

## YAlO<sub>3</sub> 基板上における Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の結晶成長 Crystal growth of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on YAlO<sub>3</sub> Substrates

林佑太郎<sup>1</sup>, 黒田卓司<sup>2</sup>, 中村拓未<sup>2</sup>, 隅田貴士<sup>1</sup>, 岩田展幸<sup>3</sup>, 山本寛<sup>3</sup>

\*Yutaro Hayashi<sup>1</sup>, Takuji Kuroda<sup>2</sup>, Takumi Nakamura<sup>2</sup>, Takashi Sumida<sup>1</sup>, Nobuyuki Iwata<sup>3</sup>, Hiroshi Yamamoto<sup>3</sup>

Abstract: Undertake the annealing process to obtain step-terraces structure of *c*-cut YAlO<sub>3</sub> (YAO). Particulates appeared at 900°C at 12hour and 700~950°C at 6hour on *c*-cut YAO. The single step lattice height (0.37nm) is observed at 900~950°C at 6hour and particulates were appeared. Particulates did not exist in 1000°C and 6 hours, however, the bunching step appeared by the place. The step with low height was obtained in 900°C at 3hours. Particles evaporated in 900°C at 24 hours and the step of the height of 0.13~0.49nm was obtained.

### 1. 背景・目的

強磁性(Ferromagnetism : FM)/反強磁性(Antiferromagnetic : AFM)積層膜界面における磁気的交換相互作用によって、FM の磁化曲線がシフトすることが知られている。このシフトする磁場を交換バイアス磁場( $H_{EB}$ )と呼ぶ。Meiklejohn-Bean によると、 $H_{EB}$  は積層膜界面における AFM のスピンの大きさに比例する<sup>[1]</sup>。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は電気磁気効果(ME)を示す反強磁性体である。単結晶と同等な薄膜を作製すると必ず表面はステップ-テラス構造を示す。ほとんどの AFM 材料ではステップによって高さの異なったスピンは反強磁性的に配列している。一方、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が単結晶の場合、*r* 面はその表面がステップ-テラス構造を示したとしても、すべての面でスピンは 2 次元的な強磁性的配列をしている。よって、大きな  $H_{EB}$  を得る可能性があり、電界で制御可能である。そのためには、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜表面が原子レベルで平坦である必要がある。

これまで、サファイア基板上に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を成膜することにより、結晶成長を解析してきた。バルク単結晶では *r* 面の表面エネルギーが最も低く、*r* 面配向膜が最も平坦になると予想できる<sup>[2]</sup>。しかしながら *c* 面配向の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜が最も平坦である結果を得た<sup>[3-5]</sup>。両者の配向膜において、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とサファイア基板の約 4% と大きい格子ミスマッチを緩和する必要がある。*r* 面配向膜では、表面エネルギーの最も低い *r* 面が表面となるために、溝の発生によって、*c* 面配向膜では双晶を含むことで格子ひずみを緩和した。そこで YAlO<sub>3</sub>(YAO)上に下部電極として Ca<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(CCMO)を成膜する。それにより Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との格子ミスマッチを緩和すると共に、電界を印加し最表面スピン配列を電界で制御できる可能性がある。

本研究では、*c* 面 YAO 基板のアニール条件の探索を行った。また、YAO 上に成膜した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜について

も報告する。

### 2. 実験方法

*c*面 YAO 基板をアセトン、エタノール中で超音波洗浄した後、熱処理(アニール)を行った。アニール温度は、(a)700°C、(b)900°C、(c)950°C、(d)1000°C、アニール時間を6時間とした。また、900°Cでは、熱処理時間を(b-1)3時間、(b-2)6時間、(b-3)12時間、(b-4)24時間で行った。アニールはすべて大気中で行った。

### 3. 結果

図1に6時間でアニール処理した*c*面 YAO 基板表面像(2×2μm<sup>2</sup>)を示す。アニール温度(a)700°Cでは粒子と高さ0.26nmのステップが確認できた。粒子の高さと幅は1.1nm、100nmであった。(b,c)900°C~950°Cではユニットステップの平均高さ0.33nmのステップと無数の粒子を確認した。900°Cでの粒子の高さと幅の平均は約0.93nm,39.76nmであった。950°Cでの粒子の高さと幅の平均は約1.18nm,60.79nmであった。(d)1000°Cでは、直線状のステップと球状のステップを交互に確認できた。しかし、直線状のステップはユニットステップの平均高さが0.74nmでバンチングしていた。

図2にアニール温度900°Cで時間ごとの*c*面 YAO 基板表面像(2×2μm<sup>2</sup>)を示す。熱処理時間、(b-1)3時間では粒子は存在しなかった。発生したステップの高さは約0.2nmであった。(b-3)12時間では無数の粒子を確認した。粒子の高さと幅を確認すると2.8nm、63.2nmであった。(b-4)24時間では粒子は存在しなかった。表面はステップが確認できた。しかし、ステップの高さは0.13~0.49nmと場所により異なっていた。

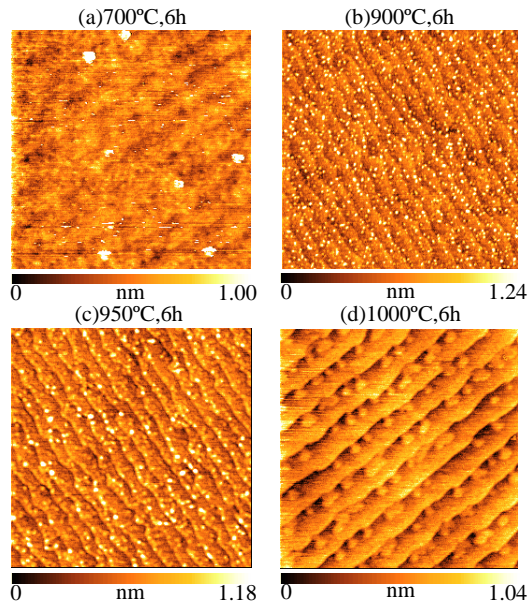


図1 アニール温度ごとのc面 YAO 基板表面像(2×2μm<sup>2</sup>)  
700°Cでは粒子とステップを確認した。900°C-950°Cではステップと無数の粒子を確認した。1000°Cでは直線状のステップはバンチングしていた。

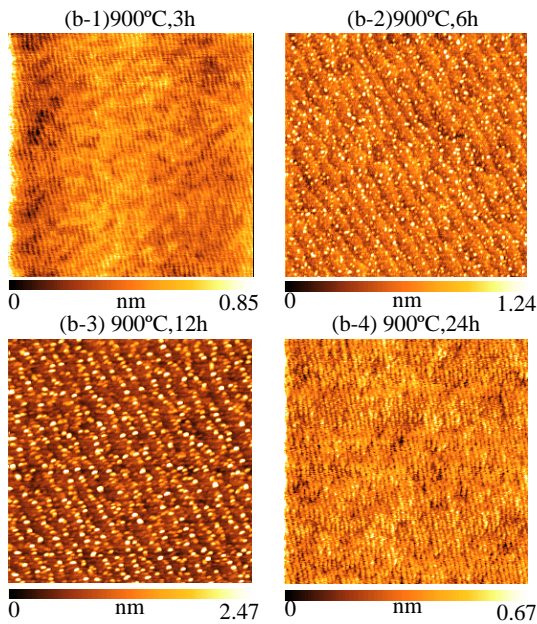


図2 アニール時間ごとのc面 YAO 基板表面像(2×2μm<sup>2</sup>)  
3時間では高さ0.2nmのステップを確認した。12時間では無数の粒子を確認した。24時間では粒子は存在しなかった。

#### 4. 考察

図1より、アニール温度を高くした場合粒子が発生していた。しかし、1000°Cでは粒子は存在していなかった。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点を考慮すると、それぞれ2425°C,2072°Cである。よって、この粒子はアニール処理することによって発生したAlO<sub>x</sub>である可能性がある。また、1000°Cではステップはバンチングしていた。

アニール温度を高くすると原子の拡散距離が長くなるためであると考えている。

図2について考える。c面 YAO の1ユニットステップの平均高さは0.37nmである。アニール時間が3時間の場合、基板表面に0.2nmと低いステップが形成された。ハーフユニットの高さであることからYOまたは、AlO<sub>2</sub>面が形成されたと考えている。アニール条件900°C,6時間では、ユニットステップの平均高さが0.33nmであった。しかし粒子が存在していた。粒子が存在しなければ、最適な表面が得られる。よって、原子の拡散時間を長くし粒子を気化させようと考えた。しかし、24時間では予想した基板表面は得られなかった。これは、長時間のアニールにより基板の最表面がハーフユニットの高さで重なったためであると考えている。よって、時間に対する表面の変化について考える。アニール条件900°Cで6時間と12時間では粒子の高さが異なる。平均して6時間では0.93nm,12時間では2.45nmである。長時間のアニールでは、粒子が大きくなるのがわかった。粒子はAlO<sub>x</sub>であるとする成長過程で、酸素欠損を起こしていると考えている。900°C,24時間でステップが空孔になっている箇所は酸素原子が存在しない場所であると考えている。

#### 5. まとめ

c面 YAO 基板の熱処理最適条件探索を行った。アニール条件700°C,6時間ではステップと粒子を確認した。900°C-950°Cではステップと700°Cの場合と比べて数十倍の数の粒子を確認した。1000°Cでは粒子は存在せず、テラス以外のステップはバンチングしていた。これは、アニール温度が高くなると原子の拡散距離が長くなったためであると考えている。また、熱処理温度900°C,3時間では粒子が確認できず、ステップの高さは0.2nmと低かった。12時間のアニール処理ではステップが確認できず粒子が確認できた。24時間では粒子は確認できず場所によって大きく異なるステップが確認できた。これは酸素欠損が原因であると考えている。

#### 6. 参考文献

- [1]X.Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**(2006)202508
- [2]D.Scarano *et al.*, J. Electron Spec. Rel. Phenomena 64-65 (1993) 307.
- [3]N. Iwata, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 11PG12.
- [4]N. Iwata, *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1454** (2012) 33.
- [5]T. Kuroda, *et al.*, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **37** (2012) 385