



# 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 $MnSi_g$ の高圧合成と組成変調

小林 大朗, 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, 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、触媒特性などの興味深い物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  $M_mX_x$  ( $MX_g$ ,  $M$ : 金属元素,  $X$ : 半金属元素,  $g=x/m=1.25\sim 2$ ) 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。このような複合結晶構造の解析には、それぞれの副格子の  $c$  軸を異なる結晶軸とみなし、(3+1)次元の超空間群が用いられる。CL 化合物に関する先行研究として、Cr-Ge 系 CL 化合物  $CrGe_g$  において高圧合成を用いることで、変調組成  $g$  および磁気転移温度を制御した研究が報告された<sup>[1]</sup>。本研究では、安価な熱電材料として注目されている Mn-Si 系 CL 化合物  $MnSi_g$  に着目し<sup>[2]</sup>、高圧合成による組成  $g$  の制御を目的とした。本課題では、様々な圧力で Mn-Si 系 CL 化合物  $MnSi_g$  を合成し、放射光粉末 X 線回折測定によって格子定数および組成の変調を評価した。

## 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および川井型マルチアンビルプレスを使用した。出発試料にはモル比 Mn:Si=1:2 および Mn:Si=1:1.75 の組成で単ロール法により溶液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 ビームラインにおける放射光粉末 X 線回折測定および JANA2006 を用いた Le Bail 解析を行った。

## 3. 結果および考察

単ロール法により溶液急冷した試料は出発組成にかかわらず CL 化合物  $MnSi_g$  を主相、Si を副相としており、これらを出発試料として高温高圧合成を行った。3 GPa から 14 GPa の圧力で高温高圧合成し、常圧下に回収した試料はすべて CL 化合物  $MnSi_g$  を主相としていた。合成圧力の増加にともない、CL 化合物の回折ピーク位置は  $a$  軸のみに依存する 2000 ピークおよび  $a$  軸と Mn 副格子の  $c$  軸長に依存する 2110 ピークが低角側に、 $a$  軸と Si 副格子の  $c$  軸長に依存する 1101 ピークが高角側にシフトしていた。各圧力で生成した CL 化合物  $MnSi_g$  の格子定数および組成  $g$  を Le Bail 解析により計算したところ、合成圧力の増加にともない各格子定数の変調および組成  $g$  の増加がみられた。この結果は Cr-Ge 系 CL 化合物  $CrGe_g$  と同様であり、本研究によって Mn-Si 系 CL 化合物  $MnSi_g$  においても合成圧力の変化によって組成  $g$  を制御可能であることが明らかとなった。今後は出発試料や合成温度などの依存性の調査のほか、組成  $g$  に対する物性の調査を行う。

## 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] Y. Miyazaki, H. Hamada, Y. Kikuchi, and K. Hayashi. *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 64, 461–466 (2017).