



スクッテルド鈷型化合物 $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{ランタニド}$) の構造と電子物性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-06-12 キーワード (Ja): キーワード (En): skutterudite structure, superconductivity, magnetic ordering, metal-insulator transition 作成者: 内海, 貴徳, 関根, ちひろ, 木村, 繁之, 井上, 雅士, 城谷, 一民 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/158

スクッテルド鉱型化合物LnRu₄P₁₂ (Ln=ランタニド) の構造と電子物性

その他（別言語等） のタイトル	Structure and Electrical Properties of LnRu ₄ P ₁₂ (Ln=lanthanide) with Skutterudite Structure
著者	内海 貴徳, 関根 ちひろ, 木村 繁之, 井上 雅士, 城谷 一民
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	49
ページ	93-103
発行年	1999-11-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/158

スクッテルド鈷型化合物 $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ (Ln=ランタニド)の構造と電子物性

内海 貴徳^{*1}, 関根ちひろ^{*1}, 木村 繁之^{*1}, 井上 雅士^{*1}, 城谷 一民^{*1}

Structure and Electrical Properties of $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ (Ln=lanthanide) with Skutterudite Structure

Takanori UCHIUMI, Chihiro SEKINE, Shigeyuki KIMURA, Masashi INOUE and Ichimin SHIROTANI

(原稿受付日 平成11年5月10日 論文受理日 平成11年8月31日)

Abstract

Ternary ruthenium phosphides $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and Tb) with the filled skutterudite-type structure have been prepared at high temperatures and high pressures. The crystal structure of a new compound $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$ is refined by the Rietveld analysis of the powder X-ray diffraction data. The physical properties of $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ have been studied by means of electrical resistivity, magnetic susceptibility, magnetization and specific-heat measurements at low temperatures. $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ is a superconductor with the transition temperature (T_c) of 7.2K. $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ exhibits a semiconducting behavior. A metal-insulator transition is found at around 60K in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$. $\text{NdRu}_4\text{P}_{12}$ and $\text{EuRu}_4\text{P}_{12}$ show the ferromagnetic ordering below 1.6K and 20K, respectively. $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$, $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ and $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$ also show the antiferromagnetic orderings below 15K, 21K and 20K, respectively. Electrical and magnetical properties of $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and Tb) are discussed.

Keywords : Skutterudite structure, Superconductivity, Magnetic ordering, Metal-insulator transition

1. はじめに

三元系スクッテルド鈷型構造をもつ化合物は一般形として $\text{LnT}_4\text{Pn}_{12}$ (Ln =ランタニド, アクチニド, $T = \text{Fe, Ru, Os}$, $\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$) と表される。Ln元素が

欠けた TPn_3 ($T = \text{Co, Rh, Ir, Ni}$, $\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$) もスクッテルド鈷型 (CoAs_3 型) 構造として知られている^{(1)~(3)}。図1に三元系スクッテルド鈷型化合物の結晶構造を示す。Ln元素が体心立方晶構造の (0,0,0) と (1/2,1/2,1/2) に存在し、T元素は (1/4,1/4,1/4) に位置する。遷移金属元素 (T) は6個のプニコゲン

*1 電気電子工学科

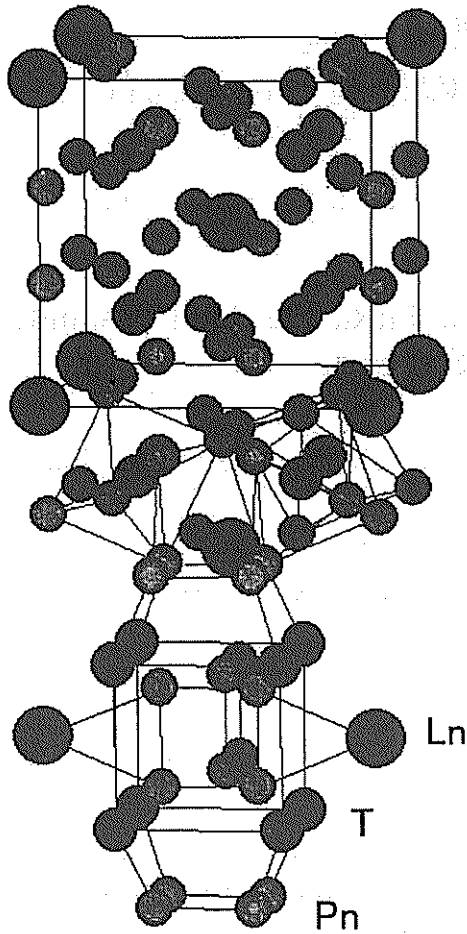


図1 $\text{LnT}_4\text{Pn}_{12}$ の構造

上の部分は立方晶系の単位胞を、中間部分は TPn_6 から作られる 8 面体を、下の部分は Pn_4 から作られる正方形を示している。Ln=ランタニド、アクチノイド、T=Fe, Ru, Os、Pn=P, As, Sb

元素よりなる少し歪んだ八面体の中央に存在する。これは酸化物でよくみられるペロブスカイト構造に類似する。また、プニコゲン元素の共有結合性が強いいため、正方形の Pn_4^{4-} のクラスターを形成するという特徴をもつ。

三元系スクッテルド鉱型化合物 $\text{LnFe}_4\text{Pn}_{12}$ の一部の性質は調べられており、超伝導、半導体、磁気転移等の興味深い現象が見出されている。 $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ は 4.1K の転移温度 T_c をもつ超伝導体である^{(4)~(6)}。 $\text{LnFe}_4\text{P}_{12}$ 型化合物のほとんどは金属的であるが、 $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ および $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ は半導体的振舞を示している⁽⁷⁾。 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ は $T_N=6.2\text{K}$ 以下で反強磁性、 $\text{NdFe}_4\text{P}_{12}$ は $T_c=2.0\text{K}$ 以下で強磁性を示す⁽⁶⁾。 $\text{EuFe}_4\text{P}_{12}$ はキュリー

温度 $T_c=99\text{K}$ の強磁性体である⁽⁸⁾。 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ は磁化率、電気抵抗率、熱電能、ホール係数の測定から重い電子系の特徴が見られている⁽⁹⁾。このように $\text{LnFe}_4\text{Pn}_{12}$ は各元素の組み合わせにより様々な興味深い物性が観測されている。

三元系スクッテルド鉱型化合物は Ln, T, Pn 元素の置換により 100 種類以上の化合物が合成可能である。本研究では、あまり調べられていない三元系ルテニウムリン化合物 $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) を高温高圧下で系統的に合成し、その構造と物性を調べた。これらの中には今回初めて合成に成功した新物質も含まれている。本論文では $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ の構造と電子物性を考察する。

2. 実験方法

2. 1 高温高圧合成

スクッテルド鉱型化合物の合成法はいろいろ知られているが、本研究では斜面駆動式キュービックアンビル型高圧発生装置を使用し、高温、高圧下で合成を行った⁽¹⁰⁾。この装置には上下ステージに各 3 個のタングステンカーバイド製のアンビルが取り付けられている。アンビルは浅い V 字形の溝をスライドし、6 方向すべてのアンビル面からほぼ等しい力を加えることによって高圧を発生する。アンビルの先端面積は $16 \times 16 \text{mm}^2$ で、圧力媒体として 21mm 角の立方体に加工したパイロフィライトを用いた。ヒーターは円筒形をしたグラファイトで作られており、その中に窒化ホウ素製 (BN) の試料カプセルが入る。ヒーターの上端と下端はモリブデンプレートに接触させており、それらはステンレスリングを通してアンビル面につながっている。 0.2ϕ の白金-白金ロジウム (13%) の熱電対を絶縁用のセラミックチューブに入れ、ヒーターの側面中央に配置した。 $\text{LnRu}_4\text{P}_{12}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) の合成には各々のランタニド、ルテニウムおよびリン粉末を化学量論的に混合し、試料カプセルに挿入する。圧力 4GPa 下で、反応温度 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、保持時間 30 分間で合成を行った。試料は直径 3mm、長さ 8mm 程度の円筒形として得られた。高圧合成した中で $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{GbRu}_4\text{P}_{12}$ および $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$ は新物質である。この系ではランタニドイオンが小さくなると合成されにくい傾向にあり、高圧法によりイオン半径の小さな Gd および Tb を含む三元系スクッテルド鉱型化合物の合成が可能になった。

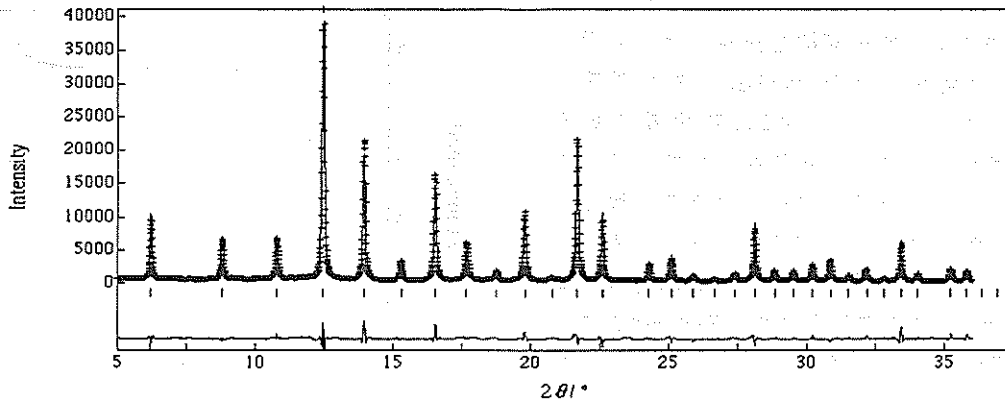


図2 TbRu₄P₁₂の観測および計算されたX線回折プロファイル。

[+は観測された、実線は計算されたパターン、| (縦線)は許されるピークの位置、
その下の実線は観測および計算されたパターンの差を示す。]

表1 TbRu₄P₁₂の原子位置および原子間距離

R _{wp} = 7.42 R _e = 2.71 S = 2.7354			
格子定数(Å) a = 8.03381(7)			
Im3	Tb 2(a)	Ru 8(c)	P 24(g)
x	0	0.25	0
y	0	0.25	0.3580(3)
z	0	0.25	0.1466(3)
U11	0.0192(4)	0.0104(3)	0.0163(5)
U22	U11	U11	U11
U33	U11	U11	U11
B	1.515	0.823	1.286

原子間距離(Å)		原子結合角(°)	
Tb-P	3.108(2) (x12)	Tb-P-Ru	77.97(5)
-Ru	3.4787 (x8)	Tb-P-P'	67.74(3)
Ru-P	2.3403(9) (x6)	Tb-P-P''	157.74(3)
-Tb	3.4787 (x2)	Ru-P-P'	110.80(5)
P-P'	2.282(4) (x1)	Ru-P-P''	111.76(5)
P-Ru	2.3403(9) (x1)	Ru-P-Ru'	118.23(7)
P-P''	2.355(4) (x2)	P'-P-P''	90.0
P-P	3.061(2) (x4)		
P-Tb	3.108(2) (x1)		
P-P	3.279(4) (x1)		

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Ref. (12)}$$

$$R_e = 100 \left\{ \frac{(N - P + C)}{\sum w_i y_{oi}} \right\}^{1/2}; S = R_{wp} / R_e$$

2. 2 粉末X線回折

合成した試料は粉末X線回折法によって物質の同定を行った。角度分散型X線回折装置ディフラクトメーターを用い、X線源はCuK_α線である。標準試料としてSiを使用し、角度2θを補正している。Si補正を行った2θに対応する面指数からそれぞれの回折線による格子定数を求め、最小自乗法を用いて精密な格子定数を求めた。

2. 3 電気抵抗の測定

電気抵抗は直流四端子法を用いて測定した。測定用リード線は0.025mm金線あるいは0.03mm銅線を銀ペーストで固定した。測定温度範囲は室温から約2Kである。

2. 4 磁化率の測定

直流磁化率の測定はQuantum Design社製のSQUID磁化測定機MPMSを用いて測定した。測定試料はストローと銅線(0.2mmφ程度)を用いて固定した。ストローのみの磁化測定を行ったところ、サンプルに比べて非常に小さいもので、サンプルの磁化の値に影響を与えないものとする。温度範囲1.8~360K、磁場5.5Tまでの測定を行った。

2. 5 比熱測定

³Heクライオスタットを使用し、断熱法により測定した。試料の大きさは約65mgで、タングステンのサンプルホルダーにアピエゾンを使って接着し固定した。温度計はRuO温度計を用いて、0.5~20Kの温度域で行った。

3. 構造解析

LnRu₄P₁₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) の結晶構造をRietveld法によって解析して、精密化した。試料の粉末X線回折パターンは高エネルギー研究所において波長0.6888Åに単色化されたシンクロトロン放射X線を線源として、検出器にイメージングプレートを使用して測定した⁽¹¹⁾。粉末試料の観測された

回折線の強度と構造モデルから計算される強度を比較し最小自乗法により原子座標を決定した。解析には泉によって開発されたRietveld法のプログラムRIETANを用いて行った⁽¹²⁾。図2に新物質であるTbRu₄P₁₂のX線回折パターンと計算プロファイルを示す。観測パターンと計算パターンはほぼ一致している。一般的にR_{wp}は10以下の値をとると、うまくフィットされていることを意味する。TbRu₄P₁₂の構造についてはR_{wp}=7.42に精密化された。Rietveld法によって得られたTbRu₄P₁₂の原子座標および原子間距離を表1に与える。

リン原子は強い共有結合性のためほぼ正方形のPn₄⁴⁻クラスターを形成するが、LaRu₄P₁₂においてはその比であるP-P'/P-P''が約0.92となり、ルテニウムリン化合物の中では一番歪んだ形をとる。また、Ln-PおよびRu-P距離においてもLaRu₄P₁₂が一番距離が大きいという結果が得られた。

ルテニウム化合物のLaRu₄P₁₂およびCeRu₄P₁₂の格子定数は鉄化合物LaFe₄P₁₂およびCeFe₄P₁₂よりも大きい。しかし、平均P-P距離はルテニウムリン化合物(LaRu₄P₁₂: 2.284, CeRu₄P₁₂: 2.302)の方が鉄リン化合物(LaFe₄P₁₂: 2.322⁽¹¹⁾, CeFe₄P₁₂: 2.321⁽⁷⁾)よりも小さい。アルカリ土類金属を含む三元系スクッテルド鉱型アンチモン化合物でも同様にルテニウム化合物の格子定数が鉄化合物よりも大きいのに対して、平均Sb-Sb距離は逆転している。鉄化合物の大きなSb-Sb距離は鉄原子の高い電気陽性度によるものと考えられている⁽¹³⁾。

4. 結果

4. 1 LaRu₄P₁₂

LaRu₄P₁₂は転移温度7.2Kの超伝導体であると報告されている^{(4),(14)}。図3は我々が測定した0.5mTの印加磁場におけるLaRu₄P₁₂の磁化率の温度依存性である。磁化率は7.2Kで急激に減少し、大きな反磁性を示し、Meisnerらの報告と一致した結果が得られた。零磁場において冷却した試料はほぼ100%の磁気遮蔽である完全反磁性を示した。低温における零磁場冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)のヒステリシスは第II種超伝導体であることを示している。7~300Kの磁化率は本質的に温度に依存しないPauliの常磁性である。LaRu₄P₁₂が磁化をもっていないことを示し、金属的振る舞いを示す電気抵抗率の温度依存性と一致する。

図4に低温におけるLaRu₄P₁₂の比熱のデータを示

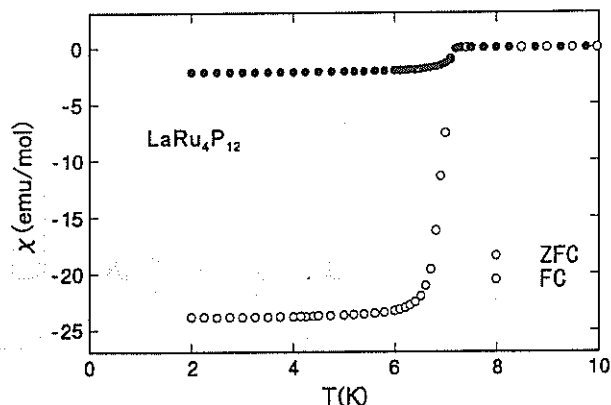


図3 LaRu₄P₁₂の磁化率の温度依存性

す。超伝導転移に伴うシャープな飛びが観測された。常伝導状態の比熱は一般的にC_n=γT+βT³で与えられる。ここで、

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} n N_0 k_B^2 N(0) (1-\lambda) \quad (1)$$

は電子比熱係数、

$$\beta = \frac{12}{5} \pi^4 n N_0 k_B / \Theta_D^3 \quad (2)$$

は格子比熱の係数である。nはunit cellにおける原子数で、N₀はアボガドロ定数、k_Bはボルツマン係数N(0)はフェルミエネルギーでの状態密度、λはMcMillanより与えられる電子-フォノン結合定数、Θ_Dはデバイ温度である。LaRu₄P₁₂の常伝導状態は図4の7K以上の直線部分で与えられ、γ=26.0mJ/mol K²、β=0.372mJ/mol K⁴が得られた。比熱の飛びΔCは270mJ/molで、常伝導比熱γT_cとの比をとると、ΔC/γT_cは1.44となり、BCS理論値の1.43と良く一致している。また、λはMcMillanの公式より以下のように与えられる^{(15)~(16)}。

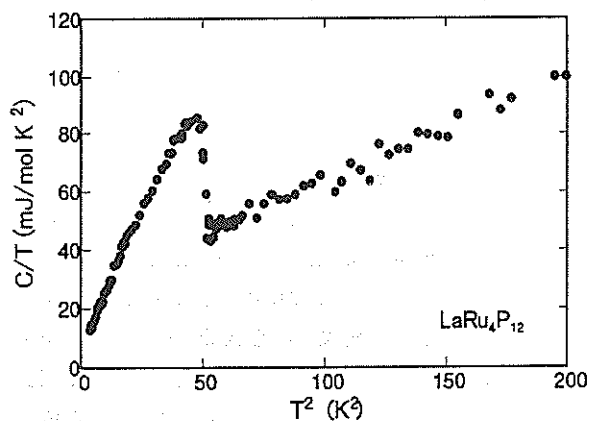


図4 LaRu₄P₁₂の低温における比熱データ

表2 LaRu₄Pn₁₂ (Pn = P, As) および LaFe₄P₁₂ の超伝導特性

	LaRu ₄ P ₁₂	LaRu ₄ As ₁₂ ^a	LaFe ₄ P ₁₂ ^b
T _c (K)	7.2	10.3	4.1
γ (mJ/moK ²)	26	73	57
θ _D (K)	446	233	580
N(0) (states/eV atom)	0.42	0.98	0.98
λ	0.57	0.86	0.45
ΔC/γT	1.44	1.75	1.25

^aRef. (17),(18)

^bRef. (5)

$$\lambda = \frac{1.04 + \mu^* \ln(\Theta_D / 1.45T_c)}{(1 - 0.62\mu^*) \ln(\Theta_D / 1.45T_c) - 1.04} \quad (3)$$

$$\mu^* = 0.1$$

これらより、Θ_D = 446K、λ = 0.57、N(0) = 0.42 states / eV-atomが得られた。LaRu₄As₁₂の低温での比熱はすでに測定されている^{(17)~(18)}。LaRu₄Pn₁₂ (Pn = P, As) の比熱測定から得られたパラメーターをMeisnerらによって報告されているLaFe₄P₁₂のデータと一緒にまとめたのを表2に示す。LaRu₄P₁₂のλおよびN(0)の値はLaRu₄As₁₂に比べて小さいので、T_cが低くなっている。

BCS理論によれば超伝導状態の電子比熱は温度の逆数の指数関数で表せ、LaRu₄P₁₂の超伝導状態の電子比熱C_{es}は

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = 11.15 \exp\left(-1.72 \frac{T_c}{T}\right) \quad (4)$$

でフィットでき、エネルギーギャップをΔの1/2とす

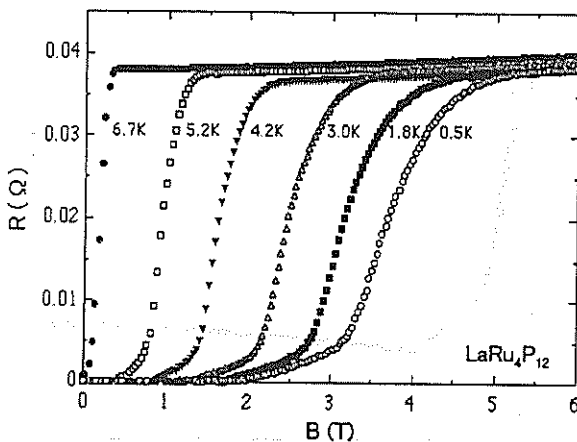


図5 一定温度下におけるLaRu₄P₁₂の抵抗の磁場依存性

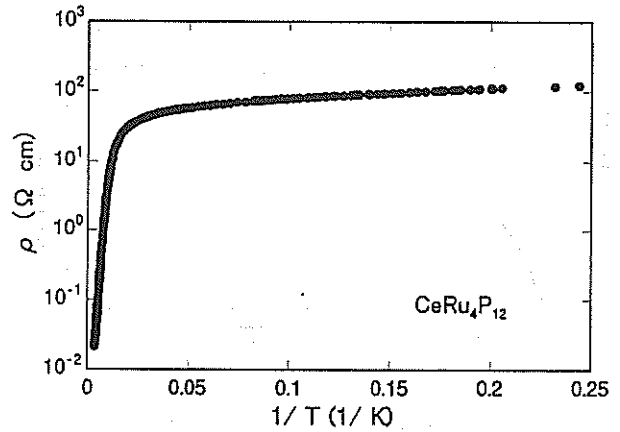


図6 CeRu₄P₁₂の電気抵抗率の温度依存性

ると、 $-\Delta/k_B T = -1.72 T_c / T$ の関係が成り立つ。 $2\Delta/k_B T_c$ は3.43が求まり、この値もBCS理論値の3.53にほぼ一致している。また、エネルギーギャップはΔの2倍で、 $E_g = 2.13 \text{ meV}$ が得られた。

図5にLaRu₄P₁₂の0.5~6.7K間で一定温度における電気抵抗の磁場依存性を示す。超伝導転移は低温でブロードになっている。pair breaking modelによってフィットしたH_{c2}-T曲線により、温度0KのH_{c2}は3.65Tが得られた。T_cは抵抗のとびのミッドポイントをとった。次式からコヒーレンス長(ξ)を見積もることができ、

$$H_{c2} = \Phi_0 / 2\pi\xi^2 \quad (5)$$

LaRu₄P₁₂のξは9.5nmである。LaRu₄P₁₂の超伝導はBCS理論の枠内で説明できると考えられる。

4.2 CeRu₄P₁₂

図6にCeRu₄P₁₂の電気抵抗の温度依存性を示す。温度の低下とともに抵抗率は急激に上昇し、低温での抵抗率は室温に比べ4桁以上増大し、半導体的振る舞いを示している。半導体の抵抗率ρは次式のように温度の逆数の指数関数として表される。

$$\rho = \rho_0 \exp(\Delta E / k_B T) \quad (6)$$

ΔEは活性化エネルギー、k_Bはボルツマン定数である。125~290K間で見積もられるΔE/k_Bは約1000Kである。1Tの磁場を印加したCeRu₄P₁₂の磁化率と磁化率の逆数の温度依存性を図7に示す。30~300Kでは温度にほとんど依存しないパウリ常磁性のように振る舞い、低温ではCurie-Weissの法則に従うχの

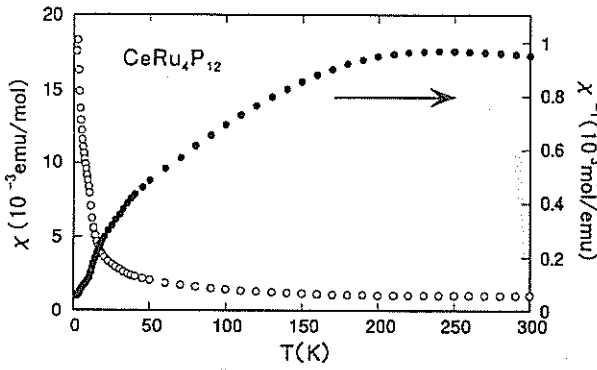


図7 CeRu₄P₁₂の磁化率の温度依存性

急激な上昇が見出されている。これはMeisnerらによって測定されているCeFe₄P₁₂の振る舞いに良く似ている⁽⁷⁾。図8は一定温度2K下で、5Tまでの磁化過程である。約1Tまでの印加磁場では直線性を示しているが、それ以上の磁場で磁化が飽和しているような曲線が得られた。温度2Kで、磁場5Tでの磁化は0.15 μ_B/Ceで、Ce³⁺の飽和磁化M=2.143 μ_B/Ceよりかなり小さい値が得られている。この結果はCeRu₄P₁₂のCeの4f電子と伝導電子が非常に強く混成した状態にあると考えられる。

同様にCeFe₄P₁₂およびCeOs₄P₁₂は半導体的振る舞いを示すことが報告されている^{(7),(19)}。Ceを含む3つの三元系スクッテルド鉱型化合物の単位胞体積とΔE/k_Bを表3に示す。体積が増加するに従い、ΔE/k_Bの値は小さくなっている。このことから混成によりギャップが形成されていることを示唆する。

4. 3 PrRu₄P₁₂

図9にPrRu₄P₁₂の室温で規格化した電気抵抗率の温

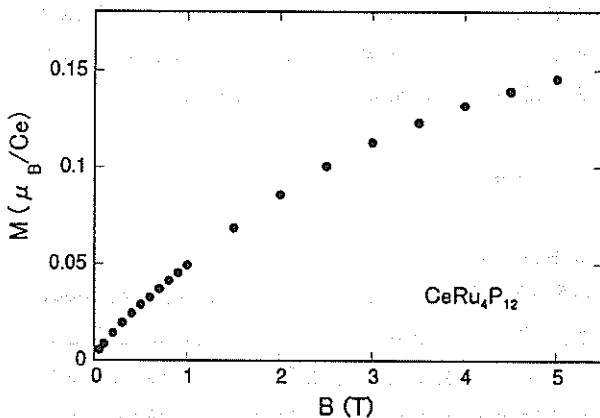


図8 CeRu₄P₁₂の磁化過程

表3 CeT₄P₁₂ (T = Fe, Ru, Os) の体積と ΔE/k_B

Compound	Cell volume(Å ³)	ΔE/k _B (K)
CeFe ₄ P ₁₂ ^a	473.1	1500
CeRu ₄ P ₁₂	519.3	1000
CeOs ₄ P ₁₂ ^b	524.1	400

^aRef. (1),(7)

^bRef. (19)

度依存性を示す。室温から約60Kまでは温度の低下とともに抵抗は減少し、金属的であるが、60K付近で金属-絶縁体 (M-I) 転移して、半導体的に抵抗が上昇する。2Kでの電気抵抗率は60Kよりも20倍も大きい。活性化エネルギーをΔEとすると活性化エネルギーΔE/k_Bは温度範囲15~40Kにおいて37Kである。小さなギャップができていていることを示し、基底状態は絶縁体であると考えられる。60K以下での電気抵抗率にはヒステリシスは見られていない。

図10にPrRu₄P₁₂の磁化率と磁化率の逆数の温度依存性を示す。印加磁場は1Tである。電気抵抗の測定で変化が見られた60K付近に、磁化率では顕著な変化は起こっておらず、電気抵抗の異常は磁気相転移ではないと思われる。高温側で次式に示すCurie-Weissの法則に従う直線性を示した。

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (7)$$

θは強磁性の場合は正の量を、反強磁性の場合は負の量となる。実験的には強磁性転移温度であるキュリー温度T_cおよび反強磁性転移温度であるネール温

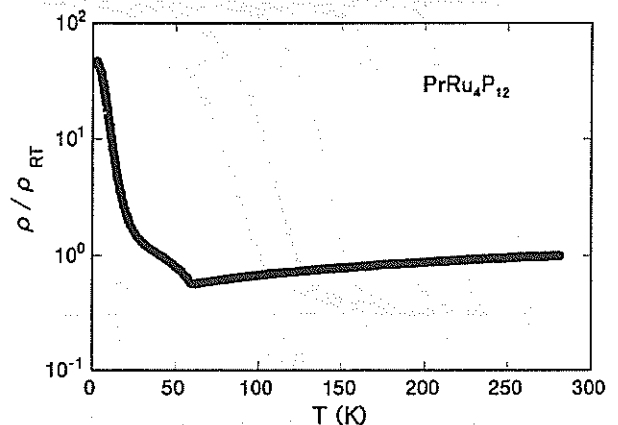


図9 PrRu₄P₁₂の電気抵抗率の温度依存性

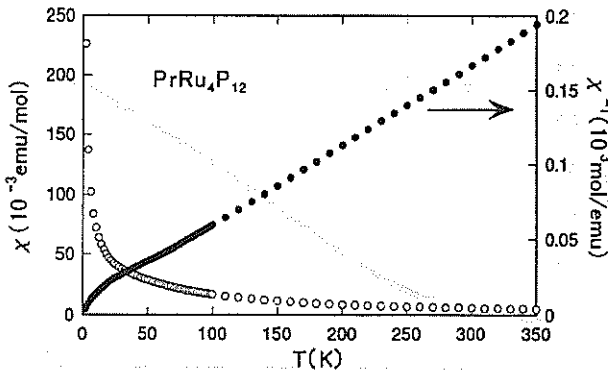


図10 PrRu₄P₁₂の磁化率の温度依存性

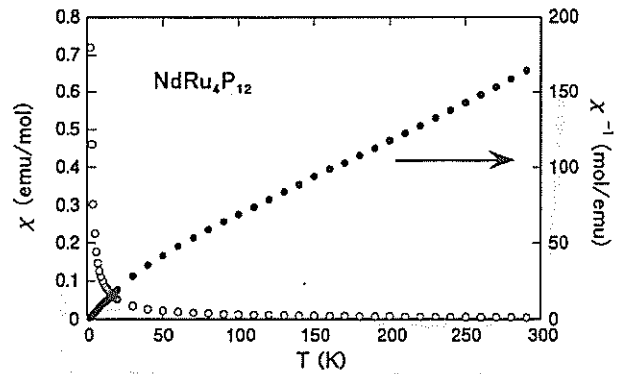


図12 NdRu₄P₁₂の磁化率の温度依存性

度 T_N 以上では式(7)の関係はよく成り立つ。温度範囲150~300Kから見積もられる有効磁気モーメント μ_{exp} は $3.83 \mu_B/\text{Pr}$ である(実験結果をフィッティングして得られた有効磁気モーメントを μ_{exp} と表し、計算値から求まる有効磁気モーメントを μ_{eff} と表す)。これはHund's-ruleによる Pr^{3+} のときの値 $\mu_{\text{eff}} = 3.58 \mu_B/\text{Pr}$ より少し大きい、Prが高温で+3価であることを示唆する。温度 θ は-7Kである。逆帯磁率は60K以下で高温側のCurie-Weiss的な直線性からそれ始め、水平になっていくが、より低温で傾きは急になる。Prを含む化合物では結晶場効果も重要であるが、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ ⁽⁶⁾および $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$ ⁽²⁰⁾との比較により、この異常はMI転移に関係していると思われる。

PrRu₄P₁₂の磁化過程では温度2Kで、5.5Tの磁化は $1.1 \mu_B/\text{Pr}$ である。これは、 Pr^{3+} の飽和磁化 $M = 3.2 \mu_B/\text{Pr}$ よりかなり小さい値であり、Prが非磁性の結晶場基底状態にあることを示唆している。一方、低温におけるX線回折実験では温度10Kまでの回折線には変化が見られず、低温での異常は構造相転移によるものではない。また、室温と比べて体積

は0.3%しか減少しない。従って、体積変化が小さいため価数変化によるものではない。

PrRu₄P₁₂のMI転移は構造相転移によるものでも、磁気相転移によるものでもない。MI転移付近での大きな体積の変化が観測されず、 Pr^{3+} から Pr^{4+} への価数変化にもよらない。MI転移の機構は明確に解明できていないが、Prの4f電子とRuの4dバンド間の混成がギャップ形成に関係していると考えられる。

4.4 NdRu₄P₁₂

図11にNdRu₄P₁₂の電気抵抗率の温度依存性を示す。室温から約15Kまでは温度の低下とともに抵抗は減少する。15K付近に浅い極小をもち、より低温で抵抗率が上昇している。極小を経てからの上昇が $\log T$ に依存しているという特徴的な振舞いを示している。 $T_c = 2.0\text{K}$ の強磁性体であるNdFe₄P₁₂の電気抵抗の温度依存性と非常に良く似ている⁽⁶⁾。図12はNdRu₄P₁₂の磁化率と磁化率の逆数の温度依存性である。2K以上では磁気転移に伴う異常は観測されなかった。高温でCurie-Weiss則に従う直線性が示されていて、得られた μ_{exp} は $3.87 \mu_B/\text{Nd}$ であり、Nd³⁺のときの有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = 3.62 \mu_B/\text{Nd}$ にほぼ一致している。低温における比熱測定の結果は1.6Kで大きなピークをもつ。Meisnerによる交流磁化率の測定によれば温度1.51Kで磁気オーダーを示している⁽⁴⁾。比熱測定でピークが示された温度1.6Kに磁気秩序が起こっていると思われる。

4.5 SmRu₄P₁₂

図13にSmRu₄P₁₂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率は減少するが、50K付近で極小を示し緩やかに上昇しはじめる。16Kで折れ曲がり、金属-絶縁体転移を示し、これ以下の

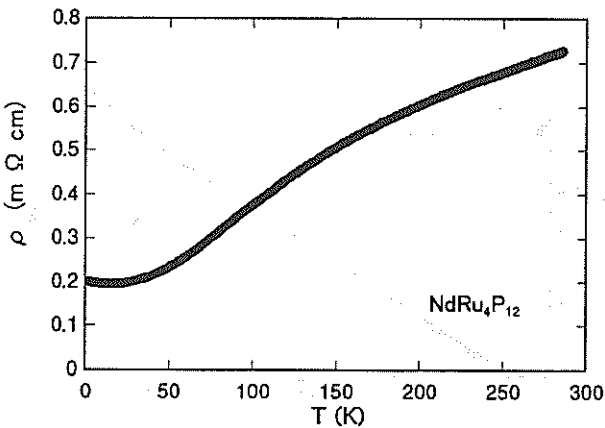


図11 NdRu₄P₁₂の電気抵抗率の温度依存性

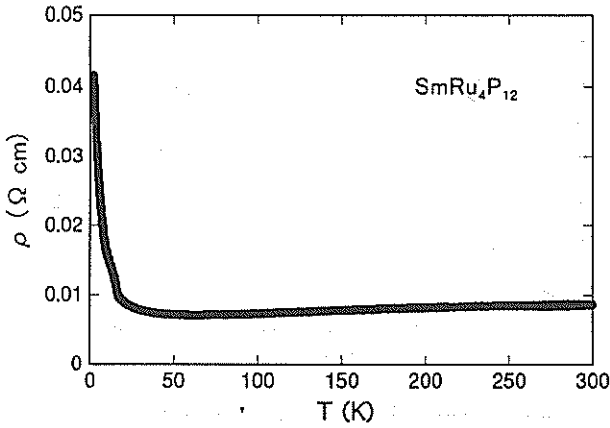


図13 SmRu₄P₁₂の電気抵抗率の温度依存性

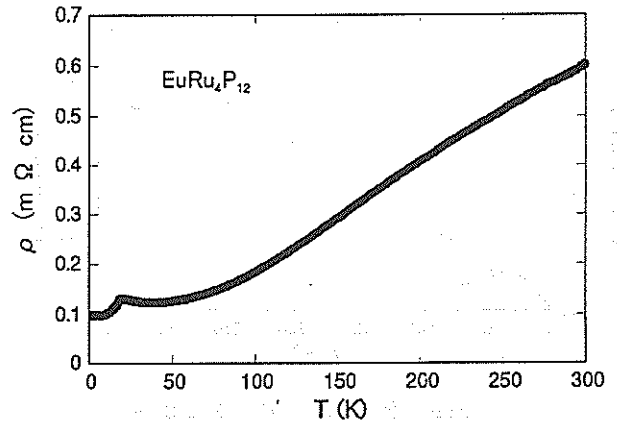


図15 EuRu₄P₁₂の電気抵抗率の温度依存性

温度で指数関数的に上昇する。8~12Kの温度域で $\Delta E/k_B = 9K$ が見積もることができ、ギャップが存在している。図14にSmRu₄P₁₂の磁化率と磁化率の逆数の温度依存性を示す。高温においてCurie-Weissの法則に従う直線性は見られない。約15Kで χ のピークがあり、その特徴は反強磁性に起因していると思われる。同じくM-I転移を示すPrRu₄P₁₂とは異なり、M-I転移温度付近で磁化率に異常が見られる。また、PrRu₄P₁₂およびSmRu₄P₁₂の磁気抵抗の測定も行っている。PrRu₄P₁₂は大きな負の磁気抵抗効果を示すのに対し、SmRu₄P₁₂は正の磁気抵抗効果を示した。これは、SmRu₄P₁₂の金属-絶縁体転移の機構がPrRu₄P₁₂の場合とは異なっていることを示唆する。

4. 6 EuRu₄P₁₂

図15にEuRu₄P₁₂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率は減少するが、30K付近から上昇し始め、20Kで急激に減少し、再び8K付近からごく緩やかに上昇するという振る舞いを示した。図16はEuRu₄P₁₂の磁化率と磁化率の逆数の温

度依存性である。20K以上の高温ではCurie-Weissの法則に従う直線性が示されていて、得られた μ_{exp} は $8.35 \mu_B/\text{Eu}$ である。Eu³⁺のときの有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 3.4 \mu_B/\text{Eu}$ よりもEu²⁺の $7.94 \mu_B/\text{Eu}$ に近い値を示した。図17にEuRu₄P₁₂の温度4.2, 15, 300Kでの磁化過程を示す。低温4.2K下で磁化は急激な上昇を見せ、印加磁場とともに、Eu²⁺の飽和磁化の理論値の $7 \mu_B/\text{Eu}$ に近いことがわかる。これらの振る舞いからEuRu₄P₁₂においてEuが+2価であると考えられる。電気的、磁氣的異常からT_c=20Kの強磁性体である。

4. 7 GdRu₄P₁₂

図18にGdRu₄P₁₂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率は減少するが、30K付近から上昇し始め、21Kで急激に上昇している。それ以下の温度では約13Kでピークをもつという非常に特異な振る舞いである。PrFe₄P₁₂の電気抵抗の温度依存性に類似している⁽⁶⁾。図19はGdRu₄P₁₂の磁化率と磁化率の逆数の温度依存性で、21Kで磁気異常が観測されている。電気抵抗の急激な上昇を示す温度

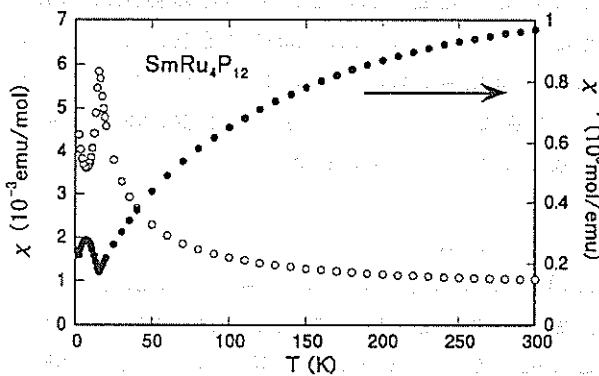


図14 SmRu₄P₁₂の磁化率の温度依存性

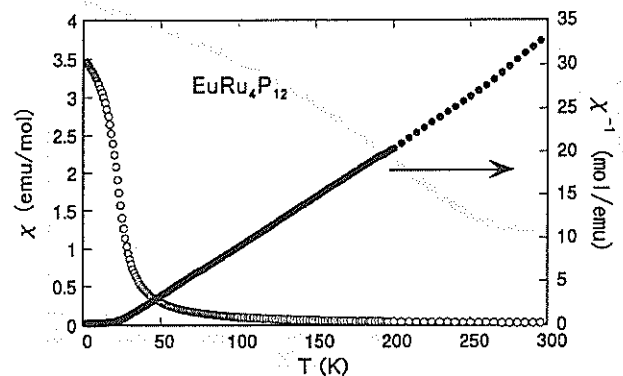


図16 EuRu₄P₁₂の磁化率の温度依存性

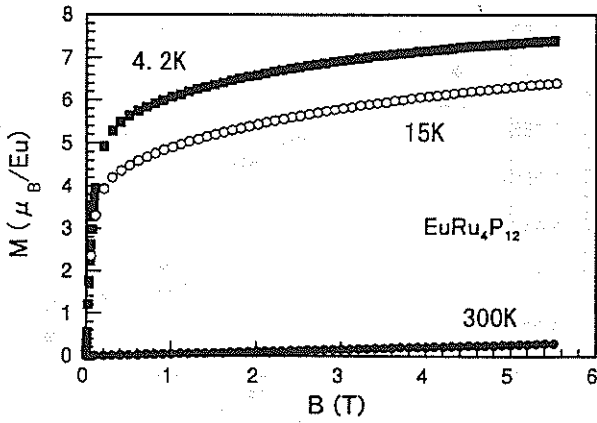


図17 EuRu₄P₁₂の磁化過程

に対応しており、この温度以下で反強磁性転移が起こっていると思われる。高温でCurie-Weissの法則に従う直線性が見られ、見積もられる μ_{exp} は $7.97 \mu_{\text{B}}/\text{Gd}$ である。Gd³⁺のときの $\mu_{\text{eff}} = 7.94 \mu_{\text{B}}/\text{Gd}$ に良く一致している。1.5~23Kの温度域におけるGdRu₄P₁₂の比熱の測定でも、電気抵抗率と磁化率の異常を示す温度約21Kで大きなピークをもつ。さらに大きな比熱のピークは約17Kでも見られ、磁化率においてもこれに対応した温度で異常があり、磁気構造が変化していると考えられる。GdRu₄P₁₂ は電気抵抗率、磁化率および比熱の測定から $T_N=21\text{K}$ の反強磁性体である。約17Kにも磁気相転移が起こっているようで、多段階の磁気転移があると考えられる。

4. 8 TbRu₄P₁₂

図20にTbRu₄P₁₂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率は減少するが、30K付近から上昇し始め、約17Kでピークに達する。これ以下の温度で抵抗率は減少し、5K以下の低温では

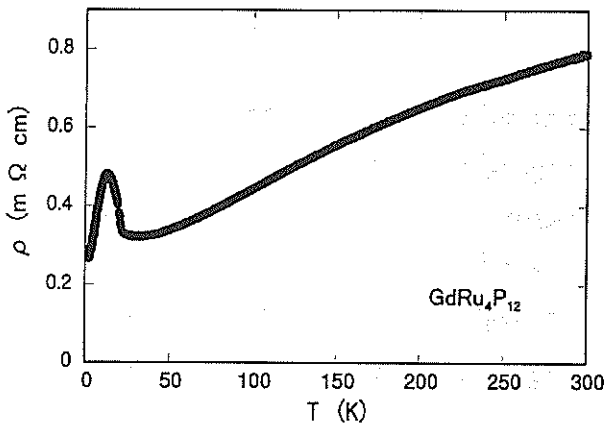


図18 GdRu₄P₁₂の電気抵抗率の温度依存性

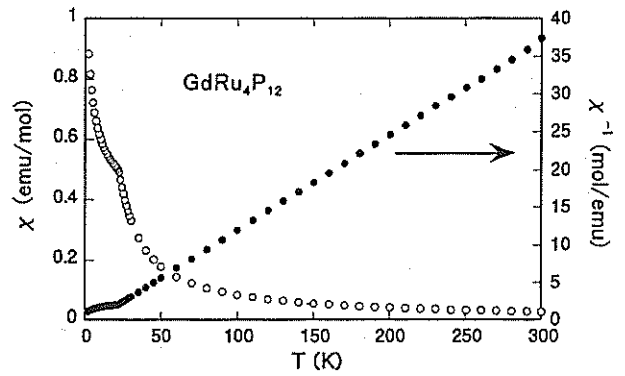


図19 GdRu₄P₁₂の磁化率の温度依存性

ほぼ一定である。GdRu₄P₁₂およびPrFe₄P₁₂の電気抵抗率の温度依存性に類似している⁽⁶⁾。図21はTbRu₄P₁₂の磁化率と磁化率の逆数の温度依存性である。高温でCurie-Weissの法則に従う直線性が見られ、見積もられる μ_{exp} は $9.82 \mu_{\text{B}}/\text{Tb}$ であり、Tb³⁺のときの $\mu_{\text{eff}} = 9.72 \mu_{\text{B}}/\text{Tb}$ に良く一致している。約20Kで異常があり、電気抵抗率の急激な上昇と一致している。10K付近にも転移点がありそうである。TbRu₄P₁₂は電気抵抗率と磁化率の測定により $T_N=20\text{K}$ の反強磁性体であることがわかった。より低温でさらに磁気転移があると思われる、多段階の磁気相転移が考えられる。

5. 考察

図22にLnRu₄P₁₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) の格子定数とLn³⁺のイオン半径の関係を示す。ランタニド収縮に従うように、直線的にLnRu₄P₁₂の格子定数が減少している。しかし、CeRu₄P₁₂では直線から外れる小さな格子定数が見られ、EuRu₄P₁₂では逆に大きな格子定数が得られている。このことは

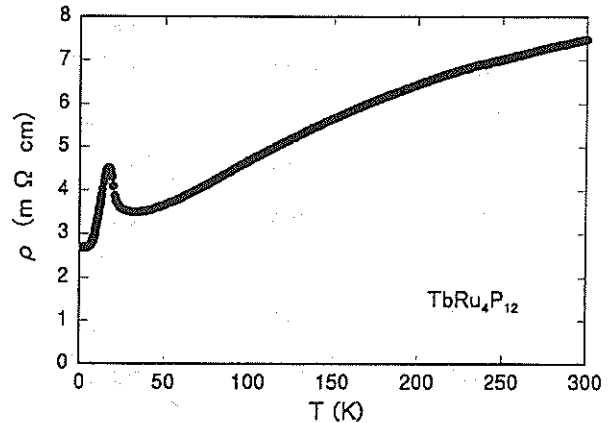


図20 TbRu₄P₁₂の電気抵抗率の温度依存性

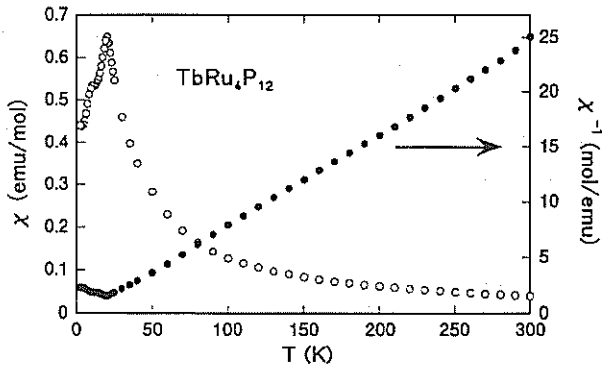


図21 TbRu₄P₁₂の磁化率の温度依存性

単純にランタニドが+3価でおさまらないことを示唆している。Ceは+3価と+4価をとりうる。Ceが+4価であるときのイオン半径は1.01であり、格子定数の変化を見る限りでは+4価に近い状態が考えられる。Euは+2価と+3価をとりうる元素なので、Euが+2価のときのイオン半径は1.12であり、+2価であるなら図22の直線にほぼ重なる。

表4にLnRu₄P₁₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) の物理的性質についてまとめた。LaRu₄P₁₂は超伝導、CeRu₄P₁₂は半導体、PrRu₄P₁₂およびSmRu₄P₁₂は金属-半導体転移を示した。NdRu₄P₁₂およびEuRu₄P₁₂は強磁性体、SmRu₄P₁₂、GdRu₄P₁₂およびTbRu₄P₁₂は反強磁性体である。このように多種多様な性質を示した。LaRu₄P₁₂はf電子が零であるため、磁性を持たず、超伝導転移を起こす。PrRu₄P₁₂,

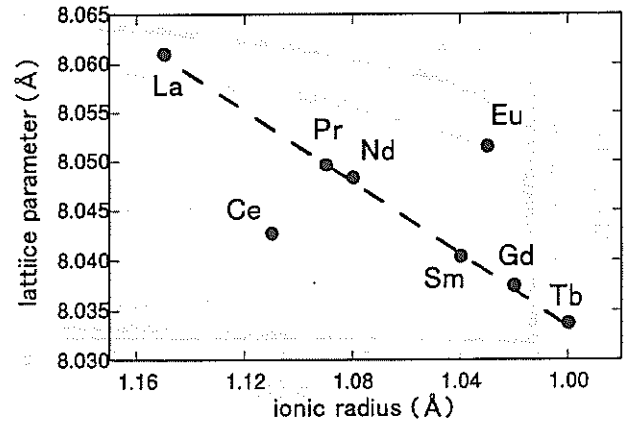


図22 LnRu₄P₁₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) の格子定数とLn³⁺のイオン半径の関係

NdRu₄P₁₂, GdRu₄P₁₂およびTbRu₄P₁₂の磁化率は高温側でCurie-Weiss的な振る舞いが見られた。磁化率の測定から求まる有効磁気モーメントμ_{exp}の値はランタニドの価数が+3の計算値とよく一致しており、Pr, Nd, Gd, Tbを含む三元系スクッテルド鉱型ルテニウムリン化合物ではランタニドの価数は+3をとっている。EuRu₄P₁₂についても高温側でCurie-Weiss的な振る舞いを示し、得られた有効磁気モーメントはEu²⁺の理論値にほぼ一致している。磁化過程においてもEuの価数が+2である理論値とほぼ一致している。磁化率、磁化過程および格子定数の結果からEuRu₄P₁₂のEuの価数は+2であると言える。

CeRu₄P₁₂およびSmRu₄P₁₂の磁化率のデータでは

表4 LnRu₄P₁₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) の物理的性質

Compound	格子定数 (Å)	Ln ³⁺ 電子配置	μ _{exp} (μ _B)	μ _{eff} (μ _B)	θ (K)	T _c (K)	性質
LaRu ₄ P ₁₂	8.0611	4f ⁰ 5s ² p ⁶	—	—	—	7.2	SU
CeRu ₄ P ₁₂	8.0428	4f ¹ 5s ² p ⁶	—	—	—	—	S
PrRu ₄ P ₁₂	8.0497	4f ² 5s ² p ⁶	3.83	3.58(Pr ³⁺)	-7	60	M-I
NdRu ₄ P ₁₂	8.0484	4f ³ 5s ² p ⁶	3.87	3.62(Nd ³⁺)	-20	1.6	F
SmRu ₄ P ₁₂	8.0405	4f ⁵ 5s ² p ⁶	—	0.84(Sm ³⁺)	—	15	M-I, AF
EuRu ₄ P ₁₂	8.0516	4f ⁶ 5s ² p ⁶	8.35	7.94(Eu ²⁺)	-25	20	F
GdRu ₄ P ₁₂	8.0375	4f ⁷ 5s ² p ⁶	7.97	7.94(Gd ³⁺)	5	21	AF
TbRu ₄ P ₁₂	8.0338	4f ⁸ 5s ² p ⁶	9.82	9.72(Tb ³⁺)	6	20	AF

SU:superconductivity; S:semiconductor; M-I:metal-insulator transition

F:ferromagnetic; AF:antiferromagnetic

Curie-Weissの法則に従う直線性は得られなかった。Smの価数は+2と+3をとりうるが、SmRu₄P₁₂におけるSmの価数は+3であると考えられる。ランタニドの塩と金属の磁性でもSm⁺³の磁化率は単純なCurie-Weissの法則に従わないことが知られているからである。SmRu₄P₁₂でのM-I転移はPrRu₄P₁₂で起こる機構とは違い、磁氣的異常がギャップの形成に関与していると思われる。室温状態においてCeRu₄P₁₂のみが半導体である。そのためLnRu₄P₁₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) の室温でのラマン散乱の研究でも半導体CeRu₄P₁₂で変則な振る舞いが見られた⁽²¹⁾。XANESの結果ではCeRu₄P₁₂においてCeは主に+3価である⁽²²⁾。すでに述べてきたようにCeRu₄P₁₂におけるCeは単純な+3価では説明しにくい結果が得られているが、CeRu₄P₁₂においてはCeの4f電子と伝導電子が強く混成していると思われ、このことがギャップ形成機構に関与していると考えられる。低温におけるPrRu₄P₁₂においてもギャップを形成する。XANESの結果においてもPrRu₄P₁₂でのM-I転移の原因は価数変化ではない⁽²²⁾。CeRu₄P₁₂で起こる機構と同じであるかはわからないが、Prの4f電子と伝導電子の強い混成が関与していると考えられる。

これらのように、LnRu₄P₁₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) では単純に電子配置に従わない結果が得られた。これは軌道の混成、価数変化等が考えられる。これらの機構を解明するために今後とも研究を進めていく必要がある。

謝辞

試料の合成は東大物性研のキュービックプレスを用いて行った。合成に際して多大な援助をいただいた八木健彦教授、ならびに超伝導物性の研究にいろいろと協力していただいた東堂栄助手に心から感謝する。また、高純度の粉末ルテニウム金属を贈与していただいた田中貴金属工業に深く感謝する。

文献

- (1) W. Jeitschko and D. J. Braun, *Acta Crystallogr.* B33 (1977) 3401
- (2) D. J. Braun and W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* 32 (1980) 357
- (3) D. J. Braun and W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* 72 (1980) 147
- (4) G. P. Meisner, *Physica* 108B (1981) 763
- (5) G. P. Meisner, G. R. Stewart, M. S. Torikachvili and M. B. Maple, in *Proceedings of the 17th International Conference on Low-Temperature Physics-LT-17*, edited by U. Eckern, A. Schmid, W. Weber and W. Wuhl (Elsevier, Amsterdam, 1984) 711
- (6) 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.* B36 (1987) 8660
- (7) G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple and R. P. Guertin, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 3073
- (8) F. Grandjean, A. Gérard, D. J. Braun and W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* 45 (1984) 877
- (9) D. T. Morelli and G. P. Meisner, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 3777
- (10) I. Shirotnani, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 6 (1997) 109
- (11) O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Y. Amemiya and T. Matsushita, *Rev. Sci. Instrum.* 63 (1992) 967
- (12) F. Izumi, *Oyo Buturi* 59 (1990) 2
- (13) C. B. H. Evers, L. Boonk, and W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 1028
- (14) I. Shirotnani, T. Adachi, K. Tachi, S. Todo, K. Nozawa, T. Yagi and M. Kinoshita, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 211
- (15) W. L. McMillan, *Phys. Rev.* 167 (1968) 331
- (16) G. R. Stewart, G. P. Meisner and H. C. Ku, *Superconductivity in d- and f-band metals*, Kernforschungszentrum, Karlsruhe (1982) 331
- (17) I. Shirotnani, T. Uchiumi, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kanoda, S. Todo and T. Yagi, *Phys. Rev.* B56 (1997) 7886
- (18) T. Uchiumi, I. Shirotnani, C. Sekine, S. Todo, T. Yagi, Y. Nakazawa and K. Kanoda, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 689
- (19) I. Shirotnani, T. Uchiumi, C. Sekine, M. Hori, S. Kimura and N. Hamaya, *J. Solids State Chem.* 142 (1999) 146
- (20) C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotnani and T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3218
- (21) C. Sekine, H. Saito, T. Uchiumi, A. Sakai and I. Shirotnani, *Solid State Commun.* 106 (1998) 441
- (22) C. H. Lee, H. Oyanagi, C. Sekine, I. Shirotnani and M. Ishii (unpublished)