



# 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 ：新規レニウム窒化物の合成と評価

丹羽 健, 高山 新, 長谷川 正  
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, 多窒化物

## 1. 背景と研究目的

金属窒化物は耐熱性, 耐摩耗性, 超伝導性, 半導体性など多様な物性を示す機能性セラミックス材料として精力的に研究されている. 本研究では  $5d$  遷移金属元素であるレニウム (Re) の窒化物に注目した. Re 窒化物について, 現在までに  $\text{Re}_3\text{N}$ ,  $\text{Re}_2\text{N}$ ,  $\text{MoS}_2$  型  $\text{ReN}_2$  の合成報告がある [1,2].  $\text{Re}_3\text{N}$  と  $\text{Re}_2\text{N}$  は約 30 GPa 以下の圧力で合成され, 体積弾性率はそれぞれ 413 GPa と 415 GPa と高い. 一方, 近年 7.7 GPa における複分解反応による  $\text{MoS}_2$  型  $\text{ReN}_2$  の合成が報告されているが, その体積弾性率は 173(3) GPa と前者に比べ低い. これは  $\text{MoS}_2$  型の層状構造に由来するためと考えられる. 現在までに, 30 GPa 以上の圧力領域における Re 窒化物の合成研究例はないため, より高い圧力では全く新規な Re 窒化物が合成される可能性は高い. そこで本研究は, 30 GPa 以上, 約 2000 K という条件で新規な Re 窒化物の合成とその硬質性の評価および結晶構造の決定を目的とした.

## 2. 実験内容

高温高圧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. 予備加圧し, 圧痕をつけたステンレスガasketに直径約 130  $\mu\text{m}$  の試料室をあけ, 成形した Re 箔と圧力測定用のルビーを液体窒素と共に充填した. 合成実験は約 35 GPa から 55 GPa までの圧力範囲で行った. 目標圧力まで加圧後, ファイバーレーザーを用いて加熱した. レーザー照射部では白色の輻射光が観察されたことから, 約 2000 K の高温になっていたと考えられる. 合成試料は高圧その場 X 線回折測定, ラマン分光測定および回収試料の SEM/EDS 分析により評価した. あいち SR におけるその場観察では, 小さな  $d$  値の回折ピークまで拾うために入射 X 線に対してセルを加圧軸に対して一定角度傾けて測定した. CCD 検出器に記録された 2 次元パターンを IPAnalyzer により 1 次元化し相同定および格子定数を算出した. 高圧で合成した試料を常圧下で回収し, メタノールエタノール混合液を圧力媒体に用いて 10 GPa まで回折パターンを取得することで格子体積の圧力依存性をプロットし, 状態方程式にフィッティングすることで体積弾性率を算出した.

## 3. 結果および考察

高圧下窒素中におけるレーザー加熱により金属 Re 箔が黒く変色した. また約 35 GPa から 55 GPa の圧力範囲において, 加熱後に新たなラマンピークが出現した. 高圧その場 XRD 測定の回折パターンから既知の  $\text{Re}_2\text{N}$  の弱いピークに加え,  $\text{Re}_2\text{N}$  および  $\text{MoS}_2$  型  $\text{ReN}_2$  では説明できないピークを多数検出した. 新たに出現したラマンおよび XRD ピークは減圧過程においてピーク位置はシフトするものの, 常圧下まで同じプロファイルを観測した. 以上から, 35 GPa から 55 GPa の圧力範囲におけるレニウムと窒素の反応により, 過去に報告のない新規なレニウム多窒化物が合成された可能性が高い. 結晶構造の詳細に関して現在解析中である.

## 4. 参考文献

1. Friedrich et al., *Phys. Rev. Lett.*, 105, 085504 (2010).
2. Kawamura et al., *Appl. Phys. Lett.*, 100, 251910 (2012).