



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 系化合物の超高圧合成の試み

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：超高圧, 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、地殻中に豊富に存在するシリコンで構成された化合物で、環境に無害で有望な機能性材料としての活用が期待されている。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ため、電極材料や熱電変換材料等への応用が期待されている^[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) 組成の化合物が多いが、最近、当研究室にて 15 GPa の高圧力下で、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]。これら新規なケイ化物の超高圧合成の研究成果は、高圧力下では 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 メタロイド化合物の研究では、例えば Fe-Ge 系で FeGe₄^[2]の超高圧合成が報告されているが、Fe-Si 系では既存の FeSi₂ よりも Si に富む化合物の報告はまだない。我々は一昨年度より 40 GPa までの圧力領域で Fe-Si 系の超高圧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

超高圧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。リボン状試料の 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。超高圧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スケットにかけた試料室に、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圧状態を実現した。超高温高圧合成実験は 10 ~ 40 GPa の範囲で行った。名古屋大学で超高圧高温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、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

昨年度までの研究の結果、新規相の組成はおおよそ 1:4 であることが分かり、未知の回折ピークを単一相由来として解析したところ、 $a = 6.3762(4) \text{ \AA}$, $c = 3.4869(6) \text{ \AA}$ 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。そこで、消滅則とチャージフリップング法による電子密度解析を行った結果、過去に合成が報告された 14 族元素に富んだ化合物 (MnGe₄[2], FeGe₄[2], CoGe₄[2]) とは異なる結晶構造が提案された。得られた構造をモデルにしてリートベルト解析を行ったところ、信頼度因子は十分小さく、精度良く構造精密化された。以上より超高圧条件下で既存の化合物より Si に富んだ新規 Fe-Si 系化合物 (FeSi₄) の合成に成功した。

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