



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 3d 遷移金属珪化物の探査

丹羽 健，一戸藍，佐々木 拓也，長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高压合成，珪化物，その場観察

1. 背景と研究目的

遷移金属ケイ化物の中には熱電能が大きいものや電気伝導度が高いものなど，興味深い性質を示す物質が多く存在する．^[1] その中でも Si/TM 比（TM：遷移金属）が大きい化合物は特徴的な結晶構造をとる傾向がある．特に高圧力下で Si/TM 比の大きい新規化合物が合成されており，例えば，最近では FeSi₄，CoSi₄ の高圧合成が報告されている．^[2] そこで本研究では，単体金属の電子構造と化合物形成の関係性を明らかにするため，Fe，Co と同周期の遷移金属であり，未だ合成の報告がない Ni-Si 系および Cu-Si 系珪化物の超高压合成に取り組むこととした．

2. 実験内容

Ni 塊または Cu 塊と Si 塊を組成比が Ni：Si = 1:4，Cu：Si = 1:4 となるように秤量し，アーク溶解と液体急凝固法によって合成したリボン状合金を高圧合成用の出発試料として使用した．超高压力発生装置にはダイヤモンドアンビルセルを使用した．出発試料を室温下で目的圧力まで加圧し，赤外レーザーを用いて加熱することで高温高圧合成を行った．合成した試料は，あいちシンクロトロン光センター BL2S1 にて放射光 X 線回折測定を行った．また常圧回収した試料は，圧力媒体の NaCl を蒸留水で洗浄し，ポリイミド製のキャピラリーの先端に固定して XRD 測定を行った．

3. 結果および考察

ここでは Ni-Si 系についての結果を報告する．圧力約 30 GPa，約 20 GPa で高温高圧合成を行った後，常圧回収した試料の XRD 測定を行った．出発試料についても XRD 測定を行った．Fig. 1 にそれらの試料の XRD 測定パターンを示す．出発試料では Si，NiSi，NiSi₂ のピークが観測され，状態図に従っていることが分かった．一方，高温高圧合成後の試料では，どちらの条件でも既知の Ni-Si 系化合物では説明できないが，共通した回折角に多数の未知ピークが出現した（Fig.1 unknown1）．以上より約 20 GPa 以上の圧力で新規な Ni-Si 系化合物が合成されることが示唆された．また，回収試料には Si が多く残存しており，新規化合物は Si/TM 比が 4 より小さいと考えられる．今後，新規化合物の単相試料を合成し，その結晶構造を明らかにする予定である．

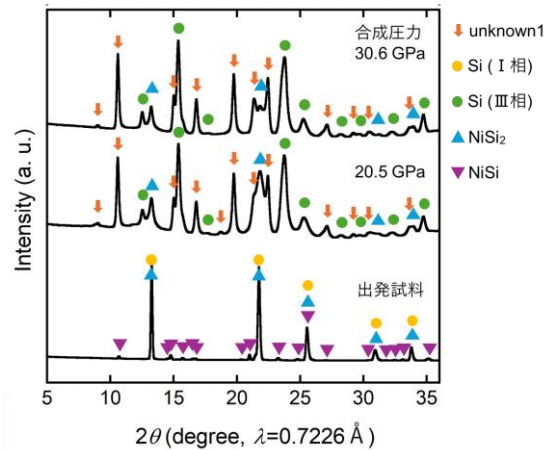


Fig.1 出発試料と常圧回収試料の XRD パターン

4. 参考文献

1. Sakata, T. & Nishida, I. Thermoelectric Properties of Semiconducting 3 d-Transition Metal Disilicides. J. Japan Inst. Met. 15, 11–21 (1976).
2. 有賀甚. 修士論文. (2022).