スパッタ法で作製された α'' -Fe₁₆N₂ 薄膜の構造と飽和磁化

Structure and magnetic moment of α'' -Fe₁₆N₂ sputtered films

莊司弘樹、高橋秀行、梨子公貴、高橋 研、脇山徳雄
東北大学工学部電子工学科

H. Shoji, H. Takahashi, H. Nashi, M. Takahashi and T. Wakiyama

Dept. of Electronic Engng., Faculty of Engng., Tohoku University

Abstract — α'' -Fe₁₆N₂ with different lattice constants *a* and *c* were synthesized on MgO single crystal substrate under various fabrication conditions (total gas pressure, deposition rate and N₂ flow ratio). Magnetic moment of α'' -Fe₁₆N₂ compound films was discussed in connection with the change of the structural properties. As a result, no strong correlation was found between saturation magnetization, σ_s , and structural properties (1) degree of order of N atoms in b.c.t. Fe₁₆N₂ structure, (2) the magnitude of unit cell volume of α'' -Fe₁₆N₂ and (3) the value of axial ratio of α'' -Fe₁₆N₂.

Key words — α'' -Fe₁₆N₂, saturation magnetization, degree of order of N atoms, unit cell volume, axial ratio.

1. はじめに

筆者等は、N₂を用いた反応性プラズマの物理特性である、電子温度 T_e 、電子密度 N_e 並びに空間電位 V_s 、とその反応性プラズマにより合成される種々の窒化鉄の相との対応関係を明らかにしてきている^{1)・2)}。その結果を基に、選択された反応性プラズマの条件下($T_e=0.2\sim0.6$ eV、 $N_e=1\times10^{19}/\text{cm}^3$)で反応性スパッタ法及び反応性プラズマ蒸着法でMgO単結晶基板上に巨大磁気モーメントを示すといわれている α'' -Fe₁₆N₂を合成することが可能であることを実験的に示した^{3)・4)}。しかしながら、これらの薄膜の飽和磁化の値はスパッタ法で作製された薄膜で、218emu/g、プラズマ蒸着法で作製された薄膜で、235emu/gを示し、これまで報告されているような、大きな飽和磁化の値^{5)・6)・7)・8)}は観測されなかった。したがって、筆者等は、Fe-N薄膜における巨大磁気モーメントの起源は単純に α'' -Fe₁₆N₂構造によるものではなく、他の構造に起因するものであらうと提言している。

そのため、このN-マルテンサイト構造に起因するであらう巨大磁気モーメントの起源は、未だ明らかではない。したがって、現時点では、 α'' -Fe₁₆N₂構造の軸比、(*c/a*)、単位胞体積($a^2c\text{\AA}^3$)及びNの秩序配列に関する詳細な実験を展開し、巨大磁気モーメントの起源となる構造を明らかにする必要がある。

本論文では、Fe₁₆N₂の磁性をより明らかにするために、様々な成膜条件下で格子定数が異なる α'' -Fe₁₆N₂薄膜を合成し、 α'' -Fe₁₆N₂の飽和磁化と構造の相関関係を検討した。

2. 実験方法

成膜は、対向ターゲット式DCスパッタ法及びプラズマ蒸着法により行い、反応性プラズマの特性としては、電子温度 $T_e=0.2\sim0.6$ eV、電子密度 $N_e=10^{19}/\text{cm}^3$ を選択した。全ガス圧1~10mTorr、全ガス流量5sccm、の条件下で行なった。いずれの成膜手法においても、基板には、MgO(001)単結晶基板を用い、基板を成膜前にチャンバー内で200℃で2時間加熱処理した後、基板温度を室温まで低下させた。まず、Ar雰囲気中で50Åの鉄の下地層を成膜させ、その上に、スパッタ法ではAr+N₂雰囲気中で成膜速度33~240Å/minで3000Å、プラズマ蒸着法では、成膜速度60~420Å/minでN₂プラズマ雰囲気中で2000ÅのFe-N膜を成膜した。熱処理は成膜後、いったん薄膜を大気開放した後、再度、 5×10^{-6} Torr以下の真空中で150℃2時間行なった。飽和磁化 σ_s はVSMの計測より求めた。構造解析はX線回折法(Co-K α)により行なった。格子定数*a*は、シュルツカメラを用いて、試料を傾けて*a*軸を含む面からの回折線を観測することにより決定している。また、薄膜中のN₂含有量はESCAにより、N含有量のわかっている ϵ -Fe₂₋₃N箔を校正用標準サンプルとして用いて測定した。Fig.1には、ESCAにより決定した膜中のN含有量を成膜時のN₂流量比に対して示す。N含有量はN₂流量比の増加にともない増加することがわかる。特に、N₂流量比18%で作製された薄膜では、N含有量が α'' -Fe₁₆N₂の化学量論組成である11at%であることがわかる。

Fig.1 N contents in the sputtered films determined by ESCA as a function of N_2 flow ratio.

3. 実験結果

3. 1. 構造

(1) 相

Fig. 2には N_2 流量比2~25%で作製した窒化鉄薄膜の成膜直後のX線プロファイルを示す。 $30' < 2\theta < 40'$ では、いずれの薄膜においても、 $33'$ 近傍で、Fe-Nのb.c.t.格子にN原子が選択的に規則配列を起こす α'' -Fe₁₆N₂相に固有の(002)面からの回折線は観測されない。また、 $65' < 2\theta < 80'$ の高角側のプロファイルでは、Fe-Nのb.c.t.格子にN原子が不規則に配列している窒素マルテンサイト α' 相の(002)面(以下 α' (002)と略す)からの回折線のみが観測される。 N_2 流量比5%以下で作製された薄膜は、わずかの α -Feと α' 相の2相、また8%以上で作製した薄膜では、 α' 相単相より成ることがわかる。また、 N_2 流量比の増加にともない、 α' (002)からの回折線は、 $75'$ から $68'$ へと低角側へ移動することがわかり、この事実は α' 相中のN含有量が増加していることに対応する。

Fig. 3には、Fig. 2に示した薄膜の熱処理後のX線プロファイルを示す。高角側のプロファイルより、成膜直後ほぼ単相に近い状態で生成していた α' 相からの回折線は、わずかに歪んだ α 相の(002)面からの回折線と約11at%程度のNを含む α'' 相の(004)面(以下 α'' (004)と略す)及び α' 相の(002)面からの回折線とに明瞭に分離することがわかる。さらに、低角側のプロファイルより、 α'' 相に固有の回折線である α'' の(002)面(以下 α'' (002)と略す)からの回折線が、成膜時の N_2 流量比12%以上で作製した薄膜から明確に観測される。この回折線はFe₁₆N₂相でのN原子が選択的に規則配列を起こしたときに生じる回折線である。このことより、熱処理前の薄膜においてはb.c.t.構造は保たれているもののN原子は規則配列をしておらず、熱処理を施すことによりN原子の規則配列が促進され、 α'' 相が形成されたものと思われる。

プラズマ蒸着法で作製された薄膜においても、成膜手法が異なるにもかかわらず、スパッタ法と同様の熱処理による $\alpha' \rightarrow \alpha''$ への相の変化が生じる。

さらに、 α'' 相の生成を確認するために、 α'' 相に固有の回折線である(103)(114)(213)面からの回折線の観測をプラズマ蒸着法で作製された薄膜について行

Fig.2 X-ray diffraction patterns for Fe-N sputtered films in an as-deposited state prepared with $P_{total} \approx 5mTorr$ and deposition rate $\approx 240\text{\AA}/min$.

Fig.3 X-ray diffraction patterns for Fe-N sputtered films after annealing at $150^\circ C$ for 2 hours.

Fig.4 The unique diffracted lines from (103), (114) and (213) of α'' phase for the films fabricated by the plasma evaporation.

ない、その結果をFig.4に示す。図に示すように、いずれの回折線も明確なものであり、 α'' 相が生成していることが確認された。

(2) 格子定数・軸比

Fig.5には、様々な成膜条件下 (P_{total} , 1~10 mTorr, 成膜速度33~240 Å/min) で作製した薄膜の成膜直後に生成される α' 相の格子定数 a 及び c を成膜時の N_2 流量比に対して示す。図中には、Jackにより報告されている α'' -Fe₁₆N₂相の格子定数⁹⁾の1/2の値を矢印で示す。格子定数 c は N_2 流量比の増加にともない大きく増加する。また、同じ N_2 流量比で作製した薄膜では、全ガス圧の増加、または成膜速度の減少にともない格子定数 c は増加する。一方、格子定数 a は、 N_2 流量比の変化によらずほぼ一定の値を示している。この図において、全ガス圧5mTorr, N_2 流量比18%の薄膜ではE S C Aにより、11at%のNが含まれていることがわかっている。この結果は、Jackにより報告されているN-マルテンサイトにおける格子定数 c とN含有量の対応関係¹⁰⁾から推定したN含有量とよく一致する。

Fig.6には、150℃、2時間の熱処理後形成される α'' 相の軸比 c/a を、成膜時の N_2 流量比に対して示した。図中網目を掛けられた印に対応する薄膜は11at%のNを含む窒素マルテンサイトFe₁₆N₂ (α'' 及び α' 相)からなる薄膜である。図より、成膜直後において、N含有量が α'' 相の網目をかけられた化学量論組成の11at%のNを含む薄膜では、1.108~1.112の値を示すが、スパッタ条件とは相関がみられない。

Fig.5 The lattice constants a and c of α' phase formed in an as-deposited state against N_2 flow ratio for the films fabricated under the various sputtering conditions (L; low deposition rate 33 Å/min., H; High deposition rate 240 Å/min).

(3) 規則度

ここで、b.c.t.構造におけるN原子の規則化の度合いを検討するには、2つの要因を考慮しなければならない。ひとつは、 α'' 相に固有の(002)面からの回折線の積分強度の変化であり、もうひとつは α'' (004)面+ α' (002)面 (α'' 、 α' ともに11at%N)からの回折線の積分強度の α'' (002)面からの回折線の積分強度に対する比、

$$R_1 = I_{(\alpha''(004) + \alpha'(002))} / I_{\alpha''(002)}$$

である。

Fig.7には、成膜速度33 Å/min、全ガス圧10mTorr、 N_2 流量比10%で作製したFe-N薄膜のX線回折パターン熱処理時間に対する変化を示す。これらのプロファイルより、 γ' -Fe₄Nからの回折線は観測されておらず、また、 α -Feからの回折線も非常に弱いため、この薄膜は、Fe₁₆N₂におけるN原子の規則化の度合いと飽和磁化の相関関係を検討するのに適している。2時間熱処理後では、 α'' 相に固有の回折線である(002)面からの回折線が明瞭に出現する。さらに20時間の熱処理を施すことにより、(002)面の回折線の積分強度は2時間熱処理後に比較して20%程度増加している。一方、理想的な α'' -Fe₁₆N₂が形成され

Fig.6 The change of the axial ratio c/a of α phase for the sputtered films after annealing at 150℃ for 2 hours.

Fig.7 The change of diffracted patterns by annealing at 150℃ against annealing time for the sputtered film (11at%N) fabricated with the deposition rate $\approx$ 33 Å/min, $P_{\text{total}} \approx$ 10 mTorr and N_2 flow ratio $\approx$ 10%.

るならば積分強度比 R_1 はほぼ $8^{11)}$ になる。Fig. 7のプロファイルより得られる R_1 は熱処理時間の増加にともない2時間での50から、20時間での28へと8に近づいていることがわかる。

これらの結果より、熱処理時間の増加により、① α'' 相の(002)面からの回折線の積分強度が増加すること、また② R_1 が理想的な値である8へ近づくことが明らかとなった。即ち、これらの薄膜では熱処理時間の増加により、N原子のb.c.t.格子内での規則化の促進、及び膜中における α'' 相の体積比率の増加が起きていることがわかる。

(4) 結晶配向

Fig. 8には、 N_2 流量比18%、全ガス圧5mTorr、成膜速度200 Å/minで作製された α'' - $Fe_{16}N_2$ 薄膜の(202)及び α' - $Fe_{16}N_2$ の(101)の極図形を示す。また、図中にはMgO単結晶基板の結晶軸方位を示す。 $\alpha \approx 48^\circ$ 、 $\beta \approx 45, 135, 225, 315^\circ$ に4つの強い極が存在することがわかる。したがって、この薄膜が(002)面が膜面に強く配向した単結晶に近い構造になっていることがわかる。そして、合成された α'' 相とMgO単結晶基板との関係は次のようになる。

$$[\alpha'' - Fe_{16}N_2(002) // MgO(001)]$$

$$[\alpha'' - Fe_{16}N_2 \langle 100 \rangle // MgO \langle 110 \rangle]$$

3. 2. 磁気特性

(1) 飽和磁化

Fig. 9には、全ガス圧1~10mTorr、成膜速度33~240 Å/min、 N_2 流量比0~20%で作製された薄膜の成膜直後、及び2時間の熱処理後の飽和磁化の成膜時の N_2 流量比に対する変化を示す。 σ_s は N_2 流量比の増加にともない10%で、 $Fe_{16}N_2$ の生成とともに不連続的な変化を示す。それ以上の N_2 流量比ではほぼ220emu/gの

Fig. 8 The pole figure of (202) plane of α'' and/or (101) plane of α' phase for the sputtered film prepared with $P_{total} \approx 5$ mTorr, N_2 flow ratio $\approx 18\%$ and annealed at $150^\circ C$ for 2 hours.

Fig. 9 Magnetic moment, σ_s , for the films fabricated under the various sputtering conditions as a function of N_2 flow ratio.

値を示し、25%では γ' - Fe_4N の生成にともない210 emu/gに減少する。しかしながら、 $Fe_{16}N_2$ が合成されているにもかかわらず、これまで報告されてきたような巨大な飽和磁化は観測されない。

また、プラズマ蒸着法で作製した薄膜では、成膜直後ではN含有量が α'' - $Fe_{16}N_2$ の化学量論組成より少ない α' 相の形成されている薄膜において、234 emu/gの値を示す。さらに、成膜直後で、225 emu/gを示した薄膜においても、熱処理により α'' 相が形成し、飽和磁化の値は232 emu/gに増加することがわかっている。したがって、プラズマ蒸着法で作製した薄膜においては、スパッタ法で作製した薄膜の飽和磁化よりは大きな値は示すものの、これまで報告されているような巨大な飽和磁化の値は観測されなかった。

(2) 磁気異方性

Fig. 8の極点図形に示したように、今回作製した薄膜は、高配向の α'' - $Fe_{16}N_2$ の多結晶からなることがわかる。したがって、これらの薄膜をトルク法により解析することで、 α'' - $Fe_{16}N_2$ の結晶磁気異方性、 K_1 、 K_2 、 K_3 を求めることができる。

Fig. 10には、11at%のNを含む $\alpha'' + \alpha'$ 相からなる薄膜の面内のトルク曲線を示す。図のように、4 θ 成分からなるトルク曲線がえられる。これはFig. 8からわかるように、薄膜がほぼ単結晶に近い構造を示しているため、4回対称性を反映していると考えられる。このトルク曲線を解析することにより、結晶磁気異方性定数 K_3 が求まり、その値は 8×10^4 erg/ccであった。また、垂直トルクを計測することにより他の結晶磁気異方性定数が求まるが、18 kOeまでの印加磁界ではトルク曲線が飽和しないため、 K_1 、 K_2 は求めることができなかった。

Fig.10 The change of in plane torque curves of α'' -Fe₁₆N₂ films against the applied magnetic field.

4. 考察

以上の実験結果より、高い飽和磁化 σ_s をもつと報告されている α'' 相が生成しているにもかかわらず、 σ_s の値が増加しないことがわかった。 σ_s が増加しない原因として、次にあげる2つの物理的因子と σ_s の相関関係を検討する必要がある。それは、①N原子のb.c.t.格子内での規則化の度合い②単位格子胞の体積③格子の軸比である。

この節では、これらの因子と σ_s の相関について検討する。

4. 1. 規則度

Fig.11には、 α'' -Fe₁₆N₂の化学量論組成である11at%のNを有する α'' 相+ α' 相から成る(γ' -Fe₄N、 α -Fe相は存在しない)薄膜について、飽和磁化 σ_s とX線回折法の結果より求めた R_I の相関関係を示す。 R_I が理想値である8に近付くことは、b.c.t.格子内でのN原子の規則化が促進していることに対応する。図より、 R_I が減少、即ちN原子の規則化が促進したにもかかわらず σ_s はほぼ一定の値の220emu/gを示し、たとえ R_I が8になったとしても2.9Tもの巨大な飽和磁化がえられとは考えられない。したがって、N原子のFe格子内での規則化の度合いは飽和磁化には影響を与えないことがわかる。

さらに、プラズマ蒸着法で作製された薄膜では、成膜直後の α' 相の状態においても234emu/gの値が得ら

Fig.11 The change of σ_s for the Fe₁₆N₂ films with stoichiometric N content (11at%) as a function of the integrated intensity ratio, R_I .

Fig.12 The change of σ_s against the unit cell volume of α'' -Fe₁₆N₂ films with stoichiometric N content.

れていることから、やはり、N原子のb.c.t.格子内での規則化の度合いは飽和磁化には影響を与えないことがわかる。

4. 2. 単位胞体積

Fig.12には、 α'' -Fe₁₆N₂の化学量論組成である11at%のNを有する α'' 相+ α' 相から成る(γ' -Fe₄N、 α -Fe相は存在しない)薄膜について、詳細な構造解析をもとに決定した α'' 相の格子定数より求めた単位胞体積と飽和磁化の相関関係を示す。また、図中には、 α'' -Fe₁₆N₂の単位胞体積の値も示す。単位胞体積の増加し、Jackの報告している値に近付くにつれて、 σ_s がわずかに増加する傾向はみられるが、220emu/g程度の値を示し、これまで報告されてい

Fig.13 The change of σ_s against the axial ratio of α'' - Fe_{16}N_2 films with stoichiometric N content.

るような巨大な飽和磁化は示さないことがわかる。したがって、単位胞体積の値は飽和磁化に影響を与えないことがわかる。

4. 3. 軸比

Fig.13には、 α'' - Fe_{16}N_2 の化学量論組成である11at%のNを有する α'' 相+ α' 相から成る(γ' - Fe_4N 、 α - Fe 相は存在しない)薄膜について、 α'' 相の軸比 c/a と飽和磁化の相関関係について示す。また、図中には、 α'' - Fe_{16}N_2 の軸比の値も示す。 α'' 相の軸比がJackの報告している値に近づくにつれて、わずかに飽和磁化は増加する傾向があるが、220 emu/g程度の値を示し、やはりこれまで報告されているような巨大な飽和磁化の値は示さないことがわかる。したがって、 α'' 相の軸比も飽和磁化には影響を与えないことがわかった。

以上これらの実験結果より、 α'' 相の単位胞体積及び軸比を様々変化させても飽和磁化の値は変化せず、ほぼ220 emu/gの値を示し、これまで報告されているような巨大な飽和磁化の値は示さなかった。また、たとえば、Jackが報告したような α'' - Fe_{16}N_2 の単位胞体積や軸比さらにはN原子の規則化の度合いが薄膜において実現したとしても、巨大な飽和磁化が観測されることは予想できない。したがって、N原子の規則化の度合い、単位胞体積の値、軸比の値は、飽和磁化には影響を与えないことが明らかになった。

一方、A. Sakumaのバンド理論に基づく計算によれば¹²⁾、単位胞体積及び軸比を変化させても、 α'' - Fe_{16}N_2 には、これまで報告されている様な2.9 T⁵⁾・⁶⁾もの巨大な磁気モーメントは期待できず、増加しても10%程度であることがわかっている。この結果は、我々の実験結果とよい一致を示す。

したがって、Fe-N薄膜の巨大磁気モーメントは α'' - Fe_{16}N_2 に起因するのではなく、別のFe-Nマルテンサイトの構造に起因するであろうと考えられる。

5. まとめ

MgO(001)単結晶基板に、種々の成膜条件下において、様々な格子定数 a 及び c を有する α'' - Fe_{16}N_2 相を合成した。その結果、 α'' - Fe_{16}N_2 の飽和磁化と次に示す構造との間には強い相関関係がみられないことがわかった。

- (1) N原子の規則化の度合い
- (2) 単位胞体積の値
- (3) 軸比

参考文献

- 1) 田中寿郎、藤田悦郎、高橋 研、脇山徳雄、太田和二郎、木下幹夫、日本応用磁気学会誌、14 (1990) 265.
- 2) 田中寿郎、藤田悦郎、高橋 研、脇山徳雄、太田和二郎、木下幹夫、日本応用磁気学会誌、15 (1991) 383.
- 3) 莊司弘樹、高橋秀行、国井 誠、高橋 研、脇山徳雄、日本応用磁気学会誌、17 (1993) 323.
- 4) M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, T. Wakiyama, M. Kinoshita, W. Ohta, IEEE Trans. Magn., (1993) in press.
- 5) T. K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett., 20 (1972) 492.
- 6) M. Komuro, H. Hoshiya, K. Mitsuoka, Y. Kozono, M. Hanazono and Y. Sugita, J. Appl. Phys., 67 (1990) 5126.
- 7) K. Nakajima and S. Okamoto, Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 92.
- 8) C. Gao and W. D. Doyle, J. Appl. Phys., 73 (1993) 6579.
- 9) K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., A208 (1951) 216.
- 10) K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., A208 (1951) 200.
- 11) K. Nakajima and S. Okamoto, Appl. Phys. Lett., 54 (1989) 2536.
- 12) A. Sakuma, J. Magn. Magn. Mater., 102 (1991) 127.