

機関番号：63903

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21840057

研究課題名（和文） 希土類強磁性半導体単結晶の超薄膜化と機能性の解明

研究課題名（英文） Study of the functionality and fabrication of the ultrathin films on single crystalline ferromagnetic semiconductor

研究代表者

宮崎 秀俊 (MIYAZAKI HIDETOSHI)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・特別協力研究員

研究者番号：10548960

研究成果の概要（和文）：EuO は強磁性転移温度が約 70 K の強磁性半導体であり、将来、有望なスピントロニクスデバイス材料として注目されている。EuO をスピンフィルターなどのスピントロニクスデバイスとして応用するためには、膜厚を 1 原子層レベルでコントロールした単結晶超薄膜の作製技術の確立、その基礎物性、および物性の発現と深く関わっている電子構造を明らかにすることが必要不可欠である。本研究では、適切なバッファ層を導入することにより、原子層レベルで膜厚を制御した EuO 単結晶超薄膜を作製するとともに、その磁気的特性および電子構造の実験的決定に成功した。

研究成果の概要（英文）：EuO is a ferromagnetic semiconductor with the Curie temperature (T_C) of about 70 K. To use EuO for spintronics devices such as spin filter tunnel barriers, it is important to clarify the physical properties as well as the electronic structure and magnetic structure of EuO ultrathin films with a few nanometer-thicknesses. Recently, we succeeded to fabricate single-crystalline EuO ultrathin films by a molecular beam epitaxy method. We clearly observed dispersion curves of the Eu 4*f* and O 2*p* states at around the X point at 10 K (ferromagnetic phase). However the energy width of the dispersion curves of the Eu 4*f* state becomes smaller than that of bulk materials. This result indicates that the hybridization intensity between the Eu 4*f* and other states becomes weaker with decreasing thickness.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,090,000	327,000	1,417,000
2010 年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,080,000	624,000	2,704,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：EuO, 強磁性半導体, 単結晶, 超薄膜

1. 研究開始当初の背景

大規模ネットワーク社会の構築が進む現在の生活環境において、集積回路の小型大容量化、高速化の要求は年々高まっている。そのため、電荷の制御に重点を置いたシリコンを中心とした半導体エレクトロニクスに代

わって、遷移金属の持つスピンの自由度をも利用した強磁性半導体におけるスピントロニクスの研究開発が活発に行われており、膜厚を数原子層レベルで制御した超薄膜化によって、磁気光学効果などの機能性の向上を利用した磁気抵抗メモリーやスピンフィル

ターなどの実用化への道が模索されている。

しかしながら、遷移金属を利用した従来型スピントロニクス材料は、遷移金属そのものが持つ磁気モーメントの大きさの制約のために、機能効率が現状で頭打ちになっている。そのような背景の中、更なる高性能スピントロニクス材料の候補として、磁気モーメントがより大きな希土類元素を利用した材料が近年大変注目を浴びている。とりわけ、強磁性半導体の典型物質としてよく知られる希土類強磁性半導体 EuO は、スピン軌道分裂が非常に大きな物質であり、電子をドーピングすることにより、巨大磁気抵抗効果を伴った強磁性転移温度の急激な増大(約 70 K → 150 K)を示すことから次世代スピントロニクスデバイスの可能性を持つ材料として精力的に研究が進められている。しかしながら、基本物質である EuO でさえデバイス応用の際に必要不可欠な単結晶薄膜の超薄膜化の際にどのような機能性(電気伝導性、磁性、光学特性等)の変化が生じるのか理論的な予測はあるものの、実験的にはこれらの機能性の起源となる電子状態がよく分かっていないのが現状である。これらのことが希土類強磁性半導体を用いた新規希土類スピントロニクスデバイスの研究・開発のブレークスルーの障害になっている。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、超高真空分子線エピタキシー法を用いて、異なる膜厚の希土類強磁性半導体 EuO 単結晶超薄膜を作製し、その機能性と電子状態の関係を詳細に調べる。そして、得られた EuO 単結晶超薄膜の物性および電子状態の膜厚依存性を詳細に比較・検討することにより、新規希土類スピントロニクスデバイスの開発の基礎となる電子状態の知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

EuO 単結晶薄膜作製には、高品質な単結晶薄膜の作製が可能な超高真空分子線エピタキシー装置を用いた。薄膜評価槽には、本研究で新たに開発した磁気光学 Kerr 効果を利用した in-situ 磁気特性評価装置を組み込み、EuO 単結晶超薄膜の磁気的特性を調べることが可能にした。これらの一連の試料作製と物性評価を行った後、超高真空分子線エピタキシー装置を分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR-II)のビームライン BL 5U に接続して超高真空下で試料の搬送を可能とし、放射光光電子分光による 3 次元角度分解光電子分光測定を行うことにより、EuO 単結晶超薄膜の電子状態の詳細決定を行った。以上の測定を、様々な膜厚の EuO 単結晶超薄膜

に対して行うことにより、膜厚と基礎物性、電子状態との関係について明らかにした。

4. 研究成果

(1) EuO 単結晶超薄膜の作製

EuO 単結晶薄膜は、これまでは SrTiO₃ 単結晶基板上に BaO をバッファ層として成長させた後に成長させていた(図 1 (a))。しかしながら、SrTiO₃ - BaO 間の格子ミスマッチは約 0.3 % と良好なのに対し、BaO - EuO 間の格子ミスマッチは 8.0 % と大きく、低膜厚領域での EuO 薄膜の成長は望めない。そこで、今回、SrTiO₃ 単結晶基板と EuO 薄膜のバッファ層として、EuO と格子ミスマッチが -0.3 % 程度しか変わらない、SrO 薄膜を用いることにより、原子層レベルで膜厚をコントロールした EuO 単結晶超薄膜の作製を試みた(図 1 (b))。

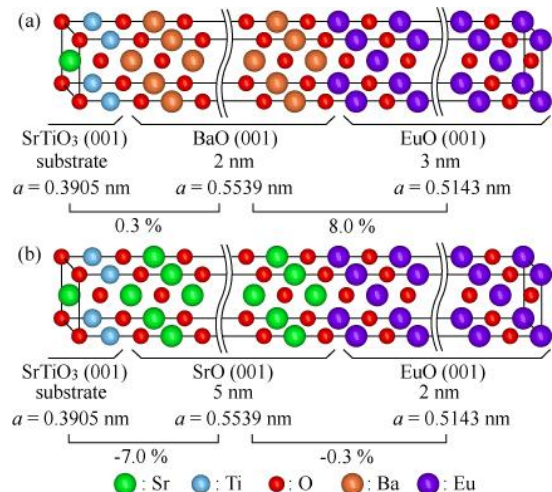


図 1 従来(a)および今回(b)の EuO 単結晶薄膜のエピタキシャル成長の概略図。図中には、それぞれの物質の格子定数および界面における格子ミスマッチの大きさを合わせて示す。

薄膜作製には、分子線エピタキシー法を用いた。単結晶基板には、信光社製の 0.05 wt% Nb-doped SrTiO₃ (001)単結晶基板を用いた。まず、SrTiO₃ 基板を超高真空下で 1 時間、600°C で加熱することにより清浄表面を得た。EuO 薄膜を作製する前に、酸素分圧 1.0×10^{-4} Pa で純度 99.99 % の Sr 金属をクヌーデンセルを用いて蒸着することにより、バッファ層として SrO を 5.0 nm 蒸着した。そして、Eu 金属を酸素分圧 8.0×10^{-6} Pa でクヌーデンセル蒸着することにより、EuO 単結晶超薄膜を 2 nm 蒸着した。Eu 金属は純度 99.9 % の試料を使用した。SrO および EuO 薄膜作製中は、基板温度を 400°C に設定した。得られた EuO 単結晶超薄膜において低速電子線回折を行ったところ、明瞭なスポットが観測されると

もに、EuO 単結晶薄膜と同様のパターンを示していたことから、EuO 単結晶超薄膜も EuO と同様に fcc 1 x 1 でエピタキシャル成長していることを確認した。

(2) EuO 単結晶超薄膜の磁気特性

従来の薄膜試料における電気伝導度や磁化率といった物性評価は、作製した薄膜を大気に晒した上で測定を行っていた。そのため、表面酸化などによる薄膜表面の劣化により、物性が影響を受けている可能性がある。そこで、本研究では、薄膜作製後、薄膜評価槽に超高真空中を搬送することにより、同一超高真空環境下で直ちに物性評価を行うことを可能にする in-situ 磁気特性評価装置を本研究費で開発、設置した。in-situ 磁気特性評価装置は、測定試料を 4 K まで冷却可能な He フロー式クライオスタット、磁気特性評価のための磁気光学装置および永久磁石を用いた磁場発生装置からなり、Labview を使用した制御プログラムを作製することにより、自動測定を可能にした。

図 2 に本研究で開発した磁気光学装置で評価した EuO 2nm 単結晶超薄膜の Kerr 回転角および超伝導量子干渉計で評価した EuO 2nm 単結晶薄膜の磁化曲線の温度依存性を示す。バルクの磁化曲線と一致している 20 nm EuO に比べ、2 nm EuO では強磁性転移温度が約 40 K 程度まで減少することが分かった。この値は、平均場近似から予測される強磁性転移温度の膜厚依存性ともよい対応をしており、超薄膜においてもハイゼンベルグ的な強磁性体であることを示唆している。

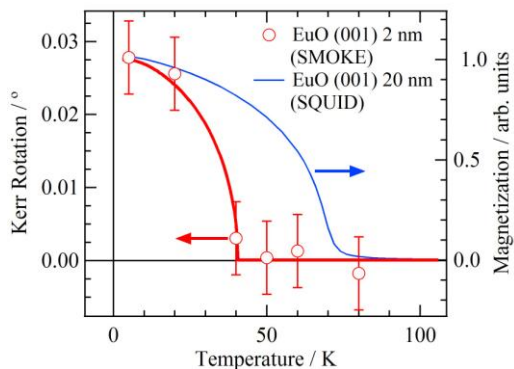


図 2 SMOKE で評価した EuO (001) 2nm の Kerr 回転角と SQUID で評価した EuO (001) 20 nm の磁化曲線の温度依存性。太線は目で推測したガイドラインを示す。

(3) EuO 単結晶超薄膜の電子構造

これまでに母物質 EuO 単結晶薄膜において行った放射光角度分解光電子分光測定により、EuO の機能性の起源を解明するとともに、磁気分裂の大きさを電子状態の観測から実験的に決定することに成功した。この結果は、高品質な単結晶薄膜の作製と放射光を用

いた詳細な放射光角度分解光電子分光測定を同一超高真空環境下で組み合わせを行ったからこそ、初めて得られた結果である。そのため、スピントロニクスデバイス材料における本質的な機能性のメカニズムを明らかにするためには、その電子状態との関係も含めた総合的な判断により基礎物性を評価することが必要不可欠である。そこで得られた EuO 単結晶超薄膜の電子状態を明らかにするために、放射光を用いた放射光角度分解光電子分光測定を薄膜作製槽および薄膜評価槽を分子科学研究所放射光施設 UVSOR-II の BL5U に接続して行った。これにより、薄膜試料の基礎物性を in-situ 物性測定で明らかにした上で、電子構造との直接比較、検討することを可能にした。

図 1(a)は、強磁性状態である 10 K で測定した X 点近傍の 2 nm の膜厚を持った EuO 単結晶超薄膜の角度分解光電子分光スペクトルである。バンド計算との比較から、1.0–3.5 eV 近傍の構造は Eu 4f 状態、4.0–7.0 eV 近傍の構造は O 2p 状態に由来する構造であることが分かった。Eu 4f 状態において、1.8 eV 近傍の構造が明瞭な分散構造を示している。この分散は、これまでの我々の研究で、EuO の強磁性転移の起源となる Eu 4f 状態と O 2p 状態の混成に由来するものということが分かっている。X 点における光電子スペクトルを 2 回微分し、その極小値、つまり Eu 4f バンドの温度依存性を図 3 (b) に示す。Eu 4f 状態は、磁気光学装置で評価した強磁性転移温度と同様に、約 40 K 以下で変化し始め、全体的に低束縛エネルギー側にシフトしている。しかしながら、Eu 4f 状態の高束縛エネルギー側の成分のシフト量は、バルク EuO に比べ著しく減少しており、このことは EuO 超薄膜においては、Eu 4f と O 2p 状態の混成が弱くなっていることを示唆している。その結果、強磁性転移温度も減少しており、この結果は磁気光学測定の結果とは矛盾しない。

今回の結果は世界で初めて EuO 単結晶超薄膜の作製に成功し、電子状態の直接観測にも成功した、非常にインパクトがある研究であり、関係する研究者に大きな衝撃を与える研究であると考えられる。今後は、EuO 単結晶超薄膜作製技術を活かし、様々な格子定数を持つ基板上に EuO を成長させることにより、様々な機能性を有した EuO 薄膜の作製が可能になるのではと考える。

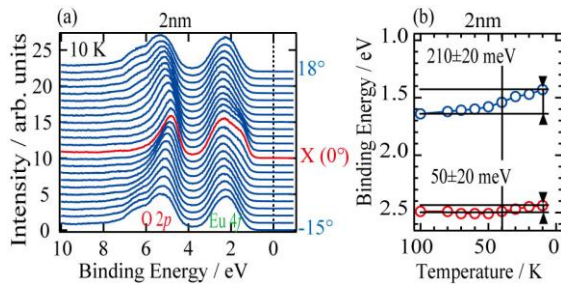


図3 (a) 強磁性状態(10 K)における X 点近傍の 2 nm EuO 単結晶超薄膜の角度分解光電子スペクトル。(b) X 点における 2 回微分によって評価した Eu 4f 状態のピーク位置の温度依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① “Electronic-Structure-Driven Magnetic Ordering in a Kondo Semiconductor $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ ” S. Kimura, T. Iizuka, H. Miyazaki, A. Irizawa, Y. Muro, T. Takabatake. *Physical Review Letters* 106, 056404 (4 pages) (2011) 査読有.
- ② “La-doped EuO: A Rare Earth Ferromagnetic Semiconductor with the Highest Curie Temperature” H. Miyazaki, T. Ito, H. J. Im, K. Terashima, S. Yagi, M. Kato, K. Soda, S. Kimura. *Applied Physics Letters* 96, 232503 (3 pages) (2010) 査読有.
- ③ “Change of lattice constant due to hybridization effect of a ferromagnetic semiconductor” H. Miyazaki, T. Ito, H. J. Im, K. Terashima, T. Iizuka, S. Yagi, M. Kato, K. Soda, S. Kimura. *Journal of Physics: Conference Series* 200, 012124 (4 pages) (2010) 査読有.
- ④ “Anomalous transport in an n-type topological insulator ultrathin Bi_2Se_3 film” T. Hirahara, Y. Sakamoto, T. Fujii, Y. Takeuchi, H. Miyazaki, S. Kimura, I. Matsuda, A. Kakizaki, S. Hasegawa. *Physical Review B*, American Physical Society, 82, 155309 (6 pages), (2010) 査読有.
- ⑤ “Spectroscopic evidence of a topological quantum phase transition in ultrathin Bi_2Se_3 films” Y. Sakamoto, T. Hirahara, H. Miyazaki, S. Kimura, S. Hasegawa. *Physical Review B* 81, 165432 (4 pages) (2010) 査読有.

[学会発表] (計 12 件)

- ① “3 次元角度分解光電子分光による EuO

超薄膜の電子構造” 宮崎 秀俊, 羽尻 哲也, 松波 雅治, 伊藤 孝寛, 木村 真一, 2011 年第 24 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2011 年 1 月 10 日, つくば国際会議場

- ② “Possible origin of Electron-doping induced increase of Curie temperature on EuO” 宮崎 秀俊, 羽尻 哲也, 松波 雅治, 伊藤 孝寛, 木村 真一, International Conference on Magnetism 2009. 2009 年 7 月 29 日, Karlsruhe, Germany
- ③ “Temperature dependent angle-resolved photoemission spectroscopy on ferromagnetic EuO thin films” 宮崎 秀俊, 羽尻 哲也, 松波 雅治, 伊藤 孝寛, 木村 真一, 2nd UVSOR Workshop on Low-Energy Photoemission of Solids using Synchrotron Radiation, 2009 年 10 月 3 日, 岡崎コンファレンスセンター

[図書] (計 1 件)

- ① “希土類酸化物薄膜の将来展望” 宮崎 秀俊, 木村 真一. *機能材料* 30 (1), p. 55 - 61 (6 pages) (2010).

[その他]

ホームページ等

<http://www.uvsor.ims.ac.jp/staff/skimura/indexj.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 秀俊 (MIYAZAKI HIDETOSHI)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・特別協力研究員

研究者番号: 10548960