



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 SnNx の超高圧合成と構造相転移

丹羽 健, 稲垣 智哉, 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, 高密度相, 窒化スズ

1. 背景と研究目的

14 族元素 (Si, Ge, Sn) は, A_3N_4 ($A = \text{Si, Ge, Sn}$) の窒化物を形成することが知られている. これらの窒化物は実用耐熱材料である Si_3N_4 を始めとして, 古くからその存在が知られ利用されてきた. 1999 年にスピネル型構造をもつ $\gamma\text{-}A_3\text{N}_4$ ($A = \text{Si, Ge, Sn}$) の合成が報告された [例えば 1-2]. その一方, 第一原理計算からは, $A_3\text{N}_4$ について CaFe_2O_4 型, CaTi_2O_4 型といった, いわゆる酸化物がとる “ポストスピネル型” 構造への相転移が予測されており, 現在まで精力的に進められてきた. しかしながら Si_3N_4 および Ge_3N_4 については 200 GPa 程度までの高圧実験では, さらに高密度相への相転移は報告されていない. 我々は, 14 族の中でも一番 14 族元素が大きな Sn に着目してポストスピネル相の探索をおこなってきた. 今までの実験から Sn と N_2 の直接反応でスピネル型 Sn_3N_4 の合成に成功し, 現在ポストスピネル相の合成に向けた実験に取り組んでいる. 本課題ではその研究の途中経過について報告する.

2. 実験内容

高温高圧合成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. ステンレスガasketを予備加圧後, パルスレーザー加工機を用いて試料室を作製した. 試料室に表面の酸化被膜を取り除いた Sn 箔を入れ, 圧媒体兼出発物質として液体窒素を充填した. 目標圧力まで室温で加圧後, ファイバーレーザーを用いて加熱した. 合成試料はラマン分光測定の他に, BL2S1 における高圧その場および常圧回収試料の X 線回折測定により評価した. 測定条件は, カメラ長 100~200 mm, 波長 0.75 Å, X 線サイズ 75 μm でおこなった. セルの開口角が狭いため, X 線に対して 17° 傾けた状態で回折線を取得した. 圧力はルビー蛍光線の圧力シフトおよび窒素の状態方程式から決定した. 実験は 50 GPa までの圧力範囲でおこなった.

3. 結果および考察

前回の実験 (2017N5001) にて, 22.4 GPa で窒素中に保持された Sn をレーザー加熱したあとに取得した高圧その場 X 線回折パターンから, 立方晶で指数付けすることができる回折ピークを検出し, 常圧下に回収後の格子定数 ($a=9.037\text{\AA}$) から $\gamma\text{-}\text{Sn}_3\text{N}_4$ の合成に成功したことを報告した. 減圧過程における回折パターンの取得にも成功し, 体積弾性率も評価できた. 一方, 圧力を 30 GPa まで上げて加熱した高圧その場 X 線回折パターンを取得すると, スピネル相では説明ができないパターンが検出された. さらに常圧に回収したパターンはスピネルとも高圧下で測定したものとも一致しなかった. これらの結果はポストスピネル窒化物の存在を示唆するものである. ラマン測定からも XRD 測定を支持する結果が得られており, 現在その場観察したデータおよび回収した試料の分析を進めている.

4. 参考文献

1. Zerr, *et al. Nature*, 1994, 400, 340-342.
2. Serghiou, *et al. J.Chem.Phys.*, 1999, 111, 4659-4662.