

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 2 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05182

研究課題名(和文) 価数揺動 Yb 化合物の特異な価数揺動ダイナミクスと量子臨界性に関する研究

研究課題名(英文) Dynamics of valence fluctuation in quantum criticalities for Yb valence fluctuation compounds

研究代表者

小林 寿夫 (Kobayashi, Hisao)

兵庫県立大学・物質理学研究科・教授

研究者番号：40250675

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：国内外で初めて多重極限(低温・強磁場/高圧力)環境下での $^{174}\text{Yb}$ 放射光メスbauer一分光法を確立した。その結果以下の成果を得た。 $\text{b-YbAlB}_4$ での低温 $^{174}\text{Yb}$ 放射光メスbauer一分光の測定の結果から、国内外で初めてYb価数揺動物質の価数揺らぎの時間スケールがナノ秒程度の低速であり、温度上昇とともにその時間が早くなることを明らかにした。さらに、低温での低速な価数揺らぎが、圧力印加により抑えられることも明らかとなった。すなわち、Ybイオンの価数の超低速ダイナミクスが、常圧力・低温下で観測されていた、 $\text{b-YbAlB}_4$ での量子臨界性と直接関係していることを実験的に解明した。

研究成果の概要(英文)：The synchrotron-radiation based  $^{174}\text{Yb}$  Mossbauer spectroscopy is a state-of-the-art technique to investigate the Yb electronic states in materials. We have carried out the first measurement under multi-extreme conditions in the world. The  $^{174}\text{Yb}$  Mossbauer spectra of  $\text{b-YbAlB}_4$  observed at lower temperature than 5 K are revealed that the valence fluctuation time is slower than 1 ns. Furthermore, our measurements of  $^{174}\text{Yb}$  Mossbauer spectra for  $\text{b-YbAlB}_4$  under high-pressure at 2K indicate that this slower valence fluctuation in  $\text{b-YbAlB}_4$  is suppressed at about 2 GPa by external pressure. These results make it clear that the slower valence fluctuation in  $\text{b-YbAlB}_4$  at a lower temperature and ambient pressure corresponds to the anomalous quantum criticalities. This is a first clear experimental evidence of the relation between quantum criticalities and valence fluctuations.

研究分野：凝縮系物理

キーワード：メスbauer分光 価数揺動 量子臨界性 電荷揺らぎダイナミクス

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 重い電子系化合物では、競合する相互作用を制御することで起こる、絶対零度での磁気秩序 無秩序転移 (量子相転移) およびその近傍で観測される特異な現象に大きな関心が寄せられている。この量子相転移は、伝導電子を媒介として局在モーメントを揃えようとする RKKY 相互作用と伝導電子が局在モーメントを遮蔽する近藤効果の競合として理解され、そこで観測される量子臨界現象はスピンゆらぎ理論の枠組みで説明されてきた。しかし近年、 $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ 、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  (本研究での対象物質) や準結晶  $\text{Yb}_{15}\text{Al}_{34}\text{Au}_{51}$  などの常磁性金属状態において、スピンゆらぎによる量子臨界現象の枠組みに従わない新奇量子臨界現象が観測されている。

(2) 希土類イオンの価数揺らぎが新しいタイプの量子臨界現象を引き起こす可能性が理論的に示され、非従来型の量子臨界現象を統一的に理解する機構として注目されている。元来の希土類価数揺動系の基底状態は、強い近藤効果を反映して磁性を示さない遍歴状態か、電荷秩序により対称性の破れを起した局在状態である。すなわち、希土類イオンの価数揺らぎが、重い電子形成および量子臨界性の起源となる可能性は非常に興味深い。

### 2. 研究の目的

近年観測されている新奇量子臨界性の起源を Yb イオンの価数揺動ダイナミクスを通じて解明することが目的である。具体的には、結晶構造と Yb イオンの平均価数はよく似ているが、基底状態が大きく異なる 2 つの  $\text{YbAlB}_4$  化合物を対象とする。固有測定時間の異なる  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスパワー分光法と X 線吸収・発光分光法を用い、 $\text{YbAlB}_4$  での Yb イオンの価数揺動ダイナミクスと新奇量子臨界性との関係を解明する。さらに、競合する相互作用を磁場・圧力により制御することで起こる  $\text{YbAlB}_4$  の基底状態や量子臨界性の変化と Yb イオンの価数揺動ダイナミクスとの関係を求めることで、Yb イオンの価数揺動と新奇量子臨界性との間の普遍的な機構を解き明かす。

### 3. 研究の方法

極最近  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスパワー・スペクトルを十分な SN 比で測定することに国内外で初めて成功した。さらに、このスペクトルから重い電子系化合物の Yb イオンの価数揺動ダイナミクスを実験的に求めることにも国内外で初めて成功した。また、周期性の乱れを導入することなく混成やバンド幅を制御できる静水圧力は、本研究でも重要な環境変数である。放射光メスパワー分光測定システムに最適化した世界最高の多重極限環境 (1.5 K、20 GPa、8 T) を構築している。多重極限環境下 Ce、Yb イオンの価数変化を測定する手法として、放射光を用いた硬

X 線領域での吸収・発光分光法の利用も可能となってきた。Yb  $L_3$  (8.95 keV) 端 X 線吸収・発光分光法は、固有測定時間がフェムト秒程度 (終状態に形成される正孔の寿命) であるため、固有測定時間がナノ秒オーダーである  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスパワー分光法の相補的な実験手段として最適である。そこで、多重極限環境下での放射光メスパワー分光法と X 線吸収法により希土類イオンの電荷揺らぎが量子臨界性に及ぼす影響を研究する。

### 4. 研究成果

(1)  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスパワー分光法は、国内の研究グループによりその測定手法の可能性が示された。しかし、本研究課題が始まった、2015 年には、一つの条件でスペクトルを測定するために長時間掛かり、物性研究の実験手法としては多くの問題があった。本研究課題の中で、標準散乱体 ( $\text{YbB}_{12}$ ) の単結晶化やそこから散乱する電磁波のみでなく内部転換電子を計測することにより測定効率化を行った。一方、測定試料環境では、既存の超伝導マグネットの試料空間サイズに合う加圧装置 (ダイヤモンド・アンビル・セル) を開発し、ガスカート周辺形状を最適化することで試料を透過しない X 線強度の減少を図った。その結果、高圧力下でも SN 比の十分なスペクトルの測定に初めて成功した。すなわち、多重極限 (低温・強磁場/高圧力) 環境下での  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスパワー分光法を国内外で初めて確立した。

(2)  $\beta\text{-YbAlB}_4$  での低温  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスパワー分光の測定の結果から、メスパワー分光の固有観測時間の中で Yb イオンの価数が 2 価と 3 価と分離して観測された。その価数分離は温度上昇と共に固有測定時間の中で不明確と成っていた。この実験事実は、Yb イオンの価数揺らぎの時間スケールが、メスパワー分光の固有観測時間であるナノ秒であることを示すものである。価数揺らぎの時間を考慮した緩和条件で、観測された  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスパワー・スペクトルを解析することにより、国内外で初めて Yb 価数揺動物質の価数揺らぎの時間スケールの温度依存性を求めた。実験及び解析により得られた結果から、Yb イオンの価数の超低速ダイナミクスが、常圧・低温下で観測されていた、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  での量子臨界性と直接関係していることが明らかとなった。

さらに、低温・高圧力下  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスパワー分光測定の結果から、常圧・低温下で観測されている Yb イオンの価数の超低速ダイナミクスは、2 GPa 程度の圧力で抑え込めることも明らかとなった。

(3) 一方、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  の異性体である  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  は低温下でフェルミ液体的振る舞いを示すことから、通常の価数揺動物質と考えられて

きた。しかし、最近低温での電気抵抗の磁場依存性などに原因不明の異常が観測された。そこで、 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> 単結晶試料を用いた低温・強磁場下 <sup>174</sup>Yb 放射光メスバウアー分光測定を行った。その結果、図1に示す。図から分かるように、低温での電気抵抗の磁場依存性などで観測されている異常は、Yb 4f 電子の空間分布の変化が直接関係していることが明らかとなった。さらに、放射光を用いた単結晶磁場中 X 線構造解析の結果から結晶の対称性には変化が無く、原子位置座標の変化が関係していることも明らかとなった。

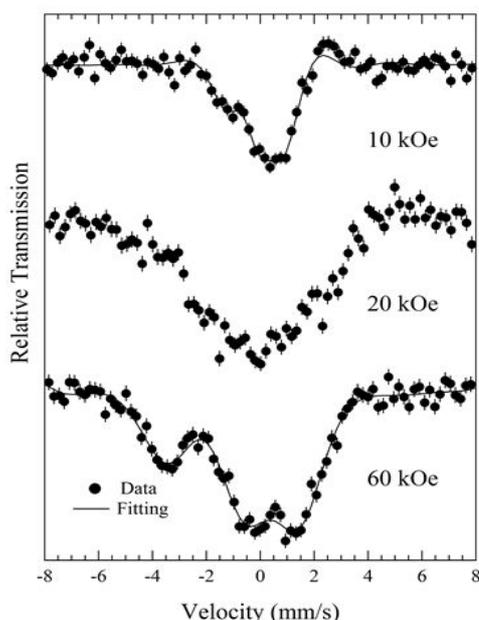


図1.  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> 単結晶試料を用いた 2K・強磁場下 <sup>174</sup>Yb 放射光メスバウアー・スペクトル

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

① M. Oura, S. Ikeda, R. Masuda, Y. Kobayashi, M. Seto, Y. Yoda, N. Hirao, S.I. Kawaguchi, Y. Ohishi, S. Suzuki, K. Kuga, S. Nakatsuji, and H. Kobayashi  
Valence fluctuating compound  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> studied by <sup>174</sup>Yb Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction using synchrotron radiation.  
Physica B **536** (2018) 162-164. 査読有  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.035>

M. Oura, N. Nagasawa, S. Ikeda, A. Shinoda, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, N. Hiraoka, and H. Kobayashi  
<sup>57</sup>Fe Mössbauer and Co K $\beta$  x-ray emission spectroscopic investigations of La-Co and

La substituted strontium hexaferrite.  
J. Appl. Phys. **123** (2018) 033907-1-6. 査読有  
<https://doi.org/10.1063/1.5011244>

H. Fukui, A.Q.R. Baron, D. Ishikawa, H. Uchiyama, Y. Ohishi, T. Tsuchiya, H. Kobayashi, T. Matsuzaki, T. Yoshino, and T. Katura  
Pressure dependence of transverse acoustic phonon energy in ferropericlyase across the spin transition.  
J. Phys.: Condens. Matter **29** (2017) 245401-1-7. 査読有  
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7026>

H. Kobayashi, S. Yamaoka, S. Ikeda, Y. Yoda, N. Hirao, Y. Ohishi, and A. Ochiai  
Charge ordering in Sm<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> under pressure.  
J. Phys.: Conf. Series **950**(2017) 042035-1-5. 査読有  
doi :10.1088/1742-6596/950/4/042035

Y. Tsuchiya, S. Ikeda, X.-W. Zhang, S. Kishimoto, T. Kikegawa, N. Hirao, S.I. Kawaguchi, Y. Ohishi, and H. Kobayashi  
Pressure-induced phase transition in K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>S<sub>2</sub>.  
J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 033705-1-4. 査読有  
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.86.033705>

Y. Tsuchiya, S. Ikeda, and H. Kobayashi  
<sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopic studies of single-crystalline K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>S<sub>2</sub> and K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>.  
Hyperfine Interact. **237** (2016) 44-1-7. 査読有  
<https://doi.org/10.1007/s10751-016-1278-5>

N. Nagasawa, S. Ikeda, A. Shimoda, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, and H. Kobayashi  
Single-crystalline M-type Sr hexaferrite studied by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy.  
Hyperfine Interact. **237** (2016) 39-1-6. 査読有  
<https://doi.org/10.1007/s10751-016-1272-y>

Y. Sakaguchi, S. Ikeda, K. Kuga, S. Suzuki, S. Nakatsuji, N. Hirao, Y. Ohishi, and H. Kobayashi  
Pressure-Induced Local Structural Changes in Heavy Fermion  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>.  
J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 023602-1-4. 査読有  
<https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.023602>

H. Kobayashi, S. Ikeda, Y. Yoda, N.

Hirao, Y. Ohishi, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, R. Lengsdorf, D.I. Khomskii, and M.M. Abd-Elmeguid  
Pressure-induced unusual metallic state in EuNiO<sub>3</sub>.  
Phys. Rev. B **91** (2015) 195148-1-9. 査読有  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.195148>

〔学会発表〕(計 3 4 件)

① H. Kobayashi 【国際会議招待講演】  
Synchrotron-Radiation-based <sup>174</sup>Yb  
Mössbauer spectroscopic studies on  
valence fluctuating YbAlB<sub>4</sub>.  
Inter. Workshop: Novel Phenomena in  
Quantum Materials driven by Multipoles  
and Topology (Kashiwa Japan, April 2018)

H. Kobayashi 【国際会議招待講演】  
Unusual magnetic ordered metallic state  
in EuNiO<sub>3</sub> under pressure.  
XXIV Congress of Inter. Union of  
Crystallography (Hyderabad India, August  
2017)

H. Kobayashi 【国際会議招待講演】  
Nuclear resonance scattering on iron-based  
high-T<sub>c</sub> superconductors.  
The 33<sup>rd</sup> Inter. Conf. on Applications of  
Mössbauer Effect (Hamburg Germany,  
September 2015)

H. Kobayashi 【国内会議招待講演】  
放射光を用いた高圧力下核共鳴散乱法の現  
状と将来展望  
第 57 回高圧討論会 (筑波大学, 2016 年 10  
月)

M. Oura, S. Ikeda, R. Masuda, Y.  
Kobayashi, M. Seto, Y. Yoda, N. Hirao, S.I.  
Kawaguchi, Y. Ohishi, S. Suzuki, K. Kuga,  
S. Nakatsuji, and H. Kobayashi  
Physical properties of heavy fermion  
compound YbAlB<sub>4</sub> at low temperature  
under pressure and magnetic fields  
The International Conference on Strongly  
Correlated Electron Systems (Purge Czech,  
July 17–21, 2017).

H. Kobayashi, M. Oura, S. Ikeda, R.  
Masuda, Y. Kobayashi, M. Seto, Y. Yoda,  
and S. Nakatsuji  
Synchrotron-Radiation-Based <sup>174</sup>Yb  
Mössbauer spectroscopic studies on  
 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> with external magnetic field  
The International Conference on Strongly  
Correlated Electron Systems (Purge Czech,  
July 17–21, 2017).

Y. Tsuchiya, S. Ikeda, S. Kishimoto, T.

Kikegawa, N. Hirao, S. Imai, N. Ohishi, B.  
Wang, S. Nagasaki, Y. Uwatokod and H.  
Kobayashi  
Pressure-induced structural and magnetic  
phase transition in K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>S<sub>2</sub>  
The 17th International Conference on High  
Pressure in Semiconductor Physics  
(HPSP-17) & Workshop on High-pressure  
Study on Superconductors (WHS) (Tokyo,  
Aug. 2016)

N. Nagasawa, M. Oura, S. Ikeda, N.  
Hirao, Y. Ohishi, N. Hiraoka, J.A. Alonso,  
M.J. Martinez-Lope, M. M. Abd-Elmeguid,  
and H. Kobayashi  
Pressure dependence of crystal structure  
and electric states of YbNiO<sub>3</sub>  
The 17th International Conference on High  
Pressure in Semiconductor Physics  
(HPSP-17) & Workshop on High-pressure  
Study on Superconductors (WHS) (Tokyo,  
Aug. 2016)

S. Ikeda, Y. Tsuchiya, X. Zhang, S.  
Kishimoto, T. Kikegawa, Y. Yoda, and H.  
Kobayashi  
Study of magnetism and superconductivity  
in EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>  
International Workshop on  
Itinerant-Electron Magnetism (Kyoto,  
Japan, Sep. 2015)

N. Nagasawa, S. Ikeda, A. Shimoda, T.  
Waki, Y. Tabata, H. Nakamura, and H.  
Kobayashi  
Single-crystalline M-type Sr hexaferrites  
studied by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy"  
The 33<sup>rd</sup> International Conference on  
Applications of Mössbauer Effect  
(Hamburg, Germany, Sep. 2015).

Y. Tsuchiya, S. Ikeda, and H. Kobayashi  
<sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopic studies of  
single-crystalline K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>S<sub>2</sub> and K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>  
The 33<sup>rd</sup> International Conference on  
Applications of Mössbauer Effect  
(Hamburg, Germany, Sep. 2015).

H. Kobayashi, S. Yamaoka, S. Ikeda, Y.  
Yoda, N. Hirao, Y. Ohishi, and A. Ochiai  
Charge ordering in Sm<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> under pressure  
The 25<sup>th</sup> International Conference on High  
Pressure Science and Technology  
(AIRAPT), (Madrid, Spain, Sep. 2015).

他 国内学会発表 22 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/quantum\\_magn/index-j.html](http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/quantum_magn/index-j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 寿夫 (KOBAYASHI Hisao)  
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授  
研究者番号：40250675

(2) 研究分担者

池田 修悟 (IKEDA Shugo)  
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教  
研究者番号：80414580

(3) 連携研究者

中辻 知 (NAKATSUJI Satoru)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号：70362431