

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19560665
 研究課題名 (和文) 多元極限下赤外顕微分光を用いた光学応答測定の高相関固体物質への拡張と電子物性解明
 研究課題名 (英文) Expansion of optical study into strongly correlated electron systems using infrared microscope under multi-extreme conditions
 研究代表者
 入澤 明典 (IRIZAWA AKINORI)
 神戸大学・大学院自然科学系先端融合研究環重点研究部・助教
 研究者番号：90362756

研究成果の概要 (和文) : SPring-8 BL43IR, UVSOR BL6B の顕微分光ステーション、および実験室での超高真空封止型赤外顕微鏡の高度化による多元極限下 (低温高圧下) での赤外顕微分光法により、PrFe4P12, PrRu4P12, LiV2O4, Ge, Ln2Ir2O7 (Ln=Nd, Sm), Sm2Mo2O7 などの強相関電子化合物を中心とした温度-圧力コントロールにともなう電子状態変化を詳しく調べた。

研究成果の概要 (英文) : We have performed the optical study under multi-extreme conditions using infrared microscope at the beamlines BL43IR in SPring-8 and BL6B in UVSOR, and at our laboratory. We have investigated the changes of electronic states for the strongly correlated electron systems such as PrFe4P12, PrRu4P12, LiV2O4, Ge, Ln2Ir2O7 (Ln=Nd, Sm), Sm2Mo2O7 under the highly controlled temperatures and pressures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：光物性・高圧物性

1. 研究開始当初の背景

最近の固体の電子物性の分野では、通常金属では無視できていた電子同士の強い相関、すなわち強相関電子がもたらす高温超伝導転移や金属-絶縁体転移、f 電子系をはじめとする伝導電子の質量が異常に増大する重い準粒子状態や元素の価数が揺らぐ価数揺動状態などの、様々な物性発現のメカニズム解

明が大きな研究テーマとなっている。一般に、固体における新奇な物性発現はその物質の持つフェルミ準位極近傍の電子構造の変化に起因するので、物性変化は必ずそのフェルミ準位極近傍の電子状態変化となって現れる筈である。従ってこれらの物理現象を理解するには、フェルミ面近傍の電子状態が温度や圧力によってどのように変化するかを観

察することが直接的かつ最も重要である。

2. 研究の目的

高压実験は、原子間距離を変えることにより常圧下で相拮抗していた固体中の基本的相互作用のバランスを積極的に崩すことで、物性発現の駆動力を全く別の角度から研究できる利点がある。特に強相関電子系では、高压下で初めて異常物性（超伝導転移、金属絶縁体転移、重い準粒子状態、価数揺動状態など）を発現する物質も多く、その機構解明を行う研究として高压下で電子状態の変化を直接観測する新しい科学技術の開発が迫られているが、高压下での研究は電気抵抗、NMR、X線回折などの一部の研究に限られている。本研究で用いる遠赤外分光法は、励起エネルギーが極微小であり、強相関電子系化合物で電氣的・磁氣的異常（超伝導転移、金属絶縁体転移、重い準粒子状態、価数揺動状態など）が起こるエネルギースケールに一致するため、異常物性の原因をフェルミ面極近傍の微細な電子状態の変化として直接捕らえ得る、常圧下での光電子分光とともに非常に有効な実験手法である。しかし、近年目覚ましい進展によりエネルギー分解能がサブ meV に達し、フェルミ面直下での微細な電子状態の変化を観測する非常に強力な手法となった光電子分光法は、その表面感性より通常超高真空下で行われ、高压下の実験は原理的に不可能である。よってこれら「高压下」と「電子状態の直接観測」を同時に実現できる研究はここで取り上げる本研究を除いては国内外を通して皆無である。本研究計画では、遠赤外光を用いた低温高压分光顕微鏡を開発し、多元極限環境下での強相関電子物質の電子状態を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本計画は大きく分けて以下の4つの開発改良を SPring-8 および研究室の顕微分光装置に対して行う。

- ・ 加圧系の改良による到達最高圧力の上昇（ $\sim 20\text{GPa}$ ）
- ・ 冷却系の改良による到達最低温度の拡大（ $\sim 4.2\text{K}$ ）
- ・ 光学系の改良による測定可能最低エネルギーの拡大（ $\sim 20\text{meV}$: SPring-8）（ $\sim 60\text{meV}$: 研究室）

および光学系の追加による測定可能最大エネルギーの拡大（ $\sim 4\text{eV}$: 研究室）

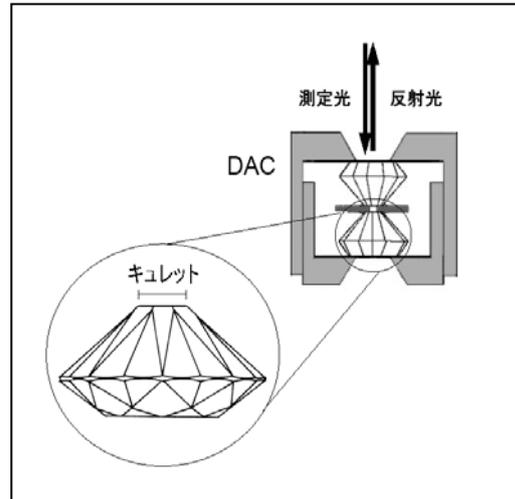
- ・ 試料駆動系の改良による温度変化の際の試料位置の再現性を向上（ $\sim \pm 1\mu\text{m}$ ）

以上を達成することにより、これまでの実験では不可能だった到達最高圧力 15GPa 以上・到達最低エネルギー領域 20meV 以下・到達最低温度 4.2K 以下での遠赤外-可視紫外領域

にわたる赤外分光測定が初めて可能となる。

【加圧系】

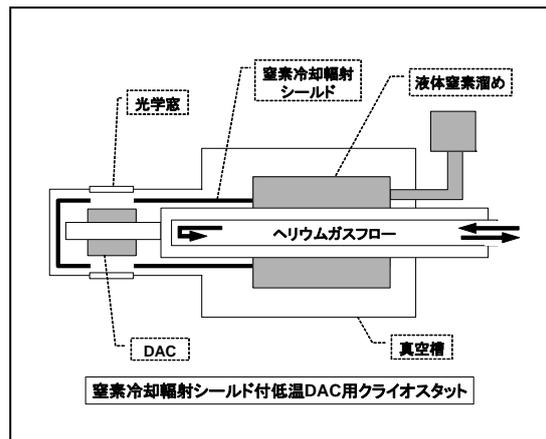
本計画では SPring-8 および研究室の装置に合わせた外径および形状の高压低温赤外領域に特化した DAC を用いる。ダイヤモンドのキュレット面を現在用いている 0.6mm のキュレットの物から 0.5mm の形状に変更することで、測定圧力の実質的上限は 15GPa 程度から 20GPa 程度になると期待できる。また、測定圧力の上限はガスケットの材質にも依存するため、現在使用しているステンレス鋼



(SUS301) からタンゲステンやレニウムなどの高硬度のものに変更することで高压時にガスケットが「痩せ細る」分を十分補うことが出来る。

【冷却系】

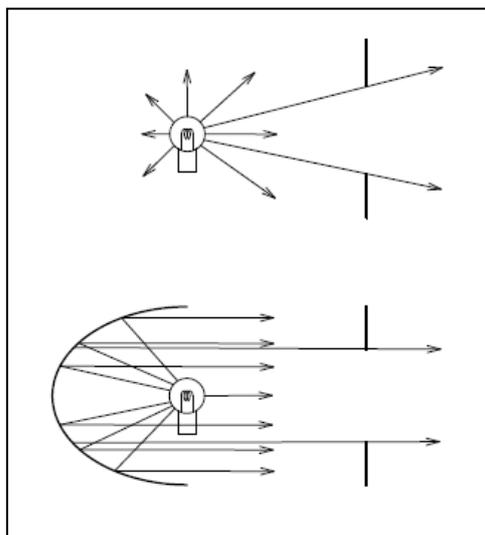
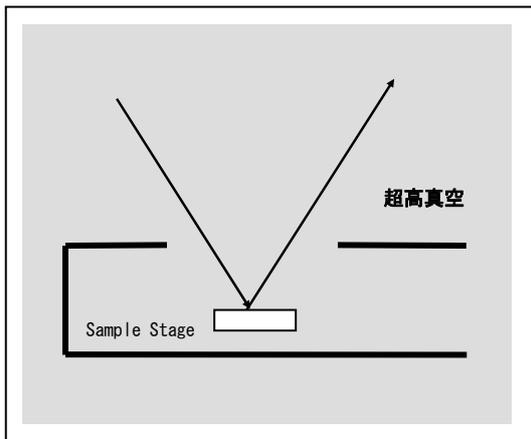
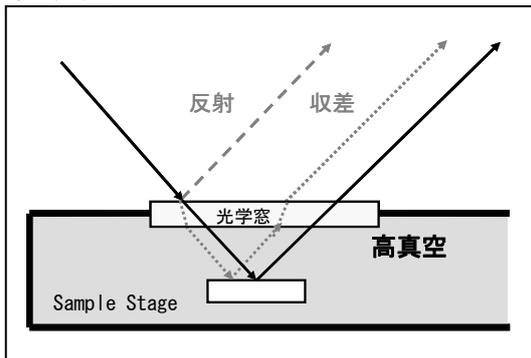
現在の He ガスフロー式クライオスタットでは SPring-8 でおよそ 6K 、研究室ではおよそ



20K が最低到達温度である。本計画では SPring-8 の装置に新たに熱容量を考慮し設計した軽量輻射シールドを用いることで最低到達温度 4.2K を目標とする。研究室では液体 He フロー経路の流量を確保することおよび多重輻射シールドの設置で同様の最低到達温度を得る計画である。さらに将来的には新たに液体窒素冷却式の輻射シールドを

設置し、希釈冷凍によるミリケルビンの温度領域にまで到達可能である。

[光学系]



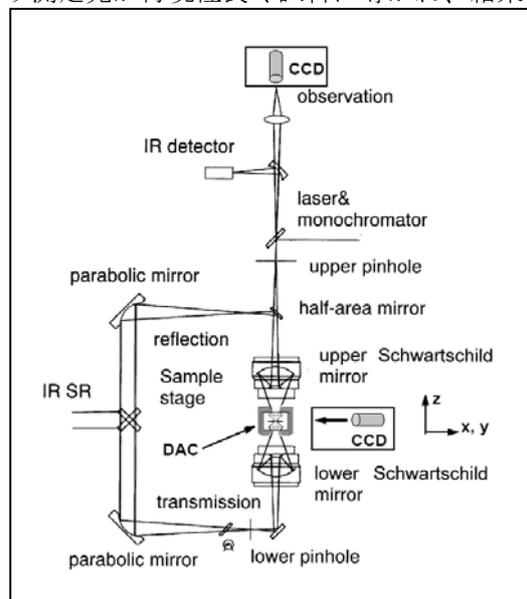
SPring-8 ではBL43IR ビームラインでの顕微ステーションの配置を最適化することによってミラー数の減少により光量の増加および光軸調整の簡素化が可能となる。このことにより、限られたマシンタイムを測定時間に割り当てることができ、より効率よく精度の高い実験が可能となる。研究室では同様に設置効率を上げつつ、真空封止型顕微分光装置のコンセプトをさらに進め、フーリエ変換型赤外分光器から試料チャンバー、検出器に至るまで全体を一つの真空系で統一することで

光学窓による吸収や反射、回折による収差等を根底から取り去った設計にする。

また、市販分光器の光源に改良を加え、光量増加を狙う。数 mm から 1cm 程度の試料に対する反射-透過測定には通常拡散光源をパーチャで切り取って必要なサイズの光束を得るが、本研究計画では光源をパラボラによって覆うことで発光点から平行光束を得ることができ、かつ、大幅な強度増加が期待できる。これにより実験室光源においても測定可能最低エネルギーが拡大でき、従来の中赤外領域から遠赤外領域の一部まで測定可能となる。また、フーリエ変換型分光器では測定不可能な 2.5~4eV までの領域をカバーするために新たに回折格子型の可視-紫外分光器を設置する。以上、SPring-8 での遠赤外領域の実験結果と専用の実験装置を用いる研究室での紫外領域までの実験結果を相補的に組み合わせることで効率的な実験環境が構築できる。

[試料駆動系]

温度変化の測定をおこなう際の最大の問題点として、冷却機構に接する金属部の熱膨張収縮がおこることでパルスモータ駆動のステージのデジタルカウンターだけでは試料位置が再現できないことが挙げられる。本計画では測定精度向上を目的として、実際の試料位置を上方 CCD および水平方向から拡大鏡を通した CCD により直接観察できるように改良し、測定光の焦点位置に再現良く試料を移動させられるように改良する。このことにより測定光が再現性良く試料に導かれ、結果、



得られるスペクトルの信頼性および精度が大きく向上する。また、測定者が交代する場合でも測定位置決定の個人差に起因する誤差が大幅に軽減される。これによりマシンタイムをより効率よく利用することが可能となり、測定時間の効率化により実験精度向上が見込まれる。

以上の改良を SPring-8 および研究室で並行して順次行うことにより最初に上げた最終目標を達成できるとした。

4. 研究成果

- ・到達最高圧力の上昇 (～20GPa)
- ・到達最低温度の拡大 (～4.2K)
- ・測定可能最低エネルギーの拡大 (～20meV : SPring-8) (～60meV : 研究室)
- ・測定可能最大エネルギーの拡大 (～4eV : 研究室)
- ・試料位置の再現性を向上 (～±1μm)

以上の当初の目標に対し、以下のような成果を得た。

加圧ガasketの熱処理、ジュラコン製耐圧スペーサの導入、新たな圧力媒体ダフニーオイル 7373 の採用により、最高圧で 20GPa に到達した。ガasketは市販の熱処理を行っている SUS 板を放電加工して作成してあるため、熱処理工程の管理を行った。熱処理はテンションアニールという 1 軸応力下での大気中への急冷処理がなされているが、再度熱処理を行い、応力を取り除いた後、水中投下による急冷処理を行った。このことにより、加圧時の不均等な加圧スペースの拡張が押さえられた。また、広いエネルギー範囲で赤外吸収が無く、かつ、加圧時の圧力分布が非常に少ない圧力媒体ダフニー 7373 の導入、加圧機構緩衝材にジュラコン樹脂製のスペーサをメンブレンと DAC 間に導入することにより、キューレット 0.6mφ の DAC では限界圧力である 20GPa を 10-300K の温度範囲で実現した。

冷媒循環経路の改良、輻射シールド改良により、最低温度は 6K に到達した。また、SPring-8 での成果から実験室装置においての今後の方針が示された。一方で実験室において、超高真空封止型赤外顕微鏡に新たなブランチとして可視-紫外領域の回折分光装置および光電子増倍管検出器を導入することにより高エネルギー領域を目標の 4eV まで拡張することに成功した。今後、さらに経路切り替え等の改良により広帯域同時測定への見通しがついた。

以上の開発改良の成功により重い電子を示す d 電子系酸化物 LiV_2O_4 における低温高圧下での電荷秩序状態において赤外反射測定を行い、電荷秩序化にともなう金属-絶縁体転移に対して 6-300K, 0-20GPa の範囲での詳細な温度-圧力相図を新たに作成することに成功した。この結果から本物質における特異な表面依存性を明らかにし、電気抵抗、エックス線回折などの他の高圧測定の結果では不明瞭であった転移点近傍の電子状態の変化を初めて直接解明することに成功し、統一的理解を行った。本物質は金属状態から電荷

秩序状態に至る過程で、部分的な秩序状態を示す温度-圧力領域が存在することがわかった。これは以前の実験で低温高圧下で発生していることが示唆されていたが、本研究による系統的な温度-圧力変化実験により、室温でも 13GPa 程度の高圧下で同様の部分的な秩序状態を初めて観測することに成功した。これらの実験結果を基に他の物質系での実験も進め、金属絶縁体転移を示すパイロクロア酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ などの低温高圧下での電子状態の変化を光学スペクトルの変化から検証した。

一方で実験室において、遠赤外側の拡張を目的として、検出器直前の窓に新たにダイヤモンドを導入した。さらに遠赤外領域の検出器であるボロメータの窓材も改良を施し、ノイズが増えることと引き替えに信号強度が確保できるようになった。また、検出器を支えると同時に光軸調整が可能となるようなステージと精密ジャッキを購入しボロメータと組み合わせた。これらの改良により、実験室装置においても遠赤外領域の一部でダイヤモンドアンビルを通しての反射測定が可能となった。一方、試料位置再現性に関してはコントロール系など大規模な改良改造が必要であり、予算内および期間内では着手不可能であった。この点は引き続き測定者本人によるマニュアルコントロールが必要である。

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 10 件)

1. A. Irizawa, K. Shimai, T. Nanba, S. Niitaka, and H. Takagi

Optical study on Strongly Correlated Electron System LiV_2O_4

Journal of Phys: Conf. Ser. 200 (2010) 012068. 査読有

2. A. Irizawa, K. Shimai, K. Sato, K. Iizuka, M. Nishiyama, T. Nanba, S. Niitaka, and H. Takagi

Observation of charge ordering state in LiV_2O_4 investigated by optical study

Journal of Phys: Conf. Ser. 150 (2009) 042070. 査読有

3. K. Murata, K. Yokogawa, H. Yoshino, S. Klotz, P. Munsch, A. Irizawa, M. Nishiyama, K. Iizuka, T. Nanba, T. Okada, Y. Shiraga, and S. Aoyama

Pressure transmitting medium Daphne 7474 solidifying at 3.7 GPa at room temperature

Rev. Sci. Inst., 79 (2008) 85101. 査読有

4. K. Shimai, A. Irizawa, K. Sato, K. Iizuka, M. Nishiyama, T. Nanba, S. Niitaka, and H. Takagi

Study of optical response of spinel oxide by utilizing IR-THz spectromicroscopy
Infrared Physics & Technology, 51 (2008) 468. 査読有

5. Y. Taniguchi, A. Irizawa, K. Iizuka, K. Shimai, T. Nanba, T. Matsumura

Pressure induced heavy electron states in TmTe
Infrared Physics & Technology, 51 (2008) 438. 査読有

6. A. Irizawa, K. Sato, M. Kobayashi, K. Shimai, T. Murakami, H. Okamura, T. Nanba, M. Matsunami, H. Sugawara, H. Sato

Electronic state of PrFe₄P₁₂ under high pressure probed by infrared spectroscopy.
Physica B, 403 (2008) 948. 査読有

7. A. Irizawa, K. Shimai, K. Sato, M. Kobayashi, T. Murakami, H. Okamura, T. Nanba, M. Matsunami, C. Sekine, and I. Shirovani

Pressure Effect on Pr-based Skutterudite Compounds
J. Phys. Soc. Jpn., 77 (2008) Suppl. A 214. 査読有

8. A. Higashiya, S. Imada, A. Yamasaki, A. Irizawa, A. Sekiyama, and S. Suga

Electron correlation and the metal-insulator transition of the pyrochlore molybdates R₂Mo₂O₇ (R=Nd, Sm, Gd, Tb, Y).
Phys. Rev. B 75(15) (2007) 155106. 査読有

9. A. Irizawa, K. Sato, M. Kobayashi, T. Nanba, M. Matsunami, H. Sugawara, H. Sato

Optical Study on Metal-insulator Change in PrFe₄P₁₂ Under High Pressure.
J. Mag. Mag. Mater., 310 (2007) 221. 査読有

10. T. Nanba, A. Irizawa, L. Chen, M. Matsunami

Study on electronic states of solids under high pressure by infrared synchrotron radiation
Portable Synchrotron Light Sources and Advanced Applications, 902 (2007) 71. 査読有

[学会発表] (計 16 件)

○国際会議

1. Graduate School of Science and Technology, Kobe University
A. Irizawa et al.

Pressure and temperature change in electronic structure of strongly-correlated electron systems probed by IR microscope
International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2009),
(2009.9.20-25 Busan, Korea)

2. Graduate School of Science and Technology, Kobe University
A. Irizawa et al.

Optical study on Strongly Correlated Electron System LiV₂O₄
International Conference on Magnetism (ICM09), (*oral*)
(2009.7.26-31 Karlsruhe, Germany)

3. Graduate School of Science and Technology, Kobe University
A. Irizawa et al.

Optical study on strongly correlated electron systems under extreme conditions, high pressure and low temperature
International meeting on the 'Local distortions and physics of functional materials (LPF09), (*oral*) (July 22-24, 2009 Frascati, Italy)

4. Graduate School of Science and Technology, Kobe University
A. Irizawa et al.

Observation of Charge Ordering State in LiV₂O₄ Investigated by Optical Study
Low Temperature Physics (LT25), (*oral*)
(2008.8.8 Amsterdam, Holland)

5. Graduate School of Science and Technology, Kobe University
A. Irizawa et al.

Pressure effect on Pr-based Skutterudite Compounds
Skutterudite2007
(2007.9.28 Kobe, Hyogo, Japan)

6. Graduate School of Science and Technology, Kobe University
A. Irizawa et al.

Observation of the electronic states for strongly correlated electron systems

under high-pressure and low-temperature probed by infrared microscope

Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources (WIRMS2007), (*oral*)
(2007. 9. 27 Awaji, Hyogo, Japan)

7. Graduate School of Science and Technology, Kobe University

A. Irizawa et al.

Electronic state of PrFe₄P₁₂ under high pressure probed by infrared spectroscopy
Strongly Correlated Electron Systems (SCES' 07)

(2007. 5. 18 Houston, USA)

○国内会議

1. 入澤明典, 磯部雅朗

赤外分光法による一次元系物質Ca_{1-x}Na_xCo₂O₄の電子状態の研究

日本物理学会 (2010. 3. 20 岡山大学)

2. 入澤明典, 難波孝夫, 桜井裕也

赤外分光から見たCaフェライト型AV₂O₄ (A=Ca, Na)の金属-絶縁体転移II

日本物理学会 (2009. 3. 29 立教大学)

3. 入澤明典, 島井幸太郎, 飯塚健三, 西山基次, 難波孝夫, 新高誠司, 高木英典
赤外顕微分光によるLiV₂O₄の低温高圧下での電荷秩序転移の観察

第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2009. 1. 11 東京大学)

4. 入澤明典, 島井幸太郎, 飯塚健三, 西山基次, 難波孝夫, 新高誠司, 高木英典

LiV₂O₄の圧力誘起金属絶縁体転移

第49回高圧討論会 (2008. 11. 13 姫路商工会議所)

5. 入澤明典, 難波孝夫, 桜井裕也

赤外分光から見たCaフェライト型AV₂O₄ (A=Ca, Na)の金属-絶縁体転移

日本物理学会 (2008. 9. 20 岩手大学)

6. 入澤明典

高圧下赤外顕微鏡分光法によるLiV₂O₄の圧力で誘起される新しい電子相の研究

物性研究短期研究会 (2007. 10. 10 東京大学)

7. 島井幸太郎, 入澤明典 他

圧力下での重い電子系化合物LiV₂O₄の光学応答III

日本物理学会 (2007. 9. 24 北海道大学)

8. 入澤明典 他

3d 金属スピネル酸化物の光学応答における圧力効果

日本物理学会 (2007. 9. 21 北海道大学)

9. 入澤明典, 島井幸太郎, 飯塚健三, 西山基次, 難波孝夫, 新高誠司, 高木英典

赤外分光から見たLiV₂O₄の低温高圧下における電荷秩序転移

日本物理学会 (2007. 3. 25 近畿大学)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

○紀要

1. 神戸大学最前線8「放射光で電子を視る」
(2007年8月)

○招待講演

1. 「放射光を用いた高圧下での赤外分光」

第1回量子ビーム科学研究施設研究会

主催: 大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設 2009. 6. 19、大阪

2. 「放射光を用いた赤外顕微鏡による強相関電子化合物の電子物性」

材料物理コロキウム

主催: 神戸大学自然科学系先端融合研究環ナノエンジニアリング研究チーム

2008. 10. 24、神戸

6. 研究組織

(1) 研究代表者

入澤明典 (IRIZAWA AKINORI)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環重点研究部・助教

研究者番号: 90362756

(2) 研究分担者

森脇太郎 (MORIWAKI TARO)

(財) 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号: 90372143