

特集 — 高圧力と分光測定技術 —

赤外分光で探る高圧力下の物質の電子状態

Infrared Studies of Electronic Structures in Materials under High Pressure

岡村 英一

Hidekazu OKAMURA

This article reviews our techniques for obtaining information about the electronic structures of materials under high pressure using infrared spectroscopy. In our experiment, high pressure up to 20 GPa is generated by a diamond anvil cell (DAC). To perform a reliable infrared study in the limited sample space of a DAC, synchrotron radiation at SPring-8 is used as a bright infrared source. With our technique, it is possible to perform reflectance studies of a single crystal sample, rather than powder samples, in a DAC both in the mid- and far-infrared ranges, and to obtain the optical functions such as optical conductivity and dielectric function under high pressure. To illustrate the capability of our method, actual results of high-pressure infrared studies on strongly correlated *f*-electron compounds are discussed.

[*Infrared spectroscopy, high pressure, DAC, synchrotron radiation, electronic structures, optical conductivity, strongly correlated electron system*]

1. はじめに：赤外分光でわかること、高圧力下での赤外分光の意義

赤外分光法は科学や工学の様々な分野で広く用いられている大変ポピュラーな測定手法である。Fig. 1に、固体において赤外分光の対象となる様々な現象をまとめて示す。赤外領域の厳密な定義はないが、ここでは光子エネルギー 10 meV から 1 eV 程度、波数 100–10000 cm^{-1} 程度、波長 1–100 μm 程度の領域を指している。また Fig. 1には赤外分光の文献でよく用いられる遠赤外 (far infrared), 中赤外 (mid-infrared) という分類も、そのおよその領域を示す。分析手法としての赤外分光では、分子の指紋振動数解析が最もポピュラーな用途といえる。一方、物性物理において赤外分光は、光学フォノン (格子振動) の解析に加えて自由キャリアのダイナミクス (後述する「ドルーデ」応答) やエネルギーギャップ、励起電子準位の情報など、電子励起を研究する上で非常に有用である[1,2]。特に高圧力下の物性物理で赤外分光を用いる場合、高圧印加による電子状態やバンド構造などの変化を、フォノン、エネ

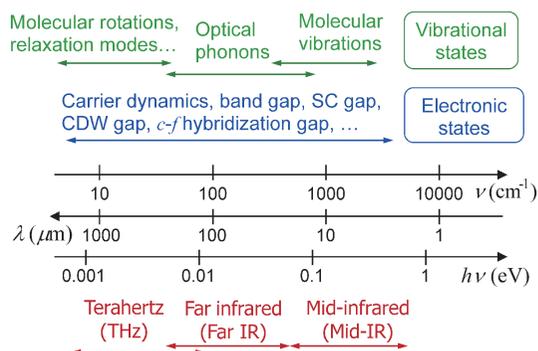


Fig. 1. (Color online) Summary of various phenomena which have their characteristic energies and frequencies in the infrared range. Note that 1 eV is equivalent to 8065.5 cm^{-1} .

ギーギャップ、ドルーデ応答などを通して調べることができる。赤外分光と同様に固体のフェルミ準位近傍の電子構造を meV 程度の高いエネルギー分解能で測定できる手法として、他にも光電子分光やトンネル分光が広く用いられている。しかし、これらの手法では DAC などの高圧発生セルに封入した試

料の測定は技術的に困難であり、赤外分光は高圧力下での電子状態に対する低エネルギープローブとして非常に重要な手法である。この解説では筆者らが SPring-8 の赤外ビームラインにおいて推進してきた、DAC と高輝度赤外放射光を用いた高圧・低温下の強相関電子物質の赤外・遠赤外分光手法について紹介する。なお高圧力下での赤外分光研究は、筆者ら以外にも国内外の多くのグループが報告している。これらについては文献[3]を参照していただきたい。

2. DAC を用いた高圧力下の赤外分光技術

この章では DAC 中で単結晶試料を用いて赤外領域の反射率スペクトル $R(\omega)$ を測定する方法を説明する。 $R(\omega)$ を測定することにより、後述する Kramers-Kronig 解析やスペクトル・フィッティングを用いて誘電関数や光学伝導度などの光学関数の導出が可能になる [1,2]。一方、粉末試料を用いて透過率を測定すれば DAC での測定はより容易であるが、得られた結果から光学関数を導出するのは一般に難しい（格子振動や分子振動の圧力依存性や、エネルギーギャップ幅の圧力依存のみに着目する場合などは、粉末での測定も有用である。しかし光学関数の定量的評価は一般に難しい）。

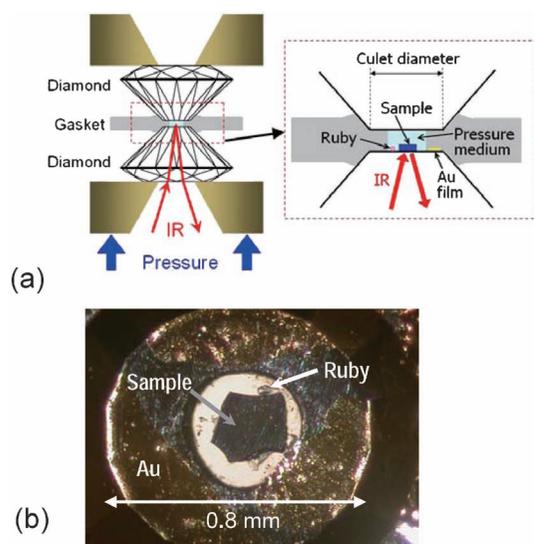


Fig. 2. (Color online) (a) Illustration of IR reflectance study with a diamond anvil cell (DAC). (b) Top view of a sample loaded in a DAC.

Fig. 2a に DAC と単結晶試料を用いた $R(\omega)$ の測定原理を示す[4,5]。 $R(\omega)$ を測定するため、単結晶試料の平坦面をダイヤモンドのキュレット面に密着させる。ダイヤモンドは赤外領域ではほぼ透明であるため、このようにして $R(\omega)$ の測定を行うことができる。ただし $R(\omega)$ を得るためには、試料だけでなく反射標準も測定してスペクトルを規格化する必要がある。このため反射標準として Au (金) フィルムをガスケットの間に挟んでいる。圧力モニターは標準的なルビー蛍光法を用いている[6]。以下に、ダイヤモンド、圧力媒体、ガスケット、試料準備と DAC への仕込みについて説明する。

2.1 ダイヤモンド

よく知られているように、高圧実験に用いられるダイヤモンド・アンビルには、不純物の含有量によって主に Type I a と Type II a の 2 種類がある[6]。Fig. 3 に 2 種類のアンビルの、赤外透過スペクトル測定例を示す[5]。吸収がない領域でのダイヤモンド平行平板の透過率は約 0.7 であるが、いずれの Type でも $1600 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ に幅広い吸収が存在する。これは 2 フォノン吸収によるもので、不純物濃度に関わらず観測される。特に $1900 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ では吸収が強く、しかも反射測定では光がダイヤモンド中を往復するため、この領域の光強度は非常に弱くなる。一方、 1500 cm^{-1} 以下では Type I a だけに強い吸収が存在する。これは窒素不純物による吸収である。従って 1500 cm^{-1} 以下の領域が必要な場合、例え

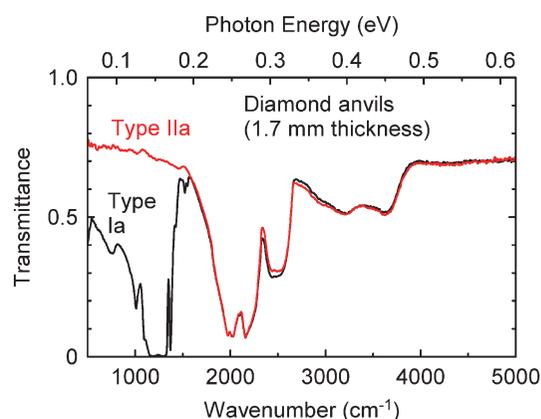


Fig. 3. (Color online) Transmittance spectra of type Ia and IIa diamond anvils at room temperature [5]. The anvils had a 1.7 mm height and 0.6 mm culet diameter.

ば格子振動や微小なエネルギーギャップなどの観測が必要な場合、Type II a ダイヤの使用が強く望まれる。Type II a は Type I a と機械的強度は変わらないが高価なので、筆者らは光が通る側のアンビルに Type II a, 反対側に Type I a を用いている。

2.2 圧力伝達媒体

筆者らは液体媒体であるグリセリンと、固体媒体である KBr を使い分けている。グリセリンは室温で 5 GPa 程度まで固化せず[7,8], また水と混合することでさらに固化圧が上昇する[8]。グリセリンの固化圧は例えばメタノール・エタノール混合液に比べると低いが、メタ・エタ混合液に比べて適度な粘性がある上に気化が遅いため扱いやすく、また圧縮率がずっと小さい利点もある(ダフネ 7474 も広く使われている液体媒体だが固化圧はグリセリンと同程度であり、また 1000 cm^{-1} 以下にはグリセリンにない赤外吸収もある)。一方、後述するように、試料面が十分平坦でない場合は試料・ダイヤ間に多量の圧媒体が入るのを防ぐため、固体媒体である KBr を用いている。静水圧性の観点からは液体媒体が望ましいため、我々はなるべくグリセリンを用いているようにしている(低温で固化しても、グリセリンは KBr より高い静水圧性を有する[7])。

2.3 ガasket

我々の実験では熱処理(テンション・アニール)された厚さ $260\text{ }\mu\text{m}$ の SUS 301 板を用いている[9]。実験ではあらかじめダイヤでガasketを仮押ししてから(pre-indent してから)封入するので、実際に高圧力を発生させている時のガasket厚さは $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度以下である。試料空間のための貫通穴は、直径 $0.4\sim 0.6\text{ mm}$ の超硬ドリルと精密ボール盤を用いて加工している。我々の実験の圧力範囲はキュレット径 $D=0.6\text{ mm}$ のアンビルで 20 GPa まで、 $D=0.8\text{ mm}$ で 10 GPa まで、温度範囲は室温から 6 K 程度までであり、上記のガasketで問題なく実験できている。

2.4 試料準備と DAC への封入

既に述べたように、 $R(\omega)$ を正確に測定するため試料面をアンビルの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が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収めるために、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 程度、試料辺

の長さ $100\text{ }\mu\text{m}$ から $200\text{ }\mu\text{m}$ 程度に整形する。薄くへき開できる物質であれば問題は無いが、へき開できない物質の試料はスライドガラスにアロンアルファで貼り付け、マイクロメーターで厚さをチェックしながら研磨して薄くする(結晶の自然成長面を測定する場合、自然面をスライドガラスに貼って反対側を研磨する)。

液体媒体であるグリセリンを用いて封入する場合、封入前にまずダイヤのキュレット面と試料面が密着した状態にする必要がある。我々はごく微量のアピエゾン M グリースを用いて試料面をキュレット面に密着させた後にグリセリンを封入している。試料面とキュレット面がどの程度密着しているかは、試料面の反射光とキュレット面の反射光の干渉による縞模様(ニュートン・リング)が見えるかどうか、そして測定した $R(\omega)$ スペクトルに干渉による周期的振動が現れるかで判断できる。また封入後の $R(\omega)$ に現れるグリースの分子振動による赤外吸収によっても判断できる。グリースの吸収が十分弱ければ、この方法で赤外領域の $R(\omega)$ が正確に測定できることを実験的に確認している[10](言い換えれば、グリース層が光の波長に比べて十分薄ければ、その影響は小さい)。

2.5 DAC

我々は英国 EasyLab 社(旧 DiaCell 社)による CuBe 合金製のセルを用いている。セルの外径は 46 mm 、高さは 30 mm 、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 はヘリウムガスをを用いて加圧するガス駆動方式である。

3. SPring-8 赤外ビームライン BL43IR の高圧赤外分光装置

DAC の制限された試料空間で、波長が長く回折効果の強い赤外領域の分光を正確に行うため、実験は大型放射光施設 SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR[11,12]で行っている。BL43IR は放射光を高輝度な赤外光源とする顕微分光[3]を主なターゲットとして建設されたビームラインであり、2台の赤外顕微分光装置が設置されている。このうち高圧実験に使っている赤外顕微鏡の概要を Fig. 4a に示す。SPring-8 から発生した赤外放射光はフーリエ変換赤外分光器 (FTIR) を通してこの顕微鏡へ入

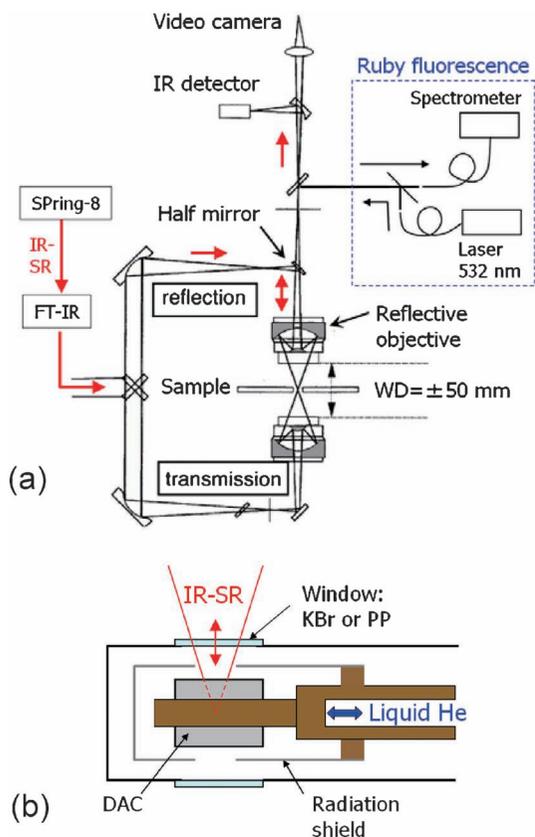


Fig. 4. (Color online) Schematic illustration of (a) the IR microscope at the beam line BL43IR of SPring-8, and (b) the cryostat used for the diamond anvil cell (DAC).

射する。赤外放射光の高輝度性により、光路に視野絞りを入れることなく、試料位置で回折限界に近い赤外スポットを得ることができる。また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、赤外測定の配置のまま、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。この顕微鏡の光学系は常圧下であり、赤外線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。

低温測定では Fig. 4b に示すように、DAC を液体 He 連続フロー型クライオスタットに取り付け、顕微鏡の試料位置に置く。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（ポリプロピレン窓は真空と大気の圧力差でへこむが破れない）。また DAC は上述のようにガス圧駆動であり、細いステ

ンレス管を通してヘリウムボンベから圧力を供給しているため、赤外測定の配置のまま（その場で）圧力を調整できる。但し、低温で大幅に圧力を増減するのは困難なので、室温で加圧後に、圧力をほぼ一定に調節しながら冷却し、高圧低温での赤外測定を行っている。

4. データ解析

同じ物質でも DAC で測定された $R(\omega)$ と真空・空気中で測定された $R(\omega)$ は一般に異なり、その解析には注意が必要である。なぜなら DAC の実験では、 $R(\omega)$ が試料とダイヤモンドの境界面で測定され、ダイヤモンドの屈折率（透明領域で 2.4）が真空や空気のそれよりずっと大きいからである。試料と透明媒質の境界面での $R(\omega)$ は、フレネルの式により以下のように表される[1,2]。

$$R(\omega) = \left| \frac{n_0 - \hat{n}(\omega)}{n_0 + \hat{n}(\omega)} \right|^2 = \frac{(n_0 - n_1)^2 + n_2^2}{(n_0 + n_1)^2 + n_2^2} \quad (1)$$

ここで $\hat{n}(\omega) = n_1(\omega) + in_2(\omega)$ は試料の複素屈折率、 n_0 (実数) は媒質の屈折率である。この式より $n_0 = 1$ である真空の場合と $n_0 = 2.4$ であるダイヤモンドの場合で、 $R(\omega)$ が顕著に異なる可能性があることがわかる。測定した $R(\omega)$ データから複素誘電関数 $\hat{\epsilon}(\omega)$ や光学伝導度 $\sigma(\omega)$ (複素光学伝導度の実部) などの光学関数を導出する方法としては、主にクラマース・クローニッヒ解析とドルーデ・モデルやローレンツ・モデルなどのモデルに基づくスペクトル・フィッティングの 2 通りの方法が広く用いられている[2]。DAC で測定した $R(\omega)$ に対するこれら 2 つのデータ処理法を以下に説明する。

4.1 ドルーデ・ローレンツ (DL) フィッティング

自由電子を記述するドルーデ・モデルと束縛電子を記述するローレンツ・モデルを組み合わせ、物質のモデル誘電関数は以下のように表される[1,2]。

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{p,j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \quad (2)$$

ここで $\omega_{0,j}$, $\omega_{p,j}$, γ_j はそれぞれ j 番目の振動子の自然振動数、プラズマ振動数、散乱率であり、 ϵ_∞ は高い振動数の電子遷移による分極の寄与を表す。またドルーデ項では $\omega_0 = 0$ とおく。これらパラメータを決めると ϵ_1 , ϵ_2 が決定され、 $\hat{\epsilon} = \hat{n}^2$ ($\epsilon_1 = n_1^2 -$

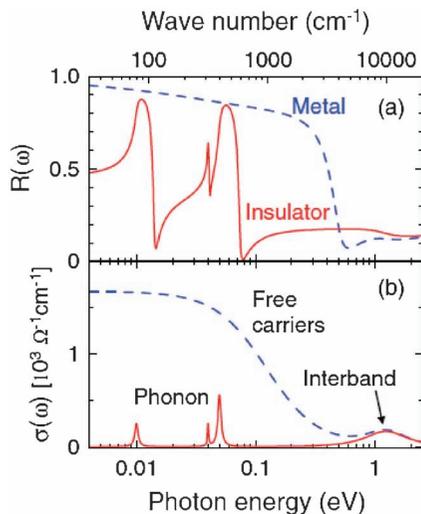


Fig. 5. (Color online) (a) $R(\omega)$ and (b) $\sigma(\omega)$ spectra calculated from the model dielectric functions of Eq. (2) with two different sets of parameters [3]. The dashed curves simulate a metal, while the solid curves simulate an insulator. For detailed parameters used for the models, see Ref. [3].

$n_2^2, \varepsilon_2 = 2n_1n_2$) という関係から n_1, n_2 が求まり、これらを(1)に代入して $R(\omega)$ が得られる。例として Fig. 5 に金属と絶縁体に対応するモデル誘電関数による $R(\omega)$ と $\sigma(\omega)$ の計算例を示す。ここで金属のモデルはドルーデ振動子 1 個と、バンド間遷移を表すローレンツ振動子 1 個の合計 2 個の振動子から成り、絶縁体の場合は格子振動を表す 3 個とバンド間遷移を表す 1 個の合計 4 個のローレンツ振動子から成る。DAC で測定した $R(\omega)$ をフィッティングする際も、あるパラメーターの組に対して上述の手順を用いるが、(1)式では $n_0 = 2.4$ を用いて $R(\omega)$ を計算する。そして $R(\omega)$ の測定データとの差がなるべく小さくなるように各パラメーターの値を調節する。この手続きは通常最小二乗法で行われる。最終的に得られたパラメーターより $\varepsilon(\omega)$ や $\sigma(\omega)$ が計算できる。我々はスペクトル・フィッティング専用ソフトである RefFIT[13]を用いている。このソフトは無料でダウンロードでき、パワフルでありながら容易に使えらる優れたソフトである。また n_0 の値を自由に設定できるので、DAC で測定したデータの解析にも便利である。

4.2 クラマース・クローニッヒ (KK) 解析

物質の複素反射率、すなわち(1)式右辺の絶対値

の中身はさらに以下のように表せる[1]。

$$\hat{r}(\omega) = \frac{n_0 - \hat{n}(\omega)}{n_0 + \hat{n}(\omega)} = \sqrt{R(\omega)} \cdot e^{i\theta(\omega)} \quad (3)$$

ここで $\theta(\omega)$ は光反射の際の電場の位相シフトである。(吸収のない物質では \hat{n} は実数であり、 $\theta(\omega)$ は 0 か π のどちらかであるが、吸収のある物質では $\theta(\omega)$ は任意の値を取れる。) 実験で測定されるのは $R(\omega)$ であり、 $\theta(\omega)$ は単純な光反射実験では求まらない。しかし $R(\omega)$ と $\theta(\omega)$ の間には(厳密には $\log R(\omega)$ と $\theta(\omega)$ の間には) KK 関係式が成り立つ[1]。

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{\log \sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4)$$

ここで P は複素解析における主値を表す。実験で求められた $R(\omega)$ を(4)式を用いて数値積分することにより $\theta(\omega)$ が求められる。但し $R(\omega)$ を $\omega = 0$ から ∞ まで測定するのは不可能であり、測定範囲の外は外挿を行う。すると(3)の実部と虚部で両辺を比較して以下が求められる(但し ω 依存を省略)。

$$n_1 = \frac{1 - R}{1 + R + 2\sqrt{R} \cos \theta} \cdot n_0 \quad (5)$$

$$n_2 = \frac{-2\sqrt{R} \sin \theta}{1 + R + 2\sqrt{R} \cos \theta} \cdot n_0 \quad (6)$$

従って、これらの式で $n_0 = 2.4$ としてダイヤモンドの効果を考慮すれば、DAC で測定した $R(\omega)$ でも $\hat{n}(\omega)$ が求められ、 $\varepsilon(\omega)$ や $\sigma(\omega)$ が求められるように思える。ところが、実際は $n_0 > 1$ の媒質の場合、KK 関係式自身が修正を受けてしまう。詳細は省くが、このような媒質と試料の境界面で $R(\omega)$ を測定する場合、KK 関係式は以下のようになる[14]。

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{\log \sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \Delta\theta(\omega) \quad (7)$$

ここで媒質により生じる余分の位相 $\Delta\theta(\omega)$ は試料、媒質に依存し、その関数形を知るのは困難である。そこで我々は、従来の KK 関係式(4)を用いながら、DAC で測定した $R(\omega)$ の高エネルギー領域に適当なカットオフと外挿を行うことで正しい光学関数が得られることを見出し、実際のデータ処理に使っている[15](他に $\Delta\theta(\omega)$ を近似的に推測する方法も行われている[16])。

5. 研究例1: YbS における圧力誘起絶縁体・金属転移

第1の研究例として、YbS (硫化イットルビウム) が高圧力によって絶縁体から金属へと転移 (クロスオーバー) する様子をその $\sigma(\omega)$ 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 (遠赤外から近赤外) で測定することにより調べた研究[17]を紹介する。測定温度は室温であり, 実験で測定した $R(\omega)$ を上述の DL フィッティングにより解析することで $\sigma(\omega)$ を得た。

YbS は常圧において NaCl 構造を持つイオン性絶縁体であり, 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。しかし高圧力下の格子定数や Yb L 端 X 線吸収の測定[18]によれば, 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 (つまり局在磁気モーメントを持つ) 価数揺動状態になる。過去に報告された 0.5 eV 以上の光子エネルギーにおける高圧力下反射分光[19]より, 加圧と共に YbS のエネルギーギャップ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示唆されていたが, 0.5 eV 以下のデータが無いため, 高圧力での基底状態は, 金属か否かを含めて低エネルギー電子構造が不明であった。また YbS は 20 GPa までは構造相転移を示さず NaCl 構造を保つため, 電子状態研究に適しているという利点もある。

Fig. 6 に高圧力下の $R(\omega)$ の測定結果を示す。0.3 GPa のデータは常圧データとほぼ同じであり, YbS が絶縁体であるため $R(\omega)$ は全体に低い。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, 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。しかし 8 GPa 前後を境に $R(\omega)$ は大きく増加すると共に, 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, これは明らかに自由キャリアのドルーデ応答 (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 Fig. 6 の $R(\omega)$ をフィッティングして得られた光学伝導度を Fig. 7 に示す。ここで Vacuum と表示されているのは, 常圧で DAC を使わず測定

した $R(\omega)$ から KK 解析で得たデータであり, 1.4 eV 付近のピークがバンドギャップによる光吸収に対応している。データより圧力増加と共にこのピークが低エネルギーへシフトし, ギャップが加圧により減少する事がわかる。そして 8 GPa 付近でギャップが閉じると共に, 0.1 eV 以下で自由キャリアによるドルーデ応答ピークが成長し, ギャップが閉じて金属化したことを明確に示している。また $R(\omega)$ に 10 GPa 以上で現れる窪みに対応して, $\sigma(\omega)$ にも中赤外 (0.25 eV) と近赤外 (0.8 eV) に顕著なピークが現れている。

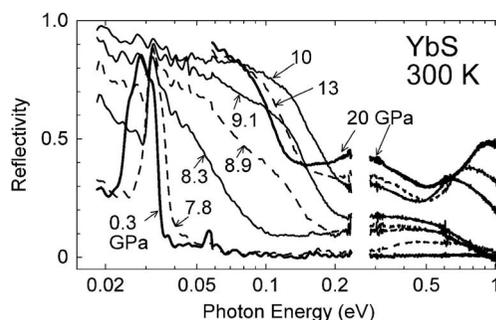


Fig. 6. $R(\omega)$ spectra of YbS under high pressure to 20 GPa measured with DAC [17]. For clarity, a continuum component has been subtracted from the data in Ref. [17].

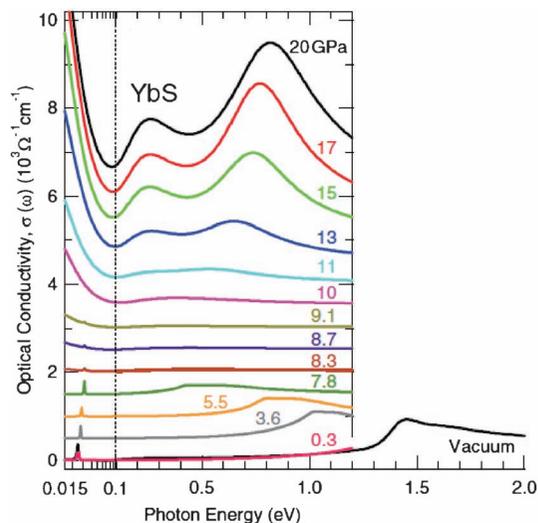


Fig. 7. (Color online) Optical conductivity spectra of YbS under high pressure. The spectrum indicated as “Vacuum” was measured without using a DAC [17].

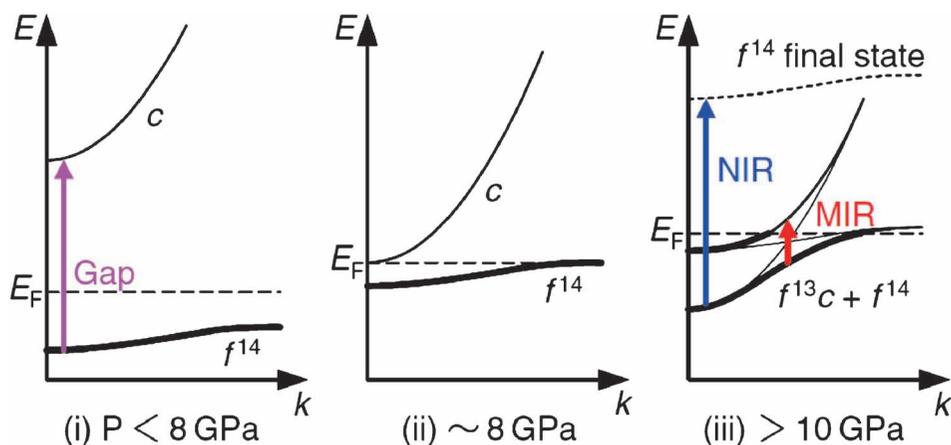


Fig. 8. (Color online) Illustrations of the electronic structures of YbS at high pressure [17]. The origin corresponds to the X point in the Brillouin zone, and the right edge to the Γ point. MIR and NIR in (iii) indicate mid-IR and near-IR peaks discussed in the text.

以上の結果を筆者らは Fig. 8 のようなモデルで定性的に説明している。詳細は論文[17]を参照していただきたいが、大まかには以下の通りである：(i)常圧では Yb 5d 軌道から成る伝導帯と完全に占有された Yb 4f バンドの間にギャップがある。(ii)加圧によりバンド幅が広がりギャップは減少し、8 GPa 付近で閉じる。(iii)さらに 10 GPa 以上では伝導帯と f バンドの anti-crossing により新たな遷移チャンネルができ、これが中赤外ピークにつながる。 f バンドから伝導帯へ電子が移動して自由キャリアとなるために $\sigma(\omega)$ のドルーデピークが成長すると共に、 f バンドの占有が部分的になるため価数は 2 価から 3 価へ近づく。

6. 研究例 2：PrRu₄P₁₂ における圧力誘起絶縁体・金属転移

第 2 の研究例として、Pr 化合物 PrRu₄P₁₂ が圧力印加によって絶縁体から金属へと転移する際に、その電子状態の変化を赤外分光で調べた結果を紹介する[20]。圧力範囲は常圧から 14 GPa、温度範囲は室温から 9 K まで、光子エネルギーは 15 meV から 1 eV である。この研究では実験で測定した $R(\omega)$ から $\sigma(\omega)$ を得る際に、上述した「修正 KK 解析」、即ちダイヤモンドの屈折率の影響を考慮に入れた KK 解析を用いた。

PrRu₄P₁₂ は「充填スクッテルダイト構造」というユニークな結晶構造を持つ物質群の一つである

[21]。常圧・室温では金属だが、冷却すると 63 K で急激に電気抵抗が増加する金属絶縁体 (MI) 転移を示す興味深い物質である。PrRu₄P₁₂ では 12 個の P からなるカゴ状分子の中心に Pr が位置しているため Pr に対する P の配位数は 12 と大きい。多くの Pr 化合物では Pr の f 電子と伝導電子の間の電子混成は弱いですが、PrRu₄P₁₂ ではこの大きな配位数のため、P の 3p 伝導電子との混成は強く、63 K での MI 転移は強い f 電子・伝導電子間の混成とフェルミ面がほぼ立方体のような形状をしている事によるネスティングのために起きると考えられている。一方、高圧力下ではこの MI 転移は徐々に抑制され、12 GPa では 60 K 付近で電気抵抗が緩やかに上昇した後、より低温で減少して金属的な振る舞いを見せる[22]。我々はこのような圧力依存物性に対応する電子状態を赤外分光で調べた。

Fig. 9 に常圧、10 GPa、14 GPa における $R(\omega)$ を示す[20]。常圧・60 K では MI 転移の直下であり、 $R(\omega)$ はまだ金属的である。すなわち 0.4 eV 付近に明確なプラズマ端を持ち、それより低エネルギー側の反射率は非常に高い。冷却と共に、絶縁体への転移を反映して $R(\omega)$ が減少すると共に、格子振動による鋭い構造が現れる。10 GPa でも大きな違いはなく、定性的には常圧のスペクトルと似ている。しかし 14 GPa では、60 K から 30 K にかけて一度減少した $R(\omega)$ が、9 K で大きく増加している。

次に、Fig. 10 に修正 KK 解析で求めた $\sigma(\omega)$ を

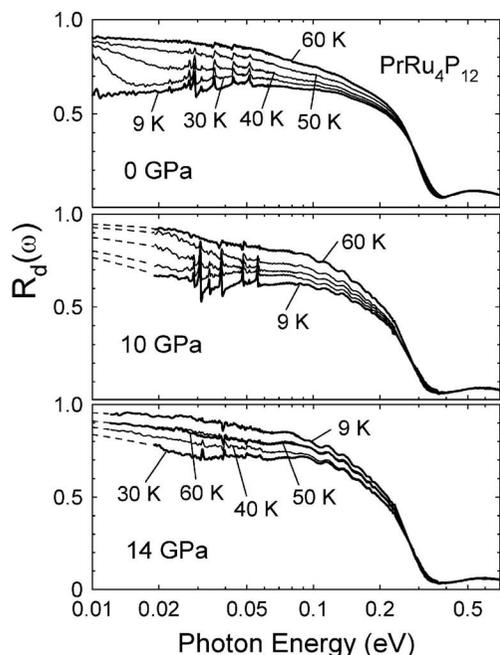


Fig. 9. Reflectance spectra of $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ at high pressure and low temperature measured with DAC [20]. The broken curves show the extrapolations used for the KK analysis.

示す。常圧・低温では 50 meV 以下の $\sigma(\omega)$ が急激に減少し、エネルギーギャップが形成されている。 9 K での $\sigma(\omega)$ の立ち上がり部分より、エネルギーギャップの大きさは約 10 meV と見積もられ、これは電気抵抗の温度依存性から見積もられた値とほぼ一致する。一方、 10 GPa では 9 K においても $\sigma(\omega)$ のギャップが 0 GPa に比べて不完全であり、ギャップが部分的に埋まっている。さらに 14 GPa になると、 9 K での $\sigma(\omega)$ はもはやギャップを示さず、低エネルギーへ向けて鋭く増加する。これは自由キャリアのドルーデ応答であり、確かに $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は金属になっていることがわかる。また $\sigma(\omega)$ の 14 GPa での温度依存性より、 30 K ではまだギャップの名残のような構造が 50 meV 以下に残っているが、 8 K ではそのような構造は消え、完全にドルーデ応答に変化している。これは同じ圧力における電気抵抗の温度依存性とよく対応している [20]。この結果より、 14 GPa かつ 9 K という極限状況での測定した光学伝導度が、精度よく得られていることがわかる。

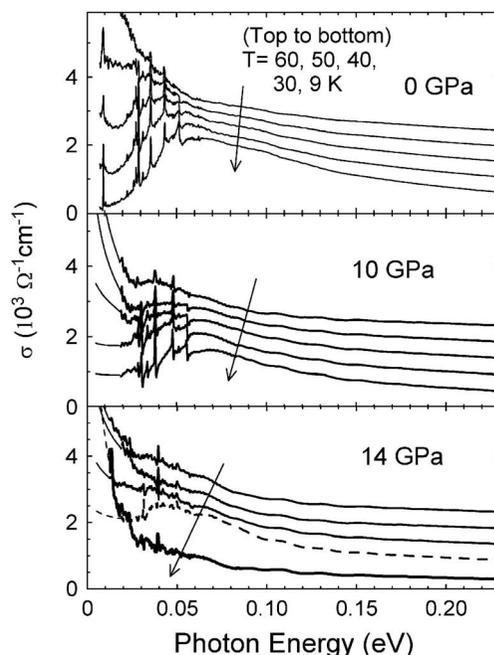


Fig. 10. Optical conductivity spectra of $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ at high pressure, derived with the modified KK analysis from the $R(\omega)$ measured with DAC [20]. The temperatures are (from top to bottom) 60, 50, 40, 30, 9 K. The spectra are vertically offset for clarity.

7. おわりに

DAC を用いて高圧力下で単結晶試料の赤外反射スペクトルを測定し、光学伝導度などの光学関数を導く実験手法について、その概要と測定例を紹介した。測定対象に関してここでは金属絶縁体転移を示す YbS 、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の研究例を取り上げたが、筆者らは他にも重い電子系 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ [10] や圧力誘起超伝導体 SrFe_2As_2 [22] における電荷励起の研究も行っており、今後これらの物質系への応用もさらに拡げつつある。筆者らは DAC の制限された試料空間での赤外分光をより正確に行うため、SPring-8 で高輝度な赤外放射光を用いている。原理的には市販の顕微 FTIR 装置を用いても同様の測定は可能であるが、市販装置の内蔵光源（高温物体からの黒体放射を利用する熱光源）は輝度が低いため、DAC に封入した微小試料で、さらにクライオスタットの窓を通した低温測定は容易でなく、特に遠赤外での実験は困難である。従って物質における 0.1 eV 程度のエネルギーギャップや吸収ピーク、格子振動などを高圧力下の赤外分光で研究するには赤外放射光の高

輝度性が特に威力を発揮する。高輝度性を活かした今後の研究として例えば、高圧力下の試料での空間分解赤外分光により、不均一な電子状態や電子相分離状態などを外部圧力でチューニングしながらのマッピング測定が考えられる。なお SPring-8 は共同利用施設であり、ビームタイムを申請して採択されれば、誰でも利用することができる。筆者は赤外ビームラインの外来研究員として一般ユーザーの支援も行っている。SPring-8 を用いた高圧赤外実験に興味をもたれた方は、是非、筆者までお知らせください。

謝 辞

紹介した研究内容の一部は SPring-8 重点パワーユーザー課題「赤外放射光の次世代利用研究推進」（代表・岡村 英一，課題番号 2009A0089 から 2013B 0089 まで）により行われた。SPring-8 BL43IR での高圧赤外分光に関する研究は、池本夕佳氏、森脇太郎氏、難波孝夫氏との共同研究であり、紹介した論文での研究は、松波雅治氏、落合明氏、菅原仁氏、佐藤英行氏、関根ちひろ氏、Z. Liu 氏、G.L. Carr 氏との共同研究です。これらの方々に感謝します。

参考文献

- [1] 例えば G. バーンズ：固体物理学，第 4 巻「固体の諸性質」（東海大学出版会，神奈川，1991），第 3 章，工藤恵栄：光物性基礎（オーム社，東京，1996）など。バーンズの教科書の知名度は低いかも知れないが，光物性の基本事項がわかりやすく書かれた，優れた入門書である。工藤の教科書はより専門的だが，実際のデータ例は豊富である。
- [2] 筆者が執筆した，赤外分光手法やデータ解析の基礎，実験例に関する英文レビューがある：H. Okamura, “Methods for obtaining the optical constants of a material”, *Optical Techniques for Solid State Materials Characterization* (R. Prasankumar, A. Taylor, Editors, CRC Press, 2011) Chapter 4. 希望される方には PDF ファイルをお送りしますので，電子メールで筆者までお知らせください。
- [3] 赤外放射光を用いた分光実験に関する最近のレビューとして S. Kimura, H. Okamura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 021004 (2013).

- [4] 岡村英一，松波雅治，難波孝夫，池本夕佳，森脇太郎：放射光，**24**, 302 (2011).
- [5] H. Okamura, M. Matsunami, R. Kitamura, S. Ishida, T. Nanba: *J. Phys. Conf. Ser.*, **215**, 012051 (2010).
- [6] 高圧実験技術一般について，例えば 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，東京，2007）.
- [7] N. Tateiwa, Y. Haga: *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, 123901 (2009).
- [8] S. Klotz, K. Takemura, Th. Strassie, Th. Hansen: *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 325103 (2012).
- [9] 産業技術研究所の山脇浩氏より提供された。
- [10] H. Okamura, R. Kitamura, M. Matsunami, H. Sugawara, H. Harima, H. Sato, T. Moriwaki, Y. Ikemoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 084718 (2011).
- [11] 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).
- [12] Y. Ikemoto, T. Moriwaki: *Infrared Phys. Tech.*, **51**, 400 (2008).
- [13] A. Kuzmenko, “RefFIT”ダウンロード URL: <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html>
- [14] J.S. Plaskett, P.N. Schatz: *J. Chem. Phys.*, **38**, 612 (1963).
- [15] H. Okamura: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **359**, 012013 (2012).
- [16] A. Pashkin, M. Dressel, C.A. Kuntscher: *Phys. Rev. B*, **74**, 165118 (2006).
- [17] M. Matsunami, H. Okamura, T. Nanba, A. Ochiai: *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 237202 (2009).
- [18] K. Syassen: *Physica B+C*, **139-140**, 277 (1986).
- [19] K. Syassen, H. Winzen, H.G. Zimmer, H. Tups, J.M. Leger: *Phys. Rev. B*, **32**, 8246 (1985).
- [20] H. Okamura, N. Ohta, A. Takigawa, I. Matsutori, K. Shoji, K. Miyata, M. Matsunami, T. Nanba, H. Sugawara, H. Sato, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, Z. Liu, G.L. Carr: *Phys. Rev. B*, **85**, 205115 (2012).
- [21] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, T. Yagi: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3218 (1997).
- [22] A. Miyake, K. Shimizu, C. Sekine, K. Kihou, I. Shirovani: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 2370 (2004).
- [23] H. Okamura, K. Shoji, K. Miyata, H. Sugawara, T. Moriwaki, Y. Ikemoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 074720 (2013).

[2014年11月21日受付，2014年12月25日受理]
© 2015 日本高圧力学会