

非充填スカッテルダイト化合物 IrP_3 の自己充填型相転移 Self-insertion Type Phase Transition of unfilled skutterudite compound IrP_3

林純一*, 澤口健文, 秋元大輔, 梶山誉文, 川村幸裕, 武田圭生, 関根ちひろ
室蘭工業大学, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Junichi Hayashi*, Takefumi Sawaguchi, Daisuke Akimoto, Takafumi Kajiyama, Yukihiro Kawamura,
Keiki Takeda and Chihiro Sekine

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

1 はじめに

スカッテルダイト化合物は典型的なカゴ状物質として知られており結晶構造は体心立方晶で空間群は Im-3 である。2 元系の非充填スカッテルダイト化合物 MX_3 ($M=\text{Co, Rh, Ir, Ni}$; $X=\text{P, As, Sb}$)と 3 元系の充填スカッテルダイト化合物(RT_4X_{12} ; $R=\text{希土類元素}$; $T=\text{Fe, Ru, Os}$; $X=\text{P, As, Sb}$)に区別される。 M, T 原子は 8c サイトを占め、 X 原子は 24g サイトを占める。充填スカッテルダイト化合物の R 原子は 2a サイトを占める。2a サイトは 8c サイト、24g サイトを占める原子により形成される大きなカゴ状構造の中心に位置する。非充填スカッテルダイト化合物においては、2a サイトは空隙であり、高温高压合成などにより部分的に希土類元素等を充填することが可能である。自己充填型の相転移とは高压下において 2a サイトの一部に X 原子が充填される現象で、立方晶の対称性は変化しない。さらに圧力を減圧しても非充填型よりも格子定数が増加し、自己充填型の構造を保つ不可逆な変化である。我々はこれまでに MX_3 ($M=\text{Co, Rh, Ir}$; $X=\text{As, Sb}$)の全ての化合物で高压下における自己充填型相転移を報告した[1]。同様に非充填型構造を持つ IrP_3 についても自己充填型への相転移が予想されるので、放射光 X 線回折実験を行い高压力下の相転移を探索した。

2 実験

IrP_3 は高温高压合成により合成された試料を乳鉢で粉砕し、沈降法により粒度の調整を行った。P系非充填スカッテルダイト化合物の自己充填型相転移の観察には 50GPa 以上の圧力が必要であるので圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。先端径 0.3mm ϕ のアンビルとレニウムガスカートに 70 μm ϕ の試料室を作製し、粉末試料と圧力決定用のルビー粒子をメタノール-エタノール 4 : 1 の圧力媒体で封入した。X 線回折実験は BL-18C において 20keV 単色光を 25 μm ϕ のコリメーターを用いて試料室に入射し、78GPa まで圧力を印加してイメージングプレートを用いて回折パターンを観察した。

3 結果および考察

加圧および減圧は 3-4GPa 程度のステップで行い X 線回折パターンを観察した。図 1 に IrP_3 の高压力

下における X 線回折パターンを示す。0.4GPa の全ての回折線は非充填型で指数付けされる。67GPa までは単調に格子定数が減少している。70GPa において 110 と 211 の回折線が消失し、他の化合物と同様に自己充填型への相転移を観測した。70GPa と 72GPa の格子定数の変化は少なく、他の化合物ほど増加には転じていない。さらに 78GPa までの加圧により格子定数の減少を確認した。減圧すると圧縮曲線にはヒステリシスが見出され、0.3GPa では自己充填型の X 線回折パターンを観測し、非充填型と比較して単位胞体積が 3.7%増加していることを確認した。非充填 P 系スカッテルダイト化合物においても自己充填型相転移が起きることがわかった。

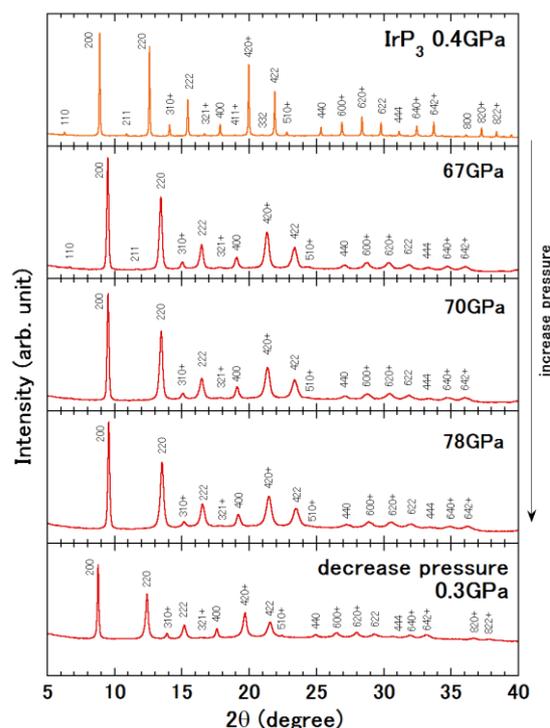


図 1 IrP_3 の高压力下における X 線回折パターン

参考文献

[1] K. Matsui et al., J. Phys. Soc. Jpn., 81,104604 (2012).

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