



高圧下で合成された微量試料の放射光粉末 X 線回折測定 ：新規 4d 遷移金属 Ru-Si 系化合物の合成

北原 拓海, 佐々木 拓也, 丹羽 健, 長谷川 正
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：高圧合成法, 金属間化合物, ケイ化物

1. 背景と研究目的

ケイ素含有化合物はエレクトロニクス, エネルギー, 構造材料などの分野で幅広く利用されている. 特に, 優れた熱安定性と熱電特性を持つ遷移金属ケイ化物は, ケイ素含有量の増加に伴い, 金属-ケイ素結合に共有性・イオン性が加わることで, 特徴的な結晶構造や多彩な電氣的性質を示す[1]. 例えば, Cr-Si 系や Fe-Si 系などの 3d 遷移金属ケイ化物は優れた熱電変換材料を指向して広く研究されている. さらに, 4d 遷移金属ケイ化物はその高い融点から高温用途の熱電材料として期待されている[2]. 最近, 超高圧合成を利用したケイ素に富む新規遷移金属ケイ化物の発見が報告された[3]. 本研究では, 3d 遷移金属である Fe と同族である Ru の新規ケイ化物の超高圧合成に取り組む. Ru-Si 系では, Si ネットワーク構造の形成が予想される Si 含有量 60 at.% 超の化合物の合成は未報告であり, 超高圧力下における合成が期待される. そこで, 14 GPa での高圧力下で新規 Ru-Si 系ケイ化物の合成を目的とし, 高圧合成した試料の放射光 X 線回折測定を実施した.

2. 実験内容

試料の高圧合成には 2 段式川井型マルチアンビルプレス高圧発生装置を使用した. 原料である Ru 片 (株式会社ニラコ, 99.9%), Si 片 (株式会社ニラコ, 99.999%) を目的の化学量論組成となるように秤量し, 単ロール液体急冷凝固法によって薄帯試料を作製した. 薄帯試料を粉砕した粉末を高圧合成セルに充填し, マルチアンビルプレスを用いて目的圧力まで加圧した後, 抵抗加熱用ヒーターに電流を印加することにより目的温度で加熱した. その後, 加熱電源の出力を切ることで室温まで試料を急冷し, 常圧まで減圧した後, 高圧合成セルから試料を回収した. 得られた試料を粉砕し, 放射光粉末 X 線回折測定 (あいち SR BL5S2) を行った.

3. 結果および考察

Ru:Si = 1:2, 1:3, 1:4 と原料組成を変化させて作製した出発試料は常圧における相図の通り Ru_2Si_3 とダイヤモンド型 Si との混相であった. これらの原料組成の異なる出発試料を高温高圧処理した試料において, 共通する新規の回折ピークが確認された. さらに仕込み組成の変化により Ru:Si = 1:2, 1:3 では新規ピークと Ru_2Si_3 の混相となり, Ru:Si = 1:4 では新規ピークと Si の高圧回収相である Si (III) 相との混相であった. この結果から新規ピーク相の組成は Ru:Si = 1:3~4 であることが示唆された. さらに, 新規ピークについて指数付けを行ったところ, $a = 13.4843(5) \text{ \AA}$, $b = 7.5393(2) \text{ \AA}$, $c = 7.9829(2) \text{ \AA}$, $\beta = 123.540(2)^\circ$ の単斜晶系であると示唆された. 今後は, 試料の単相合成と詳細な結晶構造解析を行うとともに, 合成した新規相の電気特性を測定する予定である.

4. 参考文献

- [1] H. Takizawa and M. Shimada, *J. Soc. Mater. Eng. Resour. Jpn.*, **4**, 64–74 (1991).
- [2] A. Nozariasbmarz, A. Agarwal, Z.A. Coutant, M.J. Hall, J. Liu, R. Liu, A. Malhotra, P. Norouzzadeh, M.C. Öztürk, V.P. Ramesh, Y. Sargolzaeiaval, F. Suarez, and D. Vashaee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 05DA04 (2017).
- [3] T. Sasaki, K. Takano, T. Kitahara, N.A. Gaida, K. Niwa, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem. accepted* (2025)