

## 原著論文

### ペロブスカイト型 YRh<sub>3</sub>B のホウ素不定比と性質に関する研究

宍戸統悦<sup>1,2,\*</sup>, 湯蓋邦夫<sup>1</sup>, 森 孝雄<sup>3</sup>, 田中雅彦<sup>4</sup>, 工藤邦男<sup>5</sup>, 岡田 繁<sup>6</sup>  
野村明子<sup>1</sup>, 菅原孝昌<sup>1</sup>, 佐原亮二<sup>7</sup>, 林 好一<sup>1</sup>, 古曳重美<sup>8</sup>, 澤田 豊<sup>9</sup>  
手嶋勝弥<sup>10</sup>, 大石修治<sup>10</sup>, 川添良幸<sup>2</sup>, 吉川 彰<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 東北大学金属材料研究所, 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

<sup>2</sup> 東北大学未来科学技術共同研究センター, 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10

<sup>3</sup> 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点, 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

<sup>4</sup> 物質・材料研究機構中核機能部門高輝度放射光ステーション, 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

<sup>5</sup> 神奈川大学工学部機械工学科, 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

<sup>6</sup> 国立館大学理工学部理工学科, 154-8515 東京都世田谷区世田谷 4-28-1

<sup>7</sup> 物質・材料研究機構元素戦略材料センター, 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

<sup>8</sup> 九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系, 804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1

<sup>9</sup> 東京工芸大学大学院工学研究科ハイパーメディア研究センター, 243-0297 神奈川県厚木市飯山 1583

<sup>10</sup> 信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野市若里 4-17-1

### Study on the Boron-Nonstoichiometry and Properties of Perovskite-Type YRh<sub>3</sub>B

Toetsu SHISHIDO<sup>1,2,\*</sup>, Kunio YUBUTA<sup>1</sup>, Takao MORI<sup>3</sup>, Masahiko TANAKA<sup>4</sup>, Kunio KUDOU<sup>5</sup>  
Shigeru OKADA<sup>6</sup>, Akiko NOMURA<sup>1</sup>, Takamasa SUGAWARA<sup>1</sup>, Ryoji SAHARA<sup>7</sup>, Koichi HAYASHI<sup>1</sup>  
Shigemi KOHIKI<sup>8</sup>, Yutaka SAWADA<sup>9</sup>, Katsuya TESHIMA<sup>10</sup>, Shuji OISHI<sup>10</sup>, Yoshiyuki KAWAZOE<sup>2</sup>  
Akira YOSHIKAWA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

<sup>2</sup> New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, 6-6-10 Aramaki, Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579

<sup>3</sup> Materials Nanoarchitectonics Center, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

<sup>4</sup> Synchrotron X-ray Station at Spring-8, National Institute for Materials Science, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

<sup>5</sup> Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-8686

<sup>6</sup> Department of Science and Engineering, School of Science and Engineering, Kokushikan University, 4-28-1 Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-8515

<sup>7</sup> Research Center for Strategic Materials, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

<sup>8</sup> Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550

<sup>9</sup> Center for Hyper Media Research, Graduate School of Engineering, Tokyo Polytechnic University, 1583 Iiyama, Atsugi, Kanagawa 243-0297

<sup>10</sup> Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received April 15, 2013; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

Polycrystalline samples of YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> are prepared by the arc melting synthetic method. Perovskite-type cubic phase (space group : *Pm*  $\bar{3}m$ ) of YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> exists in the range of  $0.50 \leq x \leq 1$ . Lattice parameter *a* of YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> depends on *x*, and varies linearly from  $a = 0.416347(4)$  nm ( $x = 1.000$ ) to  $0.408776(7)$  nm ( $x = 0.500$ ). The value of Vickers microhardness of YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> ranges from 7.7 to 2.7 GPa. Hardness decreases with decreasing of boron content *x*. The TEM observation reveals that the anomalous softening of hardness in the vicinity of  $x = 0.5$  for YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> is caused by the appearance of the modulated structure. By the TG-DTA, oxidation of YRh<sub>3</sub>B<sub>1.000</sub> starts at 541 K. The weight gain by oxidation is 11.4 %. The oxidized product is mixed phase of YBO<sub>3</sub> and Rh. The density of states at the Fermi level, *D* (*E<sub>F</sub>*), of YRh<sub>3</sub>B<sub>1.000</sub> (20 at.%B) is indicated to be slightly larger than that of YRh<sub>3</sub>B<sub>0.706</sub> (15 at.%B).

Key Words: YRh<sub>3</sub>B, Boron-Nonstoichiometry, Hardness, Oxidation resistance, Magnetism

## 1. 緒言

希土類元素(R)－遷移金属－ホウ素で構成される三元系ホウ化物は磁性、超伝導およびそれらの共存、硬さ、熱電的性質といった面に関する興味から研究がなされてきた[1-5]。

著者らはこれまでに、La~Lu(Pmは除く)、Y, Scの合計16種類のR元素に対して、これらのロジウムホウ化物RRh<sub>3</sub>Bが形成されることを報告した[6]。RRh<sub>3</sub>Bの結晶構造はFig.1に示すように、三元系ホウ化物の中にあつて最も単純であり、ペロブスカイト型構造の立方晶系(空間群: Pm $\bar{3}$ m)に属する。Rが立方体の格子位置を、Rhが面心の位置を、Bが体心の位置をそれぞれ占める。

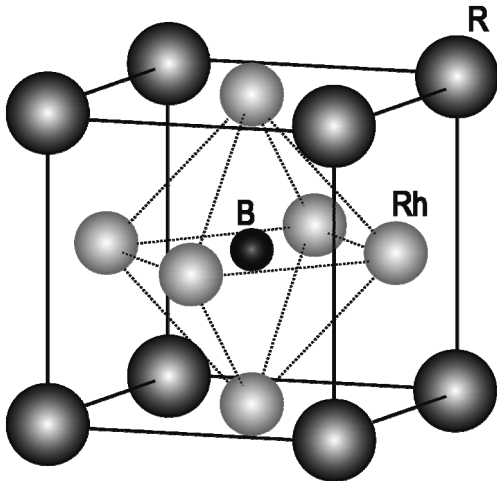


Fig.1 Crystal structure of RRh<sub>3</sub>B (R = rare earth element).

また、著者らは溶融Cuをフラックスに用いてErRh<sub>3</sub>Bの単結晶の育成を試みた。そこで得られた化合物単結晶は、ホウ素の欠損を伴わない定比化合物であった[6]。次に、ErRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>のホウ素量(x)を変化させた試料の合成をアーク溶融反応法で試みた。その結果、ErRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>の化学式に対しては0.61 ≤ x ≤ 1というホウ素不定比幅を有することがわかった[7]。すなわち、立方晶の体心位置のホウ素の量(x)を0.61になるまで減じても、ペロブスカイト型の構造が維持された。著者らは同様にして、R = La[8], Ce[9], Nd[10], Gd[11], Ho[12], Lu[8], Sc[13]を対象に、RRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>のホウ素の非化学量論組成幅を明らかにして、ホウ素量の変化が化合物の結晶構造と性質にどのように影響するかを調べて報告した。

今回取り上げたY元素は周期表でランタニドの1周期前で真上の桁に位置し、希土類元素の仲間として括られる。YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>のホウ素の非化学量論組成幅に関してはRogli, Delongにより調査が試みられたが[14], 更にホウ素量と結晶構造や性質がどう関連するかまで踏み込んだ研究はなされていない。そこで本研究では、YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>のホウ素不定比幅を著者ら独自に調べ、更にホウ素量を系統的に変化させた場合に化合物の結晶構造、硬さ、熱化学的および磁気的性質がどのように影響を受けるかを調べた。

## 2. 実験

YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>の合成はアーク溶融反応装置を用いて行った。原料はY(日本イットリウム, ブロック, 99.9%), Rh(フルヤ金属, 粉末, 99.95%), B(レアメタリック, 粉末, 99.5%)である。YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>中のxを1.000(20 at.%B), 0.706(15 at.%B), 0.600(13 at.%B), 0.500(11 at.%B), 0.444(10 at.%B), 0.210(5

at.%B), 0.000(0 at.%B)と指定した。原料を所定組成に秤量、混合してアーク溶融炉(大亜, ACM-01)の銅製鋳型(ハース)上に置き、内部を10<sup>-4</sup> Pa台まで真空引きした後、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、最初に酸素ゲッター用のTiを溶融してアルゴンの純化を行い、次にフレームを原料混合体に移動してこれを溶融し反応を行わせた。フレームを切り、試料が凝固したら裏表を反転させ、溶融を計3回繰り返した。合成が済み、得られたボタン状試料をTaフォイルで包み、真空中で1573 K × 20 hアニーリングして均質化し、評価に供した。

まず、Cu K $\alpha$ を線源として、粉末X線回折(XRD)装置(リガク, 試料水平型多目的X線回折装置, Ultima IV)により化合物を同定し、格子定数を求めた。硬さは、微少硬度計(アカシ, HM114)を用いて室温にて測定した。加重300 g, 保持時間15 sの条件で試料の10箇所につき測定し、平均値と偏差を求めた。透過型電子顕微鏡(TEM)(トプコン, EM-002B, 加速電圧200 kV)を用い、微細構造の観察を行った。熱化学的性質を示差熱・熱重量分析(TG-DTA)装置(セイコーインスツルメンツ, TG-DTA6300)で調べた。試料を粉砕し、昇温速度10 K·min<sup>-1</sup>で室温から1473 Kまで大気中で加熱して熱分析を行った。磁性は超伝導量子干渉素子(SQUID)法で調べた。用いた装置はMPMS-XL(Quantum Design)である。試料の超伝導の有無をZero Field Coolで測定し調べ、その後1 TのField Coolの下で、室温から2 Kまでの温度範囲で磁化率を調べた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 フラックス法とアーク溶融反応法

冒頭で述べたように、溶融金属フラックス法で得られたErRh<sub>3</sub>B単結晶は定比組成であった。このことは、ホウ素の欠損を伴わず、結晶性に優れたRRh<sub>3</sub>Bを得る目的にはフラックス法が優れていることを示唆する。しかし、この事実は、今回のようにRRh<sub>3</sub>B中のホウ素量を系統的に変化させて、ホウ素の不定比範囲を調べるといった局面では、フラックス法とは異なる合成手法を選択する必要があることを意味する。本実験ではアーク溶融反応法を適用した。

著者らは既にアーク溶融反応法により、Pmを除くLa~Lu, Y, Scの合計16種類のRに対応するRRh<sub>3</sub>Bの合成に成功した[6]。しかし、RRh<sub>3</sub>Bの合成面でRの種類による難易が存在した。殊に高温において高い蒸気圧を示すR = Yb, Eu, Smの場合には合成面において技術的な工夫が求められ、Nomuraを中心に実験を重ね、対処法を見出してPmを除く希土類元素で一貫合成した[15]。

今回、原料に用いたY, Rh, Bの融点(沸点)は、絶対温度Kの数値で順に1793(3573), 2243(3973), 2353(2823)であり、いずれもかなり高温である。これらの元素が溶融時に示す蒸気圧は低く、Y, Rh, B原料の総和2.6670 gで出発して、化合物合成のためアーク溶融操作を3回繰り返した後の重量を測定したところ2.6385 gであり、回収率(重量)は98.9%であった。原料の蒸発がほとんど無視できることを確認し、YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>の合成にアーク溶融反応法を適用した。

### 3.2 YRh<sub>3</sub>Bのホウ素不定比性

定比組成のYRh<sub>3</sub>Bの結晶構造は先に示したFig.1のRの位置をYに置き換えた形である。そこで体心に位置するBの量を漸減させていくことを試みた。Fig.2に、合成を終えたYRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>試料のXRDパターンを示す。出発組成と得られた化合物相を対応させたのがTable 1である。x = 1.000, 0.706, 0.600, 0.500の組成においてペロブスカイト型化合物が単相

で得られる。YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>の  $x$  と格子定数値の関係は Fig.3 に示すとおりであり、ほぼ比例する。格子定数は定比化合物 YRh<sub>3</sub>B<sub>1.000</sub> で最大の値 0.416347(4) nm をとり、B 量が減少するにつれてその値が漸減し、YRh<sub>3</sub>B<sub>0.500</sub> で最小の値 0.408776(7) nm になる。Fig.3 に基づき、B のとり得る非化学量論組成幅を検討した結果、YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> の化学式に対し、 $0.50 \leq x \leq 1$  と広範囲にわたっている。この組成域でペロブスカイト型の構造が維持されることがわかる。

B のとり得る非化学量論組成幅が  $0.50 \leq x \leq 1$  と求まった。この範囲は Rogl, Delong が示した範囲  $0.45 \leq x \leq 1$ [14]、著者らが過去に 5 at.%B という大まかな組成刻みで試料調製して得た範囲  $0.44 \leq x \leq 1$ [16]とほぼ同じで、アーク溶融後の収率(重量)を考慮すると誤差の範囲内にあると考えられる。Table 2 に、著者らがこれまでに明らかにしてきた、RRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> の R の種類とホウ素不定比の範囲の関係を示す。Table 2 から、R の中で最大の原子半径を有する La の場合には  $x = 1$ 、すなわちホウ素が不定比をとらないこと、最小の原子半径の Sc で  $0 \leq x \leq 1$  と  $x$  が全範囲の数値をとり得ることがわかる。

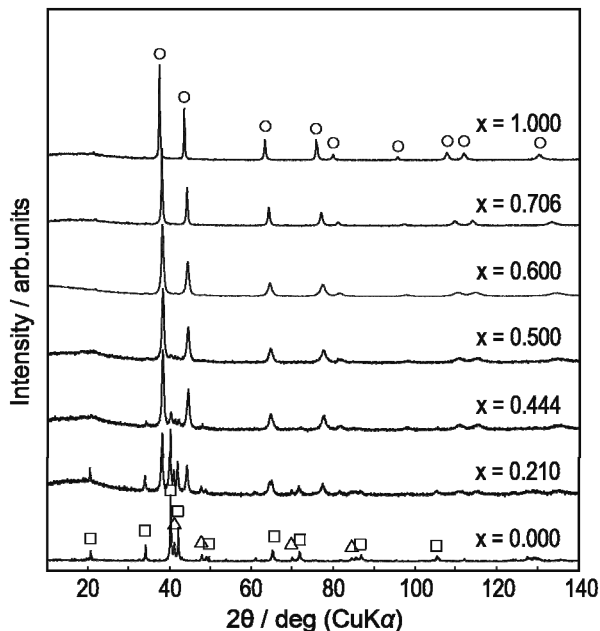


Fig.2 XRD patterns of YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>. Circle; Perovskite-type phase, Square; YRh<sub>2</sub>, Triangle; Rh.

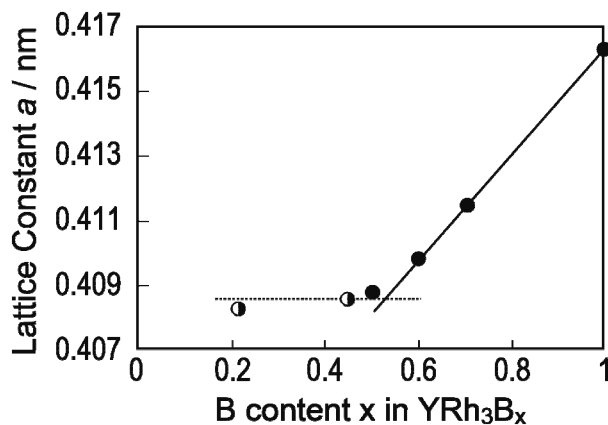


Fig.3 Lattice constant  $a$  as a function of B content  $x$  in YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>. White & black circle; Second phase appears.

このように RRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> においては、R の原子半径が小さくなるほど B の不定比領域が広がる。但し、R = Ce だけは原子半径が R = La に次いで大きいにも関わらず、例外的に  $0 \leq x \leq 1$  と  $x$  が全範囲をとり得る。これは Ce 原子を含む化合物に特有な電子の局在性が関係しているためとみられる。尚、 $x = 0.000$  の場合であるが、著者らはこれを体心位置の元素が完全に欠損したペロブスカイト型化合物と捉えている。CeRh<sub>3</sub> もやはり AuCu<sub>3</sub> 型構造(空間群:  $Pm\bar{3}m$ )である。今回求められた R = Y のホウ素不定比範囲はこの元素に原子半径に近い Gd, Ho, Er の場合の結果に近いことも Table 2 から読み取れる。

Table 1 Nominal composition and obtained phase(s) by arc melting synthesis for Y-Rh-B system (P : Perovskite-type phase).

Nominal composition		Obtained phase(s)
YRh <sub>3</sub> B <sub>x</sub> ,	x	
0		YRh <sub>2</sub> + Rh
0.210		P + YRh <sub>2</sub> + Rh
0.444		P + YRh <sub>2</sub> + Rh
0.500		P
0.600		P
0.706		P
1.000		P

Table 2 Boron nonstoichiometry in the RRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>.

RRh <sub>3</sub> B <sub>x</sub>	Range of boron nonstoichiometry	Atomic radius of R (nm)*	Reference
La	$x = 1$	0.183	[8]
Ce	$0 \leq x \leq 1$	0.183	[9]
Nd	$0.71 \leq x \leq 1$	0.182	[10]
Gd	$0.55 \leq x \leq 1$	0.179	[11]
Ho	$0.44 \leq x \leq 1$	0.174	[12]
Er	$0.61 \leq x \leq 1$	0.173	[7]
Lu	$0.30 \leq x \leq 1$	0.172	[8]
Y	$0.50 \leq x \leq 1$ $0.45 \leq x \leq 1$	0.182	This study [14]
Sc	$0 \leq x \leq 1$	0.164	[13]

\* coordination number 12

### 3.3 YRh<sub>3</sub>B のホウ素不定比と硬さ

まず、Fig.4 に定比組成 RRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>,  $x = 1.000$  の場合における硬さの R 元素依存性を示す[17]。試料はいずれも 1573 K × 20 h でアニーリングを施した多結晶体である。立方晶系に属するため、硬さの測定に際しては異方性の影響を受けにくく、図からわかるように測定値の偏差はいずれの R においても小さい。Fig.4 から格子定数の小さい RRh<sub>3</sub>B ほど硬さの値が高いことが読み取れる。今回の R = Y の場合もその規則性に従っている。格子定数が最大の LaRh<sub>3</sub>B と最小の ScRh<sub>3</sub>B の場

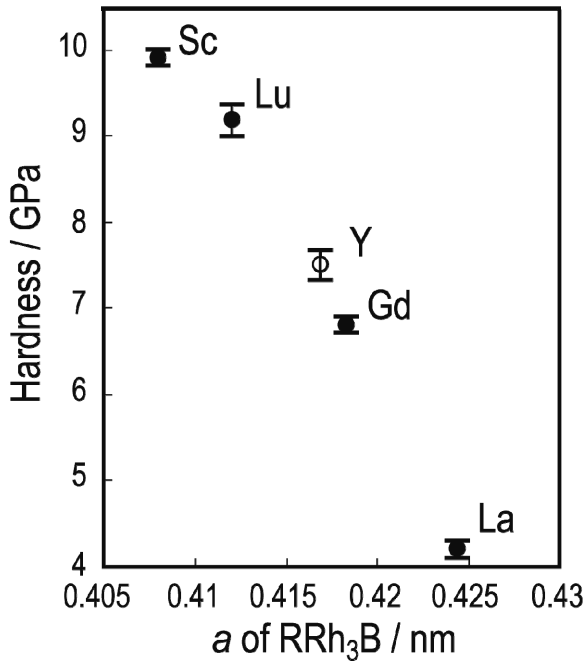


Fig.4 Microhardness of stoichiometric  $RRh_3B$  as a function of lattice constant  $a$ .  $R = La, Gd, Lu, Sc$ ; closed circle, after Shishido et al., [17].  $R = Y$ ; open circle, this study.

合を比較してみると、後者の硬さ値は前者の約 2.5 倍となっていて、 $R$  原子のサイズの効果の大きさが推し量れる。

Fig.5 は  $R = Y$  の  $YRh_3B_x$  の場合におけるホウ素量  $x$  と硬さの関係に着目した図である。両者の関係は、前節に示した  $x$  と格子定数のような比例関係を示さない。すなわち、 $x = 0.5$  近傍で異常軟化する傾向を示し、硬さ値は外挿線(破線)から下側に落ち込む。 $x = 0.5$  近傍におけるこの特異な現象に関して、TEM 観察を通じて微視的な観点から解析を試みた。

Fig.6 に  $YRh_3B_{0.500}$  の試料に対する TEM 観察の結果を示す。[011] 方向からの電子回折パターン[Fig.6(b)]には、 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$  型規則格子反射が明瞭に現れており、規則構造が形成されていることがわかった。同時に Bragg 反射の周りに散漫散乱も観測された[Fig.6(d)]。Fig.6(e)に示す[011]入射の格子

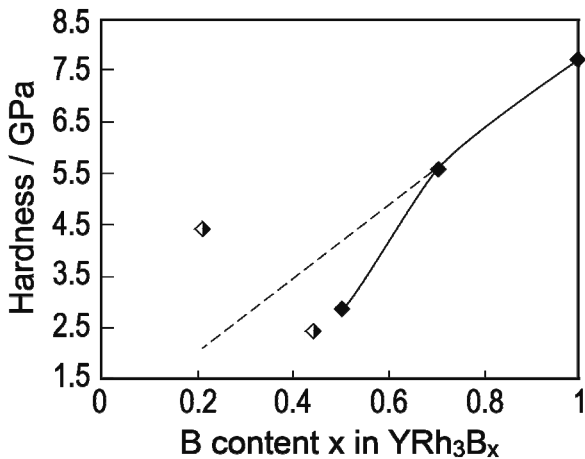


Fig.5 Micro-Vickers hardness as a function of B content  $x$  in  $YRh_3B_x$ . White & black rhombus; Second phase appears. At  $x = 0.706$ , hardness starts to deviate from the linear dependence on boron concentration.

像から、電子回折パターンで観測された散漫散乱はドメイン構造を伴う格子変調に起因していることが明らかになった。先に、 $CeRh_3B_x$ [18],  $ScRh_3B_x$ [19]の  $x = 0.500$  組成を中心にした試料に関して、Yubuta らが TEM 観察を通じて組織観察を行った。その際に得られた微細構造と硬さ異常との関係は今回の場合と類似しており、 $Y$  系も  $Ce, Sc$  系と同様のメカニズムが支配的であると考えられる。具体的には、ドメイン間に生じる逆位相境界がすべり面となり、局所的な結合力の低下が軟化につながっていると解釈できる。

なお、ペロブスカイト型ホウ化物のホウ素欠損がもたらす機械的性質への影響に関しては Sahara, Kawazoe らを中心に計算科学の面から研究を行っている[20,21]。

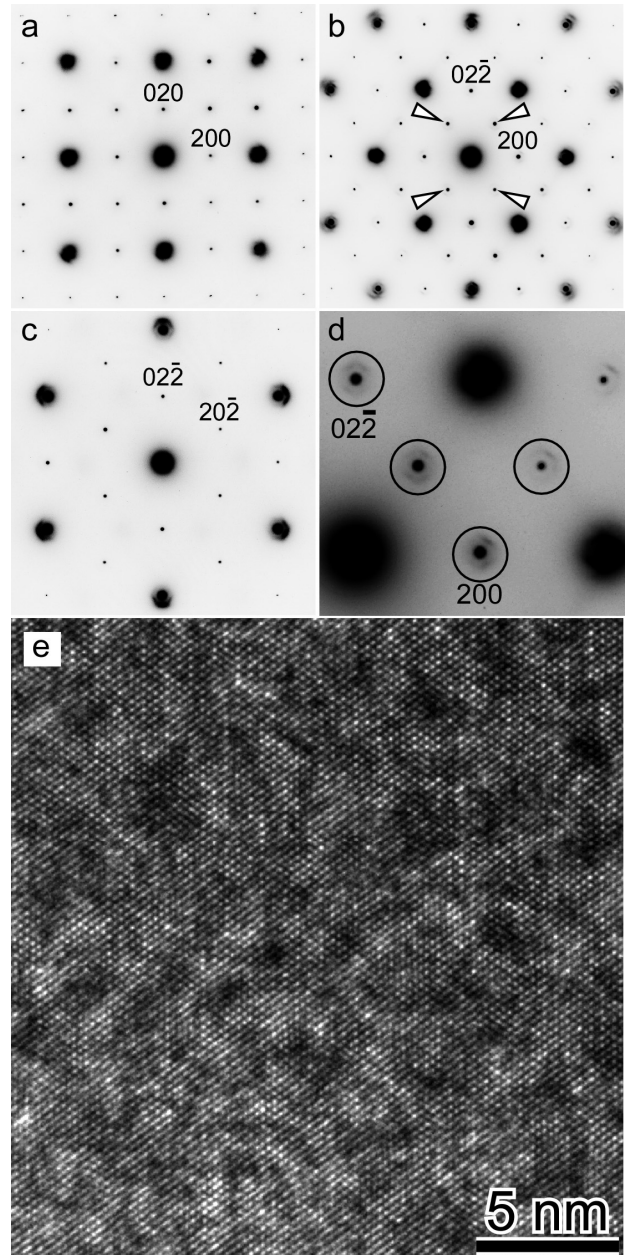


Fig.6 Electron diffraction patterns of  $YRh_3B_{0.5}$  taken along (a) [001], (b) [011] and (c) [111] directions. Arrowheads in (b) indicate the superstructure reflections. (d) Enlarged electron diffraction pattern of a part of (b) and circles indicate the diffuse scattering. (e) Lattice image taken along [011] direction.

### 3.4 YRh<sub>3</sub>B のホウ素不足比と耐酸化性

TG-DTA 曲線を Fig.7 に、それに基づき得られた数値データを Table 3 に示す。TG 曲線から、酸化開始温度の最も低いのは  $x = 0.000$ 、最も高いのは  $x = 1.000$  の組成の場合である。一方、DTA による発熱ピークは  $x = 1.000$  の組成において明瞭なのが 881 K の 1 本、他の  $x = 0.706, 0.444, 0.210, 0.000$  の組成においては 600 K 台に 1 本、1200 K 台に 1 本の計 2 本が観測される。また、どの組成でも測定最終段階の 1360 K 以上の高温において吸熱ピークが 1 本観測される(ただし  $x = 0.706$  の組成では第 2 発熱ピークの後および吸熱ピークの後小さなピークがそれぞれに付随する形で観測される)。定比組成の YRh<sub>3</sub>B<sub>1.000</sub> の場合を例に詳しく重量変化を追跡してみると、途中の 1273 K 段階における重量増が 18.6 %、最終温度 1473 K に達した時点での重量増が 11.4 % である。TG-DTA を終了後の生成物を粉末 XRD 法で調べると YBO<sub>3</sub> と Rh である。化合物中の Rh が一旦酸化物となり、より高温で熱的還元を受けて元素状の Rh に戻ること、このような複雑な重量変化を示したと考えられる。

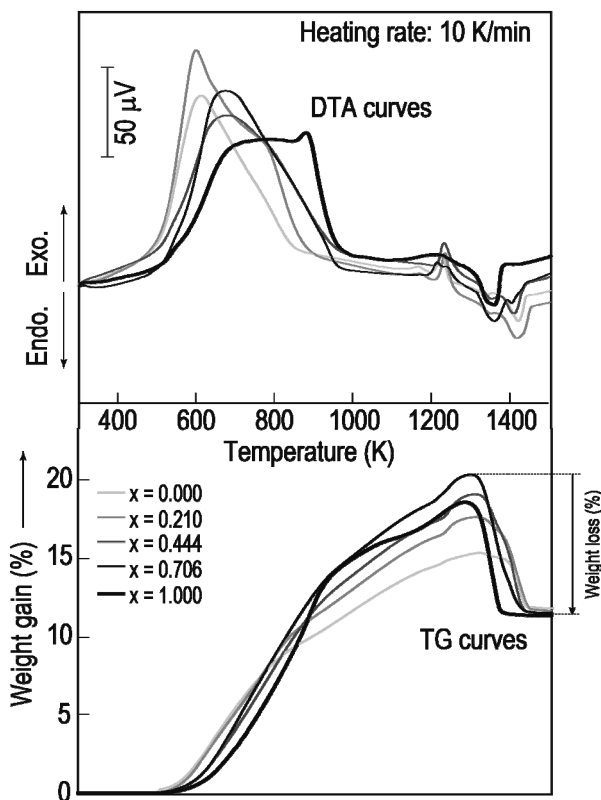


Fig.7 TG-DTA curves for YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>.

Table 3 Phenomenal temperature and weight gain from TG-DTA measurement for YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub>.

Nominal composition YRh <sub>3</sub> B <sub>x</sub> , x	TGA			DTA	
	Oxidation onset temperature, K	Weight gain, (1273 K) %	Weight gain, (1473 K) %	Exothermal maximum, K	Endothermal minimum, K
x = 0.000	478	15.1	11.8	613, 1227	1424
x = 0.210	504	17.4	11.7	600, 1236	1421
x = 0.444	515	18.8	11.5	676, 1234	1413
x = 0.706	503	20.1	11.5	674, 1216	1363
x = 1.000	541	18.6	11.4	881, -	1362

### 3.5 YRh<sub>3</sub>B のホウ素不足比と磁性

超伝導の性質面からホウ化物が一層注目されていることも踏まえ[22], ホウ化物の磁性の解析は重要である[23,24]。YRh<sub>3</sub>B<sub>1.000</sub> と YRh<sub>3</sub>B<sub>0.706</sub> の磁化率の温度依存性を測定した結果を Fig.8 に示す。ここでは、化合物のフェルミレベルの電子濃度に注目してみることにする。300 K における磁化率の値は前者が  $7.9 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 、後者が  $5.1 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  と、比較的大きな違いを示している。ホウ素の閉殻の反磁性が  $1.6 \times 10^{-8} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  と比較的小さいことを考えると、これはパウリ常磁性の変化によると示唆される。すなわち、化合物中のホウ素の欠損によって、フェルミレベルの状態密度が変化していることが示唆される。

冒頭に述べたように本化合物はペロブスカイト型の化合物であり、立方晶系に属し、面心に位置する 6 個の Rh 原子から構成される正八面体の体心の位置にホウ素が存在する。Oku らを中心に、定比組成の YRh<sub>3</sub>B<sub>1.000</sub> の化学状態を X 線光電子分光法(XPS)で調べたところ、体心位置のホウ素原子が、これを取り囲み八面体を形成している Rh 原子に対して、電子を供与するように作用していることがわかった[25,26]。今回、体心位置のホウ素の量を意図的に減少させてみたところ、化合物のフェルミレベルの状態密度が影響を受け変化していると示唆される結果となったが、先の XPS 測定結果とも矛盾しないと考えられる。

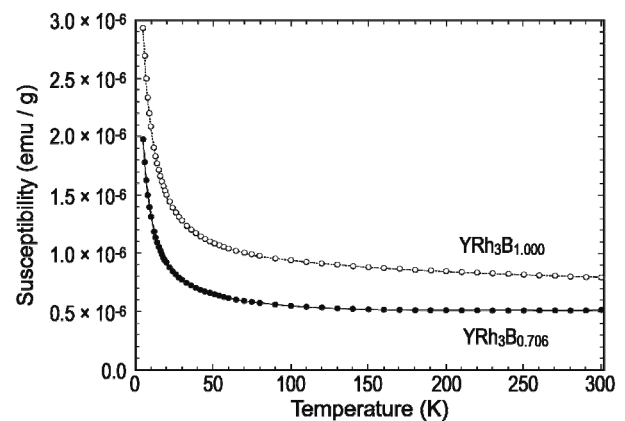


Fig.8 Magnetic susceptibilities of stoichiometric compound YRh<sub>3</sub>B<sub>1.000</sub> (20 at.%B) and boron defect compound YRh<sub>3</sub>B<sub>0.706</sub> (15 at.%B).

## 4. まとめ

アーク溶融反応法で YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> の合成を行い、ペロブスカイト型構造化合物の得られる  $x$  の範囲および  $x$  の値が物性に与える影響を調べた。本実験を通じて得られた知見を以下に要約する。

- 1) YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> の化学式に対し  $0.500 \leq x \leq 1$  の組成域でペロブスカイト型構造; 立方晶系(空間群:  $Pm\bar{3}m$ )が維持される。Rogli, Delong が提示した範囲  $0.45 \leq x \leq 1$  とほぼ等しい。格子定数は定比化合物 YRh<sub>3</sub>B<sub>1.000</sub> で最大の値 0.416347(4) nm をとり、B 量が減少するに連れてその値が比例的に漸減し、YRh<sub>3</sub>B<sub>0.500</sub> で最小の値 0.408776(7) nm となる。
- 2) 定比組成 YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> ( $x = 1.000$ ) の場合の硬さの R 元素依存性についてみると、原子サイズの小さい R の YRh<sub>3</sub>B ほど硬さ値が高くなる。R = Y の場合もその規則性に従う。YRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> におけるホウ素量  $x$  と硬さは比例せず、 $x = 0.500$  の組成近傍で異常軟化の傾向を示す。TEM 観察の結果、

格子変調を伴う特徴的なドメイン構造が異常軟化に強い影響を与えていると考えられる。

- 3) TG 曲線から、酸化開始温度が最も低いのは  $x = 0.000$ 、最も高いのは  $x = 1.000$  の組成である。DTA による発熱ピークは  $x = 1.000$  の組成で明瞭なものが 881 K の 1 本、他の  $x = 0.706, 0.444, 0.210, 0.000$  の組成で 600 K 台に 1 本、1200 K 台に 1 本、観測される。1360 K を超える温度で吸熱ピークが 1 本観測される。定比組成の  $\text{YRh}_3\text{B}_{1.000}$  の場合、TG-DTA を終えた後の生成物は  $\text{YBO}_3$  と Rh である。化合物中の Rh が一旦酸化物となり、更に高温で熱的還元を受けて元素状の Rh に戻ることによると見られる複雑な重量変化を辿る。

- 4)  $\text{YRh}_3\text{B}_{1.000}$  と  $\text{YRh}_3\text{B}_{0.706}$  の 300 K における磁化率の値は前者が  $7.9 \times 10^{-7} \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、後者が  $5.1 \times 10^{-7} \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$  である。化合物中のホウ素の欠損がフェルミレベルの状態密度に変化をもたらしたと示唆される。この結果は過去に実施した XPS 測定の結果とも矛盾しないと考えられる。

今回の研究を通じて、 $\text{RRh}_3\text{B}_x$  の R の種類および B 量  $x$  を変化させることによって多様な性質を選択的に引き出せることが明瞭となった。この点はこの化合物群がもつ大きな特徴と言えよう。今後、 $\text{RRh}_3\text{B}$  が有する可能性を更に追求していく計画である。

#### 謝辞

東北大学金属材料研究所の戸澤慎一郎、小原和夫、村上義弘、伊藤俊の各氏に技術面で、同所・材料分析研究コアのスタッフの諸兄および芦野哲也博士には分析面でご協力いただいた。記して感謝申し上げる。

#### References

- 1) G. K. Shenoy, B. D. Dunlap, F. Y. Fradin, *Ternary Superconductors*, Elsevier North-Holland Inc., New York, **1981**.
- 2) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, R. Note, K. Obara, T. Takahashi, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **1997**, *133*, 82.
- 3) J. Bernhard, I. Higashi, P. Granberg, L.-E. Tergerius, T. Lundström, T. Shishido, A. Rukolainen, H. Takei, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1993**, *193*, 295.
- 4) S. Okada, Y. Yu, K. Kudou, T. Shishido, T. Tanaka, I. Higashi, T. Lundström, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **2000**, *154*, 45.
- 5) T. Mori, T. Shishido, K. Yubuta, K. Nakajima, A. Leithe-Jasper, Y. Gurin, *J. Appl. Phys.*, **2010**, *107*, 09E112-1.
- 6) H. Takei, T. Shishido, *J. Less-Common Met.*, **1984**, *97*, 223.
- 7) T. Shishido, K. Kudou, S. Okada, J. Ye, A. Yoshikawa, K. Obara, T. Sugawara, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Ceramic Soc. Jpn.*, **2000**, *108*, 1011 [in Japanese].
- 8) T. Shishido, J. Ye, K. Kudou, S. Okada, M. Oku, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Ceramic Soc. Jpn.*, **2000**, *108*, 683 [in Japanese].
- 9) T. Shishido, M. Oku, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, Y. Sawada, Y. Ishizawa, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, R. Sahara, K. Yubuta, H. Kojima, V. Kumar, M. Tanaka, K. Shimamura, S. Oishi, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Alloys Compds.*, **2006**, *426*, 304.
- 10) T. Shishido, T. Sasaki, K. Kudou, S. Okada, A. Yoshikawa, J. Ko, J. Ye, I. Higashi, M. Oku, H. Horiuchi, T. Fukuda, S. Kohiki, K. Nakajima, *J. Alloys Compds.*, **2002**, *335*, 191.
- 11) T. Shishido, H. Yamauchi, K. Kudou, S. Okada, J. Ye, A. Yoshikawa, H. Horiuchi, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, *36*, L1436.
- 12) T. Shishido, M. Oku, T. Sasaki, H. Iwasaki, H. Kishi, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1999**, *283*, 91.
- 13) T. Shishido, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, T. Sasaki, S. Ishida, T. Naka, M. Oku, I. Higashi, H. Kishi, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **2000**, *309*, 107.
- 14) P. Rogl, L. Delong, *J. Less-Common Met.*, **1983**, *91*, 97.
- 15) A. Nomura, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2010**, *5*, 21.
- 16) T. Shishido, J. Ye, K. Kudou, S. Okada, K. Obara, T. Sugawara, M. Oku, K. Wagatsuma, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1999**, *291*, 32.
- 17) T. Shishido, K. Kudou, S. Okada, J. Ye, A. Yoshikawa, T. Sasaki, M. Oku, H. Horiuchi, I. Higashi, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, *40*, 6037.
- 18) K. Yubuta, A. Nomura, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compds.*, **2006**, *426*, 308.
- 19) K. Yubuta, A. Nomura, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compds.*, **2009**, *471*, 341.
- 20) R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, K. Nakajima, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **2006**, *73*, 184102.
- 21) R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, K. Nakajima, Y. Kawazoe, *Computational Materials Science*, **2006**, *36*, 12.
- 22) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, Z. Takahiro, J. Akimitsu, *Nature*, **2001**, *410*, 63.
- 23) T. Mori, T. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1999**, *68*, 2033.
- 24) T. Mori, H. Mamiya, *Phys. Rev. B*, **2003**, *68*, 214422.
- 25) M. Oku, T. Shishido, K. Wagatsuma, Q. Sun, Y. Kawazoe, *J. Alloys Compds.*, **2003**, *349*, 206.
- 26) M. Oku, T. Shishido, M. Arai, K. Wagatsuma, K. Nakajima, *J. Alloys Compds.*, **2005**, *390*, 202.