

〈一般研究課題〉 高圧力下における
チムニー・ラダー複合結晶化合物の合成と機能創製
助成研究者 名古屋大学 佐々木 拓也



高圧力下における
チムニー・ラダー複合結晶化合物の合成と機能創製
佐々木 拓也
(名古屋大学)

High-pressure synthesis and magnetic properties of Nowotny
chimney ladder phases as composite crystal compounds

Takuya Sasaki
(Nagoya University)

Abstract :

A Nowotny chimney-ladder (NCL) manganese germanide (MnGe_γ) phase, which is a type of complex crystal structure compound, with varying compositions has been synthesized under high pressure and high temperature. The samples containing NCL phase MnGe_γ were formed at 3~14 GPa and 600 °C for 60 min using DIA-type and Kawai-type multi-anvil large-volume presses. Crystal structure parameters of the NCL phase MnGe_γ have been calculated by Le Bail refinement based on the (3+1) dimensional superspace group. The refined modulation vector γ of MnGe_γ , corresponding to the Ge/Mn ratio, increases from 1.668 to 1.702 with the increasing synthesis pressure, indicating an increasing Ge content. The NCL phase MnGe_γ was ferromagnetic at 4.2 K with a magnetic transition temperature of about 50 K. Compared with CrGe_γ of the same NCL phase, the transition temperature of MnGe_γ was almost constant despite the increase in γ . Accordingly, the synthesis pressure is an essential parameter in tuning the composition of the NCL phase.

1. はじめに

遷移金属と半金属(メタロイド)元素の金属間化合物は磁性や熱電特性、超伝導などの様々な物性や特性を発現する物質群である。特に、遷移金属と14族Geの2元系化合物において、数 GPa(数万

気圧)の高圧力でGeに富んだゲルマニウム化合物が多数、合成されている[1-5]。例えば、 RhGe_4 は2.5 GPaで合成され[1]、近年 $T_c = \sim 2.3$ Kの超伝導転移を示すことが報告された[6]。また、 MnGe_4 は5.5-6 GPaで合成され、 $T_c = \sim 340$ Kの遍歴電子強磁性体であると報告されている[7]。これらの遷移金属-Ge系化合物は従来、マルチアンビルプレスなどの大容量プレスを利用した10 GPaまでの圧力範囲で発見されてきた。しかしながら、近年、発生可能圧力の向上にともない、広範な圧力領域における新規高圧相の探索が行われている。例えば、ダイヤモンドアンビルセルを利用し、27 GPa以上の超高圧力で MoSi_2 型構造 CrGe_2 [8]が、2段式川井型マルチアンビルプレスを使用し、チムニー・ラダー(CL)相 $\text{CrGe}_{1.77}$ [9]が合成されている。上記のように、高圧合成法によって遷移金属-半金属元素化合物の物質科学が進展し、重要な知見が得られている。

本研究では、複合結晶化合物の一種であるチムニー・ラダー(CL)相 M_mX_x (4~9族金属 M , 13~15族元素 X , $1.25 < x/m (= \gamma) < 2$)に着目した。CL相は図1に示したように、遷移金属元素 M から構成される正四角柱状煙突(チムニー)の中を半金属元素 X からなる梯子が螺旋階段状(ラダー)に上っていくような原子配列をとり、それぞれの副格子が互いに貫入した結晶構造をとる。Cr-Ge系CL相の先行研究に注目すると、常圧相 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_9$ や常圧相よりもGeに富んだ高圧相 Cr_4Ge_7 (合成圧力4-5.5 GPa)が合成されている[10]。さらに、様々な圧力においてCr-Ge系CL相を合成したところ、合成圧力の増加とともにCL相 CrGe_γ の組成がGeに富む組成に変化し、強磁性転移温度(キュリー温度)が上昇した[9]。この結果から、高圧合成の合成圧力によって、CL相 CrGe_γ の組成および磁気転移温度を制御可能であることが示された。Cr-Ge系を含めたCL相の合成は国内外で多数の報告例があるが、特定の組成・温度・圧力条件で合成されたものであり、合成時の条件によって組成を連続的に変化させた研究は全くない。本研究では、高圧力を組成制御の反応場として利用し、種々のチムニー・ラダー複合結晶化合物の組成変調と物性の制御を行うとともに、圧力がチムニー・ラダー複合結晶化合物に与える要因の解明を目的とした。そこで、Mn-Ge系CL相の高圧合成を行い、合成圧力による組成および磁性の変化を調査した。

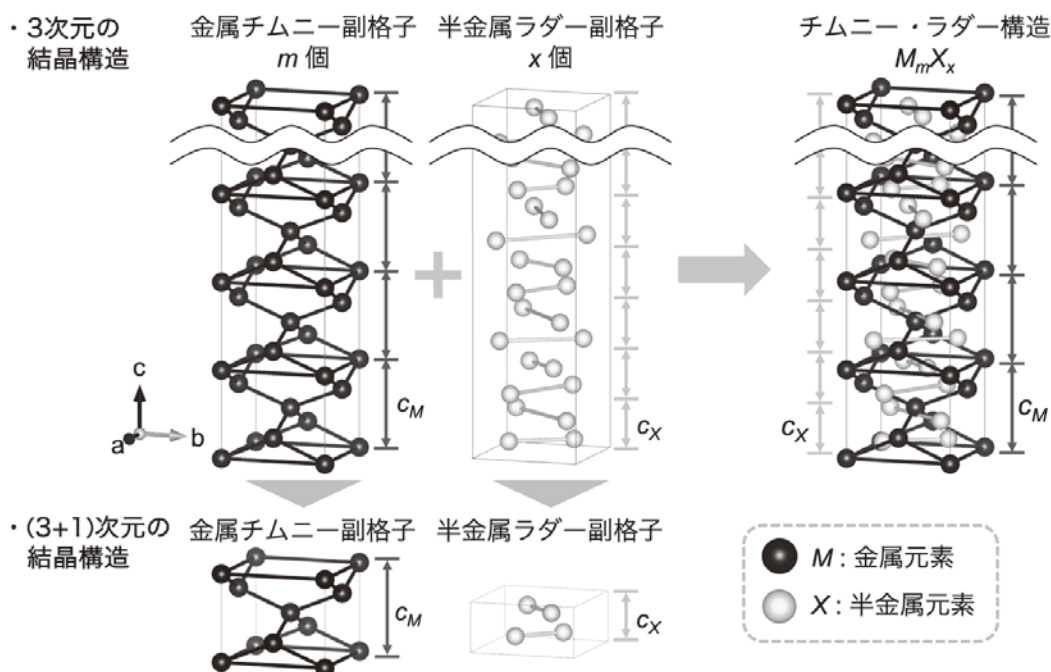


図1. 3次元および(3+1)次元のChimney-Ladder (CL)相の結晶構造

2. 試料および実験方法

試料の高圧合成には1段式DIA型および2段式川井型マルチアンビルプレスを使用した。出発試料にはMn:Ge = 1:2のモル比で秤量した金属塊を石英ノズル中で高周波溶解し、単ロール液体急冷処理したりボン状合金試料を使用した。出発試料を粉碎し、h-BN試料カプセルに充填した。DIA型および川井型プレス用のそれぞれ立方体状パイロフィライトおよび八面体状Cr添加MgOの圧力媒体にh-BN試料カプセル、抵抗加熱用ヒーターおよび電極を挿入し、高圧試料セルを作製した。高圧試料セルを任意の合成圧力(2~14 GPa)まで加圧した後、600 °Cで60分間加熱した。抵抗加熱用ヒーターにはそれぞれ筒状のグラファイトおよびLaCrO₃を使用し、ヒーターへの通電により試料を加熱した。DIA型プレスではヒーター外周部に配置したR熱電対により温度を測定したが、川井型プレスでは別途、加熱電源出力と温度の較正実験を実施し、温度を決定した。加熱終了後、ヒーターへの通電を遮断し、室温まで急冷した。その後、常圧まで減圧して試料を回収した。回収した試料は放射光粉末X線回折測定(あいちSR BL5S2)および磁化測定(MPMS)により評価した。

3. 実験結果

3.1 高圧合成したCL相MnGe_γの合成圧力依存性

出発組成Mn:Ge = 1:2で単ロール液体急冷した試料はMn₁₁Ge₈とGeの混相であった。これを出発試料として、3~14 GPa, 600 °Cで60分間加熱した試料のXRDパターンを図 2に示す。2 GPaで合成した試料はB20型MnGeとGeの混相であり、CL相MnGe_γは生成しなかったが、3 GPaおよび4 GPaで合成した試料ではB20型MnGeではなく、CL相MnGe_γが生成した。5 GPaおよび6 GPaで合成した試料ではGeが消失し、CL相MnGe_γとMnGe₄の混相であった。さらに、10 GPaおよび14 GPaで合成した試料ではMnGe₄が消失し、CL相MnGe_γとCuAl₂型MnGe₂の混相であった。生成相の合成圧力依存性から、合成圧力によってB20型MnGe, CL相MnGe_γ, CuAl₂型MnGe₂およびMnGe₄の相安定性が変化することが明らかになった。さらに、XRDパターンの拡大図(図 2(b))に示したように、合成圧力の増加にともない、CL相MnGe_γの回折ピークがシフトしている。以上の結果から、合成圧力によって、CL相MnGe_γの格子定数が変化したと推察される。

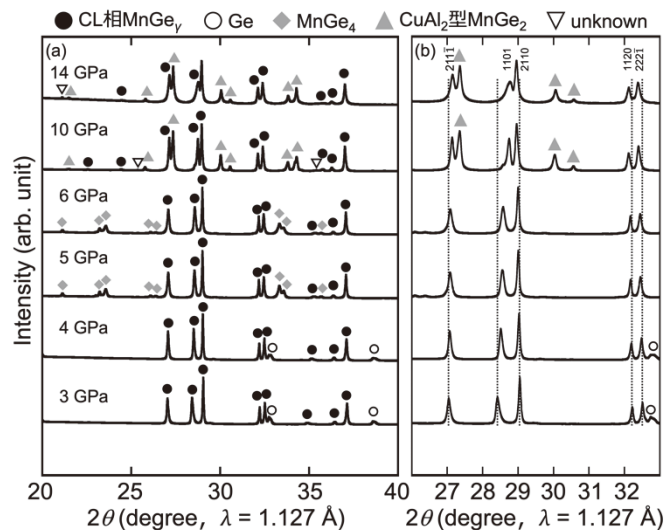


図 2. 高圧合成した試料のXRDパターン
(Mn:Ge = 1:2, 3~14 GPa, 600 °C, 60 min)

CL相M_mX_xは図 1に示したように、c軸長がそれぞれc_M, c_Xの金属チムニー副格子がm個、半金属ラダー副格子がx個、c軸方向の連なった結晶構造をとる。このとき、c = m × c_M = x × c_Xであれば、それぞれの副格子の周期があるc軸長で一致し、3次元の結晶構造で記述することが可能である。しかしながら、m × c_M ≠ x × c_Xの場合、それぞれの副格子の周期がc軸方向で一致せず、3次元の結晶

構造で記述することは困難である。この場合、それぞれの副格子のc軸を個別の結晶軸とみなし、(3+1)次元の超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ によって結晶構造を記述する[11-13]。それぞれの副格子は変調ベクトル γ によって関連付けられ、変調ベクトル γ は副格子長比(c_M/c_X)や組成比と一致する。したがって、格子定数からCL相の組成を算出することが可能である。

合成したCL相 $MnGe_\gamma$ の格子定数を算出するために、JANA2006[14,15]を使用し、測定した試料のXRDパターンをLe Bail法により全プロファイルフィットした。一例として、3 GPaで高压合成した試料のLe Bail法でフィットしたXRDパターンを図3に示す。信頼度因子は十分に

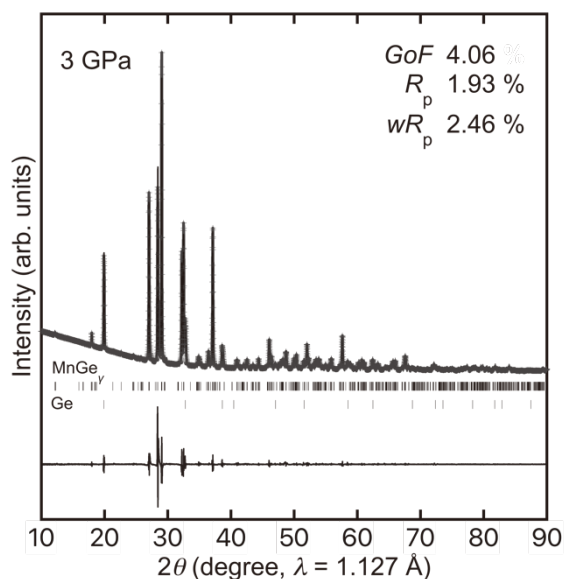


図3. 3 GPaで高压合成した試料をLe Bail法でフィットしたXRDパターン

低く、残差も対称であることから、格子定数は十分に精密化されたと判断した。

各合成圧力の試料のXRDパターンをLe Bail法でフィットし、算出した格子定数とGe/Mn組成比 γ の合成圧力依存性を図4に示す。合成圧力の増加にともない、 a 、 c_{Mn} 、 γ が増加、 c_{Ge} が減少する傾向であり、先行研究のCL相 $CrGe_\gamma$ と同様の傾向であった。しかしながら、合成圧力が4.5 GPaから5 GPaに増加すると、図4(a)に示した格子定数 a はわずかに減少した。これは、 $MnGe_4$ が生成した圧力と一致する。したがって、CL相 $MnGe_\gamma$ の格子定数の変調は合成圧力だけでなく、副生成物などの影響を受けることが示唆された。また、CL相 $MnGe_\gamma$ が生成した最低圧力である3 GPaの格子定数で各合成圧力の格子定数を規格化したところ、 $a/a_{3\text{ GPa}}$ と $c_{Mn}/c_{Mn,3\text{ GPa}}$ が同等の圧力依存性を示した。このことは、Mn副格子が等方的に膨張していることを示している。CL相の結晶構造はMn副格子中のMnの間隙にGeが存在するとみなすことが可能である。したがって、Ge副格子がc軸方向へ収縮し、Mn副格子中に含まれるGeが相対的に増加したことによって、Mn副格子が膨張し、Geに富む組成に変化したと推察される。

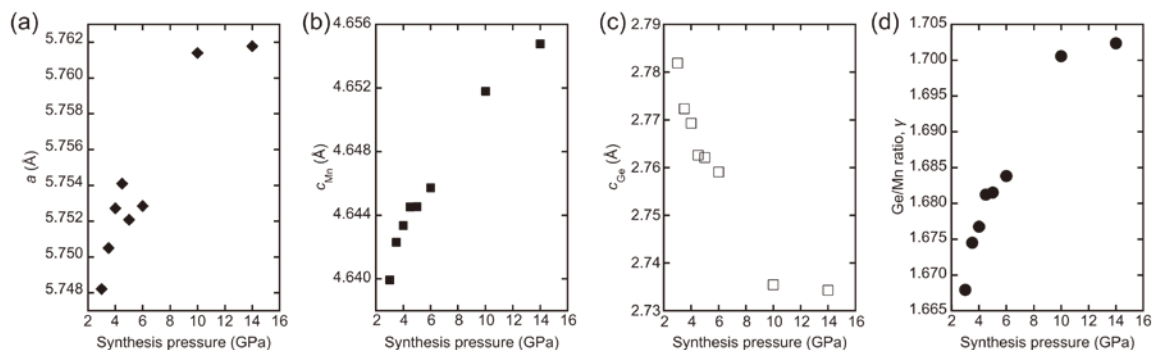


図4. $MnGe_\gamma$ の格子定数(a) a , (b) c_{Mn} , (c) c_{Ge} および(d) Ge/Mn比 γ の圧力依存性

3.2 高压合成したCL相MnGe γ の磁性

高压合成したCL相MnGe γ を含む試料の磁化曲線を4.2 Kで測定した。いずれの試料においても、図6に示したように、比較的低磁場で磁化が飽和し、ヒステリシスループが見られる。図5に、3, 6, 10, 14 GPaの圧力で合成した各試料の10 kOeにおける磁化の温度依存性(ゼロ磁場冷却曲線)を示す。いずれの試料の測定においても温度の低下にともなって、磁化の急激な立ち上がりが見られ、4.2 Kでの磁化曲線の結果と合わせて考えると、常磁性から強磁性への転移に相当すると推察される。また、6 GPaおよび10 GPaで合成した試料においては、300 Kで磁化が増加した状態であるが、これはバックグラウンドもしくはMnGe $_4$ などの室温で強磁性の磁性不純物の影響であると推察される。MnGe $_4$ のキュリー温度 T_c は ~ 340 Kと報告されている[7]。したがって、この温度よりも十分に低い温度であれば、MnGe $_4$ の磁化は飽和しており、CL相MnGe γ の相転移温度の決定には影響しないと判断した。そこで、磁化の急激な立ち上がりをした温度領域を外挿し、キュリー温度 T_c を決定した。3, 6, 10, 14 GPaの圧力で合成したCL相MnGe $_{1.668}$, MnGe $_{1.684}$, MnGe $_{1.684}$ およびMnGe $_{1.702}$ のキュリー温度はそれぞれ52 K, 56, 60 Kおよび51 Kであり、組成依存性をほとんど示さなかった。また、常磁性領域をキュリー-ワイスの式によりフィッティングし、キュリー定数から得られた有効磁気モーメント p_{eff} , 飽和磁気モーメント p_s およびRhodes-Wohlfarthプロット[16,17]から、CL相MnGe γ は遍歴電子強磁性体であることが示唆された。以上の結果から、高压合成を利用することで、様々な組成の新規CL相MnGe γ 遍歴電子強磁性体の合成に成功したと結論した。

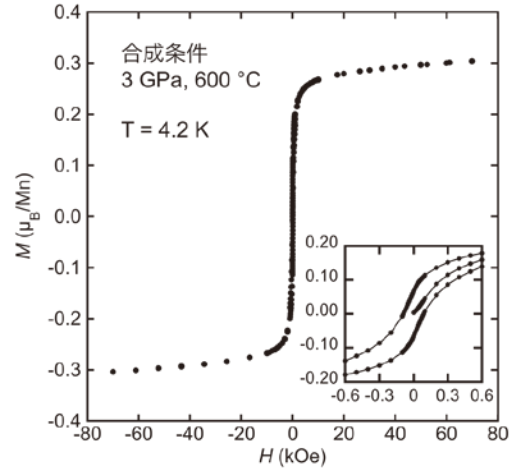


図6. 3 GPaで合成したCL相MnGe $_{1.668}$ の磁化曲線(4.2 K)

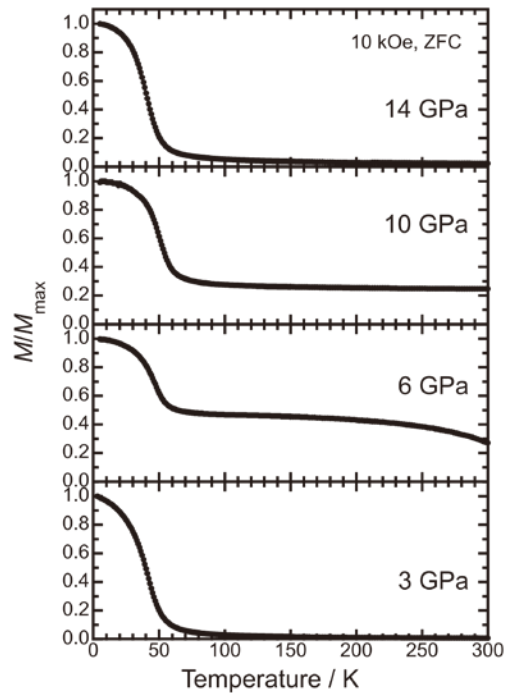


図5. 3, 6, 10, 14 GPaで合成した試料の磁化の温度依存性(ゼロ磁場冷却曲線, 10 kOe)

3.3 高压合成したCL相MGe γ (M = Cr, Mn)の圧力依存性

先行研究および本研究によって、高压合成を利用することで、組成変調したCL相CrGe γ およびCL相MnGe γ を合成することに成功した。そこで、遷移金属種の違いによる組成変調と磁性の変化を比較した。図7にCL相CrGe γ およびCL相MnGe γ における組成比 γ の合成圧力依存性および強磁性転移温度の組成比 γ 依存性を示す。なお、このときの強磁性転移温度は磁化の温度微分が最小、

すなわち傾きが最も急峻な温度とした。CL相 CrGe_γ は常圧から14 GPaまでに0.62 at%に相当する $\Delta\gamma=0.047$ の組成変化を示した。また、CL相 MnGe_γ は3 GPaから14 GPaまでに0.46 at%に相当する $\Delta\gamma=0.034$ の組成変化を示した。したがって、合成圧力に対する組成比 γ の変化量は構成する遷移金属種に依存しないと推察される。一方、CL相 CrGe_γ の強磁性転移温度は常圧から14 GPaまでに約270 K変化したが、CL相 MnGe_γ は3 GPaから14 GPaまでに約10 Kしか変化しなかった。これは遷移金属種の違いによると推察される。CL相 CrGe_γ およびCL相 MnGe_γ はどちらも遍歴電子強磁性体であり、一般にはフェルミ準位近傍の電子状態すなわち交換分裂による状態密度の変化に影響される。したがって、組成比の変化がこれらに影響すると予想される。しかしながら、CL相 CrGe_γ では強磁性転移温度が大きく変化したが、CL相 MnGe_γ では強磁性転移温度はほとんど変化しなかった。CL相の結晶構造は(3+1)次元で記述されるように非常に複雑であり、その磁気構造もより複雑であると予想される。したがって、高压下で合成したCL相の磁性の変化を明らかにするためには、磁気構造の解明を含む、より本質的な磁性の起源の解明が必要である。

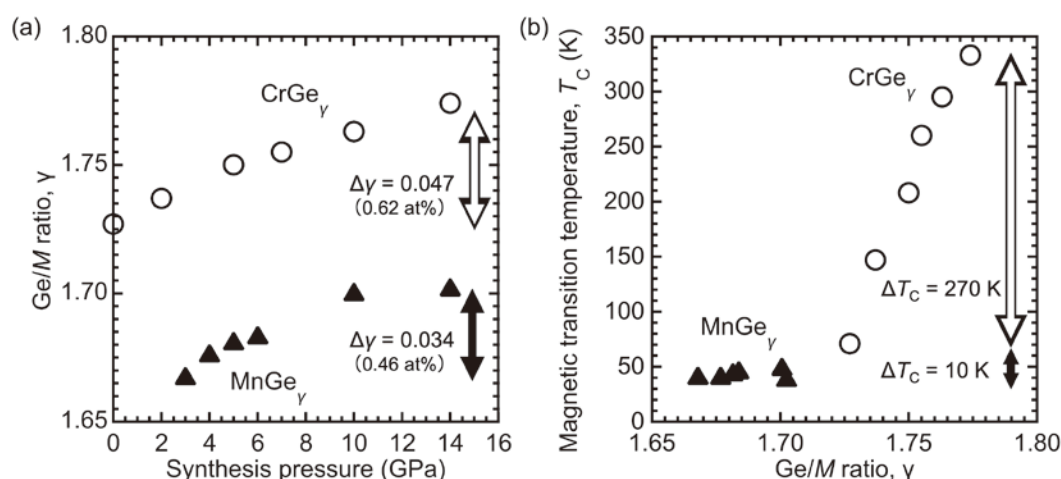


図 7. CL相 CrGe_γ と MnGe_γ における
(a)組成比 γ の合成圧力依存性および(b)強磁性転移温度の組成比 γ 依存性

4. まとめと今後の展望

本研究では、圧力を利用したチムニー・ラダー複合結晶化合物の組成変調と物性の制御および圧力がチムニー・ラダー複合結晶化合物に与える要因の解明を目的として、Mn-Ge系CL相の高压合成を行った。合成したCL相 MnGe_γ は合成圧力の増加にともない、Geに富む組成へと変化し、先行研究のCL相 CrGe_γ と同様に圧力によって組成が制御可能であることが示された。しかしながら、CL相 CrGe_γ とは異なり、CL相 MnGe_γ は3 GPaから14 GPaまでに約10 Kしか強磁性転移温度が変化しなかった。このことは、遷移金属種の違いによると推察されるが、この磁性の変化の違いを解明するためには、より本質的な磁性の起源からの解明が必要である。以上の結果から、高压力を利用することで、Mn-Ge系チムニー・ラダー複合結晶化合物の組成変調に成功した。今後、ゲルマニウム化合物以外のチムニー・ラダー複合結晶化合物が組成変調を発現するかを調査することで、より本質的なチムニー・ラダー複合結晶化合物の物質科学の解明が期待される。

参考文献

- [1] V.I. Larchev and S.V. Popova, *J. Less Common Met.*, **98**, L1-L3 (1984).
- [2] H. Takizawa and M. Shimada, *J. Soc. Mater. Eng. Resour. Japan*, **4**, 64-74 (1991).
- [3] 滝澤博胤, 高圧力の科学と技術, **6**, 102-108 (1997).
- [4] 滝澤博胤, 高圧力の科学と技術, **15**, 303-309 (2005).
- [5] H. Takizawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **126**, 424-433 (2018).
- [6] N. Nakamura, A. Yanuma, Y. Chiba, R. Omura, R. Higashinaka, H. Harima, Y. Aoki, and T.D. Matsuda, *J. Phys. Soc. Japan*, **92**, 1-15 (2023).
- [7] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, and M. Shimada, *J. Solid State Chem.*, **88**, 384-390 (1990).
- [8] T. Sasaki, K. Kanie, T. Yokoi, K. Niwa, N.A. Gaida, K. Matsunaga, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **60**, 1767-1772 (2021).
- [9] T. Sasaki, K. Noda, N.A. Gaida, K. Niwa, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **60**, 14525-14529 (2021).
- [10] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, and M. Shimada, *J. Solid State Chem.*, **73**, 427-432 (1988).
- [11] A. Yamamoto, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **49**, 831-846 (1993).
- [12] Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, and K. Yubuta, *Phys. Rev. B*, **78**, 214104 (2008).
- [13] Y. Miyazaki, Superspace Group Approach to the Crystal Structure of Thermoelectric Higher Manganese Silicides $MnSi_{1-x}$, in: Neutron Diffr., InTech, (2012), pp. 304-310.
- [14] V. Petříček, V. Eigner, M. Dušek, and A. Čejchan, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, **231**, 301-312 (2016).
- [15] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, **229**, 345-352 (2014).
- [16] P. Rhodes and E.P. Wohlfarth, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, **273**, 247-258 (1963).
- [17] E.P. Wohlfarth, *J. Magn. Magn. Mater.*, **7**, 113-120 (1978).