

## 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25年 6月 8日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340091

研究課題名（和文） X線磁気分光による磁場制御量子臨界電荷揺らぎの研究

研究課題名（英文） X-ray magneto-spectroscopy study on the field-controlled quantum criticality of the valence fluctuation

研究代表者 松田 康弘（MATSUDA YASUHIRO）

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：10292757

研究成果の概要（和文）：エックス線吸収分光実験としては世界最高の40テスラ強磁場を用い、顕著な電荷揺らぎを示す希土類金属間化合物について、極低温・磁場中の電荷揺らぎを直接的に観測した。この電荷揺らぎが、非従来型の超伝導発現などの特異な現象の原因であることが最近、理論的に示されており、磁場によって揺らぎが制御できるかどうかは、理論との比較において重要である。本研究において、いくつかの代表的な化合物について電荷揺らぎの顕著な磁場依存性が実験的に初めて見出された。

研究成果の概要（英文）：The charge fluctuation phenomena in rare-earth intermetallic compounds at high magnetic fields of up to 40 Tesla were directly observed by using the high magnetic field x-ray absorption spectroscopy. The charge fluctuation phenomenon was recently proposed to be the origin of exotic phenomena such as unconventional superconductivity. It is important to experimentally investigate the magnetic field dependence of the fluctuation and compare the results to the theoretical predictions. In this study, it has been found for the first time that the charge fluctuation can strongly depend on magnetic field as theoretically predicted.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2012年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	11,600,000	3,480,000	15,080,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・磁性II

キーワード：強相関係、放射光X線、強磁場、相転移、量子臨界点

## 1. 研究開始当初の背景

4f磁性体において、希土類イオンの価数揺動（電荷の揺らぎ）は近藤効果や重い電子状態と密接に関連するが、実際の各々の物質においてそれらの関係の詳細は必ずしも明確になっておらず、重要な問題として残されてい

る。特に、量子臨界点近傍で現れる超伝導などのエキゾチックな物性における電荷揺らぎの重要性は、いくつかの実験報告や理論から指摘されているが、十分な理解には至っていない。低温・強磁場中のX線分光は、磁場によって系を臨界点近傍に精密に制御した

際の原子価数を直接観測でき、この問題に決定的な解答を与える可能性があるが、高度な実験技術を必要とするため、世界的にも行われていない。研究代表者は、このような先端計測である極限強磁場中での放射光X線分光の手法開発に世界に先駆けて行っており、本研究課題を実施可能な段階に到達していた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、強い局在-遍歴電子相関を示す希土類 4f 電子系において、強い外部磁場により局在-遍歴の臨界条件に系を制御し、その下での 4f 電子の電荷揺らぎを明らかにすることである。このことから量子臨界点近傍の新奇物性発現における電荷自由度の役割を解明する。

## 3. 研究の方法

強磁場中では実験技術上の制約から微視的測定が難しいが、放射光 X 線分光は磁場中での電子状態を捉えることが可能な希な手法である。本研究において、パルスマグネットを SPring-8 などの放射光施設で用いることで、放射光 X 線を用いた X 線内殻吸収 (XAS)、発光 (XES)、磁気円二色性 (XMCD) 分光を 40 テスラ級の強磁場において低温で高精度測定する。これらの分光から、量子臨界点近傍での希土類原子価数 (4f 電子占有数) の磁場依存性を直接的に精密決定する。

## 4. 研究成果

いくつかの希土類金属間化合物について、磁場中の価数揺らぎを初めて明らかにし、その物理的な意義を結論した。以下にそれぞれの対象物質についての具体的な成果を示す。

### (1) YbAgCu<sub>4</sub> の磁場誘起価数転移

価数揺らぎを起源とした量子臨界現象の最近の理論から、YbAgCu<sub>4</sub> は臨界点近傍に位置する化合物として注目され、磁場による価数転移が期待されていたが、実験的に確かめられていなかった。本研究において、強磁場 X 線吸収分光 (XAS) から、30 テスラ以上で Yb の価数が低磁場での値 2.92 から 3.00 に向けて増大することを直接的に初めて観測した。図 1 は、XAS スペクトルとその磁場変化の差分スペクトル (dXAS) であるが、磁場によって Yb の f 殻占有数が 13.08 から 13 に向けて減少する様子が捉えられた。また、磁化測定との比較を様々な温度で行う事により、詳しい温度-磁場相図を完成させた。図 2 がその相図であり、相境界が楕円型であることから、価数転移を記述する理論の予想と合致するものである。このことは、この物質が価数揺らぎの量子臨界点近傍に位置することを強く示唆する。

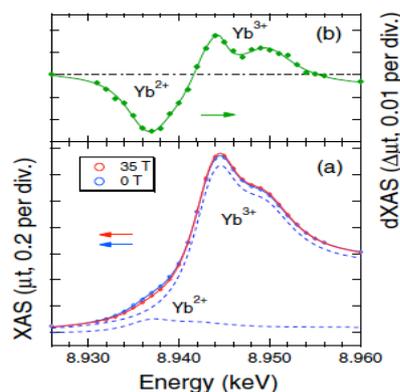


図 1. YbAgCu<sub>4</sub> の X 線吸収スペクトル (XAS) と差分スペクトル (dXAS)

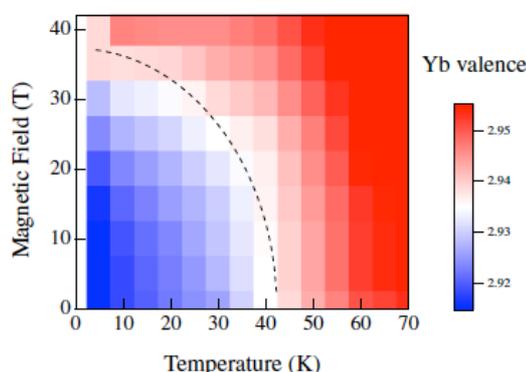


図 2. YbAgCu<sub>4</sub> の Yb 価数の磁場-温度相図。点線は磁化測定から得られた相境界。

### (2) YbAgCu<sub>4</sub> の特異な X 線磁気円二色性

YbAgCu<sub>4</sub> の Yb の X 線磁気円二色性 (XMCD) スペクトルにおいて、通常は観測が難しく、ほとんど報告例のない、電気四重極子 (EQ) 遷移が観測された。価数揺らぎとの関連については詳細は現在のところ明らかではないが、伝導電子との波動関数の混成が、禁制遷移である EQ 遷移を許容にしている可能性がある。EQ 遷移は終状態が 4f 軌道であり、磁性を直接的にみるプローブとして今後の利用が期待される。詳細な理論との比較から、XMCD 信号強度の磁場依存性については電気四重極遷移で期待される結果と良い一致を示すことが確かめられた。これによれば、EQ 遷移の X 線磁気円二色性信号は、磁場がある一定の値までは、通常 (電気双極子遷移) の信号と同様に磁場と共に増大するが、ある強磁場で飽和し、それよりも高い磁場では減少する。図 3 は XMCD スペクトルの磁場依存性である。実験においては、8.943 keV 近傍に見える負の小さなピークが EQ 遷移であり、その強度の磁場依存性は飽和傾向を見せている。さらに強磁場ではピークの減少が期待されるが本研究ではそこまでは観測されていない。

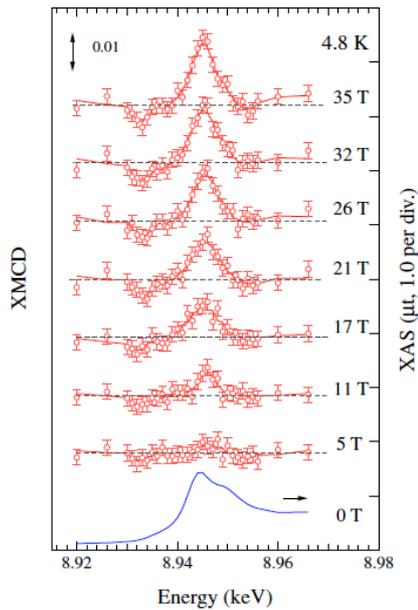


図 3. YbAgCu<sub>4</sub> の強磁場中での X 線磁気円二色性スペクトルとゼロ磁場での X 線吸収スペクトル。

(3) CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> のメタ磁性と価数揺らぎ

典型的な近藤格子化合物である CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は、約 8 テスラで磁化がジャンプするメタ磁性転移を示す。メタ磁性の起源は完全には明らかになっていないが、f 電子と伝導電子の近藤結合は磁場では抑制されず、スピンの依存したフェルミ面の形状が磁場で変化することが重要な役割を果たしていると考えられている。本研究では、Ce の価数揺らぎを強磁場中で直接観測することに初めて成功し、フェルミ面形状変化と価数変化が密接に関連していることを初めて見出した。図 4 は X 線吸収スペクトルにおける磁場による変化分をスペクトル表示した。この差分スペクトルから、磁場中では Ce の価数揺らぎが抑制され、価数が 3.0 に近づくことが直接的に確かめられた。図 5 は得られた Ce 価数の磁場依存性と、磁化曲線の結果を示している。明らかにメタ磁性転移磁場で価数の磁場依存性に変化が見られるが、その挙動は急激ではなく、また、近藤束縛状態そのものは抑制されるだけで、この磁場領域で壊れるわけでは無いことも示された。

さらに、この物質はメタ磁性転移磁場で大きな磁気歪みが生じることも知られており、その原因はそれほど明らかになっていなかった。本研究で得られた Ce 価数の磁場依存性から、f 電子占有数とイオン半径の関係を用いれば、磁場によるイオン半径の増大が見積もられる。それから算出した磁気歪みの大きさは、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の過去に報告されている磁気歪みの大きさを定量的に説明することが明らかとなった。すなわち、この物質の磁気歪みは、Ce 価数の磁場依存性が原因であるこ

とを、実験的に確定することができた。典型的な近藤格子系と考えられてきた CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> において、価数揺らぎが物性の理解に重要であることをはじめて証明した。

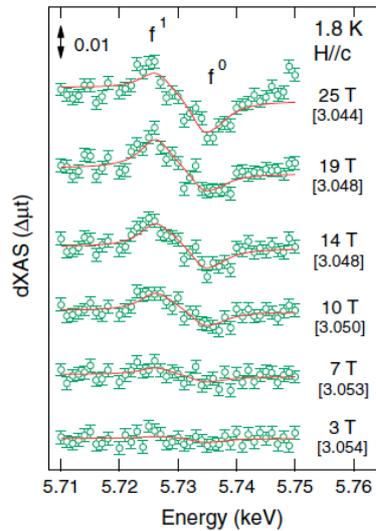


図 4. CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の X 線吸収スペクトルの磁場中の結果とゼロ磁場の結果の差分。磁場とともに Ce の f 殻の電子数が 1 に向かって増加する様子がわかる。

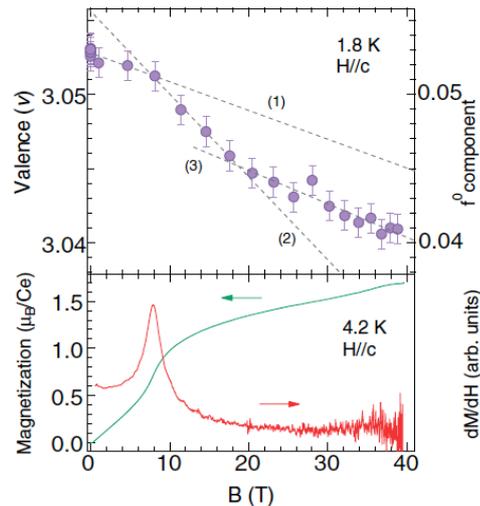


図 5. CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の Ce 価数の磁場依存性 (下) と磁化曲線、およびその磁場微分曲線。

(4) 新奇な絶縁体-金属転移を示すオスミウム酸化物の強磁場 X 線磁気円二色性分光

オスミウム (Os) は、5d 電子が磁性を担うため、通常は 5d 電子の広いバンド幅のために電子相関は弱いと考えられている。ところが、スピン軌道相互作用が強く作用する場合には 5d 電子の局在性が強くなり、モット絶縁体になり得る。この局在-遍歴相関は、4f 電子系と物理的に共通の部分があり、本研究において強磁場 X 線磁気円二色性 (XMCD) 分光によって、主に、軌道磁気モーメントの成分を徹底的に解明するために研究を行った。対

象物質はパイロクロア格子をもつ  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  であり、ゼロ磁場では約 225 K で金属-絶縁体転移を示すことが知られている。その結果、 $0s^{5+}$  (d 殻に 3 個の電子) で期待されるのは、有効軌道角運動量  $L_{\text{eff}}=0$  であるにもかかわらず、有限の軌道磁気モーメントが現れることが明らかになった。その大きさはスピン磁気モーメントの 16% であり、無視できない大きさである。さらには、d 殻に 3 個の電子があるときには、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントが反平行であることが期待されるにも関わらず、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントが同じ方向を向いていることが XMCD スペクトルから分かった。これらの実験結果は、強磁場 XMCD という微視的手法で初めて得られ、強いスピン軌道相互作用がこの物質における低温での絶縁体化に重要な役割を果たしていることを示した。また、定量的な理解には、酸素との軌道混成による電荷の揺らぎが重要であることが示唆されている。研究は粉末試料で行われたが、今後、単結晶試料で実験を行えば、より詳しい研究が可能である。

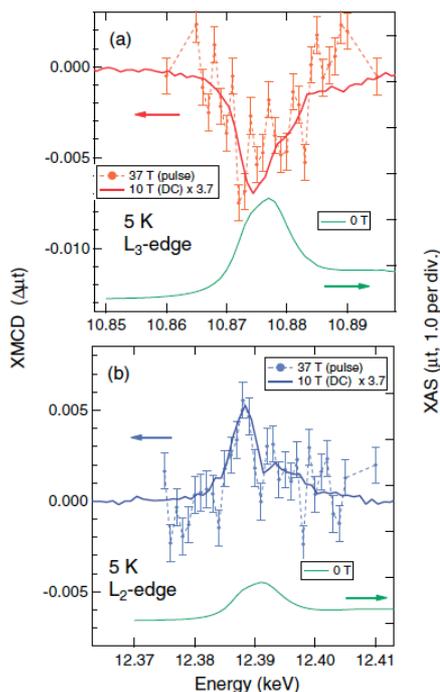


図 6.  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  の  $0s$   $L_{2,3}$  端近傍での強磁場 XMCD スペクトルとゼロ磁場での X 線吸収スペクトル。XMCD スペクトルの総和則から、軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの比が算出できる。

(5) 強い量子臨界性を示す  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  の強磁場 X 線吸収スペクトル

$\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  は、極低温・磁場中で非フェルミ液体の挙動を示し、f 電子と伝導電子の近藤結合状態が磁場で抑制される近藤ブレーク

ダウンによる量子臨界性がその起源であると考えられてきた。ところが、Yb の価数は低温で 3+ から大きくずれている可能性があり、強い価数揺らぎもこの系の理解に重要であるとの指摘が成されている。結晶成長が困難であるため、報告例は一部の研究グループからに限られているが、最近日本でも良質単結晶が成長できるようになり、本研究において強磁場 X 線分光から、低温強磁場下での Yb 価数揺らぎを直接的に調べた。その結果、まず、ゼロ磁場での X 線吸収スペクトルの温度依存性から、Yb 価数は極低温で約 2.92 の価数揺動状態であることがわかった。また、温度上昇とともに価数は増大し、200 ケルビンでは 2.96 と局在的となる。低温で強磁場を印加すると、価数は磁場とともに単調に増大する様子が観測された。33 テスラでの価数の増大は 0.015 程度である。マクロ測定からは 10 テスラ付近での異常が報告されているが、価数の不連続な変化等は観測されなかった。詳細な解釈にはまだ時間が必要であるが、 $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  が強い価数揺動を示す物質であることは本研究で明らかにすることができ、量子臨界的挙動にも Yb の価数揺らぎが重要である可能性を示唆することができた。

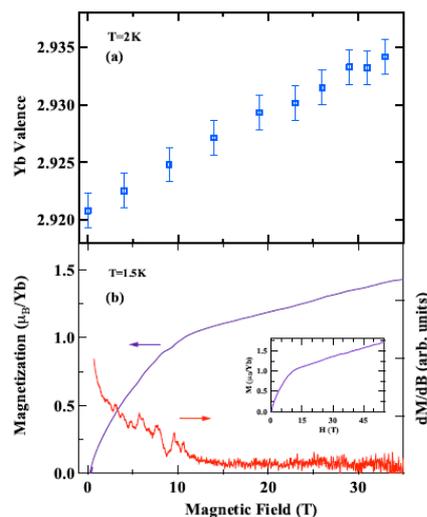


図 7.  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  の Yb 価数の磁場依存性 (上) と強磁場磁化曲線 (下)。

(6) 量子臨界点近傍に位置する  $\text{YbAlB}_4$  の強磁場 X 線吸収スペクトル

強い価数揺らぎを示すにもかかわらず近藤格子としての性質を持つ  $\text{YbAlB}_4$  の電子状態はよく分かっていない。 $\alpha$  型、 $\beta$  型の 2 種類の  $\text{YbAlB}_4$  においては 8 ケルビン以下で、 $\alpha$  がフェルミ液体、 $\beta$  が非フェルミ液体となる。また  $\alpha$  型において、Al サイトを Fe で置換すると低温で非フェルミ液体が実現することも知られている。非フェルミ液体の実現は、この物質が量子臨界点近傍に位置するためであると考えられており、Yb 価数の揺らぎに

よる価数転移の量子臨界点が存在すると期待されている。本研究では、X線吸収スペクトルの手法によって、 $\alpha$ 型と $\beta$ 型のYb価数の温度依存性を明らかにし、また、 $\beta$ 型において32テスラの強磁場下でYb価数が約0.002増加することが分かった。このときの測定温度は40ケルビンである。さらに低温ではこのような価数変化は観測されず、この系の価数揺動が強固であることを明らかにできた。価数の磁場依存性の詳細については価数の変化量が小さいため十分な解析が行えていない。AlサイトをFeで置換した系ではYbの価数揺らぎが抑制されるため、磁場依存性がより顕著に表れると予測しており、研究は継続して行われている。

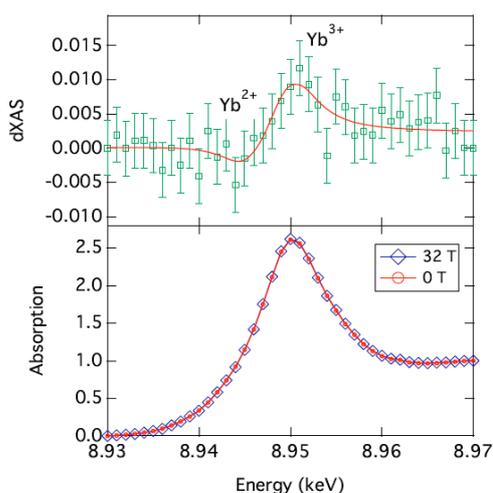


図8.  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>のYb L<sub>3</sub>端近傍の32テスラと0テスラでのX線吸収スペクトル(下)、とその差分スペクトル(上)。

## 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6件)

① Yasuhiro H. Matsuda and Toshiya Inami, X-ray Diffraction and Absorption Spectroscopy in Pulsed High Magnetic Fields, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 021009 (17 pages), DOI: 10.7566/JPSJ.82.021009

② Y. H. Matsuda, T. Nakamura, J. L. Her, S. Michimura, T. Inami, K. Kindo, and T. Ebihara, Suppression of f-electron itinerancy in CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> by a strong magnetic field, *Phys. Rev. B* **86**, 041109(R) (2012) 1-4, 10.1103/PhysRevB.86.041109

③ Toshiyuki Nakamura, Yasuhiro H. Matsuda, Jim-Long Her, Koichi Kindo, Shinji Michimura, Toshiya Inami, Masaichiro Mizumaki, Naomi Kawamura, Motohiro Suzuki, Bin Chen, Hiroto

Ohta, Kazuyoshi Yoshimura, and Akio Kotani, High-Magnetic-Field X-ray Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy in the Mixed-Valent Compound YbAgCu<sub>4</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 114702 (11 pages) 10.1143/JPSJ.81.114702

④ Y. Narumi, T. Nakamura, T. Kinoshita, Y. H. Matsuda, and H. Nojiri, X-ray Spectroscopies in Pulsed High Magnetic Fields: New Frontier with Flying Magnets and Rolling Capacitor Banks, *Synchrotron Radiation News*, Vol. **25**, No. 6, 12-17 (2012), DOI: 10.1080/08940886.2012.736833

⑤ Y. H. Matsuda, T. Nakamura, J. L. Her, K. Kindo, S. Michimura, T. Inami, M. Mizumaki, N. Kawamura, M. Suzuki, B. Chen, H. Ohta, and K. Yoshimura, Valence Fluctuation in YbAgCu<sub>4</sub> at High Magnetic Fields, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 015002 1-2 (2012), DOI: 10.1143/JPSJ.81.015002

⑥ Y. H. Matsuda, J. L. Her, S. Michimura, T. Inami, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, K. Kindo, J. Yamauara, and Z. Hiroi, Orbital magnetism in Cd<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub> studied by x-ray magnetic circular dichroism, *Phys. Rev. B* **84**, 174431 1-5 (2011) 10.1103/PhysRevB.84.174431

[学会発表] (計12件)

① 松田康弘, 中村俊幸, 道村真司, 稲見俊哉, 金道浩一, 海老原孝雄, 網塚浩  
重い電子系 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 及び CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の強磁場下での Ce 価数  
日本物理学会 2012 年秋季大会 横浜国立大学 2012/9/18-21.

② Y. H. Matsuda, T. Nakamura, K. Kuga, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, S. Michimura, T. Inami, N. Kawamura, M. Mizumaki, Synchrotron X-ray spectroscopy study on the valence state in  $\alpha$ - and  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> at low temperatures and high magnetic fields, The 19th International Conference (ICM) on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems (SCES) Busan, Korea 2012/7/8-13

③ H. Nakai, T. Ebihara, S. Tsutsui, S. Michimura, T. Inami, T. Nakamura, K. Kindo and Y. H. Matsuda, "Valence state of YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> at high magnetic fields" The 10th International Conference on Research in High Magnetic Fields Wuhan, China 2012/7/3-6

④ Y. H. Matsuda, T. Nakamura, J. L. Her, S. Michimura, T. Inami, T. Ebihara, H. Amitsuka, Synchrotron X-ray Absorption Study on the Valence Fluctuation in Ce-based Heavy Fermion Compounds at High Magnetic Fields, The 10th International Conference on Research in High Magnetic Fields Wuhan, China 2012/7/3-6

⑤ Yasuhiro H. Matsuda, High Magnetic Field X-ray Spectroscopy of Heavy Fermion Systems, Spectroscopy of Rare-Earth Materials at Extreme Conditions: Structure, Magnetism and Energy, The joint annual users meeting of the Advanced Photon Source, Center of Nanoscale Materials, and Electron Microscopy Center of Argonne National Laboratory

Argonne, IL, USA 2012.5.9 (invited)

⑥ 小谷章雄, 松田康弘, 強磁場下の YbAgCu<sub>4</sub> の YbL<sub>3</sub> 吸収端 XMCD における電気四重極子遷移

日本物理学会 2012 年 67 回年次大会 関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス 2012/3/24-27.

⑦ Yasuhiro H. Matsuda, High Magnetic Field X-Ray Spectroscopy of Yb and Ce Intermetallic Compounds, Workshop on Heavy Fermions (TOKIMEKI 2011) in Osaka, Osaka, Japan 2011/11/23-26 (invited)

⑧ 松田康弘, 中村俊幸, 何金龍, 金道浩一, 道村真司, 稲見俊哉, 水牧仁一朗, 河村直己, 鈴木基寛, 陳斌, 太田寛人, 吉村一良, 重い電子系 YbAgCu<sub>4</sub> の強磁場 XMCD

日本物理学会 2011 年秋季大会 富山大学 五福キャンパス” 2011/9/21-24.

⑨ 中村俊幸, 松田康弘, 金道浩一, 道村真司, 稲見俊哉, 海老原孝雄,

CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の強磁場磁化と価数

日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学 五福キャンパス” 2011/9/21-24.

⑩ Y. H. Matsuda, High Magnetic Field X-ray Experiments using Miniature Magnets, Workshop SOLEIL on High Magnetic Field Spectroscopy

Saint-Aubin, France, 2010/11/16-17 (invited)

⑪ 中村俊幸, 何金龍, 松田康弘, 金道浩一, 稲見俊哉, 道村真司, 水牧仁一朗, 河村直己, 鈴木基寛, 陳斌, 太田寛人, 吉村一良, YbAgCu<sub>4</sub> の強磁場磁化と価数,

日本物理学会 2010 年秋季大会 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス 2010/9/23-24.

⑫ 松田康弘, X 線吸収分光でみる強相関電子系の強磁場電子状態 (依頼公演)

第 13 回 XAFS 討論会, 立命館大学

びわこくさつキャンパス 2010/9/4-6.

[図書] (計 1 件)

松田康弘、パルス強磁場を用いた放射光 X 線分光：磁場中電子状態の解明へ

日本放射光学会誌「放射光」(日本放射光学会)、131-139, Vol. 24, no. 3 2011.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://ymatsuda.issp.u-tokyo.ac.jp/publication/publication.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松田 康弘 (MATSUDA YASUHIRO)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：10292757

### (2) 研究分担者

水牧 仁一郎 (MIZUMAKI MASAICHIRO)

高輝度光科学研究センター・研究員

研究者番号：60360830