



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 ：窒化タングステンの新規高圧相

丹羽 健, 張 仲景, 佐々木 拓也, 長谷川 正
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高压, ダイヤモンドアンビルセル, 窒化タングステン, 相転移

1. 背景と研究目的

5d 遷移金属の窒化物は非常に高い体積弾性率を有することが知られている。しかしながら、これらの元素は元々常圧下において窒素と反応しづらく、窒化物の研究そのものが非常に難しい。その一方、近年、超高压合成法を用いることで、これらの元素の新規な窒化物が続々と合成されたという研究成果が相次いで報告された。ごく最近、我々もマルチアンビル装置を用いた合成研究に取り組み、10 GPa 以下であるが NH_4Cl を窒素源に用いて様々な窒化タングステンの合成に成功し、XRD および電子顕微鏡を用いた解析から新しい窒化タングステンの結晶構造を明らかにした。その一方、超高压高温安定性については、我々の研究を含め 40 GPa 程度までの室温高压実験が報告されているのみで、より幅広い温度圧力領域における探査はおこなわれていない。そこで本研究ではマルチアンビルプレスを用いて合成された窒化タングステンを出発物質にして、ダイヤモンドアンビルセルとレーザー加熱装置および BL2S1 における回折実験から、窒化タングステンの高密度相を探査した。

2. 実験内容

タングステン粉末 (99.95 %) と NH_4Cl (99.99 %) を混合し BN カプセルに充填したのち DIA 型マルチアンビル高压発生装置にセットした。所定の温度圧力条件にて 30 分保持をしたのち常温常圧に回収した。試料をカプセルから取り出し、温水で洗うことで NH_4Cl を除去した。得られた試料は XRD 測定により評価した。次に、粉末試料を適当な形に成型し圧力標準であるルビーと圧力媒体である NaCl もしくは N_2 と共にダイヤモンドアンビルセルに充填した。高压その場 XRD 測定はあいち SR の BL2S1 にておこない、カメラ長は約 100 と 200 mm、波長は 0.75 Å、X 線サイズは 75 μm の条件で測定した。高角度まで回折ピークを得るため、入射 X 線に対してセルを一定角度傾けて測定した。また加圧過程においてレーザー加熱をおこないプロファイルの変化を観察した。高压その場 XRD 測定は約 70 GPa までの範囲でおこなった。

3. 結果および考察

窒化タングステンは、高压合成であってもタングステンもしくは窒素に欠損が生じることが示唆されている。本実験では種々ある窒化タングステンの中でも、NaCl 型および MoC 型の窒化タングステンの超高压安定性を調べた。過去の研究において NaCl 型窒化タングステンは室温下 40 GPa 程度まで安定であることが報告されている。我々の実験でも室温下で同程度の圧力領域までの圧縮に対して、確かに NaCl 型由来と思われるピークを検出したが、40~50 GPa の圧力以上では、もはや全てのピークが立方晶で指数付けすることが困難になり、かつ新しい回折ピークも出現した。これは圧力により結晶格子がひずみ、対称性が低下した可能性を示唆している。さらに 20 GPa 以上の圧力でレーザー加熱をすると、新たに出現した回折ピークの強度は増加することもわかった。最終的に新たに出現した回折プロファイルは常圧下まで観測可能であることを確認し、新規な窒化タングステンが準安定的に常圧下に回収されることが示唆された。現在、得られた新規プロファイルを説明できる結晶格子を探査しており、併せて直接窒化や他の実験との整合性も確認している。