



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 ：新規遷移金属ケイ化物の超高压合成

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, 結晶構造

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結合の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。特に組成比 1:2 の遷移金属二ケイ化物 MSi_2 は良好な熱電変換特性などの物性が報告されている[1,2]。本研究では Mn-Si 系, Cr-Si 系, Ti-Si 系の化合物に着目し、高圧下で新規遷移金属二ケイ化物を合成することを目的とした。特に Mn-Si 系では常圧下で安定な最も Si に富む化合物が $Mn_{11}Si_{19}$ であり、高圧下では Si に富む新規化合物 $MnSi_2$ の合成が期待される。

2. 実験内容

Mn 塊と Si 塊, Cr 塊と Si 塊, Ti 塊と Si 塊をそれぞれ組成比が 1:2 となるよう秤量し、アーク溶解した後、液体急冷凝固法により作製した薄帯試料を高圧合成用の出発試料として用いた。高圧力発生装置にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。試料を目標圧力まで室温で加圧した後、ファイバーレーザーを照射し加熱することで高温高圧合成を行った。圧力は試料室に同封したルビー蛍光スペクトルの圧力依存性及び NaCl の状態方程式から算出した。合成した試料はいちシンクロトロン光センターの BL2S1 にて、高圧その場放射光 XRD 測定により評価した。

3. 結果および考察

Mn-Si 系について報告する。作製した出発試料は $Mn_{11}Si_{19}$ と Si の混相であった。Fig. 1 に約 20 GPa で加熱した試料と約 30 GPa で再加熱した試料の室温高圧その場 XRD パターンを示す。それぞれの XRD パターンには、既知の Mn-Si 系化合物では説明できない新規ピークが出現し、新規相の合成が示唆された。約 20 GPa のパターンについて構造解析を行ったところ、 $MoSi_2$ 型構造で説明することができた。約 30 GPa のパターンについては現在結晶構造の解析を試みている。その一方、この試料を常圧まで減圧すると、約 20~25 GPa 付近で上記の新規相とも異なる低压相への相転移が観察された。Cr-Si 系試料では約 40 GPa で出発試料である $CrSi_2$ のピークが消滅し、相転移が示唆されたが、試料の粒成長が著しく、高圧その場の XRD パターンの解析が困難であるため、まずは常圧に回収した試料の回折パターンの解析から進めることを考えている。

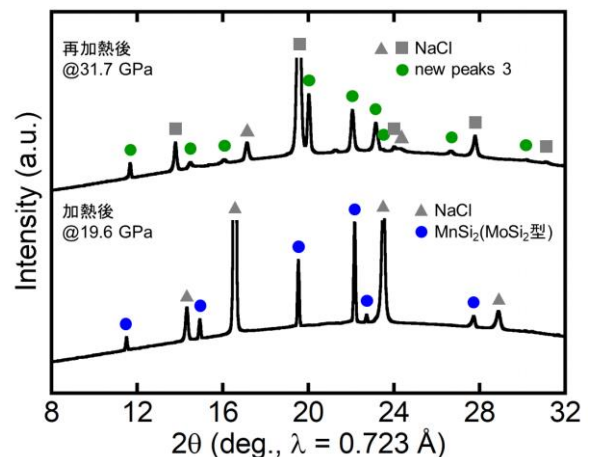


Fig. 1 約 20 GPa で加熱し、加圧後に約 30 GPa で再加熱した試料の高圧その場 XRD パターン

4. 参考文献

- [1] Fedorov *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** (2015) 07JA05
- [2] Burkov, *Phys. Status Solidi(A)*, **215** (2018) 1800105