

Title	Anti-Th ₃ P ₄ 型Sm ₄ Bi ₃ Sm ₄ Sb ₃ Yb ₄ Sb ₃ の価数揺動状態(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)	落合, 明; 鈴木, 孝; 糟谷, 忠雄
Citation	物性研究 (1984), 42(6): 1-3
Issue Date	1984-09-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/91439
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

1. 序

一般に希土類とプニクトゲンの4:3の化合物は、Anti- Th_3P_4 型の結晶構造¹⁾を持つ。ここで希土類はPの位置に入り、6ヶのプニクトゲン(Th位置)に囲まれている。これらの物質の格子定数と希土類の関係をFig-1に示す。これから、Sm, Eu, Ybの化合物ではイオン半径の大きな2価の存在が予想される。つまり Sm_4Bi_3 , Yb_4Sb_3 は mixed valence 物質であると考えられる。 Sm_4Sb_3 では、Smはすべて3価と考えられるが、mixed valence 物質である Sm_4Bi_3 に非常に近い状況であり、それ起因する物性に興味を持たれる。

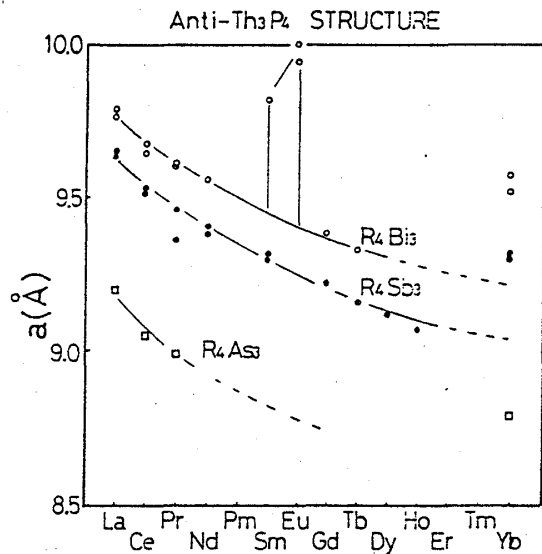


Fig - 1

好む価数揺動を示す物質は大きく二つの型に分けられる。

① 抵抗が activation type

② 抵抗が温度を下げると零に近づくもの

好む位置を考えると、好む band gap があるものが Sm_3S_4 の他に幾つかあるだけで、ほとんどが conduction band と重なったものばかりであり、いまだ valence band と重なって価数揺動を示す物質は見つかっていない。

希土類をノブアクタイトが、semimetal である事を考えると、ここで取り上げた物質もそれに近い状況が考えられ、いまだ見つかっていない valence band との価数揺動の可能性がある。

2. Sm_4Bi_3

室温でのLII吸収の実験²⁾から、2価と3価が混在している事が確かめられている。また圧力により格子定数³⁾、抵抗⁴⁾(Fig-2, 3)に大きな変化が現われ、mixed valence の状態から3価のみの状態へ転移するものと考えられている。抵抗はFig-3に示す様に温度とともに減少しているが、室温での抵抗率は、 $2.6 m\Omega \cdot cm$ ⁵⁾と非常に大きな値を持っている。なお、帯磁率⁶⁾は Sm^{2+} 的振舞を示す。

以上の如く、 Sm_4Bi_3 は、どちらかといえば価数揺動を示す intermetallic 化合物に近い性質を示すが、室温での非常に大きな抵抗率等、今まで知られてい

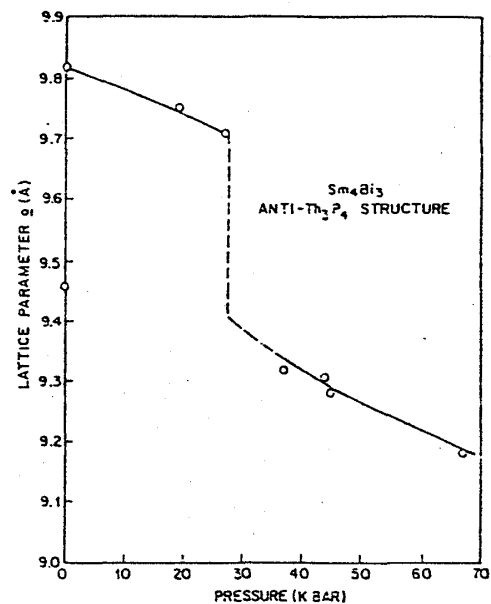


Fig - 2

る価数揺動物質と変わっている点があり非常に興味深い。我々も、この物質について実験を開始したが、まだ端緒に着いたばかりで、今後の発展を期待していただきたい。

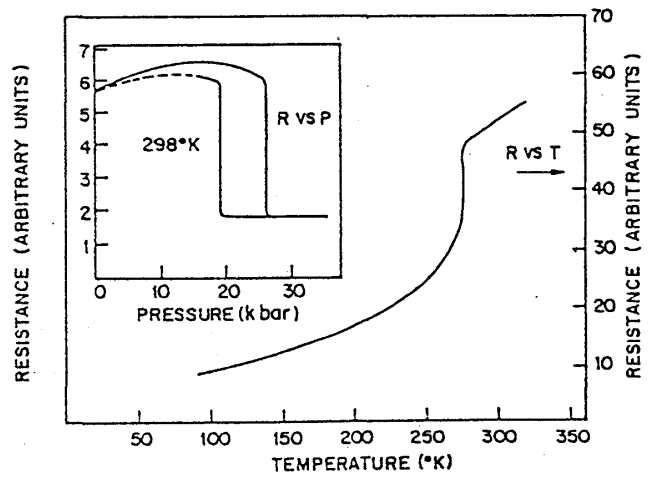


Fig - 3

3. Sm_4Sb_3

E. Bucher^{b)}らにより、140 K 付近で magnetic order を起こす事が報告されている (試料は多結晶と考えられる) が、どの様な order がわかっていない。我々も、初め多結晶 (この物質は incongruent melt) で実験を行い、160 K 付近に弱強磁性が出現している様な現象を見いだした。しかし、その後 Sublimation 法で作成した単結晶 (0.5 mm 角程度のものの集り) での測定では、これが大幅に小さくなったため、多分 crystal boundary の影響であろうと思われる。しかし、この 160 K は依然として異常が起こっており、それが Fig-4 に示す帯磁率の温度変化である。この異常は、多結晶試料でも、crystal boundary の影響と思われる分を除くと、やはり出現している。

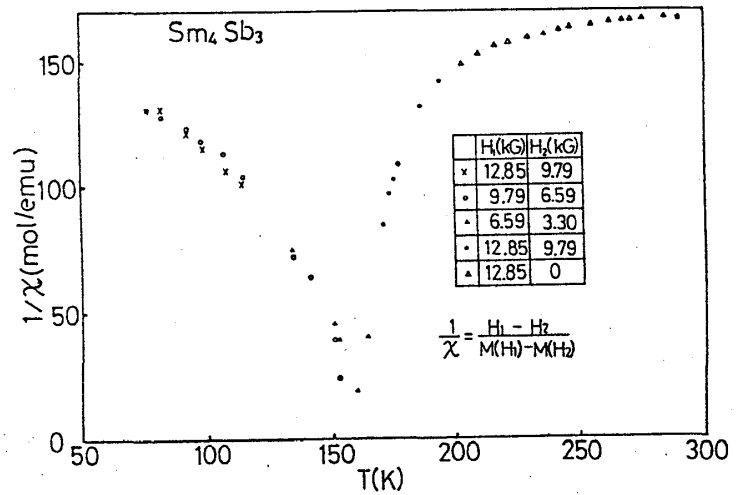


Fig - 4

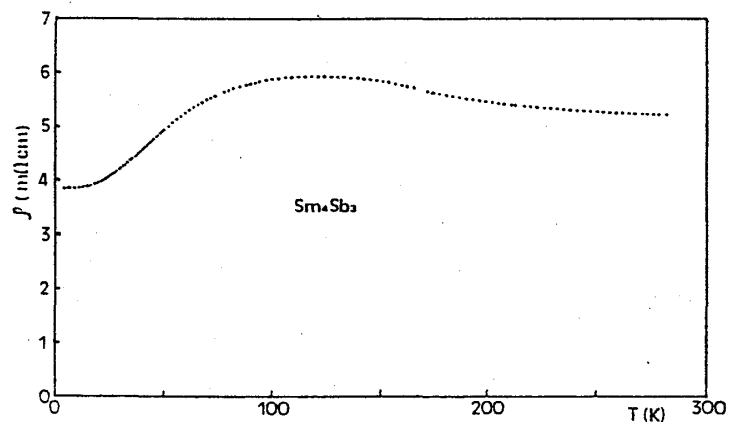


Fig - 5

4.2 K 以上の抵抗の温度変化を Fig-5 に示す。帯磁率の異常のある 160 K には異常はない。残留抵抗が大きいのは気になるが、それにしても抵抗率の温度変化分が非常に大きい。また高温側は、近藤効果が起こっているかの様に、温度の減少とともに抵抗が増大している。

4. Yb_4Sb_3

Fig-6,7に帯磁率, 抵抗率の温度変化を示す。これらの様子は、価数揺動を示す intermetallic 化合物に非常に近い。しかし、最近、この物質について Hall 効果の実験を行なった所、Hall 係数はほとんど温度変化せず ($R = 2.0 \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{c}$)、また P-type である事がわかった。このことは、この物質が valence band と 4f が共存する価数揺動物質である可能性を示唆するものであり、今後、この可能性を追求して実験を進めていく予定である。

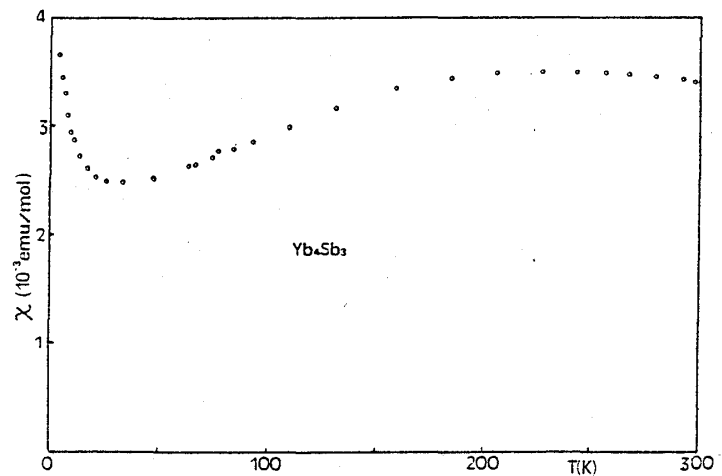


Fig - 6

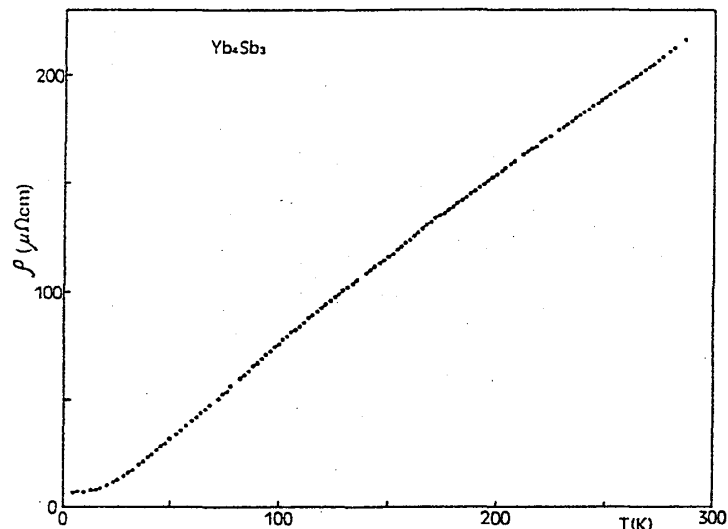


Fig - 7

References

1. F. Holtzberg, T.R. McGuire, S. Methfessel and J.C. Suits *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 1033
2. T.K. Hatwar, R.M. Nayak, B.D. Padalia, M.N. Ghatikar, E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta and R. Vijayaraghavan *Solid. State Commun.* 34 (1980) 617
3. A. Jayaraman, R.G. Maines and E. Bucher *Solid State Commun.* 27 (1978) 709
4. A. Jayaraman, R.G. Maines and E. Bucher "Rare earths in Modern Science and Technology" Vol.2 Plenum, NY (1980)
5. K. Andres, A. Jayaraman, R.G. Maines, F.S.L. Hsu, H.R. Ott and E. Bucher "Crystalline Electric Field and Structural Effects in f Electron systems" Plenum NY (1980)
6. E. Bucher, A.S. Cooper, D. Jaccard and J. Sierro "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena" Plenum NY (1977)