



# 高圧下で合成された微量試料の粉末 X 線回折測定 ： ナノワイヤー形態の窒化タンタル化合物の結晶構造解析

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

キーワード：高圧力合成法, 窒化物, 窒化タンタル, ナノワイヤー

## 1. 背景と研究目的

遷移金属窒化物は高硬度や超伝導などの様々な物性を示す化合物群として知られている。近年、常圧下では存在しない新規窒化物が高圧力下で多数発見されている<sup>[1-2]</sup>。高圧力下では常圧高温で分解する窒化物を安定化させることが可能である他、高窒素分圧下で遷移金属多窒化物  $MN_x$  ( $M$ : 遷移金属,  $x > 1$ ) が生成する。特に、マルチアンビル型高圧力発生装置を使用した高圧複分解反応によって合成した新規遷移金属窒化物の物性評価が行われている<sup>[3]</sup>。しかしながら、高圧複分解反応では、遷移金属源や窒素源に不安定な物質もしくは危険なアジ化物を使用している。本研究グループではアジ化物に変わる新たな窒素源として常温常圧下で安定な塩化アンモニウムに着目し、金属タングステンの窒化と新規窒化物の合成に成功した<sup>[4]</sup>。このように塩化アンモニウムは高温高圧下で窒化物を合成するための有用な窒素源である。本研究では塩化アンモニウムと他の金属や化合物との反応を調査することを目的に、光触媒材料としても期待されるタンタル窒化物に着目した。本課題では、タンタル窒化物を出発試料として塩化アンモニウムとの反応により生成する物質の評価を放射光粉末 X 線回折測定により行った<sup>[5]</sup>。

## 2. 実験内容

試料の高温高圧合成には DIA 型マルチアンビルプレスを使用した。原料粉末 CoSn 型 TaN 及び  $NH_4Cl$  をグローブボックス内でモル比 1:2 となるように混合した粉末を出発原料とした。出発試料を充填した高圧セルを所定の圧力まで加圧し、 $1100\text{ }^\circ\text{C}$  で 30 分間、加熱を行った。その後、常圧まで減圧し、回収試料を純水で洗浄して  $NH_4Cl$  を除去した。得られた試料は放射光粉末 X 線回折測定によって評価した。

## 3. 結果および考察

$3\text{ GPa}$ ,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  の条件で高温高圧処理した試料には  $Ta_5N_6$  に加えて、既存のタンタル窒化物とは一致しない新規回折線が確認された。また、印加圧力を  $5\text{ GPa}$  として高温高圧処理したところ、 $Ta_5N_6$  の回折線が消失し、新規回折線のみに変化した。この試料の SEM 像には直径約  $100\text{ nm}$ 、長さ約  $10\text{ }\mu\text{m}$  のナノワイヤーが多数確認された。また、EDX 組成分析の結果から Ta:N:O 比は  $1:1:0.1\sim 0.2$  であり、このナノワイヤーは酸素が僅かにドーパされた新規 TaN であることが示唆された。新規 TaN の回折線は六方晶系の  $a = 3.050(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 2.909(2)\text{ \AA}$  で指数付けされた。また、回折線の消滅則から新規化合物の空間群は  $P6cc$  (No. 184),  $P6_3mc$  (No. 186),  $P-62c$  (No. 190),  $P6/mcc$  (No. 192) および  $P6_3/mmc$  (No. 194) のいずれかであることが明らかとなった。現在、詳細な構造解析を進めている。

## 4. 参考文献

- [1] K. Niwa, K. Suzuki, S. Muto, K. Tatsumi, K. Soda, T. Kikegawa, and M. Hasegawa, *Chem. - A Eur. J.*, **20**, 13885–13888 (2014).
- [2] K. Niwa, D. Dzivenko, K. Suzuki, R. Riedel, I. Troyan, M. Eremets, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **53**, 697–699 (2014).
- [3] F. Kawamura, H. Yusa, and T. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 251910 (2012).
- [4] T. Sasaki, T. Ikoma, K. Sago, Z. Liu, K. Niwa, T. Ohsuna, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **58**, 16379–16386 (2019).
- [5] N. Gaida, T. Sasaki, Z. Liu, K. Niwa, M. Hirozawa, T. Ohsuna, M. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, *accepted*.