



# 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 $\text{CrGe}_\gamma$ への元素置換

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・ラダー相

## 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。中でも、チムニー・ラダー (CL) 相  $M_mX_\gamma$  ( $MX_\gamma$ ,  $M$ : 金属元素,  $X$ : 半金属元素,  $\gamma = x/m \approx 1.25 \sim 2$ ) と呼ばれる物質群は優れた熱電特性や磁性などの物性を示す<sup>[1,2]</sup>。CL 相は  $M$  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非整合複合結晶であり、それぞれの副格子の  $c$  軸方向を異なる結晶軸とみなした (3+1) 次元の超空間群を利用して結晶構造解析が行われる。近年、Cr-Ge 系 CL 相  $\text{CrGe}_\gamma$  の高圧合成において、合成圧力を変化させることで CL 相の組成  $\gamma$  と磁気転移温度  $T_c$  を制御した研究が報告された<sup>[3]</sup>。この研究では、合成圧力を 14 GPa まで増加させると、常圧 CL 相  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  の組成  $\gamma = 1.727$  が  $\gamma = 1.774$  まで増加させ、それに伴って磁気転移温度  $T_c$  が室温以上の 330 K まで上昇させることに成功した。本課題では、磁気転移温度のさらなる向上を目指し、Cr-Ge 系 CL 相  $\text{CrGe}_\gamma$  への Mn および Si の元素置換を行い、放射光 XRD 測定によって組成および格子定数の変化を評価した。

## 2. 実験内容

試料の高圧合成には川井型 2 段式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  $M:X = 1:1.77$  ( $M = \text{Cr, Mn}$ ,  $X = \text{Ge, Si}$ ) の組成でアーク溶解した合金を、単ロール法により熔融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、14 GPa・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

Cr への Mn 置換量を  $x$  とし、単ロール法により熔融急冷した試料は CL 相を主相とし、 $\text{CrGe}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $(\text{Cr,Mn})_{11}\text{Ge}_8$  が不純物相として含まれていた。これらを出発試料として高圧下で合成した試料はほぼ単相の CL 相であり、Mn を置換していない CL 相から回折ピークがシフトしていた。超空間群を用いた Le Bail 解析を行ったところ、Mn 置換量  $x$  の増加に伴い、金属と半金属元素の組成比  $\gamma$  は減少した。一方、Ge への Si 置換量を  $y$  とし、単ロール法により熔融急冷した試料は  $y = 0.1$  までは CL 相が主相であったが、 $y = 0.2$  以上では CL 相の回折線強度が大きく減少し、 $\text{Cr}_3(\text{Ge,Si})_3$  と  $(\text{Ge,Si})$  が主相として生成した。これらを出発試料として高圧下で合成した試料は、 $y = 0.2$  以下では単相の CL 相が生成したが、 $y = 0.3$  以上では CL 相を主相とし、 $\text{CrSi}_2$  が不純物相として含まれていた。また、Si 置換量  $y$  の変化に伴い、Si を置換していない CL 相から回折ピークがシフトしていた。同様の Le Bail 解析を行ったところ、Si 置換量  $y$  の増加に伴い、組成比  $\gamma$  は増加した。以上の結果から、CL 相  $\text{CrGe}_\gamma$  に Mn および Si を置換することに成功し、その置換量と格子定数、組成比  $\gamma$  の関係を明らかにした。

## 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.*, **60**, 14525–14529 (2021).