

S22015

酸化クロムエピタキシャル膜中クロムの局所構造解析

Local structure analysis of Cr atoms in chromium oxynitride epitaxial films on MgO substrate by Cr-K edge X-ray absorption fine structure

北浦 守^a, 小野慎太郎^a
Mamoru Kitaura^a, Shintaro Ono^a^a山形大学理学部^aFaculty of Science, Yamagata University

e-mail: kitaura@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

MgO 基板の上にエピタキシャル成長させた酸化クロム膜は窒化クロム膜と同じ岩塩型構造をとる。それにもかかわらず、その化学組成はコランダム型と同じ Cr_2O_3 であった。岩塩型酸化クロムエピタキシャル膜においてクロムは 3 価の状態を取るとともに、電荷補償のためにクロム位置に原子空孔を導入すると予想される。本研究では、酸化クロムエピタキシャル膜において Cr-K 端 XAFS 測定を行い、クロムの価数と局所構造を詳細に調べた。その結果、クロムは 3 価の状態を取ることを見出した。また、酸素含有比の増加とともにクロム周りのクロム位置に原子空孔が導入されることも明らかにした。これらの事実から、岩塩型酸化クロムエピタキシャル膜におけるクロム周りの局所構造がコランダム型酸化クロムのそれとよく似ていることが判明した。

Chromium oxide epitaxial film on MgO substrate has the same rock salt-type structure as chromium nitride film. Nevertheless, the chemical composition is Cr_2O_3 , the same as the corundum type. In rock-salt type chromium oxide epitaxial film, it is expected that the valence of chromium is +3 and that atomic vacancies are introduced at the chromium positions for charge compensation. In the present study, Cr-K edge XAFS measurements were carried out for chromium oxynitride epitaxial films on MgO substrates to investigate the valence and local structure of chromium in detail. As a result, it was found that chromium takes the trivalent state and that atomic vacancies are introduced at chromium positions with increasing oxygen content ratio. These facts indicate that the local structure around chromium in rock-salt chromium oxide epitaxial film is similar to that in corundum chromium oxide.

Keywords: Chromium oxynitride epitaxial films, Cr-K edge XANES, EXAFS

背景と研究目的

遷移金属には平衡状態において岩塩型構造の一酸化物が存在するが、クロムと銅には平衡状態において一酸化物が存在しない。一方、酸化クロムを MgO 基板の上にエピタキシャル成長すると岩塩型構造の酸化クロム膜が形成されることが報告された[1]。ラザフォード後方散乱(RBS)と電子エネルギー損失分光(EELS)による分析の結果、この酸化クロムエピタキシャル膜の化学組成は CrO のような一酸化物ではなくコランダム型と同じ Cr_2O_3 であった。この事実は、岩塩型酸化クロムエピタキシャル膜においてクロムは 3 価の状態を取り、電荷補償のためにクロムサイトの 1/3 に原子空孔が導入されることを示す。

個々の元素の価数と局所格子構造を探る最良の実験方法として X 線吸収に現れる微細構造を調べ XAFS が知られている。本研究では、①XANES の比較からクロムの価数を決定すること、②EXAFS の解析からクロム空孔が導入される痕跡を見出すこと、を目的として酸化クロムエピタキシャル膜の Cr-K 端 XANES と EXAFS を解析した。

実験

酸化クロムエピタキシャル膜はパルスレーザー蒸着法(PLD)によって MgO 基板の上に成膜した。酸素と酸素の含有量の異なる 4 種類の試料を準備し、RBS と EELS で組成を確認した。測定に用い

た試料の膜厚は約 150 nm であった。Cr-K 端 XANES の測定は立命館大学 SR センターの BL-3 で行った。Cr-K 端 EXAFS を解析するにはデータの統計精度を上げる必要があったため、その測定は SPring-8 の BL14B2 で行った。測定はいずれも室温において蛍光法で行った。波数 13 \AA^{-1} までの領域を EXAFS 解析で考慮することを念頭において複数回にわたって測定を行って、それらの結果を積算し統計精度を向上させた。積算したデータはソフトウェア Demeter で解析した[2]。

結果、および、考察

Fig. 1 に酸化窒化クロム膜の Cr-K 端 XANES 測定の結果を示す。比較のために、BN で希釈した Cr_2O_3 粉末の錠剤も 3 価の標準試料として透過法で測定した。ここでは酸素の含有比を x で示した。 x が変わってもエッジジャンプの位置(吸収端)にはほとんど違いが見られない。また、3 価の標準試料ともよく一致する。従って、酸化窒化クロム膜においてクロムは 3 価の状態を取ると考えられる。測定結果をよく見ると吸収ピークの構造に変化が見られる。 x の増加に伴って吸収ピークが分裂し $x=1$ ではスペクトル形状全体が 3 価の標準試料とよく一致する。X 線吸収に現れる変化は局所構造を反映した電子状態の変化なので、得られた結果は x の増加とともにクロムの局所構造が変化することを示す。つまり、岩塩型酸化クロム膜におけるクロムの局所構造は岩塩構造よりもコランダム構造によく似ていると考えられる。

Fig. 2 に酸化窒化クロム膜の Cr-K 端 EXAFS 振動を解析して得た動径構造関数を示す。大きく分けて $x=0$ では 4 つのピークが観測される。 x が増加しても第 1 ピークはほとんど変わらず $x=1$ で急に大きくなる。対照的に第 2 ピークは $x=1/3$ で急激に弱められる。第 1 ピークはクロムの最近接位置に存在する窒素や酸素に起因し、第 2 ピークは第 2 近接に存在するクロムに起因する。既に述べたように、岩塩型酸化クロムでは電荷補償のためにクロムが部分的に抜けて原子空孔が導入されると予想される。この事実から、 x の増加による第 2 ピークの減少はクロム空孔の導入に起因すると考えられる。第 3 ピークおよび第 4 ピークもまた x の増加とともに弱められる。これには、クロム位置に原子空孔が導入されるだけでなく、結晶格子の乱れも関係すると思われる。 $x=1$ では第 3 ピークが再び強められるが、そのピーク位置は他の酸化窒化クロムとは明らかに異なる。その動径構造関数はコランダム型 Cr_2O_3 のそれとほぼ一致しており、XANES の結果をよくサポートする。

本研究を通じて、岩塩型酸化クロム中のクロムの局所構造がコランダム型酸化クロムのそれとよく一致することが判明した。実際に岩塩型構造における(111)面の原子配列とコランダム構造における(001)面の原子配列はよく似ており、コランダム構造では岩塩構造のクロム位置に部分的に原子空孔が導入されるように見える。このことから局所構造自体がコランダム構造とほぼ一致するのは妥当な結果である。一方、岩塩型の窒化クロムとコランダム型の酸化クロムではアニオンに配位するクロムの数が異なる。窒化クロムに酸素が導入される時、酸素の局所構造はどのように変化するのだろうか？この点については全く手付かずのままである。今後は、酸化窒化クロム膜において酸素の局所構造を探って岩塩型酸化クロムの構造秩序をより詳細に解き明かしたい。

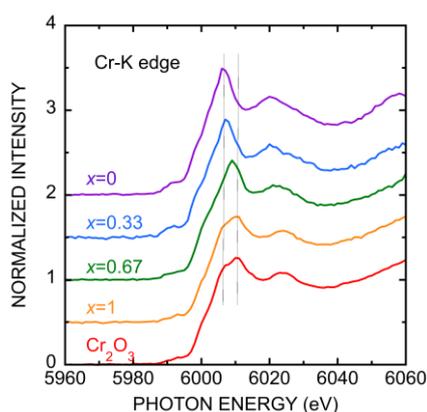


Fig. 1: Cr-K edge XANES spectra of chromium oxynitride epitaxial films.

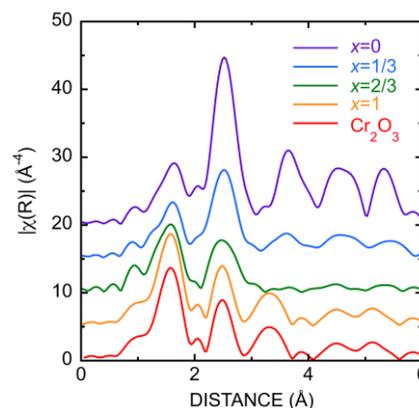


Fig. 2: Radial distribution functions of chromium oxynitride epitaxial films.

謝辞

酸窒化クロムエピタキシャル膜は長岡技術科学大学の鈴木常生准教授にご準備いただきました。立命館大学 SR センターでの XAFS 測定では立命館大学の稲田康宏教授にサポートしていただきました。本研究の一部は科研費変革領域研究「超秩序構造科学」(21H05546)の下で行われました。XAFS 測定の一部は SPring-8 課題(2022B1063, 2022B1055)にて行われました。関係各位には御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Suzuki, T. Suzuki, Y. Nakajima, Y. Matsui, H. Suematsu, T. Nakayama, K. Niihara, APL Mater. 3, 096105 (2015).
- [2] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Radiat. 12, 537 (2005).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究成果の一部は 2023 年 1 月に立命館大学で行われた第 36 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムにてポスター発表を行った。原著論文として公開する予定であり、その準備を行っている。

酸窒化クロム膜はハードコーティング膜である窒化クロムよりも高い硬度を持つ。その硬さの原因を電子論的かつ構造論的に究明することによって、より高い硬度を持つ膜の候補物質を探索したい。