



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

国立研究開発法人物質・材料研究機構

キーワード：超高压，ダイヤモンドアンビルセル，高配位構造，ホウ化物

1. 背景と研究目的

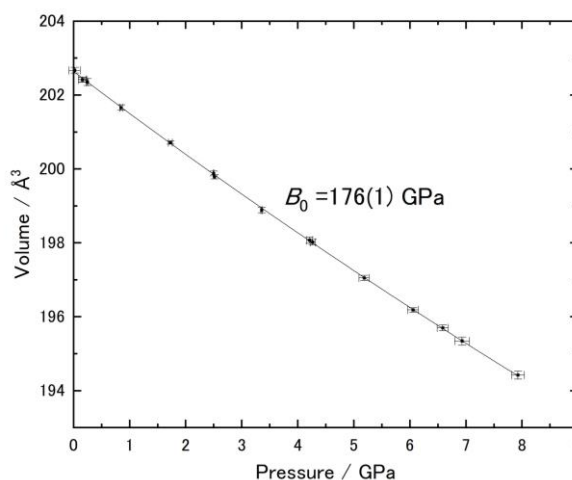
ホウ化物は、ホウ素比の様々な変化に伴い、多彩なホウ素フレームワークを形成し、特徴的な結晶構造の化合物の存在が知られる。例えば、 RB_6 、 RB_{12} といった希土類多ホウ化物は、いずれも 24 配位のホウ素ケージ中に希土類元素が位置する構造であるが、そのケージは RB_6 が切頂立方体であるのに対し、 RB_{12} は切頂八面体である。今まで、これらの希土類ホウ化物 (RB_6 、 RB_{12}) の合成と、構造と体積弾性率 相関について考察を行ってきた[1]。そこでは、体積弾性率は配位中心元素の種類にはあまり依らず、ホウ素フレームワークの種類に依拠する傾向が見られ、 RB_{12} が RB_6 より 20% 程度高い体積弾性率を示し、その構造の堅牢性が確認された。本研究では、 RB_4 (UB_4 構造) 組成を有する希土類ホウ化物 DyB_4 について、高压 X 線回折実験を静水圧下でおこない、 RB_6 、 RB_{12} との体積弾性率—構造相関をを求めることを目的とした。

2. 実験内容

測定に利用した試料 (DyB_4) は、真空石英管中で高周波誘導加熱により合成した DyB_4 である。試料を乳鉢上で粉碎し、圧力マーカーの金粉末と混合し、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 中にメタノール、エタノール混合媒体とともに封入し、BL2S1 において単色 X 線回折実験 (17.14 keV) をおこなった。検出器は PILATUS 1M を用いて、約 100 mm のカメラ長で測定した。1 回の測定時間は 60 秒である。測定は 8 GPa までの完全静水圧下でおこなった。格子定数の精密化は PDIndexer による最小二乗法によりおこなった。

3. 結果および考察

測定された体積の圧力変化を Fig. 1 に示す。各データ点を 2 次の Birch-Murnaghan 状態方程式にフィットすることにより、体積弾性率は 176(1) GPa と決定された。 RB_6 における 165 GPa 程度 ($R = Pr$) の体積弾性率と比較して、幾分大きな値を有するが、 RB_{12} ($B_0 = 208$ GPa, $R = Pr$) に比べると優位に小さい。また、 RB_2 の報告値 ($B_0 = 182$ GPa, $R = Yb$) [2] と拮抗する値である。構造の類似性を勘案すると、 RB_4 は RB_2 に見られるホウ素の平面 3 配位結合有するとともに、 RB_6 における 6 配位多面体クラスタ類似の 5 配位ピラミッド型配位を併せ持つ。よって、 RB_4 が RB_2 と RB_6 の中間の体積弾性率を示すことは極めて妥当なことであると考えられる。

Fig. 1 DyB_4 の圧縮曲線と体積弾性率

4. 参考文献

1. H. Yusa, F. Iga, and H. Fujihisa, *Inorg. Chem.*, **61**, 2568 (2022)
2. B. Kalkan, S. Suzer, and E. Ozdas, *J. Phys.: Condens. Mater.*, **24**, 345401 (2012)