

YAlO₃ 基板上への *r* 面 Cr₂O₃ 薄膜の作成と評価

Creation and evaluation of Cr₂O₃ thin film *r*-plane to the YAlO₃ substrate

*林佑太郎¹, 中村拓未¹, 隅田貴士², 橋本浩佑², 永田知子³, 山本寛³ 岩田展幸³
 *Yutaro Hayashi¹, Takumi Nakamura¹, Takashi Sumida², Kosuke Hashimoto²
 Tomoko Nagata³, Hiroshi Yamamoto³, Nobuyuki Iwata³

Abstract: Cr₂O₃ thin films were grown on a surface treated YAlO₃ (YAO) (001) substrate. The YAO (001) substrate was soaked in a 12M(5M) NaOH solution, and ultrasonic treatment was carried out for 60(15)minutes to etch a AlO₂ layer. The etched substrate was annealed at 1000°C for one hour. The Cr₂O₃ thin films were deposited at using off-axis DC-RF magnetron sputtering method. The YAO substrate was soaked in 5M NaOH solution, showed step-terrace structure. however the image by friction force microscopy (FFM) mode indicated the remaining of AlO₂ layer. The YAO substrate was soaked in 12M NaOH solution, showed step-terrace structure of 1unitstep high. The surface of each Cr₂O₃ grain was quite flat with atomic level although deep trenches were created between grains. The pole figure image showed one-fold-axis peak. According to the 2 theta value, this peak may be at (119) point, indicating the formation of *r*-oriented Cr₂O₃ film.

1. 背景・目的

強磁性体 (Ferromagnetism : FM)/反強磁性体 (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交換バイアス磁場(H_{EB})が報告されている. H_{EB} は積層膜界面における AFM 表面のスピン大きさに比例する^[1]. 本研究では, FM 層として Fe,Co,Ni 等, AFM には Cr₂O₃ を用いる. Cr₂O₃ は電気磁気効果を示すため, 電界印加によって H_{EB} の大きさを制御できる可能性がある.

本積層膜をアプリケーションに応用するには, i) 電極の挿入と, サファイア基板上に積層した際, 大きな格子ミスマッチが原因で ii) Cr₂O₃ 薄膜に発生した数十 nm の溝を除去する必要がある^[2]. よって, 豊富な電極選択が可能斜方晶構造を持つ *c* 面 YAlO₃(YAO)基板を用いた. 面内格子ミスマッチは, -4.29%, 0.92%である. コランダム構造を持つ Cr₂O₃ 薄膜が斜方晶系 YAO 上に成長するか模索した.

2. 実験方法

2.1 基板処理

*c*面YAO基板をアセトン, エタノール中で超音波洗浄した. 12M(5M)のNaOH水溶液で1時間(15分)エッチングを行い, エタノールで5分超音波洗浄を行った. その後1000°C, 1時間で熱処理(アニール)を行った. アニールはすべて大気中で行った.

2.2 Cr₂O₃成膜

基板処理後の*c*面YAO基板上にDC-RFマグネトロンスパッタ法によりCr₂O₃の成膜を行った. 成膜条件として80(W), DCを0.04(A), 成膜温度580°C, O₂/Arを2/8(ccm)で流入し0.3(Pa)中で2時間成膜を行った. 後酸素0.1MPa中で降温した.

2.3 評価

走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy; SPM)においてAtomic Force Mode:(AFMモード), Friction Force Microscope: (FFMモード)によりアニール処理後の*c*面YAO基板表面像, および成膜後のCr₂O₃薄膜表面像を観察した. 結晶構造解析をX線回折装置(Bruker D8 discover)を用いて行った.

3. 結果

3.1 基板処理

図1に5Mでの基板処理後の*c*面YAO基板の(a)AFM像, (b)FFM像, (c)AFM+FFM像を示す. 基板表面はYAOハーフユニットのステップが混在したステップテラス構造を示した. FFMでの表面像の結果より, 一つのテラスには2つの異なる層が観測された.

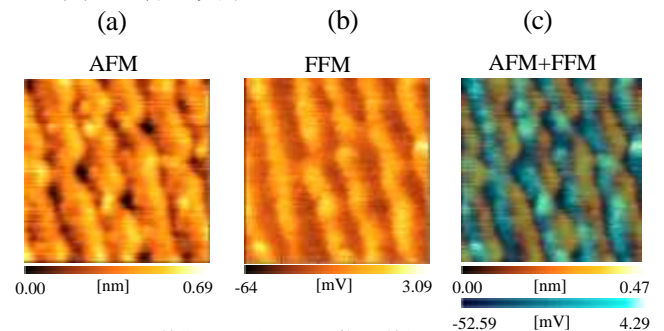


図1 5Mでの基板処理後の表面像. 基板表面はハーフユニットのステップテラス構造を示した.

図2に12Mでの基板処理後の*c*面YAO基板の(a)AFM像, (b)FFM像, (c)AFM+FFM像を示す. 基板表面はYAO1ユニットのステップテラス構造を示した.

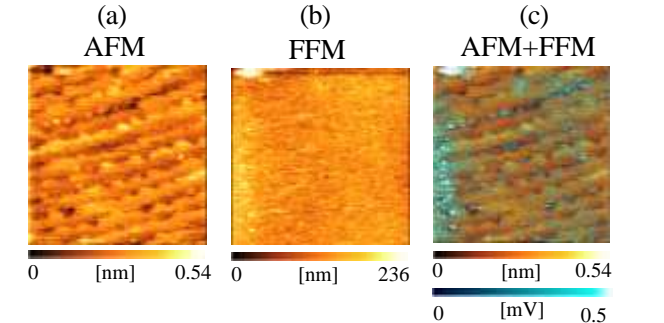


図2 12Mでの基板処理後の表面像. 基板表面はYAO1ユニットのステップテラス構造を示した.

3.2 Cr₂O₃成膜

図3に成膜後の薄膜表面像とラインプロファイルを示す. 薄膜表面には深さ36nmの深い溝が発生していたもの

の、各グレインの表面はユニットステップを示し原子レベルで平坦であった。

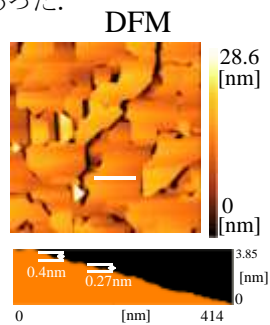


図3 Cr₂O₃/YAO薄膜表面像(2×2μm²)とラインプロファイル. 36nmと深い溝が存在したが、各グレインは原子レベルで平坦となっていた。

図4にCr₂O₃薄膜の2θ-θパターンを示す。基板ピーク(○)の高角側に薄膜ピークを確認した。格子間隔は0.36 nmであり、バルクの格子定数と一致したr面配向Cr₂O₃が成長していることがわかった。

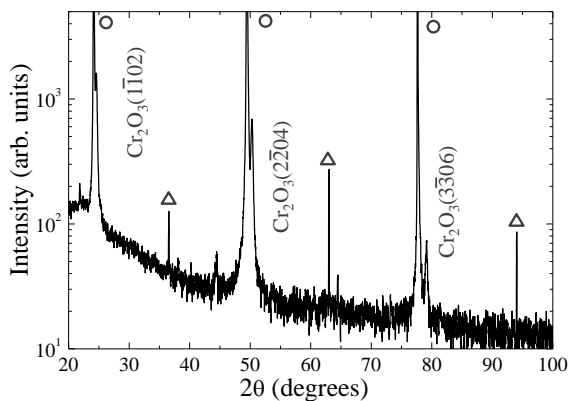


図4 c面YAO基板上に成膜したCr₂O₃薄膜のXRD 2θ-θパターン。基板ピークの高角側に薄膜ピークを確認した。○は基板ピーク、△は基板の酸素欠損によるピークと考えている。

Cr₂O₃薄膜の2θ=73.7-74.3でのpolefigureを図5に示す。これは2次元ディテクターを用いて、2θを74°χを46°に固定しφを360°回して測定した。φが180°の付近に一回軸のピークを確認した。(赤丸)

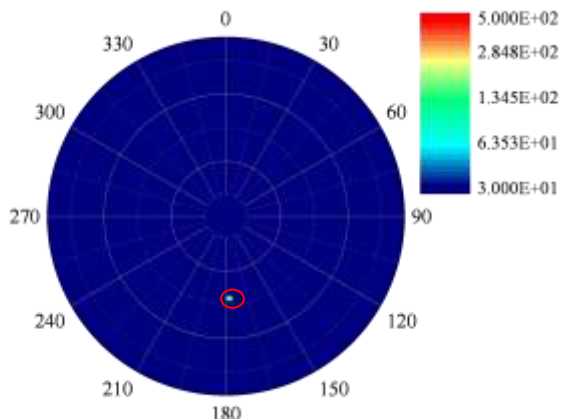


図5 c面 YAO 基板上に成膜した Cr₂O₃ 薄膜の polefigure. 図中赤丸に一回軸のピークを確認した。

4. 考察

図3より、1つのグレインは平坦性の高い表面となっていたが、36nmの深い溝も観測された。これは格子間隔がバルクと一致したため、YAO基板の格子ミスマッチを緩和するようにCr₂O₃が成長したためであると考えている。

図5のpolefigureの図より一回軸のピークを確認した。このピークは測定した2θより(119)面のピークである可能性がある。(119)面は4回軸で考えると、r面からa軸を17.5°、b軸を51.4°傾けた面である。r面に垂直なベクトルを回転軸としr面を360°回す。(119)面は1回軸を有する。YAO基板上に成膜したCr₂O₃はr面配向して成長したと考えられる。YAOの結晶構造は斜方晶であり、擬似ペロブスカイト構造と考えても良い。一方Cr₂O₃はコランダム構造で全く異なる結晶構造を持つ。コランダム構造のr面は二次元的に見れば擬似ペロブスカイト構造の(100)面と同等と考えて良い。二次元的な格子整合のみを考慮してYAO上にCr₂O₃薄膜がr面配向したことは、結晶成長の観点から見るとコランダム構造を持つあらゆる酸化物の結晶成長に関して可能性を大きく飛躍させるものである。

5. まとめ

c面YAO基板上へのCr₂O₃薄膜成膜を行った。5MでのNaOHでの基板処理後のc面YAO基板表面はハーフユニットのステップテラス構造を示した。12MでのNaOHでの基板処理後のc面YAO基板表面はYAOユニットステップ高さのステップテラス構造を示した。

ステップテラス構造を示したYAO基板上にCr₂O₃薄膜を成膜した。薄膜表面には深さ36nmの深い溝が発生していたものの、各グレインの表面はユニットステップを示し原子レベルで平坦であった。Cr₂O₃薄膜の2θ-θパターンより基板ピークの高角側に薄膜ピークを確認した。格子間隔は0.36nmであり、バルクの格子定数と一致したr面配向Cr₂O₃が成長していることがわかった。polefigureの図より一回軸のピークを確認した。このピークは測定した2θより(119)面のピークである可能性がある。(119)面は4回軸で考えると、r面からa軸を17.5°、b軸を51.4°傾けた面である。r面に垂直なベクトルを回転軸としr面を360°回す。(119)面は1回軸を有する。YAO基板上に成膜したCr₂O₃はr面配向して成長したと考えられる。

当日はFMおよび電極層CCMOを含む積層膜についても報告する。

6. 参考文献

- [1]X.Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**(2006)202508.
- [2]Nobuyuki Iwata *et al.*, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Phys.51 (2012) 11PG12.