

氏名・(本籍) 安井 望 (愛知県)
ヤスイ ナツム

学位の種類 博士(理学)

学位記番号 甲第理109号

学位授与の日付 平成29年3月20日

学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当(課程博士)

学位論文題目 大気圧窒素プラズマ法によるアモルファス窒化炭素
合成および新規超硬質結晶の高温高圧合成と評価

論文審査委員
主査 教授 財部 健一
副査 教授 森 嘉久
教授 山本 薫
教授 東村 秀之
准教授 山崎 大輔
(岡山大学惑星物質研究所)

論文内容の要旨

申請者氏名 安井 望

論文題目

大気圧窒素プラズマ法によるアモルファス窒化炭素合成および新規超硬質結晶の高温高圧合成と評価

炭素と窒素は地球上に豊富に存在する事に加え、生物を構成する主成分である。炭素は結合状態により結晶構造、物性が大きく変化する興味深い元素である。宝石や研磨材、インクや潤滑剤として古くから使われている。近年では炭素繊維、活性炭、電池、触媒等の新しい利用法が研究されている。炭素はそれ単体でも様々な物性を示すが、ホウ素、窒素等の異種元素を加える事による物性研究も行われている。

高温高圧合成は高圧力下で合成反応や物質転換を行う方法である。高圧力下では大気圧下とは異なる反応が生じる。例えばグラファイトは 15 GPa、2000°Cでダイヤモンドに転換する。大気圧下では実現しない様々な新規材料の合成が高圧下でさかんに研究されている。

本研究では、大気圧窒素プラズマ法によりアモルファス窒化炭素を合成し、それをレニウムと高温高圧下で反応させて新規な超硬質物質の合成を行った。研究結果は、出発試料である窒化炭素の評価、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルの改良と窒化炭素自体の高温高圧下での結晶化、異種元素(レニウム)と窒化炭素の高温高圧反応による新規超硬質物質の合成の 3 つにまとめた。

大気圧窒素プラズマ法によるアモルファス窒化炭素の合成

申請者の所属する研究室では大気圧窒素プラズマ法によりナノ粒子、アモルファスな窒化炭素を合成してきた。この手法はラジカルな窒素とカーボンをプラズマにより発生させ、触媒などを用いず直接的に反応させる方法である。この方法により C_3N_4 の理論組成比に近く、非晶質、ナノ粒子の窒化炭素の合成法を確立している。本研究ではこのナノアモルファス窒化炭素の合成を行い、SEM-EDS による形状観察、組成分析を行った。その結果、約 100 nm の粒子が複数回に渡って凝集を繰り返し、最終的に 10 μm の塊となって基板上に堆積していることが判明した。N/C の組成比は 1.24 であり、先行の研究結果を支持する値となった。合成した窒化炭素には不純物元素として H と少量の O が含まれている。熱処理により不純物の除去を試みた結果、340°Cで終端構造物の C≡N 結合が除去されたが、より高温では窒化炭素が分解した。この結果より窒化炭素に結合した不純物 H の除去は難しいことが分かる。窒化炭素への H の混入は、合成中及び合成後の大気曝露による 2 種類に分けられる。大気曝露による水の吸着を調べるために、窒化炭素の乾燥後の質量の変化を調べたところ、質量増加が見られ、大気曝露による水の吸着が確認された。吸着水は加熱により除去されることも分かった。合成中の H の窒化炭素への混入を防ぐため、コールドトラップによる原料 N₂ガスの純化を試みたが、原料 N₂ガスからの水分の除去には成功していない。現状合成技術での、H フリー窒化炭素合成には、原料 N₂ガスからの不純物(H)混入阻止という課題が残った。

レーザー加熱ダイヤモンドアンビル(LHDAC)の改良と結晶性窒化炭素の高温高圧合成

Y. Liu と M. L. Cohen らは理論計算により、ダイヤモンドを凌ぐ体積弾性率を有す六方晶窒化炭素(β - C_3N_4)を提案した。Teter と Hemly らは理論計算により C_3N_4 の多形である α 型、cubic 型、Pseudocubic 型、Graphite 型を提案した。Graphite 型を除く C_3N_4 の多形は β - C_3N_4 と同様にダイヤモンドの体積弾性率を凌いでいる。これらの低圧縮性窒化炭素の N/C 比は 1.33 である。理論予測による超硬質窒化炭素の報告以後、実験的な合成が試みられてきたが大気圧下への減圧回収は報告されておらず、合成方法は確立されていない。

大気圧窒素プラズマ法により合成された窒化炭素は LHDAC による高温高圧合成により斜方晶窒化炭素($C_2N_2(CH_2)$)に結晶化する事が報告されている。TEM による形状観察で長さ 150 nm、幅 10 nm 程の平板結晶と見積もられている。LHDAC は 100 μm 程のサンプルセル内に出発試料を充填し、レーザーを試料に照射して加熱する方法である。そのため加熱の範囲、均質性、安定性はレーザーの強度分布と試料の吸収率に依存するが、試料、金属ガスケットと接するダイヤモンドの高い熱伝導率のために、試料に強い温度勾配が生じる。そのため、LHDAC により合成された試料の均質性は他の高温高圧合成法と比較して非常に悪い。試料のサイズが nm オーダーとなることが多く、物性評価は TEM や XRD に限られる。これらの問題を解決するため、LHDAC の加熱方法の改良と 100 μm 程の大きさの多結晶バルク体合成を試みた。

第一に、絞られたレーザーをビームエキスパンダーにより拡大し、π シェーパーによりレーザーの強度分布を平ら(ガウシアン分布→フラットトップ)にした。LHDAC に用いられるレーザー波長は 1 μm が多いが、窒化炭素はその波長に対する吸収率が低い。そのためレーザー径の拡大に伴うエネルギー密度の低下のために窒化炭素の加熱は不十分である。良好な加熱を行うため窒化炭素表面に金をスパッタする方法がある。金スパッタ法により窒化炭素の表面に微細な金粒子が付着する。微細な金粒子にレーザーを入射すると、レーザーは金粒子に反射されるが、反射された一部のレーザーは近傍の金粒子に再度入射する。これらを繰り返すことで金スパッタ膜に対する最終的な吸収率は大きく増加する。レーザーにより加熱された金スパッタ膜からの熱伝導により試料は加熱される。金スパッタ窒化炭素と拡大されたレーザーを用いることで 5 μm 程の結晶粒径を持つ斜方晶窒化炭素が合成された。しかしながらラマン散乱測定の結果、斜方晶窒化炭素の格子振動由来のラマンスペクトルは観測されず、出発試料由来の発光のみが見られた。このことは、5 μm 程の斜方晶窒化炭素が合成されるものの、出発試料の残存があることを示している。

第二の方法は空洞体の原理を利用する方法である。サンプルセルの構成を改良し、レーザーを空洞体に閉じ込め加熱均一性を高めた。空洞体は穴を開けた金カプセルとし、その中に窒化炭素を詰めた。空洞体(金カプセル)の中にレーザーを入射すると空洞体内でレーザーが拡散反射する。その結果空洞体のレーザーはあらゆる方向に何度も試料を通過し、試料の均一加熱が実現できる。予備的な結果としては、本方法により加熱した試料のラマン散乱と SEM-EDS による形状観察、組成分布を測定した。測定箇所はレーザーの入射孔を通して観察できる 25 μm 程の領域である。ラマン散乱測定では出発試料由来の発光は測定されず、加熱温度が高かったためと考えられるが、窒素成分が減少しており、アモルファスグラファイト由来の G バンドと D バンドに位置するラマンピークが得られた。SEM 像から 20 μm 程のバルク体が見られ、EDS 結果は、窒素量は減少しているものの均質な空間組成分布が得られた。合成試料の確たる評価を行うためには、今後の課題として空洞体(金カプセル)からの合成試料の取り出しと TEM-EDS による結晶分布と組成分布の確定が必要となる。本法により加熱方法を調整することにより、斜方晶窒化炭素結晶バルク体の合成が可能となると思われる。

マルチアンビル(MA)高圧装置によるアモルファス窒化炭素とレニウムを用いた超硬質炭化レニウムの合成

超硬物質の合成指針として、4d,5d軌道を持つ元素とC,N,Oのような軽元素との混合合成がある。Reは単体で高い体積弾性率(353 GPa)を有している。これを炭化、窒化した超硬質物質が報告されている。Re₂C(405 GPa)、Re₂N(401 GPa)、Re₃N(395 GPa)は、出発試料であるReと比較して50 GPa程体積弾性率が増加している。Re₃Cの合成報告はこれまで無い。先行報告はReとCまたはReとNの2元素混合による高温高圧合成実験の結果である。本研究では窒化炭素とReを出発試料として用い、Re,C,Nの3元素混合による高温高圧合成を試みた。

本研究では高圧発生装置として川井型マルチアンビル装置を用いた。油圧プレスにより荷重を加えて試料に高圧力を発生させている。加熱は試料を取り囲むようにカーボンヒーターを配置し、電流を流すことで加熱している。DACと異なり大きな試料(数mm)作製と高均質な加熱が可能である。

Re粉末(ニラコ、99.99%,100-200mesh)と窒化炭素の混合物を出発試料とした。出発試料をカプセルに封じ、合成中に窒化炭素の分解により発生する窒素ガスの漏れを抑制した。10 GPa,1500 Kを4時間保持して合成した。合成試料の大気圧下の評価はXRDで結晶構造、SEM-EDSで形状観察と組成分析、ラマン散乱測定を行った。合成試料のXRD結果からRe₂N、Re₃Nと同型な2種の結晶が合成されたことが分かった。EDS結果より合成試料は2種類ともRe、Cが主元素であり、N、O微量に含まれていることが判明した。ラマン散乱測定より既報のRe₂C、Re₂N、Re₃Nと類似したスペクトルと振動数が得られた。以上の結果より、合成した試料はそれぞれRe₂C、Re₃Cと同定した。また、10 GPa,1500 Kにおける2種類の炭化レニウムの合成条件を決定するためReと窒化炭素の混合比を変えて合成を行った。その結果、同じRe₂CとRe₃Cの2相混合物が回収された。Re₃Cが合成された場合は微量の未反応レニウムが存在した一方で、Re₂Cが合成された場合は未反応レニウムが無く、グラファイトが試料中に存在していた。2相合成結果を考慮すると、[Re]/[C]>3のとき未反応ReとRe₃C、3>[Re]/[C]>2のときRe₂CとRe₃C、[Re]/[C]<2のときRe₂Cとグラファイトが合成されると考えられる。

炭化レニウムの体積弾性率決定のため、PF-AR NE1AでDACを用いて高圧XRDを行い、結晶構造の圧力依存性を測定した。圧力媒体はメタノール:エタノール=4:1の混合液及びHeを用いた。DAC中の圧力はルビー蛍光法で決定した。体積弾性率は体積の圧力依存性を第2次のBirch-Murnaghan状態方程式にフィットすることにより求めた。Re₂C、Re₃Cの体積弾性率はそれぞれ396(3) GPa,388(4) GPaとなつた。また、メタノール:エタノール=4:1混合液の静水圧領域(0~10 GPa)から求めたRe₂C、Re₃Cの体積弾性率394(4) GPa,385(16) GPaはHe圧媒体による結果と近い値が得られた。一方で非静水圧領域を含む圧力範囲(0~30 GPa)から体積弾性率を求めるときRe₂C:495(12) GPa,Re₃C:508(16) GPaとなつた。この結果は圧媒体の固化により静水圧から一軸応力状態に移行したために圧力方向に対して直角方向に結晶が膨張し、結晶構造の圧縮が実際よりも小さく見積もられたためと考えられる。

発表論文：

学術論文(査読有り)

- Nozomu Yasui, Masaya Sougawa, Masaaki Hirai, Kaoru Yamamoto, Taku Okada, Daisuke Yamazaki, Yohei Kojima, Hiroaki Ohfuchi, Shinsuke Kunitsugu and Kenichi Takarabe
High-pressure and high-temperature synthesis of rhenium carbide using rhenium and nanoscale amorphous two-dimensional carbon nitride
Cogent Physics (2015), 2: 1076702

学会発表

国際会議 (ポスター発表)

1. Nozomu Yasui, Masaaki Hirai, Kaoru Yamamoto, Taku Okada, Daisuke Yamazaki, Yohei Kojima, Hiroaki Ohfuki, Satoshi Nakano, and Kenichi Takarabe
Synthesis of ultra-incompressibility rhenium carbide at high pressure high temperature
The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on High-pressure Study on Superconducting (WHS), Tokyo, Japan, 2016.8
2. Nozomu Yasui, Masaaki Hirai, Kaoru Yamamoto, Taku Okada, Daisuke Yamazaki, Yohei Kojima, Hiroaki Ohfuki, and Kenichi Takarabe
High-pressure and high-temperature synthesis of rhenium carbide using nano amorphous carbon nitride
The Joint 25th International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology (AIRAPT-25) & 53rd European High Pressure Research Group Meeting (EHPRAG-25), Madrid, Spain, 2015.8.

国内会議

1. 安井 望, 平井正明, 財部 健一, 岡田 卓, 山崎 大輔, 小島 洋平, 大藤 弘明
超硬質レニウムの合成と体積弾性率
第 57 回高圧討論会、筑波、2016 年 10 月 (ポスター発表)
2. 安井 望, 財部 健一, 岡田 卓, 山崎 大輔, 小島 洋平, 大藤 弘明, 中野 智志
超硬質炭化レニウムの高温高圧合成
応用物理学会中国四国支部 2016 年度支部学術講演会、岡山、2016 年 7 月 (口頭発表)
3. 安井 望, 財部健一, 岡田卓, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平, 國次真輔, 中野智志
超硬質レニウム炭窒化物の体積弾性率
第 56 回高圧討論会、広島、2015 年 11 月 (口頭発表)
4. 安井 望, 財部健一, 岡田卓, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平
ナノアモルファス窒化炭素を用いた Re 炭窒化物の高温高圧合成
第 62 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2015 年 3 月 (口頭発表)
5. 安井 望, 財部健一, 寒川匡哉, 平井正明, 岡田卓, 山本薰, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平, 國次真輔, 澤畠淳二
ナノアモルファス窒化炭素粒子の高圧高温処理による新規物質合成
第 76 回応用物理学会秋期学術講演会、名古屋、2015 年 9 月 (口頭発表)
6. 安井 望, 岡田卓, 財部健一
高圧高温処理による超硬質窒化炭素の合成
第 3 回物構研フェスタ、茨城、2015 年 3 月 (ポスター発表)
7. 安井 望, 財部健一, 岡田卓, 山崎大輔, 大藤弘明, 小島洋平
高温高圧下における $Re_2X(X-C,N)$ 化合物の合成
第 55 回高圧討論会、徳島、2014 年 11 月 (口頭発表)
8. 安井 望, 財部健一, 岡田卓
LHDAC 合成におけるサンプル構成の改良
第 55 回高圧討論会、徳島、2014 年 11 月 (ポスター発表)

審査結果の要旨

本学位論文は、“ダイヤモンドを超える超硬質物質の創製”を目指して探求的研究を行い、その目標の達成には至らなかつたが、世界で初めてとなる超硬質物質 Re_3C の合成に成功するなど、当該学術分野に寄与する重要な結果を含んでおり、博士論文としての価値を認めるものである。

第1章で、本研究のアイデアとなっている高温高圧を利用して新規物質を合成するという方法論について述べ、第2章では、当該研究のもう一つのアイデアである“ナノアモルファス窒化炭素”の反応活性を合成に利用するという観点、ナノアモルファス窒化炭素の大気圧窒素プラズマによる合成について述べ、特に、熱処理なし当該窒化炭素が、ペレット化という簡単な操作で組成が変化することを見つけた。第3章では、当該窒化炭素をレーザー加熱ダイヤモンドアンビル装置にて高温高圧処理すると、試料空間の強い温度分布のために組成一様ではない合成が進むが、この点を克服するため、“空洞体利用による加熱温度均一化”というアイデアを思いつき、その初步的検討を行っている。第1章から第3章は、オリジナル論文発表までは到達していないが創意ある成果が認められる。第4章において、ナノアモルファス窒化炭素と金属 Re と適当な比率で混合した出発物質を高温高圧下で反応せしめることで、これまで合成できていないダイヤモンドの約 90 % の体積弾性率を有する Re_3C 結晶を世界初で合成し、その体積弾性率を高圧力下の X 線回折実験で詳細に検討し、確定し、それらの成果を英語論文として出版した。以上のことより、当学術成果は理学博士としての学位論文として合格と判断できる。

公聴会においては、審査委員との質疑に応答した。