

# 新重希土類スクッテルダイトリン化合物の 高圧合成と磁性および超伝導

(室蘭工大工学部) 城谷一民, 安藤弘敏, 杉内陽平,  
林純一, 武田圭生, 関根ちひろ

希土類スクッテルダイトリン化合物の一般式は  $LnT_4P_{12}$  ( $Ln$ =lanthanide, Y;  $T$ =transition metal) で表される。その結晶構造は立方晶系で、 $Ln$ 原子は体心立方格子を組み、 $T$ 原子は(1/4, 1/4, 1/4)に存在し、 $P$ 原子は $T$ の周りにやや歪んだ八面体状態に配列する。 $Ln$ 元素が軽希土類(La-Eu)の化合物は電子物性が詳しく研究され、超伝導、半導体、金属 - 絶縁体転移、磁気転移、価数揺動、重い電子状態などきわめて多様な現象が見いだされる。さらに熱電材料としても注目される興味深い物質系である<sup>(1)</sup>。我々は軽希土類スクッテルダイトを高圧法で合成してきたが、大気圧下でフラックス法を用いても合成できる利点がある。一方、ほとんどの重希土類(Gd-Lu)のスクッテルダイトリン化合物は高圧法でなければ合成できない<sup>(2)</sup>。我々はこれらの化合物を系統的に高圧合成し、低温下で電氣的、磁氣的性質を研究した。

図 1 に高圧合成した  $LnT_4P_{12}$  ( $Ln$ =lanthanide, Y;  $T$ =Fe, Ru, Os) の格子定数と希土類元素の原子番号との関係を示す。重希土類スクッテルダイトを黒丸で示す。この中で  $GdFe_4P_{12}$  のみがフラックス法でも合成できる。この図で、Ce, Eu, Yb の格子定数が上下している。これは希土類元素の酸化数と密接に関係するが、ここでは  $YbFe_4P_{12}$  のみを論ずる。

## 1. 磁性

$GdT_4P_{12}$  の磁性を調べ、Fe と Os で強磁性、Ru は反強磁性になることを発見した。これと類似した振舞いが  $TbT_4P_{12}$  で期待される。図 2 に  $TbFe_4P_{12}$  の逆磁化率の温

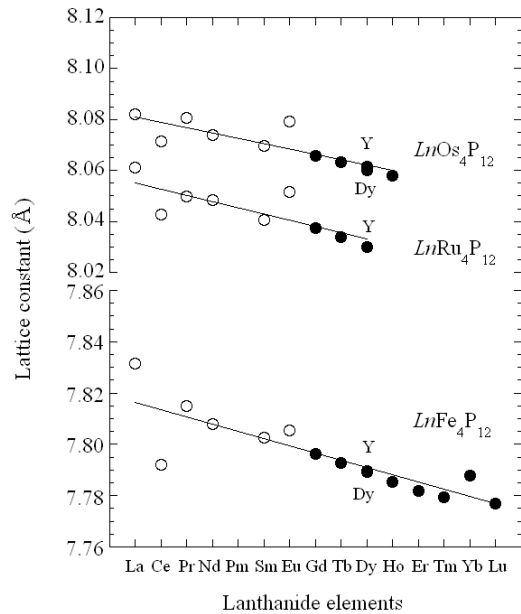


図 1  $LnT_4P_{12}$  ( $Ln$ =lanthanide;  $T$ =Fe, Ru, Os) の格子定数と原子番号の関係

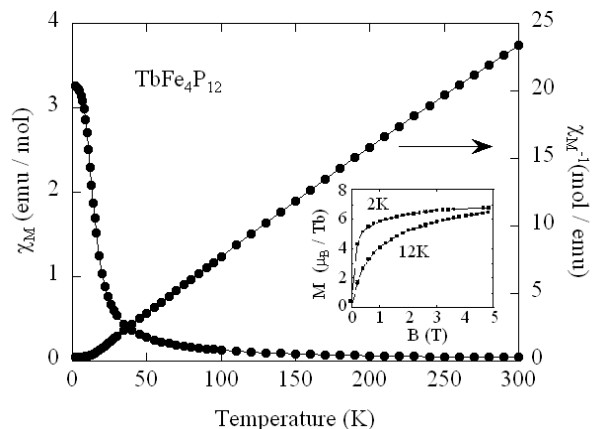


図 2  $TbFe_4P_{12}$  の磁化率の温度依存性

度変化を示す。高温部ではCurie-Weissの法則に従い、10K付近で強磁性に転移する<sup>(3)</sup>。TbRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>は22K付近で反強磁性転移を示す。最近高純度のTbOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の合成に成功した。この磁化率は約2Kまで磁気転移は観測されず常磁性で、GdOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub>と異なる。強磁性はDyFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, HoFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>でも発見された。ErFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, TmFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>は2KまでCurie-Weissの法則に従い、常磁性である。

## 2. 超伝導

Yの原子半径はDyとほぼ同じなので、YT<sub>4</sub>P<sub>12</sub> (T=Fe, Ru, Os)は高压合成が可能である。Yはf電子を持たないので超伝導が期待できる。YFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の抵抗率は7K付近で急減し、超伝導転移を示す。磁化率や比熱も測定され、超伝導は確認されている。鉄化合物の超伝導体はきわめて少ないが、スクッテルダイトではLaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>も超伝導になる。Feがlow spin状態を取るために超伝導転移すると考える。RuとOsの化合物も超伝導転移を示す。LnT<sub>4</sub>P<sub>12</sub> (Ln=Y, La; T=Fe, Ru, Os)のT<sub>c</sub>と格子定数の関係を図3に示す。Ru化合物のT<sub>c</sub>が最も高い。

## 3. 価数揺動

図1に示すように、YbFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の格子定数は+3 価の希土類化合物のそれに比べて大きい。これはYbが+2 価の状態も取りえることを示唆している。図4にYbFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の磁化率の温度変化を示す。逆磁化率はCurie-Weissの法則に従い、これより求めたYbの磁気モーメントは3.58 μ<sub>B</sub>である。Hundの規則に従えば、Yb<sup>3+</sup>は4.54 μ<sub>B</sub>, Yb<sup>2+</sup>では0 μ<sub>B</sub>となるので、YbFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>は+2 と+3 の価数揺動状態にあると考えられる。YbFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>は2Kまで磁気転移を示さず、常磁性的に振舞う。

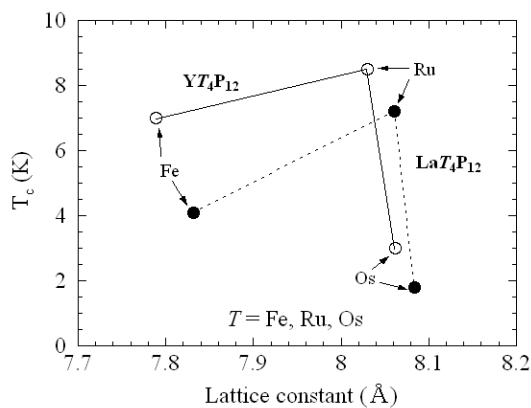


図3 LnT<sub>4</sub>P<sub>12</sub> (Ln=La, Y; T=Fe, Ru, Os)のT<sub>c</sub>と格子定数の関係

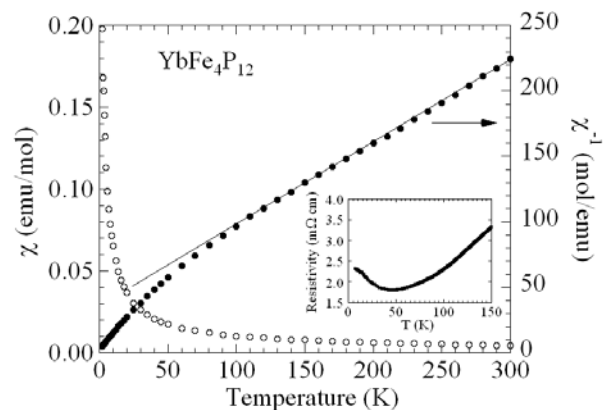


図4 YbFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の磁化率の温度依存性

## 参考文献

- (1) 城谷一民、未来材料、6, No 4, 28 (2006).
- (2) 城谷一民、高压力の科学と技術、16, No 4, 308 (2006).
- (3) I. Shirotni et al., Z. Naturforschung B, 61, 1471 (2006).