

Title	Sm ₄ Bi ₃ の低温での圧力誘起原子価転移(I. Sm,Yb化合物系,価数揺動状態の総合的研究,科研費研究会報告)
Author(s)	中島, 哲夫; 辻, 和彦; 並河, 一道; 巨海, 玄道; 高橋, 博樹; 石館, 建男; 鈴木, 茂雄; 落合, 明; 鈴木, 孝; 糟谷, 忠雄
Citation	物性研究 (1984), 42(6): 4-8
Issue Date	1984-09-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/91438
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

Sm₄Bi₃ の低温での圧力誘起原子価転移

KEK: 中島哲夫, 東大物性研: 辻 和彦, 並河一道, 北大理: 物: 巨海玄道, 高橋博樹, 静大理: 石館建男, 東大理: 鈴木茂雄, 東大理: 落合 暁, 鈴木 孝, 糟谷忠雄.

[目的] Sm₄Bi₃ は古くから知られていゝ立方晶の anti-Th₃P₄ の呼称で知られており, 空間群 I $\bar{4}d3$ (Td⁶) に分類されているが, Th₃P₄ で Th を Bi で, P を Sm で完全置換されたものである. Sm 以外に Eu 及び Yb の同型化合物が知られていゝが, 何れも漏りの反 Lanthanide-Contraction (L-C) から不連続に外れた大きな格子定数を持ち, その外れの大ささから部分的に二価の Sm^{II} を含む混合原子価系と見做されている. (図一参照)

Sm₄Bi₃ の場合イオン結晶ではないが Bi³⁺ と考えられる場合, Sm^{II}Sm^{III}Bi₃ と考えられる. 実験的には Sm^{II}Sm^{III}Bi₃ が本質的である. 此のように二価の Sm を含む物質では圧縮性が大きく, 加圧により結晶構造を変えずに協同現象として三価の原子価転移が期待され, 観測されている.²⁾ (図二参照)

I \leftrightarrow III 転移は一次転移で電気抵抗は III 相で 1/2 に減少し, 潜熱(発熱)からエントロピーの低い状態で, 価数のみの減少から Sm^{II} \rightarrow Sm^{III} の原子価転移である. I \leftrightarrow II 転移は X 線回折の結果から変化が検出されず, 電気抵抗は II 相で 1/3 ほど小さく inhomogeneous state (disorder) \rightarrow homogeneous state (more ordered state) と推定されており, 微視的構造は不明である.

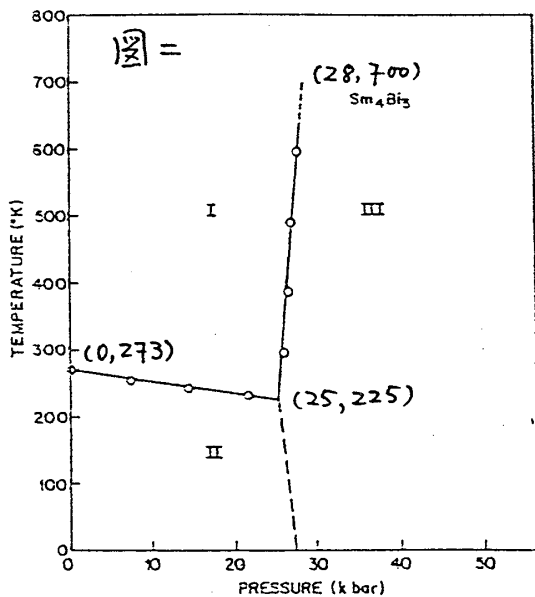
本研究では

(i) I-III 相転移の確認

(ii) 莫 (25, 225) が三重莫であれば II-III 相転移の相境界が存在する. その相境界の存在と圧力, 温度依存性を調べる.

(iii) II 相に電荷秩序があることがあればその検出への挑戦 — 格子構造因子の差が小さい.

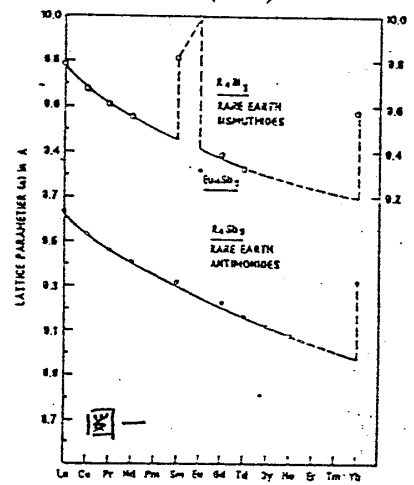
(iv) He 温浴における高圧下での X 線回折技術の確立と目指して行った.



[実験手法]

低温, 高圧下での X 線装置としては, よく通常使用されているダイヤモンドアンビルセルをエネルギー分散型回折計を使用した. ブラッグの回折条件は $2d \sin \theta = \lambda$ の

$$E_{\text{X-ray}} = 6.199 / d \sin \theta \quad (\text{in keV}) \quad (1)$$



で与えられる。ブラッグ角は一定で我々は 6° に設定した。角度分散の場合と異なり一定の散乱角でSRによる白色X線で蛍光も含めてのdiffractionと同時に得られ、このような位置で高圧下のX線回折の如く極端条件下での測定に通じている。装置の詳細は割愛するが、ゴニオメーターの制御、検出器SSDからマルチチャンネルアナライザーを通じてデータ取得、処理等は μ -com. でオンライン化されている。後述の回折図形の検定のため元素のSSDのエネルギー校正の結果 $2\theta = 12^\circ$ でエネルギー E とチャンネルナンバー N との関係は

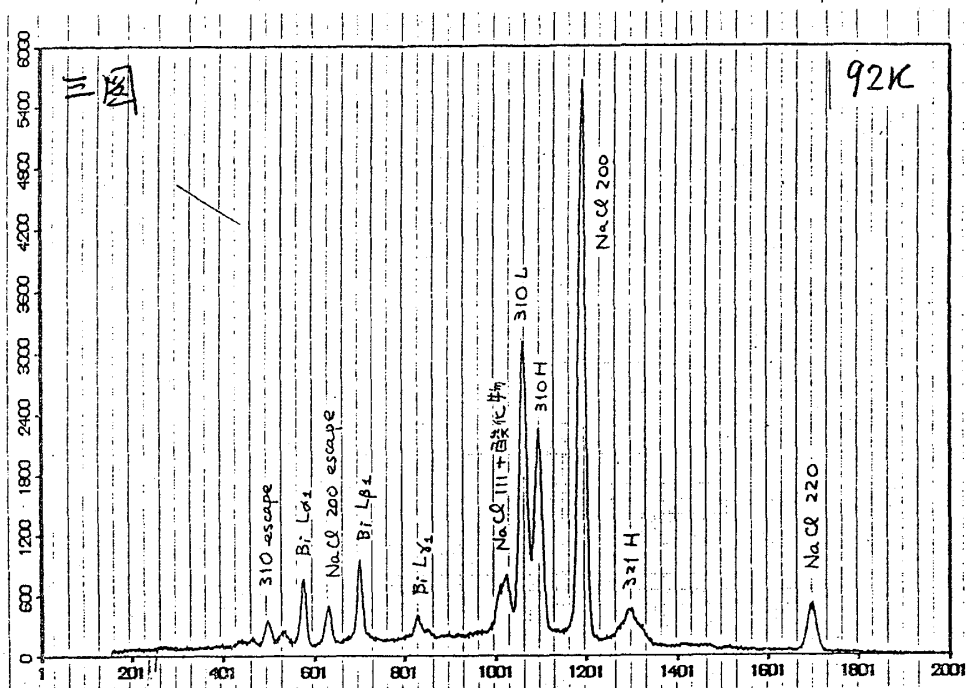
$$E = 0.01751N + 0.713 \text{ (keV)} \quad (2)$$

であった。

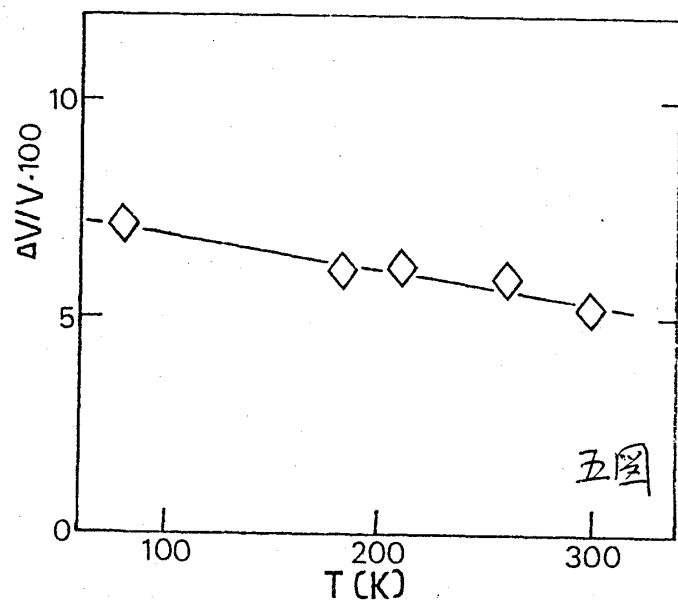
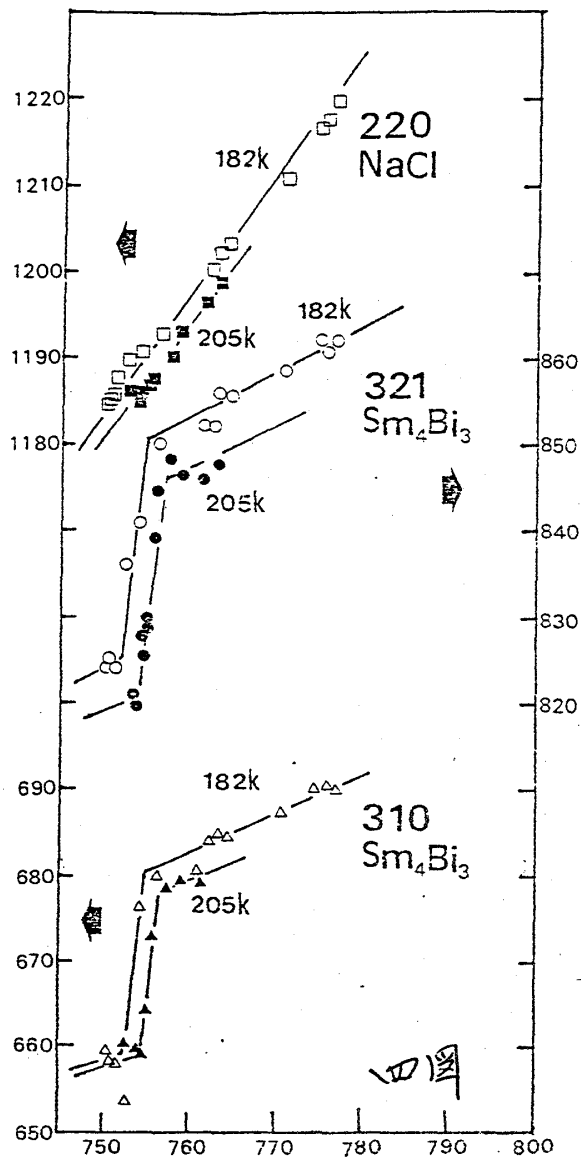
[実験結果]

これから以下に示す結果はまだ十分に詳細を吟味した結果ではないが、定性的には正しい結果を示す。試料としてはNaClとSmAgBi₃を粉末状で10:1の割合で混合したものを圧力媒体のケロシンと共に0.6mm中のガスケット(Ni)の中に充填する。NaClは温度変化も考慮した格子定数の測定から圧力を算定する。第三図に典型的な回折図形を示す。

右図はNaClの200と220の単独のピークと前者のGeN SSDからescape peakが見られる。111は恐らく試料の酸化物と思われるピークと重っている。試料に関して210, 321のpeakを識別し前者は低圧相(L)と高圧相(H)の二つを分離して観測されそのescapeも観測される。後者は分離してLとHと重ったbroad peakとなっている。その他試料のBiによる蛍光X線 $L_{\alpha 1}, L_{\beta 1}, L_{\beta 2}$ が表われており、これはチャンネルエネルギー校正として有用である。二相共存に見えるが此の領域ではかつている圧力は28kbarで転移圧を若干過ぎたと二相での転移に時間が必要なのがある。これは5分程度の時間経過と共にHのpeakが増大しLの減少していく様子を観測されている。



此のFの測定法は一連の温度298, 260, 205, 182, 90Kでの格子定数の圧力変化を等温的に測った。第四図には205K, 182Kの等温変化を示した。横軸はNaClの200のピークのチャンネル数であり、(1), (2)式からその格子定数Fを通じて圧力に換算される。圧力換算はNaClの220ピークの変化から分る様に圧力変化以外に温度変化もあり、NaClの状態



遷移程次から求められる。得られた結果は下表に纏められた。I-IIIの転移は Jayaraman et al. の結果と同様の体積のトビを伴う一次転移で、II-III転移も四図から理解されるように一次の相転移である。これらの転移の体積のトビを温度に対してプロットしたのが五図であるが I-III, II-III 両転移の間には本実験の構造内では特に顕著な差はよく温度の一次で単調に減少している。

此の結果から得られた相図を Jayaraman 等の結果と重ね合わせて2次の図に示した。■

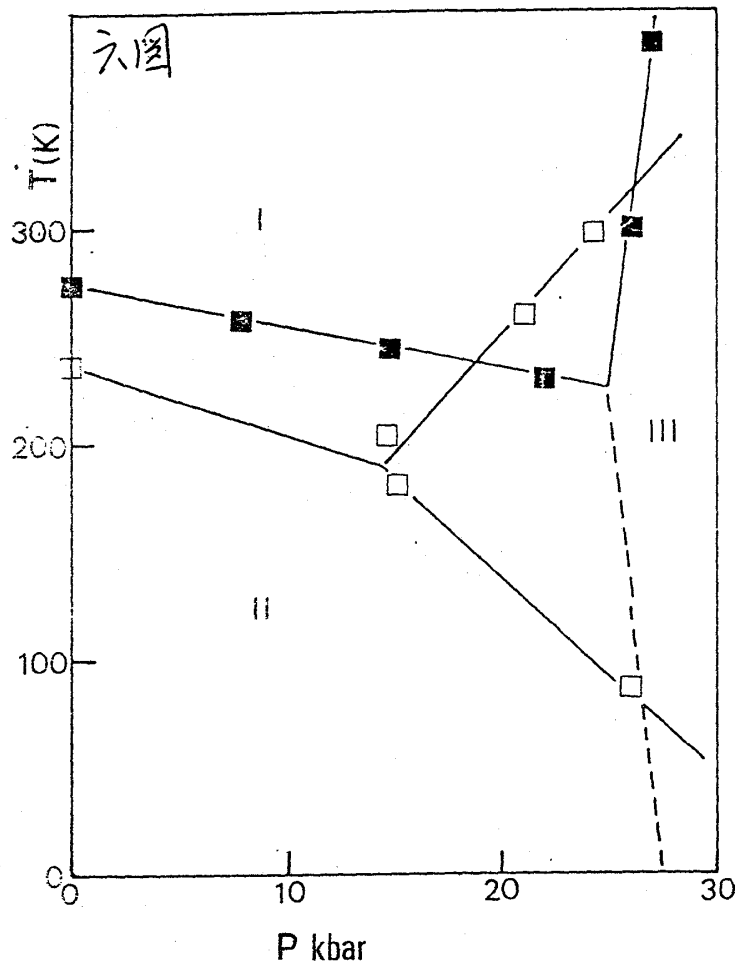
は Jayaraman 等の data を示し、□ は此の紅筆の結果である。双方共 I-II 転移に關

T (K)	N ²⁰⁰ _{NaCl}	P (kbar)		Δd/d	ΔV/V	hkl
298	764.5	24.5	I-III	1.7%	5.2%	321
260	764.0	21.0	I-III	2.0%	5.9%	321
				2.2%	6.6%	310
205	754.0	14.5	I-III	2.1%	6.2%	321
				1.7%	5.1%	310
182	755.0	15.0	II-III	2.1%	6.1%	321
				2.1%	6.2%	310
90	1193	26.0	II-III	2.4%	7.1%	321
				2.4%	7.1%	310

すなわち電気抵抗の測定から求められたものである。

【結果の考察】

組成混合比は通常 L-C の外れの
大まかや、Xスバウアー効果のアイソ
マーシフト、特に磁気能率の大まか等
から議論されるが、現在まで十分に
well-define されているとは言い難
い。更に付言すれば最近見出された
新超伝導体 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ では Bi は
勿論カチオンとしてではあるが、正八
面体形成する酸素イオンの振動モード
と結合した Bi の価数のうち $2Bi^{4+} \rightarrow$
 $Bi^{3+} + Bi^{5+}$ の high T_c ($\approx 13K$) の
原因と推論されている。 $Sr_{1-x}Bi_xO_3$ の
場合 本図にみられるように L-C の
の外れで $Bm^{II,III}$ の混合は疑いなしとし
ても $Bi^{IV,V}$ の混合は完全に exclude さ
れてはいないだろう。今後の問題とし
て検討してゆきたい。



単純に $S_{m^{II,III}} \rightarrow S_{m^I}$ としたと至 II, III 側のイオン半
径の相対的に 28% の半径変化が推定されるが得られた結果はその 1/5 ~ 1/4 の値である。
これは恐らく比の結晶構造に特有の例として octa vertexion と呼ばれる多面体などの
rigidity により単純にイオン半径に比例した変化を仮定しているものと思われる。

本図の相図は前にも示されたように定性的に Jayaraman 等の結果と一致しているが、
特に相境界 I-II は外は顕著な違いを主としている。本図の

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{I-III} = \frac{\Delta V_{I-III}}{\Delta S_{I-III}} = \frac{V_I - V_{III}}{S_I - S_{III}} \approx 10.9 \cdot 10^{-3} \text{ deg atm}^{-1} > 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{II-III} = \frac{\Delta V_{II-III}}{\Delta S_{II-III}} = \frac{V_{II} - V_{III}}{S_{II} - S_{III}} \approx -9 \cdot 10^{-3} \text{ deg atm}^{-1} < 0$$

と推定される。本図及表に示した結果から $V_I > V_{III}$, $V_{II} > V_{III}$ である。従って

$$S_I > S_{III} > S_{II}$$

と結論される。III相は II, III 側の mixing entropy の zero の状態であるが、II相は
混合状態であり、従って III相より更に規則性の高い状態の存在を暗示しており、今後の研究
方向として注意をそそると二つである。

これらの data から更に I-III, II-III 転移の潜熱を求めると

Ber
 $T\Delta S_{I-III} \cong 4.56 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ at } T=298\text{K}$

$$T\Delta S_{II-III} \cong -4.04 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ at } T=182\text{K}$$

とす。I→III転移は発熱、II→III転移は吸熱となる。この結果から相Iから相IIの転移に際し、電容量として大至5(約kcal)の発熱が予想される。現在I-II転移は一次の又は二次か、明確ではないが、我々の結果やJayaraman等の結果からは作種トビが検出されず、電気抵抗の変化(1桁小さくなる)の温度依存性から二次相転移と推定される。又図のI-II相境界の

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{I-II} \cong -3.5 \cdot 10^{-3} \text{ deg/atm}$$

と大至5(I-III, II-IIIとsame order)値になる。二次相転移とすればEhrenfestの関係の

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{I-II} = \frac{TV(\alpha_I - \alpha_{II})}{C_{pI} - C_{pII}} = \frac{K_I - K_{II}}{\alpha_I - \alpha_{II}}$$

とす。(α , C_p , K : 熱膨張係数, 定圧比熱, 圧縮率) 上述のニヒから比熱のトビも大きく、又原子価混合系は一般に圧縮性が大きいニヒから圧縮率は勿論、エントロピーの圧微分である熱膨張係数のトビも大きいと推定される。従って今後の研究計画の一つには比熱, 熱膨張, 超音波による弾性率測定等が行われるニヒが期待される。

結果として大略Jayaraman等の結果一致してると云えるが、I-II転移に関しは何の変化も検出されなかった。今後の入念的測定に待ちたい。又条件入りの温度までの測定を予定していたが、種々のトラブルの発生も来りかつた。SmSはどのP-T相図では低温での相境界が圧力の一次ではなく曲線性を示している。詳細の圧依存性を導くためにはもっと細かく且つ広い温度範囲で測定するニヒが必要であり、そのように計画している。

文献

- 1) R.J. Gambino, J. Less-Comm. Metals 12(1967)344
- 2) A. Jayaraman & R.G. Maines, Rare Earths in Mod. Sci. & Techno. 3 p.239 (Plenum Press, 1980)
- 3) 糟谷忠雄, 本研究会での論文の参照