



AichiSR

高圧下で合成された微量試料の放射光粉末 X 線回折測定 ：チムニー・ラダー相 CrGe_γ における組成の合成圧力依存性

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

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。その代表例がチムニー・ラダー（CL）化合物である。CL 化合物 M_mX_x (MX_γ , M : 金属元素, X : 半金属元素, $\gamma = x/m \approx 1.25 \sim 2$) は M 原子の作る正四角柱状煙突状のチムニー副格子と X 原子の作る螺旋階段状梯子のラダー副格子が組み合わさった複合結晶構造をとる。近年、このような複合結晶構造の構造解析に、(3+1) 次元の超空間群を利用した方法が利用されている^[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 CrGe_γ を合成し、放射光 XRD 測定によって組成および格子定数の合成圧力依存性を評価した^[3]。

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および川井型マルチアンビルプレスを使用した。高圧合成の出発試料にはモル比 Cr:Ge = 1:1.77 の組成でアーク溶解した合金を、単ロール法により溶解急冷した試料を使用した。出発試料を充填した高圧試料セルを所定の圧力まで印加し、1000 °C・60 min の条件で加熱を行い、減圧して試料を回収した。得られた試料は粉碎し、放射光粉末 X 線回折測定および JANA2006 を用いた Le Bail 解析を行った。

3. 結果および考察

単ロール法により溶解急冷した試料は常圧 CL 相 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ を主相としており、これを高圧合成の出発試料に使用した。高圧下で合成した試料は常圧 CL 相 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ からピークがシフトしており、高圧下で組成の異なる CL 相が生成したと推察される。これらの試料を放射光 X 線回折測定し、(3+1) 次元の超空間群を利用した 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 CL 相 CrGe_γ の格子定数および副格子定数、Ge/Cr 比を Table 1 に示す。合成圧力の増加に伴い、格子定数 a とチムニー副格子定数 c_{Cr} は増加し、ラダー副格子定数 c_{Ge} は減少した。また、合成圧力が増加するほど Ge に富んだ相に変化していることが明らかとなった。

Table 1 Le Bail 解析により精密化された CrGe_γ の格子定数および副格子定数, Ge/Cr 比

Synthesis Pressure / GPa	$a / \text{\AA}$	$c_{\text{Cr}} / \text{\AA}$	$c_{\text{Ge}} / \text{\AA}$	Refined γ (=Ge/Cr)
0.0001	5.80523(2)	4.75921(4)	2.75531(3)	1.727286(12)
2	5.81204(3)	4.76337(4)	2.74213(3)	1.73711(2)
5	5.81727(2)	4.77022(3)	2.73066(3)	1.746911(14)
7	5.82078(2)	4.77458(4)	2.71985(3)	1.75546(2)
10	5.82361(2)	4.77798(3)	2.71060(3)	1.762703(13)
14	5.83020(5)	4.78425(7)	2.69621(5)	1.77444(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] T. Sasaki, K. Noda, N.A. Gaida, K. Niwa, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, in press (2021).