

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, Yang Ke^b, 五嶋 数哉^a, 山中 理^a
Hidekazu Tanaka^a, Junichi Takaobushi^a, Eiji Ikenaga^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半導体ナノ構造 (1) $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ および $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ 集積ナノドットアレイ薄膜、および (2) 電界印加後の強磁性体 $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ / 強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ヘテロ電界効果トランジスタ構造の電子状態評価を行った。酸化物ナノドットアレイにおいてその電子状態を測定することに成功した。電界効果トランジスタ構造において $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ チャンネル層の内殻スペクトルを得ることに成功した。ただし現時点で電界印加による内殻スペクトルの変化は観測されていない。

The electronic structures of ferromagnetic nano and heterostructures with strongly correlated electron systems ($(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ and $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ nano-dot array structures and $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ /ferroelectric field effect transistor applied electric field) 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 $(\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}$) 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]}。界面の物性制御を可能とするヘテロ構造および微細加工による集積ナノパターン構造の電子状態の理解はこれら物質のデバイス展開に不可欠である。硬 X 線 ($h\nu=8\text{keV}$: BL47XU) を用いた光電子分光法により強相関電子系酸化物に関する代表的なナノ構造体、(1) $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ 集積ナノドットアレイ薄膜および (2) 強磁性体 $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ / 強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ヘテロ電界効果トランジスタ構造の電子状態、特に強誘電ゲート層への電界印加後の電子状態を明らかにすることを目的とした。

実験： 実験は BL47XU において、 $h\nu=8\text{keV}$ 、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 $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ 酸化物ナノドット試料^{[6], [7]} および $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ / 強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ヘテロ構造試料^[5] 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：

(1) $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ 集積ナノドットアレイ薄膜

Fig.1 は、 $(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{O}_4$ 強磁性酸化物薄膜およびナノドットアレイ（ドット径 $1\mu\text{m}, 500\text{nm}, 300\text{nm}$ ）のフェルミ面付近の硬 X 線光電子分光の結果である。薄膜試料とナノドット試料において、価電子帯スペクトルに違いが見られた。尚、ナノドット試料は、前回 2007A 期において測定した際には、カーボンコートおよび中和銃を使用してもチャージアップのため測定できなかったものであるが、今回半導体基板上に作製することによりスペクトル取得に成功した。ナノドットアレイにおいて、ドットの無い剥き

出し状態の基板(Nb-STO(0.2wt%))部分とナノドットアレイの面積比は4:1である。よって、ナノドットアレイの硬 X 線光電子分光の結果において、ドット直下の基板から出てくるシグナルを無視すると、基板およびナノドットアレイの強度比は3:1であると考えることが出来る。基板の強度と強磁性酸化物薄膜の強度とを各々の最大ピークで規格化し、(基板の強度) \times 3+(強磁性酸化物薄膜)とし最大ピークで規格化することで、ナノドットアレイと同じ条件を作り出した。結合エネルギー、3eV 付近においてナノドットと薄膜に電子構造の変化を観測した。起源は現在考察中である。

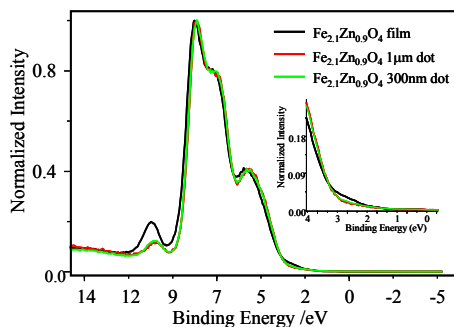


Fig.1 HX-PES Valence band spectra of the integrated $\text{Fe}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$ nano-dot array films deposited on Nb-SrTiO₃ substrate taken at $h\nu=7.94\text{keV}$.

(2)(Fe,Zn)₃O₄/ Pb(Zr,Ti)O₃ 電界効果トランジスタヘテロ構造

強磁性酸化物電界効果トランジスタ構造 (強磁性体 $(\text{Fe}_{2.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_4$ /強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ヘテロ構造) において強磁性チャンネル部の (測定可能領域 $50\mu\text{メートル}$) の光電子スペクトル取得に成功した。さらに Fig.2 に示すように強誘電ゲート部への (チャンバー外での) 電界印加を施した後、測定チャンバーへ移送し測定を行い光電子スペクトルを得ることに成功した。電界印加前と電界印後において、現在の所、電界効果を通じたキャリア変調による Fe^{2+} 成分の増減は見られなかった。

このことの原因として考えられるのは、負の電界をしたためキャリアの拡散が生じるはずであるが、

(1) もともとのキャリア密度が高いため電界変調された DOS の変化が見られない。

(2) 電界変調されるのは強誘電ゲート層との界面近傍のみであるため、変調領域以外の成分の DOS に隠れて見えない。

(3) 内殻電子状態はキャリア濃度変化に対し、価電子帯ほど敏感で無い

ことが考えられる。このことから、改善策として、価電子帯の評価を行う、よりキャリア密度の低い材料をチャンネル層に使用する、正の電界と負の電界を印加した後のスペクトルを比較することが考えられる。

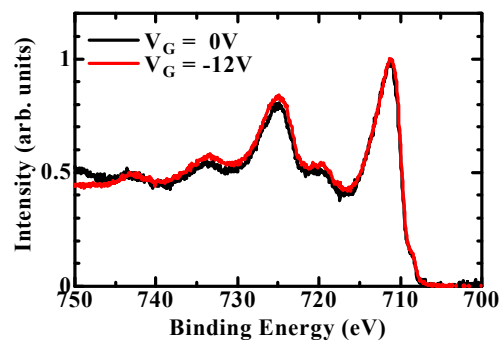


Fig.2 HX-PES core level spectra of the $(\text{Fe,Zn})_3\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ heterostructure before and after applying bias voltage for ferroelectric gate layer taken at $h\nu=7.94\text{keV}$.

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 $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Mn, 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, **76** (2007) 205108.
- [5] 強相関酸化物ヘテロ構造によるスピントロニクス素子, 田中 秀和、神吉 輝夫、鷹尾伏 純一、川合 知二, 機能材料, **28**(3) (2008) 54-62.
- [6] 機能性遷移金属酸化物薄膜の極限ナノ加工, 鈴木 直毅、田中 秀和、柳澤 吉彦、山中 理、Luca Pellegrino、李 奉局、李 恵りょん、川合 知二, J. Vac. Soc. Jpn, **51**(1) (2008) 37-43.
- [7] Epitaxial Nanodot Arrays of Transition-Metal Oxides Fabricated by Dry Deposition in Combination with a Nanoimprint Lithography based Molybdenum Lift-off Technique, N. Suzuki, H. Tanaka, H.Y. Lee, B. K. Lee T. Kawai, to be published