Al₂O₃(1-102)基板および YAlO₃(001)基板上での Cr₂O₃ 薄膜成長 Cr₂O₃ Thin Growth on Al₂O₃(1-102) and YAlO₃(001)

平戸剛志¹, 隅田貴士², 橋本浩佑², 福井慎二郎², 柳原康宏¹, 永田 知子³, 山本 寛³, 岩田 展幸³ Tsuyoshi Hirato¹, Takashi Sumida², Kosuke Hashimoto², Shinjiro Fukui², Yasuhiro Yanagihara¹, Tomoko Nagata¹, Hiroshi Yamamoto¹, Nobuyuki Iwata¹

Abstract: We report the crystal structures analyses of Cr_2O_3 thin films grown on $Al_2O_3(1-102)_h$ and $YAIO_3(YAO)(001)_O$ using DC-RF magnetron sputtering method. The subscripts of *h* and *O* indicate an expression of hexagonal and orthorhombic crystal structure. Surface roughness *R*a of 2×2µm² is approximately 1.0 nm grown both on sapphire and YAO substrates. In both cases x-ray diffraction 2θ - θ pattern exhibit the growth of *r*-oriented Cr_2O_3 thin films. Single domain Cr_2O_3 thin films grow on $Al_2O_3(1-102)_h$ substrate, while there are two crystal domain on YAO substrate. The relationship is $YAO[010]_O/(Cr_2O_3\pm[-111]_h)$, $YAO(001)/(Cr_2O_3(1-102))$.

1. 背景

本研究の最終目的は、強磁性体(Ferromagnetic: FM) と 電 気 磁 気 効 果 を 示 す 反 強 磁 性 体 (Antiferromagnetic: AFM)を組み合わせ、電場により 磁化を反転させることである。FM/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^[1]。 H_{EB} は AFM 最表面のスピンの大きさ SAF に比例するため^[2]、 大きな HEB を得るためには SAF が大きい材料が必要 である。そこで本研究では r 面配向 Cr₂O₃に着目し ている。Cr₂O₃は電気磁気効果を示す AFM である。 ほとんどの酸化物 AFM 材料ではステップによって 高さの異なったテラス上のスピンは反強磁性的に配 列している^[3-5]。一方、r面(1-102)面においては、結 晶構造に起因したステップによる段差が薄膜最表面 に生じたとしても、2次元的に Cr スピンが強磁性配 列した構造が得られる。

しかしながら問題点として、以下の二つが挙げら れる。i) サファイア基板と Cr_2O_3 の格子不整合は約 4%と非常に大きく、r 面表面エネルギーが小さいこ とから、薄膜に深い溝が発生しリーク電流の原因と なる。ii) Cr_2O_3 はコランダム構造であるため、類似 の結晶構造をもつ導電性基板や導電性バッファー層 の選択肢が極端に少ない。一方、r 面をペロブスカ イト系結晶(擬似立方晶:pc)と比較すると、 $\{100\}_{pc}$ と 格子整合が良い場合がある。この場合、 Cr_2O_3 の結 晶構造を pc 構造となると仮定した場合、a,b,c 軸は それぞれ、[-4-21]_h, [241]_h, [2-21]_h であり格子定数は 0.3648nm、 $a=\beta=94.46^\circ$ 、 $\gamma=85.54^\circ$ と見ることができ る。ただし、ユニットセルの大きさは、各軸方向に 2 倍である。また、h は六方晶系で各軸を表現した場 合を示す。格子定数が小さく、pc 構造を持つ YAIO₃(YAO)(001)^[6](実際には斜方晶:o)を基板として 用いた場合、Cr₂O₃[110]_h// YAO [100]_o、Cr₂O₃[-111]_h// YAO [010]_o での面内格子ミスマッチは、それぞれ -4.29%、0.92%であり、Cr₂O₃[110]_h と Cr₂O₃[-111]_h// なす角度は 90°である。よって、導電性バッファー 層の選択肢は広がり、格子ミスマッチも小さくする ことができるため、導電性バッファー層上に溝に起 因したリーク電流の少ない r 面配向 Cr₂O₃薄膜をエ ピタキシャル成長させることが可能と考えている。



図1 Cr₂O₃の結晶構造を(a)[-1-11] (b)[-1-10]方向からみた結晶構造。

2. 目的

Cr₂O₃ と同じ結晶構造・コランダム構造を持つ Al₂O₃(1-102)_h 基板および、**Cr**₂O₃の pc と格子整合性の 良い斜方晶 YAO(001)_o 基板上に **Cr**₂O₃ 薄膜を成長させ、 詳細な結晶構造解析を行う。

3. 実験方法

Al₂O₃(1-102)基板、YAO(001)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。YAO 基板 は、最表面に存在する AlO₂層をエッチングするため、

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

12M の NaOH 水溶液に 15 分浸漬させ、その後 1M の NaOH 水溶液に 5 分浸漬させた。その間超音波を印加 した。エッチング後、純水で洗浄し、エタノールで 5 分超音波洗浄を行った。1000℃、1 時間大気中でアニ ールを行った。

DC-RF マグネトロンスパッタ法を用いて Cr₂O₃ 薄膜 の成膜を行った。成膜条件は導入ガス O₂/Ar 比を 2/8 sccm, DC を 0.04A、RF を 80W 印加し、成膜時間を 2 時間とした。また成膜時の基板温度を 580°C とした。

薄膜の表面形状の評価には走査型プローブ顕微鏡 (SPM)(SII)の DFM (Dynamic Force Mode)モードによる 測定を行った。結晶構造解析には、X線回折装置(Bruker D8 discover)を用いて X線回折(X-ray Diffraction: XRD) 20-0 スキャン及び逆格子マッピング(Reciprocal Space Mapping: RSM)を行った。

結果・考察

図 2(a)に Al₂O₃(1-102)_h 基板上、(b) に YAO(001)_o 基板 上に成膜した Cr₂O₃ 単相膜の表面像を示す。走査エリ アは 2×2µm² である。Al₂O₃(1-102)_h 基板上、YAO(001)_o 基板上に成膜した Cr₂O₃ 薄膜の平均面粗さ(*R*a)は 1.3 nm、1.1 nm であった。両基板上においてほぼ同程度な 表面荒さとなった。このことから、結晶構造が異なる もの同士であったとしても、格子ミスマッチが小さく、 2 次元的に類似の原子配列をしていれば、nm オーダー で平坦な薄膜が作成できることがわかった。



図 2 (a) Al₂O₃(1-102)_h 基板上に成膜した表面像 (b) YAO(001)_o 基板上 に成膜した表面像 (a)の *R*a は 1.3nm で(b) の *R*a は 1.1nm であった。

図3にAl₂O₃(1-102)_h基板とYAO(001)_o基板に成膜したCr₂O₃薄膜の2θ-θプロファイルを示す。Cr₂O₃と結晶構造の異なるYAO(001)_o基板でもr面配向Cr₂O₃が成膜 されていることが確認できた。RSMより、YAO基板 上に成膜したCr₂O₃薄膜では、YAO[010]_o方向に、 Cr₂O₃が、YAO[010]_o//Cr₂O₃[-111]_h,YAO[010]_o//Cr₂O₃ [1-1-1]_hの関係をもって2方向に傾斜した2つのグレ インを形成していることがわかった。面直方向には、 YAO(001)₀//Cr₂O₃(1-102)_hの関係であった。



図 3 2 θ - θ プロファイル Al₂O₃ 基板、YAO 基板、それぞれから r 面配 向 Cr₂O₃ のピーク (\Box) が測定された。

5. まとめ

Al₂O₃ (1-102)_h 基板、YAlO₃(001)_o 基板上に Cr₂O₃ 薄膜 を DC-RF マグネトロンスパッタ法により成膜し、表面 像及び X線回折測定より結晶構造解析を行った。 2×2um²の領域での表面平均面粗さ(Ra)はAl₂O₃(1-102)_h 基板上、YAIO₃(001)。基板上で、それぞれ 1.3 nm、1.1 nm であった。このことから、結晶構造が異なるもの同士 であったとしても、格子ミスマッチが小さく、2次元 的に類似の原子配列をしていれば、nm オーダーで平坦 な薄膜が作成できることがわかった。20-0プロファイ ルから Al₂O₃ 基板と YAO 基板共に、r 面配向 Cr₂O₃の ピークが観測された。 RSM より、YAO 基板上に成 膜した Cr₂O₃薄膜では、YAO[010]。方向に、Cr₂O₃が、 $YAO[010]_{o}//Cr_{2}O_{3}[-111]_{h}, YAO[010]_{o}//Cr_{2}O_{3}[1-1-1]_{h}\mathcal{O}$ 関係をもって2方向に傾斜した2つのグレインを形 成していることがわかった。面直方向には、 $YAO(001)_{O}//Cr_2O_3(1-102)_hの関係であった。$

6. 参考文献

[1]W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. 105 (1957) 904.

[2] X.Chen et al., Appl. Phys. Lett. 89(2006)202508

[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.

[6]R.Diehl and G. Brandt, *Mat.Res.Bull.*10(1975)85.