

整理番号	H26-J-142	報告者氏名	金子 健太郎
------	-----------	-------	--------

研究課題名

赤サビ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、黒サビ(Fe_3O_4)を用いた新規機能性デバイス応用に関する研究

<代表研究者> 機関名：京都大学 職名：助教 氏名：金子 健太郎

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

【研究内容】

酸化鉄には赤サビ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、黒サビ(Fe_3O_4)が存在し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はバンドギャップが2.2 eVの半導体であり、太陽光スペクトルのうち、最も強度が強いエネルギー領域近傍のエネルギー値に等しいため、太陽光を利用した光触媒等のデバイスの作製に最適な材料である。また、 Fe_3O_4 はハーフメタルと言われ、強力な磁石でありながら導電性を示し、酸化鉄はその価数に関わらず機能性材料として、新規デバイスへの応用が期待される。しかしながら、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 ともに、環境・電子デバイス応用時に重要となる電子の移動度が極めて小さく($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$)、この事がデバイス応用研究を阻害する大きな要因であった。デバイス応用のためには混晶作製またはドーピングによる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の物性制御によって $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える値をもつ酸化鉄薄膜の作製が必要である。今研究では、前年度に作製した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ の混晶である $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 薄膜の電気特性評価等を行い、その結果、ドーピングによる導電性向上の検討を行った。

【終了成果の要約】

【平成26年度の成果】

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ の混晶である $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 薄膜をミストCVD法により製膜した。 $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 薄膜の作製自体はこれまで報告しているが、今研究ではより高い結晶性をもつ混晶薄膜の作製を目指した。c面サファイア基板に成長したところ、c軸配向した $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶膜の作製に成功した。そして2 θ 測定におけるピークの半値幅はこれまでの報告値よりも小さく、結晶性の向上が確認された。また前駆体溶液中のFe仕込み量の増加とともに膜中のFe濃度も増加し、その組成制御にも成功した。

【平成27年度の成果】

平成26年度に引き続き $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ の混晶である $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 薄膜の成長条件を工夫し、c面サファイア基板に成長した。しかしながら、その表薄膜面をSEM観察したところFe濃度の増加に従

い表面の平坦性が失われ、表面析出物の出現が確認された。さらに、最も肝心な導電性測定を行ったところ、 α -(In,Fe) $_2$ O $_3$ 混晶の抵抗値は α -Fe $_2$ O $_3$ に比べてあまり変化せず、 α -Fe $_2$ O $_3$ へのドーピングによる導電性制御に舵を切って研究する事にした。

α -Fe $_2$ O $_3$ の移動度を向上させるためのドーパントとして、Sn に加えて Zn、Mg を選択し、各々を様々なドーピング濃度($0.025\% \leq \gamma \leq 1.6\%$)の α -Fe $_2$ O $_3$ 薄膜を c 面サファイア上にミスト CVD 法を用いて作製した。Fe(III)、Sn(IV)、Zn(II)および Mg(II)の前駆体として各々 [Fe(C $_5$ H $_8$ O $_2$) $_3$]、[SnCl $_2$ ·2H $_2$ O]、[Zn(C $_5$ H $_8$ O $_2$) $_2$]、[Mg(C $_5$ H $_8$ O $_2$) $_2$]を用いた。その結果、c 面サファイア上に、相分離や結晶性の低下を伴う事無く製膜できる事が確認され、高品質 α -Fe $_2$ O $_3$ 薄膜へのドーパ剤の安定的な添加に成功した。そして Sn ドープサンプルの測定を行ったところ、その比抵抗値は 0.27-4.7 Ω cm であり、ノドープの α -Fe $_2$ O $_3$ の比抵抗値(10^4 Ω cm)よりも大幅に低減させる事に成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【ポスター発表】

- ① 内田昌志, 赤岩和明, 小森祥央, 掛谷一弘, 金子健太郎, 藤田静雄
「高品質 α - Fe_2O_3 薄膜の電気特性および磁気特性に与えるドーピング効果の影響」
2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, (2015 年 9 月 13 日-16 日)
14p-PA13-4.
- ② 内田昌志, 赤岩和明, 小森祥央, 掛谷一弘, 金子健太郎, 藤田静雄
「Sn ドープ α - Fe_2O_3 薄膜の電気特性および磁気特性」
日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成 27 年度第 3 回研究会, 福井大学
(2016 年 1 月 30 日) P19

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【研究の目的】

本研究は、赤サビ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、黒サビ(Fe_3O_4)と呼ばれる酸化鉄を用いてと他の酸化物との混晶化により物性制御を行う事を目的とする。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はバンドギャップが 2.2 eV の半導体であり、太陽光スペクトルのうち、最も強度が強いエネルギー領域近傍のエネルギー値に等しいため、太陽光を利用した光触媒等のデバイスの作製に最適な材料である。また、 Fe_3O_4 はハーフメタルであり、強力な磁石でありながら導電性を示すため、これまでのトンネル磁気抵抗素子(TMR)等を超える、機能性デバイスへの応用が期待される。

しかしながら、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 ともに、環境・電子デバイス応用時に重要となる電子の移動度が極めて小さく($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$)、この事がデバイス応用研究を阻害する大きな要因であった。デバイス応用のためには混晶作製による物性探索によって $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える値をもつ酸化鉄薄膜の作製が必要である。

本中間研究では、上述のように弱強磁性体である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の導電性向上により、電子デバイス応用可能な低い抵抗値をもつ強磁性半導体薄膜の作製を目的とする。これまでの強磁性半導体は、結晶構造が異なる半導体結晶同士の混晶作製やドーピングが行われ、磁性元素の混入量を大きくできないという問題があり、その結果キュリー点が室温付近まで達するものは少なかった。一方本研究で用いる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ はともにコランダム構造を有し、混晶化による磁性元素の混入が容易であると期待できる。さらに、高移動度、高キャリア密度を有する $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ と混晶化させる事により、伝導キャリアを媒介とした強磁性の発現が期待できる。

【経過】

【平成 26 年度】

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は電荷移動(CT)型の絶縁性を示す事が移動度の低い原因である。本研究では電気伝導性の向上を期待して $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ との混晶薄膜の作製を行った。これまで当研究室では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の混晶である $\alpha\text{-(Ga,Fe)}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の混晶である $\alpha\text{-(Al,Ge)}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の混晶である $\alpha\text{-(Ga,Cr)}_2\text{O}_3$ 等、これまで作製が非常に困難であったコランダム構造酸化物同士の多くの混晶薄膜の作製に成功しており、世界中でも当研究室のみがもつノウハウであり、独走状態で研究を続けている。

【平成 27 年度】

平成 27 度に続いて $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ の混晶である $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の構造評価と電気特性評価を進めた。また、混晶作製以外の手法として、電気伝導性の向上を期待して電子ドナーとしての Sn、アクセプタとしての Mg、Zn によるドーピングを行い、様々なドーピング濃度(γ)の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜を c 面サファイア上にミスト化学気相成長法(Cheical Vapor Deposition:CVD)法を用いて作製した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ へのドーピング効果を評価する上で単結晶薄膜を用いることは重要であるが、当研究室では、ミスト CVD 法で成長した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の X 線回折 (X-ray diffraction :XRD)測定での 0006 ピークにおけるロックンクカーブ(X-ray Rocking Curve: XRC) 測定の半値幅が 41 arcsec であり、c 軸配向した高い結晶性をもつことを報告しているため、十分評価が可能な体制にある。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Sn、Zn、Mg の各々は、Fe(III)、Sn(IV)、Zn(II)および Mg(II)の前駆体として $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ 、 $[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ 、 $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2]$ を用いた。

【結果と考察】

【平成 26 年度】

作製にはミスト CVD 法を用いて成長を行った。基板は c 面サファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)を用いたが、 $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ との格子不整合度が最大で 15% になり大変大きいので、サファイア基板上に直接成長させることは困難である。そこで格子不整合度を低減させる目的で、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をバッファ層としてサファイア基板上に成長させ、その上に $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ を成長させた。この $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ バッファ層の成長温度は 500 °C であり、成長時間は 2 分間とし、10nm 前後の厚さで製膜を行った。そして $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜は原料溶液(前駆体溶液)中の Fe 濃度が 10、20、40、60、80% になるようにそれぞれ調合し、Fe 濃度が 10、20% の混晶薄膜は 500 °C で、40、60、80% の混晶薄膜は 400 °C とし、成長時間は全て 30 分で固定した。

各成長条件で成長させた試料に X 線 2 θ / θ 回折測定を行った。その結果を図 1 に示す。全ての Fe 仕込み量濃度の試料に関して $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ バッファ層薄膜、c 面サファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)基板の {0001} 面に由来するピークのみが確認され、他の結晶層に起因するピークは確認されなかった。また溶液中の Fe 濃度の増加に伴い $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜のピーク位置が広角側にシフトし、Fe の仕込み量増加に伴い、 $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜中の Fe 濃度が増加している事が示唆された。また、薄膜中の Fe 濃度をベガード側から算出し、また走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)のエネルギー分散型 X 線分光器(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS)を用いて測定すると、Fe 仕込み量との相関は図 2 のようになった。ベガード則により算出した値と EDS 測定による値がほぼ同じ値をとる事が示され、作製した $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜が基板やバッファ層からの応力を受けていない薄膜である事が示された。

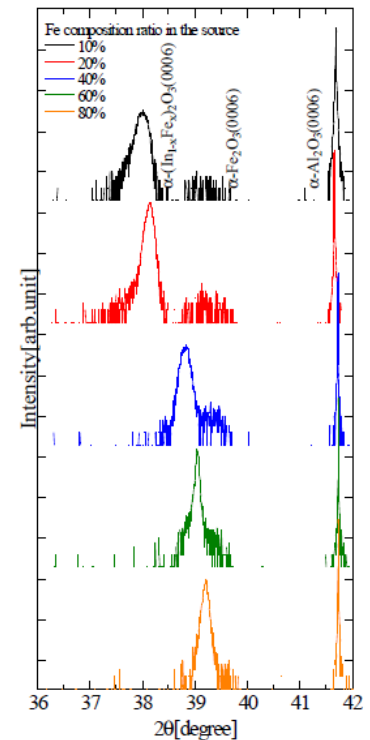


図 1. 各 Fe 仕込み量に対する $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の XRD プロファイル。

【平成 27 年度】

【 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ の混晶である $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 薄膜の構造評価および電気特性評価】

$\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の SEM 観察による表面画像を図 1 に示す。倍率はすべて 30000 倍とした。薄膜中の Fe 濃度の増加に伴い薄膜自体の表面平坦性は向上しているが、同時に異常粒の析出も確認され、薄膜全体では表面平坦性は低下する結果となった。表面平坦性が担保されない場合は、電子デバイスで重要な構造である積層構造の作製時に支障をきたすため、異常粒の析出を抑制する必要がある。しかしながら本研究ではその抑制のための効果的な手法を見出せなかった。

また、本研究において最も重要な混晶薄膜の電気特性について評価を行った。測定は交流磁場を用いる AC-Hall 効果測定装置を行い、Van der

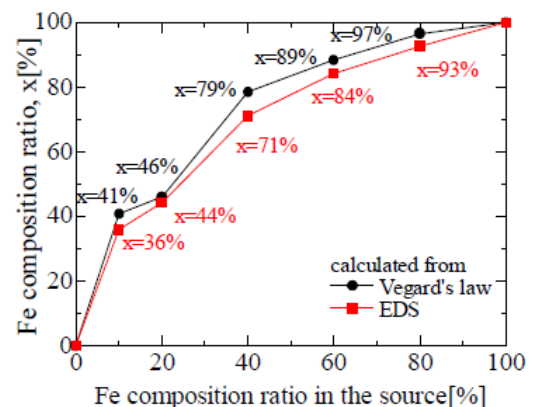


図 2. 各 Fe 仕込み量に対する $\alpha\text{-(In,Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の組成比。EDS および XRD 0006 ピークの位置からベガード則より算出。

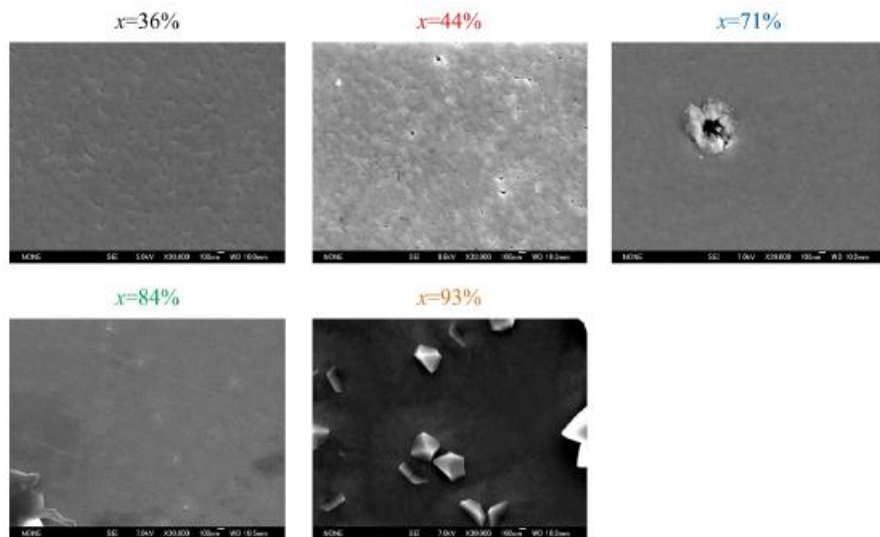


図1. 各 Fe 濃度 (x) における α -(In,Fe) $_2$ O $_3$ 混晶薄膜の表面 SEM 画像

Pauw 法に基づいて電極を形成した。比抵抗値を測定したところ、薄膜中の Fe 濃度が 36、44% のサンプルでは Fe 濃度の増大に伴い比抵抗が増大し、逆に Fe 濃度が 44、71、84、93% のサンプルでは Fe 濃度の増加に伴い比抵抗値が減少する傾向が確認された。しかしながら、全体として比抵抗値は 100 Ω cm 前後であり、ノンドープの α -Fe $_2$ O $_3$ 薄膜と比較して、比抵抗値の顕著な低減は確認されなかった。そこで、 α -In $_2$ O $_3$ との混晶化による抵抗値の低減から、ドーピング手法による抵抗値の低減を目指した。ドーパントとして電子ドーピングのための Sn(IV)、アクセプターとしての Zn(II)、Mg(II) を用いた。また、 α -Fe $_2$ O $_3$ 、Sn、Zn、Mg の各々は、Fe(III)、Sn(IV)、Zn(II) および Mg(II) の前駆体として [Fe(C $_5$ H $_8$ O $_2$) $_3$]、[SnCl $_2$ · 2H $_2$ O]、[Zn(C $_5$ H $_8$ O $_2$) $_2$]、[Mg(C $_5$ H $_8$ O $_2$) $_2$] を用いた。

【 α -Fe $_2$ O $_3$ へのドーピングによる薄膜の構造評価および電気特性評価】

作製したドーピング薄膜の各前駆体溶液中の仕込み量に対する XRD プロファイルを図 2 に示す。Sn、Zn、Mg をドーピングした各 α -Fe $_2$ O $_3$ 薄膜において、結晶多型や c 面の回折に由来する以外のピークは確認されず、作製した Sn、Zn、Mg ドーピング α -Fe $_2$ O $_3$ 薄膜が c 軸配向した単相の薄膜である事が確認された。

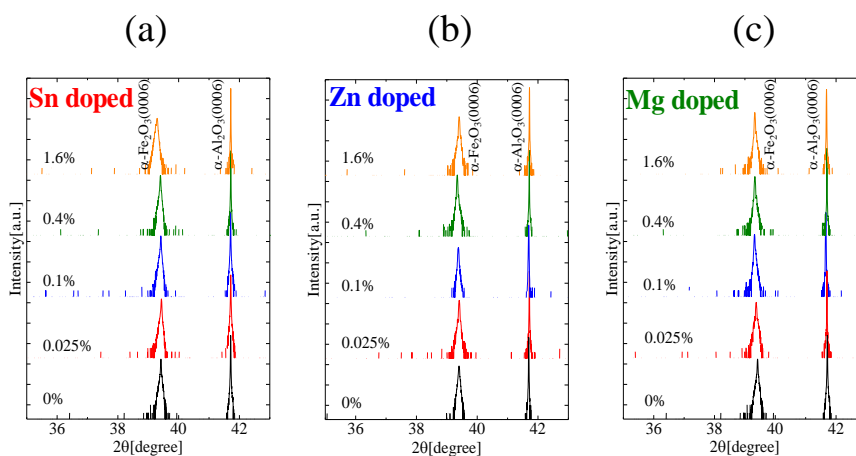


図2. 各 Fe 濃度 (x) における α -(In,Fe) $_2$ O $_3$ 混晶薄膜の表面 SEM 画像

作製したドーピング薄膜中のドーパント濃度を測定するために、X線光電分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)を用いて測定を行い、ドーパントの膜中濃度と原料溶液中濃度との関係を調べた。その結果、Znはほとんど検出されず、Mgは原料中濃度に関わらず3%程度検出された。一方Snに関しては原料中濃度と膜中濃度がほぼ一致した。

さらに、Sn、ZnおよびMgドーパントα-Fe₂O₃薄膜の比抵抗値と原料溶液中ドーパント濃度との相関を評価したところ、Zn、Mgドーパントに関しては比抵抗値に与える影響がほとんど確認されなかったが、Snドーパントに関しては比抵抗値が仕込み量濃度1.6%において最小となり、値は0.61 Ωcmであった。この値はアンドーパントでの値1.79×10³ Ωcmと比較して3桁減少しており、α-Fe₂O₃薄膜の低抵抗化に成功した。

このように、c面サファイア上に相分離や結晶性の低下を伴う事無く製膜できる事が確認され、高品質α-Fe₂O₃薄膜へのドーパントの安定的な添加に成功した。