

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05542

研究課題名(和文)サブメガバルにおける化学反応が切り開く3d遷移金属多窒化物の結晶化学と電子物性

研究課題名(英文)Crystal chemistry and physical properties of 3d transition metal nitrides derived by chemical reaction at sub-megabar pressure range

研究代表者

丹羽 健 (NIWA, Ken)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40509030

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：30 GPa以上における金属元素と分子性窒素との直接反応から、機能性材料の基幹遷移金属元素であるFe, Co, Ni, Cuの新規な多窒化物合成に成功した。最先端の放射光およびラマン分光測定の結果、これらの元素の新規窒化物はNiAs型、marcasite型、CdI2型のいずれかの結晶構造をとることがわかった。さらに、NiAs型FeNとmarcasite型CoN2は常圧下に回収可能である一方、marcasite型NiN2およびCdI2型CuN2は常圧下に回収不可能であった。結晶学的な考察から、高圧力は多窒化物形成のための窒素原子の最密充填配列に重要な役割を果たしていることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Highly coordinated iron, cobalt, nickel and copper nitrides were successfully synthesized via direct chemical reaction between a transition metal and molecular nitrogen at the pressures above approximately 30 GPa. The high pressure in-situ X-ray diffraction and Raman scattering measurements revealed that the synthesized novel transition metal nitrides were found to crystallize into the NiAs-type, marcasite-type or CdI2-type structures, in which NiAs-type FeN and marcasite-type CoN2 could be quenched at ambient pressure while marcasite-type NiN2 and CdI2-type CuN2 were found to be unstable at ambient pressure. A first-principles electronic band calculation suggests that the NiAs-type FeN and marcasite-type CoN2 exhibit metallic characteristics. The present results indicate that the crystal structures are based on the hexagonal closed packing arrangement of nitrogen atoms and the transition metal atoms occupy the highly coordinated octahedral sites.

研究分野：超高压結晶化学

キーワード：窒化物 結晶構造 電子 磁性

1. 研究開始当初の背景

窒化物は酸化物と同様、磁性材料 (ex. Mn_3N)、半導体 (ex. GaN)、硬質材料 (ex. BN) などとして幅広く活用されている。窒化物の重要性は各分野から指摘されており、既存窒化物の純良質化はもちろん、全く新しい新規窒化物の開発を含め盛んに進められてきた。特に合成法の開発・確立は基礎科学のみならず応用を考える上で非常に重要である。窒化物は大気中に豊富に存在する窒素分子と元素を直接反応させることで、容易に合成可能のように思われるが、実際にはそうではない。窒素分子は非常に安定な三重結合を有し、その結合を切断し他元素と窒化物を形成するためには大きなエネルギー (=高温) が必要である。そのため、現在はアンモニア気流を用いた窒化物合成が一般的である。アンモニアを用いることで多くの金属窒化物が合成され、その物性が明らかにされてきた。しかしながら、それをもってしても新規窒化物の合成例は限定されており、さらなる機能性窒化物の開拓には革新的なアプローチが必要不可欠である。

2. 研究の目的

窒化物の合成手法は種々提案されているが、数十万気圧の超高压下では、白金族多窒化物 (MN_2 , M =白金族元素) のような、全く新しい窒化物の世界がある。金属多窒化物には、金属-窒素間および窒素-窒素間の特異な結合に起因する硬質性や、絶縁体/半導体/金属などの多様な電子物性が出現する。多窒化物の合成では、超高压技術が現在のところ唯一無二の手法である。本研究では $3d$ 遷移金属に焦点をあて、現在まで未発見である Fe , Co , Ni の多窒化物 (MN_2 ; $M=Fe, Co, Ni$) の合成と結晶化学の理解及び、その電子物性の解明を目的とする。本研究は3年間の研究期間で取り組んだ。まず Fe , Co , Ni の多窒化物 (MN_2) の合成条件、組成および結晶構造を精密に決定し、可視光や放射光 X 線、電子線を用いた分光測定から、構造物性 (体積弾性率など) や電子構造、磁性、原子間の結合状態を明らかにすることを目指した。以上から $3d$ 遷移多窒化物の結晶化学の理解と電子物性への展開を目指した。

3. 研究の方法

本研究の目的は、超高压高温発生技術を用いて $3d$ 遷移金属多窒化物を合成し、その結晶構造、構造物性、電子物性を解明することである。高压合成にはダイヤモンドアンビルセルと赤外レーザー加熱を組み合わせた装置を用い、必要に応じて多窒化物合成用に最適化した仕様に改良した。これによりサブメガバール (50~100 万気圧) 領域における遷移金属と窒素分子の化学反応が実現可能となった。特に窒素分子は高温高压下で超臨界流体として振る舞い反応性が劇的に向上するため、多窒化物の創製には絶大な効力を発揮

した。試料は放射光 X 線回折測定、可視ラマン散乱測定、電子顕微鏡観分析、光電子分光法を用いて、結晶構造と電子物性を実験的に評価した。また、試料が微小で実測が難しい物性に関しては、第一原理計算によるアプローチも合わせておこなった。

4. 研究成果

以下の3点に焦点を絞って研究成果を報告する。詳細は研究成果論文として報告した。

(1) Fe, Co 多窒化物の合成と評価

磁性材料の基幹元素である Fe と Co の多窒化物合成を目指した。実験は 60 GPa までの圧力領域でおこなった。 Fe に関しては 30 GPa 付近で多窒化物ではないが、 Fe に対して N が 6 配位をとる $NiAs$ 型 FeN が合成され、常圧下に回収することができた。一方、 Co に関しては RhN_2 や RuN_2 など先行研究で報告されている $marcasite$ 型構造の多窒化物 (CoN_2) が合成された。この Co 多窒化物も常圧下に回収することができた。物性に関しては試料が微細なため、第一原理計算により考察を試みた。その結果、興味深いことに窒素が多量に含まれているにも関わらず強磁性の発現が期待される電子構造であることがわかった。試料の安定性や測定の困難さもあるが、今後実験的に物性測定を試みる予定である。

(2) Ni, Cu 多窒化物の合成と評価

Ni と Cu は周期表において最後尾の遷移金属になるが、 Fe と Co ほど窒化物の研究が存在しない。この原因についてはまだ明らかにされていないが、電窒化物を形成しにくいことが考えられる。超高压下における直接窒化であればその点を克服し、 Fe や Co と同様に多窒化物を形成するのではないかと期待される。実験では Ni は 40 GPa 以上で新規窒化物を示す X 線回折ピークやラマンシグナルを検出した。一方、常圧下に減圧していくと過程で別の構造に相転移することがわかった。 Cu に関しても 40 GPa 以上で窒素分子と反応して結晶性の多窒化物が合成されることがわかった。しかしながら、 Ni の新規多窒化物と同様に減圧過程で分解してしまい、常圧下に回収することが不可能であることが判明した。 Fe や Co に近い電子構造を持つにも関わらず、 Ni や Cu はそれとは異なる窒化物形成過程を示すことがわかった。

(3) 遷移金属多窒化物全体の結晶化学

以上の結果に加えて、まだ明らかになっていない前期側の遷移金属多窒化物の合成もおこなった。具体的には V , Cr , Mn の多窒化物合成を目指した。 V と Cr に関しては多窒化物の合成を示す結果が得られたが、 Mn に関しては多窒化物の合成を示す結果は得られなかった。図に実験で明らかになった後期遷移金属多窒化物の結晶構造と原子配列を示す。一見、得られた新規窒化物の構造に系

統性が無い様に見えるが、窒素が最密充填配列した配位構造を取り、金属元素が6配位サイトを占めるという点で共通した構造である。その中で、遷移金属と窒素間の結合により窒素間に単結合をもつ状態が実現されるかどうか決まる。例えば、前期側ほど、窒素間の結合距離が短くなり、体積弾性率の高い多窒化物が形成されるのに対して、後期側は多窒化物の存在そのものが難しく、Cuなどは多窒化物であるにも関わらず、ほとんど窒素間に結合を持たないような構造であることが示唆され、*d* 軌道を占有した電子の軌道反発が多窒化物形成や単結合窒素の形成に影響を与えている可能性が高いことが分かった。

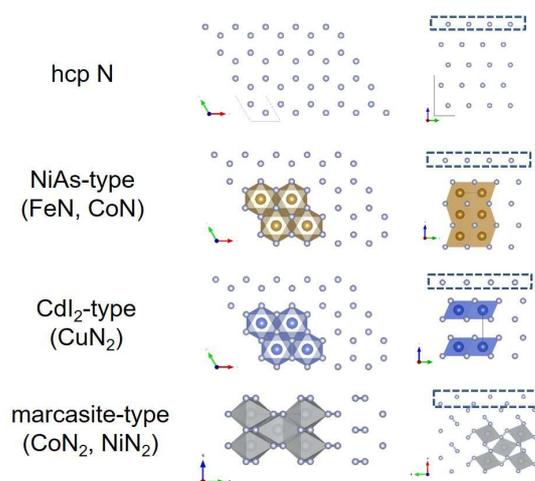


図. 本研究で得られた新規窒化物の結晶構造と配位環境. 小丸は窒素原子を、点線の枠は窒素原子の最密充填層を示す。

今後、第一原理計算により各多窒化物で期待される物性を明らかにし、実験面からはスケールアップを目指した合成手法の確立を目指す。理論と実験を組み合わせることで、新しい多窒化物の世界が急速に発展していくものと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

① K. Niwa, H. Ogasawara, M. Hasegawa, Pyrite Form of Group-14 Element Pernitrides Synthesized at High Pressure and High Temperature, Dalton Transactions 46 (2017) 9750-9754, 査読有, DOI:10.1039/C7DT01583F

② K. Niwa, T. Terabe, D. Kato, S. Takayama, M.Kato, K. Soda, M. Hasegawa Highly Coordinated Iron and Cobalt Nitrides Synthesized at High Pressure and High

Temperature, Inorganic Chemistry 56 (2017) 6410-6418, 査読有, DOI:10.1021/acs.inorgchem.7b00516

③ K. Soda, T. Mizui, M. Komabuchi, M. Kato, T. Terabe, K. Suzuki, K. Niwa, Y. Shirako, M. Hasegawa, M. Akaogi, H. Kojitani, E. Ikenaga, Micro-beam Hard X-ray Photoemission Study on Platinum-group Metal Pernitrides, Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) 86 (2017) 064804, 査読有, DOI: 10.7566/JPSJ.86.064804

④ K. Niwa, F. Matsuzaki, M. Hasegawa, Synthesis, crystal structure and phase transition of a Xe-N₂ compound under high pressure : Experimental indication of orbital interaction between xenon and nitrogen, Physical Chemistry Chemical Physics 19 (2017) 59-63, 査読有, DOI: 10.1039/C6CP06552J

⑤ T. Horibe, K. Kusaba, K. Niwa, M. Hasegawa, K. Yasuda, R. Ishigami, Molecular routes syntheses of graphite-like C-N compounds with various N/C ratios in high pressure and temperature, Journal of the Ceramic Society of Japan 124 [10] (2016) 1013-1016, 査読有

⑥ K. Niwa, T. Terabe, K. Suzuki, Y. Shirako, M. Hasegawa, High pressure stability and ambient metastability of marcasite-type rhodium pernitride, Journal of Applied Physics 119 (2016) 065901, 査読有

[学会発表] (計 30 件)

① K. NIWA, H. OGASAWARA, T. INAGAKI, M. HASEGAWA, New group-14 element pernitrides synthesized at high pressure and temperature, APS March Meeting 2018, Los Angeles, California, Monday–Friday, March 5–9, 2018

② 丹羽 健, 松崎 郁弥, 寺部 俊紀, 小笠原 宏和, 西堂園 啓太, 山本 拓朗, 長谷川 正, あいちシンクロトロン光を利用した超高压下における回折実験と新規無機物質の探索, 第7回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム, 名古屋大学, 2018.1.19

③ K. NIWA, High Pressure Synthesis of Pyrite-type Group-14 Nitrides, 9th International Symposium on Nitrides (ISNT2017) and 5th International Symposium on SiAlONs and Non-oxides (ISSNOX5), Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2017 August 27th – September 1

④ K. NIWA, H. OGASAWARA, M. HASEGAWA, Novel group-14 element nitrides synthesized at high pressure, 26th The International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT), Beijing,

China, 2017.08.18-24

⑤ 丹羽 健, 小笠原宏和, 長谷川正, 新規パ
イライト型 14 族元素窒化物の超高压合成,
日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大
学 (駿河台キャンパス) 2017.3.17-19

⑥ 丹羽 健, 超高压下で合成される新規窒化
物, Workshop on Materials science under
ultra-high pressure MATSUYAMA 2017, 愛媛大
学総合研究棟 I4 階 2017.3.2-3

⑦ 丹羽 健, 松崎 郁弥, 白子 雄一, 長谷川
正, 新規 Xe-N₂ 系化合物の高压合成と結晶構
造および構造相転移, 第 57 回高压討論会,
筑波大学大学会館 (茨城県つくば市)
2016.10.26-29

⑧ K. NIWA, High pressure synthesis of 3d
transition metal nitrides in a laser heated
diamond anvil cell, 8th International Workshop
Spinel Nitrides and Related Materials,
Rüdesheim / Rhine, Germany, 2016.09.04-09

⑨ 丹羽 健, 寺部 俊紀, 水井 達也, 加藤 大
貴, 白子 雄一, 曾田 一雄, 長谷川 正, 亀
卦川 卓美, 高压下における新規 3d 遷移金属
窒化物の合成と評価, 日本セラミックス協会
2016 年年会, 早稲田大学 (西早稲田キャン
パス) 2016.3.14-16

⑩ 丹羽 健, 飯島 安紀, 白子 雄一, 浮田 昌
也, 豊浦 和明, 松永 克志, 長谷川 正, 超
高压直接窒化反応による窒化リンの合成と
圧縮挙動, 第 56 回高压討論会, JMS アステ
ールプラザ (広島市中区) 2015.11.10-12

⑪ K. Niwa, K. Suzuki, T. Terabe, Y. Shirako, S.
Muto, K. Tatsumi, T. Mizui, K. Soda, T.
Kikegawa, M. Hasegawa, High Pressure
Synthesis and Characterization of Transition
Metal Nitrides, Joint AIRAPT-25th &
EHPRG-53rd International Conference on High
Pressure Science and Technology, Complutense
University of Madrid (Madrid, SPAIN)
2015.08.30-09.04

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等
<http://www.numse.nagoya-u.ac.jp/hasegawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丹羽 健 (NIWA, Ken)
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号 : 40509030

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :

(4) 研究協力者

()