

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21231

研究課題名（和文）金属窒化物と固体窒素源を用いた金属窒化物単結晶および粉末の低温合成法の開発

研究課題名（英文）Development of Low-Temperature Synthesis of Metal Nitride Single Crystals and Powders Using Metal Oxides and Solid Nitrogen Sources

研究代表者

山田 高広（Yamada, Takahiro）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：10358260

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：金属窒化物と固体窒素源を用いた金属窒化物の単結晶粒と粉末の新しい低温合成法を開発した。Ti, V, Nb, Ta, Crの窒化物を原料とすることで、TiN, VN, NbN, TaN, Cr<sub>2</sub>Nの単結晶粒の集合体や粉末粒子が900-1100℃で得られた。このプロセスの反応メカニズムは、全ての反応系で副生成物として生成するナトリウムボウ酸塩の大きな生成自由エネルギーが駆動力であり、それを介して金属窒化物の酸素とBNの窒素が入れ替わる広義のメタセシス反応であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属窒化物の単結晶粒や粉末を、安価で取り扱いが容易な金属窒化物と固体窒素源を原料に用いて常圧・低温条件下で合成する新しいプロセスを開発した。このプロセスの反応メカニズムは、副生成物であるナトリウムボウ酸塩を介した金属窒化物の酸素とBNの窒素が入れ替わるメタセシス反応であり、今後、金属窒化物の工業的な低温合成プロセスへの応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：A new low temperature synthesis method of single crystal grains and powders of metal nitrides using metal oxides and solid nitrogen sources has been developed. It was clarified that aggregates of single crystal grains of TiN, VN, NbN, TaN and Cr<sub>2</sub>N and powder particles were obtained at 900 -1100 °C using oxides of Ti, V, Nb, Ta and Cr as raw materials. This process is a metathesis reaction in a broad sense in which oxygen of metal oxide and nitrogen of BN are exchanged through the formation of sodium borates.

研究分野：固体材料化学

キーワード：金属窒化物 固体窒素源 低温合成 単結晶 粉末

## 1. 研究開始当初の背景

金属窒化物は、高融点で硬度や靱性にも優れ、高い熱伝導を有するものが多く、高耐食性の金属材料や超伝導体として、また次世代半導体や触媒としての応用が注目されている[1, 2]。そのため、金属窒化物には、焼結用原料や触媒に適したナノからマイクロメートルオーダーの微小粒径の粉末から、デバイス基板に用いるセンチメートルオーダーのバルク単結晶まで、幅広いサイズの素材が求められている。しかしながら、金属窒化物は融点(1900–3000°C以上)が高いものや、高温で分解するものが多いために、昇華法や気相成長法によって単結晶や薄膜の生成・育成が、また、金属粉末を窒素やアンモニアなどの気体の窒素源を用いて高温で窒化させることで粉末が合成されている。これら従来の合成プロセスは、得られる単結晶や粉末のサイズや品質、成長結晶面の制御、コストや安全面などに関する課題を有している。

本課題遂行者らは、近年、Ti を含んだ複合酸化物を還元するために、Na とともに窒化ホウ素(BN)製の坩堝内で 800–1000°C、10 時間加熱することで、50–150  $\mu\text{m}$  の窒化チタン(TiN)の自形単結晶粒が坩堝表面に生成する現象を見出した。この TiN の生成現象を、金属酸化物と固体窒素源としての BN を用いた金属窒化物の新しい低温合成法の創生につながる重要な反応であると捉え、TiN をはじめとする多様な金属窒化物の単結晶粒や粉末を合成し、それらの生成機構を明らかにすることで、金属窒化物の新しい合成法を開発・確立することを目指す本研究課題を構想するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまで困難であった常圧・低温条件下での金属窒化物の形態や粒径の制御された単結晶粒や粉末の合成を、安価で取り扱いが容易な金属酸化物と固体の窒素源を原料に用いて実現させる。具体的には、本課題遂行者らが最近見出したチタン酸化物と窒化ホウ素を原料とした窒化チタン結晶粒の低温生成反応を活用・発展させ、種々の材料への応用が期待される金属窒化物の高品位な単結晶粒の生成や成長を、従来の生成・育成法よりも温和な条件下で実現させることに挑む。また、これらの金属窒化物の生成反応機構を解明し、原料や条件を適切に選択することで、サイズや形態、組成が制御された単結晶や粉末の合成を試み、実用応用に適した汎用性の高い金属窒化物の結晶粒および粉末の新しい低温合成法の確立を目指す。

## 3. 研究の方法

金属窒化物の金属源として、主に遷移金属酸化物の粉末を、固体の窒素源として BN 製の坩堝を用いた。大気中で所定量に秤量した金属酸化物粉末を、BN 製の坩堝に投入し、この坩堝に Ar 雰囲気グローブボックス内で酸化物の金属元素に対して 5–10 倍モル量の金属 Na 片を加え、ステンレス鋼製の容器内に封入した。容器を電気炉で 800–1100°C、10 h 加熱し、室温まで炉冷した後、グローブボックス内で容器を開封して坩堝を取り出した。この坩堝を減圧容器内で約 300°C、10 h 加熱することで試料から金属 Na を蒸発除去した。Na 除去後の試料は蒸留水や塩酸水溶液で洗浄した後、乾燥させた。試料中の結晶相は粉末および単結晶 X 線回折(XRD)法により同定し、生成物の形態を走査型顕微鏡(SEM)で観察した。また、波長分散型 X 線分析(WDX)法で構成元素の定量分析を行った。

## 4. 研究成果

本研究において金属酸化物と固体窒素源である BN を金属 Na とともに加熱することで生成した主な結晶相とそれらの形態を Table 1 に示す。金属窒化物の金属源として第 4–6 族の遷移金属(Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)の種々の酸化物を用い、BN 製の坩堝内で金属 Na とともに 800–1100°C で加熱することで、TiN, HfN, ZrN, VN<sub>x</sub>, NbN, TaN, Cr<sub>2</sub>N などの金属窒化物が生成した。これらのうち、TiN, VN<sub>x</sub>, NbN および TaN は数十  $\mu\text{m}$  から数百  $\mu\text{m}$  の晶壁の発達した単結晶粒の凝集体であり、中でも NbN と TaN は、原料酸化物によって生成する主たる結晶相(多形)が異なった。また、Cr<sub>2</sub>N は結晶性の高い粉末の凝集体が単相として、HfN や ZrN は結晶性の低い粉末粒子と原料酸化物との混相として得られた。なお、Mo と W の窒化物の生成は認められなかったが、これらは本加熱条件下では、それらの窒化物が熱力学的に不安定であることが主な原因であると考えられる。これらの結果より、本合成手法は、金属窒化物の汎用性の高い新しい低温合成法として高いポテンシャルを有することが示されたと考える。

以下に、本課題における代表的な研究成果である TiN, TaN, および NbN 結晶粒の低温合成と、その反応機構について調べた結果について示す[3, 4]。

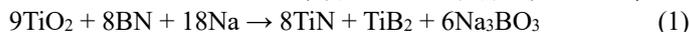
### (1) TiN

窒化チタン(TiN)は高融点(2950°C)、高硬度、優れた化学・熱的安定性、高い電気・熱伝導性などの特性を有し、サーメット材料をはじめとする様々な用途に利用されている[1, 5]。本課題では、Ti 酸化物と窒化ホウ素(BN)を金属 Na とともに加熱することで TiN が生成する現象とその反応機構の詳細を明らかにするため、種々の加熱条件で得られる生成物の結晶相や形態を調べた。

金属酸化物原料として TiO や TiO<sub>2</sub>, TiFeO<sub>3</sub> を用い、金属 Na とともに BN 坩堝中で 1100°C、10 h 加熱した後に Na を取り除いて洗浄したところ、金色のフレーク状または粉末状の試料が得られた。Fig. 1 に水洗浄後の各試料の粉末 XRD パターンを示す。TiO を原料に用いた試料は TiN が主相で、TiB<sub>2</sub> と未同定相、および原料の TiO が比較的多く含まれていた。TiO<sub>2</sub> を用いて得られた試料は TiN が主相

で、TiB<sub>2</sub>が副相としてわずかに含まれていた。TiFeO<sub>3</sub>から合成された試料はTiNとFeで構成され、酸洗浄によってFeを取り除くことができた。すべての試料は主に5–100 μmの八面体形状の結晶粒の凝集体で構成され、それらの結晶粒は(111)面が発達したTiN単結晶であった(Fig. 2)。WDXによる組成分析によると、いずれの酸化物原料から得られたTiN単結晶にも酸素はほとんど含まれず、TiとNはほぼ化学量論比であった。

水洗前の金属Naを除去したの試料には、水洗浄後の試料の結晶相に加えてNa<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やNa<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>などのナトリウムホウ酸塩が含まれていた。これらの化合物の標準生成自由エネルギー $\Delta G_f^\ominus$ は、Na<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>で–1641 kJ/mol (1100°C)、Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>では–1077 kJ/mol (600°C) (1100°Cの熱力学データの報告なし)と負に大きい。TiO<sub>2</sub>やTiFeO<sub>3</sub>を原料に用いた場合の反応式は、主な生成物から以下のように推察される。



これらより、本合成手法におけるTiNの生成はNaとTiO<sub>2</sub>が坩堝材のBNと反応し、BNの窒素とTiO<sub>2</sub>の酸素が入り替わる広義のメタセシス反応であり、その駆動力は生成するNa<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>の大きな $\Delta G_f^\ominus$ であると考えられた。また、本反応系において、比較的大きなTiN単結晶が生成した要因は、金属Na融液(蒸気)や生成したナトリウムホウ酸塩(融点: 636–677°C)の液相の関与、また、窒素源であるBN製坩堝の表面において反応が徐々に進行することなどが考えられた。

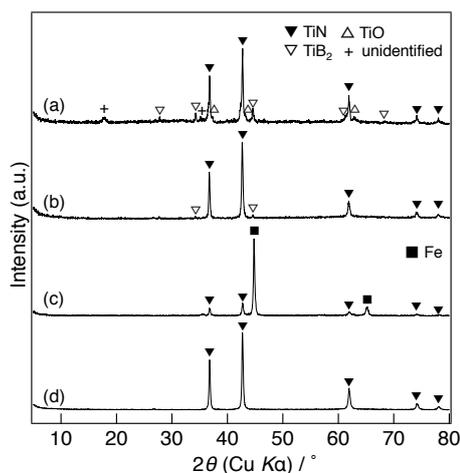


Fig. 1. Powder XRD patterns of the samples synthesized from TiO (a), TiO<sub>2</sub> (b), and TiFeO<sub>3</sub> (c, d) after washing with water (a–c) and aqueous hydrochloric acid solution (d).

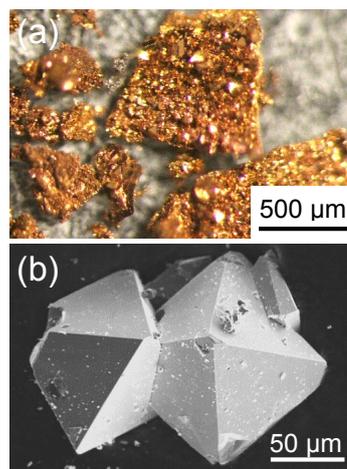


Fig. 2. Microscope (a) and SEM (b) images of TiN single crystals synthesized from TiO<sub>2</sub> by heating at 1100°C.

Table 1. Products obtained by heating metal oxides, BN, and Na after washing with H<sub>2</sub>O or H<sub>2</sub>O/HCl aq. Main phases are written in boldface.

| raw materials                 | temperature /°C | crystalline phases            | morphology (main phase)    | raw materials                  | temperature /°C | crystalline phases                      | morphology (main phase)     |
|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------|---|-----------------------------|
| TiO <sub>2</sub>              | 1000–1100       | <b>TiN</b> , TiB <sub>2</sub> | single crystals (1–100 μm) | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1100            | <b>δ-NbN</b> , ε-NbN, Nb <sub>2</sub> N | powder (< 2 μm)             |
| TiFeO <sub>3</sub>            | 1100            | <b>TiN</b>                    | single crystals (< 50 μm)  | NbFeO <sub>4</sub>             | 900–1100        | <b>ε-NbN</b>                            | single crystals (5–50 μm)   |
| TiO                           | 1100            | <b>TiN</b> , TiB <sub>2</sub> | single crystals (< 50 μm)  | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 800–1100        | <b>ε-TaN</b> , θ-TaN, TaB               | single crystals (10–150 μm) |
| ZrO <sub>2</sub>              | 1100            | <b>ZrN</b> , ZrO <sub>2</sub> | powder (< 1 μm)            | TaFeO <sub>4</sub>             | 1100            | <b>θ-TaN</b>                            | single crystals (1–50 μm)   |
| HfO <sub>2</sub>              | 1100            | <b>HfN</b> , HfO <sub>2</sub> | powder (< 2 μm)            | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1100            | <b>Cr<sub>2</sub>N</b>                  | aggregates (grain < 5 μm)   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 900–1100        | <b>VN<sub>x</sub></b>         | single crystals (5–50 μm)  | MoO <sub>3</sub>               | 1100            | <b>Mo</b> , Mo <sub>2</sub> B           | aggregates (grain < 5 μm)   |
|                               |                 |                               |                            | WO <sub>3</sub>                | 1100            | <b>W</b>                                | aggregates (grain < 5 μm)   |

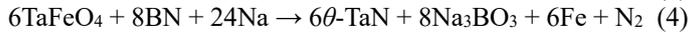
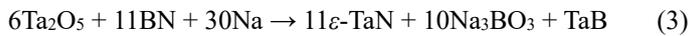
## (2) TaN

窒化タンタル(TaN)にはε相(常温安定相)、θ相(高压低温相)、およびδ相(高温安定相、高压高温相)の3つの多形が存在する[6–8]。ε相は優れた化学安定性や生体適合性を有し、電子デバイスの拡散バリア層や生体材料などに利用され、θ相は高硬度特性が、δ相は超伝導性が注目されている。本課題においては、先のTiNの合成手法をTaNの合成に適用し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびTaFeO<sub>4</sub>粉末を原料酸化物として用いて得られる試料の生成相や形態を調べた。

Fig. 3にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはTaFeO<sub>4</sub>粉末とNaをBN坩堝中で1100°C、10 h加熱した後、Naを取り除いて

蒸留水で洗浄した試料の粉末 XRD パターンを示す。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末から合成された試料は主相が ε-TaN で、少量の θ-TaN と TaO, TaB が含まれていた (Fig. 3(a)). 一方, TaFeO<sub>4</sub> から合成された試料は θ-TaN と Fe のみで構成されていた (Fig. 3(d)). Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末から得られた試料は, Fig. 4 に示すような最大 150 μm 長の針状もしくは柱状結晶の集合体であり, 少量の黒色の粉末状の生成物も観察された. また, TaFeO<sub>4</sub> 粉末から 1100°C で合成された試料は最大 30 μm の板状結晶の凝集体であった. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や TaFeO<sub>4</sub> から得られた柱状および板状結晶は, それぞれ ε-TaN (六方晶系,  $a = 5.1919(2)$ ,  $c = 2.90780(10)$  Å) と θ-TaN (六方晶系,  $a = 2.9318(2)$  Å,  $c = 2.8806(3)$  Å) であることが単結晶 XRD より明らかにされ, いずれの結晶粒も酸素含有量が 0.5(3) wt% 以下で, ほぼ化学量論組成であることが WDX 分析により示された. TaN (δ 相) の融点は 3000°C 以上と考えられており[8], 我々が知る限り, 低温相である ε- や θ-TaN の単結晶が作製された報告はなく, 本手法によって得られた ε-TaN と θ-TaN が初めての例である.

水洗前の各試料には, 水溶性のナトリウムホウ酸塩 (Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) が含まれていたことから, 各酸化物を原料に用いた TaN の生成反応について, それぞれの次のような反応式が推定された.



原料に Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を用いる反応式(3)では, 窒素源である BN の窒素は全て TaN の生成に使用されるのに対し, TaFeO<sub>4</sub> が原料である反応式(4)では, BN の窒素は TaN の生成に消費されるよりも多いため, 過剰分は系中に N<sub>2</sub> として存在することになる. この過剰な窒素の存在が生成する TaN の結晶相に影響すると仮定し, 275°C 以上で Na と N<sub>2</sub> に分解する NaN<sub>3</sub> を Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100 mg) に対して 10 または 25 mg 加えて 1100°C で 10 h 加熱した. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のみを原料とした試料と比較して, NaN<sub>3</sub> を 10 mg 加えた原料から得られた試料では θ-TaN の割合が著しく増加し, 原料中の NaN<sub>3</sub> が 25 mg の試料は θ-TaN の単相であった [Figs. 3 (b, c)]. これらの結果は, 系中の窒素量 (分圧) が TaN の生成相に関係することを示している. Brauer らは常圧安定相の ε-TaN は 800–960°C, 約  $0.2 \times 10^5$ – $1 \times 10^5$  atm の条件下で θ-TaN に相転移することを報告している[8]. 本合成系における窒素分圧は最大でも 1.6 atm (1100°C) で, 先の Brauer らが示した条件とは大きく異なるものの, 高い窒素分圧下で θ-TaN が生成する傾向は一致しており, 本合成手法における窒素は, 高圧力下の N<sub>2</sub> ガスに匹敵する高活量を有している可能性がある.

### (3) NbN

窒化ニオブ (NbN) には δ 相 (立方晶系, NaCl 型構造), ε 相 (六方晶系), および θ 相 (六方晶系, Anti-NiAs 型構造) の 3 つの多形が存在し, それぞれ, 高温相, 低温相, 準安定相であることが報告されている[9]. δ-NbN は比較的高い転移温度 ( $T_c \sim 16$  K) と剪断剛性 ( $G_0 = 165$  GPa) [10, 11] を有する硬質超伝導材料として注目され, 最近では ε-NbN も δ-NbN と同等の特性 ( $T_c \sim 11.6$  K,  $G_0 = 201$  GPa) [12] を示すことが報告されている. (1) や (2) の Ti や Ta の酸化物を BN 製の坩堝の中で金属 Na とともに 800–1100°C で加熱することで, 晶壁面の発達した 20–150 μm の TiN や ε-TaN, θ-TaN の単結晶粒の凝集体が生成する結果を受けて, Nb 酸化物を原料とした合成を試み, 試料中の生成相や形態と反応機構を調べた.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や NbFeO<sub>4</sub> の粉末と Na を BN 坩堝中で 1100°C, 10 h 加熱した後, Na を取り除いた試料や, それらを蒸留水や塩酸水溶液で洗浄した試料の粉末 XRD パターンを Fig. 5 に示す. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末から合成された試料には δ-NbN や ε-NbN, Nb<sub>2</sub>N などの窒化物と水溶性の Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> が含まれていた. 一方, NbFeO<sub>4</sub> から合成された試料は ε-NbN と Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Fe が主たる相で, Fe は酸洗浄によって溶解除去された. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> から得られた水洗後の試料は, Fig. 6 に示すような最大 50 μm の六角柱状結晶の凝集体で, その上に粒

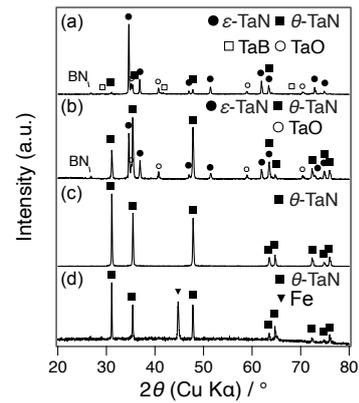


Fig. 3. Powder XRD patterns of the samples prepared at 1100°C after washing with water. Source materials: (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NaN<sub>3</sub> (10 mg), (c) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NaN<sub>3</sub> (25 mg), (d) TaFeO<sub>4</sub>.

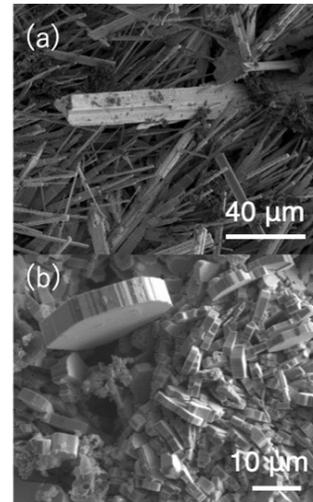


Fig. 4. SEM images of the samples prepared from Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) and TaFeO<sub>4</sub> (b) at 1100°C.

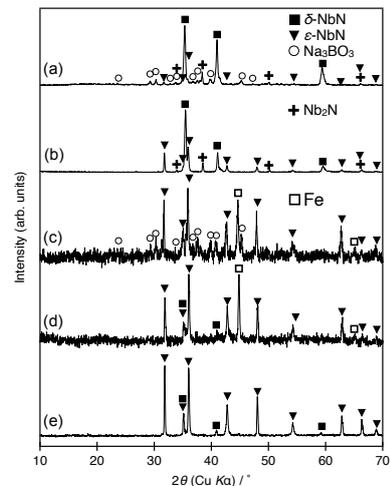
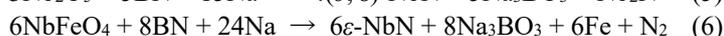
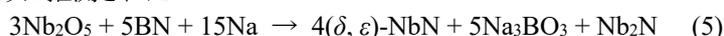


Fig. 5. Powder XRD patterns of the samples prepared by heating Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a, b) and NbFeO<sub>4</sub> (c–e) with Na in a BN crucible at 1100°C after removal of Na (a, c), followed by washing with H<sub>2</sub>O. (b, d), and then with HCl solution (e).

径が 1  $\mu\text{m}$  以下の粉末が付着していた。一方、 $\text{FeTaO}_4$  から合成された試料でも六角柱状結晶 (~25  $\mu\text{m}$ ) の凝集体が生成したが、細かな粉末粒子の付着はほとんど観察されなかった。単結晶の XRD と WDX により、両試料の柱状結晶は、ほぼ化学量論組成の  $\epsilon\text{-NbN}$  であることが分かった。そのため、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  から生成した微粒粉末は  $\delta\text{-NbN}$  や  $\text{Nb}_2\text{N}$  であると考えられた。

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  や  $\text{NbFeO}_4$  を原料に用いた 1100 $^\circ\text{C}$  の加熱条件における  $\text{NbN}$  の生成反応式は、各試料に含まれる主な結晶相から、以下のように推測された。



本合成手法における  $\text{NbN}$  の生成は、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  や  $\text{NbFeO}_4$  が金属  $\text{Na}$  や  $\text{BN}$  と反応することで  $\text{Nb}$  酸化物の  $\text{O}$  と  $\text{BN}$  の  $\text{N}$  が入れ替わることによる、 $\text{Na}_3\text{BO}_3$  の生成を伴った、メタセシス反応であり、この反応機構は先の  $\text{TiN}$  や  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  のそれらと共通している。また、 $\epsilon\text{-NbN}$  の生成は、 $\text{NbFeO}_4$  を原料に用いた反応式(6)より、十分な窒素量が供給される条件下で促進されることが予測された。そのため、高温で分解して窒素ガスを発生する  $\text{NaN}_3$  を原料の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  に加えて、 $\text{Na}$  とともに  $\text{BN}$  坩堝内で加熱したところ、 $\delta\text{-NbN}$  ではなく  $\epsilon\text{-NbN}$  が主相として得られた。 $\text{Nb-N}$  系の相平衡を調べた研究では、 $\epsilon\text{-NbN}$  はほぼ定比組成の 1370 $^\circ\text{C}$  以下で安定な相として、 $\delta\text{-NbN}$  は定比よりも窒素量が少ない組成域 ( $\delta\text{-NbN}_x$ ,  $x = 0.89\text{--}0.98$ ,  $P(\text{N}_2) = 1 \text{ atom}$ ) を有する 1230 $^\circ\text{C}$  以上で安定な高温相であると報告されている[9]。このことは、 $\text{NbN}$  の生成に十分な窒素量が供給される  $\text{NbFeO}_4$  から  $\epsilon\text{-NbN}$  が、窒素供給量がより少ない  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  からは  $\delta\text{-NbN}$  が主相として生成した結果と整合する。 $\epsilon\text{-NbN}$  は約 1370 $^\circ\text{C}$  で 3000 $^\circ\text{C}$  以上の融点を有する  $\delta\text{-NbN}_x$  に相変態するため[7, 9]、 $\text{Nb}$  粉末を  $\text{N}_2$  中で加熱する通常の合成法で単結晶を得ることは難しく、我々が知る限り、これまで合成された  $\epsilon\text{-NbN}$  の形態は多結晶粉末のみである。本合成手法では最大 50  $\mu\text{m}$  の  $\epsilon\text{-NbN}$  の単結晶粒が 1100 $^\circ\text{C}$  で生成する。このことは、本プロセスの大きな特徴の一つであり、今後、適切な合成条件を選択することで、より大きな窒化物結晶の生成が期待される。

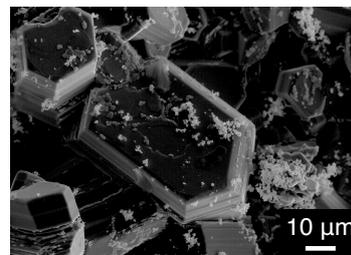


Fig. 6. SEM image of the samples prepared from  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  at 1100 $^\circ\text{C}$  washed with  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### (4) まとめと今後の展望

金属酸化物と固体窒素源である  $\text{BN}$  を金属  $\text{Na}$  とともに加熱する合成手法は、上述した  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  および  $\text{NbN}$  の単結晶粒の合成例をはじめとして、数多くの金属窒化物の合成に応用できることが示された (Table 1 参照)。また、原料酸化物や反応系内の  $\text{N}_2$  量を調整することで  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  の  $\epsilon$  相と  $\theta$  相や  $\text{NbN}$  の  $\epsilon$  相を選択的に合成できたことから、本手法は、様々な高融点金属窒化物の単結晶粒の低温合成だけでなく、準安定相や高  $\text{N}_2$  圧力下で安定な結晶相の合成にまで応用できる可能性があることが示された。

各種の金属窒化物の生成の反応機構は、生成自由エネルギーの大きいナトリウムホウ酸塩の生成を駆動力とした金属酸化物の酸素と固体窒素源である  $\text{BN}$  の窒素が交換されるメタセシス反応である。金属窒化物の単結晶粒が、その融点よりも著しく低い温度で生成する原因として、ナトリウムホウ酸塩の液相の関与などが挙げられるが、本手法を用いても  $\text{ZrN}$  や  $\text{HfN}$  などの単結晶粒が生成しない窒化物もあることから、原因の特定には更なる研究が必要である。今後、この結晶粒の生成・成長メカニズムを解明することで、本手法が金属窒化物のバルク結晶の合成法にまで発展することを期待する。

直近の成果として、ナトリウムチタン酸塩と  $\text{BN}$  粉末のみを反応させたところ、上記の合成手法よりも 150 $^\circ\text{C}$  も低温の 850 $^\circ\text{C}$  で  $\text{TiN}$  の生成反応が進行する結果が得られた。この金属窒化物の生成反応には金属  $\text{Na}$  を用いる必要がないため、今後、産業応用に適した低温合成プロセスとして発展する可能性がある。これらの成果より、本課題では、金属窒化物の新しい合成法を開発する萌芽的な研究段階を、実用的なプロセス開発を視野に入れた開拓的な研究フェーズにまで引き上げることができたと考える。

#### 【参考文献】

- [1] L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York, 1971.
- [2] S. T. Oyama, "The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides", Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1996.
- [3] T. Sekiya, T. Yamada, H. Yamane, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, (2020) 364.
- [4] N. Kuge, T. Sekiya, M. Enoki, H. Yamane, T. Yamada, *Ceram. Int.*, **48** (2022) 10817.
- [5] N. Liu, Y.-D. Xu, Z.-H. Li, Y. Zhao, G.-H. Li and L.-D. Zhang, *Mater. Sci. Tech.-Lond.*, **18** (2002), 586590.
- [6] T. Mashimo, S. Tashiro, M. Nishida, K. Miyahara, E. Eto, *Physica B*, **239** (1997) 13.
- [7] K. Frisk, *J. Alloys Compd.*, **278** (1998) 216.
- [8] G. Brauer, A. Skokan, A. Neuhaus, E. Mohr, *Monatsh. Chem.*, **103** (1972) 794.
- [9] G. Brauer, R. Esselborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **309** (1961) 151.
- [10] Z. Wang, A. Kawakami, Y. Uzawa, B. Komiyama, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 7837.
- [11] X.J. Chen, V.V. Struzhkin, Z. Wu, M. Somayazulu, J. Qian, S. Kung, A.N. Christensen, Y. Zhao, R.E. Cohen, H.K. Mao, R.J. Hemley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102** (2005) 3198.
- [12] Y. Zou, X. Qi, C. Zhang, S. Ma, W. Zhang, Y. Li, T. Chen, X. Wang, Z. Chen, D. Welch, P. Zhu, B. Liu, Q. Li, T. Cui, B. Li, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 22330.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Kuge Naoya, Sekiya Toru, Enoki Masanori, Yamane Hisanori, Yamada Takahiro                 | 4. 巻<br>48                  |
| 2. 論文標題<br>Preparation of faceted TaN grains by heating Ta-containing oxides in BN crucible with Na | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>Ceramics International  | 6. 最初と最後の頁<br>10817 ~ 10820 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.ceramint.2021.12.297   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>山田高広                         |
| 2. 発表標題<br>活性金属を活用したプロセスと化合物で拓く物質・材料科学  |
| 3. 学会等名<br>第21回東北大学多元物質科学研究所研究発表会（招待講演） |
| 4. 発表年<br>2021年                         |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>山田高広  |
| 2. 発表標題<br>新物質と新しいプロセスで拓く物質・材料科学 - 活性金属を活用した非酸化物系化合物の合成と評価 - |
| 3. 学会等名<br>東北大学材料科学ウェビナー2021（招待講演）                           |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|                                   |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山田高広, 関谷 暢, 山根久典       |
| 2. 発表標題<br>固体窒素源を用いた窒化チタンの合成      |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム |
| 4. 発表年<br>2021年                   |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山田高広, 関谷 暢, 山根久典         |
| 2. 発表標題<br>チタン酸化物と固体窒素源を用いた窒化チタンの合成 |
| 3. 学会等名<br>粉体粉末冶金協会2021年度春季大会       |
| 4. 発表年<br>2021年                     |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>久下直也, 関谷 暢, 山田高広, 山根久典        |
| 2. 発表標題<br>窒化ホウ素を固体窒素源に用いた第5, 6族金属窒化物の合成 |
| 3. 学会等名<br>粉体粉末冶金協会2021年度春季大会            |
| 4. 発表年<br>2021年                          |

|                                      |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>久下直也, 関谷 暢, 山田高広, 山根久典    |
| 2. 発表標題<br>酸化物と窒化ホウ素を用いた窒化タンタル結晶粒の合成 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会2021年年会         |
| 4. 発表年<br>2021年                      |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>久下直也, 関谷 暢, 山田高広, 山根久典       |
| 2. 発表標題<br>窒化ホウ素を固体窒素源に用いた第5族遷移金属窒化物の合成 |
| 3. 学会等名<br>令和2年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会  |
| 4. 発表年<br>2020年                         |

|                                      |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>久下 直也, 関谷 暢, 山田 高広, 山根 久典 |
| 2. 発表標題<br>酸化ホウ素を用いた窒化タンタル結晶粒の作製     |
| 3. 学会等名<br>粉体粉末冶金協会2020年秋季大会         |
| 4. 発表年<br>2020年                      |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山田高広, 関谷 暢, 山根久典         |
| 2. 発表標題<br>チタン酸化物と窒化ホウ素を用いた窒化チタンの合成 |
| 3. 学会等名<br>粉体粉末冶金協会2020年秋季大会        |
| 4. 発表年<br>2020年                     |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>山田高広, 関谷 暢, 山根久典         |
| 2. 発表標題<br>窒化ホウ素を窒素源とした窒化チタン単結晶粒の合成 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム   |
| 4. 発表年<br>2020年                     |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)      | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)            | 備考 |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|----|
| 研究協力者 | 山根 久典<br><br>(Yamane Hisanori) | 東北大学・多元物質科学研究所・教授<br><br>(11301) |    |

6. 研究組織（つづき）

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)            | 備考 |
|-------|-------------------------------|----------------------------------|----|
| 研究協力者 | 榎木 勝徳<br><br>(Enoki Masanori) | 東北大学・多元物質科学研究所・助教<br><br>(11301) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|         |         |