

高温高压下における新規シリサイドの探索 New Silicide Search at High Pressures and High Temperatures

今井 基晴^{1*}

¹(独)物質・材料研究機構、〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

1 はじめに

近年、欧州ではローズ (RoHS) 指令により Pb、Hg、Cd 等の毒性の強い元素の使用は制限されていることから、資源埋蔵量が多く、毒性の少ない低環境負荷型の元素から構成される物質が次世代の材料として注目されている。地殻中の元素存在度を大きい順に 10 元素表すと、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K、Ti、Mn、Mo となる。そこで、資源・環境の視点から新たな機能材料として、地殻存在度第 1 位である Si の化合物シリサイドが注目されている[1]。現在では Mg_2Si 、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 、Si クラスレートが熱電材料として、 $BaSi_2$ 、Si クラスレートが太陽電池材料として注目されている。この様な状況を鑑みると、新シリサイドを発見しその物性を明らかにすることは新機能材料探索として意義深い。今まで高温・高压下において、大気圧下での安定相とは異なる結晶構造を持つシリサイドが合成されてきた。例えば、 $BaSi_2$ では、室温・大気圧で安定である $BaSi_2$ 相 $BaSi_2$ から $EuGe_2$ 相 $BaSi_2$ 、 $SrSi_2$ 相 $BaSi_2$ が高温・高压下で合成される。出発物質である $BaSi_2$ 相 $BaSi_2$ はエネルギーギャップ約 1.1eV を持つ半導体であるが、高温・高压合成された $SrSi_2$ 相 $BaSi_2$ はナローギャップ半導体であり、 $EuGe_2$ 相 $BaSi_2$ は超伝導を示す金属である。この様に高温・高压下で合成された物質は出発物質とは異なる物性を示す。

我々は、高温・高压環境を利用して Mg-Si 系新化合物の探索を行っている。Mg は地殻存在度第 5 位である。大気圧下で報告されているバルクとして存在している Mg-Si 系化合物は、 Mg_2Si のみである。先に述べたように、 Mg_2Si は熱電材料として注目されている。本研究では高温・高压下において Mg_2Si がどのような振る舞いを示すか、X 線回折法によって調べる。

2 実験

高温高压下でのその場観察は、高エネルギー加速器研究機構 PF-ARNE5C ビームラインでマルチアンビル型高压発生装置 MAX80 を用いて行った。X 線回折はエネルギー分散法で行った。試料は BN カプセルに充填した。温度はアルメルクロメル熱電対を用いて、圧力は NaCl の格子定数から見積もった。室温で約 5.0GPa まで加圧した後、加熱・冷却を行い、この過程で X 線回折によるその場観察を行った。

3 結果

図 1 に Si リッチ Mg_2Si の約 5GPa の加熱過程での X 線回折パターンを示す。室温・5GPa では Mg_2Si の相転移は観測されなかった。5GPa で加熱をしていくと新しい相からの回折パターンが 770K から観測された。この相転移は 970K で完了した。この高温・高压相は 1370K で直接熔融した。高温・高压相の結晶構造について現在検討中である。

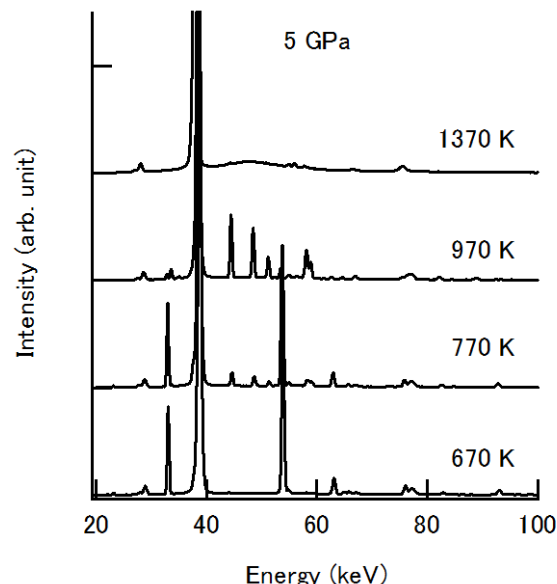


図 1 : 5GPa での Si リッチ Mg_2Si の回折パターン

参考文献

- [1] 今井基晴、環境エネルギー材料ハンドブック、8.2 節 (オーム社、2011)
- [2] M. Imai, T. Kikegawa, Chem. Mat. **15** (2003) 2543.
- [3] M. Imai, T. Hirano: J. Alloys Compds **224** (1995)111.
- [4] M. Imai, K. Hirata, T. Hirano: Physica C **245** (1995) 12.

* IMAI.Motoharu@nims.go.jp