特集—高圧下 NMR—

スピネル化合物 LiV_2O_4 の高圧核磁気共鳴High-Pressure NMR Study of Heavy Fermion Spinel LiV_2O_4 藤原 賢二^{1,*}島岡 良之²小林 達生²Kenji FUJIWARA^{1,*}Yoshiyuki SHIMAOKA²Tatsuo KOBAYASHI²

We have developed high-pressure NMR technique with an Indenter Cell using NiCrAl alloy. It was designed to set easily into a conventional dilution fridge and/or high field magnet. We have succeeded in ^7Li -NMR measurement of a heavy fermion spinel LiV_2O_4 in T -range between 60 mK and 30 K under pressure up to 4.7 GPa. At ambient pressure, $1/T_1$ shows a broad maximum around 50 K and is proportional to the temperature below 6 K. This is quite similar to the relaxation behavior in f -electron HF systems. However, $1/T_1T$ becomes larger with applying higher pressure below 10 K and does not obey $T_1T = \text{constant}$ relation down to 1 K. Knight shift K , meanwhile, is independent of pressure above 2 GPa, indicating that the uniform component of susceptibility $\chi(0)$ does not change under high pressure. Some antiferromagnetic fluctuations with wave vector $q \neq 0$ dominate relaxation rate in LiV_2O_4 near the boundary of the pressure induced insulating phase.

[indenter cell, LiV_2O_4 , metal-insulator transition, spin dynamics, NMR]

1. はじめに

近年、さまざまな強相関電子系物質において、圧力下で巨大磁気抵抗 (GMR) 効果や軌道秩序、あるいは超伝導が発現することが明らかになってきた。これら圧力誘起相転移現象は、圧力をパラメータとした新物質創製を目指した研究を大いに活性化させている。しかしながら、高圧物性実験ではピストンシリンダー型クランプセルを用いるのが主流であり、その到達圧力は最高で約 3 GPa 程度である。3 GPa を越える高圧は、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて実現されているが、実験手段は電気抵抗や光学・X 線回折測定に限られている。

一般に、強相関電子系は電荷・スピン・軌道の自由度が複雑に絡み合った系として知られ、それらを仔細に切り分けてそれぞれの素性を明らかにしていくことが求められている。したがって、強相関電子系物質における圧力誘起-量子相転移機構の解明には、3 GPa を超える多様な高圧下物性実験技術を確

立することが急務となっている。核磁気共鳴 (NMR) の高圧物性研究は、主として重い電子系を中心に展開されており、ようやく 2 GPa クラスの高精度実験が可能となってきている。

Fig. 1. Picture of Indenter Cell.

そこで、このような状況を打開するため、我々は、

¹ 〒690-9504 松江市西川津町 1060 島根大学総合理工学部 物質科学科

Department of Material Science, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue 690-8504

² 〒560-8531 大阪府豊中市 待兼山町 1 番 3 号 大阪大学極限科学研究センター

Research Center for Materials Science at Extreme Conditions, Osaka University, Toyonaka 560-8531

* Electronic address: fujiwara@riko.shimane-u.ac.jp

1999 年からインデーター型クランプセルを用いた 5 GPa 級の高圧 NMR の開発を本格的に開始した。当時、小林はインデーター型セルの圧力発生技術をほぼ確立し、4 GPa 強の圧力発生に成功していた。Fig. 1 のように非常に小型の圧力セルであり、極低温、強磁場環境で容易に使用できるように設計されており、電気抵抗はもちろん SQUID 磁化測定にも対応可能なセルも開発されている。現在までに、スピネル化合物 LiV_2O_4 (^7Li)、重い電子系 CeCu_6 ($^{63/65}\text{Cu}$) および CeCu_2Si_2 ($^{63/65}\text{Cu}$)、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($^{63/65}\text{Cu}$) など種々の物質の NMR/NQR 信号観測に成功した。さらに、極低温、高磁場など、かなり広範な条件下でインデーターセルを用いた核磁気共鳴実験を展開中であり、その一端を紹介したい。

2. 高圧発生装置

強磁場・極低温下での測定を想定し、非常に小型のクランプセル（外寸法 25 mmφ×28 mm）となっており、標準のクライオスタットに縦横どちらの方向にでもセット可能となっている点に特徴がある。インデーターセルの構造を Fig. 2 に示す。Ni-Cr-Al 合金製のブロックに試料室の穴（以下ホールピースと呼ぶ）を開け、液体の圧力媒体を満たす。ここに、コーン状に加工された非磁性 WC 製のインデーターを押し付けて加圧することにより、圧力を発生させる。荷重は Cu-Be 製のシリンダーとクランプナットで保持される。ホールピースの内径は、1.6-1.8 mm、深さは 1.4-1.8 mm であり、試料体積はピストンシリンダー型圧力セルと DAC の中間に位置している。

圧力媒体には、ダフネオイル 7373 を用いており、圧力決定は、NMR 用コイルに入れた Pb のマイスナー効果を交流帯磁率で測定し、その T_c から決定している。Pb の T_c の圧力変化は、Wittig らが 30 GPa まで決定しており[2]、この結果を用いて圧力の換算をしている。Pb のマイスナー効果による反磁性は、高圧セル本体のまわりに一次コイルを巻き、二次コイルは NMR コイルを用いることで十分測定可能である。（Fig. 3 参照）これまでの実験より、低温での最高到達圧力は 4.74 GPa を実現し、圧力発生については、ほぼ当初の目標を達成できている。インデーターセルの詳しい解説は、参考文献[1]にあるので、参照されたい。

Fig. 2. Outline of Indenter Cell.

Fig. 3. T -dependence of χ_{AC} of metallic lead.

3. インデーターセルを用いた高圧 NMR

3.1 予備実験

NMR を行う場合、コイル中の試料の充填率を上げるために、コイルを試料空間に入れる必要がある。試料空間が狭いために、NMR コイルの内径は、0.5-1.0 mm、高さは 0.3-0.6 mm であり、通常の NMR 測定に用いられるコイルに比べて格段に小さい。

Fig. 4. Enlarged picture of NMR coil (6 turns) in the Cell, used in high field experiment at the frequency between 110 and 300 MHz.

20 MHz 以下の低周波領域では、コイルのインダクタンスを稼ぐため、2~6 層の多層コイルが使用される。この程度まで小さくなると、コイル銅線の太さが無視できなくなり、用途に合わせて外径 15~40 $\mu\text{m}\phi$ の微細銅線を用いてコイルを作製している。

高圧 NMR 実験を開始するに当たり、

- (1) セル材料の磁性が及ぼす影響、
- (2) 圧力分布の影響、
- (3) NMR コイルとセル金属材の近接による Q 値の劣化の影響、

という 3 つの問題が実験の障害となるものと予想された。そこで、まず、参照試料として LiV_2O_4 を用いて、1 テスラの磁場中でセル材料の磁性と圧力分布の影響を調べた[3]。Fig. 4 に示すように、インデンターセル内での ^7Li -NMR スペクトルは、セルを用いずに測定したものと同一であり、全く影響は見られない。さらに、圧力分布があるとスペクトルは広がることが予想されるが、高圧下でのスペクトルの幅は、常圧のものとはほとんど変わらないことがわかる。このようにインデンターセルによる(1)、(2)の影響は、ほとんど無視して良いことがわかった。ここで、圧力下でスペクトルがシフトしているが、ナイトシフトの圧力変化によるものである。

Fig. 5. ^7Li -NMR spectrum of LiV_2O_4 in the indenter cell compared to that without the cell.

当初、最も問題になっていたのは、(3)の測定系のタンク回路の Q の劣化である。圧力セル中に NMR コイルを置いて実験すると、信号強度が 200 MHz 帯では 10 分の 1 に、20 MHz 帯では 7 分の 1 まで減少することがわかり、非常に深刻な問題となってきた。解決策としては、① WC をジルコニアなどの非金属材料に置き換えて金属部分を減らすこと、② コイルと金属壁の距離を出来るだけ大きくとる、という 2 点が考えられ、現在実験を進めている。4.2 で後述するように、最近になって②の方法で信号強度が飛躍的に回復することが最近わかってきた。

ここであげた LiV_2O_4 の NMR の実験結果から、インデンターセルを用いて十分高精度のナイトシフト・緩和時間 T_1 の測定が可能であることが確かめられた。その後、希釈冷凍機を用いて最低温度 60 mK の NMR 実験や、14.5 T (周波数 240 MHz) 強磁場中実験にも成功することができた。

3.2 重い電子系 LiV_2O_4 の核磁気共鳴

スピネル化合物 LiV_2O_4 は、3d 電子系化合物としては異常に有効質量の重い電子状態が実現しており、低温で比熱係数 γ は 420 mJ/molK^2 にまで増大する[4]。また、Li サイトに微量の Zn [5]、Mn [6]を置換すると、容易にスピングラス秩序が出現することから、スピネル構造特有のスピンフラストレーションの効果の重要性が指摘されている。さらに、6 GPa 以上の圧力で金属から絶縁体転移が見出され[7]、同じスピネル構造をもつ AlV_2O_4 [8] 同様の電荷秩序状態が実現していると予想されている。これら LiV_2O_4 の多様な物性は、V イオンの四面体ネットワークによる幾何学的フラストレート構造に起因すると考えられており、理論的観点から様々なアプローチがなされているものの、未だ重い電子状態の起源については議論が分かれており決着していない。

我々は、圧力誘起金属-絶縁体転移近傍のスピンドYNAMICS、電子状態を明らかにするために、インデンターセルを用いて約 1 テスラの磁場中 (周波数 17.0000 MHz) で 0~5 GPa の圧力、60 mK~20 K の温度で ^7Li -NMR を行った。 ^7Li のスピン I は 3/2 であるが、立方晶系であるため核四重極効果の無いシャープなスペクトルが得られる。信号強度は、ヘリウム温度で SN 比~4 であり、NMR 実験は 30 K 以下の温度にとどまっている。

Fig. 6. Pressure dependence of K in LiV_2O_4 .

Fig. 6 に示したように、常圧ではナイトシフト K は、約 30 K でブロードな山を持っている。20 K 以上の温度で K と静帯磁率 χ は比例関係にあり、比例定数から見積もられる超微細相互作用係数 A_{hf} は、1.6 kOe/ μ_B である。これらの結果は、過去の他のグループの結果とほとんど同じである[9, 10]。加圧とともに、 K は低温でやや大きくなるが、2.3 GPa を越えると 10 K 以下の温度で、温度にも圧力にも依存しなくなる。これは、静帯磁率 χ も同様に 2.3 GPa 以上では、10 K 以下で温度・圧力依存がないことを示唆している。

Fig. 7. Pressure dependence of $1/T_1T$.

Fig. 7 に、核磁気緩和時間 T_1 の圧力依存性を示す。縦軸に $1/T_1T$ 、横軸に温度を対数表示でプロットしたものである。常圧での温度依存性は、他の研究グループの結果と一致しており、6 K 以下で $1/T_1T$ は一定値(2.2 secK)をとる。加圧すると、 $1/T_1T$ の値は 10 K 以下で顕著に増大する。2.3 GPa 以上の圧力では T_1T = 一定の関係は 1.3 K 以上の温度では観測できなくなる。静帯磁率 χ が 2.3 GPa 以上でほとんど圧力依存も温度依存も示さないことを考慮すれば、この $1/T_1T$ の増大は、V イオン間の反強磁性スピン相関の増大に起因するものと考えられる。 LiV_2O_4 の T_1 の圧力依存性は、典型的な重い電子的な挙動を示す f 電子系 (CeCu_2Si_2 [11]、 $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ [12]) の結果とは全く逆傾向であり、重い電子状態の起源が両方で異なる可能性を示す結果として注目される。

Fig. 7. Temperature dependence of $1/T_1T$ at 0.0 and 4.74 GPa.

高圧下での $1/T_1T$ の増大の様子をさらに詳しく調べるために、希釈冷凍機を用いて 4.74 GPa の圧力で 1.2 K から 60 mK の温度範囲で T_1 を測定した[13]。測定周波数は、高温の実験と同様に 17.0000 MHz で行われた。Fig. 7 に示すように、 $1/T_1T$ は 1 K 以下でも降温とともに増大し続けることが明らかになった。この結果は、ナイトシフト ($\chi(q=0)$ を与える) が 10 K 以下でほとんど温度変化しないこと、 $1/T_1T$ が動的スピン帯磁率 $\chi(q)$ の q について和を取ったものであること考慮すれば、明らかに動的帯磁率の $q \neq 0$ 成分、すなわち反強磁性揺らぎの増大によるも

のであることがわかる。したがって、 LiV_2O_4 では、加圧とともに反強磁性スピン揺らぎが増大し、あたかも磁気的な量子臨界点に近づいているように見える。4.7 GPa の圧力では、60 mK の温度まで磁気秩序の兆候は見られておらず、更なる高圧での実験が望まれる。常圧においても、中性子非弾性散乱の実験から 40 K 以下の温度で顕著に反強磁性スピン揺らぎが発達し、低温では反強磁性スピン揺らぎが支配的であることが示されている[14]。

最後に、低温のスピンダイナミクスを代表的なスピンの揺らぎの理論(例えば SCR 理論)と比較する。反強磁性金属、あるいはそれに近い金属では、SCR 理論をでは、核磁気緩和率は、

$$1/T_1T \propto \sqrt{\chi_Q} \propto (T-\theta)^{-1/2} \quad (1)$$

という関係が成立することが知られている[15]。ここで、 χ_Q は staggered 帯磁率、 θ はネール温度に相当している。最小二乗法を用いて、0 GPa および 4.74 GPa の核磁気緩和率を(1)式にフィットさせた結果が Fig. 7 中に破線で表されている。ネール温度は、0 GPa で -5.3 K、4.7 GPa で -0.31 K と見積もられた。この理論的考察が正しいとすると、 LiV_2O_4 では、5 ~ 5.5 GPa の間で反強磁性的な長距離秩序が出現するものと予想される。いずれにせよ、圧力誘起金属絶縁体転移の近傍に反強磁性の量子臨界点が存在するのかどうか、実験的に明らかにする必要がある。

LiV_2O_4 の圧力物性は、これまで電気抵抗の報告[7]が唯一のものであり、6 GPa 以下の金属状態では、電気抵抗にほとんど圧力依存性がないことがわかっていて、今回の NMR の実験により初めて、反強磁性揺らぎの増大が確認されたのであり、電気抵抗のデータからは全く予想がつかない結果である。

4. 今後の展開

4.1 f 電子系物質への応用

重い電子系では、 CeGe_2Si_2 、 CeIn_3 、 UGe_2 など圧力下で相次いで超伝導となる物質が発見されている。我々が特に注目しているのは、“古典的”重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 である。 CeCu_2Si_2 は、常圧では $T_c = 0.7$ K で超伝導状態となるが、3 GPa を超える高圧下で急激に T_c が増大し 2 K に達することは良く知られている[16, 17]。しかしながら、その起源については実験的観点からは全くアンタッチャブルであり、ほとんど情報が無いといってよい。すでにドイツ・

ダルムシュタット大の Geibel 氏から良質試料を提供していただき、2.5 GPa までの ^{63}Cu 核のゼロ磁場 NQR 信号の観測には成功している。ただし、3.4 MHz という非常に低い周波数での実験であり、信号感度増大のための改良を急いでおり、今後の進展を楽しみにしている。

4.2 強磁場実験への応用

強磁場実験は、NMR の信号強度を飛躍的に増大させるメリットがあるので、インデンターセルの実験にはうってつけの環境であろう。しかしながら、前述のように、高周波になればなるほど、周りの金属材料による信号強度の減衰が著しく、実験の阻害要因となっている。信号増大のポイントの一つとして、NMR 観測のためにコイルに加える高周波磁場の磁束の流れが周囲の金属壁に邪魔されないようにしてやればよい。

現在、藤原は在外研究員としてグルノーブル強磁場研究所 C. Berthier 教授の研究グループに所属し、インデンターセルを用いた強磁場・高圧下での LiV_2O_4 の NMR 実験を行っている。最近、NMR コイルをできるだけ小さくする (ID = 0.5 mmφ, height = 0.8 mm) と同時に、横置きにコイルを設置することにより、大幅に信号強度を増大させることに成功した。(SN ~ 15 at 20 K, H = 14.5 T、従来比の 10 倍以上の信号感度である。) これは、試料の量を多くするより、いかに高周波損失による信号減衰を図るかということが重要であることを示している。今後、セッティング方法の最適化をはかり、よりシステムティックな実験技術の確立を図っていきたいと考えている。

4.3 5 GPa 超級実験への展望

試料空間を思い切って薄くして小さくしてやれば、より高い圧力の発生は可能であろう。あまりに試料空間が小さくなると、DAC やブリッジマンセルと大差がなくなってしまうので、インデンターセルに固執する意味はあまりない。高周波損失の問題解決に光が見えた現段階では、より微小なコイルを用いたより高い圧力中での NMR 実験は十分可能であると考えている。究極の目標として DAC-NMR を念頭に置いて、サブミリサイズあるいはそれ以下のサイズの NMR コイルを用いた NMR 技術の開発を今後とも継続していきたい。

5. おわりに

参考文献

インデンターセルは、その単純かつコンパクトな構造により、容易に 5 GPa 級の高圧・強磁場・極低温の実験が可能である。また、試料の大きさ、発生圧力、実験手段などユーザーの要求に応じて、デザインを自由に変更できる。工作精度で要求されるのはインデンターとシリンダーの擦りあわせくらいである。そのために安価であるし、変形によりシリンダー自体が使えなくなることもない。これらの数々のメリットは、ピストンシリンダー型セルに比べて試料容積が少ないというデメリットを補って余りあるものであると考えている。

今後の展開については楽観視しているものの、極低温、強磁場（高周波）、低周波実験への適用については、まだまだ我々も経験不足であり、今後とも着実に課題の解決を図っていきたいと考えている。コイル銅線のショートは 4 GPa 近傍では頻発するものの、NMR 測定ではコイルの一方は必ず接地して実験するので、今のところほとんど問題となっていない。微小な NMR コイルを見ると、その小ささにびっくりして実験してみようという気が失せるかもしれないが、セッティング等に要する労力はピストンシリンダー型圧力セルとほとんど大差は無い。

最後に、これから高圧 NMR をやってみようという方は、ぜひインデンター型圧力セルを一度検討していただければ幸いである。

謝 辞

本論文を執筆するに際し、島根大の竹内潤先生、三好清貴氏には、実験に用いた LiV_2O_4 の良質試料の提供と同時に、多くの議論を頂きました。 LiV_2O_4 の高圧 NMR の成功は、吉岡英範君（島根大、現（株）大日本印刷）の多大な貢献によるものです。C. Berthier 教授、M. Horvatic 氏には、グルノーブル強磁場研究所において研究する機会をいただき、強磁場高圧中での困難な実験に対して、パーフェクトなサポートをして頂きました。ここに深く謝意を表します。

- [1] 小林達生, M.I. Eremets, 藤原賢二, 川井昭: 未来を拓く高圧力科学技術セミナーシリーズ (25)「多重極限環境における物性実験 —高圧利用技術の発展を目指して—」(2002).
- [2] B Bireckoven, J. Wittig: J. Phys. E. Instrum., **21**, 841 (1988).
- [3] K. Fujiwara, H. Yoshioka, K. Miyoshi, T.C. Kobayashi, K. Amaya: Physica B, **312-313**, 913 (2001).
- [4] S. Kondo, D.C. Jonston, C.A. Swenson, F. Borsa, A.V. Mahajan, L.L. Miller, T. Gu, A.I. Goldman, M.B. Maple, D.A. Gajewski, E.J. Freeman, N.R. Dilley, R.P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G.M. Luke, Y.J. Uemura, O. Chmaissem, J.D. Jorgensen: Phys. Rev. Lett., **78**, 3729 (1997).
- [5] K. Ueda, N. Fujiwara, H. Yasuoka: J. Phys. Soc. Jpn., **66**, 778 (1997).
- [6] K. Miyoshi, M. Ihara, K. Fujiwara, J. Takeuchi: Physica B, **281-282**, 30 (2000).
- [7] H. Ueda, C. Urano, M. Nohara, H. Takagi, K. Kitazawa, N. Takesita, N. Mori, unpublished.
- [8] K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, Y. Morimoto, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Yamamoto, H. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn., **70**, 1456 (2001).
- [9] A.V. Mahajan, R. Sala, E. Lee, F. Borsa, S. Kondo, D.C. Jonston: Phys. Rev. B, **57**, 8890 (1998).
- [10] N. Fujiwara, H. Yasuoka, Y. Ueda: Phys. Rev. B, **57**, 3539 (1998).
- [11] Y. Kawasaki, K. Ishida, T. Mito, C. Thessieu, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, C. Geibel, F. Steglich: Phys. Rev. B, **63**, 140501(R) (2002).
- [12] K. Fujiwara, H. Yoshioka, K. Miyoshi, J. Takeuchi, Y. Kohori, T. Kohara: Physica B, **281-282**, 361 (2000).
- [13] K. Fujiwara, K. Miyoshi, J. Takeuchi, Y. Shimaoka, T.C. Kobayashi: J. Phys.: Condens. Matter, in print.
- [14] S.-H. Lee, Y. Qiu, C. Broholm, Y. Ueda, J. J. Rush, Phys. Rev. Lett., **86**, 5554 (2001).
- [15] T. Moriya: Prog. Theor. Phys., **28** 371 (1962).
- [16] B. Bellarbi, A. Benoit, D. Jaccard, J.M. Mignot, H.F. Braun: Phys. Rev. B, **30**, 1182 (1984).
- [17] F. Thomas, C. Ayache, I. A. Fomine, J. Thomasson, C. Geibel: J. Phys.: Condens. Matter, **8**, L51 (1996).

[2003 年 10 月 30 日受理]