

希土類三二硫化物  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  の温度圧力相図 IITemperature-pressure phase diagram of lanthanide sesquisulfide  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  II

金澤昌俊\*, 池守慶亮, 西根康平, 出南真吾, 李良, 葛谷俊博, 武田圭生, 平井伸治, 関根ちひろ  
室蘭工業大学大学院 工学研究科, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Masatoshi Kanazawa\*, Keisuke Ikemori, Kohei Nishine, Shingo Deminami, Liang Li, Toshihiro  
Kuzuya, Keiki Takeda, Shinji Hirai, Chihiro Sekine

Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585, Japan

## 1 はじめに

希土類三二硫化物  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}$  = 希土類元素) は合成時の温度, 圧力条件により, 表 1 のような異なる結晶構造が得られることが報告されている [1]。中でも立方晶系の  $\gamma$  相 (以下  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  と表記) は, 熱電材料や光学材料などの機能性材料への応用が期待されている。

$\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$  は高温高压合成でのみ得られ, 元素を出発物質として条件 3.5~6GPa, 1500~1900°C で合成が報告されている [2]。しかし先行研究において単一相の合成例は報告されていない。純良な単一相試料の合成のためには詳細な温度圧力相図の作成が必要不可欠である。そこで本研究では, 出発物質に常圧で合成した  $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$  を用いて, 高温高压下その場観察実験により温度圧力相図を作成している [3]。本報告では温度圧力条件の範囲を広げた  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  の温度圧力相図が得られたため, その結果を報告する。

## 2 実験

X 線その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学実験施設のビームライン AR-NE5C において行った。圧力発生はキュービックアンビルプレス MAX-80 と 6-6 アンビルセルを組み合わせで行った。出発物質には常圧で合成した  $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$  粉末を用いた。X 線回折実験には半導体検出器 (SSD) と白色 X 線を用い, エネルギー分散法により行った。

## 3 結果および考察

図 1 に圧力 2GPa の昇温過程における試料 ( $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ ) の X 線回折パターンの変化を示す。室温では出発物質である  $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$  の X 線回折パターン及び Yb の特性線が見られた (a)。500°C まで昇温させると  $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$  の回折線が消えて,  $\text{YbS}_{1.7}$  及び希土類硫酸化物  $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$  が見られた (b)。1000°C で  $\delta\text{-Yb}_2\text{S}_3$  が見られ (c), 1320°C では, すべての回折線が消失し, 試料がメルトしたものと考えられる (d)。

図 2 は 5GPa の昇温過程における試料 ( $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ ) の X 線回折パターンの変化を示したものである。室温では出発物質である  $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$  及び Yb の特性線を確認し (a), 500°C で 2GPa と同様に  $\text{YbS}_{1.7}$  への転移が見られた (b)。さらに昇温すると 1410°C で  $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$  のピークが観測された (c)。

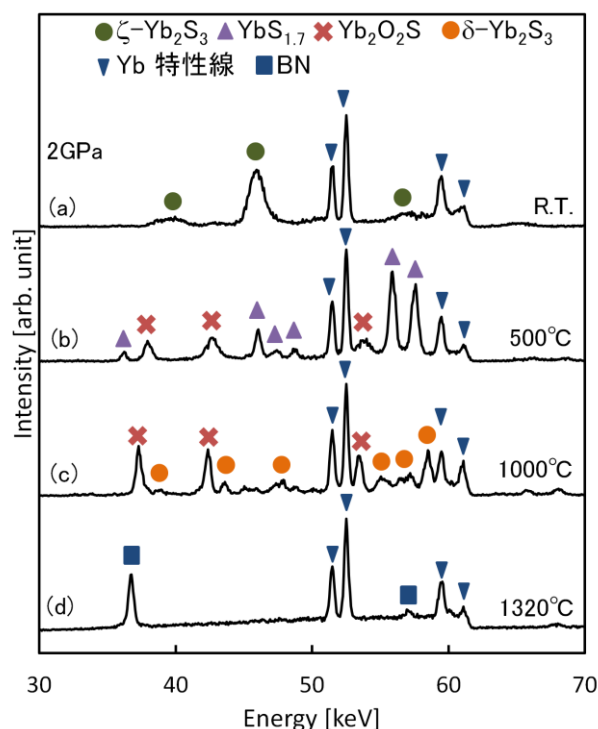


図 1 : (a) 2GPa, 室温における出発物質 ( $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ ) の X 線回折パターン (b) 2GPa, 500°C における X 線回折パターン (c) 2GPa, 1000°C における X 線回折パターン (d) 2GPa, 1320°C における X 線回折パターン

図 3 に 5GPa でその場観察実験を行った試料の冷却後の X 線回折パターンを示す。冷却後の試料には,  $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$  のほかにも  $\text{YbS}_{1.7}$  が含まれていた。従って, 5GPa では冷却時に急速に  $\text{YbS}_{1.7}$  が成長する可能性が考えられる。5.5GPa におけるその場観察実験でも同様に冷却時に  $\text{YbS}_{1.7}$  が生成されたことから, 5GPa 以上の圧力では  $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$  の単一相を得るのが困難であることが予想される。

今回得られた結果と前回報告した結果を基に,  $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$  を出発物質として得られた温度圧力相図を図 4 に示す。今回の結果によって,  $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$  の単一相を合成する条件を特定することができた。

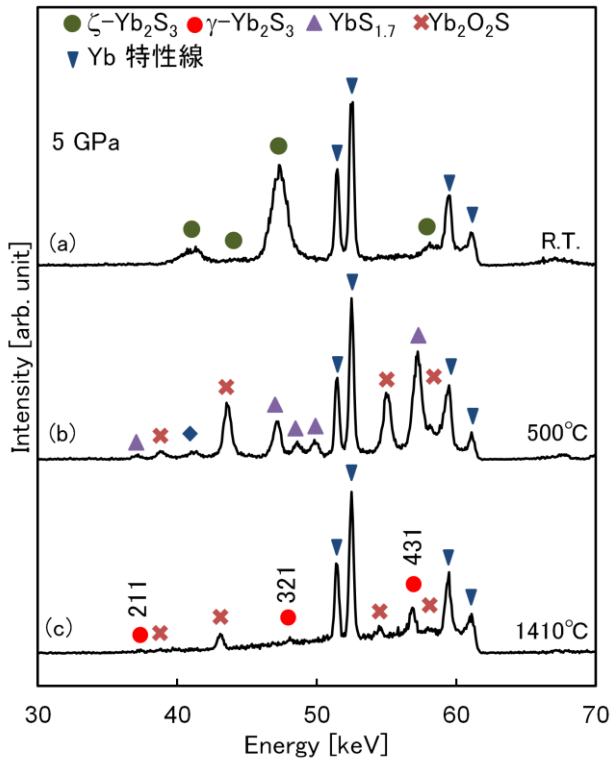


図 2 : (a) 5GPa, 室温における出発物質 ( $\zeta$ - $\text{Yb}_2\text{S}_3$ ) の X 線回折パターン (b) 5GPa, 500°Cにおける X 線回折パターン (c) 5GPa, 1410°Cにおける X 線回折パターン (数字は  $\gamma$ - $\text{Yb}_2\text{S}_3$  の面指数)

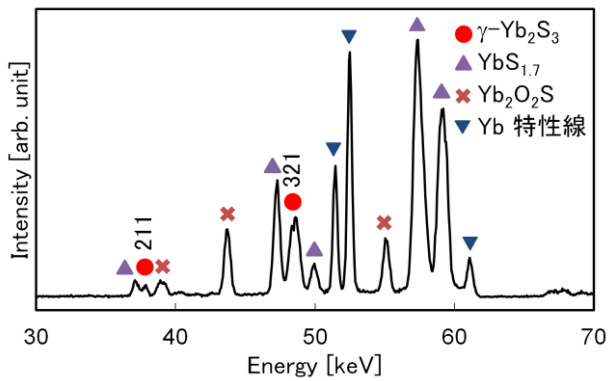


図 3 : 5GPa, 冷却後の試料の X 線回折パターン (数字は  $\gamma$ - $\text{Yb}_2\text{S}_3$  の面指数)

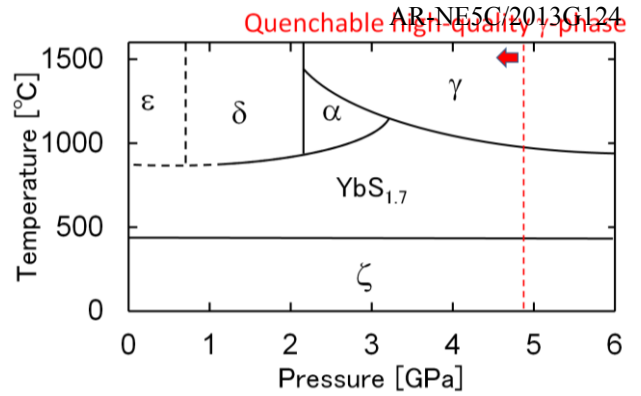


図 4 :  $\zeta$ - $\text{Yb}_2\text{S}_3$  を出発物質とした,  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  の温度圧力相図 (図中の記号は表 1 を参照)

表 1 :  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  の結晶構造と空間群 [1]

記号	結晶構造	空間群
$\epsilon$	菱面体晶	$R\bar{3}C$
$\delta$	単斜晶	$P2_1/m$
$\zeta$	斜方晶	$Fddd$
$\alpha$	斜方晶	$Pnma$
$\gamma$	立方晶	$I\bar{4}3d$

参考文献

- [1] K. -J Range *et al.*, *Comments Inorg Chem* **3**, 171 (1984).
- [2] H. T. Hall *et al.*, *Inorg Chem* **9**, 1084 (1970).
- [3] M. Kanazawa *et al.*, *Photon Factory Activity Report* 2013, #31, 164 (2014).

\* 14096006@mmm.muroran-it.ac.jp