

## 解説

Al フラックス法による  $AlTB_{14}$ -タイプ ( $T = Li, Na, Mg$ ) 化合物の  
結晶育成と物理的性質岡田 繁<sup>1,\*</sup>, 神津 薫<sup>1</sup>, 山崎 貴<sup>1</sup>, 森 孝雄<sup>2</sup>, 湯蓋邦夫<sup>3</sup>, 野村明子<sup>3</sup>,  
宍戸統悦<sup>3</sup>, 吉川 彰<sup>3</sup>, Peter ROGL<sup>4</sup><sup>1</sup> 国士館大学工学部理工学科, 154-8515 東京都世田谷区世田谷 4-28-1<sup>2</sup> 物質・材料研究機構 WPI 国際ナノアーキテクニクス研究拠点, 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1<sup>3</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>4</sup> Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Währingerstraße 42, A-1090 Wien, AustriaCrystal Growth and Physical Properties of  $AlTB_{14}$ -Type ( $T = Li, Na, Mg$ ) Compounds  
by Al-Self FluxShigeru OKADA<sup>1,\*</sup>, Kaoru KOUZU<sup>1</sup>, Takashi YAMASAKI<sup>1</sup>, Takao MORI<sup>2</sup>, Kunio YUBUTA<sup>3</sup>, Akiko NOMURA<sup>3</sup>,  
Toetsu SHISHIDO<sup>3</sup>, Akira YOSHIKAWA<sup>3</sup>, Peter ROGL<sup>4</sup><sup>1</sup> Faculty of Science and Engineering, Kokushikan University, 4-28-1 Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-8515<sup>2</sup> Materials Nanoarchitectonics Center, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044<sup>3</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577<sup>4</sup> Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Währingerstraße 42, A-1090 Wien, Austria

Received March 26, 2018; E-mail: sokada@kokushikan.ac.jp

We report the experimental conditions in attempt for growing crystals of  $AlTB_{14}$  ( $AlMgB_{14}$ -type, orthorhombic, space group *Imma*) ( $T = Li, Na, K, Mg$ ) from high-temperature Al solutions using Li, Na, K or Mg salts, and crystalline B powders. The  $AlTB_{14}$  compound crystals were grown for  $T = Li, Na, Mg$  from the Al solutions including LiF or  $Li_2B_4O_7$ , NaF or  $Na_2B_4O_7$ , and  $MgF_2$ , respectively, with B powders. The conditions to obtain relatively large crystals were found, including the soaking temperature of 1673 K, the soaking time of 1 h, and the cooling rate of  $50 K \cdot h^{-1}$ . The obtained  $AlLiB_{14}$  and  $AlNaB_{14}$  crystals have well-developed {010} faces of a plate-like or cube-like crystals, and were reddish black with metallic luster, while the obtained  $AlMgB_{14}$  crystals were characterized by polyhedral crystals of black color. The maximum dimensions of the  $AlLiB_{14}$  crystals were  $4.3 \text{ mm} \times 1.7 \text{ mm}$  for those obtained from  $Li_2B_4O_7$  and B as starting materials. However, no  $AlKB_{14}$  crystal was obtained from any Al-self flux containing K salts and B powder. The micro-Vickers hardness values of the  $AlTB_{14}$  crystals are in the range of 23(1) to 27(3) GPa. The magnetic susceptibility of  $AlTB_{14}$  shows a monotonically increase with decreasing the temperature, *i.e.* a paramagnetic behavior for all the kinds of  $T = Li, Na, Mg$ , indicative of existence of some impurities or defects contributing to the paramagnetic response, whose amounts in the crystals may be below the detection limits by chemical analyses and XRD measurements.

Key Words:  $AlTB_{14}$ -Type ( $T = Li, Na, Mg$ ) Compound, Al-Self Flux Method, Crystal Morphology, Lattice Constant, Micro-Vickers Hardness, Magnetic Susceptibility

## 1. はじめに

Al-T-B 三成分系 ( $T = Li, Na, Mg$ ) の高ホウ化物には,  $AlTB_{14}$  ( $AlMgB_{14}$ -タイプ,  $T = Li, Na, Mg$ ; *Imma*) と  $AlMgB_{22}$  ( $\gamma$ - $AlB_{12}$ -タイプ,  $P2_12_12_1$ ) の二種類が知られている [1-3]。これらの高ホウ化物は,  $B_{12}$  正 20 面体を内包し, 高温構造材料, 熱中性子吸収材料, 耐熱性半導体材料, 高硬度材料, 熱電変換素子, エネルギー変換材料や磁性材料などの応用に興味もたれている [4,5]。  $AlMgB_{14}$ -タイプの結晶構造を Fig.1 に示す。  $AlMgB_{14}$  は,  $NaBB_{14}$  [6] と同様に,  $B_{12}$  正 20 面体と単独ホウ素原子が基本的な構造を有しているが, その比較的大きな隙間に Li, Na あるいは Mg 原子が入る構造である。このように  $AlTB_{14}$  はユニークな化合物であるが, 結晶合成を含めて十分に研究されていず, 物理化学的な性質の研究例も少ない。著者らは, 金属 Li, Mg および Na 塩を用いて  $AlTB_{14}$  ( $T = Li, Na, Mg$ ) 結晶を育成し, 構造解析を行った [1-

3,5]。この場合, 高温で金属 Li や Mg は蒸気圧が高いために,  $AlLiB_{14}$  と  $AlMgB_{14}$  結晶を得るための最適合成条件を探すのにはきわめて困難であった。そのような背景で, 著者らは, 同フラックス法を用いて, 出発原料として Li 塩あるいは Mg 塩とホウ素粉末から  $AlTB_{14}$  ( $T = Li, Mg$ ) の単結晶を育成 [7-10] することができた。本報告では Al 自己フラックス法を用いて, 出発原料として Li, Na, K あるいは Mg 塩と B 粉末から  $AlTB_{14}$  ( $T = Li, Na, K, Mg$ ) の結晶育成と比較的大きな結晶を得るための条件を検討した。また, 先の研究 [9] から配合比 B/T を 6.0 より増やすと  $\alpha$ - $AlB_{12}$  あるいは  $\beta$ - $AlB_{12}$  結晶が優先的に生成し, 目的の結晶合成が得られ難くなることより, 本実験では配合比 B/T を 1.0~4.0 の範囲内で行った。ここでアルカリ塩あるいは Mg 塩を用いたのは, 金属塩では空気中での試料調製が可能で, グローブボックス中で操作を行う必要がないことと, 金属塩とホウ素が高温で Al 融液との溶解度が比

較的高いことを考えて実験を行った[11]。しかし、同フラックスを用いて、カリウム塩と B との高温での反応からは  $\text{AlKB}_{14}$  結晶は得られず、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$  と  $\beta\text{-AlB}_{12}$  結晶の混合相として生成した。得られた  $\text{AlTB}_{14}$  ( $T = \text{Li, Na, Mg}$ ) 化合物は結晶学データ、結晶形態と大きさを調べた。また、得られた結晶は硬度と磁化率の性質を調べたので報告する。

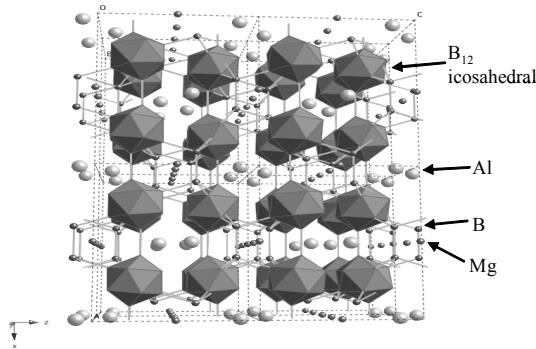


Fig.1 Crystal structure of  $\text{AlMgB}_{14}$ -type compound: three-dimensional perspective view[8].

## 2. 実験方法

出発原料として Li, Na, K あるいは Mg の塩類 ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) (純度 98~99.9%) と結晶性 B (純度 99%), 自己フラックスとしてボタン状の金属 Al (純度 99.99%) を用いた (Table 1)。これら原料を配合比  $B/T = 1.0 \sim 4.0$  の範囲で乾式混合した。原料と Al フラックス量を重量比で 1 : 15~20 に調製した。混合した原料を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ルツボ中に充填し、これを Ar ガス雰囲気中の電気炉に挿入した。加熱速度  $300 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  で行い、所定の加熱温度 1673 K で、1 時間保持し、1273 K まで徐冷速度  $50 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  で徐冷した。それ以後は室温まで炉内放冷した。冷却後、Al フラックスを希塩酸で溶解処理し、育成した結晶を純水で洗浄した。結晶の選別は実体顕微鏡下で行った。得られた結晶は、XRD (Rigaku, Rent-2000) で相の同定と格子定数を測定し、SEM と実体顕微鏡で結晶の大きさと形態を観察し、EDS (Horiba Co, EMAX-2770) で不純物と組成

Table 1 Growth conditions of  $\text{AlTB}_{14}$  crystals obtained from metal salts and boron powders at starting materials.

Metal salts	B/T (atomic ratios)	Phases identified
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	2.0, 3.0, 4.0	$\text{AlLiB}_{14}$
LiF	2.0, 3.0, 4.0	$\text{AlLiB}_{14}$
LiCl	2.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
$\text{LiNO}_3$	2.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
$\text{LiBO}_2$	2.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
NaF	2.0, 3.0, 4.0	$\text{AlNaB}_{14}$ , $\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1.0, 2.0, 4.0	$\text{AlNaB}_{14}$ , $\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	2.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
NaCl	2.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
NaI	2.0, 4.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	2.0, 4.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
KF	2.0, 4.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
$\text{K}_2\text{CO}_3$	2.0, 4.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
KCl	2.0, 4.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
$\text{MgF}_2$	2.0, 3.0, 4.0	$\text{AlMgB}_{14}$
$\text{MgCO}_3$	2.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$
$\text{MgCl}_2$	2.0	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$

比の変化を調べた。また、得られた結晶は、ビッカース微小硬度計を用いて室温で硬度測定 (荷重 2.94 N, 荷重時間 15~20 秒間), SQUID マグネットメーターを用いて 1 kG の磁場で 2~300 K までの範囲内で磁化率測定を行った。

## 3. 結果と考察

Al 自己フラックス中でリチウム塩と B を用いて  $\text{AlLiB}_{14}$  の結晶育成を行った。Li 塩として  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$  を用いた。それらの結果を纏めたのが Table 1 である。これらから  $\text{LiF}$  あるいは  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と B との反応から  $\text{AlLiB}_{14}$  結晶が得られたが、それ以外の Li 塩では  $\text{AlLiB}_{14}$  結晶は得られなかった。 $\text{LiF}$  から得られた  $\text{AlLiB}_{14}$  結晶の写真を Fig.2 に示す。これから  $\text{AlLiB}_{14}$  は赤黒色の金属的光沢で  $\{010\}$  面を有する厚みのある板状あるいは立方体状結晶として育成した。この結晶は、先に報告した金属 Li と B から育成した  $\text{AlLiB}_{14}$  と同様な結晶形態であった[1]。また、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と B の反応から得られた  $\text{AlLiB}_{14}$  結晶も同様な結晶形態を有し、厚みのある板状結晶で、最大の大きさは  $4.3 \text{ mm} \times 1.7 \text{ mm}$  であった。一方、 $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiCl}$  あるいは  $\text{LiNO}_3$  と B との反応からは、 $\text{AlLiB}_{14}$  結晶が合成できず、2.5 mm 程度の黒色で厚みのある板状の  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  [Fig.3(a)] と琥珀色で半透明体を有する  $\beta\text{-AlB}_{12}$ -タイプ [Fig.3(b)] [12] 結晶が混合相として得られた。この原因は高温で Al フラックスと  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiCl}$  あるいは  $\text{LiNO}_3$  が反応しなかったためと思われる。

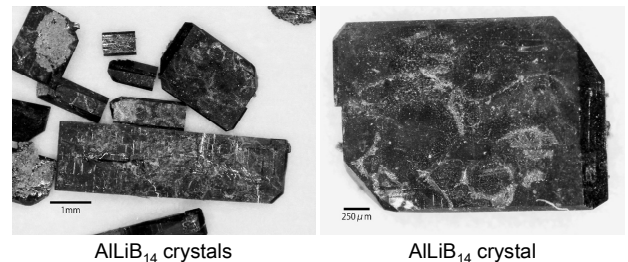


Fig.2 Photographs for stereoscopic microscopy of  $\text{AlLiB}_{14}$  crystals obtained by  $\text{LiF}$  and B in the Al-self flux at soaking temperature 1673 K for soaking time 1 h.

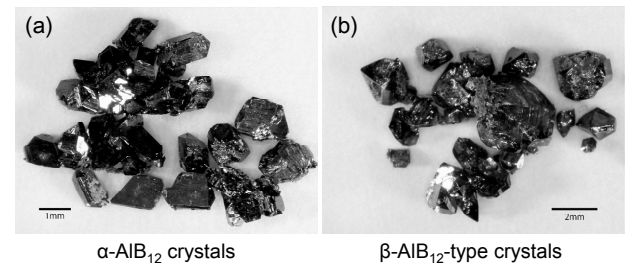


Fig.3 Photographs for stereoscopic microscopy of  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  and  $\beta\text{-AlB}_{12}$ -type crystals obtained by  $\text{LiBO}_2$  and B as starting materials at soaking temperature 1673 K for soaking time 1 h.

同フラックス中でナトリウム塩と B を用いて  $\text{AlNaB}_{14}$  の結晶育成を行った。Na 塩として  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$  を用いた。それらの結果を纏めたのが Table 1 である。これらから  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  あるいは  $\text{NaF}$  と B との反応から  $\text{AlNaB}_{14}$  結晶が育成できた。ただし、これらの Na 塩からは  $\text{AlNaB}_{14}$  以外に  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  と  $\beta\text{-AlB}_{12}$  結晶が混合相として得られた。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  から得られた  $\text{AlNaB}_{14}$  結晶は、 $\text{AlLiB}_{14}$  の場合と同様な傾向で、金属的光沢の赤黒色で  $\{010\}$  面を有する厚みのある板状

或いは立方体状結晶 (Fig.4) として生成したが、その最大の大きさは  $2.6 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$  であった。また、NaF から得られた  $\text{AlNaB}_{14}$  は黒色の金属的光沢を有する多面体状結晶 (Fig.5) で得られた。これら以外の Na 塩では Li 塩の場合と同様に  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  と  $\beta\text{-AlB}_{12}$  結晶の混合相として得られた。

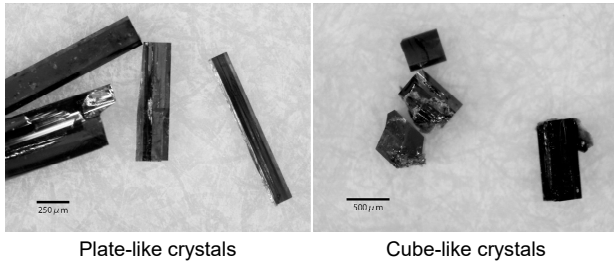


Fig.4 Photographs for stereoscopic microscopy  $\text{AlNaB}_{14}$  crystal obtained by  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and B as starting materials at soaking temperature 1673 K for soaking time 1 h.

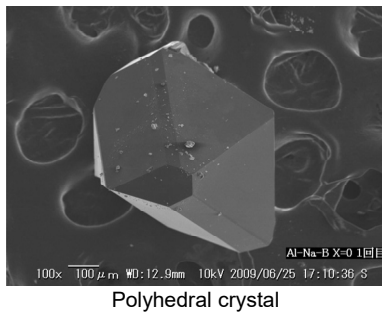
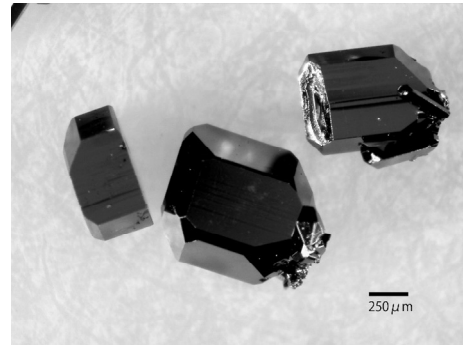


Fig.5 SEM photograph of  $\text{AlNaB}_{14}$  crystal obtained by NaF and B as starting materials at soaking temperature 1673 K for soaking time 1 h.

同フラックスを用いて、カリウム塩 ( $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , KF,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KCl) と B との反応から  $\text{AlKB}_{14}$  結晶の育成を行った。その結果、どの K 塩を用いても  $\text{AlKB}_{14}$  結晶が得られず、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$  と  $\beta\text{-AlB}_{12}$  結晶が混合相として生成していた (Table 1)。この原因は、カリウム塩が高温で Al 融液中に溶解しないか或いは B と反応しなかったためと考えられる。または原子半径が K 元素では  $0.231 \text{ nm}$  で、Li では  $0.152 \text{ nm}$  で、Na では  $0.186 \text{ nm}$  で、Mg では  $0.160 \text{ nm}$  であり、K 元素の原子半径 [14]の方が Li, Na 或いは Mg 元素よりも  $1.24 \sim 1.52$  倍ほど大きいため  $\text{AlKB}_{14}$  結晶が生成しなかったことも考えられる。イオン半径では  $\text{AlTB}_{14}$  結晶中の T は 6 配位において Li (+1;  $0.076 \text{ nm}$ ), Na (+1;  $0.102 \text{ nm}$ ), Mg (+2;  $0.072 \text{ nm}$ ) [14]で、それぞれの元素のイオン半径が比較的近い値である。これらから  $\text{AlTB}_{14}$  結晶の生成が可能である。一方、K 元素のイオン半径は 6 配位 (+1;  $0.138 \text{ nm}$ ) で、Li (+1), Na (+1) 或いは Mg (+2) のイオン半径よりも  $1.35 \sim 1.92$  倍ほど大きくなっている。従って、 $\text{MgAlB}_{14}$ -タイプ構造中には K 元素が置換することが困難であると推察できる。

更に、同フラックスを用いて、マグネシウム塩 ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) と B との反応から  $\text{AlMgB}_{14}$  結晶の育成を行った。 $\text{MgCO}_3$  と  $\text{MgCl}_2$  からは  $\text{AlMgB}_{14}$  結晶は得られず、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$  と  $\beta\text{-AlB}_{12}$  結晶の混合相として生成していた。 $\text{AlMgB}_{14}$  結晶は  $\text{MgF}_2$  と B との反応から育成できることがわかった (Table 1)。 $\text{AlMgB}_{14}$  結晶の写真を図.6 に示す。 $\text{AlMgB}_{14}$  結晶は最大  $2.2 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$  の結晶表面の滑らかな金属的な光沢を有し多面体状で黒色を呈していた。この場合、著者らは、



Polyhedral crystals

Fig.6 Photograph for stereoscopic microscopy of  $\text{AlMgB}_{14}$  crystals obtained by  $\text{MgF}_2$  and B as starting materials at soaking temperature 1673 K for soaking time 1 h.

同フラックスを用いて、出発原料として金属 Mg と B の反応から  $\text{AlMgB}_{14}$  と  $\text{AlMgB}_{22}$  結晶の混合相として育成している [3]。しかし、本実験では  $\text{AlMgB}_{22}$  を得ることができなかった。この原因は、Al フラックス中に  $\text{MgF}_2$  の溶解度が小さいか或いは  $\text{MgF}_2$  が B との反応性が低いためであると推察できる。以上のように、金属フッ化物を用いた場合には  $TF$  ( $T = \text{Li, Na}$ ) 或いは  $\text{MgF}_2$  は、高温で Al 融液と反応 ( $3TF + \text{Al} \rightarrow \text{AlF}_3 + 3T^+$  或いは  $3\text{MgF}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlF}_3 + 3\text{Mg}^{2+}$ ) し、金属イオン或いは金属元素または Al との合金が生成する。これが Al 融液中に溶解している B と反応し、徐冷中で  $\text{AlTB}_{14}$  結晶が育成したと思われる。このように、 $TF$  または  $\text{MgF}_2$  は Al 融液と反応し、目的の高ホウ化合物が育成したものと推測できる。得られた  $\text{AlTB}_{14}$  結晶の XRD パターンを Fig.7 と Fig.8 に示す。Fig.7 では、LiF と B との反応で得られた  $\text{AlLiB}_{14}$  および NaF と B の反応から得られた  $\text{AlNaB}_{14}$  の XRD パターンである。 $\text{AlLiB}_{14}$  と  $\text{AlNaB}_{14}$  の XRD パターンは、 $\text{Mg}_{0.78}\text{Al}_{0.75}\text{B}_{14}$  (ICDD カード No.39-0459) (a) 或いは  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  (ICDD カード No.12-0640) (b) と  $\beta\text{-AlB}_{12}$  (ICDD カード No.12-0639) (c) と一緒に記載した。この結果から  $\text{AlLiB}_{14}$  結晶の XRD パターンは  $\text{Mg}_{0.78}\text{Al}_{0.75}\text{B}_{14}$  の回折ピークの位置に近似している。 $\text{AlNaB}_{14}$  結晶の回折パターンは、 $\text{Mg}_{0.78}\text{Al}_{0.75}\text{B}_{14}$  の大きな回折ピークと比較的よく類似しているが、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$  と  $\beta\text{-AlB}_{12}$  を含んでいた。

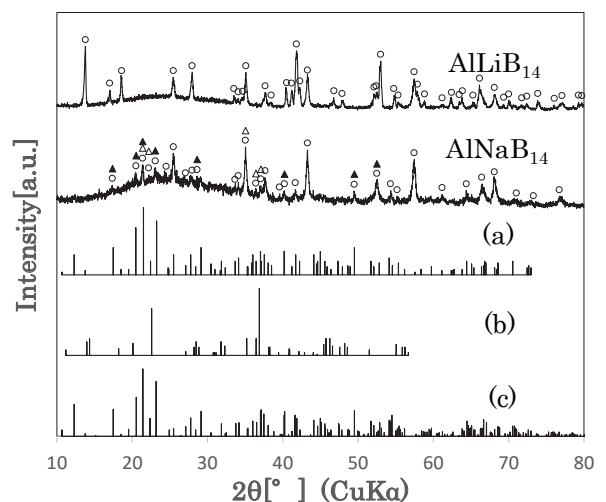
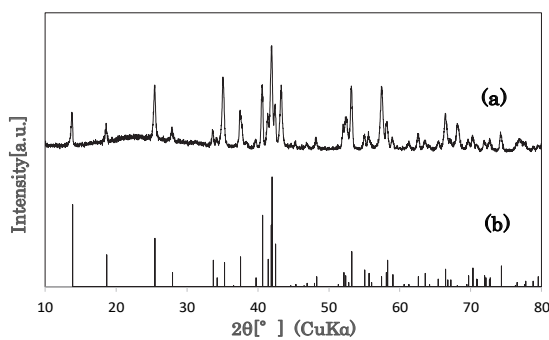


Fig.7 XRD patterns of  $\text{AlLiB}_{14}$  (from LiF) and  $\text{AlNaB}_{14}$  (from NaF) crystals. (a):  $\text{Mg}_{0.78}\text{Al}_{0.75}\text{B}_{14}$  (ICDD card, No.39-0459), (b):  $\alpha\text{-AlB}_{12}$  (ICDD card, No.12-0640), (c):  $\beta\text{-AlB}_{12}$  (ICDD card, No.12-0639). O:  $\text{AlTB}_{14}$ ,  $\Delta$ :  $\alpha\text{-AlB}_{12}$ ,  $\blacktriangle$ :  $\beta\text{-AlB}_{12}$

Table 2 Lattice constants of  $AlTB_{14}$  crystals.

Compounds ( $AlTB_{14}$ )	Metal salts	Lattice constants (nm)			V (nm <sup>3</sup> )	Ref.
		a	b	c		
NaBB <sub>14</sub>	-	0.5847	0.8415	1.0298	0.5067	(6)
AlLiB <sub>14</sub>	LiF	0.5841(5)	0.8149(7)	1.0361(4)	0.4932(6)	this work
	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.5838(1)	0.8144(1)	1.0372(2)	0.4931(2)	this work
	LiF	0.5847(1)	0.8143(1)	1.0354(1)	0.4930(1)	(7)
	Li	0.58469(9)	0.81429(8)	1.03542(6)	0.49297(8)	(2)
AlNaB <sub>14</sub>	NaF	0.5851(2)	0.8243(3)	1.0455(4)	0.5042(3)	this work
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.5849(3)	0.8238(5)	1.0459(6)	0.5040(5)	this work
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.5844(1)	0.8231(1)	1.0465(1)	0.5034(1)	(8, 9)
AlMgB <sub>14</sub>	MgF <sub>2</sub>	0.5845(2)	0.8114(2)	1.0330(4)	0.4899(3)	this work
	Mg	0.58450(2)	0.81137(7)	1.03298(4)	0.4899(1)	(3)

これは AlNaB<sub>14</sub> 結晶を選別の時に  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> と  $\beta$ -AlB<sub>12</sub> 結晶を含んだものと思われる。Fig.8 では MgF<sub>2</sub> と B の反応から得られた AlMgB<sub>14</sub> の回折パターンを示す。これは Mg<sub>0.78</sub>Al<sub>0.75</sub>B<sub>14</sub> (ICDD カード No.39-0459) の回折パターンと類似であった。また、それら以外の金属塩では AlTB<sub>14</sub> 結晶が合成できなかったが  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> と  $\beta$ -AlB<sub>12</sub> 結晶の混合相として得られた。得られた  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> と  $\beta$ -AlB<sub>12</sub> は ICDD カードの XRD パターン [Fig.7(b) と Fig.7(c)] と類似であった。本実験で得られた AlTB<sub>14</sub> 結晶の格子定数は AlTB<sub>14</sub> の文献値および NaBB<sub>14</sub>[6] と一緒に Table 2 に示す。これらから本実験で得られた AlTB<sub>14</sub> の格子定数は文献値と類似している。また、格子定数から求めた AlNaB<sub>14</sub> の単位格子容積は、AlLiB<sub>14</sub> や AlMgB<sub>14</sub> よりも大きくなっていった。これは Na の原子半径 (0.186 nm) とイオン半径 [14] [(+1), 0.102 nm] の方が、Li [0.152 nm; (+1), 0.072 nm] や Mg [0.160 nm; (+2), 0.072 nm] の原子半径とイオン半径よりも大きいことに関係している。また、AlTB<sub>14</sub> と NaBB<sub>14</sub> の単位格子容積を比較した場合、AlTB<sub>14</sub> よりも NaBB<sub>14</sub> の方が大きな値であった。これは Na の原子半径とイオン半径の方が Al の原子半径 (0.143 nm) とイオン半径 [(+3), 0.054 nm] よりも大きいことに関係していると思われる。EDS 測定から出発原料に用いたアルカリ塩或いは Mg 塩の陰イオン (F, C 或いは O) の元素は AlTB<sub>14</sub> 結晶中には痕跡程度であった。また、Al と T との組成比には大きな変化が見られなかった。従って、AlTB<sub>14</sub> 結晶中には F, C 或いは O 元素を含まれず、それらと化合物を形成することはなかった。更に AlTB<sub>14</sub> 結晶中の Al と T との組成比は著者らが報告した分析値 [1,3,8] に近い値であることが推察できる。

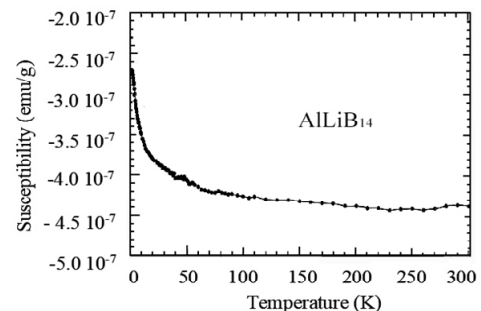
Fig.8 XRD patterns of AlMgB<sub>14</sub> compound (a) obtained by MgF<sub>2</sub> and boron in the Al flux, and Mg<sub>0.78</sub>Al<sub>0.75</sub>B<sub>14</sub> (ICDD card No.39-0459) (b).

物理的な性質は硬度と磁化率の測定を行った。AlTB<sub>14</sub> 結晶のピッカース微小硬度の結果を文献値 [3,5,7-9,13] と一緒に

Table 3 に示す。AlTB<sub>14</sub> の硬度は、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> と LiF から得られた AlLiB<sub>14</sub> では 23(1) と 24(1) GPa, NaF と Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> から得られた AlNaB<sub>14</sub> では 25(1) と 27(3) GPa で、MgF<sub>2</sub> から得られた AlMgB<sub>14</sub> では 26(1) GPa であった。これらから AlTB<sub>14</sub> は同程度の硬度で文献値とも良く一致している。また、AlTB<sub>14</sub> 化合物は、cBN (46 GPa) や B<sub>4</sub>C (41 GPa) [5] よりも硬度が小さい値であるが、高ホウ化物のうちでも比較的高い硬度値を有する材料であることがわかった。更に、AlTB<sub>14</sub> 化合物は低温度で磁化率測定を行った。それらの測定結果を Fig.9, Fig.10 と Fig.11 に示す。これらの結果から、AlTB<sub>14</sub> は低温度では超伝導特性を示さなかった。また、室温における磁化率 [7,12,13] は、AlLiB<sub>14</sub> では  $-4.4 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  で、AlNaB<sub>14</sub> では  $-4.1 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  で反磁性を示しているが、AlMgB<sub>14</sub> では  $1.0 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  であった。AlTB<sub>14</sub> 化合物は、室温から 2 K までの温度依存性では、それら磁化率の値がやや大きくなり、常磁的な振る舞いを呈することがわかった。この原因は、何れも AlTB<sub>14</sub> 結晶に含まれている不純物の効果或いは結晶の欠陥によるためであることが推察できる。このような現象は、REB<sub>50</sub> (RE = 希土類元素) [15] や TbB<sub>25</sub> [16] のように B<sub>12</sub> 正 20 面体を内包する高ホウ化物でも同様に観察されている。

Table 3 Micro-Vickers hardness of AlTB<sub>14</sub> crystals.

Compounds ( $AlTB_{14}$ )	Hardness values		Ref.
	Metal salts	(GPa)	
AlLiB <sub>14</sub>	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	23(1)	this work
	LiF	24(1)	this work
	Li, LiF	20(1)-29(1)	(5, 7, 13)
AlNaB <sub>14</sub>	NaF	25(1)	this work
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	27(3)	this work
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	23(1)-28(1)	(8, 9)
AlMgB <sub>14</sub>	MgF <sub>2</sub>	26(1)	this work
	Mg	24(1)-28(1)	(3, 13)

Fig.9 Temperature dependence of the magnetic susceptibility of AlLiB<sub>14</sub> crystal [13].

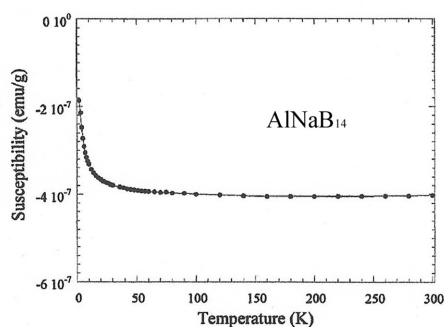


Fig.10 Temperature dependence of the magnetic susceptibility of AlNaB<sub>14</sub> crystal[7,12].

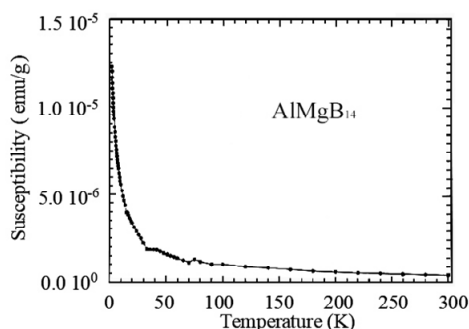


Fig.11 Temperature dependence of the magnetic susceptibility of AlMgB<sub>14</sub>[13].

#### 4. まとめ

Al 自己フラックス中で、出発原料として Li, Na, K, Mg の塩類と B 粉末を用いて、所定の加熱温度まで 300 K $\cdot$ h<sup>-1</sup> で昇温し、加熱温度 1673 K, 加熱時間 1 h 保持、徐冷速度 50 K $\cdot$ h<sup>-1</sup> の条件で、AlTB<sub>14</sub> (T = Li, Na, K, Mg) の結晶育成を行った。その結果、Al-T-B 系 (T = Li, Na, Mg) では、出発原料を LiF, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NaF, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, MgF<sub>2</sub> と B を用いた場合に AlTB<sub>14</sub> (T = Li, Na, Mg) 結晶が育成できた。ただし、Al-K-B 系では、どのアルカリ塩を用いても AlKB<sub>14</sub> 結晶を得ることができなかった。また、AlTB<sub>14</sub> 結晶が得られないときは  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> と  $\beta$ -AlB<sub>12</sub> 結晶が混合相として生成した。結晶形態は、AlLiB<sub>14</sub> と AlNaB<sub>14</sub> では赤黒色で {010} 面を有する厚みのある板状と立方体状および多面体状結晶で、最大の大きさは 4.3 mm  $\times$  1.7 mm であった。AlMgB<sub>14</sub> では黒色の多面体状結晶で、

最大 2.2 mm  $\times$  2.0 mm で得られた。AlTB<sub>14</sub> (T = Li, Na, Mg) 結晶の格子定数は文献値と良く一致していた。AlTB<sub>14</sub> 結晶の硬度と磁化率は、硬度では 23(1)~27(3) GPa で、低温度での磁化率では常磁的な振る舞いを呈していた。

#### 謝辞

実験では国士舘大学理工学部 of Hamed Mofidi Tabatabaei 博士と西原公先生、神奈川大学工学部技術職員の今井洋子氏、ウィーン大学物理化学研究所の Gerda Rogl 博士のご協力を得ました。ここに謝辞を表します。

#### References

- 1) I. Higashi, M. Kobayashi, Y. Takahashi, S. Okada, K. Hamano, *J. Cryst. Growth*, **1990**, 99, 998.
- 2) I. Higashi, M. Kobayashi, S. Okada, K. Hamano, T. Lundström, *J. Cryst. Growth*, **1993**, 128, 1113.
- 3) S. Okada, K. Kudou, T. Mori, T. Shishido, I. Higashi, N. Kamegashira, K. Nakajima, T. Lundström, *Mater. Sci. Forum*, **2004**, 449-452, 365.
- 4) V. I. Matkovich (Ed.), *Boron and Refractory Borides*, Springer-Verlag, **1977**, p.439.
- 5) 高木研一 他, ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用, シーエムシー出版, **2008**, p.151.
- 6) R. Naslain, A. Guette, P. Hagenmuller, *J. Less-Common Met.*, **1976**, 47, 1.
- 7) K. Kudou, S. Okada, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, T. Tanaka, I. Higashi, K. Nakajima, P. Rogl, Y. B. Andersson, T. Lundström, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, L928.
- 8) S. Okada, T. Tanaka, A. Sato, T. Shishido, K. Kudou, K. Nakajima, T. Lundström, *J. Alloys Compd.*, **2005**, 395, 231.
- 9) S. Okada, T. Mori, K. Kudou, T. Tanaka, T. Shishido, T. Lundström, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2006**, 26, 631.
- 10) S. Okada, K. Kudou, T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, *J. Solid State Phenomena*, **2011**, 170, 150.
- 11) D. R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 76th Edition*, **1995-1996**, pp.4-37.
- 12) I. Higashi, T. Ito, *J. Less-Common Met.*, **1983**, 92, 239.
- 13) S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Iizumi, K. Kudou, K. Nakajima, *J. Alloys Compd.*, **2008**, 458, 297.
- 14) 日本セラミックス協会編, セラミック工学ハンドブック (第2版), 技報堂出版, **2002**, p.683.
- 15) T. Mori, T. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1999**, 68, 2033.
- 16) T. Mori, A. Leithe-Jasper, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 214419.