



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 ：超高压下における新規 PN_x の合成と評価

丹羽 健, 戸田 隆太, 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, 高密度相, 窒化リン

1. 背景と研究目的

リンは共有結合性ネットワークを有する化合物を形成しやすい反面, その蒸気圧の高さから常圧における物質合成では複雑かつ危険な化学反応を経由した物質合成に頼らざるを得ない. 窒化リンの中でも P₃N₅ は絶縁破壊電圧や比抵抗が高く, 高い耐食性を持つためエレクトロニクスにおける絶縁膜や保護膜に優れた材料として有望視されている. 過去に超高压実験の手法を駆使することで, PN₅ 五面体を結晶構造中に有する γ -P₃N₅ の合成が報告された [1]. 一方, 理論計算では PN₆ 八面体を有する P₃N₅ の高压相が予測されている [2]. 結合様式や配位環境を圧力でコントロールすることは酸化物においてはよく研究されているが, 窒化リンに関しては実験の困難さからその研究例は限定的である. 本研究では, 蒸気圧の高い元素に対して完全閉鎖系が実現可能であるダイヤモンドアンビルセルと放射光その場 XRD 測定を用いて新規な窒化リンの合成および結晶構造解析を試みた.

2. 実験内容

リン窒化物の合成には, マルチアンビルプレス装置を用いて 1 GPa, 873 K, 30 分保持の条件で合成した黒リンを用いた. 黒リンを窒素とともにダイヤモンドアンビルセル (DAC) に封入し, 目的圧力まで加圧した後, ファ이버レーザーを用いて約 2000~3000 K で加熱した. 加熱前後の変化を高圧その場ラマン分光測定及び X 線回折 (XRD) 測定により評価した. カメラ長は 100 mm で回折プロファイルは DAC を X 線に対して傾けた状態で測定した. 常圧下に回収した試料についてもポリアミドのキャピラリーの先端を細く加工して試料を固定し, ω 軸方向を回転させながら回折パターンを取得した. また形状及び組成をエネルギー分散型 X 線分光器付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) により評価した.

3. 結果および考察

前回の放射光実験 (No.2017N4002) と実験室系のラマン散乱測定から, P₃N₅ がおよそ 50 GPa 程度まで安定に存在することが分かった. そこで本実験では, 12 GPa において黒リンと窒素を直接反応させて γ -P₃N₅ を合成し, その後, 70 GPa 付近まで加圧加熱を繰り返しながらラマン散乱測定をおこない, 相転移および新規 PN_x の合成を調べた. その結果, 60 GPa を超えたあたりで, γ -P₃N₅ とは全く異なるラマンスペクトルを検出した. その状態で BL2S1 にて放射光 XRD 測定を試みたが, 十分な強度および分解能の回折パターンを得ることができなかった. その原因として, 試料が極微小, 軽元素, 結晶性が悪いという点が影響していた可能性が高い. 高压下においてはダイヤモンドのコンプトン散乱なども回折強度に影響するため, ゆっくり減圧して常圧下に回収しアンビルを外して回折パターンを取得した. その結果, 弱いながら結晶相由来と思われる回折ピークを観測した. 現在組成分析結果も含め, 詳細を解析中である.

4. 参考文献

1. K. Landskron, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2643 (2001)
2. J. Dong, et al., *phys. stat. sol. (b)*, **241**, 2319 (2004)