



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 ：多成分リン化物の低温 XRD 測定と熱膨張挙動

張 仲景, 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, 遷移金属リン化物, 低温 XRD, 熱膨張挙動

1. 背景と研究目的

金属リン化物は金属に富む $M_{15}P_2$ からリンに富む MP_{15} まで多様な組成と構造を持ち, 様々な特性が発見された。その中でも, リンに富む遷移金属リン化物は優れた熱伝導性質が報告されている[1]。CrP₄型遷移金属リン化物中のリン原子の配列は黒リンの配列と類似しており, 黒リンも優れた機械的, 電気的特性が期待されている[2]。しかしながら, 常圧下における遷移金属とリンの融点や蒸気圧等が大きく異なるため, リンに富む遷移金属リン化物の合成は容易ではない。そこで本研究では, リンの揮発を抑制可能な超高圧合成法を用いることで, リンに富む遷移金属リン化物の合成とその多成分化による物性の解明を目的とした。本課題では, 高温高圧下で合成された多成分遷移金属リン化合物の放射光低温その場 X 線回折測定を行い, 結晶格子の熱膨張挙動などを調査した。

2. 実験内容

遷移金属リン化物試料の高温高圧合成には DIA 型マルチアンビルプレス高圧力発生装置を使用した。遷移金属として V, Cr, Mn, Mo から 3 種類を選択し, アーク溶解により等モル比の合金を作製した。その後, 作製した合金を粉砕し, 金属:赤リン = 1:6 のモル比になるように Ar 雰囲気グローブボックス内で 30 分混合した。合金とリンを混合した出発試料を高圧試料セルに充填し, 室温下で 5 GPa まで加圧したのち, 試料セル内のヒーターへの通電により 900 から 1200 °C の温度で 30-120 分間保持をした。加熱終了後, 常圧まで減圧し, 高圧試料セルから試料を回収した。得られた試料は粉砕し, 放射光粉末 X 線回折測定 (あいち SR BL5S2) を実施した。

3. 結果および考察

まず, (V,Cr,Mn)P₄ と (V,Cr,Mo)P₄ の 2 種類の擬 3 元系遷移金属リン化物の合成を試みた。XRD 測定の結果, どちらの組成の試料においても CrP₄ 型リン化物の合成が確認された。合成された粉末試料の低温 XRD 測定を行い, 解析した格子定数から Fig.1 に示すように熱膨張係数を計算した。どちらの試料も室温近傍の体積熱膨張率は近い値であったが, 低温領域では (V,Cr,Mn)P₄ が (V,Cr,Mo)P₄ よりも大きい熱膨張率を持つことが示された。現在, これらの熱膨張挙動に関する詳細を解析中である。

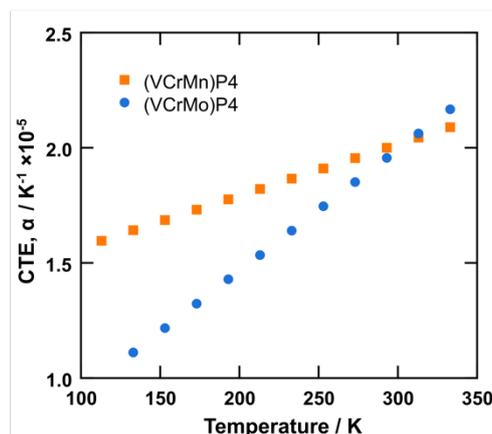


Fig. 1. Volumetric coefficient of thermal expansion for (V,Cr,Mn)P₄ and (V,Cr,Mo)P₄.

4. 参考文献

- [1] J. H. Pöhls, A Faghaninia, G. Petretto, U. Aydemir, F. Ricci, G. Li, M. Wood, S. Ohno, G. Hautier, G. Snyder, G. M. Rignanese, A. Jain, *J. Mater. Chem. C Mater.* **5** (2017), 12441–12456.
- [2] A. Castellanos-Gomez, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 4280–4291.