

ユウロピウム (Eu) 化合物における圧力誘起価数転移と重い電子状態

竹内 徹也 <大阪大学低温センター takeuchi@lrc.osaka-u.ac.jp>

辺土 正人 <琉球大学理学部 hedo@sci.u-ryukyu.ac.jp>

本多 史憲 <九州大学アイソトープ統合安全管理センター honda.fuminori.790@m.kyushu-u.ac.jp>

大貫 惇睦 <理化学研究所創発物性科学研究センター onuki.yoshichika@gmail.com>

多くのユウロピウム (Eu) 化合物は Eu^{2+} ($4f^7, L=0, S=J=7/2$) の電子状態をとり磁気秩序を示すが、一部の化合物では Eu^{3+} ($4f^6, L=S=3, J=0$) の非磁性基底状態をとる場合もある。 Eu^{2+} と Eu^{3+} の電子状態のエネルギーは近いため、Eu 化合物では Eu イオンの**原子価 (価数) 揺動状態**や**価数転移**もしばしば観測される。

Eu イオンの価数揺動に関する研究は、これまで半世紀にわたり精力的に行われてきた。しかし実際に価数揺動や価数転移が報告されている物質は多くはなく、そのほとんどが多結晶試料による研究である。Eu 化合物における詳細な研究が難しい理由の一つに、試料育成の難しさがある。特に Eu 元素は蒸気圧が高く酸化も激しい。また価数揺動を示す物質には融点が高いものもあり、単結晶試料の育成はより一層困難になる。

1979 年以降にセリウム (Ce) やウラン (U) を含む化合物で**重い電子 (ヘビーフェルミオン)** が関与する非従来型の超伝導が発見され、詳細な研究のために純良単結晶の育成技術が急速に進歩した。そこで蓄積された知識や技術を Eu 化合物の試料育成に適用し、フラックス法やブリッジマン法によって、純良単結晶試料が最近育成されるようになってきた。それとともに高圧力発生技術や測定技術の進歩も相まって、Eu 化合物における研究は急速な展開を見せている。例えば、空間反転対称性が破れた立方晶キラル構造を持つ EuPtSi でのスカーミオン格子の発見や、 EuTGe_3 、 EuT_2Ge_2 (T: 遷移金属) における特異なヘリカル磁性の発見は単結晶試料での研究による進歩である。

Eu 化合物における価数状態は伝導電子と $4f$ 電子との混成と密接に関係しており、

実験的には圧力 P や元素置換量 x といったパラメータによる物性の変化を通してその様子を調べることができる。様々な Eu 化合物に対して行われた実験データをもとに、縦軸に温度、横軸に P や x をとった相図を比較検討すると、二つの特徴的な相図に集約されることがわかってきた。

第 1 の相図は比較的良好に目にするもので、常圧では温度 T_N 以下で反強磁性秩序を示すが、ある臨界圧力 P_c や臨界置換量 x_c で突然反強磁性秩序が消失するとともに一次の価数転移が出現する。この一次価数転移はさらに P や x を増加すると高温へと移動し、やがて価数のクロスオーバーへと変わる。

第 2 の相図では、 T_N は P や x の増加とともに最大値を取った後に低温側へシフトし始め、 P_c や x_c 付近で $T=0\text{ K}$ に向かって消失する。この臨界点付近では強く増強された電子比熱係数 γ や電気抵抗の A 係数が観測されるため、第 2 の相図は Ce 系 ($4f^1, L=3, S=1/2, J=5/2$) の重い電子系化合物で見られる**ドニアックの相図**とよく似ている。Eu 化合物における価数揺動で、果たして $4f^1$ の Ce 系と同様な重い電子状態が形成されるのかという問題は異なる内部自由度を背景としているため単純ではなく、理論的な議論も引き起こしてきた。

さらに上記の第 1、第 2 の相図に加え、圧力増加とともに T_N が増大して最大値をとったと思われる磁性状態から、突然 T_N がゼロの非磁性状態になる第 3 の相図が、ごく最近 EuCu_2Ge_2 などの化合物で見いだされた。第 2 の相図に、急激な価数のクロスオーバーが加わった現象と思われる。 f 電子が 1 個の Ce 化合物と似た場合もあれば全く異なった場合もあり、複数の f 電子がもたらす Eu 系ならではの興味ある多彩な電子状態の研究の現状を紹介したい。

用語解説

原子価 (価数) 揺動状態: 原子価数 (単に価数ともいう) が異なる二つの価数の間で時間的、空間的に揺らいでいる状態。

価数転移: 異なる原子価 (価数) 状態間での相転移のこと。大きな体積変化を伴うことが多い。

重い電子 (ヘビーフェルミオン):

局在 f 電子と伝導電子が混成することで形成される非磁性一重項 ($S=0$) 基底状態の特徴。 f 電子の局在的性質を反映した大きな状態密度がフェルミ準位上に形成され、大きな電子比熱係数 γ 、大きなパウリ常磁性磁化率、フェルミ液体論による電気抵抗 ρ ($\rho \propto AT^2$) の大きな A 係数が観測される。Ce や U 化合物で確立されてきた概念である。

ドニアックの相図:

ドニアック (S. Doniach) により提唱された重い電子系化合物における典型的な相図。 f 電子と伝導電子の混成強度 (実験的には圧力など) を横軸に温度を縦軸に表したものの、局在電子スピンを伝導電子スピンの遮蔽し一重項基底状態を形成する近藤効果と、伝導電子を媒介とした局在電子間の磁気交換相互作用 (RKKY 型) が拮抗する量子臨界点近傍では重い電子状態、異方的超伝導など多彩な物性が表れる。

