

EuPd₂Si₂ と EuPd₂Ge₂ の単結晶育成と価数転移

琉球大院理工,^A 信州大理,^B 阪大低温セ,^C 東大物性研,^D 東北大金研,^E 琉球大理

赤嶺 拓, 安次富 洋介, 中島 美帆^A, 天兒 寧^A, 竹内 徹也^B,

松林 和幸^C, 上床 美也^C, 本多 史憲^D, 辺土 正人^E, 仲間 隆男^E, 大貫 惇睦^E

体心正方晶 ThCr₂Si₂ 型結晶構造の EuRh₂Si₂ や EuNi₂Ge₂ 等は, 圧力や温度などの外部パラメータによって Eu²⁺ から Eu³⁺ に近い状態に価数転移することが報告されている. 例えば EuRh₂Si₂ では, $P = 1$ GPa の圧力下で室温から温度を下げていくと, $T_v \simeq 30$ K で一次の価数転移をする [1].

本研究の EuPd₂Si₂ は同じ正方晶 ThCr₂Si₂ 型であり, 常圧下で室温から温度を下げていくと, 約 180 K で 2 価に近い電子状態から 3 価に近い電子状態に価数転移する. EuPd₂Si₂ は 1981 年に Samphathkumaran による磁化率の報告から始まり, 光電子分光や X 線, 電気抵抗, 比熱測定から研究されてきた代表的な価数転移物質である [2][3][4][5]. しかし, EuPd₂Si₂ はこれまでアークメルトによる多結晶試料でしか報告されていない.

今回, 私たちはブリッジマン法による単結晶育成を試みた. 原材料 Pd と Si の融点が高いため Pd と Si をアーク溶解し融点を下げつつ, また Eu の融点が高いことを利用し, 三元相図の EuPd₂Si₂ と EuPdSi のライン上の EuPdSi に向かって Eu を増やして秤量し, いわば Eu のフラックス的な方法で融点を下げようを試み, 単結晶育成に成功した.

EuPd₂Ge₂ の単結晶も同様な手法で育成された. EuPd₂Ge₂ は Eu²⁺ が安定で, 多結晶による電気抵抗の温度依存性からネール点が $T_N = 17$ K であることが報告されている [5]. 今回の比熱, 磁化率の測定は初めての報告となる.

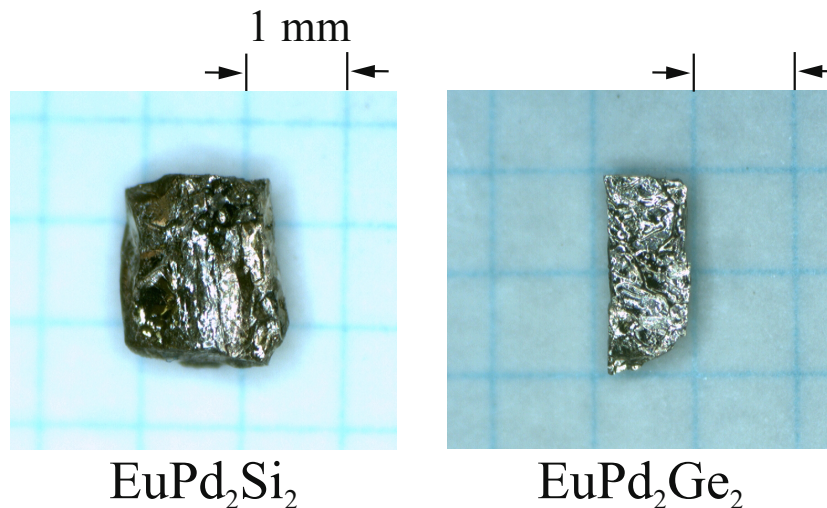


図 1 EuPd₂Si₂ と EuPd₂Ge₂ の単結晶

図 2 に示すように, EuPd₂Si₂ の電気抵抗はおよそ 220 K から降温とともに増大し, 価数転移温度 $T_v = 174$ K でピークを持ち, その後減少する. 一方, EuPd₂Ge₂ は 2 価の電子状態で $T_N = 17$ K で反強磁性に転移する.

図 3 に示した EuPd_2Si_2 の比熱では、シャープな転移が $T_v=166\text{K}$ で確認できた。過去の論文では緩やかな変化をしているが、我々が測定した結果はそれに比べてとてもシャープになっている。このシャープさは単結晶による効果だと考えられる。また EuPd_2Ge_2 の反強磁性は比熱でも $T_N=16.7\text{K}$ で発現しているのがわかる。

図 4 で示した磁化率では、 Eu^{2+} の EuPd_2Ge_2 は低温に下げていくと、 $T_N = 17\text{K}$ で反強磁性に磁気秩序を起こした。一方、 EuPd_2Si_2 の磁化率は $T_v=170\text{K}$ で価数転移を起して減少し、 EuPd_2Ge_2 とは顕著な違いである。

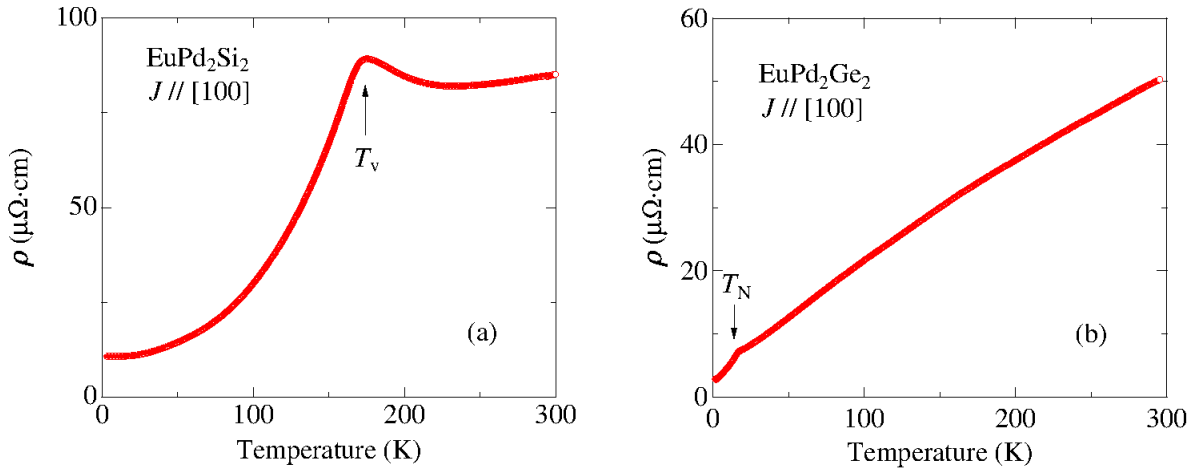


図 2 (a) EuPd_2Si_2 と (b) EuPd_2Ge_2 の電気抵抗の温度依存性

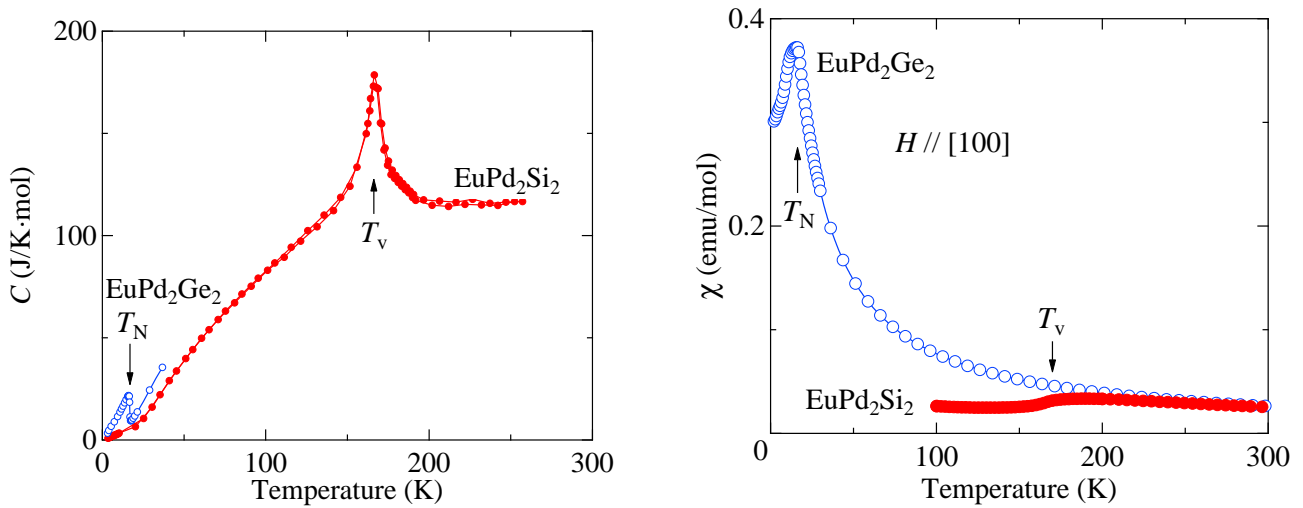


図 3 比熱の温度依存性

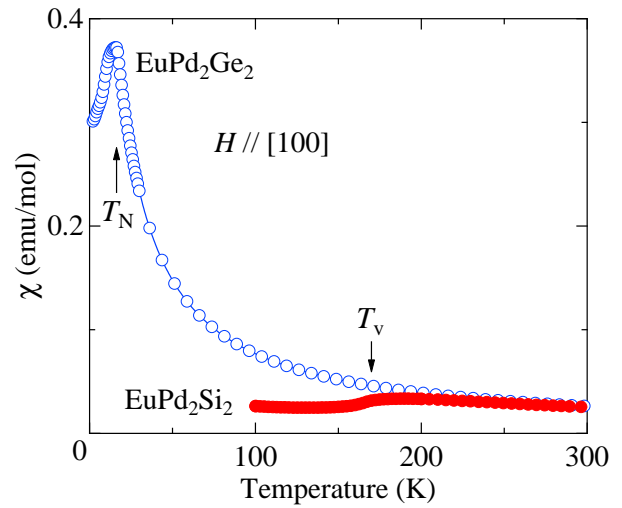


図 4 磁化率の温度依存性

[1] A. Mitsuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 023709.
 [2] Samphathkumaran et al., J. Phys. C: Solid State Phys., 14 (1981) L237-L241.
 [3] H. Wada et al., Solid State Commun. 117 (2001) 703-707
 [4] Mimura et al., Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 05FD03
 [5] Mitsuda et al., J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 5287-5296
 [6] B. K. Cho et al., J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) Suppl. pp. 252-254