

層状窒化炭素薄膜における室温強磁性の発現

浦上 法之*

Room Temperature Ferromagnetism in Layered Carbon Nitride Thin-film

Noriyuki URAKAMI*

Layered carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) is a semiconducting material that is used in electronic applications. In this study, the author prepared highly ordered P-incorporated $g\text{-C}_3\text{N}_4$ crystalline films *via* chemical vapor deposition and then studied their magnetic properties. Ferromagnetism without metallic elements was observed at room temperature (299 K). In addition, anisotropic ferromagnetism was observed along the out-of-plane and in-plane directions, which were large and small saturation magnetizations, respectively. Magneto-optic Kerr effect was also observed using laser wavelengths of 405 and 532 nm. The Kerr rotation angle reached its maximum when the P composition was approximately 6%.

1. 背景と目的

半導体性質(禁制帯幅 E_g : 2.8 eV)を有し二次元または三次元で機能する層状窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)は、 sp^2 および sp^3 結合からなる六員環を基本とした面内構造を有する機能性材料である(図1). 強靱なC-N結合からなるが層状であるため機械的に柔軟であり、酸系薬品に耐性があるなど、化学的に安定な性質を有する. そのため、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を電気電子素子に利用することができれば、形状の制約や過酷環境下でも使用可能であり、材料の観点から素子の長寿命化にもつながる. また構成元素が無毒かつそれに貴金属が含まれていないことから、利用に対する障壁も極めて低く、人や環境に優しく何世代にわたっても使い続けることができる材料への発展が期待できる.

粉末状の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が磁化-磁界(M-H)曲線において、飽和磁化を示すことが報告されている(1). また、外来元素を添加した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の磁性が向上する可能性が提案されている(2). そのため、金属元素を含まない $g\text{-C}_3\text{N}_4$ が磁気秩序を示すことは材料設計の観点から興味深く、スピントロニクス材料における元素戦略を大きく転換することを期待し得る. 他方では、我々は、配向性が制御された $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜の作製手法やそれへの異種元素の添加技術を確認しており(3)(4)、磁気的な秩序構造をさらに強化できるのではないかと考えられる. そこで本研究では、P添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (5)の室温M-H曲線を取得し、既報告を超える飽和磁化を実証した. また、磁気光学応答であるKerr効果を検討した.

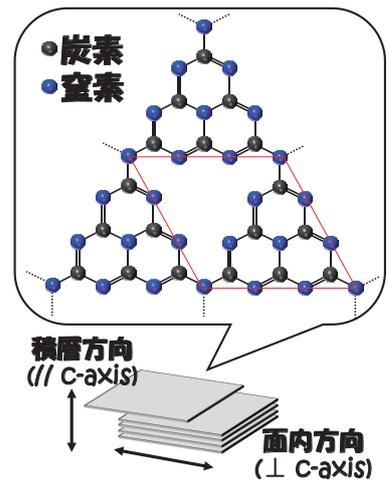


図1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の概略図.

2. 実験方法

熱化学気相堆積法(3)(4)により、無添加およびP添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜をc面サファイア基板上に作製した. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の前駆体としてメラミン、P源として赤燐をそれぞれ用いた. 作製した試料は、層状方向に沿った配向性薄膜であることをX線回折により確認できている. またP組成は、X線光電子分光(XPS)の信号強度から見積もった.

M-H曲線は、振動試料型磁力計(VSM)により室温(299 K)において取得した. 磁化した試料の反磁界の影響を除去するため、測定データは反磁界補正が処理されている. また、基板の信号も除去されている.

磁気Kerr効果は、磁化向きと入射光の反射面が法線方向の関係になるような極Kerr効果を顕微鏡観察下にて室温(299 K)において測定した. 入射光の波長には405および532 nmを用いた.

3. 結果と考察

図2に、P添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜の垂直(積層)方向および面内方向における磁化曲線を示す(5)。磁界の印加により両方向に飽和磁化がみられ、明確な異方性が確認された。理想的な格子構造をもつ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ はスピン偏極を示さないが、Cアンチサイトおよび空格子欠陥などの点欠陥によりスピン分極が誘発される可能性がある。薄膜の作製温度は、結合をある程度解離させてP添加を促進のために比較的高い(610–630°C)ため、点欠陥が導入されている可能性が高い(4)。それに加えて、測定された試料は、XPS分析により $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 骨格の端のCサイトにPが置換していることが確認できており(5)、それらは強磁性に影響を及ぼす可能性が高い(4)。またP添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の局所磁気モーメントは、反強磁性に比べてエネルギー的に安定しているため、強磁性に配向されている。垂直方向のM-H曲線は0.38 emu/ccの飽和磁化を示し、これは、BおよびPが添加された粉末状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の飽和磁化と比較して1桁程度大きい(1)(2)。粉末に含まれる乱雑な配向の微小な薄膜の磁気秩序と比較して、垂直方向に沿って配向した結晶膜には磁気長距離秩序があることが示唆された。その一方で、面内方向は小さな飽和磁化をもち、P添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜における飽和磁化の異方性が観察された。密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算によると、スピン密度は面外方向に分布する傾向があると報告されている(4)。したがって、垂直方向と面内方向の識別可能な $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜は、二次元シートの無秩序な集合体を含む粉末状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ では得られない明確な磁気異方性を示すことが分かった。

磁気と光の相互作用による材料性質の探求により、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の新たな応用展開へ波及する可能性がある。図2の結果から $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の磁化容易方向と推測された垂直方向において、磁気Kerr効果を測定した。図3に、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜のKerr回転角のP組成依存性を示す。印加磁界は0.5 Tとし、それが薄膜の垂直方向に沿うように試料を配置している。作製温度が570–590°Cの無添加薄膜の場合、その温度が上昇するにつれてKerr回転角が増加し、前述の点欠陥による磁気的な秩序構造が発生していることが強く影響していると考えられる。P組成の増加によりKerr回転角が増加し、それが6%程度の時にKerr回転角が最も大きく、それ以上で減少した。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末またはそれに含まれる微小な薄膜において、P組成が6%程度の時に最も大きい飽和磁化を示した磁気特性の実験結果(4)とおおよそ一致しており、磁気Kerr効果と磁気特性が強く関係している結果となった。また得られたKerr回転角は、金属を含まない物質において極めて大きな値であり、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜は金属を含まないスピントロニクス材料として有望であることを実証することができた。

4. まとめと今後の展望

P添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜の磁性について検討した。VSM測定からP添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜が飽和磁化を示すことを実証し、垂直方向と面内方向でその値が大きく異なることが分かった。またそれが磁気Kerr効果を示すことも明らかにした。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜が層状物質であり柔軟なことを活かし、フレキシブルスピントロニクス材料としてのセンサとしての展望が期待できる。

謝辞

本研究は、公益財団法人 豊田理化学研究所より豊田理研スカラー研究助成を受けて実施しました。VSMおよび磁気Kerr効果の測定には、信州大学 先鋭材料研究所 劉小晰 教授のご協力を賜りました。関係各位に深く感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) L. Du, B. Gao, S. Xu and Q. Xu, *Nat. Commun.*, **14** (2023) 2278.
- 2) Y. Liu, P. Liu, C. Sun, T. Wang, K. Tao and D. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **110** (2017) 222403.
- 3) N. Urakami, M. Kosaka and Y. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57** (2019) 02CB09.
- 4) N. Urakami, K. Takashima, M. Shimizu and Y. Hashimoto, *CrystEngComm*, **25** (2023) 877.
- 5) N. Kurimoto, N. Urakami, Y. Hashimoto and X. Liu, *CrystEngComm*, *in-press*. DOI: <https://doi.org/10.1039/d4ce01103a>

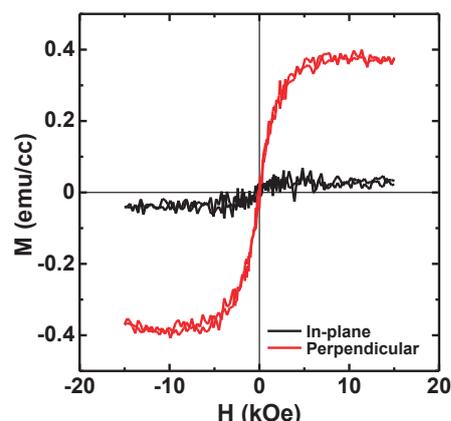


図2 P添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜の垂直方向および面内方向における磁化曲線。

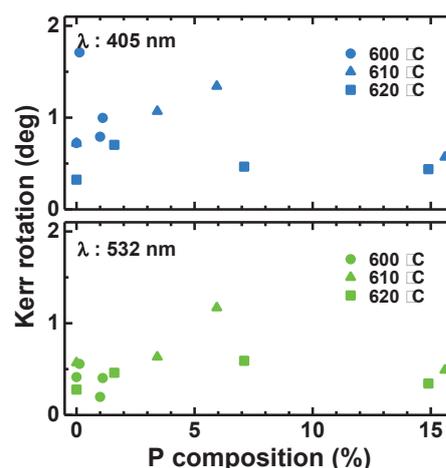


図3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜のKerr回転角のP組成依存性。