



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 ：炭化ジルコニウムの高圧安定性

丹羽 健，大島 弘義，長谷川 正
名古屋大学工学研究科

1. 背景と研究目的

超高圧実験技術を用いた物質合成において，硬質物質の創製は非常に重要かつ興味深いテーマである。本研究では遷移金属炭化物の圧縮特性およびその高圧相転移を探索した。具体的には炭化ジルコニウム ZrC に着目した。 ZrC は幅広い組成比 (C/Zr) で $NaCl$ 型をとることが知られている。これは同じ構造であっても，組成によって物性が大きく異なる可能性があることを示唆している。一方， ZrC は比較的ありふれた物質ではあるが，高圧実験の報告は非常に少ない。そこで本研究では，25 GPa 程度までの圧力領域において ZrC の体積弾性率の決定や相転移の有無を探索した。

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。それをダイヤモンドアンビルセルにセットした。次に市販の ZrC 粉末を 100 μm 角に成形し試料室に設置したのち，圧力媒体であるメタノールエタノール混合溶液を充填した。高圧下におけるその場観察では，実験室系における $Mo-K\alpha$ 線源を用いた実験の他に，あいち SR BL2S における高圧その場回折実験もおこなった。室温下で目的圧力まで加圧したのち，加圧軸方向から X 線を照射することで回折線を取得した。高圧装置の制約上，加圧軸に対して平行に X 線を照射した場合，得られる回折線の回折角に制限がある。そこで，あいち SR (BL2S1) における実験ではセルを 10 数度傾けて測定した。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。正確なカメラ長および波長は CeO_2 を 2 種類のカメラ長で測定しそこから求めるダブルカセット法により決定した。得られた回折線プロファイルから高圧下における格子体積を決定し，圧力と格子体積の関係をバーチマーナガンの状態方程式にフィッティングすることで物質の縮みにくさの指標である体積弾性率を決定した。本研究では 25 GPa までの範囲で高圧その場測定をおこなった。

3. 結果および考察

まず実験に用いた ZrC の常圧下における回折線パターンを取得し格子定数を決定した。不純物もなく回折ピークは立方晶で指数付けでき， $NaCl$ 型の強度比と整合的であった。過去の研究で ZrC_x の組成比 x と格子定数を調べた報告があり，今回用いた炭化ジルコニウムの組成比をその関係式を用いて格子定数から見積もったところ， $ZrC_{x-0.4}$ であった。高圧下における高圧その場 X 線回折パターンをみると，短時間で非常にきれいなパターンが取得できた。25 GPa 程度までの圧力範囲では構造相転移を示すような結果は得られなかった。一方，もともと ZrC に対して炭素がかなり少ない試料であるため，より炭素に富んだジルコニウム炭化物を合成することを念頭に， ZrC をトルエン (C_7H_8) と共に充填し，高圧下でレーザー加熱する実験もおこなった。トルエンが分解し ZrC 中の炭素量が増え体積弾性率も増加することを期待した。分解によって生成する水素の振る舞いについて考慮する必要があるが，明らかに室温圧縮時とは異なる圧縮挙動を示すことがわかった。現在詳細について解析中である。