

希土類多ホウ化物の高温高压合成と高压下その場 X 線観察 Synthesis of rare earth polyborides and in-situ x-ray observation under high pressure and temperature

遊佐 齊^{1,*}, 伊賀文俊², 藤久裕司³

¹物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²茨城大学大学院, 〒310-8512 水戸市文京 2-1-1

³産業技術総合研究所, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

Hitoshi YUSA^{1,*}, Fumitoshi IGA² and Hiroshi FUJIHISA³

¹National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

²Ibaraki University., 2-1-1 Bunkyou-cho, Mito, 310-8512, Japan

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

1 はじめに

ホウ化物は、ホウ素量に応じ多様なホウ素フレームワークを形成し、様々な結晶構造の化合物の存在が知られる。特に RB_6 , RB_{12} 等の希土類多ホウ化物 (RB_n) は電子放出特性、硬質物性等の機能性物質として側面を有し、その特異なふるまいから、強相関電子系の物性分野においても注目されている[1]。希土類 12 ホウ化物 (RB_{12}) の結晶構造は、12 ホウ素クラスター (立方八面体) と希土類元素を中心とする 24 配位ホウ素ケージ (切頂八面体) 構造を有する特徴があり、サイズの大きな軽希土類元素をケージ内に導入するためには、高压合成が有効であることが示唆されていたが[2]、そのサイズの増加に伴い、合成圧力が極端に上昇することが予想され、かつ高融点のホウ化物との反応を必要とするため、その合成が困難であった。本研究では、それらの合成をレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (DAC) により試みた結果について報告する。また、体積弾性率の測定をおこない、異なるホウ素クラスター・ケージを持つ PrB_6 , CeB_6 と比較した結果について、DFT 計算による検証とともに報告する。

2 実験と計算

PrB_{12} および CeB_{12} の合成には、予め、高周波誘導加熱炉で PrB_6, CeB_6 を合成し、それに化学量論比で RB_{12} となるようにホウ素を混合粉碎したものを出発試料として準備した。出発試料を DAC 内に NaCl とともに詰め、30~50 GPa の圧力下でファイバーレーザーにより加熱 (2000 - 3000 K) することで RB_{12} 合成をおこなった。構造の同定は、KEK-PF (BL18C, AR-NE1), SPring-8 (BL10XU), AichiSR (BL2S1) において X 線回折によりおこなった。また、 RB_6 と RB_{12} の体積弾性率を求めるために、合成試料の DAC による静水圧下での圧縮実験も併せておこなった。

RB_{12} 合成相の体積弾性率について、DFT 計算による検証もおこなった。計算は、MS CASTEP[2] によりおこない、交換相関汎関数には GGA-PBE を使い、

擬ポテンシャルには Ultrasoft 型を用いた。さらに、 CeB_{12} 回収試料については、Ce の価数を判別するために、AichiSR において XANES 測定をおこなった。

3 結果および考察

高压合成実験の結果、 PrB_{12} は 35 GPa 以上の超高压下で合成されることが確認された[3]。一方、 CeB_{12} は Ce^{3+} は Pr^{3+} よりサイズが大きいにもかかわらず、約 26 GPa の圧力で合成でき、1 気圧の格子定数も 0.4 % 程度 PrB_{12} より短いことが確認された。X 線回折プロファイルを図 1 に示す。回収試料の XANES 測定の結果は Ce が価数揺動により $Ce^{3.3+}$ であることを示したため、格子の収縮や合成圧力の低減と関連すると考えられる。圧縮曲線 (図 2) から得られた、体積弾性率の測定値および DFT 計算値は、 RB_{12} の方が RB_6 より 20~30% 程度大きな値を示したことから、構造中の 12 ホウ素クラスターならび 24 配位ホウ素ケージが、より堅牢であることを示していると考えられる。

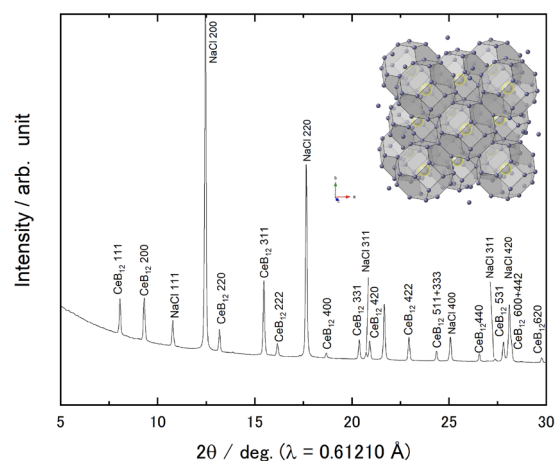


図 1 : 合成された CeB_{12} の X 線回折プロファイルと結晶構造

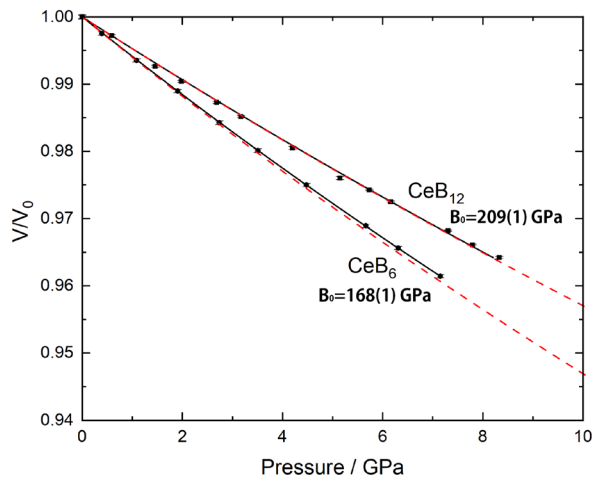


図2 : CeB_{12} , CeB_{12} の P-V データと圧縮曲線 (点線は DFT 計算による)

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP19H05790, JP19H02005 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] 伊賀文俊, 高圧力の科学と技術 26, 216 (2016).
- [2] J.F. Cannon+, J. Less-Common Metals, 56, 83 (1977)
- [3] H. Yusa, F. Iga, and H. Fujihisa, Inorg. Chem., 61, 2568 (2022)

* yusa.hitoshi@nims.go.jp