



# 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 ： 14 族元素窒化物の超高圧合成と評価

丹羽 健<sup>1</sup>, 小笠原 宏和<sup>1</sup>, 長谷川 正<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>名古屋大学工学研究科

## 1. 背景と研究目的

$\alpha$ -および $\beta$ -型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に代表される 14 族窒化物は、耐熱性、耐腐食性、耐摩耗性に優れ、機能性セラミックスとして幅広く活用されている。また、近年では  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  における触媒作用も見出されている。一方、1999 年に、およそ 15 万気圧におけるシリコンと窒素分子の直接反応から、立方晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の合成が報告された。この立方晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  はスピネル型の結晶構造をとり、常圧に回収可能である。しかも、 $\alpha$ -および $\beta$ -型より高い体積弾性率を示すことが明らかにされた。スピネル型構造は  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  を原形とした結晶構造で、過去の高圧実験から、この  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  型や  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  型への高圧相転移が報告されている。高圧相はより高密度な結晶構造をとるため、新たな硬質材料の開拓につながると期待される。また、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  型や  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  型構造は多面体が 2 次元平面に連なった構造をとる。Si と同じ Ge や Sn においてスピネル構造の高圧相が発見されれば 2 次元平面をとる新規な 14 族元素半導体窒化物になる可能性が高い。過去の 14 族元素窒化物の研究は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  がおよそ 70 GPa、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$  および  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  に関しては、それぞれ 15 GPa および 26 GPa までの実験結果が報告されている。本研究では、新規 14 族元素窒化物の創製を目的に、Si、Ge、Sn および Pb を高圧下で窒素分子と直接反応させ、高圧その場 XRD 測定からその合成物を評価した。

## 2. 実験内容

高圧合成実験にはレーザー加熱式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け高純度 14 族元素 (Si, Ge, Sn, Pb) を液体窒素と共に充填した。その後室温で目的圧力まで加圧したのち、赤外レーザー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から合成物を評価した。また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。回収した試料に関しても同様に 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、Pb を除く Si, Ge, Sn においてレーザー加熱後に試料から透過光が観察された。このことから加熱により 14 族元素が窒素と反応し、窒化物が合成されたと考えられる。高圧その場でラマン散乱測定をおこなったところ、既存のスピネル型構造では全く説明のつかないプロファイルを観測した。減圧回収後もこのラマンプロファイルは観測されたことから、およそ 60 GPa で合成された相は常圧下に回収可能であることがわかった。その後、試料を特殊なポリアミド系のキャピラリーに固定し、BL2S1 において 1 軸回転させながら粉末パターンを取得した。1 次元に積分し、解析をおこなったところ、スピネルとは異なる立方晶で指数付けすることができた。組成分析および構造解析の結果、パイライト型構造で説明できた。一方、50 GPa 以下でも実験をおこなったが、パイライト型ではなくスピネル型構造の窒化物しか合成されなかった。このことから、パイライト型構造の 14 族元素窒化物の合成には、少なくとも 60 GPa 程度の圧力が必要であることがわかった。パイライト型中の窒素の状態は非常に興味深いため、得られた 1 次元パターンをパイライト型構造で精密化をおこない、ラマン散乱測定の結果と併せて構造中の窒素の状態を考察する予定である。