



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 : 超高圧下におけるリンと窒素の直接反応と合成物の評価

AichiSR

丹羽 健, 飯島 安紀, 戸田 隆太, 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, 高密度相, 窒化リン

1. 背景と研究目的

窒化リンには P_3N_5 や PN などの存在が知られている。 P_3N_5 は絶縁破壊電圧や比抵抗が高く、高い耐食性を持つためエレクトロニクスにおける絶縁膜や保護膜に優れた材料として有望視されている。近年、 P_3N_5 に圧力を加えると P_3N_5 中の PN_4 四面体が一部 PN_5 五面体に転移することが報告された[1]。また、理論計算では PN_6 八面体を有する高圧相が予測されている[2]。このようにリンと窒素との間では様々な結合様式や配位環境があり、高圧の環境は新規窒化リンの探索に有効であると考えられる。しかし、窒化リンの高圧研究の報告は少なく、特に高圧合成の報告は存在しない。本研究では、新規な窒化リンの合成を目指し、高温高圧下でのリンと窒素との直接反応を試みた。

2. 実験内容

リンの直接窒化実験にはマルチアンビルプレス装置を用いて 1 GPa, 873 K, 30 分保持の条件で合成した黒リンを用いた。合成した黒リンを窒素とともにダイヤモンドアンビルセル (DAC) に封入し、4~40 GPa まで加圧した後、ファイバーレーザーを用いて約 2000~3000 K で加熱した。加熱前後の変化を高圧その場ラマン分光測定及び X 線回折 (XRD) 測定により評価した。カメラ長は 100 mm で回折プロファイルは DAC を X 線に対して傾けた状態で測定した。CCD 検出器上に記録された。また回収試料の形状及び組成をエネルギー分散型 X 線分光器付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) により評価した。

3. 結果および考察

12 GPa における黒リンの直接窒化後のラマン散乱測定から黒リンでは説明できないピークを検出した。その後、50 GPa 付近まで加圧加熱を繰り返し、ラマン散乱測定をおこなったが、12 GPa で出現したプロファイルが最高圧力まで観測された。したがって、12 GPa で出現した相は高圧下まで安定に存在することがわかった。回収試料の SEM から、細かな粒子から多量の窒素が検出されたことから、黒リンが窒素と反応し窒化リンが合成されたと思われる。また XRD 測定から、既知の γ 型 P_3N_5 で説明できるピークが多数検出された。従って、窒素が多量に検出された領域は γ 型 P_3N_5 だと考えられる。過去に黒リンの直接窒化による P_3N_5 の合成報告は無く、今回が初めての報告となる。一方、回収した試料の評価ではなく、加熱直後の様子を高圧その場 XRD から評価した。軽元素である窒素とリンにより構成されているため散乱強度は弱いですが、12 GPa における回折プロファイルは γ 型 P_3N_5 で説明できた。その後、高圧下までデータを取得し、各圧力における格子定数を算出した。 γ 型 P_3N_5 の結晶構造は異方的であるため、その圧縮挙動が興味深い。現在、体積弾性率および軸圧縮挙動に関して解析中である。また、より高圧下における実験でラマン散乱プロファイルの変化を観測した。これは相転移の可能性を示したものであり、今後 XRD 測定をおこなうことでその詳細を明らかにする予定である。

4. 参考文献

1. K. Landskron, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2643 (2001)
2. J. Dong, et al., *phys. stat. sol. (b)*, **241**, 2319 (2004)