

高温高圧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

Motoharu Imai

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

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Mg₂Si、β-FeSi₂、Siクラスレートが熱電材料として、BaSi₂、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・高圧下において、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、BaSi₂では、室温・大気圧で安定であるBaSi₂相BaSi₂からEuGe₂相BaSi₂、SrSi₂相BaSi₂が高温・高圧下で合成される。出発物質であるBaSi₂相BaSi₂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・高圧合成されたSrSi₂相BaSi₂はナローギャップ半導体であり、EuGe₂相BaSi₂は超伝導を示す金属である。この様に高温・高圧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・高圧環境を利用して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、Mg₂Siのみである。先に述べたように、Mg₂Siは熱電材料として注目されている。本研究では高温・高圧下においてMg₂Si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

高温高圧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圧発生装置 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2.0GPa、3.5GPa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

室温・3.5GPaではMg₂Siの相転移は観測されなかった。2.0GPaで加熱をしていくと、構造相転移をすることなく、1340Kで熔融した。3.5GPaで加熱をしていくと、新しい相からの回折パターンが970Kから観測された。この相転移は1270Kで完了した。この相転移開始温度は5GPa以上での開始温度より約300K程度高い。この高温・高圧相は1320Kで熔融した。これらの結果から、高温・高圧相が出現するためには、3GPa程度の圧力が必要であることが分かった。高温・高圧相の結晶構造、圧力-温度相図について現在検討中である。

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