

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

Investigation of interfacial electronic structure in ferromagnetic oxide nano-heterostructure with strongly correlated electrons using Hard X-ray photoemission spectroscopy

田中 秀和^a, 鷹尾伏 純一^a, 池永 英司^b, 小島 雅明^b, Yang Ke^b, 五嶋 数哉^a, 山中 理^a
Hidekazu Tanaka^a, Junichi Takaobushi^a, Eiji Ikenaga^b, Masaaki Kobata^b,
Ke Yang^b, Kazuya Gotoh^a, Satoru Yamanaka^a

^a大阪大学, ^b高輝度光科学研究センター

^aOsaka University, ^bJASRI

硬 X 線を用いた光電子分光法により強相関電子系強磁性酸化物ヘテロ構造, (A) (Fe,Mn)₃O₄ 極薄薄膜/MgO(001)単結晶基板および Al₂O₃(0001)基板、(B)強相関強磁性半導体(Fe,Zn)₃O₄/強誘電体電界効果ヘテロ構造、(C) 強相関強磁性半導体(Fe,Zn)₃O₄ ナノドットアレイ薄膜の電子状態測定を行い、(A), (B) について電子輸送特性に対応する電子状態を得ることが出来た。(C)に関しては特異な帯電状態のため、ドット自信の電子状態は測定できず今後の課題である。

The electronic structures of ferromagnetic nano and heterostructures with strongly correlated electron systems ((Fe,Mn)₃O₄ ultra thin films deposited on MgO (001) single crystal and Al₂O₃(0001) single crystal, (Fe,Zn)₃O₄ /ferroelectric field effect transistor structure and (Fe,Zn)₃O₄ nano-dot array) were investigated by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy at BL47XU.

キーワード：硬X線光電子分光、強相関電子系酸化物ヘテロ構造、電子状態直接評価

背景と研究目的： 遷移金属酸化物は、強磁性、超巨大磁気抵抗等の多彩な物性（強相関電子物性）が室温以上で発現する興味深い物質であり、電場や光などの外場に応答する半導体、強誘電体酸化物とナノスケールで組み合わせ、キャリア・スピン濃度を制御するヘテロ構造素子作製により高機能なスピンドバイスが作成できると考えられる。特にスピネルフェライト系の(Fe_{3-x}M_x)O₄ (M=Mn, Zn)は、置換量 x のコントロールによりその電気伝導性・磁性が系統的にコントロール出来、その強磁性転移温度は室温を大きく超える為、室温動作ヘテロ構造スピンドバイスに適している^{[1], [2], [3]}。硬 X 線(hν=8keV: BL47XU)を用いた光電子分光法により強相関電子系強磁性酸化物ヘテロ構造の界面付近の電子状態を明らかにすることを、(A) (Fe,Mn)₃O₄ 薄膜/MgO(001)単結晶基板および Al₂O₃(0001)基板、(B)強相関強磁性半導体(Fe,Zn)₃O₄/強誘電体電界効果ヘテロ構造、(C) 強相関強磁性半導体(Fe,Zn)₃O₄ ナノドットアレイ薄膜の3種類の試料に関して行った。

実験： 実験は BL47XU において、hν=8keV, 室温において行った。試料は、大阪大学にてレーザー分子線エピタキシー法および Mo リストオフ・ナノインプリント法を用いて作製された酸化物ヘテロ構造およびナノドット試料である。作製後大気中暴露させているが特異な表面処理を施す事無く真空チャンバーに試料を導入し測定を行った。

結果および考察： (A) MgO(001)単結晶基板上(Fe,Mn)₃O₄ 薄膜および Al₂O₃(0001)基板上の(Fe,Mn)₃O₄ 薄膜--- Fe_{3-x}Mn_xO₄ (FMO)の薄膜を MgO(100)基板(FMO/MgO)及び Al₂O₃(0001)基板上(FMO/ALO)に作製した場合、FMO/ALOの方が低い電気抵抗率を示す。その起源を明らかにするため、FMO(20nm)を各基板上に作製し、HX-PESにより電子状態の測定を行った。Fig.1に、各試料の価電子帯のHX-PESスペクトルを示す。フェルミ面近傍の電子状態密度は、FMO/ALOのほうがFMO/MgOよりも高いことがわかる。この結果は、FMO/ALOの電気抵抗率がFMO/MgOの試料の電気抵抗率よりも低くなることと

一致していることが確認された。

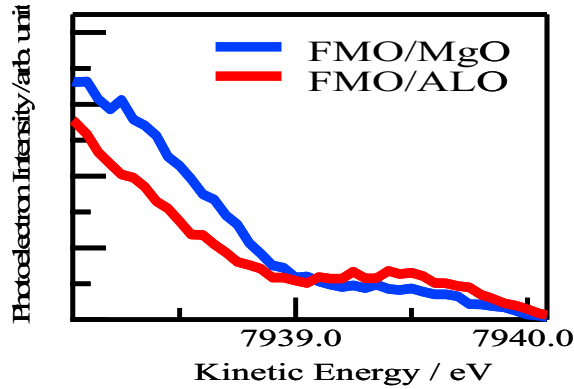


Fig.1 Fig.1 Valence band HX-PES spectra of $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ thin films deposited on Al_2O_3 (0001) and MgO (001) single crystal substrate 4 taken at $h\nu = 7.94\text{keV}$

(B) 強相関強磁性半導体(Fe,Zn) $_3\text{O}_4$ /強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 電界効果ヘテロ構造---強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 上に強相関強磁性半導体($\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x$) O_4 (厚さ 10nm)を積層した試料において得られた、Fe : 2p 内殻スペクトルを Fig.2 示す。Zn 置換量が増加するに従い、 Fe^{2+} に対応するピーク強度が減少していることが確認された。これは格子定数の異なる $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 薄膜上でも、 MgO 単結晶基板上に作製した(Fe,Zn) $_3\text{O}_4$ 薄膜と同様にキャリア制御が達成されていることを示しており^[4]、今後、強誘電体層へ電界を印加することにより電界効果によりキャリア濃度を変調した(Fe,Zn) $_3\text{O}_4$ の電子状態を評価することへ移行する予定である。

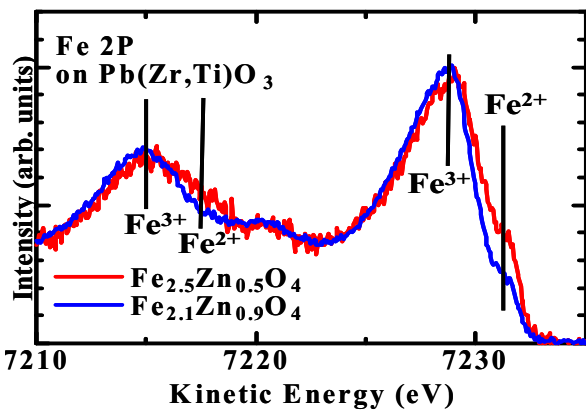


Fig.2 Fe 2p core-level HX-PES spectra of $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ thin films ($x=0.5$ and 0.9) deposited on ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ layer taken at $h\nu = 7.94\text{keV}$.

(C) 強相関強磁性半導体(Fe,Zn) $_3\text{O}_4$ ナノドットアレイ薄膜---強相関電子系酸化物では界面(z軸)方向のみならず、面内(x,y)方向のサイズを縮小する事によりその電子・スピン状態は大きく変化すると期待される。この様な 3次元総てにナノスケール構造制御された強相関酸化物の電子状態を評価することを試みた。試料はナノインプリント法とレーザー MBE 薄膜結晶作製法を

併用して Al_2O_3 (0001)基板上に作製した、ドットサイズ 300nm-1 μm 、高さ 20nm、総面積 3mm のナノドットアレイ(Fe,Zn) $_3\text{O}_4$ 薄膜である(Fig.3)。さらにチャージアップ対策として上部に 10nm 程度のカーボンコーティングを施した。しかし通常の HX-PES 測定では基板のピークのみが観測され、薄膜構成元素のシグナルは観測されなかった中和銃を併用することにより変動する光電子ピークが観測された。面内方向に変調構造を持つナノ酸化物試料は特異な帯電状態を示す可能性を示唆しており、今後金属ナノドットなど標準試料を比較して要因を調べる必要がある。

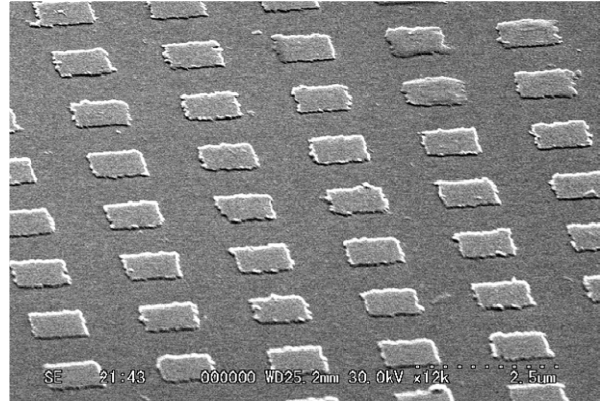


Fig.3 SEM images of 1 μm , dot array structures of FZO.

今後の課題： (A), (B)に関してはヘテロ構造化した強磁性酸化物薄膜の電子状態を得ることが出来たので、今回は測定できなかった強誘電体層への電界印加後の電子状態評価を行う。(C)に関しては帯電状態を明らかにし解決後ドットサイズ依存性を行う予定である。

参考文献

- [1] Preparation of Highly Conductive Mn-Doped Fe_3O_4 Thin Films with Spin Polarization at Room Temperature using a Pulsed Laser Deposition Technique, M. Ishikawa, H. Tanaka, T. Kawai, Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 222504.
- [2] $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ Thin Film as Tunable High Curie Temperature Ferromagnetic Semiconductor, J. Takaobushi, H. Tanaka, T. Kawai, S. Ueda, J-J Kim, M. Kobata, E. Ikenaga, M. Yabashi, K. Kobayashi Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, and T. Ishikawa, Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 242507.
- [3] 酸化物ナノスピントロニクス, 田中秀和、川合知二, 固体物理 41 (2006) 541-551
- [4] Electronic Structures of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}$) Spinel Oxide Thin Films Investigated by X-ray Photoemission and X-ray Magnetic Circular Dichroism, J. Takaobushi, M. Ishikawa, I.Satoh, H. Tanaka, T. Kawai, S. Ueda, K. Kobayashi, J.-J. Kim, M. Kobata, E. Ikenaga, M.Yabashi, Y. Nishino, D. Miwa, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Takeda, Y. Saitoh, Phys. Rev. B, *in press*