

## グラニューラー積層構造 FeZnO スパッタ膜の構造特性

## Local structure analysis of sputtered FeZnO thin films by XAFS

坂本 勲<sup>a</sup>, 安本 正人<sup>b</sup>, 木下 量介<sup>a</sup>, 中山 浩<sup>a</sup>, 小池 正記<sup>b</sup>, 本多 茂男<sup>c</sup>  
片山 真祥<sup>d</sup>, 稲田 康宏<sup>d</sup>

Isao Sakamoto<sup>a</sup>, Masato Yasumoto<sup>b</sup>, Ryosuke Kinoshita<sup>a</sup>, Hiro Nakayama<sup>a</sup>, Masaki Koike<sup>b</sup>,  
Shigeo Honda<sup>c</sup>, Misaki Katayama<sup>d</sup>, Yasuhiro Inada<sup>d</sup>

<sup>a</sup>法政大学, <sup>b</sup>産業技術総合研究所, <sup>c</sup>島根大学, <sup>d</sup>立命館大学

<sup>a</sup>Hosei University, <sup>b</sup>AIST, <sup>c</sup>Shimane University, <sup>d</sup>Ritsumeikan University

Fe 原子を含む酸化亜鉛薄膜のような希薄磁性半導体は、室温で強磁性を示す可能性があるなど興味を持たれている。ヘリコンプラズマスパッタ装置を用いて作製された ZnO/FeZnO の積層構造薄膜について、X 線吸収微細構造 (XAFS) で Fe についての電子構造を測定したことについて報告する。その結果、Fe の K 吸収端 XANES 測定によって、ZnO/FeZnO 薄膜中には Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> が混合状態であることが示された。

The dilute magnetic semiconductors (DMS) such as Fe-doping ZnO thin films are interested in the properties of room temperature ferromagnetism. We report on electronic structures measured by X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) in ZnO/FeZnO multilayered thin films prepared by helicon plasma sputtering. As a result, it has been demonstrated that Fe ionic state is a mixture of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in the ZnO/FeZnO thin films from Fe K-edge X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) spectra.

**Keywords:** dilute magnetic semiconductor (DMS), ferromagnetism, multilayer, XAFS, Fe K-XANES

**背景と研究目的:** 近年、遷移元素を含む半導体材料は、室温以上の温度において強磁性特性を示すなど半導体バルク材料とは異なった興味深い物性を示すことから注目されている。中でも、ZnO のような非磁性酸化物半導体を母材として、Fe 原子のような遷移金属原子を微量含む「希薄磁性半導体」は、強磁性状態の発現や磁気抵抗特性 (MR 特性) など従来の半導体材料にはない諸特性から、将来のスピントロニクス材料として期待されている [1,2]。そのために、世界各所において磁気特性、構造特性等について研究が行われているが、相矛盾する結果が得られており、現在のところ諸特性について信頼性の高い基礎的データの更なる集積が望まれている段階にある。このような希薄磁性半導体の作製方法としては、ゾル・ゲル法、イオン注入法などいろいろな方法が試みられているが [3,4]、本研究においては、他ではあまり研究例が見られない多層膜構造を持った希薄磁性半導体試料を作製した。多層膜は、ヘリコンプラズマ

スパッタ法を用いて、例えば FeZnO/ZnO 多層膜では、FeZnO 層と ZnO 層を交互に 30 層積層して作製している (Fig.1 参照)。この方法では、FeZnO 層の厚みを変化させることによって、見かけ上の Fe 濃度を変化させた試料を作製することができる。このような組成に対する特性の変化を原子レベルで理解するためには FeZnO 層中での Fe および Zn の電子状態や局所構造を明らかにする必要がある。本研究においては、X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) 法を用いて、ZnO/FeZnO 膜の構造と構成している Fe 原子の電子状態との関係を調べた。

**実験:** 測定試料は、ZnO/FeZnO 多層膜において積層構造を示す。多層膜は、Fe と ZnO の 2 元ターゲットを用いてヘリコンプラズマスパッタ装置により作製した。Si 基板上に ZnO 膜の付着中に、Fe 膜の付着を一時的に同時に行うことによって、ZnO/FeZnO 多層膜を作製した。そして、Fe の付着時間を変えることによ

って、見かけ上Fe濃度を変化させた試料を作製した。Fig.1に作製したZnO/FeZnO多層膜の構成図を示す。Feの濃度としては、1.2, 2.3, 3.3, 4.3, 5.4, 6.5 atom %と変えて作製した。これらの試料を用いて、立命館大学SRセンターBL-3 (XAFSビームライン)において、ZnO/FeZnO膜の構成原子であるFeのK吸収端のX-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)測定を行った。XANES測定においては、測定試料以外に標準試料としてFeO(+2), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(+3)も測定して、価数の比較を行った。BL-3では分光結晶はSi(220)を用い、測定モードは蛍光測定モードを利用した。測定エネルギー範囲は7076 ~ 7180 eV、測定エネルギーステップは0.35 eV/stepであった。入射X線に対して90°の角度で蛍光検出器(3素子SSD)を設置して測定を行った。

**結果、および、考察：** Fig. 2 には、ZnO/Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (X=0.023), ZnO/Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (X=0.065), FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のFe K吸収端のXANES測定結果を示す。このスペクトルから、FeOは2価、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は3価であることから、ZnO/Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (X=0.023), ZnO/Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O (X=0.065)では、それぞれ2価Feと3価Feが混合状態であることが示された。また、7110 eV近傍にFeのpre-edgeピークが測定された。測定試料に含まれるFeの濃度による吸収端エネルギーのシフトが観測され、FeZnO層厚の増加に伴い、Feの価数の割合 (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) が減少することが分かった。すなわち、FeZnO層厚の増加に伴い、Fe<sup>2+</sup>の割合が増加した。

## 文 献

- [1] I. Sakamoto, S. Honda, H. Tanoue, M. Koike and S. Purwanto, J. Magn. Mag. Mater 290-291 (2005)78-81.
- [2] R. Kinoshita, I. Sakamoto, N. Hayashi, K. Nomura, S. Honda, T. Ishida, S. Iio, H. Tashiro and T. Toriyama, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 01BE01.
- [3] L. Xu and X. Li, Journal of Crystal Growth 312 (2010)851.
- [4] R. Saleh, S. Purbo and A. Fishli, J. Magn. Mag. Mater 324 (2012) 665-670.

## 論文・学会等発表 (予定)

[C]口頭発表

- [1]木下量介, 中山浩, 坂本勲, 安本正人, 小池正記, 本多茂男, 2011 年秋季応用物理学会学術講演会, 2011 年 9 月、山形大学
- [2] H. Nakayama, T. Ishida, R. Kinoshita, S.

Purwanto, I. Sakamoto, S. Honda, M. Koike, M. Yasumoto, N. Hayashi and T. Toriyama, ISPlasma 2012、2012 年 3 月、中部大学  
 [3]橋岡弘樹、神野達哉、岡寄聡、坂本勲、小池正記、安本正人、林伸行、本多茂男、第 13 回メスバウアー分光研究会シンポジウム、2012 年 3 月、東京大学  
 [4]中山浩, 坂本勲, 安本正人, 小池正記, 本多茂男, 2012 年秋季応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月、愛媛大学 (予定)

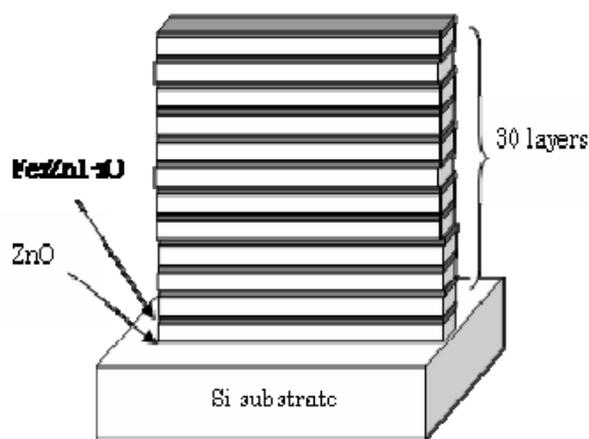


Fig. 1. Structure of ZnO/FeZnO multilayer.

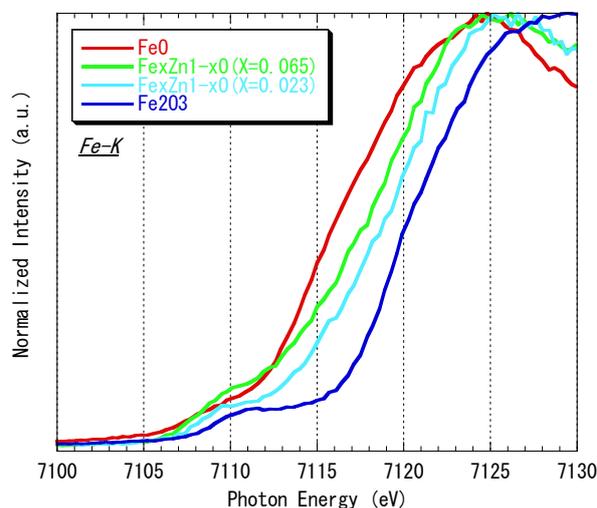


Fig. 2. Observed Fe K-edge XANES spectra of multilayer Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films.