



超高压合成における高配位構造の探索と凍結性に関する研究

遊佐 斉
物質・材料研究機構

キーワード：ホウ化物, ダイヤモンドアンビル, 硬質材料, YB_{66}

1. 背景と研究目的

金属ホウ化物は、炭化物、窒化物と同様に硬質特性を有することが知られるが、ホウ素濃度の異なる多彩な化合物が存在することも注目されている。イットリウムホウ化物中には、結晶構造中にホウ素クラスター構造を有する化合物が数多く知られる。例えば、 YB_6 や YB_{12} においては、Y原子に着目した場合、ともに24配位の切頂六面体や切頂八面体の配位構造をとるが、ホウ素クラスターに着目した場合 YB_6 は八面体 (octahedron)、 YB_{12} は立方八面体 (cubo-octahedron) クラスター構造をとる。さらに、 YB_{66} においては正二十面体 (icosahedron) のクラスター構造となる。ホウ素正二十面体クラスターはホウ素 γ 相の基幹構造であり、他の硬質ホウ化物 B_6O や B_{50}C_2 にも存在し、構造的に堅牢であるとされる。そのため、 YB_{66} についても高い体積弾性率が予想される。そこで、高压下 X 線回折実験により体積弾性率の決定をおこなった。

2. 実験内容

YB_{66} はNIMSによりFZ (Floating Zone) 法で合成された良質単結晶であり、コランダム乳鉢で粉砕したものを使用した。DACは高压下その場観察 X 線回折用として、広開口角かつBL2S1の既存光学系に設置が可能なもの (広開口型) を使用した。圧力媒体は、メタノール、エタノール (4: 1)混合媒体を使用した。X線の波長は 0.75 \AA で $75 \mu\text{m}$ にコリメートした後、試料に照射し、CCD (Quantum 270 r) で回折線を検出した。露光時間は300 secである。回折図形をIPAnalyzerで一次元化し、PDIndexerでフィッティングをおこない各圧力での格子定数を求めた。圧力は試料に混合した金の回折線より決定した。

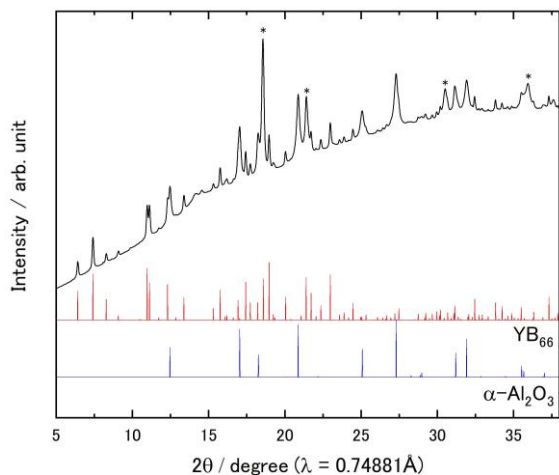


Fig.1 7.4GPaにおける YB_{66} のX線回折パターン
*はAuの回折ピーク

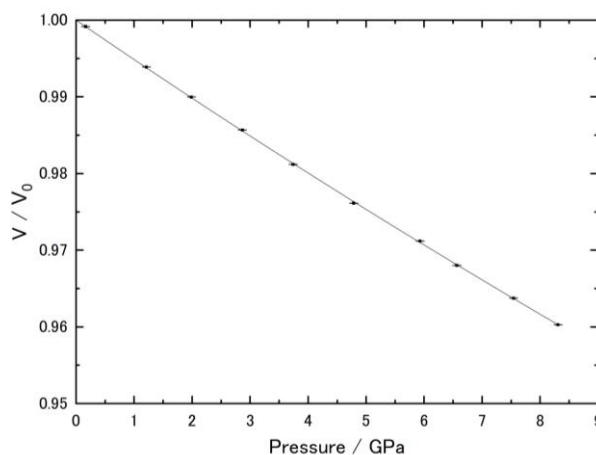


Fig.2 YB_{66} のP-Vデータと圧縮曲線

3. 結果および考察

Fig.1に7.4 GPaのX線回折パターンを示す。硬質物質であるため、乳鉢で粉砕した際に、コランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)が大量に混入した。 YB_{66} は密度が小さく、X線散乱強度が弱いだが、300秒の露光により解析可能な回折パターンが取得できた。Birch-Murnaghanの状態方程式にフィットすることで決定された体積弾性率は $K_0 = 193(2) \text{ GPa}$ となり、期待したほど大きな値を示さないことがわかった。