

## 希薄磁性酸化物(Zn,Co)OにおけるCo原子周辺の局所構造解析 Analysis of Local Structure around Co Atoms in Diluted Magnetic Oxide (Zn,Co)O

黒田 眞司<sup>a</sup>, 石川 諒<sup>a</sup>, 金澤 研<sup>a</sup>, 秋山 了太<sup>a</sup>, 大淵 博宣<sup>b</sup>  
Shinji Kuroda<sup>a</sup>, Ryo Ishikawa<sup>a</sup>, Ken Kanazawa<sup>a</sup>, Ryota Akiyama<sup>a</sup>, Hironori Ofuchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>筑波大学数理物質系物質工学域, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Institute of Materials Science, University of Tsukuba, <sup>b</sup>JASRI

希薄磁性酸化物(Zn,Co)Oにフッ素(F)をドーピングした薄膜試料に対して蛍光 XAFS 測定を行い、Co 原子周辺の局所構造および電子状態の解析を行った。薄膜試料はレーザーアブレーション(PLD)法によりサファイア基板上に積層し、Co 組成は 20%と一定で F のドーピング量を変化させた一連の試料を作製し、XAFS 測定により Co 周辺の局所構造がどのように変化するかを調べた。その結果、F 濃度が 1%以下の範囲では、Co-K 吸収端の XANES スペクトルおよび動径分布関数は、Co が Zn サイトを置換した純粋な希積相と考えられる Co 組成の低い(5%)試料で観測されるのと同じスペクトル形状を示した。これにより、F ドーピング(Zn,Co)O では Co 原子は母体のウルツ鉱型構造における Zn の置換サイトに位置することが明らかとなり、これらの薄膜試料で観測された磁化の増大は、異相の析出物によるものではなく、純粋な希積相に固有の磁性であることが示された。

**キーワード：** スピントロニクス、磁性半導体、不純物ドーピング、XAFS、XANES

### 背景と研究目的：

半導体ベースのスピントロニクス実現のためには、スピン偏極電子源の材料として強磁性となる半導体の材料開発が必要とされ、これまで半導体に磁性元素を添加した希薄磁性半導体(DMS)を対象とした物質探索が活発に行われている。我々は、酸化物ベースの DMS のうち最も良く研究されている物質の一つである(Zn,Co)O[1]を対象として、強磁性の発現とメカニズムの解明を目指した研究を行ってきた。最近我々のグループで、(Zn,Co)O にドナー性不純物であるフッ素(F)をドーピングすると磁化が増大することが見出された[2]。この磁化の増大の原因として、ドナー性不純物の媒介により Co スピン間に強磁性的相互作用が作用した可能性が考えられる。そこで本課題では、F ドーピング(Zn,Co)O に対して XAFS 測定を行い、Co 原子周辺の局所構造及び電子状態を調べ、観測された磁化の増大の起源を明らかにすることを目的として実験を行った。

### 実験：

フッ素ドーピング(Zn,Co)O 薄膜はレーザーアブレーション(PLD)法によりサファイア基板上に成長した。Co 組成は 20%と一定にし、フッ素濃度を 0~1%の範囲で変化させた一連の薄膜試料を作製した。また一部の試料は、酸素欠損の導入による磁性の変化を調べることを目的に、薄膜成長後に真空中で加熱するアニール処理を施した。これらの薄膜に対し、Co の K 吸収端での蛍光 XAFS 測定を行い、Co 原子周辺の局所構造と電子状態を調べた。蛍光 X 線の検出には 19 素子半導体検出器を用いた。

### 結果および考察：

Co 組成が 20%で、フッ素をドーピングしていない(アンドープ)薄膜、フッ素をドーピングした薄膜、さらに真空中でアニール処理を施した試料に対する Co K 吸収端における XAFS 測定の結果を示す。Fig.1 はこれらの試料の X 線吸収端近傍構造吸収(XANES)スペクトルを示したものである。参照試料として、Co 組成 5%のアンドープ薄膜、および Co 酸化物 CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、金属 Co の測定結果を併せて示す。Co 組成 5%のアンドープ薄膜では Co が Zn サイトを置換していると考えられる。図に見る通り、すべての(Zn,Co)O 薄膜のスペクトルは Co 組成 5%のアンドープ薄膜とほぼ同じ形状を示し、Co が Zn サイトを置換し Co<sup>2+</sup>イオンの状態にあることを示唆している。Fig.2 はこれらの試

料の EXAFS 振動成分より得られた動径分布関数を示す。これらのスペクトルもすべての(Zn,Co)O 薄膜で Co 組成 5%の参照試料と同じ形状を示し、さらに Co が ZnO の Zn サイトを置換した構造に対するシミュレーションの結果とも一致している。これらの結果から、フッ素ドーピング、さらにアニール処理を施した試料においても異相の析出物は形成されず、Co 原子は Zn サイトを置換し、純粋な希釈相となっていることが示された。従ってフッ素ドーピングによる磁化の増大は、Zn の置換サイトに位置する Co 間の強磁性相互作用が増大した結果と考えられる。

**今後の課題：**

今回の XAFS 測定で得られた局所構造の解析結果に加え、SQUID による磁化測定、および磁気円二色性(MCD)等の磁気光学測定の結果も併せて検討し、この系の磁性の起源ならびに相互作用のメカニズムの解明を進める。Co スピン間の強磁性的相互作用のメカニズムとしては、フッ素のドナー準位を核とする磁気ポーラロン形成が有力な候補として考えられる。詳細については今後検討する予定である。

**参考文献：**

- [1] レビューとして例えば、C. Liu, F. Yun and H. Morkoç, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **16**, 555 (2005).
- [2] 石川 諒 他、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(2014 年 9 月) 17p-S2-46.

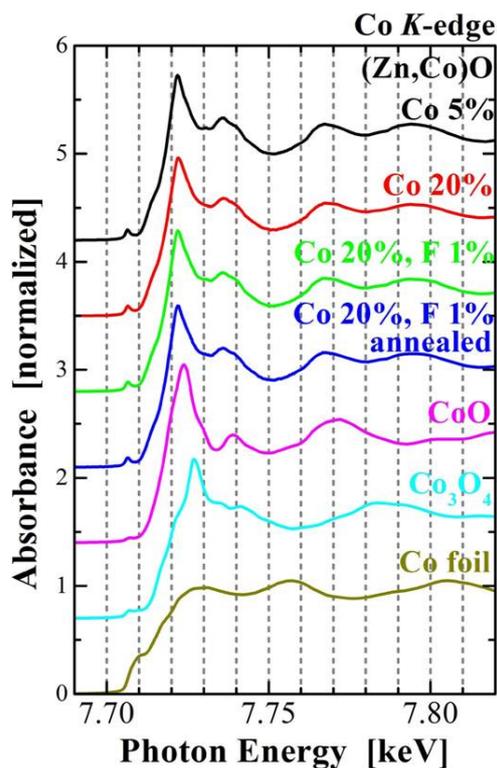


Fig.1. (Zn,Co)O (Co 組成 20%)でフッ素をドーピングしていない薄膜、フッ素を1%ドーピングした薄膜、さらに真空中で熱アニールを施した試料に対する Co K 吸収端の XANES スペクトル。Co 組成 5%のアンドーピング薄膜、および Co 酸化物 CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、金属 Co の測定結果を併せて示す。

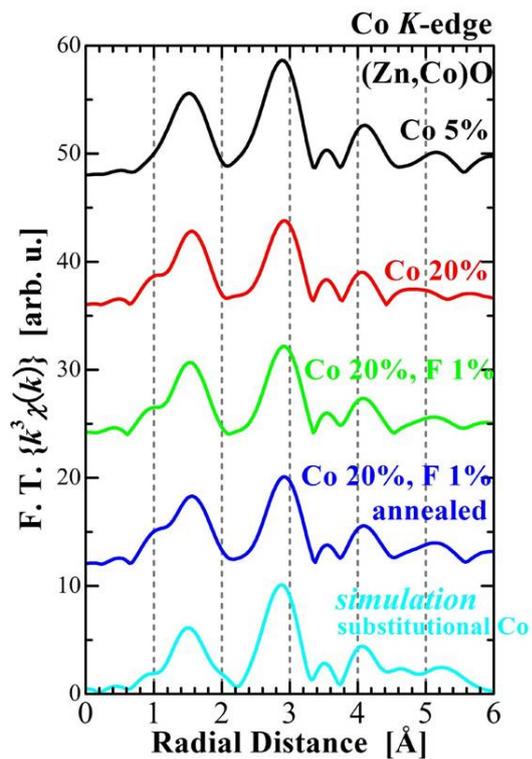


Fig.2. 同じく (Zn,Co)O の各試料における Co 原子周辺の動径分布。Co が ZnO の Zn サイトを置換した構造に対するシミュレーションの結果も示す。