

## トライアルユース実施報告書

- 実施課題番号: 2003B0223-NI-np-TU
- 実施課題名: 室温強磁性透明酸化亜鉛半導体膜中の不純物遷移元素の局所構造に関する研究
- 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 TiO<sub>2</sub> 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、CeO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (0.15 < x) 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。この強磁性 Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>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。また、Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (0.15 > x) 膜は室温で磁気ヒステリシスを全く示さなかった。

本研究では、Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (x: 0.06, 0.10, 0.19) 膜について SPring8 の放射光による XAFS 測定を行うことによって、遷移金属不純物(Fe)の局所構造変化を明らかにすることを試みた。

## 2. 実験方法

$\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  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 被覆石英基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 ( $x=0.06, 0.10, 0.19$ ) を作製した。

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もしくは単素子 SDD 半導体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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 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. $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 膜の磁氣的性質

$\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0.15 > x$ ) 膜は、室温でヒステリシスを示さなかった。しかし、 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0.15 < x$ ) 膜は、室温で磁気ヒステリシスを示し、飽和磁化は膜中の Fe 含有率の増加に伴い増加した。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.32$ ) 膜の飽和磁化は 6.2 emu/cc、保磁力は 850 e であった。

### 3-2. Fe ならびに Zn 原子の局所構造

図 1 に、 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 0.15$ ) 膜についてライトル検出器を用いて測定した ZnK-edge 吸収スペクトルから求めた動径分布関数 (RDF) を示す。比較のために透過法により測定した ZnO 粉末標準物質についての RDF も示す。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 0.15$ ) 膜の RDF は、Fe 含有率によらずほぼ一定であり、標準の ZnO の RDF に一致している。第一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 0.192 nm、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、 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 0.15$ ) 膜の Zn 周囲の局所構造は、ウルツァイト構造の ZnO と一致していることが確認できた。

図 2 に、 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.06, 0.10, 0.19$ ) 膜についてライトル検出器を用いて測定した FeK-edge 吸収スペクトルを示す。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.06, 0.10$ ) 膜の吸収スペクトルは、非常に弱く、RDF を求めることはできなかった。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.10, 0.19$ ) 膜の吸収スペクトルの形状は類似しているように見える。単素子 SDD 検出器では、散乱光が極めて強く、蛍光を検出する

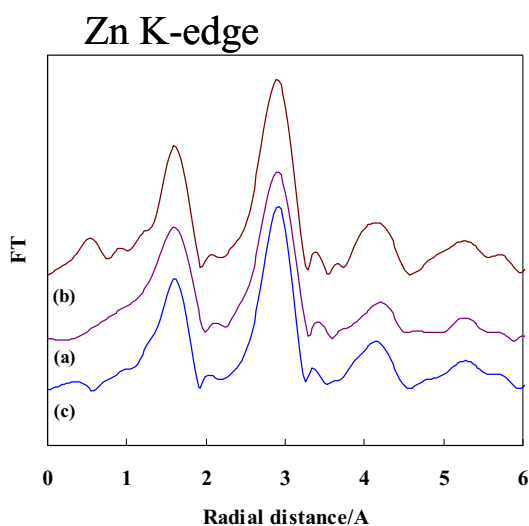


Fig.1 RDF for  
(a)  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.06$ )  
(b)  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.19$ )  
(c) ZnO standard

ことができなかつた。

図3に、 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.19$ ) 膜ならびにマグネタイト標準試料について求めた RDF を示す。

マグネタイト標準試料では Fe 原子が A-サイトと B-サイトの 2 種類の占有位置を有するため、RDF の第 1 ならびに第 2 ピークに分離が見られる。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.19$ ) 膜についての RDF はマグネタイト膜の RDF とは大きく異なっており、 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.19$ ) 膜中の Fe 原子周囲の局所構造はマグネタイト膜と大きく異なっている。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.19$ ) 膜の RDF の第 1 ピークについてピークフィッティング法により求めた Fe-O 結合の距離は 0.192nm、O の配位数は 4 であり、ZnO 中の Zn-O 結合と類似している。第 2 ピークについて求めた Fe-O-Fe(Zn) 結合の距離は約 0.3nm であり、ZnO の Zn-O-Zn 結合距離と類似している。しかし、ピーク強度は ZnO 中の Zn から求めた RDF に比べるとかなり低い。また、0.3nm 以上での RDF の形状も大きく異なっている。このことは、 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.19$ ) 膜における第 2 隣接位置以降の構造が ZnO 中の Zn 原子と異なっ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  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  膜中の Zn ならびに Fe 原子周囲の局所構造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 と同じであった。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x<0.10$ ) 膜については蛍光が弱く RDF を求める事はできなかつた。 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.19$ ) 膜について求めた RDF から、Fe 原子周囲の局所構造が ZnO 中の Zn 原子の局所構造とは異なっていた。今後、斜入射装置ならびに SSD 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。

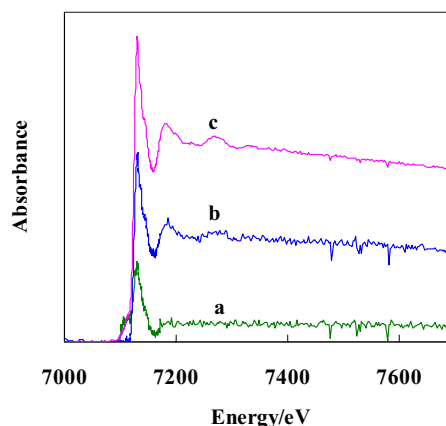


Fig.2 Fe K-edge spectra for  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  films (a:0.06, b:0.10, c:0.19).

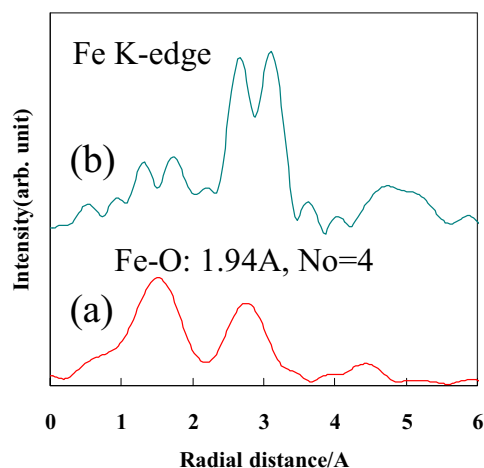


Fig.3 RDF for (a)  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x=0.19$ ) and (b) magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) standard