



## 超臨界窒素液体中合成 RuN<sub>2</sub> の Ru L 吸収端軟 X 線吸収スペクトル

曾田一雄<sup>1</sup>、水井達也<sup>1</sup>、加藤政彦<sup>1</sup>、  
寺部俊紀<sup>2</sup>、鈴木健太郎<sup>2</sup>、丹羽健<sup>2</sup>、白子雄一<sup>2</sup>、長谷川正<sup>2</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻

<sup>2</sup>名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学線専攻

### 1. 背景と研究目的

これまで窒化しないとされてきた白金族元素  $M = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$  が高温高压の超臨界窒素流体との直接反応で窒化物  $M\text{N}_2$  を形成することが最近見出された[1]。これらの窒化物は、N の単結合に起因するとされる大きな体積弾性率を示し、超硬材料として期待される。しかし、これらの窒化物はダイヤモンドアンビルセル (DAC) 内でレーザ加熱によって作製されるため、大きさが約 0.1 mm と非常に小さく、詳細な物性は評価されていない。そこで、我々は、光電子分光および軟 X 線分光を用いて電子構造と物性の評価を試みている。特に、marcasite 型 RuN<sub>2</sub> は、金属的電子構造を持ち、Ru と N との相互作用が比較的弱いとされる[1]。X 線光電子分光測定[2]によると、酸化物と同程度高束縛エネルギー側へ化学シフトを示す他の半導体的白金族窒化物とは異なり、Ru 内殻準位が僅かに低束縛エネルギー側に化学シフトする。本研究では、Ru L<sub>2,3</sub> 吸収端軟 X 線吸収分光 XAS を用いて marcasite 型 RuN<sub>2</sub> の非占有電子構造と内殻準位の化学シフトについて知見を得ることを目的とする。

### 2. 実験内容

XAS 測定は、あいちシンクロトロン光センターBL6N1 の大気圧条件 XAFS システムを用いて部分蛍光収量 (PFY) 法で行った。X 線を試料法線方向から 20° で入射し、入射 X 線と 90° の方向に設置された Si ドリフト検出器を用いて蛍光 X 線を測定した。入射光子エネルギー  $h\nu$  は、標準物質 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の S K 吸収端ピーク (2481.7 eV) で較正した。Ru L<sub>3</sub> 吸収端では、Ru 以外に起因する吸収が見られたため、Ru L<sub>2</sub> 吸収端スペクトルを測定した。32 GPa、約 2000 K で作製した RuN<sub>2</sub> 試料は特製サンプルホルダーの銅のピン先に導電性カーボンテープで固定して用いた[3]。比較のため、出発物質である Ru 金属と伝導性 Ru 酸化物 (高压相 PdF<sub>2</sub> 型 RuO<sub>2</sub> [4]) も測定した。

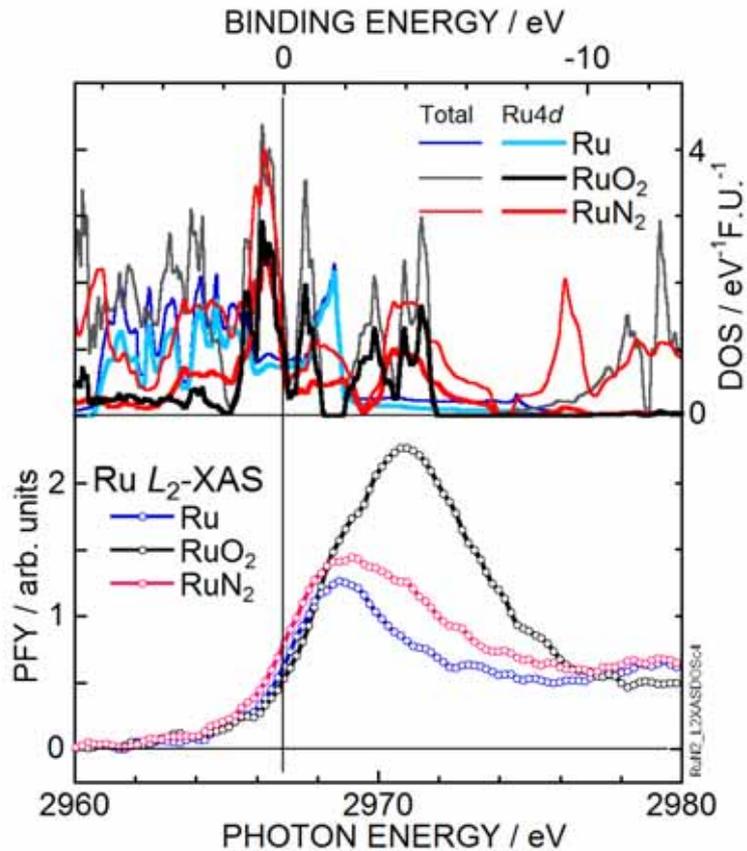


Fig.1 窒化物 RuN<sub>2</sub>、金属 Ru および高压相 PdF<sub>2</sub> 型酸化物 RuO<sub>2</sub> の Ru L<sub>2</sub> 吸収端軟 X 線吸収スペクトル PFY (下) と計算した状態密度 (DOS) 分布 (上) の比較。金属 Ru の吸収端と直線で示す計算のフェルミエネルギーを合わせた。また、細線で全状態密度分布 (Total) を表し、太線で Ru4d 部分状態密度 (Ru4d) を示した。

## 5. 結果および考察

Fig.1 に得られた XAS スペクトル (PFY) とバンド構造計算による状態密度 (DOS) 分布を比較した。ここで、バンド計算は、測定された格子パラメータと一般化勾配近似 GGA (Generalized Gradient Approximation) を用いた FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) 法により WIEN2k コード[5]で行った。金属 Ru と比べて RuN<sub>2</sub> の吸収端はわずかに低光子エネルギー側にあり、RuO<sub>2</sub> では高い光子エネルギー側にシフトするのが分かる。この傾向は、光電子分光で観測された Ru 内殻準位の化学シフト[2]と一致し、吸収における始状態の化学シフトによると考えられる。

吸収端のスペクトル形状は、比較的幅の狭い金属 Ru に比べ、RuN<sub>2</sub> では高い光子エネルギー側に肩構造を示し、RuO<sub>2</sub> では低い光子エネルギー側に肩構造を伴って高い光子エネルギーにピークを示す。これらの形状は、バンド構造計算の非占有 Ru d 状態分布と比較的よく対応する。スペクトル強度は、吸収端前後の変化量で規格化した。酸化物が大きく、窒化物、金属の順に小さくなる。形式的には、金属における Ru<sup>+</sup> 4d<sup>7</sup> から酸化物

の  $\text{Ru}^{4+} 4d^4$  となり、非占有  $d$  電子状態密度の増加によって  $\text{RuO}_2$  の吸収が大きくなると考えられる。しかし、 $\text{RuN}_2$  では期待されるほど吸収端構造の強度が大きくない。

$\text{RuO}_2$  は厚さ 1 mm 程度のバルク試料であり、 $\text{RuN}_2$  は厚さ 20  $\mu\text{m}$  程度の金属 Ru 箔の表面上に形成された薄膜状試料である。測定に用いた試料の  $\text{RuN}_2$  厚さは不明であるが、同様に作製された試料の電子顕微鏡観察[1]によると、 $\text{RuN}_2$  形成層の厚さは $\sim 1.5 \mu\text{m}$  である。3 keV の軟 X 線に対する質量吸収係数[6]から求めた金属 Ru の線吸収係数は $\sim 1/0.4 \mu\text{m}^{-1}$  であり、金属 Ru と窒化物の原子数密度の相違を考慮すると、 $\text{RuN}_2$  の線吸収係数は金属 Ru の約半分となる。したがって、今回の測定配置では、入射 X 線が Ru 窒化物薄膜の後方にある金属 Ru 母材まで到達する可能性があるが、検出方向では金属 Ru による蛍光 X 線の寄与は無視できると考えられる。自己吸収効果については、酸化物と窒化物との比較では、吸収係数が 2 倍程度ある金属と比較して影響が小さいと思われる。

$\text{RuN}_2$  で見られた化学シフトは、Ru 周りの価電子数の増加を暗示し、非占有  $d$  電子状態密度の低下、弱い Ru-N 相互作用[1]や金属的電子構造とともに共有結合性の低下を示唆する。このような共有結合性の低下は、 $\text{RuN}_2$  に比較的小さな体積弾性率[1]をもたらすと推察される。また、一電子近似の単純な予想と異なる吸収強度も吸収過程における Ru  $2p$  内殻準位始状態と  $4d$  外殻終状態との重なるの違ひとも考えられる。束縛エネルギーの増大は、内殻準位の拡がりを幾分か減少させるとともに、価電子数の減少が外殻  $d$  電子状態の局在性を高め、酸化物の吸収端強度を上げると予想される。逆に、価電子数の増加は、強い相関効果とともに吸収端構造を弱めるとと思われる。

## 6. 今後の課題

今後、自己吸収効果について実験的に検討するとともに、高温高压の超臨界流体中で合成した他の白金族窒化物の電子構造について光電子分光および軟 X 線分光法により明らかにする。また、第一原理計算による予測と比較検討してこれらの窒化物の応用や基礎物性の解明に資す。

## 7. 参考文献

- [1] K. Niwa *et al.*, Chem. Euro. J. **20** (2014) 13885.
- [2] K. Soda *et al.*, *unpublished*.
- [3] K. Soda *et al.*, J. Alloys Com. **643** (2015) 195.
- [4] Y. Shirako *et al.*, Inorg. Chem. **53** (2014) 11616.
- [5] P. Blach *et al.*, Compt. Phys. Commun. **59** (1990) 399.
- [6] B. L. Henke *et al.*, At. Data Nucl. Data Tables **54** (1993) 181.