

## テクニカルレポート

### ペロブスカイト型 $RRh_3B$ ( $R$ =希土類元素) のアーク溶融 反応法による合成

野村明子\*, 宍戸統悦

東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

#### Arc Melting Synthesis of Perovskite-Type $RRh_3B$ ( $R$ = Rare Earth Element)

Akiko NOMURA\*, Toetsu SHISHIDO

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Received October 16, 2009; E-mail: nmran@imr.tohoku.ac.jp

Synthesis of  $RRh_3B$  ( $R$  = rare earth element) was attempted by arc melting method using 16 rare earth elements: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y and Sc. Among the  $R$  elements, the melting and boiling points of Eu and Yb are 1095 K, 1873 K and 1092 K, 1467 K, respectively, which are low compared with those of the other  $R$  elements. Therefore, when the  $R$  element was Eu or Yb, synthesis was performed by increasing the amount of the rare earth element in the starting composition. However, severe vaporization of Eu and Yb occurred during heating for melting so that a single phase of the desired ternary boride  $RRh_3B$  could not be obtained and the yield was also low. With the exceptions of Eu and Yb, a single phase of  $RRh_3B$  could be obtained at a relatively high yield.

Key Words: *Perovskite-type Boride, Rare Earth Rhodium Boride, Ternary Boride, Arc Melting Method, Synthetic Method*

#### 1. はじめに

ペロブスカイト型の複合酸化物には興味ある物性を示すものが多く、これまでに詳しく研究がなされてきた。それに対して、非酸化物系のペロブスカイト型化合物に関する研究例は極めて少なく未解明な部分が多い。希土類元素 ( $R$ )-ロジウム ( $Rh$ )-ホウ素 ( $B$ ) からなる三元系ペロブスカイト型ボライドは、磁氣的性質[1], 超伝導[2], 硬さ[3], 触媒などの点で興味をもたれる。しかし、希土類元素は化学的に極めて活性であり、更にロジウムとホウ素が高融点を有するために、これらの化合物の合成には技術面で困難を伴う。著者らはこれまで溶融金属フラックス法を主体に、これらの多元系ボライドの単結晶化をできるだけ低い温度で時間をかけて行ってきた[4,5]。一方、アーク溶融法は高温を瞬間的に発生し、目的とする試料(多結晶体)を短時間で作製できるため、高融点の元素や化合物の溶解に威力を発揮する。目的化合物が分解溶解せず、かつ高温において構成元素のうち特定の元素が蒸発して、その組成が発発時のそれから著しくずれることがない場合には、アーク溶融法は簡便で有効な合成法である[6,7]。アーク溶融反応法による  $RRh_3B$  の合成の試みに関しては H. Takei, T. Shishido[8] の論文が挙げられる。しかし、個々の  $R$  元素を変化させた場合に得られる相が目的化合物の単一相であるのか、不純物相を含むのか、収率はどうか、といった点を詳細に調べる研究はこれまでなされていない。今回、アーク溶融反応法により  $RRh_3B$  (立方晶系: 空間群  $Pm\bar{3}m$ ,  $R$  = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc) の系統的な合成を試みたので、その結果を報告する。

#### 2. 実験方法

$R$  はスピンドル油浸漬ブロック (純度 99.9 %, 日本イットリウム社製) をエタノール洗浄したもの,  $Rh$  は粉末 (純度 99.9 %, 三津和化学薬品社製),  $B$  は粉末 (純度 99.5 %, 三津和化学薬品社製) を用いた。装置はアーク溶解炉 (ACM-01 型,

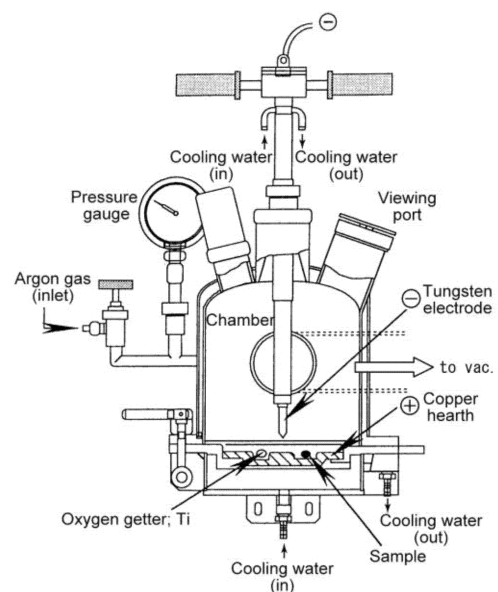


Fig.1 Schematic drawing of arc melting furnace.

大垂)を使用した。Fig.1 にその構造を示す。所定組成の原料を混合して銅製の鑄型(ハース)上に置き、チャンバー内を  $10^{-4}$  Pa 台の真空にした後、アルゴンガスを 1 気圧満たした。アルゴンアークプラズマフレームを発生させ、覗き窓から溶解の状況を観察した。最初に酸素ゲッター用 Ti を溶解し、チャンバー内の残留酸素を除去した。その後、合成用原料を 100~150 A, 16~17 V(直流)の条件で溶解した。凝固後の試料は裏表を反転させ、基本的に溶解と凝固を 3 回繰り返した。アークフレームにより原料の一部が飛散した場合は、散った原料を回収し、それに凝固体を加え、再び真空引きし溶解を行った。収率は反応を終えた試料の重量を測定し、出発原料の合計重量を基準に求めた。得られた試料を Ta 箔で包み、真空中 1573 K (R = Eu, Yb については 1273 K) で 20 h アニールし均質化した。合成した試料の相解析を X 線粉末回折法により行った(線源: Cu K $\alpha$ )。

### 3. 結果および考察

希土類元素 R の温度-蒸気圧曲線[9] (Fig.2)を参考に示す。Yb, Eu, Sm, Tm は、高温加熱に伴う蒸発量が大きく、実験に困難が伴うことが予測された。すなわち原料にアークフレームを照射し溶解を開始すると、三元系ホウ化物が形成される前に希土類元素が選択的に蒸発し、組成が出発時のそれからずれる可能性がある。なお、残りの原料である Rh(m.p. = 2243 K, b.p. = 3973 K), B(m.p. = 2353 K, b.p. = 2823 K)の二元素は融点、沸点ともに十分高く、蒸発の問題は無視できる。

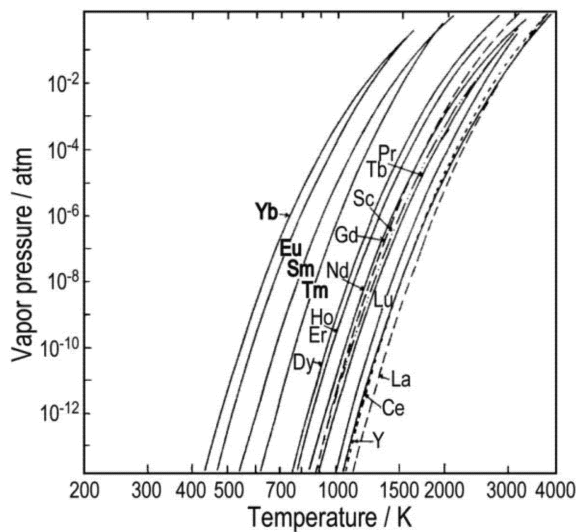


Fig.2 Vapor pressure as a function of temperature for rare earth elements.

アーク溶解反応法で、16 種類の R 元素、具体的には La~Lu (Pm を除く)、Y, Sc を変化させ RRh<sub>3</sub>B の系統的な合成を試みた結果を Table 1 にまとめる。得られた試料の X 線粉末回折パターンは Fig.3 に示すとおりである。また、原料 R の沸点と得られた試料の収率との関係を Fig.4 に示す。RRh<sub>3</sub>B の合成に関しては、アーク溶解反応法による収率が 90 % 以下の場合には単相化できず、およそ 95 % 以上の高収率の場合には目的の化合物が単相で得られた。収率が単相化の達成度合いの 1 つの目安となっている。R = La~Nd, Gd~Tm, Lu, Y, Sc の 13 種類の R 元素についてはアーク溶解反応法で問題なく目的のペロブスカイト型化合物 RRh<sub>3</sub>B の多結晶

Table 1 Starting composition and obtained phase(s) by arc melting syntheses[10].

R	mp (K)	bp (K)	Starting composition		Yield (%)	Obtained phase(s)
			R : Rh : B			
La	1194	3773	1 : 3 : 1		99.5	P
Ce	1072	3673	1 : 3 : 1		99.5	P
Pr	1204	3273	1 : 3 : 1		99.0	P
Nd	1293	3373	1 : 3 : 1		98.9	P
Pm	1443	2733	-	-	-	-
Sm	1353	2063	1 : 3 : 1		97.3	P + Rh
			1.1 : 3 : 1		97.6	P
Eu	1095	1873	1 : 3 : 1		88.0	P + Rh + U
			1.1 : 3 : 1		86.3	P + Rh + U
Gd	1583	3573	1 : 3 : 1		98.5	P
Tb	1633	3373	1 : 3 : 1		99.5	P
Dy	1683	2833	1 : 3 : 1		98.5	P
Ho	1743	2963	1 : 3 : 1		97.4	P
Er	1803	3133	1 : 3 : 1		98.4	P
Tm	1823	2223	1 : 3 : 1		95.6	P
Yb	1092	1467	1 : 3 : 1		89.6	P + Rh
			1.1 : 3 : 1		90.0	P + Rh
Lu	1933	3673	1 : 3 : 1		97.4	P
Y	1793	3573	1 : 3 : 1		98.4	P
Sc	1813	3103	1 : 3 : 1		99.4	P

P: perovskite-type boride, U: unknown phase

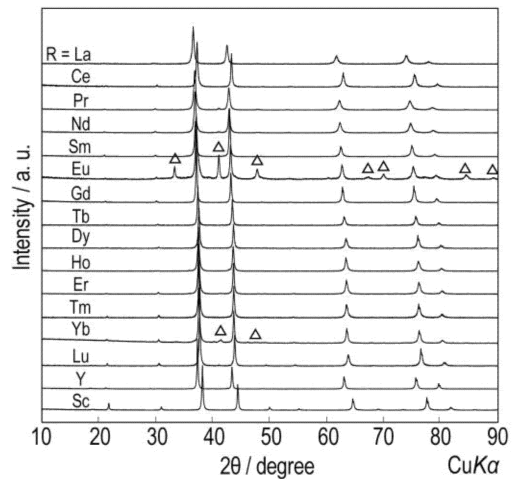


Fig.3 X-ray powder diffraction patterns for obtained compounds by arc melting synthesis: Starting composition is selected as R : Rh : B = 1 : 3 : 1 (R = La-Nd, Gd-Tm, Lu, Y, Sc) and R : Rh : B = 1.1 : 3 : 1 (R = Sm, Eu, Yb). Δ; coexistent phase(s).

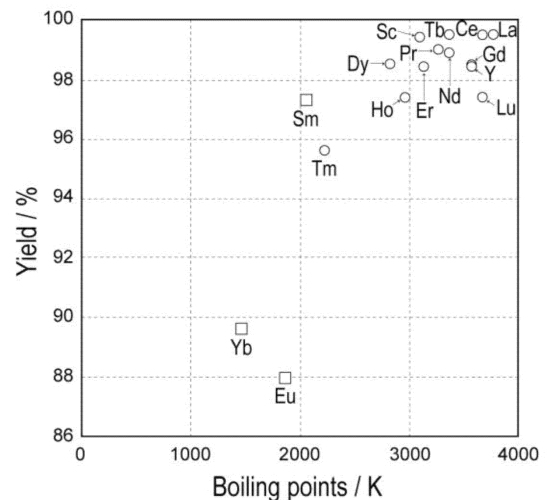


Fig.4 Relationship of boiling point of R element and yield of RRh<sub>3</sub>B. ○; single phase of perovskite-type boride, □; coexistent phase(s) appear(s).

を単相 (Table 1 では P と略記) で得ることができた。しかし、3種の低沸点の希土類元素  $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$  が原料の場合には当初に予測した通り問題が生じた。その内容に関して詳述する。

Sm について、化学量論組成の原子比  $\text{Sm} : \text{Rh} : \text{B} = 1 : 3 : 1$  で熔融したところ、Rh の微弱な X 線粉末回折ピークがみられた。そこで  $\text{Sm} : \text{Rh} : \text{B} = 1.1 : 3 : 1$  と Sm を増量した組成で改めてアーク熔融したところ、原子比  $1 : 3 : 1$  で出発した場合には残存していた Rh が、過剰に加えた Sm によって完全に消費され、目的の  $\text{SmRh}_3\text{B}$  が単相で得られた。

Sm よりも蒸発しやすい Eu に関して定比組成でアーク熔融を行ったところ、アーク熔融の後で原料の総重量に対して 12% 程度の減量がみられた。そこで、Sm の場合と同様に  $\text{Eu} : \text{Rh} : \text{B} = 1.1 : 3 : 1$  の組成でアーク熔融を試みた。Eu の蒸発を抑制するため、Fig.5 (a) に示すように Eu ブロックを Rh と B の混合粉末で覆い、低出力の  $100 \text{ A} \times 16 \text{ V}$  (直流) で熔融を行った。アークフレームが原料を覆うと、Eu と考えられる煙が発生し視き窓ガラスが曇り、Fig.5 (b) はぼやけた像となっている。融液は凝集して球状化することが理想であるが、一度目の熔融が済んだ段階では Fig.5 (b) に示すような不定形である。試料を反転させ、電流を微調整しながら熔融を数度繰り返した後、球状化した試料 [Fig.5 (c)] を取

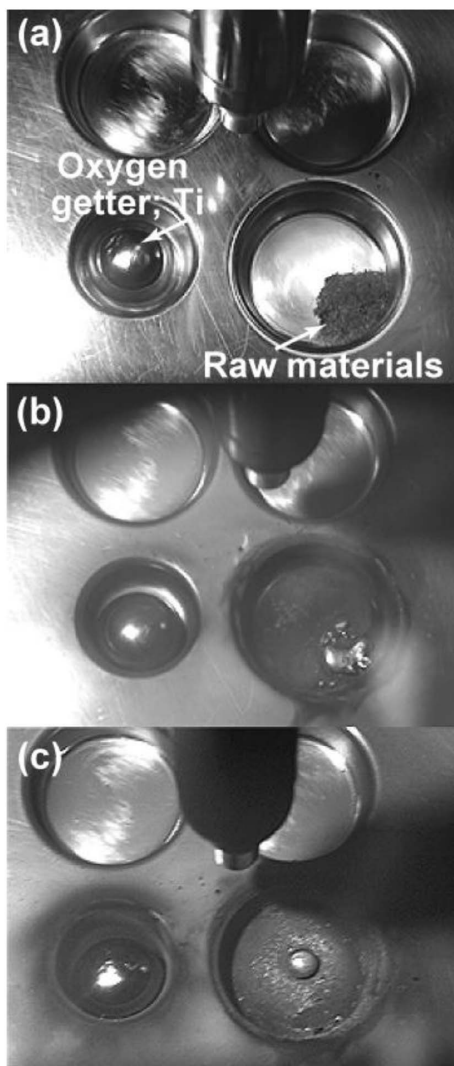


Fig.5 Arc melting synthesis of  $\text{EuRh}_3\text{B}$ . (a) Setting of raw materials; (b) as-melted; (c) remelted.

り出した。その際にハース内壁に付着した微粉末が、ピンセットの接触によるわずかな刺激で発火した。発火は、未反応の Eu が瞬間的に酸化したためと考えられる。合成した試料の X 線粉末回折パターン (Fig.3) には目的化合物の他に Rh および同定できない不純物のピークがみられた。 $\text{EuRh}_3\text{B}$  単相の合成にはまだ成功しておらず、より一層の工夫が必要とされる。

Eu よりさらに蒸気圧が高い Yb に関して  $\text{Yb} : \text{Rh} : \text{B} = 1 : 3 : 1$  および  $1.1 : 3 : 1$  の組成で実験を行ったが、熔融中の Yb の激しい蒸発のため、Rh が残留し、単相化は達成されなかった。飛散した原料を集めて再度セットしようとする、熔融時に蒸発してその後で微粉末となった未反応の Yb が摩擦により発火してしまい、再熔融できなかった。

#### 4. まとめ

アーク熔融反応法で、La~Lu (Pm を除く)、Y, Sc の合計 16 種類の R 元素を変化させ  $\text{RRh}_3\text{B}$  の系統的な合成を試み、以下の結論を得た。

- (1)  $R = \text{La} \sim \text{Nd}, \text{Gd} \sim \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$  の 13 種類の希土類元素については支障なくアーク熔融を行うことができ、目的のペロブスカイト型  $\text{RRh}_3\text{B}$  が単相で得られる。
- (2) 加熱時における蒸気圧の高い Sm では Sm 元素の熔融中の蒸発を補うために、 $\text{Sm} : \text{Rh} : \text{B} = 1.1 : 3 : 1$  組成でアーク熔融を行うと  $\text{SmRh}_3\text{B}$  が単相で得られる。
- (3) さらに蒸気圧の高い Eu および Yb では  $\text{RRh}_3\text{B}$  が得られるものの単相ではない。
- (4) 単相化の達成と収率に一定の相関が見出される。

#### 謝辞

本研究を行う上でご協力いただいた本所小原和夫氏、村上義弘氏、分析研究コアのスタッフの方々に感謝申し上げます。

#### References

- 1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.*, **1984**, *55*, 2083.
- 2) B. T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Vandenberg, H. E. Barz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1977**, *74*, 1334.
- 3) B. A. Cook, J. L. Haringa, T. L. Lewis, A. M. Russell, *Scr. Mater.*, **2000**, *42*, 597.
- 4) A. Nomura, T. Sugawara, M. Oku, K. Nakajima, T. Shishido, *Kiki-Bunseki Gijutsu Kenkyukai Houkoku*, **2004**, 119 [in Japanese].
- 5) A. Nomura, K. Obara, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, K. Nakajima, T. Shishido, *Technical Research Report of Technical Services Division in IMR*, **2005**, *21*, 31 [in Japanese].
- 6) T. Shishido, Y. Ishizawa, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, M. Oku, M. Tanaka, A. Yoshikawa, A. Nomura, T. Sugawara, S. Tozawa, K. Obara, S. Oishi, N. Kamegashira, T. Amano, R. Sahara, V. Kumar, H. Horiuchi, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.*, **2006**, *408-412*, 375.
- 7) T. Shishido, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, M. Oku, Y. Ishizawa, R. Sahara, V. Kumar, A. Yoshikawa, M. Tanaka, H. Horiuchi, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, T. Amano, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.*, **2006**, *408-412*, 379.
- 8) H. Takei, T. Shishido, *J. Less-Common Met.*, **1984**, *97*, 223.
- 9) I. Katayama, I. Maki, T. Iida, *Kidorui*, **1994**, *25*, 19 [in Japanese].
- 10) Rikagakujiten, Iwanami Shoten, **2001** [in Japanese].