

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400348

研究課題名(和文) 価数転移と磁気転移が近接するユーロピウム化合物における新奇異常物性の探索と評価

研究課題名(英文) Exotic property of europium compounds close to magnetic and valence transition.

## 研究代表者

本間 佳哉 (Homma, Yoshiya)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00260448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：2価のユーロピウム化合物は原子半径が増大し、10-50K程度で古典的な分子場近似で表される磁気秩序を示す。しかし中性子吸収断面積が大きいため、中性子回折による磁気構造決定が難しい。また、2価と3価の間では磁気秩序と価数転移が近接し、多体電子相関による異常物性がもたらされる。51Euメスbauer分光はユーロピウムの価数と磁性を同時に計測出来る最良のプロブである。本研究では複雑な磁気転移を示すBaAl4型正方晶型のEuGa4、EuAl4さらにEuサイトをLaで置換したEu0.8La0.2Al4の磁気構造をメスbauer分光、磁化測定、比熱測定、電気抵抗測定から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The Eu compounds with the divalent states show magnetic ordering at low temperatures. Their magnetism is dominated by the classical mean field approximation, but some of them have complex magnetic structures and multi-step magnetic transitions as a function of temperature. Neutron diffraction is not proper to elucidate magnetic structure of the Eu compounds due to large absorption coefficient. Mossbauer spectroscopy is a powerful tool to investigate valence states and magnetic states of Eu compounds. Complicated magnetic structures of EuGa4, EuAl4 and Eu0.8La0.2Al4 were clarified by Eu-151 Mossbauer spectroscopy, Magnetization, specific heat and magnetoresistance measurements.

研究分野：物性物理

キーワード：ユーロピウム化合物 メスbauer分光 磁気構造 価数転移

1. 研究開始当初の背景

希土類やアクチノイド化合物の磁性と伝導に関わるf電子系の物性研究は、3d電子系酸化物超伝導の研究よりも遥かに古くから取り組まれてきたが、陳腐化するどころか新物質の発見や新しい概念の創成の舞台として輝き続けている。f電子系の特徴は、図1に示す原子体積の原子番号依存性に集約されている。遍歴的な3d電子系では数個の電子が加わると遮蔽効果により原子体積がほぼ一定になってしまうのに対し、局所的な4f電子系では閉殻構造になるまで徐々に原子体積が減少していく(ランタノイド収縮)。例外的にEuとYbの原子体積が大きく、ランタノイド収縮の振る舞いから外れている。単体金属では2価の状態となって膨張するためであり、強相関f電子の典型であるCeに比べ、EuやYbでは価数転移や価数揺動が一層起こりやすい事を如実に物語っている。

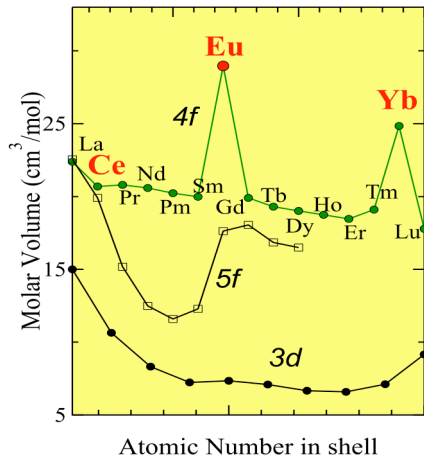


図1 希土類化合物の原子半径

価数転移と反強磁性磁気秩序が拮抗する典型例が図2に示すEu化合物である。内挿図で示すEuRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>ではさらに価数転移と磁気転移が隣接する。2価の常磁性相(PM)から3価の状態への価数転移は一次相転移であるT<sub>V</sub>で境界を接しているが、2価の反強磁性相(AF)と3価の状態の間の相境界は必ずしもはっきりしていない。我が国では九州大学や琉球大学のグループがEu化合物の物性研究を精

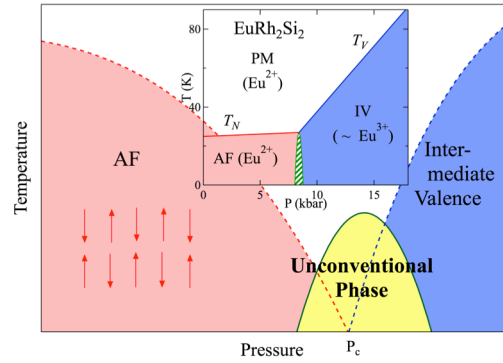


図2 Eu化合物の圧力-温度相図

力的に進めてきたが、価数や磁気構造については十分な定量評価がなされていない。

2. 研究の目的

2価のEu化合物は、比較的高い温度(10-100K)で古典的な分子場近似で表される磁気秩序を示す。双極子間のシンプルな相互作用にもかかわらず、多段磁気転移や複雑な磁気構造を示すことが、一部の化合物で報告されている。しかし、中性子吸収断面積が大きいために中性子回折に不利であり、磁気構造の決定には困難を伴う。<sup>51</sup>Euメスbauer分光は、Euの価数と磁性を同時に計測出来るため、両者の相関を調べるのに最良のプローブである。スペクトルのセンター位置であるアイソマーシフトから価数を、スペクトルの分裂幅からEuの磁気モーメントを反映する核位置の内部磁場を定量的に評価する事が可能である。さらに電場勾配と内部磁場の相対的な向きはスペクトルの非対称性をもたらすことから、磁気構造に関する有力な情報も含まれている。本研究ではBaAl<sub>4</sub>型正方晶型構造のEuGa<sub>4</sub>、同じ結晶構造であるにもかかわらず磁気転移をEuAl<sub>4</sub>さらにEuサイトをLaで置換したEu<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Al<sub>4</sub>の磁気構造をメスbauer分光、磁化測定、比熱測定、電気抵抗測定から検討した。

3. 研究の方法

自己フラックス(Ga, Al)法により単結晶試料を育成した。メスbauer試料はc面に沿

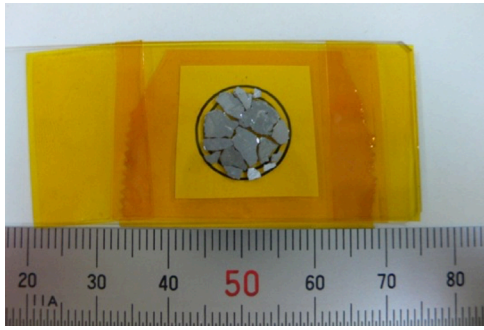


図 3. 1 EuGa<sub>4</sub> 単結晶のメスbauer試料

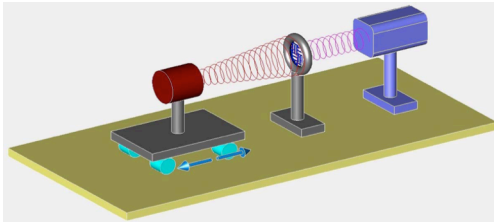


図 3. 2 メスbauer分光の配置図

って 50 ミクロン程度の厚さに研磨した後、図 3.1 のようにカプトンテープにモザイク状に並べた。図 3.2 に示すように、3.7GBq の Sm-151 線源(SmF<sub>3</sub>)からのガンマ線の光軸に対して *c* 面が垂直になるように配置して、3-300K の温度範囲で測定した。磁化測定比熱測定、磁気抵抗測定は、Eu<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Al<sub>4</sub> に対してのみ行った

#### 4. 研究成果

EuGa<sub>4</sub> ならびに EuAl<sub>4</sub> は、仲村らによる単結晶を用いたマクロ測定により反強磁性体であることが確認されているが、EuGa<sub>4</sub> は  $T_N=16\text{K}$  で一段の磁気転移を示すのみであるのに対し、EuAl<sub>4</sub> は  $T_{N1}=15.3\text{K}$  と  $T_{N2}=13.1\text{K}$  でラムダ転移を示した後、 $T_{N3}=12.2\text{K}$  と  $T_{N4}=10.13\text{K}$  で一次転移を示すことが報告されている。そこで両者の 4K でのメスbauerスペクトルを解析すると、EuGa<sub>4</sub> では図 4 (a)に示すように正方晶の主軸である *c* 軸方向に対し極角が  $\theta = 90^\circ$  の時にスペクトルが再現される。また、アイソマーシフトは  $T_N$  以上と変わらず  $IS=11.5\text{mm/s}$  の一定値を示すと同時に、内部磁場は  $-273\text{kOe}$  となるが、理想的な局在 Eu<sup>2+</sup> のコア偏極である  $-340\text{kOe}$  には達

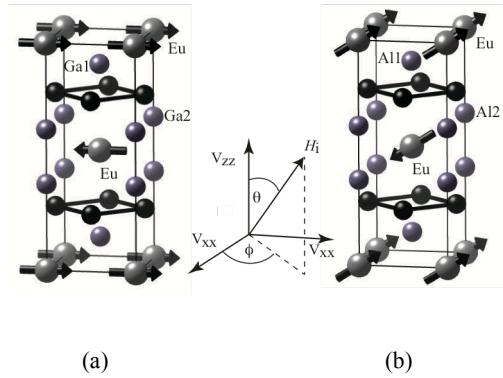


図 4 <sup>151</sup>Eu メスbauer分光から考察される EuGa<sub>4</sub> および EuAl<sub>4</sub> の磁気構造

していない。伝導電子として寄与する 6s 電子や価電子の影響であり、注目している Eu<sup>2+</sup> イオン以外の情報が含まれてしまうためであるが、物性測定の結果を加味すると、2 価の局在フルモーメントが図 4(a)のように面内に向いていると考えられる。

一方、EuAl<sub>4</sub> では、極角が  $\theta=52^\circ$  の時にスペクトルがよく再現される。従って  $T_{N4}$  以下では Eu<sup>2+</sup> の磁気モーメントは図 4 (b)のように面内から傾いていると考えられる。さらにメスbauerスペクトルから測定された両者の内部磁場の温度依存性をプロットすると

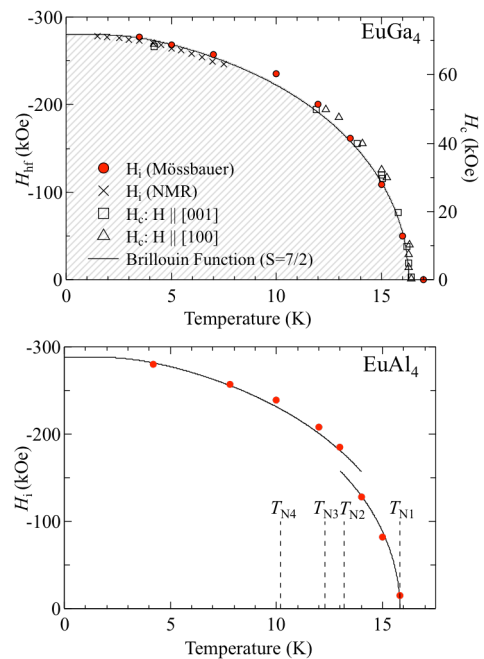


図 5 EuGa<sub>4</sub> と EuAl<sub>4</sub> の内部磁場の温度依存性

図5のようになる。EuGa<sub>4</sub>では  $J=7/2$  のブルルアン関数でフィット出来るのに対し、EuAl<sub>4</sub>では  $T_{N2}$  近傍で内部磁場のジャンプが観測される。

何が両者の違いをもたらしているのか検証するため、我々は EuAl<sub>4</sub> の Eu サイトを一部 La で置換した Eu<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Al<sub>4</sub> を作成し、マクロ物性測定（比熱、磁化、電気抵抗）を行うと同時にメスbauer測定を行った。図6の比熱測定に示すように、無磁場中では1段の磁気転移を示すのみであるが、*c* 軸に磁場をかけた場合のみ  $T_{N2}$  が現れる。乱れによって隠れていた第二の磁気転移が磁場の存在により現れたことから、*c* 軸方向の相互作用に起因した磁気転移であることが示された。磁場の結晶方位との相関は磁化測定や磁気抵抗測定でも観測された。それをまとめると図7の磁気相図となる。さらに Eu<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Al<sub>4</sub> のメスbauer分光で求めた無磁場中の内部磁場の温度依存性をプロットすると、1本のブルルアン曲線に沿って変化するのみで、マクロ測定の結果と一致した。

X線回折で Eu<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Al<sub>4</sub> の格子定数を確認

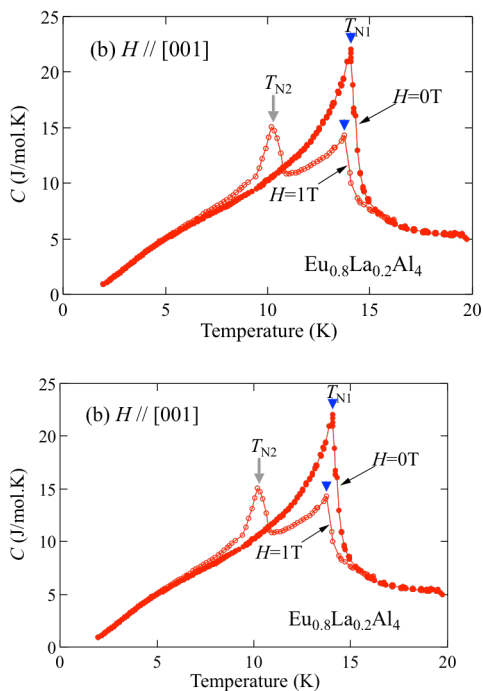


図6 Eu<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Al<sub>4</sub> の磁場中比熱

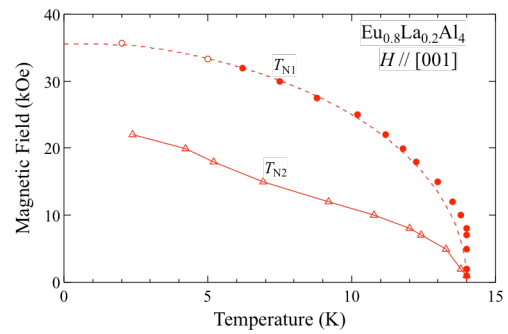


図7 Eu<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Al<sub>4</sub> の磁気相図

したところ、 $a=4.392\text{\AA}$ 、 $c=11.15\text{\AA}$  となって、置換していない Eu<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Al<sub>4</sub> の格子定数  $a=4.4002\text{\AA}$ 、 $c=11.163\text{\AA}$  とほぼ近い値であり、La 置換は希土類サイトの乱れを導入しているだけである。一方、EuGa<sub>4</sub> は  $a=4.407\text{\AA}$ 、 $c=10.635\text{\AA}$  となっており、*c* 軸方向の距離つまり第2隣接の Eu 間の距離が複雑な磁性の起源となっていることが明らかとなった。

## 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 1件)

Yoshiya Homma, Ai Nakamura, Yusuke Hirose, Masato Hedo, Takao Nakama, Dexin Li, Fuminori Honda, Yoshichika Ōnuki, and Dai Aoki  
*Antiferromagnetic Order of EuGa<sub>4</sub> Probed by Mössbauer Spectroscopy.*  
 JPS Conf. Proc. 3, 011082 (2014)

[学会発表] (計 6件)

① 本間佳哉, 仲村愛, 清水悠晴, 李徳新, 本多史憲, 青木大, 仲間隆男, 大貫惇睦  
 多段磁気転移を示す Eu<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Al<sub>4</sub> ( $x=0, 0.2$ ) のメスbauer分光  
 日本物理学会 第72回年次大会  
 2017.3.17-20 (大阪大学)

② Yoshiya Homma, Dexin Li, Ai Nakamura, Fuminori Honda, Dai Aoki  
*Ferromagnetic critical behaviors in UCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al* ( $x=0.02, 0.04$ ) single crystals.  
 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2016.5.8-13 (Hangzhou, China)

③ 本間佳哉, 李徳新, 仲村愛, 本多史憲, 青木大

$UCo_{1-x}Fe_xAl$  ( $x=0.02, 0.04$ ) 単結晶の磁性  
日本物理学会 第 71 回年次大会  
2016.3.19-22 (東北学院大学)

④本間佳哉, 李徳新, 仲村愛, 本多史憲, 青木大

$UCo_{1-x}Fe_xAl$  の  $^{57}Fe$  メスバウアー分光  
日本物理学会 2015 年秋季大会  
2015.9.16-19 (関西大)

⑤本間佳哉, 李徳新, 本多史憲, 青木大

$UCo_{1-x}Fe_xGe$  ( $x=0.025$ ) の  $^{57}Fe$  メスバウアー分光  
日本物理学会 第 70 回年次大会  
2015.3.21-24 (早稲田大)

⑥本間佳哉, 李徳新, 本多史憲, 仲村愛, 広瀬雄介, 辺土正人, 仲間隆男, 大貫惇睦, 青木大

$(Eu_{1-x}La_x)Al_4$  ( $x=0, 0.2$ ) 反強磁性体の  $^{151}Eu$  メスバウアー分光  
2014.9.7-10 (中部大)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

本間 佳哉 (HOMMA Yoshiya)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 00260448

### (2) 研究分担者

金子 耕士 (KANEKO Koji)  
国立研究開発法人日本原子力開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹  
研究者番号: 30370381

### (3) 研究分担者

李 徳新 (LI Dexin)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 40281985

### (4) 研究分担者

本多 史憲 (HONDA Fuminori)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 90391268

### (5) 研究分担者

青木 大 (AOKI Dai)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号: 30359541