



AichiSR

高圧下で合成された微量試料の粉末 X 線回折測定 : 高温 XRD 測定による高圧相 Mg_9Si_5 の熱的安定性の評価

佐々木 拓也, Gaida Nico Alexander, 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, 高圧相, 相転移, 高温 XRD, ケイ化物

1. 背景と研究目的

金属ケイ化物は磁性や熱電特性などの様々な物性や特性を発現する物質群である。中でも、ケイ化マグネシウム (Mg_2Si) は地殻中に大量に存在するマグネシウムとケイ素から成り、有害金属を含まない熱電材料用半導体として注目されている。 Mg_2Si は常圧では立方晶逆蛍石型構造をとり、n 型のナローギャップ半導体として報告されている[1]。また、高圧下では半導体物性に関する報告はないものの、ケイ化マグネシウムの相安定性についても様々な研究が行われている。例えば、高圧下では立方晶逆コチュナイト ($PbCl_2$) 型から六方晶 Ni_2In 型へと相転移することが提案されている[2]。近年、 Mg_2Si に近い組成の高圧生成相として、六方晶 Mg_9Si_5 の合成が報告された[3]。我々はこの Mg_9Si_5 が高温高圧下で Mg_2Si から相変化することを発見し、 Mg_9Si_5 を含めた Mg_2Si 系における高温高圧下での相安定性の解明を目的に研究を進めている。本研究課題では、常圧下での六方晶 Mg_9Si_5 と逆蛍石型 Mg_2Si の相関係を明らかにするために、加熱しながら連続的に測定が可能な放射光 X 線を用いた高温 XRD 測定を行った。

2. 実験内容

試料の高温高圧処理には DIA 型マルチアンビルプレスを使用した。原料粉末 Mg および Si を Mg:Si = 9:5 のモル比で混合した粉末を出発原料とし、出発試料を充填した高圧セルを 5.5 GPa まで加圧した。1000 °C で 60 分間、加熱を行った後、減圧して試料を回収した。得られた試料は粉碎し、アルゴン雰囲気グローブボックス内で石英キャピラリーに封入した。高温 XRD 測定には 10 keV (波長 1.2398 Å) の X 線を使用し、10 °C/min の速度で昇温しながら、露光時間 30 秒の測定を室温から 450 °C まで連続的に行った。

3. 結果および考察

高温 XRD を測定した高圧合成試料の主相は高圧相 Mg_9Si_5 であり、微量の不純物相として Si, Mg, MgO および SiO_2 が存在していた。高圧相 Mg_9Si_5 は室温から 250 °C までは回折線が低角側にシフトするのみで安定であったが、約 260 °C 付近から回折線強度が減少するとともに、逆蛍石型構造の常圧相 Mg_2Si の回折線が出現した。さらに 290 °C 以上では、高圧相 Mg_9Si_5 の回折線は完全に消失した。以上の結果から、常圧高温下では高圧相 Mg_9Si_5 が常圧相 Mg_2Si と Si に分解したと推察される。したがって、高圧相 Mg_9Si_5 を熱電材料として利用するためには、250 °C までの温度領域でのみ利用可能である。また、高圧生成相の安定性や相変化の挙動を明らかにするために、高温 XRD 測定が非常に有用であることが本研究によって示された。

4. 参考文献

- [1] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I.A. Nishida, K. Masumoto, *Mater. Trans.* **33** 845–850 (1992).
- [2] W. Ren, Y. Han, C. Liu, N. Su, Y. Li, B. Ma, Y. Ma, C. Gao, *Solid State Commun.* **152** 440–442 (2012).
- [3] S. Ji, M. Imai, H. Zhu, S. Yamanaka, *Inorg. Chem.* **52** 3953–3961 (2013).