

スクッテルダイト化合物の高圧下における結晶成長

Crystal Growth of Skutterudite Compounds under High Pressure

関根 ちひろ

Chihiro SEKINE

In this article, the experimental technique of synthesizing skutterudite compounds using multi-anvil-type high-pressure apparatus is described in detail. We also present the experimental technique of *in situ* observation for crystallization of the compounds under high temperatures and high pressures using synchrotron radiation. Using the technique for *in situ* X-ray diffraction, we determined the crystallization condition of some binary skutterudite compounds and filled skutterudite compounds under high pressure.

[skutterudite, high-pressure synthesis, multi-anvil type apparatus, synchrotron radiation, X-ray diffraction]

1. はじめに

スクッテルダイト化合物は次世代の高効率熱電材への応用が期待されている物質であるが、さらに近年、非BCS超伝導、多極子転移、重い電子系の振舞、金属-絶縁体転移などの強相関電子系物質に特有の異常物性を示すことが明らかとなり、固体物理学研究者の注目を集めている物質でもある[1, 2, 3]。スクッテルダイト化合物にはCoAs₃等の二元系の非充填スクッテルダイト化合物の他に三元系の充填スクッテルダイト化合物が存在することが知られている[4]。一般形はそれぞれ、TX₃, RT₄X₁₂ (R = 希土類元素, アクチノイド元素, T = Co, Fe, Ru, Os等の遷移金属元素, X = P, As, Sbのプニクトゲン元素)と表される。R, T, Xの各元素の組み合わせによって、100種類以上のスクッテルダイト化合物が考えられ、実際、多くの化合物の合成が報告されている[4, 5]。スクッテルダイト化合物の合成において、これまでPを含む化合物はSnを、Sbを含む化合物はSb自身をフラックス剤とするフラックス法で1 mm程度の大きさの単結晶を育成する方法が一般的であった。しかし、この方法では合成に1ヶ月近くの長時間を要し、小さな試料しか得られないという欠点があり、中性子散乱実験、超音波実験などで必要となる大形単結晶試料を得るのは極めて

困難である。また、熱電材料としての物質開発ではSb化合物を中心に、粉末を常圧下において合成し、ホットプレスによって焼結体とする方法が用いられている。しかし、この方法では、純良な単一相試料を得ることは困難であった。そこで、我々は数GPaの固体圧を利用する高温高圧合成法がスクッテルダイト化合物の合成に有効ではないかと考え、試料作製を行なった。その結果、これまでに高圧合成法により、新物質を含む多くの充填スクッテルダイト化合物の単一相多結晶試料の合成及び二元系スクッテルダイト化合物の単結晶育成に成功している[5, 6]。本稿ではマルチアンビル型高圧発生装置を用いたスクッテルダイト化合物の試料合成方法について紹介する。さらに、スクッテルダイト化合物の高圧下における合成条件や単結晶育成条件を決定する目的で行なっている、放射光X線を利用した高温高圧力下における結晶化過程その場観察実験に関しても紹介する。

2. マルチアンビル型高圧発生装置を用いた高圧合成法

高圧合成実験には東京大学物性研究所に設置されている斜面駆動式キュービックアンビル型高圧発生装置(700 ton プレス)、室蘭工業大学に設置のキュー

ビックアンビル型高圧発生装置 (500 ton プレス) 及び川井式 2 段アンビル型高圧発生装置 (1500 ton プレス) を用いた。物性研のキュービックアンビル装置を用いた実験に関しては文献[5] を参照して頂きたい。ここでは、室蘭工業大学に設置の 2 台の装置を用いた実験に関して述べる。

2.1 キュービックアンビル型高圧発生装置 (UHP-500)

室蘭工業大学に設置のキュービックアンビル型高圧発生装置 (UHP-500) は住友重機械工業社製の DIA 型 100 押しのキュービックアンビルプレスである (Fig. 1)。これは上下のガイドブロックがそれぞれ 4 つの 45° の傾斜をもち、そこへ 4 個のサイドアンビルホルダーを入れ、水平方向に 4 つと上下ガイドブロックにそれぞれ一つずつ取り付けられた合計 6 個のアンビルトップにより立方体の圧力媒体を 6 方向から均等に加圧する。現在、主に使用している超硬合金 (タングステンカーバイド製) アンビル

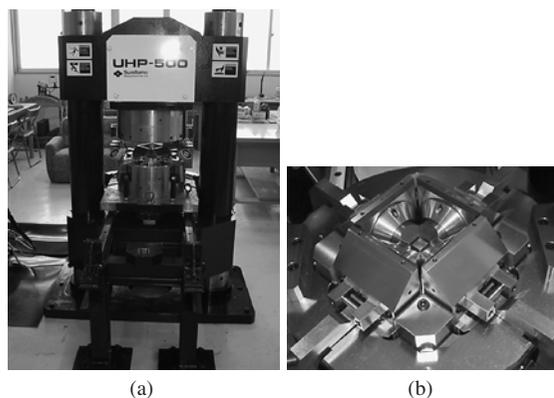


Fig. 1. High-pressure apparatus UHP-500 (a) with the [100] guide block (b) installed at Muroran Institute of Technology.

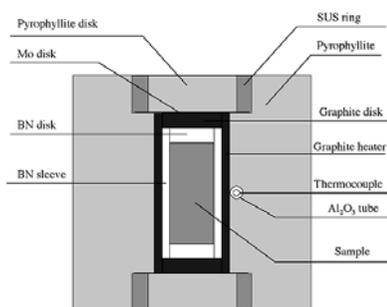


Fig. 2. Cell assembly for 12 mm cubic anvil.

トップは、先端面積 $12 \times 12 \text{ mm}^2$ であり、約 50 mm^3 の試料を 4 GPa までの圧力で高温高圧処理できる。Fig. 2 に 12 mm アンビル用高圧合成セルの断面図を示す。圧力媒体には一辺 16 mm のパイロフィライトキューブを用いた。パイロフィライトは電気炉を用いて 1000°C で 2~3 時間程度加熱処理したものを使用している。高温発生には円筒形のグラファイトに電流を流して発熱させる電流加熱法を用いている。グラファイトヒーターには 2 つのアンビル面からステンレス製のリングとモリブデンのディスクを通して電流を流す。試料部分の温度測定には R 熱電対 (Pt/PtRh) を用い、別の 2 つのアンビルを電極としている。グラファイトヒーターの内側に BN の試料カプセルが入る。充填スクッテルダイト化合物の合成には各元素単体の粉末を出発物質として用い、圧力 2~4 GPa, 温度 $850 \sim 1100^\circ\text{C}$, 保持時間 30~120 分の後急冷する。試料は直径 3 mm 長さ 7 mm 程度の円柱状の焼結体として得られる。La, Ce, Pr などの軽希土類元素を含む充填スクッテルダイト化合物は常圧でも合成可能であるが、 $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$, $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$ などの重希土類元素を含む充填スクッテルダイト化合物は、高圧合成でのみ合成可能である[7]。

2.2 川井式 2 段アンビル型高圧発生装置 (UHP-1500 MIT II)

充填スクッテルダイト化合物は希土類のイオン半径がランタノイド収縮により小さくなるにつれ、合成しにくくなる傾向にあるため、より重い重希土類元素を含む化合物合成のためには、さらに高い圧力が必要であると考えられる。そこで、より高い圧力下での合成を目指し、川井式 2 段アンビル型高圧発生装置 (UHP-1500 MIT II) を導入した (Fig. 3)。この装置は住友重機械工業社製で、[111] 金型を搭載している。これは、上下のガイドブロックがそれぞれ 3 つの 45° の傾斜をもち、上下ガイドブロックが一軸加圧され、立方体状に組み上げられた 8 個のキューブアンビルを加圧する。各キューブアンビルは立方体の角が (111) 面で面取りされ、正八面体の圧力媒体を加圧できるようになっている。つまり、6 方向からの力を 8 個のアンビルに伝え、より高い圧力の発生を可能にしている。Fig. 4 に 1 辺 32.5 mm, 先端切り欠き 11 mm のキューブアンビル用試料合成セルの断面図を示す。圧力媒体は一辺が 18 mm の正八面体で、発生圧力が高くなることに

対応するため、クロム入りマグネシアを用いている。マグネシアはパイロフィライトに比べ、熱伝導率が高いため、ジルコニア製の断熱スリーブをヒーターの外側に配置している。ヒーターにはキュービックアンビル装置の試料合成セルと同様にグラファイトを用いている。試料カプセルも同様にBNを用いている。得られる試料サイズは直径 2 mm 長さ 4 mm 程度である。HoOs₄P₁₂ はキュービックアンビル型高圧発生装置を用いた 4 GPa までの条件では単一相を得ることができなかったが、川井式 2 段アンビル型高圧装置を用い、7 GPa, 1100°C の条件で単一相を得ることができた。

3. X線その場観察

3.1 実験方法

良質な試料を得るためには最適な合成条件の決定が不可欠であるが、そのためには何回も条件を変え

ながら合成を繰り返す必要があり、多大な時間と労力を要する。また、精密な物性測定、中性子散乱、超音波実験などでは大きな単結晶が必要となるが、単結晶育成条件の決定はさらに困難である。そこで、我々は高圧下におけるスクッテルダイト化合物の合成条件及び単結晶育成条件を決定する手段として、放射光 X 線を用いたその場観察実験を試みた。放射光 X 線回折を利用した高圧下反応その場観察による単結晶育成の試みとしては、遷移金属酸化物における齊藤らによる初の報告[8, 9] 及びそれに続く、窒化ガリウムにおける内海らによる報告[10] がある。

我々の実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光科学研究施設（フォトン・ファクトリー、PF）で行なった。PF には 3 GeV のエネルギーまで加速された電子を蓄積する PF リングと大強度パルス放射光が利用できる PF-AR リング（6.5 GeV）の二つのリングがあり、紫外線から X 線までの非常に幅広い波長の放射光を発生する。我々の実験は PF-AR の実験ステーション（AR-NE5C）を利用した。AR-NE5C にはキュービックアンビル型高圧発生装置（MAX80）が設置されている。この装置は室蘭工業大学に設置のキュービックアンビル型高圧発生装置（UHP-500）と同様 DIA 型 100 押しのキュービックアンビルプレスである。MAX80 に関しては下村理氏による詳しい解説記事があるので、そちらを参照して頂きたい[11]。

先端 6 mm 角の超硬合金（タングステンカーバイド製）アンビルを用い、9 mm 角のキューブを使用する場合のセルアセンブリの例を Fig. 5 (a) に示す。X 線を通すことを考え、圧力媒体にはアモルファスボロンをエポキシ系接着剤で固めたものを用いた。加熱用のヒーターにはグラファイト、試料カプセルには BN を用いた。試料の加熱は上下のアンビルを電極とし、パイロフィライトのエンドプラグに巻き付けた金箔を介してグラファイトヒーターに通電することにより行う（Fig. 5 (a) 参照）。温度測定には R 熱電対を用いた。熱電対はガイシに通しキューブの中央、試料に近い位置に配置する。キューブの外に取り出した熱電対は側面の対向するアンビルを電極として用いる。このアセンブリは 1000°C 以下の実験には問題ないが、これより高温になるとボロンエポキシの断熱効果と機械的強度の低下が起りブローアウトの可能性が高まる。文献[12] によるとボロンエポキシは 800°C 付近からエポキシ樹脂の分解が顕著になり、それにともなって、断熱効果が下

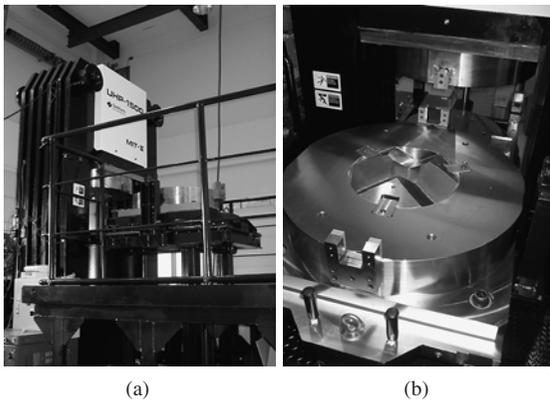


Fig. 3. Kawai-type high-pressure apparatus UHP-1500 (a) MIT II with the [111] guide block (b) installed at Muroran Institute of Technology.

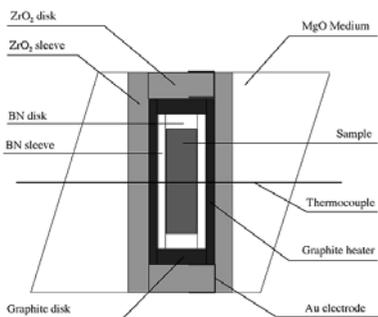


Fig. 4. Cell assembly for Kawai-type high-pressure apparatus.

がり、物理的性質も変化するので、1300°C以上の実験はかなりの困難をともなうようである。そこで、1000°C以上の高温での使用を可能にするため Fig. 5 (b) のようなセルアセンブリを試みた。BNのスリーブの代わりにパイロフィライトのスリーブを用い、さらにスリーブの外径を大きくして高温での断熱効果を高めた。また、試料が溶融する際にブローアウトの危険があるため、試料容積は小さくしてある。このセルアセンブリで1650°Cまでの高温で安定して使用できることを確認している。ただ、パイロフィライトを使うことで、低エネルギー側のX線の吸収が大きくなり逆格子空間の観測可能範囲が狭まることから測定試料によっては使用できない場合もある。発生圧力はNaClなどの圧力マーカーの格子定数を測定して決定する。圧力を正確に決定する場合は Fig. 5 (a) のように試料と同時にNaClを入れて測定する。試料容積を多くとりたい場合は、あらかじめ、プレスの荷重(油圧)と発生圧力の関係を求めておき、油圧によって発生圧力を見積もる。

X線はアンビルの隙間から入射し、回折線もやはりアンビルの隙間から取り出し、検出には半導体検出器を用いる。粉末結晶の回折図形はふつう、角度の関数として測定される(角度分散法)が、白色X線(連続X線)と半導体検出器を用いれば、試料

と検出器を固定したまま、回折図形をX線のエネルギーの関数として測定することができる(エネルギー分散法)。散乱角が一定であるため、高压実験のようにX線をとりだす方向に限られる場合には適している。測定エネルギー領域は20 keV~140 keV、エネルギー分解能は $\Delta E/E = 5 \times 10^{-4}$ である。エネルギー分散法では広い逆格子空間の回折図形(角度分散法では広い角度範囲に相当)を短時間(5~10分)にリアルタイムで測定できるため高温高压下での試料状態の同定を短時間に行うことができる。

3.2 測定例

3.2.1 CoSb₃, CeFe₄Sb₁₂の合成過程その場観察

CoSb₃, CeFe₄Sb₁₂は元素置換を行なうことで、高性能熱電材料としての応用が期待されている化合物である。これらの化合物をキュービックアンビル型高压発生装置を用いて合成するための条件を決定するため、高温高压下における合成過程のX線その場観察実験を行なった。実験手順は、出発物質として各元素単体の粉末を組成比どおりに混合したものを用い、室温で2~3.5 GPaまで加圧、圧力を保持したまま昇温し、反応の様子を観測する。Fig. 6 (a)にCoとSbの混合物の3.5 GPa、室温におけるX線回折パターンを示す。測定時間は5分である。30 keV付近の強いピーク(■)はSbの特性X線である。その他のピークはCo(×), Sb(△)の回折線である。Fig. 6 (b)は540°C付近まで昇温したときの回折パターンである。反応が進み、ほとんどのピークはスクッテルダイト構造のピークに帰属できる。さらに温度を上げていくと不純物ピーク(●)が成長する(Fig. 6 (c))。この結果よりCoSb₃の3.5 GPaでの合成可能温度は550~750°Cであると考えられる。CeFe₄Sb₁₂に関しても同様の実験を行ない、2.5 GPaでの合成可能温度は600~700°Cであることが分った。

3.2.2 溶融及び再結晶化過程その場観察

単結晶育成には試料を溶融させ、その後徐冷する必要がある。そこで、我々は、高压下における単結晶育成の第一ステップとして高压合成で得られた多結晶試料を出発物質として、X線その場観察により融点を調べる実験を行なった。二元系のスクッテルダイト化合物CoP₃, CoSb₃及び三元系の充填スクッテルダイト化合物CeFe₄Sb₁₂, CeRu₄Sb₁₂, PrRu₄P₁₂の

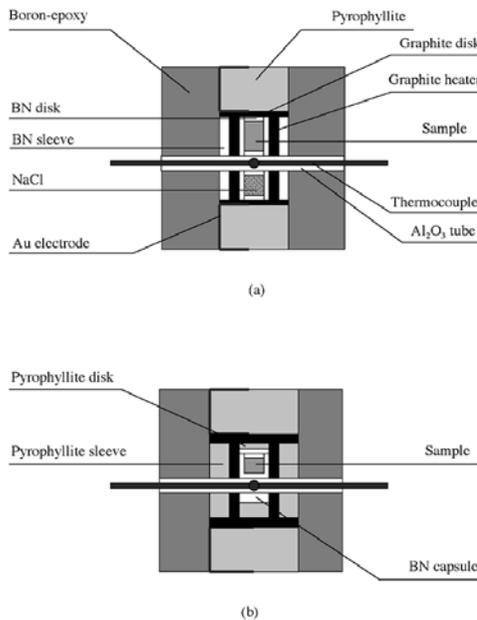


Fig. 5. Cell assembly for *in situ* X-ray experiments (a) and for high temperature generation (b).

測定を行なった。CoP₃は3.5 GPa, 1100°C, 60分保持で多結晶試料を合成し、その後1500°Cまで昇温し、徐冷することで、単結晶が得られている[3]。まず、この物質の高圧下の融点を調べる実験を行なった。出発物質は東京大学物性研究所の斜面駆動式キュービックアンビル型高圧発生装置を用い、圧力4 GPa, 温度1100°C, 保持時間30分で合成したCoP₃を粉末にしたものを用いた。実験手順は室温で昇圧を3.8 GPaまで行い、この圧力を保持したまま室温から1400°Cまで上昇させ、試料の溶融する温度前後の回折パターンを観察した。fig. 7にCoP₃の室温, 1気圧のX線回折パターン及び3.8 GPaにおける1350°C, 1400°CのX線回折パターンを示す[13]。室温, 1気圧で観測されたピークはほとんどがCoP₃のものであり、スクッテルダイト構造の面指数を付けることができる。数字はスクッテルダイト構造の面指数を表している。●印は試料以外のBN等のピークである。3.8 GPa, 1350°Cでは結晶粒の配向など

により、試料ピークの強度比は変化しているが、回折線の位置のパターンは変化していないことから、この温度ではスクッテルダイト構造を保っていると考えられる。1400°CになるとX線回折パターンが劇的に変化し、1350°Cで観測された試料ピークは完全に消失している。これは、この温度で試料が溶融したことを示している。本実験によりCoP₃の3.8 GPaでの融点は1350~1400°Cであることが分った。溶融状態から徐冷すると再び試料ピークが観測され、CoP₃はこの圧力でコングルエント溶融状態になることが分った。CoSb₃についてもCoP₃と同

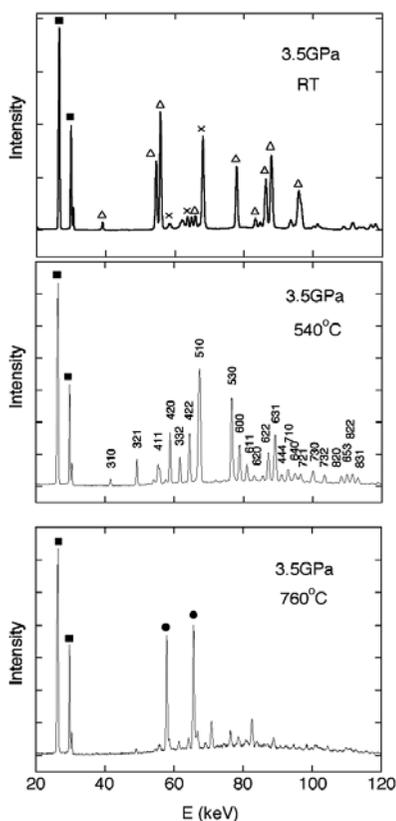


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Co and Sb powder at 3.5 GPa and at various temperature.

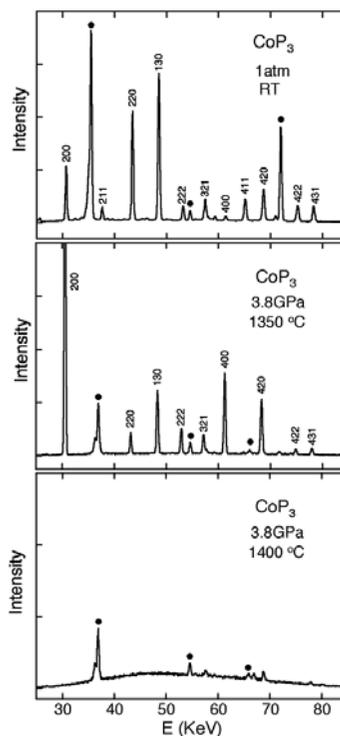


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of CoP₃ at 3.8 GPa and at various temperature[13].

Table 1. Melting points of some skutterudite compounds at high pressures.

Compound	Pressure (GPa)	Melting point (°C)	State of melt
CoP ₃	3.8	1350-1400	Congruent
CoSb ₃	2.5	820- 840	Congruent
CeFe ₃ Sb ₁₂	2.3	690- 700	Incongruent
CeRu ₃ Sb ₁₂	2.5	750- 800	Incongruent
PrRu ₃ P ₁₂	3.4	1600-1650	Incongruent

様の実験を行なった。CoSb₃の2.5 GPaでの融点は820~840°Cであると考えられ、この圧力下でコングメント溶融することが分った。CoSb₃は2.5 GPaで融点(840°C)以上に昇温し、徐冷することで単結晶化が可能であると考えられる。充填スクッテルダイト化合物CeFe₄Sb₁₂、CeRu₄Sb₁₂及びPrRu₄P₁₂に関しても同様の実験を行ない、高圧力下での融点を決定した。しかし、CoSb₃やCoP₃と異なり、溶融状態から温度を徐々に下げるとスクッテルダイト構造のピークは消失し、不純物のピークが観測された。従って、これらの化合物は高圧力下でもコングメント溶融状態にはなく、融解後は分解してしまうことが分った。各化合物の高圧力下の融点をTable 1にまとめる。

4. まとめ

キュービックアンビル型高圧装置、川井式2段アンビル型高圧装置を用いた高圧合成法及び放射光X線を用いたその場観察実験を紹介した。高圧合成法はスクッテルダイト化合物の合成に非常に有効な手段である。しかし、重希土類元素やAsを含む充填スクッテルダイト化合物の合成は極めて難しく、最適な合成条件の決定にはその場観察実験が不可欠である。また、X線その場観察を行なうことで、試料の高圧力下における融点を知ることや、コングメント溶融かどうかの判別が可能であり、実際に二元系のスクッテルダイト化合物CoP₃では単結晶育成に成功している。スクッテルダイト化合物は1気圧の下ではインコングメントであり、単結晶育成には適切な組成のフラックスを選択し、添加しなければならない。しかし、少なくとも二元系のCoP₃、CoSb₃では高圧力下でもコングメント溶融状態が実現され、フラックス無しでも単結晶化が可能である。三元系の充填スクッテルダイト化合物CeFe₄Sb₁₂、CeRu₄Sb₁₂及びPrRu₄P₁₂は高圧力下でコングメント溶融状態にはなく、溶融状態から徐冷しても単結晶育成は望めない。今後はフラックス剤の使用を試みたいと考えている。

謝 辞

本稿で紹介した研究は室蘭工業大学の城谷一民先生、並木孝洋氏との共同研究である。川井式2段アンビル型高圧発生装置を用いた高圧合成に関してご指導頂きました岡山大学の伊藤英司先生に深く感謝いたします。放射光X線を用いたその場観察実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光共同利用実験課題(2003G038, 2005G013)として行なわれた。ビームライン担当者である物質構造科学研究所の亀卦川卓美先生にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。また、本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「スクッテルダイト」(No. 18027002)及び基盤研究C(No. 17540309)を受けて行なわれた。

参考文献

- [1] E.D. Bauer, N.A. Frederic, P.-C. Ho, V.S. Zapf, M.B. Maple: *Phys. Rev. B*, **65**, 100506 (R) (2002).
- [2] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, T. Yagi: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3218 (1997).
- [3] H. Sato, Y. Abe, H. Okada, T.D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara, Y. Aoki: *Phys. Rev. B*, **62**, 15125 (2000).
- [4] W. Jeitschko, D. Braun: *Acta Crystallogr. B*, **33**, 3401 (1977).
- [5] 関根ちひろ, 城谷一民: *高圧力の科学と技術*, **13**, 176 (2003).
- [6] C.H. Lee, H. Kito, H. Ihara, K. Akita, N. Yanase, C. Sekine, I. Shirovani: *J. Crystal Growth*, **263**, 358 (2004).
- [7] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, K. Matsuhira, T. Sakakibara, T. Goto, T. Yagi: *Phys. Rev. B*, **62**, 11581 (2000).
- [8] T. Saito, T. Terashima, M. Azuma, M. Takano, T. Goto, H. Ohta, W. Utsumi, P. Bordet, D.C. Johnston: *J. Solid State Chem.*, **153**, 124 (2000).
- [9] 齊藤高志: *高圧力の科学と技術*, **16**, 146 (2006).
- [10] W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki, O. Shimomura: *Nature Materials*, **2**, 735 (2003).
- [11] 下村理: *高圧力の科学と技術*, **14**, 320 (2004).
- [12] 内海渉: *高圧力の科学と技術*, **14**, 346 (2004).
- [13] 関根ちひろ, 木方邦宏, 荒関信人, 並木孝洋, 佐藤慎吾, 中田隆介, 城谷一民: *室蘭工業大学紀要*, **55**, 15 (2005).

[2006年7月31日受理]

© 2006 日本高圧力学会