



AichiSR

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 ： 超高圧下で合成した微量試料 CoN_2 の結晶構造

丹羽 健, 寺部 俊紀, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

1. 背景と研究目的

遷移金属窒化物は酸化物同様多様な物性を示し、主に磁性材料として広く研究されている。しかしながら、大気中に豊富に存在する窒素を用いて窒化物を合成しようとした場合、窒素原子間の三重結合を切断する必要があるため、比較的高い温度が必要となる場合が多い。その一方、温度が高すぎると窒化物自身分解してしまう可能性もある。2000年代に入り超高圧下における直接窒化反応から新規窒化物を合成するという試みが数多くなされてきた。数十万気圧における超高圧下でかつ2千度程度の温度であれば窒素は超臨界状態になる。超臨界窒素は非常に高い反応性を持っていることが期待できるため、常圧下では存在しないと思われていた窒化物の合成が可能となる。近年では白金族元素 (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) が 30 GPa 以上の圧力において全て多窒化物 (TMN_2) を形成することが報告された。白金族多窒化物の中にはダイヤモンドに匹敵する硬度を示す物質や、半導体、絶縁体、金属といった多様な電子物性を示すものまで数多く存在し、そのほとんどが常圧下に回収可能である。こうした性質は新規な機能性材料の開拓につながるものと期待されている。そこで本研究では、白金族元素ではなく後期 3d 遷移金属 (Fe, Co, Ni, Cu) に着目した。これらの元素の窒化物は既に存在し、磁性材料として精力的に研究されている。しかしながら、現在までに全て金属で白金族多窒化物のような窒素に富んだ組成の窒化物の合成報告はない。そこで本研究では超高圧直接窒化法を用いて新規な後期 3d 遷移金属多窒化物の合成と評価をおこなった。

2. 実験内容

実験にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。厚さ 280 μm の SUS 板を 20 GPa まで仮圧ししたのち、赤外パルスレーザーを用いて直径 150~200 μm の穴をあけ試料室とした。遷移金属箔を 100 μm 角に成形し試料室中心に設置したのち、圧力媒体兼試料である液体窒素を充填した。低温で窒素を充填したあと室温下で目的の圧力まで圧縮し、赤外レーザーを照射させることで金属試料と窒素を反応させた。試料は高圧その場における光学顕微鏡とラマン散乱測定および、XRD 測定により評価した。あいち SR における高圧その場 XRD 測定は BL2S1 にておこなった。試料セルを傾けた状態で X 線を照射し、広い回折角でデータを取得した。試料と 2 次元 CCD 検出器の距離 (カメラ長) は 100 mm, 露出時間はおよそ 3 min とした。また常圧下に回収した試料は SPIKA のキャピラリー先端に設置し、回転させながら X 線を照射することで回折パターンを取得した。

3. 結果および考察

ここでは Co-N_2 系実験の結果について述べる。35 GPa 以上で加熱すると金属光沢は消え、黒色に変化した。その状態でラマン散乱測定をおこなったが、はっきり認識できるピークは検出されなかった。常圧下に回収した試料の XRD パターンには既存の Co_2N で帰属できるピークは検出されず、立方晶と直方晶で指数付け可能なピークが検出された。組成分析の結果と合わせ、ZnS 型 CoN と Marcasite 型 CoN_2 が合成されたことが分かった。現在、高圧下におけるデータに関しても解析中であり、相安定性や体積弾性率なども評価する予定である。