

NaCl型構造を持つLnSb(Ln=ランタニド)の圧力誘起相転移

電気・情報系(電気電子工学科) 林 純一

1. 序 論

NaCl型構造を持つアルカリハライドは、高圧下でCsCl型構造に相転移することはよく知られている。またアルカリ土類金属の酸化物や硫化物もNaCl型構造をとるものが多く、例外はあるものの高圧下でCsCl型に相転移する。ⅢB族希土類元素(Y, La, Ce, ..., Yb, Lu)とVA窒素族元素(P, As, Sb, Bi)の1:1化合物である希土類プニクタイトは、EuP, EuSb, EuBi, YbBi, Pm化合物を除く全てのものが化合物として存在することが知られ、それらはEuAsのHexagonal以外は全てNaCl型構造をとり、これらは非常に大きな化合物群を形成していることが分かる。

希土類モノプニクタイト化合物の中でこれまで希土類リン化合物について圧力誘起相転移の報告がされているが希土類ヒ素化合物、希土類アンチモン化合物についてはあまり調べられていない。希土類元素とリン元素の1:1化合物は常温常圧下で6配位のNaCl型構造をとり、これらの化合物は高圧下で構造相転移し、高圧相は8配位型のCsCl型構造や正方晶(変形CsCl型)になることが報告されている。[1] 希土類リン化合物の転移圧力はLaPの24GPaから上昇する傾向がありYbPで51GPaと高くなっている。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。[2] その他のアンチモン化合物の相転移についてはTbSbが21GPaで構造相転移することが報告されているのみである。[3] 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圧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

2.1 試料合成

NaCl型希土類化合物の合成法は種々の物性測定に必要とされる試料の条件によって異なる方法が用いられている。磁性や電気伝導度などの測定など不純物や化学量論比のズレによって試料の性格が変化したり曖昧になるため高純度の単結晶や多結晶を要求される。本研究を含めてX線回折などの測定は微量な不純物による影響が少ないと思われるが、構造相転移の観測には不純物の回折線が邪魔になることもあるので出来る限り良質な試料を合成する必要がある。

希土類アンチモン化合物試料の合成は封入法を用いた。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)とアンチモン元素は添川理化学(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比で1:1の比率で重量を計算し電子天秤により計量する。実際の合成には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た。封入したアンプルを電気炉にて加熱保持して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いる。この方法で合成したLnSbは切り子状または融解

によりスポンジ状の多結晶体となった。

2.2 粉末化

合成された試料は粉末X線回折測定で評価を行うために粉末化する必要がある。同じく高压下のX線回折測定用には均一な粒度の粉末が要求される。粉末化するには試料の酸化や分解また配向に注意しなくてはならない。粉末中に比較的大きな結晶が含まれている場合、その結晶が強い回折強度を示し正確な強度が得られない。理想的には1~0.1 μm 程度の粒径であるといわれている。本研究ではLnSb化合物をメノウの乳鉢を用いて、合成結果の評価用には数10mg程度の試料を空气中で10分程度静かに擦ることにより適度な粉末を得ている。しかし高压下のX線回折測定用には前述の方法では不十分で、回折線中に強いスポットが現れ大きな結晶があると考えられる。長時間空气中での処理は酸化が進み不純物が増加してしまうためグローブボックスで窒素ガス置換したなかで1時間程度静かに擦り、ステンレスメッシュを用いて大きな結晶を除去する方法を用いた。

2.3 X線回折

本研究において合成した試料は粉末X線回折実験により構造相転移の観測用として適当かどうか評価している。装置は室蘭工業大学共同利用施設の強力X線回折実験室に設置されている理学電機 Ru-200Bディフラクトメータを用いている。X線源はCuK α 線を用いてグラファイトの湾曲結晶モノクロメータを用いて単色化している。得られた回折データは専用のワークステーションにある解析ソフトによりスムージング、K α 2線の除去、ピークサーチを行うことが出来る。これにより得られた回折角から最小自乗法により測定試料の格子定数を計算する。

2.4 高压装置

本研究の重要なパラメータである圧力発生はダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いている。この装置については本学技術部報告集第5号にて報告しているので省略する。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までの圧力範囲で測定を行った。それを考慮してアンビルは先端面の直径が500 μm のものと600 μm のものを使用した。ガスケットにはT301を使用した。圧媒体としてメタノール:エタノール=4:1の混合液を使用して準静水圧下での加圧を行っている。

DACの圧力測定はルビー蛍光法を用いている。これも本学技術部報告集第5号で報告しているので省略するが、各施設によりスペクトル測定装置のレイアウトは異なるが、顕微測光光学系とDACステージ、Arイオンレーザー、分光器、CCD検出器と記録用PCを用いてルビー蛍光スペクトルのred shiftを観測して圧力を計算している。

2.5 高压下X線回折実験

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光源からの放射光はSi結晶モノクロメータによって任意の波長に単色化され、ミラーとスリットを通り実験ハッチ内に導き、最終的に実験架台上のコリメータで40 μm 程度のビームサイズに絞りDAC内の試料に入射する。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、一次元化して積分強度を求める。室温での加圧実験は圧力を変化させ

表1 希土類アンチモン化物の合成結果

| 化合物 | 構造 | 格子定数 a[Å] | 体積 V[Å ³] | 格子定数 a[Å] 文献値 | a(obs.) - a(ref.) |
|------|-------|-----------|-----------------------|------------------|-------------------|
| LaSb | NaCl型 | 6.505 | 275.3 | 6.488 | 0.017 |
| CeSb | NaCl型 | 6.426 | 265.4 | 6.412 | 0.014 |
| PrSb | NaCl型 | 6.384 | 260.2 | 6.336 | 0.048 |
| NdSb | NaCl型 | 6.344 | 255.3 | 6.322 | 0.022 |
| SmSb | NaCl型 | 6.269 | 246.3 | 6.271 | -0.002 |
| EuSb | - | - | - | - | - |
| GdSb | NaCl型 | 6.216 | 240.2 | 6.217 | -0.001 |
| TbSb | NaCl型 | 6.187 | 236.8 | 6.18 | 0.007 |
| DySb | NaCl型 | 6.155 | 233.2 | 6.153 | 0.002 |
| HoSb | NaCl型 | 6.132 | 230.6 | 6.126 | 0.006 |
| ErSb | NaCl型 | 6.109 | 228 | 6.106 | 0.003 |
| TmSb | NaCl型 | 6.086 | 225.4 | 6.083 | 0.003 |
| YbSb | NaCl型 | 6.081 | 224.8 | 5.922 | 0.159 |
| LuSb | NaCl型 | 6.056 | 222.1 | 6.056 | 0 |

て圧力測定、X線露光というルーチンワークとなる。本研究では試料室直径 120 μ m 高さ 60 μ m 試料厚さ 40 μ m 程度の条件で SPring-8、BL10XU では露光時間はだいたい数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から各圧力での格子定数、体積を計算した。

3. 実験結果

本研究で合成した希土類アンチモン化物の合成結果を表1に示す。これらの化合物はランタニド収縮と同様に格子定数が希土類元素の原子番号が増加するに従って減少する特徴がある。格子定数を文献値と比較するとほぼ同様な文献値より小さい値になった。EuSbはモノプニクタイトが合成できるという報告がないが同様にNaCl型構造の化合物は合成できていない。その他については全てNaCl型構造の化合物を得ている。

本研究ではLnSb(Ln= Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) の高圧下のX線回折実験を行いそれぞれの物質で構造相転移を観測した。TbSbは安達らによる報告があり追試は行っていない。図1にPrSbの各圧力におけるX線回折パターンを示す。加圧によりNaCl型構造の回折線は高角度側にシフトし13GPaで新しい回折線が観測され高圧相が出現している。その後の加圧により高圧相の回折線は強度を増して18GPaで低圧相の回折線が消失して高圧相の単一相を得ている。この高圧相の構造はLaSb、CeSbと同様な正方晶(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。またNdSbの高圧相についてもPrSbと同様な結果を得ている。図2にPrSbの体積-圧力曲線を示す。相転移付近の圧力で約10%の体積変化していることがわかった。正方晶に相転移する希土類リン化物でも同程度の体積変化が報告されている。

図3にSmSbの各圧力におけるX線回折パターンを示す。これもNaCl型構造から加圧を行い、19GPa付近で相転移が始まり、25GPaで単一相が得られている。この高圧相の回折パターンは立方晶や正方晶では指数付けできず、高圧相の構造決定には至っていない。安達らの報告ではTbSbで類似な高圧相が報告されており、GdSbも同様な高圧相を得ているが構造は未決定である。

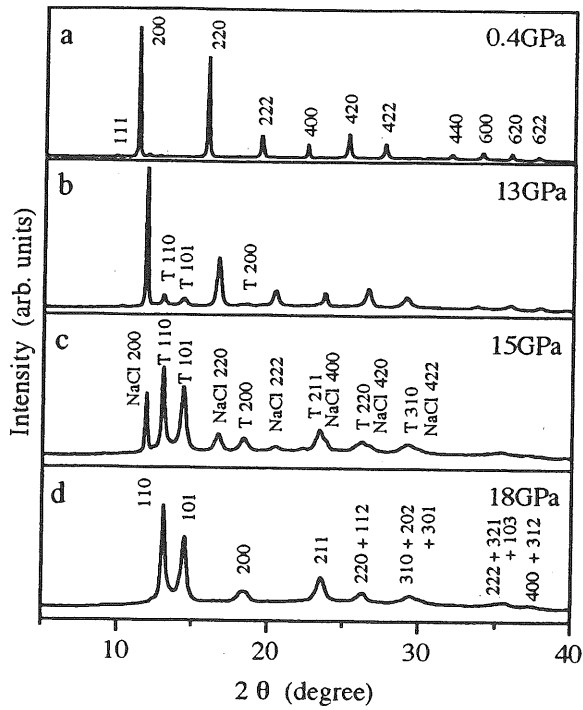


図1 PrSbの各圧力におけるX線回折パターン

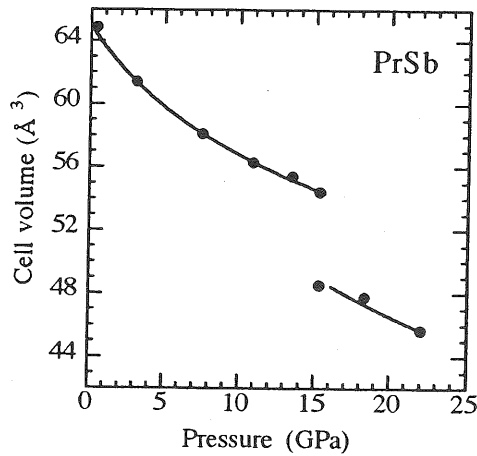


図2 PrSbの体積-圧力曲線

図4にDySbの各圧力におけるX線回折パターンを示す。加圧により22GPa付近で新しい回折線が現れ28GPaで高圧相の単一相を得た。この高圧相の回折パターンは単純で立方晶系のCsCl型構造で指数付けできる。類似の相転移をHoSb、ErSb、TmSb、LuSbでも観測した。図5にDySbの体積-圧力曲線を示す。相転移により約3%程度の体積変化をするが、同様なNaCl-CsCl型転移を示すCePでは10%程度の体積変化があり、それと比べて体積変化

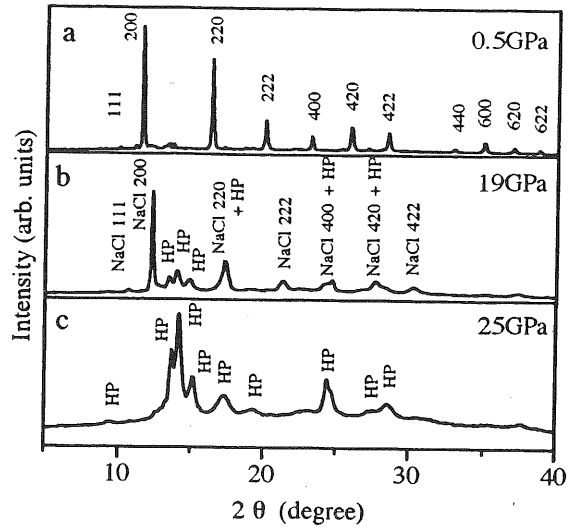


図3 SmSbの各圧力におけるX線回折パターン

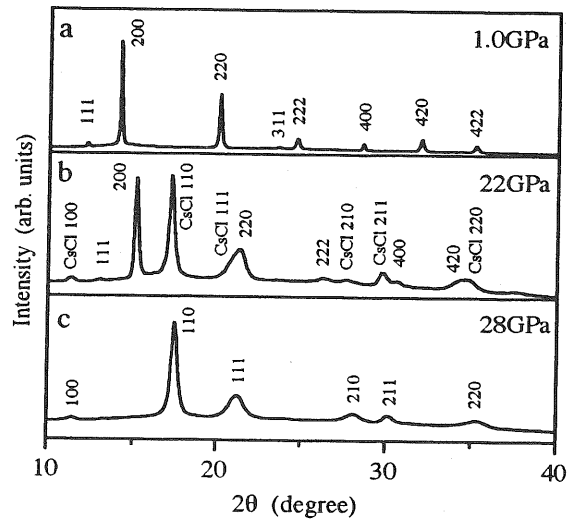


図4 DySbの各圧力におけるX線回折パターン

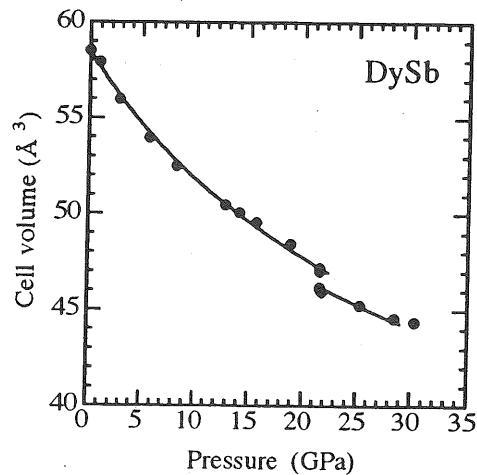


図5 DySbの体積-圧力曲線

は小さいことがわかった。

4. 考察

図6にLnSbの常圧下での格子定数と転移圧の関係を示す。LnSbの転移圧は高压相の構造とは関係なく格子定数の低下にともない上昇する。この傾向はLnPやLnAsでも観測されている。本研究のLnSbの相転移はの中でも特徴的な3つのグループに分けることができ、軽希土類のLnSb(Ln= La, Ce, Pr, Nd)ではNaCl型から正方晶(P4/mmm)に、中希土類のLnSb(Ln= Sm, Gd, Tb)の高压相の構造は未定であるが、重希土類のLnSb(Ln= Dy, Ho, Er, Tm, Lu)はCsCl型構造(Pm3m)になる。

表2に希土類モノプニクタイトの高压相の構造と転移圧を示す。LnAs(Ln= Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho)は山梨らの報告による。[4] 転移圧はリン化合物が最も高くアンチモン化合物は最も低くなる傾向がある。これまでに知られていた高压相の構造は、アルカリハライドやカルコゲナイドではCsCl型構造、プニクタイトだけで正方晶が見られるという違いがあったが、ほとんどのプニクタイトが調べられておらずその違いが系としての傾向かどうか良くわかっていなかった。重希土類リン化合物の高压相の構造はまだ決定されていないが、CsCl型や正方晶(P4/mmm)には当てはまらない。なぜ重希土類でCsCl型構造が出現するのか。

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 \AA 、Dy-Sb間距離は 3.08 \AA である。Dy³⁺のイオン半径は 0.99 \AA 、Sb³⁺のそれは 2.45 \AA 、その和は 3.44 \AA である。これはDy-Sb間距離(3.08 \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 \AA)はDyの原子半径(1.77 \AA)とSbの共有結合半径(1.38 \AA)の和(3.15 \AA)よりも少し短い。それ故、DyとSbの間はリン化合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。

図7にDy-Dy間距離とDy-Sb間距離と圧力の関係を示す。これらの距離は圧力とともに減少するが、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

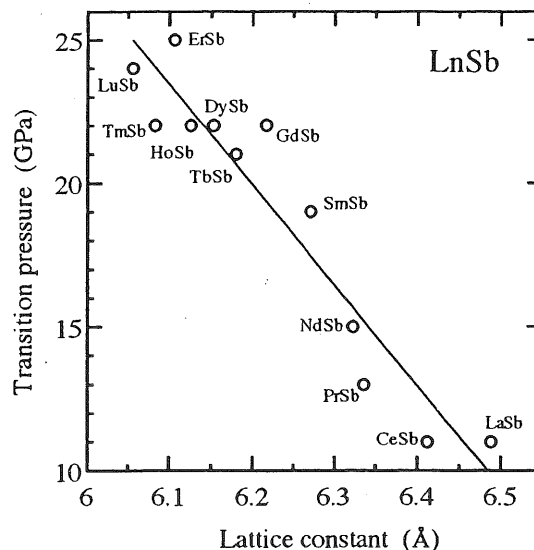


図6 LnSbの常圧での格子定数と転移圧の関係

表2 LnX の相転移圧と高压相

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

圧下ではCsCl型構造を取り、この格子定数は3.54 Åである。Dy-Dy間距離は3.54 Å、Dyの原子半径(1.77 Å)の和と一致する。一方、Dy-Sb間距離は3.07 Åになるが、これはNaCl型構造におけるDy-Sb間距離(3.08 Å)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 $R_{Sb}/R_{Dy} = 0.78$ 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。

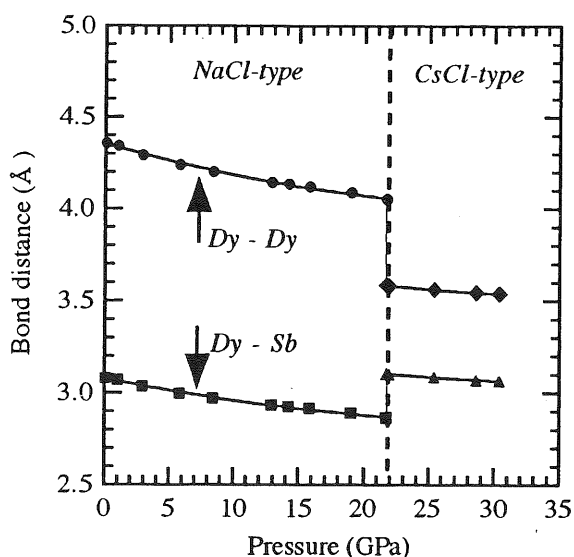


図7 DySbの原子間距離と圧力の関係

6. 結語

NaCl構造を持つLnXの圧力誘起相転移は、単純なNaCl-CsCl転移だけでなく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。アルカリハライドやNaCl構造を持つ酸化物などは絶縁体であるが、NaCl構造を持つLnXは半金属または金属的性質を示す。またLnXは低温下で反強磁性を示すものが多い。主にCePを中心に物性は勢力的に調べられ、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。[5] CePは低温、高圧下でも研究されており、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[6]。f電子の存在は物性に大きな影響を与えているので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、実験技術の進歩により今後興味ある現象が発見されるものと思われ、結晶構造の研究は重要になるであろう。

参考文献

- [1] T. Adachi, I. Shirotnani, J. Hayashi, O. Shimomura : Phys. Lett., **A250**, 389 (1998).
- [2] J.M. Leger, D. Ravot, J. Rossat-Mignod : J. Phys. C, Solid State Phys., **17**, 4935 (1984).
- [3] 安達隆文, 総合研究大学院大学 博士学位論文 (1996).
- [4] I. Shirotnani, K. Yamanashi, J. Hayashi, Y. Tanaka, N. Ishimatsu, O. Shimomura, T. Kikegawa, J. Phys. Condens. Matter, inpress.
- [5] T. Suzuki, J. Alloys Comp. **192**, 231, (1993).
- [6] Y. Okayama, Y. Ohara, S. Mituda, H. Takahashi, H. Yoshizawa, T. Osakabe, M. Kohgi, Y. Haga, T. Suzuki, N. Mori : Physica, **B186-188**, 531 (1993).