



# 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

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

遷移金属ケイ化物は毒性を持つ元素を持たず、シリコンが地殻中に広く豊富に存在しているため、環境に無害で有望な熱電材料である。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<sup>[1]</sup>。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 MnGe<sub>4</sub>, FeGe<sub>4</sub>, CoGe<sub>4</sub> 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<sup>[2]</sup>。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。過去の Fe 系メタロイド化合物の研究では、例えば Fe-Ge 系で FeGe<sub>4</sub><sup>[2]</sup> の超高压合成が報告されているが、Fe-Si 系では既存の FeSi<sub>2</sub> より Si に富むケイ化物の超高压合成報告はない。我々は一昨年度より 40 GPa までの圧力領域で新しい Fe-Si 系化合物の超高压合成に取り組んでおり、新しい知見が得られたので報告する。

## 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%) を目的のモル比で秤量し、アーク溶解により合金化した後、液体急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。リボン状試料を SEM/EDX 測定を行い、Fe と Si がマイクロスケールで均一に分布していることを確認した。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 μm<sup>3</sup>) にカットし、予備加圧したステンレスガスケットにあけた試料室に、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。名古屋大学で高压合成し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、BL2S1 にて回折プロファイルを測定した。また、表面観察および組成分析のため SEM/EDX 測定も行った。

## 3. 結果および考察

出発組成 Fe : Si = 1 : 5 の試料を圧力 20 GPa, 30 GPa, 40 GPa で高温高压合成した。回収した試料の回折プロファイルには、共通の回折角に多くのピークが観測された。その後、Fe/Si 比を変えた試料を用いて実験を複数回行い、残存する Si と未知ピークの回折強度比から新規相の組成を絞り込んだ。SEM/EDS による合成した試料の組成分析もおこなった。その結果、新規相の組成はおおよそ 1 : 4 であることが分かった。そこで Fe : Si = 1 : 4 の出発試料で合成実験を行ったところ、出発相が僅かに残存しているが、ほぼ新規相の単相に近い新規相由来の回折プロファイルを得ることに成功した。未知ピークについて解析したところ、 $a = 6.3762(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.4869(6) \text{ \AA}$  の六方晶で指数付けできた。しかし、六方晶系で上記の格子定数に近い値を持つモデル構造は見つからなかった。今後は結晶構造の決定に加えて、相安定性や物性評価を行う予定である。

## 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