

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, 幣大理・物: 石館建男, 東大理: 鈴木茂雄, 東大理・物: 落合 明, 鈴木 孝, 糟谷忠雄.

[目的] Sm₄Bi₃は古くから知られている立方晶の 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 や Yb の同型化合物が知られているが, どれも漏らすのは Lanthanide-Contraction (L-C) から不連続に外れた大きな格子定数であり, その外れの大さき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)

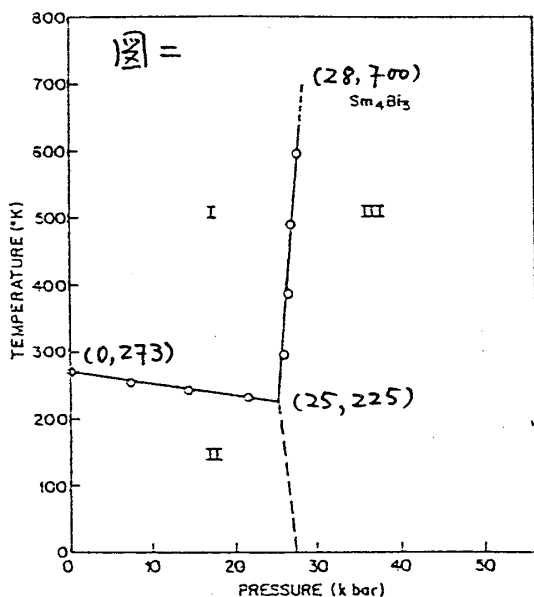
Sm₄Bi₃ の場合イオン結晶ではないが Bi³⁺ と考えた場合, Sm^{II}₃Sm^{III}Bi₃ と考えられる. 実験的には Sm^{II}_{2/3}Sm^{III}_{1/3}Bi₃ が本されている.¹⁾ 此のように二価の Sm を含む物質では圧縮性が大さく, 加圧により結晶構造を変えずに協同現象として三価の原子価転移が期待され, 観測されている.²⁾ (図二参照)

I $\leftrightarrow$ III 転移は一次転移で電気抵抗は II 相で 1/6 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 線回折の結果からは変化が検出されず, 電気抵抗は II 相で 1 桁小さく inhomogeneous state (disorder) $\rightarrow$ homogeneous state (more ordered state) と推定されており, 微視的な構造は不明である.

本研究では

(i) I-III 相転移の確認

(ii) 莫 (25, 225) の三重莫であれば 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とすればその検出への挑戦 — 原子構造因子の差が小さい.

(iv) He 温度における高圧下での X 線回折技術の確立を目指して行った.

[実験手法]

回折

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による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 $2d \sin \theta = \lambda$ かつ

$$E_{\text{keV}} = 6.199 / d_{\text{nm}} \sin \theta \quad (\text{in keV}) \quad (1)$$

で与えられる。ブランク角θ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線が蛍光も含め全て検出される。このように低温高圧下での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、ジオメトリの制御、検出器SSDからマルチチャンネルアナログー通じてデータ取得、処理等はPC-com.でオンライン化されている。後述の回折図形の便宜のため示す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

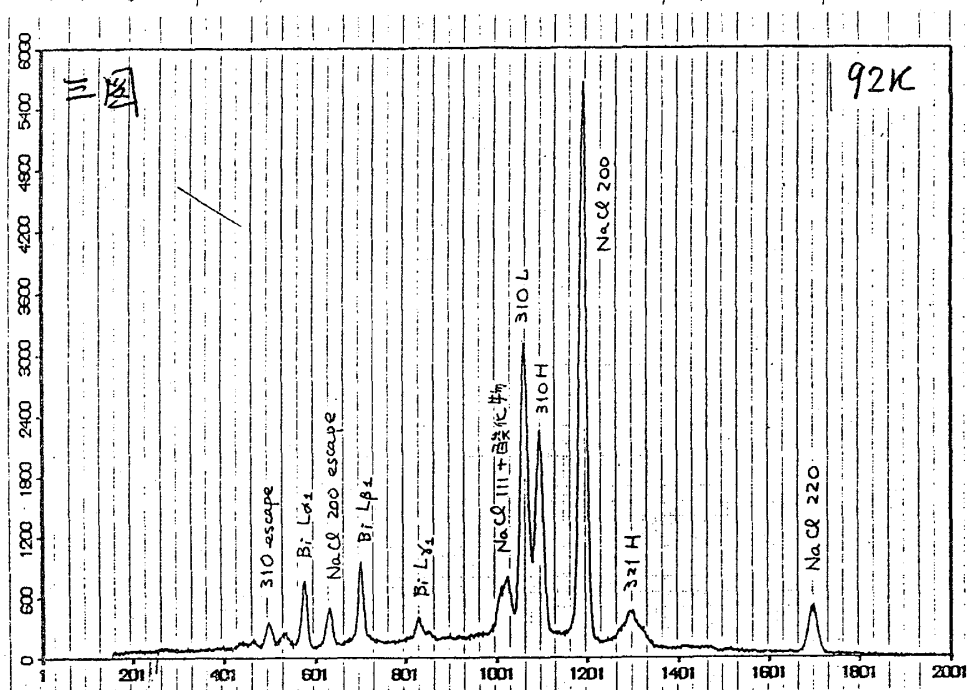
$$E = 0.01751N + 0.713 \text{ (keV)} \quad (2)$$

であった。

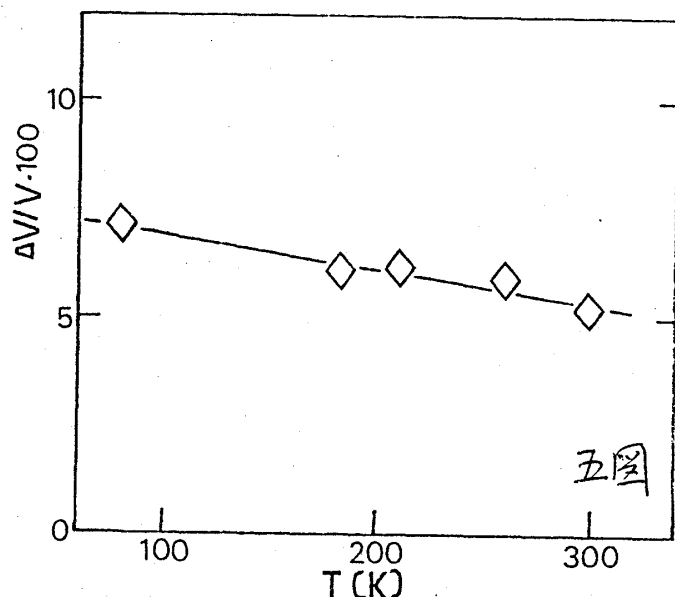
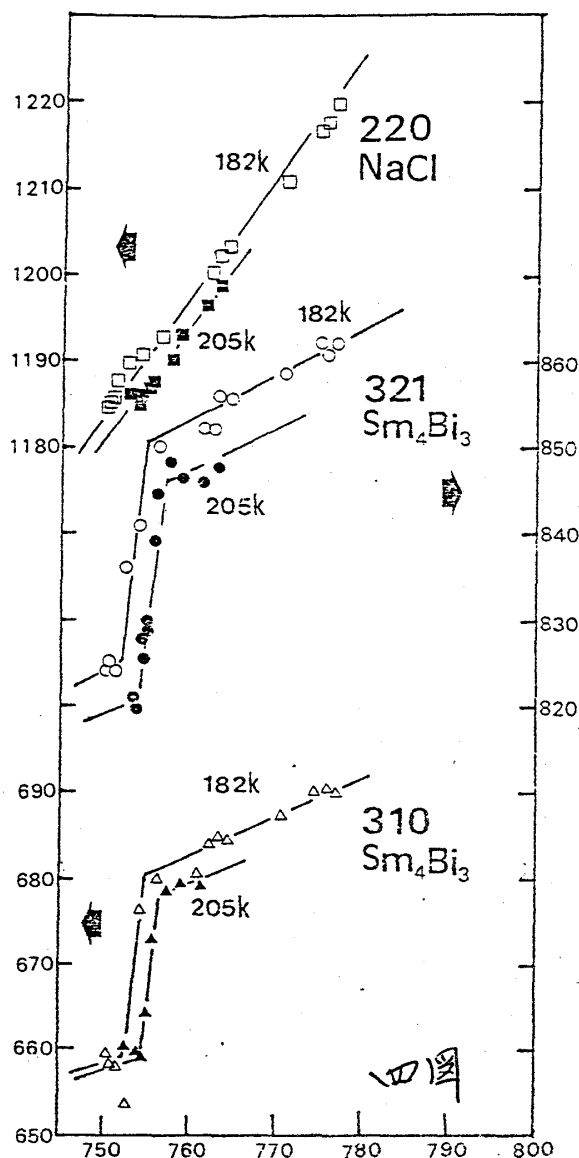
[実験結果]

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0.6mmφのガスケット(Ni)の中に充てんする。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3図に典型的な回折図形を示す。

右図ではNaClの200と220の単独ピークと前者のGe SSD Kα 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。試料に関しては310, 321のpeakを観測され前者は低温相(L)と高温相(H)の二つに分離して観測されそのescapeも観測される。後者は分離していない(L)と(H)と重なったbroad peakとなっている。その他試料のBiによる蛍光X線Lα, Lβ, Lγが表われており、これはチャンネルのエネルギー校正として有用である。二相共存に見えらるが此の量は下から上へ圧力は28kbarで転移圧を若干過ぎたと二相の転移に時間が必要なのである。ここで示す図は時間経過と共にHのpeakの増大とLの減少していく様子を観測されている。



此の図は圧力一連の温度298, 260, 205, 182, 90 Kでの格子定数の圧力変化を等温的に測った。第4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示されており、(1)式からその格子定数に換えられ圧力に換算される。圧力換算はNaClの220ピークの変化からなるように圧力変化外に温度変化もあり、NaClの状態



遷移式から求められる。得られた結果は下表に纏める。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 両転移の両方には本実験の範囲では特に顕著な差はな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六図に示した。■

はJayaraman等のdataを示し、□は此の紅毛の結果である。双矢はI-II転移に関

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

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

混合比は通常 L-C の外れの
大々々や、メスバウアー効果のアイソ
マーシフト、時には磁気能率の大々々等
から議論されるが、現在まだ充分に
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 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ では Bi は
勿論カト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 の価数のゆがみ $2\text{Bi}^{4+} \rightarrow$
 $\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$ が high T_c ($\approx 13\text{K}$) の
原因と推論されている。 Sm_2Bi_3 の
場合、図 1 にみられるように L-C の
外れで $\text{Bi}^{\text{III,IV}}$ の混合は疑いがないとし
ても $\text{Bi}^{\text{III,IV}}$ の混合が完全に 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 $\text{Sm}^{\text{II}}_{2/3} \text{Sm}^{\text{III}}_{1/3} \rightarrow \text{Sm}^{\text{III}}$ としてとる II, III 相のイオン半
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えば octahedron 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予言しないものと思われる。
図 1 の相図は前にも示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 は外れは顕著な違いを認めている。図 1 の

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

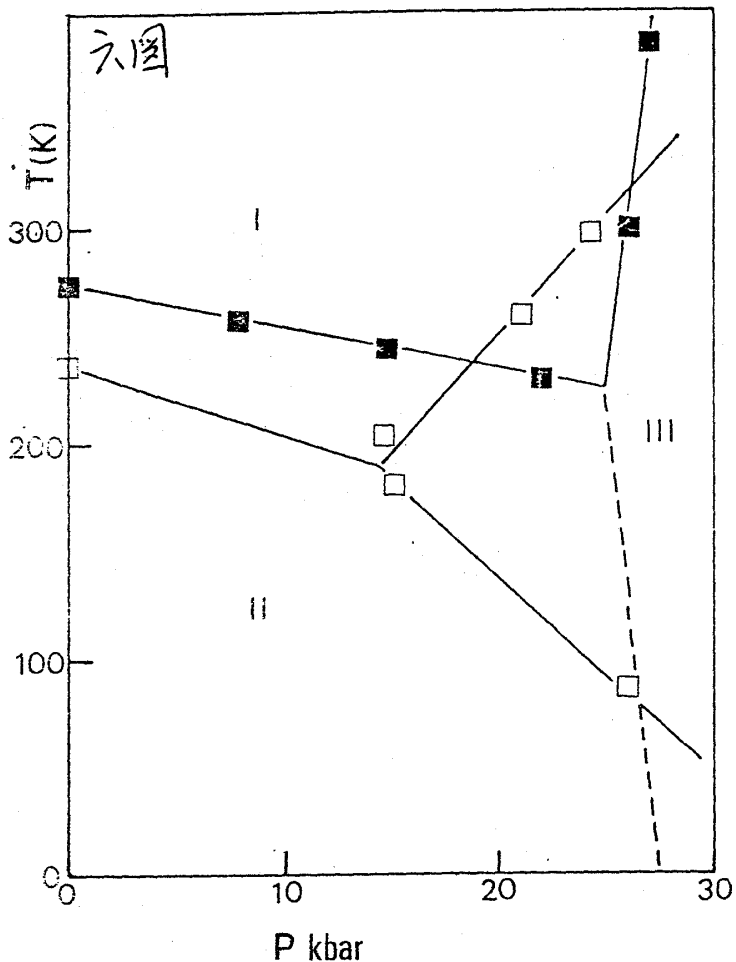
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\text{II-III}} = \frac{\Delta V_{\text{II-III}}}{\Delta S_{\text{II-III}}} = \frac{V_{\text{II}} - V_{\text{III}}}{S_{\text{II}} - S_{\text{III}}} \approx -9 \cdot 10^{-3} \text{ deg atm}^{-1} < 0$$

と推定される。図 1 及び表 1 に示した結果から $V_{\text{I}} > V_{\text{III}}$, $V_{\text{II}} > V_{\text{III}}$ である。従って

$$S_{\text{I}} > S_{\text{III}} > S_{\text{II}}$$

と結論される。III 相は II, III 相の mixing entropy が 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
が何となく食指をそそるといえる。

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



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

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

つまり $I \rightarrow III$ 転移では発熱, $II \rightarrow III$ 転移では吸熱となる。この結果から相 I から相 II の転移に際し電分量として大きい (数 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 等の結果からは作極ハトビが検出されず、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。右図の $I-II$ 相境界の

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

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

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

となる。 (α , C_p , K : 熱膨張係数, 定圧比熱, 圧縮率) 上述の二つから比熱ハトビも大きく、又原子価混合系は一般に圧縮性が大きいことから圧縮率には勿論、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べきが期待される。

結果としては大略 Jayaraman 等の結果一致していると云えるが、 $I-II$ 転移に関しは何の変化も検出できなかった。今後の入浴圧測定にまちがい。又条件ハリウムの温度までの測定を予定していたが、種々のトラブルのため断行であった。SmS は $P-T$ 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。詳細な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ことが必要であり、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. 2, p. 239 (Plenum Press, 1980)
- 3) 糟谷忠雄, 本研究会での報告の参照