

アモルファス Fe-Te 合金薄膜の研究

東大生研 徳満和人 井野博満

MX 型、MX₂ 型層状化合物を形成する系である Fe-Te 系において、RF スパッタ法で非晶質化を試みた。<15at% Te において Te 原子を置換型位置に過飽和に固溶した α Fe 相、約 15at% Te ~ 約 55 at% Te 及び 80at% Te 近傍において非晶質相が得られ、その構造・結晶化過程を X 線回折、メスbauer 分光を用いて研究した。

1. 緒言

カルコゲン (S, Se, Te) は王冠構造や鎖構造をとり、その遷移金属との化合物は MX 型、MX₂ 型層状構造を形成し、また不定比構造となりやすく、物性的に興味を持たれる。これら構造において非晶質相を得ることができれば、層状構造の形成機構に関する有意義な知見が得られる。しかし、残念ながら、このような試みはなされていない。我々は磁性薄膜の可能性と Fe 原子がメスbauer 核種であることから Fe-Te 系において非晶質化を試みた。図 1、図 2 に Fe-Te 状態図と β 相 ($\text{FeTe}_{0.9}$) の結晶構造を示した。 β 相は anti-PbO 型であり C 軸方向に Fe-Te-Fe 層が形成されており、化学量論組成からずれた過剰な Fe 原子は層間において四つの四角錐に囲まれた谷間に入る。 γ 相 ($\text{FeTe}_{1.2}$), δ 相 ($\text{FeTe}_{1.5}$) は NiAs 型であり、これも層状構造である。 ϵ 相は FeS_2 型である。これらはいずれも NiAs 型から導くことができる。

2. 実験方法

液体急冷法では試料作製が困難であり、通常の RF スパッタ法により膜厚 ~ 5000 Å の試料を作製した。表 1 にスパッタ条件を示した。また、膜厚効果用試料、基板温度効果用試料として膜厚 ~ 2 μm の厚膜や基板温度 200°C の試料も作製した。

表 1 スパッタ条件

基 板	ポリイミドフィルム
膜形成速度	0.95 Å / s
基板温度	40°C
ターゲット	60 ϕ 複合ターゲット
スパッタガス	2.7 Pa
スパッタ電力	100 W

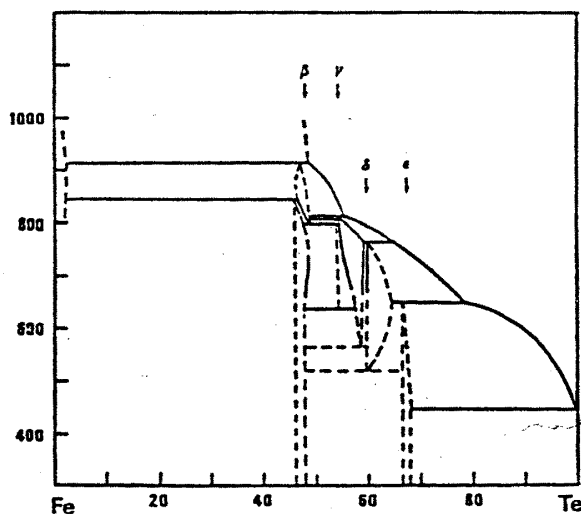


図 1 Fe-Te 状態図

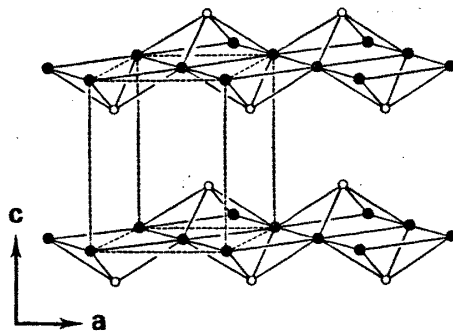


図 2 β 相 ($\text{FeTe}_{0.9}$) の結晶構造
○は Fe 原子、●は Te 原子。

3. 実験結果

(1) α -Fe(Te)過飽和固溶体及び非晶質相の形成

X線回折の結果から約15at% TeではTe原子を置換型位置に過飽和に固溶した α -Fe相、約15at% Te～約55at% Te及び約80at% Te近傍において非晶質相が形成された。非晶質ハローは非常に弱かったが、後記するメスbauer分光からも非晶質化していることが確認された。

図3にFe側の組成におけるX線回折の結果を示した。数at% Te以下においては(110)面、数at% Te～約15at% Teでは(200)面であり、textureの強い構造であることが分かる。Te原子が α -FeのBCC格子にランダムに固溶しているとしてこれほど強いtextureを生ずるとは考え難い。我々は以前高温スパッタでTe原子が体心位置に規則化したB2構造を取ることを示した。従って、今の場合もX線回折では測定できないような短範囲規則化が起こっている可能性があり、メスbauer分光測定を行なった。図4に13at% Teのメスbauerスペクトルを示した。このスペクトルは5つの強磁性スペクトルでfittingされたが、このことは5種類のFeサイトがあることを示唆している。表2にメスbauerパラメータを示した。各成分が隣接位置にTe原子を1, 2, 3個…持つFe原子によるものと仮定して、ランダム分布とB2型規則化の場合において、その面積強度がどのようになるかを比較した結果を表3に示した。Te原子はBCC格子において体心位置に規則化する傾向があることが分かる。

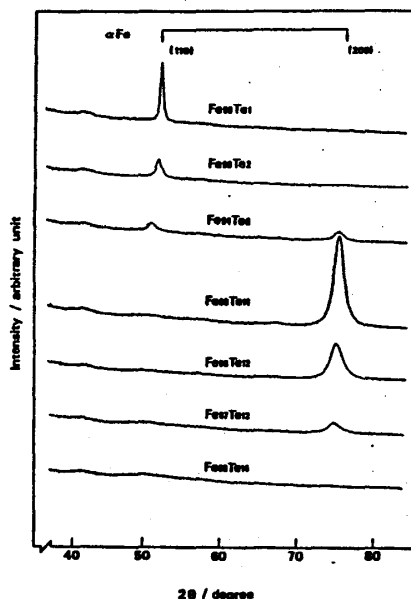


図3 Fe側試料におけるX線回折プロファイル

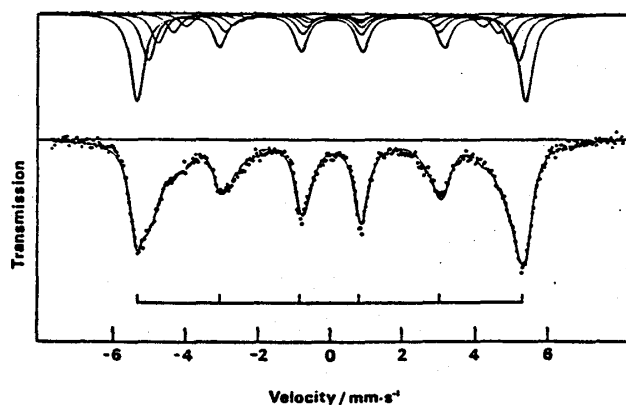


図4 $\text{Fe}_{87}\text{Te}_{13}$ 膜のメスbauer分光スペクトル

表2 $\text{Fe}_{87}\text{Te}_{13}$ 膜のメスbauerパラメータ

成分	内部磁場 (KOe)	異性体シフト (mm/s)	四極子分裂 (mm/s)	面積強度比
a	332	0.09	0.03	0.446
b	317	0.15	0.05	0.239
c	301	0.16	0.02	0.152
d	278	0.22	0.09	0.098
e	254	0.18	0.10	0.065

表3 $\text{Fe}_{87}\text{Te}_{13}$ 膜の面積強度の比較

成分	実験値	ランダム分布	B2規則化	92%規則化
a	0.446	0.328	0.476	0.434
b	0.237	0.392	0.145	0.219
c	0.154	0.205	0.179	0.179
d	0.097	0.061	0.126	0.111
e	0.066	0.014	0.074	0.057

図5に非晶質相におけるメスbauerスペクトルを示した。市販の典型的な非晶質強磁性体のスペクトルであるが、 $>43\text{at}\% \text{Te}$ では常磁性スペクトルに変化している。図6に $\text{Fe}_{57}\text{Te}_{43}$ における低温測定(77K)のスペクトルを示した。磁気分裂したスペクトルを示しているが、平均内部磁場($\sim 295\text{KOe}$)からみて強磁性規則相によるものであろう。組成の近い β 相($\sim 47\text{at}\% \text{Te}$)は反強磁性体(反強磁性キュリー点 63K 、ネール点 -130K)であるが、これとの関係は今後問題となろう。図7に非晶質膜におけるキュリー点の変化の概念図を示した。

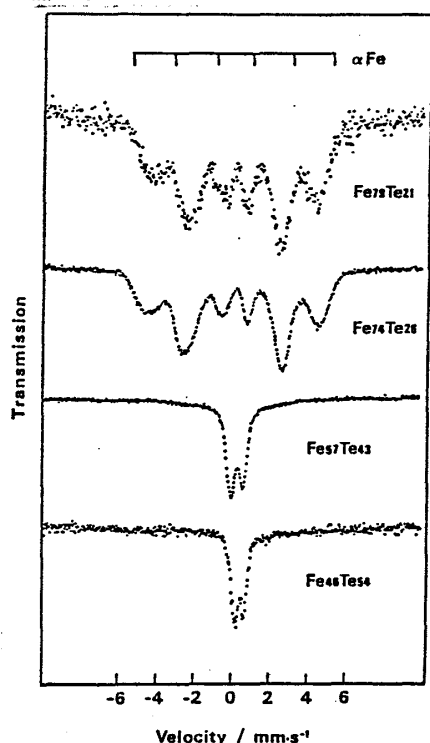


図5 非晶質Fe-Te膜のメスbauerスペクトル

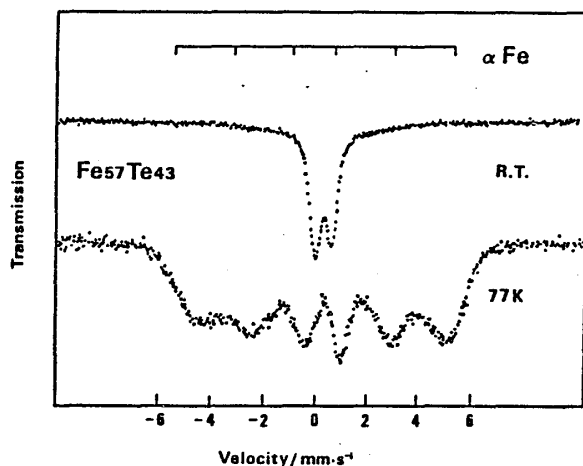


図6 非晶質 $\text{Fe}_{57}\text{Te}_{43}$ 膜の低温でのスペクトル

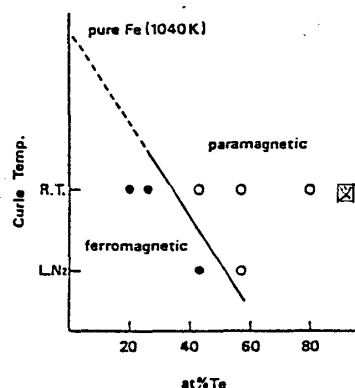


図7 非晶質Fe-Te膜のキュリー点とTe濃度の関係の概念図

(2) 非晶質 Fe-Te 薄膜の結晶化過程

26Te , 43Te , 54Te の3非晶質試料について 500K での結晶化を行なった。 43Te , 54Te は β 相($\text{FeTe}_{0.9}$)近傍の試料である。図8に 43Te のX線回折の結果を示した。 β 相の回折線と共に未知の回折線が得られ、表4に整理した結果を示した。これから格子定数 $\sim 6.23\text{\AA}$ の新しい構造ができていることが分かる。また、回折面が (100) , (200) , (300) , (400) であることから、この構造が強い textureを持ったある種の周期構造であることが示唆される。 54Te においても同様な結果が得られ、 26Te では

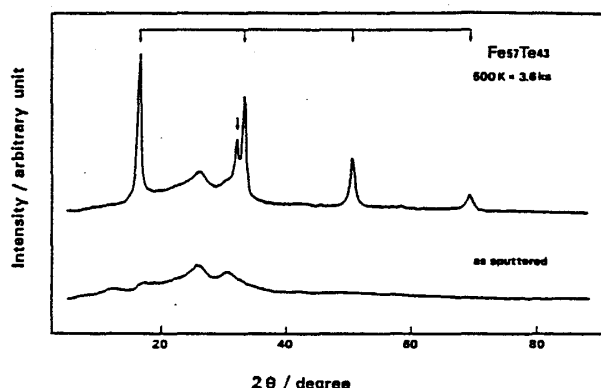


図8 非晶質 $\text{Fe}_{57}\text{Te}_{43}$ の結晶化

表4 $\text{Fe}_{57}\text{Te}_{43}$ 膜における回折線

2θ	$\sin^2\theta$	比	S	hkl	a	d
16.5	0.021	1	1	100	6.23	6.23
33.0	0.081	3.94	4	200	6.23	3.14
50.6	0.183	8.86	9	300	6.23	2.09
69.3	0.323	15.41	16	400	6.23	1.57

その周期は $\sim 8.02 \text{ \AA}$ であった。 $\sim 6.23 \text{ \AA}$ は β 相のC軸($6.28 \text{ \AA}$)とほぼ同一であり、図4に示したFe-Te-Fe層がa軸方向にずれた構造や、Teの基本格子は完成しておりTe原子層間のFe原子配列が乱れた構造等の可能性が考えられる。

(3) 膜構造に及ぼす基板温度・膜厚の影響

$\text{Fe}_{59}\text{Te}_{41}$, $\text{Fe}_{72}\text{Te}_{28}$, $\text{Fe}_{74}\text{Te}_{26}$ の試料を基板温度 200°C で作製し、基板温度が膜構造に及ぼす影響を調べた。いずれの試料も基板温度 $= 40^\circ\text{C}$ ではX線回折でハローパターンを示す非晶質である。図9にX線回折の結果を、図10にメスバウアースペクトルを示した。X線回折の結果は結晶化がほぼ完了しており周期(層状)構造が形成されていることを示している。表5に各々の周期を示した。しかし、メスバウアースペクトルは非晶質特有のプロファイル、巾広で第2ピーク>第1ピーク、を示しており、Fe原子から見る限り“乱れた”構造と言わざるを得ない。(2)で示唆した構造と何らかの関係があるものと思われる。また周期に関して、(2)の結果を含めて ~ 6 , 8 , $11 \text{ \AA}$ しか得られていないことは興味深い。

表5 高温スパッタで得られた相の周期($\text{\AA}$)

26at% Te	~ 11.2
28at% Te	~ 11.0
	$+ \sim 8.3$
41at% Te	~ 8.1

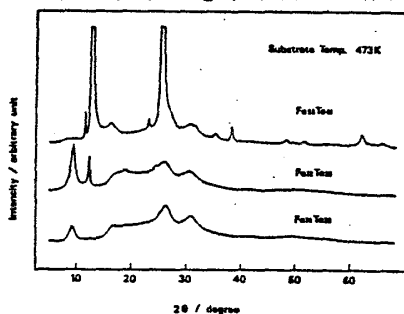


図9 高温スパッタ試料のX線回折プロファイル

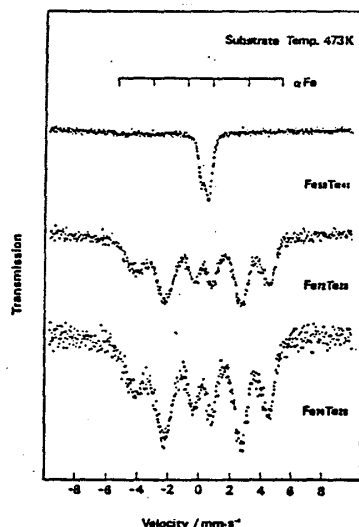


図10 高温スパッタ試料のメスバウアースペクトル

図11に膜厚によるメスバウアースペクトルの変化を示した。厚膜($\sim 2 \mu\text{m}$)では第2ピーク>第1ピークであり自発磁化の平均方向は膜面平行であるが、薄膜($\sim 0.5 \mu\text{m}$)では第1ピーク>第2ピークであり膜面垂直な方向に立ち上がってきていることが分かる。表6に概算による自発磁化の膜厚による変化を示した。膜厚効果は非晶質試料で顕著なように思われる。

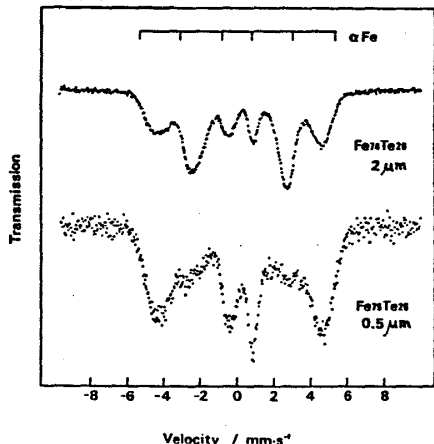


図11 膜厚によるメスバウアースペクトルの変化

表6 膜厚による自発磁化の平均方向の変化(膜面となす角度)

	$\sim 2 \mu\text{m}$	$\sim 0.5 \mu\text{m}$
$\sim 25\text{at\% Te(amor.)}$	0	55
$\sim 22\text{at\% Te(amor.)}$	0	45
$\sim 13\text{at\% Te(crys.)}$	50	55

最後に、試料作製に関して千葉潔氏(帝国)の協力を得たことを記しておく。

参考文献 徳満和人 学位論文(1985)