

解説

多元金属ホウ化物、ホウ炭化物の硬さおよび熱化学的安定性

宍戸統悦^{1,2,*}, 野村明子¹, 菅原孝昌¹, 黒澤俊介^{1,2}, 湯蓋邦夫¹, 神津 薫³,
岡田 繁³, 林 好一⁴, 手嶋勝弥^{5,6,7}, 大石修治^{5,7}, 森 孝雄⁸, 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 国士舘大学工学部理工学科, 154-8515 東京都世田谷区世田谷 4-28-1

⁴ 名古屋工業大学物理工学専攻, 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

⁵ 信州大学工学部物質化学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

⁶ 信州大学先鋭材料研究所, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

⁷ 長野県南信工科短期大学校, 399-4511 長野県上伊那郡南箕輪村 8304-190

⁸ 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

Hardness and Thermochemical Stability of Multinary Metal Borides and Borocarbides

Toetsu SHISHIDO^{1,2,*}, Akiko NOMURA¹, Takamasa SUGAWARA¹, Shunsuke KUROSAWA^{1,2},
Kunio YUBUTA¹, Kaoru KOUZU³, Shigeru OKADA³, Koichi HAYASHI⁴, Katsuya TESHIMA^{5,6,7},
Shuji OISHI^{5,7}, Takao MORI⁸, 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 Department of Science and Engineering, School of Science and Engineering, Kokushikan University, 4-28-1 Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-8515

⁴ Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi, 466-8555

⁵ Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

⁶ Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

⁷ Nagano Prefecture Nanshin Institute of Technology, 8304-190 Minamiminowa, Kamiina, Nagano 399-4511

⁸ WPI-MANA, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

Received November 16, 2020; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

Polycrystalline samples of ternary borides and quaternary borocarbides in the system of R-M-B-(C) (R = rare earth, M = Rh, Co) were synthesized by the arc-melting method. The molten metal flux growth method using Cu as a flux was also applied to grow single crystals of these compounds. Hardness test including for anisotropy and thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) were carried out for obtained crystals. Phase stability of each compound is discussed based on Vickers-micro hardness values by hardness testing and thermochemical properties declared by TG-DTA measurement.

Key Words: *Metal Borides, Metal Borocarbides, Phase Stability, Hardness Test, TG-DTA*

1. 緒言

ホウ化物はゼロ次元, 一次元, 二次元, クラスタ内包型など多様な結晶構造をとり, 特徴ある物性を示す例が多いことから, 新化合物の探索対象として注目されてきた[1-8]。

著者らは, 主として新化合物の獲得を目的に, 多元金属ホウ化物を合成するとともに, そのホウ素の一部を炭素で置換, あるいはその構造内に炭素を侵入させることで多元金属ホウ炭化物を得てきた[9-20]。更に, 物性の異方性を調べる目的から, これら化合物のフラックス法による単結晶育成に取り

組んできた[18]。物性面では磁性, 強磁性と超伝導の共存, 熱電変換特性, 硬さについて調べた。また, 示差熱・熱重量分析 (TG-DTA) を行い, 熱化学的性質を調べた。本稿では, このうち特に硬さと TG-DTA の 2 項目の結果に焦点を当てた。

固体の機械的性質の一つに硬さ (hardness) [21-25] があり, それは固体が局所的な圧縮応力を受ける際に生じる永久的な変形の度合いと解釈される。固体内に生じる塑性変形 (時間依存性を無視し得る程の永久変形) は転位のすべり, 緻密化, 相転移などにより生じる。ここでは, 各試料に対してマイクロ

ビッカース法の硬さ試験 (hardness test) を実施した。個々の多元金属ホウ化物、ホウ炭化物の硬さを明らかにすることが第一の目的であるが、そのことに加えて、各化合物の相安定性を考察する手がかりの一つとして、得られた硬さデータの活用を図った。尚、本稿における図表の硬さの値で、single crystal と明記していない場合は poly crystalline (as melted) に対する値とする。

各試料に対して、大気中で TG-DTA を行い、酸化開始温度、酸化による発熱ピークの温度、酸化重量増を調べた[26]。更に、粉末 X 線回折法により酸化生成物を同定した。これらを通じて、熱化学的な側面から各化合物の相安定性を考察した。

本稿で対象としたのは、以下に示す三つのグループの多元金属ホウ化物、多元金属ホウ炭化物である。

- (1) ペロブスカイト型構造 RRh_3B_x , $RRh_3B_xC_{1-x}$; R = 希土類元素
- (2) 各種結晶構造 R-Rh-B(C) 系化合物単結晶; R = 希土類元素
- (3) $ThCr_2Si_2$ 型基調 R-M-B(C) 系化合物; R = 希土類元素, M = Co, Rh

先ず、これら 3 グループに属する個々の化合物に対して硬さと熱化学的性質を明らかにした。次に、個々の化合物の相安定性が、構成元素の特に R と M の原子半径、化合物に占める B 量、B に対する C の置換量とどのように関係するかを中心に解析した。その際、考察を深める目的から、硬さデータと熱化学的データを相補的に活用した。

2. 実験方法

2.1 化合物の合成、単結晶育成

ホウ化物、ホウ炭化物の多結晶体をアーク溶融反応法により得た。原料として R(ブロック切断片, 99.9%), Rh(粉末, 99.95%), B(結晶質 B を粉砕処理した粉末, 99.5%), C(結晶質 C を粉砕処理した粉末, 99.999%) を用いた。アーク溶解炉[(株)大亜, ACM-01]を用い、原料を所定の組成に秤量した後に、溶解炉の銅製鋳型(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にアルゴンガスを 1 気圧満たした。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 金属を溶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に移動して溶融反応を実施した。その後フレームを切り、試料を凝固させた。ボタン状の凝固体を取り出し、表裏を反転させ、再び溶融した。ボタン状試料の均質化のために、一試料の作製につき溶融-凝固の操作を 3 回繰り返した。反応を終えて得たボタン状試料を必要に応じてアニーリングした。

ホウ化物、ホウ炭化物の単結晶の育成は溶融金属フラックス法を用いて行った。溶質に用いた原料の形態や純度は多結晶体を得た場合と同じである。フラックス金属として Cu(板状片, 99.99%) を用いた。秤量を終えた溶質とフラックスに当たる試薬を高純度アルミナ(99.5%) タンマン管に挿入し、高純度アルゴンガスを $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ の流量で流しながら、抵抗炉を用いて $300 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ 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。この後に、炉の電源を切り、炉冷した。タンマン管からインゴット状の固化物を取り出してビーカーに移し、希硝酸を加えてフラックス金属を除去し、目的の単結晶を取り出し、水洗、乾燥した。

2.2 評価

$\text{CuK}\alpha$ を線源として、粉末 X 線回折(XRD)装置[(株)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。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、試料の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(株), TG/DTA6300]を用いて調べた。試料を粉砕し、その約 10 mg を採取し、精秤した後に、Pt パンに装填し、昇温速度 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で室温から 1473 K までの範囲で大気中にて熱分析を実施した。試料のビッカース硬さ(Vickers microhardness, H_{vm})を、微小硬度計[アカシ(株), HM114]を用いて室温で測定した。頂角(θ) = 136° のダイヤモンド角錐を圧子として加重 300 g, 保持時間を 15 s に設定して、一試料に対して 10 箇所以上の硬さ測定を行い、得られた測定値から最大と最小の値を除いた後に平均し、平均値と偏差値を求めた。

3. 結果および考察

3.1 ペロブスカイト型構造 RRh_3B , $RRh_3B_xC_{1-x}$; R = 希土類元素

アーク溶融による反応の結果、多元金属ホウ化物 RRh_3B (R = 希土類元素) を Pm 以外の全 R で得た[27]。 RRh_3B は Fig.1 に示す“アンチペロブスカイト型”の構造(Cu_3Au 型, 空間群; $Pm\bar{3}m$) を有する。本稿では簡略化して“ペロブスカイト型”として話を進める。 RRh_3B は R の種類に固有の非化学量論組成を有することを明らかにした。 RRh_3B_x における R の種類とホウ素不定比の関係を Table 1 に示す[28-30]。 R = La では定比組成のペロブスカイト型ホウ化物 LaRh_3B のみが存在し、 R = Nd, Gd, Ho, Er, Lu, Y, Sc では、R の原子

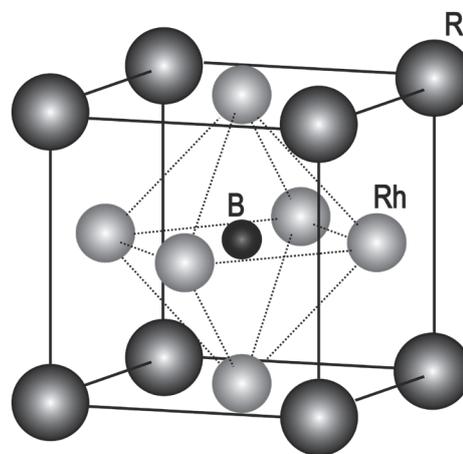


Fig.1 Crystal structure of RRh_3B (R = rare earth element).

Table 1 Boron nonstoichiometry and lattice parameters of RRh_3B_x .

RRh_3B_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	$0.70 \leq x \leq 1$	0.4175-0.4214
Gd	0.179	$0.55 \leq x \leq 1$	0.4121-0.4183
Ho	0.174	$0.45 \leq x \leq 1$	0.4071-0.4151
Er	0.173	$0.60 \leq x \leq 1$	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

サイズが小さい場合ほどホウ素不定比の幅が広がった。R の原子サイズが最小の Sc の場合には、 $0.00(0 \text{ at.\%B}) \leq x \leq 1.00(20 \text{ at.\%B})$ と、x が全域でペロブスカイト型であった。但し、x がゼロの場合(Cu₃Au 型に相当)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なした。R = Ce の場合、Ce はランサニドの中で La に次ぐ大きな原子サイズを有するにもかかわらず、x 全域でペロブスカイト型構造を有した。Ce 原子を含む化合物に特有な電子の遍歴/局在性が関係していると思われる。

Fig.2 に RRh₃B_x の B 量 x と硬さの関係を示す。同図の右端の縦楕円の内側に RRh₃B_x の x = 1.00, すなわち定比組成の硬さを示す。R が小さいサイズの原子の場合ほど硬さが大となった。ScRh₃B, LaRh₃B の硬さ値は 10 GPa, 4 GPa であり、両者間に 2.5 倍の開きがある。次に、RRh₃B_x の x の数値と硬さの関係に注目すると、x の数値が小さくなるに連れて硬さが低下する傾向を示したが、白矢印が指し示す x = 0.50 近傍において、硬さが急激に低下する異常軟化の現象が観測された。x = 0.50 近傍におけるこの特異な現象に関して TEM 観察による微視学的な解析を試みた。Fig.3 に ScRh₃B_{0.50} 試料[31], ScRh₃B_{0.60}[32]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.3(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、K₂PtCl₆ 型規則構造が形成されていることが分かった。同時に Bragg 反射の周りに衛星反射も観測された[Fig.3(b)]。[011]入射の格子像から、電子回折パターンで観測された衛星反射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。更に、ホウ素量をわずかに増やした ScRh₃B_{0.60} の試料を調製して電子回折パターン[Fig.3(d)]を観察した結果、<111>* 方向にストリーク状の散漫散乱が現れることがわかった[32]。

先の Fig.2 中の CeRh₃B_x の x = 0.50 組成を中心にした試料[27]の微細構造と硬さ異常との関係も、ここに示した R = Sc の場合と類似した。更に Table 1 に示した R = Gd, Y, Lu の試料においても R = Sc, Ce の場合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。

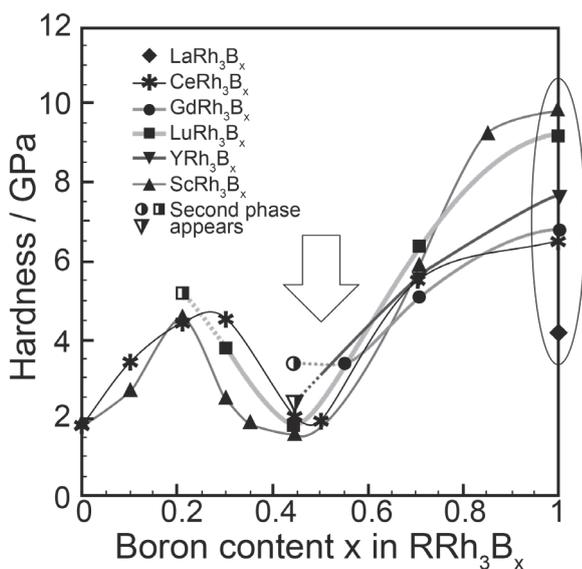


Fig.2 Microhardness of RRh₃B_x as a function of B concentration x in the compound. Values indicated by oval correspond stoichiometric composition of x = 1 in RRh₃B_x. White arrow represents anomalous softening in the vicinity of x = 0.5 in RRh₃B_x.

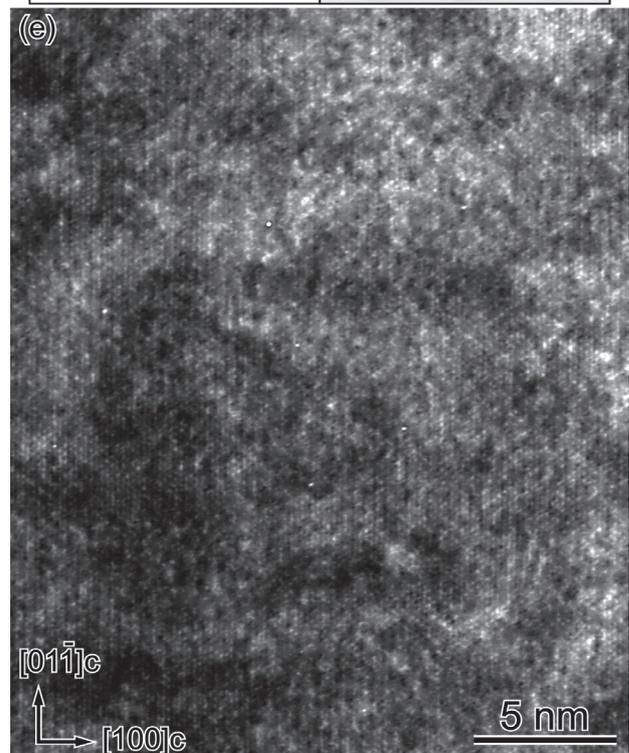
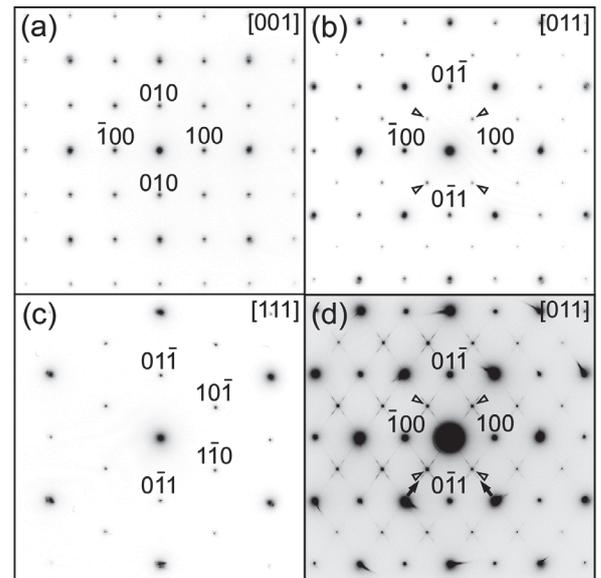


Fig.3 Electron diffraction patterns of (a-c) ScRh₃B_{0.5} and (d) ScRh₃B_{0.6} taken along (a) [001], (b,d) [011] and (c) [111] directions. (e) Lattice image of ScRh₃B_{0.5} taken along [011] direction. Arrowheads in (b,d) indicate the superstructure reflections. Arrows in (d) indicate diffuse streaks along <111>* directions.

出発組成 YRh₃(0 at.%B), YRh₃B_{0.210}(5 at.%B), YRh₃B_{0.444}(10 at.%B), YRh₃B_{0.706}(15 at.%B), YRh₃B_{1.000}(B; 20 at.%B)でアーク溶融反応を行った。粉末 XRD パターンでペロブスカイト(P)相が単相で表れたのは YRh₃B_{1.000}と YRh₃B_{0.706}で出発した場合であった。各試料に対して一律に TG-DTA を行った結果を Fig.4 に示す[33]。1200 K より高温側の DTA と TGA のカーブは複雑である。高温で空気酸化により形成される Rh の複合酸化物が、更なる高温で熱的還元を受けて分解し、金属 Rh を析出することに原因していると思われる。1200 K より高温側の DTA カーブには分解に伴う

吸熱ピークが観測され、TGA カーブには分解による重量減少が観測された。Table 2 に各試料の酸化開始温度、1273 K と 1473 K における酸化増量値、発熱ピーク温度、吸熱ピーク温度、酸化生成物をまとめる。同表で、酸化開始温度に注目すると、YRh₃(YRh₃B_{0.00})で 478 K であり、YRh₃B_{1.00}で 541 K であった。後者が 5 通りの出発組成の全体を通じて最も高い温度である。ペロブスカイト型構造の体心位置にホウ素が欠損することなく充填された場合の相安定性が最も大であることが示唆される[33]。

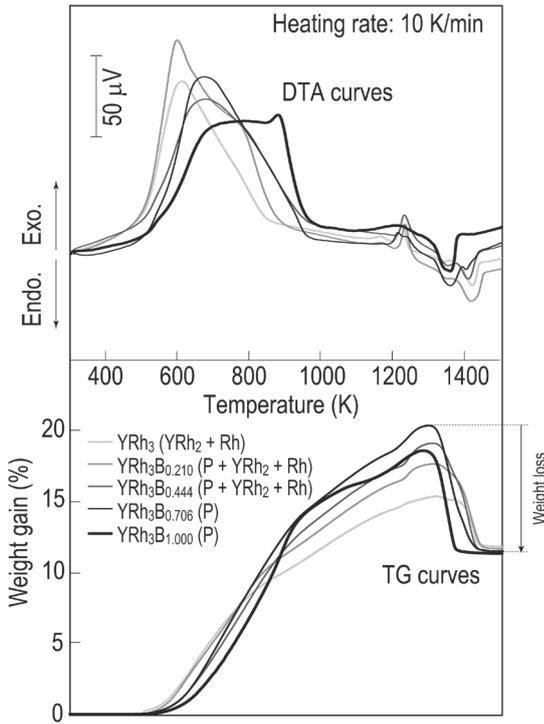


Fig.4 TG-DTA curves for YRh₃B_x.

Table 2 Phenomenal temperature and weight gain obtained from TG-DTA measurements for nominal composition of YRh₃B_x(x = 0 - 1.0).

Nominal composition	TGA			DTA		Oxidized products
	Oxidation onset temperature, K	Weight gain, (1273 K) %	Weight gain, (1473 K) %	Exothermal maximum, K	Endothermal maximum, K	
YRh ₃	478	15.1	11.8	613, 1227	1424	Y ₂ O ₃ + Rh
YRh ₃ B _{0.210}	504	17.4	11.7	600, 1236	1421	YBO ₃ + YRhO ₃ + Rh
YRh ₃ B _{0.444}	515	18.8	11.5	676, 1234	1413	YBO ₃ + YRhO ₃ + Rh
YRh ₃ B _{0.706}	503	20.1	11.5	674, 1216	1363	YBO ₃ + Rh
YRh ₃ B _{1.000}	541	18.6	11.4	881, -	1362	YBO ₃ + Rh

次に、四元系のホウ炭化物へ系の拡張を図った。RRh₃B_xC_{1-x}(R = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu, Y および Sc)を合成し、結晶構造を調べたところ、式 RRh₃B_xC_{1-x} の 0 ≤ x ≤ 1 の全域にて、前述の Fig.1 に示したと同じペロブスカイト型構造(空間群: Pm $\bar{3}$ m)を示すことがわかった。体心位置の B を、これよりも原子半径の小さい C で置換すると、その量に応じて格子定数の値が小さくなった。Fig.5 に RRh₃B_xC_{1-x} の x と硬さの関係を示す。固溶系の全体についてみると、R のサイズが小さい場合ほど、B の置換量が増えるに伴い、カーブがより右肩上がりになり、硬さが増す傾向を示した[34]。また、Ce を除く軽希土類においては、Nd > Pr >> La の順に右肩下がりに変化する傾向を示した。Fig.5 の硬さは、化合物中

の R の種類、B と C の比を変えることで、R, Rh, B, C 各原子の化学状態が影響を受けて逐一変化した結果と考えられる。その挙動の詳細を知るには、化合物のバンド構造の計算、XPS 測定による各原子間の電子の授受、各原子のケミカルシフトの解析などを丹念に行う必要があると考えている。

B の半量を C で置換した試料を対象に TG-DTA を行った。Fig.6 に酸化の開始温度と R の原子半径の関係を示す。R = Ce の場合を例外に、R の原子半径が小さい場合ほど、酸化に対して抵抗を示し、相安定性がより高まることが示唆された[35]。

3.2 各種結晶構造 R-Rh-B-(C)系の化合物単結晶; R = 希土類元素

Cu をフラックスとして R-Rh-B-(C)系の化合物単結晶を得

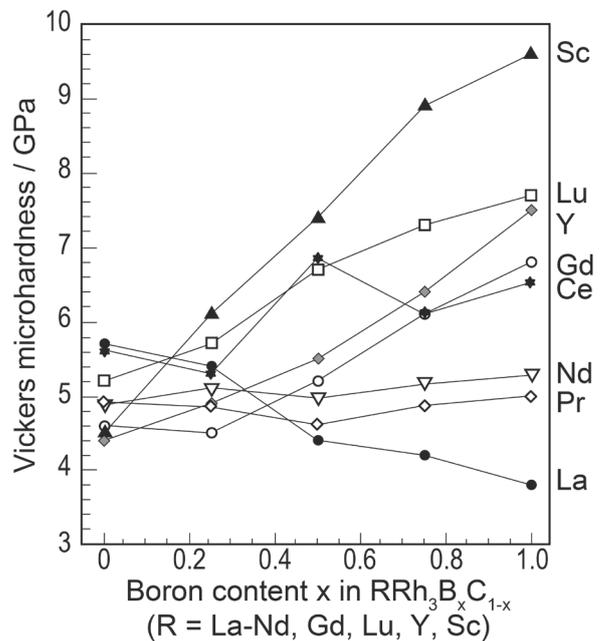


Fig.5 Relationship between hardness and x in RRh₃B_xC_{1-x}(R = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu, Y and Sc).

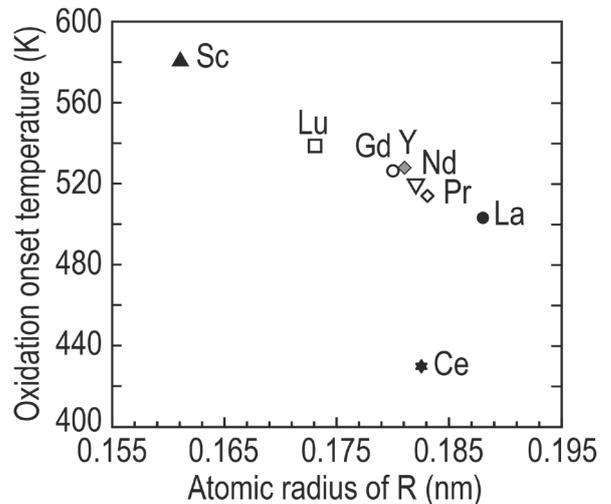


Fig.6 Relationship between oxidation onset temperature and atomic radius of R in RRh₃B_{0.5}C_{0.5}(R = La, Ce, Pr, Nd, Lu, Y and Sc).

た[9,14,18-19]。Fig.7に立方体形状の ErRh_3B , Fig.8に六角柱状の ErRh_3B_2 , Fig.9に四角柱状の ErRh_4B_4 , Fig.10に(a)六角板状 $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$ と(b)表面に観測されたテラス, Fig.11に四角板状 $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ の SEM 像を示す。(100)等の表記は硬さ測定を実施した面である。それぞれの化合物の結晶構造の図を併せて示す。結晶学的な特徴についてみると, ErRh_3B はゼロ次元的, ErRh_3B_2 は二次元(層状)的, ErRh_4B_4 はクラスター内包型, $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$ は二次元的, $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ は二次元的な要素と三次元的な要素を併せもつといえる。

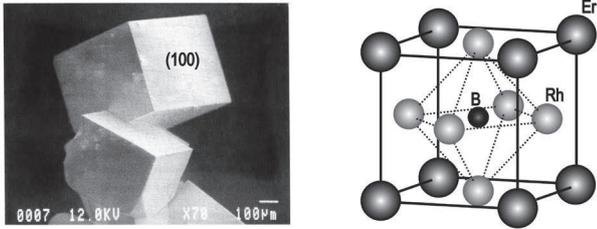


Fig.7 Scanning electron micrograph of a cube-like ErRh_3B single crystal and its crystal structure.

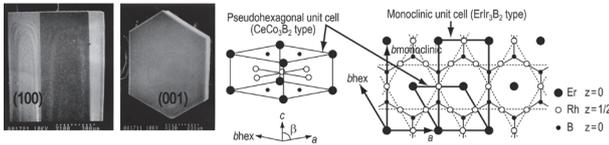


Fig.8 Scanning electron micrograph of a hexagonal prism ErRh_3B_2 and its projection of the structure along the *c*-direction.

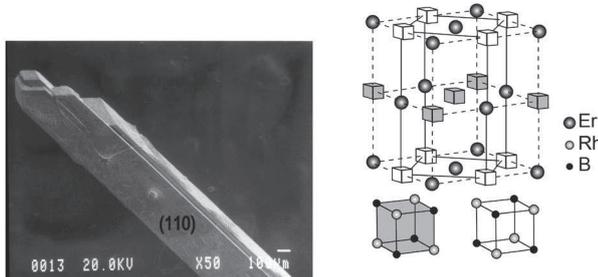


Fig.9 Scanning electron micrograph of a rectangular ErRh_4B_4 and its crystal structure.

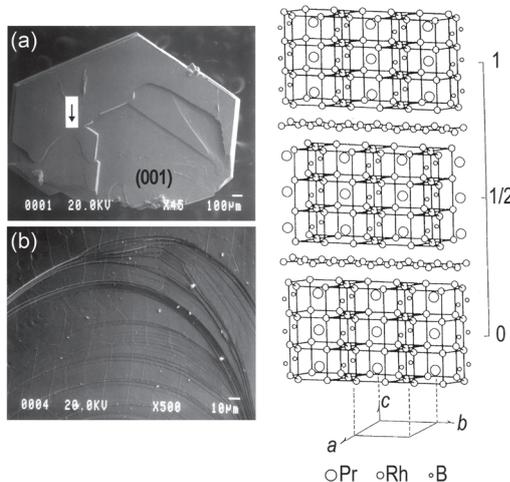


Fig.10 (a) Scanning electron micrograph of a hexagonal plate of $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$. (b) An enlargement of the corresponding region indicated by an arrow in (a) revealing the terrace growth. Crystal structure of $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$ is also presented.

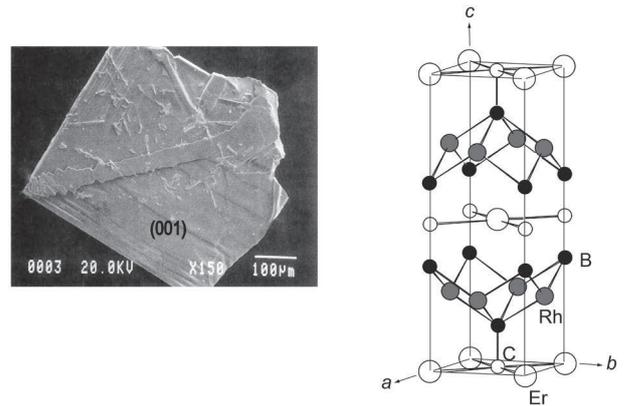


Fig.11 Scanning electron micrograph of a square plate of $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ and its crystal structure.

Table 3 Crystallographic data and microhardness of single crystals of R-Rh-B-(C) system compounds obtained by the molten metal (Cu) flux growth method.

Compound <atm% B or B+C>	Crystal system, Space group	Lattice constant (nm, °)	Magnetic and/or electric properties	Microhardness, GPa
(A) ErRh_3B <20>	Cubic <i>Pm3m</i>	<i>a</i> = 0.4151	Normal paramagnetic μ_{eff} 9.83 (Hund 9.59 (Er^{3+}))	(100) 8.6 ± 0.3
(B) ErRh_3B_2 <33.3>	Monoclinic <i>C2/m</i> Super-lattice, 3 <i>a</i> and 6 <i>c</i>	<i>a</i> = 0.53547(3) <i>b</i> = 0.92824(5) <i>c</i> = 0.31017(2) β = 90.883(5)	Ferromagnetic order below $T_c = 27$ K Strong magnetic anisotropy	(001) 11.7 ± 0.3 (100) 10.7 ± 0.2
(C) ErRh_4B_4 <44.4>	Tetragonal <i>P4₂/nmc</i>	<i>a</i> = 0.5292 <i>c</i> = 0.7369	Reentrant type superconductor T_{c1} , 8.55 K ΔT_{c1} , 30 mK T_{c2} , cooling run 0.84 K T_{c2} , heating run 0.90 K RRR: ~8	(110) 11.1 ± 0.2
(D) $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$ <25.6>	Orthorhombic <i>Fmmm</i>	<i>a</i> = 0.9697 <i>b</i> = 0.5577 <i>c</i> = 2.564	An antiferromagnetic phase transition is observed at 7 K. The magnetic easy axis lies in the <i>a</i> - <i>b</i> plane.	(001) 6.7 ± 0.6
(E) $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ <50>	Tetragonal <i>I4/mmm</i>	<i>a</i> = 0.3684 <i>c</i> = 1.055	Resistivity at 273 K: 0.147 mΩcm Resistivity at 4.2 K: 0.107 mΩcm	too thin to measure

Table 4 Oxidation onset temperature and weight gain from TG-DTA measurements for Er-Rh-B system compounds.

Sample	Boron content in the compound (atom %)	Crystal Structure	Oxidation onset temperature, K	Weight gain, %
ErRh_3B	20	Cubic	1303	0.7
ErRh_3B_2	33.3	Monoclinic	646	15.44
ErRh_4B_4	44.4	Tetragonal	963	5.4

*Heating rate: 10 K/min

Table 3に上記の化合物単結晶の化学式, 化合物中に占める B または B + C の濃度, 結晶系・空間群, 磁性および電気的性質のあらまし, 右端の行に硬さ値を示す[36]。20 原子%B の立方晶系の ErRh_3B の(100)面の硬さは 8.6 ± 0.3 GPa である。33.3 原子%B の単斜晶系の ErRh_3B_2 の硬さの異方性について調べたところ, (001)面で 11.7 ± 0.3 GPa, (100)面で 10.7 ± 0.2 GPa であり, (001)面内の硬さがより大きいとわかった。*c* 面内に, B が直接 B に結合して 3 角形を形成している部分を含み, (001)面の硬さの向上に寄与していると考えられる。44.4 原子%B の正方晶系 ErRh_4B_4 の場合, 良発達面である(110)面に対する硬さは 11.1 ± 0.2 GPa で, ErRh_3B_2 の場合と大差がない。結晶構造に注目すると, B は Rh を相手にキューブ状のクラスターを形成し, それが構造中に閉じ込められる形となって, 硬さが発現しづらいつと考えられる。更に, PrRh_3B_2 ブロックと Rh シートの繰り返しから成る二次元性構造の化合物 $\text{PrRh}_{4.8}\text{B}_2$ における(001)面の硬さを調べたところ 6.7 ± 0.6 GPa であった。一方, 二次元的な要素と三次元的な

要素を併せもつ $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ の(001)面の硬さの測定を試みたが試料が薄すぎてデータを得ることができなかった。

Table 4 に Er-Rh-B 系化合物の単結晶に対する TG-DTA の結果を整理した[37]。酸化開始温度に着目すると、対称性の高いペロブスカイト型構造を有する ErRh_3B の場合、1303 K と高い。 ErRh_3B_2 は層状構造を有し、層間の結合がゆるく、そのことを反映して 646 K と低い。クラスター内包型の ErRh_4B_4 の場合は、2者の中間的な温度 963 K であった。

3.3 ThCr_2Si_2 型基調 R-M-B(C)系化合物; R = 希土類元素, M = Co, Rh

ThCr_2Si_2 型 R-M-B-(C)系化合物の合成を、M に Co とそれより原子半径の大きい Rh の 2 種類を選択し、アーク溶融反応法で実施した[38]。Table 5 に反応に関連する R, M, B および C の原子半径を示す。Table 6 に合成実験の結果をまとめる[39]。黒塗りの枠が化合物が形成されたことを示す。

M = Co とした場合、 RCo_2B_2 (R = La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y) 相が得られた。一方、原子半径のより大きな M = Rh とした場合には、 RRh_2B_2 相は何れの R においても得られなかった。しかし、C を介在させることにより carbon-stabilized type の ThCr_2Si_2 型 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = La-Er, Pm 除く) を合成することができた。C は(1/2,1/2,0)サイトに侵入した。Fig.12 に ThCr_2Si_2 型の RM_2B_2 (A) と ThCr_2Si_2 型の(B)の結晶構造の関係を模式的に示す。Rh は本来、原子サイズ面で ThCr_2Si_2 型の化合物を形成するには大き過ぎる。C を関与させると格子が c 軸方向に大きく引き伸ばされ、大きなサイズの Rh も化合物形成に参加が可能となり、結果的に carbon-stabilized type の ThCr_2Si_2 型 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = La-Er, Pm 除く) の形成をみた[38]。

Table 5 Atomic radius of R, M, B and C.

Element	Atomic radius (nm)	
R	La	0.169
	Ce	0.165
	Pr	0.164
	Nd	0.164
	Sm	0.162
	Eu	0.185
	Gd	0.162
	Tb	0.161
	Dy	0.160
	Ho	0.158
	Er	0.158
Y	0.162	
M	Co	0.116
	Rh	0.125
B	0.082	
C	0.077	

Table 6 Phase formation in the system of R-M-B-(C); M = Co, Rh.

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
RCo_2B_2	■																
$\text{RCo}_2\text{B}_2\text{C}$																	
RRh_2B_2																	
$\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$																	

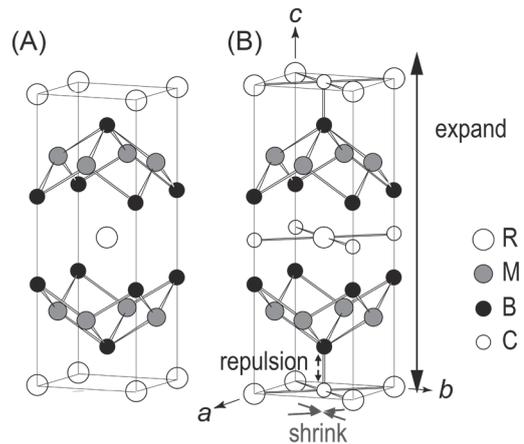


Fig.12 Relationship between ThCr_2Si_2 -type RM_2B_2 (A) and carbon-stabilized ThCr_2Si_2 -type $\text{RM}_2\text{B}_2\text{C}$ (B) compounds.

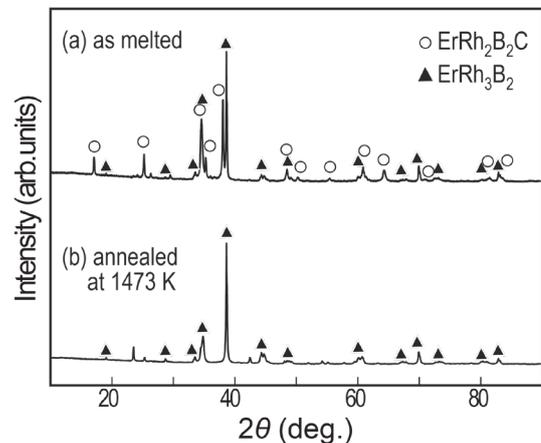


Fig.13 XRD patterns of samples; as melted (a) and heat treated at 1473 K for 20 h in vacuo (b); nominal composition was settled as Er : Rh : B : C = 1 : 2 : 2 : 1 in atomic ratio.

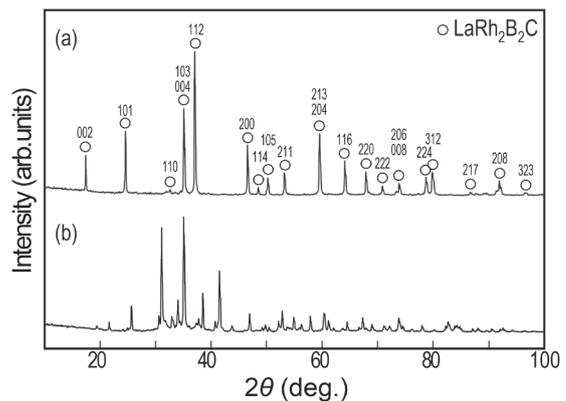


Fig.14 XRD patterns of as melted samples; nominal composition was settled (a) La : Rh : B : C = 1 : 2 : 2 : 1, (b) La : Rh : B : C = 1 : 2 : 2 : 0 in atomic ratio.

ところで、 $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ は $\text{RM}_2\text{B}_2\text{C}$ 化合物群にあって最も小さなサイズの R をもつ化合物である。 $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ の熱的安定性を真空中加熱による実験で調べた[40]。XRD パターン Fig.13 (a) に示すようにアーク溶融反応によれば目的とする $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ は単相で得にくく、 ErRh_3B_2 が共存した。Fig.13 (b)

は $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ を 1473 K で 20 h 真空中で加熱してみた結果であるが、完全に分解した。分解生成物は主に ErRh_3B_2 であった。ここで、R の原子半径が最大の $\text{LaRh}_2\text{B}_2\text{C}$ の as melted 試料の粉末 XRD ピークを参考のため Fig.14 (a) に示す。C の関与なしでは ThCr_2Si_2 型基調の化合物は形成されない [Fig.14 (b)]。14 (a) が示すように、 $\text{LaRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (○) には $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ の場合にみられる第二相は認められず、XRD ピークはシャープである。 $\text{LaRh}_2\text{B}_2\text{C}$ に対し、 $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ と同じ条件で真空中で加熱を試みたところ熱分解は全く生じなかった。これまでに、R が軽希土類の La から中位の希土類 Gd まで熱分解が生じないという結果を得た。引き続き、残りの R = Tb, Dy, Ho について、化合物 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ が高温で分解するか否かを調べる。

Table 7 Lattice parameters for RCO_2B_2 and $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = Gd, Y).

	Lattice parameter (nm)		Expansion (%)
	GdCo_2B_2	$\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$	
a	0.35747(8)	0.35492(7)	-0.7
c	0.9537(2)	1.0491(5)	+10.0
	YCo_2B_2	$\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}$	
a	0.35609(2)	0.35104(3)	-1.4
c	0.93654(6)	1.0563(10)	+12.8

Table 8 Micro hardness of RCO_2B_2 and $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}_{0.5}$ (R = La, Nd, Tb, Dy). Unit: GPa.

	RCO_2B_2	$\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}_{0.5}$
R = La	4.62 (-1.12, +1.34)	5.92 (-1.22, +1.69)
Nd	5.77 (-1.82, +0.81)	7.23 (-1.13, +1.25)
Tb	5.32 (-0.55, +1.07)	8.67 (-1.16, +1.62)
Dy	5.56 (-0.56, +0.91)	6.32 (-0.71, +1.02)

Table 9 Phenomenal temperature, weight gain and oxidation products for RCO_2B_2 and $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = Gd, Y) obtained from TG-DTA measurements.

Sample	Oxidation onset (K)	Weight gain at 1473 K (%)	Weight gain (maximum)	Exothermal maximum (K)	Endothermal minimum (K)	Oxidized products
GdCo_2B_2	783	33.6	34.6 % (1322 K)	573, 951, 1019, 1195	1334, 1383	$\text{GdBO}_3, \text{CoO}, \text{Co}_3\text{O}_4^*$
$\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$	827	29.3	30.2 % (1305 K)	572, 939, 1035, 1129	1343, 1369	$\text{GdBO}_3, \text{CoO}, \text{Co}_3\text{O}_4^*$
YCo_2B_2	788	47.1	47.7 % (1340 K)	985, 1246	1349	$\text{YBO}_3, \text{CoO}, \text{Co}_3\text{O}_4^*$
$\text{YCo}_2\text{B}_2\text{C}$	833	35.6	36.8 % (1317 K)	558, 1011, 1165	1347, 1382	$\text{YBO}_3, \text{CoO}, \text{Co}_3\text{O}_4^*$

*trace amount

上記の結果が示すように、 $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ の構造は加熱に対し不安定であり、 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ 化合物群の相安定に、正方晶のフレームワークを構成する R の原子サイズが強く関わっていることが鮮明になった。すなわち、R の原子サイズが小さくなるほど $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ の相安定性は低下するといえる。

合成実験の結果、 RCO_2B_2 (R = La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y) に対して、C を参入させると $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y) 相の形成が可能であることがわかった。

Table 7 に RCO_2B_2 と $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = Gd, Y) の格子定数を示す。 $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ では RCO_2B_2 に比較して格子定数 c の値が 10% 以上大きくなった。正方晶の格子の (1/2, 1/2, 0) サイトに C が侵入することによって、C とその真上に位置する B との間に反発が生じ、正方晶の単位格子が c 軸方向に著しく引き伸ばされる結果となった [41]。

RCO_2B_2 と $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}_{0.5}$ (R = La, Nd, Tb, Dy) の硬さを Table 8 に並べて示す。 RCO_2B_2 に対して、 $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}_{0.5}$ の硬さが相対的に上回った [42]。

Table 9 には RCO_2B_2 と $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = Gd, Y) における TG-DTA の結果を示す。C が加わった $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ のホウ炭化物において、酸化開始の温度が相対的に向上した。C が参入することによって、化合物の硬さが大きくなり、酸化開始温度が上昇する結果となった [43]。C が加わることで、相安定性がより高まることが示唆される。

4. 結言

(1) ~ (3) のグループ毎に得られた知見をまとめる。

(1) ペロブスカイト型構造 RRh_3B_x , $\text{RRh}_3\text{B}_x\text{C}_{1-x}$; R = 希土類元素の場合;

- i) RRh_3B が Pm を除く R 全てで得られた。定比組成の RRh_3B の硬さは、R = Sc > Lu > Y > Gd > Nd > La の順で、R の原子半径が小さい場合ほど大となった。Sc Rh_3B , La Rh_3B の硬さ値は 10 GPa, 4 GPa であり、両者間に 2.5 倍の開きがある。
- ii) RRh_3B_x において、x = 0.5 近傍に異常軟化の現象が観測された。TEM 観察によれば、ドメイン間に生じる逆位相境界がすべり面となって、局所的な結合力の低下を招いていると解釈された。
- iii) Y Rh_3 (0 at.%B), Y $\text{Rh}_3\text{B}_{0.210}$ (5 at.%B), Y $\text{Rh}_3\text{B}_{0.444}$ (10 at.%B), Y $\text{Rh}_3\text{B}_{0.706}$ (15 at.%B), Y $\text{Rh}_3\text{B}_{1.000}$ (B; 20 at.%B) の組成でアーク溶融を行った。各試料の 1200 K より高温側の DTA および TGA カーブは、高温で酸化を受けて形成される Rh の複合酸化物が、更に高温で熱的還元を受けて、金属 Rh を析出する分解反応が関わっているため複雑である。定比組成 Y $\text{Rh}_3\text{B}_{1.000}$ の場合の酸化開始温度が 541 K と最も高く、ペロブスカイト型構造の体心位置にホウ素が欠損なく充填された場合の相の安定性が最も高いことが示された。
- iv) ホウ炭化物 $\text{RRh}_3\text{B}_x\text{C}_{1-x}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Lu, Y および Sc) の場合は、 $0 \leq x \leq 1$ の全域でペロブスカイト型構造 (空間群: $Pm\bar{3}m$) をとるとわかった。 $\text{RRh}_3\text{B}_x\text{C}_{1-x}$ の x と硬さの関係をみると、R のサイズが小さい場合ほど、B の置換量が増えるに連れて、カーブがより右肩上がりになり、硬さが増す傾向を示した。B の半量を C で置換した試料の酸化開始温度と R の原子半径の関係から、R = Ce を例外に、R の原子半径が小さい場合ほど、酸化に対してより抵抗を示し、格子がより安定であることが示唆された。

(2) 各種結晶構造 R-Rh-B(C) 系化合物単結晶; R = 希土類元素の場合;

- i) 20 原子% B の立方晶系の ErRh_3B の (100) 面の硬さは 8.6 ± 0.3 GPa である。33.3 原子% B の直方晶系の ErRh_3B_2 の硬さの異方性についてみると、(001) 面で 11.7 ± 0.3 GPa, (100) 面で 10.7 ± 0.2 GPa であり、(001) 面内の硬さがより大きい。(001) 面内の B-B 直接結合の存在が影響していると考えられる。44.4 原子% と B を多く含む正方晶系の ErRh_4B_4 の場合、発達面 (110) 面に対する硬さは 11.1 ± 0.2 GPa であり、 ErRh_3B_2 の場合と同等であった。この化合物

の場合、B は Rh を相手にキューブ状クラスターを形成し、それが構造に内包されてしまうため、高い硬さが発現しづらいと考えられる。

ii) ErRh_3B , ErRh_3B_2 , ErRh_4B_4 の各単結晶の酸化開始温度は、対称性の高いペロブスカイト型構造の ErRh_3B で 1303 K と高く、 ErRh_3B_2 は層状構造をとり層間の結合が比較的ゆるく、低い温度 546 K であり、クラスター内包型の ErRh_4B_4 はこれらの中間の温度 963 K であった。熱化学的側面からみた相安定性は結晶構造の影響を強く受け、含まれる B 量との相関は低い。

(3) ThCr_2Si_2 型基調 R-M-B(C) 系化合物; R = 希土類元素, M = Co, Rh の場合;

i) M = Co で、 RCO_2B_2 (R = La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y) 相が得られた。原子半径のより大きな M = Rh の場合、 RRh_2B_2 相は何れの R でも得られず、C を介在させることで carbon-stabilized type の ThCr_2Si_2 型 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = La-Er, Pm 除く) を合成できた。C は正方晶格子の (1/2, 1/2, 0) サイトに侵入した。 $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$ は $\text{RM}_2\text{B}_2\text{C}$ 化合物群にあって R が最小の原子半径の化合物であるが、1473 K で 20 h 真空中で加熱したところ、完全に分解した。これに比較して原子半径が最大の R = La, $\text{LaRh}_2\text{B}_2\text{C}$ を同じ条件で加熱した結果、熱分解が全く生じなかった。 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ の相安定に正方晶のフレームワークを形成する R の原子サイズが強く関わっていることが鮮明になった。

ii) RCO_2B_2 (R = La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y) に、C を侵入型で加えると $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ 相の形成が可能とわかった。定比組成の RCO_2B_2 と $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ (R = Gd, Y) の比較では $\text{RCO}_2\text{B}_2\text{C}$ 側が、硬さおよび酸化開始の温度が運動し向上した。C が加わることで、相の安定性がより向上したことが示唆される。

尚、硬さ測定を行った後の圧痕まわりの SEM 観察の結果によれば、上記 (1) ~ (3) のグループの何れの試料においても、表面損傷および亀裂進展は認められなかった。付記しておく。

謝辞

東北大学金属材料研究所の村上義弘、成田一生、伊藤俊、戸澤慎一郎、小原和夫の各氏に技術面で、また同研究所・材料分析研究コアのスタッフ諸兄に化学分析で協力いただいた。本研究の一部は東北大学金属材料研究所・新素材共同研究開発センターの共同利用研究の課題採択を受けて実施した。更に、本研究の一部は科研費 JP19K05643 および JP20H05258 の支援の下で行った。ここに記して感謝申し上げる。

References

- 1) D. Gignoux and D. Schmitt, in: *Handbook of Magnetic Materials*, Vol.10, ed. K. H. J. Buschow (North-Holland, 1997) 239.
- 2) 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.
- 3) G. K. Shenoy, B. D. Dunlap, F. Y. Fradin, *Ternary Superconductors*, Elsevier North-Holland, Inc., New York, **1981**.
- 4) S. K. Dhar, S. K. Malik, R. Vijayaraghavan, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1981**, 14, L321.
- 5) A. Shaheen, J. S. Schilling, R. N. Shelton, *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, 656.
- 6) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, Z. Takahiro, J. Akimitsu, *Nature*, **2001**, 410, 63.
- 7) T. Mori, "Higher Borides", in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-earths*, Vol. 38, ed. K. A. Gschneidner Jr., J. -C. Bunzli, V. Pecharsky (Elsevier, Amsterdam, **2008**) 105.
- 8) T. Mori, "Rare Earth Borides, Carbides and Nitrides", in: *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Application*, ed. D. Atwood (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2012**, 263.
- 9) T. Shishido, I. Higashi, H. Kitazawa, J. Bernhard, H. Takei, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys., Series 10*, **1994**, 142.
- 10) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, R. Note, K. Obara, T. Takahashi, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 82.
- 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, 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.
- 13) 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.
- 14) 宍戸統悦, "レアメタル便覧 -ホウ素-", 丸善, **2009**, I, 295.
- 15) 宍戸統悦, 岡田 繁, "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**, 151.
- 16) 宍戸統悦, 岡田 繁, "希土類の機能と応用 -電子放射材料-", シー・エム・シー出版, **2006**, 176.
- 17) 宍戸統悦, 岡田 繁, "希土類の材料技術ハンドブック -電子放射材料-", エヌティーエス出版, **2008**, 334.
- 18) 宍戸統悦, 岡田 繁, 葉 金花, 野村明子, 中嶋一雄, *Crystal letters, 結晶工学分科会 50 周年記念特別号*, **2005**, 163.
- 19) 大石修治, 宍戸統悦, 手嶋勝弥, "フラックス結晶成長のはなし", 日刊工業新聞社, **2010**, 85.
- 20) T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2009**, 4, 58.
- 21) G. E. Hollox, *Mechanical and Thermal Properties of Ceramics*, Nat. Bur. Stand. Spec. Pub. **1969**, 303, 201.
- 22) "セラミックス辞典", 日本セラミックス協会, 第 2 版, **1997**, 111.
- 23) 竹内 伸, "物性科学事典", 東京書籍, **1996**, 165.
- 24) 町田輝史, "わかりやすい材料強さ学", オーム社, **1998**, 9
- 25) 佐藤勝昭, *Crystal Letters*, **2010**, 45, 29.
- 26) 吉田博久, 古賀信吉, "熱分析", 講談社, **2017**.
- 27) T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, A. Nomura, T. Sugawara, R. Sahara, K. Hayashi, Y. Sawada, K. Teshima, S. Oishi, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2015**, 10, 2.
- 28) 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.
- 29) 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.
- 30) T. Shishido, A. Nomura, T. Sugawara, S. Kurosawa, K. Yubuta, K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, A. Yoshikawa, *Abstract book of ISBB 2019*, **2019**, 38.
- 31) K. Yubuta, A. Nomura, K. Nakajima, T. Shishido, *J. Alloys Compds.*, **2009**, 471(1-2), 341.
- 32) K. Yubuta, A. Nomura, K. Kouzu, T. Yamasaki, S. Okada, T. Mori, A. Yoshikawa, K. Sugiyama, T. Shishido, *Solid State Sciences*, **2020**, 102, 106177.
- 33) T. Shishido, K. Yubuta, M. Tanaka, K. Kudou, T. Mori, S. Okada, A. Nomura, T. Sugawara, K. Hayashi, K. Teshima, S. Oishi, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2011**, 6, 113.

- 34) T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, A. Nomura, T. Sugawara, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2015**, *10*, 119.
- 35) T. Shishido, A. Nomura, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, T. Yamazaki, T. Sugawara, R. Sahara, K. Hayashi, K. Teshima, S. Oishi, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2016**, *11*, 114.
- 36) T. Shishido, A. Nomura, T. Sugawara, S. Kurosawa, K. Yubuta, K. Kouzu, T. Yamazaki, S. Okada, T. Mori, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2019**, *14*, 76.
- 37) T. Shishido, K. Kudou, S. Okada, J. Ye, M. Oku, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1998**, *280*, 65.
- 38) T. Shishido, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2018**, *13*, 27.
- 39) 宍戸統悦, 野村明子, 菅原孝昌, 黒澤俊介, 湯蓋邦夫, 神津薫, 山崎 貴, 岡田 繁, 森 孝雄, 吉川 彰, 第14回日本ホウ素・ホウ化物研究会要旨集, **2020**, 21.
- 40) T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, Y. Sawada, A. Nomura, T. Sugawara, S. Tozawa, K. Obara, R. Sahara, K. Hayashi, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2014**, *19*, 100.
- 41) T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, K. Kudou, A. Nomura, T. Sugawara, S. Tozawa, K. Obara, K. Kamamoto, S. Kohiki, K. Teshima, S. Oishi, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2012**, *17*, 105.
- 42) 宍戸統悦, 野村明子, 菅原孝昌, 黒澤俊介, 湯蓋邦夫, 神津薫, 山崎 貴, 岡田 繁, 森 孝雄, 吉川 彰, 第13回日本ホウ素・ホウ化物研究会予稿集, **2019**, 20.
- 43) T. Shishido, A. Nomura, T. Sugawara, S. Kurosawa, K. Yubuta, K. Kouzu, T. Yamazaki, S. Okada, T. Mori, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2019**, *14*, 78.