



# 高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ： Nb-P 系新規化合物の合成と評価

丹羽 健, 西堂園 啓太, 長谷川 正  
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高压, ダイヤモンドアンビルセル, 遷移金属リン化物

## 1. 背景と研究目的

遷移金属リン化物は、層状、ジグザグ状、カゴ状などの様々なリンの共有結合性ネットワークを形成し、触媒や熱電変換素子など機能性材料としての用途が期待されている。合成においてリンは蒸気圧が高いため、気密性が高い高圧合成法が有効であると考えられる。本研究では 2 元系遷移金属リン化物としてニオブリン化物に着目した。ニオブ単体は超伝導を示し、酸化物は触媒や圧電素子にも利用されている。一方、リン化物については、常圧下で合成可能なものはいくつか報告されているが、高圧下における新規ニオブリン化物の探査は 6 GPa 程度までで数例報告があるのみである。また、他の遷移金属が遷移金属：リン=1：4（例えば CrP<sub>4</sub>, MoP<sub>4</sub>, MnP<sub>4</sub>, FeP<sub>4</sub>）のリン化物を形成するのに対して、Nb-P 系では Nb：P=1：2.5 (Nb<sub>2</sub>P<sub>5</sub>) までしか合成されていない[1-4]。現在までの研究では、よりリンに富んだ新規ニオブリン化物の合成が可能なのか不明である。そこで本研究では過去の研究より高い圧力領域において、リンに富んだ新規なニオブリン化物の合成とその評価を目的に研究に取り組んだ。

## 2. 実験内容

高圧発生にはキュレット径 450 μm のダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、予備加圧したステンレスガasketに直径約 180 μm の穴をあけ、試料室とした。試料には予め DIA 型マルチアンビル装置を用いて合成した OsGe<sub>2</sub> 型 NbP<sub>2</sub> [5]を用いた。この粉末試料をディスク上に成形し NaCl で挟み試料室に充填した。目的圧力まで室温で加圧したあと、赤外レーザーを照射することで高温高圧状態を実現した。高圧下で加熱した試料は、室温下に冷却したのち高圧その場放射光 X 線回折測定および高圧その場ラマン分光測定により評価した。カメラ長はおよそ 100 mm で DAC を X 線に対して傾けることで小さな  $d$  値の回折線まで取得した。実験は 35 GPa までの圧力範囲で行った。また常圧下に回収した試料は SEM-EDS により組織観察と組成分析をおこなった。

## 3. 結果および考察

15 GPa まで加圧しレーザー加熱し XRD 測定したところ、出発試料である OsGe<sub>2</sub> 型 NbP<sub>2</sub> では説明できないピークが検出された。このピークは常圧下まで回収され、指数付けプログラムを用いた解析の結果、格子定数  $a=3.2645(1)$  Å,  $c=8.0408(3)$  Å の正方晶で指数付けすることができた。一方、この新規正方晶 NbP<sub>2</sub> は、大気圧下に減圧直後は XRD でその存在が確認されたが、そのまま数日放置すると徐々に PbFCl 型構造に相転移した。これは高圧相の構造が PbFCl 型に類似していることを示唆している。構造の詳細に関して現在解析中である。

## 4. 参考文献

- [1] W.Jeitschko, P.C.Donohue: *Acta Cryst* **B28**, 1893 (1972)
- [2] W.Jeitschko, P.C.Donohue: *Acta Cryst* **B31**, 574 (1975)
- [3] M.Sugitani, N.Kinomura, M.Koizumi: *J.Solid State Chem.* **26**, 195 (1978)
- [4] R.Kanno, N.Kinomura, M.Koisumi: *Acta Cryst* **B36**, 2206 (1980)
- [5] Hulliger, *Nature* **204** (1964) 775