

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21080

研究課題名（和文）超硬質性SiN₂バルク焼結体の合成と機能創製研究課題名（英文）Synthesis and functional development of bulk sintered superhard SiN₂

研究代表者

丹羽 健（Niwa, Ken）

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40509030

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、我々が最近世界に先駆けて発見した第4の窒化珪素である『SiN₂』のバルク焼結体の合成と、その粒界・界面構造および機械特性の解明を目指した。大容量合成が可能な高圧プレスを用いてSi₃N₄の中で最も高密度な Si₃N₄焼結体を合成し、それを60GPa下で窒素と反応させることでSiN₂の合成に成功した。また、機械的性質の解明に向けて、超高圧下で合成された微小窒化物焼結体のナノインデンテーション測定法を確立した。合成および機械的性質の評価に関して改善事項はあるものの、今後超高圧下で合成される超高圧材料の機械的性質解明に向けた研究指針を立てることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

優れた機械的強度は、機能性材料の開発において必要不可欠な要素である。本研究では、超高圧実験手法を用いることで、ユビキタス元素であるシリコンと窒素で構成された第4の窒化物であるSiN₂のバルク体を合成し、その硬度の起源を原子レベルで解明することを目的とした。超高圧下における新物質創製では大容量で合成することが難しい。しかし、極限環境で合成される新物質であるからこそ、新規な物理現象の発見や今までにない知見が得られる可能性もある。本研究により、ごくありふれた元素で構成されたSiN₂を合成し、その機械的特性を解明することで、物質科学・材料科学がさらに進展するための重要な知見が得られると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this project, our aim is to synthesize bulk sintered SiN₂, the fourth type of silicon nitride, and to elucidate its grain boundary and interface structures as well as mechanical properties. Using a high-pressure press capable of large-volume synthesis, we synthesized -Si₃N₄, the densest polytype of Si₃N₄, and reacted it with nitrogen under 60 GPa by using a laser-heated diamond anvil cell to successfully synthesize SiN₂. In order to elucidate the mechanical properties, a nano-indentation measurement for small-sized nitride sintered under ultra-high pressure was conducted. Although there are some issues to be improved in the synthesis and the evaluation of mechanical properties, we have established a research guideline to elucidate the mechanical properties of ultra-high-pressure materials synthesized under ultra-high pressure.

研究分野：超高圧物質科学

キーワード：超高圧合成 窒化物 ダイヤモンドアンビルセル

1. 研究開始当初の背景

窒化珪素はその優れた硬度や機械的特性から、硬質性材料として利用されてきた。また、圧力を用いた研究も積極的に展開され、1999年にZerrらにより、Siが窒素に対して6配位した局所構造を持つスピネル(γ -)型 Si_3N_4 の合成が報告された。その後研究が継続的に展開され、2017年には西山らにより、 γ - Si_3N_4 の透明バルク焼結体が合成され、 γ - Si_3N_4 はダイヤモンド、立方晶BNに次ぐ硬質性を有しており、さらに1450℃という耐熱安定性とダイヤモンドやBNの1/100という桁違いに低い熱伝導性を示すことが報告された(Nishiyama et al., Sci. Rep. 7 (2017) 44755)。

一方、申請者はSiと窒素を60万気圧で直接反応させることで、パイライト型構造をとる SiN_2 が合成されることを見出した(Niwa et al., Dalton Transactions 46 (2017) 9750-9754)。 SiN_2 は SiN_6 八面体がN-Nダイマーにより結び付いた構造をとる。これは既存の窒化珪素(Si_3N_4)が SiN_4 四面体のみ、もしくは四面体と SiN_6 八面体の混合で結晶構造が構成されている点と大きく異なる。さらに、 SiN_2 の密度は γ - Si_3N_4 に比べ約5%高く、物質の縮みにくさの指標である体積弾性率も γ - Si_3N_4 の約1.2倍である。以上より、 SiN_2 は γ 型 Si_3N_4 を凌ぐ新たな超硬質性材料になり得る可能性を秘めていることが示唆された。しかしながら、 SiN_2 の合成には γ - Si_3N_4 より高い圧力が必要であり、試料サイズも小さく、また、合成上の技術的問題から γ - Si_3N_4 と SiN_2 の混晶粉末しか得られていない。したがって、より発展的に研究を展開することは容易なことではない。その一方、 SiN_2 は高压合成法から発見された物質であるが、準安定的に常圧下で存在可能である。これは超高压力以外の非平衡合成プロセス(例えば薄膜法)による創製が可能であることを示唆しており、その展開には未知の可能性が秘められている。

2. 研究の目的

上記を踏まえ、本申請課題では我々が最近世界に先駆けて発見した第4の窒化珪素である『 SiN_2 』のバルク焼結体の合成と、その粒界・界面構造および機械特性の解明を目的とした。具体的には、 SiN_2 単相のバルク焼結体の合成に取り組み、粒界・界面の構造およびインデンテーション試験、破壊靱性測定から機械特性を原子レベルで解明することを目的とした。また、過去の Si_3N_4 に関する研究から、微量偏析した酸素が焼結性に及ぼす影響も議論されている。そこで $\text{Si}(\text{N},\text{O})_2$ 焼結体の合成も併せておこない、焼結メカニズムや機械特性への微量酸素の影響も明らかにする。シリコンと窒素はユビキタス元素であり、 SiN_2 の超硬質材としての展開は基礎および応用の両面から非常に重要である。

3. 研究の方法

本申請課題の目的を達成するためには、まず SiN_2 のバルク焼結体を合成する必要がある。合成にはダイヤモンドアンビルセルと呼ばれる高压発生装置を用いた。Siを窒素媒体と一緒に試料室に封入し、超高压下でレーザー加熱することで直接 SiN_2 を合成することを試みた。また、別の手法として事前に大型プレスで γ 型 Si_3N_4 の緻密焼結体を合成し、それを窒素と一緒に封入して高压下でレーザー加熱した。この手法であればSiを直接窒化した場合に比べ、試料室内の窒素の使用量を抑えられるというメリットがある。合成物の評価には、ラマン散乱分光測定およびXRD測定により、振動モードや結晶構造を解析して、 SiN_2 であることを確認した。硬質性評価にはナノインデンテーション法を用いた。

4. 研究成果

Siを窒素中で直接窒化する場合には、 SiN_2 の安定領域であれば最終的に SiN_2 が合成される。しかし、 $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{SiN}_2$ の反応が進む過程で大量の窒素を要し、試料室内の窒素量が思いのほか少なく十分窒化が進まないことも考えられる。そこで出発物質に Si_3N_4 を用いて、それをさらに窒化する手法を採用した。実験はキュレット径250 μm のDACを用いて、予備加圧したレニウムガasketに直径70 μm の穴を開け試料室とした。出発試料には大型プレス装置を用いて合成した γ - Si_3N_4 を使用した。mmオーダーの焼結体が合成されたので、それを50 μm 程度の微小多結晶片に粉碎しダイヤモンドアンビルセル実験用の試料とした。 γ - Si_3N_4 の焼結体は透明で赤外レーザー光を吸収しないため加熱ができない。そこで γ - Si_3N_4 の表面に金を蒸着した。この金蒸着した γ - Si_3N_4 と液体窒素を試料室に充填し、約60GPaまで加圧し、レーザー加熱を行った。充填直後の試料は多結晶ながらも光を透過したが、加熱後の試料は透過光が散乱し、粒子サイズの大きな多結晶体の存在を示唆するものであった。室温高压その場のラマン散乱測定から、過去に報告された SiN_2 と同様のスペクトルを得ることができ、 SiN_2 が合成されていることがわかった。常圧下まで減圧したところ、おおよそ30 μm 角の焼結体を回収することができた。回収したあとにXRD測定をおこなったところ、出発物質である γ - Si_3N_4 の他に、立方晶で指数付け可能なピークを検出した。過去の研究と比較すると SiN_2 で説明可能であった。次に微小試料に対して押

し込み硬さ測定を予定していたが、超高压実験で合成される不定形の微小試料に対する測定事例が乏しいことが分かり、まずはそのノウハウを構築することとした。そのためには SiN_2 よりも、大型プレス装置で合成された $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ の一欠片を測定する方が適切であると判断し、 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ の微小片を用いてナノインデンテーション測定のためのノウハウ構築を目指した。最初、微小片 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ をごく僅かな接着剤でスライドガラス上に固定し、測定を試みた。結果として、固定に用いたエポキシ樹脂が厚すぎたり、試料表面が平らでなかったりしたため、極端に低い押し込み硬さ値が計測された。そこで次に試料が動かないように、金属板に埋め込む方式へと改良した。しかし、表面の平坦さが不十分であったためか、圧子が試料に接触した瞬間、試料が動いてしまうことが多々あった。そこで微小試料が動かないように金属板にくぼみをつけ試料を固定し周りを接着剤で固定し、次に試料表面を平坦になるようにラッピングフィルムで研磨した。できる限り平坦な試料断面の試料で測定した結果、数 GPa 程度の押し込み硬さが得られた。しかしながら、この値は過去に報告された $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ の値の半分以下であった。今回の測定結果から、ダイヤモンドアンビルセルで合成される数～数十 μm の試料の実効的な硬さを測定するためにはナノインデンテーション法は必要不可欠な測定手法であると思われるが、定量値が試料の表面状態や固定の方法などに非常に大きな影響を受けることもわかった。再現性良く定量的な硬さの値が算出されるようにするためには、試料固定や合成後の表面処理などについて改良する必要性を強く感じた。

本研究では、主に取り組んだ SiN_2 のバルク焼結体の合成以外に、その先の展開を見越して次の二つのテーマにも取り組んだ。1つ目は、 SiN_2 薄膜合成とその特性評価に取り組むための予備実験である。 SiN_2 を薄膜で合成するメリットは、様々な物理特性評価において非常に重要である。超高压合成によるアプローチとして、まず Si 薄膜を酸化物基板上に成長させ、それをそのまま高压窒素雰囲気の中でレーザー加熱することが一番シンプルなプロセスとして考えられる。そのための予備実験として、 PtN_2 の薄膜を超高压下で合成する実験に取り組んだ。アルミナ基板上に Pt を 100 nm 程度の厚みで堆積させ、超高压窒素雰囲気下で加熱し、その組織をラマンおよび走査型電子顕微鏡で丁寧に観察した。 PtN_2 は SiN_2 と同じパイライト型の結晶構造をとるため、組織形成過程を考察する上で非常に重要である。今回の予備実験から、レーザー加熱のパワーや集光具合が組織形成に強い影響を与えていることがわかった。もう1つは、窒化物そのものの対象を広げた研究である。Si のような典型元素の窒化物は価数の多様性がなく、物質の組成や価数、結晶構造はユニークに決まる場合があるため理解しやすい。一方、我々は遷移金属全般を対象に、超高压下で窒素と直接反応させることで全く新しい窒素に富んだ窒化物を合成し報告している。しかしながら、その探索はごく限られた組成、条件に過ぎず、物性に関しては実験的に理解されているとは言い難い。そこで典型元素のみならず遷移金属も含めた系に拡張することで、硬質性以外に電気伝導性や磁性などの視点を取り入れた窒化物の物質科学の新しい展開が期待される。本研究では前期側の遷移金属を中心に 70 GPa までの範囲でも窒化物合成の研究に取り組み、いくつか新規物質の創製に成功し、現在投稿論文としてまとめている。今後は現在までの結果を一度精査し、修正点を洗い出すことでより確度の高い測定を行い、超高压下で合成される新物質の機能開拓へと繋げていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Niwa Ken, Iijima Yasunori, Ukita Masaya, Toda Ryuta, Toyoura Kazuaki, Sasaki Takuya, Matsunaga Katsuyuki, Gaida Nico Alexander, Hasegawa Masashi	4. 巻 1
2. 論文標題 Nitriding synthesis and structural change of phosphorus nitrides at high pressures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Raman Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jrs.6079	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 -
1. 著者名 長谷川 正、浅野 秀斗、張 仲景、佐々木 拓也、丹羽 健	4. 巻 50
2. 論文標題 新規遷移金属多窒化物の超高压高温合成と圧縮および熱膨張特性	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 熱測定	6. 最初と最後の頁 13~19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11311/jscta.50.1_13	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 -
1. 著者名 Asano Shuto, Niwa Ken, Sasaki Takuya, Gaida Nico Alexander, Hasegawa Masashi	4. 巻 51
2. 論文標題 High pressure synthesis and the valence state of vanadium ions for the novel transition metal pernitride, CuA12-type VN2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 2656~2659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt04310b	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 -
1. 著者名 Niwa Ken, Iizuka Tomoki, Kurosawa Masashi, Nakamura Yuto, Okadome Valencia Hubert, Kishida Hideo, Nakatsuka Osamu, Sasaki Takuya, Gaida Nico Alexander, Hasegawa Masashi	4. 巻 12
2. 論文標題 High-pressure polycrystalline thin-film synthesis and semiconducting property of platinum pernitride	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 055318~055318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0090089	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 -

1. 著者名 Soda Kazuo, Kawada Takuya, Niwa Ken, Hasegawa Masashi, Ikemoto Yuka	4. 巻 91
2. 論文標題 Synchrotron-Radiation Infrared Microspectroscopy of Marcasite-Type NiN ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 44702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.91.044702	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 -

1. 著者名 Sasaki Takuya, Yamamoto Takuro, Asano Shuto, Niwa Ken, Hasegawa Masashi	4. 巻 52
2. 論文標題 High-pressure synthesis and crystal structures of molybdenum nitride Mo ₃ N ₅ with anisotropic compressibility by a nitrogen dimer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 469 ~ 475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt03433f	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 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 丹羽健
2. 発表標題 ダイヤモンドアンビルセルを用いた新物質合成と物質科学
3. 学会等名 日本高圧力学会主催 未来を拓く高圧力科学技術セミナーシリーズ (45) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丹羽 健, 深井 俊史, 神 有輝, 佐々木 拓也, 長谷川 正
2. 発表標題 窒化炭素系化合物の超高压合成と相安定性
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 2023 年年会
4. 発表年 2023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	ガイダ ニコアレキサンダー (Gaida Nico Alexander) (70837559)	名古屋大学・工学研究科・特任助教 (13901)	ドイツに帰国したため、2021年8月20日をもって分担者から外れた。

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
---------	---------