

Alフラックス介在型アーク溶融法による YCrB₄-タイプ化合物の合成と磁化率

山崎 貴^{*1,†}, 神津 薫^{*2}, 野村 明子^{*3}, 岡田 繁^{*4}
 穴戸 統悦^{*5}, 湯蓋 邦夫^{*6}, 吉川 彰^{*7}, 森 孝雄^{*8}

Synthesis and Magnetic Susceptibility of YCrB₄-type Compounds by Al Flux-mediated Arc-Melting Method

Takashi Yamasaki^{*1,†}, Kaoru Kouzu^{*2}, Akiko Nomura^{*3}, Shigeru Okada^{*4}
 Toetsu Shishido^{*5}, Kunio Yubuta^{*6}, Akira Yoshikawa^{*7}, Takao Mori^{*8}

Abstract: YCrB₄-type (orthorhombic space group *Pbam*) compounds from a solution with Al-rich self flux have been synthesized by arc-melting method. The starting atomic ratio of RE : Al : B was settled as 1 : 10 : 3. In the cases of RE = Er (Erbium) and Ho (Holmium), when we substituted Al flux with Fe in 10 at.% and Cr in 5 at.%, YCrB₄-type compounds were successfully obtained, when the amount of Fe and Cr decreased, RE tetraboride REB₄ or Holmium dodecaboride HoB₁₂ crystals were coexisted mainly. The lattice parameters and chemical analysis of RE(Al_{1-x-y}Fe_xCr_y)B₄ (RE = Ho, Er) with YCrB₄-type compounds obtained by a single phase, for Er(Al_{1-x-y}Fe_xCr_y)B₄; $a = 0.5917(1)$ nm, $b = 1.1442(2)$ nm, $c = 0.3443(1)$ nm, Er(Al_{0.29}Fe_{0.18}Cr_{0.62})B_{3.8}, for Ho; $a = 0.5931(3)$ nm, $b = 1.1451(5)$ nm, $c = 0.3506(4)$ nm, Ho(Al_{0.25}Fe_{0.15}Cr_{0.61})B_{4.6}, respectively. The solid solubilities of Fe or Cr elements in YCrB₄ type compounds are discussed. The magnetic susceptibility of powder samples of combining ratio Er(Al_{1-x-y}Fe_xCr_y)B₄ was measured by using a SQUID magnetometer in the temperature range of 300 K to 1.8 K. The antiferromagnetic transition were each observed at $T_N = 6.5$ K (magnetic field : 5 kOe) or $T_N = 5.8$ K (magnetic field : 10 kOe) for Er(Al_{1-x-y}Fe_xCr_y)B₄.

Key words: YCrB₄-type compound, Al flux, Arc-melting method, Crystal growth, Magnetic susceptibility

1. 緒 言

RE-T-B (RE = 希土類元素, T = Al, Fe, Cr) 三成分系化合物には, Y₂ReB₆-タイプのRE₂TB₆ (空間群 *Pbam*), YCrB₄-タイプのRETB₄ (空間群 *Pbam*) およびMgAlB₁₄-タイプのRETB₁₄ (空間群 *Imma*) などが良く知られている^{1, 2)}。それらのうち希土類アルミニウムホウ化物REAlB₄には, 斜方晶系に属する α -タイプ(YCrB₄) (空間群 *Pbam*) と β -タイプ(ThMoB₄) (空間群 *Cmmm*) が

最近報告されている。これらの化合物は層状構造を有する六方晶系のAlB₂-タイプ (空間群 *P6/mmm*) に近い斜方晶系で, 興味深い電氣的, 磁氣的特性を示す^{2, 3)}。YCrB₄タイプの結晶構造をFig. 1 (a) と (b) に示す。これからホウ素原子が5員環と7員環を作る層或いはYとCr原子が作る層がお互いに層状を形成している。著者らは, Alフラックスを用いてRETB₄ (T = Al) の α -タイプ結晶の合成と空気中での酸化抵抗性などを測定して報告した⁴⁾。また, フラックス介在型アーク溶融法⁵⁾ によるErAlB₄の合成では, Al過剰自己フラックス法を用いた場合はErB₄ (正方晶系) (空間群 *P4/mbm*) のみ生成し, Alフラックスの一部をFe : 10 at.%, Cr : 5 at.%で意図的に置換した場合にはYCrB₄タイプ (空間群 *Pbam*) のEr(Al_{1-x-y}Fe_xCr_y)B₄化合物が得られることを報告した⁶⁾。本報告では, Ho元素を用いてAl過剰フラックス介在型アーク溶融法による α -タイプRETB₄ (RE = Ho, T = Al, Fe, Cr) のHo(Al_{1-x-y}Fe_xCr_y)B₄化合物を合成した。また, 得られた化合物はEr元素の場合で得られたEr(Al_{1-x-y}Fe_xCr_y)B₄と

^{*1} 理工学部理工学科 教授 †投稿責任者 :

Tel/fax ; +03-5481-3275

E-mail address : yamasaki@kokushikan.ac.jp

^{*2} 理工学部理工学科 准教授

^{*3} 東北大学 金属材料研究所 テクニカルセンター 技術職員

^{*4} 国士舘大学 名誉教授

^{*5} 東北大学 金属材料研究所 研究支援推進員

^{*6} 東北大学 金属材料研究所 准教授

^{*7} 東北大学 金属材料研究所 教授

^{*8} 独立行政法人 物質・材料研究機構 主管研究員

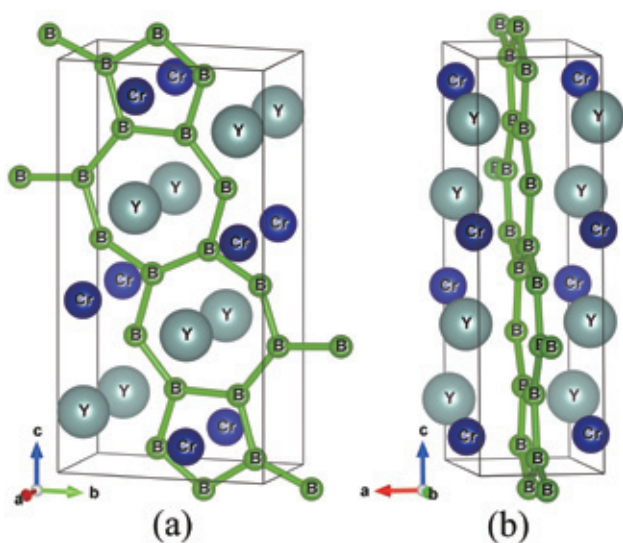


Fig. 1 Crystal structure of YCrB_4 -type compound.

比較した。特に、Fe、Crの置換量を抑えた場合について目的の YCrB_4 タイプ化合物が得られるか検討した。また、得られた化合物について金属元素の相違が組成比に影響を与えることを調べた。固溶体 $\text{Er}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ 結晶は低温度まで磁化率測定に用いた。

2. 実験方法

出発原料として塊状の金属RE (RE = Ho, Er) (純度99.9 %), 粒状のAl (フラックス) (純度99.999 %), 小片の結晶質B (純度99.5 %)を用いた。またフラックスの一部を置換する目的で粉末状の金属Fe (純度99.99 %) 或いはCr (純度99.99 %以上)を用いた。RE : Al : Bの原子比が1 : 1 : 4 (定比組成), 1 : 10 : 3~4 (Al自己フラックス) となるように秤量した。特に YCrB_4 タイプを有する $\text{RE}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ (RE = Ho, Er) の合成では出発原料の配合原子比をRE : Al(+Fe+Cr) : B = 1 : 8.5 (+1+0.5) : 3 (配合比 $\text{RE}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$)で行った。原料の仕込み量をここでは配合比と称する。また、出発原料のB量が定比組成より少なくなっているのは予備実験の結果から YCrB_4 タイプを得るための最適条件から定めた。それをアーク溶融装置内のCu製のハース上に置き、装置内を真空ポンプで0.1 MPaに減圧した (Fig. 2)。その後アルゴンガスを注入し、その操作を3回行い、装置内を完全にアルゴン雰囲気にした後、アーク溶融反応を行った。化合物をボタン状に作製し、ボタン状物質を裏返にさせて再度3分間溶融させた。この操作を3回行った。化合物合成に用いたアーク溶融炉の外観写真をFig. 3に、また、その内部の概略図をFig. 4に示す。フラックス介在型の試料は、得られたボタン状塊 (Fig. 5) を垂直方向に二等分するように切断し、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて断面の観察と電子線マイクロアナライザー (EPMA) (日本電子株 JXA-8621MX) による

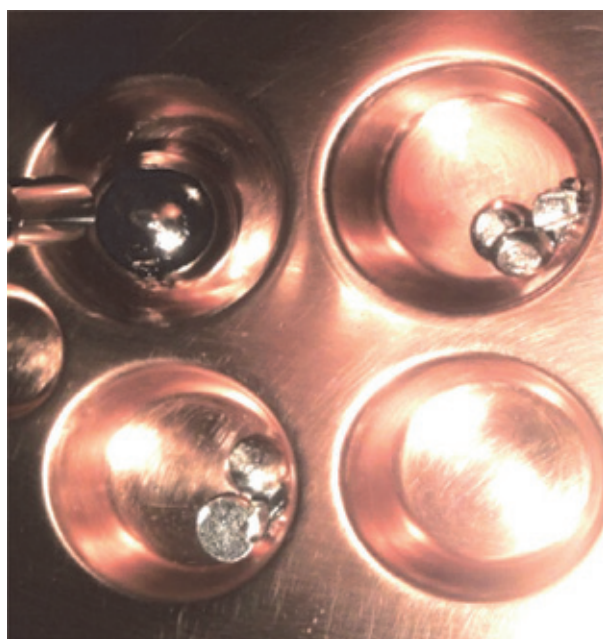


Fig. 2 Before arc-melting for starting materials of Ho-Al-Fe-Cr-B system.



Fig. 3 The appearance of the arc-melting furnace.

組成分析を行った。また、フラックスを希塩酸で溶解し結晶を取り出し形状観察とEPMAによる分析を行った。得られた結晶を粉碎し、粉末X線回折計(XRD)(Rigaku Rint-2000)を用いて化合物の同定と格子定数の測定を行った。磁化率測定は配合比 $\text{Er}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ の粉末状試料で超伝導量子干渉計(SQUID)磁力メーターを用いた。磁場は5~70 kOeを用いて室温から1.8 Kまで測定した。ただし、配合比 $\text{Ho}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ の粉末

状試料は合成量が少なかったため磁化率測定は行わなかった。

3. 結果および考察

先に報告したEr-Al-B系の場合と同様にHo-Al-B系でも定比組成の出発原料をアーク溶融すると、Alの蒸発が激しく起こった。その塊状化合物を希塩酸で処理し結晶を取り出した。Er-Al-(Fe, Cr)-B系とHo-Al-(Fe, Cr)-B系のXRDパターンをFig. 6と7に示す。Ho系の回折パターンを確認したところ HoB_4 (正方晶系)(空間群 $P4/mbm$)が生成するのみで HoAlB_4 は観測されなかった(XRD (A)と(B))。先に報告したEr-Al-B系の場合と同様で ErB_4 だけが生成するのと同様な傾向であった(XRD (A))⁶⁾。従って、RE-Al-B系(RE=Ho, Er)の定比組成では YCrB_4 タイプはアークメルト後では得られないことが理解できた。そこで、Al過剰フラックス介在型アーク溶融法によるFe或いはCr元素を含む混合フラックスの実験を試みた。ここで REAlB_4 結晶中にFe或いはCr元素を固溶させたのはAl原子とFe或いはCr原子のイオン半径または原子半径が比較的近いので用いた。その結果、Fe或いはCr元素を含んだ YCrB_4 タイプ結晶が得られた。これらからフラックスであるAlへの置換量をFe:10 at.%, Cr:5 at.%とすると、 YCrB_4 型化合物が主な析出物となった。溶融後のボタン状塊中に析出した結晶の大部分が YCrB_4 タイプ化合物であることをEPMAおよびXRD(RE-Al-Fe-Cr-B系のXRD (C))で確認できた。ErおよびHo系ともにフラックスへのFe, Cr

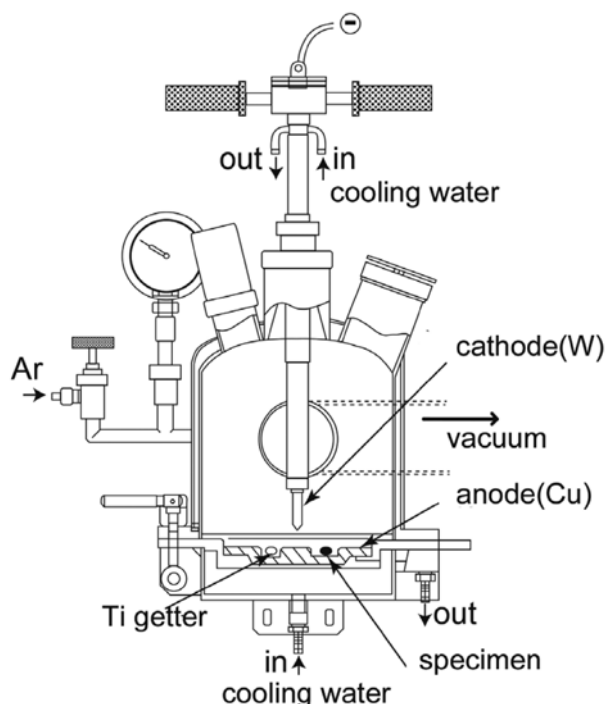


Fig. 4 The vessel internals of the arc-melting furnace.

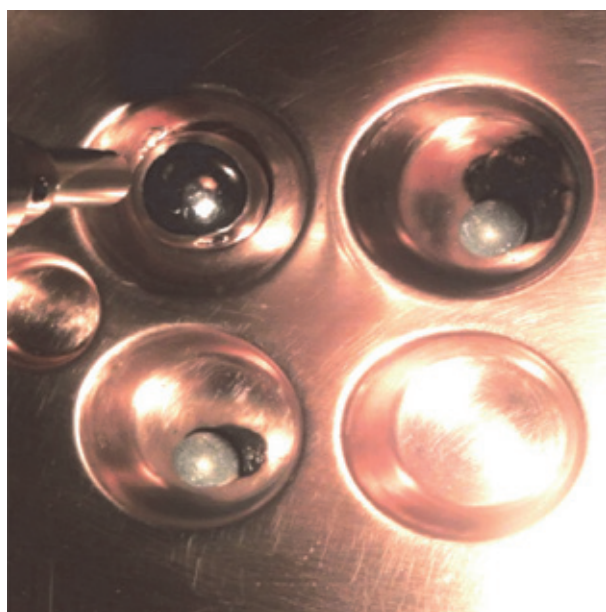


Fig. 5 Button-like lump obtained from arc-melting for starting materials of Ho-Al-Fe-Cr-B system.

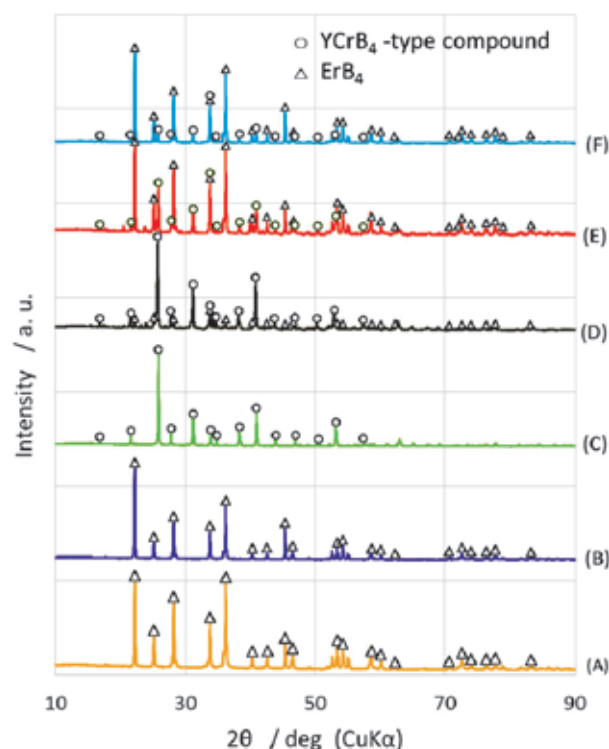


Fig. 6 XRD patterns of Er-Al-(Fe, Cr)-B system.

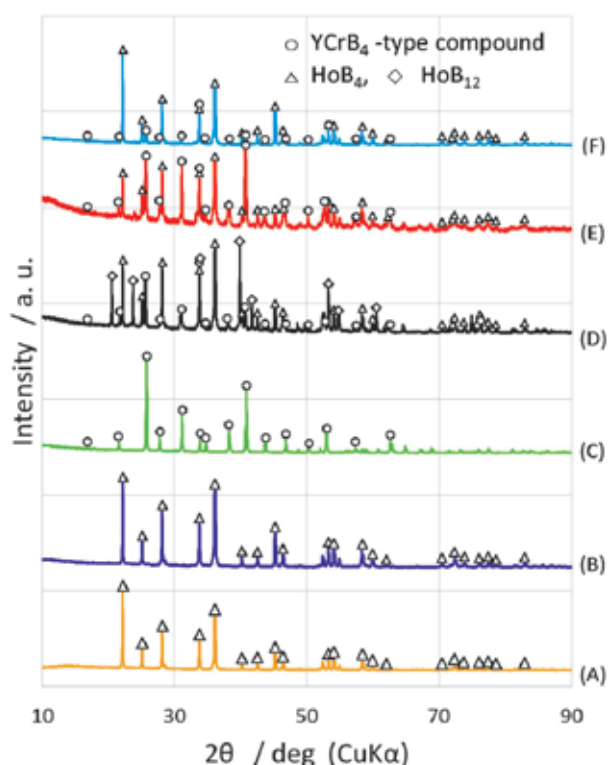


Fig. 7 XRD patterns of Ho-Al-(Fe, Cr)-B system.

置換量を減じて1 at%ずつ変化させると、Er系では YCrB_4 タイプ化合物の他に ErB_4 が生成し (XRD (D)), Ho系では YCrB_4 タイプ化合物の他に HoB_4 或いは HoB_{12} (立方晶系) ($Fm\bar{3}m$) の2元系化合物が析出した (XRD (D))。また、補間データを得る目的でFeのみ、Crのみを2 at%置換した場合も、同様に YCrB_4 タイプ化合物とRE-B系 (HoB_4 或いは ErB_4) 結晶の2元系化合物が共存して生成することが理解できた (XRD (E) と (F))。以上より本実験を通じてFeおよびCr元素が存在すると YCrB_4 タイプ化合物の安定化に寄与することが示唆された。従って、Er或いはHoを含む YCrB_4 タイプ化合物の合成にはFeおよびCrの元素が関与しないと化合物合成ができ難いことが理解できる。 YCrB_4 タイプ化合物の $\text{Er}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ と $\text{Ho}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ 結晶をFig. 8と9に示す。 $\text{Er}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ は50 μm 程度の結晶表面が綺麗なフレーク状で、 $\text{Ho}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ は不規則な結晶形態で、100 μm 程度の結晶表面が荒れた薄いフレーク状で得られる。このようにAl過剰フラックスを用いたアーク溶融法による α -タイプ $\text{Ho}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ 化合物結晶の合成を初めて成功した。

単相で得られた YCrB_4 タイプの格子定数は、Er系の配合比 $\text{Er}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ では $a=0.5917(1)$ nm, $b=1.1442(2)$ nm, $c=0.3443(1)$ nmで、Ho系の配合比 $\text{Ho}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ では $a=0.5931(3)$ nm, $b=1.1451(5)$ nm, $c=0.3506(4)$ nmであった。これからHoを含む YCrB_4

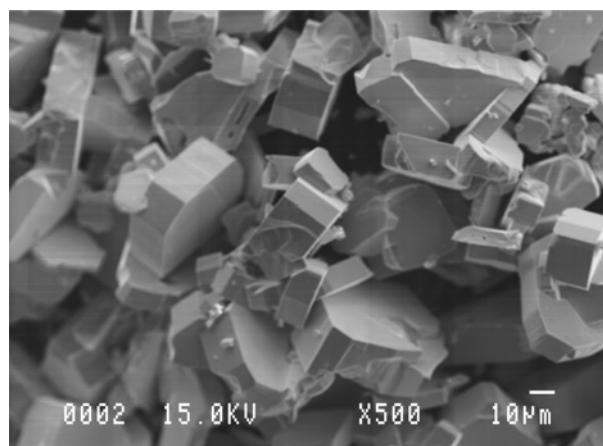


Fig. 8 SEM photograph of $\text{Er}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ crystals obtained by arc-melting with Al-rich flux.

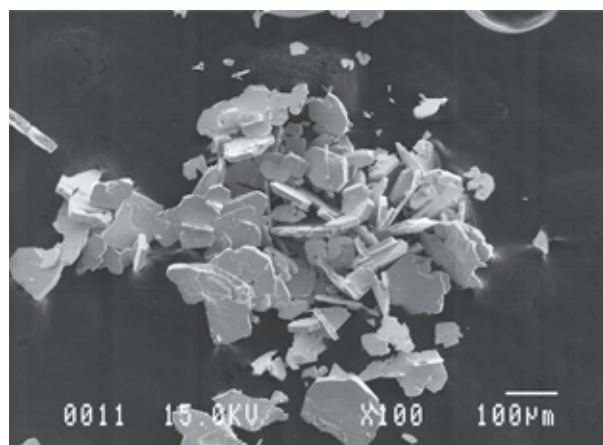


Fig. 9 SEM photograph of $\text{Ho}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ crystals obtained by arc-melting with Al-rich flux.

タイプ化合物の方がErの場合よりも格子定数がやや大きくなっている。これはEr或いはHo原子のイオン半径或いは原子半径の大きさに関係しているかもしれない。また、先に報告した ErAlB_4 或いは HoAlB_4 化合物の格子定数²⁾に比較的近い値であることが理解できた。 YCrB_4 タイプのEPMAによる組成分析の結果は、Ho系の配合比 $\text{Ho}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ では $\text{Ho}(\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.15}\text{Cr}_{0.61})\text{B}_{4.6}$ で、一方、Er系の配合比 $\text{Er}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ では $\text{Er}(\text{Al}_{0.29}\text{Fe}_{0.18}\text{Cr}_{0.62})\text{B}_{3.8}$ であった。これらの分析結果からEr系およびHo系ともAl原子位置にFeとCr原子が固溶することが分った。また、 $\text{RE}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ 構造中のFe或いはCrの固溶量はFe原子よりもCr原子の方がより多く固溶することが理解できた。

配合比 $\text{Er}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ をアーク溶融した後、得られた粉末状試料は磁場を5~70 kOeの範囲で磁化率測定に使用した。その結果をFig. 10と11に示す。これから、試料を1.8 Kまでの低温度では超伝導体特性を示さなかった。磁化率は、5 kOeの磁場では $T_N=6.5$ Kで、10 kOeの

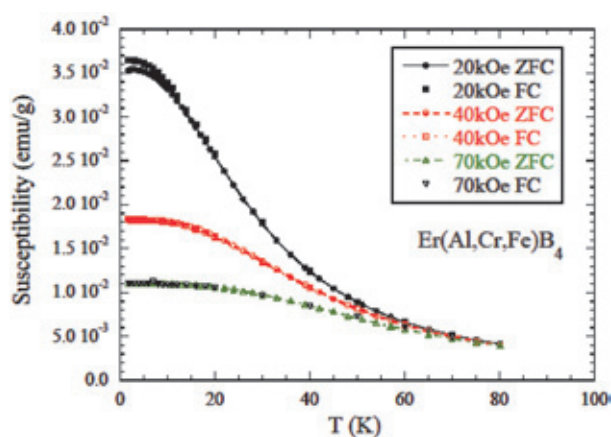


Fig. 10 Magnetic susceptibility of $\text{Er}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ powders obtained by arc-melting for starting materials of Er-Al-Fe-Cr-B system (magnetic field : 20 kOe, 40 kOe, 70 kOe).

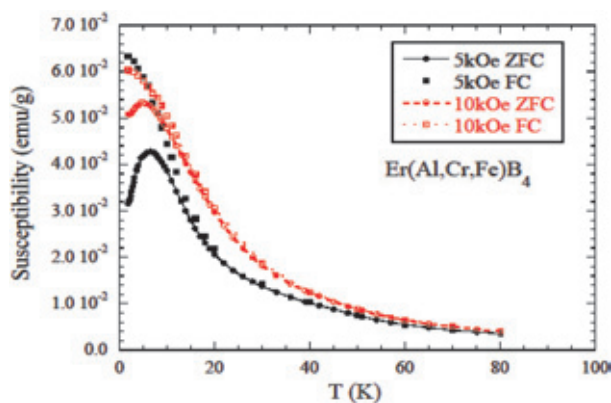


Fig. 11 Magnetic susceptibility of $\text{Er}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ powders obtained by arc-melting for starting materials of Er-Al-Fe-Cr-B system (magnetic field : 5 kOe, 10 kOe).

磁場では $T_N = 5.8$ K で、高磁場で低温にシフトし³⁾、それぞれ反強磁性的な振る舞いが観察された。FC (磁場冷却) と ZFC (零磁場冷却) のヒステリシスが存在しているが、これはいくつかの希土類ホウ化物などに見られる典型的なスピングラスの磁化率の温度依存性によく似ている⁷⁻¹⁰⁾。また、図から、それらの絶対値は、5 kOe では 3.1×10^{-2} emu/g、10 kOe では 5.0×10^{-2} emu/g、20 kOe では 3.5×10^{-2} emu/g、40 kOe では 1.8×10^{-2} emu/g、70 kOe では 1.1×10^{-2} emu/g であった。今後、アークメルト法で得られたホウ化物結晶は磁化率特性について詳細な研究を続けていくつもりである。

4. ま と め

Al 過剰フラックスを用いたアーク溶融法による α -タイプ RETB_4 (RE = Er または Ho, T = Al, Fe, Cr) 化合物を合成した。また、配合比 $\text{RE}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ の試

料は室温から低温での磁化率測定を行った。その結果、以下の結論を得た。

- (1) Al 自己フラックスで出発組成原子比が RE : Al : B = 1 : 10 : 3 で、フラックス原子比が Al : Fe : Cr = 85 : 10 : 5 (配合比 $\text{RE}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$) では単相の RETB_4 が得られたが、それ以外では REB_4 或いは HoB_{12} との混合相である。
- (2) 単相で得られた YCrB₄ タイプの格子定数は、Er 系の $\text{Er}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ では $a = 0.5917(1)$ nm, $b = 1.1442(2)$ nm, $c = 0.3443(1)$ nm, Ho 系の $\text{Ho}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ では $a = 0.5931(3)$ nm, $b = 1.1451(5)$ nm, $c = 0.3506(4)$ nm である。
- (3) YCrB₄ タイプを有する $\text{RE}(\text{Al}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{B}_4$ (RE = Ho, Er) の組成分析の結果は、配合比 $\text{Er}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ では $\text{Er}(\text{Al}_{0.29}\text{Fe}_{0.18}\text{Cr}_{0.62})\text{B}_{3.8}$ で、配合比 $\text{Ho}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ では $\text{Ho}(\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.15}\text{Cr}_{0.61})\text{B}_{4.6}$ である。
- (4) 配合比 $\text{RE}(\text{Al}_{0.85}\text{Fe}_{0.10}\text{Cr}_{0.05})\text{B}_3$ の試料をアーク溶融後に得た粉末化合物の磁化率測定を行った。磁化率は、5 kOe では $T_N = 6.5$ K で、10 kOe では $T_N = 5.8$ K で、それぞれ反強磁性的でスピングラス的な振る舞いが観察された。

5. 謝 辞

本研究の一部は東北大学金属材料研究所新素材センター共同利用研究の施設をお借りして実験を行った。また、本研究では東北大学金属材料研究所の菅原孝昌氏、村上義弘氏、伊藤 俊氏、小原和夫氏にご協力を得ました。ここに謝辞を表します。

引 用 文 献

- 1) S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Kudou, K. Iizumi, T. Lundström, and K. Nakajima, *J. Alloys and Compounds*, 408-412 (2006) 547.
- 2) T. Mori, T. Shishido, K. Nakajima, S. Okada, K. Kudou, K. Kiefer, and K. Siemensmeyer, *J. Physics : Conference Series*, 200 (2010) 012127.
- 3) T. Mori, H. Borrmann, S. Okada, K. Kudou, A. Leithe-Jasper, U. Burkhardt, Yu. Grin, *Phys. Rev. B* 76, 064404 1 (2007).
- 4) S. Okada et al., *J. Flux Growth*, 7 (2012) 65.
- 5) 野村明子, 湯蓋邦夫, 穴戸統悦, 東北大学テクニカルセンター技術研究報告 第24号 (2011) 17.
- 6) A. Nomura, T. Mori, S. Okada, T. Sugawara, T. Shishido, K. Yubuta, *J. Flux Growth*, 9 (2014) 93.
- 7) V. Cannella and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* 6, 4220 (1972).
- 8) R. A. Verhelst, R. W. Kline, A. M. de Graaf, and H. O. Hooper, *Phys. Rev. B* 11, 4427 (1975).
- 9) T. Mori and H. Mamiya, *Phys. Rev. B* 68, 214422 (2003).
- 10) T. Mori, I. Kuzmych-Ianchuk, K. Yubuta, T. Shishido, S. Okada, K. Kudou, and Y. Grin, *J. Appl. Phys.*, Vol. 111, No. 7, 07E127 1, (2012) ; doi : 10.1063/1.3674285.