



3次元逆格子空間マッピング法による GaN(0001) 基板上にエピタキシャル成長した ϵ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ 薄膜の構造観察

田淵雅夫¹、セルゲイ スツリン²、ニコライ ソコロフ²
1 名古屋大学、2 ロシア科学アカデミーヨッフエ物理工学研究所

はじめに

2016年11月8日にあいちSR, BL2S1で行なわれたX線回折実験は、GaN基板上にエピタキシャル成長した鉄系酸化物へテロ構造により、半導体上にハイブリッドフェロイック構造を実現しようとする大規模な研究の一環であった。近年ヨッフエ研究所でレーザーMBE成長法により、GaN(0001)基板に良く配向し、安定な単結晶の ϵ -Fe₂O₃や α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄層を形成する技術が開発された。数ある鉄酸化物の中で、マグネタイト(Fe₃O₄)は、半金属であること、フェルミ準位でのスピン配向性が高いこと、それ故に半導体にスピンインジェクションを行なえる物質として有望であること、などが良く知られている。また、マグネタイトは120Kで金属-絶縁体転移/フェルベイ転移を起こし、鉄の4配位サイトで電荷オーダーリングすることでも有名である。もう一つの鉄酸化物多形、すなわちエキゾチックな準安定相である ϵ -Fe₂O₃についても、その磁気的特性や室温でマルチフェロイックとなること複雑な4つのサブラティスによる磁気的構造を持つことなどから昨年度集中的な研究の対象となった[3,4]。 ϵ -Fe₂O₃の格子中のオクタヘドラル(Oh)、テトラヘドラル(Td)イオンサイトは、ゼロでない軌道磁気モーメントを持ちスピン-軌道結合現象を引き起こす起源となり、高い磁気結晶異方性を引き起こしていると考えられる。準安定相である ϵ -Fe₂O₃の不安定性のため、これまで ϵ -Fe₂O₃に関して行われてきた研究のほとんどはランダム配向したナノ粒子を対象とするもので、 ϵ -Fe₂O₃層に関する報告はごく少数の論文があるだけであった(STO基板、Al₂O₃基板、YSZ基板とGaFeO₃あるいはAlFeO₃の遷移層を用いた研究[1,2])。今回の実験では、GaN/Al₂O₃基板上にエピタキシャル成長した40nmのFe₃O₄層または ϵ -Fe₂O₃層を対象とした。

研究の目的

GaN基板上の ϵ -Fe₂O₃層に関しては、初期には、高い面内磁気異方性を持つこと、温度変化に対して全く違うふるまいを示す磁気的にhard/softな成分があること、が示された。磁気的特性の強い成長条件依存性を観察した結果、 ϵ -Fe₂O₃/GaN試料に対して、混在する別の酸化鉄相の有無を確かめる、結晶学的なドメインサイズを調べる、類似のサンプルで以前に観察されたunusualな散漫散乱についてより詳しく調べる、などの目的で詳細な3次元逆格子マッピング測定を行うことを決めた。反射面指数の関数として散漫散乱の強さがどのように変化するか統計的データを集めることで、アンチフェーズバウンダリで分離されたグレインからなる膜の異方的なディスオーダーの様子を調べられると考えられる。 ϵ -Fe₂O₃層とFe₃O₄層について行われた実験の結果を比べることは、これら二つの相の成長機構を理解する上で重要と考えられる。Fe₃O₄膜の低温での測定を行う目的は、高温の立方晶から低温の単斜晶への構造相転移に引き続いて起こるVerwey転移の検出を試みることであった。さらに、未だよく研究がなされていない、 ϵ -Fe₂O₃の100K近辺での相転移を調べることも、X線回折測定を行う際の目的の一つであった。

実験の詳細

BL2S1でのX線回折測定では、X線の波長を0.75Åとし、1軸(θ 軸)の回折計を用いて行った。表面敏感にするため、表面へのX線の入射角が5度以下になるよう、回折計の回転軸に対して85度傾いたステージ上に試料をマウントした。3次元逆格子マッピング測定は、 θ を0.2~0.4度ステップで動かし同時に回折パターンを撮影することで行った。ピクセルサイズ0.1mmの大面积CCD検出器(315mm x 315mm, TH7899 CCD)を試料ステージから光軸上150mmの位置に置いた。回折像は決まった θ が決まった角度変

化する間に、露光時間 2 秒で撮影した。得られた多数の X 線回折パターンを、BL2S1 の配置とデータフォーマットに合わせて調整した自作の多機能ソフトウェアで処理することで、3 次元の逆格子マップを構築した。測定は室温および液体窒素吹き付け冷凍機を用いた 90K で行った。

結果と考察

得られた 3 次元逆格子マップにより、 $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜は[001]軸が、 Fe_3O_4 膜は[111]軸が基板表面に垂直に配向していることが確認された。面内のエピタキシャル方位関係は次のようになる： $\text{GaN}[1-10] \parallel \text{Fe}_3\text{O}_4 [11-2] \parallel \epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3 [100]$ 。このようなエピタキシャル関係は、酸素原子の細密充填面が、オクタヘドラルサイトとテトラヘドラルサイト(多くの場合歪んでいる)にある鉄原子面に挟まれる形で交互に現れる鉄酸化物の一般的な構造に良く合う。逆格子空間の大きな体積のマップを測定できた今回の実験で得られた重要な結果の一つは、それぞれの膜は他の鉄酸化物相を不純物として含まないほぼ単相の状態であることを示せたことである。

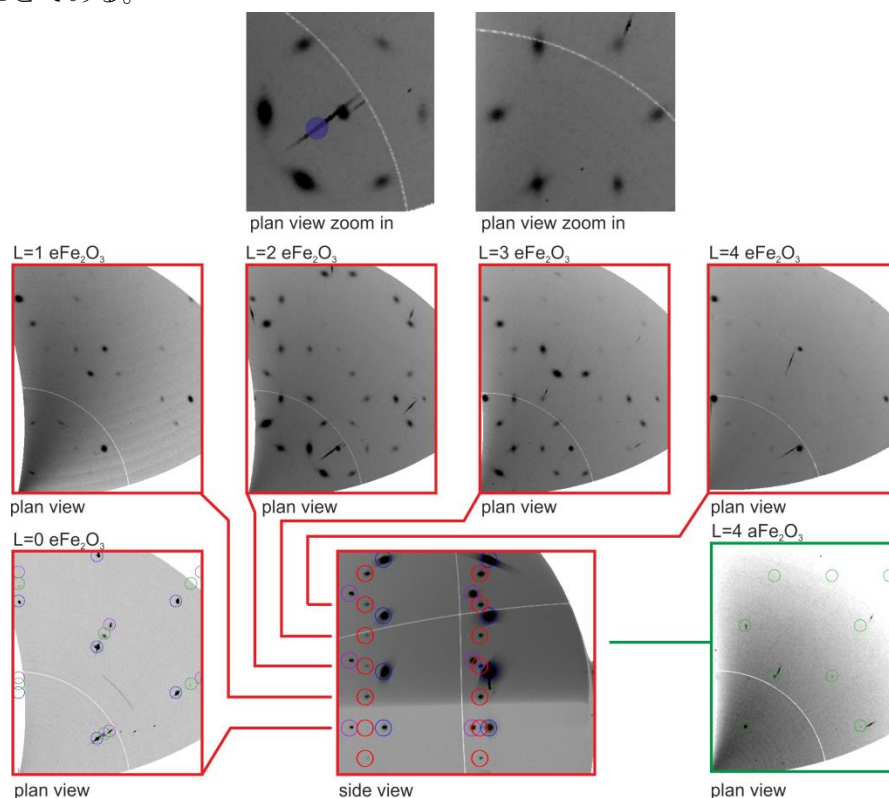


Fig. 1. 40nm の $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ / GaN 層の X 線逆格子マップの断面。横から見た断面内には、 Al_2O_3 (紫), GaN (青) and $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ (赤)の反射が、反射あるいは透過して見えている。表面側から見た断面では、 $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ の反射が、 $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3 [100]$ 方向に伸びているのが観察できる。この伸びは、大まかに GaN の面内の周期に一致する点では観察されない。ある一つの面内では、非常に弱い $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の反射に対応する反射点を確認できる(緑の枠で囲った断面図)。 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相の存在は痕跡も見えない。

$\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の反射は、それぞれ面内の [100]、[1-10] 方向に伸びていることが分かった。複数の対称性に属するいくつかの反射では、2 本あるいは 3 本のストリークが観察された。総合的な解析の結果、 $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ フィルムは少量の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含んでいるが、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ は痕跡も見られなかった。興味深いことに、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の反射点に対応する全ての点で、散漫散乱のストリークが観察されなかった。この反射点の形の際立った差異は、エネルギー的に成長しやすい $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ はレイヤーバイレイヤーモードで成長するため、核形成の際位相欠陥が現れても修復されやすく、より大きな欠陥のないドメインを得やすいという事実と関係しているように見える。更に、散漫散乱は、 Fe_3O_4 の Verwey 転移の前後の立方と

単斜の反射位置の違いを覆い隠しているように見えることも分かった。90K と 300K での $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ は逆格子空間では全く違いがみられなかった。

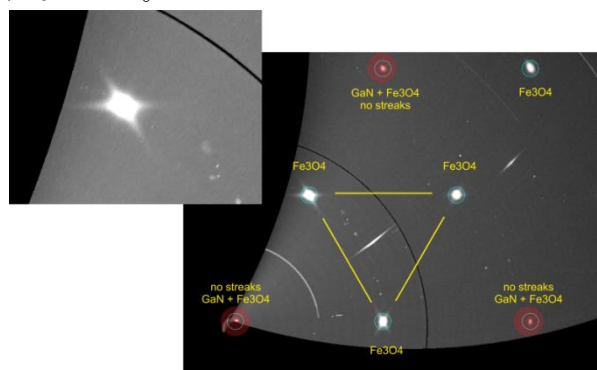


Fig. 2. 40 nm の $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GaN}$ 層の X 線逆格子マップの面内断面。 Fe_3O_4 の反射は Fe_3O_4 の [1-10] 方向に伸びている。この伸びは、面内の周期性がおおよそ GaN と一致している反射点では見られない。

興味深いことに、 $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の両方で、反射点の伸びは一部の反射点でだけ観察された。面内の周期性が GaN と近い点の反射は、よりははっきりとして明るく、散漫散乱に際立った特徴は観察されなかった。このことは、 GaN 表面上で核形成した酸化鉄の島状構造は、 GaN の数分の 1 の小さな格子定数を持っていることを考慮すると説明できるかもしれない。全ての島は基板の原子配列に沿っているが、互いに完全にコヒーレントではない。このため、 GaN に類似の周期性は長周期に渡って明確になるので、酸化鉄のその他の反射点と比べて、反射点の幅が小さくなるという結果となっている。

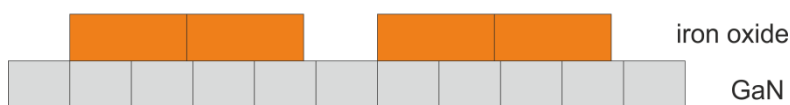


Fig. 3. GaN 表面に核形成した鉄酸化物の隣接した島の間で原子の並びの位相のシフトが起こっている可能性を模式的に示した図。

まとめ

GaN 基板上的 $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び Fe_3O_4 エピタキシャル成長層について、広い領域にわたる 3 次元の逆格子マッピング測定を行った結果、それぞれの層は、単相で GaN の結晶学的方位に厳密に沿っていると考えて良いことが分かった。面内方向に伸びたストリークの形で現れる特徴的な散漫散乱は $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の反射点には観察されたが、弱く観察される不純物の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の反射点には観察されなかった。異方性のある反射点の伸びの原因は、酸化鉄の島と GaN の表面での格子ミスマッチによって生じたある種のディスオーダーであると思われる。また、今回の測定では、BL2S1 のセットアップは、nm オーダーの薄いエピタキシャル成長層を対象に、散漫散乱の特徴を議論できる分解能で、斜入射 X 線逆格子マッピング測定を行うのに適したものであることを示すことができた。

参考文献

- [1] Gich, M., Fina, I., Morelli, et.al. *Advanced Materials*, 26(27), 4645–4652 (2014)
- [2] Thai, T. M. N., Nguyen, D. T., Lee, et. al. *Journal of Applied Physics*, 120(18), 185304 (2016)
- [3] Lopez-Sanchez, J., Serrano, A., Muñoz-Noval, A., et. al. *RSC Advances* (2016), 46380–46387 (2016)
- [4] Ohkoshi, S., Namai, A., Yamaoka, T., Yoshikiyo, et. al. *Scientific Reports*, 6, (2016)