窒素流体による窒化反応合成 —— レーザー加熱 DAC による試み ——

Nitridation Using Nitrogen Supercritical Fluid
—— A Trial by Laser-Heated Diamond Anvil Cell ——

遊佐 齊

Hitoshi YUSA

Nitridation of III-group elements is performed by high-pressure nitrogen fluid in a laser-heated diamond anvil cell to synthesize III-nitrides up to 15 GPa. In this article, we approach the nitridation process of elements through a close-up on the recovered products by high resolution scanning electron microscopy, Raman microscopy and micro-focused X-ray diffractometry. Gallium nitride (GaN) and aluminum nitride (AlN) are recrystallized as wurtzite type structure followed by dissolution of gallium and aluminum into oversaturated nitrogen fluid. On the other hand, boron can be changed to cubic boron nitride (BN) without an extensive dissolution into nitrogen fluid. It would be considered that the difference of crystal habits is derived from the degree of dissolubility which would be partly related to the melting point of elements.

[DAC, nitridation, laser heating, supercritical fluid, III-nitride]

1. はじめに

一般に超臨界状態は、気相と液相の区別がない状態といわれ、その状態にある超臨界流体は、化学的親和性のある物質を溶解することから、これを利用して、物質の分離・抽出などに利用されている。また、高温の超臨界流体は、気相的な活発な分子運動と、その一方で液相的な密度の高さを兼ねあわせるという、反応においてきわめて活性な場を提供すると思われる。しかしながら、大容量の気体に高圧をかけて超臨界状態にすることは、高压容器の強度やシールといった技術的な問題に直面し、必ずしも容易ではない。加えて、国内では高压ガス保安法による安全規制もあり、ギガパスカル (GPa) 領域での大容量ガス圧装置を取り扱う研究施設は数少ない (例えば、本特集の[1, 2])。更に 1000℃を超えるような加熱装置の付随した高温流体反应用高压装置は更に特殊な技術を要し、知る限りではポーランド高压研究所 (UNIPRESS, Warsaw)[3-5] のグループが使用するのみである。このような制約のため、現在

まで超臨界流体の研究対象は、メガパスカル (MPa) 程度の圧力領域が主であったといえる。一方、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (以下、LHDAC と略す、なお装置の詳細な解説は文献[6-9] 本特集[10] を参照) は、超高温の高圧実験が可能であることに加え、超臨界流体を確実に封入することができる。これらの流体は加圧すると容易に固化するが、数 10 GPa 以上の領域でさえも、レーザーを照射することにより、3000℃以上もの超高温の超臨界状態を実現することが可能である。近年、こういった方法が各種の新規窒化物の探索研究[11-14] に成功をおさめ、次第に注目を集めてきている。本研究では、窒素の超臨界流体を反応源として、ホウ素、ガリウム、アルミニウムといったⅢ族の元素から各窒化物の合成を試みた[15-17]。また、合成された窒化物を同定、そのモルフォロジーの解析から結晶成長様式についても検討を加えたので報告する。

〒305-0821 つくば市並木 1-1 物質・材料研究機構 物質研究所 超高压グループ
National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

2. 窒素流体からの窒化物の合成

2.1 実験方法

LHDAC の試料構成を Fig. 1 に示す。反応に寄与する窒素は高純度窒素ガスを密閉容器中にフローさせ、外部から容器ごと冷却することにより液体化し、DAC 中に封入している。試料は事前に平板状に整形し、ガスケット内の中段にセットし、試料の上下両端に窒素が満たされるように位置する。この配置により、ヒートシンクとなるアンビル表面との距離をかせぐことができ、効率のよいレーザー加熱を可能にし、ひいてはアンビルの損傷も回避することにつながる。窒素の量はガスケット内のおよそ 80% を占め、試料に比べ過飽和な条件での実験となる。窒素は圧力媒体としても機能する。固体のままでも柔らかく、30 GPa 程度までは差応力の発生は小さい。加熱により流体化した際は、静水圧媒体とみなすことができる。Fig. 1 に示されるとおり、レーザーを照射した部位が加熱され、その周りの窒素が流体化し反応に寄与する。温度は、加熱部分の輻射から推定することができる。レーザーを遮断することにより試料を急冷（急冷速度は文献[18] 参照）、その後減圧過程で過剰の窒素は蒸発するため、反応生成物は微細形状を維持したまま回収することが可能となる。回収試料を高分解能走査電子顕微鏡 (HRSEM)、顕微ラマン分光、マイクロフォーカス粉末 X 線回折により同定した。

Fig. 1. Cell assembly for nitridation in a laser-heated diamond anvil cell.

2.2 窒化ホウ素

ペルト型大型プレスによる立方晶窒化ホウ素の合成では LiCaBN_2 や Li_3BN_2 等[19, 20] の融剤を使用する方法が一般的である。LHDAC を用いると、ホウ

素と窒素のみから合成することが可能である。約 15 GPa において、炭酸ガスレーザーを照射するとホウ素は激しく加熱される。その温度は 2500 K に達し、同時に、ホウ素を取り巻く窒素が流体化し反応に寄与する。LHDAC はダイヤモンドが窓となり、試料部分を画像としてその場観察できるという利点がある。反応の進行は、レーザー照射部分が透明化してゆくことにより確認できる (Fig. 2)。反応時間は非常に速く、十数秒で試料全体が透明化する。反応前後において、試料の外形は大きくは変わらず、反応後、平板状の焼結した立方晶窒化ホウ素の試料が回収できる。立方晶窒化ホウ素は、炭酸ガスレーザーの波長 (10.6 micron) とほぼ一致したフォノンモード (TO モード, 約 1000 cm^{-1}) を持つ[21]。そのため、表面から形成する立方晶窒化ホウ素は、レーザー光をより吸収する方向に働き、温度は上昇する。その結果、反応は促進し、ホウ素全体がすみやかに窒化ホウ素に変換すると考えられる。

Fig. 3 に出発試料のホウ素と回収試料の立方晶窒化ホウ素の高分解能走査電子顕微鏡写真を比較する。窒化ホウ素の粒径は、反応前のホウ素と比べ大きくは変化せず、かつ表面の形状も平坦さを保持している。また、粒径が比較的均等かつ緻密であることも注目される。このことから、流体化した窒素は、ホウ素の粒間より浸透、反応しそのほとんどが溶解過程を経ることなく窒化ホウ素を形成すると考えられる。極少量の溶解析出物のみ認められたが、この温度での溶解度は非常に小さいと考えられる。また、X 線回折パターン (Fig. 4) には立方晶窒化ホウ素以外のピークは出現せず、得られる試料が均一な相であることを示している。また、オージェ電子分光による組成分析の結果、B/N 比はほぼ 1 を示し、このように窒素の供給が過剰な環境下において文献[22] で示唆されるような、著しく窒素に富む相の出現はないことが検証された。

Fig. 2. Photomicrograph of the sample in DAC. Unreacted opaque boron powder (a), and a transparent cubic boron nitride (b) after high P-T reaction.

Fig. 3. High resolution scanning electron micrograph of the samples. Amorphous boron powder as a starting material (a), and a transparent cubic boron nitride after high P-T reaction (b).

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the reacted portion with nitrogen fluid. Vertical bars indicate peak positions and relative intensities of JCPDS.

2.3 窒化ガリウム

窒化ガリウムも金属ガリウムと窒素から、同様の手法により合成することが可能である。ただし、ガリウムは、炭酸ガスレーザの波長を反射してしまう

ので、Nd:YLF レーザーを加熱源として使用する。ホウ素と異なりガリウムは融点が低く、室温付近で融解する。しかしながら、1000 K 程度の温度では反応は進まず、窒素流体の中で金属ガリウムが単に融解するのが観察される。14 GPa の圧力下では2000 K 付近から反応が進み、透明な窒化ガリウム（ウルツァイト型，Fig. 5 に X 線回折パターンを示す）が生成する。このことからガリウムの融解と反応には相関はなく、ある温度を境に反応が進むことになる。Fig. 6 に回収した窒化ガリウムの高分解能走査電子顕微鏡写真を示す。先に示した窒化ホウ素の場合と比べ、結晶成長形態が異なることが明瞭に観察される。結晶外形は六角柱あるいは平板状のものが多く結晶面もスムーズである。これらは窒化ガリウムの反応過程において、ガリウムが一度窒素流体中に溶解した後、再析出していることを示していると思われる。これは、前述の窒化ホウ素が、ほとんどホウ素の溶解を経ないで反応することと対照的であるといえ、超臨界窒素流体への溶解度が、元素によって大幅に異なることを示しているといえる。

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the reacted portion with nitrogen fluid. Vertical bars indicate peak positions and relative intensities of JCPDS.

Fig. 6. High resolution scanning electron micrograph of the gallium nitride product.

2.4 窒化アルミニウム

窒化アルミニウムに関しては、Nd:YLF レーザーで加熱中、非常に激しい発熱反応が生じた。そのため、10 GPa の圧力で温度は数秒で 3000 K 以上に達し、コントロールは困難となった。窒化アルミニウムの場合も窒化ガリウムと同様、その結晶成長パターン (Fig. 7) から、溶解析出過程を経て反応するものと考えられる。わずか数秒間の反応で、このような規則正しい成長パターンが形成することは、流体中での核形成および原子の挙動が非常に速いことを示しているといえる。また、顕微ラマンスペクトル (Fig. 8) は結晶粒が小さいにも関わらず、シャープなピーク形状を示しており、結晶性が良いことを表している。また、窒化アルミニウムは窒化ガリウムと同様の結晶成長過程を経ている。よって、出発試料を混合物にし、析出温度・圧力をうまくコントロールすれば、この手法により AlGa_N 等の混晶の生成が可能であるかもしれない。

Fig. 7. High resolution scanning electron micrograph of the aluminum nitride product.

Fig. 8. Raman spectrum of the aluminum nitride product.

3. まとめ

高温高压合成において、揮発性物質の封じ込めや雰囲気コントロールはその性格上、困難を伴ってきた。そのため、高温高压超臨界流体への物質の溶解および反応に関する研究は、それほど多いとはいえない。特に無機化合物合成への応用例は少ない。高压合成に関して、超臨界流体を経由すれば、反応経路の選択の幅が広がる利点がある。例えば、本研究での立方晶窒化ホウ素の例をその典型とするように、低压相を経ずに元素間から直接高压相を生成するといった合成も可能となる。また、高压窒素雰囲気を提供することにより、確実に窒化反応を促進することが可能となる。さらに、非常に高温の超臨界流体中では、気相成長で合成されるような BN ナノチューブ等の物質の合成も可能である [13, 23]。ナノテクノロジーへの関心が高まる昨今、レーザー加熱 DAC が多岐にわたる、活性な反応の場を、ミクロの合成装置として提供することは疑いない。微小試料の解析技術の進歩とあいまって、このような新しい合成法が物質創製研究の指針となっていくことを期待する。

謝 辞

本論文は、先におこなわれた、「超高压流体反応研究会」での講演内容に基づいて作成しました。議論の場を提供していただいた、池谷科学技術振興財団、未踏科学技術協会、および研究会会場を準備して下さった京都大学川本竜彦博士に深く謝意を表します。

参考文献

- [1] 木村正樹: 高压力の科学と技術, **14** (2004); (this volume).
- [2] 鈴木敏弘: 高压力の科学と技術, **14** (2004); (this volume).
- [3] J. Karpinski, J. Jun, S. Porowski: *J. Crystal Growth*, **66**, 1 (1984).
- [4] I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucznik, S. Krukowski, Z. Romanowski, M. Wroblewski, S. Porowski: *J. Crystal Growth*, **246**, 177 (2002).
- [5] I. Grzegory: *J. Phys-condens. Mat.*, **14**, 11055 (2002).
- [6] 遊佐斉: 高压力の科学と技術, **3**, 55 (1994).
- [7] 遊佐斉: 高压力の科学と技術, **8**, 49 (1998).

- [8] 近藤忠, 八木健彦, 向出太平: 高圧力の科学と技術, **9**, 43 (1999).
- [9] 近藤忠: 高圧力の科学と技術, **12**, 112 (2003).
- [10] 長谷川正: 高圧力の科学と技術, **14** (2004); (to be published).
- [11] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler: *Nature*, **400**, 340 (1999).
- [12] A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel: *Nat. Mater.*, **2**, 185 (2003).
- [13] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, H. Yusa: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2045, (1996).
- [14] 遊佐齊, L. S. Dubrovinsky, Y. Abdu, T. Le. Bihan, 一色麻衣子: 第 43 回高圧討論会講演要旨集, 1A13, p. 17 (2002).
- [15] 遊佐齊: 第 39 回高圧討論会講演要旨集, 1C10, p. 53 (1998).
- [16] H. Yusa: in *Proc. The 6th NIRIM Intl. Symposium on Advanced Mater.*, ed. Y. Bando et al., (Intl. Communications Specialists, Tokyo, 1999), p. 65.
- [17] H. Yusa: in *Proc. The XVII AIRAPT Intl. Conf. on High Pressure Sci. Tech.*, ed. M.H. Manghnani, W.J. Nellis, M.F. Nicol (Universities Press, Hyderabad, 2000), p. 921.
- [18] H. Morishima, H. Yusa: *J. Appl. Phys.* **83**, 4572 (1998).
- [19] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, O. Fukunaga: *Science*, **238**, 181 (1987).
- [20] T. Taniguchi, S. Yamaoka: *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 980 (1998).
- [21] M. Eremets, M. Gauthier, A. Polian, J.C. Chervin, J.M. Besson, G.A. Dubitskij, Ye.Ye. Semenova: *Phys. Rev. B*, **52**, 8854 (1995).
- [22] C.S. Yoo, J. Akella, H. Cynn, M. Nicol: *Phys. Rev. B*, **56**, 140 (1997).
- [23] H. Yusa, M. Eremets, D. Golberg, K. Takemura, K. Kurashima, Y. Bando: *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 1057 (1998).

[2004 年 4 月 30 日受理]