

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K03837

研究課題名（和文）高圧力下熱伝導率・比熱測定によるユーロピウム系化合物の圧力誘起価数転移の研究

研究課題名（英文）Study on Pressure-Induced Valence Transition of Europium Compounds by Thermal Conductivity and Specific Heat Measurements Under Pressure

研究代表者

西郡 至誠（Nishigori, Shijo）

島根大学・学術研究院理工学系・准教授

研究者番号：50273917

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000 円

研究成果の概要（和文）：圧力下で価数転移や価数揺動を引き起こすユーロピウム化合物に対して自ら開発した3次元熱緩和法により熱伝導率・比熱の圧力下絶対値測定を行った。1次相転移である価数転移を正しく評価するため測定および解析手法の改良も行った。圧力により電子間相互作用は強まり物性が磁気秩序、価数転移、価数揺動状態と変化するが、その電子状態の変化を熱伝導率、比熱により網羅的に観測できた。解析して得られた磁気エントロピーの値より現象に関与する量子準位が9準位分であることなど、電子状態を理解するための重要な情報を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で発展させた3次元熱緩和法は圧力下での熱特性測定の実状を一変させる画期的なものである。1次相転移の観測および評価が可能になったことは学術的に大きな意味を持つ。その手法を用いて研究対象のユーロピウム化合物の多彩な物性を系統的・網羅的に明らかに出来た。ユーロピウム化合物は特に価数が不安定な物質として注目されており、その物性を理解することは将来的に価数由来の現象を利用した新たなデバイスの開発に繋がること期待できる。

研究成果の概要（英文）：Using a three-dimensional thermal relaxation method, the pressure dependence of thermal conductivity and specific heat were measured for europium compounds which shows a variety of phenomena arising from valence instability namely valence transitions and fluctuations. To observe the first-order valence transitions correctly, the relaxation method was improved in experimental and analytical aspects. Then the anomalies arising from the valence instability are systematically observed in a wide pressure range. The results provide critical information for understanding the electronic states such as the number of 4f electron levels contributing to the phenomena obtained from the analysis for the magnetic entropy.

研究分野：固体物理学

キーワード：ユーロピウム化合物 圧力効果 熱伝導率 比熱 価数転移 価数揺動状態 熱緩和法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

希土類元素を含む金属間化合物では、4f 電子と伝導電子の混成効果により、多様な現象が出現する。本研究で注目する Eu 系化合物では、Eu²⁺イオン(4f 電子数 7, 全角運動量 $J=7/2$ で磁気モーメントを持つ)と Eu³⁺イオン(4f 電子数 6, $J=0$ で非磁性)の電子状態がエネルギー的に近いため、磁場や圧力などの外因により電子状態が変化し比較的容易に価数由来の現象が現れる。電子状態が変化する要因が明確になれば価数由来の機能を持った新物質の設計やそれを発展した電子デバイスへの応用の道が開かれるが、先行する Ce 系化合物などに比べて Eu 系をまとめた統一的理解は進んでいない。Eu 系化合物の典型物質の一つである EuRh₂Si₂ は図

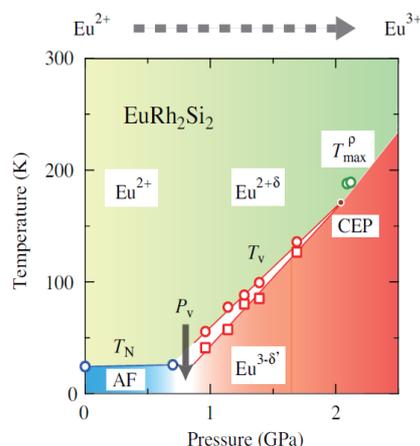


図1 EuRh₂Si₂の圧力相図

1の圧力相図で示したように 2GPa という比較的低い圧力下で Eu²⁺の反強磁性状態(転移温度 T_N)から非磁性な Eu³⁺への1次の価数転移(転移温度 T_v)、さらに価数転移が消失する臨界終点(CEP)を越えて価数揺動状態へとその電子状態が多彩に変化する[1]。我々はこの相図が Eu 系のユニバーサルな相図と考え、EuRh₂Si₂を理解の鍵となる物質と位置付けている。現在、圧力下における物性は電気抵抗率や磁化率などによって調べられているが[1,2]、研究手法は限られており十分なデータが得られているとは言い難い。相転移を詳細に調べるためには臨界現象における特徴や転移に関わるエントロピーの変化量 ΔS を測れる比熱測定が有力である。 ΔS は価数によって変わる全角運動量 J を反映した量であり、その絶対値を知ることによって電子状態についての議論が可能となる。しかし圧力下での比熱の絶対値測定は困難であり、これまでは 10K 以下の限られた温度範囲でしか実現できていなかった。

2. 研究の目的

申請者は近年、熱伝導率、比熱の絶対値を広い圧力・温度範囲で測定可能な新しい手法「3次元熱緩和法」を完成させた。本手法は常圧下で標準的な比熱測定法である熱緩和法を圧力下に拡張したものである。現在幅広く行われている断熱法や交流法では実現していなかった高温領域まで絶対値測定ができるだけでなく熱伝導率の測定も可能にした。圧力下でのバルク試料の熱伝導率測定は他にほとんど例がない革新的なものである。この手法を EuRh₂Si₂ と関連物質である EuPd₂Si₂ に適用して圧力下熱伝導率・比熱測定を行い、

- 1) 磁気転移および価数転移の特徴、
- 2) 転移に関わる磁気エントロピーの定量変化、
- 3) 価数転移が消失する臨界終点周辺における熱特性の振る舞い、

などを調べることで、加圧によって強まる混成効果の影響を系統的に明らかにする。

3. 研究の方法

3次元熱緩和法について図2の概要図により説明する。本手法では、1) 円柱形の金属試料に円盤ヒーターを貼付けて圧力媒体と共に圧力容器中に同軸に配置する、2) ヒーターと試料の上下底面に取付けた微細な熱電対により加熱時の各点の温度変化 (ΔT_U , ΔT_L , ΔT_H) を計測する、

判明した。

磁気エントロピーの見積りに関して、緩和曲線に現れる発熱ピークの問題が浮上した。一例として図 5 に降温測定中の熱緩和曲線において観測された発熱ピークを示す。(※昇温測定では吸熱ピークが現れる。) 温度差のある状態で安定させた後、ヒーターを切って冷却したところ 9.5 秒過ぎで急激に転移が進行し、それに伴う発熱ピークが出現している。このピークから潜熱を見積もるため、短い時間間隔に試料が均一に

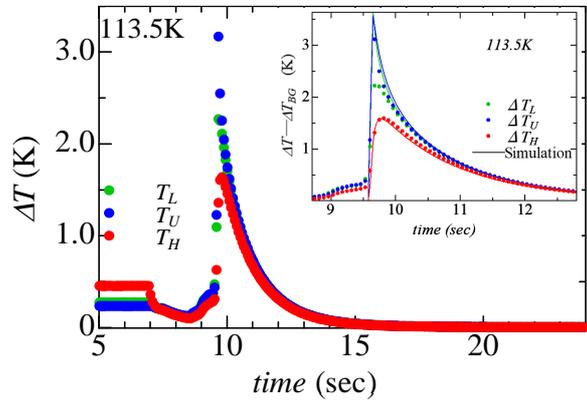


図 5 113.5K の緩和に現れた発熱ピーク

発熱するモデルを仮定しシミュレーションすることで潜熱を見積もった。内挿図は発熱の影響のみを取り出してフィッティングした結果で、求めた潜熱 518 J/mol は 4.56 J/molK のエントロピー変化に相当する。図 4 中の実線は転移による比熱の異常を避ける形でフィッティングして見積もった 4f 電子に由来しない寄与 ($C_L + C_e$) である。これを元データから差し引くことにより、磁気比熱引いては磁気エントロピーを見積もることが出来る。上記、発熱(吸熱)ピークの潜熱を加味した結果、価数転移に関与する磁気エントロピーは転移点直上でほぼ $R \ln 9$ となっており、 Eu^{3+} ($J=0$) の 1 準位と Eu^{2+} ($J=7/2$) の 8 準位を合わせた 9 準位のすべてが価数転移に関与していることが明らかとなった。

圧力下の測定は、0.3、0.88、1.15、1.25、1.57、1.8 GPa で実施した。0.3 GPa は反強磁性状態であり、1.8 GPa では我々の試料は臨界終点を越えた価数揺動状態となっていた。よって全電子状態の変化を網羅的に系統的に観測したことになる。また、従来不向きと言われていた熱緩和法であるが、温調法の改良と発熱(吸熱)ピークの解析手法の開発により発展させ、3 次元熱緩和法を 1 次相転移の観測手法として確立させた。圧力下における物性測定を飛躍的に向上させた画期的成果と言える。新たに開発した測定手法と EuRh_2Si_2 の熱特性の圧力依存性については論文投稿の準備を進めている。

2) EuPd_2Si_2 の測定

EuPd_2Si_2 は 180K 付近で急峻に連続的な価数変化(価数クロスオーバー)を生じる価数揺動物質である[3]。常圧下において図 1 に示した圧力相図の臨界終点の高圧側に位置しており、価数揺動状態になっている物質の圧力効果を調べるのに最適である。この物質についても圧力下で熱伝導率、比熱および電気伝導率の測定を行った[4]。図 6 に比熱の圧力依存性を示す。

0.11 GPa において 180K に明確なピークが現れているが、これは低温の 3 価 Eu^{3+} から高温の 2 価 Eu^{2+} への価数クロスオーバーにより 4f 電子のエントロピーがこの温度領域で急激に開放されることを示している。比熱のピークは加圧と共に幅が広がりながら高温側にシフトし 1.64 GPa で完全に消失した。図 7 に熱伝導率の圧力依存性を示す。熱伝導率は温度降下と共に単調に減少するが 0.11 GPa では 170K に極小値をとって増大に転じている。その後 70K にピーク

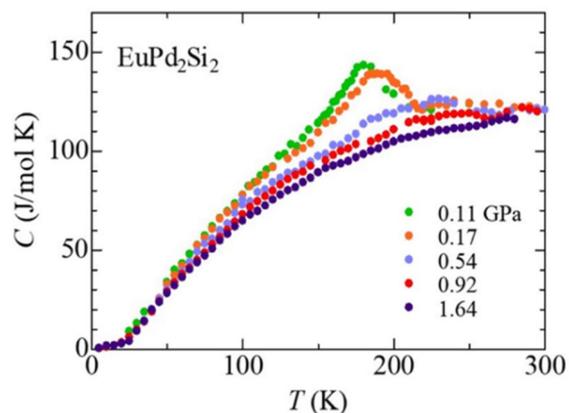


図 6 EuPd_2Si_2 の比熱の圧力依存性

を取って原点に向かって減少していく。圧力を増加させると熱伝導率の極小はブロードに変化し高温側にシフトしていく。比熱との対比からこの極小が価数クロスオーバーに起因するものと言える。極小をとる原因としては価数の変化に伴う、低温での伝導電子数の増大が考えられる。そこで、

Wiedemann-Franz 則 ($\kappa_{el} = L_0 T / \rho$, L_0 はローレンツ定数) が成立すると仮定して電子の寄与 κ_{el} とフォノンの寄与 $\kappa_{ph} (= \kappa - \kappa_{el})$ の分離を試みた。図 8 は 0.17GPa での解析結果である。破線および実線がそれぞれ解析によって求めた κ_{el} と κ_{ph} を示しており、寧ろフォノンの寄与が熱伝導率に異常に大きく寄与する結果となった。

比熱と熱伝導率の結果から価数揺動状態におけるクロスオーバーが起こる温度範囲は圧力の増大と共に広がりながら高温へシフトして行く事が判った。EuRh₂Si₂ と同様に 4f 電子の比熱への寄与を見積もって計算した 400K での磁気エントロピーは、0.11GPa では EuRh₂Si₂ と同様に $R \ln 9$ であるが、それが加圧とともに急激に減少することが判った。これらの振る舞いは EuRh₂Si₂ を典型物質とするユニバーサルな相図において、常圧下の EuPd₂Si₂ が価数転移の臨界終点直上に位置すると考えることで定性的に理解できる。

以上の研究により、Eu 2 価の磁気秩序状態から価数が不連続に変化する圧力誘起の価数転移、価数が連続的に変化する価数揺動状態と網羅的に系統的に熱特性に関する情報を得た。

<参考文献>

- [1] F. Honda, et al. J. Phys. Conf. Ser. **807** 022004 (2017).
- [2] Mitsuda A, et al. J. Phys. Soc. Jpn. **81** 023709 (2012).
- [3] H.Wada, et al. Solid State Communications **117** (2001) 703-707.
- [4] S.Nishigori, JPS Conf. Proc. **38**, 011096 (2023).

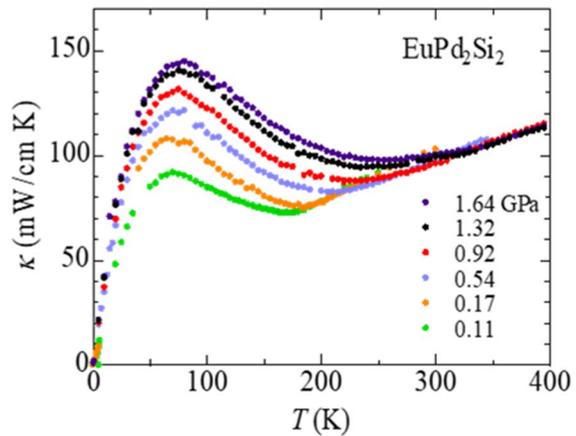


図 7 EuPd₂Si₂ の熱伝導率の圧力依存性

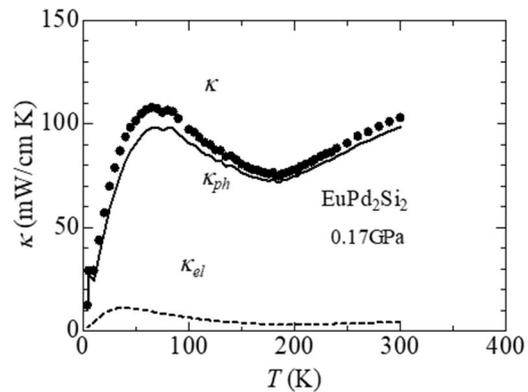


図 8 EuPd₂Si₂ の熱伝導率とそのフォノン及び電子の寄与

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishigori Shijo	4. 巻 38
2. 論文標題 Pressure Effect on Thermal Properties in Valence Fluctuating Material EuPd ₂ Si ₂	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 011096, 5page
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.38.011096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shijo Nishigori
2. 発表標題 Pressure Effect on Thermal Properties in Valence Fluctuating Material EuPd ₂ Si ₂
3. 学会等名 The 29th International Conference on Low Temperature Physics（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西郡 至誠
2. 発表標題 圧力下比熱・熱伝導率測定によるEuRh ₂ Si ₂ の価数転移の観測
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井一輝, 金崎健晋, 西郡至誠
2. 発表標題 圧力下熱伝導率・比熱測定による EuPd ₂ Si ₂ の 価数揺動状態の 研究
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 金崎健晋, 土井一輝, 西郡至誠
2. 発表標題 3次元熱緩和法圧力下比熱測定に お ける 1次相転移の 観測手法の 開発
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関