



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 ：遷移金属ニリン化物の超高压合成と結晶構造

丹羽 健, 尾形 立樹, 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, 遷移金属リン化物

1. 背景と研究目的

遷移金属リン化物は化学的安定性が高く、熱電変換材料や触媒などへの応用が期待されている。多くの遷移金属にリン化物が存在するが、リンは蒸気圧が高いため真空封入などの固相合成ではリンが揮発してしまい狙いの組成のリン化物を合成することは難しい。特にリンに富んだリン化物の合成ではその困難さが増す。一方、高压合成法では系全体が密閉されているためリンの系外への揮発を抑えることができるため、既存のリン化物の他に、常圧下では合成が不可能なリンに富んだリン化物の合成が報告されている。

当研究室でも 30 GPa を超える超高压下での新規リン化物の合成に取り組んでいる。現在までに Nb-P 系や Mo-P 系、W-P 系で新規なリン化物の合成に成功した。そうした研究の中で、徐々にではあるが、高压下で合成されるリン化物の結晶構造や合成圧力に関する知見が蓄積されてきた。そこで本研究は遷移金属リン化物の物質科学をさらに展開させるために、研究例が少ない前期遷移金属元素のリン化物のさらなる探査と、その結晶構造解明を目指した。特に本研究では、高压下で圧力をかけたまま合成相を評価し、結晶構造のみならずその構造安定性についても圧力を変えながら調べることができる放射光その場観察から新しいリン化物にアプローチした。

2. 実験内容

実験ではまず前駆体のリン化物を真空封入した石英管内にて固相法により合成した。本実験では Ta-P 系に着目した。よりリンに富んだ組成のリン化物を合成することも興味があるが、過去の研究との関連性や全体の結晶化学の理解のため、ニリン化物の高压相の発見に取り組んだ。まず所定の比で金属粉末とリン粉末を混合し、真空封入したのち電気炉にて合成した。合成した前駆体は XRD 測定により相同定しほぼ単相であることを確認した。超高压発生装置にはキュレット径 350 μm のダイヤモンドアンビルセルを使用した。ステンレス材に直径約 140 μm の穴をあけて試料室とし、圧媒体である NaCl もしくは KCl で挟み込む形でニリン化物粉末を充填した。目的圧力まで室温で加圧したあと、Fiber レーザーにより加熱を行った。合成試料は、あいちシンクロトロンの名古屋大学ビームライン BL2S1 にて常圧回収および高圧その場 XRD 測定をおこない、併せて高圧その場ラマン分光測定でも評価した。

3. 結果および考察

約 40 GPa まで室温で加圧した状態で XRD 測定をおこなったところ、もはや出発試料の結晶構造では説明できない回折プロファイルを観測した。これは室温下における圧縮のみで出発試料が相転移した可能性を示唆している。その後レーザー加熱しても未知ピークの回折線強度が増加するだけであった。レーザー加熱の温度制御が難しいため、予期せぬ高温発生により試料の一部が分解した形跡も確認できた。得られた回折ピークは減圧に伴い低角側にシフトしたが、5 GPa 付近で全く新しいプロファイルに変化した。この結果は高压（+高温）で得られた新規相が常圧下に回収できないことを示唆している。現在高压相および減圧過程で出現した低压相の構造解析に取り組んでいる。今後は構造の詳細に加え、体積弾性率の決定やより高い圧力における実験にも取り組む予定である。