



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 ：超高压下における三元系共有結合窒化物の合成

丹羽 健, 野村 俊介, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科/工学部

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_3N_4 は、高硬度で、耐摩耗性や耐酸化性、化学的及び熱的安定性等に優れていることから、切削工具やベアリングとして利用されている。同じ 14 族元素の炭化物である SiC も強固な共有結合を有し切削材として広く利用され、近年はパワーデバイス用の半導体としても基礎から応用まで幅広く研究されている。最近、申請者のグループは超高压直接窒化法を用いて、14 族元素の新規な 2 元系窒化物の創製に成功し、既存の窒化物に比べて有意に高い体積弾性率を示すことを明らかにした⁽¹⁾。この結果は、超高压下において合成された窒化物は、高い共有結合性を有することを示唆している。一方、 Si-C-N 系のような 3 元系の窒化物にも興味深い性質が期待される。しかも超高压下における合成が実現できれば非常に強固な結合をもつ化合物の創製が期待できる。しかしながら、3 元系窒化物の関する高圧合成の研究の研究は申請者の知るところ皆無である。そこで本研究では、超高压高温下で SiC と N_2 を直接反応させることにより、新規な Si-C-N 系化合物の合成を目指した。

2. 実験内容

超高压高温実験には、キュレット径 250 μm または 350 μm のダイヤモンドアンビルセルと、波長 1090 nm のファイバーレーザーを使用した。予備加圧により圧痕をつけたレニウムガスケットまたはステンレスガスケットに、直径約 150 μm の試料室をあけ、試料と圧力測定用のルビーを液体窒素と共に充填した。合成の際には $\beta\text{-SiC}$ 粉末と加熱媒体用の Au 粉末をそれぞれ薄片状にして重ね合わせて試料室に充填した。目標圧力まで室温で加圧後、レーザー加熱を行った。合成は 70 GPa までの圧力範囲で行い、加熱温度は輻射光の具合から 2000 K 以上と見積もった。合成試料は高圧その場ラマン分光測定及び X 線回折測定、SEM-EDX を用いて評価した。

3. 結果および考察

SiC は化学的に非常に安定で、化合物を形成しにくく、高圧下においても窒素と反応する保証はない。本実験において、10~数十 GPa 程度で超臨界窒素流体との反応を試みたが、反応している様子は全く検出されなかった。そこでレーザー加熱する圧力領域を 70 GPa まで拡張することにした。およそ 70 GPa でレーザー加熱すると、 $\beta\text{-SiC}$ のラマンピークは消失し、 SiN_2 とそれとは異なる新たにピークを検出した。減圧過程におけるラマン散乱測定から、新たに出現したラマンピークは低波数側にシフトするものの、常圧下まで測定することができた。一方、高圧その場における X 線回折実験をおこなったが、圧力媒体兼試料である N_2 、加熱用のレーザー吸収体である金以外に有意なピークは検出されなかった。これは微量かつ元々軽元素で構成されていることが原因であると思われる。今後、試料の量をできる限り増やして回折線強度を上げる試みを検討すると共に、回収試料の電子顕微鏡分析から結合状態を明らかにすることを目指す。

4. 参考文献

1. K. Niwa, H. Ogasawara, M. Hasegawa, *Dalton Transactions* 46 (2017) 9750-9754.