

Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ 薄膜の放射光光電子分光による電子状態解析

東大工¹, 東大院工², 東大院理³, 東大物性研⁴, 東大新領域⁵, 東北大金研⁶, 物材機構⁷

○ 岡野 圭央¹, 摩庭 篤², 和達 大樹³, 大久保 勇男^{1,2}, 組頭 広志^{1,2}, 尾嶋 正治^{1,2}, Mikk Lippmaa⁴, 藤森 淳^{3,5}, 川崎 雅司⁶, 鯉沼 秀臣⁷

1. 緒言 ペロブスカイト型遷移金属酸化物Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ (PCMO) は次世代不揮発性メモリ RRAM (Resistance Random Access Memory) 素子の材料として注目されている物質である。しかしながら、電界誘起抵抗変化 (Colossal Electro Resistance : CER) 現象の起源については電極との界面とする説、あるいは電荷整列の破壊のようなバルク本来の現象とする説等、諸説あるが、その詳細は理解されていないのが現状である。そこで本研究ではCER 現象機構解明のために、まず薄膜自体の電子状態について知見を得るため、レーザー-MBE (分子線エピタキシー) 法を用いて原子レベルで平坦な表面と高い結晶性を持つPCMO単結晶薄膜をLaAlO₃ 基板上に作製し、Ca 置換によるキャリア濃度制御を行った薄膜について*in-situ* 放射光光電子分光を行うことによって電子状態の解明を試みた。

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。LaAlO₃ 基板上にPCMO 薄膜 ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) を基板温度400 °C、酸素分圧10⁻⁴ Torr の条件下で作製し、*in-situ* 放射光光電子分光測定を行った ($h\nu = 600\text{eV}$)。作製した薄膜は原子間力顕微鏡 (AFM) によって表面モフォロジーを、X線回折により結晶性を評価した。また、電気抵抗測定 (PPMS) と超伝導量子干渉素子 (SQUID) で電氣的・磁氣的特性を評価した。

3. 結果と考察 図1にPCMO ($x = 0.5$) のAFM像を示す。成長条件を最適化することにより、各組成においてステップ&テラス構造を有する原子レベルで平坦なエピタキシャル薄膜 (ステップ高さ0.4~0.8nm) を作製することに成功した。図2に作製したPCMO 薄膜の価電子帯光電子スペクトルを示す。Caドープ量の増加とともにCa 3*p* ピーク強度は増加し、Pr 5*p* ピーク強度は減少するという系統的な変化が観察され、作製した薄膜の組成が制御されていることが分かる。

また、フェルミ準位 (E_F) 近傍に注目すると、 E_F から1 eV にかけてMn 3*d e_g* に由来する状態が存在している。 E_F 付近にエネルギーギャップが観測されていることは作製したPCMO薄膜が全組成領域で常磁性絶縁体であることとよく一致する。また、バルク試料の結果との比較により、薄膜においてはこの*e_g* 状態の強度が大幅に減少していることが明らかになった。この*e_g* 状態強度の減少は基板応力による電荷整列の抑制に起因していると考えられる。今後、機構解明に向けて、電圧印加前後で抵抗を変化させた状態での電子状態解析などを行うことにより、CERの機構を解明することで高性能素子の開発が可能になると考えられる。

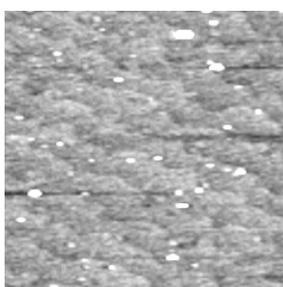


図1. Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ 薄膜の AFM 像 (1μm×1μm)

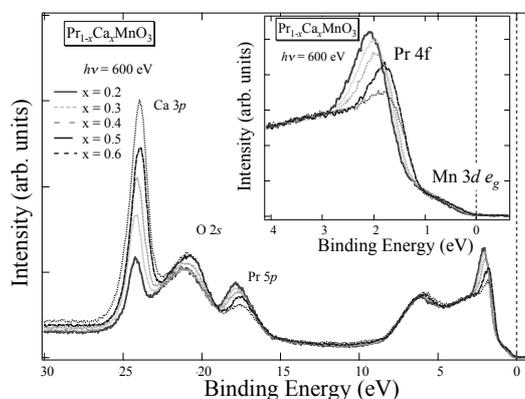


図2. PCMO の価電子帯スペクトル