

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540389

研究課題名(和文)複合極限環境下での4f電子系化合物の価数マッピングによる量子相転移の研究

研究課題名(英文) Study of quantum phase transition in valence mapping under multiple extreme conditions for 4f electron system

研究代表者

河村 直己 (Kawamura, Naomi)

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・副主幹研究員

研究者番号：40393318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：

強相関4f電子系化合物で見られる量子相転移現象を価数ゆらぎという観点から理解するために、低温・強磁場・高圧という複合極限環境の下でのX線分光測定を実施した。高精度・高分解能スペクトルの取得を実現し、また価数評価法の確立とその精密化に成功した。これらの手法を用いてCeおよびYb化合物を中心に価数評価を行い、物性測定(電気抵抗や磁化率など)で作成された相図上に価数マッピングを行うことで、量子臨界現象と価数との相関を調べることができるようになった。本研究課題で開発された手法は、原理的にすべての希土類化合物に適用可能であり、今後、物性と価数との相関に関する新たな知見が得られることが期待される。

研究成果の概要(英文)：

X-ray spectroscopy measurements under multiple extreme conditions such as low temperature, high magnetic field, and high pressure were performed to understand quantum phase transition in strongly correlated 4f electron system from a viewpoint of valence fluctuation. The spectrum with high precision and high energy-resolution was actualized and the method of valence estimation with a precise system was established. Valence estimation was mainly performed for Ce and Yb compounds, and the valence values were superimposed on the phase diagram made by the measurement of physical properties such as electric resistivity and magnetic susceptibility so that the correlation between the quantum critical phenomenon and valence state can be investigated. The method developed by this research project can be basically adopted for all rare-earth compounds. Therefore, a new insight for the correlation between the physical properties and the valence state will be obtained in near future.

研究分野：X線分光，磁性

キーワード：強相関電子系 量子相転移 価数揺動 X線吸収分光 X線発光分光 高圧

1. 研究開始当初の背景

近年、温度、磁場、圧力をパラメータとした複合環境下でのバラエティに富んだ新奇な物性現象に関する研究が盛んに行われている。特に、量子臨界点近傍での超伝導を発現する物質の数々の発見が、多くの物性研究者の注目を浴びている要因の一つといえる。

最近、量子相転移現象を理解するための新たな機構が見出され[1]、「価数ゆらぎ」の視点から量子ゆらぎを説明する理論が提唱された[2]。4f電子系化合物においてしばしば観測される異常な物性と価数の変化に相関があることは、1980年代に既に明らかになっていた[3]が、量子臨界現象に「価数ゆらぎ」の重要性を指摘した理論ははじめてであり、温度・磁場・圧力パラメータ次元での価数相図の作成が、これらの理論の正当性を検証するだけでなく、量子臨界点の示す謎や非フェルミ液体性の謎を解き明かすためにも求められている。

価数を直接的に評価できる手法としてX線分光(X線吸収、光電子分光、X線発光など)が挙げられる。近年、強相関電子系として興味深い物性を示す希土類化合物が合成され、価数を直接的に評価できるツールとしてX線吸収が見直され、数多くの成果も挙げられるようになってきた[4, 5]。量子相転移をはじめとする相転移を理解するためには、超伝導や磁気秩序などが発現するそのターゲット相における物性と価数との相関を知ることが重要な鍵といえる。

<引用文献>

- [1] M. Imada, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 164206 (2010).
- [2] S. Watanabe, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 104706 (2009).
- [3] 糟谷忠雄, 日本物理学会誌 **42**, 722 (1987).
- [4] I. Jarrige, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 127401 (2008).
- [5] J. -P. Rueff, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 186405 (2011).

2. 研究の目的

4f電子が生み出す量子ゆらぎによる量子相転移現象を、4f電子数(価数)ゆらぎという観点から理解するために、複合極限環境(低温・強磁場・高圧)下でのCeおよびYb化合物のX線吸収による価数相図の作成を行い、価数と物性定数の相関から「価数ゆらぎ」が「量子相転移」に及ぼす影響に関する新たな知見を得ることを目指している。

3. 研究の方法

複合環境下におけるCeおよびYb化合物の価数相図作成を実現するためには、X線吸収(XAS)・発光分光(XES)スペクトルの高精度・高分解能化を実現し、価数評価法の確立が求

められる。したがって、以下の項目に従って研究を遂行した。なお、スペクトルの測定はすべて大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL39XU にて行った。

(1) 高精度・高分解能スペクトルの取得と価数評価の精密化

大きな価数変化が期待され、かつ価数評価も行いやすい Yb 化合物から取り組む。Yb は吸収端エネルギーが高い(~8.95 keV)ため、様々な試料環境(特に高圧)に対する実験的制約が少なく済む。したがって、XAS や XES スペクトルの高精度化や高分解能化の実現に向けたテストケースとして適している。様々な Yb 化合物に対してスペクトルの取得に取り組み、高精度化および高分解能化に向けた情報の収集に努めた。

また、得られたスペクトルに対して、価数評価のための標準的な解析プログラムの開発を行う。その際、解析する人の任意性を可能な限り排除できるよう留意した。

(2) Yb 化合物に対する価数相図の作成

様々な Yb 化合物の中から代表的な Yb 化合物に焦点を絞り、温度-圧力相図の作成を行った。XAS による価数評価を主として行ったが、得られた価数の整合性の評価と今後の価数評価の精密化を目指し、併せて XES 測定も実施した。

(3) Ce 化合物に対する価数評価

Ce 化合物は、一般的に価数変化が小さいことで知られている。Yb 化合物で実施された手法を Ce 化合物に対して適用するだけであるが、吸収端エネルギーが低い(~5.72 keV)ことが、様々な実験的困難を引き起こす。特に高圧下測定では、圧力印加に用いるダイヤモンドに対する X線透過率が、Yb 吸収端の約 1/1000 になるため、高精度スペクトルの取得には X線検出効率の向上が不可欠となる。そこで、ダイヤモンドに穴加工を施すことで X線透過率の向上を図り、X線検出の高効率に伴う高精度スペクトルの取得を目指した。

また、いくつかの Ce 化合物に対して、Ce 価数の温度依存性および圧力依存性を調べた。

4. 研究成果

本研究では、主として以下の3つの成果が得られた。以下、各成果について図を交えて簡潔に記す。

(1) 高精度・高分解能スペクトル計測の実現と価数評価の精密化

複合環境下における高精度 XAS スペ

クトルの取得に向けて、様々な Yb 化合物に対する測定が行われた。スペクトルの精度を決める最も重要な因子は、X 線ビームと試料の照射領域内の一様性であり、両者の相対的な位置の安定性が精度を決める。これは、XAS 強度が原理的に試料の厚さに比例することによる。

XAS 測定において最もよく利用される外場環境は「温度」である。温度変化の測定を行う場合、冷凍機(またはヒーター)を用いるが、温度によって試料位置は変化する。放射光 X 線の位置は変化しないため、この場合、相対的に照射位置が変化することになる。したがって、精密ステージを利用して試料への X 線照射位置を調整する必要がある。試料の厚さムラがない場合には多少の照射位置のズレによる XAS 強度の変化はなくなるが、価数変化などでスペクトルの形状が変化するような場合には、試料上の温度ムラなどもスペクトルに影響を及ぼす。したがって、温度の安定性による試料位置のズレも重要な因子となってくる。

「高圧」下での測定では、ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)で圧力を印加するが、その際には試料サイズが数十ミクロンになるため、試料に照射する X 線ビームを集光することで数ミクロンにする必要がある。この場合、特に温度変化に伴う試料位置の変動は顕著となる。冷凍機の温調や振動、それを設置している架台、集光ミラー等の光学系の安定性も要求され、装置全体の温調も必要となってくる。これらすべての条件をクリアすることによって、高精度 XAS 測定が実現され、価数変化 0.005 以下の観測に成功した。

XES スペクトルは XAS よりも電子状態の詳細を調べることができる。また、XES スペクトルの一部のエネルギーを切り出し、入射 X 線エネルギーの関数として測定したスペクトルは部分蛍光収量(PFY)法として知られているが、これを利用することによって高分解能の XAS スペクトルを得ることができる(図 1)。この手法では、価数の微小変化を敏感に捉えることが可能となるため、最近、多くの放射光施設で利用されている。ただし、XES や PFY には、得られたスペクトルに対して以下に記すいくつかの問題点が含まれているために、取り扱いには細心の注意を払う必要がある。XES スペクトルは、価数変化の有無は捉えることは可能であるが、絶対値の評価には検量線が必要となる。PFY 測定では、蛍光法による XAS と同様に自己吸収効果が生じるため、その影響を考慮しなければ価数の絶対値や相対的な変化量を正しく評価することはできない。PFY 測定では、切り出す蛍光 X 線エネルギーが条件ごと

にずれた場合、見かけ上のエネルギーのズレが生じてしまう。

一方で、高精度・高分解能スペクトルが得られたとしても、価数評価の方法に解析する人の任意性が入れば、同じ実験結果に対して異なる回答を与えてしまうことがある。その任意性を少しでも排除するために、解析プログラムの開発を行った。本プログラムは、様々な物質に対して解析を実施し、有用であることが示されている。また、高精度 XAS スペクトルに対する解析では、価数変化 0.002 まで検出することが可能となった。

このように、XES や PFY は価数の微小変化の測定に対しては有用であるため、今後、盛んに利用されていくものと考えられる。

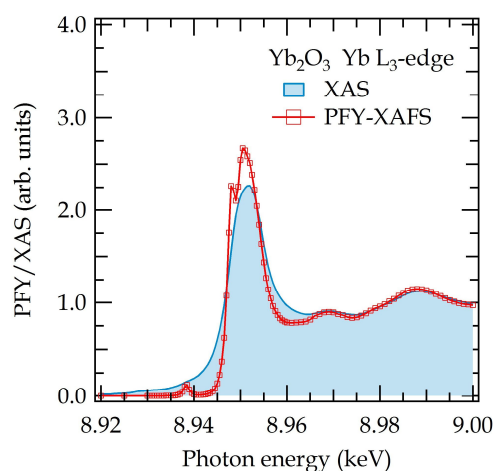


図 1 Yb₂O₃ における通常の XAS スペクトルと、PFY による高分解能 XAS スペクトル。PFY では、Yb L_{α1} 線のピークエネルギー 7.4156 keV を利用している。

(2) YbNi₃Ga₉ に対する温度-圧力価数相図の作成

様々な Yb 化合物に対して、「温度」、「磁場」、「圧力」を外場パラメータとした Yb 価数の評価を行ったが、ここでは、その中で YbNi₃Ga₉ 単結晶試料に対する温度-圧力相図について報告する。

図 2 は、代表的な温度・圧力点に対する XAS スペクトルが示されている。様々な温度・圧力に対する XAS スペクトルに対して、(1)で開発された解析プログラムで Yb の価数を評価し、温度-圧力相図上にプロットしたものを図 3 に示す。相図上には、電気抵抗および磁化率測定によって求められた物性定数の変化も併せてプロットしている。YbNi₃Ga₉ では、常圧で Yb は中間価数状態(~ +2.6 価)をとっているが、圧力の増加とともにフェルミ液体状態から磁気秩序を持つ状態へと移行する。磁化率の精密測定から、その磁気

秩序状態は反強磁性であることが知られている。フェルミ液体から磁気秩序状態へ移行する臨界圧力 $P_C \sim 9$ GPa、温度 $T \rightarrow 0$ K の点がいわゆる量子臨界点(QCP)と呼ばれているが、ある一定の値(~ 2.82)の Yb 価数がこの点に向かっていく様子がわかる。この QCP よりもわずかに低圧側の常磁性金属相において、磁化率の急激な増大が発見され、これは 1 次相転移であり、かつその相線は臨界点にて終端することが明らかになった。この結果は、「臨界価数ゆらぎ」理論によって予測されている、価数クロスオーバー領域において磁場を印加することで価数の 1 次相転移が誘起される、という新現象を直接観測したといえる。

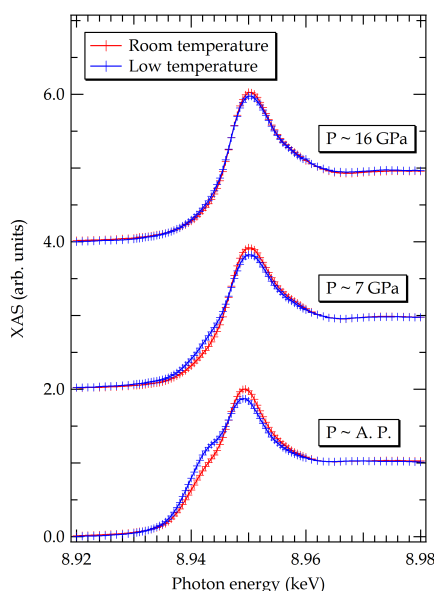


図 2 YbNi₃Ga₉ における代表的な温度・圧力点に対する Yb L₃-吸収端での XAS スペクトル。

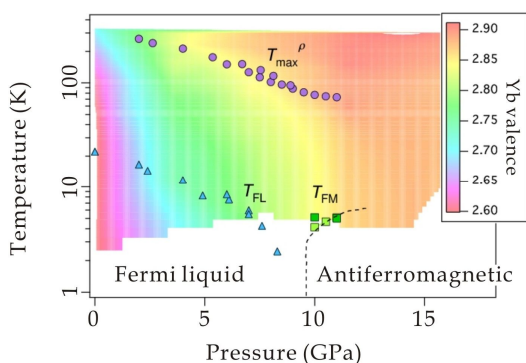


図 3 YbNi₃Ga₉ に対する Yb 価数の温度-圧力相図。 T_{\max}^p は電気抵抗の最大値、 T_{FL} は電気抵抗が T^2 に比例する温度の最大値、 T_{FM} は磁化率から求めた磁気転移点を示している。

(3) Ce₂NiGa₁₂ に対する高圧下 XAS 測定

Ce 化合物に対する価数評価を XAS または XES で行う場合、吸収端エネルギーが低くなり、空気パスや窓材などによる吸収が大きくなるため、実験的な制約が出てくる。特に高圧実験においては、DAC で用いるダイヤモンドによる吸収は、Yb の吸収端と比較して 1/1000 以下となり、これは統計学的には精度が劣化することを意味する。これを少しでも回避するために、ダイヤモンドによる X 線吸収量を減少させるのが効果的である。高圧下 XAS 測定では、ダイヤモンドからの強い回折線を回避するためにナノ多結晶焼結ダイヤモンドを用いているが、これは劈開性がなく、強度は単結晶ダイヤモンドよりも高い。この利点を活かしてダイヤモンドの X 線パスの一部に図 4 のような穴加工を施し、X 線吸収量を抑制した。これによって、X 線の透過強度は 22 倍に増大し、これまで困難であった高圧下 XAS スペクトルの高精度化が実現された。この穴加工ダイヤモンドを用いることで、18 GPa 以上の圧力発生に成功し、これは同様の方法を単結晶ダイヤモンドに対して行った場合の最大耐圧 4 GPa を遥かに凌駕している。

いくつかの Ce 化合物に対して、高圧下での XAS 測定に成功したが、ここでは Ce₂NiGa₁₂ に対する結果を示す。図 5 に代表的な圧力での XAS スペクトルの結果を示す。Ce₂NiGa₁₂ は常圧では反強磁性で Ce 価数はほぼ +3 価であるが、圧力の印加とともに Ce 価数が増加する。得られたスペクトルを(1)で開発した解析プログラムによって Ce 価数を評価した結果を圧力の関数として示したものが図 6 である。この図から $P_V \sim 9$ GPa で急激な価数変化が生じていることがわかる。ただし、この結果は加圧→減圧→加圧過程に対して再現性がない。その原因については不明な点が残されているが、加圧過程において試料への歪が生じ、試料の状態が変化していると推測される。今後、高い静水圧性の下での再現性の確認が求められる。

また、いくつかの圧力点において、Ce 価数の温度変化の測定も実施した。測定精度の範囲内で Ce 価数の温度変化は観測されなかった。

本研究課題にて達成された「高精度・高分解能スペクトルの取得」と「価数評価の精密化」、ならびに「低エネルギー領域での高精度スペクトルの取得」は、Ce および Yb 系化合物だけでなく、原理的には希土類化合物すべてに適用可能であるため、今後、強相関電子系物質で見られる様々な価数変化に関する研究に対しての需要が高まると期待される。

一方で、相図上に価数マッピングを適用できた系は YbNi_3Ga_9 の 1 例のみとなった。これは主として時間的制約に伴うものである。スペクトルの温度依存性の測定において、精度よいスペクトルを取得するためには、系全体の温度安定に伴う試料位置の安定化が重要な鍵となる。価数マッピングのスループット向上には、試料位置安定化に対するフィードバックシステムの構築や温度制御システムの改良等の高度化が必要であり、今後、そのような取り組みを目指していく。

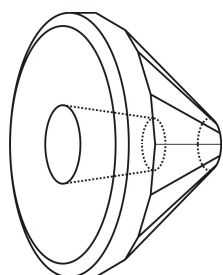


図 4 穴加工されたダイヤモンド・アンビルの形状。

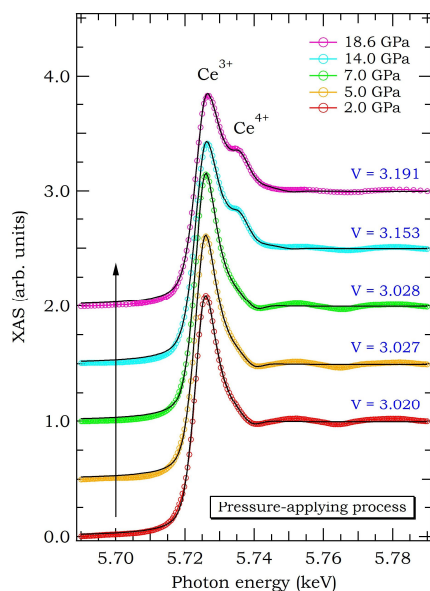


図 5 $\text{Ce}_2\text{NiGa}_{12}$ に対する $\text{Ce } L_3$ -吸収端での XAS スペクトルの圧力依存性。

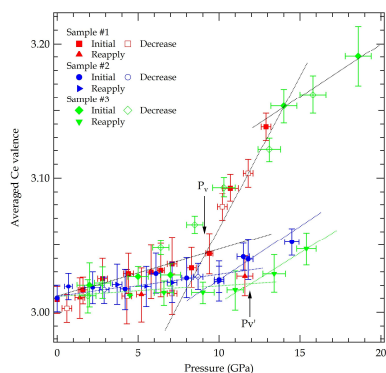


図 6 $\text{Ce}_2\text{NiGa}_{12}$ に対する Ce 価数の圧力依存性 (室温の結果)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

河村 直己, 高圧力下での X 線吸収分光法による電子状態・磁気状態の研究, 高圧力の科学と技術, 査読有, Vol. 25, 2015, 38-48

DOI:10.4131/jshpreview.25.38

K. Matsubayashi, T. Hirayama, T. Yamashita, S. Ohara, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, S. Watanabe, K. Kitagawa, and Y. Uwatoko, Pressure-Induced Valence Crossover and Novel Metamagnetic Behavior near the Antiferromagnetic Quantum Phase Transition of YbNi_3Ga_9 , Physical Review Letters, 査読有, 114, 2015, 86401

DOI:10.1103/PhysRevLett.114.086401

N. Kawamura, R. Sasaki, K. Matsubayashi, N. Ishimatsu, M. Mizumaki, Y. Uwatoko, S. Ohara, and S. Watanabe, High Pressure Properties for Electrical Resistivity and Ce Valence State of Heavy-Fermion Antiferromagnet $\text{Ce}_2\text{NiGa}_{12}$, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 568, 2014, 42015

DOI:10.1088/1742-6596/568/4/042015

Takahiro Onimaru, Satoshi Tsutsui, Masaichiro Mizumaki, Naomi Kawamura, Naoki Ishimatsu, Marcos A. Avila, Shuhei Yamamoto, Haruki Yamane, Koichiro Suekuni, Kazunori Umeo, Tetuji Kume, Satoshi Nakano, and Toshiro Takabatake, Simultaneous Pressure-Induced Magnetic and Valence Transition in Type-I Clathrate $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 83, 2014, 13701

DOI:10.7566/JPSJ.83.013701

Hisashi Hayashi, Noriko Kanai, Naomi Kawamura, Yasuhiro H. Matsuda, Kentaro Kuga, Satoru Nakatsuji, Tetsuro Yamashita, and Shigeo Ohara, Chemical effects of high-resolution $\text{Yb } L\gamma_4$ emission spectra: a possible probe for chemical analysis, X-Ray Spectrometry, 査読有, 42, 2013, 450-455

DOI:10.1002/xrs.2502

[学会発表](計 10 件)

河村 直己, 松林 和幸, 石松 直樹, 水牧 仁一朗, 上床 美也, 大原 繁男, 渡辺 真仁, $\text{Ce}_2\text{NiGa}_{12}$ の量子臨界現象と X 線吸収による Ce の価数評価, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 22 日, 早稲田大学 (東京都・新宿区)

河村 直己, 新田 清文, 水牧 仁一朗, 石松 直樹, 松林 和幸, 松田 康弘, 内藤 智之, 藤代 博之, 上床 美也, 大原 繁男, 渡辺 真仁, 希土類元素に対する X 線吸収の $2p \rightarrow 4f$ 遷移とその共鳴 X 線発光スペクトル, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 8 日, 中部大学 (愛知県・春

日井市)

N. Kawamura, K. Matsubayashi, N. Ishimatsu, M. Mizumaki, Y. Uwatoko, S. Ohara, and S. Watanabe, Cerium Valence State of Heavy-Fermion Antiferromagnet Ce_2NiGa_{12} Probed by X-ray Absorption Spectroscopy at High Pressure, The 27th International Conference on Low Temperature Physics, 11th July, 2014, Buenos Aires (Argentina)

河村 直己, 松林 和幸, 石松 直樹, 水牧 仁一朗, 上床 美也, 大原 繁男, 渡辺 真仁, Ce_2NiGa_{12} における Ce L₃-吸収端での高圧下 X 線吸収測定, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 28 日, 東海大学 (神奈川県・平塚市)

河村 直己, 高圧力下での X 線吸収分光法による電子状態・磁気状態の研究, 未来を拓く高圧力技術セミナーシリーズ (39)「高圧力と分光測定技術」, 2014 年 3 月 26 日, 日本大学 (東京都・世田谷区)

河村 直己, 松林 和幸, 石松 直樹, 水牧 仁一朗, 酒井 明人, 中辻 知, 上床 美也, 渡辺 真仁, X 線吸収分光法による $PrTi_2Al_{20}$ の Pr 価数の圧力変化, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学 (徳島県・徳島市)

河村 直己, 松林 和幸, 金井 典子, 林 久史, 石松 直樹, 水牧 仁一朗, 山下 哲朗, 大原 繁男, 上床 美也, X 線吸収・発光分光による $YbNi_3Ga_9$ の Yb 価数の温度-圧力相図の作成 II, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 27 日, 広島大学 (広島県・東広島市)

河村 直己, 水牧 仁一朗, 林 久史, 松田 康弘, 二次元検出器を用いた共鳴 X 線発光分光測定の高速度化, 第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2013 年 1 月 12 日, 名古屋大学 (愛知県・名古屋市)

河村 直己, 松林 和幸, 金井 典子, 林 久史, 石松 直樹, 水牧 仁一朗, 山下 哲朗, 大原 繁男, 上床 美也, X 線吸収・発光分光による $YbNi_3Ga_9$ の Yb 価数の温度-圧力相図の作成, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 20 日, 横浜国立大学 (神奈川県・横浜市)

Naomi Kawamura, Kazuyuki Matsubayashi, Hisashi Hayashi, Noriko Kanai, Masaichiro Mizumaki, Yoshiya Uwatoko, Tetsuro Yamashita, and Shigeo Ohara, Valence Fluctuation Study by Using X-ray Absorption and Emission Spectroscopy at Yb L_3 -edge in $YbNi_3X_9$ (X=Al and Ga), The 19th International Conference on Magnetism (ICM2012), 10th July, 2012, Busan (Korea)

Conference on Magnetism (ICM2012), 10th July, 2012, Busan (Korea)

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

河村 直己 (KAWAMURA, Naomi)

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・副主幹研究員

研究者番号 : 40393318

〔その他〕

受賞

BEST POSTER AWARD, The 19th International