

EuRh₂Si₂における圧力誘起価数転移

光田, 暁弘
九州大学大学院理学研究院物理学部門

浜野, 卓
九州大学大学院理学研究院物理学部門

荒岡, 信隆
九州大学大学院理学研究院物理学部門

矢山, 英樹
九州大学大学院理学研究院物理学部門

他

<https://doi.org/10.15017/24693>

出版情報：九州大学低温センターだより. 6, pp.15-20, 2012-03. 九州大学低温センター
バージョン：
権利関係：



EuRh₂Si₂における圧力誘起価数転移

光田暁弘、浜野卓、荒岡信隆、矢山英樹、和田裕文

九州大学大学院 理学院 物理学部門

1. はじめに

最近、希土類金属において価数(価電子数)の揺らぎに起因する新しい量子臨界現象が注目されている[1]。例えば、CeCu₂Si₂は常圧下で $T_c=0.6\text{K}$ の超伝導を示す[2]が、圧力を加えると 2GPa 以上で不連続的に T_c が 2.0K に上昇する[3]。常圧で出現する超伝導は、RKKY(Ruderman - Kittel - Kasuya - Yosida)相互作用(磁気秩序を形成する効果)と近藤効果(磁気秩序を消失する効果)の競合が最も顕著になる、いわゆる従来型の量子臨界点付近で発現する重い電子系超伝導であり、反強磁性的なスピン揺らぎに起因している。一方、2GPa 以上で出現する超伝導は、圧力による価数転移後に出現し、価数揺らぎが起因していることがわかってきた[4]。ここで価数転移とは価数が変化する現象であるが、価数は希土類金属の 4f 電子数と対応しているので、価数転移に伴って、希土類金属の磁性や体積なども変化することになる。我々の研究グループではこれまで Eu や Yb 系物質の価数転移について研究してきた[5,6]が、上記の研究背景を踏まえて価数転移を示す物質を探索したところ、最近 Eu 系化合物において比較的低い圧力で誘起される価数転移を新たに発見した[7]。本稿ではこの研究について紹介させて頂く。

2. EuT₂Si₂ の物性と価数

希土類金属を含む化合物で多種多様な物性を示す物質群として RT₂X₂(R: 希土類金属、T: 遷移金属、X: Si, Ge, Sn, P, As など)がある(上述の CeCu₂Si₂ もこれに含まれる)。この物質の多くは正方晶 ThCr₂Si₂ 型構造を持つが、その特徴として、R,T,X の組み合わせによって非常に多くの化合物が存在すること、図 1 に示すように R,T,X がそれぞれ 2 次元面を形成してこれらが規則的に積層した構造をとることが挙げられる。図 2 には R を Eu、X を Si に固定して T に様々な遷移金属元素を入れた際に Eu の価数がどのようになるかを示している[8]。Eu は 2 価と 3 価の 2 つの価数状態をとることができる。2 価の場合、4f⁷ となり全角運動量 $J=7/2$ で $7\mu_B$ の磁気モーメントを持つのにに対し、3 価の場合、4f⁶ となり全角運動量 $J=0$ で磁気モーメントを持たない。体積については、原子核の電荷は両価数で共通であるため 4f 電子数の多い 2 価の方が 3 価よりも体積が大きい。T=Rh, Ag, Au, Pt(ただし T=Pt の構造は CaBe₂Ge₂ 型)の場合、Eu は 2 価となり、T=Fe, Co, Ni, Ru では 3 価となる。そして、T=Cu, Pd, Ir では価数が不安定になり、温度によって価数が変化する価

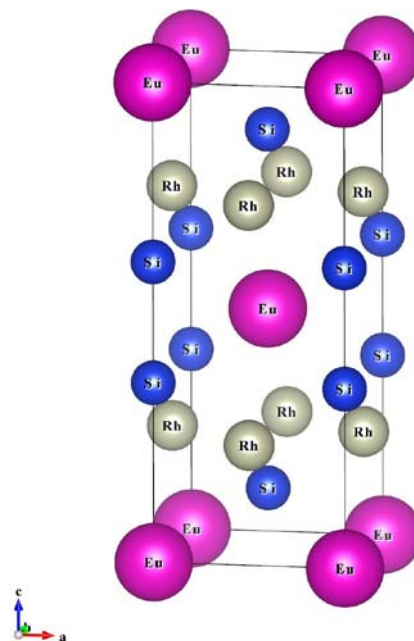


図 1: ThCr₂Si₂ 型結晶構造。この図は EuRh₂Si₂ を表している。

数転移を示す。Tを周期律表に従って並べるとT=Cu, Pd, Irを境にして左上で3価、右下で2価となることがわかる。1つ例外なのがT=Rhであり、T=Cu, Pd, Irよりも左上にあるにもかかわらず2価である。実際に、EuRh₂Si₂についての過去の研究報告[9,10]によると、磁化率は高温でキュリーワイス則に従い、2価のEuに相当する有効ボーア磁子数を示す。磁化率は $T_N=23\text{K}$ で鋭いピークを持ち、反強磁性秩序を示す。しかし価数は他の2価物質よりも3価寄りにずれていることを示すデータもあった[9]。そこでこの物質に圧力を加え、体積の小さい3価が安定化するような状況を作り出した際に価数がどのように振る舞うのかを調べることにした。

EuT₂Si₂

Fe	Co	Ni	Cu
Ru	Rh	Pd	Ag
	Ir	Pt	Au

Eu ³⁺	Eu ^{VT}	Eu ²⁺
------------------	------------------	------------------

図2: EuT₂Si₂におけるEuの価数状態。Eu³⁺は3価安定、Eu^{VT}は価数転移、Eu²⁺は2価安定を示す。

3. 実験方法

Ar雰囲気下のアーク溶解によってEuRh₂Si₂の多結晶試料を作製した。Rhの融点は1964℃と高温である一方、Euの沸点は1529℃であるため、単体同士を同時に溶かすと、Rhが溶解する一方でEuが大量に蒸発することが予想された。そこで最初にRhSi(融点1452℃)を溶解して作製し、このRhSiとEuを2:1のモル比で溶解することで試料を作製した。粉末X線回折により、できた試料が正方晶ThCr₂Si₂型構造であること、不純物が含まれないことを確認した。また回折パターンから格子定数を見積もると $a=4.087\text{\AA}$, $c=10.23\text{\AA}$ となり、文献値[9,10]とほぼ一致した。この試料に対して高圧下で磁化、熱膨張、電気抵抗の測定を行った。磁化測定には低温センター箱崎地区センターに設置してあるQuantum Design社製SQUID磁束計(MPMS)を用いた。圧力はCuTi製のピストンシリンダー型圧力セルを用いて1.2GPaまで発生させた。この圧力セルの素材であるCuTi合金はCuの反磁性とTiの常磁性が磁性を打ち消し合うことにより、圧力セル自体の磁化を非常に小さく抑え込んでいる[11]。圧力媒体には出光興産のDaphne7373を用い、スズの超伝導転移温度 T_c の圧力依存性より低温での圧力を校正した。熱膨張と電気抵抗は1つの試料で同時に測定した。正方形の薄板状試料($\sim 2 \times 2 \times 1\text{mm}^3$)の表側には電気抵抗測定用に4本のPt線を導電性接着剤で接着し、裏側には熱膨張測定用にストレインゲージを貼り付けた。これをNiCrAl+CuBe製のピストンシリンダー型圧力セルに入れ、2GPaまで圧力を発生させた。圧力媒体としてフロリナート混合液(FC70 : FC77 = 1:1)を用い、圧力校正はこちらもスズの T_c で行った。熱膨張測定はアクティバダミー法で、電気抵抗測定は交流四端子法でそれぞれ行った。

4. 実験結果および考察

まず、高圧下における磁化率の温度依存性を図3に示す。この測定は基本的に温度を上昇させながら行っている。常圧で磁化率は低温に向かってキュリーワイス的に上昇する。これは、Euは磁気モーメントを持っており、2価状態にあることを示している。 $T_N=23\text{K}$ で鋭いピークを示すことからEu²⁺の磁気モーメントは反強磁性秩序を示している。19K以下で磁化率は再び急激に上昇しており強磁性的に振る舞うが、具体的な磁気構造については今のところわかっていない。これらの振舞はこれまでの報告[9,10]とほぼ一致している。圧力を加えていくと、 T_N は僅かに高温へシフト

していき、 T_N 以下の磁化率が急激に抑えられていく。 0.64GPa では 19K 以下の強磁性的な跳ね上がりが消滅する。 1.00GPa ではピークの形状がかなりブロードになり、その温度は大きく高温側へシフトする。この圧力下の測定については温度を下降させながらも行ったところ、より低い温度でブロードなピークが出現し、約 10K の温度ヒステリシスが観測された。従ってこのブロードなピークは一次相転移によるものと考えられる。このピークよりも低温領域では磁化率は更に減少している。常圧と比べて約 $1/10$ の大きさである。 1.18GPa ではピークは更に高温側へシフトし、ピークも更にブロードになる。ピークの形状、ピーク温度の圧力依存性、温度ヒステリシスの出現などを考慮すると、 1.00GPa 以上では反強磁性秩序は消失して新しい転移が出現していることが示唆される。特に最低温の磁化率が急激に減少していることから、価数が非磁性的な3価方向へシフトしていると考えられ、新しい転移は価数転移である可能性が高い。

このことを確かめるために高圧下において熱膨張と電気抵抗を測定した。これらの測定は1つの試料について同じ圧力下で同時に行った。図4に高圧下における線膨張 $\Delta L/L$ の温度依存性を示す。 $\Delta L/L$ は1より十分小さいので、体積膨張 $\Delta V/V$ との関係は $\Delta V/V=3\Delta L/L$ で表せる。常圧と 0.51GPa の線膨張曲線はほぼ同様の振舞を示す。 30K 以上では熱膨張係数が $2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 程度となり、通常の金属の値に一致する。 $T_N=23\text{K}$ 以下で非常に僅かではあるが反強磁性秩序に伴う体積収縮が観測される。この結果は、上で示した T_N が圧力に対して高温へシフトする結果とコンシステントである。これらの振舞は EuNi_2Ge_2 といった他の Eu^{2+} の反強磁性体の振舞とよく似ている[12]。更に圧力を加えると 1.04GPa において低温で顕著な体積収縮が観測される。 1.17GPa ではその絶対量が更に大きくなる。体積膨張に直すと 1.04GPa のとき $\Delta V/V \sim 0.45\%$ 、 1.17GPa のとき $\Delta V/V \sim 0.80\%$ である。磁化率測定から 1GPa 以上の新しい転移は価数転移であると指摘したが、低温

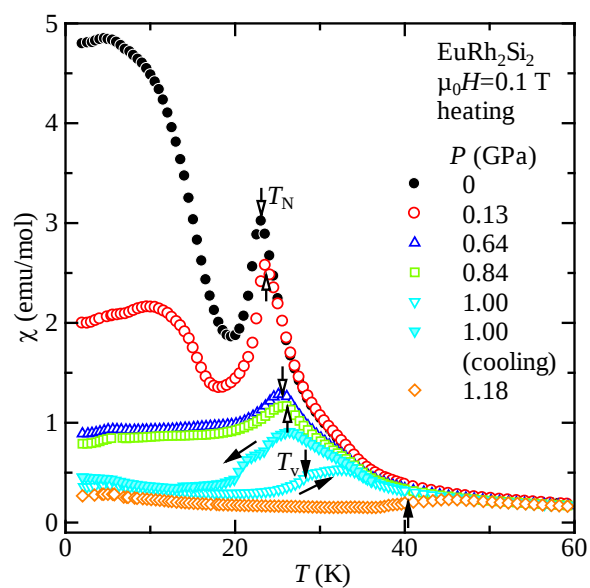


図 3: EuRh_2Si_2 の圧力下における磁化測定。基本的には昇温過程のデータであるが、 1.00GPa のみ降温過程のデータも載せている。白い矢印はネール点、黒い矢印は価数転移温度を示す。

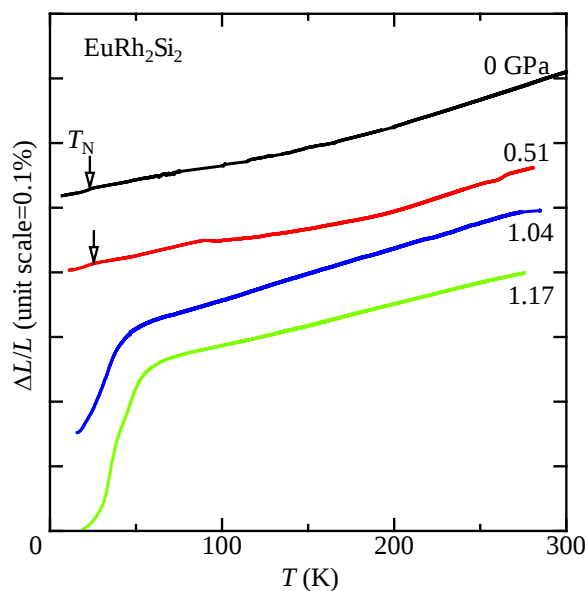


図 4: EuRh_2Si_2 の高圧下における熱膨張。線膨張 $\Delta L/L$ として示している。

に向かって体積が小さな3価へ転移すると考えれば矛盾なく解釈できる。そこで、図3の磁化率の温度依存性から価数転移温度 T_V を $d\chi/dT$ が最大となる温度で決めることにする。これは価数が最も鋭く変化している温度で定義することになる。図3の黒矢印で示すが、この T_V と顕著な体積収縮を示す温度域はほぼ一致している。価数転移に伴う体積変化の大きさは、常圧下で価数転移を示す $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})_2$ ($T_V \sim 115\text{K}$) の変化量($\Delta V/V \sim 2\%$)[12]に比べると小さい。これは価数の変化量が小さいことを示唆している。Felnerは RRh_2Si_2 (R: 希土類金属) の格子定数を調べている[9]。希土類金属は基本的に3価であり、4f電子数に対してランタノイド収縮でイオン半径が単調に減少し、 RRh_2Si_2 の格子体積も減少する。この振舞から仮想的な $\text{Eu}^{3+}\text{Rh}_2\text{Si}_2$ の格子体積を見積もったところ $163.8\text{\AA}^3$ であった。実際の常圧の EuRh_2Si_2 において、Euは2価で格子体積は $170.9\text{\AA}^3$ であるので価数が3価から2価へ変化するのに格子体積が $\Delta V/V \sim 4.1\%$ 変化することになる。価数の変化量と格子体積の変化量が比例関係にあると仮定すると、今回の熱膨張測定から見積もられる価数の変化量 Δv は1.17GPaにおいて $\Delta v \sim 0.19$ である。

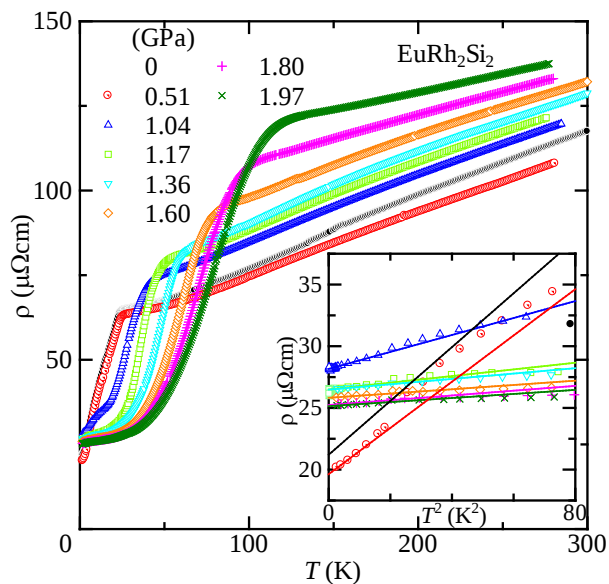


図 5: EuRh_2Si_2 の圧力下における電気抵抗率。挿入図は T^2 に対する電気抵抗率を示す。

続いて圧力下における電気抵抗の温度依存性を図5に示す。また、低温部分の拡大図を図6に示す。常圧および0.51GPaでは30K以上で直線的な振舞を示すが、 $T_N = 23\text{K}$ で鋭く折れ曲がり、20K以下では急速に電気抵抗が減少する。このような振舞は反強磁性磁気秩序によって伝導電子のスピン散乱が抑えられて電気抵抗が減少したと考えられ、他のEu2価の反強磁性体でも見られる[12]。1.04GPaでは先ほどの鋭い折れ曲がりがブロードな折れ曲がりに変化する。この折れ曲がりには圧力と共に大きく高温側へシフトする。また、折れ曲がりよりも低温における温度依存性は下に凸の振舞に移行する。電気抵抗においても1.04GPaの圧力を境に振舞が大きく変化していることがわかる。これも価数転移によるものと言える。これまでに報告されている価数転移を示すEu系物質においては電気抵抗が転移温度 T_V でピークをもつ[12]ことから少し状況が異なっていると考えられる。価数転移を示す物質における電気抵抗のピークの原因は次

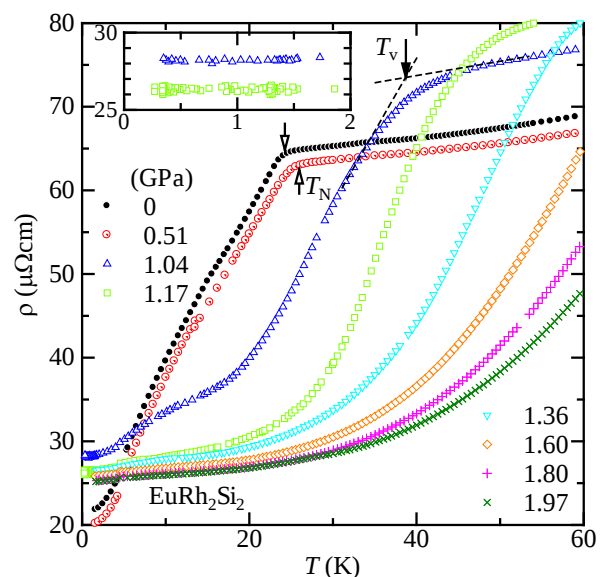


図 6: EuRh_2Si_2 の圧力下における電気抵抗率の低温部分の拡大図。挿入図は 0.25~2K の領域を拡大したもの。

のように考えられてきた[12]。価数が増える際、価数は時間的・空間的に揺らぎながらその平均価数が連続的に変化する。揺らぎの速さが伝導電子の緩和時間よりも遅い場合、伝導電子には価数の揺らぎが止まっているように見え、2価あるいは3価のEuがランダムに配置した結晶中を伝導電子が動き回ることになる。このランダムネスが電気抵抗上昇の原因となり、2価と3価の割合が1:1となる価数($\nu=2.5$)付近で最も抵抗が高くなる。価数転移に伴って電気抵抗のピークが観測されていた物質では価数の変化量 $\Delta\nu\sim 0.5$ と大きく、価数転移に伴って価数が $\nu=2.5$ を横切る際に電気抵抗のピークが出現する。一方、 EuRh_2Si_2 では価数の変化量が $\Delta\nu\sim 0.19$ と小さく、 $\nu=2.5$ まで到達することがないため、抵抗のピークが観測されなかったと考えられる。そこで価数転移温度 T_v を見積もるために、図6に示すように折れ曲がり前後の電気抵抗率のデータ点をそれぞれ外挿して交差した点で求めた。2GPaまでの T_v の圧力依存性は $dT_v/dP=74\text{K/GPa}$ と非常に大きいことが明らかになった。

図5の挿入図に低温の電気抵抗を T^2 に対してプロットした結果を示す。全ての圧力でほぼ直線に乗っていることからフェルミ液体的な振舞であると解釈される。傾きから T^2 の係数 A を求めると $A=0.016\sim 0.2\mu\Omega\text{cm/K}^2$ であり、伝導電子の有効質量の増強はあまり大きくない。価数転移は反強磁性消失直後においては一次転移であるため、基底状態を圧力で変化させた時の量子相転移も一次で、磁気的な揺らぎの強い領域を不連続的に飛び越してしまった可能性が考えられる。反強磁性秩序が消失して価数転移が出現した直後の圧力(1.04, 1.17GPa)下で、0.25Kまで温度を下げて電気抵抗を測定した結果を図6の挿入図に示すが、いずれも超伝導は観測されなかった。本研究において価数揺らぎに起因すると思われる現象は観測されなかった。

以上の結果を温度-圧力相図として図7にまとめる。磁化率、熱膨張、電気抵抗から見積もったネール点 T_N 、価数転移温度 T_v はほぼ一致している。この相図には3つの特徴がある。(i)反強磁性転移点 T_N は圧力に対して余り温度依存せず、僅かに増加する。(ii)反強磁性秩序は1GPa付近で突然消失し、同時に非磁性的な基底状態(おそらく中間価数状態)が出現する。(iii)反強磁性の消失後、価数転移が出現する。この転移温度 T_v は圧力に対して顕著に増加する。これは T_N の振舞と対照的である。これらの特徴を持つ温度-圧力相図は他の価数転移を示す物質でも見られ[6,13]、価数転移共通の特徴かもしれない。また、ごく最近、Seiroは $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{Si}_2$ において、Ir濃度 x を増やしていくと反強磁性秩序が消失して価数転移が出現することを報告している[14]。RhをIrで置換すると電子濃度を保ちながら格子体積を縮める効果があり、化学的圧力を加えたことに対応する。おそらく我々が観測した価数転移と類似の転移を観測していると考えられ、両者を比較しながら研究を行うことは価数転移を調べる上で有意義であると考えられる。また、本稿で紹介した圧力誘起価数転

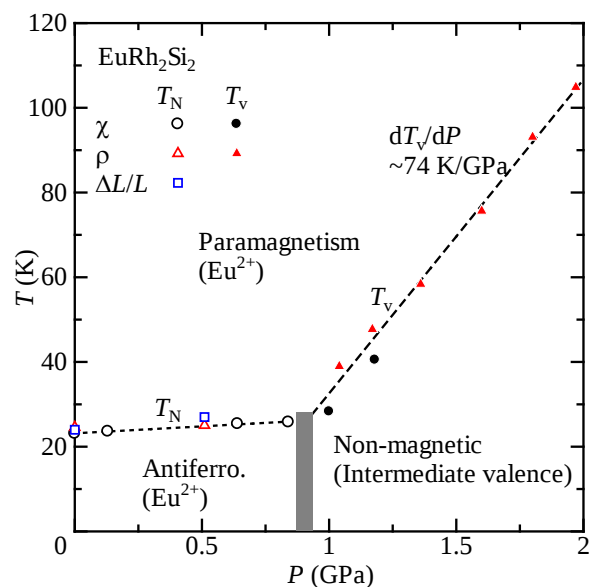


図7: 本研究から決められた EuRh_2Si_2 の温度-圧力相図

移は1GPa程度の圧力で出現するため、扱いが簡単で様々な物性測定が可能なピストンシリンダー型圧力セルで十分に研究可能であり、今後の価数転移研究の進展が見込める系であると期待できる。

5. まとめ

EuRh₂Si₂の常圧における特異な性質に注目して圧力下の測定を行ったところ、圧力誘起価数転移を見いだした。温度-圧力相図は他の価数転移を示す物質と似ているが、価数転移に伴う価数の変化量は他のEu系価数転移物質に比べて小さめである。価数転移を引き起こす圧力は1GPa程度であるため、今後、様々な物性測定からこの価数転移の研究が進むことが期待される。

謝辞

本研究を行う上で、低温センター箱崎地区センターの上田雄也さん、吉松洋さんには寒剤供給で大変お世話になった。ここに感謝する次第です。また本研究の一部は科研費補助金の新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」(23102720)および基盤研究C(C:23540415)の助成を受けている。

参考文献

- [1] S. Watanabe, K. Miyake, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 094217.
- [2] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1892.
- [3] D. Jaccard, J. M. Mignot, B. Bellarbi, A. Benoit, H. F. Braun, J. Sierro, J. Magn. Magn. Matter 47&48 (1985) 23.
- [4] K. Fujiwara, Y. Okazaki, Y. Hata, K. Miyoshi, J. Takeuchi, T. C. Kobayashi, C. Geibel, F. Steglich, Phys. Status Solidi B 247 (2010) 608.
- [5] A. Mitsuda, H. Wada, M. Shiga, H. A. Katori, and T. Goto, Phys. Rev. B 55 (1997) 12474.
- [6] A. Mitsuda, T. Goto, K. Yoshimura, W. Zhang, N. Sato, K. Kosuge, H. Wada, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 137204.
- [7] A. Mitsuda, S. Hamano, N. Araoka, H. Yayama, H. Wada, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 023709.
- [8] B. Chevalier, J. M. D. Coey, B. Lloret, J. Etourneau, J. Phys. C: Solid State Phys., 19 (1986) 4521.
- [9] I. Felner, I. Nowik, J. Phys. Chem. Solids, 45 (1984) 419.
- [10] Z. Hossain, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, J. Alloys Compd. 323-324 (2001) 396.
- [11] K. Koyama, S. Hane, K. Kamishima, T. Goto, Rev. Sci. Instrum. 69 (1998) 3009.
- [12] H. Wada, T. Sakata, A. Nakamura, A. Mitsuda, M. Shiga, Y. Ikeda, Y. Bando, J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 950.
- [13] H. Wada, M. F. Hundley, R. Movshovich, J. D. Thompson, Phys. Rev. B 59 (1999) 1141.
- [14] S. Seiro and C. Geibel, J. Phys. Condens. Matter 23 (2011) 375601.