

硬 X 線光電子分光による強相関電子系酸化物へテロ構造デバイスの 界面電子状態直接評価

Electronic structure of $\text{Fe}_{3-x}\text{TM}_x\text{O}_4$ (TM=Mn, Zn) thin films and interfaces of oxide heterostructure ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{Nb:SrTiO}_3$) investigated by HX-PES

田中秀和^a、鷹尾伏純一^a、佐藤一成^a、川合知二^a、
上田茂典^b、金 正鎮^b、小島雅明^b、池永英司^b、小林啓介^b
Junichi Takaobushi^a, Issei Satoh^a, Hidekazu Tanaka^a, Tomoji Kawai^a,
Shigenori Ueda^b, Jung-Jin Kim^b, Masaaki Kobata^b, Eiji Ikenaga^b, Keisuke Kobayashi^b

^a 阪大産研、^b JASRI/SPRING-8

^a ISIR, Osaka Univ., ^b JASRI/SPRING-8

新たな強相関電子系酸化物強磁性半導体材料として $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ (FZO) スピネル固溶系 ($x=0.5, 0.9$) を作製した。亜鉛を置換することでマグネタイトの電子構造へどのような影響があるのかを評価するために、HX-PES により価電子帯、鉄のコアレベル及び亜鉛のコアレベルのスペクトルの測定を行った。その結果、フェルミレベル近傍の価電子帯の状態密度の減少から、亜鉛の置換量によって系統的にキャリア密度を制御できることが明らかとなった。また、 $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{Nb:SrTiO}_3$ 界面の電子構造評価において、Nb(0.1 wt.%): SrTiO_3 側の Sr 2p スペクトルにおいて、脱出角度 (TOA) 89 deg から 30deg まで測定したところ、単調なスペクトルピークシフトが観測され、ショットキー界面近傍の静電ポテンシャルの変化を反映した結果が得られた。今回の $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4/\text{Nb:SrTiO}_3$ 構造において得られた知見は、強相関電子系酸化物やヘテロ構造デバイス界面の電子状態を測定する際に重要である。

We fabricated novel oxide ferromagnetic semiconductor with strong correlated electron system, $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ (FZO) ($x=0.5, 0.9$). To investigate the effect of Zn ion doping to the electronic structure of magnetite, we measured the spectra of the valence, Fe and Zn core level by HX-PES. From these measurements, we obtained that the carrier density is controllable by Zn ion doping. And, from the HX-PES measurement of $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{Nb:SrTiO}_3$ interfaces, the shift of the spectrum peak of Sr 2p were observed, which reflect the changes near the Schottky interfaces. These results are quite important for the oxide heterostructure device applications.

背景と研究目的

キャリア制御及び強磁性転移温度の制御が可能な新規強磁性半導体材料として $\text{Fe}_{3-x}\text{TM}_x\text{O}_4$ (TM=Zn, Mn) 薄膜を PLD 法により

作製した。マグネタイトに Zn を置換したことによる電子状態の変化を調べるために、硬 X 線光電子分光実験により Valence (-2 ~ 16 eV), Fe2p, Fe3s, Zn2p, O1s の電子状態を調べ

た。また、 $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ ショットキー接触の電子状態を評価するために、 $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ 界面の硬 X 線光電子分光測定を角度依存測定によりおこなった。

実験

$\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x=0.5, 0.9$) 薄膜に硬 X 線 ($h\nu=8\text{keV}$) を照射し、光電子スペクトルの測定を行った。測定は室温で行い、実際に測定した光電子スペクトルは Valence ($-2 \sim 16 \text{ eV}$), $\text{Fe}2p$, $\text{Fe}3s$, $\text{Zn}2p$, $\text{O}1s$ のものについてである。

また、ショットキー界面からの距離依存性を調べるために、X 線に対する試料の角度依存性測定をおこなった。 $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ はバルク単結晶基板 (Nb 0.1, 0.01 wt.%, 0.5 mm 厚)、 $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 薄膜は膜厚 10 nm である。

結果および考察

$\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x=0.5, 0.9$) 薄膜のフェルミレベル付近の価電子帯の状態密度は亜鉛の置換量が増加するにつれて減少し、それとともにスペクトルは高エネルギー側にシフトしていることがわかる。(Fig. 1) 過去の結果を見てみると $x=1.0$ においては Mott ギャップが形成され

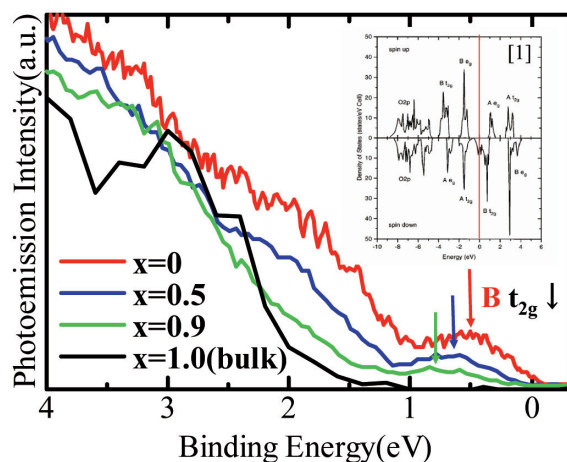


Fig. 1 Valence band XPS spectra of $(\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x)\text{O}_4$ thin film

ていることがわかった。これらは、キャリア電子を減らしていくことで、オンサイトクーロン力が強くなり、ギャップが開いていく過程を示していると思われる。また、減少している準位は B- サイトの t_{2g} 軌道のものであることから、亜鉛を置換することによりキャリアが系統的に減少していることがわかった。

また、 $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ 界面の電子構造評価においては、 $\text{Nb}(0.1 \text{ wt.}\%):\text{SrTiO}_3$ 側の $\text{Sr} 2p$ スペクトルにおいて、脱出角度 (TOA) 89° から 30° まで測定したところ、単調なスペクトルピークシフトが観測され (Fig. 2)、ショットキー界面近傍の静電ポテンシャルの変化を反映した結果が得られた。

今後の課題

今回の実験からは、亜鉛が A- サイトと B- サイトのどちらに置換されているかを断定できる結果は得られなかった。したがって、今後は XAFS などの測定法を用いて、亜鉛が置換されたサイトを明らかにすることが課題である。また、 $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ 構造においては、今回は NbSTO 側 (半導体側) の $\text{Sr} 2p$

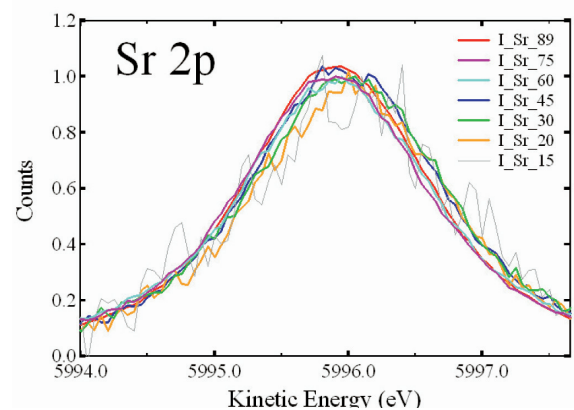


Fig. 2 Angle dependence of $\text{Sr} 2p$ core level XPS spectrum in $(\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_4/\text{Nb-SrTiO}_3$ hetero-junction.

について調べ、ピークシフトの観測ができ、
酸化物ヘテロ界面の深さ方向における電子状態評価に適用できることがわかった。今後は、
FMO あるいは FZO（強相関側）や FET 等の
ヘテロ構造デバイス界面の電子状態を測定する。

参考文献

- [1] V. I .Anisimov et al., Phys. Rev. B **54**, 4387-4390 (1996)