



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 ：新規スズ-チタン系化合物の高圧その場観察

丹羽 健, 加藤 有真, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高压, ダイヤモンドアンビルセル, スズ, 遷移金属

1. 背景と研究目的

本申請では 2020N4007 の研究内容を引き継ぐ形で実験をおこなった。前回の報告書でも述べたように、メタロイド化合物は、磁性や熱電特性、触媒など機能性の面で優れた化合物群を形成し、超高压実験手法との相性もよいことから新規化合物の創製も精力的におこなわれている。そこで我々は、シリコンやゲルマニウムと化学的な類似性があり、顕著な圧力効果が期待されるスズと遷移金属との金属間化合物の超高压合成を目指した。具体的には、前期側の 3d 遷移金属のなかでスズの化合物が他 (V, Cr, Mn など) と異なる Ti に着目した。前回までの研究からおよそ 10 GPa 以上で新規な Ti-Sn 系化合物の合成が示唆される結果を得た。その後、構造解析をおこなったところ、六方晶系 Ti-Sn 化合物であることがわかった。詳細な結晶構造に関しては現在モデル構造を探索中であるが、大凡見当をつけるところまで至っている。一方、現在までの研究はあくまで超高压下で合成し、常圧回収した試料を解析した結果であり、高圧その場で回収相と同じ構造である保証はない。そこで本申請課題では超高压下におけるその場観察から常圧回収された相が高圧下でも安定かどうか、さらにその体積弾性率も測定することで、高圧相安定性と硬質性の両面を明らかにすることとした。

2. 実験内容

試料も前回と同様、Ti 線と Sn ショットをモル比 1:2 で秤量し、アーク溶解炉を用いて合金化し、その後急冷凝固装置を用いて厚さ約 10 μm のリボン状にしたものを用いた。高圧合成実験にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。リボン状試料を適当な大きさ (100 \times 100 \times 10 μm^3) に切断し、NaCl 圧力媒体で上下方向から挟む形で圧力測定用のルビーと一緒に試料室に充填した。室温下で目的圧力まで加圧し、赤外レーザーを照射することで新規物質を合成した。高圧その場 XRD 測定は AichiSR の名大ビームライン (BL2S1) にておこなった。波長は 0.75 \AA とし、露出時間 100-300 秒で回折パターンを取得した。ダイヤモンド由来の強いスポットを避け、高角まで回折プロファイルを測定するため、入射 X 線に対して 15 $^\circ$ 程度 DAC を傾けて測定した。2 次元回折パターンを 1 次元化し相同定および格子定数を算出した。また異なる圧力点の体積を測定し、バーチマーナガンの状態方程式にフィッティングすることで体積弾性率を導出した。

3. 結果および考察

過去の実験から 10 GPa 以上で新規相が合成されることがわかっていたため、本実験も 10 GPa を少し超えるくらいでおこなった。加熱直後の室温高圧その場 X 線回折プロファイルを解析したところ、既知の物質由来のピーク以外は以前の実験で常圧下に回収された相で指数付けできた。したがって、新規な六方晶 Ti-Sn 化合物は高圧下でもその構造を有していることがわかった。その後減圧過程で 3, 4 点回折パターンを取得し、圧力と得られた体積の関係をバーチマーナガンの状態方程式にフィッティングすることで、体積弾性率を算出した。データ点が少ないので今後実験を重ねて精度を上げる必要があるが、体積弾性率は 100 GPa 以下を示すことが示唆される。これは Sn の圧縮性を反映した値である可能性が高い。