_B T_K$ apart from E_F [2]. The KR peak actually observed for the case of CeCu_2Si_2 also had a narrow peak width with the order of $k_B T_K$ [3,19]. In our case for LiV_2O_4 , the energy scale of the peak position ($E_B \sim -4 \text{ meV}$) and the width (9.6 meV at 26 K) seems to be comparable with the order of coherent temperature $T^* \sim 20 \text{ K}$ reported by the preceding thermal, magnetic, and transport property measurements [4,6]. These results indicate that the peak feature observed in our PES measurement also corresponds to some electronic structure akin to the Kondo resonance as often observed in HF systems.

To estimate the T evolution of the KR-like peak structure, we defined the peak height by the subtraction of the background intensity from the peak intensity. Since we cannot reach the top of the peak below T^* , we take the maximum intensity at the lowest E_B instead, which gives a lower limit of the intrinsic peak height. Figure 3 shows the T dependence of the peak height. Filled circles indicate the obtained peak height while the open circles represent the lower limit of the height for $T < 26 \text{ K}$. The error bar is estimated by considering the experimental accuracy of the E_F . As T decreases from 70 K, the peak height gradually increases reflecting the evolution of the peak. Below T^* , the increasing rate of the peak height with respect to T

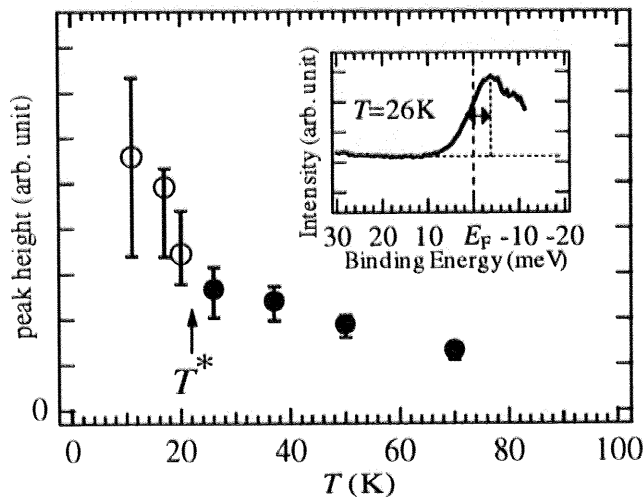


FIG. 3. Temperature dependence of the peak height (see text). The filled circles show the peak height while the open circles indicate the lower limit of the peak height below 26 K. T^* corresponds to the crossover temperature of LiV_2O_4 . The error bar is estimated by the experimental accuracy of E_F . The inset shows an example of how we determined the peak width, the peak height, and the background.

becomes obviously higher than that above T^* , even though the peak height below T^* is merely the lower limit of the intrinsic peak height. The abrupt enhancement of peak height across T^* reflects the rapid evolution of KR-like peak below T^* , which is in a good accordance with the mass renormalization behavior as indicated in the T dependence of electronic heat capacity, magnetic susceptibility, and electrical resistivity [4,6].

In a Kondo scenario, the evolution of the KR peak reflects that the mass renormalization rapidly becomes enhanced below T_K due to the strong hybridization between localized and itinerant electrons. It has been proposed by a calculation based on the two-band Hubbard model [20] that the quasiparticle state with a sharp KR peak can be similarly formed in LiV_2O_4 case, even though the widths of the bands are not in an extreme contrast (1 eV and 2 eV for A_{1g} and E_g , respectively). In the calculation, the interband Coulomb repulsion plays an important role, which strongly emphasizes the small difference between the two bands, making one of the d electrons localized in the lower A_{1g} band. As a result, a strong renormalization due to the Kondo effect takes place, which creates a sharp peak structure just above E_F in the calculated density of states at $T = 0 \text{ K}$. The peak we observed in our spectrum shows the similarity with the KR peak obtained in this model. Thus, such a particular Kondo scenario might be an appropriate candidate in explaining the heavy-fermion-like state realized in LiV_2O_4 .

One of the other possible origins for the anomalous behavior in LiV_2O_4 is the spin (and/or orbital) fluctuation, which may remain at low T . It is reported theoretically that such spin and orbital fluctuation could contribute to the large γ [13]. It is also expected in some model [14] that although the Kondo renormalization does not occur, the ground state with spin fluctuation shows the behavior like a nearly normal Fermi liquid with an enhanced effective mass. These models may explain the mass enhancement behavior in the thermal physical properties [4,6] together with the magnetic response characteristic of frustrated spin system [9,10]. However, it is not straightforward whether the electronic state dominated by such spin (and/or orbital) fluctuation will correspond to a sharp ($< 10 \text{ meV}$) peak structure in the observed DOS. Further theoretical investigation will be necessary to discuss the origin of the heavy-fermion-like state in the light of these residual degrees of freedom.

In summary, we performed PES on the heavy-fermion-like LiV_2O_4 single crystal and observed a sharp peak structure at $\sim 4 \text{ meV}$ above E_F in the electronic density of states. The peak position, as well as its width, has the energy scale comparable to $k_B T^* \sim 20 \text{ K}$, suggesting that it corresponds to the Kondo resonance peak frequently observed in heavy fermion compounds. The peak structure gradually evolves as T decreases toward T^* . When cooled below $T^* \sim 20 \text{ K}$, the peak height starts to increase rap-

idly, indicating the abrupt evolution of a KR peak. The features of the peak structure observed in the electronic density of states are analogous to the case of Ce-based heavy fermion systems, which may attribute the origin of the heavy-fermion-like behavior in LiV_2O_4 to the Kondo scenario.

This work was supported by Grant-in-aid from the Ministry of Education, Science, and Culture of Japan. We would like to thank H. Kusunose and K. Ueda for useful discussion on the electronic structure.

-
- [1] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
 - [2] P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham, and J. W. Wilkins, *Comments Condens. Matter Phys.* **12**, 99 (1986).
 - [3] F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, G. Nicolay, S. Hufner, J. Kroha, O. Trovarelli, and C. Geibel, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 106401 (2001).
 - [4] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729 (1997).
 - [5] J. Matsuno, A. Fujimori, and L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **60**, 1607 (1999).
 - [6] C. Urano, M. Nohara, S. Kondo, F. Sakai, H. Takagi, T. Shiraki, and T. Okubo, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1052 (2000).
 - [7] V. I. Anisimov and M. A. Korotin, M. Zöfl, T. Pruschke, K. Le Hur, and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 364 (1999).
 - [8] O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen, S. Kondo, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4866 (1997).
 - [9] S.-H. Lee, Y. Qiu, C. Broholm, Y. Ueda, and J. J. Rush, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5554 (2001).
 - [10] A. P. Murani, A. Krimmel, J. R. Stewart, M. Smith, P. Strobel, A. Loidl, and A. Ibarra-Palos, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S607 (2004).
 - [11] A. Koda, R. Kadono, W. Higemoto, K. Ohishi, H. Ueda, C. Urano, S. Kondo, M. Nohara, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **69**, 012402 (2004).
 - [12] A. Koda, R. Kadono, K. Ohishi, S. R. Saha, W. Higemoto, Y. Matsushita, and Y. Ueda, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, L257 (2005).
 - [13] Y. Yamashita, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **67**, 195107 (2003).
 - [14] M. S. Laad, L. Craco, and E. Müller-Hartmann, *Phys. Rev. B* **67**, 033105 (2003).
 - [15] S. Burdin, N. B. Perkins, and C. Lacroix, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S621 (2004).
 - [16] T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Q. Zhang, C. T. Chen, and S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057001 (2005).
 - [17] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
 - [18] Y. Matsushita, H. Ueda, and Y. Ueda, *Nat. Mater.* **4**, 845 (2005).
 - [19] D. Ehm, F. Reinert, S. Schmidt, G. Nicolay, S. Hufner, J. Kroha, O. Trovarelli, and C. Geibel, *Physica (Amsterdam)* **312–313B**, 663 (2002).
 - [20] H. Kusunose, S. Yotsuhashi, and K. Miyake, *Phys. Rev. B* **62**, 4403 (2000).