



高圧下で合成された微量試料の粉末 X 線回折測定 ：逆 TiS 型窒化ニオブの高圧合成と結晶構造解析

佐々木 拓也，生駒 鷹秀，丹羽 健，長谷川 正
名古屋大学 大学院工学研究科

キーワード：超高压力合成法，窒化物，窒化ニオブ，結晶構造解析

1. 背景と研究目的

遷移金属窒化物は高硬度，超伝導など様々な物性を示す化合物群として知られており，工業的にも広く用いられている．中でも窒化ニオブは超伝導を示す物質として様々な化合物が報告されている．例えば， NbN_6 八面体で構成される NaCl 型 $\delta\text{-NbN}$ は $T_c = 17.3 \text{ K}$ で超伝導を発現する[1]．この他にも， NbN_6 三角柱で構成される TiP 型 $\varepsilon\text{-NbN}$ （超伝導転移温度 $T_c = 11.6 \text{ K}$ ）[2]や逆 NiAs 型 $\delta'\text{-NbN}$ [3]などがある．本研究では，NaCl 型構造と逆 NiAs 型の中間的な構造である逆 TiS 型 Nb_xN ($x \sim 0.84$) [4]に着目した． NbN_6 八面体と NbN_6 三角柱から構成されるこの物質も超伝導の発現が期待されるが，先行研究では不純物が多く含まれており，物性に関する評価は行われていない．物質本来の物性を評価するには単結晶が最適であり，塩化アンモニウムを用いた高温高圧下での窒化物合成と結晶成長を行った．塩化アンモニウムは常温常圧で取り扱いが容易な固体窒素源であり，高温高圧下では溶融した状態で窒素源およびフラックスになる[5]．本課題では，高温高圧下で NH_4Cl との反応により合成した逆 TiS 型 Nb_xN の放射光粉末 X 線回折測定とその結晶構造解析を行った．

2. 実験内容

試料の高温高圧合成には DIA 型マルチアンビルプレスを使用した．NaCl 型 NbN 及び NH_4Cl をグローブボックス内でモル比 1:2 となるように混合した粉末を出発原料とした．出発試料を充填した高压セルを 3 GPa まで加圧し，700–800 °C で 30 分間，加熱を行った．加熱終了後，常圧まで減圧し，回収試料を純水で NH_4Cl を洗浄除去した．得られた試料を放射光粉末 X 線回折測定し，結晶構造解析した．

3. 結果および考察

3 GPa，700–800 °C，30 min の条件で合成した試料は目的相逆 TiS 型 Nb_xN が主相として生成し，僅かに rutile 型 NbO_2 が不純物相として残存した．この試料を放射光粉末 X 線回折測定し，先行研究の逆 TiS 型 $\text{Nb}_{0.84}\text{N}$ をモデル構造としてリートベルト解析を行い，図 1 のような結晶構造が得られた．精密化の結果，格子定数は $a = 2.98898(2) \text{ \AA}$ ， $c = 23.8616(2) \text{ \AA}$ （空間群 $R\bar{3}m$ ）となり，先行研究とほぼ一致した．また，八面体サイト及び三角柱サイトの Nb が欠損し， $\text{Nb}_{0.80}\text{N}$ ($Z = 9$) であることが精密化の結果，明らかとなった．この試料の SEM 像では，明確な晶癖を有した六角板状単結晶が観察された．目的相逆 TiS 型 Nb_xN が三方晶系であることから，この単結晶は逆 TiS 型 $\text{Nb}_{0.80}\text{N}$ の単結晶であると考えられる．得られた六角板状結晶のサイズは 10 μm 以下であり，今後，物性測定のために合成試料の単相化及びより大きな単結晶の育成を行う予定である．

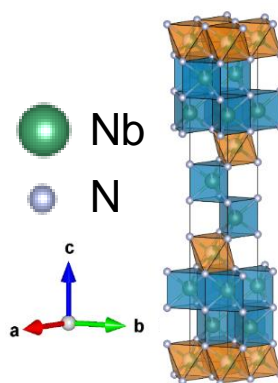


図 1 逆 TiS 型 Nb_xN の結晶構造

4. 参考文献

- [1] K.S. Kesar et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 370–374 (1971).
- [2] Y. Zou et al., *Sci. Rep.*, **6**, 22330 (2016).
- [3] R. Musenich et al., *J. Alloys Compd.*, **209**, 319–328 (1994).
- [4] N. Frenzel et al., *Zeitschrift Für Naturforsch. B*, **66**, 1–6 (2011).
- [5] T. Sasaki et al., *Inorg. Chem.*, in press.