



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 Fe-Si 系化合物の超高压合成の試み

AichiSR

丹羽 健, 有賀 甚, 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, 遷移金属ケイ化物

1. 背景と研究目的

遷移金属ケイ化物には多くの化合物が存在し、特にケイ素含有比が高い化合物は熱的・化学的安定性に優れることから、電極材料や熱電変換材料等で広く注目されている^[1]。常圧下で合成されるケイ化物の多くは、TM:Si=1:2 (TM: 遷移金属) 組成のものが多いが、ごく最近、当研究室にて 15 GPa で現在報告されているケイ化物より Si に富んだ化合物の合成に成功した。また、ケイ素と同族であるゲルマニウムでも、3 GPa 以上で MnGe₄, FeGe₄, CoGe₄ のような Ge に富んだ遷移金属ゲルマニウム化合物の合成が報告されている^[2]。これらの研究成果は、高圧力下で Si や Ge に富む新規化合物の合成が期待できることを示唆している。本研究ではケイ化物の中でも Fe-Si 系に注目した。例えば Fe-Ge 系では FeGe₄[2] の超高压合成されているが、Fe-Si 系では FeSi₂ より Si に富むケイ化物の超高压合成報告はない。そこで本研究では、40 GPa までの圧力領域における超高压実験から、新規 Fe-Si 系化合物の合成に取り組んだ。

2. 実験内容

超高压合成実験用の出発試料には、Fe 塊 (99.9%) と Si 塊 (99.999%) をモル比 1:5 で秤量し、アーク溶解により合金化した後、液体急冷凝固法により作製した厚さ約 20 μm のリボン状試料を用いた。超高压合成実験にはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。リボン状試料を適当な大きさ (80×80×20 μm³) にカットし、予備加圧したステンレスガasket にあけた試料室に、NaCl 圧媒体で挟む形で充填した。目的の圧力まで室温で加圧した後、レーザーを照射することで高温高压状態を実現した。超高温高压合成実験は 10 ~ 40 GPa の範囲で行った。名古屋大学で高压実験を行ったのち常圧回収した試料をポリイミドキャピラリーの先端に固定し、名大 BL BL2S1 (AichiSR) にて回折プロファイル測定した。

3. 結果および考察

過去に Si に富む Fe-Si 系化合物の超高压合成実験の報告は存在しないため、本研究では 10 GPa から 40 GPa までの範囲でおよそ 10 GPa ごとに実験を行った。10 GPa で合成後、常圧回収した試料の回折プロファイル解析したところ、出発相の残存に加え、既知の Fe-Si 系化合物では説明できない未知ピークの存在が明らかになった。しかし、再現性をとるため再度超高压合成実験を行ったところ、また異なる回折角に未知なピークが出現した。現在のところこれら未知ピークの詳細は不明である。一方、20 GPa, 30 GPa, 40 GPa で合成した試料の回折プロファイルからは、出発相が残存しているものの、共通の回折角に未知ピークが出現しているのを観測した。これらの未知ピークが単相由来であるとして解析を行ったところ、ほぼすべての回折ピークは六方晶系で指数付けすることができた。現在、構造の詳細について解析中及び別の角度から実験で検証中である。

4. 参考文献

[1] Schlesinger, Chem. Rev., **90** (1990) 607

[2] 滝沢博胤, 島田昌彦, 素材物性学雑誌, **4** (1991) 64-74