



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 : 炭窒化物の高圧合成と構造評価

丹羽 健, 深井 俊史, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

1. 背景と研究目的

1989年に Liu and Cohen によって, β 型 C_3N_4 がダイヤモンドを凌ぐ超硬質性を示す可能性があることが理論計算より報告された. 彼らの論文では, その実現には高圧合成法が重要な役割を担うと言及されており, その後多くの高圧実験による結果が報告されてきた. しかしながら, データの質や再現性など, 十分な結果として受け入れられていないのが現状であり, さらなる研究の必要性が提案されている. その中でも過去に Horvath-Bordon らは, ジシアンジアミド ($C_2N_4H_4$) を高圧高温下で分解させることで高結晶性の $C_2N_2(NH)$ の合成に成功した. 一般的に C-N-H 系化合物は蒸気圧が高く, 高温で分解してしまう. 一方, 超高圧高温下における C-N-H 系化合物の処理は, 分解を抑えるため新規 C-N 系化合物の合成に有利な手法であると言える. そこで本研究では, 元素間の結合が異なる前駆体をいくつか選択して高圧高温処理し, その生成物を X 線回折実験から評価した.

2. 実験内容

実験には Aldrich 社製のジシアンジアミド ($C_2N_4H_4$) の外にトリアゾールやメラミンを用いた. 高圧発生装置にはダイヤモンドアンビルセルを用いた. SUS ガスケットに試料室をあげ試料を充填した. そのままでは試料は透明で加熱に必要な赤外レーザー光を吸収しないので, レーザー吸収体の金属箔を試料で上下から挟む形で充填した. 目的圧力まで室温で加圧したのち, 赤外光を照射し加熱をおこなった. 十分加熱されたあと, 室温下に急冷し, 光学顕微鏡観察およびラマン散乱測定をおこなった. また試料は高圧その場に保持した状態であいち SR BL2S1 にて X 線回折測定をおこなった. 加圧軸から X 線を照射し, 2 次元 CCD 検出器によって回折線パターンを取得した. その後, 1 次元回折プロファイルに変換したのち, 相同定および格子定数の決定をおこなった. 回収した試料についても X 線回折プロファイルを取得した.

3. 結果および考察

実験では, まず試料を約 40 GPa まで加圧し, 赤外レーザーを照射した. ある出力以上のレーザー光を投入した途端, 非常に強い輻射光が観察された. その後レーザー光を切り, ラマン散乱測定をおこなったところ $C_2N_2(NH)$ 由来のラマンピークを検出した. XRD 測定からも $C_2N_2(NH)$ 由来の回折ピークを検出した. しかしながら, 散乱強度が弱い軽元素 (C や N) でかつ, 合成物の体積も小さいため, 強度の弱い回折ピークの検出は難しかった. その後, 常圧に回収したところ, 回折ピークの強度はさらに低下し, バックグラウンドに埋もれかけた状態でわずかに検出された. XRD による測定は結晶構造を決定する手法として非常に有効であるが, あいち SR における測定でも軽元素で構成された C-N 系物質の評価にはもう一工夫必要であることがわかった. 現在, 前駆体を別の物質に変えて, さらに圧力媒体も工夫することで窒素に富んだ環境での新規 C-N 系物質の合成と評価に取り組んでいる.

4. 参考文献

1. Liu and Cohen, Prediction of new low compressibility solids, *Science* 1989, **245**, 841-842.
2. Horvath-Bordon *et al.*, High-Pressure Synthesis of Crystalline Carbon Nitride Imide, $C_2N_2(NH)$, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 1476-1480.