



# 高圧下で合成された微量試料の粉末 X 線回折測定 : 高圧合成 Chimney-Ladder 相 $\text{CrGe}_\gamma$ の高温安定性

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, 高圧相, 高温 XRD

## 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。我々は Chimney-Ladder (CL) 構造をとる  $\text{CrGe}_\gamma$  化合物に着目した。この物質は Cr 原子の作る正四角柱状煙突 (Chimney) 中を Ge 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る。常圧相である  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  はキュリー温度  $T_C$  がおよそ 80 K の遍歴電子強磁性体<sup>[1]</sup>, 高圧相である  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  は  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  よりもキュリー温度が高い強磁性体<sup>[2]</sup>として報告されている。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<sup>[3]</sup>。この手法を用いることでより正確な Cr/Ge 比  $\gamma$  と Chimney 副格子定数  $c_{\text{Cr}}$ ・Ladder 副格子定数  $c_{\text{Ge}}$  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  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  の相安定性を調査するために高温 XRD 測定を行い, Cr/Ge 比  $\gamma$  と副格子定数の評価を行った。

## 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, アルゴン雰囲気グローブボックス内で石英キャピラリーに封入した。高温 XRD 測定は所定の温度で数分間保持して, 試料温度を一定にした後に, 測定を行った。超空間群を用いた格子定数の精密化には JANA2006 を使用した。

## 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  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  および  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  であった。これらの試料を室温から 450 °C まで高温 XRD 測定したところ, 450 °C まで回折線が低角側にシフトするのみであり, CL 化合物として 450 °C までは安定であることが明らかとなった。そこで, (3+1) 次元の超空間群  $I4_1/amd(00\gamma)00ss$  として, Le Bail 解析により格子定数を算出した。 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  および  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  の格子定数・副格子定数は温度の上昇に伴い増加し, 格子定数  $a$  および Chimney 副格子定数  $c_{\text{Cr}}$  はほぼ等しい熱膨張率であった。 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  および  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  の  $\gamma$  は 300°C までは一定であったが, 350°C 以上では  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  は増加し,  $\text{Cr}_4\text{Ge}_7$  は減少した。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。

## 4. 参考文献

- [1] H. Han, L. Zhang, X. Zhu, H. Du, M. Ge, L. Ling, L. Pi, C. Zhang, and Y. Zhang, *Sci. Rep.*, **6**, 39338 (2016).
- [2] H. Takizawa and M. Shimada, *J. Soc. Mater. Eng. Resour. Japan*, **4**, 64–74 (1991).
- [3] Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, and K. Yubuta, *Phys. Rev. B*, **78**, 214104 (2008).