



## NaCl型構造を持つ希土類アンチモン化合物の圧力誘起相転移

|       |                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | <p>言語: jpn</p> <p>出版者: 室蘭工業大学</p> <p>公開日: 2007-06-06</p> <p>キーワード (Ja):</p> <p>キーワード (En): high-pressure, synchrotron radiation, X-ray diffraction, lanthanide antimonide, phase transition</p> <p>作成者: 林, 純一, 城谷, 一民</p> <p>メールアドレス:</p> <p>所属:</p> |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/10258/127">http://hdl.handle.net/10258/127</a>                                                                                                                                                                        |

# NaCl型構造を持つ希土類アンチモン化合物の 圧力誘起相転移

林 純一\*<sup>1</sup>, 城谷 一民\*<sup>1</sup>

## Pressure- induced Phase Transition of LnSb(Ln=lanthanide) with a NaCl- type Stucture

Junichi HAYASHI and Ichimin SHIROTANI

(原稿受付日 平成13年 5 月 7 日 論文受理日 平成13年 8 月31日)

### Abstract

By use of synchrotron radiation we have studied X-ray diffraction of LnSb(Ln= lanthanide) with a NaCl-type structure up to 35 GPa at room temperature. Pressure-induced phase transitions of LnSb were found at room temperature. The phase transition with a crystallographic change occur at around 13 GPa for PrSb and 24 GPa for LuSb. The high-pressure phase of LnSb is classified into three groups. The lighter LnSb(Ln= La, Ce, Pr and Nd) have a tetragonal structure (distorted CsCl-type) at high pressures. The structure of the high pressure phase of middle LnSb(Ln= Sm, Gd and Tb) is unknown. The heavier LnSb(Ln= Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y) have a CsCl-type structure at high pressures. The high-pressure structural behavior of LnSb is discussed. We have obtained the bulk moduli of LnSb with the NaCl-type structure.

Keywords : High-pressure, Synchrotron radiation, X-ray diffraction, Lanthanide antimonide, Phase transition,

### 1 はじめに

IIIB族及び希土類元素(Sc, Y, La, Ce, …Yb, Lu)とVA族のプニコゲン元素(P, As, Sb, Bi)の1:1の金属プニクタイドはユウロピウムやプロメチウムの化合物を除いて知られている。これらの化合物の結晶構造はNaCl型構造をとる。また希土類元素をアクチノイド元素に置き換えたものやプニコゲン元素をカルコゲン元素に置換したものもNaCl型構造になる。その他にもアルカリハライドやアルカリ土類カルコゲナイドもNaCl型構造をとるものが多い。このような単純な構造を持つ物質群はいろいろ興味深

い性質を示す。

アルカリハライドやアルカリ土類カルコゲナイドは典型的なイオン結晶である。理想的なイオン結晶の構造はイオン半径比によって決まる。陽イオンと陰イオンを剛体球としたとき、NaClのような6配位構造をとる物のイオン半径比は0.414~0.732、8配位のCsCl型では0.732以上である。希土類プニクタイドは6配位型のNaCl構造をとり、基本的にイオン結晶的な化合物である。アルカリハライドやアルカリ土類カルコゲナイドは絶縁体か半導体であるが、希土類プニクタイドは金属か半金属的な電気的性質を持ち、著しい違いが存在する。

高压下においてNaCl型構造を持つ化合物の構造

\*1 電気電子工学科

を中心とした研究が行われており、常圧下でNaCl型構造のアルカリハライドやアルカリ土類カルコゲナイド及び希土類カルコゲナイドは高压下でCsCl型構造へ相転移することは良く知られている。

希土類モノプニクタイト中でこれまで希土類リン化合物の圧力誘起相転移の報告が最も多い。希土類リン化合物の転移圧力は、LaPの24GPaから原子番号の増加につれて上昇する傾向があり、YbPで51GPaと高くなっている<sup>(1)(2)</sup>。同様な傾向は希土類ヒ素化合物でも観測されている<sup>(3)(4)</sup>。希土類アンチモン化合物のLaSbとCeSbはNaCl型構造から正方晶(c軸方向に縮んだCsCl型構造)に11 GPa付近で転移することが報告されている<sup>(5)</sup>。その他のアンチモン化合物の相転移についても研究が行われている<sup>(6)</sup>。これらのアンチモン化合物はリン化合物に比べ転移圧が低く高压相を得やすい傾向があるので、我々はNaCl型構造を持つLnSb(Ln=ランタニド)を多数合成し、物質構造科学研究所とSPring-8の放射光を用いてLnSbの圧力誘起相転移の系統的な研究を行った。

## 2 実験

NaCl型構造を持つ希土類アンチモン化合物は石英管に出発物質を封入し、加熱して合成した。出発物質には添川理化学(株)製、純度99.9%、-325meshの希土類元素(La, Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)、またはレアメタル製、純度99.9%、-325meshの希土類元素(Nd, Gd)と添川理化学(株)製、純度99.999%、粒径1~2mmのアンチモンを用いている。これらの元素を化学量論的に1:1の比率で電子天秤により計量する。実際の合成には石英封入管の容積も考慮し、合計0.5g程度の混合物を用意して、アルゴンガスで置換後真空封入し、電気炉にて加熱保持したあと急冷する方法を用いた。LnSbの合成条件は温度800~850℃で3日間保持し、急冷して粉末の多結晶体を得た。合成した試料は粉末X線回折法により評価した。

本研究の重要なパラメータである圧力発生にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いている。高压下の実験は構造相転移を観測した後、高压相の単一相が得られる約35GPaまでの範囲で測定を行った。<sup>(6)</sup>それを考慮してアンビルは先端面の直径が500μmのものと600μmのものを使用した。ガスケットにはT301を使用した。圧力媒体としてメタノール:エタノール=4:1の混合液を使用し、圧力の決定にはルビー蛍光法を用いた。

DACを用いた高压下粉末X線回折実験には高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設のBL-18CビームラインとSPring-8のBL10XUビームラインを使用した。角度分散法で実験を行うためSi結晶モノクロメータによって単色化し、実験架台上のコリメータで40μm程度のビームサイズに絞り、DAC内に入射する。検出器にはイメージングプレートを用い、回折像はDebye-Scherrer-Ringの2次元データとして記録し、データ処理プログラムを使用して、1次元化して積分強度を求める。本研究においては試料室の直径120μm、高さが60μmで試料の厚さ40μmの場合、SPring-8のBL10XUビームラインを使用したとき、露光時間は3~5分で十分な積分強度が得られている。得られた回折パターンのピークフィットを行い各圧力での格子定数や体積を求めた。

## 3 結果

### 3.1 構造相転移

LnSb(Ln= Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y)の高压下のX線回折実験を行い、すべての物質で構造相転移を観測した。図1にPrSbの各圧力下におけるX線回折パターンを示す。0.4GPaでNaCl型の回折線が111, 200, 220, 222, 400, 420, 422, 440, 600, 620, 622の11本観測されている。加圧によりNaCl型構造の回折線は高角度側にシフトし、13GPaで200と220の間に2本、220と222の間に1本新しい回折線が観測され高压相が出現した。さらに加圧すると高压相の回折線は強度を増し、低压相の回折線は18GPaで消失して高压相の単一相が得られる。相転移が始まる13GPaから17GPaの間は低压相のNaCl型構造のものと高压相が共存する。この高压相の構造はLaSbやCeSbと同様な正方晶(空間群P4/mmm)で各回折線を指数付けすることができた。減圧後はクエンチすることなく正方晶からNaCl型構造に戻っている。表1にPrSbの18GPaでの面指数とd値と回折強度比の実測値と計算値を示す。低角度側の5本の回折線は計算値と良く一致し、強度比も110と101が逆転しているがその他は計算値とほぼ一致する。高压相の高角度側のピークはブロードで回折強度が弱くダブルレットやトリプレットで現れるので、ピーク分離の困難さから格子定数の計算には用いていない。高压相の単一相のPrSbの格子定数は18GPaで $a = 3.860 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.187 \text{ \AA}$ ,  $V = 47.5 \text{ \AA}^3$   $c/a = 0.83$ である。異方性はかなり大きい。

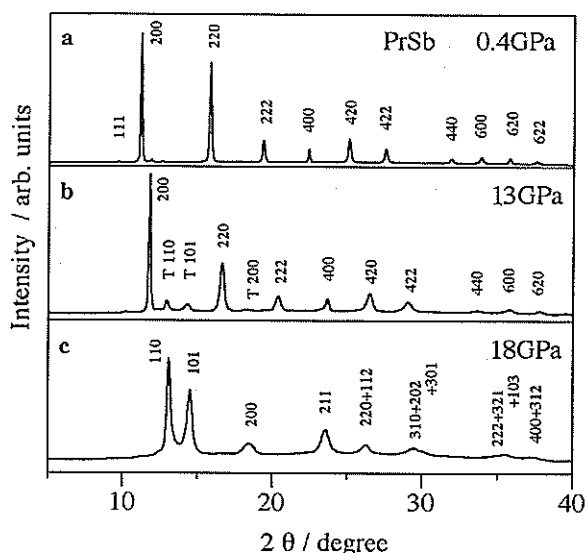


図1 高圧下におけるPrSbのX線回折パターン  
a: NaCl型構造、b: NaCl型と正方晶、c: 正方晶

表1 PrSbの高圧相のX線回折データ

| PrSb at 18GPa |   |   |          |          |          |          |
|---------------|---|---|----------|----------|----------|----------|
| h             | k | l | d (obs.) | d (cal.) | I (obs.) | I (cal.) |
| 1             | 1 | 0 | 2.720    | 2.729    | 100      | 66       |
| 1             | 0 | 1 | 2.457    | 2.458    | 71       | 100      |
| 2             | 0 | 0 | 1.935    | 1.930    | 29       | 27       |
| 2             | 1 | 1 | 1.518    | 1.518    | 40       | 54       |
| 2             | 2 | 0 | 1.364    | 1.365    | 15       | 10       |

図2にNdSbの各圧力下におけるX線回折パターンを示す。NdSbはPrSbとほぼ同様に0.4GPaでNaCl型の12本の回折線が観測され、加圧により15GPaで相転移し、21GPaの高圧相で単一相を得ている。高圧相においてはPrSbと同様な正方晶系で指数付けでき、PrSbと比べると回折線が多く、111と002

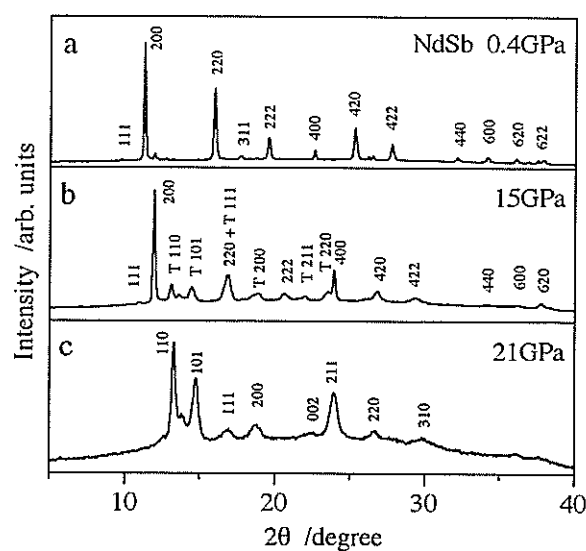


図2 高圧下におけるNdSbのX線回折パターン  
a: NaCl型構造、b: NaCl型と正方晶、c: 正方晶

表2 NdSbの高圧相のX線回折データ

| NdSb at 21GPa |   |   |          |          |          |          |
|---------------|---|---|----------|----------|----------|----------|
| h             | k | l | d (obs.) | d (cal.) | I (obs.) | I (cal.) |
| 1             | 1 | 0 | 2.685    | 2.691    | 100      | 66       |
| 1             | 0 | 1 | 2.417    | 2.415    | 88       | 100      |
| 2             | 0 | 0 | 1.904    | 1.903    | 99       | 27       |
| 2             | 1 | 1 | 1.494    | 1.495    | 71       | 54       |
| 2             | 2 | 0 | 1.346    | 1.346    | 15       | 10       |

に観測された。表2にNdSbの21GPaでのX線回折データを示す。比較的強度が強い5本の回折線のd値は計算値と良く一致しているが、強度比には多少のばらつきが見られる。Legerらにより調べられたLaSbとCeSb<sup>(5)</sup>及びPrSbとNdSb<sup>(6)</sup>の4つは高圧相が正方晶系になる。

図3に各圧力下におけるSmSbのX線回折パターンを示す。0.5 GPaではNaCl型構造に対応する回折線が11本観測され、加圧により19 GPa付近で相転移が始まり、200と220の回折線の上に3本の新しい回折線が出現した。さらに加圧すると25 GPaでNaCl型の回折線は消失して高圧相特有の単一相が得られている。この高圧相の回折パターンは3本の鋭い回折線が観測され、立方晶系や正方晶系で指数づけできず、高圧相の構造はまだ決定されていない<sup>(6)</sup>。図4にGdSbの各圧力下におけるX線回折パターンを示す。1.9 GPaではNaCl型構造による回折線が10本観測され、加圧により21GPaで相転移し、200と220の間に1本新しい回折線が現れ、さらに加圧することにより37GPaで高圧相特有の単一相を得ている。この高圧相はSmSbと同様な高圧相と考えられるが、GdSbでは最強線に近接する2つの回折

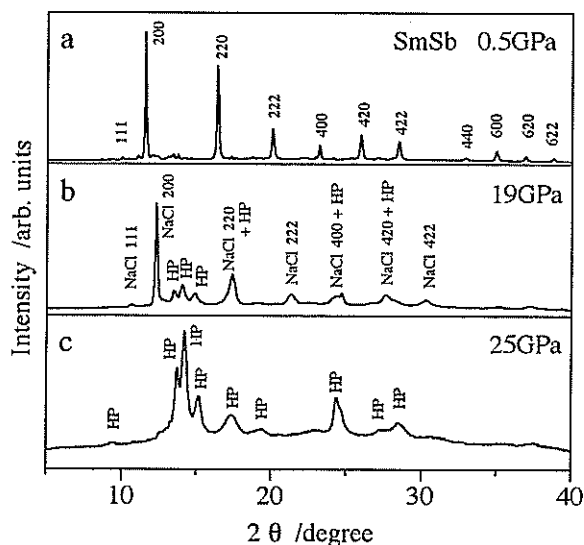


図3 高圧下におけるSmSbのX線回折パターン  
a: NaCl型、b: NaCl型とunknown構造、c: unknown構造

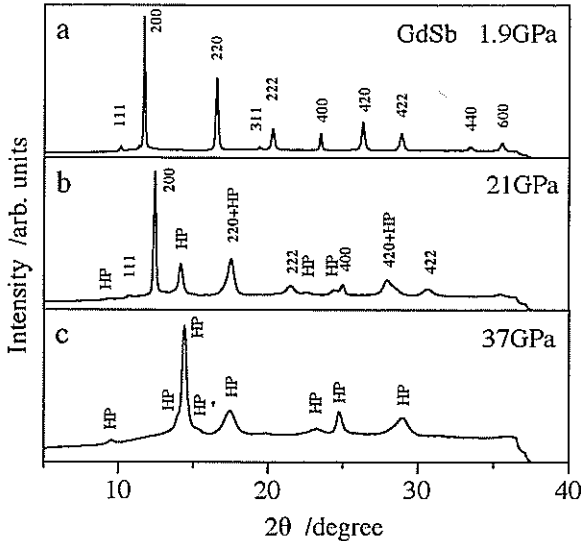


図4 高圧下におけるGdSbのX線回折パターン  
a: NaCl型、b: NaCl型とunknown構造、c: unknown構造

線の強度が弱く、ピーク分離が困難である。類似のパターンはTbSbでも見られ、高圧相の構造は未知である。希土類リン化物のSmP, GdP, TbP, の高圧相の構造も未決定である<sup>(2)</sup>。

図5に各圧力下におけるDySbのX線回折パター

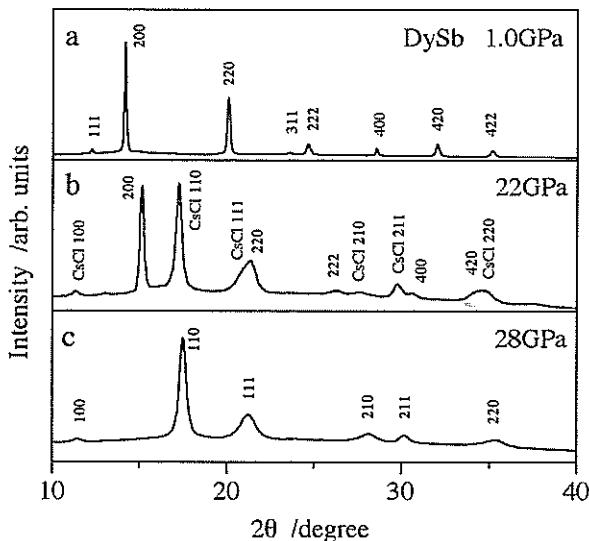


図5 高圧下におけるDySbのX線回折パターン  
a: NaCl型構造、b: NaCl型とCsCl型、c: CsCl型

表3 DySbの高圧相のX線回折データ

| DySb at 28 GPa |   |   |          |          |          |          |  |
|----------------|---|---|----------|----------|----------|----------|--|
| h              | k | l | d (obs.) | d (cal.) | I (obs.) | I (cal.) |  |
| 1              | 1 | 0 | 2.492    | 2.506    | 100      | 100      |  |
| 1              | 1 | 1 | 2.055    | 2.046    | 25       | 1        |  |
| 2              | 1 | 0 | 1.559    | 1.585    | 6        | 2        |  |
| 2              | 1 | 1 | 1.456    | 1.447    | 9        | 36       |  |
| 2              | 2 | 0 | 1.252    | 1.253    | 8        | 11       |  |

ンを示す。加圧によりNaCl型構造によらない新しい回折線は22 GPa付近で現れる。これらは圧力の増加とともに成長して、約28 GPaでNaCl型の回折線が消えて単一相になる。この高圧相の回折線は立方晶系のCsCl型構造で指数づけできる。表3にDySbの28 GPaでのX線回折データを示す。5本の回折線のd値はほぼ一致するが、低角度側の100は計算値との誤差が大きく格子定数の計算には用いていない。CsCl型の回折線の強度比は110の強度が特に強く、その他にばらつきはあるが計算値とほぼ一致する傾向が見られる。DySbの高圧相の格子定数は28 GPaで $a = 3.54 \text{ \AA}$ ,  $V = 44.4 \text{ \AA}^3$ である。図6, 7, 8にHoSb, ErSb, TmSbの高圧下におけるX線回折パターンを示す。それぞれ22, 25, 22 GPaで転移が起こり31, 35, 31 GPaで高圧相の単一相になる。これらの高圧相はDySbと同様にCsCl型構造である。表4, 5, 6にHoSb, ErSb, TmSbの31, 35, 31 GPaでのX線回折データを示す。DySbと同様に強度比にはそれぞればらつきが見られるもののd値はほぼ計算値と一致する。4f軌道が閉殻であるLuSbも24 GPaで相転移し、高圧相の構造はCsCl型である。またf電子を持たないYSbでも27 GPaで相転移し、CsCl型構造への相

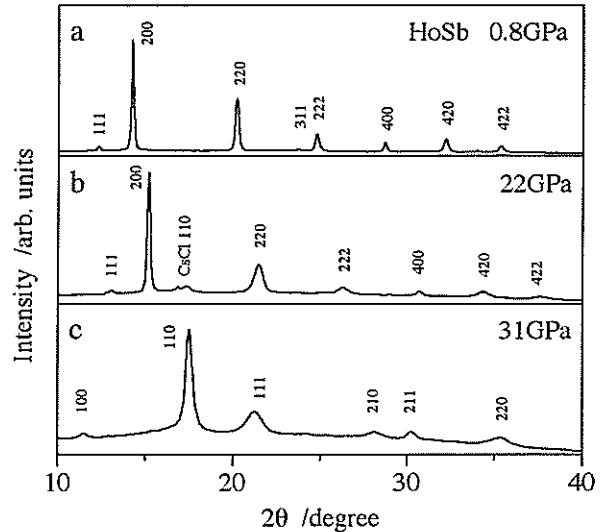


図6 高圧下におけるHoSbのX線回折パターン  
a: NaCl型構造、b: NaCl型とCsCl型、c: CsCl型

表4 HoSbの高圧相のX線回折データ

| HoSb at 31 GPa |   |   |          |          |          |          |  |
|----------------|---|---|----------|----------|----------|----------|--|
| h              | k | l | d (obs.) | d (cal.) | I (obs.) | I (cal.) |  |
| 1              | 1 | 0 | 2.522    | 2.524    | 100      | 100      |  |
| 1              | 1 | 1 | 2.082    | 2.061    | 28       | 1        |  |
| 2              | 1 | 0 | 1.574    | 1.596    | 11       | 1        |  |
| 2              | 1 | 1 | 1.469    | 1.457    | 11       | 43       |  |
| 2              | 2 | 0 | 1.261    | 1.262    | 6        | 14       |  |

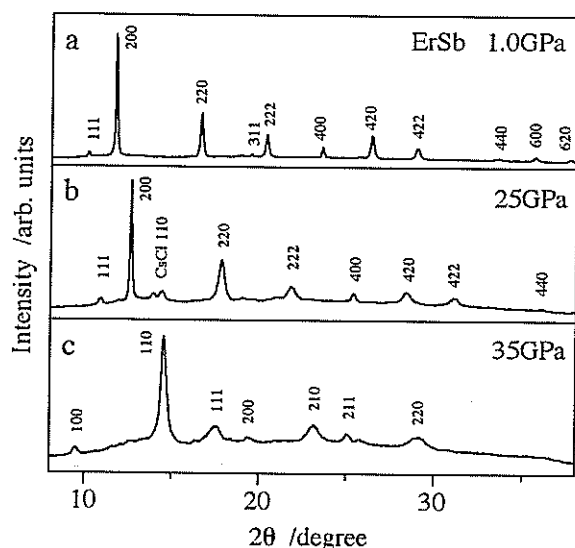


図7 高圧下におけるErSbのX線回折パターン  
a: NaCl型構造、b: NaCl型とCsCl型、c:CsCl型

表5 ErSbの高圧相のX線回折データ

| ErSb at 35GPa |   |   |          |          |          |          |  |
|---------------|---|---|----------|----------|----------|----------|--|
| h             | k | l | d (obs.) | d (cal.) | I (obs.) | I (cal.) |  |
| 1             | 1 | 0 | 2.448    | 2.478    | 100      | 100      |  |
| 1             | 1 | 1 | 2.037    | 2.023    | 18       | 1        |  |
| 2             | 1 | 0 | 1.543    | 1.567    | 20       | 2        |  |
| 2             | 1 | 1 | 1.429    | 1.431    | 12       | 43       |  |
| 2             | 2 | 0 | 1.232    | 1.239    | 9        | 13       |  |

転移を観測した。重希土類元素になるほどd値の実測値と計算値の差は大きい傾向があり、転移圧力の上昇による回折ピークのプロードニングの影響が考えられる。重希土類のリン化合物やヒ素化合物では圧力誘起相転移が観測されるもののNaCl-CsCl転移は見出されていない<sup>2)(4)</sup>。

表7にLnSb(Ln=Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y)の高

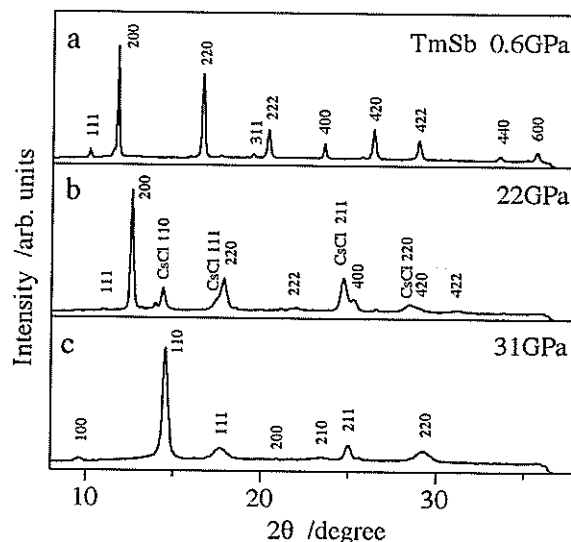


図8 高圧下におけるTmSbのX線回折パターン  
a: NaCl型構造、b: NaCl型とCsCl型、c:CsCl型

表6 TmSbの高圧相のX線回折データ

| TmSb at 31GPa |   |   |          |          |          |          |  |
|---------------|---|---|----------|----------|----------|----------|--|
| h             | k | l | d (obs.) | d (cal.) | I (obs.) | I (cal.) |  |
| 1             | 1 | 0 | 2.445    | 2.450    | 100      | 100      |  |
| 1             | 1 | 1 | 2.007    | 2.000    | 19       | 1        |  |
| 2             | 1 | 0 | 1.527    | 1.549    | 12       | 2        |  |
| 2             | 1 | 1 | 1.428    | 1.414    | 22       | 36       |  |
| 2             | 2 | 0 | 1.224    | 1.225    | 18       | 11       |  |

圧相の構造と格子定数を示す。LaSb, CeSbのデータはLegerらの実験による値である<sup>(5)</sup>。高圧相が正方晶であるLnSb(Ln=La, Ce, Pr, Nd)の格子定数の誤差が高圧相がCsCl型の格子定数の誤差より1桁小さい傾向がある。

### 3.2 体積弾性率

表7 LnSb(Ln=Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y)の高圧相の構造と格子定数

|       | pressure | structure        | a(Å)  | c(Å)  | c/a  | cell volume/formula unit(Å <sup>3</sup> ) |
|-------|----------|------------------|-------|-------|------|-------------------------------------------|
| LaSb* | 14       | tetragonal       | 3.965 | 3.233 | 0.82 | 50.8                                      |
| CeSb* | 14       | tetragonal       | 3.933 | 3.209 | 0.82 | 49.6                                      |
| PrSb  | 18       | tetragonal       | 3.860 | 3.187 | 0.83 | 47.5                                      |
| NdSb  | 21       | tetragonal       | 3.806 | 3.123 | 0.82 | 45.2                                      |
| YSb** | 27       | cubic(CsCl-type) | 3.53  |       |      | 44.0                                      |
| DySb  | 28       | cubic(CsCl-type) | 3.54  |       |      | 44.4                                      |
| HoSb  | 31       | cubic(CsCl-type) | 3.57  |       |      | 45.5                                      |
| ErSb  | 35       | cubic(CsCl-type) | 3.50  |       |      | 42.9                                      |
| TmSb  | 31       | cubic(CsCl-type) | 3.46  |       |      | 41.4                                      |
| LuSb  | 33       | cubic(CsCl-type) | 3.46  |       |      | 41.4                                      |

\*: Leger et al. (Ref. 5)

\*\* : Y元素は重希土類元素と似た性質を示すので、重希土類元素と同列に扱う。

図9にPrSbの体積-圧力曲線を示す。NaCl型構造は単位胞あたりに4分子が存在し、縦軸の体積は1分子あたりの体積に換算している。15 GPa付近で約10%の体積変化をとまって相転移する。同形の転移をする他のLnXの場合もPrPで12%、PrAsで10%と同程度の体積変化を示す<sup>(2)(4)</sup>。相転移圧までの実測値にBirchの固体の状態方程式<sup>(7)</sup>

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left\{ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right\} \left\{ 1 + \frac{3}{4} B_0' \cdot 3 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (1)$$

を用いてカーブフィッティングを行うことにより体積弾性率を見積もることができる。 $B_0$ は体積弾性率、 $B_0'$ は体積弾性率の圧力微分係数、 $V$ は体積、 $V_0$ は1気圧での体積である。体積弾性率は圧縮率の逆数であり、体積弾性率の数値が大きいほど硬い(圧縮されにくい)という性質を示す。カーブフィッティングにより求めたPrSbの体積弾性率は $B_0=44(5)$  GPa, 圧力微分係数 $B_0'=8(2)$ となった。 $B_0$ はNaClの26 GPaの1.7倍程度の値であるが、加圧の初期の体積減少が大きいため圧力微分係数は大きい結果となった。図10にDySbの体積-圧力曲線を示す。22 GPa付近で約3%の体積変化をとまって相転移する。同様の転移をする重希土類のLnSbの体積変化も約3%であるがCePやCeAsのNaCl-CsCl転移では約10%の体積変化が見出され、大きな違いが見られる。カーブフィッティングから求めた体積弾性率は $B_0=65(4)$  GPa, 圧力微分係数 $B_0'=4.1(6)$ となった。表8にフィッティングより求めたLnSbの格子定数と体積弾性率を示す。LnSbは $B_0=44 \sim 71$  GPaと緩やかであるが重希土類になるに従い $B_0$ が大きくなり圧縮されにくい傾向を示す<sup>(2)</sup>。希土類リン化合物LnPの $B_0=60 \sim 100$  GPaと比べると小さい値を示す。

#### 4 考察

表9にLnXの高圧相の構造と転移圧を示す。リン化合物やヒ素化合物のデータは文献に示された値である<sup>(1)(2)(3)(4)</sup>。転移圧はリン化合物が最も高く、ヒ素化合物が中間で、アンチモン化合物が最も低くなる傾向が見られている。最も興味深い結果が得られたLnSbでは3つのクラスに分けることができる。軽希土類のLnSb(Ln = La, Ce, Pr, Nd)は高圧下で相転移して、正方晶系(歪んだCsCl型)に、中間の希土類LnSb(Ln = Sm, Gd, Tb)の高圧相の構造は未定で、重希土類のLnSb(Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Lu)の高圧相はCsCl型になる。重希土類のLnPやLnAsでは

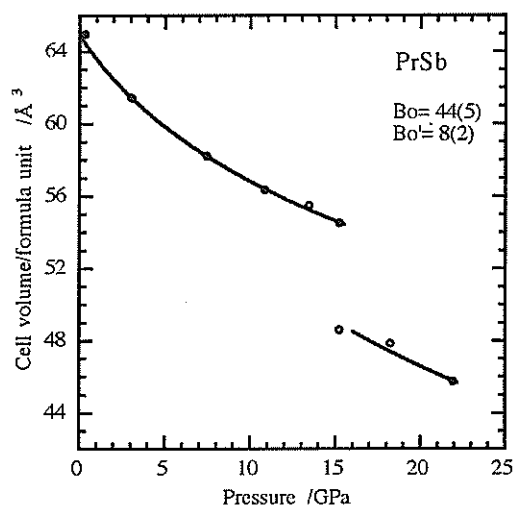


図9 PrSbの体積-圧力曲線

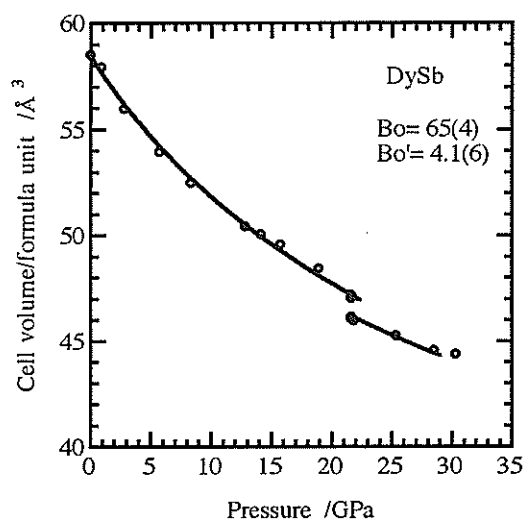


図10 DySbの体積-圧力曲線

表8 LnSbのNaCl型構造の格子定数と体積弾性率( $B_0$ )及びその微分( $B_0'$ )

| compounds | a (Å) | $B_0$ (GPa) | $B_0'$ |
|-----------|-------|-------------|--------|
| PrSb      | 6.336 | 44          | 8.2    |
| NdSb      | 6.322 | 53          | 6.4    |
| SmSb      | 6.271 | 62          | 4.8    |
| GdSb      | 6.217 | 58          | 6.7    |
| TbSb      | 6.18  | 53          | 7.7    |
| YSb       | 6.165 | 58          | 6.2    |
| DySb      | 6.153 | 65          | 4.1    |
| HoSb      | 6.126 | 57          | 6.9    |
| ErSb      | 6.106 | 63          | 4.5    |
| TmSb      | 6.083 | 71          | 2.9    |
| LuSb      | 6.056 | 53          | 6      |

表9 LnX(X= P, As, Sb) 化合物の転移圧と高圧相の構造

|     | P                     | As                    | Sb                    |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| LaX | 24GPa<br>(tetragonal) | —                     | 11GPa<br>(tetragonal) |
| CeX | 25GPa<br>(CsCl-type)  | 16GPa<br>(CsCl-type)  | 15GPa<br>(tetragonal) |
| PrX | 26GPa<br>(tetragonal) | 27GPa<br>(tetragonal) | 13GPa<br>(tetragonal) |
| NdX | 30GPa<br>(tetragonal) | 24GPa<br>(tetragonal) | 15GPa<br>(tetragonal) |
| SmX | 35GPa<br>(unknown)    | 32GPa<br>(tetragonal) | 19GPa<br>(unknown)    |
| GdX | 40GPa<br>(unknown)    | 36GPa<br>(unknown)    | 22GPa<br>(unknown)    |
| TbX | 38GPa<br>(unknown)    | —                     | 21GPa<br>(unknown)    |
| YX  | —                     | —                     | 27GPa<br>(CsCl-type)  |
| DyX | —                     | 44GPa<br>(unknown)    | 22GPa<br>(CsCl-type)  |
| HoX | —                     | 46GPa<br>(unknown)    | 22GPa<br>(CsCl-type)  |
| ErX | —                     | —                     | 25GPa<br>(CsCl-type)  |
| TmX | 53GPa<br>(unknown)    | —                     | 22GPa<br>(CsCl-type)  |
| YbX | 51GPa<br>(unknown)    | —                     | —                     |
| LuX | —                     | —                     | 24GPa<br>(CsCl-type)  |

NaCl-CsCl 転移は見出されておらず、LnSb とは異なった振る舞いが観測されている。図11にLnSbに対する転移圧-NaCl型構造の格子定数の関係を示す。NaCl構造を持つLnSbの格子定数は原子番号の増加とともに減少する。これは有名なランタニド収縮のためである。LnSbの転移圧は格子定数の低下とともに上昇する。これは高圧相の構造と無関係に決まる。この傾向はLnPやLnAsでも観測されている<sup>(2)(4)</sup>。上で述べたように、LnSbの高圧相の構造は3つのクラスに分類できる。軽希土類で歪んだCsCl型、中間の希土類では未知、重希土類のときはCsCl型である。なぜ重希土類でCsCl型構造になるのであろうか。

NaCl型構造のDySbの格子定数は $a = 6.160 \text{ \AA}$ である。Dy-Dy間距離は $4.36 \text{ \AA}$ で、Dy-Sb間距離は $3.08 \text{ \AA}$ である。Dy<sup>3+</sup>のイオン半径は $0.99 \text{ \AA}$ で、Sb<sup>3+</sup>のそれは $2.45 \text{ \AA}$ で、その和は $3.44 \text{ \AA}$ である。これはDy-Sb間距離( $3.08 \text{ \AA}$ )に比べてはるかに長いので、単純なイオン結合によるとは考えにくい。Dy-Sb間距離( $3.08 \text{ \AA}$ )はDyの原子半径( $1.77 \text{ \AA}$ )とSbの共有結合半径( $1.38 \text{ \AA}$ )の和( $3.15 \text{ \AA}$ )よりも少し短い。それ故、DyとSbの間はリン化物よりも共有結合的性格が強くなっているものと思われる<sup>(8)</sup>。

図12にDy-Dy間距離とDy-Sb間距離と圧力との関係を示す。これらの距離は圧力とともに減少する

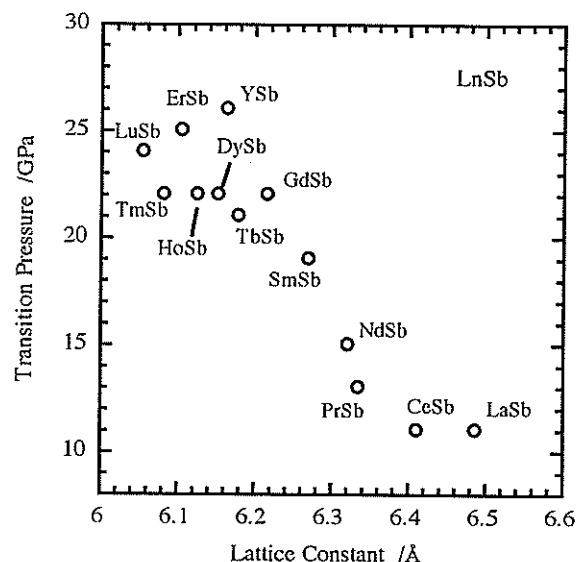
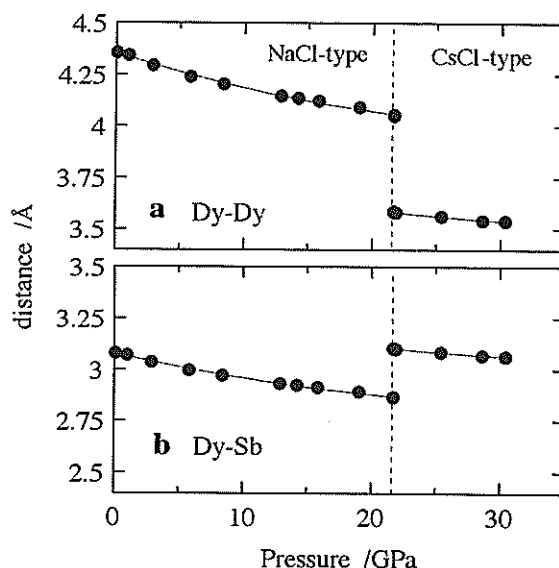


図11 LnSbの転移圧-NaCl型構造の格子定数との関係

図12 高圧下におけるDySbの原子間距離の関係  
a: Dy-Dy間距離、b: Dy-Sb間距離

が、転移圧付近でDy-Dy間距離は急激に減少し、Dy-Sb間距離は著しく増加する。高圧下ではCsCl型構造を取り、この格子定数は $3.54 \text{ \AA}$ である。Dy-Dy間距離は $3.54 \text{ \AA}$ で、Dyの原子半径( $1.77 \text{ \AA}$ )の和と一致する。一方、Dy-Sb間距離は $3.07 \text{ \AA}$ になるが、これはNaCl型構造におけるDy-Sb間距離( $3.08 \text{ \AA}$ )とさほど変わらない。このCsCl構造をDyの原子半径よりなる球とSbの共有結合半径の球のパッキングよりなると考え、その半径比をとると $R_{\text{Sb}}/R_{\text{Dy}} = 0.78$ である。この値は8配位ができる大きさであり、CsCl型構造が出現しても不思議でない。HoSb, ErSb, TmSb, LuSbも同様の振る舞いが見られる。ランタニド収縮の結果として重希土類元素の原子半径

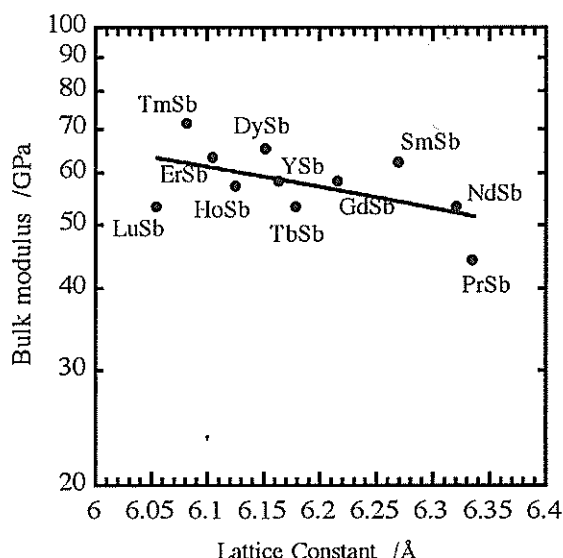


図13 LnSbのNaCl型構造の格子定数と体積弾性率の関係

は小さくなり、比の値を大きくさせるのでCsCl型構造になるものと思われる。このような半径比をリン化合物やヒ素化合物で計算するとはるかに小さな値になり、8配位の可能性は少ない。LnSbの場合は金属間化合物のようになっているものと思われるので、球体モデルが意外と有効なのであろう。

軽希土類のLnSb(Ln = La, Ce, Pr, Nd)の高圧相は正方晶(歪んだCsCl構造)である。軽希土類リン化合物のLaP, PrP, NdPやヒ素化合物のPrAsとNdAsの高圧相も同形である。c/aの値はリン化合物で0.85-0.87、ヒ素化合物で0.83-0.84、アンチモン化合物で0.82-0.83である。アンチモン化合物の異方性が最も大きい。この性質を反映しているのか、CePやCeAsの高圧相がCsCl型構造をとるのに対しCeSbのみが正方晶になる。

図13にLnSbのNaCl型構造の格子定数と体積弾性率の関係を示す。希土類プニクタイトの中でもLnSbはばらつきが大きい傾向がある。LnSbの $B_0$ は格子定数の減少にともなって増加する傾向を見せているが、あまり顕著な違いは見出されていない。体積弾性率 $B_0$ と体積の関係は

$$\ln B_0 = -\ln V_0 + \ln Z_1^* Z_2^* + \text{const.} \quad (2)$$

で表される<sup>(9)</sup>。ここで $Z_1^*$ と $Z_2^*$ はそれぞれ陽イオンと陰イオンの有効価数である。図13に示すようにLnSbの場合も $B_0$ は $V_0$ に依存している。 $Z_1^*$ と $Z_2^*$ がそれぞれ1であるアルカリハライドや2の希土類カルコゲナイドと3のLnSbと比べてみよう。 $V_0$ がほぼ同じになるKCl, EuSe, SmSbの $B_0$ はそれぞれ21GPa, 52GPa, 62GPaである。 $B_0$ の違いは主に $Z_1^* Z_2^*$

によることがわかる。 $Z_1^*$ と $Z_2^*$ が大きくなれば必然的にクーロン引力は増加し結合力を増すので、 $B_0$ が大きくなったものと考えられる。式(2)によりアルカリハライドのKClの有効価数 $Z_1^* Z_2^* = 1$ として求めた定数を用いて比較を行うと、希土類アンチモン化合物と格子定数の近い希土類カルコゲナイドのEuSeでは形式的価数4に対して $Z_1^* Z_2^* = 2.7$ 、希土類アンチモン化合物のSmSbでは形式的価数9に対して $Z_1^* Z_2^* = 3.7$ となる。希土類アンチモン化合物はイオン結晶からのずれが最も大きく、イオン結合に対する他の結合の割合が大きくなることを示している。すでに述べたようにこの傾向は金属-Sb間距離からも指摘できる。

## 5 まとめ

NaCl型構造を持つLnSbの圧力誘起相転移を研究し、次のことが明らかになった。転移圧はNaCl型構造の格子定数の減少と共に増加する。軽希土類のLnSb(Ln = La, Ce, Pr, Nd)はNaCl型から正方晶(歪んだCsCl構造)に、中希土類のLnSb(Ln = Sm, Tb, Gd)は未知構造に転移し、重希土類のLnSb(Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)はCsCl型に転移した。f電子を持たないYSbやLuSbがNaCl-CsCl転移を示したことは、これらの相転移にf電子が関与していないと思われる。体積弾性率もNaCl型構造の格子定数の減少にともなって増加する傾向を示した。これは物質の堅さを反映している。

## 6 結語

NaCl構造を持つLnXの圧力誘起相転移は、単純なNaCl-CsCl転移のみならず極めて多様な振る舞いが観測されている。これらはまだ十分な理解は得られていないので、今後更に詳しい研究が必要である。

NaCl構造を持つLnXは半金属または金属的性質を示す。アルカリハライドやNaCl構造を持つ酸化物などは絶縁体なので、LnXとは本質的に異なっている。またLnXは低温下で反強磁性を示すものが多い。CePを中心にして物性は精力的に調べられ、特に少数キャリア系の近藤化合物として興味を持たれている。CePは低温、高圧下でも研究され、約5.5 GPaで磁気秩序が消え、通常の金属のような振る舞いが観測されている<sup>(10)</sup>。f電子の存在は物性に大きな影響を与えているので、当然構造にも反映される

であろう。相転移が起きるような高い圧力下での物性研究はまだ進められていないが、今後興味ある現象がいろいろと発見されるものと思われ、構造の研究はますます重要になるであろう。

## 文献

- (1) I. Vedel, A.M. Redon, J. Rossat-mignod, O. Vogt and J.M. Leger, *J. Phys. C Solid State Phys.*, 20, (1987) p3439.
- (2) T. Adachi, I. Shirotnani, J. Hayashi and O. Shimomura, *Phys. Lett.*, A250, (1998) p389.
- (3) A. Werner, H.D. Hochheimer, R.L. Meng and E. Bucher, *Phys. Lett.*, A97, (1983) p207..
- (4) I. Shirotnani, K. Yamanashi, J. Hayashi, Y. Tanaka, N. Ishimatsu, O. Shimomura and T. Kikegawa, *J. Phys. Condens. Matter*, 13, (2001) p1939.
- (5) J.M. Leger, D. Ravot and J. Rossat-Mignod, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, 17, (1984) p4935.
- (6) J. Hayashi, I. Shirotnani, Y. Tanaka, T. Adachi, O. Shimomura and T. Kikegawa, *Solid State Commun.*, 114, (2000) p561.
- (7) F. Birch, *Phys. Rev.*, 71, (1947) p809.
- (8) I. Shirotnani, J. Hayashi, K. Yamanashi, N. Ishimatsu, O. Shimomura and T. Kikegawa, *Phys. Rev.*, B, in press.
- (9) A. Jayaraman, B. Batlogg, R.G. Maines and H. Bach, *Phys. Rev.*, B26, (1982) p3347.
- (10) Y. Okayama, Y. Ohara, S. Mituda, H. Takahashi, H. Yoshizawa, T. Osakabe, M. Kohgi, Y. Haga, T. Suzuki and N. Mori, *Physica*, B186-188, (1993) p531.