

希土類金属間化合物の高圧中の輸送特性

- YbMn₂Ge₂, EuCo₂P₂ および ErCo₃ の高圧力下熱電能と電気抵抗 -

琉球大学大学院 理工学研究科 物質地球科学専攻

仲村 大

指導教員： 仲間隆男， 辺土正人， 矢ヶ崎克馬

近年、高圧下における物性研究が盛んに行われており磁化や電気抵抗といった様々な物理量が測定されている。しかしながら、電気抵抗測定とともにフェルミレベル近傍の電子状態を知るのに有効な手段である熱電能の圧力下における測定は技術的な困難からこれまでほとんど行われていない。今回、これまで測定困難であった微小サイズ(1 × 1 × 0.03mm³程度) 試料の圧力下における熱電能と電気抵抗率の同時測定が簡便に、また精確にできる測定方法を開発し、希土類金属間化合物の YbMn₂Ge₂, EuCo₂P₂ および ErCo₃, の熱電能 S と電気抵抗率 ρ を 2 ~ 300 K の温度領域, 0 ~ 2.3 GPa 圧力中で測定した。本研究では、これらの輸送現象の測定が物性研究上重要な知見を与える基本的測定手段となることを確認することを目的とした。

(1) YbMn₂Ge₂

YbMn₂Ge₂ は体心正方晶 ThCr₂Si₂ 型結晶構造を持ち、常圧で Yb イオンは+2.4 価の混合原子価状態にある。磁性は Mn 間の交換結合によって特徴付けられ、AFM I 相 (163 K < T < $T_{N1} \approx 400$ K) と AFM II 相 (T < $T_{N2} = 163$ K) の 2 種類の反強磁性秩序を示すことが報告されている。圧力を加えると、図 1 に示すように、 T_{N1} は減少、 T_{N2} は上昇し、 $P_c \approx 1.25$ GPa で T_{N1} は最小、 T_{N2} は最大となった後、それ以上の圧力では T_{N1} , T_{N2} はそれぞれ上昇、減少に転じる。 P_c 以上の圧力下では、圧力誘起による新たな磁気相 (AFM III, AFM IV 相) の出現が報告されている。

この圧力効果による特異な磁性は Yb イオンの価数が P_c において+2.4 価から+2.8 価へ価数転移が起こる事に起因し、Yb の不安定な 4f 電子状態が系の磁性に深く関わっていることが報告されている [1]。

図 2 に YbMn₂Ge₂ の各圧力下における ρ と S の温度依存を示す。常圧では、 ρ と S は T_{N2} で大きな折れ曲がりを示し温度下降とともに急激に減少している。 S は正から負に符号を変え、 $T \approx 100$ K でブロードなミニマムを示した。 $P \approx P_c$ の圧力中では、 ρ , S ともに T_{N2} での異常は見えなくなり S は値も小さく温度依存も小さくミニマムの温度は 150 K ほどになる。

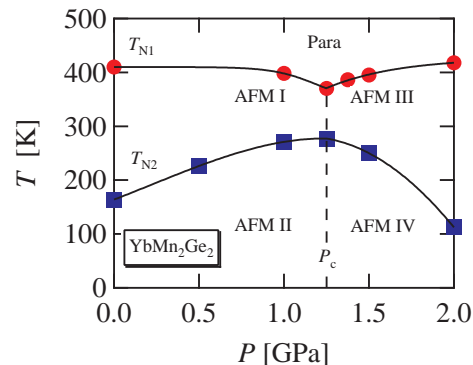


図 1: YbMn₂Ge₂ の磁気相図 [1]

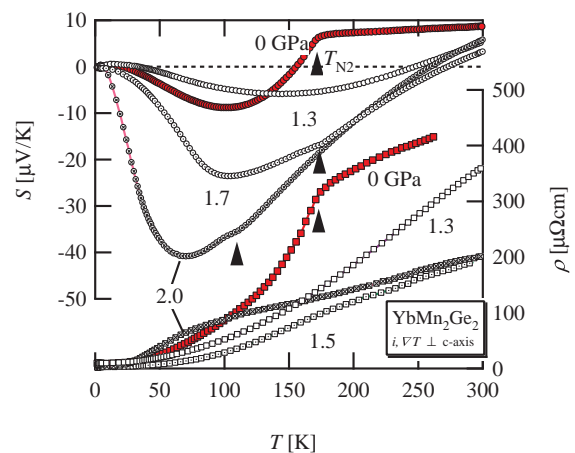


図 2: YbMn₂Ge₂ の各圧力下の ρ と S の温度依存

さらに圧力を加えると、低温の S の絶対値は大きくなり、ミニмумとなる温度が低温側にシフトした。 ρ では温度依存に異常は見えないが、 S では図中矢印で示したように T_{N2} に対応した折れ曲がりが見られる。 S は、 $T < 10$ K において $S(T) = aT + bT^{3/2}$ の温度依存を示す。ここで aT は拡散熱電能、 $bT^{3/2}$ はマグノンドラッグによる熱電能を表す。図3に YbMn_2Ge_2 の係数 a, b の圧力依存を示す。 a, b ともに大きな圧力依存を示し、 P_c を境に急激に変化している。これは価数転移によるフェルミレベル近傍の電子状態密度の変化とそれに伴った磁気構造の変化によるものと考えられる。

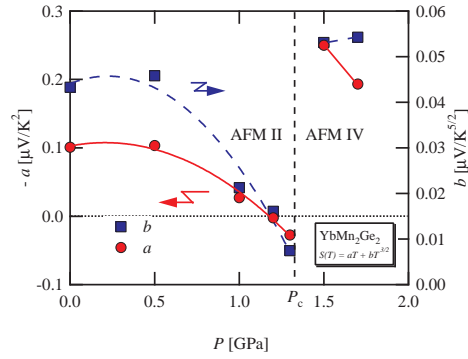


図3: YbMn_2Ge_2 の係数 a, b の圧力依存

(2) EuCo_2P_2

EuCo_2P_2 は YbMn_2Ge_2 と同様 ThCr_2Si_2 型体心正方晶結晶構造を持ち、 $T_N \approx 66.5$ K の反強磁性体である。磁性は $\text{Eu}^{2+} (^8S_{7/2})$ の部分格子モーメントが反強磁性秩序を持ち、 $\text{Co}(3d)$ 部分格子はモーメントを持っていないことが知られている。圧力を加えていくと $P_c \approx 3.1$ GPa で約 8% の体積減少を伴った 1 次相転移が誘起される。これは Eu イオンが $\text{Eu}^{2+} (^8S_{7/2})$ から非磁性の $\text{Eu}^{3+} (^7S_0)$ に価数転移したことに起因する。 $P > P_c$ において $\text{Eu}(4f)$ 部分格子モーメントは消失するが、 $\text{Co}(3d)$ 部分格子が磁気秩序 ($T_N^* = 260$ K) を持つと報告されている [2]。

図4に EuCo_2P_2 の各圧力下における ρ の温度依存を示す。0 GPa では $T_N \approx 66$ K で ρ の大きな折れ曲がりが見られる、圧力を加えていくと T_N は高温側にシフトし、変化率は $dT_N/dP \approx 4.8$ K/GPa でほぼ直線的に変化している。図5に各圧力下での S の温度依存を示す。室温で S は負の値を示し温度下降とともに値は減少し 240 K 付近で符号が逆転し、 T_N では磁気転移に伴う異常が見られた。さらに低温では、 $T_{\max} \approx 55$ K でコブ状の極大値を示した後、 $T_a \approx 15$ K でも異常が見られた。 $S(T)$ から求めた T_N は ρ と同様高温側へシフトし、 T_{\max} での S の値は圧力増加とともに減少する。 T_a での異常は圧力増加とともに明瞭に見えるようになる。 S は低温側： $4 \text{ K} < T < 16 \text{ K}$ 、高温側： $35 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$ の温度領域で $S = aT + bT^3$ で表すことできた。 bT^3 はフォノンドラッグの効果を示すため、 T_a に見える異常はフォノンドラッグによると考えられるが、詳細はまだ分かっていない。高温側は T_N 直下の温度領域であるため磁気的な散乱が寄与していると考えられる。

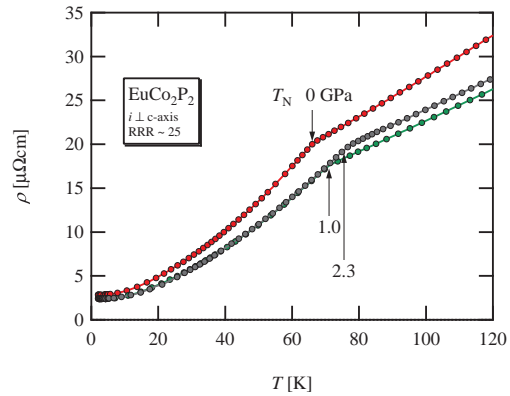


図4: EuCo_2P_2 の各圧力下での ρ の温度依存

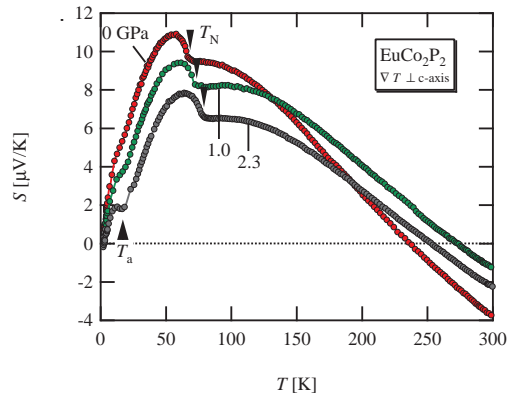


図5: EuCo_2P_2 の各圧力下での S の温度依存

(3) ErCo₃

希土類-遷移金属間化合物 RCo₃(R=希土類金属)は、Coの磁性が希土類金属の4fモーメントからの内部磁場に大きく依存し多様な磁性を示す。RCo₃のうち、YCo₃は $T_C \approx 300$ Kの非常に弱い強磁性体 ($M_S = 1.35 \mu_B/\text{f.u.}$)であるが、低温で外部磁場を加えると、60 Tおよび82 Tで磁場誘起メタ磁性転移を示す [3]。

一方、ErCo₃は、 $T_C \approx 400$ K以下でフェリ磁性を示し、 $T_m = 60 \sim 100$ Kで温度誘起メタ磁性転移を示すことが知られている。これは、YCo₃の82 Tの転移に対応するもので、Erの磁気モーメントからCoに働く内部磁場が温度高価とともに増加しある温度 T_m でCoのメタ磁性転移磁場に達したためである [4]。

図6, 7に各圧力中における ρ および S の温度依存を示す。常圧において、 ρ および S とともに、これまで報告されているCoのメタ磁性転移温度 T_m で大きな折れ曲がりを見せている。 T_m は圧力の増加とともに低温側にシフトしている。また、 $P \leq 0.6$ GPaの圧力とそれ以上の圧力では転移点近傍における ρ および S の振る舞いが異なっているが圧力中での交流帯磁率 χ_{ac} の測定では、 T_m は0.6 GPa以上で消失し、 $P \approx 0.7$ GPaから $T_x \sim 25$ Kで別の磁気反応が出現した。以上の結果よりErCo₃では $P=0.6$ GPaを境に圧力誘起の新たな磁気相の出現を示唆する結果が得られた。

-まとめ-

今回、微小試料の高圧力中熱電能測定装置を開発し、圧力中において興味深い物性を示す3種類の希土類金属間の熱電能 S と電気抵抗率 ρ の測定を行った。その結果、 ρ では観測されない、あるいは明確に判断がつかない物性変化が S の測定では明瞭な変化として観測することができた。圧力中および磁場中の熱電能の測定が電気抵抗と同時測定することにより、情報量の飛躍的な増大につながり、物性を解明するための非常に有効な手段であることが確認できた。

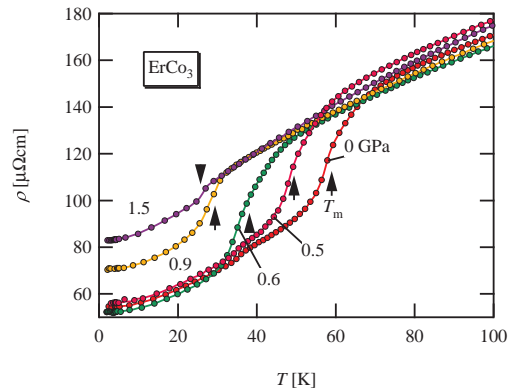


図6: ErCo₃の各圧力下での ρ の温度依存

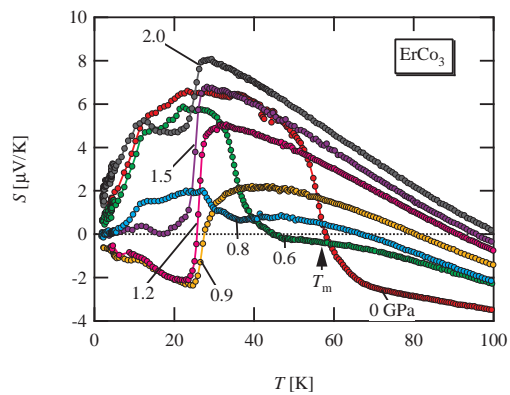


図7: ErCo₃の各圧力下での S の温度依存

[1] T. Fujiwara et. al.: J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 599.

[2] M.Chefki et. al.: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 802.

[3] T. Goto et. al.: Physica B **177** (1992) 255.

[4] E. Gratz et. al.: Solid State Commun. **120** (2001) 191.