



## 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 ：高圧下で合成された微小ワイヤー試料の XRD 測定

丹羽 健, GAIDA Nico Alexander, 佐々木 拓也, 長谷川 正  
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高圧，マルチアンビルプレス，酸窒化物，ナノワイヤー

### 1. 背景と研究目的

ナノワイヤやナノチューブのような高いアスペクト比を有する 1 次元物質は、興味深い物理的・化学的性質を示すことから触媒や電子デバイスへの応用などへの展開が精力的に研究されている。ワイヤーやチューブのような 1 次元物質の成長機構は種々提案されており、基板（固相）と気相の間の液相を介した成長メカニズム（V-L-S）が一般的で、気相が重要な役割を果たす希薄な環境下が適当であると考えられてきた。ところが最近、我々は超臨界溶媒を積極的に活用することで、ギガパスカル領域でもサブミクロンサイズのチューブ状単結晶物質の創製に成功した[1,2]。こうした結果は、高圧合成技術が 1 次元材料の合成にも重要な役割を果たすことを示唆している。その展開として、我々は光触媒で注目を集めている Ta-O-N 系物質に着目し、1 次元 Ta-O-N 物質の創製に取り組んできた。合成条件や試料セルを工夫することで、ごく最近ワイヤー状 TaNO の合成に成功した。その後、TEM による構造決定を試みたが、非常に複雑な構造のため、XRD 測定による情報を取り入れて解析する必要があることがわかった。合成開始時は十分な量を合成することが難しかったが、現在ではほぼワイヤー単相の試料合成が可能となった。そこで、ある程度バルク回収が可能となったワイヤー状 TaNO に対して XRD 測定を行い、TEM の結果と比較することで構造の詳細を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験内容

TaN (99.5 %) と NH<sub>4</sub>Cl (99.99 %) を出発原料に用いた。グローブボックス内で試料を所定の比で混合し BN カプセルに充填後、DIA 型マルチアンビル装置にセットした。合成実験は圧力 1 GPa から 4 GPa、温度 800 °C から 1100 °C の範囲でおこなった。高圧合成後、試料を常圧下に回収し、温水で洗うことで余分な NH<sub>4</sub>Cl を除去した。その後、SEM/EDS による組織観察および組成分析をおこなった。また TEM による電子線回折パターンの測定もおこなった。XRD 測定はあいち SR の BL2S1 にておこなった。ワイヤー試料 1 本からの回折プロファイルを得ることは難しいため、50 μm 角程度凝集したワイヤー試料を取り出し、ポリイミド系のカプトンキャピラリーの先端に固定し、 $\omega$ 軸を 360°回転させながら回折プロファイルを取得した。カメラ長は 100-200 mm、波長は 0.75 Å、X 線サイズは 75 μm で測定した。2 次元回折プロファイルを 1 次元化して相同定をおこなった。

### 3. 結果および考察

合成条件を変えた試料をいくつか測定した。得られた試料の回折プロファイルから、SEM 観察でワイヤーが観察された試料には共通のピークが出現していることがわかった。ほぼワイヤー単相の試料の回折プロファイルは若干ブロードに見えるものの、十分ピークと判別できた。得られたピークの指数付けから六方晶という結論を得た。これは軸長も含め TEM による解析とも整合しており、XRD プロファイルがワイヤー試料由来であることを示している。現在結晶構造の詳細（原子座標）や成長メカニズム、形態の圧力依存性などを調べている。

### 4. 参考文献

[1] K. Niwa, et al., *J. Cryst. Growth*, 312 (2010) 1731 [2] K. Niwa, et al. *Cryst. Growth Des.*, 11 (2011), 4427