

Cr-B ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の XAFS 解析

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

¹九州大学シンクロトロン光利用研究センター,

²九州大学大学院総合理工学研究院, ³九州大学総合理工学府

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. B ドープ p 型ダイヤモンドは, Cr が結晶格子内に Cr(II)の状態であ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いる. 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, 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 測定で調べたので報告する.

Cr-B ドープ UNCD 膜を Cr と B がともに添加されたグラファイトターゲットを用いて CAPD 法により作製した. 磁性発現のキーとなる Cr の価数を調べるために, 九大 BL (BL06/SAGA-LS) にて, Cr-K 吸収端の XAFS スペクトルを, 転換電子収量及び蛍光法により測定した. Cr を 5 at%含む炭素ターゲットで作製した膜の XANES スペクトルは Cr₂O₃ のものと近いため, 膜中の Cr は O と結合し主に Cr(III)であると考えられる. ターゲット中の Cr を 10 at%に増やすと, XANES スペクトルは Cr₂O₃ から Cr₃C₂のものへ近づいた. Cr-C 結合が生じ Cr(II)が増えたと考えられる. また, Cr-B(5:5 at%)では, XANES スペクトルは Cr₃C₂ のものと酷似している. B ドープにより, Cr-C 結合が増え Cr(II)が増加したと考えられる. 今後, 磁性と構造解析を合わせて考察する予定である.

Cr-B ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド膜のXAFS解析

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

- ¹ 九州大学シンクロtron光利用研究センター
- ² 九州大学大学院総合理工学研究院
- ³ 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。Bドープp型ダイヤモンドは、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いる。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、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測定で調べたので報告する。

Magnetic semiconductor

磁性半導体

磁性半導体は半導体デバイスと磁気デバイスを融合した新規機能材料である。その興味深い物性が明らかになれば、エレクトロニクスへの応用の可能性が検討されている。現在、(In, Mn)As, (Ga, Mn)As等の材料が磁性半導体として研究されている。

課題点

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**

Bドープ型ダイヤモンド → 磁性半導体化

Bドープ型ダイヤモンドは、Cがダイヤモンド結晶格子内の二重結晶点にBの収容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いる。室温での磁性が発現する。

引用: S. Okamoto et al., Physical Review B, 84, 2002 (2011)

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。

XRD

TEM回折像と増視野像

挿入図には、イメージングプレート中にダイヤモンドレーザリングが写っている。

UNCD結晶サイズは2.3 nmと見積もられた。

p-type B-doped UNCD film

C-V測定により、整流特性が示された。このことから、p-n結合が形成されたことが確認された。

BドープUNCD膜はp型半導体と考えられる。

Coaxial arc plasma gun

Specifies

- 同軸状のアーク管によって放出粒子の密度が増えることにより、ダイヤモンド結晶形成に必要な高密度・高温の気相状態が実現できる。
- 堆積速度が極めて速い。(100 nm/min)
- CAPD法は、今までの研究でドープに極めて有効であることをEMのアービンの実験により確認している。

引用: S. Okamoto et al., J. Vac. Sci. Technol. B, 21, 2003 (2003)

Experimental method

Deposition Condition

ターゲット : Cr, B Graphite
 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

- X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) (@九州大学BL)

XANES (5at% B - 5at% Cr co-doped UNCD film)

◆ 5 at% Cr - 5 at% B 共ドープUNCD膜をPPYのXANESで測定

XANESスペクトルのプロファイルは、rel Cr/C_{1s}のスペクトルに近い。

UNCD膜中のCrの価数は主に二価だと推定される。 → Cr(II)

XANES (5at% Cr doped UNCD film)

◆ 5 at% CrドープUNCD膜をPPYのXANESで測定

XANESスペクトルのプロファイルは、rel Cr/C_{1s}のスペクトルに近い。

UNCD膜中のCrの価数は主に二価だと推定される。 → Cr(II)

EXAFS

◆ 5 at% Cr - 5 at% B 共ドープUNCD膜と、5 at% CrドープUNCD膜のEXAFS測定結果

5 at% B - 5 at% Cr 共ドープUNCD膜

- 第一近接原子間距離 : 1.6 Å → Cr-O
- 第二近接原子間距離 : 2.25 Å → Cr-C

5 at% Cr ドープUNCD膜

- 第一近接原子間距離 : 1.6 Å → Cr-O
- 第二近接原子間距離 : 2.6 Å → Cr-O

Cr-Cに基づくと考えられるピークが、5 at% B - 5 at% Cr 共ドープUNCD膜では見受けられたが、5 at% Cr ドープUNCD膜でははっきりとは見受けられなかった。

BがドープされることによりCr-C結合の形成が促進されたと考えられる。

Conclusion

Cr-BドープUNCD膜

- XANESのスペクトルから、UNCD膜中のCr(II)とCr(III)の割合が推定もれた。
- Cr (5 at%) ドープUNCD膜 : Cr(II) : Cr(III) = 85 : 15 → Crの価数は主に二価
- Cr (5 at%) BドープUNCD膜 : Cr(II) : Cr(III) = 27 : 73 → Crの価数は主に三価

5 at% Bドープすることにより、磁性に有利なCr(II)の割合が増加する事が分かった。

→ 磁性発現の可能性が期待される。

Future plan

UNCD膜の半導体化が確認され、磁性発現の可能性も示された。Cr-BドープUNCD膜の磁性半導体化は期待できるので、今後の研究さらに進ませたい。

→ CrとBのドープ量、成膜温度、ガス雰囲気を利用してCr-BドープUNCD膜を系統的に作製していく。作製した膜の膜厚測定及び膜構造解析を行っていく。

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-C)にて(課題番号2012IK011, 2012BK005, 2013BK008)で行われた。

