

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：90-2412089P

B L 番号：BL11

(様式第 5 号)

実施課題名 XAFS 測定による価数揺動ユーロピウム化合物の電子状態研究
Study on electronic states of valence fluctuating Eu compounds by XAFS
measurements.

著者・共著者 氏名 光田暁弘¹、田坂啓悟¹、大谷峻人¹、瀬戸山寛之²
A. Mitsuda¹, K. Tasaka¹, R. Ohtani¹, H. Setoyama²

著者・共著者 所属 九大院理¹、SAGA-LS²
Kyushu Univ.¹, SAGA-LS²

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

希土類金属の価数揺動状態は電子状態密度や熱電能の増強を引き起こす。本研究では $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Si}_2$ に着目した。Ni 置換により Eu の価数が 2 価から 3 価方向へシフトし、価数状態が不安定化し、価数転移が引き起こされることが最近分かってきた。この様子を X 線吸収実験により調べた。その結果、 $x=0.30$ 以上の試料で温度による価数変化が観測された。更に $x=0.30, 0.35$ では塊状試料では価数は安定していたが、粉末化によって価数が 3 価方向へシフトする振舞が新しく見いだされた。

(English)

We have taken notice of valence-fluctuating rare-earth compounds that enhance the density of states at Fermi level and thermoelectric power. In this study, we have synthesized $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Si}_2$ polycrystalline samples by Ar arc-melting constituent elements. The XAFS measurement clarifies that the powdered sample exhibits valence transition for $x \geq 0.30$, whereas the bulk sample exhibits the valence transition for $x \geq 0.40$. The pulverization of the samples possibly stabilizes the trivalent state.

2. 背景と目的

我々はこれまで Eu 化合物の Eu 価数不安定に起因する様々な現象を研究してきた[1,2]。価数不安定性は大きな熱電能を示すことから興味深い。これまで静水圧力や同族元素置換による化学的圧力を加えることで体積に小さい3価方向へ価数がシフトすることが分かっている。今回は族の異なる元素置換によって電子ドープの効果を調べることで新しい価数の制御法を探索するとともに、熱電能に影響を及ぼすことを期待して $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Si}_2$ の Eu 価数を XAFS 測定で調べることにした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料は構成元素(各純度：99.9%以上)を化学量論比で秤量し、アルゴン雰囲気下のアーク溶解によって作製した多結晶である。作製試料のNi濃度 x は $x=0.10, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.50$ である。できた試料は粉末X線回折(XRD)により、正方晶 ThCr_2Si_2 型構造で面指数付けできること、不純物を含まないことを確認し、格子定数 a, c を求めた。格子定数から格子体積 $V=a^2c$ を求めた結果を図1に示す。Ni濃度 x の増加とともに格子体積が減少する様子が確認された。破線はVegard則を示しており、これよりは緩やかな変化を示している。これら試料について、1~2mm角程度の塊状試料で磁化率および電気抵抗の測定を行った。その結果、 $x \leq 0.35$ において反強磁性秩序($T_N=27\sim 32\text{K}$)の異常が明瞭に観測され、Euは磁性的な2価に近い状態にあることが分かった。一方、 $x \geq 0.40$ では反強磁性秩序の異常が完全に消え、価数が非磁性的な3価方向へシフトしていることを示唆する結果を得た。そこで、これらの試料について

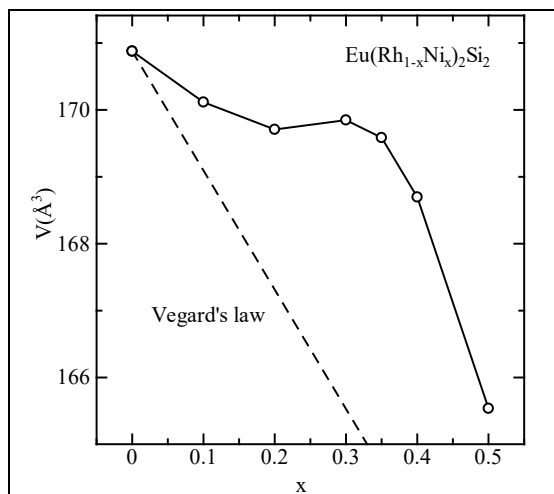


図1: $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Si}_2$ の格子体積の x 依存性

BL11においてEu-L₃端(光子エネルギー ~7keV)においてXAFS測定を行い、Eu価数の温度変化を調べた。試料は粉末化したものを用い、BN粉末と混合してペレット化することによって吸収強度が適切になるように調整した。これをGM冷凍機に取り付け、温度6K~300Kの間で温度を一定に保ちながら透過法によって測定した。価数が不安定なEu化合物のXAFS測定では2価と3価に対応する吸収スペクトル7eV程度のエネルギーがずれて重畳して観測される。各価数のサブスペクトルは $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ 遷移に対応するローレンツ関数と $2p_{3/2} \rightarrow$ 連続準位に対応するアークタンジェント関数からなるので、この重ね合わせでフィッティングを行い、それらの強度比から価数を求めた。

4. 実験結果と考察

図2に測定したスペクトルを解析して得られたEu価数の温度変化を示す。予想に反して、磁化率や電気抵抗測定から価数転移に伴う異常が観測されなかった $x=0.30, 0.35$ において鋭い価数変化が観測された。さらに $x \geq 0.40$ においても少し緩やかであるが大きな価数変化が観測された。一方、 $x=0.10, 0.20$ では低温に向かって価数が緩やかにシフトしていることが概ね 2 価に近い状態であることが明らかになった。特に $x=0.30, 0.35$ については我々の予備実験と本実験の Eu 価数の振舞が大きく異なることから、本測定に用いた粉末化試料の磁化率を改めて調べたところ、反強磁性の振舞が消え、価数転移の振舞を示すことが明らかになった。また、それ以外の Ni 置換量 x の試料についても同様に調べたところ、粉末化することによって Eu 価数が3価方向へシフトしていることが分かった。当初、粉末化に伴って結晶内に歪みが導入されることによる原子配列の乱れが原因と考えたが、図2に示す $x=0.30, 0.35$ の価数変化は鋭く、粉末 XRD の回折ピーク幅もブロードニングを示していないことから、その可能性は排除される。

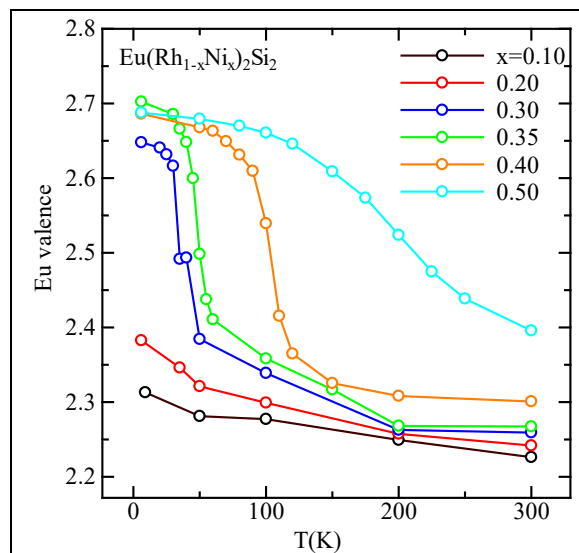


図2: $\text{Eu}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Si}_2$ のEu価数の温度依存性

図2に示す $x=0.30, 0.35$ の価数変化は鋭く、粉末 XRD の回折ピーク幅もブロードニングを示していないことから、その可能性は排除される。現時点では、試料の微細化によって表面の占める割合が増加し、これが Eu の価数を 3 価方向へシフトしている可能性を考えている。また、Ni 置換による電子ドープの効果については、配置間揺動モデルにおいて、励起状態の 2 価準位にドープされた電子を埋めることにより 2 価が安定化する可能性を考えると実験結果を説明できる。本研究によって、Eu 価数を制御する新たな手法に関する知見が得られつつあると考える。

5. 今後の課題

試料の粉末化によって Eu 価数が大きく影響を受けることが明らかになった。Eu 価数は静水圧力によって変化することが分かっているが、粉末化の影響は 0.23GPa の静水圧力に対応しており、決して小さい。今後、粉末化の影響を詳しくしらべるために、粉末化後の熱処理、静水圧力下の測定、Ni 置換系以外の元素置換物質の作製など、様々な実験を進めていきたい。また、本置換系に関する熱輸送測定も進めて大きな熱電能発現の機構についても調べて行く。

6. 参考文献

[1] A. Mitsuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 114713 (2020)

[2] K. Oyama et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 023709 (2012)

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

ユウロピウム、価数転移、元素置換、電子ドーピング、粉末化

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2018 年度実施課題は 2020 年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告（報告時期： 2025 年 12 月）

② 研究成果公報の原稿提出（提出時期： 年 月）