室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

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: Japanese 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	http://hdl.handle.net/10258/71

室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

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

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	http://hdl.handle.net/10258/71

室工大紀要第 54 号（2004） 109 ～ 117

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

木方　邦宏 [*1]、 関根　ちひろ [*1]、 城谷　一民 [*1]、 李　哲虎 [*2]、
伊藤　英司 [*3]

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

Kunihiro KIHOU[*1], Chihiro SEKINE[*1], Ichimin SHIROTANI[*1], Chul-Ho LEE[*2],
Eiji ITO[*3]

（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, LnT_4P_{12} (Ln= Gd, Tb, Dy, Ho and Y, T= 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. $GdFe_4P_{12}$ and $TbFe_4P_{12}$ show the ferromagnetic transition at around 23 and 10 K, respectively. On the other hand, the antiferromagnetic transition of $GdRu_4P_{12}$ and $TbRu_4P_{12}$ is observed at around 20 K. The magnetic property of $TbRu_4P_{12}$ is studied with powder neutron diffraction at low temperatures, and the magnetic structure in this compound is refined. $DyOs_4P_{12}$ does not show the magnetic transition down to 2 K. However, a small electrical anomaly is found at around 10 K. New compound $HoOs_4P_{12}$ is prepared with Kawai-type high-pressure apparatus at 7GPa. YFe_4P_{12} and YOs_4P_{12} exhibit the superconducting transition at around 7 K and 3 K, respectively. The physical properties of new filled skutterudites LnT_4P_{12} (Ln= heavy lanthanide, T= 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：$CoAs_3$）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 $CoAs_3$ に代表されるように一般式 TX_3(T= 遷移金属、 X= プニコゲン) で表せる２元系の化合物と、LnT_4X_{12}(Ln= 希土類など、T= 遷移金属、 X= 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 [(1)]

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 $Im\bar{3}$ 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。

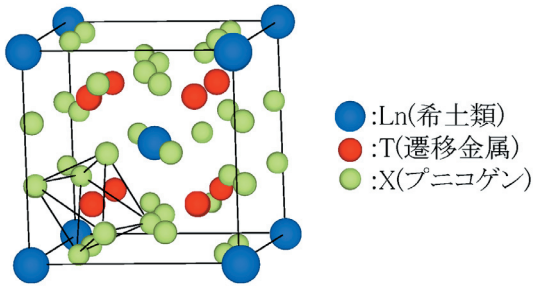

図1　充填スクッテルダイト化合物の結晶構造

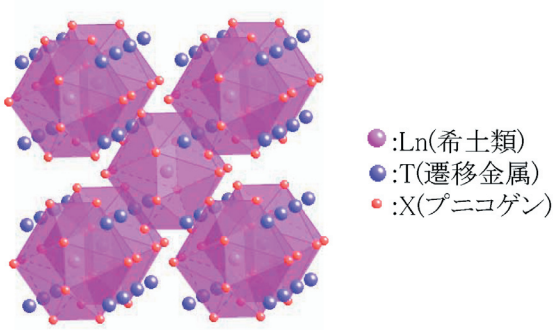

図2　希土類を中心にした場合の充填スクッテルダイト化合物の結晶構造

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。$LaFe_4P_{12}$[2]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$PrOs_4Sb_{12}$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$PrFe_4P_{12}$[2]や強磁性体である$NdFe_4P_{12}$[2]など磁気転移を示すものが存在する。$PrRu_4P_{12}$[3]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。$CeFe_4Sb_{12}$[4][5]は比熱測定からγ =180mJ/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
$LaFe_4P_{12}$	超伝導	T_C= 4.1 K
$LaRu_4P_{12}$	超伝導	T_C= 7.2 K
$LaOs_4P_{12}$	超伝導	T_C= 1.8 K
$CeFe_4P_{12}$	半導体	Eg =0.26 eV
$CeFe_4As_{12}$	半導体	Eg =0.01 eV
$PrFe_4P_{12}$	反強磁性	T_N= 6.2 K
$NdFe_4P_{12}$	強磁性	T_C= 2.0 K
$CeFe_4Sb_{12}$	重い電子系	γ= 180mJ/mol K^2
$YbFe_4Sb_{12}$	重い電子系	γ= 140mJ/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圧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。高温高圧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ダ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ダ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ダ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ダ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ダ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ア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ダ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つのタング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３mm φ × 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。

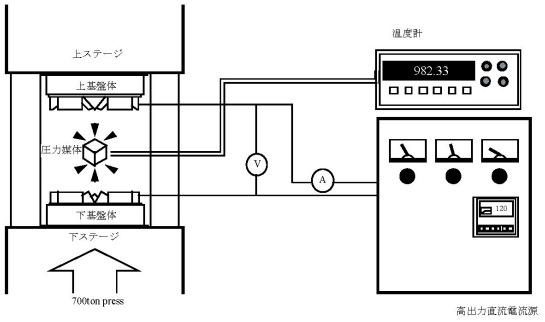

図３ 斜面駆動式キュービックアンビル型高温高圧発生装置の装置概要

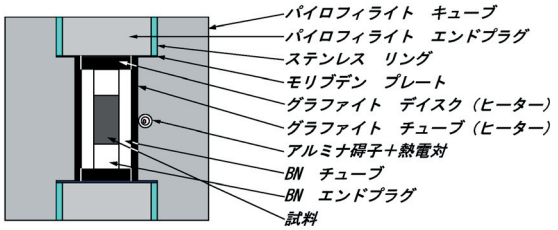

図４キュービックアンビル型高温高圧発生装置用サンプルアセンブリ

2.3　川井式２段アンビル型高温高圧発生装置

我々は $LnOs_4P_{12}$(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ダイト化合物より重い重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物の合成を目指してより高い圧力での高温高圧合成を試みた。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（１１１）面で面取りした物を８個組み合わせて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 φ × 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７GPa 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

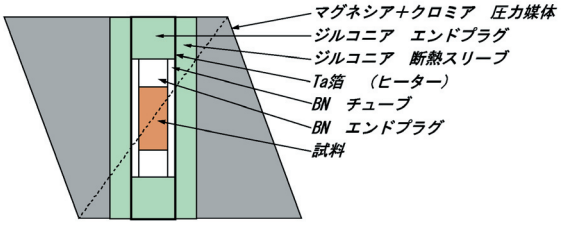

図６ 川井式２段アンビル型装置の２段目サンプルアセンブリ

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。$TbRu_4P_{12}$ 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[10] 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ダイト化合物の中で蒸気圧が高い P を含むスクッテルダイトのうち、遷移金属に主に Os が入った $LnOs_4P_{12}$ に注目して高温高圧合成を行った。すでに我々の研究室において合成に成功している $LnFe_4P_{12}$ との比較を交えながらその物性を報告する。

3.1　GdT_4P_{12}（T=Fe、Ru、Os）

$GdFe_4P_{12}$ 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 Tc=22K の強磁性体であると報告さ

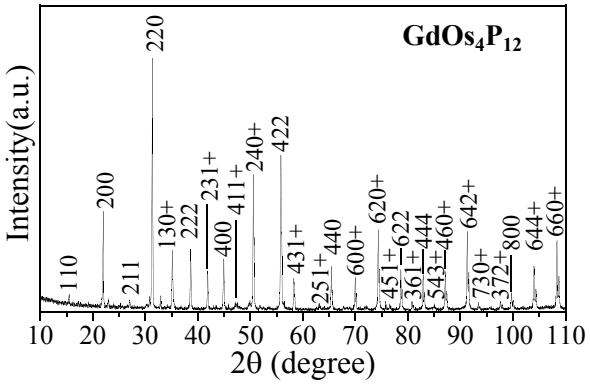

図７　４GPa 下の高温高圧合成法により得られた $GdOs_4P_{12}$ の X 線回折パターン

れている[6]。我々も $GdFe_4P_{12}$ の高温高圧合成を行い彼らと同様の結果を得ている[7]。また高温高圧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。$GdRu_4P_{12}$[8][9] はネール温度 T_N=22K 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 $GdOs_4P_{12}$ の X 線回折パターンを示す。図８は 2K から 300 K での電気抵抗率の温度依存性を $GdFe_4P_{12}$ と $GdOs_4P_{12}$ についてプロットしたものである。

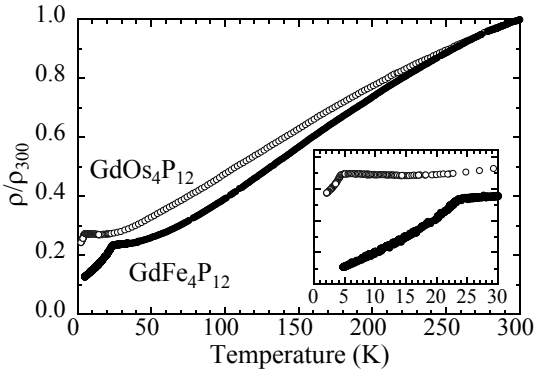

図８ $GdOs_4P_{12}$ と $GdFe_4P_{12}$ の電気抵抗率

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 付近に折れ曲がりが存在し、抵抗率が急激に減少している。図９は $GdOs_4P_{12}$ 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 μ_B でありフントルールから求めた Gd^{3+} の理論値 7.94 μ_B とよい一致を示す。それ故 $GdOs_4P_{12}$ 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 $GdOs_4P_{12}$ についてプロットしたものである。転移温度である 5 K 以下の温度で強磁性的

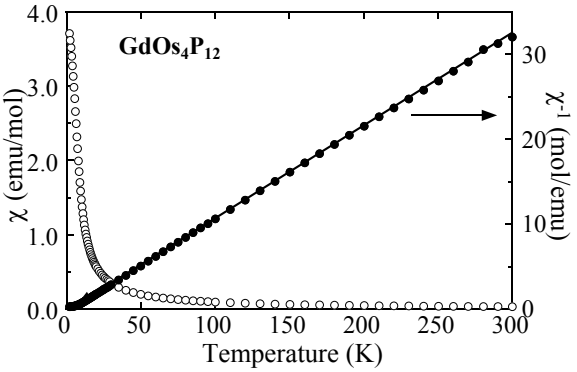

図９ $GdOs_4P_{12}$ の磁化率と逆磁化率の温度依存性

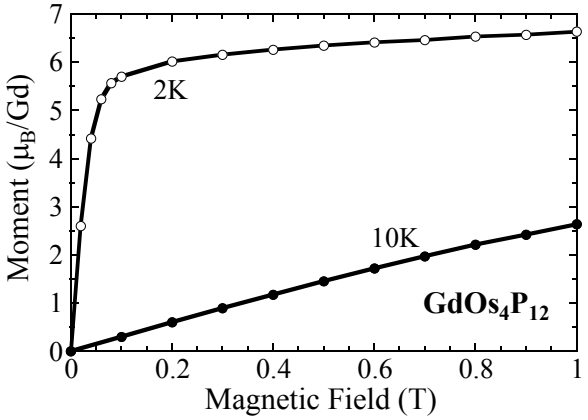

図 10 低温における $GdOs_4P_{12}$ の磁化曲線

挙動を示しており、$GdOs_4P_{12}$ はキュリー温度 T_C ＝ 5K の強磁性体であることがわかった。

3.2　TbT_4P_{12}（T=Fe、Ru、Os）

$TbFe_4P_{12}$ はキュリー温度 T_C= 10 K で強磁性体となる。$TbRu_4P_{12}$ は T_N= 20 K で反強磁性を示す。今回新たに合成を行った $TbOs_4P_{12}$ ではキュリー温度 7 K 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

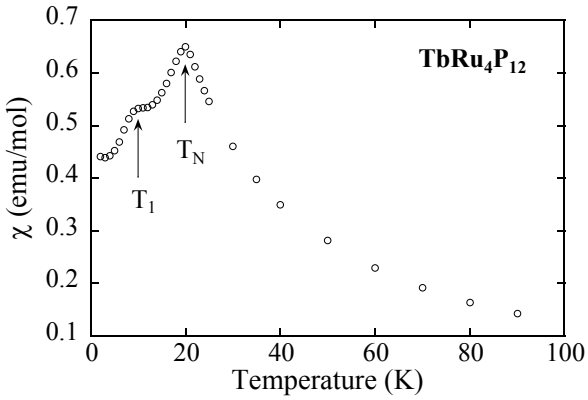

図 11 $TbRu_4P_{12}$ の磁化率の温度依存性

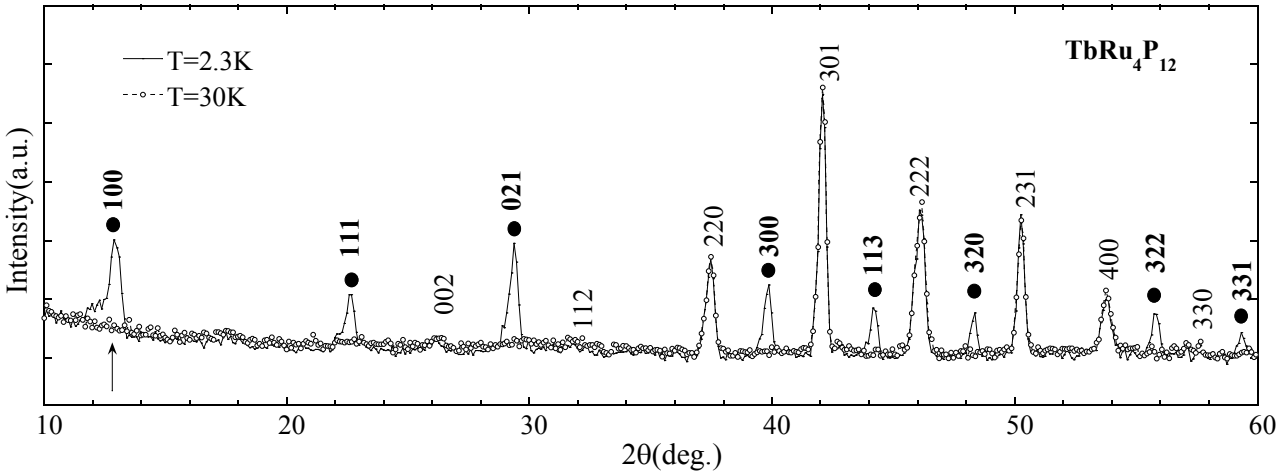

図 12 $TbRu_4P_{12}$ の 2K と 30K での中性子回折パターン

充填スクッテルダ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 $TbRu_4P_{12}$ の中性子回折実験を行った。図 11 は低温に於ける $TbRu_4P_{12}$ の磁化率の温度依存性を示したものである。$TbRu_4P_{12}$ 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 [(8)(9)]。図 12 は T_N 温度よりも高い３０K と T_1 温度よりも低い 2.3 K での $TbRu_4P_{12}$ 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、2.3K 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２０K 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。

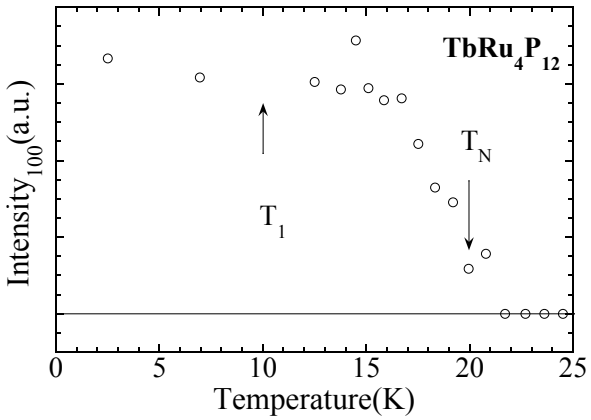

図 13 $TbRu_4P_{12}$ の 100 ラインのピーク強度の温度変化

3.3　DyT_4P_{12}（T=Fe、Os）

我々はすでに $DyFe_4P_{12}$ はキュリー温度 T_C=10K で強磁性体となることを報告している [(11)]。$DyRu_4P_{12}$ 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ダイト化合物では 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 $DyOs_4P_{12}$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。$DyOs_4P_{12}$ は 10 K 付近に何らかの異常が現れている。しかし２K までの磁化率測定では磁気的な異常は現れておらず $DyFe_4P_{12}$ の強磁性体とは異なっている。また $GdOs_4P_{12}$ や $TbOs_4P_{12}$ 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 μ_B であり、フントルールから求めた Dy^{3+} の理論値 10.63 μ_B とよい一致を示している。

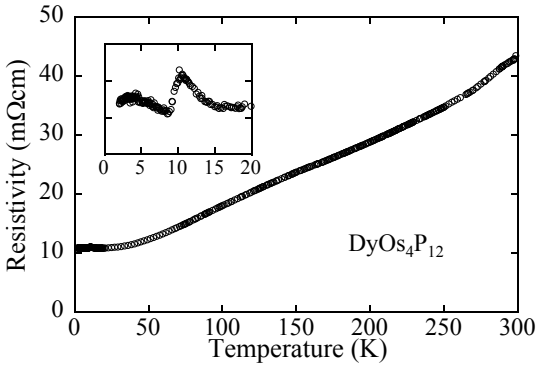

図 14 $DyOs_4P_{12}$ の電気抵抗の温度依存性

3.4　HoT_4P_{12}（T=Fe、Os）

$HoOs_4P_{12}$ はキュービックアンビル型高温高圧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７GPa で 1100℃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分であった。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 $HoOs_4P_{12}$ 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_B であり、フントルールから求めた Ho^{3+} の理論値 10.60 μ_B とよい一致を示している。

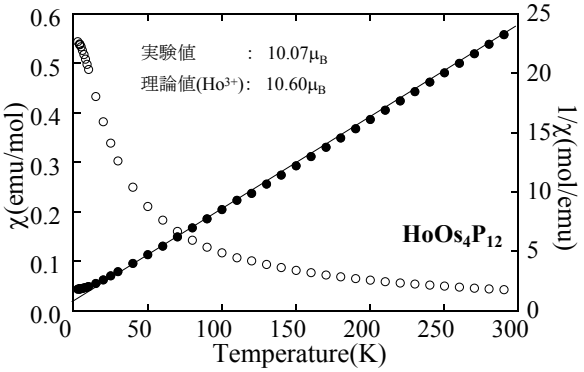

図 15 $HoOs_4P_{12}$ の磁化率と逆磁化率の温度依存性

3.5　YT_4P_{12}（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_4P_{12} 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 [12]。図 16 に YFe_4P_{12} 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 YOs_4P_{12} の電気抵抗率の温度依存性を示す。YOs_4P_{12} は YFe_4P_{12} よりも低い温度３K 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_4P_{12} 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 YOs_4P_{12} 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 ３K 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

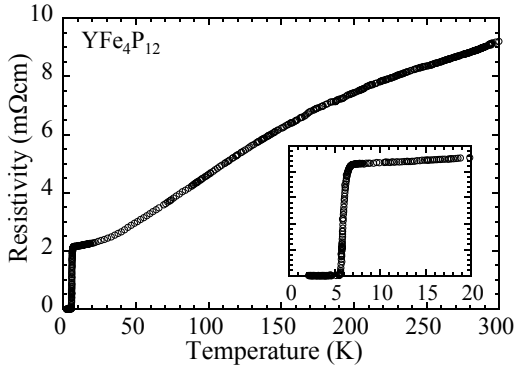

図 16 YFe_4P_{12} の電気抵抗率の温度依存性

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。$LaFe_4P_{12}$ [13][14] の T_C は 4.1K で YFe_4P_{12} では 7 K なので、かなり T_C は上昇している。これは YFe_4P_{12} 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。YOs_4P_{12} も今回合成に成功し、T_C=3 K の超伝導体であることがわかった。

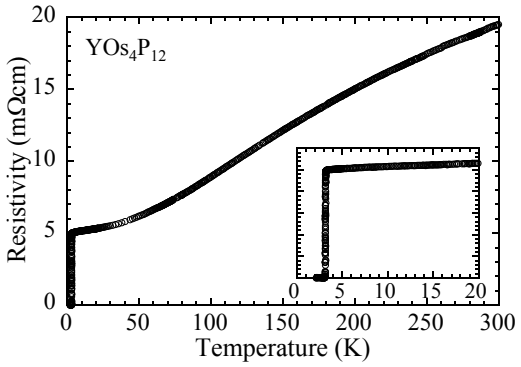

図 17 YOs_4P_{12} の電気抵抗率の温度依存性

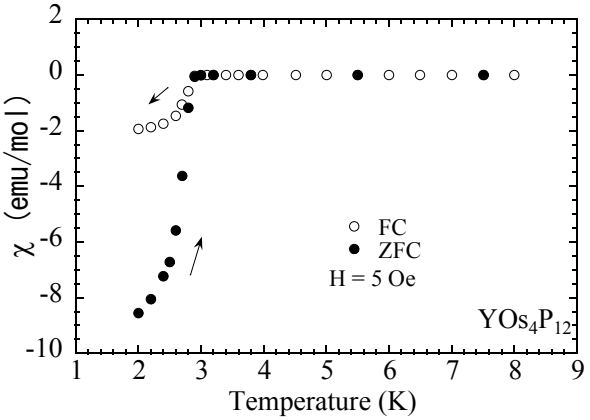

図 18 YOs_4P_{12} の磁化率の温度依存性

4　LnT_4P_{12} 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おに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_4P_{12} では Ce が +4 価を、EuT_4P_{12} 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いる。重希土類を含むものでも $YbFe_4P_{12}$ 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が、$TbRu_4P_{12}$ では反強磁性転移温度以下の温度 T_1 で何らかの磁気的転移があり、$GdRu_4P_{12}$ とは異なっている。$DyOs_4P_{12}$ や $HoOs_4P_{12}$ 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。$DyOs_4P_{12}$ は電気抵抗の測定結果より 10 K に異常が見られるが、これがどの様な転移によるものなのかは不明である。そこで $DyOs_4P_{12}$ 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 $DyOs_4P_{12}$ 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 Tc と比較すると Y を含む方が Tc 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 Tc をもつ化合物は $LaRu_4As_{12}$ であり T_C=10.3 K である。この事からもし YRu_4As_{12} を合成出来たならかなり高い T_C 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ことが確認できた。

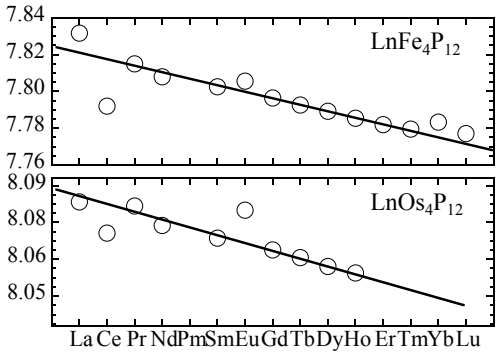

図 19 LnT_4P_{12} の格子定数と希土類の原子番号

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)
$GdFe_4P_{12}$	7.7964	強磁性	T_C=23 K
$GdRu_4P_{12}$	8.0375	反強磁性	T_N=22 K
$GdOs_4P_{12}$	8.0657	強磁性	T_C=5 K
$TbFe_4P_{12}$	7.7926	強磁性	T_C=10 K
$TbRu_4P_{12}$	8.0338	反強磁性	T_N = 20 K, T_1 = 10 K
$TbOs_4P_{12}$	8.0631	強磁性	T_C=7 K
$DyFe_4P_{12}$	7.7892	強磁性	T_C=10 K
$DyOs_4P_{12}$	8.0601	常磁性	X=10 K
$HoFe_4P_{12}$	7.7854	強磁性	T_C=9.5 K
$HoOs_4P_{12}$	8.0579	常磁性	—
YFe_4P_{12}	7.789	超伝導	Tc=7 K
YOs_4P_{12}	8.0615	超伝導	Tc=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. Shirotani 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. Shirotani, Y. Shimaya, C. Sekine and T. Yagi, Mater. Res. Bull. **39** (2004) p317

(8) C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotani, K. Matsuhira , T. Sakakibara, T. Goto and T. Yagi, Phys.Rev. B**62** (2000) p11581

(9) T.Uchiumi, C.Sekine and I.Shirotani, 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. Shirotani, Y. Shimaya, K. Kihou, C.Sekine and T.Yagi, J.Solid. State Chem. **174** (2003) p32

(12) I. Shirotani, 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. Shirotani , T. Adachi, K. Tachi, S. Todo, K. Nozawa, T. Yagi and M. Kinoshita, J. Phys. Chem. Solids **57** (1996) p211