

希土類金属間化合物 R_7Rh_3 及び RMg_2T_9 ($R =$ 希土類, $T = Ni, Cu$) の物性

中森 裕子

広島大学大学院生物圏科学研究科

Physical properties in rare-earth intermetallic compounds R_7Rh_3 and RMg_2T_9 ($R =$ rare-earth, $T = Ni, Cu$)

Yuko Nakamori

*Faculty of Integrated Arts and Science, Hiroshima University
Higashi-Hiroshima 739-8521, Japan*

キーワード : 希土類化合物、少数キャリア、2次元化合物、磁気・伝導特性

希土類金属間化合物の磁性研究は、応用、基礎の両視点より、古くから行われている。その結果は、 $4f$ 電子の示す磁性が伝導電子を媒介としたRKKY相互作用で理解できることを示している。一方、少数キャリア系や2次元的な結晶構造をもつ系においては、例外的にいくつかの興味深い物性が現われることが報告されている。それらの実験結果を踏まえ、本研究では、 $4f$ 電子が増加するにつれて、伝導電子数が減少する R_7Rh_3 系および R 原子の2次元的な配置をもつ RMg_2T_9 系をモデル系としてとりあげ、キャリア数や R 原子の2次元的な配置が、希土類 $4f$ 電子の示す磁性にどのような影響を与えるかを調べる目的で、種々の物性実験を行った。

I. R_7Rh_3

具体的には、まず純良な単結晶および単相試料を用いて、(1)低温での磁気特性および(2)伝導特性を測定し、それらの物性の特徴を明らかにした。次に、(3)非磁性希土類元素を含む Y_7Rh_3 および La_7Rh_3 の種々の電気的磁気的な測定より、Rh サブラティスの物性を明らかにした。さらに、(4)水素化および置換効果によって、 R_7Rh_3 の $4d$ 電子状態などバンド構造が磁性にどのような影響を与えているかを明らかにする実験を行なった。得られた成果は、以下のように要約される。

1. R_7Rh_3 の磁気秩序は、 $R = Ce, Pr, Nd$ では強磁性が支配的であり、伝導電子を媒介とするRKKY相互作用により理解できる。しかしながら、 $R = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ では反強磁性が出現しており、単純なRKKY相互作用では理解できない。さらに、そのネール点は $4f$ 電子の増加に伴い $de\cdot$ Genne 係数から予想される点より低温側に大きくずれる。これらは、重希土類系の伝導バンドが半金属であることに起因していると考えられる。
2. 電気抵抗率の振舞いは、 $R = La, Ce, Pr, Nd$ まで金属的であり、磁気転移点で急速に減少する。これに対し、 $R = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ の電気抵抗率の振舞いは、室温で半導体的であり、

$R = \text{Sm}$ を除いてネール点にハンプが現われ、低温では金属的伝導が出現している。前者はRKKY型の s - f 散乱を仮定し、ボルン近似により理解できるが、後者は単純なボルン近似では説明できない、むしろ、バンド構造の変化によるものと考えられる。つまり、ネール点のハンプは反強磁性秩序に伴うスーパーゾーンギャップ形成による電子数の減少によって説明され、室温付近の半導体的な振舞いは半金属的なバンド構造に起源することを示唆している。

3. Ce_7Rh_3 は高密度Kondo格子化合物である。4 f 電子と伝導電子の c -面内方向の混成を反映して、磁化容易軸は結晶場モデルで予想される方向とは逆の c -軸である。また、 $T_c = 7.5$ Kの強磁性体であり、強磁性とKondo効果が共存した稀な系である。
4. Y_7Rh_3 の電気抵抗率は、格子定数の値から予想されたとおり、重希土類化合物のそれに類似しており、 La_7Rh_3 の電気抵抗率は軽希土類化合物の振舞いと類似している。よって、両化合物を各々重希土類化合物と軽希土類化合物の代表物質とした。ホール係数より1キャリアモデルを仮定して見積もった4.2 Kでのキャリア数は Y_7Rh_3 では0.04個/atom、 La_7Rh_3 では0.29個/atomであり、キャリアはホールであった。つまり、 $R = \text{Y}$ を含めた重希土類 $R_7\text{Rh}_3$ は4.2 Kでのキャリア数が極めて少ないことにより、半金属であるといえる。また、比熱の測定より見積もった電子比熱係数 γ を自由電子モデルによって求めた γ_0 で規格化した γ/γ_0 は、 Y_7Rh_3 、 La_7Rh_3 で各々42.5および12.5であった。従って、 Y_7Rh_3 (重希土類化合物)は La_7Rh_3 (軽希土類化合物)に比べ、伝導電子数が少なく、伝導電子間の電子相関は極めて強いと考えられる。この違いが、軽希土類系と重希土類系でみられた対照的な磁気および伝導特性の一因であると結論する。さらに、 Y_7Rh_3 の帯磁率はキュリー常磁性的な振舞いを示すことから、 Y_7Rh_3 の4 d 電子は局在電子系に近い状態にあると考えられる。
5. Dy_7Rh_3 ($T_N = 59$ K)を水素化すると、4.2 Kまで磁気秩序のないキュリー常磁性となった。これは水素化によりキャリア数がさらに減少し、伝導電子を媒介とするRKKY相互作用が極度に弱められたためであると考えられ、重希土類化合物のキャリア数が少ないという実験結果を支持する。また、 Y_7Rh_3 水素化物では、帯磁率がキュリー則に従うようになり、4 d 電子約1個分の有効磁気モーメントを示す。これは水素化により、 Y_7Rh_3 の4 d 電子がほぼ完全に局在化したためであり、 Y_7Rh_3 の4 d 電子が局在電子系に近いことを支持する。置換系 $\text{Y}_7(\text{Rh}_{1-x}\text{Al}_x)_3$ 、 $\text{Y}_7(\text{Rh}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$ の帯磁率はキュリー常磁性的であるが、 $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_7\text{Rh}_3$ ではパウリ常磁性的な振舞いを示す。このことは、 Y を La で置換すると格子定数の増加に伴ってバンド構造が変化すること、および、 Y_7Rh_3 の場合に局在性が強いことを示唆する。

以上の結果より、次のような結論を得る。i) $R_7\text{Rh}_3$ の磁気特性は、軽希土類系では伝導電子を媒介とするRKKY相互作用により理解できるが、重希土類系では単純なRKKY相互作用では説明できない。また、ii) $R_7\text{Rh}_3$ 系では、4 f 電子が増加し格子定数が減少するにつれ、軽希土類の金属的なバンド構造から、重希土類の伝導電子のバンド構造が比較的電子相関の強い半金属的なバンドへと変化している。このため、重希土類系では少数キャリアに起因した4 f 電子の特異な磁気特性が出現したのと考えられる。しかしながら、重希土類系の磁性は単純にキャリア数のみに依存するものではなく、伝導電子間の相互作用の異方性や、結晶磁気異方性などにも依存している。

II. RMg_2T_9 ($T = \text{Ni}$ and Cu)

RMg_2T_9 ($T = \text{Ni}, \text{Cu}$)については、結晶学的な特徴を明らかにする目的で、(1)本研究で初めて合成された RMg_2Cu_9 ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)の構造解析を行なった。次に、電子物性を明らかにする

目的で、(2) $RMgNi_9$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Gd$)および(3) RMg_2Cu_9 ($R = Ce$)の基礎物性を調べる実験を行なった。本研究において、以下に示す事実が明らかにされた。

1. 電子線回折実験および粉末X線回折実験を基にしたリトベルト解析により、 RMg_2Cu_9 の結晶構造は $CeNi_3$ 型六方晶、格子定数は $a \sim 5.061 \text{ \AA}$ 、 $c \sim 16.260 \text{ \AA}$ であることが判明した。 R は $2c$ サイトを、 Mg は $4f$ サイトを、 Cu は $2a, 2b, 2d, 12k$ サイトを各々占める。この構造は RT_9 ($CaCu_5$ 型)と $2MgT_2$ (2つの $MgCu_2$ 型から成る)の c 軸方向への積み重なりで出来ており、 $RMgNi_9$ の結晶構造と極めて類似していることが明らかとなった。 $R-R$ 最近接原子間距離は、 c 軸方向($\sim 8.43 \text{ \AA}$ ($T = Ni$), $\sim 8.64 \text{ \AA}$ ($T = Cu$))では c 面内($\sim 4.87 \text{ \AA}$ (Ni), $\sim 5.05 \text{ \AA}$ (Cu))の約2倍である。従って、 R 原子は2次元的に配置しており、それを反映した特異な物性が現われると予想される。
2. RMg_2Ni_9 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Gd$)の磁化および帯磁率の測定より、 $R = La$ はパウリ常磁性であり、 $R = Ce, Pr, Nd$ および Gd はキュリー常磁性である。有効磁気モーメントは、 $R = Ce, Pr$ では R^{3+} より期待される理論値と一致しないが、 $R = Nd, Gd$ は R^{3+} のそれとほぼ一致した。全ての化合物において $T = 5K$ ($R = Gd$ については $2K$)まで長距離磁気秩序はみられなかった。これは、大きな磁気モーメントをもつにも関わらず、 c 軸方向の $R-R$ 最近接原子間距離が遠いため、3次元的に磁気秩序が形成できないことによると推察される。また、 $CeMg_2Ni_9$ は価数揺動物質であり、比熱より求めた電子比熱係数 γ は 80 mJ/molK^2 であった。価数揺動物質であるにも関わらず、電気抵抗率の温度依存にはブロードなピークがなく、 $300K$ 以下の温度領域において金属的な伝導を示した。この原因としてKondo温度が極めて高いこと、あるいは異方的であり、ある方向にのみブロードなピークがあらわれることが起源している可能性も考えられる。
3. $CeMg_2Cu_9$ は $T_N = 2.7K$ の反強磁性体である。逆帯磁率はキュリーワイス則に従い、有効磁気モーメントより Ce はほぼ3価であった。これは、 Ce と Ce の原子間距離が $T = Ni$ より大きいいため、 $4f$ 電子と伝導電子の混成効果が弱まり、 $4f$ 電子の局在性が強くなった結果、磁気秩序が出現したと考えられる。擬単結晶の c 軸方向の電気抵抗率は、 $65K$ に結晶場によるKondoピークと $10K$ 以下に基底状態によるKondoピークをもつ。一方 c -面方向の電気抵抗率は金属的な振舞いを示す。ネール点以下の温度で電気抵抗率は T^2 依存性を示し、ヘビーフェルミオンの振舞いを示した。比熱の結果より求めた電子比熱係数 γ は、約 160 mJ/molK^2 であった。

以上のように、 RMg_2T_9 では、i) RMg_2Ni_9 において低温まで長距離磁気秩序が存在しない、ii) $CeMg_2Ni_9$ は価数揺動物質であるにも関わらず、電気抵抗率や帯磁率の温度依存にブロードなピークを示さない、iii) $CeMg_2Cu_9$ の電気伝導は異方的な振舞いを示す、などの R 原子の2次元的な配置を反映した物性が明らかとなった。

結 論

以上、 R_7Rh_3 系および RMg_2T_9 系についての種々の物性実験を行ない、それらの実験結果より以下のような新しい知見を得ることができた。

(1) R_7Rh_3 系では、バンド構造が、軽希土類系の金属的な状態から、重希土類系の伝導電子が局在電子系に近い状態にある半金属的な状態へと変化している。このため、重希土類系では少数キャリアに起因した反強磁性秩序が出現したと考えられる。また、(2) RMg_2T_9 系は2次元的な原子の配置をもつ化合物であり、2次元性を反映した特異な磁性や伝導が現われる。特に、 $R = Ce$ は2次元強相関系の典型物質であり、極めて特異な物性を示すことが明らかとなった。