実験番号：2018N1004, N3004, N5003, N6003（10 シフト）

BL2S1

超高圧合成における高配位構造の探索と凍結性に関する研究

遊佐　斉
物質・材料研究機構

キーワード：高圧合成，ダイヤモンドアンビル，遷移金属窒化物，体積弾性率

1. 背景と研究目的

3 族元素の Sc, Y の窒化物合成は同一周期で同じ価数を有する 13 族の Ga,In と比較して困難とされ、ScN や YN は PVD[1]や CVD[2]等の気相成長法に依って主に合成されているのみであり、GaN や InN に比べ、基本的物性データの測定例は少ない。体積弾性率についても計算科学による値は数多く示されているが、実験的には PVD 合成による試料においておこなわれた一例があるのみで、その測定値は、特に YN において、計算科学による結果と大きな違いがみられる。そこで、本研究では Sc, Y をダイヤモンドアンビルセル（DAC）中で窒素と直接反応させることで窒化物合成をおこない、そのまま窒素を圧力媒体として体積弾性率を測定することを試みた。

2. 実験内容

出発試料はいずれも金属の Sc（Aldrich　P/N 261262　99.9%）, Y（Aldrich　P/N 262994　99.9%）を DAC 内に装填し、高純度窒素ガスを低温容器内でで液化の状態で、DAC 内に Sc,Y とともに加圧封入した。室温に戻した DAC を NIMS のファイバーレーザー装置で加熱し各金属を窒化させた。合成圧力条件は、Sc については、約 7 GPa で最大約 2500 K である。加熱部分が岩塩型構造の ScN であることを KEK-PF での予備実験で確認し、さらに減圧回収したものについても同構造で維持されることを確認した。その後、一気圧に取り出したものを再度、Au とともに DAC 内に窒素とともに封入し、10 GPa までの圧力下で BL2S1 で X 線回折実験をおこなった。Y については、同様にレーザー加熱実験において岩塩型構造の YN 合成を確認したが、予備実験で減圧後、空気中で速やかに酸化したため、減圧回収はせずに、そのまま X 線回折実験をおこなった。検出器は CCD（Quantum 315 r ）である。回折図形を IPAnalyzer で一次元化し、PDIndexer によりピークフィッティングをおこない各圧力での格子定数を求めた。圧力は Au の格子定数の圧力スケールにより決定した。

3. 結果および考察

Fig.1 に 10 GPa までの ScN および YN についての圧縮曲線を示す。Birch-Murnaghan の状態方程式により、K_0'=4 に固定した場合の体積弾性率は ScN において 202±2 GPa, YN において 151±1 GPa となり 4d 遷移金属の YN が 25%程度低い値をとることがわかる。この結果は、最近の DFT 計算の結果（ScN: K_0 = 202 GPa[3], YN: K_0 = 151 GPa[4]）と非常に良い一致を示しているが、以前に PVD 合成の試料により X 線回折により測定された値（ScN: K_0 = 221 GPa, YN: K_0 = 209 GPa[1]）とは大きく異なる。これは、以前の測定が、55 GPa もの非静水圧状態の大きな高圧下でおこなわれており、それをもとに、体積弾性率を決定したためであると考えられる。

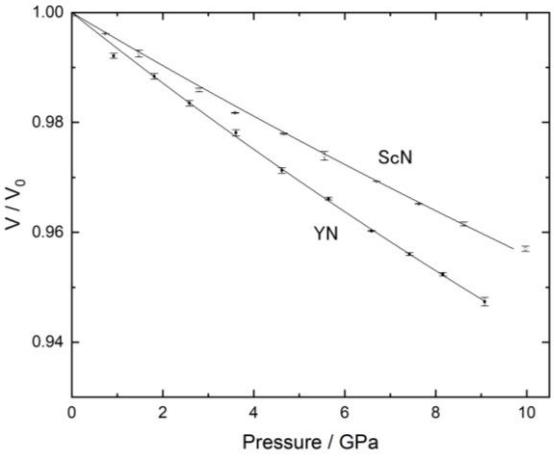

Fig.1　ScN, YN の圧縮曲線

4. 参考文献

[1] R. Cong et. al., Cryst. Eng. Comm., 16, 3977 (2014).　[2] T. Ohgaki et al., J. Cryst. Growth, 476, 12 (2017).
[3] P. Bhardwaj et al., Procedia Comp. Sci., 57, 57 (2015).　[4] S. Zerroug et al., Appl. Phys. A, 97, 345 (2009).