



GaN(0001) 基板の上にエピタキシャル成長した ϵ -Fe₂O₃ 薄膜の 3次元逆格子空間マッピングによる評価

名古屋大学

田淵雅夫

ロシア科学アカデミー、ヨッフエ物理工学研究所

セルゲイ スツリン、ニコライ ソコロフ

1. 背景と研究目的

磁性材料と半導体材料を近接して配置できるハイブリッドヘテロ構造薄膜はスピントロニクスデバイスの実現に有望である。希薄磁性半導体と異なり、ハイブリッドヘテロ構造では、磁気的性質と電気的な性質を独立に制御することができる。さらに、磁性材料の層が絶縁体的な性質と可視光に対する透過性を持つ場合には光/強磁性/半導体デバイスの実現にも役立つ可能性がある。多様な「酸化鉄」のファミリーは、非常に多彩で際立った物理的性質を示し、基礎研究的にも実用材料としても興味の対象となっている材料系である。そのファミリーの中でも、 ϵ -Fe₂O₃はこれまでにエピタキシャル結晶成長の報告が一例しかない[1]。この材料はフェリ磁性の強磁性体で巨大な結晶磁気異方性(保持力2T)を示し、電気磁気結合があることが知られている。 ϵ -Fe₂O₃の極めて大きな保持力は絶縁性の永久磁石として軟磁性材料の層をピンニングすることに利用でき、スピントロニクスデバイスに新たな機能を付加できる可能性[2, 3]や、半導体材料へのスピン注入にも利用できる可能性がある。

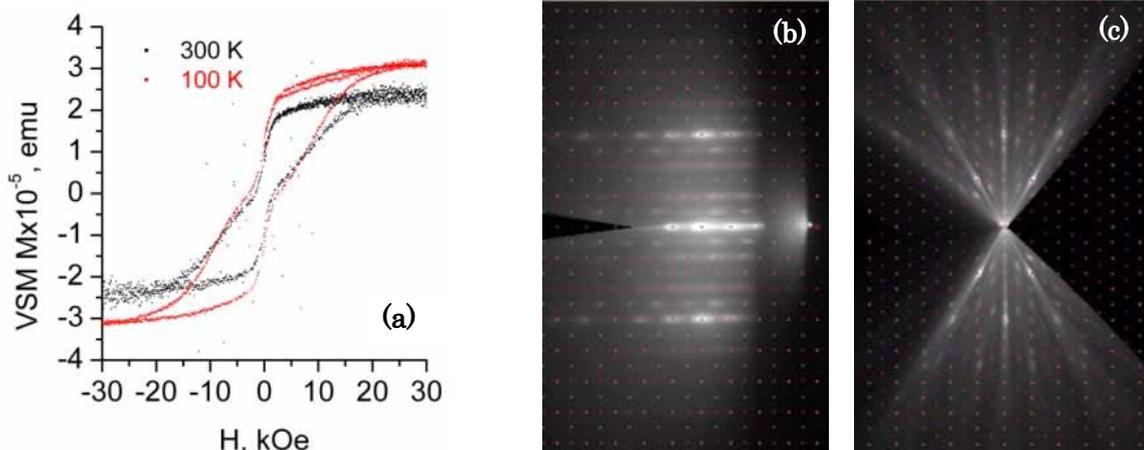


図1. 今回測定した試料の面内磁化極性(a)、RHEED観察によって得た逆格子空間マップを(001)平面に投影したもの(b)、(100)面で切った断面(c)。

2. 実験内容

ヨッフエ研究所(セントペテルスブルグ)に於いて、レーザーMBE法によってGaN(0001)基板の上にエピタキシャル成長した40 nmの ϵ -Fe₂O₃薄膜について、あいちSRのBL8S1でX線回折の実験を行った。

当該試料に関しては、BL8S1での実験の前に様々な評価を行った。試料の表面モフォロジーが平坦であることは予めAFM測定によって確認した。また、MOKEやVSM、XMCD測定により10 kOe

を越える飽和保持力を示すヒステリシスを確認した(図 1-a)。さらに予備的な構造評価として RHEED 観察を行い 3 次元逆格子空間マップを得た(その手法に関しては参考文献[4, 5])。RHEED による回折データをヨッフエ研究所で設計されたソフトウェア、RecSpace Navigator、によって解析した結果、エピタキシャル層の基板との方位関係は GaN[001]が ϵ -Fe₂O₃[001]と平行かつ GaN[1-10]方向に ϵ -Fe₂O₃の[100]、[130]あるいは[1-30]方向が揃っていることが分かった(図 1-b, c)。この面内方向の配向関係の不確かさは結晶の対称性の為である。

3. 結果および考察

BL8S1でのX線回折実験は9.1623 keVのエネルギーで行った。表面敏感にするために、X線の入射角を表面に対して2度と小さく保った。回折像の撮影には試料から220 mmの距離に置かれたPilatus 100 Kを使用した。3次元の逆格子空間マップを得るため0.5度ステップの ϕ スキャンを行い、これと同期した回折像の撮影を行った。薄膜からの反射強度を十分に確保するため、入射スリット幅は200 μ mとし、Pilatusによる回折像の撮像時間は20秒とした。得られたそれぞれの回折像は、BL8S1の配置情報を入力したRecSpace Navigator によって処理した。このプログラムを使用して ϵ -Fe₂O₃の特定の反射を観察するのに必要な、回折計の設定角度が計算された。次式に従って、検出器の座標(i, j)を逆格子空間の座標 q_{stage} に変換した。

$$q_{stage} = \frac{1}{\lambda} M_{StageToLab}^{-1} \left[M_{DetectorToLab} \begin{pmatrix} i - i_0 \\ -\frac{L}{p} \\ j - j_0 \end{pmatrix}_N - \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]$$

ここで(i_0, j_0)はダイレクトビームの位置、 L は試料と検出器の間の距離、 p はピクセルサイズ、 λ はX線の波長である。実験室座標(Labo)と試料ステージ(Stage)、検出器座標(Detector)を変換する行列 $M_{StageToLab}$ 、 $M_{LabToStage}$ はBL8S1では次のようになる(ここで、 R_x 、 R_y 、 R_z はX、Y、Zの各軸周りの回転を表す行列である)。

$$M_{StageToLab} = R_z(\varpi)R_y(90)R_z(-\phi)$$

$$M_{DetectorToLab} = R_z(2\theta)R_x(-2\theta)$$

ϵ -Fe₂O₃の幾つかの反射の周辺で3次元逆格子マップを測定した(図 2)。興味深いことに ϵ -Fe₂O₃ 反射は全て球状ではなく、1 軸、2 軸あるいは 3 軸方向に明確に伸びた形状になっていた。一見したところこの現象は次のように仮定することで説明できるように思われた。i) 相互に 120 度回転した 3 つの等価な方位に配向したドメインが ϵ -Fe₂O₃ 膜内にある、ii) 反射が伸びているのは[100]方向である(これは ϵ -Fe₂O₃ の容易磁化軸の方向である)。そして 2 つあるいは 3 つのドメインが共存することで[100]方向の伸びた反射による、4 本または 6 本の筋ができていると考えられた。この仮定は対称性が異なる幾つかの回折点を解析することで確かめることができた。

ϵ -Fe₂O₃の[100]方向に伸びた回折は、おそらく、薄膜内で 3 つの等価な方向に配向したドメイン

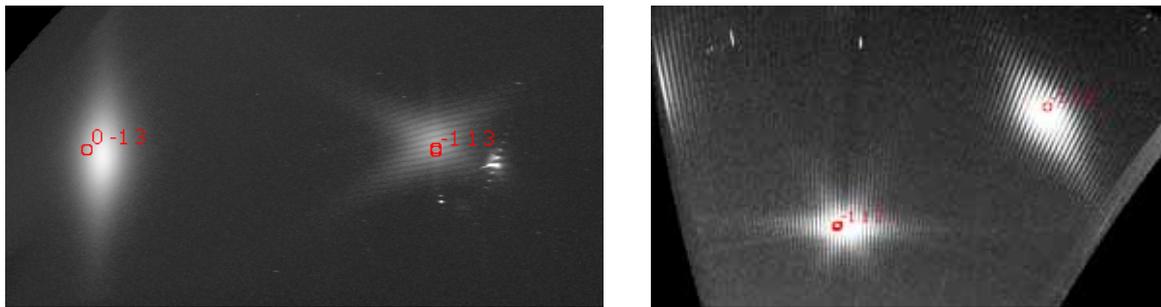


図 2. ϵ -Fe₂O₃の(0-13)、(-113)、(-112)および(-122)回折点の周りで測定した逆格子空間マップ。

が共存することによるディスオーダーに起因していると考えられる。薄膜結晶成長の核形成の段階では、基板と $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の間の 3 つの異なるエピタキシャル関係は等しく存在可能である。その結果、異なる核に由来した領域が融合する際にアンチフェーズバウンダリが発生することは容易に想像できる。このバウンダリによって分離した各領域が[100]方向に十分に小さく、結果としてこの方向に回折スポットが延びることはあり得る。逆格子空間マップから得られたもう一つの重要な知見として、今回測定した $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜中に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の形跡が全く見られないことが挙げられる。過去に研究された質の低い $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜ではその形跡が検出されていた。また過去に GaN(0001)基板上に成長した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜に関して行われた同様の実験から予想された $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折点を貫く CTR はノイズレベルを越えて観察されることはなかった。

以上をまとめると、GaN(0001)基板上の $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層を X 線回折による 3 次元逆格子マップから評価することに成功し、その結晶構造を調べることができた、その結果、予想されていたエピタキシャル関係があることが確認され、通常とは異なる回折点の形は $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のエピタキシャルフィルム中の特別なディスオーダーに起因するものと解釈ができた。

4. 参考文献

- [1] Gich, M., Fina, I., Morelli, A., Sánchez, F., Alexe, M., Gàzquez, et. al. (2014). *Advanced Materials*, 26(27), 4645–4652. doi:10.1002/adma.201400990
- [2] Hao, L., Zhu, J., Liu, Y., Wang, S., Zeng, H., Liao, X. et.al. (2012). *Thin Solid Films*, 520(7), 3035–3038. doi:10.1016/j.tsf.2011.10.048
- [3] Zhang, J., Yang, C., Wu, S., Liu, Y., Zhang, M., Chen, H., et.al. (2010). *Semiconductor Science and Technology*, 25(3), 035011. doi:10.1088/0268-1242/25/3/035011
- [4] Suturin, S. M., Fedorov, V. V, Korovin, A. M., Valkovskiy, G. A., Konnikov, S. G., Tabuchi, M., Sokolov, N. S. (2013). *Journal of Applied Crystallography*, 46(4), 874–881. doi:10.1107/S0021889813008777
- [5] S.M. Suturin, A.M. Korovin, V.V. Fedorov, G.A. Valkovsky, M. Tabuchi and N.S. Sokolov, *J. Appl. Cryst.* 49 (2016), doi:10.1107/S1600576716011407

本レポートは、2015年10月20日から12月19日にかけて日本に滞在し、共同研究を行ったセルゲイ スツリン氏が執筆されたものを田渕が日本語訳したものです。