



## 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 ：新規バナジウム窒化物の探査

丹羽 健, 山本 拓朗, 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、機能性材料としてのさらなる活用も期待されている。我々は超高压下における金属と窒素の直接反応から新規遷移金属窒化物の合成を試みてきた。超高压下における金属窒化物の合成は 2000 年代に入って世界的に急速に進展してきた。それは超高压発生実験技術の進歩に加えて、放射光や計算科学など周辺技術の目覚ましい進歩に寄るところが大きい。超高压下における合成ではその極限環境における実験のため試料サイズが小さく、既存の実験で得られる情報は限定される。一方、上記のような最先端の実験および計算手法を駆使することで、今までの実験では得られなかった情報へアプローチすることができ、その全貌を理解することが可能となっている。

最近、Ti が 70 GPa を超える圧力下で窒素分子と直接反応し  $\text{TiN}_2$  を形成するという実験結果が報告された。前期遷移金属は多窒化物を形成しにくく、しかも 70 GPa 以上で合成された物質が常圧下に回収されたという実験結果は非常に興味深い。基礎科学から機能性材料の開発まで新規窒化物の対象は広く高圧合成も有力な実験手法の一つである。しかし、数十 GPa を超えるような圧力下における新規窒化物創製の研究は実験的なハードルも高く限定的である。

そこで本課題では、我々の超高压実験技術とあいち SR の放射光回折実験を組み合わせ、合成実験の圧力としては高い 60 GPa 以上における実験及び資料評価を試みた。Ti の隣接元素であるバナジウムの新規窒化物合成実験を試みたので報告する。

### 2. 実験内容

実験には 350  $\mu\text{m}$  径のダイヤモンドアンビルセルを用いた。予備加圧した SUS 板に赤外パルスレーザーを用いて直径 150~200  $\mu\text{m}$  の穴をあけ試料室とした。V 箔を 100  $\mu\text{m}$  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。実験は直接 V 箔を窒素中で 60 GPa まで圧縮してレーザー加熱する実験と、一旦 20 GPa 以下でレーザー加熱し VN を合成したのち、さらに超高压まで圧縮して再度レーザー加熱する実験の 2 種類の方法を採用した。試料は高圧その場における光学顕微鏡、ラマン散乱測定、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 においておこなった。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。

### 3. 結果および考察

V を直接 60 GPa まで加圧し加熱した場合、試料室が非常に薄くなり断熱が不十分で、十分窒化が進まず未反応の V が多く検出された。一方、一旦 20 GPa 以下で十分加熱すると、NaCl 型 VN の単相が合成された。この試料をさらに 60 GPa まで加圧して再度レーザー加熱をおこなった。加熱の様子から反応するのに十分な温度と時間を費やしたが、結果として 60 GPa では新規なバナジウム窒化物は合成されなかった。加熱は十分であることを考えると、新規物質合成には圧力が不足している可能性がある。一方、試料充填や加熱方法など細部にまで注意して実験を行うことで、前期遷移金属でも数十マイクロサイズの試料からでも十分相同定が可能な解説パターンを得ることができた。これは今後のあいち SR における高圧合成実験の圧力領域が広がることを意味している。現在は、より高い圧力下での加熱実験のデータも取得しており、新規相に関して解析中である。