



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 ：高圧合成された膜状試料の XRD 測定

丹羽 健, 飯塚 友規, 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, 白金多窒化物, 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. 近年, 数十万気圧の超高圧下における元素の直接窒化から, 結晶構造内に単結合窒素 N-N を持つ多窒化物 (AN_2 , A: 遷移金属元素や典型元素) の合成が相次いで報告された. 多窒化物の物性として, 硬質性の他に金属元素の種類によって金属/半導体といった電子構造の異なる物質が多種存在する. 現在までに, 数多くの多窒化物が合成され, その結晶構造が XRD 測定によって決定されているが, 試料サイズが微小なため物性測定による機能性の評価にまで至っていない. そこで我々は物性測定に適した多窒化物の合成方法の確立に取り組んでいる. 現在までに絶縁基板上に白金多窒化物薄膜を合成することに成功している. 試料は厚さが 15 μm , 約 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の基板上に 500 nm の厚みで膜状に合成されている. ラマン散乱測定によって試料を評価しているが, 出発物質である白金の残存や合成された多窒化物の結晶性などの情報は XRD 測定によって評価することが望ましい. そこで本研究では基板上に合成した白金多窒化物の XRD 測定から合成した膜状試料の結晶性や出発物質の残存量などを評価した.

2. 実験内容

厚さ 15 μm の酸化物絶縁基板上にイオンスパッタ装置を用いて白金を堆積させて出発試料とした. それをダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置の試料室中心におき, 液体窒素と圧力測定用のルビーを一緒に充填した. 室温下で約 45 GPa まで加圧したのち, 白金が蒸着されている側のみに赤外レーザーを照射して白金と窒素を反応させた. 加熱された試料は高圧その場ラマン散乱測定により評価した. 常圧回収した試料についてもラマン散乱測定をおこない, 合成物を評価した. 次に, 試料 (基板+多窒化物) をカプトンキャピラリーの先端に固定し, BL2S1 にて XRD 測定をおこなった. 波長は 0.75 \AA で測定時間は 30 秒から 60 秒である. 2次元回折パターンを 1次元プロファイルに変換して相同定および格子定数を算出した.

3. 結果および考察

高圧その場およびラマン散乱測定から PtN_2 由来の非常に鋭く強いピークを観測したことから, 基板全面に PtN_2 が合成されていると考えられる. 試料を常圧下に回収し, 基板ごとキャピラリーの先端に固定して XRD パターンを取得した. 試料を揺動させながらパターンを取得したところ, 非常につよいスポットとスムーズなデバイリングが観測された. 得られた 2次元パターンを 1次元化して相同定したところ, スポットは酸化物基板由来で, スmoothなデバイリングは PtN_2 と出発物質である Pt 由来であることがわかった. 今回, 同一条件だが別々の Run で合成した 2つの試料を測定した. 測定した XRD プロファイルから PtN_2/Pt の回折ピーク強度比を比較すると, 同一条件であっても大きく異なるという結果を得た. これはラマン散乱測定から PtN_2 の鋭いラマンピークが観測されてはいるが, PtN_2 と Pt の量比には実験ごとにばらつきが存在することを示している. 今回の結果を合成実験にフィードバックすることで, 今後はより良質で物性測定に適した白金多窒化物の膜状試料の合成に取り組む予定である.