

# アルカリ土類を含む As 系充填スクッテルダイト化合物の体積弾性率 Bulk Modulus of As Based Alkaline-Earth-Filled Skutterudites

川村幸裕\*, 林純一, 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

Yukihiro Kawamura\*, Junichi Hayashi, Keiki Takeda, and Chihiro Sekine  
Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto, Muroran 050-8585, Japan

## 1 はじめに

高温高压合成法は常圧で合成できない物質も合成でき、物質設計の幅を各段に広げることができることから、新物質探索に非常に強力な合成方法である。我々はこれまで高温高压合成法により  $AT_4X_{12}$  ( $A$ =アルカリ土類, 希土類,  $T$ =Fe, Ru, Os,  $X$ =P, As, Sb) で表される充填スクッテルダイト化合物 (立方晶 Im-3) の高温高压合成法による合成を試みており、様々な新物質を発見してきた。近年は  $A$  サイトにアルカリ土類金属が含まれるアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物を中心に研究をおこなっている。アルカリ土類系充填スクッテルダイトにおいて Sb 系 ( $AT_4Sb_{12}$ ) は常圧合成が可能であるが [1-6], P 系や As 系は常圧合成の報告はない。これまで我々は  $BaFe_4As_{12}$  [7, 8],  $BaRu_4As_{12}$  [9],  $BaOs_4P_{12}$  [10],  $SrT_4As_{12}$  ( $T$ =Fe, Ru, Os) [11] の合成報告をおこなってきた。その他  $BaOs_4As_{12}$  の合成にも成功しており、これらの物質の構造を体系的に調べ、アルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物の共通した構造物性を明らかにすることが本研究の目的である。

## 2 実験

$AT_4As_{12}$  ( $A$ = Ba, Sr,  $T$ =Fe, Ru, Os) の充填スクッテルダイト化合物の多結晶試料は高温高压合成法により合成した。X線実験用の試料は乳鉢で粉末にした後、沈降法により粒径を揃えた。圧力下粉末 X線回折実験は BL-18C でおこない、0.62 Å の波長の放射光を用い、X線検出器としてイメージングプレートを用いた。圧力はサイコロ型ダイヤモンドアンビルセルを用いて発生させた。圧力媒体はメタノール：エタノール=4:1 の混合液をもちいた。圧力はルビー蛍光法を用いて同定した。

## 3 結果および考察

表 1 にアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物の格子定数および体積弾性率を示す。体積弾性率は次式の Birch の状態方程式 [12] より求めた。

$$P = B_0 \left\{ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right\} \cdot \left[ 1 - \frac{3}{4} (4 - B_1) \left\{ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right]$$

ここで  $P$  が圧力,  $V$  が結晶単位胞の体積,  $V_0$  が一気圧における結晶単位胞の体積,  $B_0$  が体積弾性率,  $B_1$  がその圧力微分である。

Ba 系においても Sr 系においても, Ru と Os の化合物の格子定数はほとんど変わらず, Fe の化合物の格子定数が小さくなっている。これは他の充填スクッテルダイト化合物と共通した特徴である。 $B_0$  の値は遷移金属元素単体の体積弾性率の値 ( $B_0(\text{Fe})=193$  GPa,  $B_0(\text{Ru})=348$  GPa  $B_0(\text{Os})=395$  GPa) を反映し, Ba 系も Sr 系も Fe, Ru, Os の化合物の順に  $B_0$  が小さい。

	a (Å)	$B_0$ (GPa)	$B_1$
$BaFe_4As_{12}$ [7]	8.3975	107(1)	3.6(3)
$BaRu_4As_{12}$ [9]	8.5554	127.0(3)	5.2(4)
$BaOs_4As_{12}$	8.585	150(2)	4.2(3)
$SrFe_4As_{12}$	8.351	96(2)	6.9(8)
$SrRu_4As_{12}$	8.521	128(1)	5.6(3)
$SrOs_4As_{12}$	8.561	135(3)	5.0(9)

表 1:  $AT_4X_{12}$  の格子定数  $a$ , 体積弾性率  $B_0$ , 体積弾性率の圧力微分  $B_1$ 。

## 4 まとめ

$AT_4As_{12}$  ( $A$ = Ba, Sr,  $T$ =Fe, Ru, Os) の格子定数, 体積弾性率を求めた。格子定数は他の充填スクッテルダイト化合物と同様の傾向が見られ, 体積弾性率は元素単体の体積弾性率と同様の傾向がみられた。

## 謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金 (課題番号: 15K17687) の支援を受けて実施された。

## 参考文献

- [1] C. B. H. Evers, L. Boonk and W. Jeitschko, Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, 1028 (1994).
- [2] M. E. Danebrock, C. B. H. Evers and W. Jeitschko, J. Phys. Chem. Solids **57**, 381 (1996).
- [3] A. L. Jasper, W. Schnelle, H. Rosner, M. Baenitz, A. Rabis, A. A. Gippius, E. N. Morozova, H. Borrmann, U. Burkhardt, R. Ramlau, U. Schwarz, J. A. Mydosh, Y. Grin, V. Ksenofontov and S. Reiman, Phys. Rev. B **70**, 214418 (2004).

- [4] E. Matsuoka, K. Hayashi, A. Ikeda, K. Tanaka, T. Takabatake, and M. Matsumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1382--1385 (2005).
- [5] E. Matsuoka, S. Narazu, K. Hayashi, K. Umeo, and T. Takabatake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 014602 (2006).
- [6] T. Takabatake, E. Matsuoka, S. Narazu, K. Hayashi, S. Morimoto, T. Sasakawa, K. Umeo, and M. Sera, *Physica B* **383**, 93 (2006).
- [7] K. Takeda, K. Ito, J. Hayashi, C. Sekine, and T. Yagi, *J. Phys. Soc. Japan* **80**, SA029 (2011).
- [8] C. Sekine, T. Ishizaka, K. Nishine, Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, H. Gotou, and Z. Hiroi, *Phys. Procedia* **75**, 383–389 (2015)
- [9] K. Takeda, N. Hoshi, J. Hayashi, C. Sekine, S. Kagami, I. Shirotani, and T. Yagi, *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012130 (2010).
- [10] S. Deminami, Y. Kawamura, Y. Chen, M. Kanazawa, J. Hayashi, T. Kuzuya, K. Takeda, M. Matsuda, and C. Sekine, *J. Phys. Conf. Ser.* **950**, 042032 (2017)
- [11] K. Nishine, Y. Kawamura, J. Hayashi, and C. Sekine, *J. J. Appl. Phys.* **56**, 05FB01 (2017).
- [12] F. Birch, *Phys. Rev.* **71** 809 (1947)

\* y\_kawamura@mmm.muroran-it.ac.jp