



## 重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物の高圧合成と物性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-05-16 キーワード (Ja): キーワード (En): High-pressure synthesis, electrical and magnetic property, new filled skutterudites with heavy lanthanide, powder neutron diffraction 作成者: 木方, 邦宏, 関根, ちひろ, 城谷, 一民, 李, 哲虎, 伊藤, 英司 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/71">http://hdl.handle.net/10258/71</a>

## 重希土類を含む充填スキッターダイト化合物の高圧合成と物性

その他（別言語等）のタイトル	High-pressure Synthesis and Physical Properties of New Filled Skutterudites with Heavy Lanthanide
著者	木方 邦宏, 関根 ちひろ, 城谷 一民, 李 哲虎, 伊藤 英司
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	54
ページ	109-117
発行年	2004-11
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/71">http://hdl.handle.net/10258/71</a>

# 重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物の 高压合成と物性

木方 邦宏<sup>\*1</sup>、関根 ちひろ<sup>\*1</sup>、城谷 一民<sup>\*1</sup>、李 哲虎<sup>\*2</sup>、  
伊藤 英司<sup>\*3</sup>

## High-pressure Synthesis and Physical Properties of New Filled Skutterudites with Heavy Lanthanide

Kunihiro KIHOU<sup>\*1</sup>, Chihiro SEKINE<sup>\*1</sup>, Ichimin SHIROTANI<sup>\*1</sup>, Chul-Ho LEE<sup>\*2</sup>,  
Eiji ITO<sup>\*3</sup>

(原稿受付日 平成 16 年 5 月 17 日 論文受理日 平成 16 年 8 月 31 日)

abstract

Using the cubic anvil-type and the Kawai-type high-pressure apparatuses, new filled skutterudites with heavy lanthanide,  $\text{LnT}_4\text{P}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho and Y, T} = \text{Fe, Ru and Os}$ ) have been prepared at high temperatures and high pressures. Electrical and magnetic properties of these compounds have been studied at low temperatures.  $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$  and  $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$  show the ferromagnetic transition at around 23 and 10 K, respectively. On the other hand, the antiferromagnetic transition of  $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$  and  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  is observed at around 20 K. The magnetic property of  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  is studied with powder neutron diffraction at low temperatures, and the magnetic structure in this compound is refined.  $\text{DyOs}_4\text{P}_{12}$  does not show the magnetic transition down to 2 K. However, a small electrical anomaly is found at around 10 K. New compound  $\text{HoOs}_4\text{P}_{12}$  is prepared with Kawai-type high-pressure apparatus at 7GPa.  $\text{YFe}_4\text{P}_{12}$  and  $\text{YOs}_4\text{P}_{12}$  exhibit the superconducting transition at around 7 K and 3 K, respectively. The physical properties of new filled skutterudites  $\text{LnT}_4\text{P}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{heavy lanthanide, T} = \text{Fe, Ru and Os}$ ) are discussed.

Keywords: High-pressure synthesis, electrical and magnetic property, new filled skutterudites with heavy lanthanide, powder neutron diffraction

## 1 序論

### 1.1 スクッテルダイト化合物

スクッテルダイトとはノルウェーのコバルト鉱山から産出された鉱石 (化学式:  $\text{CoAs}_3$ ) に産出地の地名をとって名付けられた事に由来する。スクッテルダイト化合物は  $\text{CoAs}_3$  に代表されるように一般式  $\text{TX}_3$  ( $\text{T} = \text{遷移金属, X} = \text{プニコゲン}$ ) で表せる 2 元系の化合物と、 $\text{LnT}_4\text{X}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{希土類など, T} = \text{遷移金属, X} = \text{プニコゲン}$ ) で表すことのできる 3 元系の化合物の存在が知られている。2

元系スクッテルダイト化合物の空きサイトに希土類を充填した 3 元系化合物を特に充填スクッテルダイト化合物と呼ぶ。2 元系スクッテルダイト化合物の T には Ni, Co, Rh, Ir 等の遷移金属元素、X には P, As, Sb のプニコゲン元素が入る、充填スクッテルダイト化合物では T に Fe, Ru, Os 等が入る。充填スクッテルダイト化合物は構成元素の組み合わせの自由度が高く、その組み合わせは 100 種類を超える。

### 1.2 スクッテルダイト化合物の結晶構造<sup>(1)</sup>

図 1 に充填スクッテルダイト化合物の結晶構造を示す。この構造は立方晶系で、空間群は  $\text{Im}\bar{3}$  である。希土類元素 Ln は体心立方格子の位置をとり、遷移金属元素 T は (1/4, 1/4, 1/4) に位置する。

\*1 室蘭工業大学 電気電子工学科

\*2 産業技術総合研究所

\*3 岡山大学固体地球研究センター

さらにプニコゲン元素 X は遷移金属元素 T を取り囲むようにやや歪んだ 8 面体を形成するように位置する。図 2 に希土類 Ln を中心とした場合の結晶構造を示す。プニコゲン元素 X は希土類元素を取り囲むようにやや歪んだ 20 面体のクラスターを形成している。このように充填スクッテルダイト化合物はプニコゲン元素が共有結合性の 3 次元構造を持ち、希土類元素はプニコゲン元素によって形作られる大きな空隙の中に周囲の元素と緩く結合した状態で存在する。スクッテルダイトの結晶構造は、ペロブスカイト化合物 (一般式  $ABO_3$ ) の酸素が形作る 8 面体クラスターとそのクラスターの中に存在する小さな B 元素の関係に似ている。

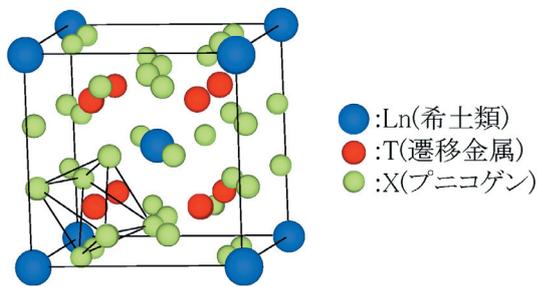


図 1 充填スクッテルダイト化合物の結晶構造

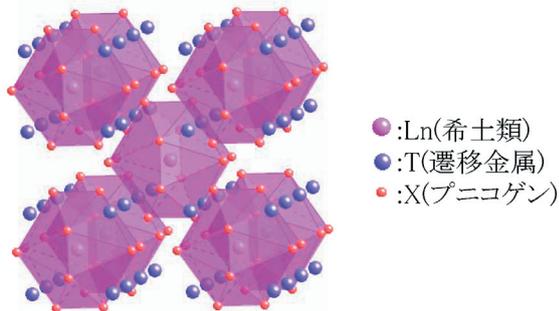


図 2 希土類を中心にした場合の充填スクッテルダイト化合物の結晶構造

### 1.3 スクッテルダイト化合物の物性

スクッテルダイト化合物は希土類元素を含む。希土類元素は 4f 電子を持つ上、ランタニド収縮と呼ばれる原子番号の増加に伴うイオン半径の減少により格子定数は系統的に変化する。これらはスクッテルダイト化合物の物性に大きな影響を与える。また遷移金属やプニコゲン元素を置換して構成元素を変える事により、多様な物性の発現が期待できる。表 1 にこれまでに合成され、その物性が報告されている充填スクッテルダイト化合物の物理的性質の一部を示す。LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub><sup>(2)</sup> では強磁性元素を含むにも関わらず 4.1K で超伝導転移を示す。4f 電子を持つ PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> では異方的超伝導

が観測されるなど非常に興味深い超伝導体が多数発見されている。超伝導体以外でも反強磁性体である PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub><sup>(2)</sup> や強磁性体である NdFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub><sup>(2)</sup> など磁気転移を示すものが存在する。PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub><sup>(3)</sup> では金属から絶縁体に転移することが発見されている。このように多様な物性を示す事から充填スクッテルダイト化合物は非常に注目されている。CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub><sup>(4)(5)</sup> は比熱測定から  $\gamma = 180\text{mJ/molK}^2$  と大きな値を持ち、重い電子系として振る舞う。重い電子系である事と、緩く結合した希土類がフォノンを散乱する事により低い格子熱伝導率を示し熱電材料として有望である。充填スクッテルダイト化合物は興味深い物性を示す事から様々な研究が行われてきたが、その殆どは軽希土類を含む化合物である。重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物は殆ど研究されていない。7 個の f 軌道全てに電子が 1 つずつ入っている Eu を中心として電子が減ってゆく軽希土類に対して、電子が増えていく重希土類でどのような物性が現れるかを系統的に研究することは非常に興味深い。

表 1 充填スクッテルダイト化合物の物理的性質

化合物	物理的性質	特徴
LaFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	超伝導	$T_c = 4.1\text{ K}$
LaRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	超伝導	$T_c = 7.2\text{ K}$
LaOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	超伝導	$T_c = 1.8\text{ K}$
CeFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	半導体	$E_g = 0.26\text{ eV}$
CeFe <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	半導体	$E_g = 0.01\text{ eV}$
PrFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	反強磁性	$T_N = 6.2\text{ K}$
NdFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	強磁性	$T_C = 2.0\text{ K}$
CeFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	重い電子系	$\gamma = 180\text{mJ/mol K}^2$
YbFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	重い電子系	$\gamma = 140\text{mJ/mol K}^2$

### 1.4 本研究の目的

スクッテルダイト化合物はこれまで一般的にはフラックス法による試料作成がなされてきたが、大きな単結晶を得にくい事、軽希土類以外では合成できない難点がある。我々の研究室ではキュービックアンビルを用いた高温高压合成法により多くの新スクッテルダイト化合物を合成してきた。高温高压合成法を用いた場合においても、重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物の合成は困難である。

我々は充填スクッテルナイト化合物の更なる合成可能な範囲の拡大のために、温度や保持時間を変化させて高温高圧合成法を試みた。またキュービックアンビル型装置で用いていた合成時の圧力を上げる事も試みた。合成圧力を上げるために、我々はこれまで用いてきたキュービックアンビル型装置だけでなく、川井式2段アンビル型高圧発生装置を用いて合成を行い4GPaから7GPaへと合成圧力を上昇させた。

高温高圧合成法が中～重希土類の入った充填スクッテルナイト化合物の合成に有効である理由としては、プニコゲンクラスターによる大きな隙間と、ランタニド収縮により減少してゆく希土類の小さな原子半径との差を、高圧環境により縮める事が出来るからであると考えられる。

このようにして我々は重希土類を含む新充填スクッテルナイト化合物の合成を成功させ、それらの電気的、磁気的特性の系統的研究を行った。

## 2 実験

### 2.1 高圧合成

重希土類を含む充填スクッテルナイト化合物は大気圧の環境下ではほとんど合成されていない。我々はこれら重希土類の含まれた充填スクッテルナイト化合物を合成するために高温高圧合成を行った。高圧を発生させるにはいくつかの方式が存在しているが、我々はキュービックアンビル型装置と川井式2段アンビル型装置の2方式の装置を用いて合成を行った。これらの装置の詳細は以下に述べるが、リン等の蒸気圧の高い物質を含む化合物は化学量論比で合成が可能である。

### 2.2 キュービックアンビル型高温高圧発生装置

我々はキュービックアンビル型装置として、東大物性研にある斜面駆動式キュービックアンビル型高温高圧発生装置と、室蘭工業大学CRDセンターに新たに導入されたダイヤ式キュービックアンビル型高温高圧発生装置の2つの装置を用いて充填スクッテルナイト化合物の合成を試みた。この2つの装置は圧力の伝達方式がわずかに異なるが、油圧ピストンの1軸加圧力を6つのタンゲステンカーバイド製アンビルに均等に分散し、立方体の6面すべてを同時に加圧して行くのは同じである。図3は斜面駆動式キュービックアンビル型高温高圧発生装置のシステム概観図である。油圧プレスによりサンプルを含むパイロフィライトキューブを加圧し、油圧を制御して圧力を一定値に保ちながら、キューブに通電しキューブ内部の

ヒーターを発熱させることで高温高圧環境を作りだしている。図4はサンプルキューブの断面図である。キューブ本体は圧力媒体として試料空間まで圧力を伝える事と、ヒーターの発熱を断熱する断熱材としての機能が求められ、この要求を満たす材料としてパイロフィライトを用いている。サンプルキューブの大きさは油圧プレスの加圧能力やアンビル先端サイズによって変化するが、東大物性研の装置で21mm角、室蘭工業大学の装置で16mm角のものを用いている。試料はBN製のカプセルを作成しその中に入れ、試料サイズは3mmφ×8mm程度である。温度の測定のため、アルミナの碍子で絶縁した熱電対をグラファイトヒーターに接するように入れてある。キューブ内の圧力の値はすでに圧力定点物質として確立しているBiやTlの抵抗測定から決定した。試料の合成は希土類元素、遷移金属元素、プニコゲン元素の各々を1:4:12の化学量論比で混合した物をBNのカプセルに封入し、圧力4GPa、温度1000℃～1150℃の条件で30分保持した後、急冷することで作成した。

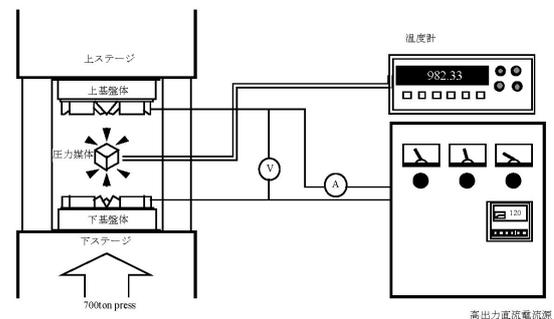


図3 斜面駆動式キュービックアンビル型高温高圧発生装置の装置概要

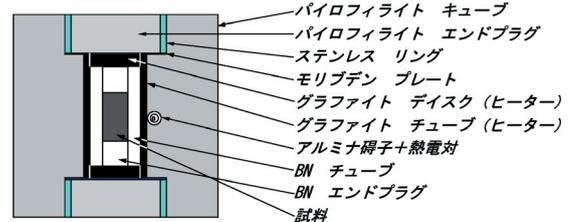


図4 キュービックアンビル型高温高圧発生装置用サンプルアセンブリ

### 2.3 川井式2段アンビル型高温高压発生装置

我々は  $\text{LnOs}_4\text{P}_{12}$  (Ln= 重希土類) に注目し、これまでに合成されている充填スクッテルナイト化合物より重い重希土類を含む充填スクッテルナイト化合物の合成を目指してより高い圧力での高温高压合成を試みた。そこで岡山大学固体地球研究センターに設置されている川井式2段アンビル型装置を用いて合成を行った。

この装置は、1段目のキュービックアンビルプレスの加圧力を2段目のタングステンカーバイド製アンビルに伝えてより高い圧力の発生を可能とする装置である。2段目のアンビルは立方体の角を(1 1 1)面で面取りした物を8個組み合わせるその中央に正八面体の圧力媒体を置いて加圧するようになっている。つまりキュービックアンビルプレスの6方向からの力を8個の2段目アンビルに伝え、正八面体の圧力媒体にたいして8方向からの力に変換して加圧している。図5は2段目アンビルの配置を示したものであり、中心部分にあるのが圧力媒体で、手前上2個の2段目アンビルを取り外した状態である。

図6は試料合成のための圧力媒体他のパーツ構成を示したものである。正八面体の圧力媒体は発生圧力が高くなることに対応するために、材料をパイロフィライトからマグネシアにクロミアを添加した物に変更した。クロミアの添加は熱伝導率を下げるためであるが、それでもパイロフィライトと比較して熱伝導率が高いためジルコニア製の断熱スリーブをヒーターの外側に設置している。ヒーターはタンタル箔を使用し、試料カプセルはBNを用いた。得られる試料サイズは2mm  $\phi$   $\times$  4mmである。温度および圧力の決定はキュービックアンビル型装置の場合と同様であり、合成時の条件は圧力のみ7 GPaと高くなっている。



図5 川井式2段アンビル型装置の2段目アンビルアセンブリ

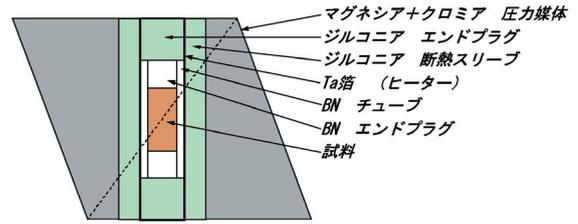


図6 川井式2段アンビル型装置の2段目サンプルアセンブリ

### 2.2 評価

合成した試料は粉末X線回折法により評価を行い、直流4端子法を用いて2Kから300Kまでの電気抵抗率の測定を行った。またQUANTUM DESIGN社製MPMSを用いて磁化率を測定した。 $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$ は粉末中性子回折実験を行った。中性子回折実験には改3号炉、T1-3ビームポートに設置されているHERMES<sup>(10)</sup>を用いた。HERMESでは原子炉から出た中性子はモノクロメーターを用いて、波長1.82 Åの熱中性子線としている。単色化した中性子で角度分散法により粉末中性子回折パターンを得た。

## 3 結果

我々は充填スクッテルナイト化合物の中で蒸気圧が高いPを含むスクッテルナイトのうち、遷移金属に主にOsが入った $\text{LnOs}_4\text{P}_{12}$ に注目して高温高压合成を行った。すでに我々の研究室において合成に成功している $\text{LnFe}_4\text{P}_{12}$ との比較を交えながらその物性を報告する。

### 3.1 $\text{GdT}_4\text{P}_{12}$ (T=Fe, Ru, Os)

$\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$ はJeitschkoらのグループによってフラックス法を使った単結晶の合成がなされており、キュリー温度 $T_c=22\text{K}$ の強磁性体であると報告さ

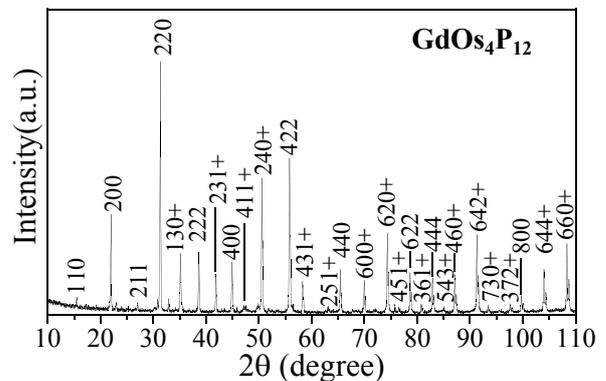


図7 4 GPa 下の高温高压合成法により得られた $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$ のX線回折パターン

れている<sup>(6)</sup>。我々も  $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$  の高温高压合成を行い彼らと同様の結果を得ている<sup>(7)</sup>。また高温高压合成で大きなサンプルが得られるメリットを生かし、電気抵抗率の温度依存性の測定を行いキュリー温度付近で電気抵抗率が急激に減少することを見出した。 $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ <sup>(8)(9)</sup> はネール温度  $T_N=22\text{K}$  の反強磁性体であることをすでに報告している。図7に新物質  $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  の X線回折パターンを示す。図8は2Kから300Kでの電気抵抗率の温度依存性を  $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$  と  $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  についてプロットしたものである。

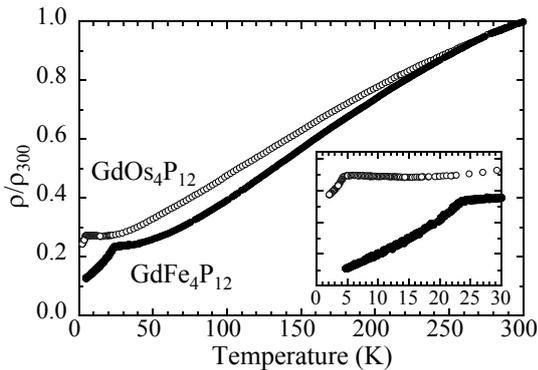


図8  $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  と  $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$  の電気抵抗率

電気抵抗率は Fe と Os のどちらも温度の低下とともに抵抗率が減少する金属的挙動を示しており、Fe では 23 K 付近、Os では 5 K 付近に折れ曲がり存在し、抵抗率が急激に減少している。図9は  $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  の磁化率の温度依存性を示した。100K以上の温度領域で逆磁化率の傾きから求めた有効ボーア磁子数は  $8.54 \mu_B$  でありフントルールから求めた  $\text{Gd}^{3+}$  の理論値  $7.94 \mu_B$  とよい一致を示す。それ故  $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  の Gd の価数状態は +3 であると考えられる。図10は0から1Tまでの磁化過程を  $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  についてプロットしたものである。転移温度である5K以下の温度で強磁性的

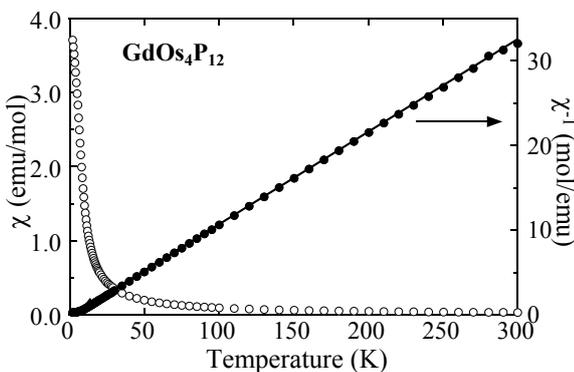


図9  $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  の磁化率と逆磁化率の温度依存性

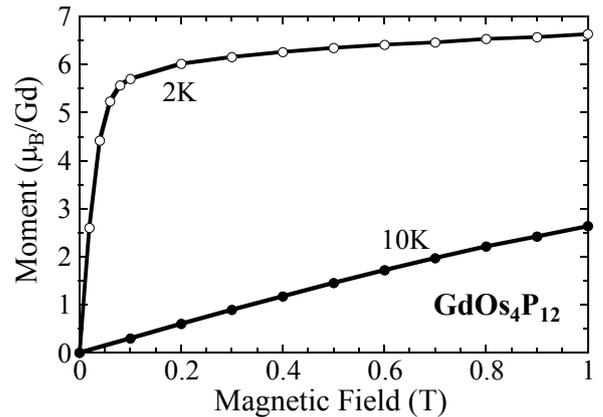


図10 低温における  $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  の磁化曲線

挙動を示しており、 $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  はキュリー温度  $T_C = 5\text{K}$  の強磁性体であることがわかった。

### 3.2 $\text{TbT}_4\text{P}_{12}$ (T=Fe, Ru, Os)

$\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$  はキュリー温度  $T_C=10\text{K}$  で強磁性体となる。 $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  は  $T_N=20\text{K}$  で反強磁性を示す。今回新たに合成を行った  $\text{TbOs}_4\text{P}_{12}$  ではキュリー温度7Kで強磁性体となった。このことから Tb を含む充填スクッテルダイト化合物では遷移金属を Fe, Ru, Os と変化させて行くと強磁性体、反強磁性体、強磁性体と磁性が変化することがわかった。Gd を含む充填スクッテルダイト化合物においても同じような変化を示しており興味深い。このような変化を示す理由としては RKKY 交換相互作用の振動減衰項の影響などが考えられるが、Ru と Os のスクッテルダイト化合物では Fe を含むスクッテルダイト化合物と比較して格子定数の変化量が少ない。そこで遷移金属のバンド構造への影響など複雑な要因が加わっているのではないかと考えられる。そこで磁気構造を直接的に観測する手段として粉末中性子回折を行うこととした。Gd は中性子吸収断面積が非常に大きいため中性子回折実験を行うのは困難である。そこで Tb を含む

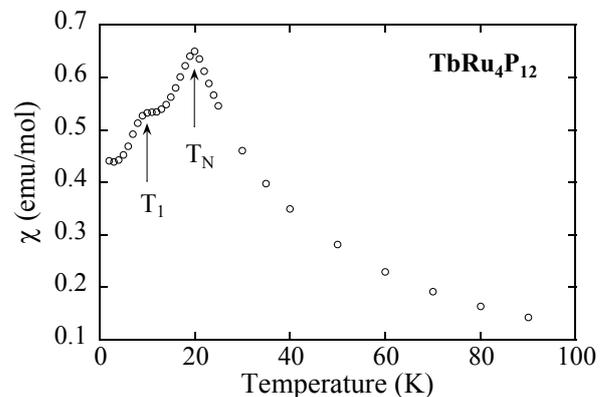
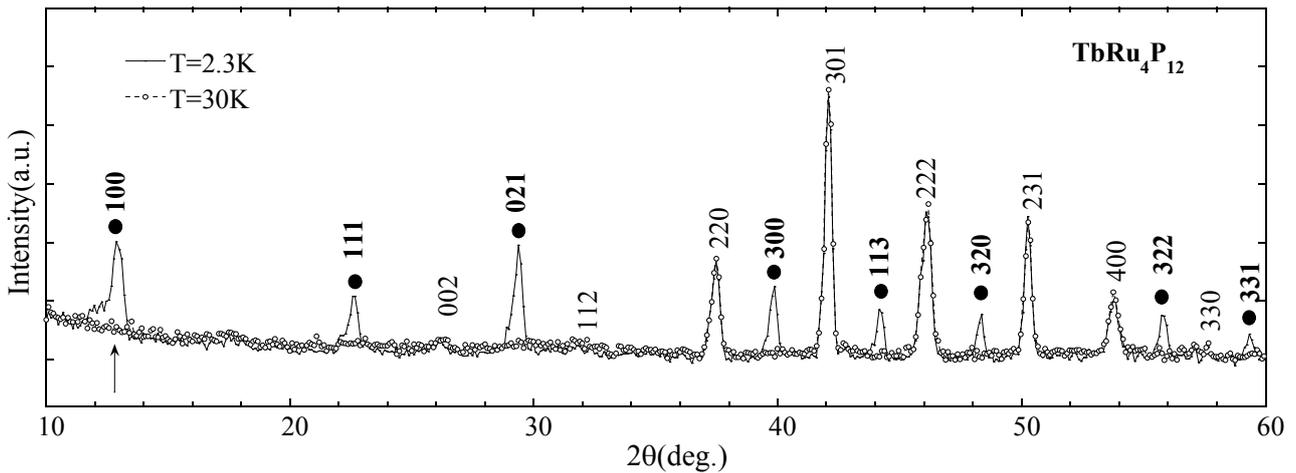
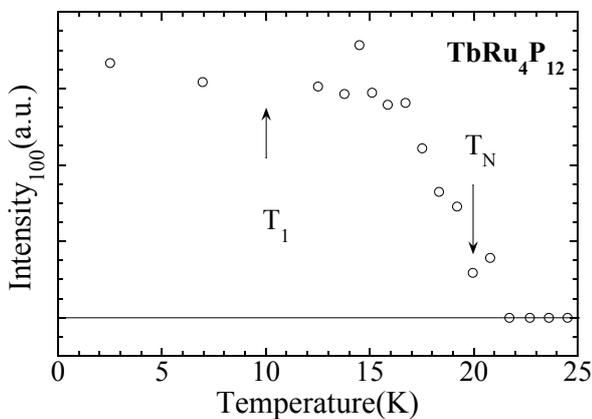


図11  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  の磁化率の温度依存性

図 12  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  の 2K と 30K での中性子回折パターン

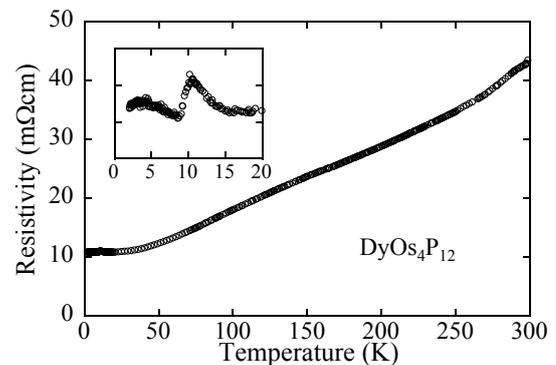
充填スクッテルナイト化合物で回折実験を行う事とし、磁気散乱ピークの観測の容易な反強磁性体である  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  の中性子回折実験を行った。図 11 は低温に於ける  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  の磁化率の温度依存性を示したものである。 $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  は  $T_N = 20$  K で反強磁性を示し、さらに電気抵抗率と磁化率の測定結果より  $T_1 = 10$  K で何らかの異常が有ることをすでに我々のグループで報告している<sup>(8)(9)</sup>。図 12 は  $T_N$  温度よりも高い 30 K と  $T_1$  温度よりも低い 2.3 K での  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  の中性子回折パターンを示す。30 K のパターンでは  $h+k+l =$  偶数となる核散乱ブラッグピークのみ現れているが、2.3 K では  $h+k+l =$  奇数となる位置に磁気散乱ブラッグピークが新たに観測された。磁気構造は Tb (0,0,0) サイトと Tb (1/2,1/2,1/2) サイトでスピンの向きが反対になるというモデルが磁気散乱ピークとよく一致する。図 13 は 100 ラインのピーク位置における磁気散乱ピーク強度の温度変化を示す。反強磁性転移温度である 20 K 以下の温度で磁気散乱ピークが大きくなっていることがわかる。し

図 13  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  の 100 ラインのピーク強度の温度変化

かしながら温度  $T < T_1$  に於ける磁気散乱ピークと  $T_1 < T < T_N$  に於ける磁気散乱ピークの間には顕著な違いは見られず、 $T_1 < T < T_N$  に於ける磁気構造を決定するにはもっと詳細な実験を行う必要があることがわかった。

### 3.3 $\text{DyT}_4\text{P}_{12}$ ( $T = \text{Fe, Os}$ )

我々はすでに  $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$  はキュリー温度  $T_C = 10$  K で強磁性体となることを報告している<sup>(11)</sup>。 $\text{DyRu}_4\text{P}_{12}$  は未だ合成できていない。遷移金属に Ru が入る充填スクッテルナイト化合物では Dy 以降の重希土類での 4GPa 下での合成はきわめて難しい。図 14 に今回新たに合成された  $\text{DyOs}_4\text{P}_{12}$  の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $\text{DyOs}_4\text{P}_{12}$  は 10 K 付近に何らかの異常が現れている。しかし 2 K までの磁化率測定では磁気的な異常は現れておらず  $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$  の強磁性体とは異なっている。また  $\text{GdOs}_4\text{P}_{12}$  や  $\text{TbOs}_4\text{P}_{12}$  とも異なっており非常に興味深い。逆磁化率より求めた有効ボーア磁子数は  $10.70 \mu_B$  であり、フントルールから求めた  $\text{Dy}^{3+}$  の理論値  $10.63 \mu_B$  とよい一致を示している。

図 14  $\text{DyOs}_4\text{P}_{12}$  の電気抵抗の温度依存性

### 3.4 HoT<sub>4</sub>P<sub>12</sub> (T=Fe, Os)

HoOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> はキュービックアンビル型高温高压発生装置による合成では単一相を得ることが出来なかった。そこで川井式2段アンビル型装置を用いて7 GPaで1100°Cという条件で単一相を得ることが出来た。しかし充填スクッテルダイトの単一相となったのは試料の一部であった。これはヒーターが熱伝導のよい金属箔であったために試料カプセル中で温度勾配がついてしまったためであると考えられ、今後の改良が必要であると思われる。しかし川井式2段アンビル型装置の効果は確認できたので、今後、新たな充填スクッテルダイトを合成する上で重要なツールを手に入れたと言える。図15はHoOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の磁化率の温度依存性であり、逆磁化率より求めた有効ボーア磁子数は10.07 μ<sub>B</sub>であり、フントルールから求めたHo<sup>3+</sup>の理論値10.60 μ<sub>B</sub>とよい一致を示している。

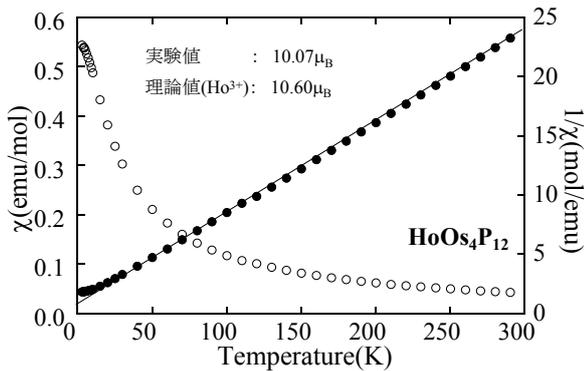


図15 HoOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の磁化率と逆磁化率の温度依存性

### 3.5 YT<sub>4</sub>P<sub>12</sub> (T=Fe, Os)

Yは厳密には希土類ではないが広義にはYとScも希土類に含めることが出来る。Yはf電子を持たず原子半径はDyとほぼ同じ値を持つ。YFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>は初めてYが入った新スクッテルダイトであり、強磁性元素Feを持つ新超伝導体である<sup>(12)</sup>。図16にYFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の電気抵抗率の温度依存性を示す。温度の低下とともに抵抗は低下し、7 K付近で急激に減少している。図17はYO<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の電気抵抗率の温度依存性を示す。YO<sub>4</sub>P<sub>12</sub>はYFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>よりも低い温度3 Kで超伝導転移と見られる電気抵抗の減少を観測した。強磁性元素であるFeを含むYFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>より超伝導転移温度が低くなっていることは興味深い。図18はYO<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の磁化率の温度変化を示す。磁化率も電気抵抗率の測定結果と同様に3 K付近で急激に変化して大きな反磁性を示し、超伝導になった事を示している。転移温度よりも低い温度で磁場を印可し、温度を上昇させる

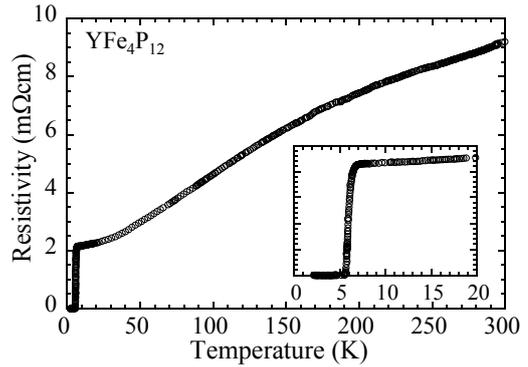


図16 YFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の電気抵抗率の温度依存性

零磁場冷却磁化 (ZFC) と磁場を印可後に転移温度以下まで温度を下げる磁場中冷却磁化 (FC) とではヒステリシスが見られた。LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub><sup>(13)(14)</sup>のT<sub>c</sub>は4.1KでYFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>では7 Kなので、かなりT<sub>c</sub>は上昇している。これはYFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の分子量や格子定数が減少したためか、バンド構造が変化したことによるのか、詳しい研究はまだこれからである。単体のFeが高圧下で超伝導になることが報告されているが、Feの入った化合物超伝導体はまだあまり発見されていない。YO<sub>4</sub>P<sub>12</sub>も今回合成に成功し、T<sub>c</sub>=3 Kの超伝導体であることがわかった。

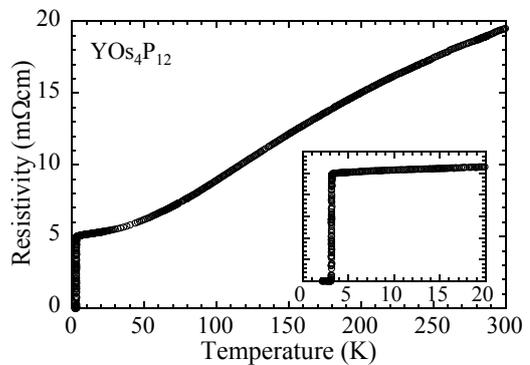


図17 YO<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の電気抵抗率の温度依存性

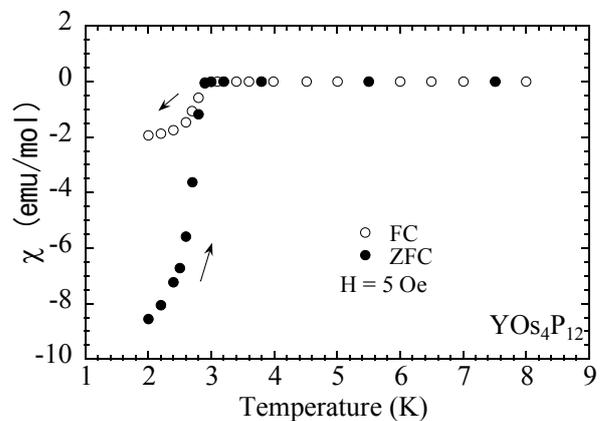
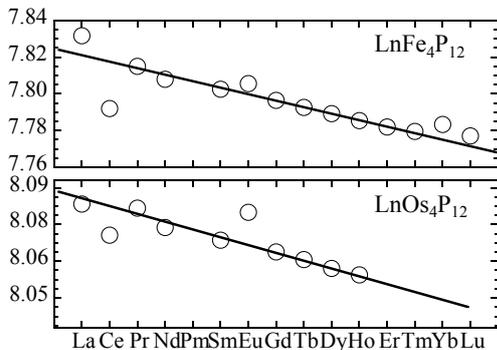


図18 YO<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の磁化率の温度依存性

4 LnT<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の格子定数と原子番号の関係と物性

図 19 に充填スクッテルダイト化合物の格子定数と希土類の原子番号の関係をプロットしたものを示す。重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物は比較的すなわちランタニド収縮に伴う格子定数の減少が現れているのがわかる。Ce や Eu ではランタニド収縮に伴う格子定数の減少からはずれた挙動を示している。CeT<sub>4</sub>P<sub>12</sub> では Ce が +4 価を、EuT<sub>4</sub>P<sub>12</sub> では Eu が +2 価をとっている事がわかっている。+3 価よりも小さなイオン半径を持つ +4 価の Ce を含む充填スクッテルダイト化合物は格子定数が小さくなっており、逆にイオン半径の大きな +2 価をとる Eu を含む化合物では格子定数が大きくなっており、重希土類を含むものでも YbFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> は格子定数が大きくなっており、+2 価の価数をとっていることが原因であると考えられる。

表 2 には今回合成を行った充填スクッテルダイト化合物の物性を示す。系統的に重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物を見てみると Gd や Tb を含む充填スクッテルダイトでは遷移金属の置換にともない同様の磁気転移が現れているが、TbRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> では反強磁性転移温度以下の温度 T<sub>1</sub> で何らかの磁氣的転移があり、GdRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> とは異なっている。DyOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> や HoOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> では 2 K までの温度領域で磁気転移が見られていないのが興味深い。DyOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> は電気抵抗の測定結果より 10 K に異常が見られるが、これがどのような転移によるものなのかは不明である。そこで DyOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の転移温度は便宜的に X としてある。これは磁気転移温度が 2K 以下に下がった為なのか本質的に磁気オーダーではない基底状態を取っているのかは今後調べる必要がある。また DyOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> では磁気転移を伴わない電気抵抗率の異常が見えており興味深

図 19 LnT<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の格子定数と希土類の原子番号

い。Y を含む充填スクッテルダイト化合物で新超伝導体を発見した。Y と同じように f 電子を持たない La を含む超伝導体の T<sub>c</sub> と比較すると Y を含む方が T<sub>c</sub> が高くなっている。現在充填スクッテルダイト化合物の中で最も高い T<sub>c</sub> をもつ化合物は LaRu<sub>4</sub>As<sub>12</sub> であり T<sub>c</sub>=10.3 K である。この事からも YRu<sub>4</sub>As<sub>12</sub> を合成出来たならかなり高い T<sub>c</sub> の超伝導体である可能性がある。

今回の研究では川井式 2 段アンビル型高温高圧発生装置を用いた合成を試みた。この装置はまだ課題があるとはいえ、重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物の物質開発を推し進める上で強力な武器となりうる事が確認できた。

表 2 今回合成した重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物の格子定数と物理的性質

化合物	格子定数 (Å)	物理的性質	転移温度 (K)
GdFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.7964	強磁性	T <sub>c</sub> =23 K
GdRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0375	反強磁性	T <sub>N</sub> =22 K
GdOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0657	強磁性	T <sub>c</sub> =5 K
TbFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.7926	強磁性	T <sub>c</sub> =10 K
TbRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0338	反強磁性	T <sub>N</sub> = 20 K, T <sub>1</sub> = 10 K
TbOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0631	強磁性	T <sub>c</sub> =7 K
DyFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.7892	強磁性	T <sub>c</sub> =10 K
DyOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0601	常磁性	X=10 K
HoFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.7854	強磁性	T <sub>c</sub> =9.5 K
HoOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0579	常磁性	—
YFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.789	超伝導	T <sub>c</sub> =7 K
YOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0615	超伝導	T <sub>c</sub> =3 K

## 文献

- (1) W. Jeitschko and D. J. Braun, Acta Crystallogr. B **33** (1977) p3401
- (2) G. P. Meisner, Physica B **108** (1981) p763

- (3) C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotnani and T.Yagi, Phys.Rev. Lett. **79** (1997) p3218
- (4) D. T. Morlli and G. P. Meisner, J. Appl. Phys. **77** (1995) p3777
- (5) B. C. Sales, D. Mandrus and R. K. Williams, Science **272** (1996) p1325
- (6) W. Jeitschko, A. J. Foecker, D. Paschke, M. V. Dewalsky, C. B. H. Evers, B. Kunnen, A. Lang, G. Kotzyba, U. C. Rodewald and M. H. Moller, Z. Anorg. Allg. Chem. **626** (2000) p1112
- (7) K. Kihou, I. Shirotnani, Y. Shimaya, C. Sekine and T. Yagi, Mater. Res. Bull. **39** (2004) p317
- (8) C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotnani, K. Matsuhira , T. Sakakibara, T. Goto and T. Yagi, Phys.Rev. **B62** (2000) p11581
- (9) T.Uchiumi, C.Sekine and I.Shirotnani, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (Suppl. 39-1)(2000) p523
- (10) K. Ohyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M.Ohashi, T. Kajitani and Y. Yamaguchi: Jpn. J. Phys. **37** (1998) p3319
- (11) I. Shirotnani, Y. Shimaya, K. Kihou, C.Sekine and T.Yagi, J.Solid. State Chem. **174** (2003) p32
- (12) I. Shirotnani, Y. Shimaya, K. Kihou, C. Sekine, N. Takeda, M. Ishikawa and T. Yagi, J.Phys.,Condens. Matter. **15** (2003) S2201
- (13) M. S. Torikachvili , J. W. Chen, Y. Dalichaouch, R. P. Guertin, M.W.McElfresh, C.Rossel, M.B.Maple and G. P. Meisner, Phys. Rev. B **36** (1987 ) p8660
- (14) I. Shirotnani , T. Adachi, K. Tachi, S. Todo, K. Nozawa, T. Yagi and M. Kinoshita, J. Phys. Chem. Solids **57** (1996) p211