



超高压下で合成された微小試料の化学状態分析

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, 窒化物, マイクロ XAFS

1. 背景と研究目的

遷移金属窒化物は、硬質性や耐摩耗性、超伝導性などの物性を有し、実用材料として広く用いられている物質も多い。大気圧下においては、窒素及びアンモニアフロー中での窒化反応や、複分解反応、化学気相法などによって合成されている。その一方で、数十ギガパスカルの超高压下では、大気圧下とは全く異なる窒化物群の創製が報告されている。これらの高压合成される窒化物は、主に X 線回折測定によってその結晶構造が精力的に研究されており、窒素原子が形成するポリアニオンなどの、大気圧下で合成される窒化物とは異なる結晶構造を有することが報告されている。そこで本研究では、窒化物中の元素の価数状態や局所構造に着目し、超高压下で合成・大気圧下に回収した窒化物に対して、XAFS 測定を行い、窒化物中の金属元素の価数状態の同定を目指した。

2. 実験内容

試料合成には、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。市販の金属箔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に開けた試料室に圧力測定用のルビー及び液体窒素とともに封入した。目的の圧力まで室温下で加圧した後、レーザーを照射することで高温高压状態を実現し、試料合成を行った。大気圧下に回収した試料は、カーボンテープの粘着部分を用いてカプトンフィルム上に固定した。XRD 測定による回収した試料の相同定を行った後、あいちシンクロトロン光センターの BL11S2 にてマイクロ XAFS 測定を行った。本課題で研究対象とした物質はバナジウム、クロム、レニウムの窒化物で、それぞれ V-K edge, Cr-K edge, Re-L edge での測定を行った。

3. 結果および考察

Cr-K edge で行った実験では、高压合成した試料 (sample) および 5 種の参照試料 (Cr, CrCl₂, Cr₂O₃, CrO₃, CrN) を測定した。事前に行った XRD 測定の結果から、sample は CrN₂ の単相であった。Fig. 1 に sample の光学顕微鏡写真を示す。sample は 10 μm 以下の微小な粉末であった。Fig. 2 に sample と参照試料の XANES スペクトルを示す。sample のスペクトルは参照試料のスペクトルと形状が異なることから、高压力下でのみ合成される CrN₂ のスペクトルが測定できたと考えられる。以上から、本実験によって高压合成した 10 μm 以下の微小な粉末の XANES スペクトルが測定できることが示された。今後、詳細に XANES スペクトルの解析を行い、高压合成した窒化物中の金属元素の価数状態について明らかにする予定である。

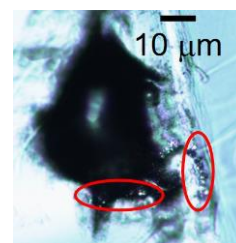


Fig. 1 高压合成した試料 (sample) の光学顕微鏡写真

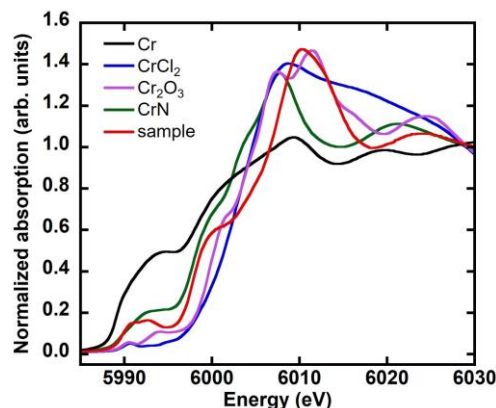


Fig. 2 高压合成した試料 (sample) および参照試料の XANES スペクトル