



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 ：新規 Nb₂N₃ の高圧合成

丹羽 健, 浅野 秀斗, 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, 高圧合成, 体積弾性率

1. 背景と研究目的

典型元素および遷移金属の窒化物は、酸化物と同様に機能性材料として幅広く研究されている。その合成法として種々提案されているなかで、超高圧合成法は新規な窒化物合成において有用な手法とみなされている。当研究室で近年前期遷移金属窒化物の研究に取り組んでおり、本研究ではニオブの新規窒化物の合成に焦点を当てて紹介する。ニオブは常圧下において立方晶や六方晶といった構造多形をとる単窒化物（ほぼ NbN 組成）が存在する。耐摩耗性や超伝導性、高硬質性といった特性が報告されており、その研究例も多い。その一方、近年の超高圧研究から多くの遷移金属において、より窒素に富んだ窒化物の合成が報告されており、圧力軸を導入することで窒化物の新しい物質科学への展開が期待されている。さらにニオブと同族のタンタルにおいて最近、比較的低い圧力（10～20 GPa）で常圧下では合成不可能な窒化物が合成されることが報告されている。したがって、同族のニオブでも常圧下に存在する窒化物以外の物質が創製される可能性は極めて高い。また本研究では合成された微小試料の常圧下における線膨張係数も調べた。一般に圧力と低温の作用は原子間距離を縮める作用がある。高い体積弾性率を示せば線膨張係数も小さくなり、熱に対して縮みにくい材料の開発へと繋がることを期待される。

2. 実験内容

出発試料にはニオブ粉末もしくは NbN 粉末を用いた。高圧合成にはダイヤモンドアンビルセルと赤外レーザー加熱を用いた。予備加圧したガスケットにダイヤモンド径の 1/3 程度の穴をあけ試料室とした。成型した粉末試料を試料室の中心に置き、圧力測定用のルビーと液体窒素を共に充填した。目的の圧力まで室温下で加圧したのち、赤外レーザーを照射することで粉末試料と窒素を反応させた。所定の時間レーザー加熱したのち高圧下で室温下に急冷し、その後ラマン散乱測定および BL2S1 における高圧その場の XRD 測定から合成物を評価した。減圧過程においても XRD 測定をおこない、得られた格子体積と圧力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させることで体積および各軸長の弾性率を算出した。より詳細な構造解析をおこなうため、常圧回収した試料をキャピラリーの先端に固定し、できる限り均一なデバイリングの回折パターンを取得した。また、室温から 95K までの低温 XRD 線回折パターンを取得し、線膨張係数を算出した。

3. 結果および考察

合成実験の結果、30 GPa において現在までに報告されている窒化ニオブでは説明ができない回折線プロファイルを得ることができた。構造解析の結果、タンタルで発見された U2S3 型構造の窒化ニオブが合成されていることが示唆された。また減圧過程の高圧その場 XRD 測定から合成された新規窒化ニオブは常圧下まで準安定的に回収可能であることがわかった。現在、常圧回収試料の XRD パターンから局所構造の詳細な解析に取り組んでいる。一方、吹き付け法による低温 XRD 測定にも成功し、各軸長の線膨張係数を算出し、圧力依存性と同様の軸圧縮異方性が存在することが分かった。