



## 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 ：新規ニッケル窒化物の合成と評価

丹羽 健, 寺部 俊紀, 高山 新, 長谷川 正  
名古屋大学工学研究科

キーワード：超高圧, ダイヤモンドアンビルセル, 多窒化物

### 1. 背景と研究目的

窒化物は酸化物同様、硬質性、耐熱性、強磁性や超電導性など優れた機能性材料としてひろく認識されている。その合成に関しては窒素分子やアンモニアを用いた直接反応が一般的であるが、窒素親和性や窒素分子の高い安定性から合成が可能な窒化物は限られている。その一方、高圧下における窒素分子との直接反応は、常圧下では合成不可能な組成および結晶構造を取る窒化物の合成が可能となる。我々はここ数年、最後まで合成されていなかった  $\text{RhN}_2$ [1]および  $\text{RuN}_2$ [2]の合成に成功し、ごく最近では  $\text{Fe}$  および  $\text{Co}$  の新規窒化物の合成に成功した[3]。物性測定は難しいが、構造解析の結果と電子構造計算により  $\text{CoN}_2$  や  $\text{NiAs}$  型  $\text{FeN}$  が強磁性を示す可能性が高いことを報告した。本研究ではまだ発見されていない  $\text{Ni}$  の新規窒化物合成とその評価を目指して研究をおこなった。

### 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。350  $\mu\text{m}$  のキュレット径のアンビルで予備加圧し、直径約 150  $\mu\text{m}$  の穴をあけ試料室とした。薄片化した  $\text{Ni}$  箔を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。目的圧力まで加圧したのち、レーザーを照射することで高温状態を実現した。合成実験は 45 GPa までの圧力範囲として、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 AichiSR の BL2S1 にておこなった。小さな  $d$  値の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。回折 X 線プロファイルは IPAnalyzer により 1 次元化し相同定をおこなった。

### 3. 結果および考察

高圧下における加熱において、40 GPa 以下では試料表面の金属光沢は消失するものの、ラマン散乱ピークは観測されなかった。一方、45 GPa では加熱後同様に金属光沢は消失し、かつラマン散乱測定からシャープなピークが観測された。よって 45 GPa 以下で新規な  $\text{Ni}$  窒化物が合成された可能性が高い。この状態で高圧その場 XRD 測定をおこなった。回折リングはスポッティーであり、高圧高温で粒成長したと思われる。1 次元化した回折プロファイルを解析したところ、六方晶と立方晶で指数付け可能な回折ピークであることがわかった。立方晶相の格子定数比はマーカサイト型  $\text{CoN}_2$  と非常に近い値であった。従って、 $\text{Ni}$  も超高圧下で窒素分子と反応し多窒化物を形成することがわかった。一方、立方晶に関してはウルツ鉱型  $\text{NiN}_x$  である可能性が高い。高圧下で合成された立方晶は常圧下まで回収可能であるが、立方晶は 2~3 GPa 付近で低圧相に構造相転移した。低圧相の結晶構造に関しては現在解析中である。

### 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