

岩塩型酸化クロムエピタキシャル膜におけるクロムの局所構造解析 Local structure analysis of Cr atoms in cubic chromium oxide epitaxial films

小野慎太郎¹, 北浦 守^{1*}, 正井博和², 伊奈稔哲³, 八方直久⁴, 木村耕治⁵,
林 好一^{3,5}, 橋本由介⁶, 松下智裕⁶, 渡邊真太⁷, 菅井 匠⁸, 鈴木常生⁸

¹山形大学, ²産総研, ³JASRI/SPring-8, ⁴広島市立大学, ⁵名古屋工業大学,
⁶奈良先端大学院大学, ⁷東京工業大学, ⁸長岡技術科学大学

Shintaro ONO¹, Mamoru KITAURA^{1*}, Hirokazu MASAI², Toshiaki INA³, Naohisa HAPPO⁴, Kouji KIMURA⁵, Kouichi HAYASHI^{3,5}, Yusuke HASHIMOTO⁶, Tomohiro MATSUSHITA⁶, Shinta WATANABE⁷, Takumi SUGAI⁸, Tsuneo SUZUKI⁸

¹Yamagata Univ., ²AIST, ³JASRI/SPring-8, ⁴Hiroshima City Univ., ⁵Nagoya Inst. Tech.,
⁶NAIST, ⁷Tokyo Inst. Tech., ⁸Nagaoka Univ. Tech.

1 はじめに

遷移金属には平衡状態において岩塩型構造の一酸化物が存在するが、クロムと銅には平衡状態において一酸化物が存在しないことが知られていた。近年、酸化クロムを酸化マグネシウム基板上でエピタキシャル成長させると、岩塩型構造の酸化クロム膜が形成されることが報告された[1]。ラザフォード後方散乱分光(RBS)によりその組成が Cr_2O_3 であることが判明した。岩塩型構造の一酸化物であれば組成は CrO となるはずであり、この結果は岩塩型酸化クロムにおいてクロムサイトの $1/3$ に原子空孔が導入されていることを示唆する。クロム空孔の分布に秩序があるかどうかは分かっておらず、構成元素の局所構造についても未解明のままであった。そこで本研究では、蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)を利用して、岩塩型酸化クロム膜におけるクロム原子の局所構造を調べた。蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)は、特定元素周りの 3 次元原子配列を可視化することができる構造解析手法である。比較のために、岩塩型構造を持つ窒化クロムエピタキシャル膜でも同様に XFH の測定を行った。

2 実験

実験に用いた岩塩型酸化クロム膜と窒化クロム膜は、パルスレーザー蒸着(PLD)法によって酸化マグネシウム基板上にエピタキシャル成長させた。膜厚はそれぞれ 150 nm と 200 nm であった。XFH 測定は BL6C にて行った。Cr-K 吸収端のエネルギーを超える X 線を試料の(001)面に照射した。Cr-K α 蛍光 X 線をグラフィイト分光結晶で分光し、アバランシェフォトダイオード(APD)検出器で計数した。Cr-K α 蛍光 X 線ホログラムを得るために、方位角 φ を $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ の範囲で、極角 θ を $0^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$ の範囲で変えて、蛍光 X 線を計数した。Cr-K α 蛍光 X 線ホログラムは入射 X 線のエネルギーを 6.2 keV から 9.7 keV まで 0.25 keV 間隔で変えて測定した。測定は全て室温で行った。得られたホログラムは、結晶構造の対

称性を利用して全方位に拡張した。15 枚のホログラムを使ってクロム周りの原子像を再生した。像再生にはソフトウェア 3d-air-image を利用した。

3 結果および考察

図 1 に 6.2 keV で得られた(a)岩塩型酸化クロム膜と(b)窒化クロム膜の Cr-K α 蛍光 X 線ホログラムを示す。ホログラムにみられるコントラストの強い線は X 線定在波線である。岩塩型酸化クロム膜と窒化クロム膜は同じ結晶構造を持つので、確かにホログラムはよく似ている。一方、岩塩型酸化クロムのホログラム振動は窒化クロムと比べると明らかに弱い。

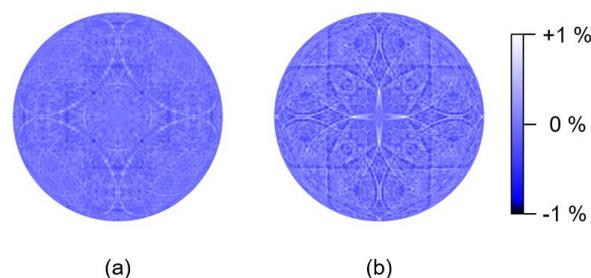


図 1 : 6.2 keV で測定した(a)岩塩型酸化クロム膜と(b)窒化クロム膜の Cr-K α 蛍光 X 線ホログラム。

図 2 に $z = 0 \text{ \AA}$ 面を、図 3 に $z = 2.07 \text{ \AA}$ 面の再生原子像を示す。ここで z 軸は $\langle 001 \rangle$ 方向に対応する。(a)は岩塩型酸化クロム膜の、(b)は窒化クロム膜の再生原子像である。緑丸と青丸はそれぞれ XRD から決定したクロムと酸素(窒素)の原子位置である。岩塩型酸化クロム膜と窒化クロム膜において、クロム原子像の位置は XRD から決定された原子位置とほぼ一致する。酸素と窒素の再生原子像はほとんど見えない。岩塩型酸化クロム膜の再生像強度は、窒化クロム膜の再生像強度と比べて明らかに弱い。特に、 $z = 0 \text{ \AA}$ 面において赤丸で囲ったクロムは著しく弱く、その再生原子像を観測することは困難である。窒化

クロム膜ではこの位置のクロムは再生像強度が強く、同じ構造を持つ岩塩型酸化クロム膜でも強くなるはずである。z=2.07 Å面においても岩塩型酸化クロム膜では赤丸で囲った位置にクロム原子像がほとんど見えない。

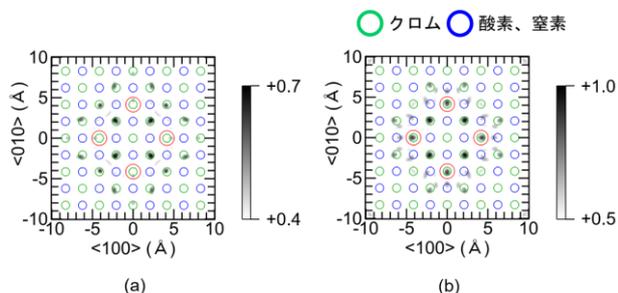


図2：(a)岩塩型酸化クロム膜と(b)窒化クロム膜における z = 0 Å の格子面での再生原子像。

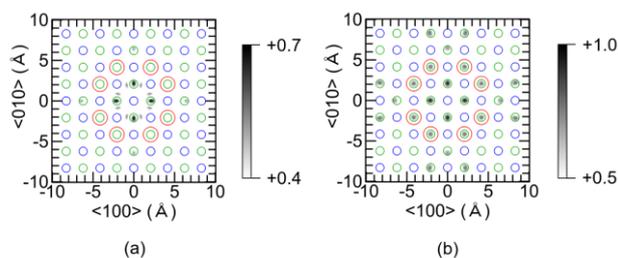


図3：(a)岩塩型酸化クロム膜と(b)窒化クロム膜における z = 2.07 Å の格子面での再生原子像。

岩塩型酸化クロム膜において再生像強度を低下させる原因としてクロムの原子位置が揺らいでいることやクロムが欠損していることが考えられる。クロムの再生像強度の変化を詳細に調べるため、半径 10 Å のクラスター内部のクロム原子像強度を読み取って、動径距離に対してプロットした。図 4(a)と(b)に岩塩型酸化クロム膜と窒化クロム膜の結果をそれぞれ示す。2つの結果を比較すると、岩塩型酸化クロム膜においてエミッタ近傍の3つのクロム原子位置で再生像強度が著しく弱い。この結果は、クロムの位置揺らぎに加えて、クロム空孔の導入によって引き起こされたと考えられる。

また、原子像強度 I と動径距離 r の間には定数 a を用いて $I = a/r$ の関係がある[2]。再生像強度が著しく弱い、又は著しく強い数点を除いて実験結果を関数 $I = a/r$ でカーブフィットした。その結果を図 4 に青線で示す。岩塩型酸化クロム膜では遠方のクロムにおいて実験結果とフィット曲線がよく一致している。決定された係数 a の値は岩塩型酸化クロム膜では 3.42 ± 0.19 であり、窒化クロム膜では 3.99 ± 0.29 であった。不確かさを考慮すると、その差は決して大きくはない。したがって岩塩型酸化クロム膜は、遠方から見た場合には平均化されてしまって窒化クロム膜とよく似た構造を持つと考えられる。

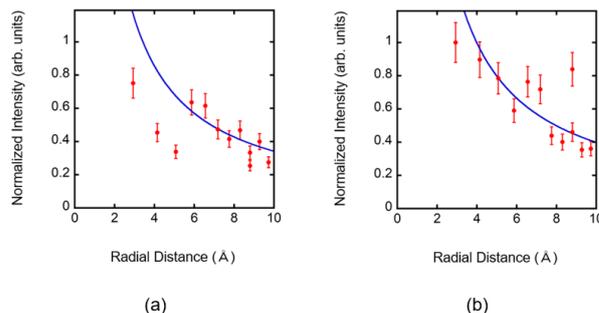


図 4：(a)岩塩型酸化クロム膜と(b)窒化クロム膜のエミッタクロム周りのクロムの動径距離と再生像強度の関係。

4 まとめ

本研究では、岩塩型酸化クロム膜におけるクロムの局所構造を Cr-K α XFH 測定により調べた。比較のために窒化クロム膜でも同様の測定を行った。岩塩型酸化クロム膜において、クロム近傍のクロムの再生像強度は著しく弱かった。岩塩型酸化クロム膜のクロム近傍にはクロム空孔を伴うと考えられる。一方、遠方のクロム再生像は窒化クロム膜とよく似ていた。これは、岩塩型酸化クロム膜が窒化クロム膜と同じ岩塩型構造をとることと矛盾しない。今後はクロム空孔が生じる原因となる酸素の局所構造を光電子ホログラフィー(PEH)により明らかにしたい。

参考文献

- [1] K. Suzuki *et al.*, APL Mater. **3**, 096105 (2015).
- [2] K. Hayashi *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 093201 (2012).

*kitaura@sci.kj.yamagata-u.ac.jp