



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 ：超高压下における錫と窒素の直接反応と合成物の評価

丹羽 健, 稲垣 智哉, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高压合成, 窒化物, ダイヤモンドアンビルセル

1. 背景と研究目的

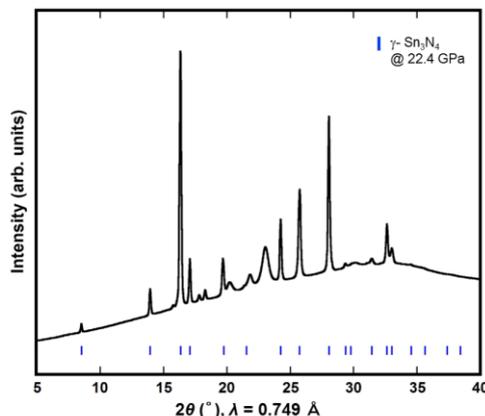
Si, Ge, Sn の 14 族元素は, 組成式 A_3N_4 ($A = \text{Si, Ge, Sn}$) の窒化物を形成することが知られている。これらの窒化物は実用耐熱材料である Si_3N_4 を始めとして, 古くからその存在が知られ利用されている。その後, 1999 年にスピネル型構造をもつ $\gamma\text{-}A_3\text{N}_4$ ($A = \text{Si, Ge, Sn}$) の合成が報告された[1-3]。 γ 型の窒化物は, その高い体積弾性率と半導体特性により, 固体化学だけでなくオプトエレクトロニクス材料という観点からも注目を集めた[4]。 その一方, スピネル型化合物は高圧下でさらに高配位な高密度相に構造相転移することが酸化物の研究から明らかにされている。そして第一原理計算からも, A_3N_4 について CaFe_2O_4 型, CaTi_2O_4 型といった, いわゆる“ポストスピネル型”構造への相転移が予測されており, 現在まで精力的に進められてきた。しかしながら, 高圧下でのポストスピネル相 A_3N_4 の合成に成功したという研究報告はない。今回, 我々は初のポストスピネル型 14 族元素窒化物の合成を目指し, $\text{Sn}\cdot\text{N}_2$ の系に着目した。超高压高窒素雰囲気条件下でのポストスピネル型窒化物の創製と, その結晶構造, 相安定性や物性などを結晶化学的な観点で明らかにすることを目的とし研究を行った。

2. 実験内容

高温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。ステンレスガasketを予備加圧後, パルスレーザー加工機を用いて試料室を作製した。試料室に表面の酸化被膜を取り除いた Sn 箔を入れ, 圧媒体兼出発物質として液体窒素を充填した。目標圧力まで室温で加圧後, ファイバーレーザーを用いて加熱した。合成試料は, 放射光高圧その場 XRD 測定及びラマン分光測定を用いて評価した。

3. 結果および考察

Figure に 22.4 GPa において窒素中に保持された Sn をレーザー加熱したあとに取得した高圧その場 X 線回折パターンを示す。圧力媒体兼試料でもある固体窒素とガasket以外の回折ピークは格子定数 $a = 8.747(3) \text{ \AA}$ の立方晶で指数付けすることができた。常圧下における $\gamma\text{-}\text{Sn}_3\text{N}_4$ の格子定数は 9.037 \AA であり, 高圧下である点と指数および強度比から, 超高压下における錫と窒素の直接反応により $\gamma\text{-}\text{Sn}_3\text{N}_4$ の合成に成功したものと思われる。今後はより高圧での未知相の探査を予定している。



4. 参考文献

1. Zerr, *et al. Nature*, 1994, 400, 340-342.
2. Serghiou, *et al. J.Chem.Phys.*, 1999, 111, 4659-4662.
3. Shemkunus, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85, 101-104.
4. Boyko, *et al. Phys. Rev.Lett.*, 2013, 111, 097402.