



超高压合成されたホウ化物におけるセリウム価数の特定

遊佐 斉
物質・材料研究機構 (NIMS)

キーワード：ホウ化物, 超高压合成, セリウム価数, ダイヤモンドアンビルセル

1. 背景と研究目的

希土類多ホウ化物(RB_n)は電子放出特性、硬質物性等の機能性物質として側面を有するが、その特異なふるまいから、強相関電子系の物性分野において注目されている[1]。希土類 12 ホウ化物(RB_{12})の結晶構造は、12 ホウ素クラスター (立方八面体) と希土類元素を中心とする 24 配位ホウ素ケージ (切頂八面体) 構造を有する特徴があり、Gd よりサイズの大きな軽希土類元素をケージ内に配置させるためには高压合成が有効であることが示唆されていたが、より高压の必要性が予測される CeB_{12} の合成については報告されていない[2]。今回、25GPa 以上で CeB_{12} の合成を確認したが、格子定数が NdB_{12} よりも小さくなるなどの異常が確認されたため、XANES (L_3 端) 測定により Ce 価数の同定をおこなった。

2. 実験内容

NIMS において出発試料 (CeB_6 およびホウ素混合物) をダイヤモンドアンビルセル (DAC) 内のレニウムガasket 中に NaCl とともに詰め、25~40 GPa の圧力下でファイバーレーザーにより加熱 (2000-3000 K) することで CeB_{12} 合成をおこなった。合成した CeB_{12} 試料のサイズは 50~100 μm 程度であるが、XANES 測定においてキャピラリー集光した 25 μm サイズの X 線により、レニウムガasket に保持したまま測定することが可能であった。一点あたりの測定時間は 600 秒である。価数比較のための Ce^{3+} と Ce^{4+} の標準試料は、各々 CeB_6 と CeO_2 を hBN で希釈したものを準備した。

3. 結果および考察

DAC 合成試料は微小(Fig.1a)であるため、XANES 測定の前に、試料室のマッピング(Fig.1b)をおこなった。これにより、ガasket 内の微小試料に正確に X 線を照射することが可能であることが確認できる。Fig.1c に、合成された CeB_{12} および標準試料の CeB_6 および CeO_2 の XANES (L_3 端) を示す。 CeB_{12} における吸収端のピークの立ち上がりは、明らかに Ce^{3+} , Ce^{4+} の間に位置し、Ce の価数揺動が認められる。 CeB_{12} の合成は当初予想された圧力 (50 GPa) より遥かに低い圧力で可能であった。このことは、価数揺動が Ce イオン半径を低減させる効果により説明できる。

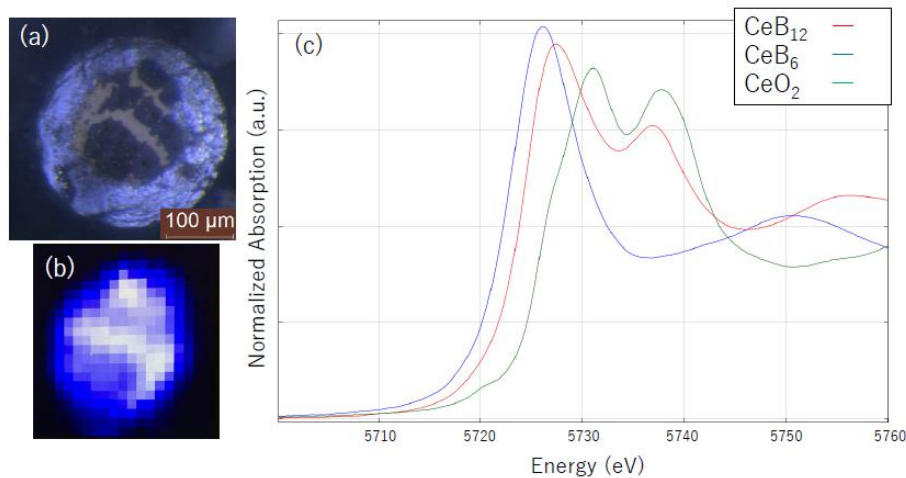


Fig. 1 Optical (a) and X-ray (b) images of CeB_{12} sample in a rhenium gasket. (c) XANES of CeB_{12} , CeB_6 and CeO_2 .

4. 参考文献

1. 伊賀文俊, 高圧力の科学と技術 **26**, 216 (2016).
2. J. F. Cannon, D. M. Cannon, and H. T. Hall, *Journal of the Less-Common Metals*, **56**, 83 (1977)