



高圧合成微小 Co 窒化物試料の軟 X 線吸収分光測定

曾田一雄^{1,2,3}, 加藤大貴¹, 加藤政彦¹, 高山 新¹,
丹羽健¹, 白子雄一¹, 長谷川正¹, 仲武昌史³
¹名大院工, ²名大 SR, ³AichiSR

1. 背景と研究目的

レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルLH-DACを用いた超高压高温下の超臨界窒素流体との直接反応でCo窒化物CoN₂の合成に成功した[1]。合成した試料ではN₂振動によるラマン信号が観測されないため、金属と予想される。CoN₂の電子構造を明らかにするため、本研究では、N KおよびCo L_{2,3}吸収端X線吸収スペクトルXASと第一原理計算による伝導帯非占有電子構造とを比較した。

2. 実験内容

XAS測定は、あいちシンクロトロン光センターBL7Uにおいて全電子収量TPY法で室温にて行った。LH-DACによる合成試料は約0.1 mmと小さいため、新たに微小試料用に開発した試料保持法を用いた。X線回折XRD測定によると、試料にはmarcasite(m)型多窒化物CoN₂の他、閃亜鉛鉱(zb)型CoNおよび出発Co金属が含まれるが、箱のレーザー加熱側に多窒化物が形成され、CoNは内部に、Coは加熱と反対側に残存すると予想している。

第一原理計算は、WIEN2kコード[2]を用いて一般化勾配近似によるFull-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW)法にて実測の格子定数と理論予測された窒素位置[3]に対して行った。

3. 結果および考察

図1に合成試料のN KおよびCo L_{2,3}-XASスペクトルを第一原理計算による非磁性状態の電子状態密度DOS分布と比較する。スペクトル強度はedge jumpで規格化し、N KおよびCo L_{2,3}吸収端の肩構造の1/2の強度となる光子エネルギーをフェルミエネルギーE_Fに一致させた。今後、始状態や内殻正孔との相互作用など再検討の必要があるが、吸収端主ピークの幅(~5 eV)やN K吸収の高エネルギーバンドの形状など、zb型CoNよりはむしろm型CoN₂のDOS分布と比較的よく対応している。TPY法は表面敏感であるので、試料表面側にm型CoN₂が存在するとするXRD測定の上記予想を支持する。

第一原理計算によると、m-CoN₂は金属であり、ラマン散乱が観測されないことと一致する。非磁性状態ではE_FのDOSが高く、スピン分極を考慮した計算も行った。その結果、交換エネルギー0.85 eV、単位胞あたり1.2 μ_Bの磁化をもつ強磁性金属と予測された。現時点で室温における磁性状態は不明であるが、少数スピンバンドが束縛エネルギーE_B = -0.3 eVに現われ、これが吸収端の肩構造と対応しているかもしれない。

今後、価電子帯光電子スペクトル測定や磁気円二色性測定などによって電子構造全体や磁性について明らかにする予定である。

4. 参考文献

1. T. Terabe, Master Thesis (Nagoya Univ., 2016).
2. P. Blach *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **59** (1990) 399.
3. M. Wessel, Dr. Thesis (Aachen Univ., 2010).

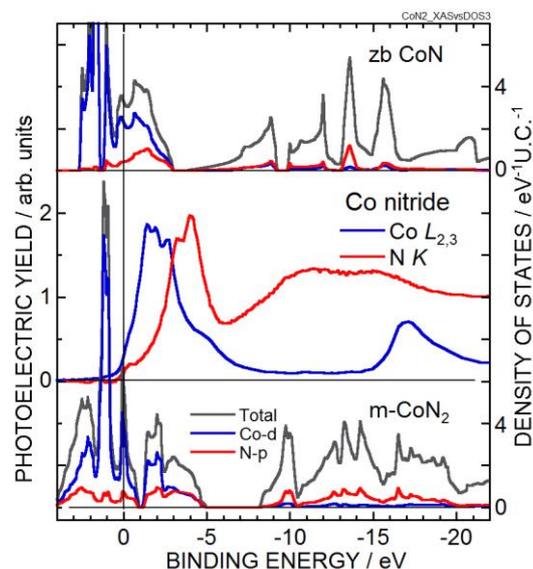


図1. Co 窒化物試料の N K おおび Co L_{2,3} 吸収端 X 線スペクトルと第一原理計算による状態密度分布.