

トライアルユース実施報告書

- 実施課題番号: 2003A0863-RI-np
- 実施課題名: 透明室温強磁性酸化亜鉛膜中の不純物鉄元素の局所構造
- 実施責任者所属機関および氏名: 大阪市立工業研究所 無機化学課 伊崎昌伸
- 実施ビームライン: BL19B2
- 実験結果

1. 背景と目的

ホスト半導体に遷移元素を導入することによって実現できる透明磁性半導体は、スピン効果トランジスタなどのスピントロニクスや透明電磁波シールドとして注目されている。近年、禁制帯幅 3.3eV の酸化亜鉛(ZnO)がそのホスト材料として適当であり、遷移元素を添加することによって室温以上で強磁性発現が可能であることが予測された。そのため、種々の遷移金属を添加した ZnO 膜が、rf マグネトロンスパッタリング法、分子線エピタキシー法ならびにレーザーアブレーション法などの真空製膜法により作製されてきたが、強磁性発現温度は 30K 程度までの低温に限られていた。しかし、最近 Co 添加 ZnO 膜ならびに Fe・Cu 添加 ZnO 膜が室温以上での強磁性と高い可視光領域での透明性を有することが報告された。また、Co 添加 TiO₂ 膜も高い透明性と室温での強磁性を有することが報告された。

水溶液中での化学反応による製膜法は、前述の真空製膜法に比べ有利な点を有しており、近年「ソフト溶液プロセス」として注目されている。我々は、すでに水溶液中での硝酸還元反応を用いた化学製膜法を提案し、ZnO、CeO₂、Fe₃O₄ などの半導体や強磁性体膜を直接作製できることを報告した。また、この ZnO 膜を異種カチオンを含む水溶液に浸漬することによって、特定の組み合わせの場合に、ZnO 中に水溶液中の金属イオンを導入できることを報告した。

これらの方法を組み合わせることによって作製した Fe_{0.34}Zn_{0.66}O (17mol%Fe) 膜が、可視光領域での高い透明性と室温での強磁性を有していた。この Fe_{0.34}Zn_{0.66}O 膜は、ZnO の特性値である 3.3eV の禁制帯幅を持ち、ウルツァイト構造を有していた。X線回折法やX線光電子分光分析においても、金属 Fe やマグネタイトなどの鉄酸化物などの存在を示す証拠は得られなかった。

そこで、本研究では、鉄含有量の異なる Fe:ZnO 膜について SPring8 の放射光による XAFS 測定を行い、Fe:ZnO 膜中の Fe ならびに Zn 原子の局所構造ならびに加熱による変化を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

$\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜は以下の手順で作製した。まず、150nm 厚の ZnO 膜を、硝酸亜鉛とジメチルアミンボランを含有する pH6、液温 65°C の水溶液に石英基板を浸漬することによって作製した。続いて、硝酸鉄を含有する水溶液に ZnO 被覆石英板を浸漬することによって、ZnO 膜中に Fe イオンを導入し、 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜 ($x=0, 0.17, 0.34$) を作製した。また、一部試料の加熱は 10^{-5} Torr 台の真空中で行った。

Zn ならびに FeK-edge の XAFS 測定は、Spring8 BL19B2 において、Si(111) を分光結晶に用い、ミラーを挿入し、高調波を除去し、室温でライトル検出器を用いた蛍光法で行った。ZnK-edge 測定にはフィルターを用いたが、FeK-edge 測定では強度が極めて弱かったため、フィルターなしで測定した。ZnO ならびにマグネタイト(Fe_3O_4) 標準物質については、窒化ホウ素(BN)粉末と混合しペレットに成形した試料について透過法により測定した。

3. 実験結果と考察

3-1. $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜の磁氣的性質

ZnO ならびに Fe 含有率が 10mol% 以下の Fe:ZnO 膜は、室温でヒステリシスを示さなかった。しかし、17mol% 以上の Fe:ZnO 膜は、室温で磁気ヒステリシスを示し、飽和磁化は 6.2emu/cc、保磁力は 85Oe であった。この試料を加熱することによって、飽和磁化ならびに保磁力共に増加した。

3-2. Fe ならびに Zn 原子の局所構造

図1に、作製したままならびに 500°C 加熱した $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜および ZnO ならびに Zn 粉末標準物質について測定した ZnK-edge 吸収スペクトルを示す。加熱によらず $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜の吸収スペクトルのピークエネルギーならびにプロファイルは、加熱温度によらず同じであり、ZnO 標準物質のプロファイルに一致している。Zn の吸収スペクトルとは全く異なっている。

図2に、フーリエ変換により求めた動径分布関数(RDF)を示す。 $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜の RDF は、加熱によらずほぼ一定であり、標準の ZnO の RDF に一致している。第

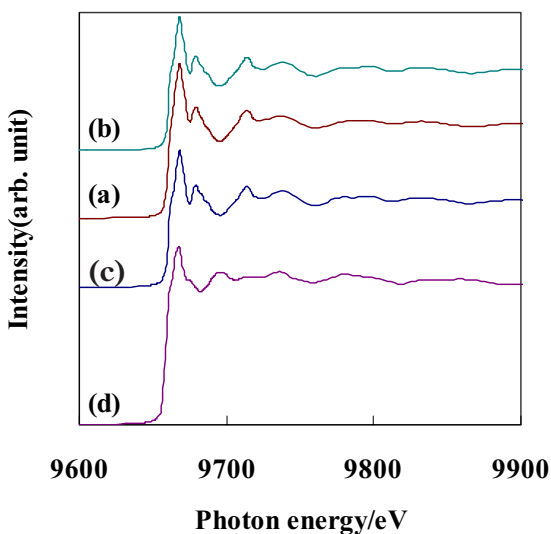


図1 作製したまま(a)ならびに 500°C加熱した (b) $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜および ZnO(c)、Zn(d) 標準物質の X 線吸収スペクトル

ピークについてピークフィッティング法により求めた Zn-O 結合の距離は 0.192nm、O の配位数は 4 であり、ウルツァイト構造を有する ZnO と一致した。このことから、 $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜の Zn 周囲の局所構造は、ウルツァイト構造の ZnO と一致しており、500°C までの加熱では変化しない。

図 3 に、作製したままならびに 500°C 加熱した $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜およびマグネタイト粉末標準物質について測定した FeK-edge 吸収スペクトルを示す。 $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜の吸収スペクトルは、加熱処理によらず、非常に弱く、RDF を求めることはできなかった。しかし、吸収スペクトルの形状は、作製したままと 300°C 以上で加熱を施した試料で異なっており、加熱温度と共に $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜中の Fe 原子周囲の局所構造が変化していることを示唆している。

4. まとめ

室温で強磁性を示す $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜中の Zn ならびに Fe 原子周囲の局所構造ならびにその加熱に伴う変化を明らかにするために、Fe ならびに ZnK-edge の X 線吸収スペクトル測定を行った。その結果、Zn 原子の局所構造は ZnO 中の Zn と同じであり、加熱によっても変化しなかった。一方、Fe 原子については RDF を求める事はできなかったが、飽和磁化の変化に対応して吸収スペクトルの形状も変化しており、 $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜の磁氣的性質に Fe 原子周囲の局所構造が関与していることを示している。今後、SDD 検出器を用い、さらに詳細に FeK-edge 吸収スペクトル測定を行い、Fe 原子の局所構造変化を明らかにし、磁氣的性質との関係を明確にすることが必要である。

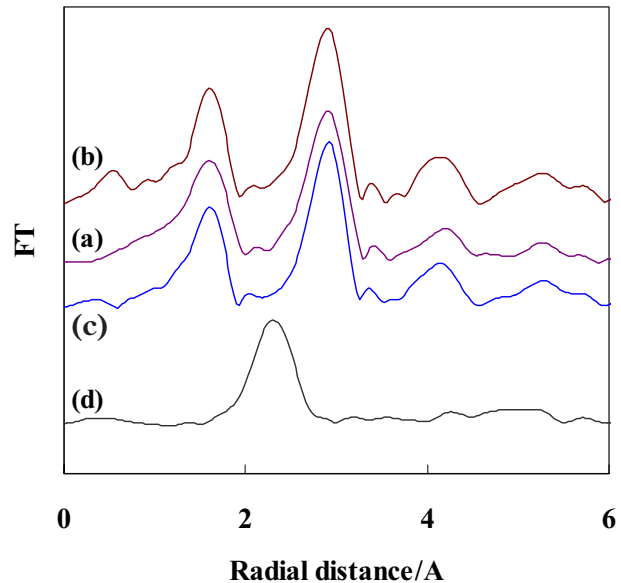


図 2 作製したまま(a)ならびに500°C加熱した(b) $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜およびZnO(c)、Zn(d)標準物質のZnK-edgeEXAFSのフーリエ変換

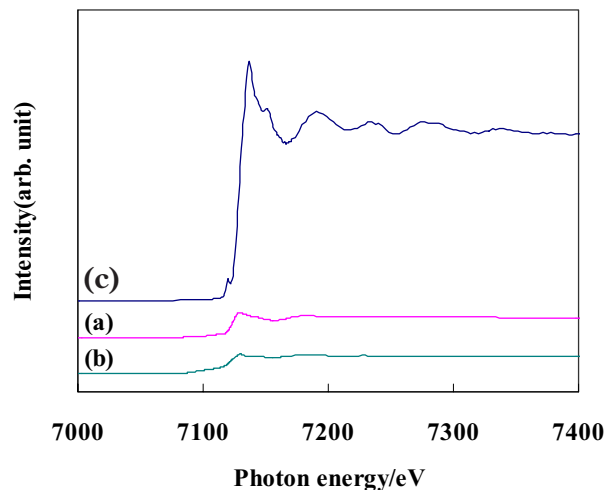


図 3 作製したまま(a)ならびに500°Cで加熱した $\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ 膜ならびにマグネタイト標準物質(c)のFeK-edgeX線吸収スペクトル