

CrN-CrO 固溶体の XANES 解析

○鈴木常生¹、井上 淳¹、平井 誠¹、末松久幸¹、八井 浄¹、新原皓一¹、赤尾尚洋²

¹長岡技科大 極限エネルギー密度工学研究センター、²鳥取大工学部

suzuki@vos.nagaokaut.ac.jp

3d 遷移金属 Me ($Me: Ti \sim Ni$) の mononitride ($MeN: TiN \sim CrN$) および monoxide ($MeO: TiO \sim NiO$) は、立方晶の NaCl 型の結晶構造を有している。ただし、これらの中で CrO は平衡状態では存在が確認されていない。我々は、CrN の N 原子位置に O を置換型に固溶した新物質 Cr(N,O) を、PLD (パルスレーザー堆積法) によって薄膜として合成することに成功している[1]。この $Cr(N_{1-x}O_x)$ は O の置換固溶により硬度・ヤング率が大幅に増加するため、切削工具等のコーティング材料としての応用が期待できる。Cr(N,O) は、Cr 原子に対して、N および O が 6 配位した CrN-CrO 固溶体と考えられるが、X線回折の逆格子マッピングにより室温で僅かに正方晶に歪んでいる (軸比 $c/a=1.01$) ことを確認している。硬度・ヤング率の上昇および正方晶化の要因究明のために、XANES (BL-12C) を利用して化学結合状態を調査した。

MeN の化学結合は、(1) Me と N の結合 (イオン結合+共有結合の共存)、(2) Me 原子間の金属結合、の 2 種が存在するというのが一般的理解で、 MeO に関してもほぼ同様である。Harrison によると MeN および MeO のバンドは、低エネルギー側から、(a) 2p-3d bonding bands、(b) d-d nonbonding bands、(c) 2p-3d antibonding bands、の 3 種で構成されるとしている[2]。また価電子数によって各バンドの占有状態が記述でき、価電子数 11 の CrN は完全占有の (a) と部分占有の (b) で構成され、価電子 12 の CrO は (a), (b) が共に占有状態であり、価電子数が 13 以上 ($MnO \sim NiO$) では (c) まで部分占有され、強相関系に分類できるとしている[2]。

図 1 に Si 基板上に堆積した $Cr(N_{1-x}O_x)$ 薄膜の Cr-K 吸収端のプレピーク付近の拡大図を示す。上記の (a) が完全占有状態であることを考えると、5988keV 付近の第 1 ピークは (b) つまり $\sigma(d\epsilon-d\epsilon)$ に起因し、5991keV 付近の第 2 ピークは (c) つまり $\sigma(p-d\gamma)^*$ に起因すると解釈できる。CrN に対しての O 置換により、(b) の d-d nonbonding bands の占有状態の増加と、p-d 混成の減少により、XANES のプレピークが減少したと考えられる。一方、図には示さないが、Cr-K 吸収端自身 (5996~6000 keV) が O 置換により高エネルギー側にシフトした。これは Cr 価数の増加を意味する。実際には Cr と配位原子間の混成が低下 (イオン性が増加) し、配位子場分裂幅 $10Dq$ は増加していると思われる。CrN の電荷移動量は $Cr^{1.5+}N^{1.5-}$ 程度であることが計算されているが[3]、上記シフトは Cr の価数が $Cr^{2.0+}$ に近づいたことを示唆している。この Cr^{2+} イオン (HS, $d4$) は 6 配位環境下で Jahn-Teller 効果を示すイオン種であることから、Cr(N,O) が Jahn-Teller 歪みにより正方晶化していると解釈した。なお、高硬度化要因については、正方晶化、組織、結晶粒微細化、ヤング率や K_{IC} の増加、第 2 相の析出、固溶硬化、転位のピン留め機構等、多方面から総合的に検討中である。

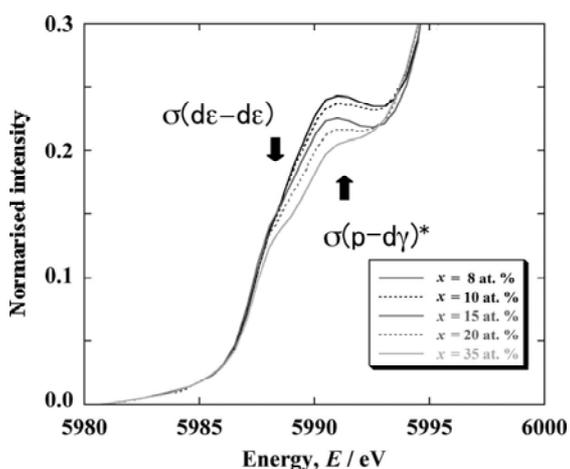


図 1 $Cr(N_{1-x}O_x)$ 薄膜の Cr-K 吸収端 (プレピーク拡大図)

【参考文献】

- [1] T. Suzuki *et al.*, Thin Solid Films, **407** (2002) 118-121; *ibid.* **515** (2006) 2161-2166.
- [2] W. A. Harrison *et al.*, Physical Review B, **36** (1987) 2695-2706.
- [3] A. Mavromaras *et al.*, J. Magnetism and Magnetic Materials, **134** (1994) 34-40.