



AichiSR

# 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 ：Cr-Ge 系化合物の高圧合成と結晶構造

丹羽 健, 蟹江 宏太, 佐々木 拓也, 長谷川 正  
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, 遷移金属リン化物, 相転移

## 1. 背景と研究目的

遷移金属-メタロイド系金属間化合物は金属性と共有結合性の中間的な結合を有し、超伝導や熱電特性といった多彩な特性を示すことが知られている。特に遷移金属ケイ化物は、高い熱的・化学的安定性を有するため機能性材料として広く利用されている。一方、遷移金属ゲルマニウム化合物もケイ化物と同族であるという類似性から機能性材料としての応用が期待されるが、常圧・平衡条件下で生成する化合物が少ないため、物質開発を含めその研究例はケイ化物ほど多くはない。しかし高圧下において  $\text{MnGe}_4$  や  $\text{VGe}_2$  のように常圧下で合成される化合物より Ge に富んだ金属間化合物が合成され、常圧下に準安定的に回収されるという研究成果も数は少ないが報告されている。そこで本研究では新たな金属間化合物の創生を目指して Cr-Ge 系に注目した。Cr-Ge 系は 5.5 GPa までの研究例しかないうえに、合成されている金属間化合物は他のメタロイド系化合物に比べ Ge の比率が低い  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  までである。本研究ではさらに高い圧力領域で実験を行うことにより、新規な Cr-Ge 系金属間化合物の合成を試み、得られた物質をあいち SR にて評価した。

## 2. 実験内容

出発試料にはモル比 Cr:Ge=1:2 で混合した原料をマルチアンビル高温高圧発生装置で 4 GPa, 800 °C, 1 時間の条件で合成した  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  と Ge の混合粉末を用いた。圧力発生装置にはキュレット径 350  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドアンビルセルを用いた。ステンレスガasketに直径約 110  $\mu\text{m}$  の穴を開け試料室とし、圧力媒体の KCl で挟み込む形で試料を充填した。目的圧力まで加圧した後、ファイバーレーザーで加熱して高温高圧合成を行った。合成試料は BL2S1 における X 線回折測定にて評価した。また回収試料も SEM-EDS により観察及び分析した。

## 3. 結果および考察

出発試料と合成試料の常圧回収後の XRD 測定から、約 15 GPa から 60 GPa の圧力範囲で合成した試料には、既知の Cr-Ge 系化合物では説明できないピークが出現した。15 GPa で合成した試料のプロファイルには、 $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  の回折角に非常に近い角度にピークが出現している。 $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  は Chimney-ladder (CL) 構造と呼ばれる Cr と Ge の副格子が積み重なった構造を有し、CL 化合物  $\text{M}_m\text{X}_n$  の  $n/m$  の値は 1.5~2.0 の値をとる。今回の XRD プロファイルから、この圧力領域で合成された相も  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  と近い構造をとることが示唆される。現在、XRD ピークを丹念に選別し最も適当な格子を探索している段階である。一方、より高い圧力 (60 GPa) で合成した試料の XRD プロファイルには、低圧で合成した試料で観測されたものとは全く異なるプロファイルが観測された。これらのピークは正方晶で指数付けすることができた。消滅則や軸比から  $\text{CrG}_2$  の新しい物質であることが示唆される。現在モデル構造まで突き止めた段階であり、リートベルト解析による構造精密化から構造の詳細を明らかにすると共に、より高い圧力および Cr/Ge を変えた実験から更なる新物質の創製にも取り組む予定である。