

## 解説

分子線エピタキシー成長表面の *in situ* 光電子分光尾嶋正治<sup>1\*</sup>, 組頭広志<sup>1</sup>, 岡林 潤<sup>1</sup>, 小野寛太<sup>2</sup><sup>1</sup>東京大学大学院工学系研究科\*, <sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所  
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1***In situ* Photoelectron Spectroscopy of Molecular-Beam-Epitaxy Grown Surfaces**Masaharu OSHIMA<sup>1</sup>, Hiroshi KUMIGASHIRA<sup>1</sup>, Jun OKABAYASHI<sup>1</sup> and Kanta ONO<sup>2</sup><sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo<sup>2</sup>Photon Factory, Institute of Materials Structure Science  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, JAPAN

## Abstract

Two *in situ* high-resolution synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SRPES) systems combined with a molecular beam epitaxy (MBE) chamber for III-V compound semiconductors and a laser MBE chamber for strongly-correlated oxide films, respectively, have been designed and fabricated to analyze intrinsic and surface/interface electronic structures of these unique materials. The importance of the *in situ* SRPES has been demonstrated by the results of 1) Si surface nanostructures, 2) GaAs surfaces/interfaces and nanostructures, 3) MnAs magnetic nanostructures, and 4) strongly-correlated  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  surfaces/interfaces and superstructures.

## 1. はじめに

シンクロトロン放射光は波長可変性, 高輝度性, 偏光性などの優れた特徴を持っている<sup>1)</sup>。波長0.2 nm以下の硬X線を用いた Diffraction によって結晶の構造が解析され, 一方, 真空紫外線や軟X線(併せてVUV/SX)を用いた Spectroscopy では主に結晶の電子状態が解析され, 両者を併せて他の物性との相関が議論されている。電子状態を詳細に議論するには, 数10 meVの全エネルギー分解能での光電子分光が不可欠であり, さらに超伝導などの Fermiology の議論には数 meV以下の超高分解能が必要とされる。そのため, 従来はUHV中で試料に劈開ややすりがけを行い, 得られた清浄表面の光電子分光測定を行っていた。劈開面が平坦になる試料(主に2次元物質)については膨大なデータが蓄積されて来たが, 興味深い物性を示すものは, 上手く劈開出来ない3次元物質がほとんどであるため, この分野の研究が遅れていた。また, やすがけ試料で解析したデータではダメージを受けた表面の寄与が大きすぎるため misleadingな結果となる。最近菅らは軟X線光電子分光によってバルク敏感な測定を行うことで intrinsic な電子構造を議論することが出来ることを示しており<sup>2)</sup>, この分野で新しい展開がはかられている。SPring-8では硬X線を用いた高分解能光電子分光が実現しており<sup>3)</sup>, 高速に intrinsic な電子構造が測定出来るため注目されているが, 数 meVの高分解能測定は困難である。

一方, デバイスの高集積化, 高速化に伴い, 半導体表面・界面の占める割合はますます大きくなってきており, 高分解能光電子分光によって表面特有の電子状態や結晶成長表面・界面を解析する必要性が増大している。また, 量子ドットレーザや単電子トランジスタなど量子効果デバイス

の開発のために, 量子細線, ドットなど低次元系における電子状態を解析する必要が生じてきている<sup>4,5)</sup>。これら新機能物質の電子状態を高分解能で解析するには, 1)高分解能ビームライン, 2)高分解能光電子分光装置, 3)結晶成長装置と光電子分光のUHV中結合, の3つを満足する必要がある。ところが, 放射光ビームライン(特に高分解能のアンジュレータビームライン)でビームタイムを確保することが難しく, 短い時間で結晶成長と解析を両立させることは至難の業であった。そこで我々はKEK-PFの特別課題を利用し, 上記3条件を満たす実験システムを構築し, 基礎と応用をバランスさせた *in situ* 光電子分光の研究を行うことを試みた。

2. *In situ* 光電子分光システム

ここで言う「*in situ* 光電子分光」とは, 分子線エピタキシー(MBE)やレーザーMBE法(あるいはパルスレーザー堆積法)により作製した試料を, 超高真空(UHV)を破ることなく光電子分光装置に搬送して光電子分光を行うことを指している。*In situ* というラテン語は「その場で」と訳されている。生体物質の構造解析では生きたままでという意味で *in vivo* という表現があり, その一部を取って解析する *in vitro* と区別されている。我々が *in situ* と称しているのは厳密には「その場で」ではなく *in vitro* に近いが, 電子状態に関する多くの貴重なデータを得ることが出来る。

*in situ* 光電子分光の難しさは, 「試料作製装置」と「光電子分光装置」の両者が常に高い性能を維持していなければならないことにある。どちらか一方でも性能が低いと, 得られる結果は性能が低い方の装置により制限されてしま

う。特に成長したエピタキシャル薄膜の膜質は高いものでなければならない。

我々は、*in situ* 光電子分光を行うに当たって一流の試料作製グループと情報交換・共同研究を積極的に行い、試料作製のノウハウを吸収している。*in situ* 光電子分光装置の設計にあたっては、試料作製装置と光電子分光装置をバランスよく配置し、システム化しなければならない。また、試料ホルダーや試料トランスファーシステムは非常に重要な役割を担っており、十分に検討を重ねて設計することが必要不可欠である。

我々は KEK 物質構造科学研究所 PF において特別課題 97S1-002 のもとで量子ナノ構造の創成と解析を目的とした新しいビームライン BL-1C の設計・建設を行った<sup>6)</sup>。ここでは 30 eV~250 eV の放射光を用いた内殻単位スペクトルと価電子帯を測定するための *in situ* 光電子分光システム (化合物半導体用 MBE 装置と UHV 中で結合した角度分解光電子分光装置 ARUPS10) を構築した。その写真を Fig. 1 に示す。一方、強相関酸化物の結晶成長と電子状態を解析するためのシステムとして、Fig. 2 に示すレーザー MBE 装置と結合した高分解能光電子分光装置 SES100 からなる *in situ* 光電子分光システム<sup>7)</sup> を構築した。両者は同じ試料ホルダーと同じトランスファーシステムを用いているため、組合せは自由である。なお、この他に、特別課題 02S2-002 のもとで設計・製作した新しい光

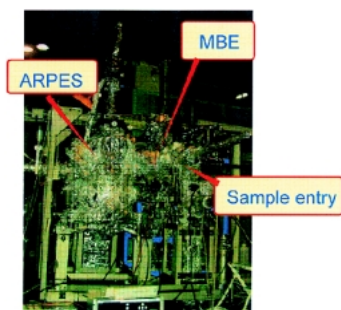


Figure 1. Photograph of the *in situ* ARUPS-10 and III-V compound MBE system at the BL-1C of the Photon Factory.

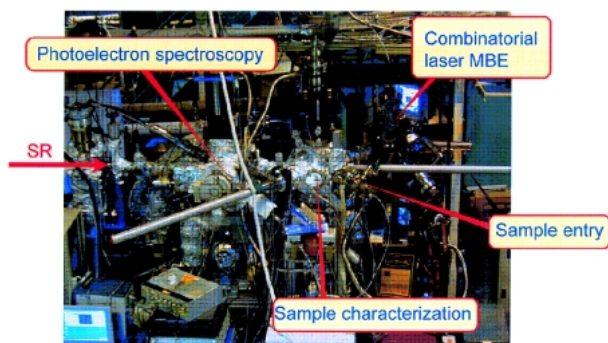


Figure 2. Photograph of the *in situ* SES-100 and laser MBE system at the BL-1C of the Photon Factory.

電子顕微鏡装置<sup>8)</sup>とも互換性がある。

### 3. Si 系表面の *in situ* 光電子分光

ULSI の高集積化・微細化に伴い、その心臓部であるゲート絶縁膜の極薄化が進行し、65 nm テクノロジーノードでは 2 nm 以下の緻密な極薄絶縁膜が要求されている。そのためには、Si 表面の原子オーダーでの制御が必要になり、走査プローブ顕微鏡による平坦性評価とともに、高分解能での化学状態評価が重要になってきている。そこで我々は Si 清浄表面からの放射光光電子スペクトルを解析し、電子状態と表面構造との比較を行うとともに、その表面の初期酸化や金属層の堆積・界面反応を調べている。

Fig. 3 に Si(111)7×7 再構成表面からの Si 2*p* 光電子スペクトルを示す<sup>9)</sup>。試料温度は 73 K、放射光エネルギーは 140 eV、光電子取り出し角は 60 度で、全分解能は約 70 meV である。このスペクトルを Si 2*p*<sub>3/2</sub>, 2*p*<sub>1/2</sub> のスピン軌道相互作用を考慮してフィッティングしたところ、バルク状態以外に 5 つの成分が存在することが判った。これら成分の同定については、Si 原子の電荷密度と化学シフトとの関係を考慮し、7×7 DAS モデルと対応させて行った。

一方、2×1 超構造が現れる Si(100) 清浄表面では、明瞭な表面ピークが低結合エネルギー側に出現する。この Si(100) 表面に酸素ガスを露出し、Si 2*p* 光電子スペクトルを測定した。600°C で 150 L (ラングミュア) 酸素露出した試料に 130 eV の単色光を照射し、垂直出射および 60 度斜め出射条件で測定した Si 2*p* 光電子スペクトルを Fig. 4 に示す。光電子出射条件を変化させて測定した Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> 状態の強度をプロットし、界面モデルを考察したところ、従来言われている Abrupt interface model<sup>10)</sup> では説明出来ず、Si<sup>n+</sup> 状態の強度から少なくとも 3 層の界面遷移層があることが判った。Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup> 状態は界面第 1 層にしかないと考えると、Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup> の比から Si<sup>+</sup> 36%, Si<sup>2+</sup> 64% となり、また第 3 層の Si<sup>3+</sup> 状態は 35% 存在するというモデルできれいにフィッティング出来ることが判った<sup>11)</sup>。

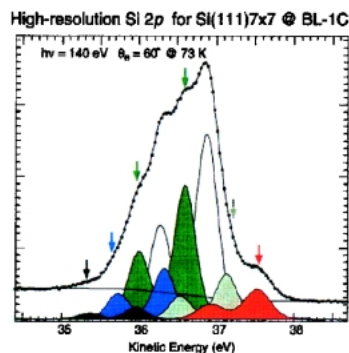


Figure 3. Si 2*p* photoelectron spectrum for a Si(111) 7×7 clean surface measured at 73 K. Photon energy was 140 eV.

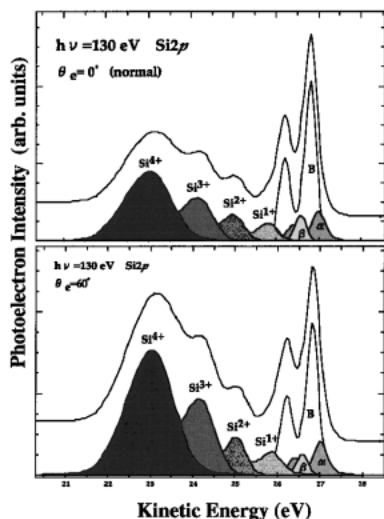


Figure 4. Si 2p photoelectron spectra for an oxidized Si(100) surface with about 0.6 nm oxide film measured at 0 deg (normal emission) and 60 deg (surface sensitive). Photon energy was 130 eV.

一方、Si基板表面に金属を1原子層 (ML) 程度堆積させるとさまざまな超構造が出現することが知られている。特に1次元金属は金属-絶縁体転移など特異な物性を示すことで注目されており、多くの研究が行われている。ここでは、1次元鎖形状を示す Si(111)表面上の In、および Si(100)表面上の Pb について述べる。In/Si(111)系は In 被覆量が少ない時には  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  超構造を示して半導体的であるが、In 被覆量が約 1 ML になると  $4 \times 1$  超構造を示して1次元金属となり、100 K 程度に冷却すると  $4 \times 2$  超構造に変わって絶縁体になる。これは角度分解光電子分光でフェルミ面近傍を調べることによってはじめて明らかになったもので、Yeom ら<sup>12)</sup>はフェルミ端近傍を測定し、 $4 \times 1$  で金属的であったものが100 K ( $4 \times 2$  構造) でギャップが開くことを見出している。またフェルミ面を表面 Brillouin ゾーン上にプロットし、 $4 \times 1$  超構造の In/Si(111) 表面 (室温) では1次元鎖方向に完全なネスティングが起こっていることを明らかにした。

しかし、同じように STM 像 (Fig. 5 の挿入写真) で1次元鎖状に見える Pb/Si(100)  $2 \times 2$  表面の光電子分光測定を行ったところ、Fig. 5 に示すように、Pb 5d 光電子スペクトルは2つのピークに分離され、Si 表面に2種類の吸着状態ではほぼ同量存在していることが判った。これらは対称的なスペクトル形状をしているため、金属的ではなく半導体的である。また今回の結果は Si 上の Pb 原子がバクセルダイマー構造を取って  $2 \times 2$  となるというモデルで説明される。すなわち、突き出た Pb 原子は  $s^2p^3$  混成を、また下がった Pb 原子は  $sp^2$  混成を取り、結果的に自由な電子が無くなるために半導体的となったものと考えられる<sup>13)</sup>。しかし、Fig. 5 に示すように被覆率が約 1 になると  $2 \times 1$  超構造を示し、Pb 5d スペクトルは非対称にな

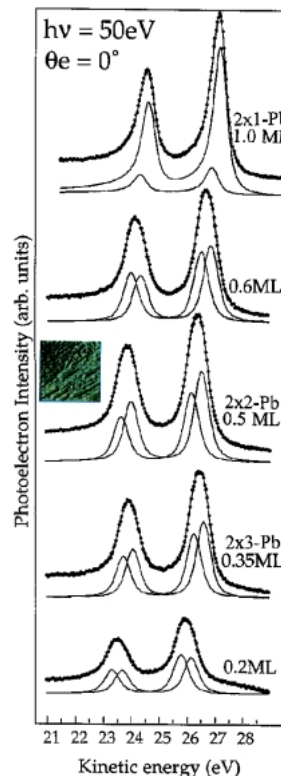


Figure 5. Pd 5d photoelectron spectra for Pb-deposited Si(100). The inset is a STM image of Pb/Si(100)  $2 \times 2$  surface. Photon energy was 50 eV.

り、金属的になることが判った。

このように、STM と高分解能光電子分光を組み合わせることによって表面新物質相の電子状態を解明することが可能になり、新機能物質探索の有力な手段になり得ることが判った。

#### 4. MBE 成長 III-V 化合物半導体表面の *in situ* 光電子分光

直接遷移型半導体でかつ高い電子移動度を持つ GaAs 結晶は光通信用デバイスや高速電子素子として極めて重要な役割を担っている。GaAs(001)面は表面 As の化学ポテンシャルが増加するにつれて様々な表面超構造を示すことが知られている。我々はこれらの表面超構造を MBE 装置で作製し、その表面からの角度分解光電子スペクトルを測定して、構造モデルとの比較を行っている。従来  $2 \times 4$  表面は、As ダイマー列 4 列のうち 1 列が単に欠損した構造を取っていると考えられていた。しかし、第一原理計算によると、第 1 層 As ダイマーが 2 個欠損した  $\beta 2$  構造が最も生成エネルギーが低いことが判ってきた。我々の As 3d, Ga 3d 光電子スペクトルの解析の結果、ほぼこの  $\beta 2$  構造と合致することが明らかになった<sup>14)</sup>。一方、表面 As の化学ポテンシャルが最も高い  $c(4 \times 4)$  表面構造では As 終端 GaAs 表面上に As ダイマーが 3 つ、ダイマー欠損が 1 つという構造 (表面 As coverage は 1.75) が提唱されてい

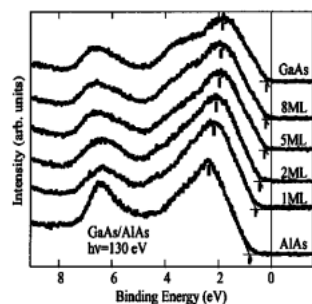


Figure 6. Valence band spectra for GaAs thin layers on AlAs/GaAs(100) substrates.

る。**Fig. 6**に $c(4 \times 4)$ 表面からのAs 3d光電子スペクトルを示す。As 3dは3つの成分からなり、その積分面積比、光電子脱出深さ、ピークシフトの方向（電荷密度との相関）、および表面敏感測定条件でのピーク強度比を考慮して、赤、青、緑のピークを図の構造モデルと対応させた。

次に、GaAs(001) $2 \times 4$ 表面上にInAs量子ドットを堆積して光電子分光測定を行った。光通信技術を支えている赤外半導体レーザーのさらなる高度化（シャープな発光および低消費電力化）を目指して、量子ドットレーザーの開発が進められている。現状ではInGaAs量子ドットの結晶成長に格子歪みを利用したStranski-Krastanovモードの成長法が主に用いられている。すなわち、GaAs基板上に格子定数が異なるInAsを成長させると、最初の数層はGaAs基板の格子定数を維持して層状に成長するが、蓄積された歪みが限界値を超えると、その歪みを緩和するために3次元核が形成され、InGaAs量子ドットが形成される。そこで約2 MLのInAsをGaAs表面に堆積した試料のGa 3d, In 4d, As 3d光電子スペクトルを、放出角度をnormal(0度)と60度で測定した結果、GaAs表面に形成されたInAs量子ドットはその表面を薄いGaAs(あるいはInGaAs)層で覆われていることが判った。

一方、本システムを用いることにより、超格子構造の価電子帯を正確に解析することが可能である。我々はGaAs(001)基板上にAlAs薄膜を堆積し、さらにその上に1 MLずつGaAs層を堆積させてその光電子スペクトルを測定した。GaAlAs/GaAsダブルヘテロ接合レーザーの製作においては界面の急峻性の重要さは言うまでもないが、界面でのバンドoffset(不連続性)を正確に評価することは重要な課題である。さらに、バンドの観点で何ML堆積するとバルク状の電子状態になるかを見積もることは重要である。**Fig. 7**にGaAs層厚さを増やした場合の価電子スペクトルを示す。GaAs層の厚さが増加するとともに、AlAsの価電子帯上端(VBM)からGaAsのVBMにシフトする様子をはっきりと判る。内殻準位ピーク位置シフトとも併せて、GaAsは約8 ML堆積するとバルク状態の電子状態になることを初めて見出した<sup>15)</sup>。

また、我々は硫黄終端GaAs(001)表面上にInAs量子ド

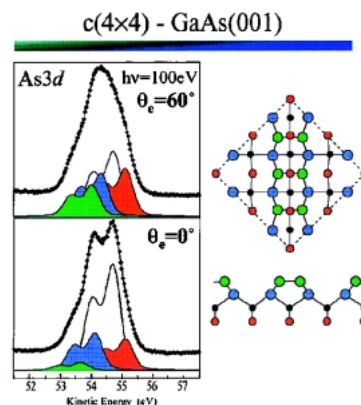


Figure 7. As 3d photoelectron spectra for  $c(4 \times 4)$ -GaAs(001) surface. Photon energy was 100 eV.

ットの成長やMnAs, MnSb磁性ドットの成長<sup>16)</sup>を行っている。MBEと結合させた*in situ*光電子分光+X線定在波法システム<sup>5)</sup>を製作し、硫黄分子線で終端したGaAs(001) $2 \times 6$ 表面の構造を解析している。このように、*in situ*システムによって真の表面構造・電子状態を解明することが可能になった。

## 5. MBE成長磁性結晶表面の*in situ*光電子分光

MBE法の特徴の一つにナノ構造の設計が容易であることが挙げられる。半導体GaAsと整合性のよい磁性材料MnAs( $T_c=320$  K), MnSb( $T_c=600$  K), 及び希薄磁性半導体として注目を集めている(Ga, Mn)AsなどMnベースナノ構造の作製が盛んに行なわれている<sup>17)</sup>。中でも磁性ドットを分散させたグラニューラ系において巨大磁気抵抗効果が見出され、次世代スピエレクトロニクスへの応用が期待されている<sup>18)</sup>。その1つとして、硫黄終端層によって表面エネルギーを下げたGaAs表面上にエピタキシャル成長させたMnSb, MnAs強磁性ドットの利用が挙げられる。NiAs型の結晶構造を持つMnSbやMnAsはGaAs清浄表面上に成長させると薄膜として層状成長するが、硫黄層によって表面エネルギーを下げることで磁性ドットが形成されることが分かっている。これは全系の表面エネルギーを下げるために3次元核が成長したものであるが、MnSbは下地のGaAsとの格子不整合からNiAs型をとるが、MnAsナノドットは下地のGaAsの影響を引きずって閃亜鉛型構造をとることを見出した<sup>19)</sup>。**Fig. 8(b)**の透過型電子顕微鏡像は、下地のGaAsと類似の格子像であることから閃亜鉛型結晶構造を示している。一方、希薄磁性半導体(Ga, Mn)Asの高濃度極限は閃亜鉛型MnAsであり、その作製は新規材料開発の一つの目標であった。我々は、閃亜鉛型MnAsの作製に向けて、上記のナノドットの密度を増やした際の物性変化、特に表面形状、電子構造変化に強い関心を持っている。ナノドットの密度に依存した光電子スペクトル測定には、*in*

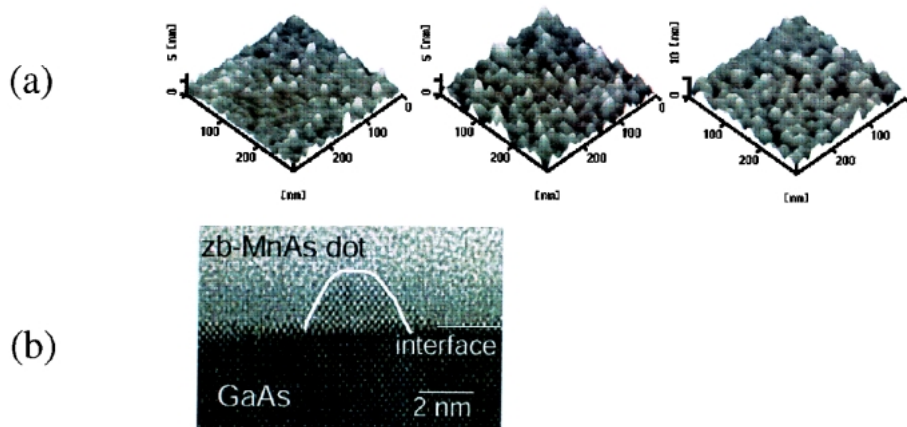


Figure 8. (a) Atomic force microscopy images of the zinc-blende type MnAs nanoscale dots in different dot densities; low density (left), medium density (center), and high density (right). (b) Cross-sectional TEM images of the zinc-blende type MnAs dots (medium density).

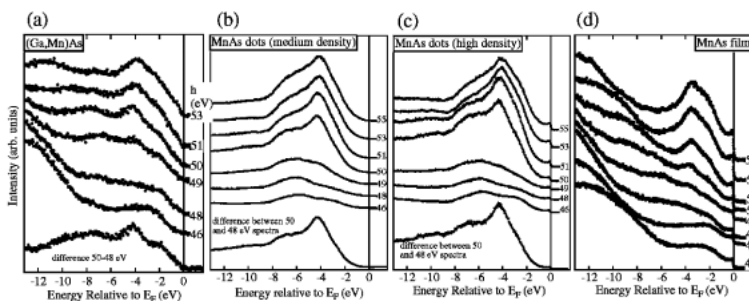


Figure 9. Mn  $3p$ - $3d$  resonant photoelectron spectra of (Ga, Mn)As (left), zinc-blende type MnAs nanoscale dots (center), and NiAs-type MnAs film (right). The numbers at each spectrum are the photon energy (eV). The subtracted spectra between on-resonance (50 eV) and off-resonance (48 eV) are also shown at the bottom.

*situ* 測定が不可欠となる。今までの光電子分光では、測定パラメータとして、試料の組成、測定温度をパラメータにした実験が主であった。本章では、物質の「サイズ」をパラメータにした *in situ* 光電子分光について説明する。

$n^+$ -GaAs(001) 基板を  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  溶液に 1 時間浸し、再表面を硫黄で終端化する。その後、純水で洗浄し、基板ホルダーに貼付け、真空引きを行ない、MBE 装置に搬送する。400°C 加熱により硫黄は表面 1 層のみを残して蒸発する。熱処理後、基板温度 200°C にて Mn, As のシャッターを開けると、閃亜鉛型 MnAs ドットが成長し、RHEED は  $1 \times 1$  ストリークからスポットパターンに変化する。成長時間を変えることで異なるドット密度の試料を作製した。今回、3 種類の密度をそれぞれ低密度、中密度、高密度と名づけた。成長条件を Table 1 に示す。ドットの大きさは直径 10 nm、高さ 5 nm 程度と見積もった。ドット密度は Fig. 8(a) の原子間力顕微鏡 (AFM) 像から見積もった。下地からの歪みの影響により、閃亜鉛型 MnAs ドットサイズは 10 nm 程度に留まり、ドット密度が増加する様子が AFM から観測できる。

上記のようなナノドットの光電子スペクトルの密度依存

Table 1 Growth conditions and the density of dots for three MnAs dots samples. Note that the dot density has been estimated in the AFM images

| MnAs dots                        | low density          | medium density       | high density         |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Growth time (sec)                | 10                   | 50                   | 200                  |
| Nominal coverage layer (ML)      | 0.29                 | 1.45                 | 7.25                 |
| Dot density ( $\text{cm}^{-2}$ ) | $1.5 \times 10^{12}$ | $2.0 \times 10^{12}$ | $3.5 \times 10^{12}$ |

性を調べた。Fig. 9 に Mn  $3p$ - $3d$  共鳴光電子分光の結果を示す。参照として希薄磁性半導体 (Ga, Mn)As, NiAs 型 MnAs 厚膜のスペクトルを示す。MnAs ドットのスペクトル形状は価電子帯全体が (Ga, Mn)As と類似したものととなり、4 配位閃亜鉛型を示唆するスペクトルとなった。中密度以上でフェルミ準位に状態が現れ、金属に転移していることが判る。これは Fig. 8(a) の AFM 像と照らし合わせると、ナノドット間が触れることでパーコレーションを起こし、伝導のパスが形成されて金属となり、フェルミエッジが成長したものと考えられる。フェルミエッジ以外の価電子帯のスペクトル形状が NiAs 型 MnAs 厚膜

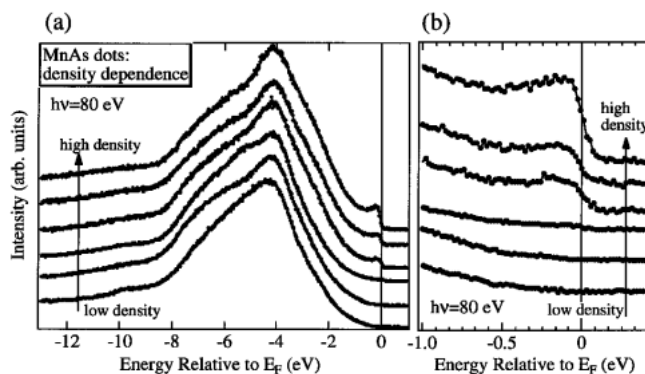


Figure 10. Density-dependent *in situ* photoelectron spectra of MnAs nanoscale dots at  $h\nu = 80$  eV. (a) Wide range spectra. (b) Narrow range spectra.

のそれとは異なることから、パーコレーション後も閃亜鉛鋳型を保っていることが電子構造の観点から推測できる。近年、閃亜鉛鋳型 MnAs, NiAs 型 MnAs の理論計算が行なわれているが、両者は価電子帯の電子構造が異なり、さらに閃亜鉛鋳型 MnAs ではフェルミ準位の電子構造がハーフメタリックな振る舞いを示すことも予測されている<sup>20)</sup>。今回 *in situ* 光電子分光で閃亜鉛鋳型 MnAs ナノドットから閃亜鉛鋳型 MnAs 膜への初期遷移過程を明らかにできたことは、今後の新規スピントロニクス材料開発につながるものと考えられる。また、ドット密度に依存した金属-絶縁体転移を観測するために、入射エネルギーを 80 eV にして、Mn 3d 軌道のイオン化断面積が As 4p 軌道よりも高い領域にして測定した光電子スペクトルを Fig. 10 に示す。Fig. 9 同様、密度変化に対してフェルミエッジの形成が観測できた。また、磁気的性質については、金属に転移すると共に、強磁性に転移することも確かめられている<sup>21)</sup>。

以上のように、*in situ* 光電子分光を用いて、系のサイズに依存した光電子分光測定を新しく実現した。今後のナノテクノロジーと放射光を結び付ける役割を果たすものと考えられる。

## 6. レーザー MBE 成長強相関酸化物結晶表面の *in situ* 光電子分光

強相関遷移金属酸化物の示す高温超伝導、巨大磁気抵抗効果、巨大非線形光学効果等の特異物性<sup>22)</sup>を利用する「強相関エレクトロニクス」が、従来の半導体デバイスに取って替わる次世代の基幹エレクトロニクスとして注目を集めている。近年、レーザー MBE 法の発展によって、これらの遷移金属酸化物においても原子レベルで平坦な薄膜の作製が可能となってきた。さらに、この製膜技術を用いることにより、遷移金属酸化物のヘテロ界面を利用した新規物質開発が積極的に進められている。これらの新規物質開発においては、強相関酸化物の薄膜表面および人工格子界面の評価が必要不可欠となる。特に、電子間の相互作用

が非常に強い強相関電子系酸化物では、表面や界面という境界条件の変化は相関の強い電子に対して強烈な環境変化であり、それらがスピン・軌道・電荷の自由度に与える影響を理解することは、望みの特性を持つデバイスを作製するために極めて重要な要因となる。遷移金属酸化物の物性起源が電子相関にある以上、強相関酸化物における「表面・界面」研究は、単に従来の半導体デバイスにおける表面・界面評価という問題にとどまらず、「表面・界面における新規物理現象」の研究になるといっても過言ではない。さらに、遷移金属酸化物においては、それ自体の電子状態に関する理解が不完全であり、理論的な物性予測に基づいた物質設計は、ほとんど不可能である。そのため、様々な条件での表面・界面の電子状態を系統的に研究することが必要となるが、これらはコンビナトリアル手法と high-throughput 光電子分光評価とを組み合わせることで可能となる。すなわち、構成元素やヘテロ構造の異なる薄膜・超格子のパラレル合成が可能でコンビナトリアルレーザー MBE 装置を導入し、試料を集積化したライブラリーの一括 *in situ* 光電子測定を行うことで、強相関電子材料の表面・界面電子状態を高速にかつ系統的に得る。これにより、物性（機能）発現機構を明らかにすることが可能となる。

これを可能とするために開発・改良を行ってきた「コンビナトリアルレーザー MBE 装置+放射光光電子分光システム」(Fig. 2)を用いた測定例として、Sr 組成を変化させた  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) 薄膜ライブラリーの *in situ* 光電子分光について説明する。まず、コンビナトリアルレーザー MBE において、Fig. 11 右側に模式的に示す様な Sr 組成 (x) を変化させた LSMO 薄膜ライブラリーを  $\text{SrTiO}_3$  (001) 基板 (STO 基板) 上に作製する。ライブラリー上をスキャンしながら、各部分において光電子測定を行うことにより、Sr 組成を  $x=0, 0.2, 0.4, 0.55$  と系統的に変化させた時の LSMO 薄膜の電子状態変化が一回の測定で決定できる。得られた内殻スペクトルの強度比から、作製した試料の(表面)組成が正確に制御されていることが

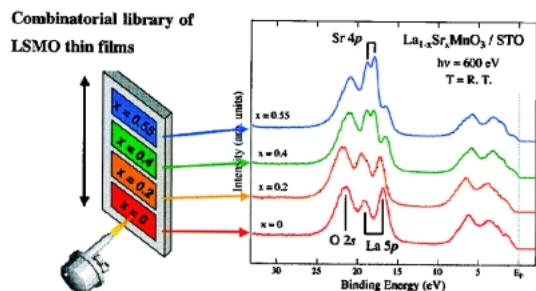


Figure 11. Schematic of combinatorial SRPES analysis of valence band for *in situ* laser MBE grown LSMO films.

判る。さらに、フェルミ準位近傍に注目すると、Sr 濃度（ホール濃度）の増大に伴い、結合エネルギー約1.0 eV 近傍に存在する Mn 3d  $e_g$  準位の強度が減少しながら、フェルミ準位に近づいていく様子が観測された。このことは、Sr 置換により  $e_g$  準位にホールがドーピングされていることを示している。また、LSMO ( $x=0.4$ ) 近傍でフェルミ準位上に状態が発現することから、 $x=0.4$  付近で絶縁体から金属に転移していることが判る。一方、 $e_g$  準位以外の構造については、ホールドーピングに伴った形状の変化はほとんど見られず、一様に低結合エネルギー側にシフトしていく様子が観測された。同様のシフトは、他の内殻準位スペクトルにおいても観測されており、Sr 置換による LSMO 薄膜の電子構造の変化は、フェルミ準位近傍以外は、基本的に Rigid band picture で記述できることを示している<sup>23)</sup>。

LSMO は、あるホールドーピング領域 ( $x \sim 0.4$ ) で half-metallic な基底状態をもつ強磁性金属であるため、次世代トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子材料として期待されている。しかしながら、絶縁膜である STO を LSMO でサンドイッチした LSMO/STO/LSMO トンネル接合構造においては、その高いスピンスピン極率から期待される特性は得られていない<sup>24)</sup>。この原因として、終端面の違いといった LSMO/STO ヘテロ界面に特有の問題が指摘されている。これは、 $ABO_3$  といった化学式で記述されるペロブスカイト酸化物は AO 原子層と  $BO_2$  原子層が互いに積み重なった構造を持っているので、そのヘテロ界面 ( $ABO_3/A'B'O_3/ABO_3$ ) においては、終端面で AO 面と  $BO_2$  面の両方の可能性が存在するためである。そのため、高品質のペロブスカイト超格子を作製するためには表面の終端層を特定し、その制御を行うことが重要となる。そこで、終端面を AO 面もしくは  $BO_2$  面を選択制御した表面 (界面) を持つ LSMO, STO の作製を行い、その *in situ* 評価を行った。その結果を Fig. 12 に示す。まず、ウェットエッチング処理を行うことにより  $TiO_2$  面に終端させた  $SrTiO_3$  (001) 基板と、その上に SrO を 1 ML 堆積することにより終端面を SrO 面に変えた STO 基板を用い、その上に LSMO を 10 ML 堆積したライブラリー (Fig. 12(a)) を作製し、そのライブラリー上をスキャンすることにより、

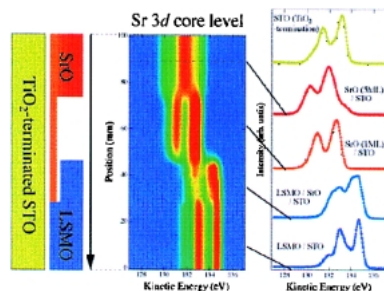


Figure 12. Schematic of combinatorial SRPES analysis of core levels for *in situ* laser MBE grown LSMO films.

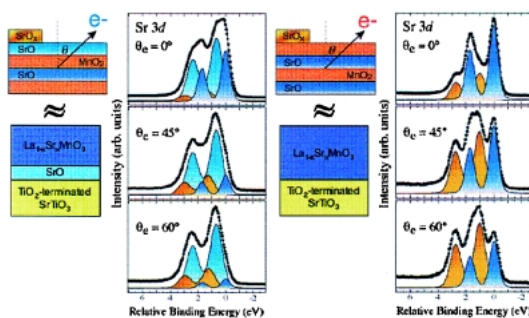


Figure 13. Angle-resolved photoelectron spectra for terminating layer-controlled LSMO films.

Fig. 13(b) に示す Sr 3d 内殻光電子スペクトル (Sr 原子の化学結合状態) のイメージングを得た。このイメージングから、コンビナトリアル試料の表面化学結合状態の違いが明確に見て取れる。さらに、スペクトルの形状 (Fig. 12(c)) および角度依存性 (表面敏感性の変化) の実験から、①  $TiO_2$  面に終端した  $SrTiO_3$  (STO) 基板上に SrO を一層積層することにより SrO 面に終端した STO 基板が得られること、② SrO を 1 ML 以上積層すると NaCl 型結晶構造を持つ SrO が表面に形成されること、③ 終端面を制御した STO 基板を用いることで  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  の終端面が  $La_{0.6}Sr_{0.4}O$  面と  $MnO_2$  面に選択制御可能なこと、が一度の測定で明らかになった。さらに、終端面を選択制御した LSMO 薄膜において、詳細な Sr 3d 内殻スペクトルの形状解析 (Fig. 13) を行い、両者の表面電子状態の違いを明らかにした<sup>25)</sup>。

次に、 $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  と  $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$  (LSFO) の超格子界面における電子状態を調べるために、LSMO 薄膜上に成長した LSFO 超薄膜について、Mn 2p-3d 共鳴光電子分光を行った結果を Fig. 14 に示す。この場合、LSMO, LSFO とともに A-site の組成が同じであるために、上記のような終端面の問題は無視でき、ヘテロ界面における遷移金属の電子状態変化のみを特定することが可能である。コンビナトリアル手法を適用することにより、Fig. 14 の挿入図に示すような LSFO/LSMO 薄膜を  $SrTiO_3(100)$  基板上に作製した。Mn 2p-3d 吸収端においては、Mn 3d に

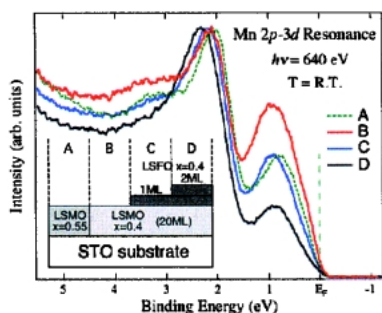


Figure 14. Valence band photoelectron spectra for LSFO/LSMO multilayers to reveal the hole doping behavior into Mn  $3d e_g$  orbitals.

対する光励起断面積が共鳴増大するため、得られたスペクトルは主に LSMO 薄膜及び LSFO/LSMO 界面における Mn  $3d$  部分状態密度を反映していると考えられる。LSMO ( $x=0.55$ ) と LSMO ( $x=0.4$ ) の結果を比較すると、 $0.8-0.9$  eV に存在している Mn  $3d e_g$  状態がホールドーピングにより減少していることが判る。また、LSMO ( $x=0.4$ ) 上に LSFO を積層していくと、同様に  $e_g$  状態密度が減少している様子が明確に観測された。このことは、LSMO/LSFO 界面で LSMO から LSFO へ  $3d$  準位間の電荷移動が起きていることを示している<sup>26)</sup>。この結果から、TMR 素子など遷移金属酸化物ヘテロ界面における特性制御においては、化学的に急峻な界面に加えて、遷移金属間の電荷移動についても考慮することが重要であることが明らかになった。

この様に、コンビナトリアルレーザー MBE 装置と *in situ* 光電子分光装置を組み合わせることによって、系統性の高いデータを高速で測定することが可能となっている。そのため、遷移金属酸化物薄膜・人工格子の電子状態の組成・膜厚（次元性）・ヘテロ構造依存性といった基礎研究の観点からも有益な情報が得られている。特に、これらの電子論的パラメータを変化させた時の物性変化と電子状態の変化との相関関係を特定することは、強相関酸化物を用いた新機能材料開発には極めて有効であり、今後の展開が期待される。

## 7. まとめと今後の展望

放射光が高輝度化すれば、エネルギー分解能だけでなく、角度分解能、空間分解能、時間分解能も向上する。しかし、我々は高分解能光電子分光が真に威力を発揮するのは、優れた結晶成長技術で作製された試料を原子オーダーで制御した状態で解析した場合である、と考えており、一流の試料作製グループとの共同研究として行う *in situ* 光電子分光の重要性を主張して来た。放射光が高輝度化するとともに、コンビナトリアル的 high-throughput な解析も可能になり、いわば物質科学研究者の目で高分解能スペクトルを見ることが出来るようになる。そういう研究者を育成するのが我々の役目であると痛感している。研究対象と

しても、これまでの *in vitro* 的な解析から、さまざまな極限場（パルス磁場、パルス電場、パルス分子線、パルス歪み場など）における表面構造・電子状態の変化、動作中の電子デバイス構造に放射光を照射し、その電子状態を真に *in situ* で解析する、という「生きたまま」を追跡することが我々の夢である。

基礎研究と開発（実用化）の間隔がますます短くなっており、我々の提唱する *in situ* 表面解析システムがいわゆる「ナノスペースラボ」となりつつあるのを実感しており、これによって新しい science, technology の芽を創造していきたいと考えている。

## 参考文献

- 1) 尾嶋正治編著「極限状態を見る放射光アナリシス」学会出版センター、2002年、M. Oshima: *Encyclopedia of Applied Physics* **20**, 355 (1997).
- 2) A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki and S. Suga: *Nature* **403**, 396 (2000).
- 3) 小林啓介他：放射光学会誌月号 (2003).
- 4) M. Oshima: "New Frontiers of Science and Technology" edited by L. Esaki, (2000) Univ. Academy Press, Inc. pp. 331.
- 5) 尾嶋正治：日本放射光学会誌 Vol. 8, No. 5, 1995年 p. 493.
- 6) K. Ono, J.H. Oh, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Kakizaki, T. Kikuchim, A. Yagishita and H. Kato: *Nuclear Instrum. Meth. A* **467-468** (2001) 573.
- 7) K. Horiba, H. Ohguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma: *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3406 (2003).
- 8) 小野, 秋永, 尾嶋, Bauer: *PHOTON FACTORY NEWS* Vol. **21**, No. 1, 25 (2003).
- 9) 尾嶋, 廉, 小野: 応用物理 **69**, 1205 (2000).
- 10) D. A. Lu, T. Miller and T.-C. Chiang: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3014 (1997).
- 11) J. H. Oh, H. W. Yeom, K. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Niwa, A. Toriumi and A. Kakizaki: *Phys. Rev. B* **63**, 205310 (2001).
- 12) H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, C. M. Lee, J. Shaefer, K. Horikoshi, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao and S. Hasegawa: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4898 (1999).
- 13) K. Nakamura, H. W. Yeom, S. Nakazono, K. Ono and M. Oshima: *Phys. Rev. B* **65**, 165332 (2002).
- 14) K. Ono, H. W. Yeom, K. Horiba, J. H. Oh, S. Nakazono, K. Nakamura, T. Mano, M. Mizuguchi, M. Oshima, Y. Aiura and A. Kakizaki: *Nuclear Instrum. Meth. A* **467-468** 1497 (2001).
- 15) J. Okabayashi, K. Ono, T. Mano, M. Mizuguchi, A. Fujimori and M. Oshima: *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1764 (2002).
- 16) M. Oshima, M. Mizuguchi, K. Ono, H. Akinaga and M. Sugiyama: *J. Elect. Spectr. Rel. Phenom.* **124**, 165 (2002).
- 17) M. Tanaka, J. P. Habrison, M. C. Park, Y. S. Park, T. Shin and G. M. Rothberg: *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1964 (1994).
- 18) H. Akinaga, M. Mizuguchi, K. Ono and M. Oshima: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 357 (2000).
- 19) K. Ono, J. Okabayashi, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Fujimori and H. Akinaga: *J. Appl. Phys.* **91**, 8088 (2002).
- 20) M. Shirai, T. Ogawa, I. Kitagawa and N. Suzuki: *J. Mag. Mater.* **177-181**, 1383 (1998).
- 21) J. Okabayashi, M. Mizuguchi, K. Ono, M. Oshima, A. Fujimori, M. Yuri, C. T. Chen and H. Akinaga: *J. Mag. Mater.*



*Mater.* in press

- 22) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- 23) 堀場弘司: 東京大学大学院工学系研究科博士論文2003年3月.
- 24) Moon-Ho Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd and M. G. Blamire: *Phys. Rev. B* **61**, R14905 (2000).
- 25) H. Kumigashira, K. Horiba, H. Ohguchi, K. Ono, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3430 (2003).
- 26) H. Kumigashira, K. Horiba, H. Ohguchi, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma: *J. Mag. Mag. Mater.* in press.



### 尾嶋正治

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

E-mail: oshima@sr.t.u-tokyo.ac.jp

専門: 表面物理化学, 半導体結晶成長, 光電子分光

略歴:

- 1974年3月 東京大学大学院工学系研究科合成化学専攻修士課程修了
- 1974年4月 日本電信電話公社電気通信研究所
- 1981年10月~1982年9月  
Stanford 大学電気工学科客員研究員
- 1984年8月 工学博士 (東京大学)
- 1995年11月 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻教授 現在に至る



### 組頭広志

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

E-mail: kumigashira@sr.t.u-tokyo.ac.jp

専門: 固体物理, 光電子分光, 強相関酸化物

略歴:

- 2000年3月 東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了, 博士 (理学)
- 2000年4月 東北大学大学院理学研究科物理専攻博士研究員 (学振)
- 2001年11月 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻助手 現在に至る



### 岡林 潤

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

E-mail: jun@sr.t.u-tokyo.ac.jp

専門: 物性物理学, 光電子分光

略歴:

- 2002年3月 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了, 博士 (理学)
- 2002年4月 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士研究員 (学振)
- 2003年4月 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻助手 現在に至る



### 小野寛太

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

E-mail: kanta.ono@kek.jp

専門: 放射光固体分光, ナノ磁性

略歴:

- 1996年3月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了, 博士 (理学)
- 1996年4月 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻助手
- 2002年11月 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助教授 現在に至る