

## 新スクッテルダイト化合物 $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$ の超伝導

(室蘭工大工学部、東大物性研\*)

城谷一民、佐藤信吾、武田圭生、関根ちひろ、八木健彦\*

スクッテルダイト化合物には2成分系の $\text{TX}_3$  (T = Co, Rh, Ir; X = P, As, Sb)と3成分系の $\text{MT}_4\text{X}_{12}$  (M = 希土類元素など; T = Fe, Ru, Os; X = P, As, Sb)が知られている。図1aと1bに2成分系と3成分系のスクッテルダイト化合物の結晶構造を示す。Mが軽希土類元素の充填スクッテルダイト化合物は超伝導、半導体、金属 - 絶縁体転移、磁気転移、重い電子系など多様な物性を示す。また2成分系のスクッテルダイト化合物は熱電材料として注目され、種々の研究がなされている。最近我々はMが重希土類 (Yを含む) の新スクッテルダイト化合物の系統的な高圧合成に成功した<sup>1-3</sup>。特に $\text{YT}_4\text{P}_{12}$  (T = Fe, Ru, Os)は7 K, 8.5 K, 3 Kで、それぞれ超伝導に転移することを発見した。図1に示すように2成分系スクッテルダイトではM原子を欠き、欠陥となっている。ここに種々の元素をドーピングできれば、新スクッテルダイト化合物の開発が可能となる。我々は $\text{RhP}_3$ にLaをドーピングした新物質 $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$ を高圧合成し、18 Kで超伝導になることを発見した。

斜面駆動式キュービックアンビル型高圧装置を用いて、構成元素を1:4:12に取り、4 GPa下で1100 Kに加熱して、 $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$ を合成した。この新物質の電気抵抗率と磁化率

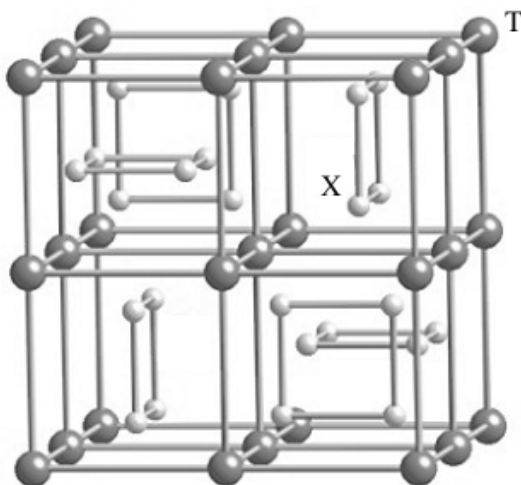


図 1a 2 成分系スクッテルダイト $\text{TX}_3$  (T = Co, Rh, Ir; X = P, As, Sb) の結晶構造

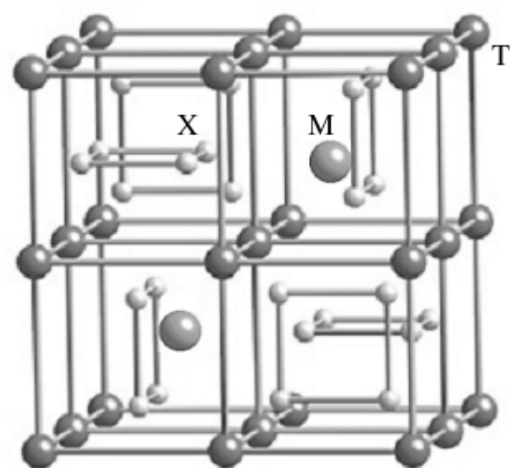


図 1b 3 成分系スクッテルダイト $\text{MT}_4\text{X}_{12}$  (M = 希土類元素など; T = Fe, Ru, Os; X = P, As, Sb) の結晶構造

を測定した。また粉末X線回折データをリートベルト解析して、原子座標を求め構造を決定した。また充填率（ $x$ の値）はEPMAやX線データから約 60 %であると評価した。

図 2 に $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。約 18 Kで抵抗は急激に減少して超伝導になった。図 3 に磁化率の温度依存性を示す。転移温度以下で、おおきな反磁性を示している。今までに超伝導転移した充填スクッテルダイト化合物は 14 種が知られている。この中で $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ の $T_c$ が 10.3 Kで最も高い。 $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$ の $T_c$ はこれよりはるかに高く、スクッテルダイト化合物の中で最高である。また金属リン化合物の中で最高の $T_c$ は 15.5 Kで $\text{MoRuP}$ や $\text{MoNiP}$ で見出されている。 $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$ はこれらより高い $T_c$ を持つ新超伝導体である。

通常の充填スクッテルダイト化合物の熱起電力やホール効果を測定すると、 $p$ 型でホールが伝導を担っている。一方、 $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$ の熱起電力は室温で $S = -47 \mu\text{V} / \text{K}$ となり、キャリアは電子で $n$ 型である。両者のスクッテルダイト化合物は明らかに異なった振る舞いを見せ、両者のバンド構造の違いは大変興味深い。

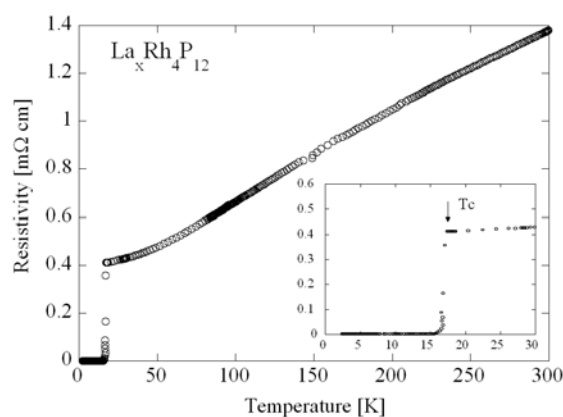


図 2  $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$ の電気抵抗率の温度依存性

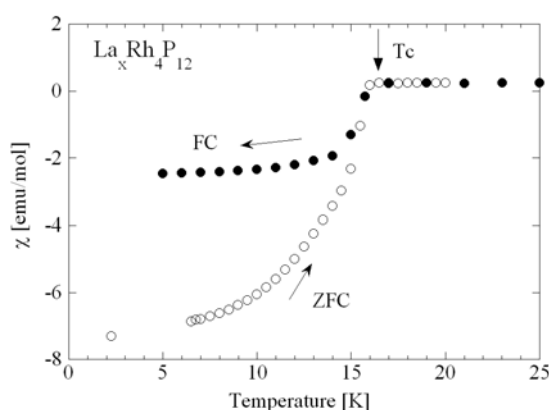


図 3  $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{P}_{12}$ の磁化率の温度依存性

## References

- 1) I. Shirovani, Y. Shimaya, K. Kihou, C. Sekine, T. Yagi, *J. Solid State Chem.*, **174**, 32 (2003).
- 2) K. Kihou, I. Shirovani, Y. Shimaya, C. Sekine, T. Yagi, *Mater. Research Bull.*, **39**, 317 (2004).
- 3) I. Shirovani, N. Araseki, Y. Shimaya, R. Nakata, K. Kihou, C. Sekine, T. Yagi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 4383 (2005).