

高圧下における非充填スクッテルダイト化合物 MSb_3 ($M= Co, Rh$) の構造不安定性

Structural instability of unfilled skutterudite compound MSb_3 ($M= Co, Rh$) under high pressure

林純一*, 藤川利伸, 大野郁, 川村幸裕, 武田圭生, 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

Junichi Hayashi*, Toshinobu Fujikawa, Kaoru Ohno, Yukihiro Kawamura,

Keiki Takeda and Chihiro Sekine

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

1 はじめに

我々はこれまで非充填スクッテルダイト化合物 MX_3 ($M= Co, Rh, Ir$; $X= As, Sb$) の高圧力下における自己充填型への構造相転移について研究した[1,2]。結晶構造は体心立方晶系(空間群 $Im\bar{3}$)で 2 元系の非充填スクッテルダイト化合物と 3 元系の充填スクッテルダイト化合物に分類される。非充填スクッテルダイト化合物は 2a サイトは空で大きな空隙があり $\square M_4X_{12}$ (\square は空隙を表す, $M=Co, Rh, Ir, Ni$, $X=P, As, Sb$)と表すことができる。自己充填型の相転移とは 2a サイトの一部に X 原子が充填される現象で、この相転移は転移前後で対称性は変化しない。それぞれ異なる圧力で系統的に相転移し、減圧しても非充填型に戻らない不可逆的なもので充填型よりもセル体積が 2-4%増大することを X 線回折実験により報告した。CoSb₃ や充填スクッテルダイト化合物 Yb_xCo₄Sb₁₂ および Fe 置換系化合物は熱電変換材料として注目されている物質で自己充填相転移による熱電性能指数の振舞いは大変興味深い。

また RhSb₃ の自己充填型の高圧相はさらに加圧すると X 線回折強度が急激に低下しブロードなパターンになることを見出した。他の類似の化合物でもこの高圧相がどの圧力範囲まで安定なのか研究するために RhSb₃ を 60GPa, CoSb₃ を 80GPa まで加圧し X 線回折パターンを観察した。

2 実験

試料はキュービクアンビルプレス高温高圧発生装置を用いて 2GPa, 約 550°C で合成した後に乳鉢を用いて微粉末に調整した。高圧力下の粉末 X 線回折実験は PF の BL-18C においてダイヤモンドアンビルセルを用いて室温で 80GPa まで加圧して 20keV の単色 X 線とイメージングプレートを使用した。圧力媒体は 4:1 メタノール-エタノールを使用しルビー蛍光法によって圧力を決定した。

3 結果および考察

図 1 に CoSb₃ の各圧力での粉末 X 線回折パターンを示す。0.4GPa は非充填構造の回折パターンである。

加圧により 35GPa では 100,211 の回折線が消失し自己充填型の回折パターンを観測した。さらに加圧すると 310 回折線は分裂し、321 回折線はブロードになる。82GPa ではブロードなピークと分裂した 310 回折線が残ったパターンを観測した。減圧した 0.5GPa の回折パターンは加圧前の回折パターンには戻らないことを確認した。RhSb₃ についても同様な現象が 50GPa 程度まで加圧すると観測された。非充填スクッテルダイト化合物に高圧力を印加すると自己充填型構造は安定ではなく CoSb₃ は 80GPa 程度、RhSb₃ は 50GPa 程度の圧力で結晶構造が分解し、自己充填型構造と非晶質的な構造を創出できることがわかった。

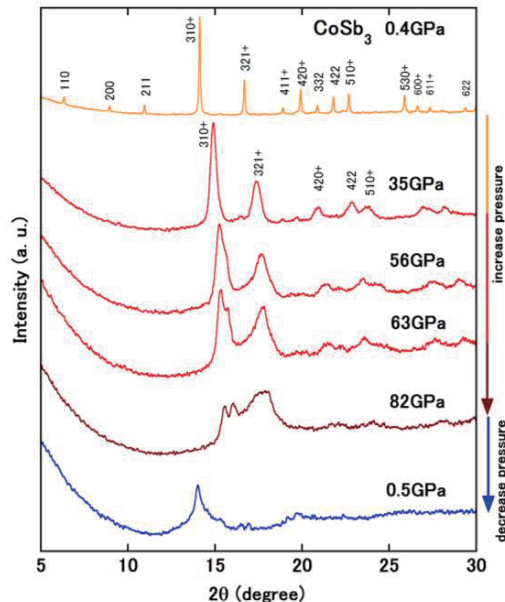


図 1 CoSb₃ の各圧力および減圧点における粉末 X 線回折パターン

参考文献

- [1] A.C. Kraemer *et al.*, Phys. Rev. B, 75, 024105 (2007).
 [2] K. Matusi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 81,104604 (2012).

* hayashi@mmm.muroran-it.ac.jp