

# 高温高压下における非充填スクッテルダイト化合物 $\text{RhSb}_3$ の自己充填反応 Self-insertion reaction of unfilled skutterudite $\text{RhSb}_3$ under high pressure and high temperature

林純一<sup>1,\*</sup>, 渡辺睦人<sup>1</sup>, 益原悠良<sup>1</sup>, 武田圭生<sup>1</sup>, 関根ちひろ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>室蘭工業大学, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Junichi HAYASHI<sup>1,\*</sup>, Rikuto WATANABE<sup>1</sup>, Yura MASUHARA<sup>1</sup>, Keiki TAKEDA<sup>1</sup>  
and Chihiro SEKINE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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は、カゴ状構造を有する物質であり、優れた熱電特性を示すことから熱電材料への応用が期待されている。我々はこれまで放射光とダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた室温高压下における X 線回折実験を行い、2 元系の非充填型スクッテルダイト化合物  $\text{TX}_3$  ( $T = \text{Co, Rh, Ir}$ ;  $X = \text{P, As, Sb}$  および  $\text{NiP}_3$ ) において体心立方晶系(空間群  $Im\bar{3}$ )の 2a サイトのカゴ内部の空隙に X 原子が充填され、単位胞体積が増加する「自己充填反応」を見出した。この圧力誘起構造変化は不可逆反応であり、大気圧に減圧しても結晶構造が元に戻らずに加圧前の単位胞体積よりも 2~7%増加することを報告した [1, 2, 3]。また、キュービクアンビルプレスを用いた高温高压下の放射光 X 線その場観察実験を行い、この構造変化は高温下では構造変化を示す臨界圧力が低下し、 $\text{RhSb}_3$  については、室温での臨界圧力が 20 GPa であるのに対し、6 GPa で 823 K, 8 GPa では 653 K で同様な自己充填反応を観測した。我々は DAC を用いた  $\text{RhSb}_3$  の高温高压下 X 線回折を行い、詳細な圧力-温度相図を得るため、キュービクアンビルを用いた実験よりも高い圧力下での昇温実験を試みた。

## 2 実験

$\text{RhSb}_3$  の試料は、キュービクアンビル型高温高压発生装置を用いて、2 GPa, 820 K で合成された。X 線回折実験には粉先端径 0.3mm  $\phi$  の DAC を用いた。ガスケットは 0.2 mm のタングステンプレートを用いて試料室を作製し、圧力マーカーの  $\text{Sm}^{2+}:\text{SrB}_4\text{O}_7$  粒子と粉末化した試料ペレットを封入した。試料部の加熱には、外熱式の加熱用ニクロム線コイルヒーター抵抗を作製し、DC 電源を用いてガスケット外周部を直接加熱した。温度測定はガスケット上にセメントを用いて K 熱電対を固定して測定した。圧力測定は温度依存性の少ない  $\text{Sm}^{2+}:\text{SrB}_4\text{O}_7$  蛍光スペクトル測定により決定した [4]。

## 3 結果および考察

室温において DAC で加圧し、昇温する実験を行った。図 1 に  $\text{RhSb}_3$  の高温高压下における X 線回折パターンを示す。比較のために常温常圧下の X 線回折パターンを示す。室温の臨界圧力 (20 GPa) 以下

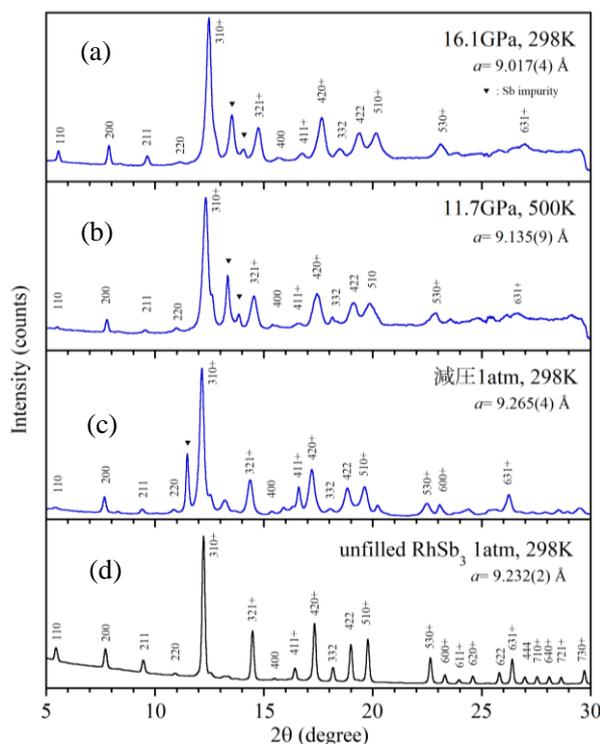


図 1  $\text{RhSb}_3$  の高温高压下 X 線回折パターン (比較のため、減圧後の大気圧下のデータ及び自己充填反応前の  $\text{RhSb}_3$  のデータも示している)

の 16.1 GPa まで加圧し、格子定数の減少を確認した (図 1 a)。加熱により圧力セルの熱膨張などの影響により圧力が減少するが 11.7 GPa, 500 K で低角度側の 110, 211 回折線強度の減少を観測した (図 1 b)。加熱を終了し、圧力をリリースしても 2 つの回折線の強度は低下したままであり (図 1 c)、室温下の X 線回折実験で観測した圧力誘起構造変化と同様の振る舞いを確認した。今回の実験では、自己充填反応前の  $\text{RhSb}_3$  の単位胞体積  $V_0$  と自己充填反応後の回収試料の単位胞体積  $V_{\text{recover}}$  との比  $(V_{\text{recover}} - V_0)/V_0$  で 1.1%増加しているが、室温で構造変化が完了する圧

力まで加圧した実験では 2.2%増加することから、今回の実験では、カゴ内部への Sb の充填率は半分程度である可能性が示唆される。

#### 4. まとめ

今回の実験でマルチアンビルプレスを用いた X 線その場観察実験と DAC を用いた室温加圧実験の中間の温度・圧力範囲で RhSb<sub>3</sub> の自己充填反応を初めて観測した。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 挑戦的研究(萌芽) JP22K190762 の助成を受けたものである。

#### 参考文献

- [1] K. Matusi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **81**, 104604 (2012).
- [2] K. Awaji *et al.*, Mater. Today Commun., **36**, 106825 (2023).
- [3] 淡路ら, 第 63 回高压討論会 (2022).
- [4] S. V. Rashchenko *et al.*, J.Appl. Phys., **117**, 145902 (2015).

\* hayashi@muroran-it.ac.jp