

高温高压下での窒化炭素の合成と相図研究 Synthesis and phase-boundary of a new carbon-nitride-related material

寒川匡哉*, 財部健一
岡山理科大学

1 はじめに

高密度低圧縮性窒化炭素の合成探索を試みている。高密度低圧縮性窒化炭素は Liu と Cohen により理論予測され、ポストダイヤモンド低圧縮性材料として関心が持たれている。今回、大気圧窒素プラズマ法により合成した $C_3N_4H_xO_y$ ナノ粒子を出発物質としてレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (LHDAC) による高温高压実験を行った結果、圧力 40 GPa、温度 1200-2000 K の条件で、世界で初めて新規窒化炭素化合物 $C_2N_2(CH_2)$ が再現性よく合成できることを見出した。また、内部座標を含めた結晶構造[1,2]と圧縮率が決定できた。

$C_2N_2(CH_2)$ は、斜方晶系で空間群 $Cmc2_1$ 、格子定数 $a=7.625 \text{ \AA}$, $b=4.490 \text{ \AA}$, $c=4.047$ である。C を中心とした 4 面体 C (N_3C) (3 本の C-N の単結合と 1 本の C-C 単結合) を構成単位としており、この 4 面体が頂点共有し 3 次元的構造を作っている。この 4 面体の C-N 結合距離は 1.444~1.503 \AA で、 $\beta\text{-}C_3N_4$ の C-N 結合距離 1.447~1.456 \AA に近く、更に C-C 結合距離 1.480 \AA はダイヤモンドの 1.540 \AA より短い。頂点共有されている C は、4 本の結合の内 2 本が 4 面体を構成し、残りの 2 本は H と結合し終端している。 $C_2N_2(CH_2)$ の体積弾性率は $B_0 = 258 \pm 3.4 \text{ GPa}$ であり、ダイヤモンドの体積弾性率の 60 % 程度に留まることが分かった。その理由は、 $\beta\text{-}C_3N_4$ やダイヤモンドには無い 4 面体 C (N_3C) の回転自由度があることに由来することを明らかにした。

本レポートでは、温度圧力条件を変化させた LHDAC 実験により合成した試料の XRD 測定を行い、 $C_2N_2(CH_2)$ の生成条件の検討を行った結果について纏める。

2 実験方法

LHDAC 実験の合成条件は 40 GPa, ~3000 K 以下である。ガスケットには Re を使用し、試料室サイズは ~150 μm とした。レーザー加熱時間は 15 min. とした。各温度圧力下で LHDAC 実験後に合成試料を回収し、大気圧下において XRD 測定を行った。

3 結果と考察

Fig. 1 に圧力 30 GPa において各種温度条件下で合成した試料の大気圧下での XRD 測定結果を示す。温度 1700-2000 K の条件で熱処理すると、 $C_2N_2(CH_2)$ が再現性よく合成されることを確認した。Au の回

折線 (●) は、出発試料 $C_3N_4H_xO_y$ ナノ粒子に混入したレーザー吸収体である。更に、温度 >2000 K の条件で熱処理すると、ダイヤモンド (■) が合成されることがわかった。同様の実験を圧力 20 GPa においても実施した。結果、 $C_2N_2(CH_2)$ の合成は確認されず、温度 1500 K 以上においてダイヤモンドが合成されることが分かった。

以上より、出発試料として $C_3N_4H_xO_y$ を用いると、圧力 30 GPa 以上において $C_2N_2(CH_2)$ が初めて合成され、30 GPa 以下では $C_2N_2(CH_2)$ は合成されずダイヤモンドが合成されることが明らかとなった。

$C_2N_2(CH_2)$ の物性を調べるにはミリオーダーサイズの試料が望ましい。LHDAC 合成では極微小である。そこで、現在はマルチアンビル型高压発生装置を用いたミリサイズ試料の合成を試みている。

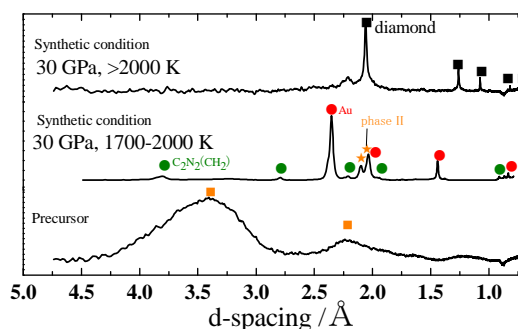


Fig. 1. XRD profiles of the recovered sample outside the DAC after heating at the pressure of 30 GPa and the various temperatures.

Acknowledgement

本研究は東大物性研究所の八木健彦研究室(現愛媛大学)との共同利用研究である。研究に際し、ご指導・ご助言を頂きました八木健彦教授ならびに岡田卓氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M. Sougawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 095503 (2011).
[2] M. Sougawa et al., J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 12137 (2010).