

硬X線光電子分光法による スピニエレクトロニクス材料の研究

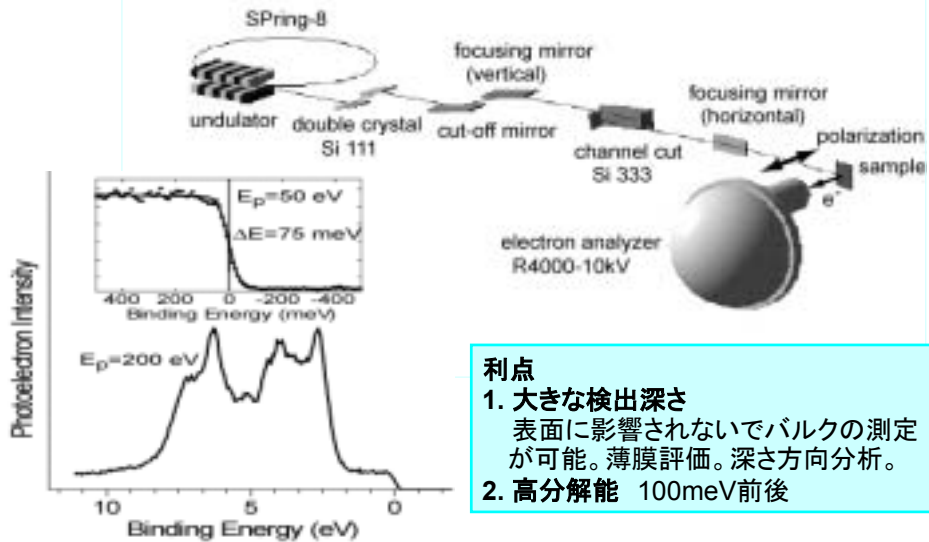
小林啓介

財団法人 高輝度光科学研究センター
ナノテクノロジー総合支援プロジェクト推進室

内容

1. HX-PES: 方法と利点
2. 化合物半導体の価電子帯スペクトル
3. 希薄磁性半導体への応用
4. 強相関スピニエレクトロニクス薄膜材料への応用
5. Summary

高輝度アンジュレーター光励起による高分解能硬X線 光電子分光



利点

1. 大きな検出深さ
表面に影響されないでバルクの測定が可能。薄膜評価。深さ方向分析。
2. 高分解能 100meV前後

K. Kobayashi et al., Appl. Phys. Letters 83,1005(2003).

Y. Takata et al., Appl. Phys. Letters 84, 4310 (2004).

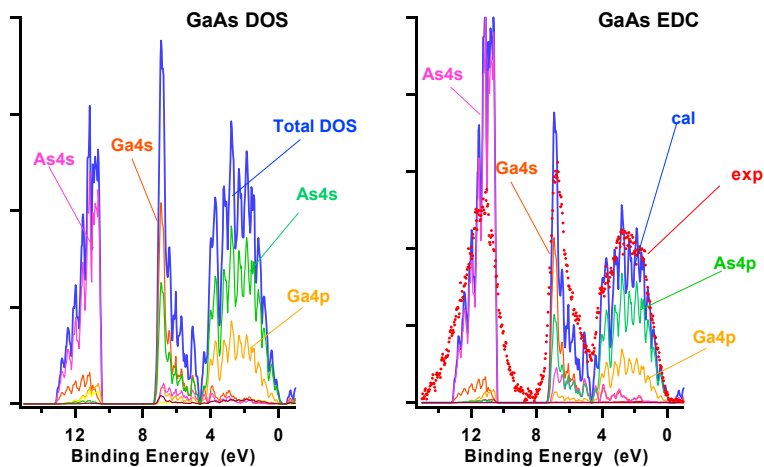
MBE成長化合物半導体の価電子帯光電子スペクトル

化合物半導体の価電子帯スペクトルが第一原理計算の結果と定量的に比較できる。

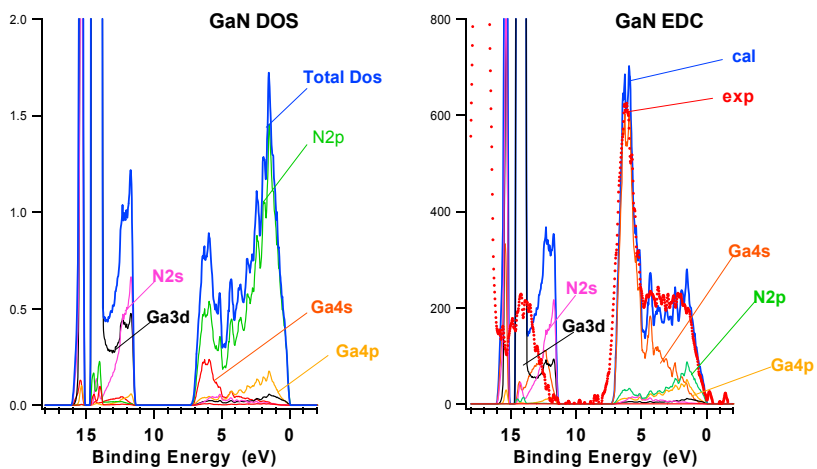
東北大学、および高知工科大学との共同研究

K. Kobayashi et al. Jpn. J. Appl. Phys. 43, L1029-L1031 (2004).

GaAs: DOS and EDC at 5.95 keV



GaN: DOS and EDC at 5.95 keV



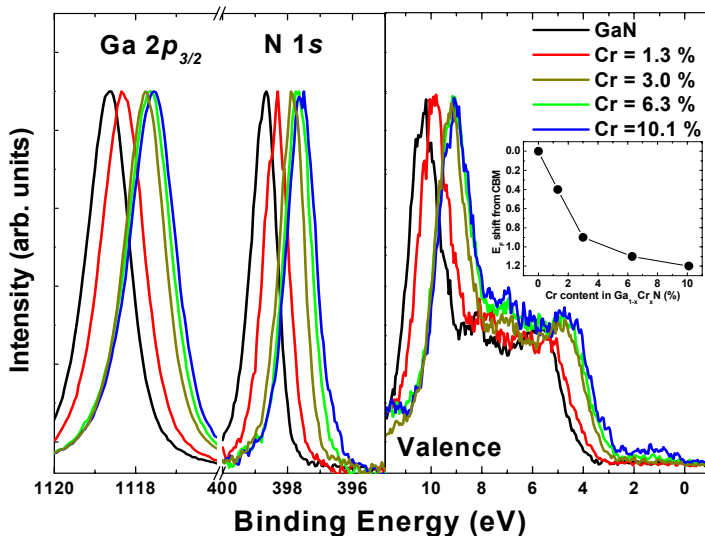
ワイドギャップ希薄磁性半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ への応用

1. 価電子帯スペクトル ---- 光電子スペクトルにギャップ内状態
2. LDA第一原理計算との比較 ---- 光電子スペクトルに現れたギャップ内状態はGa4s成分が主
3. N 1s および Ga 2p 内殻スペクトル ---- Cr-N および Cr-Ga が混成している。

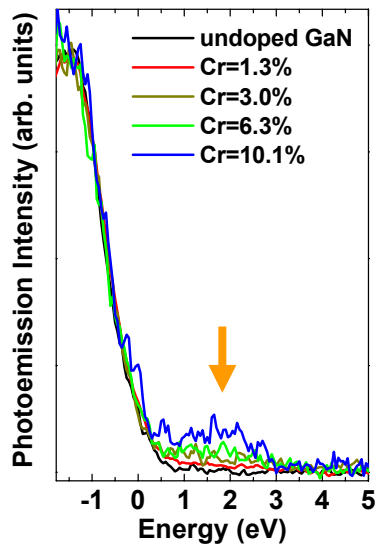
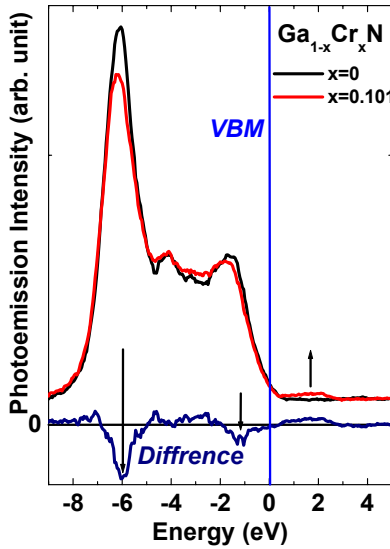
東北大学、および高知工科大学との共同研究

J. J. Kim et al. Pys. Rev B 70, 16615(R) (2004)

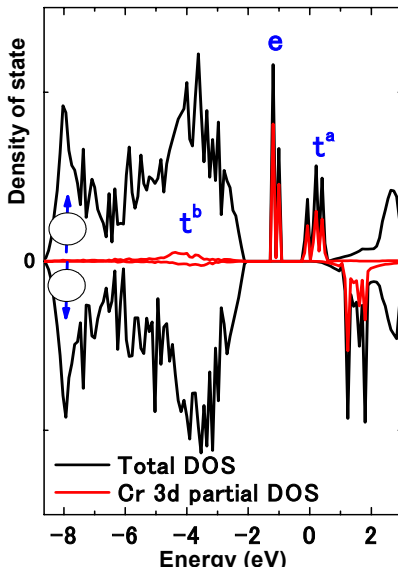
Crドーピングによりフェルミ準位がシフトする



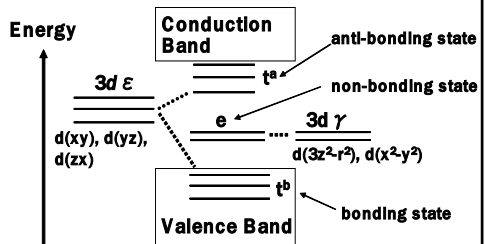
Crドーピングによる価電子帯が変化、およびギャップ内状態が出現



第一原理計算による価電子帯状態密度

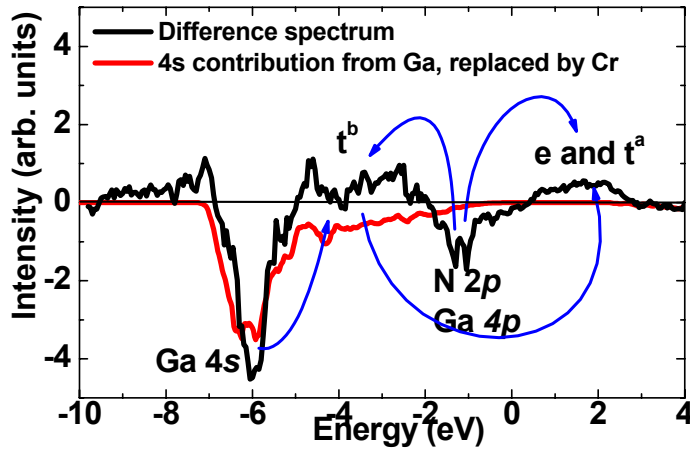


GaN中のCrの3d状態は、下の模式図に示す如く、ウルツァイト構造の結晶場で3dεと3dγ状態にわかれ、母体のGaNのsp3バンドと混成し、結合、非結合、および反結合状態を形成する。

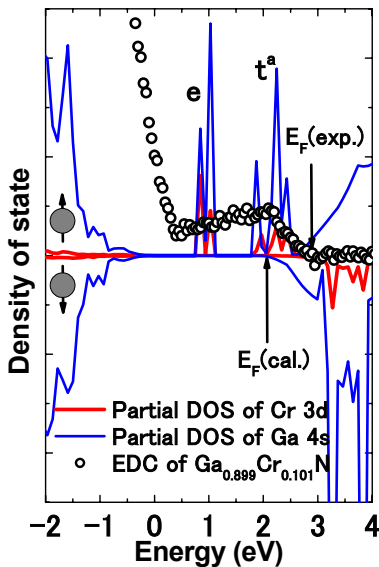


Crをドーブした試料とノンドープ試料の価電子帯差分スペクトル

この差分スペクトルはGaがCrに置き換わったための、Ga4sの寄与分の減少だけでは説明できない。Crとの混成によるN2p状態の分布の変化が起きている。



光電子スペクトルに現れるギャップ内状態の理論計算との比較

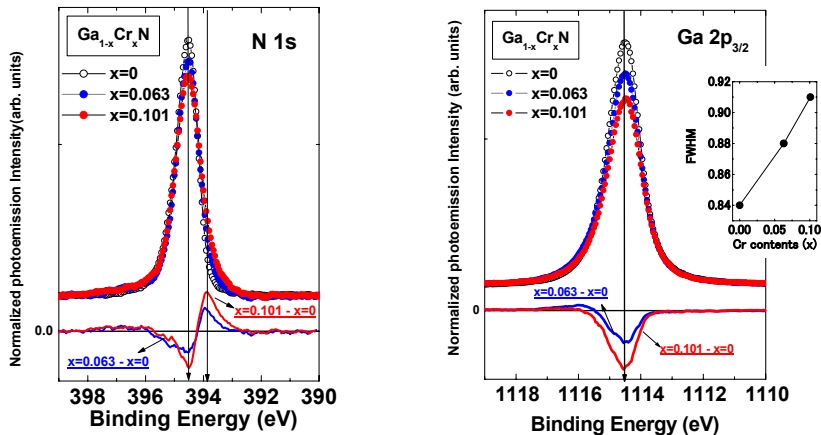


X-0.1の試料について、Cr3dおよびGa4sからのin-Gap状態光電子スペクトルへの寄与を実験結果と比較する。

Ga4s成分の寄与が主であることが明かである。

N 2s および Ga 2p_{3/2} 内殻スペクトル

Cr10%ドープした試料とノドープ試料のスペクトルの差分にCrによる化学シフト成分が認められる。



結論1

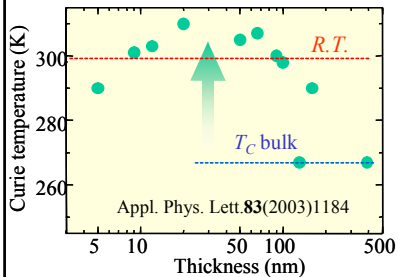
1. Cr が導入した状態がバンドギャップ内に見出された。
2. HX-PESで見られるこのギャップ内状態のスペクトル強度はGa4s成分が主である。
3. Crは第一近接のNだけでなく第2近接のGaとも混成する。
4. この混成はCr-N-Ga-N-Ga-Crという結合のつながりを通した相互作用の存在を意味し、これがこの物質における強磁性発現の鍵となっている可能性が考えられる。

硬X線先行電子分光による強相関スピンエレクトロニクス歪みエピタキシャル薄膜の電子状態の評価

大阪大学産業科学研究所, 理研播磨研究所との共同研究
PRL投稿中

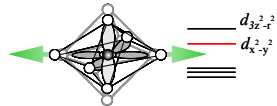
Motivation

◆ SrTiO_3 基盤上の歪み $(\text{La}, \text{Ba})\text{MnO}_3$ 薄膜は強磁性転移温度が室温より高く出来る。



シナリオ① -- 格子歪みによるMn3dの電子状態の変

Phys. Rev. B **64**(2001)224418,
Phys. Rev. B **64**(2001)184404



シナリオ② -- 酸素のオーバードーピング

P. Murugavel, *et al.*,
Appl. Phys. Lett. **82**, 1908 (2003)

$(\text{La}_{1-\delta}\text{Ba})\text{MnO}_3$ の形で
 Mn^{4+} がふえる。

- ◆ 電子状態の膜厚依存性
- ◆ 電子状態とスピン状態の定量的な評価



バルク敏感な
硬X線光電子分光法
($h\nu=6\sim 10\text{keV}$)

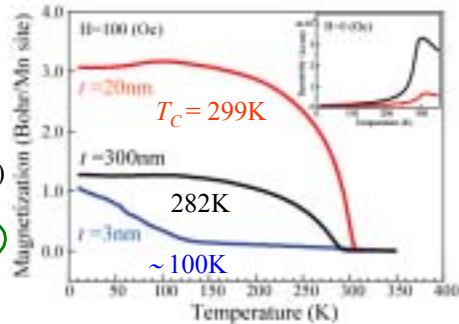
実験

$(\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15})\text{MnO}_3$ エピタキシャル薄膜の成長 (阪大産研)

Pulsed Laser Deposition (ArF Excimer)
Thickness: **300nm, 20nm, 3nm**
 $P_{\text{O}_2}=0.1\text{Pa}$, $T_s=700^\circ\text{C}$
ex situ O_2 annealing 750°C for 10 h
Substrate 0.01wt% Nb-doped SrTiO_3 (001)

HX-PES (SPring-8 BL29XU, BL47XU)

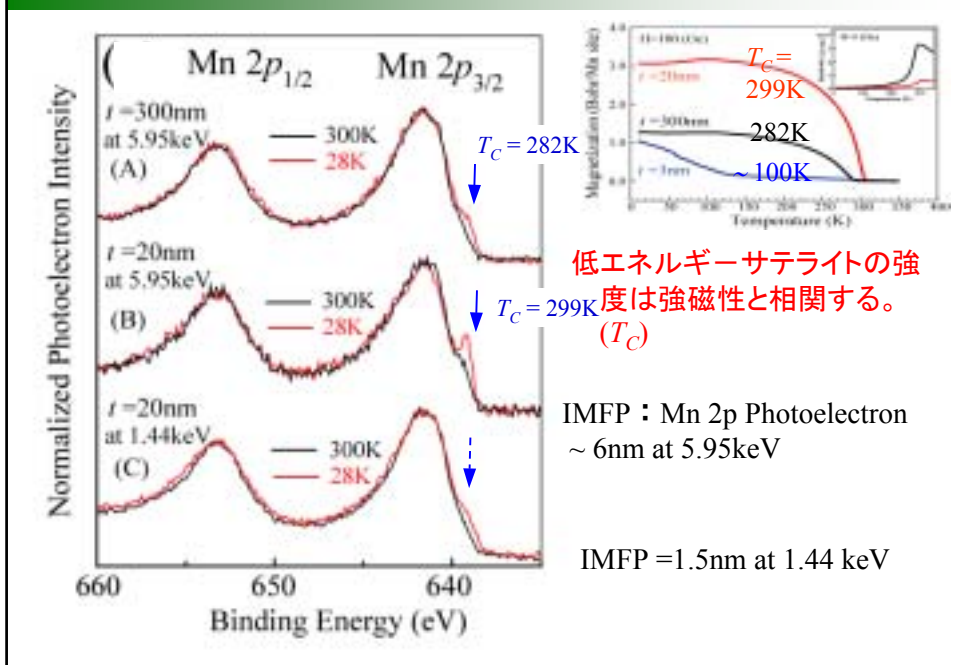
Mn 2p core level
Undulator beamline BL29XU of SPring-8
Excitation energy : 6 keV – 10 keV with the bandwidth of 70 meV -50 meV.
Temperature: 28K to 320K, Base Pressure : 10^{-8} Pa
An electron energy analyzer (Gammadata Scienta Co., R4000-10KV).
Total energy resolution was set to 160 meV



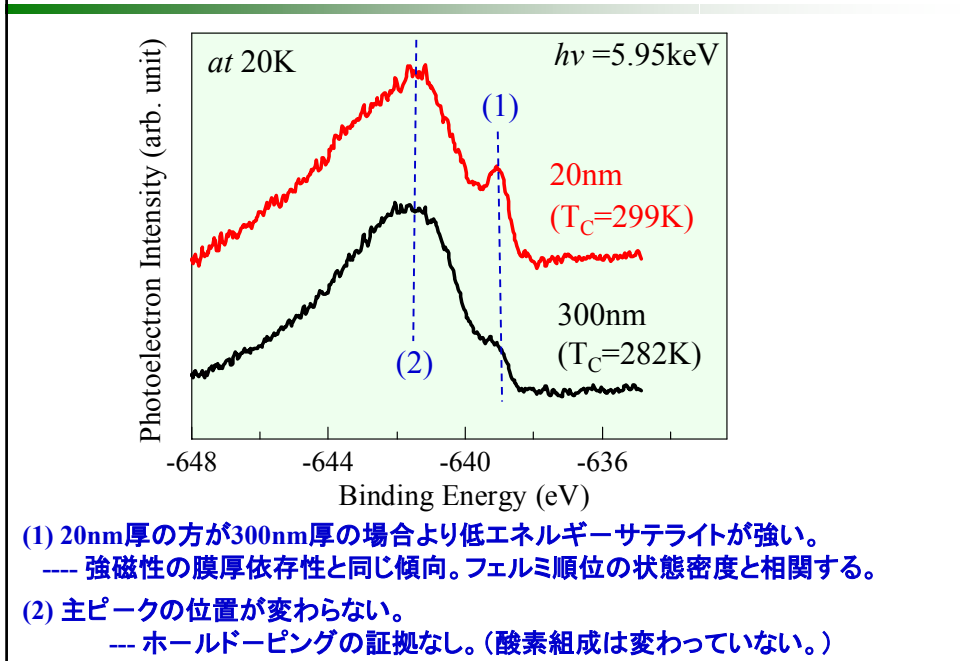
Soft X-ray PES measurements (as reference)

Undulator beamline BL17SU of SPring-8, excitation energy : 1.44 keV

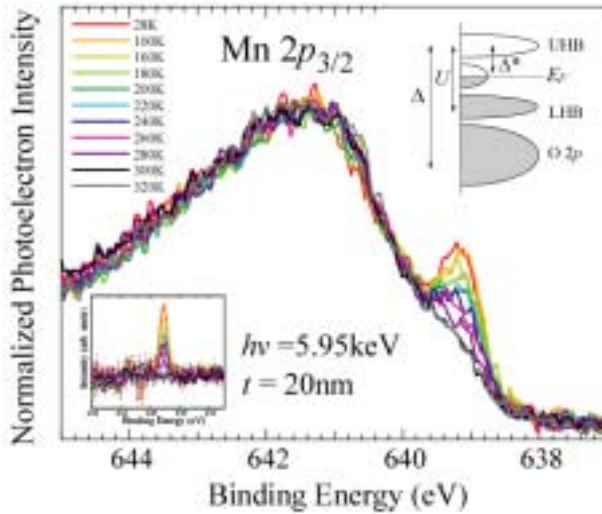
Mn 2p スペクトル; Hard X-ray vs Soft X-ray 検出深さ依存性



Mn $2p_{3/2}$ のHX-PES スペクトル-膜厚依存性



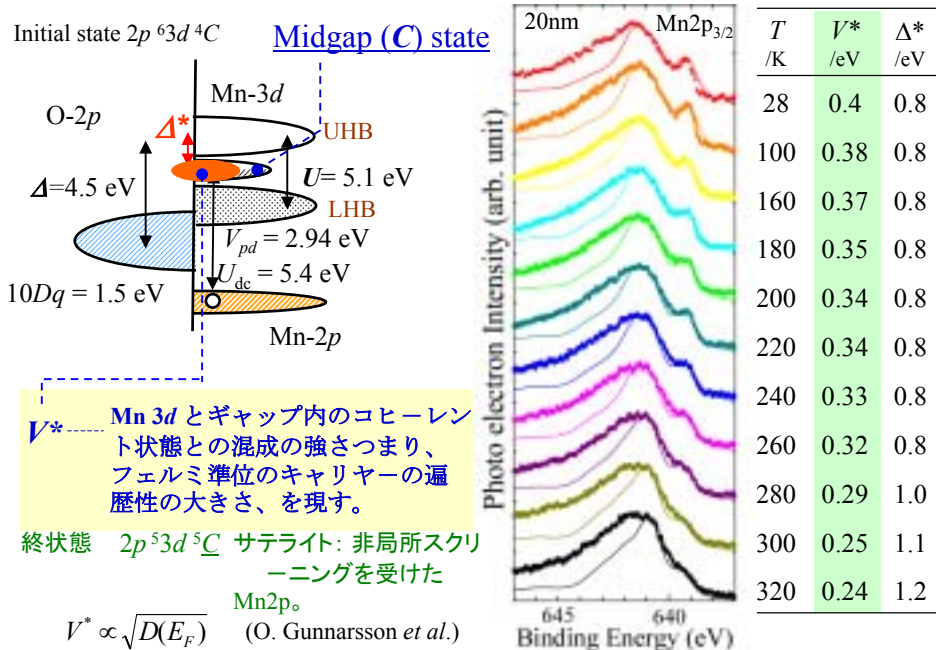
Mn 2p_{3/2} のHX-PESスペクトル (6keV励起)-温度依存性



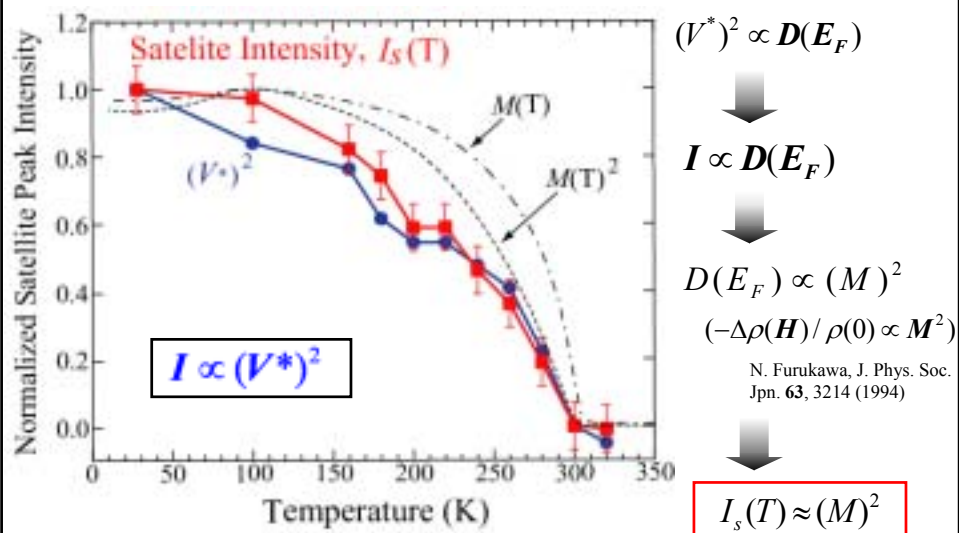
低エネルギーサテライトはこの試料の強磁性転移温度に対応して 300Kで消失する。

この結果は2重相関相互作用による強磁性モデルを支持する。

理論計算とのフィッティング ~CI-Cluster Model Calculation ~

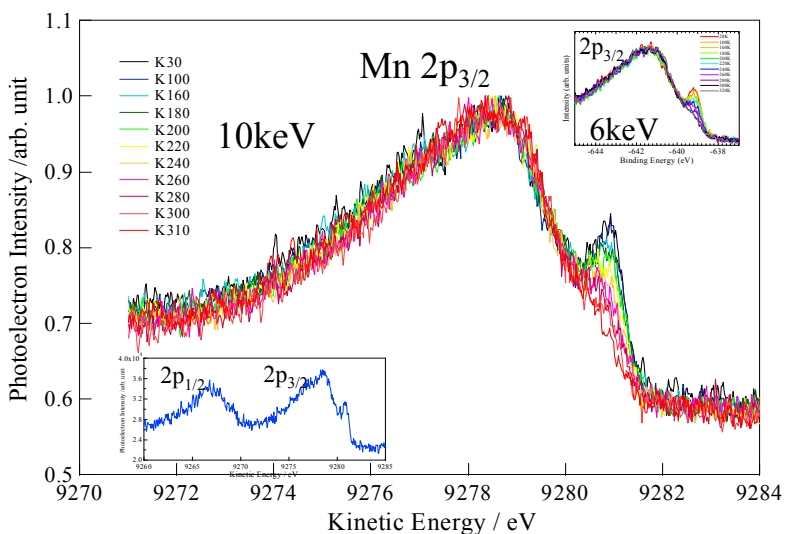


低エネルギーサテライト強度、 $(V^*)^2$ 、と磁化の温度変化



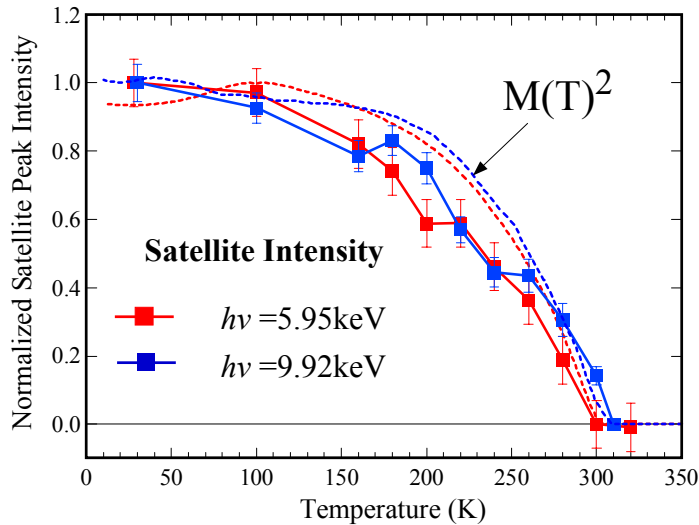
H. Tanaka et al. cond-mat/0409141, under submission to Phys. Rev. Letters.

Mn $2p_{3/2}$ HX-PESスペクトル(10 keV励起) - 温度依存性



10keVでは6keVに比べて検出深さが大きい温度依存性には大きな変化は見られない。

$I_{\text{Satellite}} - T$ Curves measured by 6keV and 10keV



6 keVと10 keVでサテライト強度の温度依存性はほとんど変わらない。→ HX-PESの結果は保トンポバルクの性質を見ている、表面の影響はない。

結論 2

様々な膜厚の歪み ($\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$) 薄膜をバルク敏感な内殻スペクトル ($h\nu = 6 \text{ keV}$, $10 \text{ keV Mn-}2p_{3/2}$) を用いて調べた。

(1) 温度依存性 (20nm thickness film)

低エネルギーサテライトの強度の温度依存性は磁化の平方根に比例し、2重交換相互作用による強磁性のモデルを支持する。

(2) 膜厚依存性

薄膜の厚さを 300nm ($T_C: 282\text{K}$) から20nm ($T_C: 299\text{K}$) に小さくすると

Satellite intensity	Main peak energy
Enhanced	Constant

このHX-PESの結果は歪みによる電子状態の変化が強磁性転移温度の上昇の原因であるとするシナリオを支持する。酸素のオーバードーピングによるシナリオには合わない。この結果はホール測定の結果とも一致する。

(3) 表面処理を必要としない ex-situ 測定が可能

バルク敏感な HX-PES はポストアニーリング、リソグラフィ、電極形成などのプロセスが必要なデバイス構造の試料での測定が可能と期待される！！

まとめ

- SPring-8の高輝度アンジュレーター光を利用したHX-PESは試料表面に煩わされることなく高分解能で価電子帯および内殻スペクトルを測定することが出来、その定量解析が可能である。
- HX-PESは薄膜電子材料の電子状態および化学結合状態の評価、解析に不可欠な手法である。
- 現在SPring-8ではこのHX-PESを10keV励起まで可能になった。この方法は2004年度からナノテクノロジー総合支援課題を受け入れている。さらに応用分野を広げるために、新しい物質や材料への応用を試みる一方、顕微分光などの新しい手法の開発を続けている。

課題申請を考えられる方は小林(koba_kei@spring8.or.jp)に御相談下さい。