



高圧合成された試料の常圧及び高圧その場 XRD 測定 ：新規 3d 遷移金属珪化物の超高压合成

丹羽 健, 柴垣 湧, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：高圧合成, 金属間化合物, 相安定性

1. 背景と研究目的

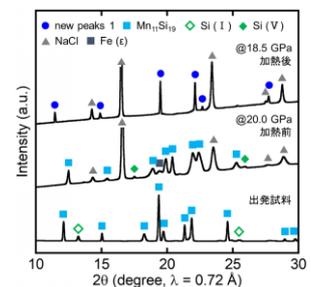
遷移金属と半金属からなる金属間化合物のうち、半金属の含有量が多い化合物は半金属に由来する共有結合性が増加し特徴的な結晶構造や電気的性質を示す。特にケイ化物は熱電変換材料などの機能性材料への応用が期待されている^{[1][2]}。また遷移金属ケイ化物では Cr-Si 系や Fe-Si 系など、同じ 14 族元素である Ge を含む遷移金属ゲルマニウム化合物では Cr-Ge 系や Mn-Ge 系などの系で、常圧では合成されないより 14 族元素に富んだ化合物の合成が報告されている^{[3][4]}。本研究の対象となる Mn-Si 系では $Mn_{11}Si_{19}$ が常圧下で最も Si を含む化合物として知られているが、高圧下でより Si に富んだ化合物の合成が期待される。今回は 20 GPa までの圧力領域における Mn-Si 系の超高压合成について BL2S1 での測定で得られた結果を報告する。

2. 実験内容

高圧合成実験のための出発試料として Mn 塊（99.9 %）と Si 塊（99.999 %）をモル比が 1:2 となるよう秤量し、アーク溶解法により合金にした後、単ロール液体急冷法により厚さ約 20 μm のリボン状試料を作製した。リボン状試料は XRD 測定と SEM-EDX 測定を行い、状態図と一致した化合物であり、かつ Mn と Si が十分均一に分布していることを確認した。高圧発生装置としてダイヤモンドアンビルセル（DAC）を用いた。ガasket（SUS304）に予備加圧を行い（厚さ約 80 μm ）、加工用レーザーにより試料室を作製した後、リボン状試料をデザインナイフで切り（約 $80 \times 80 \times 20 \mu\text{m}^3$ ）、圧力媒体（NaCl）で挟んで試料室に充填した。目標圧力まで常温で加圧した後、試料にファイバーレーザーを照射して加熱することで高温高圧合成を行った。高圧合成実験を行った試料を常圧に回収し、ポリイミドキャピラリーの先端に固定した試料については、BL2S1 にて XRD 測定を行った。また DAC で圧力を保持したまま XRD 測定を行う高圧その場測定も行った。

3. 結果および考察

右図は出発試料の常圧 XRD パターン、および約 20 GPa で合成した試料の加熱前後での高圧その場 XRD パターンを示す。加熱前の試料は出発試料と同じ相で説明することができた。一方加熱後の試料のパターンは既知の Mn-Si 系化合物では説明することができなかった。以上より、約 20 GPa 高温下で新規マンガンケイ化物が合成されることがわかった。その後減圧過程における高圧その場 XRD パターンを測定し、準安定性を調べた。現在、新規相の結晶構造について解析中である。



4. 参考文献

- [1] M.I. Fedorov *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 07JA05 (2015)
- [2] A.T. Burkov, *Phys. Status Solidi(A)*, **215**, 1800105 (2018)
- [3] 佐々木ら, 日本金属学会 2023 年春期講演大会, P1
- [4] 滝沢博胤, 島田昌彦, *素材物性学雑誌*, **4** (1991) 64-74