

重希土類三二硫化物 Ln_2S_3 ($Ln = Yb, Lu$) の温度圧力相図 Temperature-pressure phase diagram of heavy lanthanide sesquisulfides Ln_2S_3 ($Ln = Yb, Lu$)

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 Ln_2S_3 ($Ln =$ 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]。特に、立方晶系の γ 相 (以下 $\gamma-Ln_2S_3$ と表記) は、熱電変換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。しかし、重希土類元素 Lu を含む希土類三二硫化物の γ 相は合成が難しく単一相試料が得られていない。そこで本研究では、重希土類三二硫化物 Ln_2S_3 ($Ln = Yb, Lu$) の温度圧力相図を詳細に調べ、 $\gamma-Yb_2S_3$ 、 $\gamma-Lu_2S_3$ の純良試料を合成することを目的とした。希土類 Lu を含む $\gamma-Ln_2S_3$ は先行研究では 7.7GPa、2000°Cにて全試料の 50%の転移が報告されているが、単一相試料を得るには至っていない [2]。 Ln_2S_3 は合成条件により複数の結晶構造を有するため、目的物質の単一相を得るためには、詳細な温度圧力相図が必要不可欠である。本研究では、 Lu_2S_3 及び参照物質として Yb_2S_3 について、出発物質に常圧で合成された $\zeta-Ln_2S_3$ (斜方晶, $Fddd$) 粉末試料及び、元素粉末を用いて高温高圧下その場観察実験を行い詳細な温度圧力相図の作成を行った [3]。

本報告では、出発物質に $\zeta-Yb_2S_3$ 、 $\zeta-Lu_2S_3$ を用いた温度圧力相図及び、出発物質に各元素を用いた Yb_2S_3 の温度圧力相図について報告を行う。

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て行った。出発物質には常圧で合成した $\zeta-Yb_2S_3$ 粉末及び、Yb と S を 1:1.5 の割合で混合した粉末試料を用いた。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、出発物質に $\zeta-Yb_2S_3$ を用いた場合の温度圧力相図を示す。全圧力範囲において、 $\zeta-Yb_2S_3$ が 400°C 付近で $YbS_{1.7}$ に転移する反応が見られた。ま

た 2~3GPa にかけて、先行研究と同様に Yb_2S_3 の高温高圧相である II 相、III 相が得られた。しかし、本研究では新たに 2.5GPa から 3GPa の範囲で、III- Yb_2S_3 から $\gamma-Yb_2S_3$ への転移を観察した。 $\gamma-Yb_2S_3$ は 2.5GPa から 5GPa までの範囲で見られた。

表 1: Ln_2S_3 の結晶構造と空間群 [1]

記号	結晶構造	空間群	化合物例
ϵ	斜方晶	$Fddd$	Al_2O_3
δ	単斜晶	$P2_1/m$	Ho_2S_3
II (f)	単斜晶	$P2_1/m$	Th_2S_3
III (u)	斜方晶	$Pnma$	U_2S_3
IV (h)	斜方晶	$Pnma$	$NdYbS_3$
γ	立方晶	$I-43d$	Th_3P_4

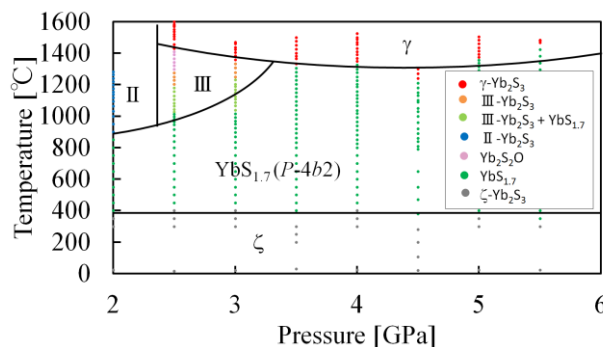


図 1: ζ 相を出発物質に用いた Yb_2S_3 の温度圧力相図

図 2 は出発物質に Yb と S の混合元素を用いた試料の昇温過程の X 線回折パターンである。圧力は 5GPa である。室温では出発物質である Yb の回折線及び特性線が観測された。400°C 以上で $YbS_{1.7}$ の回折線が確認できた。それに伴い、Yb の回折線の強度が低下し、1000°C 以上で Yb の回折線が消失した。1480°C で $YbS_{1.7}$ の回折線が消滅し、目的物質である $\gamma-Yb_2S_3$ と思われる回折線が出現した。試料の急冷後も、 $\gamma-Yb_2S_3$ の回折線は確認された。 $\zeta-Yb_2S_3$ を出発物質とした場合、反応過程で不純物相 Yb_2O_2S の回折線が見られたのに対し、各元素を出発物質とした場合には、この酸化物は観測されなかった。従って、

γ - Yb_2S_3 の単一相試料を合成する場合には、出発物質として、各元素の粉末を用いるのが効果的であると思われる。

図 3 に元素を出発物質とした場合の Yb_2S_3 の温度圧力相図を示す。 ζ - Yb_2S_3 を出発物質とした場合と比較して、2GPa から 3GPa において Yb_2S_3 の II 相、III 相が見られず、異なる反応を示すことが分かった。以上の結果より、 ζ - Yb_2S_3 、各元素のどちらを出発物質としても、 γ - Yb_2S_3 が合成されることが確認された。

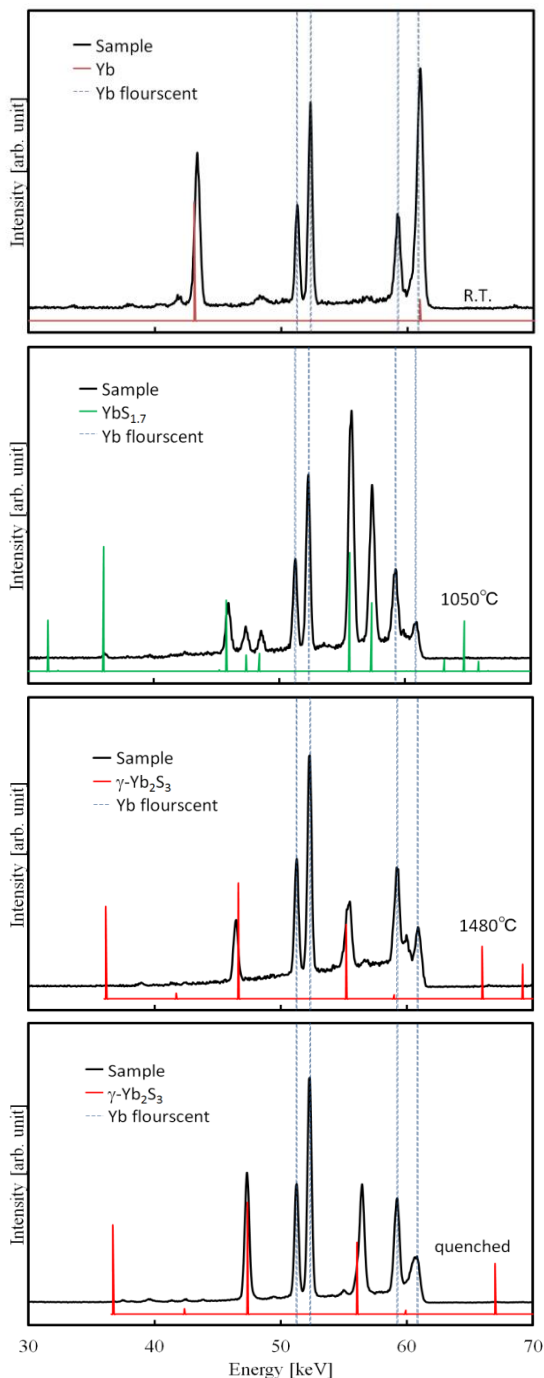


図 2: 出発物質に元素を用いた Yb_2S_3 の合成過程の X 線回折パターン

図 4 は出発物質に ζ - Lu_2S_3 を用いた場合の温度圧力相図である。 Yb_2S_3 と同様、 $\text{LuS}_{1.7}$ への転移を経て、II- Lu_2S_3 及び、III- Lu_2S_3 への転移を観察できた。しかし、今回実験を行った温度圧力範囲 (温度 1500°C, 圧力 < 5GPa) では、IV- Lu_2S_3 及び、目的物質である γ - Lu_2S_3 への転移は観察できなかった。 γ - Lu_2S_3 への転移を観察するためには、温度、圧力条件を拡大して実験を行う必要がある。

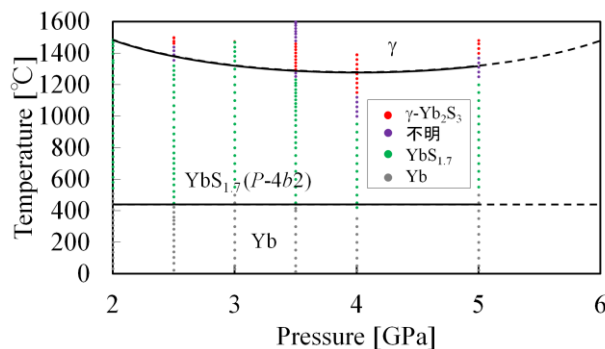


図 3: 元素を出発物質に用いた Yb_2S_3 の温度圧力相図

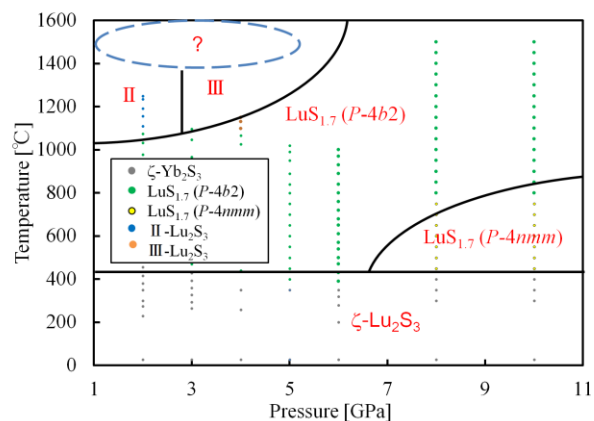


図 4: ζ 相を出発物質に用いた Lu_2S_3 の温度圧力相図

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* 2014, #**32**, 85 (2015).

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