

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月12日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22686061

研究課題名（和文）超高压环境下フラックス法開発による窒化炭素結晶合成

研究課題名（英文）Synthesis of carbon nitride crystals using flux method under ultra high pressure.

研究代表者

川村 史朗（KAWAMURA FUMIO）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主任研究員

研究者番号：80448092

研究成果の概要（和文）：炭素を含む合金融液中に、超高压の窒素ガスを原料として溶解させることで窒化炭素結晶を晶出させるという試みを行った。Na-C系の融液中に超高压の窒素ガスを溶解させたところ、アモルファスの窒化炭素結晶が合成された。さらに、この合成物はN/C比が1以上の値を有していることが判明した。

この手法を他の窒化物合成にも応用した結果、初めて六方晶の混在しない単相立方晶 GaN ナノ粒子の合成に成功した。この立方晶 GaN ナノ粒子にユーロピウムをドーピングした結果、紫外光入射に対して明瞭な赤色の蛍光を確認した。

研究成果の概要（英文）：We tried to synthesize carbon nitrides by supplying ultra high pressure nitrogen gas into alloy melt including carbon element. We could confirm the synthesis of amorphous carbon nitrides having high nitrogen ratio of $N/C > 1$ in a C-Na melt system.

The synthesis method developed in this study was applied for the synthesis of other nitrides. As a result, single phase cubic-GaN nano-particles were successfully synthesized for the first time. We tried to dope europium element to the cubic-GaN nano-particles, led to the red fluorescent light in reaction to incidence of ultra-violet light.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2012年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：カーボン材料

1. 研究開始当初の背景

1989年に、計算によって窒化炭素結晶(α -、 β -、cubic- C_3N_4)の硬度(体積弾性率)がダイヤモンドを上回ることが予測されて以降、実際の合成に向けて多くの実験的試みがなされてきた。中でも、数万気圧程度の超高压

下での合成実験は、ダイヤモンド合成の実績から窒化炭素結晶合成においても本命視され、世界各国で研究されてきた。その結果、炭素-窒素系の新物質は多く発見されたものの、目的相の合成には至っていなかった。

2. 研究の目的

ダイヤモンド以上の硬度を有することが計算から予測されている窒化炭素結晶を、“超高压環境下におけるフラックス法”を開発することによって合成する。

基礎研究・産業応用の可能性両面からの検討を行うため、ダイヤモンド合成等に広く使用されているベルトタイプの超高压装置を改良することで実験を実施する。粉末結晶を得ることを第一段階の目標として実験を行い、最終的にはフラックス法最大の利点である“単結晶育成”までを目的の範疇とする。単結晶が得られた場合には、硬度その他の物性を確定する。

3. 研究の方法

本研究において取り組む主たる具体的課題は、①窒化炭素結晶合成に有効なフラックス探索、②超高压装置の開発・改良、③生成サンプルの評価である。

①フラックス探索においては、炭素、窒素溶解度をそれぞれ少なくとも ppm から mol% オーダーの範囲で制御可能であることが分かっているアルカリ金属を中心として研究を行う。

②超高压装置の開発・改良においては、ベルト型高压発生装置(現有設備)に対して、気体原料を封入可能なカプセルを開発・導入する。③生成サンプルの C-N 結合状態を IR, XPS, EELS 測定によって決定し、窒素・炭素組成比は燃焼測定によって決定する。これらのデータを合成条件決定にフィードバックし、最適な温度・圧力を決定する。目的相が得られた場合は、体積弾性率を測定する。

4. 研究成果

ベルト型高压装置内部に、フラックス及びアジ化ナトリウムを充填した金属カプセルをセットした後、温度上昇によってアジ化ナトリウムを爆発分解させることで、最高で 3,300atm の超高压窒素ガスを発生させることに成功した。(図 1)

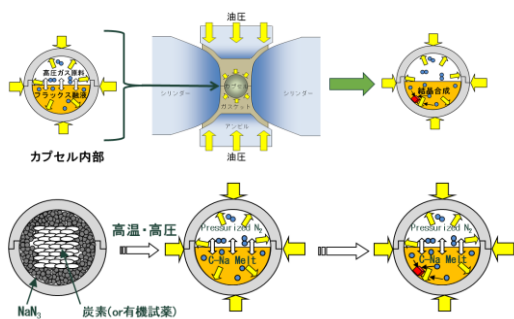


図 1. 上図:ベルト型高压装置内に設置された高压ガス封入カプセルの様子。下図:カプセル内部での結晶合成の様子。

上述の手法で C-Na 系合金溶液中に超高压窒素ガスを供給した結果、高窒素組成のアモルファス窒化炭素の生成に成功した。(図 2)

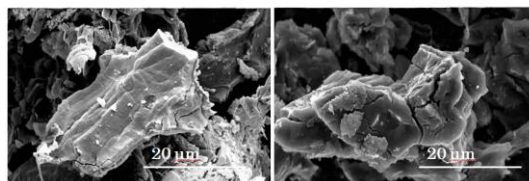


図 2. Na フラックス中で得られた C-N 系化合物の SEM 写真 (左: 0.5 時間反応後。右: 20 時間反応後)

この可能物は IR 測定からも C-N 結合及び C=N 結合を有していることが確かめられた。さらに、合成の経時時間と共に C-N 結合から C=N 結合が優勢の可能物へと変化していくことが分かった。(図. 3)

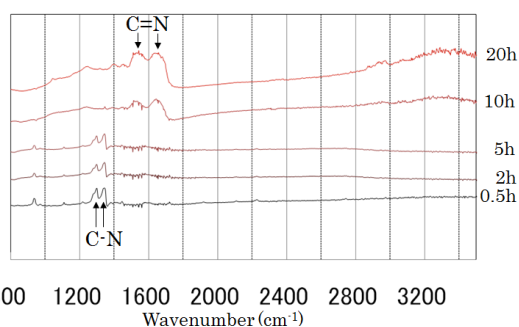


図 3. Na フラックス中で得られた C-N 系化合物の IR 吸収スペクトルの経時変化

また、本手法を他の窒化物結晶合成に応用した結果、Ga-Na フラックス系を使用した際に、立方晶窒化ガリウムのナノ粒子の合成に成功した。(図. 4)

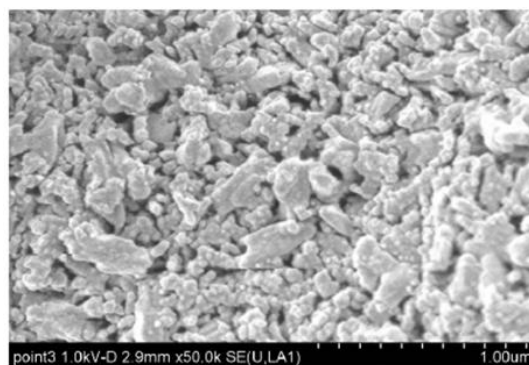


図 4. 高压ガス溶解法で得られた立方晶 GaN ナノ粒子の SEM 写真

また六方晶に対する立方晶の生成比は、低温・高压ほど高く、550℃以下で窒素圧が 1,000 気圧以上の時、ほぼ単相の立方晶となることが分かった。(図. 5)

これは、汎用の HIP 装置でも到達可能な温度・圧力であり、産業応用の可能性が大きく拓かれた。

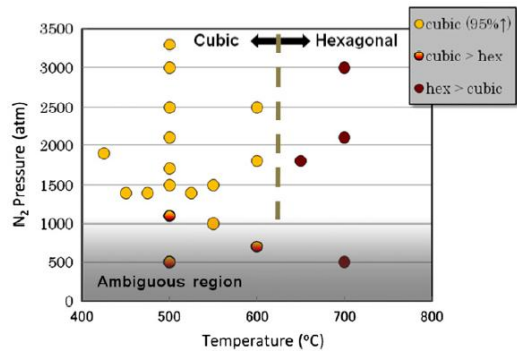


図 5. Na フラックス中での立方晶 GaN 生成領域の合成温度、窒素圧力相図

立方晶の窒化ガリウムがほぼ単相で合成された例はこれまでにない上に、XRD 測定によって得られた窒化ガリウム結晶は極めて結晶性が高いことが判明した。(図. 6)

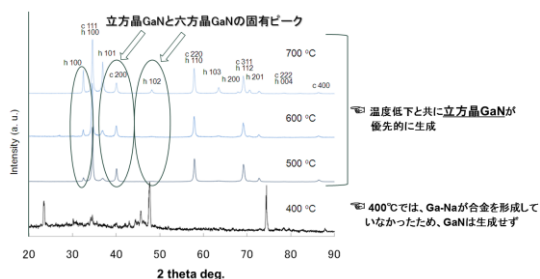


図 6. Na フラックス中で合成された立方晶 GaN の XRD プロファイル

この窒化ガリウムにユーロピウムのドーピングを試みた結果、立方晶窒化ガリウム中に初めてユーロピウムのドーピングが確認された。(図. 7)

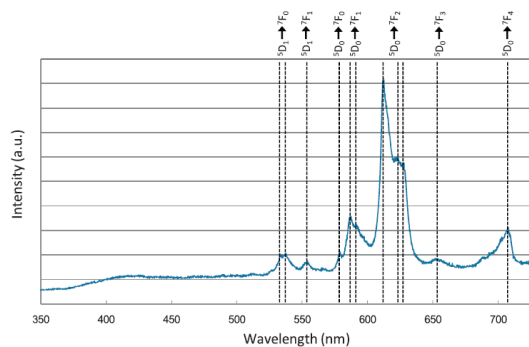


図 7. Na フラックス中で合成された立方晶 GaN のカソードルミネッセンススペクトル

ユーロピウムをドーピングした立方晶窒化ガリウムを XANES 測定によって結晶中での価数を測定した結果、ドーピングされたユーロピウムは全て 3 価であることを特定し、紫外光の照射に対して明瞭な赤色の蛍光を示した。(図. 8)

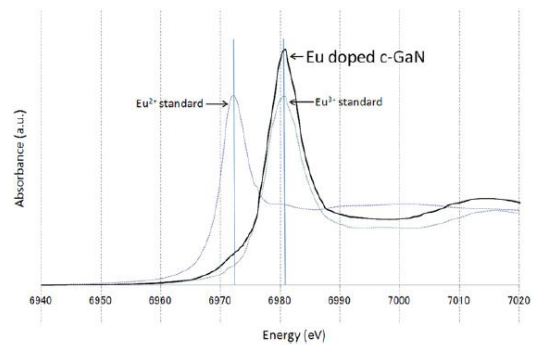


図 8. ユーロピウムをドーピングした立方晶 GaN の XANES プロファイル。ユーロピウムは全て 3 価で存在していることを特定

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① Fumio Kawamura, Kenji Watanabe, Takashi Takeda, Takashi Taniguchi, “Synthesis of high crystallinity cubic GaN nanoparticles using the Na flux method. – A proposed new usage for a belt-type high-pressure apparatus”
J. Crystal Growth 321 (2011) 100–105
査読有

- ② Fumio Kawamura, Takashi Taniguchi, “Synthesis of cubic-GaN nanoparticles using the Na flux method – A novel use for the ultra-high pressure apparatus”
Conference Proceedings – International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, No. 5516353, (2010). 199–202
査読無

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① “高圧気体封入技術を用いた窒化物結晶合成”
(第 51 回高圧討論会, 2010 年 10/20–10/22, 仙台市戦災復興記念館)

Fumio Kawamura, Takashi Taniguchi

- ② “超高压装置を用いた立方晶 GaN ナノ粒子の合成”
(第 29 回電子材料シンポジウム (EMS-29), 2010 年 7/14–7/16, 修善寺)

Fumio Kawamura, Takashi Taniguchi

- ③ “Synthesis of Cubic-GaN Nanoparticles Using the Na Flux Method – A Novel Use for

the Ultra-High Pressure Apparatus -”
(International Conference on Indium
Phosphide and Related Materials, 2010 年
5/31-6/4, Takamatsu, WeP6)

F. Kawamura and T. Taniguchi

④ “窒化炭素結晶合成に向けたフラックス探索
-超高压を用いた取り組み-”

(第23回ダイヤモンドシンポジウム, 2009 年
11/18-11/20, P1-28, 千葉)

Fumio Kawamura, Takashi Taniguchi

⑤ “超高压下における窒化炭素結晶のフラ
ックス合成”

(第2回次世代窒化物討論会, 2009 年
8/28-8/29, 宮城)

Fumio Kawamura, Takashi Taniguchi

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/high-pressure/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川村 史朗 (KAWAMURA FUMIO)

物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニ
ット・主任研究員

研究者番号：80448092

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

(なし)