Fe₁₆N₂ 単結晶薄膜のエピタキシャル成長と磁気特性Epitaxial Growth and Magnetic Properties of Fe₁₆N₂ Single Crystal Films

小室又洋・小園裕三・華園雅信・杉田 恒
(株)日立製作所・日立研究所, 日立市久慈町 4026 (〒319-12)

M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono and Y. Sugita
Hitachi Res. Lab., Hitachi, Ltd., 4026 Kuji-cho, Hitachi 319-12, Japan

Single crystal Fe₁₆N₂ films have been epitaxially grown by MBE onto very thin single crystal Fe films using In_{0.2}Ga_{0.8}As (100) substrates. To obtain Fe₁₆N₂ single crystal films, the growth rates of Fe₁₆N₂ and Fe should be reduced to 0.006Å/sec and 0.03Å/sec, respectively. The saturation magnetic flux density of Fe₁₆N₂ single crystal films is 2.8~2.9 T. This value is in good agreement with the expected value by Kim and Takahashi. The coercive force H_c is about 10 Oe. The easy axis of Fe₁₆N₂ is $\langle 111 \rangle$. The magnetic anisotropy constant K_1 and K_2 are -5.84×10^5 erg/cc and 6.10×10^6 erg/cc, respectively.

Key words: epitaxial growth, Fe₁₆N₂, Fe, GaAs, saturation magnetic flux density, magnetic anisotropy

1. ま え が き

1972 年 Kim と Takahashi¹⁾ は低真空 N₂ 雰囲気中でガラス基板上に Fe を蒸着し、室温における膜の飽和磁束密度 (以下 B_s と略す) が 2.58 T であることを報告した。この膜は α -Fe (bcc) と α' -マルテンサイト (bct) 相の二つの相から成る多結晶であり、膜中の Fe₁₆N₂ の体積率からこの材料の B_s を求めると 2.83 T になることを示した。室温で最も高い B_s を持つ材料としては Fe-Co 合金が知られているが、Fe₁₆N₂ の値はこれを大きく上回り、 B_s が高い原因や基本物性に関して注目を集めた。また B_s が高いことは高性能磁気デバイスの開発にも結び付くため、応用的な面からも興味深い。この報告が発端となり、イオン窒化法²⁾、蒸着法³⁾、スパッタリング法⁴⁾などで Fe₁₆N₂ の作製が試みられている。しかし、これまで単相の Fe₁₆N₂ 膜を作製したという報告はない。

筆者らは、規則格子で準安定相である Fe₁₆N₂ を作製するためには、エピタキシャル成長 (以下エビ成長と略す) させることが適していると考え、GaAs (100) 単結晶を用いて試みた⁵⁾。その結果、Fe₁₆N₂ がエビ成長するこ

とを確認したが、これらの膜は Fe₁₆N₂ と Fe とが混合した状態であり、Fe₁₆N₂ の体積率は最高でも 84% であった⁶⁾。これは、基板と膜の間の格子定数差によって膜中に歪みや欠陥が導入されるためと考えられる。

そこで、下地膜としての Fe と格子定数が一致する In_{0.2}Ga_{0.8}As (100) 単結晶基板を用いて最初に Fe の単結晶膜を作製し、その上に Fe₁₆N₂ 単結晶膜を作製するための条件について検討し、ついで Fe₁₆N₂ の B_s 及び磁気異方性について調べた。

2. 実験方法

膜の作製には電子ビーム蒸着源を内蔵した超高真空蒸着装置を用いた。基板には、In_{0.2}Ga_{0.8}As ($a=5.732\text{\AA}$) 単結晶 (100) を用いた。比較のため GaAs ($a=5.653\text{\AA}$) 単結晶 (100) も用いた。なお基板の格子定数と α -Fe の格子定数の 2 倍値との差は In_{0.2}Ga_{0.8}As で 0.0%, GaAs で 1.4% である。最初に基板上に Fe 単結晶膜を成長させ、その上に 5×10^{-4} Torr の N₂ ガス雰囲気中で Fe を蒸発させることによって Fe-N 膜を作製した。Table 1 に Fe および Fe-N 膜の蒸着条件をまとめて示す。

作製した膜の表面構造を反射型高速電子線回折 (以下 RHEED と略す) で評価した。測定時の電子線の加速電圧は 17 keV、入射角は $1 \sim 2^\circ$ とした。さらに膜の断面を透過型電子顕微鏡 (以下 TEM と略す) で観察し、膜の

Table 1 Deposition conditions

Film	Fe	Fe-N
Base pressure (Torr)	$\langle 5 \times 10^{-10} \rangle$	
Pressure during evaporation (Torr)	$\langle 1 \times 10^{-9} \rangle$	5×10^{-4}
Substrate temperature (°C)	300	150
Deposition rate (Å/s)	0.03	0.006
Thickness (Å)	≤ 300	≥ 500

結晶構造を調べた。また Fe_{16}N_2 の回折スポットに対応する暗視野像を観察し、その結像部分の面積から膜中に占める Fe_{16}N_2 の体積率を求めた。

膜の磁化は振動試料型磁力計 VSM (PARC 社製) で測定した。試料は直径 8 mm であり、膜厚は TEM で求め、800~1100 Å である。また膜の体積は $4.4\sim 5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ である。 Fe-N 膜の B_s は下地の Fe の B_s の値を差し引いて求めた。 Fe_{16}N_2 の結晶磁気異方性は 10 kOe の磁界中で測定したトルク曲線から求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 単結晶 (100) 上に成長させた Fe 膜の構造

蒸着速度として 1, 0.1 および 0.03 Å/sec の条件で作製した 300 Å の Fe 膜について求めた RHEED パターンを Fig. 1 に示す。電子線の入射方向は $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ [110] である。この図からいずれの場合も RHEED パターンがストリーク状であることがわかる。したがって、Fe 膜は $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (100) 基板上にエピ成長していると考えられる。ここで 1 Å/sec で蒸着した Fe 膜のパターンは Fe (110) の逆格子が [001] 方向に伸びたストリークから成り、ストリークの間隔は Fe の (110) 面間隔に対応する。したがって膜表面はバルク Fe の構造に等しい。ま

Fig. 1 RHEED patterns of Fe films.

た基板との結晶方位関係は Fe [110] // $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ [110] であることがわかる。0.1 Å/sec で蒸着した場合には強いストリークの中に弱いストリークが認められる。強いストリークの間隔は Fe の (110) 面間隔に対応する。回折条件を満足する $\alpha\text{-Fe}$ の結晶面の中で最も長い面間隔を持つ面は (110) である。したがってこの弱いストリークは膜表面に Fe の (110) 面間隔よりも長い周期が存在していることを示す。ついで、0.03 Å/sec で蒸着した膜に着目するとストリークの間隔は 1 Å/sec で蒸着した膜の場合の 1/2 になっている。この狭い間隔のストリークは GaAs 基板上に成長させた Fe 膜表面では観察されなかった。このストリークの間隔から、0.03 Å/sec で蒸着した Fe 膜表面では、Fe の (110) 面間隔の 2 倍の周期で Fe 原子が配列していることがわかる。ここで、Fe の (110) 面間隔の 2 倍周期の値は $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (110) 面間隔 (4.053 Å) に等しいことから、Fe 原子は $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ の周期に沿って配列したものと考えられる。蒸着速度が遅い場合にのみ上述したような 2 倍周期の構造が Fe 膜表面で認められるのは、低蒸着速度では原子の表面滞在時間が長くなるために基板の周期に対応した位置に各原子が配列できるためと考えられる。この Fe の (110) 面間隔の 2 倍の周期 (4.053 Å) は、 Fe_{16}N_2 (110) 面間隔 (4.045 Å) にほぼ一致することから、この Fe 膜表面は Fe_{16}N_2 のエピ成長に適していると考えられる。そこで以下の実験では下地 Fe 膜の蒸着速度として、0.03 Å/sec を採用した。

前報⁶⁾で報告したように GaAs 基板上に 0.5 Å/sec で

Fig. 2 SEM micrographs and RHEED patterns of Fe films.

Fig. 3 RHEED patterns of Fe-N/Fe films.

Fig. 4 Transmission electron diffraction patterns of Fe-N films. (a) Fe-N/Fe/In_{0.2}Ga_{0.8}As, (b) Fe-N/Fe/GaAs.

作製した Fe 膜は、300Å で連続膜となるため、Fe 膜の膜厚は 300Å を必要としていた。しかし、Fe-N 膜に対して下地の Fe の膜厚が厚いと、Fe-N のみの膜構造や磁気特性を正確に評価することが困難になる。このため、下地 Fe 膜をできる限り薄くする必要がある。そこで In_{0.2}Ga_{0.8}As および GaAs 基板上に 0.03Å/sec で蒸着した Fe 膜の連続性について調べたところ、以下に述べるようにそれぞれ 100Å および 150Å 以上で連続膜になることがわかった。In_{0.2}Ga_{0.8}As 基板上に 0.03Å/sec で蒸着した 100Å の Fe 膜および GaAs 基板上に蒸着した 150Å の Fe 膜の表面 SEM 像と RHEED パターンをそれぞれ Fig. 2(a) および (b) に示す。(a) から SEM 像には四角のステップ以外にコントラストの差は認められず、表面が平滑な連続膜になっている。また RHEED パターンはストリークであり、Fig. 1 の 0.03Å/sec で蒸着した Fe 膜のパターンと等しい。これらの結果から、Fe 膜表面は前述したように In_{0.2}Ga_{0.8}As の [110] 面間隔にほぼ等しい周期をもっていることがわかる。このように In_{0.2}Ga_{0.8}As 上で成長初期から Fe 膜表面が平滑であり、基板と同じ周期をもつのは膜と基板間の格子ミスフィットがないため、成長中に欠陥が導入されないためと考えられる。これに対し、(b) の場合には島状のコントラストが認められ、島が合体した連続膜であることがわかる。またこの膜の RHEED パターンはスポット状であるため、膜表面には凹凸がある。

(a) Bright-field (b) Dark-field

Fig. 5 Bright-field and Dark-field images of Fe₁₆N₂ film.

3.2 Fe-N 膜の構造

In_{0.2}Ga_{0.8}As 基板上に 100Å の Fe 膜をエビ成長させ、その上に 1000Å の Fe-N 膜を作製した。これを比較するために、GaAs 基板上に 300Å の Fe 膜をエビ成長させ、その上に 580Å の Fe-N 膜を作製した。なお Fe-N 膜の蒸着速度はいずれも 0.006Å/sec とした。これは前報⁹⁾の結果で、Fe-N 膜の蒸着速度が遅いほど Fe₁₆N₂ が安定に成長することを確認しているため、これまでの蒸着速度 (0.04Å/sec) よりもさらに一桁遅くして、Fe₁₆N₂ 単相膜の作製をねらったものである。得られた二つの膜について RHEED パターンを観察した。得られた結果を Fig. 3 に示す。電子線の入射方向は Fig. 1 の場合と同じである。どちらの写真もストリークパターンであり、リングがないことから、Fe-N 膜はエビ成長していることがわかる。Fe₁₆N₂ の逆格子面を考慮すると、(a) は Fe₁₆N₂ の (001) 逆格子面が [110] 方向に伸びたパターンに一致することから、Fe₁₆N₂ がエビ成長していると考えられる。(b) は Fe₁₆N₂ の (001) 逆格子面の {200} 回折強度が弱いパターンに等しく、(a) の場合よりも規則度は低いと考えられる。

さらに Fe-N 膜の結晶構造を調べるため、TEM で回折像を観察した。In_{0.2}Ga_{0.8}As および GaAs 基板を用いて作製した上記二つの Fe-N 膜について調べた結果をそれぞれ Fig. 4(a) および (b) に示す。(a) は Fe₁₆N₂ の (001) 逆格子面に一致し、Fe₁₆N₂ 以外の回折スポットは認められないことがわかる。これに対し (b) では、Fe₁₆N₂ の (001) 逆格子面以外に矢印で示す Fe の (110) 逆格子面が認められる。以上のことから In_{0.2}Ga_{0.8}As 基板を用いた場合の Fe-N 膜は Fe₁₆N₂ 単結晶であり、Fe₁₆N₂ (110) // Fe (100) // In_{0.2}Ga_{0.8}As (100) および Fe₁₆N₂ [111] // Fe [010] // In_{0.2}Ga_{0.8}As [010] の方位関係で Fe₁₆N₂ がエビ成長している。これに対し、GaAs 基板を用いた場合には Fe₁₆N₂ と Fe とが混合していることがわかる。このように In_{0.2}Ga_{0.8}As 基板を用いた場合に Fe₁₆N₂ 単相が成長するのは、前述したように下地 Fe 膜

Fig. 6 Crystal orientation between Fe_{16}N_2 and Fe.

Fig. 7 Saturation magnetic flux density of Fe-N films.

表面が Fe_{16}N_2 の成長に適した表面構造を持っていること、および蒸着速度が遅いために規則格子が成長しやすくなったためと考えられる。

Fig. 5(a) に $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 基板を用いて作製した試料の明視野像を示す。この写真から、Fe と Fe-N 膜ではコントラストに差が認められ、Fe および Fe-N 膜の膜厚はそれぞれ 100 Å および 1000 Å であることがわかる。ついで Fig. 4(a) で指数付けした中心スポット (000 スポット) を除く 12 個のスポットについて暗視野像を観察し、これらの像を重ねて Fe_{16}N_2 の暗視野像 (b) を得た。(a) と (b) を比較すると (a) の Fe-N 膜の部分は (b) の像ではすべて白く検出されている。これは Fe-N が Fe_{16}N_2 単相であることを示している。以上の電子線回折の結果からも $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ を用いた場合には、Fe-N 膜が Fe_{16}N_2 単相であることを確認できた。また Fe_{16}N_2 の成長方位は、 Fe_{16}N_2 (001) // Fe (110) // $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (110) であり、GaAs 基板を用いた場合と一致している。この方位関係を Fig. 6(a) に示す。またバルク Fe をアンモニアで窒化して析出させた微結晶の Fe_{16}N_2 の方位関係⁷⁾を Fig. 6 (b) に示す。この図において Fe_{16}N_2 と Fe の格子ミス

フィットを考えると、(a) の場合には [110] 方向で 0.2%、c 軸方向で 3.5% である。また (b) の場合、[100] と [010] の両方向で 0.2% である。したがって、界面内の格子ミスフィットは (a) の場合の方が大きくなる。このように、格子ミスフィットが大きいのにもかかわらず Fe_{16}N_2 が (a) の方位関係でエビ成長しているのは最稠密面である Fe_{16}N_2 (110) が成長し、表面エネルギーが低下するためと考えられる。

3.3 Fe-N 膜の飽和磁束密度

3.2 で説明したように $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 基板上に Fe を介して作製した Fe-N 膜の B_s を Fig. 7 に示す。比較のために、前報⁶⁾で報告した GaAs 基板上にエビ成長した 300 Å の Fe 膜を下地にして、0.04 Å/sec で蒸着した 70 ~ 1000 Å の Fe-N 膜の結果を破線で示した。この図から、GaAs 基板を用いた場合、Fe-N 膜の蒸着速度を 0.04 Å/sec から 0.006 Å/sec まで遅くすることによって、 B_s が高くなることがわかる。さらに蒸着速度を 0.006 Å/sec とし、基板として $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ を用いた場合には、 B_s は 2.8 ~ 2.9 T となり、GaAs を基板として用いた場合より高くなることがわかる。3.2 で、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 基板を用いて作製した Fe-N 膜は Fe_{16}N_2 単相であることを述べた。したがって Fe_{16}N_2 の B_s は 2.8 ~ 2.9 T となる。この値は Takahashi らが示した値¹⁾にほぼ一致する。また $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 基板を用いた場合には GaAs 基板を用いた場合に認められた B_s の膜厚依存性はほとんどない。これは $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 基板上にエビ成長した Fe 膜表面が Fe_{16}N_2 の成長に適した周期構造をもつため、膜厚が厚くても成長中に欠陥が導入されにくいためと考えられる。

3.4 Fe_{16}N_2 の磁気異方性

Fe_{16}N_2 1000 Å / Fe 100 Å 膜について B-H ループおよびトルク曲線を膜面内に 10 kOe の磁界を加えて測定し

Fig. 8 B-H loop of Fe_{16}N_2 1000Å/Fe 100Å film.

Fig. 9 Orientation of magnetization in Fe_{16}N_2 (110).

た、 Fe_{16}N_2 (110) 面内にある三つの方向に磁界を加えて測定した B-H ループを Fig. 8 に示す。(a) および (c) の二つは磁化が飽和に達していない。これに対し、(b) はほぼ飽和している。したがって Fe_{16}N_2 は $\langle 111 \rangle$ が容易磁化方向と考えられる。また保磁力は約 10 Oe であることがわかる。

次に体心正方晶 (bct) である Fe_{16}N_2 の異方性エネルギーを以下のように求めた。体心正方晶の c 軸を z 軸とし、 x 軸、 y 軸、 z 軸に対する磁化の方向余弦をそれぞれ a_1, a_2, a_3 とする。方向余弦の 6 次の項以下を省略した異方性エネルギーは次式で与えられる。

$$\begin{aligned} E_A = & a_1 + (a_2 - a_1)\alpha_3^2 + (b_1/2 + b_3/4) \\ & + (-b_1 - b_3/2 + b_4)\alpha_3^2 \\ & + (b_1/2 + b_2 + b_3/4 - b_4)\alpha_3^4 \\ = & K_1\alpha_3^2 + K_2\alpha_3^4 + \text{定数項} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで $a_1, a_2, b_1, b_2, b_3, b_4$ は定数であり、

$$K_1 = -a_1 + a_2 - b_1 - 1/2b_3 + b_4, \quad (2)$$

$$K_2 = 1/2 b_1 + b_2 + 1/4b_3 - b_4 \quad (3)$$

である。Fig. 9 のように、 c 軸と磁化のなす角を θ とすれば、 Fe_{16}N_2 膜の (110) 面のトルク曲線は (1) 式より、

$$L(\theta) = -\partial E_A / \partial \theta = (K_1 + K_2) \sin 2\theta$$

Fig. 10 Torque curve of Fe single crystal film.

Fig. 11 Torque curve of Fe_{16}N_2 1000Å/Fe 100Å film.

$$+ K_2/2 \sin 4\theta \quad (4)$$

となる。

Fe (100Å) と Fe_{16}N_2 (1000Å) の 2 層膜のトルク曲線を測定した。測定したトルク曲線には、 Fe 膜と Fe_{16}N_2 膜の磁気異方性が含まれている。 Fe 膜が薄いことから膜と Fe_{16}N_2 膜の磁気異方性の相互作用はないとして、 Fe_{16}N_2 膜の磁気異方性定数 K_1, K_2 を次のようにして求めた。Fig. 10 は GaAs 上にエピ成長した (100) 面の Fe 膜 (170Å) のトルク曲線である。Fig. 10 から求めた Fe 膜の結晶磁気異方性定数 K_1 は $4.6 \times 10^5 \text{ erg/cc}$ であり、バルク Fe の値と良く一致する。Fig. 11 は (100) 面の Fe (100Å) と (110) 面の Fe_{16}N_2 (1000Å) の 2 層膜トルク曲線である。一点鎖線は 2 回対称成分である。横軸は Fe_{16}N_2 の c 軸からなす角である。 Fe の [010] と Fe_{16}N_2 の [111] が平行であり、 Fe_{16}N_2 の 4 回対称成分の磁化容易軸は $\langle 111 \rangle$ であることから、測定した 4 回対称成分から 100Å の Fe の結晶異方性寄与分を差し引いた。その結果トルク $L(\theta)$ は

$$L(\theta) = 2.57 \times 10^4 \sin 2\theta + 3.10 \times 10^5 \sin 4\theta \quad (5)$$

となる。(4) 式より Fe_{16}N_2 の K_1 および K_2 を求めると

$$K_1 = -5.84 \times 10^5 \text{ erg/cc}, K_2 = 6.10 \times 10^5 \text{ erg/cc}$$

となる。

4. 結 言

In_{0.2}Ga_{0.8}As単結晶基板上にFeの単結晶を作製し、その上にFe₁₆N₂単結晶膜をエピタキシャル成長させることを試み、以下の結論を得た。最初にIn_{0.2}Ga_{0.8}As単結晶基板上にエピタキシャル成長させたFe膜の構造を調べた結果、Fe₁₆N₂のエピタキシャル成長に必要と考えられる連続膜を得るためには、膜厚100Å以上にする必要があることがわかった。ついで、蒸着速度とFe膜の構造との関係を調べ、蒸着速度0.03Å/secの場合にIn_{0.2}Ga_{0.8}As基板の(110)面間隔(4.053Å)に等しい周期をもつFe膜が得られることがわかった。そこでこれらの結果を基にFe膜を作製し、その上に蒸着速度0.006Å/sec、基板温度150°C、窒素ガス圧 5×10^{-4} Torrの条件下で膜厚1000ÅのFe₁₆N₂膜を成長させた。得られた試料に対して電子線回折法で構造を調べたところ、この膜はFe₁₆N₂単結晶でありFeの上にエピタキシャル成長していることがわかった。そこで、Fe₁₆N₂膜の磁気特性を調べたところ、飽和磁束密度は2.8~2.9 T、保磁力は10 Oe、容易磁化方向は〈111〉であった。また、磁気異方性定数を求めた結果、 K_1 および K_2 はそれぞれ -5.84×10^5 erg/cc、 6.10×10^5 erg/ccであることがわかった。

謝 辞 In_{0.2}Ga_{0.8}As単結晶基板を作製、提供していただいた(株)日立製作所・中央研究所 内田陽子氏および高橋 進博士(現在(株)パプコック日立)に感謝します。また、本研究を行うに当たり有益な助言をしていた日立研究所 成重真治、光岡勝也両博士に感謝します。

参 考 文 献

- 1) T. K. Kim and M. Takahashi: *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 492 (1972).
- 2) K. Nakajima and S. Okamoto: *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2536 (1989).
- 3) 田中寿朗, 藤田悦朗, 高橋 研, 脇山徳雄, 太田和二郎, 木下幹夫: 第13回日本応用磁気学会学術講演概要集, p. 404 (1989).
- 4) A. Morisako, K. Takahashi, M. Matsumoto and M. Naoe: *J. Appl. Phys.*, **63**, 3230 (1988).
- 5) 小室又洋, 小園裕三, 華園雅信, 杉田 愼, 日本応用磁気学会誌, **13**, 301 (1989).
- 6) M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono and Y. Sugita, 34th 3 M Conference, 1989, *J. Appl. Phys.* **67**, 5126 (1990).
- 7) E. J. Mittemeijer, M. Van Rooten, I. Wierszylowski, H. C. F. Rozendaal and P. F. Colijn: *Z. Metallkde*, **7**, 473 (1983).

1990年5月30日受理, 1990年9月7日採録