



# 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 ：ポスト遷移金属元素窒化物の超高圧合成

AichiSR

丹羽 健, 野村 俊介, 佐々木 拓也, 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, 微小試料, ポスト遷移金属元素

## 1. 背景と研究目的

超高圧下での直接窒化により、窒素に富んだ組成の金属多窒化物  $MN_x$  ( $M$ : 金属元素,  $x \geq 2$ ) が相次いで合成されている。これらの多窒化物は構造中の窒素間に結合を持ち、それに由来する超硬質性や半導体特性、高エネルギー密度を示すことなどから、結晶化学や材料科学などの分野で注目を集めている。一方、鉛やアンチモン、ビスマスといった重いポスト遷移金属元素は、常圧下でアジ化物 ( $N_3^-$ ) を形成することが知られているものの、他に窒化物を形成するといった報告はない。一方、ポスト遷移金属元素の中でも Tl, Sn, Pb, Sb, Bi は、その族の価数よりも 2 つ低い酸化状態で化合物を形成し、最外殻の s 軌道にある電子が化学的に不活性に見える不活性電子対効果と呼ばれる性質を示す。また、その結果生じた孤立電子対は立体化学的に活性となる場合があり、結晶構造中の配位環境に歪みを生じさせる。その代表的な例として、歪んだ NaCl 型構造や CsCl 型構造をとる TlF, SnO, PbO がある。Sb, Bi も不活性電子対効果を示すため、孤立電子対が立体化学的に活性となった SbN, BiN を形成することが予想されるが、Sb-N 系, Bi-N 系において現在までに結晶構造が報告されている化合物はアジ化物 ( $N_3^-$ ) のみである。そこで、本研究では超高圧下における直接窒化合成法を用いて新規窒化アンチモンならびに新規窒化ビスマスを合成し、その結晶構造および相安定性を放射光により解明することを目的とした。

## 2. 実験内容

高圧高温実験にはキュレット径 250  $\mu\text{m}$  または 350  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドアンビルセルと波長 1090 nm のファイバーレーザーを用いた。予備加圧により圧痕をつけたステンレスガスケットまたはレニウムガスケットに直径約 150  $\mu\text{m}$  の試料室となる穴をあけ、成形した金属箔と液体窒素を圧力測定用のルビーと共に充填した。合成は約 30 GPa から 70 GPa までの圧力範囲で行った。目標圧力まで室温で加圧した後、レーザー加熱を行った。レーザー照射部では白色の輻射光が観察されたことから、加熱温度は約 2000 K 以上になっていたと考えられる。合成した試料は BL2S1 における室温高圧下および室温常圧下におけるその場 X 線回折測定により評価した。

## 3. 結果および考察

約 40 GPa 以上において加熱後にビスマスや窒素では説明できない多数の X 線回折ピークを観測した。この X 線回折パターンは加熱後から常圧下までの減圧過程において可逆的な変化を示した。常圧回収後の試料の X 線回折パターンはビスマスや既報のアジ化物では説明できず、 $a = 5.366(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.552(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.438(2) \text{ \AA}$  の直方晶系で指数付けすることができた。空間群は消滅則から  $Pbna$  に決定することができた。EDX による組成分析ではビスマスの他に窒素のピークが検出された。これらの結果から高圧高温下でビスマス窒化物が合成され、これが減圧により構造相転移をして常圧下に回収されたことがわかった。また、常圧下に回収されたこのビスマス窒化物は、集光した可視光の照射により爆発的な分解反応を示した。可視光レーザー照射前の試料は黒色であったが、可視光レーザー照射後の試料は金属光沢を示し、分散していた。このことからビスマス窒化物は非常に高活性な高エネルギー物質であると考えられる。今後この新規化合物の詳細な構造や圧縮挙動などを調べていく予定である。