

前期遷移金属窒化物の超高压合成と  
結晶化学

名古屋大学大学院工学研究科 物質科学専攻

高圧力物質科学研究グループ 博士後期課程

浅野秀斗

## 目次

第 1 章 緒論	1
1.1 遷移金属窒化物とその高压合成手法による展開	1
1.2 合成報告されている 2 元系遷移金属窒化物のまとめ	4
1.2.1 大気圧下または減圧下で合成される遷移金属窒化物	4
1.2.2 100 GPa 以下の高圧力下で合成される遷移金属多窒化物	6
1.2.3 100 GPa 以上の高圧力下で合成される遷移金属多窒化物	13
1.3 本研究の目的	15
参考文献	16
第 2 章 実験方法	25
2.1 高压合成	25
2.1.1 高圧力発生装置および物質合成	25
2.2 原料および試料充填方法	28
2.3 圧力測定手法	31
2.3.1 ルビー蛍光法による圧力決定	31
2.3.2 ダイヤモンドのラマンスペクトルの圧力依存性による圧力決定	32
2.4 X 線回折測定による合成試料の相同定および結晶構造解析	34
2.4.1 Cu-K $\alpha$ 線源を用いた XRD 測定	34
2.4.2 あいちシンクロトロン光センターでの XRD 測定	35
2.4.3 SPring-8 での XRD 測定	37
2.4.4 結晶構造解析	39
2.5 ラマン分光測定	41
2.6 X 線吸収端微細構造解析	42
2.6.1 参照試料の測定	43
2.6.2 高压合成試料の測定	45
2.7 第一原理計算	46
参考文献	47

<b>第 3 章</b>	<b><i>TM-N</i> 系新規化合物 (<i>TM</i>=V, Mn, Nb) の高圧合成と結晶構造</b>	<b>50</b>
3.1	V-N 系試料の高圧合成実験結果	50
3.1.1	原料および高圧合成装置	50
3.1.2	新規 CuAl <sub>2</sub> 型 VN <sub>2</sub> の合成と結晶構造解析	50
3.2	Mn-N 系試料の高圧合成実験結果	60
3.2.1	原料および高圧合成装置	60
3.2.2	原料にθ-MnN を用いて約 60 GPa で行った窒化実験結果	61
3.2.3	新規高圧相 NiAs 型 MnN の合成および結晶構造と相安定性	63
3.2.4	MnN <sub>2</sub> の高圧合成および結晶構造と相安定性	74
3.3	Nb-N 系試料の高圧合成実験結果	92
3.3.1	原料および高圧合成装置	92
3.3.2	新規 U <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 型 Nb <sub>2</sub> N <sub>3</sub> の合成と結晶構造	92
3.4	まとめ	100
	参考文献	102
<b>第 4 章</b>	<b><i>TM-N</i> 系新規化合物 (<i>TM</i> = V, Mn, Nb) の弾性特性</b>	<b>110</b>
4.1	圧縮特性の評価方法	110
4.2	CuAl <sub>2</sub> 型 VN <sub>2</sub> の圧縮特性	112
4.3	MnN の圧縮特性	117
4.4	MnN <sub>2</sub> の圧縮特性	119
4.5	U <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 型 Nb <sub>2</sub> N <sub>3</sub> の圧縮特性	123
	参考文献	127
<b>第 5 章</b>	<b>遷移金属多窒化物の結晶化学</b>	<b>128</b>
5.1	遷移金属窒化物の熱膨張特性	128
5.1.1	熱膨張特性の評価方法	128
5.1.2	CuAl <sub>2</sub> 型 VN <sub>2</sub> の熱膨張特性	129
5.1.3	U <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 型 Nb <sub>2</sub> N <sub>3</sub> の熱膨張特性	135
5.2	N-N dimer を持つ遷移金属二窒化物の結晶化学	141
5.3	N-N dimer を持つ遷移金属多窒化物の弾性特性	151

参考文献	153
第 6 章 総括	156
謝辞	159

# 第 1 章 緒論

## 1.1 遷移金属窒化物とその高圧合成手法による展開

金属窒化物は金属結合，共有結合，イオン結合などの多様な結合様式をとり，特有の物理的・化学的性質を示す．特に，遷移金属窒化物は，磁性，耐食性，硬質性や超伝導性など多様な興味深い特性を示し，機能性材料として期待される物質群である．例えば，NaCl 型構造を有する $\delta$ -NbN[1]は低温で超伝導性（転移温度  $T_c = 15.6$  K）を示し，量子コンピュータ等の超伝導デバイス用の材料として研究されており，同じく NaCl 型構造の TiN は高い硬度( $H = 31$  GPa) [2]を有するために切削工具のコーティング材に利用されている．このように，遷移金属窒化物は実用材料としても重要な物質群である．しかしながら，遷移金属の窒化物は酸化物に比べて報告されている化合物の種類は圧倒的に少ない．その理由の 1 つとして，遷移金属窒化物の合成が容易でないことが挙げられる．窒素分子は三重結合を有しており，大気圧下では高い結合エネルギー(941 kJ/mol) を有するために窒化物の合成には高い温度が必要であるが，遷移金属窒化物は高温大気圧下では容易に分解してしまうからである．

1999 年の Zerr ら[3]や，2000 年の Hasegawa and Yagi[4]によって，レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル(LHDAC)を用いて新規な  $c$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の合成や GaN 単結晶の高圧力下での結晶成長が報告された．これらの研究成果は，LHDAC を

用いた直接窒化法が金属窒化物の合成に有用であることを示している。遷移金属においては、Hasegawa and Yagi によって約 10GPa, 1800 K での 3d 遷移金属窒化物の系統的な合成[5]も報告され、全く新規な窒化物の合成ではないが遷移金属窒化物の合成にも LHDAC が積極的に用いられた。さらに、Fig 1.1.1(a)に示す結晶構造を有する全く新規な窒化物である c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> および c-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が合成[6]された。c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> および c-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 型構造を有しており、大気圧下で合成される NaCl 型構造の窒化物に比べて高配位、高密度な結晶構造である。その後、大気圧下では窒化物を形成しない Pt が 50 GPa, 2000 K で窒素と反応し、Pyrite 型 PtN<sub>2</sub> を形成するという注目すべき結果が報告された[7,8]。Fig 1.1.2 に Pyrite 型 PtN<sub>2</sub> の結晶構造を示す。PtN<sub>2</sub> の結晶構造の大きな特徴は、図中に赤い丸で示すように結晶構造中に窒素の二量体 (N-N dimer) が存在する点である。

その結果、現在までに LHDAC を用いて、Zr, Hf 以外の前期遷移金属 (IV - VII 族) [9-14]や Fe, Co, Ni, Cu 等の後期遷移金属 (VIII - XI 族) [15-19]においても大気圧下では合成し得ない窒化物の合成が報告された。これらの窒化物は遷移金属と窒素の組成比が  $N/TM > 1$  ( $TM$  は遷移金属)であることが特徴である。本研究では  $N/TM > 1$  の窒化物を遷移金属多窒化物と定義して称する。

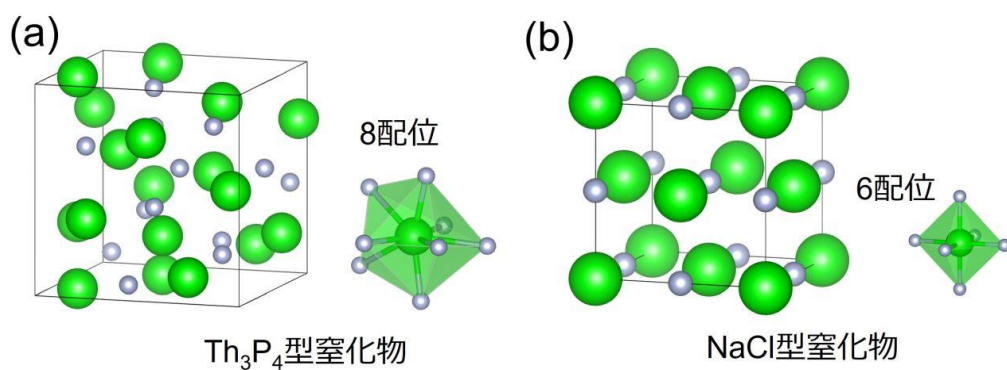


Fig 1.1.1 (a) $\text{Th}_3\text{P}_4$ 型窒化物の結晶構造, (b) $\text{NaCl}$ 型窒化物の結晶構造  
 図中の緑およびグレーの球はそれぞれ遷移金属および窒素を表している.

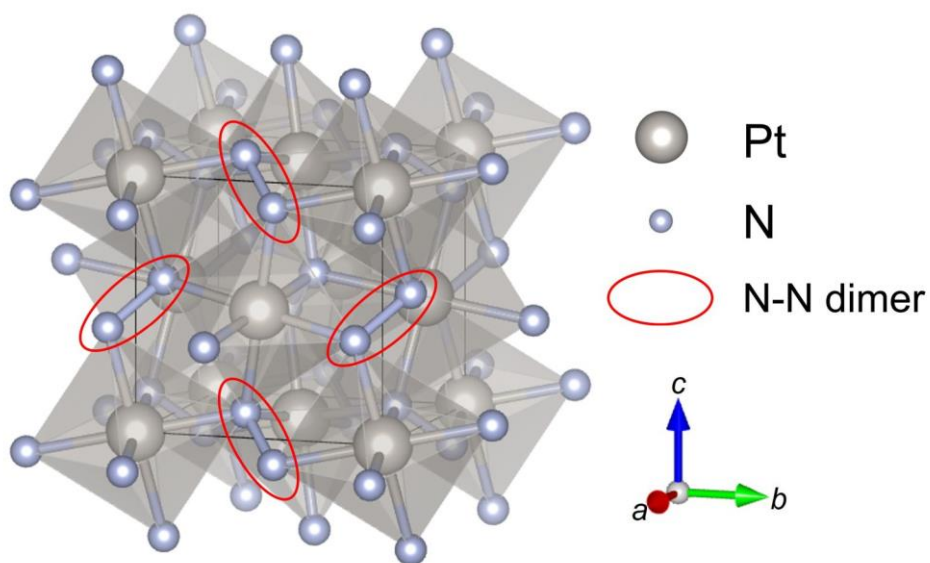


Fig 1.1.2 Pyrite 型  $\text{PtN}_2$  の結晶構造

## 1.2 合成報告されている 2 元系遷移金属窒化物のまとめ

### 1.2.1 大気圧下または減圧下で合成される遷移金属窒化物

始めに、大気圧下または減圧下で合成される窒化物についてまとめる。遷移金属窒化物は大気圧下または減圧下での直接窒化法、還元窒化法、気相法による粉末試料の合成や反応性スパッタリング等による薄膜試料の合成が主流である。これらの手法で合成される遷移金属窒化物のうち最も窒素に富んだ組成の窒化物を Table 1.2.1 に示す。最初に述べるべき点は、Tc, Re, Ag, Au と白金族元素は窒化物の合成が報告されていないことである。また、組成に注目すると、 $Ta_3N_5$  が最も窒素の多い化学量論組成の窒化物であるが、多くの遷移金属窒化物が  $N/TM = 1$  の化学量論組成を示し、 $N/TM > 1$  の窒化物はほとんどない。さらに、ここに示した遷移金属窒化物は金属の格子間隙に窒素原子が入り込んだ侵入型化合物として理解されており、欠損あるいは過剰な窒素によって窒素不定比性を示す。



Table 1.2.1 高圧合成法以外の手法で合成される遷移金属窒化物とその結晶構造

上段には組成式，下段には結晶構造のプロトタイプを示した．結晶構造プロトタイプがない場合はその晶系を示した．表に示す窒化物は化学量論組成を示しており，不定比性を考慮していない．

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
4	TiN[20] NaCl 型	VN[20] NaCl 型	CrN[21] NaCl 型	MnN[22] 正方晶	FeN[23] Zincblende 型	CoN[24] Zincblende 型	Ni <sub>3</sub> N[25] O <sub>3</sub> Re 型	Cu <sub>3</sub> N[26] O <sub>3</sub> Re 型
5	ZrN[20] NaCl 型	NbN[27] NaCl 型	MoN[28] 六方晶	(Tc)	(Ru)	(Rh)	(Pd)	(Ag)
6	HfN[29] NaCl 型	Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> [30] 直方晶	WN[31] WC 型	(Re)	(Os)	(Ir)	(Pt)	(Au)

## 1.2.2 100 GPa 以下の高圧力下で合成される遷移金属多窒化物

100 GPa 以下の圧力下で合成される遷移金属窒化物を Table 1.2.2 および Table 1.2.3 に前期遷移金属と後期遷移金属に分けて示す。1.1 節で述べたように、高圧力下では、大気圧下では窒化物を形成しない Re や白金族元素が多窒化物を形成する。さらに、Ta, Mo, W, Re, Ni, Rh と窒素の系では複数の窒化物が合成されている。このうち、MoS<sub>2</sub> 型 MoN<sub>2</sub>[32], 菱面体晶 MoN<sub>2</sub>, 六方晶 MoN<sub>2</sub>[33], 菱面体晶 W<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, 六方晶 W<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, 立方晶 W<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[34], MoS<sub>2</sub> 型 ReN<sub>2</sub>[35]はダイヤモンドアンビルセルを用いた直接窒化法ではなく、マルチアンビルプレス装置を用いた高圧力下での複分解反応によって合成されている。

結晶構造に注目すると、Table 1.2.2 および Table 1.2.3 に緑のハッチングで示すように、一部の前期遷移金属多窒化物とすべての後期遷移金属多窒化物が結晶構造中に N-N dimer を持つ。一方で、前期遷移金属には、N-N dimer を持たない多窒化物を形成する元素も存在し、後期遷移金属に比べて組成や結晶構造も多種多様である。Fig 1.2.1 および Fig 1.2.2 に直接窒化法で合成された前期遷移金属多窒化物および後期遷移金属多窒化物の結晶構造をそれぞれ示す。このように、前期遷移金属と後期遷移金属で形成する窒化物はその傾向が異なることが示唆されるがその詳細に関しては不明である。

また、NiN<sub>2</sub>, CuN<sub>2</sub>, PdN<sub>2</sub> の 3 つの窒化物を除く多窒化物は大気圧・室温に準安定相として回収可能であり、大気圧下での物性の解明が期待される。しかしなが

ら、第 2 章で述べるように高压合成される試料のサイズは微小であり、特にダイヤモンドアンビルセルを用いた直接窒化法では数  $\mu\text{m}^3$  程度の体積の試料しか合成されないため、これらの遷移金属多窒化物の物性や性質はいまだ未解明な点が多い。その一方で、遷移金属多窒化物中の N-N dimer の結合状態および N-N dimer の担う価数に関しては、窒素間の結合長に基づいて理解されている[36]。具体的には、結晶構造中の窒素間結合長と、それぞれ単結合、二重結合、三重結合を持つ 2 原子分子であるフッ素分子 (1.41 Å)、酸素分子 (1.21 Å)、窒素分子 (1.10 Å) の原子間の結合長を比較することで N-N dimer の結合状態および N-N dimer の担う価数について考察されている。窒素分子および N-N dimer の分子軌道ダイアグラムを Fig 1.2.3 に示す。窒素分子に電子を 2 つまたは 4 つ供給することで、反結合性  $1\pi_g^*$  軌道を占有し、結合次数が低下する。つまり、窒素間の結合が二重結合および単結合のときそれぞれ  $[\text{N}_2]^2$  および  $[\text{N}_2]^4$  の形式的な電荷を担うと考えられている。PtN<sub>2</sub> を例に挙げると、大気圧下での N-N 結合長が 1.41 Å であることから、窒素間の結合は単結合で、電荷状態が  $\text{Pt}^{4+}[\text{N}_2]^4$  であると結論されており、この結果はラマン分光測定や Crystal Orbital Hamilton Population 解析によって裏付けられている[36]。

現状では、V, Nb, Mn, Tc, Ag, Au の 6 種の遷移金属は遷移金属多窒化物の合成報告はない。中でも、V[5], Nb[37,38], Mn[39], Tc[40]は、高圧力下で窒化物が合成されているが、その化学量論組成は最大で  $\text{N}/\text{TM}=1$  である。これらの遷移金

属において多窒化物が合成できれば遷移金属多窒化物の結晶化学の理解が飛躍的に進歩すると考えられる。特に，Mn, Tc は VII 族元素であり，前期遷移金属と後期遷移金属の境界にあたることから，Mn および Tc の多窒化物は，遷移金属多窒化物の結晶化学を議論する上で興味深い。

Table 1.2.2 100 GPa 以下の圧力下で合成される前期遷移金属窒化物

上段には組成式, 下段には結晶構造のプロトタイプを示した. 結晶構造プロトタイプがない場合はその晶系を示した. 結晶構造中に N-N dimer を有する多窒化物および N-N dimer のない多窒化物をそれぞれ緑色および橙色のハッチングで示した.

	IV	V	VI	VII
4	TiN <sub>2</sub> [9] CuAl <sub>2</sub> 型	VN[5] NaCl型	CrN <sub>2</sub> [11] AsNi 関連型	MnN[39] 正方晶
5	Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [6] Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> 型	NbN[38] 六方晶	MoN <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> 型[32] 菱面体晶[33] 六方晶[33]	TcN[40] 直方晶
6	Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [6] Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> 型	Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> [10,41] U <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 型 TaN <sub>2-x</sub> [42] 正方晶	W <sub>2</sub> N <sub>3</sub> [34] 菱面体晶 六方晶 W <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [34] 立方晶 W <sub>7</sub> N <sub>12</sub> [13] U <sub>7</sub> Te <sub>12</sub> 型	ReN <sub>2</sub> [35] MoS <sub>2</sub> 型 ReN <sub>2</sub> [14] 単斜晶

Table 1.2.3 100 GPa 以下の圧力下で合成される後期遷移金属窒化物

上段には組成式, 下段には結晶構造のプロトタイプを示した. 結晶構造プロトタイプがない場合はその晶系を示した. 結晶構造中に N-N dimer を有する多窒化物は緑色のハッチングで示した.

	VIII	IX	X	XI
4	FeN <sub>2</sub> [43,44] Marcasite 型	CoN <sub>2</sub> [45] Marcasite 型	NiN <sub>2</sub> Marcasite 型[46] 正方晶[47]	CuN <sub>2</sub> [48] NiAs 関連型
5	RuN <sub>2</sub> [15] Marcasite 型	RhN <sub>2</sub> Marcasite 型[16] Arsenopyrite 型[17]	PdN <sub>2</sub> [18] Arsenopyrite 型	(Ag)
6	OsN <sub>2</sub> [19] Marcasite 型	IrN <sub>2</sub> [19] Arsenopyrite 型	PtN <sub>2</sub> [7,8] Pyrite 型	(Au)

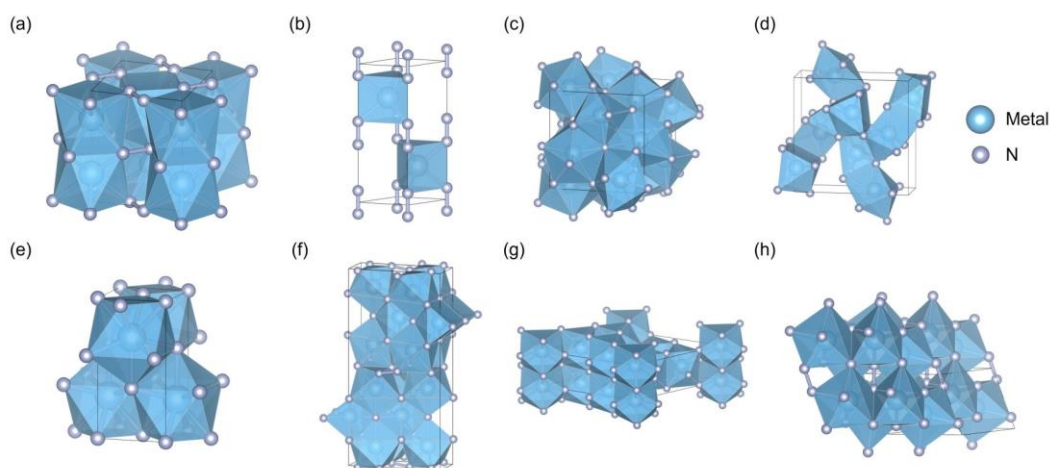


Fig 1.2.1 前期遷移金属多窒化物の結晶構造

(a)CuAl<sub>2</sub>型 TiN<sub>2</sub>の結晶構造, (b)AsNi 関連型 CrN<sub>2</sub>の結晶構造, (c)Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>型  $TM_3N_4$  ( $TM = Zr, Hf$ )の結晶構造, (d)U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>型 Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の結晶構造, (e)TaN<sub>2-x</sub>の結晶構造, (f)Mo<sub>3</sub>N<sub>5</sub>の結晶構造, (g)U<sub>7</sub>Te<sub>12</sub>型 W<sub>7</sub>N<sub>12</sub>の結晶構造, (h)ReN<sub>2</sub>の結晶構造 (2\*2\*2のセルを示す). (a), (b), (f), (h)の多窒化物は結晶構造中に N-N dimer を持つ.

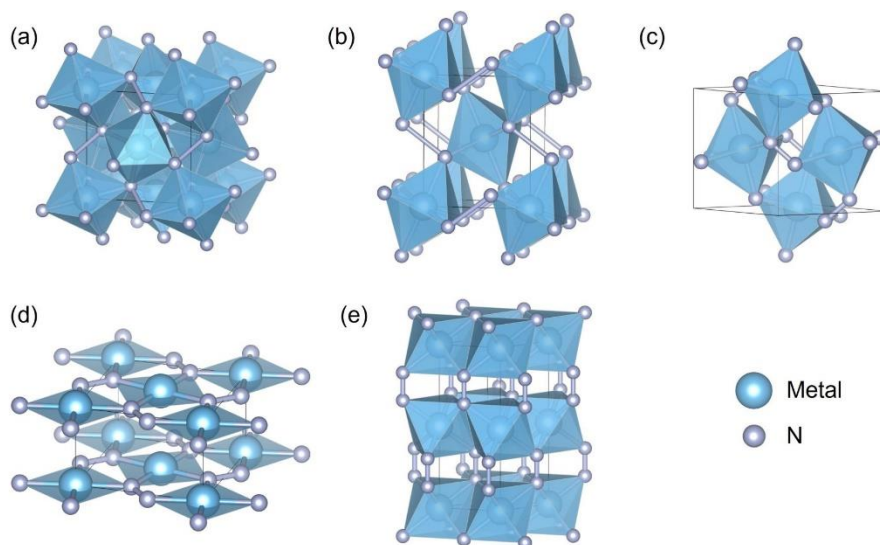


Fig 1.2.2 後期遷移金属多窒化物の結晶構造

(a)Pyrite 型 PtN<sub>2</sub>の結晶構造, (b)Marcasite 型  $TMN_2$  ( $TM = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os$ )の結晶構造, (c)Arsenopyrite 型構造  $TMN_2$  ( $TM = Rh, Pd, Ir$ )の結晶構造, (d)正方晶 NiN<sub>2</sub>の結晶構造, (e)NiAs 関連型 CuN<sub>2</sub>の結晶構造. すべての多窒化物が結晶構造中に N-N dimer を持つ.

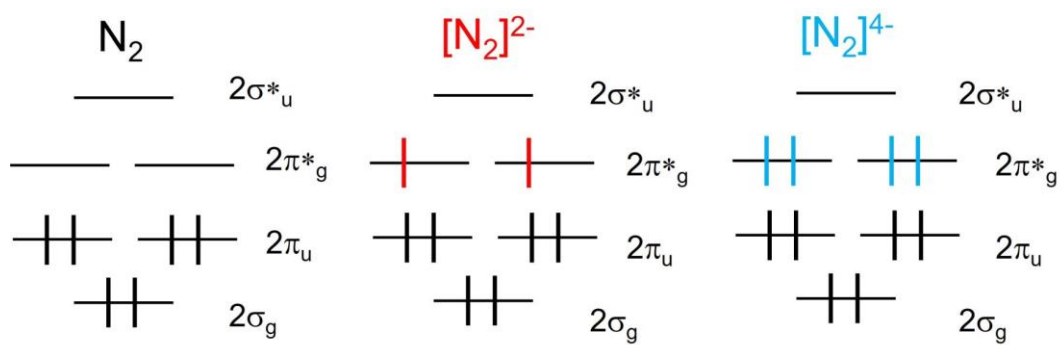


Fig 1.2.3 窒素分子および N-N dimer の分子軌道ダイアグラム



### 1.2.3 100 GPa 以上の高圧力下で合成される遷移金属窒化物

Table 1.2.4 に 100 GPa 以上の圧力下で合成される遷移金属窒化物を示す。100 GPa 以上の圧力下では、さらに窒素含有量の多い窒化物が合成される。例として  $\text{Hf}_4\text{N}_{20} \cdot \text{N}_2$  の結晶構造を Fig 1.2.4 に示す。これらの窒化物は、結晶構造中に窒素イオンや N-N dimer の他に、複数の窒素から形成される分子や鎖状の高分子が存在する。これらの窒化物はポリ窒化物と呼称されることもあり、現状では大気圧に回収された報告はない。

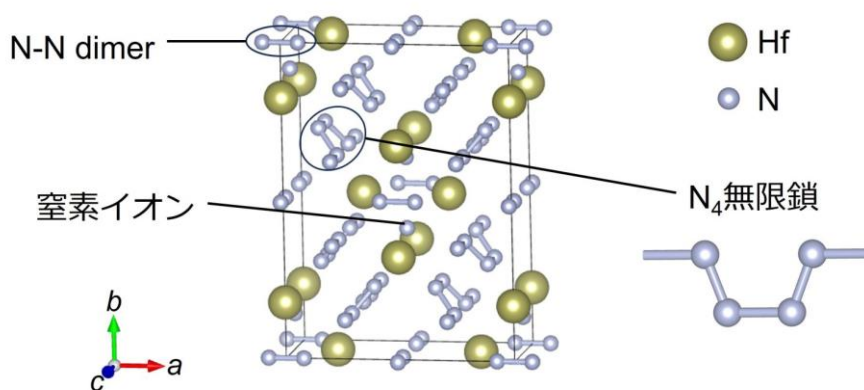


Fig 1.2.4  $\text{Hf}_4\text{N}_{20} \cdot \text{N}_2$  の結晶構造[49]

Table 1.2.4 100 GPa 以上の圧力下で合成される遷移金属窒化物

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
4	(Ti)	(V)	(Cr)	(Mn)	FeN <sub>4</sub> [44]	(Co)	(Ni)	(Cu)
5	(Zr)	(Nb)	(Mo)	(Tc)	(Ru)	(Rh)	(Pd)	(Ag)
6	Hf <sub>2</sub> N <sub>11</sub> [49]	TaN <sub>4</sub> [42]	WN <sub>8</sub> ·N <sub>2</sub> [49]	ReN <sub>8</sub> ·N <sub>2</sub> [51]	OsN <sub>28</sub> ·3N <sub>2</sub> [49]	(Ir)	(Pt)	(Au)
	Hf <sub>4</sub> N <sub>20</sub> ·N <sub>2</sub> [49]	TaN <sub>5</sub> [42]	WN <sub>6</sub> [50]					

### 1.3 本研究の目的

前節までに述べたように、高圧合成法を用いることで大気圧下では見られない遷移金属多窒化物の合成が可能となった。遷移金属多窒化物の中でも、N-N dimer を持つ特徴的な結晶構造の多窒化物のさらなる合成とその結晶化学ならびに物理特性の解明は物質・材料科学や応用物理学といった基礎研究学問の研究対象として重要である。特に、100 GPa 以下で合成される遷移金属多窒化物は、その多くが大気圧下に準安定相として回収可能であり、応用の側面からも重要な物質群である。しかしながら、遷移金属多窒化物の合成報告がない系が多いことと物性の測定も難しいことから、遷移金属窒化物の結晶化学や物性の系統的な理解は不十分であるといえる。そこで、100 GPa 以下の圧力領域で新規な多窒化物が合成されていない V-N 系、Mn-N 系、Nb-N 系の多窒化物を合成することで、遷移金属多窒化物の結晶化学を解明することを目的とした。

本論文では、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧合成実験により V-N 系、Mn-N 系、Nb-N 系において新規な窒化物を合成し、それらの結晶構造を決定する。さらに、結晶構造を基に、上記の 3 つの系を含む様々な遷移金属多窒化物の結晶化学について系統的に議論して理解する。さらに、合成した上記の 3 つの系の金属窒化物の弾性特性を調査して解明するとともに、遷移金属多窒化物の弾性特性について結晶構造の立場から系統的に考察して理解する。

## 参考文献

- [1] Linde A V., Marin-Ayral RM, Granier D, Bosc-Rouessac F, Grachev V V. Synthesis of cubic niobium nitride by reactive diffusion under nitrogen pressure. *Mater Res Bull* 2009;44:1025–30. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.008>.
- [2] Stone DS, Yoder KB, Sproul WD. Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film* 1991;9:2543–7. <https://doi.org/10.1116/1.577270>.
- [3] Zerr A, Miehe G, Serghiou G, Schwarz M, Kroke E, Riedel R, et al. Synthesis of cubic silicon nitride. *Nature* 1999;400:340–2. <https://doi.org/10.1038/22493>.
- [4] Hasegawa M, Yagi T. Growth of nitride crystals in a supercritical nitrogen fluid under high pressures and high temperatures yield using diamond anvil cell and YAG laser heating. *J Cryst Growth* 2000;217:349–54. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00538-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00538-8).
- [5] Hasegawa M, Yagi T. Systematic study of formation and crystal structure of 3d-transition metal nitrides synthesized in a supercritical nitrogen fluid under 10 GPa and 1800 K using diamond anvil cell and YAG laser heating. *J Alloys Compd* 2005;403:131–42. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.197>.
- [6] Zerr A, Miehe G, Riedel R. Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride

- having Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> structure. *Nat Mater* 2003;2:185–9. <https://doi.org/10.1038/nmat836>.
- [7] Gregoryanz E, Sanloup C, Somayazulu M, Badro J, Fiquet G, Mao HK, et al. Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride. *Nat Mater* 2004;3:294–7. <https://doi.org/10.1038/nmat1115>.
- [8] Crowhurst JC, Goncharov AF, Sadigh B, Evans CL, Morrall PG, Ferreira JL, et al. Synthesis and Characterization of the Nitrides of Platinum and Iridium. *Science* (80- ) 2006;311:1275–8. <https://doi.org/10.1126/science.1121813>.
- [9] Bhadram VS, Kim DY, Strobel TA. High-Pressure Synthesis and Characterization of Incompressible Titanium Pernitride. *Chem Mater* 2016;28:1616–20. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00042>.
- [10] Friedrich A, Winkler B, Bayarjargal L, Juarez Arellano EA, Morgenroth W, Biehler J, et al. In situ observation of the reaction of tantalum with nitrogen in a laser heated diamond anvil cell. *J Alloys Compd* 2010;502:5–12. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.113>.
- [11] Niwa K, Yamamoto T, Sasaki T, Hasegawa M. High-pressure synthesis, crystal growth, and compression behavior of hexagonal CrN<sub>2</sub> having one-dimensionally aligned nitrogen dimer. *Phys Rev Mater* 2019;3:053601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.053601>.
- [12] Sasaki T, Yamamoto T, Asano S, Niwa K, Hasegawa M. High-pressure synthesis

- and crystal structures of molybdenum nitride  $\text{Mo}_3\text{N}_5$  with anisotropic compressibility by a nitrogen dimer. *Dalt Trans* 2023;52:469–75. <https://doi.org/10.1039/D2DT03433F>.
- [13] Chang C-C, Sasaki T, Gaida NA, Niwa K, Hasegawa M. Crystal and Electronic Structure of  $\text{U}_7\text{Te}_{12}$ -Type Tungsten Nitride Synthesized under High Pressure. *Inorg Chem* 2021;60:13278–83. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01633>.
- [14] Bykov M, Chariton S, Fei H, Fedotenko T, Aprilis G, Ponomareva A V, et al. High-pressure synthesis of ultraincompressible hard rhenium nitride pernitride  $\text{Re}_2(\text{N}_2)(\text{N})_2$  stable at ambient conditions. *Nat Commun* 2019;10:2994. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10995-3>.
- [15] Niwa K, Suzuki K, Muto S, Tatsumi K, Soda K, Kikegawa T, et al. Discovery of the Last Remaining Binary Platinum-Group Pernitride  $\text{RuN}_2$ . *Chem – A Eur J* 2014;20:13885–8. <https://doi.org/10.1002/chem.201404165>.
- [16] Niwa K, Dzivenko D, Suzuki K, Riedel R, Troyan I, Eremets M, et al. High pressure synthesis of marcasite-type rhodium pernitride. *Inorg Chem* 2014;53:697–9. <https://doi.org/10.1021/ic402885k>.
- [17] Bykov M, Yusenko K V., Bykova E, Pakhomova A, Kraus W, Dubrovinskaia N, et al. Synthesis of Arsenopyrite-Type Rhodium Pernitride  $\text{RhN}_2$  from a Single-Source Azide Precursor. *Eur J Inorg Chem* 2019;2019:3667–71.

<https://doi.org/10.1002/ejic.201900488>.

- [18] Crowhurst JC, Goncharov AF, Sadigh B, Zaug JM, Aberg D, Meng Y, et al. Synthesis and characterization of nitrides of iridium and palladium. *J Mater Res* 2008;23:1–5. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0027>.
- [19] Young AF, Sanloup C, Gregoryanz E, Scandolo S, Hemley RJ, Mao HK. Synthesis of novel transition metal nitrides IrN<sub>2</sub> and OsN<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett* 2006;96:155501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.155501>.
- [20] Duwez P, Odell F. Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zirconium , Columbium , Titanium , and Vanadium ?. *J Electrochem Soc* 1950;97.
- [21] Tsuchiya Y, Kosuge K, Ikeda Y, Shigematsu T, Yamaguchi S, Nakayama N. Non-stoichiometry and Antiferromagnetic Phase Transition of NaCl-type CrN Thin Films Prepared by Reactive Sputtering. *Mater Trans JIM* 1996;37:121–9. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.37.121>.
- [22] Suzuki K, Kaneko T, Yoshida H, Obi Y, Fujimori H, Morita H. Crystal structure and magnetic properties of the compound MnN. *J Alloys Compd* 2000;306:66–71. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00794-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00794-5).
- [23] Suzuki K, Morita H, Kaneko T, Yoshida H, Fujimori H. Crystal structure and magnetic properties of the compound FeN. *J Alloys Compd* 1993;201:11–6.

- [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90854-G](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90854-G).
- [24] Suzuki K, Kaneko T, Yoshida H, Morita H, Fujimori H. Crystal structure and magnetic properties of the compound CoN. *J Alloys Compd* 1995;224:232–6. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01561-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01561-2).
- [25] Juza R, Sachsze W. Zur Kenntnis des Systems Nickel/Stickstoff. Metallamide und Metallnitride, 12. Mitt. *Zeitschrift Für Anorg Und Allg Chemie* 1943;251:201–12. <https://doi.org/10.1002/zaac.19432510205>.
- [26] Zachwieja U, Jacobs H. Ammonothermalsynthese von kupfernitrür, Cu<sub>3</sub>N. *J Less Common Met* 1990;161:175–84. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90327-G](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90327-G).
- [27] Terao N. Structure des Nitrures de Niobium. *Japanese J Appl Physics, Part 1 Regul Pap Short Notes Rev Pap* 1965;4:625C. <https://doi.org/10.1143/JJAP.4.353>.
- [28] Jehn H, Ettmayer P. The molybdenum-nitrogen phase diagram. *J Less-Common Met* 1978;58:85–98. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90073-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90073-5).
- [29] Okamoto H. The Hf-N (Hafnium-Nitrogen) system. *Bull Alloy Phase Diagrams* 1990;11:146–9. <https://doi.org/10.1007/BF02841699>.
- [30] Brese NE, O’Keeffe M, Rauch P, DiSalvo FJ. Structure of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> at 16 K by time-of-flight neutron diffraction. *Acta Crystallogr Sect C Cryst Struct Commun* 1991;47:2291–4. <https://doi.org/10.1107/s0108270191005231>.
- [31] Wriedt HA. The N-W system. *Bull Alloy Phase Diagrams* 1989;10:358–67.



<https://doi.org/10.1007/BF02882359>.

- [32] Wang S, Ge H, Sun S, Zhang J, Liu F, Wen X, et al. A New Molybdenum Nitride Catalyst with Rhombohedral MoS<sub>2</sub> Structure for Hydrogenation Applications. *J Am Chem Soc* 2015;137:4815–22. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01446>.
- [33] Zhou X, Yan M, Dong M, Ma D, Yu X, Zhang J, et al. Phase Stability and Compressibility of 3R-MoN<sub>2</sub> at High Pressure. *Sci Rep* 2019;9:1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46822-4>.
- [34] Wang S, Yu X, Lin Z, Zhang R, He D, Qin J, et al. Synthesis, crystal structure, and elastic properties of novel tungsten nitrides. *Chem Mater* 2012;24:3023–8. <https://doi.org/10.1021/cm301516w>.
- [35] Kawamura F, Yusa H, Taniguchi T. Synthesis of rhenium nitride crystals with MoS<sub>2</sub> structure. *Appl Phys Lett* 2012;100:2–5. <https://doi.org/10.1063/1.4729586>.
- [36] Wessel M, Dronskowski R. Nature of N-N bonding within high-pressure noble-metal pernitrides and the prediction of lanthanum pernitride. *J Am Chem Soc* 2010;132:2421–9. <https://doi.org/10.1021/ja910570t>.
- [37] Tan J, Zhang S, Wang S, Wang W, Zheng X, Zhao J, et al. Stoichiometric δ-NbN: The Most Incompressible Cubic Transition Metal Mononitride. *Phys Status Solidi Basic Res* 2017;254:1–8. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700063>.
- [38] Zou Y, Wang X, Chen T, Li X, Qi X, Welch D, et al. Hexagonal-structured ε-NbN:

- ultra-incompressibility, high shear rigidity and a possible hard superconducting material. *Sci Rep* 2015;5:10811. <https://doi.org/10.1038/srep10811>.
- [39] Huang D, Niu C, Yan B, Gao B, Wu L, Zhang D, et al. Synthesis of Manganese Mononitride with Tetragonal Structure under Pressure. *Crystals* 2019;9:511. <https://doi.org/10.3390/cryst9100511>.
- [40] Siska E, Smith D, Salamat A, Lawler K V., Lavina B, Poineau F, et al. Synthesis and chemical stability of technetium nitrides. *Chem Commun* 2021;57:8079–82. <https://doi.org/10.1039/D1CC02525B>.
- [41] Zerr A, Miehe G, Li J, Dzivenko DA, Bulatov VK, Höfer H, et al. High-Pressure Synthesis of Tantalum Nitride Having Orthorhombic  $U_2S_3$  Structure. *Adv Funct Mater* 2009;19:2282–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801923>.
- [42] Bykov M, Bykova E, Ponomareva A V., Abrikosov IA, Chariton S, Prakapenka VB, et al. Stabilization of Polynitrogen Anions in Tantalum–Nitrogen Compounds at High Pressure. *Angew Chemie - Int Ed* 2021;60:9003–8. <https://doi.org/10.1002/anie.202100283>.
- [43] Laniel D, Dewaele A, Garbarino G. High Pressure and High Temperature Synthesis of the Iron Pernitride  $FeN_2$ . *Inorg Chem* 2018;57:6245–51. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03272>.
- [44] Bykov M, Bykova E, Aprilis G, Glazyrin K, Koemets E, Chuvashova I, et al. Fe-

- N system at high pressure reveals a compound featuring polymeric nitrogen chains.  
Nat Commun 2018;9:2756. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05143-2>.
- [45] Niwa K, Terabe T, Kato D, Takayama S, Kato M, Soda K, et al. Highly Coordinated Iron and Cobalt Nitrides Synthesized at High Pressures and High Temperatures. *Inorg Chem* 2017;56:6410–8. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00516>.
- [46] Niwa K, Fukui R, Terabe T, Kawada T, Kato D, Sasaki T, et al. High-Pressure Synthesis and Phase Stability of Nickel Pernitride. *Eur J Inorg Chem* 2019;2019:3753–7. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900489>.
- [47] Bykov M, Bykova E, Ponomareva A V., Tasnádi F, Chariton S, Prakapenka VB, et al. Realization of an Ideal Cairo Tessellation in Nickel Diazenide NiN<sub>2</sub>: High-Pressure Route to Pentagonal 2D Materials. *ACS Nano* 2021;15:13539–46. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c04325>.
- [48] Binns J, Donnelly ME, Pena-Alvarez M, Wang M, Gregoryanz E, Hermann A, et al. Direct Reaction between Copper and Nitrogen at High Pressures and Temperatures. *J Phys Chem Lett* 2019;10:1109–14. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00070>.
- [49] Bykov M, Chariton S, Bykova E, Khandarkhaeva S, Fedotenko T, Ponomareva A V, et al. High-Pressure Synthesis of Metal–Inorganic Frameworks Hf<sub>4</sub>N<sub>20</sub> · N<sub>2</sub>,

- WN<sub>8</sub> · N<sub>2</sub>, and Os<sub>5</sub>N<sub>28</sub> · 3 N<sub>2</sub> with Polymeric Nitrogen Linkers. *Angew Chemie - Int Ed* 2020;59:10321–6. <https://doi.org/10.1002/anie.202002487>.
- [50] Salke NP, Xia K, Fu S, Zhang Y, Greenberg E, Prakapenka VB, et al. Tungsten Hexanitride with Single-Bonded Armchairlike Hexazine Structure at High Pressure. *Phys Rev Lett* 2021;126:65702. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.065702>.
- [51] Bykov M, Bykova E, Koemets E, Fedotenko T, Aprilis G, Glazyrin K, et al. High-Pressure Synthesis of a Nitrogen-Rich Inclusion Compound ReN<sub>8</sub> · xN<sub>2</sub> with Conjugated Polymeric Nitrogen Chains. *Angew Chemie - Int Ed* 2018;57:9048–53. <https://doi.org/10.1002/anie.201805152>.

## 第2章 実験方法

### 2.1 高圧合成

#### 2.1.1 高圧力発生装置および物質合成

本研究では、高圧力発生装置としてダイヤモンドアンビルセル (Diamond Anvil Cell, DAC) を用いた。Fig 2.1.1 および Fig 2.1.2 に DAC の写真および概略図を示す。DAC は平らに研磨された面 (キュレット面) を有する一対のダイヤモンドで試料を挟み、荷重をかけることで数万気圧もの圧力を発生させる小型の装置である。また、アンビルとして用いた単結晶ダイヤモンドは、可視光から X 線領域までの幅広いエネルギーの電磁波に対して高い透過率を有する。その性質を利用して圧力を印加した状態で光学顕微鏡による観察, X 線回折測定, ラマン分光測定などの各種その場測定および赤外レーザーの照射による加熱が可能である。また、圧力媒体として固体, 液体, 気体を使用することが可能で、実験の目的に合わせた圧力媒体の選定が可能である。

本研究では、Fig 2.1.2 (a)に示すように、加圧用のレバーを用いて試料に荷重を印加し、圧力を発生させた。ダイヤモンドアンビルのキュレット面の直径は目的とする発生圧力に合わせて 150  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 350  $\mu\text{m}$  の3種類を使いわけた。目標とする圧力が高いほど直径が小さいキュレットのダイヤモンドアンビルを使用した。加圧時には、試料の流出防止、流体試料の封入、およびダイヤモンドアンビル同士の接触による破損防止を防ぐために、試料室となる穴をあけた金属

板をガスケットとして用いた。ガスケットの材料には厚さ約 300  $\mu\text{m}$  のステンレス鋼 (SUS304) 板またはレニウム板を使用した。ガスケットは、高圧力を印加した時に試料室の変形を抑えるために約 22 GPa まで予備加圧を行った。その後、パルスレーザー加工機 ( $\lambda = 1060.8 \text{ nm}$ )を用いて予備加圧によってできた圧痕の中心に、キュレット径のおおよそ半分程度の直径になるように穴を開け、試料室とした。また、圧力の決定のために試料室にはルビーの小片を配置した。物質合成は目的の圧力まで加圧した後に、ダイヤモンドアンビルを通してファイバーレーザーを試料に照射して試料の加熱することで行った。また、SPring-8 BL10XU にて行った実験では、レーザー加熱中の温度を放射温度測定によって測定した。合成後の試料は X 線回折測定およびラマン分光測定によって相同定、結晶構造解析や相安定性の評価を行った。X 線回折測定およびラマン分光測定の詳細に関しては 2.4 節および 2.5 節にそれぞれ詳細を記す。

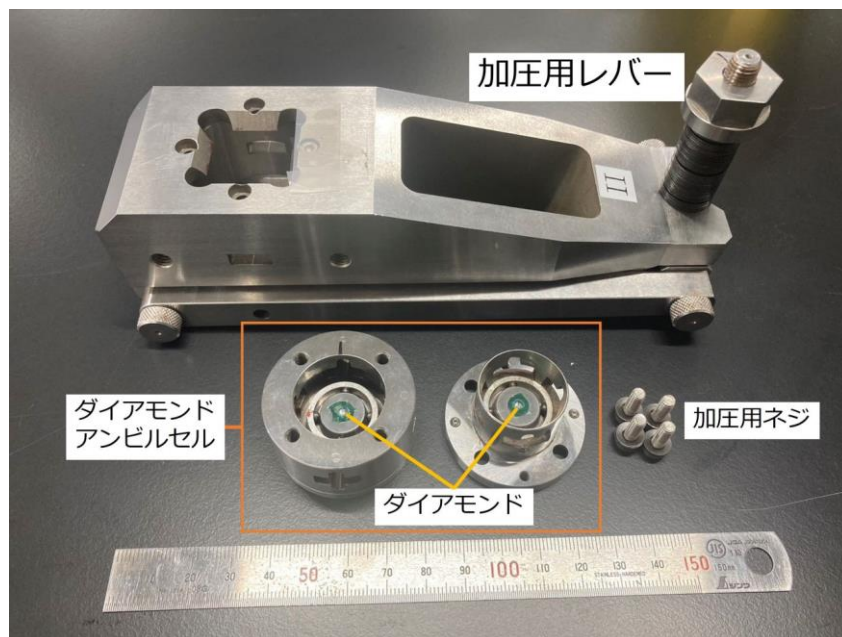


Fig 2.1.1 ダイヤモンドアンビルセルの写真

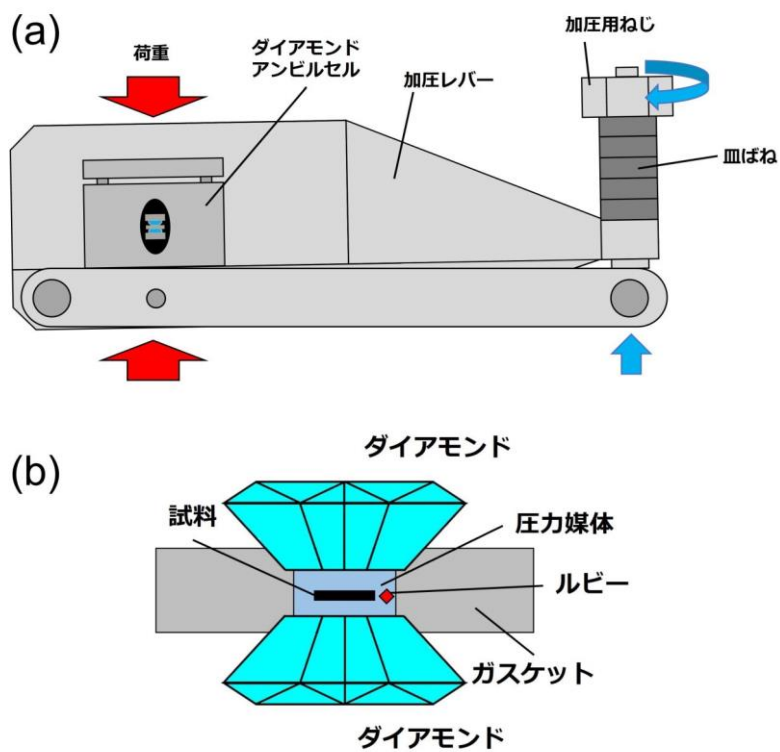


Fig 2.1.2 ダイヤモンドアンビルセルの概略図

(a) 加圧用レバーを用いたときの加圧時の様子, (b) 加圧時の試料室周辺図

## 2.2 原料および試料充填方法

本研究では、窒化物を合成する際の金属原料として遷移金属の箔、粉末または遷移金属窒化物粉末を用いた。原料として用いた遷移金属の詳細に関しては第3章の各系の合成に関する節で述べる。また、窒素原料としては液体窒素を用いた。金属原料は一辺 20~80  $\mu\text{m}$  程度の箔状に成型し、液体窒素と圧力測定用のルビーと共に試料室に充填した。液体窒素は高圧力を印加することで固体窒素に相転移する。窒素は反応物質であるとともに圧力媒体の役割を果たす。

窒素は大気圧室温では気体であるが、気体の状態で試料室中に充填すると密度が小さいために加圧時に大きく体積が減少し、試料室が潰れてしまう。高圧ガスを用いた充填方法もあるが、危険性が高いため法律による規制も厳しく、本研究室では取り扱うことができない。そこで、本研究では気体に比べ密度が高く、危険性の低い液体窒素を試料室に充填する方法を用いた。Fig 2.2.1 に液体窒素充填装置の写真を示す。装置は真鍮製の円筒状容器と下部に DAC を固定することができる蓋で構成されている。Fig 2.2.2 に液体窒素充填装置の操作手順を示す。出発物質である試料箔を試料室に充填し、密閉した状態の DAC を蓋の下部に固定し、円筒状容器に挿入する。次に容器内を液体窒素で満たし、装置全体を十分に冷却する。このとき、十分に冷却を行わないと液体窒素が沸騰し、充填の妨げとなる。十分に冷却され、液体窒素の沸騰が収まったら DAC のネジを操作することで試料室を開放し、試料室を液体窒素で満たす。その後、ネジを逆操作し、



試料室を密閉することで液体窒素が封入され、金属原料とともに原料の充填が完了する。

Fig 2.2.3 に液体窒素を充填した後の試料の光学顕微鏡写真を示す。ガスケットに開けた試料室に金属箔と、圧力が加わることで固体に相転移した窒素が充填された様子がわかる。

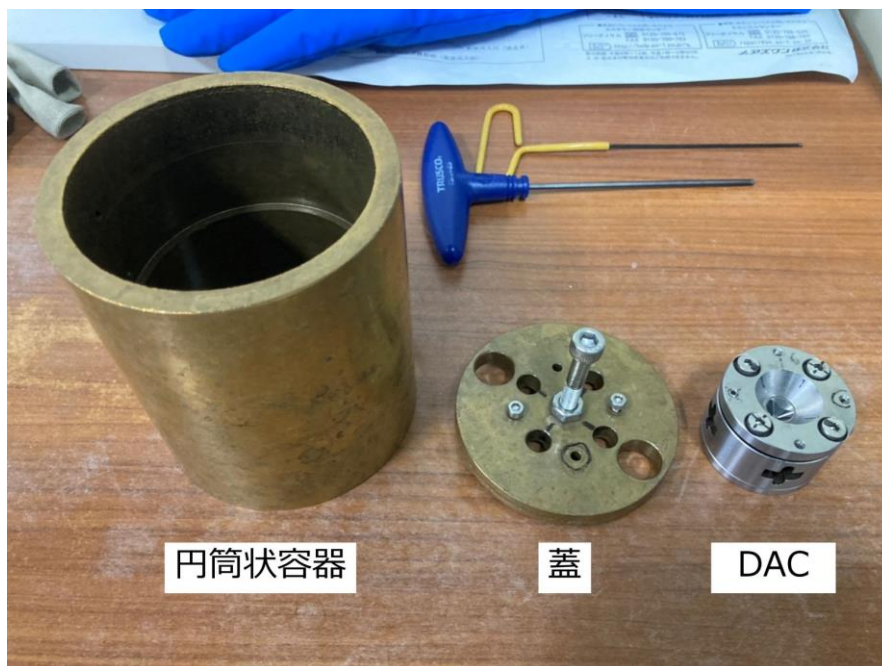


Fig 2.2.1 液体窒素充填装置の写真

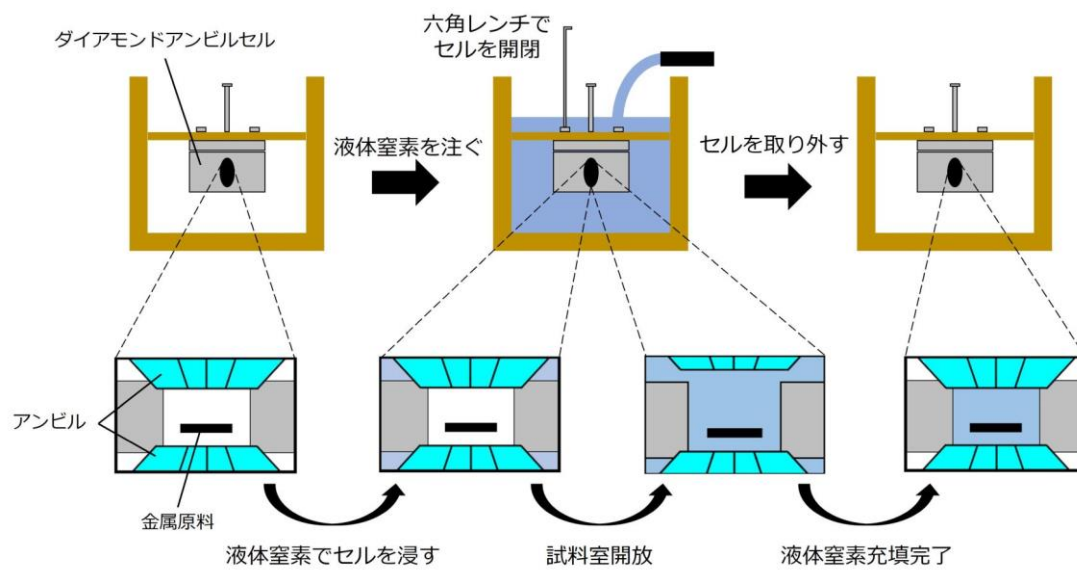


Fig 2.2.2 液体窒素充填装置の操作手順

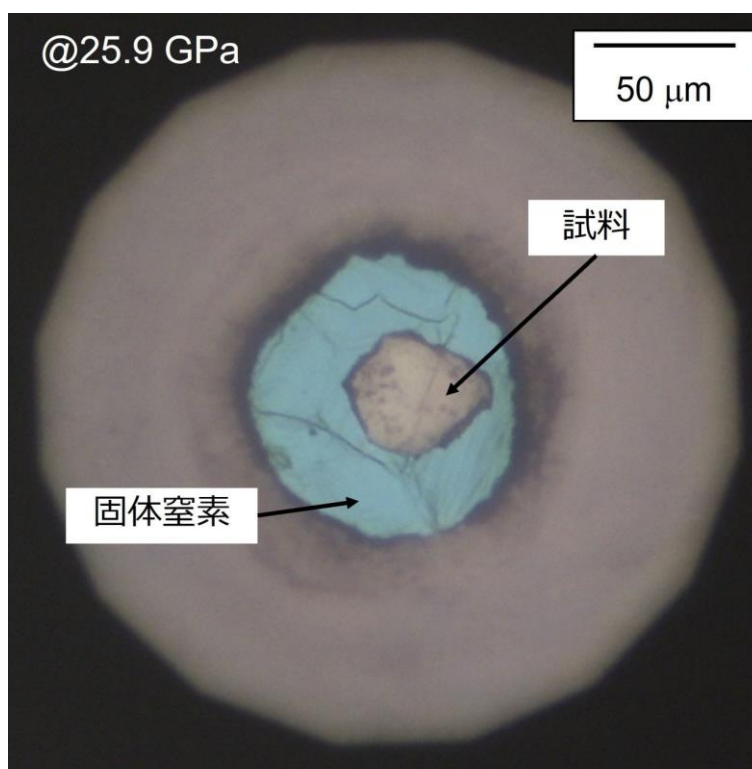


Fig 2.2.3 ダイヤモンドアンビルを通して観察した試料の光学顕微鏡写真

## 2.3 圧力測定手法

DAC の試料室内の圧力は、ルビー蛍光法およびダイヤモンドのラマンスペクトルの圧力依存性から算出した。通常の実験では、ルビー蛍光法を用いたが、圧力の増加によるルビー蛍光スペクトルの強度の減衰や試料の蛍光によりルビーの蛍光スペクトル測定が困難な場合は後者の方法を用いて圧力を決定した。

### 2.3.1 ルビー蛍光法による圧力決定

ルビーにレーザー光 (波長  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) を照射すると、ルビー内の微量な  $\text{Cr}^{3+}$  の電子が励起される。励起された  $\text{Cr}^{3+}$  の電子が定常状態に戻るとき、顕著な圧力依存性を持つ蛍光を発する。この性質を利用して、あらかじめ試料室に封入したルビーから発せられた蛍光スペクトルと大気圧下でのルビー蛍光スペクトルを比較することでルビーにかかる圧力を算出することができる。具体的には、ルビー蛍光スペクトルに現れる R1 線と R2 線の 2 本のピークのうち、強度の大きい高波長側の R1 線の波長を以下の Mao の式 ((2.1)式)[1]に代入することで圧力を求めた。Fig 2.1.1に 0.13 GPa と 9.73 GPa におけるルビー蛍光スペクトルを示す。R1 線の波長は 0.13 GPa において 694.35 nm, 9.73 GPa において 697.79 nm であり、圧力の印加により R1 線の波長が高波長側にシフトしていることがわかる。

$$P = \frac{1904}{7.665} \left\{ \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{7.665} - 1 \right\} \quad (2.1)$$

$P$ : 圧力 (GPa)

$\lambda$ : 室温・圧力  $P$  における R1 線の波長

$\lambda_0$ : 室温・大気圧における R1 線の波長

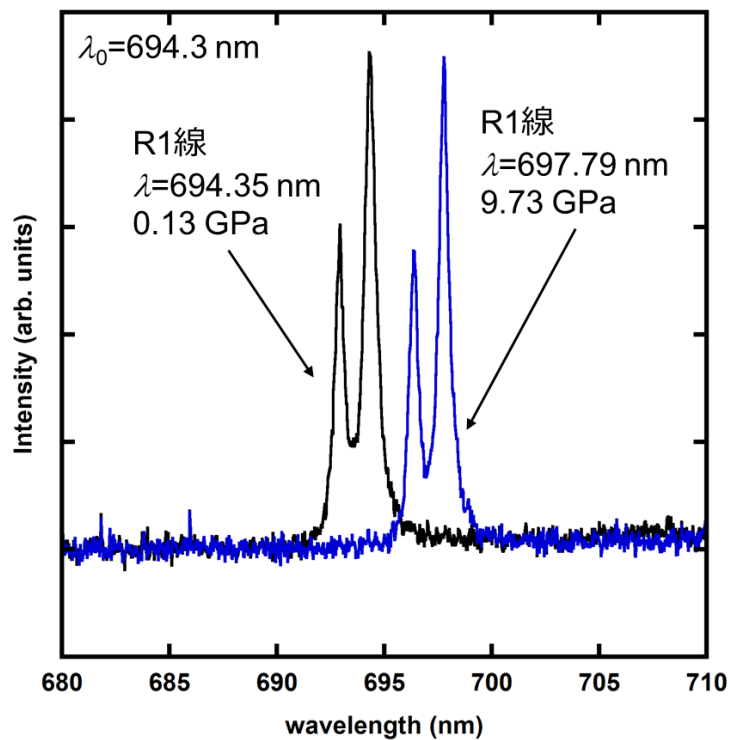


Fig 2.3.1 ルビー蛍光スペクトルの圧力による変化

### 2.3.2 ダイヤモンドのラマンスペクトルの圧力依存性による圧力決定

本研究にて高圧発生装置のアンビルとして用いるダイヤモンドは、ラマン分光測定を行うと  $1333 \text{ cm}^{-1}$  付近に強いラマンピークを示す。このラマンピークの現れる位置は圧力に依存して高波数側にシフトする[2]. Fig 2.3.2 に  $84.4(1) \text{ GPa}$

におけるダイヤモンドのラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルが幅を持った形状になっているのは、ダイヤモンドアンビルの大気に触れている部分と試料に触れている部分で異なる応力が作用した状態のラマンスペクトルを検出しているためである。得られたスペクトルを微分することで、ラマンピークの立ち上がりの傾きの変化を求めることができ、試料を加圧しているダイヤモンドの振動数を下の(2.2)式にパラメータを代入することで圧力を求めた。

$$P = 66.9(7) - 0.5281(4)\nu + 3.585(3) \times 10^{-4}\nu^2 \quad (2.2)$$

$P$ : 圧力 (GPa),  $\nu$ : 圧力  $P$  におけるダイヤモンドのラマンシフト

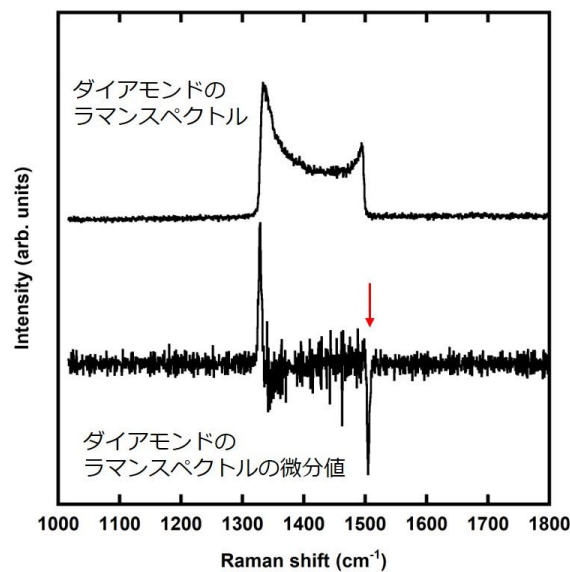


Fig 2.3.2 84.4 GPa で測定したダイヤモンドのラマンスペクトル  
矢印で示したピーク的位置をラマンシフト  $\nu$  として(2.2)式に代入する。

## 2.4 X線回折測定による合成試料の相同定および結晶構造解析

原料および合成した試料の相同定と結晶構造解析には X 線回折 (XRD) 測定を用いた。無機物質では反射法で XRD 測定を行うことが多いが、本研究で得られる試料のサイズはおよそ 20-80  $\mu\text{m}$  平方、厚さはおよそ 5-10  $\mu\text{m}$  と極微小であるため、反射法の測定に用いる試料ホルダーに充填するには試料の量が十分でない。そこで本研究では透過法を用いて XRD 測定を行った。測定により得られた 2 次元回折パターンは、FIT2D[3]または IPAnalyzer[4]を用いて 1 次元回折パターンとし、PDIndexer[4]を用いて相同定および格子定数の算出を行った。以下に実験および結晶構造解析の概要を記す。

### 2.4.1 Cu-K $\alpha$ 線源を用いた XRD 測定

高圧力下で試料を合成し、大気圧に回収した試料の相同定には、名古屋大学の超強力 X 線室にある透過型 X 線回折装置 (Rigaku 製, R-AXIS VII)を用いた。X 線源には管電圧 45 kV, 管電流 45 mA の Cu-K $\alpha$ 線 ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) を使用した。高圧合成し、大気圧に回収した試料をカプトンフィルム上に真空グリスまたはカーボンテープの粘着部分で固定し、専用治具に取り付けて測定を行った。入射 X 線は直径 500  $\mu\text{m}$  のコリメーターを通して試料に照射され、回折 X 線はイメージングプレートにより検出した。揺動角は  $1^\circ$ とし、X 線の露光時間は 3~5 分とした。カメラ長は約 70 mm で、試料と共に標準物質 (NaCl) を測定することで

カメラ長を較正した。

#### 2.4.2 あいちシンクロトロン光センターでの XRD 測定

あいちシンクロトロン光センターBL2S1[5]において、室温または低温域での大気圧に回収した試料の XRD 測定および室温での高圧その場 XRD 測定を行った。実験前に標準試料として  $\text{CeO}_2$  を用いたダブルカセット法により X 線の波長と試料から検出器までの距離（カメラ長）を算出した。ダブルカセット法とはカメラ長の異なる 2 点で XRD 測定を行い、検出器上の回折 X 線の位置の変化と 2 点間の距離から X 線の波長とカメラ長を同時に決定する方法である。X 線の波長  $\lambda$  は約  $0.75 \text{ \AA}$  または約  $0.72 \text{ \AA}$  であった。カメラ長は、波長  $\lambda = 0.75 \text{ \AA}$  のとき  $100 \text{ mm}$  および  $200 \text{ mm}$ 、 $\lambda = 0.72 \text{ \AA}$  のとき  $100 \text{ mm}$  および  $150 \text{ mm}$  に設定した。Fig 2.4.1 にあいちシンクロトロン光センターの BL2S1 における放射光 X 線回折測定装置の概略図を示す。回折 X 線は CCD により検出し、X 線の露光時間は 1 回の測定あたり 5 分とした。

大気圧に回収した試料の放射光 XRD 測定では、試料をポリイミド製のキャピラリーにカーボンテープの粘着部分で固定し、 $360^\circ$  揺動させながら測定を行った。入射 X 線は、直径  $100 \mu\text{m}$  のコリメーターを通して試料に照射された。室温での測定に加えて、ビームラインに付属の窒素吹き付け冷却装置を用いることで低温域での XRD 測定を行った。低温 XRD 測定によって得られた結果の解析方法

は第 5 章で詳細に述べる.

高圧その場放射光 X 線回折測定では, X 線は直径 75  $\mu\text{m}$  のコリメーターを通して試料に照射した. 揺動角を  $0^\circ$  または  $1^\circ$  に設定し, DAC を入射 X 線に対して約  $15^\circ$  傾けて設置することで高角側の回折パターンまで測定した.

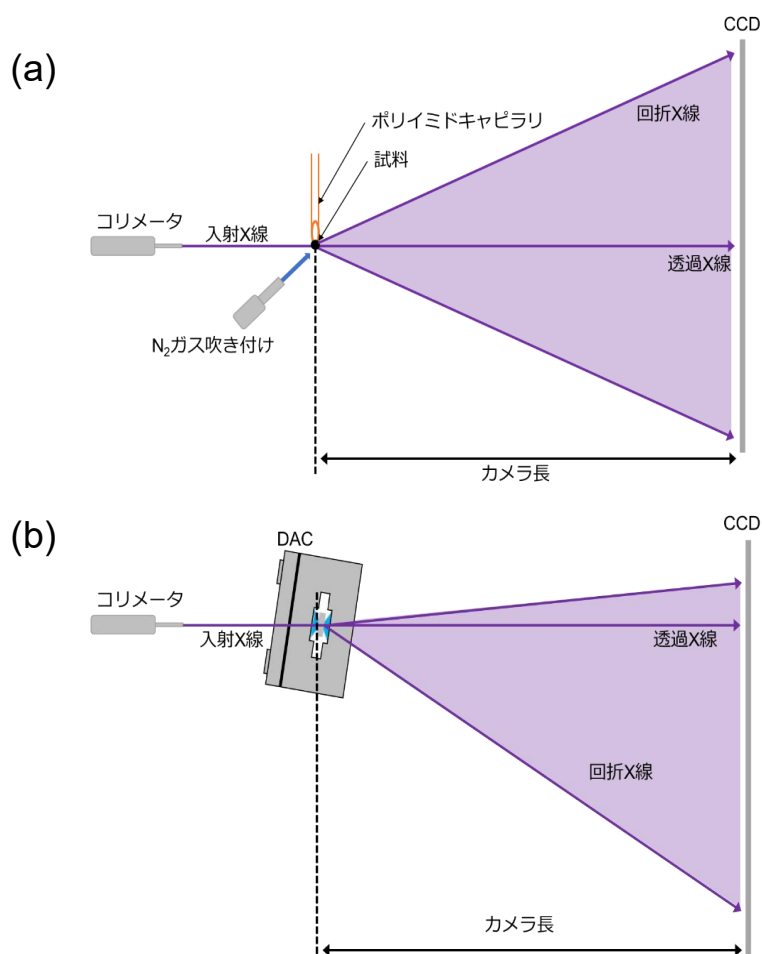


Fig 2.4.1 あいちシンクロトロン光センターBL2S1 の X 線回折測定装置の概略

図

(a) 常圧回収試料測定時の試料配置, (b) 高圧その場試料測定時の試料配置



### 2.4.3 SPring-8 での XRD 測定

SPring-8 BL10XU[6]において、室温または数千 K の高温下で高圧その場 XRD 測定を行った。実験時のカメラ長は標準物質として CeO<sub>2</sub> を用いたダブルカセット法により算出した。X 線の波長はおよそ 0.41 Å，カメラ長は 255 mm または 400 mm で測定を行った。X 線は X 線集光レンズで集光され、直径約 10 μm のコリメーターを用いて整形した。X 線の露光時間は 1 回の測定あたり 2 秒とし、回折 X 線はフラットパネル検出器を用いて検出した。Fig 2.4.2 および Fig 2.4.3 に SPring-8 BL10XU の実験時の試料配置とハッチ内部の写真を示す。また、SPring-8 BL10XU では両面レーザー加熱システムが設置されており、高温高圧その場 XRD 測定も行った。使用したファイバーレーザーの波長は 1070 nm で、照射レーザーの出力は上流側と下流側で独立に制御できる。加熱領域は直径およそ 30 μm とした。さらに、熱放射スペクトルを分光器(HRS300、Teledyne Princeton Instruments) および高感度 EM-CCD カメラ (ProEM-HS: 512BX3、Teledyne Princeton Instruments) を用いて取得し、レーザー加熱された試料の両面の温度をプランク放射関数により算出した。

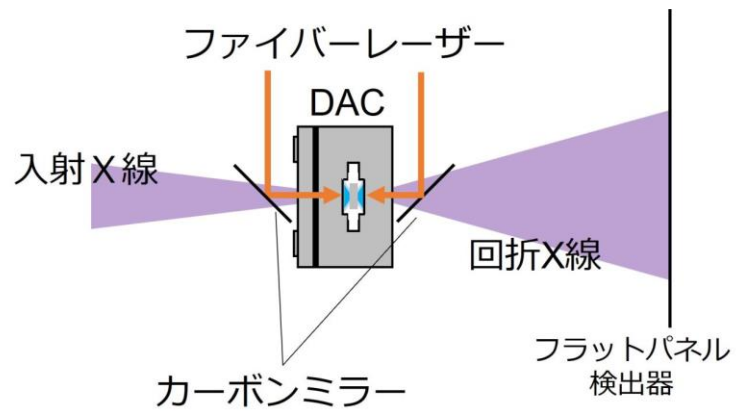


Fig 2.4.2 SPring-8 BL10XU の高圧その場 X 線回折測定時の試料配置

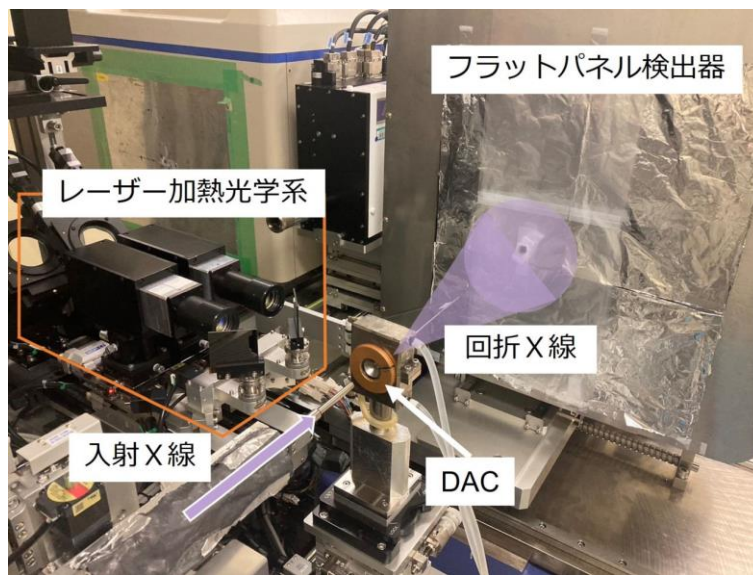


Fig 2.4.3 SPring-8 BL10XU 実験ハッチ内の様子

#### 2.4.4 結晶構造解析

XRD 測定の結果，既存の化合物で同定のできない未知回折ピークが得られた場合には，結晶構造解析を行った．結晶構造解析は以下の手順に沿って実行した．

##### 1. 未知回折ピークの指数付け

初めに，得られた未知回折ピークに対して DICVOL06[7]または DICVOL14[8]を用いて指数付けを行った．指数付けによって複数の単位胞が得られた場合には，格子定数の確からしさの指標である(2.3), (2.4)式で定義される Figure of Merit が高いものから順に検討した．

$$M(n) = \frac{Q_n}{2\langle Q \rangle N_{20}} \quad (2.3)$$

$$F(N) = \frac{1}{\langle \Delta 2\theta \rangle} \frac{N}{N(Q_n)} \quad (2.4)$$

##### 2. 空間群の推定

得られた単位胞の晶系と回折ピークに割り振られた指数をもとに，International Table for Crystallography Vol. A[9]に則って空間群を推定した．

### 3. モデル構造の決定

モデル構造は、構造プロトタイプから推定する方法または **charge flipping** 法を用いて決定した。

構造プロトタイプから推定する方法では、得られた格子定数と空間群から構造プロトタイプを絞り込み、いくつか候補が得られた場合には、回折ピークの強度比の評価や第一原理計算による相安定性の評価に基づいてモデル構造を得た。

**charge flipping** 法は *SUPERFLIP* プログラム[10]を用いて実行した。さらに、EDMA プログラム[11]を用いて得られた電子密度をもとに原子を配置することでモデル構造を得た。

### 4. Rietveld 解析による構造精密化

モデル構造を決定した後に、RIETAN-FP[12]を用いた Rietveld 解析による XRD パターンのフィッティングを行い、格子定数、原子座標等の構造パラメータを精密化した。

## 2.5 ラマン分光測定

本研究では、ダイヤモンドアンビルを通して励起光を試料に照射し、高圧力下でのラマンスペクトルを測定することで、窒化物の生成の有無や相安定性を評価した。励起光源には半導体レーザー ( $\lambda=473\text{ nm}$ ) を用い、レーザーの出力は 15 mW または 25 mW とした。レーザーはビームエキスパンダーで拡大し、対物レンズで直径約 5  $\mu\text{m}$  に集光して試料に照射した。散乱光は 1800 本/mm の回折格子で分光し、液体窒素により冷却した CCD により検出した。測定は約 200  $\text{cm}^{-1}$  から約 2800  $\text{cm}^{-1}$  の範囲で行い、1 回 5 秒の露光を 10 回分積算して測定した。また、SPring-8 BL10XU[3]の光学系にはラマン分光装置が設置されており、そのときのレーザーの波長は 633 nm であった。レーザーの出力は約 40 mW とし、測定範囲は約 0  $\text{cm}^{-1}$  から約 2800  $\text{cm}^{-1}$  の範囲で行い、50 秒の露光時間で測定を行った。

## 2.6 X線吸収端微細構造解析

本研究では合成した窒化物の金属元素の価数等の化学状態を調べるために、あいちシンクロトロン光センターBL5S1[13]およびBL11S2にて硬X線領域でX線吸収端微細構造(XAFS)スペクトルの測定を行った。Fig 2.6.1(a)にXAFSスペクトルの模式図を示す。スペクトルにはX線のエネルギーが内殻準位に一致したところで急峻な立ち上がりが見られ、試料に照射したX線のエネルギーが高くなると緩やかに減衰する。また、Fig 2.6.1(b)に示すように、スペクトルは吸収端付近の領域とより高いエネルギーの領域に分けられる。前者はX線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)と呼ばれ、主に対象元素の化学状態(電子構造, 結合している原子の種類, 結合様式, 配位構造)に関する情報が得られる。後者は広域X線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)と呼ばれ、主に対象元素周りの局所構造(結合距離, 配位, 構造の乱れ)に関する情報が得られる。また、2つを合わせてX線吸収端微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)と呼ぶ。本研究では、特にXANES領域に注目し、XAFSスペクトルの測定および解析を行った。放射光の単色化にはSi(111)二結晶分光器を用いた。対象とする元素の価数を参照するための参照試料と作製した高压合成試料で異なるセットアップで実験を行った。それぞれについて、以下にその詳細を述べる。

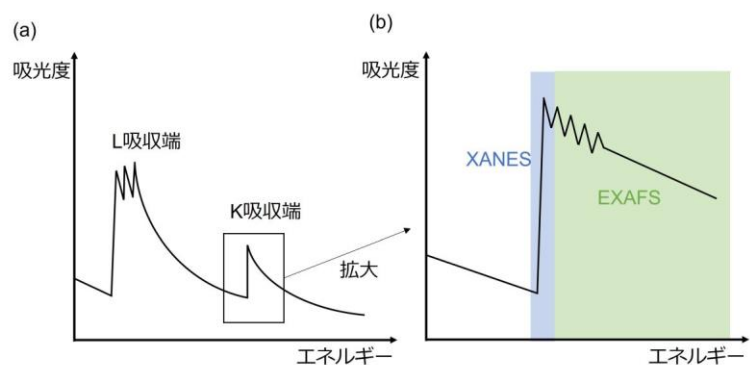


Fig 2.6.1 (a)X 線吸収スペクトルの模式図, (b)K 吸収端の拡大図

### 2.6.1 参照試料の測定

対象元素の参照試料の測定を行うときには透過法で XAFS スペクトルを取得した。透過法は一般的な XAFS 測定の手法の一つで、入射 X 線の強度  $I_0$  と試料を透過した X 線の強度  $I$  から吸光度を求めることで XAFS スペクトルを得る手法である。吸光度は  $\ln(I_0/I)$  で表され、 $I$  と  $I_0$  の間には式(2.5)の関係が成り立つ。Fig 2.6.2 に Bl11S2 の実験ハッチ内の様子を示す。X 線の強度は、実験ハッチに設置された 3 つのイオンチャンバーで検出した。Fig 2.6.3 に透過法での XAFS 測定時の試料配置の模式図を示す。上流から 1 つ目のイオンチャンバーと 2 つ目のイオンチャンバーの間に試料を、2 つ目のイオンチャンバーと 3 つ目のイオンチャンバーの間に標準試料をそれぞれ設置して測定を行った。標準試料には対象とした元素の金属板を用いた。X 線はミラーを用いて直径約 500  $\mu\text{m}$  に集光して使用した。

$$I = I_0 \exp(-\mu t) \quad (2.5)$$

$I$ : 物質を透過して出てきた X 線の強度,  $I_0$ : 入射 X 線の強度

$\mu$ : 線吸収係数,  $t$ : 物質の厚さ

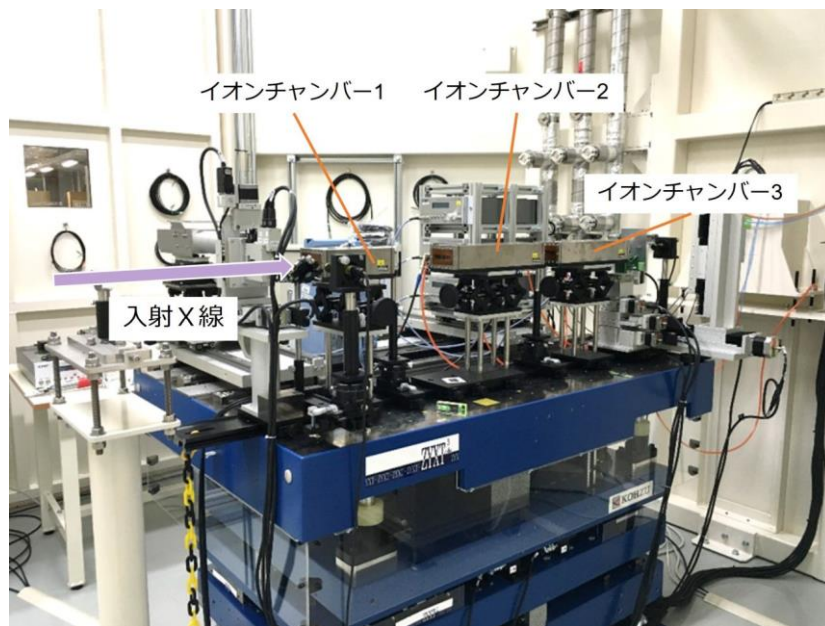


Fig 2.6.2 BL11S2 の実験ハッチ内の様子

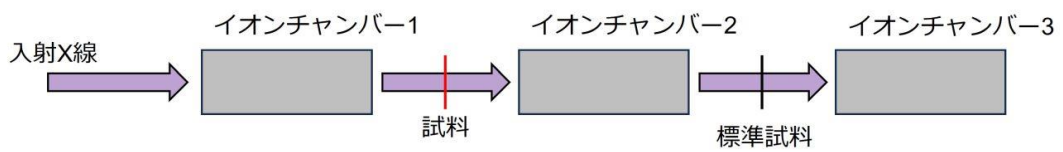


Fig 2.6.3 透過法での XAFS 測定時の試料配置



## 2.6.2 高圧合成試料の測定

高圧合成された試料の測定では、透過法および蛍光収量法で XAFS スペクトルを取得した。蛍光収量法は、透過法に比べ感度が高く、基盤上の薄膜や鉱物中の微量成分などの希薄な試料に対し有効な手法である。DAC で合成した高圧合成試料は極微小であるため、透過法と合わせて蛍光収量法での測定も行った。蛍光収量法は、X線を試料に照射したときに生じる蛍光 X線の強度を参照して XAFS スペクトルを得る手法である。高圧合成試料の測定では、ミラーを用いて直径約 500  $\mu\text{m}$  に集光した X線を、集光キャピラリを用いて直径約 30  $\mu\text{m}$  に整形した。蛍光収量法および同時に測定した透過法の測定では、X線強度の検出にそれぞれ 7 素子シリコンドリフト検出器および PIN フォトダイオードを用いて、Fig 2.6.4 に示す試料配置でスペクトルを取得した。

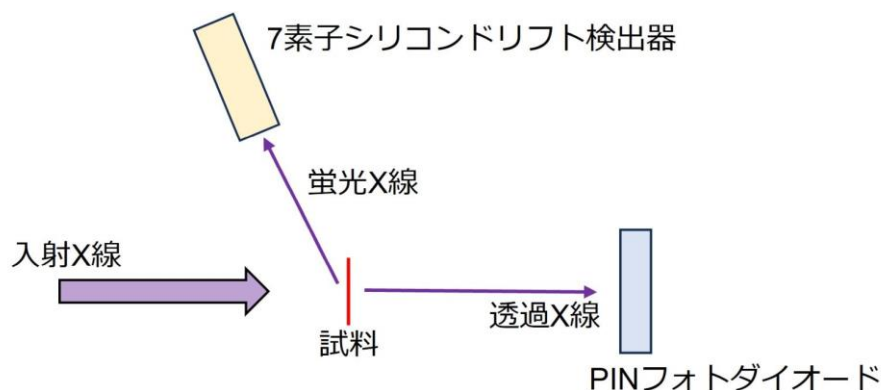


Fig 2.6.4 高圧合成試料測定時の XAFS 測定の試料配置

## 2.7 第一原理計算

本研究では、合成した窒化物の相安定性、電子状態の調査および XANES スペクトルのシミュレーションのために、第一原理計算を行った。

計算には Materials Studio パッケージの CASTEP *ab initio* プログラム[14]または Vienna *ab initio* simulation package (VASP)[15]のバージョン 5.4.4 を使用した。交換相関エネルギーは Perdew, Burke, Ernzerhof によって提案された一般化勾配近似汎関数 (GGA-PBE) [16]を用いた。

## 参考文献

- [1] Mao HK, Xu J, Bell PM. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J Geophys Res Solid Earth* 1986;91:4673–6. <https://doi.org/10.1029/JB091iB05p04673>.
- [2] Akahama Y, Kawamura H. High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa: Method for pressure determination in the multimegabar pressure range. *J Appl Phys* 2004;96:3748–51. <https://doi.org/10.1063/1.1778482>.
- [3] Svensson SO, Hammersley AP, Fitch AN, Hausermann D, Hanfland M. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Press Res* 2007;14:235–48. <https://doi.org/10.1080/08957959608201408>.
- [4] Seto Y, Nishio-Hamane D, Nagai T, Sata N. Development of a software suite on X-ray diffraction experiments. *Koatsuryoku No Kagaku To Gijutsu* 2010;20:269–76. <https://doi.org/10.4131/jshpreview.20.269>.
- [5] Watanabe N, Nagae T, Yamada Y, Tomita A, Matsugaki N, Tabuchi M. Protein crystallography beamline BL2S1 at the Aichi synchrotron. *J Synchrotron Radiat* 2017;24:338–43. <https://doi.org/10.1107/S1600577516018579>.
- [6] Hirao N, Kawaguchi SI, Hirose K, Shimizu K, Ohtani E, Ohishi Y. New developments in high-pressure X-ray diffraction beamline for diamond anvil cell

- at *Spring-8. Matter Radiat Extrem* 2020;5:018403.  
<https://doi.org/10.1063/1.5126038>.
- [7] Louër D, Boultif A. Powder pattern indexing and the dichotomy algorithm. *Tenth Eur. Powder Diffr. Conf.*, vol. 26, OLDENBOURG WISSENSCHAFTSVERLAG; 2007, p. 191–6.  
<https://doi.org/10.1524/9783486992540-030>.
- [8] Louër D, Boultif A. Some further considerations in powder diffraction pattern indexing with the dichotomy method. *Powder Diffr* 2014;29:S7–12.  
<https://doi.org/10.1017/S0885715614000906>.
- [9] Looijenga-Vos A, Buerger MJ. Space-group determination and diffraction symbols. *Int. Tables Crystallogr.*, Chester, England: International Union of Crystallography; 2006, p. 44–54. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000506>.
- [10] Palatinus L, Chapuis G. SUPERFLIP - A computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J Appl Crystallogr* 2007;40:786–90. <https://doi.org/10.1107/S0021889807029238>.
- [11] Palatinus L, Prathapa SJ, van Smaalen S. EDMA : a computer program for topological analysis of discrete electron densities. *J Appl Crystallogr* 2012;45:575–80. <https://doi.org/10.1107/S0021889812016068>.
- [12] Izumi F, Momma K. *Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction*.

Solid State Phenom 2007;130:15–20.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.130.15>.

- [13] Tabuchi M, Asakura H, Morimoto H, Watanabe N, Takeda Y. Hard X-ray XAFS beamline, BL5S1, at AichiSR. *J Phys Conf Ser* 2016;712:012027. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012027>.
- [14] Clark SJ, Segall MD, Pickard CJ, Hasnip PJ, Probert MIJ, Refson K, et al. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Fur Krist* 2005;220:567–70. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [15] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 1996;124:4053–61. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c01375>.
- [16] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

## 第3章 $TM-N$ 系新規化合物 ( $TM=V, Mn, Nb$ ) の高压合成と結晶構造

### 3.1 V-N系試料の高压合成実験結果

#### 3.1.1 原料および高压合成装置

原料として厚さ 25  $\mu\text{m}$  の V 箔 (99.7%, ニラコ) または  $\delta\text{-VN}$  粉末 (99%, ジャパンメタルサービス) および液体窒素を使用した. ダイヤモンドアンビルのキュレット径は 250  $\mu\text{m}$  とした. ガasket材として, レニウム板を使用した.

#### 3.1.2 新規 $\text{CuAl}_2$ 型 $\text{VN}_2$ の合成と結晶構造解析

原料に  $\delta\text{-VN}$  を用いて, あいちシンクロトロン光センター BL2S1 で, 84.2 GPa でのレーザー照射による加熱処理後に大気圧に回収した試料の XRD パターンを Fig 3.1.1 に示す.

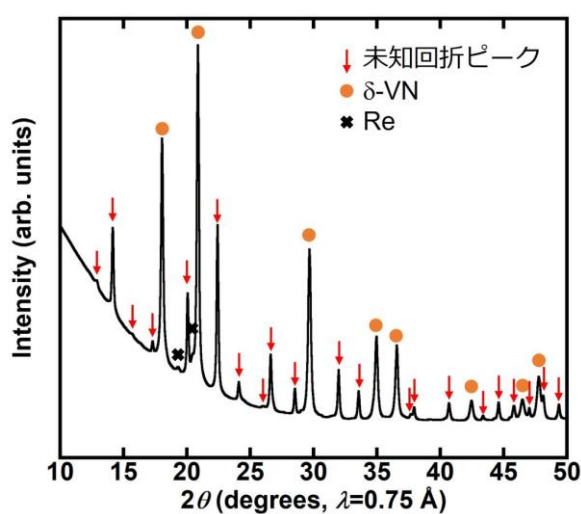


Fig 3.1.1 84.2 GPa で合成し, 大気圧に回収した V-N 系試料の XRD パターン

原料に用いた $\delta$ -VN およびガスケットである Re 由来のピークの外に、多数の未知回折ピークが観測された。これらの未知回折ピークは既知の V-N 系化合物では指数付けができないことから、高圧力下で大気圧に回収された新規相が合成された可能性がある。そこで、得られた未知回折ピークに対して結晶構造解析を試みた。初めに、DICVOL14[1]を用いて晶系および格子定数を推定した。解析には、得られた未知回折ピークのうち強度の強い 13 本のピークを使用した。指数付けによって得られたミラー指数を Table 3.1.1 に示す。得られた結果の単位胞は正方晶の対称性で、その格子定数は  $a = 4.30243(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.9835(2) \text{ \AA}$  であった。この単位胞は、理論計算で予測されている  $\text{CuAl}_2$  型  $\text{VN}_2$  の格子定数 ( $a = 4.308 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.955 \text{ \AA}$ ) と近い値であった[2]。また、Fig 3.1.1 の一部のピークは提案された正方晶の格子で説明がつかなかった。酸化物等の不純物が試料に含まれている可能性が考えられるが、相同定はできなかった。しかしながら、得られた未知回折ピークの大半が同定され、新規正方晶バナジウム窒化物の合成が示唆された。そこで、消滅則から新規正方晶バナジウム窒化物の空間群を推定した。得られたミラー指数の関係を Table 3.1.2 に示す。得られたミラー指数の関係から、新規正方晶バナジウム窒化物の空間群は  $I4cm$  (No.108),  $I-4c2$  (No.120),  $I4/mcm$  (No.140)のいずれかであることがわかった。

Table 3.1.1 DICVOL06 による新規バナジウム窒化物の指数付け結果

$hkl$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}-d_{\text{calc}}$
110	3.0409	3.0411	-0.0002
002	2.4911	2.491	0.0001
200	2.1507	2.1506	0.0001
112	1.9272	1.9272	0
211	1.7945	1.7946	-0.0001
202	1.6280	1.6280	0
220	1.5209	1.5208	0.0001
310	1.3603	1.3603	0
222	1.2981	1.2981	0
321	1.1603	1.1603	0
114	1.1529	1.1528	0.0001
204	1.0779	1.0780	-0.0001
402	0.9875	0.9874	0.0001

Table 3.1.2 新規正方晶バナジウム窒化物の指数付けにより得られたミラー指数の関係

表中の  $n$  は整数である.

$hkl$	$hk0$	$0kl$	$hhl$	$00l$	$0k0$	$hh0$
$h+k+l=2n$	$h+k=2n$	$k=2n$ $l=2n$	$l=2n$	$l=2n$	$k=2n$	-



次に、得られた単位胞と上記の空間群をもとに Jana2006[3,4]を用いて Le Bail 解析による新規正方晶バナジウム窒化物由来の回折ピークの強度の抽出と charge flipping 法による電子密度解析[5]によって、新規正方晶バナジウム窒化物のモデル構造を推定した。解析の結果、Fig 3.1.2 に示す電子密度が得られた。さらに、解析された電子密度をもとに Electron Density Map Analysis (EDMA)プログラム[6]を用いてバナジウム原子および窒素原子を単位胞中に配置した。EDMA プログラムは、得られた電子密度から極大値とその座標を求め、原子を割り当てるプログラムである。決定された原子位置を Table 3.1.3 にそれぞれ示す。得られた原子配列は  $I4/mcm$  の対称性を示した。得られた結晶構造は理論予測された  $\text{CuAl}_2$  型  $\text{VN}_2$ [2]や、高圧力下で合成報告のある  $\text{CuAl}_2$  型  $\text{TiN}_2$ [7]と同じ結晶構造であった。したがって、新規正方晶バナジウム窒化物のモデル構造を  $\text{CuAl}_2$  型構造と決定した。

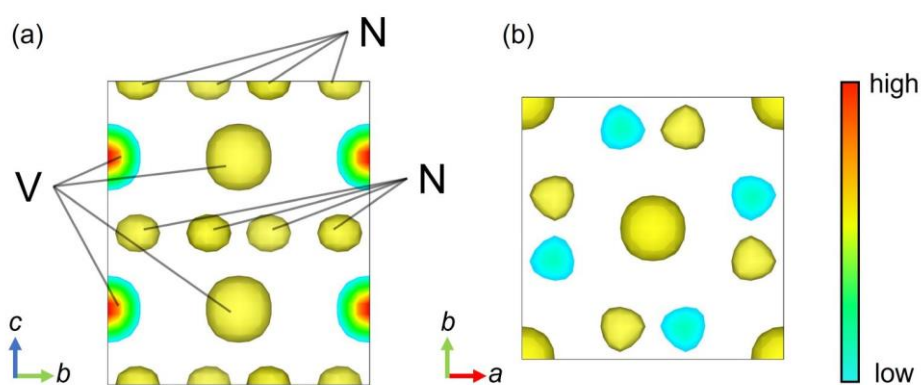


Fig 3.1.2 charge flipping 法により算出した新規正方晶バナジウム窒化物の電子密度

(a)  $a$  軸, (b)  $c$  軸の各方向から見た結果をそれぞれ示した。(a)に図示した位置にバナジウムおよび窒素原子を配置すると Table 3.1.3 に示す原子位置が得られる。

Table 3.1.3 電子密度をもとに求められた新規正方晶バナジウム窒化物の結晶構造中の原子位置

Atom	Wyckoff 位置	$x$	$y$	$z$
V	$4a$	0	0	1/4
N	$8h$	0.11788	0.61788	0

続いて、モデル構造を  $\text{CuAl}_2$  型構造として Rietveld 解析による新規正方晶バナジウム窒化物の構造精密化を行った結果を示す。Rietveld 解析は、 $\text{CuAl}_2$  型  $\text{VN}_2$ 、原料である  $\delta$ -VN およびガasket由来のレニウムの 3 相を用いて行った。2 $\theta$  の範囲は、13.21°- 52.99°とし、上記の 3 相で同定のできなかつた回折ピークが出現する 2 $\theta$  は計算から除外した。各原子の占有率および窒素の原子変位パラメータは 1 に固定して精密化を行った。Fig 3.1.3 および Table 3.1.4 にフィッティングした XRD パターンと、解析の結果から得られた格子定数、原子座標、占有率と原子変位パラメータをそれぞれ示す。Rietveld 解析の結果得られた信頼度因子は  $R_{\text{wp}} = 1.314\%$ ,  $R_{\text{p}} = 0.917\%$ ,  $R_{\text{B}} = 0.615$ ,  $R_{\text{F}} = 0.355$ ,  $S = 0.3873$  であり、精度良く精密化できたと結論付けた。以上から、85.4 GPa で合成し大気圧に回収して得られた新規正方晶バナジウム窒化物は  $\text{CuAl}_2$  型  $\text{VN}_2$  であると結論する。

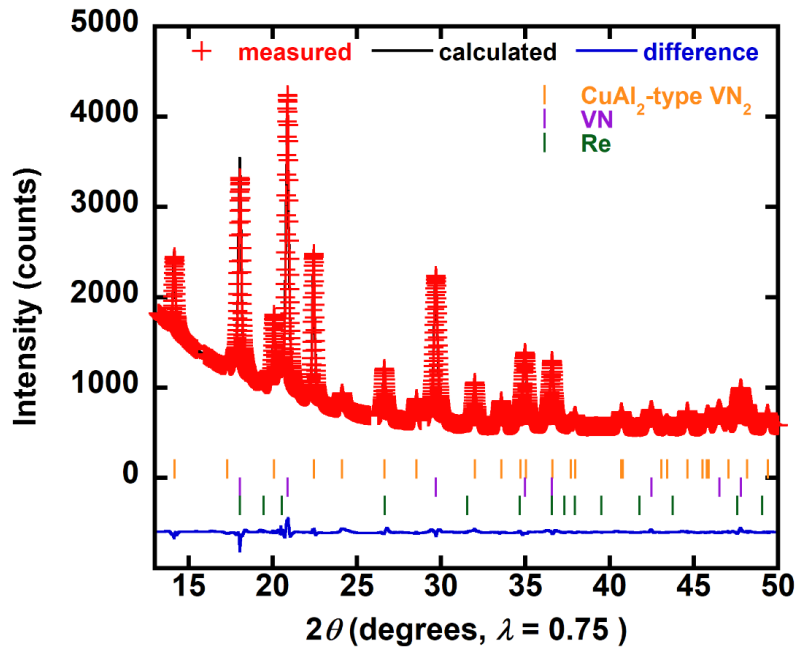


Fig 3.1.3 84.2 GPa で合成し、大気圧に回収した試料の XRD パターンの Rietveld 解析結果

XRD パターンの下のマークは上から順に CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> (黄), δ-VN (紫), Re (緑) の回折ピーク位置を表す。

Table 3.1.4 精密化した CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の格子定数と原子座標

Formula		VN <sub>2</sub>				
Space group		<i>I4/mcm</i>				
<i>a</i> (Å)		4.30144(13)				
<i>c</i> (Å)		4.98260(17)				
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )		92.190(5)				
Atom	Wyckoff 位置	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	占有率	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
V	4 <i>a</i>	0	0	1/4	1(fixed)	0.36(4)
N	8 <i>h</i>	0.1152(3)	0.6152(3)	0	1(fixed)	1(fixed)

CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の結晶構造を Fig 3.1.4 に示す. この図で示すように, CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> は V の周りに N 原子が 8 つ配位した反四角柱状の VN<sub>8</sub> 多面体が *a, b* 軸方向には稜共有して, *c* 軸方向に面共有して連なった構造をしている. また, 現在までに報告されている多くの遷移金属二窒化物と同様に N-N dimer を有しており, CuAl<sub>2</sub> 型構造では N-N dimer は *ab* 面内に位置している. 大気圧に回収した CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の結晶構造中の N-N 間の結合距離は Rietveld 解析の結果から 1.403(3) Å であり, CuAl<sub>2</sub> 型 TiN<sub>2</sub> の N-N 間の結合距離 1.383 Å[7] とほぼ同等の結合長を有していることがわかった. 後期遷移金属二窒化物のように, 窒素間の結合長から N-N dimer の結合次数とその価数について考察すると, CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> 中の N-N dimer は単結合で, その価数が [N<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> であることが示唆される.

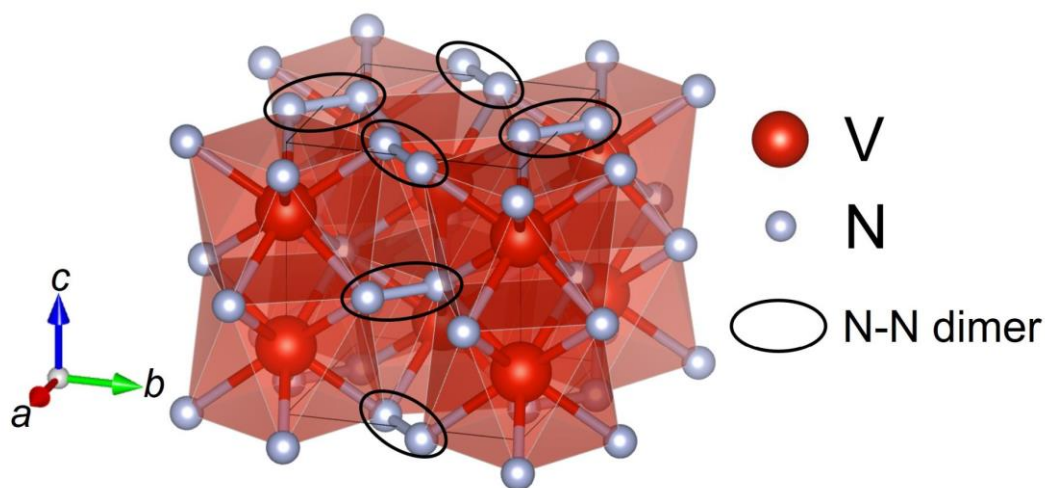


Fig 3.1.4 CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の結晶構造

さらに、 $\text{CuAl}_2$ 型  $\text{VN}_2$  の化学状態を調べるために、高圧合成した試料の XAFS スペクトルの測定を試みた。測定試料は、原料に $\delta$ -VN と液体窒素を使用して、77.1 GPa で合成し、大気圧に回収した。Fig 3.1.5 に回収した高圧合成試料の写真を示す。測定試料の大きさはおよそ  $50\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  であった。また、Fig 3.1.6 に大気圧に回収した試料の XRD パターンを示す。その結果、試料の XRD パターンには、原料である $\delta$ -VN と高圧合成した  $\text{CuAl}_2$  型  $\text{VN}_2$  が観測された。

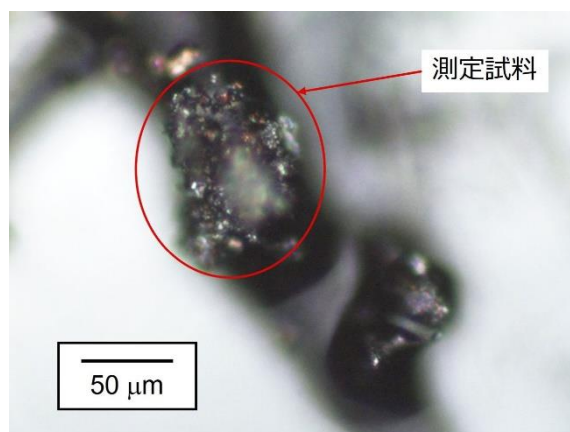


Fig 3.1.5 XAFS 測定に使用した高圧合成試料の光学顕微鏡写真

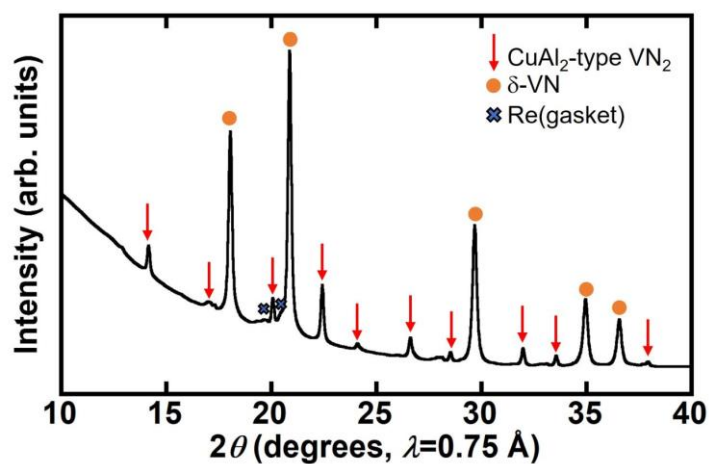


Fig 3.1.6 XAFS 測定に使用した試料の XRD パターン

この試料に対してあいちシンクロトロン光センターBL11S2にてXAFS測定を行った。Fig 3.1.7に測定したXAFSスペクトルを示す。高压合成試料のXAFSスペクトルとともに、参照試料として測定した $\delta$ -VN,  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ のXAFSスペクトルも示した。高压合成試料のXAFSスペクトルは、規格化した吸光度が1のときのエネルギーを比較すると、 $\delta$ -VN ( $V^{3+}$ ),  $V_2O_3$  ( $V^{3+}$ )のXAFSスペクトルよりも高エネルギー側に、 $VO_2$  ( $V^{4+}$ )のXAFSスペクトルよりも低エネルギー側に位置している。また、XRD測定の結果から高压合成試料には $\delta$ -VN ( $V^{3+}$ )とCuAl<sub>2</sub>型VN<sub>2</sub>が存在することがわかっている。この結果を踏まえると、高压合成試料のXAFSスペクトルが $\delta$ -VNのXAFSスペクトルよりも高エネルギー側に位置するのはCuAl<sub>2</sub>型VN<sub>2</sub>の影響と考えられる。吸収元素の配位環境にも影響されるが、一般に、金属原子の価数が高いほどXAFSスペクトルは高エネルギー側にシフトする。以上から、CuAl<sub>2</sub>型VN<sub>2</sub>のバナジウムイオンは $V^{4+}$ であると考えられる。この結果は、N-N dimerの結合長から予測した価数とも整合した。

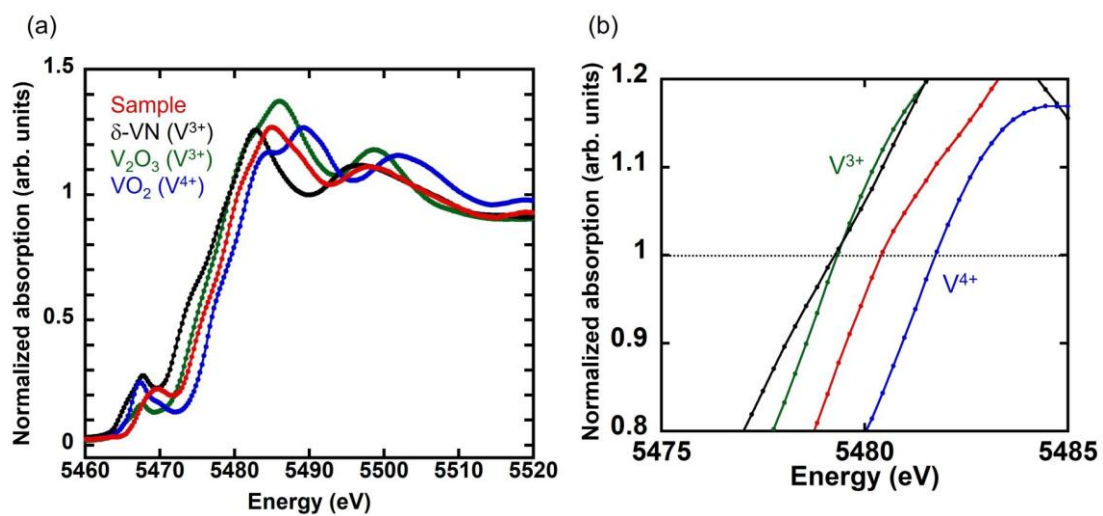


Fig 3.1.7 (a) 77.1 GPa で高圧合成した試料と参照試料のバナジウム K 吸収端で測定した XANES スペクトル, (b) (a)の吸光度 1 付近のスペクトルの拡大図  
赤, 黒, 緑, 青の線はそれぞれ高圧合成試料,  $\delta$ -VN,  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  の XAFS スペクトルを表す.

## 3.2 Mn-N 系試料の高圧合成実験結果

### 3.2.1 原料および高圧合成装置

原料として Mn 粉末 (99.9%, 高純度化学研究所) および液体窒素を使用した。一部の実験では, ダイヤモンドアンビルセルを用いて高圧合成した $\theta$ -MnN と液体窒素を使用した。Fig 3.2.1 に, 13.0GPa で合成した後に大気圧に回収した $\theta$ -MnN の XRD パターンを示す。 $\theta$ -MnN は正方晶の対称性を示し, その格子定数は  $a = 2.99996(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.1770(2) \text{ \AA}$  であった。得られた格子定数は過去に報告された $\theta$ -MnN の格子定数と一致した[8,9]。また,  $2\theta = 28^\circ$ と  $32^\circ$ 付近に同定できない弱いピークが観測されるが, 微量であるため合成された $\theta$ -MnN を原料として用いても合成実験に支障はないと判断した。ダイヤモンドアンビルは, キュレット径が  $150 \mu\text{m}$ ,  $250 \mu\text{m}$ ,  $350 \mu\text{m}$  のものを使い分けた。ガスケット材として, ステンレス板またはレニウム板を使用した。

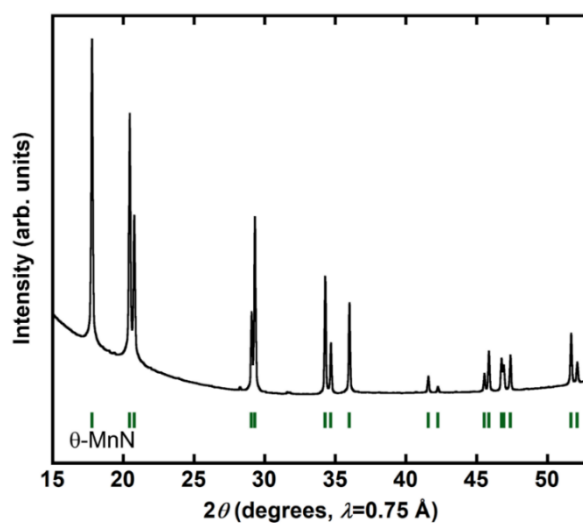


Fig 3.2.1 13.0 GPa で合成し, 大気圧に回収した Mn-N 系試料の XRD パターン



### 3.2.2 原料に $\theta$ -MnN を用いて約 60 GPa で行った窒化実験結果

原料として約 10 GPa で高圧合成した $\theta$ -MnN と液体窒素を用いて、窒素中で 60.2 GPa でレーザー加熱をする前後の XRD パターンを Fig 3.2.2 に示す.

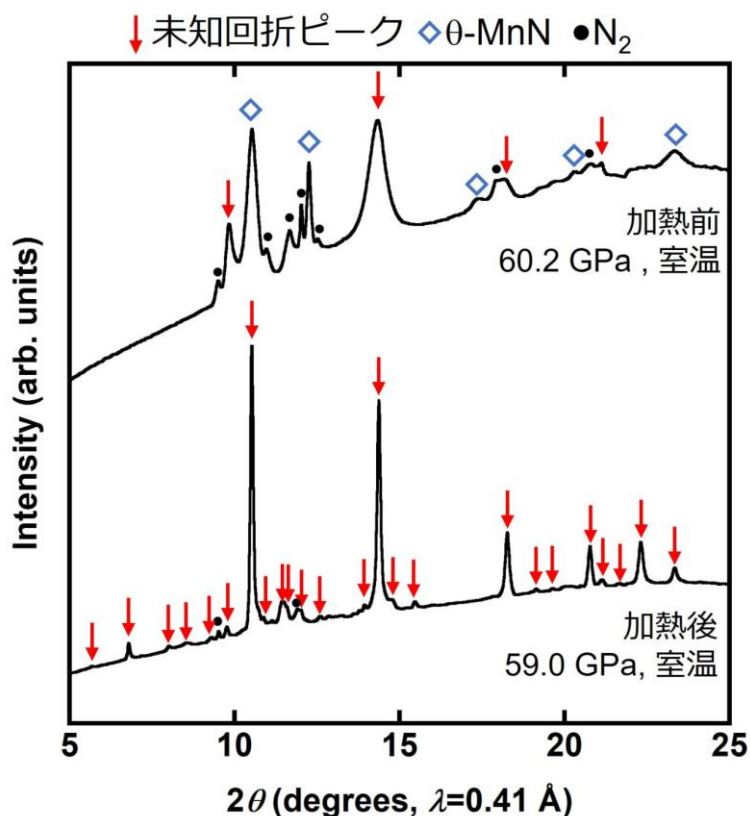


Fig 3.2.2 窒素中、60.2 GPa でレーザー加熱する前後の室温で測定した試料の高圧その場 XRD パターン

加熱前の XRD パターンには、原料である $\theta$ -MnN と窒素の回折ピークに加えて未知回折ピークが観測された。レーザー加熱すると、 $\theta$ -MnN の回折ピークは観測されなくなり、未知回折ピークの本数は増加した。ここで、Fig 3.2.3(a)に示す加熱後の 2 次元回折パターンに注目すると、加熱後の回折パターンに得られた未

知回折ピークはスポット状の回折線とライン状の回折線の 2 つの様子の異なる回折線からなることがわかった. Fig 3.2.3(b)に回折線の種類を踏まえてマーキングした加熱前後の 1 次元 XRD パターンを示す. 解析の結果, ライン状回折線は加熱前および加熱後の回折パターンいずれにも観測され, スポット状回折線は加熱後の回折パターンにのみ観測された. 以上から, 圧力誘起相転移によって高压相 MnN (ライン状回折線) とレーザー加熱によってマンガン多窒化物 (スポット状回折線) が合成されたことで様子の異なる 2 種類の回折線が観測された可能性がある.

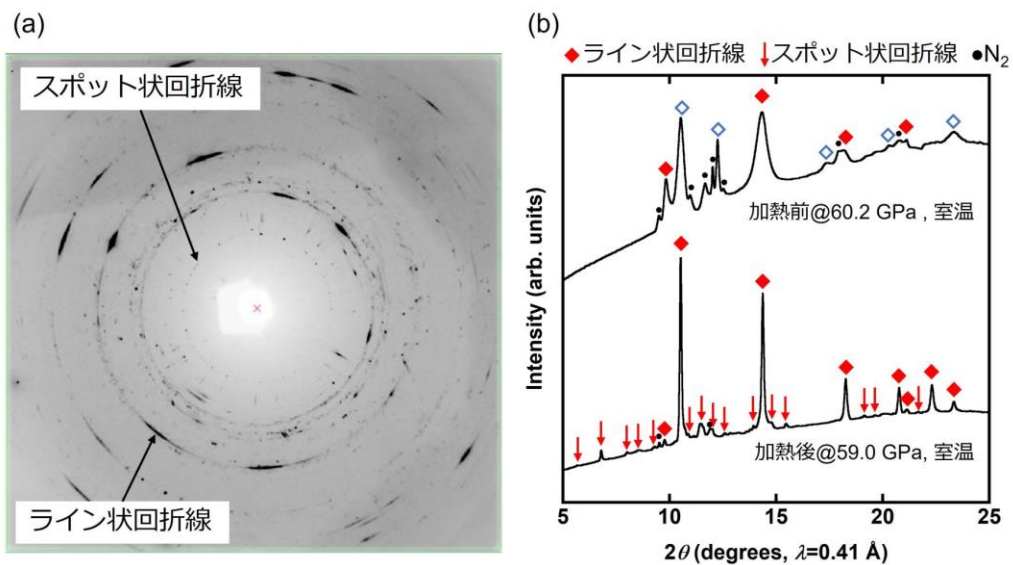


Fig 3.2.3 (a)加熱後の 59.0 GPa, 室温で測定した 2 次元 XRD パターン, (b)回折線の種類を踏まえてマーキングした加熱前後の 1 次元 XRD パターン

### 3.2.3 新規高压相 NiAs 型 MnN の合成および結晶構造と相安定性

まず初めに、高压相 MnN の探査を行うために、高压合成した $\theta$ -MnN を、KCl 圧媒体を用いてダイヤモンドアンビルセル中に封入し、室温で加圧する実験を行った。あいちシンクロトロン光センター BL2S1 で、加圧過程で測定した高压その場 XRD パターンを Fig 3.2.4 に示す。

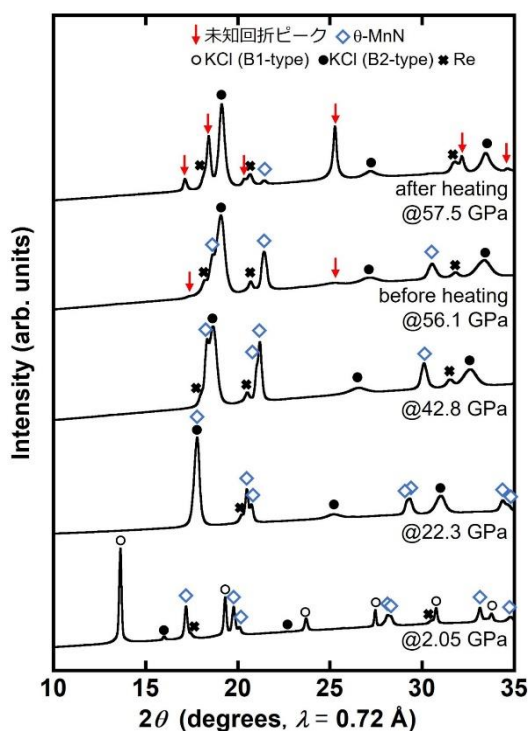


Fig 3.2.4 KCl 圧媒体中に充填した試料の加圧過程で、室温で測定した高压その場 XRD パターンおよび 56.1 GPa でレーザー加熱した試料の XRD パターン

42.8 GPa 以下の圧力では、 $\theta$ -MnN と圧媒体である KCl の回折ピークが観察される。一方で、56.1 GPa まで加圧すると、 $2\theta = 17^\circ$  および  $25^\circ$  付近にブロードな形状の微弱な未知回折ピークが出現している。この圧力で試料にレーザーを照射

して加熱すると，加熱後のパターンでは加熱前に見られた未知回折ピークの強度が増大し，さらにいくつかの未知回折ピークも観測された．これらの未知回折ピークは既知のマンガン窒化物では同定することはできなかった．また，Fig 3.2.5 に，レーザー加熱前後でのラマン散乱測定の結果を示す．窒素のラマンピークは，約 56 GPa では  $2400\text{ cm}^{-1}$  付近に観測される[10]．一方で，加熱前および加熱後のラマンスペクトルにはラマンピークは見られない．したがって，加熱によって $\theta\text{-MnN}$  の分解は起きていないと考えられる．以上より， $\theta\text{-MnN}$  が圧力誘起構造相転移を起こし，レーザー加熱により構造相転移が促進されたと考えられる．

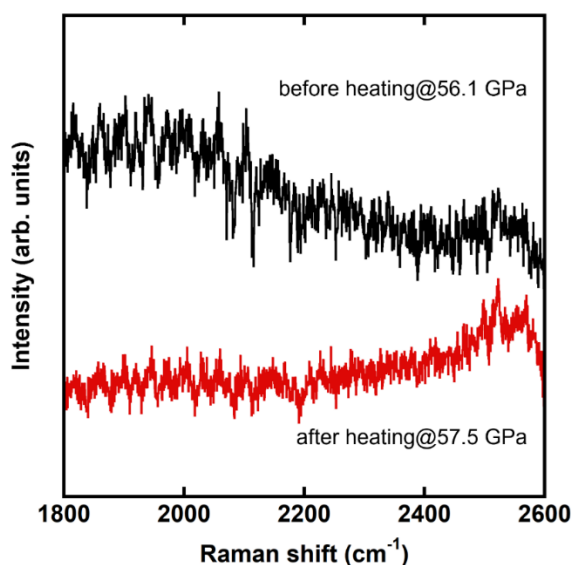


Fig 3.2.5 約 56GPa で加熱した前後で測定した試料の室温でのラマンスペクトル

そこで、得られた未知回折ピークに対して結晶構造解析を行った。図中の6本の未知回折ピークを使用し、DICVOL14[1]を用いて指数付けを行った。Table 3.1.1に算出したミラー指数および  $d$  値を示す。すべての回折ピークは六方晶の  $a = 2.6086(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.858(2) \text{ \AA}$  の単位胞で指数付けができた。したがって、 $\theta$ -MnN は圧力によって六方晶の対称性を持つ高压相 MnN に相転移したとわかった。得られたミラー指数の関係を Table 3.2.2 に示す。

Table 3.2.1 DICVOL14 による高压相 MnN の指数付け結果

$hkl$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}-d_{\text{calc}}$
002	2.4273	2.4291	-0.0018
101	2.0471	2.0485	-0.0014
102	1.6533	1.6543	-0.0010
110	1.3053	1.3043	0.0010
004	1.2151	1.2146	0.0005
112	1.1487	1.1491	-0.0004

Table 3.2.2 指数付けにより得られたミラー指数の関係  
表中の  $n$  は整数である。

$h0l$	$hhl$	$00l$
-	$l=2n$	$l=2n$

消滅則から得られた高圧相 MnN の空間群は、 $P6_3mc$  (No.186),  $P-6_2c$  (No.190), および  $P6_3/mmc$  (No.194) の 3 つが候補として挙げられた。また、高圧相 MnN の金属と窒素の組成比は 1:1 であることを考慮すると、結晶構造のプロトタイプとして、ウルツ鉱型構造 ( $P6_3mc$ ), NiAs 型構造 ( $P6_3/mmc$ ), および AsNi 型構造 ( $P6_3/mmc$ ) の 3 つが候補として挙げられる。これら 3 つの結晶構造を有する遷移金属窒化物はこれまでにいくつか報告されている[11-14]。Fig 3.2.6 に、レーザー加熱後に 57.5 GPa で測定した試料の高圧その場 XRD パターンと、高圧相 MnN の候補とした 3 つの結晶構造の XRD パターンをシミュレーションした結果をそれぞれ示す。この図の比較より、NiAs 型構造の XRD パターンのピーク強度比が、測定した XRD パターンと結果と最も整合していることがわかる。

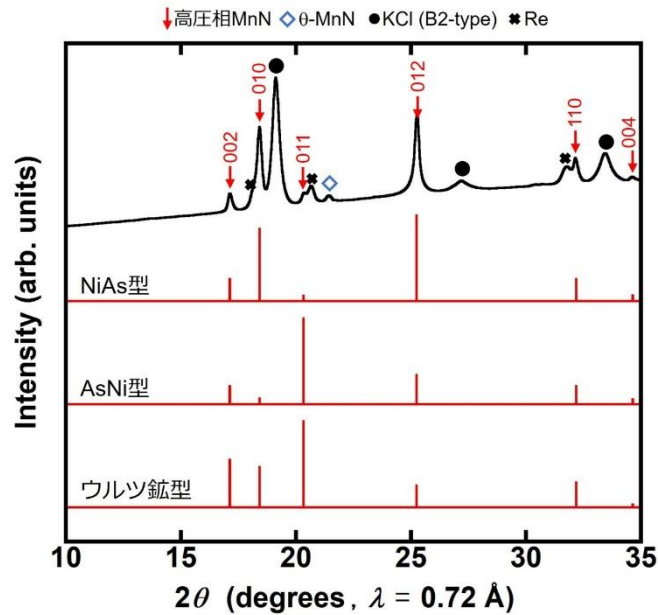


Fig 3.2.6 57.5 GPa, 室温で測定した加熱後試料の XRD パターンと高圧相 MnN の結晶構造候補のシミュレーションした XRD パターン  
 上から順に測定した XRD パターンと, NiAs 型構造, AsNi 型構造, ウルツ鉱型構造 MnN のシミュレーションした XRD パターンを示す. 図中の面指数は, 六方晶単位胞の回折ピークに対応している.

その一方で, 近年 Tc-N 系において歪んだ NiAs 型構造を有する TcN の合成が報告されている[15]. TcN の結晶構造は, NiAs 型構造からわずかに原子位置が変位することで直方晶の  $Pnma$  (No.62)の対称性を有している. この直方晶の単位胞は六方晶の単位胞を以下のように変換することで得られる.

$$a_{\text{orth}} = c_{\text{hex}}, \quad b_{\text{orth}} = a_{\text{hex}}, \quad c_{\text{orth}} = \sqrt{3} \times a_{\text{hex}}$$

$a_{\text{orth}}, b_{\text{orth}}, c_{\text{orth}}$ : 直方晶単位胞の格子定数,  $a_{\text{hex}}, c_{\text{hex}}$ : 六方晶単位胞の格子定数

57.5GPa で測定した加熱後試料の XRD パターンと, 上記の軸変換操作によって

得られた *Pnma* 構造の MnN および NiAs 型 MnN のシミュレーションした XRD パターンを Fig 3.2.7 に示す. これらを比較すると, *Pnma* 構造の MnN の XRD パターンには NiAs 型構造に導入された歪みに由来する回折ピークの分裂 (図中の青線) や, 追加の微小な回折ピークが見られる (13°に 1 本, 25°-30°に 3 本). しかしながら, X 線回折測定の影響でそれらの有無を明確に判断することができなかった. そこで, 第一原理計算を用いて NiAs 型構造と *Pnma* 構造の生成エンタルピーを比較することで高压相 MnN の結晶構造を推定した.

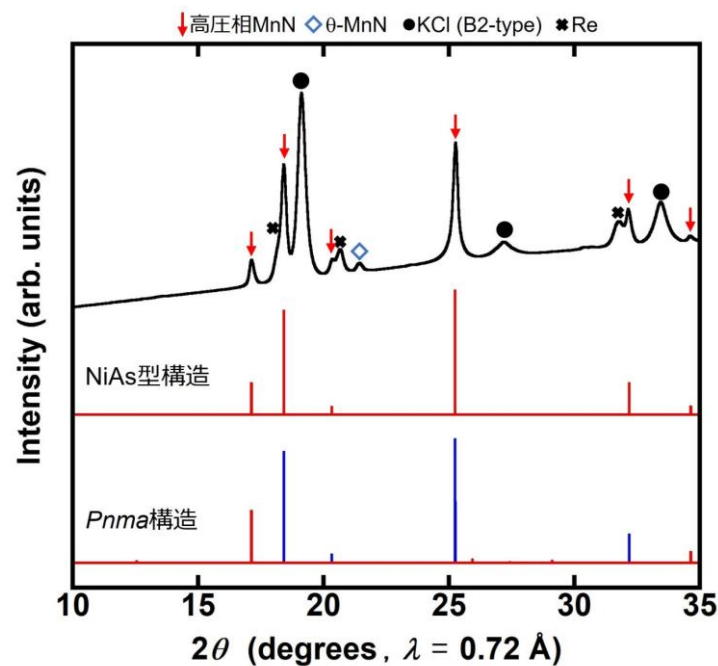


Fig 3.2.7 57.5 GPa, 室温で測定した加熱後試料の XRD パターンと NiAs 型 MnN および *Pnma* 構造の MnN のシミュレーションした XRD パターン  
NiAs 型構造が歪むことで生じる分裂した回折ピークは, 分裂幅が微小であるため図中に青線で示す.



NiAs 型 MnN と *Pnma* 構造の MnN の生成エンタルピーの計算には、VASP[16] コードを使用し、Dudarev らによって提案された Hubbard U 補正を用いた[17]. GGA を用いた第一原理計算では、原子核付近に局在する d 軌道間にはたらく電子間相互作用によって酸化還元反応エネルギーの計算に誤差が生じることがある. Hubbard U 補正はハバードモデルに基づくオンサイトクーロン相互作用パラメータ  $U_{\text{eff}}$  を導入することで計算の誤差を補正する.  $U_{\text{eff}}$  は通常は経験的に決定され、本研究では  $U_{\text{eff}}=3.9 \text{ eV}$  とした. Table 3.2.3 に、磁気構造を考慮した NiAs 型構造 MnN と *Pnma* 構造の MnN の 58 GPa における生成エンタルピーを示す. 強磁性 NiAs 型 MnN および *Pnma* 構造の MnN はコリニアな磁気秩序を仮定し、反強磁性 NiAs 型 MnN の磁気秩序は過去に報告されている NiAs 型構造を有する反強磁性体 MnTe[18,19]と同じと仮定した. 得られた生成エンタルピーを比較すると、強磁性秩序を有する NiAs 型 MnN が最もエンタルピーが低いことが明らかになった. 強磁性秩序を有する NiAs 型構造と *Pnma* 構造のエンタルピー差は  $5.7 \times 10^{-4} \text{ eV}$  であったが、エネルギー収束基準を  $10^{-6} \text{ eV}$  に設定しているためこれは有意な差であると考えられる. さらに、*Pnma* 構造を初期構造として 58 GPa での構造最適化を行うと、わずかな歪みは除去され、NiAs 型構造と同じ原子配列に収束した. したがって、NiAs 型構造をモデル構造として高压相 MnN の構造精密化を Rietveld 解析により行った.

Table 3.2.3 NiAs 型構造および *Pnma* 構造において、異なる磁気秩序で  $U_{\text{eff}} = 3.9\text{eV}$  と設定して計算した 58 GPa での MnN の生成エンタルピー

Structure type	Z	Magnetic ordering	Enthalpy (eV/formula unit)	$\Delta H$ (eV/formula unit)
NiAs	2	ferromagnetic	-10.456960	0
		antiferromagnetic	-10.407114	0.049846
		non-magnetic	-9.567424	0.889535
<i>Pnma</i>	4	ferromagnetic	-10.456390	0.000570
		non-magnetic	-9.572109	0.884851

Rietveld 解析は NiAs 型 MnN, 常圧相の $\theta$ -MnN, 圧媒体である KCl, ガスケットである Re の 4 相を用いて行った. Fig 3.2.8 と Table 3.2.4 に, フィッティングした XRD パターンと解析から求められた格子定数と原子座標をそれぞれ示す. 信頼度因子は  $R_{\text{wp}} = 0.947\%$ ,  $R_{\text{p}} = 0.723\%$ ,  $R_{\text{B}} = 0.879\%$ ,  $R_{\text{F}} = 0.324\%$ ,  $S = 0.7666$  であり, 精度良く精密化できたと結論付けた.

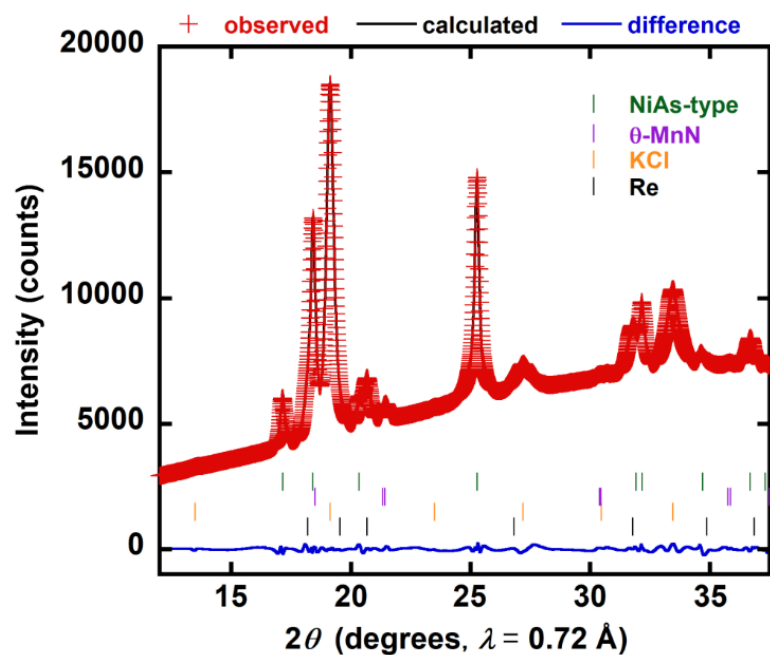


Fig 3.2.8 57.5 GPa, 室温で測定した高压その場 XRD パターンの Rietveld 解析結果

XRD パターンの下のマークは上から順に NiAs 型 MnN (緑),  $\theta$ -MnN (紫), KCl (黄), Re (黒) の回折ピーク位置を表す。

Table 3.2.4 Rietveld 解析により精密化した NiAs 型 MnN の格子定数と原子座標

Formula		MnN				
Space group		$P6_3/mmc$				
$a$ (Å)		2.61038(16)				
$c$ (Å)		4.8501(3)				
$V$ (Å <sup>3</sup> )		28.621(3)				
Atom	Wyckoff 位置	$x$	$y$	$z$	占有率	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Mn	$2a$	0	0	0	1(fixed)	0.42(14)
N	$2c$	1/3	2/3	1/4	1(fixed)	1(fixed)

また、上記で議論した  $Pnma$  構造をモデル構造として Rietveld 解析を行ったところ、原子位置を精密化すると NiAs 型構造を六方晶から直方晶の単位胞に変換したときに得られる原子位置に収束した。したがって、約 55 GPa 以上の圧力で  $\theta$ -MnN は NiAs 型構造に圧力誘起構造相転移を起こし、レーザー加熱によって構造相転移は促進されることがわかった。Fig 3.2.9 に解析で明らかになった NiAs 型 MnN の結晶構造を示す。

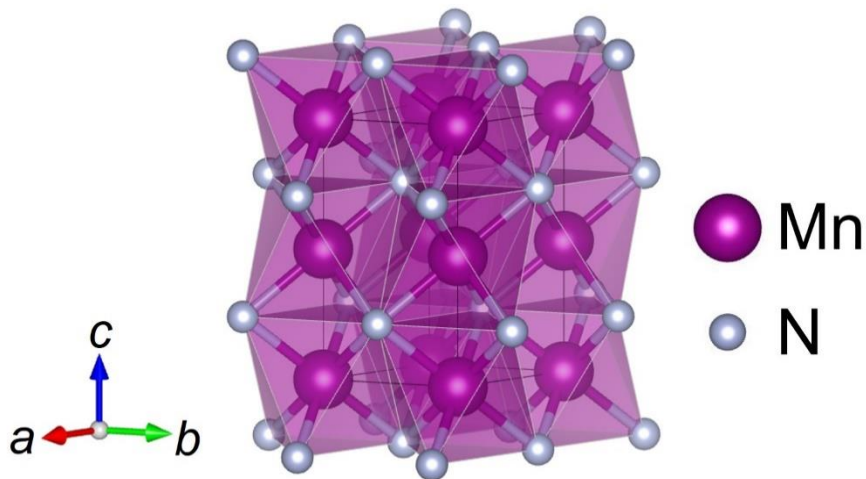


Fig 3.2.9 NiAs 型 MnN の結晶構造

次に、NiAs 型 MnN の相安定性を調べるために、約 58 GPa で合成後に室温で常圧まで減圧しながら高圧その場 XRD 測定を行った。Fig 3.2.10 に測定した XRD パターンを示す。減圧に伴って NiAs 型 MnN の回折ピークは低角側にシフトした。しかしながら、17.1 GPa から 10.2 GPa にかけて徐々に XRD パターンに変化が見られた。まず、17.1 GPa から 12.5 GPa への減圧時に  $\theta$ -MnN の回折ピークの

強度が強くなり，さらに，12.5 GPa から 10.2 GPa への減圧で NiAs 型 MnN のピークは消失した．大気圧に回収した $\theta$ -MnN の格子定数は  $a = 2.9942(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.170(2) \text{ \AA}$  であり，原料および合成報告されている $\theta$ -MnN の格子定数とほぼ同じであった[8,9]．Jiao らは第一原理計算により 0 GPa および 25 GPa における NiAs 型 MnN のフォノン分散を報告[20]している．この報告では，25 GPa ではフォノン分散に虚数振動は見られない一方で，0 GPa ではフォノン分散に虚数振動が現れており，大気圧下で NiAs 型 MnN が不安定であることを示唆している．これは，減圧過程で得られた XRD 測定結果とも整合した．以上から，NiAs 型 MnN は減圧に伴い常圧相である $\theta$ -MnN に構造相転移する．加えて，室温では準安定性が低く，大気圧回収はできないことが明らかになった．

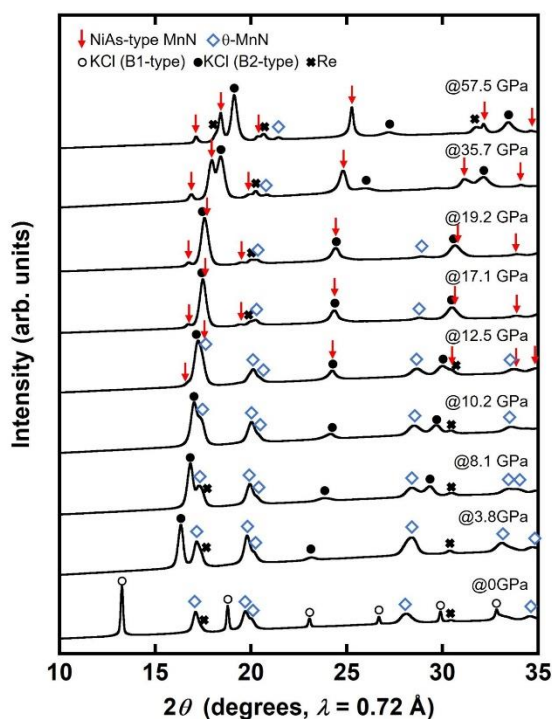


Fig 3.2.10 57.5GPa で合成した後に室温での減圧過程で測定した MnN の高圧その場 XRD パターン

### 3.2.4 $\text{MnN}_2$ の高圧合成および結晶構造と相安定性

次に, 3.2.2 節および 3.2.3 節の結果を踏まえてマンガン多窒化物の合成を試みた. 原料としてマンガン粉末と液体窒素を使用して, SPring-8 BL10XU で合成実験と高圧その場 XRD 測定を行った. マンガン多窒化物の合成プロセスを以下に示す.

①原料を DAC に充填する. ②56.4 GPa まで加圧する. ③レーザー照射によって試料を加熱する. ④レーザーを遮断して試料を室温に急冷する. ⑤減圧して大気圧に試料を回収する.

また, Fig 3.2.11 にマンガン多窒化物の合成プロセスを図示する. これらの合成プロセスのうち, ②, ③, ④, ⑤と④から⑤への減圧時に XRD 測定を行った.

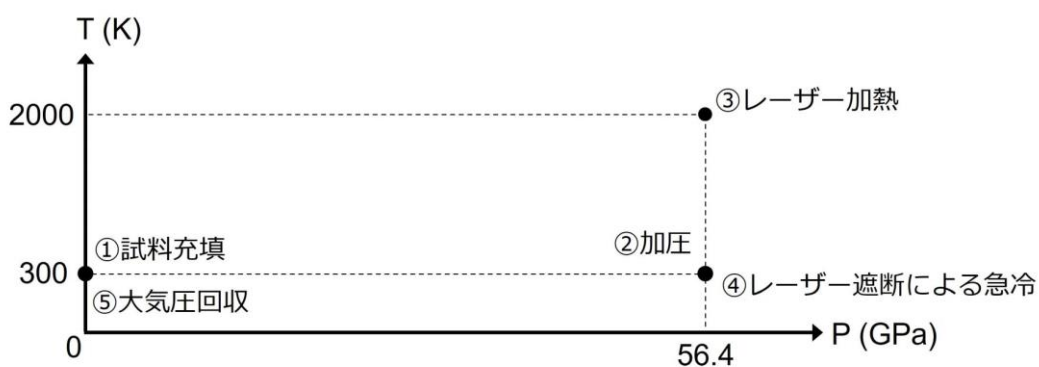


Fig 3.2.11 マンガン多窒化物の合成プロセス

始めに、大気圧回収した試料の XRD パターンを解析した結果を示す (Fig 3.2.11 の⑤)。 Fig 3.2.12 に大気圧に回収した試料の XRD パターンを示す。断熱層として挿入した NaCl の回折ピークに加えて、既知のマンガン窒化物では説明のつかない未知回折ピークがいくつか観測された。

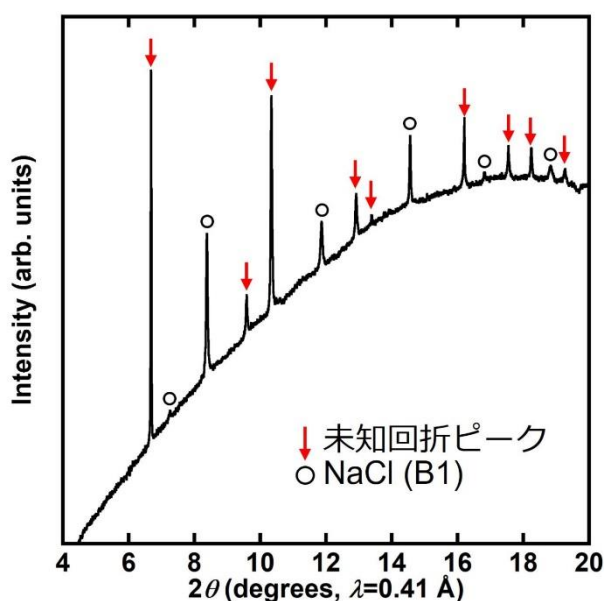


Fig 3.2.12 56.4 GPa, 2000 K で合成した後、大気圧に回収した試料の XRD パターン

そこで、得られた未知回折ピークに対して結晶構造解析を試みた。観測された 9 本の未知回折ピークを使用して、DICVOL14[1]により晶系および格子定数を推定した。Table 3.2.5 に得られたミラー指数および  $d$  値を示す。回折ピークは  $a = 2.9271(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.616(2) \text{ \AA}$  の六方格子で指数付けができた。また、得られたミラー指数の関係と消滅則から空間群の候補を絞り込んだ。ここで、得られた単位胞の  $00l$  面のミラー指数には  $l = 3n$  の関係があるため、六方晶系だけでなく三

方晶系の空間群も考慮した[21]. Table 3.2.6 および Table 3.2.7 に得られたミラー指数の関係を示す. ミラー指数から APRT-MnN<sub>x</sub> の空間群は, 六方晶では  $P6_2$  (No.171),  $P6_4$  (No.172),  $P6_222$  (No.180),  $P6_422$  (No.181), 三方晶では  $R3$  (No.146),  $R-3$  (No.148),  $R32$  (No.155),  $R3m$  (No.160),  $R-3m$  (No.166)の合計 9 種が候補として挙げられた.

Table 3.2.5 DICVOL14 による大気圧, 室温で得られた XRD パターンで観測された未知回折ピークの指数付け結果

表の 2 列目には 4 指数表記に変換したミラー指数を示す.

$hkl$	$hkil$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}-d_{\text{calc}}$
003	0003	3.5404	3.5388	-0.0032
101 / 011	10-11 / 01-11	2.4669	2.4656	-0.0051
102 / 012	10-12 / 01-12	2.2880	2.2875	-0.0023
104 / 014	10-14 / 01-14	1.8331	1.8331	0.0000
006	0006	1.7698	1.7694	-0.0033
110	11-20	1.3526	1.4635	-0.0025
113	11-23	1.3520	1.3524	-0.0004
107 / 017	10-17 / 01-17	1.3012	1.3015	-0.0003
202 / 022	20-22 / 02-22	1.2328	1.2328	0.0001



Table 3.2.6 指数付けにより得られた六方晶単位胞のミラー指数の関係性  
 表中の  $n$  は整数である.

$h-h0l (h0-hl)$	$hh-2hl$	$000l$
-	-	$l=3n$

Table 3.2.7 指数付けにより得られた三方晶単位胞のミラー指数の関係性  
 表中の  $n$  は整数である.  $hkil$  のミラー指数を持つ反射は得られなかった.

$hkil$	$h-h0l (h0-hl)$	$hh-2hl$	$000l$
×	$h+l=3n$	$l=3n$	$l=3n$

次に、電子密度解析によって新規マンガン窒化物の結晶構造を推定した。

PDIndexer[22]を用いて回折ピークの強度の抽出を行い、得られた単位胞と空間群をもとに charge flipping 法[5]によって、モデル構造の探索を行った。電子密度解析の結果、Fig 3.2.13 に示す電子密度が得られた。

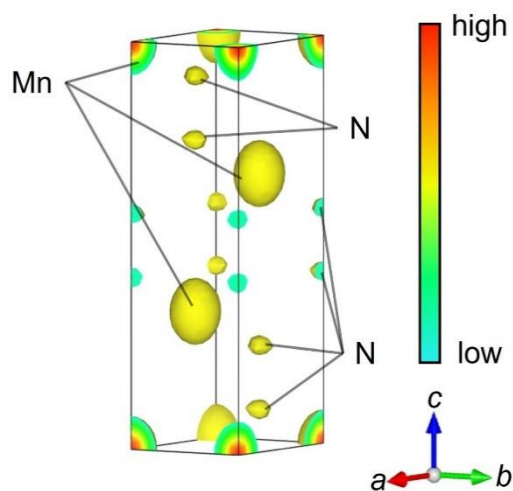


Fig 3.2.13 charge flipping 法により算出した新規マンガン窒化物の電子密度図  
図示した位置にマンガンおよび窒素原子を配置すると Table 3.2.8 に示す原子位置が得られる。

さらに、解析された電子密度をもとに EDMA プログラム[6]を用いてマンガン原子および窒素原子を単位胞中に配置した。決定した原子位置を Table 3.2.8 に示す。得られた原子配列は  $R-3m$  の対称性を示した。得られた原子位置の Wyckoff 位置から、新規マンガン窒化物は単位胞中に Mn 原子が 3 つと N 原子 6 つを有しており、その組成が  $MnN_2$  であることが明らかになった。得られた結晶構造をモデル構造として Rietveld 解析によって構造精密化した。

Table 3.2.8 電子密度をもとに得られた APRT-MnN<sub>x</sub> の結晶構造中の原子位置

Atom	Wyckoff 位置	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Mn	3 <i>a</i>	0	0	0
N	6 <i>c</i>	0	0	0.42111

大気圧、室温で測定した XRD パターンに対して、Rietveld 解析による構造精密化を行った。実際には、新規三方晶 MnN<sub>2</sub> および断熱材として挿入した NaCl の 2 相を用いて構造精密化を行った。2θ の範囲は、5.000°-18.639° とし、NaCl の回折ピークのうち 17° 付近の回折ピークは計算から除外した。各原子の占有率および窒素の原子変位パラメータは 1 に固定して精密化した。Fig 3.2.14 と Table 3.2.9 に Rietveld 解析による構造精密化を行った結果と精密化後の三方晶 MnN<sub>2</sub> の構造パラメータを示す。信頼度因子は  $R_{wp}=0.546\%$ ,  $R_p=0.408\%$ ,  $R_B=8.615\%$ ,  $R_F=5.884\%$ ,  $S=0.0478$  であり、精度良く精密化できたと結論付けた。以上から、高压高温下および大気圧室温下で新規な三方晶 MnN<sub>2</sub> が合成されたことが明らかになった。

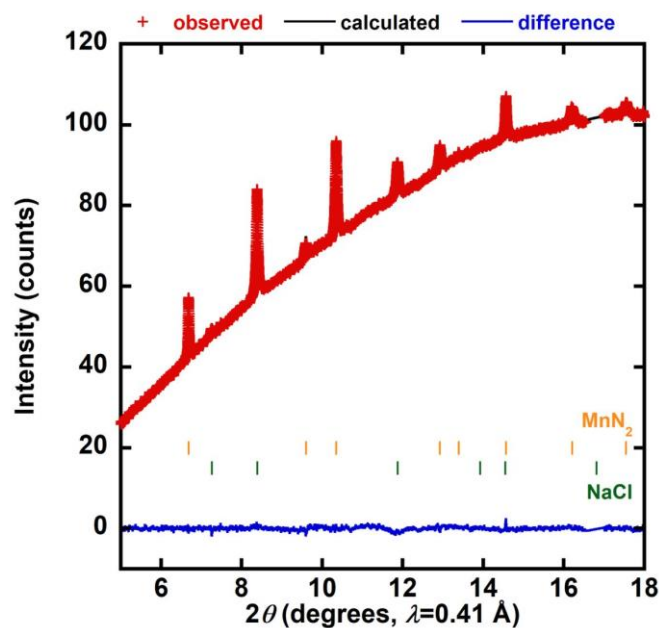


Fig.3.2.14 56.4 GPa で合成し，大気圧に回収した Mn-N 系試料の XRD パターンの Rietveld 解析結果

XRD パターンの下のマークは上から順に  $\text{MnN}_2$  (橙)， $\text{NaCl}$  (緑) の回折ピーク位置を表す。

Table 3.2.9 精密化した三方晶  $\text{MnN}_2$  の格子定数と原子座標

Formula		$\text{MnN}_2$				
Space group		$R\bar{3}m$				
$a$ (Å)		2.92756(14)				
$c$ (Å)		10.6181(3)				
$V$ (Å <sup>3</sup> )		78.811(6)				
Atom	Wyckoff 位置	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )	
Mn	$3a$	0	0	0	1.27(9)	
N	$6c$	0	0	0.4365(2)	1.0(fixed)	

新規三方晶  $\text{MnN}_2$  の結晶構造を Fig 3.2.15 に示す. 得られた結晶構造は Mn の周りに N 原子が 6 つ配位した八面体が,  $c$  軸方向に N-N dimer を介して繋がっている. 大気圧に回収した新規三方晶  $\text{MnN}_2$  の結晶構造中の N-N 間の結合距離は  $1.348(5) \text{ \AA}$  であった. また, 新規三方晶  $\text{MnN}_2$  の結晶構造中の  $\text{MnN}_6$  八面体の配列に注目すると, これは Fig 3.2.16 に示した NiO の結晶構造中の多面体と同様の配列をしており, 新規  $\text{MnN}_2$  の N-N dimer を 1 つのイオンに置き換えることで NiO 型構造の結晶構造を再現できる. したがって, 本研究で初めて合成した  $\text{MnN}_2$  は NiO 型の関連構造であると結論する. NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  は, 第一原理計算でこれまで予測されたとの  $\text{MnN}_2$  の結晶構造とも異なる結晶構造であった [2,20,23,24].

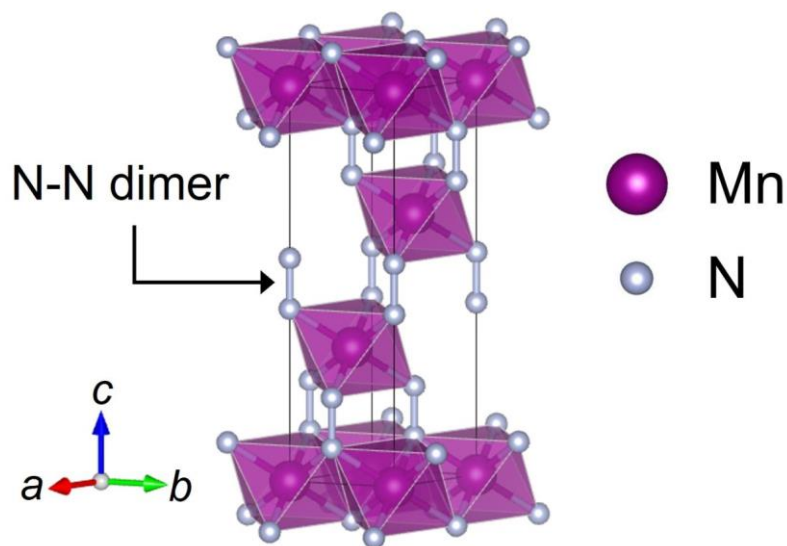


Fig 3.2.15 新規三方晶  $\text{MnN}_2$  (NiO 関連型  $\text{MnN}_2$ ) の結晶構造

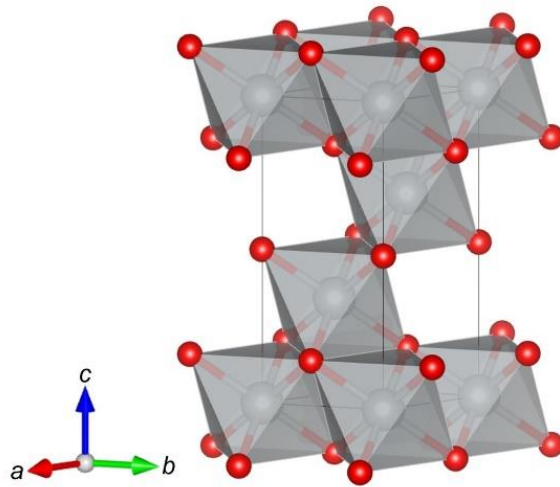


Fig 3.2.16 NiO の結晶構造

次に、レーザー照射中に測定した XRD パターンを解析した結果について述べる (Fig 3.2.11 の③). 約 55 GPa でのレーザー加熱前, 加熱中の試料の XRD パターンを Fig 3.2.17 に示す. 加熱前の XRD パターンには, 原料であるマンガンと窒素および DAC の試料室内に断熱層として挿入した NaCl の回折ピークが観測されている. ファ이버レーザーを照射して試料を約 2000 K まで加熱すると XRD パターンには変化が見られた. 観測された 9 本の未知回折ピークを使用して, DICVOL14[1]を用いて指数付けすると, 回折ピークは  $a = 2.6190(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.5632(17) \text{ \AA}$  の六方格子で指数付けができた. Table 3.2.10 に得られたミラー指数および  $d$  値を示す.

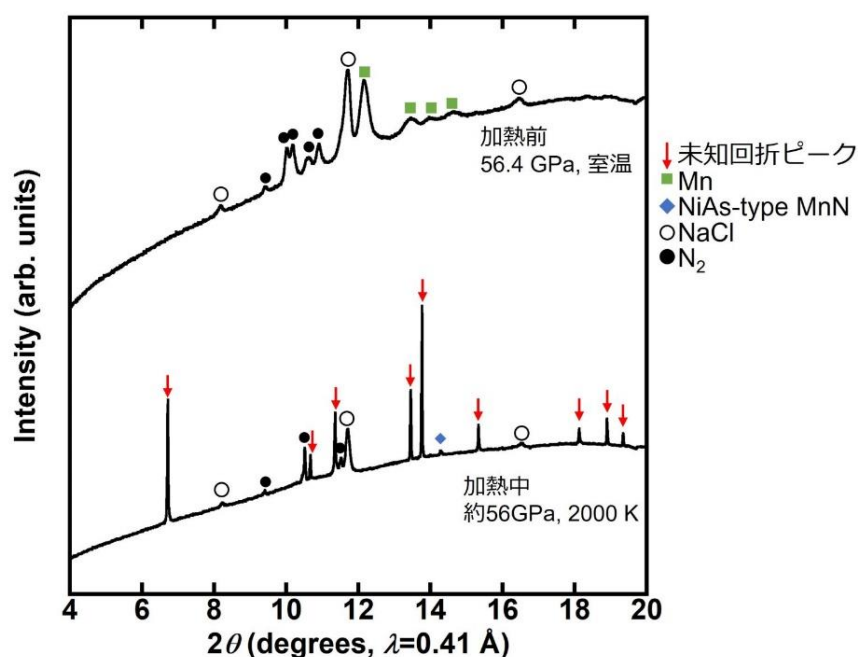


Fig 3.2.17 マンガン粉末を原料とし, (上)56.4 GPa まで加圧した後に測定した試料の XRD パターン, (下)レーザー加熱中に測定した試料の XRD パターン

Table 3.2.10 DICVOL14 による約 56 GPa, 2000 K で得られた XRD パターンで観測された未知回折ピークの指数付け結果

表の 2 列目には 4 指数表記に変換した指数を示す.

$hkl$	$hkil$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}-d_{\text{calc}}$
003	0003	3.5207	3.5211	-0.0004
101 / 011	10-11 / 01-11	2.2184	2.2175	0.0008
102 / 012	10-12 / 01-12	2.0846	2.0841	0.0006
006	0006	1.7608	1.7605	0.0003
104 / 014	10-14 / 01-14	1.7211	1.7206	0.0005
105 / 015	10-15 / 01-15	1.5455	1.5459	-0.0004
110	11-20	1.3092	1.3095	-0.0003
107 / 017	10-17 / 01-17	1.2562	1.2564	-0.0001
113	11-23	1.2274	1.2274	0.0000

さらに、空間群の推定と電子密度解析の結果、NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の結晶構造が得られた。Fig 3.2.18 に約 56 GPa, 2000 K で測定した XRD パターンと Fig 3.2.12 に示した大気圧室温で測定した XRD パターンを NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の面指数とともに示す。XRD 測定を行った圧力・温度条件は異なるが、得られた NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の面指数は整合した。以上から、高压高温下で得られた新規マンガ窒化物は NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  であることがわかった。

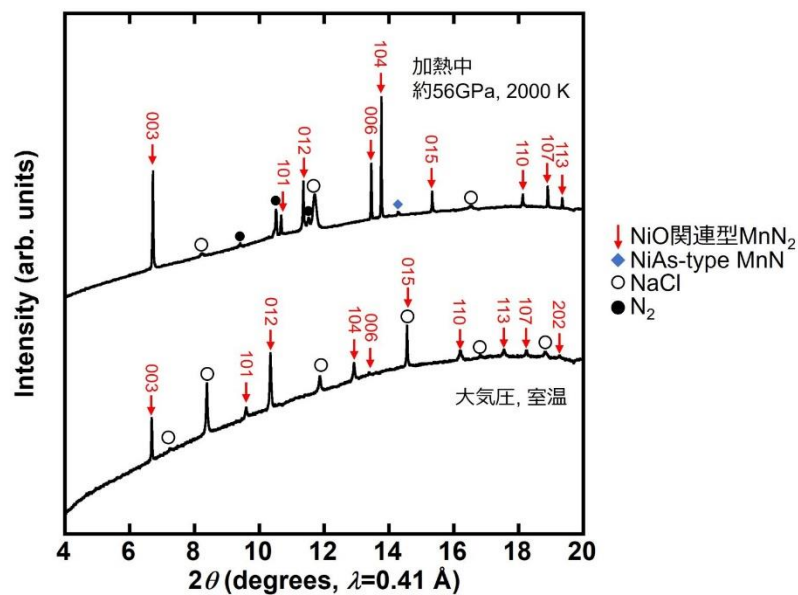


Fig 3.2.18 (上)約 56 GPa, 2000 K で測定した試料の XRD パターン, (下)大気圧に回収した試料の XRD パターン  
NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の回折ピークには対応する面指数も示す。



続いて、レーザーを遮断し、試料を室温に急冷した後に測定した XRD パターンの解析結果について述べる (Fig 3.2.11 の④). Fig 3.2.19(a)に約 56 GPa, 2000 K で測定した加熱中の試料の XRD パターンと 59.4 GPa, 室温で測定した加熱後の試料の XRD パターンを示す. 2 つの XRD パターンを比較すると, 加熱後の試料の XRD パターンには, NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  や既知のマンガン窒化物では説明のできない未知回折ピークが観測され, Fig 3.2.19(b)に示すように, 加熱中の試料の XRD パターンと比べて回折ピークの本数が増加している. 一般に, 結晶構造の変化によって対称性が低下すると, 回折ピークは分裂し, その本数が増加する. したがって, 室温に急冷することで NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  が対称性の低下を伴う構造相転移を引き起こすことが示唆された.

得られた未知回折ピークに対して指数付けと電子密度解析による結晶構造決定を試みたが, 結晶構造の決定には至らなかった. そこで, 加熱後の XRD パターンで得られた  $\text{MnN}_2$  の結晶構造の候補として, Fig 3.2.20 に示す第一原理計算によって予測された  $\text{MnN}_2$  の結晶構造を検討した[2,20,23].  $\text{MnN}_2$  は 3 種の結晶構造の予測されている. これらの  $\text{MnN}_2$  の結晶構造の 60 GPa における格子定数を, CASTEP を用いた第一原理計算によって予測し, XRD パターンをシミュレーションした. Fig 3.2.21 に, 59.4 GPa, 室温で測定した XRD パターンと Fig 3.2.20 に示す 3 つの結晶構造を持つ  $\text{MnN}_2$  のシミュレーションした XRD パターンを示す.

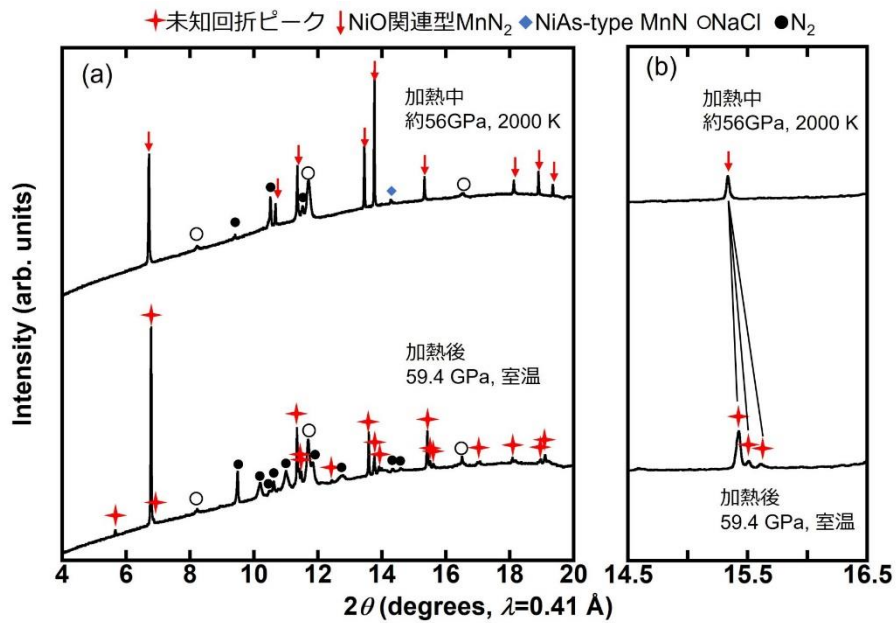


Fig 3.2.19 (a)(上)約 56 GPa, 2000 K で測定した加熱中の試料の XRD パターンと (下)59.4 GPa, 室温で測定した加熱後の試料の XRD パターン, (b) (a)の 14.5°-16.5° の拡大図

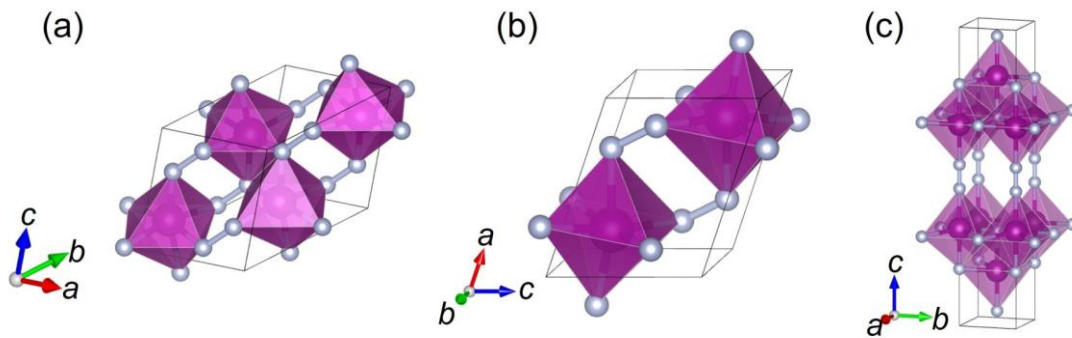


Fig 3.2.20 第一原理計算によって予測された  $\text{MnN}_2$  の結晶構造[2,20,23]  
 (a) 三斜晶  $\text{MnN}_2$  の結晶構造, (b) 単斜晶  $\text{MnN}_2$  の結晶構造, (c) 正方晶  $\text{MnN}_2$  の結晶構造

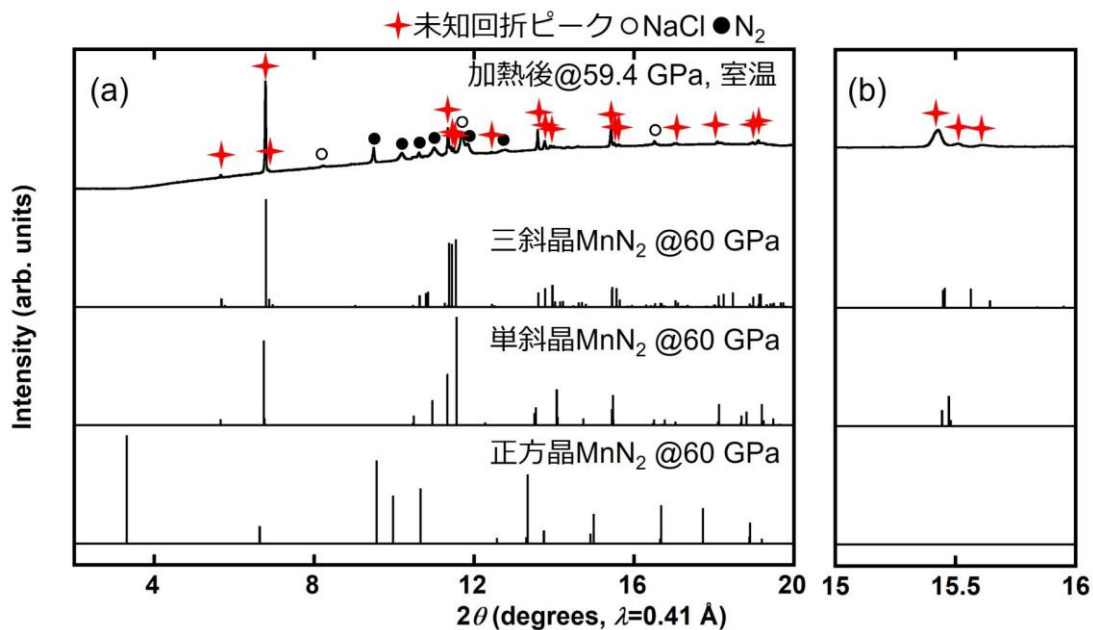


Fig 3.2.21 (a)59.4 GPa, 室温で測定した XRD パターンと 3 つの異なる結晶構造を持つ MnN<sub>2</sub> のシミュレーションした XRD パターン, (b) (a) の 15°-16° の拡大図

測定した XRD パターンとシミュレーションした XRD パターンを比較すると、三斜晶 MnN<sub>2</sub> の XRD パターンの回折ピーク的位置と強度比が、測定した XRD パターンと最も整合した。PDIndexer[22]を用いて求めた三斜晶 MnN<sub>2</sub> の格子定数を Table 3.2.11 に示す。以上から、レーザーを遮断して試料を室温に急冷した後

に得られた MnN<sub>2</sub> は三斜晶の結晶構造を有することがわかった。

Table 3.2.11 59.4 GPa, 室温での三斜晶 MnN<sub>2</sub> の格子定数

$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
4.591(2)	4.613(2)	4.616(2)	69.36(4)	69.20(4)	68.35(4)	82.13(6)

Fig 3.2.22 に三斜晶  $\text{MnN}_2$  および NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の結晶構造をそれぞれ  $[-110]$  および  $[100]$  方向から見た図を示す. どちらの結晶構造も同じようにマンガン層と N-N dimer 層が交互に積層した原子配列を示している. 一方で, 三斜晶  $\text{MnN}_2$  は, NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  に比べて乱れた原子配列を示している. 以上から, 三斜晶  $\text{MnN}_2$  は NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  が歪んだ結晶構造であると解釈することができる. これは回折ピークの分裂とも整合する.

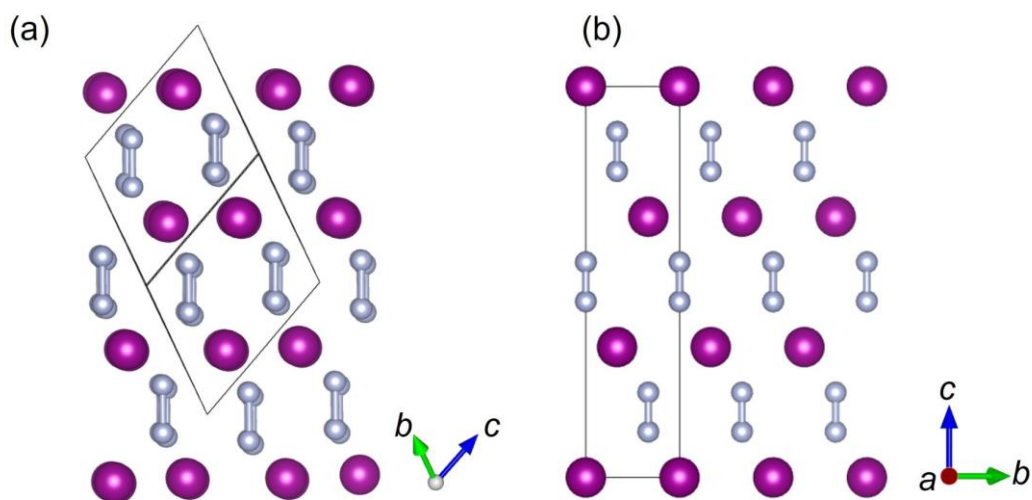


Fig 3.2.22 (a)三斜晶  $\text{MnN}_2$  の結晶構造を  $[-110]$  方向から見た図, (b)NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の結晶構造を  $[100]$  方向から見た図

続いて, 加熱後に減圧過程で室温高压その場 XRD 測定を行った. Fig 3.2.23 に測定した XRD パターンを示す. 14.7 GPa 以上の圧力では, 三斜晶  $\text{MnN}_2$  の回折ピークが観測されるが, 11.0 GPa 以下の圧力では, NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の回折ピークが観測された. 以上から,  $\text{MnN}_2$  は 14.7 GPa から 11.0 GPa の圧力で三斜晶構

造から NiO 関連型構造に構造相転移することがわかった. Fig 3.2.24 に実験結果から得られた  $\text{MnN}_2$  の相関係をまとめた. 本研究によって,  $\text{MnN}_2$  は圧力・温度の変化に伴って構造相転移することが明らかになった. 圧力変化による構造相転移を示す二窒化物は,  $\text{NiN}_2$  のみ報告されており [25,26],  $\text{MnN}_2$  は二例目の構造相転移を示す二窒化物である.

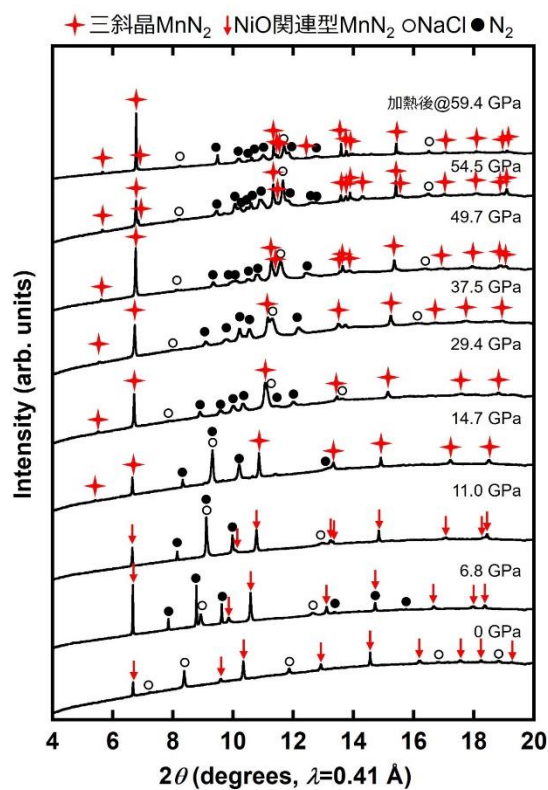


Fig 3.2.23 56.4 GPa, 2000 K での合成後, 減圧しながら室温で測定した XRD パターン

窒素と NaCl は圧力変化によって構造相転移するが, この図では区別していない.

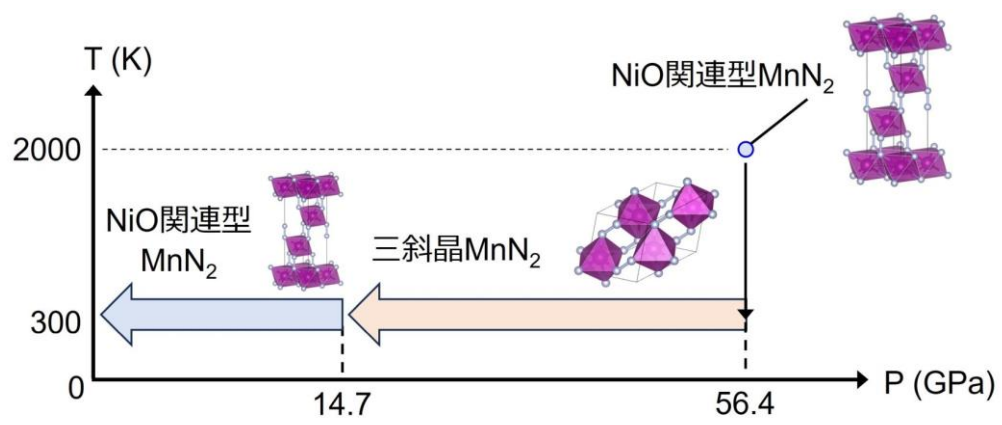


Fig 3.2.24 実験結果から得られた  $\text{MnN}_2$  の相関係

最後に、高压合成し、大気圧に回収した NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の大気中での相安定性を調べた結果について述べる。Fig 3.2.25 に大気中で保管した Mn-N 系高压合成試料の XRD パターンの時間変化を示す。試料室を大気に開放した直後では NiO 派生型  $\text{MnN}_2$  と断熱材として挿入した NaCl のピークのみが見られる。その後、約 1 ヶ月後に XRD 測定を行うと、NiO 派生型  $\text{MnN}_2$  のピーク強度が減少し、それと同時に  $\theta\text{-MnN}$  の回折ピークが観測された。さらに、試料室開放から 3 か月の XRD 測定により得られた XRD パターンには NiO 派生型  $\text{MnN}_2$  の回折ピークは見られなかった。以上から、NiO 派生型  $\text{MnN}_2$  は大気中で不安定で、 $\theta\text{-MnN}$  に分解することが明らかになった。

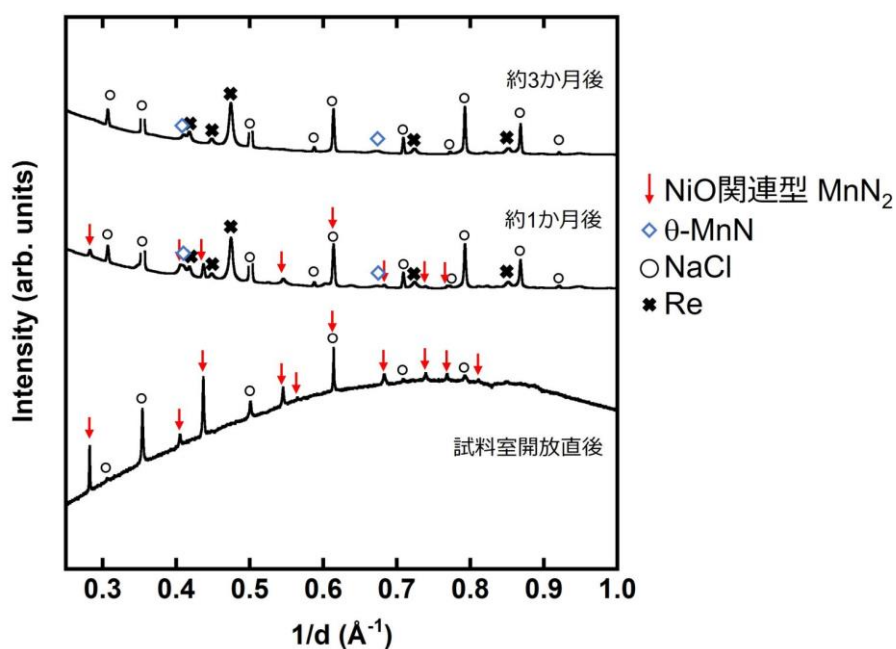


Fig 3.2.25 56.4 GPa で合成し、大気圧に回収した Mn-N 系試料の XRD パターンの時間変化

### 3.3 Nb-N 系試料の高圧合成実験結果

#### 3.3.1 原料および高圧合成装置

原料として厚さ 25  $\mu\text{m}$  の Nb 箔 (99.9%, ニラコ) または  $\delta\text{-NbN}$  粉末 (99.9%, ジャパンメタルサービス) および液体窒素を使用した. ダイヤモンドアンビルのキュレット径は 350  $\mu\text{m}$  とした. ガasket材として, ステンレス板を使用した.

#### 3.3.2 新規 $\text{U}_2\text{S}_3$ 型 $\text{Nb}_2\text{N}_3$ の合成と結晶構造

原料に  $\delta\text{-NbN}$  を用いて, 実験室で 31.0 GPa でレーザー加熱を行った試料を大気圧に回収し, あいちシンクロトロン光センター BL2S1 にて XRD 測定を行った結果を Fig 3.3.1 に示す.

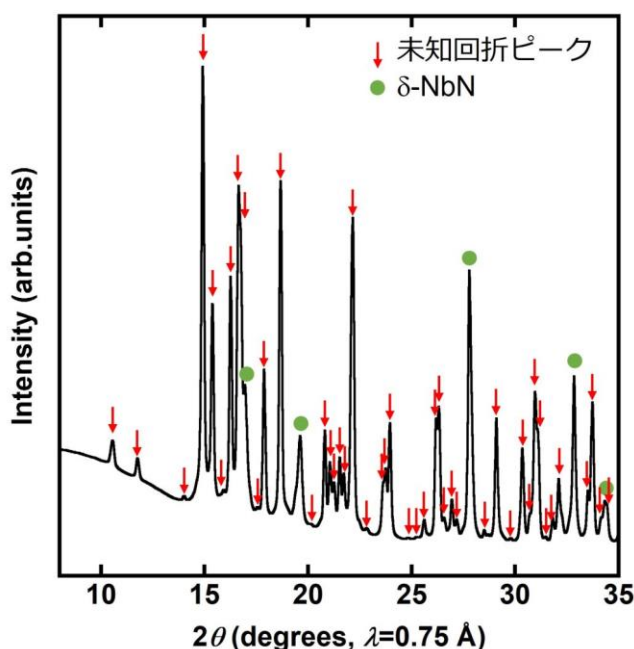


Fig 3.3.1 31.0 GPa で合成し, 大気圧に回収した Nb-N 系試料の XRD パターン



得られた XRD パターンには既知の Nb-N 系化合物では説明のできない未知回折ピークが多数観測されている。したがって、高温高圧力下で新規なニオブ窒化物が合成され、大気圧に回収された可能性がある。そこで、得られた未知回折ピークに対して結晶構造解析を試みた。未知回折ピークのうち回折強度が強い 19 本の回折ピークを使用し、DICVOL06[27]を用いた指数付けを行った。ミラー指数および算出した  $d$  値を Table 3.3.1 に示す。未知回折ピークは  $a = 8.205(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.9859(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.146(3) \text{ \AA}$  の直方晶で指数付けができた。したがって、新規直方晶ニオブ窒化物が合成されたことが示唆された。一方で、Fig 3.3.1 の一部のピークは提案された直方晶の格子で説明がつかなかった。酸化物等の不純物が試料に含まれている可能性が考えられるが、既知の Nb 酸化物では相同定はできなかった。Table 3.3.2 に新規直方晶ニオブ窒化物のミラー指数の関係性を示す。消滅則から空間群の推定を試みたところ、新規直方晶相の空間群の候補は  $Pnma$  (No.62) または  $Pn2_1a$  (No.33) とわかった。

Table 3.3.1 DICVOL06 による未知回折ピークの指数付け結果

$hkl$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}-d_{\text{calc}}$
002	4.07318	4.06713	0.00605
201	3.65572	3.65921	-0.0035
202	2.88700	2.88743	-0.00044
011	2.80091	2.80068	0.00023
111	2.65054	2.65038	0.00016
301	2.58869	2.59032	-0.00164
210	2.41201	2.41207	-0.00006
112	2.31071	2.30875	0.00196
212	2.07539	2.07523	0.00016
013	2.00674	2.00747	-0.00073
113	1.95048	1.94992	0.00056
312	1.80641	1.80620	0.00021
501	1.60855	1.60774	0.00081
412	1.56075	1.56066	0.00009
020	1.49200	1.49216	-0.00015
314	1.43189	1.43230	-0.00041
512	1.35529	1.35542	-0.00013
123	1.29159	1.29134	0.00024
325	1.02071	1.02075	-0.00004

Table 3.3.2 新規直方晶ニオブ窒化物の指数付けにより得られたミラー指数の関係

表中の  $n$  は整数である.

$hkl$	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$
-	$k+l=2n$	-	$h=2n$	$h=2n$	$k=2n$	$l=2n$

次に、得られた単位胞と空間群をもとに FOX[28]を用いた Le Bail 解析による新規直方晶ニオブ窒化物の回折ピークの強度の抽出と charge flipping 法による電子密度解析[5]によって、新規直方晶ニオブ窒化物のモデル構造の決定を行った。Fig.3.3.2 に解析によって得られた電子密度を各軸方向から見た結果を示す。さらに、EDMA プログラム[6]を用いてニオブ原子および窒素原子を単位胞中に配置した。得られた原子位置を Table 3.3.3 に示す。得られた原子配列は *Pnma* の対称性を示した。得られた結晶構造は理論予測された  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$ [29]や、高圧力下で合成報告のある  $U_2S_3$  型  $Ta_2N_3$ [30,31]と同じ結晶構造であった。したがって、新規直方晶ニオブ窒化物のモデル構造を  $U_2S_3$  型構造とした。

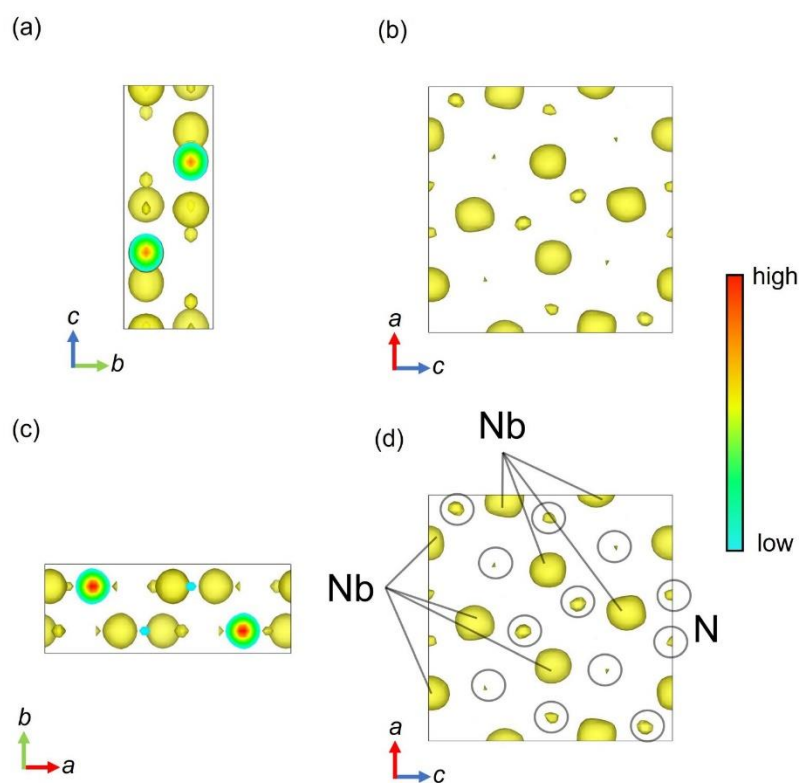


Fig 3.3.2 charge flipping 法により算出した新規直方晶ニオブ窒化物の電子密度 (a)  $a$  軸, (b)  $b$  軸, (c)  $c$  軸の各方向から見た結果をそれぞれ示した. (d)に図示した位置にニオブおよび窒素原子を配置すると Table 3.3.3 に示す原子位置が得られる.

Table 3.3.3 電子密度をもとに得られた新規直方晶ニオブ窒化物の結晶構造中の原子位置

Atom	Wyckoff 位置	$x$	$y$	$z$
Nb(1)	$4c$	0.01997	$1/4$	0.18585
Nb(2)	$4c$	0.19507	$1/4$	0.50945
N(1)	$4c$	0.28371	$1/4$	0.23376
N(2)	$4c$	0.09266	$1/4$	0.00764
N(3)	$4c$	0.44372	$1/4$	0.88827

続いて、初期構造を  $U_2S_3$  型構造として Rietveld 解析による新規直方晶ニオブ窒化物の構造精密化を行った結果を示す。Rietveld 解析による構造精密化は、新規直方晶ニオブ窒化物および出発物質である  $\delta$ -NbN の 2 相を用いて行った。  $2\theta$  の範囲は、  $5.00^\circ$ - $53.50^\circ$  とし、これら 2 相で同定のできなかったピークの出現する  $2\theta$  は除外して解析した。各原子の占有率および窒素の原子変位パラメータは 1 に固定して精密化した。 Fig 3.3.3 と Table 3.3.4 に Rietveld 解析による構造精密化を行った結果、および精密化後の  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の構造パラメータを示す。Rietveld 解析の結果、得られた信頼度因子は  $R_{wp} = 4.097 \%$ ,  $R_p = 2.921 \%$ ,  $R_B = 0.947 \%$ ,  $R_F = 0.492 \%$ ,  $S = 1.3823$  であり、精度良く精密化できたと結論付けた。以上から、  $31.0 \text{ GPa}$  で合成し大気圧に回収して得られた新規直方晶ニオブ窒化物は  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  と結論する。

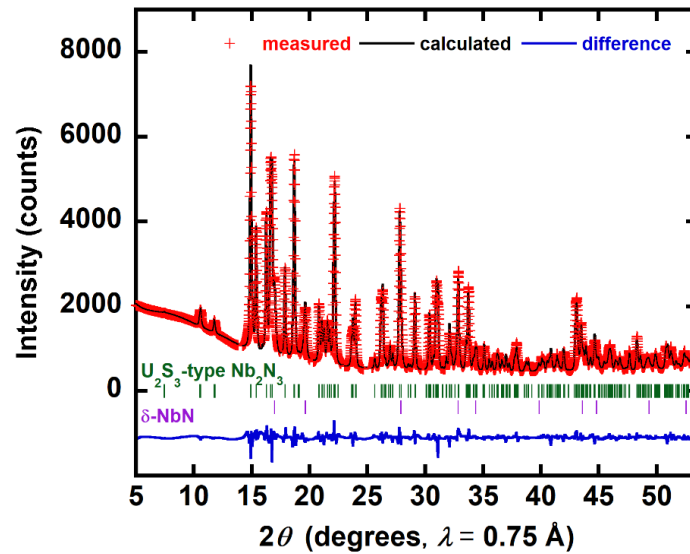


Fig 3.3.3 31.0 GPa で合成し，大気圧に回収した Nb-N 系試料の XRD パターンの Rietveld 解析結果

XRD パターンの下のマークは上から順に  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  (緑)， $\delta$ -NbN (紫) の回折ピーク位置を表す。

Table 3.3.4 精密化した  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の格子定数と原子座標

Formula		$Nb_2N_3$				
Space group		$Pnma$				
$a$ (Å)		8.20556(15)				
$b$ (Å)		2.98357(5)				
$c$ (Å)		8.13284(14)				
$V$ (Å <sup>3</sup> )		199.107(6)				
Atom	Wyckoff 位置	$x$	$y$	$z$	占有率	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Nb(1)	4c	0.02134(10)	1/4	0.68707(12)	1(fixed)	0.25(9)
Nb(2)	4c	0.19399(11)	1/4	0.00459(13)	1(fixed)	0.32(10)
N(1)	4c	0.4468(9)	1/4	0.3770(10)	1(fixed)	1(fixed)
N(2)	4c	0.1183(9)	1/4	0.4498(10)	1(fixed)	1(fixed)
N(3)	4c	0.2803(10)	1/4	0.7038(10)	1(fixed)	1(fixed)

$U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の結晶構造を Fig 3.3.4 に示す. Table 3.3.4 に示すように  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  は 2 つの Nb サイトを有している. また, Nb 原子周りの配位構造は, どちらの Nb サイトも Nb 原子周りに N 原子が 7 つ配位しており, N 原子 6 つで形作られた三角柱の側面に 1 つの N 原子が配位することで 7 配位の多面体を形成している.

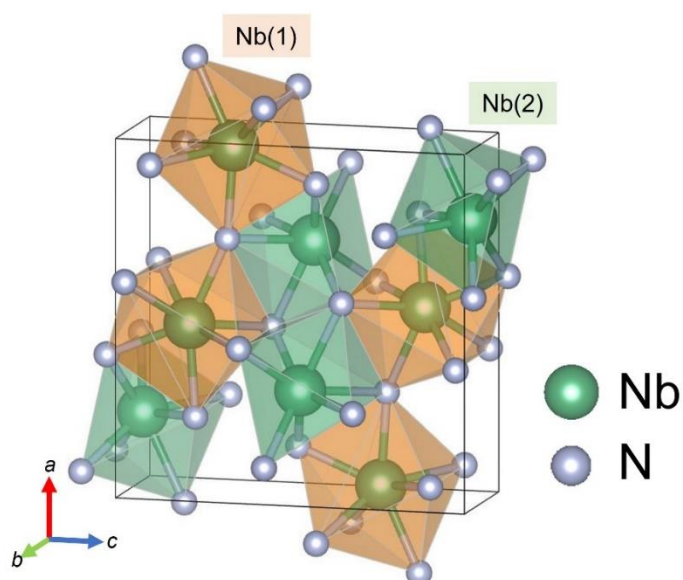


Fig 3.3.4  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の結晶構造

Nb(1)サイトとNb(2)サイトの形成する多面体をそれぞれオレンジと緑で示した.

### 3.4 まとめ

現在までに多窒化物が報告されていなかった V-N 系, Mn-N 系, Nb-N 系において CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub>, NiAs 型 MnN, NiO 関連型 MnN<sub>2</sub>, 三斜晶 MnN<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型 Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の 5 種の新規窒化物の合成に成功し, その結晶構造を詳細に決定した. 本章の結果を踏まえて高圧下で合成された遷移金属窒化物をまとめると Table 3.4.1 となる.



Table 3.4.1 高圧力で合成される遷移金属窒化物のまとめ.

本研究で合成された窒化物は赤字で示している. 上段には組成式, 下段には結晶構造のプロトタイプを示した. 結晶構造プロトタイプがない場合はその晶系を示した. 結晶構造中に N-N dimer を有する多窒化物および N-N dimer のない多窒化物をそれぞれ緑色および橙色のハッチングで示した.

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
4	TiN <sub>2</sub> [7] CuAl <sub>2</sub> 型	VN <sub>2</sub> CuAl <sub>2</sub> 型	CrN <sub>2</sub> [32] AsNi 関連型	MnN NiAs 型 MnN <sub>2</sub> NiO 関連型 三斜晶	FeN <sub>2</sub> [33,34] Marcasite 型	CoN <sub>2</sub> [11] Marcasite 型	NiN <sub>2</sub> [25] Marcasite 型	CuN <sub>2</sub> [35] NiAs 関連型
	Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [36] Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> 型	Nb <sub>2</sub> N <sub>3</sub> U <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 型	Mo <sub>3</sub> N <sub>5</sub> [37] 直方晶	TcN[15] 直方晶	RuN <sub>2</sub> [38] Marcasite 型	RhN <sub>2</sub> Marcasite 型[39] Arsenopyrite 型[40]	PdN <sub>2</sub> [41] Arsenopyrite 型	(Ag)
6	Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [36] Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub> 型	Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> [30,31] U <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 型 TaN <sub>2-x</sub> [42] 正方晶	W <sub>7</sub> N <sub>12</sub> [43] U <sub>7</sub> Te <sub>12</sub> 型	ReN <sub>2</sub> [44] 単斜晶	OsN <sub>2</sub> [45] Marcasite 型	IrN <sub>2</sub> [45] Arsenopyrite 型	PtN <sub>2</sub> [46] Pyrite 型	(Au)

## 参考文献

- [1] Louër D, Boultif A. Some further considerations in powder diffraction pattern indexing with the dichotomy method. *Powder Diffr* 2014;29:S7–12. <https://doi.org/10.1017/S0885715614000906>.
- [2] Yu R, Sun E, Jiao L, Cai Y, Wang H, Yao Y. Crystal structures of transition metal pernitrides predicted from first principles. *RSC Adv* 2018;8:36412. <https://doi.org/10.1039/C8RA07814A>.
- [3] Petříček V, Dušek M, Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift Für Krist - Cryst Mater* 2014;229:345–52. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
- [4] Petříček V, Dušek M, Plášil J. Crystallographic computing system Jana2006: Solution and refinement of twinned structures. *Zeitschrift Fur Krist - Cryst Mater* 2016;231:583–99. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1956>.
- [5] Palatinus L, Chapis G. SUPERFLIP - A computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J Appl Crystallogr* 2007;40:786–90. <https://doi.org/10.1107/S0021889807029238>.
- [6] Palatinus L, Prathapa SJ, van Smaalen S. EDMA: a computer program for topological analysis of discrete electron densities. *J Appl Crystallogr* 2012;45:575–80. <https://doi.org/10.1107/S0021889812016068>.

- [7] Bhadram VS, Kim DY, Strobel TA. High-Pressure Synthesis and Characterization of Incompressible Titanium Pernitride. *Chem Mater* 2016;28:1616–20. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00042>.
- [8] Suzuki K, Kaneko T, Yoshida H, Obi Y, Fujimori H, Morita H. Crystal structure and magnetic properties of the compound MnN. *J Alloys Compd* 2000;306:66–71. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00794-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00794-5).
- [9] Huang D, Niu C, Yan B, Gao B, Wu L, Zhang D, et al. Synthesis of Manganese Mononitride with Tetragonal Structure under Pressure. *Crystals* 2019;9:511. <https://doi.org/10.3390/cryst9100511>.
- [10] Pu M, Liu S, Lei L, Zhang F, Feng L, Qi L, et al. Raman study of pressure-induced dissociative transitions in nitrogen. *Solid State Commun* 2019;298:113645. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.113645>.
- [11] Niwa K, Terabe T, Kato D, Takayama S, Kato M, Soda K, et al. Highly Coordinated Iron and Cobalt Nitrides Synthesized at High Pressures and High Temperatures. *Inorg Chem* 2017;56:6410–8. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00516>.
- [12] Clark WP, Steinberg S, Dronskowski R, McCammon C, Kuppenko I, Bykov M, et al. High-Pressure NiAs-Type Modification of FeN. *Angew Chemie Int Ed* 2017;56:7302–6. <https://doi.org/10.1002/anie.201702440>.

- [13] Laniel D, Dewaele A, Anzellini S, Guignot N. Study of the iron nitride FeN into the megabar regime. *J Alloys Compd* 2018;733:53–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.267>.
- [14] Terao N. New phases of niobium nitride. *J Less-Common Met* 1971;23:159–69. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90076-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90076-2).
- [15] Siska E, Smith D, Salamat A, Lawler K V., Lavina B, Poineau F, et al. Synthesis and chemical stability of technetium nitrides. *Chem Commun* 2021;57:8079–82. <https://doi.org/10.1039/D1CC02525B>.
- [16] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 1996;124:4053–61. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c01375>.
- [17] Dudarev SL, Botton GA, Savrasov SY, Humphreys CJ, Sutton AP. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys Rev B* 1998;57:1505–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [18] Podgórný M, Oleszkiewicz J. Electronic structure of antiferromagnetic MnTe. *J Phys C Solid State Phys* 1983;16:2547–57. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/13/017>.
- [19] Kriegner D, Reichlova H, Grenzer J, Schmidt W, Ressouche E, Godinho J, et al. Magnetic anisotropy in antiferromagnetic hexagonal MnTe. *Phys Rev B*

- 2017;96:214418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.214418>.
- [20] Jiao F, Huang X, Zhang C, Xie W. High-pressure phases of a Mn–N system. *Phys Chem Chem Phys* 2022;24:1830–9. <https://doi.org/10.1039/D1CP04386B>.
- [21] Looijenga-Vos A, Buerger MJ. Space-group determination and diffraction symbols. *Int. Tables Crystallogr.*, Chester, England: International Union of Crystallography; 2006, p. 44–54. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000506>.
- [22] Seto Y, Nishio-Hamane D, Nagai T, Sata N. Development of a software suite on X-ray diffraction experiments. *Koatsuryoku No Kagaku To Gijutsu* 2010;20:269–76. <https://doi.org/10.4131/jshpreview.20.269>.
- [23] Li L, Zhao X, Bao K, Duan D, Cui T. Pressure-Induced Transition from Spin to Superconducting States in Novel MnN<sub>2</sub>. *ACS Omega* 2021;6:21830–6. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03583>.
- [24] Li L, Bao K, Zhao X, Cui T. Bonding Properties of Manganese Nitrides at High Pressure and the Discovery of MnN<sub>4</sub> with Planar N<sub>4</sub> Rings. *J Phys Chem C* 2021;125:24605–12. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06730>.
- [25] Niwa K, Fukui R, Terabe T, Kawada T, Kato D, Sasaki T, et al. High-Pressure Synthesis and Phase Stability of Nickel Pernitride. *Eur J Inorg Chem* 2019;2019:3753–7. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900489>.
- [26] Bykov M, Bykova E, Ponomareva A V., Tasnádi F, Chariton S, Prakapenka VB,

- et al. Realization of an Ideal Cairo Tessellation in Nickel Diazenide NiN<sub>2</sub>: High-Pressure Route to Pentagonal 2D Materials. *ACS Nano* 2021;15:13539–46.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c04325>.
- [27] Louër D, Boultif A. Powder pattern indexing and the dichotomy algorithm. *Tenth Eur. Powder Diffr. Conf.*, vol. 26, OLDENBOURG WISSENSCHAFTSVERLAG; 2007, p. 191–6.  
<https://doi.org/10.1524/9783486992540-030>.
- [28] Favre-Nicolin V, Černý R. FOX , ` free objects for crystallography `: a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. *Appl Crystallogr* 2002;35:734–43.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889802015236>.
- [29] Jiang C, Lin Z, Zhao Y. First principles prediction of vanadium and niobium nitrides with M<sub>2</sub>N<sub>3</sub> stoichiometry. *Scr Mater* 2010;63:532–5.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.05.022>.
- [30] Friedrich A, Winkler B, Bayarjargal L, Juarez Arellano EA, Morgenroth W, Biehler J, et al. In situ observation of the reaction of tantalum with nitrogen in a laser heated diamond anvil cell. *J Alloys Compd* 2010;502:5–12.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.113>.
- [31] Zerr A, Miehe G, Li J, Dzivenko DA, Bulatov VK, Höfer H, et al. High-Pressure

- Synthesis of Tantalum Nitride Having Orthorhombic  $U_2S_3$  Structure. *Adv Funct Mater* 2009;19:2282–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801923>.
- [32] Niwa K, Yamamoto T, Sasaki T, Hasegawa M. High-pressure synthesis, crystal growth, and compression behavior of hexagonal  $CrN_2$  having one-dimensionally aligned nitrogen dimer. *Phys Rev Mater* 2019;3:053601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.053601>.
- [33] Laniel D, Dewaele A, Garbarino G. High Pressure and High Temperature Synthesis of the Iron Pernitride  $FeN_2$ . *Inorg Chem* 2018;57:6245–51. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03272>.
- [34] Bykov M, Bykova E, Aprilis G, Glazyrin K, Koemets E, Chuvashova I, et al. Fe-N system at high pressure reveals a compound featuring polymeric nitrogen chains. *Nat Commun* 2018;9:2756. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05143-2>.
- [35] Binns J, Donnelly ME, Pena-Alvarez M, Wang M, Gregoryanz E, Hermann A, et al. Direct Reaction between Copper and Nitrogen at High Pressures and Temperatures. *J Phys Chem Lett* 2019;10:1109–14. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00070>.
- [36] Zerr A, Miehe G, Riedel R. Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having  $Th_3P_4$  structure. *Nat Mater* 2003;2:185–9. <https://doi.org/10.1038/nmat836>.
- [37] Sasaki T, Yamamoto T, Asano S, Niwa K, Hasegawa M. High-pressure synthesis

- and crystal structures of molybdenum nitride  $\text{Mo}_3\text{N}_5$  with anisotropic compressibility by a nitrogen dimer. *Dalt Trans* 2023;52:469–75. <https://doi.org/10.1039/D2DT03433F>.
- [38] Niwa K, Suzuki K, Muto S, Tatsumi K, Soda K, Kikegawa T, et al. Discovery of the Last Remaining Binary Platinum-Group Pernitride  $\text{RuN}_2$ . *Chem – A Eur J* 2014;20:13885–8. <https://doi.org/10.1002/chem.201404165>.
- [39] Niwa K, Dzivenko D, Suzuki K, Riedel R, Troyan I, Eremets M, et al. High pressure synthesis of marcasite-type rhodium pernitride. *Inorg Chem* 2014;53:697–9. <https://doi.org/10.1021/ic402885k>.
- [40] Bykov M, Yusenko K V., Bykova E, Pakhomova A, Kraus W, Dubrovinskaia N, et al. Synthesis of Arsenopyrite-Type Rhodium Pernitride  $\text{RhN}_2$  from a Single-Source Azide Precursor. *Eur J Inorg Chem* 2019;2019:3667–71. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900488>.
- [41] Crowhurst JC, Goncharov AF, Sadigh B, Zaug JM, Aberg D, Meng Y, et al. Synthesis and characterization of nitrides of iridium and palladium. *J Mater Res* 2008;23:1–5. <https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0027>.
- [42] Bykov M, Bykova E, Ponomareva A V., Abrikosov IA, Chariton S, Prakashenka VB, et al. Stabilization of Polynitrogen Anions in Tantalum–Nitrogen Compounds at High Pressure. *Angew Chemie - Int Ed* 2021;60:9003–8.



<https://doi.org/10.1002/anie.202100283>.

- [43] Chang C-C, Sasaki T, Gaida NA, Niwa K, Hasegawa M. Crystal and Electronic Structure of  $U_7Te_{12}$ -Type Tungsten Nitride Synthesized under High Pressure. *Inorg Chem* 2021;60:13278–83. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01633>.
- [44] Bykov M, Chariton S, Fei H, Fedotenko T, Aprilis G, Ponomareva A V, et al. High-pressure synthesis of ultraincompressible hard rhenium nitride pernitride  $Re_2(N_2)(N)_2$  stable at ambient conditions. *Nat Commun* 2019;10:2994. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10995-3>.
- [45] Young AF, Sanloup C, Gregoryanz E, Scandolo S, Hemley RJ, Mao HK. Synthesis of novel transition metal nitrides  $IrN_2$  and  $OsN_2$ . *Phys Rev Lett* 2006;96:155501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.155501>.
- [46] Gregoryanz E, Sanloup C, Somayazulu M, Badro J, Fiquet G, Mao HK, et al. Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride. *Nat Mater* 2004;3:294–7. <https://doi.org/10.1038/nmat1115>.

## 第4章 $TM-N$ 系新規化合物 ( $TM = V, Mn, Nb$ ) の弾性特性

### 4.1 圧縮特性の評価方法

あいちシンクロトロン光センターBL2S1 または SPring-8 BL10XU にて行った高圧その場 XRD 測定によって合成した窒化物の格子定数および格子体積の圧力依存性を調べた。その結果から軸圧縮異方性および体積弾性率を調べ、窒化物の圧縮特性を評価した。(4.1)式に示す3次の Birch-Murnaghan の状態方程式を用いて圧力と格子体積の関係を最小二乗法によってフィッティングすることで体積弾性率および体積弾性率の圧力微分値を算出した。また、体積弾性率の圧力微分値が  $K_0' = 4$  のとき(4.1)式は2次の Birch-Murnaghan の状態方程式となる。体積弾性率の圧力微分値は、(4.2)式および(4.3)式でそれぞれ定義される Strain,  $f$  と Normalized pressure,  $F$  の関係( $F$ - $f$  プロット)から評価した。 $K_0' \approx 4$  または、相転移によって大気圧下での格子体積が求められない場合は2次の Birch-Murnaghan の状態方程式を用いて体積弾性率を算出した。

$$P = \frac{3}{2}K_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (4.1)$$

$$f = \frac{\left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1}{2} \quad (4.2)$$

$$F = \frac{P}{3f(2f+1)^{\frac{5}{2}}} = K_0 \left[ 1 + \frac{3}{2}(K'_0 - 4)f \right] \quad (4.3)$$

$P$ : 圧力 (GPa),  $K_0$ : 体積弾性率 (GPa),  $K'_0$ : 体積弾性率の圧力微分値  
 $V$ : 任意圧力における格子体積 ( $\text{\AA}^3$ ),  $V_0$ : 大気圧下における格子体積 ( $\text{\AA}^3$ ),  
 $f$ : Strain,  $F$ : Normalized Pressure (GPa)

## 4.2 CuAl<sub>2</sub>型 VN<sub>2</sub> の圧縮特性

第 3 章と同様に、バナジウム箔と液体窒素を原料として使用し Spring-8 BL10XU にて CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> を合成した後、室温で高圧その場 XRD 測定を行った。Fig.4.2.1 に減圧過程で測定した試料の XRD パターンを示す。窒化物合成後の 73.9 GPa から 0 GPa に減圧する過程で XRD パターンに大きな変化は見られなかった。

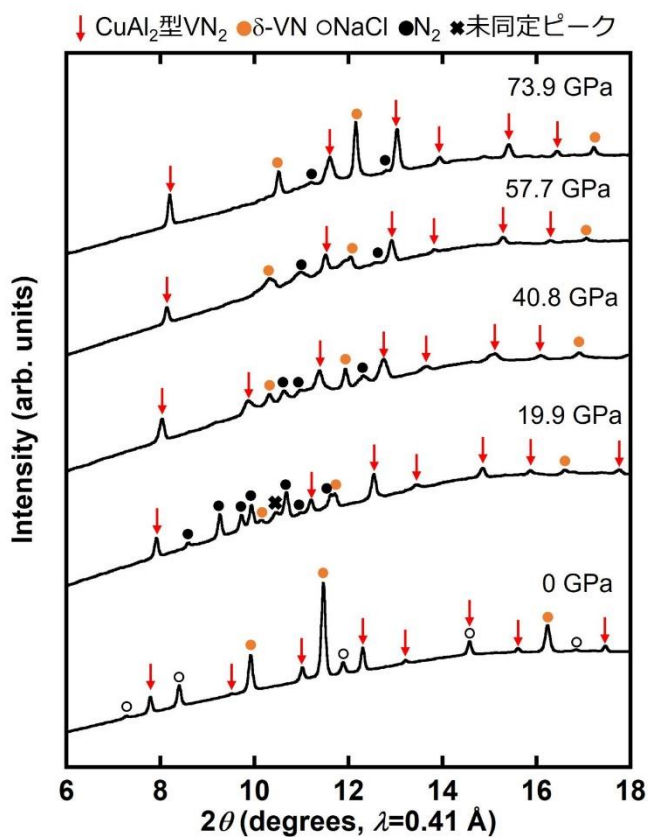


Fig.4.2.1 減圧しながら測定した V-N 系試料の高圧その場 XRD パターン  
窒素は圧力変化によって相転移するが、この図では区別していない。

Fig 4.2.2 に、XRD パターンおよび CASTEP を用いた第一原理計算による構造最適化の結果から得られた格子定数および格子体積の圧力依存性を示す。まず、格子定数の圧力依存性に着目すると、測定結果および第一原理計算結果はともに CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の *c* 軸に比べて *a* 軸が圧縮されにくい異方的な圧縮挙動を示している。

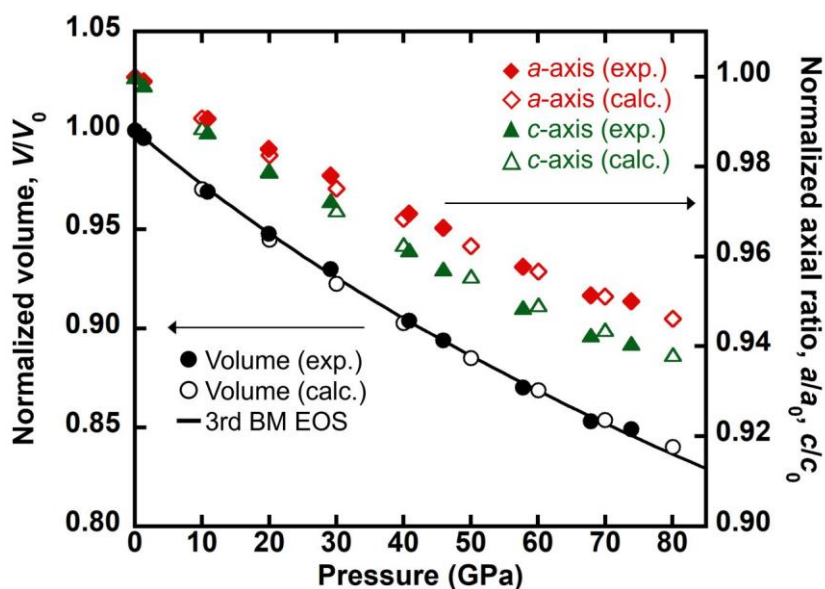


Fig 4.2.2 高圧その場 XRD 測定(exp.)と第一原理計算(calc.)によって求められた CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の格子定数および格子体積の圧力依存性.

図中の実線は高圧その場 XRD 測定によって得られた格子体積の圧力依存性を式 (4.1) の 3 次の Birch-Murnaghan の状態方程式でフィッティングした結果を表す。エラーバーはシンボルに収まるほど小さい。

また、CuAl<sub>2</sub>型 VN<sub>2</sub>の軸比  $c/a$  の圧力依存性を Fig 4.2.3 に示す。軸比は 45 GPa までは圧力の増加に伴って減少し、それ以上の圧力ではほとんど変化が見られなかった。すなわち、45 GPa 以上の圧力ではほとんど等方的に圧縮されることを意味している。

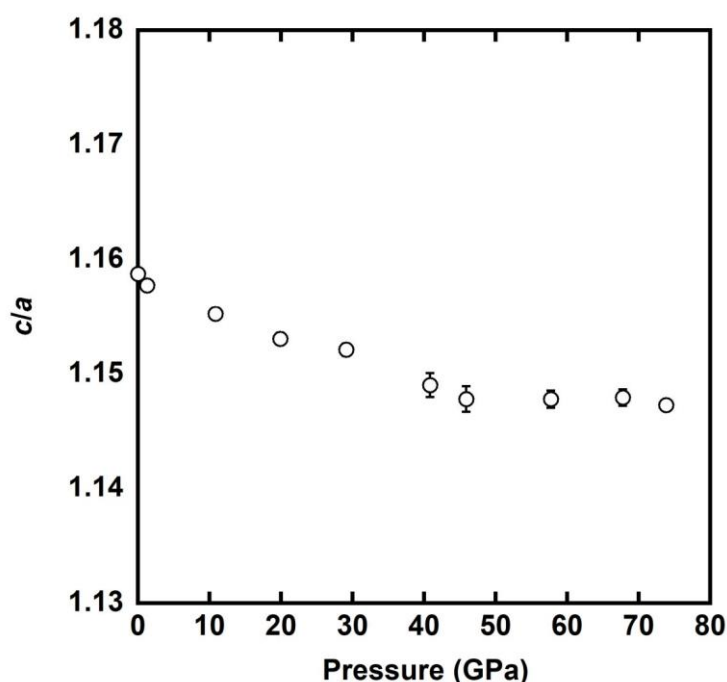


Fig 4.2.3 CuAl<sub>2</sub>型 VN<sub>2</sub>の軸比  $c/a$  の圧力依存性

一方で、過去に報告された CuAl<sub>2</sub>型 CuAl<sub>2</sub>の約 10 GPa までの圧縮実験[1]では、軸比は圧力に依存せず、ほぼ等方的に圧縮されている。Table 4.2.1 に大気圧下での CuAl<sub>2</sub>型 VN<sub>2</sub>と CuAl<sub>2</sub>型 CuAl<sub>2</sub>の格子定数を示す。c 軸の格子定数はほぼ同等の値を示すが、a 軸の格子定数は VN<sub>2</sub>の方が小さい。これらの結果は、CuAl<sub>2</sub>型構造において、VN<sub>2</sub>と CuAl<sub>2</sub>の結晶構造中の結合の違いを意味している。つま

り，CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> に見られた異方的な圧縮特性は CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の結晶構造中の *ab* 平面内に位置する Al-Al dimer と N-N dimer の結合の違いに起因することが示唆される。

Table 4.2.1 CuAl<sub>2</sub> 型構造を有する化合物の大気圧下での格子定数および軸比

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>
VN <sub>2</sub>	4.3011(4)	4.9839(5)	1.15876(16)
CuAl <sub>2</sub> [1]	6.0637(2)	4.8736(3)	0.73771(5)

次に，格子体積の圧力依存性から CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の体積弾性率を算出した。また，Fig 4.2.4 に *F-f* プロットを示す。*f* が大きくなるにつれて *F* の値は減少し，体積弾性率の圧力微分値 *K*<sub>0</sub>' は 4 より小さいことが示唆される。*F-f* プロットから求めた CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の圧力微分値は *K*<sub>0</sub>' = 3.2(3) であった。以上から，3 次の Birch-Murnaghan の状態方程式からで圧力と格子体積の関係を最小二乗法によりフィッティングした結果，体積弾性率およびその圧力微分値は *K*<sub>0</sub> = 347(12) GPa, *K*<sub>0</sub>' = 3.0(4) と求められた。第一原理計算によって得られた各圧力の格子体積から体積弾性率を算出すると，*K*<sub>0</sub> = 322 GPa であった。また，過去に理論計算で予測された体積弾性率は *K*<sub>0</sub> = 324 GPa[2] であった。これらは実験で得られた体積弾性率とおおよそ整合した。

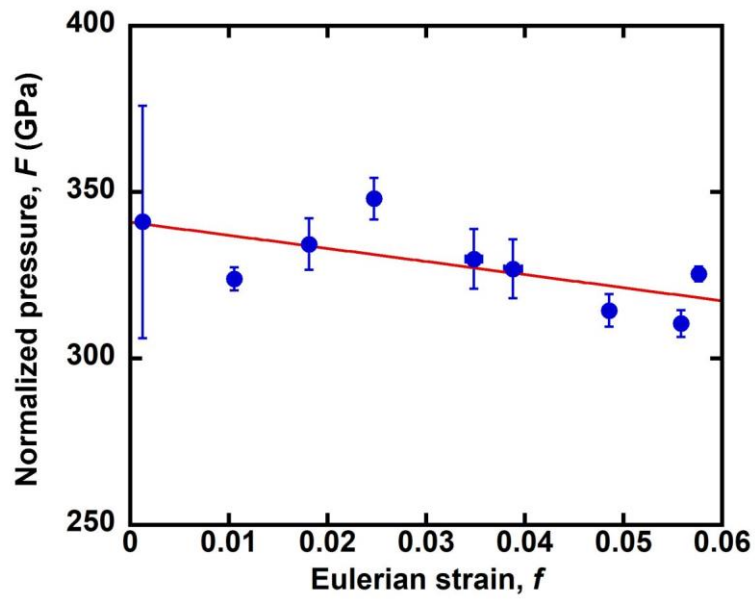


Fig 4.2.4 CuAl<sub>2</sub>型 VN<sub>2</sub>の  $F$ - $f$ プロット

図中の実線は式(4.3)でフィッティングした結果を表す.



### 4.3 MnN の圧縮特性

第 3 章と同様に、高圧合成した $\theta$ -MnN と液体窒素を原料としてレーザー加熱処理を行うことで NiAs 型 MnN 試料を合成した後、室温で高圧その場 XRD 測定を行った。圧力媒体には KCl または窒素を用いた。レーザー加熱によって相転移させた後に減圧過程で測定した XRD パターンは Fig.3.2.10 に示している。減圧過程において NiAs 型 MnN は 10.2 GPa で $\theta$ -MnN に相転移し大気圧に回収されなかった。XRD 測定から得られた $\theta$ -MnN および NiAs 型 MnN の単位胞あたりの格子体積の圧力依存性を Fig 4.3.1 に示す。

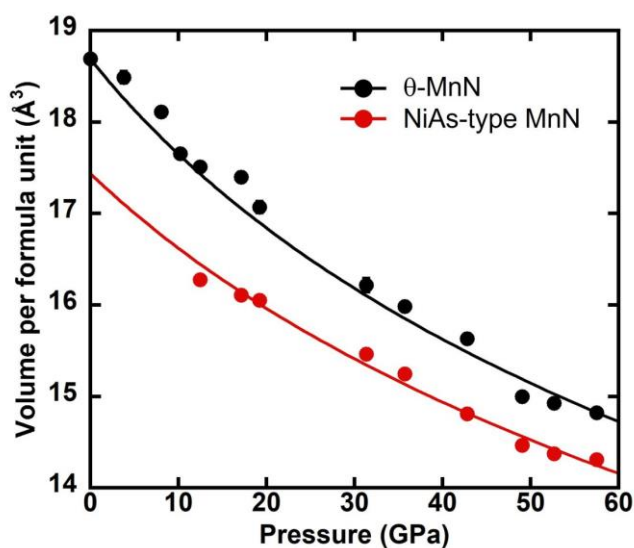


Fig 4.3.1  $\theta$ -MnN および NiAs 型 MnN の単位胞あたりの格子体積の圧力依存性  
図中の実線は高圧その場 XRD 測定によって得られた格子体積の圧力依存性を式 (4.1)において  $K_0' = 4$  とした 2 次の Birch-Murnaghan の状態方程式でフィッティングした結果を表す。

まず、 $\theta$ -MnN の弾性特性を評価する。得られた $\theta$ -MnN の格子体積の圧力依存性を 2 次の Birch-Murnaghan の状態方程式にフィッティングすることで $\theta$ -MnN の体積弾性率を求めた。 $\theta$ -MnN の体積弾性率は  $K_0 = 156(3)$  GPa と算出され、先行研究で報告されている値 160 GPa とほぼ同等の結果が得られた[3]。次に、NiAs 型 MnN の体積弾性率を評価する。NiAs 型 MnN は大気圧に回収することはできないため、大気圧下での格子体積  $V_0$  も変数として体積弾性率とともに最小二乗法によって算出した。その結果、 $V_0 = 17.44(4)$  Å<sup>3</sup>/formula unit,  $K_0 = 190(11)$  GPa と求められた。第 3 章で述べたように、Rietveld 解析から得られた 57.5 GPa での NiAs 型 MnN および $\theta$ -MnN の密度は 8.000(8) g/cm<sup>3</sup> および 7.72(5) g/cm<sup>3</sup> であった。したがって、上記の NiAs 型 MnN が $\theta$ -MnN よりも高い体積弾性率を示した結果は密度の結果と整合していることがわかる。

#### 4.4 MnN<sub>2</sub> の圧縮特性

第 3 章で述べたように、金属マンガン粉末と液体窒素を原料として SPring-8 BL10XU にて、56.4 GPa で MnN<sub>2</sub> を合成した。合成後に室温で減圧しながら測定した XRD パターンは Fig 3.2.23 に示している。その結果、11.0 GPa で MnN<sub>2</sub> は三斜晶構造から NiO 関連型構造に相転移した。

Fig 4.4.1(a)に XRD パターンから得られた NiO 関連型 MnN<sub>2</sub> の格子定数の圧力変化を示す。圧力が増加すると、NiO 関連型 MnN<sub>2</sub> の *a* 軸は大きく圧縮される一方で、*c* 軸は圧力によってほとんど格子定数が変化しないことがわかった。これは、Fig 4.4.1(b)に示すように、N-N dimer が *c* 軸方向に結合していることが原因と考えられる。

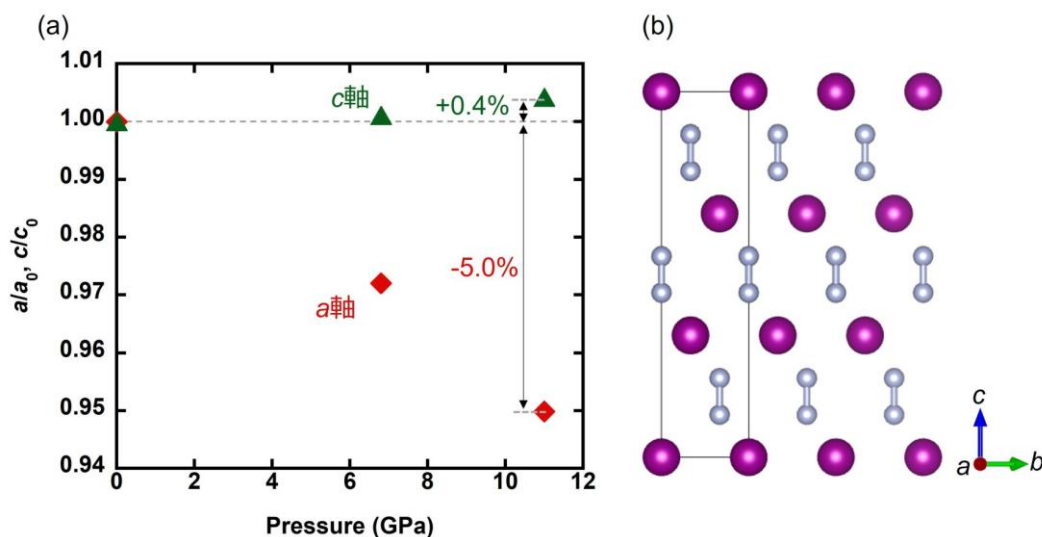


Fig 4.4.1 (a)NiO 関連型 MnN<sub>2</sub> の格子定数の圧力変化, (b)[100]方向から見た NiO 関連型 MnN<sub>2</sub> の結晶構造

(a)の数字は、11.0 GPa における格子定数の変化率を表す。(b)で紫とグレーの球はそれぞれマンガンと窒素を表す。

さらに, Fig 4.4.2 に NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  と三斜晶  $\text{MnN}_2$  の面間隔の圧力変化を示す. ほとんどの面指数が加圧に伴って面間隔が小さくなるが, NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の(003)および(006)は加圧に伴って面間隔が大きくなった. これは, Fig 4.4.1(a)に示した  $c$  軸のわずかな膨張に対応している.

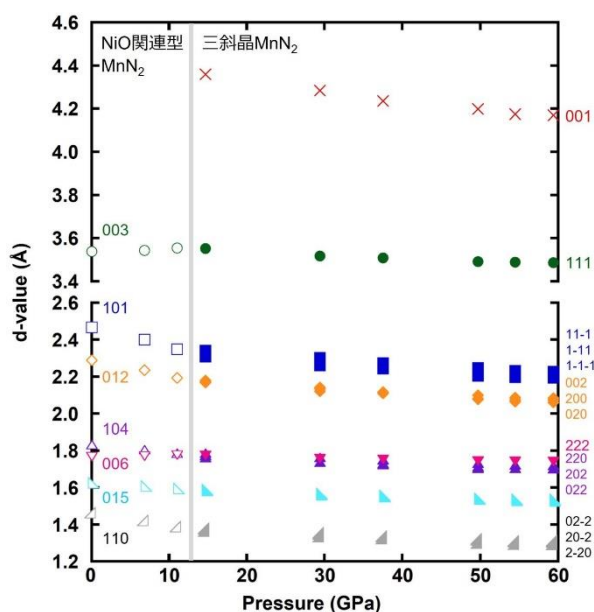


Fig 4.4.2 NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  と三斜晶  $\text{MnN}_2$  の面間隔の圧力変化

NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  と三斜晶  $\text{MnN}_2$  の対応する面指数は同じ色で示す. 白抜きおよび塗りつぶしたマークはそれぞれ NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  と三斜晶  $\text{MnN}_2$  の面間隔を表す.

次に、 $\text{MnN}_2$  の格子体積の圧力変化から体積弾性率を評価した。XRD パターンから得られた単位胞あたりの  $\text{MnN}_2$  の格子体積の圧力依存性を Fig 4.4.3 に示す。まず、NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  の体積弾性率を 2 次の Birch-Murnaghan の状態方程式から求めると、 $K_0 = 95(5)$  GPa であった。これは、報告されている遷移金属多窒化物の中でも低い値である。次に、三斜晶  $\text{MnN}_2$  の 2 次の Birch-Murnaghan の状態方程式から体積弾性率を算出した。三斜晶  $\text{MnN}_2$  は大気圧に回収できないため大気圧下での格子体積も算出した。その結果、 $K_0 = 217(12)$  GPa,  $V_0 = 24.66(16)$  Å<sup>3</sup>/formula unit と求められた。また、相転移の前後で格子体積は約 3% で、ほとんど連続的に変化している。一方で、同じく圧力によって構造相転移を示す  $\text{NiN}_2$  は相転移に伴って 14% の体積変化が見られることから、 $\text{NiN}_2$  と  $\text{MnN}_2$  は相転移の種類が異なる可能性が示唆された。

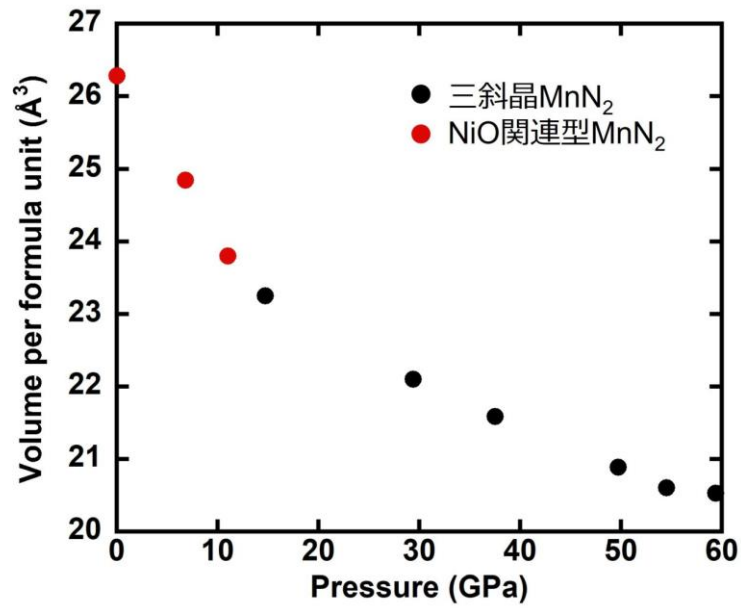


Fig 4.4.3 NiO 関連型 MnN<sub>2</sub> および三斜晶 MnN<sub>2</sub> の単位胞あたりの格子体積の圧力依存性

図中の実線は高圧その場 XRD 測定によって得られた格子体積の圧力依存性を式 (4.1)において  $K_0' = 4$  とした 2 次の Birch-Murnaghan の状態方程式でフィッティングした結果を表す。

#### 4.5 U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型 Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の圧縮特性

第3章で述べたように、 $\delta$ -NbN と液体窒素を原料として 31.0 GPa で U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型 Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub> を合成した後、室温で減圧過程の高圧その場 XRD 測定を行った。測定した XRD パターンを Fig 4.5.1 に示す。窒化物合成後の 31.7 GPa から 0 GPa に減圧する過程で XRD パターンに大きな変化は見られなかった。

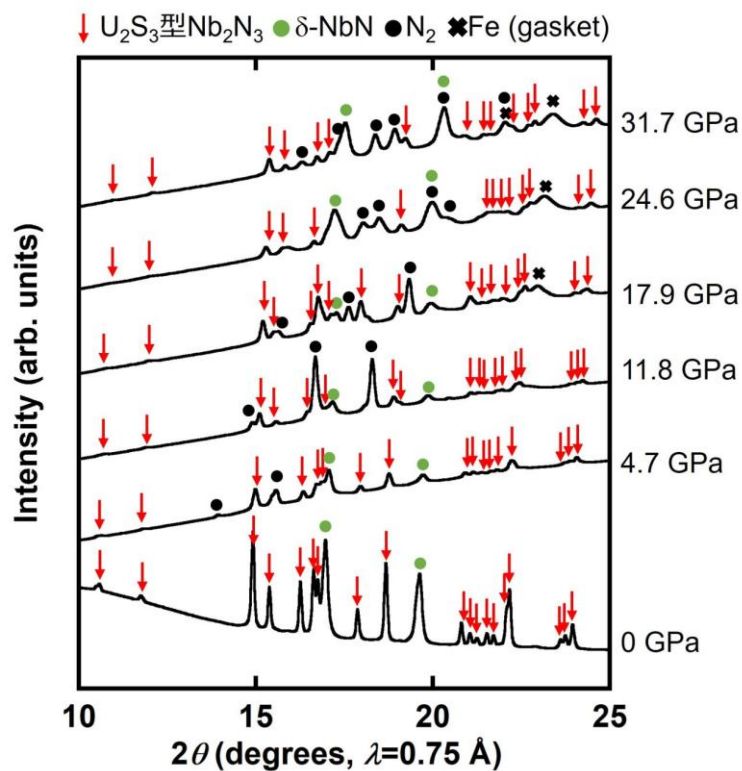


Fig 4.5.1 減圧しながら測定した Nb-N 系試料の高圧その場 XRD パターン  
窒素は圧力変化によって相転移するが、この図では区別していない。

Fig 4.5.2 に高圧その場 XRD 測定の結果から得られた  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の格子体積および格子定数の圧力依存性を示す。まず、格子定数の圧力依存性に注目すると、 $a, b, c$  軸の順に圧縮されにくく、同じ結晶構造の  $U_2S_3$  型  $Ta_2N_3$  と同様の傾向を示した[4].

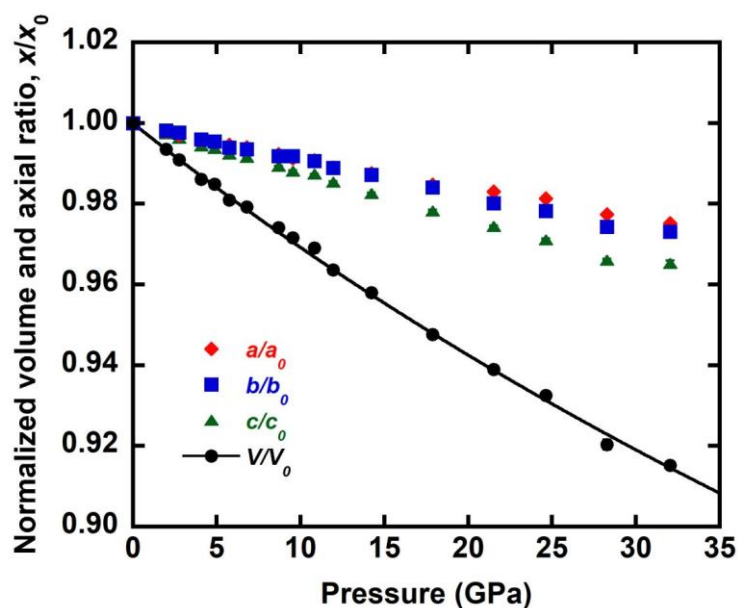


Fig 4.5.2  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の格子定数および格子体積の圧力依存性  
 図中の実線は高圧その場 XRD 測定によって得られた格子体積の圧力依存性を式 (4.1) のにおいて  $K'_0 = 4$  とした 2 次の Birch-Murnaghan の状態方程式でフィッティングした結果を表す。エラーバーはシンボルに収まるほど小さい。

Friedrich らは第一原理計算によって  $U_2S_3$  型  $Ta_2N_3$  の異方的な圧縮特性について考察している[4]. Fig 4.5.3 に  $U_2S_3$  型  $Ta_2N_3$  の結晶構造を  $b$  軸方向から見た図を示す。Friedrich らによると、 $U_2S_3$  型  $Ta_2N_3$  は、すべての Ta と N 間の距離は加



圧によって収縮し、中でも、結晶構造中で最も原子間距離の長い  $c$  軸方向に平行な Ta(2)-N(1)間の原子間距離が加圧によって大きく縮む。この変化によって  $c$  軸は圧縮されやすい。加えて、2つの Ta(1)-N(1)結合が  $a$  軸方向に並ぶことで  $a$  軸が圧縮されにくいと考察している。U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型 Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の異方的な圧縮特性を調べるために高圧その場 XRD 測定により得られた XRD パターンから詳細な構造解析を試みたが、原子座標を精密化することは困難であった。しかしながら、U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型 Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub> は U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型 Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> と同様の軸異方性を示すため、同様の変化で圧縮されている可能性が高い。

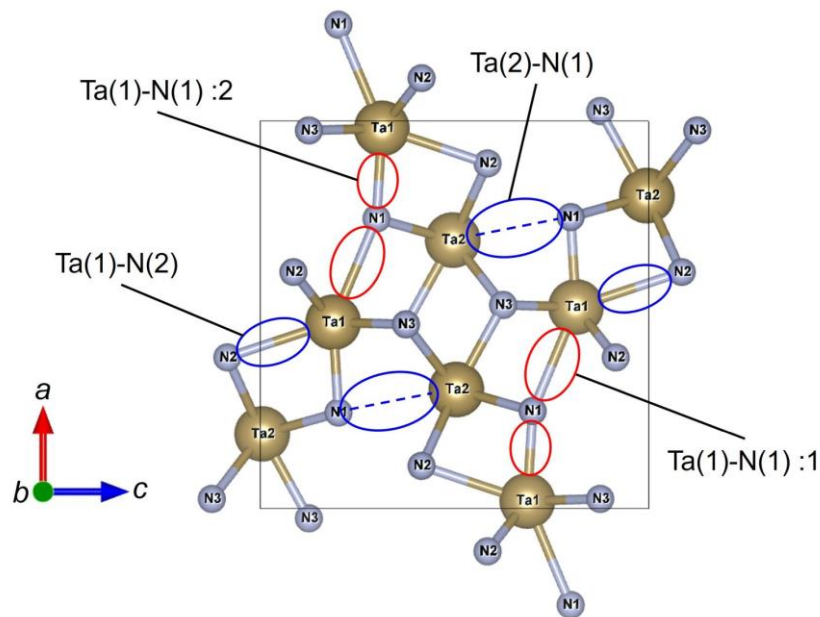


Fig 4.5.3  $b$  軸方向から見た U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型 Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の結晶構造  
 $a$  軸および  $c$  軸にほとんど平行な原子間結合をそれぞれ図中の赤丸および青丸で示している。

次に、格子体積の圧力依存性に着目し、Fig 4.5.4 に示す  $F$ - $f$  プロットから体積弾性率の圧力微分値  $K_0'$  を評価したところ、その値は  $K_0' = 3.9(6)$  であった。体積弾性率の圧力微分値  $K_0'$  は 4 に近い値をとったため、格子体積と圧力の関係を 2 次の Birch-Murnaghan の状態方程式によりフィッティングして体積弾性率を求めた。その結果、体積弾性率は  $K_0 = 300(2)$  GPa と算出された。第一原理計算を用いて予測された体積弾性率は  $K_0 = 299$  GPa であり [5]、実験結果と整合した。また、同じ結晶構造を有する  $U_2S_3$  型  $Ta_2N_3$  の体積弾性率は  $K_0 = 319(6)$  GPa と報告されており [4]、 $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  は  $Ta_2N_3$  よりも 6% 程度小さな体積弾性率を示すことがわかった。

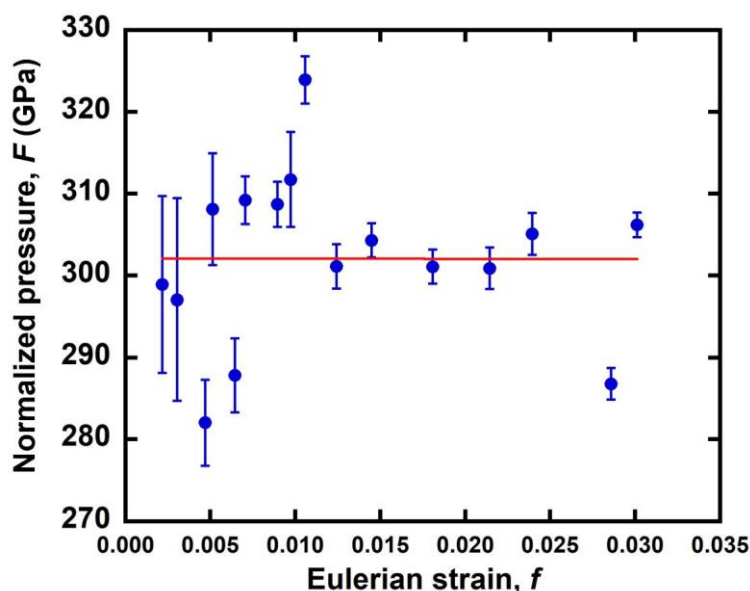


Fig 4.5.4  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の  $F$ - $f$  プロット

図中の実線は式(4.3)でフィッティングした結果を表す。

## 参考文献

- [1] Grin Y, Wagner FR, Armbrüster M, Kohout M, Leithe-Jasper A, Schwarz U, et al. CuAl<sub>2</sub> revisited: Composition, crystal structure, chemical bonding, compressibility and Raman spectroscopy. *J Solid State Chem* 2006;179:1707–19. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.03.006>.
- [2] Yu R, Sun E, Jiao L, Cai Y, Wang H, Yao Y. Crystal structures of transition metal pernitrides predicted from first principles. *RSC Adv* 2018;8:36412. <https://doi.org/10.1039/C8RA07814A>.
- [3] Huang D, Niu C, Yan B, Gao B, Wu L, Zhang D, et al. Synthesis of Manganese Mononitride with Tetragonal Structure under Pressure. *Crystals* 2019;9:511. <https://doi.org/10.3390/cryst9100511>.
- [4] Friedrich A, Winkler B, Bayarjargal L, Juarez Arellano EA, Morgenroth W, Biehler J, et al. In situ observation of the reaction of tantalum with nitrogen in a laser heated diamond anvil cell. *J Alloys Compd* 2010;502:5–12. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.113>.
- [5] Zhang JD, Huang XY. Theoretical investigations of structural, electronic and elastic properties of U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>type Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub>under high pressure. *Phys B Condens Matter* 2015;456:5–8. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.08.019>.

## 第 5 章 遷移金属多窒化物の結晶化学

### 5.1 遷移金属窒化物の熱膨張特性

第 3 章で合成した  $\text{CuAl}_2$  型  $\text{VN}_2$  と  $\text{U}_2\text{S}_3$  型  $\text{Nb}_2\text{N}_3$  について低温 XRD 測定を行い、その熱膨張特性を調査した。本節では、その結果を結晶化学の観点から考察する。

#### 5.1.1 熱膨張特性の評価方法

あいちシンクロトロン光センターBL2S1 にて行った低温下での XRD 測定によって大気圧に準安定に回収できた  $\text{CuAl}_2$  型  $\text{VN}_2$  および  $\text{U}_2\text{S}_3$  型  $\text{Nb}_2\text{N}_3$  の格子定数および格子体積の温度依存性から熱膨張係数を算出し、高圧合成した窒化物の熱膨張特性を調べた。

測定時の試料の温度は、冷凍機の表示温度と試料位置に置いた熱電対の温度の関係を事前に調べて決定した。Rietveld 解析により得られた試料の格子定数の温度依存性を 2 次の多項式(5.1)でフィッティングした後[1]、式(5.2)に代入することで、試料の熱膨張係数を算出した。

$$L(T) = x_1 + x_2T + x_3T^2 \quad (5.1)$$

$$\alpha(T) \equiv \frac{1}{L(T)} \frac{dL(T)}{dT} \quad (5.2)$$

$T$ : 絶対温度 (K),  $L(T)$ : 温度  $T$  における格子定数

$x_1, x_2, x_3$ : 係数,  $\alpha(T)$ : 熱膨張係数 ( $\text{K}^{-1}$ )

### 5.1.2 CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の熱膨張特性

第 3 章と同様に，原料として $\delta$ -VN 粉末と液体窒素を使用し，実験室において 84.2 GPa の圧力下で CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> を合成した．高圧合成した試料を大気圧に回収し，あいちシンクロトロン光センター-BL2S1 にて 109.3(5) K – 298.3(8) K の温度範囲で XRD 測定を行った結果を Fig 5.1.1 に示す．試料には原料である $\delta$ -VN と合成された CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> が含まれていることがわかる．また，測定した温度範囲では XRD パターンには変化は見られず， $\delta$ -VN および CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> は測定条件の範囲では構造相転移を示さないことが明らかになった．

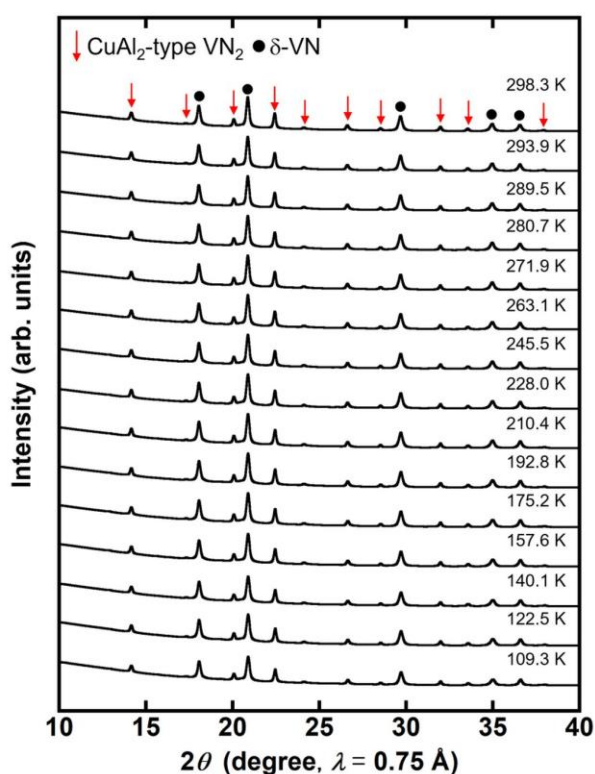


Fig 5.1.1 84.2 GPa で合成し大気圧に回収した V-N 系試料の 109.3(5) K – 298.3(8) K の温度範囲で測定した XRD パターン

低温 XRD 測定によって得られた格子定数の温度変化から CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の熱膨張特性を調べた。Fig 5.1.2 に格子定数および軸比の温度変化を示す。軸比は連続的に変化しており、この結果からも CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> は測定温度域で構造相転移を示さないことがわかる。また、格子定数の温度変化を式(5.1)の 2 次の多項式で表した結果を以下に示す。

$$a(T) = 4.3007(2) - 3(2) \times 10^{-6} T + 2.4(5) \times 10^{-8} T^2$$

$$c(T) = 4.9722(3) - 1.3(3) \times 10^{-5} T + 1.70(8) \times 10^{-7} T^2$$

さらに、格子定数と温度の関係から熱膨張係数を算出した結果を Fig 5.1.3 に示す。Table 5.1.1 には各温度での格子定数および熱膨張係数を示す。 $a$  軸の熱膨張係数が非常に小さく、低熱膨張合金として用いられるインバー合金 (Fe-35.4%Ni) の熱膨張係数[2]と同程度であることがわかった。一方で、 $c$  軸の熱膨張係数は  $a$  軸の熱膨張係数の 5 倍程度の値を示し、異方性が大きいことがわかった。

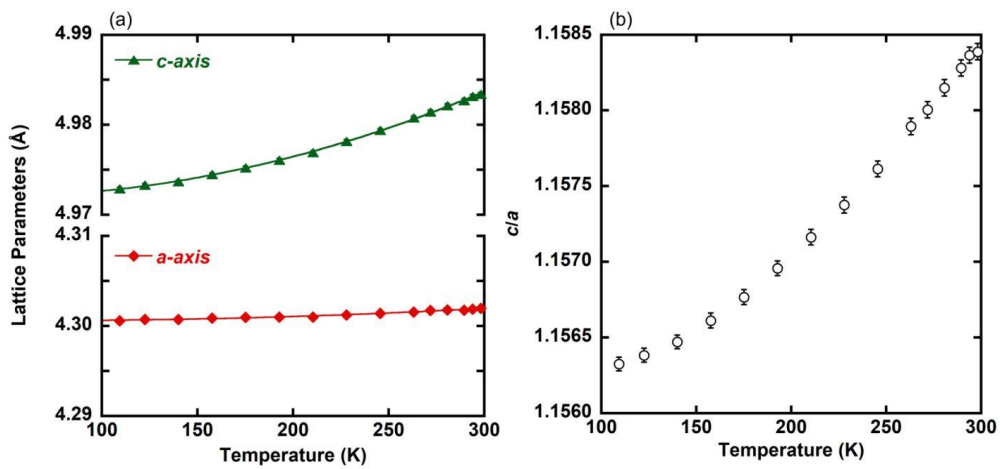


Fig 5.1.2 CuAl<sub>2</sub>型 VN<sub>2</sub> の (a) 格子定数の温度変化, (b) 軸比の温度変化  
 (a)の実線は格子定数の温度変化を式(5.1)でフィッティングした結果を表す. (a)に示す格子定数の誤差はシンボルに収まるほど小さい.

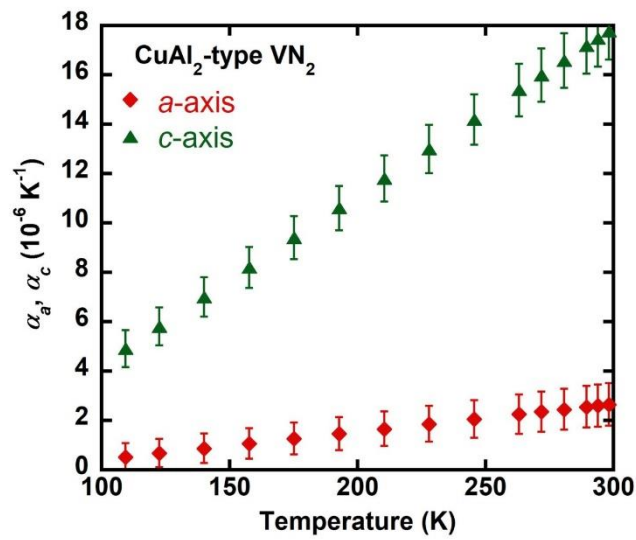


Fig 5.1.3 CuAl<sub>2</sub>型 VN<sub>2</sub> の熱膨張係数の温度依存性

Table 5.1.1 CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の各温度での格子定数および熱膨張係数

温度 (K)	$a$ (Å)	$\alpha_a$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$c$ (Å)	$\alpha_c$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$\beta$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
109.3(5)	4.30046(10)	0.5(6)	4.97273(14)	4.9(7)	7.0(12)
122.5(5)	4.30056(10)	0.7(6)	4.97312(14)	5.8(8)	8.2(13)
140.1(6)	4.30058(10)	0.9(6)	4.97353(14)	7.0(8)	9.7(13)
157.6(6)	4.30075(10)	1.1(6)	4.97433(14)	8.2(8)	11.2(14)
175.2(6)	4.30085(11)	1.3(6)	4.97516(14)	9.4(9)	12.7(15)
192.8(6)	4.30090(11)	1.5(7)	4.97604(14)	10.6(9)	14.2(15)
210.4(7)	4.30102(11)	1.7(7)	4.97696(16)	11.8(9)	15.7(16)
228.0(7)	4.30128(12)	1.9(7)	4.97829(16)	13.0(10)	17.3(16)
245.5(7)	4.30145(11)	2.0(8)	4.97935(15)	14.2(10)	18.8(17)
263.1(8)	4.30153(12)	2.3(8)	4.98059(16)	15.4(11)	20.3(18)
271.9(8)	4.30165(12)	2.4(8)	4.98121(16)	16.0(11)	21.0(18)
280.7(8)	4.30173(12)	2.5(8)	4.98197(16)	16.6(11)	21.8(18)
289.5(8)	4.30189(12)	2.6(8)	4.98280(16)	17.2(11)	22.5(19)
293.9(8)	4.30193(12)	2.6(9)	4.98314(16)	17.5(11)	22.9(19)
298.3(8)	4.30196(12)	2.7(9)	4.98353(16)	17.8(12)	23.3(19)



次に、結晶構造中の結合長および結合角の温度変化から熱膨張の振舞いについて考察する。Fig 5.1.4 に、CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の結晶構造において注目した結合角および結合長と、これらの温度依存性も図に示した。各温度での結合角および結合長は、各温度で測定した XRD パターンを Rietveld 解析によって精密化した構造パラメータから算出した。注目した 2 種類の結合角  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  は温度の低下に伴っていずれも大きくなった。すなわち、結合角の変化によって VN<sub>8</sub> 多面体は温度の低下に伴い *a* 軸方向に膨張し、*c* 軸方向に収縮する。一方で、結合長の温度変化に注目すると、N-N 結合長は温度の低下に伴い収縮し、V-N 結合長は温度によってほとんど変化しないことがわかる。N-N 結合長に対応する N-N dimer は *ab* 平面内に位置するため *c* 軸方向の熱膨張に影響を与えない。したがって、CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の結合長による熱膨張挙動への影響は、*a* 軸方向にのみ影響を与え、具体的には、温度の低下に伴い *a* 軸方向に収縮する。

以上から、CuAl<sub>2</sub> 型 VN<sub>2</sub> の熱膨張を結晶構造の温度変化から理解すると以下のようなになる。

*a* 軸方向：VN<sub>8</sub> 多面体の膨張と N-N 結合長の収縮が打ち消しあうことで低い熱膨張係数を示す。

*c* 軸方向：VN<sub>8</sub> 多面体中の結合角の変化によって大きな熱膨張係数を示す。

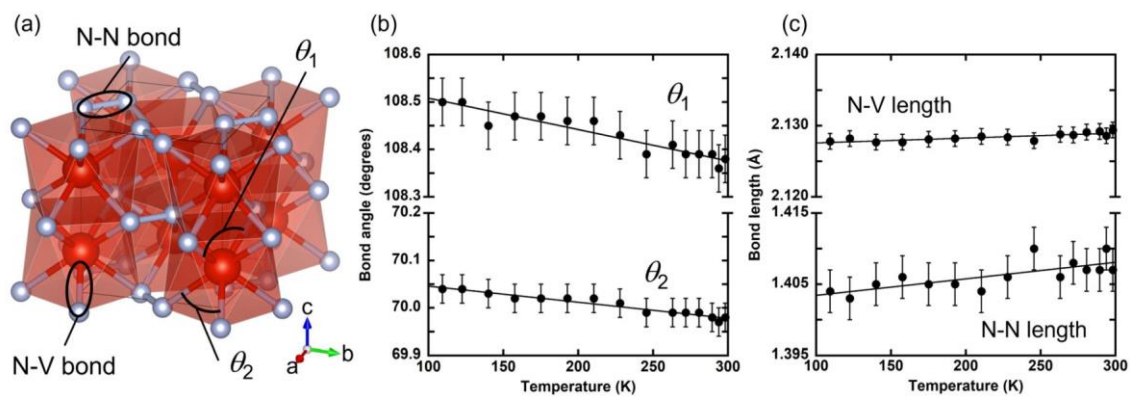


Fig 5.1.4 (a)CuAl<sub>2</sub>型 VN<sub>2</sub> の結晶構造と注目した結合角および結合長, (b)結合角の温度依存性, (c)結合長の温度依存性

(b), (c)の実線は結合角および結合長の温度依存性を線形近似した結果である.

### 5.1.3 $U_2S_3$ 型 $Nb_2N_3$ の熱膨張特性

第 3 章と同様に，原料として  $\delta-NbN$  粉末と液体窒素を使用し，31.5 GPa の圧力で窒化物を合成した後に，試料を大気圧に回収した．回収した試料をあいちシンクロトロン光センター BL2S1 において，常圧で 110.8(4) K – 297.7(5) K の温度範囲で XRD 測定を行った結果を Fig 5.1.5 に示す．合成した試料には原料である  $\delta-NbN$  と合成された  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  が含まれている．XRD パターンには変化は見られず， $\delta-NbN$  および  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  は測定した温度範囲では構造相転移を示さないことが明らかになった．

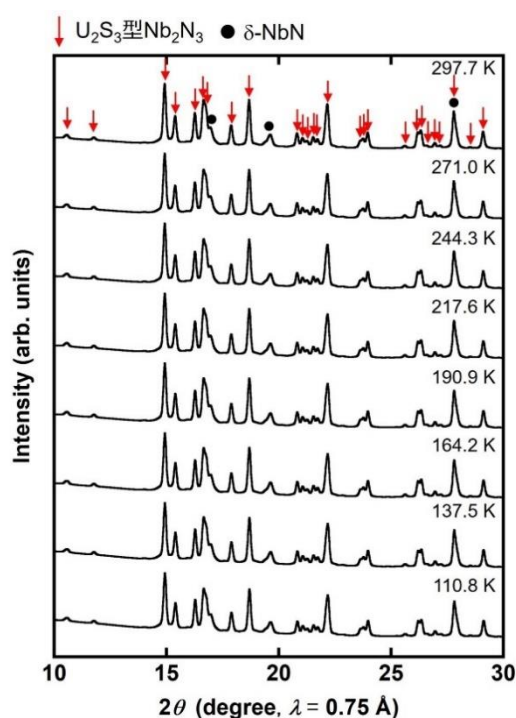


Fig 5.1.5 31.5 GPa で合成し大気圧に回収した Nb-N 系試料の 110.8(4) K – 297.7(5) K の温度範囲で測定した XRD パターン

低温 XRD 測定によって得られた  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の格子定数の温度変化を Fig 5.1.6 に示す. また, 格子定数の温度変化を式(5.1)の 2 次の多項式で表した結果を以下に示す.

$$a(T) = 8.1995(7) + 1.7(7) \times 10^{-5} T + 2.4(16) \times 10^{-8} T^2$$

$$b(T) = 2.9801(2) + 8(2) \times 10^{-6} T + 1.70(6) \times 10^{-8} T^2$$

$$c(T) = 8.1221(5) + 5(5) \times 10^{-6} T + 1.04(11) \times 10^{-7} T^2$$

さらに, 格子定数と温度の関係から  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の格子定数の各温度での熱膨張係数を算出した結果を Fig 5.1.7 に示す. また, Table 5.1.2 に各温度での格子定数および熱膨張係数を示す. 熱膨張係数は  $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸の順に大きくなった.

つまり,  $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸の順に温度に対する変化が小さいため, 4.5 節で述べた圧力に対する変化と同様の異方性を示すことがわかった.

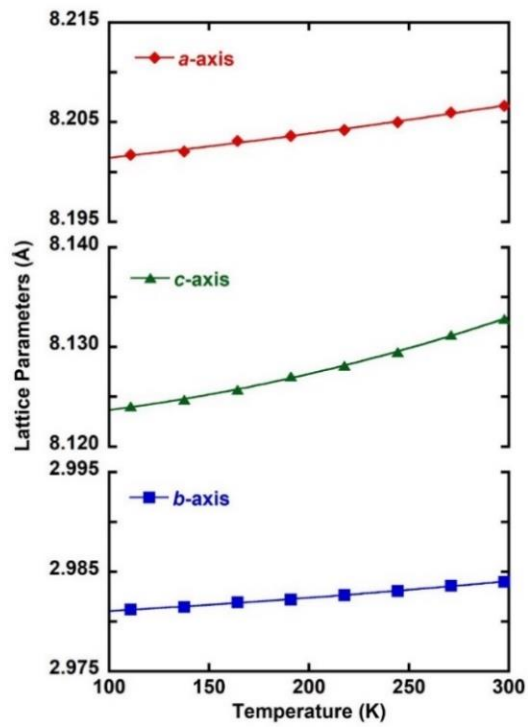


Fig 5.1.6  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の格子定数の温度変化

図中の実線は格子定数の温度変化を式(5.1)でフィッティングした結果を表す。誤差はシンボルに収まるほど小さい。

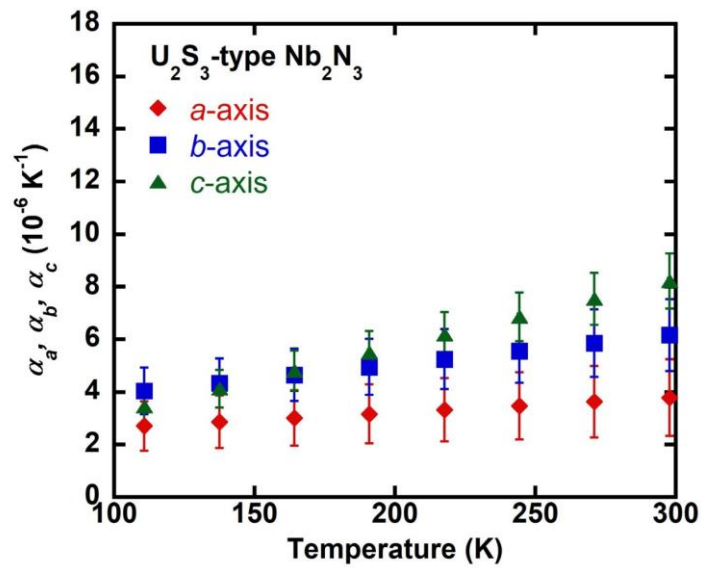


Fig 5.1.7  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の熱膨張係数の温度依存性

Table 5.1.2 U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 型 Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の各温度での格子定数および熱膨張係数

温度 (K)	$a$ (Å)	$\alpha_a$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	$b$ (Å)	$\alpha_b$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	$c$ (Å)	$\alpha_c$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	$\beta$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
110.8(4)	8.2017(2)	2.7(9)	2.98122(7)	4.0(8)	8.1240(2)	3.4(7)	10(2)
137.5(4)	8.20210(19)	2.9(10)	2.98147(7)	4.3(9)	8.12470(19)	4.1(7)	11(2)
164.2(4)	8.20315(18)	3.0(11)	2.98195(7)	4.6(10)	8.12569(18)	4.8(8)	12(2)
190.9(4)	8.20363(19)	3.2(11)	2.98224(7)	5.0(11)	8.12704(18)	5.5(8)	14(3)
217.6(5)	8.20424(18)	3.3(12)	2.98267(7)	5.3(11)	8.12811(18)	6.2(9)	14(3)
244.3(5)	8.20501(18)	3.5(13)	2.98309(7)	5.6(12)	8.12948(18)	6.9(9)	16(3)
271.0(5)	8.20598(18)	3.6(14)	2.98362(7)	5.9(13)	8.13121(18)	7.5(10)	17(3)
297.7(5)	8.20663(18)	3.8(14)	2.98401(6)	6.2(14)	8.13280(17)	8.2(10)	18(3)

次に、4.5 節で述べた  $U_2S_3$  型  $Ta_2N_3$  の軸異方性の議論[3]に基づいて  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の熱膨張挙動について考察する。  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  は  $U_2S_3$  型  $Ta_2N_3$  と同じ結晶構造であるため Fig 5.1.8 に示すように、2つの Nb(1)-N(1)は  $a$  軸方向、Nb(2)-N(1)と Nb(1)-N(2)は  $c$  軸方向にそれぞれほとんど平行に位置している。したがって、これらの原子間距離の温度依存性はそれぞれ  $a$  軸方向および  $c$  軸方向への熱膨張の影響を反映していると考えられる。 Fig 5.1.9 に  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の結晶構造中の2つの Nb(1)-N(1)距離および Nb(2)-N(1)距離と Nb(1)-N(2)距離の温度依存性を示す。図中の実線はデータを線形近似した結果である。温度に対する原子間距離の変化を線形近似したときの傾きの値で評価すると、 $a$  軸方向に影響する Nb(1)-N(1):1 および Nb(1)-N(1):2 に比べて、 $c$  軸方向に影響する Nb(2)-N(1)および Nb(1)-N(2)の傾きが大きい。すなわち、これらの原子間距離の変化がそれぞれ  $a$  軸の小さい熱膨張係数および  $c$  軸方向の大きい熱膨張係数の要因であると考えられる。

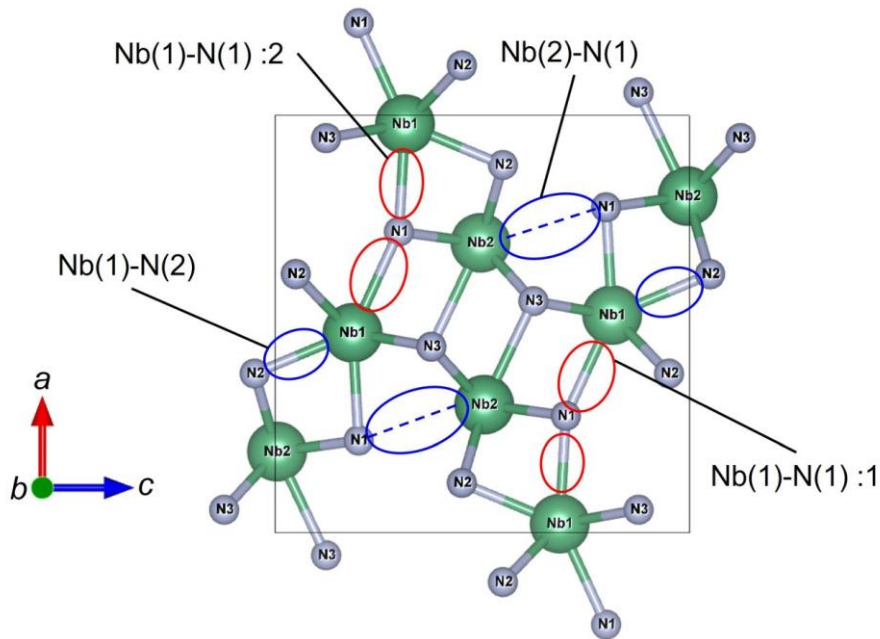


Fig 5.1.8  $b$  軸方向から見た  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の結晶構造

注目した結合長を図示した.  $a$  軸および  $c$  軸にほとんど平行な原子間結合をそれぞれ図中の赤丸, 赤線および青丸で示している.

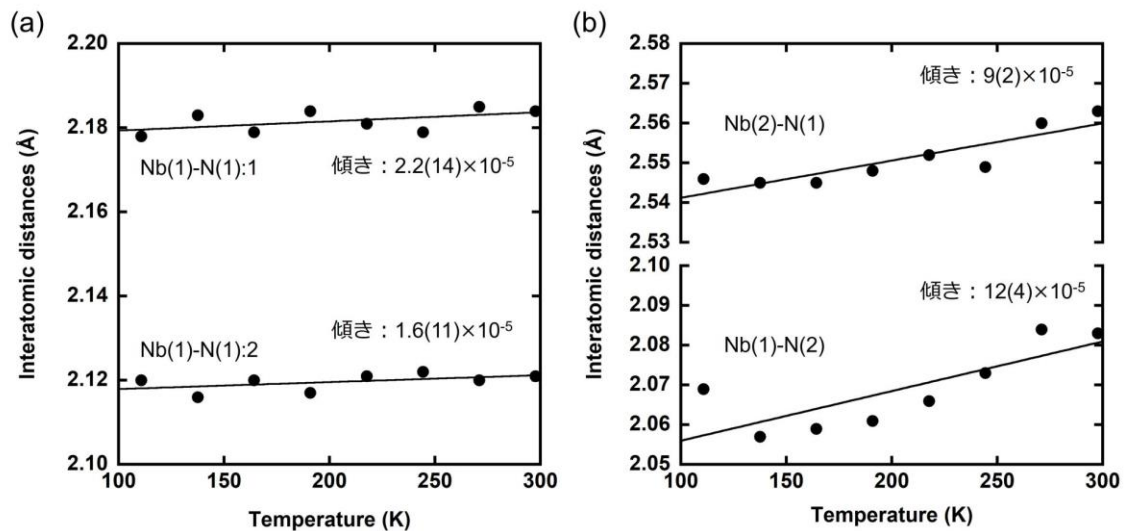


Fig 5.1.9  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  の結晶構造中の原子間長の温度依存性

(a) 2 つの Nb(1)-N(1) 距離の温度変化, (b) Nb(2)-N(1) 距離と Nb(1)-N(2) 距離の温度変化, 実線は原子間距離の温度依存性を線形近似した結果. 図中には線形近似したときの傾きを示す.



## 5.2 N-N dimer を持つ遷移金属二窒化物の結晶化学

本研究で合成した NiO 関連型  $\text{MnN}_2$  は, Fig 5.2.1 に示すように N-N dimer を 1 つのイオンに置き換えることで NiO 型構造と同じ結晶構造を示すことがわかった.

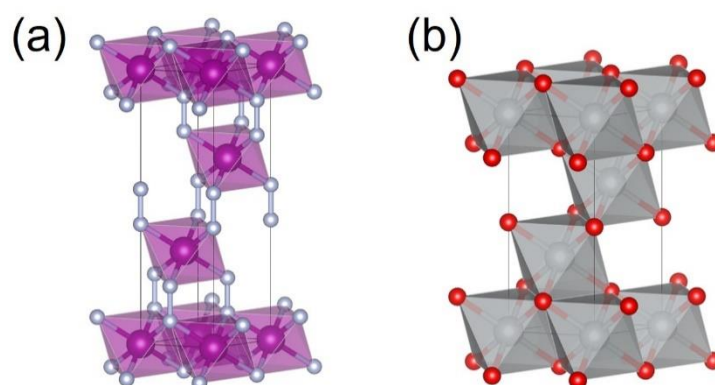


Fig 5.2.1 (a)NiO 関連型  $\text{MnN}_2$ , (b)NiO 型構造

そこで, 他の遷移金属二窒化物に関しても N-N dimer を 1 つのイオンに置き換えて結晶構造を見ることで遷移金属二窒化物の結晶構造を整理した. その結果, 遷移金属二窒化物の結晶構造を N-N dimer を 1 つのイオンに置き換えて捉えると, 陰イオンである N-N dimer と陽イオンである金属イオンの配列によって 3 つのグループに分類できた. 以下にその詳細を示す. 1 つ目は NaCl 型構造と同じイオン配列を示すグループである. このグループに属する遷移金属二窒化物結晶構造を Fig 5.2.1 および Fig 5.2.2 に示す. このグループには,  $\text{MnN}_2$ ,  $\text{FeN}_2$ ,  $\text{CoN}_2$ ,  $\text{NiN}_2$ ,  $\text{RuN}_2$ ,  $\text{RhN}_2$ ,  $\text{PdN}_2$ ,  $\text{OsN}_2$ ,  $\text{IrN}_2$ ,  $\text{PtN}_2$  が属し, これらは NiO 関連型構造,

Marcasite 型構造, Arsenopyrite 型構造, Pyrite 型構造のいずれかの結晶構造を示す. 例として Fig 5.2.3 に示す Pyrite 型構造のように, これらの結晶構造は, 金属周りの配位構造と N-N dimer 周りの配位はいずれも 6 配位の八面体を形成しており, NaCl 型構造と同じイオン配列とみることができる. NiO 型構造は, NaCl 型構造が磁性の影響で歪んだ構造と解釈されており [4,5], NaCl 型構造に関連した結晶構造であるため NiO 関連型  $MnN_2$  はこのグループに分類した.

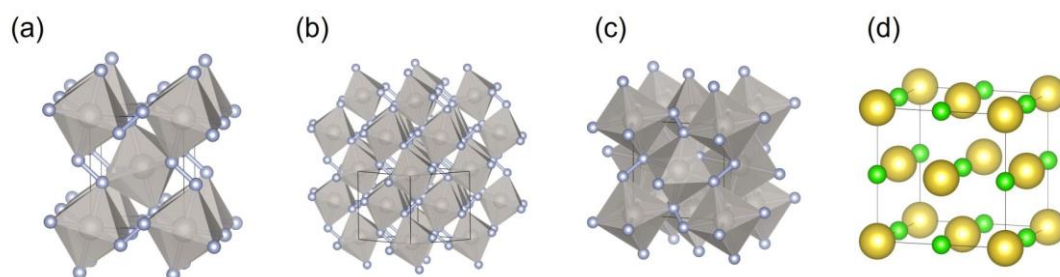


Fig 5.2.2 (a)Marcasite 型  $TMN_2$  ( $TM = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os$ )の結晶構造, (b)Arsenopyrite 型構造  $TMN_2$  ( $TM = Rh, Pd, Ir$ ) の結晶構造 ( $2 \times 2 \times 2$  のセルを示す), (c)Pyrite 型  $PtN_2$  の結晶構造, (d)NaCl 型構造

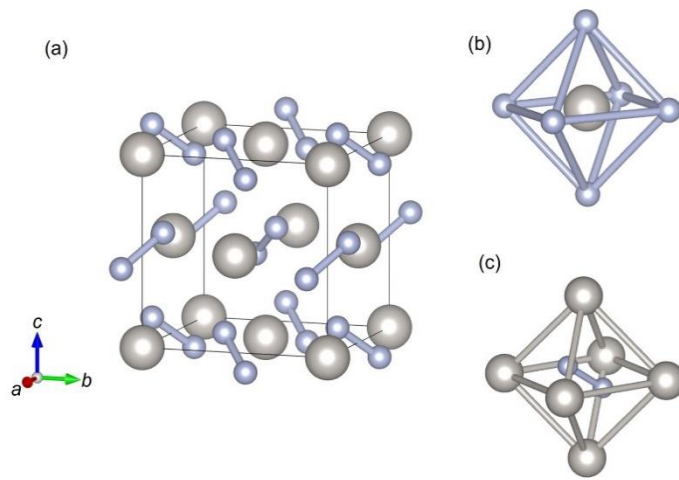


Fig 5.2.3 (a)Pyrite 型  $\text{PtN}_2$  の結晶構造, (b) Pyrite 型  $\text{PtN}_2$  の金属イオン周りの配位構造, (c) Pyrite 型  $\text{PtN}_2$  の N-N dimer 周りの配位構造  
 図中の大きい球と小さい球はそれぞれ Pt と N を表す.

2 つ目は NiAs 型構造または AsNi 型構造と同じイオン配列を示すグループである。このグループに属する遷移金属二窒化物の結晶構造を Fig 5.2.4 に示す。このグループには、 $\text{CrN}_2$  と  $\text{CuN}_2$  が属している。 $\text{CrN}_2$  と  $\text{CuN}_2$  はそれぞれ AsNi 型構造と NiAs 型構造と同じイオン配列を示す。

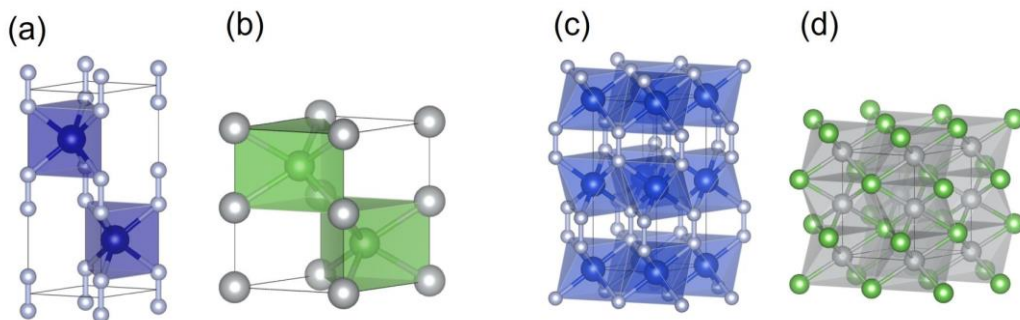


Fig 5.2.4 (a)AsNi 関連型  $\text{CrN}_2$  の結晶構造, (b) AsNi 型構造, (c)NiAs 関連型  $\text{CuN}_2$  の結晶構造, (d)NiAs 型構造

3 つ目は CsCl 型構造と同じイオン配列をとるグループである。このグループに属する遷移金属二窒化物の結晶構造を Fig 5.2.5 に示す。このグループには  $\text{TiN}_2$  と  $\text{VN}_2$  が属し、その結晶構造はいずれも  $\text{CuAl}_2$  型構造である。金属周りの配位と N-N dimer 周りの配位はいずれも 8 配位で CsCl 型構造と同じイオン配列と捉えることができる。一方で、金属または N-N dimer が形作る副格子は立方体ではなく高さが短い直方体となっている。

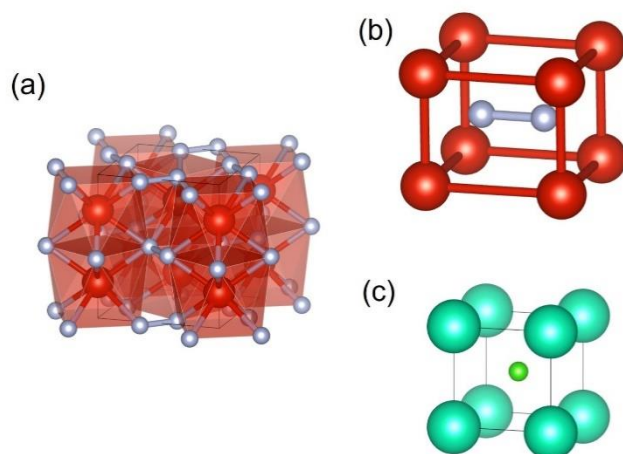


Fig 5.2.5 (a) $\text{CuAl}_2$  型構造  $\text{TMN}_2$  ( $\text{TM} = \text{Ti}, \text{V}$ ) の結晶構造, (b) $\text{CuAl}_2$  型構造の N-N dimer 周りの配位構造, (c) $\text{CsCl}$  型構造

イオン性結晶では、陰イオンと陽イオンのイオン半径比によって安定な配位数が議論されている。しかしながら、N-N dimer のイオン半径は定義されていない。そこで、N-N dimer の半径を Fig 5.2.6 に示す以下の 3 つの方法で定義して検討した。1 つ目は窒素間結合の半分をイオン半径とする方法である。Pyrite 型  $\text{PtN}_2$  を例にすると、その窒素間結合長は  $1.41 \text{ \AA}$  であるため、このときイオン半径は

0.705 Å と定義される。2 つ目と 3 つ目は窒素間結合長の半分と窒素の原子半径または原子直径の和をイオン半径とする方法である。同様に Pyrite 型 PtN<sub>2</sub> を例にすると、窒素原子の原子半径は 0.65 Å であるため、イオン半径はそれぞれ 1.335 Å または 2.005 Å と定義される。また、陽イオンの価数は窒素間結合長から予測した値をもとに決定し、陽イオンの価数に対応した Shannon の有効イオン半径 [6] を陽イオンのイオン半径として使用した。

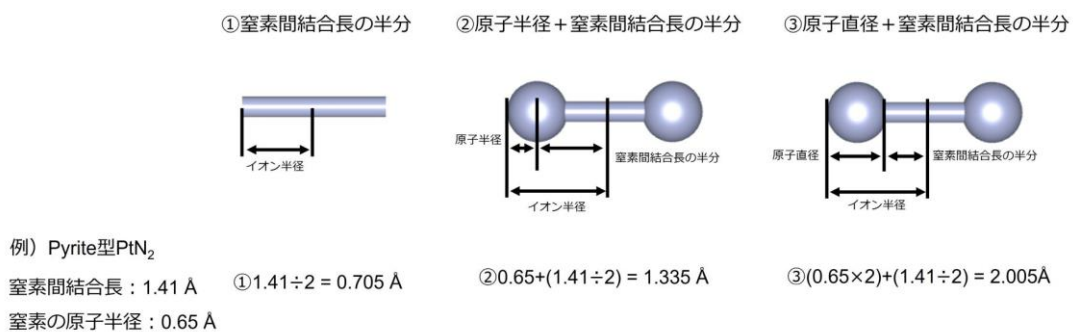


Fig 5.2.6 N-N dimer のイオン半径の検討方法

初めに NaCl 型構造と同じイオン配列を示す遷移金属二窒化物のイオン半径比から N-N dimer のイオン半径を検討した。それぞれの陽イオンの価数は窒素間の結合長から推定した。Table 5.2.1 に NaCl 型構造と同じイオン配列を示す遷移金属二窒化物のイオン半径とイオン半径比を示す。これらの窒化物の配位構造は 6 配位八面体配位である。イオン半径比に基づいて考えると、6 配位八面体配位ではイオン半径比は 0.414~0.732 の値を示す。したがって、窒素間結合長の半

分と原子半径の和を N-N dimer のイオン半径としたときにイオン半径比と配位構造が整合する．以上から，N-N dimer のイオン半径は窒素間結合長の半分と窒素の原子半径の和と定義できることが明らかになった．

Table 5.2.1 NaCl 型構造と同じイオン配列を示す遷移金属二窒化物のイオン半径比

		イオン半径 (Å)	イオン半径比
	Pt <sup>4+</sup>	0.625	-
Pyrite 型 PtN <sub>2</sub> [7]	①	0.705	0.887
窒素間結合長 : 1.41 Å	N-N dimer ②	1.335	0.461
	③	2.005	0.312
	Os <sup>4+</sup>	0.63	-
Marcasite 型 OsN <sub>2</sub>	①	0.715	0.881
窒素間結合長 : 1.43 Å	N-N dimer ②	1.365	0.462
	③	2.015	0.313
	Ir <sup>4+</sup>	0.625	-
Arsenopyrite 型 IrN <sub>2</sub>	①	0.710	0.880
窒素間結合長 : 1.42 Å	N-N dimer ②	1.360	0.460
	③	2.010	0.311
	Mn <sup>3+</sup>	0.58	-
NiO 関連型 MnN <sub>2</sub>	①	0.674	0.861
窒素間結合長 : 1.348 Å	N-N dimer ②	1.324	0.438
	③	1.974	0.294

次に、AsNi 型構造および NiAs 型構造と同じイオン配列を示す遷移金属二窒化物である CrN<sub>2</sub> と CuN<sub>2</sub> に関して考察する。大気圧下における窒素間結合長が報告されているのは CrN<sub>2</sub> のみなので、ここでは CrN<sub>2</sub> に関して議論する。CrN<sub>2</sub> の格子定数は  $a = 2.7465(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.3670(4) \text{ \AA}$  であり、その軸比は  $c/a = 2.682$  である。一方で、AsNi 型構造において理想的にイオンが配列したとき、その結晶構造の軸比は  $c/a = 1.633$  となる。CrN<sub>2</sub> の  $a$  軸長を基準に  $c/a = 1.633$  のときの  $c$  軸長を求めると、 $c = 4.4859 \text{ \AA}$  となり、CrN<sub>2</sub> の  $c$  軸長との差は約  $2.88 \text{ \AA}$  となる。これは、CrN<sub>2</sub> の窒素間結合長 ( $1.238 \text{ \AA}$ ) のおよそ 2 倍の値に相当する。CrN<sub>2</sub> には単位胞あたり  $c$  軸方向に 2 つの N-N dimer が連なっている。上述の議論で N-N dimer のイオン半径は窒素間結合長の半分と窒素の原子半径の和と定義した。そこで、CrN<sub>2</sub> 中の N-N dimer を窒素原子に置き換えると、全体として窒素間結合長の 2 倍の長さに相当するだけ  $c$  軸長が縮むと予測され、上記の軸比の議論とも整合する。以上からも、N-N dimer のイオン半径が窒素間結合長の半分と窒素の原子半径の和と定義できることを支持している。

最後に、定義した N-N dimer のイオン半径に基づいて CsCl 型構造と同じイオン配列を示す遷移金属二窒化物である TiN<sub>2</sub> と VN<sub>2</sub> のイオン半径比について考える。Table 5.2.2 に TiN<sub>2</sub> と VN<sub>2</sub> のイオン半径比を示す。CsCl 型構造は、8 配位立方体の配位構造を持ち、一般にそのイオン半径比は  $0.73 \sim 1$  である。しかしながら、TiN<sub>2</sub> と VN<sub>2</sub> のイオン半径比はいずれも  $0.73$  よりも小さく、イオン半径比か



らは NaCl 型構造が導かれる。これは、他の遷移金属二窒化物に比べて TiN<sub>2</sub> と VN<sub>2</sub> のイオン結合性が弱いことを示唆している。例えば、KCl はイオン半径比を考慮すると Table 5.2.3 に示すようにいずれの配位数においてもイオン半径比は 0.73 よりも大きく、CsCl 型構造であることが示唆される。しかしながら、KCl は大気圧室温で NaCl 型構造を示す。これは KCl 中の K<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> の結合がイオン結合だけでなく共有結合が混在することが理由であると解釈されている。TiN<sub>2</sub> と VN<sub>2</sub> についても金属と N-N dimer 間にイオン結合以外の結合様式が存在し、その影響でイオン半径比則から外れた傾向を示した可能性がある。

Table 5.2.2 CsCl 型構造と同じイオン配列を示す遷移金属二窒化物のイオン半径比

		イオン半径 (Å)	イオン半径比
CuAl <sub>2</sub> 型 TiN <sub>2</sub> [8] 窒素間結合長 : 1.383 Å	Ti <sup>4+</sup>	0.74	-
	N-N dimer	1.342	0.552
CuAl <sub>2</sub> 型 VN <sub>2</sub> 窒素間結合長 : 1.403 Å	V <sup>4+</sup>	0.72	-
	N-N dimer	1.352	0.533

Table 5.2.3 KCl のイオン半径比

	配位数	イオン半径 (Å)	イオン半径比
KCl	6 配位	1.38	0.762
	8 配位	1.51	0.834
	Cl <sup>-</sup> 6 配位	1.81	-

以上の結果をまとめると、一部例外はあるが、N-N dimer のイオン半径を窒素間結合長の半分と窒素の原子半径 (0.65 Å) の和と定義することができた。本研究では、大気圧下での窒素間結合長が報告されている物質を定量的に評価したが、現状では大気圧下での窒素間結合長が不明な遷移金属二窒化物についても検討する必要があり、それらは今後の課題とする。

### 5.3 N-N dimer を持つ遷移金属多窒化物の弾性特性

本研究の合成実験結果を踏まえた N-N dimer を持つ遷移金属多窒化物の、大気圧下での N-N 結合長と体積弾性率の関係を Fig 5.3.1 に示す。体積弾性率の値に注目すると、低い体積弾性率を示す  $\text{NiN}_2$ ,  $\text{MnN}_2$  と、高い体積弾性率を示す遷移金属多窒化物 ( $\text{TiN}_2$ ,  $\text{VN}_2$ ,  $\text{CrN}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{N}_5$ ,  $\text{ReN}_2$ ,  $\text{OsN}_2$ ,  $\text{IrN}_2$ ,  $\text{PtN}_2$ ) の 2 つのグループに分けられる。それぞれのグループの中で N-N 結合長と体積弾性率の間に相関が見られ、N-N 結合長が長いほど体積弾性率が大きい傾向がある。一方で、 $\text{FeN}_2$  や  $\text{CoN}_2$  など後期遷移金属多窒化物の一部は、体積弾性率は報告されているが、大気圧下での N-N 結合長が報告されていない。これらの窒化物についても、大気圧回収して詳細に構造解析することで N-N dimer を有する遷移金属多窒化物の弾性特性に関してさらなる知見が得られる可能性があり、今後の展開が期待される。

次に、 $\text{NiN}_2$  と  $\text{MnN}_2$  が低い体積弾性率を示す理由について考察する。これらの 2 つの窒化物は、遷移金属多窒化物の中でも圧力によって構造相転移を示す窒化物である。したがって、高い体積弾性率を示す多窒化物は高圧力下で合成された相が準安定相として大気圧に回収されているのに対して、 $\text{NiN}_2$  と  $\text{MnN}_2$  は構造相転移によって密度が低下した相が大気圧に回収される。一般に、物質の密度が大きいほど体積弾性率は高い値を示すため、構造相転移による密度の低下が  $\text{NiN}_2$  と  $\text{MnN}_2$  の低い体積弾性率の原因であると考えられる。

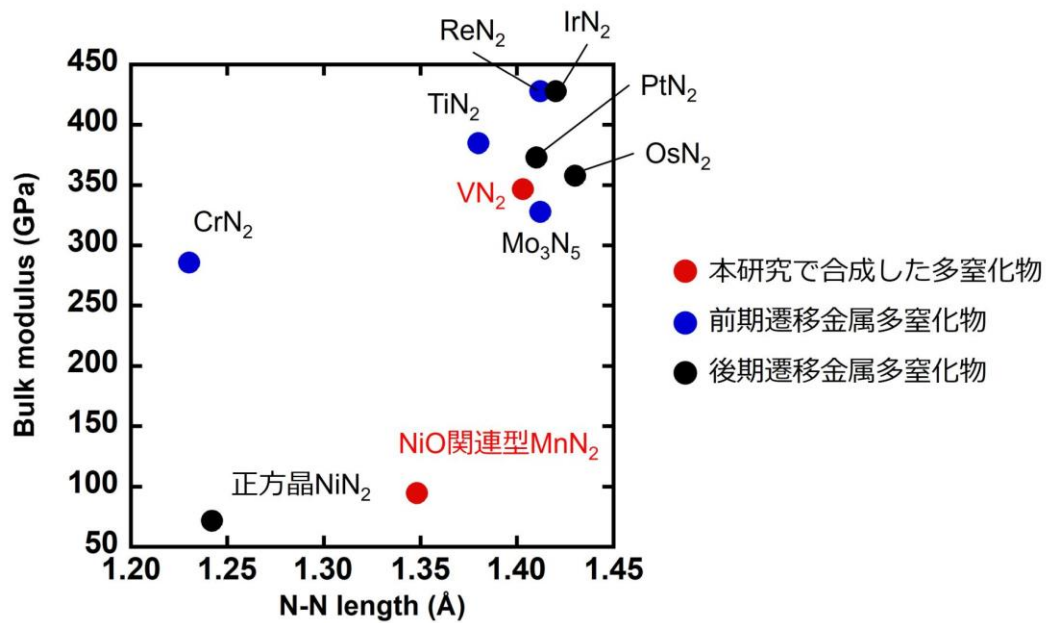


Fig 5.3.1 N-N dimer を持つ遷移金属多窒化物の大気圧下での N-N 結合長と体積弾性率の関係[7-13]

赤, 青, 黒の点はそれぞれ本研究で合成した多窒化物, 前期遷移金属多窒化物, 後期遷移金属多窒化物を表す.

## 参考文献

- [1] Taylor D. Thermal expansion data. I: Binary oxides with the sodium chloride and wurtzite structures, MO. *Br Ceram Trans J* 1984;83:5–9.
- [2] Ono F, Kittaka T, Maeta H. Thermal expansion measurements in Fe-base invar alloys. *Phys B+C* 1983;119:78–83. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(83\)90170-5](https://doi.org/10.1016/0378-4363(83)90170-5).
- [3] Friedrich A, Winkler B, Bayarjargal L, Juarez Arellano EA, Morgenroth W, Biehler J, et al. In situ observation of the reaction of tantalum with nitrogen in a laser heated diamond anvil cell. *J Alloys Compd* 2010;502:5–12. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.113>.
- [4] Roth WL. Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO. *Phys Rev* 1958;110:1333–41. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1333>.
- [5] Massarotti V, Capsoni D, Berbenni V, Riccardi R, Marini A, Antolini E. Structural Characterization of Nickel Oxide. *Zeitschrift Für Naturforsch A* 1991;46:503–12. <https://doi.org/10.1515/zna-1991-0606>.
- [6] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr Sect A* 1976;32:751–67. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [7] Crowhurst JC, Goncharov AF, Sadigh B, Evans CL, Morrall PG, Ferreira JL, et al.

- Synthesis and Characterization of the Nitrides of Platinum and Iridium. *Science* (80-) 2006;311:1275–8. <https://doi.org/10.1126/science.1121813>.
- [8] Bhadram VS, Kim DY, Strobel TA. High-Pressure Synthesis and Characterization of Incompressible Titanium Pernitride. *Chem Mater* 2016;28:1616–20. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00042>.
- [9] Niwa K, Yamamoto T, Sasaki T, Hasegawa M. High-pressure synthesis, crystal growth, and compression behavior of hexagonal CrN<sub>2</sub> having one-dimensionally aligned nitrogen dimer. *Phys Rev Mater* 2019;3:053601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.053601>.
- [10] Sasaki T, Yamamoto T, Asano S, Niwa K, Hasegawa M. High-pressure synthesis and crystal structures of molybdenum nitride Mo<sub>3</sub>N<sub>5</sub> with anisotropic compressibility by a nitrogen dimer. *Dalt Trans* 2023;52:469–75. <https://doi.org/10.1039/D2DT03433F>.
- [11] Bykov M, Chariton S, Fei H, Fedotenko T, Aprilis G, Ponomareva A V, et al. High-pressure synthesis of ultraincompressible hard rhenium nitride pernitride Re<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)(N)<sub>2</sub> stable at ambient conditions. *Nat Commun* 2019;10:2994. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10995-3>.
- [12] Bykov M, Bykova E, Ponomareva A V., Tasnádi F, Chariton S, Prakapenka VB, et al. Realization of an Ideal Cairo Tessellation in Nickel Diazenide NiN<sub>2</sub>: High-

Pressure Route to Pentagonal 2D Materials. *ACS Nano* 2021;15:13539–46.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c04325>.

- [13] Young AF, Sanloup C, Gregoryanz E, Scandolo S, Hemley RJ, Mao HK. Synthesis of novel transition metal nitrides IrN<sub>2</sub> and OsN<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett* 2006;96:155501.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.155501>.

## 第 6 章 総括

本研究では，新規な遷移金属多窒化物の合成とその結晶化学の解明を目的として，V-N 系，Mn-N 系，Nb-N 系前期遷移金属窒化物を超高圧高温下で合成した．合成に成功した新規窒化物の結晶構造を詳細に調査し，上記の 3 つの系を含む様々な遷移金属多窒化物の結晶化学について系統的に考察した．さらに，これらの新規窒化物の超高圧下や室温以下での結晶構造の変化を明らかにし，結晶化学の観点から系統的に考察した．以下に得られた結果を総括する．

第 1 章では，遷移金属窒化物の高圧合成に関するこれまでの展開と現在までに合成された遷移金属窒化物について述べた．そして，高圧合成される遷移金属窒化物は，その結晶化学や物性が系統的に解明されていない点を指摘した．そこで，今まで新規な遷移金属窒化物の高圧合成が報告されていない V-N 系，Mn-N 系，Nb-N 系に注目し，窒化物の超高圧高温下で合成し，合成実験の結果を踏まえて遷移金属多窒化物の結晶化学を解明することを目的とした．

第 2 章では，本研究で用いた高圧合成装置の概要について述べた．そして，合成した試料を評価した装置と手法について説明した．さらに，結晶構造と相安定性の解析に用いた第一原理計算の概要について述べた．

第 3 章では，これまで遷移金属多窒化物が合成されていなかった V-N 系，Mn-



N系, Nb-N系の3つの系において超高压高温合成実験を行った。V-N系では, 84.2 GPaで, 結晶構造中にN-N dimerを有するCuAl<sub>2</sub>型VN<sub>2</sub>を合成した。また, XAFS測定によってCuAl<sub>2</sub>型VN<sub>2</sub>の価数状態を直接決定した。Mn-N系では, 3種の新規な窒化物の合成に成功した。1つ目の窒化物は, NiAs型MnNで,  $\theta$ -MnNを56.1 GPaで圧力誘起相転移させることで合成した。2つ目および3つ目の窒化物は, NiO関連型MnN<sub>2</sub>と三斜晶MnN<sub>2</sub>で, 圧力温度条件によって構造相転移を示した。MnN<sub>2</sub>は2例目の構造相転移を示す遷移金属多窒化物であることがわかった。Nb-N系では, 31.0 GPaでN-N dimerのないU<sub>2</sub>S<sub>3</sub>型Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の合成に成功した。合成実験結果を踏まえると, すべての3d遷移金属が二窒化物を形成することが明らかになった。

第4章では, 第3章で高压合成した新規窒化物について, 高压その場XRD測定により得られた窒化物の弾性特性を解明した。CuAl<sub>2</sub>型VN<sub>2</sub>は, 結晶構造中のN-N dimerに起因する異方的な圧縮挙動を示し, 体積弾性率の値は $K_0 = 347(12)$  GPaと求められた。NiAs型MnNは $\theta$ -MnNよりも高い体積弾性率を示し, 両相の密度の大小関係とも整合した。NiO関連型MnN<sub>2</sub>は, 結晶構造中のN-N dimerに起因して $c$ 軸方向に非圧縮性を示した。その一方で, NiO関連型MnN<sub>2</sub>は遷移金属多窒化物の中でも低い体積弾性率を示した。また, NiO関連型MnN<sub>2</sub>と三斜晶MnN<sub>2</sub>は相転移の前後で体積がほとんど連続的に変化した。U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>型Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の

体積弾性率の値は  $K_0 = 300(2)$  GPa で、同じ結晶構造の  $U_2S_3$  型  $Ta_2N_3$  と同様の軸異方性を示すことがわかった。

第 5 章では、第 3 章および第 4 章で得られた結果をもとに、遷移金属窒化物の結晶化学を解明した。まず、 $CuAl_2$  型  $VN_2$  と  $U_2S_3$  型  $Nb_2N_3$  について低温 XRD 測定から得られた結合長と結合角の温度変化から 2 つの窒化物の熱膨張挙動を結晶化学の観点から解明した。また、N-N dimer を持つ遷移金属二窒化物の結晶構造を 2 つの窒素原子からなる N-N dimer を 1 つのアニオンと捉えることで整理できることを提案した。さらに、イオン半径と結晶構造の関係から本研究で初めて N-N dimer のイオン半径を定義した。最後に、N-N dimer を持つ遷移金属多窒化物の弾性特性について、N-N dimer の結合長と体積弾性率に相関があることを見出した。加えて、構造相転移を示す窒化物はその密度が低下することで体積弾性率が低い傾向にあることを明らかにした。

本研究では、5 種類の新規な遷移金属窒化物を高圧合成し、その結晶構造を精密に決定した。さらに、合成した窒化物の弾性特性と熱膨張特性を調査し、結晶化学の観点から理解した。本研究の成果が、遷移金属窒化物の物質科学の進展に貢献し、今後の基礎・応用研究の新たな展開を目指して当該分野の研究の一層の進展を期待する。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くのご支援、指導を賜りました指導教員である名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻教授長谷川正博士と名古屋大学大学院工学研究科附属クリスタルエンジニアリング研究センター准教授丹羽健博士に心より感謝申し上げます。先生方のご指導のおかげで、研究室配属から6年間の研究活動を無事遂行することができました。重ねて御礼申し上げます。学位論文審査において、副査として多くのご助言をいただきました名古屋大学未来材料・システム研究所教授武藤俊介博士と同大学工学研究科応用物質化学専攻教授鳥本司博士に厚く御礼申し上げます。また、実験の指導や、日常の議論を通じて多くのご助言をいただいた名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻助教佐々木拓也博士には、重ねて御礼申し上げます。

粉末 X 線回折測定にあたり、常に装置のメンテナンスをして頂き迅速な測定に対応して下さった名古屋大学超強力 X 線室の日影達夫技術員に心から感謝申し上げます。

放射光粉末 X 線回折実験および高圧その場 X 線回折実験では、あいちシンクロトロン光センターBL2S1 を使用させていただきました。X 線回折測定の際に大変お世話になりました名古屋大学大学院工学研究科生命分子工学専攻教授渡邊信久博士、同専攻助教永江峰博士(現 東京薬科大学薬学部医療衛生薬学科助教)、同大学シンクロトロン光研究センターシンクロトロン光利用研究部門教授

Leonard Chavas 博士，同所属准教授梅名泰史博士，同所属助教小野田浩宜博士に厚く御礼申し上げます。

高圧その場 X 線回折実験には，SPring-8 BL10XU も使用させていただきました。X 線回折測定の際に大変お世話になりました高輝度光科学研究センター河口沙織博士と同所属門林宏和博士に厚く感謝の意を示します。また，本研究で行った実験の一部は大学院生提案型課題 (Proposal: 2021A1602 および 2022B1718) の支援を受けて遂行されました。

高圧合成試料の X 線吸収端微細構造測定にはあいちシンクロトロン光センターBL5S1 および BL11S2 を使用させていただきました。X 線吸収端微細構造測定の際に実験のセットアップおよび実験結果に関してご議論いただいた名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンクロトロン光利用研究部門教授田渕雅夫博士に感謝申し上げます。また，実験の際に支援をいただきましたビームライン関係者各位に御礼申し上げます。

第一原理計算に関してご協力をいただきました Nevada 大学 Nevada Extreme Conditions Laboratory, assistant director, Dr. Keith V. Lawler 氏に感謝申し上げます。

最後に，生活面，精神面の支えになってくれた両親と妻に心から感謝いたします。

2024 年 1 月

浅野秀斗