

強磁性体／高温超伝導体接合の界面ナノ領域における化学結合状態

Chemical State Analysis in nano-scale interface of Ferromagnet/High-temperature superconductor junction

田中博美^a, 岸田悟^a, 吉川英樹^b, 木村昌弘^b, 福島整^b, 中沢弘基^b, 安東孝止^a
Hiromi Tanaka^a, Satoru Kishida^a, Hideki Yoshikawa^b, Masahiro Kimura^b, Sei Fukushima^b,
Hiromoto Nakazawa^b and Koshi Ando^a

^a鳥取大学、^b独立行政法人物質・材料研究機構 物質研究所

^aTottori University, ^bAdvanced Materials Laboratory, NIMS

強磁性体/高温超伝導体接合界面における化学結合状態を明らかにする為、高エネルギー励起 X 線光電子分光を用いた測定を行った。その結果、強磁性体/高温超伝導体、特に $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の接合界面近傍において観測される Cu-2p XPS ピークのサテライトの大きさが非常に小さい事が分かった。又、強磁性体である $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ の構成元素である La 及び Sr の XPS コアレベルピークの形状が接合界面近傍において著しく変化している事も分かった。これらの事から、 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の接合界面には非超伝導層、及びスピン偏極率が低下している強磁性体層が存在している事が明らかとなった。

In order to investigate the chemical bond nature at the interface of ferromagnet/high-temperature superconductor junction, we carried out high-energy X-ray photoelectron spectroscopy. From the results, we found that the satellite peak of Cu-2p XPS spectrum at the interface in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ junction is smaller than that of the ideal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ high-temperature superconductor. Moreover, the shape of core-level XPS spectrum in La and Sr which are the constituent element of the ferromagnet $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ has drastically changed at the interface of the junction. From these results, we clarified that there are some non-superconducting layers, and ferromagnet layers with a low spin polarization at the interface of the $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ junction.

背景

近年、電子の持つスピンを有効に利用したスピントロニクスの研究が非常に盛んに行われている。その重要な課題の 1 つに強磁性体/高温超伝導体接合に関する研究が挙げられる

[1-3]。この接合は高温超伝導発現機構解明のナノプローブとしての基礎物性分野への貢献に加えて、ナノサイズの量子コンピュータ基本素子や簡易型超伝導量子干渉デバイス (SQUID) への応用が大変期待されている。し

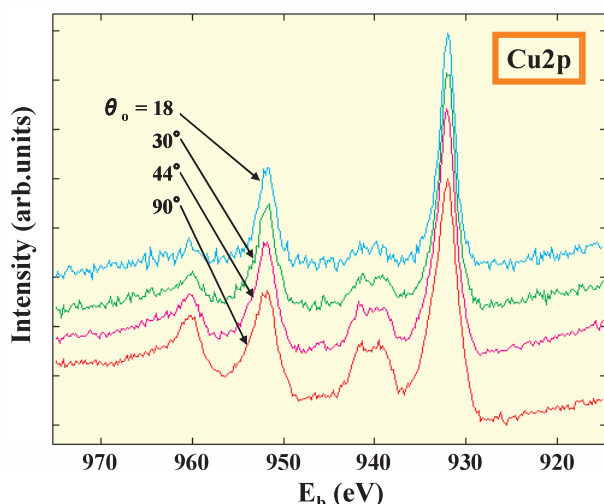


Fig.1 Depth profile of Cu-2p XPS spectra in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ junction ($h\nu=4750\text{eV}$).

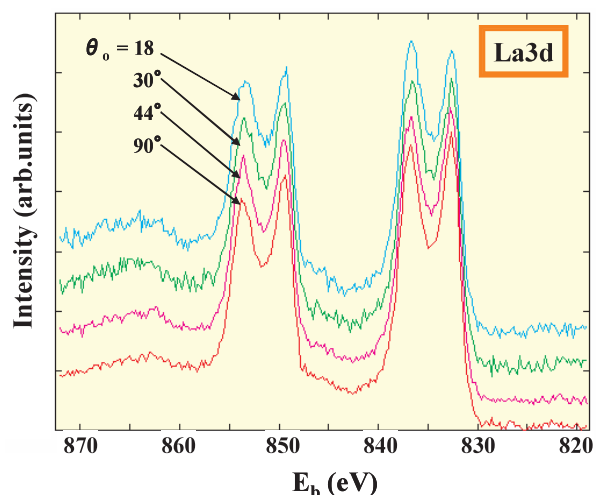


Fig.2 Depth profile of La-3d XPS spectra in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ junction ($h\nu=4750\text{eV}$).

かしながら、良質な接合作製の難しさから、基礎物性、応用ともに開発不十分の状況にある。そこで、本研究では良質な接合作製の妨げとなっている「接合界面ナノ領域で生じている現象」を化学結合状態の観点から明らかにし、基礎物性測定や応用に耐え得る良質な接合作製につながる有益な情報を得る事を目的とする。

本研究の遂行により、ナノデバイスへの適用が期待されている強磁性体/高温超伝導体接合の研究において、いままで試行錯誤に頼ってきた研究方式にロードマップを与え、その実用化への道を切り開く事が可能になるものと考えられる。

実験

高エネルギー励起 XPS 測定に用いた $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 接合はパルスレーザー堆積(PLD)法により作製した。

まず、(100) SrTiO_3 基板上に c 軸配向したエピタキシャル $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) 薄膜を 150nm 程度堆積させ、その上に in-situ で $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO)を厚さ 1.2nm 又は

8nm で堆積させた。この時の成膜条件は基板温度：795℃、酸素圧：500mTorr(YBCO)、700mTorr(LSMO on YBCO)、レーザーパルス繰り返し周波数：2Hz であった。成膜後、十分な酸素を補充する為にチャンバー内、400℃で 1h 程度アニール処理を施した[4]。

そして、作製した LSMO/YBCO の接合界面近傍の化学結合状態を、放射光を用いた高エネルギー励起による XPS により観測した。界面近傍化学結合状態の depth プロファイルを明らかにする為、角度分解 XPS を行った。角度分解の方法としては、非対称パラメータの影響を抑える為に励起光源とアナライザーの角度を固定し、サンプルのみを回転させていく事により行った。放射光を用いた励起源としては、 $h\nu = 4750\text{eV}$ の高エネルギー励起放射光を用いた。なお、XPS 測定用の分析装置としては、SPRING-8 BL15XU(物質・材料研 物質研)内に設置されている DAPHNIA(ULVAC-PHI 製)を用いた。装置の分解能を示す $\text{Ag-3d}_{5/2}$ ピークの半値幅は励起エネルギー：4750eV、Pass Energy：23.5eV において約 0.7eV であった。又、測定時の分

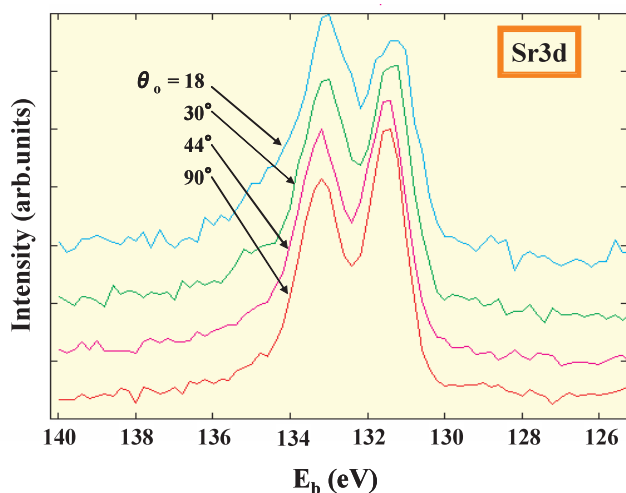


Fig.3 Depth profile of Sr-3d XPS spectra in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ junction ($h\nu=4750\text{eV}$).

析室真空度は 3×10^{-7} Pa 以下であった。

結果と考察

Fig.1-3 に LSMO(8.0nm)/YBCO(150nm)の接合近傍における Cu-2p、La-3d 及び Sr-3d の角度分解 XPS スペクトルを示す。接合界面近傍における化学結合状態の変化を明らかにする為、光電子の取出し角度 (θ_o)を $\theta_o = 18^\circ$, 30° , 44° , 90° ($\sin \theta_o = 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)と変えて測定した。

Fig.1 に示されるように、光電子の取出し角度 θ_o が小さく、 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 接合の界面近傍から観測される Cu-2p XPS サテライトピークの大きさは非常に小さくなっている事が分かる。一方で、 θ_o が大きい場合は接合界面より深い所、すなわち下地の YBCO をより多く観測している。この場合は Cu-2p XPS サテライトピークの大きさは大きく立ち上がっており、その形状は YBCO バルクで観測されるものに似通っている。この結果から、 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の接合界面には Cu の価数が大きく低下した非超伝導層が存在している事が明らかとなった[5,6]。

又、Fig.2,3 に示されるように強磁性体

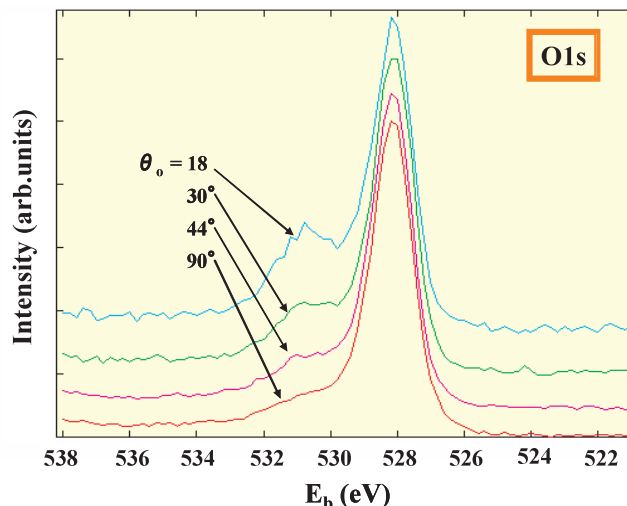


Fig.4 Depth profile of O-1s XPS spectra in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ junction ($h\nu=4750\text{eV}$).

$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ の構成元素である La 及び Sr の XPS コアレベルピークの形状が接合界面近傍において著しく変化している事も分かった。この事は、 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の接合界面にスピン偏極率が低下した強磁性体層が存在している事を示唆している。

従って、非超伝導層や低スピン偏極率層が接合界面に存在しない良質な接合を作製する為に、成膜時の基板温度を下げる等の改善が必要である事が明らかとなった。

参考文献

- [1] Z. Sefrioui, D. Arias, V. Pena, J. E. Villegas, M. Varela, P. Prieto, C. Leon, J. L. Martinez, J. Santamaria, Phys. Rev. B **67**(2003)214511.
- [2] J. Z. Liu, T. Nojima, T. Nishizaki, N. Kobayashi, Physica C **357-360**(2001)1614.
- [3] N.-C. Yeh, R. P. Vasquez, C. C. Fu, A. V. Samoilov, Y. Li, K. Vakili, Phys. Rev. B **60**(1999)10522
- [4] A. Sawa, S. Kashiwaya, H. Obara, H. Yamasaki, M. Koyanagi, N. Yoshida, Y. Tanaka, Physica C **339**(2000)287.
- [5] K. Okada and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **58**(1989)1095.
- [6] K. Okada and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **58**(1989)2578.