



# 高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ：高圧下で Mn ドープされた $\text{CoP}_3$ の単結晶 X 線回折測定

AichiSR

丹羽 健, 野崎 達海, 長谷川 正  
名古屋大学工学研究科

## 1. 背景と研究目的

高圧下における物質合成では、いくつかの利点が存在する。例えばダイヤモンドは炭素の多形であり熱力学的には高温高圧下で安定である。非常に硬いという性質を持つため切削工具などに利用されており、近年では電子デバイスへの応用も試みられている。最近ではダイヤモンド以外にも非常に特異な性質を示す物質が超高圧・高温下で合成され、さらに常圧下に回収可能という研究例がいくつか報告されている。常圧下に回収できれば既存の物質評価手法を用いることが可能で、その詳細を深く理解することができる。その最も基本的な評価手法が X 線による単結晶構造解析である。高圧下における合成に成功した試料が単結晶であれば、組成と結晶構造が一意的に決まる。また単結晶であれば電気・磁気的な物性の方位依存性なども評価可能となる。

そこで本課題ではあいち SR の BL2S1 において、高圧下で育成した微小単結晶試料の X 線回折測定を試みた。試料には熱電変換材料への応用が期待されている  $\text{CoP}_3$  を用いた。この物質は非常に安定で、常圧下で合成可能であるが、機能開発を目的とした第 3 元素の添加も非常に難しい物質である。我々は超高圧下における Sn フラックス法を開発し、他の遷移金属をドープした  $\text{CoP}_3$  単結晶の育成に取り組んできた。ごく最近  $\text{CoP}_3$  に別の遷移金属をドープすることに成功した。本実験ではその試料を用いて単結晶回折測定をおこなった。

## 2. 実験内容

単結晶の育成にはピストンシリンダー型高圧発生装置を用いた。Mn, Co, P およびフラックスである Sn を所定の原子量比で混合し、試料カプセルに充填した。所定の温度で数時間程度保持したのち、徐々に冷却して室温常圧下に回収した。回収した試料に付着している Sn フラックスを塩酸で除去し、最後に試料をエタノールで洗浄した。その後、名古屋大学の超強力 X 線室において予備的な X 線回折測定と SEM-EDS による形態観察および組成分析をおこない試料を評価した。次にあいち SR における実験では、ポリアミド系キャピラリー (SPIKA) の先端に試料を固定し、回転させながら 2 次元 CCD 検出器で回折スポットを取得した。

## 3. 結果および考察

育成された結晶は 50  $\mu\text{m}$  程度の大きさであるが明瞭な晶癖が観察され、組成分析の結果 Co, P の他に Mn が数 at% 検出された。予備的な X 線回折測定ではスクッテルダイト型  $\text{CoP}_3$  の回折ピークと非常に近い位置に回折線が検出されたが、若干低角側にピークが位置していた。これは格子の膨張を意味しており、Mn が固溶したことによる効果であると考えられる。次に Mn が Co に置換しているのか、それとも  $\text{CoP}_3$  の大きな空隙サイトに充填されているのかを評価するため、あいち SR における放射光測定を試みた。非常にクリアで急峻な回折スポットが検出されたため結晶性がよいことが分かったが、残念ながら Mn 量が微量なため、その詳細を評価するのに有意なデータは得られなかった。現在無機単結晶の解析手法を習得しつつ、物性測定的面からもドープされた Mn の影響を解析しているところである。