



# 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 4 族窒化物の探査

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：超高压, ダイヤモンドアンビルセル, 4 族窒化物

## 1. 背景と研究目的

遷移金属には優れた機能（硬質性、耐摩耗性など）を示す窒化物がいくつか存在する。常圧下における遷移金属窒化物の合成法として、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、そして薄膜作製のための化学気相法などが提案されている。一方、数十ギガパスカルの超高压下では常圧合成で得られる窒化物とは全く異なる窒化物群の創製が報告されている。最近までの精力的な物質探査の結果、ほぼすべての遷移金属において、常圧下で合成される窒化物とは異なる新規窒化物が超高压下で創製されることが分かってきた。現在までに明らかにされた情報から、白金族を含む後期遷移金属の窒化物は遷移金属に対して窒素が 6 配位した結晶構造をとることが明らかになってきた。その一方、前期側の遷移金属も窒化物の高圧合成実験がないわけではないが、後期側遷移金属に比べてその研究例は乏しい。また、Ti で合成された新規窒化物からも分かるように、前期遷移金属の新規窒化物合成には非常に高い圧力が必要であることが予想される。そこで我々は前期側遷移金属の中でも研究例が限定されている 4 族元素に対して、超高压実験手法と最先端の放射光を用いて新規窒化物合成および評価を行うことを目的とした。

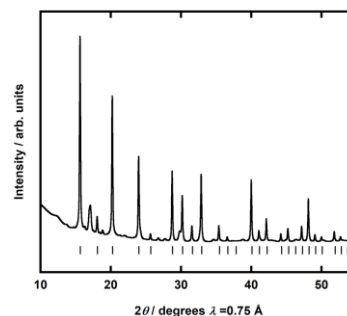
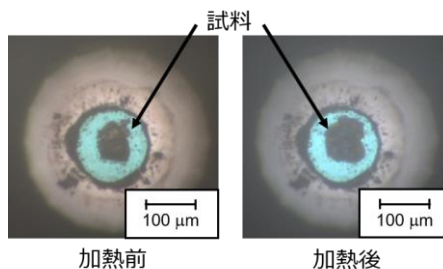
## 2. 実験内容

超高压高温実験にはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。遷移金属箔（Zr もしくは Hf）を適当な大きさに加工したのち、仮圧したステンレスガスケットに開けた試料室に圧力測定用のルビー、液体窒素と共に封入した。目的の圧力まで加圧したのち、レーザーを照射することで高温高压状態を実現した、常圧回収した試料はポリイミドキャピラリーの先端に固定し、あいち SR の名古屋大学 BL 2S1 にて試料を回転させながら回折プロファイルを測定した。また、試料によっては高圧その場にて合成相の回折パターンを取得し相同定をした。

## 3. 結果および考察

図に 61.5 GP における加熱前後の試料室の様子を示す。加熱後に金属光沢がなくなり、透過光に対して赤色を呈している様子が観察された。高圧その場 XRD パターンを測定したところ、16 GPa での合成が報告されている  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  で指数付けすることができた。その後減圧を経て常圧回収下で測定した試料のプロファイルを示す。非常

にシャープな回折ピークが得られた。プロファイルには一部未反応物質や未知相由来のピークが存在するが、ほぼ全てのピークが tips に示す  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型の立方晶相で指数付けすることができた。格子定数は



6.75417(12) Å で過去の結果と良い一致を示した。理論計算では 23 GPa 以上で  $\text{ZrN}_2$  が安定に存在することが予測されているが、本実験からは少なくとも 61.5 GPa まで  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  が安定に存在することがわかった。