



## 六方晶Ru-B-M(M=Co,Mn,Cr)の電気伝導度

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-06-15 キーワード (Ja): キーワード (En): ruthenium boride, solidification, residual resistivity, electrical conductivity 作成者: 佐々木, 眞, 斎藤, 一樹, 長野, 淳 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/171">http://hdl.handle.net/10258/171</a>

## 六方晶Ru-B-M(M=Co, Mn, Cr)の電気伝導度

その他(別言語等) のタイトル	Electrical Conductivity of Hexagonal Ru-B-M(M=Co, Mn, Cr)
著者	佐々木 眞, 斎藤 一樹, 長野 淳
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	48
ページ	33-39
発行年	1998-11-13
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/171">http://hdl.handle.net/10258/171</a>

# 六方晶Ru-B-M(M=Co, Mn, Cr)の電気伝導度

佐々木 真\*<sup>1</sup>, 斎藤 一樹\*<sup>2</sup>, 長野 淳\*<sup>3</sup>

## Electrical Conductivity of Hexagonal Ru-B-M(M=Co, Mn, Cr)

Makoto SASAKI, Kazuki SAITO and Jun NAGANO

(論文受理日 平成10年8月31日)

Co-, Mn-, Cr-doped ruthenium borides (RuB, RuB<sub>1.1</sub>) were prepared by the solid reaction. Doped-metal content limited around 1.0 at % from the change as well in the lattice parameters. Their electrical conductivities were measured in the temperature range of 9.5-300 K and resulted metallic character. Considering the residual resistivities, solidified excess boron in the RuB<sub>1.1</sub> may act as impurities in comparison with RuB. Not only RuB but RuB<sub>1.1</sub> were evidently identical with the WC-type phase. Solidification sites of the Co, Mn and Cr were discussed by the X-ray diffraction intensity measurement. The electroconductive behavior of the Co-, Mn-, Cr-doped RuB<sub>1.1</sub> and RuB was an exception to the rule of Linde, and it showed a tendency of relating to the atom space distance along with solidification.

Keywords: Ruthenium boride, Solidification, Residual resistivity, Electrical conductivity

### 1. 緒論

ボロンは正二十面体や正八面体のクラスターを作る傾向が非常に強い元素であることが知られている<sup>(1)</sup>が、ある特定の遷移金属と化合物を作り、このボロンがクラスターではなく、化合物中で一次元、二次元、あるいは三次元的な原子配列をしているものがあり<sup>(2,3)</sup>、MRuB (M; Metal) で表される化合物の中には超伝導体も報告されている<sup>(4,5)</sup>。ルテニウムのホウ化

物には、RuB、RuB<sub>2</sub><sup>(6,7)</sup>、Ru<sub>11</sub>B<sub>8</sub>、Ru<sub>7</sub>B<sub>3</sub>、RuB<sub>1.1</sub><sup>(8-10)</sup> などがあるが、特にRuBとRuB<sub>1.1</sub>は共にWCまたはAlB<sub>2</sub>タイプの結晶構造<sup>(11)</sup>で、格子定数は、RuBおよびRuB<sub>1.1</sub>ともa=285.2pm, c=285.5pmとまったく同じ値が報告されている<sup>(12,13)</sup>など不明な点が多い。また、RuBに関する初期の論文<sup>(8)</sup>では、a軸とc軸がほとんど同じ長さであることからcubicと報告されているほどである。

そこで本研究では、10K以下で超伝導を示すホウ化ルテニウムのホウ素の原子配列

\*1 材料物性工学科

\*2 (株) 栗林商会

\*3 菱電商事 (株)

が二次元的であることに興味を抱き、このような原子配列を有し、しかもこれまで結晶構造や物性がはっきりしていない RuB および RuB<sub>1.1</sub> に着目し、Ru と B との固相反応により RuB あるいは RuB<sub>1.1</sub> 単相の作製条件を調べた後、さらに Co, Mn, Cr, Ag などの金属を固溶したホウ化物を作製し、9.5K までの電気伝導度を測定することにより、これまでにはっきりしていない RuB<sub>1.1</sub> の結晶系を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験方法

本研究で選択した添加元素 (Mn, Co, Cr, Ag) は、いずれもをホウ化物を生成し、なおかつそれらが AlB<sub>2</sub>、あるいは WC 構造を取り得る元素の中から RuB<sub>1.1</sub> の a 軸長さ (285.2 pm) に近い構造をとるものを選択した。また Co についてはホウ化物を形成しないが、Mn や Cr などと同じグループの元素であることから比較検討した。

Ru と B、また Mn, Co, Cr, Ag などの粉末を全体の重量が 0.9 g になるよう空气中で秤量し、メノウ乳鉢を用いて乾式混合した。混合した粉末試料をガラス管に入れ、ミキサーを用いてさらに攪拌混合した後、CIP 法 (80MPa, 1min) により成型体を作製した。成型試料をアルミナボートにのせ、石英反応管に入れ真空排気した後、アルゴンガス (流量 200 SCCM) を導入し、1173 K、1273 K、1373 K などの温度で熱処理を行った。

熱処理した試料の相同定を X 線回折装置 (理学電機 RV-200) を用いて行った。RuB<sub>1.1</sub> に Mn, Co を添加したときの格子定数の変化を Cohen の方法を用いて  $\cos^2 \theta / \sin \theta$  の外挿関数を使うことにより算出した。

He クローズドタイプ・クライオスタット (岩谷産業、CRT-M310-HA)、微小信号処理ユニットおよびパーソナルコンピュータを用い

て、定電流・直流二端子法で室温から 9.5K までの直流電気伝導度を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1. ホウ化ルテニウムの合成

RuB、RuB<sub>1.1</sub> は、これまでの報告によるとどちらも結晶構造は六方最密構造の WC と AlB<sub>2</sub> 構造の混在であるとされている。しかも RuB、RuB<sub>1.1</sub> のどちらも a、c 軸の長さがほぼ同じであるとされ、興味深い特徴を持っている。WC 構造では、Fig.1 に示すように Ru が 0、0、0 を、B が 1/3、2/3、1/2 の位置を占める。また AlB<sub>2</sub> 構造では Ru が 0、0、0 を、B が 1/3、2/3、1/2 および 2/3、1/3、1/2 の位置を占めている。

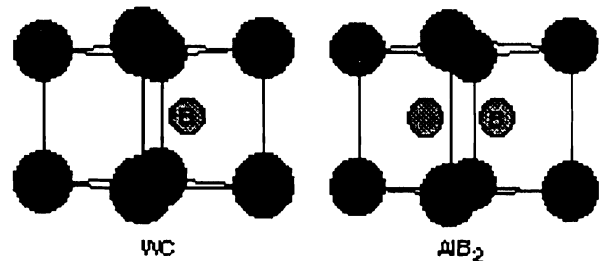


Fig. 1. Supposed structures of RuB for WC, and RuB<sub>1.1</sub> for AlB<sub>2</sub>.

Table 1 にホウ化物で WC あるいは AlB<sub>2</sub> 構造を取り得る化合物の一例を示す。RuB、RuB<sub>1.1</sub> の典型的な XRD プロファイルを図.2 に、Mn、Co を RuB<sub>1.1</sub> に添加したときの a 軸、c 軸の格子定数の変化を図.3 にそれぞれ示す。RuB<sub>1.1</sub> に Mn、Co を添加していくと、a 軸、c 軸共に 1.0 at% 付近まで格子定数が減少していった。これは、B と反応して AlB<sub>2</sub> 構造をとり得る Mn も、またとり得ない Co についても同様の挙動を示した。Mn、Co の添加量が 1.0 at% を越え始めると格子定数が増加し始め、それと同時に X 線回折では第二相の回折ピークが現れ始めたので、1.0 at% 付近が固溶限であると考えられる。

Table 1. WC-, AlB<sub>2</sub>-type structures of borides.

Crystal system	a-axds (pm)	c-axds (pm)
RuB <sub>1.1</sub>	285.2	285.5
OsB <sub>1.2</sub>	287.6	287.1
VB <sub>2</sub>	299.1 299.6	305.0 305.4
CrB <sub>2</sub>	296.9	306.0
AgB <sub>2</sub>	300.0	324.0
MnB <sub>2</sub>	300.9	303.9
AlB <sub>2</sub>	300.9	326.2
TiB <sub>2</sub>	302.8	322.8
MoB <sub>2</sub>	304.0 302.6	306.0 312.0
MgB <sub>2</sub>	308.4	352.2
TaB <sub>2</sub>	309.7 306.5	322.5 328.3
NbB <sub>2</sub>	311.2 309.2	326.4 330.6
UB <sub>2</sub>	313.1 312.9	398.7 398.9
AuB <sub>2</sub>	314.0	352.0
HfB <sub>2</sub>	314.1	347.0
ScB <sub>2</sub>	314.6	351.7
ZrB <sub>2</sub>	316.9	353.0
PuB <sub>2</sub>	318.0	390.0
LnB <sub>2</sub>	324.6	370.4
YB <sub>2</sub>	329.8	384.3

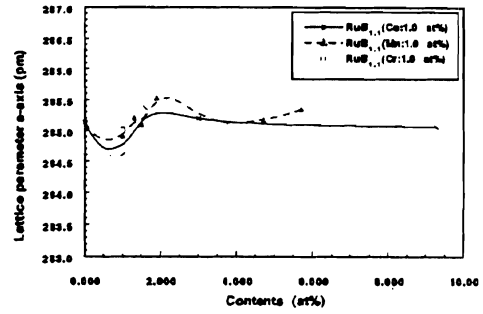


Fig. 3. Lattice parameter change of a-axis RuB<sub>1.1</sub>.

### 3.2. RuB および RuB<sub>1.1</sub> の電気伝導度と Mn, Co, Cr 添加効果

Fig. 4 に RuB、RuB<sub>1.1</sub> の電気伝導度測定結果を示す。RuB、RuB<sub>1.1</sub> 共に、温度の低下と共に比抵抗が低下するという金属的性質を示した。RuB、RuB<sub>1.1</sub> を比較すると RuB<sub>1.1</sub> の方が全体的に電気伝導度が高い。これは RuB<sub>1.1</sub> に過剰に固溶した B が電気伝導機構において不純物的に振る舞い、伝導

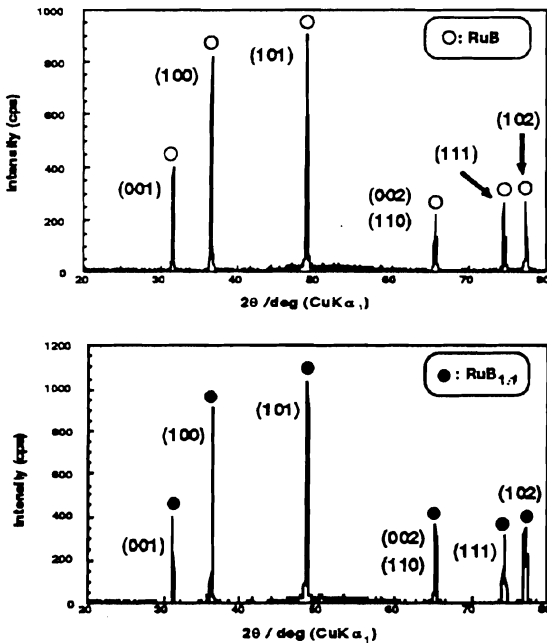


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of RuB and RuB<sub>1.1</sub>.

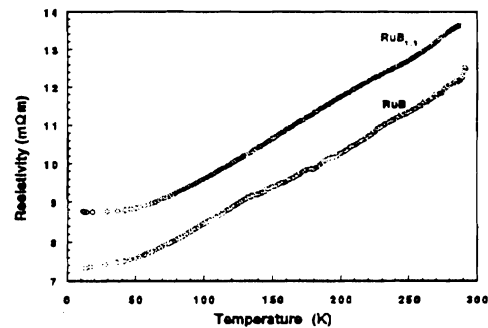


Fig. 4. Resistivity of RuB and RuB<sub>1.1</sub>.

電子を散乱したためと考えられる。

RuB に Mn、Co、Cr をそれぞれ 1.0 at% 添加した試料の電気伝導度を Fig. 5 に示す。RuB に Mn、Co、Cr をそれぞれ 1.0 at% 添加した試料は、いずれも金属的性質を示した。さらにそれぞれを比較すると、RuB に金属を添加した試料はいずれも比抵抗、ま

た残留抵抗が低下した。これは一般的に不純物金属がもたらす影響としてはリンデの法則が知られているが、それとは異なる結果となった。

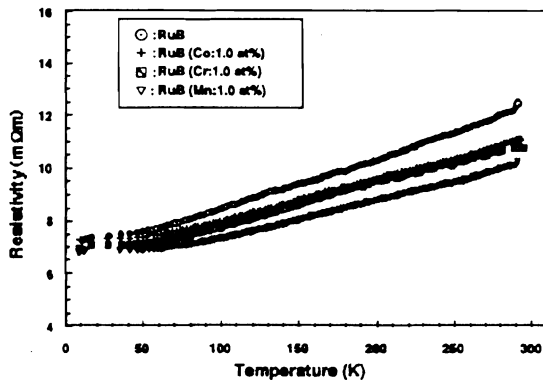


Fig. 5. Resistivity of metal-doped RuB.

Fig.6 に RuB<sub>1.1</sub> に Mn、Co、Cr をそれぞれ 1.0 at% 添加した試料の電気伝導度の結果を示す。RuB<sub>1.1</sub> に Mn、Co、Cr をそれぞれ 1.0 at% 添加した試料はいずれも金属的性質を示した。さらにそれぞれを比較すると、RuB<sub>1.1</sub> に Co、Cr を添加した試料はいずれも比抵抗および残留抵抗共に小さくなった。また Mn を添加した試料については比抵抗が増加した。これは RuB に Mn を添加したときとは逆の結果となった。

一般に金属の伝導度に及ぼす添加元素の影響を考える上で、不純物の電子散乱による抵抗の増加は不純物原子と母金属の価数の差の二乗に比例するというリンデの法則が用いられる。

ここでは RuB、RuB<sub>1.1</sub> の金属的性質の電気伝導機構は (001) の Ru サイトに大きく関与し

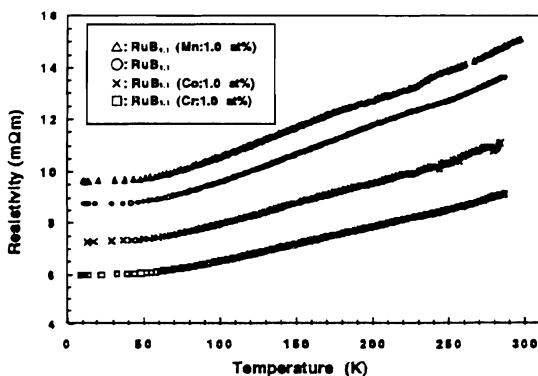


Fig. 6. Resistivity of metal-doped RuB<sub>1.1</sub>.

ていると考え Ru を母金属、Mn、Co、Cr を Ru と価数の異なる不純物原子と考え、Fig.7 に X 軸に価数の差 ( $\Delta Z$ ) を、Y 軸に残留抵抗の差を取りプロットしたものを示す。RuB に関しては Mn、Co、Cr を添加した試料はいずれも残留抵抗が減少し、Fig. 7 に示すようにリンデの法則には従っていない。RuB<sub>1.1</sub> に関しては、Mn を添加した試料にのみ残留抵抗の増加が認められたが、Co、Mn よりも価数の差の大きい Cr に関しても RuB 同様残留抵抗が減少した。しかし RuB、RuB<sub>1.1</sub> への Mn 添加と残留抵抗の増減については十分に説明できない。

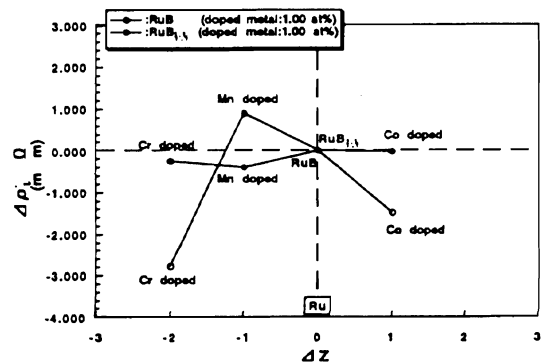


Fig. 7. Linde's expression of residual resistivity of the metal-doped RuB and RuB<sub>1.1</sub>.

### 3.3. 格子体積および固溶サイトと残留抵抗の関係

RuB を基準に考えると、Mn、Co、Cr を添加した試料は全て a、c 軸が短くなり、格子体積が小さくなり、残留抵抗も減少した。これは、格子体積の収縮により電子密度が増大したためと考えられる。一方、RuB<sub>1.1</sub> については Co、Cr を添加したものは体積が収縮し残留抵抗も減少したが、Mn 添加では格子体積が収縮したのにも関わらず残留抵抗が増加した。

次に、RuB、RuB<sub>1.1</sub> へそれぞれ Mn、Co、Cr をそれぞれ 1.0 at% ずつ添加した試料における固溶サイトについて X 線回折結果の

強度比から考察する。前述したとおり RuB、RuB<sub>1.1</sub>の結晶構造はWC構造とAlB<sub>2</sub>構造との混在であるといわれているが、RuB、RuB<sub>1.1</sub>の各々の面の原子配列をFig.8に示す。また(100)を基準として、RuBのそれぞれの面の回折強度との比をTable 2に示す。RuBの

他に大きな変化が起こった箇所として、RuBにMnを添加した場合の(002)(110)と(102)の強度が大きく増加したことがあげられる。これはBより原子量の大きいMnが(002)(110)のBサイトに置換固溶したため強度が増加したと考えられる。また(102)のRuサイトにMnが侵入固溶したため強度が増加したと考えられる。(002)(110)のBサイトに置換固溶したMnは、Bの半導体的性質に変わって金属的な性質を示すため比抵抗を低下させたが、一方(102)のRuサイトに侵入固溶したMnは電子散乱を引き起こし比抵抗を増加させたと考えられる。このような2つの効果の強弱により全体的には比抵抗を低下させたのだと考えている。

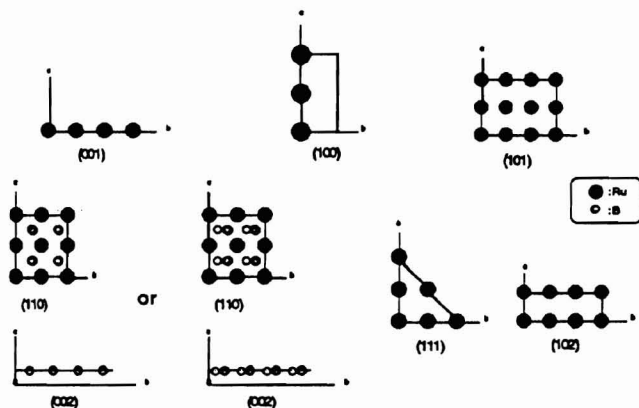


Fig. 8. Lattice planes of RuB and RuB<sub>1.1</sub>.

(001)に着目すると、Mn、Co、Crを添加した試料はいずれも回折強度が低下した。これはRuより原子量の小さいMn、Co、Crが、(001)のRuサイトに置換固溶したためと考えられる。RuB<sub>1.1</sub>の(002)(110)に着目すると、RuBに比べて回折強度は増大しているのがわかる。これはRuBより多く含まれたBが、RuB<sub>1.1</sub>のAlB<sub>2</sub>構造のBサイトに置換固溶したことを伺わせる。

またMnに関してRuBとRuB<sub>1.1</sub>とに添加した際に強度や固溶サイトに違いが現れるのは、RuBでは多く余っているAlB<sub>2</sub>構造のBサイトにMnが置換固溶するが、RuB<sub>1.1</sub>ではRuBよりも過剰なBがAlB<sub>2</sub>構造のBサイトにMnよりも優先的に固溶したためであると考えられる。

このようなことからRuBとRuB<sub>1.1</sub>とでMnを添加した際の強度や固溶サイトに違いが現れ、その結果電気伝導度にも違いが現れたと考えられる。

Table 2. X-ray intensity of each planes in Ru-B system.

Crystal	(001)	(100)	(101)	(110) (002)	(111)	(102)
RuB	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
RuB (Mn:1.00 at%)	0.85370	1.00000	1.1185	<u>1.5191</u>	1.2227	<u>1.4940</u>
RuB (Co:1.00 at%)	0.86805	1.00000	0.95807	0.95807	0.76204	1.0455
RuB (Cr:1.00 at%)	0.84857	1.00000	0.99706	0.99706	0.79992	1.0887
RuB <sub>1.1</sub>	0.94213	1.00000	1.0802	<u>1.4348</u>	1.0349	1.2434
RuB <sub>1.1</sub> (Mn:1.00 at%)	1.0608	1.00000	1.0768	<u>1.1765</u>	0.86299	0.99104
RuB <sub>1.1</sub> (Co:1.00 at%)	0.80039	1.00000	0.73128	<u>1.1056</u>	0.76624	1.0346
RuB <sub>1.1</sub> (Cr:1.00 at%)	1.0827	1.00000	0.97761	<u>1.1666</u>	0.84959	1.0748

#### 4. 結論

Ru、B、また添加元素として Mn、Co、Cr、Ag を使用し、成形体にした後、熱処理による単相の作製を試みた結果、

(1) Ru : 48.0、B : 52.0 at% の組成比で 1273 K、4 時間保持の熱処理を 2 回行うことにより  $\text{RuB}_{1.1}$  の単相が得られた。Ru : 50.0、B : 50.0 at% の組成比で 1273 K、4 時間保持、2 度目として 1273 K、8 時間保持の熱処理を行うことにより RuB の単相が得られた。

(2) Ru : 47.0、B : 52.0、M (M = Mn、Co、Cr) : 1.00 at% の組成比で 1273 K、4 時間保持の熱処理を 2 回行うことにより (Ru, M)  $\text{B}_{1.1}$  の単相が得られた。 $\text{RuB}_{1.1}$  への Mn、Co、Cr の固溶限は、格子定数の変化からも約 1.00 at% と考えられる。Ru : 49.0、B : 50.0、Mn : 1.00 at% の組成比で 1273 K、4 時間保持、2 度目として 1273 K、8 時間保持の熱処理を行うことにより (Ru, Mn) B の単相が得られた。

RuB、 $\text{RuB}_{1.1}$ 、またそれぞれに添加物として Mn、Co、Cr を 1.0 at% 添加した試料の電気伝導度を測定した結果、

(3) いずれの試料も室温から 9.5 K の間で金属的性質を示した。RuB に比べて  $\text{RuB}_{1.1}$  の比抵抗が大きいことから RuB、 $\text{RuB}_{1.1}$  共に WC 型と考えられ、 $\text{RuB}_{1.1}$  中に過剰に固溶したホウ素が不純物的に振る舞い、伝導電子を散乱したため伝導度が小さくなったと推察される。

(4) RuB、 $\text{RuB}_{1.1}$  共に Co、Cr を添加した試料の伝導度はリンデの法則に従わず、固溶に伴う原子間距離と関連している傾向があった。Mn 添加した RuB と  $\text{RuB}_{1.1}$  とでは固溶サイトに違いが認められ、それが残留抵抗と関連していると考えられる。

#### 謝辞

本研究の一部は、室蘭工業大学・特定研究の援助の下に行われたことを付記し、ここに謝意を表すると共に、泉清人前学長のご冥福をお祈りする。

#### 5. 文献

- (1) M. Fujimori and K. Kimura, Properties Associated with a Change of Chemical Bonds in Group III Element Icosahedral Cluster Solids (in Japanese), *Materia Japan*, 37(1998), pp. 606-610.
- (2) J. Aselius, The Crystal Structure of  $\text{Ru}_{11}\text{B}_8$ , *Acta Chemica Scandinavica*, 14(1960), 2169-2176.
- (3) N. Lundquist, H. P. Myers and R. Westin, The Paramagnetic Properties of the Monoborides of V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Phil. Mag.*, 7(1962), pp. 1187-1195.
- (4) D. C. Johnston, Superconductivity in a New Ternary Structure Class of Boride Compounds, *Solid State Commun.*, 24(1977), pp. 699-702.
- (5) CRC Handbook of Chemistry and Physics, edited by D. R. Lide, (CRC Press, New York, 1996), Chap. 12, pp. 59-89.
- (6) J. H. Buddery and A. J. E. Welch, Borides and Silicides of the Platinum Metals, *Nature*, 167(1951), p. 362.
- (7) Binary Alloy Phase Diagrams, editor-in-chief, T. B. Massalski, (American Society for Metals, 1986).
- (8) B. Aronsson, E. Stenberg and J. Aselius, Borides of Ruthenium, Osmium and Iridium, *Nature*, 195(1962), pp. 377-378.
- (9) T. Lundstroem, The Structure of  $\text{Ru}_2\text{B}_3$  and  $\text{WB}_{2.0}$  as determined by Single-Crystal Diffractometry, and Some Notes on the W-B System, *Arkiv Fur Kemi*, 30(1968), pp. 115-127.



(10) M. Khachfi, E. Bauer-Grosse, J. P. Morniroli, T. Lundtroem and M. Gantois, Microstructural Study of the Borides  $Ru_7B_3$  Relationships with  $M_7C_3$  Carbides, *Revue de Chimie Minerale*, 21(1984), pp. 370-382.

(11) Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, edited by R. M. Adams, (Interscience Publishers,

New York, (1964).

(12) The JCPDS, International Centre for Diffraction Data, (1987), Nos. 30-1101 and 14-75.

(13) Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, edited by P. Villars and L.D. Calvert, (ASM International, 1991).