

c 面および *r* 面 LiNbO₃ 基板上における Cr₂O₃ 薄膜の結晶成長および磁気特性 Crystal Growth and Magnetic Property of Cr₂O₃ Thin Films on *c*- and *r*- LiNbO₃ Substrates

○ 中村拓未¹, 林佑太郎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,
*Takumi Nakamura¹, Yutaro Hayashi¹, Takashi Sumida², Kosuke Hashimoto²,
Tomoko Nagata³, Hiroshi Yamamoto³, Nobuyuki Iwata³,

Abstract: Cr₂O₃ thin films are deposited on LiNbO₃(LNO)(0001) and (1-102) substrates using DC-RF magnetron sputtering method. The LNO substrates are annealed in air at 1200°C for 6 hours, for (0001) plane and (a)750°C for 6 hours or (b)900°C for 12 hours for (1-102) plane. On LNO(0001), Cr₂O₃ thin film grew with the spherical shape having a diameter of 50 nm. On LNO(1-102), anisotropic grains were observed along the step of the substrate. These results are discussed from the view of the crystal structure and anneal condition of the substrate.

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^[1]. Cr₂O₃ は電気磁気(ME)効果を示す反強磁性体であるため, Cr₂O₃ 最表面のスピンの大きさを電界印加により制御できる. このため, 電界印加により FM の磁化を反転させられる可能性がある. ただしそのためには, Cr₂O₃ 薄膜表面が原子レベルで平坦であり, 単一グレインで構成されている必要がある.

これまで, DC-RF マグネトロンスパッタ法を用いて *r* 面および *c* 面サファイア基板上に Cr₂O₃ 薄膜を作製し, それぞれの結晶成長の違いについて解析を行ってきた.^[2,3] 逆格子マップの結果から *c* 面配向膜は双晶を含むことが分かった. *r* 面配向 Cr₂O₃ 薄膜表面では, 双晶が観測されないものの, 15-30nm の深い溝が発生した. Cr₂O₃ の双晶は Cr のディスロケーションにより起こるが, *r* 面は Cr と O が交互に並ぶ構造であり, Cr がディスロケーションすると表面エネルギーが高くなってしまいうため双晶は発生しにくい. しかしサファイア基板との格子ミスマッチが大きい(+4.01%, +4.34%), 溝が発生してしまう. これに対し, *c* 面は Cr がディスロケーションしても表面エネルギーが変化しないため双晶が発生しやすい. また格子ミスマッチが大きい(+4.01%)多数のグレインに分かれ, 双晶が発生してしまう. つまり, *r* 面に関しても *c* 面に関しても格子ミスマッチを小さくすることが重要である.

そこで本研究では, 格子ミスマッチの小さい基板として LiNbO₃(LNO)基板を選択し, *c* 面での双晶の発生,

r 面での溝の発生を抑えることを目的とした. LNO の結晶構造は Cr₂O₃ が属すコランダム構造に似たイルメナイト構造である. Cr₂O₃ との格子ミスマッチは, *c* 面では-3.77%, *r* 面では-3.77%, -2.52%である.

2. 実験方法

c 面, *r* 面 LNO 基板をアセトン 5 分, 15 分, エタノール 5 分で超音波洗浄を行った. 熱処理条件として, *c* 面では 1200°C, 6 時間, *r* 面では(a) 750°C, 6 時間, (b)900°C, 12 時間大気中で熱処理を行った. DC-RF マグネトロンスパッタ法を用いて, それぞれの LNO 基板上に Cr₂O₃ 薄膜を成膜した. 成膜条件は *c* 面では基板温度 620°C, *r* 面では 580°C, 導入ガス O₂/Ar 比を 0.25 (2/8ccm), 成膜時間は 2 時間とし, 成膜後酸素 0.1MPa 中で温度を低下させた.

3. 結果

c 面 LNO 基板上に作製した Cr₂O₃ 薄膜表面像および XRD(2θ - θ)を図 1 に示す. 薄膜表面像より, 粒径約 0.5 μ m の丸いグレインが成長しており, 粒界に深さ約 3nm のホールを確認した. また表面には全体的に微粒子が分布していた. XRD(2θ - θ)パターンより, 基板ピークの高角側に Cr₂O₃ のピークを確認した. (00012)ピークから格子間隔を計算したところ, 0.2280nm と算出され *c* 面 Cr₂O₃ のバルク値と誤差 0.6%でほぼ一致した. 結晶性の指標となる半値幅(FWHM)は 0.293°となった. また基板ピークの低角側に原因不明のピークが観測された.

図 3 に *r* 面 LNO 基板上に成膜した Cr₂O₃ 薄膜表面像を示す. (a)750°C, 6 時間で熱処理した基板には約 20nm, (b)900°C, 12 時間では約 60nm の深い溝がグレイン間に発生したものの, 一つのグレイン表面だけをみると, どちらの熱処理条件でも nm オーダーで平坦であった. また, (b)では幅約 0.4 μ m, 長さ 4 μ m 以上の

1: 日大理工・院 (前)電子工学専攻 2: 日大理工・学部 電子工学科 3: 日大理工・教員 電子工学科

一方向に長い一軸異方性を持ったグレインが成長した。図 4 に r 面 Cr_2O_3 薄膜の XRD(2θ - θ)パターンを示す。基板ピークの高角側に Cr_2O_3 のピークを確認した。Nelson-Riley 関数から(1-102)の格子間隔は 0.3633nm と算出され、 r 面 Cr_2O_3 のバルク値とほぼ一致した。また FWHM は 0.507° となった。

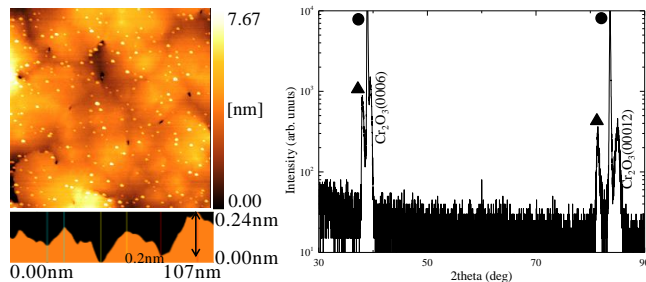


図 1 (左) c 面 LNO 基板上に成膜した Cr_2O_3 薄膜表面像 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)。粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の丸いグレインが成長しており、粒界に約 3nm のホールを確認した。(右) c 面 LNO 基板上に成膜した Cr_2O_3 薄膜の XRD(2θ - θ)パターン。黒丸は基板ピークを示す。基板ピークの高角側に Cr_2O_3 のピークを確認した。三角は原因不明のピークを示す。

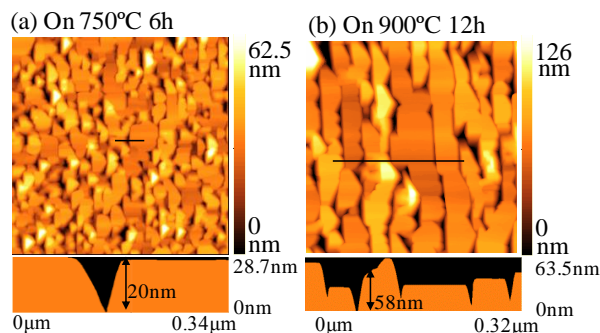


図 3 (a) 750°C , 6h, (b) 900°C , 12h アニール後の r 面 LNO 基板上に成膜した Cr_2O_3 薄膜表面像 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)。細長いグレインが成長し、グレイン間に(a) 20nm , (b) 58nm の深い溝が発生していたものの、単一グレインの表面は nm オーダーで平坦だった。

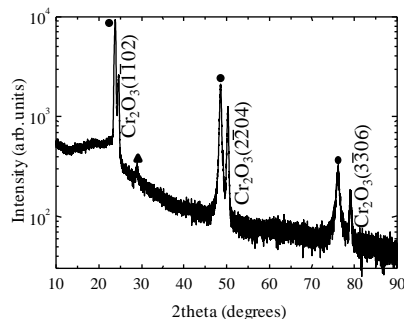


図 4 r 面 LNO 基板上に成膜した Cr_2O_3 薄膜の XRD(2θ - θ)パターン。黒丸は基板ピークを示す。基板ピークの高角側に Cr_2O_3 のピークを確認した。三角は原因不明のピークを示す。

4. 考察

c 面 LNO 基板上の Cr_2O_3 薄膜の表面には微粒子が観

測された。 c 面では 1200°C の高温で熱処理を行ったため、Li の高い蒸気圧が原因で、Li-Cr-O に起因する酸化物が成長し、微粒子となって薄膜表面に現れたと予想している。

r 面 LNO 基板上の Cr_2O_3 薄膜は、LNO 基板を高温、長時間熱処理した場合、異方性の強いグレインで構成されていた。 r 面 LNO 基板の格子ミスマッチは、 -3.77% 、 -2.52% と異方性を持っている。よって格子ミスマッチが大きい方向には格子歪みの影響を受けて溝が発生し、逆に小さい方向には格子歪みの影響が少ないため、溝が発生しにくく、一軸異方性のある長いグレインが成長したと考えている。低温・短時間の熱処理では異方性を持つグレインが観測されなかったため、LNO 基板のグレイン構成にも依存していると考えている。また、本研究ではサファイアより格子ミスマッチの小さい LNO 基板を用いたものの、XRD 測定から c 面上でも r 面上でも Cr_2O_3 薄膜は格子ミスマッチを緩和して成長したことが分かった。したがって、 c 面での双晶の発生、 r 面での溝の発生を抑えるためには、より格子ミスマッチの小さい基板を用いることが有用である。また、薄膜の表面形状は基板の熱処理条件にも依存することが分かったため、熱処理条件の最適化も有用である。

5. まとめ

c 面および r 面 LNO 基板上に Cr_2O_3 薄膜を作製した。 c 面配向 Cr_2O_3 薄膜では双晶が発生し、 r 面配向 Cr_2O_3 薄膜では、異方性の強いグレインが深い溝を隔てて成長していた。より格子ミスマッチの小さい基板を探索すると共に、熱処理条件の最適化を行う必要がある。当日は磁気特性も合わせて報告する。

6. 参考文献

- [1] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. **5** (1956) 1413-1414.
- [2] N. Iwata, T. Asada, S. Ootsuki, and H. Yamamoto, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1034** (2008) K10-67.
- [3] N. Iwata, T. Asada, K. Nagase, T. Yamada and H. Yamamoto, Physica C **463-465** (2007) 1005-1008.