



高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ：Ni-N₂系新規窒化物の合成と構造評価

丹羽 健¹, 福井 陸², 長谷川 正¹

¹名古屋大学工学研究科, ²名古屋大学工学部

キーワード：超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, 高密度相, 遷移金属窒化物

1. 背景と研究目的

酸化物同様、優れた機能性材料が窒化物には存在するが、大気中における安定性や合成の煩雑さからその物質系は限られている。特に窒素は大気中では非常に安定な窒素分子として存在し、高温では窒化物が分解してしまうという取扱いの難しさが、窒化物の物質科学の展開の足枷になっている。一方、高圧実験手法を用いると、揮発性の高い元素を封圧することができ、また窒素分子との反応においても反応性が高い超臨界状態の窒素流体が使えるという利点がある。したがって超高圧実験手法を用いれば、新しい窒化物の物質科学が展開できると期待される。我々はここ数年、新規な白金族窒化物 (RhN₂[1] および RuN₂[2]) や 3d 遷移金属窒化物[3]の合成に成功した。その一方、Fe や Co より後期側の Ni や Cu に関しても結晶化学や電子物性への興味から窒化物の合成を試みてきたが、結晶構造を含めまだ十分なデータを得るには至っていない。本実験ではまだ詳細が明らかにされていない Ni の新規窒化物合成とその詳細を調べたので報告する。

2. 実験内容

高温高圧合成にはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。ガスケットにはSUSを用い、350 μm のキュレット径のアンビルで予備加圧し、直径約 150 μm の穴をあけ試料室とした。試料には 10 μm 程度の厚みの Ni 箔を用いた。Ni 箔表面の酸化被膜を除去して試料室中央に配置し、液体窒素と圧力測定用のルビーと共に封入した。その後、室温下で目的圧力まで加圧してから赤外レーザーを照射することで高温高圧状態を実現した。加熱した試料は、高圧その場におけるラマン散乱測定および XRD 測定により評価した。高圧その場 XRD 測定はあいち SR の BL2S1 にておこない、カメラ長は 100-200 mm, 波長は 0.75 Å, X 線サイズは 75 μm で測定した。高角度まで回折ピークを得るため、入射 X 線に対してセルを一定角度傾けて測定した。合成実験は 42 GPa 以上の圧力でおこなった。

3. 結果および考察

ラマン散乱測定および前回の BL2S1 における実験 (2017N2002) から、45 GPa における加熱により、新規 Ni 窒化物の合成が示唆された。その後、この圧力下で高圧その場 XRD 測定をおこなったところ、Ni でも N₂ でも説明が付かない回折プロファイルが検出され、marcasite 型 NiN_{2-x} およびウルツ鉱型 NiN_{1-y} の可能性が浮上した。しかしながら、marcasite 型の回折強度が理論回折強度から大きく異なっている点など検討すべき課題が浮上した。この原因の一つとして窒化が不十分と考え、今回、より長い時間加熱した試料を準備した。その結果、ほぼ marcasite 型 NiN_{2-x} のピークのみ出現した回折プロファイルを得ることに成功した。今後より詳細に解析することで Ni 窒化物中の N-N 間距離など、多窒化物の結晶化学を議論する重要な情報を得る予定である。

4. 参考文献

1. K. Niwa, et al. *Inorganic Chemistry* 53 (2014) 697-699
2. K. Niwa, et al., *Chemistry-A European Journal* 20 (2014) 1-5
3. K. Niwa, et al., *Inorganic Chemistry* 56 (2017) 6410-6418