

KEK Proceedings 2007-14

February 2008

M



アンジュレータ放射光による固体物性研究の展望  
*Prospects in condensed matter research using undulator synchrotron radiation*

2005年4月12日・13日

高エネルギー加速器研究機構

藤森 淳, 尾嶋正治, 加藤博雄, 近藤 寛,  
柳下 明, 小出常晴, 伊藤健二, 小野寛太



High Energy Accelerator Research Organization

**High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 2008**

KEK Reports are available from:

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)  
1-1 Oho, Tsukuba-shi  
Ibaraki-ken, 305-0801  
JAPAN

Phone: +81-29-864-5124  
Fax: +81-29-864-4602  
E-mail: [irdpub@mail.kek.jp](mailto:irdpub@mail.kek.jp)  
Internet: <http://www.kek.jp>



Pb <sub>1-x</sub> GexTe 単結晶の温度可変高分解能光電子分光	三浦雄一 (広大院理) ...	25
Ca <sub>1-x</sub> SrxRuO <sub>3</sub> の光電子スペクトルにおけるスペクトル強度の移動	滝沢優 (東大理) ....	26
Pr <sub>1-x</sub> CaxMnO <sub>3</sub> の光電子分光	江端一晃 (東大新領域) .....	27
Cr を吸着させて Fe/Cu(001)の磁気円二色性分光	矢治光一郎 (広大院理) .....	28
軟 X 線ビームライン HiSOR-BL14 の円偏光評価と超薄膜の軟 X 線分光	柳楽未来 (広大院理) ..	29
MnGeP <sub>2</sub> の光電子分光と内殻吸収磁気円二色性	長船義敬 (東大理) .....	30
Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> のフェルミ面及びエネルギー分散におけるキック	岩澤英明 (産総研) ..	31
深さ分解 X 線磁気円二色性 (depth-resolved XMCD) による Fe/Ni/Cu(001)の スピン再配列転移の研究	阿部 仁 (東大院理) ....	32
希薄ドープ YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> の角度分解光電子分光	八木創 (東大理) .....	33
希薄磁性半導体 Ga <sub>1-x</sub> MnxN の光電子分光	黄鐘日 (東大新領域) .....	34
<i>In-situ</i> 放射光光電子分光による SrRuO <sub>3</sub> 極薄膜電子状態の膜厚依存性	豊田大介 (東大院工) .....	35
軟 X 線吸収・発光分光による Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の金属-非金属転移の研究	東雅之 (広大院理) .....	36
時間分解 XPS を用いた高密度分子吸着相の観測	中井郁代 (東大院理) .....	37
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> 薄膜の <i>In-situ</i> 角度分解光電子分光 ; 組成依存性	近松 彰 (東大院工) .....	38
有機分子 - 金属ハイブリッドナノ粒子の光電子分光	今村真幸 (神戸大工) ..	39
Pt(110)表面における NO 分子の吸着構造の解明	島田 透 (東大理) .....	40
希薄磁性半導体(Ga,Cr)As 薄膜の <i>in-situ</i> 光電子分光)	金井 謙 (東大工) .....	41
放射光光電子分光による poly-Si/HfO <sub>2</sub> /Si の化学結合状態の解析 : UHV アニール効果	高橋晴彦 (東大院工) .....	42
光電子顕微鏡によるステップ基板上 La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> 薄膜の磁区構造観察	谷内敏之 (東大工) .....	43
遷移金属基板上に成長させた Ag ナノ薄膜の量子化電子構造 : 角度分解光電子分光	佐々木洋征 (NIMS) .....	44
放射光光電子分光と X 線吸収分光を用いた SiN 薄膜の化学結合状態とバンドオフ セットの解析	豊田智史 (東大院工) .....	45

#### 4. PF 研究会「アンジュレータ放射光による固体物性研究の展望」報告

藤森 淳 (東大新領域) .... 46

## プログラム

### 【4月12日(火)】

13:00-13:10 開会挨拶 藤森 淳

高分解能 ARPES I (座長) 小野寛太

13:10-13:25 久保田正人 (PF) BL-28 新ビームライン建設報告

13:25-13:40 吉田鉄平 (東大新領域) ARPES ステーション現状報告

13:40-14:00 相浦義弘 (産総研) 多自由度マニピレータとバンドマッピング

14:00-14:20 佐藤宇史 (東北大理) 強相関係の光電子分光

コーヒーブレイク

高分解能 ARPES II (座長) 手塚泰久

14:40-15:00 石井広義 (都立大理) カーボンナノ材料の光電子分光

15:00-15:20 中辻 寛 (物性研) 表面ナノ構造の光電子分光

15:20-15:40 齋藤智彦 (理科大理) 遷移金属酸化物の光電子分光

15:40-16:00 井野明洋 (広島大放射光) HiSOR における銅酸化物系の高分解能角度分解光電子分光

ポスターセッション+コーヒーブレイク

偏光利用 I (座長) 近藤寛

16:50-17:10 木村昭夫 (広島大) ナノスケール磁性体および酸化物の内殻吸収円・線二色性

17:10-17:30 横山利彦 (分子研) ナノスケール磁性薄膜の表面修飾

17:30-17:50 雨宮健太 (東大理) マイクロビーム光学系を用いた  $\mu\text{m}$  領域の顕微分(XPS,MCD)計画

17:50-18:10 小野寛太 (KEK) 光電子顕微鏡によるナノ構造のイメージング

懇親会 (KEK 構内克蘭ベリー)

### 【4月13日(水)】

偏光利用 II (座長) 伊藤健二

08:50-09:10 中川和道 (神戸大) カイラル分子の軟 X 線自然円二色性

09:10-09:30 小出常晴 (PF) 高速スイッチング可変偏光による MCD/MLD/RXMS

09:30-09:50 山本 樹 (PF) 高速スイッチング可変偏光アンジュレーター

09:50-10:10 小林幸則 (PF) 高速スイッチングに対するリング軌道の安定化

コーヒーブレイク

軟 X 線利用 (座長) 柳下 明

10:25-10:45 組頭広志 (東大工) 酸化物薄膜のコンビナトリアル PLD 成長と光電子分光

10:45-11:05 岡林 潤 (東大工) high-k 極薄ゲート絶縁膜の高分解能光電子分光

11:05-11:25 山下良之 (物性研) 界面の軟 X 線発光分光

11:25-11:45 手塚泰久 (弘前大) 軟 X 線発光分光

11:45-12:05 意見交換

12:05-12:15 ポスター賞の表彰、まとめと閉会挨拶 藤森 淳

# BL 28 新ビームライン建設報告

KEK-PF、東大理<sup>1</sup>、東大物性研<sup>2</sup>

久保田正人、小野寛太、豊島章雄、菊地貴司、雨宮健太<sup>1</sup>、藤澤正美<sup>2</sup>、柳下明

## Commissioning of a new undulator beamline at BL28

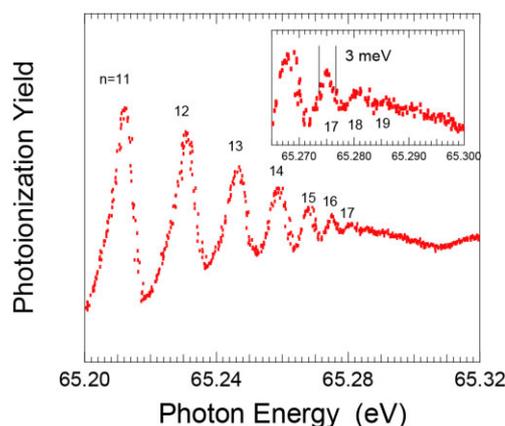
KEK-PF, Univ. of Tokyo: M. Kubota, K. Ono, A. Toyoshima, T. Kikuchi, K. Amemiya,  
M. Fujisawa, and A. Yagishita

PF では直線部増強計画の一貫として、BL-28 挿入光源のアンジュレータ専用化を行い、真空紫外・軟 X 線領域での高フラックス・高分解能ビームラインの建設を行った。新規に導入した分光器は、東大雨宮氏により設計・開発された不等間隔平面回折格子を用いた可変偏角 Monk-Gillieson 型分光器である。BL-28 に設置された分光器の特徴の一つとして、高フラックス放射光を得るために、入射スリットレス方式を採用したことがあげられる。また、分光された放射光は、1217mm の高さで水平に後置鏡および試料位置に導かれるので、エンドステーションでは高さ調整用の架台を必要としない。このため、ユーザーはビームラインスペースを広く活用することが可能である。高精度の可変偏角機構を実現するため、超高真空チェンバー内の設置された、ミラー・回折格子の角度は、高精度のロータリーエンコーダー(HEIDENHAIN RON-905UHV)により直接読み取っている。分光器の制御については、東大物性研藤澤氏が高輝度光源 R&D により開発した制御系を使用させて頂いた。

建設作業は、去年6月下旬から9月にかけて行った。主な作業項目は、旧ビームラインの撤去・ビームラインコンポーネント設置・光学素子のアライメント・ベーキング・インターロック設置・総合動作試験・ビームライン検査である。レーザーを用いた入念なアライメント作業により、初日の光導入の段階で 0 次光をビームラインの末端まで導くことができた。また、分光した光を用いて光学素子の調整作業を行った。分解能評価は希ガス (He, Kr, Ar) の光イオン化スペクトルの測定により行った。He の光イオン化スペクトルから、65 eV の光エネルギーでのエネルギー半値幅が 3 ~ 4 meV であることから、エネルギー分解能  $E/\Delta E$  は 15000~20000 と見積もることが出来、設計値どおりの値であることを確認した。また、フォトンフラックスは、 $1 \times 10^{12}$  以上であり、高分解能および高フラックスを両立出来ていることが分かった。

BL-28 ビームラインの建設に際しては、PF スタッフ、三菱電機システムサービスをはじめとする方々に、多くの支援および激励の言葉を頂きました。ここに感謝いたします。

### He 2,0<sub>n</sub>



$E/\Delta E > 20,000$

## BL-28 ARPES ステーションの現状

東大新領域<sup>A</sup>, PF 物構研<sup>B</sup>, 産総研<sup>C</sup>, 東工大<sup>D</sup>,  
東北大理<sup>E</sup>, 東京理科大学<sup>F</sup>, 東大工<sup>G</sup>

吉田鉄平<sup>A</sup>, 久保田正人<sup>B</sup>, 相浦義弘<sup>C</sup>, 小澤健一<sup>D</sup>, 佐藤宇史<sup>E</sup>, 齋藤智彦<sup>F</sup>,  
組頭広志<sup>G</sup>, 尾嶋正治<sup>G</sup>, 高橋隆<sup>E</sup>, 小野寛太<sup>B</sup>, 藤森淳<sup>A</sup>

### Present status of ARPES station at BL-28

University of Tokyo<sup>A</sup>, Photon Factory<sup>B</sup>, AIST<sup>C</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>D</sup>,  
Tohoku University<sup>E</sup>, Tokyo University of Science<sup>F</sup>, University of Tokyo<sup>G</sup>

T. Yoshida<sup>A</sup>, M. Kubota<sup>B</sup>, Y. Aiura<sup>C</sup>, K. Ozawa<sup>D</sup>, T. Sato<sup>E</sup>, T. Saitoh<sup>F</sup>,  
H. Kumigashira<sup>G</sup>, M. Oshima<sup>G</sup>, T. Takahashi<sup>E</sup>, K. Ono<sup>B</sup>, A. Fujimori<sup>A</sup>

Photon Factory BL-28のエンドステーションに最近、建設された高分解能角度分解光電子分光装置の現状について報告する。本装置は高温超伝導体や巨大磁気抵抗マンガン酸化物に代表される強相関物質のフェルミ面、バンド分散、準粒子構造を直接的に観測することを目的として建設された。高エネルギー分解能電子エネルギー分析器SES-2002(Gammadata-Scienta社製)を装備し、分析器のエネルギー分解能はXeガスを用いた分解能評価で0.9 meVを達成している。角度分解光電子分光用に開発されたヘリウムフロー式低温測定用マニピュレータは試料を低温の状態でも2軸回転することができる[1]。これにより、2次元運動量空間を走査することができ、2次元的電子構造を持つ物質のフェルミ面の形状を簡便にマップできる点が特徴である。

昨夏、アンジュレータ専用化されたビームラインには不等間隔平面回折格子を用いた高分解能の分光器[2]が設置され光学系の調整が行われた。エンドステーションの立ち上げ作業は昨年11月より開始され、昨年末にはビームラインに接続した予備実験ができるようになり、強相関物質のフェルミ面やバンド構造が観測できる状態になったことを確認した。エネルギー分解能に関して下図に励起エネルギー65eVで測定したAuのフェルミ端を示す。フェルミ・ディラック分布関数を用いたフィッティングから全エネルギー分解能は約14meVと求められ、この励起エネルギー領域としては、高分解能が達成されていることがわかる。この結果は予備的なものであるが、今後、分光器、エネルギー分析器の調整を更に行い励起光エネルギー60eV~100eVの領域で10meVを切る分解能を目指したい。

### 謝辞

本装置の建設立ち上げ作業には、PFスタッフ、東大新領域・藤森研究室、東北大学・高橋研究室、東京理科大学・齋藤研究室、東大工・尾嶋研究室の多くの大学院生の方々にご協力していただきました。改めて深く感謝申し上げます。

### 参考文献

[1] Y. Aiura *et al.*, Rev. Sci. Instrum., 74, 3177 (2003).

[2] 雨宮健太、太田俊明、放射光 18, No. 1 (2005).

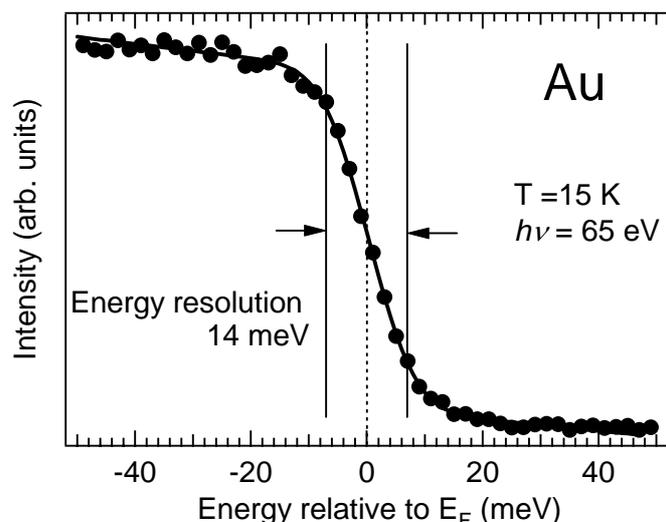


図 Auのフェルミ端の光電子スペクトルとフェルミ・ディラック分布関数のフィッティング結果

産総研 相浦義弘

## Multi-axis cryogenic sample manipulator for ARPES

AIST Yoshihiro AIURA

近年、国内外の放射光施設においてアンジュレータ光を用いた高エネルギー&高運動量分解光電子分光による固体の詳細な電子構造に関する研究が数多く報告されるようになってきた。今後の最先端の固体物性研究を展開を行うためには、ビームラインと共に角度分解光電子分光装置(ARPES)の高度化が必須課題である。特に、試料の「極低温」と「多自由度方位制御」と言う2つの実験技術の開発は、今後のアンジュレータ光を用いた ARPES 研究の浮沈にかかわる問題である。

ARPES 研究における多自由度マニピュレータは、

- (1) どのエネルギー範囲のアンジュレータ光を利用するのか？
- (2) どのような物性情報を調べるのか？
- (3) 仕様環境はどのようなものか？

等により、その形状や性能が異なる。言い換えれば、利用するアンジュレータ光およびエンドステーションに最適化された多自由度マニピュレータの設計が必要不可欠である。本公演では、アンジュレータ光を用いた固体の ARPES 研究において、多自由度マニピュレータの果たす役割を論じる予定である。

【謝辞】本装置の開発は一部、高エネルギー加速器研究機構共同開発研究により行われている。

# 強相関係の光電子分光

東北大院理 佐藤宇史

## Photoemission study of strongly-correlated electron systems Department of Physics, Tohoku Univ., Takafumi Sato

高分解能光電子分光装置の劇的なエネルギー・運動量分解能の向上と、アンジュレーターをベースとした紫外光ビームラインの整備により、高温超伝導体を始めとする強相関電子系化合物において、フェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍における微細電子構造が近年次々に明らかにされて始めている。その顕著な例としてあげられるのが、角度分解光電子分光 (ARPES) で観測される  $E_F$  近傍におけるバンド分散の折れ曲がり、いわゆる「kink構造」である。Kink構造は、電子と何らかの集団励起が結合して生じると考えられており、集団励起の起源が物性発現機構と密接に関係するとの見地から、現在世界中のARPES研究者を巻き込んで精力的に研究されている。例えば、図1に示すようなホール型銅酸化物高温超伝導体では、共通して70-100 meVの結合エネルギーにkink構造が観測され、その起源がフォノンであるのか、磁氣的相互作用によるものなのかが、温度変化、波数依存性、同位体効果などの実験により精力的に議論されている。さらにごく最近になって、銅酸化物だけではなくルテニウムやコバルトをベースとする他の遷移金属酸化物(図2)においてもkink構造が観測される事が報告され、kink構造が強相関化合物に共通して観測される普遍的な構造であることが示唆されている。

講演では、高温超伝導体に代表される強相関化合物固体物性研究における高分解能 ARPES の現状について、kink 構造の観測を中心に報告し、アンジュレーター放射光を用いた高分解能 ARPES による強相関化合物の物性研究の今後の展望について議論する。

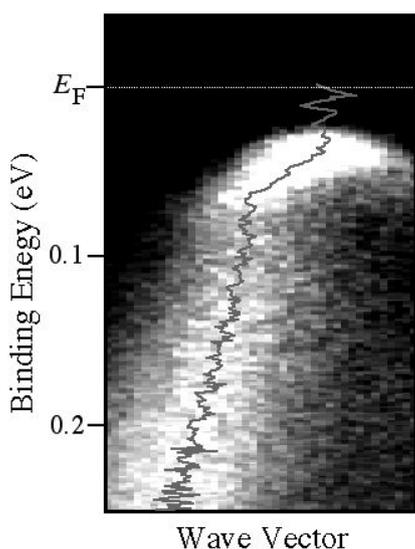


図1  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ( $T_c = 100\text{K}$ ) の超伝導状態における kink 構造

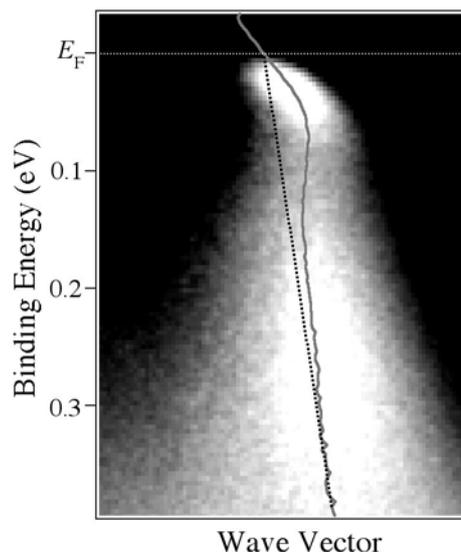


図2  $\text{Na}_{0.48}\text{CoO}_2$  の kink 構造

# カーボンナノ材料の光電子分光

都立大・理

石井広義

Photoemission Spectroscopy of Carbon Nano-Materials

Tokyo Metropolitan University Hiroyoshi Ishii

2次元グラフェンシート（炭素原子からなる単原子層の2次元六員環構造）を筒状に丸めた構造を持つ単層カーボンナノチューブ（SWNT）は、直径1nm、長さ数 $\mu\text{m}$ という大きさからくる様々な特異な性質が期待され「量子効果の宝石箱」とも言われている[1, 2]。最近では、SWNT試料の空洞構造（SWNT内やSWNT-SWNT間）を利用したフラーレン、金属内包物質も開発され、新機能材料としても注目されている。我々は、SWNT及び $\text{C}_{60}$ フラーレンを内包したピーポッド（ $\text{C}_{60}\text{PPD}$ ）の高分解能光電子分光をKEK-PFとHiSORで行ったので報告する[3, 4]。

図1は価電子帯全体の光電子スペクトルである。内包された $\text{C}_{60}$ スペクトルは、 $\text{C}_{60}\text{PPD}$ のスペクトルから空のSWNTのスペクトルを差し引くことで求めた。得られたスペクトルの構造は、固体の $\text{C}_{60}$ のスペクトルのそれと大変よく似ており、理論予想[5]とは異なってLUMO状態の一部を $E_F$ 近傍で観測できなかつた。図2は、 $h\nu=8.9\text{ eV}$  ( $\Delta E=3.8\text{ meV}$ )、試料温度6 Kで測定された光電子スペクトルである。図に示した様に、 $\text{C}_{60}$ を内包することによっても、van Hove特異点による3つの構造（図中 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $M_1$ ）に変化は見られなかつた。さらに、 $E_F$ 近傍のスペクトル形状に変化は見られず、 $\text{C}_{60}\text{PPD}$ の電子状態もSWNTのものと同様に結合エネルギーへの冪依存性を示していた。Kドープをした場合には、SWNTの電子状態が朝永-ラッティンジャー流体(TLL)からフェルミ流体へと転移することが報告されているが[6]、 $\text{C}_{60}\text{PPD}$ においてはTLL状態に変化は見られなかつた。これは、 $\text{C}_{60}$ のLUMO状態の一部を $E_F$ 近傍で観測できなかつたことと矛盾しない。

なお、この研究は、木原英夫、塩澤秀次、佐々木直也、中村聡、吉田徹夫、高山泰弘、宮原恒昱、兒玉健、鈴木信三、阿知波洋次、片浦弘道、吉岡英生、東口光晴、崔小宇、有田将司、仲武昌史、島田賢也、生天目博文、谷口雅樹の各氏との共同研究で行われた。

[1] H. Kataura: JPSJ Online-News and Comments [March 15, 2005]. [2] T. Ando: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 777. [3] H. Ishii *et al.*: Nature **426** (2003) 540. [4] H. Shiozawa *et al.*: in preparation. [5] S. Okada *et al.*: Phys. Rev. B **67** (2003) 205411. [6] H. Rauf *et al.*: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 096805.

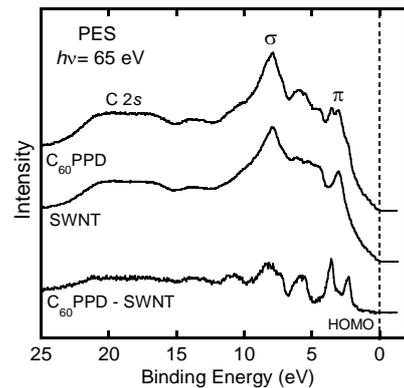


図1 価電子帯の光電子スペクトル

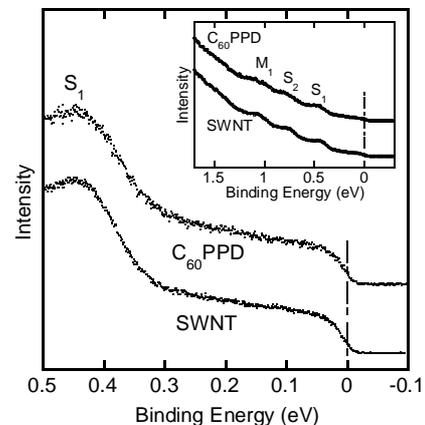


図2  $E_F$ 近傍の高分解能光電子スペクトル

## 表面ナノ構造の光電子分光

東大物性研 中辻寛、関場大一郎、吉本芳英、小森文夫

### Photoelectron spectroscopy of surface nano-structure

ISSP, Univ. of Tokyo K. Nakatsuji, D. Sekiba, Y. Yoshimoto, F. Komori

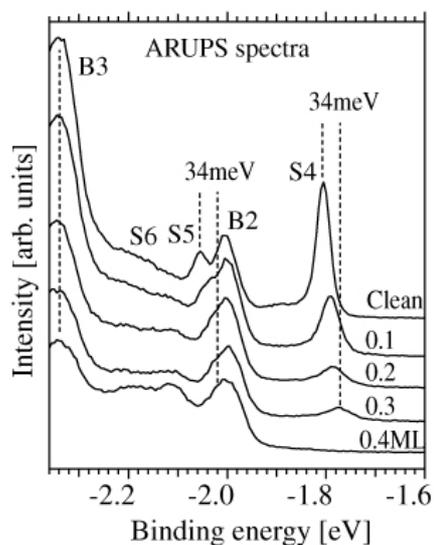
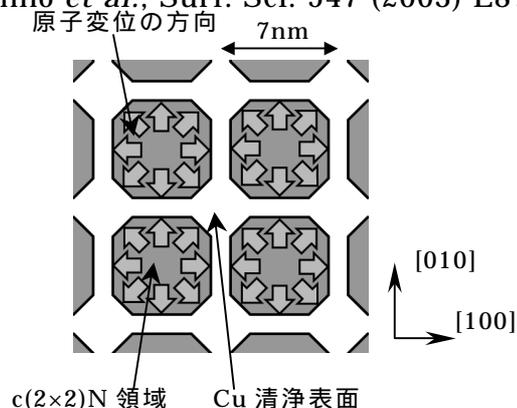
表面ナノ構造物の示す物性は、その原子構造・電子状態が異なるために、バルクのそれと大きく異なることが知られている。特に格子歪みは触媒反応を制御する上でも重要な要因と考えられ、最近では、局所的な格子歪みを導入した遷移金属表面での気体分子の吸着確率が、格子定数の大きいところで大きくなることを走査トンネル顕微鏡観察で報告されている[1]。これは、格子定数の増大により  $3d$  電子が局在化して反応性が高まるとして、定性的には説明されているものの、実際に格子歪みによる価電子帯の変化を直接観測した例はない。

そこで我々は Cu(001)表面に、窒素を部分的に吸着させることで数%の格子歪みを局所的に導入し、角度分解光電子分光を用いて Cu 清浄表面の Tamm 状態の変化を調べた[2]。左下図は窒素 0.3 ML の表面構造の模式図で、5nm 四方の窒素吸着パッチに押された Cu 清浄表面部分の格子定数は、面内で平均数%縮んでいる[3]。このとき右下図に示すように Tamm 状態(S4)は清浄表面に比べて 34 meV フェルミレベル側にエネルギーシフトし、他の表面状態(S5)も同様であった。これらのエネルギーシフト量とシフト方向は、2%の圧縮歪みを導入した弾性体モデルによる Cu(001)表面の第一原理計算により、良く説明されることがわかった。今後、分子吸着などへの格子歪みの影響を、電子状態の観点から明らかにできると期待される。

References: [1] Gsell *et al.*, Science 280 (1998) 717.

[2] Sekiba *et al.*, PRL 94 (2005) 016808.

[3] Ohno *et al.*, Surf. Sci. 547 (2003) L871.



# 遷移金属酸化物の光電子分光

東理大理 齋藤智彦

## Photoemission spectroscopy of transition-metal oxides

Department of Applied Physics, Tokyo University of Science

Tomohiko Saitoh

遷移金属酸化物、特にペロブスカイト型遷移金属酸化物  $AMO_3$  は多彩な物性を示すが、それを可能にしているのが電荷・スピン・軌道・格子といった多自由度の複雑な絡み合いである。この絡み合いには遷移金属元素固有の性質が強く現れることは言うまでもないが、一方で常に黒子役でありながら重要な役割を果たしているのが、広がった  $2p$  軌道を持つ酸素サイトである。例えば、酸素は A サイト置換と併せて遷移金属の価数 (即ち電荷) を調節し、一方で伝導パスにもなるので二重交換機構による強磁性や超交換相互作用による反強磁性などの磁性の実現にも役割を果たす。さらに、その波動関数の形は軌道整列を決定する要因にもなる。従って遷移金属元素と酸素の関係を捉えることは遷移金属酸化物の電子構造を理解する上で極めて重要である。勿論このことは基本的にはモット・ハバード型絶縁体と電荷移動型絶縁体という対比、即ち電荷移動エネルギー  $\Delta$  の大小として既に知られていることであり、もはや酸化物 (拡張すればイオン結晶) の電子物性に必須の古典的知識とも言える。しかし近年、大きなトンネル磁気抵抗およびハーフメタリックな状態密度を持つ物質として  $Sr_2FeMoO_6$  などの整列二重ペロブスカイトの研究が進み [1,2]、これに関連して遷移金属サイト置換の研究も再び行われてきている [3]。そこでは遷移金属元素と酸素との 1 対 1 の関係ではなく、複数の遷移金属元素と酸素全体の中での酸素の役割が重要になる。加えて、ペロブスカイト型酸化物では、イオン半径が大きい A サイトイオンと酸素イオンが結晶構造をほぼ決定する、という特徴があり、これも酸素の役割の一つとして重要である [2]。

そこで本講演では 2 つの遷移金属元素を持つペロブスカイト型遷移金属酸化物として、(1) 二重ペロブスカイト  $Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$  [1]、 $(Sr_{1-y}Ca_y)_2FeReO_6$  [2]、および (2) スピンとキャリアを独立制御しうる新しい磁性半導体探索の試みである  $Sr_{1-(x+y)}La_{x+y}Ti_{1-x}Cr_xO_3$  [3] に焦点を当て、放射光を用いた光電子分光測定から得られた電子構造を議論することで (ペロブスカイト型) 遷移金属酸化物の電子構造における酸素の役割を再考したい。

## 参考文献

- [1] T. Saitoh *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 035112 (2002); cond-mat/0504066 (to be published in Phys. Rev. B).
- [2] H. Iwasawa, *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 075106 (2005).
- [3] J. Inaba *et al.*, unpublished; H. Iwasawa *et al.*, unpublished.

# HiSOR における銅酸化物系の高分解能角度分解光電子分光

広大院理

井野明洋

High-resolution ARPES study of cuprates at HiSOR

Hiroshima University

Akihiro Ino

銅酸化物系における高温超伝導発現機構を解明するための重要な鍵として、電子がどのように相互作用を受けているのかを明らかにする必要がある。角度分解光電子分光は、原理的に、相互作用によって生じる準粒子エネルギーと準粒子散乱確率の両方を同時に観測することが可能な有力な手法である。しかし実際に、準粒子の情報を自在に得るためには、『高い運動量・エネルギー分解能』と『励起光エネルギーの可変性』が不可欠である。講演では、HiSOR における銅酸化物系の高分解能角度分解光電子分光の取り組みと今後の展望について報告する。

銅酸化物高温超伝導体 Bi2212 のノード方向の角度分解光電子分光像を図1に示す。ノード方向に残る微小な二重層分裂 ( $\sim 0.0075\text{\AA}^{-1}$ ) の分解に成功し、今まで覆い隠されていた散乱確率の本来のエネルギー依存性や温度依存性を明らかにした。得られた準粒子散乱確率は、準粒子分散と Kramers-Krönig 関係で一致し、また光学伝導度などの他の物性測定で得られる散乱確率と直接比較することが可能になった。

一方で、準粒子構造を最終的に決定するためには、対象物質に応じた励起光エネルギー依存性の調査と励起光エネルギーの最適化が欠かせない。HiSOR では、幅広いエネルギー範囲の励起光を相補的に利用することで、準粒子構造を包括的に理解することを目指している。

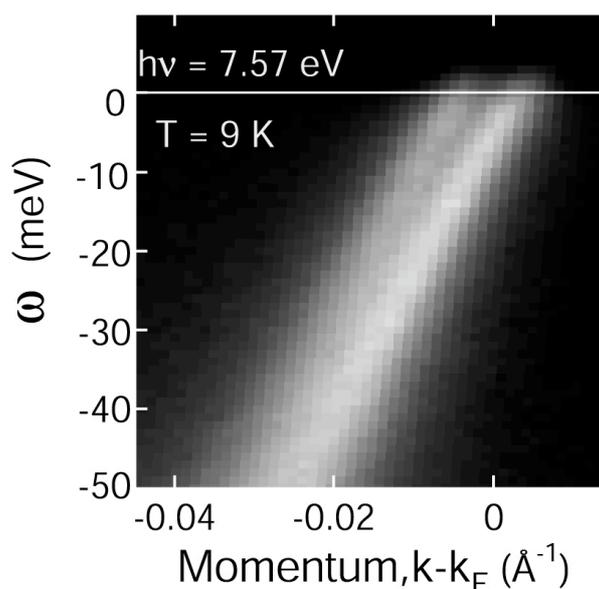


図1 最適ドーピング Bi2212 のノード方向の角度分解光電子分光像

# ナノスケール磁性体および酸化物の内殻吸収円・線二色性

広島大学大学院理学研究科

木村昭夫

## Circular and linear dichroisms in core absorption spectra of nano-sized magnetic materials and oxides.

Grad. Sch. Sci., Hiroshima Univ.

Akio Kimura

現在では内殻吸収磁気円二色性 (XMCD) 分光は、磁性研究の標準ツールとなっていると言っても過言ではない。この実験手法の一番の売りはやはりスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離した定量評価が可能なところであろう。それを利用して磁性単原子層膜、表面に吸着された1次元原子鎖、および原子1個-数個から構成される0次元ナノドットについて研究が展開されている。この場合、表面敏感な全電子収量法を用いたとしてもバックグラウンドを除いた吸収強度が小さいため高精度な測定が要求される。おそらく外部磁場だけでなく、入射光円偏光の交流スイッチング測定が必要であろう。最近 SPring-8 の軟X線ビームラインでアンジュレータを用いた円偏光スイッチングの利用が可能になった。我々も BL-25SU のツインヘリカルアンジュレータを利用して、まずは補償点においてマクロな磁化を持たない強磁性化合物について適用し、その有用性を確かめた [1]。さらに理論的には基底状態が強磁性と予言されている  $c(2 \times 2) \text{CuMn}$  表面二次元合金について、精度よく XMCD シグナルを捕まえることに成功し、40K 以上ではキュリーワイス則に従う常磁性状態であることを明らかにした [2]。この場合、XMCD シグナルは 2% 程度と非常に小さいので、円偏光スイッチング法を利用しなければ捉えることが困難であったと考えている。そのほか、 $\text{Si}(111)7 \times 7$  再構成表面上に作成した直径 10nm サイズのコバルトドットについても ex-situ で測定を試みたので、その結果と問題点についても触れる。

一方、内殻吸収線二色性 (XLD) 分光が物質の軌道秩序状態の波動関数決定ツールとして利用されつつある。最近、我々はモット絶縁体  $\text{YTiO}_3$  について、HiSOR の軟 X 線ビームライン BL-14 にて  $\text{Ti } L_{2,3}$  吸収端における XLD 分光を行った。その結果、結晶の a,b,c の 3 軸方向について明確な XLD コントラストが観測された。その結果と多重項計算と合わせることで軌道秩序を特徴づける波動関数を決定した。

[1] S. Qiao et al., Phys. Rev. B **70** (2004) 134418.

[2] A. Kimura et al., submitted.

[3] T. Xie et al., J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) S5783.

[4] F. Iga et al., Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 257207.

# ナノスケール磁性薄膜の表面修飾

分子研 横山利彦

我々のグループでは、超高真空中で作成した磁性超薄膜表面を化学修飾することにより、薄膜の磁化を制御するということを目標に研究を行ってきている。本講演では、単結晶平坦面上の Fe, Co 超薄膜に電子供与を施した(アルカリ金属吸着)場合に磁化が増大するかどうかに関する研究と、単結晶微斜面上の階段状超薄膜の一軸異方性に関する表面修飾効果の研究を報告する。測定手段は、分子研 UVSOR BL4B(軟 X 線斜入射不等間隔回折格子ビームライン)を利用した磁気円二色性(XMCD)と、実験室における磁気光学 Kerr 効果(MOKE)および磁化誘起第二高調波発生法(MSHG)である。また、従来から別途行っている光誘起相転移や分子磁性体の XAFS 研究についても簡単に紹介し、PF の新しいアンジュレータなどを想定した我々の磁性研究の方向性をお話したい。

磁性体に電子を注入することで磁化が増大するか否かは古くから注目されていることである。今回、Cu(001)上の歪んだ *fcc* 構造を示す Fe, Co に K を表面吸着させることで磁化が増大するかどうか、XMCD の解析の結果、K 0.1 ML の吸着で、3 ML Fe で有効スピン磁気モーメントが約 1 割増大(MOKE でも同等の結果が得られた)、逆に 3 ML Co では約 1 割の減少が観測された。Co での磁化減少は極めて妥当であるが、Fe では理想的な *fcc* 薄膜を仮定すると減少が計算により予想されており、複雑な表面構造をとっていることが磁化増大の原因となっていると思われ興味深い。

一方、単結晶ステップ表面に磁性薄膜を成長させた系はナノワイヤ的な一軸異方性を呈する。今回、Cu(001)の微斜面 Cu(1 1 17)上の Co 薄膜に Ag や NO を吸着させ、その磁気異方性の変化を MOKE と XMCD により検討した。図 1 に 6 ML Co 薄膜に対する NO 吸着前後の MOKE による磁化曲線を示す。清浄面では step 平行方向が容易軸となる強い一軸異方性薄膜であるが、NO 吸着後は劇的に磁化曲線が変化し、保持力の著しい低下とともに一軸異方性が消失していることがわかった。

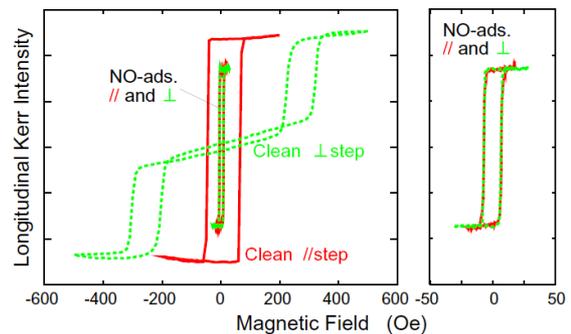


図 1 NO 吸着前後の 6 ML Co / Cu(1 1 17)の MOKE による磁化曲線。

XMCD の測定結果により軌道磁気モーメントを評価すると、清浄面では step 平行方向が垂直方向に比べて大きく、NO 吸着後は、平行・垂直方向で差がほとんどないことがわかり、一軸異方性の消失とよく対応する結果であった。今回の結果は、step corner と step edge の Co 原子の磁気異方性が異なることから現象論的には理解できる。

今後、ナノワイヤ・ナノドット・光誘起磁性体・分子磁性体などの磁氣的挙動を、主な手段のひとつとして XMCD を用いながら検討していく方針である。この目的のためには、まず超高真空仕様の超伝導磁石(> 5 T)・極低温クライオスタット(< 2 K)の設備が必要(17 年度納入予定)である。また、 $2p \rightarrow 3d$  吸収が多重項・結晶場分裂を起こすため、光源としてはエネルギー分解能が 4000 程度以上で高フラックス軟 X 線源が必要である。さらに微小な XMCD 検出の信頼性を高めるために、左右円偏光の早いスイッチングが望ましい。

# マイクロビーム光学系を用いた $\mu\text{m}$ 領域の顕微分光(XPS, MCD)計画

東大院理

雨宮 健太

## Microspectroscopy (XPS, MCD) project in $\mu\text{m}$ scale with a microbeam optics

Grad. Sch. of Science, Univ. of Tokyo

Kenta Amemiya

顕微分光への要請は日に日に高まっており、特に PEEM を用いた顕微 MCD 測定は精力的に行われている。しかし、例えば磁場中での顕微 MCD 測定には PEEM は利用できない。また、最近開発した深さ分解 XMCD 法(電子の出射角によって検出深度を制御する手法)に平面方向の分解能を加えれば三次元的な磁気分析が実現できるが、すれすれ出射の電子を捕らえるこの手法は、やはり PEEM とは相性がよくない。いずれの場合も入射 X 線をマイクロビーム化することが有効であろう。これが実現すれば、通常の高エネルギー分解能電子アナライザーと組み合わせることで、顕微 XPS にも応用できる。

そこで例として図のようなマイクロビーム光学系を検討した。通常の試料位置にアパーチャー A1 を設置してビームを切り出した後、M2 から M4 の 3 枚の円筒鏡で集光する。特に水平方向は円筒一枚では難しいので、一旦 A2 に集光して余計な成分をカットしてから M3 で再集光するようにした。光線追跡の結果、高価な楕円鏡を用いなくても  $\mu\text{m}$  程度の集光が可能であることが示され、 $E/\Delta E \sim 2000$ ,  $5 \times 10^{10}$  photos/s 程度が期待できることがわかった。

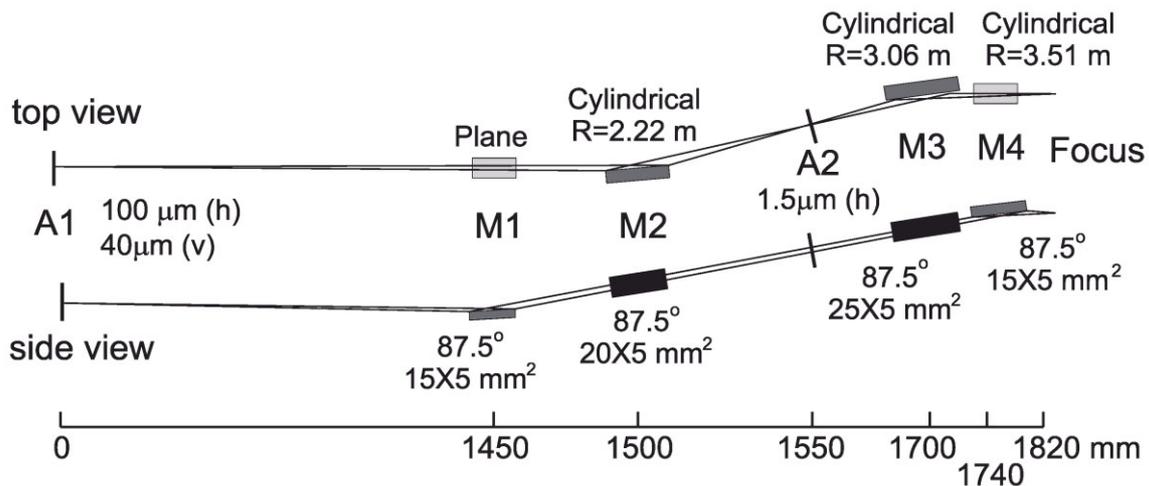


図 マイクロビーム光学系の一例。A1 が通常の試料位置にあたる。

## 光電子顕微鏡によるナノ構造のイメージング

KEK-PF

小野寛太

Imaging of nanostructure using photoelectron emission microscopy

KEK-PF

Kanta Ono

メゾスコピック磁性体の磁区構造や磁化反転過程などの振る舞いは、いわゆるバルクの磁性とは全く異なっており、材料の特性の他に磁性体のサイズ・形状が重要な役割を果たしている。例えば、メゾスコピック磁性ディスクでは中心部に vortex を持つような磁区構造を取ることが知られている。また、磁化反転過程も磁壁の移動により説明されるのではなく、vortex の生成・移動・消滅により説明される。このようなメゾスコピック磁性体の磁区構造を直接観察することは、基礎研究の観点のみならず、超高密度記録媒体などへの応用という観点からもきわめて重要である。われわれはこのような観点から、放射光光電子顕微鏡を用いてメゾスコピック磁性体、酸化物磁性体薄膜などの磁区観察を行っている。

メゾスコピック磁性体では、ディスク構造において vortex と呼ばれる磁気渦構造を持つことが知られており、vortex のトポロジーであるカイラリティ（磁気渦の時計回り・反時計回り）およびポラリゼーション（磁気渦中心からの吹き出し磁化の上下の方向）を直接観察することが重要である。ポラリゼーションについては観察・制御が可能であることが MFM 観察により示されている。しかしながらカイラリティについては、外部への漏れ磁束が無いため MFM による観察は困難であり、ローレンツ電子顕微鏡などにより観察した例があるもののほとんど研究が行われていないのが現状である。われわれはこのようなメゾスコピック磁性体の vortex のカイラリティの直接観察およびカイラリティ制御を目指し研究を行い、vortex カイラリティ観察およびカイラリティ制御を行うための阻止開発に成功したので、講演で報告する。

# カイラル分子の軟 X 線・極紫外自然円二色性

神戸大 発達科学部

中川和道

Natural circular dichroism of chiral molecules in soft X-ray and vacuum ultraviolet region

(Kobe University)

Kazumichi Nakagawa

nakagawa@kobe-u.ac.jp

生物は極めて正確に自己複製を行い、高度な生化学反応を間違うことなく遂行する。これが可能な背景には、生物を形づくる生体分子の構造的なカイラリティが完全偏極している（ホモカイラリティをもつ）ことの寄与が大きい。アミノ酸、糖、タンパクなどさまざまな生体分子の機能の根源や変容を探るうえで、構造上のホモカイラリティにもとづく光吸収・発光・散乱の円偏光異方性の検出（例えば円二色性の測定）が大きな寄与をしてきた。生体分子以外にもカイラルな結晶や金属錯体は数多く存在する。可視光・紫外域ではほとんどの円二色性が電気双極子-磁気双極子遷移に基づくことが明らかにされた。中にはコバルトのエチレンジアミン錯体  $\text{Co(en)}^{3+}$  の 469nm 円二色性のよう、その対称性の要請から電気双極子-電気四重極子遷移に基づくものもあることが 1971 年 Barron によって示された。近年の大きなステップは、ESRF の Goulon グループが円偏光アンジュレーターを用いて X 線領域における円二色性の測定を矢継ぎ早に成し遂げたことである。X 線領域の内殻電子の遷移に参与する始状態は内殻電子の小さな空間広がりしかもたないのので X 線領域における円二色性は小さくその測定は不可能に近いとされていたが、その常識を破って数多くの系が測定の対象となってきた。

我々は当初「生体分子のホモカイラリティの起源」という立場からアミノ酸の円二色性測定と円偏光照射による不斉反応の実現に挑戦してきた。まず UVU では産総研 TERAS で（図 1）軟 X 線では Spring-8 で（図 2）円偏光スイッチングアンジュレーターを用いてこの波長域で初めての CD スペクトル測定に成功した。さらに波長 180nm の左右円偏光をロイシン固体に照射し、左円偏光照射では L 体の優先分解を、右円偏光照射では D 体の優先分解を検出することに成功した。照射後のエナンチオ過剰率はともに 1.5%であった。生体分子には C, H, N, O 以外にも興味ある元素を含むものが数多くあり、生体分子の軟 X 線領域の円二色性測定はまだ緒についたばかりである。

本研究は主に産総研 TERAS, Spring-8 での共同研究（後者 2003A0380-NS1-np など）による。両施設の皆様（渡辺一寿博士、山田亨博士、小貫英雄博士、田中真人博士、安居院あかね博士、横谷明德博士）、院生の金子房恵さん、北田朋君、大田佳美さんたちに感謝いたします。

文献：Spring-8 Research Frontiers 2003, pp. 73-74.

M. Tanaka et al., Physica Scripta, 2005 (in print).

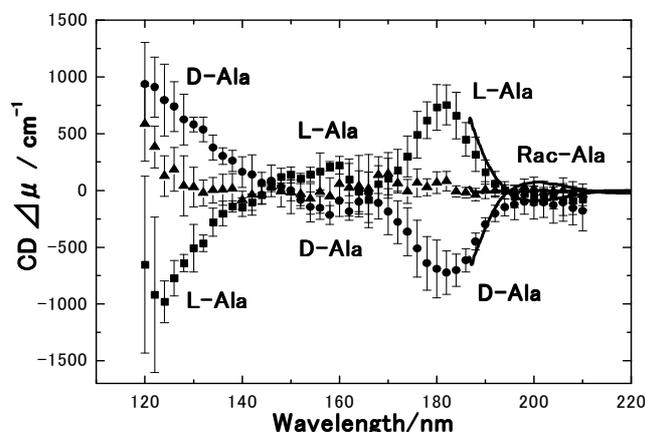


図 1. アラニン固相の円二色性スペクトル.

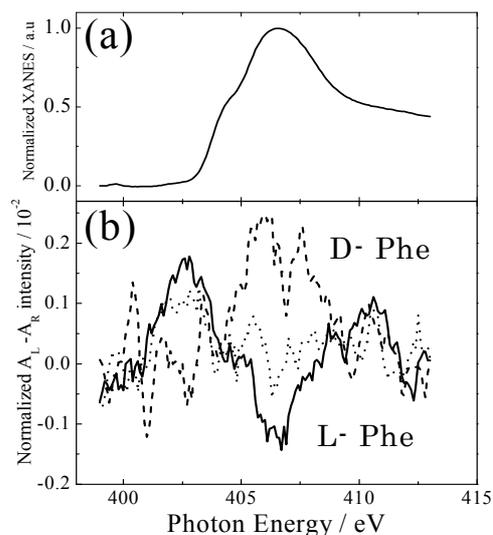


図 2. フェニルアラニン固相の X 線吸収スペクトル(a), 円二色性スペクトル(b).

# 高速スイッチング可変偏光による XMCD/XMLD/XNCD/RXMS

物構研 P F      小出常晴

**XMCD/XMLD/XNCD/RXMS studies with rapidly reversible variable polarization**  
Photon Factory, Institute of Materials Structure Science  
Tsuneharu Koide

高温超伝導体の発見に刺激された「強相関電子系」の研究と、カーボンフラーレン・ナノチューブの発見・応用や人工格子・超薄膜・ナノクラスター・ナノワイヤーの人工製作・特性評価の発展による「ナノサイエンス・ナノテクノロジー」研究の両分野では、マイクロ電子状態とナノスケール空間的構造が、切り離せない程の密接な関連のあることが、益々認識されつつある（強相関係での相分離状態（図1）など）。他方、カイラリティを有する生命体分子、特にDNAも、ナノサイエンス・ナノテクノロジーの有力候補として急浮上してきた。ナノスケール物質では、表面・界面原子が物性を支配するから、表面・界面原子に対し、元素を特定し軌道を選択した、電子状態とナノスケール構造の相関の研究が極めて重要になる。

これらの超希薄系に対して、偏光を利用した軟X線内殻励起分光実験を行う場合には、高感度検出が要求される。その場合、交流的スイッチング（ $\sim 10$  Hz）の可変偏光（左右円偏光および縦横直線偏光）の利用とロックイン検出が強力な武器になる。軟X線内殻吸収におけるXMCDとXMLDは良く知られている。超希薄な系ではXASが弱く、また常磁性体では高磁場・極低温が必要でXMCDとXMLDのシグナルそれ自体が非常に弱い。偏光の高速スイッチングにより、従来は実験が不可能だった系も測定可能になり得る。XMCD実験により磁気モーメントの異方性を決定するのに、Longitudinal配置での角度分解測定や、Transverse配置での $45^\circ$ 入射測定が強力である。ただし、超高真空を保ったままでL配置とT配置での測定を可能にするには、磁場方向を任意に変えられる超伝導磁石の開発を要する。軟X線NCD実験は、生命体分子（DNA、アミノ酸等）のカイラリティと生命の起源との相関問題にアプローチする、強力な新手法を提供すると期待される。XNCD測定には、左右円偏光の交流的スイッチングとロックイン検出が重要かつ必須である。（スピン依存）電子状態とナノスケール空間構造を同時に研究する手法として、図2に示す軟X線共鳴（磁気）散乱・回折実験が有力である。散乱・回折プロファイルはナノ構造の情報を、円・線二色性は電子状態の情報を与える。共鳴散乱・回折のXMCDまたはXMLDの測定には、まず偏光（左/右円偏光、又は水平/垂直直線偏光）を固定して、図2(b)上図の散乱パターンを測定する。次に、散乱の1次ピークまたは2次ピーク近傍に角度を合わせ、偏光を高速スイッチングしてロックイン検出すれば、図2(b) 下図の微小なシグナルも検出できるだろう。

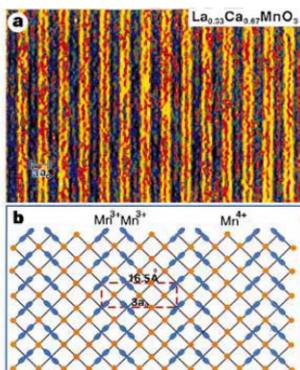


図1(a)  $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  の電子顕微鏡観察によるナノ周期ストライプ構造。(b)推測される  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  電荷配列図。(S. Mori et al., Nature, **392**, 473 (1998).)

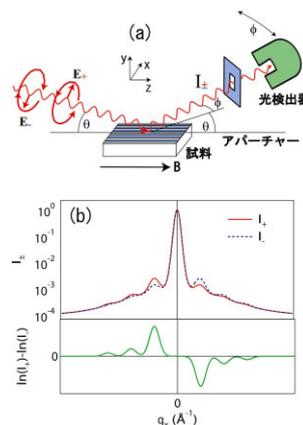


図2.(a)円偏光軟X線共鳴磁気散乱実験の概念図。(b)軟X線共鳴磁気散乱における磁気二色性。

**Orbit Stabilization for Fast Switching Polarized Undulator**  
 Institute of Materials and Structure Science, Light Source Division  
 Yukinori Kobayashi

10Hz 以上で高速に偏光を切り換える場合は、2台の偏光の異なるアンジュレータをタンデムに並べて、電子軌道を操作する方式が取られる。すなわち、局所バンパをそれぞれのアンジュレータに交互に立てることにより、偏光を切り換える方法である。その方式を図式化したものを図1に示す。局所バンパは、2台のアンジュレータの間に1台の直流型偏向電磁石を置き、アンジュレータの両側に交流型偏向電磁石を2台ずつ配置して、右アンジュレータと左アンジュレータに交互に立てられる。この操作を10Hz程度の繰り返しで行う。バンパの高さは、アンジュレータの長さ、および左右の光を切り分けるために必要な角度差によるが、おおよそ1~2mm 程度になると予想される。10Hz 程度でこのような局所バンパを立てることはさほど困難なことではないが、問題はバンパを立てることによって生ずる軌道の漏れである。この漏れはリング全周におよぶことになり、バンパを立てている間は、10Hzで他のビームラインで光が動くことになる。本研究では、高速スイッチングにおけるリングの軌道安定化のために、このバンパの漏れの原因および対策について述べる。

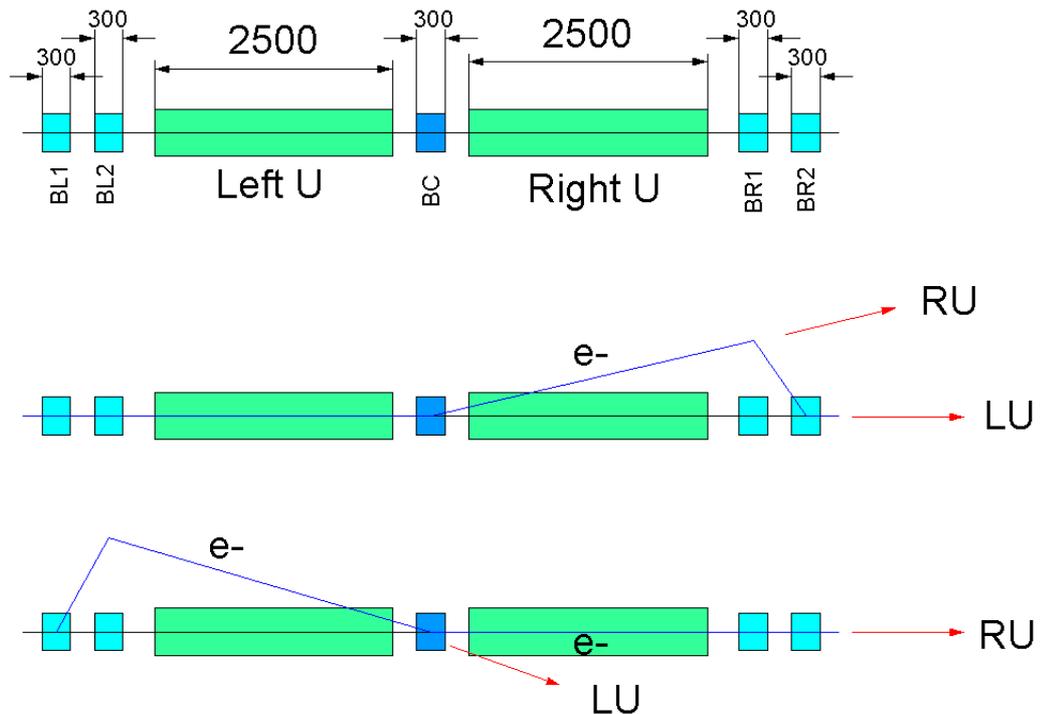


図1 高速スイッチング可変偏光アンジュレータの一例

# 酸化物薄膜のコンビナトリアル PLD 成長と光電子分光

東大工、組頭広志

銅酸化物における高温超伝導や Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗効果等、強相関遷移金属酸化物は非常に興味深い物性を示す。近年、レーザーMBE 製膜技術の急速な進歩によって、原子レベルで平坦な表面・界面を持つこれらの酸化物薄膜・人工格子の作製が可能となってきている。このレーザーMBE 製膜技術と放射光光電子分光を組み合わせることにより、①劈開性を持たない3次元物質のバンド構造の実験的決定、②基板応力を利用した2軸性圧力下での光電子分光測定、③人工格子構造を利用した新規物質の光電子分光測定、が可能となる。特に、ナノ・ドット（0次元）、ナノ・ワイヤー（1次元）、量子井戸（2次元）構造を作製し、次元性が電子状態に与える影響を調べることで、強相関酸化物の「構造制御」による物性解明・物質開発といった新しい研究展開が期待される。

そこで、我々はレーザーMBE 装置と光電子分光装置を超高真空下で連結した「レーザーMBE-光電子分光複合装置」の開発を行った。図1に装置の模式図を示す。レーザーMBEにより表面を原子レベルで制御した薄膜を作製し、試料評価槽において表面の結晶性および清浄性を評価した後、光電子測定槽に搬送する。また、レーザーMBEでは、同一基板上に異なる薄膜を複数同時成長可能であり、この薄膜ライブラリーを、放射光光電子分光で測定することにより、組成・バンド幅・次元性といった電子論的パラメーターの異なる薄膜の一括電子状態マッピングが可能である。現在は、超格子界面の電子状態の精密評価とそれに基づく界面構造の高速スクリーニングといった、「高分解能測定」と「高効率測定」といった相矛盾する要求を満たすことが必要となっており、軟X線アンジュレータビームライン BL-2C での測定を中心に研究展開を図っている。講演では、「アンジュレータ放射光」を用いた強相関酸化物超格子やナノ構造に関する結果を報告する。

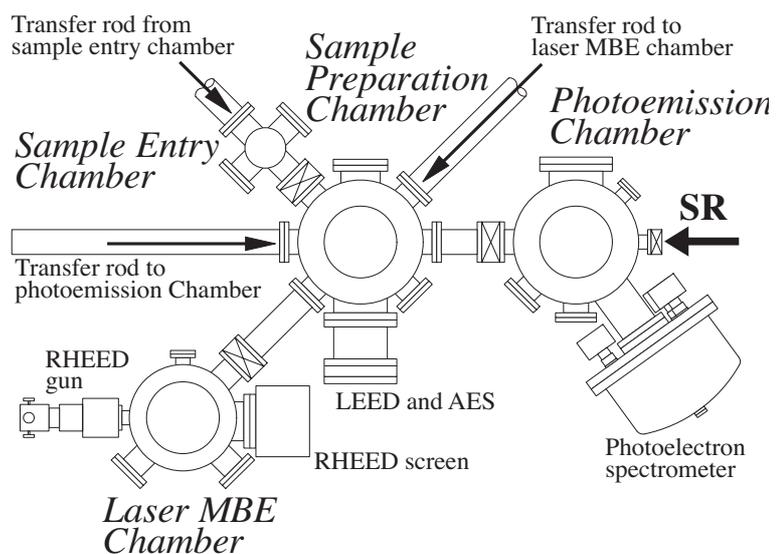


図1. *in situ*レーザーMBE-光電子分光装置の模式図

# High-k 極薄ゲート絶縁膜の高分解能光電子分光 東大工 岡林潤

High-resolution photoemission spectroscopy on high-k gate insulators  
The Univ. of Tokyo, Jun OKABAYASHI

トランジスタの高集積化に伴い、MOS 構造におけるゲート絶縁膜は、従来の SiO<sub>2</sub> では 2 nm 以下の膜厚が要求され、リーク電流による性能劣化が問題となっている。そこで、高誘電率 (high-*k*) 極薄絶縁膜をゲート部にもちいることが提案され、盛んに研究が進んでいる。中でも HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> が候補とされているが、デバイスプロセスにおける熱的安定性が要求されている。そこで本研究では、加熱により金属シリサイドクラスター形成のメカニズムを解明することを目的として高分解能光電子分光を行い、化学結合状態の変化について熱力学、化学反応を用いて議論する。

実験には KEK-PF BL-2C を使い、光電子分光、X 線吸収分光を行った。加熱は、試料への通電加熱により行い、試料加熱温度の位置による±約 20°C の温度傾斜を利用し、測定位置を変えることによるコンビナトリアル測定を行い、詳細な加熱温度変化に伴う化学反応の進行を調べた。

図 1 に、Si 基板の上に堆積した 3 nm の ZrO<sub>2</sub> の温度コンビナトリアル光電子分光による化学反応の進行に伴う Zr 3*d* 準位の変化を示す[1]。ZrO<sub>2</sub>/Si の加熱により ZrSi<sub>2</sub> が形成されていく様子を示している。ZrO<sub>2</sub> + 4Si → ZrSi<sub>2</sub> + SiO により SiO ガスが還元反応を促進していることが Gibbs の自由エネルギーから説明できる。また、価電子帯スペクトルから加熱による結晶化についての知見が得られることを見出した[2]。

講演では、high-*k* 材料の化学結合状態解明に対して、放射光光電子分光がいかに重要な役割を果たすことができるかを論ずる。

本研究は、豊田智史、尾嶋正治他、半導体理工学センター (STARC) との共同研究である。

[1] J. Okabayashi et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 5959 (2004).

[2] S. Toyoda et al., J. Appl. Phys., in press (April 15).

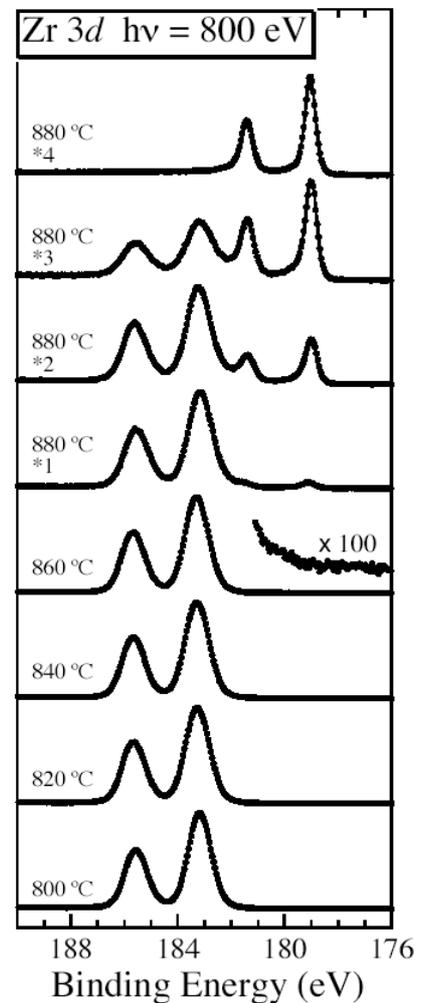


図 1: ZrO<sub>2</sub>/Si の加熱温度依存性。\*1-\*4 は 880°C 加熱におけるコンビナトリアル測定を示す。

軟 X 線吸収発光分光法を用いた SiO<sub>2</sub>/Si 界面価電子状態のサイト選択的観測  
東京大学物性研究所 山下良之

**Site-specific observation of the valence electronic structure at SiO<sub>2</sub>/Si interface by means of soft X-ray absorption and emission spectroscopy**

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo  
Yoshiyuki YAMASHITA

IC の基本素子である SiO<sub>2</sub>/Si 構造では界面の物性がデバイスの特性に重要な影響を及ぼす [1,2]。また、MOSFET のゲート酸化膜は現在 2nm であり、原子レベルでの界面制御の必要性が増している。今日まで SiO<sub>2</sub>/Si 界面について多くの研究がなされてきたが、界面の個々の原子の価電子状態を直接観測した報告はなく、局所価電子状態を明らかにすることは、原子レベルでの界面制御が重要視されている nm スケール MOS デバイス作成に有益な情報を与える。そこで、本研究では SiO<sub>2</sub>/Si(111)界面の化学状態の異なる酸素原子に選択的に吸収する軟 X 線を入射し、そこから発光する軟 X 線を分光することにより、界面の酸素ごとの価電子帯構造を直接観測した。

用いた試料は、Si(111)水素終端フラット基板の上に熱酸化で形成した膜厚約 1.8nm の酸化膜で、過去の研究より界面が原子レベルでフラットであることが明らかになっている。実験は Spring8 BL-27SU にて行った。(課題番号：2003B0209-NSa-np-Na, 2004A0345-NSa-np-Na)

O K-edge 吸収スペクトル測定により、537.5 eV に SiO<sub>2</sub> の酸素原子、532 eV に界面の Si<sup>3+</sup> 結合した酸素原子 (P3)、530eV に Si<sup>1+</sup> に結合した酸素原子 (P1) に由来する吸収端が観測された。よって入射する光をそれぞれの吸収端にあわせ、その価電子帯から O 1s への発光を分光することによりサイト選択的な価電子帯の電子状態の測定が可能となる。図 1 は SiO<sub>2</sub> の酸素原子及び界面酸素原子の軟 X 線発光分光スペクトルである。スペクトルをみると界面の電子状態は SiO<sub>2</sub> と異なることがわかる。また、界面の酸素原子である P1 と P3 で電子状態が異なる。よって、界面の電子状態は界面の化学的環境に依存することがわかった。得られた実験結果と第一原理理論計算との比較により、界面構造を定量的に解明することが可能となり、今まで平均情報でしか得られなかったバンドオフセット、界面の誘電特性を局所的に決定でき、デバイス作成に有益な情報を与えると思われる [3]。

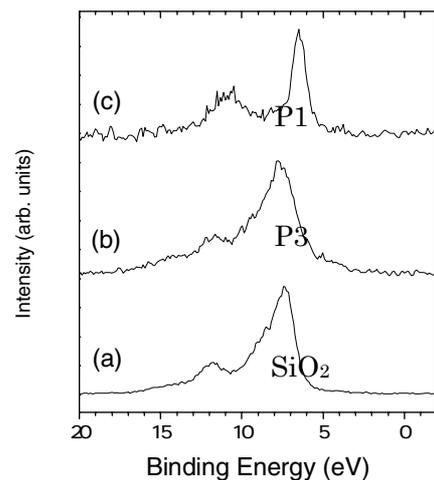


図 1: O 2p - O 1s 軟 X 線発光スペクトル: (a) 537.5 eV, (b) 533 eV, (c) 530 eV

[1] E.H. Nicollian and J.R. Brews, MOS Physics and Technology (Wiley, New York, 1982)

[2] Y. Yamashita et al, Phys. Rev. B **59** (1999) 15872 and reference therein

[3] Y. Yamashita et al, submitted

# 軟X線発光分光

弘前大理工 手塚泰久

## Soft X-ray Emission Spectroscopy

Hirosaki Univ. Yasuhisa Tezuka

発光分光は、物質の電子構造の研究に有力な研究の一つである。絶縁体の測定が可能であったり、バルク敏感であったり、他の測定には無い利点を持っている。しかし、その研究の量は光電子分光などに比べて多くない。発光の強度が極めて弱いことが大きな要因であるが、測定装置の絶対数が少ない事も指摘される。本講演では、最近行った  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の発光(ラマン散乱)の結果を紹介すると共に、他の物質での結果も紹介し、発光分光の有効性を述べたい。

Fig.1 に  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の Ti 2p 吸収スペクトル、Fig.2 に共鳴ラマンスペクトルの偏光依存性を示す。試料は粉末を用いているのでラマン散乱における違いは偏光のみである。0 eV の弾性散乱は polarized 配置で観測されるが、depolarized 配置では観測されない。 $t_{2g}$  励起の時に depolarized 配置で観測されているピークは弾性散乱でなく蛍光であるが、その成因はまだ判っていない。他に、点線で示したように約 1 eV と 3 eV 付近に2種類のラマン散乱が観測されている。 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  は  $d^1$  系の物質であり、光電子等の結果との比較からこのピークは  $d-d$  励起によるものであると考えられる。棒線で示した蛍光成分は polarized 配置と depolarized 配置の場合で変化が無いが、ラマン散乱は明らかな偏光依存性を示している。これに対して、以前測定された  $d^0$  系の  $\text{TiO}_2$  では、5~13 eV に電荷移動(CT)励起によるラマン散乱が観測されるが、 $d-d$  励起は観測されない[1]。  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  では、他に単結晶での励起方向依存性や、約 200°C の金属絶縁体相転移に伴うスペクトルの変化も観測している。これらの結果では、電子構造の微妙な変化がラマンスペクトルに現れており、ラマン散乱の有効性を示している。

この他、酸化物超伝導体や現在PFでは測定できない超伝導ダイヤモンドなどの結果についても言及する予定である。

[1] S.Harada et al. Phys. Rev. B61, 12854 (2000).

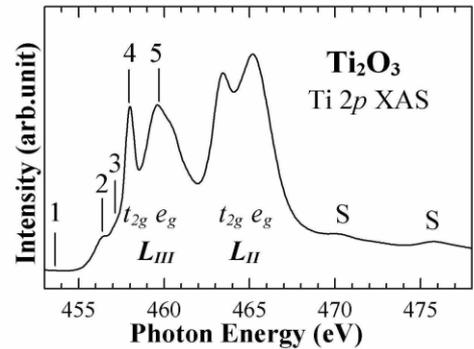


Fig.1  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の Ti 2p 吸収スペクトル。棒線は共鳴ラマン散乱の励起エネルギー

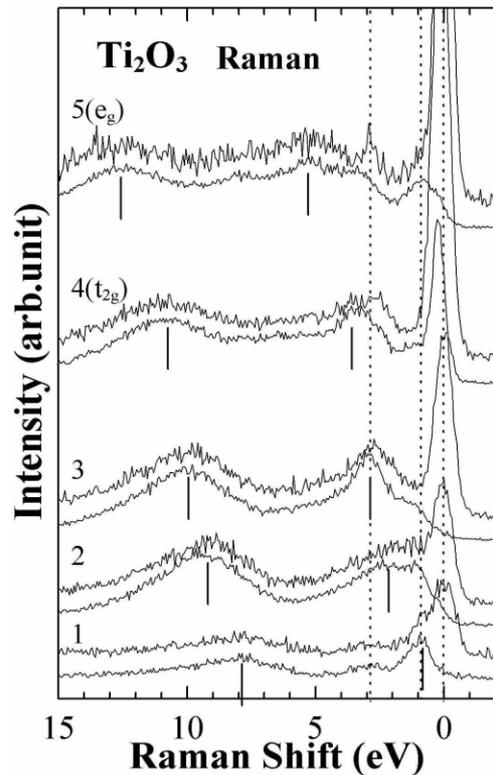


Fig.2 Ti 2p 吸収端における  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の共鳴ラマンスペクトルの偏光依存性。各スペクトルの上が polarized で下が depolarized のスペクトル。棒線は蛍光を示し、点線はラマン散乱を示す。

# La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 薄膜の *in-situ* 角度分解光電子分光

東大理、東大工<sup>A</sup>、東大新領域<sup>B</sup>、東大物性研<sup>C</sup>、

東北大金研<sup>D</sup>、東工大応セラ研<sup>E</sup>

和達大樹、近松彰<sup>A</sup>、滝沢優、橋本龍司<sup>A</sup>、組頭広志<sup>A</sup>、溝川貴司<sup>B</sup>、

藤森淳<sup>B</sup>、尾嶋正治<sup>A</sup>、Mikk Lippmaa<sup>C</sup>、川崎雅司<sup>D</sup>、鯉沼秀臣<sup>E</sup>

*In-situ* angle-resolved photoemission study

of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> thin films

Univ. of Tokyo, ISSP<sup>C</sup>, Tohoku Univ.<sup>D</sup>, and Tokyo Inst. of Tech.<sup>E</sup>

H. Wadati, A. Chikamatsu, M. Takizawa, R. Hashimoto,

H. Kumigashira, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima,

M. Lippmaa<sup>C</sup>, M. Kawasaki<sup>D</sup>, and H. Koinuma<sup>E</sup>

La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>(LSFO)はペロブスカイト型結晶構造を持ち、 $x=0.67$ の組成では低温で電荷不均化が起こる点で特に興味深い物質である。しかし、この物質はへき開面を持たないため、これまで角度分解光電子分光(ARPES)測定は行われたことがなかった。我々は、レーザーMBE法で作製したこの物質の $x=0.4$ の単結晶薄膜に対し、*in-situ*でARPESを行いバンド構造を決定したので報告する。

図1は74 eVでの測定から決定したLSFO( $x=0.4$ )のバンド構造である。暗い部分がエネルギーバンドに対応する。浅い側から順に、Fe 3dの $e_g$ バンド、 $t_{2g}$ バンド、O 2pバンドと同定される。 $e_g$ バンドの折り返しの様子から、この物質のバンド構造の解釈には反強磁性の効果を検討する必要があることが分かる。そこで、G型反強磁性を仮定してタイトバインディング計算を行った。その結果を点線で示す。計算結果は実験で得られたバンド構造をよく再現している。また、タイトバインディング計算によって $x=0.4$ の場合の電子の埋まり具合を考慮して得られるフェルミ準位( $E_F$ )の位置も図中に示した。この物質が $x=0.4$ でも絶縁体であることを反映して、実験での $E_F$ の位置とは一致しなかった。

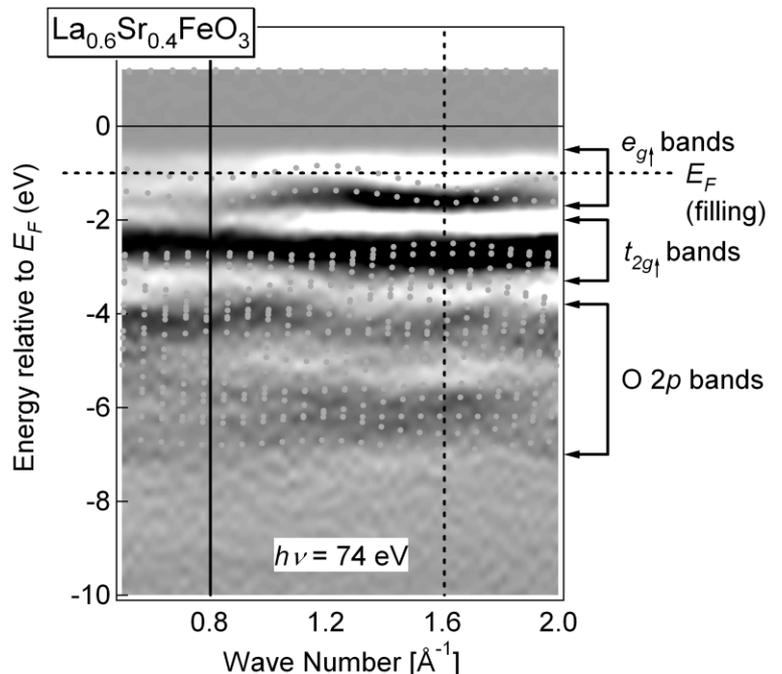


図1:  $h\nu = 74$  eVでのARPES測定によって決定したLSFO( $x=0.4$ )のバンド構造(暗い部分がエネルギーバンドに対応)とタイトバインディング計算(点線)の比較

## 充填型ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{MnGe}$ の電子状態

広大院理<sup>A</sup>, 広大放射光<sup>B</sup>, 理研<sup>C</sup>, JASRI<sup>D</sup>, 原研<sup>E</sup>, 豊橋技科大<sup>E</sup>

宮本幸治<sup>A</sup>, 木村昭夫<sup>A</sup>, 伊折数幸<sup>A</sup>, 坂本和昭<sup>A</sup>, 井野明洋<sup>A</sup>, 島田賢也<sup>B</sup>, 有田将司<sup>B</sup>, 仲武昌史<sup>B</sup>, 喬山<sup>B</sup>, 生天目博文<sup>B</sup>, 谷口雅樹<sup>A, B</sup>, 玉作賢治<sup>C</sup>, 西野吉則<sup>C</sup>, 三輪大五<sup>C</sup>, 小島雅明<sup>D</sup>, 石川哲也<sup>D</sup>, 池永英司<sup>D</sup>, 矢橋牧名<sup>D</sup>, 小林啓介<sup>D</sup>, 齊藤 祐児<sup>E</sup>, 土谷浩一<sup>F</sup>

Electronic state of the full Heusler type alloy  $\text{Co}_2\text{MnGe}$

Grad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ.<sup>A</sup>, HSRC<sup>B</sup>, RIKEN<sup>C</sup>, JASRI<sup>D</sup>, Genken<sup>E</sup>, Toyohashi Univ. of Tech.<sup>E</sup>

K. Miyamoto<sup>A</sup>, A. Kimura<sup>A</sup>, K. Iori<sup>A</sup>, K. Sakamoto<sup>A</sup>, A. Ino<sup>A</sup>, K. Shimada<sup>B</sup>, M. Arita<sup>B</sup>, M. Nakatake<sup>B</sup>, S. Qiao<sup>B</sup>, H. Namatame<sup>B</sup>, M. Taniguchi<sup>A, B</sup>, K. Tamasaku<sup>C</sup>, Y. Nishino<sup>C</sup>, D. Miwa<sup>C</sup>, M. Kohata<sup>D</sup>, T. Ishikawa<sup>D</sup>, E. Ikenaga<sup>D</sup>, M. Yahashi<sup>D</sup>, K. Kobayashi<sup>D</sup>, Y. Saito<sup>E</sup>, K. Tsuchiya<sup>F</sup>

Mn をベースとしたホイスラー型合金はキュリー温度が高く、理論的に伝導電子が 100% のスピン偏極度をもつハーフメタル強磁性体と予言されている物質が多いため非常に高い TMR 比を利用した MRAM 等の有力な材料として期待されている。その一方で、直接電子状態を観測するといった研究がこれまであまり行われてこなかった。そこで、今回我々は理論的にハーフメタル強磁性体と予言されている  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ <sup>1)</sup> の多結晶体について、HiSOR BL-7 で真空紫外領域(40eV~100eV)、SPring-8 BL-29/22XU では硬 X 線励起光の広い範囲の励起光エネルギーを用いて、各元素の軌道成分の分離および、光電子の脱出深度を変化させ表面とバルクの電子状態の分離観測を試みた。HiSOR BL-7 では特に Mn, Co の 3p-3d 共鳴光電子分光(Fig.1)を行い Co と Mn3d の電子状態をそれぞれ分離し、バンド計算の結果と比較したところ、 $E_B = -2.7\text{eV}$  の構造 C は Mn 3d の  $t_{2g}$  と帰属できた。また、硬 X 線の場合ではイオン化断面積を考慮すると、Ge の 4s4p の部分状態密度を反映した価電子帯のスペクトルを観測する事になる。これらの得られたスペクトルをバンド計算の結果と比較すると基本的にはよい一致を示したが、 $E_F$  近傍の構造などで矛盾点が生じた。さらに、我々は、硬 X 線励起光を用いて Mn, Co の 2p 内殻光電子実験を行った。その結果、Mn の 2p 内殻光電子分光スペクトルは  $2p^53d^5$  多重項構造、一方 Co の 2p 内殻光電子分光スペクトルには電子相関に由来するサテライト構造が観測されたことから電子相関効果の重要性が示唆される。講演では、以前我々が報告した内殻吸収 XMCD 分光の結果<sup>2)</sup>と比較しながら  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  の電子構造の議論を行う。

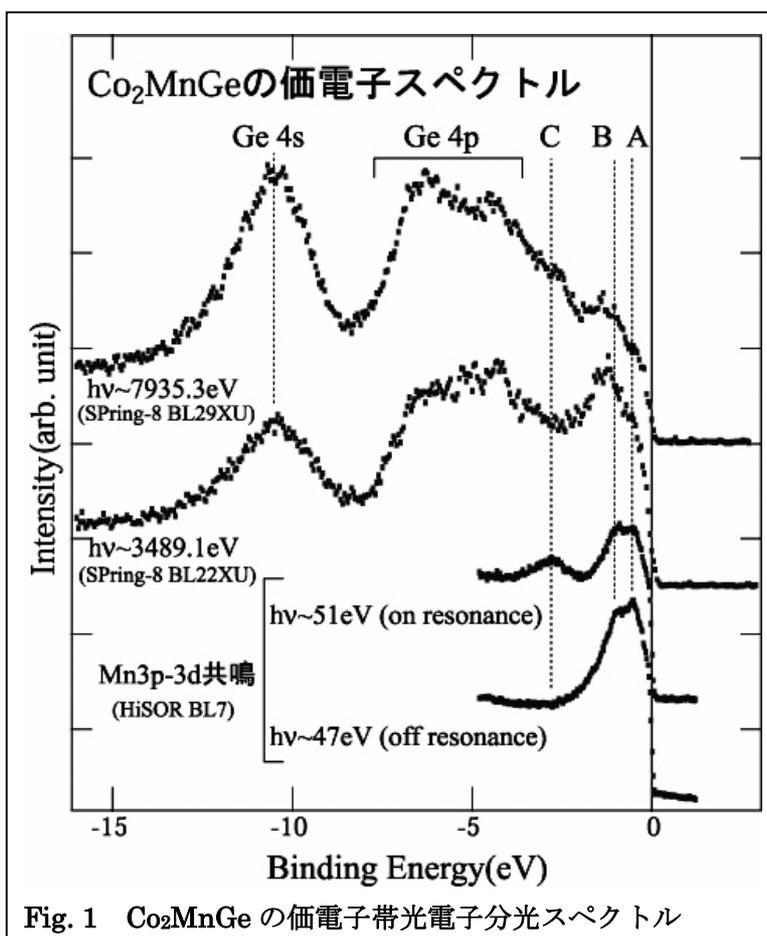


Fig. 1  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  の価電子帯光電子分光スペクトル

[1] S. Ishida et al., J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 2152.

[2] K. Miyamoto et al., Solid State Commun. **128** (2003) 163.

# Ni(110),Cu(110)の高分解能角度分解光電子分光

広大院理<sup>A</sup>, 広大放射光セ<sup>B</sup>, 広大理<sup>C</sup>

東口光晴<sup>A</sup>, 島田賢也<sup>B</sup>, 西浦圭助<sup>C</sup>, 崔小宇<sup>A</sup>, 三浦雄一<sup>C</sup>, 生天目博文<sup>B</sup>, 谷口雅樹<sup>A,B</sup>

High-resolution angle-resolved photoemission study of Ni(110) and Cu(110)

Grad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ.<sup>A</sup>, HSRC, Hiroshima Univ.<sup>B</sup>, Fac. of Sci., Hiroshima Univ.<sup>C</sup>,  
M. Higashiguchi<sup>A</sup>, K. Shimada<sup>B</sup>, K. Nishiura<sup>C</sup>, X.Y.Cui<sup>A</sup>, Y.Miura<sup>C</sup>, H. Namatame<sup>B</sup>, M. Taniguchi<sup>A,B</sup>

光電子分光の高エネルギー分解能化、高角度分解能化が進展し、フェルミ準位ごく近傍の光電子スペクトル形状を精密に評価できるようになった。最近、遷移金属酸化物高温超伝導体のバンド分散に折れ曲がりの構造 (kink 構造) が発見され、高温超伝導との関連で注目を集めている。われわれは固体中の電子が受けるさまざまな相互作用がどのように光電子スペクトルに反映されるかを典型的かつ比較的単純な物質について精密測定を行っている。本研究では強磁性 Ni(110)、常磁性体 Cu(110)単結晶を用い、フェルミ準位を横切るバンドの光電子スペクトルの形状解析から、電子に働く多体効果のスピン依存性、波数依存性、d 電子数依存性を明らかにした。実験は広島大学 HiSOR のリニアアンジュレータビームライン BL-1で行った。清浄表面作成には、アニール、Ar+スパッタを繰り返して不純物を除去し、AESにより清浄性を確認した。エネルギー分解能 (光源+アナライザ) を  $E=6-11\text{meV}$ 、角度分解能を  $\Delta\theta = \pm 0.15^\circ$ 、試料温度を 10K に設定した。

本研究では $\Gamma\text{KX}$  方向でフェルミ面を横切るバンドについて精密測定を行った。Ni(110)の $\Gamma\text{KX}$  方向でフェルミ準位をよぎるバンドである $\Sigma_{2\downarrow}$ 、 $\Sigma_{1\downarrow}$ 、 $\Sigma_{1\uparrow}$ バンドの内 $\Sigma_{2\downarrow}$ 、 $\Sigma_{1\downarrow}$ のバンド分散には明確な kink 構造が観測されている。

今回、実験スペクトルから自己エネルギーの虚部を求めて定量的に解析した (図 1)。 $\Sigma_{2\downarrow}$ 及び $\Sigma_{1\downarrow}$ バンドにおいて実験で求めた自己エネルギーの虚部は、結合エネルギー $\sim 40\text{meV}$ からフェルミ準位にかけて減少している。このエネルギースケールは Ni のデバイ温度 450K ( $\sim 39\text{meV}$ ) とよく一致する。図 1 の実線および破線は、電子-格子相互作用および電子-電子相互作用による理論計算である。本研究の結果は、Ni のバンド分散の kink 構造が電子-格子相互作用に由来することを示している。

学会では、Ni と比較して Cu の相互作用についても議論する。

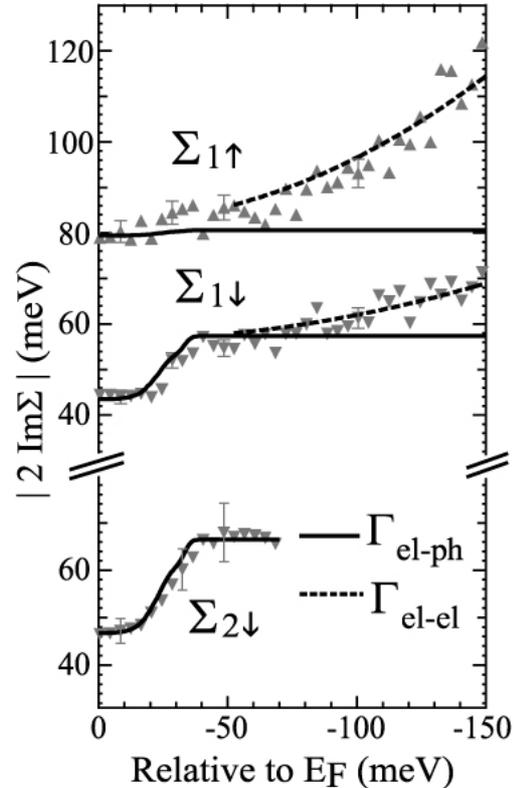


図 1. Ni(110)の自己エネルギー虚部

# 広島大学におけるスピン角度分解光電子分光実験の現状

広大院理, 広大放射光セ<sup>A</sup>

○伊折 数幸, 宮本 幸治, 坂本 和昭, 成田 尚司, 木村 昭夫,  
喬 山<sup>A</sup>, 島田 賢也<sup>A</sup>, 生天目 博文<sup>A</sup>, 谷口 雅樹<sup>A</sup>

The current status of the spin-angle resolved photoemission spectroscopy experiment at HSRC

Grad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ. <sup>A</sup>HSRC, Hiroshima Univ.

○K. Iori, K. Miyamoto, A Sakamoto, H. Narita, S. Qiao<sup>A</sup>,  
A. Kimura, K. Shimada<sup>A</sup>, H. Namatame<sup>A</sup>, M. Taniguchi<sup>A</sup>

スピン角度分解光電子分光法とは光励起によって価電子帯から放出された光電子をエネルギー・運動量・スピンに分解して検出できる実験法であり、磁性ナノ薄膜等スピントロニクスを支える材料においてスピンに依存した占有電子状態を理解するための有力な手法である。我々は広島大学放射光科学研究センターHiSORの高輝度アンジュレータビームラインでスピン分解光電子分光を行うことにより、これら電子状態を研究することを目的に本装置を開発した[1]。

本装置の主要部分であるモット型スピン検出器とは試料から放出され、光電子アナライザーを通過した光電子を高電圧で加速してAuターゲットに衝突させ、その後方散乱強度の左右非対称度を利用してスピン偏極度を決定できるスピン検出器である。我々のモット型スピン検出器は散乱電子の取り込み角を広くして散乱電子を多く取り込むことで、ターゲット印加電圧を低電圧であるにも拘らず、高い性能指数を得られるように改良を加えられている。またレンズ系にMCPを挿入することでスピン積分( $I_0$ )測定を容易に行うことを可能とした[2]。

そこで我々は標準試料であるNi(110)単結晶から生じる2次電子をスピン偏極電子源として利用しそのスピン偏極度を求めることで、Mott検出器において他と独立に性能評価を行う方法を考案し、その結果本装置のSherman関数及び性能指数を加速電圧30kVで各々-0.15,  $1.9 \times 10^4$ と評価できた。

また我々は本装置を用いてNi(110)単結晶についてSARPES測定を $\bar{\Gamma}-\bar{Y}$ 方向に沿って行ったので、その結果等をこの性能評価と併せて今回の発表で詳細に報告する。

[1] K. Iori, et. al., J. of Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., in press.

[2] S. Qiao et. al., Rev. Sci. Instrum. **68**, 4390 (1997)

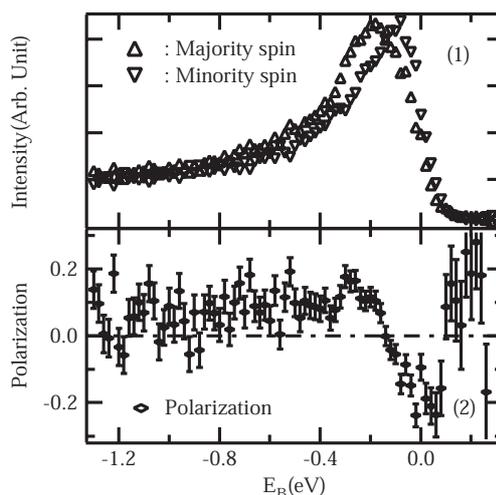


Fig.1 Ni(110) (1)SARPES スペクトル, (2)スピン偏極度(共に垂直光電子放出)

# Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te 単結晶の温度可変高分解能光電子分光

広大院理<sup>A</sup>, 広大放射光セ<sup>B</sup>, 阪大院理<sup>C</sup>

三浦雄一<sup>A</sup>, 島田賢也<sup>B</sup>, 東口光晴<sup>A</sup>, 崔小宇<sup>A</sup>, 鷹岡貞夫<sup>C</sup>, 生天目博文<sup>B</sup>, 谷口雅樹<sup>A,B</sup>

Temperature dependence high-resolution photoemission study of Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te

Grad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ.<sup>A</sup>, HSRC, Hiroshima Univ.<sup>B</sup>, Grad. Sch. of Sci., Osaka Univ.<sup>C</sup>,

Y.Miura<sup>A</sup>, K. Shimada<sup>B</sup>, M. Higashiguchi<sup>A</sup>, X.Y.Cui<sup>A</sup>, H. Namatame<sup>B</sup>,

M. Taniguchi<sup>A,B</sup>, S.Takaoka<sup>C</sup>

微小ギャップを持つ IV-VI 族半導体 Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te は、温度の低下により立方晶-菱面体晶の構造相転移を起こす。この物質は格子不安定性とバンドギャップが狭いという電子的な性質の相関により磁場、電場、圧力などの変化からさまざまな量子効果が観測されている。また組成  $x$  を変えることでバンドギャップを連続的に変化させることができるため応用上も興味もたれている。しかし電子系と格子系がどのように相関を持っているか、組成  $x$  の変化は電子状態にどのような変化を与えるのか直接に観測した例はない。そこで、本研究では放射光を用いた高分解能光電子分光実験により Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te ( $x=0.0, 0.03, 0.05$ ) 単結晶の内殻準位、および価電子帯の温度変化を詳細に測定した。その結果、光電子スペクトル形状の定量的解析により、転移点付近での電子-格子相互作用の異常を明らかにした。

実験は広島大学放射光科学研究センターのリニアアンジュレータビームライン BL-1 で行った。  $x=0.03$  および  $0.05$  の試料は 100 K および 143 K に相転移点をもつ。清浄表面は(001)面で劈開することによって得た。励起光エネルギーを  $h\nu = 79$  eV、エネルギー分解能を  $E \sim 30$  meV に設定し、転移点を含む 290 K から 50 K について温度を変化させ測定を行った。

図 1 に本実験で得た Pb<sub>0.97</sub>Ge<sub>0.03</sub>Te の価電子帯スペクトルの 290 K から 50 K までの温度変化を示す。バンド計算による NaCl 型 PbTe の状態密度[1]と比べると、 $E_B \sim 11$  eV、 $\sim 8$  eV のピーク構造は Te 5s、Pb 6s に起因する構造で、 $E_F$  から  $E_B \sim 4$  eV までの構造は Te 5p と Pb 6p の混成したバンドに起因する。転移前後の 110 K と 100 K の間で  $E_B \sim 1$  eV 付近のピークが顕著に増大している。本学会では、内殻スペクトルの定量解析から求めた電子-格子相互作用の異常についても議論する。

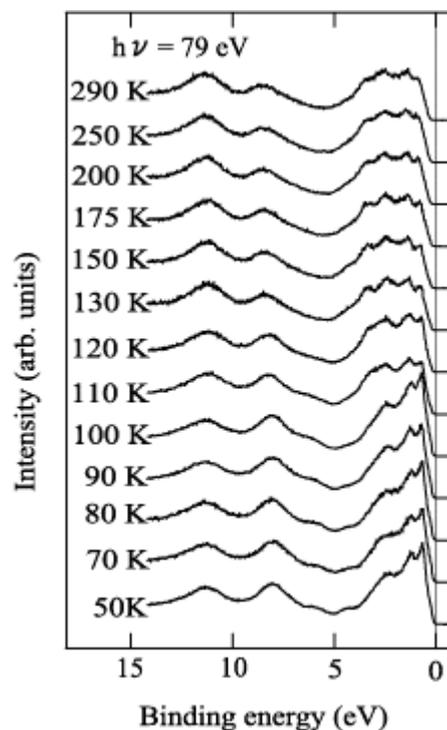


図 1 Pb<sub>0.97</sub>Ge<sub>0.03</sub>Te の価電子帯スペクトルの温度変化

[1] M. Lach-hab et al. J. Phys. Chem. Solids 63, 833-841 (2002).

# Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>の光電子スペクトルにおけるスペクトル強度の移動

東大理、東大工<sup>A</sup>、東大新領域<sup>B</sup>、東大物性研<sup>C</sup>、  
東北大金研<sup>D</sup>、東工大応セラ研<sup>E</sup>

滝沢優、豊田大介<sup>A</sup>、和達大樹、近松彰<sup>A</sup>、橋本龍司<sup>A</sup>、組頭広志<sup>A</sup>、  
藤森淳<sup>B</sup>、尾嶋正治<sup>A</sup>、Mikk Lippmaa<sup>C</sup>、川崎雅司<sup>D</sup>、鯉沼秀臣<sup>E</sup>

## Spectral weight transfer in the photoemission spectra of Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>

Univ. of Tokyo, ISSP<sup>C</sup>, Tohoku Univ.<sup>D</sup>, Tokyo Inst. of Tech.<sup>E</sup>

M. Takizawa, D. Toyota, H. Wadati, A. Chikamatsu, R. Hashimoto,  
H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima,  
M. Lippmaa<sup>C</sup>, M. Kawasaki<sup>D</sup>, H. Koinuma<sup>E</sup>

ペロブスカイト型の結晶構造を持つ Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> は、全ての組成において金属的であり、特に SrRuO<sub>3</sub> 薄膜は  $T_C = 150$  K の強磁性体で、 $x$  の減少とともに  $T_C$  が低下し、 $x = 0.4$  で常磁性になる。今回我々は、この物質の単結晶薄膜をレーザー-MBE 法で作製し、*in-situ* で光電子分光スペクトルを測定した。2つの異なるエネルギーの入射光を用いて得られた Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> の価電子帯の光電子スペクトルから、光電子の脱出長の違いを利用して、バルク成分と表面成分に分離した (図1)。Ru 4d バンドのバルク成分、表面成分ともに  $x$  が減少するにしたがって、コヒーレント成分からインコヒーレント成分へのスペクトル強度の移動が見られた。

Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> は  $x$  の減少にともなって、Ca と Sr の原子半径の違いから、より歪んだペロブスカイト構造をとる。このことにより、Ru を中心とする O で囲まれた八面体構造が回転するため、Ru の  $t_{2g}$  軌道の3重縮退が解ける。縮退が解けることによって、実効的なバンド幅  $W$  が減少し、スペクトル強度の移動が起こったと考えられる。

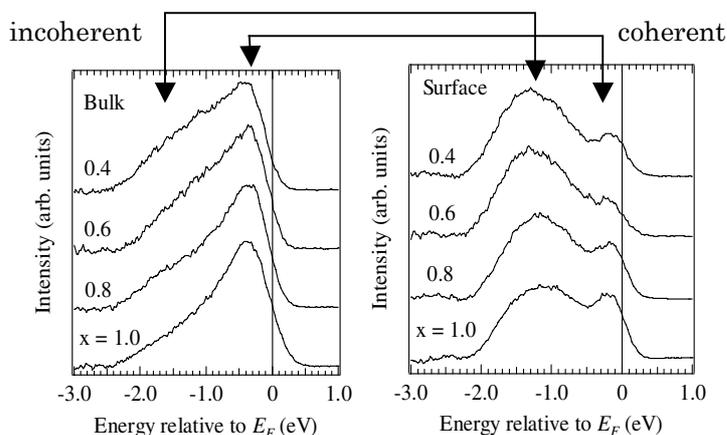


図1 : Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> の Ru 4d バンド。  $h\nu = 900$  eV と  $400$  eV で得られたスペクトルから分離したバルク成分 (左) と表面成分 (右)。

# Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

東大新領域、東大理<sup>A</sup>、東大工<sup>B</sup>、産総研<sup>C</sup>

江端一晃、和達大樹<sup>A</sup>、滝沢優<sup>A</sup>、近松彰<sup>B</sup>、組頭広志<sup>B</sup>、  
藤森淳、尾嶋正治<sup>B</sup>、富岡泰秀<sup>C</sup>、十倉好紀<sup>B, C</sup>

Photoemission study of Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

Univ. of Tokyo<sup>D</sup>, AIST<sup>E</sup>

K. Ebata<sup>D</sup>, H. Wadati<sup>D</sup>, M. Takizawa<sup>D</sup>, A. Chikamatsu<sup>D</sup>, H. Kumigashira<sup>D</sup>,  
A. Fujimori<sup>D</sup>, M. Oshima<sup>D</sup>, Y. Tomioka<sup>E</sup>, Y. Tokura<sup>D, E</sup>

ペロブスカイト型マンガン酸化物は、フィリング制御により、巨大磁気抵抗効果やスピン・電荷・軌道秩序など興味深い物性を示すことから、精力的に研究が行われている。中でも、Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>は一電子バンド幅が狭く、0.3 < x < 0.75 という広い領域でCE型電荷整列相が安定化しており、磁場、光、電場などによって、その電荷・軌道秩序は融解し、巨大な応答を示すことで知られる。今回我々は、Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>のホールドープに伴う化学ポテンシャルシフトと価電子帯の電子構造変化を光電子分光法により調べた。

図1に内殻準位のシフトから求めた  $\Delta\mu$   $\Delta\mu$   
CE  $x=0.3$

La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>において提唱されているストライプ形成が示唆される[1]。

図2にキャリア濃度  $x$  に対する光電子スペクトルの結果を示す。図2からキャリア濃度の増加に伴い、Aの成分からBの成分へとスペクトル強度が移動している様子が読み取れる。当日は、 $h\nu = 600$  eV で測定した光電子スペクトルや Mn 2p-3d 共鳴光電子スペクトルのデータも合わせて議論する予定である。

[1] S. Mori *et al.*, Nature **392**, 473 (1998)

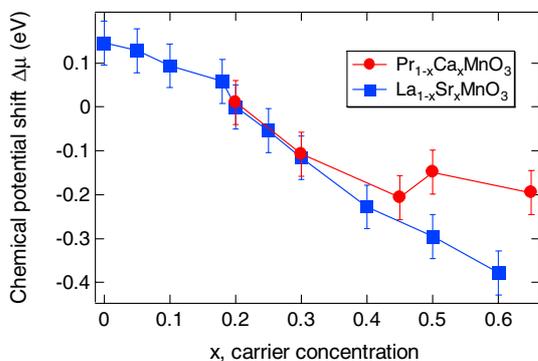


図1. Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>の化学ポテンシャルシフト

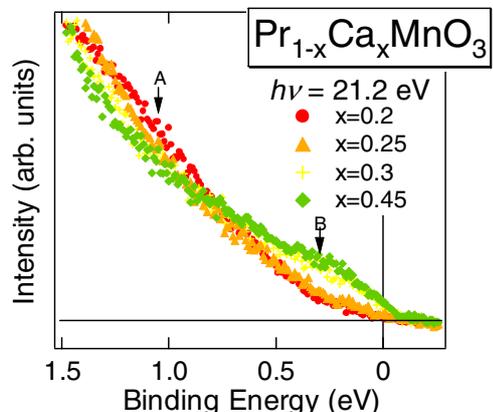


図2. Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>の光電子スペクトル

# Cr を吸着させた Fe/Cu(001)の磁気円二色性分光実験

<sup>A</sup> 広大院理, <sup>B</sup> 広大放射光

矢治光一郎<sup>A</sup>, 沢田正博<sup>B</sup>, 柳楽未来<sup>A</sup>, 木村昭夫<sup>A</sup>, 生天目博文<sup>B</sup>, 谷口雅樹<sup>A, B</sup>

X-ray magnetic circular dichroism study of Cr adsorbed Fe/Cu(001)

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University

<sup>2</sup>Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University

K. Yaji<sup>1</sup>, M. Sawada<sup>2</sup>, M. Nagira<sup>1</sup>, A. Kimura<sup>1</sup>, H. Namatame<sup>2</sup>, and M. Taniguchi<sup>1, 2</sup>

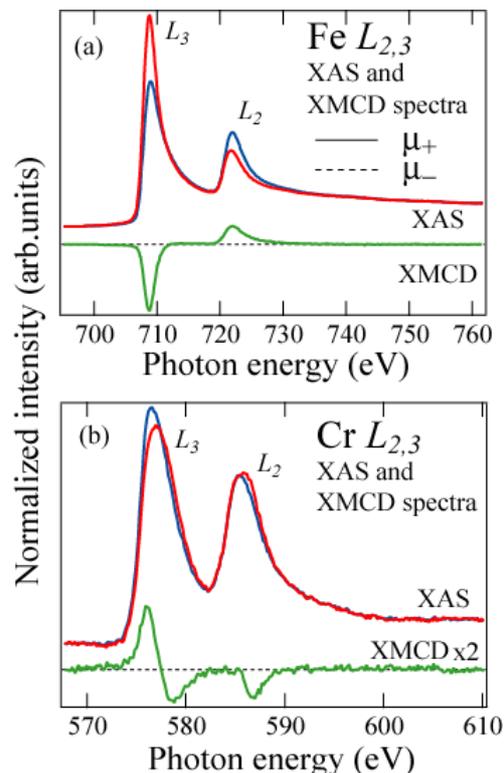
bcc 構造の Fe と Cr の多層膜は, 巨大磁気抵抗効果を示す典型的な物質として知られている[1]。巨大磁気抵抗効果のような物性を理解するためには, 磁性層と非磁性層の界面電子状態が非常に重要になってくる。一方, Fe/Cu(001)は, Fe の膜厚が 4ML 以下では fct 構造で強磁性状態をとり, 5~11ML では, 表面 2 層が fct 構造で強磁性, 内部層が fcc 構造で反強磁性状態をとる[2]。また, bcc-Cr/Fe は面内磁化であるのに対し, fct-Fe/Cu(001)は垂直磁気異方性をとる。このように, fct (fcc)構造をもち垂直磁気異方性を示す Fe と Cr との積層系における磁気特性や界面電子状態に関する研究はこれまでに行われていなかった。そこで本研究では, fct (fcc) Fe 薄膜の上にサブモノレーヤーの Cr を吸着し, 初期界面の電子状態や磁気異方性の起源について明らかにするために, 内殻吸収磁気円二色性(XMCD)分光を行った。

実験は広島大学放射光科学研究センター(HiSOR)の円偏光軟 X 線ビームライン(BL14)にて行った。試料作成及び XMCD 測定は, *in-situ* 条件にて行った。

右図は, 0.1ML-Cr/2.3ML-Fe/Cu(001)の Fe と Cr の XAS 及び XMCD スペクトルである。Cr  $L_{2,3}$  XMCD スペクトルは, Fe とは反対向きのシグナルを示しており, Fe と Cr のスピンは反強磁性的にカップルしている。また, Cr の吸着量を増やしていくと, 徐々に Fe の XMCD シグナルが小さくなっていき, 0.4ML の Cr 吸着で Fe の磁化が消滅した。これより, 微量の Cr が Fe の磁性に影響を与えていることがわかった。発表では, Fe の膜厚依存性の結果と合わせて議論を行う。

[1] M.N.Baibich *et al.*, Phys.Rev.Lett. **61** (1988) 2472.

[2] M.Wuttig *et al.*, Surf. Sci. **331-333** (1995) 659



# 軟 X 線ビームライン HiSOR-BL14 の円偏光評価と 超薄膜の軟 X 線分光

A 広大院理、B 広放射光セ

A 柳楽未来、B 沢田正博、A 矢治光一郎、A 木村昭夫、B 生天目博文、A,B 谷口雅樹

## Evaluation of circular polarized light at HiSOR-BL14 and soft x-ray absorption spectroscopy of ultrathin films

<sup>A</sup>Grad. Sch. Sci., Hiroshima Univ., <sup>B</sup>HSRC, Hiroshima Univ.

<sup>A</sup>M.Nagira, <sup>B</sup>M.Sawada, <sup>A</sup>K.Yaji, <sup>AA</sup>A.Kimura, <sup>B</sup>H.Namatame, and <sup>A,B</sup>M.Taniguchi

軟 X 線ビームライン HiSOR-BL14 は、HiSOR 偏光電磁石部から放射される放射光ビームの円偏光成分を利用して、軟 X 線内殻吸収磁気円二色性実験 (XMCD) を行うことを目的としている。BL14 での円偏光の取り出しは、HiSOR 電子軌道面に対して鉛直方向に放射分布する放射光ビームの一部を選択的に導入し、ビームラインにおける集光と分光を行う。XMCD より磁気モーメントを求めるためには、円偏光度を定量的に求める必要がある。

本発表では、HiSOR-BL14 において円偏光成分選択を可能にする光学配置、および取り出された円偏光の強度、分解能、円偏光度などについて述べる。具体的には、まず N<sub>2</sub>、Ne ガスを用いた光吸収測定を行い分解能を測定し、さらに 100~1200eV の範囲での光強度を測定した。また標準試料として Ni 単結晶を用いた全電子収量法 XMCD 分光と、Co を蒸着した有機膜を用いた透過法 XMCD 分光を行うことで、異なるエネルギーの吸収端で円偏光度を求め、計算値との比較を行った。Fig1(a) に Co の L<sub>23</sub>XAS、(b)に XMCD スペクトルを示す。XMCD シグナルは入射する楕円偏光ビームの極性を固定して、試料にかける磁場を反転することで得た。

これらの分光性能と円偏光度の評価を行ったことにより、現在 HiSOR-BL14 において定量的な XMCD 分光を行える。

また我々は HiSOR-BL14 の円偏光評価と平行して、磁性超薄膜体試料作成・評価装置の立ち上げを行い、金属単結晶基盤上に超薄膜の成長が可能になった。現在、超薄膜を作製・評価し、in-situ で XAS 及び XMCD を行っている。講演では、現在の研究状況についての報告も行う。

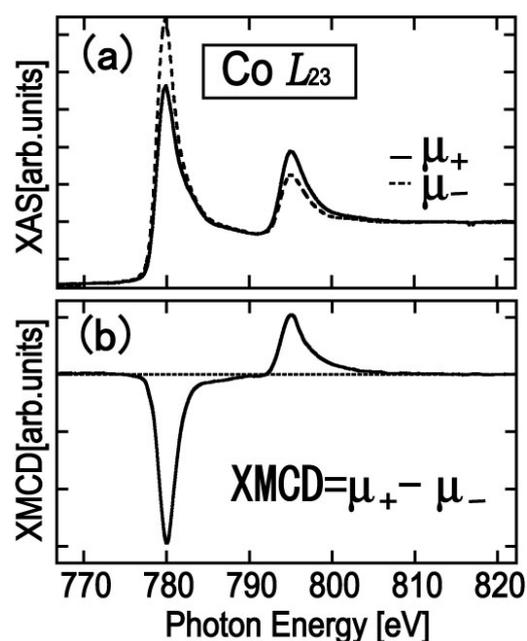


Fig1 (a)Co L<sub>23</sub>XAS スペクトル  
(b)XMCD スペクトル

# MnGeP<sub>2</sub> の光電子分光と内殻吸収磁気円二色性

東大理<sup>A</sup>、東大新領域<sup>B</sup>、物構研 PF<sup>C</sup>、筑波大物工<sup>D</sup>、東京農工大<sup>E</sup>

長船義敬<sup>A</sup>、石田行章<sup>A</sup>、黄鐘日<sup>B</sup>、小林正起<sup>A</sup>、藤森淳<sup>B</sup>、間宮一敏<sup>C</sup>、  
戸叶洋之<sup>D</sup>、小出常晴<sup>C</sup>、南和幸<sup>E</sup>、石橋隆幸<sup>E</sup>、佐藤勝昭<sup>E</sup>

## Photoemission and X-ray magnetic circular dichroism study of MnGeP<sub>2</sub>

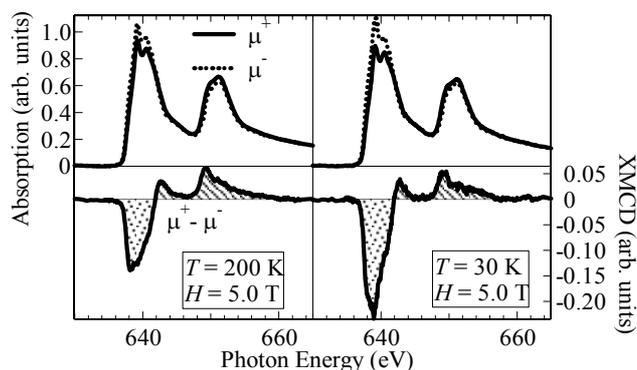
Univ. of Tokyo<sup>A</sup>, IMSS PF<sup>B</sup>, Univ. of Tsukuba<sup>C</sup>, TUAT<sup>D</sup>

Y. Osafune<sup>A</sup>, Y. Ishida<sup>A</sup>, J.I. Hwang<sup>A</sup>, M. Kobayashi<sup>A</sup>, A. Fujimori<sup>A</sup>,  
K. Mamiya<sup>B</sup>, H. Tokano<sup>C</sup>, T. Koide<sup>B</sup>, K. Minami<sup>D</sup>, T. Ishibashi<sup>D</sup>, K. Sato<sup>D</sup>

近年、Mnを添加したII-IV-V<sub>2</sub>系のDMSで室温強磁性になる物質が幾つか発見され、大きな注目を集めている。ZnGeP<sub>2</sub>:MnやCdGeP<sub>2</sub>:Mnではそれぞれ $T_C \sim 350\text{K}$ 、 $T_C \sim 320\text{K}$ を示し、室温強磁性となることが報告されている[1,2]。これらの物質はMnが2価のイオンとして主にII族(Zn、Cd)サイトを置換することが分かっており、ZnGeP<sub>2</sub>:MnではMnの100%置換(MnGeP<sub>2</sub>)が可能となる[3]。

我々はこのMnGeP<sub>2</sub>の電子状態と磁性の起源を明らかにするため、共鳴光電子分光(RPES)及び内殻吸収磁気円二色性(XMCD)の測定を行った。試料はGaAs(001)面上にGeバッファ層をはさみ、その上にMnGeP<sub>2</sub>薄膜を $\sim 435^\circ\text{C}$ でMBE成長したものを用いた[4]。RPESではAr<sup>+</sup>スパッタを行い、XMCDではGeキャップ試料を用いることで表面の効果を取り除いた。Geキャップ試料に対して磁化測定を行ったところ、 $T_C \sim 320\text{K}$ を示し、室温強磁性となることが確認された。

図1にMn  $L_{2,3}$ 吸収端のXMCDの結果を示す。図より30KにおいてもMCDは観測されており、この試料の主成分がMnP( $T_N \sim 47\text{K}$ )ではないことが分かる。また、MCDは200Kと30Kで形が異なっており、常磁性成分が混在している可能性がある。



[1] G. A. Medvedkin *et al.*, J. Cryst. Growth **236**, 609 (2002)

[2] K. Sato *et al.*, J. Appl. Phys. **89**, 7027 (2001)

[3] S. Cho *et al.*, Solid State Commun. **129**, 609-613 (2004)

[4] K. Minami *et al.*, J. Cryst. Growth, In Press (2004)

# Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>のフェルミ面及びエネルギー分散におけるキंक

産総研<sup>1</sup>、東理大院理<sup>2</sup>、広大院理<sup>3</sup>、広大放射光セ<sup>4</sup>

岩澤英明<sup>1,2</sup>、相浦義弘<sup>1</sup>、山川恵二郎<sup>2</sup>、齋藤智彦<sup>2</sup>、長谷泉<sup>1</sup>、池田伸一<sup>1</sup>、吉田良行<sup>1</sup>、  
阪東寛<sup>1</sup>、東口光晴<sup>3</sup>、三浦雄一<sup>3</sup>、崔小宇<sup>3</sup>、島田賢也<sup>4</sup>、生天目博文<sup>4</sup>、谷口雅樹<sup>3,4</sup>

## Fermi Surfaces and Kink in the Energy Dispersions of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

<sup>2</sup>Department of Applied Physics, Tokyo University of Science,

<sup>3</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University,

<sup>4</sup>Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University

H. Iwasawa<sup>1,2</sup>, Y. Aiura<sup>1</sup>, K. Yamakawa<sup>2</sup>, T. Saitoh<sup>2</sup>, I. Hase<sup>1</sup>, S. I. Ikeda<sup>1</sup>, Y. Yoshida<sup>1</sup>,  
H. Bando<sup>1</sup>, M. Higashiguchi<sup>3</sup>, Y. Miura<sup>3</sup>, X.Y. Cui<sup>3</sup>, K. Shimada<sup>4</sup>, H. Namatame<sup>4</sup>, and M. Taniguchi<sup>3,4</sup>

The sudden change of the group velocity, so-called the “kink”, of the dispersing peak in angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) spectra is widely reported in the high-temperature superconducting cuprates. Nevertheless, the interpretations of the kink for the cuprates have been controversial. In previous works, electronic coupling to a bosonic mode such as phonons or magnetic excitations has been discussed as the origin. Recently, we have found a similar kink in the dispersion of the layered perovskite strontium ruthenates [1]. This means that the kink is not peculiar to the cuprates. The layered strontium ruthenates with perovskite-based crystal structure are isostructural to the cuprates, while the electronic and magnetic properties are quite different. The electronic structure close to the Fermi level ( $E_F$ ) of the layered ruthenates is derived not only from the in-plane Ru  $4d_{xy}$ -O  $2p$  band but also from the out-of-plane Ru  $4d_{yz,zx}$ -O  $2p$  ones, while for the cuprates a single in-plane Cu  $3d_{x^2-y^2}$ -O  $2p$  band plays a crucial role. Therefore, ARPES study on the layered ruthenates is expected to provide insight into the origin of the kink in transition metal oxides.

Previous ARPES and de Haas-van Alphen (dHvA) studies showed the Fermi surface (FS) exhibiting one hole sheet ( $\gamma$ ) and two electron sheets ( $\alpha$  and  $\beta$ ), qualitatively consistent with the LDA calculation. The  $\alpha$  and  $\beta$  sheets are derived from the out-of-plane Ru  $4d_{yz}$  and  $4d_{zx}$  orbitals, while the remaining  $\gamma$  sheet is from the in-plane Ru  $4d_{xy}$  orbital. Here, we present detailed band dispersion and FS's of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, determined by high-resolution ARPES.

In order to obtain clean surfaces without the replica of FS's in the bulk due to the surface rotation, we cleaved the single crystalline Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> samples *in situ* in ultrahigh vacuum at 160 K. The present measurements were carried out at a high-resolution linear undulator beamline (BL-1, HiSOR) and a new high-resolution and high-flux undulator beamline (BL-28) of the Photon Factory (KEK, Tsukuba). The sample goniometer used here provides independent polar and tilt rotations of the sample (R-Dec Co. Ltd., *i* GONIO LT) [2]. The beamline is equipped with a high-resolution, hemispherical electron analyzer (Gammadata-Scienta).

Figures 1 (a) and (b) show the intensity plots along  $(0,0)$ - $(0,\pi)$  and  $(\pi,0)$ - $(\pi,\pi)$ , respectively. A kink in the dispersion is shown for the  $\gamma$  band, while not for the  $\alpha$  and  $\beta$  bands. The Fermi surfaces [Fig. 1 (c)] are qualitatively consistent with the LDA band prediction (white lines). Here, we will discuss the origin of the kink of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>.

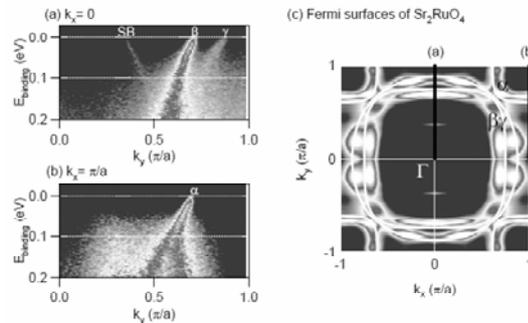


FIG1: (a) and (b) Intensity plots along  $(0,0)$ - $(0,\pi)$  and  $(\pi,0)$ - $(\pi,\pi)$ , respectively. (c)  $E_F$  intensity map. The white lines mean the Fermi surfaces based on the LDA calculation.

### References:

- [1] Y. Aiura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 117005 (2004).  
[2] Y. Aiura *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3177 (2003).

# 深さ分解 X 線磁気円二色性 (depth-resolved XMCD) による Fe/Ni/Cu(001) のスピン再配列転移の研究

東大院理、分子研<sup>A</sup>

阿部仁、雨宮健太、松村大樹、北川聡一郎、  
渡邊廣憲<sup>A</sup>、横山利彦<sup>A</sup>、太田俊明

Spin reorientation transitions of Fe/Ni/Cu(001) studied by using the depth-resolved x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) technique

The Univ. of Tokyo, IMS<sup>A</sup>

H. Abe, K. Amemiya, D. Matsumura, S. Kitagawa,  
H. Watanabe<sup>A</sup>, T. Yokoyama<sup>A</sup>, and T. Ohta

Ni/Cu(001) 薄膜表面の磁気異方性は、CO, H などの吸着や金属原子の蒸着で大きく変わることが知られている。しかし、この現象について系統的な理解が得られているとはいえない。そこで、Fe/Ni/Cu(001) 系を対象とし、Fe, Ni の磁性 (磁気異方性) がそれぞれの膜厚によってどのように変化するか、また、その原因は何によるものかを、XMCD 法を用いて調べた。

実験は BL-7A にて行った。効率的に測定を行うため、Fe/Ni(wedge-shaped)/Cu(001) 試料を作成した。円偏光 (80%) X 線を用い、部分電子収量法で吸収スペクトルを測定し、磁化反転前後の差を取り、Ni, Fe *L* 端 XMCD スペクトルを得た。試料への入射角として、直入射 (NI,  $\theta = 0^\circ$ )、および斜入射 (GI,  $\theta = 60^\circ$ ) での測定によって磁化の方向を決定した。また、表面・界面成分を抽出するために、我々の研究室で開発した深さ分解 XMCD 法を用いた。これはオージェ電子の出射角度の異なる吸収スペクトルを位置敏感型検出器でより分けて測定する手法である。

図 1 に 7.5 ML Ni 薄膜に順次 Fe を蒸着していった際の XMCD スペクトルを示す。初め面内磁化した薄膜が、面直磁化になり、再び面内磁化となったことがわかる。得られた磁気異方性相図を図 2 に示す。面内磁化の Ni 薄膜が少量の Fe 蒸着で面直磁化となること、さらに蒸着すると全ての Ni 薄膜が面内磁化へと転移することがわかる。

深さ分解 XMCD のスペクトル解析で、Ni 層を、表面層と内部層の 2 つの領域からなるモデルを仮定し、それぞれの軌道磁気モーメント  $M_l$  を求めた。面内磁化の Ni(8 ML) の  $M_l$  は、表面層 ( $0.06 \mu_B$ ) が内部層 ( $0.03 \mu_B$ ) の 2 倍の大きさであり、面直磁化の Ni(10 ML) では表面層と内部層で差が無い ( $0.06 \mu_B$ ) ことがわかった。

このような  $M_l$  から磁気異方性定数を算出した。Fe 蒸着前の Ni 薄膜では、表面層、内部層それぞれ  $-177, 33 \mu\text{eV}/\text{atom}$  という値が得られた。詳細は省略するが、Fe についても求め、得られた磁気異方性定数から転移境界線を求めた。これを相図中に引いたが、実測の相図をよく再現している。このようにこの転移を深さ分解的に理解することができた。

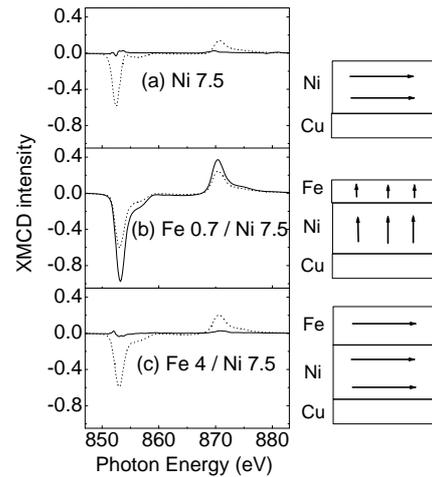


図 1: Fe(*x* ML)/Ni(7.5 ML)/Cu(001) の *L* 端 XMCD スペクトル (実線:直入射, 点線:斜入射)。(a)*x* = 0, (b)*x* = 0.7, (c)*x* = 4。

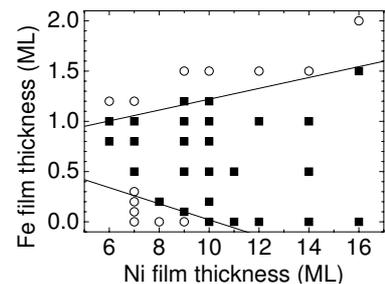


図 2: Fe/Ni/Cu(001) 系の磁気異方性相図。○は面内磁化、■は面直磁化。

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

1, 2, Stanford 3, 4, 5, 6  
 1, 1, 1,2, 2, X.-J. Zhou<sup>3</sup>, D.-H. Lu<sup>3</sup>, Z.-X. Shen<sup>3</sup>,  
 4, 5, 5, A. N. Lavrov<sup>6</sup>, 6, 6

## ARPES study of lightly-doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

Dept. of Physics, Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Dept. of Complexity Science and Engineering, Univ. of Tokyo<sup>2</sup>, Stanford Univ<sup>3</sup>, AIST<sup>4</sup>, KEK<sup>5</sup>, CRIEPI<sup>6</sup>

H. Yagi<sup>1</sup>, K. Tanaka<sup>1</sup>, A. Fujimori<sup>1,2</sup>, T. Yoshida<sup>2</sup>, X.-J. Zhou<sup>3</sup>, D.-H. Lu<sup>3</sup>, Z.-X. Shen<sup>3</sup>, Y. Aiura, M Kubota<sup>5</sup>, K. Ono<sup>5</sup>, A. N. Lavrov<sup>6</sup>, K. Segawa<sup>6</sup>, Y. Ando<sup>6</sup>

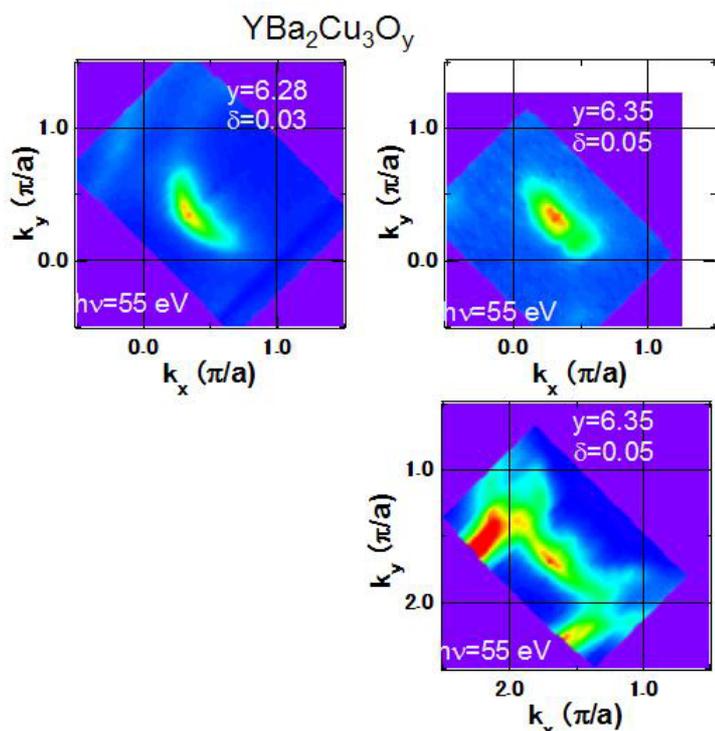
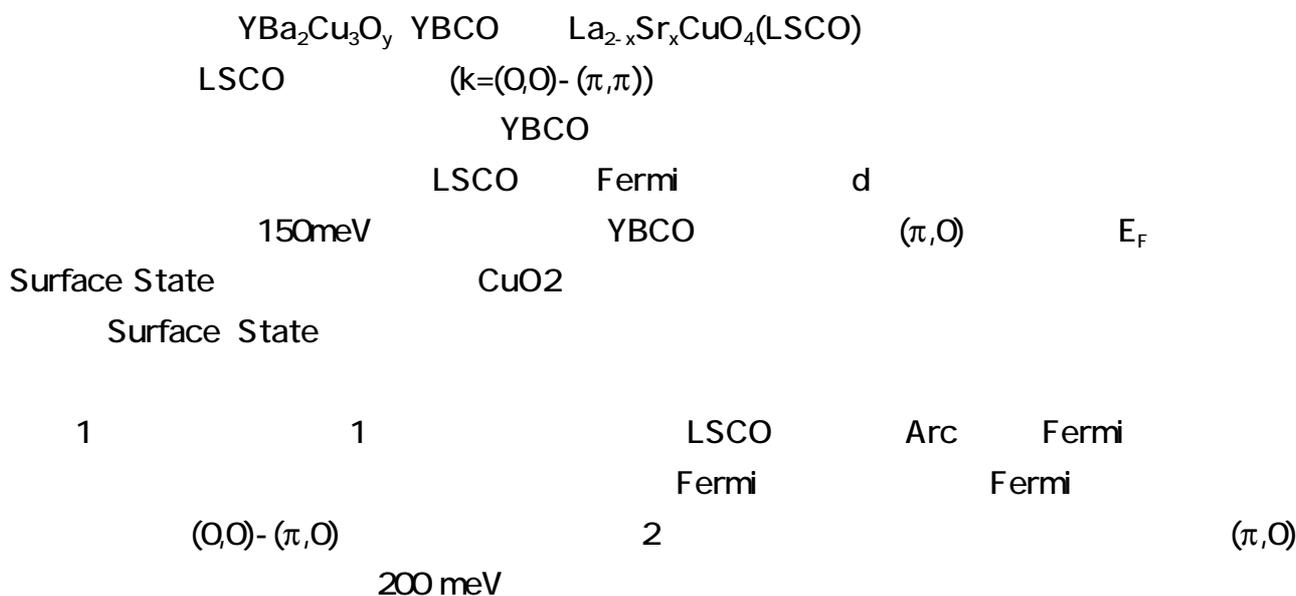


図 1 : E<sub>F</sub> 近傍のスペクトル強度マッピング

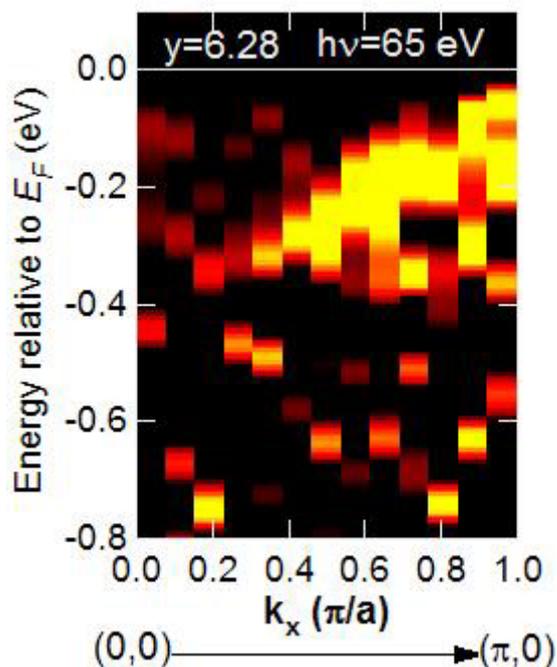


図 2 : (0,0)-(π,0)方向のバンド分散

# 希薄磁性半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ の光電子分光

東大新領域<sup>A</sup>、東工大像情報<sup>B</sup>

黄鐘日<sup>A</sup>、石田行章<sup>A</sup>、小林正起<sup>A</sup>、溝川貴司<sup>A</sup>、藤森淳<sup>A</sup>、  
近藤剛<sup>B</sup>、宗片比呂夫<sup>B</sup>

Photoemission study of the diluted magnetic semiconductor  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$

Univ. of Tokyo<sup>A</sup>, Tokyo Inst. Tech.<sup>B</sup>

Jong-Il Hwang<sup>A</sup>, Yukiaki Ishida<sup>A</sup>, Masaki Kobayashi<sup>A</sup>, Takashi Mizokawa<sup>A</sup>,  
Atsushi Fujimori<sup>A</sup>, Tsuyoshi Kondo<sup>B</sup> and Hiroo Munekata<sup>B</sup>

ワイドギャップ半導体 GaN は、室温以上のキュリー点をもつ磁性半導体の有望な母体である事が理論的に予測されている [1]。  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  ( $x = 0.042$ ) 中の Mn は Ga サイトに置換的に取り込まれ、かつ  $\text{Mn}^{2+}$  に近い振る舞いを示すことが報告されている [2]。我々は  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  の基本的な電子構造を調べ、強磁性出現の可能性を探るために、光電子分光実験を行った。サファイア(0001)基板上に RF-MBE によってエピタキシャルに成長した  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$   $x = 0.042$  試料 [3] について、内殻 X 線光電子分光(XPS)及び共鳴光電子分光(RPES)の実験を行った。図 1 に  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  ( $x = 0.042$ ) の価電子帯の光電子スペクトルを示す。Mn  $3p \rightarrow 3d$  内殻吸収にあたる励起光エネルギー  $h\nu = 50 \text{ eV}$  において Mn  $3d$  軌道からの光電子の共鳴的増大が見られる。図 1 最下段は  $h\nu = 50 \text{ eV}$  と  $h\nu = 48.5 \text{ eV}$  のスペクトルの差分スペクトルであり Mn  $3d$  PDOS を表す。この差分スペクトルをクラスター計算により再現し、計算結果からこの物質の電子構造パラメータを見積もった。その電子構造パラメータから、 $p$ - $d$  交換相互作用定数の大きさは  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  における値の 1.5 倍と見積もられた。

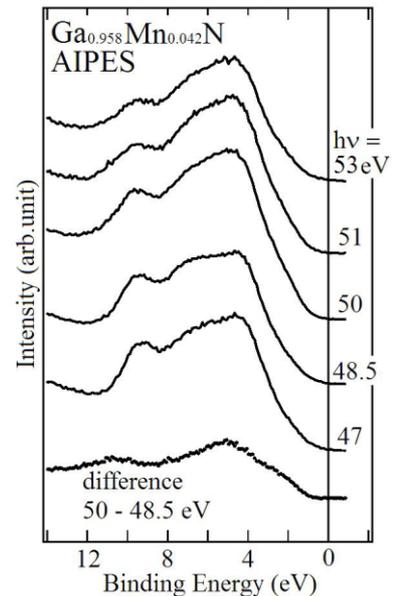


図 1  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  ( $x = 0.042$ ) の価電子帯の光電子スペクトル。最下段は励起光エネルギー  $50 \text{ eV}$  と  $48.5 \text{ eV}$  の差分スペクトル。

- [1] T. Dietl *et al.*, Science **287**, 1019 (2000)
- [2] Y. L. Soo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79** 3929 (2001)
- [3] S. Kuwabara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L724 (2001)

# In-situ 放射光光電子分光による SrRuO<sub>3</sub> 極薄膜 電子状態の膜厚依存性

東大院工<sup>1</sup>, 東大物性研<sup>2</sup>, 東大新領域<sup>3</sup>, 高工研<sup>4</sup>, 東北大金研<sup>5</sup>, 東工大応セラ研<sup>6</sup>  
豊田 大介<sup>1</sup>, 近松 彰<sup>1</sup>, 大久保 勇男<sup>1</sup>, 組頭 広志<sup>1</sup>, 尾嶋 正治<sup>1</sup>, 大西 剛<sup>2</sup>,  
Mikk Lippmaa<sup>2</sup>, 滝沢 優<sup>3</sup>, 藤森 淳<sup>3</sup>, 小野 寛太<sup>4</sup>, 川崎 雅司<sup>5</sup>, 鯉沼 秀臣<sup>6</sup>

## Thickness dependent of electronic structure of SrRuO<sub>3</sub> films studied by in-situ synchrotron radiation photoemission spectroscopy

The Univ. of Tokyo<sup>1,3</sup>, ISSP<sup>2</sup>, KEK-PF<sup>4</sup>, Tohoku Univ.<sup>5</sup>, and Tokyo Inst. of Tech.<sup>6</sup>

D. Toyota<sup>1</sup>, A. Chikamatsu<sup>1</sup>, I. Ohkubo<sup>1</sup>, H. Kumigashira<sup>1</sup>, M. Oshima<sup>1</sup>, T. Ohnishi<sup>2</sup>,  
M. Lippmaa<sup>2</sup>, M. Takizawa<sup>3</sup>, A. Fujimori<sup>3</sup>, K. Ono<sup>4</sup>, M. Kawasaki<sup>5</sup>, and H. Koinuma<sup>6</sup>

1. はじめに 化学的に非常に安定な導電性酸化物である SrRuO<sub>3</sub> は、酸化物デバイスにおける電極材料やジョセフソン接合における金属層としての応用が期待されている。しかし、薄膜の特性は膜厚やヘテロ構造に非常に敏感であるために、精密なデバイス設計に向けて物理的特性の膜厚・ヘテロ構造依存性についての知見を得ることが重要となる。そこで SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板上に膜厚をデジタル制御した SrRuO<sub>3</sub> 極薄膜を作製し、その電子状態について調べるために in-situ 放射光光電子分光を行った。

2. 実験方法 実験は KEK-PF BL-2C において当研究室で建設・改良を行ってきたレーザーMBE-光電子分光複合装置を用いて行った。STO(100)基板上に RHEED 強度をモニタリングすることで膜厚をデジタル制御した SrRuO<sub>3</sub> 薄膜を作製し、超高真空下で光電子分光装置に搬送して測定を行った。

3. 結果と考察 図1に SrRuO<sub>3</sub> 極薄膜における価電子帯スペクトルの膜厚依存性を示す。膜厚を増加させるにつれて、SRO 極薄膜は、(1) 6 MLで明瞭なフェルミ端が出現することから、膜厚4-6 MLで絶縁体から金属に転移する、(2) 膜厚約15 MLでフェルミ準位直下に遍歴強磁性に密接に関わっている Ru 4d t<sub>2g</sub> 由来の鋭いピークが出現する、といった特徴的な変化を示すことから、15 ML程度の膜厚で本来の特性を示すことが明らかになった。

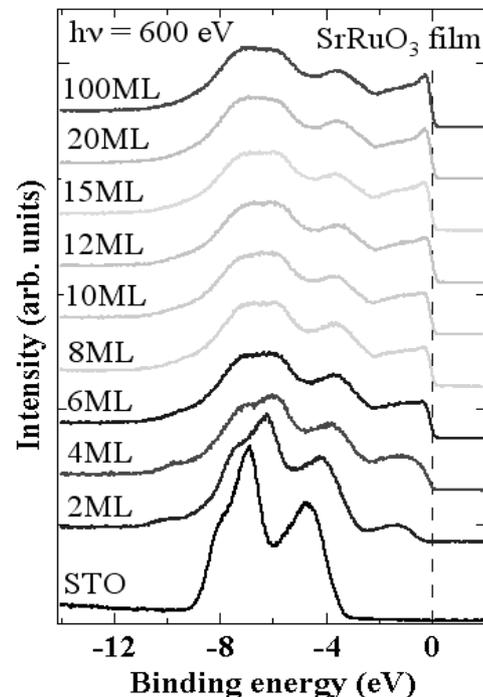


図1. SrRuO<sub>3</sub> 極薄膜の光電子  
スペクトルの膜厚依存性

# 軟 X 線吸収・発光分光による $\text{Ti}_2\text{O}_3$ の金属-非金属転移の研究

広大院理、広放射光<sup>A</sup>、広先端研<sup>B</sup>、原研/SP8<sup>C</sup>、広大院理・放射光<sup>D</sup>、弘前大理工<sup>E</sup>  
東雅之、辻憲一朗、佐藤仁<sup>A</sup>、澤田正博<sup>A</sup>、伊賀文俊<sup>B</sup>、田中新<sup>B</sup>、矢治光一郎、柳楽未来、  
坪田雅己<sup>C</sup>、竹村征樹<sup>B</sup>、生天目博文<sup>A</sup>、谷口雅樹<sup>D</sup>、吉河訓太、西本尚平、手塚泰久<sup>E</sup>

## Metal-insulator transition of $\text{Ti}_2\text{O}_3$ investigated by soft x-ray absorption and emission spectroscopies

Grad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ.(HU), HiSOR, HU<sup>A</sup>, ADSM, HU<sup>B</sup>, JAERI/SP8<sup>C</sup>,

Grad. Sch. of Sci./HiSOR, HU<sup>D</sup>, Fac. of Sci. and Tech., Hirosaki Univ.<sup>E</sup>

M. Higashi, K. Tsuji, H. Sato<sup>A</sup>, M. Sawada<sup>A</sup>, F. Iga<sup>B</sup>, A. Tanaka<sup>B</sup>, K. Yaji, M. Nagira, M. Tsubota<sup>C</sup>,  
M. Takemura<sup>B</sup>, H. Namatame<sup>A</sup>, M. Taniguchi<sup>D</sup>, K. Yoshikawa, S. Nishimoto and Y. Tezuka<sup>E</sup>

$\text{Ti}_2\text{O}_3$ は約 450 Kにおいて、常磁性金属 (高温相) から非磁性半導体 (低温相) に連続的な転移 (M-I 転移) を示す。M-I 転移は、一電子描像の立場から、低温相で Ti イオン間距離が減少し、 $t_{2g}$  バンドから  $a_{1g}$  バンドが分離することにより生じると考えられてきたが [1]、バンド理論によれば、実際の Ti イオン間距離では常に金属である [2]。最近 Tanaka は、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の M-I 転移機構について多電子描像に基づく新しいモデルを提案した [3]。それによれば、Ti 対の 3d 電子配置が ( $e_g(\pi)\uparrow$ ,  $a_{1g}\uparrow$ : 高温相) から ( $a_{1g}\uparrow$ ,  $a_{1g}\downarrow$ : 低温相) と変化することで M-I 転移が生じる。本研究では、M-I 転移前後での電子配置の変化の有無を実験的に検証するために、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  について Ti 2p-3d 軟 x 線吸収 (XAS) 線二色性 (LD) 分光を行った。測定に用いた試料は、浮遊帯域溶融法により育成した単結晶で、清浄表面は破断により得た。(11 $\bar{2}$ 0) 表面に対して実験を行い、 $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ 、 $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$  ( $\mathbf{c}$ :Ti イオン対の方向、 $\mathbf{E}$ :入射光の電場ベクトル) の間で差分をとることにより LD スペクトルを得た。実験は HiSOR、BL-14 で行った。

図に 300, 520 K で得られた Ti 2p-3d XAS スペクトルと、その LD スペクトルを示す。 $h\nu = 454\sim 461$  eV の構造が  $2p_{3/2}$ -3d 吸収、 $h\nu = 461\sim 468$  eV の構造が  $2p_{1/2}$ -3d 吸収に対応する。図 (b) に示すように、電子状態の異方性を反映して LD が顕著に現れている。高温相では、低温相と比較して、LD が約 60% に減少しており、実験結果は Tanaka による理論計算 [3] とよく対応している。

更に詳細に電子状態を調べるために、KEK-PF、BL2C において、Ti 2p-3d 軟 x 線発光分光 (XES) 実験を、XAS/LD と同条件で行った。-1.5、-3.5 eV に d-d\* 遷移に対応する非弾性散乱成分が観測された。特に、低温相では観測されない弾性散乱ピークが、高温相では観測され、転移前後での電子状態の変化に対応する。

以上の実験結果は、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の M-I 転移は Ti 3d 電子配置の変化を伴うことを示している。

[1]L. L. van Zandt *et al.*, J. Appl. Phys. **39**, 594 (1968).

[2]L. F. Mattheiss, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 5987 (1996).

[3]A. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 152 (2004).

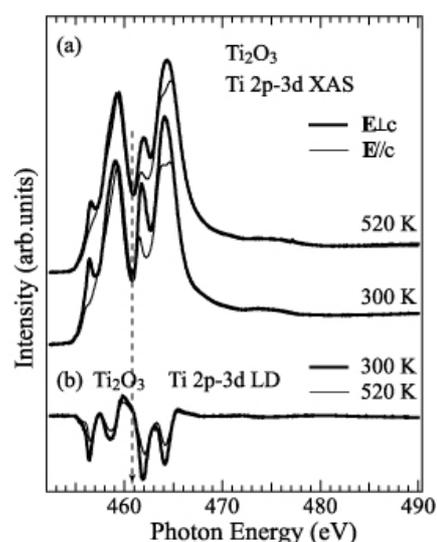


図  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の (a) Ti 2p-3d XAS、  
(b) LD スペクトルの温度依存性

## 時間分解 XPS を用いた高密度分子吸着相の観測

東大院理 中井郁代, 近藤 寛, 雨宮健太, 島田 透,  
長坂将成, 横田玲夫奈, 太田俊明

### Observation of dense layers of molecular adsorbates with time-resolved XPS

Univ. of Tokyo Ikuyo Nakai, Hiroshi Kondoh, Kenta Amemiya,  
Toru Shimada, Masanari Nagasaka, Reona Yokota, Toshiaki Ohta

放射光を用いた X 線光電子分光 (XPS) においては、秒オーダーでの測定が既に行われているが、表面吸着、反応過程における過渡的な状態を直接観測するためには、さらに高い時間分解能が求められる。我々は、繰り返し現象にポンププローブ法を適用することで、ミリ秒オーダーの時間分解 XPS 測定を可能とした。

実験は KEK-PF BL-7A において行った。時間分解測定を行うために、超音速パルス分子線を用いた。また、ビームライン途中にシャッターを設置し、X 線を短い時間に分割した。シャッターはソレノイドで駆動した。分子線を当てて  $\Delta t$  後に表面に X 線を照射し、放出された電子を電子分光器で検出し、積算する。時間分解能は、X 線シャッターの駆動速度によって決まり、最高で約 1 ms である。

例として、Rh(111)表面上に一時的に生成するエチレン高密度相の XPS 測定の結果を示す。まず、エチレン ( $C_2H_4$ )、あるいはエチリジン ( $C_2H_3$ ) 単分子吸着層を Rh(111) 表面上に作成した。エチリジン単分子層は、エチレン単分子層を熱分解することで作成した。これらの単分子層を 110 K に保ち、エチレン分子線パルス照射して、測定を行った。分子線到着前 ( $\Delta t = -40$  ms)、到着時 ( $\Delta t = 0$  ms) のスペクトルを図 1 に示す。分子線が到着したときに分子密度が上昇しており、高結合エネルギー側に新しい成分が出現している。一方、表面温度を 150 K にしたときには変化は見られなかった。これらのことより、分子線照射により一時的に生じる高密度相は、 $\pi$  吸着状態と呼ばれる基板と弱く相互作用した吸着状態にあると考えられる。

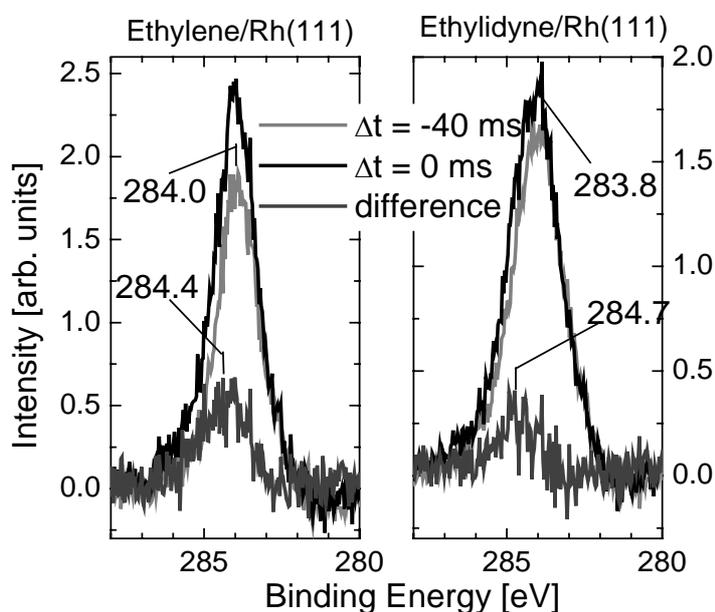


図 1: Rh(111)表面上のエチレン、エチリジン単分子吸着相にエチレン分子線を照射したときの時間分解 XPS

## La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜の *in-situ* 角度分解光電子分光 ; 組成依存性

東大院工、東大院理<sup>A</sup>、東大新領域<sup>B</sup>、東理大理工<sup>C</sup>、東大物性研<sup>D</sup>、  
高工研<sup>E</sup>、東北大金研<sup>F</sup>、東工大応セラ研<sup>G</sup>

近松彰、和達大樹<sup>A</sup>、組頭広志、尾嶋正治、藤森淳<sup>A,B</sup>、  
大西剛<sup>C</sup>、Mikk Lippmaa<sup>C</sup>、小野寛太<sup>D</sup>、川崎雅司<sup>E</sup>、鯉沼秀臣<sup>F</sup>

### *In-situ* Angle-Resolved Photoemission Study on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films; Composition Dependence

Univ. of Tokyo, ISSP<sup>C</sup>, KEK<sup>D</sup>, Tohoku Univ.<sup>E</sup>, and Tokyo Inst. of Tech<sup>F</sup>

A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori,  
T. Ohnishi<sup>C</sup>, M. Lippmaa<sup>C</sup>, K. Ono<sup>D</sup>, M. Kawasaki<sup>E</sup>, and H. Koinuma<sup>F</sup>

ペロブスカイト型Mn酸化物La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) は、Sr置換に伴うホールドーブにより巨大磁気抵抗効果や金属-絶縁体転移等の特異な物性を示すことから、盛んに研究が行われている。これらの特異物性を解明するためには、バンド構造を決定することが必要不可欠である。今回我々は、ホールドーブに伴うLSMOのバンド構造の変化を調べるために、LSMO (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) の単結晶薄膜をレーザーMBE法で作製し、その*in-situ*角度分解光電子分光 (*in-situ* ARPES) を行った。実験はKEK-PF BL-1Cに設置したレーザーMBE-光電子分光複合装置を用いて行った。SrTiO<sub>3</sub> (100) 基板上にエピタキシャル成長させたLSMO単結晶薄膜は、超高真空下を光電子分光装置まで搬送して測定した。

図1に、*in-situ* ARPES測定より決定したLSMOのバンド構造の組成依存性 (Γ-X方向) を示す。LSMO x = 0.4において、フェルミ準位近傍にΓ点を中心としたエレクトロンポケットが明確に観測されているのが分かる。バンド計算との比較から、これはMn 3d<sub>eg</sub>軌道に基づくmajority bandで形成されたエレクトロンポケットであると考えられる。また、LSMO x = 0.4からx = 0.1にかけて、バンド分散が高結合エネルギー側へRigidにシフトしている様子が見て取れる。しかしながら、フェルミ準位近傍のエレクトロンポケットはホールの減少に伴って徐々に消失していくことが明らかとなった。このことは、E<sub>F</sub>近傍のスペクトル強度移動による擬ギャップあるいはギャップ形成が、LSMOのホールドーブに伴う金属-絶縁体転移の起源であることを示している。

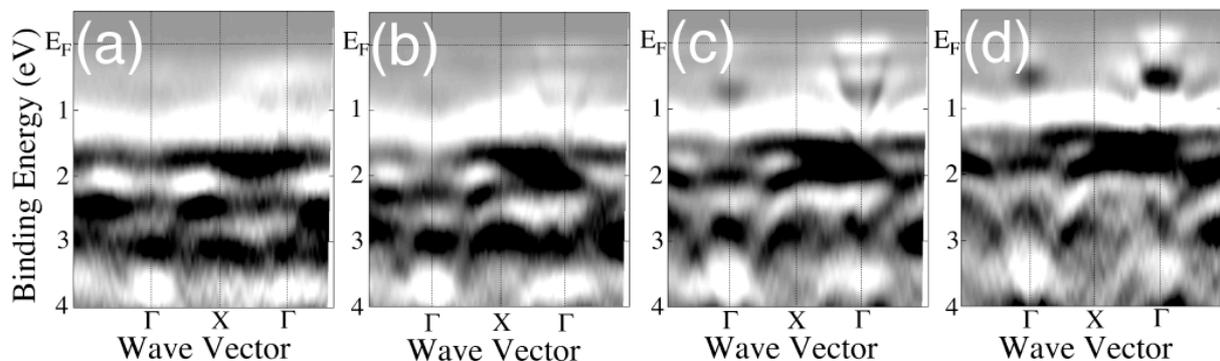


図1 *in-situ* ARPES 測定より決定した LSMO (a) x = 0.1、(b) x = 0.2、(c) x = 0.3、  
(d) x = 0.4 のバンド構造 (Γ-X 方向)。

# 有機分子-金属ハイブリッドナノ粒子の光電子分光

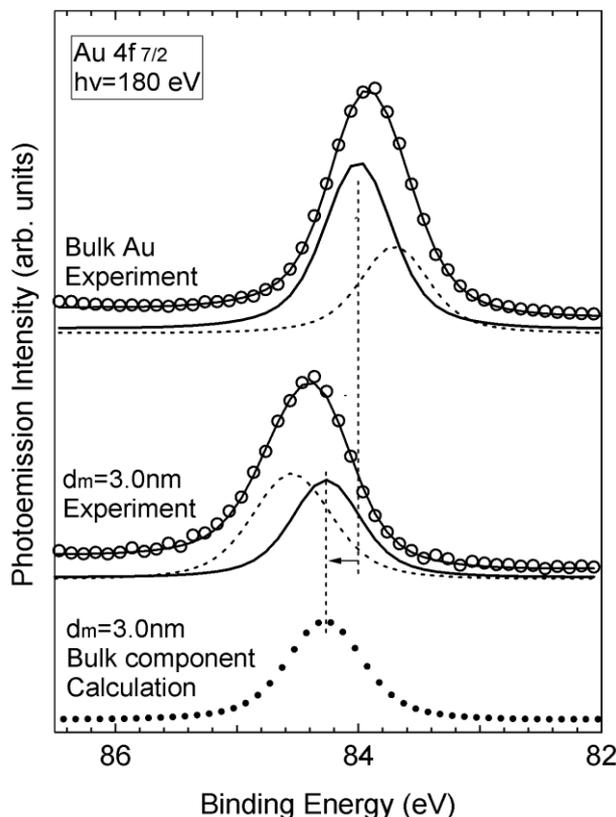
神戸大自然科学<sup>1</sup>, 神戸大工<sup>2</sup>

今村真幸<sup>1</sup>, 田中章順<sup>1,2</sup>, 保田英洋<sup>1,2</sup>

## Photoemission Study of Organic Molecules-Metal Hybrid Nanoparticles

Dept. of Mechanical and Systems Engineering, Dept. of Mechanical Engineering<sup>2</sup>,  
Kobe University  
Masaki Imamura<sup>1</sup>, Akinori Tanaka<sup>1,2</sup> and Hidehiro Yasuda<sup>1,2</sup>

現在我々は有機分子-金属ハイブリッドナノ粒子を液相下において合成し、それらの電子構造について知見を得るために光電子分光測定を行っている。本研究においては特に粒径依存性及び表面修飾基依存性について知見を得るため、サイズ及び表面修飾基の異なるアルカンチオレート-貴金属ハイブリッドナノ粒子を系統的に合成し、実験室光源及び放射光を用いて光電子分光測定を行った。実験室光源を用いて得られたフェルミレベル近傍の光電子スペクトルはバルク Au と異なりフェルミレベル上にスペクトル強度を持たない特異なスペクトル形状を示し、また、そのスペクトルがサイズ及び表面修飾基に依存した変化をしている。観測されたスペクトルは光電子放出過程の終状態により生成された有限の寿命 $\tau$ を持つフォトホールと光電子のクーロン相互作用を考慮した終状態効果モデルにより再現され、得られたスペクトルが粒子-基板間の相互作用を反映していることを見出した。また、粒径の異なるドデカンチオレート-Au ハイブリッドナノ粒子に対し、分子科学研究所 UVSOR BL5U において放射光励起を用いた光電子分光測定を行った。得られた Au4f 内殻光電子スペクトルは粒径に依存したシフトをしており、それらに対して形状解析を行った結果、2 成分により非常に良く再現され、これらの成分はバルク成分と表面のチオールに結合した成分に対応することを見出した。得られた結果に対し、終状態効果モデルを用いた解析を行った結果を右図に示す。バルク Au のバルク成分に終状態効果モデルを用いることにより、ナノ粒子のバルク成分がよく再現されたことより、ナノ粒子の Au4f 内殻光電子スペクトルが終状態効果を反映していることを見出した。以上の結果により、有機分子-Au ハイブリッドナノ粒子の化学状態及び光電子分光スペクトルにおける終状態効果について詳細な議論を行う。



# Pt(110)表面における NO 分子の吸着構造の解明

東大理

島田 透、近藤 寛、中井郁代、長坂将成、太田俊明

## Study of the structure of NO/Pt(110)

Univ. of Tokyo Toru Shimada, Hiroshi Kondoh, Ikuyo Nakai,  
Masanari Nagasaka, Toshiaki Ohta

Pt 単結晶表面に吸着した NO 分子は、自動車排気ガス触媒モデルとして興味を持たれている。表面での反応は吸着種の吸着構造によるところが大きく、その構造を決定することは触媒の理解の手がかりになると考えられている。Pt(110)表面において、NO 分子は原子列上の atop サイトに飽和吸着することが赤外反射吸収 (IRAS) 法により報告されている。密度汎関数理論 (DFT) を用いた計算によると、このとき NO 分子は表面垂直から約  $25^\circ$   $[1\bar{1}0]$  方向に傾くことによって隣同士の NO 分子間で軌道の重なりが生じ、一種のポリマーができるというモデルが提案されている。しかし、Pt(110)表面における NO 分子の配向は実験的には確認されていない。そこで本研究は、X 線光電子回折 (XPD) 法を用いこの構造を明らかにすることを目的に行った。

実験は高エネルギー加速器研究機構 放射光施設 (KEK-PF) BL-7A に超高真空チャンバーを接続して行った。XPD カーブは N 1s XPS 強度を光電子の出射角を掃引しながら測定することで得た。角度の掃引は基板原子列に平行 ( $[1\bar{1}0]$ ) 方向と垂直 ( $[001]$ ) 方向に沿って極角を変化させて行った。

光電子回折強度は N 1s XPS 強度を O 1s XPS 強度と X 線の強度で割って規格化して得た。実験で得られた XPD カーブと、モデル構造に対するシミュレーションによるカーブを比較することで吸着構造を決定した。シミュレーションには多重散乱を考慮した MSCD (Multiple Scattering Calculation of Diffraction) コードを用いた。

解析の結果、NO 分子は分子軸を基板原子列  $[1\bar{1}0]$  方向から  $60 \pm 30^\circ$  の方向に表面垂直から  $12 \pm 4^\circ$  傾くことが分かり、これまでの DFT 計算で提案されたような 1 次元ポリマー構造はとっていないことが明らかになった。また、IRAS では観測されない NO 分子が原子列の間に存在することが示唆された。

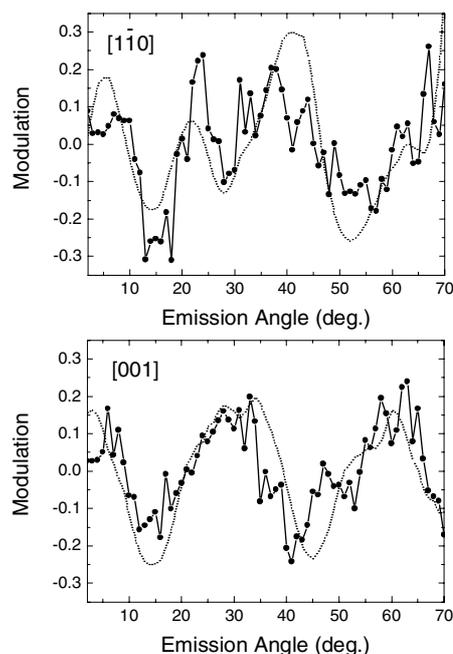


図. 後方散乱を強調した場合の実験結果と最適モデルのシミュレーション結果 (atop サイトモデル)

# 希薄磁性半導体(Ga,Cr)As 薄膜の *in-situ* 光電子分光

<sup>1</sup>東大工、<sup>2</sup>高エ研 <sup>1</sup>金井 謙、<sup>1</sup>岡林 潤、<sup>2</sup>小野寛太、<sup>1</sup>尾嶋正治

*In-situ* photoemission spectroscopy of diluted magnetic semiconductors (Ga,Cr)As

<sup>1</sup>The University of Tokyo, <sup>2</sup>KEK; <sup>1</sup>K. Kanai, <sup>1</sup>J. Okabayashi, <sup>2</sup>K. Ono, and <sup>1</sup>M. Oshima

1. はじめに 近年、GaAs ベースの希薄強磁性半導体(DMS)の研究が注目を集めている。中でも、(Ga,Mn)As の物性研究が盛んに行われている。一方、(Ga,Cr)As は第一原理計算によって強磁性状態がより安定であることが示されており[1]、Mn よりも多量のドーピングが可能であることから、新規希薄磁性半導体材料として期待されている。今回我々は Cr 組成の異なる(Ga,Cr)As 薄膜を作製し、結晶性を評価した。また、その場(*in-situ*)光電子分光法により価電子帯の電子状態を測定したので報告する。

2. 実験方法 GaAs(001)基板の上に Cr 組成の異なる(Ga,Cr)As を成長温度 200°C で低温 MBE 法により作製した。*in-situ* 光電子分光測定は KEK-PF BL-1C にて行った。また、(Ga,Cr)As の結晶性評価には、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)、二次イオン質量分析法(SIMS)を用いた。

3. 結果と考察 図 1 に(Ga,Cr)As の価電子帯スペクトルを示す。Cr の組成が増えるにつれて、フェルミ準位近傍の状態が増加していることが分かる。この Cr 3d 準位は、(Ga,Mn)As における Mn 3d 準位[2]よりも浅い準位に位置し、バンド計算の結果とも一致している[3]。このことは、Cr ドーピングにより強磁性状態が安定になることを示唆している。

参考文献[1] K. Sato *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 367 (2002).

[2] J. Okabayashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 233305 (2004).

[3] L. M. Sandratskii and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **67**, 214402 (2003).

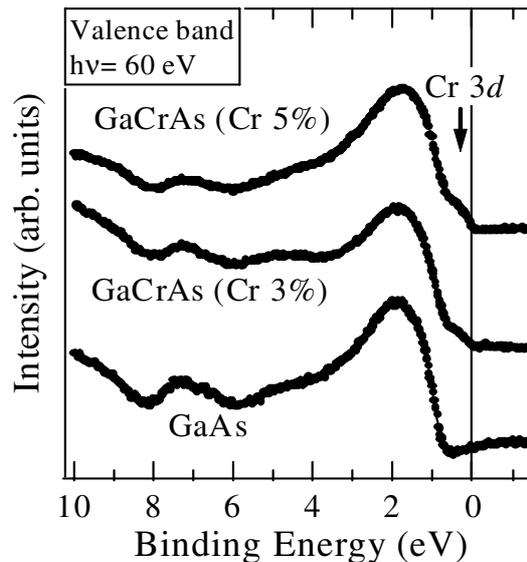


図 1. (Ga,Cr)As の価電子帯光電子スペクトル

# 放射光光電子分光による poly-Si/HfO<sub>2</sub>/Si の化学結合状態の解析：UHV アニール効果

東大院工<sup>1</sup>、STARC<sup>2</sup> 高橋晴彦<sup>1</sup>、豊田智史<sup>1</sup>、岡林 潤<sup>1</sup>、組頭広志<sup>1</sup>、尾嶋正治<sup>1</sup>、池田和人<sup>2</sup>、劉 国林<sup>2</sup>、劉 紫園<sup>2</sup>、臼田宏治<sup>2</sup>

Annealing effect of poly-Si/HfO<sub>2</sub>/Si in UHV studied by photoemission spectroscopy

The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, STARC<sup>2</sup> H. Takahashi<sup>1</sup>, S. Toyoda<sup>1</sup>, J. Okabayashi<sup>1</sup>, H. Kumigashira<sup>1</sup>, M. Oshima<sup>1</sup>, K. Ikeda<sup>2</sup>, G. L. Liu<sup>2</sup>, Z. Liu<sup>2</sup>, K. Usuda<sup>2</sup>

1. はじめに HfO<sub>2</sub> は、次世代高誘電率ゲート絶縁膜として最も注目されている材料のひとつである。しかし、高温アニールプロセスにおいて poly-Si 上部電極との界面でシリサイド化反応や HfO<sub>2</sub> 層の多結晶化が起きる、という問題があり、電流リークの原因となっている。そのため、加熱処理による化学結合状態の変化を詳細に調べる必要がある。そこで今回、poly-Si/HfO<sub>2</sub>/silicate/Si ゲートスタック構造の超高真空(UHV)中加熱における化学結合状態の変化について、放射光を用いた高分解光電子分光により調べたので報告する。

2. 実験方法 poly-Si (3 nm)/HfO<sub>2</sub> (2 nm)/silicate(0.5 nm)/Si (001)積層構造の試料を、1%HF 水溶液により表面を清浄化し、UHV 中で通電加熱を行った後、放射光光電子分光および X 線吸収分光(XAS)測定を行った。加熱温度は、600 °C、650 °C、700 °C、750 °C、800 °C とし、それぞれ 10 分間行った。

3. 結果と考察 図 1 に UHV 中 700 °C アニールを行った試料について、800 eV の入射エネルギーにより測定した Si 2p 光電子スペクトル(検出角度  $\theta = 60^\circ$ )とフィッティング結果を示す。フィッティング結果において、B は Si 基板、P は poly-Si、M はシリサイド、I は Si 酸化物成分を示している。poly-Si 電極のない HfO<sub>2</sub>/Si 構造の UHV 中加熱では、900 °C 加熱においてシリサイド化反応が報告されているが[1]、今回の poly-Si/HfO<sub>2</sub>/silicate/Si 構造の UHV 加熱では、700 °C 加熱でシリサイドが poly-Si/HfO<sub>2</sub> の界面にて形成することを見出した。また、価電子帯スペクトルおよび O K-edge 吸収スペクトルから、700 °C 加熱によって、HfO<sub>2</sub> 層の多結晶化が起きていることも確認できた。

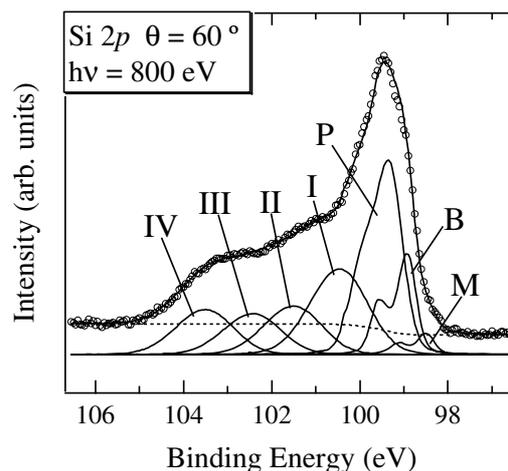


図 1. poly-Si/HfO<sub>2</sub>/silicate/Si 構造の 700 °C 加熱後の Si 2p 光電子スペクトル

[1] S. Toyoda *et al*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2328 (2004).

# La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

JASRI<sup>A</sup>, AIST<sup>B</sup>, ISSP<sup>C</sup>, Tohoku Univ.<sup>D</sup>, Tokyo Inst. of Tech.<sup>E</sup>, KEK<sup>F</sup>,  
Mikk Lippmaa<sup>C</sup>

## Magnetic domain observation in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> thin films grown on atomically stepped substrates by photoelectron emission microscopy.

The Univ. of Tokyo, JASRI<sup>A</sup>, AIST<sup>B</sup>, ISSP<sup>C</sup>, Tohoku Univ.<sup>D</sup>, Tokyo Inst. of Tech.<sup>E</sup>, KEK<sup>F</sup>;

T. Taniuchi, T. Yokoya<sup>A</sup>, T. Wakita<sup>A</sup>, H. Kumigashira, M Oshima,

H. Akinaga<sup>B</sup>, M Lippmaa<sup>C</sup>, M Kawasaki<sup>D</sup>, H. Koinuma<sup>F</sup>, K. Ono<sup>F</sup>

遷移金属酸化物薄膜は超巨大磁気抵抗効果などの物性を示し、その電気特性は薄膜の磁性や磁区構造に強く依存している。本研究では単結晶ステップ基板上に成長した La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) 薄膜について、放射光光電子顕微鏡 (PEEM) を用いて磁区構造の観察を行った。[100] 方向に原子ステップを持つ SrTiO<sub>3</sub> (100)単結晶基板の上にレーザー-MBE 法を用いて厚さ 40 nm の LSMO (x = 0.2, 0.4) 薄膜を作製した。測定は SPring-8 BL25SU および PF-AR NE1B で行った。Mn L<sub>3</sub> 吸収端 (642 eV) の円偏光を用いて、面内の磁区について観察を行った。

図 1 に室温における LSMO (x = 0.4) 薄膜の磁気イメージを示す。図 1(a)は放射光が基板のステップ方向 ([100]) に対して平行に入射したときの像である。明るい領域は磁化方向が光の入射方向に平行であり、暗い部分は反平行であることを示している。観察結果から薄膜の磁区が[100]方向に細長く伸びていることが分かった。一方、図 1(b)に示すように放射光をステップ方向に対して垂直に入射したときの像ではこのような磁気イメージは観測されなかった。以上の結果からステップ基板に成長させた LSMO 薄膜では一軸の磁気異方性を持っており、約 2~3 μm の幅を持った細長い 180° 磁区を形成していることが分かった。このような磁区構造は SrTiO<sub>3</sub> 基板表面の原子ステップによって誘起されたものと考えられる。また用いた基板の原子テラス幅が約 200 nm であることから、磁区の幅は 10 ステップ程度の大きさに相当する。

さらに、LSMO (x = 0.2) 薄膜についてもキュリー一点前後での測定を行ったので議論する。

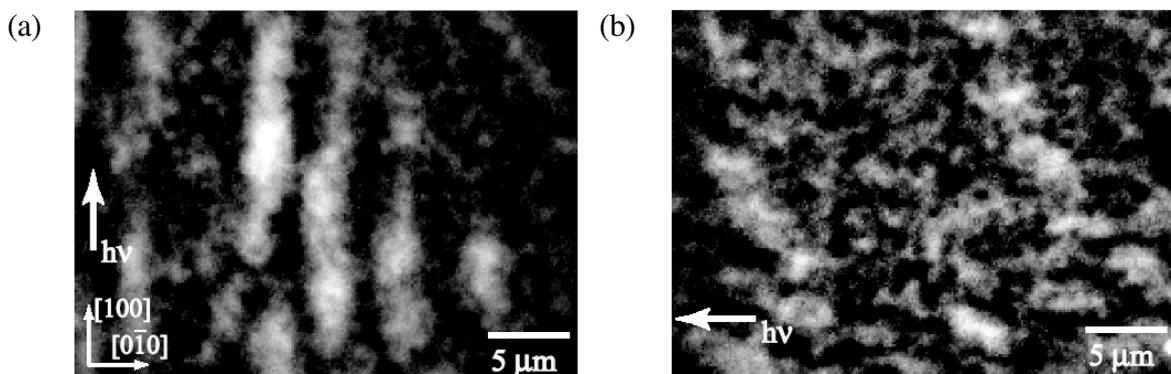


図 1 光電子顕微鏡による LSMO (x = 0.4) 薄膜の磁気イメージ。放射光の入射方向はそれぞれ試料の(a)[100]方向および(b)[010]方向。

# 遷移金属基板上に成長させた Ag ナノ薄膜の量子化電子構造 ： 角度分解光電子分光

1 2 1 2

## Quantized electronic structures in Ag nanofilms grown onto transition-metal substrates: Angle-resolved photoelectron spectroscopy

National Institute for Materials Science (NIMS)<sup>1</sup>, Kobe Univ.<sup>2</sup>

Hiroyuki Sasaki<sup>1</sup> and Akinori Tanaka<sup>2</sup>

種々の遷移金属基板上に成長させた貴金属ナノ薄膜の電子状態とその基板依存性を系統的に明らかにすることを目的として、fcc Co(111)および bcc Fe(110)、準安定相構造 fcc Fe(111)基板上にそれぞれ成長させた Ag(111) ナノ薄膜の角度分解光電子分光測定を行った。試料の作製には MBE 法を用い、Si(111)-7×7 清浄表面上に室温で 30 nm 成長させた後 450 K でのアニールを行った Cu(111)シード層を準備し、基板温度および膜厚を最適化することで fcc-like Co(111)、bcc Fe(110)、準安定相 fcc Fe(111)薄膜を得た。これらを基板として、基板温度 100 K で Ag を成長させ、420 K でアニールすることにより Ag(111) ナノ薄膜を作製した。図 1 に fcc Co(111)上に成長させた膜厚 2.5-9.0 nm の Ag ナノ薄膜についての垂直放出角度分解光電子スペクトルを示す。これらのスペクトル上にはフェルミレベル直下に Ag(111) 表面に特有のショックレー型の表面準位に起因した構造が観測された。また、その高結合エネルギー側に微細な構造が観測された。これらの微細構造のエネルギー位置が膜厚に依存していることから、Ag(111) ナノ薄膜において、Ag ナノ薄膜中の *sp* 価電子に対して量子閉じ込め効果が発現し、量子化電子準位に起因した構造が観測されたと考えられる。Ag(111)/fcc Fe(111)、Ag(111)/bcc Fe(110)系においても同様に量子化電子準位が観測された。量子化電子準位のエネルギー固有値の膜厚依存性について、それぞれの基板電子構造を考慮した Phase accumulation model でそのエネルギー位置が良く再現されることを見出した。また、Co(111)上の Ag ナノ薄膜(膜厚 5.0nm)の角度分解光電子スペクトルを図 2 に示す。角度分解スペクトルから、量子化電子準位のナノ薄膜面内水平方向の分散関係を直接的に決定し、有効質量の値を求めた。これら有効質量の値は、Ag/Co(111)系および Ag/fcc Fe(111)系においては、Ag(111)/Cu(111)系における値と比較して、膜厚の減少にともない増大している。一方、Ag(111)/bccFe(110)系においては、このような膜厚に依存した有効質量の増大は観測されなかった。以上の結果から、Ag ナノ薄膜における量子化電子準位について、基板との相互作用と、その基板依存性に着目して詳細に議論する。

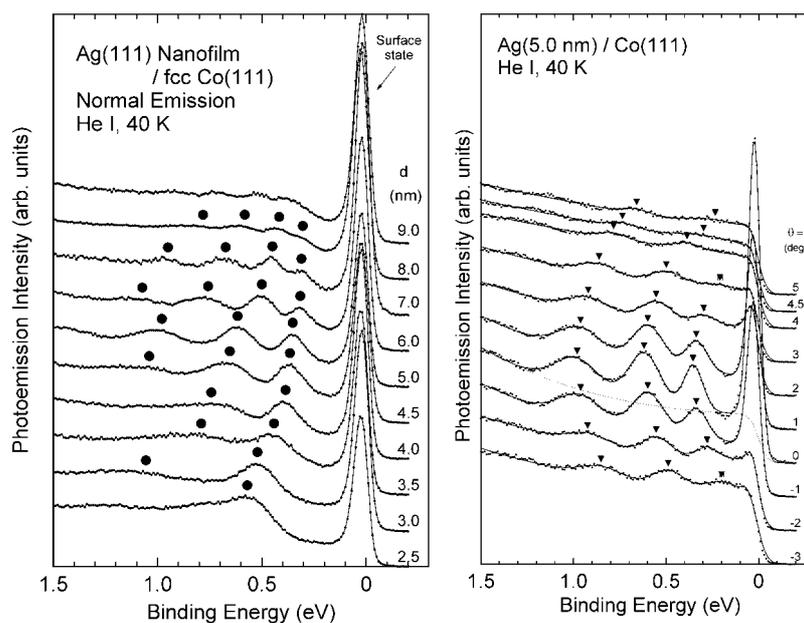


図 1

図 2

# 放射光光電子分光と X 線吸収分光を用いた SiN 薄膜の 化学結合状態とバンドオフセットの解析

## Chemical states and band offsets on SiN thin films studied by synchrotron-radiation photoemission spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy

<sup>1</sup>東大院工、<sup>2</sup>STARC <sup>1</sup>豊田智史、<sup>1</sup>岡林 潤、<sup>1</sup>組頭広志、<sup>1</sup>尾嶋正治、  
<sup>2</sup>劉 国林、<sup>2</sup>劉 紫園、<sup>2</sup>池田和人、<sup>2</sup>臼田宏治

<sup>1</sup>The Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>STARC <sup>1</sup>S. Toyoda, <sup>1</sup>J. Okabayashi, <sup>1</sup>H. Kumigashira, <sup>1</sup>M. Oshima, <sup>2</sup>G.  
L. Liu, <sup>2</sup>Z. Liu, <sup>2</sup>K. Ikeda, <sup>2</sup>K. Usuda

1. はじめに ゲート絶縁膜と Si 基板界面のバンドオフセット値は、ゲートリーク現象を理解するための重要なパラメータであり、精度良く決定することが必要不可欠である。Si 窒化膜(SiN 膜)は Si 酸化膜と同様、盛んに研究が行われているが、過去に報告されている SiN/Si 界面のバンドオフセット値においては、値にばらつきがある[1,2]。そこで、光電子分光および X 線吸収分光を用いたスペクトル解析により、SiN/Si 界面のバンドオフセット値を決定したので報告する。

2. 実験方法 KEK-PF BL-2C にて軟 X 線を光源とした光電子分光・X 線吸収分光測定により、CVD 法で作製された SiN 薄膜(膜厚 2.1, 2.9, 3.7 nm)の化学結合状態とバンドオフセットを評価した。N 1s 内殻準位、価電子帯、N 1s エネルギー損失スペクトルおよび N K-edge 吸収スペクトルを測定した。

3. 結果と考察 図 1 に 3.7-nm SiN 薄膜の価電子帯スペクトルおよび N K-edge 吸収スペクトルを示す。実験で得られた価電子帯スペクトルから水素終端 Si 基板スペクトルを差し引いて、SiN 薄膜の状態密度を抽出し、SiN/Si 界面の価電子帯オフセット値( $\Delta E_v$ )を決定した。

また、N K-edge 吸収スペクトルを伝導帯のスペクトルとしてプロットした。横軸は N 1s 内殻準位スペクトルの結合エネルギー位置を用いて校正した。1 階微分のピーク位置を伝導帯下端とし、バンドギャップ値( $E_g^{\text{SiN}}$ )を決定した。本方法では伝導帯下端の決定に任意性がないため、得られた値の正確さが向上すると期待される。

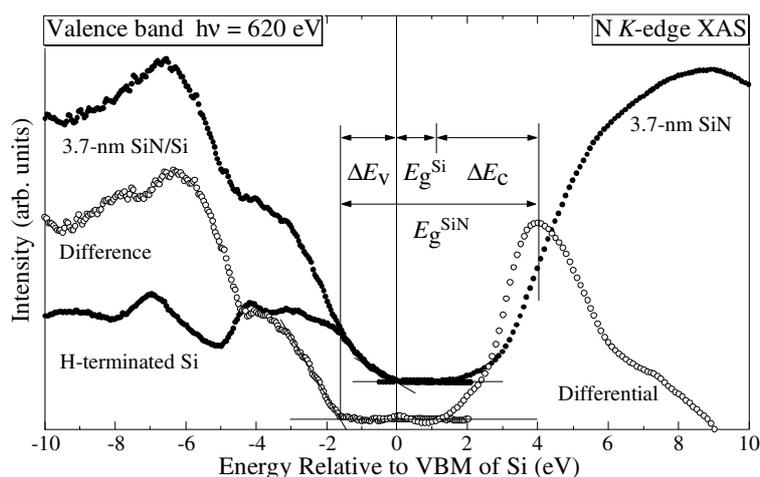


図 1. SiN 薄膜の価電子帯スペクトルおよび N K-edge 吸収スペクトル

### 参考文献

[1] J. W. Keister *et al.*, J. Vac. Technol. B **17**, 1831 (1999).

[2] S. Miyazaki *et al.*, Appl. Surf. Sci. **216**, 252 (2003).

## PF 研究会「アンジュレータ放射光による固体物性研究の展望」報告

東大新領域 藤森 淳

平成 17 年 4 月 12, 13 日, KEK 4 号館セミナーホールにおいて標記研究会が開催された。平成 17 年度に PF リングの直線部増強がおこなわれるので, それに続く挿入光源・ビームライン・測定装置の高度化は必須である。本研究会は, 直線部増強後の PF リングのアンジュレータ光を用いて行なわれる固体物性研究の進むべき方向を探り, それに必要な挿入光源とビームライン

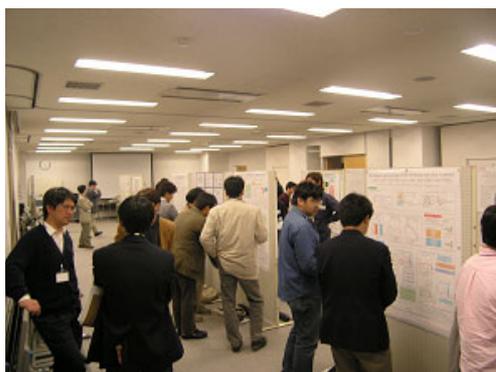


図1 ポスターセッションの様子

の性能・仕様について, ユーザーと施設のスタッフを交えて議論することを目的として開かれた。現在 PF で進行中あるいは計画中のビームライン・測定装置の高度化の報告, ユーザーからの利用計画の提案, そしてそれらに基づく議論が行なわれた。PF の軟 X 線・極紫外光の特徴を生かした研究とは何かについても議論が行われた。参加者は 77 人, 25 件のポスター発表がなされ, 盛況な PF 研究会となった (図 1)。

最初のセッションでは, 建設が進められてきた BL-28 の近況と, 角度分解光電子分光測定が開始されたとの報告がなされ, 今後, 角度分解光電子分光を用いた物性研究が発展していくことが示された。次に, ナノ構造物質等新規物質に対する放射光光電子分光の応用についての発表が続き, その有用性が示された。その後のポスターセッションでは, 学生を中心とした発表がなされ, 活発な雰囲気の中で VUV/SX を用いた物性研究の将来が明るいことが認識された。続くセッションでは, 円偏光を利用した XMCD, PEEM による磁性研究の最先端の発表がなされ, 放射光ビームの集光, 測定器側での微小部検出技術の向上を背景としたマイクロな磁気構造の議論が行われた。夕方の懇親会には若手研究者や大学院生も多く参加し, 野村主幹の挨拶にはじまり, 歓談を交えた交流がなされた。翌日は, 偏光スイッチング機能を備えた挿入光源の設計, 新しいビームラインの建設計画について議論が行われ, その後, 軟 X 線を利用した研究発表が続いた。その場 (in-situ) 測定光電子分光の有用性, 発光分光による物性研究も紹介された。総合討論として, 新しいビームラインに要求される光のエネルギー範囲や, 挿入光源のスイッチングに対応した分光光学系の設計に関して意見が交換された。最後に, ベストポスター賞として, 東大工の近松彰氏, 物材機構の佐々木洋征氏が表彰され, 賞状と賞品が授与された (図 2)。両氏の今後の活躍に期待したい。



図2 ベストポスター賞表彰を受ける近松氏(東工大)

今回は、新 BL-28 の建設が順調に進行中のために、そこで出始めた成果や今後の利用についての議論で特に活気が見られた。また、将来の BL-16 建設に向けての具体的な検討の進展に対しても、ユーザーの期待が高まっていた。VUV/SX 分野の特色のひとつとして若手研究者の活躍の目覚ましさが挙げられるが、今回も若い研究者が多く参加した研究会であった。現在の UV/SX 分野のアクティビティを更に向上させるため、新しいビームライン建設の必要性を認識する研究会となった。分野のさらなる発展を可能にさせる PF でのビームライン建設準備と、それに見合うアウトプットを出せるユーザーグループの準備ができていることが本研究会により示された。

本研究会は、2003 年 12 月に開かれた PF 研究会「ナノテクノロジーと高分解能光電子分光」と同様 PF 懇談会 4 ユーザーグループ（固体分光 I, II, 量子ナノ分光, 表面化学）の共同で開催し、尾嶋、近藤（東大）、加藤（弘前大）、小野、柳下、小出、伊藤（PF）の各氏と共同で提案と運営を行なった。最後に、本研究会の実行委員（組頭、岡林、吉田、久保田の各氏）及び研究会準備、進行を助けていただいた PF の事務スタッフ、学生諸氏に感謝する。