

新スクッテルダイト化合物 YT_4P_{12} ($T=Fe, Ru, Os$) の 超伝導と体積弾性率

(室蘭工大工学部) ○城谷一民、林純一、武田圭生

1. 序論

充填スクッテルダイト化合物 LnT_4X_{12} ($Ln=lanthanide$; $T=Fe, Ru, Os$; $X=P, As, Sb$) は超伝導、半導体、強磁性、反強磁性、重い電子状態など多様な物性を示すうえ、熱電材料としても注目される興味深い物質系である。これらの結晶構造を図1に示す。 Ln 原子が軽希土類のときは大気圧下で合成できるが、重希土類の化合物をつくることができない。我々は高温高圧下で、重希土類の入る新スクッテルダイト化合物の合成に成功した[1-3]。Yの原子半径は重希土類元素Dyのそれとほぼ等しいので、 YT_4P_{12} を合成した。新物質 YT_4P_{12} ($T=Fe, Ru, Os$) の電氣的磁氣的性質を研究し、超伝導に転移することを見出した。また高圧下のX線回折を調べ、体積-圧力曲線から体積弾性率を求めた。 YT_4P_{12} の T_c と体積弾性率の関係を考察した。

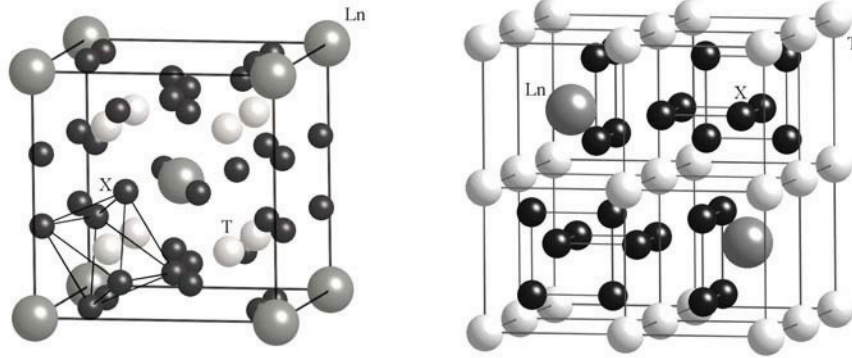


図1 スクッテルダイト化合物の結晶構造

2. 実験

斜面駆動式キュービックアンビル型高圧発生装置を用い、YとT金属の粉末および赤リン粉末をよく混ぜて固め、これらを4 GPa下で1050-1150°Cに加熱して、新スクッテルダイト化合物 YT_4P_{12} ($T=Fe, Ru, Os$) を合成した[4]。生成物の同定は粉末X線回折法を用いて行なった。放射光を線源とし、ダイヤモンドアンビル型高圧装置とイメージングプレートを用いて、 YT_4P_{12} の高圧下の粉末X線回折を研究した。

3. 結果と考察

Y原子はf電子を持たないので超伝導が期待できる。図2に低温下における YT_4P_{12} ($T=Fe, Ru, Os$) の電気抵抗を示す。これらのスクッテルダイトは極低温下で超伝導転移を示し、 T_c はFe化合物で7 K, Ruで8.5 K, Osで3 Kである。f電子を持たない LaT_4P_{12} も超伝導になることはすでに知られている。図3に LnT_4P_{12} ($Ln=Y, La$; $T=Fe, Ru, Os$) の T_c と格子定数の関係を示す。どちらもRuのところで T_c が最も高い。

高圧下における YFe_4P_{12} の粉末X線回折パターンを室温で10 GPaまで測定した。すべての回折線はスクッテルダイト構造で指数付けできる。回折線のd-valueは圧力の増加とともに減少する。新しい回折線は10 GPaまでは現れず、相転移は観測されない。図4に YT_4P_{12} の体積-圧力曲線を示す。実線はBirchの固体の状態方程式でfitさせている。これより体積弾性率(B_0)とその圧力

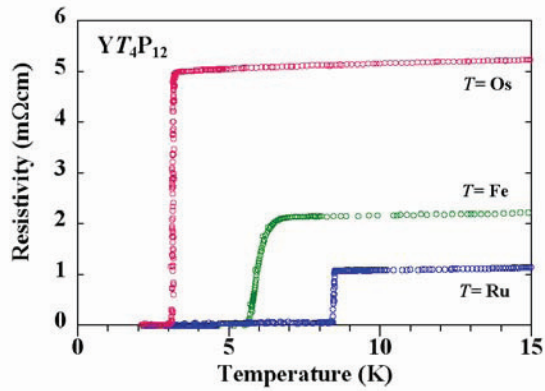


図2 Y T_4P_{12} ($T=Fe, Ru, Os$)の抵抗-温度曲線

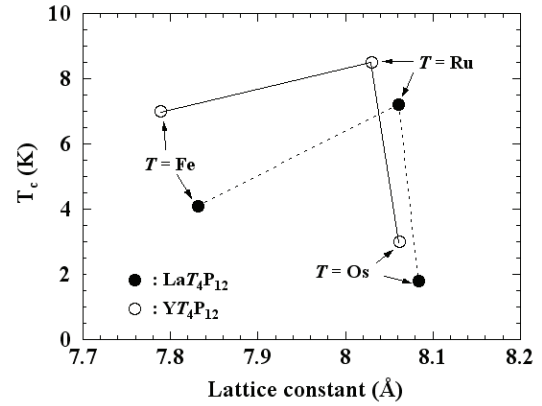


図3 LnT_4P_{12} ($Ln= Y, La; T= Fe, Ru, Os$)の T_c と格子定数の関係

微分(B_0')が求められる。表1に LnT_4P_{12} ($Ln= Y, La; T= Fe, Ru, Os$)の格子定数、 B_0 及び T_c を示す。

我々はスクッテルダイトのリン化合物とアンチモン化合物の体積弾性率を系統的に研究した[5]。例えば $CeFe_4Sb_{12}$ の体積は $CeFe_4P_{12}$ に比べると約60%増加するが B_0 は約 1/2 に減少する。体積が増大するにつれて体積弾性率は低下することを示している。しかし、表1に示すように、Os化合物はFeに比べ約 10%の体積が増加するにもかかわらず、 B_0 は増大する。これは大変興味深い結果で、共有結合性などの化学結合が重要な役割を果たしていると考えられる。超伝導の T_c は Ru 化合物のところで最高である。 B_0 は Os 化合物が最大であるので、 T_c と B_0 の間には直線関係はないことが見出された。

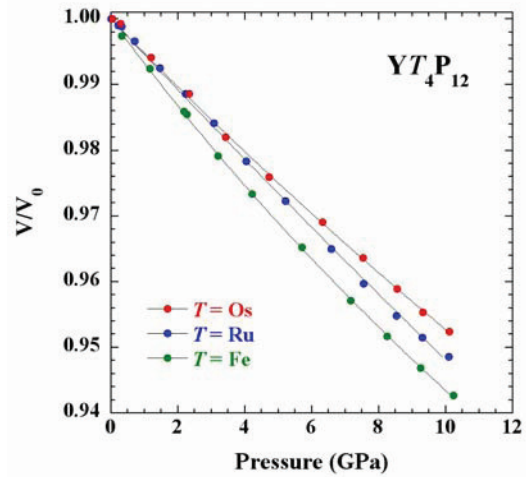


図4 Y T_4P_{12} ($T= Fe, Ru, Os$)の体積 - 圧力曲線

文献

- [1] I. Shirovani et al., J. Solid State Chem. 174, 32 (2003).
- [2] K. Kihou et al., Mater. Res. Bull. 39, 317 (2004).
- [3] I. Shirovani et al., J. Phys. Condens. Matter, 17, 4383 (2005).
- [4] I. Shirovani, Bull. Chem. Soc. Jpn. 76, 1291 (2003).
- [5] I. Shirovani et al., J. Phys. Condens. Matter, 16, 7853 (2004).

表1 LnT_4P_{12} ($Ln= Y, La; T= Fe, Ru, Os$)の格子定数、 B_0 及び T_c

compound	a (Å)	B_0 (GPa)	T_c (K)
LaFe $_4P_{12}$	7.8316	150	4.1
LaRu $_4P_{12}$	8.0605	172	7.2
LaOs $_4P_{12}$	8.0844	190	1.8
YFe $_4P_{12}$	7.789	144	7
YRu $_4P_{12}$	8.0298	183	8.5
YOs $_4P_{12}$	8.0615	189	3