



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・ラダー化合物 $MnGe_\gamma$ の合成圧力による組成変調

田中 洸史朗, 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, ゲルマニウム化物

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。その代表例であるチムニー・ラダー（CL）化合物 M_mX_x (MX_γ , M : 金属元素, X : 半金属元素, $\gamma = x/m = 1.25\sim 2$) 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 CL 化合物に関する先行研究として、Cr-Ge 系 $CrGe_\gamma$ の高圧合成において、合成圧力の変化によって CL 化合物の組成 γ および磁性を制御した研究が報告された^[2]。CL 化合物の 2 つの副格子は c 軸長が異なっており、高圧下で合成した際にそれぞれの副格子の c 軸長が異なる変化を示した。これにより、組成 γ も変化したことから、合成圧力による CL 化合物の組成と物性を制御することが可能であると推察された。そこで、本研究では Cr と同族の Mn を構成金属とした Mn-Ge 系 CL 化合物 $MnGe_\gamma$ に着目した。Mn-Ge 系 CL 化合物としては、 Mn_3Ge_5 の高圧合成と磁性や熱電特性に関する研究が報告された^[2,3]。本研究では、Mn-Ge 系 CL 化合物 $MnGe_\gamma$ において、合成圧力による組成 γ の制御を目指し、様々な圧力での CL 化合物 $MnGe_\gamma$ の合成を行った。本課題では、高圧合成した CL 化合物 $MnGe_\gamma$ の放射光 XRD 測定を行い、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 型マルチアンビルプレス高圧力発生装置を使用した。出発試料にはモル比 Mn:Ge = 1:2 の組成で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加圧し、600 °C で加熱を行った。加熱終了後、常圧まで減圧し、試料を回収した。回収した試料は粉碎し、あいち SR の BL5S2 ビームラインにおいて放射光粉末 X 線回折測定を行った。

3. 結果および考察

出発組成 Mn:Ge = 1:2 の単ロール原料を 3~6 GPa の様々な圧力条件で合成した。3~4.5 GPa において合成した試料では CL 化合物と Ge が生成したが、5, 6 GPa では CL 化合物と $MnGe_4$ が生成した。また、本研究において合成したすべての圧力範囲（3~6 GPa）において、合成圧力の変化にともなって、CL 化合物の回折ピーク位置がわずかにシフトした。各圧力において生成した CL 化合物 $MnGe_\gamma$ の副格子定数と組成 γ を計算したところ、合成圧力の増加にともなって、 a , c_{Mn} および γ は増加し、 c_{Ge} は減少した。これらの変化は CL 化合物 $CrGe_\gamma$ と同様であり、Mn-Ge 系においても圧力の変化によって組成 γ を制御できることを見出した。今後はより高い合成圧力における組成の変化や合成温度と出発組成の依存性などを調査し、CL 化合物における組成変調の解明を目指す。

4. 参考文献

- [1] T. Sasaki, K. Noda, N.A. Gaida, K. Niwa, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **60**, 14525–14529 (2021).
- [2] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, and M. Shimada, *J. Solid State Chem.*, **68**, 234–238 (1987).
- [3] R. Castillo, W. Schnelle, M. Bobnar, R. Cardoso-Gil, U. Schwarz and Y. Grin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **646**, 256–262 (2020).