

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800193

研究課題名(和文)希土類化合物における圧力誘起絶縁体-金属転移現象の微視的研究

研究課題名(英文)Microscopic investigation of insulator-metal transitions in rare-earth compounds

## 研究代表者

小山 岳秀 (Koyama, Takehide)

兵庫県立大学・物質理学・助教

研究者番号：30397666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：希土類元素化合物の中で圧力誘起絶縁体-金属転移を示す物質として、SmSやSmB6が研究されている。本研究では圧力下での核磁気共鳴(NMR)実験に取り組み、これらの物質では研究が少ない微視的な観点から測定を行うことで、圧力の効果について研究した。SmSについてはNMR測定可能な<sup>33</sup>Sの濃縮同位体を用いた試料を作製し、初めてのNMR実験を試み、下の結果を得た。(i) Smイオン価数が-2.8価と見積もられている温度領域でSmの4f電子は局在状態にある。(ii) 2 GPa以上の圧力で 18 K以下で圧力誘起磁気秩序を観測。(iii) 降温、高圧で試料中の磁気秩序領域は増大する。

研究成果の概要(英文)：Pressure-induced insulator-metal transitions in SmS and SmB6 have been studied since these properties were reported in 1960's. However, there remains several issues still unsolved probably due to lack of microscopic study under pressure. We have performed NMR measurement on these compounds to investigate the effect of pressure on the electronic state from microscopic point of view. As for SmS, we prepared the NMR active <sup>33</sup>S enriched sample and performed the first NMR measurement of it. Notable results about SmS are as follows. (i) 4f electrons are localized at high temperatures where Sm ion was reported to have intermediate valence. (ii) a magnetic ordering was observed as a change of <sup>33</sup>S NMR spectrum below 18 K and above 2 GPa. (iii) The magnetic ordering regime in the sample increases with pressure and decreasing temperature at the expense of the paramagnetic regime.

研究分野：固体物理

キーワード：希土類化合物 サマリウム 絶縁体-金属転移 圧力 核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

遷移金属化合物で起こる絶縁体 - 金属転移は興味深い物性と関係している。銅酸化物高温超伝導体でみられる異常な金属状態は母体となる反強磁性絶縁体にキャリアを注入することで絶縁体 - 金属転移が起こり、その金属相で観測される。一方、希土類元素化合物の中では絶縁体 - 金属転移を起こす物質はそれほど多くなく、転移に関する研究はそれほど進んでいない。

その中で SmS, SmB<sub>6</sub> は圧力により絶縁体 - 金属転移を示す物質として 1960 年代から研究がなされている。しかし、絶縁体 - 金属転移、圧力誘起磁気転移の全容はいまだ明らかにはなっていない。これは高圧下での研究手法が限定され、核磁気共鳴 (NMR) や中性子実験がなされていないことが原因の一つだと考えられる。

本研究では SmS を中心に研究を行った。SmS は 0.7 GPa で電気抵抗の温度依存性が絶縁体から半導体的に変化するとともに、試料の色が低圧力領域の黒から金色に変わることが知られている。そのため、低圧側を black phase, 高圧側を gold phase と呼ばれている。black phase において Sm イオンは Sm<sup>2+</sup> の非磁性絶縁体で、常圧で約 0.1 eV (約 1,000 K) のエネルギーギャップを持つ。圧力による 0.7 GPa の転移により、Sm イオン価数は変化し 2.7-2.8 価の中間価数状態をとることが報告されている。

また、2 GPa 以上では 20 K 以下で磁気秩序の発生が報告されている。しかし、この圧力でも Sm イオン価数は中間価数である +2.8 価をとるため、磁気秩序を担う Sm の 4f 電子が遍歴状態か、局在状態かは明らかにはなっていない。

SmS は一般には NMR 不可能とされる元素から構成されているため、常圧でさえも NMR 実験は行われていない。我々は NMR 測定可能な硫黄同位体 <sup>33</sup>S を濃縮した試料を作製し、この試料について初めての NMR 測定を成功させた。

2. 研究の目的

圧力誘起絶縁体 - 金属転移を示す Sm 化合物を対象とし、圧力下での NMR 実験を行うことで、転移の臨界現象や圧力誘起磁気秩序の磁気構造を明らかにする。また、磁気秩序は Sm イオン価数が 2 価と 3 価の中間価数 (Sm<sup>2+δ</sup>) をとる領域で発生することが報告されているため、この領域での 4f 電子の状態 (遍歴または局在) を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料作成

硫黄(S)の中で NMR 実験が可能な核磁気モーメントをもつ同位体 <sup>33</sup>S を 98% に濃縮した S を原料とし、SmS の粉末試料を作製した。

(2) 実験手法

広帯域パルス NMR 装置を用いた。測定磁場 6 T, 7 T は超伝導磁石により発生させた。圧力下実験は試料をピストンシリンダーセル内に置くことで行った。また、低温での圧力は錫の超伝導転移温度の圧力依存性から算出した。

4. 研究成果

(1) 常圧: black phase

<sup>33</sup>S-NMR 信号の観測に成功し、スペクトルのピーク位置で核スピン-格子緩和率 1/T<sub>1</sub> を測定した。図に示すように 1/T<sub>1</sub> は降温とともに急激に減少した。この温度依存性は SmS におけるなんらかのギャップの存在を示唆する。アレニウスプロット (1/T<sub>1</sub> exp(-Δ/2T)) よりギャップの大きさは Δ=640 K と見積もられた。このギャップについては

(a) 絶縁体であることを反映した伝導帯と価電子帯の間のエネルギーギャップ、

(b) J 多重項における基底状態 (J=0) と第一励起状態 (J=1) のエネルギー差に対応した磁気的なギャップ

の 2 つの可能性があげられる。SmS において (a) と (b) の大きさは同程度であるため、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。しかし、ギャップの観測は、常圧での SmS は Sm<sup>2+</sup> 状態の非磁性絶縁体であること裏付けるものである。

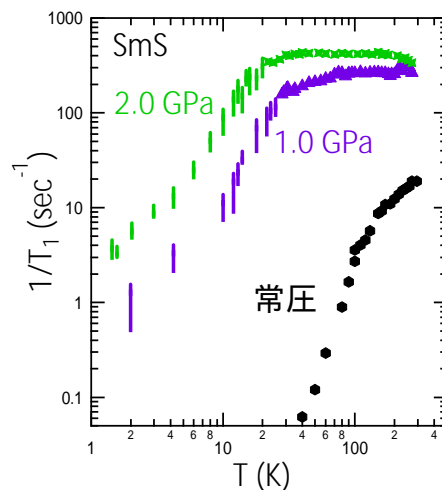


図 SmS の 1/T<sub>1</sub> の圧力依存性

(2) 圧力下: gold phase

1.0, 1.2, 2.0, 2.2 GPa で測定を行った。black phase とは大きく異なり、共鳴周波数のシフトは 1/3 に減少し、また 1/T<sub>1</sub> は 200 倍も増大した。Sm 化合物において磁化率は Sm イオンが非磁性の Sm<sup>2+</sup> の方が、磁気的な Sm<sup>3+</sup> より大きい特徴がある。そのため、シフトが black phase に比べて減少したことは、圧力により Sm イオンの +2 価成分が減少し、3 価に近づいたことを示唆している。1.0 GPa では 50 K 以上、2.0 GPa では 30 K 以上の温度領域で 1/T<sub>1</sub> の値は温度変化が小さい (図)。この温度依

存性は局在電子が存在し、それによる緩和が支配的なときに観測される。X線吸収分光の実験によるとこの圧力、温度領域では  $\text{Sm}^{+2.8}$  だと報告されている。つまり、本実験から、 $\text{SmS}$  の gold phase での中間価数状態は、少なくとも高温では、 $\text{Sm}$  の 4f 電子が局在状態にあることを示す新しい知見である。

$1/T_1$  の急激な減少は 1.0, 2.0 GPa の両方の圧力で観測された。これは何らかのギャップを示すものである。また、圧力下比熱測定でもギャップが観測されており、その大きさは圧力とともに小さくなることが報告されている。今回観測したギャップはこれと対応したものと考えられ、微視的な測定で観測したことは gold phase におけるギャップの存在を決定的にするものである。このギャップが何に起因するかはさらなる検討が必要である。

### (3) 圧力誘起磁気秩序の観測

2.0, 2.2 GPa の低温では磁気秩序に伴う NMR スペクトルの変化を観測した。高温で葉 Lorentz 型だったスペクトルに 20 K 以下では磁気秩序領域の信号に起因する肩構造が現れた。常磁性と磁気秩序の信号が共存しているのは圧力や試料の不均一性のためと考えられる。また、試料中の常磁性と磁気秩序領域の比をスペクトルの解析から見積もることができ、降温、加圧により磁気秩序領域が増大していることがわかった。

## 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. T. Koyama, H. Yamada, K. Ueda, T. Mito, Y. Aoyama, T. Nakano, N. Takeda  
“NMR studies on polyphosphide  $\text{Ce}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ ”  
Journal of Physics: Conference Series 683 (2016) 012027 1-4.  
doi:10.1088/1742-6596/683/1/012027  
(査読有)
2. T. Koyama, Y. Maeda, K. Ueda, T. Mito, H. Sugawara  
“Nuclear Quadrupole Resonance Measurement of the Ferromagnetic Filled-Skutterudite Compound  $\text{EuRu}_4\text{Sb}_{12}$ ”  
J. Phys. Soc. Jpn. 84, 085001 (2015) 1-2.  
http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.085001  
(査読有)
3. N. Emi, R. Hamabata, D. Nakayama, T. Miki, T. Koyama, K. Ueda, T. Mito, Y. Kohori, Y. Matsumoto, Y. Haga, E. Yamamoto, Z. Fisk, N. Tsujii  
“Magnetic and Electronic Properties of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  Revealed by Comparison with Nonmagnetic References  $\text{ThRu}_2\text{Si}_2$  and

$\text{LaRu}_2\text{Si}_2$ ”

J. Phys. Soc. Jpn. 84, 063702 (2015) 1-4.  
http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.063702  
(査読有)

4. T. Koyama, H. Yamada, K. Ueda, T. Mito, Y. Haga  
“NMR study of black-phase in  $\text{SmS}$ ”  
Journal of Physics: Conference Series 592 (2015) 012027 1-4.  
doi:10.1088/1742-6596/592/1/012027  
(査読有)
5. T. Koyama, T. Maruyama, K. Ueda, T. Mito, A. Mitsuda, T. Umeda, M. Sugiyama, H. Wada  
“Zero-field NMR and NQR studies of magnetically ordered state in charge-ordered  $\text{EuPtP}$ ”  
Phys. Rev. B 91, 094419 (2015) 1-4.  
http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094419  
(査読有)
6. T. Mito, K. Nishitani, T. Koyama, H. Mura, T. Maruyama, G. Pristas, K. Ueda, T. Kohara, A. Mitsuda, M. Sugishima, H. Wada  
“NMR studies of ordered structure and valence state in the successive valence-transition system  $\text{EuPtP}$ ”  
Phys. Rev. B 90, 195106 (2014) 1-6.  
http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.195106  
(査読有)

[学会発表](計 13 件)

1. 小山岳秀 他 3 名 「 $\text{SmS}$  における圧力誘起磁気秩序の NMR 研究」日本物理学会 第 71 回年次大会 2016 年 3 月 21 日 東北学院大学 (宮城県仙台市)
2. 江見直哉, 小山岳秀, 他 12 名 「X 線吸収分光・NMR 測定による近藤半導体  $\text{SmB}_6$  の高圧下電子状態」日本物理学会 第 71 回年次大会 2016 年 3 月 21 日 東北学院大学 (宮城県仙台市)
3. 濱端良輔, 江見直哉, 小山岳秀, 他 7 名 「NMR 測定による  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の隠れた秩序相と常磁性相における異方性の研究」日本物理学会 第 71 回年次大会 2016 年 3 月 22 日 東北学院大学 (宮城県仙台市)
4. T. Koyama, 他 6 名  
「NMR study of  $\text{EuNi}_2\text{Si}_2$  with trivalent Eu」International Workshop on Itinerant-Electron Magnetism 2015 年 9 月 26 日 京都大学 (京都府京都市)

5. T. Koyama, 他 6 名  
「NMR studies on polyphosphide  $Ce_6Ni_6P_{17}$ 」  
TMU International Symposium 2015 2015  
年 9 月 25 日 首都大学東京 (東京都八  
王子市)
6. 小山岳秀 他 3 名 「NMR からみた SmS  
の圧力効果」 日本物理学会 2015 年秋  
季大会 2015 年 9 月 19 日 関西大学  
(大阪府吹田市)
7. 山田陽彦, 小山岳秀, 他 3 名 「SmS の  
圧力下 NMR 測定 II」 日本物理学会  
2015 年秋季大会 2015 年 9 月 17 日 関  
西大学 (大阪府吹田市)
8. 水戸毅, 小山岳秀(5 番目), 他 13 名 「小  
さな半導体ギャップを持つ Sm 系化合物  
における電子状態  $SmB_6$  の価数・磁性・  
ギャップ」日本物理学会 2015 年秋季大  
会 2015 年 9 月 17 日 関西大学 (大  
阪府吹田市)
9. 小山岳秀, 他 7 名 「立方晶  $Ce_6Ni_6P_{17}$  の  
基底状態の NMR による研究」日本物理  
学会 2015 年秋季大会 2015 年 9 月 17  
日 関西大学 (大阪府吹田市)
10. 山田陽彦, 小山岳秀, 他 3 名 「SmS の  
圧力下 NMR 測定」 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)
11. 丸山文博, 小山岳秀, 他 7 名 「価数転  
移を示す Eu 化合物の磁気秩序状態にお  
ける NMR 測定」 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)
12. 江見直哉, 小山岳秀(6 番目), 他 15 名  
「 $SmB_6$  における圧力依存性と置換効果  
II」 日本物理学会 2014 年秋季大会  
2014 年 9 月 7 日 中部大学 (愛知県春  
日井市)
13. T. Koyama, 他 4 名  
「NMR study of black-phase in SmS」  
Strongly correlated electron systems 2014  
2014 年 7 月 7 日 グルノーブル (フラン  
ス)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/electro\\_phy](http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/electro_phy)

s/research/research\_new\_Yb&Sm.html

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小山岳秀 (KOYAMA Takehide)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科

・助教

研究者番号：30397666