

硬 X 線光電子分光による強相関電子系強磁性酸化物ナノ薄膜の 電子状態評価

Evaluation of electric states of strongly correlated electron systems-manganese oxides and magnetite thin films- using hard x-ray photoemission spectroscopy measurement

田中 秀和、大西 正敏、石川 瑞恵、柳田 剛、川合 知二

Hidekazu Tanaka, Masatoshi Onishi, Mizue Ishikawa, Takeshi Yanagida, Tomoji Kawai

大阪大学 産業科学研究所

ISIR-Sanken, Osaka University

硬 X 線光電子分光により Mn-doped Fe_3O_4 (MFO) 及び $(\text{Nd},\text{Ce})\text{MnO}_3$ (NCeMO) ナノ薄膜中の電子状態及びその Mn 価数揺動を評価したところ、幾つかの興味深い知見が得られた。MFO 薄膜中において Mn が主に Mn^{2+} として spinel 構造の A site に存在することが示唆された。更に NCeMO 薄膜が Mn^{2+} 及び Mn^{3+} の混合原子価状態を有していることが初めて明らかにされた。

The electric states of $(\text{Nd},\text{Ce})\text{MnO}_3$ (NCeMO) and Mn-doped Fe_3O_4 (MFO) thin films were evaluated by using hard x-ray photoemission spectroscopy (HXPES) measurement. As to MFO films, the doped Mn seems to be located as Mn^{2+} at A site of the spinel structure. Furthermore, the mixed valence state of Mn^{2+} and Mn^{3+} within the NCeMO films was first demonstrated.

背景と研究目的

Mn-doped Fe_3O_4 (MFO) 及び $(\text{Nd},\text{Ce})\text{MnO}_3$ (NCeMO) ナノ薄膜は高いスピントロニクス応用へ非常に有望な材料と考えられている。これらの材料の電気・磁気特性を適切に制御するためには、その電子状態、特に薄膜中の Mn 価数揺動を把握することが必要不可欠である。しかしながら、これらの材料の電子状態についてはこれまでに系統的な報告がないのが現状であつ

た。さらに bulk 状態における情報が本質的に求められるものであるために、本研究では硬 X 線光電子分光法 (bulk sensitive な) を用いて MFO 及び NCeMO ナノ薄膜の電子状態評価を試みた。

実験

実験は BL47XU において硬 X 線光電子分光測定を行った。MFO 及び NCeMO ナノ薄膜はレーザ MBE 法により作製した。これら

の材料は比較的電気抵抗が高いためにチャージアップの影響を除外する必要があった。そこで、試料薄膜表面にカーボン極薄膜（最適な膜厚を探る為にその厚みを 1-3nm のレンジで変化させた。）をコーティングし、各測定毎に C1s スペクトルを Reference として測定及び補正することでチャージアップの影響を加味した実験を行った。尚、 $h\nu=7940.7\text{eV}$ の下で上記硬 X 線光電子分光測定を行った。Mn 値数揺動に対する Reference として MnO, Mn₂O₃, MnO₄ bulk 試料の Mn2p スペクトルを測定した。以下には、各ナノ薄膜に対して行った分光測定条件を示した。

① MFO 及び NCeMO ナノ薄膜における Mn2p スペクトル測定。

(Mn 値数揺動に関する情報を得るために。)

② MFO ナノ薄膜に対する Fe2p 及び 3p スペクトル測定。

(Mn-doping による Fe の電子状態変化を把握するため。)

③ MFO ナノ薄膜の Fermi 近傍のスペクトル測定。

(MFO ナノ薄膜の電気輸送特性に対する Mn-doping の影響を調べるため。)

結果及び考察

図 1 に NCeMO ナノ薄膜の Mn2p^{3/2} スペクトルを (La,Ba)MnO₃ (LBMO) ナノ薄膜（ホールドープ系マンガン酸化物）及び Reference 試料との比較と共に示す。図から、NCeMO ナノ薄膜と LBMO ナノ薄膜との顕著な差異が認められる。更に、Reference 試料との比較から LBMO ナノ薄膜が主に Mn³⁺ 及び Mn⁴⁺ 成分を顕著に示しているのに対して、NCeMO 薄膜が Mn²⁺ 及び Mn³⁺ の混合原子価

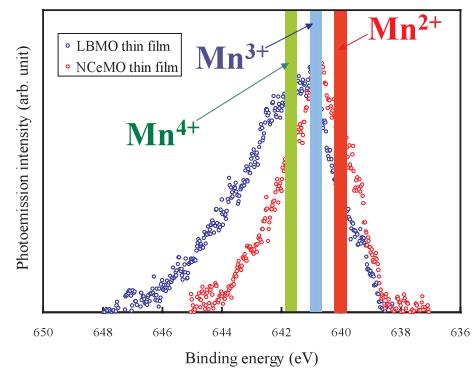


Fig.1 Mn 2p^{3/2} core level spectra of NCeMO thin films

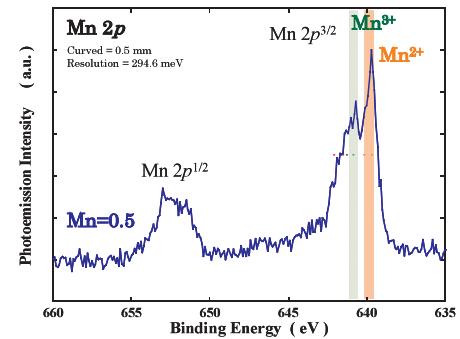


Fig.2 Mn 2p core level spectra of MFO thin films

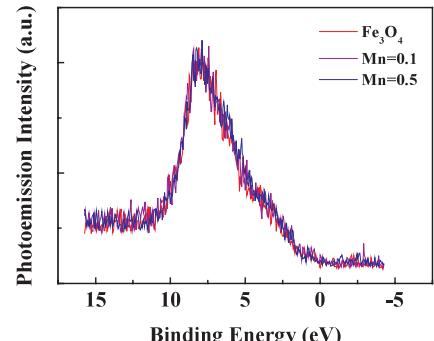


Fig.3 VB-PES spectra of MFO thin films

状態を有していることがこれらの測定から初めて明らかになった。NCeMO ナノ薄膜においては、Mn²⁺ の存在が t_{2g} band への electron doping を示す一つの証拠であることから、これらの結果は electron doped マンガン酸化物の創成のための重要な指針を与えていている。

図 2 には、MFO ナノ薄膜の Mn2p スペクトルを示した。Reference 試料との比較により、MFO ナノ薄膜中の doped Mn が主に Mn²⁺ として存在することが明らかとなった。さらに、Mn doping が MFO ナノ薄膜の電気

伝導性に与える影響を把握するために Fermi 近傍のスペクトルを測定し、その結果を図 3 に示した。図から明らかなように、Mn doping 量の変化に対して Fermi 近傍のスペクトルが変化していないことが分かる。この結果は Mn doping が MFO ナノ薄膜 Fermi 近傍の電子状態を変化させないことを示唆している。また、Fe2p 及び Fe3p スペクトル結果から、Mn doping 量增加に伴い Fe²⁺成分が減少することが明らかとなった。これら一連の結果は、MFO ナノ薄膜中の doped Mn が Mn²⁺として spinel 構造の A site に存在していることが強く示唆するものである。即ち、Fe₃O₄ の伝導性への寄与が小さな A site (Fe³⁺が non doping では存在する。) に Mn²⁺が doping されることによって、charge neutrality を保つために B site の Fe²⁺成分が減少するというモデルである。加えて、このモデルは MFO ナノ薄膜の電気輸送測定結果（四端子法による）とも矛盾しないものである。

以上の結果から明らかなように、硬 X 線光電子分光法を用いることで MFO 及び NCeMO ナノ薄膜の電子状態に関する情報及びこれらの材料物性（電気・磁気物性）に対する重要な材料設計指針を得ることが出来た。

論文発表状況・特許状況

- 1) M.Ishikawa, H.Tanaka, T.Kawai, E.Ikenaga, A.Takeuchi, A.Awaji and K.Kobayashi, *in preparation*
- 2) T.Yanagida, T.Kanki, B.Vilquin, H.Tanaka, T.Kawai, E.Ikenaga, A.Takeuchi, A.Awaji and K.Kobayashi, *in preparation*
- 3) 石川瑞恵、田中秀和、川合知二、池永英司、竹内晃久、淡路晃弘、小林啓介、平成 17 年春期応用物理学会学術講演会

(口頭発表)

- 4) 柳田剛、神吉輝夫、B.Vilquin、田中秀和、川合知二、池永英司、竹内晃久、淡路晃弘、小林啓介、平成 17 年春期応用物理学会学術講演会 (口頭発表)