

(様式第4号)

Fe 酸化物の XAFS 測定と小角散乱測定 Measurements of XAFS and SAXS for iron oxides

古曳重美, 下岡弘和, 岡田浩一, 河原克則
Shigemi Kohiki, Hirokazu Shimooka, Koichi Okada, Kastunori Kawahara

九州工業大学
Kyusyu Institute of Technology

1. 概要

ITO 中に存在する In 置換 Fe_3O_4 ナノ粒子の局所構造を調べるため、Fe ドープ ITO (Fe@ITO) 薄膜試料の Fe K 吸収端 XAFS を測定した。

また、 Fe_3O_4 ナノ粒子のサイズ分布を評価するため、上記 Fe@ITO 薄膜試料について SAXS を測定した。

(English)

Measurement of XAFS on the Fe K edge was carried out to investigate fine structure of In-substituted Fe_3O_4 nanoparticles in Fe@ITO thin films.

SAXS was also measured to examine size distribution of the nanoparticles in the films.

2. 背景と研究目的：

我々はこれまでに室温強磁性を示す Fe ドープ ITO (Fe@ITO) を実現した^{1,2)}。TEM による構造解析から、Fe@ITO は ITO マトリックス中に Fe_3O_4 ナノ粒子が分散配置されたものであることが明らかになっている³⁾。

2006 年 7 月に Fe@ITO の FeK 吸収端を測定し、XANES スペクトルから Fe_3O_4 の存在を確認した。動径分布関数から Fe_3O_4 ナノ粒子の局所構造はバルク結晶に比べて緩和していることが分かった⁴⁾。一方、TEM より、 Fe_3O_4 ナノ粒子を構成している Fe_3O_4 単位胞の Fe サイトの一部が Fe@ITO のマトリックスを構成する In で置換されている可能性があることがわかった。In が Fe サイトを置換した Fe_3O_4 ナノ粒子の局所構造は Fe@ITO の磁気特性や電気特性に影響を与える可能性がある。そこでまず、Fe 濃度および熱処理条件を変えて Fe_3O_4 に対する In の置換量を変化させた Fe@ITO を作製し、これについて FeK 吸収端を測定することを考えた。これにより、In 置換量を変化させた Fe_3O_4 中の Fe 周りの局所構造について知見が得られると期待した。

もちろん、 Fe_3O_4 ナノ粒子のサイズやその分布状態も Fe@ITO の特性に大きく影響する。そこで、X 線小角散乱法 (SAXS) を用いて粒子のサイズとその分布の評価を試みた。

3. 実験内容：

XAFS 測定:

Fe@ITO 粉末および Fe@ITO 薄膜について測定を行った。

粉末の場合、重量比でおよそ Fe@ITO : BN = 1:10 となるように Fe@ITO と BN を混合後、ペレット状に成形し試料を準備した。透過および蛍光配置でこの試料の FeK 端 XAFS の測定を行った。

薄膜の場合、透過および蛍光配置で FeK 端の XAFS を測定した。この膜は YSZ 基板の上に堆積しているため、透過配置では基板によって入射光がほとんど吸収されること、および蛍光配置では信号の SN 比が小さいことが午前中の実験で明らかになった。従って、その後は蛍光配置を採用し、SN 比を向上させるために条件をそろえた測定を繰り返し行い、データを蓄積した。

SAXS 測定:

Fe@ITO 薄膜について測定を行った。反射配置を採用した。入射光のエネルギーは 7 keV ($\lambda = 1.77 \text{ \AA}$) で、入射角は膜表面に対して 0.2° である。カメラ長は 190 cm である。また、参照データをとるため基板のみの反射配置 SAXS も測定した。

4. 結果、および、考察：

XAFS (Fe@ITO 粉末)

透過配置と蛍光配置の両者において、検出された信号の SN 比は小さく、明瞭なエッジジャンプや EXAFS 振動は見られなかった。これは試料中の Fe 濃度が非常に希薄であったことが原因と考えられる。

XAFS (Fe@ITO 薄膜)

SN 比を向上させるため、条件をそろえた測定を繰り返し行い、蓄積させたデータを平均化した。しかし、図 1 に示すようにエッジジャンプは小さく、SN 比も十分であるとは言い難い。また、求めた Fe 周りの動径分布関数は、去年の測定で得られた Fe@ITO 粉末のものと比較しても、大きく異なっていた。やはり、更なる SN 比の改善が必要である。

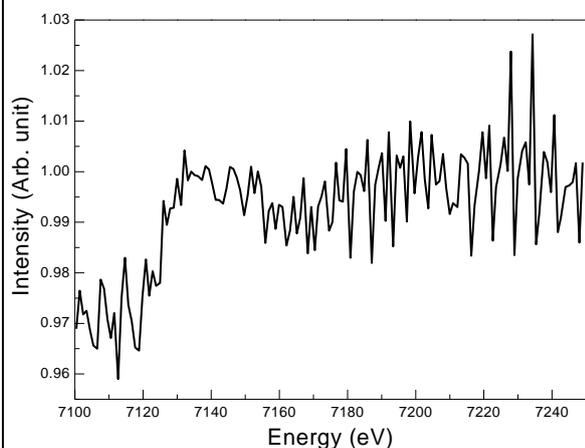


図 1. Fe@ITO 膜の FeK 端 XAFS スペクトル

2006 年 7 月、Fe@ITO 粉末の XAFS 測定を転換電子収量法で行い、SN 比が十分に大きく、明瞭なエッジジャンプおよび EXAFS 振動をもったスペクトルを得ることができた。今回の結果から、Fe 濃度が希薄な試料の XAFS を測定する場合、転換電子収量法が有効であることが分かった。

SAXS (Fe@ITO 薄膜)

YSZ 基板のみの場合における信号強度は、Fe@ITO/YSZ の場合のそれに比べると 1/100 程度であり、Fe@ITO/YSZ の SAXS 信号に YSZ 基板は殆ど寄与しないことがわかった。

Fe@ITO 膜は、ITO 膜の中に Fe₃O₄ ナノ粒子が分散配置された構造をもつことがわかっている。SAXS スペクトルの解析から見積もられた、Fe₃O₄ ナノ粒子の平均サイズは ~10 nm であった。さらに、この粒子サイズと磁気特性から粒子密度を見積もると $2 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ であった。従って、平均粒子間隔は 70 nm と求められた。この値は、スピン拡散長を議論するうえで非常に重要な情報である。

5. 今後の課題：

Fe@ITO 膜の Fe 濃度は希薄である。従って、FeK 端の XAFS スペクトルを得るために、転換電子収量法を用いた測定を行うことが今後の必須課題である。

ITO/YSZ の反射型 SAXS を測定することを考えている。ITO 膜からの寄与を差し引けば、より精度の高い粒子サイズや粒子密度の情報を得られると思われる。

6. 論文発表状況・特許状況

7. 参考文献

- 1) S. Kohiki et al, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L979
- 2) T. Ohno et al, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L975
- 3) K. Okada et al, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L823
- 4) 九州シンクロトロン光研究センター, 平成 18 年度研究成果報告会実施報告書 (2006) 71

8. キーワード

ITO (Indium Tin Oxide) :

ITO は In₂O₃ に不純物として Sn をドーピングすることで得られる、バンドギャップおよび低効率 (室温) がそれぞれ ~3.5 eV、 $\sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の透明導電体である。透明電極材料として広く普及している。

Fe₃O₄ :

Fe₃O₄ は逆スピネル構造をもつフェリ磁性体である。電気的特長としては、ハーフメタリックな電子構造に起因したスピン偏極キャリアを有し、低効率は室温で $\sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$ を示す。

スピン拡散長 :

強磁性体 (FM) と非磁性半導体 (NMS) を接続し、FM から NMS へ電流を流すことを考える。FM から放出されたスピン偏極したキャリアが NMS へと注入されると、キャリアはスピンの情報を保ちながら NMS 中を伝導していき、やがて非磁性の平衡状態へ緩和し、そのスピン情報を失う。このスピン情報を失うまでの距離をスピン拡散長と呼ぶ。