



Title	希土類元素二炭化物の磁気的性質と電気抵抗
Author(s)	足立, 吟也
Citation	大阪大学低温センターだより. 1980, 32, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8910
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

研究ノート

希土類元素二炭化物の磁気的性質と電気抵抗

工学部 足立吟也・境哲男(吹田 4252)

希土類元素炭化物には、 R_3C , R_2C , RC , R_2C_3 , RC_2 (R =希土類元素)などの相が存在する。¹⁾ これら炭化物は、炭化ウラン、炭化トリウムを燃料とする原子炉内での核反応の結果生ずるため、その高温下での物性、たとえば、蒸気圧や熱力学的性質等が、さかんに研究されてきた。当研究室においても10年来この問題を取り組んできたが、低温における物性に未解明な点が多いいため、4年前より液体ヘリウムを使って磁化率や電気抵抗の測定を行っている。磁化率の測定においては当初、理学部伊達研究室の皆様に、懇切な御指導をいただいた。

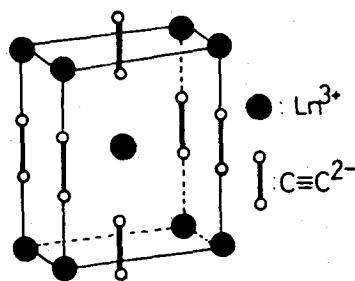
本研究で取り上げた希土類元素二炭化物(RC_2)は、図1に示すような CaC_2 型体心正方構造をとり、三価の希土類イオン(R^{3+})、アセチリドイオン($C\equiv C^{2-}$)及び1個の電子より構成されており、この電子が、希土類イオンの5d軌道とアセチリドイオンの反結合性パイ軌道(πg 2p)によって形成された伝導帯を占める。そこで、この化合物は、黄金色を呈し、金属的な特性を有するとともに、イオン結合性、共有結合性もあわせ持つことになり、磁性や電気的性質に対する、結晶場や異方性エネルギーの強い影響があらわれる。

一般に、希土類元素において磁性を担う4f電子は、内部に局在化しているため、その磁気的相互作用は主に、伝導電子を介した間接相互作用(RKKY相互作用)であることが知られている。この理論に基づいてde Gennesや糟谷等は、常磁性キュリー温度(θ_p)、磁気抵抗(ρ_m)の大きさを理論的に取り扱い、結晶構造、伝導電子数、バンド構造、伝導電子スピント希土類イオンのスピント交換積分、及びその結晶場が共通である希土類化合物系においては、 θ_p や ρ_m は、de Gennes因子($g-1$)² $J(J+1)$ に比例することを明らかにした。²⁾

希土類元素二炭化物は、La～Luまですべて同じ結晶構造を有するため、先の理論に基づいての考察に都合がよい。なお、二炭化物は湿った空気中で容易に加水分解するため、磁化率や電気抵抗の測定には、特別な注意を要し、取り扱いはすべてドライボックス中で行なわなければならない。

測定した二炭化物は、強磁性的である PrC_2 を除いて、すべて反強磁性的であった。得られた結果を、Atojiによる中性子線回折法を使っての報告とともに³⁾ 表1にまとめた。

重希土二炭化物について、 θ_p と T_N をde Gennes因子(G 因子と略す)に対してプロットすると



第1図 炭化カルシウム型体心正方構造。
 Ln^{3+} は希土類元素を表わす

放物線となる。むしろ図2に示すように G^2 に対して比例関係にある。ここで注目すべきことは、 TbC_2 のネール温度 (T_N) が、直線関係よりずれること、及び GdC_2 においては、 T_N , θ_p の値が、 G 因子から期待されるより大幅に小さいことである。 de Gennes の理論式からのずれは、重希土金属及びその合金において観測されており、 $T_N = 46.7 G^{2/3}$ の関係になることが知られている。²⁾ この原因としては、結晶構造における格子定数の比 (c/a) の変化、結晶場の効果、バンド構造の変化などが重要と考えられている。

θ_p が高温側での T_N が低温側での磁気的相互作用を反映しているとの考えに従がえば、⁴⁾ ($T_N + \theta_p$) の大きさが結晶場の大きさを見積もる目安となり、これは軽希土では CeC_2 、重希土では TbC_2 が極端に大きいことがわかる。 CeC_2 については

後でのべるが、磁性、電気抵抗ともに、結晶場によって強く影響されることが明らかになっている。そ

RC_2	T_N (K)	θ_p (K)	$T_N + \theta_p$ (K)	ρ_m ($\mu\Omega cm$)	T_t (K)	$(g-1)^2 J(J+1)$
Ce	30(33) ^a	+12	+42		30	0.18
Pr	$T_c = 8(15)^a$	0	+8		18	0.80
Nd	24(29) ^a	-10	+14		25	1.86
Sm	21				21	4.46
Gd	42	-53	-11	15.2	43	15.80
Tb	67(66) ^a	-150	-83	9.1	67	8.79
Dy	61(59) ^a	-89	-28	5.8	60	7.10
Ho	25(26) ^a	-36	-11	4.1	24	4.50
Er	8(16) ^a	-17	-9	0.6	8	2.55

表1. 希土類元素二炭化物の磁気的性質と電気抵抗

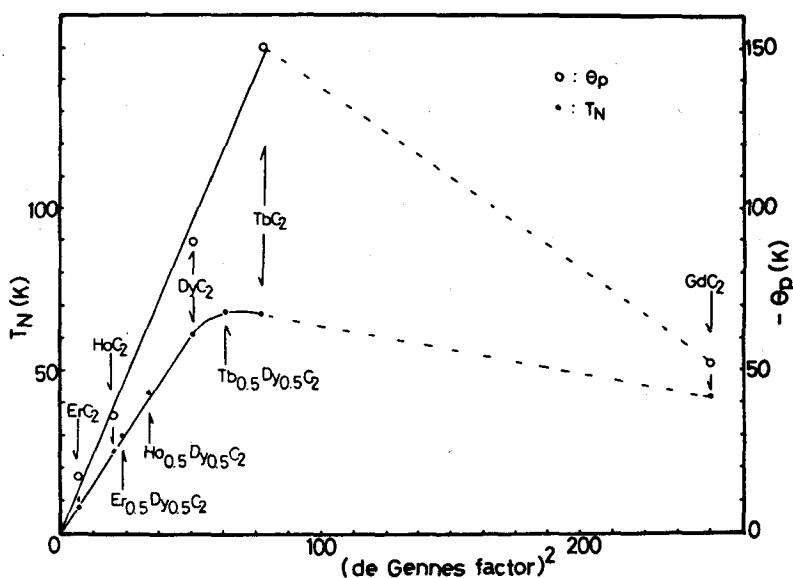
T_N : ネール温度

a : Atoji によって報告された値³⁾

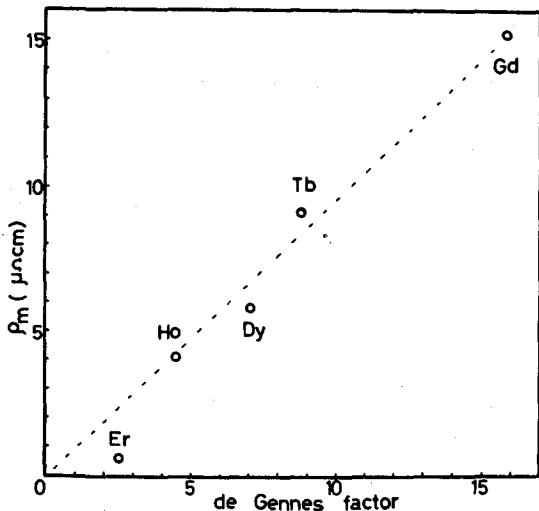
ρ_m : 磁気抵抗

T_t : 電気抵抗-温度曲線の傾きが急激に変化する温度

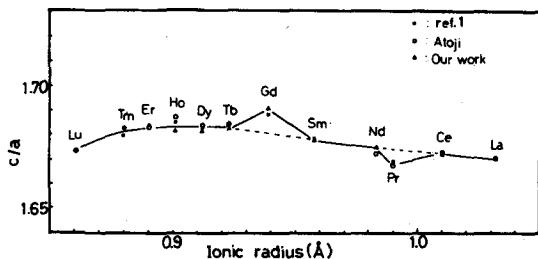
$(g-1)^2 J(J+1)$: de Gennes 因子



第2図 希土類元素二炭化物におけるネール温度 (T_N) 又は常磁性キューリー温度 (θ_p) の de Gennes 因子の平方に対する関係



第3図 磁気抵抗 (ρ_m) のde Gennes 因子依存性。



第4図 希土類元素二炭化物における格子定数の比 (c/a) とイオン半径の関係。

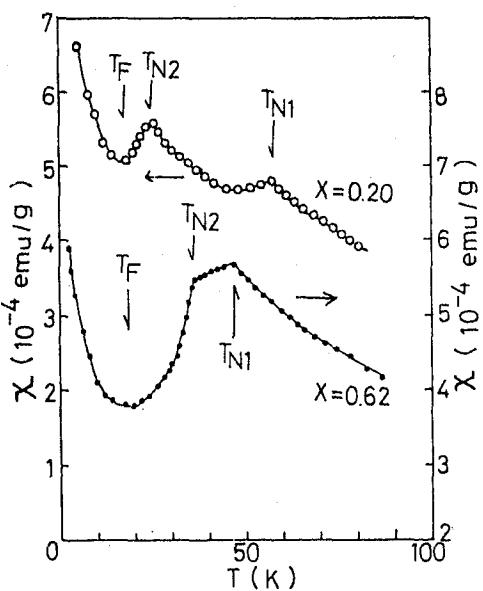
たがって、 GdC_2 における異常に低い T_N 又は θ_p 値は、 c/a 比のずれに帰因する関数 $F(X)$ の変化によって生じたものと考えられる。しかし、現在のところ、なぜ GdC_2 と PrC_2 のみが例外的な c/a 比をとるのかは不明である。

この GdC_2 は、 DyC_2 と全率置換型固溶体を形成するが、その磁化率を調べると、興味あることに2つの反強磁性的転移点 (T_{N1} , T_{N2}) が現われた。(図5)。電気抵抗も、 T_{N1} , T_{N2} でその傾きが大きく変化した。各組成における T_{N1} , T_{N2} を平均化したde Gennes因子に対してプロットすると、図6に示すようにGdイオン濃度の減少とともに、 T_{N1} は直線的に低下し、 T_{N2} は、de Gennes因子に比例して増加した。この現象は、Gd-Gd間の交換相互作用 $J(Q)_2$ が、Dy-Dy間の交換相互作用 $J(Q)_1$ の $1/3$ 程度であると仮定して、 T_{N1} でDyイオンのスピンのみが磁気配列を始め、 T_{N2} ではじめて、Gdイオンのスピンが配列に参加すると考えるならば、合理的に説明される。⁶⁾しかし、まだこの仮定を支持する直接的な証拠はない。

ここで、 TbC_2 における低いネール温度は、結晶場の効果に由来するものと考えられる。また、 TbC_2 は、共存する2つの磁気構造に対応して、2つのネール温度を持つが、この温度でそれぞれ電気抵抗の急激な減少が観測された。

次に、重希土二炭化物のフォノンによる伝導電子の散乱、つまり格子抵抗が、 YC_2 のそれに等しいと仮定して、重希土二炭化物の磁気抵抗 (ρ_m) を見積もり、de Gennes因子に対してプロットすると、図3に示すようにほぼ比例する関係が得られた。このことは、 GdC_2 の θ_p (T_N) と ρ_m が、de Gennes因子に対して異った挙動をとることを示している。

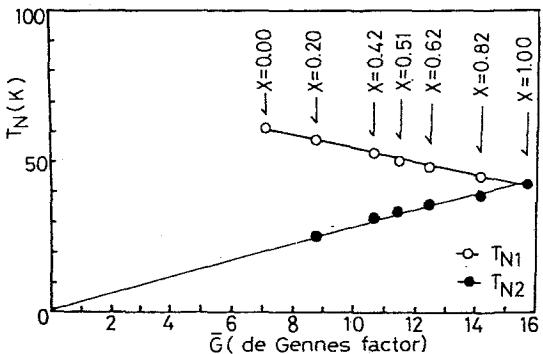
この原因の1つとして、 θ_p の理論式が、フェルミ波動ベクトル (k_F) 又は、格子定数の変化に非常に敏感な関数である $F(X) = (X \cos X - \sin X)X^{-4}$; $X = 4 k_F r$; r = 格子定数の半径を含むことがあげられる。そこで、二炭化物の格子定数の比 (c/a) を、Shannonによるイオン半径(6配位)に対してプロットすると、⁵⁾ 図4に示すように、 GdC_2 と PrC_2 が例外であることがわかった。 c/a 比が例外的に小さい PrC_2 は、唯一の強磁性体であることより、 c/a 比が大きい GdC_2 のネール温度が期待される値より低いことは、十分理解できる。



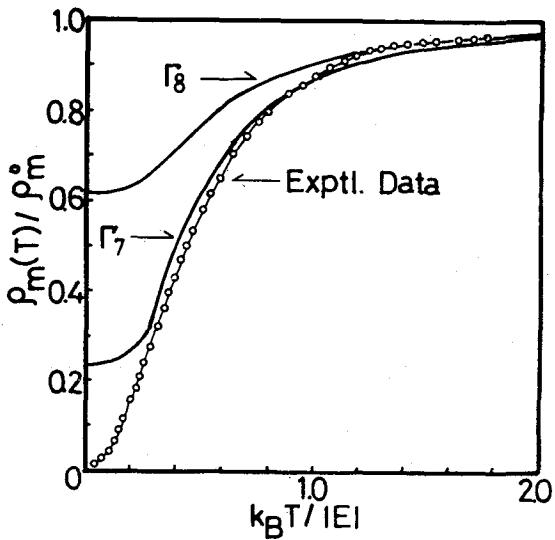
第5図 固溶体 $Gd_x Dy_{1-x} C_2$
($X = 0.20, 0.62$) における
磁化率の温度依存性。

また、 $Y C_2$ と $Dy C_2$ の固溶体について調べたところ、 θ_p 、 T_N ともに、de Gennes 因子 G に対して比例関係を示した。⁷⁾ この事実は、 $Dy C_2$ との固溶体の一方が、非磁性な Y イオン又は、S 状態（軌道角運動量 = 0）の Gd イオンであるとき、先の理論式があてはまる事を示している。 Gd イオンにおいては、結晶場及び磁気異方性の影響は、希土類イオンの中では最小であるため、図 1 に示した $T_N \propto G^2$ の関係は、結晶場の効果又は、異方性エネルギーによって生じた理論式からのずれが、偶然に de Gennes 因子の二乗付近になったものと考えられる。

$Ce C_2$ のネール温度は、セリウムと非磁性元素の化合物の中では最高であるとともに、他の二炭化物と G 因子より期待される値より異常に高い。この化合物が大きな共有結合性を持つことと、 Ce^{3+} イオンの 4f 軌道の広がりが、希土類イオン (R^{3+}) の中で最大であることから、 $RKKY$ 相互作用に加えて、アセチリドイオンを介した超交換相互作用が生じている可能性がある。⁸⁾ また、広がった 4f 軌道のため、その結晶場の効果も大きいことが予想される。立方対称な結晶場においては、 Ce^{3+} イオンの基底項 $^2F_{5/2}$ は、 Γ_7 (doublet) と Γ_8 (quartet)



第6図 固溶体 $Gd_x Dy_{1-x} C_2$ における
ネール温度と de Gennes 因子
の関係



第7図 立方対称場において理論的に計算
された磁気抵抗の温度依存性。⁹⁾
 Γ_7 , Γ_8 が、それぞれ基底状態にな
った場合について示されている。
(実線)

Γ_7 と Γ_8 の分裂間隔が約 170 K と
して実験値より見積もられた値は、
白丸で示される。

に分裂するが、その分裂(E)が kT に比べて大きい場合、その磁気モーメントは温度に依存し、また基底状態が Γ_7 であるか、 Γ_8 であるかによっても大きく変化する。Rao & Wallace の取り扱いに従い、⁹⁾ この抵抗と La C₂ の抵抗より磁気抵抗 $\rho_m(T)$ を見積もり、 $\rho_m(T)/\rho_m^0$ (ρ_m^0 は十分高温における ρ_m) を $k_B T / |E|$ に対してプロットすると、 $E \approx 170$ K のとき、 Γ_7 を基底状態とした理論曲線とよく一致した。(図 7)。低温における実験値の理論曲線からのずれは、Ce イオンの磁気配列に対応している。伊達研究室においては、 T_N 以下の温度で、Ce C₂ に強磁場を印加して、 Γ_7 基底状態に対して理論的に計算された値と一致する、 $0.7 \mu_B / Ce^{3+}$ の飽和磁気モーメントを見い出している。¹⁰⁾

Sm C₂ の磁化率は、キューリーワイス則に従がわない。これは励起多重項を考慮した Van Vleck の取り扱いによって説明される。磁化率・ネール温度ともに、三価の Sm イオンに対して期待される値とほぼ一致した。

多くの金属では、炭化物の形成によって、その超伝導転移温度が大きく増加することはよく知られているが、希土類炭化物においては、三二炭化物(R₂C₃)が、11 K付近と最も高い転移温度を持つ。転移過度はイットリウム化合物では、Y₂C₃ > YC₂ > Yの順に、ランタン化合物では、La₂C₃ > La > La C₂ の順に変化するため、炭化物の形成と転移温度の関係を解く鍵が潜んでいるのではないかと期待している。

参考文献

- 1) K.A. Gschneidner Jr, Rare Earth Alloys, p. 134, Van Nostrand Company, New York (1961).
- 2) B. Coqblin, The Electronic Structure of Rare-Earth Metal and Alloys : the Magnetic Heavy Rare-Earth, Academic Press, New York (1977).
- 3) M. Atoji, *J. Chem. Phys.*, 46, 1891 (1967), 48, 3384 (1968), 52, 6430 (1970), 52, 6431 (1970), and 57, 2410 (1972).
- 4) J. Nickerson and R.M. White, *J. Appl. Phys.*, 40, 1011 (1969).
- 5) R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751 (1976).
- 6) T. Sakai, G. Adachi, and J. Shiokawa, *J. Appl. Phys.*, 50, 3592 (1979).
- 7) T. Sakai, G. Adachi, and J. Shiokawa, *Mat. Res. Bull.*, 14, 791 (1979).
- 8) *ibid.* 15 (1980).
- 9) V.U.S. Rao and W.E. Wallace, *Phys. Rev. B2*, 4613 (1970).
- 10) 奥田, 楠原, 森本, 伊達, 日本物理学会年会講演予稿集, 1979(秋), p. 114.