



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・ラダー型ケイ化物における高圧高温処理の影響

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, チムニー・ラダー化合物, ケイ化物

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) 型化合物である。CL 型化合物 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。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]。近年、Cr-Ge 系 CL 型 $CrGe_\gamma$ の高圧合成において、合成圧力を変化させることで CL 型化合物の組成 γ を制御した研究が報告された^[3]。この研究では、常圧 CL 相 $Cr_{11}Ge_{19}$ の組成 $\gamma = 1.727$ が合成圧力 14 GPa では $\gamma = 1.774$ まで増加し、それに伴って磁気転移温度 T_C が約 80 K から 330 K まで上昇した。このような高圧力下での組成 γ の組成変調はゲルマニウム化物でのみ報告されているが、ゲルマニウムと同族のケイ素を含む CL 型遷移金属ケイ化物においても組成変調および物性の向上が期待される。本課題では、CL 型 $Mn_{11}Si_{19}$ を高温高圧処理し、回収した試料を放射光 XRD 測定することで、CL 型遷移金属ケイ化物の組成変調を評価した。

2. 実験内容

試料の高温高圧合成には DIA 型および川井型マルチアンビルプレス高圧力発生装置を使用した。高圧合成の出発試料にはモル比 Mn:Si = 1:2, 1:5 の組成でアーク溶解した合金もしくは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、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 $Mn_{11}Si_{19}$ と Si を含む混相試料であった。出発組成 Mn:Si = 1:5 のアーク溶解原料を 6 GPa・800 °C、出発組成 Mn:Si = 1:2 の熔融急冷原料を 15 GPa・1000 °C の条件でそれぞれ高温高圧処理を行った。合成した試料は CL 型化合物と Si を含む試料であった。6 GPa で合成した試料における CL 型化合物のピーク位置は原料と比較してほとんど変化していなかったが、15 GPa で合成した試料では僅かにシフトしていた。15 GPa で合成した試料およびその原料の副格子定数と組成 γ を計算したところ、ゲルマニウム化合物と同様に a , c_{Mn} および γ は増加し、 c_{Si} は減少した。しかしながら、その変化量はゲルマニウム化合物と比較して減少していた。以上の結果から、ゲルマニウム化合物でもケイ化物と同様に CL 型化合物の組成が合成圧力によって変調することを見出した。今後は詳細な構造解析を進めるとともに、他の合成圧力においても組成の変化を調査する。

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).