



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 ：新規スズ-チタン系化合物の超高压合成

丹羽 健, 加藤 有真, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高压, ダイヤモンドアンビルセル, スズ, 遷移金属

1. 背景と研究目的

シリコンやゲルマニウムを主要元素としたメタロイド化合物は、磁性や熱電特性、触媒など様々な機能を有しておりユビキタス性の観点からもその物質開発は精力的に展開されている。さらにこれらの元素は超高压実験手法との相性もよく、数万気圧下の高圧力下でメタロイド原子に富んだ新規化合物の創製も報告されている。一方、周期表でゲルマニウムの下に位置するスズも化学的には似た化合物が生成される可能性があり、遷移金属との組み合わせにより新しい物質群の創製も期待される。前期側の 3d 遷移金属とスズの化合物を調べてみると、V, Cr, Mn に関しては $TMSn_2$ ($TM: V \text{ or } Cr \text{ or } Mn$) があり、 Mg_2Cu 型と $CuAl_2$ 型の結晶構造をとることが報告されている。一方、Ti に関しては Ti_2Sn_3 の報告はあるものの、他の Sn 系金属間化合物とは異なり $TMSn_2$ 組成の化合物の報告はない。Sn はその大きな原子サイズのため高配位の結晶構造をとりにくいことが予想される。そこで本研究では原子半径（もしくは原子半径比）を大きく変えた状態で反応を誘起することができる超高压実験手法を用いて、新奇な Ti-Sn 系化合物の合成を目指した。

2. 実験内容

Ti 線と Sn ショットをモル比 1:2 で秤量し、アーク溶解炉を用いて合金化した。その後、その合金を急冷凝固装置を用いて熔融急冷し、厚さ約 $10 \mu m$ のリボン状試料を作製した。高压合成実験にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。リボン状試料を適当な大きさ ($100 \times 100 \times 10 \mu m^3$) に切断し、NaCl 圧力媒体で上下方向から挟む形で試料室に充填した。圧力は同封したルビーにより決定した。実験は約 5 GPa から 50 GPa までの範囲でおこなった。名古屋大学で高压合成実験をおこなったのち常圧回収した試料をポリイミドキャピラリーの先端に固定し、回転させながら AichiSR 名大 BL2S1 にて回折プロファイル測定した。

3. 結果および考察

過去に高压下における Ti-Sn 系の先行研究がないため、50 GPa までの範囲でおよそ 10 GPa ごとに合成実験をおこない試料を回収した。回収した試料の回折プロファイルを全て同条件で測定し、出発相の残存や新規ピークの有無を系統的に調べた。まず出発試料は Sn および Ti_6Sn_5 , Ti_5Sn_3 の混晶であることがわかった。SEM/EDS による元素分析から実験に用いた試料サイズ ($100 \times 100 \times 10 \mu m^3$) において、有意な組成の偏りはみられなかったことから、この三相が比較的均一に分布していると考えられる。次に合成試料の回折プロファイルを解析したところ、どの圧力領域で合成した試料からも有意な量の Sn が検出された。そして、10 GPa 以上の圧力で合成した試料の回折プロファイルからは、出発物質に含まれていた Ti-Sn 系化合物の回折プロファイルは消失し、共通する新規なピークを観測した。現在、この新規ピークがどういった結晶構造由来のものであるかを解析中である。