

希土類三二硫化物 Yb_2S_3 の温度圧力相図 Temperature-pressure phase diagram of lanthanide sesqui sulfide Yb_2S_3

金澤昌俊*, 李良, 葛谷俊博, 武田圭生, 平井伸治, 関根ちひろ
室蘭工業大学大学院 工学研究科, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Masatoshi Kanazawa* Liang Li, Toshihiro Kuzuya, Keiki Takeda, Shinji Hirai, Chihiro Sekine
Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585, Japan

1 はじめに

希土類三二硫化物 Ln_2S_3 (Ln = 希土類元素) は合成時の温度圧力条件により多くの結晶構造をとることが知られている [1]。中でも立方晶系の相は γ 相 (以下 $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ と記す) と呼ばれており、熱電材料や光学材料などの機能性材料への応用が期待されている。しかし、重希土類を含む $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ は高温高压下でのみ合成が報告されている。

本研究では高压相である $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ の単一相試料の合成及び物性評価を最終目的としている。 $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ は Ce をドーピングすることにより高性能シンチレータとしての応用が期待されている。 $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ は低压相を出発物質として、7.7GPa、2000°C で高温高压処理することにより、低压相の 50% が転移したとの報告があるが、単一相試料を得るには至っていない [2]。 $\gamma\text{-Lu}_2\text{S}_3$ の単一相試料を得るための最適な合成条件を決定するために温度圧力相図を作成することが不可欠であるが、温度・圧力条件が厳しいため困難な実験が予想される。そこで、類似の温度圧力相図を持つと考えられる Yb_2S_3 に注目した。 $\gamma\text{-Yb}_2\text{S}_3$ も高温高压下でのみ合成が報告されており、元素を出発物質として温度圧力条件 3.5GPa~6GPa、1500~1900°C での合成が報告されているが、単一相試料を得るには至っておらず、物性評価も行われていない [3]。 Yb_2S_3 の温度圧力条件は Lu_2S_3 の条件と比較して実験が容易であると考えられるため、まず Yb_2S_3 の温度圧力相図を作成することで、 Lu_2S_3 の温度圧力相図を予想することができるのではないかと考えた。本研究では、出発物質として常圧で合成した $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ を用いて高温高压下 X 線その場観察実験を行い、 Yb_2S_3 の温度圧力相図を作成した。

2 実験

X 線その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学実験施設のビームライン AR-NE5C において行った。圧力発生はキュービックアンビルプレス MAX-80 と 6-6 アンビルセルを組み合わせで行った。出発物質には常圧で合成した $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ 粉末を用いた。X 線回折実験には半導体検出器 (SSD) と白色 X 線を用い、エネルギー分散法により行った。

3 結果および考察

試料を圧力 3GPa まで加圧した後、昇温過程の X 線回折パターンを測定した。結果を図 1 に示す。室温では出発物質である $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ の回折線のみが見られたが (a)、400°C から $\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$ の回折線が消滅していき 500°C で $\text{YbS}_{1.7}$ および酸化物である $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ が見られた (b)。その後 1360°C で新たな回折線の出現及び $\text{YbS}_{1.7}$ の回折線の消滅が見られ、1380°C で γ 相の面指数を持つ回折線及び $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ の回折線が見られ (c)、その後 1500°C まで γ 相の回折線が確認できた。

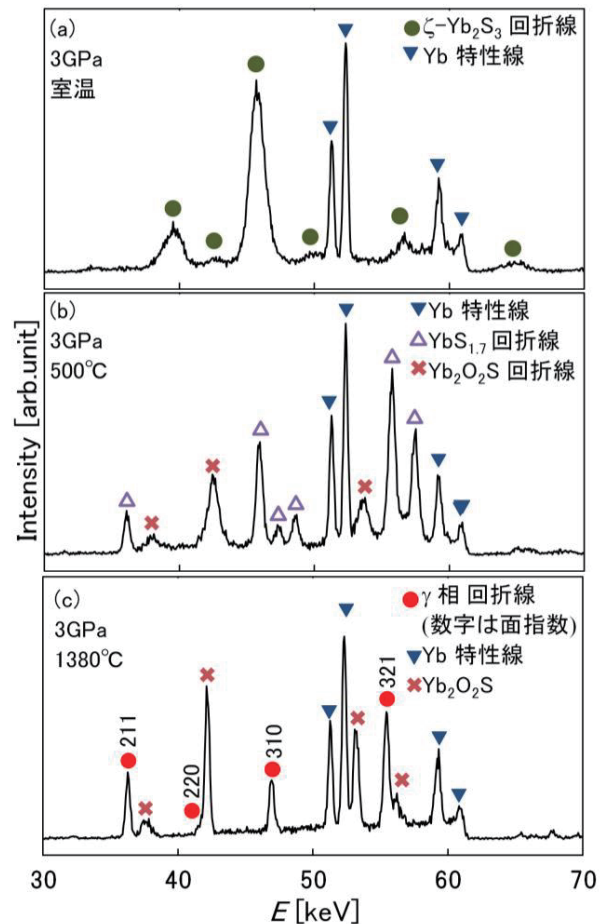


図 1: (a) 3GPa, 室温における出発物質 ($\zeta\text{-Yb}_2\text{S}_3$) の X 線回折パターン (b) 3GPa, 500°C における X 線回折パターン (c) 3GPa, 1380°C における X 線回折パターン

同様の実験を温度、圧力条件を変えて行った。その結果を図2にまとめた。図中の記号と結晶構造の対応を表1に示す。

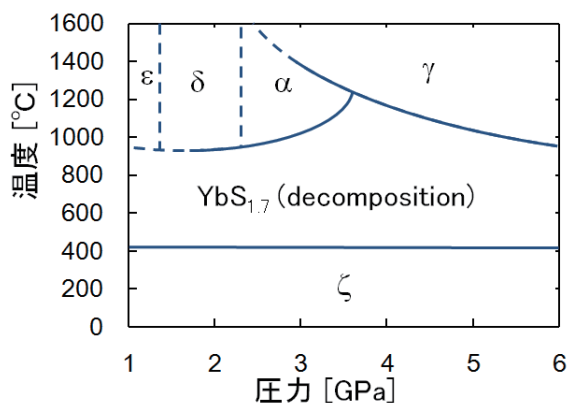


図 2: ζ - Yb_2S_3 を出発物質とした、 Yb_2S_3 の温度圧力相図

表 1: 図 2 中の記号と結晶構造の対応表

記号	結晶構造	空間群
ε	菱面体晶	$R\bar{3}C$
δ	単斜晶	$P2_1/m$
ζ	斜方晶	$Fddd$
α	斜方晶	$Pnma$
γ	立方晶	$I\bar{4}3d$

4 まとめ

X 線その場観察を用いて、 Yb_2S_3 の温度圧力相図を作成した。今後さらに温度圧力条件を広げることによって、より詳細な温度圧力相図を作成する予定である。

参考文献

- [1] K-J Range *et al.*, *Inorg. Chem.* **3**, 174 (1984).
- [2] H. T. Hall *et al.*, *Inorg. Chem.* **8**, 2069 (1969).
- [3] H. T. Hall *et al.*, *Inorg. Chem.* **9**, 1084 (1970).

* s2024025@mmm.muroran-it.ac.jp