

氏 名	品 川 勉
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2606 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学位論文題目	Studies on ZnO Based Magnetic Semiconductor Films Prepared by Soft Solution Processes (ソフト溶液プロセスで作製した ZnO ベースの磁性半導体薄膜に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 栗 倉 泰 弘 教 授 田 中 功 教 授 乾 晴 行

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、鉄イオンを導入した酸化亜鉛磁性半導体薄膜を、水溶液を用いた化学的手法により作製し、その薄膜組成、構造、および光学的・電氣的・磁氣的性質を論じた結果をまとめたものであって、全6章とまとめからなっている。

第1章は序論であり、スピントロニクス材料としての磁性半導体の重要性を述べ、本研究の工学的位置づけを行っている。

第2章では酸化亜鉛ベースの磁性半導体薄膜の湿式作製と得られた膜の性質及び構造を論じている。温度 333K の 0.03M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -0.01M DMAB 水溶液から触媒処理を施したガラス基板に析出させた厚さ 220nm の ZnO 膜を、さらに温度 323K の 0.01M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -0.03M DMAB 水溶液に浸漬することによる酸化亜鉛ベースの磁性半導体薄膜の湿式創製を熱力学的立場から論じている。この薄膜の組成は $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ であり、波長範囲550から 800nm で80%の光学透過性を示す、バンドギャップ 3.33eV の半導体である。また、この膜は室温で磁氣的ヒステリシスを示し、その磁気モーメントは $0.1\mu_B/\text{Fe}$ であること、さらに X 線回折および TEM 観察の結果この膜中の ZnO は $\langle 0001 \rangle$ 方向に優先配向していること、立方晶スピネル構造のフェライトが ZnO の結晶粒界に偏析しているハニカム構造であることを報告している。このような $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 膜の微細構造は EDS を備えた高分解能 TEM による解析によっても支持されている。

第3章では湿式法で作製した $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 膜の磁性の発現機構を論じている。この膜の拡張 X 線吸収微細構造および軟 X 線磁気円偏光二色性をシンクロトロン放射光を使って調べ、膜中の鉄原子の周りの局所構造と磁性の原因を検討した結果、湿式法による鉄イオンの導入により、ZnO マトリックス中に亜鉛イオンを組み込んだ結晶性の低い立法晶スピネル構造のマグネタイト薄片が形成されることを示唆している。また、室温での強磁性が酸素原子を仲立ちとする $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{A})$ - $\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{B})$ カチオン間の超交換相互作用に起因することを推察している。さらに、第2章で述べた TEM 観察結果とも合わせ考察し、この磁性半導体薄膜は六方晶の ZnO 結晶が磁性薄膜に取り囲まれた構造を持ち、これは半導体物質と磁性物質の混成材料を目指す新しい構造であると報告している。

第4章は $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 膜の熱処理効果について論じている。この薄膜に真空中、温度 773K、1 時間の熱処理を行い、得られた薄膜を TEM により観察した結果、膜は直径 20nm のスピネル構造を持った酸化鉄粒子が ZnO マトリックス内に分散した構造であることを確認した。熱処理後の薄膜は飽和磁化 34.2emu cm^{-3} 、キュリー温度 600K ならびに約 -0.35% の負の磁気抵抗効果を示した。さらに、薄膜は可視光領域で高い透明性を持つ n 型半導体であることがわかった。このような多様な性質は強磁性酸化物粒子と ZnO 半導体マトリックスからなるヘテロ・グラニューラ系によって発現したことを報告している。

第5章では第4章で述べた熱処理を行った $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 膜の、シンクロトロン放射光を使った Fe-K 吸収端および Zn-K 吸収端の拡張 X 線吸収微細構造と $L_{2,3}$ 端の軟 X 線磁気円偏光二色性を調べ、鉄原子及び亜鉛原子の局所構造と磁気構造を論じている。その結果、ZnO マトリックス中に分散しているスピネル構造を持つ鉄酸化物粒子は、亜鉛フェライト、 $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}]_{\text{A}}[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_{1+x}]_{\text{B}}\text{O}_4(x=0.5)$ でこれが強磁性を引き起こしていることを明らかにすると共に、溶液プロセス

が半導体マトリックスと磁性粒子の混成からなる高機能物質を創製する可能性を示唆している。溶液プロセスは p 型半導体のような抵抗の高い物質にも適用可能なので、フォトン、電子、スピンの関係する新しいデバイス開発への引き金になることを主張している。

第 6 章は温度範囲 473K から 873K の種々の温度で $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 膜の熱処理を行い、この熱処理が膜の構造および磁氣的、電氣的、光学的性質に及ぼす影響を論じたものである。熱処理温度により X 線回折結果はほとんど変化しなかったが、磁氣的、電氣的、光学的性質は大きく変化することを述べている。強磁性を引き起こすスピネル構造を持つ鉄酸化物相は熱処理温度の上昇とともに成長し、鉄原子の周りには規則配列をした局所構造が広がり、結果として磁化率を大きく上昇させる。また、磁気円偏光二色性を調べた結果、超交換相互作用をもつスピン分極した鉄イオンの量が熱処理温度の上昇にともない線形に増大することを明らかにしている。一方、熱処理温度を変えても、 $\langle 0001 \rangle$ 方向に優先成長した wurtzite 型の ZnO マトリックスの局所構造はほとんど変化しない。鉄原子を導入しない ZnO と比較して、キャリア濃度が増大するのは ZnO マトリックス中の Zn^{II} カチオンを Fe^{III} カチオンが置換したためと報告している。最後に、 $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 膜の磁氣的、電氣的、光学的性質の熱処理温度依存性の観点から、ヘテロ・グラニューラー構造の透明な強磁性半導体薄膜を作製する際の最適熱処理温度範囲は 773K から 873K であると結論している。

最後のまとめでは本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、鉄をドーブした酸化亜鉛磁性半導体薄膜を新しい湿式法により作製すると共に、薄膜の微細構造と磁氣的、電氣的、光学的性質を明らかにすることを目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 触媒処理を施したガラス基板上に温度 333K の硝酸亜鉛-ジメチルアミンボラン (DMAB) 水溶液から酸化亜鉛薄膜を析出させ、それを硝酸鉄-DMAB 水溶液に浸漬することにより鉄の導入をおこない、組成 $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ で磁気モーメント $0.1\mu_B/\text{Fe}$ およびバンドギャップ 3.33eV の磁性半導体薄膜の作製に成功している。また、酸化亜鉛薄膜の粒界に薄い強磁性鉄酸化物相が偏析していることを明らかにした。

2. 熱処理を行った $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 薄膜中には、直径 20nm のスピネル型鉄酸化物粒子が酸化亜鉛相に分散していることを確認すると共に、この薄膜は高い光透過性を有する n 型半導体であり、磁気モーメント $0.5\mu_B/\text{Fe}$ 、キュリー温度 600K の磁性ならびに約 -0.35% の負の磁気抵抗効果を示すことを明らかにした。この磁気抵抗効果の値は乾式法で作製した薄膜の報告値と同程度であり、このような酸化亜鉛と強磁性酸化物粒子から成るヘテロ・グラニューラー型磁性半導体の湿式創製は初めての例である。

3. $\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.81}\text{O}$ 薄膜の物性に及ぼす熱処理温度の効果を、温度範囲 473 から 873K で調べ、熱処理によって薄膜中の鉄近傍の局所構造が低い結晶性のものから、良好なスピネル型構造に変化すること、さらに超交換相互作用を有するスピン分極した鉄原子の量が熱処理温度に比例して増加すること、その光学的・電氣的・磁氣的性質が大きく変化することを確認した。また、これらの研究結果に基づき、最適の熱処理温度は 773 から 873K であることを見いだしている。

本論文は、酸化亜鉛ベースの磁性半導体薄膜の創製と、得られた薄膜の構造と性質ならびにそれに及ぼす熱処理効果を論じたもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 18 年 1 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。