



超高压下で合成された微小試料の X 線回折測定 ：新規タングステン窒化物の結晶構造解析

佐々木 拓也, 丹羽 健, 長谷川 正
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：超高压力合成法, 窒化物, 結晶構造解析, 硬質材料

1. 背景と研究目的

遷移金属窒化物は高融点, 高硬度, 超伝導など様々な物性を示す化合物群として知られている. 近年, 超高压発生装置の 1 つであるダイヤモンドアンビルセルを用い, 窒素ガスを試料室に充填して金属を直接窒化する手法にて新規遷移金属多窒化物の合成が報告され[1-3], 今なお超高压下における新規窒化物の探査が積極的に行われている. しかし, この手法で得られる回収試料の大きさは 100 μm 程度であり, 物性測定には適さない. 一方, マルチアンビル型高压発生装置では大容量の試料体積が確保可能である. 同装置を用いた過去の遷移金属窒化物の合成実験では, 複分解反応が主な手法として用いられてきたが, 窒素源として危険なアジ化物を使用している. 本研究では, より安全かつ取り扱いが容易な窒素源として超高压高温下で溶融することでフラックスとしての役割も期待される NH_4Cl に着目した. 本課題では, 高温高压下で NH_4Cl との反応により合成した新規窒化タングステンの放射光粉末 X 線回折測定とその結晶構造精密化を行った.

2. 実験内容

試料の高温高压合成には DIA 型マルチアンビルプレスを使用した. 原料粉末 W 及び NH_4Cl を 1:8 のモル比となるように混合した粉末を出発原料とした. 出発試料を充填した高压セルを 6 GPa まで加圧し, 1200 $^{\circ}\text{C}$ で加熱を行った. 加熱終了後, 常圧まで減圧し, 回収試料を純水で洗浄して NH_4Cl を除去した. 得られた試料を放射光粉末 X 線回折測定及び RIETAN-FP[4]によるリートベルト解析により評価した.

3. 結果および考察

W: NH_4Cl = 1:8 の原料組成比で高温高压合成したところ, 既知の窒化タングステン化合物 (WC 型 WN, $\text{W}_{2.25}\text{N}_3$ [5]) とは異なる物質が生成した. これら全ての新規回折ピークは六方晶系で指数付けすることができ, 格子定数は $a = 2.8823(5)$ \AA , $c = 10.202(4)$ \AA と算出された. 軸比からこの新規相の結晶構造は MoC 型構造であると推察され, MoC 型 MoC をモデル構造としてリートベルト解析を行った. Fig. 1 に放射光粉末 X 線回折パターンとリートベルト解析結果および精密化した MoC 型 WN の結晶構造を示す. この解析結果から, 窒素が一部欠損していることが明らかとなった. 今後, この新規 MoC 型 WN_{1-x} のより詳細な物性測定を行う予定である.

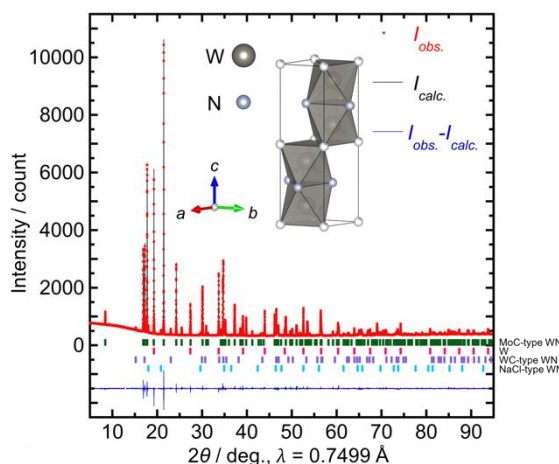


Fig.1 6 GPa, 1200 $^{\circ}\text{C}$ で合成した試料の放射光粉末 X 線回折パターンとリートベルト解析結果および精密化した MoC 型 WN の結晶構造

4. 参考文献

- [1] K. Niwa *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, **20**, 13885 (2014). [2] K. Niwa *et al.*, *Inorg. Chem.*, **53**, 697 (2014).
[3] K. Niwa *et al.*, *Inorg. Chem.*, **56**, 6410 (2017). [4] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
[5] F. Kawamura *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**, 949 (2018).