

Cr ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の X 線吸収微細構造及び X 線光電子分光による構造解析

花田賢志¹, 杉山武晴¹, 富永亜希², 檜木野宏², 吉武剛²

九州大学シンクロトロン光利用研究センター¹, 九州大学総合理工学府²

我々は同軸型アークプラズマ堆積 (CPAD) 法を用いて膜成長中に Cr をドーピングすることにより超ナノ微結晶ダイヤモンド (UNCD) 膜を磁性半導体化させることと, 磁性発現の起源を微細構造及び化学結合構造の視点から実験的に明らかにすることを目的として研究を進めている. 現在, 磁性半導体化の試みと膜中の構造解析を並行して行っている. 今回, Cr 元素を混入させたグラファイトを原料として CAPD 法を用いて作製した膜の構造評価を, 透過型電子顕微鏡 (TEM), X 線吸収微細構造 (XAFS), X 線光電子分光 (XPS) 測定により行った. 膜の電子線回折パターンには Diamond-111 の回折リングが観測され, 作製した膜中でダイヤモンド結晶の存在が確認された. Cr の K 吸収端の XAFS スペクトルから, 膜中に Cr がドーピングされていること, 膜内部に Cr が二価と三価の状態で存在していることがわかった. また, Ne イオンエッチングの前後の XPS スペクトルの変化により, 膜の最表面では Cr は O と結合しているのに対して膜内部では C と結合していることが確認された. 詳細は当日報告する.

Crドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド膜のX線吸収微細構造 及びX線光電子分光による構造解析

花田賢志¹, 杉山武晴¹, 富永亜希^{1,2}, 檜木野宏³, 吉武剛^{1,2}

- 九州大学シンクロtron光利用研究センター
- 九州大学大学院総合理工学研究院
- 九州大学大学院総合理工学府



Abstract

これまで磁性半導体として研究されてきた(In,Mn)As, (Ga,Mn)As等はキュリー点が150 K以下と低く室温で磁性を示さない。ダイヤモンドは、Crが結晶格子内にCr(II)の状態が入ることにより磁気モーメントが発生し、高いキュリー点で磁化が発現することが理論的に予測されており、室温での磁性半導体化が期待される。今までの研究で数 nm のダイヤモンド結晶が凝集した構造を持つ超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)膜の成長を、同軸型アークプラズマ堆積(CAPD)法を用いて実現してきた。本研究では、CrドープUNCD膜の作製を行い、UNCD膜に磁性を付与することを目指している。今回、生成膜の膜構造を、放射光を用いたXAFS及びXPS測定により調べたので報告する。

Magnetic semiconductor

磁性半導体

半導体デバイス
電気特性を利用するデバイス
・ プロセッサ
・ メモリデバイス
・ 集積回路 (IC, LSI, MP, LCD, LED)

磁性半導体デバイス
磁性特性を利用するデバイス
・ 半導体メモリ
・ 磁気ヘッド
・ 磁気素子デバイス

磁性半導体デバイス
電気特性と磁性特性を兼ね備えた超マイクロデバイス
・ 半導体への磁性導入 (ferromagnetic semiconductor)
・ 磁性半導体薄膜 (ferromagnetic thin film)
・ 磁性半導体素子デバイス
・ ICへの磁性導入 (磁性半導体集積回路)

磁性半導体デバイス

磁性半導体化

ダイアモンド → 磁性半導体化

ダイアモンドは、Crがダイヤモンド結晶格子内の二空電子点にCr²⁺の状態入ることにより磁気モーメントが発生し、かつ高いキュリー点となることが理論的に予測されており、室温での磁化が期待される。

問題点
これらの材料はキュリー点が低いため、室温で磁性を示さない

◆ ダイヤモンドの磁性半導体化

ダイアモンド → 磁性半導体化

ダイアモンドは、Crがダイヤモンド結晶格子内の二空電子点にCr²⁺の状態入ることにより磁気モーメントが発生し、かつ高いキュリー点となることが理論的に予測されており、室温での磁化が期待される。

TM, M. Bencheh et al., Physical Review B, 84 (2011) 235205

Formation of UNCD films

超ナノ微結晶ダイヤモンド (UNCD) 膜は、同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法により水素雰囲気中で形成された。
UNCD: Ultrananocrystalline diamond

XRD

TEM回折像

挿入図には、イメージングプレート中にダイヤモンドリングが示されている。

UNCD結晶サイズは2.3 nmと見積もられた。

Coaxial arc plasma gun

Coaxial arc plasma gun

Specifics

- 円筒状のアノード管によって放出粒子の拡散が抑えられることにより、ダイヤモンド結晶形成に重要な高密度・高温の気相状態が実現できる。
- 増殖速度が極めて速い (400 nm/min)
- CAPD法は、今までの研究でドープリングに比べて有効であることを見せるドープリング実験により確認している*

磁性付与

目的
同軸型アークプラズマ堆積法によりCrドープUNCD膜を作製し、膜中のCrの状態の知見を実験を通して獲得する。

* Kojima et al., J. Appl. Phys., 112 (2012) 074302
© Springer et al., J. Appl. Phys., 112 (2012) 074302

Experimental method

Deposition Condition

ターゲット : 10 at% Crドープグラファイト

基板 : Si

基板温度 : 550°C

パルス周波数 : 5 Hz

パルス数 : 75 pulse

成膜速度 : 0.45 nm / pulse

キャパシタンス : 720 μF

印加電圧 : 100 V

Analysis techniques

- Transmission Electron Microscopy (TEM)
- X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) (@佐賀大学BL)
- X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) (@九州大学BL)

H₂ gas pressure 0.4 Torr

Substrate holder

Substrate

Arc gun

Substrate holder

Arc gun

TEM (Transmission Electron Microscopy)

電子線回折像

暗視野像

40 nm

diamond-111
diamond-220
diamond-311

diamond grain size: 3-7 nm

同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法により10 at% Cr混合グラファイトを用いて成長させた膜中にダイヤモンド結晶の生成が確認された。

ダイヤモンド結晶粒径は3-7 nm 見積もられた

XANES (X-ray Absorption Near-edge Structure)

XANESスペクトルのプロファイルは ref Cr₂C₂ のスペクトルに類似している。

UNCD膜中のCrの価数は主に二価だと推測される → Cr(II)

10 at% Cr-UNCD film (PFY)

ref Cr₂C₂ (Cr(II)) (Trans)

ref Cr₂O₃ (Cr(III)) (Trans)

ref Cr (0) (CEY)

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

EXAFS

第一近接原子間距離: 1.5 Å → Cr-O

第二近接原子間距離: 2.25 Å → Cr-C, Cr-Cr

Cr-O, Cr-C, Cr-Cr結合の存在の可能性が示唆

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

C1s

Cr2p 3/2

スパッタ前後: C-Cr結合ピークが出現した

スパッタ前: Cr-O結合ピークが存在が確認された

スパッタ後: Cr-C, Cr-Cr結合ピークが存在が示唆された

膜表面: Cr-O結合の存在が確認された

膜の内部: Cr-C結合の存在が確認された。Cr-Cr結合の存在の可能性もある。

Conclusion

- CrドープUNCD膜
- 透過電子顕微鏡法により得られた電子線回折像にダイヤモンド結晶由来のピークが見られた。暗視野像から結晶粒径が見積もられた。 → ダイヤモンド結晶の生成を確認。粒径は3-7 nm
 - XANESのスペクトルのプロファイルはCr(II)に類似している。 → Crの価数は主に二価
 - EXAFSのスペクトル
 - 第一近接原子間距離が1.5 Åと見積もられた → Cr-O結合の可能性が示唆
 - 第二近接原子間距離が2.25 Åと見積もられた → Cr-C, Cr-Cr結合の可能性が示唆
 - XPSのスペクトル
 - C1s: スパッタにより、C-Cr結合ピークが出現
 - Cr2p: スパッタにより、Cr-Oピークが消失。Cr-CもしくはCr-Crに起因するピークが出現
 - 膜表面ではCr-O結合が存在し、膜内部ではCr-C結合が存在することが確認された
 - 膜表面ではCr-Oは結合しているが、膜内部ではCr-O(II)の状態ではCr-C結合が存在していることが確認された。
 - 磁性発現の可能性が示唆された

Future plan

CrドープUNCD膜の成長が確認され、磁性発現の可能性も示された。CrドープUNCD膜の磁性半導体化は期待できるので、今後も研究をさらに進めていく。

Crドープ量、成膜温度、ガス雰囲気等を制御しCrドープUNCD膜を系統的に作製していく。作製した膜の結晶構造及び磁性発現解析を行っていく。

Acknowledgement

本研究のXANES測定及びEXAFS測定は九州大学ビームライン(BL06@SAGA-LS)にて、XPS測定は佐賀大学ビームライン(BL13@SAGA-LS)にて、行われた。

九州シンクロtron光研究センター合同シンポジウム
2014. 8. 5.