

令和 4 年 5 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03836

研究課題名(和文) 超高压合成法と量子ビームによる材料評価を活用した新奇酸窒化物の創成

研究課題名(英文) Synthesis of novel oxynitride materials based on high-pressure technique and material analysis using quantum beam

研究代表者

西山 宣正 (Nishiyama, Norimasa)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特定准教授

研究者番号：10452682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：自然界に存在する唯一の酸窒化物であるSi<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Oシノアイトを出発原料として、超高压高温下での合成手法を用いて、全物質中で3番目に硬い立方晶窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)と最も硬い酸化物であるSiO<sub>2</sub>スティショバイトのナノナノコンポジットの合成に成功した。この物質はセラミックスとしては高い破壊靱性を有し、かつ、工業的に量産可能な条件で合成できるため、実用材料としても期待できる。さらに、レーザー衝撃圧縮とX線自由電子レーザーを用いたその場観察手法を組み合わせ、立方晶窒化ケイ素の1 TPa、1万度までの条件下での状態の探索を行った。その結果、窒化ケイ素が超高压超高温下で金属液体化する可能性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の社会的意義は、社会実装の可能性のある新規酸窒化物硬質材料を合成したことである。出発原料であるシノアイトは、シリコン、窒素、酸素のみからなるセラミックスであり、広く産業利用されている窒化ケイ素を焼結する際に、少量であるが不可避免的に合成される、きわめてありふれた物質である。このありふれたシリコン酸窒化物から、全物質中で3番目の硬さを持つ物質ともっとも硬い酸化物のナノナノコンポジットを作製することに成功し、かつこの物質を産業的に量産可能な温度圧力条件下で合成可能であることを示したことに意義がある。今後、超高压物質合成能力を持つ企業との共同研究によって、用途探索を含めて産業実装を目指していく。

研究成果の概要(英文)：We fabricated a nano-nano composite material that consists of cubic silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) and stishovite (SiO<sub>2</sub>) using sinoite (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) as the starting material. Sinoite is the only naturally observed oxynitride material, cubic silicon nitride is the third hardest material, and stishovite is the hardest oxide that is harder than alumina. The composite material (c-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> stishovite) is tougher than the other hard ceramic materials such as alumina and silicon carbide. Since this material can be fabricated at pressure of 15 GPa and at temperature of 2000 K, we may utilize this material for industrial applications. In addition, we surveyed structure of cubic silicon nitride up to 1 TPa and 10,000 K using a combination of laser-shock compression and in-situ observation by X-ray free electron lasers. As a result, we obtained experimental data that shows phase transformation of cubic silicon nitride to metallic liquid state under ultra-high pressures and temperatures.

研究分野：超高压物質科学

キーワード：酸窒化物 ナノナノコンポジット 硬質材料 超高压 レーザー衝撃圧縮 相変態

### 1. 研究開始当初の背景

酸化物および窒化物は、それぞれアルミナ、窒化ケイ素など産業利用されたセラミックス材料が存在するが、酸窒化物の産業利用は限定的である。ほぼ唯一の産業利用されている酸窒化物としてアルミニウム酸窒化物 (AION, アロンと呼ばれる) が存在するが、それは透明セラミックスとして実用化され、酸化物および窒化物にはない特徴的な性質を有する。とくに構造用セラミックス産業においては、強靱なジルコニアセラミックス、透明セラミックスである AION の実用化依頼、約 40 年間新規な実用材料が誕生していない。そこで、本研究ではこの状況を打破するために、人工ダイヤモンドを合成する手法である超高温高温発生装置を酸窒化物あるいは窒化物に適用することにより、これまでほとんど研究されてこなかった酸窒化物の高温高压相の研究を実施し、新規実用セラミックスを創出するための基礎データを収集することを目指した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、自然界での存在が知られている (鉱物名がつけられている) 酸窒化物であるシノアイト ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) の高温高压下での相平衡を明らかにすることである。シノアイトの化学組成は、ボールベアリングなどとして広く産業利用されている窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 図 1) とガラス材料として産業利用されるとともに地球上で最も豊富に存在する二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) が等モルずつ含まれたものである。シノアイトは宇宙空間には豊富に存在し隕石中に含まれるが、地球上では酸化して存在できない。しかしながら、構成元素はありふれているのでシノアイトは安価に合成することができる酸窒化物である (図 2)。

### 3. 研究の方法

シノアイトの高温高压下における相関係を調べるために、マルチアンビル型装置を使用した (図 3)。圧力発生のために、第 2 段アンビルには WC 製の超硬合金を使用した。高温発生のためには、 $\text{LaCrO}_3$  発熱体を使用した。圧力媒体にはマグネシアを使用し、出発物質であるシノアイトはタンタル製試料容器に封入した。試料圧力 8-16 万気圧、温度 1000-1800°C の範囲で合成実験を実施した。回収試料の相同定は粉末 X 線回折法によって実施した。ビッカース硬度の測定および破壊靱性値の推定を、ビッカース硬度計を用いて実施した。さらに回収試料の微細組織観察を、透過型電子顕微鏡を用いて行った。

### 4. 研究成果

図 4 に、15 万気圧、1800°C で合成した回収試料の透過型電子顕微鏡で観察した微細組織を示す。粒径は 100nm 未満のナノ多結晶体であることが見て取れる。シリコン、窒素および酸素の分布を調べると、窒素と酸素が逆相関で分布しており、これが窒化ケイ素と二酸化ケイ素のナノナノコンポジットであることがわかった。X 線回折分析の結果は、それぞれの高圧相である立方晶スピ



図 1. 産業利用されている窒化ケイ素セラミックス

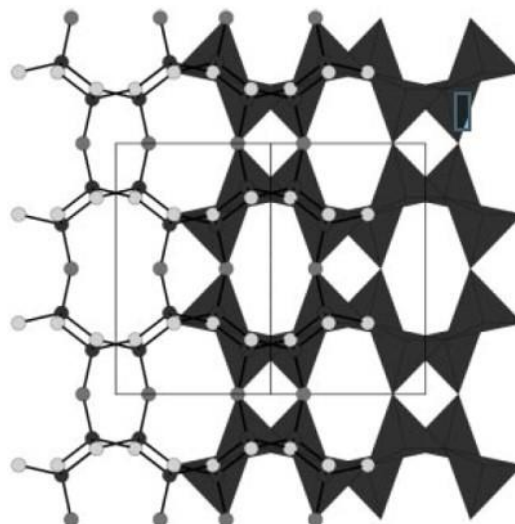


図 2. シノアイトの結晶構造。 $\text{SiO}_4$  配位多面体が結晶構造のユニット。



図 3. マルチアンビル型高温高压発生装置。右下図は加圧後のアンビル集合体。

ネル型窒化ケイ素 ( $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) とスティショバイト (SiO<sub>2</sub>-st) からなることがわかった。

図 5 に、この回収試料のビッカース硬度 ( $H_V$ )、ヌープ硬度 ( $H_K$ ) 破壊靱性の推定値の測定印加荷重依存性を示す。

図中には、 $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と SiO<sub>2</sub>-st のビッカース硬度を比較のため示している。前者は、全物質中でダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素に次ぐ第 3 の硬質物質である。後者は、最も硬い酸化物である。本研究で合成したナノナノコンポジットは、両者の中間の硬度を有する。また破壊靱性も両者の中間であり、硬質セラミックスとしては割れにくい物質である。

15 万気圧、1800°C はナノ多結晶ダイヤモンドの量産条件より発生が容易な条件であるため、この物質は産業利用のための量産が可能である。

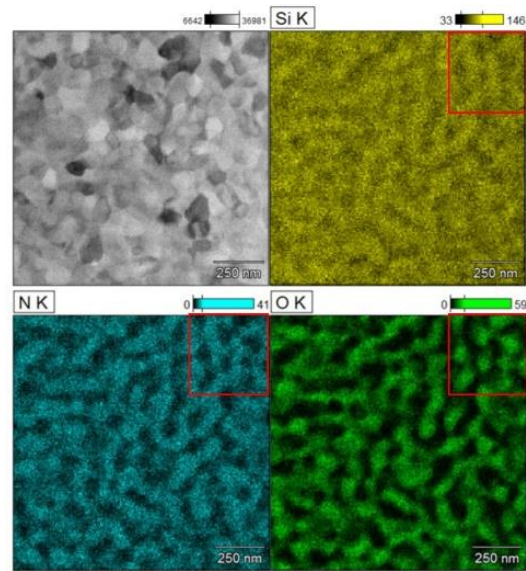


図 4. 回収試料の微細組織

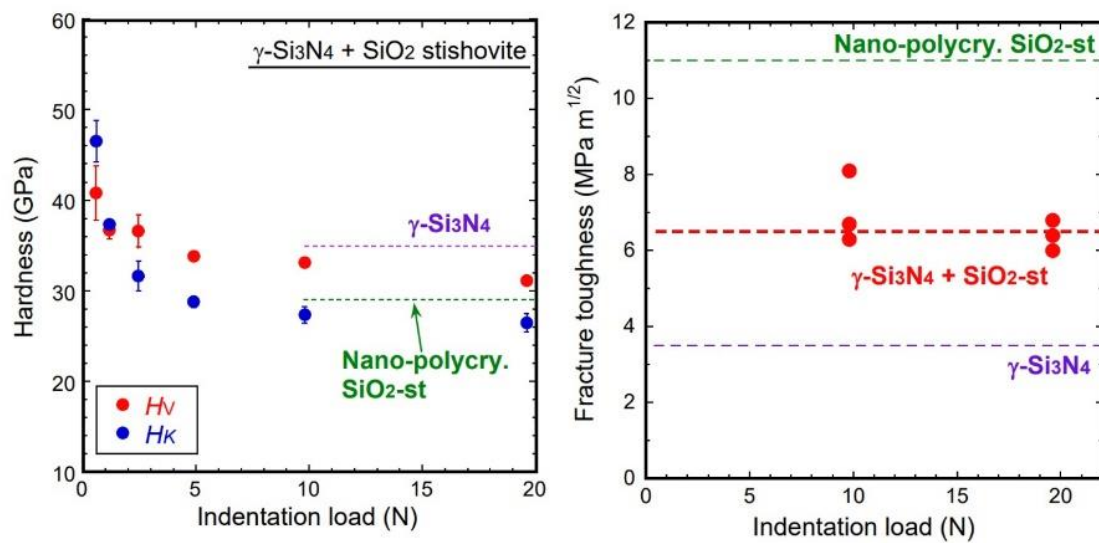


図 5. 回収試料の硬さ (左) と破壊靱性の推定値 (右)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 10件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yohei Onodera, Shinji Kohara, Philip S. Salmon, Akihiko Hirata, Norimasa Nishiyama, et al.	4. 巻 12
2. 論文標題 Structure and properties of densified silica glass: characterizing the order within disorder	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 nn
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41427-020-00262-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Yuki Sasahara, Koki Kanatani, Hiroaki Asoma, Masayuki Matsuhisa, Kazunori Nishio, Ryota Shimizu, Norimasa Nishiyama, and Taro Hitosugi	4. 巻 10
2. 論文標題 Ultrahigh-pressure fabrication of single-phase -PbO <sub>2</sub> -type TiO <sub>2</sub> epitaxial thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 25125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5129422	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yuki Sasahara, Koki Kanatani, Masayuki Matsuhisa, Yuji Wada, Ryota Shimizu, Norimasa Nishiyama, and Taro Hitosugi	4. 巻 5
2. 論文標題 Impact of Surface Roughness on Recrystallization of an -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001) Single Crystal to - AlO(OH) Diaspore Microcrystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 23520, 23523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01376	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nico A. Gaida, Steeve Greaux, Yoshio Kono, Hiroaki Ohfuji, Hideharu Kuwahara, Norimasa Nishiyama, Oliver Beermann, Takuya Sasaki, Ken Niwa, Masashi Hasegawa	4. 巻 104
2. 論文標題 Elasticity of nanocrystalline kyanite at high pressure and temperature from ultrasonic and synchrotron X-ray techniques	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of American Ceramics Society	6. 最初と最後の頁 635, 644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.17464	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 N. Nishiyama, K. Fujii, E. Kulik, M. Shiraiwa, N. A. Gaida, Y. Higo, Y. Tange, A. Holzheid, M. Yashima, F. Wakai	4. 巻 39
2. 論文標題 Thermal expansion and P-V-T equation of state of cubic silicon nitride	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 3627-3633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 N. Nishiyama, S. Kitani, Y. Ohta, E. Kulik, Z. Netriova, A. Holzheid, Z. Lences, H. Kawaji, F. Wakai	4. 巻 in press
2. 論文標題 Low temperature heat capacity measurements of $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> and $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Determination of the equilibrium phase boundary between $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> and $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 0-0
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 N. Gaida, N. Nishiyama, O. Beermann, U. Schurmann, A. Masuno, C. Giehl, K. Niwa, M. Hasegawa, S. Bhat, R. Farla, L. Kienle	4. 巻 2
2. 論文標題 Microstructural effects on hardness and optical transparency of birefringent aluminosilicate nanoceramics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ceramic Engineering and Science	6. 最初と最後の頁 76-82
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ces2.10036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 G. Spiekermann, M. Harder, K. Gilmore, P. Zalden, Ch. J. Sahle, S. Petigirard, M. Wilke, N. Biedermann, C. Weis, W. Morgenroth, J. S. Tse, E. Kulik, N. Nishiyama, H. Yavas, C. Sternemann	4. 巻 9
2. 論文標題 Persistent octahedral coordination in amorphous GeO <sub>2</sub> up to 100 GPa by K $\alpha$ X-ray emission spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review X	6. 最初と最後の頁 11025
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevX.9.011025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Eleonora Kulik , Norimasa Nishiyama , Yuji Higo , Nico A. Gaida , Tomoo Katsura	4. 巻 102
2. 論文標題 Hardness of polycrystalline SiO <sub>2</sub> coesite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of American Ceramics Society	6. 最初と最後の頁 2251-2256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.16243	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Norimasa Nishiyama , Julia Langer , Takeshi Sakai , Youhei Kojima , Astrid Holzheid , Nico A. Gaida , Eleonora Kulik , Naohisa Hirao , Saori I. Kawaguchi , Tetsuo Irifune , Yasuo Ohishi	4. 巻 102
2. 論文標題 Phase relations in silicon and germanium nitrides up to 98 GPa and 2400	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of American Ceramics Society	6. 最初と最後の頁 2195-2202
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.16063	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Johannes Buchen , Hauke Marquardt , Kirsten Schulze , Segio Speziale , Tiziana Boffa Ballaran , Norimasa Nishiyama , Micheal Hanfland	4. 巻 123
2. 論文標題 Equation of state of polycrystalline stishovite across the tetragonal-orthorhombic phase transition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research Solid Earth	6. 最初と最後の頁 7347-7360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2018JB015835	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Eleonora Kulik , Vadim Murzin , Shogo Kawaguchi , Norimasa Nishiyama , Tomoo Katsura	4. 巻 45
2. 論文標題 Thermal expansion of coesite determined by synchrotron powder X-ray diffraction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Minerals	6. 最初と最後の頁 873-881
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00269-018-0969-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 福地広太、西山宣正、周游、日向秀樹、若井史博
2. 発表標題 シオナイトから合成した立方晶窒化ケイ素とスティショバイトのナノ多結晶体
3. 学会等名 第61回高压討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Nishiyama
2. 発表標題 Fabrication of polycrystalline cubic silicon and germanium nitrides under highpressure and their physical properties
3. 学会等名 10th International Symposium on Nitrides (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山宣正、石川亮、若井史博
2. 発表標題 高压下で合成した窒化ケイ素多結晶体の微細組織と機械的性質
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Nishiyama, F. Wakai
2. 発表標題 Nanopolycrystalline b-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> and g-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : their mechanical and physical properties
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norimasa Nishiyama , Fumihiro Wakai
2. 発表標題 Transparent materials fabricated under pressure: permanently densified silica glass and transparent polycrystalline cubic silicon nitride
3. 学会等名 14th Laser Ceramics Symposium (LCS2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西山宣正
2. 発表標題 破壊誘起アモルファス化による変態強化を示す高压安定酸化セラミックス
3. 学会等名 第59回高压討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norimasa Nishiyama , Fumihiro Wakai
2. 発表標題 Transparent polycrystalline ceramics fabricated under high pressure and temperature
3. 学会等名 MS&T18, Technical Meeting and Exhibition Materials Science & Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norimasa Nishiyama
2. 発表標題 Fabrication of transparent polycrystalline cubic silicon nitride and its physical properties measurements
3. 学会等名 9th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Norimasa Nishiyama , Fumihiro Wakai
2. 発表標題 Transparent polycrystalline cubic silicon nitride and its physical properties
3. 学会等名 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norimasa Nishiyama , Fumihiro Wakai
2. 発表標題 Fabrication of transparent polycrystalline cubic silicon nitride and its physical properties
3. 学会等名 7th International Congress on Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	周 游 (Zhou You) (40357231)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員  (82626)	
研究分担者	日向 秀樹 (Hyuga Hideki) (40415732)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長  (82626)	
研究分担者	尾崎 典雅 (Ozaki Norimasa) (70432515)	大阪大学・工学研究科・准教授  (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	川村 史朗  (Fumio Kawamura)  (80448092)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員    (82108)	
研究分担者	境 毅  (Sakai Takeshi)  (90451616)	愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授    (16301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関