

非充填スクッテルダイト化合物への希土類元素充填の検証

新潟大学大学院 自然科学研究科 星 徳仁

1. 緒言

スクッテルダイト化合物は、一般式 TX_3 ($T=Co, Rh, Ir; X=P, As, Sb$)で表される2元系の化合物と、 RT'_4X_{12} ($R=$ 希土類元素; $T'=Fe, Ru, Os; X=P, As, Sb$)で表される3元系化合物の存在が知られている。3元系化合物は特に充填スクッテルダイト化合物と呼ばれ、その構造はXの作る20面体にRが入り込んだ特徴をもつ(Fig.1)。これに対して2元系(非充填スクッテルダイト)化合物では、結晶構造は同じだがFig.1におけるRが存在せず、大きな空隙を有する構造である。この2つは遷移金属元素に違いがある。

充填スクッテルダイト化合物についてはこれまで数々の化合物が合成され、超伝導、重い電子状態などの多彩な物性が報告がされてきた。そこで、本研究ではまず TsB_3 の大きな純良単結晶をフラックス法で育成することを目標とし、大きな単結晶が得られたものに対しては同じくフラックス法を用いた手法で希土類元素が充填された化合物の合成を試みた。そして、 $CoSb_3$ で3mm程度の大きな結晶面を持つ単結晶の育成に成功したので、この物質について希土類元素La, Luの充填を試みた。

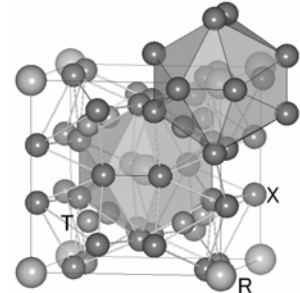


Fig.1 充填スクッテルダイト化合物

2. 試料作製と測定

2-1. $CoSb_3$ 単結晶の育成

$Co:Sb=6:94$ のモル比に秤量し、乳鉢で粉末にしてよく混ぜ合わせてからアルミナ坩堝に入れた。これを石英管の中に真空封入し、電気炉において5時間で950℃まで昇温、20時間保った後、200時間かけて670℃まで徐冷してから室温で取り出した。その後、フラックスのSbを取り除くために670℃程度で遠心分離機にかけ、更にハンドグラインダーを使って結晶を削り出した。

2-2. $R_xCo_4Sb_{12}$ の育成

$R:Co:Sb=0.1:4:12$ に秤量したものをアルミナ坩堝に入れて石英管に真空封入し、6時間で800℃まで昇温した後室温に戻した。取り出した試料は粉末にして、さらにCo, Sbを加えて2-1と同じ手順で育成した。

2-3. X線回折

試料の一部を粉末にしてX線回折測定を行い、得られた回折パターンと格子定数から計算した回折パターンを比較して物質の同定を行った。

2-4. 磁化率測定

削りだした単結晶の磁化率をSQUIDで測定した。

3. 結果

$CoSb_3$ は大きな結晶面を持つ試料が育成できて、X線回折パターンも計算値によく一致している。Fig.2にそれらのX線回折パターンを示す。不純物はSbであった。

測定した磁化率からいずれの物質も弱い反磁性を示していて、大きな違いは見られなかった。

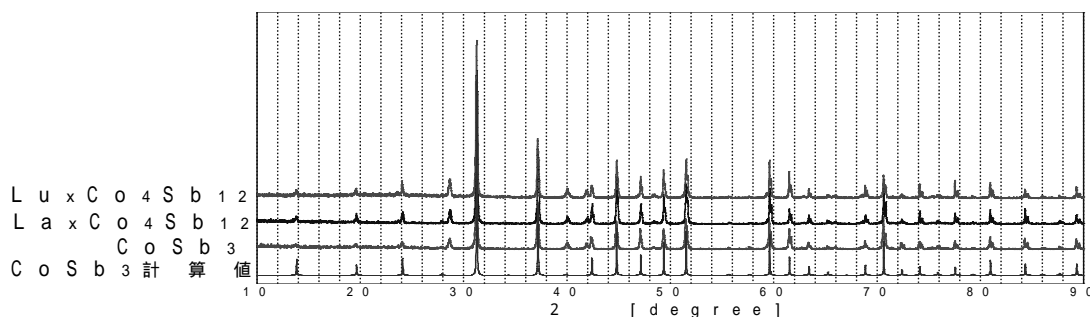


Fig.2 X線回折パターンの比較

4. 結論と今後の課題

$CoSb_3$ の大きな単結晶を育成することに成功した。そして、 $CoSb_3$ にLa, Luを充填することを試みた。X線回折、磁化率測定の結果からは、希土類元素は充填されていないと考えられる。ただし、 $CoSb_3$ は王水によってフラックスを取り除くことが難しいので、単結晶をうまく取り出す方法を考える必要もある。今後はEPMAを行い元素の含有量を調べてみたい。