



AichiSR

高圧下で合成された微量試料の粉末 X 線回折測定 ：Cr-Ge 系 Chimney-Ladder 相の結晶構造解析

佐々木 拓也, 野田 航希, 丹羽 健, 長谷川 正
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：高圧合成法, 金属間化合物, チムニー・ラダー化合物

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、磁性や熱電特性、触媒特性などの様々な物性や特性を発現する物質群である。この性質はメタロイド元素による金属結合性と共有結合性の中間的な結合に由来することから、メタロイド元素の含有比の高い組成の化合物において特異な構造や性質を発現することが多い。その代表例が Chimney-Ladder (CL) 化合物である。CL 化合物 M_mX_x (M : 金属元素, X : 半金属元素, $x/m \approx 1.25 \sim 2$) は M 原子の作る正四角柱状煙突 (Chimney) 中を X 原子の作る梯子が螺旋階段状 (Ladder) に上っていくような構造をとり、その単位格子は c 軸長の異なる M 副格子 m 個と X 副格子 x 個が c 軸方向に積層した構造を持つ。そのため単位格子の c 軸長は副格子定数 c_M と c_X の最小公倍数で表され、 $V_{17}Ge_{31}$ ($c = 117.94 \text{ \AA}$) のような大きな値になる場合がある。近年、これらの CL 化合物の結晶構造の解析において、(3+1) 次元の超空間群を利用した方法が提案されている[1,2]。この手法では、 x/m が簡単な整数の比とならない場合でも、より正確な x/m 比と副格子定数 $c_M \cdot c_X$ を算出することが可能である。本課題では、高圧下でのみ合成が可能な Cr-Ge 系 CL 化合物 Cr_4Ge_7 [3] を合成し、その放射光 XRD パターンから、この解析手法によって正確な Cr/Ge 比の算出を試みた。

2. 実験内容

試料の高圧合成には DIA 型マルチアンビルプレスを使用し、モル比 Cr:Ge = 1:2 で混合した出発試料を充填した高圧セルを 4 GPa まで加圧した。800 °C で 60 分間、加熱を行った後、減圧して試料を回収した。また、モル比 Cr:Ge = 11:19 で混合した試料を石英管に真空封入し、800 °C で 96 時間焼成した試料を常圧合成試料として比較した。得られた試料は粉碎し、粉末 X 線回折測定により評価を行った。

3. 結果および考察

常圧合成試料および高圧合成試料の主相はそれぞれ $Cr_{11}Ge_{19}$ および Cr_4Ge_7 であった。これらの試料を放射光 X 線回折測定し、リートベルト解析を試みたところ、 $Cr_{11}Ge_{19}$ および Cr_4Ge_7 のモデル構造では、一部のピーク位置が合致しなかった。そこで、(3+1) 次元の超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ として、Le Bail 解析を行ったところ、ピーク位置を十分に説明することに成功した。精密化された $Cr_{11}Ge_{19}$ および Cr_4Ge_7 の格子定数および副格子定数、Ge/Cr 比を Table 1 に示す。 $Cr_{11}Ge_{19}$ の実際の Ge/Cr 比は化学式の組成と近い値となったが、 Cr_4Ge_7 の実際の Ge/Cr 比は化学式の組成よりも Ge 比が少ない値となった。今後、詳細な構造解析を進めるとともに、他の条件で高圧合成した CL 化合物の組成についても調査する予定である。

Table 1 Le Bail 解析により精密化された $Cr_{11}Ge_{19}$ および Cr_4Ge_7 の格子定数および副格子定数, Ge/Cr 比

Compound	nominal Ge/Cr	$a / \text{\AA}$	$c_{Cr} / \text{\AA}$	$c_{Ge} / \text{\AA}$	γ (actual Ge/Cr)
$Cr_{11}Ge_{19}$	1.727	5.80779(2)	4.75981(3)	2.73156(4)	1.72983(2)
Cr_4Ge_7	1.750	5.81625(3)	4.76875(4)	2.75160(3)	1.74580(2)

4. 参考文献

- [1] Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, and K. Yubuta, *Phys. Rev. B*, **78**, 214104 (2008).
- [2] H. Hamada, Y. Kikuchi, K. Hayashi, and Y. Miyazaki, *J. Electron. Mater.*, **45**, 1365–1368 (2016).
- [3] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, and M. Shimada, *J. Solid State Chem.*, **73**, 427–432 (1988).