



AichiSR

# 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 ：マグネシウムシリサイドの相関係

丹羽 健, Nico Alexander GAIDA, 佐々木 拓也, 長谷川 正  
名古屋大学工学研究科

キーワード : 超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, マグネシウムシリサイド

## 1. 背景と研究目的

環境問題および省エネルギーの観点から、排熱のエネルギー利用の必要性が長年唱えられてきた。特に熱を電気エネルギーに変換することができる熱電変換材料の開発が急務と言われている。熱電変換材料として現在のところ Bi-Te 系物質などが熱電変換材料として実用されているが、毒性を含む元素を含んでおり、より環境負荷の少ない元素で構成された材料開発が望まれる。本研究では地球上に豊富に存在する元素であるマグネシウムとケイ素により構成された  $Mg_2Si$  に着目した。 $Mg_2Si$  は常温常圧下で逆蛍石型構造をとり、n 型半導体の物性を示す[1]。熱電変換材料として用いるには p 型と n 型の両方が必要であり、他元素ドーピングによる p 型半導体の開発も積極的に行われているが、本研究では超高圧下における新規な Mg-Si 系化合物の合成とその評価に取り組んだ。

## 2. 実験内容

本研究では市販の  $Mg_2Si$  のほか、マルチアンビルプレスを用いて超高圧高温下で Mg と Si の直接反応から Mg-Si 系化合物の合成もおこなった。高圧合成された物質は AichiSR の BL5S2 における粉末 X 線回折実験にて、常温および高温における結晶構造精密化と相安定性を調べた。またダイヤモンドアンビルセルを用いて BL2S1 にて圧縮挙動および高圧相転移を調べた。常圧回収した試料はポリイミドキャピラリーの先端に固定し、試料を回転させながら回折プロファイルを測定した。

## 3. 結果および考察

過去に  $Mg_2Si$  の高温高圧実験は数多くおこなわれ、新規相の出現も報告されている[例えば 2,3]。しかしながら、 $Mg_2Si$  組成の物質の高圧相転移なのか、分解により生成した新規な  $Mg_xSi_y$  なのか、Mg-Si 系の温度圧力相関係には不明な点も多い。本研究では過去の報告をすべて洗い出し、大型プレスを用いて温度と圧力を精密に制御した合成実験と、放射光高圧その場観察を組み合わせることで、Mg-Si 系の相関係を明らかにすることを目指した。その結果、高温かつ高圧では  $Mg_2Si$  ではなく、 $Mg_9Si_5$ [2]が出現することが分かった。また温度をできる限り抑えた実験では  $Mg_2Si$  の高圧相を示唆する実験結果が得られたが、非静水圧性の増加により回折線がブロードになり確定した議論をするには至らなかった。そこで、非常に低パワーの赤外レーザーを照射しストレス除去をおこなって回折パターンを取得したが、 $Mg_9Si_5$  で説明できるプロファイルであることがわかった。この結果は  $Mg_2Si$  組成が安定な領域はかなり制限され、広い温度圧力範囲で  $Mg_2Si$  は  $Mg_9Si_5$  と Mg に分解することを示唆している。今後はもう少し静水圧性の高い圧力媒体を用いるなど、より高精度なデータを取得し、Mg-Si 系の全容を明らかにすることを目指す。

## 4. 参考文献

- [1] R.G. Morris R.D. Redin, G.C. Danielson: Phys. Rev., 109, 1909-1915 (1958).
- [2] S. Ji, M. Imai, H. Zhu, S. Yamanaka: Inorg. Chem., 52, 3953-3961 (2013).
- [3] T.D. Huan, V.N. Tuoc, N.B. Le, et al.: Phys. Rev. B, 93, 094109 (2016).