



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 Mn 置換

武田 良樹, 佐々木 拓也, 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 , Mn_5Si_3 型

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 系ではチムニー・ラダー相 Cr_4Ge_7 ^[1], $\text{CrGe}_{1.774}$ ^[2] および 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]。最近、我々の研究グループでは、Cr–Ge 系の Cr に富んだ組成に着目した新物質探索を行い、新規 Mn_5Si_3 型 Cr_5Ge_3 相の高圧合成に成功した。この物質は低温で強磁性を発現するが、強磁性転移温度が非常に低い。本課題では Cr サイトに Mn を置換した $(\text{Cr}, \text{Mn})_5\text{Ge}_3$ の高圧合成を合成と強磁性転移温度の向上を目的に、高圧合成した試料の放射光 X 線回折測定を実施した。

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 $\text{Cr} : \text{Mn} : \text{Ge} = 5(1-x) : 5x : 3$ となるように秤量した Cr 塊, Mn 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 $6 \text{ GPa} \cdot 1300^\circ\text{C} \cdot 60 \text{ min}$ 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

$6 \text{ GPa} \cdot 1300^\circ\text{C} \cdot 60 \text{ min}$ の条件で合成した $x = 0.1, 0.2$ の試料では主相の六方晶系 Mn_5Si_3 型相に加えて、微量の $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ 相が生成した。さらに、 $x = 0.3$ の試料では $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ が主相となり、 Mn_5Si_3 型相および Mn_3Ge 相が生成した。 Mn_5Si_3 型相の回折線は Mn 置換量 x の増加とともに低角側へシフトし、Mn 置換によって Mn_5Si_3 型相の格子定数は増加した。 Mn_5Si_3 型 Mn_5Ge_3 の格子定数は Cr_5Ge_3 の格子定数よりも大きく、 Mn_5Si_3 型相の格子定数の変化と整合している。ベガード則によって、実際の Mn 置換量を推定したところ、実際の Mn 置換量は仕込み組成よりも減少した。今後、磁気測定を行い、Mn 置換による磁気特性の変化を調査する。

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).