

実験課題番号：2005B0887

研究題目：窒化物ナノ粒子合成におけるアモルファス前駆体の構造変化の過程の解明

実験責任者：多々見純一（横浜国立大学大学院環境情報研究院）

使用ビームライン：BL04B2

主著者	0016729	Tatami Junichi	横浜国立大学
共著者	0001457	Kohara Shinji	(財)高輝度光科学研究センター
	0009586	Wakihara Toru	横浜国立大学

【研究目的】

窒化物ナノ粒子の合成のためには、前駆体からの結晶化過程の制御が重要である。本研究では、窒化物ナノ粒子の生成メカニズムに関して、その全生成過程を原子レベルで解明し、その合理的合成手法を確立することを目的としている。そこで我々は EXAFS、ラマン分光、NMR など従来法の分析装置では得ることのできない知見を SPring-8 での実験から明らかにすることを考えた。今回の実験では非晶質シリカの窒化過程に着目し、高エネルギー X 線の回折データ (61.7 keV ; Wavelength = 0.20 \AA , $Q_{max} = 25$) より実空間のサブナノメートルスケールの構造変化過程を明らかにすることを試みた。

【実験】

市販のシリカを原料粉末として用いた。これをアンモニアガス中で、 1400°C 、0-2 時間保持の条件で焼成することにより、還元窒化を行った。回折実験は SPring-8 の高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 にて行った。また、フーリエ変換により得られる実空間関数の分解能向上のため $Q = 25 \text{ \AA}^{-1}$ ($Q = 4\pi / \lambda \sin \theta$ c 2θ : 回折角, λ : X 線の波長) まで回折パターン測定を行った。また、比較のために市販窒化ケイ素の回折パターンも測定し、比較・解析を行った。測定したサンプルは以下の通りである。

- ① シリカ (SiO_2 , amorphous)
- ② 酸窒化物 (1400°C 0 時間焼成, N=23wt% amorphous)
- ③ 酸窒化物 (1400°C 2 時間焼成, N=29wt% amorphous+crystalline)
- ④ 窒化ケイ素 ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, crystalline)

【結果と考察】

Fig. 1 に各サンプルの全相関関数 $T(r)$ を示す。1.6-1.8 \AA のピークは、N が構造内に取り込まれるにつれて長距離側へシフトすることが分かる。これは Si-O はおよそ 1.61 \AA であるのに対し Si-N はおよそ 1.74 \AA であることに対応すると考えられる。3 \AA 以上は第二近接以上の Si-Si, Si-N, Si-O 等の相関、いわゆる中距離構造を示している。図より窒化ケイ素が生

成するに伴い、第二近接 Si-N や Si-Si 等の距離を変化させながら結晶化していることが分かる。特に③は 3.7・3.8Å のピーク位置が④の窒化ケイ素のピーク位置とずれている。計算機シミュレーションにより得られる動径分布関数との比較より窒化ケイ素を構成する 3,4 員環は結晶化の最終段階で生成することが明らかになった。今後は得られた知見をもとに、Si-O-N 系から Si-Al-O-N 系へ展開し、窒化物の非晶質から結晶相への構造変化過程の詳細を明らかにするとともに、窒化物ナノ粒子の合理的合成法の確立にフィードバックさせる予定である。

発表形式：原著論文、投稿／発表時期：1 年以内、誌名：未定

学会発表 セラミックス協会年会（2006 年 3 月東京）

5th International Symposium on Nitrides (2006, Turkiye)

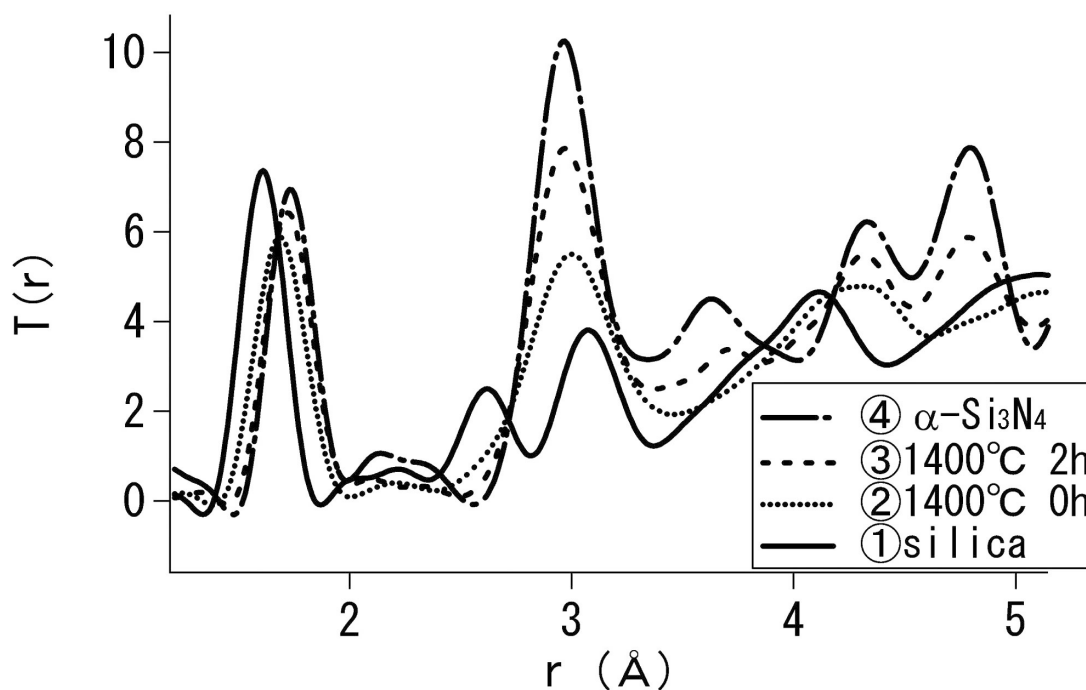


図1 得られたサンプルの全相関関数($T(r)$)