The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	希土類化合物の結晶化学的研究
Author(s)	新原, 晧一
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1331
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

希土類化合物の結晶化学的研究

新　原　晧　一

希土類化合物の結晶化学的研究

目　　次

1. 緒　　言 …… 4

2. 希土類オキシフッ化物 …… 6

2.1 序　　節 …… 6

2.2 予備考察 …… 6

2.3 実験方法 …… 7

2.3.1 試料の作製 …… 7

2.3.2 X線回折 …… 7

2.3.3 示差熱分析（DTA） …… 9

2.4 実験結果 …… 9

2.4.1 菱面体晶のオキシフッ化物 …… 9

2.4.2 正方晶のオキシフッ化物 …… 14

2.4.3 LnOFと$Ln_4O_3F_6$の高温相 …… 21

1. LnOFの高温相 …… 21

2. $Ln_4O_3F_6$の高温相 …… 26

2.5 考　　察 …… 27

3. 希土類ホウ化物LnB_6（Ln＝Ce, Pr, Sm, Gd, Tb） …… 30

3.1 序　　節 …… 30

3.2 予備考察 …… 31

3.2.1 LnB_6の結晶構造 …… 31

3.2.2 LnB_6の電子構造 …… 31

3.2.3 LnB_6の生成方法 …… 32

3.3 実験結果と考察 …… 33

3.3.1 非化学量論的組成を持つLnB_6の生成とその構造 …… 33

1. LnB_6の生成条件 …… 33

2. LnB_6の生成 …… 35

3. 非化学量論的組成を持つLnB_6の構造 …… 37

4. 考　察 …… 43
3.3.2 $Ln_{1-x}B_6$ の物理的性質 …… 46
1. $Ln_{1-x}B_6$ の電気的性質 …… 46
2. $Ln_{1-x}B_6$ の磁気的性質 …… 49
3. 考　察 …… 49
4. 希土類三元ホウ化物 $LnCo_xB_y$ …… 51
4.1 序　節 …… 51
4.2 予備考察 …… 51
4.2.1 Y－Co 二元系 …… 51
4.2.2. Y－B二元系 …… 53
4.2.3 Co－B二元系 …… 54
4.2.4 Y－Co－B三元系 …… 56
4.3 実験方法 …… 57
4.3.1 出発物質 …… 57
4.3.2 試料の作製 …… 59
4.3.3 X線回折 …… 59
4.4 希土類三元ホウ化物の結晶構造に関する実験結果と考察 …… 60
4.4.1 $LnCo_2B_2$ の結晶構造 …… 60
1. YCo_2B_2 と $LaCo_2B_2$ の結晶構造 …… 60
2. $LnCo_2B_2$ (Ln＝Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)の結晶構造 …… 69
3. $LnCo_2B_2$と関連した結晶構造を有する化合物 …… 69
4.4.2 $LnCo_3B_2$の結晶構造 …… 70
1. YCo_3B_2と $GdCo_3B_2$の 結晶構造 …… 71
2. $LnCo_3B_2$ (Ln＝Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)の結晶構造 …… 77
3. $LnCo_3B_2$と関連した結晶構造を有する化合物 …… 77
4.4.3 $LnCo_{12}B_6$の結晶構造 …… 80
4.4.4 $LnCo_4B_4$の結晶構造 …… 82
4.4.5 希土類イオン半径と化合物の格子定数との相互関係 …… 83
4.5 希土類三元ホウ化物の磁気的性質に関する実験結果と考察 …… 87
4.5.1 $LnCo_2B_2$の磁気的性質 …… 87

1. YCo_2B_2と$LaCo_2B_2$の磁気的性質 …… 87
2. $LnCo_2B_2$(Ln＝Sm, Gd, Tb, Dy)の磁気的性質 …… 88
3. 考　察 …… 88
4.5.2 $LnCo_3B_2$の磁気的性質 …… 93
1. YCo_3B_2と$CeCo_3B_2$の磁気的性質 …… 93
2. $LnCo_3B_2$(Ln＝Gd, Tb, Dy, Ho, Er)の磁気的性質 …… 94
3. 考　察 …… 99
5. 新しい材料としての希土類元素の将来 …… 101
6. 総　括 …… 102
謝　辞 …… 103
発表論文 …… 104
参考文献 …… 106

1　緒　　言

希土類元素とは，周期律表で第Ⅲ族の亜族に属する原子番号５７番目の La から，７１番目の Lu までの１５種のランタニド元素と，３９番目のＹとの総称である。これらの元素は１７８７年にスェーデンの C.A.Arrhenius によって偶然発見されて以来，比較的まれな鉱物から土（酸化物）として得られたので，希土類（rare earth）と特性ずけられた。しかし希土類各元素のクラーク数を比較すると，もっとも多く存在する Ce は Co，Zn よりも多く，またもっとも少い存在量を示す Tm ですら Hg，Ag より多く，Y は Pb より多く存在し，希土類元素は"希"産性のものでないことがわかる。ごく最近まで，不幸にも希土類元素の"希"が"希"産性の意味に誤解されていたのは，これら１群の元素の化学的性質の類似のために，相互分離が非常に困難であったことに起因すると考えられる。しかしごく最近になって，イオン交換法などの化学的分離法の著しい発展によって，希土類元素の相互分離が可能となり，高純度の各種希土類元素が大規模に生産できるようになってきて，希土類に関する研究は飛躍的に発展しつつある。

希土類元素に本質的に独特なものがあるとすれば，それはこれらの元素の電子構造であろう。希土類元素の基底状態の電子配置は，理想的には $4f^n\,5s^2\,5p^6\,5d^1\,6s^2$　$n=0,\ 1,\ 2,\ \cdots\cdots\ 14$，で与えられ，La から後は，4f 準位の方が5d 準位のエネルギーより低いため，電子はそのしゃ蔽された 4f 軌道に添加されて行く。しかし 4f 軌道の電子添加は実際には必ずしも規則的に行なわれるものではなく，Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Yb の場合は理想的な電子配置からずれる。これは f 軌道が１個づつの電子で満たされた場合（$4f^7$）と，２個づつの電子で満たされた場合（$4f^{14}$）には電子的な安定度が増加するという傾向に起因している。

このような希土類元素の独特な電子配置の直接的結果は物理的性質に現われている。特に光学的性質，磁気的性質に顕著に現われている。一方希土類元素の電子配置の関接的結果は，主として化学的性質に関係している。すなわち，希土類元素の酸化状態，イオンおよび原子の大きさ，電気陰性度等に現われてくる。結晶化学的立場から見ると，希土類元素の電子配置の間接的結果として現われてくる酸化状態，イオンおよび原子半径の変化が，ある化合物の存在の有無や結晶構造といかに関連しているかは大いに興味のある問題である。

まず希土類金属の酸化状態について言及する。一般に希土類元素は溶液，または化合物中で，一様に＋３価の状態がもっとも安定である。しかし Ce, Pr, Tb では＋４価の状態が，また Sm, Eu Yb では＋２価の状態が比較的安定である。一方イオンおよび原子の大きさは，比較的似た値をとりながらも，原子番号の増加につれて，少しづつ小さくなるという，いわゆる"ランタニド収縮"

を示す。これはしゃ蔽された 4f 軌道への電子添加のしゃ蔽効果が，核電荷の増加による相互作用の強まりから生じる収縮効果をつぐなうことができないため，原子番号の増加につれて大きさが減少するのである。

ここ数年，希土類化合物は材料科学の新しい素材として多くの研究者に着目されてきた。これはカラーテレビジョンの赤色螢光体として，Y の酸化物，オキシ硫化物，バナディトに Eu を添加した新しい材料が開発されたことに端を発している。その後，IRQC 特性を持ったフッ化物，すぐれたレーザー特性を持つ化合物，電子計算機の記憶素子に応用できる磁気バブルドメイン特性をもつ磁気・光学的材料，$SmCo_5$ に代表されるすぐれた永久磁石材料等が開発され，一部はすでに実用化されている。

著者は新しい材料開発の１分野である，新しい化合物の合成という命題を抱きながら，希土類元素に独特なイオンおよび原子半径の類似またそのわずかな相違とそれらの酸化状態に着目し，結晶化学的立場から本研究を行った。

まず最初に酸化物とフッ化物の中間化合物であり，イオン結合が支配的であるオキシフッ化物の結晶構造，結晶変態，熱的性質について述べる。このオキシフッ化物は希土類金属製造の出発材料としてのフッ化物の中に不純物として生成し，希土類金属に含まれる酸素不純物の大きな生因となる化合物である。また一部の希土類元素においてはこの種の化合物は酸化物，フッ化物より化学的に安定であり，光学的材料の母体結晶としての可能性を秘めている。このような意味からオキシフッ化物を選んだ。

第３章では希土類ヘキサボライド（LnB_6）の生成とその非化学量論性について主として述べる。LnB_6 は d 遷移金属のホウ化物と同じく超硬耐熱材料としての特性を持った化合物であり，これからの新しい材料として注目されている物質である。また LnB_6 は B が原子団を形成しており，結晶化学的にも興味ある物質である。

第４章で取りあげた Ln－Co－B 三元系の化合物は新しい化合物の合成ということに力点を置いた研究の結果である。ここでは Ln－Co－B 系で見出した三元化合物の結晶構造，磁気的性質について述べる。

2　希土類オキシフッ化物

2.1　序　節

希土類オキシフッ化物は螢光体の母体結晶として最近注目されている興味ある物質である。一方希土類金属の製造は，一般にフッ化物を出発原料として使用するために，混入するオキシフッ化物は希土類金属中の酸素不純物の一番の原因となる物質でもある。これらのことから希土類オキシフッ化物の基礎的データを得ることは重要である。ここでは主として，希土類オキシフッ化物の結晶構造に関する基礎的データを求めることを目的として行った実験結果について述べる。酸素とフッ素はイオン半径が類似しており，このために $Ln_2O_3-LnF_3$ 系の化合物の存在については，いまだ不明な点が多い。これらのことをも考慮して，各化合物の安定存在領域を決めることをも1つの目的とした。

2.2　予備考察

希土類オキシフッ化物は今までに，W.H.Zachariasen[1)]，W.Klemn[2)]，F.Hund[3)]等によって研究されている。彼等の研究によると $LnF_3-Ln_2O_3$ 偽二元系には，LnOF の組成を持つ化合物のみが存在している。しかしその結晶構造に関しては，YOF と LaOF に対しては立方晶，正方晶，菱面体晶の3相が，NdOFに対しては立方晶と菱面体晶の2相が報告されており，また重希土類に対しては菱面体晶の1相のみが存在していると報告されている。また Zachariasen によると，正方晶の LaOF は LaO_xF_{3-2x}（$0.7 \leqq x \leqq 1$）であらわされる組成巾で安定に存在するが，菱面体晶の LaOFはほとんど組成巾を持たない。このように研究者によって結果が異なるのは，第1に LnF_3の加水分解法によるオキシフッ化物の製造方法に，第2にX線・中性子線に対する散乱能の類似性に問題があると考えられる。特に LnF_3 の加水分解法によるオキシフッ化物では，その生成物の組成決定が非常に困難である。このために著者は出発物質に LnF_3 と Ln_2O_3 を選び，固相反応によってオキシフッ化物を製造する方法を採用した。LnF_3 と Ln_2O_3 はほとんど化学量論的組成でのみ安定であるから，反応中の重量変化に注意すれば生成物の組成決定は容易である。

一般に1：2化合物においては，金属イオンと非金属イオンの半径比が0.73より大きい場合は CaF_2 型の立方晶が安定である[4)]。LnOF では，$Ln^{3+}/\left(\frac{O^{2-}+F^{1-}}{2}\right)$ は Sm より軽い希土類元素に関しては0.73より大きい。それ故 LaOF，NdOF に立方晶が存在しているのに，重希土には立方晶が存在しないという報告は一応理解できる。一方 Zachariasen によると菱面体

晶の LaOF は CaF_2 型が少しゆがんだ構造を持っている。以上のことから菱面体晶の LaOF は酸素とフッ素が規則的に配列した低温相であり，CaF_2 型の立方相は酸素とフッ素が不規則に分布した高温相であることが予想される。また正方晶のオキシフッ化物は LnOF と少し組成が異る化合物ではないかと考えられる。以上の予備考察をもとにして，第1に LnF_3 と Ln_2O_3 の固相反応によって $LnF_3-Ln_2O_3$ 系に存在する化合物の組成を決定すること，第2に存在する化合物の結晶構造を明らかにすること，第3にこれらの化合物の高温状態を調べるという手順で実験を進めた。

2.3 実験方法

2.3.1 試料の作製

オキシフッ化物の製造方法には大別して2つの方法が考えられる。1つはフッ化物の加水分解であり，もう1つはフッ化物と酸化物の直接反応である。ここでは組成の決定，合成の容易さをも考えて第2の方法を採用した。

まず陽イオン交換法により分離した純度99.999%の酸化物（Ln_2O_3）を酸性フッ化アンモニウムと次式に従って反応させてフッ化物（LnF_3）を得た。

$$Ln_2O_3 + 6NH_4 \cdot HF_2 = 2\,LnF_3 + 6NH_4 \cdot F + 3H_2O \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2.1)$$

装置の概略を図2.1に示す。反応温度，時間はそれぞれ350℃，10時間である。このようにして得た LnF_3 を真空中で加熱処理して脱ガスした後，（2.2）式に従って Ln_2O_3 と混合（5—10g）し，加圧成型した後，1000～1200℃で5～10時間，真空または不活性ガス中で加熱反応させてオキシフッ化物を得た。

$$a\,LnF_3 + b\,Ln_2O_3 = (a+2b)\,Ln\,O_xF_{3-2x} \quad \left(x = {}^{3b}/_{a+2b}\right) \cdots\cdots\cdots (2.2)$$

反応前後の重量変化を測定した結果重量減少は0.3%以下であった。この結果と Ln_2O_3 と LnF_3 が化学量論的な組成でのみ安定であることから，Ln_2O_3 と LnF_3 との反応は（2.2）式に従って進み，反応生成物の組成比は混合した組成比とほとんど変っていないと考えられた。一方生成物中の希土類金属の含有量は，生成物を白金ルツボ中で酸化させ，Ln_2O_3 として重量法で決定した。後述するように，希土類金属の分析値は反応が（2.2）に従って進んだと仮定した時の計算値と良く一致していた。

2.3.2 X線回折

反応生成物は粉砕した後，デバイシェラーカメラまたはディフラクトメーターを用いて相の同定，格子定数の決定を行った。オキシフッ化物の高温での状態を調べるために，市販のX線

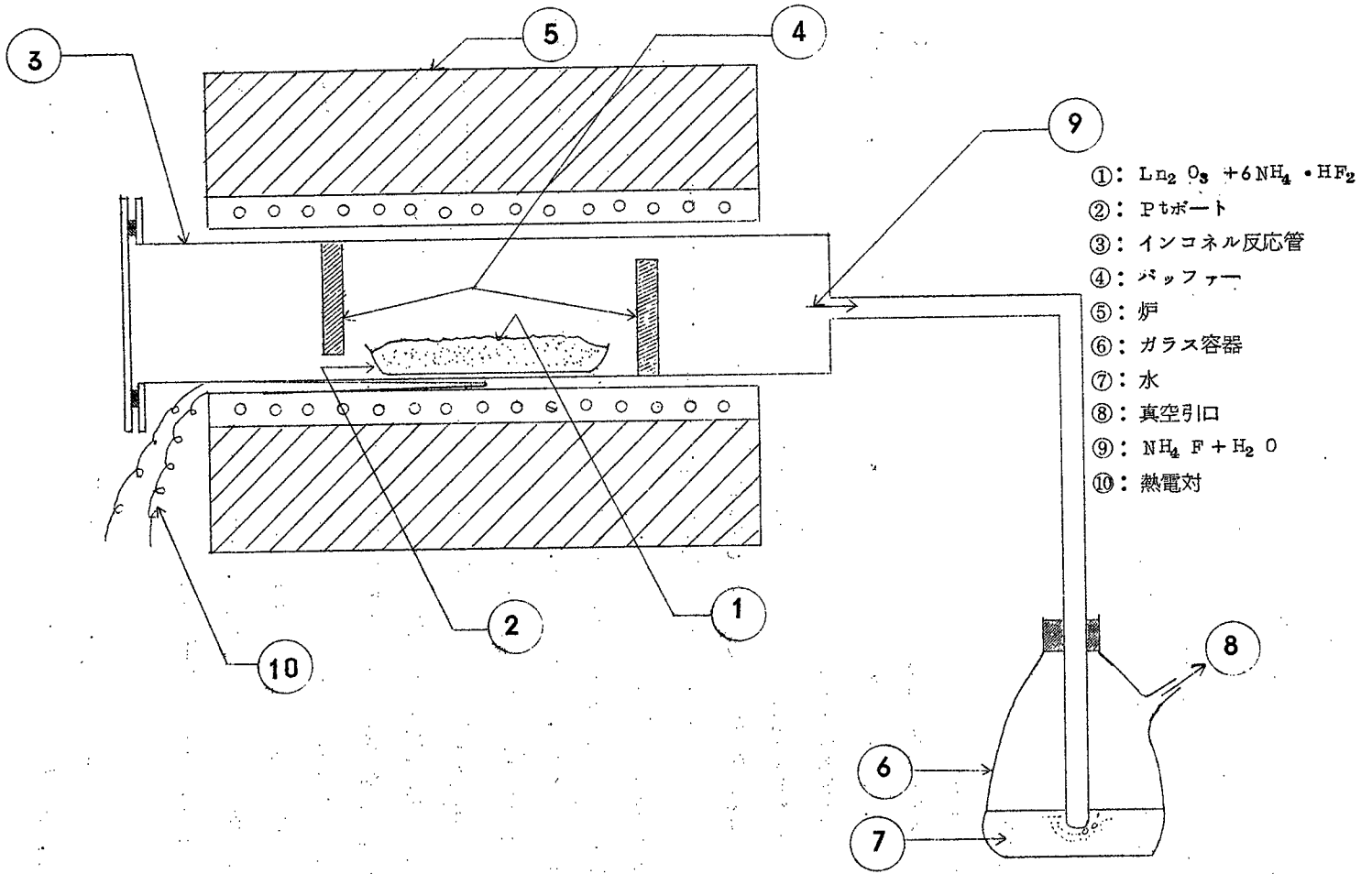


図 2.1　フッ化物（LnF_3）の製造装置

高温カメラを使用して，室温から１０００℃までのＸ線回折図形を得た。いずれの場合も Cu のＫα_1，Ｋα_2 の固有Ｘ線を使用した。

2.2.3. 示差熱分析（ＤＴＡ）

結晶変態温度，変態熱を得るために，アグネ社製のＤＴＡ装置を使用し，示差熱分析を行った。１回の測定に使用した試料は９５０～１０００mgであり，熱電対としては Pt−Pt•Rh １３％を使った。温度測定の誤差は±３℃以内である。変態温度，変態熱の補正のために，Pb, Al, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, SiO_2, $BaCO_3$ 等を標準物質として共用した。

2.4 実験結果

Ln_2O_3 と LnF_3 (Ln＝La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y) とを（2.2）式に従って，種々の割合に混合し，加熱反応させ，除冷した試料のＸ線回折の結果から図2.2に示した相関係を得た。図2.2には Sm以上の重希土類についての結果を示してある。いずれの場合も菱面体晶と正方晶構造を持つ２相が同定された。

2.4.1 菱面体晶のオキシフッ化物

Ce と Pm を除く $LnF_3-Ln_2O_3$ のいずれの系においても，$LnF_3 : Ln_2O_3 = 1 : 1$ の組成，すなわち LnOF の組成の菱面体晶の相が見られた。LnOF の化学量論的組成から LnF_3 又は Ln_2O_3 の方へずれると，いずれの系でも第２相として，それぞれ正方晶のオキシフッ化物又は Ln_2O_3 が同定された。また LnOF の格子定数の変化も観測されなかった。これらのことより LnOF はほとんど化学量論的組成でのみ安定であると考えられる。代表として SmOF と ErOF のＸ線回折データを表2.1に示す。Sm, Er以外の LnOF もほとんど同じ回折図形を示す。Zachariasen[1] は LaF_3 を加水分解して LaOF を合成し，その構造解析を行っている。彼によると LaOF は空間群が $R\bar{3}m$ の菱面体晶で，単位格子には２LaOF が含まれており，２La^{3-}，２F^{1-}，２O^{2-} はそれぞれ，±(u, u, u) u≒1/4，±(v, v, v) v≒1/8，±(w, w, w) w≒3/8 の位置を占めていて，酸素とフッ素とが規則的に配列した規則格子を形成している。表2.1に示した SmOF と ErOF の回折データは Zachariasen の LaOF のそれと良く合う。それ故 LnOF は希土類全部にわたり，LaOF と同一構造を持っていると考えられる。CaF_2 型構造を菱面体晶に軸変換すると，α＝３３.５６°である。表2.2に示したように，LnOFは希土類全部にわたり，α≒３３°であることから，LnOF の構造は CaF_2 型を基本とし，それが少しひずんだ菱面体晶であると考えられる。図2.3(a)に LnOF と CaF_2 型の結晶構造の関係を図示した。図

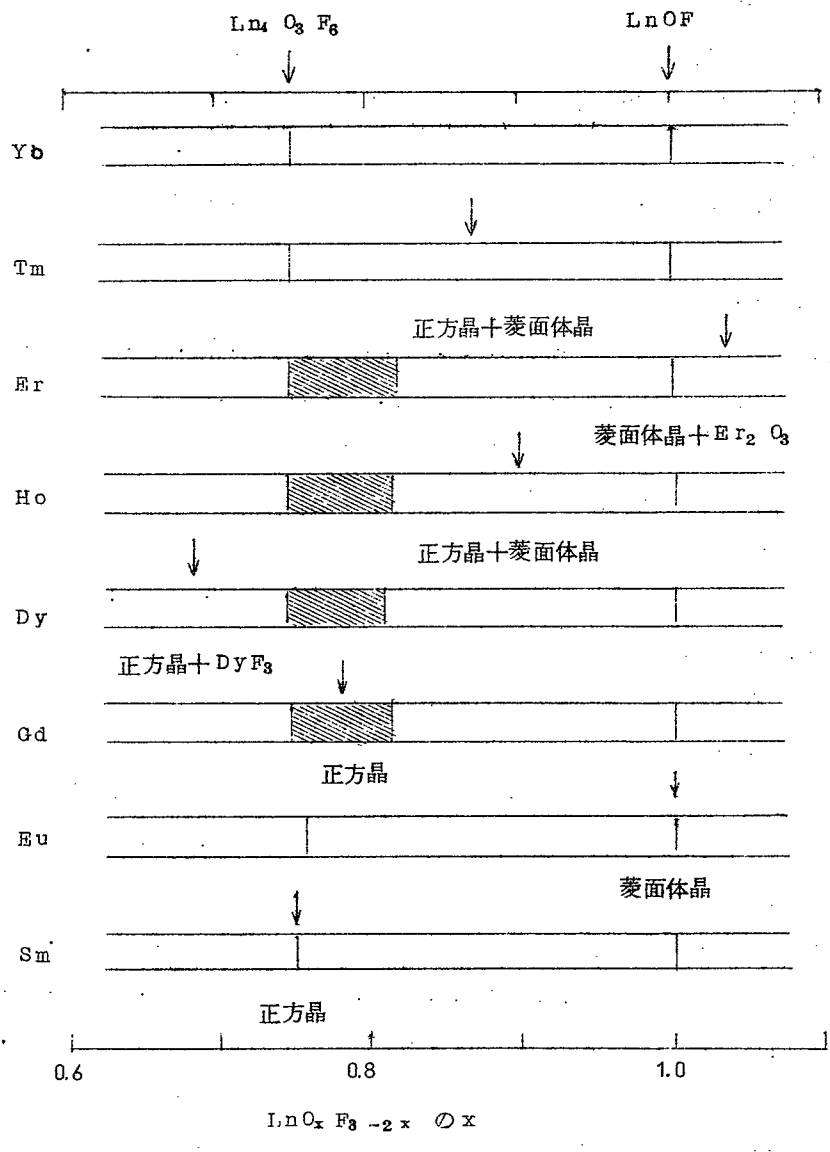


図 2. 2　$LnF_3 - Ln_2O_3$ 系の相関係

表 2.1　SmOF と ErOF の X 線回折データ

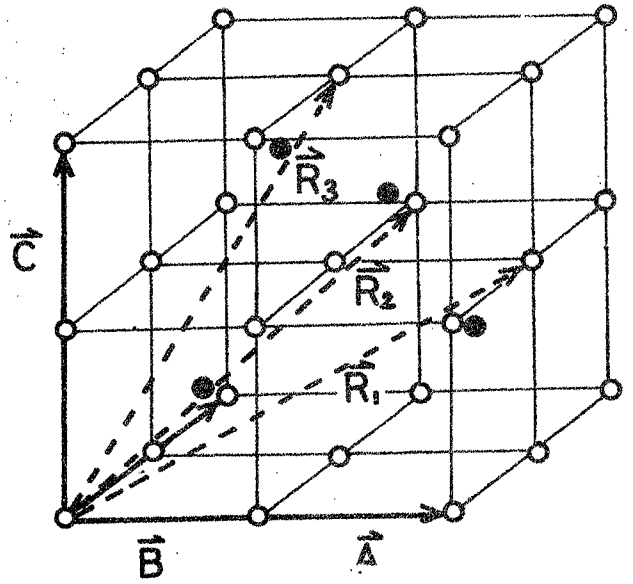
hkl	Int	SmOF		ErOF	
		$\sin^2\theta$(ob)	$\sin^2\theta$(cal)	$\sin^2\theta$(ob)	$\sin^2\theta$(cal)
111	vw	—	.0141	.0152	.0151
100	vvw	—	.0534	.0512	.0571
222	s	.0567	.0565	.0605	.0605
110	vs	.0588	.0581	.0626	.0621
211	s	.0776	.0770	.0822	.0823
221	w	.0919	.0911	.0977	.0974
333 322	m	.1284	.1273 .1289	.1372	.1361 .1378
332	s	.1527	.1524	.1636	.1629
$10\bar{1}$	s	.1565	.1555	.1674	.1662
210	vvw	—	.1696	.1814	.1813
$11\bar{1}$ 433	m	.2087	.2089 .2096	.2230	.2232 .2234
321 200	s	.2129	.2120 .2136	.2273	.2266 .2283
444	vvw	.2269	.2264	.2419	.2419
220	m	.2324	.2325	.2487	.2484
443	w	.2412	.2420	.2581	.2586
311	vvw	—	.2466	.2642	.2635
432 331	m	.2833	.2828 .2843	.3027	.3023 .3039
422	m	.3079	.3079	.3290	.3290
544	w	.3173	.3175	.3389	.3393
555	vw	—	.3537	.3775	.3780
554	vw	—	.3599	.3826	.3846
$20\bar{1}$ 442	vw	.3647	.3644 .3645	.3883	.3894 .3895
211	m	.3692	.3691	.3948	.3944
543	w	.3817	.3818	.4077	.4080
310	w	.3880	.3880	.4146	.4146
533	vvw	—	.3975	.4247	.4247
320	vvw	—	.4021	.4282	.4297
421	vw	—	.4398	.4703	.4701

表 2.2　LnOF の格子定数

化合物	格子定数 a (Å)	格子定数 α	単位体積 (Å³)	X線密度 (g/cm³)
YOF[a]	6.697	33.20	79.4	5.18
LaOF[a]	7.132	33.01	95.9	6.02
PrOF	7.018 ± 0.004	33.03	91.3	6.40
NdOF[b]	6.953	33.04	88.9	6.69
SmOF	6.863 ± 0.002	33.10 ± 0.02	85.8	7.17
EuOF	6.828 ± 0.002	33.05 ± 0.02	84.3	7.37
GdOF	6.801 ± 0.001	33.05 ± 0.01	83.3	7.67
TbOF	6.751 ± 0.004	33.09	81.6	7.89
DyOF	6.719 ± 0.003	33.02 ± 0.02	80.2	8.18
HoOF	6.687 ± 0.001	33.02 ± 0.02	79.0	8.40
ErOF	6.639 ± 0.001	33.10 ± 0.01	77.7	8.65
TmOF	6.604 ± 0.002	33.06 ± 0.02	76.2	8.93
YbOF	6.569 ± 0.002	33.04 ± 0.02	75.0	9.25
LuOF	6.536 ± 0.002	33.05 ± 0.02	73.8	9.57

a) : Zachariasen (文献1)

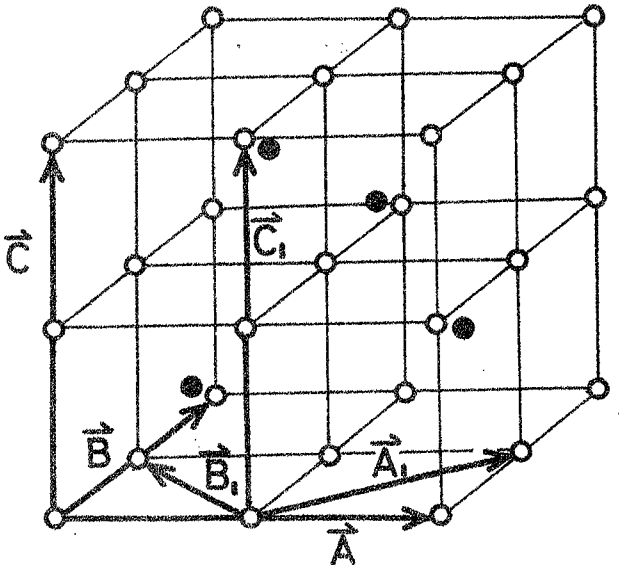
b) : Baenzigher (文献5)



A B C : CaF_2 型

R_1 R_2 R_3 : 菱面体晶

図 2.3 (a) LnOFの菱面体晶と立方晶の関係



A B C : $Ln_4O_3F_6$

A_1 B_1 C_1 : LnO_xF_{3-2x} (Zachariasen)

図 2.3 (b) CaF_2 型を基本とした正方晶の $Ln_4O_3F_6$ と LnO_xF_{3-2x} の関係

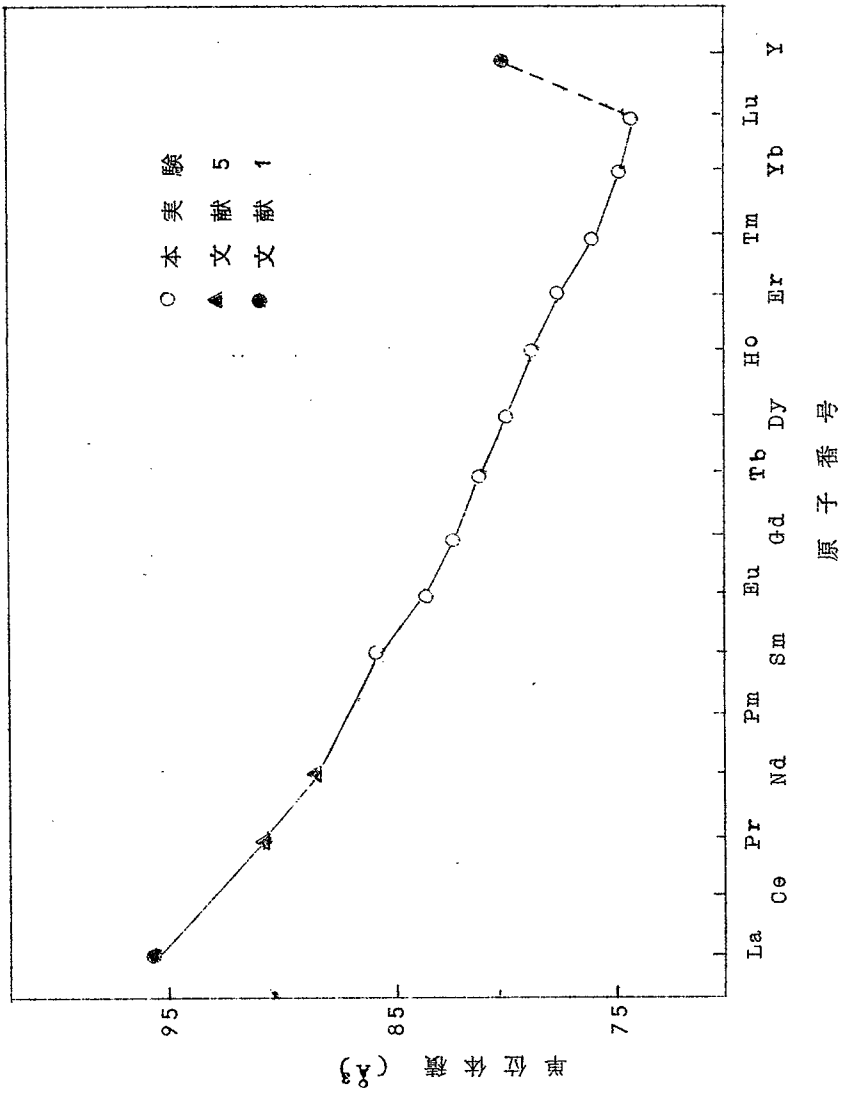


図 2.4　原子番号に対する LnOF の単位体積の変化

2.4に LnOF の単位体積を原子番号に対して図示した。この曲線に異常が見られないことより，いわゆるランタニド収縮によく従っていることがわかり，希土類元素はいずれも Ln^{3+} の状態にあることがわかる。

2.4.2　正方晶のオキシフッ化物

希土類オキシフッ化物は酸素とフッ素の性質から考えてイオン結晶であると考えられる。それ故，オキシフッ化物の組成は一般に LnO_xF_{3-2x} であらわすことができる。正方晶のオキシ

フッ化物は図2.2に示したように，Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb等に対してそれぞれ $x=0.75$，$x=0.77$，$0.75\leqq x<0.83$，$0.75\leqq x<0.82$，$0.75\leqq x<0.83$，$x=0.75$，$x=0.75$ の組成領域で同定された。$x>0.84$，$x<0.74$ では菱面体晶の LnOF と LnF_3 がそれぞれ，第2相として現われる。Tb, Luの場合はTbの配化状態と Lu_2O_3 の入手の困難から $x=0.75$ の組成を持つ試料のみを合成したが，いずれも他の重希土と同じ回折図形を得た。これらの事実より，正方晶のオキシフッ化物の化学量論的組成は LnOF ではなく，$LnO_{0.15}F_{1.5}$ すなわち，$Ln_4O_3F_6$ ($Ln_2O_3 \cdot 2LnF_3$) であると考えるのが合理的である。表2.3と表2.4にそれぞれ化学量論的組成を持つ $Ln_4O_3F_6$ のLnの分析値と格子定数を示す。また表2.5に $Sm_4O_3F_6$ と $Er_4O_3F_6$ のX線回折データを示す。

これらの回折図形は Zachariasen による正方晶の LaO_xF_{3-2x} の回折図形と良く似ているが，一部異なっている。表2.5の第2欄は LaOF に対する Zachariasen の単位格子を基本とした指数ずけであるが，これでは $Ln_4O_3F_6$ の(100)，(103)面からの回折は説明できない。一方軽希土のLa, PrとYの場合には $0.7\leqq x\leqq 1$ の領域で重希土の $Ln_4O_3F_6$ と良く似た回折図形が得られたが，一部異なっており，いずれの場合も Zachariasen の報告した LaO_xF_{3-2x} の構造で説明できた。これらのことより，正方

表2.3　化学量論的組成を持つ $Ln_4O_3F_6$ 中のLnの分析値

$Ln_4O_3F_6$ 中の Ln	Ln の分析値(原子%)	Ln の理論値(原子%)
Sm	78.50	78.78
Eu	78.45	78.96
Gd	79.36	79.52
Tb	79.24	79.69
Dy	80.01	80.05
Ho	80.26	80.29
Er	80.30	80.52
Tm	80.41	80.89
Yb	81.02	81.04
Lu	81.05	81.20

表2.4　化学量論的組成を持つ $Ln_4O_3F_6$ の格子定数

化合物	格子定数 (Å) a	格子定数 (Å) c	X線密度 (g/cm³)
YO_xF_{3-2x} [a]	3.910 (x=1)	5.431	
	3.930 (x=0.7)	5.46	
LaO_xF_{3-2x} [a]	4.083 (x=1)	5.825	
	4.098 (x=0.7)	5.840	
$Sm_4O_3F_6$	5.643 ± 0.003	5.602 ± 0.003	7.13
$Eu_4O_3F_6$	5.623 ± 0.002	5.574 ± 0.003	7.28
$Gd_4O_3F_6$	5.595 ± 0.003	5.491 ± 0.003	7.61
$Tb_4O_3F_6$	5.575 ± 0.004	5.308 ± 0.003	7.80
$Dy_4O_3F_6$	5.559 ± 0.003	5.456 ± 0.003	8.02
$Ho_4O_3F_6$	5.539 ± 0.002	5.414 ± 0.002	8.23
$Er_4O_3F_6$	5.524 ± 0.001	5.379 ± 0.001	8.43
$Tm_4O_3F_6$	5.513 ± 0.002	5.355 ± 0.002	8.58
$Yb_4O_3F_6$	5.498 ± 0.002	5.323 ± 0.002	8.85
$Lu_4O_3F_6$	5.482 ± 0.002	5.308 ± 0.003	9.12

a) : Zachariasen (文献1)

表2.5　$Sm_4O_3F_6$ と $Er_4O_3F_6$ のX線回折データ

hkl[a]	hkl[b]	I (obs)	$Sm_4O_3F_6$ $\sin^2\theta$ (obs)	$Sm_4O_3F_6$ $\sin^2\theta$ (cal)	$Er_4O_3F_6$ $\sin^2\theta$ (obs)	$Er_4O_3F_6$ $\sin^2\theta$ (cal)
100		vw	0.0189	0.0186	0.0190	0.0194
001	001	w		0.0189	0.0206	0.0205
110	100	vw	0.0370	0.0372	0.0380	0.0389
101		vw		0.0373	0.0400	0.0408
111	101	vs	0.0569	0.0563	0.0595	0.0595
200	110	s	0.0757	0.0747	0.0782	0.0779
002	002	w		0.0757	0.0826	0.0818
201	111	vw	—	0.0936	0.0990	0.0984
112	102	m	0.1134	0.1131	0.1210	0.1211
220	200	s	0.1504	0.1493	0.1564	0.1558
202	112	s		0.1504	0.1604	0.1601
300		w	0.1680	0.1680	0.1777	0.1753
221	201			0.1683		0.1767
003	003	w	0.1707	0.1704	0.1849	0.1845
310	210	w	0.1881	0.1866	0.1977	0.1949
301				0.1890		0.1958
103		vw	0.1886	0.1887	0.2040	0.2044
311	211	s	0.2065	0.2056	0.2157	0.2153
113	103	m		0.2077	0.2240	0.2239
222	202	m	0.2245	0.2251	0.2380	0.2380
320		vw	—	0.2418	0.2520	0.2522
203	113	m	0.2248	0.2451	0.2630	0.2628
312	212	m	0.2622	0.2628	0.2785	0.2769
400	220	w	0.2978	0.2986	0.3122	0.3116
004	004	w	0.3079	0.3030	0.3293	0.3288
401	221	vw	0.3189	0.3176	0.3323	0.3322
223	203	vw		0.3197	0.3409	0.3422
114	104	w	0.3389	0.3403	0.3683	0.3676
331	301	w	0.3559	0.3549	0.3731	0.3711
313	213	w		0.3571	0.3802	0.3796
420	310	w	0.3737	0.3733	0.3921	0.3895
402	222			0.3744		0.3938
204	114	vvw	—	0.3776	0.4066	0.4066
421	311	vww	—	0.3922	0.4100	0.4101
332	302	vww	—	0.4117	0.4342	0.4327
422	312	w	—	0.4492	0.4723	0.4717

a)　本研究

b)　Zachariasen（文献1）

晶構造のオキシフッ化物は重希土と軽希土とで本質的に構造が異なっていると考えられる。すなわち，軽希土の場合は Zachariasen の構造をとっており，Zachariasen によると正方晶のオキシフッ化物の化学量論的組成は LnOF であり，その結晶構造は CaF_2 型を基本とした，$c/a \doteqdot \sqrt{2}$ の 2 Ln が (1/2, 0, u)(0, 1/2, $\bar{u}$) u = 0.222 を，2 F が (0, 0, 0)(1/2, 1/2, 0) を，2 O が (0, 0, 1/2)(1/2, 1/2, 1/2) をそれぞれ占めた，酸素とフッ素が規則的に配列した規則格子である。一方重希土の $Ln_4O_3F_6$ も同

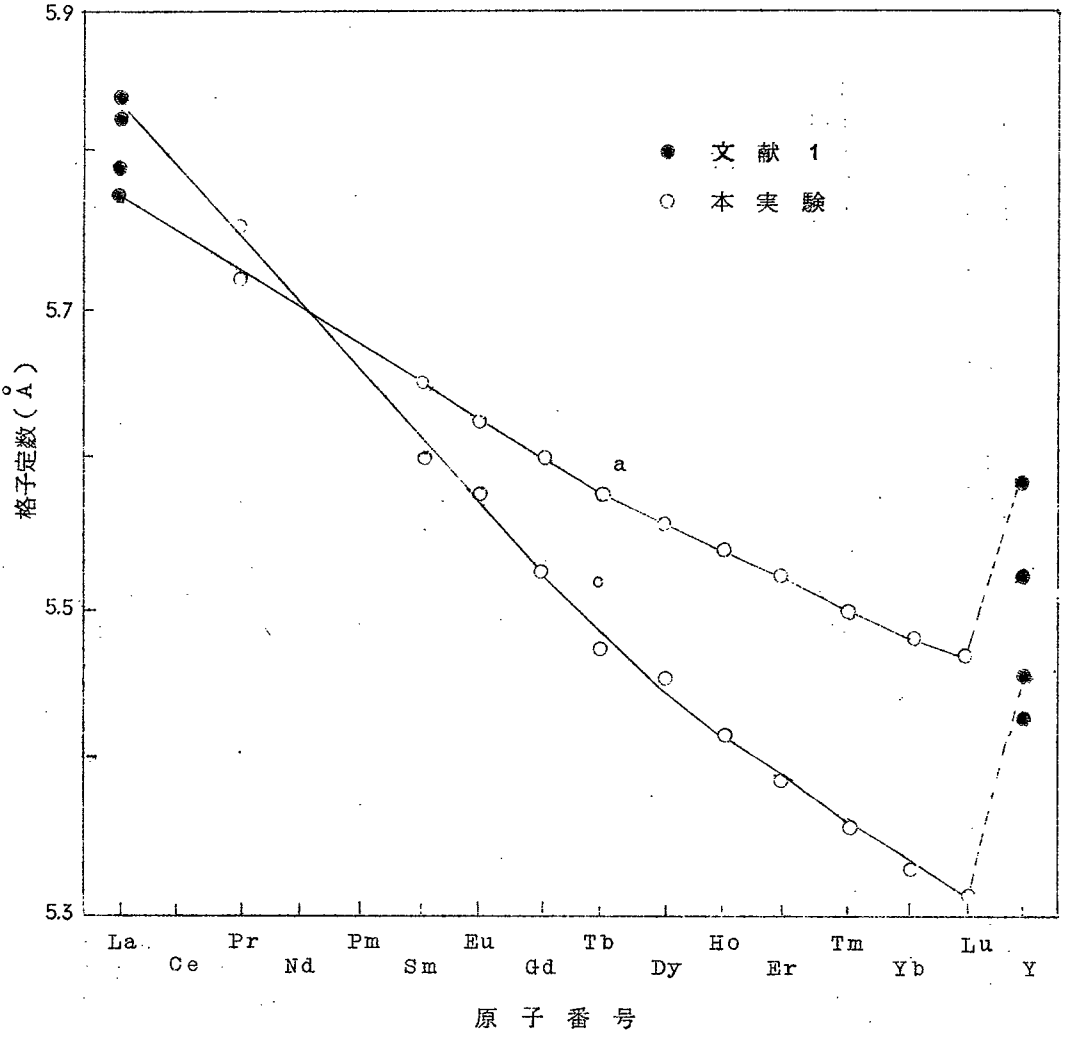


図2.5　原子番号に対する $Ln_4O_3F_6$ の格子定数の変化

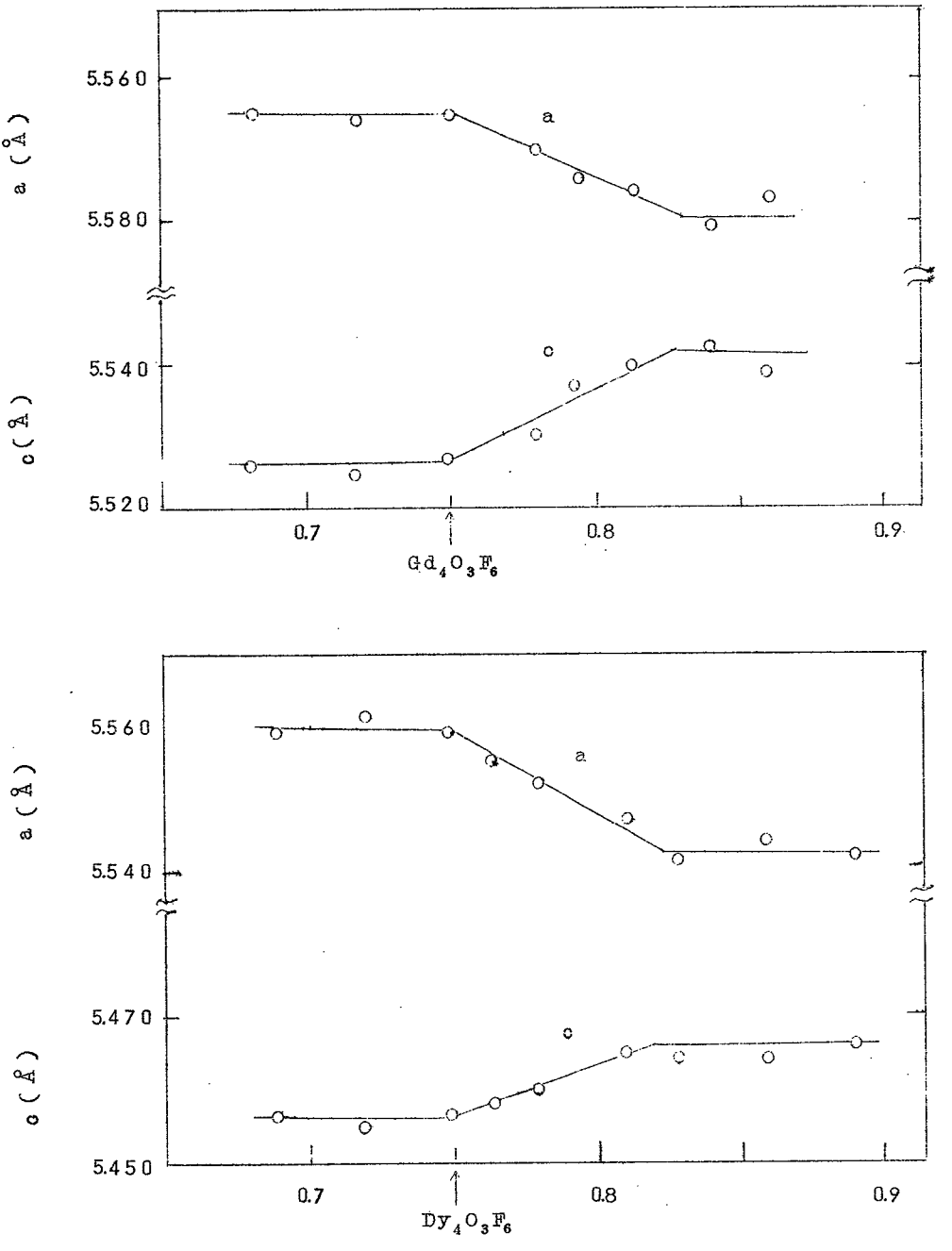


図2.6　$Gd_4O_3F_6$ と $Dy_4O_3F_6$ の格子定数の変化

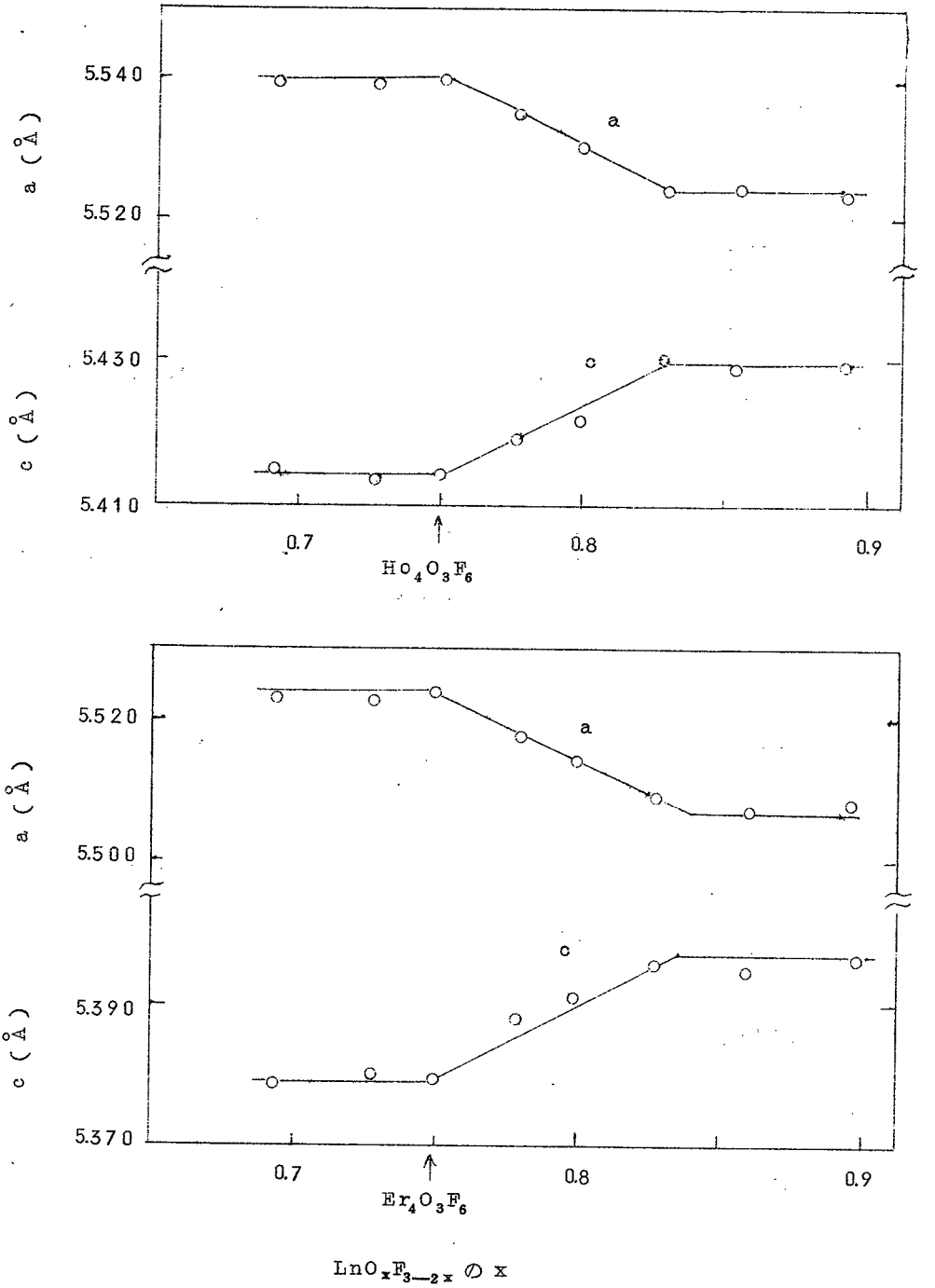


図2.7　$Ho_4O_3F_6$ と $Dy_4O_3F_6$ の格子定数の変化

様に CaF_2 型を基本とした結晶構造を持っていると考えられるが，$c/a \fallingdotseq 1$ の正方晶構造である。しかし CaF_2 型と比較すると非金属元素が1個多く存在する。この過剰な1個の非金属元素は $(3/4, 1/4, 1/4)(1/4, 1/4, 3/4)(3/4, 3/4, 3/4)(1/4, 3/4, 1/4)$ に統計的に分布していると考えられる。X線散乱能の類似性のために，酸素とフッ素が規則的に配列しているかどうかを決めるまでにはいたらなかった。図2.3(b)に Zachariasen による正方晶と $Ln_4O_3F_6$ の正方晶の単位格子を CaF_2 型を基本にして示した。図2.5に示したように $Ln_4O_3F_6$ の格子定数の原子番号に対する変化は，a，c ともに良くランタニド収縮に従っている。この図には比較のために，La, Pr に対しては $\sqrt{2}a$ を図示してある。図からわかるように結晶構造の変化と対応して，軸比が重希土では $c/a < 1$，軽希土では $c/a > 1$ と異なっていることは興味ある現象である。

図2.2に示したように Gd, Dy, Ho, Er の場合は LnO_xF_{3-2x} であらわされるかなりの組成巾が存在している。この領域での格子定数変化は図2.6と図2.7に示したように，いずれの系でも x が大きくなると，すなわち組成が LnOF に近づくにつれて，a が減少し，c が増加している。x＝1まで外そうすると，LnOF が CaF_2 型構造をとった時に予想される格子定数に近い値となる。Sm, Eu, Tm, Yb の場合はほとんど組成巾が見られなかった。Sm, Eu, Tm, Yb は一般に2価が安定な元素であり，この性質と非化学量論性が奇妙に一致している。

2.4.3 LnOF と $Ln_4O_3F_6$ の高温相

重希土の $LnF_3-Ln_2O_3$ 系には，菱面体晶の LnOF と正方晶の $Ln_4O_3F_6$ が低温領域で存在していること，またこの2相はいずれも CaF_2 型を基本とした構造を有していることがわかった。軽希土の La, Nd 等で CaF_2 型の LnOF が報告されているが，著者の実験では低温領域でいずれの系でも LnOF は菱面体晶であった。この事実と，LnOF と $Ln_4O_3F_6$ の両相がいずれも CaF_2 型を基本とした構造であることから，この両相の高温相を調べることは興味があると思われる。

1. LnOF の高温相

高温X線回折の結果，菱面体晶の LnOF (Ln＝La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) は高温で CaF_2 型の立方晶に変態することがわかった。図2.8に LaOF の25℃，450℃，550℃のX線回折パターンを示す。この CaF_2 型の LaOF は低温での酸素とフッ素の規則配列が高温でくずれ，この両イオンが不規則に分布したためと考えられる。図2.9に LaOF と NdOF の単位体積の温度変化を示す。比較の

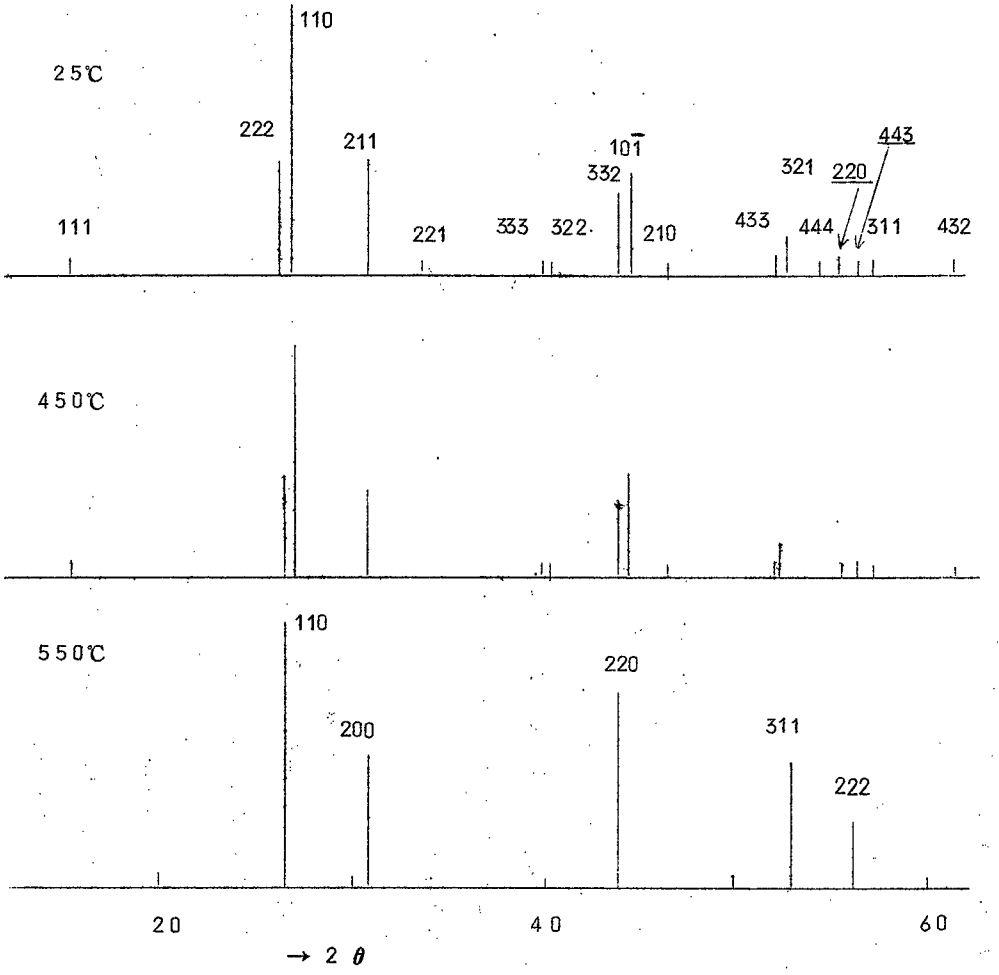


図 2.8　LaOFの高温でのX線回折図形

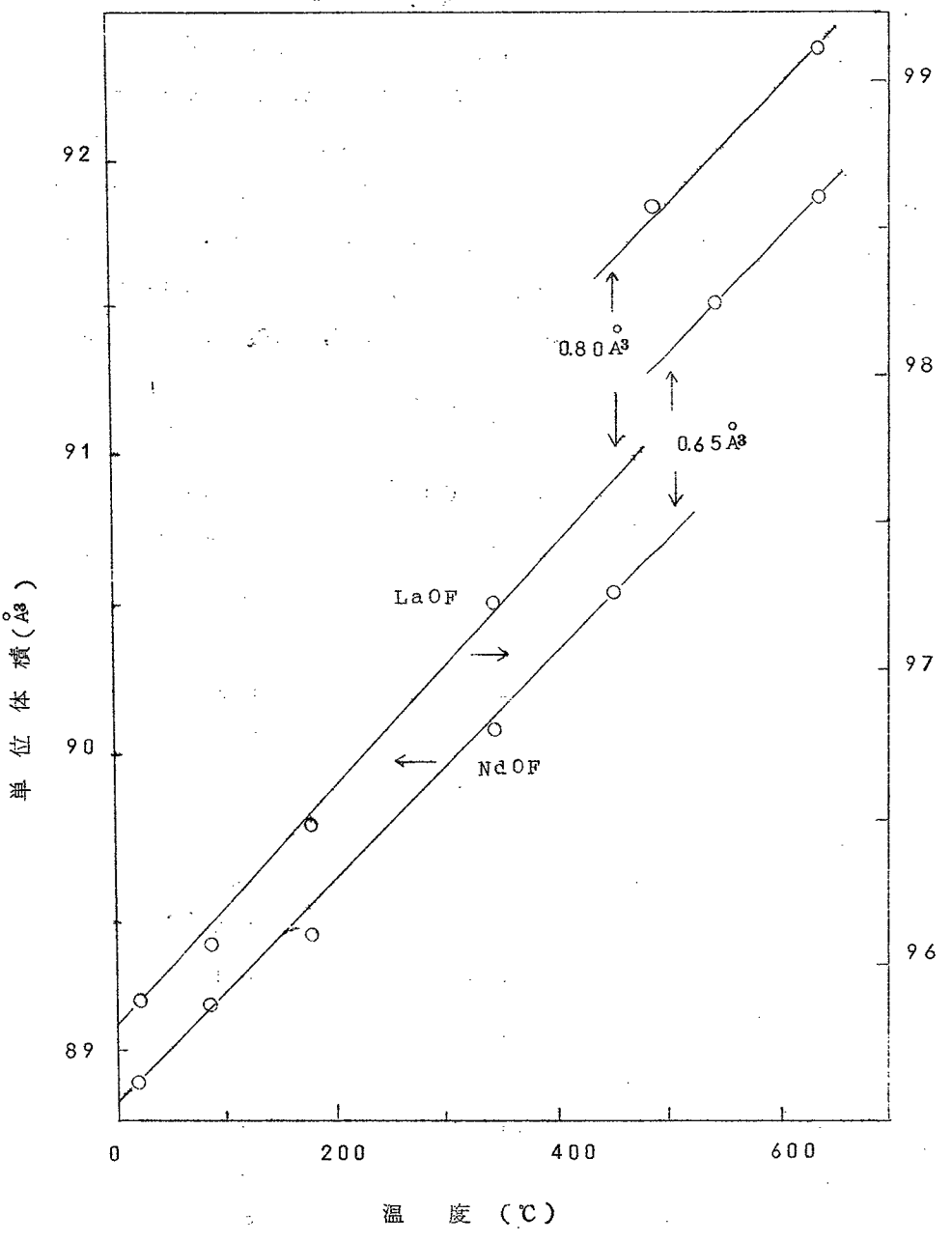


図2.9　LaOF と NdOF の単位体積の温度変化（CaF_2 型は $1/4$ 体積）

ために立方晶は体積の 1/4 を図示してある。室温まで外そうすると，正方晶と菱面体晶では，LaOF と NdOF に対してそれぞれ 0.80 Å³，0.65 Å³ だけ体積が異なっている。変態温度，変態熱をくわしく調べるために，示差熱分析を行った。菱面体晶から立方晶への結晶変態に対応して，高温でいずれの系でも吸熱ピークが見られた。この吸熱ピークの位置と面積から変態温度と変態熱とを求めた。結果は表 2.6 にまとめて示してある。また図 2.10 と図 2.11 に変態温度と変態熱の原子番号に対する変化を図示した。変態温度は一応原子番号が大きくなるにつれて，高温側にずれる傾向が見られる。変態熱も Pr，Tb が他の Ln と比較して小さいが，一応原子番号が大きくなるにつれ，すなわち Ln^{3+} のイオン半径が小さくなるにつれて増加している。$SmF_3-Sm_2O_3$ 系において，SmO_xF_{3-2x} の式で表わされ

表 2.6　LnOF と $Ln_4O_3F_6$ の DTA の結果

	DTA の吸熱ピーク温度（℃）		LnOF の変態熱
	LnOF	$Ln_4O_3F_6$	（kcal／モル）
La	505	—	2.65
Ce	—	—	—
Pr	460	—	1.89
Nd	515	—	3.25
Pm	—	—	—
Sm	530	553	2.83
Eu	495	733	3.40
Gd	613	914	3.25
Tb	544	892	1.91
Dy	579	1049	3.25
Ho	590	1098	3.22
Er	595	1178	3.71
Tm	545	1180	3.53
Yb	566	1155	3.60
Lu	580	1120	3.70
Y	560	—	2.76

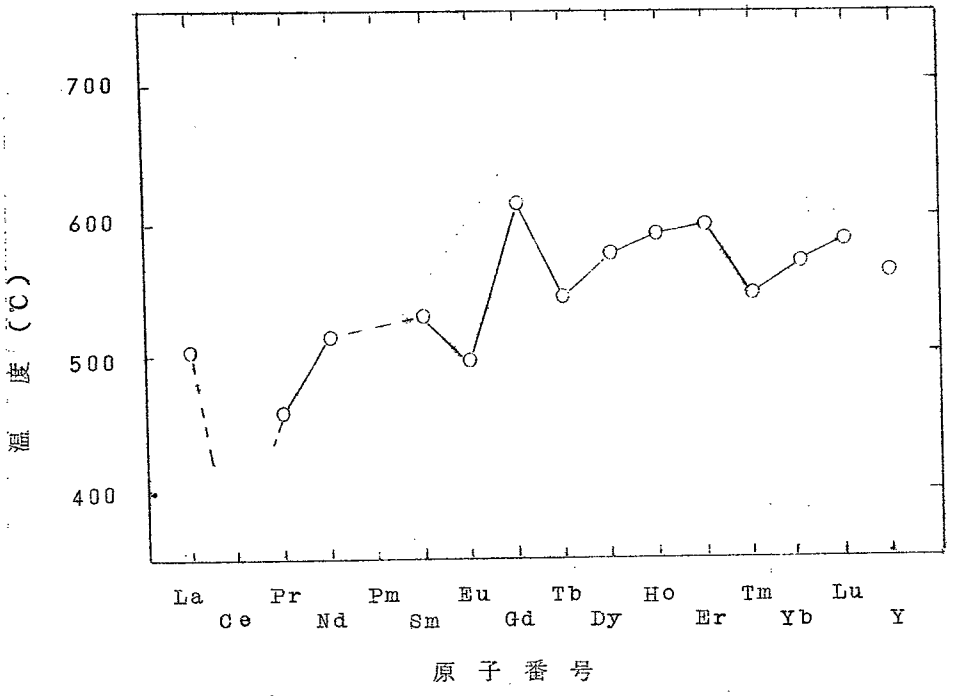


図2.10　LnOF の変態温度の原子番号に対する変化

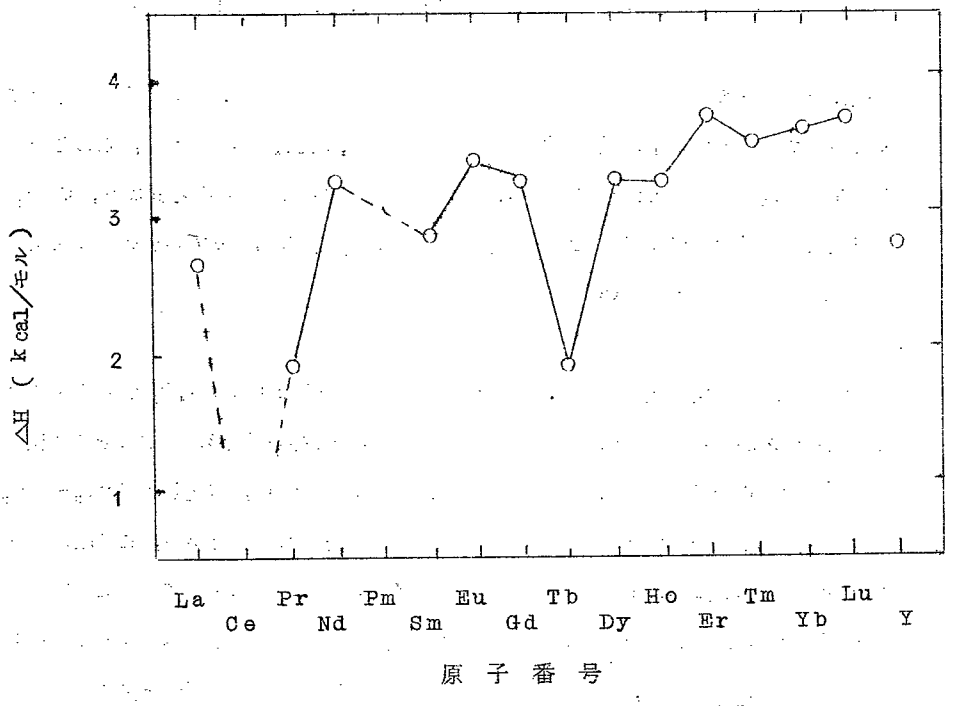


図2.11　LnOF の変態熱量の原子番号に対する変化

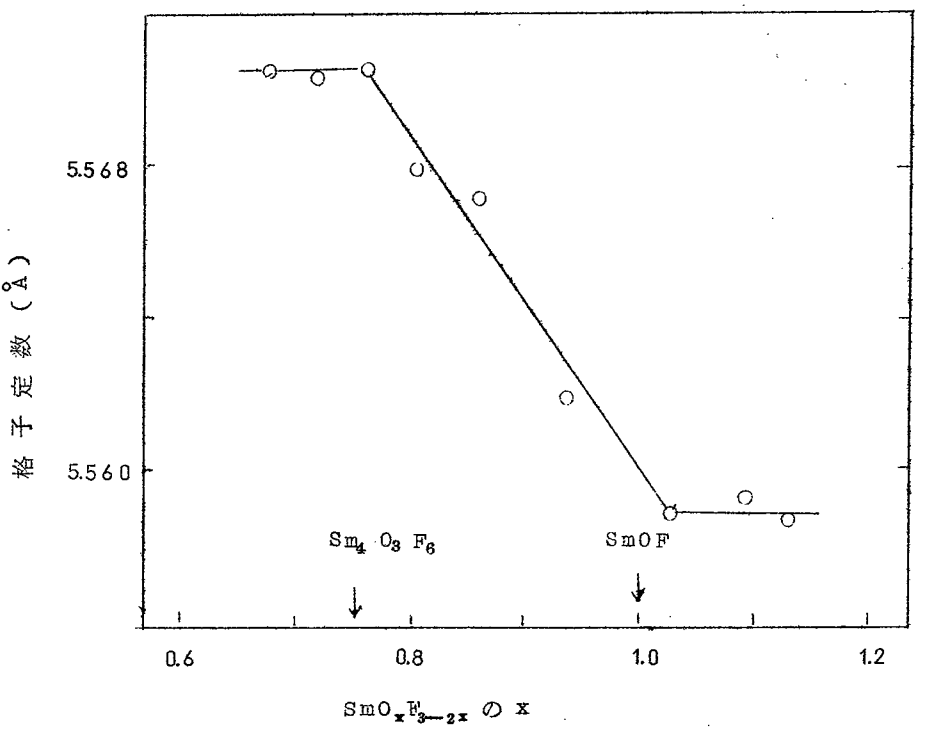


図2.12　CaF_2 型結晶構造をもつ SmO_xF_{3-2x} の格子定数変化

る組成を持つ試料を高温から急冷すると $0.75 \leqq x \leqq 1$ の範囲で，図2.12に示したようにxにつれて少しづつ格子定数の異なる CaF_2 型の SmO_xF_{3-2x} が得られた。このことはほとんど非化学量論的組成巾の存在しない，低温相の菱面体晶の SmOF と異なり，CaF_2 型の高温相は化学量論的組成 SmOF から正方晶の $Sm_4O_3F_6$ の領域までの広い組成巾で安定に存在していることを示している。

2. $Ln_4O_3F_6$ の高温相

$Ln_4O_3F_6$ の示差熱分析の結果，重希土（Ln＝Sm－Lu）の $Ln_4O_3F_6$ の場合のみ高温で吸熱ピークが見られた。残念ながら高温X線回折法では回折図形のくずれや酸化反応のために高温相を詳細に調べることはできなかった。しかしながら，前述した $SmF_3-Sm_2O_3$ 系で $Sm_4O_3F_6$ を高温から急冷すると CaF_2型の相が得られることから，この吸熱ピークは正方晶から CaF_2 型への結晶変態によるものと考えられる。図2.13にDTAの吸熱ピーク温度を原子番号に対して図示した。$Ln_4O_3F_6$ の正方晶から CaF_2 型への原子番号に対する変態温度の変化の様子は，LnF_3 [6]の斜方晶から六方晶への変態の様子と良く似ている。

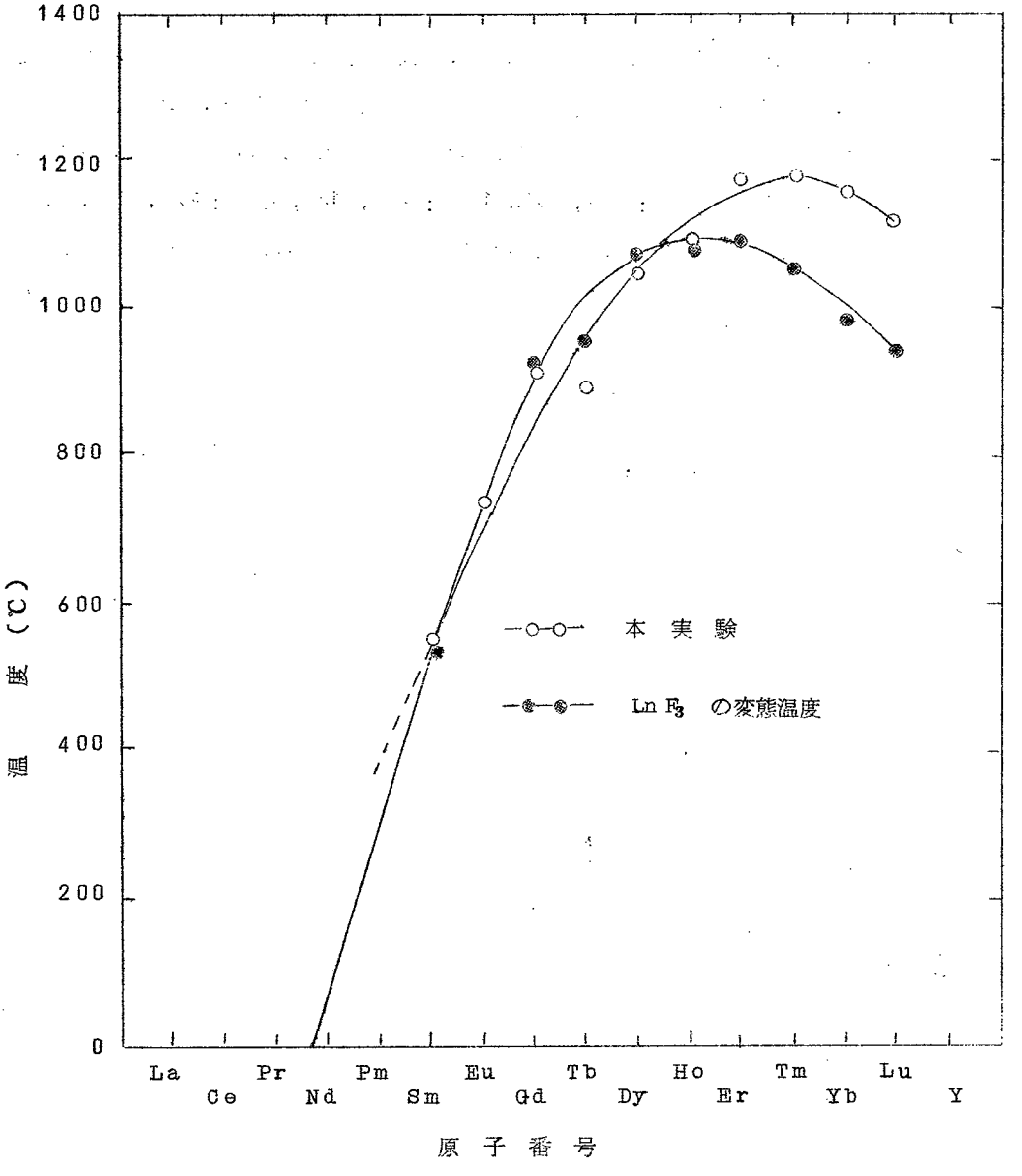


図2.13　$Ln_4O_3F_6$ のＤＴＡのピーク温度の原子番号に対する変化

2.5 考　察

$Ln_2O_3-LnF_3$ 系には軽希土では菱面体晶の LnOF と Zachariasen によって報告されている LnO_xF_{3-2x} 型の正方晶が存在しており，この2相のうち LnOF は高温で CaF_2 型に変態することがわかった。一方重希土類の場合は，LnOF が低温で菱面体晶，高温で CaF_2 型

であるという事実は軽希土類の場合と同じであるが，正方晶構造のオキシフッ化物は $Ln_4O_3F_6$ の組成を持ち，ＤＴＡの結果と Sm の場合の急冷法による高温相の同定より，この相は低温相であり，高温では LnOF の場合と同じく CaF_2 型へ変態すると考えられる。この場合，過剰の非金属原子は（$1/4, 1/4, 3/4$: $1/4, 3/4, 1/4$: $3/4, 1/4, 1/4$: $3/4, 3/4, 3/4$）の位置に統計的に分布していると考えるのが妥当である。正方晶の $Ln_4O_3F_6$ と CaF_2 型の

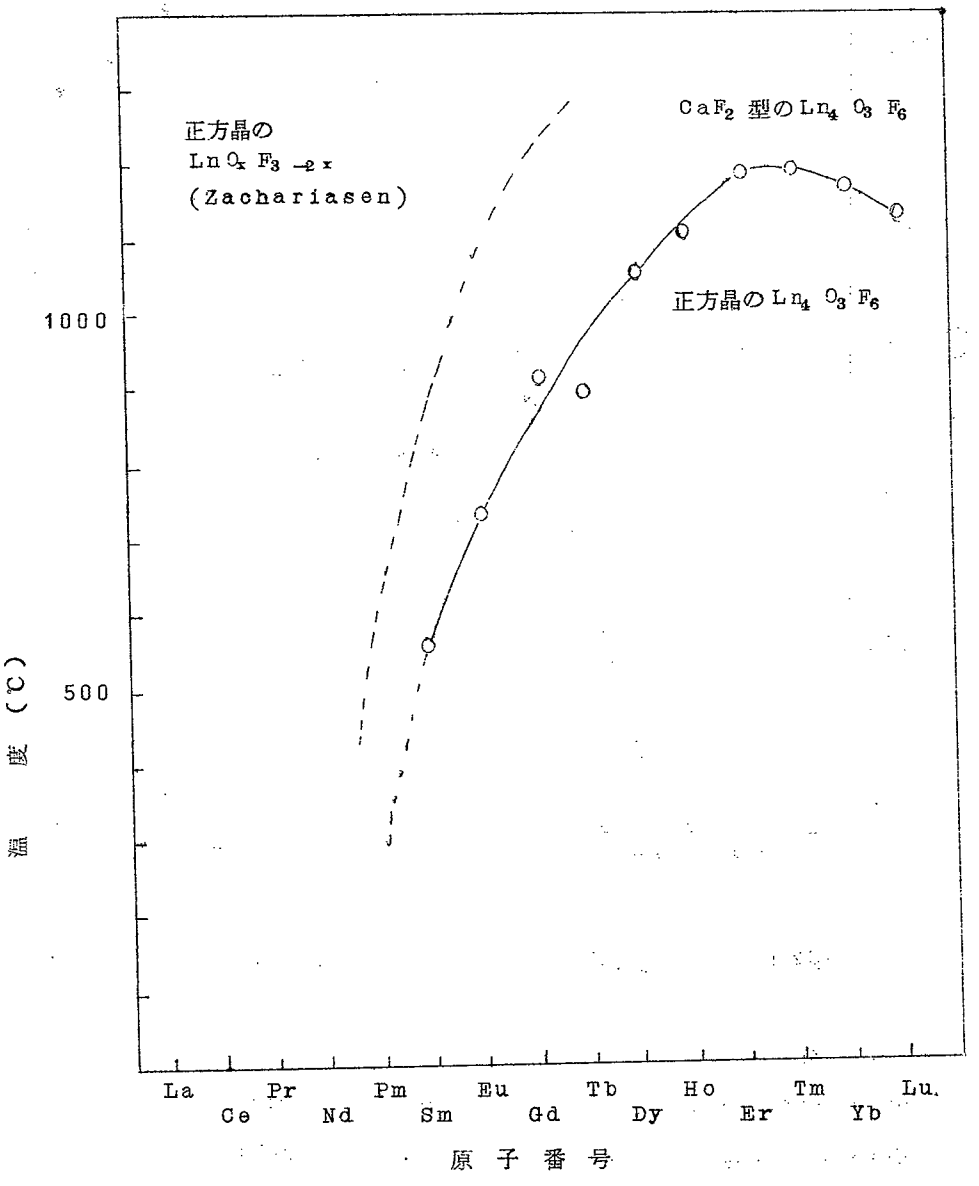


図2.14　正方晶の $Ln_4O_3F_6$，LnO_xF_{3-2x} と CaF_2 型の $Ln_4O_3F_6$ の相関係

$Ln_4O_3F_6$，軽希土に存在する LnO_xF_{3-2x} の相関係は図2.14のようになると考えられる。このような相関係は Ln_2O_3[7] のA（六方晶）型，B（単斜晶）型，C（立方晶）型の3相の関係と温度の点を除くと良く似ている。また $Ln_4O_3F_6$ の正方晶から立方晶への変態温度は図2.13に示したように，LnF_3 の場合と良く似ている。すなわち上記の正方晶の2相と CaF_2 型のオキシフッ化物の相関係は LnF_3 と Ln_2O_3 のそれぞれの相関係を組み合せたものであると考えられる。

急冷法による $SmF_3-Sm_2O_3$ 系の実験結果から，低温では組成巾をほとんど持たない SmOF も高温相の CaF_2 型に変態すると，安定に存在する領域が $Sm_4O_3F_6$ の組成まで広がっていること，すなわち SmOF と $Sm_4O_3F_6$ とは高温で全率固溶していることが分った。この現象は $NaF-YF_3$ 系[8] の $NaF \cdot YF_3$ と $5NaF \cdot 9YF_3$ の関係，また U－O 系[9] の UO_2 と U_4O_9 の相関係と似ている。$NaF-YF_3$ 系，U－O 系の状態図を参考にすると，$SmF_3-Sm_2O_3$ 系の状態図は

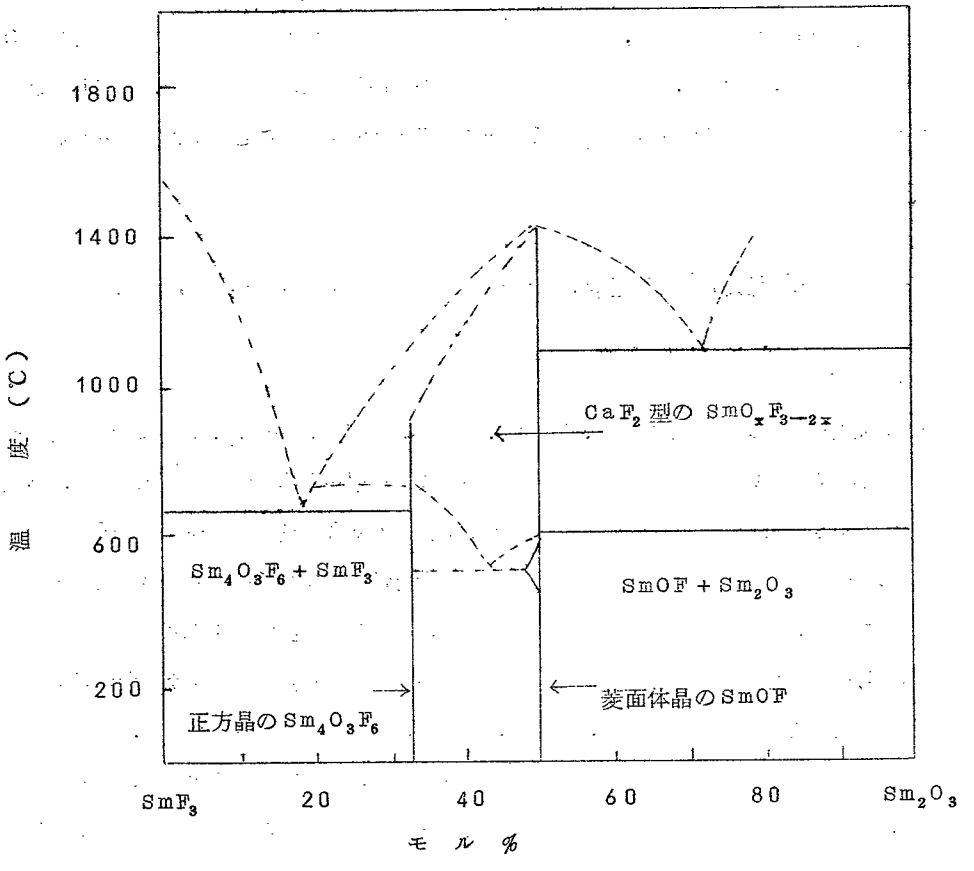


図2.15　$SmF_3-Sm_2O_3$ 系の状態図

図2.15のように予想される。

Smと異なりGd, Dy, Ho, Er の $Ln_4O_3F_6$ は LnOF 側へかなりの組成巾を持っているので Smの場合とは異なる状態図が考えられる。

LnOF の菱面体晶から立方晶への変態熱は 1.8 ～3.8 kcal/モル であり，Ln_2O_3 の結晶変態[10]（1.0～4.3 kcal/モル）と同程度の大きさである。Tb, Prを除くと変態熱量は原子番号の増加につれ，すなわちイオン半径の減少につれて増加する傾向が見られた。これは前述したように，Ln^{3+} と $\frac{O^{2-}+F^{1-}}{2}$ のイオン半径の比が，原子番号が大きくなるにつれて，CaF_2 型が安定に存在するといわれる下限の0.73よりずれてくることを考えると理解できる。PrOF と TbOF の場合は他の場合と異なり，変態熱はより小さい。これは Prと Tbが4価になりやすい元素であることと関係していると考えられる。すなわち，ごく一部のPr, Tbが4価の状態をとり，そのために組成が LnOF より少しずれる。このずれが変態熱に大きく影響していると考えられる。Pr, Tbの場合は安定に存在する酸化物が，Pr_6O_{11}，Tb_4O_7 であるために，（$3PrO_{11}+11PrF_3+4Pr$），（$3Tb_4O_7+7TbF_3+2Tb$）のそれぞれの混合物を白金ルツボ内で溶解して，PrOF，TbOF を合成する方法を採用した。このために，前述した分析方法で求めた Prと Tbの分析値からだけでは厳密に組成を決定することはできなかった。

3　希土類ホウ化物 LnB_6（Ln＝Ce, Pr, Sm, Gd, Tb）

3.1　序　節

希土類元素－ホウ素系には LnB_2, Ln_2B_5, LnB_4, LnB_6, LnB_{12}, LnB_{66} の組成を持つホウ化物が知られている。これらのホウ化物はいずれもd遷移金属のホウ化物と同じく，高温材料として分類することができる。d遷移金属のホウ化物のB含有量は20～67原子%であるが，希土類の場合は67～99原子%である。一般にB含有量が40原子%以下の場合はB－B結合は存在しないが，40原子%以上の場合はB－B結合が存在する。また80原子%以上のホウ化物（LnB_4～LnB_{66}）では，B自身が3次元的に結合している。このような非金属元素の結合様式は他の高温材料としての炭化物，窒化物，酸化物，ケイ化物では見られない，ホウ化物に特有のものである。このような結晶学上興味ある特性のため，また興味ある化学的，物理的性質のために，希土類ホウ化物は比較的多く研究されている。しかしながらB含有量の多いホウ化物の非化学量論性に関してはほとんど研究されていない。ここでは希土類ホウ化物の中から LnB_6

（Ln＝Ce, Pr, Sm, Gd, Tb）を取りあげ，この化合物の非化学量論性について実験した結果を述べる。

3.2 予備考察

3.2.1 LnB_6 の結晶構造[11)]

LnB_6はほとんどすべての希土類金属に存在している。その結晶構造は図3.1に示したようにCaB_6型であり，Bは正八面体型の B_6 原子団を形成しており，この B_6 と Ln が CsCl 型に配列した立方晶構造である。

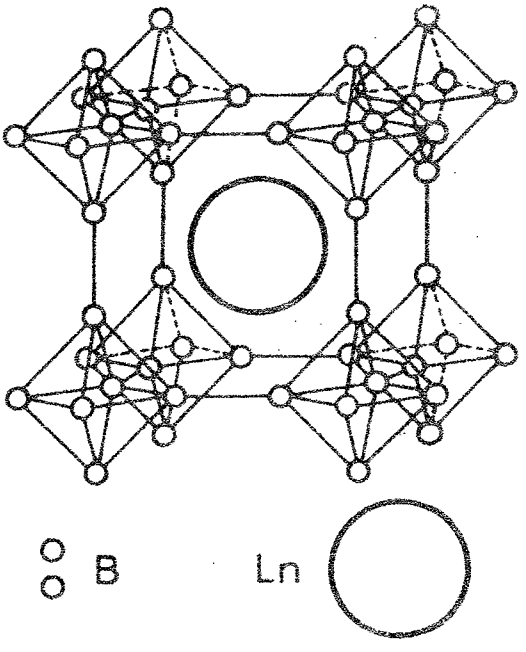


図 3.1　LnB_6 の結晶構造

3.2.2 LnB_6 の電子構造

Longuest－Higgins[12)]や Robert[13, 14)] 等の計算によると，CaB_6 中に正八面体型の B_6 原子団が形成されるには２０個の電子が必要である。B_6 原子団には１８個の電子しか存在しないから，金属から２個の電子を供与する必要がある。これらの２０個の電子のうち，１４個は B_6 原子団内の結合に，残りの６個の電子は隣接した６個の B_6 原子団との２電

子共有結合の形成に必要である。このような電子構造から予想される如く，金属元素が2価の状態である CaB_6 [15] は半導体であり，金属元素が3価の状態である LnB_6 [16]は金属伝導を示し，Eu, Sm, Yb, Lu を例外として，Ln当りの伝導電子数は約1個である。金属元素からの2個の電子の供与が B_6 原子団形成の必要十分条件であるとすると，希土類元素は一般に3価であるので，$Ln_{1-x}B_6$ であらわされる非化学量論性を持ち，$Ln_{0.67}B_6$ の組成限界まで安定に存在すると考えられる。また物理的性質は Ln の空孔濃度とともに大きく変化することが考えられる。ここでは3価が安定な Gd，2価が比較的安定な Sm，4価が安定な Ce，Pr，Tb を実験の対象とした。

3.2.3　LnB_6 の生成

LnB_6 の生成方法は大別して次の通りである。

(1)　Ln と B との直接反応

(2)　溶融塩電解

(3)　炭素による Ln_2O_3 と B_2O_3 の還元

$$Ln_2O_3 + 6B_2O_3 + 21C = 2LnB_6 + 21CO$$

(4)　Ln_2O_3 と B_4C とを反応させる方法

$$Ln_2O_3 + 3B_4C = 2LnB_6 + 3CO$$

(5)　Ln_2O_3 を炭素で還元しBと反応させる方法

$$Ln_2O_3 + 12B + 3C = 2LnB_6 + 3CO$$

(6)　Ln のハライドと B のハライドまたは BH_x を熱分解させて基板上に生成させる方法

(7)　Ln_2O_3 と B を反応させる方法

$$Ln_2O_3 + 15B = 2LnB_6 + {}^{3}/_{2}B_2O_2$$

(2)～(5)の方法では還元剤としての炭素の完全な除去がかなり困難であり，また LnB_2C_2 [17] で代表される三元化合物の混入が問題である。(6)の方法は高純度の LnB_6 を作るのに適した方法と考えられるが，反応の制御が困難であり，また爆発の危険がともなう。(1)の方法は最も簡単な方法であるが，高純度の Ln 金属が大量に必要である。以上の理由からここでは(7)の方法を採用した。この方法では残存する酸素不純物が最も問題となるが，これは反応条件を詳細に調べることにより解決可能である。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 非化学量論的組成を持つ LnB_6 の生成とその結晶構造

1. LnB_6 の生成条件

イオン交換法で得た99.999%の Ln_2O_3[8] と99.9%のBを1：15のモル比に混合し，成型圧縮し，10^{-4}～10^{-6} mmHg の真空中でタングステン抵抗炉を使用して加熱反応させた。反応容器には Ta板と，LnとBの直接反応で合成した LnB_6 の板とを共用した。温度測定にはW—WRe熱電対を使用した。図3.2に Sm_2O_3＋15B を種々の温度で，30分間反応させた時の重量変化を示す。点線は Ln_2O_3 の酸素がBと反応し，完全に B_2O_2 として蒸発した時の重量減少の理論値を示す。この図より Sm_2O_3 とBの反応は1350℃附近から始り，1650℃では理論値をこえることがわかる。X線回折によると1350℃～

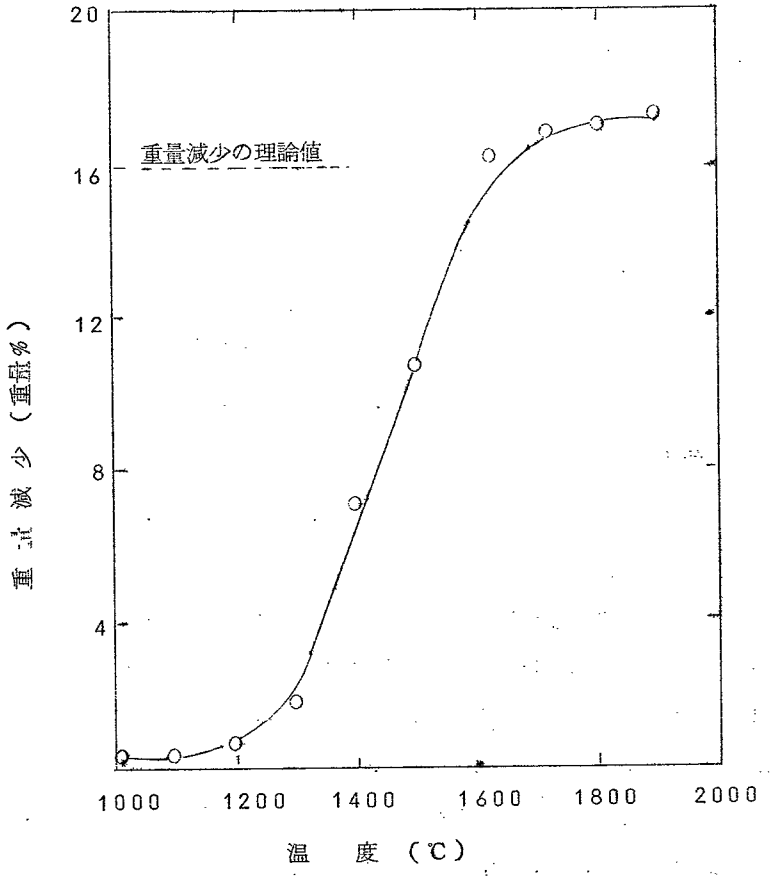


図3.2 Sm_2O_3＋15B を30分間加熱反応させた時の重量減少

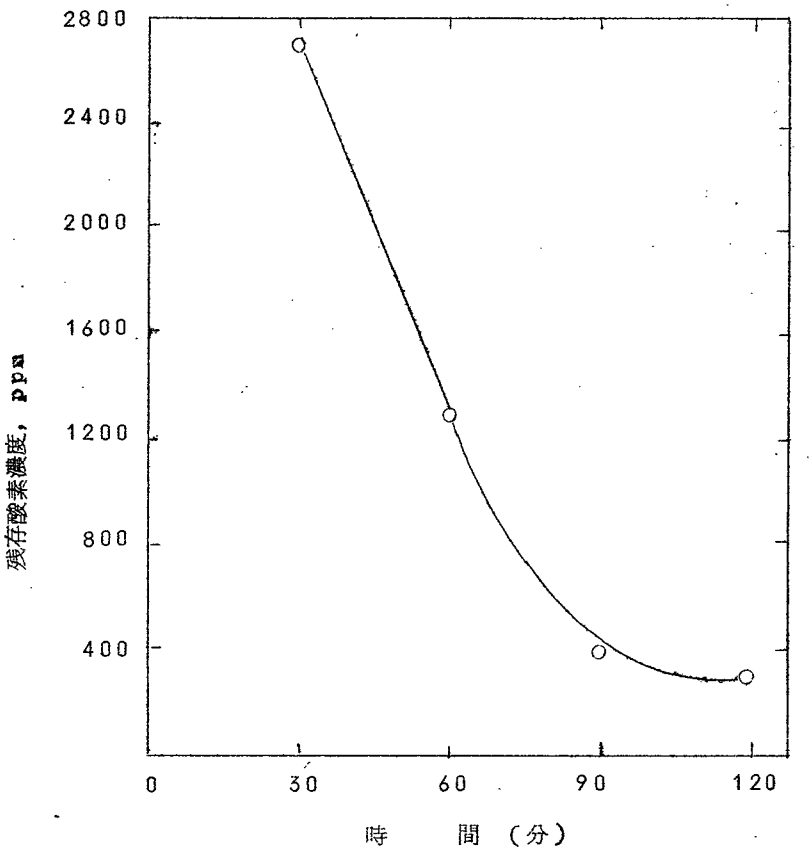


図3.3　Sm_2O_3＋15B　を1650℃，真空中で加熱反応させた後の残存酸素濃度に対する反応時間の影響

1600℃の範囲の反応生成物には Sm_2O_3，B，SmB_6 以外に，多分 Sm－O－B 系の三元化合物と思われる相が含まれていた。しかし1600℃以上の場合は SmB_6 1相のみが同定された。次に Sm_2O_3＋15B を温度を1650℃に固定し，反応時間を変えた時の生成物中の残存酸素濃度の分析値が図3.3に示されている。酸素の分析は inert-gas fusion coulonic method で行った。図3.2より1650℃で2時間反応させると酸素濃度は300 ppm 以下になること，また2時間以上反応させても酸素濃度はほとんど減少しないことがわかる。以上のことより SmB_6 の生成条件を1650℃，2時間と決めた。同様の実験を Ce, Pr, Gd, Tb についても行った。表3.1にそれぞれの反応条件を示す。

表 3.1 LnB_6 の生成条件

化合物	反応温度(℃)	反応時間(hr)	反応開始温度(℃)
CeB_6	1850	3	1450
PrB_6	1800	3	1400
SmB_6	1650	2	1350
GdB_6	1650	2	1300
TbB_6	1650	2	1250

2. LnB_6 の生成

SmB_6 の組成巾を決定するために，次式に従って Sm_2O_3 とBとを色々の割合に混合し，1650℃で2時間加熱反応させた。

$$2\,Sm_2O_3 + (6+4x)\,B = 4\,SmB_x + 3\,B_2O_2$$

反応生成物の化学分析の結果を表3.2に示す。Smの含有量は試料を Na_2CO_3 溶液に溶かし，$(CH_2)_6N_2$ を使ってpHを5.2に調整し，XO指示薬を加えた後，1/1000NのEDTAによる滴定法によって定量した。Bの含有量は同じく Na_2CO_3 溶液に溶かし，pHを6.9に調整した後Manitalを加えて，1/10NのNaOH溶液で滴定した。表からわかるように反応前の B/Sm_2O_3 比が9～12では SmB_6 と SmB_4 の両相が，13～21では SmB_6 相のみが，また22以上では SmB_6 とBとが同定され，SmB_6 はかなりの組成巾を持っていることがわかった。B/Sm比の理論値と実験値は比較的一致している。しかしながら，第2相として SmB_4 が同定された領域では B/Sm の比が理論値よりかなり大きい。これは Smith等[19, 20] による希土類ホウ化物の質量分析の結果と合せ考えて，生成した SmB_4 が次式に従って SmB_6 と Smに分解し，Sm金属が蒸発したためと考えられる。

$$Sm_2O_3 + (15-2x)\,B = (2-x)\,SmB_6 + x\,SmB_4 + 3/2\,B_2O_2(g)$$

$$3\,SmB_4 = 2\,SmB_6 + Sm(g)$$

Sm以外の LnB_6 (Ln＝Ce, Pr, Gd, Tb) に関しても同様にかなり広い安定に存在する組成巾が認められた。結果を表3.3にまとめて示す。

表 3.2　反応生成物の分析

混合比 B/Sm_2O_3	B/Sm 原子比 理論値	B/Sm 原子比 分析値	相
9	3.0	5.54	$SmB_6 + SmB_4$
9.5	3.3	5.65	〃
10	3.5	5.71	〃
11	4.0	5.88	〃
12	4.5	5.93	〃
13	5.0	5.96	SmB_6
14	5.5	6.02	〃
15	6.0	6.13	〃
16	6.5	6.51	〃
17	7.0	7.01	〃
18	7.5	7.49	〃
18.5	7.75	7.82	〃
19	8.0	8.13	〃
20	8.5	8.52	〃
21	9.0	8.86	〃
22	9.5	9.27	$SmB_6 + B$
23	10.0	9.62	〃
24	10.5	10.41	〃
25	11.0	11.02	〃
26	11.5	12.28	〃

表 3.3　LnB_6 の非化学量論性

化合物	組成巾	格子定数 (Å)	密度 (g/cm³)	非化学量論的組成巾
CeB_6	$CeB_6-CeB_{8.57}$	4.1396→4.1415	4.80 →4.00	$CeB_6 \rightarrow Ce_{0.70}B_6$
PrB_6	$PrB_6-PrB_{8.70}$	4.1329→4.1355	4.65 →3.95	$PrB_6 \rightarrow Pr_{0.69}B_6$
SmB_6	$SmB_6-SmB_{8.82}$	4.1304→4.1278	5.02 →3.90	$SmB_6 \rightarrow Sm_{0.68}B_6$
GdB_6	$GdB_6-GdB_{8.57}$	4.1065→4.1113	5.17 →4.20	$GdB_6 \rightarrow Gd_{0.70}B_6$
TbB_6	$TbB_6-TbB_{8.00}$	4.1008→4.1052	5.22 →4.68	$TbB_6 \rightarrow Tb_{0.75}B_6$
EuB_6 [22,23]		4.170 →4.184 4.1834→4.181		
LaB_6 [20]	$LaB_6-LaB_{7.8}$	4.1561→4.1561	4.714→3.98	($LaB_6 \rightarrow La_{0.75}B_6$)
DyB_6 [21]	—	4.0969→4.1008		—
ThB_6 [24]	$ThB_6-ThB_{7.70}$	4.1105→4.1125	7.0 →5.0	$ThB_6 \rightarrow Th_{0.78}B_6$

3. 非化学量論的組成を持つ LnB_6 の構造

表3.3に示したように，LnB_6 はかなりの組成巾で安定に存在している。この非化学量論的組成巾での LnB_6 の密度，格子定数，X線回折強度の比を測定した。図3.4に B/Sm に対する SmB_6 の密度の変化を示す。この密度は試料を325～400メッシュに粉砕した後，CCl_4 を使用し，置換法で測定した。図中のc，b曲線は SmB_6 の非化学量論的組成巾が，それぞれ SmB_{6+y}，$Sm_{1-x}B_6$ の化学式で表わされると仮定して計算した時の計算値である。実験値は $Sm_{1-x}B_6$ を仮定した時の計算値とよく合っている。X線回折強度が SmB_6 中の Sm金属の位置にもっとも敏感である（100）と（111）面を選び，その比の B/Sm に対する変化を図3.5に示す。図中の点線は $Sm_{1-x}B_6$ 型の欠陥構造を仮定した，すなわち SmB_6 中の Sm位置に無秩序に欠陥が生じていると仮定した時の理論値である。使用した計算式は次の通りである。

$$\frac{I_{100}}{I_{111}} = \frac{|F_1|^2 \cdot p_1 \cdot Lp}{|F_2|^2 \cdot p_2 \cdot Lp}$$

$$F=(1-x)f_{Sm}+2f_B[(-1)^{k+l}\cos 2\pi hu+(-1)^{h+l}\cos 2\pi ku+(-1)^{h+k}\cos 2\pi lu]$$

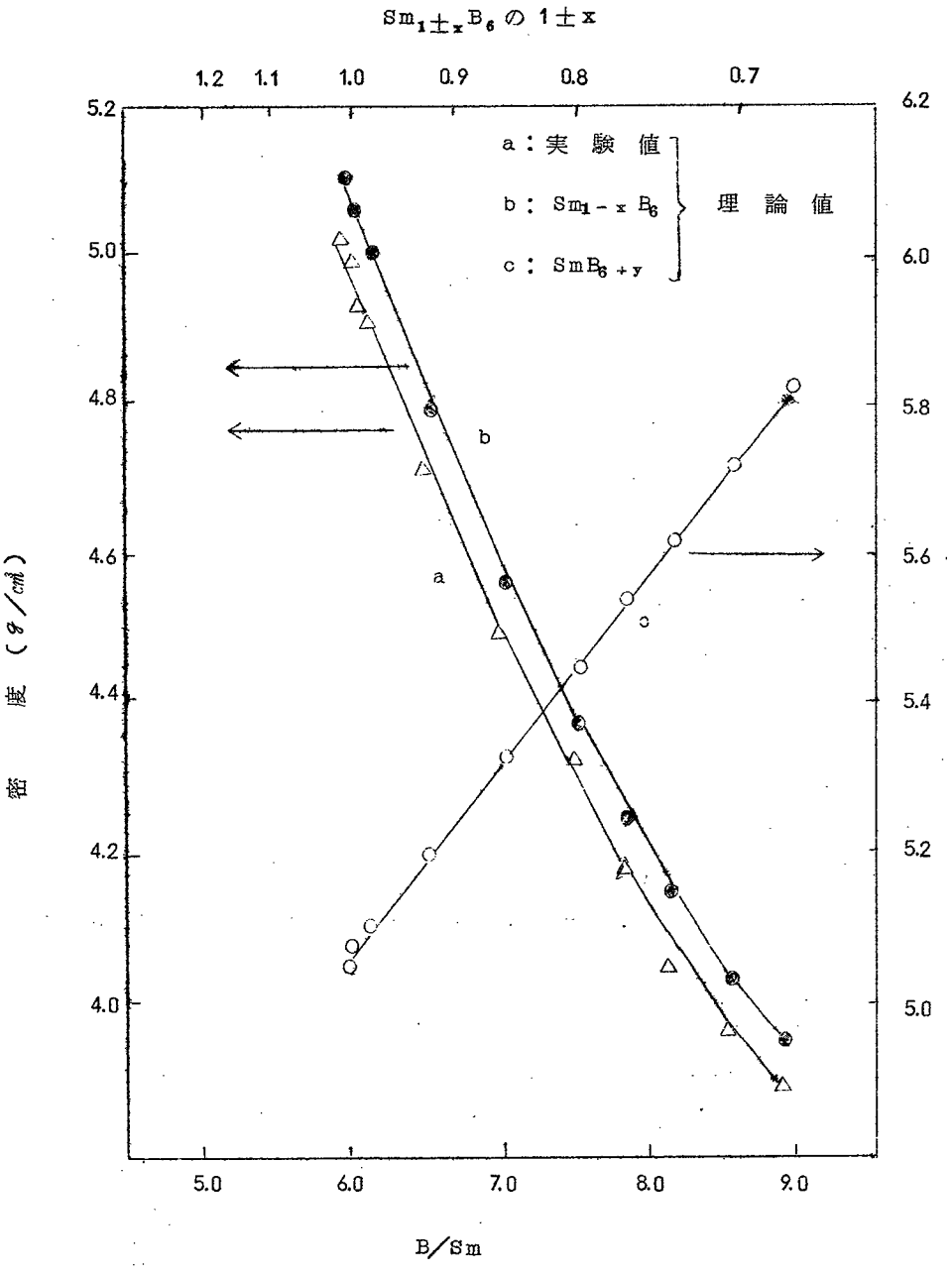


図 3. 4　B/Sm に対する SmB_6 の密度変化

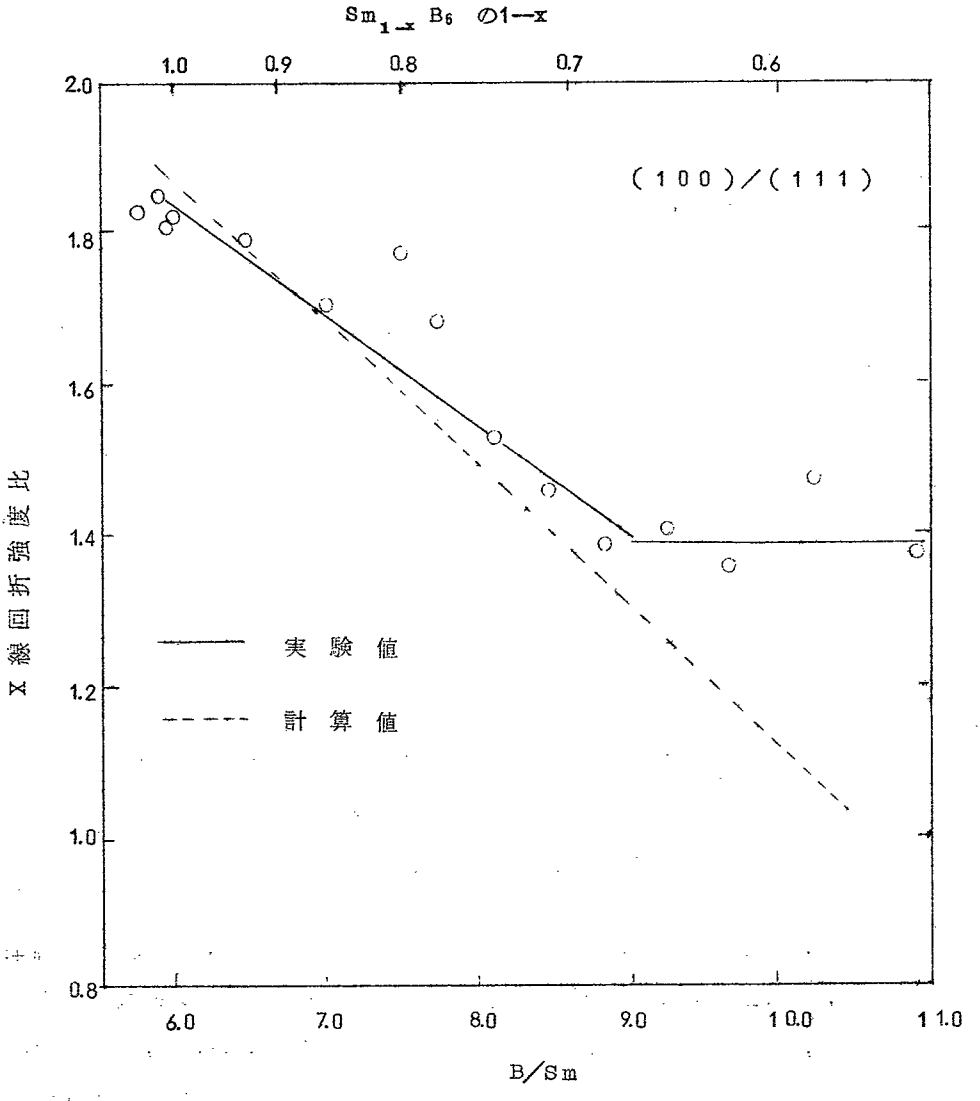


図 3.5　B/Sm に対する SmB_6 の X 線回折強度比

ここで f_{Sm} と f_B は Sm とBの原子散乱因子であり，u＝0.207 を採用した。図からわかるように SmB_6 の B/Sm 比に対するX線回折強度比は $Sm_{1-x}B_6$ を仮定した時の理論値と比較的良く合っている。図3.6に SmB_6 の格子定数の変化をB/Smに対して図示した。格子定数は第2相として SmB_4 が同定される領域（B/Sm＜5.96）ではほとんど変化なく，SmB_6 一相領域では B/Sm の増加とともに減少し，B/Sm＞9.27の領域ではまた一定値になる。

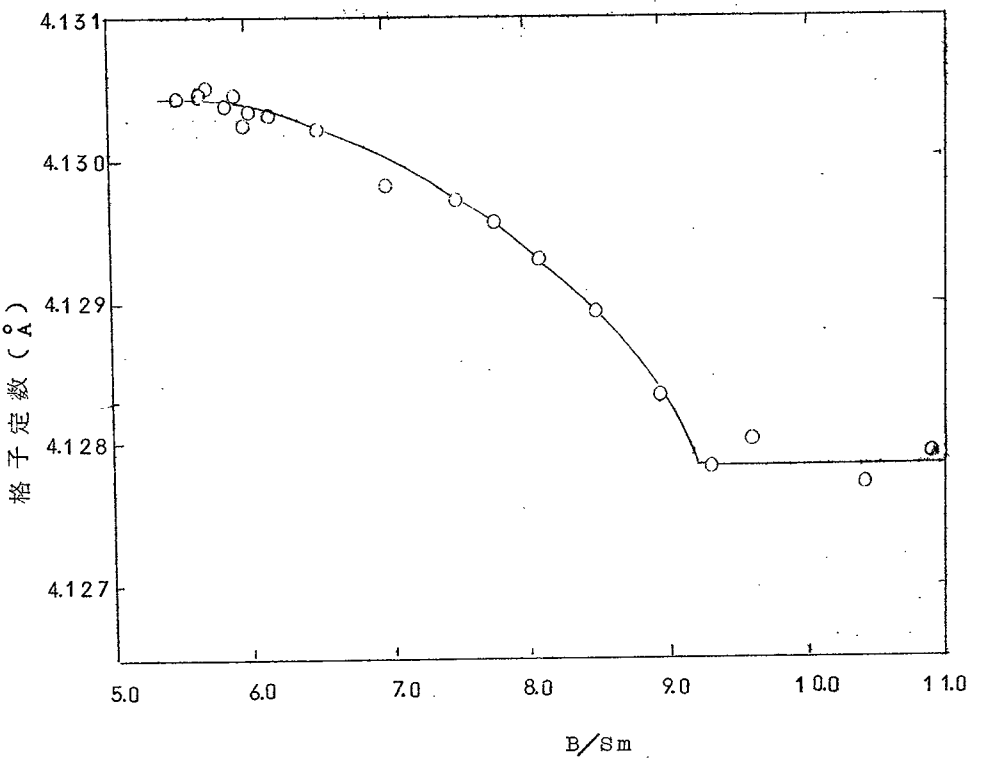


図 3.6　B/Sm に対する SmB_6 の格子定数変化

密度変化，X線回折強度比，格子定数の変化に関する実験事実より，SmB_6 は SmB_{6+y} ではなく，$Sm_{1-x}B_6$ であらわされる欠陥構造をもっていることがわかった。組成限界は $x=0.32$，すなわち $Sm_{0.68}B_6$ であらわされる。Sm以外のGd, Tb, Ce, Pr についても前述したようにかなりの組成巾で LnB_6 が安定に存在している。これらの LnB_6 に関しても SmB_6 と同様の実験を行った。B/Ln に対する密度，X線回折強度比の変化は SmB_6 の場合と同じ傾向を示し，いずれの系でも，非化学量論的組成領域では $Ln_{1-x}B_6$ であらわされる欠陥構造をもっていることがわかった。結果を表3.3にまとめて示す。しかしながら図3.7－3.10に示したように，$Ln_{1-x}B_6$ の格子定数は $Sm_{1-x}B_6$ の場合と異なり，B/Ln の比の増加，すなわちLn位置の欠陥濃度が増加するにつれ増大することがわかった。またB/Ln に対する $Ln_{1-x}B_6$ の格子定数の増加の割合は原子番号が大きくなるにつれて，すなわち Ln のイオン半径が小さくなるにつれて大きくなっている。

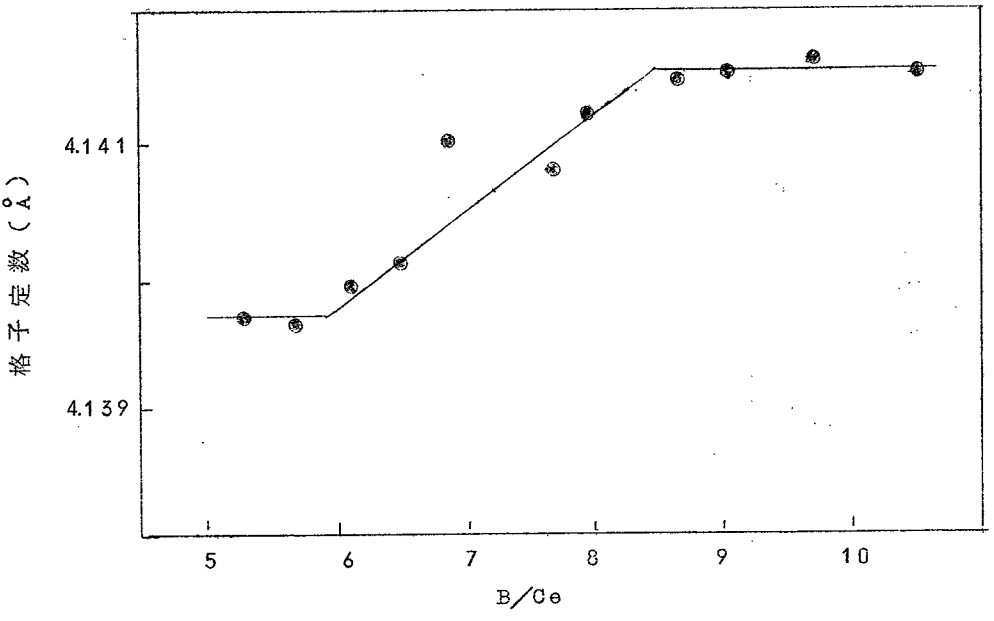


図 3. 7　B/Ce に対する CeB_6 の格子定数変化

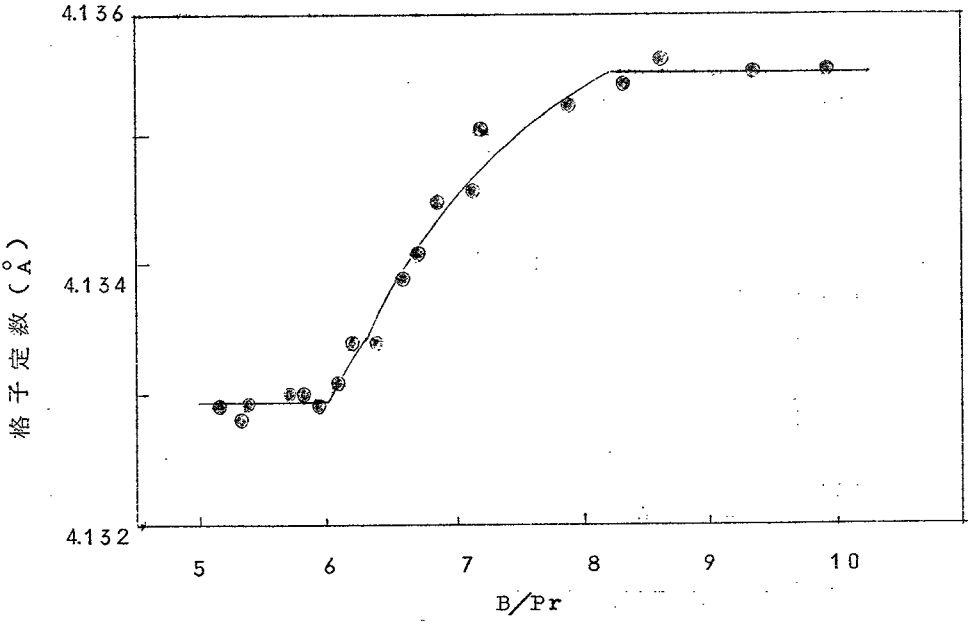


図 3. 8　B/Pr に対する PrB_6 の格子定数変化

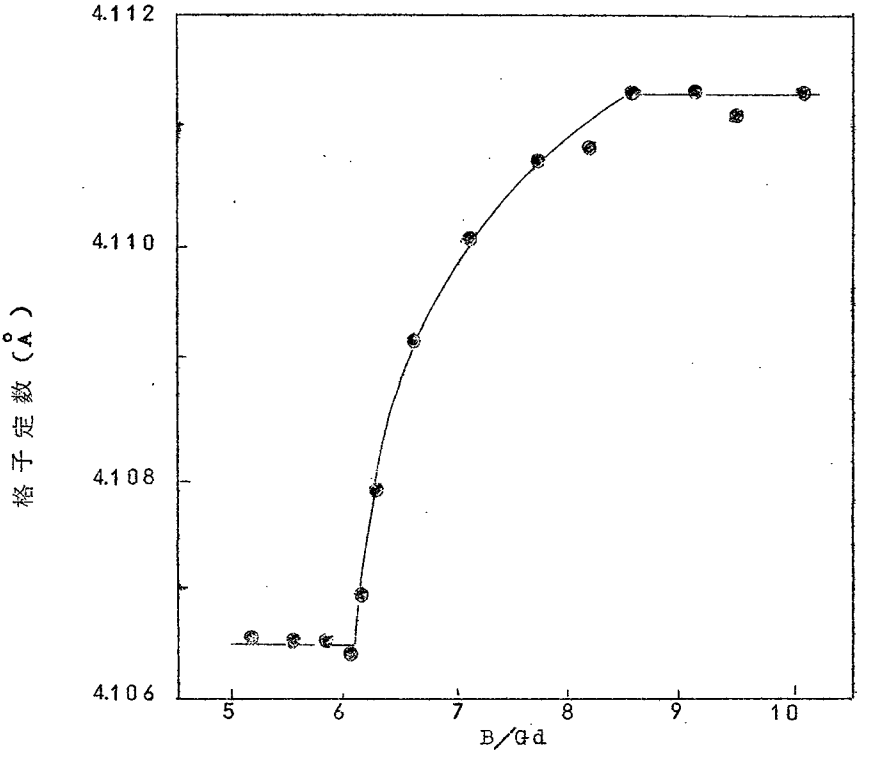


図 3. 9　B/Gd に対する GdB_6 の格子定数変化

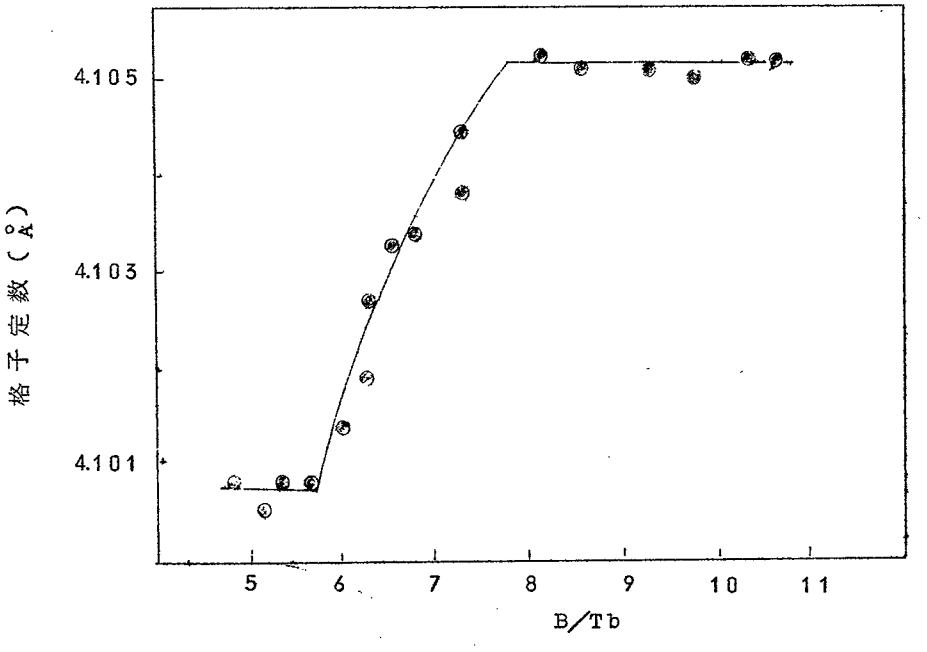


図 3.10　B/Tb に対する TbB_6 の格子定数変化

4. 考　察

LnB_6 は B/Ln＝6～8.6 の組成巾を持っており，この領域で $Ln_{1-x}B_6$ であらわされる欠陥構造を持っていることがわかった。組成限界での Ln 1個当りの価電子数は，Ln は一般に3価であるから，約2個である。LnB_6 が $Ln_{1-x}B_6$ 型の欠陥構造を持つこと，またその組成限界での Ln 1個当りの価電子数が平均して2.0個になることは前述したように LnB_6 の結晶構造とその電子構造とから予想される通りである。組成限界が Ln の種類によってそれほど変化しないことと，B/Ln に対する格子定数の変化が3価が安定な Gd と同じ挙動を示すことから，$Ln_{1-x}B_6$ 中の Ce, Pr, Tb はいずれも3価の状態にあることが分り，4価の影響はほとんど考えられない。しかし SmB_6 は他の LnB_6 と比較して，欠陥濃度に対する格子定数の変化が逆である。このことは SmB_6 中の Sm の電子構造が他の Ln と異なっていることを示唆しているように思われる。表3.3に比較のために示したように LaB_6，EuB_6，DyB_6，ThB_6 の非化学量論的組成巾に関する報告がある。Johnson 等[21] によると LaB_6 は LaB_6 －$LaB_{7.8}$ の範囲で安定に存在する。しかし本実験の結果より LaB_6 の安定領域は LaB_6－$La_{0.75}B_6$ と考える方がより正しいと考えられる。しかしながら B/La 比が大きく変化しても，格子定数の変化はほとんど観測されていない。Spear[22] によると DyB_6 はかなりの組成巾を持っており，その格子定数は Dy 側で 4.0969 Å，B 側の組成限界では 4.1008 Å であり，Gd, Ce, Pr, Tb の場合と同じく B/Ln に対して格子定数は増加している。EuB_6 に関しても Felten[23] と Savitskii 等[24] の報告がある。Felten 等によると EuB_6 もかなりの組成巾を持っており，格子定数は B/Eu の増加につれて増大している。しかし Savitskii 等の報告によると格子定数は B/Eu に対して，逆に減少している。Etourneau 等[25] は $Th_{1-x}B_6$ の生成とその構造に関して報告している。彼等は Th と B とを1300℃で固相反応させて $Th_{1-x}B_6$（x＝0～0.22）を合成している。この報告によると $Th_{1-x}B_6$ の格子定数は B/Th 比の増加につれて，Ce, Pr, Gd, Tb の場合と同じく増大している。しかしながら中性子回折の結果から，Th 位置に空孔が生成しても正8面体型 B_6 原子団は本質的にはほとんど影響を受けないと報告している。

以上のように $Ln_{1-x}B_6$ は B の含有量の増加につれて，その格子定数は SmB_6 の場合は減少し，それ以外の LnB_6 では増加するという興味ある現象が見られる。この機構を説明する要因としては2つ考えられる。

(1) Ln 位置に生じた空孔の規則的配列

(2) LnB_6 中の Ln の電子状態の相違による B_6 原子団間の静電的反発力の差

まず第1の要因について考える。LnB_6 の Ln 位置に空孔が生じ，これが規則配列すると，その結合様式によっては当然，空孔濃度が増加しても，その格子定数は減少するのではなく，逆に増大することが考えられる。この要因を調べるために，SmB_6 と GdB_6 をアーク溶解法によって合成し，その中に含まれていた単結晶を有いて，$Ln_{1-x}B_6$ の回転写真をとり，規則配列に関する知見を得る実験を行った。しかしながら，温度による空孔の規則度を考慮して，400～1500℃の温度範囲で長時間焼鈍した試料に関しても，また全く焼鈍しない試料においても，空孔の規則配列によると思われる回折は観察されなかった。このことから一応(1)の要因は除外できると考えられる。

残る1つの要因は(2)である。この考えに従うと，以下で述べるように B/Ln 比の増加，すなわち Ln 位置に生じる空孔濃度の増加に対する格子定数の変化が，LaB_6 ではほとんど変化なく，SmB_6 (EuB_6)では減少し，その他の LnB_6 では増大する現象をうまく説明することができる。前述したように CaB_6 型結晶構造を持つ化合物では，正八面体型の B_6 原子団の安定化のために，金属から B_6 へ2個の電子を供与する必要がある。希土類金属は一般に Ln^{3+} であるから，化学量論的組成を持つ LnB_6 では Ln 1個当り平均して2個の電子を，また Ln 位置の空孔濃度が 1/3 に達すると，Ln 1個当り平均して3個の電子(Ln のすべての価電子)を B_6 へ供与しなければならない。LnB_6 の Ln の位置に空孔が生じた時，その空孔は6個の B_6 原子団で囲まれた配置をとる。B_6 原子団は全体として $(B_6)^{2-}$ の状態にあると考えられるので，Ln 位置の空孔を囲んで配置した6個の $(B_6)^{2-}$ はお互いに反発し，この反発力は Ln の空孔濃度とともに増加すると考えられる。このために LnB_6 の格子定数は Ln 位置の空孔濃度の増加につれて増大する。一方ランタニド収縮，すなわち Ln^{3+} イオン半径が減少するにつれて，LnB_6 の格子定数は減少し，これに相応して B_6-B_6 距離は小さくなり，$(B_6)^{2-}$ 間の反発力は当然増加するので，空孔濃度に対する格子定数の増加率は Ln の種類によって異なる。このように考えると Ln 位置に生じる空孔濃度に対する $Ln_{1-x}B_6$ の格子定数の増加率が，LaB_6 で最も小さく，そして Ln の原子番号の増加につれて大きくなる現象がうまく説明できる。図3.11にイオン半径に対する $Ln_{1-x}B_6$ の格子定数の増加率($\triangle a/a$)を図示した。この図からわかるように格子定数の増加率は Ln^{3+} イオン半径の増加につれて減少しており，上記の考え方と良く合っているように思われる。

Sm と同じく，またはそれ以上に2価の状態が安定な EuB_6 の格子定数変化に関しては，

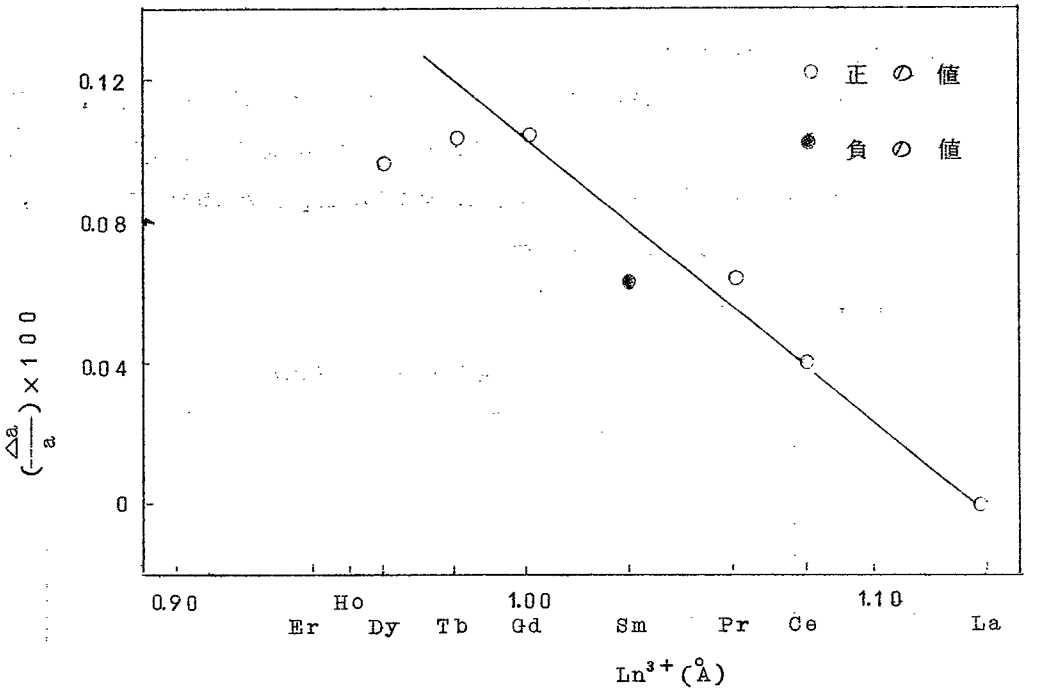


図3.11　Ln^{3+}のイオン半径に対する $Ln_{1-x}B_6$ の格子定数の変化率

対立する報告があるが，Savitskii の結果，すなわちEuB_6は Eu 位置に生じる空孔濃度につれて，その格子定数が減少するという報告をとると，EuB_6 もSmB_6の場合と同じように説明できる。

化学量論的組成をもつSmB_6，EuB_6の格子定数は他のLnB_6の格子定数のランタニド収縮から予想される値より大きい方にずれている。[26] このことはSmB_6，EuB_6中の Sm，Eu の一部がよりイオン半径の大きい2価になっているためであると考えられる。ポーリング[27]によるとSmB_6中の Sm の2価の割合は 1.8 %である。$Sm_{1-x}B_6$ と $Eu_{1-x}B_6$の格子定数が他のLnB_6の場合とは逆に Sm, Eu の空孔濃度につれ減少するのは2価のイオンの寄与が少くなるためであると考えられる。すなわちSmB_6を例にとると，Sm の空孔の生成にともなって，SmB_6中の Sm^{2+} の存在量が減少し，平均して Sm が3価にかなり近い値になると仮定すると，格子定数の減少が説明できる。この減少率が Sm 空孔の生成によって生じる $(B_6)^{3-}$原子団間の静電的反発力に寄因する格子定数の増加率よりも大きいために，$Sm_{1-x}B_6$ の格子定数は全体として空孔濃度に対して減少すると考えられる。EuB_6の場

合も SmB_6 の場合と全く同様に考えることができる。

3.3.2 $Ln_{1-x}B_6$ の物理的性質

LnB_6 は $Ln_{1-x}B_6$ 型の欠陥構造をもっていることがわかった。これらの $Ln_{1-x}B_6$ の物理的性質は Ln の空孔濃度によって変化するものと考えられる。特に $Sm_{1-x}B_6$ の場合はその格子定数の変化の様子から予想されるように，他の $Ln_{1-x}B_6$ とは異なっていること，また Sm 自身の電子構造の特異性から特に興味がある。

1. $Ln_{1-x}B_6$ の電気抵抗

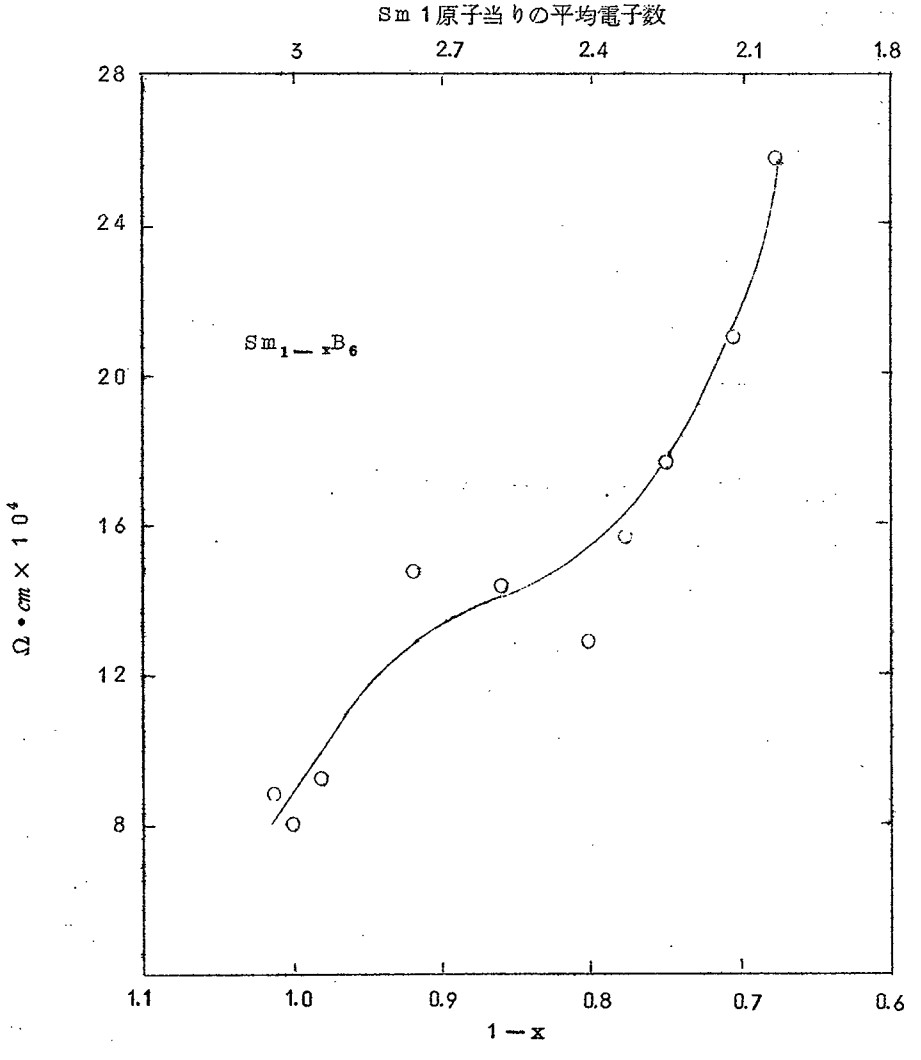


図3.1.2 $Sm_{1-x}B_6$ の電気抵抗の変化

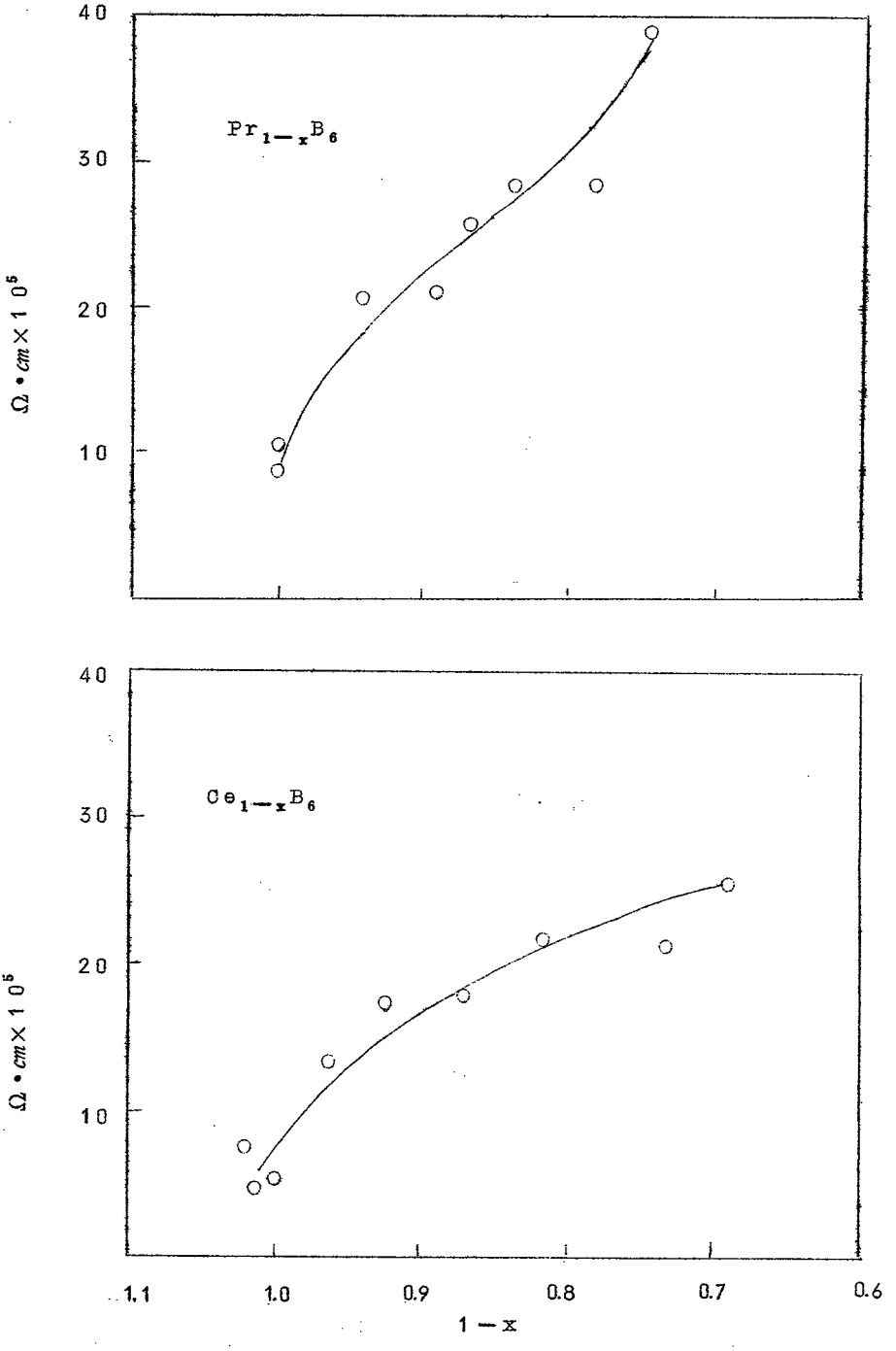


図3.13　$Ce_{1-x}B_6$ と $Pr_{1-x}B_6$ の電気抵抗の変化

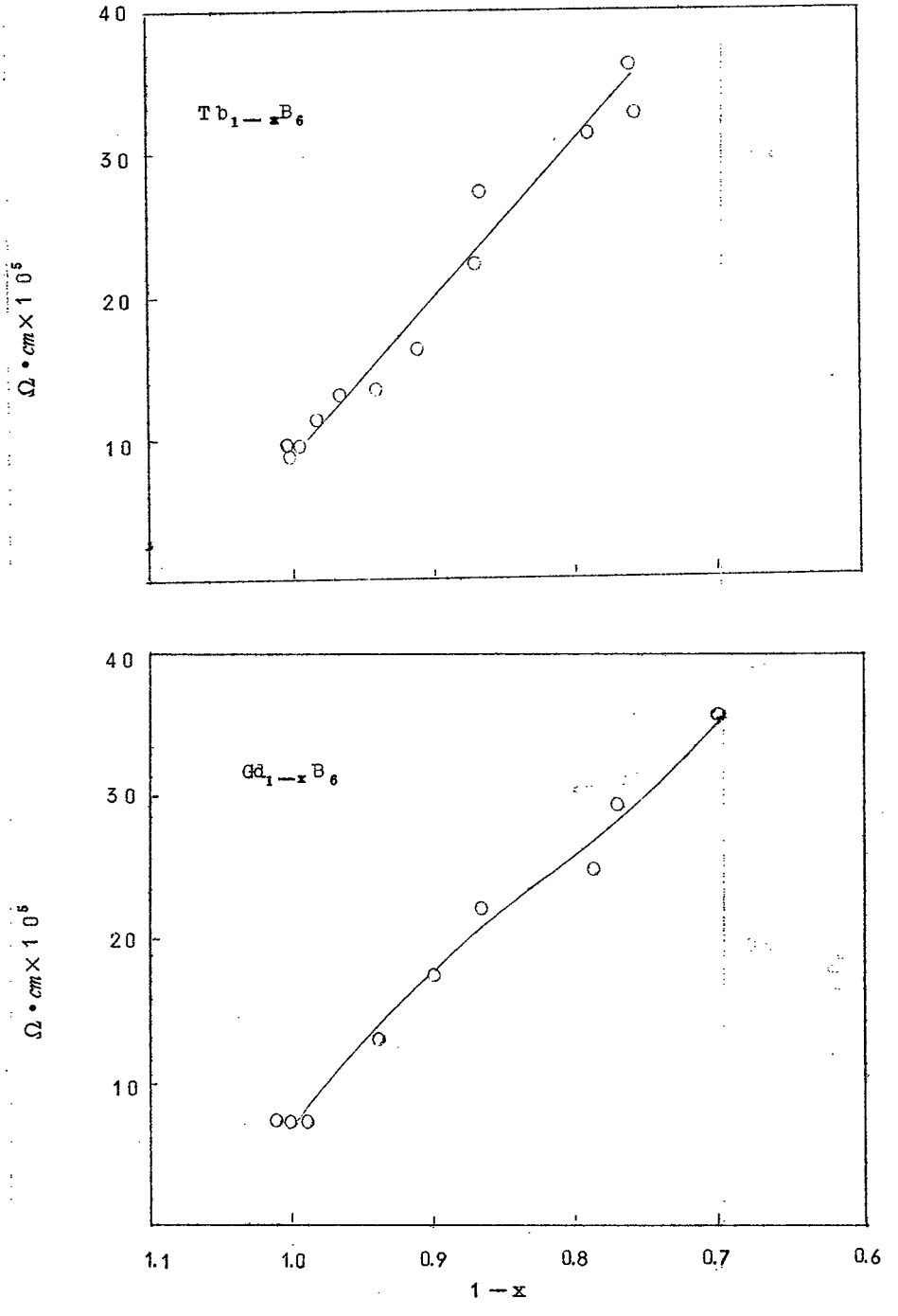


図3.14　$Gd_{1-x}B_6$ と $Tb_{1-x}B_6$ の電気抵抗の変化

前にも述べたように，LnB_6 の形成のために Ln から B_6 へ2個の電子の供与が必要であるとすると，$Ln_{1-x}B_6$ の電気的性質は空孔濃度とともに大きく変化し，$Ln_{0.67}B_6$ では絶縁体に近くなると考えられる。図3.12～3.14に空孔濃度に対する電気抵抗の変化を図示した。この電気抵抗値は通常の2端子法により77－700°K の温度範囲で測定した時の室温での値である。試料の大きさは約3×5×16㎜であり，高温で焼結したペレットよりダイヤモドカッターで切り出した。焼結密度はいずれの系でも75～80％であった。

2. $Ln_{1-x}B_6$ の磁気的性質

$Ln_{1-x}B_6$ の帯磁率をフアラデー法を応用した磁気天秤を使用し，77°Kから700°Kまで測定した。$Sm_{1-x}B_6$ を除く他の4種の $Ln_{1-x}B_6$ は，上記の温度範囲で常磁性であり，その逆帯磁率は温度に対して直線的に変化し，すなわちキュリーワイスの法則によく従っていた。また Ln 位置に生じた空孔濃度が増加しても本質的な変化は見られず，有効磁気モーメントは自由な Ln^{3+} に対する理論値と良く合っており，空孔濃度による変化はみられなかった。このことから $Ln_{1-x}B_6$ （Ln＝Ce, Pr, Gd, Tb） 中の Ln は空孔濃度に関係なく Ln^{3+} の状態であると考えられる。

SmB_6 の場合は他の $Ln_{1-x}B_6$ の場合と異なり，キュリーワイスの法則からずれていた。この SmB_6 の帯磁率の挙動（図3.15）は2価が一部含まれている Sm金属[28] や Sm化合物[29] の挙動と良く似ている。SmB_6 がキュリーワイスの法則に従わないのは Sm^{3+} イオンの第1励起準位の影響であると考えられる。図3.15に示したように $Sm_{1-x}B_6$ の帯磁率は空孔濃度の増加につれて減少している。

3. 考　察

前述したように，空孔濃度に対する $Ln_{1-x}B_6$ の電気抵抗の変化は予想したほど大きくはなかった。この原因としては次の3つの要因が考えられる。(1)不純物，(2) Ln 金属の d バンドの影響，(3) B_6 原子団形成に必要な電子の数。(3)の要因について考えて見る。BaB_6，ThB_6 への Na の固溶限界はそれぞれ $Ba_{0.57}Na_{0.43}B_6$[30]，$Th_{0.22}Na_{0.77}B_6$[31] であると報告されている。この組成限界での金属原子1個当りの電子数は1.6個である。それ故1.6個の電子を供与すれば，B_6 原子団は安定であると考えられる。これが正しいとすると，組成限界 $Ln_{0.7}B_6$ では0.5個の伝導電子が残っていることになり，この結果，$Ln_{0.7}B_6$ の電気抵抗は比較的小さいと考えられる。一方この考えに従うと $Ln_{0.53}B_6$ の存在が可能となるが，現実には組成限界は $Ln_{0.7}B_6$ である。これは空孔の生成のために生じる格子の機械的な不安定さが大きな要因となっているためと考えるのが妥当であろう。

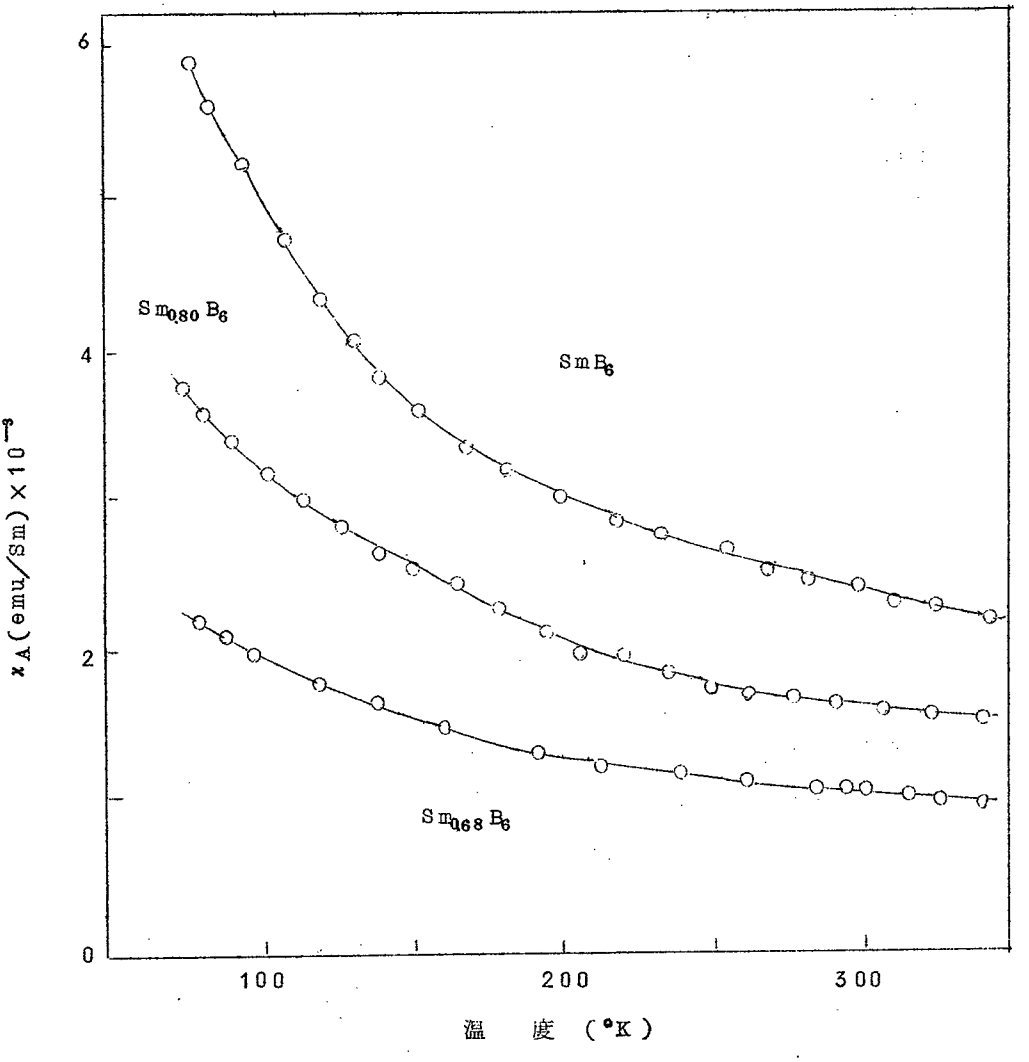


図3.15　$Sm_{1-x}B_6$ の帯磁率の温度変化

$Sm_{1-x}B_6$ の帯磁率は空孔濃度の増加とともに減少している。これは $Sm_{1-x}B_6$ の格子定数変化の挙動を説明するとき述べた如く，空孔の増加につれて，$Sm_{1-x}B_6$ 中に含まれていた Sm^{2+} の数が減少したためと考えると説明できる。室温での帯磁率の値から評価すると化学量論的組成の SmB_6 中の Sm は平均して2.80個の価電子を持っていることになり，SmB_6 の格子定数値からの予想値[27]と一致する。また $Sm_{0.68}B_6$ 中の Sm は帯磁率の値よりほとんど Sm^{3+} の状態であると考えられる。

4　希土類三元ホウ化物 $LnCo_xB_y$

4.1　序　節

この章では希土類元素を含む新しい化合物の合成を主な目標として行った研究の成果を述べる。一般にdまたはf遷移金属の二元ホウ化物は前の章でも述べたように，いわゆる超硬耐熱材料としての特性を持っており，これからの新しい材料として注目されている。この超硬耐熱材料としての特性に加えて，他の興味ある特性を兼ねもった化合物が合成できれば，さらに新しい応用分野が開かれる可能性がある。Ln－Co，Co－B二元系には興味ある磁気的特性をもった化合物が存在している。一方 Ln－B 二元系には超硬耐熱特性の他に電気的にもすぐれた特性をもつ化合物が存在しており，またこの系の化合物は結晶化学的にも興味ある結晶構造を有している。これらのことから Ln－Co－B　三元系は磁性と超硬耐熱特性とを兼ねそなえた化合物の合成という立場から興味ある実験対象と考えられる。この系の Ln，Co，B の各元素は化学的性質，物理的性質がかなり異なっており，特に原子半径に関しては大きな相違が見られ，新しい化合物の合成という目標から見ると絶好の系と考えられる。また希土類金属は原子半径が少しづつ減少しており，Ln－Co－B系の Ln を各々の希土類金属で置きかえることにより，化合物の生成条件に関する新しい知見が得られる可能性もある。

三元ホウ化物としては $Cr_{23}C_6$ 型結晶構造を持つ $T_{23-m}M_mB_6$[32, 33]（Tはd遷移金属，Mは非遷移金属またはⅣ，Ⅴ族遷移金属，m＝2または3）が良く知られている。他に Mo_2CoB_2，Mo_2FeB_2，W_2CoB_2，$MoFeB_4$，$ThWB_4$，$Mo_2Fe_{13}B_5$[34, 35] 等が報告されている。しかし Ln－d 遷移金属－B三元系に関する報告はほとんどない。著者は Ln－Co－B　三元系に4種の新しい三元化合物が存在することを見出した。ここでは主としてこの4種の化合物の合成，結晶構造，磁気的性質について述べる。

4.2　予備考察

Ln－Co－B の三元系の研究を行なうためには Ln－Co，Co－B，Ln－B の各二元系について，その存在する化合物，またそれらの化合物の特性を知り，Ln－Co－B 三元系の概念をつかんでおくことが必要である。Yを希土類金属の代表と考え，ここではY－Co，Co－B，Y－B，の二元系とY－Co－B三元系についてのみ触れる。

4.2.1　Y－Co二元系[36, 37]

希土類金属と鉄族遷移金属，中でも Co との金属間化合物はその特異な磁気相互作用のため

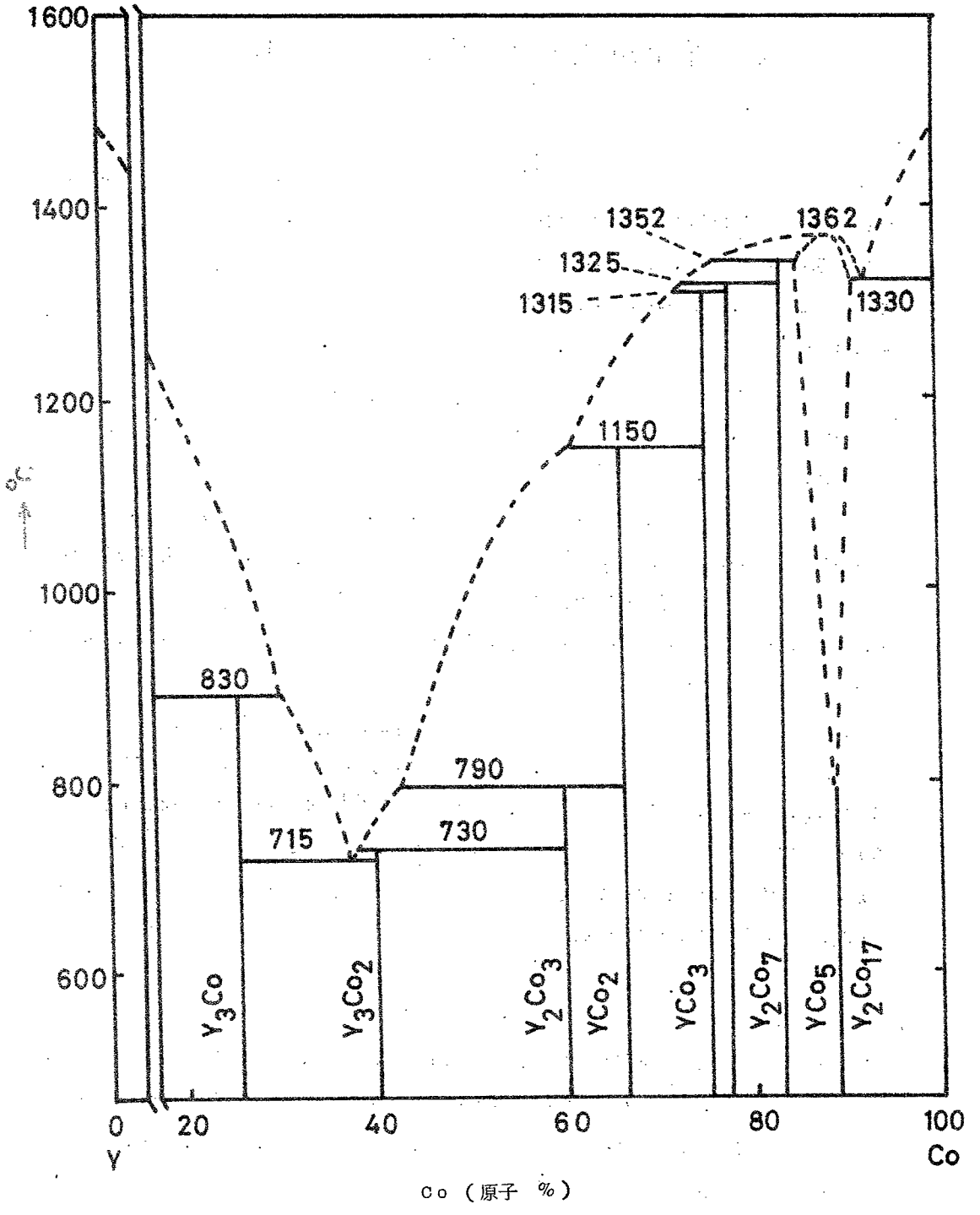


図 4. 1　Y－Co 二元系状態図[36, 37]

に純学問的にもまた応用面からも多くの研究者の研究対象となっている。Y－Co 二元系には8種の金属間化合物が存在している。図4.1にY－Co二元系の状態図を示す。これらの化合物の結晶構造，磁気的性質を表4.1にまとめて示す。図4.1からわかるように Y_2Co_{17} を除いて他の化合物は全て包晶反応である。Y_2Co_{17} は1362℃で調和的に溶解する。Y以外の他の希土類金属の場合もほとんど同じ構造をもつ化合物が存在している。しかしLa－Co二元系では Th_2Zn_{17} 型結晶構造を持つ La_2Co_{17} は存在しなく，かわりに $NaZn_{13}$ 型結晶構造を持つ $LaCo_{13}$ が存在している。

表4.1　Y－Co二元系化合物[36,37]

化合物	結晶構造	格子定数(Å)	磁気的性質		
			磁性	Tc(°K)	μ_B／モル
Y_3Co					
Y_3Co_2					
Y_2Co_3	Gd_2Co_3型（立方）	a=7.996			
YCo_2	$MgCu_2$型（立方）	a=7.217	強磁性	<2	0
YCo_3	菱面体晶	a=5.020，c=24.40	強磁性	301	1.4
Y_2Co_7	Gd_2Co_7型（菱面体晶）	a=5.00，c=36.2	強磁性	639	7.4
YCo_5	$CaZn_5$型（六方）	a=4.995，c=3.994	強磁性	977	6.8
Y_2Co_{17}	Th_2Zn_{17}型 Th_2Ni_{17}型	a=5.772，α=78°10′ a=8.36，c=8.16	強磁性	1167	27.8

4.2.2　Y－B二元系[38]

Y－B二元系には5種の化合物が存在している。Y－B二元系の状態図を第4.2図に，また5種の化合物の結晶構造，物理的性質を表4.2に示す。図4.2に記した $YB_{50\sim70}$ の組成を持つ化合物は，一時Yで安定化されたホウ素の同素体であると考えられていた。最近，この化合物は化学量論的組成が YB_{66}[39] であり，興味ある結晶構造を持つホウ化物であることが報告された。

表 4. 2　Y－B 二元系化合物[38, 39]

化合物	結晶構造	格子定数 (Å)	存在範囲	融点 (℃)
YB_2	AlB_2型 (六方)	a=3.298 c=3.843	Gd—Lu	2100
YB_4	ThB_4型 (正方)	a=7.111 c=4.017	La—Lu	2800
YB_6	CaB_6型 (立方)	a=4.113	La—Yb	2600
YB_{12}	UB_{12}型 (立方)	a=7.501	Tb—Lu	2200
YB_{66}	面心立方	a=23.451	Nd—Lu	2100
Sm_2B_5[38]	斜方晶	a=7.183 b=7.191 c=7.216 β=102.03°	Smのみ	(1800)

4. 2. 3　Co－B二元系[40, 41]

Co－B 二元系には Co_3B, Co_2B, CoB の組成を持つ3種のホウ化物が存在している。表4.3にこれらのホウ化物の結晶構造，磁気的性質をまとめて示す。Co－B 二元系の状態図を図4.3に示す。

表 4. 3　Co－B 二元系化合物

化合物	結晶構造	格子定数 (Å)	磁性
CoB	FeB	a=5.254 b=3.043 c=3.956	常磁性
Co_2B	$CuAl_2$型	a=5.109 c=4.221	強磁性　Tc=433°K
Co_3B	Fe_3C型	a=5.223 b=6.629 c=4.408	強磁性　Tc=747°K

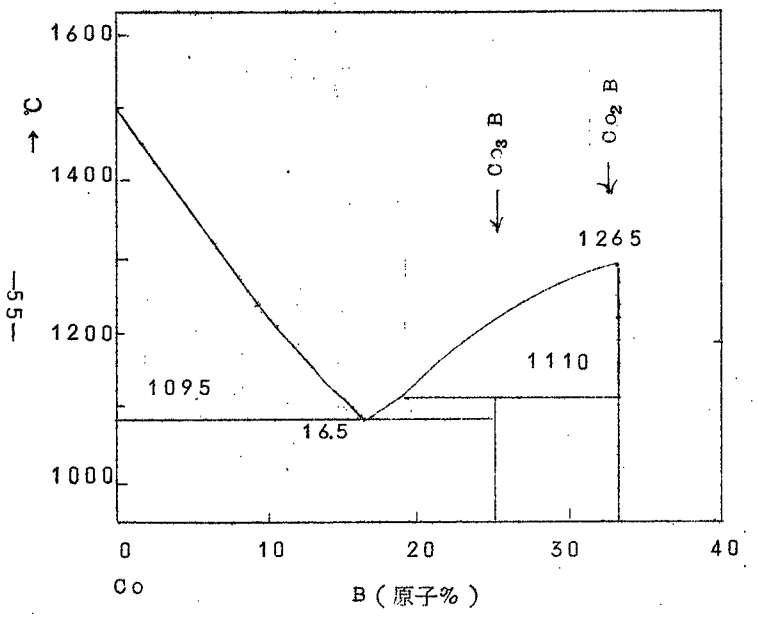


図4.3　Co－B二元系状態図[40)]

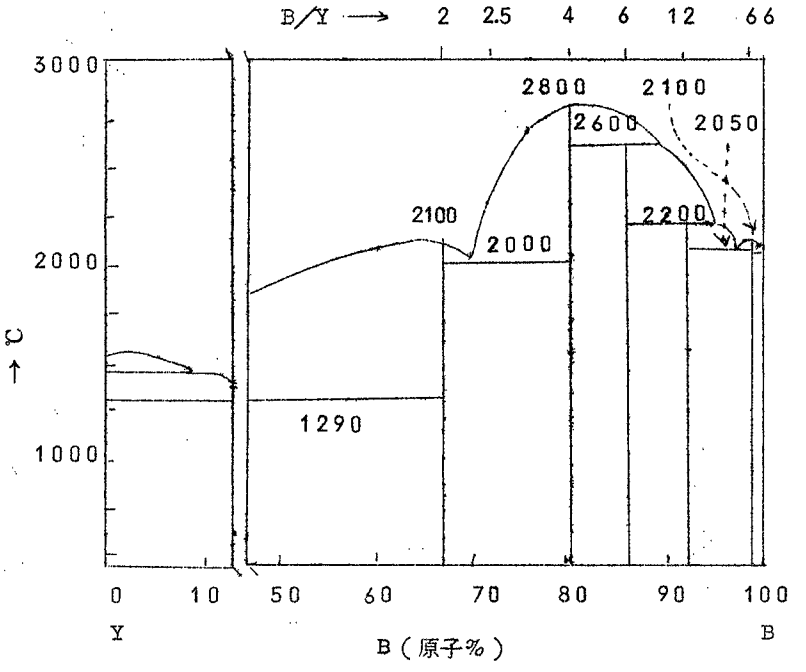


図4.2　Y－B二元系状態図[38)]

3.2.4　Y－Co－B 三元系

以上述べた各二元系の化合物は Y－Co－B三元状態図中では第4.4図のように現わされる。

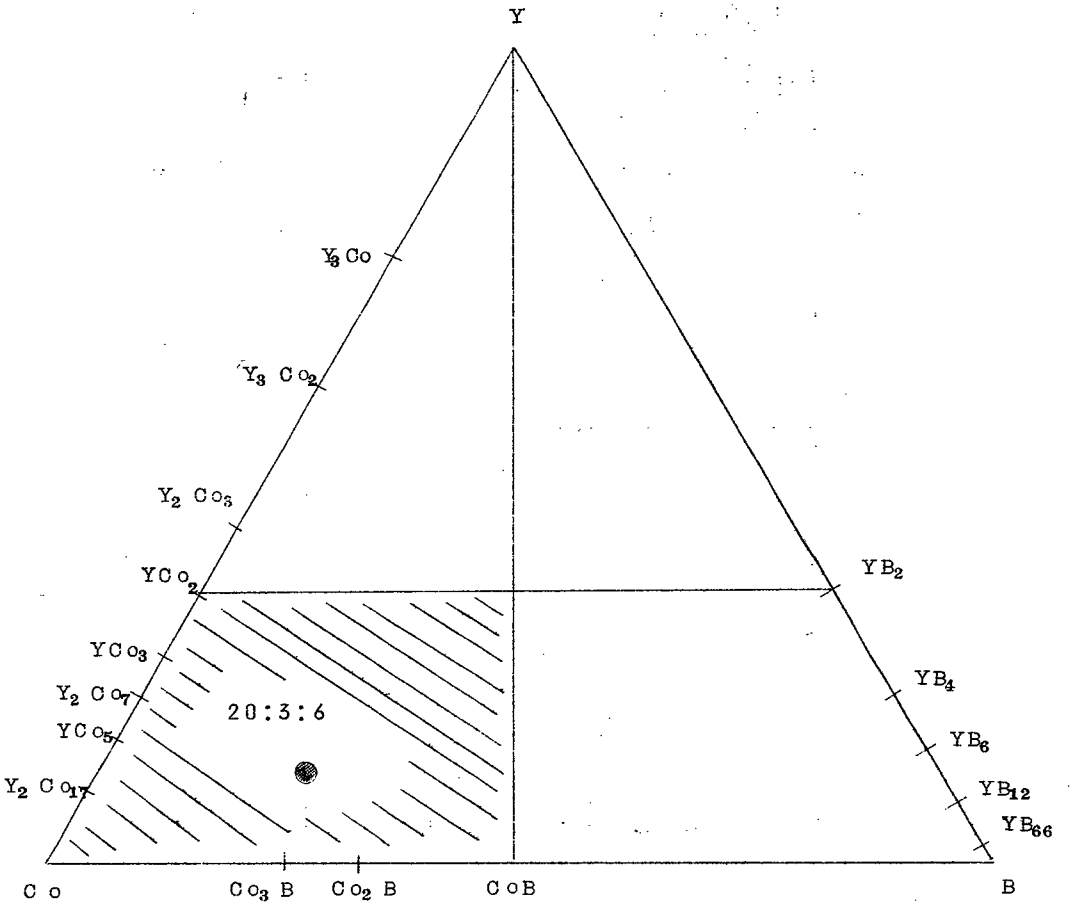


図 4.4　Y－Co－B 三元系

Al－Co－B三元系に存在する $Cr_{23}C_6$ 型結晶構造を持つ $Co_{20}Al_3B_6$[42] は強磁性キュリー温度が406°K であり，すぐれた結晶対称性を持ち，しかも超硬特性をも兼ね持った化合物である。このAl－Co－B三元系を参考にし，また実験の難易度をも考慮して，図中の斜線部分を最も重点的に調べた。希土類と総称される元素は16種あり，そのすべての元素とCoとBとの三元系について詳しく研究することは，多大の時間が必要である。幸いなことに結晶化学的には希土類元素はお互いに良く類似しており，ある1種類の希土類元素を選び，そ

の元素とCoとBとの三元系について詳細に研究すれば，その相似系として他の希土類元素とCoとBの三元系を理解することは可能である。このような理由から，希土類元素の代表としてYを選び，Y—Co—Bの三元系についてまず実験を行ない，その結果を他の希土類の系に応用するという方針をたて実験を進めた。

4.3 実験方法

4.3.1 出発物質

希土類金属（Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er）はイオン交換法で分離して得た Ln_2O_3 を酸性フッ化アンモニウムと反応させて，LnF_3 に変え，この LnF_3 を金属Caで還元する方法で作製した。精製した LnF_3 粉末にCa金属を理論量の10％過剰に加えてよく混合した後，40トンプレス機を使って加圧成型し，これをタンタルルツボに入れて図4.5に示した還元炉に装塡した後，脱ガスのために 10^{-5}～10^{-6} mmHg の真空に引き，約600℃まで除々に加熱した。600℃に達した時Arガスを吹き込んで300mmHg圧にし，Caと LnF_3 の反応が起る温度まで加熱した。

$$2\,LnF_3 + 3\,Ca = 2\,Ln + 3\,CaF_2$$

上記の反応は約1000℃で起り，反応時間は30～60分で充分である。さらに1500～1600℃まで加熱すると生成したLnは溶解して，ルツボの底部に溜り，スラグとしての CaF_2 は上に浮き，2層に分離され金属Lnが得られた。Nd金属の融点は1072℃であり，CaF_2 の融点の1360℃よりかなり低いため金属NdとスラグのNdの分離が悪い。このためNdの場合は添加剤として $CaCl_2$ を加えて，CaF_2-CaCl_2 化合物[43]を作り，スラグの融点をNdの融点近くまで降下させて還元を行った。

Sm, Eu, Yb のような2価の安定な元素は CaF_2-LnF_2 の固溶体が安定であり，上記の方法では金属を得ることは出来ない。これらの金属はそれぞれの蒸気圧が非常に大きいことを利用して，酸化物 Ln_2O_3 をLa金属またはミッシュメタルで還元し，金属Lnを低温部にトラップする方法で作製した。反応温度は1300～1400℃である。

$$Ln_2O_3 + La \rightarrow 2\,Ln\uparrow + La_2O_3$$

このような2種類の方法で作成した希土類金属は真空溶解，アーク溶解で精製した後で実験に供した。このような方法で得られた希土類金属の純度は99.5～99.9％であった。

Co金属，結晶性Bは和光純薬KKより入手した。純度はそれぞれ99.999％，99.9％であった。表4.4にYとCoの主な不純物の分析値を示す。B中の不純物は主として，SiとFeで

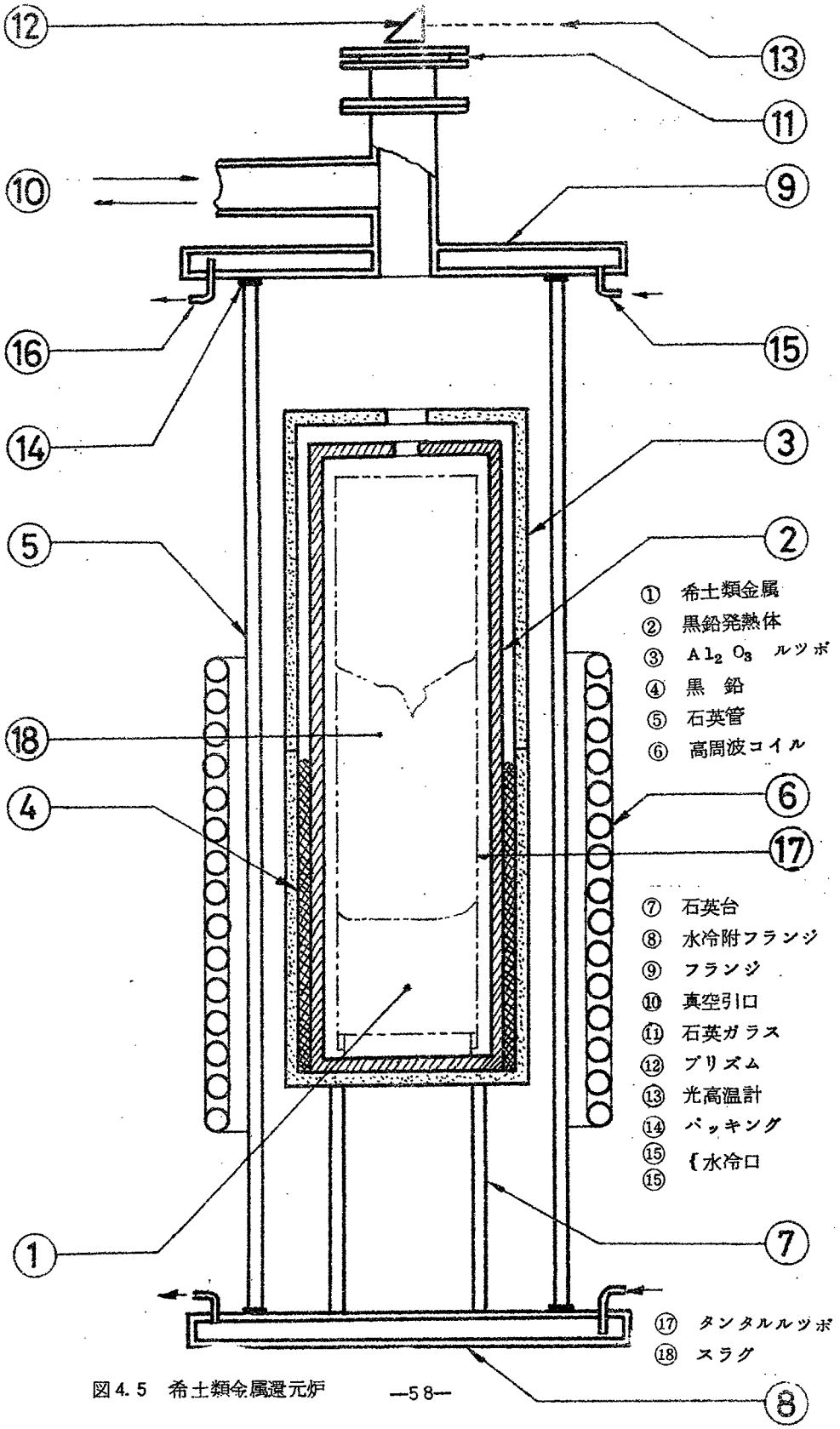


図 4. 5　希土類金属還元炉

表 4.4　Y と Co の分析値

元素	Y (ppm)	Co (ppm)
Ca	20	—
Si	50	10
Mg	10	—
Ta	50	—
Ti	50	—
Fe	100	20
C	200	30
O	<300	
Mn	—	4
Ni	—	380
S	—	6

あった。

4.3.2　試料の作製

試料は前もって正確に秤量した希土類金属と Co と B の混合物（5～10 g）を純化した Ar 雰囲気中でアーク溶解する方法で作製した。均質化のために少くとも3回溶解した。アーク溶解前後の重量変化はほとんどの試料において1％以下であった。1％以上の重量変化が生じた試料は再度作製し直した。このことからアーク溶解した試料の組成比は混合した組成比とほとんど変っていないと考えられた。しかし Sm 金属を含む試料の場合は，分析の結果，かなりの Sm 金属が蒸発し，混合した組成比とかなり異なっていることがわかった。

アーク溶解した試料は熱平衡を達成するために，Ta 箔につつんだ後，石英管に封じ，700℃～1000℃で約1週間焼鈍した。この焼鈍温度は各二元系で包晶反応，共晶反応の起る温度を考慮して決定した。

比重の測定は CCl_4 を使用し，通常の浮力法によって行った。

4.3.3　化学分析

X線回折から完全に1相と考えられる試料についてのみ一部化学分析を行った。希土類金属の分析は試料 0.3 g を王水に溶解した後，$HClO_4$ 20 ml を加えて発煙するまで加熱し，そ

の後濃いHF 20mlを加えLnF$_3$として重量法で行った。Coはケイ光X線溶液法によって分析した。すなわち試料0.5gをHNO$_3$に溶解し冷却した後，全量を100mlとし，CoKα線の強度を測定比較する方法によって決定した。ターゲットはCr，励起電圧電流はそれぞれ，30KV，20mAであり，また分光結晶には石英を，検出器にはKr－マルチトロンを使用した。Bは前章で述べたのと同じ方法で分析した。

4.3.4　X線回折

反応生成物は粉砕した後，デバイ・シエラー（Debye－Scherrer）カメラによって得た回折写真と，波高分析器付きのNaI(Tl)シンチレーションカウンターを使用したディフラクトメーターによって得た回折図形とを解析して，まず相の同定を行った。格子定数は直径114.6mmの粉末法カメラによって得た回折写真から回折角度を測定し，ネルソン・リレイの外そう法によって決定した。粉末カメラの半径は前もって標準試料としてSiを使用し補正した。X線回折強度はディフラクトメーターによる回折ピークの面積を測定し，標準試料による補正を行って決定した。いずれもFeのKα$_1$，Kα$_2$の固有X線を使用した。波長はそれぞれKα$_1$＝19360Å，Kα$_2$＝1.9399Åである。

4.4　希土類三元ホウ化物の結晶構造に関する実験結果と考察

Y－Co－B三元系の1000℃での等温状態図の一部を図4.6に示す。図中に示したように，この系には，YCo$_2$B$_2$，YCo$_3$B$_2$，YCo$_4$B$_4$，YCo$_{12}$B$_6$の組成を持つ4種の新しい三元化合物が存在することがわかった。またY－Co－B系以外の大部分のLn－Co－B系にも同じ結晶構造を持つ化合物が存在していることがわかった。以下ではまず，Y－Co－B系の4種の三元化合物の結晶構造に重点を置き，その結果が他のY以外のどの範囲の希土類金属に適用できるかという立場から述べる。

4.4.1　LnCo$_2$B$_2$の結晶構造

1.　YCo$_2$B$_2$とLaCo$_2$B$_2$の結晶構造

新しい三元化合物YCo$_2$B$_2$はX線回折と化学分析の結果，17.3～20.7原子%Y，40.3－41.5原子%Co，39.6－42.3原子%Bのかなり化学量論的組成領域でのみ存在しており，1000℃でYB$_2$，YCo$_3$B$_2$，YCo$_4$B$_4$，YCo$_2$等の化合物と平衡関係にあることがわかった。この相は正方晶構造に指数ずけすることができ，その格子定数はa＝3.561±0.002Å，c＝9.358±0.005Åであった。密度の理論値と実測値はそれぞれ6.39 g/cm^3，6.30 g/cm^{3}であり，単位格子当り2YCo$_2$B$_2$が含まれている。表

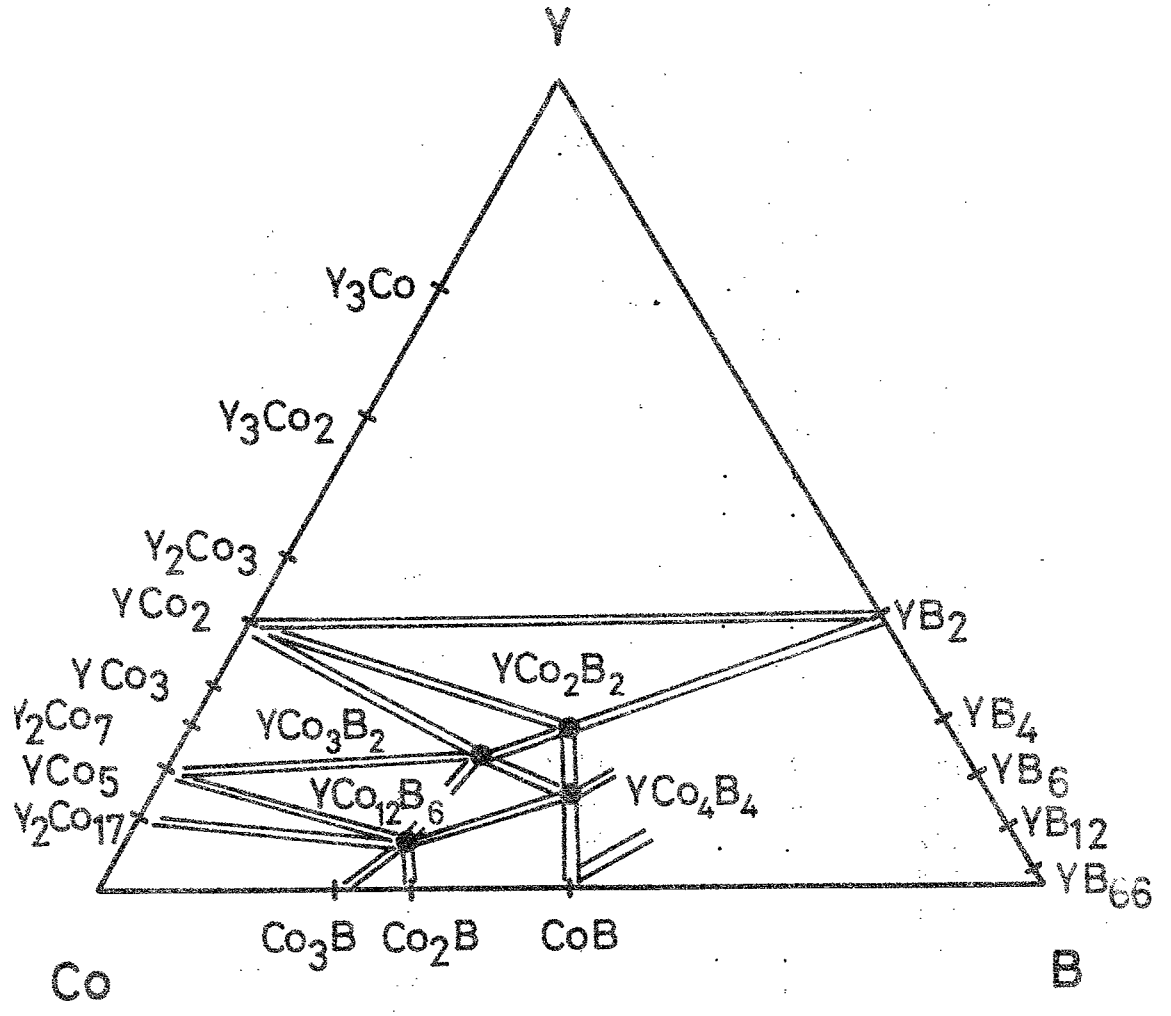


図4.6　1000℃でのY－Co－B三元系状態図

4.5に指数（hkl）と面間隔の実測値と計算値を示す。この表からわかるように，X線回折線は h＋k＋l＝2n の時にのみ観測されている。このことから YCo_2B_2 に可能な空間群は I4, I$\bar{4}$, I4*m*, I422, I4*mm*, I4*m*2, I4/*mmm* のいずれかである。一方 YCo_2B_2 の格子定数，X線回折図，回折強度が $ThCr_2Si_2$[44, 45] と良く類似していることから，YCo_2B_2 は $ThCr_2Si_2$ と同じような結晶構造を持っていることが考えられた。$ThCr_2Si_2$ の結晶構造は空間群が I4/*mmm*で，2 Th が2（a）位置を，4 Cr が4（d）位置を，そして4 Si が4（e）位置をそれぞれ占めている。故に YCo_2B_2 を

表 4.5　YCo_2B_2 の X 線回折データ

hkl	d_{ob}	d_{cal}	I_{ob}	I_{cal}
002	4.678	4.679	5.5	4.3
101	3.319	3.328	43.2	47.4
110	n.obs.	2.518	0	0.1
103	2.344	2.346	63.6	24.2
004		2.340		29.0
112	2.215	2.217	93.8	95.1
200	1.781	1.781	23.4	25.7
114	n.obs.	1.714	0	1.1
202	n.obs.	1.664	0	0.3
105	1.656	1.657	9.3	8.8
211	1.570	1.570	4.3	6.9
006	n.obs.	1.560	0	0.1
213	1.418	1.418	25.1	11.0
204		1.417		18.5
116	1.326	1.326	24.6	18.1
220	1.258	1.259	5.3	9.5
107	1.251	1.252	3.4	2.8
222	n.obs.	1.216	0	0.1
215	1.213	1.213	6.4	8.5
301	1.177	1.178	4.2	2.8
206	n.obs.	1.173	0	0.1
008	1.169	1.170	6.2	4.4
310	n.obs.	1.126	0	0.0
303	1.109	1.109	25.6	4.6
224		1.109		17.2
312	1.094	1.095	15.4	35.3
118	n.obs.	1.061	0	0.2
217	1.025	1.024	8.1	8.4
314	n.obs.	1.015	0	1.0
305	1.002	1.002	10.5	8.2
109	0.997	0.998	4.2	5.8
321	0.982	0.982	17.5	16.5
226	n.obs.	0.980	0	0.3
208	0.978	0.978	64.5	66.4

$B = 0.74\ \mathring{A}^2$, $R = 0.142$

$ThCr_2Si_2$ と対応させ，YがThの位置を，CoがCrの位置を，BがSiの位置を占めていると仮定してX線回折強度を計算し実測値と比較した。

X線回折強度Iは以下の式に従って計算した。

$$I = A \cdot j \cdot Ab \cdot B \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta} |F|^2$$

A：スケーリング因子

$(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2\theta \cdot \cos\theta)$：ローレンツ偏光因子

j：面の多重度

Ab：吸収因子

B：温度因子

F：構造因子

上式中の吸収因子は無視した。それはディフラクトメーターのように反射法を用いて常に倍角回転法を保っている状態では，試料による吸収は回折角に依存せず一定であるからである。X線回折強度の実測値と計算値をそれぞれI_o，I_c，また温度因子をBとすると次式が成立する。

$$I_o = I_c \exp(-2B\sin^2\theta/\lambda^2)$$

$$\log I_c/I_o = -\frac{2\sin^2\theta}{\lambda^2} \cdot B$$

故に温度因子Bは$\log I_c/I_o$を$\sin^2\theta/\lambda^2$に対してプロットすると，その傾きから求めることができる。

構造因子Fは次式のように表わされる。

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^{N} f_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)$$

f_n：n番目の原子の原子散乱因子

(x_n, y_n, z_n)：n番目の原子の座標

(hkl)：観測される回折線の指数

原子散乱因子f_nは異状分散に対する補正項を導入すると次式で表わされる。

$$f_n = f_o + \Delta f_n' + i\Delta f_n''$$

$\Delta f_n'$，$\Delta f_n''$はそれぞれ異状分散に対する補正項の実数部と虚数部である。一般に希土類金属の異状分散の補正項の値は表4.6に示したように比較的大きい。これらの値は

表4.6　X線散乱因子の異状分散項の補正値

（Feターゲート）

元素	補正値	
	実数部（$\triangle f'$）	虚数部（$\triangle f''$）
Y	0.56	3.08
La	−7.09	12.45
Gd	−7.16	4.27
Co	−1.74	0.84
Ni	−1.48	0.93
B	0	0

Cromer[46] によって計算されたFeに対する値であり，強度計算に際しては角度依存性は無視した。

$ThCr_2Si_2$ 構造を仮定した YCo_2B_2 では，YとCoは結晶の対称から見て特殊位置を占めており，Bのc軸方向の位置を決定するz−パラメターのみが変数である。このBの位置を決めるz−パラメターはBの幾何学的配置等に関する考察から $z=3/8$ と仮定した。

表4.5に YCo_2B_2 のX線回折強度の実測値と計算値を示す。温度因子は $B=0.74\ \mathring{A}^2$ である。次式で表わされる信頼度因子（R因子）はR＝0.142である。これらの計算結果

$$R=\frac{|I_{ob}-I_{cal}|}{I_{ob}}$$

からYとCoは前に仮定したように，それぞれ2（a），4（d）位置を占めていると考えることができる。しかしBの原子散乱因子はYとCoに比較してかなり小さい。このために，X線強度の測定誤差を考慮すると，R因子の値のみからBの位置を決めるz−パラメターの値を決定することはできない。しかしながらB原子が $I4/mmm$ 空間群の4（e）以外の4（c）位置を占めることは，Y，Co，Bのそれぞれの原子半径，またBの配位数を考えると不可能であると考えられる。一方（Mo, W）−（Co, Ni, Fe）−B の三元系にはそれぞれ，Mo_2CoB_2，Mo_2NiB_2，W_2FeB_2，W_2CoB_2，W_2NiB_2[47] の組成をもつ U_3Si_2 型結晶構造の三元化合物が存在している。これらの化合物において，Bは2種類の金属によって形成される三角柱の体心に位置している。以上のようなBに関する簡単な幾何

学的配置に関する考察から，Bは4（e）位置を占めており，zの値は 3/8 に近い値であると考えられる。

希土類金属の中で，結晶化学的にYと最も異なるLaをとりあげ，La—Co—B 系についても同様の実験を行った。その結果，La—Co—B 系にも YCo_2B_2 と全く同じ結晶構造を持つ $LaCo_2B_2$ が存在していることがわかった。表4.7に $LaCo_2B_2$ に関する指数，面間

表4.7　$LaCo_2B_2$ のX線回折データ

hkl	d_{cal}	d_{ob}	I_{ob}	I_{cal}
002	5.11	5.11	13.8	16.9
101	3.410	3.409	53.7	43.0
110	2.555	2.557	45.0	8.6
004		2.554		29.4
103	2.478	2.479	26.4	26.4
112	2.285	2.286	102.6	98.8
200	1.808	1.808	27.9	25.1
114		1.807		6.9
105	1.775	1.779	6.5	9.5
202	1.703	1.704	2.0	3.2
006		1.703		0.7
211	1.598	1.597	8.0	7.8
204	1.475	1.476	22.5	18.9
213	1.460	1.461	5.8	10.0
116	1.417	1.417	22.5	21.2
107	1.353	1.353	1.0	2.1
220	1.277	1.278	6.6	4.2
008		1.277		4.3
215	1.269	1.268	10.5	6.9
222	n.obs.	1.240	0	1.9
206	n.obs.	1.240	0	1.9
301	1.200	1.197	1.5	2.4
310	1.144	1.144	16.2	1.4
224		1.143		12.4
118	1.141	1.142	1.3	1.3
303	1.135	1.136	5.0	3.7
312	1.116	1.116	30.5	29.7
217	1.084	1.083	5.6	5.9
109		1.083		2.9
314	1.043	1.044	28.2	5.9
208		1.043		21.7
305	1.039	1.043	5.3	5.2
226	1.022	1.022	2.4	2.6

$B = 0.85\ \mathring{A}^2$ ，$R = 0.142$

隔の実測値と計算値，X線回折強度の実測値と計算値をそれぞれ示す。第5欄のX線回折強度は $LaCo_2B_2$ が YCo_2B_2 と全く同じ結晶構造を持っていると仮定して計算した時の値である。温度因子はB＝0.85 $Å^2$ であり，またR因子はR＝0.148で良く合っていることがわかる。YCo_2B_2 と $LaCo_2B_2$ の結晶学的データを表4.8にまとめて示す。表4.8のデータをもとにして，YCo_2B_2 と $LaCo_2B_2$ の結晶構造を（010）面への投影の形で示

表4.8　$LaCo_2B_2$ と YCo_2B_2 の結晶学的データ

	$LaCo_2B_2$	YCo_2B_2
晶　系	正方晶	正方晶
格子定数（Å）	a＝3.616±0.003 c＝10.215±0.005 c/a＝2.825	a＝3.561±0.003 c＝9.358±0.005 c/a＝2.628
単位格子中の分子数	2	2
密　度（g/cm³）	ρ_{ob}＝6.88 ρ_{cal}＝6.92	ρ_{ob}＝6.30 ρ_{cal}＝6.39
空間群	$I4/mmm(D_{4h}^{17})$	$I4/mmm(D_{4h}^{17})$
原子位置	$(0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$ 2La in 2(a) (0, 0, 0) 4Co in 4(d) $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{4})$ $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{4})$ 4B in 4(e) (0, 0, z) $(0,0,\bar{z})$ z～3/8	$(0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$ 2Y in 2(a) (0, 0, 0) 2Co in 4(d) $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{4})$ $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{4})$ 4B in 4(e) (0, 0, z) $(0,0,\bar{z})$ z～3/8
Bを含む多面体中の原子間距離（Å）	La—Co＝3.13 La—B ＝2.86 Co—B ＝2.21 B—B ＝2.55	Y—Co＝2.94 Y—B ＝2.78 Co—B＝2.13 B—B ＝2.34

したのが図4.7である。この図からわかるようにB原子は4個のLnと2個のCoで形成される三角柱の体心に存在していることがわかる。この三角柱内でのBと4Ln，2Co間の

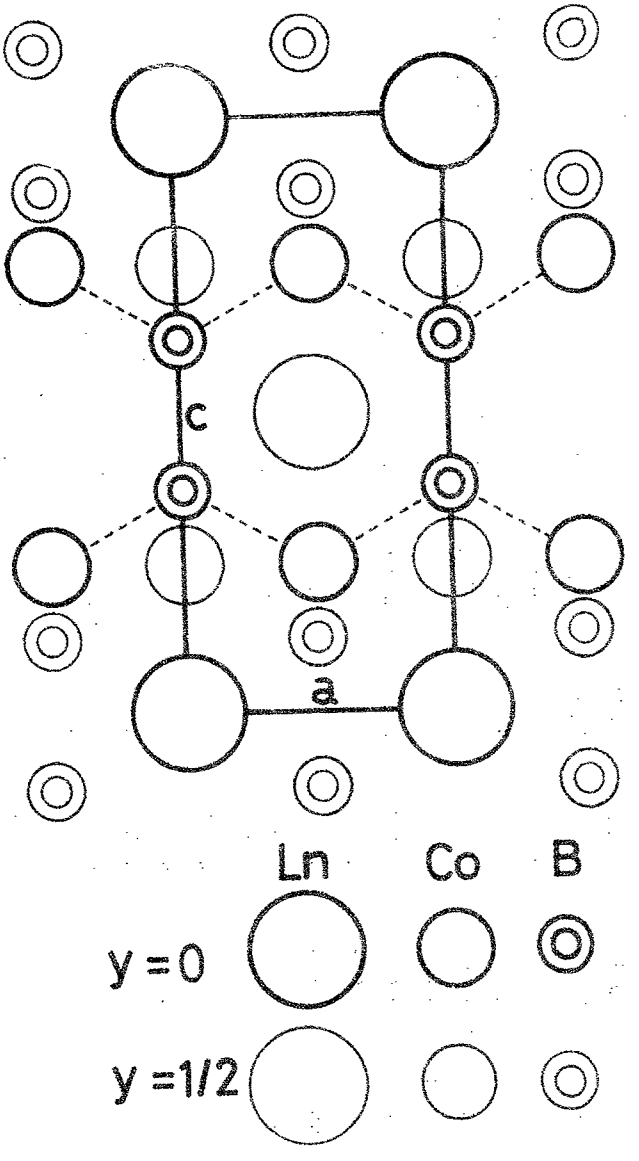


図4.7　$LnCo_2B_2$ 構造の（010）面への投影

原子間距離は YCo_2B_2 に対しては，2.78Å，2.13Åであり，$LaCo_2B_2$ に対しては2.86Å，2.21Åである。これらの値はポーリングの原子半径（Y＝1.78Å，La＝1.87Å，Co＝1.25Å，B＝0.98Å）の和に近い値である。

表4.9　$LnCo_2B_2$ (Ln＝Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)のX線回折データ

hkl	Int.	$NdCo_2B_2$		$SmCo_2B_2$		$GdCo_2B_2$		$TbCo_2B_2$		$DyCo_2B_2$	
		d_{ob}	d_{cal}	d_{ob}	d_{cal}	d_{ob}	d_{cal}	d_{ob}	d_{cal}	d_{ob}	d_{cal}
002	m	4.865	4.837	4.823	4.815	4.718	4.769	—	4.710	—	4.667
101	s	3.342	3.351	3.340	3.342	3.347	3.346	3.326	3.328	3.320	3.317
110	w	2.518	2.523	—	2.519	2.520	2.526	—	2.515	2.506	2.509
004	s	2.437	2.437	2.410	2.408	2.386	2.385	2.355	2.355	2.340	2.339
103	m	2.403	2.402	2.386	2.385	2.375	2.376		2.354		2.342
112	vs	2.243	2.241	2.232	2.232	2.233	2.233	2.219	2.219	2.210	2.210
200	m	1.786	1.784	1.782	1.782	1.784	1.787	1.777	1.779	1.774	1.773
105	w	1.710	1.711	1.695	1.694	1.684	1.683	1.663	1.665	1.652	1.655
211	w	1.574	1.575	1.572	1.572	1.575	1.576	1.568	1.569	1.563	1.564
204	m	1.439	1.440	1.431	1.432	1.427	1.430	1.418	1.419	1.415	1.413
213	w	1.432	1.432	1.429	1.427		1.428		1.419		1.414
116	m	1.366	1.366	1.353	1.354	1.345	1.346	1.334	1.322	1.323	1.324
107	vvw	1.299	1.297	1.257	1.260	1.271	1.273	1.258	1.259	1.249	1.251
220	vw	1.252	1.262		1.253	1.262	1.263		1.258	1.254	1.254
215	vvw	1.233	1.235	1.227	1.228	1.224	1.225	1.215	1.215	1.212	1.210
222	vw	1.220	1.221	1.221	1.219		1.221		1.215		1.211
008	vw		1.218	1.203	1.204	1.191	1.193	1.177	1.177	1.169	1.169
301	vvw	1.181	1.181	1.179	1.179	1.182	1.182		1.176	1.173	1.173
310	vvw	1.126	1.128	—	1.127	—	1.130	1.126	1.125	1.121	1.121
224	m	1.121	1.120	1.116	1.116	1.116	1.116	1.109	1.109	1.105	1.105
303	w	1.117	1.117	1.113	1.114		1.115		1.109		1.105
312	m	1.101	1.099	1.096	1.097	1.099	1.100	1.094	1.094	1.090	1.090
217	w	1.050	1.049	1.044	1.041	1.037	1.037	1.029	1.027	1.021	1.022

2. $LnCo_2B_2$ (Ln＝Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)の結晶構造

Y, La の両方に同じ結晶構造をもつ三元化合物 $LnCo_2B_2$ が存在することから，他の希土類元素系にも同様の三元化合物が存在していることが予想される。しかしながら実験の結果，同じ結晶構造を持つ化合物は(Y, La)－Co－B 系以外には，(Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)－Co－B 三元系のみにしか存在しないことがわかった。他の(Ce, Pr, Er)－Co－B系では同じ構造を持つ化合物は合成できなかった。表4.9にこれらの化合物のX線回折データを，表4.10にそれらの格子定数を示す。

表 4.10　$LnCo_2B_2$ の格子定数

	格子定数 (Å) a	格子定数 (Å) c	密度 (g/cm³)	
La	3.616±0.003	10.215±0.005	6.88	6.92
Nd	3.586±0.005	9.747±0.007	7.49	7.52
Sm	3.563±0.003	9.630±0.007	7.70	7.83
Gd	3.573±0.003	9.540±0.005	8.02	8.09
Tb	3.557±0.004	9.419±0.007	8.25	8.31
Dy	3.546±0.004	9.354±0.006	8.50	8.53
Y	3.561±0.003	9.358±0.005	6.30	6.39

3. $LnCo_2B_2$ と関連した結晶構造を持つ化合物

希土類三元ゲルマニウム化物 $LnCo_2Ge_2$[48] も $LnCo_2B_2$ と同じく $ThCr_2Si_2$ 型結晶構造を持っている。この $LnCo_2Ge_2$ の結晶構造は $ThSi_2$ 型結晶構造を有する $LnGe_2$ 化合物[49] と良く類似している。図4.8(a), 4.8(b)にそれぞれ $LnGe_2$ と $LnCo_2Ge_2$ の結晶構造を図示した。この両図からわかるように 4 $LnGe_2$ の2個のLnをCoで，そして対を形成している 2Ge の半分を1個の Coで置換すれば，$LnCo_2Ge_2$の構造が生じることがわかる。式で表わすと次のようになる。

$$4\,LnGe_2 = 2\,Ln + 2\,Ln + 2(2Ge) + 2\,(2Ge)$$
$$= 2\,Ln + 2\,Co + 2\,Co + 2\,(2Ge)$$
$$= 2\,LnCo_2Ge_2$$

$ThSi_2$ と $ThCr_2Si_2$ の関係も上記の $LnGe_2$ と $LnCo_2Ge_2$ の関係と全く同じである。

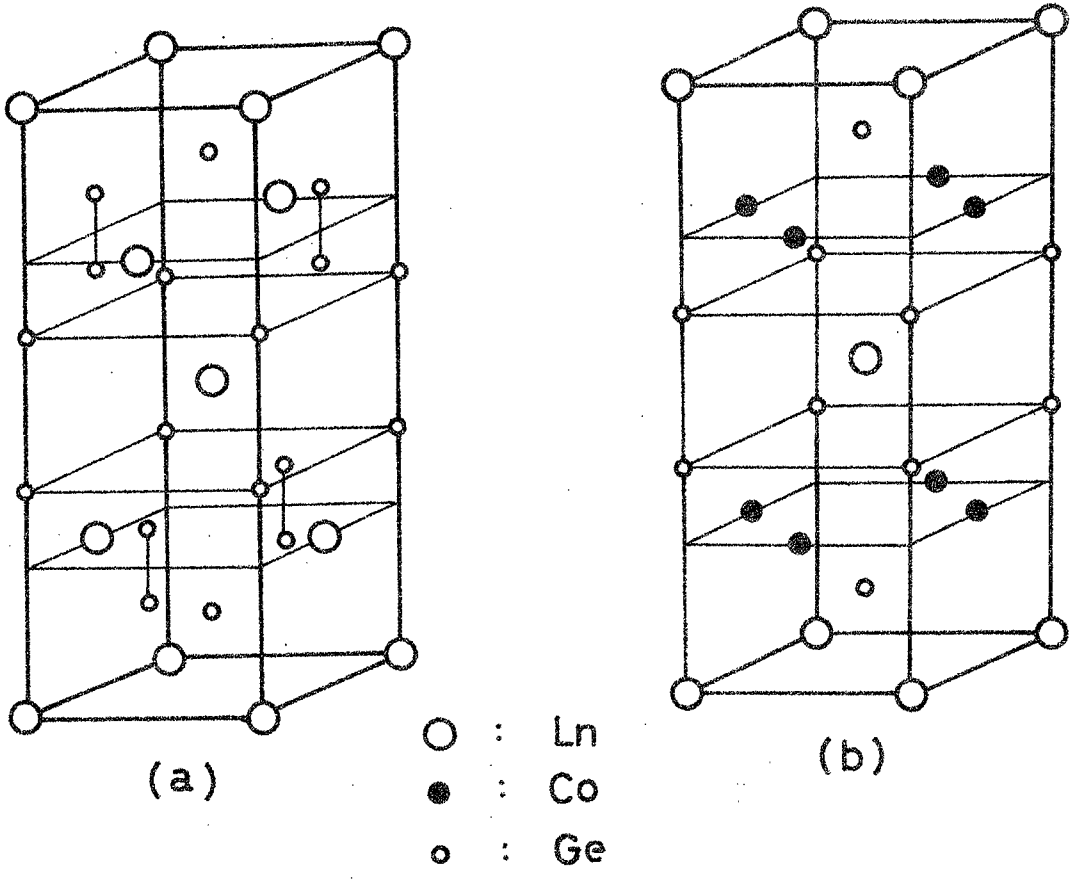


図4.8　$LnGe_2$ (a) と $LnCo_2Ge_2$ (b) の結晶構造

$BaAl_4$型化合物も $LnCo_2B_2$ と関連した結晶構造を有している。すなわち Ba が Ln と，2 Al が 2 Co と，2 Al が 2 B とそれぞれ対応した結晶構造を持っている。この $BaAl_4$ 型化合物と対比して考えると $LnCo_2Ge_2$ と $LnCo_2B_2$ は2種の等価でない Al の位置をそれぞれ Co と B（Ge）で置換した型の規則格子であると考えることができる。

$LnCo_2Ge_2$ では図 4.8(a)からわかるように，Ge は c 軸方向にそれぞれ対を形成していると考えることができる。$LnCo_2B_2$ は $LnCo_2Ge_2$ の Ge の位置を B で置換した構造を持っているが，しかし c 軸方向にいかにも対を形成しているように見える B－B 間すなわち，4 個の Ln と 2 個の Co とで形成される隣接した 2 つの三角柱の体心に存在する B 間距離は YCo_2B_2 に対しては 2.34 Å，$LaCo_2B_2$ では 2.55 Å であり，通常の B－B 結合距離である 1.85－1.90 Å に比較してかなり大きい。このことから $LnCo_2Ge_2$ 中の Ge（また $ThCr_2Si_2$ 中の Si）と同じように $LnCo_2B_2$ 中の B が対を形成しているとは考えられない。言いかえると，$LnCo_2Ge_2$ では c 軸方向に Ge－Ge の強い結合が存在していると考えられるが，$LnCo_2B_2$ においては c 軸方向に B－B の強い結合は存在していないと考えられる。このことから $LnCo_2B_2$ と $LnCo_2Ge_2$ とでは，この両化合物中の Ln を原子半径の少しずつ異なる希土類原子で置換した時，格子定数 c の変化の様子が異なることが予想される。

4.4.2 $LnCo_3B_2$ の結晶構造

1. YCo_3B_2 と $GdCo_3B_2$ の結晶構造

Y－Co－B 三元系には図 4.6 に示したように，1000℃で $YCo_{12}B_6$，YCo_4B_4，YCo_2B_2，YCo_5，YCo_2 と平衡に存在する新しい三元化合物 YCo_3B_2 が存在することがわかった。この相は六方晶に指数づけすることができた。格子定数は a＝5.020±0.002 Å，c＝3.027±0.002 Å である。密度は ρ_{ob}＝4.35 g/cm³，ρ_{cal}＝4.29 g/cm³ で，単位格子当り 1 YCo_3B_2 が含まれている。表 4.11 に示したように面間隔の実測値と計算値は良く一致している。この YCo_3B_2 は X 線回折図形の類似から $CaZn_5$ 型結晶構造を持っていることが考えられた。$CaZn_5$ は空間群が $P6/mmm$（D_{6h}^{1}）であり，1 Ca が 1（a）位置を，3 Zn が 3（g）位置を，そして 2 Zn が 2（c）位置を占めている。それ故 YCo_3B_2 では 1 Y が 1（a）位置を，3 Co が 3（g）位置を，2 B が 2（c）位置をそれぞれ占めていると仮定し，X 線回折強度を計算し，実測値と比較検討した。X 線回折強度の計算は 4.4.1 で述べたのと全く同じ方法で行った。空間群 $P6/mmm$ の 1（a），3（g），2（c）位置はいずれも結晶の対称上の特殊位置であるので，YCo_3B_2

表4.11　YCo_3B_2 のX線回折データ

hkl	d_{ob}(Å)	d_{cal}(Å)	I_{ob}	I_{cal}
100	4.346	4.347	5.6	5.9
001	3.029	3.027	6.0	5.7
110	2.509	2.510	4.3	6.2
101	2.484	2.484	89.4	90.8
200	2.174	2.174	100.1	96.7
111	1.934	1.932	45.2	53.9
201	1.766	1.766	10.6	10.2
210	—	1.643	0	1.1
002	1.514	1.514	8.6	11.1
300	—	1.449	0	1.0
211	1.445	1.444	42.0	30.9
102	—	1.429	0	0.7
301	1.307	1.307	15.6	16.2
112	1.297	1.296	2.3	1.7
220	1.255	1.255	19.8	21.2
202	1.244	1.242	42.2	35.7
310	—	1.206	0	0.8
221	—	1.159	0	1.7
311	1.121	1.120	26.5	23.5
212	1.112	1.113	1.0	1.4
400	1.088	1.087	15.7	19.4
302	1.046	1.047	1.5	2.3
401	1.024	1.023	5.2	4.8

$B = 0.64\ Å^2$, $R = 0.122$

に $CaZn_5$ 型結晶構造を仮定して，X線回折強度を計算する場合の唯一の変数は温度因子（B）のみである。表4.11にX線回折強度の実測値と計算値を示す。温度因子は $B = 0.64\ Å^2$ で，また信頼度因子は $R = 0.122$ であり，実測値と計算値は比較的良く合っていることがわかる。この信頼度因子の値から，YとCoはそれぞれ前に仮定した1（a），3（g）位置をそれぞれ占めていると考えられる。しかしながらBが2（c）位置を占めているという

仮定が正しいかどうかをR因子のみから決めることはできない。何故なら前にも述べた如く，Bの原子散乱因子が他のY，Coに比較してかなり小さいからである。しかしY，Co，Bの各々の原子半径を考慮するとB原子が2（c）位置以外の2（d）または2（e）位置を占めることは不可能であると考えられる。一般に金属寄りの Re_3B, Pd_3B, Cr_5B_3, Pd_5B_3[50] のような化合物においてはB原子は金属原子によって形成される三角柱の体心に存在していることが良く知られている。以上の考察から YCo_3B_2 中のB原子は2（c）

表4.12　$GdCo_3B_2$ のX線回折データ

hkl	d_{ob} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{ob}	I_{cal}
100	4.388	4.387	38.6	39.8
001	—	3.022	0	0
110	2.530	2.533	15.3	18.2
101	2.488	2.489	98.7	96.6
200	2.193	2.194	75.8	77.9
111	1940	1.941	55.2	53.5
201	—	1.775	0	0.1
210	1.658	1.658	6.5	5.8
002	1.512	1.511	7.9	8.5
300	1.460	1.462	3.2	2.9
211	1.453	1.454	30.9	34.5
102	1.429	1.429	21.5	18.5
301	1.318	1.316	19.8	16.5
112	1.300	1.298	6.0	4.6
220	1.268	1.267	14.2	16.7
202	1.244	1.244	26.6	28.7
310	1.217	1.217	21.8	14.2
221	—	1.168	0	0.1
311	1.129	1.129	24.0	25.9
212	1.117	1.117	5.0	6.5
400	1.097	1.097	17.4	15.4
302	1.052	1.051	8.1	5.9
401	—	1.031	0	0
320	1.007	1.007	7.3	5.8
003		1.007		0
103	0.983	0.982	35.2	38.3

$B=0.87Å^2$, $R=0.130$

位置を占めていると考えるのが妥当である。

YCo_3B_2と同じ組成，同じ結晶構造を持つ三元化合物が Gd－Co－B 系にも存在していることがわかった。表4.12に $GdCo_3B_2$ に対するX線回折データを示す。表4.12の第5欄は $GdCo_3B_2$ が YCo_3B_2 と全く同じ構造を持っていると仮定した時のX線回折強度の計算値である。温度因子は $B=0.87\ \mathring{A}^2$ で，R因子は $R=0.130$ である。このR因子の値から考えて，$GdCo_3B_2$ も YCo_3B_2 と全く同じ結晶構造を持っていることがわかった。表4.13に YCo_3B_2 と $GdCo_3B_2$ に対する結晶学的データを示す。図4.9に YCo_3B_2，

表4.13　YCo_3B_2 と $GdCo_3B_2$ の結晶学的データ

	YCo_3B_2	$GdCo_3B_2$
晶　系	六方晶	六方晶
格子定数(Å)	a＝5.020 ±0.002 c＝3.027 ±0.002 c/a＝0.603	a＝5.066 ±0.003 c＝3.022 ±0.002 c/a＝0.597
単位格子中の分子数	1	1
密　度 (g/cm³)	$\rho_{ob}=4.29$ $\rho_{cal}=4.35$	$\rho_{ob}=5.25$ $\rho_{cal}=5.30$
空間群	$P6/mmm(D^1_{6h})$	$P6/mmm(D^1_{6h})$
原子位置	1Y in 1(a) (0, 0, 0) 3Co in 3(g) $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 2B in 2(c) $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$	1Gd in 1(a) (0, 0, 0) 3Co in 3(g) $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 2B in 2(c) $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$
Bを含む多面体中の原子間距離 (Å)	6Co—B ＝2.10 3Y—B ＝2.90 4Co—Co＝2.51 2Co—Co＝3.03	6Co—B ＝2.10 3Gd—B ＝2.93 4Co—Co＝2.53 2Co—Co＝3.02

$GdCo_3B_2$の結晶構造を(001)面への投影の形で示した。図4.10は $LnCo_3B_2$ 中のBとLn，BとCoの配位の様子を三次元的に図示したものである。これからわかるように，Bは6個のCoと3個のLnに囲まれている。すなわちBは6個のCo原子で形成される三

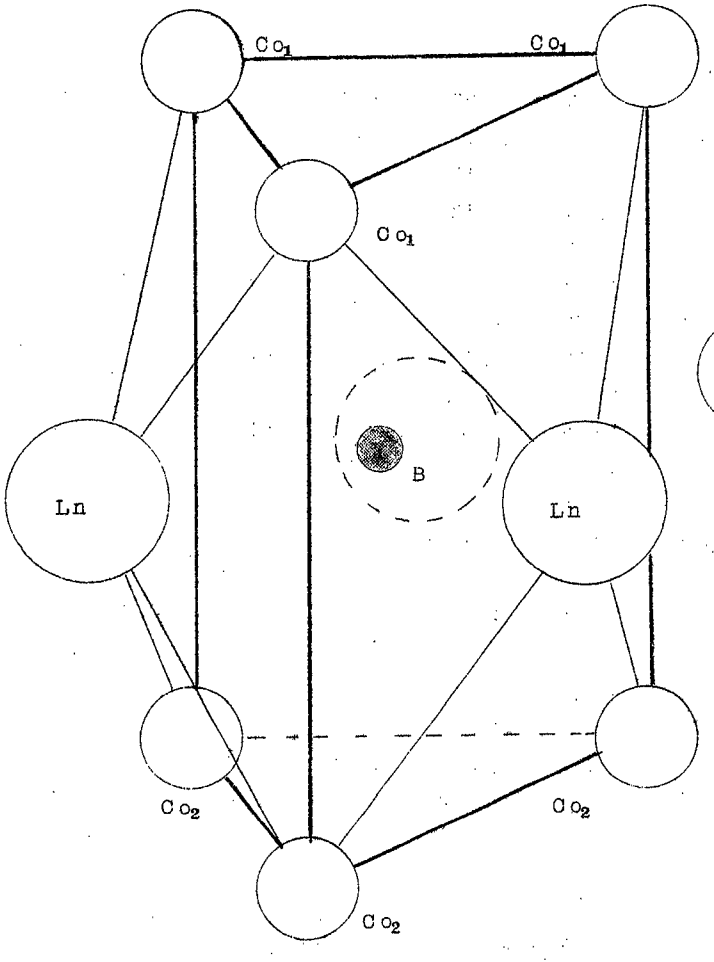


図 4.10　$LnCo_3B_2$ 中のBの配位多面体

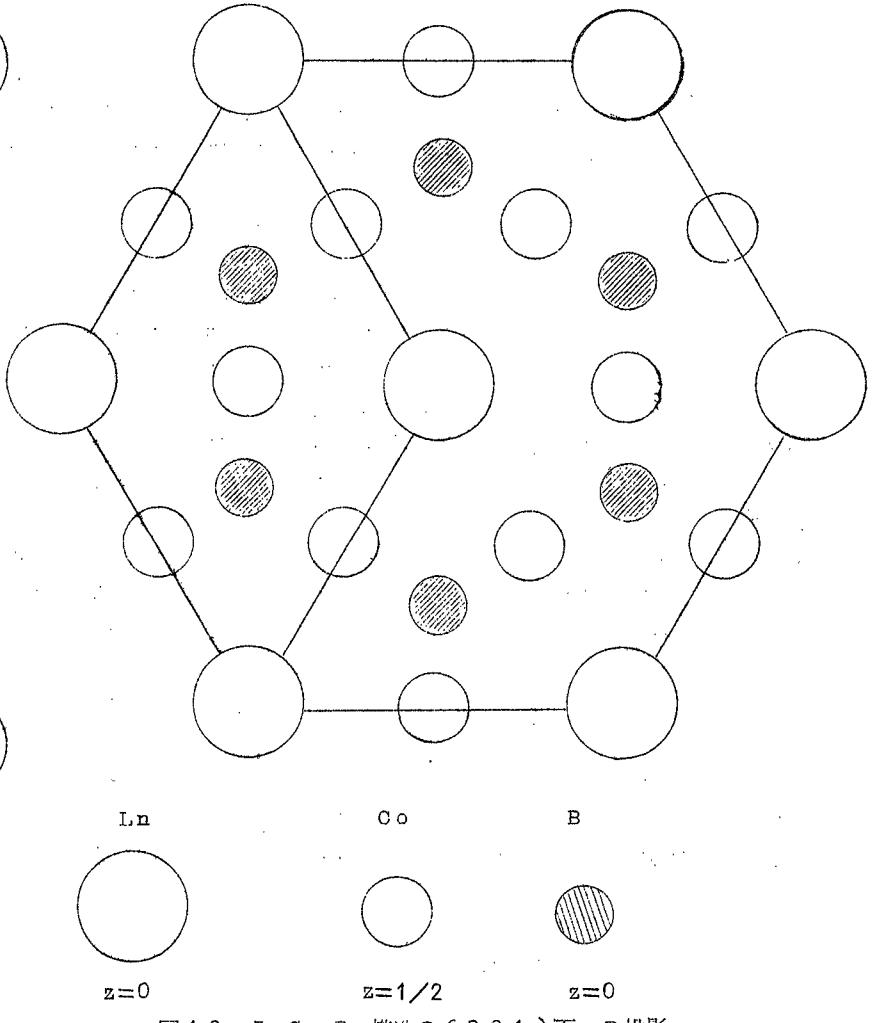


図 4.9　$LnCo_3B_2$ 構造の（001）面への投影

表4.14　$LnCo_3B_2$ (Ln＝Ce, Sm, Tb, Dy, Ho, Er) のX線回折データ

hkl	Int	$CeCo_3B_2$		$SmCo_3B_2$		$TbCo_3B_2$		$DyCo_3B_2$		$HoCo_3B_2$		$ErCo_3B_2$	
		d_{ob}	d_{cal}	d_{ob}	d_{cal}	d_{ob}	d_{cal}	d_{ob}	d_{cal}	d_{ob}	d_{cal}	d_{ob}	d_{cal}
100	m	4.376	4.380	4.398	4.398	4.377	4.373	4.359	4.357	4.344	4.346	4.332	4.335
001	vvw	—	3.040	3.029	3.031	—	3.009	—	3.021	—	3.023	—	3.024
110	m	2.528	2.529	2.536	2.539	2.523	2.525	2.514	2.516	2.506	2.509	2.503	2.503
101	s	2.497	2.497	2.495	2.496	2.476	2.479	2.480	2.483	2.483	2.482	2.482	2.480
200	vs	2.189	2.190	2.200	2.199	2.187	2.187	2.178	2.178	2.174	2.173	2.168	2.168
111	s	1.943	1.944	1.945	1.947	1.933	1.934	1.932	1.933	1.930	1.931	1.927	1.928
201	m	1.777	1.777	1.783	1.780	1.768	1.769	1.765	1.767	—	1.764	—	1.762
210	vvw	1.654	1.656	1.663	1.662	1.652	1.653	1.647	1.647	1.640	1.643	1.638	1.639
002	m	1.520	1.520	1.514	1.516	1.504	1.503	1.511	1.511	1.513	1.512	1.512	1.512
211	s	1.454	1.454	1.459	1.458	1.450	1.449	1.447	1.446	1.445	1.443	1.441	1.441
102	vw	—	1.436	1.433	1.433	1.422	1.423	1.425	1.427	—	1.428	—	1.428
301	m	1.317	1.316	1.318	1.320	1.312	1.312	1.310	1.309	1.307	1.306	1.304	1.304
112	w	—	1.303	1.302	1.301	1.291	1.292	1.295	1.295	1.294	1.295	—	1.294
220	m	1.266	1.265	1.270	1.270	1.262	1.263	1.259	1.258	1.255	1.255	1.252	1.252
202	s	1.249	1.249	1.250	1.248	1.239	1.239	1.241	1.241	1.242	1.241	1.240	1.240
310	vw	—	1.215	1.220	1.220	1.213	1.213	1.211	1.208	1.204	1.205	—	1.156
221	vvw	—	1.168	—	1.171	—	1.164	—	1.161	—	1.159	1.202	1.202
311	m	1.129	1.128	1.134	1.132	1.125	1.125	1.123	1.122	1.120	1.120	1.118	1.117
212	w	—	1.120	1.122	1.120	1.113	1.113	1.111	1.113	1.113	1.112	—	1.111
400	n	1.095	1.095	1.100	1.100	1.093	1.093	1.089	1.089	1.086	1.086	1.084	1.084
302	vw	—	1.053	1.053	1.054	1.047	1.047	1.047	1.047	1.046	1.046	1.044	1.045

角柱の体心にあり，また Ln は三角柱の各側面を底面とした四角錐の頂点に存在している。このようなBの配位の様子は $LnCo_2B_2$ の場合と少し異なっている。

2. $LnCo_3B_2$ (Ln＝Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) の結晶構造

Y－Co－B 三元系での実験結果を参考にして，YCo_3B_2 と同じ結晶構造を持つ化合物がY，Gd以外の希土類金属に存在するか否かについて実験を行った。その結果 YCo_3B_2 と同じ結晶構造を持つ化合物は (Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)－Co－B 各三元系についても存在することがわかった。しかし軽希土の (La, Pr, Nd)－Co－B 系ではこの相を合成することは出来なかった。表4.14に $CeCo_3B_2$，$SmCo_3B_2$，$TbCo_3B_2$，$DyCo_3B_2$，$HoCo_3B_2$，$ErCo_3B_2$ に対するX線回折データをまとめて示す。面間隔の

表4.15 $LnCo_3B_2$ の格子定数

Ln	格子定数 (Å)		密度 (g/cm³)	
	a	c	ρ_{ob}	ρ_{cal}
Y	5.020±0.002	3.027±0.002	4.29	4.35
Ce	5.058±0.002	3.040±0.002	4.96	5.03
Sm	5.079±0.003	3.031±0.002	5.20	5.28
Gd	5.066±0.003	3.022±0.002	5.25	5.30
Tb	5.050±0.003	3.009±0.002	5.32	5.38
Dy	5.031±0.003	3.021±0.002	5.45	5.45
Ho	5.018±0.003	3.023±0.002	5.50	5.51
Er	5.006±0.003	3.024±0.002	5.57	5.57

実測値と計算値は良く一致している。これらの化合物の格子定数，密度を表4.15に示す。

3. $LnCo_3B_2$ と関連した結晶構造を持つ化合物

$LnCo_3B_2$ は $CaZn_5$ 型結晶構造を有していることがわかった。$CaZn_5$ 型の化合物は Ln－Co，Ln－Ni 系[51] にも存在している。すなわち $LnCo_5$，$LnNi_5$ である。$LnCo_3B_2$ は $LnCo_5$ の2種類の等価でない Co の位置の一方をBで置換した構造をもつ規則格子であると考えられる。しかし2(d)位置の2Coを2Bで置換しているために，軸比 c/a は $LnCo_5$ と比較して著しく減少している。著者は Co を同じグループに属する Ni に変えて，Ln－Ni－B三元系も同時に研究した。この系にはLn－Co－B系で存在

していた $LnCo_3B_2$ と同じ構造を持つ $LnNi_3B_2$ は存在していなかった。かわりに $LnNi_4B$ なる組成を持つ六方晶の化合物が存在していることがわかった。この化合物は Ln＝La, Ce, Pr, Nd, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Y に対して存在している。表4.16に代表として，YNi_4B と $GdNi_4B$ の結晶学的データを示す。

表4.16　YNi_4B と $GdNi_4B$ の結晶学的データ

	YNi_4B	$GdNi_4B$
晶　系	六方晶	六方晶
格子定数 (Å)	a＝4.977±0.004 c＝6.942±0.005 c/a＝1.395	a＝4.997±0.004 c＝6.942±0.004 c/a＝1.389
単位格子中の分子数	2	2
密　度 (g/cm³)	ρ_{ob}＝7.38 ρ_{cal}＝7.46	ρ_{ob}＝8.82 ρ_{cal}＝8.91
空間群	P6/mmm	P6/mmm
原子位置	2Ln : 1(a), 1(b) 6Ni : 6(i)	(0, 0, 0 ; 0, 0, 1/2) (1/2, 0, z ; 0, 1/2, z ; 1/2, 1/2, z ; z＝0.29 1/2, 0, $\bar{z}$; 0, 1/2, $\bar{z}$; 1/2, 1/2, $\bar{z}$)
	2Ni : 2(c) 2B : 2(d)	(1/3, 2/3, 0 ; 2/3, 1/3, 0) (1/3, 2/3, 1/2 ; 2/3, 1/3, 1/2)
Bを含む多面体中の原子間距離 (Å)	B−Ni_1 ＝2.05 B−Y ＝2.87 Ni_1−Ni_1 ＝2.49 Ni_1−Ni_2 ＝2.92 Ni_1−Y ＝2.88	B−Ni_1 ＝2.05 B−Gd ＝2.89 Ni_1−Ni_1 ＝2.50 Ni_1−Ni_2 ＝2.92 Ni_1−Gd ＝2.89

この $LnNi_4B$ の結晶構造は $LnCo_3B_2$，YCo_5，YNi_5 と同じ空間群に属し，この4種の化合物の構造は良く似ている。簡単にこの3種の化合物の結晶構造の関連性について述べる。

図4.11(a)，4.11(b)，4.11(c)はそれぞれ LnM_5 (M＝Co, Ni)，$LnCo_3B_2$ と $LnNi_4B$ の結晶構造をそれぞれ(010)面に投影した図である。LnM_5 と $LnCo_3B_2$

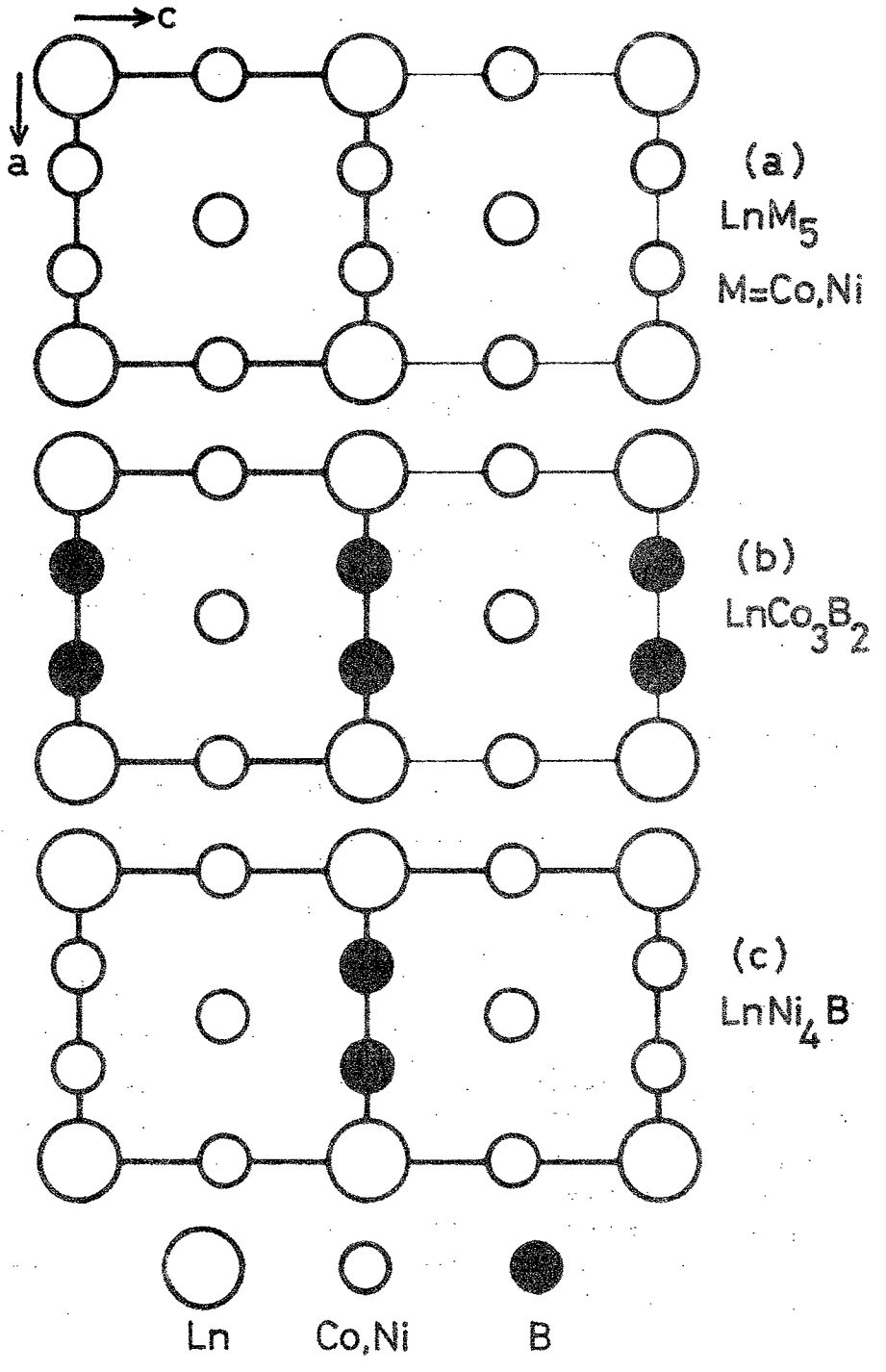


図4.11　LnM_5 (M=Ni, Co), $LnCo_3B_2$, $LnNi_4B$の結晶構造の(010)面への投影図

の場合はc軸方向に単位格子の2倍がとってある。LnM_5 を基本とすると，$LnCo_3B_2$ と $LnNi_4B$ はそれぞれ次式によって導くことができる。

$$LnCo_5 = Ln + 3Co + 2Co \rightarrow LnCo_3B_2$$

$$2LnNi_5 = 2Ln + 8Ni + 2Ni \rightarrow 2LnNi_4B$$

またこの3種の化合物の格子定数はYを例にとると次のような関係がある。

$$a(YCo_5) = 5.00 \fallingdotseq a(YNi_5) = 4.88 \fallingdotseq a(YNi_4B) = 4.98 \fallingdotseq a(YCo_3B_2) = 5.02$$

$$2\,c(YCo_5) = 7.98 \fallingdotseq 2\,c(YNi_5) = 7.93 > c(YNi_4B) = 6.94 > 2\,c(YCo_3B_2) = 6.06$$

以上のことから，$LnCo_3B_2$ と $LnNi_4B$ はいずれも $CaZn_5$ 型の LnM_5 を基本とした結晶構造を持っており，M金属を置換するB原子の量によって，その格子定数は妥当な変化を示すことがわかる。BとLn, Coとの配位の関係は，$LnCo_3B_2$ と $LnNi_4B$ とでは全く同じであり，図4.10に示したような関係を持っている。

4.4.3 $LnCo_{12}B_6$ の結晶構造

Y－Co－B系で $YCo_{12}B_6$ の組成を持つ三元化合物が存在していることがわかった。この新しい相は1000℃で Co_2B，YCo_4B_4，YCo_3B_2 等の化合物と平衡に存在している。X線回折図形を詳細に検討した結果，この相は六方晶に指数づけすることができた。格子定数は

表4.17　$LnCo_{12}B_6$ の格子定数

化合物	格子定数（Å） a	格子定数（Å） c	c/a	密度（g/cm³） ρ_{ob}	密度（g/cm³） ρ_{cal}
$LaCo_{12}B_6$	9.494±0.006	7.491±0.005	0.789	7.69	7.76
$CeCo_{12}B_6$	9.469±0.006	7.433±0.006	0.758	7.81	7.88
$PrCo_{12}B_6$	9.474±0.006	7.458±0.006	0.787	7.80	7.85
$NdCo_{12}B_6$	9.463±0.005	7.451±0.005	0.787	7.82	7.90
$SmCo_{12}B_6$	9.443±0.007	7.439±0.006	0.788	7.91	8.00
$GdCo_{12}B_6$	9.438±0.004	7.430±0.004	0.787	8.02	8.08
$TbCo_{12}B_6$	9.424±0.005	7.426±0.005	0.788	8.09	8.12
$DyCo_{12}B_6$	9.410±0.005	7.415±0.005	0.788	8.15	8.19
$HoCo_{12}B_6$	9.404±0.006	7.416±0.005	0.789	8.16	8.22
$ErCo_{12}B_6$	9.403±0.006	7.414±0.006	0.788	8.19	8.25
$YCo_{12}B_6$	9.435±0.006	7.435±0.005	0.788	7.48	7.49

表4.18　$YCo_{12}B_6$ と $CeCo_{12}B_6$ のX線回折データ

hkl	Int	$YCo_{12}B_6$		$CeCo_{12}B_6$	
		dob	dcal	dob	dcal
101	VVW	5.497	5.499	5.504	5.507
021	VW	3.582	3.580	3.586	3.590
211	W	2.855	2.852	2.858	2.861
202	S	2.752	2.750	2.749	2.754
300	S	2.724	2.724	2.734	2.734
220	VVW	2.359	2.359	2.367	2.367
113	S	2.194	2.194	2.194	2.195
131	VS	2.167	2.168	2.173	2.175
401	VVW	1.971	1.970	—	1.976
312	m	1.935	1.935	1.939	1.940
303	m	1.831	1.833	1.836	1.836
321	vvw	—	1.818	1.822	1.824
104	vw	1.813	1.812	1.812	1.812
042	m	1.789	1.790	1.795	1.795
410			1.783		1.790
223	w	1.707	1.709	1.712	1.712
024	w	1.688	1.692	1.693	1.693
232	w	1.673	1.674	1.681	1.679
214	vw	1.593	1.593	1.594	1.594
330	m	1.574	1.573	1.579	1.578
241	vw	1.512	1.512	1.517	1.517
502	m	1.496	1.496	1.501	1.501
015	w	1.463	1.463	1.462	1.463
143	m	1.448	1.447	1.452	1.451
134	vw	1.437	1.437	1.440	1.439
205	vvw	1.401	1.397	—	1.398
152	w	1.364	1.365	1.370	1.369
600			1.362		1.367
235	vvw	1.320	1.320	—	1.332
250	w	1.310	1.308	1.315	1.313
315	m	1.244	1.243	1.246	1.244
006	vvw	—	1.239	1.238	1.239
054	vvw	1.228	1.227	—	1.230
612	w	1.180	1.182	1.187	1.185

hkl ： 六方晶系での指数

a＝9.435±0.006 Å, c＝7.435±0.005 Åである。密度はρ_{cal}＝7.52 g/cm³, ρ_{ob}＝7.48 g/cm³で，単位格子当り3 $YCo_{12}B_6$が含まれている。$YCo_{12}B_6$と同じ組成，同じ構造をもつ$LnCo_{12}B_6$はLn＝La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Erに対して存在している。表4.17に$LnCo_{12}B_6$の格子定数をまとめて示す。また表4.18に$YCo_{12}B_6$と$CeCo_{12}B_6$のX線回折データを示す。この表からわかるように回折線は$-h+k+l=3n$, $h-k+l=3n$の時にのみ観測されている。このことから$LnCo_{12}B_6$の真の晶系は菱面体晶であると考えられる。単位格子内に含まれる原子数などの考察から，$LnCo_{12}B_6$の空間群は$R\bar{3}m$ (D_{3d}^{6})であると考えられる。六方晶から菱面体晶へ軸変換をすると，$YCo_{12}B_6$の場合，その格子定数はa＝6.002 Å, α＝104.16°であり，単位格子当り1 $YCo_{12}B_6$が含まれている。表4.17には便宜上六方晶での格子定数が示してある。

4.4.4 $LnCo_4B_4$

YCo_4B_4は1000℃においてCoB, YCo_2B_2, $YCo_{12}B_6$等の化合物と平衡関係にあり，Y 10.8－11.3原子%，Co 44.2－44.9原子%，B 44.0－45.0原子%の領域で安定に存在していた。この相は正方晶構造を持っており，その格子定数はa＝5.029 Å, c＝7.018 Åである。また密度はρ_{cal}＝6.88 g/cm³, ρ_{ob}＝6.80 g/cm³であり，単位格子中に2 YCo_4B_4が含まれている。YCo_4B_4と同じ組成，構造を持つ化合物はLn＝Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Erに対して存在している。しかし軽希土類のLa, Pr, Ndでは合成できなかった。表4.19に$LnCo_4B_4$の格子定数を示す。

表4.19 $LnCo_4B_4$の格子定数

化合物	格子定数 (Å)		密度 (g/cm³)	
	a	c	ρ_{ob}	ρ_{cal}
$CeCo_4B_4$	5.055	7.063	7.65	7.71
$SmCo_4B_4$	5.052	7.058	7.80	7.92
$GdCo_4B_4$	5.042	7.045	8.01	8.09
$TbCo_4B_4$	5.038	7.032	7.96	8.14
$DyCo_4B_4$	5.024	7.020	8.22	8.27
$HoCo_4B_4$	5.019	7.002	8.28	8.35
$ErCo_4B_4$	5.018	6.999	8.32	8.41
YCo_4B_4	5.029	7.018	6.80	6.88

4.4.5 希土類元素のイオン半径と化合物の格子定数との相互関係

Ln－Co－B 三元系に4種類の化合物が存在することがわかった。これらの化合物の格子定数を Ln^{3+} のイオン半径に対して図示したのが図4.12と4.13である。比較のために AlB_2 型の LnB_2,[38, 52-54] $LnCo_2B_2$ と同一構造の $LnCo_2Ge_2$[47], $LnCo_3B_2$ と類似した構造をもつ $LnNi_4B$ の結果も合せて図示してある。両図からわかるように $LnCo_3B_2$ と $LnNi_4B$ のc軸を除いて他の化合物のa軸とc軸は Ln^{3+} イオン半径に対して直線的に増加していることがわかる。$CeCo_{12}B_6$, $CeCo_4B_4$, $LnCo_3B_2$, $LnNi_4B$ の格子定数が直線から負の方へ，また $YbCo_2Ge_2$ の格子定数が直線から正の方へそれぞれずれているのは，これらの化合物中で，Ceが4価に，Ybが2価になっているためと考えられる。

$LnCo_3B_2$ と $LnNi_4B$ の格子定数cはいわゆるランタニド収縮に従わず，Tbで最小値が生じている。この原因としては2つ考えられる。(1)：非化学量論的組成 (2)：Co－B, Ni－Bの安定な結合。ここでは(2)の要因について，$LnCo_3B_2$ を例として考察する。$LnCo_3B_2$ 中のBとCo, Lnとの配位の関係は図4.10に示した通りである。この多面体中の原子間距離を求めると，Co－B間はLnイオンが変化してもほとんど変化しない。Co_1-Co_2 は $TbCo_3B_2$ で最小値になる。一方B－Ln，Co_1-Co_1，Ln－Co間距離は Ln^{3+} イオン半径に対して直線的に変化しており，良くランタニド収縮に従っている。これらのことからTbより重い希土類元素では三角柱内の安定なCo－B原子間距離（2.11～2.10Å）を保つために，Co_1-Co_1 は減少し，Co_1-Co_2（c軸）は増加する。その結果 $TbCo_3B_2$ で格子定数cは最小値になると考えると説明できる。軽希土とEr以上の重希土類に対してこの型の化合物が存在しないのは，Co－B間の安定な原子間距離（2.11～2.10Å）を形成できないからであると考えられる。

$LnCo_2B_2$ の格子定数cとaはその変化率が大きく異なっている。今 Ln^{3+} イオンに対する格子定数の変化を相対的に比較検討するために次式を導入する。

$$K=\frac{1}{n}[\triangle(\text{格子定数})/\triangle Ln^{3+}]$$

ここでKは無次元数。nは規格化因子であり，単位格子中のある方向の Ln^{3+} の配列数を示す。もし格子定数が Ln^{3+} の大きさのみに依存するものであるなら，もちろんK＝1である。LnB_2, $LnCo_2Ge_2$, $LnCo_2B_2$ に対するnとKの値を表4.20に示す。LnB_2 と $LnCo_2B_2$ のc軸を除いてKは1よりかなり小さい。これはこれらの構造における単位格子の大きさを決定する上でBとGeが重要な役割を果していることを示している。LnB_2 のKの値は，c面内にはB－Bの強い結合が存在するが，c軸方向には相応する結合が存在しない

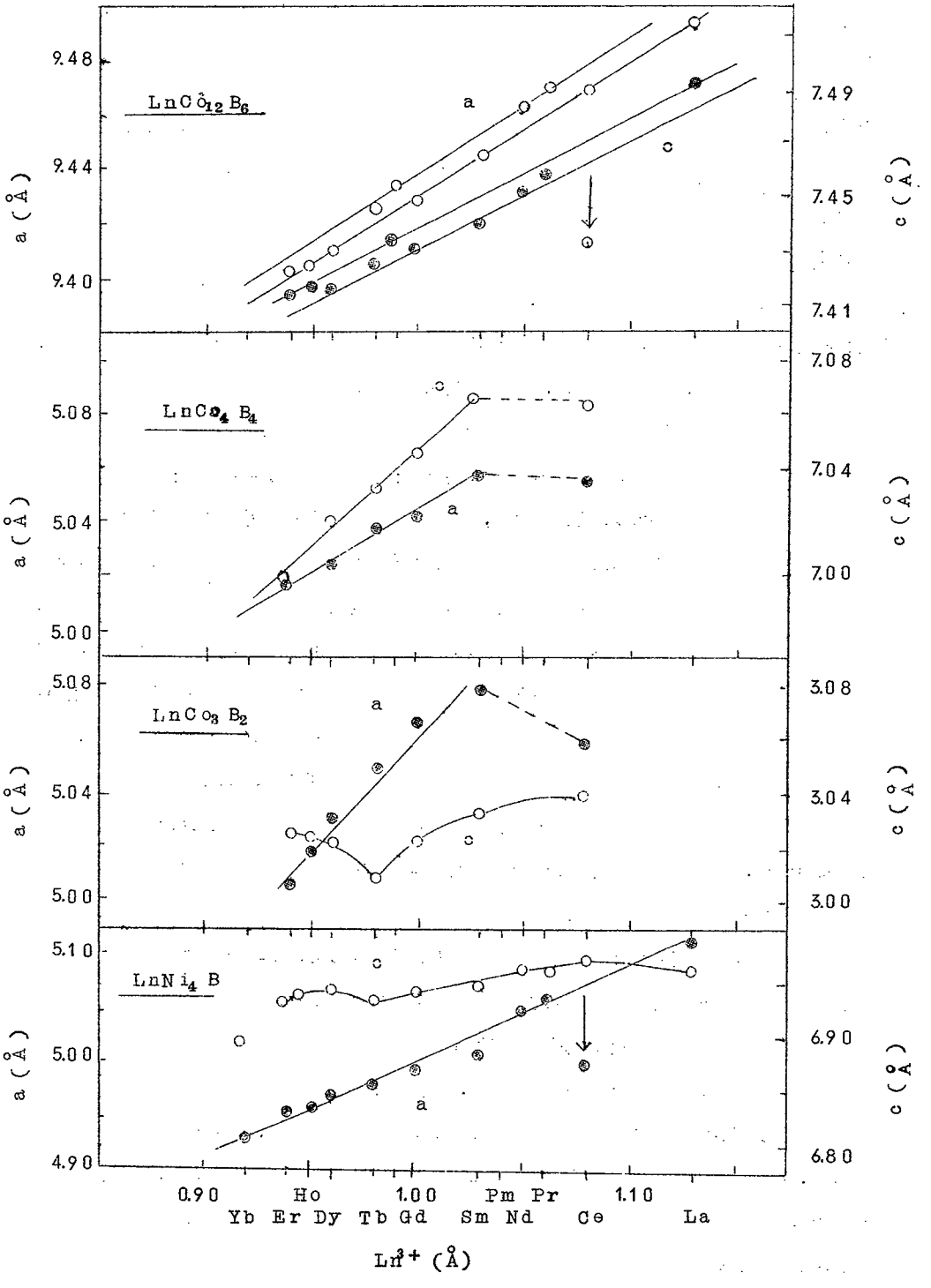


図 4.12　希土類元素のイオン半径に対する $LnCo_{12}B_6$, $LnCo_4B_4$, $LnCo_3B_2$, $LnNi_4B$ の格子定数変化

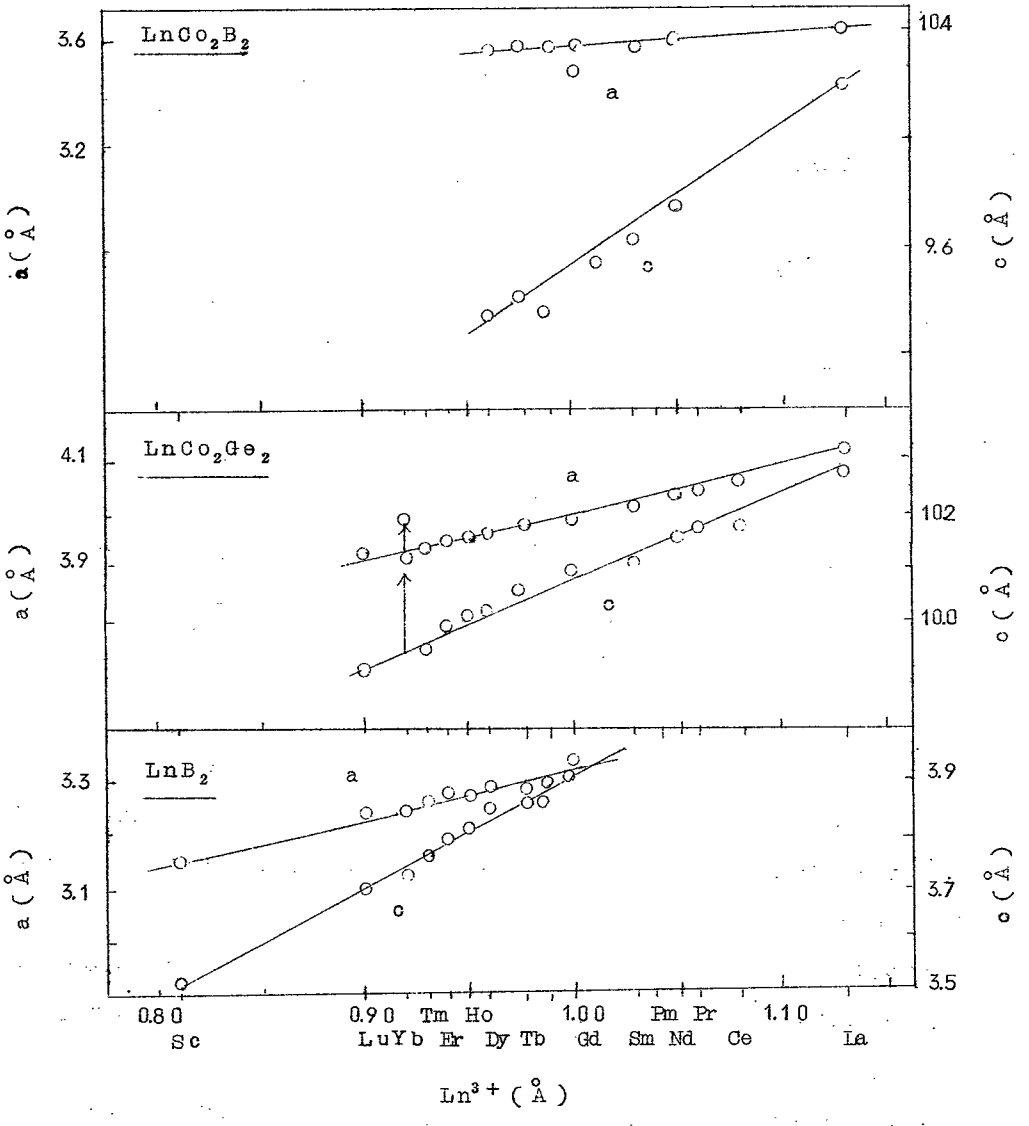


図 4.13　希土類元素のイオン半径に対する $LnCo_2B_2$，$LnCo_2Ge_2$，LnB_2 の格子定数変化

表4.20　希土類元素のイオン半径の変化に対する格子定数の変化率

相	格子定数	n	K
Ln^{3+}	r	1	1.00
LnB_2	a	2	0.41
	c	2	1.08
$LnCo_2Ge_2$	a	2	0.46
	c	4	0.35
$LnCo_2B_2$	a	2	0.25
	c	4	1.09
$LnCo_3B_2$	a	2	0.56
	c	2	—
$LnNi_4B$	a	2	0.49
	c	4	—

LnB_2 の層状構造を考えると理解できる。

$LnCo_2B_2$ のK(a), K(c)は層状構造の LnB_2の場合と良く似ている。図4.7からわかるように $LnCo_2B_2$ 構造のa軸，b軸方向に存在する Co－B－Co－B の結合がかなり強く，またc軸方向には相応する強い結合が存在していない。このために格子定数はいかにも層状構造を持つ LnB_2 と同じような挙動を示すと考えられる。

$LnCo_2Ge_2$ のK(c)が $LnCo_2B_2$ に比較して小さいのは，c軸方向に存在する対を形成したGe—Geの強い結合のためであり，この結合はLnB_2のc面内のB－B結合と同程度の強さであると予想できる。

AlB_2型の2ホウ化物は希土類以外にかなり広範囲に存在している。これは金属イオンの大きさが直接c軸に現われる(K＝1.08)構造を持っており，金属イオンが換っても，M－B結合の強さに大きな影響を与えないためと考えられる。LnB_2 と $LnCo_2B_2$ のK(c)の値が同じであることから，$LnCo_2B_2$型の化合物も同様にLn以外のかなり広範囲に存在しても良いと考えられる。

4.5 希土類三元ホウ化物の磁気的性質に関する実験結果と考察

4.5.1 $LnCo_2B_2$ の磁気的性質

1. YCo_2B_2 と $LnCo_2B_2$ の磁気的性質

図4.14に YCo_2B_2 と $LaCo_2B_2$ の帯磁率の温度変化を示す。誤差は±0.04×10^{-6}

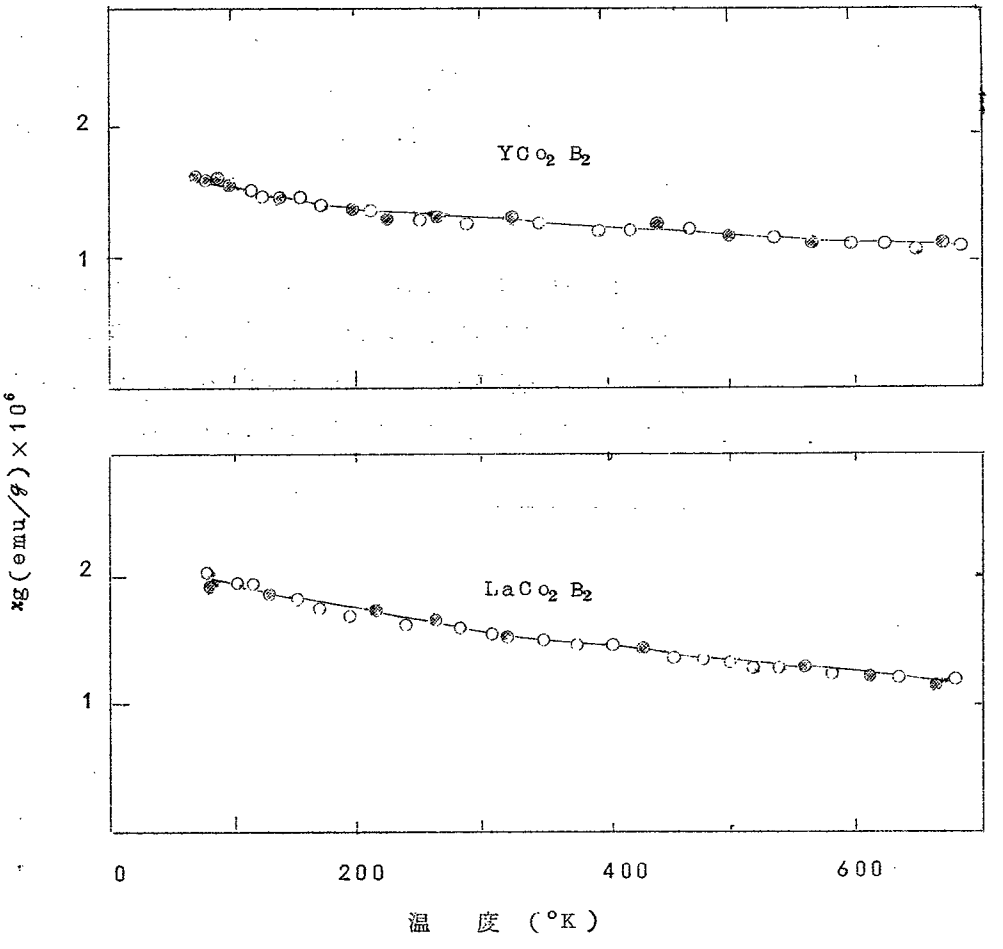


図4.14 YCo_2B_2 と $LaCo_2B_2$ の帯磁率と温度の関係

emu/gである。この図よりこの両化合物の帯磁率はわずかに温度依存性があることがわかる。この傾きは 10^{-1} μB/モル に対応している。それ故この温度依存性は不純物によるものであり，YCo_2B_2 と $LaCo_2B_2$ は両方とも温度に依存しないパウリの常磁性であると考えられる。

2. $LnCo_2B_2$ (Ln＝Sm, Gd, Tb, Dy) の磁気的性質

$SmCo_2B_2$, $GdCo_2B_2$, $TbCo_2B_2$, $DyCo_2B_2$ の逆帯磁率と温度の関係を図4.15－4.18に示す。$SmCo_2B_2$の場合を除き，いずれの系でも常磁性領域で逆帯磁率と温度は直線関係，すなわちキュリーワイスの法則に従っている。また100°K 附近でいずれも強磁性に変態する。結果を表4.21に示す。図4.15からもわかるように $SmCo_2B_2$ はキュリーワイスの法則に従わない。これは Sm金属[59]，Sm化合物[65]の場合に言われているように Sm^{3+} の励起準位の間隔がkTに比較して小さく，そのためJ=7/2の準位の影響が大きく寄与しているためと考えられる。

3. 考　察

$LnCo_2B_2$化合物でYとLaではパウリの常磁性で，Gd, Tb, Dy では低温で強磁性になることがわかった。基底状態がS状態であるYとLaでパウリの常磁性であることから，一連の $LnCo_2B_2$ 化合物中でCoは非磁性原子になっていると考えられる。同様の現象は YNi, YNi_2, CeNi, $CeNi_2$[55, 56]や CoB, NiB[57, 58]中のCo, Niについても見出さ

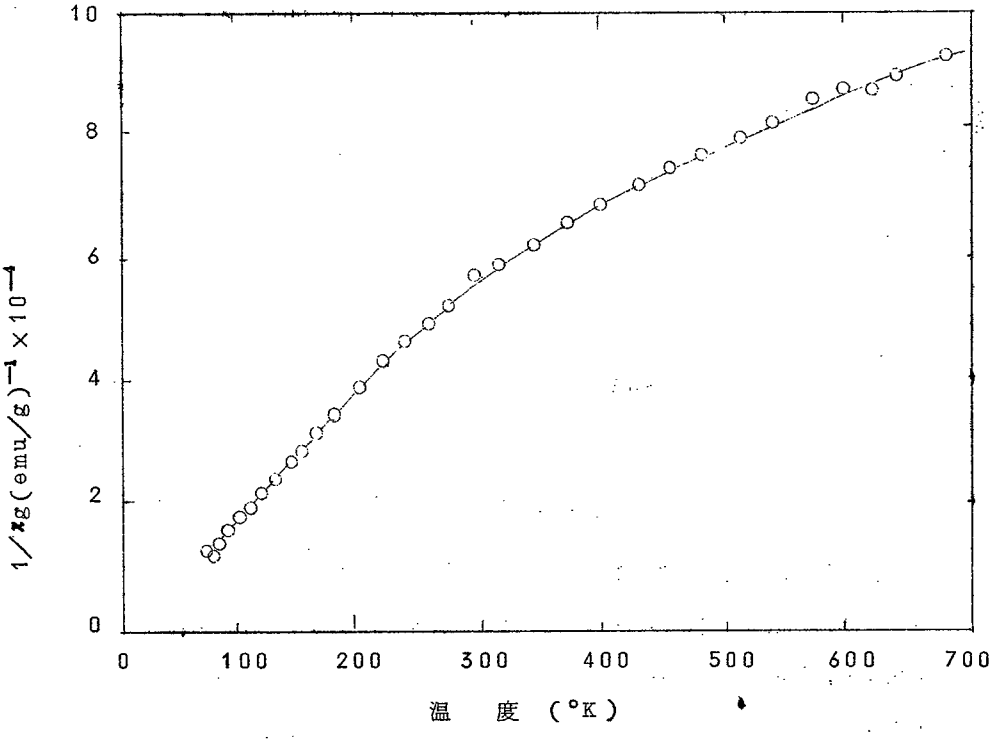


図4.15　$SmCo_2B_2$ の逆帯磁率と温度の関係

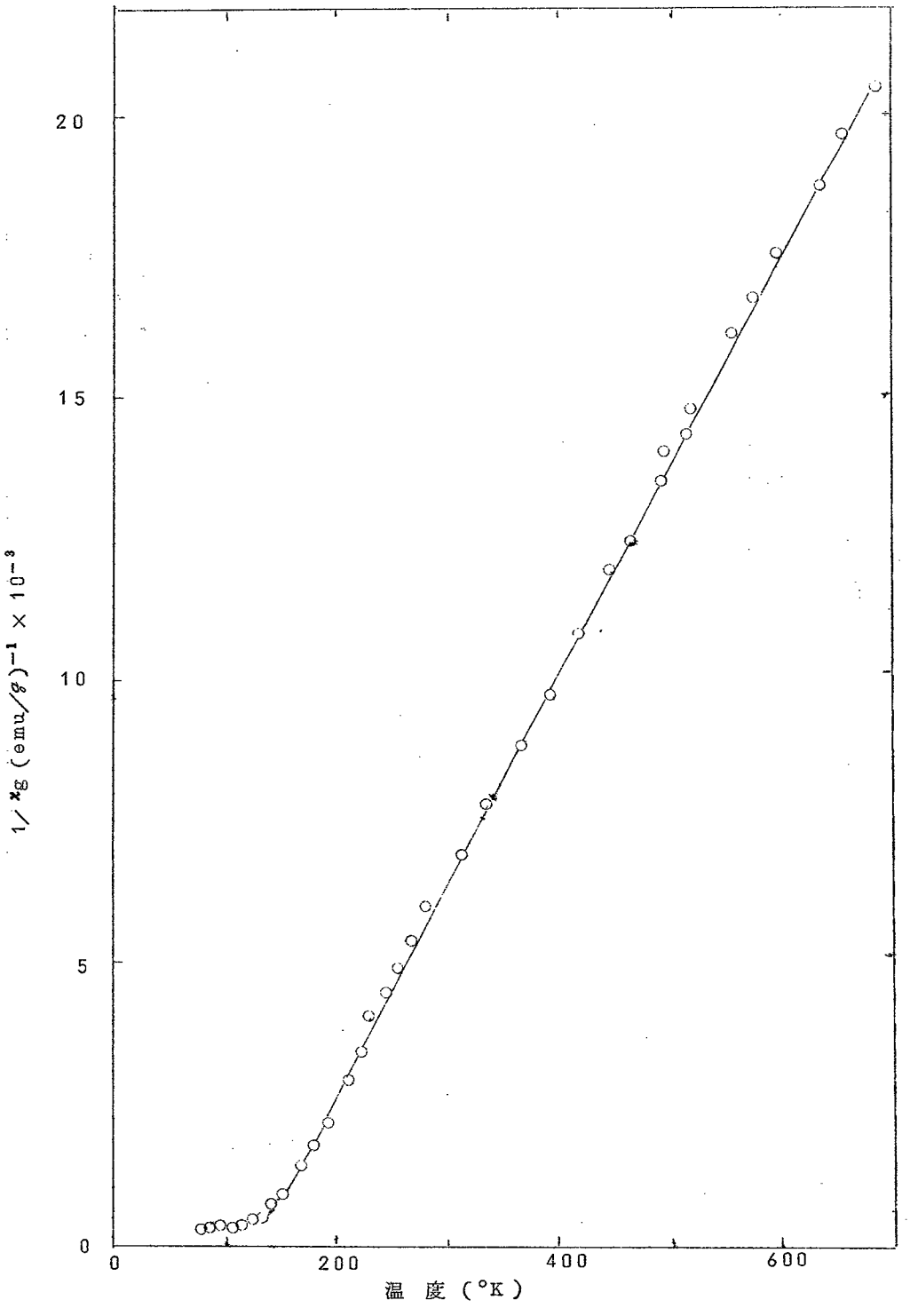


図4.16　$GdCo_2B_2$ の逆帯磁率と温度の関係

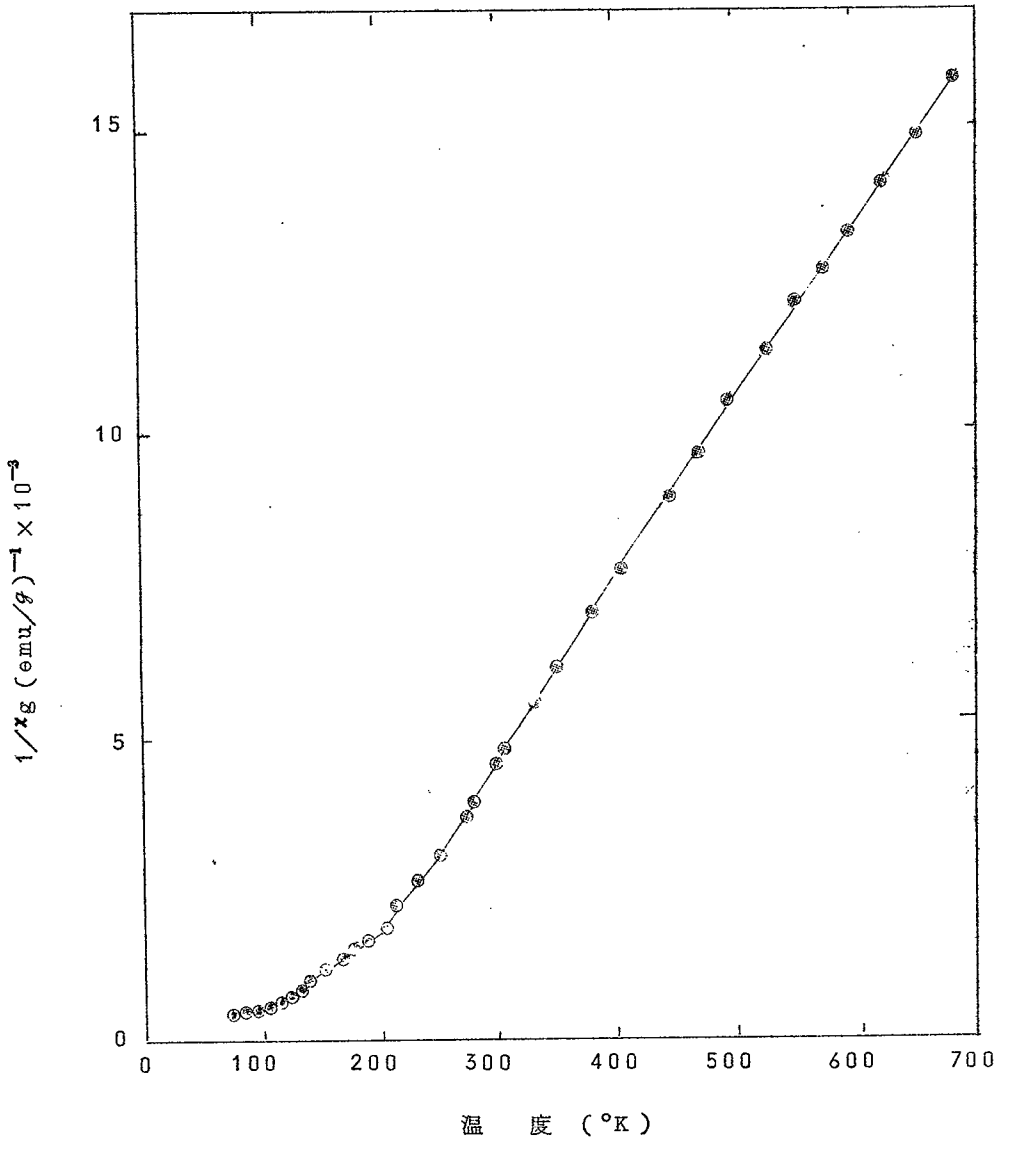


図4.17　$TbCo_2B_2$ の逆帯磁率と温度の関係

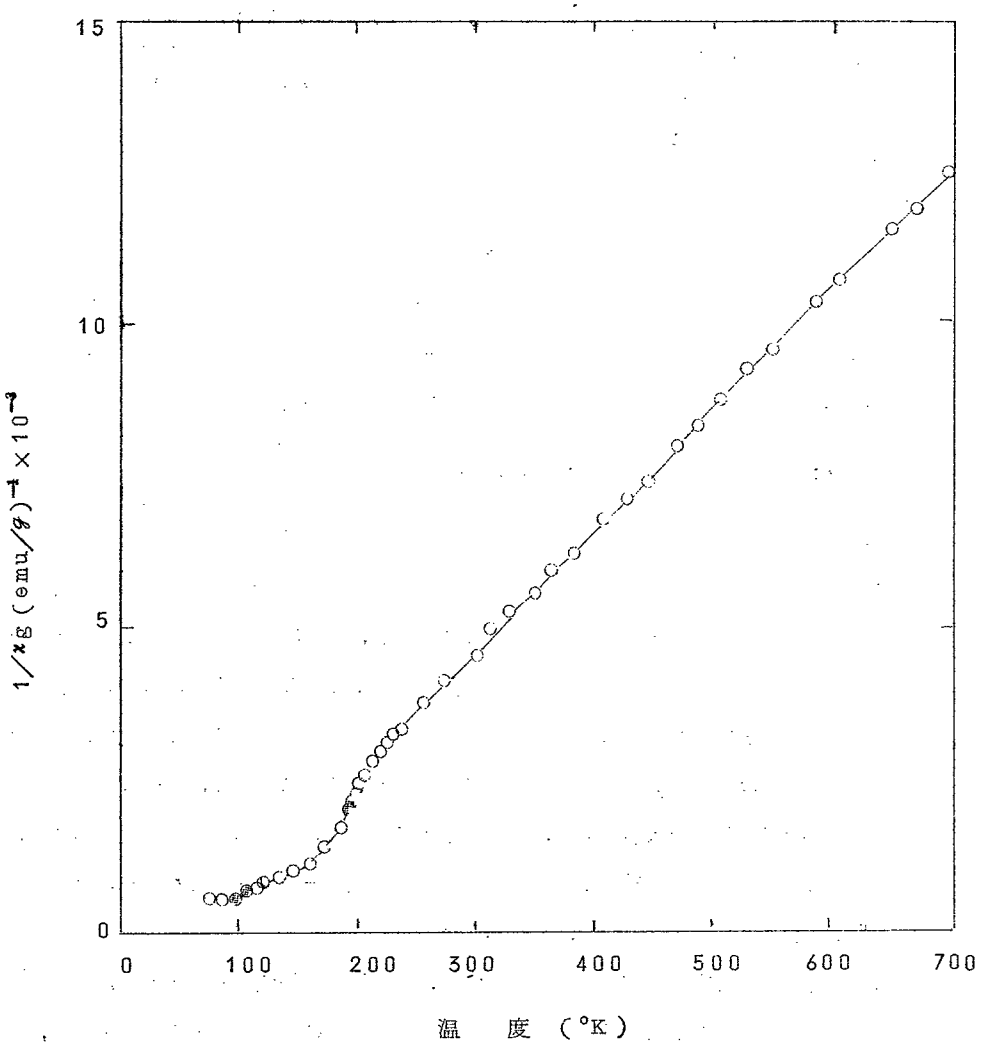


図4.18　$DyCo_2B_2$ の逆帯磁率と温度の関係

表4.21　$LnCo_2B_2$ の磁気的性質

化合物	キュリー温度 (°K)	θ (°K)	Cm	常磁性有効磁気モーメント ($\mu_B/LnCo_2B_2$) μ_{eff}	Ln^{3+} の理論値
YCo_2B_2		パウリの常磁性			0
$LaCo_2B_2$		パウリの常磁性			0
$SmCo_2B_2$		バン・ブレックの常磁性			
$GdCo_2B_2$	152	135	8.90	8.4	7.94
$TbCo_2B_2$	126	112	11.77	9.7	9.72
$DyCo_2B_2$	95	61	13.79	10.5	10.64

θ：ワイス定数　　Cm：キュリー定数

れており，この場合は Ni と Co の d バンドが Ln または B の電子によって充満されたためと考えられている。$LnCo_2B_2$ の場合も同様に考えられる。Ln—Co 二元系[36] の化合物中の Co は相応の磁気モーメントを持っていることから，$LnCo_2B_2$ の Co が磁気モーメントを持たないのは B の影響であると考えられる。$LnCo_2B_2$ 中の B は 4 個の Ln と 2 個の Co とで形成される三角柱の体心に存在し，この配位関係は Ln を変えても変わらず，また前述したように全ての $LnCo_2B_2$ 中で Ln は Ln^{3+} の状態であることから，一連の $LnCo_2B_2$ 中の Co は全て同じ電子状態であり，非磁性原子になっていると考えられる。表 4.21 に示したように Tb と Dy の常磁性領域から求めた有効磁気モーメントはそれぞれ，自由な Ln^{3+} の理論値とよく合っており，Co が磁気モーメントを持っていないことを示している。$GdCo_2B_2$ の有効磁気モーメントは 8.4 μ_B で，Gd^{3+} の理論値より大きな値になっている。この原因として $GdCo_2B_2$ の場合のみ Co がモーメントを持っていると考えるよりも，Gd 自身の磁気モーメントが大きくなっていると考えるのが合理的である。それは GdCu[59] で 8.46 μ_B，$GdCu_2$[60] で 8.4 μ_B，Gd—Y 固溶体[61] で 8.84 μ_B，Gd—La 固溶体[61] で 8.70 μ_B という大きな磁気モーメントが報告されているからである。Gd の磁気モーメントが大きくなる現象はいずれも Gd が非磁性金属で薄められた場合に生じていることがわかる。それ故 $GdCo_2B_2$ の場合も同じ原因によると考えられる。これらの化合物，固溶体中で Gd が異状に大きなモーメントを持つのは多分伝導電子による磁気的相互作用のためと考えられるが，今の所，断定はできない。ただ非磁性原子で希薄にされ時に生じることだけ

は確かである。

一般に希土類化合物のネール温度，キュリー温度は原子番号にともなって変化し，スピン磁気モーメントの一番大きい Gd で最大になる。これは第１次の磁気相互作用が伝導電子を介した相互作用の場合に期待される現象であり，この場合キュリー温度は de Gennes 関数，$(g-1)^2 J(J+1)$ と直線関係になる。図 4.19 にキュリー温度と $(g-1)^2 J(J+1)$

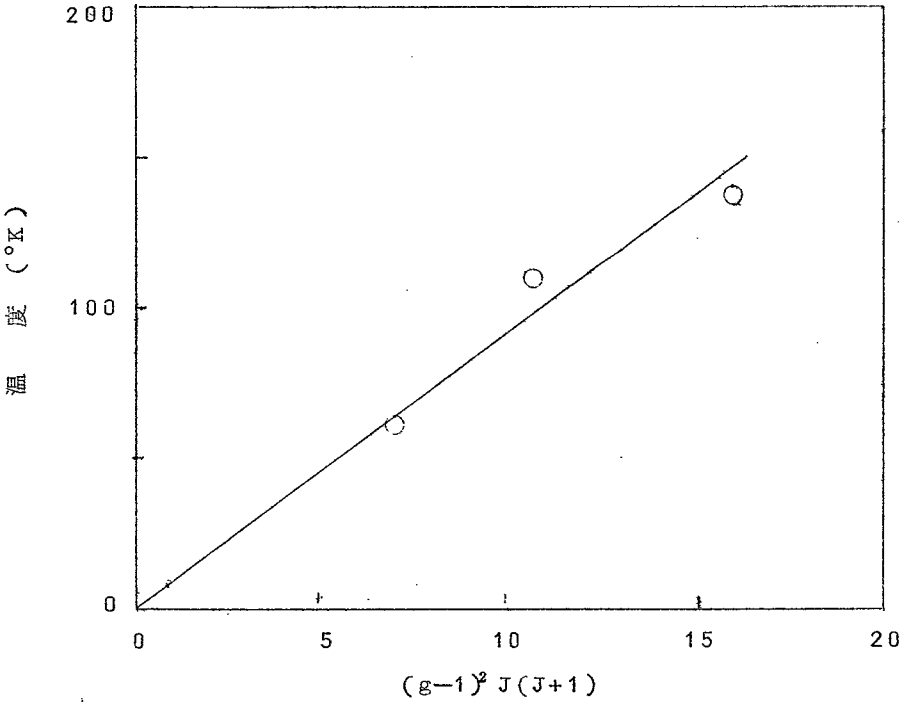


図 4.19　強磁性キュリー温度と de Gennes 函数の関係

の関係を示した。データは少ないが一応直線関係が見られる。このことから $LnCo_2B_2$ 中の磁気相互作用は，$Ln^{3+}-Ln^{3+}$ 間の直接相互作用ではなく，伝導伝子を介した s－f交換相互作用であることが予想される。

4.5.2　$LnCo_3B_2$ の磁気的性質

1.　YCo_3B_2 と $CeCo_3B_2$ の磁気的性質

図 4.20 に YCo_3B_2 と $CeCo_3B_2$ の逆帯磁率の温度変化を示す。図からわかるように両方とも２５０°K 以上の温度で良くキュリーワイスの法則に従っており，$CeCo_3B_2$ では低温で強磁性に変態する。変態温度は Tc＝１０５°K である。4.4.5 で述べたように格子

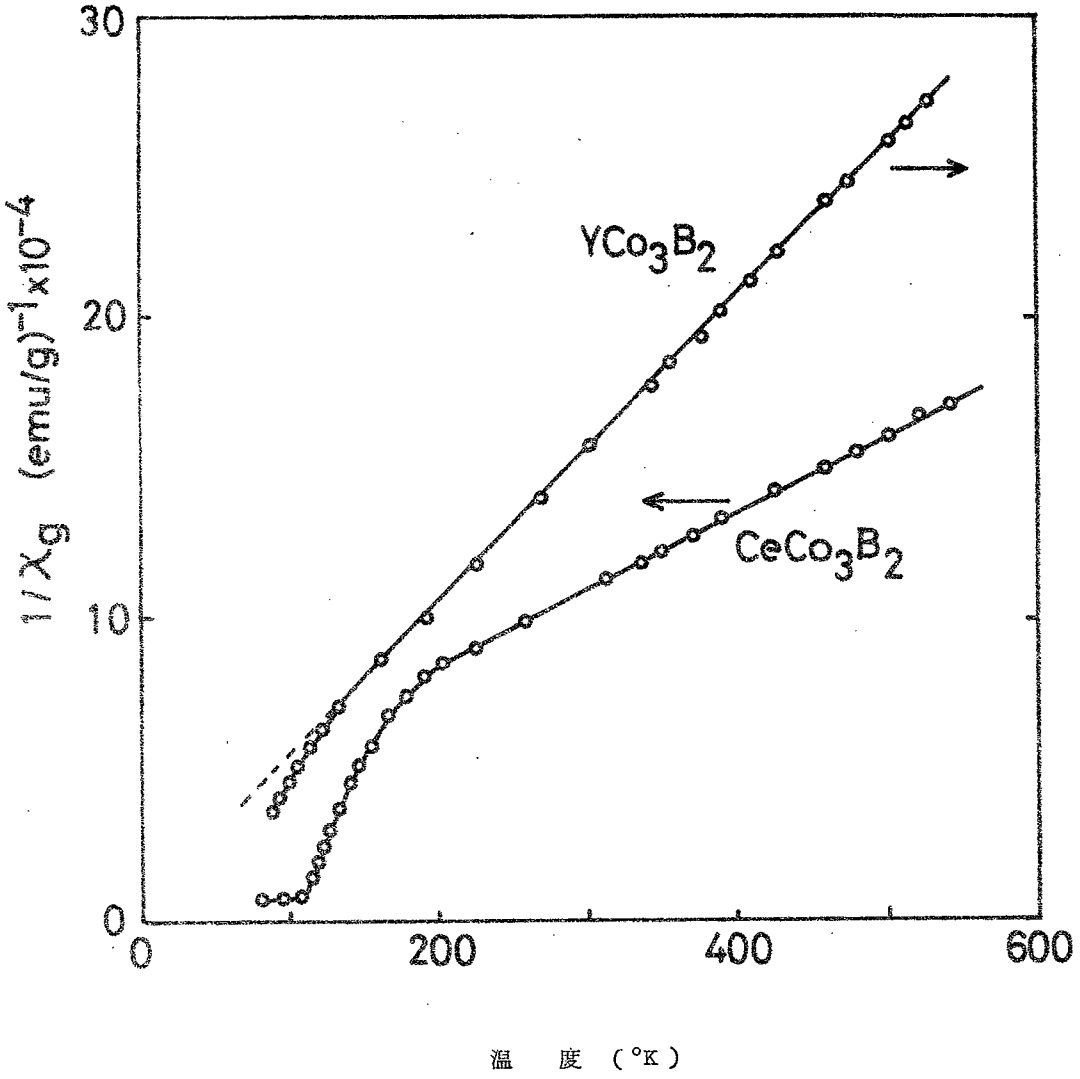


図4.20　YCo_3B_2 と $CeCo_3B_2$ の逆帯磁率と温度の関係

定数の値から $CeCo_3B_2$ 中の Ce は＋4価になっていることがわかった。それ故 YCo_3B_2 と $CeCo_3B_2$ 中の磁性原子は Co だけである。高温部から求めた Co 1原子当りの磁気モーメントは YCo_3B_2 では0.73 μ_B，$CeCo_3B_2$ では0.99 μ_B である。

2. $LnCo_3B_2$ (Ln=Gd, Tb, Dy, Ho, Er) の磁気的性質

図4.21に $GdCo_3B_2$ と $TbCo_3B_2$ の逆帯磁率と温度の関係を，図4.22に $DyCo_3B_2$，$HoCo_3B_2$，$ErCo_3B_2$ の結果を示す。いずれの化合物も逆帯磁率と温度の関係は高温部と低温部とで異なっている。$GdCo_3B_2$ の場合は400°K 以下でキュリーワイスの直線

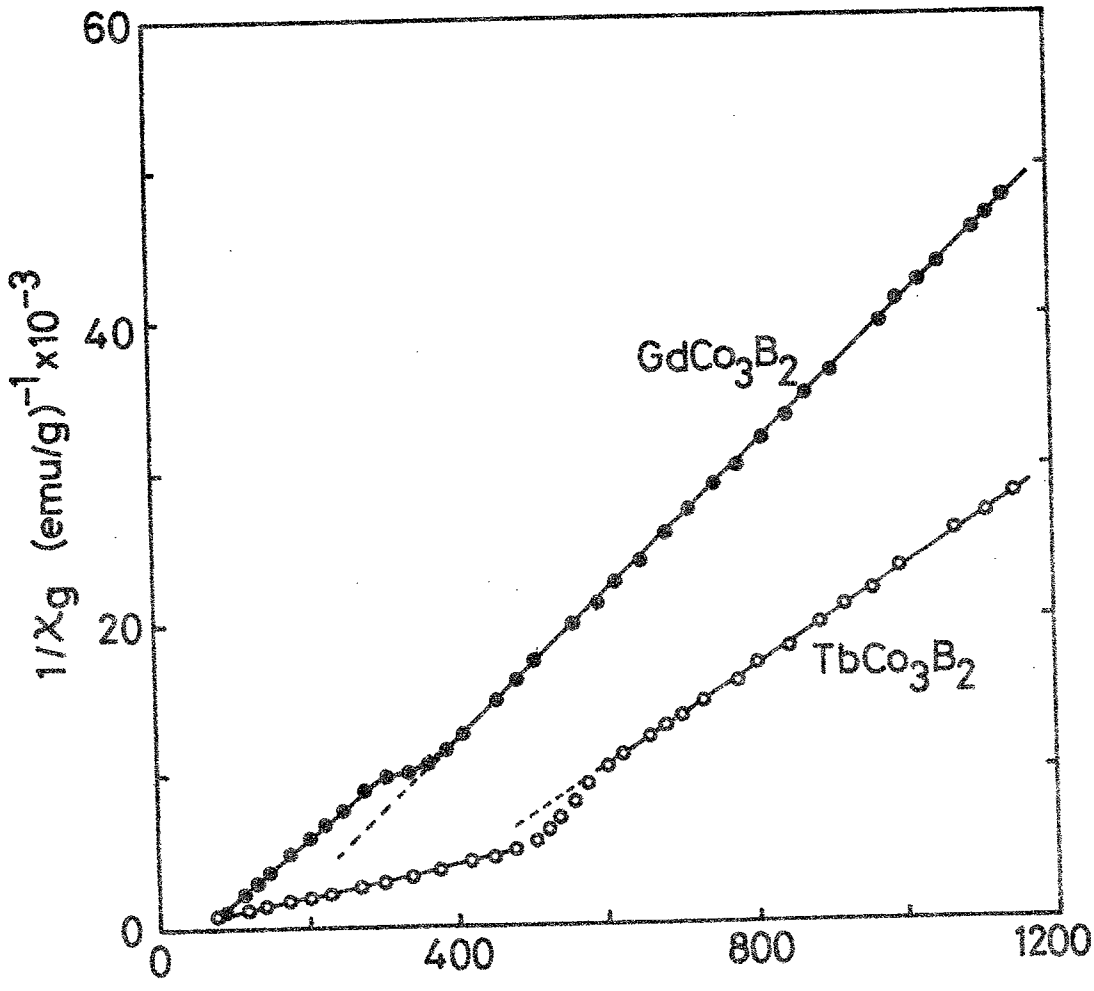


図4.21　$GdCo_3B_2$ と $TbCo_3B_2$ の逆帯磁率と温度の関係

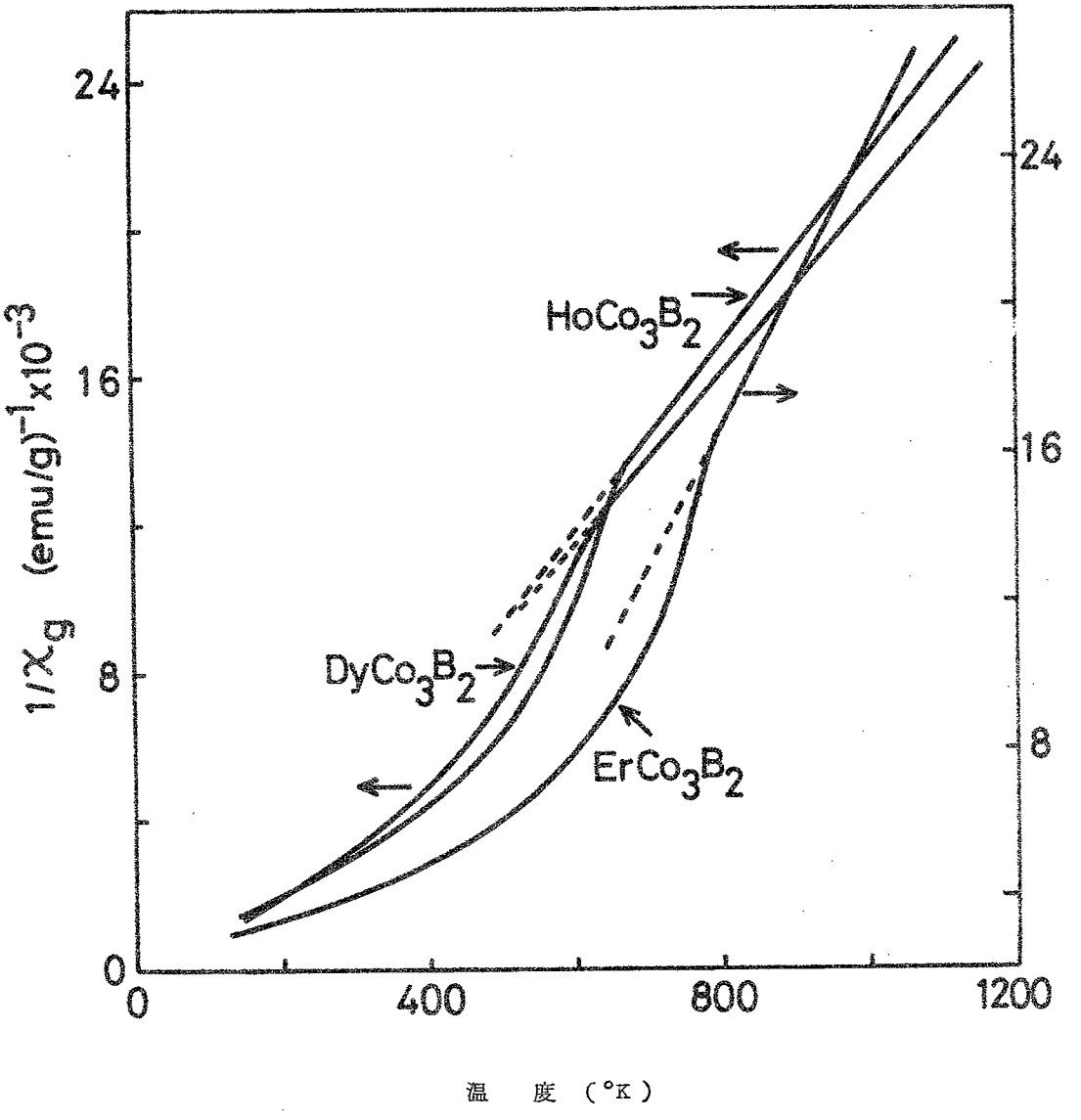


図4.22　$DyCo_3B_2$, $HoCo_3B_2$, $ErCo_3B_2$ の逆帯磁率と温度の関係

から正の方へずれる。他方 Tb 以上の重希土の場合は負の方へずれる。表4.22に高温部のキュリーワイスに従っている直線の傾きから求めたモル当りの有効磁気モーメントと，Co 1原子当りの磁気モーメントを示す。Coのモーメントは希土類イオンのモーメントとして自由な Ln^{3+} イオンに対する理論値を仮定した時の値である。これらの値は $CeCo_3B_2$ と YCo_3B_2 から求めた Coの磁気モーメントの値と比較的良く一致している。

表4.22　$LnCo_3B_2$ の磁気的性質

相	常磁性有効磁気モーメント（μ_B）			Tc（°K）
	$\mu_{eff}/LnCo_3B_2$	Ln^{3+} の理論値	μ_{eff}/Co	
YCo_3B_2	2.18	0	0.73	150
$CeCo_3B_2$	2.97	2.54	0.99	195
$SmCo_3B_2$	—	—	—	—
$GdCo_3B_2$	8.32	7.94	1.44	380
$TbCo_3B_2$	9.89	9.72	1.05	595
$DyCo_3B_2$	10.84	10.64	1.20	620
$HoCo_3B_2$	10.76	10.60	1.00	665
$ErCo_3B_2$	9.80	9.57	1.19	780

Tc：キュリーワイスの法則に従う下限の温度

表4.23　$LnNi_4B$ の磁気的性質

化合物	θ（°K）	Cm	常磁性磁気モーメント（$\mu_B/LnNi_4B$）	
			μ_{eff}	Ln^{3+} の理論値
YNi_4B	パウリの常磁性			0
$LaNi_4B$	〃			0
$CeNi_4B$	〃			2.54
$PrNi_4B$	18	1.45	3.40	3.58
$NdNi_4B$	20	1.70	3.69	3.62
$SmNi_4B$	バン・ブレックの常磁性			0.85
$GdNi_4B$	45	7.72	7.86	7.94
$TbNi_4B$	32	11.76	9.70	9.72
$DyNi_4B$	21	14.02	10.59	10.64
$HoNi_4B$	13	13.92	10.55	10.60
$ErNi_4B$	11	11.28	9.50	9.58

θ：ワイス定数，Cm：キュリー定数

$LnNi_4B$ の磁気的性質を比較のために表4.23にまとめて示す。この系ではいずれも77°K まで磁気変態は見られなかった。$LaNi_4B$, $CeNi_4B$, YNi_4Bはいずれもパウリの常磁性を示し，297°K での値はそれぞれ0.9，1.1，2.0 emu/g であった。故に $LnNi_4B$ 中のNiは $LnNi_2$[55]，$LnNi_5$[63]，NiB[57]，$LnCo_2B_2$ 中の NiやCoと同じく，LnとBの電子によって3dバンドが完全に充満されて非磁性原子になっていると考えられる。$CeNi_4B$ 中の Ce はその格子定数の値から予想された如く Ce^{4+} になっていることがわかる。$SmNi_4B$ の帯磁率と温度の関係を図4.23に示す。この関係は図中に比較のために示したように Van Vleck の理論[65] から，しゃへい定数 $\sigma=33$ を使って求めた理論値と良く一致している。

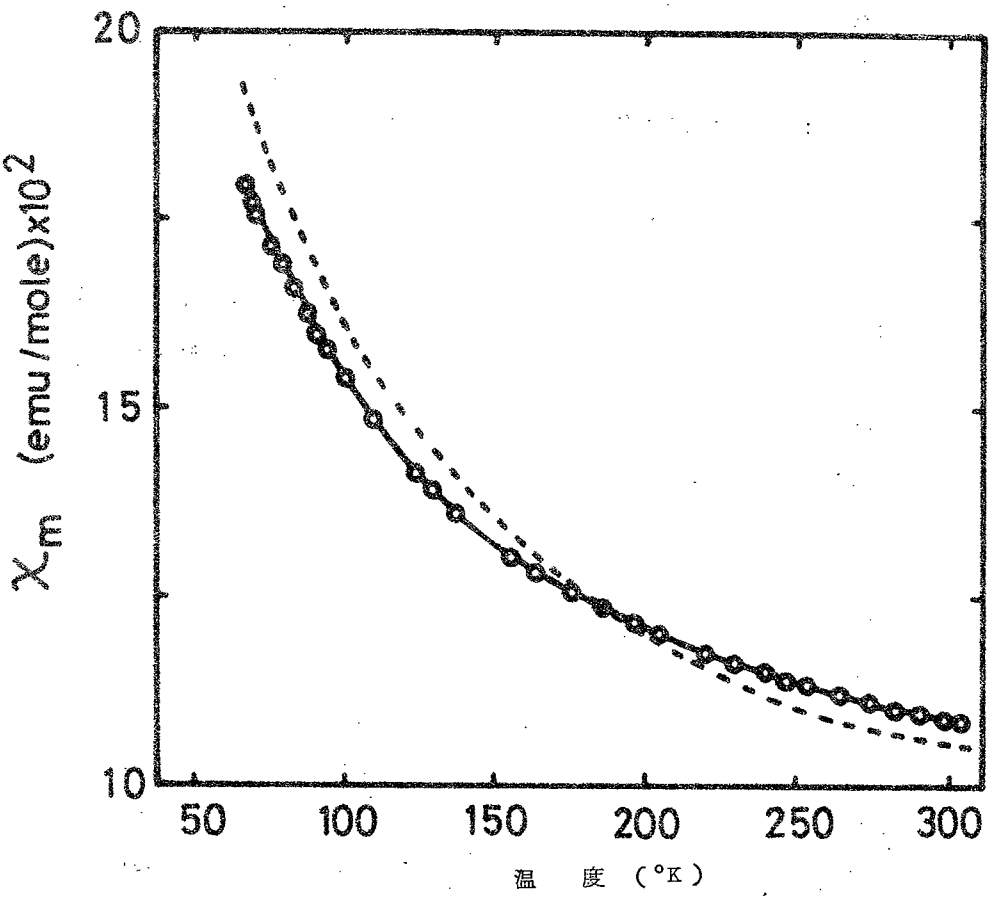


図4.23　$SmNi_4B$ の帯磁率と温度の関係。点線は Van Vleck の理論（$\sigma=33$）に従って計算した時の値

3. 考　察

高温部での逆帯磁率と温度との関係から求めた有効磁気モーメントの値より，高温での $LnCo_3B_2$ 中のLnはCeがCe^{4+}になっている以外はいずれもLn^{3+}の状態にあり，またCo原子の磁気モーメントは約1μ_Bであると考えるのが合理的である。

表4.22に示した温度以下ではキュリーワイスの法則からのずれが見られる。この原因として，次の2つの要因が考えられる。

(1) X線回折で同定されなかった強磁性不純物の影響。

(2) 非化学量論的組成の影響。

(1)の不純物に関しては相応するTcを持つ二元または三元化合物が存在しないことと，軽希土と重希土とでキュリーワイスの法則からのずれの様子が異なることにより，この要因は一応除外できる。(2)の要因については次のように考えられる。図4.12に示したように $LnCo_3B_2$ の格子定数cはLn^{3+}に対して興味ある変化を示した。この説明として4.4.5ではCo－B間の安定な原子間距離は2.11～2.10Åであり，この安定なCo－B間距離を保つためにTb以上の重希土ではc軸が増加すると述べた。しかしもう一つの要因として$LnCo_{3+x}B_{2-x}$型の非化学量論組成の影響も考えられる。またこの2つの要因の組み合せ，すなわちCo－B＝2.11～2.10を保つために$LnCo_{3+x}B_{2-x}$型の非化学量論的組成巾が存在し，そのためにc軸が増加することも考えられる。YCo_3B_2の安定な組成領域を調べた結果，YCo_3B_2は$YCo_{3+x}B_{2-x}$（$0 \leqq x \leqq 0.07$）で安定に存在し，この領域での格子定数はxに対してcが増加し，aが減少することがわかった。Yは重希土の代表と考えられるので，Tb以上の重希土でも，$LnCo_{3+x}B_{2-x}$型の組成巾が存在すると考えられる。

図4.24に$LnCo_3B_2$の結晶構造を示す。図中のBが全部Coで置換された型の$LnCo_5$化合物[62]はいずれも1000～1200°K附近にTcを持つ強磁性体であり，そのスピンは軽希土ではLnとCoが平行に配列し，重希土ではLnとCoが反平行に配列している。非化学量論的組成$LnCo_{3+x}B_{2-x}$を持つTb, Dy, Ho, Erでは過剰な2(c)位置のCoと3(g)位置のCoとは$LnCo_5$中のCo－Co間距離よりより小さい。それ故Bを一部置換した2(c)位置のCoと3(g)位置のCo間には当然強磁性的直接相互作用が存在すると考えられる。この相互作用のために，かなりの高温からキュリーワイスの法則からのずれが生じる。一方温度が低くなるとLnとCoとの伝導電子を介した反強磁性的相互作用も生じてくる。この2つの相互作用の組み合せによってTb, Dy, Ho, Erの場合は図4.20，4.21に示したようなキュリーワイスの法則からのずれが生じる。格子定数cはTb, Dy, Ho, Erの

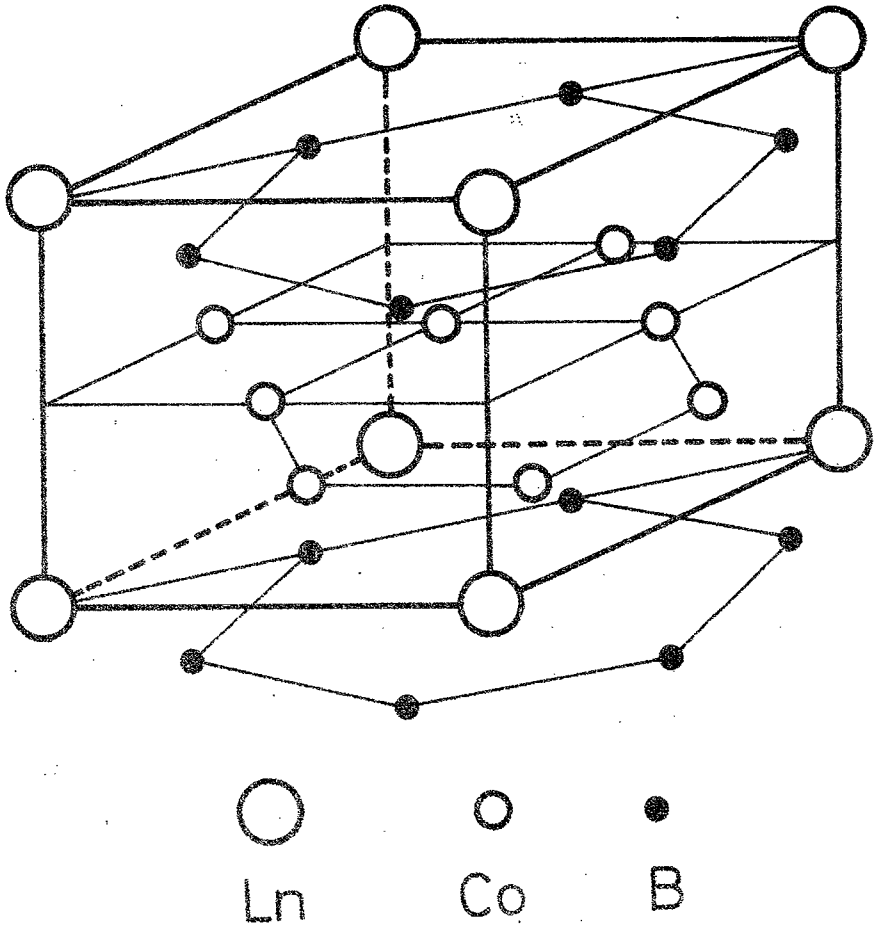


図4.24　$LnCo_3B_2$ の結晶構造

順に増加していることから，B位置を置換した Coの量はこの順に多くなっていると考えられる。Bを置換した Coの量が多くなるほど Co－Co 間の相互作用は大きくなると考えられるので，キュリーワイスの法則からずれ始める温度とずれの大きさもこの順序になると考えられる。これは図4.20，4.21からわかるように実験事実と一致している。

$GdCo_3B_2$の場合はその格子定数の値からほとんど組成巾を持っていないと考えられる。そのために Gd－Co 間の伝導電子を介した反強磁性的な相互作用の影響のみが現われる。このため$GdCo_3B_2$の場合は他の系と異なり400°K 附近からキュリーワイスの法則から正の方にずれると考えられる。

$LnNi_4B$中のNiは非磁性原子であり，モーメントを持っていないと考えられる。これは$LnNi_4B$と良く似た構造をもつ一連の$LnNi_5$[62]中のNiが非磁性原子であることから当然理解できる。

5　新しい材料としての希土類元素の将来

将来の技術は材料科学が核となるハードサイエンスの発達をたて系とし，これを連結し調和させすぐれた織物をつくり出す横糸を編み込むソフトサイエンスの活躍によって進歩して行くと一般に理解されている。しかしながら電子工業を真空管時代から固体素子時代に変革した半導体の出現など，往々にして新しいエキゾチックな材料の出現が時代の技術を飛躍的に変革することが多い。この意味で技術の進歩に対する材料科学の果す役割は非常に重要である。飛躍的な技術進歩を生む新しい材料開発の最も可能な方法としては，(1)分子の組み合せや超状態の変態等を利用した新物質の合成，(2)希少元素や新現象を利用したエキゾチックな材料の発見，(3)例えば光と磁気，磁気と触媒能の組み合せなど，意識的に諸性質を兼ねもった材料の開発，(4)生体作用の模擬による新しい材料の開発，等々が考えられる。

希土類元素を利用した特に優れた新しい材料の一部を記述して見る。

(1)　螢光体材料（Y_2O_2S：Eu，Y_2O_3：Eu）

(2)　レーザー材料（ガーネット，酸化物等）

(3)　マイクロ波領域における非可逆回路素子材料としてのガーネット（YIG）

(4)　永久磁石（保持力7.8 Koe，エネルギー積20.2 MGOeを持つ$SmCo_5$）

(5)　磁気光学的性質を兼ね持った電子計算機用の記憶素子（EuO，EuSe等）

(6)　可視部から700 mμの赤外部まで透明なしかも1900℃で使用可能なY_2O_3：10％ThO_2ガラス。

このような希土類元素を利用した材料の成果を考えると，希土類元素は上述の新しい材料開発方法のうち(2)と(3)の分野で最も有望であると考えられる。希土類元素がもはや"希"なものではなく，その純度も混合物から99.9999％，使用量も数mgから数千トンまで，酸化物，化合物，金属と極めて巾広い形態で得られるようになったことも材料科学の面から考えると有利である。

上記の希土類を利用した新しい材料(1)―(7)のすぐれた特性は本質的には希土類元素の電子構造に直接由来するものであり，またその特異な電子構造から予見し得た特性であると考えられる。希土

類元素はその特異な電子構造のために，新しい特性を持った材料を開発するために思考し，計画し，実行し，実現する上で最も予測可能な素材であると考えられる。著者が本文で述べた研究成果もこのような考え方の一部に組み込むことが出来ると考えている。

希土類元素の１７種は全元素の約 1/6 を占めているわけであるから，これからもさらに多種多様の応用分野が出現しても不思議ではなく，また可能であると考えられる。

6　総　　括

希土類元素は水溶液中ではいずれも Ln^{3+} として安定に存在するので相互に類似した化学的性質を示すが，固体化合物になった時化学的，物理的性質，特に光学的，磁気的性質はその電子構造に由来して，かなり類似しながらも規則的に変化する。

著者は特に希土類元素の電子構造の関接的結果であるイオン半径の類似性と規則的変化に着目し，結晶化学的立場から３種の希土類化合物の結晶構造とその物理的性質に関して研究した。

まず $LnF_3-Ln_2O_3$ 系に存在する化合物の同定とその結晶構造，相関係について調べた。その結果，軽希土では菱面体晶の LnOF と正方晶の LnO_xF_{3-2x} の２相が，また重希土では菱面体晶の LnOF と正方晶の $Ln_4O_3F_6$ が存在しており，これらの化合物のうち LnOF と $Ln_4O_3F_6$ は高温でいずれも CaF_2 型に変態し，全率固溶することを見出した。また軽希土の LnO_xF_{3-2x} と重希土の立方晶，ならびに正方晶の $Ln_4O_3F_6$ の３相間の相関係が Ln_2O_3 と LnF_3 のそれぞれの相関係の組み合ったものであることがわかった。

次に LnB_6 の生成とその非化学量論性について調べた。その結果，LnB_6 ではその電子構造から予想される如く $Ln_{1-x}B_6$ 型の欠陥構造が安定に存在することを見出した。空孔濃度に伴う格子定数の変化の様子を $(B_6)^{2-}$ 間の静電的反発力から説明した。また空孔濃度に対する電気抵抗と磁気的性質の変化についても記した。

最後に Ln－Co－B（Ln－Ni－B）三元系で新しい化合物を合成することを試み，$LnCo_2B_2$，$LnCo_3B_2$，$LnCo_4B_4$，$LnCo_{12}B_6$，$LnNi_4B$ 等の新しい化合物の合成に成功した。$LnCo_2B_2$ は $ThCr_2Si_2$ 型，$LnCo_3B_2$ は $CaZn_5$ 型の規則格子，$LnNi_4B$ は $LnCo_3B_2$ と $LnNi_5$ に良く似た結晶構造を持つことがわかった。これらの化合物中でＢはいずれも６個の金属で形成される三角柱の体心に存在することがわかった。また $LnCo_4B_4$ は正方晶，$LnCo_{12}B_6$ は菱面体晶であることもわかった。これらの化合物のランタニド収縮から Ln の酸化状態，Ln—B,

Co－B 間の結合について考察した結果，二三の興味ある知見を得た。これらの化合物のうち $LnCo_2B_2$ と $LnCo_3B_2$ と $LnNi_4B$ の磁気的性質についても調べた。その結果 $LnCo_2B_2$，$LnNi_4B$ 中の Co と Ni はいずれも磁気モーメンを持っていないこと，また $LnCo_2B_2$（Ln＝Gd, Tb, Dy）は低温で強磁性になることがわかった。この磁気相互作用は伝導電子を介した s－f 交換相互作用であることが予想された。$LnCo_3B_2$ は高温部と低温部とでその磁気的挙動がことなっていることがわかった。高温部ではいずれもキュリーワイスの法則に従っており，この領域から求めた磁気モーメントの値から Ln は Ce が Ce^{4+} になっている以外は Ln^{3+} の状態にあること，そして Co は約 1 μB の磁気モーメントを持っていることがわかった。低温部ではキュリーワイスの法則からのずれが見られた。この挙動を $LnCo_{3+x}B_{2-x}$ 型の非化学量論性と $LnCo_5$ の磁性を参考にして説明した。

謝　　辞

終りにあたり，本研究を御指導下さいました東北大学金属材料研究所教授　矢島聖使博士に厚くお礼申し上げます。また，種々御指導，御討論を賜わりました大阪大学教授　井本正介博士，佐野忠雄博士，塩川二朗博士に深く感謝いたします。

また本研究を行うにあたりいろいろ御教示をいただいた研究室の諸兄ならびに化学分析で非常にお世話になった東北大学金属材料研究所・共通分析室の皆様に深く感謝いたします。

発　表　論　文

本論文に関係ある発表論文は次の通りである。

1) The Crystal Structure and Nonstoichiometry of Rare Earth Oxyfluoride.

K.Niihara and S.Yajima

Bull.Chem.Soc.Japan, 44, 643(1971)

2) The Preparation and Nonstoichiometry of Samarium Hexaboride.

K.Niihara

Bull.Chem.Soc.Japan, 44, 963(1971)

3) Studies of Rare Earth Oxyfluorides in the High Temperature Region.

K.Niihara and S.Yajima

Bull.Chem.Soc.Japan, 45, 20(1972)

4) The Nonstoichiometry of Rare Earth Hexaborides.

S.Yajima and K.Niihara

Proceeding of the 9th Rare Earth Research Conference.

Blacksburg.Oct(1971), p598(CONF-711001)

5) A Ternay Rare Earth Boride with a $ThCr_2Si_2$-type Structure.

K.Niihara, T.Shishido and S.Yajima

Bull.Chem.Soc.Japan, 44, 3214(1971)

6) A New Ternary Compound in Rare Earth-Cobalt-Boron System.

K.Niihara and S.Yajima

Chem, Lett., 1972, 875

7) The Preparation and Crystal Struture of Ternary Rare Earth Borides, RCo_3B_2.

K.Niihara and S.Yajima

Bull.Chem.Soc.Japan, 46, 770(1973)

8) The Crystal Data of Ternary Rare Earth Borides, RCo_2B_2

K.Niihara, T.Shishido and S.Yajima

Bull. Chem.Soc. Japan, 46, 1137(1973)

9) Magnetic Characteristics of Ternary Rare Earth Borides, $LnCo_2B_2$

K.Niihara and S.Yajima

Bull.Chem.Soc.Japan, 投稿中

10) X—ray Studies on the Ternary Rare Earth Compounds, $LnCo_{12}B_6$

K.Niihara and S.Yajima

Bull.Chem.Soc.Japan, 投稿中

11) The YNi_4B Compound in Yttrium—Nickel—Boron System.

K.Niihara, S.Katayama and S.Yajima

Chem.Lett., 1973, 613

12) Preparation and Crystal Structure of New Ternary Rare Earth Borides, $LnNi_4B$.

K.Niihara and S.Yajima

Bull.Chem.Soc.Japan 投稿中

13) The Preparation and Magnetic Properties of $LnNi_4B$ Compounds (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Y)

K.Niihara and S.Yajima

Bull.Chem.Soc.Japan, 投稿中

また希土類化合物に関係のある論文は次の通りである。

14) 希土類金属の製造
新原，佐々木，今野
東北大学金属材料研究所技術報告 1，54（1971）

15) The Nonstoichiometry of Gadolinium Ditelluride.
K.Niihara, T. Shishido and S.Yajima
Bull.Chem.Soc.Japan, 45, 1239(1972)

16) Solid Solubity in NaCl—Type Uraniun Compounds.
S.Imoto, KNiihara and H.J.Stocker
" Thermodynamics of Nuclear Materials" IAEA, Vienna,
(1968) p371

参　考　文　献

1) W.H.Zachariasen, Acta.Cryst., 4, 231(1951)

2) W.Kleimm and H.Klein, Z.Anorg.Chem., 248, 167(1941)

3) F.Fund, Z.Anorg.Alleg.Chem., 265, 62(1951). ibid., 273, 312
(1953)

4) 桐 山 洋 一，構造無機化学I，p137（1964）

5) W.H.Baenziger and J.R.Holder, J.Amer, Chem.Soc., 76, 4734
(1954)

6) F.H.Spedding and A.H.Daane, "The Rare Earths", Wiley, New York (1961), p78

7) G.Brauer, "Progress in the Scienec and Technology of the Rare Earths Ⅲ", ed by L.Eyring, Pergamon Press, p443 (1968)

8) R.E.Thoma and G.M.Hebert, Inorg. Chem, 2, 1005(1963)

9) C.A.Alexander and T.A.Shelvin, Paper №14, Presented at the Second Conference on Nuclear Reactor Chemistry, Gallinburg, Tenn., Oct 10—12, (1961), TID—7622, p139

10) M.M.Factor and R.Hanks, J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 1649(1969)

11) M.V.Stackelberg and F.Neumann, Z.Phys.Chem.B19, 314(1932)

12) H.C.Longuest et.al., Proc.Roy.Soc.(London), A223, 336(1954)

13) W.H.Eberhardt etal., J.Chem.Phys., 22, 989(1954)

14) M.Yamazaki, J.Phys,Soc,Japan., 12, 1(1957)

15) G.V.Samsonov et.al., Zh.Fiz.Khim., 30, 379(1956)

16) G.V.Samsonov, "High—Temperature Compound of Rare Earth Metals with Nonmetals." ed by G.V.Samsonov, Consultant Bur, New York (1965) p19

17) E.D.Duane et.al., Inorg.Chem., 5, 1567(1966)

18) 矢島聖史, 佐々木香, 工業化学雑誌, 72, 1213(1969)

19) P.K.Smith, USAEC Report No.COO—1140—103, (1964)

20) G.D.Sturgen et.al., "Rare Earth Research Ⅱ" p87(1964) Gordon and Breach, New York

21) R.C.Johnson and A.H.Danne, J.Phys.Chem., 65, 909(1961

22) K.E.Spear, private comunication.

23) E.J.Felten, J.Amer.Chem.Soc., 80, 3479(1958)

24) E.M.Savitskii et.al., Inorg.Mater., 7, 539(1971)

25) J.Etcurneau et.al., J.Less—Common Metals, 24, 183(1971

26) K.A.Gschneider, "Rare Earth Alloys" D.Van Nostrand Co

Inc. New York. p121(1961)

27) L.Pauling, J.Amer.Chem.Soc., 69,542(1947)

28) J.Lock, Proc.Phys.Soc.(London), B20, 476(1957)

29) T.Tsuchida et.al., J.Chem.Phys., 43, 3811(1965)

30) F.Bertant et.al., Compt.Rend., 234,265(1952)

31) P.Blum et.al., Acta.Cryst., 7,81(1954)

32) H.H.Stadelmarer et.al., Z.Metallk., 52,758(1961)

33) H.H.Stadtlmarer et.al., Metall., 16,212(1962). ibid., 16, 752(1962). ibid., 16, 773(1962), ibid., 18, 23(1964), ibid., 18, 111(1964)

34) H.H.Stadelmarer et.al., Z.Metallk., 53,754(1962)

35) W.Rieger.et.al., Mh.Chem., 97,378(1966),ibid., 95,1502 (1964), ibid., 95, 1502(1964), ibid., 96, 844(1965).ibid., 97, 1461(1966)

36) R.Lemaire et.al., I.E.E.Transactions on Magnetics, 6, 153(1970)

37) R.Lemaire et.al., Cobalt,32,132(1966)

38) C.E.Lundin, "The Rare Earth" ed by F.H.Spedding Wiley, New York (1961) p224

39) K.E.Spear et.al., "Solid State Chemistry." ed R.S.Roth, NBS Spec.Publ. p594 (1972)

40) R.P.Elliot, "Constitution of Binary Alloys." McGraw-Hill Com. (1965) p115

41) 渡辺浩，篠原猛，日本金属学会会報，第7巻，433(1968)

42) 広田穂積，National Technical Report, 12,421(1966)

43) W.Plato, Z.Physik,Chem., 58,363(1967)

44) Z.Ban et.al., Acta.Cryst., 18,594(1965)

45) Z.Ban et.al., Z.Anorg.Allg.Chem., 356,96(1967)

46) D.T.Cromer, Acta.Cryst., 18,17(1965)

47) W.Rieger et.al., Mh.Chem., Bd 97,379(1965)

48) W.M.McCall et.al., Proceeding 10th Rare Earth Research Conference, Phenix, (1973) p87

49) A.Raman et.al., Inorg.Chem., 6, 1789(1967)

50) B.Aronson, "Borides, Silicides and Phosphides." ed by B.Aronson, Metheun.Co.Ltd.London (1965) p46

51) J.Schweizer et.al., Mat.Res.Bull., 4, 369(1969)

52) B.Post, "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes" ed by R.M.Adams, Int.Pub.New York p301 (1964)

53) R.N.Castellano, Mat.Res.Bull., 7, 261(1972)

54) M.Przyblyska et.al., J.Amer.Chem.Soc., 85, 407(1963)

55) R.E.Walline et.al., J.Chem.Phys., 41, 1587(1964)

56) E.A.Shrabek et.al., J.Chem.Phys., 34, 1356(1963)

57) N.Lundqvist et.al., Phill.Mag., 7, 1187(1962)

58) M.C.Cadeville et.al., Compt.Rend., 255, 3391(1962)

59) J.M.Lock, Proc.Phys.Soc.(London), B70, 566(1957)

60) R.C.Sherwood et.al., J.Appl.Phys., 35, 1049(1964)

61) W.C.Thoburn et.al., J.Chem.Phys., 42, 604(1958)

62) R.Lemaire, Cobalt, 32, 132(1966)

63) E.A.Skrabed, J.Appl.Phys., 34, 1356(1953)

64) J.H.Van Vleck, "The Theory of Electrical and Magnetic Susceptibilities." Oxford University Press, London, (1932) p251

65) J.Farrell et.al., Inorg.Chem., 5, 105(1966)

大阪大学

論　文　目　録

報告番号・乙第1367号

新　原　晧　一

主論文　　希土類化合物の結晶化学的研究

（主論文のうち印刷公表したもの）

1. The Crystal Structure and Nonstoichiometry of Rare Earth Oxyfluoride
（希土類オキシフッ化物の結晶構造と非化学量論性）
Bulletin of the Chemical Society of Japan 44巻3号
昭和46年3月15日

1. The Preparation and Nonstoichiometry of Samarium Hexaboride
（サマリウムヘキサボライドの生成と非化学量論性）
Bulletin of the Chemical Society of Japan 44巻4号
昭和46年4月15日

1. Nonstoichiometry of Rare Earth Hexaborides
（希土類ヘキサボライドの非化学量論性）
Proceeding of the 9th Rare Earth Conference, Blacksburg, CONF—711001
昭和46年10月10日

1. A New Ternary Rare Earth Boride with a $ThCr_2Si_2$—type Structure
（$ThCr_2Si_2$ 型結晶構造をもつ希土類三元ホウ化物）
Bulletin of the Chemical Society of Japan 44巻11号
昭和46年11月15日

1. Studies of Rare Earth Oxyfluorides in High—Temperature Region
（希土類オキシフッ化物の高温領域における研究）
Bulletin of the Chemical Society of Japan 45巻1号
昭和47年1月15日

1. The Nonstoichiometry of Gadolinium Ditelluride
(ガドリニウム2テルル化物の非化学量論性)
Bulletin of the Chemical Society of Japan 45巻5号
昭和47年5月15日

1. A New Ternary Compound in Rare Earth —Cobalt—Boron System
(希土類ーコバルトーホウ素系の新しい三元化合物)
Chemistry Letters 1972年10号
昭和47年10月5日

1. The Preparation and Crystal Structure of Ternary Rare Earth Borides, RCo_3B_2
(希土類三元ホウ化物,RCo_3B_2,の作製とその結晶構造)
Bulletin of the Chemical Society of Japan 46巻3号
昭和48年3月15日

1. The Crystal Data of Ternary Rare Earth Borides, RCo_2B_2
(希土類三元ホウ化物,RCo_2B_2,の結晶学的データ)
Bulletin of the Chemical Society of Japan 46巻4号
昭和48年4月15日

1. The YNi_4B Compound in Yttrium—Nickel—Boron System
(イットリウムーニッケルーホウ素系の YNi_4B 化合物)
Chemistry Letters 1973年6号
昭和48年6月5日

(主論文のうち未公表のもの)

1. Preparation and Crystal Structure of Ternary Rare Earth Borides, $LnNi_4B$
(希土類三元ホウ化物 $LnNi_4B$ の生成とその結晶構造)
Bulletin of the Chemical Society of Japan 投稿中

1. Magnetic Characteristic of Ternary Rare Earth Borides, $LnCo_2B_2$
(希土類三元ホウ化物 $LnCo_2B_2$ の磁気的性質)

Bulletin of the Chemical Society of Japan 投稿中

1. The Preparation and Magnetic Properties of $LnNi_4B$ Compounds
($LnNi_4B$ の作製とその磁気的性質)

Bulletin of the Chemical Society of Japan 投稿中

1. X—ray Studies on the Ternary Rare Earth Compounds, $LnCo_{12}B_6$
(希土類三元ホウ化物 $LnCo_{12}B_6$ のX線による研究)

Bulletin of the Chemical Society of Japan 投稿中