

非充填スキッターダイト化合物 RhSb_3 の自己充填反応における Te 置換効果 Effect of Te substitution on the self-insertion reaction of the unfilled skutterudite compound RhSb_3

林純一^{1,*}, 北山雄翔¹, 中村雅弘¹, 曾野大翔¹, 岡陸空¹, 武田圭生¹, 関根ちひろ¹

¹ 室蘭工業大学, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Jun-ichi HAYASHI^{1,*}, Yuto KITAYAMA¹, Masahiro NAKAMURA¹, Hiroto SONO¹, Riku OKA¹,
Keiki TAKEDA¹ and Chihiro SEKINE¹

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

1 はじめに

我々は、典型的なカゴ状物質である 2 元系の非充填スキッターダイト化合物 TX_3 ($T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) において発現する圧力誘起自己充填反応（カゴを形成する X 原子がカゴ内部に充填される現象）に関する系統的な研究を進めてきた[1]。非充填スキッターダイト化合物の一つである RhSb_3 は室温で臨界圧力($P_c = 20 \text{ GPa}$)において自己充填反応による格子定数の増大が生じ、圧力を大気圧に戻すと単位胞体積比 V/V_0 が 2%増加する不可逆的な反応を示すことを確認している。また、マルチアンビルプレスを用いた高温高压下 X 線その場観察実験でも同様の反応を確認した。さらに、高压相（自己充填反応を示した回収試料）の格子熱伝導率 κ_L が大きく低減することを確認した。これは、カゴ内部に充填された Sb 原子に起因するラットリング効果によるものと考えられ、超高压プロセスが熱電特性を向上させる可能性があることを示した[2]。

我々は X 原子のカゴ構造に注目し、 X 原子を他の原子で置換することで、カゴに歪を導入し、自己充填反応の臨界圧力 P_c の低下と κ_L のさらなる低減を目指した。実験には、 RhSb_3 の Sb サイトを Te で部分置換した $\text{RhSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ を用い、室温および高温高压下における粉末 X 線回折実験を行い、Te 置換による自己充填反応への効果を調べた。

2 実験

$\text{RhSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ の試料合成は、キュービックアンビル型高温高压発生装置を用いて 2 GPa, 820 K で行った。高压下 X 線回折実験は PF, BL-18C の 20 keV 単色 X 線と室温での実験は、フラットパネル検出器、高温での実験はイメージングプレート検出器を用いた。高压発生装置はダイヤモンドアンビルセルを用い、先端径 0.3 mm ϕ にタングステンガasketで 70 μm $\phi \times 50 \mu\text{m}$ の試料室を作製した。試料は粉末化処理の後に、沈降法で微粒子粉末をペレット状に固めて試料室に詰めた。圧力媒体は不使用で、圧力決定には室温は Ruby 蛍光法、高温は $\text{Sm}^{2+}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ 粒子による蛍光法を用いた[3,4]。試料部の加熱には外熱式のニクロム線コイルヒーターを作製し DC 電源を用いてガasketと試料室を直接加熱した。温度測定は

試料室付近のガasket上に K 熱電対をセメントで固定して測定した。

3 結果および考察

$\text{RhSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ の室温における X 線回折実験は 28 GPa までの加圧過程と減圧過程の測定を行った。図 1 に $\text{RhSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ と RhSb_3 の単位胞体積比 V/V_0 の室温における圧縮・減圧曲線を示す。 RhSb_3 は 20 GPa で体積の減少が一度増加に転じるが、 $\text{RhSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ は 28 GPa まで単調に減少する。減圧過程では加圧過程と同様の振舞を示し、 RhSb_3 で観測されたヒステリシスを示さず、大気圧の体積に戻っている。加圧ステップを細かくした再実験を行い、9 GPa 付近に僅かな傾きの減少が見られ、圧縮率がわずかに増加する振舞が観測されたが、減圧後の体積増加および回折強度の減少などの異常は見られなかった。

高压 5.3 GPa, 7.9 GPa, 9.3 GPa での昇温実験においても X 線回折パターンを観測を行ったが、ピーク強度に顕著な変化は観測されず、室温、大気圧に戻しても自己充填反応による格子定数の増加は観測されなかった。

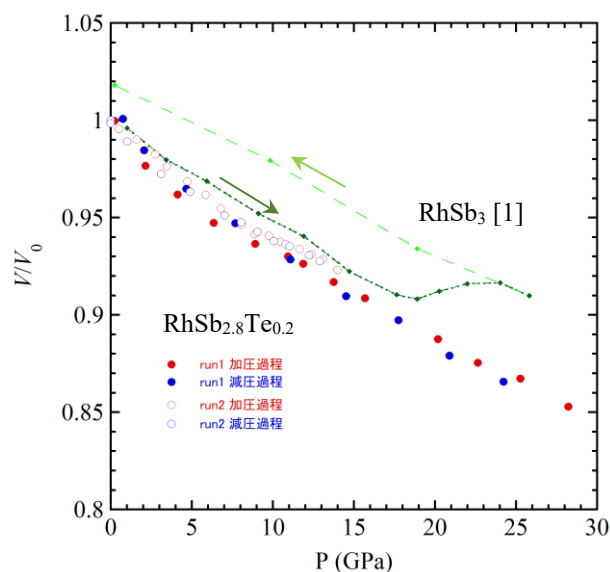


図 1 室温における $\text{RhSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ および RhSb_3 の圧縮曲線

4 まとめ

圧力誘起自己充填反応を示す非充填スキテルダイト化合物 RhSb_3 のカゴを形成している Sb 原子の一部を Te 原子で置換した $\text{RhSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ の室温および高温高压下における X 線回折実験を行い、自己充填反応への Te 置換効果を調べた。 $\text{RhSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ においては、室温 RhSb_3 の自己充填臨界圧力(P_c)である 20 GPa 付近では自己充填反応に伴う明確な異常は観測されなかった。今後、Te 置換効果を詳細に調べるために、Te 置換率の異なる試料に関する研究を進める予定である。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 基盤研究(B) JP25K01485 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] H. K. Mao, J. Xu and P. M. Bell, J. Geophys. Res. Solid Earth **91** [B5], 4673 (1986).
- [4] S. V. Rashchenko *et al.*, J. Appl. Phys., **117**, 145902 (2015).

成果

1. 北山雄翔, 林純一, 関根ちひろ, 置換系スキテルダイト化合物 $\text{RhSb}_{3-x}\text{Te}_x$ の高压合成と熱電特性, 令和 7 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 2025 年 11 月 2 日, 室蘭
2. 関根ちひろ, 岡陸空, 北山雄翔, 曾野大翔, 林純一, 後藤弘匡, 非充填スキテルダイト化合物 RhSb_3 における圧力誘起自己充填反応の Te 置換効果, 2025 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2026 年 3 月 12 日, 水戸

* hayashi@muroran-it.ac.jp