

高压合成による新機能化合物の創製

遊 佐 齊* 長谷川 正**

1. はじめに

圧力は、物質の構成元素・それらを規則的に構成する結晶格子にダイレクトに働きかける力である。各元素はエネルギー的に結晶構造全体の安定化をはかるために、圧力下で様々な位置を占有し多彩な高密度構造を形成する。こうした、高压下における結晶構造の様々な変遷過程の理解は、機能性物質を探索する上で、基本的かつ重要な情報となる。そこでは、計算科学の急速な進歩による構造情報の集積から、その構造変化が系統的に理解されている物質群も多い。しかしながら、材料の優れた機能の多くは、基となる結晶構造のみならず、構造中への欠陥生成やドーパント導入、格子不整合性、バルク焼結体界面制御等、機能向上を資する要素(機能コア)にも起因している。我々は、これまでに開発してきた高压合成プロセスの強化および高度化をはかり、機能コア研究に着目した物質創製をおこなっている。本稿では、大容量ベルト型高压装置内での複分解化学反応(メタテシス反応)の開発、ならびに、難窒化性化合物半導体の合成とバンドギャップ制御研究、3000°Cを超える温度発生と揮発性元素の密閉性を特徴とするレーザー加熱とダイヤモンドアンビルセル(LHDAC)中で実現した、新規多ホウ化物、多窒化物合成と硬質特性、高压下で不整合構造が圧力下で多彩に展開するChimney-Ladder化合物と組成・キュリー温度相関と室温強磁性の発現、新規アルミン酸蛍光体の高压合成と発光波長、良質焼結体作製のための新技術として導入した、超高压パルス通電焼結について紹介する。

2. 高压下複分解化学反応による $A\text{SnN}_2$ ($A = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}$) 合成とバンドギャップ制御

化合物半導体としての窒化物合成は、多成分化することで、バンドギャップ等の電子物性を制御するという潮流があり、計算予測によりその多様性が示唆されている。

GaN等の窒化物半導体における3価の陽イオンを2価および4価で交互に置き換えることで、新規半導体系列が存在しうることが報告され、薄膜合成により ZnSnN_2 が合成されたが、結晶性の面で良質なものが得られていなかった⁽¹⁾。そこで、大容量ベルト型装置により、高压下メタテシス反応によるバルク合成(800°C, 5.5 GPa)を試みたところ、結晶性の大きな改善が見られ、wurtzite型 ZnSnN_2 について、バンドギャップの正確な見積りが可能になった⁽²⁾。

この方法は、容積の大きなベルト型装置中での、制御された温度場が可能にしたものであり、特に窒素供給剤(NaN_3)の高压下における分解温度の制御、高压による生成窒化物の分解を防ぐ効果によるところが大きい⁽³⁾。

これを契機に、2価陽イオンの置換により、一連のスズ系窒化物半導体(II-Sn-N₂系)の合成が可能になった⁽⁴⁾。図1に高压セルの試料構成と反応式を示す。イオン半径の違いにより、 ZnSnN_2 (wurtzite)、 MgSnN_2 (rock salt)、 CaSnN_2 (layered rock salt)と結晶構造は変化していくが、陽イオン種の置換によりバンドギャップが1.3~2.4 eVの広範囲でチューニング可能であることが示された(図2)。さらに、カソードルミネッセンスは、580 nm付近での明瞭な発光を示すとともに、第一原理計算により、いずれも直接遷移型の半導体であることも検証された。

* 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点; グループリーダー(〒305-0044 つくば市並木1-1)

** 名古屋大学大学院工学研究科; 教授

High-pressure Synthesis of Novel Functional Compounds; Hitoshi Yusa* and Masashi Hasegawa** (*Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Department of Materials Physics, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: high-pressure synthesis, metathesis reaction, diamond anvil cell, belt-type apparatus, HP-SPS (high pressure spark pulse sintering), higher borides, high coordination nitrides, Chimney-Ladder compounds, fluorescent materials

2022年6月3日受理[doi:10.2320/materia.61.656]

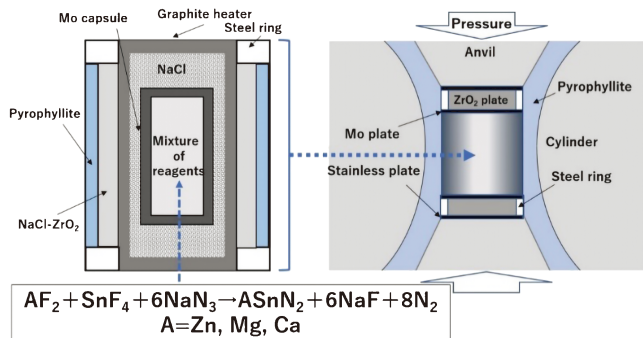


図1 超高压メタテシス反応セルの試料構成と反応式。(オンラインカラー)

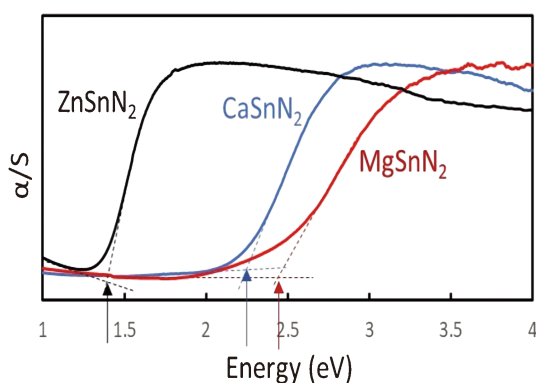


図2 化合物半導体 $ASnN_2$ ($A = Zn, Mg, Ca$) の反射スペクトルと光学バンドギャップ。(オンラインカラー)

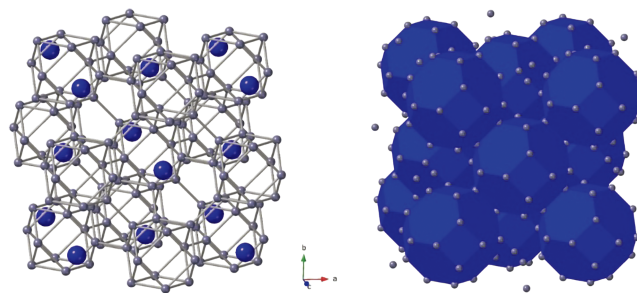


図3 RB_{12} の結晶構造(左は14面体 B_{12} ホウ素クラスター, 右は24配位 RB_{24} ホウ素多面体により図示)。(オンラインカラー)

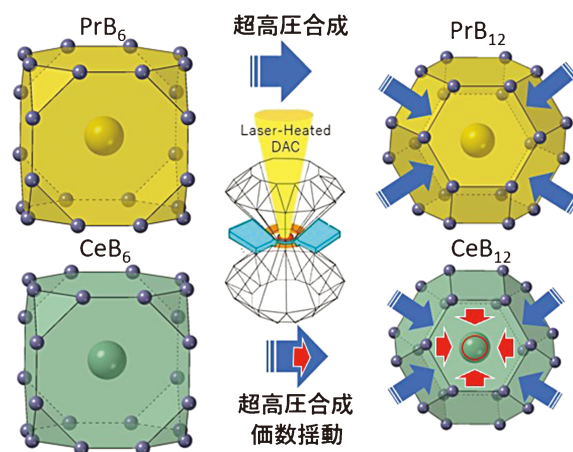


図4 圧力とCe価数揺動による RB_{12} 構造の安定化(概念図)。(オンラインカラー)

3. 高配位多ホウ化物の合成とホウ素フレームワーク構造の堅牢性

ホウ化物は、ホウ素量に応じ多様なホウ素フレームワークを形成し、様々な結晶構造の化合物が存在する。これらは、高融点材料であるため、難合成物質として知られており、常圧合成では、高周波誘導加熱炉による合成が主である。合成対象とした希土類12ホウ化物 RB_{12} の結晶構造は、12ホウ素クラスターと希土類元素を中心とする24配位ホウ素ケージ構造を有する特徴があり(図3), Gdよりサイズの大きな軽希土類元素をケージ内に配置させるためには、高压合成が不可欠であることが示唆されていた⁽⁵⁾。

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)は、大型高压装置では到達の困難な20~200 GPaでの高压発生が容易であるだけでなく、高压下で赤外レーザーを組み合わせることで、3000°Cを超える温度による高温高压合成を可能にする。特に、多ホウ化物合成における、融点近傍でのホウ素成分の大量導入には威力を発揮する。出発試料は、予め高周波誘導加熱炉で RB_6 を合成し、それに化学量論比で RB_{12} となるようにホウ素を混合粉碎したものである。赤外レーザー加熱による高压合成実験と放射光X線その場観察の結果、7 GPa程度で合成が可能な GdB_{12} とは対照的に、 NdB_{12} は28 GPa以上、 PrB_{12} は35 GPa以上の超高压下で合成されることが確認された⁽⁶⁾。一方、 Ce^{3+} は Pr^{3+} よりサイズが大きいにも

かわらず、 CeB_{12} は26 GPaの圧力で合成でき、一気圧の格子定数も0.4%短いことが確認された。回収試料のXANES測定の結果はCeが価数揺動により $Ce^{3.3+}$ であることを示し、格子の収縮や合成圧力の低減との関連が示唆された(図4)⁽⁶⁾。

体積弾性率の測定値およびDFT計算値は、 RB_{12} の方が RB_6 より20~30%程度大きな値を示した。またDFT計算(Tianの方法)⁽⁷⁾によるピッカース硬度(H_v)の見積りは、 RB_{12} が $H_v = 38$ GPaと RB_6 の $H_v = 23$ GPaから大きな増大を示すことから、構造中の12ホウ素クラスターならび24配位ホウ素ケージがより堅牢であることを示していると考えられる。

4. 高密度窒素流体反応によるタングステン多窒化物合成と硬質特性および電子構造

窒化タングステン、高硬度、耐熱性、耐食性、耐摩耗性などの特徴を併せ持つ機能性化合物としての可能性を持っているため、基礎と応用の両面から研究が進められている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。我々は、超高压下における高密度窒素流体と窒化タングステン前駆体との窒化反応によって、新しいタングステン多窒化物の合成に成功し、その硬質特性を明らかにした⁽⁹⁾。圧力70 GPaでDAC内の試料室にMoC型 $WN_{0.6}$ と

液体窒素を充填し、赤外レーザーを照射して加熱した。その結果、新しい窒化タングステン相である U_7Te_{12} 型 W_7N_{12} という多窒化物を創製することに成功した(図5)。

六方晶系($P-6$)の結晶で、格子定数は、 $a=0.82398(3)\text{nm}$ 、 $c=0.294948(14)\text{nm}$ 、 $V=0.173423(13)\text{nm}^3$ である。タングステン原子には8個と9個の窒素原子が配位しており、これまで報告されているタングステン窒化物よりも高い配位数である。図5に約10 GPaまでの圧縮特性を示す。圧力の増加とともに体積は単調に減少しており、格子定数の圧力依存性から、ほぼ等方的な圧縮挙動を示していることがわかる。2次のBirch-Murnaghan状態方程式から求めた体積弾性率は、 $312(5)\text{GPa}$ ($K'_0=4$ で固定)であった。図6に、第一原理計算を用いてバンド計算結果を示す。

電子構造はフェルミレベル近傍に擬ギャップが存在するが

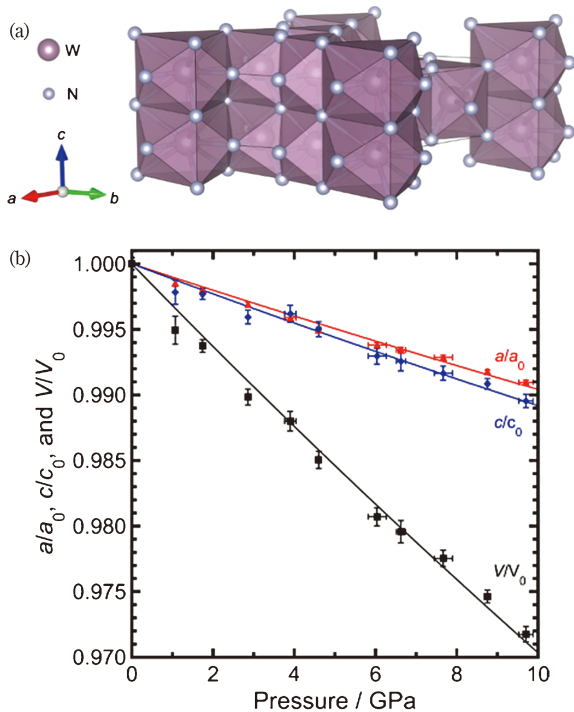


図5 U_7Te_{12} 型 W_7N_{12} の結晶構造(a)と圧縮特性(b)。(オンラインカラー)

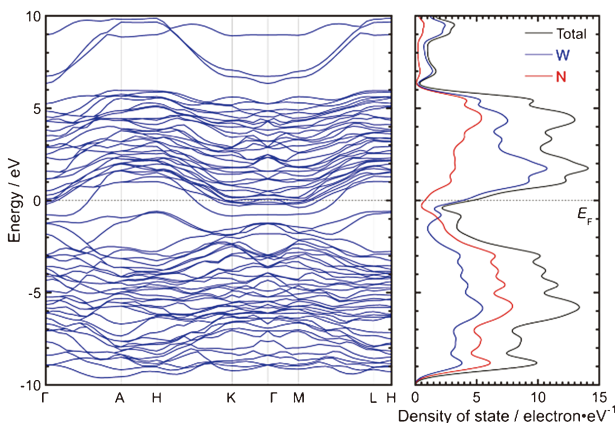


図6 U_7Te_{12} 型 W_7N_{12} のバンド計算。(オンラインカラー)

有限な状態密度であり、 U_7Te_{12} 型 W_7N_{12} は金属的な性質を持っていると予測される。

5. $CrGe_\gamma$ Chimney-Ladder 化合物の高圧合成と室温強磁性の発現

Chimney-Ladder (CL) 化合物は4~9族の遷移金属 M と13~15族のメタロイド元素 X が作る化合物 $M_mX_x(MX_\gamma)$ である。図7に示すように、遷移金属副格子[M]とメタロイド副格子[X]の2つの副格子は c_M , c_X の異なる c 軸長をもつ非整合複合結晶であり、組成比である γ はこの2つの c 軸長の比 c_M/c_X にも対応する。

これまで、 $Mn-Si$ 系 CL 化合物はじめ、機能物性として熱電特性に注目した報告が数多くなされている⁽¹⁰⁾。一方で、最近、常圧相である $Cr_{11}Ge_{19}$ ($CrGe_{1.727}$) CL 化合物が86 Kで強磁性転移を示すことが報告された⁽¹¹⁾。 c 軸が磁化容易軸で磁気異方性が大きく、空間反転対称性のない遍歴強磁性体であると報告されている⁽¹²⁾。我々は最近、DACやマルチアンビル型高圧発生装置を用いた高圧合成によって、さまざまな組成の $Cr-Ge$ 系 CL 化合物 $CrGe_\gamma$ を創製することに成功した⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。超空間群に基づくLe Bail精密化法によって、各組成の $CrGe_\gamma$ の結晶構造パラメータを求めることに成功した。精密化された c 軸長から求められた組成比 γ 、すなわちゲルマニウム含有量は合成圧力とともに増加することがわかった。また、図8には、磁場10 kOeを印加したときの各組成の磁化の温度依存性を示す。

図からわかるように、組成比 γ が大きくなると磁気転移温度は高くなることが明らかとなった。注目すべきことに、圧力10 GPaと14 GPaで合成された $CrGe_{1.763}$ と $CrGe_{1.774}$ は、それぞれ295 Kと333 Kの強磁性磁気転移温度を持っており、室温強磁性体である。さらに、非常に興味深いことに、組成比が約0.047しか違わないにもかかわらず、磁気転移温度は約250 Kも変化していることが確認された。

6. 新規アルミン酸蛍光体の高圧合成と発光波長

電磁波や電子線などの励起により発光する蛍光体は白色LEDなどの照明器具等に広く利用されている。蛍光体は一

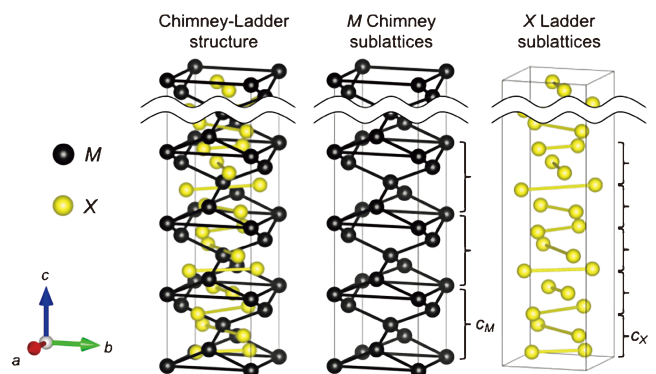


図7 Chimney-Ladder 化合物の結晶構造。(オンラインカラー)

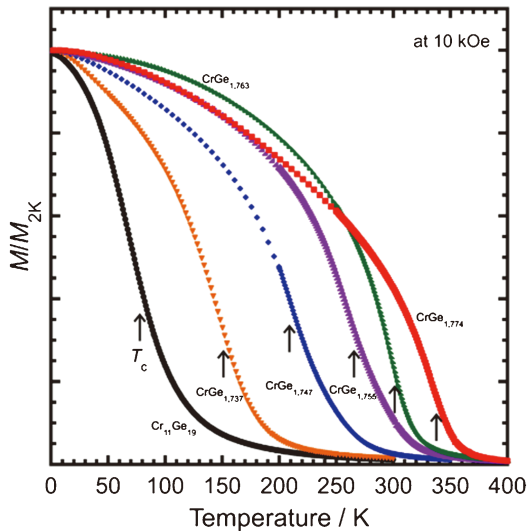


図8 CrGe_yの磁化の温度依存性。(オンラインカラー)

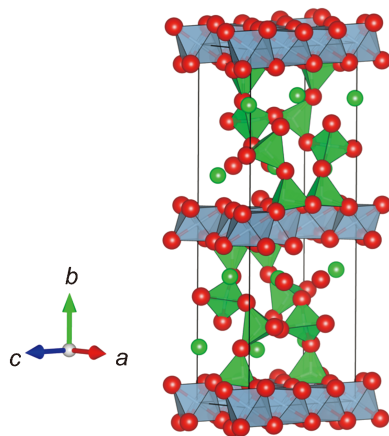


図9 Sr₂Al₆O₁₁の結晶構造。(オンラインカラー)

般に母体材料となる無機物質に発光中心となる賦活剤を点欠陥としてドーピングすることから、その発光特性は発光中心の配位環境すなわち母体材料の結晶構造に大きく依存する。最近我々は、マルチアンビル型高压装置を用いた高压合成法により、Sr₂Al₆O₁₁と同型構造(図9)のEu²⁺賦活新規高压相アルミン酸塩蛍光体Ba₂Al₆O₁₁:Eu²⁺の合成に成功した⁽¹⁵⁾。Euを賦活したBa₂Al₆O₁₁は近紫外線励起によって狭帯域な青緑

色発光を示した。この狭帯域な発光はEu²⁺のf-d遷移による発光であり、Ba²⁺をEu²⁺が置換したと推察される。

7. 良質焼結体作製のための新技術：超高压パルス通電焼結

従来からおこなわれている、放電プラズマ焼結法(SPS: Spark Plasma Sintering)は、黒鉛製電極型により試料を数Paで挟み込み、真空雰囲気中でパルス大電流投入によるパルス通電加熱を与えることで、被加工物の焼結・接合・合成を行うプロセスである。この方法は、一般的な焼結に比べ、被焼結試料自身の自己発熱や放電プラズマエネルギー等が複合的に作用することによってその特徴がある。近年、SPS装置によりメガパスカル領域(200–500 MPa)までの圧力を加える実験も報告されている。しかしながら、これらは専用の高压装置から派生したものではないため、ギガパスカル以上の圧力下での実験は想定されていない。高压合成装置であるベルト型装置は、10 GPaまでの圧力発生が可能であるうえ、試料の幾何学的配置がSPS装置に類似しているため、パルス電源を組み合わせることにより、超高压SPS(UHP-SPS)の技術開発をおこなっている。図10に装置の模式図を示す。

ギガパスカル以上では、無機物質における多様な構造相転移が存在するだけでなく、融点上昇効果や高压処理時間の短縮も期待され、高压焼結に関して、従来のSPS法にはない新たな展開が期待できる。

高压発生装置はシリンダー穴径32 mmのベルト型高压装置を用いた。パルス直流電源には、ON/OFF制御かつ極性反転制御可能な電源(最大1200 A–8 V)を導入した。加熱時の試料温度については、予め試料位置に充填したAlN, hBN等の粉末成形体の温度について、C熱電対を用いて投入電力に対して測定している。8Y–YSZに対して、圧力6 GPa、温度400°C~900°Cで処理した結果、600°C~800°Cの温度で焼結すると、透光性のある焼結体が得られた(図11)。しかしながら、試料と接する金属種を変えると、同じ処理条件にも関わらず、試料が黒色を呈することが認められた。着色の由来を酸素欠損に起因するものと推測し⁽¹⁶⁾、かつ酸素欠損量を少なく抑える意図からY添加量の少ない5Y–YSZを800°Cで処理したところ、無色に近い透光性焼結体が得られ

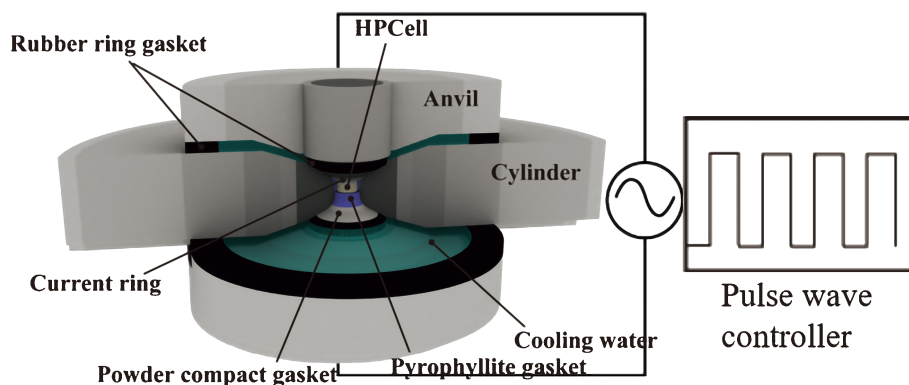


図10 超高压パルス通電加熱(UHP-SPS)の模式図。(オンラインカラー)

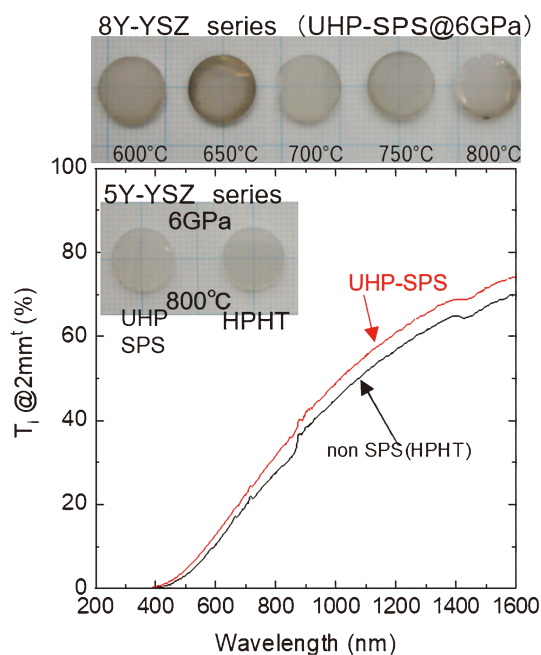


図11 各条件で焼結されたYSZ焼結体と6GPa、800°Cで焼結された5Y-YSZとその内部透過スペクトル比較。（オンラインカラー）

た。SPS 効果を検証するために、試料を電氣的に絶縁した構成において、同条件で焼結体作製を行った⁽¹⁷⁾。内部吸収スペクトルから 2 mm 厚での透過率@600 nm を算出すると、13% (HP-SPS) と 10% (非 HP-SPS) であり、透過率向上が認められた (図11)。今後、処理圧力、昇温速度、保持時間、ON/OFF 比等、まだ最適化していないパラメータを詰めることで、さらに透光性を改善できるか検証していく予定である。

8. おわりに

高圧・高温合成プロセスは、二つの代表的な示強変数を縦横無尽に利用することで、新物質創製のを供与できる。本稿では、様々な機能発現での高圧合成の特徴についていくつかの例を示して紹介した。計算科学およびそれと連携した情報科学的手法により予測される物質・構造群を具現化するためには、多様な合成プロセスが必要である。これからの高圧合成プロセスは、様々な機能性物質の合成に対し、その役割を發揮していくことであろう。

本稿は、著者の他、新学術研究「機能コア」A03(オ)班に参画している各メンバー(物質・材料研究機構 川村史朗氏、宮川仁氏、名古屋大学 丹羽健氏、佐々木拓也氏、Gaida Nico Alexander 氏、Chang Chung-Chin 氏等)による成果をまとめたものである。大阪府立大学 村田秀信氏、産業総合研究所 藤久裕司氏に第一原理計算において協力いただきました。また、茨城大学 伊賀文俊氏にはホウ化物出発原料合成にご協力いただきました。この場をお借りしてお礼申し上げます。本研究は科研費(19H05790, 19H02005)の助成によりおこなわれたことを付記します。なお、本研究の実

験の一部は AichiSR(2019N5006, 2019N4001, 2019N6005, 2020N3001, 2020N5002, 202003037, 202004031, 202004032, 202005054, 202006039, 202102054), SPring-8(2019A1193, 2019A4500, 2020A1379)の実験課題でおこなわれました。

文献

- (1) L. Lahourcade, N. C. Coronel, K. T. Delaney, S. K. Shukla, N. A. Spaldin and H. A. Atwater: *Adv. Mater.*, **25**(2013), 2562-2566.
- (2) F. Kawamura, N. Yamada, X. Cao, M. Imai and T. Taniguchi: *JPN J. Appl. Phys.*, **58**(2019), SC1034-1-4.
- (3) 川村史朗, 遊佐 齊: *高圧力の科学と技術*, **30**(2020), 195-201.
- (4) F. Kawamura, H. Murata, M. Imura, N. Yamada and T. Taniguchi: *Inorg Chem*, **60**(2021), 1773-1779.
- (5) J. F. Cannon, D. M. Cannon and H. Tracy Hall: *J. Less Common Metals*, **56**(1977), 83-90.
- (6) H. Yusa, F. Iga and H. Fujihisa: *Inorg. Chem.*, **61**(2022), 2568-2575.
- (7) Y. Tian, B. Xu and Z. Zhao: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **33**(2012), 93-106.
- (8) T. Sasaki, T. Ikoma, K. Sago, Z. Liu, K. Niwa, T. Ohsuna and M. Hasegawa: *Inorg. Chem.*, **58**(2019), 16379-16386.
- (9) C. C. Chang, T. Sasaki, N. A. Gaida, K. Niwa and M. Hasegawa: *Inorg Chem*, **60**(2021), 13278-13283.
- (10) 宮崎 譲: *日本金属学会誌*, **79**(2015), 530-537.
- (11) N. J. Ghimire, M. A. McGuire, D. S. Parker, B. C. Sales, J. Q. Yan, V. Keppens, M. Koehler, R. M. Latture and D. Mandrus: *Phys. Rev. B*, **85**(2012), 224405.
- (12) H. Han, L. Zhang, X. Zhu, H. Du, M. Ge, L. Ling, L. Pi, C. Zhang and Y. Zhang: *Scientific Reports*, **6**(2016), 39338.
- (13) T. Sasaki, K. Noda, N. A. Gaida, K. Niwa and M. Hasegawa: *Inorg Chem*, **60**(2021), 14525-14529.
- (14) T. Sasaki, K. Kanie, T. Yokoi, K. Niwa, N. A. Gaida, K. Matsunaga and M. Hasegawa: *Inorg. Chem.*, **60**(2021), 1767-1772.
- (15) 佐々木拓也, 丹羽 健, 長谷川正: 2019年日本金属学会秋期講演概要集, S5.39.
- (16) V. Paygin, E. Dvilis, S. Stepanov, O. Khasanov, D. Valiev, T. Alishin, M. Ferrari, A. Chiasera, V. Mali and A. Anisimov: *Appl. Sci.*, **11**(2021), 1304.
- (17) 宮川 仁, 小林 清, 川村史朗, 谷口 尚, 遊佐 齊: *高圧力の科学と技術*, **31**(2021), 175.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
遊佐 齊

1994年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了・博士(理学)取得
1994年 科学技術庁無機材料研究所
2000年 スウェーデンウプサラ大学客員研究員
2001年 物質・材料研究機構(改組)
2020年 現職

専門分野: 超高压物質科学
◎ダイヤモンドアンビルセル中でのレーザー加熱による高温高压下物質合成, および高压構造のその場観察による結晶化学が専門。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



遊佐 齊



長谷川 正