



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 : 六方晶 Cr_5Ge_3 の高圧合成と結晶構造

佐々木 拓也, 武田 良樹, 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, Cr_5Ge_3

1. 背景と研究目的

遷移金属-メタロイド系化合物は、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。この物質群は高圧研究の対象としても注目され、多数の高圧新規相が報告されている^[1-4]。その高圧新規相のほとんどはメタロイド元素に富む相であり、例えば、Cr-Ge系では Cr_4Ge_7 ^[1] や $\text{CrGe}_{1.774}$ ^[2]、 MoSi_2 型 CrGe_2 ^[3] が高圧下で合成され、常圧相で最も Ge に富む $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ よりもさらに Ge に富んだ相となっている。一方、遷移金属元素に富む高圧相の研究例は僅少であり、 Cu_3Au 型 Mn_3Ge 高圧相が報告されるのみである^[4]。そこで本研究では、Cr-Ge系の Cr に富んだ組成に着目した新物質探査を行った。本課題ではマルチアンビルプレスによる高圧合成により生成した新規 Cr_5Ge_3 相の結晶構造決定を目的として放射光粉末X線回折測定を行った。

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高圧高温発生装置を使用した。高圧合成の出発試料にはモル比 Cr : Ge = 5 : 3 となるように秤量した Cr 塊および Ge 塊をアーク溶解した後に、単ロール法により液体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、1000~1300 °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線回折測定を行った。

3. 結果および考察

出発試料は主相として常圧相 W_5Si_3 型 Cr_5Ge_3 (正方晶) と微量の Cr_3Ge および $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ を含んでいた。この試料を出発試料とした高圧合成を圧力 2, 4, 6 GPa で行ったところ、常圧相では帰属されない未知相が生成した。未知相は合成圧力にかかわらず生成しており、特に 6 GPa, 1300 °C の条件で合成した試料は未知相がほぼ単相として生成した。この未知相は $a = 7.16384(7)$ Å, $c = 4.87982(7)$ Å の六方晶系で指數付された。JANA2006 を使用した Le Bail 解析を行い、得られた強度データから Superflip による結晶構造解析を行ったところ、 Mn_5Si_3 型構造と同一の結晶構造が提案された。 Mn_5Si_3 型 Cr_5Ge_3 のシミュレーション XRD パターンは測定した放射光 XRD パターンとよく一致しており、高圧下で W_5Si_3 型 Cr_5Ge_3 が Mn_5Si_3 型 Cr_5Ge_3 に相転移したと推察される。今後、リートベルト解析による詳細な結晶構造精密化を行うとともに、磁性の評価を行う。

4. 参考文献

- [1] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, and M. Shimada, *J. Solid State Chem.*, **73**, 427 (1988).
- [2] T. Sasaki, K. Noda, N.A. Gaida, K. Niwa, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **60**, 14525 (2021).
- [3] T. Sasaki, K. Kanie, T. Yokoi, K. Niwa, N.A. Gaida, K. Matsunaga, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **60**, 1767 (2021).
- [4] H. Takizawa, T. Yamashita, T. Sasaki, K. Uheda, and T. Endo, *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, **49**, 47 (2002).