

サファイア基板上 Cr₂O₃ 薄膜の結晶成長メカニズムと 強磁性金属/ Cr₂O₃ 積層膜の磁気特性

Crystal Growth Mechanism of Cr₂O₃ Thin Films on Sapphire Substrates and Magnetic Properties of Ferromagnetic Metal / Cr₂O₃ Multilayered Films

指導教授 山本 寛

M2007 黒田 卓司

1. はじめに

室温での巨大電気磁気効果発現を目指し、実験を行っている。電気磁気(ME)効果とは、電界を印加することで磁化が発生する現象、または磁界を印加することで分極を起こす現象である。Cr₂O₃はME効果を示す物質として古くから知られ、ネール温度が307Kの反強磁性絶縁体である。ME係数は非常に小さく、デバイス応用は不可能であった。しかし、Cr₂O₃単結晶バルクやエピタキシャル薄膜上に[Pt/Co]積層膜を堆積することで、交換バイアス磁場(Exchange Bias: H_{EB})が重畳されているCoの磁気的ヒステリシス曲線が報告された^[1]。 H_{EB} は界面で発生するCr₂O₃のCrスピンのCoスピンの磁気的交換相互作用に起因し、その大きさは、Meiklejohn-Beanの式(1)に従う。

$$\mu_0 H_{EB} = -\frac{JS_{AF}S_{FM}}{M_{FM}t_{FM}} \quad (1)$$

積層膜界面における反強磁性(AF)体表面のスピンの大きさに H_{EB} の大きさは比例する^[2]。つまり、Crのスピンの方向はME効果により電界によって制御できるので、電界による実用レベルの大きな磁場を制御できる可能性がある。Cr₂O₃が属するコランダム構造はr面、c面、a面の3種類の特徴的な結晶面を持つ。単結晶と同等な薄膜を作製しても必ず表面はステップ-テラス構造を持つ。ほとんどのAF材料ではステップによって高さの異なったテラスのスピンはAF的に配列している。一方、Cr₂O₃薄膜の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強磁性的に配列しており、大きな H_{EB} を得る可能性をもっている。

これまで、サファイア基板上にr、a、c面配向のCr₂O₃薄膜の作製条件の最適化を行ってきた。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^[3]。しかし、実験的にはc面配向のCr₂O₃薄膜が最も平坦である結果を得た^[4]。本来であればr面配向膜を原子レベルで平坦な表面で成長させ、積層膜を作製するべきである。そこで、Cr₂O₃薄膜の結晶成長メカニズムを詳細に解析する必要がある。本研究では、成長したCr₂O₃薄膜の結晶構造を詳細に解析し、(FM)金属/r、c面Cr₂O₃積層膜を作製した。また、作製した積層膜の電磁場冷却前後での磁気特性を測定した。

2. 実験方法

(FM)金属/r、c面Cr₂O₃積層膜において結晶構造解析と磁気特性測定のためには、1)r面、c面配向Cr₂O₃薄膜の作製、2)(FM)金属/r、c面Cr₂O₃積層膜の磁気特性測定の2つを行う。

2.1 r面、c面配向Cr₂O₃薄膜の作製

r面、c面サファイア基板をアセトン、エタノールで洗浄し、1050°Cで12時間大気中でアニール処理を行った。DC-RFマグネトロンスパッタ法を用いてr面、c面配向Cr₂O₃薄膜を成膜した。Cr₂O₃薄膜の成膜条件は基板温度400~840°C、導入ガスO₂/Ar比を0.25(2/8ccm)、1.0(12/12ccm)、2.0(24/12ccm)、5.0(30/6ccm)、10(30/3ccm)とした。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。

成膜後、表面観察に原子間力顕微鏡(SPM:DFMモード)を用い、結晶構造はX線回折(XRD)を用い、測定した。

2.2 (FM)金属/r、c面Cr₂O₃積層膜の磁気特性測定

r面、c面サファイア基板をアセトン、エタノールで洗浄し、1050°Cで12時間大気中でアニール処理を行った。DC-RFマグネトロンスパッタ法を用いて[Pt/Co]₃/Pt/r面Cr₂O₃/Al₂O₃積層膜を成膜した。Cr₂O₃薄膜の成膜条件は基板温度540°C、導入ガスO₂/Ar比を0.25(2/8ccm)とした。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。Pt、Co薄膜の成膜条件は100°C、導入ガスArを10ccm、1Paとし、Ptは膜厚約0.5nm、Coは約1nmを成膜した。

成膜後は原子間力顕微鏡(SPM:MFMモード)を用いて積層膜表面の磁気特性を測定した。

2.3 評価方法

本研究においては、原子間力顕微鏡(SPM:DFMモード)を用い、r面、c面配向Cr₂O₃薄膜の薄膜表面像を測定した。X線回折装置(XRD)による結晶構造解析と逆格子マップ(RSM)、原子間力顕微鏡(SPM:MFMモード)磁気像測定を行った。

RSMは面内成分を含む結晶面が現れるまで ω を変化させることで薄膜面内の情報を測定した。2 θ は1次元ディテクター(VÅNTEC-1)を用いて約8°の情報を同時に取得した。

磁気像測定前に電磁場冷却を行った。5mm×10mm×0.5mmの基板に1.1kV/cm、0.7T、-0.7Tで30分印加した。磁界の向きはNからS方向を+方向として定義した。

3. 結果および考察

3.1 r面、c面配向Cr₂O₃薄膜の作製

図1(a)に測定した面を示す。 B_1 面は基板ピークが測定できる面である。コランダム構造は3回軸を持っており、120°ごとに基板ピークが現れるため、 $B_{1,3}$ 面を定義した。基板ピークが現れない面を $A_{1,3}$ 面と定義した。 B_1 面から60°回転させて A_1 面を測定した。図3(b-1、b-2)c面配向の $B_1(10\bar{1}10)$ 面、 $A_1(1\bar{1}010)$ 面に関するRSMを示す。図1(b-1)に B_1 面の測定結果を示し、

図 3(b-2)に A_I 面の測定結果を示す。図 (a)、(b)の関係は、 c 軸方向を中心に ϕ 方向(面内)に 60° 回転して測定した結果である。 B_I 面では、基板と薄膜ピーク、 A_I 面では薄膜ピークのみを観測した。 B_I 面、 A_I 面の結果は ϕ の 60° 回転ごとに交互に現れた。

本来コランダム構造は c 軸方向に 3 回軸を持つ。しかし、図 3 の A_I に示すように、薄膜ピークだけが単独で存在する面があった。また、薄膜ピークの強度は B_I 面、 A_I 面で変化がなく、同じ強度であった。つまり、 c 軸配向膜は 6 回軸を有し、双晶を含んで成長していた。しかし、 r 面配向 Cr_2O_3 薄膜は双晶を含んで成長していなかった。

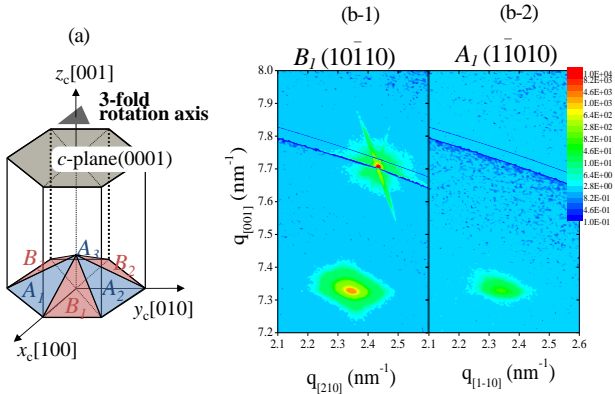


図 1 c 面配向の(10-110)面に関する逆格子マップ (B_I)基板と膜のピークが現れた。(B_I)(A_I)の面を c 軸を中心に 60° 回転させた。膜のみのピークが観測された。

図 2 に成膜温度ごとの r 面配向 Cr_2O_3 薄膜表面像(走査エリア $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)を示す。グレインはコアレスセンスしており、そのグレイン間では約 0.36 nm の段差、また、コアレスセンスしていない箇所では約 15 nm の深い溝を確認した。成膜温度 580°C では平均粗さ R_a は 1.56 nm となった。成膜温度を上げると高低差は大きくなり平均粗さ R_a が上昇した。1 つのグレインに着目するとステップ-テラス構造が観察された。成膜温度 580°C と 840°C における R_a を比較すると約 20 倍となり、非常に表面が粗くなることが分かった。

図 3 に成膜温度ごとの c 面配向 Cr_2O_3 薄膜表面像(走査エリア $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)を示す。成膜温度 600°C を境に表面が平坦になった。高低差は 0.2 nm から 0.24 nm となり、 c 面配向 Cr_2O_3 の単一格子高さに近い値であった。成膜温度 600°C 以上の成膜温度では r 面よりも c 面配向膜表面のほうが平坦であった。これは c 面配向膜と r 面配向膜で格子ミスマッチの緩和の仕方に違いがあるからである。本来 c 面は表面エネルギーが最も高く薄膜表面が荒れやすい。また、 r 面は最も表面エネルギーが低いため、一番平坦になりやすいと考えられる。サファイア基板と Cr_2O_3 の格子ミスマッチは $+4.01\%$ である。それを緩和するために、 c 面配向 Cr_2O_3 では双晶を含んで成長し、表面が平坦になったと考えている。電気磁気効果の発現を考えると、双晶を含んだ Cr_2O_3 では電界印加に対して逆の ME シグナルを発生させる。そのため表面が平坦であっても、双晶を含まず成長させねばならない。双晶を含まない c 面配向 Cr_2O_3 成長、もしくは表面平坦性を改善した r 面配向 Cr_2O_3 の成長条件探索が必要である。

3.2 (FM)金属/ r 面配向 Cr_2O_3 積層膜の磁気特性測定

MFM を用いて $[\text{Pt}/\text{Co}]_3/\text{Pt}/r$ 面 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 積層膜の磁気像を

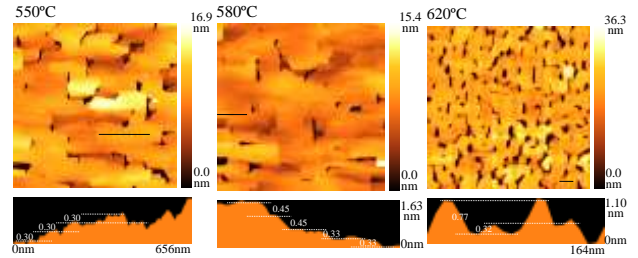


図 2 成膜温度ごとの r 面配向 Cr_2O_3 薄膜表面像(走査エリア $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)。グレインはコアレスセンスしており、そのグレイン間では大きな段差、また、コアレスセンスしていない箇所では深い溝を確認した。

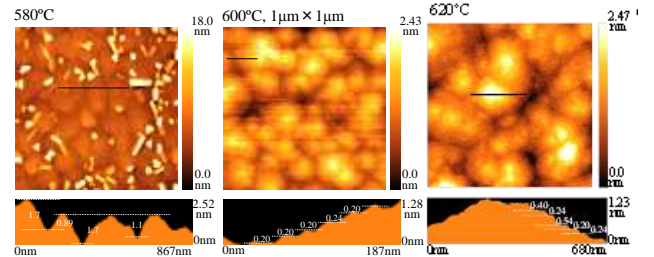


図 3 成膜温度ごとの c 面配向 Cr_2O_3 薄膜表面像(走査エリア $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)。成膜温度 600°C を境に表面が平坦になった。

測定した結果を図 4 に示す。(a)は電磁場冷却していない磁気分布、(b) $1.1 \text{ kV/cm} +0.7 \text{ T}$ で電磁場冷却を行った磁気分布、(c) $1.1 \text{ kV/cm} -0.7 \text{ T}$ で電磁場冷却を行った磁気分布である。電磁場冷却の前後で明らかな違いを見出すことができなかった。

Pt、Co 層の膜厚を変化させることで違いが出ると考えている。

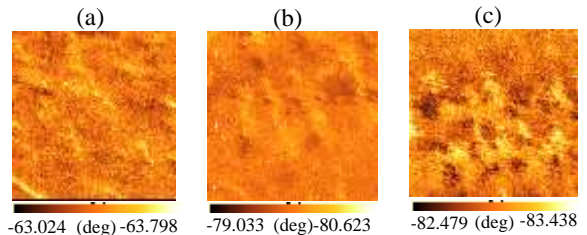


図 4 $[\text{Pt}/\text{Co}]_3/\text{Pt}/r$ 面 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 積層膜表面の磁気分布 (a)電磁場冷却していない磁気分布 (b) $1.1 \text{ kV/cm} +0.7 \text{ T}$ で電磁場冷却を行った磁気分布 (c) $1.1 \text{ kV/cm} -0.7 \text{ T}$ で電磁場冷却を行った磁気分布である。

4. まとめ

FM 金属/ Cr_2O_3 積層膜において、 H_{EB} を利用することによって電界印加による FM の磁化反転を目指している。そのためには、原子レベルで平坦な表面を持つ Cr_2O_3 薄膜が必要である。 r 面、 c 面サファイア基板上に Cr_2O_3 を基板温度、 O_2/Ar 流量を変化させ DC マグネトロンスパッタ法にて成膜を行った。成膜温度 600°C 以上の成膜温度では、 r 面よりも c 面配向膜表面のほうが平坦であった。これは c 面配向膜と r 面配向膜で格子ミスマッチの緩和の仕方に違いがあるからだというのが分かった。

$[\text{Pt}/\text{Co}]_3/\text{Pt}/r$ 面 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 積層膜の磁気像では電磁場冷却前後で明らかな違いは見いだせなかった。Pt、Co 層の膜厚を検討する必要があると考えている。

参考文献

- [1] Ch. Binek, et al., *J. Appl. Phys.* **97**, (2005) 10C514.
- [2] X.Chen, et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**(2006)202508.
- [3] H. Mändar, et al., *Thin Solid Films*, 515 (2007)4570-4579.
- [4] T. Asada, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 546.