

非充填スキッターダイト化合物 CoSb_3 の高圧下における構造不安定性 Structural instability of unfilled skutterudite compound CoSb_3 under high pressure

林純一*, 松尾昌, 大野郁, 川村幸裕, 武田圭生, 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
Junichi Hayashi*, Masashi Matsuo, Kaoru Ohno, Yukihiro Kawamura,
Keiki Takeda and Chihiro Sekine

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

1 はじめに

カゴ状化合物の一種であるスキッターダイト化合物は特異な物性を示すことや熱電変換材料としての応用が期待されている物質である。結晶構造は体心立方晶系(空間群 Im-3)で 2 元系の非充填スキッターダイト化合物と 3 元系の充填スキッターダイト化合物に分けられる。非充填スキッターダイト化合物は, 2a サイトは空であり, $\square M_4X_{12}$ (\square は空隙を表す, $M=\text{Co, Rh, Ir, Ni, X}=\text{P, As, Sb}$)と表すことができ

これまでの高圧実験から, 非充填スキッターダイト化合物の結晶構造は, 大きな空隙があるにもかかわらず, 高圧下でも安定であると考えられていた。しかし, CoSb_3 の高圧下 X 線回折実験において, 20GPa 以上の加圧により, 不可逆的にセル体積の大きな同一対称性の高圧相に変化することが報告された[1]。さらに我々は RhSb_3 , IrSb_3 , CoAs_3 , RhAs_3 , IrAs_3 においても同様な高圧相を観測している[2]。これらの高圧相がどの圧力範囲まで安定なのか研究するために CoSb_3 を 60GPa まで加圧し相転移の探索を行った。

2 実験

CoSb_3 試料はキュービックアンビルプレス高温高圧発生装置を用いて 2GPa, 550°C で合成した後に乳鉢を用いて微粉末に調整した。高圧力下の粉末 X 線回折実験は PF の BL-18C においてダイヤモンドアンビルセルを用いて室温で 60GPa まで加圧して 20keV の単色 X 線とイメージングプレートを使用した。圧力媒体は 4:1 メタノール-エタノールを使用しルビー蛍光法によって圧力を決定した。

3 結果および考察

図 1 に CoSb_3 の各圧力での X 線回折パターンを示す。1.45GPa のすべての回折線は Im-3 で指数付けされる。加圧により 22.5GPa までは回折線は単調に高角度側に移動し, 31GPa では 100,211 の回折線が消失し自己充填された高圧相に相転移を観測した。その後 60GPa では 310 回折線の高角度側にショルダーを観測したが, 減圧すると元の高圧相に戻り 0.4GPa まで減圧すると赤色の破線に示す通り 1.45GPa の回

折パターンと比べて低角度側にピークは移動していることからセル体積が増加していることが示唆される。60GPa の回折線の僅かな変化が相転移の兆候だとするならばさらに高い圧力が必要と思われる。

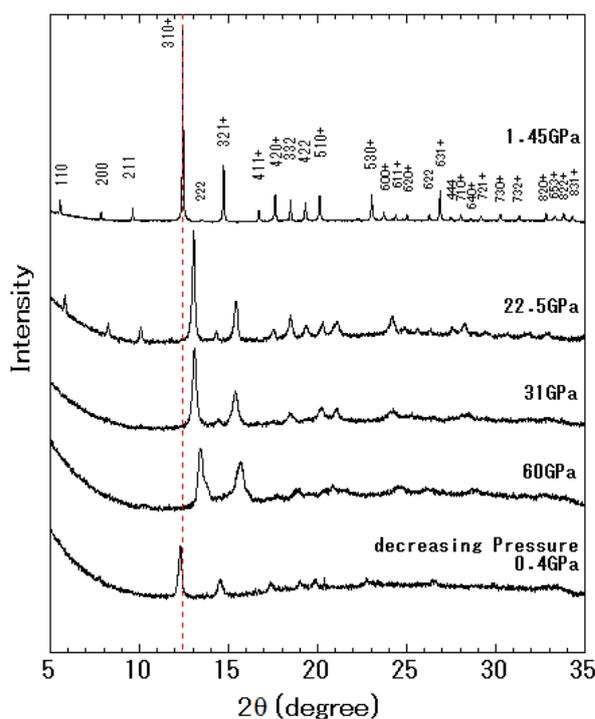


図 1 CoSb_3 の各圧力および減圧点における X 線回折パターン

4 まとめ

この実験から CoSb_3 はこれまでの報告と同様に室温で 31GPa において自己充填反応による高圧相に相転移することが確認された。圧力を 60GPa まで加圧してもこの高圧相はまだ安定である。

参考文献

- [1] A.C. Kraemer *et al.*, Phys. Rev. B, 75, 024105 (2007).
[2] K. Matusi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 81, 104604 (2012).

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