

解説

ペロブスカイト型 RRh_3B ($R =$ 希土類元素) の合成および性質

宍戸統悦^{1,2,*}, 湯蓋邦夫¹, 森 孝雄³, 田中雅彦⁴, 岡田 繁⁵,
野村明子¹, 菅原孝昌¹, 佐原亮二⁶, 林 好一¹, 澤田 豊⁷,
手嶋勝弥⁸, 大石修治⁸, 川添良幸², 吉川 彰^{1,2}

¹ 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

² 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

³ 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点, 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

⁴ 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

⁵ 国土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

⁶ 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

⁷ 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

⁸ 信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Synthesis and Properties of Perovskite-Type RRh_3B ($R =$ Rare Earth Element)

Toetsu SHISHIDO^{1,2,*}, Kunio YUBUTA¹, Takao MORI³, Masahiko TANAKA⁴, Shigeru OKADA⁵,
Akiko NOMURA¹, Takamasa SUGAWARA¹, Ryoji SAHARA⁶, Koichi HAYASHI¹,
Yutaka SAWADA⁷, Katsuya TESHIMA⁸, Shuji OISHI⁸, Yoshiyuki KAWAZOE², Akira YOSHIKAWA^{1,2}

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

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

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

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

⁵ Department of Science and Engineering, School of Science and Engineering, Kokushikan University, 4-28-1 Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-8515

⁶ Research Center for Strategic Materials, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

⁷ Center for Hyper Media Research, Graduate School of Engineering, Tokyo Polytechnic University, 1583 Iiyama, Atsugi, Kanagawa 243-0297

⁸ Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

Received May 16, 2015; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

Polycrystalline ternary borides of RRh_3B ($R =$ rare earth element) are prepared by the arc-melting synthetic method. The molten metal flux growth method using Cu as a flux is also tried to grow single crystals of several RRh_3B compounds. As a result, RRh_3B obtained for $R =$ La to Lu (except Pm), Y, and Sc; all of RRh_3B crystallizing in perovskite-type cubic system (space group: $Pm\bar{3}m$). Each RRh_3B has boron-nonstoichiometry except $R =$ La. Hardness, oxidation resistance, and magnetism of perovskite-type RRh_3B including boron-defect compounds are summarized.

Key Words: RRh_3B ($R =$ rare earth element), Perovskite-Type Boride, Hardness, Oxidation Resistance, Magnetism

1. はじめに

希土類元素(R)–遷移金属元素(TM)–ホウ素(B)で構成される三元系ホウ化物の TM として Rh を選択する場合、クラスター包有型構造のホウ化物群 RRh_4B_4 (B : 44.4 at%) [1,2], 層状構造を特徴とするホウ化物群 RRh_3B_2 (B : 33.3 at%) [3,4] が存在する。著者らは磁性と超伝導の共存やフラストレーション磁性などへの興味からこれらのホウ化物に関して研究を進めてきた[5,6]。

この三元系には更にもう一種類のホウ化物 RRh_3B (B : 20 at%) [7,8] が存在することが知られていたが、踏み込んだ研究はされていなかった。 RRh_3B の結晶構造は Fig.1 (B) に示すとおりであり、三元系ホウ化物全体の中で最も単純といえる。

RRh_3B は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[9]。R が立方体の格子位置を, Rh が面心位置を, 原子サイズの最も小さい B が体心位置をそれぞれ占める。ここで, 参考のために酸化物系に目を転じると亜酸化物 $SrSn_3O$ [10]が注目される。Sn が立方体の格子位置を, Sr が面心位置を, 最小原子サイズの O が体心の位置を占める形であって, 大元のペロブスカイト $CaTiO_3$ [11]の場合の原子配置と区別するために, “アンチペロブスカイト型酸化物”と呼ばれている。 RRh_3B の構造はこれに準えることができるため, “アンチペロブスカイト型ホウ化物”と呼ぶのが相応しいが, 本稿では簡略化して “ペロブスカイト型ホウ化物”として話を進める。

著者らは先ず RRh_3B が形成される R の種類を調べる実験を行った。アーク熔融反応法を用いて多結晶の RRh_3B の合成を試みた。参考のため, 一部の R について熔融金属フラックス法で単結晶の育成を試みた。次に, 個々の RRh_3B の定比化合物から連続的にホウ素を減じていった場合にペロブスカイト型構造がどこまで維持できるか, すなわちホウ素不定比領域を明らかにする実験を行った。更に, RRh_3B の定比化合物とこれらからホウ素を欠損させたホウ化物を対象に硬さ, 熱化学的性質, 磁性を調べた。これまでに得られた RRh_3B の多結晶合成, 単結晶育成に関する知見, 明らかになった RRh_3B の物理的, 化学的性質を整理して解説する。

2. RRh_3B の多結晶合成, 単結晶化および評価

多結晶の RRh_3B_x の合成はアーク熔融反応法により行った。原料は R(ブロック切断片, 99.9%), Rh(粉末, 99.95%), B(粉末, 99.5%)である。出発組成は, 化学式 RRh_3B_x 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) と設定した。多結晶体を得る反応にはアーク溶解炉(株)大亜, ACM-01)を用いた。原料を所定の組成に秤量した後に, 溶解炉の銅製鑄型(ハース)上にセットし, チャンバーの内部を 10^{-4} Pa 台まで真空引きし, その後にチャンバー内をアルゴンガス 1 気圧で満たした。アルゴンアークプラズマフレームを発生させて最初に酸素ゲッター用の Ti 金属を熔融してチャンバー内のアルゴンガスを純化した。次にアークフレームを原料混合体の上部に移動して目的とする熔融反応を実施した。その後フレームを切り, 試料を凝固させた。ボタン状の凝固体の表と裏を逆転させて再び熔融した。一試料の作製につき熔融–凝固の操作を 3 回繰り返した。合成反応を終えて得られたボタン状試料を Ta フォイルで包み, RRh_3B の R 種に対応して 1273~1673 K の温度で真空中 20 h アニーリングして試料の均質化を図り, その後に評価した。

単結晶の育成はフラックス法により行った。溶質に用いた原料の形態と純度は多結晶合成の際と同じである。フラックス金属試薬として Cu(板切片, 99.99%)を用いた。溶質と溶

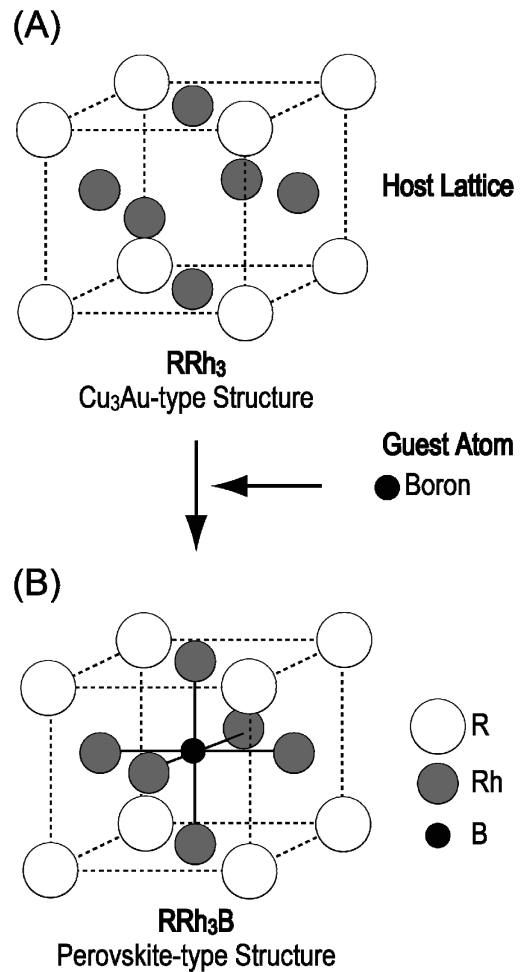


Fig.1 Schematic crystal structure of RRh_3 and RRh_3B .

媒の試薬の重量比は 1 : 8 とした。秤量を終えた溶質と溶媒の試薬を高純度アルミナ(99.5%)タンマン管に挿入した。液体窒素トラップを通過させて純化したアルゴンガスを $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の流量で流しながら, 抵抗炉を用いて先のタンマン管を $300 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 1673 K まで昇温し, 同温度で 10 h 保持し, $5 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で 1273 K まで徐冷した。この後, 炉の電源を切って炉の温度を室温に至らせた。タンマン管を割り, インゴット状の固化物を取り出してピーカーに移し, 希硝酸を加えてフラックスを除去し, 目的とする単結晶を取り出し, 水洗, 乾燥した。

得られた試料に対する化学分析には誘導結合プラズマ原子発光分光分析(ICP-AES)法を用い, 内部標準元素を Zn として実施した。Cu $K\alpha$ を X 線源として, 粉末 X 線回折(XRD)装置(リガク(株), 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, 微小硬度計(アカシ(株), HM114)を用いて室温で測定した。加重 300 g, 保持時間 15 s の条件で試料の 10 箇所につき測定して平均値と偏差を求めた。透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子(株), JEM-2010(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重量分析(TG-DTA)装置(セイコーインスツルメンツ(株), TG-DTA6300)で調べた。試料を粉碎し, 昇温速度 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ で室温から 1473 K までの温度範囲で大気中で熱分析を行った。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 Co. Ltd.)である。試料の超伝導の有無を Zero Field

Coolで測定して調べ、その後に 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. RRh₃B が得られる R の種類

最初に、アーク溶融反応法により多結晶 RRh₃B の合成を試みた[9]。Fig.2 に示すように、沸点が低く溶融時における蒸発が無視できない R = Yb, Eu, Sm の場合には出発組成中の R 成分を増量して合成を行うように工夫した[12]。この結果、安定同位体が存在しない Pm を除いた La~Lu, Y, Sc の合計 16 種類の R で多結晶 RRh₃B の合成に成功した[9,12]。このように広範な R 種でペロブスカイト型ホウ化物が得られるのは、数ある R-TM-B 系の中において RRh₃B のみである。Table 1 に HoRh₃B_x の出発原料と合成試料の化学組成を示すが、この場合、両者間に大きな差は認められなかった[13]。Fig.3 に R = La, Gd, Lu および Sc の場合の RRh₃B の粉末 X 線回折パターンを示す。Fig.4 と Table 2 に RRh₃B のアニーリングの前 (○印) と後 (□印) で測定した格子定数値を示す。特に R = Ce の場合、アニーリング前後の格子定数値の差が大であった。Ce が価数の面で +3 の他に +4 も安定であることが、この現象の背景にあると考えられる[14]。

アニーリングを終えた多結晶 RRh₃B の格子定数値を R 種全体で眺めてみると、直線的に連なり、かつ R = La~Lu の範囲ではランタニド収縮則を反映していることがわかった (Fig.4)。

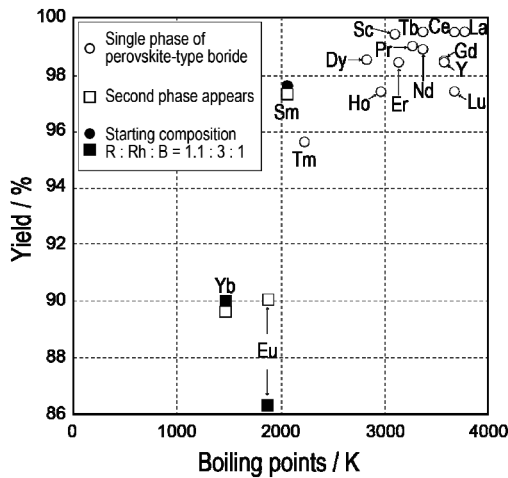


Fig.2 Relationship of boiling point of R element and yield of RRh₃B.

Table 1 Results of the chemical analyses and the X-ray powder diffraction analyses (XRD) on synthesized HoRh₃B_x.

Nominal composition, (atomic % of boron)	Results of the chemical analyses, wt.% (nominal composition)			Results of XRD
	Ho	Rh	B	
HoRh ₃ B _{1.333} (25)	34.04 (33.7)	63.73 (63.3)	2.75 (3.0)	P + HoRh ₃ B ₂
HoRh ₃ B _{1.000} (20)	34.13 (34.0)	63.86 (63.7)	2.16 (2.3)	P
HoRh ₃ B _{0.706} (15)	34.78 (34.3)	64.51 (64.1)	1.71 (1.6)	P
HoRh ₃ B _{0.444} (10)	35.33 (34.5)	64.50 (64.5)	0.93 (1.0)	P + HoRh ₂ (trace)
HoRh ₃ B _{0.210} (5)	34.75 (34.7)	63.98 (64.9)	0.44 (0.4)	HoRh ₂ + HoRh ₃

P: Perovskite-type phase.

参考のために、Cu をフラックスとして用いて育成できた R = Sm, Gd, Er, Yb の 4 種類の RRh₃B の単結晶の格子定数の値を Fig.4 に●印でプロットした。アニーリング後の多結晶 RRh₃B (R = Sm, Gd, Er, Yb の格子定数値は、各々の単結晶の格子定数値とほぼ一致した (Table 2)。

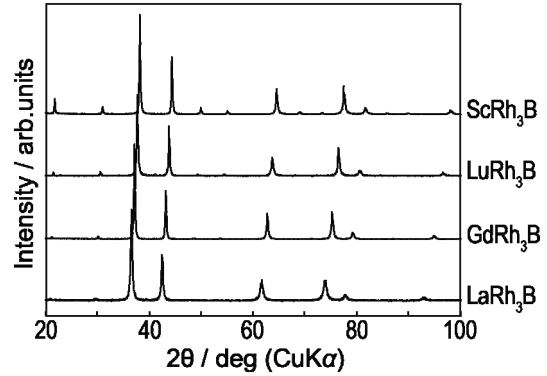


Fig.3 Powder XRD patterns of RRh₃B (R = La, Gd, Lu, and Sc).

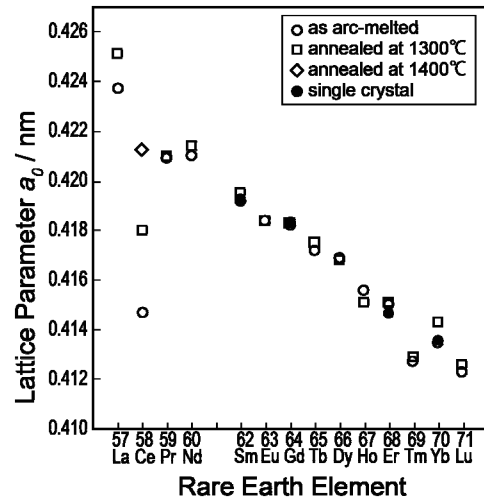


Fig.4 Lattice parameters of RRh₃B as a function of the atomic number of R.

Table 2 Lattice parameters of polycrystalline and single crystals of RRh₃B.

Compound	Lattice parameter (nm) for the following samples		
	Single crystal	Polycrystalline ingot	
		As-melted	Annealed*
LaRh ₃ B	-	0.4237	0.4251
CeRh ₃ B	-	0.4147	0.4213 ^{*1}
PrRh ₃ B	-	0.4209	0.4210
NdRh ₃ B	-	0.4210	0.4214
SmRh ₃ B	0.4193	0.4192	0.4195
EuRh ₃ B	-	0.4184	0.4184
GdRh ₃ B	0.4183	0.4182	0.4183
TbRh ₃ B	-	0.4172	0.4175
DyRh ₃ B	-	0.4189	0.4168
HoRh ₃ B	-	0.4156	0.4151
ErRh ₃ B	0.4147	0.4150	0.4151
TmRh ₃ B	-	0.4127	0.4129
YbRh ₃ B	0.4136	0.4135	0.4143 ^{*2}
LuRh ₃ B	-	0.4123	0.4126
YRh ₃ B	-	0.4168	0.4163
ScRh ₃ B	-	0.4080	0.4080

* heat treated at 1300 °C for 20 h in vacuo

*¹ heat treated at 1400 °C for 50 h in He

*² heat treated at 1000 °C for 20 h in vacuo

4. RRh₃B のホウ素不定比

溶融 Cu をフラックスに用いて ErRh₃B の単結晶の育成を試みた。そこで得られた単結晶 (Fig.5) はホウ素の欠損を伴わない定比組成のホウ化物であった[9]。次に, ErRh₃B_x のホウ素量 (x) を変化させてアーク溶融反応法で合成を試みた。その結果, ErRh₃B_x の化学式に対して $0.61 (13 \text{ at}\%B) \leq x \leq 1 (20 \text{ at}\%B)$ というホウ素不定比領域が存在することがわかった (Fig.6) [15]。すなわち, 立方晶の体心位置のホウ素を $x = 0.61$ に至るまで減じても, ペロブスカイト型の構造が維持できた。更にホウ素量をそれ以下に減じると ErRh₂ と ErRh₅ の 2 相が共存し現れた。格子定数は定比化合物 ErRh₃B で最大の 0.4151 nm であり, ホウ素量が減少するに連れてその値が比例的に低下して ErRh₃B_{0.61} で最小の 0.4063 nm に至った。

ホウ素の欠損を伴わず, かつ結晶性に優れる ErRh₃B を得る目的には Cu フラックス法が優れるが, ErRh₃B 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局面においては, フラックス法と異なる合成手法のアーク溶融反応法が有効であることが示された。

上に記した R = Er の場合と同様に, R = La[16], Ce[17], Nd[18], Gd[16], Ho[13], Lu[16], Sc[16], Y[19] を対象にして, これらの RRh₃B_x のホウ素の非化学量論組成幅を明らかにした。この結果をまとめたのが Table 3 である。Table 3 からは以下の事がわかる。先ず R = La では定比組成のペロブスカイト型ホウ化物のみが存在する。R = Nd, Gd, Ho, Er, Lu, Y, Sc ではホウ素不定比の幅は R の原子サイズに強く依

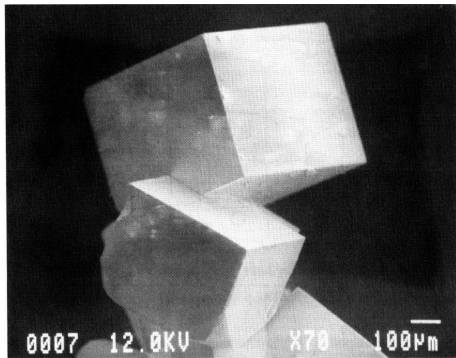


Fig.5 SEM photograph of ErRh₃B single crystals grown from Cu flux.

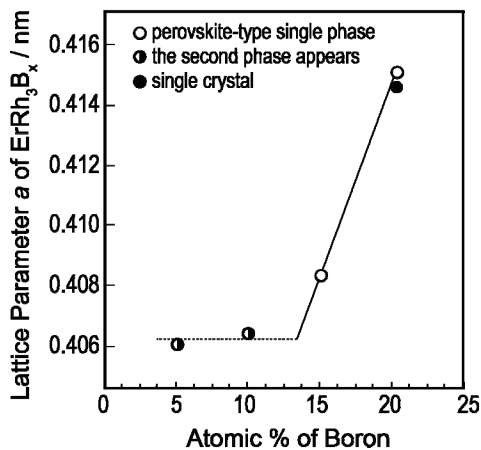


Fig.6 Lattice parameters a of ErRh₃B_x as a function of boron concentration: 20 at%B ($x = 1.000$), 15 at%B ($x = 0.706$), 10 at%B ($x = 0.444$), 5 at%B ($x = 0.210$) and 0 at%B ($x = 0.000$).

Table 3 Boron nonstoichiometry in RRh₃B_x.

RRh ₃ B _x R	Atomic radius of R (nm)*	Range of boron -nonstoichiometry	Range of lattice parameter (nm)
La	0.183	$x = 1$	0.4251
Ce	0.183	$0 \leq x \leq 1$	0.4015-0.4213
Nd	0.182	$0.71 \leq x \leq 1$	0.4175-0.4214
Gd	0.179	$0.55 \leq x \leq 1$	0.4121-0.4183
Ho	0.174	$0.44 \leq x \leq 1$	0.4071-0.4151
Er	0.173	$0.61 \leq x \leq 1$	0.4063-0.4151
Lu	0.172	$0.30 \leq x \leq 1$	0.4010-0.4126
Y	0.182	$0.50 \leq x \leq 1$	0.4088-0.4163
Sc	0.164	$0 \leq x \leq 1$	0.3903-0.4080

* coordination number 12

存した。すなわち, 小さい原子サイズの R の場合ほど RRh₃B_x のホウ素不定比の幅が広がる傾向を示した。周期表においてランタニドより 2 周期前の柵に位置し, 最小の原子サイズの R = Sc の場合には $0.000 (0 \text{ at}\%B) \leq x \leq 1.000 (20 \text{ at}\%B)$ と x が全範囲においてペロブスカイト型構造をとる。但し, ホウ素量 x がゼロの場合には, これを体心位置のホウ素が完全欠損したペロブスカイト型化合物と見做した。ホウ素を全く含まない ScRh₃ の結晶構造[20]は Cu₃Au 型であり, x がゼロ以外の組成の場合における空間群 $Pm\bar{3}m$ と共通しており, 結晶構造学的に連続性をもって考察できた。尚, 周期表においてランタニドより 1 周期前の柵に位置する R = Y の場合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 3 からは読みとれる。

R = Ce の場合の結果は特異である。Ce はランタニドの中にあつて, La に次ぐ大きな原子サイズを有するにも関わらず, 例外的に $0.000 (0 \text{ at}\%B) \leq x \leq 1.000 (20 \text{ at}\%B)$ のように全範囲でペロブスカイト型構造をとった。Ce 原子を含む化合物に特有な電子の局在性が関与していると考えられる。尚, ホウ素を全く含まない CeRh₃ の場合も ScRh₃ のそれと同様に Cu₃Au 型構造 (空間群: $Pm\bar{3}m$) をとる[17]。

Fig.1(A) に Cu₃Au 型ホスト格子の RRh₃ と, それに対してゲスト原子の B が連続的に導入されて, 最終的にペロブスカイト型の定比ホウ化物 RRh₃B [Fig.1(B)] が形成される典型モデルを示した。Fig.1(A)-(B) の関係が実際に成立したのは R = Sc, Ce の 2 例のみであった。この 2 例にあつては, ホウ素が介在せずとも Rh の正八面体が形成された。

R = Sc, Ce 以外の R の RRh₃B に関してみると, ホウ素量をゼロとした場合の化合物 RRh₃ はそもそも存在しない。そして, これらの RRh₃B においてはペロブスカイト型を特徴づける Rh の正八面体の形成にホウ素は不可欠である。これらは boron-stabilized ordered phases として扱われるべき範囲にある。Table 3 に RRh₃B の R の種類毎のホウ素不定比範囲に対する格子定数の最大値と最小値を併せ示した。尚, 先に Fig.6 の ErRh₃B_x[15] の例に示した如く, 何れの R の場合も, 格子定数はホウ素量を減ざるとそれにほぼ比例する形で低下した。尚, RRh₃B_x の $x > 1$ の場合には RRh₃B に対し RRh₃B₂ が共存し, RRh₃B の格子定数は横ばいとなった。

5. RRh₃B_x の硬さ

Fig.7 に定比組成 RRh₃B_x, $x = 1.000$ の場合における硬さの R 原子種依存性を示す[19,21]。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.7 から格子定数の小さい RRh₃B の場合ほど硬さの値が高いことが読みとれる。格子定数が最大の LaRh₃B と最小の ScRh₃B の場合を比較してみると, 後者の硬さ値は前者の約 2.5 倍と

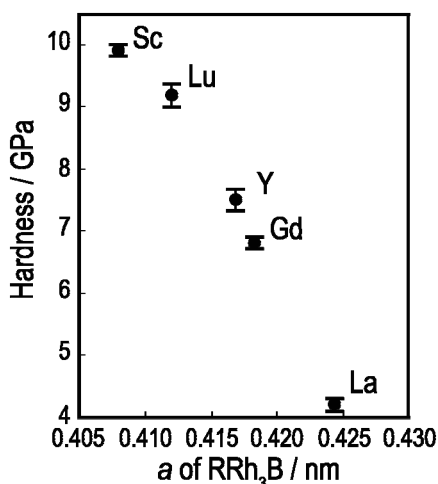


Fig.7 Microhardness of stoichiometric RRh_3B as a function of lattice parameter a ($R = La, Gd, Lu, Y,$ and Sc).

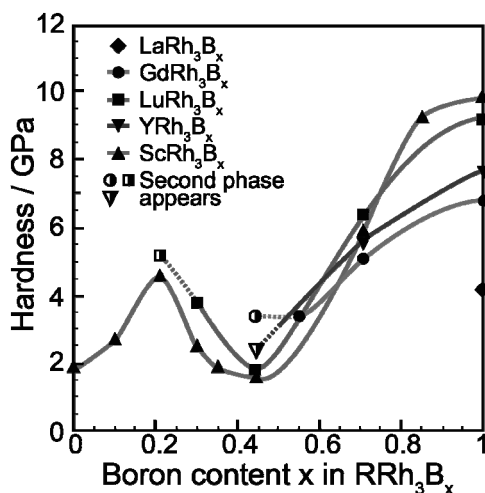


Fig.8 Microhardness of RRh_3B_x ($R = La, Gd, Lu, Y$ and Sc) as a function of boron content.

なっており、硬さが R 原子のサイズに強く依存していることがわかった。

Fig.8 は RRh_3B_x におけるホウ素量 x と硬さの関係に注目した図である[19]。前述したように x と格子定数値の関係はほぼ比例したが、 x と硬さの関係はそのように単純ではなく、 $x = 0.5$ 近傍で硬さ値が落ち込む異常軟化の現象が観測された。 $x = 0.5$ 近傍におけるこの特異な現象に関して TEM 観察を通じて微視学的な観点から解析を試みた。

Fig.9 に $ScRh_3B_{0.500}$ の試料に対する TEM 観察の結果を示す[22]。[011]方向からの電子回折パターン[Fig.9(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分かった。同時に Bragg 反射の周りに衛星散乱も観測された。[011]入射の格子像[Fig.9(d)]から、電子回折パターンで観測された衛星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。同様に、 YRh_3B_x 、 $CeRh_3B_x$ の $x = 0.500$ 組成近傍の試料に関して、TEM 観察を通じて組織観察を行ったが、その際に得られた微細構造と硬さ異常との関係は $R = Sc$ の場合と類似した[19, 23]。Fig.8 に示した $R = Gd, Lu$ の試料においても $R = Sc, Y, Ce$ 系と同様のメカニズムが支配的であると考えられた。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

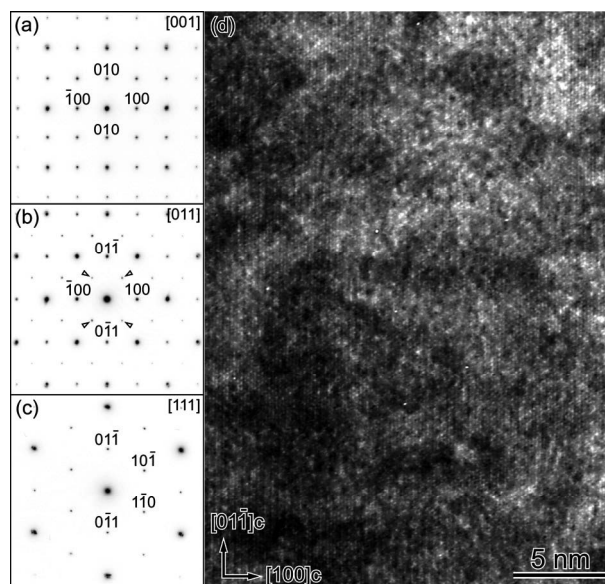


Fig.9 Electron diffraction patterns of $ScRh_3B_{0.5}$ taken along (a) [001], (b) [011] and (c) [111] directions. Arrowheads in (b) indicate the superstructure reflections. (d) Lattice image taken along [011] direction.

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。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計算科学の面からも追及を行っている[24,25]。

6. RRh_3B_x の熱化学的性質

$0.000 (0 \text{ at}\%B) \leq x \leq 1.000 (20 \text{ at}\%B)$ の全範囲でペロブスカイト型ホウ化物が得られた $ScRh_3B_x$ の熱化学的性質を調べた結果を典型例として挙げる[20]。TG-DTA カーブを Fig.10 に、それに基づき得られた数値データを Table 4 に示す。TG カーブから、酸化が開始される温度が最も低いのは x がゼロ、すなわちホウ素を含まない試料で 688 K である。ホウ素を含む試料の酸化開始温度は 856~975 K と相対的に高い。DTA による発熱ピークに注目すると、定比ホウ化物の $x = 1.000$ の組成において 1070 K に極めて強い発熱ピークが 1 本観測

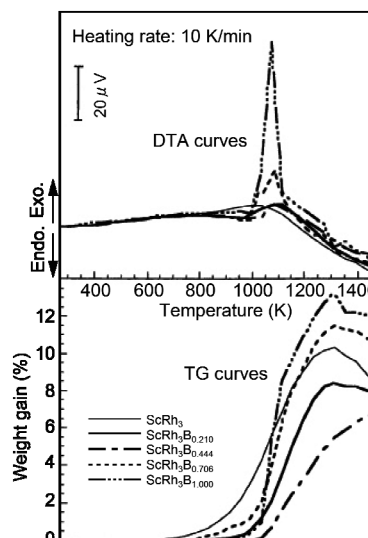


Fig.10 TG-DTA curves for $ScRh_3B_x$ ($x = 0.000 - 1.000$).

Table 4 Results of TG-DTA measurements on ScRh₃B_x (x = 0.000 – 1.000).

Sample (starting composition)	Oxidation onset, K by TGA	Exotherm maximum, K by DTA	Weight gain (%)	Oxidized products by XRD
ScRh ₃ B _{1.000}	868	1070	12.7	Rh, Sc ₂ O ₃ , ScBO ₃
ScRh ₃ B _{0.706}	856	1039, 1085	10.8	Rh, Sc ₂ O ₃ , ScBO ₃
ScRh ₃ B _{0.444}	958	1101	7.8	Rh, Sc ₂ O ₃ , ScBO ₃
ScRh ₃ B _{0.210}	975	1015, 1129	5.8	Rh, Sc ₂ O ₃
ScRh ₃	688	992	7.2	Rh, Sc ₂ O ₃

された。x = 0.706 では 1039 K, 1085 K に, x = 0.210 では 1015 K, 1129 K に比較的弱い発熱ピークが観測された。x = 0.444 では 1101 K, x = 0.000 では 992 K にやはり比較的弱い発熱ピークが観測された。再度 TG カーブに注目すると, x = 0.444 では鮮明でないものの, その他の x の場合には 1300 K 以上で重量の減少が観測された。ここで, TG-DTA を終えた生成物を粉末 XRD 法で調べてみると, 全てに共通して Rh が同定された。この事実から, 測定に供したホウ化物中の Rh は高温で一旦酸化物となり, 更にそれより高温で熱的還元を受けて金属の Rh に復したため, 重量が減少したと考えられる。ロジウム酸化物中で最も安定な Rh₂O₃ を空气中で加熱すると, 1423 K 以上で熱的還元を受けて金属の Rh と酸素に分解することが知られている[26]。この事実を参考に推量した。最終増量の割合に着目すると x = 0.000 の 7.2 % から x = 1.000 の 12.7 % へと数値が系統的に高まるという結果が示された。酸化による生成物を更に詳しくみると x = 1.000, 0.706, 0.444 では Rh, Sc₂O₃ 及び ScBO₃ の計 3 相, x = 0.210, 0.000 では Rh と Sc₂O₃ の 2 相が, XRD の検出能力の範囲内で同定された。ScRh₃B_x の熱化学的な安定性は以上である。他の定比組成ホウ化物 RRh₃B の熱化学的性質はここに示した定比ホウ化物 ScRh₃B のそれと近似した。

7. RRh₃B_x の磁性

希土類ホウ化物の磁性に関しては, 長年さまざまな系において興味深い振る舞いが報告されてきた[27-29]。最近希土類元素の比較的希薄な系においても, TbB₅₀[30] や RB₂₂C₂N[31,32] など, 強い磁気カップリングやスピングラス的な振る舞いが発見され注目されている。希土類元素の度合いの大きい系においては RB₂ 系[27,33,34] や EuB₆[35,36] など幾例かで強磁性も観測されている。

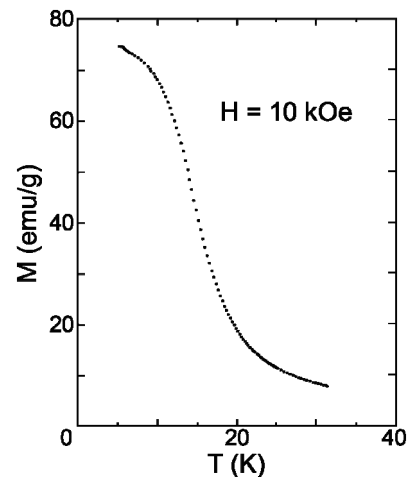
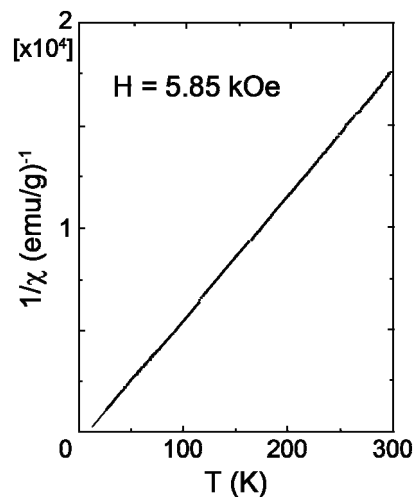
著者らが測定して得た RRh₃B の磁気測定の結果を Table 5 にまとめた。特筆すべきこととして, GdRh₃B[37], TbRh₃B[38] で強磁性が出現した。例えば, Fig.11 に GdRh₃B の磁化の温度依存性を示すが, 低温で急激に立ち上がっているのが分かり, また, Fig.12 の磁化率の逆数プロットより, それに呼応してキュリー・ワイス温度が正の値をとることが見てとれる [θ_p (K) = 11 K][37]。強磁性転移温度は, GdRh₃B と TbRh₃B でそれぞれ $T_c = 12.8$ K と 14.5 K と求められた。他の f 電子磁性イオンを有する RRh₃B は常磁性的振る舞いを示す (Table 5)。有効磁気モーメントに関しては, 概ね 3 価の自由 f 電子磁気モーメントの値と近い値をとっている。

非磁性の YRh₃B, LuRh₃B, LaRh₃B の磁化測定も低温まで行われた[19,38]。この理由としては, MgB₂ での比較的高い温度での超伝導の発現を踏まえて[39], 特に非磁性元素の新規なホウ化物の低温までの磁化測定は重要である。これら 3 化合物に関しては 2 K まで超伝導は観測されなかった。一方で, ホウ素欠損の系に関して, YRh₃B_{1.000} と YRh₃B_{0.706} の 300 K における磁化率の値がそれぞれ 7.9×10^{-7} emu·g⁻¹, 5.1×10^{-7} emu·g⁻¹ と, ホウ素欠損以外は同一の化合物であるが比較

Table 5 Magnetic properties of RRh₃B.

R	Effective paramagnetic moment P_{eff}		Ferromagnetic transition temperature T_m (K)	Extrapolated Curie-Weiss temperature θ_p (K)
	Experiment	Hund		
La				*
Ce	3.88	2.54		0
Pr	3.80	3.58		0
Nd	4.02	3.62		0
Sm	0.91	0.84		
Eu	2.72	3.50		
Gd	6.40	7.00	14.0	11
Tb	9.92	9.72	14.5	7
Dy	10.80	10.63		0
Ho	10.44	10.61		0
Er	9.83	9.59		0
Tm	7.70	7.54		0
Yb	5.20	4.50		0
Lu				*
Y				**
Sc				*

*Pauli paramagnet

**Pauli paramagnet (superconductor, $T_c = 0.76$ K)Fig.11 Magnetization vs temperature T for GdRh₃B ($H = 10$ kOe).Fig.12 Inverse magnetic susceptibility vs temperature T for GdRh₃B ($H = 5.85$ kOe).

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たことが示唆された[19]。この結果は、先に実施した $\text{YRh}_3\text{B}_{1.000}$ と $\text{YRh}_3\text{B}_{0.706}$ の化学状態を X 線光電子分光法(XPS)で調べて得た結果[40,41]とも矛盾しない。

8. まとめ

結果を要約する。

- (1) アーク溶融反応法により、Pm を除く La~Lu, Y, Sc の 16 種類の R でペロブスカイト型立方晶系(空間群: $Pm\bar{3}m$) の RRh_3B が得られた。このように広範な R 種でペロブスカイト型ホウ化合物が得られるのは、R-TM-B 系で唯一である。R が La~Lu の間では、格子定数はランタニド収縮則を反映して変化した。
- (2) 補充実験として Cu をフラックスにして R = Sm, Gd, Er, Yb で単結晶を育成した。これら単結晶の格子定数は定比組成の多結晶のそれにほぼ等しい。ホウ素の欠損を伴わず、かつ結晶性に優れる RRh_3B を得るには Cu フラックス法が優れるが、この手法では定比組成の化合物しか得られず、不定比範囲を調べるにはアーク溶融反応法が適した。
- (3) R = La では定比組成の RRh_3B のみが存在する。R = Nd, Gd, Ho, Er, Lu, Y, Sc では RRh_3B のホウ素不定比の幅は R の原子サイズに依存し、小さい原子サイズの R ほどその幅が広がり、R = Sc ではホウ素不定比幅が $0.000 (0 \text{ at}\%B) \leq x \leq 1.000 (20 \text{ at}\%B)$ の全域に及んだ。R = Ce は La に次ぐ原子サイズを有するに関わらず、ホウ素不定比幅が例外的に全域に及ぶ。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と考えられた。R = Sc, Ce では、ホウ素が介在せずとも Rh の正八面体をもつ $\text{RRh}_3 (\text{RRh}_3\text{B}_x, x = 0)$ を合成できた。これら以外の R では、ホウ素量 x をゼロにした場合に RRh_3 は合成できない。ペロブスカイト型を特徴づける Rh の正八面体を形成するにはホウ素が必須であり、boron-stabilized ordered phases といえる。
- (4) La を除く R の RRh_3B の格子定数はホウ素量を減ずるとそれにほぼ比例する形で低下した。
- (5) 定比の RRh_3B 間では R のサイズが小さいほど硬さ値が向上した。 RRh_3B_x におけるホウ素量 x と硬さの関係に注目すると、 $x = 0.5$ 近傍に硬さ値が落ち込む異常軟化現象が観測された。TEM 観察の結果、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た。
- (6) 全範囲でペロブスカイト型ホウ化合物が得られた ScRh_3B_x の熱化学的性質についてみると、酸化が開始される温度が最も低いのは x がゼロのホウ素を含まない試料で 688 K、ホウ素を含む試料の酸化開始温度は 856~975 K と相対的に高かった。測定したホウ化合物中の Rh は加熱・昇温中に一旦酸化物となり、より高温の 1300 K 以上で熱的還元を受けて Rh に戻るとみられ、同温度以上で TG カーブが増量から減量に転じた。重量の最終増量に着目すると $x = 0.000$ では 7.2 %, $x = 1.000$ では 12.7 %であり、 x の数値が増すに連れ酸化増量が高まった。酸化生成物として、 $x = 1.000$ では Rh, Sc_2O_3 , ScBO_3 の 3 相、 $x = 0$ では Rh と Sc_2O_3 の 2 相が同定された。他の定比の RRh_3B の熱化学的挙動は R = Sc の場合のそれに近似した。

(7) RRh_3B の磁性に関して、特筆すべきこととして、 GdRh_3B と TbRh_3B で強磁性がそれぞれ $T_c = 12.8 \text{ K}$ と 14.5 K で観測された。他の f 電子磁性イオンを有する RRh_3B は常磁性の振る舞いを示し、有効磁気モーメントは、概ね 3 個の自由 f 電子磁気モーメントの値に近い。非磁性の YRh_3B , LuRh_3B , LaRh_3B の磁化測定より、いずれの系においても超伝導が 2 K 以上で発現しないことが確認された。高温の磁化率より、 $\text{YRh}_3\text{B}_{1.000}$ と $\text{YRh}_3\text{B}_{0.706}$ との比較において、フェルミレベルの状態密度が変化したことが示唆された。

ペロブスカイト型ホウ化合物 RRh_3B_x の合成、単結晶化および熱化学的性質、物理的性質の測定を通じて得られた知見を解説の形でまとめた。R の種類とホウ素量 x を指定することで多様な性質を引き出すことができる点がこの化合物群の最大の特徴といえる。今後、更に研究を深めていく計画である。

謝辞

(前)神奈川大学教授の工藤邦夫先生に硬度の測定に関してご協力いただいた。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に分析面でご協力をいただいた。記して感謝申し上げる。

References

- 1) W. A. Fertig, D. C. Johnston, I. E. DeLong, R. W. Mc-Callum, M. B. Maple, B. T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *38*, 987.
- 2) G. K. Shenoy, B. D. Dunlap, F. Y. Fradin, *Ternary Superconductors*, Elsevier North-Holland, Inc., New York, **1981**.
- 3) S. K. Dhar, S. K. Malik, R. Vijayaraghavan, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1981**, *14*, L321.
- 4) A. Shaheen, J. S. Schilling, R. N. Shelton, *Phys. Rev. B*, **1985**, *31*, 656.
- 5) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, R. Note, K. Obara, T. Takahashi, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **1997**, *133*, 82.
- 6) 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.
- 7) H. Holleck, *J. Less-Common Met.*, **1977**, *52*, 167.
- 8) T. Shishido, I. Higashi, H. Kitazawa, J. Bernhard, H. Takei, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys., Series 10*, **1994**, *142*.
- 9) H. Takei, T. Shishido, *J. Less-Common Met.*, **1984**, *97*, 223.
- 10) A. Widera, H. Schafer, *Mat. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 1805.
- 11) ICDD-Card No. 42-423, International Center for Diffraction Data.
- 12) A. Nomura, T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2010**, *5*, 21.
- 13) T. Shishido, M. Oku, T. Sasaki, H. Iwasaki, H. Kishi, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1999**, *283*, 91.
- 14) T. Moeller, *The Rare Earths*, John Wiley Sons, New York, **1961**.
- 15) T. Shishido, K. Kudou, S. Okada, J. Ye, A. Yoshikawa, K. Obara, T. Sugawara, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2000**, *108*, 1011 [in Japanese].
- 16) 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 Compds.*, **2006**, *408-412*, 379.
- 17) 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.
- 18) 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.
- 19) T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, K. Kudou, S. Okada, A. Nomura, T. Sugawara, R. Sahara, K. Hayashi, S. Kohiki, Y. Sawada, K. Teshima, S. Oishi, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2013**, 8, 12.
- 20) 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.
- 21) 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.
- 22) K. Yubuta, A. Nomura, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compds.*, **2009**, 471, 341.
- 23) K. Yubuta, A. Nomura, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compds.*, **2006**, 426, 308.
- 24) R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, K. Nakajima, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 184102.
- 25) R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, K. Nakajima, Y. Kawazoe, *Computational Materials Science*, **2006**, 36, 12.
- 26) *Kagaku-Daijiten 3*, Kyoritsu-Syuppan, **1974**, 949.
- 27) D. Gignoux, D. Schmitt, *Handbook of Magnetic Materials Vol. 10*, ed. by K. H. J. Buschow, North-Holland, Amsterdam, **1997**, 239.
- 28) T. Mori, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-earth*s, Vol. 38, ed. by K. A. Gschneidner Jr., J. C. Bunzli, and V. Pecharsky, Elsevier, Amsterdam, **2008**, 105.
- 29) T. Mori, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Application*, ed. by D. Atwood, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2012**, 263.
- 30) T. Mori, T. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1999**, 68, 2033.
- 31) T. Mori, A. Leithe-Jasper, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 214419.
- 32) T. Mori, H. Mamiya, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 214422.
- 33) K. H. J. Buschow, *Boron and Refractory Borides*, Heidelberg, Berlin, **1977**, 494.
- 34) T. Mori, T. Takimoto, A. Leithe-Jasper, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, G. Auffermann, H. Rosner, Y. Grin, *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 104418.
- 35) J. Chatterjee, U. Yu, B. I. Min, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 134423.
- 36) M. J. Calderon, L. G. L. Wegener, P. B. Littlewood, *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, 092408.
- 37) T. Shishido, H. Yamauchi, K. Kudou, S. Okada, J. Ye, A. Yoshikawa, H. Horiuchi, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, L1436.
- 38) H. Takei, N. Kobayashi, H. Yamauchi, T. Shishido, T. Fukase, *J. Less-Common Met.*, **1986**, 125, 233.
- 39) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, Z. Takahiro, J. Akimitsu, *Nature*, **2001**, 410, 63.
- 40) M. Oku, T. Shishido, K. Wagatsuma, Q. Sun, Y. Kawazoe, *J. Alloys Compds.*, **2003**, 349, 206.
- 41) M. Oku, T. Shishido, M. Arai, K. Wagatsuma, K. Nakajima, *J. Alloys Compds.*, **2005**, 390, 202.