



# 高圧下で合成された微量試料の粉末 X 線回折測定 ：低温 XRD 測定による種々の窒化ニオブの熱膨張係数測定

生駒 鷹秀, 佐々木 拓也, 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, 低温その場粉末 X 線回折測定

## 1. 背景と研究目的

遷移金属窒化物は高硬度や超伝導などの様々な物性を示す化合物群として知られている。中でも窒化ニオブは Figure 1 に示したような多種多様な結晶構造の多形が報告されている。例えば,  $T_c = 17.3$  K で超伝導を発現する NaCl 型  $\delta$ -NbN は  $\text{NbN}_6$  八面体で構成される。この他にも,  $\text{NbN}_6$  三角柱で構成される TiP 型  $\epsilon$ -NbN や逆 NiAs 型  $\delta'$ -NbN などが存在する。また, 近年報告された逆 TiS 型  $\text{Nb}_x\text{N}$  ( $x \sim 0.84$ ) [1] は  $\text{NbN}_6$  八面体と  $\text{NbN}_6$  三角柱から構成され, NaCl 型と逆 NiAs 型の間隔的な構造である。しかしながら, これらのニオブ窒化物の諸物性について系統的に調査された報告はない。本研究グループでは, 金属ニオブやニオブ窒化物を  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と高温高圧下で反応させることにより, 上記のニオブ窒化物の高圧合成を可能にしてきた。本課題では, 高圧合成した種々のニオブ窒化物の放射光低温 XRD 測定により熱膨張係数の算出を行った。

## 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。金属 Nb と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の混合粉末 (モル比 1:2) もしくは NaCl 型 NbN および  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (モル比 1:2) の混合粉末を出発原料とした。出発試料を充填した高圧セルを 3–6 GPa まで加圧し, 800–1200 °C で 30–60 分間, 加熱を行った。加熱終了後, 常圧まで減圧し, 回収試料を純水で洗浄して  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を除去した。得られた試料を低温その場粉末 X 線回折測定し, 低温熱膨張係数を算出した。

## 3. 結果および考察

高温高圧合成した種々のニオブ窒化物について, 20 °C から -140 °C までの範囲で 20 °C ごとに低温その場粉末 X 線回折測定を行い, 各温度で算出された格子定数の温度依存性から線熱膨張係数および体積熱膨張係数を算出した。 $\text{NbN}_6$  三角柱のみから構成される逆 NiAs 型  $\delta'$ -NbN と TiP 型  $\epsilon$ -NbN については, 線熱膨張係数に大きな異方性が存在することが判明した。一方,  $\text{NbN}_6$  八面体と  $\text{NbN}_6$  三角柱の両方から構成される逆 TiS 型  $\text{Nb}_x\text{N}$  については, 線熱膨張係数に比較的小さな異方性のみが存在することが判明した。この差はニオブ窒化物を構成する多面体の差に起因すると考えられ,  $\text{NbN}_6$  三角柱はより異方的な熱収縮挙動を示すと推察される。今後, これらのニオブ窒化物に関して, 他の物性についても測定および評価を行っていく予定である。

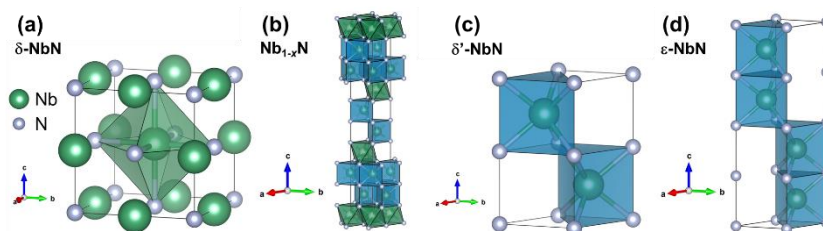


Figure 1 種々のニオブ窒化物の結晶構造

## 4. 参考文献

[1] N. Frenzel, E. Irran, M. Lerch, and A. Buchsteiner, *Z. Naturforsch., B*, **66**, 1–6 (2011).