

硫化サマリウム (SmS) における Black-Golden 相転移の起源に電子構造の直接観測から迫る

伊藤 孝寛 名古屋大学大学院工学研究科 准教授

1. はじめに

硫化サマリウム (SmS) は、650MPa 以上の圧力をかけるとその色が黒色から金色へと変化し、伝導特性が絶縁体から金属へと変化する化合物であり、2価と3価の Sm が交じり合った価数揺動系の典型例として知られています。このような、特異な絶縁体-金属相転移は「Black - Golden相転移」とも呼ばれ、その起源に Sm 4f 電子がどのように関わっているのかに興味を持たれて来ました。

この相転移において Sm 4f 電子が「遍歴的」な電子として伝導に直接関与している場合は、Sm 4f 電子が結晶中で周期性をもちフェルミ面を形成するようなバンドを形成するのに対して、「局所的」な電子として伝導に寄与しない場合は、フェルミ準位から離れて局在した状態を形成すると考えられます。そのため、Sm 4f の電子状態、すなわちバンド構造の情報を得ることが Black - Golden 相転移の起源を明らかにする上で最も直接的な方法と言えます。しかしながら、実験的にバンド構造を決定する上で最も強力な手法である角度分解光電子分光法 (ARPES) は圧力下で行うことが困難であることなどがこの問題の解決においてネックとなっていました。

そこで我々は、結晶における化学圧力を変化させた硫化サマリウム-イットリウム置換系 (Sm_{1-x}Y_xS) に注目して、電子状態の系統的な研究を行ってきました。この系は、図1に示すように、イットリウム置換に伴い、2価の Black 絶縁体相 SmS から Black 金属相 (x <

0.17) を経て Golden 金属相 (x > 0.17)、3価局在参照系 YS (x = 0) へと推移します。さらに、Black - Golden 相転移境界では SmS と類似した格子収縮が観測されることから、Black - Golden 相転移と電子状態の関係を ARPES を用いて研究する上で理想的な系と考えられます^[1]。本稿では、私が分子研時代に力を注いで整備した、思い入れのある UVSOR の BL5U (今は現スタッフが全面的に再構築中) における ARPES 装置を共同利用して得られた Sm_{1-x}Y_xS の電子構造の系統的な変化から明らかになった、この系における Black - Golden 相転移の起源について紹介させていただきます。

2. 硫化サマリウム-イットリウム置換系における電子状態の Black - Golden 相転移^[2]

SmS は NaCl 型構造をもち、電子状

態の化学圧力 (元素置換) 依存性を直接比較するためには、格子定数の異なるそれぞれの置換量 (x) における電子状態を、3次元のブリルアンゾーン中の特定の対称点において抜き出す必要があります。具体的には、試料表面から光電効果で放出される光電子の運動エネルギーを、放出角度および放射光励起エネルギーの関係でプロットすることにより、固体中における電子の結合エネルギーと試料表面水平方向および垂直方向の波数の分散関係 (バンド構造) を得ることで、このようなピンポイント解析が可能になります。このような手法は、3次元角度分解光電子分光法 (3D-ARPES) と呼ばれ、ブリルアンゾーン中における電子状態のピンポイント解析のみならず、高温超伝導体に代表される強相関電子系の機能性発現メカニズムの解明において重要な、電子軌道-スピン間の相互作用の詳細

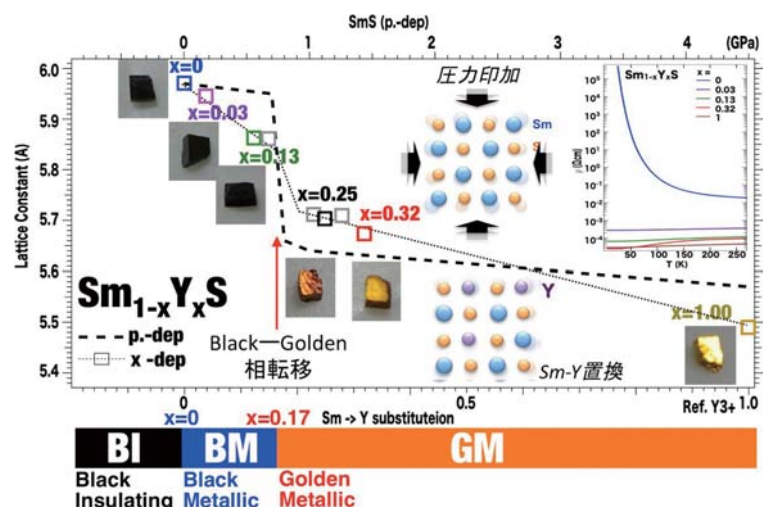


図1 Sm_{1-x}Y_xS (SmS) における格子定数の置換量 x (圧力) 依存性 (細点線 (太点線))。x = 0.17 近傍で SmS の Black - Golden 相転移と同様に、格子収縮を伴い試料表面の色が黒色から金色へと変化していることが分かる。(挿入図) Sm_{1-x}Y_xS における電気抵抗の置換量 x 依存性。

解析においても威力を発揮します。

図2に、3D-ARPESにより得られた $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の X 点近傍におけるフェルミ準位 (E_F) 近傍のバンド構造を示します。 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の E_F 近傍の電子状態は、 $\text{Sm}^{2+} 4f$ 多重項構造と金属相において X 点に現れる Sm (Y) d 電子に起因する電子ポケットにより形成されていることが分かります。ここで、置換量 x が増加するに従って $\text{Sm}^{2+} 4f$ 多重項構造は低結合エネルギー側へと連続的にシフトしています。さらに、Black 相においては多重項構造が有限のエネルギー分散を示すのに対して、Golden 相においてはそのような分散が観測されないことが明らかになりました。電子ポケットが E_F を切る点に注目すると、Black 金属相においては E_F 直下において急

激にバンド幅が狭くなる様子が観測されるのに対して、Golden 金属相においては、自由電子的な放物線状の分散を示していることが分かります。ここで前者は、重い電子系化合物において観測例が報告されている伝導電子と空間的に局在した $4f$ 電子による混成バンドに帰結されるものと理解できます。一方、後者については、3個局在系参照物質である YS におけるものと類似した分散形状をもつと考えることができます。以上の結果に高結合エネルギー側で大きな分散を示す $S 3p$ バンドの混成効果を合わせて得られた、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の各相における電子状態の模式図を図3に示します。これらの結果は、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ における Black — Golden 相転移が、 $\text{Sm} 4f$ 電子の性質の「遍歴」から「局

在」への急激な変化に起因することを示したものであると期待しています。

3. おわりに

本研究は、固体中の電子の性質が急激に変化することで引き起こされる相転移のメカニズムに、電子構造の直接観測から迫ることに成功した例として紹介させていただきました。近々公開される新BL5Uの装置では、放射光のエネルギー連続性を利用したピンポイント観測のみならず、偏光依存性を利用した電子軌道対称性の分離からスピン分解、時間分解、マイクロイメージングまで、多様な ARPES 研究が実現できると期待しています。今後、多様な ARPES 研究を強相関電子系からエレクトロニクス、スピントロニクス材料など様々な機能性材料に対して進めることで、機能性の発現メカニズムに電子構造の立場からさらに迫っていきたいと考えています。

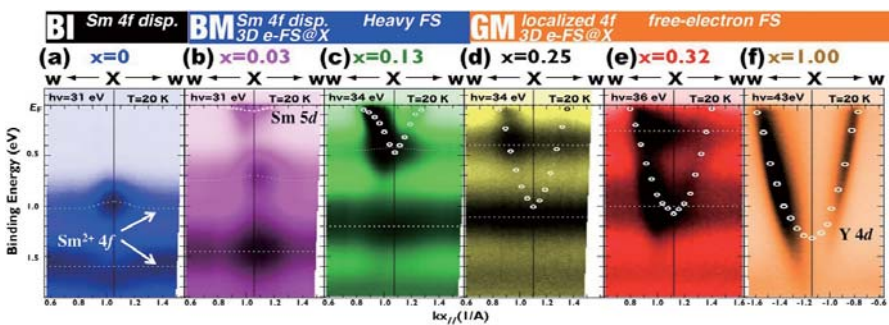


図2 3D-ARPESによるピンポイント観測で得られた、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の X 点近傍におけるバンド構造の置換量 x 依存性 (Black 絶縁体相: $x = 0$ (a)、Black 金属相: $x = 0.03$ (b)、 $x = 0.13$ 、Golden 金属相: $x = 0.25$ (d)、 $x = 0.32$ 、局在3個参照系: $x = 1.0$ (e))。濃い部分がエネルギーバンドに対応する。点線および○で $\text{Sm}^{2+} 4f$ 多重項構造および $\text{Sm} 5d$ 電子ポケットをそれぞれ示してある。

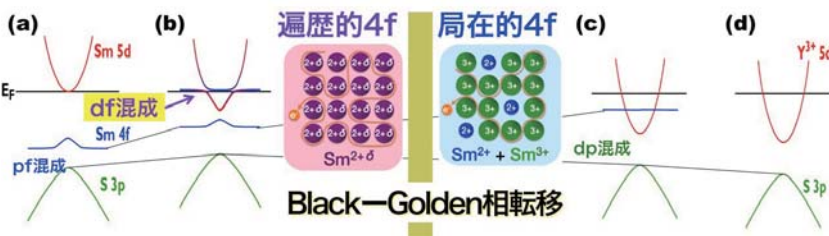


図3 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ の Black — Golden 相転移に伴う電子状態の変化の模式図 (Black 絶縁体相 (a)、Black 金属相 (b)、Golden 金属相 (d)、局在3個参照系 (e))。



いとう・たかひろ

1975年秋田生まれ。1997年3月東北大学理学部卒、2002年3月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))。理化学研究所播磨研究所連携研究員、2003年4月より分子科学研究所極端紫外光研究施設助教(助手)を経て、2009年4月より現職。同じく、名古屋大学シンクロトロン光研究センター准教授(兼任)。専門: 光物性科学、シンクロトロン光応用工学。趣味: 読書、ジャズ鑑賞、演奏。

参考文献

- [1] K. Imura, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, M. Kaneko, T. Ito, Y. Nishi, N. K. Sato, H. S. Suzuki, J. Korean, *Phys. Soc.* **62**, 2028 (2013).
- [2] M. Kaneko, M. Saito, T. Ito, K. Imura, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, H. S. Suzuki, N. K. Sato, *JPS Conference Proceedings* **3**, 011080 (2014).