



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 ：新規な前期遷移金属窒化物の超高圧合成

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, 5 族窒化物

1. 背景と研究目的

数十ギガパスカルの超高圧下では、常圧で合成が難しい窒化物の創製が可能となる。既存の遷移金属窒化物には、硬質性や耐摩耗性、超伝導性など様々な物性を有し、実用材料として活躍している物質も多い。したがって、超高圧下で合成された新規窒化物の物性にも興味を持たれている。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、そして化学気相法による薄膜の合成などがある。我々はダイヤモンドアンビルセルとレーザー加熱を組み合わせた超高圧下直接窒化法を駆使して様々な遷移金属窒化物の創製に取り組んできた[例えば 1-3]。当初は白金族を含む後期遷移金属の窒化物が精力的に研究されていたが、その後前期遷移金属の窒化物の高圧合成実験もいくつか報告された。前期側遷移金属の窒化物の合成圧力は、後期側遷移金属窒化物のそれらに比べて高い。我々は約 30 GPa において新規な Nb₂N₃ の合成に成功したが[3], Zr や Hf は 60 GPa までの圧力において新規な窒化物は合成されなかった。そこで本研究では、圧力領域を 80 GPa 程度までとし、まだ新規窒化物が報告されていない 5 族のバナジウムに着目して合成実験をおこなった。

2. 実験内容

超高圧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。市販の VN 粉末を適当な大きさに成形し、仮圧したステンレスガasketもしくはレニウムガasketにあ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。目的の圧力まで室温下で加圧したのち、レーザーを照射することで高温高圧状態を実現した。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、高圧その場にて合成相の回折パターンも取得し相同定をした。

3. 結果および考察

VN は黒色で実験圧力の範囲内で加熱による顕著な変化は観察されなかった。60 GPa までの圧力範囲において、高圧下で加熱し常圧回収した試料の粉末 X 線回折パターンは出発試料の VN で説明できた。したがってこの圧力領域では新規な窒化物は形成されないことがわかった。一方、圧力を 80 GPa まで上げて加熱したところ、出発試料の VN に加えて新たな回折ピークがいくつも観測された。さらに、常圧回収した試料のみならず、高圧その場 XRD 測定においても、常圧下のプロファイルをそのまま高角側にシフトさせたプロファイルと整合的であった。以上より、80 GPa 以上で新規なバナジウム窒化物が合成され、それが準安定的に常圧下に回収されることがわかった。現在回折ピークの指数付けに取り組んでおり、組織観察および組成分析の結果と合わせて新規相の結晶構造を明らかにする予定である。

4. 参考文献

[1] Niwa *et al.*, *Inorg. Chem.* 2017, **56**, 6410–6418 [2] Niwa *et al.*, *Phys. Rev Matter.* 2019, **3**, 053601 [3] Asano *et al.*, *Inorg. Chem.* 2020, **59**, 7915–7918