

希土類化合物で起こる絶縁体金属転移の核磁気共鳴法による機構解明

兵庫県立大学大学院物質理学研究科

小山 岳秀

1 研究の背景と目的

身の回りの物質は、金属であるか絶縁体または半導体であるかという電気的性質によって大別され、これらの性質をうまく組み合わせて高度な科学技術が進展している。通常の絶縁体は結晶構造を反映したバンドの形と電子の数によって説明されるバンド絶縁体に分類される。一方、絶縁体の中にはこれとは異なり強相関効果（電子同士の強い相互作用）で実現している物質群が存在する。これらは元素置換（キャリアの注入）や圧力により金属に変わる場合が多い。この絶縁体から金属への急激な変化は絶縁体金属転移と呼ばれる。そして、転移後の金属状態では標準的な金属とは異なる数々の性質が観測される。その代表例が銅酸化物高温超伝導であり、これはモット転移近傍の不安定性が超伝導発現と深く関係していると考えられている。また、ペロブスカイトマンガン化合物で見ついている巨大磁気抵抗効果も転移近傍の金属状態でみられる現象である。そのため、さまざまな物質において絶縁体金属転移の発現機構や、転移近傍の物性を明らかにすることが物質研究において求められている。

上記の物性は主に銅イオンやマンガンイオンの 3d 電子に起因した現象である。3d 電子は鉄、ニッケル、コバルトなどにも含まれ磁性と密接に関係した電子である。このような磁性に関係した電子として他に希土類がもつ 4f 電子がある。そして、この希土類化合物のなかにも 4f 電子に起因した絶縁体金属転移を示す物質が存在する。本研究では圧力により絶縁体金属転移を示す硫化サマリウム (SmS) を対象として、主に核磁気共鳴 (NMR) 実験により電子状態を微視的に調べることで、転移を起こす舞台となる電子状態を明らかにすることを目的に研究を行った。

2 研究方法・研究内容

2-1 研究対象物質

硫化サマリウム (SmS) は 1970 年に見つかった絶縁体化合物で、常圧で 0.1eV (約 1,000 K) 程度の小さなエネルギーギャップをもつ [1-3]。絶縁体金属転移は 0.7 GPa 程度の圧力で起こる。この転移はフィルムが磨かれたり引掻かれたりするわずかな刺激でも起こるため、圧力センサーやメモリデバイスへの応用が期待されている。興味深いのは、このとき、結晶構造を変えることなく体積が 15% 縮むことや、物質の色が常圧での黒色から金色に変化することである。SmS が示す絶縁体金属転移はこのような劇的な変化を伴うにもかかわらず、転移の舞台となる電子状態や、転移によって形成される状態は十分には解明されていない。通常の固体物理の研究は電気抵抗、磁化率、比熱測定によるマクロな情報と、中性子、NMR などのミクロな視点からの実験結果を統合的に解析することで進められる。しかし、SmS についてはミクロレベルの磁気情報を調べるのに有効な実験手法である中性子、NMR による実験がほとんど行われていない。このことがこの物質で起こる絶縁体金属転移の研究が停滞していることのひとつの原因だと考えられる。中性子による実験は Sm が熱中性子の吸収体であるため、実験条件が非常に制限されるためわずかしかな例がない。一方、NMR 実験は構成元素であるサマリウム (Sm)、硫黄 (S) とともに NMR 測定が可能な核磁気モーメントを持った同位体が少なく、かつ、それらの核磁気回転比が小さいことから現在まで実験はなされていない (表 1) *1。そこで本研究では NMR 可能な同位体 ³³S を 98% に濃縮した S を用いることで実験を可能にするという着想から、この物質において初めて NMR による研究を行った。

	同位体の自然存在比	1 Tでの磁場中での NMR 振動数 γ
^1H	99.98%	42.57 MHz
^{33}S	0.76%	3.265 MHz

表 1 ^{33}S と ^1H (プロトン) の自然存在比と 1 T での NMR 振動数の比較。

*1 Sm 原子核の中にも NMR 測定可能な同位体は存在するが、通常、常磁性状態での希土類原子核は磁性を持つ電子の影響で NMR のタイムスケールでは観測することができない。

2-2 圧力装置 CuBe と NiCrAl の 2 つシリンダーからなるハイブリッド型のピストンシリンダー型圧力セルの中に測定試料などを入れ、クランプすることで圧力を維持した。

2-3 NMR 実験 サムウエイ社により制作された広帯域パルス NMR 装置を用いた。1.5 K- 270 K の低温環境は液体ヘリウムによる冷却とヒーターによる温度調整で実現した。測定磁場 6.0T、7.5 T は超伝導磁石により発生させた。

2-4 実験内容 濃縮元素 ^{33}S の NMR 実験を行うことで S の原子核の位置に発生する Sm イオンからの微小な磁場の温度変化を測定し得られたデータを解析することで、今までなされていないミクロな視点から SmS の絶縁体状態、圧力誘起金属状態を調べた。詳しい実験結果は次の研究成果で述べる。

3 研究成果

3-1 常圧での実験

まず、SmS の常圧でみられる絶縁体状態 (black phase) の研究を行った。

NMR スペクトル

図 1(a) は 4.2 K で測定した ^{33}S (核スピン $I=3/2$) の NMR スペクトルである。Knight shift が -3% 付近にピークをもつことがわかる。 ^{33}S 原子核の位置に存在する磁場が外部磁場のみであれば、Knight shift が 0 にピークをもつスペクトルが観測される。しかし、固体内では外部磁場によって電子からの磁場が誘起されるため、ほとんどの場合、Knight shift が有限の値にピークをもつ。しかし、誘起される磁場の大きさ (Knight shift の値

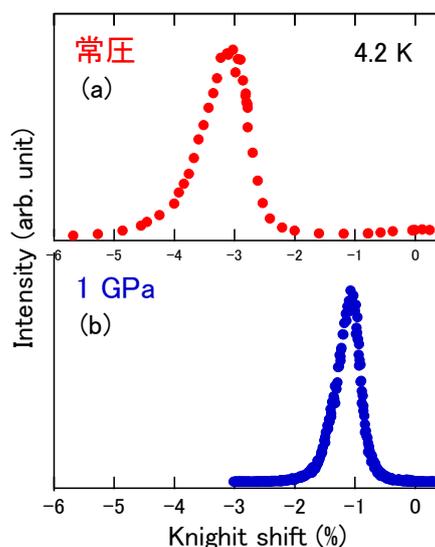


図 1 4.2 K で測定された ^{33}S の NMR スペクトル。(a) 常圧 (0.1 MPa) (b) 1 GPa。

に対応)、向き (Knight shift の符号) は物質によってさまざまであり、これを調べることで物質における磁気的な性質を知ることができる。今回の場合、S 核の位置に外部磁場の 3%程度、向きは外部磁場と反対方向の内部磁場が誘起されたことを意味している。この誘起された磁場の起源は Sm イオンの 4f 電子が外部磁場によって磁気モーメントを持ち、それが S 位置に作ったものである。このように NMR 実験では、構成元素である Sm の 4f 電子の磁気モーメントが作る磁場を、S 原子核を通して観測することができる。このスペクトルのピークにあたる周波数は 50 K 以下ではほとんど温度変化しな

ったが、それ以上では0の方向シフトした。この温度変化はSmSにおいてSmがSm²⁺のイオン状態をとることと矛盾しない。

核スピン-格子緩和率 $1/T_1$

$1/T_1$ は測定する物質の磁性、電子状態に敏感な量であり、その温度依存性を測定することでSmの4f電子状態を調べることを試みた。図2に $1/T_1$ の依存性を示す。降温とともに $1/T_1$ が急激に減少しているのがわかる。この振る舞いは4f電子がなんらかのギャップをもつ状態にあることを示唆している。これがどんなギャップか、について次の2つの可能性を提案したい。

(1) 絶縁体であることを反映したエネルギーギャップ

常圧でSmSは非磁性絶縁体である。そのため、フェルミ準位が伝導帯と価電子帯の間の禁止帯の中にあるはずである。 $1/T_1$ の温度変化から伝導帯上端から価電子帯下端のエネルギー差を求めると約640 Kとなった。電気抵抗の温度依存性から報告されている値は約1,000 K [1]であり、測定手法の違いを考慮すると同程度と考えることができる。

(2) J多重項における基底状態と第一励起状態のエネルギー差

局在電子を持つ希土類イオンの磁性は合成軌道角運動量Jを用いて考えられる。そして、これは多重項を形成する。Sm²⁺イオンの磁性の特徴は基底状態と第一励起状態のエネルギー差が室温(300 K)程度であることである。ほかの希土類イオンのそれが1,000 K程度であるのに比べてこれは非常に小さい。Sm²⁺の基底状態は非磁性だが、昇温にともない、磁性をもつ励起状態の影響が現れ、それが $1/T_1$ のギャップ的な振る舞いの原因である可能性がある。

SmSにおいて、絶縁体のエネルギーギャップとJ多重項のエネルギー差が同程度であるため、現段階では今回観測したギャップがどのようなものであるかを決定することはできない。今後、black phaseでの詳細な圧力変化に対する $1/T_1$ の振る舞いを観測することで、ギャップが何であるかを明らかにする予定である。

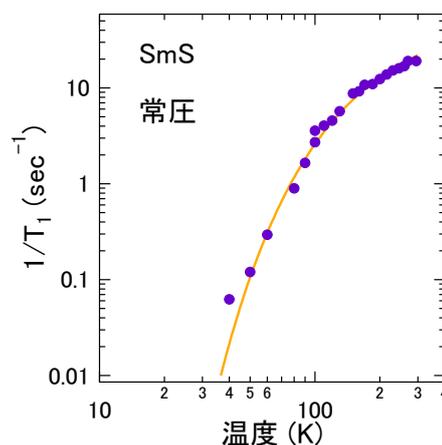


図2 常圧 (0.1 MPa) で測定した³³Sの核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性。図中の線は640 Kのギャップを仮定したもの。

3-2 圧力下での実験 (1 GPa : 1 万気圧)

次に、圧力セル内に試料と測定用コイルを入れ、加圧状態を保つことで、金属状態 (golden phase) に移行させた。

NMR スペクトル

図1(b)に1 GPaでの³³S-NMRスペクトルを示す。Knight shiftが-1%付近にピークがみられる。常圧に比べて共鳴位置のナイトシフトの大きさが1/3程度に減少している。これは非常に大きな変化である。Smイオンの磁化率はイオン価数が+2価よりも+3価の方が小さいことが知られている。ナイトシフトは磁化率に対応する量であるから、この振る舞いはSmSのSmイオン価数の+2価成分が圧力により減少したことを示唆している。つまり、加圧によりgolden phaseと呼ばれる金属状態に変化したことがわかる。また、重要な結果として20 K以下で共鳴位置が変化しないことから、局在モーメントはこの温度領域では存在しないことがわかる。

核スピン-格子緩和率 $1/T_1$

図3は1 GPaで測定した $1/T_1$ である。驚くべきことに100 Kでの $1/T_1$ の値は常圧のそれに比べ200倍も大きい。このことは常圧に比べて電子状態が大きく変化したことを微視的に示している。高温ではほぼ一定であるのに対して、80 K以下で急激な減少がみられる。この減少からギャップを見積もると40 K程度になる。このギャップが何かについては、狭いエネルギーギャップ、または、局在モーメントのない状態への磁気的なギャップ、の可能性が考えられる。微視的な測定でギャップを観測したのは初めてであり、今後さらに高圧領域を測定することでどちらのシナリオが正しいのかを決定できると期待できる。

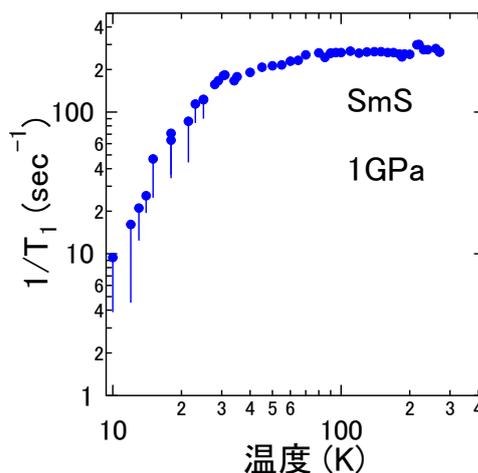


図3 1 GPaで測定した $1/T_1$ の温度依存性。

4 生活や産業への貢献および波及効果

希土類元素は電子配置が通常の元素とは異なるために物理的に特異な性質を示す。そのため、蓄電池や発光ダイオード、磁石などのエレクトロニクス製品の性能向上に必要な不可欠な材料となっている。中でもSmはサマリウムコバルト磁石などで利用されている。しかし、物質中でSm原子が果たす役割はまだ未解明な部分が多く、研究が進めばSm化合物で新機能が開拓される可能性を秘めている。さらには絶縁体金属転移近傍の物性の解明により、今まで開発されてきた半導体デバイスとは異なった考え方で強相関系物質の応用を切り開くことができる。

また、本研究では硫黄濃縮同位体を用いることにより、通常、NMR実験の対象原子核とは考えられていない硫黄のNMR実験に成功した。この方法を使えばNMR実験対象となる物質を広げることができ、さらには生体の硫黄系化合物や硫化鉱物の研究への応用も期待される。

参考文献

- [1] A. Jayaraman *et al.*, Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 1430.
- [2] K. Benbachir *et al.*, **63 & 64** (1987) 609.
- [3] K. Matsubayashi *et al.*, **76** (2007) 064601.