

部分充填スクッテルダイト化合物 $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ の高圧下における構造安定性 Structural stability of partially filled skutterudite compound $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ under high pressure

林純一*, 中島良介, 佐藤雄也, 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*, Ryosuke Nakajima, Yuya Sato, 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

スクッテルダイト化合物には 2 元系の非充填型 TX_3 ($T=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; X=\text{P}, \text{As}, \text{Sb};$ および NiP_3) と 3 元系の充填型 RT_4X_{12} (R =主に希土類元素, $T=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}; X=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) があり, どちらも体心立方晶系で空間群は Im-3 で同様であるが, 2a サイトの R 原子の有無により異なる. 近年 2 元系スクッテルダイト化合物がこの 2a サイトに X 原子が高圧力下で自己充填する構造相転移について過去の実験により報告した[1,2]. 自己充填型の構造相転移で現れる現象は転移圧付近で単位胞体積が上昇するという圧縮曲線の異常と, 減圧過程でヒステリシスを示し, 大気圧まで減圧しても転移前の単位胞体積と比較して 2~7%程度増加した高圧相を保つことが分かっている.

2 元系スクッテルダイト化合物の 2a サイトの空隙には高温高圧合成法を用いた試料合成によって部分的に R 原子を充填して部分充填スクッテルダイト化合物を作製することが出来る. これらは R イオンの充填効果により TX_3 の単位胞体積より大きくなることがわかっている. 我々は自己充填型の相転移圧が一番低い RhSb_3 に注目し, R 原子に La を部分充填した $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ を用いた高圧下粉末 X 線回折実験を行い, 結晶構造の安定性と相転移の探索を行った.

2 実験

試料は斜面駆動式キュービックアンビルプレスを用いて作製された. La 原子の充填率を SEM-EDX を用いて分析した. ダイヤモンドアンビルセルに T301 ガスケットを用いて試料室を作製し, 圧力媒体のメタノール-エタノール混合液と沈降法により調整した試料粉末を試料室に封入した. X 線回折実験は BL-18C で 20keV の単色光とイメージングプレートを用いて測定した.

3 結果および考察

試料に用いた $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ の充填率は SEM-EDX の分析値から $x=0.33$ と見積もった. 単位胞体積は RhSb_3 と比較して 2.2%の増加であり RhSb_3 の自己充填後の体積増加率におおよそ一致する. 加圧および減圧を 2~3GPa 程度の間隔で行い X 線回折パターンを観察した. 図 1 の上から加圧側 0.5, 25, 50GPa, 減

圧側 24, 0.1GPa での $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ の X 線回折パターンを示す. 観測されるほぼ全てのピークに Im-3 で指数付け出来る. 自己充填圧力付近の 25GPa や最大加圧の 50GPa でも結晶構造を保ち, 回折線強度の急減や特異な異常は観測されなかった. 減圧しても元のピーク位置に戻っており, 有意な体積増加は観測されていない. 圧縮曲線においてもヒステリシスなどの異常は見出されなかった. La イオンによる体積増加済みの $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ では自己充填型の相転移は起きないことがわかった.

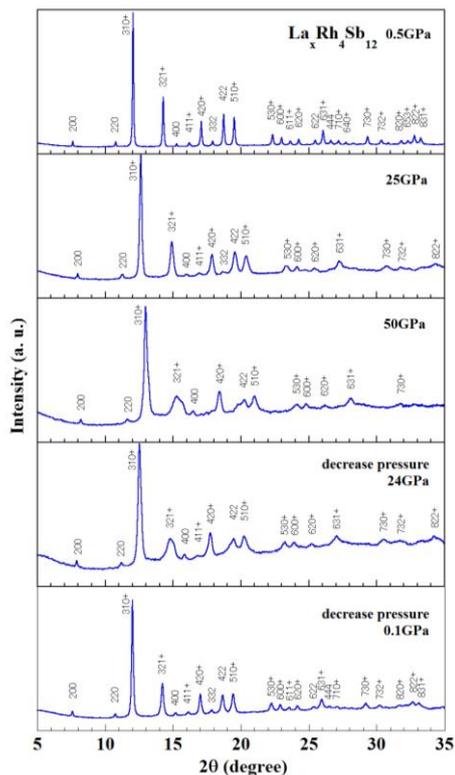


図 1 高圧下における $\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sb}_{12}$ の X 線回折パターン

参考文献

- [1] K. Matsui et al., J. Phys. Soc. Jpn., 81,104604 (2012).
[2] 林ら, 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ.

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