

RB₂C₂ (R: 希土類金属)の物性

東北大学理学部

望谷光男 根岸賢司 播磨尚朝
劉博 糟谷忠雄

§ 1. 序

エネルギーギャップを伴う価数揺動物質として注目され、吾々がその先駆的役割を果したSmB₆に関しては一回の本研究会(飯坂)で詳細を報告した。その時更に痛感したことは、同様の振舞を示す他の例証があまりにも少なく、普遍的な概念の確立には新たな物質の探索とその物性の測定及び比較検討の必要性があるという点である。吾々はYbB₂がこの目的に適う最も簡単な系として注目し、二回の本研究会(伊並)でバンド計算及び実験結果を速報し、今回の研究会でも伊賀等によって詳細を報告がある。YbB₂と並行してRB₂C₂(R: 希土類金属)の物性もRB₆型化合物との終極的興味がある所である。RB₂C₂型化合物の結晶構造は1980年 Bauer等¹⁾によって決定され、焼結体による磁性及び伝導の測定結果は阪大の堀川グループ²⁻³⁾によって発表された。吾々はバンド構造の計算及び一部単結晶によるTmB₂C₂, SmB₂C₂, YbB₂C₂の物性を本研究会で報告する。

§ 2. 結晶構造, 格子定数, 試料作製

図1に Bauer等¹⁾によって決定されたRB₂C₂の結晶構造を示す。大及び小の白丸は各々R及びBを表わし、黒丸はCを示す。Rは立方対称の位置にある。CはBで置換し、更に2つのBをC軸方向に附加する点によりRB₆の結晶構造となる。c/aは略2であり格子定数及び体積(V)のR依存性の詳細を図2に示す。aに比してcの方がはるかにR依存性が大であるのが特徴である。

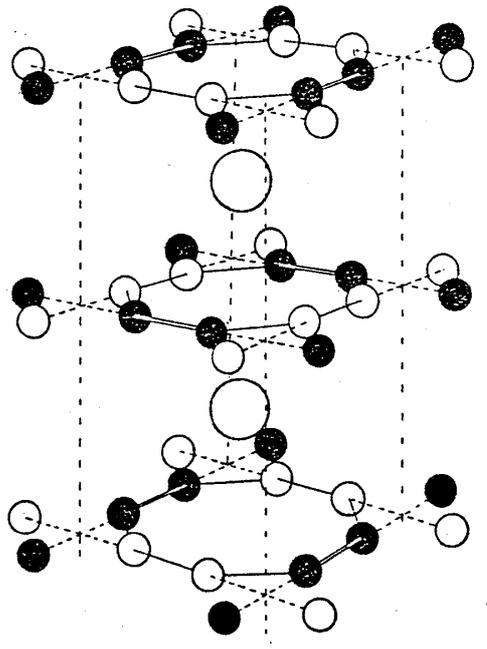
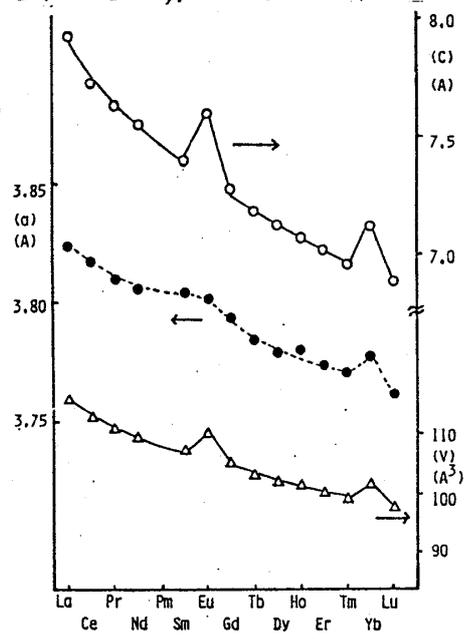


図1

この図から明らかなように、殆どどのRB₂C₂に於てRが+3価となり、EuB₂C₂及びYbB₂C₂に於てのみ希土類金属は+2価あるという価数揺動状態を示すと予想される。EuB₂C₂とYbB₂C₂の物理的試料作製の困難なことから堀川グループに於ては測定された。試料作製は次の二段階の手続きを終る作製法。

- 1) $RB_6 + R_2O_3 + 9C \rightarrow 3RB_2C_2 + 3CO$
この過程でRB₂C₂の粉末が作製される。
- 2) この粉末をアーク炉あるいは高周波炉で結晶化する。

図2



§3 バンド構造

LaB₂C₂ のバンド構造を LaB₆⁴⁾ と同様, APW 法を用いて計算した. 出発のポテンシャルとして中性の La (Xe, 5d¹6s²), B (He, 2s²2p¹), C (He, 2s²2p²) をとった. バンド計算は La (5p⁶5d¹6s²), B (2s²2p¹), C (2s²2p²) (単位胞当り2分子を含むので計46ヶ) に対して行, 仮 (Frozen Core 近似). 計算は途中であり self-consistent な結果には未だ相当の計算を要するが, しかし大抵把握可能なバンド構造に関する知見は得ることが出来る. 以下近傍のバンド構造を図示しておく. この計算より次に掲げる情報を得ることが出来た.

- 1) RB₆ と異なり RB₂C₂ に対しては R が R³⁺, R²⁺ の場合も金属となる.
- 2) m* は C 面内より C 軸方向の方がより小さい.

3) バンドを形成することに伴う電子の移動は, APW 球内の電子数の見積り

* Starting potential 10 ⁵	* Final potential 10 ⁵
La 57.867	La 56.957
2B 7.046	2B 7.383
2C 7.202	2C 7.820

より La から B, C に流れていることがわかる. この計算結果より La は +0.91 価, B 及び C はそれぞれ -0.17, -0.31 価となる.

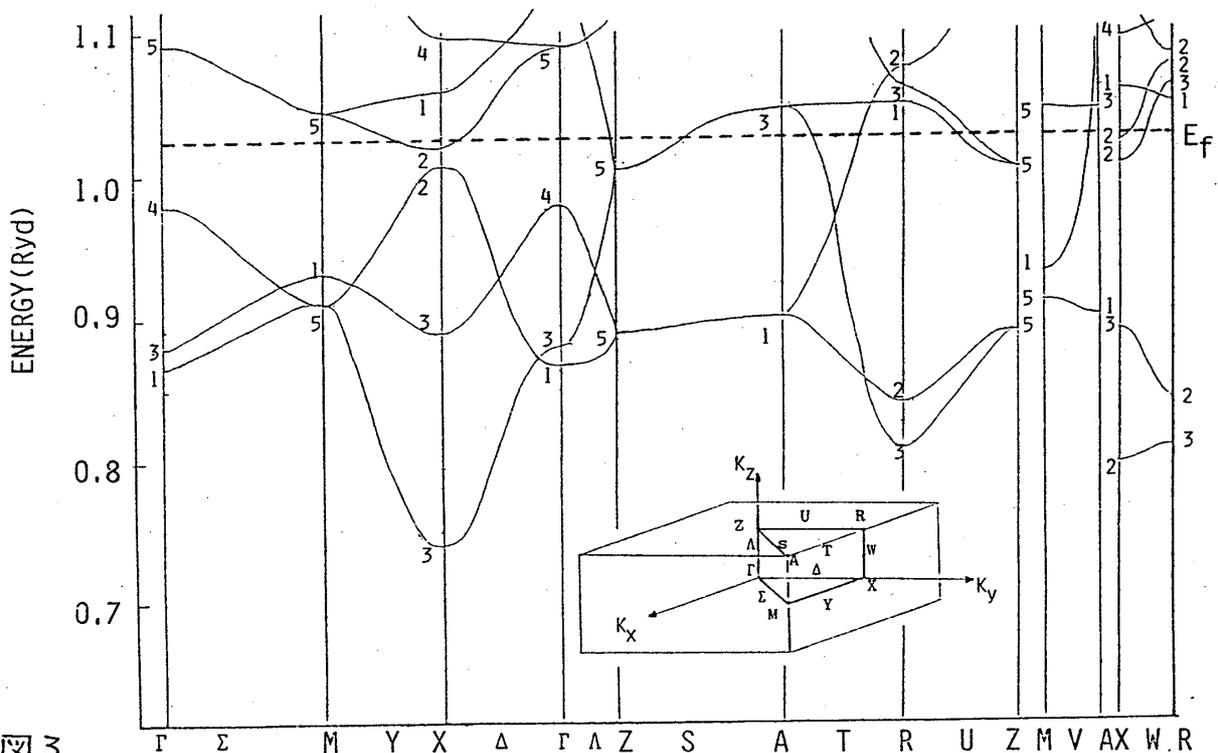


図3

§4 実験結果

4-1 SmB_2C_2

SmB_2C_2 中の Sm の価数は格子定数(図2)より +3 価と考へられる。これを直接確かめる目的で、先づ L_{III} 吸収の実験を中井俊一氏(宇都宮大-I)に依頼して測定した(図4)。 Sm が典型的な +3 価である Sm_2O_3 及び価数混合状態の Sm_3Se_4 ($Sm^{2+}:Sm^{3+} = 1:2$) との比較より SmB_2C_2 に於ては Sm イオンが殆んど +3 価であることを明かしてある。

Sm^{3+} は $4f^5$ であり $^6H_{5/2}$ の Kramers ion である。結晶場の有無に拘わらず磁気的秩序が有る場合、帯磁率は低温で χ_2 -リクイ型²⁾の発散を示す。図5に帯磁率の温度変化を示す。50°K 近く χ_2 broad 峰ピークをもつ、20°K 以下で再び増加する。20°K 以下の増加は材料依存性があり不純物によるものと考へられる。帯磁率からは磁気的秩序状態の存在を認め

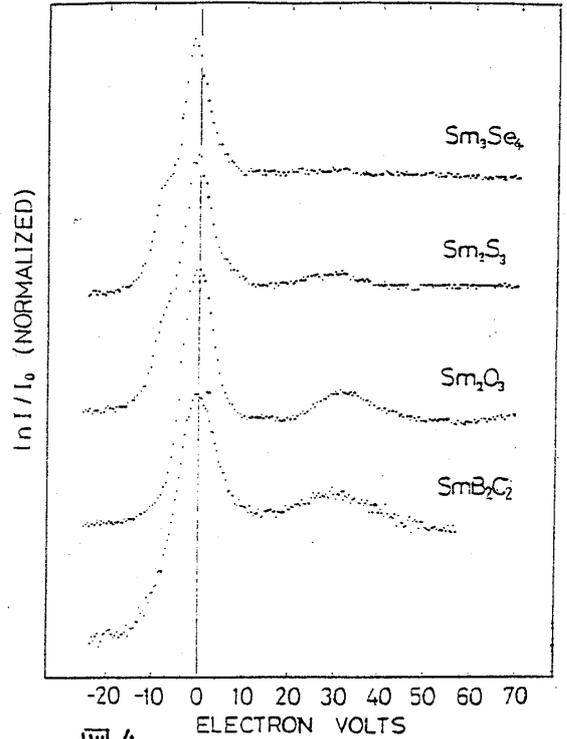


図4

るが YbB_2 と類似の価数揺動の可能性あり。単結晶 ($2 \times 2 \times 0.3 \text{ nm}^3$) による電気抵抗 (I_⊥C) の測定を行って確かめた(図6)。電気抵抗はバンド計算から予想される通り金属的であるが 50°K と 25°K に折れ曲りが見測される。前者の温度は帯磁率のピーク温度とよく対応する。更に比熱の測定を行い 50°K の異常の起因を確かめた(図7)。比熱は 51°K に鋭いピークをもつ後速くエントロピーの計算より磁気的秩序状態の存在が確定的である。尚電気抵抗の低温側(25°K)の異常に対応して比熱の測定に於ても 23.4°K に小さなピークが見測された。磁気秩序の再配列、その他可能性があるので詳細は今後の研究を待つ必要がある。

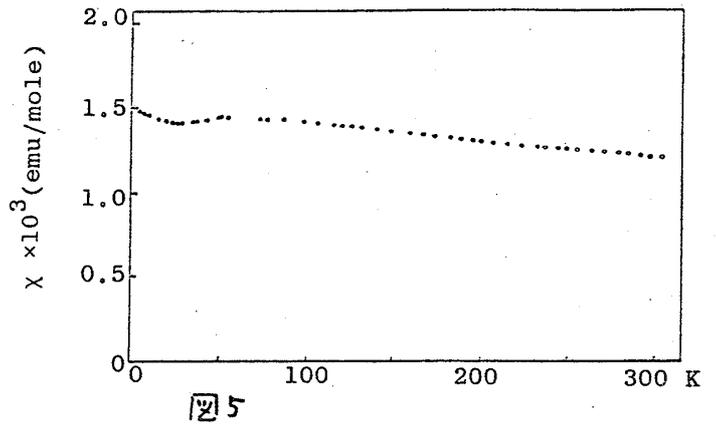


図5

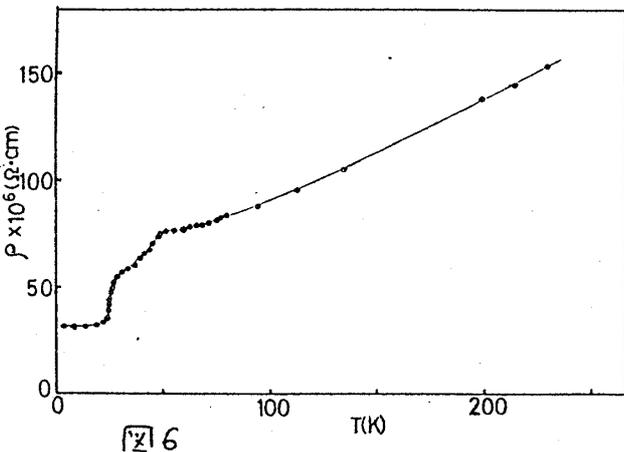


図6

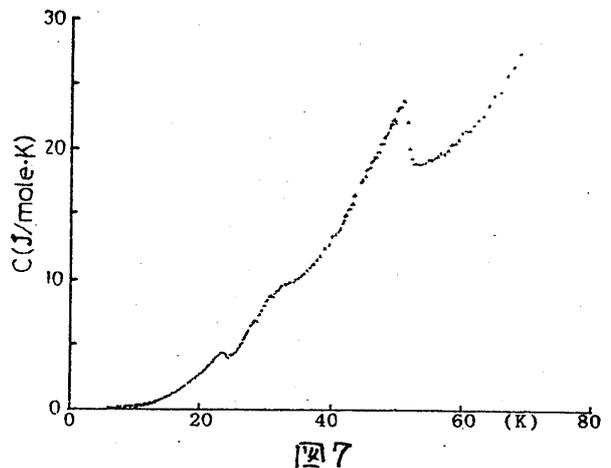


図7

4-2 TmB_2C_2

Tm^{3+} は $4f^{12}$ であり基底状態は $^3H_6 (g_J = 7/6)$ である。 TmB_2C_2 の帯磁率、温度変化を図8に示す。塩化ジルコニウムの測定結果とよく一致しており高温側ではフェリイオン則によるもの、フェリイオン則も自由イオンの $g\sqrt{J(J+1)} = 7.6 \mu_B$ に近い値を示す。このより TmB_2C_2 は 17.8 K にネール臭をもつ反強磁性体であることは明らかであり電気抵抗の測定でもネール臭と異常が観測される(図9)。

吾々は TmB_2C_2 の磁気秩序状態に於て磁気異方性に興味があり、 T_N 以下(4.2K) の磁化曲線を 90 kOe で測定した。多結晶の測定結果を図10に示す。この磁化曲線は、磁気異方性が交換相互作用に比べて非常に大きい ($H_A \gg H_E$) 場合の粉末磁化曲線とよく一致している。飽和磁化の値は 90 kOe で $2.8 \mu_B$ であり異方性がない場合の飽和磁化 $gJ = 7 \mu_B$ に比べて極端に小さく大旨 $gJ/3$ であることも一軸異方性が非常に大きいことを示唆している。次章で磁気異方性の起因について述べる。 TmB_2C_2 の 4.2K ~ 30K の比熱測定の結果を図11に示す。ネール臭と入型の大きな比熱のピークを認め(エントロピーについては後述) 17.8K がネール臭であることを表わす。低温側の比熱のピーク起因は現在不明である。

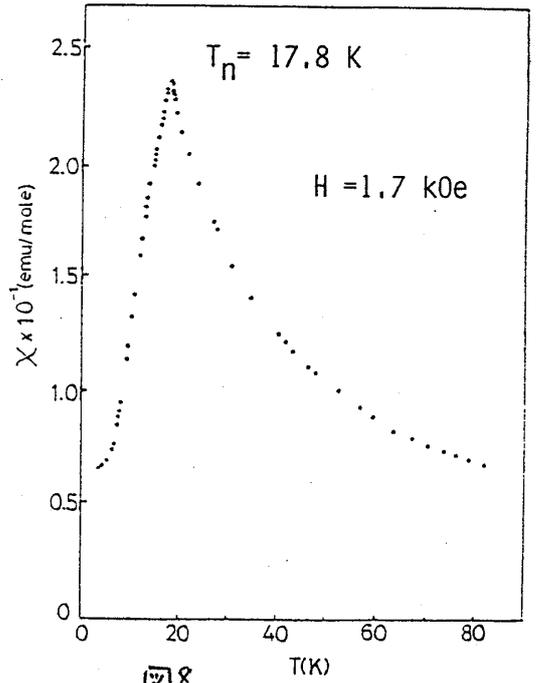


図8

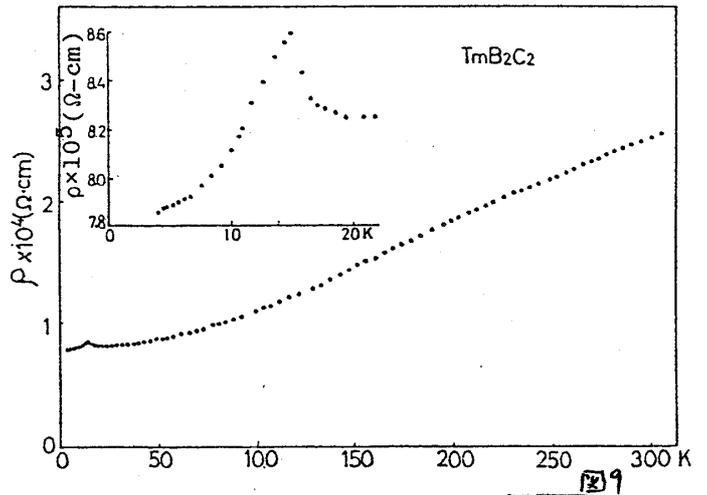


図9

4-3 YbB_2C_2

予備実験では Yb^{2+} (S) から期待される反磁性への磁化より異なり帯磁率の温度変化を示す。価数換算の可能性があり現在LIII吸収の実験を準備中である。

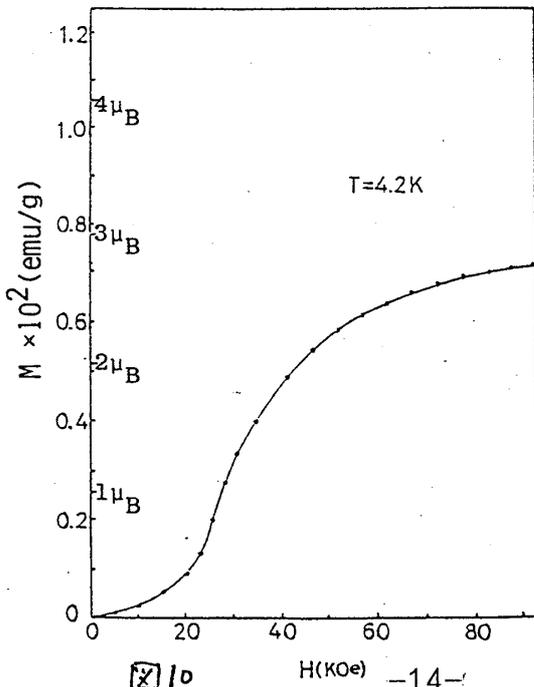


図10

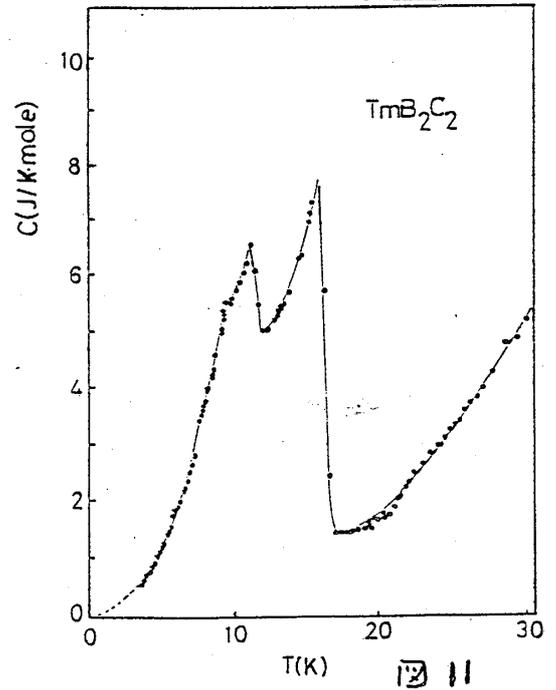


図11

§5 考察

TmB_2C_2 の項で述べた如く RB_2C_2 に於ては一般に強い磁気異方性が期待される。これは希土類金属の場合と同様、結晶場によるものと考へられる。結晶場の起因として

1) 周りの実電荷による f- π 相互作用 2) Intraatomic 等 d-f π - π 3) p-f mixing 等が考へられるが、ここでは簡単の爲に実電荷モデルによる結晶場を計算してみる。R, B, C に対する実電荷の値はバンド計算から得られた値を用いることにする。 SmB_2C_2 に対する計算結果を図12に示す。 Sm は正対称の位置にあり、 $J=5/2$ の6重縮退は 3_f の2重縮退に分裂する。図には量子化の方向をC軸にとり、各場合の eigen vector の値も記されている。6次の結晶場の寄りはなく、4次の寄りが極く

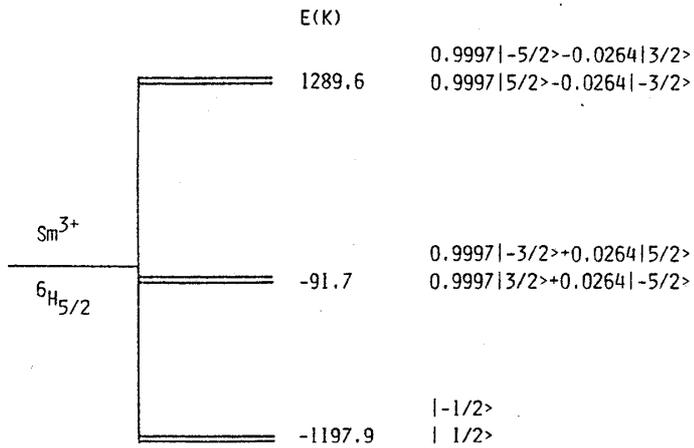


図12

わずかである。従って2次の結晶場において RB_2C_2 の eigen vector が殆んど決まると考へられる。固有値の大ききから明らかとなるように非常に大きな一軸性の磁気異方性が実電荷モデルでも期待される。参考までに図12から計算される SmB_2C_2 の帯磁率の異方性を図13に実線を示す。

結晶場には 2), 3) の寄りも附加され、1) の寄りは1) を打消す方向にはたゞく。従って実際のエネルギーレベルは図12の逆の場合も有りうる。 TmB_2C_2 に於て高温の帯磁率が殆んど自由イオンで記述出来、order 状態では一方向に $J=7/2$ のモーメントが発生していることを考へるとエネルギーレベルの逆転の方が現実的である。 PrB_2C_2 で一重項が基底状態に存在していることもこれを裏付ける(等価演算子法に於て係数 α は Sm, Tm で正、 Pr は負であることに注意)。

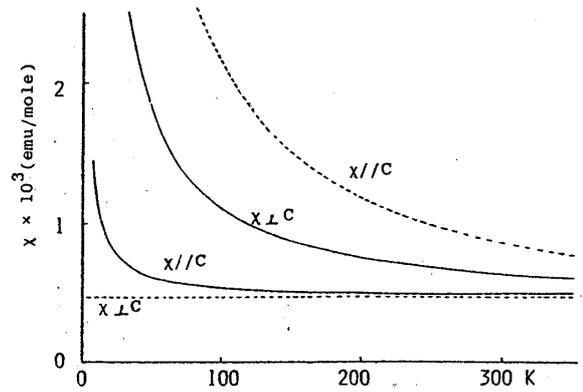


図13

図13にはエネルギーレベル逆転の場合の帯磁率の異方性が破線で記入されている。単結晶による帯磁率の異方性の測定が待たれる。さて次に個々の物質について簡単に考察を加えておく。 TmB_2C_2 の磁性は前述の如く基底状態が $|±6\rangle$ の二重項の描像で大旨説明出来ると考へられる。二重項が基底状態に存在している実験的裏付けとして比熱測定から得られるエントロピーがある。 T_N 以上の比熱を格子比熱として差し引くと T_N 以下の比熱より $S = R \ln 1.9$ が求まる(低温側 $1/2 \rightarrow 3/2$ を除くと $R \ln 1.5$)。これは $R \ln 13$ に比べてはるかに小さい($\sim 1/4$)。 RB_2C_2 の磁性に関する参照系として TmB_2C_2 が重要な役割を果すこととなる。

SmB_2C_2 は 50 K にネール転移をもつ、比熱測定から求めた T_N 以下のエントロピーは $S = R \ln 15$ と求まる (図 14)。格子比熱の差引から若干の誤差を生ずるが二重項が基底状態であることを間違いない。 SmB_2C_2 が他の RB_2C_2 の磁性と異なるのはネール転移に於ける帯磁率のピークが非常に小さいことである²⁾。高温に於ても結晶場の両極端を想定して求めた帯磁率 (多結晶であるので $\chi = (2\chi_{\perp}C + \chi_{\parallel}C)/3$) や自由イオンによる帯磁率よりも大きな値を示し温度変化も緩かである。この現象は交換相互作用を考慮して説明が与えられるか否か現在検討中である。 YbB_2C_2 は研究がスタートばかりである。価数揺動の可能性のある物質であり、今後精力的に実験を進める予定である。

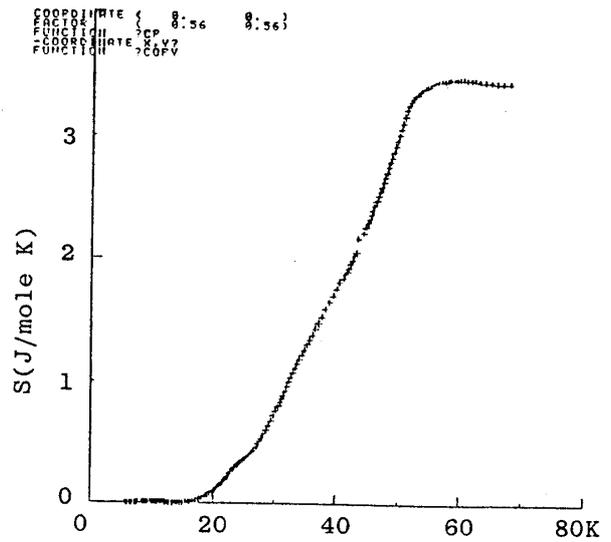


図 14

References:

- 1) J. Bauer and O. Bars, Acta Cryst. B36(1980)1540.
- 2) T. Sakai, G. Adachi and J. Shiokawa, Solid State Commun.40(1981)445.
- 3) T. Sakai, G. Adachi and J. Shiokawa, J. Less-Common Met.84(1982)107.
- 4) A. Hasegawa and A. Yanase, J. Phys. F 7(1977)1245.