

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 6 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22654042

研究課題名（和文） 高圧下「軟 X 線吸収分光」による量子臨界領域の希土類化合物 4f 電子基底状態決定

研究課題名（英文） Study of the ground state of 4f electrons near a quantum critical point by means of “soft x-ray absorption spectroscopy” under pressure

研究代表者

稲見 俊哉 (INAMI TOSHIYA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：30354989

研究成果の概要（和文）：

軟 X 線吸収分光法は遷移金属や希土類化合物の基底電子状態を決定する強力な手法として知られているが、極限環境下、特に高圧下への適用に困難がある。X 線ラマン分光法は硬 X 線を用いて吸収スペクトルと等価な情報を得ることが出来る手法として知られ、そこで、極限環境下物性測定への適用を目指して X 線ラマン分光測定装置を整備し、それを用いた希土類電子状態測定を行った。X 線ラマン分光法の高圧下での希土類電子状態決定への適用可能性を確認できた一方で、ラマン分光法と吸収分光法の非等価性を見出すという結果となった。

研究成果の概要（英文）：

X-ray absorption spectroscopy (XAS) at *M* and *N* edges is a powerful tool that can detect valency, spatial symmetry and hybridization of 4f electrons. However, this technique is not applicable for measurements under pressure, because of short penetration depth of soft x-rays. X-ray Raman spectroscopy (XRS) is an alternative method to obtain XAS spectra using hard x-rays. We therefore carried out feasibility study of XRS and confirmed that XRS is a potential tool for observing the electronic ground states of f-electrons under pressure. At the same time, however, we found that XRS is not perfectly equivalent to XAS and this result points out that particular care must be taken for the interpretation of XRS data.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	0	1,600,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	300,000	2,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：f 電子系、非弾性 X 線散乱、X 線ラマン散乱、内殻励起スペクトル、価数転移

1. 研究開始当初の背景

PrRu₄P₁₂ における十六極子秩序や PrOs₄Sb₁₂ における磁場誘起四極子秩序と四極子揺らぎ超伝導、CeRhIn₅ における圧力誘起重い電子超伝導や CeRu₂Si₂ における磁場誘起局在-遍歴転移など f 電子が織りなす多彩

な物理現象は多くの注目を集めている。こうした現象を理解する上で 4f 電子状態を知ることが極めて重要であり、その有力な手法として光電子分光法と軟 X 線吸収分光法がある。特に、近年の理論計算の進展により、軟 X 線吸収スペクトル(線二色性)から Ce や Yb 化合

物の結晶場基底状態を決める試みが進行しており、曖昧であった中性子回折・散乱測定に代わる方法として大きな成功を収めつつある[1]。

しかしながらこれらの手法は、物質透過能の低い 100 eV から 1500 eV のエネルギーの軟 X 線を用いる、あるいは、光電子を用いる、という特徴のため、まず、高圧下での測定が不可能であり、次に、放射シールドの設置が難しくかつ真空中に置かれるため極低温、超低温での実験も困難である。また、光電子分光では高磁場下での測定が不可能である。これに対し現実の f 電子研究においては、上に述べたように極低温や超低温、高圧、高磁場といった極限環境下に面白味が存在するのである。

2. 研究の目的

実はこの「軟 X 線吸収スペクトル」を物質透過性の高い 10 keV 程度のエネルギーの硬 X 線を用いて測定する方法は以前から知られていた。それが非弾性 X 線散乱法(IXS)であり、吸収スペクトルを X 線の Raman 過程として観測するのである。例えば単結晶窒化硼素を用いて硼素 K 吸収端(~200 eV)における線二色性の測定を行った例などが挙げられる[2]。では何故、この IXS が希土類化合物の測定に使われてこなかったのかと言うと、後述する明瞭な理由があった。しかしながら、近年の研究結果は従来の常識を覆すものであり、IXS による軟 X 線吸収分光が希土類化合物にも適用可能との見通しが得られてきていた。

そこで本研究の目的は、第一に、この IXS の利用により、希土類の軟 X 線吸収スペクトルを物質透過能の高い硬 X 線を用いて測定する手法を確立することであり、次にこれにより、これまで不可能であった極限環境下軟 X 線吸収分光法を実現し、低温高圧、低温高磁場といった量子臨界状態における強相関 f 電子系の物理に強力な測定手法を提供することにある。

3. 研究の方法

まず測定原理について述べよう。X 線非弾性散乱は大きく、Raman 散乱、発光分光、Compton 散乱の三つに分けられ、このうち Raman 散乱はさらに非共鳴散乱と共鳴散乱の 2 種類に分けられる。この非共鳴の Raman 散乱(以下 X 線 Raman 散乱と呼ぶ)は物質中の素励起などによる吸収を観測する手法であり、エネルギーの低い方から見ると、格子振動(<100 meV)、価電子励起(<10 eV)、プラズモン(<100 eV)、そして内殻励起(~ keV)となる。散乱過程は良く分かっており、動的構造因子は次式で与えられる。

$$S(q, \omega) = \sum_i | \langle \exp(iqr) | i \rangle |^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega)$$

さて、双極子遷移である吸収スペクトルを観測するには、ここから分かるように $\exp(iqr) \sim 1 + iqr$ が成立する程度に運動量遷移 q が小さい必要があり、散乱角を大きくとれない。このため、X 線が試料を透過する配置で測定することになり[図 1(b)]、軽元素では問題とならないが、吸収の大きい希土類化合物では X 線を透過させるために数 μm といった非常に薄い試料を作成しなければならず、現実的には実験は不可能である。では、反射配置にして散乱角の大きい領域を測定するとどうなるかという[図 1(c)]、双極子以上の項が重畳し、幅の広い Compton 散乱に移行してしまう。これが、これまで X 線 Raman 散乱による軟 X 線吸収スペクトル測定(内殻励起の測定)が軽元素に限られていた理由である。

ところが、ごく最近、NiO や CoO の X 線 Raman 散乱測定において非常に鋭く明瞭な d-d 励起が、散乱角の大きい領域で観測されるという結果が報告された[3]。もともと双極子禁制の d-d 励起が四極子遷移を通して、かつ、四極子遷移が有効になる散乱角の大きい領域で観測されるという結果であったが、同時に、こういった内殻励起は広角側でも特不明瞭になることはなく、個々の遷移過程を追って行けば十分に解釈できることが示された点で重要である。

従って、希土類化合物においても、試料を反射配置にし、広角側に検出器を配置することにより、薄膜試料を用意せずとも十分な散乱強度をとることが出来、得られたスペクトルは、通常の軟 X 線吸収スペクトルとは異なるが、八極子あるいは三十二極子遷移による「吸収スペクトル」であり、それを理論計算と比較することにより、4f 電子基底状態を決定することが可能になるわけである。

次に測定装置の概要について説明する。X 線非弾性散乱法(X 線 Raman 分光法)は高輝度・

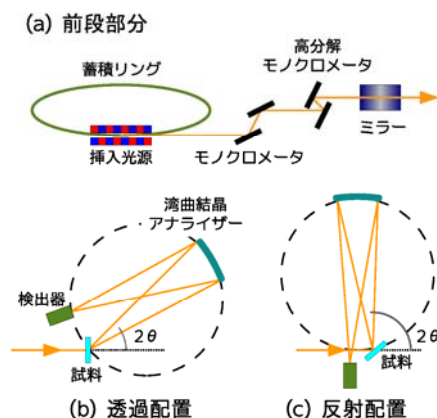


図 1: X 線非弾性散乱分光器

大強度の X 線が利用できる放射光施設の整備とともに広く使われるようになった手法であり、10~20 keV の硬 X 線を用い、数 meV から 1 eV 程度のエネルギー分解能で、数十 meV~1 keV 程度の励起スペクトルを測定するものである。通常、挿入光源から出た放射光 X 線は前置モノクロメータで 1 eV 程度に単色化され、必要に応じて後置モノクロでさらに分光された後、ミラーで試料に集光される [図 1(a)]。試料から散乱された X 線は直径 10 cm 程度の Si あるいは Ge の単結晶からなる湾曲結晶アナライザで分光され、検出器に届く [図 1(b),(c)]。入射 X 線のエネルギーと散乱 X 線のエネルギーの差から励起エネルギーを得ることになる。試料上の発光点が大きくなるとエネルギー分解能が悪化するので、散乱角 2θ が小さい場合は、フットプリントが大きくなる反射配置ではなく、図 1(b)に示す透過配置が選ばれる。本研究計画で行う 1 eV 程度のエネルギー分解能での 1 keV 程度の励起の観測は比較的容易な実験であり、専門の会社から湾曲アナライザ結晶を購入するだけで大まかには実施できる。透過能の高い硬 X 線を用い、かつ、フォトンイン-フォトンアウトの過程であるので、超高真空が要らず、バルク敏感で、極低温・高圧・高磁場といった試料環境の実現が容易である。

4. 研究成果

(1) まず、実際に希土類化合物の試料を用いた X線Raman散乱実験を実施し、どの程度の散乱強度が得られるのか、f電子基底状態の変化がスペクトル上ではどの程度観測されるのか、また、結果としてどの程度の測定時間が必要なのか、といった基本情報を得ることに主眼を置いて研究を開始した。このため最初に測定する試料としては、Euイオンの価数が温度とともに大きく変化することが知られている、いわゆる価数転移を起こすEuPd₂Si₂を用いた。実験装置は第三世代放射光源であるSPring-8の原子力機構専用ビームラインBL11XUに設置してある非弾性X線散乱分光器を用いた。第一回目の実験では、散乱X線のエネルギーを約11.6 keVに固定し、入射X線をSi(400)高分解能モノクロメータで分光した後、試料に照射し、散乱したX線をSi(755)アナライザで分光し、励起スペクトルを得た。装置分解能としては0.8 eVであった。無事、4d→4f遷移に対応する吸収を $\Delta E=140$ eV近傍に観測することには成功したが、信号強度は約 0.3 counts/秒と弱く、しかも 0.6 counts/秒のCompton散乱の上に乗っていた。8 K、140 K、200 Kの3つの温度で測定したが、価数転移に伴う温度変化は小さくなく、統計精度のため結論を得るには到らなかった。

(2) 続いて、上記の結果を受けて、強度の増大を目指した分光器の改良を行うこととした。まず、試料-アナライザ間の距離を2mから1mに縮めることにより立体角を4倍に増やした。次に上記の実験では散乱角が115度であったものを散乱角170度とすることにより偏光因子 $\epsilon_1\epsilon_2$ を5倍にした。さらに高分解能モノクロメータを外すことにより入射X線強度を約7倍にした。この2回目の実験では、散乱X線のエネルギーを9.93 keVに固定し、入射X線は通常のSi(111)モノクロメータで分光した光を試料に照射し、散乱したX線をSi(555)アナライザで分光して励起スペクトルを得た。同じくEuPd₂Si₂についてX線Raman散乱の測定を行い、4d→4f遷移(N吸収端)を観測し、散乱強度がほぼ予想通り約170倍に増大していることを確認した。エネルギー分解能はただし1.9 eVに悪化した。高強度化による恩恵は観測精度の向上であり、スペクトル形状についての議論が可能となった。200 Kと10 Kでの測定を行ったが、驚いたことに、4d→4f遷移の測定結果では、価数転移に伴うスペクトルの温度変化は全く観測されないという結果となった(図2)。浅いコアホールに特有の現象かと疑い、3d→4f遷移の測定を行い、無事M₄、M₅吸収端の観測に成功したが、こちらの吸収端でも200 Kと10 Kのスペクトルに変化は見られないという結果となった(図3)。試料の問題、あるいは試料の温度が下がっていないのではと考え、通常のL吸収端の吸収スペクトルを200 Kと10

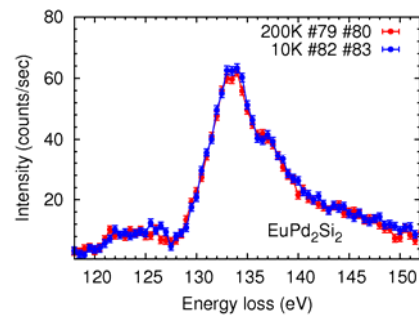


図 2: Eu の N 吸収端 XRS スペクトル

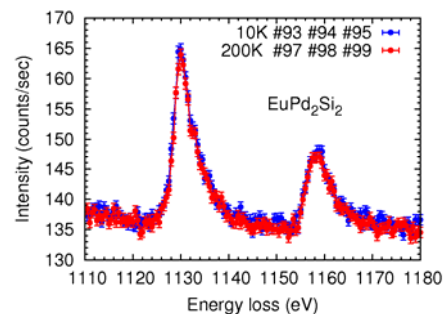


図 3: Eu の M 吸収端 XRS スペクトル

Kで測定したところ、これは明瞭に価数転移に伴うスペクトルの変化を示した。L吸収端のエネルギーは7 keVと非弾性X線散乱のエネルギーより低いので、より表面敏感であり、従って、試料が劣化している、あるいは試料表面が劣化していて価数転移が起きていないという可能性は排除され、また、試料温度が下がっていないという可能性もほぼ否定できる。よってRaman過程と吸収過程では、状況によっては、必ずしも同じ物理量を測定するわけではないということが明らかとなった。

(3) 3回目の実験は2回目の実験とほぼ同じセットアップで補足実験を行った。まず、上記の結果が分光器に依存する問題ではないことを確認するため、文献[4]で報告されたCeO₂ (Ce⁴⁺)とCePO₄ (Ce³⁺)のRamanスペクトルを測定し、スペクトルが再現することを確認した。また、磁気円二色性実験の可能性を探るために、磁化した鉄単結晶を試料とし、左右円偏光を入射し、鉄のL₂、L₃吸収端、M₂、M₃吸収端で測定を行ったが、Ramanスペクトルは測定されるものの10%程度の大きな二色性はないという結論となった。また、これ以外に理論計算を依頼し、Eu²⁺とEu³⁺のN吸収端スペクトルが大きく異なることも確認した。高压下実験もダイヤモンドアンビルセルを用いて加圧したSmSeを試料としてテスト実験まで行ったが、これは初回の実験のような高分解能セットアップだったために信号を確認するまでには到らなかった。

(4) 以上の結果をまとめると、極限環境下、特に高压環境下での軟X線領域の希土類吸収スペクトルの観測を目指して、X線Raman散乱測定装置の整備とそれを用いた希土類化合物の測定を行い、高压実験にも耐えうる十分な強度のスペクトル測定を実現することが出来たが、重要な研究対象である価数転移に関しては金属試料の場合X線Raman分光法が本質的に感度が低いということが明らかとなった。図らずも光学過程の根幹にかかわる問題に遭遇したこととなった訳であり、また今後この手法が様々な物質・環境に適用される際に、その結果を十分検討する必要があるという問題を提起したことになる。なお、これらの結果は、強相関電子系の国際会議SCES2011や日本物理学会で報告した。

参考文献

- [1] P. Hansmann et al., PRL 100 066405 (2008).
- [2] N. Watanabe et al., APL 69 1370 (1996).
- [3] B. C. Larson et al., PRL 99 026401 (2007).
- [4] A. Gordon et al., EPL 81 26004 (2008).

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)

[学会発表] (計3件)

- ① 稲見俊哉、X-ray Raman scattering experiment on the valence transition of EuPd₂Si₂、Strongly Correlated Electron Systems 2011、2011年8月30日、Cambridge、United Kingdom
- ② 稲見俊哉、X線ラマン散乱法によるEuPd₂Si₂の価数転移の研究、日本物理学会2011年秋季大会、2011年9月23日、富山大学
- ③ 稲見俊哉、X線ラマン散乱法によるEuPd₂Si₂の価数転移の研究(II)、日本物理学会第67回年次大会、2012年3月24日、関西学院大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲見 俊哉 (INAMI TOSHIYA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：30354989

(2) 連携研究者

石井 賢司 (ISHII KENJI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：40343933

Jarrige Ignace (JARRIGE IGNACE)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
研究者番号：00455289