



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，高配位構造，ホウ化物，低温測定

1. 背景と研究目的

ホウ化物は、ホウ素比の様々な変化により、多彩な構造を形成することが知られる。今まで、我々は、常圧下では合成が困難であった RB_{12} に焦点をあて、軽希土類 12 ホウ化物 (PrB_{12} , CeB_{12}) について、高压下レーザー加熱合成法により合成に成功し、 RB_{12} 構造の堅牢性について、構造中に同じ配位数 (24 配位) を持つ RB_6 構造と体積弾性率 (B_0) を比較することにより、構造—圧縮特性の相関について議論をおこなってきた[1]。今回、それらとは異なる配位構造 (18 配位、double-bicapped heptagonal prism) を有する RB_4 (UB_4 構造：空間群 $P4/mbm$) について着目し、 DyB_4 について低温 X 線回折実験をおこなった。その低温挙動を測定することにより、格子定数の温度変化と熱膨張率について追跡した。

2. 実験内容

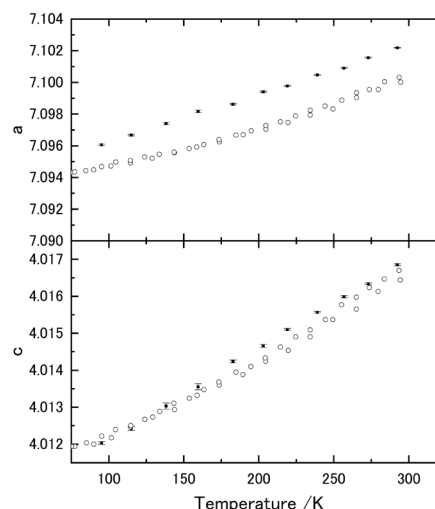
測定に利用した試料 (DyB_4) は、真空石英管中で高周波誘導加熱により合成した DyB_4 である。試料を乳鉢上で粉碎し、金粉末と混合し、ポリイミドのキャピラリー先端に固定し、BL2S1 において、窒素吹付による冷却の下で、単色 X 線回折実験 (17.14 keV) をおこなった。検出器は PILATUS 1M を用いて、約 100mm のカメラ長で測定した。1 回の測定時間は 36 秒である。測定は 298K から 98K まで 20 度おきにおこなった。測定温度は、金の低温での格子定数[2]を参照することで決定した。格子定数の精密化は GSAS (Le-Bail 法) によりおこなった。

3. 結果および考察

測定された各軸(a, c)の温度変化を Fig. 1 に示す。この温度範囲で構造相転移は観察されなかった。先行研究[3]によるデータ点 (○) と比較すると、c 軸は良い一致をみる。a 軸は差異が大きいことがわかる。原因は不明であるが、同一研究者の論文[4]に見られる一部回折ピークの錯誤による可能性もある。測定温度範囲での熱膨張係数は $1.45\sim 1.47 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ となり、同じ希土類四ホウ化物 (HoB_4) で報告されている熱膨張係数 $4.4 \sim 7.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ に比べ非常に大きな値を示した。ただし、 HoB_4 は直方晶への相転移も報告されているため[5]、今後の精査が必要と考えられる。

4. 参考文献

1. H. Yusa, F. Iga, and H. Fujihisa, *Inorg. Chem.*, **61**, 2568 (2022)
2. M. G. Pamato, I. G. Wood, D. P. Dobson, S. A. Hunt, and L. Vocadlo, *J. Appl. Crystallogr.*, **51**, 470 (2018)
3. V. V. Novikov, N. V. Mitroshenkov, A. V. Matovnikov, D. V. Avdashchenko, S. V. Trubnickov, and A. V. Morozov, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **120**, 1597 (2015).
4. V. V. Novikov and N. V. Mitroshenkov, *Physics of the Solid State* **54**, 1186 (2012).
5. J. S. Olsen, A. Waškowska, L. Gerward, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, N. Shitsevalova, and V. B. Filipov, *High Pressure Research* **31**, 3 (2011).

Fig. 1 DyB_4 の低温下での格子定数変化