

高圧下の赤外分光による希土類化合物の電子状態研究

岡村英一、難波孝夫 神戸大学大学院理学研究科 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1

松波雅治 分子科学研究所極端紫外光実験施設 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中 38

森脇太郎、池本夕佳 (財)高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要 旨 物質は高圧力の下で様々な興味深い物性を示すが、高圧下のスペクトロスコーピー実験でフェルミ準位近傍の電子構造を探る研究は、その技術的困難もありこれまで余り行われていなかった。ここでは我々が最近行っている、SPRING-8 から生じる高輝度な赤外放射光とダイヤモンド・アンビル・セルを利用した、高圧における希土類強相関 f 電子系の電子状態研究について紹介する。

1. はじめに

高輝度放射光を用いた高圧下の研究で最も有名な例は、おそらく X 線回折による高圧での構造物性であろう。高圧力の下で物質は様々な構造相転移を示し、物性物理や地球科学などの分野で多くの研究が行われてきた^{1,2)}。一方で物質に対する外部圧力の印加は、構造だけでなくその物性を制御したり、新たな物性を探索したりするための有効な方法でもある。すなわち加圧で結晶の格子間隔を縮めることにより、原子間距離に強く依存する物質パラメーター、例えば電子の混成やバンド幅などを効果的に変化させられる。特に強い電子相関を持つ「強相関電子系」とよばれる遷移金属化合物や希土類金属化合物では、電子間の強い相互作用とバンド幅（運動エネルギー）の微妙なバランスで物性が決まっている場合が多い。このため圧力下で興味深い電子物性を示す物質が多く見いだされている³⁾。例えば圧力下で観測される金属絶縁体転移は最も代表的な圧力誘起現象であり、また近年発見された鉄系超伝導体 SrFe_2As_2 のように常圧では超伝導を示さないが高圧下で 34 K という高い転移温度の超伝導を示す例もある⁴⁾。また強相関電子系で圧力を制御パラメーターとして、電子を局在と遍歴の狭間の量子臨界点へとチューニングする研究も多く報告されている⁵⁾。外部圧力のもう一つの利点は、物質構成元素をイオン半径の異なる元素で部分置換する「化学的圧力」と異なり、結晶中に乱雑さや局所ひずみを起こさず、クリーンに物性を制御できる点である。

我々は高圧力の下で興味深い物性を示す強相関電子系物質を対象として、そのフェルミ準位 (E_F) 付近の電子構造を赤外分光によって研究している⁶⁻¹¹⁾。強相関電子系における E_F 近傍の電子状態、すなわちエネルギーの関数としての状態密度等の情報は、例えば光電子分光、トンネル分光などのスペクトロスコーピー手法によっても盛んに研究されている。しかし高圧発生装置に封入された

試料に対する光電子分光やトンネル分光は技術的に困難である。一方で高圧発生装置としてダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いることで赤外から可視・紫外での吸収・反射分光やラマン分光¹²⁾、そして X 線分光 (吸収、発光、散乱)¹³⁻¹⁵⁾などが可能となる。特に光子エネルギーが 10 meV から 1 eV 程度 (波長 1 μm から 100 μm 程度) である赤外領域の光学測定では、 E_F から 1 eV 程度までの範囲にある低エネルギー励起をプローブでき、 E_F ごく近傍の電子状態に関する情報が 1 meV 程度の高いエネルギー分解能で求められる。しかしここで問題になるのは、DAC の試料空間が狭いため、波長が長く回折効果の強い赤外・遠赤外線を用いた正確な光学測定が容易でないことである。この問題を解決するため高輝度な赤外放射光を光源とする高圧赤外分光実験が、1989 年に難波らによって分子科学研究所の UVSOR で開始された^{16,17)}。その後大型放射光施設 SPRING-8 に赤外ビームラインが建設されて以降、我々は SPRING-8 で強相関電子系の高圧赤外分光実験を行ってきた。特に 2009 年度からは SPRING-8 のパワーユーザー課題 (代表・岡村英一) に採択され、圧力誘起超伝導体、重い電子系物質などの高圧赤外分光を推進している。また我々の他にも UVSOR¹⁸⁾、Elettra (イタリア)¹⁹⁾、ANKA (ドイツ)²⁰⁾などの放射光施設で強相関電子系の高圧赤外分光が行われている。(米国 NSLS, ALS でも高圧赤外分光が行われているが、対象は主に地球科学、分子性固体である。)

以下ではまず DAC と赤外放射光を用いた高圧下の反射分光技術について解説した後、我々が SPRING-8 で行った希土類化合物に対する最近の研究例として $\text{YbS}^{8,9)}$ 、 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}^{10,11)}$ における結果を紹介する。

2. ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた高圧赤外分光の概要

図 1(a)に DAC を用いた反射率測定の原理を示す⁹⁾。一対

のダイヤモンド・アンビルと、ガスケットとよばれる金属板に開けた貫通穴で試料、圧力伝達媒体、および圧力センサーであるルビー片を封入する。我々は直径（キュレット径）が 0.8 mm のアンビルで 10 GPa まで、そして直径 0.6 mm のアンビルで 20 GPa までの圧力を発生している。強相関電子系には金属的な物質が多く、透過配置での測定は不可能な場合が多いため反射配置で測定している。また試料の反射率を測定する際の標準試料として金フィルムをガスケットとダイヤモンドの間に挟んでいる。（金の赤外反射率はほぼ 100 %である）図 1(b)に実際の測定例における写真を示す。赤外線のパルススポットを試料に当てて測定したスペクトルを、金に当てて測定したスペクトルで割り算する事により、反射率スペクトル $R(\omega)$ を求める。このように DAC 内の制限された空間内で微小試料と金に正確に赤外光を照射するため、高輝度な赤外放射光が威力を発揮する。ここで $R(\omega)$ は通常の光学実験と異なり試料とダイヤモンドの境界面で測定するので、データ処理には注意が必要である。これらの事項について、以下で個々に解説する。

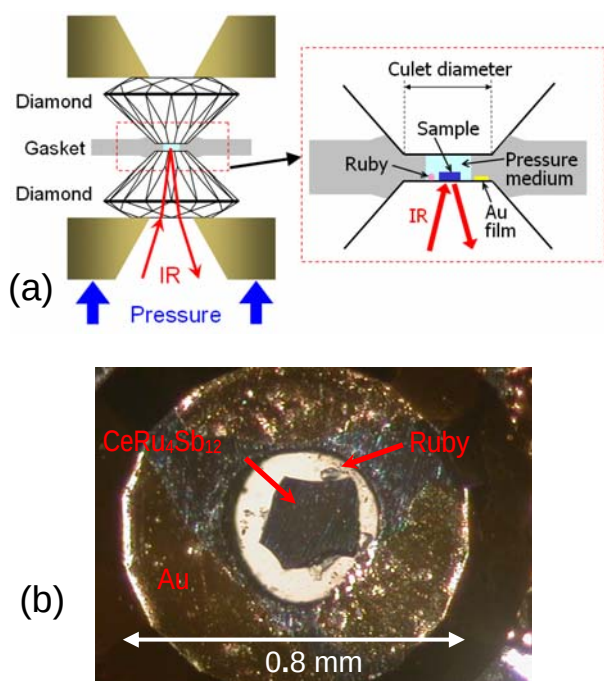


Fig. 1. (a) Illustration of IR reflectance measurement with a diamond anvil cell (DAC)⁹⁾. (b) Photograph of the top view of a CeRu₄Sb₁₂ sample loaded into a DAC. The culet diameter was 0.8 mm.

2.1 ダイヤモンド

ダイヤモンドの屈折率は 2.4 であり、そのバンドギャップは室温でおよそ 5.5 eV (225 nm) である²⁾。バンドギャップ以下の光子エネルギーでは、後述する 2 フォノン吸収と不純物吸収を除けば紫外から遠赤外まで透明であ

る。ダイヤモンドはその不純物濃度などによって分類がされており、高圧実験でよく用いられるのは Ia 型, IIa 型とよばれるダイヤである。Ia 型のダイヤは 0.1 %程度の窒素不純物を含み、黄色く着色している場合が多い。IIa 型では窒素不純物濃度が 1 ppm 程度と低い。図 2 に Ia 型および IIa 型ダイヤモンド・アンビル（厚さ 1.7 mm）の中赤外領域における透過率スペクトル測定例を示す。1700-3800 cm⁻¹ (0.2-0.45 eV) に渡る幅広い吸収は 2 フォノン吸収によるものであり、これは不純物の濃度に関わらず存在する。一方 Ia 型のアンビルで 1200 cm⁻¹ (0.15 eV) 付近以下に見られる吸収は窒素不純物に起因しており、IIa 型には見られない。図 1 からわかるように反射実験では赤外光がアンビルの中を往復するため、その実質的スループットは図 2 のグラフを 2 乗したものになり、Ia 型では 1200 cm⁻¹ 以下の透過率が非常に低くなる。希土類強相関電子系の電子状態研究には 0.15 eV というエネルギー領域は非常に重要であり、IIa 型のアンビルを使う必要がある。機械的な強度は Ia 型, IIa 型で差がないが、天然に産出するダイヤモンドの 98 %は Ia 型であり、価格は IIa 型の方が高い。このため我々は試料を密着させる側のアンビルに IIa 型を、反対側の（押すだけの）アンビルに Ia 型を用いている。また IIa 型の合成ダイヤも入手できるがより高価であり、我々は天然ダイヤを用いている。

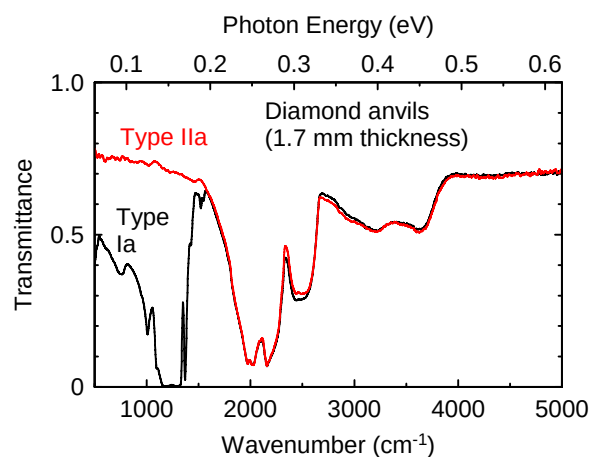


Fig. 2. Transmittance spectra of type Ia and IIa diamond anvils at room temperature⁹⁾. The anvils had a 1.7 mm height and 0.6 mm culet diameter.

2.2 ガスケット

DAC による高圧実験では様々なガスケット材料が用いられている²⁾。我々の実験では熱処理（テンション・アニール）された、厚さ 260 μm の SUS 301 板を用いている²¹⁾。実験ではあらかじめダイヤでガスケットを窪ませてから（pre-indent してから）封入するので、実際に高圧を発生させている時のガスケット厚さは 100-150 μm 程度で

ある。試料などを封入する貫通穴は、直径 0.4~0.6 mm の超硬ドリルと精密ボール盤を用いて加工している。

2.3 圧力伝達媒体

高圧下でもなるべく固化しにくく、固化しても静水圧性がより高い（圧力の異方性がより少ない）物質が望ましい。これまで様々な圧力媒体が試され、その静水圧性が比較されている^{2,22)}。DAC による実験では静水圧性が高い圧力媒体としてメタノール・エタノール 4:1 混合液、ダフネオイル 7474、グリセリンなどが知られており、我々は主にグリセリン、ダフネオイル 7474 を用いている。メタ・エタ混合液は最も固化しにくく静水圧性も良いが、圧縮率が非常に大きいため数 GPa 程度以上の圧力では注意が必要である。10 GPa 以上の実験では KBr や NaCl 等の固体圧力媒体も良く用いられているが、数 GPa 程度の圧力では上述の液体媒体に比べて静水圧性はかなり悪くなる²²⁾ため、やはり注意が必要である。また He, Ar などの気体圧力媒体は静水圧性が非常に良いが²²⁾、DAC への封入などの扱いはより複雑である²⁾。

2.4 試料準備

反射スペクトルを正確に測定するためには、測定する試料面をダイヤモンド（キュレット面）になるべく密着させる必要がある。そのためには試料面もなるべく平坦であることが望ましい。また DAC の試料空間に試料を納めるために、厚さ 40 μm 程度以下、試料辺の長さ 100 μm から 200 μm 程度に準備する。薄くへき開しやすい試料であれば特に問題は無いが、へき開できない試料の場合はスライドガラスに貼り付けて、マイクロメーターで厚さをチェックしながら薄く研磨する。（研磨により試料がダメージを受ける場合など、結晶の自然成長面を測定する必要がある場合は、自然面をスライドガラスに貼って反対側を研磨する。）試料をダイヤモンドに密着させるため、我々はごく少量のアピエゾン・グリースを使って密着させ、光の入射側から顕微鏡で観察している。（アピエゾン・グリースは赤外、遠赤外でほぼ透明である）もし試料面とダイヤモンドの間隙が大きいと光の干渉のため多数の明暗の縞（ニュートン・リング）が見えるので、なるべく縞が見えなくなるように試料を取り付ける。しかし注意深く密着させても、多くの場合試料面の平坦度はダイヤモンドのキュレット面のそれより低いので、両者の間にはわずかながら隙間が残る。このため測定した反射スペクトルには干渉縞（周期的な振動）が乗る場合もあり、データ解析の際に注意が必要となる。これについては後に述べる。

2.5 ルビー

圧力の測定にはルビー蛍光法を用いる²⁾。この方法では

ルビーの薄片を試料と一緒に封入しておき、レーザーで励起してその蛍光線（R 線）の波長を測定することで圧力を知る。ルビーは酸化アルミニウム Al_2O_3 に 0.1 % 程度の Cr が含まれたものであり、 Al^{3+} サイトに置換した Cr^{3+} が励起光を吸収して蛍光を与える。R 線の波長は常圧、常温で約 694 nm であるが圧力増加と共に長波長側へシフトする。このシフトの圧力依存は詳しく調べられており²⁾、シフト量から圧力値を求めることができる。（20 GPa 以下の圧力ではシフト量は圧力にほぼ比例する。）

2.6 圧力セル

2 個のダイヤモンド・アンビルは実際には金属製のピストンとシリンダーからなるセルに取り付けられて加圧される。我々は Diacell 社（現 easyLab 社）の CuBe 合金製セルを用いている。セルの直径が 45 mm、高さは 30 mm、セルの開口角は 60° であり、これは後述する赤外顕微鏡の集光角度に合わせてある。この DAC はヘリウムガスを用いて加圧するガス駆動方式であり、DAC を光学系から取り出すことなく、その場で圧力を調節できる。

2.7 データ解析

DAC を用いた光反射率の測定では、通常の真空中や空気中の実験と異なり、ダイヤモンドに対する物質の相対反射率を測定するため、そのデータ解析には注意が必要である。屈折率の実部 n 、虚部 k である物質の、屈折率 n_0 （実数）である透明媒質に対する反射率は以下のように表される²³⁾。

$$R = \frac{(n - n_0)^2 + k^2}{(n + n_0)^2 + k^2} \quad (1)$$

この式より $n_0=1$ である真空と、 $n_0=2.4$ であるダイヤモンドの場合では一般に $R(\omega)$ がかなり異なる。通常（真空中）の実験では $R(\omega)$ から複素誘電関数や光学伝導度などの光学関数を求める解析手法として、Kramers-Kronig (KK) 解析がよく用いられる。KK 解析は強力な解析手法だが、広い振動数範囲のデータが必要という制限がある。一方 $n_0=2.4$ である DAC での反射測定でも KK 解析自身は可能だが、KK 解析に十分な広い振動数範囲のデータ取得は非常に時間がかかる。このため我々は DAC で測定した赤外領域の $R(\omega)$ を、(1) 式を通じてダイヤモンドの屈折率を考慮に入れた上で、ドルーデ関数とローレンツ関数²³⁾（それぞれ自由キャリアと束縛された電子の光学応答に対応）を用いてスペクトル・フィッティングを行うことにより、光学伝導度などの光学関数を導出している。

3. SPring-8・BL43IR の高圧赤外分光装置

実験は SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR の赤外顕微

分光ステーションで行っている。BL43IR は SPring-8 から生じる高輝度な赤外線を用いた顕微分光を主なターゲットとして建設されたビームラインである。すでに本誌上で BL43IR の建設²⁴⁾、放射光を用いた赤外顕微分光²⁵⁾について解説記事が掲載されているので参照していただきたい。現在の BL43IR には 2 台の赤外顕微分光装置が設置されている。このうち高压実験に使っている赤外顕微鏡の概要を図 3 に示す^{26,27)}。SPring-8 から発生した赤外放射光はフロントエンド光学系、ビーム輸送系、フーリエ分光光度計 (FT-IR) を通してこの顕微鏡へ入射する。この顕微鏡は対物ミラー間の作動距離 (working distance, WD) が ± 50 mm と一般の赤外顕微鏡より大きく取っており、DAC を取り付けたクライオスタットを入れることができる。WD が長い倍率は 8 倍と低いが、黒体輻射に基づく通常の赤外光源に比べて放射光は高輝度であるため、低倍率にも関わらず回折限界に近いスポット径 (中赤外領域で 20 μm 程度) を得ることができる。また図 3 に示すように、この顕微鏡は圧力モニターのルビー蛍光を測定するための光学系も内蔵しており、赤外測定との配置のままで、ミラーの切り替えによってルビー蛍光をその場測定できる。[なおもう 1 台の顕微分光装置 (Bruker 社 Hyperion 2000 顕微鏡+Vertex 70 FT-IR) は最高 36 倍の高倍率対物ミラーを備えており、常圧環境でより高い空間分解能での顕微分光に用いられている。]

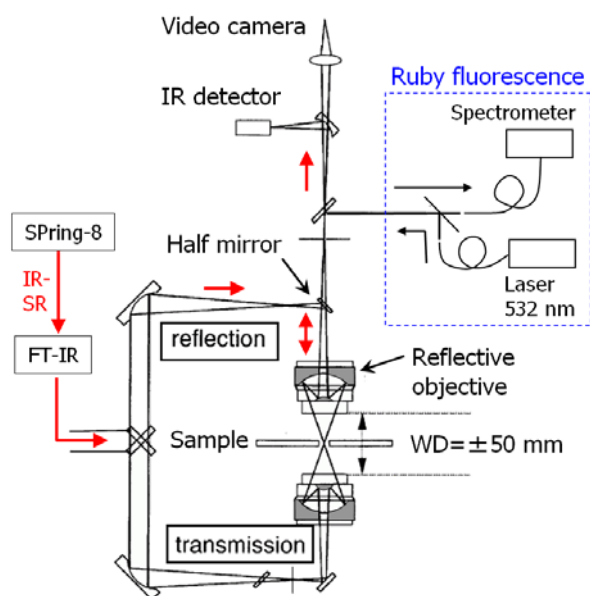


Fig. 3. Schematic optical layout of the IR microscope used at the IR beamline BL43IR of SPring-8^{26,27)}. IR synchrotron radiation (IR-SR) from SPring-8 is input to an FT-IR, and then to this microscope. It has a wide working distance (WD) of ± 50 mm and an *in-situ* ruby fluorescence measurement system.

この顕微鏡の光学系は常圧下にあり、赤外線を強く

吸収する水蒸気や CO_2 を取り除いた空気でパージしている。DAC 用クライオスタットは液体ヘリウム連続フロー型であり、到達温度は約 6 K である。クライオスタットの真空と外気を区切る光学窓として、中赤外では KBr、遠赤外では厚さ 0.2 mm のポリプロピレンを用いている。また DAC を加圧するためのガス圧は、細いステンレス管を通してヘリウムボンベから供給している。

4. YbS におけるイオン性絶縁体から価数揺動金属への圧力誘起転移

高压赤外分光の応用例として、まず YbS に関する研究を紹介する⁸⁾。YbS は常圧においては NaCl 構造を持つイオン性絶縁体であり、そのバンドギャップは約 1.4 eV である。電子配置は $\text{Yb}^{2+}\text{S}^{2-}$ であり、Yb は 2 価であるため 4f 軌道は 14 個の電子で閉殻となっており、磁気モーメントは持たない。過去の高圧下反射分光の実験²⁸⁾より、加圧と共に YbS のエネルギーギャップに伴う光吸収のピークエネルギーが徐々に小さくなり、10 GPa 程度の圧力でギャップが閉じることが予測されていた。また高压下の格子定数の測定²⁸⁾や Yb L 端 X 線吸収の測定²⁹⁾より、10 GPa 以上の圧力で Yb 価数が 2 価からずれ始め、20 GPa では 2.4 程度の値を持つ価数揺動状態になることも報告されていた。この物質は少なくとも 20 GPa までは構造相転移を示さず、NaCl 構造を保ったままで上述のように電子状態が変化する。しかしこの過去の光学測定は 0.5 eV 以上の光子エネルギーで行われていた²⁸⁾ため、10 GPa 以上の高压での基底状態は、金属かどうかを含めて低エネルギー電子構造に関する情報は求まっておらず、価数揺動と電子状態との関係も不明であった。そこで我々は YbS の赤外光反射スペクトル $R(\omega)$ を常圧から 20 GPa までの圧力、18 meV から 1.1 eV までの光子エネルギーで測定して光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を求めた。測定温度は室温である。

図 4 にまず常圧 (真空中) での $R(\omega)$ 、および DAC 中において低圧で測定した $R(\omega)$ を比較する。まずスペクトル(a)が真空中で測定したスペクトルである。絶縁体であるため $R(\omega)$ は全体に低い。また 20 meV 付近に観測される強いピークは光学フォノンによるものであり、NaCl 型結晶構造を持つ多くのイオン結晶で同様のピークが観測される。次にスペクトル(b)が DAC 中の低圧 (0.3 GPa) で測定した $R(\omega)$ であるが、真空中で測った(a)と大きく異なっている。この違いは前述したようにダイヤモンドの屈折率が真空の値よりずっと大きいことに起因する。一方スペクトル(c)は真空中で $R(\omega)$ を 30 eV までの広い範囲で測定して、その KK 解析から $n(\omega)$, $k(\omega)$ を求め、式(1)に代入して導出した「ダイヤに対して期待される」 $R(\omega)$

である。(b)と(c)は理想的には一致するはずだが、0.3 eV 以上の光子エネルギーで(c)がほぼ平らでゼロに近いのに対して、実測スペクトル(b)は徐々に増加している。実測スペクトルの増加は図4挿入図に示したように、ダイヤモンドと試料表面の間に生じたわずかな隙間における赤外光の多重反射と干渉によるものである。この多重反射の影響を考慮して期待されるスペクトルが(d)であり、実測スペクトル(b)をよく再現していることがわかる。[低エネルギー側で(b)が(d)に比べて徐々に持ち上がっていくのは、試料裏面からの反射による効果である。]

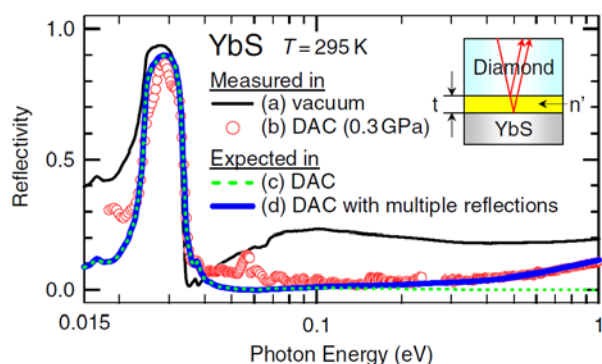


Fig. 4. Infrared reflectance spectra of YbS at room temperature⁸⁾. (a) was measured in vacuum. (b) was measured in DAC at a low pressure of 0.3 GPa. (c) is an expected spectrum in DAC, which was derived with the Kramers-Kronig analysis of the spectrum (a) measured up to 30 eV. (d) is also an expected spectrum in DAC, but with the internal reflection effect, illustrated in the inset, taken into account.

図5(a)に高圧中で測定された $R(\omega)$ を示す。 $R(\omega)$ は 8 GPa 前後を境に大きく増加し、元々見えていたフォノンピークが消失する。10 GPa 以上では 0.1 eV 以下の反射率が 1 に近づいているが、これは自由キャリアによるプラズマ反射であり、YbS が 10 GPa 以上の圧力で金属化することを明確に示している。さらに $R(\omega)$ には 0.15 eV と 0.5 eV 付近に顕著な窪みが生じている。次にこれら高圧での $R(\omega)$ をドルーデ・ローレンツ (DL) フィッティングした結果を図5(b)に示す。図5(a)の実測データと比べると、全般的な $R(\omega)$ の圧力変化をよく再現できていることがわかる。[なお図5(b)のフィッティングでは、図4で触れた多重反射の影響も考慮されている。]次に図5(b)のフィッティングから得られたパラメータに基づいて算出した光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を図6(a)に示す。比較のため、真空中で (DAC を使わずに) 測定した $R(\omega)$ から KK 解析で求めた $\sigma(\omega)$ も示してある。また 15 GPa でのフィッティングの例も図6(b), (c)に示す。図6(a)より、常圧で絶縁体であった YbS が、外部圧力増加と共に金属化していく様子が非常によくわかる。即ち常圧でのエネルギーギャップに

対応する 1.4 eV 付近のピークが圧力と共に低エネルギー側へシフトしていき、8 GPa 付近ではほぼ消失してエネルギーギャップが閉じる。その後 10 GPa 以上の圧力で 0.1 eV 以下の自由キャリアによるドルーデ成分が急速に成長し、金属的な電子状態になっていく。さらに前述した $R(\omega)$ の 2 つの窪みに対応して、 $\sigma(\omega)$ には 0.2, 0.7 eV 付近に 2 つの強い吸収ピークが成長している。これは高圧での金属状態では E_F 付近に高い状態密度を持つ準位が複数存在することを示している。

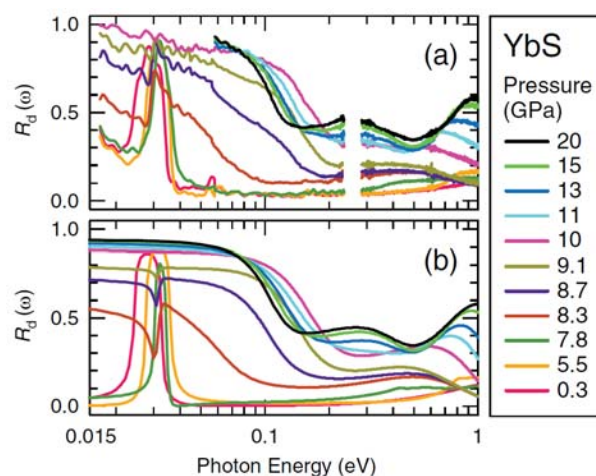


Fig. 5. (a) Reflectance spectra of YbS measured at high pressure and room temperature⁸⁾. The missing portion of the spectra between 0.2 and 0.3 eV could not be measured due to strong absorption of the diamond. (b) Drude-Lorentz fitting of the spectra shown in (a). See text for more detailed information.

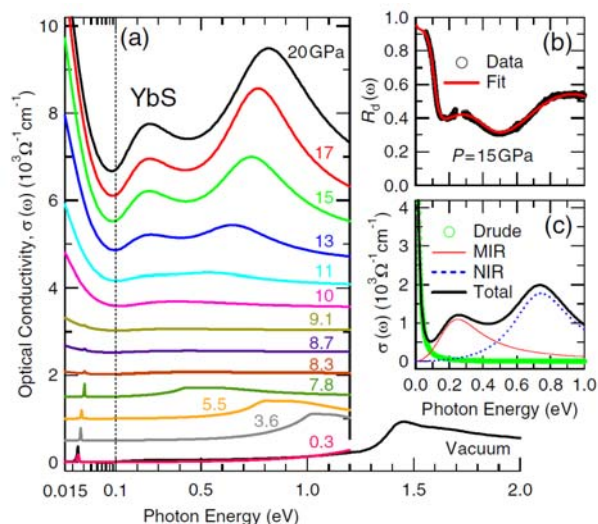


Fig. 6. (a) Optical conductivity of YbS under high pressure, derived from the Drude-Lorentz fitting of the measured reflectance⁸⁾. The spectrum in vacuum was derived with Kramers-Kronig analysis. (b) and (c) show an example of the fitting at 15 GPa.

以上の高压赤外分光の結果と、他の物理量の測定結果^{28,29)}から推測した電子状態の圧力変化を図7に模式的に示す。常圧での状況が(i)である。既に述べたように常圧のYbSにおいてYbは2価であり、 f 軌道は14個の f 電子で完全に満たされている²⁸⁾。光電子分光の結果³⁰⁾によれば、この f バンドの中心は E_F より0.8 eV程度下にある。

(S 3p 価電子帯は E_F より4 eV程度下に位置しており、図7には描かれていない。)そしてクーロン相互作用を考慮した局所密度近似(LDA+U)法によるバンド計算の結果³¹⁾によれば、伝導帯の底はブリルアンゾーンのX点に位置して主にYb 5d軌道から成り立っており、4fバンドの頂上は Γ 点に位置している。(図7の原点がX点、右端が Γ 点と見なせばよい)真空中の $\sigma(\omega)$ で1.4 eV付近に見えている吸収ピークは、図7(i)の矢印で示すように、X点におけるエネルギーギャップ越しの励起に対応していると考えられる。次に外部圧力を増加させると、格子定数の減少によりバンド幅が広がることに加えて4f準位が E_F に対して相対的に上昇する。よってこのギャップは加圧と共に減少すると期待され、これはバンド計算でも再現されている³¹⁾。これが図6の実験データにおける、gap越しの吸収ピークの低エネルギーシフトに対応している。

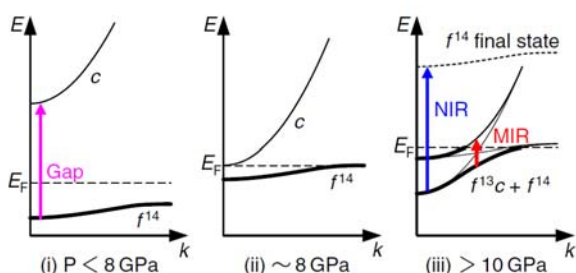


Fig. 7. Illustration for the electronic structures of YbS at high pressure⁹⁾. The origin corresponds to the X point in the Brillouin zone, and the right edge to the Γ point. See the main text for details.

さらに圧力が増加すると、(ii)に示すように8 GPa付近でギャップが閉じることに伴い、フルに占有されていた4fバンドから、空だった伝導帯へ電子が移動し始め、圧力の増加と共に自由キャリアによる $\sigma(\omega)$ のドルーデ成分が成長する。また圧力増加で伝導帯の底と4fバンドの重なりが増加することにより、(iii)に示すようにフラットな f バンドと分散の大きな伝導帯がクロスする。これが新たな遷移チャンネルを生み、中赤外(0.2 eV付近)のピーク(以後MIRピークとよぶ)の出現につながったと考えられる。ここで図7(iii)はoversimplifyされた模式図であるが、高压での格子定数を用いた「高压のバンド計算」でも、15から20 GPaの高压では f バンドと伝導帯がクロスする様子が再現されている³¹⁾。なお過去のX線構造解析、X線吸収の研究より、YbSにおけるYbの平均

価数は10 GPa以上で2価より増え始め、20 GPaにおいてほぼ2.4価になることがわかっている^{28,29)}。これはYbの f 軌道を占有する電子数が減少したことを示しており(20 GPaでYb当たり0.4個減少)、上の模式図での f バンドから伝導帯へ電子がトランスファーするという描像とconsistentである。このように平均価数が整数値からずれる現象は価数揺動や混合価数と呼ばれている。これまで多くの価数揺動Yb化合物について、その $\sigma(\omega)$ スペクトルに0.1-0.2 eV程度のエネルギーを持つMIRピークが観測されている³²⁻³⁴⁾。今回のYbSにおけるMIRピークのエネルギーは約0.25 eVであり、良く知られた価数揺動Yb化合物であるYbAl₃やYbCu₂Si₂におけるMIRピークエネルギーに近い^{32,34)}。これらの結果より、高压での価数揺動YbSにおいては、上述のような価数揺動物質における c - f 混成状態とよく似た電子状態が実現していると考えられる。

ただし他のYb化合物との相違点もある。それはMIRピークと同時に、より高エネルギーの近赤外領域(0.7 eV)に現れるピーク(NIRピーク)の存在である。常圧のYb化合物ではYbInCu₄やYbAgCu₄でやはりMIRピークと並んで高エネルギーピークが観測されている³²⁾が、他のYb化合物ではこのようなピークは観測されていない。これら2つのピークが同時に出現することから、両者が E_F 近傍に生じた c - f 混成状態に起因することは明らかだが、NIRピークの起源についてはよくわかっていない。[Yb³⁺のスピントラッキング(1.2 eV)はMIR, NIR両ピークのエネルギー差よりもずっと大きく、スピントラッキングによるものではない。]我々は現在のところ、図7(iii)に示すように、混成した状態、つまりatomicな描像で考えると $|f^{14}c^0\rangle$ と $|f^{13}c^1\rangle$ の量子力学的重ね合わせである c - f 混成(価数揺動)状態から、pureな(混成する前の) $|f^{14}c^0\rangle$ 状態への励起ではないかと推測している。より詳しいミクロな理解は今後の課題である。

5. CeRu₄Sb₁₂ における重い電子金属から半導体へのクロスオーバー

上で紹介したYbSの研究は室温での測定例であったが、より最近では高压かつ低温での測定を推進している。ここではCeRu₄Sb₁₂での研究例^{10,11)}を紹介する。CeRu₄Sb₁₂は充填スクッテルダイト構造と呼ばれる結晶構造を持つ物質群³⁵⁾の一つである。充填スクッテルダイト構造では、希土類イオンが12個のニクトゲンイオンからなるカゴ状分子の中心に位置しており、希土類イオンの4f電子と、ニクトゲンの p 電子の間に強い混成効果が期待される。そのため f 電子に由来する様々な興味深い物性が観測さ

れており、近年大きな注目を集めている³⁵⁾。ここで問題にする $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ については、常圧での電気抵抗の測定で価数揺動領域にある重い電子物質に典型的な振る舞いが観測される^{36,37)}。すなわち電気抵抗は 80 K より低温で急激に減少するが、これはコヒーレントな重い電子バンドの形成を示しており、10 K 以下の低温では電子比熱係数が 60-80 mJ/K²mol 程度に増強される。ところが外部圧力を印加すると、6 GPa 以上の圧力では冷却と共に電気抵抗が増加する半導体のような振る舞いを見せる³⁸⁾。そこで我々は $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ の高压での電子状態を、赤外反射分光によって 8 GPa までの外部圧力、40 K までの低温で調べた^{10,11)}。図 8 に常圧と 8 GPa での $R(\omega)$ と $\sigma(\omega)$ を示す。0 GPa のデータは DAC を使わず、真空中で広いエネルギー範囲にわたって測定した $R(\omega)$ から KK 解析で導出しており、8 GPa のデータは DAC で測定したデータから、YbS の時と同様に D-L フィッティングで求めている。[比較を容易にするため、0 GPa の $R(\omega)$ も真空中で測定した値ではなく、(1)式を使ってダイヤモンドに対する反射率に直して表示している] 図の 0 GPa で冷却と共に観測される $R(\omega)$ の減少は、低温での c - f 混成状態の形成によるものであり、 $\sigma(\omega)$ には 0.1 eV 付近を中心とする、顕著な MIR ピークが形成されている。同様のピークが様々な Ce, Yb 化合物で観測されている³²⁻³⁴⁾ことは既に述べたとおりである。一方 8 GPa のデータでは、 $R(\omega)$ は冷却と共に 0 GPa の場合と比べてより広いエネルギー範囲にわたって、より顕著に減少している。 $\sigma(\omega)$ においても、MIR ピークの位置がより高エネルギー側へとはっきりシフトしている。このことは圧力印加によって c - f 混成のエネルギーが増加したこと、そして $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ の電子状態がより半導体に近い状態へと変化したことを示している。この結果は、 $\text{CeM}_4\text{X}_{12}$ の系 ($M=\text{Fe, Ru, Os}$; $X=\text{P, As, Sb}$) では X が Sb の時は重い電子金属的な性質が観測されるが、As, P と原子番号が小さくなり格子定数も減少するとギャップがより大きい半導体となること³⁹⁾とよく対応していると考えられる。なおこの実験は 40 K までの温度で行ったが、現在は 6 K までの低温で問題なく測定を行っている。

6. 今後の展望

高輝度赤外放射光を用いた、高压での赤外分光による強相関物質の電子状態研究について解説した。この実験手法はまだ発展途上にあり、今後さらに多くの研究成果が期待される。以下に現状の問題点を挙げる。

(1)放射光利用研究であるからマシンタイムの制限を受けるのは当然であるが、現状では測定に非常に時間がかかっている。これは DAC 中に封入した試料の反射率測定ではその絶対値が重要になる（試料のスペクトルとリファ

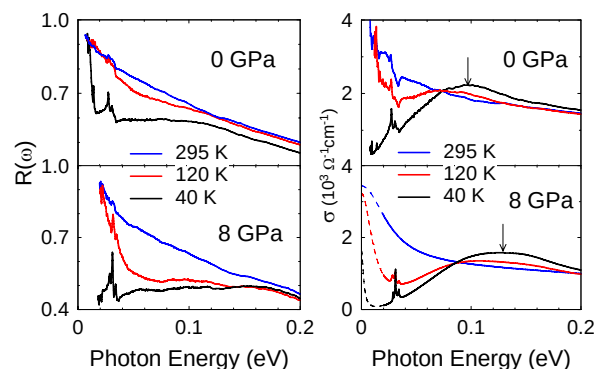


Fig. 8. Reflectance $R(\omega)$ and optical conductivity $\sigma(\omega)$ of $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ at external pressure of 0 and 8 GPa and at three different temperatures¹¹⁾. The vertical arrows indicate the positions of mid-IR peak and their shift with pressure.

レンスの金のスペクトルの両方を注意深く測定する必要がある) ため、また試料のどの位置にビームを当てるかによってスペクトルの再現性が大きく変わるためであり、多数の試料を取り付けて真空が立ち上がれば次から次へ測れるという訳にはいかない。例えばよりコンパクトな DAC を用いて対物鏡の倍率を上げ、ビームサイズをさらに絞ることでスペクトル再現性を向上させるなどの装置改良が望まれる。

(2)データ解析に関して、ここで紹介した研究例では DAC で測定した $R(\omega)$ から DL フィッティングによって $\sigma(\omega)$ を導出している。しかし構造に乏しい（「のっぺりした」）金属物質の $R(\omega)$ に対するフィッティングでは、多数のフィッティングパラメーター間の任意性が大きく、得られた $\sigma(\omega)$ の不確定性も大きくなる可能性がある。したがって、ダイヤモンドの屈折率を考慮した KK 解析手法を確立させる必要がある。

(2)に関してはすでに考察を開始しており、最近実験を行っている $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, SrFe_2As_2 などにおいて、実際に KK 解析法を用いてより正確な $\sigma(\omega)$ を導出することに成功している。以上によって近い将来に、より多様な強相関電子物質に関して、高压赤外分光によるより詳しい電子状態の考察を行うべく、さらに研究を進めている。

謝辞

YbS 試料を提供していただいた東北大学の落合明氏、 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ 試料を提供していただいた神戸大学の菅原仁氏、首都大学東京の佐藤英行氏、YbS の高压でのバンド計算を行っていただいた神戸大学の播磨尚朝氏、そして DAC のガasket 材料を提供していただいた産業技術総合研究所の山脇浩氏に感謝します。また高压赤外分光の実験を共に行った元大学院生である北村領佑、石田聡両氏に感謝します。本稿で紹介した研究は SPring-8 パワ

ユーザー課題「赤外放射光の次世代利用研究推進」(代表・岡村英一)を通じて(財)高輝度光科学研究センターから援助を受けています。また科学研究費補助金・基盤研究(B)(07340096)、同・新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」(21102512-A01)の補助を受けて行われました。

参考文献

- 1) 例えば八木健彦:「超高圧の世界」(岩波書店 2002 年)。
- 2) 毛利信男、村田恵三、上床美也、高橋博樹(編):「高圧技術ハンドブック」(丸善、2007 年)。
- 3) 例えば Proceedings of the International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT), J. Phys. Conf. Ser. 215 (2010). (無料で閲覧可能)
- 4) H. Kotegawa, H. Sugawara, and H. Tou: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 013709 (2009).
- 5) 例えば希土類化合物について P. Gegenwart, Q. Si, and F. Steglich: Nature Phys. **4**, 186 (2008).
- 6) L. Chen, M. Matsunami, T. Nanba, T. Matsumoto, S. Nagata, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Hirono, H. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1099 (2005).
- 7) H. Okamura, K. Senoo, M. Matsunami, T. Nanba: J. Phys. Soc. Jpn. **76** Suppl. A, pp9 (2007).
- 8) M. Matsunami, H. Okamura, T. Nanba, A. Ochiai: Phys. Rev. Lett. **103**, 237202 (2009).
- 9) H. Okamura, M. Matsunami, R. Kitamura, S. Ishida, A. Ochiai, and T. Nanba: J. Phys. Conf. Ser. **125**, 012051 (2010).
- 10) H. Okamura, R. Kitamura, M. Matsunami, T. Nanba, H. Sugawara, and H. Sato: AIP Conf. Ser. **1214**, 75 (2010).
- 11) H. Okamura, R. Kitamura, M. Matsunami, H. Sugawara, H. Harima, H. Sato, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, and T. Nanba: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 084718.
- 12) 小林融弘、文献 2)、第 6 章。
- 13) N. Ishimatsu, N. Kawamura, H. Maruyama, M. Mizumaki, T. Matsuoka, H. Yumoto, H. Ohashi, M. Suzuki: Phys. Rev. B **83**, 180409(R) (2011).
- 14) 山岡人志、Ignace Jarrige: 放射光 **24**, 53 (2011).
- 15) 福井宏之、平岡望: 放射光 **24**, 11 (2011).
- 16) T. Nanba and M. Watanabe: J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 1535 (1989).
- 17) T. Nanba, Y. Nodake, M. Muneyasu, G. P. Williams, S. Hayashi: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1526 (1997).
- 18) T. Mizuno, T. Iizuka, S. Kimura, K. Matsubayashi, K. Imura, H. Suzuki, N. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 113704 (2008).
- 19) A. Sacchetti, E. Arcangeletti, A. Perucchi, L. Baldassarre, P. Postorino, S. Lupi, N. Ru, I. R. Fisher, L. Degiorgi: Phys. Rev. Lett. **98**, 026401 (2007).
- 20) R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W. A. Crichton, C. A. Kuntscher, J. Kreisel: Phys. Rev. B **79**, 184110 (2009).
- 21) 産業技術総合研究所の山脇浩博士より提供された。
- 22) N. Tateiwa and Y. Haga: Rev. Sci. Instr. **80**, 123901 (2009).
- 23) 例えば工藤恵栄:「光物性基礎」(オーム社、1996 年)。
- 24) 木村洋昭、木村真一、岡村英一、篠田圭司、森脇太郎、福井一俊、櫻井誠、難波孝夫: 放射光 **14**, 250 (2001).
- 25) 木村真一、池本夕佳: 放射光 **18**, 290 (2005).

- 26) Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Hirono, S. Kimura, K. Shinoda, M. Matsunami, N. Nagai, T. Nanba, K. Kobayashi, H. Kimura: Infrared Phys. Tech. **45**, 369 (2004).
- 27) Y. Ikemoto and T. Moriwaki: Infrared Phys. Tech. **51**, 400 (2008).
- 28) K. Syassen, et al., Phys. Rev. B **32**, 8246 (1985).
- 29) K. Syassen, et al., Physica B+C **139-140**, 277 (1986).
- 30) M. Matsunami, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, Y. Ishida, Y. Takata, H. Okamura, T. Nanba, M. Yabashi, M. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, N. Tsujii, A. Ochiai, and S. Shin: Phys. Rev. B **78**, 195118 (2008).
- 31) H. Harima (2011), unpublished.
- 32) J. N. Hancock, T. McKnew, Z. Schlesinger, J. J. Sarrao, and Z. Fisk: Phys. Rev. Lett. **92**, 186405 (2004).
- 33) S. Kimura, J. Sichelschmidt, J. Fersti, C. Krellner, C. Geibel, and F. Steglich: J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 36 (2004).
- 34) H. Okamura, T. Watanabe, M. Matsunami, T. Nishihara, N. Tsujii, T. Ebihara, H. Sugawara, H. Sato, Y. Onuki, Y. Isikawa, T. Takabatake, T. Nanba: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 023703 (2007).
- 35) 例えば Proceedings on the International Conference on Novel Phenomena in Skutterudite and Related Systems, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, Suppl. (2008). (無料で閲覧可能)
- 36) N. Takeda and Y. Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 868 (2000).
- 37) M. Kobayashi, S. R. Saha, H. Sugawara, T. Namiki, Y. Aoki, H. Sato: J. Magn. Magn. Mater. **329-333**, 605 (2003).
- 38) N. Kurita, M. Hedo, Y. Uwatoko, M. Kobayashi, H. Sugawara, H. Sato, N. Mori: Physica B **272-276**, Suppl. 1, E81 (2004).
- 39) H. Sugawara, S. Osaki, M. Kobayashi, T. Namiki, S. R. Saha, Y. Aoki, H. Sato: Phys. Rev. B **71**, 125127 (2005).

著者紹介

岡村英一

神戸大学大学院理学研究科物理学専攻・准教授

専門: 赤外分光、強相関電子物性、高圧科学

[略歴]

1995 年 Northeastern University, Graduate School of Arts and Sciences 修了, Ph. D. 神戸大学理学部助手、自然科学研究科助教授を経て 2008 年より現職。2000 年より高輝度光科学研究センター外来研究員兼務。

難波孝夫

神戸大学大学院理学研究科物理学専攻・名誉教授

専門: 光物性、強相関電子物性

[略歴]

1974 年 東北大学大学院理学研究科博士課程修了, 理学博士。東北大学理学部助手、神戸大学理学部助教授、教授、自然科学研究科教授を歴任。この間、日本放射光学会評議員、分子科学研究所 UVSOR 運営委員、SPring-8 利用者懇談会運営委員・評議員などを兼任。2009 年神戸大学名誉教授。

松波雅治

分子科学研究所・極端紫外光実験施設 助教

専門: 固体物性、光電子分光、赤外分光

[略歴]

2004 年 神戸大学大学院自然科学研究科博士課程修了, 博士 (理学)。理化学研究所基礎科学特別研究員、東京大学物性研究所・日本学術振興会特別研究員を経て 2010 年より現職。

森脇太郎

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

専門：赤外分光

〔略歴〕

1993 年 東京都立大学理学研究科化学専攻博士課程修了、博士 (理学)。日本学術振興会特別研究員、科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業研究員などを経て 2000 年より現職。

池本夕佳

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

専門：赤外分光

〔略歴〕

1998 年 東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了, 博士 (理学)。科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業研究員を経て 2001 年より現職。

Infrared study of strongly correlated electron systems under high pressure

Hidekazu OKAMURA

Takao NANBA

Graduate School of Science, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan.

Masaharu MATSUNAMI

UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan.

Taro MORIWAKI

Yuka IKEMOTO

Japan Synchrotron Radiation Research Institute and SPring-8, Sayo 679-5198, Japan.

Abstract

Many materials exhibit interesting physical phenomena under high pressure. However, spectroscopic studies of materials under high pressure have not been well explored due to the technical difficulties of such experiments. Here we describe our infrared studies of strongly correlated rare earth compounds under high pressure using the highly bright infrared synchrotron radiation from SPring-8.