

平成 30 年 9 月 13 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03697

研究課題名(和文) 強相関4f電子系における4f-伝導電子間クーロン相互作用の量子臨界現象に果す役割

研究課題名(英文) The role of Coulomb interaction between 4f-conduction electrons in strongly correlated 4f-electrons system for quantum criticality

研究代表者

水牧 仁一郎 (Mizumaki, Masaichiro)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員

研究者番号：60360830

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：価数揺らぎを起源とする量子臨界現象において重要な物理パラメータである4f電子数と4f電子-伝導(5d)電子間クーロン相互作用をX線吸収分光と共鳴X線光電子分光法により、定量的に評価した。量子臨界点付近にあるとされるYbRh₂Si₂においてクーロン相互作用の大きさは約2eVとなり、そのときの4f電子数は13.85個であった。この結果は、理論的研究結果を支持するものであった。また本課題により硬X線領域における共鳴光電子分光測定法が確立した。

研究成果の概要(英文)：We quantitatively analyze 4f electron number and 4f electron conduction (5d) electron coulomb interaction which is an important physical parameter in the quantum critical phenomenon originating from valence fluctuation by X-ray absorption spectroscopy and resonant X-ray photoelectron spectroscopy evaluated. The magnitude of the Coulomb interaction in YbRh₂Si₂, which is considered to be near the quantum critical point, was about 2 eV, and the 4 f electron number was 13.85. This result supported the theoretical research results. Resonance photoelectron spectroscopy in the hard X-ray region was established by this subject.

研究分野：X線分光

キーワード：量子臨界現象 価数評価 共鳴光電子分光 X線発光分光

1. 研究開始当初の背景

量子臨界現象は、幾つかの相互作用が競合することで相転移が抑制されたときに見られる。その相互作用が何かによらず発現するがこれまで、磁気相互作用と混成相互作用の拮抗で現れる磁気量子臨界現象が主であった。しかし近年、価数自由度とクーロン相互作用や磁気相互作用との競合が陽に現れた価数揺らぎ量子臨界現象が実験的に発見され、理論的にも発展を遂げている。このような背景のもと、価数ゆらぎ量子臨界現象の発現に重要な役割を果たす物理パラメータを定量的に評価することが求められていた。

2. 研究の目的

圧力や磁場を変化させたときに、相転移の温度が絶対零度に抑制された場合に実現する量子臨界点近傍では、様々な物理量が発散的な振る舞いを示す量子臨界現象が生じることが知られている。この現象をミクロスコピックな観点から理解するためには、臨界点からの“距離”が重要な物理パラメータであり、それを定量的に評価することが必要不可欠であるがこれまで実験的に議論されていない。理論的な考察によれば、その“距離”は温度(T)、 $4f$ 電子数(n_f)、及び $4f$ と伝導電子のクーロン相互作用(U_{fc})で決まる(図 1)。本研究では、X 線分光法を用いた“距離”の実験的評価方法の確立を目的とする。また量子臨界現象を示す物質群を“距離”で分類し、量子相転移特有の特異な量子臨界構造をミクロスコピックな観点から明らかにすることも目的とする。

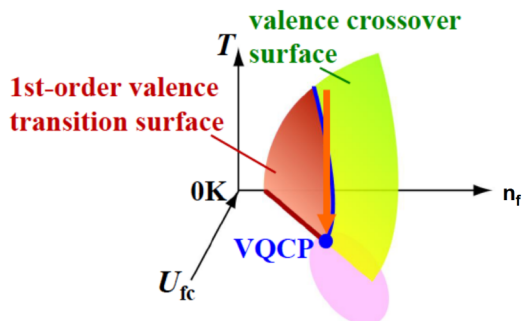


図 1 価数揺らぎを起源とする量子臨界点近傍の価数の振舞いを示す温度(T)-クーロンエネルギー(U_{fc})- $4f$ 電子エネルギー(n_f)相図[1]

3. 研究の方法

硬 X 線領域における共鳴光電子分光 (RXPS)測定装置を立ち上げ、 $Yb L_3$ -吸収端付近において入射エネルギーを変化させながら、 Yb - $3d$ XPS と価電子帯 XPS の測定を行う。対象物質は常圧、ゼロ磁場で量子臨界点近傍に位置する $YbRh_2Si_2$, $YbXCu_4$ ($X=In, Ag, Au, Cd$) である。この測定により $4f$ 電子と伝導電子のクーロン相互作用の大きさ U_{fc} を定量的に評価する。さらに、温度変化を測定し、 U_{fc} の温度変化量を決定する。また $Yb L_3$ -吸収端の XAS 測定を行い、 $4f$ 電子数(n_f)を決定する。低温下での X 線吸収測定システムの安定化に努めた

結果、価数の評価精度も非常に高く 0.005 程度までの価数分解能を有するシステムを BL39XU に構築した。

4. 研究成果

1) 共鳴光電子分光測定光学系立ち上げ

初年度は、硬 X 線領域において共鳴光電子分光測定を行うために、その光学系を SPring-8 の BL09XU において立ち上げた。具体的には、入射エネルギーを変化させても、光軸を試料位置に固定する「定位置出射光学系」を立ち上げる。2 枚のミラーで、チャンネルカットモノクロメーターによるビーム位置の変化量を補償する。この補償動作を標準二結晶分光器のエネルギーおよび挿入光源を連動させて行う。このシステムを初年度中に完成させた。 $Yb L_3$ -吸収端である 8994eV 付近において、本システムのエネルギー分解能を 280 meV 程度とした。その条件下で Yb - $3d$ XPS や価電子帯 XPS スペクトルの測定を可能とした。

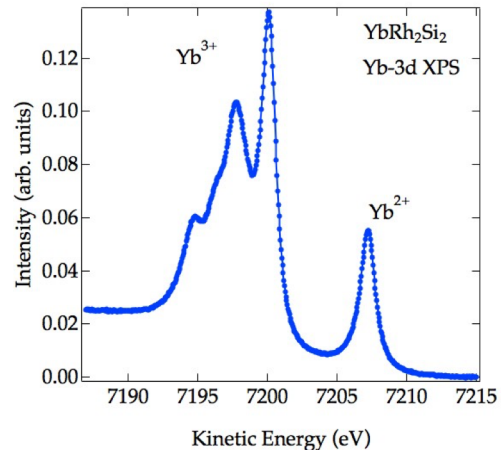


図 2 $YbRh_2Si_2$ の Yb - $3d$ XPS スペクトル。 Yb の 2 価、3 価に由来するピークが現れている。

2) 共鳴光電子分光測定 I(共鳴効果の確認)

常圧・ゼロ磁場において、量子臨界点にあるとされる $YbRh_2Si_2$ と臨界点から距離があるとされている $YbCu_2Si_2$ について最低温である $T=20K$ において $Yb 3d$ -XPS および価電子帯に関して $Yb L_3$ -吸収端付近の RXPS 測定を行った。 $Yb 3d$ -XPS のスペクトルを示す。高運動エネルギー側に 2 価、低エネルギー側に 3 価に由来するピークが現れている(図 2)。2 価と 3 価の強度最大のエネルギーに光電子エネルギーを合わせた定始状態分光スペクトル (CIS)を測定した。それぞれに明瞭な Fano 形状が現れて共鳴効果が確認された。この効果は、軟 X 線領域におけるそれに比べて 2 桁程度小さいものであった。 $Yb L_3$ -端の XAS の終状態が $5d$ 軌道でバンド幅が広いことが、小さな効果の原因と考えられる。この共鳴効果を高い S/N 比で測定できるシステムを完成させることができ、他の多くの系に対しても有効

であると考えられる。これにより、様々な試料への展開が期待される。また Yb^{2+} は 4f 電子が 14 個と完全に詰まっており、Yb-4f 軌道における共鳴効果は存在せず、5d バンドとの共鳴効果が存在することを示している。2 価において共鳴効果が観測されたことは、バンドが比較的幅広い系に対しても共鳴効果が存在することを示しており、局在軌道を特異とする軟 X 線領域とは、相補的な情報が得られることが分かった。

3) 共鳴光電子分光測定 II (U_{fc} の評価)

YbInCu_4 について Yb L_3 -吸収端付近の Yb 3d-XPS に関する RXPS 測定を行った。この系の Yb イオンの価数は、室温において 2.97 価で $T=40\text{K}$ 付近で 1 次転移を起こし、それとともに価数も 2.85 価へと急峻に変化する。この転移温度の上下で RXPS 測定を行った。その結果、 U_{fc} の値が 2eV 程度変化した。またこの系においては、2 価の CIS スペクトルにおいて、X 線吸収(XAS)スペクトルの 3 価のピーク値に対応するエネルギーにおいて Fano 効果が観測された。この起源については、まだよく分かっていないが、新しい共鳴効果の可能性がある。

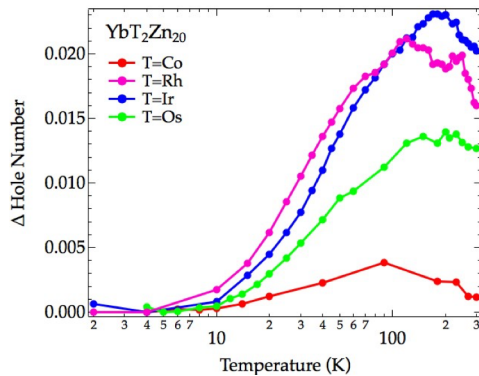


図3 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ の Yb 価数の温度変化。縦軸は Yb-4f 軌道の正孔数の変化量で示している。

4) 4f 電子数(n_f)の決定

Yb L_3 -XAS 測定の温度変化を行い、価数すなわち 4f 電子数(n_f)の決定を行った。Yb は 2 価と 3 価の二つの価数をとり得るが、Yb が混合原子価の場合、XAS スペクトルには 2 価と 3 価に由来する 2 つのピークが現れ、これらの面積強度比を評価することで平均原子価を求めることができる。 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T=\text{Co, Rh, Os, Ir}$)、 YbTCu_4 ($T=\text{Cd, Ag}$) や YbT_2X_2 ($T=\text{Cu, Co, Rh, Ir}$; $X=\text{Si, Ge}$) において、相対価数温度変化を測定した。図 3 に $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ 系の相対価数温度変化を示す。各化合物の近藤温度(T_k)は T が $\text{Os} \sim \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Co}$ と低くなるが、 T_k が低くなるにつれて価数変化量が減少する。これは T_k と価数変化量とに相関があることを示唆している。各化合物の価数は、下記に示すよく似た振る舞いを示した。1)低温(3~10K)で温度に比例して増加。2)10~100Kの間では、温度の対数に

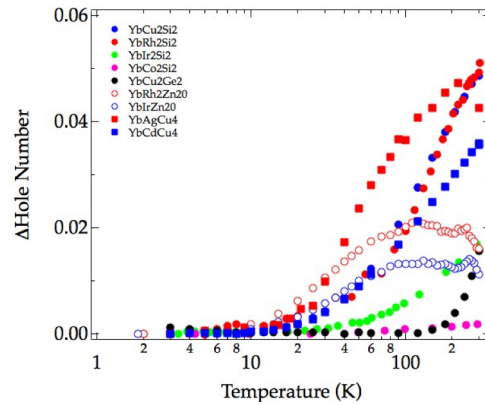


図4 YbTCu_4 ($T=\text{Cd, Ag}$) や YbT_2X_2 ($T=\text{Cu, Co, Rh, Ir}$; $X=\text{Si, Ge}$) の Yb 価数の温度変化。Yb-4f 軌道の正孔数の変化量で示している。

比例して 3 価に近づく。3)100~200K の間で緩やかにピークを持ち、それより高温で 2 価に近づく。1)から 2)への移り変わりの温度は、各化合物の T_k に近い。この振舞は、大槻らの報告[2]によれば、近藤効果が起源と考えられる。価数の温度変化の様子は、 T_k と測定温度範囲によって関係が変化している。また結晶構造の異なる YbTCu_4 ($T=\text{Cd, Ag}$) や YbT_2X_2 ($T=\text{Cu, Co, Rh, Ir}$; $X=\text{Si, Ge}$) においても同様の温度変化が見られている。それらを図 4 に示す。低温から温度点を詳細に取り、微妙な変化を追うことで、この普遍的な振る舞いが見えてきた。今後さらに広い温度範囲で測定を行う

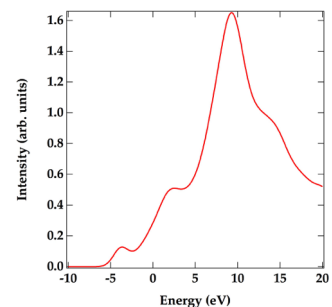
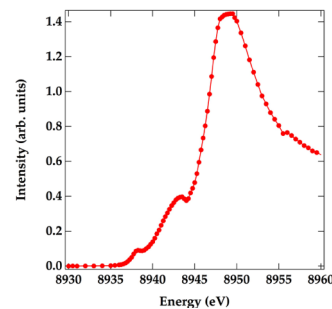


図5 YbCu_2Si_2 の Yb- L_3 端の実験の PFY スペクトル(上図)と理論スペクトル(下図)。

ことで、 T_K によって温度をスケールすれば価数の温度変化の普遍性を見ることが可能となるはずである。

5) X線発光分光測定(U_{fc} の評価と解析法の確立)

共鳴光電子分光測定で得られた U_{fc} を、Yb L_3 -吸収端付近での X 線発光分光測定でも評価することを試みた。BL39XU において導入した発光分光測定システムを用いて YbRh₂Si₂ と YbCu₂Si₂ について部分発光収量の入射エネルギー依存性(PFY)測定を行った。図 5 に PFY スペクトルと理論スペクトルを示す。理論スペクトルが非常によく実験を再現していることが分かる。低エネルギー側に見られるピーク位置と最も強度の高いピーク位置のエネルギー差とがほぼよい比例関係をもち、 U_{fc} が 3eV 程度存在することが分かった。また YbRh₂Si₂ についても評価し 2.5eV 程度であった。

[1] S. Watanabe and K. Miyake, Phys. Status Solidi B 247 (2010) 490

[2] J. Otsuki, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 073712.

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 1 件)

日本結晶学会誌、査読あり、第 59 巻 第 6 号 (2017) P.279-280.

[学会発表] (計 3 件)

①日本物理学会 2017 年 9 月

YbT(T=Co,Rh,Ir,Os)₂Zn₂₀ の Yb 価数温度変化における普遍的な振る舞い

②日本物理学会 2016 年 9 月

X 線発光分光法による強相関 4f 電子系 YbCu₂Si₂ の電子構造の観測

③日本応用物理学会 2017 年 9 月

共鳴硬 X 線光電子分光計測技術の開発

④HAXPES2017

Resonant HAXPES in rare-earth compounds

⑤日本放射光学会 2018 年 1 月

SPring-8 BL09XU に構築した共鳴 HAXPES 技術の現状

[図書] (計 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

6. 研究組織

(1)研究代表者

水牧 仁一郎 (MIZUMAKI, Masaichiro)

高輝度光科学研究センター・利用研究促進

部門・主幹研究員

研究者番号: 60360830

(2)研究分担者

筒井 智嗣 (TSUTSUI, Satoshi)

高輝度光科学研究センター・利用研究促進

部門・主幹研究員

研究者番号: 70360823

(3)研究分担者

池永 英司 (IKENAGA, Eiji)

高輝度光科学研究センター・利用研究促進

部門・主幹研究員

研究者番号: 90443548