



AichiSR

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 : 高圧合成された窒化ニオブの体積弾性率

丹羽 健, 生駒 鷹秀, 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, ダイヤモンドアンビルセル, 窒化ニオブ, 体積弾性率

1. 背景と研究目的

遷移金属窒化物は耐摩耗性, 超伝導性, 高硬質性など様々な優れた特性を持つ化合物群である. 例えば TiN はコーティング材や硬質材に利用されており, Fe_xN は強磁性体として研究されている. これら遷移金属窒化物の合成法として, 常圧下における窒素およびアンモニアフロー中の窒化反応や複分解反応のような固体化学的な手法や薄膜作製のための化学気相法などが提案されている. その一方, 数十ギガパスカルの超高圧下では常圧下における合成とは全く異なる窒化物の創製が報告されている. しかしながら, 超高圧合成される窒化物の多くがダイヤモンドアンビルセルと呼ばれる高圧装置を用いて合成されており, その試料サイズは 100 ミクロン角程度と非常に小さいため各種物性測定が困難であるという問題点も存在する. そこで近年, 申請者の所属するグループでは, 物性測定可能なバルクサイズの窒化物の超高圧合成に取り組んでいる. 大型プレスを用いた窒化物合成の窒素源として不安定なアジ化物 (NaN_3 や NH_4N_3 等) を用いる場合が多いが, 取扱いが難しく実験を進めていくうえで困難になる. そこで本研究では, 窒素源として塩化アンモニウム (NH_4Cl) に着目した. 塩化アンモニウムは取り合いが容易な固体窒素源であり, 温水で容易に除去することができる. また, 高圧高温下で液相になることが知られており, 反応性の向上とフラックスとしての働きにより良質な単結晶育成が期待される. 今回は, 塩化アンモニウムを窒素源に用いて合成した窒化ニオブに対して, 高圧その場 X 線回折測定から体積弾性率を決定することを目的とした.

2. 実験内容

遷移金属粉末もしくは単窒化物粉末を NH_4Cl 粉末と所定のモル比で混合した粉末試料を出発試料として用いた. 出発試料を Ar 雰囲気グローブボックス内で秤量および混合した後, DIA 型マルチアンビルプレスを用いて高圧高温実験を行った. 所定の圧力, 温度, 保持時間で合成後, 常圧に回収した. 常圧回収した試料を温水で洗浄し, 粉末 X 線回折測定により相同定を行った. また, 試料の組織観察および化学組成の分析には SEM-EDX を用いた. 体積弾性率は高圧その場 XRD により求めた圧力と体積の関係をバーチマーナガンの状態方程式にフィッティングすることで算出した.

3. 結果および考察

6 GPa, 1200°Cにおける実験では, anti-NiAs 型 NbN がほぼ単相で得られた. 温水で洗浄し塩化アンモニウムを除去した試料の SEM 観察から, 数ミクロンの晶癖を有する物質が観察された. XRD の結果と合わせると, この物質は anti-NiAs 型 NbN の単結晶であると推察される. さらに条件を制御すると過去に 1 例のみ報告された三方晶系窒化ニオブを合成することに成功した. 粉末パターンの構造解析から結晶構造を特定した. 次にその粉末試料をダイヤモンドアンビルセルに充填して, 10GPa までの圧力範囲で高圧その場 X 線回折測定をおこなった. 得られた回折ピークから格子定数および格子体積を算出し, 圧力と体積の関係をバーチマーナガンの状態方程式にフィッティングすることで常圧下における体積弾性率を求めた. 得られた体積弾性率は別の結晶構造の値より 10%程度低い値であった. 現在, より詳細な解析に取り組んでおり, 低い体積弾性率の起源についても考察中である.